

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BENZOFURAN YAN GRUPLU POLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ
VE TERMAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Pınar YILMAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

2015

**T.C.
ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ**

**BENZOFURAN YAN GRUPLU POLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ
VE TERMAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**Pınar YILMAZ
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Bu tez 16/01/2015 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

.....

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

.....

**Prof. Dr. Murat KOCA
ÜYE**

.....

**Yrd. Doç. Dr. Mehmet GÜVENÇ
ÜYE**

**Doç. Dr. Ramazan GÜRBÜZ
Enstitü Müdürü**

Bu çalışma Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FEFYL/2012-0006

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

BENZOFURAN YAN GRUPLU POLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE TERMAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Pınar YILMAZ

Adıyaman Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Adnan KURT

Yıl: 2015, Sayfa Sayısı: 53

Jüri : Doç. Dr. Adnan KURT

: Prof. Dr. Murat KOCA

: Yrd. Doç. Dr. Mehmet GÜVENÇ

Benzofuran türevli bir polimerin [poli(2-(5-bromo benzofuran-2-il)-2-oksoetil metakrilat)] farklı oranlardaki organokil (OVHAC) takviyeli nanokompozitleri, yerinde polimerizasyon yöntemi ile hazırlandı. Nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu FTIR, XRD ve SEM teknikleri ile başarıldı. XRD eğrileri, 2-teta test bölgesinde herhangi bir karakteristik kil pikinin olmadığını gösterdi. TGA analizinden, karşılaştırma amacıyla %10 ağırlık kaybı seçildiğinde, poli(BOEMA)/organokil nanokompozitlerinin termal bozunma sıcaklıklarının katkısız poli(BOEMA) polimerine göre yaklaşık 5-14 °C daha yüksek olduğu ve bu nanomateryaller arasında, %5 kil katkılı nanokompozitin en yüksek termal dayanımı sergilediği (268 °C) belirlendi. Poli(BOEMA) matris içinde kil oranı %5 seviyesine çıkartıldığında, camsı geçi sıcaklığı 138 °C'den 124 °C'ye azaldı. Polimer-kil nanokompozitlerinin Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjileri, organokil oranının %0'dan %5'e artmasıyla, 163,31 kJ/mol'den 195,28 kJ/mol değerine yükseldi. Coats-Redfern metodu kullanılarak nanokompozitlerin termal bozunma mekanizmalarının yavaşlayan tip, boyutsal yayılma mekanizmaları (D_n) üzerinden ilerlediği görüldü.

Anahtar Kelimeler: Sentez ve karakterizasyon, benzofuran türevli polimer/kil nanokompozitler, exfolasyon/interkalasyon, termal degradasyon kinetiği.

ABSTRACT

MSc THESIS

SYNTHESIS OF POLYMER-CLAY NANOCOMPOSITES CONTAINING BENZOFURAN SIDE GROUP AND INVESTIGATION OF THERMAL BEHAVIORS

Pınar YILMAZ

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

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Adnan KURT

Year: 2015, Number of Pages:53

Jury : Assoc. Prof. Dr. Adnan KURT

: Prof. Dr. Murat KOCA

: Assist. Prof. Dr. Mehmet GÜVENÇ

Nanocomposites of new benzofuran derived polymer, poly(2-(5-bromo benzofuran-2-yl)-2-oxoethyl methacrylate), with different contents of organoclay (OVHAC) were synthesized via in situ polymerization method. The structural characterization was performed with FTIR, XRD and SEM techniques. The XRD images show that there is no characteristic clay peak in the 2-theta testing range. When 10% weight loss is selected as a comparison point, the thermal decomposition temperatures of poly(BOEMA)/organoclay nanocomposites are higher than that of pure poly(BOEMA) about 5-14 °C, in which the nanocomposite with 5 wt % of clay has the best thermal stability (268 °C). The T_g value decreases from 138 °C to 124 °C with increase in the percentage of organoclay up to 5% in poli(BOEMA). The activation energies of polymer-clay nanocomposites determined with Flynn-Wall-Ozawa method are increased from 163,31 kJ/mol to 195,28 kJ/mol by loading organoclay from %0 to %5. According to Coats-Redfern method, the actual thermal decomposition mechanisms are obeyed to deceleration type, dimensional diffusion mechanisms (D_n) when polymer-clay nanocomposites are decomposed.

Key Words: Synthesis and characterization, benzofuran derived polymer/clay nanocomposites, exfoliation/intercalation, thermal degradation kinetics.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimi Sayın Doç. Dr. Adnan KURT hocamın danışmanlığında hazırladığım için çok şanslıyım. Yükseköğrenimim boyunca bana her türlü desteği, bilgiyi ve ilgiyi esirgemedi akademik alanda yetişmemi sağlayan Doç. Dr. Adnan KURT hocam başta olmak üzere yüksek lisans hocalarım olan Prof. Dr. Murat KOCA, Yrd. Doç. Dr. Gamze BARIM ve Yrd. Doç. Dr. Murat GENÇ'e teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmada bana destek olan aileme teşekkür ediyorum.

Çalışmalarımda, FEFYL/2012-0006 nolu proje ile finansal destek sağlayan Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (ADYÜBAP) teşekkür ederim.

Pınar YILMAZ

Adıyaman, 2015

İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ŞEMALAR DİZİNİ.....	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimer Nanokompozitler	1
1.1.1. Süper kritik Hidrotermal sentez yöntemi.....	1
1.1.2. Sol / jel sentez yöntemi.....	1
1.1.3. Polimer kompleks oluşturma yöntemi	2
1.1.4. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi.....	2
1.1.5. Mikro dalga sentez yöntemi	2
1.1.6. Değirmende öğütme yöntemi	2
1.2. Killer ve Modifikasyonları	4
1.2.1. Katyon değişim tepkimesi.....	4
1.2.2. Katı hal tepkimesi	5
1.3. Polimer Nanokompozit Üretimi.....	5
1.3.1. Yerinde polimerizasyon yöntemi	5
1.2.5. Eriyikte biliştirme	6
1.4. Nanokompozitlerin Karakteristik Özellikleri	10
1.4.1. Mekanik özellikler	10
1.4.2. Termal özellikler.....	11
1.4.3. Reolojik özellikler.....	12
1.4.4. Oksijen ve su geçirgenliği	12
1.5. Kinetik Analiz	13

2. MATERYAL VE METOD	16
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	16
2.2. Kullanılan Cihazlar	16
2.3. 2-(5-bromo benzofuran-2-il)-2-oksoetil metakrilat'ın (BOEMA) Sentezi	17
2.4. Vinilbenzildimetilhekzadesil Amonyum Klorür (VHAC) Sentezi	17
2.5. OVHAC Organokili Sentezi	18
2.6. Poli(BOEMA)-OVHAC Nanokompozitlerin Sentezi	18
3. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	20
3.1. Poli(BOEMA)-OVHAC Nanokompozitlerin FTIR Karakterizasyonu	20
3.2. XRD Analizi	22
3.3. SEM Analizi.....	22
3.4. Termal Analiz Ölçümleri	24
3.4.1. Poli(BOEMA)/OVHAC Nanokompozitlerin DSC ölçümleri	24
3.4.2. Poli(BOEMA)/OVHAC Nanokompozitlerin TGA ölçümleri	25
3.4.3. Termal Bozunma Kinetiği Ölçümleri	26
3.4.4. Flynn-Wall-Ozawa kinetik metodu	31
3.4.5. Coats-Redfern metodu.....	35
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	39
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ.....	53

SİMGELER DİZİNİ

Tg	: Camısı geçiş sıcaklığı
BPO	: Benzoil peroksit
EtOH	: Etil Alkol
THF	: Tetrahidrofuran
Poli(BOEMA)	: Poli(2-(5-bromo benzofuran-2-il)-2-oksoetil metakrilat
TGA	: Termogravimetrik analiz
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
SEM	: Taramalı elektron mikroskop
XRD	: X-Işınları Kırınımı
¹ H-NMR	: ¹ H Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
FTIR	: Fourier transform infrared spektrometresi
MMT	: Montmorillonit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Nanokompozitlerin FT-IR spektrumları a) VHAC, b) Na-MMT, c) OVHAC, d) poli(BOEMA)/OVHAC:%5	20
Şekil 3.2. XRD eğrileri a) Na-MMT, b) OVHAC, c) poli(BOEMA)/OVHAC:1%, d) poli(BOEMA)/OVHAC:3%, e) poli(BOEMA)/OVHAC:5%	22
Şekil 3.3. SEM görüntüleri a) poli(BOEMA)/OVHAC:1%, b) poli(BOEMA)/ OVHAC: 3 %, c) poli(BOEMA)/OVHAC:5%.....	23
Şekil 3.4. SEM görüntüleri a) poli(BOEMA), b) poli(BOEMA)/OVHAC:1%, c) poli(BOEMA)/OVHAC:3%, d) poli(BOEMA)/OVHAC:5%.....	24
Şekil 3.5. Nanokompozitlerin TGA eğrileri a) poli(BOEMA), b) poli(BOEMA)/OVHAC:1%, c) poli(BOEMA)/OVHAC:3%, d) poli(BOEMA)/OVHAC:5%	25
Şekil 3.6. Poli(BOEMA)'ın farklı ısıtma hızlarındaki TGA termogramları a) 5 °C/dak, b) 10 °C/dak, c) 15 °C/dak, d) 20 °C/dak	27
Şekil 3.7. Poli(BOEMA)/OVHAC:%1 nanokompozitin farklı ısıtma hızlarındaki TGA termogramları: a) 5 °C/dak, b) 10 °C/dak, c) 15 °C/dak, d) 20 °C/dak.....	28
Şekil 3.8. Poli(BOEMA)/OVHAC:%3 nanokompozitin farklı ısıtma hızlarındaki TGA termogramları: a) 5 °C/dak, b) 10 °C/dak, c) 15 °C/dak, d) 20 °C/dak.....	29
Şekil 3.9. Poli(BOEMA)/OVHAC:%5 nanokompozitin farklı ısıtma hızlarındaki TGA termogramları: a) 5 °C/dak, b) 10 °C/dak, c) 15 °C/dak, d) 20 °C/dak.....	30
Şekil 3.10. Poli(BOEMA) için Flynn Wall Ozawa eğrileri	31
Şekil 3.11. Poli(BOEMA)/OVHAC:%1 için Flynn Wall Ozawa eğrileri.....	32
Şekil 3.12. Poli(BOEMA)/OVHAC:%3 için Flynn Wall Ozawa eğrileri.....	33
Şekil 3.13. Poli(BOEMA)/OVHAC:%5 için Flynn Wall Ozawa eğrileri.....	34

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 2.1. Poli(2-(5-bromo benzofuran-2-il)-2-oksoetil metakrilat)'ın Sentezi.....	17
Şema 2.2. Vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür (VHAC) sentezi.....	18

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Yerinde polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan bazı PS/kil nanokompozitleri ...	7
Tablo 1.2. Eriyikte birleştirme yöntemi ile hazırlanan bazı PS/kil nanokompozitleri	8
Tablo 1.3. Çözeltide birleştirme yöntemi ile hazırlanan bazı PS/kil nanokompozitleri	9
Tablo 1.4. Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan $g(\alpha)$ fonksiyonları	15
Tablo 3.1. Polimerlerin FT-IR spektrumu değerlendirmesi	21
Tablo 3.2. Poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerin termal davranışları	26
Tablo 3.3. Poli(BOEMA)'ın farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları.....	27
Tablo 3.4. Poli(BOEMA)/OVHAC:%1 nanokompozitin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları	28
Tablo 3.5. Poli(BOEMA)/OVHAC:%3 nanokompozitin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları	29
Tablo 3.6. Poli(BOEMA)/OVHAC:%5 nanokompozitin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları	30
Tablo 3.7. Poli(BOEMA) için Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak farklı bozunmalarda hesaplanan aktivasyon enerjileri	31
Tablo 3.8. Poli(BOEMA)/OVHAC:%1 için Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak farklı bozunmalarda hesaplanan aktivasyon enerjileri	32
Tablo 3.9. Poli(BOEMA)/OVHAC:%3 için Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak farklı bozunmalarda hesaplanan aktivasyon enerjileri	33
Tablo 3.10. Poli(BOEMA)/OVHAC:%5 için Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak farklı bozunmalarda hesaplanan aktivasyon enerjileri	34
Tablo 3.11. Poli(BOEMA) için Coats-Redfern metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri	35
Tablo 3.12. Poli(BOEMA)/OVHAC:%1 nanokompoziti için Coats-Redfern metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri	36
Tablo 3.13. Poli(BOEMA)/OVHAC:%3 nanokompoziti için Coats-Redfern metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri	37
Tablo 3.14. Poli(BOEMA)/OVHAC:%5 nanokompoziti için Coats-Redfern metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri	38

1. GİRİŞ

1.1. Polimer Nanokompozitler

Polimer matris ve nanometre boyutundaki parçacıkların birleşmiş şekli olarak tanımlanmaktadır. Polimer nanokompozitler, akademik ve endüstriyel anlamda büyük dikkat çekmektedir. Çünkü bu nanokompozitler; önemli mekaniksel direnç, su ve oksijen bariyeri (geçirmezlik), boyutsal kararlılık, termal kararlılık, alev geciktirici, kimyasal direnç, optik, magnetik ve elektriksel özellikler sergilerler. Makro ve mikro kompozitlerle karşılaştırıldığında, polimer nanokompozitlerin gelişmiş bu karakteristik davranışları, nano dolgu malzemelerinin yüksek oranda ve geniş bir yüzeye etki etmesinden kaynaklanmaktadır. Polimerlerin özelliklerindeki bu kayda değer gelişme, dolgu malzemelerinin nano boyuttaki dağılımının az oranda ilavesiyle dahi başarılabilmektedir. Son günlerde değişik nano katkıları polimer nanokompozit geliştirilmesinde kullanılmıştır. Bunlar karbon nano tüpleri ve fiberleri içeren tek boyutlu olabileceği gibi, silikat yüzeyli gibi iki boyutlu, silika, lateks metalik parçaları benzerleri gibi küresel partikülleri içeren üç boyutlu da olabilir. Bu nanodolguların sentezi için atomik seviyedeki reaktantların karışımını içeren özel metotlar gereklidir. Bu metotlar genel olarak aşağıdaki gibi verilebilir [1].

1.1.1. Süper kritik Hidrotermal sentez yöntemi

Bu süreç metal oksit nanopartiküllerinin sentezi için kullanılır. Süper kritik hidrotermal sentez esnasında su yüksek dielektrik sabitinden dolayı çözücü olarak kullanılmaktadır.

1.1.2. Sol / jel sentez yöntemi

Bu yöntem atomik skalada ultra saf metaryallerin üretiminde ve birleşme oranlarının kolaylıkla tespit edilmesinde kullanılır. Sol jel yöntemi, homojen alaşımların ve düşük fiyatlı kompozitlerin üretiminde yaygın kullanılmaktadır.

1.1.3. Polimer kompleks oluşturma yöntemi

Bu teknikte ilk olarak metal iyonları, kompleksleri oluşturmak üzere şelatlaşır ve daha sonra bir jel oluşturmak üzere polimerleşirler. Diğer kimyasal prosesler içerisinde, bu metot polimer örgü içinde katyonların homojen dağılmasından dolayı en uygun yöntem konumundadır.

1.1.4. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Kimyasal buhar biriktirmede, substrat uçucu bir birleşene dönüştürülmek üzere buharlaştırılır. Daha sonra reaksiyona sokulur veya substrat yüzeyinde biriktirilerek istenilen biriktirme işlemi gerçekleştirilir. Böylece yeni tortu veya tabakalar elde edilmiş olur. Metaryallerin monokristal, polikristal ve amorf yapıları oluşturulmak üzere toplanılabilir. Bu yöntemle mono partiküller, silikon karbon nanotüpler, karbon nanofiberler ve benzerleri gibi partiküller sentezlenebilir.

1.1.5. Mikrodalga sentez yöntemi

Mikrodalga destekli susuz sol/jel tekniği kullanılarak, metalik nano partiküllerin boyutları sıcaklık, reaktant derişimi ve reaksiyon süresi gibi uygun reaksiyon şartlarının ayarlanmasıyla kontrol edilebilir. Bu tip sentez, karbon nanotüplerin ve nano fiberlerin işlenmesinde de aynı zamanda başarıyla kullanılmaktadır.

1.1.6. Değirmende ğtme yöntemi

Bu metot üç tip nanopartiküllerin sentezinde kullanılır.

a)Mekaniksel Alaşımlaştırma: Mekaniksel alaşımlaştırma esnasında, toz halindeki karışımlar beraber öğütülür ve daha sonra homojen alaşım elde etmek için materyal transfer edilir.

b)Mekaniksel ğtme: Bu metotta, tek bileşimli toz parçacıklar beraberce öğütülürler her hangi bir materyal transferi el transferi yoktur.

c) Makro Kimyasal Sentez: Bu proses mekaniksel alaşımlaştırmaya benzerdir. Ondan farkı, öğütme prosesi esnasında toz parçacıkları arasında kimyasal reaksiyonun eş zamanlı gerçekleşmesidir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşen bu olay normal kimyasal denge şartlarından oldukça farklıdır. Yüksek enerjili bilye öğütme prosesi, homojen nano boyutlu partiküllerin edesinde kullanılmaz. Çünkü öğütme süresi, yoğunluk, atmosfer gibi değişik faktörlerden dolayı ve aynı zamanda öğütme ortamının nemlenmesinden kaynaklı farklı boyutlarda taneciklerin oluşması söz konusu olabilir. Her ne kadar farklı boyutlarda nanopartiküllerin eldesi gibi bir dezavantaj, bu metot için mevcutsa da, düşük maliyetlerde ve yüksek oranda üretimden dolayı avantajlıdır.

Değişik nanokompozitlerin farklı tip özelliklerine ulaşmak amacıyla, farklı türden nanodolgular kullanılmakta ve yeni türleri sürekli geliştirilmektedir. Nanokiller mekanik özelliklerin, bariyer ve alev geciktirici özelliklerin geliştirilmesinde; karbon nanotüpler ve fiberler çekme kuvvetini ve iletkenliğin artırılmasında; metal nanoparçacıklar antimikrobakteriyal polimerlerin hazırlanmasında kullanılabilir. Özellikle Toyota grubu tarafından Nylon-6/kil hibritinin başarılı bir şekilde hazırlanmasından sonra, polimer-yüzeyli silikatların çalışılması üzerine büyük bir ilgi uyanmıştır [2].

Polimer matris içine moleküler seviyede aralanmış silikatların karışımının başarılmasına yönelik çok sayıda metod bilim adamları tarafından geliştirilmiştir. Yerinde polimerizasyon metodu [3,4] çözeltide birleştirme [5] veya eriyikte birleştirme [6] metotlarından herhangi biri ile modifiye edilmiş silikatlar, polimer matris içerisine eklenerek polimer kil nanokompozit hazırlanabilir.

Friendlander ve Grink [7] polisitiren kil galerileri içinde interkalasyonu ilk kez rapor etmişlerdir. Sonralarda, çok sayıda araştırmacı polisitiren kil nano kompozitlerin hazırlanmasına yönelik çalışmalar yapmışlar ve neredeyse bu çalışmaların tümü eksfoliye nanokompozitlerin hazırlanmasını amaçlamıştır. Eksfoliye nanokompozitlerde kil tabakalarının tamamen birbirinden ayrıldığı bir durum söz konusu iken, interkale nanokompozitlerde ise bu kil tabakaları birbirinden tamamen ayrılmayan kısmen aralanmış şekilde polimer zincirleri arasında dağılmıştır. Literatürde, eksfoliye sistemlerin interkale sistemlerden daha iyi özellikler sergilediği genel kanısı vardır.

Buna rağmen, nano dolguların polimer matriks içinde zayıf dağılımından dolayı, polimer nanokompozitlerin özelliklerindeki istenilen iyileşmeyi yakalamak oldukça

güçtür. Bu nedende polimer nanokompozitlerin gelişimi için tasarlanan farklı metotlar, farklı süreç teknikleri ve farklı surfaktanlar kullanılarak polimer ve nanometaryellerin modifikasyonu içine alan metotlar denenmektedir.

1.2. Killer ve Modifikasyonları

Kil, polimer nanokompozitlerin üretimi için en yaygın araştırılan materyaldir. Ucuz olması, kolay temin edilmesi ve özellikle çevreye duyarlı bir materyal olmasından dolayı polimer nanokompozitlerin sentezi için oldukça tercih edilmektedir. Şişebilen ve şişmeyen tip olmak üzere doğada iki tür kil bulunmaktadır. Şişebilen killer fillosilikatlar, smektit ve montmorillonit(MMT) killeridir. Şişmeyen killer ise talk, mika ve kaolin türleridir.

Nanokompozitleri hazırlamak için katyon değişim kapasitesi ve tabaka morfolojisi gibi yüzey yükleri dikkate alınarak kil seçimi yapılır. Nanokompozit eldesi için en yaygın kullanılan killer montmorillonit, hektorit ve saponittir. Montmorillonitin katyon değişim kapasitesi 110 meq/100gr, hektoritin 120 meq/100gr, saponitin 86,6 meq/100gr'dır. Bu killer, polietilen oksit ve polivinil alkol gibi hidrofilik polimer ile iyi karışabilir. Bu killerin hidrofobik polimerlerle karışabilirliğini sağlamak amacıyla, ilk olarak bu killerin organofilik yapıya dönüştürülmesi gerekir. Bu durum, kuarterner alkil amonyum ve alkil fosforyum iyonları gibi katyonik surfaktanlarla kil tabakalarındaki mevcut katyonların katyon değişimi ile başarılabilir. Alkil amonyum ve alkil fosforyum iyonları, inorganik silikatların yüzey enerjisini düşürür ve böylece polimer ile karışabilirlik özelliğini geliştirir. Kil galerilerindeki mevcut katyonlar, iki metotla değiştirilebilir. Bunlar aşağıdaki gibidir:

1.2.1. Katyon değişim tepkimesi

Sulu bir çözelti içinde, katyon değişim kapasitesine denk gelen kil minarelinin tabakalararasındaki katyonun, katyonik surfaktanlarla değişimidir.

1.2.2. Katı hal tepkimesi

Kimyasal tepkimeler ile, organik molekül, çözücü kullanılmaksızın kil tabakaları arasında dağıtılır. Bir önceki metoda göre, bu metodun avantajı çözücüsüz olmasıdır. Bu durum, özellikle, çevre açısından ve endüstride maliyet düşürücü etki oluşturduğundan daha uygundur. Çok sayıda katyonik modifiye edilmiş montmorillonitler ticari olarak kolaylıkla temin edilebilmektedir [8,9]. Ogawa ve arkadaşları [10] kil minerallerini, amonyum mineralleri ile ilk kez katyon değişimini gerçekleştirmişlerdir.

1.3. Polimer Nanokompozit Üretimi

Günümüzde polimer nanokompozitler, yerinde polimerizasyon, eriyikte birleştirme ve çözücüde birleştirme yöntemleri şeklindeki üç temel teknik ile hazırlanır. Bu üç proses, tek başına bireysel olarak da kullanılabilir. Ancak bazı durumlarda, nanokompozitlerin arzu edilen yapısına ulaşmak amacıyla birbirleri ile birleştirilerek de kullanılabilir.

1.3.1. Yerinde polimerizasyon yöntemi

Yerinde polimerizasyon yöntemi, polimer nanokompozit hazırlanmasında kullanılan yaygın bir metottur. Bu metotta monomerin kil galerileri içerisine girebilmesi için, kil monomer içerisine dağıtılır. Nanokompozitlerin oluşum esnasında kil galerileri içerisine gönderilen monomer birimleri, polimerleşerek kil tabakalarının birbirinden ayrılması sağlanır. Bu metot, polimer matris içinde kil dağılımının daha iyi sağlanması, gerekli uygun bir surfaktan ve polimerizasyon tekniği kullanılarak, eksfoliye yapıların eldesinde kullanılan en başarılı tekniktir. Dolayısıyla yerinde polimerizasyon tekniği ile eksfoliye yapıları nanokompozitlerin başarı oranı daha yüksektir. Birçok polimer radikalik, katyonik veya anyonik polimer tekniklerinden biri ile polimerleşebilmektedir.

Bilinen sinilik, stirenik ve metakrilik gibi çok sayıdaki ticari monomerin polimerizasyonunda serbest radikalik polimerizasyon en yaygın kullanılan tekniktir.

Radikalik polimerizasyon, k t le,    z l ti veya s s pansiyon polimerizasyonlarından herhangi biri gerçekleştirilebilir. Uygun surfaktan seçilirken birçok faktörün g  z önünde tutulması gereklidir. Kilin modifiye edilmesinde kullanılan surfaktan, monomer ile tepkime verebilecek düzeyde reaktif olmalıdır. Böylece, polimere bağlanma daha kolay gerçekleşir. İkinci olarak, surfaktan kil tabakaları arasında daha büyük hacim oluşturulabilmesi bakımından, uzun alkil zincirlerini veya tetrahedral yapıları barındırmalıdır. Çok sayıdaki araştırmacı, polimer kil nanokompozitlerini hazırlamak için, çok sayıda farklı türden surfaktanlar üzerinde  alı mı lardır. Farklı surfaktanlarla modifiye edilmiş kil kullanılarak, yerinde polimerizasyon metodu ile ticari öneme sahip çok sayıda polimer/kil nanokompozitleri hazırlanmıştır.

1.3.2 Eriyikte bili tirme

Ticari olarak yaygın kullanılabilen polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında, en çok tercih edilen metotlardan birisidir. Eriyikte birleştirmede, farklı metotlar kullanılarak, eritilmiş haldeki polimer ile kilin karıştırılması s  z konusudur. Bu karıştırma teknikleri, tek veya çift vidalı ekstrüzyon mikser içerisinde veya manuel karıştırma yöntemleri şeklinde olabilir. Bu proses ekipmanları ile yapılan ekstrüzyon, polimer matris içinde kilin daha iyi dağılmasına neden olur. Yüksek sıcaklıklardaki proses kilin exfoliye yapılı nanokompozitlerin hazırlanmasında diğer bir farktır. Yüksek sıcaklıklarda, kil ve polimerin daha iyi karı massının sağlandığı düşünülmektedir. Buna rağmen, yüksek sıcaklıklarda kil yüzeyindeki organo modifiye grupların bozunabilme riskinden dolayı kilin kullanımı kısıtlıdır. Bu durum kil tabakaları arasındaki mesafenin d  mesine ve buna bağlı olarak kilin polimer içerisine da ılabilme yetkinliğinin azalmasına neden olur. Bu amaçla ilk olarak organik modifiye edici surfaktanların termal stabilitelerinin belirlenmesi ve daha sonra nanokompozitlerin hazırlanması gereklidir.

Eriyikte birleştirme metodunda farklı ticari polimer kullanılabilir. Bunlar, genellikle yerinde veya    z l ti polimerizasyonu ile polimerle meyen polimerleri kapsamaktadır. Ayrıca, bu metotta    z c n n kullanılmaması, çevreye duyarlılık açısından önemli bir avantajdır. Ekstruder ve enjeksiyon gibi günümüz endüstriyel proses ekipmanlarını da kullandığından, bu metot ayrıca tercih edilmektedir.

Tablo 1.1. Yerinde polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan bazı PS/kil nanokompozitleri

Surfaktan	Kil Cinsi	Polimerizasyon Metodu	Morfoloji	Referans
Sodyum dodesil sülfat	Lap	Emülsiyon	Kısmen exfoliye	11
Benzildimetiltetradecil amonyum klorür	Bentonit	Emülsiyon	İnterkale	12
Dodesil imidazolyum tuzu	MMT	Kütle	İnterkale	13
Oktadesil imidazolyum tuzu	MMT	Kütle	İnterkale	13
Oligomerik polioksipropilen türevi	MMT	Çözelti	Exfoliye	17
Piridin hekzadesil bromür	MMT	Kütle	İnterkale	19
Oktadesiltrimetilamonyum bromür	Sap-Ca	Emülsiyon	İnterkale	20
Poli(dimetilsiloksan)	MMT	Kütle	Exfoliye	21
Oligomerik trimetil amonyum tuzu	MMT	Kütle	İnterkale	22
Oktadesil amin	MMT	Kütle	İnterkale	23
Hekzadesiltrimetilamonyum bromür	MMT	Kütle	İnterkale	23
Vinilbenzilalkildimetilamonyum klorür	MMT	Kütle	Exfoliye	23
3-Sülfopropil metakrilat	MMT	Kütle	İnterkale	24
CTAB	MMT	Kütle	Exfoliye	25
N,N-dimetil-n-hekzadesil-(4-hidroksi metil benzil) amonyum klorür	MMT	Kütle	İnterkale+exfoliye	26
N,N-dimetil-n-hekzadesil-(4-vinil benzil) amonyum klorür	MMT	Kütle	Exfoliye	26
Vinilbenzildimetildodesilamonyum klorür	MMT	Kütle	Exfoliye	27
Toluen-2,4-di-izosiyanat	MMT	Emülsiyon	İnterkale	28
N,N-dimetiloktadesilamin	MMT	Emülsiyon	İnterkale+exfoliye	29
N,N-dimetiloktadesilamin + 4-vinilbenzil klorür	MMT	Emülsiyon	Exfoliye	29
Ar-vinilbenziltrimetilamonyum klorür	MMT	Emülsiyon	Exfoliye	30
Allil-trifenil-fosfonyum klorür	MMT	Emülsiyon	İnterkale	31
Tetradecilamonyum florohektorit	Hektorit	Çözelti	İnterkale	32
Vinilbenziltrimetil amonyum	MMT	Çözelti	İnterkale	33
Vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum	MMT	Kütle	Exfoliye	34
Oktadesiltribütil fosfonyum	MMT	Kütle	İnterkale	34
Metakriloloksietilhekzadesil dimetilamonyum	MMT	Kütle	Exfoliye	35
Pentilkarbazol-dimetilhekzadesil amonyum	MMT	Kütle	İnterkale	36
Hekzadesiltrifenil fosfonyum	MMT	Kütle	İnterkale	37
Hekzadesil piridinyum	MMT	Kütle	Exfoliye	38
Vinilbenzildimetilhidroksietil amonyum	MMT	Kütle	Exfoliye	38
Vinilbenzildimetildodesilamonyum klorür	MMT	Kütle	Exfoliye	39
Alkoksiamin türevi	MMT	Kütle	Exfoliye	40
Difeniletilen türevi	MMT	Çözelti	Kısmen exfoliye	41
MMT: montmorillonit, Lap: Laponit, Sap: Saponit				

Tablo 1.2. Eriyikte birleştirme yöntemi ile hazırlanan bazı PS/kil nanokompozitleri

Surfaktan	Kil Cinsi	Proses Tekniği	Proses Sıcaklığı (°C)	Morfoloji	Referans
Benzildimetil-hidrojenlenmiş yağ amonyum halojenür	MMT	Çift-rulo değirmen	170	İnterkale	42
2-metil-1,3-diheksadesil-3H-benzimidazolyum	MMT	Mikser	190	İnterkale	43
Oktadesilamin	MMT	Tek vidalı ekstruder	200-220	-	44
Trimetiloktadesil amonyum	MMT	Çift vidalı ekstruder	200-220	Karışmadı	45
Polimerik kuaterner amonyum tuzları	MMT	Disk-vidalı ekstruder	200	İnterkale	46
Alkilkarbazol tuzları	MMT	İç mikser	180	İnterkale	36
Yağ-alkil amonyum tuzları	MMT	İç mikser	180	İnterkale	48
N,N,N-trimetilpolistiril amonyum klorür	MMT	İç mikser	190	Exfoliye	49
N,N-dimetil-N-benzilpolistiril amonyum klorür	MMT	İç mikser	190	Exfoliye	49
N,N-dimetil-N-heksadesilpolistiril amonyum klorür	MMT	İç mikser	190	Exfoliye	49
Trifenilpolistiril fosfonyum klorür	MMT	İç mikser	190	Exfoliye	49
Hekzadesil-imidazolyum	MMT	Elle karıştırma	290	Exfoliye	50
Dimetilbenzil-hidrojenlenmiş yağ amonyum	MMT	Tavlama	210	İnterkale	51
Dimetilbenzil-hidrojenlenmiş yağ amonyum	MMT	İç mikser	210	İnterkale	51
Oktadesil amonyum	FH	Tavlama	160	İnterkale	52
Dodesil amonyum	FH	Tavlama	155	İnterkale	53
Dioktadesildimetil amonyum	FH	Tavlama	170	Exfoliye	32
Oktadesil amonyum	SAP	Tavlama	170	Karışmadı	54
Dioktadesildimetil amonyum	SAP	Tavlama	170	İnterkale	54
Dimetil dihidrojenlenmiş yağ amonyum	MMT	Tavlama	220	Exfoliye	55
Dimetil dihidrojenlenmiş yağ monyum	MMT	Çift-vidalı ekstruder	200	İnterkale	35
Hekzadesildimetil imidazolyum	MMT	Ekstruder	180	İnterkale	56
Protonlanmış aminodekanoik asit asit	MMT	Elle karıştırma	Oda	Exfoliye	57
Tetrabütülamonyum bromür	MMT	Çift-vidalı ekstruder	160-210	İnterkale+exfoliye	58
CTAB	MMT	Çift-vidalı ekstruder	160-210	İnterkale	58
MMT: montmorillonit, FH: florohektorit, LAP: Laponit, SAP: Saponit					

Tablo 1.2, eriyik birleştirme metodu ile polimer kil kompozitlerini hazırlamak üzere kullanılan farklı surfaktanların ve onların morfolojik özelliklerini listelemektedir. Sıcaklık değerlerine göre listelenmiş proses teknikleri de, aynı zamanda, bu tablo içerisinde değinilmiştir.

Polimer-kil nanokompozitlerini hazırlama metotlarından bir diğeri de çözeltide birleştirmedir. Bu yöntemde kil uygun çözücülerin içine ilave edilir ve kil galerilerinin bu çözücü molekülleri tarafından şişmesi sağlanır. Eriyik birleştirme metoduna göre en büyük avantajı, polimer moleküllerinin kil tabakaları arasına kolayca yerleşebilmesine olanak tanıyan düşük viskozitedir. Buna rağmen kil tabakaları arasına yerleşen çözücü moleküllerinin polimer molekülleri tarafından yer değiştirmesi oldukça güçtür. Örneğin apolar karakterli bir polimer olan PS'nin kil nanokompozitlerinin hazırlanması, polar karakterli polimer nanokil nanokompozitlerinin hazırlanmasına göre bu teknik daha kolay uygulanabilmektedir.

Tablo 1.3. Çözeltide birleştirme yöntemi ile hazırlanan bazı PS/kil nanokompozitleri

Surfaktan	Kil Cinsi	Çözücü	Dispersiyon Tekniği	Morfoloji	Referans
1-2-dimetil-3-n-hekzadesilimidazolyum katyonu	MMT	Klorobenzen	Sonikasyon	Eksfoliye	59
Dimetil, hidrojenlenmiş yağ, 2-etilhekzil, kuaterneramoniyum metil sülfat	MMT	Kloroform	Karıştırma	İnterkale	61
Dioktadesil dimetilamoniyum	MMT	Toluen	Karıştırma	İnterkale	62
Oktadesil trimetilamoniyum	FH	Toluen	Karıştırma	İnterkale	62
Dioktadesil dimetilamoniyum	LAP	Toluen	Karıştırma	İnterkale	62
Dimetil dehidrojenlenmiş yağ amonyum	MMT	THF+su	Sonikasyon	Karışmadı	63
Metil yağ bis-2-hidroksietil amonyum	MMT	THF+su	Sonikasyon+ karıştırma	Eksfoliye	63
Pentilkarbazol dimetilhekzadesil amonyum	MMT	Toluen	Sonikasyon	Eksfoliye	64
MMT: montmorillonit, FH: florohektorit, LAP: Laponit, SAP: Saponit					

Bu tablo farklı dağıtma tekniklerinin kullanıldığı polimer kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında etkin rol oynayan bazı çözücülerini göstermektedir. Nanokompozitlerin morfolojilerinde ayrıca değinilmiştir.

1.4. Nanokompozitlerin Karakteristik Özellikleri

1.4.1 Mekanik özellikler

Nanokompozitlerin mekanik özelliklerindeki iyileşme nedeniyle, dünya genelinde çok sayıda araştırmacının bu yeni sınıf materyalleri üzerinde çalışmalarına neden olmuştur. Katkısız polimerlerde karşılaştırıldıklarında, geleneksel kompozit malzemelerin mekanik özellikleri daha iyi düzeydedir. Ancak iyi düzeyde mekanik özelliklerin sağlanabilmesi için dolgu madde miktarının %40 - %50 dolaylarında olması zorunludur. Mekanik özelliklerdeki istenilen iyileşmenin daha iyi sağlanabilmesi için interkale yapılardan ziyade exfoliye yapıları nanokompozitlerin hazırlanması gereklidir.

Son yıllarda birçok araştırma grubu tarafından rapor edildiği üzere, exfoliye yapıları nanokompozitler mekanik özellik gelişiminde daha etkin rol oynamıştır. Örneğin He ve arkadaşları [16], PS/MCM-48 silikat nanokompozitlerinin hazırlanmasını ve mekanik özelliklerini incelemişler ve çekme kuvvetinin %70-%560 oranında ve Young Modülünün ise 7 ile 10 kat arttığını gözlemlemişlerdir. Uthirakumar ve arkadaşları [24] çözeltide karıştırma tekniği ile hazırlanan PS/kil nanokompozitlerinde %5 kil katkısı ile Young modülünde %50 oranında bir iyileşmenin olduğunu rapor etmişlerdir. Zhu ve arkadaşları [37] farklı orgono modifiye killeri kullanarak hazırladıkları polimer-kil nanokompozitlerinin %90 - %300 aralığında gerilme kuvvetinde bir artışın olduğunu belirtmişlerdir. Tseng ve çalışma arkadaşları [38], orgono modifiye kilin polisitirenin elastikiyeti ve gerinim kuvveti üzerine etkisini detaylıca araştırmışlardır. Modifiye kilin, modifiye edilmemiş kile nazaran daha iyi elastik modül ve kuvvet sergilediği tespit edilmiştir.

Mekanik özelliklerin çoğunlukla hazırlanan nanokompozitlerin morfolojisine bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Karışmayan veya interkale yapıları nanokompozitler için gerilim kuvvetinde bir azalmanın varlığı tespit edilmiştir. Oluşan boşluklardan dolayı polimer ve kil arasındaki etkileşim zayıflamakta ve böylece matriks partikülleri arasındaki kohesif kuvvet azalmaktadır. Gerilim ve gerinim kuvvetinin azalmasına neden olmaktadır. Örneğin PS kaynaklı polimer/kil nanokompozitlerde genellikle interkale yapılar elde edildiğinden bu nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde yeteri miktarda iyileşme sağlanamamıştır.

1.4.2 Termal özellikler

İnorganik killeri yüksek sıcaklıklara kadar epeyce dayanıklıdır. Birçok kilde 800 °C’de gözlenen ağırlık kaybı sadece %5-%7 civarındadır. Bu kütle kaybı kil galerileri içerisinde yer alan değişik formlardaki su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Organik modifikasyonla kilin termal stabilitesinde bir düşme meydana gelmektedir. Buna rağmen polimerlerin stabiliteyi az miktardaki kil yüklenmesi ile dahi önemli derecede artmaktadır. Tang ve arkadaşları [14], kütle kopolimerizasyonu ile hazırlanan modifiye kilin farklı yüzdeliklerde yüklendiği vermikulit/PS nanokompozitlerinin termal stabiliteyi araştırmışlardır. Nanokil kullanılmasıyla hazırlanan polimer nanokompozitlerinin termal stabiliteyi katkısız polimere göre daha yüksek olduğunu göstermişlerdir.

Zang ve arkadaşları [15] üç farklı polisitiril kuarterner amonyum surfaktan hazırlamışlar ve klorometil-PS nin reaksiyonundan elde edilen organik modifiye montmorillonit kili ile hazırlanan PS nanokompozitlerinin stabiliteyi, saf polimere göre daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Esawy ve arkadaşları [25] CPC-modifiye kil ile hazırlanan PS kil nanokompozitlerinin katkısız PS ve PS/CTAB modifiye kil nanokompozitlerinden 400°C’nin üzerinde daha stabil olduğunu göstermişlerdir.

Bazı araştırmacılar polimer nanokompozitlerin termal özelliklerinin üzerinde farklı deneysel metotların etkilerini araştırmışlardır. Örneğin Chigwade ve arkadaşları [18], PS/kil nanokompozitlerin hazırlanmasında organik modifiye kilin yerinde polimerizasyon esnasında eklenmesinin eriyikte birleştirme metodundan daha iyi termal stabilite gösterdiğini ifade etmişlerdir. Karbazol tuzlarının kullanılmasıyla hazırlanan nanokompozitler üzerindeki çalışmalarında, başlangıç bozulma sıcaklıklarının yerine polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin, eriyikte birleştirmeye nazaran daha yüksek olduklarını ifade etmişlerdir.

Giannakas ve arkadaşları [60], PS/kil nanokompozitlerinin termal stabiliteyi üzerinde farklı farklı çözücülerin etkilerini araştırmışlar ve %10 ve %50 bozunma sıcaklıklarının CCl₄ çözücü sistemi ile hazırlanan nanokompozitlerde, CHCl₃ çözücüsüne göre daha yüksek olduklarını bildirmişlerdir.

1.4.3. Reolojik özellikler

Nanokompozitin nerede kullanılabileceği ile ilgili bilgilerin tam olarak sağlanabilmesi açısından, nanodolgu malzemenin polimer içerisine katıldıktan sonraki reolojisinin anlaşılması oldukça önemlidir. Nanokompozitin akışkan davranışı, aynı zamanda morfolojisiyle ilişkilidir. Polimer kil nanokompozitlerinin reolojisi üzerinde önemli bazı çalışmalar mevcuttur. Dazhu ve arkadaşları [47], organik modifiye kil ile hazırlanan polistiren nanokompozitlerinin reolojik özelliklerini detaylıca araştırmışlardır. Değişik oranlarda kil yüklenmesi ile farklı dönme hızındaki polistirenin aktivasyon enerjilerini hesaplamışlardır. Ayrıca farklı nanokompozitler için farklı sıcaklıklardaki akış davranış indeksini belirlemişler ve organokil yüklemesi ile akış indeksinde azalmanın olduğu rapor etmişlerdir. Bunun nanokil eklenmesinden kaynaklanan polimer matristeki gerginlikten dolayı olabileceğini bildirmişlerdir. Bu nedenle, genel olarak nanokompozitlerin proses şartlarını iyileştirmek için reolojik çalışmaların yapılması önem arz etmektedir.

1.4.4. Oksijen ve su geçirgenliği

Nanokompozit membranın geçirgenliği, nanodolgu oranı, dolgu maddenin boyutları ve nanodolgunun dağılma şekli gibi birçok faktöre bağlı değişmektedir. Geçirgenlikteki azalış, gaz moleküllerinin difüzyon yollarının tortu tarafından kapanmasından kaynaklanmaktadır. Farklı araştırmacılar polimerin bariyer özellikleri üzerinde farklı tip nanodolgu maddelerinin etkilerini incelemişlerdir. Giannakas ve arkadaşları [60], çözeltide birleştirme yöntemini kullanarak hazırlanan nanokompozitlerin CCl_4 ve CHCl_3 çözücü sistemlerinin kullanılmasıyla, su geçirgenlik değerlerinin sırası ile %23-%54 ve %15-%44 oranında azaldığını göstermişlerdir. Aynı zamanda su geçirgenlik değerinin kil oranının artmasıyla da azaldığını göstermişlerdir.

1.5. Kinetik Analiz

Termogravimetrik bulgulardan yola çıkarak aktivasyon enerjisi ve eksponansiyel faktör gibi önemli kabul edilebilecek bilgileri kabul etmek için pek çok analiz metodu önerilmiştir. Tüm kinetik bilgiler farklı metotlar kullanılarak deneylerden elde edilebilir. Tüm kinetik çalışmalar izotermal dönüşüm hızının, $d\alpha/dt$, sıcaklığa bağlı hız sabiti (k) ve sıcaklıktan bağımsız olan dönüşüm fonksiyonuna (α) doğrusal olarak bağlı olduğunu kabul eder. Yani

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$$

bağıntısı elde edilir. Bu ifade, dönüşüm hızının sabit sıcaklıkta reaktant konsantrasyondaki azalmanın ve hız sabitinin fonksiyonu olarak açıklar. Arrhenius eşitliğine göre:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Burada, A sıcaklıktan bağımsız olduğu farz edilen eksponansiyel faktör, E aktivasyon enerjisi, T mutlak sıcaklık ve R gaz sabitidir. Yukarıdaki bağıntılar birleştirildiğinde

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)$$

bağıntısı elde edilir. Eğer örnek sıcaklığı kontrollü ve sabit ısıtma hızı ile değişirse, $\beta = dT/dt$, dönüşüm derecesindeki değişim sıcaklığın fonksiyonu olarak analiz edilebilir. Bu sıcaklık ısıtma süresine bağlıdır. Bu nedenle dönüşüm hızı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT}$$

ve üstteki eşitlik ile birleştirildiğinde:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)$$

eşitliği sağlanır[65]. Bu eşitliğin başlangıç sıcaklığından (T_0) ve bozunmaya karşılık gelen sıcaklığa (T_p) integrali alındığında ve eğer T_0 düşük bir değere sahipse $\alpha = 0$ olarak kabul edilirse, aşağıdaki integral denklemi elde edilir.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_p} e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

Burada $g(\alpha)$ dönüşümün integral fonksiyonudur. Polimerlerin olması durumunda, bozunma prosesi ya bir sigmodial fonksiyon ya da azalan bir fonksiyon üzerinde ilerler [66-68]. Bu fonksiyonlar bilinen kinetik metotlarda uygulanarak dinamik TG eğrilerinden reaksiyon mekanizmalarının tahmininde kullanılır. Bu fonksiyonlar Tablo 1.4'de gösterilmiştir [69].

Benzofuran yan gruplu polimerin kinetiğini değerlendirmek amacıyla Flynn-Wall-Ozawa [70,71] ve Coats-Redfern [72] kinetik metotları kullanıldı. Bu metotların tamamı üstteki integral denkleminin farklı yaklaşık çözümlerinden türetilmiştir. Flynn-Wall-Ozawa metodu reaksiyon mertebesini bilmeye gerek kalmadan aktivasyon enerjisini belirlemeye yarayan integral metotlarından biridir [70,71]. Verilen dönüşüm değerlerinden aktivasyon enerjilerinin belirlenmesinde kullanılır. Flynn-Wall-Ozawa metodunda aşağıda verilen eşitlik kullanılır:

$$\log \beta = \log \left[\frac{AE}{g(\alpha)R} \right] - 2.315 - \frac{0.457 E}{RT}$$

burada β ısıtma hızıdır ($^{\circ}\text{C}/\text{dak}$). Bu denkleme göre aktivasyon enerjisi $\log \beta - (1000/T)$ grafiğindeki eğimden hesaplanır. Eğim, $(-0.457E/R)$ değerine eşittir. Bu metotta $\log \beta$ ve $(1000/T)$ arasında bir linerlik mevcut olduğundan bütün yüzde dönüşümler için eğriler birbirine paraleldir.

Coats-Redfern metodu, polimer-kil nanokompozitlerinin termal bozunma mekanizmalarını belirlemek için kullanıldı [72]. Bu metot, aşağıdaki eşitliği kullanmaktadır.

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT}$$

Tablo 1.4’de verilen herbir $g(\alpha)$ fonksiyonunun aktivasyon enerjisi, $\ln[g(\alpha)/T^2]$ e karşı $1000/T$ grafiğinin eğiminden kolaylıkla hesaplanabilir. Her bir grafik doğrusal bir eğri verir.

Tablo 1.4. Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan $g(\alpha)$ fonksiyonları

Sembol	$g(\alpha)$	Katı hal mekanizması
Sigmoidal eğriler		
A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Çekirdekleşme ve büyüme (Avrami eşitliği 1)
A3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Çekirdekleşme ve büyüme (Avrami eşitliği 2)
A4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	Çekirdekleşme ve büyüme (Avrami eşitliği 3)
Yavaşlama Eğrileri		
R1	α	Faz sınırı kontrollü reaksiyon (Tek boyutlu hareket)
R2	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	Faz sınırı kontrollü reaksiyon (Alan daralması)
R3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	Faz sınırı kontrollü reaksiyon (Hacim daralması)
D1	α^2	Tek boyutlu yayılma
D2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	Çift boyutlu yayılma
D3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Üç boyutlu yayılma (Jander eşitliği)
D4	$(1-2/3\alpha)(1-\alpha)^{2/3}$	Üç boyutlu yayılma (Ginstling-Brounshtein eşitliği)
F1	$-\ln(1-\alpha)$	Partikül üzerinde tek çekirdekli rasgele çekirdekleşme
F2	$1/(1-\alpha)$	Partikül üzerinde iki çekirdekli rasgele çekirdekleşme
F3	$1/(1-\alpha)^2$	Partikül üzerinde iki çekirdekli rasgele çekirdekleşme

2. METERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

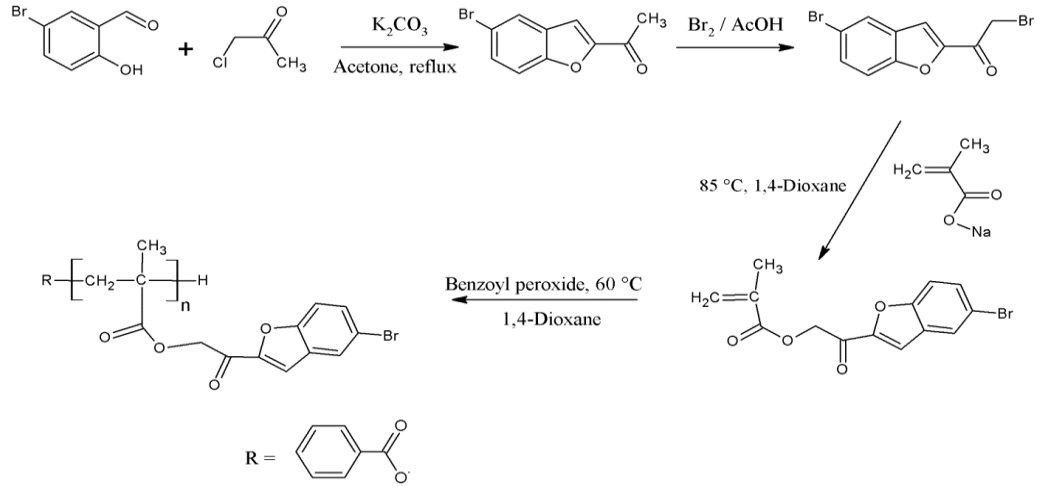
- ✓ Vinilbenzil klorür (Sigma-Aldrich)
- ✓ Dimetilhekzadesil amin (Aldrich)
- ✓ Montmorillonit K-10 (Aldrich, KDK = 120 meq/100 g kil)
- ✓ Benzoil peroksit (Merck, 75%)
- ✓ Toluen
- ✓ Dietil eter, Etil asetat, Kloroform, Etanol
- ✓ Magnezyum sülfat
- ✓ Argon gazı

2.2. Kullanılan Cihazlar

- ✓ FT-IR Cihazı/ Perkin Elmer Spectrum 100
- ✓ SEIKO SII TG/DTA 7300 Simultane TG/DTA Sistemi
- ✓ Perkin Elmer DSC 8000
- ✓ XRD/Rigaku RadB-DMAX II X-Ray Diffractometer
- ✓ SEM/Zeiss EVO LS 10
- ✓ Hassas Terazî/Precisa –B220A
- ✓ Evapratör/BUCHI-Rotavapor R-210
- ✓ Vakumlu Etüv/ Nüve EV018
- ✓ Termostatlî yağ banyosu/Wisebath
- ✓ Isıtıcılı manyetik karıştırıcı/VELP-ARE
- ✓ Cam malzemeler; polimerizasyon tüpleri, termometre, huni, beher, baget, damlalık, pipet, süzgeç kâğıdı, numune şişeleri

2.3. 2-(5-bromo benzofuran-2-il)-2-oksoetil metakrilat'ın (BOEMA) Sentezi

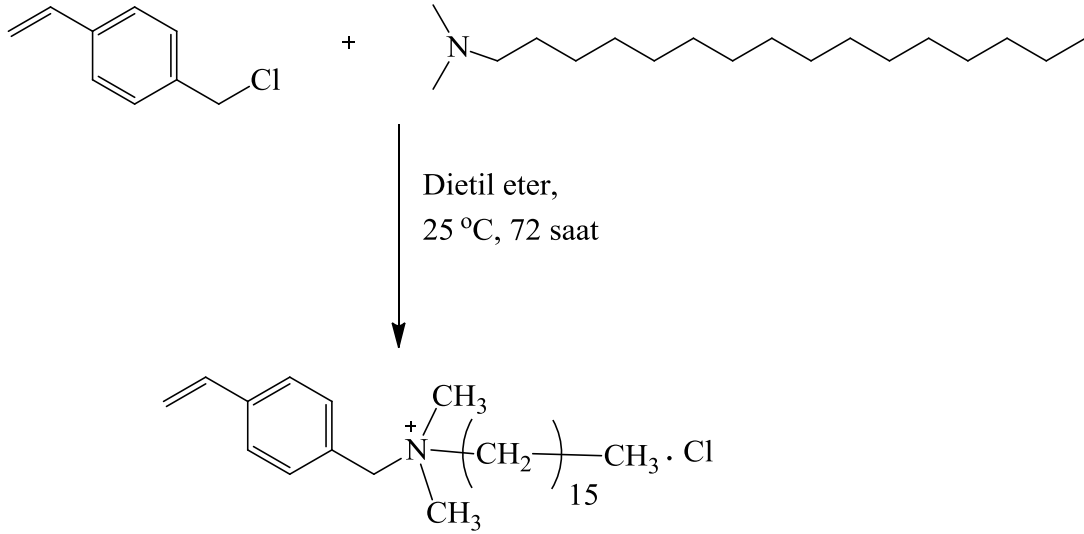
Benzofuran türevli bir metakrilat monomeri olan 2-(5-bromo benzofuran-2-il)-2-oksoetil metakrilat (BOEMA) monomeri, sodyum metakrilatın 2-bromo-1-(5-bromo benzofuran-2-il) etanon bileşiği ile 1,4-dioksan ve hidrokinon varlığında 85 °C'deki esterleşme tepkimesinden literatüre uygun [73] sentezi gerçekleştirildi. Şema 2.1, serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak 1,4-dioksan çözücüsü ve benzoil peroksit başlatıcısı varlığında BOEMA monomerinin polimerizasyonunu göstermektedir.



Şema 2.1. Poli(2-(5-bromo benzofuran-2-il)-2-oksoetil metakrilat)'ın Sentezi

2.4. Vinilbenzildimetilhekzadesil Amonyum Klorür (VHAC) Sentezi

Vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür (VHAC) kuaterner amonyum tuzu, sodyum montmorillonit kilinin organik modifikasyonunda, yüzey aktif madde olarak kullanıldı. VHAC sentezi için; vinil benzil klorür (0.0459 mol, 7.00g) dietil eter çözücüsünde dimetilhekzadesil amin (0.069 mol, 18.52 g) üzerine damla damla ilave edilerek oda sıcaklığında 72 saat süreyle magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek süzüldü. Dietil eter ile üç kez yıkandı ve daha sonra etil asetatta kristallendirildi. Sentez şeması Şema 2.2'de verilmiştir.



Şema 2.2. Vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür (VHAC) sentezi

2.5. OVHAC Organokili Sentezi

1.5 g sodyum montmorillonit kili 750 mL saf su bulunan 1 L'lik beher içinde homojen karışım elde edilinceye kadar 12 saat süreyle magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Süre sonunda, ayrı bir beherde; 0.8346 g VHAC (kilin KDK değeriyle hesaplanan miktarının kütlece %10 fazlası) 100 ml saf su içerisinde çözüldü ve önceki aşamada elde edilmiş homojen kil karışımına eklendi. Katyon değişiminin tamamlanması amacıyla, karışım oda sıcaklığında 24 saat süre ile karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek süzüldü ve saf su ile yıkandı. Cl^- varlığı yıkama süzuntüsünün 0.1M AgNO_3 çözeltisi ile titrasyonundan test edildi. Klorür iyonları tükeninceye kadar yıkamaya devam edildi. Organik modifiye kil (OVHAC) vakumlu etüvde oda sıcaklığında 24 saat süreyle kurutuldu. Daha sonra organokil havanda dövülerek toz haline getirildi ve 21 mikronluk elekten elendi.

2.6. Poli(BOEMA)-OVHAC Nanokompozitlerin Sentezi

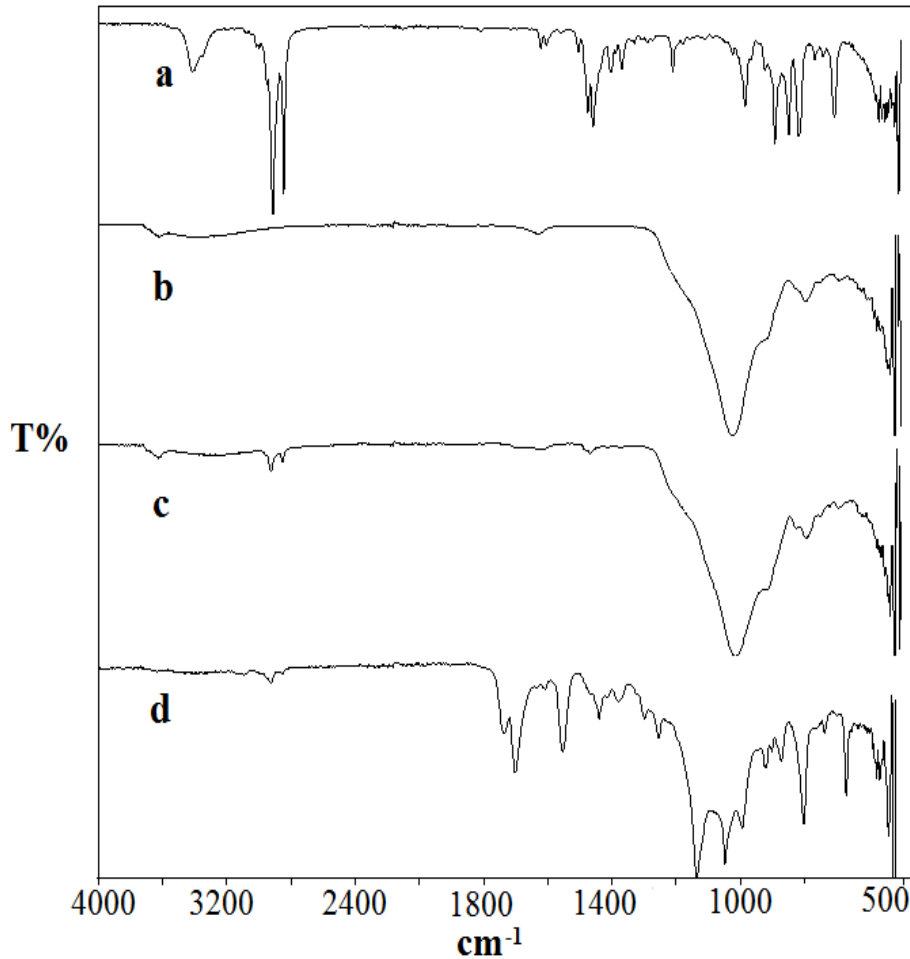
Benzofuran türevli polimer/silika nanokompozitleri yerinde polimerizasyon yöntemi ile hazırlandı. Bu amaçla, her bir polimerizasyon tüpüne 1.00 g BOEMA monomeri ve 3 mL 1,4-dioksan çözücü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Daha sonra monomerin kütlece %1, %3 ve %5 oranında OVHAC organokili eklendi ve

karışım magnetik karıştırıcı kullanılarak 24 saat süreyle karıştırıldı. Süre sonunda, karışıma benzoil peroksit başlatıcısı (monomerin kütlece %1 oranında) ilave edildi ve karışım 15 dakika boyunca Argon gazı atmosferinde tekrar karıştırıldı. Tüp kapatılarak önceden 65 °C'ye ayarlanmış yağ banyosu-magnetik karıştırıcı sisteminde ve 12 saat süreyle polimerleştirildi. Polimerizasyon karışımı etanol içinde çöktürüldü. Polimer-kil nanokompozitleri izole edildi ve 40 °C'de vakum altında kurutuldu.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. Poli(BOEMA)-OVHAC Nanokompozitlerin FTIR Karakterizasyonu

Kil modifikasyonunda surfaktan olarak kullanılan ve gerekli deneysel işlemlerden sonra sentezlenen VHAC kuaterner amonyum tuzu, hazır temin edilen montmorillonit doğal kili (Na-MMT) ve bu kilin organomodifikasyonu sonucu hazırlanan OVHAC organokili FTIR tekniği ile karakterize edildi. Bu bileşiklerin ve poli(BOEMA) matris içine OVHAC organokilinin farklı yüzdeliklerde takviye edilmesiyle hazırlanan poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 3.1’de gösterildi. Nanokompozitlerin FTIR spektrum değerlendirmeleri Tablo 3.1’de özetlendi.



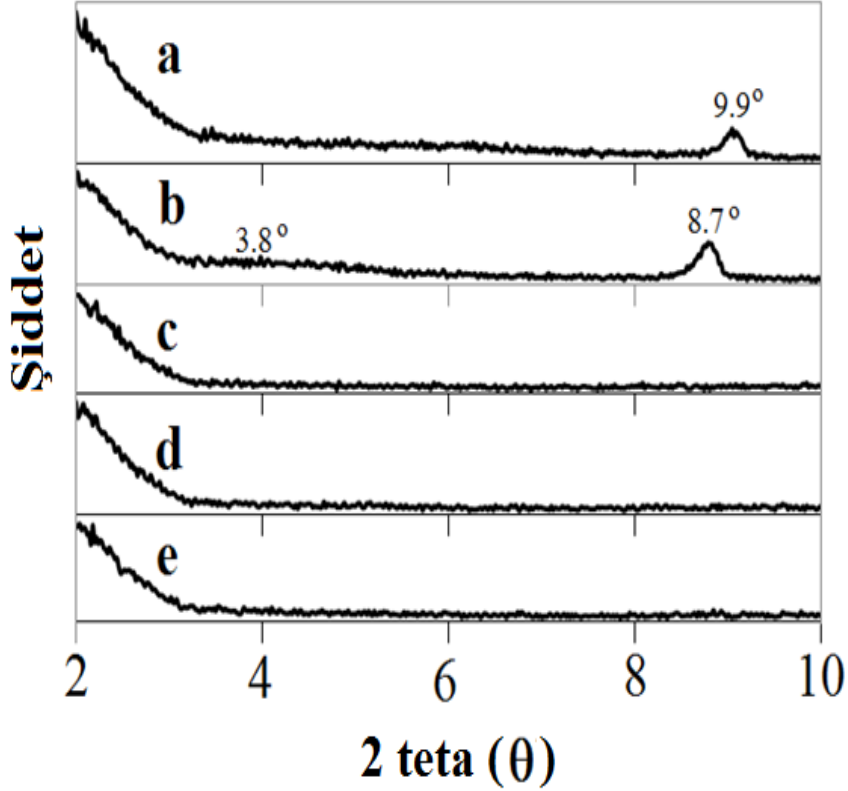
Şekil 3.1. Nanokompozitlerin FT-IR spektrumları a) VHAC, b) Na-MMT, c) OVHAC, d) poli(BOEMA)/OVHAC:%5

Tablo 3.1. Polimerlerin FT-IR spektrumu değerlendirmesi

Madde	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
VHAC	3086-2850	Alifatik ve aromatik C-H gerilme titreşimi
	1630	Alifatik C=C gerilme titreşimi
	1612	Aromatik C=C gerilme titreşimi
Na-MMT	3624	O-H gerilmesi
	1024	Si-O gerilmesi
	916	Al-OH deformasyonu
	623	Al-O-Si deformasyonu
	520	Si-O-Si deformasyonu
OVHAC	3603	O-H gerilmesi
	3086-2850	Alifatik ve aromatik C-H gerilme titreşimi
	1630 ve 1612	Alifatik ve aromatik C=C gerilme titreşimi
	1014	Si-O gerilmesi
	914	Al-OH deformasyonu
	620	Al-O-Si deformasyonu
	518	Si-O-Si deformasyonu
Poli(BOEMA)- VHAC nanokompozitleri	3127-3071	Alifatik C-H gerilme titreşimi
	2992-2930	Aromatik C-H gerilme titreşimi
	1703 ve 1738	Keton ve ester karbonil titreşimi
	1609	Aromatik C=C gerilme titreşimi
	1040	Si-O gerilmesi
	914	Al-OH deformasyonu
	620	Al-O-Si deformasyonu
	518	Si-O-Si deformasyonu

3.2. XRD Analizi

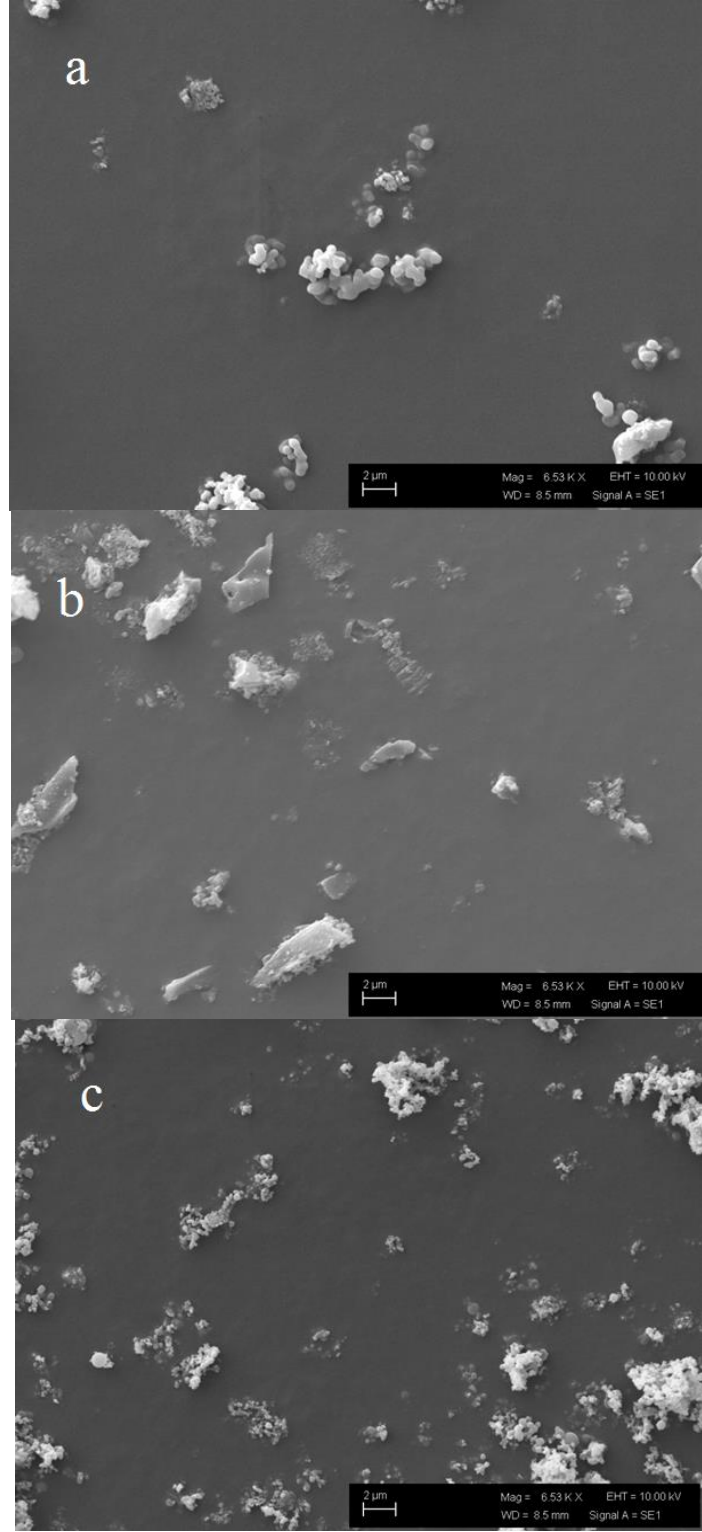
Hazırlanan polimer kil nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları ve polimer matriksi içinde kil dağılımının exfoliye ya da interkale yapı sergileyip sergileyemediği X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile incelendi. Nanomateryallere ait XRD analizleri sırasıyla Şekil 3.2’de verildi.



Şekil 3.2. XRD eğrileri a) Na-MMT, b) OVHAC, c) poli(BOEMA)/OVHAC:1%, d) poli(BOEMA)/OVHAC:3%, e) poli(BOEMA)/OVHAC:5%

3.3. SEM Analizi

Polimer matriksi içinde kil dağılımının exfoliye ya da interkale yapı sergileyip sergileyemediğinin detaylı analizi için SEM tekniği kullanıldı. Nanomateryallere ait SEM görüntüleri Şekil 3.3’de verildi.

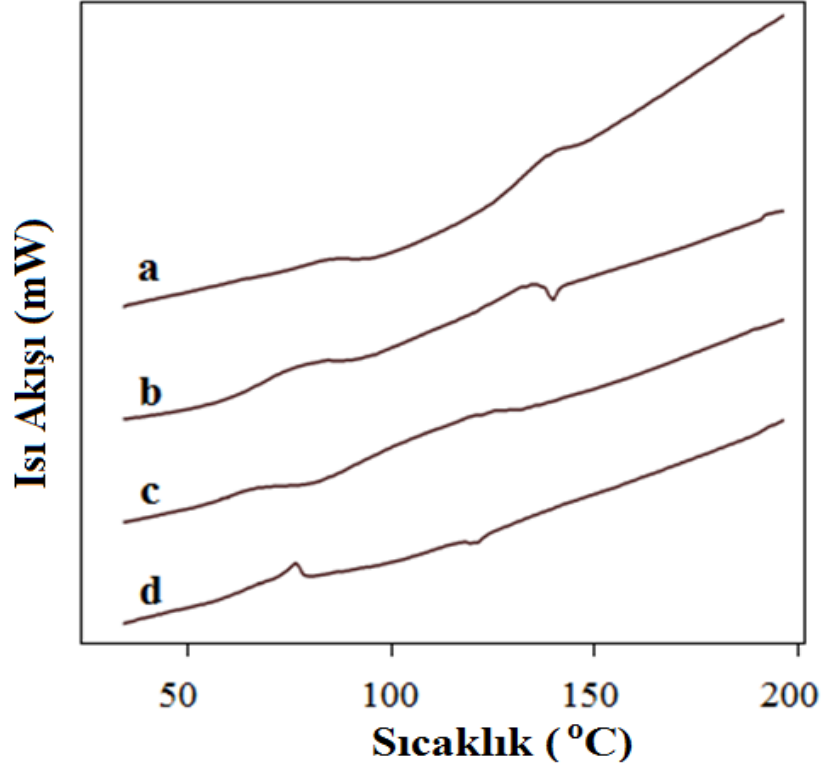


Şekil 3.3. SEMgörüntüleri a) poli(BOEMA)/OVHAC:1%, b) poli(BOEMA)/ OVHAC: 3 %, c) poli(BOEMA)/OVHAC:5%

3.4. Termal Analiz Ölçümleri

3.4.1. Poli(BOEMA)/OVHAC Nanokompozitlerin DSC ölçümleri

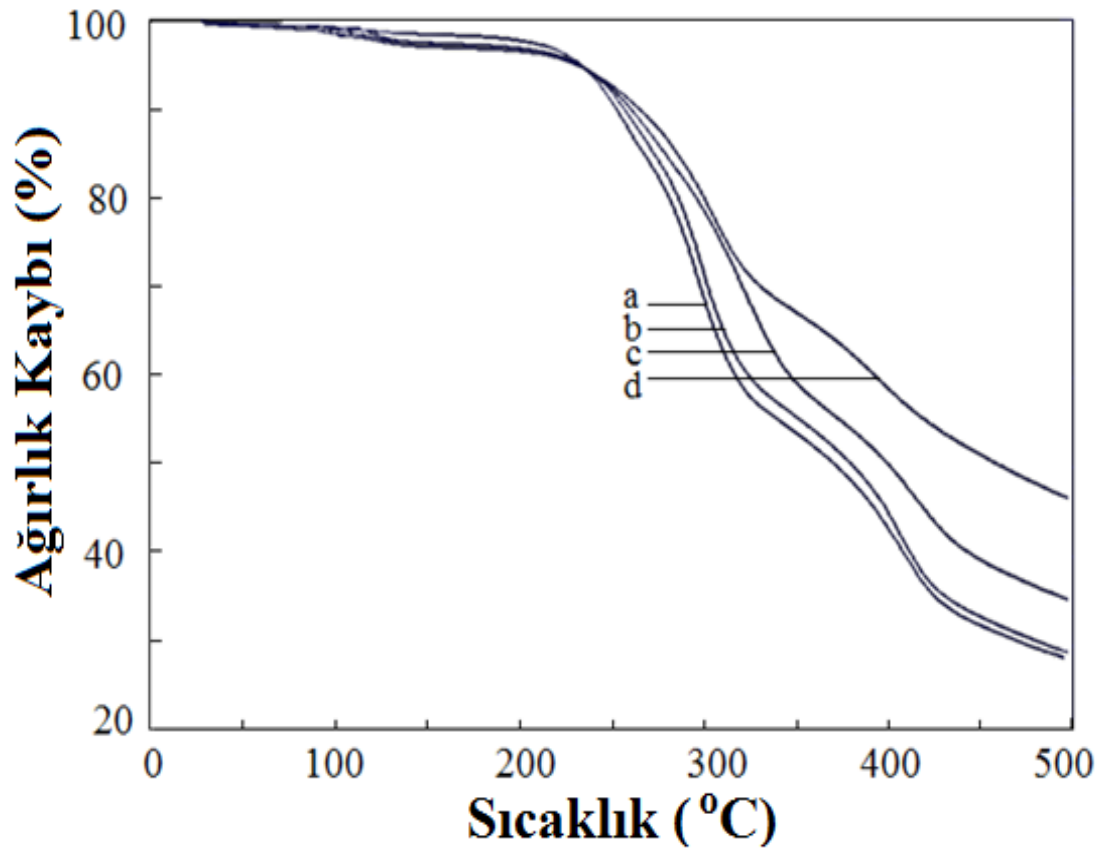
Poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) tekniği ile belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktardaki nanokompozit örnekleri azot gazı atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızında 200 °C'ye kadar ısıtılarak DSC termogramları kaydedildi. Poli(BOEMA), poli(BOEMA)/OVHAC:1%, poli(BOEMA)/OVHAC:3%, poli(BOEMA)/OVHAC:5% için elde edilen termogramlar Şekil 3.4' de, camsı geçiş sıcaklığı değerleri ise sırasıyla Tablo 3.2'de verildi.



Şekil 3.4. SEM görüntüleri a) poli(BOEMA), b) poli(BOEMA)/OVHAC:1%, c) poli(BOEMA)/OVHAC:3%, d) poli(BOEMA)/OVHAC:5%

3.4.2. Poli(BOEMA)/OVHAC Nanokompozitlerin TGA ölçümleri

Poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerin termal davranışlarını incelemek amacıyla belirli miktarlarda alınan polimer nanokompozitleri, azot gazı atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Ede edilen termogramlar ve değerlendirmeler sırasıyla Şekil 3.5 ve Tablo 3.2'de verildi.



Şekil 3.5. Nanokompozitlerin TGA eğrileri a) poli(BOEMA), b) poli(BOEMA)/OVHAC:1%, c) poli(BOEMA)/OVHAC:3%, d) poli(BOEMA)/OVHAC:5%

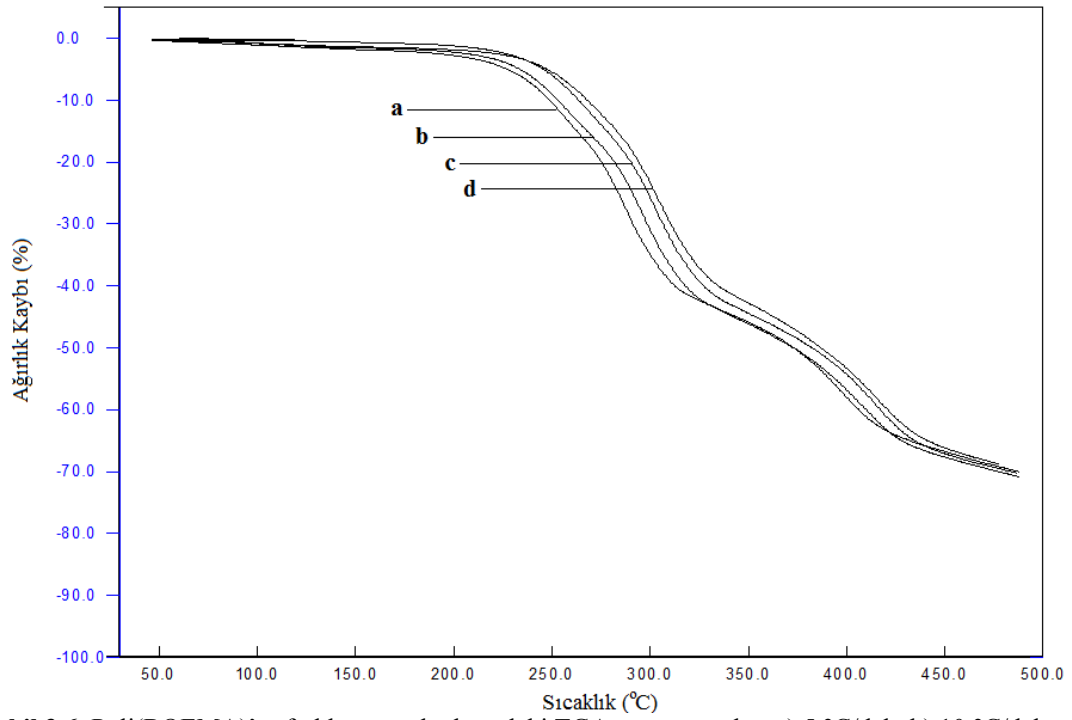
Tablo 3.2. Poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerin termal davranışları

Polimer	T _g (°C)	T _a (°C)	T _b (°C)	%Ağırlık kaybı (300 °C)	%Ağırlık kaybı (400 °C)	%Ağırlık kaybı (500 °C)
poli(BOEMA)	141	254	371	31	57	70
poli(BOEMA)/OVHAC:%1	138	259	380	28	55	71
poli(BOEMA)/OVHAC:%3	130	263	401	21	49	62
poli(BOEMA)/OVHAC:%5	124	268	457	20	39	53

T_g: camı geçiş sıcaklığı, T_a ve T_b: sırasıyla %10 ve %50 ağırlık kayıplarındaki sıcaklıklar

3.4.3. Termal Bozunma Kinetiği Ölçümleri

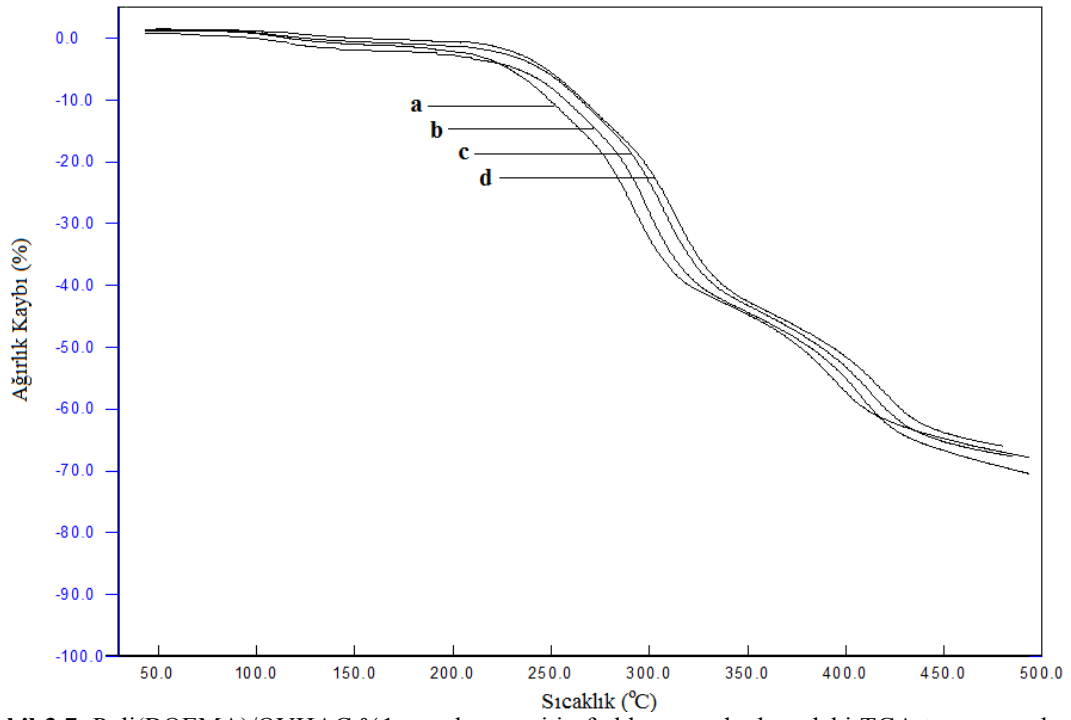
Termogravimetrik analiz metodu kullanılarak, farklı yüzdeliklerde organokil yüklenmesi ile hazırlanan poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerin termal bozunma kinetiği incelendi. Bu amaçla, nanokompozit örnekleri 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye argon gazı atmosferinde ısıtıldı. Poli(BOEMA), poli(BOEMA)/OVHAC:1%, poli(BOEMA)/OVHAC:3%, poli(BOEMA)/OVHAC:5% için elde edilen termogramlar sırasıyla Şekil 3.(6-9)'da gösterildi. Aynı nanokompozitler için deneysel veriler Tablo 3.(3-6)'da karşılaştırmalı olarak verildi.



Şekil 3.6. Poli(BOEMA)'ın farklı ısıtma hızlarındaki TGA termogramları a) 5 °C/dak, b) 10 °C/dak, c) 15 °C/dak, d) 20 °C/dak

Tablo 3.3. Poli(BOEMA)'ın farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları

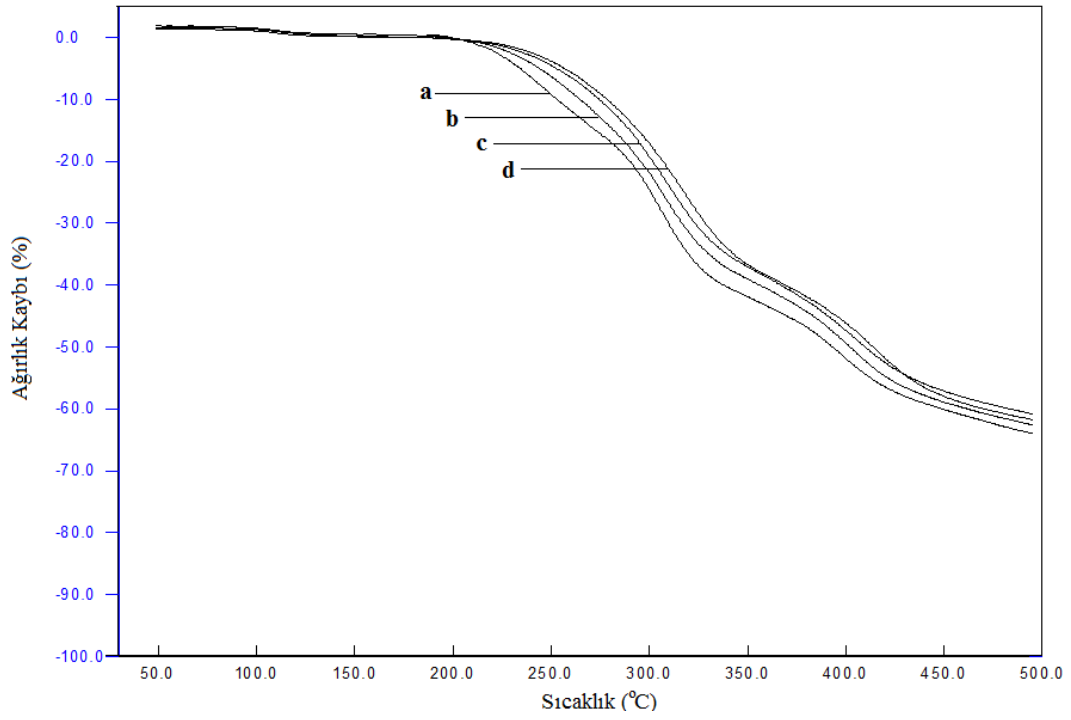
Isıtma Hızı (°C/dak)	T _a (°C)	T _b (°C)	%Ağırlık kaybı (300 °C)	%Ağırlık kaybı (400 °C)	%Ağırlık kaybı (500 °C)
5	248	369	36	59	71
10	254	371	31	57	70
15	263	383	26	54	70
20	267	388	24	52	69
T _a ve T _b : Sırasıyla %10 ve %50 ağırlık kayıpları.					



Şekil 3.7. Poli(BOEMA)/OVHAC:%1 nanokompozitin farklı ısıtma hızlarındaki TGA termogramları: a) 5 °C/dak, b) 10 °C/dak, c) 15 °C/dak, d) 20 °C/dak.

Tablo 3.4. Poli(BOEMA)/OVHAC:%1 nanokompozitin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları

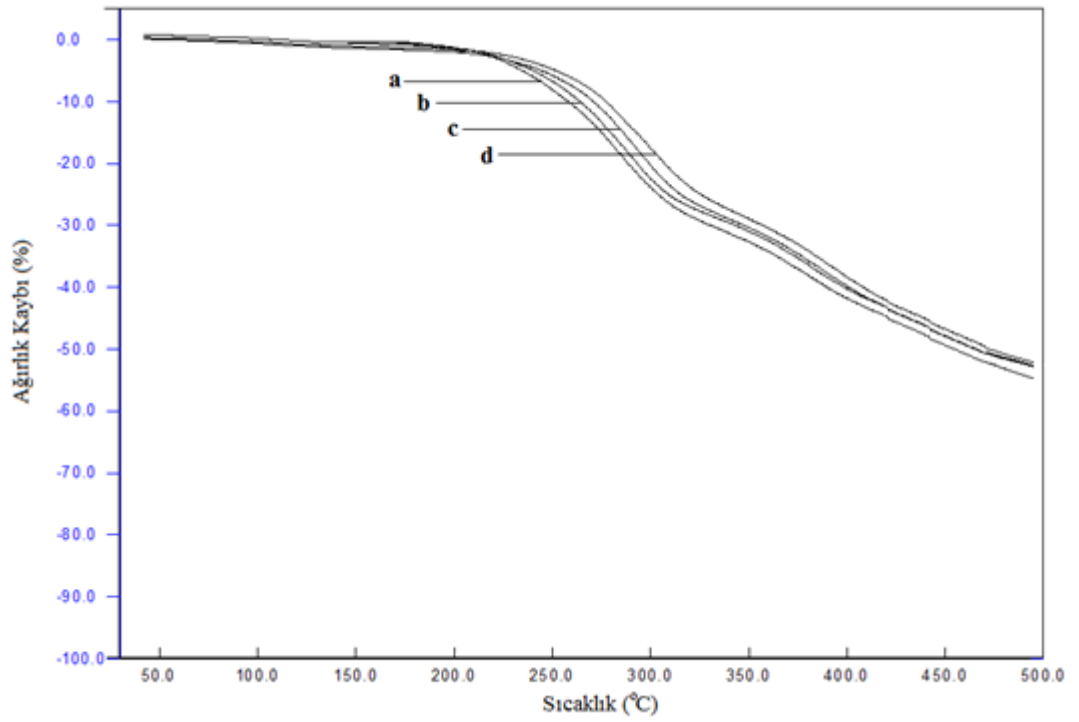
Isıtma Hızı (°C/dak)	T _a (°C)	T _b (°C)	%Ağırlık kaybı (300 °C)	%Ağırlık kaybı (400 °C)	%Ağırlık kaybı (500 °C)
5	249	377	33	58	68
10	259	380	28	55	71
15	266	388	24	53	67
20	268	395	21	51	66
T _a ve T _b : Sırasıyla %10 ve %50 ağırlık kayıpları.					



Şekil 3.8. Poli(BOEMA)/OVHAC:%3 nanokompozitin farklı ısıtma hızlarındaki TGA termogramları: a) 5 °C/dak, b) 10 °C/dak, c) 15 °C/dak, d) 20 °C/dak

Tablo 3.5. Poli(BOEMA)/OVHAC:%3 nanokompozitin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları

Isıtma Hızı (°C/dak)	T _a (°C)	T _b (°C)	%Ağırlık kaybı (300 °C)	%Ağırlık kaybı (400 °C)	%Ağırlık kaybı (500 °C)
5	254	392	25	52	64
10	263	401	21	49	62
15	276	411	19	47	61
20	279	413	17	46	60
T _a ve T _b : Sırasıyla %10 ve %50 ağırlık kayıpları.					



Şekil 3.9. Poli(BOEMA)/OVHAC:%5 nanokompozitin farklı ısıtma hızlarındaki TGA termogramları: a) 5 °C/dak, b) 10 °C/dak, c) 15 °C/dak, d) 20 °C/dak.

Tablo 3.6. Poli(BOEMA)/OVHAC:%5 nanokompozitin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları

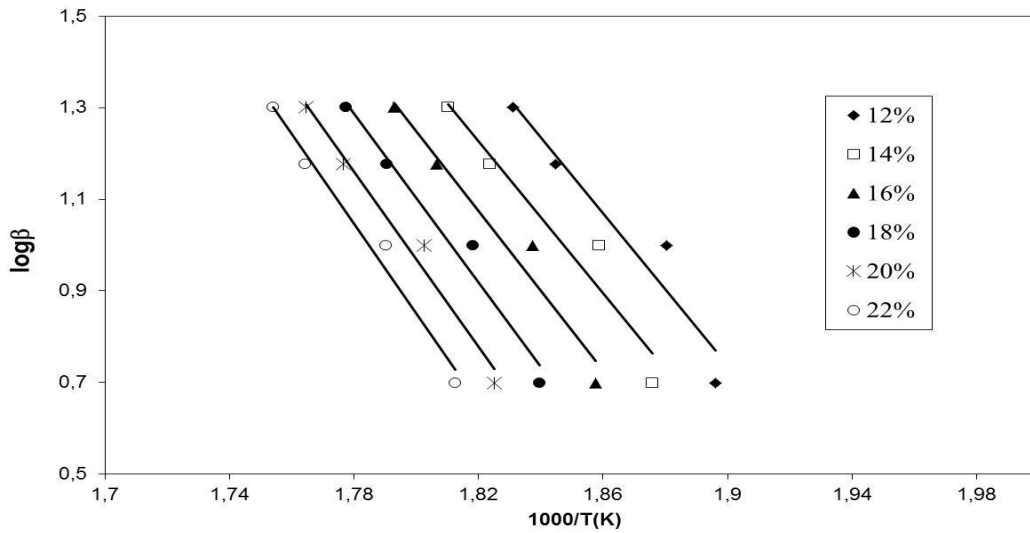
Isıtma Hızı (°C/dak)	T _a (°C)	T _b (°C)	%Ağırlık kaybı (300 °C)	%Ağırlık kaybı (400 °C)	%Ağırlık kaybı (500 °C)
5	262	451	23	41	56
10	268	457	20	39	53
15	274	458	18	38	52
20	280	467	16	37	52
T _a ve T _b : Sırasıyla %10 ve %50 ağırlık kayıpları.					

3.4.4. Flynn-Wall-Ozawa kinetik metodu

Termogravimetrik analiz metoduyla 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye ısıtılan poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerin termal bozunma kinetiğini değerlendirmek için Flynn-Wall-Ozawa kinetik metodu kullanıldı. Bu metoda göre Poli(BOEMA), poli(BOEMA)/OVHAC:%1, poli(BOEMA)/OVHAC:%3, poli(BOEMA)/OVHAC:%5 nanokompozitleri için farklı dönüşüm yüzdelerinde hesaplanan aktivasyon enerjileri sırasıyla Tablo 3.(7-10)'da, aynı nanokompozitler için çizilen $\log\beta$ $1000/T$ eğrileri ise sırasıyla Şekil 3.(10-13)'de verildi.

Tablo 3.7. Poli(BOEMA) için Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak farklı bozunmalarda hesaplanan aktivasyon enerjileri

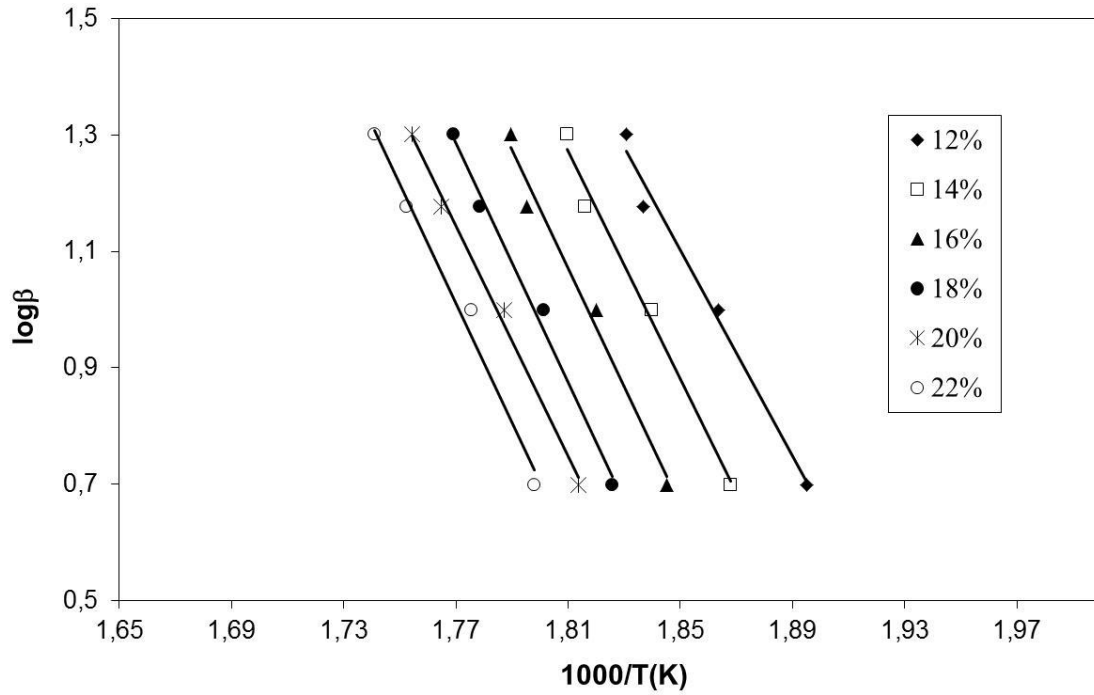
α (%)	E (kJ/mol)	r
12	150,90	0,9242
14	150,93	0,9333
16	158,11	0,9592
18	167,91	0,9706
20	173,65	0,9795
22	178,35	0,9793
Ortalama	163,31	



Şekil 3.10. Poli(BOEMA) için Flynn Wall Ozawa eğrileri

Tablo 3.8. Poli(BOEMA)/OVHAC:%1 için Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak farklı bozunmalarda hesaplanan aktivasyon enerjileri

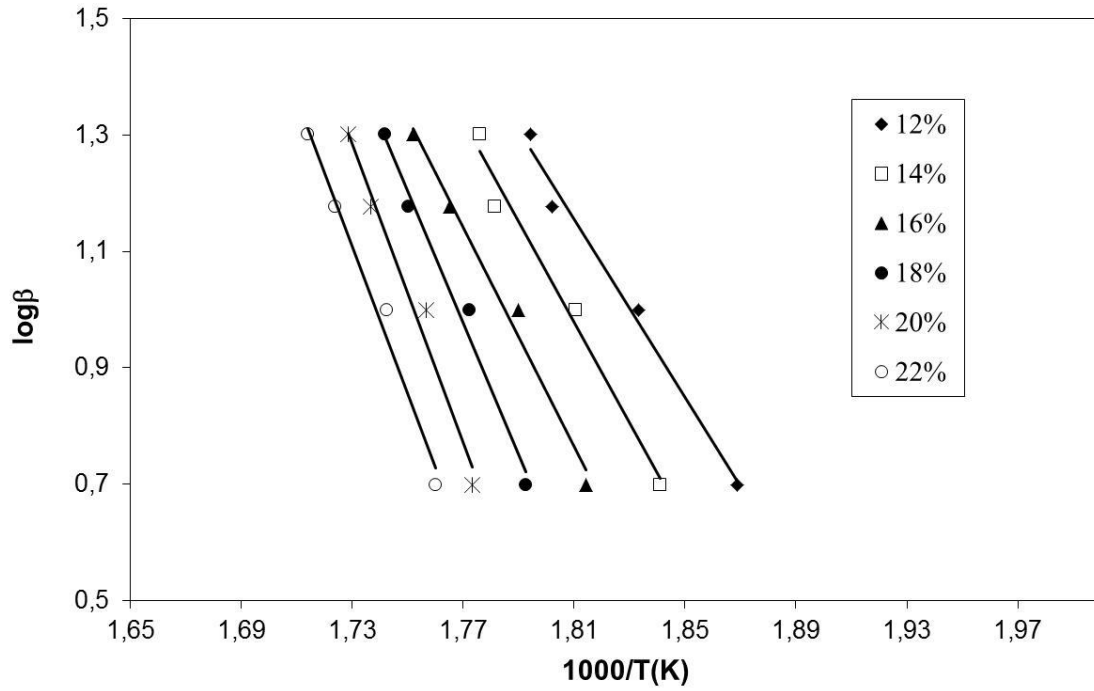
α (%)	E (kJ/mol)	r
12	160,87	0,9854
14	177,55	0,9874
16	185,18	0,9818
18	187,00	0,9905
20	180,06	0,9932
22	186,04	0,9847
Ortalama	179,45	



Şekil 3.11. Poli(BOEMA)/OVHAC:%1 için Flynn Wall Ozawa eğrileri

Tablo 3.9. Poli(BOEMA)/OVHAC:%3 için Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak farklı bozunmalarda hesaplanan aktivasyon enerjileri

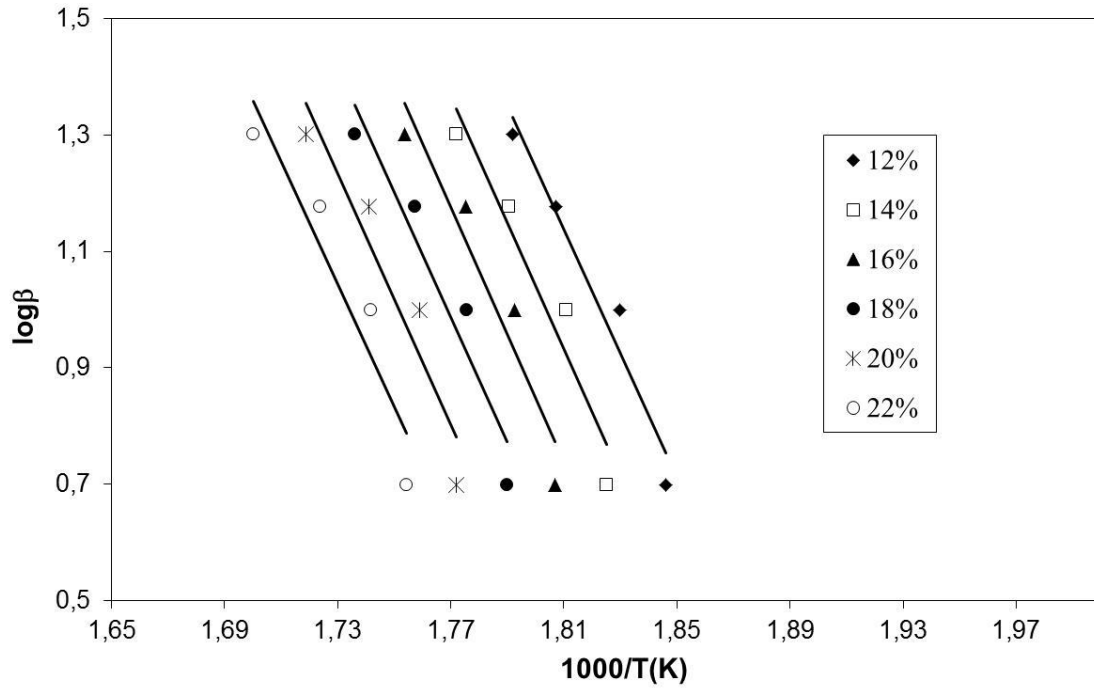
α (%)	E (kJ/mol)	r
12	139,17	0,9865
14	157,10	0,9808
16	171,23	0,9854
18	205,51	0,9837
20	233,21	0,9781
22	231,63	0,9827
Ortalama	189,64	



Şekil 3.12. Poli(BOEMA)/OVHAC:%3 için Flynn Wall Ozawa eğrileri

Tablo 3.10. Poli(BOEMA)/OVHAC:%5 için Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak farklı bozunmalarda hesaplanan aktivasyon enerjileri

α (%)	E (kJ/mol)	r
12	193,49	0,9538
14	196,26	0,9318
16	199,60	0,9187
18	195,90	0,9218
20	195,48	0,9058
22	190,92	0,8940
Ortalama	195,28	



Şekil 3.13. Poli(BOEMA)/OVHAC:%5 için Flynn Wall Ozawa eğrileri

3.4.5. Coats-Redfern metodu

Poli(BOEMA)-OVHAC nanokompozitlerinin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesi amacıyla Coats-Redfern metodu kullanıldı. Bu metotta her bir nanokompozit için Tablo 1.4’de verilen $g(\alpha)$ fonksiyonlarının aktivasyon enerjileri, $\ln[g(\alpha)/T^2]$ e karşı $1000/T$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Poli(BOEMA), poli(BOEMA)/OVHAC:%1, poli(BOEMA)/OVHAC:%3, poli(BOEMA)/OVHAC:%5 nanokompozitlerinin farklı ısıtma hızlarında her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değerleri sırasıyla Tablo 3.(11-14)’de özetlendi.

Tablo 3.11. Poli(BOEMA) için Coats-Redfern metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri

	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
Mekanizma	E (kJ/mol)	r	E (kJ/mol)	r	E (kJ/mol)	r	E (kJ/mol)	r
A ₂	74,08	0,9906	66,15	0,9900	78,13	0,9955	81,19	0,9947
A ₃	46,40	0,9893	41,09	0,9885	49,02	0,9949	51,04	0,9940
A ₄	32,56	0,9878	28,56	0,9866	34,47	0,9942	35,97	0,9932
R ₁	151,12	0,9908	135,96	0,9905	159,18	0,9954	165,20	0,9952
R ₂	154,16	0,9912	138,70	0,9909	162,37	0,9958	168,47	0,9952
R ₃	155,14	0,9914	139,58	0,9910	163,39	0,9959	169,52	0,9952
D ₁	311,48	0,9913	281,19	0,9911	327,87	0,9957	339,95	0,9954
D ₂	315,31	0,9916	284,66	0,9914	331,89	0,9959	344,09	0,9955
D ₃	319,22	0,9919	288,20	0,9916	335,98	0,9961	348,30	0,9955
D ₄	316,62	0,9917	285,84	0,9915	333,25	0,9960	345,49	0,9955
F ₁	157,10	0,9917	141,35	0,9913	165,45	0,9960	171,64	0,9952
F ₂	2,88	0,6253	1,65	0,3826	3,20	0,6305	3,50	0,5869
F ₃	14,71	0,9144	12,35	0,8942	15,59	0,9086	16,25	0,8831

Tablo 3.12. Poli(BOEMA)/OVHAC:%1 nanokompoziti için Coats-Redfern metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri

	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
Mekanizma	<i>E</i> (kJ/mol)	<i>r</i>	<i>E</i> (kJ/mol)	<i>r</i>	<i>E</i> (kJ/mol)	<i>r</i>	<i>E</i> (kJ/mol)	<i>r</i>
A ₂	45,00	0,9920	49,16	0,9947	43,27	0,9803	48,24	0,9925
A ₃	27,01	0,9902	29,74	0,9935	25,78	0,9758	29,06	0,9906
A ₄	18,01	0,9876	20,03	0,9920	17,04	0,9693	19,48	0,9881
R ₁	95,15	0,9931	103,29	0,9951	92,07	0,9847	101,63	0,9926
R ₂	97,08	0,9933	105,39	0,9954	93,91	0,9842	103,72	0,9933
R ₃	97,71	0,9934	106,07	0,9955	94,51	0,9841	104,40	0,9935
D ₁	199,41	0,9938	215,86	0,9956	193,44	0,9860	212,71	0,9934
D ₂	201,88	0,9939	218,53	0,9957	195,81	0,9857	215,37	0,9937
D ₃	204,40	0,9939	221,25	0,9958	198,22	0,9854	218,08	0,9941
D ₄	202,72	0,9939	219,44	0,9958	196,61	0,9856	216,27	0,9938
F ₁	98,98	0,9934	107,44	0,9956	95,73	0,9837	105,76	0,9938
F ₂	-1,36	0,3933	-0,87	0,2064	-1,89	0,4384	-1,08	0,3837
F ₃	6,26	0,7658	7,38	0,8182	5,40	0,6027	7,13	0,8643

Tablo 3.13. Poli(BOEMA)/OVHAC:%3 nanokompoziti için Coats-Redfern metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri

	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
Mekanizma	<i>E</i> (kJ/mol)	<i>r</i>	<i>E</i> (kJ/mol)	<i>r</i>	<i>E</i> (kJ/mol)	<i>r</i>	<i>E</i> (kJ/mol)	<i>r</i>
A ₂	39,42	0,9969	48,23	0,9918	56,25	0,9877	38,84	0,9410
A ₃	23,24	0,9959	29,06	0,9898	34,37	0,9853	22,77	0,9256
A ₄	15,14	0,9945	19,48	0,9871	23,42	0,9822	14,74	0,9033
R ₁	84,53	0,9969	101,63	0,9922	117,21	0,9886	83,73	0,9542
R ₂	86,28	0,9973	103,71	0,9928	119,59	0,9892	85,39	0,9531
R ₃	86,84	0,9974	104,38	0,9929	120,36	0,9893	85,93	0,9527
D ₁	178,31	0,9973	212,68	0,9930	244,02	0,9896	176,90	0,9585
D ₂	180,55	0,9975	215,34	0,9933	247,04	0,9899	179,04	0,9578
D ₃	182,83	0,9977	218,04	0,9936	250,13	0,9901	181,21	0,9571
D ₄	181,31	0,9976	216,24	0,9934	248,07	0,9900	179,76	0,9576
F ₁	87,99	0,9976	105,74	0,9932	121,91	0,9896	87,02	0,9520
F ₂	-2,25	0,7652	-1,09	0,3547	-0,07	0,0014	-2,76	0,5385
F ₃	4,65	0,7632	7,10	0,8471	9,27	0,8596	3,83	0,3498

Tablo 3.14. Poli(BOEMA)/OVHAC:%5 nanokompoziti için Coats-Redfern metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri

	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
Mekanizma	E (kJ/mol)	r	E (kJ/mol)	r	E (kJ/mol)	r	E (kJ/mol)	r
A ₂	48,08	0,9772	49,82	0,9776	52,42	0,9700	48,30	0,9735
A ₃	28,99	0,9720	30,12	0,9727	31,81	0,9637	29,03	0,9673
A ₄	19,44	0,9648	20,27	0,9659	21,51	0,9553	19,40	0,9587
R ₁	101,23	0,9790	104,65	0,9792	109,71	0,9721	101,90	0,9758
R ₂	103,33	0,9802	106,82	0,9805	112,01	0,9736	104,03	0,9771
R ₃	104,01	0,9805	107,52	0,9808	112,74	0,9740	104,72	0,9774
D ₁	211,84	0,9811	218,76	0,9812	229,02	0,9746	213,48	0,9781
D ₂	214,52	0,9816	221,52	0,9818	231,92	0,9754	216,18	0,9788
D ₃	217,24	0,9822	224,33	0,9824	234,88	0,9761	218,94	0,9794
D ₄	215,42	0,9818	222,46	0,9820	232,91	0,9756	217,10	0,9790
F ₁	105,38	0,9811	108,94	0,9814	114,23	0,9748	106,10	0,9781
F ₂	-0,97	0,3829	-0,77	0,2905	-0,44	0,1345	-1,15	0,5151
F ₃	7,28	0,8923	7,74	0,9067	8,51	0,9317	7,19	0,9065

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Benzofuran türevli bir metakrilat monomeri olan 2-(5-bromo benzofuran-2-il)-2-oksoetil metakrilat (BOEMA) monomeri, sodyum metakrilatın 2-bromo-1-(5-bromo benzofuran-2-il) etanon bileşiği ile 1,4-dioksan ve hidrokinon varlığında 85 °C'deki esterleşme tepkimesinden literatüre uygun [73] sentezi gerçekleştirildi. Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak 1,4-dioksan çözücüsü ve benzoil peroksit başlatıcısı varlığında BOEMA monomerinin polimerizasyon şeması Şema 2.1'de özetlenmiştir. Sentezlenen polimerin poli(2-(5-bromo benzofuran-2-il)-2-oksoetil metakrilat), poli(BOEMA), karakterizasyonunda FTIR ve ¹H-NMR teknikleri kullanıldı [73]. Poli(BOEMA)'ın FT-IR spektrumunda görülen en karakteristik absorpsiyon bantları; 3127-3071 ve 2930-2992 cm⁻¹ deki bantlar sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Keton ve ester karbonil pikleri sırasıyla 1703 ve 1738 cm⁻¹ frekanslarında absorbe olmaktadır. C=C gerilmesi bölgesinde sadece 1609 cm⁻¹ deki aromatik C=C gerilmesi görülürken, alifatik C=C gerilmesine ait absorpsiyon görülmemektedir. Alifatik C=C gerilmesinin kaybolması, BOEMA homopolimerizasyonunun serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile başarıldığının en önemli kanıtlarından biridir. 1256 ve 1049 cm⁻¹ bantları aynı zamanda asimetric ve simetric C-O-C gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. Öte yandan, poli(BOEMA)'ın ¹H-NMR spektrumunda, 7.89 ppm'deki rezonans ve 7.64-7.47 ppm arasındaki rezonanslar furan ve benzo gruplarındaki =CH protonlarına atfedilmiştir. -OCH₂ protonlarına atfedilen singlet 5.39 ppm'de görülmektedir. Ana zincirdeki metilen ve metil protonları 2.06 ppm ve 1.22 ppm'deki rezonanslarda görülmektedir. Homopolimerizasyonun başarıldığının diğer önemli bir kanıtı 6.31 ppm ve 5.73 ppm kimyasal kaymalarında görülen ve monomerdeki vinilik protonlarına ait singletlerin kaybolması ve bu protonlara ait kimyasal kaymaların 2.06-1.22 ppm bölgesine kaymasıdır.

Sodyum montmorillonit kilinin organik modifikasyonunda yüzey aktif madde (surfaktan) olarak polimerleşebilir vinil grubu ve uzun alkil zincirlerini içeren, vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür (VHAC) kuaterner amonyum tuzu özellikle seçildi. Kil tabakalarının tamamen aralandığı ve polimer matris içinde dağıldığı exfoliye polimer-kil nanokompozitlerinin sentezinde, surfaktan maddenin kimyasal yapısının monomerin kimyasal yapısı ile iyi uyum içinde olması

gerekmektedir [74]. Bu açıdan, mevcut çalışmada, saf kilin organik modifikasyonunda ve özellikle exfoliye tip nanokompozitlerin hazırlanabilmesi için BOEMA monomer yapısı ile uyumlu VHAC yüzey aktif maddesi kullanılmıştır. VHAC'ın karakterizasyonunda FTIR tekniği başarıyla kullanılmıştır. Şekil 3.1a VHAC'ın FTIR spektrumunu göstermektedir. Bu şekilde en karakteristik bantlar, 3086-2850 cm^{-1} deki bantlar sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Alifatik ve aromatik C=C gerilme titreşimleri sırasıyla 1630 cm^{-1} ve 1612 cm^{-1} frekanslarında görülmektedir.

Saf doğal kil olarak Na-montmorillonit (Na-MMT) kili kullanıldı. Na-MMT'in FTIR spektrumunda (Şekil 3.1b) en karakteristik titreşim bantları 3624 cm^{-1} (O-H gerilmesi), 1024 cm^{-1} (Si-O gerilmesi), 916 cm^{-1} (Al-OH deformasyonu), 797 cm^{-1} (quartz ve silica için Si-O gerilmesi), 623 cm^{-1} (Al-O-Si deformasyonu) ve 520 cm^{-1} (Si-O-Si deformasyonu) frekanslarında görülmektedir [75]. Na-MMT doğal kilinin VHAC kuaterner amonyum tuzu ile organomodifikasyonunda, doğal kile ait mevcut sinyaller kısmen değişmekte ve aynı spektrumda VHAC grubundan kaynaklanan yeni sinyaller görülmektedir. OVHAC'a ait FTIR spektrumunda (Şekil 1.c), 3603 cm^{-1} (O-H gerilmesi), 3086-2850 cm^{-1} (aromatik ve alifatik C-H gerilmesi), 1630 cm^{-1} ve 1610 cm^{-1} (alifatik ve aromatik C=C gerilmesi, sırasıyla), 1014 cm^{-1} (Si-O gerilmesi), 914 cm^{-1} (Al-OH deformasyonu), 795 cm^{-1} (quartz ve silica için Si-O gerilmesi), 620 cm^{-1} (Al-O-Si deformasyonu), 518 cm^{-1} (Si-O-Si deformasyonu) bantları gözlenmektedir.

Benzofuran türevli polimer/silika nanokompozitleri yerinde polimerizasyon yöntemi ile hazırlandı. OVHAC organokilinin farklı yüzdeliklerde takviye edilmesiyle hazırlanan poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerinin karakterizasyonunda FTIR tekniği kullanıldı. poli(BOEMA)/OVHAC:%5 nanokompozitine ait FTIR spektrumu Şekil 3.1d'de gösterildi. 3127-3071 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimi, 2992-2930 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimi, 1703 cm^{-1} ve 1738 cm^{-1} keton ve ester karbonil titreşimi, 1609 cm^{-1} aromatik C=C gerilme titreşimi, 1040 cm^{-1} Si-O gerilmesi, 914 cm^{-1} Al-OH deformasyonu, 620 cm^{-1} Al-O-Si deformasyonu, 518 cm^{-1} Si-O-Si deformasyonunu karakterize etmektedir. Farklı kil yüklemeleri sonrasında hazırlanan poly(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerinin FTIR spektrumlarında aynı frekans bölgelerinde benzer sinyaller görüldüğünden, tüm spektrumların gösterilmesine gerek duyulmamıştır. Ancak, FTIR spektrumunda kil için karakteristik olan bandların

şiddetinde (özellikle 1040 cm^{-1} 'deki absorbandsa), kil yüklenmesine bağlı bir artışın olduğu görüldü. Hem organokil birimlerine hem de polimer birimlerine atfedilen sinyallerin aynı spektrumda (Şekil 3.1d) görülmesi, polimer içinde kilin varlığını kanıtlamaktadır [76].

XRD analizi polimer-organokil nanokompozitlerinin exfoliye (tamamen dağılmış) ya da interkale (aralanmış) tabakalı yapılarının karakterize edilmesinde oldukça etkili bir tekniktir. Çünkü bu teknikte, organokildeki galerilerin yüksekliği (kil tabakaları arası mesafenin) pik şiddeti ile değişim göstermektedir [76, 77-79]. İnterkale tip nanokompozitlerde, XRD piki saf doğal kile göre daha geniş bir mesafe sergilemektedir. Ancak, kil tabakaları birbirinden tamamen ayırlanamamaktadır. Öte yandan, exfoliye tip nanokompozitlerde, XRD piki kaybolduğundan galerilerin birbirinden tamamen ayrıldığını göstermektedir [76]. Galerilerin yüksekliği (d_{001} mesafesi), Bragg's yasası: $n\lambda = 2d \sin\theta$ kullanılarak pik pozisyonundaki değişiminden belirlenir. Burada, λ : X-ışını dalgaboyudur (1.5418 Å). Na-MMT doğal kilin ve OVHAC organomodifiye kilin XRD sinyalleri sırasıyla Şekil 3.2(a,b)'de gösterildi. Literatürde [80] saf doğal Na-MMT kilinin kırınım açısı 9.9° ($d = 0.89\text{ nm}$) açı değerinde çıkmaktadır. Na-MMT doğal kili, VHAC yüzey aktif maddesi ile organomodifiye edildiğinde 9.9° 'deki kırınım piki daha düşük kırınım derecelerinde, yaklaşık 3.8° ($d = 2.32\text{ nm}$)'de oldukça yayvan ve 8.7° ($d = 1.02\text{ nm}$)'de küçük bir pik şeklinde görülmektedir (Şekil 3.2b). Kırınım açısının düşük bir değere kayması aynı zamanda kil tabakaları arası mesafenin genişlediğini ve aralanmış bir yapının oluşturduğunu kanıtlamaktadır [78]. Bu sonuç aynı zamanda, organomodifiye kilin tabakalar arası mesafesinin uzun zincirli alkil grupları ve interkalasyon ajanları tarafından önemli derecede etkilendiğini göstermektedir [81]. Şekil 3.2(c,d,e) farklı yüzdeliklerde kil içeren poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerinin X-ışınları kırınım sinyallerini göstermektedir. Bu şekillerde, 2θ test bölgesinde Na-MMT kili için karakteristik olan kırınım piki görülmemektedir ve tüm nanokompozitlerin kırınım açıları tamamen kaybolmuştur. Bu sonuçlar, benzofuran yan dallı polimerin %1, %3 ve %5 organomodifiye killerle hazırlanmış poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerin kil tabakalarının tamamen ayrıldığını ve exfoliye tip nanokompozitlerin başarılı olduğunu göstermektedir.

Polimer matris içinde kil partiküllerinin dağılımının exfoliye ya da interkale yapı sergileyip sergileyemediğinin detaylı analizi için SEM tekniği uygulandı. Nanomateryallere ait SEM görüntüleri Şekil 3.3’de verildi. %1-%5 oranlarında OVHAC organokilin yüklenmesi durumunda, kil partiküllerinin poli(BOEMA) matrisi içinde dağıldığı açıkça görülebilmektedir. Aynı zamanda, OVHAC organokilin poli(BOEMA) polimeri ile uyumlu olduğu ve polimer-kil yüzeyler arası çekimlerin var olabileceğini kanıtlanmaktadır. Ayrıca, SEM görüntüleri polimer matris içinde organokil partiküllerin oranının kil yüklenmesiyle orantılı olduğunu göstermektedir. Kil oranının artışı, nanokompozit yüzeyinin daha pürüzlü bir yapıya dönüşümüne neden olmuştur.

Poli(BOEMA) zincirlerinin moleküler hareketliliği üzerinde kil tabakalarının etkisini araştırmak ve dolayısıyla poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklık değerlerini (T_g) belirlemek amacıyla diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) tekniği kullanıldı. Bu amaçla alınan belirli miktardaki nanokompozit örnekleri azot gazı atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızında 200 °C’ye kadar ısıtılarak DSC termogramları kaydedildi. Poli(BOEMA), poli(BOEMA)/OVHAC:1%, poli(BOEMA)/OVHAC:3%, poli(BOEMA)/OVHAC:5% için elde edilen termogramlar Şekil 3.4’ de, camsı geçiş sıcaklığı değerleri ise sırasıyla Tablo 3.2’de verildi. Poli(BOEMA) matris içinde kil oranı %0’dan %5’e çıkartıldığında camsı geçiş sıcaklığının 138 °C’den 124 °C’e değiştiği gözlemlendi. Bu değişim, polimer matris içindeki organokilin bir bariyer görevi üstlenerek kompozitteki çapraz bağlanma veya sık istiflenme yoğunluğunu azalmasından kaynaklanmış olabilir. Bu etki, camsı geçiş sıcaklığı üzerinde negatif etkiye neden olabilmektedir **[82]**. Camsı geçiş sıcaklığının azalmasının diğer bir nedeni ise, organik surfaktan zincirlerinin polimer matris-nanodolgu arayüzeyinde serbest hacmi artırarak zincirlerin segmental hareketlerini kolaylaştırmasından kaynaklanabilir **[83]**.

Thermogravimetrik analiz (TGA) metodu, polimer/kil nanokompozitlerinin termal stabilitelerinin belirlenmesinde oldukça önemli kolaylıklar ve avantajlar sağlamaktadır **[84]**. Katkısız poli(BOEMA) ve farklı oranlardaki kil takviyeli poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerinin termal karakteristikleri, TGA metodu ile belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlarda azot gazı atmosferinde ısıtılan nanokompozit örnekleri 10 °C/dakika ısıtma hızında oda sıcaklığından 500 °C’ye kadar analiz edildi ve

bu nanomateryallerin termogramları Şekil 3.5’de birbirleri ile karşılaştırmalı olarak gösterildi. Ağırlık kaybı eğrileri, yaklaşık 270 °C sıcaklık bölgesine kadar poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerin termal bozunmalarının tek kademede gerçekleştiğini ve organokil yüzeyindeki surfaktan molekülleri alkil zincirlerinin bozunmasına atfedilen %10’luk bir kütle kaybına karşılık geldiğini gösterdi. Termal bozunma eğrilerinin ikinci ve üçüncü bozunma bölgelerinin ≈ 350 °C ve ≈ 500 °C dolaylarında olduğu tespit edildi. Bu bozunma bölgeleri sırasıyla polimer zincirlerinin termal bozunmasına ve artıkların oluşumuna atfedildi. Tablo 3.2, polimer/kil nanokompozitlerinin bozunma sıcaklık değerlerini ve farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı gibi bazı termal verileri özetlemektedir. Karşılaştırma amacıyla %10’luk kütle kaybı seçildiğinde, katkısız poli(BOEMA) ve poli(BOEMA)/OVHAC (%1, %3, %5) nanokompozitlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 254 °C, 259 °C, 263 °C ve 268 °C olarak belirlendi. Bu sonuçlardan açıkça görüldüğü gibi, poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerinin termal dayanıklılığı katkısız poli(BOEMA) homopolimerine göre 5-14 °C daha yüksek değerdedir. Bu nanomateryaller arasında %5 organokil takviyeli nanokompozit en iyi termal kararlılığı göstermiştir (268 °C). Organokil yüklenmesiyle polimer-kil nanokompozitlerin termal bozunma sıcaklıklarının daha yüksek değerlere değişimi bazı araştırmacılar tarafından ayrıca rapor edilmiştir [77, 84, 85].

Termogravimetrik analiz metodu kullanılarak, farklı yüzdeliklerde organokil yüklenmesi ile hazırlanan poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerin termal bozunma kinetiği incelendi. Bu amaçla, nanokompozit örnekleri 5, 10, 15 ve 20 °C/dakika ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C’ye kadar argon gazı atmosferinde ısıtıldı. Poli(BOEMA), poli(BOEMA)/OVHAC:%1, poli(BOEMA)/OVHAC:%3, poli(BOEMA)/OVHAC:%5 için farklı ısıtma hızlarında elde edilen termogramlar sırasıyla Şekil 3.(6-9)’da gösterildi. Aynı nanokompozitler için deneysel veriler Tablo 3.(3-6)’da karşılaştırmalı olarak verildi. Tüm nanomateryaller için, ısıtma hızı arttıkça TGA eğrilerinde ve pik sıcaklıklarında bir artış gerçekleşmektedir. Bu durum pek çok polimerik malzemenin termal bozunmasında gözlenen bir davranıştır [73, 86, 87]. Ayrıca, termogravimetrik verilerden fraksiyonel bozunma değerleri (α) de tespit edildi. Sıcaklığın kontrollü artışı ile bu değerlerde bir artışın olduğu gözlemlendi.

Termogravimetrik analiz metoduyla 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye ısıtılan poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerin termal bozunma kinetiğini değerlendirmek için Flynn-Wall-Ozawa kinetik metodu kullanıldı. Bu metot, reaksiyon mertebesini ve bozunma mekanizmasını bilmeye gerek kalmadan aktivasyon enerjisini belirlemeye yarayan integral metodlarından biridir [88]. Flynn-Wall-Ozawa metodu için %12, %14, %16, %18, %20 ve %22 dönüşüm değerlerinde ölçümler alındı. Bu metoda göre poli(BOEMA), poli(BOEMA)/OVHAC:%1, poli(BOEMA)/OVHAC:%3, poli(BOEMA)/OVHAC:%5 nanokompozitleri için farklı dönüşüm yüzdelerinde hesaplanan aktivasyon enerjileri sırasıyla Tablo 3.(7-10)'da, aynı nanokompozitler için çizilen $\log \beta 1000/T$ eğrileri ise sırasıyla Şekil 3.(10-13)'de verildi. %12-%22 dönüşüm aralığında, katkısız poli(BOEMA), poli(BOEMA)/OVHAC:%1, poli(BOEMA)/OVHAC:%3 ve poli(BOEMA)/OVHAC:%5 nanokompozitleri için ortalama aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 163,31 kJ/mol, 179,45 kJ/mol, 189,64 kJ/mol ve 195,28 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu sonuçlar poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerin termal bozunma aktivasyon enerji değerlerinin katkısız poli(BOEMA)'e göre daha yüksek değerlerde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, polimer matris içine kil yüklenmesi ile aktivasyon enerji değerlerinde bir artışın olduğu gözlemlendi.

Poli(BOEMA)-OVHAC nanokompozitlerinin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesi amacıyla Coats-Redfern kinetik metodundan hesaplanan aktivasyon enerji değerleri, Flynn-Wall-Ozawa metodundan elde edilen aktivasyon enerjileri ile karşılaştırıldı [89]. Bu metotta her bir nanokompozit için Tablo 1.4'de verilen $g(\alpha)$ fonksiyonlarının aktivasyon enerjileri, $\ln[g(\alpha)/T^2]$ e karşı $1000/T$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Katkısız poli(BOEMA), poli(BOEMA)/OVHAC:%1, poli(BOEMA)/OVHAC:%3 ve poli(BOEMA)/OVHAC:%5 nanokompozitlerinin farklı ısıtma hızlarında her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon değerleri sırasıyla Tablo 3.(11-14)'de özetlendi. Tablo 3.11'deki veriler analiz edildiğinde, 15 °C/dak ısıtma hızında Rn yavaşlama tipi faz sınırı kontrollü reaksiyon mekanizmaları için elde edilen değerler dikkat çekicidir. 15 °C/dak ısıtma hızında özellikle R₃ tipi mekanizma için belirlenen aktivasyon enerjisi ve lineer regresyon değerleri sırasıyla E = 163,39 kJ/mol ve r = 0,9959 şeklindedir. R₃ tip bozunma mekanizması için hesaplanan aktivasyon enerjisi reaksiyon mekanizmasından

bağımsız olan Flynn-Wall-Ozawa ($E = 163,31$ kJ/mol) metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerji değerine en yakın değerdedir. Bu sonuçlardan, katkısız poli(BOEMA)'ın %12-%22 dönüşüm bölgesinde, muhtemel termal bozunma mekanizmasının R_3 yavaşlama tipi faz sınırı kontrollü reaksiyon mekanizması üzerinden 15 °C/dak. optimum ısıtma hızında ilerlediği belirlendi.

Farklı yüzdeliklerde kil takviyesi ile hazırlanan poli(BOEMA)/OVHAC nanokompozitlerin aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon değerleri Tablo 3.(12-14)'de özetledi. Bu veriler analiz edildiğinde, Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre elde edilen aktivasyon enerji değerlerine yakınlığı sonucu, nanokompozitlerin termal bozunma mekanizmalarının genel olarak D_n yavaşlama tipi, boyutlu yayılma mekanizmalarına dönüştüğü belirlendi. Poli(BOEMA)/OVHAC:%1 nanokompoziti değerlendirildiğinde (Tablo 3.12), 15 °C/dak. ısıtma hızında, D_1 tip mekanizmaya karşılık gelen aktivasyon enerji $E=193,44$ kJ/mol ve lineer regresyon $r = 0,9860$ değerleri, bu nanokompozit için Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre hesaplanan $179,45$ kJ/mol değerine en yakın değeri göstermektedir. Bu sonuçlardan, D_1 tip tek-boyutlu yayılma mekanizması poli(BOEMA)/OVHAC:%1 nanokompoziti için en muhtemel termal bozunma kinetik mekanizmaya karşılık gelmektedir.

Tablo 3.13, poli(BOEMA)/OVHAC:%3 nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarında Coats-Redfern metoduna göre elde edilen aktivasyon enerji değerlerini göstermektedir. Bu tabloda özetlenen değerler analiz edildiğinde, 5 °C/dak. ısıtma hızında hesaplanan ve $182,83$ kJ/mol aktivasyon enerjisi ve $0,9977$ 'lik lineer regresyon değerlerine karşılık gelen D_3 tipi üç-boyutlu bozunma mekanizması, aynı nanokompozit için $189,64$ kJ/mol'lük Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerji değerine en yakın sonucu verdiğinden, poli(BOEMA)/OVHAC:%3 nanokompoziti için en muhtemel mekanizmayı göstermektedir. Benzer değerlendirmeler, poli(BOEMA)/OVHAC:%5 nanokompoziti için düşünüldüğünde, Tablo 3.14'ün detaylı analizi sonucunda, $195,28$ kJ/mol'lük Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerji değerine en yakın sonuç 5 °C/dak. ısıtma hızında D_1 tip tek-boyutlu yayılma termal degradasyon mekanizmasına karşılık gelen $211,84$ kJ/mol aktivasyon enerji ve $0,9811$ lineer regresyon değerleridir. Bu sonuçlar, poli(BOEMA)/OVHAC:%3 nanokompozitinin bozunma mekanizmasının D_1 tip tek-boyutlu yayılma mekanizması üzerinden ilerlediğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. Gacitua, W., Ballerini, A. and Zhang, J., (2005). Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers – a review. *Maderas: Cienc Technol*, 7(3): 159–178.
2. Okada, A., Fukushima, Y., Kawasumi, M., (1998). et al. US Patent No. 4.739.007.
3. Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., (1993). et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J Mater Res*, 8: 1179–1184.
4. Lan, T., and Pinnavaia, T., (1996). Clay-reinforced epoxy nanocomposites. *J Chem Mater*, 6: 2216–2219.
5. Jeon, HG., Jung, HT., Le, SD. and Hudson, S., (1998). Morphology of polymer/silicate nanocomposites – high density polyethylene and a nitrile copolymer. *Polym Bull*, 41: 107–113.
6. Giannelis, EP., (1996). Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv. Mater*, 8: 29–35.
7. Friedlander, H. and Grink, CR., (2005). Organized polymerization III. Monomers intercalated in montmorillonite. *J Polym Sci, Polym Lett*, 2: 475–479.
8. Markarian, J., (2005). Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites. *J Plast Addit Compd*, 7: 18–25.
9. Paiva, LB., Morales, AN. and Valenzuela, FR., (2008). Organoclay: properties, preparation and applications. *Appl Clay Sci*, 42: 8–24.
10. Ogawa, M., Handa, T., Kuroda, K. and Kato, C., (1990). Formation of organoammonium-montmorillonite by solid-state reactions. *Chem Lett*, 19: 71–74.
11. Ruggerone, R., Plummer, CJG., Herrera, NN., Bourgeat-Lami, E. and Manson, J-AE., (2009). Fracture mechanisms in polystyrene/laponite nanocomposites prepared by emulsion polymerization. *Eng Fract Mech*, 76: 2846-2855.
12. Ugur, S., Yargi, O. and Pekcan, O., (2009). Oxygen diffusion into polystyrene-bentonite films. *Appl Clay Sci*, 43:447–452.
13. Bottino, FA., Pasquale, GD., Fabbri, E., Orestano, A. and Pollicino, A., (2009). Influence of montmorillonite nanodispersion on polystyrene photo-oxidation. *Polym Degrad Stab*, 94(3): 369–374.
14. Tang, Z., Lu, D., Guo, J. and Su, Z., (2008). Thermal stability of vermiculites/polystyrene (VMTs/PS) nanocomposites via in-situ bulk polymerization. *Mater Lett*, 62: 4223–4225.

15. Zang, Y., Xu, W., Qiu, D. and Chen, D., (2008). Synthesis, characterization and thermal stability of different polystyryl quaternary ammonium surfactants and their montmorillonite complexes. *Thermochim Acta*, 474: 1–7.
16. He, J., Shen, Y. and Evans, DG., (2008). A nanocomposite structure based on modified MCM-48 and polystyrene. *Microporous Mesoporous Mater*, 109: 73–83.
17. Yoon, K., Sung, H., Hwang, Y., Noh, SK. and Lee, D., (2007). Modification of montmorillonite with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposite preparation. *Appl Clay Sci*, 38: 1–8
18. Chigwada, G., Wang, D., Jiang, DD. and Wilkie, CA., (2006). Styrenic nanocomposites prepared using a novel biphenyl-containing modified clay. *Polym Degrad Stab*, 91: 755–762.
19. Chigwada, G., Wang, D., Jiang, DD. and Wilkie, CA., (2006). Styrenic nanocomposites prepared using a novel biphenyl-containing modified clay. *Polym Degrad Stab*, 91: 848–855.
20. Tong, Z. and Deng, Y., (2006). Synthesis of water based polystyrene- nanoclay composite suspension via miniemulsion polymerization. *Ind Eng Chem Res*, 45: 2641–2645.
21. Zhao, Q. and Samulski, ET., (2006). A comparative study of poly(- methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared in supercritical carbon dioxide. *Polymer*, 47: 663–671.
22. Chigwada, G., Jash, P., Jiand, DD. and Wilkie, CA., (2005). Synergy between nanocomposite formation and low levels of bromine on fire retardancy in polystyrenes. *Polym Degrad Stab*, 88: 382–393.
23. Fu, XA. and Qutubuddin, S., (2005) Swelling behaviour of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites. *J Colloid Interface Sci*, 283: 373–379.
24. Uthirakumar, P., Hahn, YB., Nahm, KS. and Lee, YS., (2007). Exfoliated high-impact polystyrene/MMT nanocomposites prepared using anchored cationic radical initiator- MMT hybrid. *Eur Polym J*, 41: 1582–1588.
25. Essawy, HA., Badran, AS., Youssef, AM. and Hakim, A., (2004). Polystyrene/montmorillonite nanocomposites prepared by in situ intercalative polymerization: influence of surfactant type. *Macromol Chem Phys*, 205: 2366–2370.
26. Wang, J., Du, J., Zhu, J. and Wilkie, CA., (2002). An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites. *Polym Degrad Stab*, 77: 249–252.

27. Fu, X. and Qutubuddin, S., (2001). Polymer-clay nanocomposite: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. *Polymer*, 42: 807–813.
28. Chen, G., Ma, Y. and Qi, Z., (2000). Preparation of polystyrene/ toluene-2, 4-diisocyanate-modified montmorillonite hybrid. *J Appl Polym Sci*, 77: 2201–2205.
29. Fu, H., Huang, C., Huang, J. and Chang, F., (2008). Studies on thermal properties of PS nanocomposites for the effect of intercalated agent with side groups. *Polymer*, 49:1305–1311.
30. Tong, Z. and Deng, Y., (2007). Synthesis of polystyrene encapsulated nanosaponite composite latex via miniemulsion polymerization. *Polymer*, 48: 4337–4343.
31. Yei, D., Fu, H., Chang, Y., Kuo, S., Huang, J. and Chang, F., (2007). Thermal properties of polystyrene nanocomposites formed from rigid intercalation agent-treated montmorillonite. *J Polym Sci., Part B: Polym Phys*, 45:1781–1787.
32. Gilman, J., Jackson, C., Morgan, A. and Harris, R., (2000). Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chem Mater*, 12: 1866–1873.
33. Akelah, A. and Moet, A., (1996). Polymer-clay nanocomposites: free-radical grafting of polystyrene on to organophilic montmorillonite interlayers. *J Mater Sci*, 31: 3589–3596.
34. Zhu, J., Uhl, FM., Morgan, AB. and Wilkie, CA., (2001). Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chem Mater*, 13: 4649–4654
35. Zeng, C. and Lee, J., (2001). Poly(methyl methacrylate) and polystyrene/ clay nanocomposites prepared by in-situ polymerization. *Macromolecules*, 34: 4098–4103.
36. Chigwada, G., Jiang, DD. and Wilkie, CA., (2005). Polystyrene nanocomposites based on carbazole-containing surfactants. *Thermochim Acta*, 436: 121–131.
37. Zhu, J., Morgan, AB., Lamelas, FJ. and Wilkie, CA., (2001). Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites. *Chem Mater*, 13: 3774–3780.
38. Tseng, CR., Wu, JY., Lee, HY. and Chang, FC., (2002). Preparation and characterization of polystyrene-clay nanocomposites by free-radical polymerization. *J Appl Polym Sci*, 85: 1370–1377.
39. Fu, X. and Qutubuddin, S., (2000). Synthesis of polystyrene–clay nanocomposites. *Mater Lett*, 42: 12–15.

40. Weimer, MW., Chen, H., Giannelis, EP. and Sogah, DY., (1999). Direct synthesis of dispersed nanocomposites by in situ living free radical polymerization using a silicate anchored initiator. *J Am Chem Soc*, 121: 1615–1616.
41. Fan, X., Zhou, Q., Xia, C., Mays, J. and Advincula, R., (2002). Living anionic surface-initiated polymerization (LASIP) of styrene from clay nanoparticles using surface bound 1,1-diphenylethylene (DPE) initiators. *Langmuir*, 18: 4511–4518.
42. Chen, B. and Evans, JRG., (2008). Impact and tensile energies of fracture in polymer-clay nanocomposites. *Polymer*, 49: 5113–5118.
43. Costache, MC., Heidecker, MJ., Manias, E., Gupta, R. and Wilkie, C., (2007). Benzimidazolium surfactants for modification of clays for use with styrenic polymers. *Polym Degrad Stab*, 92: 1753–1762
44. Manzi-Nshuti, C. and Wilkie, CA., (2007). Ferrocene and ferrocenium modified clays and their styrene and EVA composites. *Polym Degrad Stab*, 92: 1803–1812.
45. Stretz, HA. and Paul, DR., (2007). Properties and morphology of nanocomposites based on styrenic polymers, Part II: Effects of maleic anhydride units. *Polymer*, 47:8527–8535.
46. Burmistr, MV., Sukhyi, KM., Shilov, VV., (2005). et al. Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes). *Polymer*, 12226–12232.
47. Dazhu, C., Haiyang, Y., Pingsheng, H. and Weian, Z., (2005). Rheological and extrusion behaviour of intercalated high-impact polystyrene/organomontmorillonite nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 65: 1593–1600.
48. Limpanart, S., Khunthon, S., Taepaiboon, P., (2005). et al. Effect of surfactant coverage on the preparation of polystyrene/clay nanocomposites prepared by melt intercalation. *Mater Lett*, 59: 2292–2295.
49. Su, S., Jiang, DD. and Wilkie, CA., (2004). Study on the thermal stability of polystyryl surfactants and their modified clay nanocomposites. *Polym Degrad Stab*, 84:269–277.
50. Wang, ZM., Chung, TC., Gilman, JW. and Manias, E., (2003). Melt processable syndiotactic polystyrene/montmorillonite nanocomposites. *J Polym Sci., Part B: Polym Phys*, 41: 3173–3187.

51. Yoon, JT., Jo, WH., Lee, MS. and Ko, MB., (2001). Effects of comonomers and shear on the melt intercalation of styrenic/ clay nanocomposites. *Polymer*, 42: 329–336.
52. Vaia, RA., Jandt, KD., Kramer, EJ. and Giannelis, EP., (1995). Kinetics of polymer melt intercalation. *Macromolecules*, 28: 8080–8085.
53. Vaia, RA., Jandt, KD., Kramer, EJ. and Giannelis, EP., (1996). Microstructural evolution of melt intercalated polymer– organically modified layered silicates nanocomposites. *Chem Mater*, 8: 2628–2635.
54. Vaia, RA. and Giannelis, EP., (1997). Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. *Macromolecules*, 30: 8000–8009.
55. Robello, DR., Yamaguchi, N., Blanton, T. and Barnes, C., (2004). Spontaneous formation of an exfoliated polystyrene _clay nanocomposite using a star-shaped polymer. *J Am Chem Soc*, 126: 8118–8119.
56. Gilman, JW., Awad, WH., Davis, RD., (2002). et al. Polymer/layered silicate nanocomposites from thermally stable trialkylimidazolium- treated montmorillonite. *Chem Mater*, 14: 3776–3785.
57. Ishida, H., Campbell, S. and Blackwell, J.,(2000). General approach to nanocomposite preparation. *Chem Mater*, 12: 1260–1267.
58. Arora, A., Choudhary, V. and Sharma, DK., (2010). Effect of clay content clay/surfactant on the mechanical, thermal and barrier properties of polystyrene/ organoclay nanocomposites. *J Polym Res*, DOI 10.1007/s10965-010-9481-6
59. Morgan, AB. and Harris, JD., (2004). Exfoliated styrene-clay nanocomposites synthesized by solvent blending with sonication. *Polymer*, 45: 8695–8703.
60. Giannakas, A., Spanos, CG., Kourkouvelis, N., Vaimakis, T. and Ladavos, A., (2008). Preparation, characterization and water barrier properties of PS/organo-montmorillonite nanocomposites. *Eur Polym J*, 44: 3915–3921.
61. Kim, TH., Lim, ST., Lee, CH., Choi, HJ. and Jhon, MS., (2003). Preparation and rheological characterization of intercalated polystyrene/organophilic montmorillonite nanocomposite. *J Appl Polym Sci*, 87: 2106–2112.
62. Ren, J., Casanueva, BF., Mitchell, CA. and Krishnamoorti, R., (2003). Disorientation kinetics of aligned polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 36:4188–4194.
63. Zha, W., Choi, S., Lee, KM. and Han, CD., (2005). Dispersion characteristics of organoclay in nanocomposites based on end-functionalized homopolymer and block copolymer. *Macromolecules*, 38: 8418–8429.

64. Gilman, JW., Awad, WH., Davis, RD., (2002). et al. Polymer/layered silicate nanocomposites from thermally stable trialkylimidazolium- treated montmorillonite. *Chem Mater*, 14: 3776–3785.
65. Vyazovkin, S., (2006). *Anal. Chem.*, 78, 3875.
66. Hatakeyama, T. and Quinn, F.X., (1994). *Thermal analysis. Fundamentals and applications to polymer science*, Wiley, England.
67. Criado, J.M., Ma'lek, J. and Ortega, A., (1989). *Thermochim. Acta*, 147, 377.
68. Ma, S., Hill, J.O. and Heng, S., (1991). *J. Therm. Anal.*, 37, 1161.
69. Zivkovic, Z.D. and Sestak, J., (1998). *J. Therm. Anal. Calorim.*, 53, 263.
70. Flynn, J.H. and Wall, L.A., (1967). *J. Polymer Sci. B Polymer Lett.*, 5, 191.
71. Ozawa, T., Thermal, J., (1986). *Anal.*, 31, 547.
72. Coats, A.W., Redfern, J.P., (1964). *Nature*, 201, 68.
73. Koca, M., **Kurt, A.**, Kırılmış, C., Aydoğdu, Y., (2012). Synthesis, Characterization and Thermal Degradation of Novel Poly(2-(5-bromo benzofuran-2-yl)-2-oxoethyl methacrylate), *Polymer Engineering and Science*, 52(2), 323-330.
74. Fan, X., Xia, C., Advincula, RC., (2003). *Colloids and Surfaces A Physicochem Eng Aspects*, 219:75.
75. Fu, X., Qutubuddin, S., (2001). *Polymer*, 42:807.
76. Madejova, J. And Komadel, P., (2001). *Clays Baseline Studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Infrared Methods, Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No. 5, 410–432.
77. Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K.M. and Bikiaris, D.N., (2006). *Polym. Degrad. Stabil.*, 91, 60.
78. Krishna, SV., Pugazhenth, G., (2011). *J App Polymer Sci*, 120:1322.
79. Kurt, A., (2009) *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 624.
80. Nunez, L., Fraga, F., Nunez, M.R. and Villanueva, M., (2000). *Polymer*, 41, 4635.
81. Lee, MH., Dan, CH., Kim, JH., Cha, J., Kim, S., Hwang, Y., Lee, CH., (2006). *Polymer*, 47:4359.
82. Madurai, SL., Joseph, SW., Mandal, AB., Tsibouklis, J., Reddy, BSR., (2011). *Nanoscale Res Lett*, 6:15.

- 83.** Panwar, A., Choudhary, V., Sharma, D.K., (2011). “A review: polystyrene/clay nanocomposites” *Journal Of Reinforced Plastics And Composites*, 30, 446-459.
- 84.** Ma, S., Hill, J.O., Heng, S. Thermal, J., (1991). *Anal.*, 37, 1161.
- 85.** Saad, GR., Abd Elhamid, EE., Elmenyawy, SA., (2011). *Thermochimica Acta*, 524:186.
- 86.** Sun, Y., Zhang, Z., Moon, KS., Wong, CP., (2004). *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 42:3849.
- 87.** Vyazovkin, S., Dranka, I., Fan, X., Advincula, R., (2004). *Macromol Rapid Commun*, 25:498.
- 88.** Zanetti, M., Bracco, P., Costa, L., (2004). *Polym Degrad Stabil*, 85:657.
- 89.** Zhang, WA., Chen, DZ., Xu, HY., Shen, XF., Fang, YE., (2003). *Eur Polym J*, 39:2323.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Pınar YILMAZ
Dogum Yeri ve Tarihi : Ankara – 30/04/1980
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon) : 0505 761 09 14

EĞİTİM

Lise : Adıyaman Öğretmen Lisesi 1994-1998
Lisans : Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi
Kimya öğretmenliği 2000-2005
Yüksek Lisans : Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya 2011-2014

MESLEKİ DENEYİM

2005 – 2006 : MEB, Van İli Merkez İlçe, Kimya Öğretmenliği
2011 – 2015 : Özel Adıyaman Merkez Dershanesi, Kimya Öğretmeni.