İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİL/PVA VE ORGANOKİL/PVA NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Yük. L. Fizikçi Sevim İŞÇİ

Anabilim Dalı: FİZİK
Programı: FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

OCAK 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİL/PVA VE ORGANOKİL/PVA NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ
Yük. L. Fizikçi Sevim İŞÇİ
(509022053)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 18 Aralık 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Ocak 2007

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Nurfer GÜNGÖR**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Ayşe ERZAN (İ.T.Ü)**
	Prof.Dr. Oya ATICI (İ.T.Ü)
	Prof.Dr. Önder PEKCAN (Işık Üniv.)
	Prof.Dr. Emel ÇINGI (Y.T.Ü)

OCAK 2007

ÖNSÖZ

Öncelikle tüm yüksek lisans ve doktora çalışmam sırasında hep yanımda olan, bana yol gösteren, destekleyen, sevgi ve hoşgörüsüyle hiçbir aşamada yalnız bırakmayan Hocam Sayın Prof. Dr. Nurfer Güngör'e,

Çalışmalarım sırasında XRD analizleri, yorumları ve bilgisi ile destek olan Prof.Dr. Ö.Işık Ece'ye, tezime büyük katkıları olan ve sahip oldukları tüm olanakları paylaşmama izin veren Prof.Dr. Oya Atıcı ve H. Cüneyt Ünlü' ye, TEM görüntüleri, bilgi ve arkadaşlık desteği için Dr. Ayşe Alemdar'a, DMA, DSC ve TGA analizleri için Prof.Dr. F.Seniha Güner ve Işık Yavuz'a, UV ölçümleri için Sevtap Özbek'e, SEM ölçümleri için Prof. Dr. Lütfi Övecoğlu, Prof. Dr. Mustafa Ürgen, Tuncay Turutoğlu ve Çiğdem'e, partikül boyutu ölçümleri için Prof. Dr. Lütfi Övecoğlu ve Umut Söyler'e,

Eğitimim boyunca bilgilerini paylaşan, emeği geçen ve bana inanan tüm hocalarıma,

Yakın arkadaşlık ve moral destekleriyle beni hiçbir konuda yalnız bırakmayan hep yanımda olan arkadaşlarım Tuncay, Ebru, Ayşe, Duygu, Hakan ve Caner'e,

Ve en büyük destekçilerim, bugünlerimin mimarları, hiçbir zaman sevgilerini esirgemeyen sevgili Babam, Annem ve Ablam'a, minik kardeşlerim Ertuğrul ve Yavuz'a ve eniştem Fatih'e sonsuz sabır, hoşgörü ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Ocak 2007

Yük.L. Fizikçi Sevim İŞÇİ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **vi**
TABLO LİSTESİ **vii**
ŞEKİL LİSTESİ **viii**
SEMBOL LİSTESİ **xiii**
ÖZET **xiv**
SUMMARY **xv**
1. GİRİŞ **1**
2. KİLLER **3**
2.1. Kil Mineralinin Tanımı 3
2.1.1. Bentonit ve Montmorillonit 3
2.2. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı 4
2.3. Kil - Su Sistemleri 6
2.4. Killerin Reolojik Ve Elektrokinetik Özellikleri 8
2.4.1. Reoloji 8
2.4.1.1. Akış Modelleri 8
2.4.1.2. Killerin Reolojik Davranışları 10
2.4.2. Elektrokinetik Özellikler 11
2.4.2.1. Zeta Potansiyeli 11
2.4.2.2. Killerin Elektrokinetik Özellikleri 12
3. KİL-POLİMER NANOKOMPOZİTLERİ **15**
3.1. Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Tanımı 15
3.2. Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Kullanım Alanları 16
3.3. Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Hazırlanışı 16
3.3.1. Organokil Hazırlanışı ve Özellikleri 17
3.3.2. Nanokompozit Hazırlama Yönemleri 18
3.3.2.1. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi 18
3.3.2.2. Organokil/Monomer Sisteminin Polimerizasyonu 19
3.3.2.3. Eritilmiş Polimere Organokil İlavesi 19
3.4. Kil-Polimer Nanokompozitlerin Karakterizasyonu ve Özellikleri 20
3.4.1. Nanokompozit Karakterisazyon Yöntemleri 22
3.4.2. Nanokompozitlerin Özellikleri 24
3.4.2.1. Mekanik Özellikleri 24
3.4.2.2. Termal Özellikleri 26
3.4.2.3. İyonik İletkenlik 27

3.4.2.4. Optik Geçirgenlik 27
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 28
4.1. Saflaştırma İşlemleri 28
4.1.1. Fe-oksidi Uzaklaştırma 29
4.1.2. Karbonatların uzaklaştırılması 29
4.1.3. Organik Malzemeleri Uzaklaştırma 29
4.1.4. Sedimantasyon 29
4.1.5. Diyaliz İşlemi 30
4.1.6. Kurutma İşlemi 30
4.1.7. Öğütme İşlemi 30
4.2. Kimyasal Analiz 31
4.3. Organokillerin Hazırlanışı 31
4.3.1. Kümelerin Kırılması 32
4.3.2. Tabakaların Açılması 34
4.3.3. Yüzeylerin Negatif Olması 35
4.3.4. Organokil Üretimi 37
4.4. NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt Killerinin Karakterizasyonu 39
4.4.1. Reolojik Özellikler 39
4.4.2. Elektrokinetik Ölçümler 41
4.4.3. Yapısal Karakterizasyon 42
4.4.4. Metilen Mavisi Adsorbsiyonu Yöntemi ile Katyon Değiştirme Kapasitesi Hesabı 44
4.4.5. Tane Boyutu Dağılımı Ölçümleri 46
4.4.6. FTIR Spektrumları 46
4.5. Kil-Polimer Nanokompozit Üretimi 49
4.5.1. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi 49
4.5.1.1. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Yapısal Karakterizasyonu 50
4.5.1.2. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin FTIR Spektrumları 52
4.5.1.3. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Morfolojileri 56
4.5.1.4. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Mekanik Testleri 61
4.5.1.5. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Termal Testleri 64
4.5.1.6. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin UV Geçirgenlikleri 70

4.5.1.7. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Reolojileri 72
4.5.1.8. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Elektrokinetik Özellikleri 75
4.5.1.9. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin İletkenlikleri 76
4.5.2. Polimerizasyon Yöntemi 77
4.5.2.1. PVA Sentezi 77
4.5.2.2. Kil-PVA Sentezi 78
4.5.2.3. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Yapısal Karakterizasyonu 79
4.5.2.4. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin FTIR Spektrumları 81
4.5.2.5. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri 85
4.5.2.6. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Morfolojileri 87
4.5.2.7. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Mekanik Testleri 90
4.5.2.8. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Termal Testleri 91
4.5.2.9. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin UV Geçirgenlikleri 98
4.5.2.10. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Reolojileri 99
4.5.2.11. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Elektrokinetik Özellikleri 102
4.5.2.12. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin İletkenlikleri 103
SONUÇLAR **105**
KAYNAKLAR **113**
ÖZGEÇMİŞ **119**

KISALTMALAR

Mt	: Montmorillonit
XRD	: X-ışınları Difraksiyonu
PVA	: Poli (vinil alkol)
UV	: Ultra Viyole
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopu
WAXD	: Geniş Açılı X-ışınları Difraksiyonu
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopu
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TGA	: Termogravimetrik Analiz
CaMt	: Kalsiyum Montmorillonit
NaMt	: Sodyum Montmorillonit
SMt	: Saflaştırılmış Montmorillonit
ONaMt	: Organo Sodyum Montmorillonit
OSMt	: Organo Saflaştırılmış Montmorillonit
CEC	: Katyon Değiştirme Kapasitesi
ODTABr	: Oktadesil Trimetilamonyum Bromür
C_k	: Kritik Flokülasyon/Koagülasyon Noktası
PVAc	: Poli (vinil asetat)
AIBN	: Azobisisobutylonitrile
HCl	: Hidroklorik Asit
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NaCl	: Sodyum Klorür
$NaHCO_3$	: Sodyum bi-Karbonat
H_2O_2	: Hidrojen Per-oksit
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 4.1.	CaMt, NaMt ve SMT numunelerinin kimyasal analiz sonuçları	31
Tablo 4.2.	SMt ve NaMt killerinin ODTABr ilavesi ile oluşan basal mesafeleri ve basal boşlukları.....	35
Tablo 4.3.	Kil numunelerinin katı oranına göre akma gerilme (Pa) plastik viskozite (mPa.s) ve görünür viskozite (mPa.s) değerleri.....	41
Tablo 4.4.	Kil numunelerinin CEC ve monovalent yük miktarları.....	45
Tablo 4.5.	Kil numunelerinin karakterizasyon sonuçları.....	49
Tablo 4.6.	Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmış PVA, %0.5 OSMt/PVA, %4OSMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları	56
Tablo 4.7.	Numunelerin DSC eğrilerinden belirlenen termal parametreler.	67
Tablo 4.8.	Termogravimetrik analiz değerleri.....	70
Tablo 4.9.	Nanokompozitlerin akış modellerine göre parametreleri ve r^2 değerleri.....	74
Tablo 4.10.	Kil/polimer nanokompozitlerinin zeta potansiyel ve mobilite değerleri.....	76
Tablo 4.11.	Kil/polimer nanokompozitlerinin sıvı iletkenlikleri (μs/cm olarak).....	76
Tablo 4.12.	FTIR spektrumlarından elde edilen pik değerleri (cm-1 olarak)	84
Tablo 4.13.	Numunelerin DSC eğrilerinden belirlenen termal parametreler.	94
Tablo 4.14.	PVA'nın dekompoze olmaya başladığı (250^0C), maksimum olduğu (367^0C) ve bittiği (525^0C) sıcaklıklarda nanokompozitlerin yüzde miktarları.....	97
Tablo 4.15.	Nanokompozitlerin akış modellerine göre parametreleri ve r^2 değerleri.....	101
Tablo 4.16.	Kil/polimer nanokompozitlerinin zeta potansiyel ve mobilite değerleri.....	103
Tablo 4.17.	Kil/polimer nanokompozitlerinin sıvı iletkenlikleri (μs/cm olarak).....	104

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : (a) Bir tane oktahedral hücre (b) oktahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka..... 4
Şekil 2.2 : (a)Bir tane tetrahedral hücre (b) tetrahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka..... 4
Şekil 2.3 : Montmorillonitin kristal yapısının (a) şematik gösterimi, (b) birim hücre yapısı..... 5
Şekil 2.4 : (a) Card-hause yapı (b) Band-like yapı..... 7
Şekil 2.5 : Birim alana uygulanan kuvvet ve hız arasındaki ilişki..... 8
Şekil 2.6 : Newtonyen akışların (a) kayma gerilmesi-kayma şekil değiştirmesi hızı ve (b) viskozite-kayma şekil değiştirmesi hızı grafikleri..... 9
Şekil 2.7 : Newtonyen olmayan akışların (a) kayma gerilmesi-kayma şekil değiştirmesi hızı ve (b)viskozite-kayma şekil değiştirmesi hızı grafikleri..... 10
Şekil 2.8 : Zeta potansiyelinin şematik gösterimi..... 11
Şekil 3.1 : (a)Yüzeyaktif moleküllerinin kil tabakaları arasına yerleşim şekilleri(b)tabaka aralığı genişleme miktarına göre yerleşim şekli 18
Şekil 3.2 : Çözücü yöntemi ile kil polimer nanokompoziti hazırlama yönteminin şematik gösterimi..... 19
Şekil 3.3 : Kil/polimer nanokompozitin polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmasının şematik gösterimi..... 19
Şekil 3.4 : Eritme yöntemi ile kil polimer nanokompoziti hazırlama yönteminin şematik gösterimi..... 20
Şekil 3.5 : Kil-polimer kompozitlerin çeşitleri..... 21
Şekil 3.6 : Kil-polimer nanokompozit çeşitlerinin XRD paternleri ve TEM görüntüleri..... 23
Şekil 3.7 : Uygulanan gerilme ve ölçülen şekil değiştirmesi..... 25
Şekil 3.8 : E' ve E'' arasındaki ilişkinin şematik gösterimi..... 26
Şekil 3.9 : Tipik bir DSC eğrisi..... 27
Şekil 4.1 : Kil partiküllerinin organokil partiküllerine dönüşmesi için gereken işlemlerin şematik olarak gösterilmesi..... 32
Şekil 4.2 : ODTABr katyonik yüzeyaktifinin açık formülü..... 32
Şekil 4.3 : SMt ve NaMt killerinin; ODTABr yüzeyaktifinin farklı konsantrasyonları ile hazırlanan dispersiyonlarının(a)akma-gerilmesi değerleri (b) plastik viskozitelerinin konsantrasyonlar ile değişim grafikleri..... 34
Şekil 4.4 : SMt ve NaMt killerinin basal mesafelerinin ODTABr konsantrasyonu ile değişimi..... 34
Şekil 4.5 : Yüzeyaktif moleküllerin killer ile etkileşimlerini şematik gösterimi..... 36

Şekil 4.6 : SMt/ODTABr, NaMt/ODTABr dispesiyonlarının zeta potansiyellerinin yüzeyaktif konsantrasyonuyla değişimi 36
Şekil 4.7 : NaMt numunesinin (a) doğal pH(8-9) ve (b) pH4 deki SEM fotoğrafları..... 37
Şekil 4.8 : Organokil hazırlama reçetesinin şematik gösterimi..... 38
Şekil 4.9 : NaMt kilinin katı oranına göre (a) kayma gerilmesi (b) görünür viskozite kayma şekil değiştirmesi hızı grafikleri..... 39
Şekil 4.10 : SMt kilinin katı oranına göre (a) kayma gerilmesi (b) görünür viskozite kayma şekil değiştirmesi hızı grafikleri..... 40
Şekil 4.11 : ONaMt kilinin katı oranına göre (a) kayma gerilmesi (b) görünür viskozite kayma şekil değiştirmesi hızı grafikleri..... 40
Şekil 4.12 : OSMt kilinin katı oranına göre (a) kayma gerilmesi (b) görünür viskozite kayma şekil değiştirmesi hızı grafikleri..... 40
Şekil 4.13 : Suda NaMt ve SMt dispersiyonlarındaki kil partiküllerinin birbirleri ile olası bitişme şekilleri aşağıda şematik gösterimi..... 42
Şekil 4.14 : (a) NaMt, (b) ONaMt killerinin ve (c) ONaMt nin suda dispers edildikten sonra cam üzerinde kurutulmuş halinin, XRD difraktometreleri..... 43
Şekil 4.15 : (a) SMt, (b) OSMt killerinin ve (c) OSMt nin suda dispers edildikten sonra cam üzerinde kurutulmuş halinin, XRD difraktometreleri..... 43
Şekil 4.16 : CaMt kilinin katyon değiştirme kapasitesinin belirlendiği filtre kağıdı..... 45
Şekil 4.17 : Kil numunelerinin partikül boyutlarının hacimsel dağılımı..... 46
Şekil 4.18 : NaMt ve SMt numunelerinin FTIR spektrumları..... 47
Şekil 4.19 : ONaMt ve OSMt numunelerinin FTIR spektrumları..... 48
Şekil 4.20 : NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt numunelerinin FTIR spektrumları 48
Şekil 4.21 : PVA polimerinin XRD eğrisi..... 50
Şekil 4.22 : (a) NaMt kilinin % 0.5,1,2,3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu NaMt/PVA kompositlerinin (b) SMt kilinin % 0.5,1,2,3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu SMt/PVA kompositlerinin difraktometreleri..... 51
Şekil 4.23 : (a) ONaMt kilinin % 0.5,1,2,3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu ONaMt/PVA kompositlerinin (b) OSMt kilinin % 0.5,1,2,3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu OSMt/PVA kompositlerinin difraktometreleri..... 52
Şekil 4.24 : Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmış PVA, %0.5 NaMt/PVA ve %4NaMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları..... 53
Şekil 4.25 : Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmış PVA, %0.5 SMt/PVA ve %4 SMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları..... 53
Şekil 4.26 : Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmış PVA, %0.5 ONaMt/PVA ve %4 ONaMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları..... 54
Şekil 4.27 : Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmış PVA, %0.5 OSMt/PVA ve %4OSMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları..... 54
Şekil 4.28 : PVA polimerinin SEM görüntüsü..... 57
Şekil 4.29 : %0,5 NaMt/PVA nanokompozitinin SEM görüntüsü..... 57

Şekil 4.30 : %2 NaMt/PVA nanokompozitinin farklı bölgelerinden alınan SEM görüntüleri..... 58
Şekil 4.31 : %4 NaMt/PVA nanokompozitinin SEM görüntüsü..... 58
Şekil 4.32 : (a) %0,5 SMt/PVA (b) %4 SMt/PVA nanokompozitlerinin SEM görüntüsü..... 59
Şekil 4.33 : (a) %0,5 ONaMt/PVA (b) %4 ONaMt/PVA nanokompozitlerinin SEM görüntüsü..... 59
Şekil 4.34 : % 0,5 OSMt/PVA nanokompozitinin SEM görüntüsü..... 60
Şekil 4.35 : (a) %0,5 OSMt/PVA (b) %4 OSMt/PVA nanokompozitlerinin SEM görüntüsü..... 60
Şekil 4.36 : % 4 OSMt/PVA nanokompozitinin SEM görüntüsü..... 61
Şekil 4.37 : PVA ve NaMt/PVA nanokompozitlerinin elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimleri..... 61
Şekil 4.38 : PVA ve SMt/PVA nanokompozitlerinin elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimleri..... 62
Şekil 4.39 : PVA ve ONaMt/PVA nanokompozitlerinin elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimleri..... 63
Şekil 4.40 : PVA ve OSMt/PVA nanokompozitlerinin elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimleri..... 63
Şekil 4.41 : NaMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri..... 64
Şekil 4.42 : SMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri..... 65
Şekil 4.43 : ONaMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri 65
Şekil 4.44 : OSMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri..... 66
Şekil 4.45 : PVA, %0.5 NaMt/PVA ve %4 NaMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla yüzdelik kütle kaybı..... 68
Şekil 4.46 : PVA, %0.5 SMt/PVA ve %4 SMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla yüzdelik kütle kaybı..... 68
Şekil 4.47 : PVA, %0.5 ONaMt/PVA ve %4 ONaMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla yüzdelik kütle kaybı..... 69
Şekil 4.48 : PVA, %0.5 OSMt/PVA ve %4 OSMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla yüzdelik kütle kaybı..... 69
Şekil 4.49 : PVA ve (a)NaMt/PVA ve (b) SMt/PVA nanokompozitlerinin yüzde geçirgenliklerinin dalgaboyu ile değişimleri..... 71
Şekil 4.50 : PVA ve (a) ONaMt/PVA ve (b) OSMt/PVA nanokompozitlerini yüzde geçirgenliklerinin dalgaboyu ile değişimleri..... 71
Şekil 4.51 : Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanan nanokompozit filmlerin(PVA, %0,5 OSMT/PVA, %1 ONaMt/PVA ve %4 SMt/PVA) transparanlıklarının karşılaştırılması için çekilen fotoğraflar..... 72
Şekil 4.52 : PVA ile (a) %0,5 ve %4 NaMt/PVA, (b) %0,5 ve %4 SMt/PVA nanokompozitlerinin akış eğrileri..... 73
Şekil 4.53 : PVA ile (a) %0,5 ve %4 ONaMt/PVA, (b) %0,5 ve %4 OSMt/PVA nanokompozitlerinin akış eğrileri..... 73
Şekil 4.54 : Nanokompozitlerin Bingham plastik viskozite değerlerinin kil konsantrasyonu ile değişimleri..... 75
Şekil 4.55 : PVA sentezleme yönteminin şematik gösterimi..... 77

Şekil 4.56 : PVA99, PVA-Sentezlenen ve PVAc polimerlerinin FTIR spektrumları..... 78
Şekil 4.57 : Kil-PVA sentezleme yönteminin şematik gösterimi..... 79
Şekil 4.58 : Polimerizasyon yöntemiyle elde edilen PVA polimerinin XRD eğrisi..... 80
Şekil 4.59 : (a) NaMt kilinin % 0.5,1,2,3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu NaMt/PVA kompositlerinin (b) SMt kilinin % 0.5,1,2,3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu SMT/PVA kompositlerinin difraktometreleri..... 80
Şekil 4.60 : (a) ONaMt kilinin % 0.5,1,2,3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu ONaMt/PVA kompositlerinin (b) OSMt kilinin % 0.5,1,2,3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu OSMt/PVA kompositlerinin difraktometreleri..... 81
Şekil 4.61 : Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış PVA, %0.5 NaMt/PVA ve %4 NaMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları..... 82
Şekil 4.62 : Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış PVA, %0.5 SMt/PVA ve %4 SMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları..... 82
Şekil 4.63 : Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış PVA, %0.5 ONaMt/PVA ve %4 ONaMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları..... 83
Şekil 4.64 : Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış PVA, %0.5 OSMt/PVA ve %4 OSMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları..... 83
Şekil 4.65 : %0,5 NaMt ile hazırlanan nanokompozitlerin TEM görüntüleri.. 85
Şekil 4.66 : %0,5 SMt ile hazırlanan nanokompozitlerin TEM görüntüleri.... 86
Şekil 4.67 : %0,5 ONaMt ile hazırlanan nanokompozitlerin TEM görüntüleri 86
Şekil 4.68 : %0,5 OSMt ile hazırlanan nanokompozitlerin TEM görüntüleri.. 87
Şekil 4.69 : PVA polimerinin SEM görüntüsü..... 88
Şekil 4.70 : (a) %0,5 NaMt/PVA ve (b)%0,5 SMt/PVA nanokompozitlerinin SEM görüntüleri..... 88
Şekil 4.71 : (a) % 4 NaMt/PVA ve (b) % 4 SMt/PVA nanokompozitlerinin SEM görüntüleri..... 89
Şekil 4.72 : (a) %0,5 ONaMt/PVA ve (b) % 4 ONaMt/PVA nanokompozitlerinin SEM görüntüleri..... 89
Şekil 4.73 : (a) %0,5 OSMt/PVA ve (b) % 4 OSMt/PVA nanokompozitlerinin SEM görüntüleri..... 89
Şekil 4.74 : PVA ve (a)NaMt/PVA ve (b) SMt/PVA nanokompozitlerinin elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimleri..... 90
Şekil 4.75 : PVA ve (a)ONaMt/PVA ve (b) OSMt/PVA nanokompozitlerinin elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimleri..... 91
Şekil 4.76 : NaMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri..... 92
Şekil 4.77 : SMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri..... 92
Şekil 4.78 : ONaMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri..... 93
Şekil 4.79 : OSMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri..... 93

Şekil 4.80 : PVA, %0.5 NaMt/PVA ve %4 NaMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla yüzdelik kütle kaybı..... 95
Şekil 4.81 : PVA, %0.5 SMt/PVA ve %4 SMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla yüzdelik kütle kaybı..... 96
Şekil 4.82 : PVA, %0.5 ONaMt/PVA ve %4 ONaMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla yüzdelik kütle kaybı..... 96
Şekil 4.83 : PVA, %0.5 OSMt/PVA ve %4 OSMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla yüzdelik kütle kaybı..... 97
Şekil 4.84 : PVA ve (a)NaMt/PVA ve (b) SMt/PVA nanokompozitlerinin yüzde geçirgenliklerinin dalgaboyu ile değişimleri..... 98
Şekil 4.85 : PVA ve (a) ONaMt/PVA ve (b) OSMt/PVA nanokompozitlerinin yüzde geçirgenliklerinin dalgaboyu ile değişimleri..... 98
Şekil 4.86 : Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozit filmlerin(PVA, %0,5 ONaMT/PVA, %1 ONaMt/PVA ve %4 OSMt/PVA) transparanlıklarının karşılaştırılması için çekilen fotoğraflar..... 99
Şekil 4.87 : PVA ile (a) %0,5 ve %4 NaMt/PVA, (b) %0,5 ve %4 SMt/PVA nanokompozitlerinin akış eğrileri..... 99
Şekil 4.88 : PVA ile (a) %0,5 ve %4 ONaMt/PVA, (b) %0,5 ve %4 OSMt/PVA nanokompozitlerinin akış eğrileri..... 100
Şekil 4.89 : Nanokompozitlerin kil konsantrasyonları ile Bingham plastik viskozite değişimleri 102

SEMBOL LİSTESİ

d_{001}	: Basal mesafe
τ	: Kayma gerilmesi
γ	: Kayma şekil değiştirmesi hızı
η	: Viskozite
τ_0	: Başlangıç akma gerilmesi değeri
n	: Akış davranışı indeksi
U_E	: Elektriksel potansiyel
ε	: Dielektrik sabiti
ζ	: Zeta potansiyeli
μ	: Mobilite
σ	: Gerilim
E'	: Elastik modül
E''	: Kayıp-viskoz modül
$\varepsilon(t)$	: t anındaki şekil değiştirmesi
δ	: Faz farkı
b	: Geometri faktörü
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
T_e	: Erime sıcaklığı
l_c	: Zincir uzunluğu
τ_B	: Akma gerilmesi değeri
η_{pl}	: Plastik viskozite
Δd	: Basal boşluk mesafesi
η_g	: Görünür viskozite
T_{ei}	: Erime başlangıç scaklığı
T_{ef}	: Erime bitiş sıcaklığı
C_p	: Isı kapasitesi
ΔH	: Entalpi
ΔH_{100}	: %100 kristal referans numunesinin entalpisi
X_c	: Kristallik
%T	: Yüzde geçirgenlik
K_1	: Akma gerilmesinin karekökü
K_2	: Görünür viskozitenin karekökü
r^2	: Belirleyici kare yaklaşımının sabiti

KİL/PVA VE ORGANOKİL/PVA NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Polimerlerin kullanım alanlarının giderek artmasıyla özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları artmış ve nano ölçekteki katkıların özellikleri çok geliştirdiğinin bulunmasıyla birlikte hangi katkı malzemelerinin daha etkili olduğu yönünde çalışmalar başlamıştır. Doğal olarak tabakalı yapıda olan killerin polimer içinde dağıtılabilmesi nedeniyle çok iyi katkı malzemesi olabilecekleri anlaşılmıştır. Böylece kil/polimer nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonları ve özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar başlamıştır.

Çalışmada, kil dispersiyonunda kil taneleri arasındaki etkileşimi, kil tanelerinin katyonik yüzeyaktiflerle etkileşimlerini belirleyerek organokil sentezlenmiştir. Na aktif bir montmorillonit kili ve onun saflaştırılmış formunun PVA polimeri ile etkileşimi sonucu "kil/polimer kompozitler", her iki kilin ODTABr yüzeyaktifi ile organokil formuna dönüştürülmelerinden sonra PVA ile etkileşimlerinden "organokil/polimer kompozitleri" elde edilmiştir. Kompozitler çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiş; reolojik, elektrokinetik, iletkenlik, mekanik, termal özellikleri ve UV geçirgenliği açısından karşılaştırılmıştır. Nanokompozit yapımında çözeltilerin birleştirilmesi ve polimerizasyon olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak hangi yöntemle polimerin özelliklerinin daha çok geliştiği belirlenmeye çalışılmıştır. Hazırlanan kil ve organokil/polimer kompozitlerin XRD, FTIR, SEM, TEM analizleri ile nanokompozit oldukları belirlenmiştir. Düşük kil ve organokil konsantrasyonlarında yapraklanmış; konsantrasyonlar arttırıldığında tabakalaşmış yapılardan oluşan nanokompozitler olduğu anlaşılmıştır. Nanokompozit yapımı ile PVA polimerinin mekanik, termal özelliklerinin geliştiği, UV geçirgenliğinin bir miktar azaldığı (pek değişmediği), akış ve elektrokinetik özelliklerinin değiştiği, killerin ortamın iletkenliğini arttırdığı bulunmuştur.

PREPARATION, CHARACTERIZATION of CLAY/PVA and ORGANOCLAY/PVA NANOCOMPOSITES

SUMMARY

Recently, the studies of to improve the properties of polymers increased with increasing industrial applications of polymers. The studies to find which addition is the most effective have been started with the determination of the addition of the nano size particle improved the properties of polymer. The naturally layered structure of clay is understood to be an effective addition for polymer because it can be render easily in polymer matrix. Therefore, the studies to determine the preparation methods, the characterization, and properties the of clay-polymer nanocomposite have been started.

In this study, determining the interaction of the clay particles and cationic surfactant, organoclay has been synthesized. Clay-polymer nanocomposites have been made with the interaction of PVA polymer and four different types clay, which are the Na-activated montmorillonite, the purificated form of the montmorillonite, and their organoclay forms. The composites have been characterized by different methods for comparison of the rheologic, electrokinetic, thermal, mechanical, ionic conductivity, and UV transparency properties. Two different methods, which are intercalation of polymer or pre-polymer from solution method and in-situ intercalative polymerization method, are used to make nanocomposite and to understand which method is more effective to obtain better nanocomposite properties. The prepared clay and organoclay polymer composites are defined as nanocomposites by the analysis of XRD, FTIR, SEM, and TEM. The exfoliated structure has been found for the low clay or organoclay content. The increase of clay content resulted the intercalated structure for nanocomposites. By making nanocomposites, the mechanical, thermal, and ionic conductivity properties of PVA polymer has improved, the rheologic and electrokinetic properties have changed and the UV transparency of PVA has decreased.

1. GİRİŞ

Killer tarihten bu yana ucuz maliyetleri, kolay ve bol miktarlarda bulunabilmeleri nedeniyle endüstride çok kullanılan malzemeler olmuşlardır. Killerin ve su bazlı kil dispersiyonlarının davranışlarında; sıcaklık, pH, tane boyutu, değişebilir katyonların cins ve miktarları gibi faktörlerin etkinliği araştırılmış; ardından killerin modifiye edilerek özelliklerini geliştirmek amacı ile yapılan araştırmalarda tuz, yüzeyaktif ve polimerler ile etkileşimleri incelenmiştir.

Araştırmalara bakıldığında ilk çalışmaların kilin minerolojik, kimyasal tanımlanması, farklı yapıdaki killerin sınıflandırılmaları, iç yapısının aydınlatılması, sudaki şişme özelliğinin belirlenmesi ile ilgili olduklarını görülmektedir [1-6]. Killerin jelleşmesini açıklayabilmek için yapılan çalışmaları kil dispersiyonlarına tuz ilavesi ve pH etkisi araştırmaları takip etmiştir [3]. Kil parçacıklarının yapıları ve etkileşim türleri anlaşıldıkça farklı katkı malzemelerinin de örneğin yüzeyaktif maddeler yada polimerler gibi, killer üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Killerin katkı malzemeleri ile olan etkileşimleri farklı yöntemlerle karakterize edilmiş, kil tanelerinin yüzey yüklerinin ve silis tabakaları arasındaki mesafelerin değiştirilmesi ile etkileşimlerinin değiştirilebileceği anlaşılmıştır.

Killerin tabakaları arasındaki mesafenin arttırılması killerin başka malzemeler ile etkileşimlerini kolaylaştırmaktadır. Tabakalar arasını açmanın en kolay yolu kilin değişebilir katyonlarını alkil amonyum tuzları ile değiştirmektir. Böylece kile ilave edilen herhangi bir malzeme kilin yüzeyleriyle olduğu kadar tabakalar arasına girerek kilin iç yüzeyi ile de etkileşebilir duruma gelebilecektir.

Killerin polimerler ile etkileşimi arttırılarak 1950 lerde kil-polimer kompozitleri sentezlenmeye başlanmış, ancak bu konuda dikkati çeken ilk çalışma Toyota araştırma grubunun nylon-6 / montmorillonit nanokompozitlerinde çok küçük kil ilavelerinde malzemenin termal ve mekanik özelliklerinin geliştiğini gösterdiği çalışmadır [6]. Ardından Vaia ve grubunun bu tip kompozitlerin herhangi bir organik çözücü kullanmadan polimeri eriterek te yapılabildiğini gösterdikleri çalışma [7] son

yıllarda kil/polimer nanokompozitleri konusunun hem endüstride hemde bilimsel çalışmalarda büyük ilgi görmesine neden olmuştur.

Tezde teorik bilgilerin verildiği 2. bölümde kil mineralleri, özellikle montmorillonit tanımlanmış, karakteristik özellikleri, su bazlı dispersiyonlarında kil taneciklerinin etkileşim modelleri açıklanmış, etkileşim modellerini belirlemek için kullanılan yöntemler anlatılmış, bu konularda literatürden örnekler verilmiştir. 3. bölümde kil-polimer nanokompozitleri tanımlanmış, kullanım alanları, hazırlama ve karakterizasyon yöntemleri detaylı olarak anlatılmış, özellikleri ve özelliklerini belirleme yöntemleri literatürden örnekler ile verilmiştir.

Deneysel çalışma çerçevesinde reolojik, elektrokinetik çalışmalarla kil dispersiyonunda kil taneleri arasındaki etkileşimi, kil tanelerinin katyonik bir yüzeyaktifle etkileşimlerini, sentezlenen organokilin bir polimerle nasıl etkileştiklerini hangi yöntemle çalışmanın daha uygun olduğunu, kil numunesinin saflaştırılmasının yararlı olup olmadığını neticede sentezlenen kil-polimer nanokompozitlerin karakteristik özelliklerini (mekanik, termal) belirleyerek özellikleri en fazla gelişmiş nanokompoziti tespit ederek onların polimere göre üstünlüklerini nedenleri ile birlikte ortaya koymak amaçlandı. Erişmeyi amaçladığımız çıktılar kilin saflaştırılmasının önemini, yüzeyaktifin ve yöntemlerin ürünün yapısı ve özellikleri üzerindeki etkinliklerini saptayabilmek, kil ile yüzeyaktif arasındaki ve nanokompozitin inorganik fazı olan kil partikülleri ile organik fazı olan polimer molekülleri arasındaki etkileşimleri verebilmek, özellikleri en fazla gelişmiş nanokompozitin nasıl oluşturulabileceğini, çalışılan polimerin hangi özelliklerinin hangi yöntemle iyileştirilebildiğini nedenleri ile birlikte açıklayabilmektir. Araştırma sonuçlarımız yüzeyaktif, polimer seçimleri ve kompozit hazırlama teknikleri üzerinde önerilerde bulunmamızı sağlayacaktır. Elde edilen ürünlerin araştırma sonuçlarının çalışılan polimerleri kullanan endüstri kuruluşları için de önemli, yararlı bilgiler olacağını umut ediyoruz.

2. KİLLER

2.1. Kil Mineralinin Tanımı

19. yüzyıldan bu yana killer için birçok farklı tanımlamalar yapılmaktadır. Bunlar killere ait özelliklerden yola çıkılarak yapılan tanımlamalardır. Topraktaki parçacık boyutu 2 μm' den küçük tanecikler, sulu ortamda plastik özellik gösteren toprağın en küçük fraksiyonu [8] ve kolloidal özellik gösterebilen yüklü partiküllerden oluşan kristal yapılar olarak tanımlanırlar. AIPEA (Association International Pour L' etude des Argiles) terimler komitesinin son raporuna göre kil ve kil mineralleri ince taneli minerallerden oluşan ve toprağın doğal olarak meydana gelmiş kısmıdır [9].

Kimyasal analizlerde killer silika, alumina, su ve bunlarla birlikte demir, alkali ve toprak alkalileri içerirler. Bazı killer kil minerali olmayan kuvars, kalsit, feldispat, prit, dolomit,opal,kristobalit gibi mineralleri ve amorf maddeleri de içerirler.

Killeri kayalardan ayıran en önemli özellikleri, killer çok küçük kristallerden meydana gelmiş olmalarıdır. En az bir boyutta çok küçük boyutlu olmasına karşın geniş yüzey alanlarına sahiptirler. Fiziksel olarak yüksek adsorbsiyon özelliğine sahiptirler. Bazı killer yüzeylerinde negatif yüklere sahiptirler.

Killer tabakalı yada lifli olmalarına ve kristal yapılarına göre sınıflandırılırlar. Önemli kil mineralleri smektit, illit, kaolin, holoysit, paligorsit'dir [10].

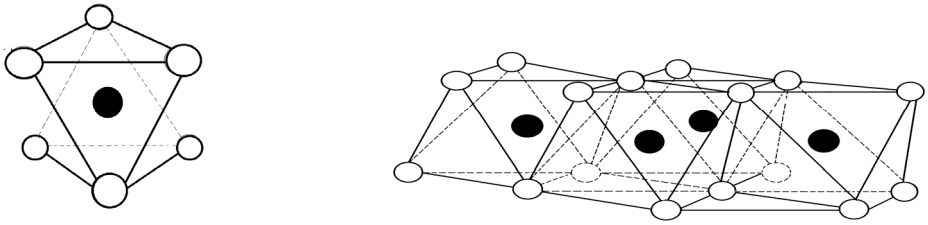
2.1.1. Bentonit ve Montmorillonit

Bentonit, smektit grubu kil minerallerindendir. İlk kez ABD Wyoming Eyaleti Ford-Benton yakınında bulunan plastisitesi yüksek ve kolloidal yapı özelliği gösteren bir çeşit kile bentonit adı verilmiştir. Aynı özellikte başka bir kil Fransa'nın Montmorillon bölgesinde bulunmuş ve montmorillonit adı verilmiştir. Sementit kili ile aynı özelliklere sahip bu killerin grup adı Smektit olarak bilinmektedir. Bentonit %80 den fazlası montmorillonit olan kildir. Endüstride çok fazla kullanılan bentonit, montmorillonit mineralinin ticari ismi olarak da bilinir [10].

2.2. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı

En eski hammadelerden olarak da tanımlanan kilin literatürüne baktığımızda ilk çalışmaların kilin minerolojik, kimyasal tanımlanması, farklı yapıdaki killerin sınıflandırılmaları, iç yapısının aydınlatılması, sudaki şişme özelliğinin belirlenmesi ile ilgili olduklarını görmekteyiz[1-3].

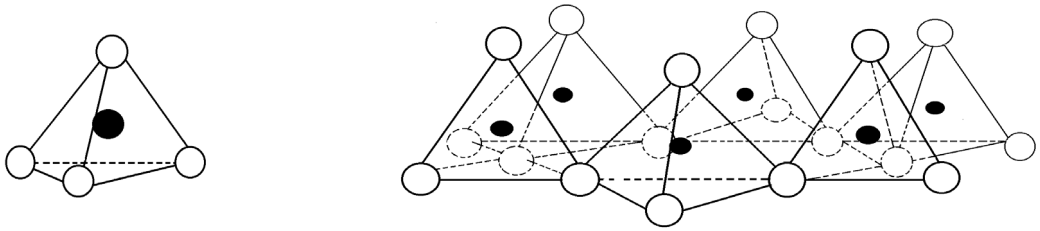
Kil minerallerinin yapısı iki tip atomik kristal yapıdan oluşur. Bunlardan biri oktahedral yapıda diğeri tetrahedral yapıdadır. Oktahedral yapı üçer oksijen yada hidroksilden oluşan iki tabaka arasında iyice paketlenmiş katyon (alüminyum, demir yada magnezyum) atomu modelidir. Bu yapı birimine gibsit adı verilir.



(a) (b)

Şekil 2.1 : (a) Bir tane oktahedral hücre (b) oktahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka.

Diğer yapı birimi (silika) tetrahedral yapıda olup kenarlarda oksijen atomu bulunan bir düzgün dört yüzlünün ortasına bir silikon atomunun yerleşmiş halidir. SiO_2 olarak ifade edilir.

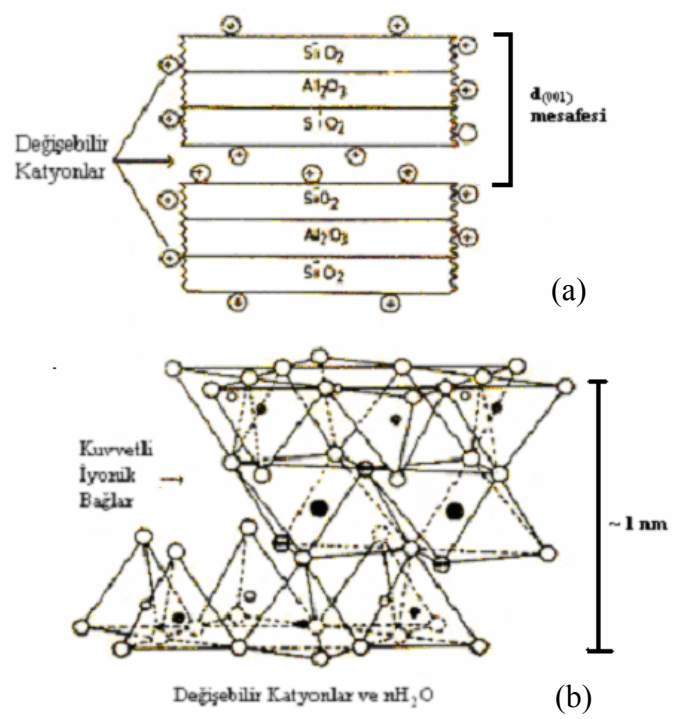


(a) (b)

Şekil 2.2 : (a)Bir tane tetrahedral hücre (b) tetrahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka.

Kil minerallerinin kristal yapıları; bu temel birimlerin oluşturdukları örgü tabakalarının değişik kombinasyonlarla üst üste gelmeleri ile oluşur. Kil mineralleri bu oluşumlara göre de sınıflandırılırlar. Oluşan tabakalar bir tetrahedral, bir

oktahedral ise 1:1 tabakalı, iki tetrahedral, bir oktahedral ise 2:1 tabakalı, iki oktahedral, bir tetrahedral ve bir oktahedral ise 2:1+1 tabakalı olarak adlandırılır [1,2].



Şekil 2.3 : Montmorillonitin kristal yapısının (a) şematik gösterimi, (b) birim hücre yapısı [8].

Tüm smektit grubunda olan killer gibi bentonitte 2:1 tabakalıdır. İki tetrahedral (silika) tabakası arasında bir oktahedral (gibsit) tabakası olan birim hücreye sahiptirler.

Birim hücrelerin içlerindeki Si ve Al atomlarının bir kısmı doğada oluşum sırasında daha az değerlikli Fe^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+2} **,** Li^{+2} gibi atomlarla yer değiştirebilirler (izomorf yer değiştirme) ve yapının elektriksel dengesinin bozulmasına dolayısıyla, + yük eksikliği oluşmasına neden olurlar. Bu nedenle yüzeyler negatif yüklüdür. Kenarlar ise kırık bağlardan dolayı oluşan negatif yük eksikliği nedeniyle pozitif yüklüdür.

Birim hücreleri oluşturan yapraklar arasında kuvvetli iyonik bağlar olmasına rağmen birim hücrelerin oluşturduğu takabalar birbirlerine zayıf Van Der Walls bağlarıyla bağlıdır. Bu yüzden sulu ortamlarda su molekülleri ve organik moleküller tabakalar arasına kolayca girip birim hücrenin genişlemesine yani kilin şişmesine neden olabilirler [1]. Birim hücreler arasına giren moleküller birim hücrelerin birbirinden oldukça uzak yada oldukça yakın yapılar oluşturmalarına neden olurlar.

Negatif yüklü yüzeyler çevrelerinde bulunan katyonları adsorblarlar. Bu katyonlar elektriksel olarak nötrlenmeyi sağlarlar ve zayıf elektriksel kuvvetlerle tutunurlar. Adsorblanan bu katyonlar ortama eklenen başka katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu yüzden bunlara değişebilir katyonlar denir. En çok görülen değişebilir katyonlar H^+ , Na^+, K^+, NH_4^+ , Mg^{+2}, Ca^{+2} ve Al^{+3} dir. Smektit grubunun doğal olarak oluşan tabakalar arası değişebilir katyonları genellikle Ca^{+2} genellikle iyonlarıdır [9].

Değişebilir katyonlar tabakalar aralığında değil de tabaka yüzeylerinde olduklarından temel yapıda değişiklikler oluşturmazlar.

Killerin değişebilen katyonlarının miktarı 100 gr kuru kil numunesi için ölçülür. Ölçüm birimi miliekivalanttır. Bentonit için değişebilen katyon kapasitesi 80-150 miliekivalanttır [3]. Kil minerallerinde bulunan değişebilir katyonların miktarı ve cinsi kilin birçok özelliğini ve kolloidalliğini etkiler. Bağıl nem, pH, spesifik iletkenlik, geçirgenlik, gözeneklilik, suda şişme kapasitesi, rehidrasyon hızı, disperse olabilme derecesi, partikül dağılımı gibi özellikler kilin net yük miktarına ve değişebilir katyonlarının cinsine bağlıdır [9,11].

Tekrarlanan tabakalar arası mesafe, basal boşluk ("Şekil 2.3 (a)" daki d mesafesi,) olarak isimlendirilir. Kil numunelerinin şişme miktarı tabakalar arası mesafenin değişimi ile belirlenebilir.

2.3. Kil-Su Sistemleri

Literatürde kilin minerolojik ve kimyasal tanımının ardından yapılan çalışmalara bakıldığında su bazlı kil dispersiyonlarının reolojik yapısının ve yüzey özelliklerinin araştırılması olduğu gözlenir[1-4, 12-14]. Kil dispersiyonlarının pekçok özelliklerini yönlendiren birim hücre aralıklarındaki değişebilen katyonların cins ve miktarının, ortam pH'ının özellikler üzerindeki etkisini belirlemek için pek çok araştırma yapılmıştır [15-23].

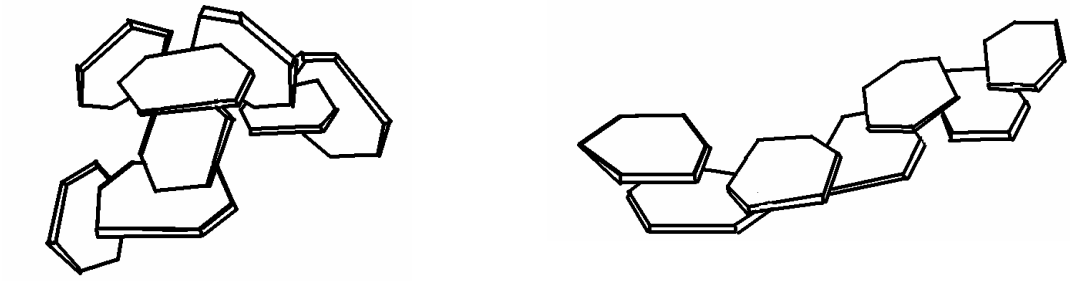
Su ve su içerisinde çözünmüş maddeler bentonitlerle çeşitli şekillerde etkileşebilirler. Su molekülleri direkt olarak kil parçacıklarının yüzeylerine tutunur, tabaka aralıklarına yerleşir ve onların fiziksel durumlarını değiştirerek daha karmaşık yapılar oluşturmalarına ve akış özelliklerinin değişmesine neden olurlar.

Su bazlı kil dispersiyonlarının jelleşme mekanizmaları konusunda bugünde kabul gören iki farklı görüş Van Olphen, H. [3] ve Norrish, K. [12], Callaghan and Ottewil

[13], ve Moan [14] isimli araştırmacılar tarafından ileri sürülmüştür. Bu konuda Gerhard Lagaly[22,25], Tadros[16], gibi araştırıcıların çalışmaları çok kapsamlı olup pek çok araştırıcıya basamak teşkil etmiştir. Van Olphen kil dispersiyonlarında gözlenen jel yapının; parçacıkların negatif yüklü yüzeyleri ve pozitif yüklü kenarları arasındaki elektrostatik çekimden ileri geldiğini öne sürerken, ikinci gruptaki araştırmacılar jelin uzun erişimli elektrostatik çift tabaka itmelerinden (kenar-kenar yada yüzey-yüzey) meydana geldiğini ileri sürmüşlerdir.

Sudaki kil partiküllerinin birbirleri ile etkileşmeleri konusunda Van Olphen kenar/yüzey, yüzey/yüzey ve kenar/kenar bitişme modellerini önermiştir [1].

Kil partikülleri kenar/yüzey yada kenar/kenar etkileşimleri ile birbirlerine tutunduklarında Card-hause denilen bir yapı, Yüzey/yüzey bitişmelerinin sonucunda ise üç boyutlu band-like ağ yapı (banderstrukturen) oluşur. Bu yapı card- hause yapıya göre daha yaygın, daha uzun bir görünümdedir "Şekil 2.4".



(a) (b)

Şekil 2.4 : (a) Card-hause yapı (b) Band-like yapı.

Kil-su sistemlerinin yapılarını aydınlatmanın yanısıra sayıları yüzleri bulan kullanım alanlarını geliştirmek, yeni kullanım alanları bulabilmek için bu sistemlere elektrolit, yüzeyaktif, polimer gibi kimyasallar katılmış bazı fiziksel, yapısal özelliklerinin değişimi araştırılmıştır [25-41]. Kil dispersiyonlarına elektrolit ilavesinin etkileri konusunda çalışan araştırmacılar Rand, B., ve diğ. [15], Heath, D., ve. Tadros, Th.F., [16], Torrance, K., J., ve Pirmat M., [17], Khandal R. K., ve Tadros T. F., [18], Brandenburg U., ve Lagaly G. Dir [19]. Bu çalışmalarda tuzların etkisi dışında pH etkisi de göz önüne alınmıştır. Sohm R., ve Tadros T.F., sodyum montmorillonitin viskoelestik özelliklerini araştırdıkları çalışmalarında pH ın etkisini de araştırmışlardır [20].

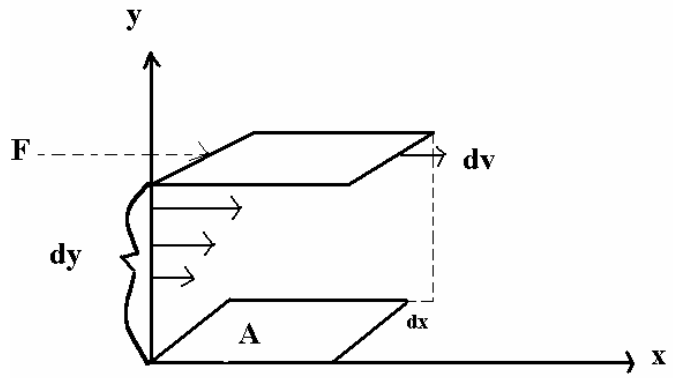
2.4. Killerin Reolojik ve Elektrokinetik Özellikleri

2.4.1. Reoloji

Reoloji maddelerin mekanik kuvvetler etkisinde şekil bozukluğu (deformasyonu) ve akış özellikleri ile ilgili bilim dalıdır. Bu isim 1929 yılında Indiana'da Lafayette koleji Profesörlerinden Bingham tarafından tanımlanmıştır. Akışkanların akıcılığı ile ilgili tüm özellikler "reolojik özellikler" olarak adlandırılır. Akışkanlara belirli koşullarda dış kuvvetler uygulandığında akış özellikleri, oluşan şekil değiştirmesi bazı temel fizik ilkeleriyle açıklanabilir. Elastisite, plastisite ve viskozite reolojinin konularıdır [42].

2.4.1.1. Akış Modelleri

Akışkanların akışı, sıvı tabakaların birbirleri üzerinden kayması ile modellenir. Newton'un oluşturduğu bir modele göre, aralarında dy kadar uzaklık bulunan A yüzey alanlarına sahip iki sıvı tabakasından alttaki tabaka sabit tutulurken üstteki tabakaya F kuvveti uygulandığında bu tabakanın hızı dv kadar artacaktır.



Şekil 2.5 : Birim alana uygulanan kuvvet ve hız arasındaki ilişki.

Burada dv/dy kayma şekil değiştirmesi hızı yada hız gradyenti olarak tanımlanır ve birimi sn^{-1} dir. Tabaka üzerindeki basınç F/A kayma gerilmesi yada zor olarak adlandırılır ve birimi Paskal (Pa) 'dır.

Bir akışkanın akış modeli kayma gerilmesi ve kayma şekil değiştirmesi hızı arasında çizilen grafiğe göre belirlenir. Buna göre akışlar Newtonyen yada Newtonyen olmayan akışlar olarak gruplandırılır.

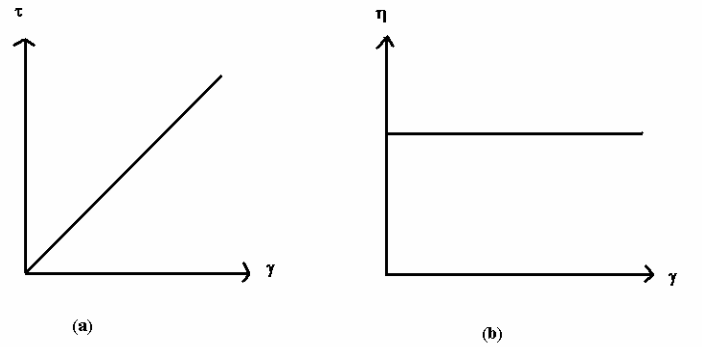
Newtonyen akışta kayma gerilmesi ve kayma şekil değiştirmesi hızı birbirleriyle doğru orantılıdır. Orantı sabiti viskozite değerini verir ve kayma şekil değiştirmesi

hızı ile değişmez. Bu tür malzemelerin akış davranışını tanımlamak için sadece viskozite değerini bilmek yeterlidir. Matematiksel ifadesi:

Kayma gerilmesi: $\tau=F/A$, kayma şekil değiştirmesi hızı: $\gamma=dv/dy$

$$F/A = \eta . dv/dy$$

$$\tau = \eta.\gamma$$

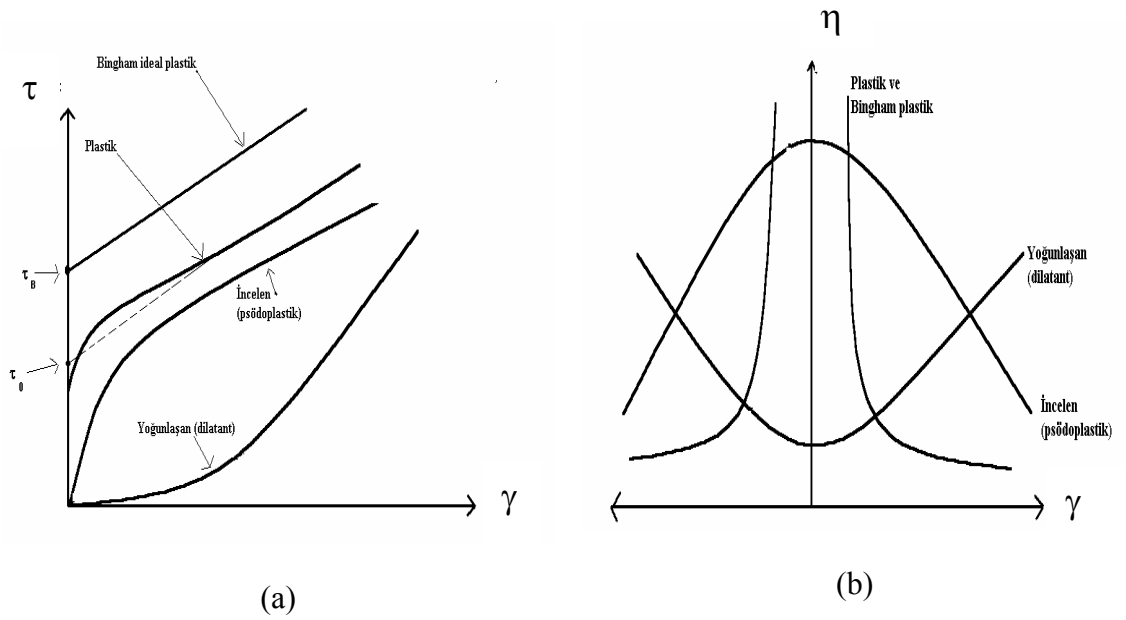


Şekil 2.6 : Newtonyen akışların (a) kayma gerilmesi-kayma şekil değiştirmesi hızı ve (b) viskozite-kayma şekil değiştirmesi hızı grafikleri.

Newtonyen olmayan akışlarda lineerlik bozulur. Akış esnasında akan parçacıklar birbirleri ile etkileşirler ve enerji kaybına yol açarlar. Örneğin kil dispersiyonlarında kil minerali floklarını kırmak (partiküller arasındaki bağları kırmak) ya da onlar arasındaki bağları kurmak için ekstra enerjiye gerek olabilir. Bu koşullar altında τ ve γ arasındaki lineer ilişki bozulur. Akış, kayma gerilmesi ve kayma şekil değiştirmesi hızı arasında sabit bir değere sahip olmaz ve viskozite kayma şekil değiştirmesi hızı ya da kayma zamanı ile değişir. Bu yüzden Newtonyen olmayan akışlarda iki tür viskozite tanımlanır; görünür ve plastik viskozite.

Görünür viskozite: akışkanın belirli bir kuvvet yada kayma şekil değiştirmesi hızı altında gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.

Plastik viskozite: Kayma gerilmesi kayma şekil değiştirmesi hızı grafiğinde kayma şekil değiştirmesi hızının belirli değerleri arasında akışkanın viskozite değeri sabit kalır. Akış grafiğinin doğrusal kısmının eğiminden elde edilen bu değer plastik akış bölgesini karakterize eden sabit bir değerdir ve plastik viskozite değeri olarak adlandırılır [43]. Kayma gerilmesi ve kayma şekil değiştirmesi hızı arasında çizilen diyagrama göre akış davranışı tanımlanabilir.



(a) (b)

Şekil 2.7 : Newtonyen olmayan akışların (a) kayma gerilmesi-kayma şekil değiştirmesi hızı ve (b)viskozite-kayma şekil değiştirmesi hızı grafikleri.

Newtonyen olmayan akışlar, plastik, Bingham, incelen (psödoplastik) ve yoğunlaşan (diletant) akışlar olarak gruplandırılır.

2.4.1.2. Killerin Reolojik Davranışları

Killerin akış davranışı Newtonyen olmayan akışlar grubundan Bingham akış olarak tanımlanır. Matematiksel olarak;

$$\tau = \tau_0 + \eta\, \gamma^n$$

ifade edilirler. τ_0 başlangıç akma gerilmesi değeri, n akış davranışı indeksi, η kayma gerilmesi değerine bağlı olarak değişen değişken viskozitedir.

Permien T., ve Lagaly G., bentonit dispersiyonlarında reolojik özellikleri üzerine asit etkisini [22] , Heath, D., ve. Tadros, Th.F., çalışmalarında Na- montmorillonitin reolojik özellikleri üzerine pH ve elektrolit etkisini incelemişlerdir [18]. Lagaly G., bentonitin akış özellikleri üzerine pH, tuz, katı konsantrasyonu etkilerinin yanısıra demir-oksit iyonları ve organik katkıların etkisini de araştırmıştır [25].

Chen S.J., Cushman H.J., Low F.P., elektrolitlerin Na montmorillonit dispersiyonlarının reolojik özellikler üzerindeki etkisini araştırmışlardır [26, 9, 10,44].

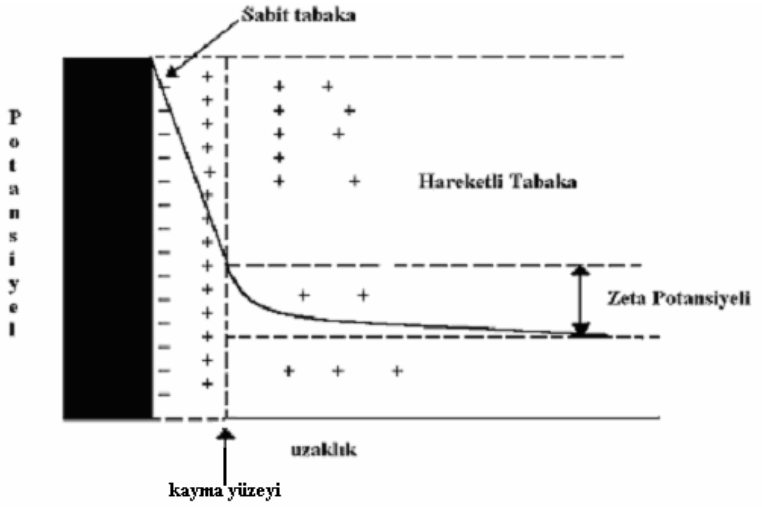
Penner D., Lagaly G., bazı inorganik ve organik tuzları kullanarak kritik koagülasyon değerleri ve tuzların kil dispersiyonlarının akış özellikleri üzerindeki etkinliklerini saptamışlardır [33].

2.4.2. Elektrokinetik Özellikler

2.4.2.1. Zeta Potansiyeli

Kil gibi kolloidal özellik gösteren parçacıklar bir çözücü içerisinde dağıtıldığında iyonik karakteristiklerinden ve dipolar özelliklerinden dolayı elektriksel olarak yüklü hale geçerler. Elektriksel yükten dolayı çözücü içerisinde dağılan her parçacık zıt yüklü iyonlar ile çevrilir. Parçacık yüzeyinin hemen dışındaki tabakaya sabit tabaka denir. Sabit tabakanın dışında, zıt polariteli çeşitli kompozisyonlarda iyonlar bulutumsu bir alan oluşturular. Bu kısım elektriksel (hareketli) çift tabaka olarak tanımlanır. Hareketli çift tabaka ile birlikte parçacığın oluşturduğu tüm alan elektriksel olarak nötrdür.

Parçacıkların dağıtıldığı çözeltiye bir voltaj uygulandığında, parçacıklar sabit tabakaları ve hareketli çift tabakalarının bir kısmı ile kendi yüklerine zıt olan elektrod tarafından çekilirler. Hareketli çift tabakanın kalan kısmının oluşturduğu yüzeyin potansiyeli "zeta potansiyeli" olarak tanımlanır [45]. Yüklü kolloid partiküller arasındaki itme veya çekme değerinin bir ölçüsüdür. Kolloidal parçacığını çevreleyen elektriksel çift tabaka ile sıvı ortam arasındaki potansiyel parçacığın zeta potansiyel değeridir. Parçacık ile birlikte hareket eden sıvı zarfı ve esas sıvı ortam arasındaki kayma düzlemi potansiyelidir.



Şekil 2.8 : Zeta potansiyelinin şematik gösterimi [3].

Smoluchowski formülüne göre; $U_E = \varepsilon \zeta / \eta$

Burada U_E ; uygulanan elektriksel potansiyelinin değeri, ε: dielektrik sabiti, ζ: zeta potansiyeli ve η: dispersiyonun viskozite değeridir.

2.4.2.2. Killerin Elektrokinetik Özellikleri

Kristal yapısında oluşan izomorf yerdeğiştirmeler nedeniyle smektit grubu killerin yüzeyleri negatif yüklüdür. Kenarlardaki kırık bağlar nedeniyle de killerin kenarları pozitif yüklüdür. Bu yüzden kil mineralleri çözelti içerisinde kolloidal özellik gösterirler. Yüzey alanları kenarlara oranla daha büyük olduğundan net yükleri negatiftir. Killerin yüksek adsorbsiyon yeteneklerinden dolayı ortama ilave edilen elektrolit, yüzeyaktif gibi yüklü parçacıklar killerin elektrokinetik davranışlarını değiştirebilirler.

Angle C.W., ve Hamza H.A., çalışmalarında %70 kaolin ve %30 montmorillonit içeren doğal kil sisteminin farklı konsantrasyonlardaki pH ve elektrolit ilaveleri ardından yaptıkları zeta potansiyeli ölçümleri ile H^+ ve OH^- iyonlarının zeta potansiyeli değerinde baskın rolleri olduklarını ortaya koymuşlardır [23].

de Kretser Ross G., Scales P. J., Boger D. V., Sodyum montmorillonit üzerine elektrolit ilavesi ile sistemin tiksotropikliğini inceledikleri çalışma sonucu tiksotropikliğin yüzey yüklerine bağlı olarak elektrolit konsantrasyonuyla değiştiğini belirtmişlerdir [30].

Benna M., Kbir-Ariguib N., Magnin A., Bergaya F., üç farklı montmorillonit örneği ile yapılan araştırmada reolojik ölçümler ve elektrokinetik ölçümler beraber değerlendirilmiştir [31].

Literatürde bu yöntemleri kullanarak kil ile polimerlerin, yüzeyaktiflerin ve tuzların etkileşimlerini inceleyen birçok çalışma vardı. Bunların bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

Zhao X., Urano K., Ogasawara S., çalışmalarında montmorillonit killerinin farklı molekül ağırlıklı polietilen glikol polimerini adsorblama hızı ve kapasitelerini araştırılmış, farklı değişebilir katyonları içeren killerinin adsorbsiyon kapasitelerinin farklı olduğunu ortaya koymuşlardır [24].

Chang H.S., Gupta K.R., Ryan M.E., polivinil alkol polimerini kullandıkları çalışmalarında kil-su sistemlerinin reolojisi ve stabilitesi üzerinde polimerin molekül ağırlığının önemini göstermişlerdir [27].

Pal O.R., Vanjara A.K., kaolin ve montmorillonit killeri tetradesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum ve setilpridinyum ile muamele edilerek organokiller elde edilmiş yüzeyaktiflerin alkil zincirlerinin uzunluğunun etkisi araştırılmıştır [34].

Bergaya F. ve Lagaly G.'nin çalışmaları kil yüzeylerini modifiye etme yöntemleri ile ilişiktir [35].

Janek M., Lagaly G., katyonik bir yüzeyaktif olan setiltrimetil amonyum klorürün bentonit dispersiyonuna etkisini incelemişlerdir [40].

Ece O.I., Güngör N., Alemdar A., Ca ve Na bentonit numuneleri üzerine LiCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_{2.6}H_2O$ elektrolitleri, polivinil pirolidon (PVP) polimeri ve anyonik yüzeyaktif liner alkil benzen sülfonat ilave edilerek reolojik özelliklerin tespit ettikleri çalışmalarında LiCl ve KCl 'ün flokulant, $CaCl_2$ ve $MgCl_{2.6}H_2O$'ün deflokulant etkileri olduğu sonucuna varmışlardır [44].

Güngör N., çalışmasında katyonik yüzeyaktifin daha etkili olduğunu gözlemiş, yüzeyaktifin cinsi ve konsantrasyonuna göre dispersiyonun istenilen reolojik davranışa göre ayarlanabileceğini belirtmiştir [28].

Alemdar A., Atıcı O., Güngör N., **s**etiltrimetilamonyum bromür ile distrerildimetilamonyum klorür yüzeyaktifleriyle bentonit numunelerinin reolojik özellikleriyle değişimini ve ilişkisini araştırmışlar, düşük setiltrimetilamonyum bromür ve distrerildimetilamonyum klorur konsantrasyonlarında yüzeydeki yüklerin ekranlaması sonucu viskozitenin azaldığını, yüksek konsantrasyonlarda yüzeyi kaplayan yüzeyaktiflerin yüzeyleri zıt yüklemesi neticesinde kil partiküllerinin birbirlerini elektrostatik olarak ittiklerini, viskozitenin arttığını saptamışlardır [32].

Güngör N., Alemdar A., Atıcı O., Ece I.O., nin çalışmasında sodyum dodesil sulfatın (SDS) bentonit üzerindeki reolojik ve kolloidal özellikleri üzerine etkisi araştırılmış sonuçta SDS nin akışa karşı mekanik direnci arttırdığı bulunmuştur [36].

Yalçın T., Alemdar A., Ece I.O., Güngör N., Çoban F., çalışmalarında üç farklı tip bentonitin anyonik yüzeyaktif ALS yüzeyaktifi ile etkileşimini reolojik ve kolloidal özellikleri viskozitedeki artış köprüleme flokülasyonu ile yorumlanmıştır [37].

Ece I.Ö., Alemdar A., Güngör N., Hayashi S., tarafından yapılan bir çalışmada üç farklı molekül ağırlığına sahip polietilen glikol (400, 3000, 8000) polimerinin Ca-bentonit, Na-bentonit ve saflaştırılmış Na-bentonitin reolojik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Polietilen glikol polimerlerinin bentonitlerin tabakalar arası mesafesini arttırdığı, yüzeylere tutundukları, artan molekül ağırlığı ile birlikte viskozite değerlerinin arttığı sonuçları bulunmuştur [38].

Yalçın T., Alemdar A., Ece I.O., Güngör N 'ün çalışmasında iki farklı anyonik yüzeyaktif, sodyum dodesil sulfat ve amonyumlauril sülfatın Na-bentonit üzerine eklenerek reolojik ve kolloidal özellikleri belirlenmiş, bu yüzeyaktif maddelerin tabakalar arasına girmedikleri yüzeye tutundukları sonucuna varılmıştır [39].

İşçi S., Günister E., Ece Ö.I., Güngör N., çalışmalarında PVA polimeri ile Mt kilinin reolojik özelliklerini belirleyerek oluşabilecek etkileşim tiplerini belirlemişlerdir. Polimerin kilin tabakaları arasına girerek basal mesafeyi arttırdığını bulmuşlardır [46].

İşçi S., Ece Ö.I., Güngör N., çalışmalarında iki farklı katyonik yüzeyaktif malzemenin bir Mt numunesinin reolojik, elektrokinetik ve yüzey özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Farklı zincir uzunluklu yüzeyaktif molekülleri ile kil numunesinin davranışlarının benzer özellikte fakat farklı sayısal değerlere sahip olduğu gözlenmiştir [47].

3. KİL-POLİMER NANOKOMPOZİTLERİ

3.1. Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Tanımı

Kil-polimer nanokompozitleri birbirlerinden çok farklı iki çeşit malzemenin "organiklerin ve minerallerin" birlikte biçimlendirilmesidir. İlk defa Toyota araştırma laboratuarlarında polimerzasyon ile birleştirilen bu organik ve mineral malzemeler saf polimerlere göre çok daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermişlerdir [48]. Elde edilen nanokompozitin (nylon-montmorillonite) pratikte ilk uygulaması Toyota Carmy otomobilinde zamanlamalı emniyet kemeridir. Bu nanokompozit elastik modül, gerginlik (strength) ve ısı direncinde yüksek artışlar gösterirken, su duyarlılığında, gaz geçirgenliğinde ve termal genleşme katsayısında düşüşler göstermiştir. Bütün bu özelliklerine rağmen geleneksel kompozitlerin tersine polimerin berraklığında bir değişiklik gözlenmemiştir. İlerleyen çalışmalarda bu nanokompozitin polimerin saf halinde olmayan ateşe dayanıklılık ve UV ışınlarını daha az geçirme gibi bazı özellikler de kazandırdığı gözlenmiştir.

Kil ve polimer kompozit oluşturma çalışmalarının tarihsel gelişimine bakıldığında 1930 larda kilin basal tabakalarının su ile genişlediği, 1950'ler de ise bu genişlemenin kuatern amonyum tuzlarıyla daha da fazla olduğu gözlenmektedir. 1950 de Carter vd. [49], elastomerik lateks içine organokil karıştırmış, 1961' de ise Blumstein organokil ortamında vinil monomerlerini polimerize etmiştir [50]. 1963' de Nahin ve Backlund gama ışını bağlayıcısı olarak kili düşük yoğunluklu polietilene birebir oranında ilave ederek çalışmada tabakalanma yöntemi, sıcak karıştırma, nanokompozit kavramları tartışılmıştır. 1976' da Fujiwara ve Sakamoto amonyum tuzuyla tabakalar arasını genişletilmiş kili monomer ile karıştırdıktan sonra polimerizasyonu başlatmış ve ilk kil-polimer nanokompozitini üretmiştir. Birkaç yıl sonra Toyota araştırma grubu birkaç vinil monomerinin polimerizasyonu ile ürettiği kil-polimer nanokompozitinin polimere göre mekanik dayanıklığının arttığını bulmuş ve patent almıştır. Takip eden yıllarda kilin ilavesi azaltılarak yapılan çalışmalar dikkat çekmiştir [51].

3.2. Kil-Polimer Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

Kil-polimer nanokompozitlerin potansiyel kullanım alanları:

- ✓ Otomobil endüstrisi (mekanik dayanım nedeniyle; yakıt tanklarında, iç ve dış panellerde, tamponlarda vs.)
- ✓ İnşaat sektörü (mekanik ve termal dayanım nedeniyle; panellerde, dış cephede, borularda)
- ✓ Elektronik ve elektrik (iletkenlik, termal özellikleri ve ateşe dayanım nedeniyle; devrelerde, elektrik bileşenlerde)
- ✓ Gıda paketleme (düşük gaz geçirgenlikleri, termal ve mekanik dayanım nedeniyle; kutu, şişe vs kaplarda, filmlerde)

Biyomedikal malzemelerde düşük gaz geçirgenlikleri nedeniyle yapay bağırsak olarak şişirilmiş film halinde kullanılmaları ile ilişik çalışmalar devam etmektedir.
Bir çok tip gıda malzemesinin raf ömrünü belirgin bir biçimde uzattıkları, düşük gaz geçirgenlikleri dolayısıyla özellikle paketlemede gıdaların bozulma sürelerini uzattıkları ve daha taze tuttukları için gıda endüstrisinde uygulamaları hızla araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Bira ve kolalı alkolsüz içeçeklerin daha kolay nakledilebilmeleri için cam yerine plastik şişelerde ambalajlanması tercih edilir. Araştırmalar, biranın raf ömrünü 18 aya çıkarabilecek plastik şişelerin yakın bir gelecekte kullanıma hazır hale geleceğini göstermektedir.

Sinha ve diğerleri biyolojik olarak parçalanabilen bir polimere Mt ilave ederek sentezledikleri nanokompozitin mekanik ve termal özelliklerinin artmasından yola çıkarak termomekanik biyopolimer elde etmişlerdir [55].

Kil/polimer nanokompozitlerinin kullanım alanları ile ilişik çalışmaların giderek artması bu malzemelerin gelecekte çok daha ucuz ve yaygın olacağını göstermektedir.

Polimere ilave edilen kilin, polimerin molekül ağırlığını arttırması nedeniyle çok yüksek molekül ağırlıklı polimer üretimi içinde kil-polimer nanokompozitleri kullanılmaktadır.

3.3. Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Hazırlanışı

Polimer ve kilin fiziksel her karışımı nanokompozit oluşturmayabilir. Kil mineralleri ile polimerlerin etkileşimleri arttıkça oluşan kompozitin özellikleri de gelişir. Kil

mineralleri genellikle hidrate Na^+ K^+ ve Ca^{++} iyonları içerir. Bu yüzden sadece hidrofilik polimerler ile etkileşir, örneğin; PVA, PEO gibi.. Kil minerallerini polimer matriksleri içinde dağıtabilmek için öncelikle hidrofilik silikat yüzeyleri organofilik duruma getirmek gerekir.

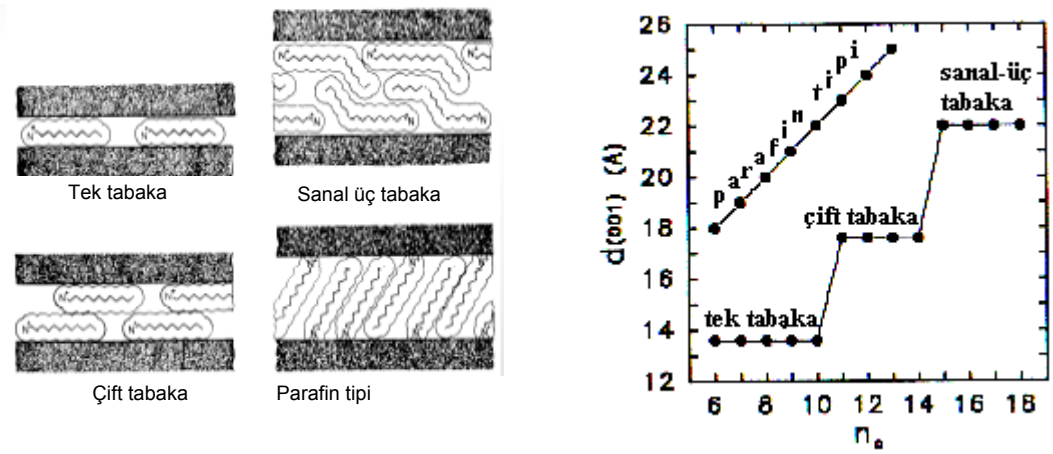
3.3.1. Organokil Hazırlanışı ve Özellikleri

Kil-polimer nanokompozitleri hazırlanırken 2:1 tabakalı silikatlar yada filosilikatlar kullanılır. 2:1 tabakalı silikatlar iki tetrahedral tabaka arasında oktahedral tabakadan oluşan yapılardır. Bu üç tabakanın oluşturduğu kristal yapı tabakasının kalınlığı 1nm boyundadır. Yapının eni ise 30nm ile birkaç mikron arasındadır. Kristal yapılar birbirlerine aralarında boşluklar barındıracak şekilde van der Walls bağlarıyla bağlıdır. Tabaka içlerindeki izomorfik yer değiştirmeler kristal yapı tabakalarının yüzeylerinin negatif yüklü olmasına sebep olur. Bu negatif yüklü yüzeyler kristal yapı tabaka aralıklarında alkali yada toprak alkali katyonlarla dengelenirler. Bu katyonlar ortama gelen başka katyonlarla kolayca yer değişebildikleri için değişebilir katyonlar adını alırlar.

Hidrofilik silikat yüzeyleri organofilik duruma getirmek ve kil mineralinin tabaka aralıklarını genişletmek için iyon değişimi reaksiyonları yapılır. İyon değişimi katyonik yüzey aktiflerle birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül alkilamonyum yada alkilfosfonyum katyonlarıyla olabilir. Alkilamonyum yada alkilfosfonyum katyonları organokillerin yüzey enerjilerini düşürerek tabaka aralıklarını genişletirler, ayrıca alkilamonyum yada alkilfosfonyum katyonları polimerlerle etkileşerek polimerizasyona neden olabilir bu da gerginlik özelliğini geliştirir.

Alkil zincirlerin yerleşim şekilleri ve düzenleri X-ışınları difraksiyonu ile belirlenir [52,53]. Sıcaklığa, alkil zincir uzunluğuna bağlı olarak zincirler silikat tabakaları aralığına farklı şekillerde girebilirler:

1-Bir tabakalı (monolayer),
2- Çift-tabakalı (bilayer),
3- Üç tabakalı (pseudotrilayer),
4- Parafin tipi (paraffin-type).



(a) (b)

Şekil 3.1 : (a) Yüzeyaktif moleküllerinin kil tabakaları arasına yerleşim şekilleri (b) tabaka aralığı genişleme miktarına göre yerleşim şekli [61].

Kil minerallerinin sahip oldukları tabaka aralıklarının genişlemesi polimerlerle etkileşimini kolaylaştırır ve oluşacak nanokompozitin yapısında önemli rol oynar [1,2].

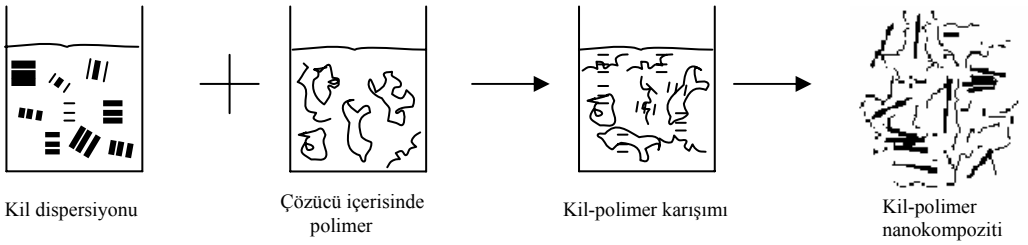
3.3.2. Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri

Kil-polimer nanokompoziti hazırlamak için genel olarak 5 yöntem tanımlanmıştır. Bunlar; çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi, organokil-monomer sisteminin polimerizasyonu, eritme yöntemi, monomer ile modifikasyon yöntemi ve vulkanizasyon yöntemidir [48]. En çok kullanılan üç yöntem aşağıda açıklanmıştır.

3.3.2.1. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi

Organokil önceden bir çözücü içinde (su, kloroform, toluen gibi) disperse edilir ve şişmesi sağlanır. Aynı şekilde polimer de aynı cins çözücü içinde çözülür yada sentezlenmek üzere çözücüye bırakılır ve sonra bu iki sistem karıştırılır, polimer zincirleri kristal yapı tabakaları arasına yerleşir. Çözücünün sistemden çıkarılmasıyla kil-polimer nanokompozit oluşur. Bu metot sadece belirli polimer/çözücü çiftleri için geçerlidir. Özellikle polimer ince film hazırlanırken kullanılan bir yöntemdir.

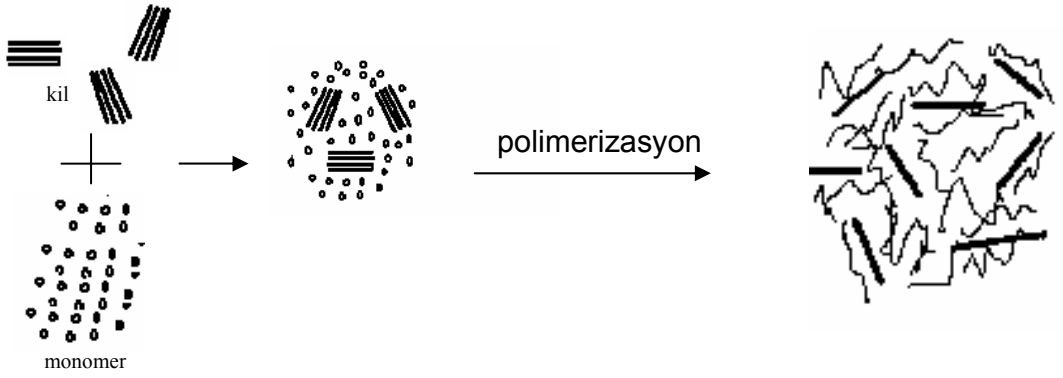
Ekonomik olmayan, çevreye zararlı bir yöntemdir.



Şekil 3.2 : Çözücü yöntemi ile kil polimer nanokompoziti hazırlama yönteminin şematik gösterimi.

3.3.2.2. Organokil/Monomer Sisteminin Polimerizasyonu

Organokil polimeri oluşturacak olan monomerlerin de içinde bulunduğu çözeltiye atılır ve şişmeleri sağlanır, polimerizasyon gerçekleştirilir. Monomerler killerin tabaka aralıklarına girerek orada polimer oluşturur, böylece killerin çok fazla şişmelerine neden olurlar.



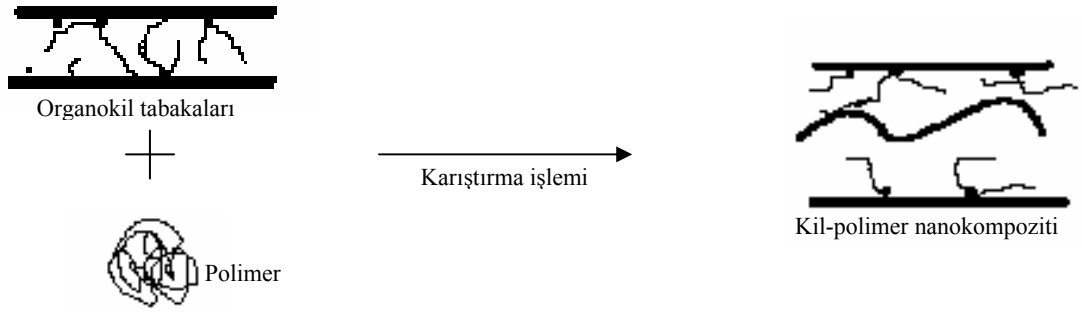
Şekil 3.3 : Kil/polimer nanokompozitinin polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmasının şematik gösterimi.

Polimerizasyon yöntemi killerin polimer içerisinde en fazla dağıldığı yöntem olarak bilinir. Polimerler kil tabakaları arasında oluştuğu için kil tabakalarının birbirlerinden uzaklaşma olasılığı en fazla olan yöntemdir.

3.3.2.3. Eritilmiş Polimere Organokil İlavesi

Yumuşama noktasının (softing point) üzerinde olan polimerlerle organokiller karıştırılır. Bu yöntemin büyük avantajları vardır. Çözünmeyen yada polimerizasyonla nanokompozit hazırlanamayan polimerlerle de nanokompozit hazırlanmasını sağlar. Son zamanlarda kil-polimer nanokompozit hazırlanırken kullanılan standart yoldur. Sistem çözücü içindeyken killer çözücüyü çok fazla adsorbladıkları için polimerler kil tabakaları arasına çok rahat giremez. Kil tabakaları

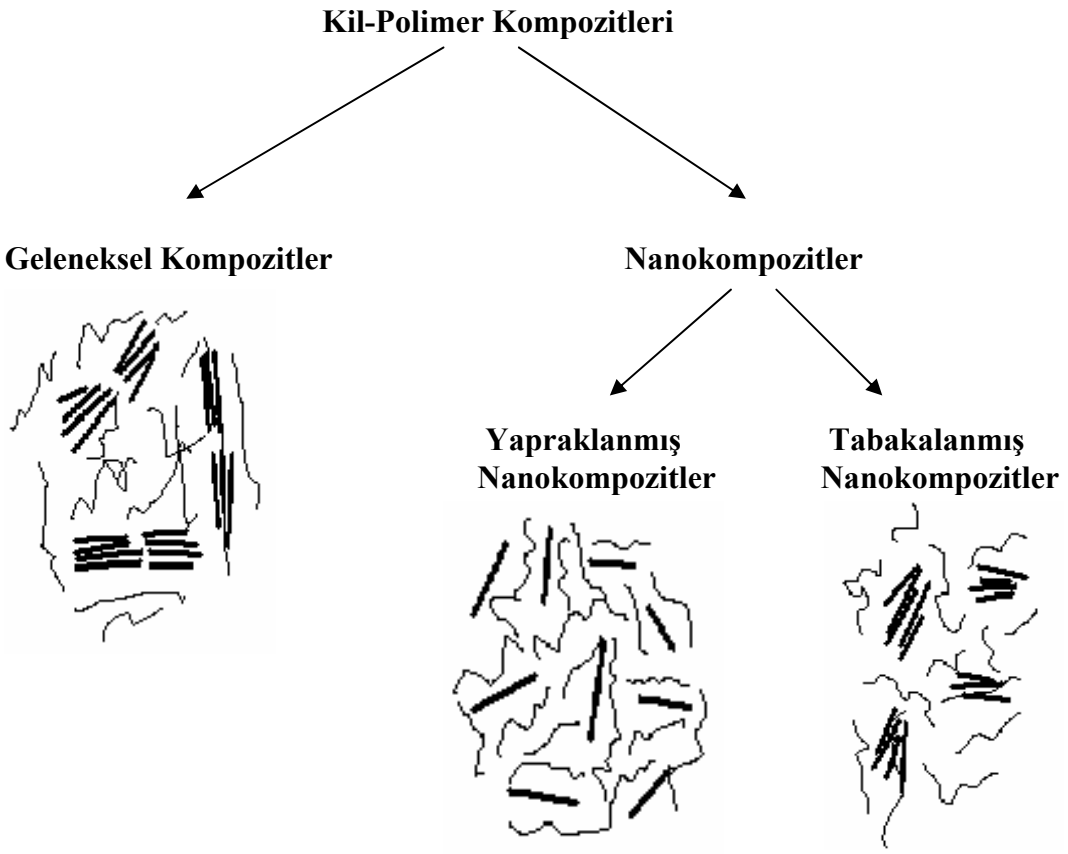
arasına giren polimerler çözücü moleküllerinin ortamdan çıkmasına neden olurlar. Çıkan çözücü molekülleri sistem içinde gezerek sistemin entropisinin değişmesine neden olur. Bu yüzden çözücü hazırlamadan nanokompozit hazırlamak daha kullanışlı bir yöntemdir. Yalnız bu metot da iki zorunluluk söz konusudur (a) nanokompozit formasyonu için optimum tabaka aralığı ve yüzeyaktif zinciri kullanılmalıdır, (b) polimer dağılımı için polimer ile organokil arasında polar etkileşme olmalıdır.



Şekil 3.4 : Eritme yöntemi ile kil-polimer nanokompoziti hazırlama yönteminin şematik gösterimi.

3.4. Kil-Polimer Nanokompozitlerin Karakterizasyonu ve Özellikleri

Birbirine karışmayan iki veya daha fazla katının bileşimiyle oluşan katı malzemelere "kompozit malzeme" denir. Amaç iki veya daha fazla malzemenin, iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmaktır. Kompozit malzemeler matriks ve katkı bileşenlerinden oluşur. Bu bileşenler birbirleri içinde çözülmezler veya karışmazlar. Kil-polimer kompozitleri iki gruba ayrılır: geleneksel kompozitler ve nanokompozitler. Ayrım killerin polimer içerisinde dağılma şekline ve boyutuna göre yapılır. Malzemelerin nanometrik boyuttaki özellikleri, aynı malzemenin makro boyuttaki özelliklerine göre değişiklik gösterir. Nanokompozitlerde matriks içinde dağılan tanelerin nanometre boyutunda olması yüzey alanını büyüteceğinden polimerle etkileşim olasılıkları geleneksel kompozitere göre çok daha fazla olmakta, nano boyutlu taneler mekanik, termal, optik ve fiziko kimyasal özelliklerinin saf polimerlere ve geleneksel kompozitlere oranla üstün olmasını sağlamaktadır.



Şekil 3.5 : Kil-polimer kompozitlerin çeşitleri.

Geleneksel kompozitlerde polimer kilin birim hücre aralığına çok girmez. Kil kristal tabakaları birbirleri ile kenar-kenar etkileşimler göstererek floklar oluşturabilirler. Nanokompozitlerin tabakalanmış nanokompozitler (intercalated) ve yapraklanmış (exfoliated) nanokompozitler olarak tanımlanan iki tipi vardır.

Tabakalanmış nanokompozit (intercalated nanocomposite) tipinde polimer matriksi içine eklenen organokiller kristalografik olarak görünür. Bu tür nanokompozitlerde polimerin bir veya birkaç moleküler tabakası kilin basal aralığına girer. Intercalated nanokompozit polimerin bir veya birkaç moleküler tabakasının kilin basal aralığına girmesidir. Bu tür nanokompozitlerin özellikleri seramik malzemelerin özellikleri ile benzerlik gösterirler.

Yapraklanmış nanokompozitlerde (exfoliated nanocomposite) silikat tabakaları polimer matriksinde tek tek disperse olmuşlar, pul pul dağılmışlardır. Dağınık yapılar arasındaki mesafe düzenli veya düzensiz olabilir. Kilin kristal tabakaları tamamen polimer matriksi içinde dağılır. Kil taneleri arasındaki ortalama yol kil konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Polimer ve katmanlı silikatlar arasında yeni

bir faz tanımlanmıştır Genellikle yapraklanmış nanokompozitlerde kil yoğunluğu tabakalanmış nanokompozitlere oranla daha azdır.

Sentezlenen kompozitlerde her iki yapınında bir arada oluşması da mümkündür. SEM, TEM cihazlarıyla yapılan karakterizasyon analizlerinde mikron boyutunda veya iki boyutta da nano ölçekte oluşumlar gözlenebilmektedir.

3.4.1. Nanokompozit Karakterizasyon Yöntemleri

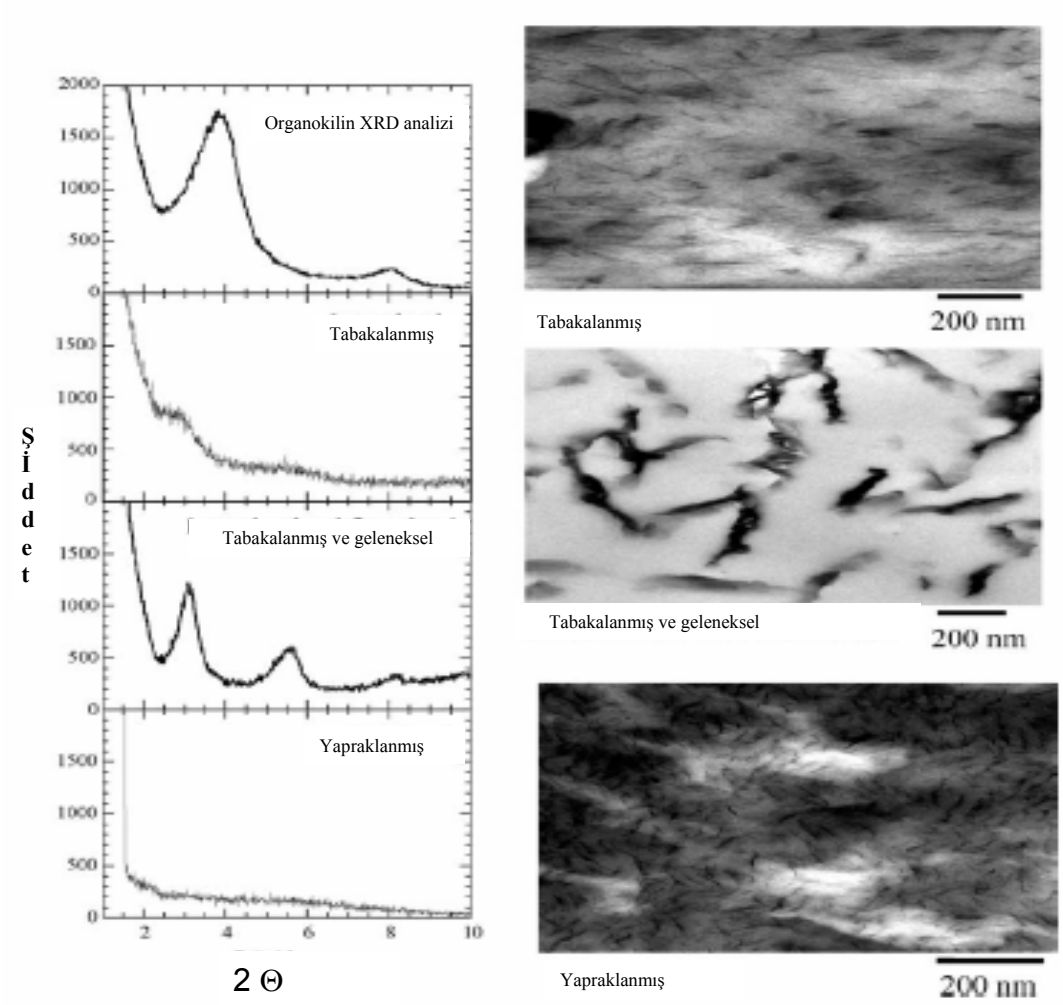
Genellikle geniş açılı X-ışınları difraksiyonu (WAXD, Wide angle X-ray difraction) ve geçirimli elektron mikroskopu (TEM, Transmission electron microscopy) kullanılır.

WAXD ulaşımı ve kullanması kolay olduğundan daha yaygındır [53]. Nanokompozit yapısını ve polimer eriyiği içine eklenme kinetiğini belirlemek için kullanılır. Konum, şekil, yoğunluk, dağılan killerin basal boşluklarından yansımaları görüntülenebilir. Böylece nanokompozitin hangi tipte olduğu belirlenebilir [53]. Örneğin, yapraklanmış nanokompozit de killer polimer matriksi içinde çok iyi dağıldıklarından killerin karakteristik pikleri kaybolur. Tabakalanmış nanokompozit de tabaka genişlemesi sınırlıdır ve yeni bir basal mesafe söz konusudur.

WAXD aslında nanokompozitin karakteristiği için yeterli bilgi verir fakat bazı organokiller çok belirgin karakteristik piklere sahip olmadıklarından bu kullanışsız bir teknik olabilir.

TEM dağılımları ve kusurları görüntülemekte, farklı fazları belirlemekte kullanılır.

Morgan ve Gilman kil-polimer nanokompozitlerini hem XRD hemde TEM ile karakterize etmiş, iki yöntem birden kullanıldığında kompozitin tam olarak çeşidinin belirlenebildiğini göstermişlerdir. Kompozitin tabakalanmış yada yapraklanmış olmasının dışında tabakalanma biçimi yada düzenli veya düzensiz yapraklanmış olmasının belirlenebildiğini ancak XRD'nin tek başına kompoziti karakterize edemeyeceğini saptamışlardır [56].



Şekil 3.6 : Kil-polimer nanokompozit çeşitlerinin XRD paternleri ve TEM görüntüleri [53].

Kullanılan bir başka metot da katıhal nükleer magnetik rezonans (NMR)' dır. NMR ile nanokompozitin morfolojisi, yüzey kimyası ve sınırlı olarak yapraklanmış nanokompozitin dinamiği hakkında bilgi edinilebiliyor. Polimer matriksi içine dağılmış olan killerin NMR ölçümleriyle killer ile polimerlerin etkileşimleri ve dağılımları araştırılabilir. İzomorfik yerdeğişimler sebebiyle oktahedral tabakadaki Al^{+3} ' ların yerlerini Mg^{+2} yada Fe^{+3} iyonları alabiliyor. Fe^{+3} iyonları kuvvetli paramagenetiklik özelliğine sahiptirler (spin 5/2) ve en yakın komşu Fe-Fe iyonları arası mesafeler 1-1.4 nm arasındadır. Fe-Fe atomları arasındaki spin değiştirmeler ortamda bir magnetik dalgalanmaya sebep olmaktadır. Bu değişimin frekansı (Larmor frekansı) ^{13}C protonlarını etkilemektedir. Oluşan boyuna relaksasyonlar ölçülerek Fe atomları arası mesafeler hesaplanabiliniyor. Kil-polimerlerin oluşturduğu nanokompozitlerin yapısını anlamak için FTIR ve Raman spektroskopik yöntemleri de kullanılan diğer yöntemlerdir [53].

3.4.2. Nanokompozitlerin Özellikleri

Polimer ve kil yada organokilden oluşan nanokompozitler çok küçük miktarlarda kil içerseler bile (≤ %5wt) saf polimere kıyasla çok daha gelişmiş mekanik özelliklere, termal dayanıma, iyonik iletkenliğe, düşük gaz geçirgenliğine ve optik geçigenlik özelliklerine sahip olurlar. Bu gelişmiş özelliklerin temel sebebi nanokompozit içindeki matriks ve kil tabakalarının yüzeylerinin etkileşimleridir.

3.4.2.1. Mekanik Özellikleri

Polimerlere organokil ilave edildiğinde oluşan hidrojen bağları nedeniyle gerilme özellikleri artar. Bu özellik kil konsantrasyonuna ve nanokompozitteki killer arası mesafeye bağlı olarak değişir.

Çekme-kopma testleri yapılarak polimerlerin ve nanokompozitlerin dayanabileceği maksimum kuvvetler tesbit edilir. Gerilme ve bükülme özellikleri belirlenir. Sabit sıcaklıkta uygulanan farklı gerilme (stress, σ) kuvvetlerine karşılık malzemenin gösterdiği tepkiler, yani şekil değiştirmeleri (strain, γ) belirlenir. Gerilme-şekil değiştirme eğrileri elde edilir. Bu eğrilerin eğimi malzemenin sertliği ve modüllerinin bir ölçüsüdür.

Mekanik dayanımı belirlemek için kullanılan diğer yöntem numuneye salınımlı gerilme kuvveti uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak şekil değiştirmeleri belirlemektir. Dinamik mekanik analiz (DMA) cihazı ölçümleri ile malzemenin titreşimi ve şekil değiştirmeleri sıcaklığa bağlı olarak ölçülür. Ölçümler sonucunda elastik modül (storage modulus, E'), kayıp-viskoz modül (loss modulus, E'') ve bunların oranı tanδ (E''/E') kullanılarak mobilite geçişi ve camsı geçiş (glass transition) sıcaklığı hesaplanabilir.

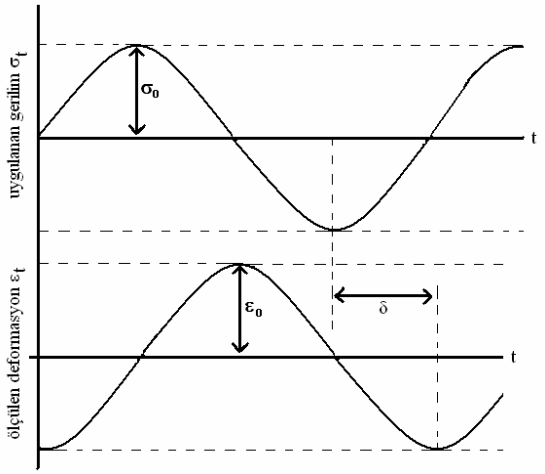
Malzemeye değişen sıcaklıklarda sinus dalgası olarak kayma gerilmesi uygulanır.

$$\sigma=\sigma_o \sin\omega t$$

Malzemenin elastik ve vizkoz tepkisinin toplamı olarak bir şekil değiştirmesi salınımı oluşur.

$$\varepsilon(t)=E\sigma_o \sin\omega t$$

ε(t) malzemenin t anındaki şekil değiştirmesi, E modülü, σ_0 sinüs dalgasının maksimumu yani uygulanan en büyük gerilmedir. $E\sigma_o = \varepsilon_0$ olarak maksimum gerilmedeki şekil değiştirmesi olarak tanımlanır.



Şekil 3.7 : Uygulanan gerilme ve ölçülen şekil değiştirmesi.

δ, iki dalga arasında oluşan faz farkıdır. Malzemeye uygulanan gerilme ve ölçülen şekil değiştirmesinden malzemenin modülleri hesaplanabilir.

Modüllerden birincisi enerjinin geri dönmesi yada saklanması olarak tanımlanan elastik (E') modüldür [54].

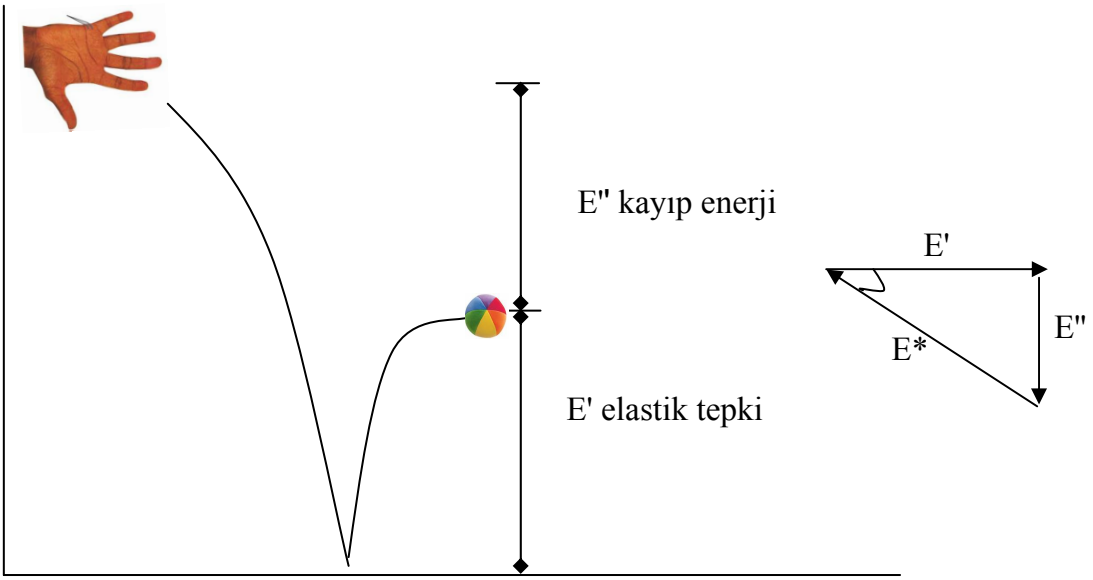
$$E' = (\sigma_0/\varepsilon_0)\,\mathrm{Cos}\delta = (f_0/bk)\,\mathrm{Cos}\delta$$

Diğer modül ise malzenin kaybettiği enerji olarak tanımlanan kayıp (E") modüldür.

$$E'' = (\sigma_0/\varepsilon_0)\,\mathrm{Sin}\delta = (f_0/bk)\,\mathrm{Sin}\delta$$

f_0 uygulanan kuvvet, b geometri faktörü, k pikin büyüklüğündeki yerdeğişim olarak tanımlanır.

E' ve E" yi açıklamak için serbest bırakılan bir topun enerjisini örnek gösterebiliriz. Top sıçradıktan sonra enerjisi ikiye ayrılır. Enerjinin kurtarılan kısmı E' ve enerjinin kaybedilen kısmı (sürtünmeden ve iç hareketlerden dolayı) E" olarak ifade edilebilir. E' ve E" arasındaki ilişkinin şematik gösterimi "Şekil 3.8" de verilmiştir.



Şekil 3.8 : E' ve E" arasındaki ilişkinin şematik gösterimi [54].

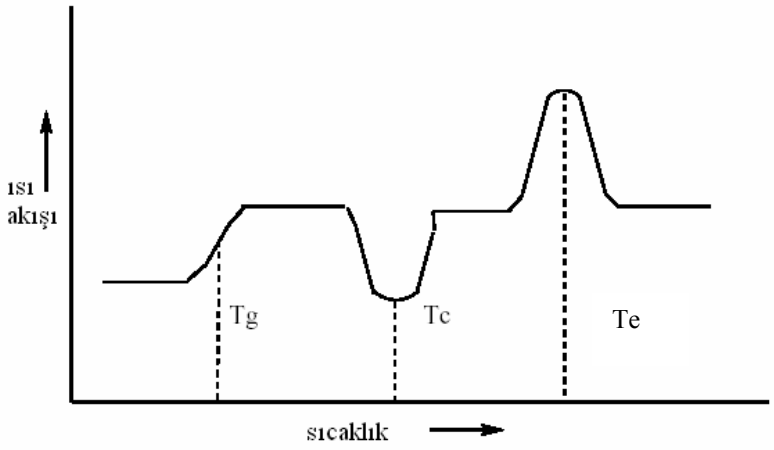
Modüllerin oranı E'/E"=tanδ sönüm (damping) olarak tanımlanır. Malzemenin enerjiyi kaybetmesi, moleküllerin yeni yerleşimleri ve iç sürtünmeleri hakkında bilgi verir ve geometriden bağımsızdır [54].

DMA ile malzemenin karakteristik sıcaklık davranışları da belirlenebilir.

3.4.2.2. Termal Özellikleri

Kil-polimer nanokompozitleri orjinal polimere göre daha yüksek camsı geçiş ve erime sıcaklıklarına, termal stabiliteye ve ateşe dayanım özellikelerine sahip olurlar.

Polimerlerin termal geçişleri diferansiyel taramalı kalorimetri (Differential Scanning Calorimetry, DSC) analizleriyle belirlenir. Termal geçişler polimer ısıtıldığında ortaya çıkan değişikliklerdir. Kristal özellikleri olan polimerin erimesi yada camsı geçiş termal geçişlere örnek olabilir. DSC camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı ve kristalleşme sıcaklığı gibi termal geçişleri belirlemek için kullanılan cihazdır. Cihaz iki özdeş tavadan (pan) oluşur. Birinci tavaya polimer kolunulur, diğeri ise referans olarak genellikle boş bırakılır. Tavaların altında ısıtıcı vardır. Isıtıcı çalıştırıldığında örneğin olduğu tava ve referans tava arasındaki ısı akış farkından yola çıkarak numunenin ısı akışlarını belirler.



Şekil 3.9 : Tipik bir DSC eğrisi.

Her polimer numunesi bütün geçişleri göstermeyebilir. Sadece kristal olmayan numuneler T_g değeri gösterirler.

Polimerlerin termal stabilitesi genellikle termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenir. Yüksek sıcaklıklardaki buharlaşmalardan sonra kütle kaybı sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanır. TGA cihazı kontrollü bir atmosferde, ısıtılan çok hassas bir terazi üzerindeki numunenin sıcaklıkla ısı kaybını belirleyen cihazdır. Polimer içine konulan kil parçacıkları gaz uçuculuğunu azalttıkları için termal stabiliteyi arttırırlar.

3.4.2.3. İyonik İletkenlik

Yapılan araştırmalar killerin polimerlerin iletkenliğini arttırdığı göstermiştir. Polimer içine kil konulduğunda polimerlerin kristalize olmalarını engeller. Polimer kristalleri yalıtkan olduğundan kristalize olamamaları iletkenliği arttırmaktadır. Kil tanecikleri yüklü ise yükleriyle iletkenliğe katkıda bulunabilirler.

3.4.2.4. Optik Geçirgenlik

Organokiller enine mikro boyutta olmalarına karşın kalınlıkları 1 nm boyundadır. Bu yüzden polimer matriksi içinde tek tek tabakalar halinde dağıldıklarında görünür ışıkta polimerin geçirgenliği ya değişmemekte veya az değişmektedir. Geleneksel kompozitlerde polimere ilave edilen tanecikler polimerin ışık geçirgenliğini gözle görünür oranda düşürürler. UV/görünür transmisyon spektroskopuyla bakıldığında ise nanokompozitin geçirgenliğinin saf polimere göre çok değişmediği gözlenmiştir. [48,53]

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmada kullanılan kil numunesi Bensan firmasından alınmış olup Edirne- Enez yöresine ait, XRD (Philips PW1140 model) ve IR (Jasco model 5300 FT/IR spektrofotometre) ile yapılan tanı analizlerinde değişebilir katyonu Ca olarak belirlenen bentonitik kildir. Ca-bentonit (CaMt) numunesi montmorillonitin yanısıra az miktarda illit, kuvars, feldispat ve kalsit içermektedir. Numune firma tarafından %35 nemli ortamda %4 ağırlık oranında $NaHCO_3$ ile yıkanarak Na aktif hale getirilmiştir (NaMt). Çalışmalarda NaMt kili, saflaştırılmış NaMt (SMt) kili ve bu killerin organik modifikasyona tabi tutulmuş organokilleri (ONaMt, OSMt) kullanılmıştır.

4.1. Saflaştırma İşlemleri

Killer kil minerallerinin yanında kristal ve kristal olmayan maddelerde içerirler. Bu maddelerin varlığı, kil partiküllerinin yapısı, şekli, tabaka yükü, katyon değiştirme kapasitesi (CEC), kil partiküllerinin kenar yapısı ve kenar yük yoğunluğu sistemin reolojisine önemli ölçüde etki eder [57]. Kil dispersiyonunda bulunan Fe-oksitler negatif yüklü olan kil minerallerini çevrelemekte ve net yükü pozitif yüklü hale getirerek sistemin kümeleşmesine neden olmaktadır. Ayrıca kil minerallerinin CEC ve tabakalar arası yükünün belirlenmesinde de etkindir [9].

Saflaştırma işlemleri sırasında oksitler, karbonatlar ve organik malzemeler uzaklaştırılarak bu malzemelerin kil numunelerinin yüzeyinde ve tabakalar arasındaki yükleri ekranlama etkisi azaltılmıştır. Sedimentasyon işlemleriyle <2μm parçacıklar ile daha büyükleri birbirlerinden ayrılmış ve parçacık boyutu dağılımı homojen hale getirilmiştir. Elektriksel çift tabaka kalınlığı azaltıldığında kısa mesafelerde partiküller arası elektriksel itmenin arttırılması, partikülerin kümeleşmesini engeller. Bu etki kil-su sistemine tuz ilave edilerek sağlanır. Bu amaçla sedimentasyonun ardından killer birçok defa tuz ile yıkanır. Ortamdaki tuzu uzaklaştırmak için saflaştırma işleminin son aşaması diyaliz işlemidir.

Nanokompozit hazırlamada saflaştırılmış kili kullanmanın en büyük avantajı, kil içerisinden kolloidal olmayan büyük parçacıkları uzaklaştırmaktır. Bu parçacıklar nanokompozitte kilin homojen dağılmasını engeller ve bulundukları bölgede homojenliği bozarlar. Killerin polimer içerisine homojen dağılabilmesi ve yabancı parçacıkların uzaklaştırılması için saflaştırma en etkin yöntemdir.

4.1.1. Fe-oksidi Uzaklaştırma

300 gr NaMt, 1L monodestile su, içeriğinde Na-sitrat dihidrat, $NaHCO_3$, NaCl olan 1,25L sitrat bufer (pH=8.6) olan karışıma 1M 'lık sitrik asit ilavesi (~1ml ile pH=7.5 'a ayarlandı) ile mekanik karıştırıcıda (Framo-Geratetechick R-20 Electronic) 1 saat karıştırıldı ve 70°C lik su banyosuna konuldu. Dispersiyonun sıcaklığı 70°C olduğunda karışıma 60 gr $Na_2S_2O_4$ az miktarlarda eklenerek 48 saat karıştırıldı. Karışım soğuduktan sonra 20 dakika boyunca 4000 rpm de santrifüj (Bechmanoulter Avanti J-30I Centrifuge) edildi.

4.1.2. Karbonatların Uzaklaştırılması

Santrifüj işleminden sonra serum döküldü, kalan kil ağırlıklarına eşit miktarlarda HCl-NaCL bufer ile 3 kez yıkandı.

5.1.1. ve 5.1.2. adım 2 kez tekrarlandı.

4.1.3. Organik Malzemeleri Uzaklaştırma

Kile 3L 0,5M Na-asetat eklendi. 80-90°C ye kadar ısıtıldı. Üzerine 750 ml H_2O_2 ilave edildi. 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına düştükten sonra 2 kez 1M NaCl ile yıkandı ve santrifüj edildi. Ardından 2. adım tekrar edildi.

4.1.4. Sedimantasyon

Sedimentasyon, partikül boyutu dağılımını belirmek için gravitasyonel kuvvetler altında ya da santrifüj koşullarında yapılan işlemdir [9]. Parçacık boyutu 2 μm den küçük olan parçacıkların sedimentasyon tüpünün (1 m uzunluğunda 14 cm çapında cam tüp) dibine inmesi için gereken süre Stoke eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Böylece 2 μm den küçük ve büyük kil patikülleri birbirlerinden ayrılmıştır.

Sedimentasyon için kalan kil 30 L su ile 24 saat dispers edildi ve ardından 3'e bölünerek sedimantasyon kabına konuldu. Her bir sedimantasyon için 48 saat

beklendi ve 2 mikron altındaki parçacıklar ayrı kaplarda toplandı. Sedimentasyondan sonra elde edilen dispersiyonlar 250 ml lik 4 ayrı kaplara konularak her biri 24 saat 4000 rpm de (Hettich Rotina 35 marka santrifujde) çöktürüldü. Her seferinde serum dökülerek işleme devam edildi.

4.1.5. Diyaliz İşlemi

Diyaliz işlemi için Sigma marka 43 mm genişliğinde, 27 mm çapında selulozik diyaliz membranları (tüpleri) kullanıldı. Diyaliz işlemine başlamadan önce tüpler bir ön hazırlıktan geçirildi.

Diyaliz tüplerinin hazırlanışı:

Tüpler 1m boyunda kesildi.
30 dakika 1mM EDTA ile kaynatıldı.
30 dakika 10 mM $NaHCO_3$ ile kaynatıldı.
2 kere 10 dakika deiyonize su ile kaynatıldı.

Hazırlanan tüplerin içine santrifüj edildikten sonra 2 L suda dispers edilen kil numuneleri konuldu ve uçları bağlandı. Tüpler monodestile su içine konuldu ve magnetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak diyaliz işlemine başlandı. Su 3-4 saatte bir kez değiştirilerek iletkenlik kontrolu (WTW Inolab pH7Cond level 1 model) yapıldı. İletkenlik, işlem başladığında yaklaşık 2 mS/cm iken, diyaliz işlemi süresince sürekli azaldı ve iletkenlik 7-8 μS/cm ye düştüğünde işlem bitirildi. Bu işlem yaklaşık 10 gün sürdü.

4.1.6. Kurutma İşlemi

Kurutma işlemi için diyaliz tüplerinden çıkarılan killer plastik kaplara konuldu. Her kap yaklaşık 10 dakika kadar sıvı azotun içerisinde bekletilerek kil numunelerinin donması sağlandı. -45 °C de 76 mmHg vakumda yaklaşık üç hafta bekletildi. Killerin büyük kısmının kurumadığı görüldü. Kurumayan kısım etüvde bir hafta 40°C de bekletilerek kurutuldu.

4.1.7. Öğütme İşlemi

Kuruyan kil numuneleri Retsch marka bilyalı değirmende 40 dakika 4500 rpm hızında öğütüldü. Böylece NaMt numunesinin saflaştırma işlemleri bitmiş oldu. Saflaştırılmış numune **SMt** olarak etiketlendirildi.

4.2. Kimyasal Analiz

Silisyum-oksit gravimetrik yöntem ile diğer tüm oksitler atomik absorbsiyon spektrofotometre (Perkin Emler Model 3030) cihazı ile belirlenmiştir.

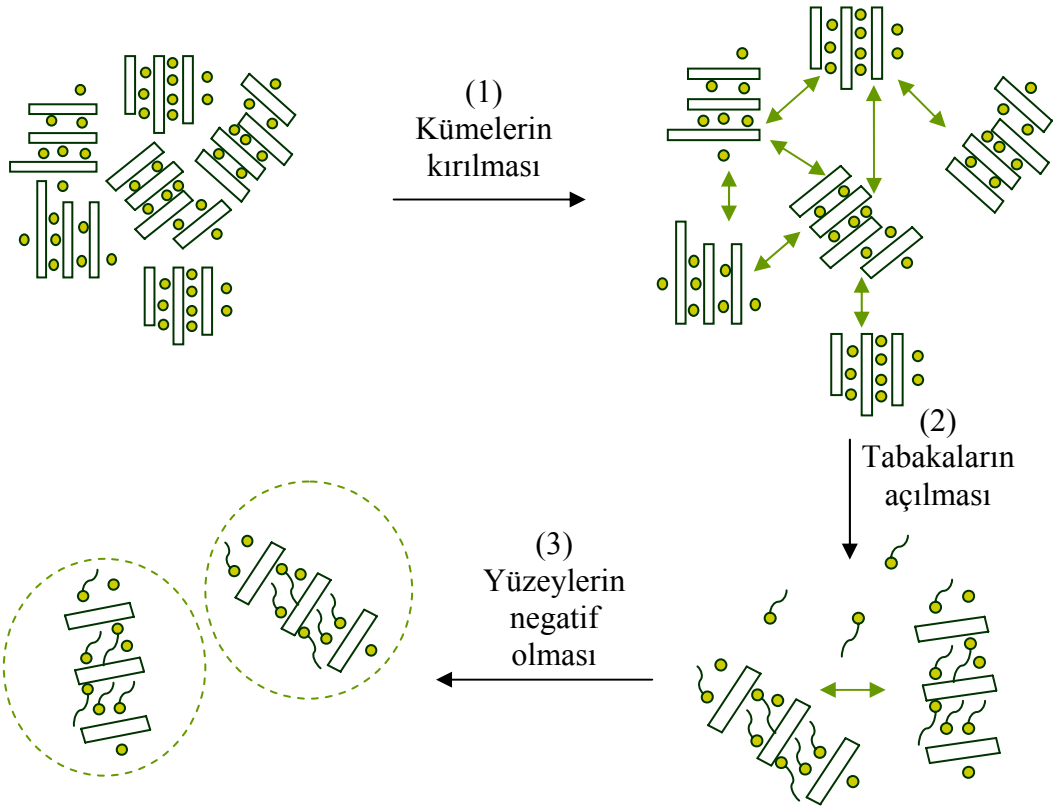
CaMt, NaMt ve SMt killerinin kimyasal analiz sonuçları "Tablo 4.1" de verilmiştir.

Tablo 4.1 : CaMt, NaMt ve SMT numunelerinin kimyasal analiz sonuçları

Numune	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	CaO	K_2O	MgO	MnO	TiO_2	P_2O_5
CaMt	60.18	18.49	5.65	1.41	4.60	2.31	2.39	0.11	0.68	0.37
NaMt	58.89	18.73	3.71	3.36	4.34	2.70	2.62	0.09	0.49	0.34
SMt	62.3	19.55	4.72	1.89	0.65	0.84	2.04	--	0.66	--

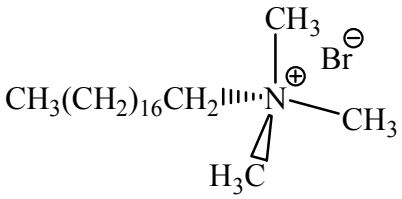
4.3. Organokillerin Hazırlanışı

Polimer ile killerin etkileşimlerini arttırmak için killerin tabakalar arasını açmak ve kili organofilik hale getirmek gerekir. Bu amaçla killer katyonik yüzeyaktifler ile modifiye edilir. Bu modifikasyonlar yapılırken killer ile yüzeyaktif maddelerin etkileşimlerini belirleyerek istenilen tüm özelliklere sahip organokil üretmek mümkündür. Kil ve polimerlerin etkileşimlerini arttırmak için; kil kümelerinin kırılması, killerin tabakalar arası mesafesinin arttırılması ve yüzeylerinin tamamının kaplanmaması gerekir. İstenilen özellikler "Şekil 4.1" de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Kil partiküllerinin organokil partiküllerine dönüşmesi için gereken işlemlerin şematik olarak gösterilmesi

Çalışmalarda katyonik yüzeyaktif maddesi olarak Oktadesil trimetilamonyumbromür (ODTABr, $C_{21}H_{46}BrN$, Fluka, molekül ağırlığı 392,52 gr/mol) kullanılmıştır.



Şekil 4.2 : ODTABr katyonik yüzeyaktifinin açık formülü

21 karbondan oluşan yüzeyaktif molekülünün zincir uzunluğu (l_c):

$$l_c = 0.21 + (0.127 \times C_{n-1})$$

formülünden (C_{n-1}=karbon sayısı-1) [58], 2,75 nm olarak hesaplanmıştır.

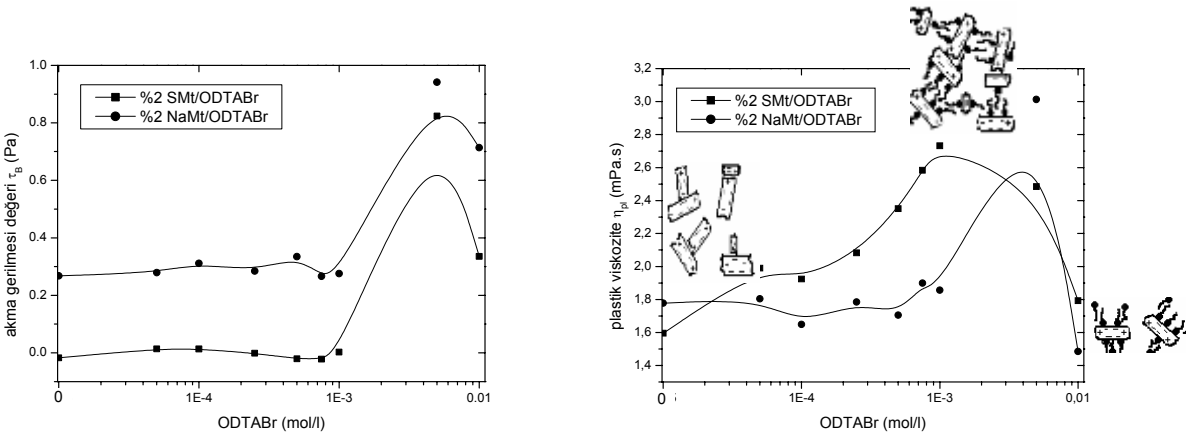
4.3.1. Kümelerin Kırılması

Kil partiküllerinin ve kümelerinin birbirleriyle olan etkileşimlerini belirlemek için reolojik ölçümler yapılmıştır. Reolojik ölçümlerde ilave edilecek olan yüzeyaktifin konsantrasyon aralığını belirlemek için kritik koagülasyon (C_k) testleri yapılmıştır.

Kritik koagülasyon değeri, bentonit-su sistemlerine yüzeyaktif, tuz veya polimer ilave edildiğinde sistemin kararlılığında ve davranışında değişikliğin görüldüğü konsantrasyon değeridir.

C_k değerlerini belirlemek için ODTABr yüzeyaktifi 1.10^{-6} mol/l ile 1.10^{-2} mol/l aralığında (35°C de), % 0.25 ağırlık oranında NaMt ve SMt killerine ilave edildi. SMt numunesi için ODTABr ile muamele edildiğinde C_k değeri $4{,}5.10^{-4}$ mol/l olarak, NaMt numunesi için ise bu değer 3.10^{-4} mol/l olarak belirlendi. Bu fark kil numunelerinin katyon değiştirme kapasitelerinden kaynaklanmaktadır. Kil partiküllerinin etkileşimlerini belirlemek için seçilen konsantrasyon aralığı C_k değeri civarındaki konsantrasyonlardır.

Su bazlı %2'lik NaMt ve SMT dispersiyonlarına 5.10^{-5} - 10^{-2} mol/l aralığında farklı konsantrasyonlarda ODTABr yüzeyaktifi ilave edilmiştir. Elde edilen tüm dispersiyonlarda reolojik parametreleri Brookfield LV III model reometre ile belirlenmiş, ölçüm neticeleri ile çizilen akma gerilmesi ve plastik viskozite değerlerini yüzeyaktif konsantrasyonunun fonksiyonu olarak gösteren eğriler "Şekil 4.3 a ve b" de verilmiştir. Na aktif ve saflaştırılmış kil numuneleri dispersiyonlarının akış özellikleri üzerinde yüzeyaktifin etkinliğinin yaklaşık aynı olduğu ancak sayısal farklılıkların olduğu görülmektedir. Yüzeyaktif 10^{-3} mol/l konsantrasyonundan sonra etkili olmakta önce ortamın reolojik parametrelerinin artmasına neden olmaktadır. Yüzeyaktifin kil partikül yüzeylerine tutunması birim hücre aralıklarına girmesi ve yüzeye tutunan moleküllerin kuyruk kısımlarının birbirlerine dolanması ile akmaya daha büyük direnç gösterebilen kümeler meydana gelmektedir. Ancak yüzeyaktif konsantrasyonu daha da arttırıldığında bu yapıların dağılması ile ortamın akıcılığı artmaktadır ki bu durum nanokompozit yapımı için elverişli bir durumdur [70].



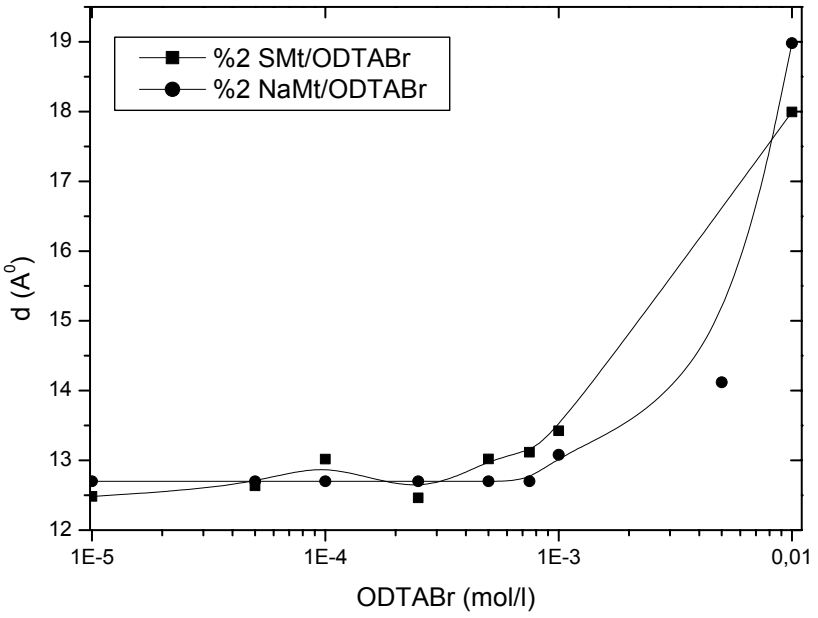
(a) (b)

Şekil 4.3 : SMt ve NaMt killerinin; ODTABr yüzeyaktifinin farklı konsantrasyonları ile hazırlanan dispersiyonlarının (a) akma gerilmesi değerlerinin (b) plastik viskozitelerinin konsantrasyonlar ile değişim grafikleri

Reolojik ölçüm sonuçlarına göre 0,01 mol/l ODTABr konsantrasyonunda her iki kil numunesinde de kümelerin kırıldığı gözlenmektedir.

4.3.2. Tabakaların Açılması

Tabakalar arası mesafeler (d_{001}) Philips PW1040 XRD cihazında belirlenmiştir.



Şekil 4.4 : SMt ve NaMt killerinin basal mesafelerinin ODTABr konsantrasyonu ile değişimi

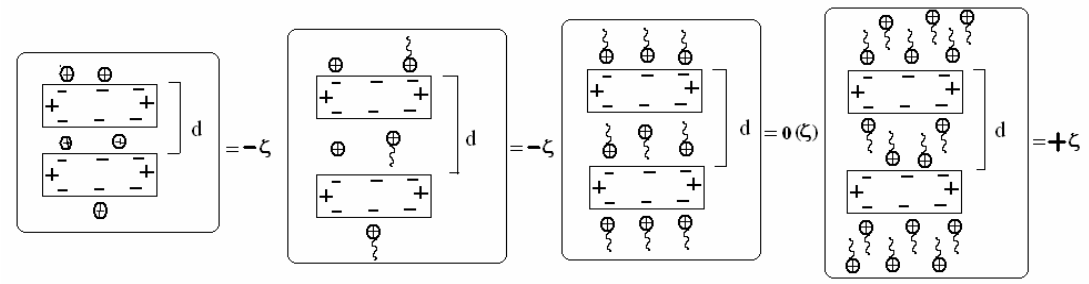
Tablo 4.2 : SMt ve NaMt killerinin ODTABr ilavesi ile oluşan basal mesafeleri ve basal boşlukları

ODTABr	d (Å)		Δd (Å)	
	NaMt	SMT	NaMt	SMT
0	12.7	11.5	--	--
5.10^{-5}	12.7	12.63	--	1.13
1.10^{-4}	12.7	13.02	--	1.52
$2{,}5.10^{-4}$	12.7	12.46	--	0.96
5.10^{-4}	12.7	13.02	--	1.52
$7{,}5.10^{-4}$	12.7	13.12	--	1.62
1.10^{-3}	13.08	13.42	0.38	1.92
0,005	14.12	--	1.42	--
0,01	18.98	17.99	6.28	6.5

ODTABr yüzeyaktifi ilk ilavelerde tabakalar arasında çok etkin davranmamaktadır. 0,01mol/l ODTABr ilavesinde NaMt'in tabakalar arası mesafeyi 6,28 Å arttırken SMt'nin tabakalar arası mesafeyi 6,5 Å arttırmıştır. Literatüre göre her iki değerde yüzeyaktif moleküllerinin tabaka aralığında tabakalara paralel ve iki tabaka şeklinde yerleştiğini göstermektedir [52].

4.3.3. Yüzeylerin Negatif Olması

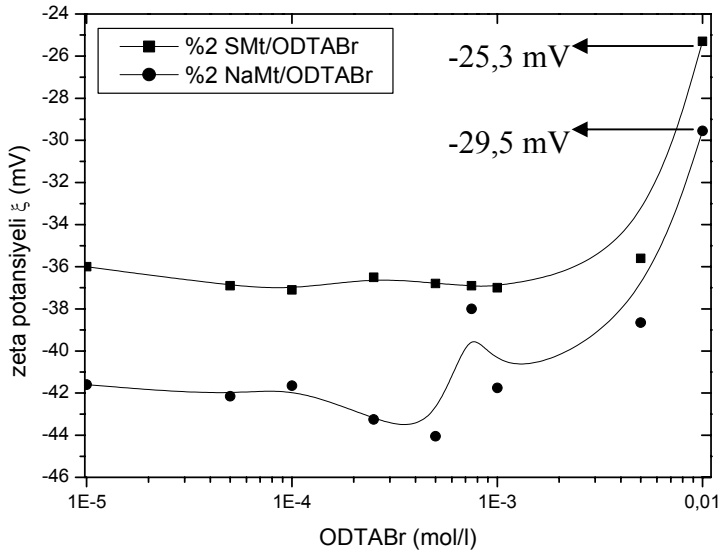
Katyonik yüzeyaktif maddeler negatif yüklü kil yüzeyine elektrostatik olarak tutunabilirler. Bu tutunmalar kil yüzeyini tamamen kapladığında elektriksel olarak kil yüzeyi nötürlenir (sıfır yük noktası). Yüzeyi nötrlenmiş kil dispersiyonuna yüzeyaktif madde ilave edilmeye devam edildiğinde yüzeyaktiflerin kuyruk kısımları birbirleri ile etkileşmeye başlar ve kil yüzeyi pozitif olarak yüklenir. "Şekil 4.5" de kile artan miktarlarda ilave edilen yüzeyaktiflerin kil ile etkileşimleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.5 : Yüzeyaktif moleküllerin killer ile etkileşimlerinin şematik gösterimi

Her üç kil tipini de ilave edilen yüzeyaktif konsantrasyonu ayarlanarak elde etmek mümkündür. Yaptığımız bir araştırmada nanokompozit eldesi için en uygun kil tipinin yüzeyleri negatif olan kil olduğu gösterilmiştir [67,68]. Sıfır yük (yüksüz yüzeyler) yüzeyli kil elektriksel ölçümlerde, pozitif yük yüzeyli kil ise XRD ölçümlerinde (organiklere ait piklerin kil pikini örtmesi nedeniyle) sonuç vermediği için negatif yük yüzeyli killerin daha uygun olduğu belirtilmiştir.

ODTABr yüzeyaktifinin NaMt ve SMt killeri ile su bazlı dispersiyonlarında yüzey yüklerinin değişimi elektrokinetik ölçümler Zetasizer 2000 (Malvern) cihazı ile belirlenmiştir. NaMt ve SMt numunelerinin su bazlı dispersiyonlarında elde edilen zeta potansiyeli değerleri ile çizilen, zeta potansiyelini yüzeyaktif konsantrasyonunun fonksiyonu olarak veren eğriler aşağıdaki "Şekil 4.6" da verilmiştir.



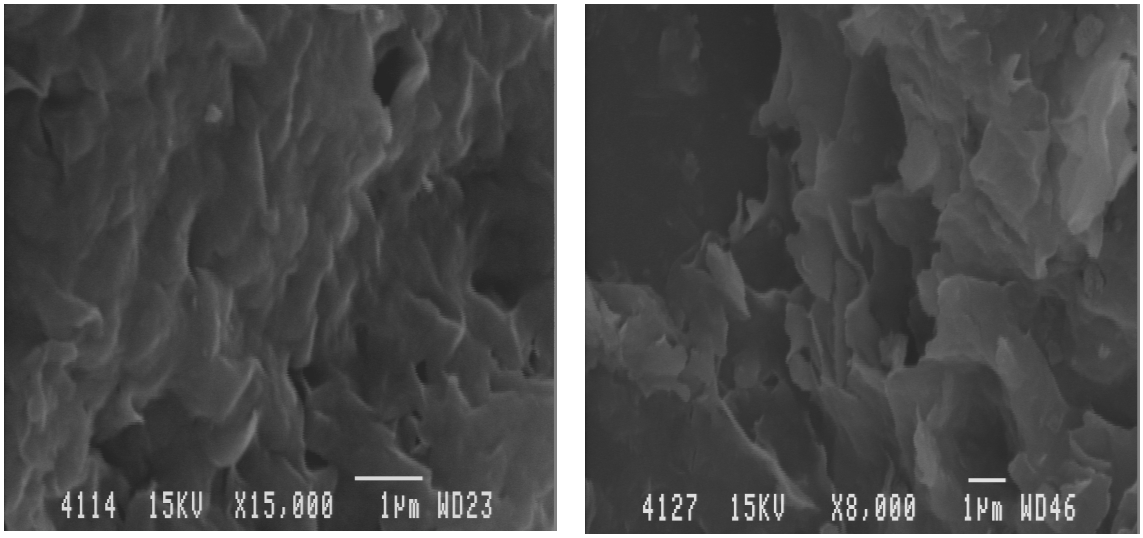
Şekil 4. 6 : SMt/ODTABr ve NaMt/ODTABr dispersiyonlarının zeta potansiyellerinin yüzeyaktif konsantrasyonu ile değişim grafikleri

Zeta potansiyeli ölçümlerinden yüzeyaktif moleküllerinin NaMt numunesi dispersiyonlarında SMt dispersiyonlarına göre kil partikül yüzeylerine bir miktar daha çok tutundukları anlaşılmıştır. Çalışılan aralıkta sıfır yük noktası elde edilmemiştir. 0,01 mol/l ODTABr katkısında her iki kil numunesininde yüzeyleri negatif yüklüdür.

4.3.4. Organokil Üretimi

Organokil hazırlanması için yapılan öncü çalışmalarda istenilen tüm özellikleri (kümelerin kırılması, tabakaların açılması, yüzeylerin negatif olması) ODTABr yüzeyaktifinin 0,01 mol/l konsantrasyon değerinde sağladığı gözlenmiştir.

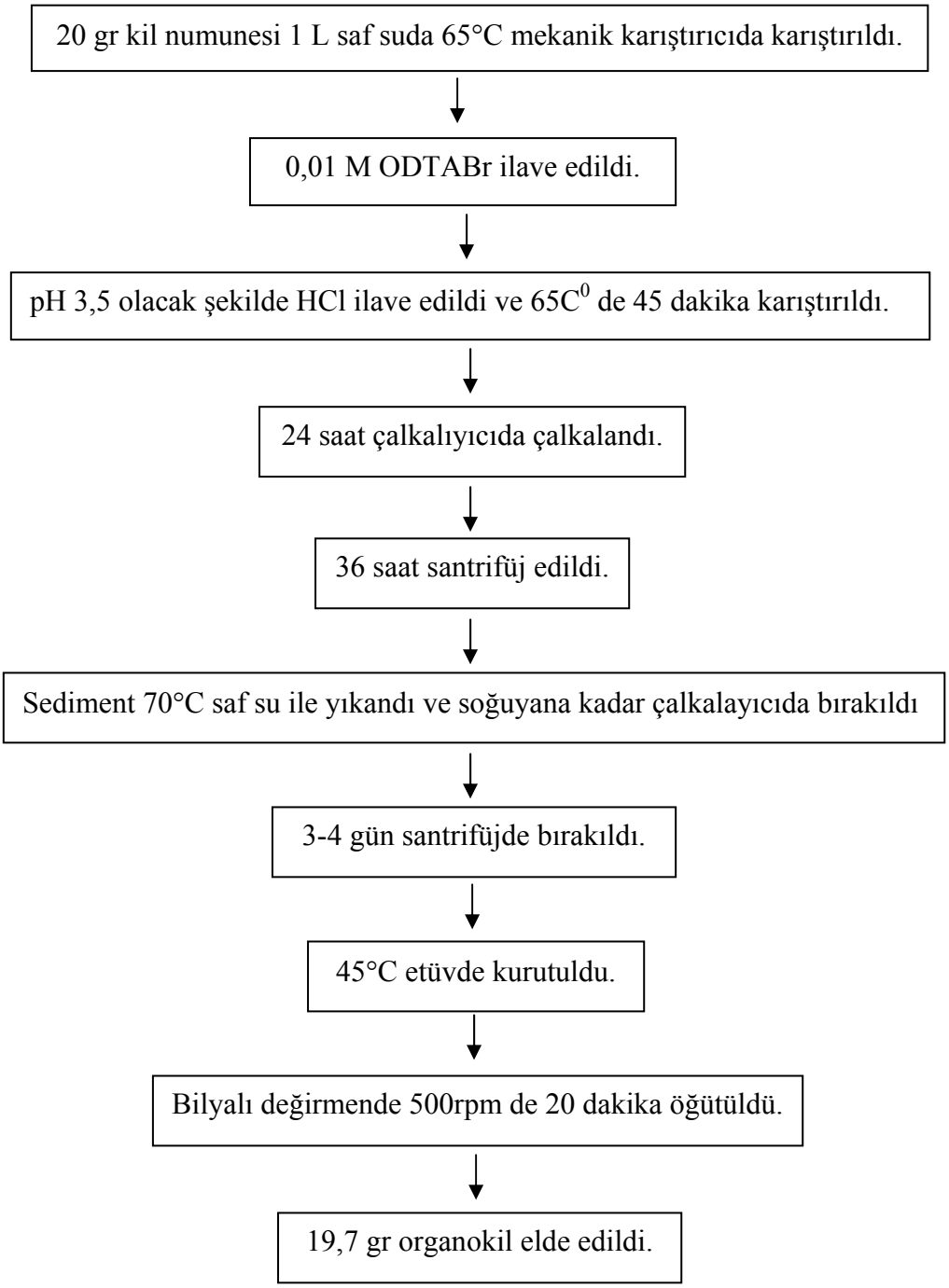
Killerin asidik ortamda tabakalarının arası genişlediği de yapılan çalışmalarda belirlenmiştir. "Şekil 4. 7" de taramalı elektron mikroskobunda (SEM) (JEOL JSM-840 elektron mikroskobu) NaMt numunesinin doğal pH sında (8-9) ve pH 4 değerinde alınan resimlerinde bu durum gözlenmektedir [59].



(a) (b)

Şekil 4.7: NaMt numunesinin (a) doğal pH (8-9) ve (b) pH 4 deki SEM fotoğrafları

Organokil hazırlamak için izlenilen yol "Şekil 4.8" de şematik olarak gösterilmiştir. Yöntem NaMt ve SMt killeri için ayrı ayrı uygulanmıştır.



Şekil 4.8: Organokil hazırlama reçetesinin şematik gösterimi

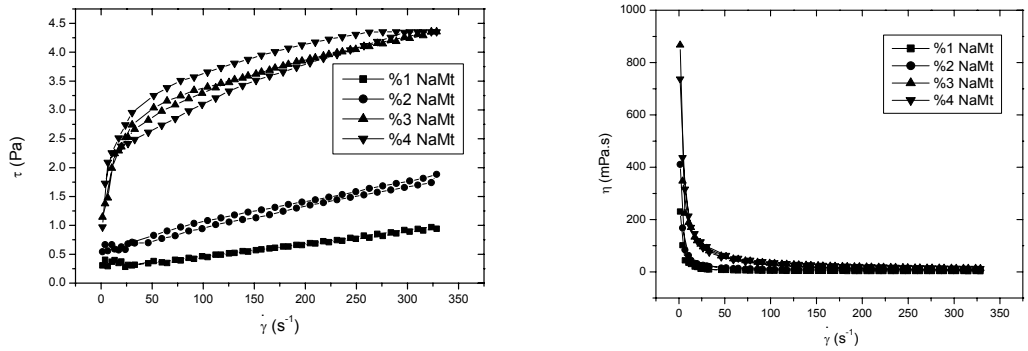
NaMt kilinden elde edilen organokil ONaMt ve SMt kilinden elde edilen organokil OSMt olarak isimlendirildi.

4.4. NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt Killerinin Karakterizasyonu

Killerin özellikleri farklı yöntemlerle belirlenmiştir. Akış davranışları ve akış modelleri reolojik ölçümler ile, yüzey yükleri ve flokülasyon davranışları elektrokinetik ölçümler ile saptanmış yapısal karakterizasyonları XRD ile yapılmış, katyon değiştirme kapasiteleri (CEC) metilen mavisi yöntemi ile bulunmuştur.

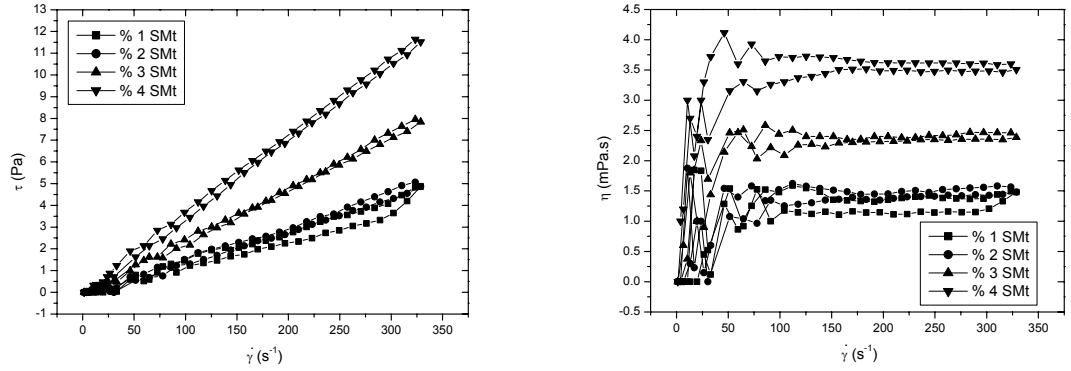
4.4.1. Reolojik Özellikler

Kil numunelerinin su bazlı dispersiyonlarına ait reolojik parametreler dört farklı katı oranına göre belirlenmiş olup ve kayma gerilmesi-kayma şekil değiştirmesi hızı ve görünür viskozite-kayma şekil değiştirmesi hızı grafikleri "Şekil 4.9., Şekil 4.10., Şekil 4.11. ve Şekil 4.12." de gösterilmiştir. Ölçümler numunelerin doğal pH larında yapılmıştır. Çizilen kayma gerilmesi-kayma şekil değiştirmesi hızı ve görünür viskozite-kayma şekil değiştirmesi hızı eğrilerinden çalışılan tüm katı oranları için dispersiyonların akış modelleri belirlenmiştir.



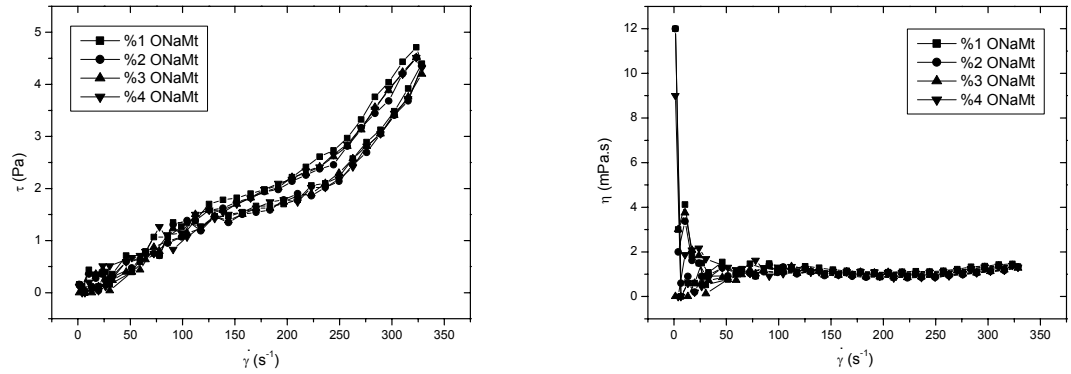
(a) (b)

Şekil 4.9: NaMt kilinin katı oranına göre (a) kayma gerilmesi (b) görünür viskozite kayma şekil değiştirmesi hızı grafikleri



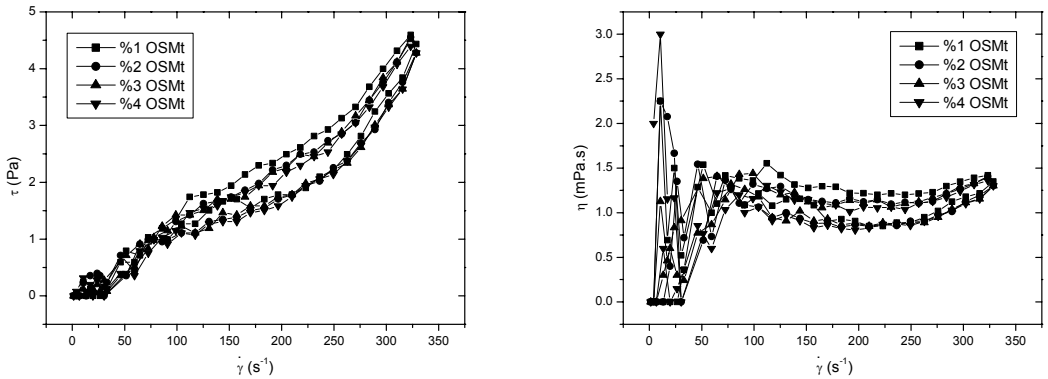
(a) (b)

Şekil 4.10: SMt kilinin katı oranına göre (a) kayma gerilmesi (b) görünür viskozite kayma şekil değiştirmesi hızı grafikleri



(a) (b)

Şekil 4.11: ONaMt kilinin katı oranına göre (a) kayma gerilmesi (b) görünür viskozite kayma şekil değiştirmesi hızı grafikleri



(a) (b)

Şekil 4.12: OSMt kilinin katı oranına göre (a) kayma gerilmesi (b) görünür viskozite kayma şekil değiştirmesi hızı grafikleri

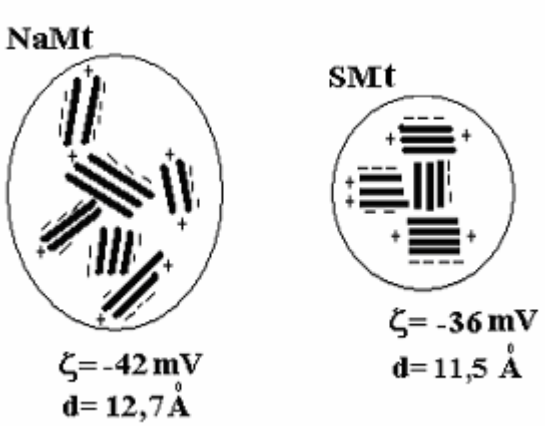
NaMt dispersiyonları 4 farklı kil konsantrasyonu içinde Bingham plastik akış modeline uyumlu akış gösterirken SMt dispersiyonlarında % 1 ve % 4 'lük kil konsantrasyonu ile hazırlananlar Bingham plastik akış modeline uyarken % 2 ve % 3 kil içeren dispersiyonlar yaklaşık Newtonyen akış göstermişlerdir. ONaMt ve OSMt organokillerinin kullanıldığı dispersiyonların akış türü Newtonyen akış modeline uymaktadır. Bu dispersiyonlarda akma gerilmesi değerinin bulunmamasının nedeni kil taneciklerinin arasında etkileşimin az olmasıdır. "Tablo 4.3" de kil numunelerine ait katı oranına göre belirlenmiş akma-gerilmesi değerleri (τ_B), plastik viskozite (η_{pl}) ve 125 s^{-1} hızındaki görünür viskozite (η_g) değerleri verilmiştir.

Tablo 4.3: Kil numunelerinin katı oranına göre akma gerilmesi (Pa) plastik viskozite (mPa.s) ve görünür viskozite (mPa.s) değerleri

	NaMt				SMt				ONaMt				OSMt			
	%1	%2	%3	%4	%1	%2	%3	%4	%1	%2	%3	%4	%1	%2	%3	%4
τ_B	0.22	0.61	2.95	2.64	0.03	--	--	0.02	--	--	--	--	--	--	--	--
η_{pl}	2.32	3.54	4.44	5.67	1.38	1.60	2.52	3.51	1.43	1.31	1.38	1.38	1.31	1.28	1.34	1.28
η_g	5.15	10.6	3.47	3.32	1.55	1.58	2.40	3.72	1.36	1.26	1.26	1.26	1.42	1.29	1.19	1.23

4.4.2. Elektrokinetik Ölçümler

NaMt numunesi için zeta potansiyel değeri -42 mV olarak SMt numunesi için -36mV olarak belirlenmiştir. Bu değerler ortamların defloküle durumda olduğunu gösteren değerlerdir. Özellikle NaMt dispersiyonları tanecikler arası elektrostatik itmenin büyük olduğu kararlı dispersiyonlardır. NaMt kilinin % 2 dispersiyonlarına ait elektrokinetik ölçüm neticeleri reolojik ölçüm neticeleri ile karşılaştırıldığında reoloji sonuçlarında gözlemlemiş olduğumuz jel yapının taneciklerin bitişmeleri (kümeleşmeleri) ile ilişik olmadığını negatif yüklü taneciklerin birbirlerini kuvvetle itmeleri neticesi oluşan itme jelininden kaynaklandığı anlaşılmaktadır [12-14]. Diğer yandan zeta potansiyel değerlerindeki farklılık olası bitişme modellerinin birbirinden farklı olduğunu göstermektedir. NaMt taneleri farklı bitişmeler (kenar/kenar, kenar/yüzey) yaparken SMt taneleri yüzey yüklerini örtecek şekilde bitişmekte ve daha kalın kümeler oluşturmaktadırlar. Suda NaMt ve SMt dispersiyonlarındaki kil partiküllerinin birbirleri ile olası bitişme şekilleri "Şekil 4.13" de şematik olarak gösterilmiştir.

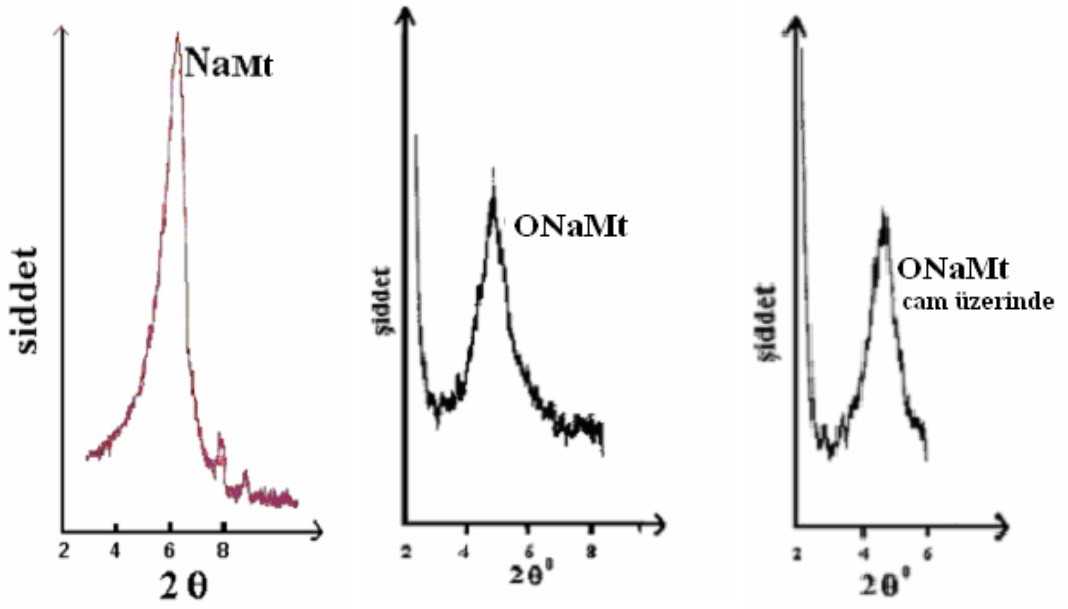


Şekil 4.13: Suda NaMt ve SMt dispersiyonlarındaki kil partiküllerinin birbirleri ile olası bitişme şekillerinin şematik gösterimi

Organik modifikasyonlardan sonra elde edilen ONaMt kili için bu değer -13,5 mV ve OSMt kili için -31,1 mV olarak belirlenmiştir. Bu değerlerden yüzeyaktifin NaMt kili yüzeylerine daha çok tutunduğu ortamın floküle olmasını sağladığı anlaşılmaktadır. Bu durum reoloji neticeleri ile uyumludur. ONaMt ile hazırlanan dispersiyonların reolojik parametreleri için daha büyük değerler bulunmuştur.

4.4.3. Yapısal Karakterizasyon

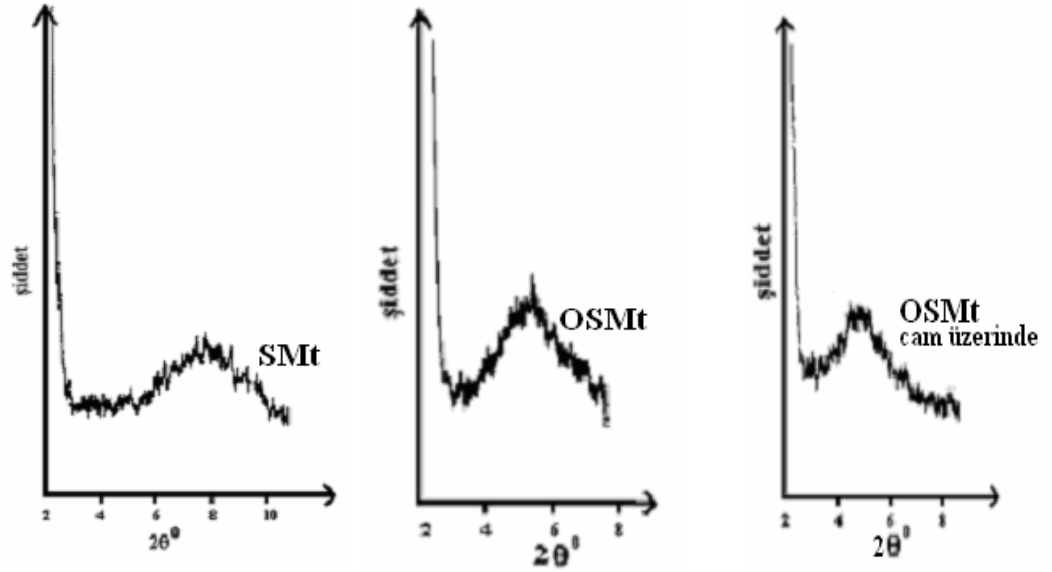
Killerin ve organokillerin yapısal karakterizasyonları XRD analizi Philips PW1040 cihazı ile yapılmış ve tabakalar arası mesafeler belirlenmiştir. "Şekil 4.14a" da montmorillonitin karakteristik piki (12.71 Å) gözlenmiştir. "Şekil 4.14b" de organokilin toz halindeki, "Şekil 4.14c" de ise cam üzerinde, oda sıcaklığında kurutulması sonrası elde edilen XRD difraktogramları verilmiştir.



d=12,71Å ⟶ d=17,83Å ⟶ d=19,19Å

(a) (b) (c)

Şekil 4.14: (a) NaMt, (b) ONaMt killerinin ve (c) ONaMt nin suda dispers edildikten sonra cam üzerinde kurutulmuş halinin, XRD difraktometreleri



d=11,54Å ⟶ d=16,35Å ⟶ d=17,83Å

(a) (b) (c)

Şekil 4.15: (a) SMt, (b) OSMt killerinin ve (c) OSMt nin suda dispers edildikten sonra cam üzerinde kurutulmuş halinin, XRD difraktometreleri

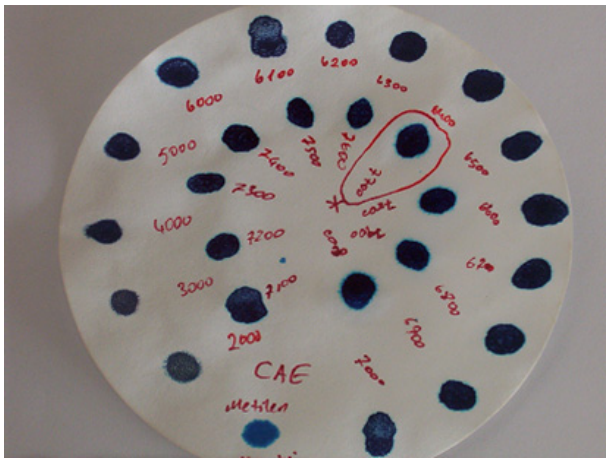
NaMt kilinin basal aralığı 12,71 Å SMt kilinin 11,54 Å olarak saptanırken ONaMt organokilinde 19,19 Å ,OSMt organokilinde 17,83 Å olarak belirlenmesi yüzeyaktifin birim hücre aralığına yerleştiğini ve aralığı genişlettiğini göstermektedir. Modifikasyon sonrası basal aralık NaMt kilinde 6,48 Å , SMt kilinde 6,29 Å kadar genişlemiştir. Bu değerler literatüre göre yüzeyaktif moleküllerini silikat tabakalarının aralığında iki tabakalı olarak tanımlanan bir düzende yerleştiğini göstermektedir [52,60,61].

4.4.4. Metilen Mavisi Adsorbsiyonu Yöntemi ile Katyon Değiştirme Kapasitesi Hesabı

Metilen mavisi yöntemi, reaktif killerin değişebilir katyonlarının miktarını hesaplamak için kullanılan bir yöntemdir. Yöntemde esas olan metilen mavisi katyonlarının kilin değişebilir katyonları ile yerdeğiştirmesidir. Kil değişebilir katyonları miktarınca metilen mavisi adsorblar. Doyuma ulaştıktan sonra eklenen metilen mavisi iyonları dispersiyonda serbest kalır. Metilen mavisi iyonlarının serbest kaldığı konsantrasyondan yola çıkarak kilin adsorbladığı metilen mavisi miktarı hesaplanır ve taşıdıkları yük miktarı kadar kilin katyon değiştirme kapasitesi olduğu belirtilir. Gerçekte kilin katyon değiştirme kapasitesi hesaplanan değerden küçük bir miktar daha fazla olduğu bilinmektedir.

3.20 gr metilen mavisi ($C_{16}H_{18}N_3SCI$) 1L lik su içinde çözüldüğünde 1 cm^3 'lük hacminde 0,01 meq yük vardır.

Metilen mavisi çözeltisi 1 gr kuru kil üzerine 0,5 ml lik hacimler olarak damlatılır (hasasiyeti arttırmak için bu miktar 0,1 ml de olabilir). Her metilen mavisi damlatıldıktan sonra kil karıştırılır ve filitre kağıdı üzerine dispersiyondan damlatılır. Filitre kağıdı üzerinde damlatılan kilin etrafında saf metilen mavisinin filitre kağıdında bıraktığı renkten oluşana kadar işleme devam edilir. Kilin etrafında mavi halka oluştuğunda kil metilen mavisine doymuştur "Şekil 4. 16" ve buraya kadar kile eklenen miktar ile kilin katyon değiştirme kapasitesi hesaplanır.



Şekil 4.16: CaMt kilinin katyon değiştirme kapasitesinin belirlendiği filtre kağıdı

Literatürde katı oranı belirli olan bir kil dispersiyonunda killerin değişebilir katyonlarının oluşturduğu monovalent katyon mitarlarıda hesaplanabilmektedir [33].

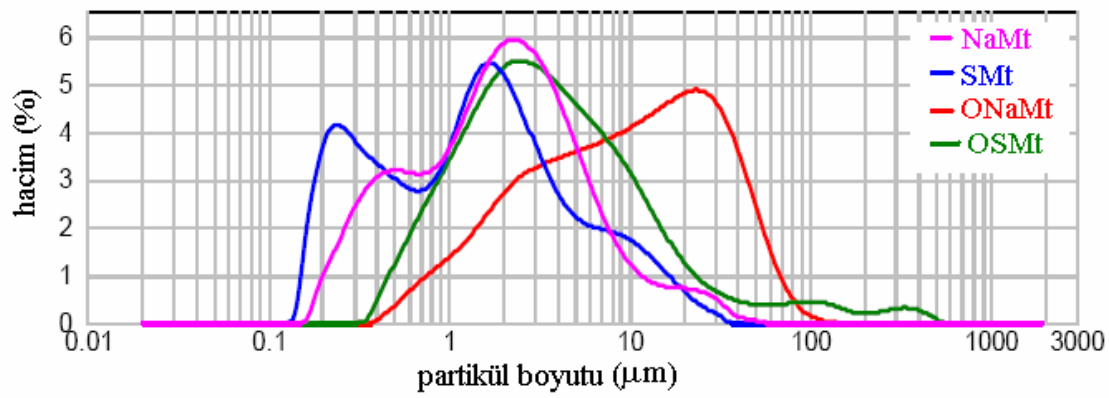
Tablo 4.4: Kil numunelerinin CEC ve monovalent yük miktarları

NUMUNE	CEC (meq/100gr)	%0.25 katı oranında monovalent yük miktarı (mmol/l)
CaMT	77	1.93
NaMt	89	2.23
SMt	103	2.58
ONaMt	12	0.30
OSMt	14	0.35

"Tablo 4.4"de Kil numunelerinin CEC ve monovalent yük miktarları verilmiştir Ca iyonunun birim hücre aralığına daha sıkı bağlı olması nedeniyle CaMt kilinin CEC değerinin NaMt ve SMt killerine göre daha küçük olması beklenen bir neticedir. Aynı şekilde tabaka aralığında alkil amonyum tuzlarının bulunduğu organokillerin CEC değerlerinin daha da küçük değerler olarak saptanması çok az değişebilir katyon bulunması nedeniyle beklenen bir sonuçtur. Monovalent yük miktarı CEC değerlerinden hesaplanmış olup yüzde oranı verilen dispersiyondaki katyon miktarını belirtmektedir.

4.4.5. Tane Boyutu Dağılımı Ölçümleri

Ağırlıkça % 2 oranında suda dağıtılan numuneler bir gece boyunca çalkalıyıcıda, 4 saat boyunca utrasonik banyoda bırakılarak tane boyutu ölçümü Malvern Master sizer 2000 cihazında yapılmıştır. Cihaz optik metod ile çalışmakta olup 0.02 - 2000 μm aralığındaki taneleri ölçmektedir.



Şekil 4.17: Kil numunelerinin partikül boyutlarının hacimsel dağılımı

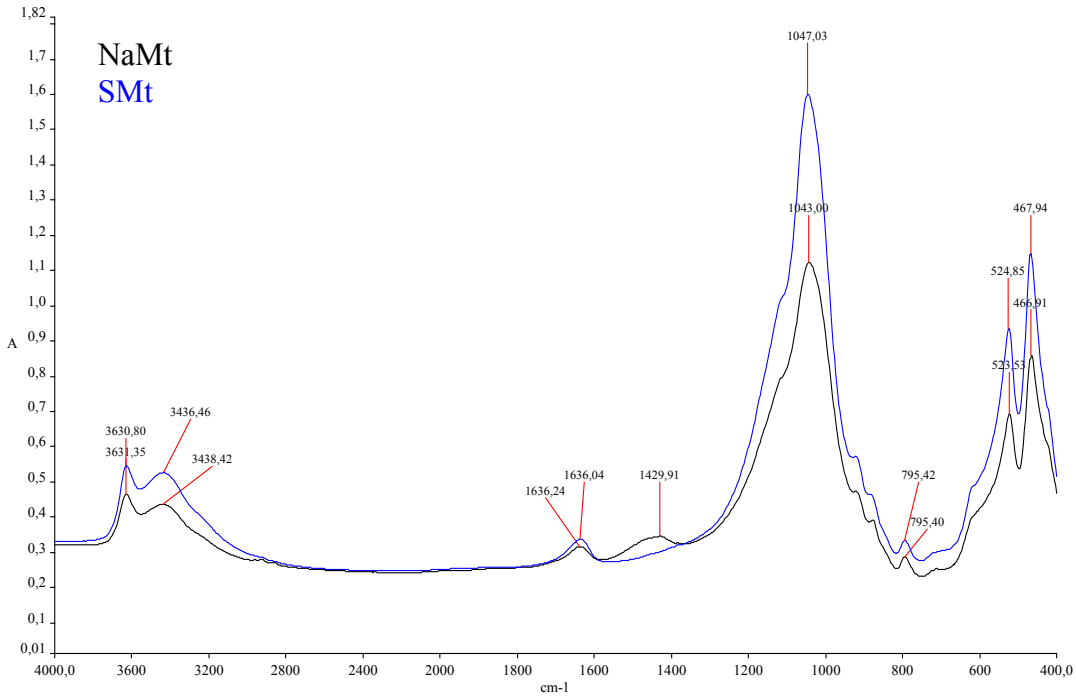
NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt numunelerinin Ortalama tane boyutları sırasıyla 3.45, 2.86, 15.19 ve 13.42 μm olarak bulunmuştur. Saflaştırılma işleminin kil taneciklerinin boyutlarını küçültmesi onların yüzey alanlarını arttıracağı için katkı malzemeleri ile etkileşimleri de artacaktır. ONaMt ve OSMt numuneleri için bulunan tane boyut değerlerinin daha büyük olması yüzeyaktif molekülleri ile etkileştiklerini göstermektedir.

"Tablo 4.1" e göre Na/Ca oranları NaMt kili için 0.85 SMt kili için 2.91 dir. Bu oranlar CEC yük miktarı ve dispersiyondaki kil tane boyutlarının sıralanışı ile uyumludur. Na katyonu ile Ca katyonu arasındaki en büyük fark Na katyonunun silikat tabakalarına daha zayıf bağlanması nedeniyle kilin suya konulması durumunda bulunduğu konumu daha kolay terkedebilmesi böylece daha çok sayıda su molekülünün tabakalar arasına yerleşebilmesi neticesinde kolaylıkla kil taneciklerinin tabakalarının su içerisinde dağılabilmesine neden olmasıdır.

4.4.6. FTIR Spektrumları

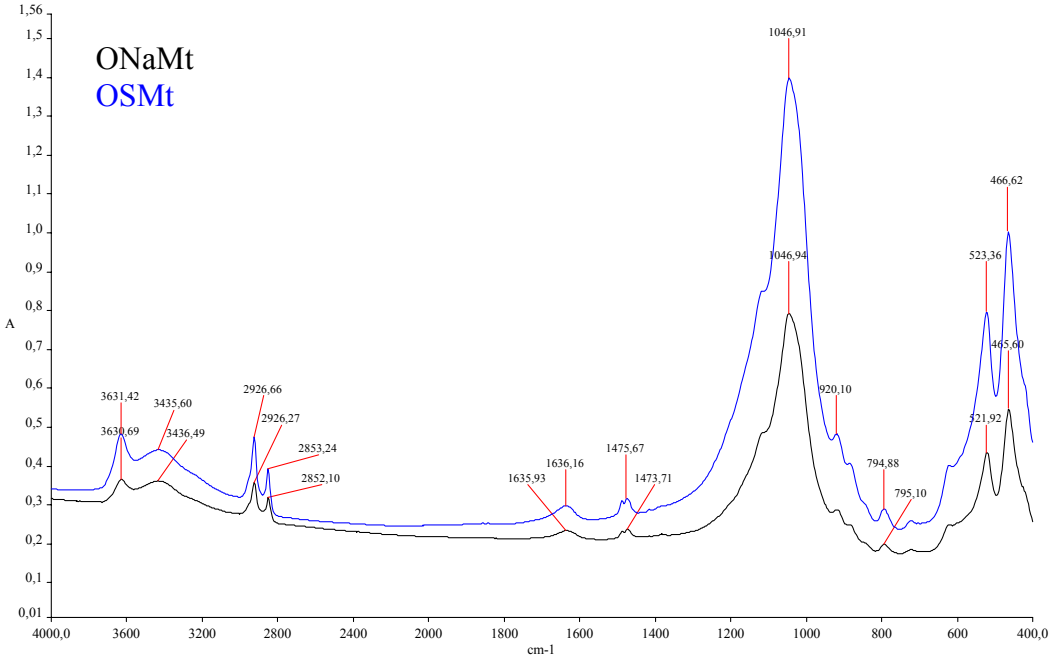
Kil numunelerinin Fourier transform infrared (FTIR) spektrumları 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında Perkin Elmer Spectrum One cihazında belirlenmiştir. Numuneler KBr ile % 0.1 ağırlık oranında pelet haline getirilmiştir. Spektral değerler

hem absorbans hemde geçirgen (transmitance) modda dalgaboyunun fonksiyonu olarak belirlenmiştir.



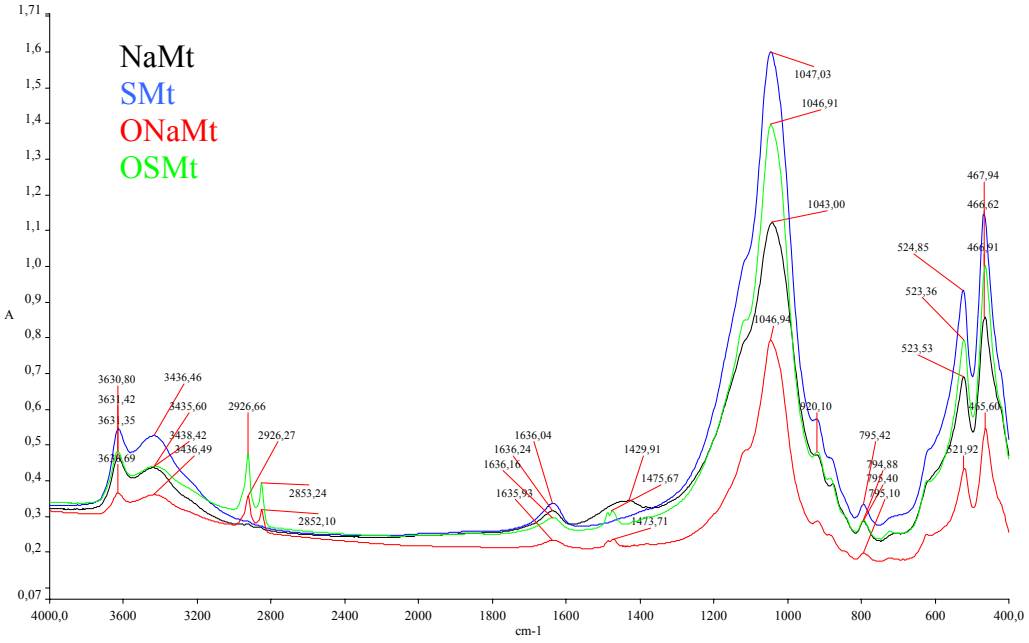
Şekil 4.18: NaMt ve SMt numunelerinin FTIR spektrumları

"Şekil 4.18" de 3631,3 ve 3630,8 cm^{-1} de NaMt ve SMt killerinin yapısal OH gerilme pikleri görülmektedir. 3438,4 ve 3436,5 cm^{-1} de görülen pikler ise kil tarafından adsorblanan serbest su moleküllerine aittir. Serberst su moleküllerine ait piklerden SMt ye ait olanın daha şiddetli olması bu kilin suya daha duyarlı olduğunu göstermektedir [62]. NaMt ve SMt yapısındaki Si-O ların gerilme pikleri (1043 ve 1047 cm^{-1}) ve bükülme piklerinin (523 ve 524 cm^{-1}) SMt de daha şiddetli olması "Bölüm 4.2" de kimyasal analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi SiO_2'lerin fazla olmasından kaynaklanmaktadır. NaMt de 1429 cm^{-1} de CH simetrik ve CH asimetrik bükülme pikleri yayvan olarak görülmektedir. SMt kilinde bu bölgede pik görülmemesi saflaştırma sırasında organik malzemelerin tamamen uzaklaştırıldığını göstermektedir. 795 cm^{-1}'de Mg-Al-OH, 466 ve 467 cm^{-1}'de Si-O bükülme pikleri gözlenmektedir.



Şekil 4.19: ONaMt ve OSMt numunelerinin FTIR spektrumları

Hazırlanan organokillerde montmorillonitin yapısal OH pikleri ONaMt ve OSMt için 3630 ve 3631 cm^{-1} dalga boylarında belirmiştir "Şekil 4.19". Yine 3436 ve 3435 cm^{-1} de serbest su pikleri gözlenmektedir. NaMt ve SMt de olmayan 2926 ve 2853 cm^{-1} dalga boylarındaki CH asimetrik ve CH simetrik pikleri bu numunelere ilave edilen yüzeyaktiflerin killere tutunduğunu ve organik olarak modifiye ettiğini göstermektedir. ONaMt de bu piklerin daha şiddetli olması yüzeyaktiflerin bu kile daha fazla tutunduğunu gösterir.



Şekil 4.20: NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt numunelerinin FTIR spektrumları

Dört kil numunesinin serbest su piklerinin şiddetleri karşılaştırıldığında suya en fazla ilgisi olan kil SMt dir "Şekil 4.20". ONaMt ve OSMt killerinde 1473 ve 1475 cm^{-1} dalga boylarında keskin pikler olarak görünen CH simetrik ve CH asimetrik bükülme pikleridir. 1636 cm^{-1} de gözlenen H-O-H deformasyon piklerinin şiddetleri karşılaştırıldığında serberst su moleküllerinin pikleri ile uyumlu oldukları gözlenmektedir.

Killerin karakterizasyon sonuçlarından elde edilen veriler "Tablo 4.5" de verilmiştir.

Tablo 4.5: Kil numunelerinin karakterizasyon sonuçları

NUMUNE	CEC (meq/100gr)	Zeta Potansiyeli (mV)	d_{001} (Å)	Ortalama tane boyutu (μm)	Plastik viskozite (%2w/w, suda) (mPa.s)
NaMt	89	-42	12.71	3.45	2.44
SMt	103	-36	11.54	2.86	1.60
ONaMt	12	-13.5	17.83	15.19	1.31
OSMt	14	-31.1	16.35	13.42	1.28

4.5. Kil-Polimer Nanokompozit Üretimi

Kil-polimer ve organokil/polimer nanokompozitleri hazırlamak için iki ayrı yöntem, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ve polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Her iki yöntemde de ilave edilen killerin katı oranının nanokompozitlerin yapısı, özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

4.5.1. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi

Polivinil alkol (PVA) suda çözünebilen ama çözünürlüğü düşük olan bir polimerdir. 20°C nin altındaki sıcaklıklarda çözülmeyen bir polimerdir. Polimerin çözünürlüğü arttırmak için yüksek sıcaklıklarda çözmek gerekir.

Kil-polimer nanokompozitleri hazırlanırken standart bir reçete takip edilerek bütün kompozitler aynı koşullarda üretilmiştir.

Kullanılan Polivinil alkol Fluka firmasından alınmış olup molekül ağırlığı 145,000 gr/mol 'dür.

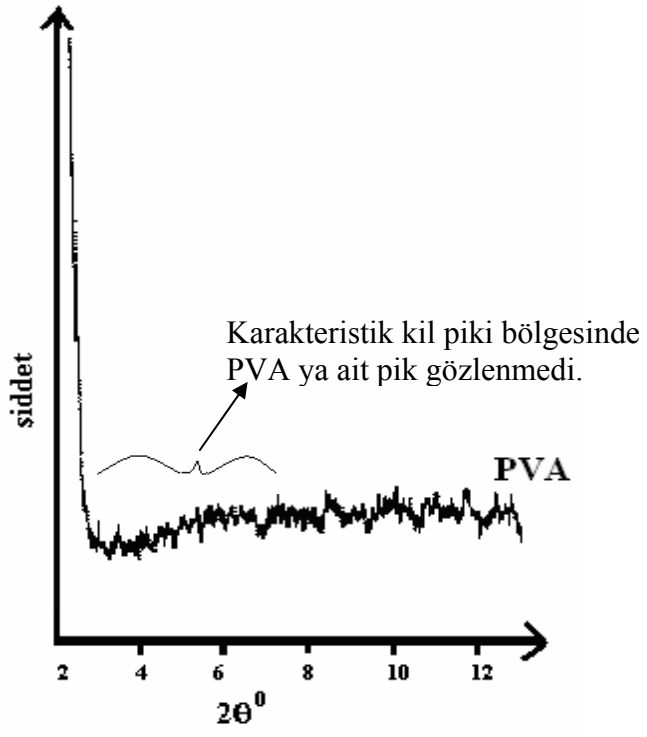
Killer (NaMt, SMt, ONaMt, OSMt) önceden % 1 lik dispersiyonlar olarak hazırlandı ve 2 gün karıştırıcıda bırakılarak şişmeleri sağlandı. Gerekli miktarlar bu dispersiyonlardan alınarak polimer çözeltilerine eklendi.

Kum banyosu içerisine 500 ml'lik behere 5 gr PVA, 200 ml destile su ve polimerin ağırlıkça % 0.5, 1, 2, 3, 4 oranlarında kil (kil-su dispersiyonundan hesaplanarak) konulup mekanik karıştırıcı ile 400 rpm de karıştırıldı. Karıştırma ve ısıtma işlemine aynı anda başladı ve işleme 100 dakika devam edildi. Bu süre sonunda kum banyosunun sıcaklığı 140°C ye ve çüzeltinin sıcaklığı 80°C ye ulaştı.

Süre sonunda kompozitler asetattan hazırlanan kalıplara dökülerek oda koşullarında kurmaya bırakıldı.

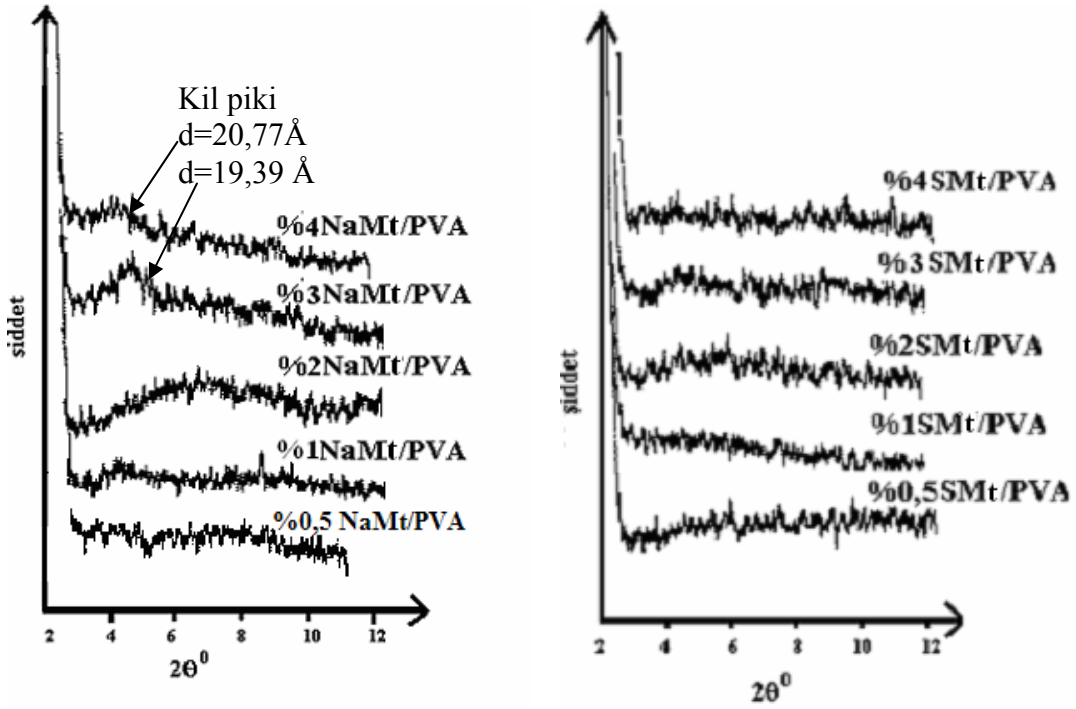
4.5.1.1. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Yapısal Karakterizasyonu

Yapısal karakterizasyon için numunelerin XRD analizleri yapılmıştır. Kil katkısız PVA numunesinde killerin karakteristik pik bölgesinde (2-8 $2\theta^0$ arası) herhangi bir pike rastlanmamıştır. Bu gözlemle killerin PVA içinde dağılım şekilleri ile nanokompozitlerin türü belirlenebilecektir [48,53].



Şekil 4.21: PVA polimerinin XRD eğrisi

NaMt ve SMt killerinin PVA ile birleştirilmesi ile elde edilen nanokompozitlere ait difraktometreler aşağıda "Şekil 4.22" de verilmiştir.

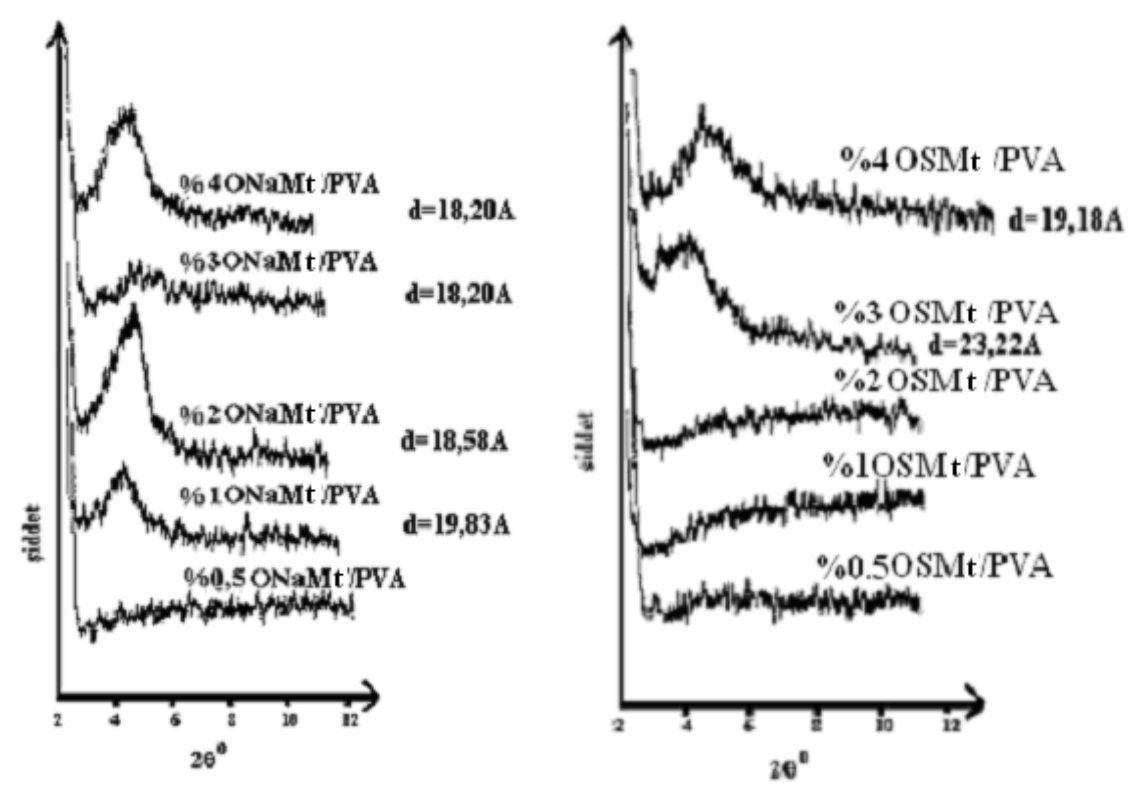


(a) (b)

Şekil 4.22: (a) NaMt kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu NaMt/PVA kompozitlerinin (b) SMt kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu SMt/PVA kompozitlerinin difraktometreleri

NaMt/PVA kompozitlerine ait diraftometrelerde NaMt'nin % 0.5, % 1 ve % 2 konsantrasyonlarında bulunduğu durumlarda kil piki gözlenmezken % 3 ve % 4 konsantrasyonlarında 19.39 ve 20.77 Å'lerde kil piki gözlenmektedir. Bu neticeden NaMt kilinin % 1 ve % 2 konsantrasyonlarında (nispeten düşük derişimler) kullanılması durumunda elde edilen kompozitlerin yapraklanmış (exfoliated), % 3 ve % 4 konsantrasyonlarında kullanılması durumunda elde edilen kompozitlerin polimerin araya girebildiği nanokompozitler olarak tanımlanabileceği anlaşılmıştır. SMt/PVA kompozitlerine ait difraktometrelerde çalışılan beş kil konsantrasyonunda da hiçbir kil piki gözlenmemiştir (yapraklanmış nanokompozitler) [48,51,53,63]. Bu iki netice kilin saflaştırılması durumunda yüksek kil konsantrasyonlarında bile yapraklanmış nanokompozitlerin sentazlenebileceğini göstermektedir.

NaMt ve SMt killerinin yüzeyaktif ile modifiye edilmesiyle elde edilen organokillerle sentezlenen nanokompozitlere ait difraktometreler aşağıda verilmiştir.



(a) (b)

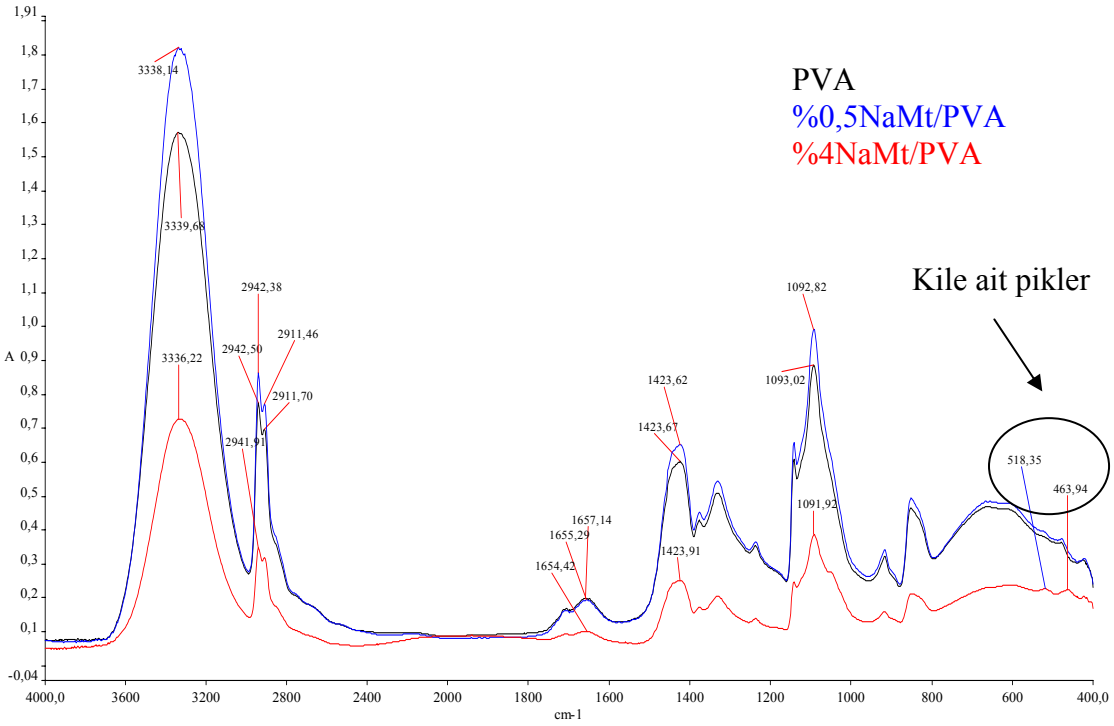
Şekil 4.23: (a) ONaMt kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu ONaMt/PVA kompozitlerinin (b) OSMt kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu OSMt/PVA kompozitlerinin difraktometreleri

Yüzeyaktifle modifiye edilmiş killerin kullanılması durumunda % 0.5 organokil konsantrasyonu dışında elde edilen kompozitler polimerin araya girdiği nanokompozit tipindedir. SMt kilinin modifikasyonu ile elde edilen organokilin kullanıldığı kompozitlere ait XRD pikleri incelendiğinde organokilin % 0.5, % 1 ve % 2 konsantrasyonlarında yapraklanmış, % 3 ve % 4 organokil konsantrasyonlarında elde edilen kompozitlerin ise polimerin araya girdiği tipte nanokompozit yapılarında oldukları anlaşılmaktadır [10-13]. "Şekil 4.22" ve "Şekil 4.23" aralarında karşılaştırıldıklarında çalıştığımız Mt kilinin özellikle de saflaştırdığımız formunun yüzeyaktif ile modifiye edilmese bile yapraklanmış türde nanokompozit elde edilebileceği anlaşılmıştır.

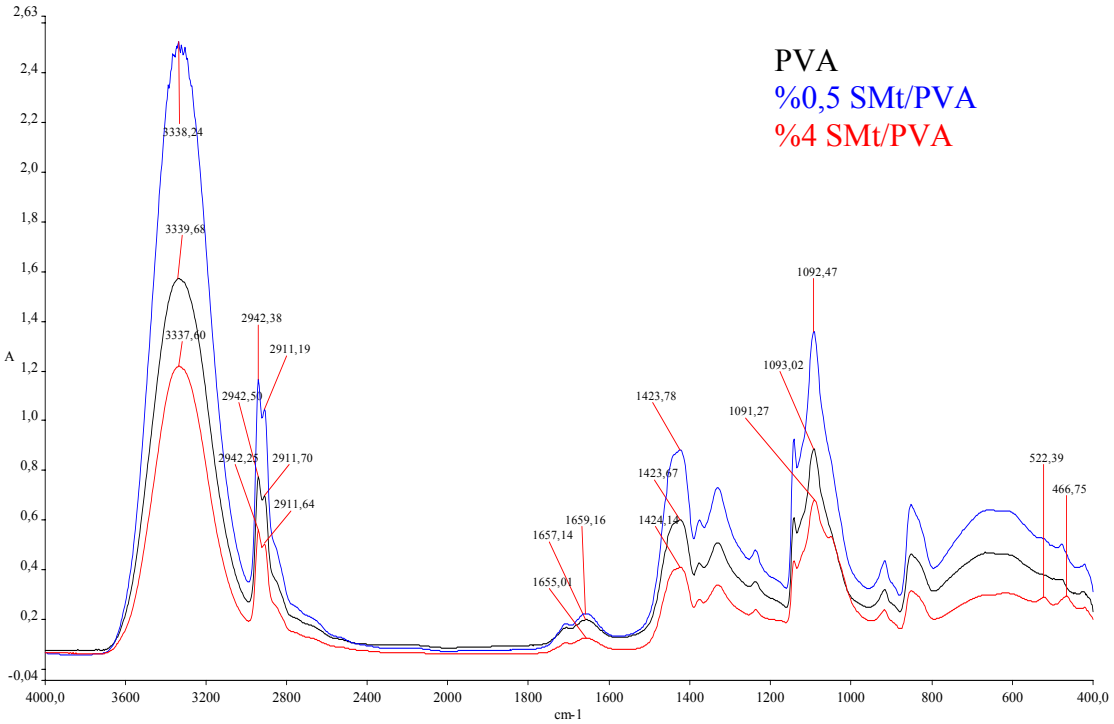
4.5.1.2. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin FTIR Spektrumları

Infrared analizleri 400-4000 cm^{-1} dalgaboyu aralığında Perkin Elmer Spectrum One cihazı ile yapılmıştır. Şekillerde "Şekil 4.24 - 4.27" çözeltilerin birleştirilmesi

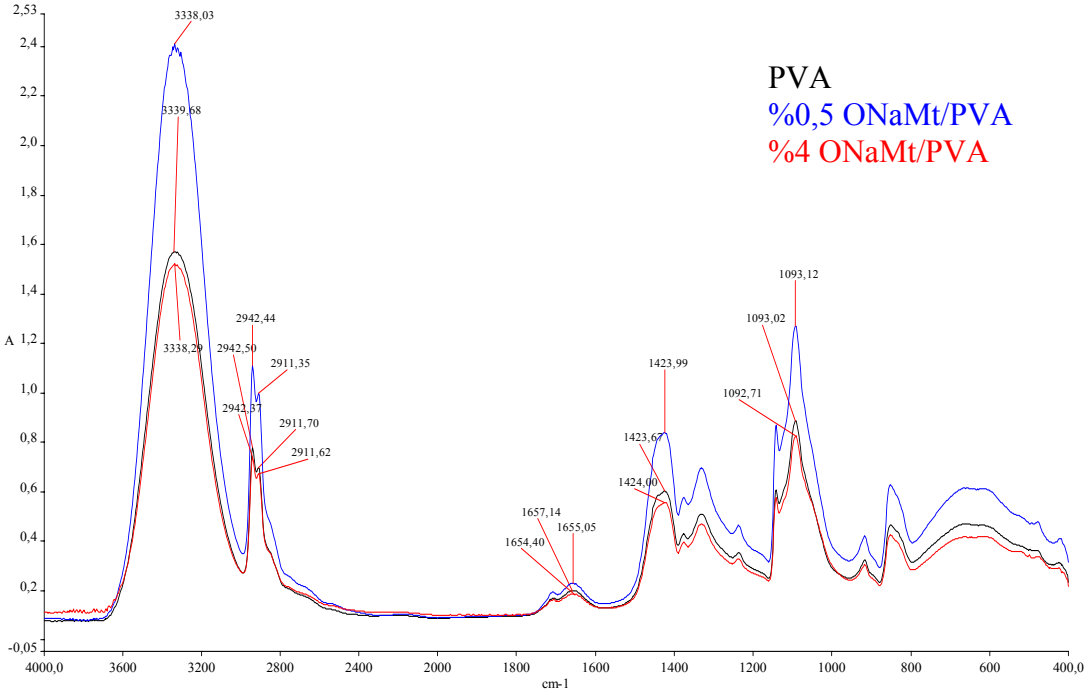
(solution dispersion method) yöntemiyle hazırlanmış PVA polimerinin, % 0,5 ve % 4 katı oranında kil içeren nanokompozitlerin FTIR spektrumları verilmiştir.



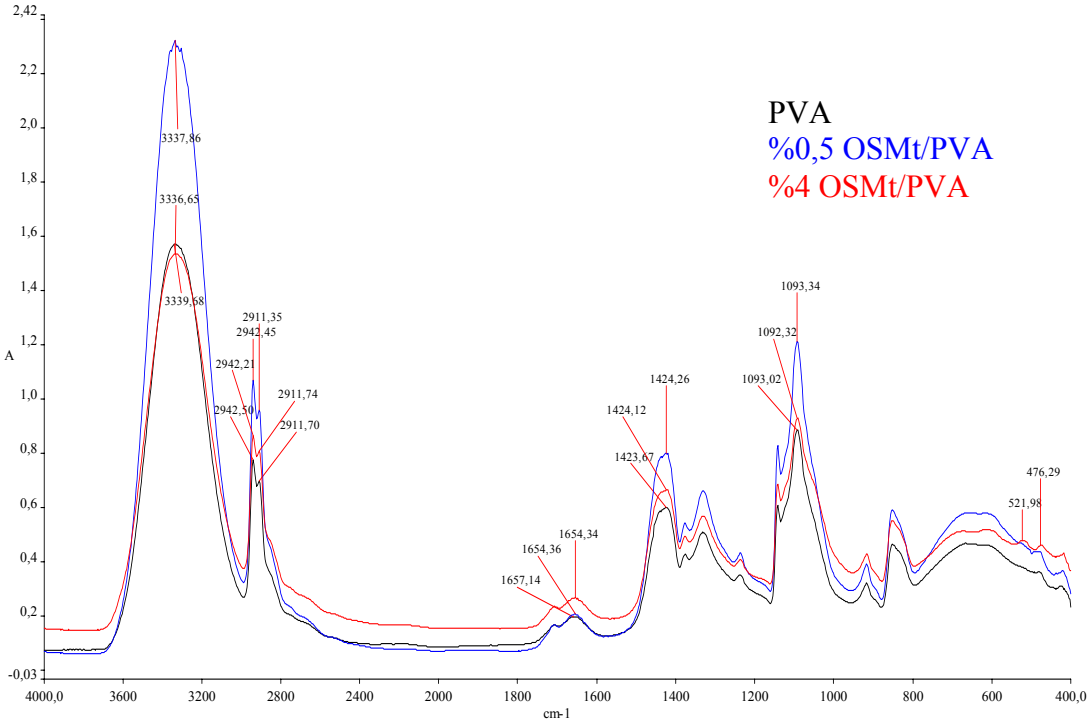
Şekil 4.24: Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmış PVA, % 0.5 NaMt/PVA ve % 4 NaMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları



Şekil 4.25: Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmış PVA, % 0.5 SMt/PVA ve % 4 SMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları



Şekil 4.26: Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmış PVA, % 0.5 ONaMt/PVA ve % 4 ONaMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları



Şekil 4.27: Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmış PVA, %0.5 OSMt/PVA ve %4 OSMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları

Standart PVA, 3443 cm^{-1} dalga boyunda OH gerilme, 2963, 2928, 2859 cm^{-1}'de alkil CH gerilme, 1456, 1437 cm^{-1}'de CH bükülme ve 1098 cm^{-1}'de C-O gerilme pikleri

gösterir. Kullanılan PVA numunesinde OH gerilme piki 3339,7 cm^{-1}'de belirmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerde bu pik, kil ve PVA arasında hidrojen bağları oluşması nedeniyle birkaç cm^{-1} kadar kaymaktadır. "Tablo 4.6" de değerler verilmiştir. Tüm nanokompozitlerde alkil CH gerilme pikleri 2942, 2911 cm^{-1}'de, CH bükülme pikleri 1423 cm^{-1} de ve C-O gerilme pikleri 1093 cm^{-1}'de gözlenmiş ve küçük kaymaların olduğu tespit edilmiştir. PVA polimerinde 1657 cm^{-1} de, killerde 1630 cm^{-1} lerde belirlenen HOH deformasyon pikleri, ortamdaki serbest su moleküllerine aittir. Nanokompozitlerde bu pikler 1657 ile 1650 cm^{-1} arasında değerler almışlardır. Bu tüm nanokompozitlerin hem killerden hemde PVA dan dolayı su içerdiklerini göstermektedir [69].

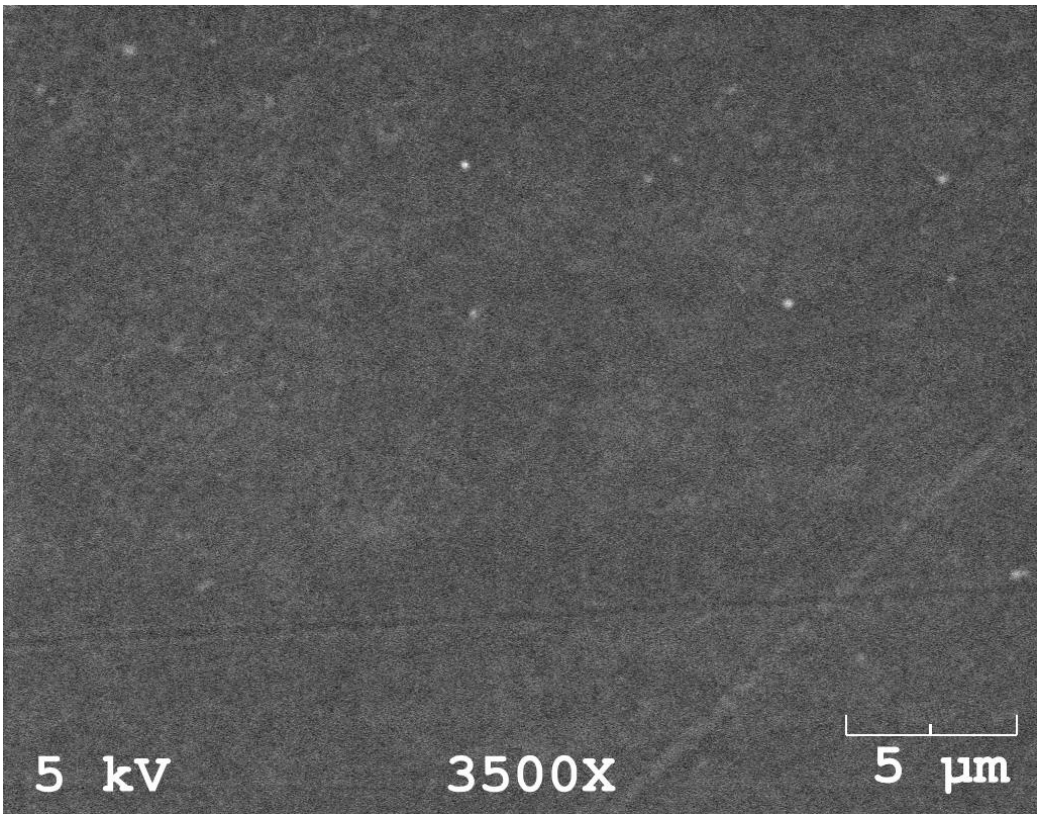
Nanokompozitlerde killerin karakteristik Si-O ların gerilme pikleri (1043 ve 1047 cm^{-1}) gözlenmemektedir. Si-O bükülme pikleri (523 ve 524 cm^{-1} ile 466 ve 467 cm^{-1}) çok küçük pikler olarak kil konsantrasyonu arttıkça belirmektedir. Pikler PVA ve kilin etkileşmesinden dolayı 523 ve 516 cm^{-1} ile 464 ve 466 cm^{-1} arasında farklı dalgaboylarında belirmiştir. Düşük kil konsantrasyonlarında bu pikler gözlenmemiştir.

Tablo 4.6: Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmış nanokompozitlerin FTIR spektrumlarından elde edilen pik değerleri (cm^{-1} olarak)

NUMUNE	OH gerilme	HOH deformasyon	Si-O bükülme	
PVA	3339.7	1657.1	--	--
%0,5 NaMt/PVA	3338.4	1655.3	--	--
%1 NaMt/PVA	3336.3	1659.0	--	--
%2 NaMt/PVA	3336.3	1654.7	--	--
%3 NaMt/PVA	3340.7	1655.0	522.9	466.0
%4 NaMt/PVA	3326.2	1656.8	518.9	463.0
%0,5 SMt/PVA	3336.3	1659.2	--	--
%1 SMt/PVA	3336.3	1655.1	--	--
%2 SMt/PVA	3337.5	1654.3	--	--
%3 SMt/PVA	3337.6	1654.0	--	--
%4 SMt/PVA	3337.6	1655.0	522.4	466.8
%0,5 ONaMt/PVA	3340.7	1655.0	--	--
%1 ONaMt/PVA	3337.2	1654.5	--	--
%2 ONaMt/PVA	3336.6	1650.6	--	--
%3 ONaMt/PVA	3338.5	1659.5	--	--
%4 ONaMt/PVA	3338	1654.4	520.5	464.0
%0,5 OSMt/PVA	3340.6	1654.4	--	--
%1 OSMt/PVA	3333.6	1659.8	--	--
%2 OSMt/PVA	3337.5	1654.0	--	--
%3 OSMt/PVA	3331.0	1660.2	--	--
%4 OSMt/PVA	3336.0	1654.0	521.0	--

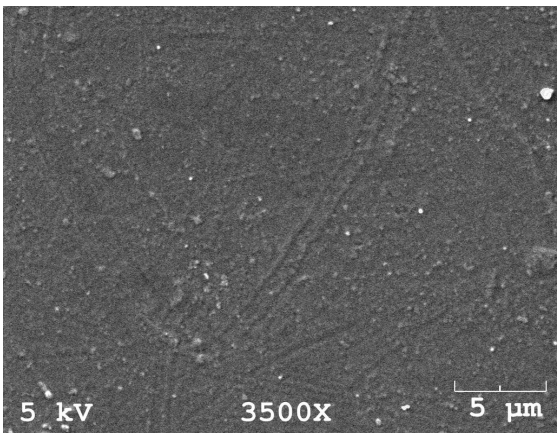
4.5.1.3. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Morfolojileri

Nanokompozitlerin yüzey morfolojilerine taramalı elektron mikroskobu (SEM) (SPM-9500J3 Shimadzu Scanning Probe Microscope from Digital Instruments) ile bakılmıştır.



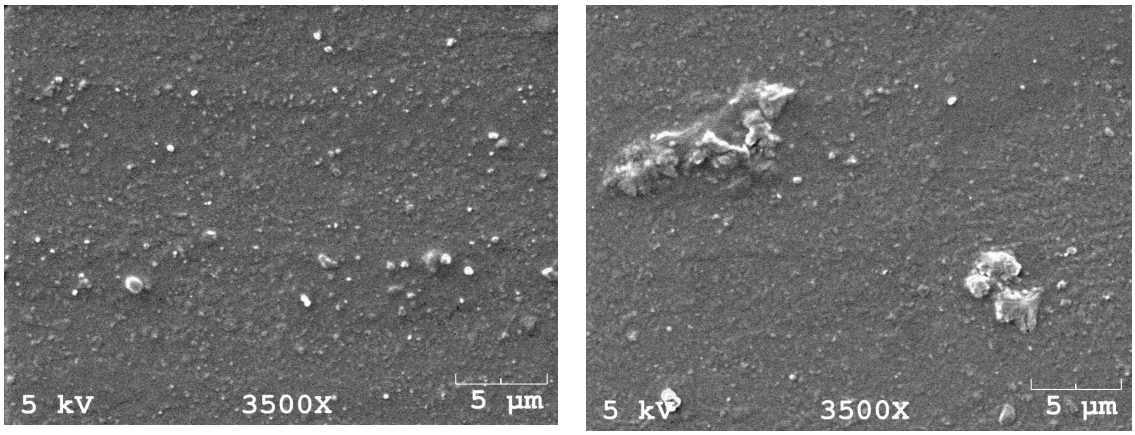
Şekil 4.28: PVA polimerinin SEM görüntüsü

"Şekil 4.28" de PVA polimerinin 3500 büyütmede SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.29: %0,5 NaMt/PVA nanokompozitinin SEM görüntüsü

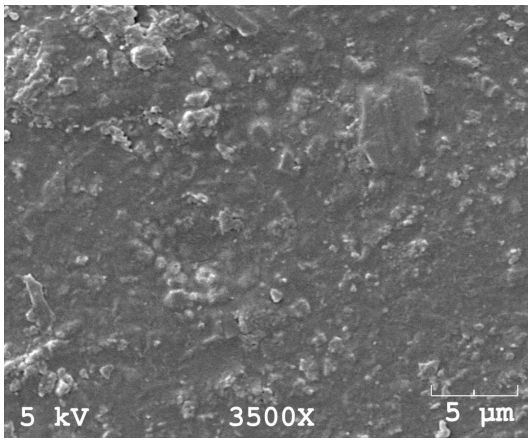
PVA polimerine ağırlıkça % 0.5 oranında NaMt ilavesiyle elde edilen nanokompozitin görüntüsünde, polimer matrisinde kil fazının homojen dağılımı gözlenmektedir.



(a) (b)

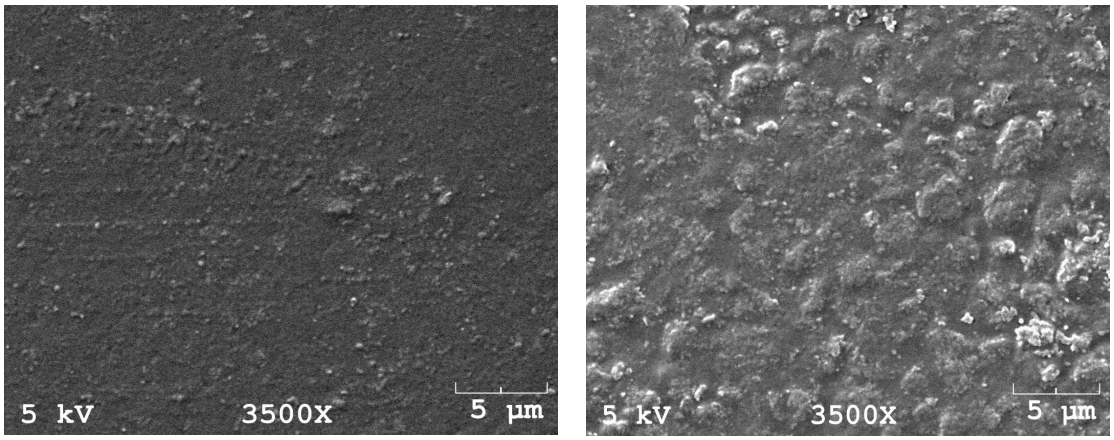
Şekil 4.30: % 2 NaMt/PVA nanokompozitinin farklı bölgelerinden alınan SEM görüntüleri

Kil konsantrasyonu arttırıldığında (ağırlıkça % 2) genel görüntü yine kilin homojen dağılımını göstermekte, ancak "Şekil 4.30 b" de gözlendiği gibi yer yer kil kümeleri oluşumu vardır. Bu oluşumlar XRD analizinde kil pikinin gözlenebileceği miktarda değildir. (Bölüm 4.5.1.1)



Şekil 4.31: %4 NaMt/PVA nanokompozitinin SEM görüntüsü

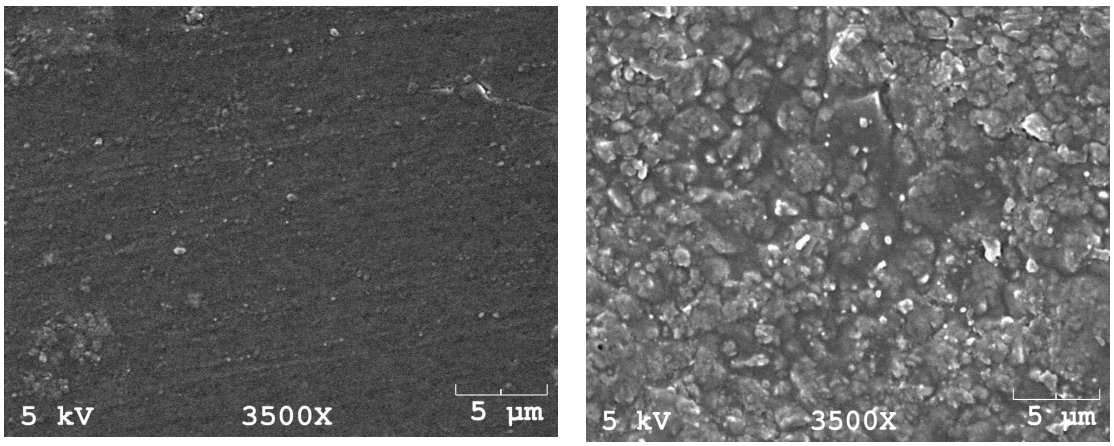
Kil konsantrasyonu % 4'e artırıldığında küme oluşumunun da arttığı gözlenmiştir. Homojen olmayan dağılımın gözlendiği bu konsantrasyonda XRD analizinde kil piki gözlenmektedir "Şekil 4.21 (a) XRD paterni".



(a) (b)

Şekil 4.32: (a) % 0.5 SMt/PVA (b) % 4 SMt/PVA nanokompozitlerinin SEM görüntüsü

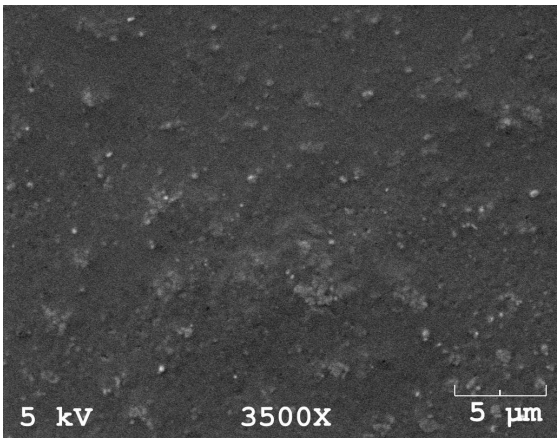
SMt ile hazırlanan bütün SMt/PVA nanokompozitlerinin tüm konsantrasyonların XRD analizlerinde kil piki gözlenmemiş ve kompozit yapısını yapraklanmış olarak tanımlamıştık. % 0.5 SMt kili konsantrasyonunda kilin homojen dağılım görüntüsü bu sonucu desteklemektedir. Ancak % 4 SMt konsantrasyonunun kullanıldığı nanokompozit görüntüsünde gözlenen kümeler XRD analizinde kil piki oluşturacak nitelikte değildir.



(a) (b)

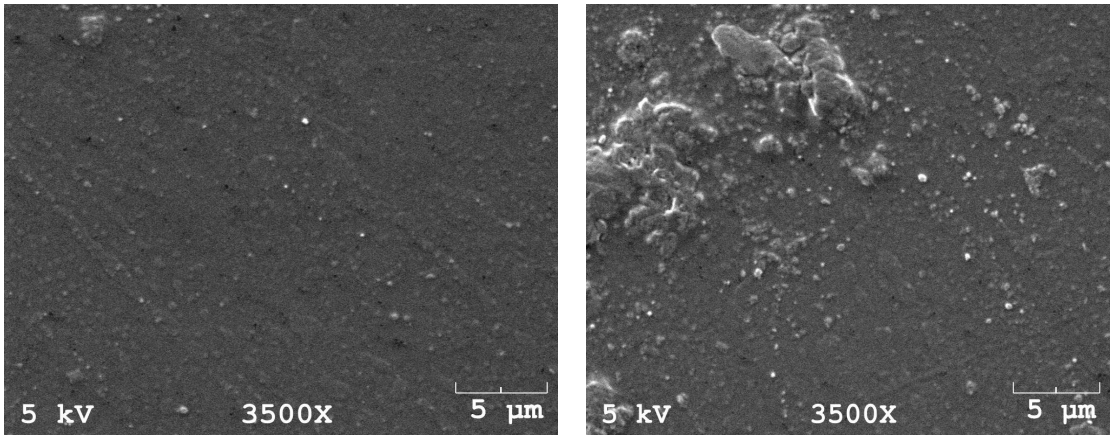
Şekil 4.33: (a) % 0.5 ONaMt/PVA (b) % 4 ONaMt/PVA nanokompozitlerinin SEM görüntüsü

% 0.5 ONaMt konsantrasyonunda hazırlanan nanokompozitlerde kil fazının polimer matrisi içerisinde iyi bir dağılım gözlenirken konsantrasyon arttırıldığında kümelerin oluşmasıyla bu iyi dağılımın bozulduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.34: % 0,5 OSMt/PVA nanokompozitinin SEM görüntüsü

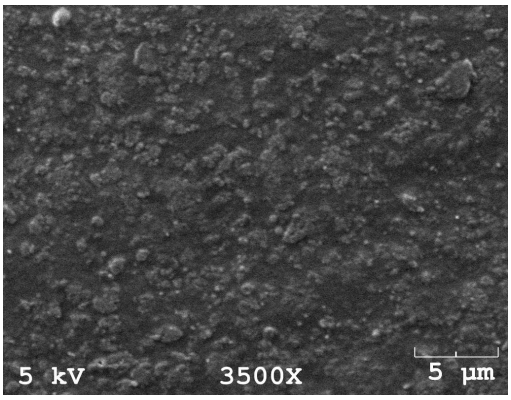
Saflaştırılmış numune ile elde edilen organokilin % 0.5 OSMt konsantrasyonunda homojen dağılım gözlenmiş konsantrasyon arttırıldığında da (% 2) bu durum devam etmiştir.



(a) (b)

Şekil 4.35: (a) % 0.5 OSMt/PVA (b) % 4 OSMt/PVA nanokompozitlerinin SEM görüntüsü

% 2 OSMt 'lik ilaveden itibaren kil kümeleri oluşmaya başlamıştır.



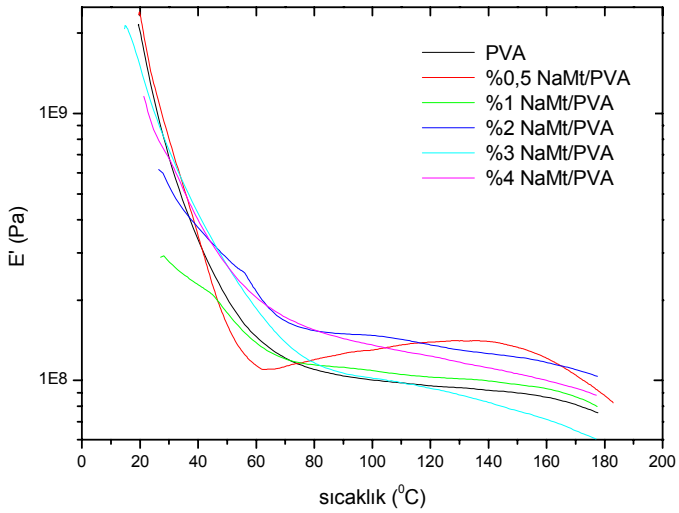
Şekil 4.36: % 4 OSMt/PVA nanokompozitinin SEM görüntüsü

Tüm SEM görüntüleri karşılaştırıldığında NaMt ve ONaMt görüntülerinde gözlenen kümelerin SMt ve OSMt kümelerinden daha büyük olduğu belirlenmiştir.

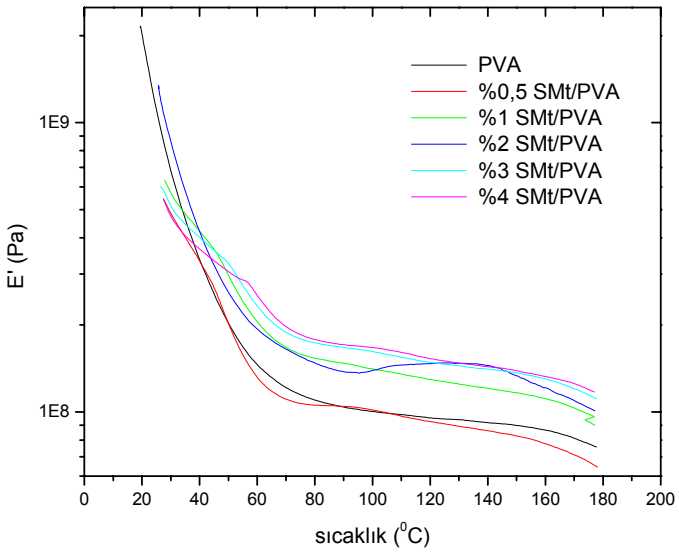
4.5.1.4. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Mekanik Testleri

Numunelerin mekanik testleri Perkin Elmer Diamond marka Dinamik Mekanik Analiz cihazında 20°C - 200°C aralığında 5°C /dak hızında ve 1 Hz frekansında yapılmıştır.

Saf PVA ve kil/PVA nanokompozitlerinin elastik modülü sıcaklığın fonksiyonu olarak şekillerde verilmiştir.

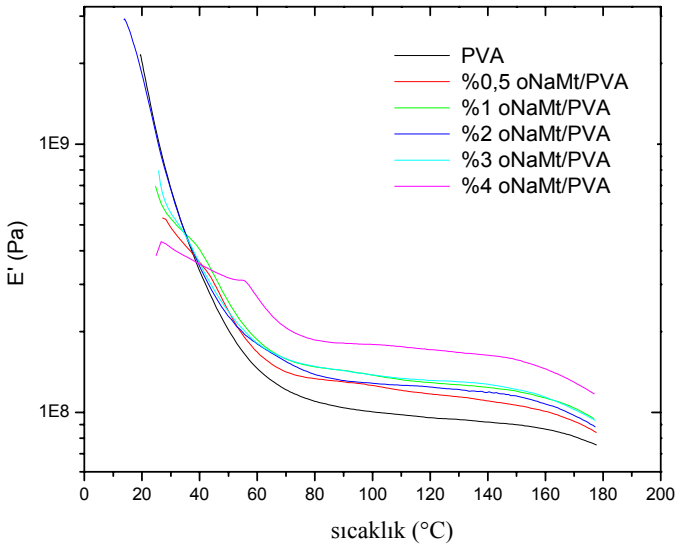


Şekil 4.37: PVA ve NaMt/PVA nanokompozitlerinin elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimleri

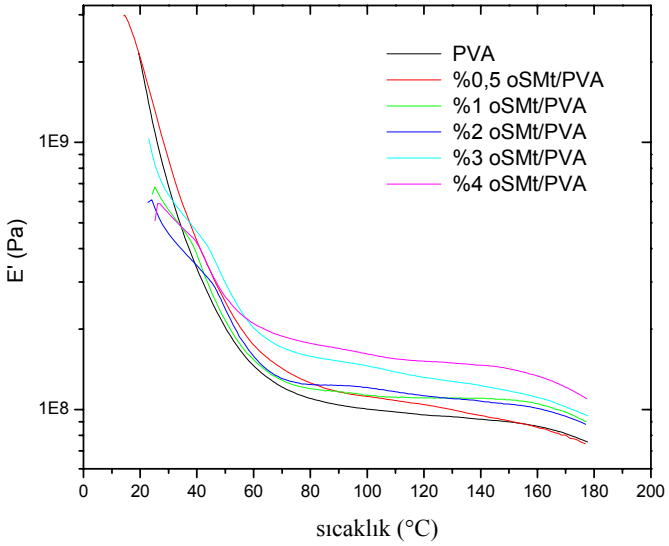


Şekil 4.38: PVA ve SMt/PVA nanokompozitlerinin elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimleri

PVA'nın elastik modülü saflaştırılmış kil numunelerin kullanıldığı nanokompozitlerde daha fazla artmıştır. Örneğin % 4 kil konsantrasyonunun kullanıldığı kompozitlerde 100 °C de NaMt/PVA % 35 lik artış gözlenirken SMt/PVA için % 67 olmuştur. Özellikle SMt ile hazırlanan nanokompozitlerde % 2 lik konsantrasyon sonrası elastik modülün arttığı gözlenmektedir. Tane boyutu küçük yüzeyalanı daha büyük tanelerden oluşmuş olan SMt kilinde tanelerin polimerle etkileşimi daha çok olacağından kil fazın elastik modül üzerindeki etkinliği daha büyük olmuştur.



Şekil 4.39: PVA ve ONaMt/PVA nanokompozitlerinin elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimleri



Şekil 4.40: PVA ve OSMt/PVA nanokompozitlerinin elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimleri

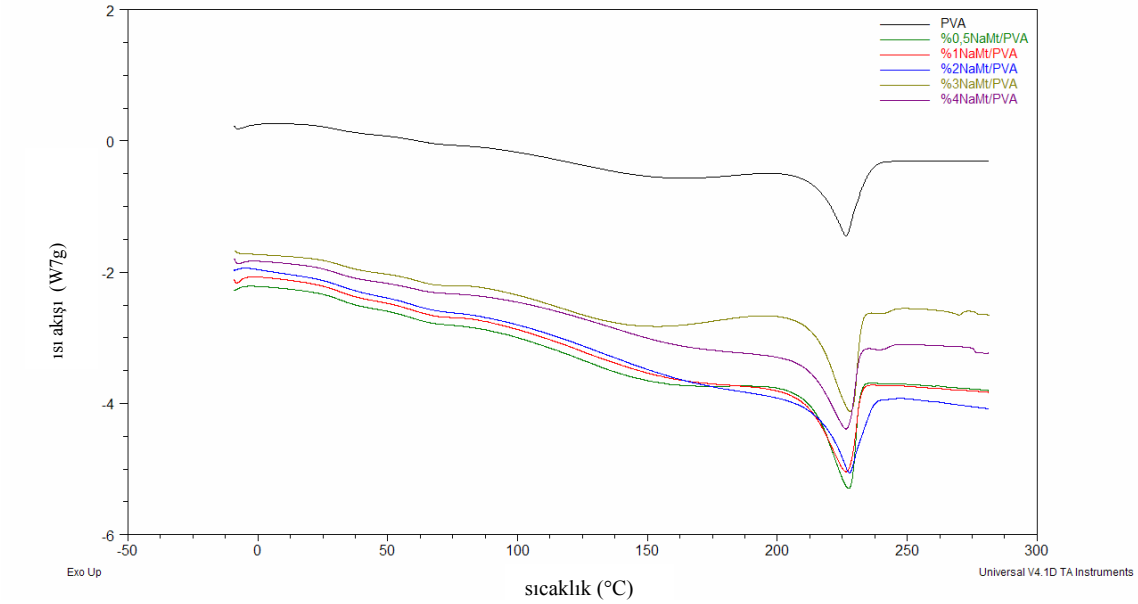
Kilin modifiye edilmesiyle elde edilen nanokompozitlerde elastik modül artan kil konsantrasyonuyla artmaktadır. Ölçülen elastik modül değerleri alçak konsantrasyonlarda matrisin özelliklerine yakın, yüksek konsantrasyonlarda ise tersine katı fazın sertlik özelliğine yakın değerlerde bulunmuştur. Özellikle

saflaştırılmış kilin modifiye edilmesi ile elde edilen organokillerle hazırlanan nanokompozitlerde 50 °C de elastisite modülü PVA'nın elastisite modülünün 4 katı değere çıkmıştır.

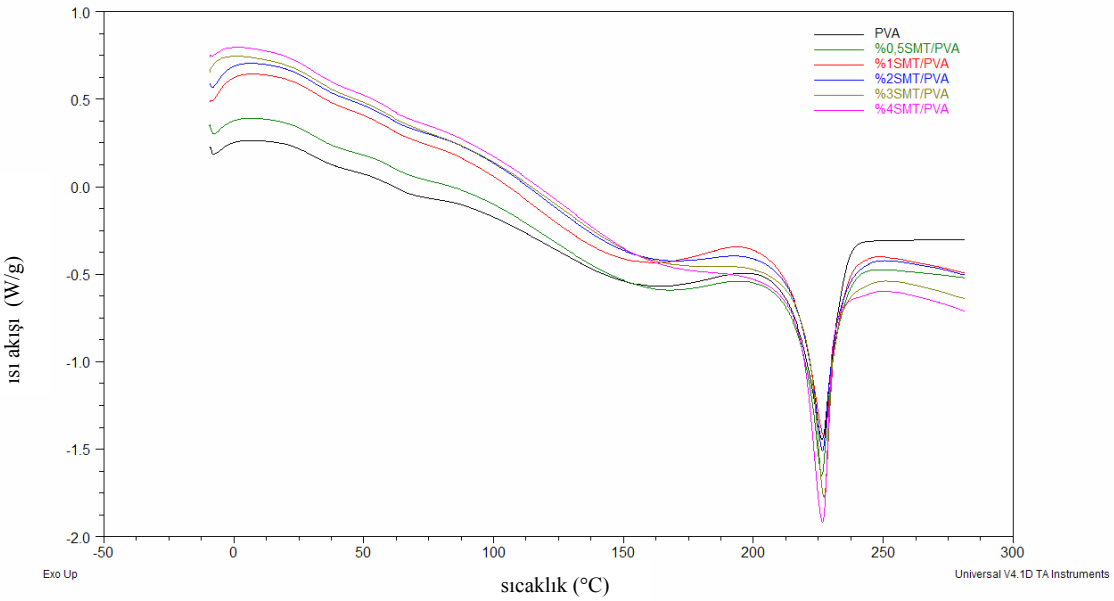
4.5.1.5. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Termal Testleri

Nanokompozitlerin sıcaklıkla termal geçişlerindeki değişimleri belirlemek için DSC ve termal stabilitesini belirlemek için TGA analizleri yapıldı.

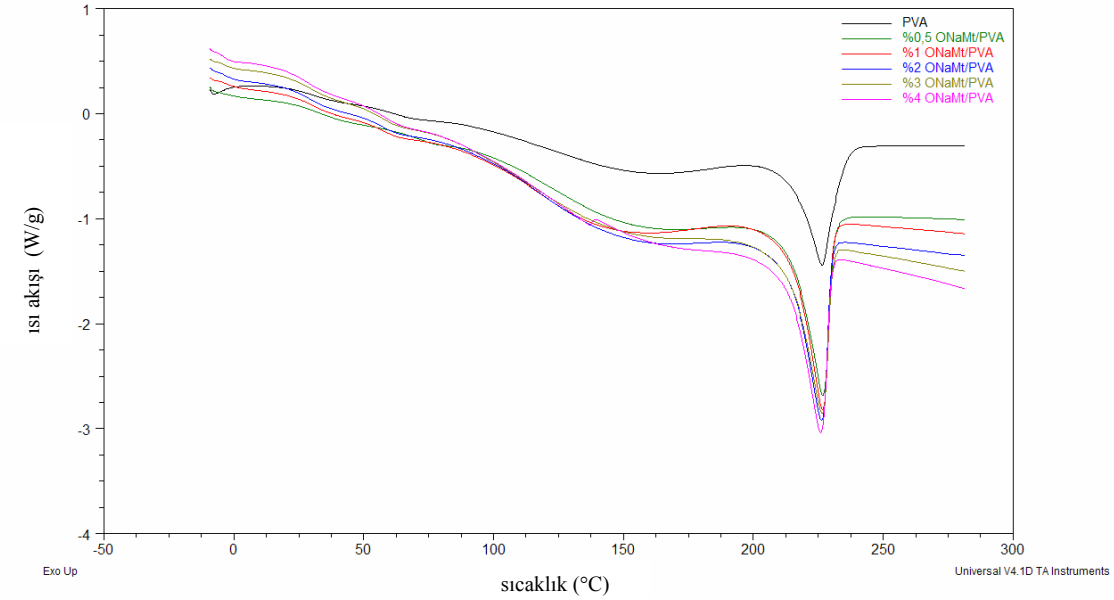
DSC analizi Perkin Elmer Diamond DSC cihazı ile azot atmosferinde -10 ile 280 °C arasında 20 °C /dak hızında yapılmıştır.



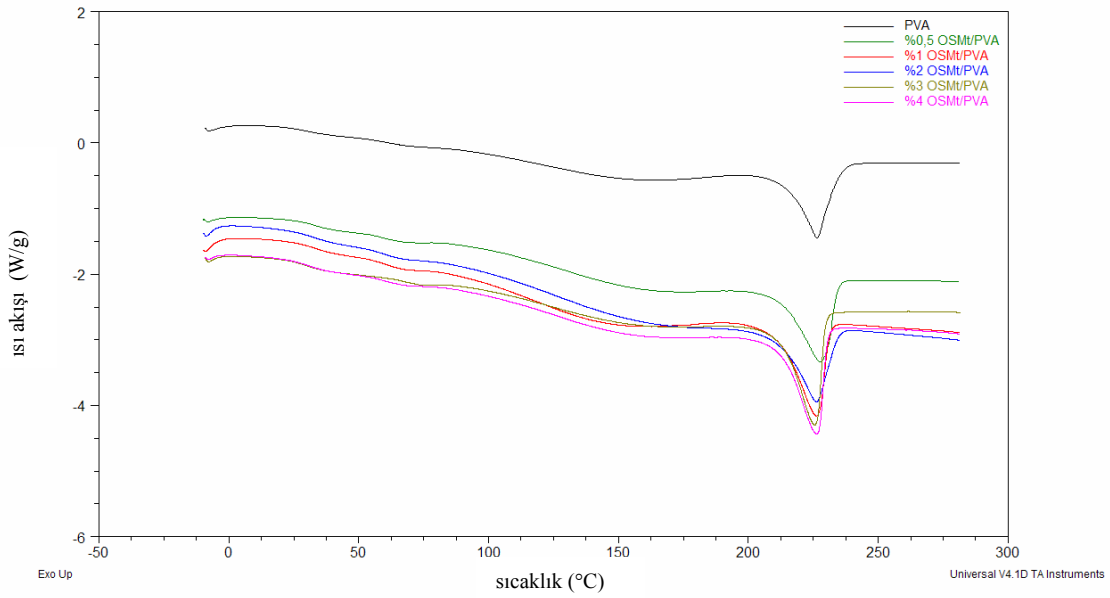
Şekil 4.41: NaMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri



Şekil 4.42: SMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri



Şekil 4.43: ONaMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri



Şekil 4.44: OSMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) eğrilerde eğimin değiştiği bölgenin orta noktası olarak alınmıştır "Şekil 3.9". Isı kapasiteleri (C_p) camsı geçiş sıcaklığında hesaplanmıştır.

Erime pikinin alanı entalpi (ΔH) değeri olup erime pikinin başlangıcı ve bitişi arasındaki alan integre edilerek belirlenir.

Numunelerin DSC eğrilerindeki erime piklerinden, erime başlangıç sıcaklığı (T_{ei}), erimenin en fazla olduğu sıcaklık (T_e), erimenin bittiği sıcaklık (T_{ef}) belirlenmiştir.

Kristallik (X_c) entalpinin % 100 kristal olan referans numunesinin entalpisine (ΔH_{100}) bölünerek hesaplanabilen bir sayıdır. Polivinil alkol polimerinin % 100 kristal olan referans numunesinin entalpisi literatürden 152 J/g olarak bulunmuştur[64].

$$X_c = \Delta H / \Delta H_{100}$$

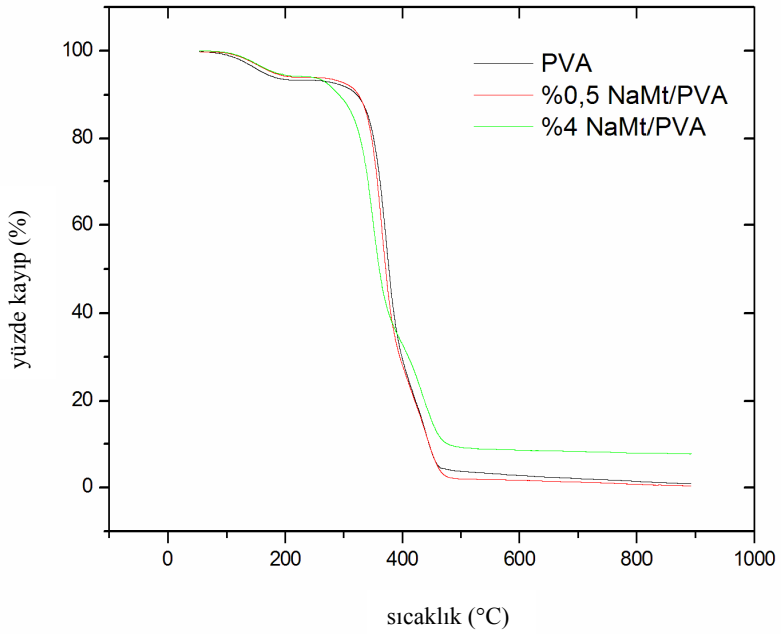
Tablo 4.7: Numunelerin DSC eğrilerinden belirlenen termal parametreler

NUMUNE	T_g °C	T_{ei} °C	T_e °C	T_{ef} °C	C_p J/(g. °C)	ΔH (J/g)	X_c
PVA	60.9	196.5	226.5	244.2	0.306	43.05	0.283
%0,5 NaMt/PVA	61.6	193.3	227.5	236.1	0.500	61.00	0.401
%1 NaMt/PVA	57	190.9	226.5	237.1	0.513	56.99	0.375
%2 NaMt/PVA	59.2	194.4	227.7	245.6	0.488	49.96	0.329
%3 NaMt/PVA	60.6	196.5	228	237.1	0.412	54.63	0.359
%4 NaMt/PVA	60.3	193	226.4	235	0.316	49.46	0.325
%0,5 SMt/PVA	60.2	194.4	226.2	248.1	0.269	41.39	0.272
%1 SMt/PVA	59	192.3	226.9	248.8	0.332	43.45	0.286
%2 SMt/PVA	60	193	226.5	251.2	0.307	40.92	0.269
%3 SMt/PVA	59.5	193.7	227.2	252.7	0.308	38.62	0.254
%4 SMt/PVA	59	200.4	226.5	241.4	0.294	37.11	0.244
%0,5 ONaMt/PVA	79.1	191.6	226.6	240	0.349	56.62	0.373
%1 ONaMt/PVA	58.2	191.2	226.6	238.5	0.379	57.71	0.38
%2 ONaMt/PVA	57.7	191.2	226.2	235.3	0.418	56.59	0.373
%3 ONaMt/PVA	57.7	188.7	226.2	235	0.451	53.63	0.353
%4 ONaMt/PVA	57.7	187.7	225.8	233.9	0.481	55.57	0.356
%0,5 OSMt/PVA	58.4	193.3	227.6	240.6	0.347	53.08	0.349
%1 OSMt/PVA	61.2	193.7	226.2	237.8	0.449	54.36	0.358
%2 OSMt/PVA	59.5	191.2	226.2	240.6	0.423	47.39	0.312
%3 OSMt/PVA	67.8	195.4	225.6	236.4	0.231	58.05	0.382
%4 OSMt/PVA	59.4	195.4	226.3	237.5	0.395	57.19	0.376

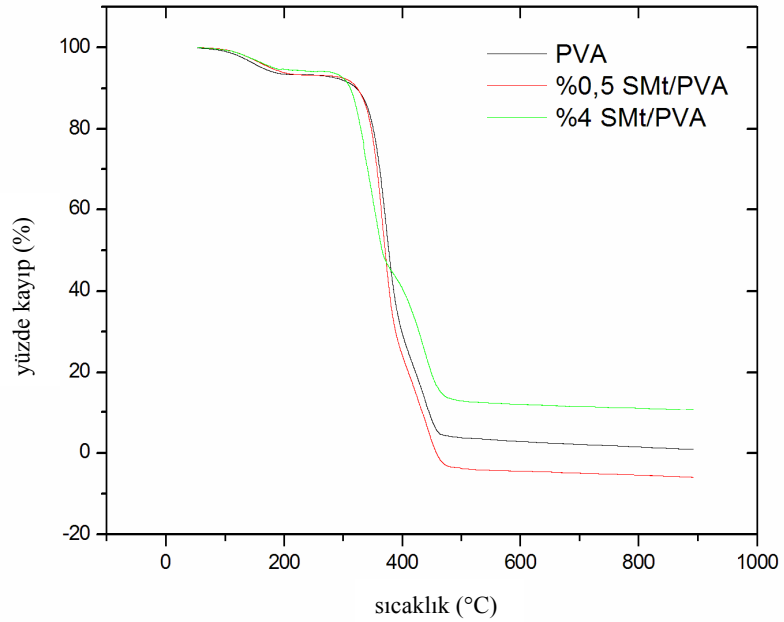
"Tablo 4.7" dört farklı kil ile hazırlanan nanokompozitler için kil konsantrasyonunun değişimine göre değerlendirildiğinde tüm temal paramatreler arasında bir sıralama yapılamamaktadır. Nanokompozitlerin termal davranışları arasında benzer bir artış yada azalış durumu gözlenmemektedir.

NaMt kilinin ve onun modifiye edilmesi ile elde edilen organokilin % 0.5 oranında bulunduğu nanokompozitlerde Tg sıcaklığında artış gözlenmiştir. Nanokompozitlere ait erime sıcaklığı saf PVA polimerine ait erime sıcaklığı civarındaki değerlerde bulunmuştur. Nanokompozit yapımı saf PVA polimerinin ısı kapasitesini, entalpisini ve kristallenme değerlerini arttırmıştır.

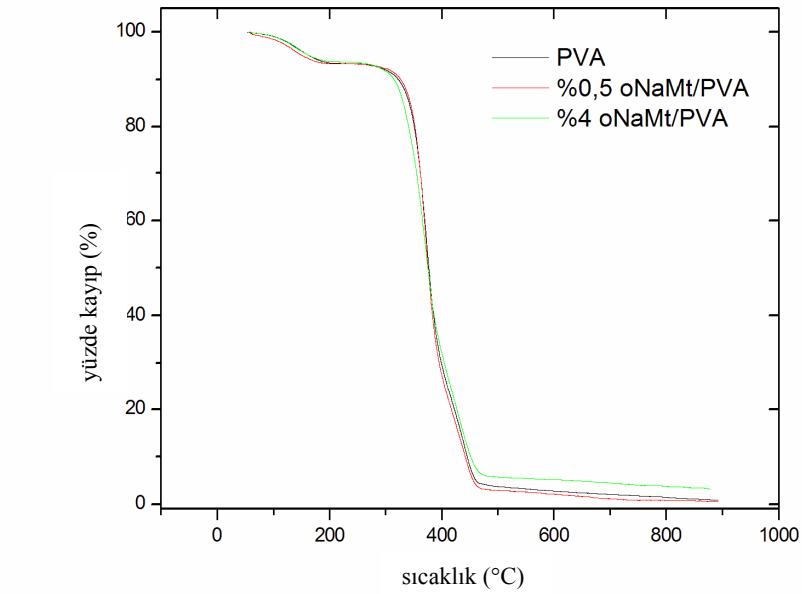
Numunelerin termogravimetrik analizleri Perkin Elmer Diamond cihazında 50 ile 900°C sıcaklıkları arasında 10°C /dak hızında azot atmosferinde yapılmıştır.



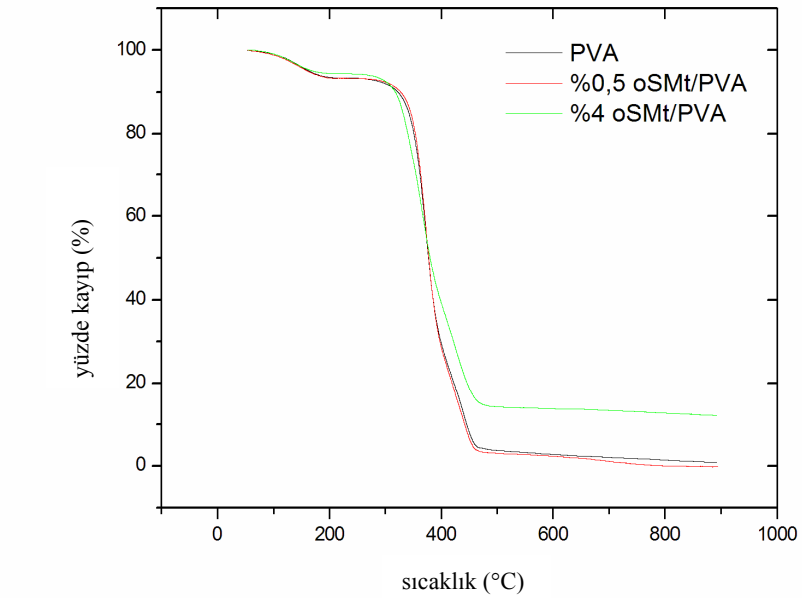
Şekil 4.45: PVA, % 0.5 NaMt/PVA ve % 4 NaMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla yüzdelik kütle kaybı



Şekil 4.46: PVA, % 0.5 SMt/PVA ve % 4 SMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla yüzdelik kütle kaybı



Şekil 4.47: PVA, % 0.5 ONaMt/PVA ve % 4 ONaMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla yüzdelik kütle kaybı



Şekil 4.48: PVA, % 0.5 OSMt/PVA ve % 4 OSMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla kütle kaybı yüzdeleri

"Tablo 4.8" de PVA'nın dekompoze olmaya başladığı (275°C), maksimum olduğu (375°C) ve bittiği (471°C) sıcaklıklarda nanokompozitlerin yüzde miktarları verilmiştir.

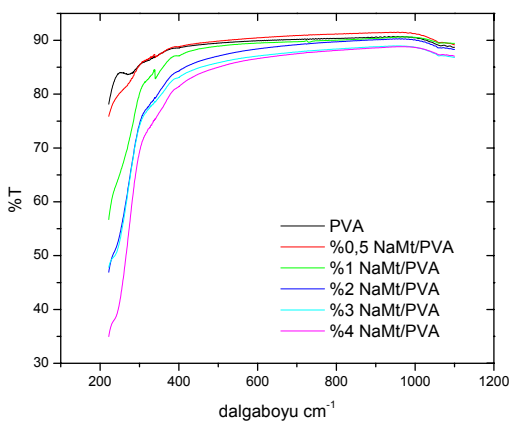
Tablo 4.8: Termogravimetrik analiz değerleri

Numune	Başlangıç %	Maksimum %	Bitiş %
PVA	93	53	4.3
% 0,5 NaMt/PVA	94	45	3
%4 NaMt/PVA	92	41	11
%0,5 SMt/PVA	93	43	2
%4 SMt/PVA	94	47	14
%0,5 ONaMt/PVA	93	50	3.3
%4 ONaMt/PVA	93	50	6.4
%0,5 OSMt/PVA	93	53.4	3.4
%4 OSMt/PVA	94	54	15

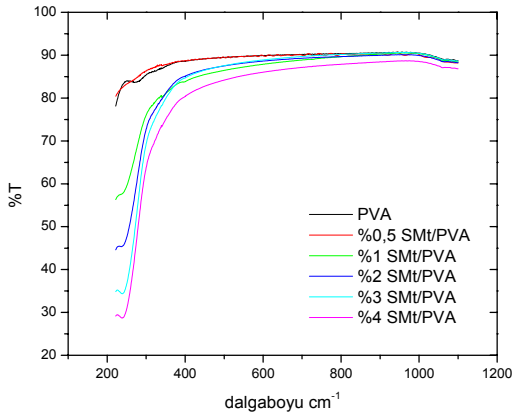
Nanokompozitlerin; polimerin dekompoze olmaya başladığı 275°C ve maksimum dekompoze olduğu 375°C deki numunelerin kalan yüzde miktarları polimere göre çok fazla değişmemiştir. Buna karşılık saf polimerin dekompozisyonunun bittiği 471°C de killerin % 4 oranında kullanıldığı nanokompozitlerde artış gözlenmiştir. Bu durumun nedeni artan kil miktarları ile kil fazının daha etkin olmasıdır.

4.5.1.6. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin UV Geçirgenlikleri

Nanokompozitlerin UV geçirgenlikleri testleri 1100 ile 220 nm dalga boyu aralığında Jasco V-530 UV-Vis marka spektrofotometre ile yapılmıştır. Geçirgenliklerin dalgaboyu ile değişimi grafiklerde verilmiştir.



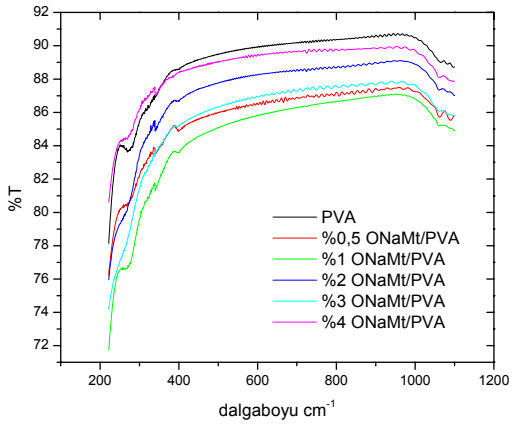
(a)



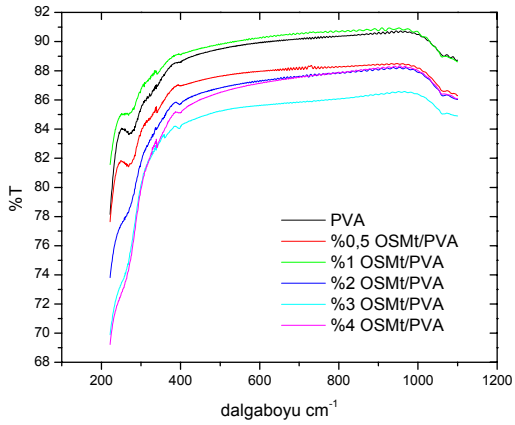
(b)

Şekil 4.49: (a) PVA ve NaMt/PVA (b) PVA ve SMt/PVA nanokompozitlerinin yüzde geçirgenliklerinin dalgaboyu ile değişimleri

NaMt/PVA ve SMt/PVA nanokompozitlerinde kil konsantrasyonu arttırıldığında UV geçirgenliğinin azaldığı gözlenmektedir. NaMt ve SMt ile hazırlanan nanokompozitlerde UV geçirgenliği PVA' ya çok yakın değerlerdedir. Görünür bölgede en fazla azalma değeri % 4.5 olarak belirlenmiştir. 300 nm dalgaboyu civarında geçirgenlik değerlerindeki azalma miktarları artmıştır (en fazla % 25).



(a)

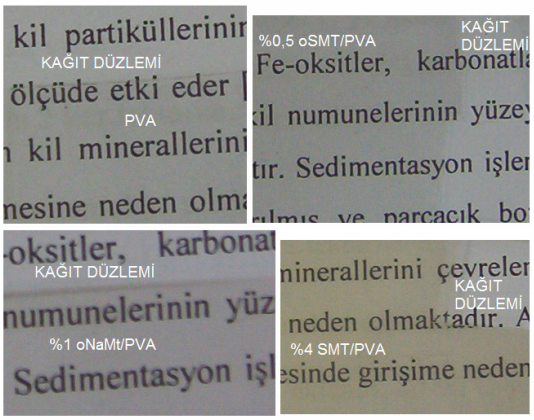


(b)

Şekil 4.50: (a) PVA ve ONaMt/PVA (b) PVA ve OSMt/PVA nanokompozitlerinin yüzde geçirgenliklerinin dalgaboyu ile değişimleri

Organokillerle hazırlanan nanokompozitlerde geçirgenliğin azalması kil konsantrasyonuyla orantılı değildir, bu durum organokil kullanıldığında killerin kümeleşmelerinin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Nanokompozit

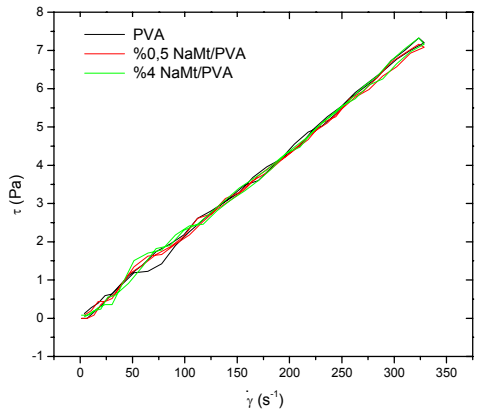
filmlerin PVA filmine göre geçirgenliklerinde (%T) azalmalar gözlense bile filmlerin transparanlıkları PVA filmininkine yakın bulunmuş olup ancak renklerinin kil konsantrasyonunun artması ile sarıya kaydığı belirlenmiştir. "Şekil 4.51" de bazı nanokompozitlerin transparanlıklarının belirlenmesi amacıyla çekilen fotoğrafları verilmiştir.



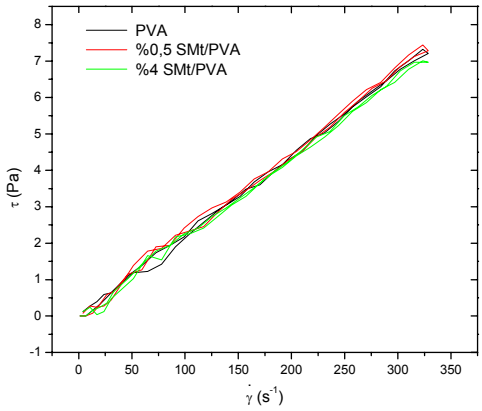
Şekil 4.51: Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanan nanokompozit filmlerin(PVA, % 0.5 OSMT/PVA, % 1 ONaMt/PVA ve % 4 SMt/PVA) transparanlıklarının karşılaştırılması için çekilen fotoğraflar

4.5.1.7. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Reolojileri

Reolojik ölçümler için PVA % 1 ağırlık oranında saf su içerisinde ~70°C de çözüldü. Kil numuneleri % 1 katı oranında saf su içerisinde, bir gece çalkalayıcıda bırakıldıktan sonra 15 dakika utrasonik banyoda dispers edildi. PVA içerisinde % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 katı oranında kil içerecek şekilde kil/PVA nanokompozitleri ~70°C de hazırlandı ve bir gece çalkalayıcıda bırakıldı. Oda sıcaklığında Brookfield marka DVIII model reometrede 0→330→0 s^{-1} kayma şekil değiştirmesi hızlarında akış özellikleri (kayma gerilmeleri, D/cm^2) belirlendi.

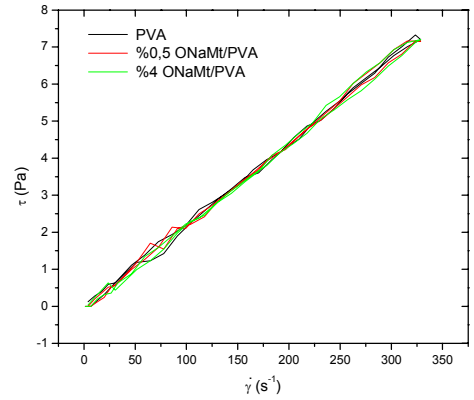


(a)

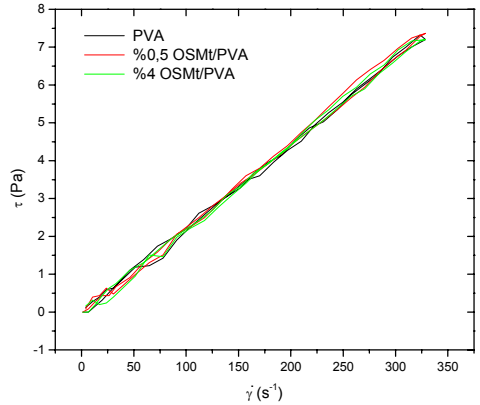


(b)

Şekil 4.52: PVA ile (a) % 0.5 ve % 4 NaMt/PVA, (b) % 0.5 ve % 4 SMt/PVA nanokompozitlerinin akış eğrileri



(a)



(b)

Şekil 4.53: PVA ile (a) % 0.5 ve % 4 ONaMt/PVA, (b) % 0.5 ve % 4 OSMt/PVA nanokompozitlerinin akış eğrileri

Akışkanların akışlarını ifade etmek için kullanılan birçok matematik model vardır [65]. Bunlardan üçü;

Bingham model; $\tau = \eta_0 \gamma + \tau_0$

Kuvvet yasası (Power Law) modeli; $\tau = \eta_0 \gamma^{n}$

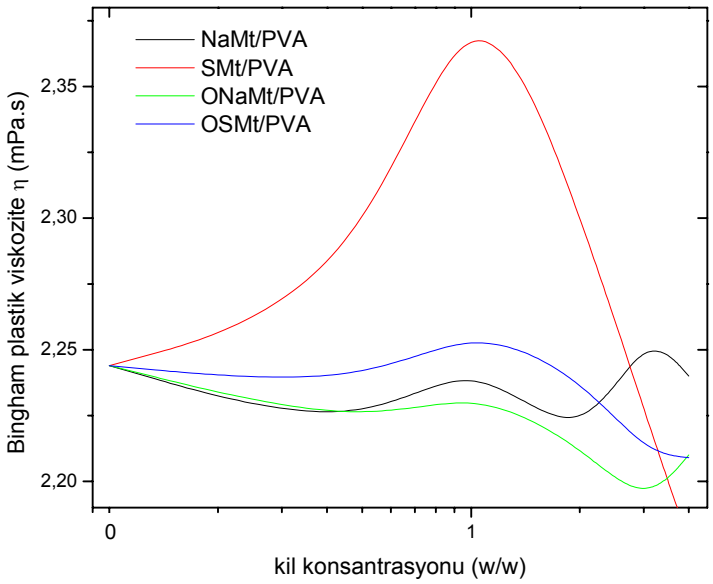
Casson model; $\tau^{1/2} = K_1 + K_2 \gamma^{1/2}$

Denklemlerde τ kayma gerilmesi, η_0 görünür viskozite, γ kayma şekil değiştirmesi hızı, n non-Newtonyen kuvvet üsteli, τ_y gerilmesi değeri, K_1 sabiti $\tau_y^{1/2}$ ve K_2 sabiti de $\eta_0^{1/2}$ olarak tanımlanır. r^2 değeri ise belirleyici kare yaklaşımının sabitidir.

Tablo 4.9: Nanokompozitlerin akış modellerine göre parametreleri ve r^2 değerleri

	Bingham model			Casson model			Kuvvet üsteli modeli		
Numune	τ_0	η_0	r^2	K_1	K_2	r^2	n	η_0	r^2
PVA	-0.039	0.022	0.9988	-0.136	0.159	0.99237	1.095	0.0136	0.9881
%0,5NaE/ PVA	-0.046	0.022	0.9984	-0.149	0.158	0.99148	1.154	0.0098	0.9614
%1NaMt/PVA	-0.042	0.023	0.9977	-0.128	0.158	0.98579	1.030	0.0183	0.8905
%2NaMt/PVA	-0.043	0.022	0.9983	-0.139	0.158	0.99204	1.111	0.0122	0.9794
%3NaMt/PVA	-0.003	0.023	0.9977	-0.124	0.159	0.99096	1.090	0.0142	0.9852
%4NaMt/PVA	-0.045	0.022	0.9985	-0.049	0.152	0.99562	0.990	0.0226	0.9607
%0,5SMt/PVA	-0.013	0.023	0.9974	-0.144	0.161	0.98992	1.160	0.0099	0.9579
%1SMt/PVA	0.028	0.024	0.9954	-0.060	0.160	0.98978	0.987	0.0259	0.9956
%2SMt/PVA	0.049	0.023	0.9967	-0.081	0.159	0.98905	1.013	0.0220	0.9927
%3SMt/PVA	0.023	0.022	0.9984	-0.066	0.154	0.98736	0.960	0.0269	0.9345
%4SMt/PVA	-0.039	0.022	0.9984	-0.149	0.157	0.99166	1.134	0.0107	0.9832
%0,5oNaMt/PVA	-0.065	0.022	0.9990	-0.164	0.159	0.99328	1.156	0.0097	0.9813
%1oNaMt/PVA	-0.066	0.022	0.999	-0.176	0.161	0.99269	1.174	0.0088	0.9770
%2oNaMt/PVA	-0.034	0.022	0.9991	-0.153	0.159	0.9911	1.176	0.0088	0.9594
%3oNaMt/PVA	-0.065	0.022	0.9992	-0.163	0.158	0.99383	1.136	0.0106	0.9893
%4oNaMt/PVA	-0.084	0.022	0.9994	-0.160	0.158	0.99445	1.108	0.0123	0.9938
%0,5oSMt/PVA	-0.045	0.022	0.9994	-0.078	0.154	0.99833	0.154	0.0145	0.9983
%1oSMt/PVA	0.033	0.023	0.9987	-0.042	0.154	0.98972	0.916	0.0348	0.9766
%2oSMt/PVA	-0.022	0.022	0.9993	-0.120	0.158	0.99298	1.054	0.0169	0.9947
%3oSMt/PVA	-0.058	0.022	0.9994	-0.149	0.158	0.99353	1.110	0.0123	0.9886
%4oSMt/PVA	-0.012	0.022	0.9995	-0.102	0.156	0.99221	1.027	0.0192	0.9935

r^2 değerlerine bakıldığında polimer çözeltilerinin Bingham modele daha uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.54: Nanokompozitlerin Bingham plastik viskozite değerlerinin kil konsantrasyonu ile değişimleri

Sentezlenen dört nanokompozitle hazırlanan dispersiyonların Bingham plastik viskozite değerlerinin; kil konsantrasyonuna göre (% 0.5, 1, 2, 3 ve 4) değişimi araştırılmış "Şekil 4.54", NaMt ve ONaMt/PVA ile hazırlanan dispersiyonlarda plastik viskozite değeri saf PVA çözeltisine göre küçük değerlerde bulunmuş, tüm kil konsantrasyonlarında dört dispersiyon için de en büyük değişimin saflaştırılmış montmorillonitle hazırlanan kompozitlerde olduğu anlaşılmıştır.

4.5.1.8. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Elektrokinetik Özellikleri

Elektrokinetik ölçümler için reolojik ölçümlerde kullanılan numuneler 1/10 oranında seyreltilerek %0.1 ağırlık oranında saf suda PVA polimerine içerisinde % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 katı oranında kil içeren numuneler kullanıldı. Kil içermeyen PVA çözeltisinin zeta potansiyel değeri -18mV, mobilitesi -1,429μmcm/Vs olarak ölçüldü. Ölçümler Malvern Zetasizer 2000 cihazında 25°C sıcaklıkta yapıldı.

Tablo 4. 10: Kil/polimer nanokompozitlerinin zeta ptansiyel ve mobilite değerleri

	NaMt/PVA		SMt/PVA		ONaMt/PVA		OSMt/PVA	
	ζ (mV)	μ (μmcm/ Vs)	ζ (mV)	μ (μmcm/ Vs)	ζ (mV)	μ (μmcm/ Vs)	ζ (mV)	μ (μmcm/ Vs)
%0,5	-10.75	-0.841	-13.85	-1.117	-11.55	-0.908	-11.70	-0.918
%1	-11.50	-0.902	-14.60	-1.149	-11.6	-1.201	-13.65	-1.072
%2	-12.15	-0.952	-14.85	-1.429	-10.60	-0.830	-7.25	-0.568
%3	-9.75	-0.767	-14.80	-1.165	-4.95	-0.391	-16.90	-1.327
%4	-9.65	-0.757	-11.40	-0.896	-7.05	-0.555	-20.70	-1.629

Hazırlanan kil-polimer nanokompozitlerin dispersiyonlarında elektrokinetik ölçümler sonunda saptanan zeta potansiyel değerlerinden bileşenler arasında etkileşimlerin olduğu ve tüm dispersiyonların flokül yapıda oldukları anlaşılmıştır.

4.5.1.9. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin İletkenlikleri

Numunelerin sıvı iletkenlikleri WTW Inolab pH/iletkenlik cihazında yapılmıştır. Sıvı iletkenlik ölçümleri için reolojik ölçümlerde kullanılan numuneler 1/2 oranında seyreltilerek %0.5 ağırlık oranında saf suda PVA polimerine içerisinde % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 'lük katı oranlarında kil içeren numuneler kullanıldı. Ölçümler 25°C oda sıcaklığında yapıldı. PVA nın % 0.5 ağırlık oranındaki sıvı iletkenliği 4,3 μs/cm olarak ölçüldü.

Tablo 4. 11: Kil/polimer nanokompozitlerinin sıvı iletkenlikleri (μs/cm olarak)

	NaMt/PVA	SMt/PVA	ONaMt/PVA	OSMt/PVA
%0,5	8.5	7.1	10.2	11.8
%1	9.7	9.7	9.5	4.9
%2	14	14.5	8.9	8.3
%3	18.7	17	9.3	9.6
%4	20	18.6	11.1	11.8

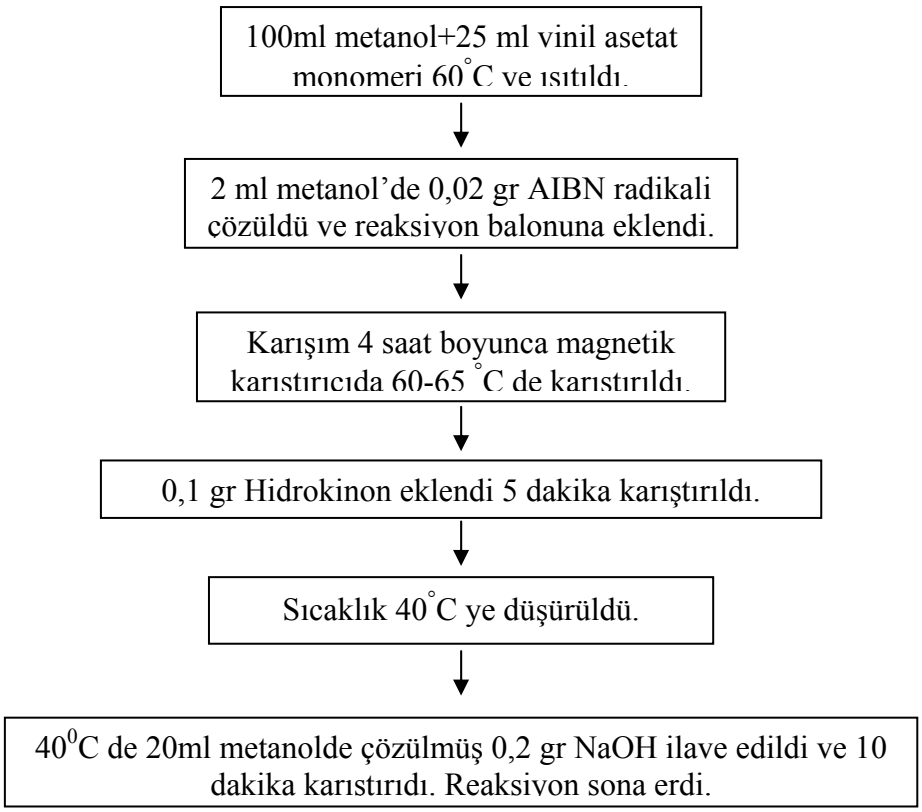
Yüklü kil taneciklerinin polimerle temas etmesi ile ortamın sıvı iletkenliği artmıştır.

4.5.2. Polimerizasyon Yöntemi

PVA polimeri monomeri olmayan bir polimerdir. Vinil asetat monomerinden elde edilen polivinil asetat polimerinin hidrolizi ile elde edilebilmektedir [66].

4.5.2.1. PVA Sentezi

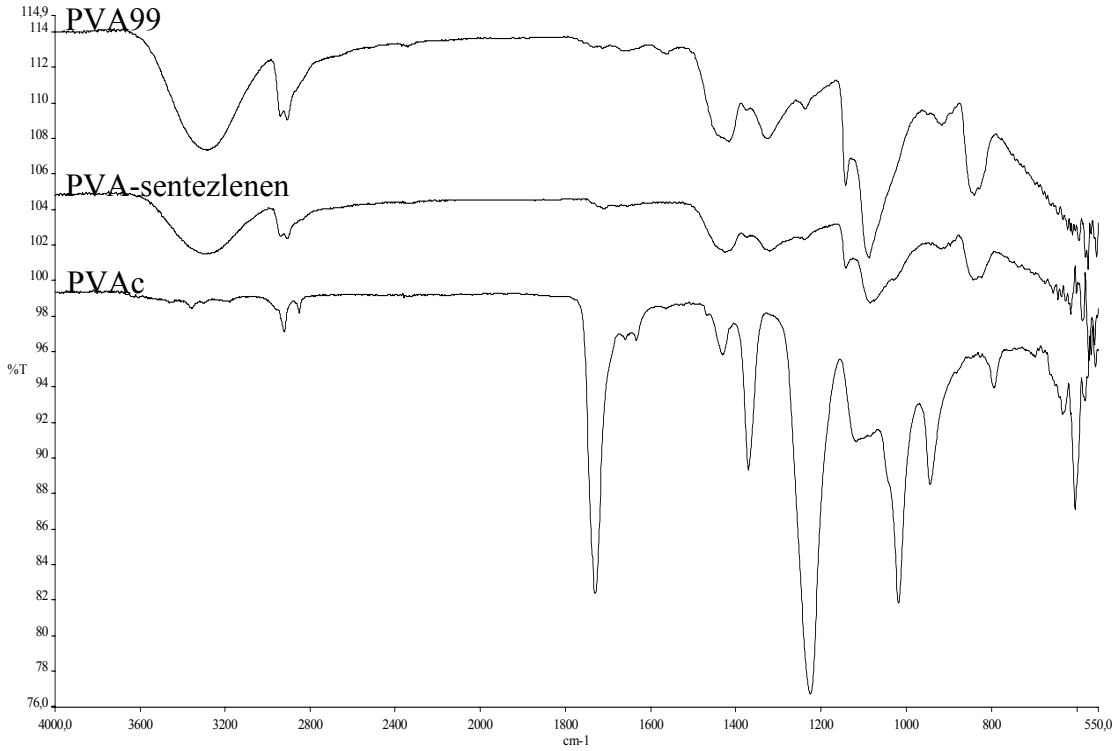
PVA sentezlemek için izlenilen yöntem "Şekil 4.55" de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.55: PVA sentezleme yönteminin şematik gösterimi

Reaksiyon sonunda yeşilimsi bir jel oluştuğu gözlendi. Jel metanol ile mekanik karıştırıcıda karıştırılarak yıkandı, vakumla süzüldü. Sediment tekrar tekrar yıkandı. Yıkamalar sonunda jel yapının küçüldüğü ve beyazladığı gözlendi. 2 gün santrifüjde bırakılan numune süzülme işleminden sonra etüvde kurutulmuştur.

Elde edilen numunenin FTIR analizi yapıldı. FTIR analizi için Aldrich firmasından alınan 89000-98000 gr/mol molekül ağırlıklı % 99 hidrolize edilmiş PVA (PVA99) ile 113000 gr/mol molekül ağırlıklı polivinil asetat (PVAc) numuneleri referans olarak kullanılmıştır. FTIR sonuçlarına göre reaksiyon sonucunda elde edilen numune polivinil alkoldür.

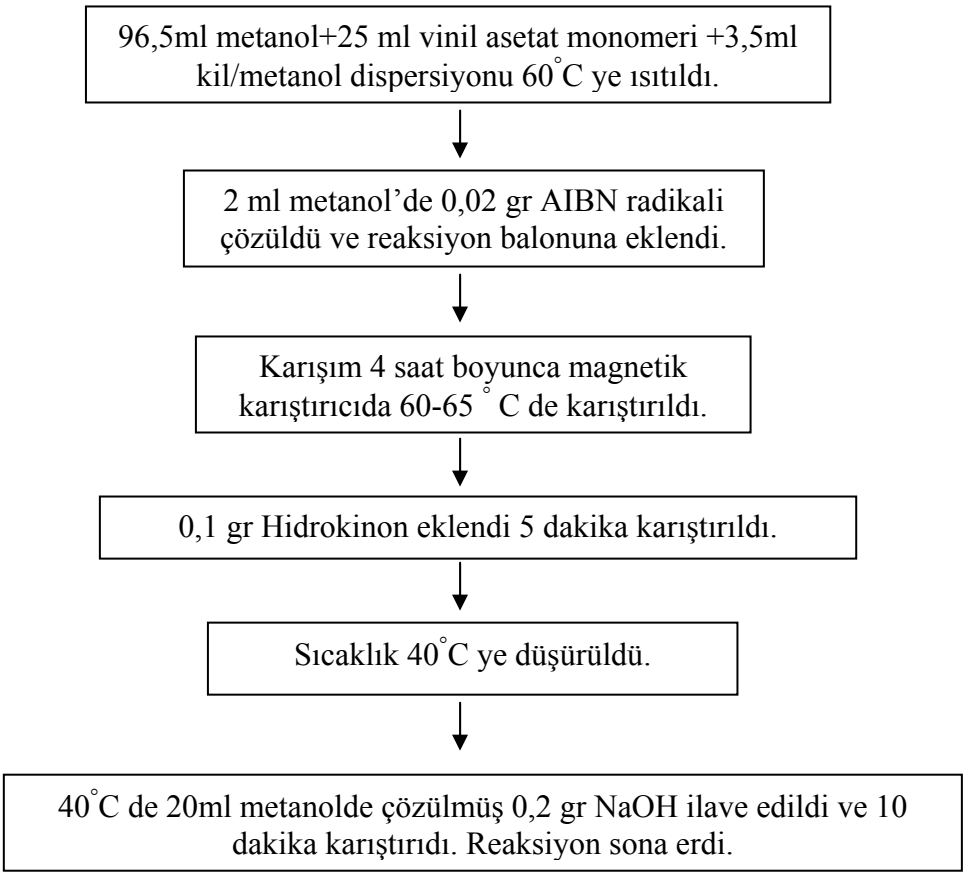


Şekil 4.56: PVA99, PVA-Sentezlenen ve PVAc polimerlerinin FTIR spektrumları

Reaksiyon sonucunda 7 gr PVA elde edilmiş olup verim % 57 dir.

4.5.2.2. Kil-PVA Sentezi

Killer metanolde %1 lik dispersiyonlar olarak hazırlandı ve 24 saat çalkalayıcıya bırakıldı. Gerekli miktarlar bu dispersiyonlardan alınarak reaksiyona konulmuştur. İlk reaksiyon sonunda 7 gr PVA elde edilmişti. Buna göre reaksiyon sonunda 7gr PVA nın ağırlıkça % 0.5, 1, 2, 3, 4 ü kil olacak şekilde reaksiyonlar yapılmaya devam edilmştir. Örnek olarak % 0.5 kil oranı olan nanokompoziti hazırlamak için izlenen yol "Şekil 4.57" da şematik olarak verilmiştir.

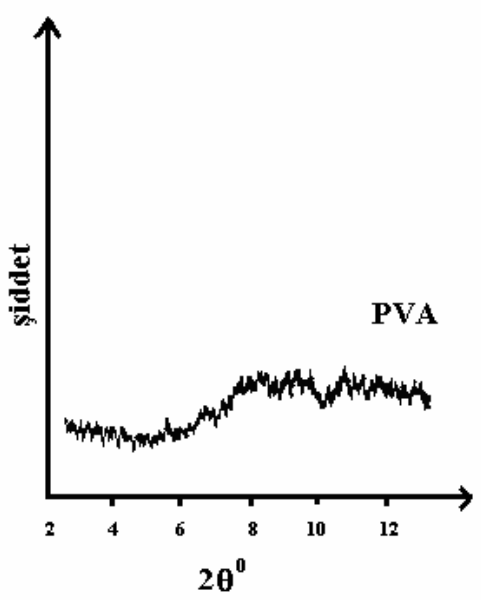


Şekil 4.57: Kil-PVA sentezleme yönteminin şematik gösterimi

Ürün jeller metanol ile mekanik karıştırıcıda karıştırılarak yıkandı, vakumla süzüldü. Sediment tekrar tekrar yıkandı. 2 gün santrifüjde bırakılan numuneler süzülme işleminden sonra etüvde kurutuldu. Kuruyan numuneler bilyalı değirmende 1 saat 450rpm de öğütüldü.

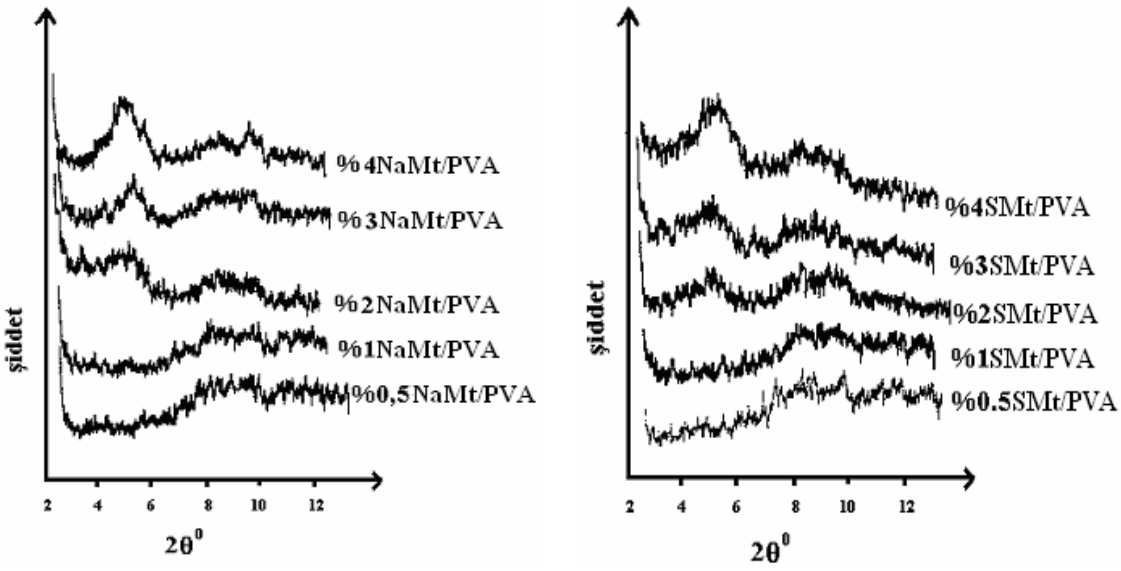
4.5.2.3. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Yapısal Karakterizasyonu

Yapısal karakterizasyon için numunelerin XRD analizleri yapılmıştır. Kil katkısız PVA numunesinde killerin karakteristik pik bölgesinde (2-8, $2\theta^0$ arası) herhangi bir pike rastlanmamıştır. Bu gözlemle killerin PVA içinde dağılım şekilleri ile nanokompozitlerin türü belirlenebilecektir.

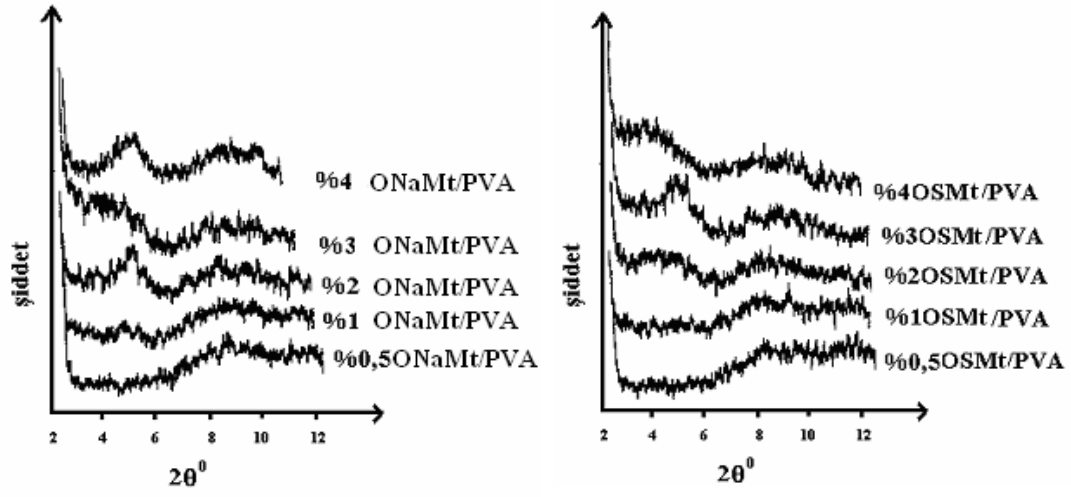


Şekil 4.58: Polimerizasyon yöntemiyle elde edilen PVA polimerinin XRD eğrisi

NaMt ve SMt killerinin PVA ile sentezlenmesiyle elde edilen nanokompozitlere ait difraktometreler aşağıda "Şekil 4.59" de verilmiştir.



Şekil 4.59: (a) NaMt kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu NaMt/PVA kompozitlerinin (b) SMt kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu SMT/PVA kompozitlerinin difraktometreleri



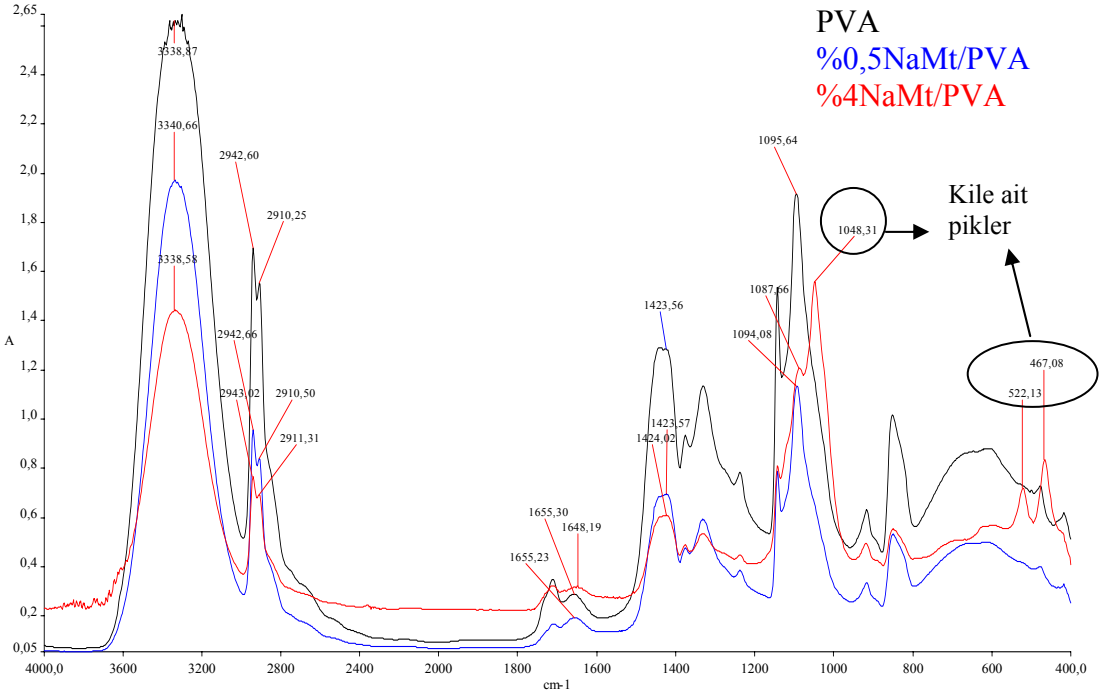
(a) **(b)**

Şekil 4.60: (a) ONaMt kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu ONaMt/PVA kompozitlerinin (b) OSMt kilinin % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 konsantrasyonlarında bulunduğu OSMt/PVA kompozitlerinin difraktometreleri

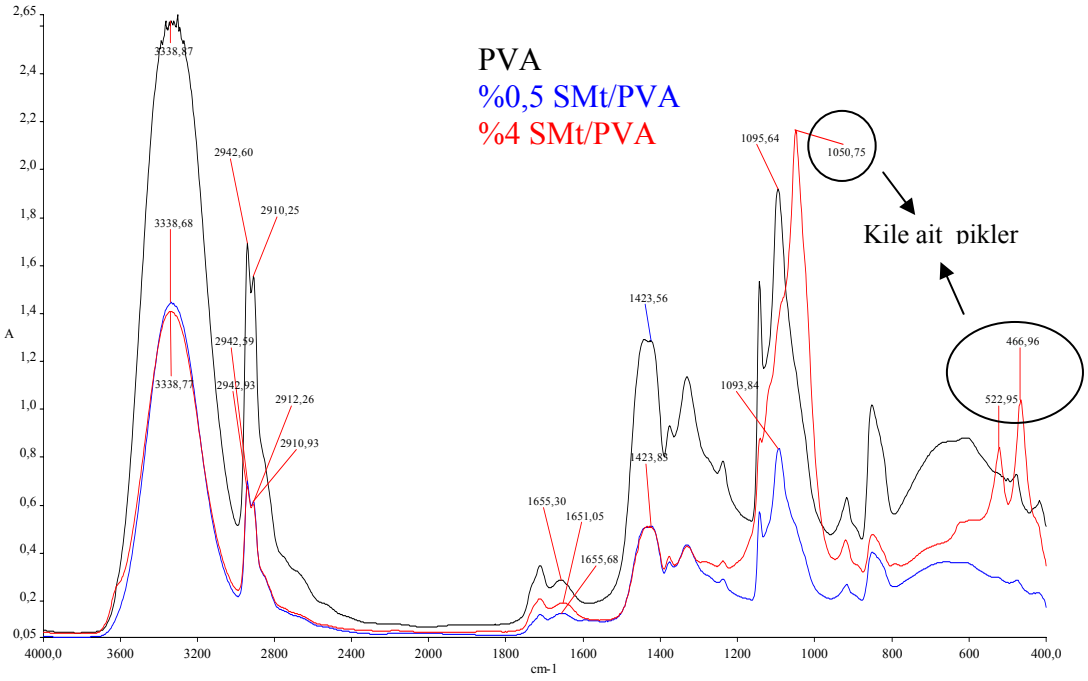
Polimerizasyon yöntemi ile elde edilen nanokompozitlerin (kil/polimer, organokil/polimer, saf kil/polimer, organosafkil/polimer) tümünde %0.5, %1 kil veya organokil konsantrasyonlarında yapraklanmış yapılardan oluştuğu, konsantrasyon arttırıldığında (% 2, % 3 ve % 4'lük konsantrasyonlarda) tüm nanokompozitlerin tabakalaşmış yapılardan oluştuğu anlaşılmaktadır. Kısmen hidrofobik olan vinilasetat monomeri içerisine atılan killer kritik bir kil konsantrasyonu değerine kadar killer monomer çözelti içerisinde kümeleşmeden dağılabilmektedir. Kritik konsantrasyon üzerindeki değerlerde, hidrofobik olan monomerler, hidrofilik olan killerin kümeleşmelerine neden olarak killerin tabakaları arasına girememektedir. Bu konsantrasyon üzerinde oluşan polimerler tabakalar arasında değil yüzeylerde oluşmaktadır. Bu nedenle % 1 kil konsantrasyonu altındaki kil konsantrasyonu değerlerinde yapraklanmış, üzerindeki değerlerde ise tabakalanmış nanokompozitler oluşmaktadır.

4.5.2.4. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin FTIR Spektrumları

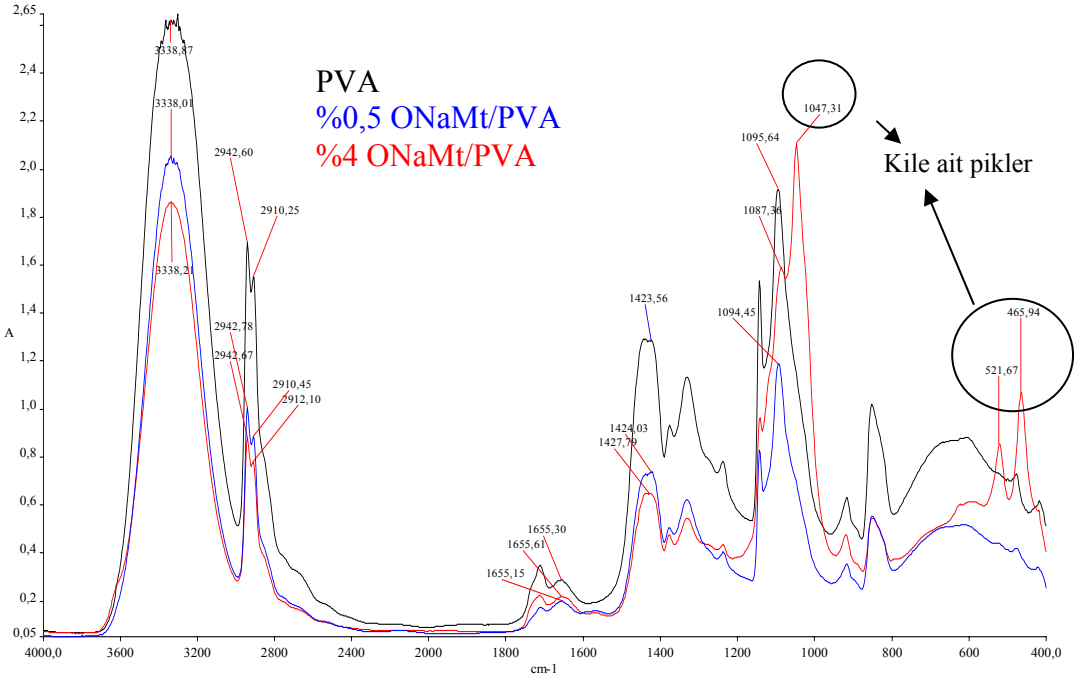
Infrared analizleri 400-4000 cm^{-1} dalgaboyu aralığında Perkin Elmer Spectrum One cihazı ile yapılmıştır. Şekillerde polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmış PVA polimerinin, % 0.5 ve % 4 katı oranında kil içeren nanokompozitlerin FTIR spekturmları verilmiştir. Spektrumlarda killere ait karakteristik pikler belirtilmiştir.



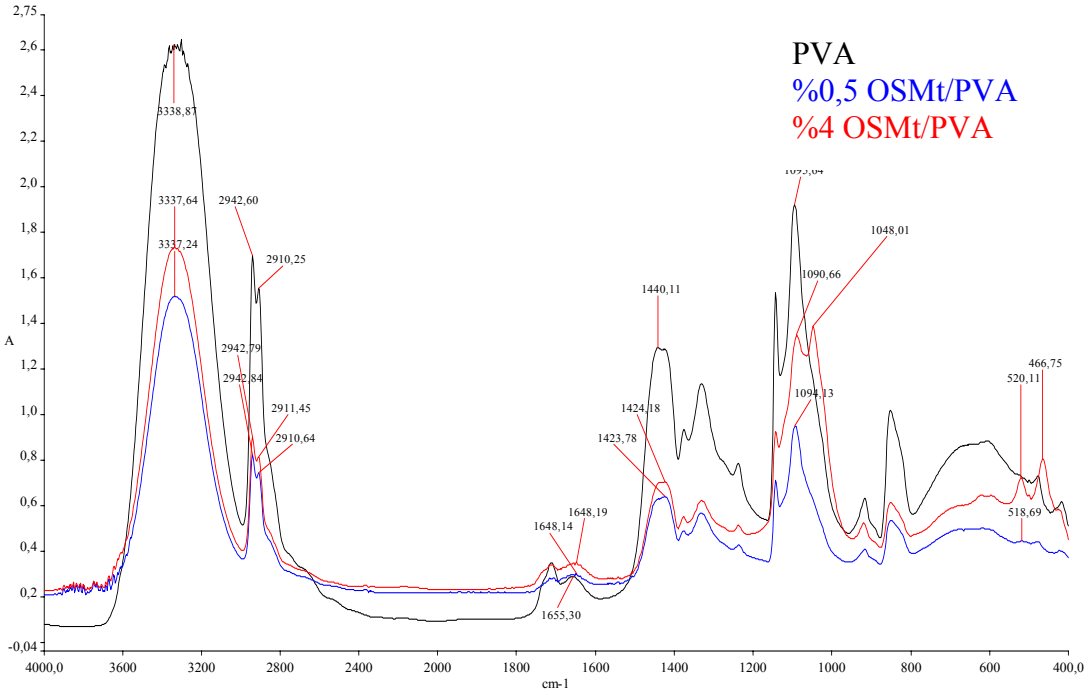
Şekil 4.61: Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış PVA, % 0.5 NaMt/PVA ve % 4 NaMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları



Şekil 4.62: Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış PVA, % 0.5 SMt/PVA ve % 4 SMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları



Şekil 4.63: Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış PVA, % 0.5 ONaMt/PVA ve %4 ONaMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları



Şekil 4.64: Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış PVA, % 0.5 OSMt/PVA ve % 4 OSMt/PVA numunelerinin FTIR spektrumları

PVA ya ait karakteristik pikler "Bölüm 4.5.1.2" de çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin FTIR spektrumlarında verilmiştir. Vinilasetatın polimerize ardından da hidrolize edilmesiyle elde edilen PVA polimerinin karakretistik OH gerilme piki 3338,9 cm^{-1} de belirmiştir. Hazırlanan

nanokompozitlerde bu pik, kil ve PVA arasında hidrojen bağları oluşması nedeniyle birkaç cm^{-1} kadar kayarak "Tablo 4.12" de verilen değerlerde belirmiştir. Tüm nanokompozitlerde PVA ya ait karakteristik pikler, alkil CH gerilme pikleri 2942, 2910 cm^{-1} de, CH bükülme pikleri 1423 cm^{-1} de ve C-O gerilme pikleri 1087 cm^{-1} de gözlenmiş ve küçük kaymaların olduğu tespit edilmiştir. HOH deformasyon pikleri nanokompozitlerin su içermesinden dolayı 1650 cm^{-1} civarında belirmiştir.

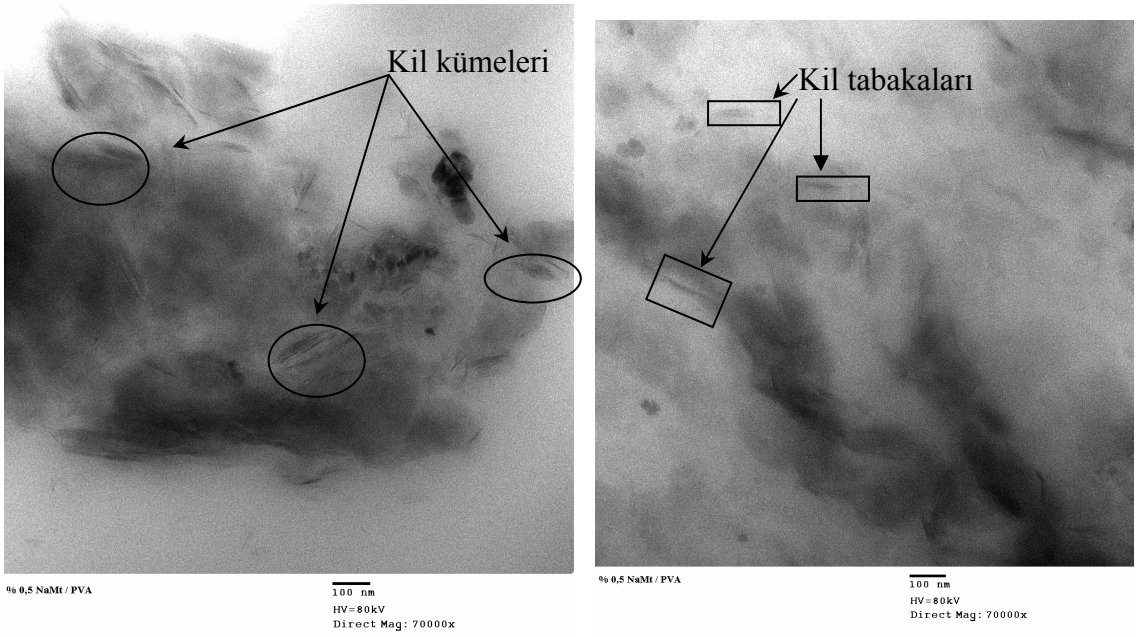
Killerin karakteristik Si-O gerilme pikleri (1043 ve 1047 cm^{-1}) ve Si-O bükülme pikleri (523 ve 524 cm^{-1} ile 466 ve 465 cm^{-1}) birkaç cm^{-1} dalgaboyu değerinde kayarak tüm % 2, 3 ve 4 kil konsantrasyonlarında ortaya çıkmıştır. Bu konsantrasyonlarda killer polimer içerisinde XRD sonuçlarından da görüldüğü gibi kümeleşerek yapı içerisinde belirgin hale gelmektedir. Düşük kil konsantrasyonlarında bu pikler gözlenmemiştir.

Tablo 4.12: FTIR spektrumlarından elde edilen pik değerleri (cm^{-1} olarak)

NUMUNE	OH gerilme	HOH deformasyon	Si-O gerilme	Si-O bükülme	
PVA	3338.9	1655.3	--	--	--
%0,5 NaMt/PVA	3340.7	1655.2	--	--	--
%1 NaMt/PVA	3338.0	1655.0	--	--	--
%2 NaMt/PVA	3336.9	1654.0	1046.8	520.3	464.2
%3 NaMt/PVA	3336.3	1655.0	1050.4	523.0	467.2
%4 NaMt/PVA	3336.2	1654.0	1048.3	522.1	467.1
%0,5 SMt/PVA	3338.7	1655.7	--	--	--
%1 SMt/PVA	3338.1	1655.0	--	--	--
%2 SMt/PVA	3337.6	1654.0	1050.5	522.8	467.6
%3 SMt/PVA	3337.0	1655.0	1050.0	521.6	466.9
%4 SMt/PVA	3338.8	1651.1	1050.7	522.9	466.9
%0,5 ONaMt/PVA	3338.0	1655.0	--	--	--
%1 ONaMt/PVA	3338.0	1655.0	--	523.7	--
%2 ONaMt/PVA	3336.7	1648.0	1049.8	520.1	466.8
%3 ONaMt/PVA	3337.9	1654.0	1047.9	520.3	464.3
%4 ONaMt/PVA	3338.2	1655.0	1047.3	521.7	465.9
%0,5 OSMt/PVA	3337.0	1648.0	--	518.7	--
%1 OSMt/PVA	3337.0	1655.0	--	524.1	--
%2 OSMt/PVA	3338.4	1650.0	1049.6	521.9	467.1
%3 OSMt/PVA	3339.0	1657.0	1048.0	522.8	466.7
%4 OSMt/PVA	3337.6	1648.0	1048.3	520.1	466.7

4.5.2.5. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri

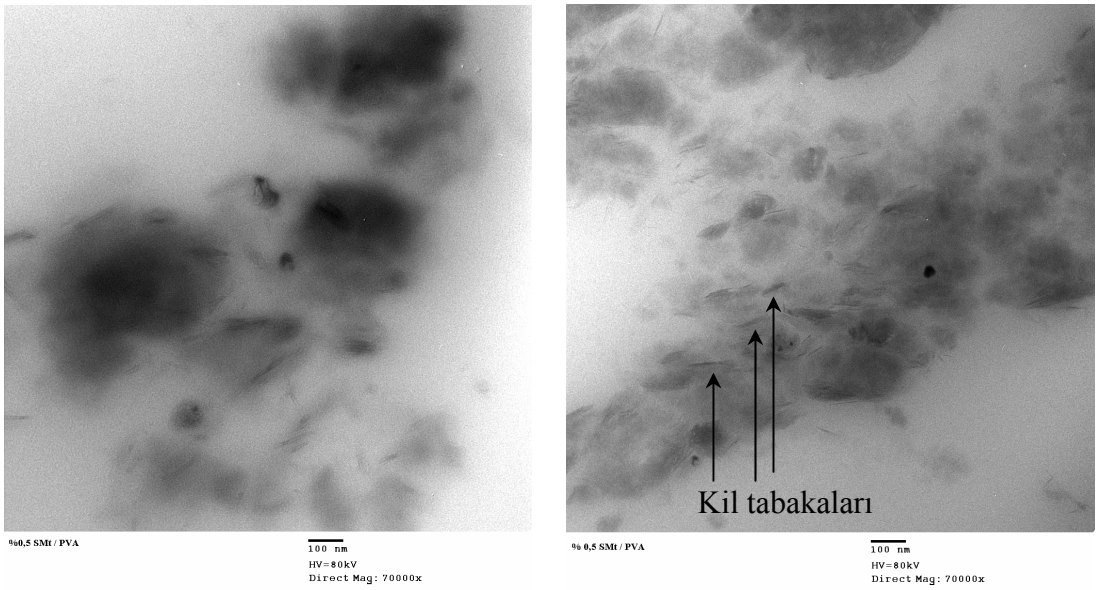
Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan numunelerin A Philips CM201 model cihazında 80-100 kV arasında TEM görüntüleri elde edilmiştir. Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış ağırlıkça % 0.5 kil içeren numunelerin görüntüleri alınmıştır. Numuneler çok seyreltik çözeltiler halinde çözüldüten sonra karbon kaplı gridlere damlatılarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.



(a) (b)

Şekil 4.65: %0,5 NaMt ile hazırlanan nanokompozitlerin TEM görüntüleri

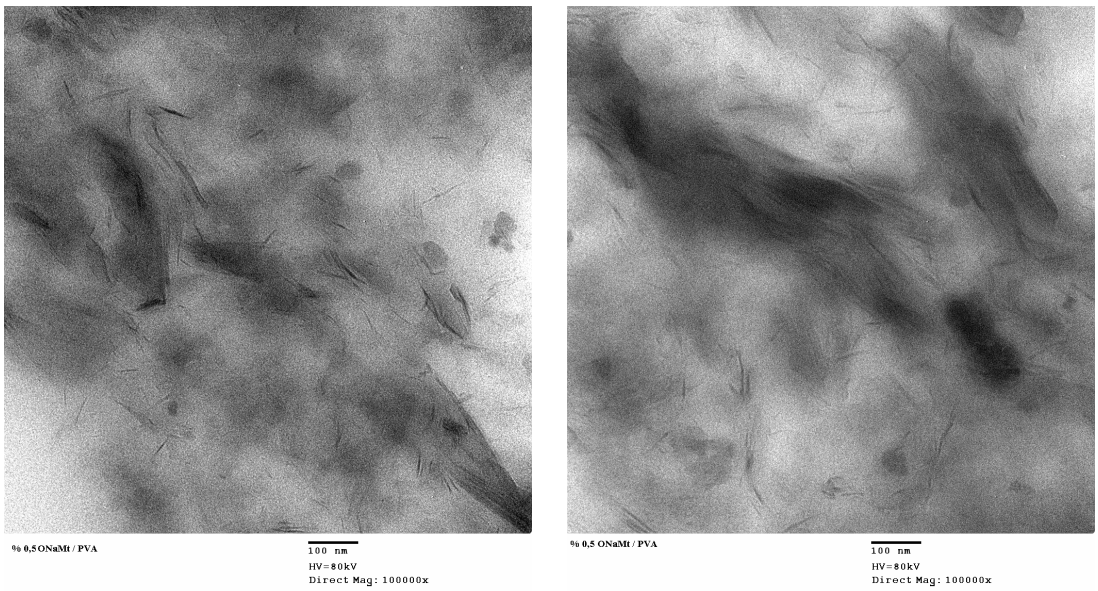
%0,5 NaMt konsantrasyonu ile hazırlanmış olan nanokompozitin farklı bölgelerinden alınmış görüntüler "Şekil 4.65 a ve b" de gösterilmiştir. Görüntülerde birbirinden ayrık duran kil tabakalarının yanısıra, "Şekil 4.65(a)" da oklarla gösterildiği gibi yüzey-yüzey tutunmaları içeren tabakalı yapılarda gözlenmiştir. Gerek ayrık gerekse tabakalı görüntüleri en az bir boyutta 100 nm değerini geçmemektedir.



(a) (b)

Şekil 4.66: %0,5 SMt ile hazırlanan nanokompozitlerin TEM görüntüleri

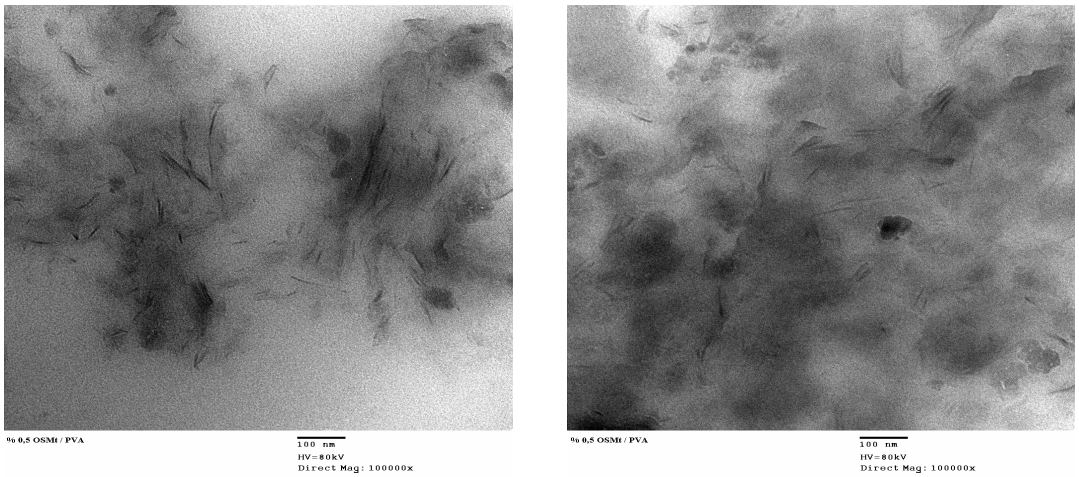
"Şekil 4.66 a ve b" de % 0.5 SMt nin kullanıldığı nanokompozit görüntülerine bakıldığında polimer fazı içerisinde dağılmış olan tabakaları ince çizgiler halinde belirmiştir. Gözlenen bu ince kil tabakalarının iki boyutta nanometre ölçeğinde olduğu belirlenmiştir.



(a) (b)

Şekil 4.67: % 0.5 ONaMt ile hazırlanan nanokompozitlerin TEM görüntüleri

ONaMt ‘nin kullanıldığı nanokompozitlerde “Şekil 4.67 a ve b” yapraklanmış yapılar ve tabakalanmış yapılar bir arada gözlenmiştir. Gözlenen tabakalaşmış yapılar killerin birbirlerine yüzey-yüzey tutunmalarıyla oluşmuş yapılardır.



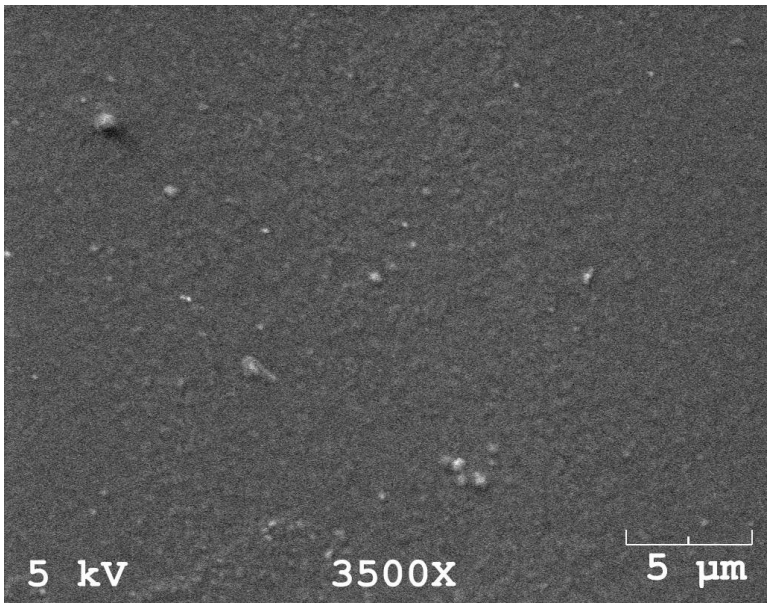
Şekil 4.68: % 0.5 OSMt ile hazırlanan nanokompozitlerin TEM görüntüleri

Şekil 4.68’ de görülen saflaştırılmış numunenin organokilinin kullanıldığı nanokompozitlerde yapraklanmış ince ve birbirinden ayrık yapıların tabakalanmış yapılara göre daha çok olduğu gözlenmiştir.

Tüm numunelerin TEM görüntüleri karşılaştırıldığında saflaştırılmış Mt ile hazırlanan nanokompozitlerde kil tabakaları NaMt ile hazırlanan nanokompozitlere göre daha ince daha küçük ve daha ayrık olarak gözlenirken NaMt/PVA kompozitlerindeki tabakalaşmış yapılar daha çok sayıda tabakadan oluşmuştur. Aynı durum NaMt ve SMt killerinden elde edilen organokillerle hazırlanan nanokompozittlerde de gözlenmiştir. Tüm numunelerde polimer fazda gözlenen hem yapraklaşmış killer hem de tabakalaşmış killer 2 boyuttada nano ölçektedir.

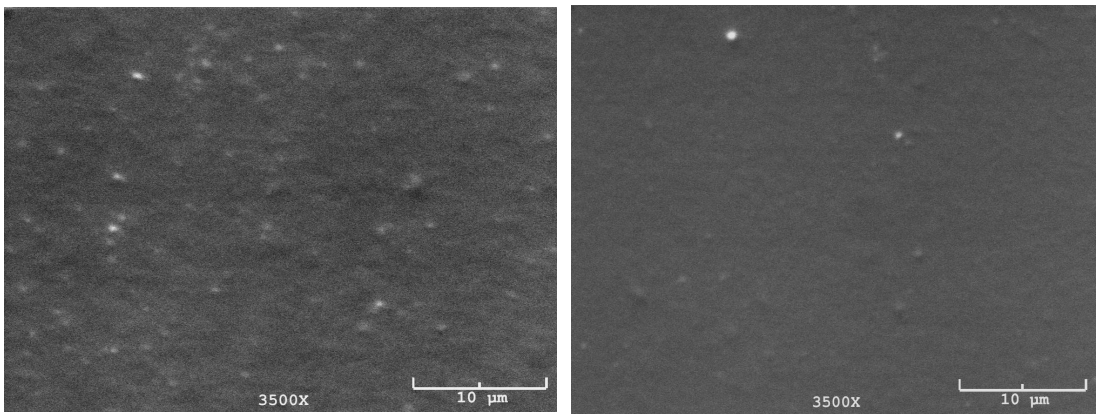
4.5.2.6. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Morfolojileri

Nanokompozitlerin yüzey morfolojilerine taramalı elektron mikroskobu (SEM) (SPM-9500J3 Shimadzu Scanning Probe Microscope from Digital Instruments) ile bakılmıştır.



Şekil 4.69: PVA polimerinin SEM görüntüsü

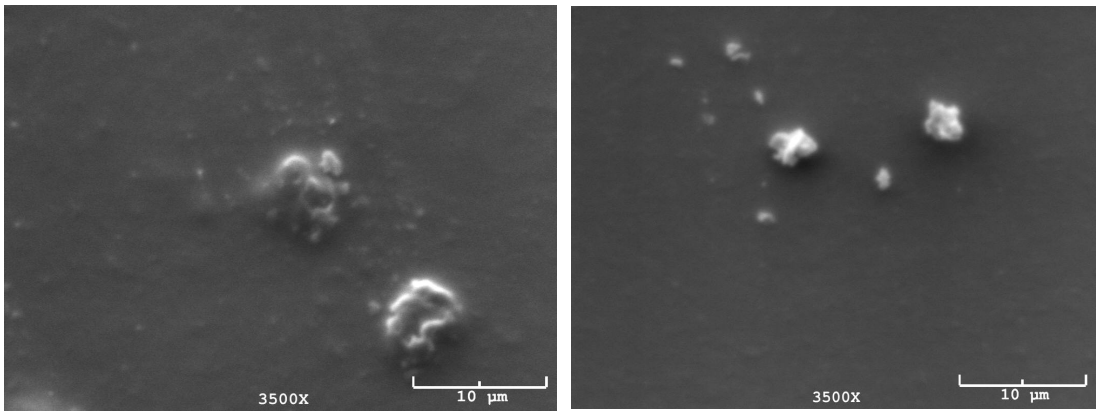
"Şekil 4.69" de polimerizasyon yöntemiyle elde edilen PVA' nın 3500 büyütmede SEM görüntüsü verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 4.70: (a) % 0.5 NaMt/PVA ve (b)% 0.5 SMt/PVA nanokompozitlerinin SEM görüntüleri

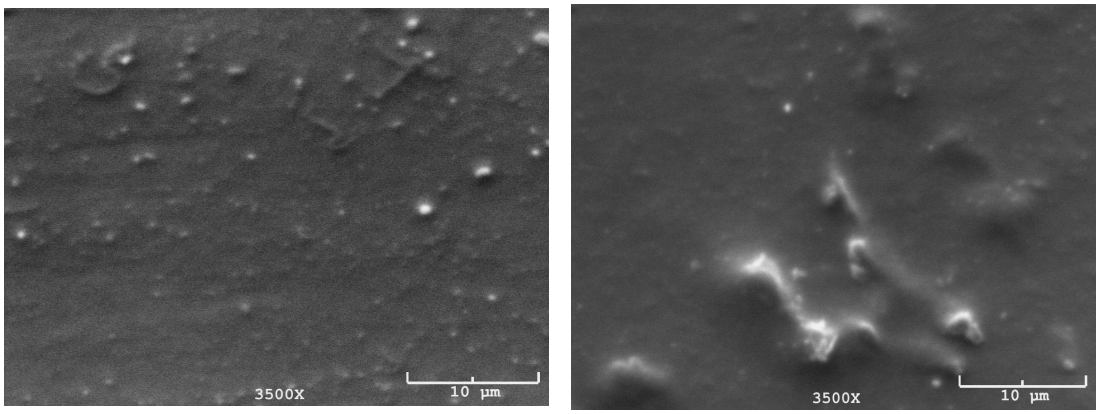
% 0.5 NaMt/PVA ve % 0.5 SMt/PVA nanokompozitlerinin SEM görüntüleri saf PVA görüntüsüne benzemektedir. Kil veya kil kümelerinin gözlenmemesi XRD ve TEM verilerini doğrulamaktadır. Bu konsantrasyonlarda XRD difraktometrelerinde pik gözlememiştik, TEM görüntülerinde ise kil tanelerinin nanometre ölçeğinde olduğu belirlenmişti.



(a) (b)

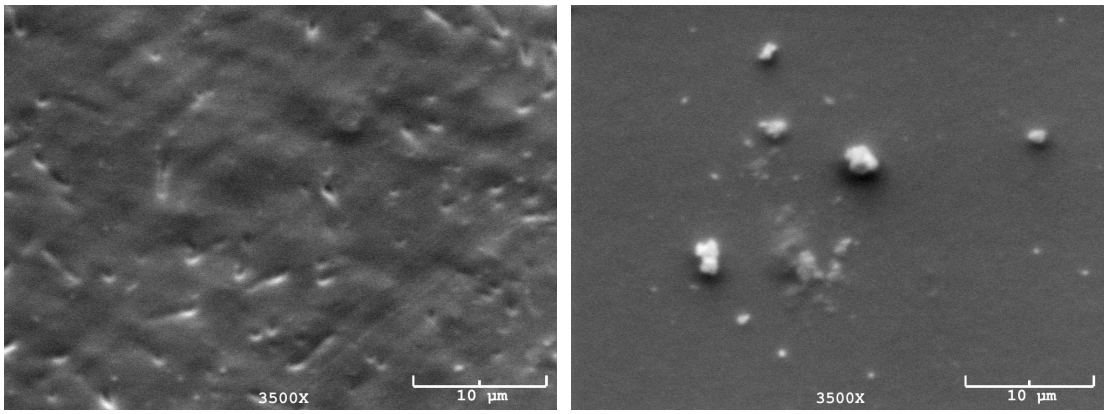
Şekil 4.71: (a) % 4 NaMt/PVA ve (b) % 4 SMt/PVA nanokompozitlerinin SEM görüntüleri

PVA polimerinin kil tanelerinin kümeleşmelerinde etkin olduğu gözlenmektedir.



(a) (b)

Şekil 4.72: (a) % 0.5 ONaMt/PVA ve (b) % 4 ONaMt/PVA nanokompozitlerinin SEM görüntüleri



(a) (b)

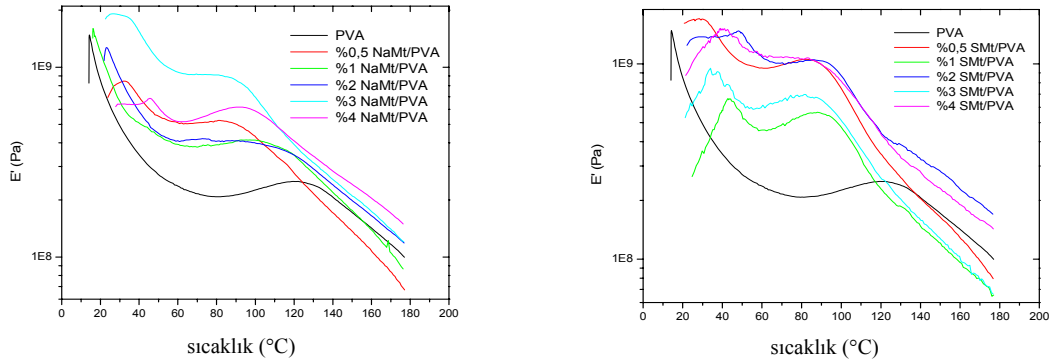
Şekil 4.73: (a) % 0.5 OSMt/PVA ve (b) % 4 OSMt/PVA nanokompozitlerinin SEM görüntüleri

% 0.5 ONaMt/PVA ve OSMt/PVA nanokompozitlerine ait resimlerde görünmeyen kil taneleri; organokilerin % 4 konsantrasyonunda kullanıldığı nanokompozitlerin resimlerinde "Şekil 4.72 b ve Şekil 4.73 b" yer yer kendilerini göstermektedir.

Genel olarak numunelerin SEM resimlerine bakıldığında % 0.5 konsantrasyonunda hazırlanan nanokompozitlerin görüntülerinde kil tanecikleri yada kümeleri gözlenmemektedir. Bunun nedeni tane boyutlarının TEM verilerinde de belirtildiği gibi çok küçük olmasıdır. % 4 konsantrasyonunda hazırlanan numuneler de kil kümeleri çözelti yöntemi ile hazırlanan % 4' lük numunelerin aksine "Bölüm 4.5.1.3" seyrek olarak gözlenmektedir. Polimerizasyon yönteminde killer polimer matrisi tarafından daha fazla kaplandığı için resimlerde fazlaca kil kümelerine rastlanmamaktadır.

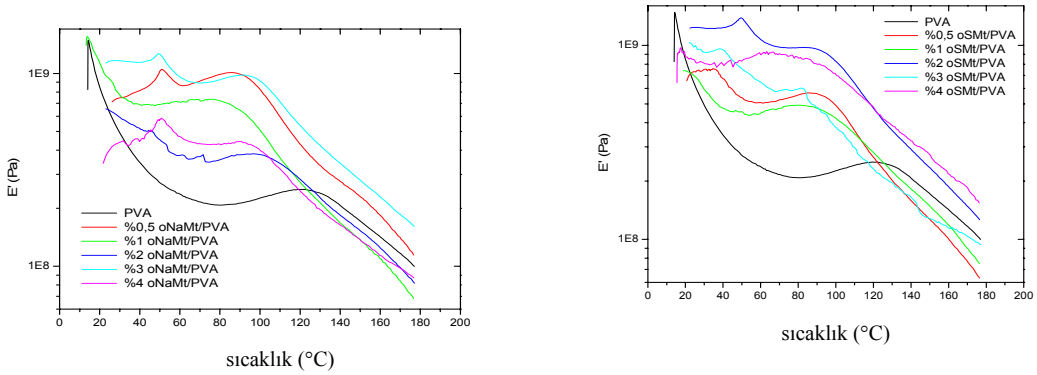
4.5.2.7. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Mekanik Testleri

Numunelerin mekanik testleri Perkin Elmer Diamond marka Dinamik Mekanik Analiz cihazında 20°C -200°C aralığında 5°C /dak hızında ve 1Hz frekansında yapılmıştır.



(a) (b)

Şekil 4.74: PVA ve (a)NaMt/PVA ve (b) SMt/PVA nanokompozitlerinin elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimleri



(a) (b)

Şekil 4.75: PVA ve (a) ONaMt/PVA ve (b) OSMt/PVA nanokompozitlerinin elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimleri

Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerde kil veya organokil ilavesinin elastik modülü arttırdığı ancak bu artışın kil konsantrasyonuyla orantılı olmadığı gözlenmektedir.

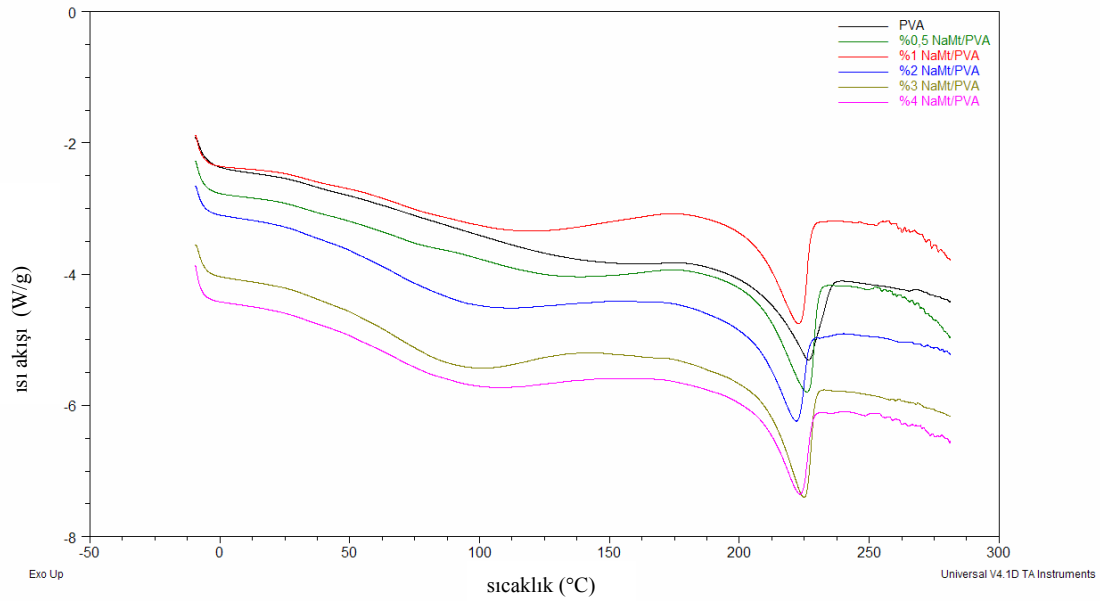
Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerde elastisite modülleri diğer yöntemle hazırlananlardan daha büyük değerlere çıkmıştır.

XRD difraktometrelerinde kilin saflaştırılması veya yüzeyaktif ile modifiye edilmesi polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerde oluşan birim yapıların türünde nasıl etkili olmadıysa elastik modül değerlerinde de etkisi gözlenmemiştir.

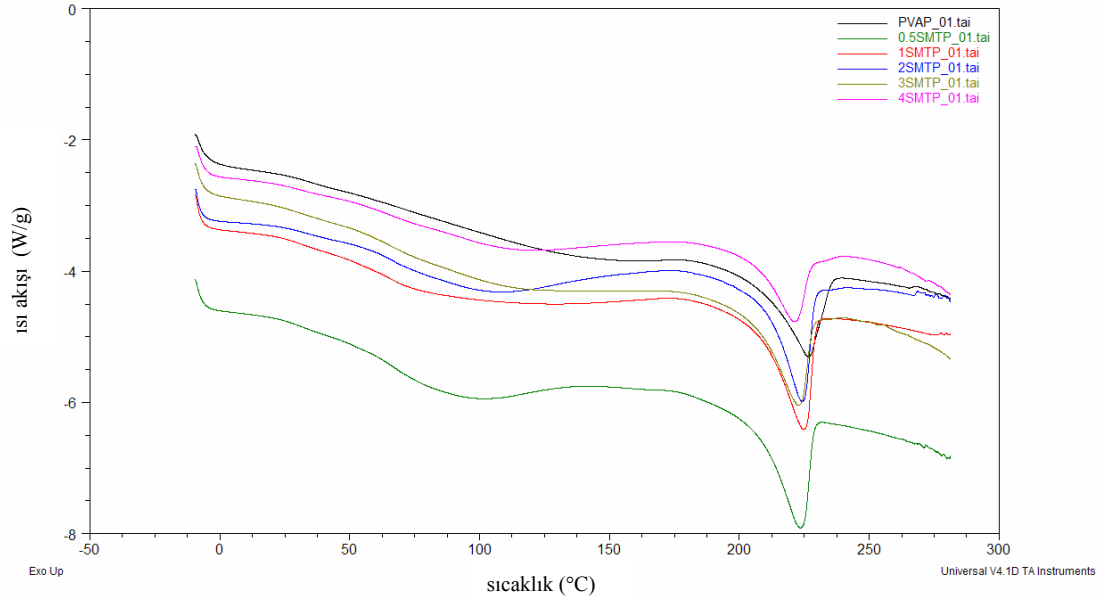
Özellikle 50°C sıcaklıkta tüm nanokompozitlerin elastik modüllerinde daha büyük değerler bulunmuştur.

4.5.2.8. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Termal Testleri

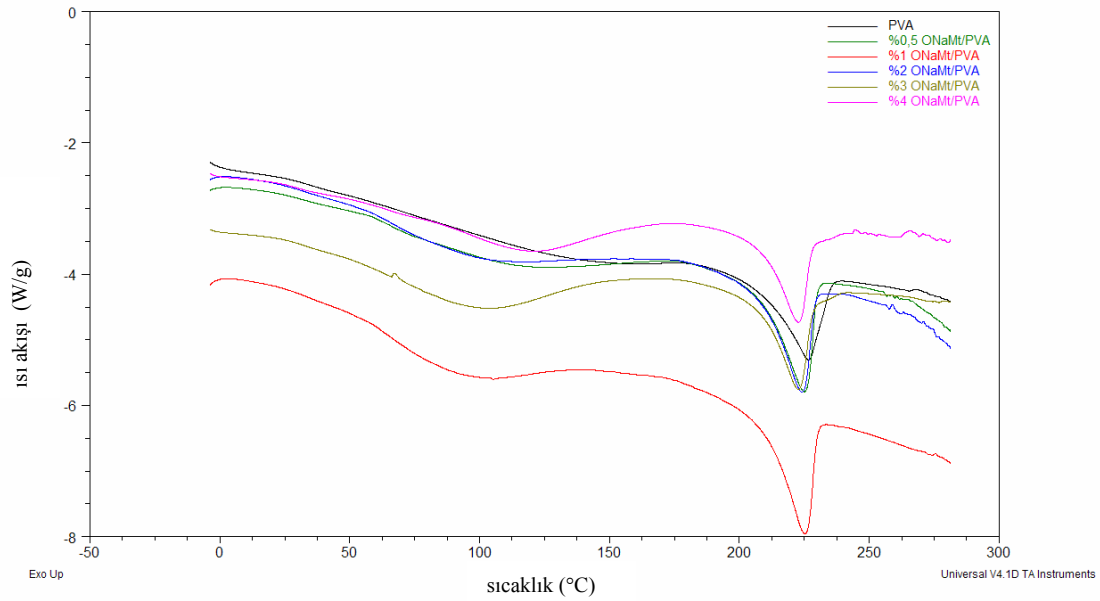
DSC analizi Perkin Elmer Diamond DSC cihazı ile azot atmosferinde -10 ile 280°C arasında 20°C /dak hızında yapılmıştır.



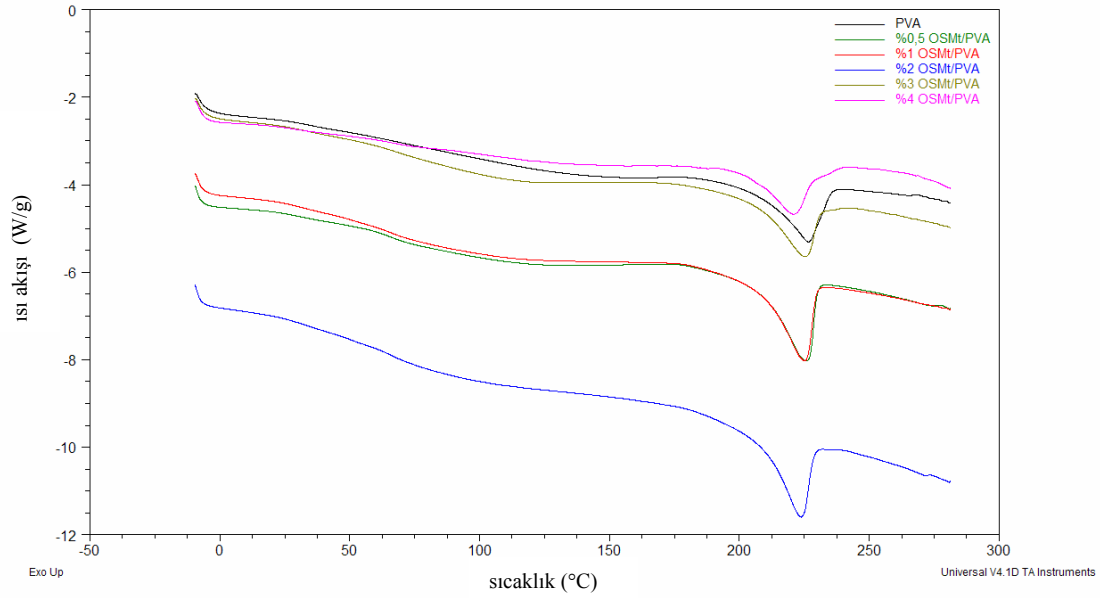
Şekil 4.76: NaMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri



Şekil 4.77: SMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri



Şekil 4.78: ONaMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri



Şekil 4.79: OSMt/PVA nanokompozitlerinin diferansiyel kalorimetrik analiz eğrileri

Tablo 4.13: Numunelerin DSC eğrilerinden belirlenen termal parametreler

NUMUNE	T_g °C	T_e °C	T_{ei} °C	T_{ef} °C	C_p (J/g/°C)	ΔH (J/g)	X_c
PVA	70.1	182.4	226.6	237.8	0.593	68.12	0.448
%0,5 NaMt/PVA	69.4	183.8	225.9	236.4	0.822	80.63	0.531
%1 NaMt/PVA	69.5	185.9	222.7	234.3	0.760	74.07	0.487
%2 NaMt/PVA	69.7	189.4	221.8	231.5	1.055	56.98	0.375
%3 NaMt/PVA	67.0	194.7	224.9	234.6	1.562	65.73	0.432
%4 NaMt/PVA	67.8	191.6	223.2	233.6	1.220	53.13	0.349
%0,5 SMt/PVA	65.5	187.0	223.5	233.9	1.524	74.69	0.491
%1 SMt/PVA	65.4	191.6	224.8	234.3	0.718	74.87	0.493
%2 SMt/PVA	65.6	197.6	224.2	234.6	0.998	64.50	0.424
%3 SMt/PVA	65.4	190.9	222.8	233.6	1.124	60.13	0.396
%4 SMt/PVA	65.6	190.5	221.2	232.5	0.820	42.30	0.278
%0,5 ONaMt/PVA	66.4	194.7	225.0	235.0	0.782	71.70	0.472
%1 ONaMt/PVA	62.1	191.6	225.1	235.3	1.997	72.96	0.480
%2 ONaMt/PVA	67.1	198.6	224.0	235.0	1.119	60.77	0.400
%3 ONaMt/PVA	68.8	190.2	222.7	233.2	0.891	58.09	0.382
%4 ONaMt/PVA	65.7	191.2	222.7	234.3	0.561	52.46	0.345
%0,5 OSMt/PVA	65.4	190.9	225.3	236.4	0.886	79.55	0.523
%1 OSMt/PVA	65.8	190.2	225.0	234.6	0.633	75.35	0.496
%2 OSMt/PVA	65.3	195.1	223.7	234.6	0.994	66.30	0.436
%3 OSMt/PVA	67.0	186.6	225.1	235.3	0.866	54.34	0.358
%4 OSMt/PVA	65.9	190.5	221.0	242.4	0.526	57.19	0.376

"Tablo 4.13" de polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin DSC sonuçları verilmiştir.

Nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları saf polimere göre daha düşük değerlerdedir.

Polimerizasyon yöntemi ile elde edilen nanokompozitlerde erimenin başladığı sıcaklıkta saf polimerin erimesinin başladığı sıcaklığa göre artışlar gözlenmiştir. Bu sıcaklık SMt kilinin % 2 oranında 197,6°C ye, ONaMt kilinin % 2 oranında bulunduğu nanokompozitte 198,6°C olarak bulunmuştur. Çözeltilerin birleştirilmesi

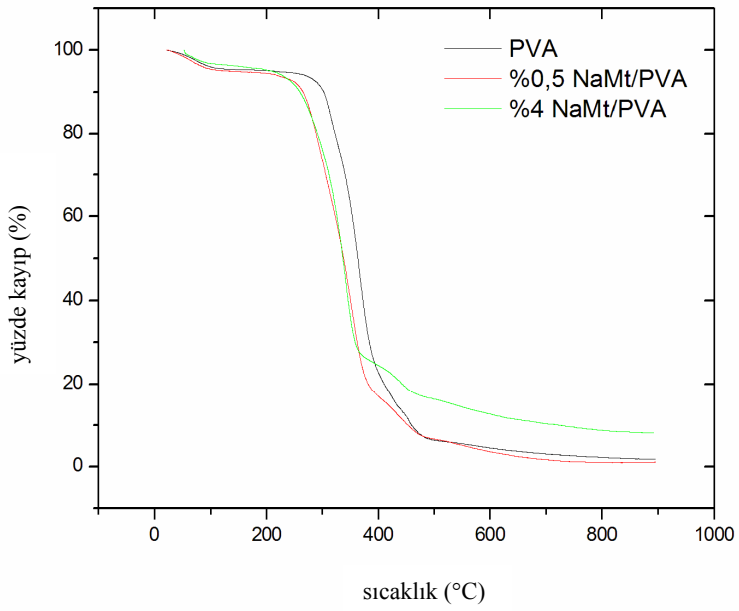
yönteminde olduğu gibi nanokompozitlere ait erime sıcaklığı saf PVA polimerine ait erime sıcaklığı civarındaki değerlerde bulunmuştur.

Nanokompozitlerin ısı kapasite değerleri saf polimere daha büyük değerlerdir. Bu artışlar çözeltilerin birleştirilmesi yönteminde bulunan artışlara göre daha fazladır.

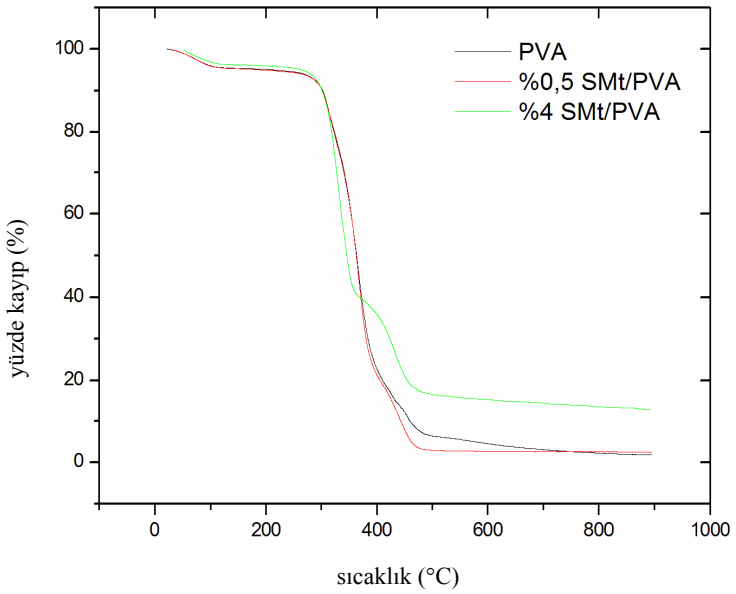
% 1 ONaMt kilinin kullanıldığı nanokompozitte ısı kapasitesi saf polimerinkinin 4 katı, % 3 NaMt ve % 0.5 SMt 'nin kullanıldığı nanokompozitlerde ise 3 katı değerine kadar çıkmıştır.

Tüm nanokompozitlerde kil miktarını % 0.5 ve % 1 oranında kullanıldığında entalpi değerinde artışlar gözlenmiştir.

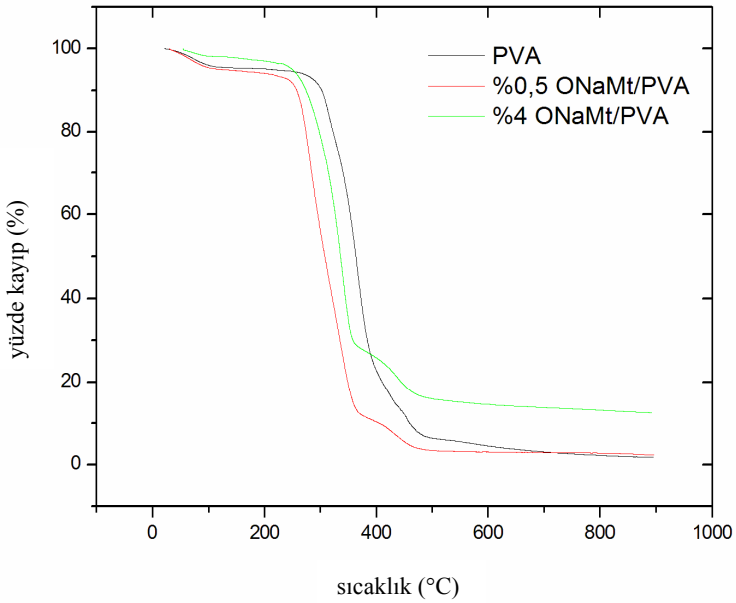
Numunelerin termogravimetrik analizleri Perkin Elmer Diamond cihazında 50 ile 900°C sıcaklıkları arasında 10°C /dak hızında azot atmosferinde yapılmıştır.



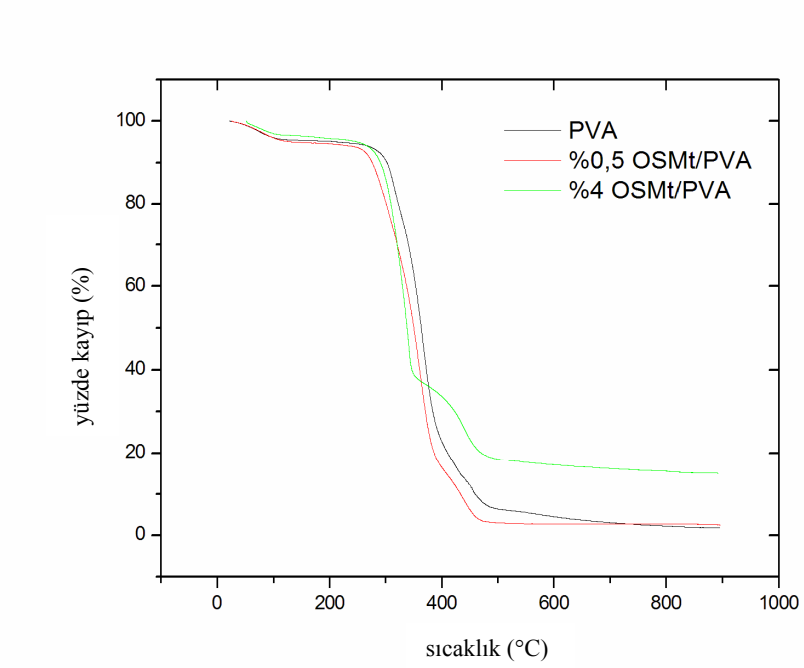
Şekil 4.80: PVA, % 0.5 NaMt/PVA ve % 4 NaMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla yüzdelik kütle kaybı



Şekil 4.81: PVA, % 0.5 SMt/PVA ve % 4 SMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla yüzdelik kütle kaybı



Şekil 4.82: PVA, % 0.5 ONaMt/PVA ve % 4 ONaMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla yüzdelik kütle kaybı



Şekil 4.83: PVA, % 0.5 OSMt/PVA ve % 4 OSMt/PVA numunelerinin sıcaklıkla yüzdelik kütle kaybı

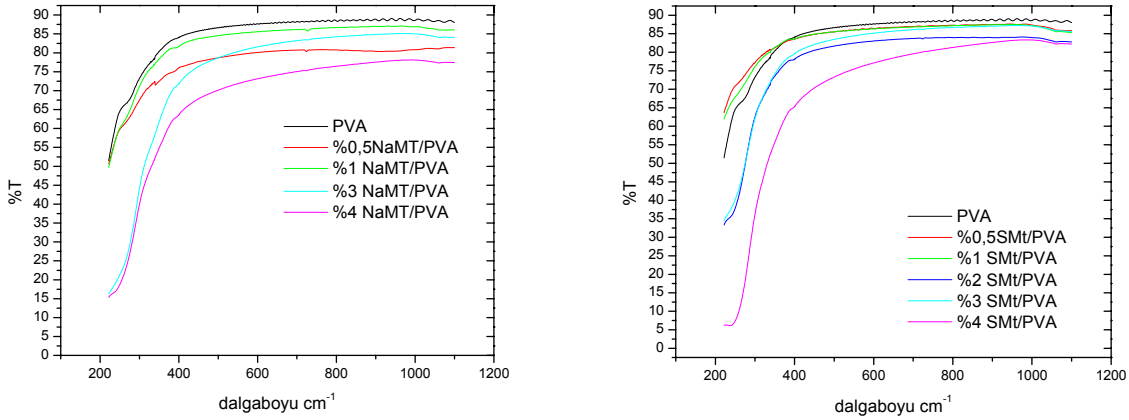
Tablo 4.14: PVA'nın dekompoze olmaya başladığı (250°C), maksimum olduğu (367°C) ve bittiği (525°C) sıcaklıklarda nanokompozitlerin yüzde miktarları

Numune	Başlangıç %	Maksimum %	Bitiş %
PVA	94.5	45.5	6.0
%0,5 NaMt/PVA	92.3	27.0	6.1
%4 NaMt/PVA	92.0	28.0	15.4
%0,5 SMt/PVA	94.0	45.0	3.0
%4 SMt/PVA	95.4	40.2	16.0
%0,5 ONaMt/PVA	92.0	13.0	3.3
%4 ONaMt/PVA	95.0	28.6	15.5
%0,5 OSMt/PVA	93.6	33.4	3.0
%4 OSMt/PVA	95.0	37.0	18.1

PVA' nın dekompoze olmaya başladığı 275°C de tüm nanokompozit örneklerinin kalan miktarlarının yüzdeleri polimerinkine yakın değerlerdedir. PVA'nın maksimum dekompoze olduğu 367°C de numunelerin kalan miktarlarının yüzdeleri saf polimerinkinden daha düşük değerlerdedir. Saf polimerin dekompozisyonunun bittiği 525°C de çözeltilerin birleştirilmesi yönteminde olduğu gibi killerin % 4 oranında kullanıldığı nanokompozitlerde artışlar gözlenmiştir.

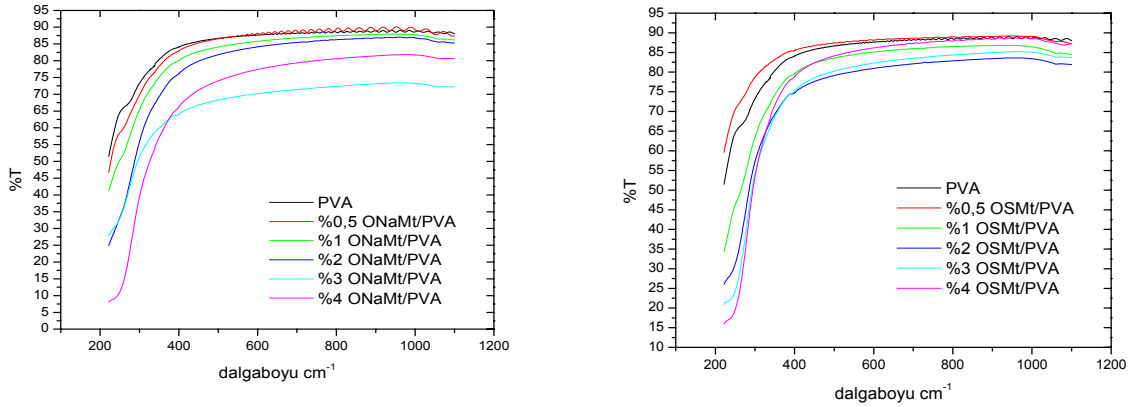
4.5.2.9. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin UV Geçirgenlikleri

Nanokompozitlerin UV geçirgenlikleri testleri 1100 ile 220 nm dalga boyu aralığında Jasco V-530 UV-Vis marka spektrofotometre ile yapılmıştır. Geçirgenliklerin dalgaboyu ile değişimi grafiklerde verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 4.84: PVA ve (a) NaMt/PVA ve (b) SMt/PVA nanokompozitlerinin yüzde geçirgenliklerinin dalgaboyu ile değişimleri

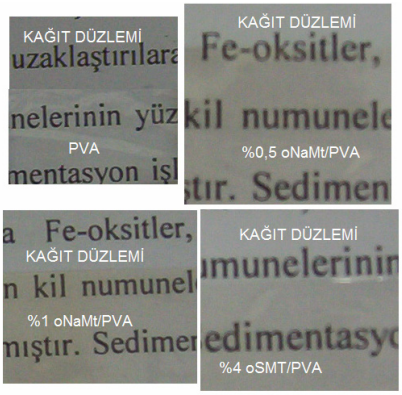


(a) (b)

Şekil 4.85: PVA ve (a) ONaMt/PVA ve (b) OSMt/PVA nanokompozitlerinin yüzde geçirgenliklerinin dalgaboyu ile değişimleri

Kil konsantrasyonu ile UV geçirgenliği azalmaktadır. Bu azalma miktarı çözeltilerin birleştirilmesi yöntemine göre daha fazladır. UV verileri XRD verileriyle

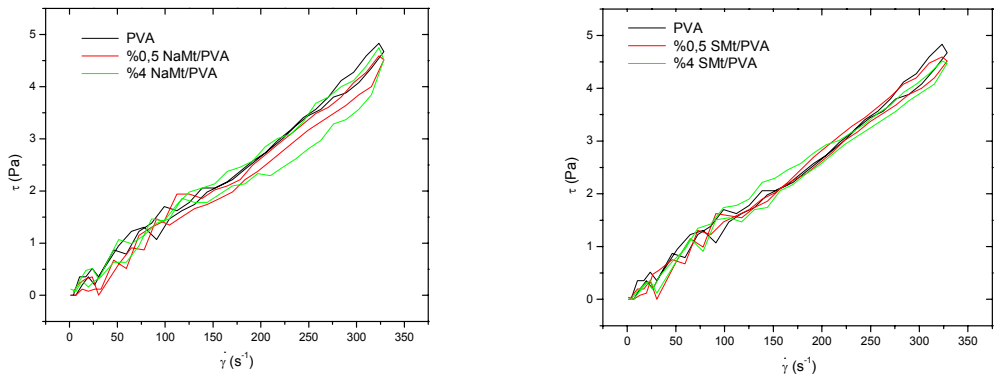
karşılaştırıldığında yapraklanmış yapıda olan nanokompozitlerin UV geçirgenliklerinin PVA'ya çok yakın olduğu gözlenmektedir. Killerin kümeleşmeleri UV geçirgenliğini azaltmaktadır.



Şekil 4.86: Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozit filmlerin(PVA, %0.5 ONaMT/PVA, % 1 ONaMt/PVA ve % 4 OSMt/PVA) transparanlıklarının karşılaştırılması için çekilen fotoğraflar.

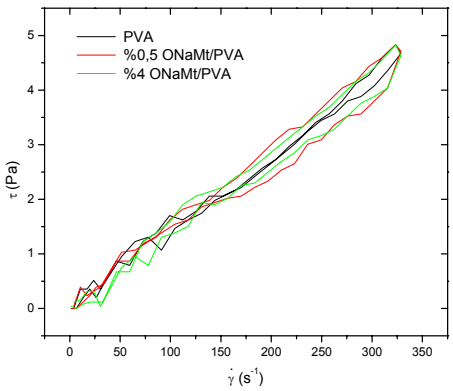
4.5.2.10. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Reolojileri

Reolojik ölçümler için numuneler % 1 ağırlık oranında saf su içerisinde ~40°C de çözüldü. Oda sıcaklığında Brookfield marka DVIII model reometrede 0→330→0 s^{-1} kayma şekil değiştirmesi hızlarında akış özellikleri (kayma gerilmeleri, D/cm^2) belirlendi.

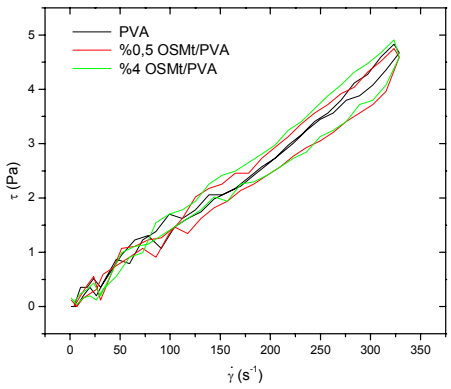


(a) (b)

Şekil 4.87: PVA ile (a) % 0.5 ve % 4 NaMt/PVA, (b) % 0.5 ve % 4 SMt/PVA nanokompozitlerinin akış eğrileri



(a)



(b)

Şekil 4.88: PVA ile (a) % 0.5 ve % 4 ONaMt/PVA, (b) % 0.5 ve % 4 OSMt/PVA nanokompozitlerinin akış eğrileri

Akışkanların akışlarını ifade etmek için kullanılan birçok matematik model vardır. Bunlardan en yaygın olarak bilinen üçü;

Bingham model; $\tau = \eta_0 \gamma + \tau_y$

Kuvvet yasası (Power Law) modeli; $\tau = \eta_0 \gamma^{n}$

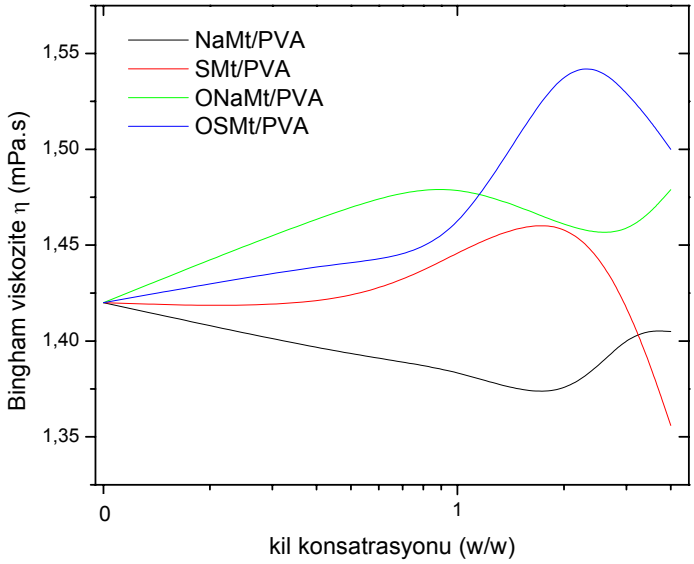
Casson model; $\tau^{1/2} = K_1 + K_2 \gamma^{1/2}$.

Denklemlerde τ kayma gerilmesi, η_0 görünür viskozite, γ kayma şekil değiştirmesi hızı, n non-Newtonyen kuvvet üsteli, τ_y akma gerilmesi değeri, K_1 sabiti $\tau_y^{1/2}$ ve K_2 sabiti de $\eta_0^{1/2}$ olarak tanımlanır. r^2 değeri ise belirleyici kare yaklaşımının sabitidir.

Tablo 4.15: Nanokompozitlerin akış modellerine göre parametreleri ve r^2 değerleri

	Bingham model			Casson model			Kuvvet üsteli modeli		
Numune	τ_0	η_0	r^2	K_1	K_2	r^2	n	η_0	r^2
PVA	0.0036	1.42	0.9920	-0.0692	0.1241	0.9831	1.00182	0.0141	0.9689
%0,5NaE/ PVA	-0.076	1.392	0.9891	-0.1951	0.1298	0.9797	1.30661	0.0026	0.9402
%1NaMt/PVA	-0.126	1.386	0.9934	-0.1275	0.1233	0.9824	0.93453	0.017	0.8938
%2NaMt/PVA	-0.068	1.364	0.9908	-0.1483	0.1255	0.9873	1.15613	0.0058	0.9750
%3NaMt/PVA	-0.002	1.406	0.9951	0.0109	0.1176	0.9884	0.89259	0.0234	0.9065
%4NaMt/PVA	0.0035	1.405	0.9940	0.0135	0.1174	0.9868	0.86427	0.027	0.9166
%0,5SMt/PVA	-0.012	1.416	0.9960	-0.0675	0.1234	0.9895	0.98174	0.0151	0.9470
%1SMt/PVA	-0.112	1.447	0.9944	-0.2221	0.1332	0.9872	1.3343	0.0023	0.9519
%2SMt/PVA	-0.069	1.471	0.9938	-0.1319	0.1288	0.9835	1.0162	0.0124	0.9396
%3SMt/PVA	-0.051	1.424	0.9929	-0.0961	0.1248	0.9836	1.06078	0.0095	0.9269
%4SMt/PVA	0.111	1.356	0.9914	-0.0479	0.1228	0.9805	1.02814	0.0124	0.9724
%0,5oNaMt/PVA	0.017	1.472	0.9973	-0.0855	0.1279	0.9895	1.05819	0.0110	0.9869
%1oNaMt/PVA	0.022	1.485	0.9959	0.02729	0.1203	0.9909	0.85449	0.0304	0.9337
%2oNaMt/PVA	-0.094	1459	0.9952	-0.1320	0.1278	0.9926	1.08721	0.0088	0.9902
%3oNaMt/PVA	-0.052	1.453	0.9951	-0.1404	0.1290	0.9733	0.888	0.0242	0.9069
%4oNaMt/PVA	-0.051	1.479	0.9924	-0.1612	0.1317	0.9777	1.08258	0.0088	0.9085
%0,5oSMt/PVA	0.004	1.443	0.9954	-0.0217	0.1216	0.9821	0.82293	0.0347	0.9258
%1oSMt/PVA	0.032	1.444	0.9936	-0.0925	0.1276	0.9843	1.11554	0.0081	0.9611
%2oSMt/PVA	0.125	1.557	0.9942	0.0949	0.1208	0.9909	0.80862	0.0427	0.9332
%3oSMt/PVA	0.010	1.532	0.9948	-0.0989	0.1311	0.9879	1.05884	0.0113	0.9828
%4oSMt/PVA	-0.006	1.5	0.9932	-0.0378	0.1248	0.9798	0.93435	0.0195	0.8607

r^2 değerlerine bakıldığında kil/polimer nanokompozitlerin çözeltilerinin diğer yöntemde olduğu gibi Bingham modele daha uygun olduğu görülmektedir. Ancak polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlerle hazırlanan çözeltilerin plastik viskoziteleri için; çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlerle hazırlanan dispersiyonların plastik viskozite değerlerine göre daha küçük değerler bulunmuştur.



Şekil 4.89: Nanokompozitlerin kil konsantrasyonları ile Bingham plastik viskozite değişimleri

"Şekil 4.89" da görüldüğü gibi gerek kil ve organokili, gerekse saflaştırılmış kil ve organokili ile hazırlanan çözeltilerin birbirleri ile reolojik özellikleri benzer tavır sergilemiştir.

4.5.2.11. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Elektrokinetik Özellikleri

Saf su içerisinde % 0.1 katı oranına göre çözülen kil/polimer nanokompozitlerinin zeta potansiyellerine 25°C sıcaklığında Malvern Zetasizer 2000 cihazı ile bakılmıştır. Saf su içerisinde % 0.1 katı oranında çözülen PVA polimerinin zeta potansiyeli -12,4 mV ve mobilitesi 0,972 μmcm/Vs olarak belilenmiştir.

Tablo 4.16: Kil/polimer nanokompozitlerinin zeta potansiyel ve mobilite değerleri

	NaMt/PVA		SMt/PVA		ONaMt/PVA		OSMt/PVA	
	ζ mV	μ μmcm/Vs	ζ mV	μ μmcm/Vs	ζ mV	μ μmcm/Vs	ζ mV	μ μmcm/Vs
%0,5	**-14.65**	**-1.151**	**-16.65**	**-1.304**	**-6.5**	**-0.511**	**-8.1**	**-0.637**
%1	**-12.65**	**-0.991**	**-14.45**	**-1.136**	**-14.6**	**-1.15**	**-7.7**	**-0.603**
%2	**-8.95**	**-0.705**	**-13.35**	**-1.046**	**-25.9**	**-2.032**	**-10.75**	**-0.844**
%3	**-18.4**	**-1.448**	**-11.8**	**-0.929**	**-14.9**	**-1.172**	**-9.2**	**-0.721**
%4	**-15.1**	**-1.2**	**-15.4**	**-1.211**	**-14.2**	**-1.115**	**-7.15**	**-0.561**

Beş farklı kil/organokil konsantrasyonunda hazırlanan nanokompozitlerin su bazlı dispersiyonlarında yapılan elektrokinetik ölçümlerle elde edilen zeta potansiyel değerleri "Tablo 4.16" su bazlı kil ve organokil dispersiyonları için bulunan değerlerle karşılaştırıldığında "Bölüm 4.4.2" daha az negatif değerler gözlenmesi kilin/organokilin PVA ile etkileştiğini, bağlar kurduğunu, böylece taneciklerin yüzey yük miktarının azaldığını bir kez daha kanıtlamaktadır. Kil konsantrasyonunun arttması ile zeta potansiyel değerleri arasında lineer bir ilişki gözlenememiştir. Bunun nedeni kil taneciklerinin rastgele kümeleşmeleri olabilir.

4.5.2.12. Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Kil-Polimer Nanokompozitlerinin İletkenlikleri

Saf su içerisinde % 0.5 katı oranına göre çözülen kil/polimer nanokompozitlerinin sıvı iletkenliklerine oda sıcaklığında WTW Inolab pH/iletkenlik cihazı ile bakılmıştır. Saf su içerisinde % 0.5 katı oranında çözülen PVA polimerinin sıvı iletkenliği 24.2 μs/cm olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.17: Kil/polimer nanokompozitlerinin sıvı iletkenlikleri (μs/cm olarak)

	NaMt/PVA	**SMt/PVA**	**ONaMt/PVA**	**OSMt/PVA**
%0,5	48.4	52.6	50.6	49.7
%1	51.4	50.6	41.8	51.8
%2	71.4	58.7	61.6	53.5
%3	64.5	66.6	64.8	56.1
%4	85.4	66.1	79.2	63.8

PVA polimerine kil/organokil ilavesi ile elde edilen nanokompozitlerin sıvı iletkenlikleri saf polimerinkinden daha büyük değerlerde bulunmuştur. Dört tür nanokompozitte de sıvı iletkenliği; kil konsantrasyonu arttırıldığında artmıştır.

SONUÇLAR

Çalışmada Edirne-Enez yöresinden alınan montmorillonit kilinin Na formu (NaMt), bu formun saflaştırılmış şekli (SMt) ve bu formların ODTABr yüzeyaktifi ile modifiye edilmeleri sonucu elde edilen organokiller (ONaMt, OSMt) olmak üzere 4 farklı montmorillonit kil numunesi kullanılmıştır.

Numunenin Na formunda kil minerallerinin yanı sıra bulunan oksitler, karbonatlar ve organik malzemeler saflaştırma işlemleri (sırasıyla oksitlerin, karbonatların, organik malzemelerin uzaklaştırılması, sedimantasyon, santrifuj, diyaliz, kurutma ve öğütme) ile uzaklaştırılarak kil yüzey yüklerinin ekranlamaları önlenmiştir. Sedimentasyon işlemleriyle boyutları 2μm'den daha küçük veya daha büyük olan parçaçıklar birbirlerinden ayrılarak parçaçık boyut dağılımı homojen hale getirilmiştir.

Kil taneciklerinin birim hücre aralıklarını açarak killerin polimerle etkileşimlerini arttırmak amacıyla kullanılacak olan ODTABr yüzeyaktifinin optimum konsantrasyonunu belirlemek için Na-aktif ve saflaştırılmış kil numunelerinde kritik koagülasyon testleri, reolojik ve elektrokinetik ölçümler ve mikroyapı analizi yapılmıştır.

5.10^{-5} - 10^{-2} mol/l aralığında yüzeyaktifin kullanıldığı reolojik çalışmalar sonunda Na-aktif ve saflaştırılmış kil numuneleri dispersiyonlarının akış özellikleri üzerinde yüzeyaktifin etkinliğinin aynı olduğu ancak sayısal farklılıklar olduğu gözlenmiştir. Yüzeyaktifin 10^{-3} mol/l konsantrasyonundan sonra reolojik parametreler üzerinde etkin olduğu, önce akmaya karşı direnç gösterebilen yapıların (kümelerin) oluştuğu konsantrasyon arttırıldığında yapıların dağılması ile ortamın akıcılığının arttığı gözlenmiştir. Kil partiküllerinin daha küçük boyutta olduğu bu konsantrasyonlar nanokompozit yapımı için elverişli olduğundan organokil hazırlanması sırasında kulanılacak olan yüzeyaktifin konsantrasyonu 10^{-2} mol/l olarak belirlenmiştir.

Reolojik ölçümlere paralel olarak yüzeyaktifin 5.10^{-5}-10^{-2} mol/l aralığında sekiz ayrı değeri için birim hücre aralığı XRD analizi ile belirlenmiştir. Yüzeyaktifin 10^{-3} mol/l

konsantrasyonu ilavesinden sonra basal aralık genişlemeye başlamış, 10^{-2} mol/l 'lük ilave sonrası NaMt kilinde tabakalar arası 6.28 Å ve SMt kilinde 6.50 Å kadar artmıştır. Bu değerlerden yüzeyaktif moleküllerinin birim hücre aralıklarında silis tabakalarına paralel ve iki tabaka şeklinde yerleştiği anlaşılmıştır.

Yüzeyaktif moleküllerinin kil taneciklerinin yüzeylerine tutunup tutunmadıklarını öğrenebilmek amacıyla % 2'lik kil dispersiyonlarına 5.10^{-5}-10^{-2} mol/l aralığında yüzeyaktif ilave edilerek zeta potansiyelleri ölçülmüştür. NaMt kilinin -42 mV ve SMt kilinin -36 mV olarak belirlenen zeta potansiyel değerleri 10^{-2} mol/l konsantrasyonunda yüzeyaktif ilavesinde sırasıyla -29 ve -25.3 mV değerlerini almıştır. Bu değerlerden yüzeyaktif moleküllerinin NaMt dispersiyonlarında SMt dispersiyonlarına göre kil partikül yüzeylerine bir miktar daha çok tutundukları anlaşılmaktadır. Çalışılan aralıkta yüzeyaktif moleküllerin kil partikül yüzeylerini tamamıyla ekranlamasıyla elde edilebilecek sıfır yük noktası elde edilmemiştir.

Reolojik parametrelerin saptanması ile kümelerin kırıldığı, basal aralığın belirlenmesi ile tabakaların açıldığı, zeta potansiyel ölçümleri ile yüzeylerin negatif olarak saptandığı 10^{-2} mol/l'lik yüzeyaktif konsantrasyonunun nanokompozit eldesi için optimum özellikleri sağladığının saptanması ile organokil sentezinde bu konsantrasyonun kullanılabileceği anlaşılmıştır. Ön çalışmalarda asidik ortamda tabaka aralığının genişlediği belirlendiğinden ortam pH değeri 3.5 olarak çalışılmıştır.

Nanokompozit sentezi öncesi dört kil numunesini akış davranışları reolojik ölçümlerle, yüzey yükleri ve flokülasyon davranışları elektrokinetik ölçümler ile saptanmış, mikroyapı analizleri XRD ile yapılmış, katyon değiştirme kapasiteleri metilen mavisi adsorpsiyon yöntemi ile bulunmuştur.

Dört farklı katı oranında (% 1, 2, 3 ve 4) yapılan reolojik çalışmalar sonucunda NaMt kilinin dört katı oranında da Bingham plastik akış modeline uyumlu akış gösterdiği, SMt dispersiyonlarının (% 2 ve % 3 konsantrasyonlarında çok küçük akma gerilmesi noktalarının belirlenmesine rağmen) yaklaşık Newtoniyen akışa uyumlu akış gösterdikleri belirlenirken organokil dispersiyonlarının Newtonyen akış gösterdikleri gözlenmiştir. Neticede kil partiküllerinin en çok NaMt kili dispersiyonlarında birbirleri ile etkileşebildikleri, akış için belli bir kayma gerilmesi değerinin (akma gerilmesi değeri) varlığından anlaşılmıştır.

Zeta potansiyel değerleri % 2'lik dispersiyonlarda NaMt için -42 mV, SMt için -36 mV, ONaMt için -13.5 mV ve OSMt için -31.1 mV olarak saptanmıştır. NaMt kili için saptanan zeta potansiyel değerinden reolojik ölçümlerde NaMt dispersiyonlarında belirlemiş olduğumuz jel yapının kenar yüzey bitişmeleri neticesi oluşan jel yapıdan değil de negatif yüklü kil tanecikleri arasındaki büyük elektrostatik itmeden oluşan bir jel yapı olduğu anlaşılmıştır. NaMt, SMt ve OSMt killeri ile hazırlanan dispersiyonlar deflokül bir yapı sergilerken ONaMt kili ile hazırlanan dispersiyon flokül bir yapı sergilemektedir. Yüzeyaktif ONaMt kili yüzeylerine daha çok tutunduğu için kil tanecik yüzey yükleri daha çok ekranlanmıştır.

XRD analizi ile basal aralık NaMt için 12.71 Å, SMt için 11.54 Å, ONaMt için 19.19 Å, OSMt için 17.83 Å olarak saptanmıştır. Yüzeyaktif ile modifikasyon sonrası basal aralığın Na-aktif kilde 6.48 Å ve saflaştırılmış kilde 6.29 Å kadar genişlemesi yüzeyaktif moleküllerin birim hücre aralıklarına her iki numunede de iki tabakalı yerleşim olarak tanımlanan şekilde yerleştiklerini göstermektedir.

Metilen Mavisi Adsorpsiyonu yöntemi ile CEC değerleri CaMt, NaMt, SNaMt, ONaMt ve OSNaMt numuneleri için sırasıyla 77, 89, 103, 12 ve 14 meq/100gr olarak bulunmuştur. Bu değer kil numunesinin suda şişme, katkı maddeleri ile etkileşme ve basal aralığın genişliği hakkında fikir vermektedir.

Numunelerin ortalama partikül büyüklükleri saptandığında en küçük tane boyutunun saflaştırılmış kil numunesinde bulunması saflaştırma işleminin amaçlarından biri olan boyut küçültmenin sağlandığını göstermektedir.

NaMt ve SMt killerinin yapısal OH gerilim pikleri (3631,3 ve 3630,8 cm^{-1}), Si-O ların gerilim pikleri (1043 ve 1047 cm^{-1}) ve bükülme pikleri (523 ve 524 cm^{-1}) de görülmektedir. Adsorblanan serbest su moleküllerine ait piklerden SMt ye ait olanın daha şiddetli olması bu kilin suya daha duyarlı olduğunu, CH simetrik ve CH asimetrik bükülme piklerinin SMt kilinde görülmemesi saflaştırma sırasında organik malzemelerin tamamen uzaklaştırıldığını göstermektedir. Hazırlanan organokillerde 2926 ve 2853 cm^{-1} dalga boylarındaki CH asimetrik ve CH simetrik pikleri bu numunelere ilave edilen yüzeyaktiflerin killere tutunduğunu ve organik olarak modifiye ettiğini göstermektedir.

Nanokompozitler çözeltilerin birleştirilmesi ve polimerizasyon olmak üzere iki farklı yöntem ile hazırlanmış, böylece yöntemin üretilen nanokompozitlerin özellikleri üzerinde etkili olup olmadığı anlaşılmaya çalışılmıştır. XRD analiz neticelerine göre çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile elde edilen NaMt/PVA nanokompozitlerinde kilin ağırlıkça % 1 ve % 2 konsantrasyonlarında kullanıldığı kompozitlerde yapraklanmış yapılar daha çok gözlenmiş, ancak kil konsantrasyonu arttırıldığında (% 3 ve % 4) tabakalaşmış yapıların daha çok oluştukları anlaşılmıştır. Saflaştırılmış kil/PVA nanokompozitlerde tüm kil yüzdelerinde yapraklanmış yapının oluştuğu XRD analizlerinden, SEM görüntülerinden saptanmıştır. XRD analiz neticelerine göre Na kilinin modifiye edilmesiyle elde edilen organokil (ONaMt) ile hazırlanan nanokompozitlerde organokilin % 0.5'lik konsantrasyonu dışında çalışılan tüm konsantrasyonlarda nanokompozitler tabakalaşmış yapılardan oluşmaktadır. Saflaştırılmış kil ile hazırlanan organokillerin kullanıldığı nanokompozitlerde organokil konsantrasyonu az olduğunda (% 0.5, 1 ve 2 gibi) yapraklanmış yapılar, konsantrasyon arttırıldığında tabakalaşmış yapılar artmaktadır.

Bu neticelerden çalıştığımız montmorillonit kilinin özellikle de saflaştırdığımız formunun yüzeyaktif ile modifiye edilmese bile yapraklanmış türde nanokompozit elde edilebileceği anlaşılmıştır. Bu sonuç kilin PVA polimeri ile birleştirildiğinde polimerle etkileşebildiğini ve bağ yapabildiğini göstermektedir. Ayrıca saflaştırılmış kil ile hazırlanan nanokompozitlerde kilin çok daha iyi ve homojen olarak dağılmış olduğu anlaşılmaktadır.

PVA numunesinde 3339,7 cm^{-1}'de beliren OH gerilim piki hazırlanan nanokompozitlerde, kil ve PVA arasında hidrojen bağları oluşması nedeniyle birkaç cm^{-1} kadar kayarak belirmiştir. Tüm nanokompozitlerde PVA nın karakteristik pikleri hakimdir. Yüksek kil konsantrasyonlu nanokompozitlerde killerin karakteristik Si-O ların gerilim ve bükülme pikleri PVA ve kilin etkileşmesinden dolayı 523 ve 516 cm^{-1} ile 464 ve 466 cm^{-1} arasında farklı dalgaboylarında gözlenmektedir. Düşük kil konsantrasyonlarında bu pikler gözlenmemiştir.

Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin morfolojileri taramalı elektron mikroskopları (SEM) ile incelenmiştir. Tüm SEM görüntüleri karşılaştırıldığında NaMt ve ONaMt görüntülerinde gözlenen kümelerin SMt ve OSMt kümelerinden daha büyük olduğu belirlenmiştir. Alçak kil veya organokil konsantrasyonları ile hazırlanan nanokompozitlerde inorganik fazın polimer matrisi

içerisinde iyi bir dağılım gösterdiği belirlenirken konsantrasyon arttırıldığında kümelerin oluşmasıyla bu iyi dağılımın bozulduğu gözlenmiştir. Ancak bu yeni yapılaşma XRD difraktometrelerinde kil piki oluşturacak miktarda olmamıştır.

Dört tip nanokompozitin elastisite modülleri farklı kil konsantrasyonlarında sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlenmiştir. PVA polimerinin elastik modülünün tane boyutu daha küçük, yüzey alanı daha büyük olan saflaştırılmış kil numunelerin kullanıldığı nanokompozitlerde iki faz arasındaki etkileşimin daha fazla olmasından dolayı arttığı belirlenmiştir. Organokillerle hazırlanan nanokompozitlerde elastik modül artan kil konsantrasyonuyla artmaktadır.

PVA polimerinin ve nanokompozitlerin termal davranışları DSC ve TGA analizleri ile belirlenmiştir. Dört farklı kil ile hazırlanan nanokompozitler için kil konsantrasyonunun değişimine göre değerlendirilme yapıldığında tüm termal parametreler arasında bir sıralama yapılamamış, nanokompozitlerin termal davranışları arasında benzer bir artış yada azalış durumu gözlenememiştir.

Nanokompozitlerin; polimerin dekompoze olmaya başladığı 275^0C ve maksimum dekompoze olduğu 375^0C deki numunelerin kalan yüzde miktarları polimerinkine göre çok fazla değişmemiştir. Buna karşılık saf polimerin dekompozisyonunun bittiği 471^0C de killerin % 4 oranında kullanıldığı nanokompozitlerde artış gözlenmiştir. Bu durumun nedeni artan kil miktarları ile kil fazının daha etkin olmasıdır.

Nanokompozitlerin UV geçirgenlikleri testleri 1100 ile 220 nm dalga boyu aralığında bir spektrofotometre ile araştırılarak geçirgenliklerin dalgaboyu ile değişimi grafikleri çizilmiştir. NaMt ve SMt ile hazırlanan nanokompozitlerde UV geçirgenliği PVA polimerinin geçirgenliğine çok yakın değerlerde bulunmuş, kil konsantrasyonu arttırıldığında UV geçirgenliğinin bir miktar azaldığı gözlenmiştir. Organokillerin daha fazla kümeleşmeleri nedeni ile organokillerle hazırlanan nanokompozitlerde geçirgenlik daha çok azalmıştır.

Çözeltilerin Birleştirilmesi yöntemi ile üretilen nanokompozitler ile hazırlanan çözeltilerin akış modelinin belirlenmesi için Bingham, Kuvvet yasası (Power Law), Casson modelleri uygulandığında akışın akma geriliminin olmadığı Bingham modeline daha uygun olduğu görülmüştür.

Farklı oranlarda kil ilavesiyle hazırlanan kil-polimer nanokompozitlerin dispersiyonlarında elektrokinetik ölçümler yapılmış saptanan zeta potansiyel

değerlerinden bileşenler arasında etkileşimlerin olduğu ve tüm dispersiyonların flokül yapıda oldukları anlaşılmıştır.

Ortamın sıvı iletkenliği yüklü kil taneciklerinin ilavesi ile arttırmıştır.

Vinilasetat monomerinin polimerizasyonu ve ardından hidrolizi ile polivinil alkol elde edilmiştir. Reaksiyon başlamadan önce vinilasetat monomeri içerisine killer dispers edilerek polimerizasyon ve hidroliz tamamlanarak kil-polimer nanokompozitleri elde edilmiştir.

XRD analizleri; polimerizasyon yöntemi ile elde edilen nanokompozitlerin (kil/polimer, organokil/polimer, saf kil/polimer, organosafkil/polimer) tümünde %0.5, % 1 kil veya organokil konsantrasyonlarında yapraklanmış yapıların oluştuğunu, konsantrasyon arttırıldığında (% 2, % 3 ve % 4'lük konsantrasyonlarda) tüm nanokompozitlerin tabakalaşmış yapılardan oluştuğunu göstermiştir. Vinilasetat monomeri içerisine atılan killer kritik bir kil konsantrasyonu değerine kümeleşmeden dağılabilmektedir. Kritik konsantrasyon üzerindeki değerlerde, hidrofobik olan monomerler, hidrofilik olan killerin kümeleşmelerine neden olarak killerin tabakaları arasına girememesinden dolayı bu konsantrasyon üzerinde oluşan polimerler tabakalar arasında değil yüzeylerde oluşmaktadır.

Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan, kilin % 0.5 konsantrasyonunda kullanıldığı nanokompozitlere ait SEM fotoğraflarında kil tanelerinin polimerle kaplanması nedeni ile killer görülmemiş, ancak % 4 konsantrasyonunda kilin kullanıldığı nanokompozitlere ait fotoğraflarda yer yer kendilerini göstermişlerdir.

Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin TEM görüntülerinde yapraklanmış yapılar ve tabakalanmış yapılar bir arada gözlenmiştir. Gözlenen tabakalaşmış yapılar killerin birbirlerine yüzey-yüzey tutunmalarıyla oluşmuş yapılardır. Saflaştırılmış kil ile hazırlanan nanokompozitlerde kil tabakaları Na-aktif kil ile hazırlanan nanokompozitlere göre daha ince, küçük ve ayrık olarak gözlenmiş, ayrıca sodyum aktif-kil/polimer kompozitlerindeki tabakalaşmış yapıların daha çok sayıda tabakadan oluştuğu belirlenmiştir. SMt ile hazırlanan kompozitlerde de ONaMt ile hazırlanan kompozitlere göre daha ince, küçük ve ayrık yapılar gözlenmiştir. TEM çalışmalarına göre tüm kompozit numunelerinde gözlenen yapraklaşmış ve tabakalaşmış killerin 2 boyutta da nano ölçekte oldukları anlaşılmıştır.

Hazırlanan nanokompozitlerde PVA ya ait karakteristik pikler, kil ve PVA arasında bağlar oluşması nedeniyle IR spektrumlarında birkaç cm^{-1} kadar kayarak belirmiştir. Killerin karakteristik Si-O gerilim pikleri ve Si-O bükülme pikleri birkaç cm^{-1} dalgaboyu değerinde kayarak tüm % 2, % 3 ve % 4 kil konsantrasyonlarında polimer içerisinde killerin kümeleşerek belirgin hale gelmelerinden dolayı XRD sonuçlarından da görüldüğü gibi ortaya çıkmıştır. Düşük kil konsantrasyonlarında bu pikler gözlenmemiştir.

Polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerde kil veya organokil ilavesinin elastik modülü arttırdığı ancak bu artışın kil konsantrasyonuyla orantılı olmadığı anlaşılmıştır. Kilin saflaştırılması veya yüzeyaktif ile modifiye edilmesi elastik modül değerlerinde etkili olmamıştır.

Polimerizasyon yöntemi ile elde edilen nanokompozitlerde camsı geçiş sıcaklıkları saf polimere göre daha düşük değerlerde bulunmuş, erimenin başladığı sıcaklıklarda ise saf polimerin erimesinin başladığı sıcaklığa göre artışlar gözlenmiştir, erime sıcaklığı değerleri ise saf PVA polimerine ait erime sıcaklığı civarındaki değerlerde bulunmuştur. Nanokompozitlerin ısı kapasite değerleri saf polimere göre daha büyük değerlerdir. Bu yöntemle hazırlanan tüm nanokompozitlerde kil miktarı % 0.5 ve %1 oranında kullanıldığında entalpi değerinde artışlar gözlenmiştir.

PVA' nın dekompoze olmaya başladığı sıcaklıkta tüm nanokompozit örneklerinin kalan miktarlarının yüzdeleri PVA polimerinin değerine yakın değerlerde bulunmuştur. Saf polimerin dekompozisyonunun bittiği sıcaklıkta ise çözeltilerin birleştirilmesi yönteminde olduğu gibi killerin % 4 oranında kullanıldığı nanokompozitlerin kalan miktarlarında artışlar gözlenmiştir.

Polimerizasyon yöntemi ile üretilen kil-polimer nanokompozitlerinde; killerin çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile elde edilen nanokompozitlere göre daha çok kümeleşmeleri nedeni ile kil konsantrasyonuna bağlı olarak UV geçirgenliğinde gözlenen azalma miktarı daha fazla bulunmuştur. UV verileri XRD verileriyle karşılaştırıldığında yapraklanmış yapıda olan nanokompozitlerin UV geçirgenliklerinin PVA'ya çok yakın olduğu gözlenmektedir.

Polimerizasyon yöntemi ile üretilen nanokompozitleri ile hazırlanan çözeltilerin akış modelinin belirlenmesi için Bingham, Kuvvet yasası ve Casson modelleri uygulandığında akışın Bingham modele daha uygun olduğu görülmüştür.

Hazırlanan nanokompozitlerdeki kil tanelerinin rastgele kümeleşebilmeleri nedeni ile zeta potansiyel değerleri arasında lineer bir ilişki gözlenememiştir. Nanokompozitlerle hazırlanan çözeltilerde ölçülen zeta potansiyellerinin killere ait zetalardan küçük olması kil yüzeylerinin polimerle etkileştiklerinin bir göstergesidir.

Kil konsantrasyonu arttırıldığında kilin; polimerin kristalize olmasını engellemesi nedeniyle nanokompozitlerde sıvı iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir.

Saflaştırma işlemi kilin katyon değiştirme kapasitesini arttırmış, boyut küçültmeyi sağlamıştır. Yüzeyaktif katkısı saflaştırılmış numunenin basal boşluklarını çok fazla genişletemese de (sadece çift tabaka şeklinde yerleşebildiklerini saptamıştık) saflaştırılmış numune ile hazırlanan nanokompozitlerde kilin daha iyi ve daha homojen dağıldığı yapraklanmış yapıların daha çok oluştuğu, oluşan kümelerin daha küçük ve ayrık olduğu gözlenmiştir.

İki yöntem zaman, ekonomi ve sağlık açısından karşılaştırılırsa nanokompozitin çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi tercih edilmelidir. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile elde edilen nanokompozitlere ait XRD analizleri ve SEM görüntüleri ile killerin daha homojen bir dağılım gösterdikleri, genel olarak yapraklanmış yapıları daha çok içerdikleri anlaşılmıştır. UV geçirgenlikleri daha büyüktür. Polimerizasyon yöntemi ile kompozitin üretimi sırasında monomerler killerin kümeleşmelerine neden olmaktadırlar. Ancak PVA polimerinin mekanik (elastisite) ve termal özelliklerinin daha çok geliştiği kompozitler polimerizasyon yöntemi ile hazırlananlardır. İki yöntemle de hazırlanan tüm nanokompozitler değerlendirildiğinde elastisite modülü ve termal parametre değerleri için; yapının yapraklanmış yada tabakalanmış olmasının çok önemli olmadığı da anlaşılmıştır.

Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiklerinde çalışmış olduğumuz montmorillonit kil örneği ve PVA polimeri kullanılarak yapılacak olan kil/polimer nanokompozit üretimi için kilin bir yüzeyaktifle modifiye edilmesine gerek olmadığı, polimerin hidrofilik yapısı gereği kil taneleri ile yeteri kadar etkileşerek nanokompozit yapılabileceği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

[1] **Grim, R. E**., 1953. Clay Minerology, McGraw-Hill book, New York.

[2] **Searle, A. B., Grimshaw, R.A.,** 1960. The Chemistry and Physics of Clays and other Ceramic Materials, Ernest Benn limited, London.

[3] **Van Olphen, H.,** 1977. Introduction to Clay Chemistry, Willey, New York.

[4] **Hoffman, R.W., Brindley, G.W.,** 1960. Adsorption of nonionic aliphatic molecules from aqueous solutions on montmorillonite, clay-organic studies, II, Geochim Cosmochim. *SActa*, **20**,15-29.

[5] **Worrall, W.E.,** 1986. Clays and Ceramic Raw Materials, Elsevier, London.

[6] **Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O.,** 1990. A Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids, *MRS Symposium Proceedings,* **171**, 45-50.

[7] **Vaia, R.A., Ishii, H., Giannelis, E.P.,** 1993. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem Mater*, **5**, 1694-1696.

[8] **Güngör, N.,** 1981. Bentonik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonlarının etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul.

[9] **Alemdar, A.,** 2001. Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, kolloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[10] **İşçi, S.,** 2002. Bentonit dispersiyonlarına organik ve inorganik katkıların adsorbsiyonunun reolojik özellikleri üzerine etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[11] **Yalçın, T.,** 2001. Bentonit-su sistemlerinin reolojik ve elektrokinetik özellikleri üzerine yüzey aktif maddelerinin etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[12] **Norrish, K.,** 1954. The swelling of montmorillonite, *Disc. Faraday Soc,* **18**, 120-134.

[13] **Callaghan, I.C., and Ottewill R.H.,** 1974. Interparticle forces in montmorillonite gels, *Faraday Disc. Chem. Soc.,* **57,** 110-118.

[14] **Moan M.,** 1992. Physical Chemistry of Colloids Interfaces Oil Production, *Phys. Chem. Colloids Interfaces Oil Production*, pp. 191-196, Editions Technip, Paris.

[15] **Rand, B., Pekenc E., Goodwin J. W., Smith R.W.,** 1980. Investigation into the existence of edge-face coagulated structures in Na-montmorillonite suspensions, *J. Chem. Soc. Faraday,* **I76**, 225-235.

[16] **Heath, D., Tadros, Th.F.,**1983. Influence of pH, electrolite, and poly(vinyl alcohol) addition on the rheological characteristics of aqueous dispersions of sodium montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science,* **93,** 307-319.

[17] **Torrance, K., J., Pirmat, M.,** 1984. *Clays and Clay Minerals,* **32**, 384-390.

[18] **Khandal, R. K., Tadros, T. F.,** 1988. Application of viscoelastic measurements to the investigation of the swelling of sodium montmorillonite suspensions, *Journal of Interfaces Science,* **125**, 122-128.

[19] **Brandenburg, U., Lagaly, G.,** 1988. Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions, *Applied Clay Science,* **3,** 263-279.

[20] **Sohm, R., Tadros, T.F.,** 1989. Viscoelastic properties of sodium montmorillonite (gelwhite-h) suspensions, *Journal of Colloid Interfaces Science,* **132,** 62-71.

[21] **Chen, J. S., Cushman, J.H., Low, P.F.,** 1990. Rheological behavior of Na-montmorillonite suspensions at low electrolyte concentration, *Clays and Clay Minerals,* **38***,* 57-62.

[22] **Permien, T., Lagaly, G.,** 1994. The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds IV. Sodium montmorillonite and acids, *Applied Clay Science,* **9,** 251-263.

[23] **Angle, C.W., Hamza, H.A.,** 1989. An electrokinetic study of a naturel caol associated mixture of kaolinite and montmorillonite in electrolytes, *Applied Clay Science,* **4,** 263-278.

[24] **Zhao, X., Urano, K., Ogasawara, S.,** 1989. Adsorbtion of polyethylene glycol from aqueus solution on montmorillonite clays, *Colloid and Polymer Science,* **267**, 899-906.

[25] **Lagaly, G.,** 1989. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions, *Applied Clay Science,* **4**, 105-123.

[26] **Chen, S.J., Cushman, H.J., Low, F.P.,** 1990. Rheological behavior of na.montmorillonite suspensions at low electrolite concentrations, *Clays and Clay Minerals,* **38***,* 57-62.

[27] **Chang, H.S., Gupta, K.R., Ryan, M.E.,** 1992. Effect of the adsorbtion of polyvinyl alcohol on the rheology and stability of clay suspensions, *Journal of Rheoelogy,* **36***,* 273-287.

[28] **Güngör, N.,** 2000. Effect of the adsorbtion of surfactant on the rheology of Na-bentonite slurries, *Journal of Applied Polymer Science,* **75**, 107-110.

[29] **Pan, J., Yang, G., Han, B., Yan, H.,** 1997. Studies on ınteraction of dodecyltrimethylammonium bromide with and Al-montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science,* **194**, 276-280.

[30] **de Kretser Ross, G., Scales, P. J., Boger, D. V.,** 1998. Surface chemistry-rheology ınter-relationships in clay suspensions, *Colloids and Surfaces,* **137**, 307-318.

[31] **Benna, M., Kbir-Ariguib, N., Magnin, A., Bergya, F.,** 1999. Effect of pH on rheological properties of purrified sodium bentonite suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science,* **218**, 442-255.

[32] **Alemdar, A., Atıcı, O., Güngör, N.,** 2000. The influence of cationic surfactants on rheological properties of betntonite-water systems, *Material Letters,* **43***,* 57-61.

[33] **Penner, D., Lagaly, G.,** 2000. Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions, *Clays and Clay Minerals,* **48,** 246-255.

[34] **Pal, O.R., Vanjara, A.K.,** 2001. Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays, *Seperation Purification Technology,* **24**, 167-172.

[35] **Bergaya, F., Lagaly, G.,** 2001. Introduction surface modification of clay minerals, *Applied Clay Science,* **19***,* 1-9.

[36] **Güngör, N., Alemdar, A., Atıcı, O., Ece, I.O.,** 2001. The effect of SDS surfactant on the flow and zeta potential of bentonit suspensions, *Materials Letters,* **51**, 250-254.

[37] **Yalçın, T., Alemdar, A., Ece, I.O., Güngör, N., Çoban, F.,** 2002. By particle ınteraction and rheological properties of bentonties +ALS suspensions, *Materials Letters,* **53**, 211-215.

[38] **Ece, I.Ö., Alemdar, A., Güngör, N., Hayashi, S.,** 2002. Influences of nonionic poly(ethylene glycol) polymer PEG on electrokinetic and rheological properties of bentonite suspensions, *Journal of Applied Polymer Science,* **86***,* 341-346*.*

[39] **Yalçın, T., Alemdar, A., Ece, I.O., Güngör, N.,** 2002. The viscosity and zeta potential of bentonite dispersions in presence of anionic surfactants, *Materials Letters,* **53***,* 211-215.

[40] **Janek, M., Lagaly, G.,** 2003. Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study, *Colloid Polymer Science,* **281***,* 293-301.

[41] **Alemdar, A., Güngör N., Erim, F.B.,** 2003. Effect of sodium dodecil sulfate and sodium dodecyl benzene sulfonate on the flow behavior of purrified bentonite dispersion, *Journal of Materials Science Letters,* **22***,* 89-90.

[42] **Hiemenz, P. C., Rajagopalan, R.,** 1997. Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, Newyork.

[43] **Neaman, A., Singer, A.,** 2000. Reology of Mixed Palygorskite-Montmorillonite Suspensions, *Clays and Clay Minerals*, **48**, 713-715.

[44] **Ece, O.I., Güngör, N., Alemdar, A.,** 1999. Influences of electrolytes, polymers and a surfactant on rheological properties of bentonite-water systems, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry,* **33**, 155-168.

[45] **http://nition.com/en/products/zeecom_s.htm**

[46] **İşçi S., Günister E., Ece Ö.I., Güngör N.,** 2004. The modification of rheologic properties of clays with PVA effect, Materials Letters, **58**, 1975-1978.

[47] **İşçi S., Ece Ö.I., Güngör N.,** 2006. Characterization of rheology, electrokinetic properties, and surface micromorphology of Dtabr–MMT and Cpbr–MMT organoclays, Journal of Composite Materials, **20**, 1105-1115.

[48] **Pinnavaia, T.J., Beall, G.W.,** 2000. Polymer-Clay Nanocomposities, Wiley Series in Polimer Science, New York.

[49] **Carter, L.W., Hendricks, J.G., Bolley, D.S.,** 1950. *United States Patent No.* 2531396.

[50] **Blumstein, A.,** 1965. Polimerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers, *Journal of Polymer Science A*, **3**, 2665-2673.

[51] **Utracki, L.A.,** 2004. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, Rapra Technology Limited, United Kingdom.

[52] **Laird, D., A**., 1994. Evaluation of Structural Formulae and Alkylammonium Methods Determining Layer charge, Layer Charge Characteristic of 2:1 Silicate Clay Minerals *The Clay Mineral Society*, **6**, 81-101.

[53] **Ray, S.S., Okamoto, M**., 2003. Polymer/Layer silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci,* **28,** 1540-1641.

[54] **Menard, K.P.,** 1999. Dynamic Mechanical Analysis a Practical Introduction, CRC Press, Washington, D.C.

[55] **Sinha, S.R., Bousmina, M.,Okamoto K.**, 2003. Structure and properties of nanocomposites based on poly(butylene succinate-co-adipate) and organically modified montmorillonite, *Macromolecular Materials*, **290**, 759–768.

[56] **Morgan, A. B., Gilman, J. W.,** 2003. Characterization of poly-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study, *Journal of Applied Polymer Science*, **87,** 1329–1338.

[57] **Hunter, R.J.,** 1986. Foundation of Colloid Science Volume 1, Clarendon Press, Newyork.

[58] **Gherhardi, B.,** 1998. Thesis of University of Orleans Organisation Multie´chelle et Stabilite´ Colloidale d'argiles Organophiles en Milieu Organique.

[59] **İşçi, S., Ünlü, C.H., Atıcı, O., Güngör, N., 2006.** Rheology and structure of aqueous bentonite–polyvinyl alcohol dispersions, *Bulletin Sci. Mater*., **29**, 449-456.

[60] **Weiss, A**., 1961. Mica-Type Layer silicates with alkylammonium ions, *Clays and Clay Minerals*, **10**, 191-224.

[61]**Lagaly, G., Weiss, A.,** 1969. Determination of the layer charge in mica-type layer silicates: in L. Heller (ed.), *Proc. Int. Clay Conf.* Israel Univ. Press Jerusalem, 61-80.

[62] **Mandalia, T., Bergaya, F.,** 2005. Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites effect of surfactant/CEC ratio, *Journal of Physics and Chemisty of Solids*, **67**, 836-845.

[63] **LeBaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia**, J.T., 1999. Polymer/layered silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science*, **15**, 11-29.

[64] **Kesel**, **C. D., Lefèvre, C., Nagy J. B., David C.,** 1999**.** Blends of polycaprolactone with polyvinylalcohol: a DSC, optical microscopy and solid state NMR study, *Polymer,* **40***,* 1969-1978,

[65] **İşçi, S., Güner, F.S., Ece, Ö.I., Güngör, N.,** 2005. Investigation of rheological and collodial properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant, *Progress in Organic Coatings*, **54,** 28–33.

[66] **Yu, Y.H., Lin, C.Y.,.Yeh, Y.M., Lin, W.H.,** 2003. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)-clay nanocomposities materials, *Polymer,* **44**, 3553-3560.

[67] **İşçi, S., Ünlü, C., Atıcı, O., Güngör, N., Ece, Ö. I.,** 2005. ODTABr/NaMMT/PP kompozitlerinin reolojik, elektrokinetik ve spektral karakterizasyonu, *12. Ulusal Kil Sempozyumu*, Van,773-780.

[68] **İşçi, S., Alemdar, A., Ece, Ö. I., Güngör, N.,** 2006. Influence of clay surface modification on morphology and rheology of Polyethylene glycol/ montmorillonite nanocomposites, *Journal of Composite Materials*, (in press).

[69]**Yürüdü, C., İşçi, S., Ünlü, C., Atıcı, O., Ece, Ö. I., Güngör, N.,** 2006. Preparation and Characterization of PVA/OMMT composites *Journal Of Applied Science*, **102**, 2315-2323.

[70] **İşçi, S.,** 2006. Clay-polymer nanocomposites, *X. Ulusal Sıvıhal Fiziği Sempozyumu,* İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Almanya'nın Hamburg şehrinde doğdu. Kadıköy Kız Lisesinden 1995 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'ne girdi. Buradan 1999 yılında lisans derecesini aldı. Aynı yıl İ.T.Ü. Fizik Mühendisliği Yüksek Lisans Programına girdi. 2002 Haziran döneminde Yüksek Lisans programını tamamlayarak İ.T.Ü. Fizik Mühendisliği Doktora programına girdi. 2002 yılı Ekim ayında İ.T.Ü. Fizik Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı.