

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

**İYONİK SIVILARLA MODİFİYE EDİLMİŞ  
MONTMORİLLONİTLE POLİMER  
NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI**

**Gülay BAYSAL**

**DOKTORA TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DİYARBAKIR  
ŞUBAT 2010**

T.C  
DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ  
DİYARBAKIR

Gülay BAYSAL tarafından yapılan bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

Ünvanı      Adı Soyadı

Başkan            : Prof.Dr. Nureddin ÇOLAK  
Üye                : Prof.Dr. Turgay SEÇKİN  
Üye                : Prof.Dr. Çetin AYTEKİN  
Üye                : Prof.Dr. Fuat GÜZEL  
Üye                : Doç.Dr. Haluk AYDIN (Danışman)

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

...../...../.....

.....

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ  
( MÜHÜR )

## İÇİNDEKİLER

ÖZGEÇMİŞ.....	
ÇİZELGE VE ŞEKİL LİSTESİ.....	
SİMGELER DİZİNİ.....	VI
ÖZET.....	VII
ABSTRACT.....	IX
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Genel Bilgiler.....	1
1.2.Önceki Çalışmalar.....	4
2.KİLLER.....	9
2.1. Kil mineralleri.....	10
2.2. Organokiller.....	14
2.2.1. Organokillerin Kullanım Alanları.....	17
2.2.2. Killerle Organik Maddeler Arasındaki Etkileşim Türleri.....	18
3.İYONİK SIVILAR.....	20
3.1. İyonik Sıvıların Sentezi.....	21
3.2. Oda Sıcaklığı İyonik Sıvıları.....	23
3.3.Kullanım Alanları.....	24
4.POLİMER.....	25
4.1.Poliüretan.....	25
4.1.1.Termoplastik Poliüretanlar.....	27
4.1.2.Termoset Poliüretanlar.....	27
4.1.3.Kullanım Alanları.....	29
5. KOMPOZİT MALZEMELER.....	30
5.1. Kompozit Malzemelerin Özellikleri.....	32
5.2.Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması.....	32
5.3.Kil Bazlı Nanokompozitler.....	33
5.3.1.Polimer –Kil Nanokompozit Malzemeler.....	34
5.3.1.1.Polimer-Kil Nanokompozit Çeşitleri.....	34
5.3.1.2. Nanokompozit Hazırlama Metotları.....	35
6. ÇALIŞMANIN AMACI.....	38
7. MATERYAL VE METOT.....	40
7.1. Kullanılan Kil.....	40
7.2. Kullanılan İyonik Sıvılar.....	40
7.3. Kullanılan Polimer (Poliüretan).....	41
7.4. Kullanılan Alet Ve Cihazlar.....	42
7.5. Kil Modifikasyonu.....	43
7.6. Nanokompozit Hazırlanması.....	44
7.7. Numune Karakterizasyonunda Kullanılan Analiz Yöntemleri.....	48
7.7.1. FTIR (Fourier Transform Infrared) Analizi.....	48
7.7. 2. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA-DTA).....	51

7.7.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analiz.....	53
7.7.4. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi.....	54
7.7.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	57
8. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	60
8.1. Na-MMT ve Organokil Karakterizasyonu .....	60
8.1.1. FTIR Analizi.....	60
8.1.1.1. Na-MMT'nin FTIR yapı analizi.....	60
8.1.1.2. İmmidazolyum yapısındaki IL-1, IL-3 ve pridinyum yapısındaki IL-2 iyonik sıvılarla farklı koşullarda modifiye edilmiş killerin FTIR Spektrumları .....	62
8.1.2. TGA-DTA sonuçları.....	68
8.1.3. XRD Analizi .....	70
8.1.4. SEM Analizi.....	73
8.2. Poliüretan ve Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu.....	79
8.2.1. Örneklerin FTIR Analizi .....	79
8.2.1.1. Saf poliüretanın FTIR yapı analizi.....	79
8.2.1.2. PÜ-13 Nanokompozitlerinin FTIR Analizi.....	80
8.2.1.3. PÜ-12 Nanokompozitlerinin FTIR Analizi.....	81
8.2.2. Örneklerin TGA-DTA Analizi.....	82
8.2.2.1. PÜ-13 nanokompozitlerinin termal analiz grafikleri.....	83
8.2.2.2. PÜ-12 nanokompozitlerinin termal analiz grafikleri .....	87
8.2.3. Örneklerin DSC Analizi.....	91
8.2.4. Örneklerin XRD Analizi.....	93
8.2.5. Örneklerin SEM Analizi.....	97
8.3. Sonuç ve Değerlendirme.....	103
KAYNAKLAR.....	108
TEŞEKKÜR.....	115

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Gülay BAYSAL

Doğum Yeri: Çınar

Doğum Tarihi: 17.12.1979

Medeni Hali: Bekâr

Yabancı Dili: İngilizce

### **Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)**

Lise: Mehmet Akif Ersoy Lisesi / Elazığ 1996

Lisans: Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü 2001

Yüksek Lisans: Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 2005

### **Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:**

AKYIL LTD.ŞTİ Boya Fabrikası / 2001-2004

Diyarbakır Valiliği Proje Ofisi / 2004-2007

Dicle Üniversitesi Rektörlüğü / 2007-

### **Yayımları (SCI ve diğer):**

1. Haluk Aydın and Gülay Baysal, Adsorption of acid dyes in aqueous solutions by shells of bittim (*Pistacia khinjuk* Stocks), *Desalination*, 196(2006)248 -259.
2. Haluk Aydın, Gülay Baysal, Yasemin Bulut, Utilization of walnut shells (*Juglans regia*) as an adsorbent for the removal of acid dyes, *Desalination and Water Treatment*, 2(2009)139 -147.

## ÇİZELGE LİSTESİ

<b>Çizelge 1.1.</b> Daha önce yapılan Poliüretan / MMT nanokompozit çalışmaları	6
<b>Çizelge 1.2.</b> Daha önce yapılan polimer-kil nanokompozit çalışmaları	8
<b>Çizelge 2.1.</b> Killerin katyon değişim kapasiteleri	12
<b>Çizelge 2.2.</b> Smektit grubunun bazı elemanlarının isimleri ve formülleri	13
<b>Çizelge 4.1.</b> Poliüretan üretiminde kullanılan izosiyanatlara örnekler	26
<b>Çizelge 5.1.</b> Lifli kompozitlerin özellikleri	31
<b>Çizelge 7.1.</b> Na-MMT kilinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	40
<b>Çizelge 7.2.</b> İyonik sıvılara ilişkin bazı özellikler	41
<b>Çizelge 7.3.</b> İyonik sıvılarla modifiye edilmiş Na-MMT'nin kısaltılmış tanımları	43
<b>Çizelge 7.4.</b> Nanokompozit hazırlama oranları	45
<b>Çizelge 7.5.</b> Polimer-kil nanokompozit'in kısaltılmış tanımları	47
<b>Çizelge 8.1.</b> Ham ve modifiye edilmiş kilin termogravimetrik analiz sonuçları	69
<b>Çizelge 8.2.</b> Ham ve organo kil tabakaları arasındaki boşluk mesafeleri	71
<b>Çizelge 8.3.</b> PÜ ve PÜ-13 nanokompozitlerinin termogravimetrik analiz sonuçları	84
<b>Çizelge 8.4.</b> PÜ ve PÜ-13 nanokompozitlerin diferansiyel termal analiz sonuçları	87
<b>Çizelge 8.5.</b> PÜ ve PÜ-12 nanokompozitlerinin termogravimetrik analiz sonuçları	88
<b>Çizelge 8.6.</b> PÜ ve PÜ-12 nanokompozitlerin diferansiyel termal analiz sonuçları	90
<b>Çizelge 8.7.</b> PÜ-13 nanokompozitlerinin tabakaları arasındaki boşluk mesafeleri	94
<b>Çizelge 8.8.</b> PÜ-12 nanokompozitlerinin tabakaları arasındaki boşluk mesafeleri	96

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Kil minerallerinin yapı taşları	11
Şekil 2.2. MMT'nin geometrik yapısı	12
Şekil 2.3. Herhangi bir kuarterner amonyum tuzu ile hidrofilik kilin iyon değişim tepkimesinin şematik gösterimi	16
Şekil 2.4. Alkilamonyum katyonlarının tabakalar arası alanda yönelme şekilleri	16
Şekil 3.1. İyonik sıvıların fonksiyonel yapıları	20
Şekil 3.2. İyonik sıvıların kullanım alanları	24
Şekil 4.1. Poliüretanlarda tekrarlanan birim	25
Şekil 4.2. Poliüretan sentezi	26
Şekil 4.3. Çeşitli formdaki poliüretanların kullanım alanları	29
Şekil 5.1. Kompozitlerin gruplandırılması	30
Şekil 5.2. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması	32
Şekil 5.3. Nanokompozit çeşitleri	35
Şekil 5.4. Eş-Anlı Polimerizasyon Metodu	36
Şekil 5.5. Eriyikle Harmanlama Metodu	36
Şekil 5.6. Çözeltide Harmanlama Metodu	36
Şekil 5.7. Aralanmış ve dağılmış yapıdaki nanokompozitler	37
Şekil 7.1. İyonik sıvıların açık formülleri	41
Şekil 7.2. Poliüretanlarda tekrarlanan birim	41
Şekil 7.3. Na-MMT kilinin modifikasyon işlemlerinin şeması	44
Şekil 7.4. Polimer-kil nanokompozit hazırlama süreci	46
Şekil 7.5. Gerilme titreşimleri	49
Şekil 7.6. Eğilme titreşimleri	49
Şekil 8.1.1. MMT -0 'ın FTIR spektrumu	61
Şekil 8.1.2. MMT-1 'in FTIR spektrumu	62
Şekil 8.1.3. MMT-2 'nin FTIR spektrumu	62
Şekil 8.1.4. MMT-3 'ün FTIR spektrumu	63
Şekil 8.1.5. MMT-4 'ün FTIR spektrumu	63
Şekil 8.1.6. MMT-5 'in FTIR spektrumu	64

<b>Şekil 8.1.7.</b> MMT-6 ‘nın FTIR spektrumu	64
<b>Şekil 8.1.8.</b> MMT-7 ‘nin FTIR spektrumu	65
<b>Şekil 8.1.9.</b> MMT-8 ‘in FTIR spektrumu	65
<b>Şekil 8.1.10.</b> MMT-9 ‘un FTIR spektrumu	66
<b>Şekil 8.1.11.</b> MMT-10 ‘nun FTIR spektrumu	66
<b>Şekil 8.1.12.</b> MMT-11 ‘in FTIR spektrumu	67
<b>Şekil 8.1.13.</b> MMT-12 ‘nin FTIR spektrumu	67
<b>Şekil 8.1.14.</b> Ham kile ait XRD analiz grafiği	70
<b>Şekil 8.1.15.</b> Na-MMT ve organokillerin XRD analiz sonuçları	71
<b>Şekil 8.1.16.</b> MMT-0 ‘ in SEM analizi	74
<b>Şekil 8.1.17.</b> MMT-2’nin SEM analizi	75
<b>Şekil 8.1.18.</b> MMT-6 ‘ nın SEM analizi	76
<b>Şekil 8.1.19.</b> MMT-12 ‘ nin SEM analizi	77
<b>Şekil 8.2.1.</b> Saf poliüretanın FTIR analizi	79
<b>Şekil 8.2.2.</b> PÜ-13 nanokompozitlerinin FTIR spektrumları	80
<b>Şekil 8.2.3.</b> PÜ-12 nanokompozitlerinin IR spektrumları	82
<b>Şekil 8.2.4.</b> PÜ-13 nanokompozitlerinin TGA analizi	83
<b>Şekil 8.2.5.</b> PÜ’nin DTA analizi	85
<b>Şekil 8.2.6.</b> PÜ-13-1’in DTA analizi	86
<b>Şekil 8.2.7.</b> PÜ-13-3’ün DTA analizi	86
<b>Şekil 8.2.8.</b> PÜ-13-5’in DTA analizi	86
<b>Şekil 8.2.9.</b> PÜ-13-10’nun DTA analizi	86
<b>Şekil 8.2.10.</b> PÜ-12 nanokompozitlerinin TGA analizi	87
<b>Şekil 8.2.11.</b> PÜ-12-1’in DTA analizi	89
<b>Şekil 8.2.12.</b> PÜ-12-3’ün DTA analizi	89
<b>Şekil 8.2.13.</b> PÜ-12-5’in DTA analizi	90
<b>Şekil 8.2.14.</b> PÜ-12-10’nun DTA analizi	90
<b>Şekil 8.2.15.</b> PÜ-13 nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları	92
<b>Şekil 8.2.16.</b> PÜ-12 nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları	93
<b>Şekil 8.2.17.</b> PÜ-13 nanokompozitlerinin XRD analizi	93
<b>Şekil 8.2.18.</b> PÜ-12 nanokompozitlerinin XRD analizi	96
<b>Şekil 8.2.19.</b> Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-13, c) PÜ-13-1	97
<b>Şekil 8.2.20.</b> Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-13, c) PÜ-13-3	98
<b>Şekil 8.2.21.</b> Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-13, c) PÜ-13-5	99



<b>Şekil 8.2.22.</b> Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-13, c) PÜ-13-10	99
<b>Şekil 8.2.23.</b> Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-12, c) PÜ-12-1	100
<b>Şekil 8. 2.24.</b> Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-12, c) PÜ-12-3	100
<b>Şekil 8.2.25.</b> Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-12, c) PÜ-12-5	101
<b>Şekil 8. 2.26.</b> Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-12, c) PÜ-12-10	101
<b>Şekil 8.2.27.</b> Saf poliüretan köpüğü	102
<b>Şekil 8.2.28.</b> Polimer-kil çözeltisi I	102
<b>Şekil 8.2.29.</b> Polimer-kil çözeltisi II	102
<b>Şekil 8.2.30.</b> Polimer-kil çözeltisi III	102
<b>Şekil 8.2.31.</b> Polimer-kil çözeltisi IV	103
<b>Şekil 8.2.32.</b> Polimer-kil nanokompozit I	103
<b>Şekil 8.2.33.</b> Öğütülmüş polimer-kil nanokompoziti	103

## SİMGELER DİZİNİ

T:	Tedrahedron
O:	Oktahedron
KDK:	Katyon değiştirme kapasitesi (CEC)
RTIL:	Oda sıcaklığı iyonik sıvıları
IL:	İyonik sıvı
MMT:	Montmorillonit
Na-MMT:	Sodyum montmorillonit
t:	Sıcaklık (°C)
Ө:	Teta açısı
Å:	Angstrom
PÜ:	Poliüretan
XRD:	X Işını Kırınımı Difraktometresi
SEM:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA:	Termogravimetrik analiz
DTA:	Diferansiyel Termal analiz
DSC:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR:	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
T <sub>g</sub> :	Camsı geçiş sıcaklığı
T <sub>s</sub> :	Termal açıdan en zayıf olan bölgenin yüzey alanı

## ÖZET

Nanokompozit malzemeler oldukça az miktarda ( $\% < 10$ ) nano boyutlarda mineral dolgu parçacıkları içeren plastiklerdir. Genelde, kil-nanokompozit üretim işlemi polimer ve kuarterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş killerin karıştırılmasıyla yapılır. Karıştırma sırasında polimer zincirleri aralanmış silikat tabakaları arasına yerleşirler.

Bu çalışmada, endüstriyel anlamda uygulama şansı yüksek ve üstün özelliklere sahip polimer- organokil bazlı kompozitler elde edilmiştir. Çalışma, kil yüzeyinin ve tabakalar arası boşluğun verimli bir biçimde iyonik sıvılarla modifiye edip, uygun metodla nanokompozit elde etmeye odaklanmıştır.

Çalışmada, öncelikle Na-montmorillonit (Na-MMT), 1-Bütil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat (**IL-1**), 1-Bütil-4-metil pridinyum tetrafloroborat (**IL-2**) ve 1-Metil-3-oktil imidazolyum tetrafloroborat (**IL-3**) iyonik sıvıları ile modifiye edildi. Elde edilen organokiller FTIR, TGA, SEM ve XRD analiz teknikleriyle karakterize edildi.

İyonik sıvı moleküllerinin kil yüzeyine tutunma oranları ve tabakalar arası mesafeler incelenerek polimer-kil nanokompozit elde etmeye en uygun koşullara sahip organokil tespit edildi. İyonik sıvılarla modifikasyonun polimer-kil nanokompoziti üzerindeki etkilerini kıyaslamak amacıyla daha önceden hazırlanmış ve dodesil amonyum klorürle modifiye edilmiş Na-MMT örneği de bu çalışmada kompozit elde etmek için kullanılmıştır. Bu işlemin amacı ise, organokillerin analiz sonuçlarını karşılaştırmak ve alınan verim ölçüsünde literatür dünyasına çevre dostu ve ekonomik olma gibi avantajlar sağlayan alternatif bir çalışma örneği kazandırmaktır.

Polimer-kil nanokompozit eldesi için çok geniş kullanım alanlarına sahip dayanıklı malzemeler olması nedeniyle poliüretan polimeri tercih edilmiştir. Kullanılan yöntem ise çözeltiden harmanlama metodudur. Bu yöntem ışığında

poliüretan ve organokiller toluen çözücüsü kullanılarak harmanlanmıştır. Harmanlama sonucu elde edilen nanokompozitler FTIR, TGA, DTA, DSC, XRD ve SEM analiz cihazlarıyla karakterize edildi.

Sonuç olarak, iyonik sıvılarla elde edilen nanokompozitin, mekanik ve termal özellikleri önceki çalışmalarda elde edilen nanokompozitlerin değerleri ile kıyaslanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** İyonik sıvılar; Hibrit malzemeler; Nanokompozit; Organokiller

## ABSTRACT

Nanocomposites are a new class of mineral-filled plastics that contain relatively small amounts (<10%) of nanometer-sized particles. Production of thermoplastic based clay-nanocomposites involves melt mixing the base polymer and layered silicated powders that have been modified with hydroxyl terminated quaternary ammonium salt. During mixing, polymer chains diffuse from the bulk polymer into the van der Waals galleries between the silicate layers.

In this study, polymer organoclay composites were synthesized with easy-to-find, cheap ingredients and using convenient, efficient and commercially viable methods. The underlying strategy of this approach was to treat clays with appropriately chosen ionic liquids, namely, those that possessed the ability to intercalate the basal spacings of the clay.

In this study firstly, Na-montmorillonit was modified with ionic liquids such as 1-Butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate (**IL-1**), 1-Butyl-4-methyl pyridinium tetrafluoroborate (**IL-2**) and 1-Methyl-3-octyl imidazolium tetrafluoroborate (**IL-3**). Obtained organoclays were characterized with analysis device's technique such as FTIR, TGA, XRD and SEM.

Ionic liquid molecule's holding on clay surface rates and the distance which is between two layers are being searched the most convenient way for obtaining polymer-clay nanocomposite was determined. In this study, results of organoclays which obtained with ionic liquids compared results of organoclay with dodecyl ammonium sulphate.

The purpose of this study is compare to organoclay's analysis result which eco-friendly and more economic with other working example.

For polymer-clay composites substantial we preferred polyurethane polymer because it can be used large usage area and it is resistant material. Using method is mixing method from solution. In collaboration with this method it is blended with polyurethane and organoclays toluene's solvent. Nanocomposites obtained as a result of

blending was be characterized with analysis device such as FTIR, TGA, DTA, DSC, XRD and SEM.

As a result, nanocomposite with ionic liquid's mechanic and thermal feature were be compared with nanocomposits and which obtained previous study.

**Keywords:** Ionic liquids; Hybrid materials; Nanocomposite; Organoclays

# 1.GİRİŞ

### 1.1. Genel Bilgiler

Birbirlerinin zayıf yönünü düzelterek üstün özellikler elde etmek amacıyla bir araya getirilmiş değişik tür malzemelerden veya fazlardan oluşan malzeme sistemine kompozit malzeme denir. Bu tip malzemelerin bileşenleri özdeşliklerini muhafaza ettikleri için fiziksel olarak ayırt edilebilirler ve birbirleri arasında bir ara yüz oluştururlar. Cam elyafli poliyester levhalar, çelik donatılı beton elemanlar, otomobil lastikleri ve seramik metal karışımı olan sermentler bunlara örnektir. Bir malzemenin içyapı yönünden farklı olan kısımlarına faz adı verilir. Kompozitler çok fazlı malzeme sayılırlar. Yapılarında sürekli bir ana faz ile onun içinde dağılmış pekiştirici bir donatı fazı bulunur.

Nanokompozitler, polimer matrisi ve nano derecedeki takviye malzemesinden oluşan polimer matris kompozitlerinin özel bir çeşididirler. Nanokompozit dağılan fazın en az bir boyutunun nanometre derecesinde olduğu malzemedir. Polimer-organik kil nanokompozitleri ise son yıllarda endüstriyel açıdan oldukça dikkat çeken bir alandır. Bunun sebebi az dolgu maddesi kullanılarak iyileştirilmiş mekanik özelliklere sahip olmaları; ayrıca ısıl, fiziksel ve geçirgenlik özelliklerinin yüksek olmasıdır. Metallerin yerine kullanılacak malzemeler olmaları açısından başlıca alanları; otomotiv, uçak, yapı malzemeleri, elektrik ve elektronik, ve gıda paketlenme endüstrisidir.

Tabakalar arası uzaklığı 1 nm olan montmorillonit en fazla tercih edilen kil çeşididir. Yüksek performanslı polimer/kil nanokompozit sentezi sırasında montmorillonit tercih edilmesinin sebebi doğal oluşumlu tabakalı yapısından kaynaklanır. Bu çalışmada kullanılan montmorillonit kristal yapıdadır, iki tetrahedral silika tabakası arasına yerleşmiş oktahedral tabakası alüminyum tabaka içerdiği için görünümü bir sandviçi andırır, bu yüzden bu montmorillonitler 2:1, T.O.T (tetra-okta-tetra) tabakalı-kil minerali olarak da adlandırılmaktadırlar.

Düzenli boşluklara ayrılmış kil tabakalarına ‘‘ galeri’’ adı verilmektedir.  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  gibi iyonların kil tabakaları üzerinde yer değiştirmesi negatif yüklerin oluşmasına sebep olur. Bu negatif yüklerin dengelenmesi galeri boşluklarına

## 1.GİRİŞ

---

adsorplanan değiştirilebilir katyonlarla sağlanır. Bu durum montmorilloniti hidrofilik polimerlerle karışabilir duruma getirir.

Hidrofilik tabakalı silikalar ve non-polar polimer arasındaki bu uyumsuzluk silika parçacıklarının polimer matrisi içindeki dağılımını engeller. Montmorilloniti polar olmayan polimerle karışabilir duruma getirmek için bazı organik yüzey aktif maddeler kullanılır. Bahsedilen aktif maddelerden biri olan iyonik sıvı yüzeydeki değiştirilebilir katyonlarla yer değiştirme reaksiyonuna girerek montmorillonit kilin modifiye edilmesini sağlar. Böylece kil galerileri arasındaki uzaklık artar ve karışım için pozitif bir etki yaratılmış olunur.

Tabakalı killer polimer matrisiyle karıştıkları zaman üç farklı nanokompozit elde edilebilir; araya sokulmalı ya da interkale, yapraklanmış ya da eksfoliye ve konvansiyonel. Her bir kil tabakası birbirinden ayrılıp, polimer zincirleri de düzenli bir şekilde araya girebilmişse bu yapıya "interkale" denir, polimer zincirleri ve bir kil katmanı olarak düzenli bir sıra gözlemlenir. "Eksfoliye" olarak adlandırılan çeşitte ise kil tabakalarının polimer matrisi içinde gelişigüzel dağılımını ifade eder. Eğer kil tabakalarının polimer matrisi içinde dağılımı gözlemlenemiyor, hatta tabakalar arasındaki uzaklıkta herhangi bir artma olmuyorsa bu çeşit nanokompozitlere faz ayrışık nanokompozit adı verilir. Nanokompozitlerin bu şekilde farklı çeşitleri olması kullanılan malzeme, bileşim oranları, hazırlama metodu ve deney değişkenlerine bağlıdır.

Bu çalışmada "Çözelti Halinde Karıştırma Metodu" kullanılmıştır. Bu metotta polimerin camlaşma sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta organokil etkileştirilir. Karıştırma esnasında polimer, silikat tabakaları arasına girer. Karıştırma işleminin avantajları şunlardır:

- Çözücü gerektirmediği için çevreye zarar vermemektedir.
- Polimer maddenin miktarının belirlenmesi, organokilin seçimi, katkı maddelerinin seçiminde üreticiye verdiği avantaj ile nanokompozit üretimini kolaylaştırır.
- Hali hazırda kullanılan proseslerle uygunluğu bakımından genel maliyeti düşürücü etkisi bulunmaktadır.

Polimer nanokompozitleri konusunda ilk çalışmalara 1987 yılında Japonya'da Toyota Araştırma Laboratuvarları'nda başlanmıştır <sup>[1,2]</sup>. Geliştirilen Naylon -6/doğal



## 1.GİRİŞ

---

kil (montmorillonit) nanokompozitinin, poliamid ve konvensiyonel dolgularla hazırlanan poliamid kompozitlere göre birçok fiziksel üstünlükleri olduğu saptanmıştır [3, 4, 5]. 1989 yılında bu çalışmanın sonuçlarının yayınlanmasından sonra tüm dünyada polimer nanokompozit çalışmaları hızla yaygınlaşmıştır. Bunun yanında farklı yapıdaki polimerlerin ve dolgu maddelerinin nanokompozit yapısı ve özelliklerine etkileri yönündeki araştırmalarda ivme kazanmıştır.

Termoplastik ve termoset polimerlerin üstün performanslı nanokompozitlerinin geliştirilmesini amaçlayan araştırmalar hala hızla devam etmektedir. Ancak, polimer nanokompozitlerin endüstriyel ürünler olarak kullanıma sunulması süreci oldukça yavaş ilerlemektedir. Hafiflik, özellikle polimer nanokompozitlerin en yoğun endüstriyel kullanım hedeflerinden biridir. Bu özellik otomotiv plastikleri sektöründe etkin kazanımlar sağlamaktadır. Termoplastik polimer nanokompozitlerin pazarı, termoset polimer nanokompozitlerden daha fazladır ve 2008 yılında toplam polimer nanokompozit pazarının dünya çapında 211 milyon dolar olması beklenmektedir [6].

Polimer kompozitlere neden gereksinim vardır? Bu soruyu cevaplamak için kullanılan malzemede ne gibi özellikler istediğimizi bilmemiz gerekir. Malzemede yerine göre sağlamlık, esneklik, hafiflik, çevre şartlarına (nem, güneş ısınları, gibi) dayanıklılık, darbe dayanımı, sertlik gibi günlük yaşamda kullanılan terimlerle ifade edilen özellikler yanında daha bilimsel bir dille ısısal genleşme katsayıları, yorulma, çatlama ve kırılma, çekme, eğme dayanımları ve benzeri değerlerin uygunluğu aranır. Bütün istenen özellikleri tek bir metal, seramik veya polimer malzemede bulmak son derece ender rastlanan bir olaydır. 1950'lerden beri polimer kompozitler çok önemli bir boşluğu doldurmuştur. Bugün yaygın olarak uçak, roket, füze gövdeleri, yüksek kalitede spor malzemeleri, yapay kemik gibi alanlarda kullanıldığı gibi lastik, otomotiv sanayi, beyaz eşya, basınç dayanımlı boru ve deniz araç gövdeleri gibi geniş bir spektrumda da işlev görmektedir [6].

Önümüzdeki yıllarda uzay ve havacılık başta olmak üzere, robotik ve tıp alanında ve gelişen diğer teknolojilerde polimer kompozitlere daha çok ağırlık verilecektir. Bu amaçla hem daha güçlü ve sağlam elyaflar, hem de daha yüksek ısı dayanımlı, çatlak oluşturmayan, darbe dayanımı yüksek ve sert polimer matrisler üzerinde çalışmalar dünyada ve ülkemizde devam etmektedir [7].

## 1.GİRİŞ

---

### 1.2. Önceki Çalışmalar

Bugüne kadar, organokillerden yola çıkarak nanokompozit elde etmede birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların bazıları, *Müşerref Önal (1997)*, Reşadiye/Tokat Bentonitinden elde edilen sodyum montmorillonit ile hazırlanan organokillerin adsorplama özelliklerinin incelenmesi <sup>(13)</sup>, *Ahmet Gültek (1998)*, Kil-polimer-sol-jel hibrit materyallerinin sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi <sup>(30)</sup>, *Ahmed Rehab ve Nehal Salahuddin (2005)*, dietanolamin ve trietanolamin ile modifiye edilmiş Na-MMT ile poliüretan kullanarak aralanmış tabaka yapılı nanokompozit materyallerin elde edilmesi<sup>(3)</sup>, *Asim Pattanayak ve Sadhan C. Jana (2005)*, Polimerizasyon metodunu kullanarak hegzadesil amonyum klorid ile modifiye edilmiş nanokiller ile termoplastik poliüretan nanokompozitlerinin sentezi<sup>(32)</sup>, *Behzad Pourabas ve Vahid Raeesi (2005)*,”solvent/non-solvent metodu” nu kullanarak, hegzadesil trimetil amonyum ile modifiye edilmiş montmorillonitle, ABS/MMT nanokompozitinin hazırlanması<sup>(1)</sup>, *Jo ve arkadaşları (2008)*, Metil, tallow,bis-2-hidroksietil, kuartener amonyum kloritle modifiye edilen Na-montmorillonit ile hazırlanan polimer kompozitlerin mekanik özellikleri<sup>(22)</sup>, *Günister ve arkadaşları (2005)*, Na-bentonitinin, dodesiltrimetilamonyum bromür ve benzildimetiltetradesil amonyum klorid ile modifiye edilmesinin, maddelerin elektrokinetik ve reolojik özelliklerine etkilerinin araştırılması<sup>(17)</sup>, *Tyan ve arkadaşları (1998)*, 3,3',4,4'-benzofenon tetrakarboksil dianhidrid-4 4'-oksidianilin ile modifiye edilmiş montmorillonit ve poliimid nanokompozitlerinin termal ve mekanik özellikleri <sup>(45)</sup>, *Tavaresa ve arkadaşları (2007)*, Polipropilen kil nanokompozitlerinin HNM r ile analizi <sup>(35)</sup>, *Kim ve arkadaşları (2006)*, İyonik sıvılarla katyonik nanokillerin modifiye edilmesi <sup>(29)</sup>, *Pelin Toprak (2004)*, Kuarterner amonyum tuzlarıyla modifiye edilmiş montmorillonitle, doymamış poliester kullanarak nanokompozit sentezinde yeni bir yöntem <sup>(21)</sup>, *Lebaron ve arkadaşları (1999)*, alkil amonyum tuzuyla modifiye edilmiş silika tabakalı nanokompozitlerin elde edilmesi <sup>(26)</sup>, *Peng Liu (2007)*, Kuarterner amonyum tuzlarıyla modifiye edilmiş polimer-kil mineralleri <sup>(24)</sup>, *S.M.Yang ve K.H.Chang (2003)*, Polianilin modifiye montmorillonit nanokompozitinin sentezi <sup>(39)</sup>, *Suprakas Sinha Ray ve Mosto Bousmina (2005)*, Bakterilerle ayrışabilen polimerler ve amonyum tuzlarıyla modifiye edilmiş, silika tabakalı nanokompozitler <sup>(20)</sup>, *Sathya*

## 1.GİRİŞ

---

*B Kalambu ve, Syed SH Rizvi (2004)*, Alkil amonyum tuzlarıyla modifiye edilmiş montmorillonit ile reaktif ekstrasüzyon yöntemini kullanarak polikaprolakton nanokompozitlerinin elde edilmesi <sup>(37)</sup>, *Tushar Mandalia ve Faiza Bergaya (2006)*, Dimetil benzil amonyum modifiyeli organokil mineralleriyle eritilmiş poliolefin nanokompozitlerine etkisi <sup>(4)</sup>, *Xiei ve arkadaşları (2003)*, Polistiren montmorillonit nanokompozitlerinin hazırlanmasında Montmorillonitin trimetil dodesil amonyum klorid, trimetil oktadesil amonyum klorid, trimetil koko amonyum klorid ve trimetil tallow amonyum kloridle modifiye edilmesinin etkisi <sup>(5)</sup>, *Kim ve arkadaşları (2002)*, Polistiren ile Na-montmorillonit nanokompozitlerinin sentezi ve reolojik özellikleri <sup>(33)</sup>, *Turgay Seçkin ve Süleyman Köytepe (2006)*, Poliimit-smektit nanokompozitlerin hazırlanması ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi <sup>(34)</sup>, *Dan ve arkadaşları (2006)*, Termoplastik poliüretan/kil nanokompozitlerinin fiziksel özellikleri ve morfolojisi ile kil modifikasyonunun etkileri <sup>[55]</sup>, *Leandro Pizzatto ve arkadaşları (2009)*, Termoplastik poliüretan/ Organokil kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu <sup>(58)</sup>, *Chen ve arkadaşları (2000)*, Poliüretan kil kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu <sup>[53]</sup>, *Ding ve arkadaşları (2006)*, Hidrokarbon çözücüde iyonik sıvılar kullanılarak montmorillonitin modifikasyonu ile poliolefin-kil nanokompozitinin hazırlanması <sup>[43]</sup> şeklinde özetlenebilir.

Bu amaçla çalışmamızda poliüretan ve organokilden üretilen ve özellikleri poliüretandan tamamen farklı olan yeni nanokompozit malzemenin literatüre ve kendi alanındaki malzeme dünyasına katkı sunacağını düşünmekteyiz.

## 1.GİRİŞ

Çizelge 1.1. Daha önce yapılan Poliüretan / MMT nanokompozit çalışmaları

Modifiye edici	Ham MMT XRD (d-aralığı A°)	Organo MMT XRD (d-aralığı A°)	Nanokompozitin XRD (d-aralığı A°)	Bozunma sıcaklığı	Yöntem	Yapı	Üstün özellik	Kaynak
Metil, bis-2-hidroksietil kuarternery amonyum klorür	17.35	-	15.87	-	Ekstrüzyon	-	Mekanik dayanıklılık ve zincir uzatıcı	[50]
Dimetil hidrojenlenmiş, 2-etilheksil kuarternery amonyum	19.21	-	31.69	-	Ekstrüzyon	İnterkale	Mekanik dayanıklılık ve zincir uzatıcı	[50]
Dimetil, dihidrojenlenmiş kuarternery amonyum	31.5	-	38.36	-	Ekstrüzyon	İnterkale	Mekanik dayanıklılık ve zincir uzatıcı	[50]
Hekza desil trimetil amonyum klorid	13	21	21	200	In-Situ Polimerizasyon	İnterkale	Yanmazlık	[51]
Melamin poli fosfat	13	27	27	360	In-Situ Polimerizasyon	İnterkale	Yanmazlık	[51]
Dimetil Hidrojenat	-	-	-	340			Kaplama ve film(gemicilik endüstrisi)	[52]
12 aminoluorik asit	-	17	24.7	325	Polimerizasyon	İnterkale	Camsı geçiş sıcaklığı	[53]
Benzidin	-	15.4	24.7	>400	Polimerizasyon	İnterkale	Camsı geçiş sıcaklığı	[53]
Metilen-bis-orto-kloroanilin	12.8	15.1	17.7	331.6	İntercalate Polimerizasyon	İnterkale	Termal dayanıklılık	[54]
Setil trimetil amonyum bromide	12.8	18.6	22.1	316.3	İntercalate Polimerizasyon	İnterkale	Mekanik dayanıklılık	[54]

## 1.GİRİŞ

Dimetil Hidrojenat	13.2	18.6	-	-	In-Situ Polimerizasyon	-	Dispersiyon	[55]
2 etil hekzi quaterner amonyum	12.6	16.3	31.5	-	In-Situ Polimerizasyon	İnterkale	Dispersiyon	[55]
Dimetil de hidrojenat	11.7	18.5	-	-	In-Situ Polimerizasyon		Dispersiyon	[55]
Di metil benzil hidrojenat amonyum	12	19.2	35.3	-	-	İnterkale	Gaz nüfuzuna olarak sağlayan film tabakaları	[56]
Dimetil bis hidrojenat amonyum	12	24.2	-	-	-	İnterkale	Gaz nüfuzuna olarak sağlayan film tabakaları	[56]
Bis( 2-hidroksi-etil) metil amonyum	12	18.5	~ 40	-	-	İnterkale	Gaz nüfuzuna olarak sağlayan film tabakaları	[56]
Dimetil di hidrojenat	-	-	-	292 (%17 artış)	In Situ Polimerizasyon	Exfoliate	Isıl kararlılık	[57]
Metil di hidrojenat	-	-	-	380 (%83 artış)	In Situ Polimerizasyon	Exfoliate	Isıl kararlılık	[57]
Dodesil amonyum sülfat	-	-	-	~ %10 artış	Ekstrüzyon	Exfoliate	-	[Bu çalışmada]
1-metil, 3-oktil imidiazolyum tetrafloro borat	9.73	13.97	-	~ %8 artış	Ekstrüzyon	Exfoliate	-	[Bu çalışmada]

## 1.GİRİŞ

Çizelge 1.2. Daha önce yapılan polimer-kil nanokompozit çalışmaları

Polimer	Modifiye Edici	Kil	Organo MMT XRD (D-Aralığı A°)	Nanokompozitin XRD (D-Aralığı A°)	Kaynak
Poliolefin	Nitrobenzen	Na-MMT	37.5	39.0	[4]
EVA (etilen vinil asetat)	Nitrobenzen	Na-MMT	37.5	40	[4]
Chitosan-Kil	Yok	Na-MMT	12	20.90	[20]
Polikaprolakton	Kuarterner Amonyum	Na-MMT	13.7	14.60	[20]
Polipropilen	N-etil tetra floro borat	Na-MMT	12.9	13.5	[29]
Polipropilen	1-etil-3-metil immidazolyum bromide	Na-MMT	12.6	12.9	[29]
Polipropilen	1 heksil-3 metil immidazolyum kloride	Na-MMT	14.1	14.1	[29]
Polistiren	Yok	Na-MMT	11.95	15.11	[33]
Poliimit	Kuarterner Amonyum	Smektit	~12	~16	[34]
Poliamikası	P- Fenilen Di Amin	Na-MMT	15.49	-	[45]
Poliüretan	1-metil, 3-oktil immidiazolyum tetrafloro borat	Na-MMT	13.97	-	Bu Çalışmada
Poliüretan	Amonyum dodesil sülfat	Na-MMT	19.9	-	Bu Çalışmada



### 2. KİLLER

Mineral karışımları ya da toprakların partikül boyutu kendiliğinden 2 µm'nin altında olan kesimleri yer ve toprak bilimcileri tarafından kil olarak tanımlanmıştır [8,9]. Seramikçiler için kil, ısıtıldığında şekillendirilebilecek ölçüde plastik özellik gösteren, kurutulduğunda veya kızdırıldığında ise sertleşen doğal bir katı maddedir.

Kimyasal analizler, killerin su tutma ve iyon değiştirme gücü yüksek olan alüminyum silikat ya da magnezyum silikat bileşikleri olduğunu göstermiştir. Mineral içerikleri ve minerallerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi beyaz, pembe, gri, yeşil, sarı, mavi ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir.

Doğal yatağından alınan bir kil içinde kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiolit ve atapuljit gibi kil minareleri bulunabildiği gibi bunun yanında; kuars, amfibol, ockristabolit, feldspat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit ve korendum gibi kil dışı mineralleri de bulunabilmektedir. Ayrıca, bazı killerde az da olsa organik maddelere rastlanmaktadır [10].

Killer, çok küçük partiküllere ayrılarak su içinde uzun ömürlü süspansiyonlar vermeleri ve diğer bazı özellikleri yardımıyla, kaba safsızlıklarından ayrılarak saflaştırılabilmektedir.

İçerdiği kil mineralinin türü, kimyasal bileşimi ve oranı bir kilin kalitesini belirler. Kilin kalitesi, kil dışı minerallerin türü ve kil içindeki oranıyla da önemli ölçüde değişmektedir. Killer jeolojik oluşumlarına, fiziksel özelliklerine, kimyasal özelliklerine ve kullanılma alanlarına göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır.

Kimyasal analiz ile belirlenen killerin bileşimi, metal oksitleri ve kızdırma kaybı yüzdeleri olarak verilir. Killerin nitel ve nicel mineralojik analizleri, X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile yapılır. Termal analiz (TA), diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetri (TGA), diferansiyel termogravimetri (DTG) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) teknikleri mineralojik analizler için yardımcı yöntemler olarak kullanılmaktadır [10, 11, 12].

Killeri oluşturan partiküllerin şekli, boyutu ve türü optik ve elektron mikroskopları ile belirlenir. Su içinde süspansiyon haline getirilen killerin partikül boyut dağılımı, farklı yöntemlerle belirlenebilmektedir. Partiküllerin koloidal ve elektriksel özellikleri kil süspansiyonlarına uygulanan elektroforez ile incelenmektedir.



## 2.KİLLER

---

Killerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde adsorpsiyon, geçirgenlik, titrimetri, porozimetri, kalorimetri, mikroskopi ve spektroskopik teknikleri uygulanır. Spektroskopik yöntemlerin başında kırmızı ötesi spektroskopisi (IR) yanında görünür bölge ve mor ötesi spektroskopisi (VIS-UV) yer almaktadır. Gaz ve sıvı kromatografi yanında kütle spektroskopisi de kullanılarak killerin verdiği tepkimeler incelenmektedir <sup>[13]</sup>.

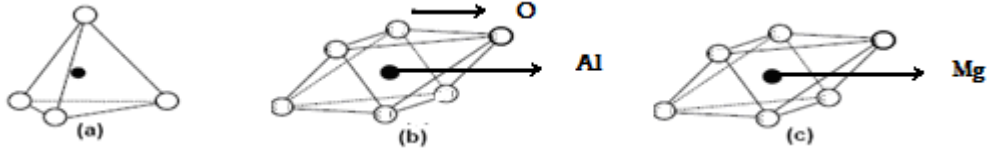
### 2.1. Kil mineralleri

Kimyasal analiz sonuçlarının L. Pauling tarafından 1930'lu yıllarda başlatılan X-ışınları kırınım çalışmaları ile birleştirilmesinden kil minerallerinin Şekil 2.1'de görülen farklı iki yapı taşından oluştuğu ortaya çıkmıştır.

Merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen iyonları bulunan birinci yapı taşı düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) şeklindedir. Kimyasal formülü  $SiO_4^{4-}$  şeklinde yazılabilen bu düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlemde kalmak üzere köşelerinden oksijen köprüleri ile altılı halkalar vererek birleşmesinden tetrahedron tabakası (T) veya diğer adıyla silika tabakası ortaya çıkmaktadır <sup>[14]</sup>.

Merkezinde alüminyum iyonu köşelerinde ise oksijen iyonları bulunan ikinci yapı taşı düzgün sekizyüzlü (oktahedron) şeklindedir. Kimyasal formülü  $AlO_6^{6-}$  şeklinde yazılabilen düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden oksijen köprüsü ile birleşmesinden oktahedron tabakası (O) ortaya çıkmaktadır. Bu tabakaya alümina tabakası denildiği gibi gibsit tabakası da denilmektedir. Yük denkliğinin sağlanması için alümina tabakasındaki oktahedronlardan yalnızca 2/3'ünün merkezinde alüminyum iyonu bulunmaktadır. Alüminyum yerine merkez iyonu olarak magnezyum geçtiğinde her oktahedronun merkezi dolu olan ve brusit tabakası da denilen magnezya tabakası oluşur.

## 2.KİLLER



**Şekil 2.1.** Kil minerallerinin yapı taşları a)Silika tetrahedronu  
b)Alumina oktahedronu c)Magnezya oktahedronu

Silika tabakasındaki tetrahedronların tepeleri ile alümina tabakasındaki oktahedronların bir yüzeyindeki köşelerden bazılarının oksijen köprüleriyle birbirine bağlanmasından kaolinit mineralinin TO şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur. Kalınlığı 0,72 nm olan 100'ü aşkın birim katmanın üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri, bu partiküllerin gelişigüzel bir araya toplanması ile de mineralin kendisi ortaya çıkmıştır. Tetrahedron tabakasını  $Si_4O_{10}$ , oktahedron tabakasını ise  $Al_4O_4(OH)_8$  şeklinde yazdığımızda kaolinit mineralinin kimyasal formülü  $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$  şeklinde olur. Buna göre, ideal kaolinit minerali kütlece % 46,5  $SiO_2$ , % 39,5  $Al_2O_3$  ve % 14,0  $H_2O$  içermektedir. Kristal yapısı çoğu korozif sıvıya karşı dayanıklı olan kaolinit tozu inert madde olarak kullanılır. Kaolinit katmanları arasındaki zayıf bağlanmadan kaynaklanan tabakalı yapı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görülebilmektedir <sup>[15]</sup>.

İki silika tabakasındaki bazı tetrahedronların tepeleri ile bu tabakalar arasında giren bir alümina tabakasındaki oktahedronların paralel iki yüzeyindeki köşelerden bazılarının oksijen köprüleriyle birbirine bağlanmasından Şekil 2.2'de görüldüğü gibi montmorillonit mineralinin TOT şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur. Çok sayıda TOT birim katmanının birbirine paralel olarak üst üste istiflenmesiyle montmorillonit partikülleri, bu partiküllerin gelişigüzel bir araya toplanması ile de mineralin kendisi ortaya çıkmıştır <sup>[9]</sup>. Montmorillonit, 2:1 kil minerali oranıyla smektit grupları içinde en fazla bulunan kil sınıfıdır <sup>[15,16]</sup>. Endüstride yüzey alanı ve iyon değiştirme kabiliyetleri ile tanınan montmorillonit, katalitik, sorpsiyon ve reolojik uygulamalarda ham madde olarak çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır <sup>[17]</sup>.

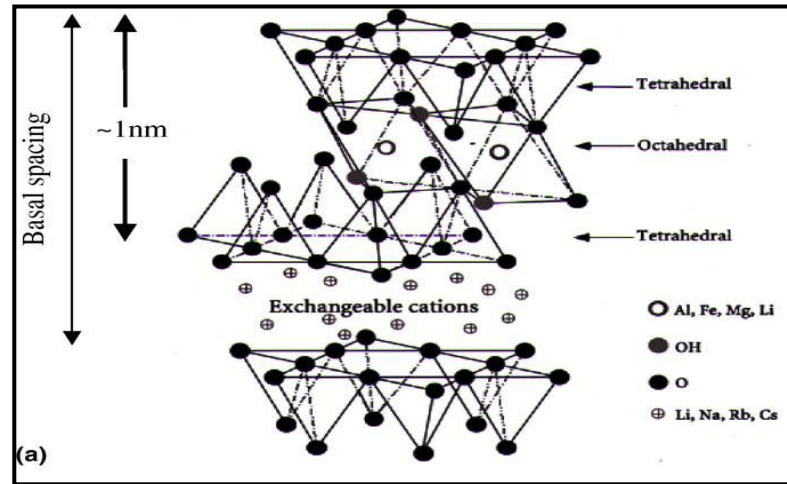
Silika tabakasındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezlerine  $Si^{4+}$  yerine  $Al^{3+}$  ve  $Fe^{2+}$  gibi, alümina tabakasındaki oktahedronların bazılarının merkezlerine ise

## 2.KİLLER

$Al^{3+}$  yerine  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Li^+$  gibi yükseltgenme basamağı daha küçük olan katyonların geçmesiyle montmorillonit minerali içinde eksi yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu eksi yük fazlalığı katmanlar arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek elektronötrallik sağlanmaktadır. Doğal olarak katmanlar arasına giren  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  ve  $Mg^{2+}$  gibi iyonlara, inorganik ve organik tüm iyonlarla yer değiştirebildiklerinden dolayı **değişebilen katyonlar** denir. Montmorillonit ve diğer kil minerallerinin ya da killerin 100 g'ı içinde bulunan değişebilen katyonların mili eşdeğer kütle sayısına **katyon değiştirme kapasitesi (CEC)** adı verilir <sup>[18]</sup>. Bazı killerin katyon değişimi kapasiteleri Çizelge 2.1' de gösterilmiştir <sup>[19]</sup>.

Çizelge 2.1. Killerin katyon değişim kapasiteleri

Kil Mineralleri	CEC (meg/100 g)
Montmorillonit	80 -150
Vermikülit	100 -150
Zeolit	170 -260
Sepiyolit-Atapulgit	20 -30
Kaolinit	3 -15



Şekil 2.2. MMT'nin geometrik yapısı <sup>[20,21,22,11]</sup>

Değişebilen katyonlar, katmanlar arasında doğal olarak bulunan su içindedirler. Montmorillonit grubu killeri 1 ile 15 kat arasında su alma kapasitesine sahiptirler <sup>[9]</sup>. Sodyum iyonu, katmanlar arasına çok miktarda suyun girerek mineralin çok şişmesine yol açarken, kalsiyum iyonu daha az miktarda suyun

## 2.KİLLER

girmesine ve mineralin de daha az şişmesine yol açmaktadır [23]. Bu nedenle su ile çok şişen sodyum montmorillonit (**Na-MMT**) ve az şişen kalsiyum montmorillonit (**Ca-MMT**) minerallerinin çoğu özellikleri birbirinden farklıdır [24,25]. Doğal Na-MMT ve Ca-MMT minerallerinin X-ışınları difraksiyonu ile belirlenen katman kalınlıkları sırayla  $d(001)=1,2$  nm ve  $1,5$  nm civarındadır. Katmanlar arasındaki suyun uzaklaştırılmasıyla  $0,9$  nm civarına düşen katman kalınlığı değişebilen katyonlar yerine büyük inorganik ve organik iyonların girmesiyle  $2,8$  nm'ye dek yükselebilmektedir. İyon değişimi ile Na-MMT ve Ca-MMT birbirine tersinir olarak dönüştürülebilmektedir.

Katmanlar arasındaki su ve değişebilen katyonlar göz önüne alınmadığı zaman montmorillonit mineralinin kimyasal formülü  $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  şeklinde verilebilir. Montmorillonitin en genel formülü ise  $\text{Si}_8(\text{Al}_{3,31}\text{Mg}_{0,66})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$  şeklinde yazılabilir. Burada  $\text{M}^+$  değişebilen katyonları,  $n$  ise katmanlar arasındaki suyun mol olarak miktarını göstermektedir. İzomorfik iyon değişimleri ile montmorillonitten doğal olarak türemiş olan kil mineralleri **smektit grubu** içinde toplanmıştır. Smektit grubunun bazı elemanlarının isimleri ve formülleri Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Smektit grubunun bazı elemanlarının isimleri ve formülleri

Na-montmorillonit	: $\text{Si}_8(\text{Al}_{3,31}\text{Mg}_{0,66})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0,66}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}^*$
Ca-montmorillonit	: $\text{Si}_8(\text{Al}_{3,31}\text{Mg}_{0,66})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Ca}_{0,33}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Beidellit	: $(\text{Si}_{7,33}\text{Al}_{0,67})\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0,67}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Nontronit	: $(\text{Si}_{7,33}\text{Al}_{0,67})\text{Fe}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0,67}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Saponit	: $(\text{Si}_{7,37}\text{Al}_{0,67})\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0,67}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Vermikulit	: $(\text{Si},\text{Al})_8(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Mg}_{0,7}^{2+}$ (veya $\text{Na}_{1,4}^+$ ). $n\text{H}_2\text{O}$

\*n mol  $\text{H}_2\text{O}$  minerallerinin gözenekleri içinde doğal olarak bulunmakta ve zeolitik su adını almaktadır

Saf veya safa yakın kil minerallerine doğada çok az rastlanmaktadır. Oluşumları sırasında ya da oluştuktan sonraki doğal olaylar sırasında kil mineralleri birbiri ve kil dışı mineraller ile karışmaktadırlar. Kil minerallerinin ağırlıkta olduğu

## 2.KİLLER

---

bu karışımlara genel olarak kil adı verilmektedir. Bir kil içinde en çok bulunan kil mineraline ana mineral denir.

### 2.2. Organokiller

Kil mineralleri ve özellikle smektitler içindeki değişebilen katyonların genellikle 6 ile 18 karbon atomu içeren alkilamonyum, dialkilamonyum ya da kuarterner amonyum katyonları ile yer değiştirmesinden organokiller oluşmaktadır. Büyük organik ya da inorganik katyonlarla katmanları arası açılarak daha elastik hale getirilmiş olan killere **pileli killer** adı verilmektedir.

Değişik organik maddelerle etkileşen killer, farklı özelliklerdeki organokilleri oluşturmaktadır. Bu etkileşme, insanların killeri ilk kullanmaya başladıkları zamandan beri bilinmektedir. M.Ö. 185 yıllarında ilk kez Çin'de yapılmaya başlanan porselenin ince cidarlı olması için ürenin kullanılması kil-organik madde etkileşmelerine örnek olarak gösterilebilir. Kil-organik madde etkileşimleri üzerindeki araştırmalar kil minerallerinin yapılarının aydınlatılmasından sonra 1940 yıllarında başlamıştır. Organik katyonlarla killerin yüzey özelliklerinin istenilen yönde değiştirilmesi için çalışmalar sürdürülmektedir.

Kil-organik madde etkileşmelerinin doğa ve endüstrideki önemi büyüktür. Topraktaki bitki ve hayvan kalıntılarında türeyen bazı organik bileşiklerin bozunmaları sonucunda oluşan ürünleri kil mineralleri kuvvetle adsorplamaktadır. Bu etkileşme ile kil ve organik madde arasında bir köprü meydana gelir ve bunun sonucunda da toprağın nem oranı ve havalanma gibi özellikleri değişir. Diğer yandan mantar öldürücü (herbisit) ve böcek öldürücü (insektisit) gibi biyolojik aktif bileşikler kil tarafından adsorplanarak inaktif hale geçtikleri gibi değişik şartlarda tekrar aktif hale gelirler ya da kil yüzeyinde katalitik parçalanmaya uğrayarak zehirli etkilerini tamamen kaybederler. Topraktaki önemi yanında endüstride de özellikle jelleştirici olarak kullanılan organokil kompleksleri, adsorplanmış moleküller, iyonlar ya da polimerler ile kil minerali arasındaki etkileşmeler termodinamik, elektrokimyasal, kromotografik ve spektroskopik yöntemlerle araştırılmaktadır.

Organokiller, tabakaları arasına giren organik katyonun büyüklüğüne ve şekline bağlı olarak farklı iki yapı göstermektedir. On karbon atomundan daha uzun zincir yapısına sahip organik katyonlar katmanlar arasına girdiğinde ayrı bir tabaka

## 2.KİLLER

---

şeklinde mineral yüzeyinde yer almaktadır. Bu katyonların yapıya girmeleri sonucunda d(001) katman kalınlığı montmorillonitte 1,79 -2,29 nm, vermikulit mineralinde ise 2,8 nm değerine ulaşmaktadır. On karbon atomundan daha kısa zincir uzunluğuna sahip organik katyonlar katmanlar arasına girdiğinde bazı alanlar boş kalır. Bu şekilde olan yerleşim sonucunda yüzeyin bu katyonlar tarafından kaplanmayan kısımları hidrofilik, kaplanan kısımları ise hidrofobik karakter gösteren amfibik özellik taşımaktadır. Kısa zincirli organik katyonların yapıya girmesi sonucunda d(001) katman kalınlığı 1,38 -1,52 nm değerlerine ulaşmaktadır [13].

Doğal killerde eksi yük fazlalığı değişebilen katyonlar ile dengelenmektedir [25]. Değişebilen katyonların genel olarak sulu ortamda kolayca hidratlaşabilmesi ve kildeki Si-O gruplarının polar özeliğe sahip olmasından dolayı mineral yüzeyleri hidrofilik yapıdadır. Bu nedenle, doğal killer aromatik hidrokarbonlar gibi iyonik olmayan organik kirleticiler tutamamaktadır. İyon değişimi ile anorganik katyonların organik katyonlarla yer değiştirmesi sonucu mineral yüzeyi hidrofilik yapıdan organofilik yapıya dönüşmektedir.

Organokillerin hazırlanmasında genellikle alkilamonyum, dialkilamonyum yanında daha çok kuarterner amonyum katyonları kullanılmaktadır. Bu katyonların farklı alkil ya da aromatik hidrokarbon grupları içermesi farklı reolojik ve yüzey özelliklerine sahip organokillerin ortaya çıkmasına yol açmaktadır.

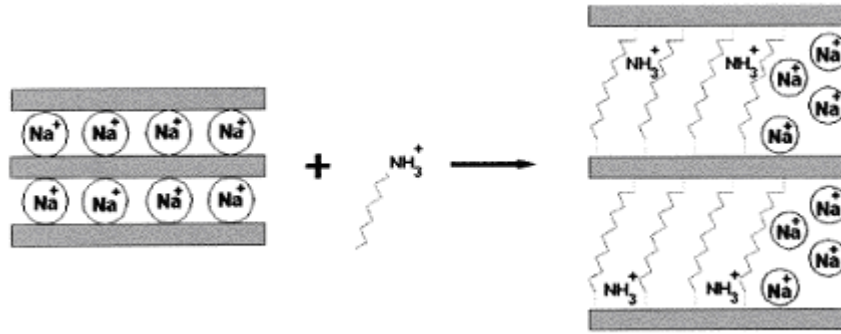
Organokillerin hazırlanmasında kullanılan organik katyonların büyüklüğü ve kilin tabakaları arasındaki moleküler diziliş şekline göre organokilin adsorplama özellikleri değişmektedir. Alkil zincir uzunluğuna ya da hidrofobik karakterine göre killer organofilik ve yüzeye adsorplayıcı killer olmak üzere iki bölümde incelenmektedir.

Büyük R gruplu  $[(CH_3)_3NR]^+$  ya da  $[(CH_3)_2NRR']^+$  genel formülüne sahip kuarterner amonyum katyonları ile oluşturulan organokillere **organofilik killer** denir [21]. Bu organokillere örnek olarak  $R = C_{16}H_{33}$  olan hegzadesiltri-metilamonyum (HDTMA),  $R=C_{12}H_{25}$  olan dodesiltrimetilamonyum (DDTMA) ve  $R=C_9H_{19}$  olan nontrimetilamonyum katyonları ile hazırlanan killer verilebilir. Bu büyük katyonlar kildeki  $Na^+$  ve  $Ca^{2+}$  gibi değişebilen katyonlarla yaklaşık olarak stokiyometrik

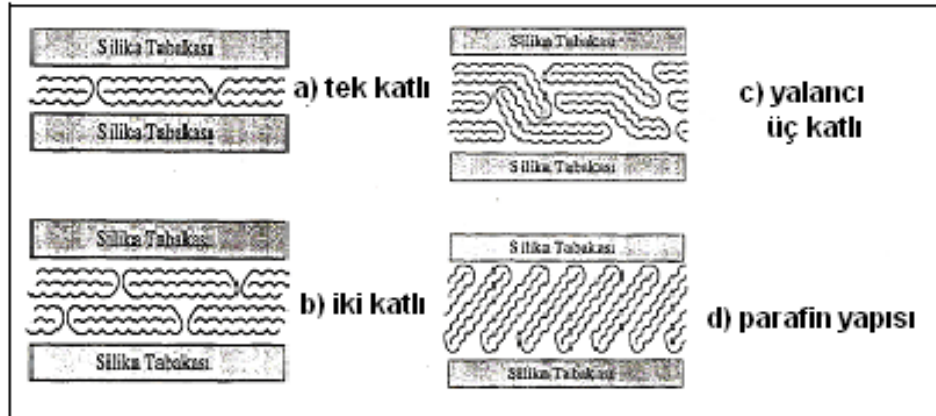
## 2.KİLLER

oranlarda yer değiştirebilmektedir. Herhangi bir kuarterner amonyum tuzu ile hidrofilik kilin iyon değişim tepkimesinin şematik gösterimi Şekil 2.3 'de verilmiştir.

Kil katmanları arasına giren alkilamonyum, dialkilamonyum ya da kuarterner amonyum katyonlarının yönlenme şekilleri katyonun büyüklüğüne yani alkil zincir uzunluğuna ve mineralin yük yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Mineralin tabaka yüzeylerindeki değişebilen katyonlara eşdeğer, eksi yük fazlalığına yük yoğunluğu denmektedir.



Şekil 2.3. Herhangi bir kuarterner amonyum tuzu ile hidrofilik kilin iyon değişim tepkimesinin şematik gösterimi



Şekil 2.4. Alkilamonyum katyonlarının tabakalar arası alanda yönlenme şekilleri <sup>[34]</sup>

## 2.KİLLER

---

Bu katyonlar tabakalar arası alanda tek katlı, iki katlı, psödo üç moleküler (sahte üç katlı) ya da parafin yapısı halinde dizilebilmektedir. Bu yönlenmeler Şekil 2.4'de görülmektedir <sup>[26]</sup>.

Yük yoğunluğu azlığında kısa zincirli katyonlar tek katlı olarak dizilmektedir. Eğer alkilamonyum zinciri yüke göre büyük ya da belirli bir zincir sayısında yük yoğunluğundan fazla ise alkilamonyum katyonları iki katlı biçimde dizilmektedir. Yük yoğunluğu daha fazla ise psödo üç moleküler, yük yoğunluğunun aşırı olması halinde parafin yapısı şeklinde yerleşmektedir.

Büyük organik katyonlar kil yüzeyine yerleştiğinde, alkil hidrokarbon gruplarından (R) türeyen bir organik faz oluşmaktadır. Bu organik faz iyonik olmayan organik maddeler özellikle organik kirleticiler için bir dağılım ortamı oluşturmaktadır. Mekanizma olarak bu işlem, hekzan ya da oktanol gibi organik çözücüler içinde iyonik olmayan organik bileşiklerin çözünmesine benzemektedir. Ancak, burada organik dağılım fazı kil yüzeyinde sabit bulunmaktadır.

Organokilleri elde etmek için çeşitli organik katyonlar kullanıldığı gibi değişik polimerik maddeler ve organik asitlerde kullanılabilir. Bu şekilde elde edilen killerin adsorplama kapasitesi ve gözenek yapısı gibi yüzey özellikleri, tabakalar arasına giren maddenin büyüklüğüne ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

Organosmektitlerin tabakalar arası uzaklık, yüzey alanı ve gözeneklilik gibi yüzey özellikleri, tabakalar arasına giren alkil, dialkil ya da kuarterner amonyum katyonunun büyüklüğüne (alkil zincir uzunluğuna) bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak, alkil zincir uzunluğunun artması ile tabakalar arası uzaklık artarken yüzey alanı azalmaktadır. Ancak gözeneklilik ise fazla değişmemektedir.

### 2.2.1. Organokillerin Kullanım Alanları

Organokiller özellikle organomontmorillonitler, organik sistemlerin reolojik özelliklerini etkileyerek jelleşmeyi kolaylaştırmaktadır. Bu yüzden boya, tutkal, mürekkep, gress, ilaç, yağ ve kozmetik endüstrisi yanında petrol ve doğal gaz sondajlarında sondaj çamuruna katılarak kullanılmaktadır<sup>[23]</sup>. Farklı kaplama alanlarında kullanılan organokiller, elektrokimyasal olarak yüzey kaplama işlemlerinde de kullanılmaktadır.



## 2.KİLLER

---

Organomontmorillonitler, bazı organik tepkimeler için katalizör ve seçici heterojen katalizör olarak kullanılmasının yanında hava ve su kirliliğini giderme işlemlerinde de kullanılmaktadır. Ayrıca organokiller, kirli toprakların temizlenmesinde ve membranlarda da kullanılmaktadır <sup>[13]</sup>.

### 2.2.2. Killerle Organik Maddeler Arasındaki Etkileşim Türleri

Killer, birçok inorganik ya da organik bileşiklerle etkileşerek farklı özelliklere sahip kompleks yapılar oluşturabilmektedir. Kil-organik madde etkileşimleri silika tabakaları, inorganik katyonlar, su ve organik moleküller arasında olmaktadır. Organik moleküller ve silikat yüzeyi arasındaki etkileşme elektrostatik olmasına rağmen fiziksel ve kolombik olmayan kuvvetler de bu etkileşmeye katkıda bulunmaktadır. Kil minerali ve adsorplanan organik madde arasındaki kimyasal etkileşim, organik molekülün yapısı (molar kütle ve zincir uzunluğu gibi) yanında organik moleküldeki hidrofobik gruplar (-C-C-), pozitif yüklü gruplar ( $-NH_3^+$ ), negatif yüklü gruplar ( $-COO^-$ ,  $-SO_3^-$ ), elektronegatif gruplar ( $-C=O$ ,  $-C-O-C$ ,  $-OH$ ) ve  $\pi$  bağları ( $-C=C-$ , aromatik halkalar) gibi fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişmektedir.

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

İyon değişimi katyon ve anyon değişimi şeklinde iki türlü olmaktadır. Kil mineralleri eksi yük içerdiğinden anyon değişimi katyon değişiminden çok daha zor gerçekleşmektedir.

Kil, yüzeyinde birçok bileşik protonlanma ile adsorlandıktan sonra katyonik hale gelebilmektedir. Organik bileşiğin kil yüzeyinde katyonik ya da moleküler halde olması kil yüzeyinin asitliğine bağlı olarak değişmektedir. Kil üzerinde adsorplanan organik baz miktarının katyon oluşumu için kullanılan protonların sayısından fazla olduğu durumlarda, bir proton iki baz molekülü tarafından ortaklaşa kullanılmaktadır. Bunun sonucunda tabakalar arası düzlemde yarı tuz (hemisalt) şeklinde adlandırılan katyonlar oluşmaktadır.

## 2.KİLLER

---

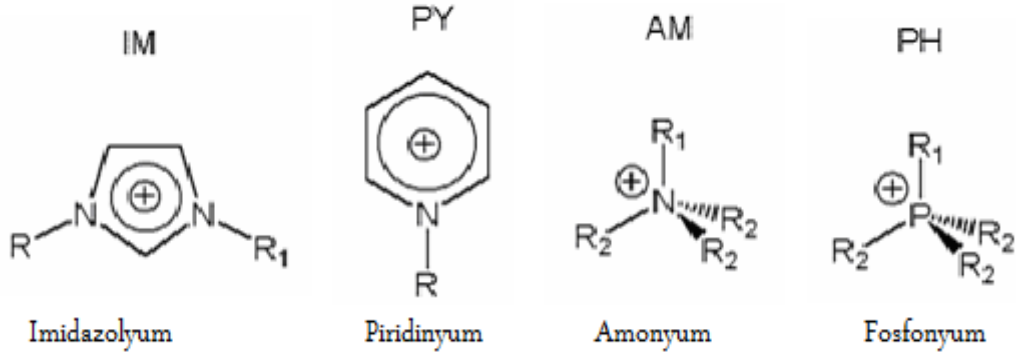
Kil mineralleri ile organik moleküller arasındaki etkileşme ile oluşan hidrojen bağı, kil mineralindeki bir su molekülü üzerindeki değişebilen metal katyonuna bir polar organik molekülün bağlanmasıyla olabildiği gibi, kil mineralinin alümina (Al - OH) ve silika (Si - O) tabakalarının dıştaki hidroksillerine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

Kil mineralindeki değişebilen katyonlar, metal ve özellikle d orbitali dolmamış olan geçiş metalleri katyonları olduğunda, anyonlarla ya da iyonik olmayan polar organik moleküllerin fonksiyonel gruplarındaki N ya da O gibi bazı elektron vericiler ile koordine kovalent bağ oluşturmaktadır. Burada değişebilen katyonlar, klasik koordinasyon kompleksleri oluşturmayıp, iyon-dipol oluşumu ile polar moleküller etkileşmektedir. Bu tip sistemlerde en önemli durum ligand değişimidir. Kil mineralindeki su ile alkol arasında böyle bir değişim olmaktadır. Zayıf fiziksel kuvvetler ya da dispersiyon kuvvetleri bütün atomlar, iyonlar ya da moleküller arasında bulunduğundan dolayı kil mineralindeki değişebilen iyonlar ile organik moleküller arasında bu kuvvetlerin etkisi görülmektedir.

### 3. İYONİK SIVILAR

İyonik sıvılar, 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda eriyebilen organik tuzlardır [27]. Özellikle, oda sıcaklığında sıvı olan tuzlar “oda-sıcaklığı iyonik sıvıları” veya OSİS (RTIL) olarak adlandırılırlar [28].

İmidazolyum halojenalüminat tuzlarının en önemli özelliği alkil gruplarının ve imidazolyum, piridinyum halojeninin halojenalüminata oranının değiştirilmesi ile eriyiğin asitliği, erime noktası ve viskozitesi ayarlanabilmektedir. İyonik sıvıların en dikkat çekici özelliklerinden biri de madde miktarında azalma olmadan direk damıtılarak ayrıştırılabilmeleri ve geri dönüşümlerinin sağlanmasıdır [29]. İyonik sıvıların fonksiyonel yapıları aşağıda yer almaktadır.



Şekil 3.1. İyonik sıvıların fonksiyonel yapıları [28]

Keşif tarihi ve ilk keşfedenin yanı sıra, ilk iyonik sıvının hangisi olduğu halen tartışılmaktadır. İlk bilinen iyonik sıvılardan biri [EtNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> [NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (e.n. 12 °C) olup, 1914 yılında sentezlenmiştir. Ancak, bundan uzun bir süre sonra, elektrolit amaçlı kullanılmak üzere 1,3-dialkillimidazolyum veya 1-alkilpiridinyum halojenlerinin karışımlarından oluşan iyonik sıvılar geliştirilmiştir. İyonik sıvıların, neme karşı duyarlılıkları ve az da olsa asidik veya bazik özellik taşımaları dezavantaj olarak tanımlanmaktadır. 1992’de Wilkes ve Zawarotko, heksaflorofosfat [PH<sub>6</sub>]<sup>+</sup> ve tetrafloroborat[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> gibi nötral anyonların alternatifi ile birlikte iyonik sıvıların hazırlanışında yeni bir çalışma başlatmışlardır. Bu çalışma, iyonik sıvılara nemli ortamlarda kararlı bir yapı kazandırması ve nötral anyon olması yönüyle, geniş bir uygulama alanı sunmuştur.

### 3. İYONİK SIVILAR

---

İyonik sıvıların önemli özellikleri arasında ölçülemeyecek derecede düşük buhar basınçları, yanmazlık, termal kararlılık, geniş sıvı aralığı ve farklı maddeleri çözebilmeleri yer almaktadır. Geleneksel organik çözücülerde olduğu gibi kimyasal reaksiyonların çoğu, Diels-Alder reaksiyonları ve Friedel-Craft reaksiyonları gibi reaksiyonlar, iyonik sıvılar içerisinde gerçekleşebilmektedir. Son zamanlarda, iyonik sıvıların, biyo katalizler için çok yararlı olduğunu gösteren birçok çalışma mevcuttur. İyonik sıvıların bir diğer önemli özelliği ise, su ve organik çözücülerle, anyon seçimi ve katyon üzerindeki yan zincir uzunluklarının ayarlanabilmesi ile uyum içerisindedir. Ayrıca ligand, asit veya bazla fonksiyon kazanmakta ve kararlı karbenlerin hazırlanmasında indikatör tuzlar olarak kullanılmaktadırlar. Bu özellikleri nedeniyle iyonik sıvılar, organik kimya, elektrokimya, kataliz, fizikokimya ve mühendislik gibi çoğu alanda büyük dikkat çekmektedirler.

İmidazolyum iyonik sıvıları içinde farklı türlerin çözünürlüğü, genel olarak polariteye ve hidrojen bağlanma yeteneğine bağlıdır. Basit alifatik bileşikler iyonik sıvılarda çok az çözünürler, aksine olefinler her nasılsa büyük oranda çözünmekte ve aldehitler tamamen karışmaya uygundur. Bu durum, bir fazlı katalizlerde hidrojenasyon ve hidrokarbonilasyon prosesi gibi ürünlerin ve reaktan olmayan maddelerin kolayca ayrılmasında kullanılabilir. Gaz çözünürlüğü de aynı şekilde açıklanabilir. Bununla birlikte karbon dioksit gazı istisnai olarak çoğu iyonik sıvıda çözünebilmektedir. Karbon monoksit ve hidrojen ise çok daha az çözünmektedir [29].

#### 3.1. İyonik Sıvıların Sentezi

Yakın zamana kadar oda sıcaklığı iyonik sıvıları, (RTILs) nadir olarak çalışılmıştır. Fakat günümüzde oda sıcaklığında veya yakınlarında eriyebilen pek çok tuz şeklinde iyonik sıvılar bilinmektedir. Genel olarak iyonik sıvılar ya organik tuzlar veya en azından bir organik öge içeren karışımdan ibarettir.

İyonik sıvıların erime nokta sınırını belirleyen güvenilir bir kaynak yoktur. Gelişi güzel olarak tanımlanmıştır. Oda sıcaklığı olan 20 °C ila 30 °C arasında eriyebilen sıvılar oda sıcaklığı iyonik sıvıları olarak tanımlanmaktadır. Bu gelişti güzel bir tanım olarak kabul edilmektedir.

### 3. İYONİK SIVILAR

---

İyonik sıvıları hazırlamak için iki temel yöntem vardır. Halojen tuzlarının gümüş, 1A grubu metalleri veya amonyum tuzlarının asit baz dengesi ile değişimini içermektedir. Birçok alkil amonyum tuzları ticari olarak bulunabilmektedir. Bununla birlikte uygun alkilhalojenür ve aminlerin basit tepkimesi ile genel olarak hazırlanabilmektedir. Piridinyum ve imidazolyum tuzlarının hazırlanması benzer yöntemler içermektedir. Uçucu alkilhalojenürler [emim]Cl ([emim]<sup>+</sup> 1-metil-3-etilimidazolyum katyonu) örneğinde olduğu gibi kapalı tüplerde hazırlanabilmektedir. Diğer taraftan uzun karbon zincirli sübstituenteler içeren iyonik sıvılar örneğin [bmim]Cl ([bmim]<sup>+</sup> 1-metil-3-*n*-bütilimidazolyum katyonu) refluks yani geri akım şartlarında ısıtılarak hazırlanması en çok kullanılan yöntemdir.

1992 yılında yeni ilk iyonik sıvı olan [emim]BF<sub>4</sub> metanol içerisinde [emim]I 'ün AgBF<sub>4</sub> ile etkileştirilmesi ile hazırlandı. Bu tuzu erime noktası 12°C'dir. Aseton içerisinde daha ucuz olan NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> ile de hazırlanabilmektedir. Kolayca hazırlanabilmesi, neme karşı kararlılığı organik çözücülerde çözünebilmesi kullanımını artırmıştır. [emim]PF<sub>6</sub> yine [emim]Cl'un HPF<sub>6</sub> ile tepkimesinden hazırlanmaktadır. Bu tuzun erime noktası 60 °C civarındadır. Bu sıcaklık [emim]BF<sub>4</sub> 'ın daha fazla tercih edilmesine neden olmaktadır.

Tiyosiyanat, nonaflorobütansülfonat, tris((triflorametil)sülfonil)imid, tris((triflorametil)sülfonil)metid, trifloraasetat ve heptaflorabütanoat tuzları hepsi iyon değişim yöntemi ile hazırlanmaktadır. Bu yöntem yeni iyonik sıvıların hazırlanmasında oldukça başarılıdır.

Tetraalkilamonyum tetrakilboridler, tetraalkilamonyumbromür tuzlarının lityumtetra-alkilboridlerin metatez tepkimeleri ile ilk kez hazırlanmışlardır. Hem amonyum katyonu hem de borid anyonu asimetrik bir şekilde sübstitüye olmaları nedeniyle bunları satın almak yerine sentezlenebilmektedir. Tetraalkilboran kuru hekzan içerisinde uygun alkililyum ile etkileştirilerek sentezlenebilmektedir. Diğer iyonik sıvılar karşılık geldiği amin bileşiklerinin kuarternizasyonu ile hazırlanmaktadır. Metiltriflat stokiometrik miktarda 1-alkilimidazolün 1,1,1-triklormetan içerisinde tepkimesi ile hazırlanmaktadır. Metiltriflat neme karşı hassas olması nedeniyle tepkime ancak susuz şartlarda gerçekleşebilmektedir.

Monoalkilamonyum nitrat tuzlarının en iyi sentez yöntemi; sulu aminlerin nitrik asit ile nötralizasyon tepkimesidir. İyonik sıvı aşırı suyun vakum ile

### 3. İYONİK SIVILAR

---

uzaklaştırılması sonucu elde edilir. Benzer tepkime tetraalkilamonyum hidroksitin eşit molar sülfirik asit ile tepkimesinden tetraalkilamonyum sülfonat içinde uygulanabilir. İyonik sıvının saflaştırılması, asetonitril ya da tetrahidrofuran içerisinde çözmek ve 24 saat aktif kömür ile etkileştirerek son olarak vakumda çözgenin uzaklaştırılması basamaklarını içermektedir.

İyonik sıvıların hazırlanmasında son metod halojen tuzları ile metal halojenürlerin etkileştirilmesidir. Bu yöntem ile halojenalüminat (III) ve klorobakırat (I) iyonik sıvıları hazırlanmaktadır. Özellikler klorobakırat (I) iyonik sıvıları oksijene karşı çok hassas olarak davranırlar ve bu nedenle yaygın kullanılan bir yöntem değildir.

#### 3.2. Oda Sıcaklığı İyonik Sıvıları

Oda sıcaklığı iyonik sıvıları, amonyum iyonları ve N-metil-N-alkilprolidinyum, 1-alkilpiridinyum, 1-alkil -3-metilimidazolyum gibi asimetric katyon ve türevlerinden oluşmaktadır. Basit halojenlerden oluşan, yüksek erime noktalarında, genelde tetrafloroborat, hekzaflorofosfat ve bi-triflorosülfonimid, triflat veya tosilat gibi büyük organik anyonlara dönüşen, çok farklı anyonlar kullanılmaktadır. Format, alkil sülfat veya glikolat gibi halojanlenmemiş basit organik anyonların kullanımı ile iyonik sıvıların kullanımının çok ilgi çekici örnekleri bulunmaktadır. Örnek olarak; 1-bütül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat veya bir imidazol iskeleti ile [bmim][BF<sub>4</sub>]'in erime noktası yaklaşık -80 °C olup, oda sıcaklığında yüksek viskozitede renksiz bir sıvıdır.

Dikkat çekici olan diğer bir husus da, iyonik sıvıların, koordinasyon gruplarının bir araya getirilmesi ile elde edilebilmesidir; örneğin hem anyon hem de katyon, nitril grupları ile (CN-IL) bulunabilmektedir. Muhtelif paladyum katalizi ile katalizlenmiş C-C birleşme reaksiyonları, fonksiyonel olmayan iyonik sıvılara göre, CN-IL ile en iyi şekilde dengelenen paladyum nano partikülleri ile yapılmaktadır. Bu fonksiyonlandırma işlevi, katalitik aktiviteyi ve geri kazanımı arttırılabilmektedir.

### 3. İYONİK SIVILAR

#### 3.3. Kullanım Alanları

Oda sıcaklığı iyonik sıvılar arasında en dikkat çekicileri  $[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$ ,  $[\text{emim}]\text{NO}_3$ , ve  $[\text{emim}]\text{ClO}_4$  dür. Özellikle iyi kurutuldukları durumlarda patlayıcı özellik sergilerler. Bu türler ile çalışıldığında oldukça dikkatli olunması gerekir.

İyonik sıvıların uçucu özellikleri olmadıklarından genelde bu sıvıların çevre ve insan sağlığı üzerinde daha az etkiye sahip oldukları düşünülmektedir. Böylelikle çevre kimyasında çözücü olarak kabul edilmektedirler.

İyonik sıvılar son zamanlarda uçucu, kirlilik yapıcı hidrokarbon çözücülerle, bazı endüstriyel prosesler de yer değiştirmiştir. Nükleer yakıtların ve radyoaktif atıkların güvenli olarak işletilebilmesi için iyonik sıvıların kullanımından yararlanılmaktadır. Nötral çözücülere kıyasla iyonik sıvıların viskozitesi çok daha fazladır. Bu nedenle Şekil 3.2’de görüldüğü gibi enzim katalizinde, nükleer yakıt tasarrufunda, pillerin şarj edilmesinde, güneş enerjisinin dönüştürülmesinde, yakıt temizleme işlemlerinde, endüstriyel çözeltiler gibi birçok alanda kullanımları mümkündür.



Şekil 3.2. İyonik sıvıların kullanım alanları <sup>[28]</sup>

## 4.POLİMERLER

### 4. POLİMERLER

Polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu elde edilen uzun zincirlerden oluşmuş dev moleküller topluluğu ya da makro moleküllerdir <sup>[31]</sup>. Çağdaş yaşamın her aşamasında yoğun şekilde kullanılan polimerler yüksek mol kütleli bileşiklerdir.

Önceleri gündelik eşya yapımında ya da endüstride çok temel uygulamalarda kullanılan polimerler, bugün uzay teknolojisindeki araştırmalardan, biyotıp alanında yapay organ yapımına, tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınım kullanılmalarından, biyobozunur polimerik atel yapımına kadar değişen çok geniş bir aralık içerisinde kullanılmaktadır. Polimerlerin bu kullanım alanlarındaki çeşitlilik, yeni polimerler üretmek ve yeni kullanım alanlarının ortaya çıkarılması üzerinde çok yoğun ve çeşitli araştırmalar yapılmasına neden olmuştur <sup>[7]</sup>.

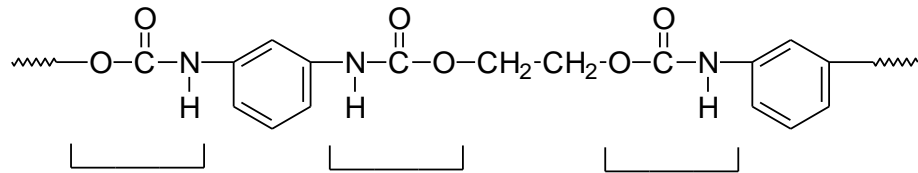
Bu çalışmada polimer olarak poliüretan kullanıldı.

#### 4.1. Poliüretan

Termoplastik poliüretan (ve poliüretanüre) türündeki polimerlerin sentezlenmeleri, karakterizasyonları ve kimyasal yapı-morfoloji-özellik ilişkileri hem akademik, hem de endüstriyel araştırmacılar tarafından üzerinde en çok çalışılan araştırma konuları arasında geliyor.

Bunun en önemli nedeni, poliüretan sentezinde kullanılabilen çok fazla sayıda ve değişik yapıda monomer bulunması ve bunların farklı oranlarda tepkimeye girmeleri sonucu çok farklı özelliklere sahip olan polimerlerin üretilmesidir <sup>[31]</sup>.

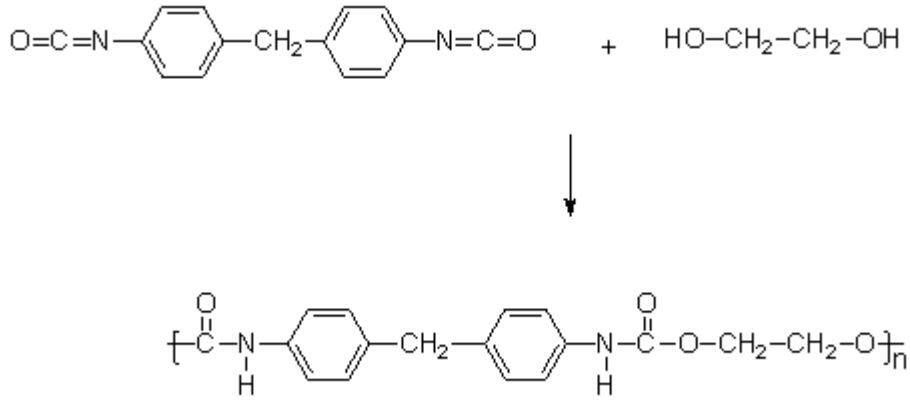
Poliüretanlar, genellikle diizosiyanat ve poliollerin kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilen çok geniş bir polimer ailesidir. Polimer zincirinde tekrarlanan birim Şekil 4.1' de gösterilen üretan gruplarıdır (O-C=O-NH-R). Çeşitli glikoller veya diaminler kullanılarak, dallanmış veya çapraz bağlı, hem termoplastik hem de termoset poliüretan üretimi mümkündür.



Şekil 4.1. Poliüretanlarda tekrarlanan birim.



#### 4.POLİMERLER



**Şekil 4.2.** Poliüretan sentezi

Poliüretan sentezinde üretan oluşum reaksiyonları katalizör varlığında çok hızlı ve yüksek verimle gerçekleşir ve ekzotermiktir. Şekil 4.2’de 4.4-diizosiyanat difenil metan ile etilen glikol arasındaki üretan oluşum reaksiyonu poliüretan sentezine örnek olarak verilmiştir. İki fonksiyonel uca sahip monomerler oldukça reaktif olduklarından hızlı bir kondenzasyon reaksiyonu ile başlangıç hammaddelerinin tamamı reaksiyona girer, istenmeyen yan ürün oluşumu söz konusu değildir.

**Çizelge 4.1.** Poliüretan üretiminde kullanılan izosiyanatlara örnekler

Bileşik İsmi	Kaynama Sıcaklığı (°C)	Molekül Ağırlığı (g/mol)
2,4-Toluen diizosiyanat	120	174
Hekzametilen diizosiyanat	140	168
Fenil izosiyanat	165	119
Metil izosiyanat	38	71
	115	99

Poliüretan köpükler, polimerizasyon karışımına şişirme ajanlarının ilavesi soy gaz çıkışı sağlanarak üretilir. Esnek köpüklerin hazırlanması için ortama su ilavesi yeterlidir. Su izosiyanat ile reaksiyona girer ve köpük oluşumunu sağlayan karbondioksit gazı çıkar. Sert köpükler için şişirme ajanı olarak reaksiyon ortam

## 4.POLİMERLER

---

sıcaklığında gazlaşan bileşikler olarak hidrokloroflorokarbonlar, hidroflorokarbonlar ve pentanlar örnek olarak verilebilir.

### 4.1.1.Termoplastik Poliüretanlar

Termoplastik poliüretanlar kuru pellet veya granül halinde temin edilen ve termoplastik polimerlerin işlenmesinde kullanılan ekstrüzyon, baskılı transfer ve enjeksiyonla kalıplama, şişirme ile kalıplama üfleme ile film oluşturma kalenderleme ısıll şekillendirme vb, gibi standart işleme teknikleri hemen hemen hepsiyle bir son işlem gerektirmeksizin şekillendirilebilir. Termoplastik poliüretanlardan, sert veya yumuşak parçacıklar takviyesiyle yeni polimerler elde edilebilir <sup>[46]</sup>.

### 4.1.2.Termoset Poliüretanlar

Termoplastik poliüretanlardan farklı olarak termoset ürünlerin hazırlanması için iki bileşen, oligomerik yapıdaki polioll ve diizosiyanatlar ayrı ayrı satın alınır ve ürünler genellikle reaktif enjeksiyon kalıplama tekniği ile üretilir.

O. Bayer 1937 yılında ilk kez diizosiyanatlarla polioller reaksiyona sokarak poliüretan sentezini gerçekleştirmiştir. Bayer'in bu çalışması Perlon ticari adıyla ilk poliüretan esaslı sentetik fiberlerin endüstriyel üretimini sağlamıştır. Aynı yıllarda ABD'de DuPont araştırmacıları izosiyanatların reaksiyonlarını araştırmaya başlamışlardır. 1942 yılında H. Pinten orta derecede dallanmış alifatik hidroksi poliesterleri diizosiyanatlar ile reaksiyona sokarak daha yumuşak ve kauçuğumsu ürünlerin hazırlanmasını gerçekleştirmiştir. Doğrusal ve orta derecede dallanmış hidroksipoliesterlerin diizosiyanatlar ile reaksiyonlarının incelenmesi ve ardından bu ara ürünlerin su, dioller, diaminler ve reaktif hidrojen içeren diğer bileşikler ile etkileştirilmesiyle çok geniş kullanım alanına sahip sert ve yumuşak köpükler, kalıp bileşikleri, sert ve esnek kaplama malzemeleri vb, gibi ürünlerin üretilmesi, mümkün olmuştur. 1947'de Almanya'da poliüretan yapıştırıcı, kaplama ve köpük malzemeleri kullanıma girmiştir. ABD'de Lockheed firması sert poliüretan köpük üretiminin gerçekleştirmiştir. Bayer 1950'de ürettiği poliüretan elastomerler ve 1952'de esnek poliüretan köpüğü geliştirilmesi sonucu ABD'de özellikle otomobil

#### 4.POLİMERLER

---

ve yapı endüstrisindeki talep artışına paralel olarak poliüretanların kullanımını artmıştır. 1952'den 1954'e kadar olan yıllarda Bayer'in poliester-diizosiyanat esnek köpüklerin uygun makineleri yapmasıyla plastik sektöründe işleme teknik açısından oldukça büyük gelişmeler olmuştur. ABD'de 1957'de polieter ve poliollerdeki gelişmeler, poliüretan teknolojisinin yükseliş grafiğini artan bir şekilde değiştirmiştir. 1993 yılında ABD ve Batı Avrupa'da üretilen poliüretan miktarı yaklaşık 350 bin tona ulaşmıştır.

Bu çalışmada polimer-kil nanokompozit elde etmek için köpük halindeki poliüretan polimeri kullanıldı. Poliüretan ailesinin üyeleri çok farklı özelliklerinden dolayı çok farklı alanlarda yaygın olarak kullanılır. Çeşitli formdaki poliüretan kullanım alanları polimer sertliğine ve köpük yoğunluğuna göre değişmektedir.

Poliüretanların kullanım alanları şöyle özetlenebilir. Otomotiv endüstrisinde oturma koltukları, otomobil içi ses izolasyon malzemeleri, gösterge tablosu, direksiyon ve iç düzen aksamları poliüretan elastomerlerden üretilir. Buzdolapları derin dondurucular, soğutma kabinleri ve soğutma yapabilen araçların izolasyon malzemeleri poliüretandır. Yapı panelleri ve tablolar, paketleme, spor ve oyun sahalarının zeminleri poliüretanlardan hazırlanır. Kaplama ve yapıştırıcılar ile ilgili endüstri dallarında altyapı uygulamaları, ev, işyeri ve dersanelerdeki yüzeylerde koruma amaçlı kaplama malzemesi olarak poliüretan malzemeler kullanılır. Poliüretan yapıştırıcılar kauçuk, tekstil deri gibi esnek malzemelerin yapıştırılması ve metal-metal-plastik tabakalarının yapıştırılmasında uygulanır. Evsel veya ticari olarak kullanılan bina duvarların (iç ve dış) ve çatıların izolasyonu ve boşlukların doldurulmasında, çatı, işlenmiş depo ve boruların izolasyonlarda sprey olarak kullanılmaktadır. %100 katı poliüretan kaplama teknolojileri boru hatlarının iç ve dış izolasyonunda korozyona karşı korumada mükemmeldir. Bu uygulamalar su borularının dış korozyonunda olduğu kadar gaz ve petrol taşıma hatlarında dış korozyonlarının önlenmesinde de kullanılır. Ayakkabı veya çizmelerin tabanı doğrudan kalıplama yöntemi ile poliüretanlardan imal edilir. Ayrıca ayakkabı topuklarının üst parçaları, özel spor ayakkabıları, kayak ayakkabıları ve botları ve buz pateni ayakkabılarının üretiminde kullanılır. Evsel veya ofis koltuklarının alt minderleri, oturma minderleri, kanepeler, döşek; yastık ve taklit ağaçlar poliüretanlardan imal edilir.

## 4.POLİMERLER

### 4.1.3. Kullanım Alanları

$T_s$  sıcaklıklarının üstündeki performansları, germe ve tekrar geri çekilme kabiliyetleri, germe sırasındaki yüksek parça ve dayanımları, ihmal edilebilir kristaliniteleri, çapraz bağlanmaya uygun yapıları, sıcaklığın artmasına cevap olarak elastik modülündeki artış, gerildiklerinde ısı üretimi poliüretanları tanımlayan özellikler olarak sıralanabilir. Çeşitli formdaki poliüretan kullanım alanları polimer sertliğine köpük yoğunluğuna göre Şekil 4.3’de şematik olarak verilmiştir.

Kati poliüretanlar	Köpük Yoğunluğu	<b>Elastomerik fiberler</b>		
		Yazıcı merdaneleri		Katı plastikler
<b>Boyutlar</b>				
Termoplastik ve döküm elastomerler		Yapıştırıcılar ve bağlayıcılar		
Mikrogdürenekli Köpük		<b>Otomobil, tampon ve aksamları</b>		
		Ayakkabı tabanları	Yapısal Köpük	Dekoratif köpük
Yüksek yoğunlukta köpükler		<b>Otomobil ve ofis mobilya aksamları Köpükler</b>		
		Halı altı destek köpükleri	Kalıplanmış sandalye örtüleri	Yarı katı ambalaj
Düşük yoğunlukta köpükler		<b>Köpükler</b>		
		Döşeme ve yatak için esnek köpükler	Ambalaj köpükleri	Katı izolasyon köpükleri
		Polimer sertliğinin artışı →		
		Yumuşak elastomerler	Sert elastomerler Katı elastomerler	

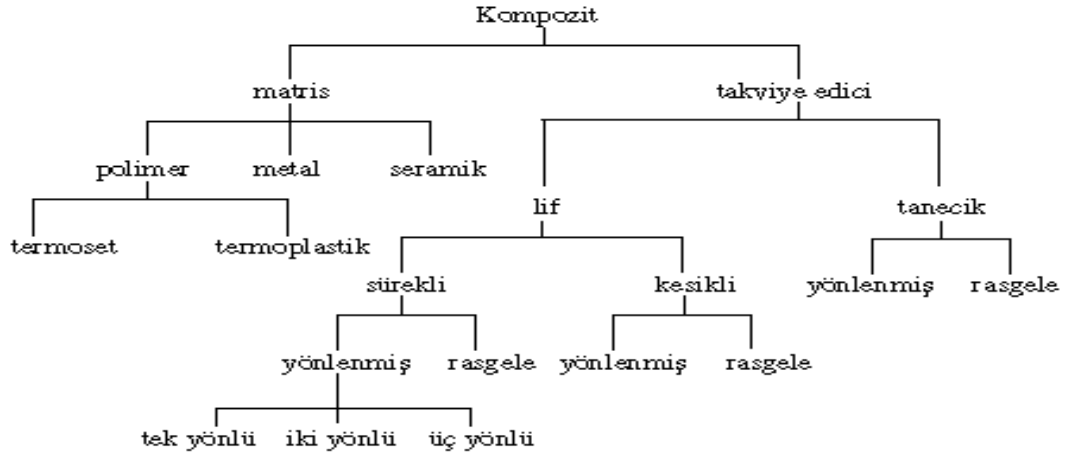
Şekil 4.3. Çeşitli formdaki poliüretanların kullanım alanları

Poliüretanlar reaktif enjeksiyonla kalıplanarak hazırlanan gözenekli ve köpük formunda termoset ürünlerden, çeşitli işleme teknikleriyle şekillendirilebilen termoplastik elastomerler ve fiberlere kadar çok değişik form ve özel ürünlere dönüştürülebilir. Poliüretanlar, köpük, yapıştırıcı, kaplama ve kauçuk olarak kullanılmak üzere geniş bir alana yayılmışlardır [32].

### 5. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozitler, farklı maddelerin istenilen amaca yönelik, belli düzende bir araya getirilmesi ile hazırlanan malzemelerdir. Kompoziti oluşturan maddelerin arasında birincil kimyasal etkileşimler bulunmaz. Kompozit malzemelerin hazırlanmasındaki temel amaç, değişik maddelerin iyi özelliklerini sadece bir üründe birleştirmektir. Kompozitler farklı yaklaşımlarla kendi içlerinde gruplandırılabilirler. Bunlardan en yaygını, takviye malzemesi ve matris türüne göre yapılandırılır. Kompozitlerde matris malzeme olarak polimerler, metaller veya seramikler kullanılabilir. Matris türüne göre kompozitler;

- *Polimerik kompozitler, Metalik kompozitler, Seramik kompozitler* şeklinde üçe ayrılırlar.



**Sekil 5.1.** Kompozitlerin gruplandırılması <sup>[7]</sup>

Bu malzemeler içerisinde polimerlerin özel bir yeri vardır ve kompozitlerin çoğu polimer matristen hazırlanır.

#### *Polimer Kompozitler*

Polimerik kompozitler, polimer dolgularla fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirilen dolgu materyali sınıfındadırlar <sup>[1]</sup>. Polimerler yapıları gereği çelik ve diğer malzemelerden farklıdırlar ve onların avantajlı yanlarını ön plana çıkararak kullanım

## 5. KOMPOZİT MALZEMELER

alanları giderek genişlemektedir. Polimer ve polimerik kompozitlerin başlıca hedefleri en az çelik kadar sağlam, olabildiğince hafif, yüksek kullanım sıcaklıklarına dayanıklı ve ekonomik malzeme üretimidir. Çeşitli mühendislik uygulamalarında metallere yerine kullanılan polimerik kompozitler sadece hafiflik, mekanik dayanım gibi özellikler değil, insan dokuları ile uyum sağlayan ve sertlik derecesi ayarlanabilen yapay doku ve organlar gibi uygulamalarda da kullanılmaktadır [7].

Liflerle pekiştirilmiş polimer kompozitler endüstride çok geniş kullanma alanına sahiptir. Pekiştirici olarak cam, karbon kevlar ve boron lifleri kullanılır.

Polimer kompozitlerde kullanılan en önemli bağlayıcı malzeme polyester ve epoksidir. Pekiştirici liflerin miktarı arttıkça kompozitin mukavemeti yükselir. Polimer kompozitlerin en önemli özellikleri yüksek özgül mukavemet (mukavemet/özgül ağırlık) ve özgül elastisite modülüdür. Dolayısıyla bu özelliklerden dolayı diğer malzemelere üstün durumundadırlar. Örneğin yüksek mukavemetli çeliklerde özgül mukavemetin 110 Nm / gr olmasına karşın cam lifi polyesterlerde 620 Nm/gr dır. Diğer taraftan karbon lifi epoksida 700 Nm/gr ve kevlar epoksida 886 Nm/gr dır. Diğer taraftan karbon liflerinin özgül elastisite modülü alüminyumunkinin 5 katı kadardır. Bu üstünlüklerinden dolayı polimer kompozitler uçak ve uzay endüstrisinde alüminyum alaşımlarına tercih edilir.

**Çizelge 5.1.** Lifli kompozitlerin özellikleri

Malzeme	Özgül ağırlık gr/cm <sup>3</sup>	Çekme mukavemet N/mm <sup>2</sup>	Elastik mukavemet N/mm <sup>2</sup>
Cam lifi – polyester	1,5 – 2,1	200 – 340	55000 – 130000
Karbon lifi – epoksi	1,5 – 1,8	1860	145000
Kevlar – epoksi	2,36	2240	76000
Boron lifi - epoksi	1,4	1240	176000

### *Metal Kompozitler (Metal Matrisli Birleşik Malzemeler MMC)*

Bir metalik fazın bazı takviye malzemeleri ile, eritme vakum emdirme, sıcak presleme ve difüzyon kaynağı gibi ileri teknikler uygulanarak MMC' ler elde edilirler. MMC' ler daha çok uzay ve havacılık alanlarında, mesela uzay teleskopu, platform taşıyıcı parçalar, uzay haberleşme cihazlarının reflektör ve destek parçaları vs. yerlerde kullanılır.

## 5. KOMPOZİT MALZEMELER

### *Seramik Kompozitler (Seramik Matrisli Birleşik Malzemeler CMC)*

Bu amaçla yapısal ve fonksiyonel nitelikli yüksek teknoloji seramikleri kullanılmaktadır. Başlıca,  $Al_2O_3$ , SiC,  $Si_3N_4$ ,  $B_4C$ , CbN, TiC, TiB, TiN' dir. Bu bileşikler değişik yapılarda olup amaca göre bir ya da bir kaçı beraber kullanılarak CMC ler elde edilir. Sandviç zırhlar, çeşitli askeri amaçlı parçalar imali ile uzay araçları, bu ürünlerin başlıca kullanım yerleridir.

### 5.1. Kompozit Malzemelerin Özellikleri

*Hafiflik:* Polimer ve metal kompozitler sırasıyla  $1,5 - 2 \text{ gr / cm}^3$  ve  $5 - 4,5 \text{ gr / cm}^3$  yoğunluğundadır. Seramik kompozitler ise ikisi arasındadır.

*Rijitlik Ve Boyut Kararsızlığı:* Genleşme katsayıları nispeten düşük olup sert, sağlam bir yapı ve büyük bir boyut kararlılığı gösterir.

*Yüksek Mekanik Özellikler:* Çekme, basma, darbe, yorulma dayanımları çok yüksektir.

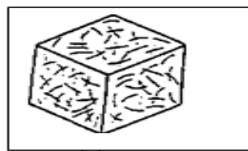
*Yüksek Kimyasal Direnç:* Kompozitler birçok kimyasal maddeye (asitler, alkaliler, çözücüler ve açık hava şartlarına) karşı son derece direnç gösterirler. Kimya tesisleri için çok kullanılan malzemelerdir.

*Yüksek Isı Dayanımı:* Kompozitlerin ısı dayanımı sıradan plastiklere göre yüksektir.

*Elektriksel Özellikler:* Elektriksel özellikler kompozitlerde isteğe göre ayarlanabilir. Metal Matrisli Birleşik Malzemeler (MMC)'ler iletkendir.

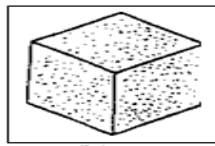
### 5.2. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Yapılarında çok sayıda farklı malzeme kullanılabilen kompozitlerin gruplandırılmasında kesin sınırlar çizmek mümkün olmamakla birlikte, yapıdaki malzemelerin formuna göre bir sınıflama yapmak mümkündür. Bu sınıflama şekli aşağıda verilmektedir.



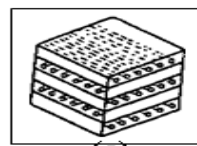
(a)

Elyafli kompozitler



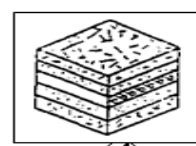
(b)

Parçacıklı kompozitler



(c)

Tabakalı kompozitler



(d)

Karma kompozitler

**Şekil 5.2.** Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

## 5. KOMPOZİT MALZEMELER

---

- a) Elyafli kompozitler: Bu kompozit tipi ince elyafların matris yapıda yer almasıyla meydana gelmiştir. Elyafların matris içindeki yerleşimi kompozit yapının mukavemetini etkileyen önemli bir unsurdur. Uzun elyafların matris içinde birbirlerine paralel şekilde yerleştirilmeleri ile elyaflar doğrultusunda yüksek mukavemet sağlanırken, elyaflara dik doğrultuda oldukça düşük mukavemet elde edilir.
- b) Parçacıklı kompozitler: Bir matris malzeme içinde başka bir malzemenin parçacıklar halinde bulunması ile elde edilirler. İzotrop yapılarıdır. Yapının mukavemeti parçacıkların sertliğine bağlıdır.
- c) Tabakalı kompozitler: Tabakalı kompozit yapı, en eski ve en yaygın kullanım alanına sahip olan tiptir. Farklı elyaf yönlenmelerine sahip tabakaların bileşimi ile çok yüksek mukavemet değerleri elde edilir. Isıya ve neme dayanıklı yapılarıdır. Metallerle göre hafif ve aynı zamanda mukavemetli olmaları nedeniyle tercih edilen malzemelerdir.
- d) Karma (Hibrid) kompozitler: Aynı kompozit yapıda iki ya da daha fazla elyaf çeşidinin bulunması olasıdır. Bu tip kompozitlere hibrid kompozitler denir. Bu alan yeni tip kompozitlerin geliştirilmesine uygun bir alandır.

### 5.3. Kil Bazlı Nanokompozitler

Nanokompozitler için kullanılan killer genellikle alüminyum silikat içermektedir. Katmanlı maddeler potansiyel olarak nanokompozitlerin dizaynı için önemlidir, çünkü yapılarındaki küçük elementler güçlü, sert ve yüksek bir hal oranına sahiptirler. Smektit killer ve bağlantılı-katmanlı silikatlar iki ana sebepten dolayı polimer nanokompozitlerinde kullanılırlar. Birincisi zengin katmanlaşma kimyası göstermeleri ikincisi ise doğada saf halde bulunup ucuza mal edilebilmeleridir<sup>[3]</sup>.

Kil plakalarının kalınlıkları yaklaşık 1 nm'dir<sup>[2]</sup>. Plakaların büyüklükleri ise 100 ile 1500 nm arasında değişir. Plakalar arasındaki mesafe kilin fonksiyonunu belirler. Bu mesafeyi oluşturacak organik bağları polimerler ile oluşturabilmek için kilin hidrofilik yapıdan organofilik yapıya geçmesi gerekir<sup>[16]</sup>.



## 5. KOMPOZİT MALZEMELER

---

### 5.3.1. Polimer –Kil Nanokompozit Malzemeler

Polimer-kil nanokompozitleri son yıllarda geniş bir çalışma alanına yayılmışlardır <sup>[33]</sup>. Polimer-kil nanokompozitler, 1 ile 100 nm boyut aralığına sahip olup üstün termal ve mekanik özellikler gösteren yeni bir malzeme grubudur <sup>[34]</sup>. Polimer nanokompozit olarak adlandırılan malzeme grubu, polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik ya da anorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya dolgu maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitlerdir. Ayrıca “ nano dolgulu polimer kompozitler” ya da “anorganik-organik hibrit malzemeler” olarak da adlandırılırlar. Polimer matriksinde yayılmış dolgu malzemelerinin oluşturduğu bu materyal sınıf, yapının mekanik ve fiziksel özelliklerini geliştirmek için kullanılır <sup>[1]</sup>. Bu değişim esnasında aynı zamanda morfolojik yapıları yüzey karakterleride değişime uğrar <sup>[35]</sup>. Nanokompozit yapısındaki nano dolgular çok küçük boyutlara sahiptirler ancak, çok düşük miktarlardaki yüklemelerde bile polimer içindeki konsantrasyonları yüksek olduğundan yüksek takviye edici etki sağlarlar. Nanokompozitlerde polimer matriksinin çekme ve uzaması korunurken sertliği ve rijitliği artar. Polimer-kil hibritleri oluşturmak için, katmanlı kil-polimer nanokompozitleri farklı iki yolla hazırlanabilmektedir. Bunlardan birinci yol, kil içine monomer eklemesi yapıp polimerizasyon için ısı uygulamaktır. İkinci yol ise önceden oluşturulmuş polimerin katmanlı kil içine direkt eklenmesidir <sup>[3]</sup>. Polimerin özelliklerini güçlendirmek için kullanılan killere örnek olarak; smektit killer, hektorit, montmorillonit ve sentetik mika verilebilir <sup>[36, 37]</sup>.

#### 5.3.1.1. Polimer-Kil Nanokompozit Çeşitleri

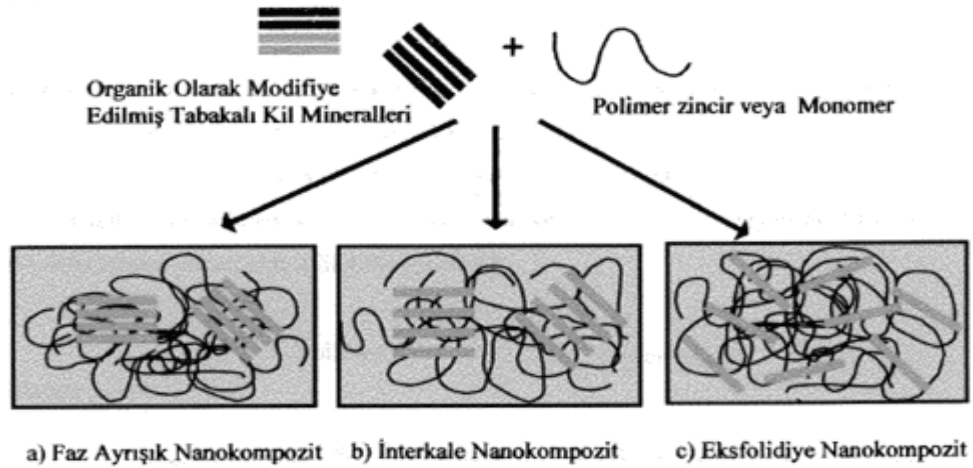
##### 1. Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapıları (İnterkale)

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerdir <sup>[22]</sup>. Düşük geçirgenlik ve dielektrik güçlerinin yanında, non-lineer optik özellikleri ve elektriksel iletkenlikleri bu nanokompozitlerin en önemli özellikleridir. Aralanmış tabakalı nanokompozitler polimerlerin direk araya katılmaları ya da aralanmış tabakalı nanokompozit monomerlerinin ‘eş-anlı’ polimerizasyonu ile sentezlenirler.

## 5. KOMPOZİT MALZEMELER

### 2. Dağılmış Tabakalı Nanokompozit Yapı (Eksfoliye)

Polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Aynı oranda kil içeren polimer-kil nanokompozit bileşimleri için, dağılmış polimer-kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler aralanmış tabakalı nanokompozit yapılarına göre daha fazladır. Bu sebeple dağılmış yapılı nanokompozitlerin elde edilmesi genellikle çoğu polimer-kil nanokompoziti için hedeflenen bir durumdur. Aynı zamanda homojen dağılımın en belirgin şekilde gözlemlendiği durumdur [22]. Dağılmış tabakalı nanokompozit yapı sentezinde en çok kullanılan yöntem “eş-anlı” polimerizasyon yöntemidir.



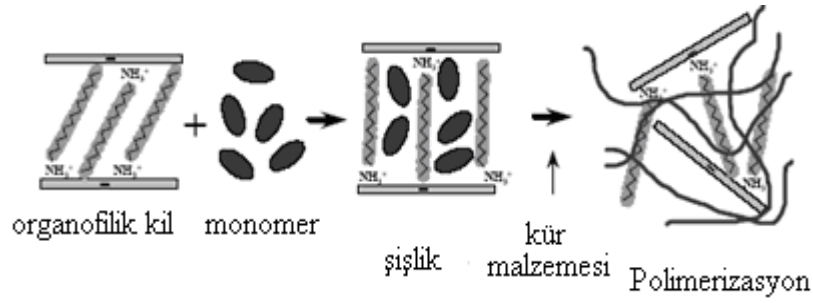
Şekil 5.3. Nanokompozit çeşitleri [34]

### 5.3.1.2. Nanokompozit Hazırlama Metotları

#### a) Eş-Anlı (In-Situ) Polimerizasyon Metodu

Bu yöntem, sıvı monomer içinde tabakalı silikatın şişmesi işlemidir [38]. Monomer polimerizasyonu mineral kil tabakaları arasında gerçekleşir ve bunun sonucunda tabakalar arası uzaklık artar. Polimerizasyon, ısı veya uygun bir başlatıcı ile başlatılır [37].

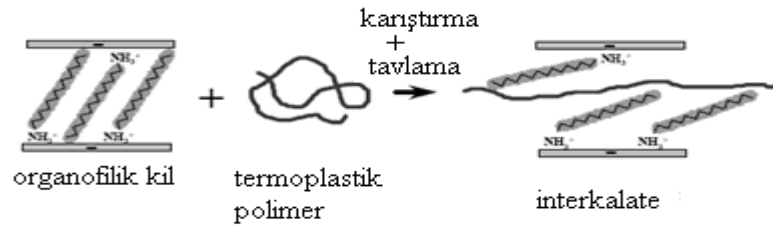
## 5. KOMPOZİT MALZEMELER



Şekil 5.4. Eş-Anlı Polimerizasyon Metodu <sup>[21]</sup>

### b) Eriyikle Harmanlama (Melt Intercalation) Metodu

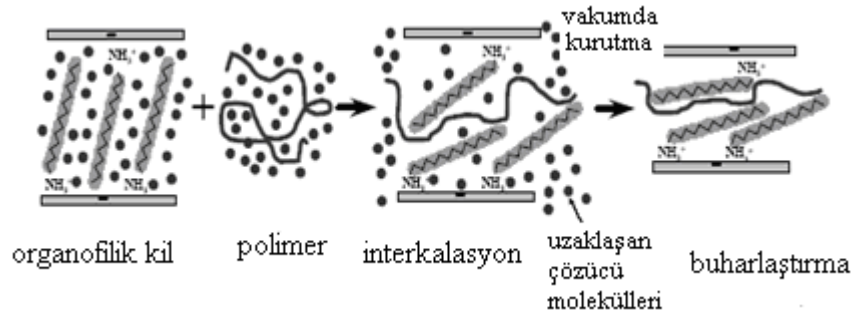
Erimiş durumdaki polimer matrisi ile tabakalı silikatın karıştırılmasıdır <sup>[38]</sup>. Tabaka yüzeyi, seçilen polimer ile yeterli derecede uygun olduğunda, polimer, kil tabakalarını, aralanmış tabakalı veya dağılmış tabakalı nanokompozit şeklinde ayırır <sup>[21]</sup>.



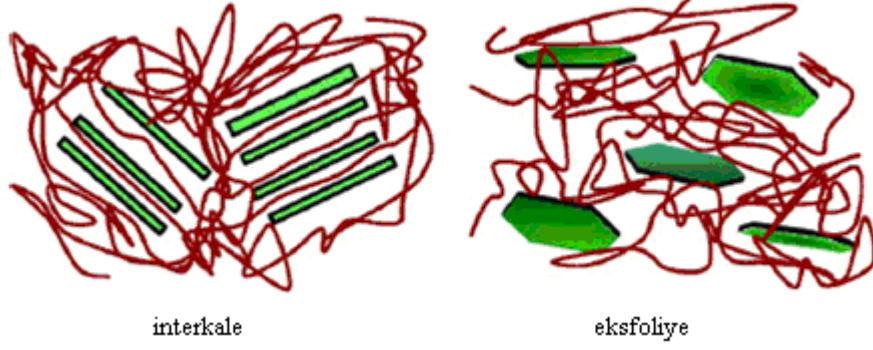
Şekil 5.5. Eriyikle Harmanlama Metodu <sup>[21]</sup>

### c) Çözeltide Harmanlama Metodu

Polimer ve organokilin dağılımını sağlamak için bir çözücü kullanılır. Çözücünün uzaklaştırılması ile homojen bir polimer karışımı ve tabakalı silikat elde edilir.



Şekil 5.6. Çözeltide Harmanlama Metodu <sup>[21]</sup>



Şekil 5.7. Aralanmış ve dağılmış yapıdaki nanokompozitler <sup>[20]</sup>.

### 6. ÇALIŞMANIN AMACI

Son yıllarda polimer orijinli kompozit malzemeler, değişik amaçlara yönelik uygun malzeme üretilebilmesine olanak sağladığı için malzeme bilimi ve teknolojisi dünyasına büyük katkı sağlamıştır. Polimer kompozitler, yüksek mukavemet, termal dayanıklılık, modül, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık, hafiflik gibi üstün özellikleriyle emsallerine göre avantaj sağlarlar. Bilindiği üzere polimerler emsalsiz özellikleri nedeniyle maliyeti yüksek olan malzemelerdir. Polimer yapısına takviye edilen killer ise ucuz ve temin edilmesi kolay olan maddelerdir. Bu nedenle, kilin polimerler için dolgu malzemesi olarak kullanılması ile elde edilen kil ve polimerden ibaret kompozitin kullanıldığı sektörel alanda maliyetinde önemli derecede düşürme sağlar. Bu bakımdan polimer nanokompozitlerin ticari kompozit ürün tasarımındaki önemi hızla artmaktadır.

Bu çalışma sonucunda erişilmesi amaçlanmış çıktılar; montmorillonit tipi killerin polimer ile etkileşmesini kolaylaştırma amacıyla iyon değişim reaksiyonu ile modifikasyonun sağlanıp organofilik özellik elde etmesi, modifiye edilmiş bu kil yapılarının poliüretan içerisinde dağılımının sağlanması ve saf poliüretandan daha üstün özelliklere sahip kompozit malzemenin elde edilmesi şeklinde olacaktır.

Bu amaçla, ticari olarak temin edilen Na-MMT, organokil hazırlamada yoğun bir şekilde modifiye edici olarak kullanılan diğer organik katyonlardan (kuarterner amonyum tuzları gibi ) daha üstün özelliklere sahip olduğuna inandığımız 1-Bütül-3-metil imidazolyum tetrafloroborat (IL-1), 1-Butül-4-metil pridinyum tetrafloroborat (IL-2) ve 1-Metil-3-oktil immidiazolyum tetrafloroborat (IL-3) iyonik sıvılar ile modifiye edilecektir. Modifikasyonun amacı, etkileştirilecek maddenin kolay girmesini sağlamak amacıyla Na-MMT'in tabakaları arasındaki mesafeyi artırmak ve Na-MMT' in polimer ile etkileşmesini kolaylaştırmak için yüzeyine organik bir karakter kazandırmaktır. Elde edilecek organokilin karakterizasyonu FTIR, TGA, XRD ve SEM gibi analiz cihazlarıyla yapılacaktır.

Çalışmanın sonraki aşamasında ise organik karaktere sahip poliüretan ile organokilin etkileşmesi sonucu nanokompozit elde edilecektir. Geniş kullanım alanlarına sahip dayanıklı malzemeler olması nedeniyle poliüretan polimeri tercih edildi. Kompozit elde etmede ‘‘Çözelti Halinde Karıştırma Metodu’’ kullanılacaktır.

## 6.ÇALIŞMANIN AMACI

---

Bu yöntemle göre, polimer, bir çözücü yardımıyla organokil ile etkileştirilir. Karıştırma esnasında polimer, silikat tabakaları arasına girmesi ya da etkin polimer-organokil etkileşmesi sonucu tabakaların dağılımı beklenir. Bu metodun avantajları:

- Polimer maddenin miktarının bilinmesi, organokilin seçimi, katkı maddelerinin seçiminde üreticiye verdiği avantaj ile nanokompozit üretimini kolaylaştırması
- Hali hazırda kullanılan proseslerle uygunluğu bakımından genel maliyeti düşürücü etkisi şeklinde olacaktır.

Bu yöntem ile poliüretan ile organokiller etkileştirilerek nanokompozit malzemeler elde edilecektir. Elde edilen kompozitler FTIR, TGA, DTA, DSC, XRD ve SEM gibi analiz cihazlarıyla karakterize edilecektir. Bu analizler sonucu poliüretan ve kompozitlerine ait veriler yorumlanacaktır.

İyonik sıvılarla modifikasyonun polimer-organokil kompoziti üzerindeki etkilerini kıyaslamak amacıyla daha önceden hazırlanmış ve dodesil amonyum klorürle modifiye edilmiş Na-MMT örneği de bu çalışmada kompozit elde etmek için kullanılacaktır.

Sonuç olarak, elde edilecek denel verileri kendi aralarında ve literatür sonuçlarıyla karşılaştırmak ve alınan verim ölçüsünde literatür dünyasına çevre dostu ve ekonomik olma gibi avantajlar sağlayan alternatif bir çalışma örneği kazandırmaktır.

## 7. MATERYAL VE METOT

---

### 7. MATERYAL VE METOT

#### 7.1. Kullanılan Kil

Southern Clay Products firmasından tedarik edilen montmorillonit kili, Na-MMT formunda olup, CEC, yoğunluğu, partikül büyüklüğü, pH, molekül ağırlığı, molekül formülü ve yüzey alanı gibi özellikleri tedarik edici firma tarafından belirlenmiş olup aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

**Çizelge 7.1.** Na-MMT kilinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

---

Molekül Formülü	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Yoğunluğu (g / cm <sup>3</sup> )	2.86
pH (%3 çözelti)	8
Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	750
CEC (meg / 100 g)	92
Yüzde Bileşim (%)	1.40 Na, 2.44 Ca, 9.99 Al, 8.88 Mg, 20.7 Si, 35.53 O, 0.37 H

---

Modifiye edilecek ham Na-MMT kili öncelikle 110 °C'de 6 saat süreyle kurutuldu. Kuruyan ham kil, deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde soğumaya bırakıldı.

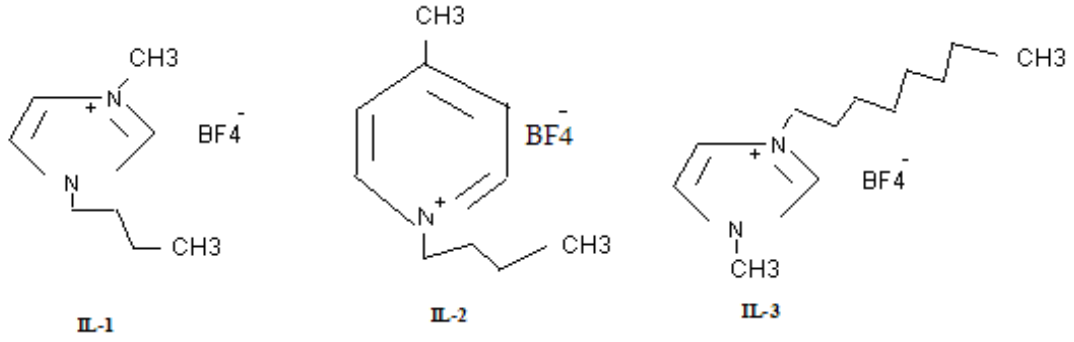
#### 7.2. Kullanılan İyonik Sıvılar

Modifiye edici olarak kullanılan 1-Bütül-3-metil imidazolyum tetrafloroborat (**II-1**), 1-Bütül-4-metil pridinyum tetrafloroborat (**II-2**) ve 1-Metil-3-oktil imidazolyum tetrafloroborat (**II-3**) iyonik sıvıları Sigma-Aldrich, HCl ise Merck firmasından temin edildi. İyonik sıvılara ilişkin özellikler Çizelge 7.2' de, molekül formülleri ise Şekil 7.1'de görülmektedir.

## 7. MATERYAL VE METOT

**Çizelge 7.2.** İyonik sıvılara ilişkin bazı özellikler

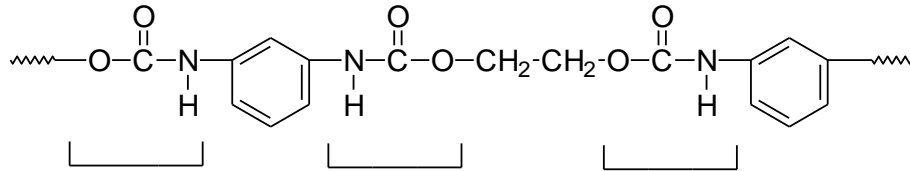
	Molekül formülleri	Ürün Kodu	% saflık	Molekül ağırlığı g/mol
İL-1	[C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ]	39931	≥98.5	226.03
İL-2	[C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> BF <sub>4</sub> N]	73261	≥ 97.0	237.05
İL-3	[C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ]	96324	≥97.0	282.13



**Şekil 7.1.** İyonik sıvıların açık formülleri

### 7.3. Kullanılan Polimer (Poliüretan)

Bu çalışmada kompozit malzeme elde etmede kullanılan, diizosiyanat ve poliollerin kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilen ve çok geniş bir polimer ailesine sahip olan poliüretan, piyasadan temin edildi.



**Şekil 7.2.** Poliüretanlarda tekrarlanan birim



## 7. MATERYAL VE METOT

---

### 7.4. Kullanılan Alet Ve Cihazlar

#### 7.4.1. Magnetik Karıştırıcı

Modifikasyon için kil ve iyonik sıvıların sabit sıcaklıkta çalkalama işleminde Heidolph MR Hei-Standart magnetik karıştırıcısı kullanıldı.

#### 7.4.2. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)

Numunelerin FTIR'leri saf KBr içinde disk hazırlanarak Mattson 1000 model spektrometre kullanıldı ve 400 -4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında ölçümler alındı.

#### 7.4.3. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

Numunelerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları 0- 950 °C sıcaklık aralığında ve N<sub>2</sub> atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızında shimadzu TGA 50 Model analiz cihazı ile incelendi.

#### 7.4.4. Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (DTA)

Numunelerin sıcaklık artışıyla bünyesinde meydana gelen termal ve gravimetrik değişimleri 0- 950 °C sıcaklık aralığında ve Ar gazı atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızında Seteram A 24 model TG- DTA analiz cihazı ile incelendi.

#### 7.4.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz Cihazı (DSC)

Numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları, hava atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızında shimadzu DSC 60 Model analiz cihazı ile belirlendi.

#### 7.4.6. X-Işını Kırınım Cihazı (XRD)

Numunelerin X-ray ölçümleri Rigaku model XRD cihazında 2- 80  $\theta$  aralığında, 3 tarama hızında yapılmıştır.

#### 7.4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Numunelerin yüzey mikrografları değişik büyütmelerde 75000 büyütme kapasitesine sahip olan JEOL JSM 5600 LV Model taramalı elektron mikroskobu ile alındı.

## 7. MATERYAL VE METOT

### 7.5. Kil Modifikasyonu

Na-MMT, 1-Bütül-3-metil imidazolyum tetrafloroborat (IL-1 ), 1-Butül-4-metil pridinyum tetrafloroborat (IL-2) ve 1-Metil-3-oktil imidazolyum tetrafloroborat (IL-3) ile modifikasyonu:

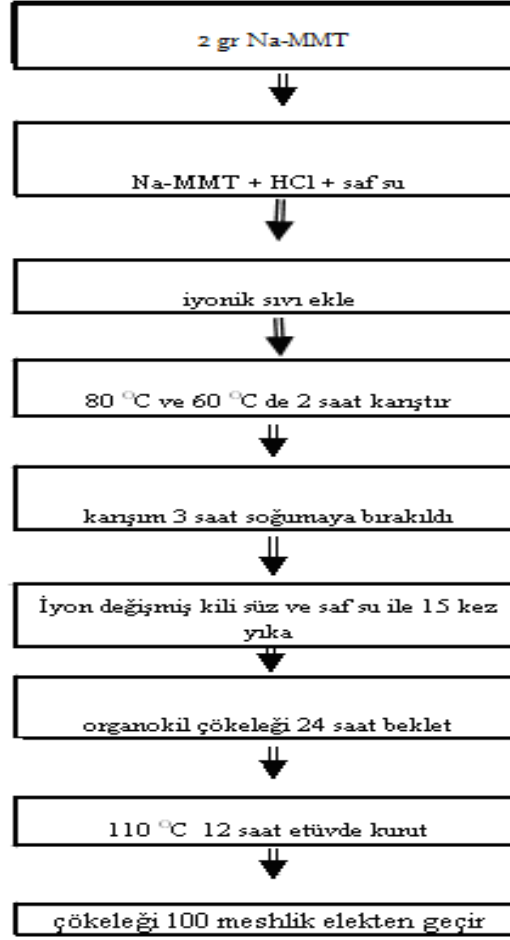
2 gr Na-MMT ve 400 ml saf su 1000 ml'lik balona ilave edildi ve karışıma 5 ml derişik HCl (% 36,5) eklenerek magnetik karıştırıcıda 30 dak süreyle karıştırıldı. Daha sonra karışıma 2 ml iyonik sıvı ilave edilerek geri soğutucu altında 80 °C ve 60 °C olmak üzere farklı iki sıcaklık koşulunda 2 saat süreyle karıştırma işlemine devam edildi. Karışım 3 saat süreyle soğumaya bırakıldı. Soğuyan karışım süzülerek saf su ile organokil dışındaki bileşenlerin uzaklaşması için yıkama 15 defa tekrarlandı. Yıkanan organokil çökeleği, oda sıcaklığında 24 saat boyunca bekletildi ve çökelek 110 °C'de 12 saat süreyle kurutuldu. Tamamen kurutulan çökelek, gözenek boyutu 100 mesh olan elekten geçirilerek deneylerde kullanılmak üzere desikatörde saklandı.

Aynı işlemler 4 gr Na-MMT içinde uygulandı.

**Çizelge 7.3.** İyonik sıvılarla modifiye edilmiş Na-MMT'in kısaltılmış tanımları

Kil	İyonik sıvı	°C / Na-MMT miktarı
MMT-0	-	-
MMT-1	IL-1	80 / 2 gr
MMT-2	IL-1	60 / 2 gr
MMT-3	IL-1	80 / 4 gr
MMT-4	IL-1	60 / 4 gr
MMT-5	IL-2	80 / 2 gr
MMT-6	IL-2	60 / 2 gr
MMT-7	IL-2	80 / 4 gr
MMT-8	IL-2	60 / 4 gr
MMT-9	IL-3	80 / 2 gr
MMT-10	IL-3	60 / 2 gr
MMT-11	IL-3	80 / 4 gr
MMT-12	IL-3	60 / 4 gr

## 7. MATERYAL VE METOT



Şekil 7.3. Na-MMT kilinin modifikasyon işlemlerinin şeması

### 7.6. Nanokompozit Hazırlanması

Bu çalışmada nanokompozit elde etmek için çözeltiden harmanlama metodu kullanılmıştır. 50 ml toluen çözeltisinin bulunduğu erlene miktarı belli olan poliüretan çözeltisi ilave edildi ve 1 saat süreyle oda koşullarında karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra poliüretan çözeltisinin miktarının sırasıyla %1, %3, %5 ve %10 oranlarına karşılık gelecek şekilde üç farklı iyonik sıvıyla modifiye edilmiş Na-MMT tartıldı ve çözeltiliye ilave edildi. Karışımlar 3 saat boyunca karıştırıldı ve bir hafta boyunca oda sıcaklığında bekletildi. Daha sonra karışımdaki toluen çözücüsünü ortamdan yavaş ve tam olarak uzaklaştırmak için etüvde 80 °C’de kurutma işlemine 8 saat süreyle devam edildi. Elde edilen

## 7. MATERYAL VE METOT

---

nanokompozit toz haline getirildikten sonra analiz edilmek üzere desikatörde saklandı.

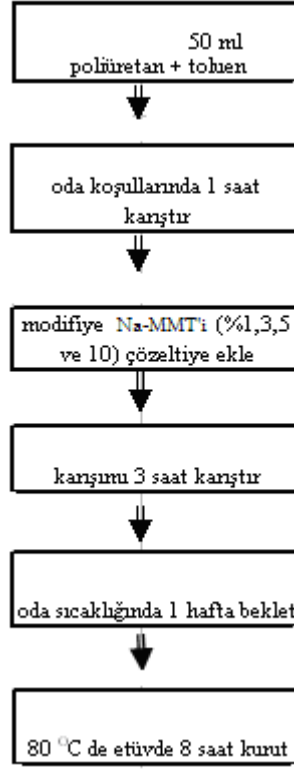
Aynı işlem, daha önceden amonyum dodesil sülfat ile modifiye edilmiş montmorillonit kili kullanılarak tekrar edildi.

**Çizelge 7.4.** Nanokompozit hazırlama oranları

<b>Nanokompozit</b>	<b>Poliüretan, g</b>	<b>Kil, g</b>
<b>Poliüretan/Modifiye edici / % kil miktarı</b>		
PU-13-1	4,35	0,044
PU-13-3	3,67	0,110
PU-13-5	3,49	0,175
PU-13-10	2,09	0,209
PU-12-1	3,09	0,031
PU-12-3	5,92	0,178
PU-12-5	5,16	0,258
PU-12-10	4,39	0,439

## 7. MATERYAL VE METOT

---



Şekil 7.4. Polimer-kil nanokompozit hazırlama süreci

Aşağıdaki çizelgede kısaltılmış tanımlamada PU-X-Y şeklinde bir kodlama yapılmıştır.

PU; PU harfleri poliüretanı temsil etmektedir. X- Modifiye ediciyi, Y ise kilin kompozit hazırlanmasında kullanılan yüzdelik miktarını simgelemektedir. Bu doğrultuda birbirinden farklı 2 ayrı nanokompozit serisi söz konusudur. Bunlar sırasıyla;

13: Amonyum dodesil sülfat

12: IL -3 iyonik sıvısı

## 7. MATERYAL VE METOT

---

**Çizelge 7.5.** Polimer-kil nanokompozitlerin kısaltılmış tanımları

<b>Nanokompozit</b>
<b>Poliüretan /Modifiye edici / % organokil miktarı</b>
PU-13-1
PU-13-3
PU-13-5
PU-13-10
PU-12-1
PU-12-3
PU-12-5
PU-12-10

### 7.7. Numune Karakterizasyonunda Kullanılan Analiz Yöntemleri

#### 7.7.1. FTIR (Fourier Transform Infrared) Analizi

İnfrared absorpsiyon spektroskopisi, yapısal analizlere evrensel olarak uygulanan hızlı, ekonomik ve örnek tüketmeyen fiziksel bir yöntemdir. Teknik o kadar çok yönlüdür ki hem kristal yapı çalışmalarının fiziksel parametrelerinin incelenmesinde hem de iki madde arasındaki ilişkiyi ve saflığını kontrol etmede oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. IR tekniği kil mineralojisi ve toprak bilimlerinde oldukça yaygın olarak kullanılan basit bir tekniktir.

İnfrared ışınması, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunur ve dalga boyu 0,8 -500  $\mu\text{m}$  (dalga sayısı 12500 -20  $\text{cm}^{-1}$ ) olan ışımalarıdır. 12500 -4000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde yakın infrared bölgesi, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde infrared ve 400-20  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine uzak infrared bölgesi denir. Yakın ve uzak infrared bölgeleri organik maddelerin yapı analizinde pek yararlı değilken infrared bölgesi oldukça yararlıdır.

İnfrared spektrumları iki türlü bilgi verir: (a) Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur. (b) İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır.

İnfrared bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. İnfrared ışınmasının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyardır yapmaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak titreşme genliklerini artırır. İnfrared soğurma bantları olarak görülen titreşimler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşimlerdir.

Moleküllerdeki titreşim hareketi iki türdür: (a) Gerilme titreşmesi ve (b) Eğilme titreşmesi. Gerilme titreşmesinden bağ eksenine doğrultusunda ritmik hareketlerin olması anlaşılır. Eğilme titreşmesinden ise aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketleri anlaşılır. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türdür.

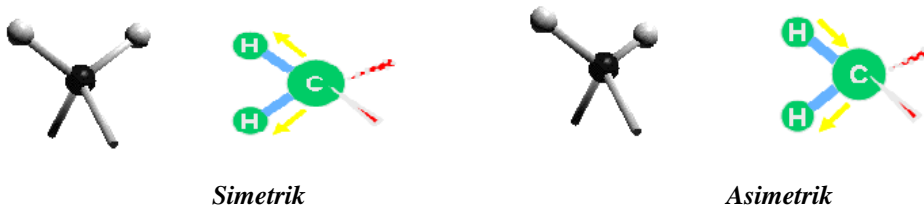
Gerilme titreşiminde iki atom arasındaki bağ eksenine boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir ve dört tiptir. *Makaslama*, *sallanma*, *salınma* ve *burkulma*. Titreşim tipleri Şekil 7.5 -7.6'da şematik olarak görülmektedir.

## 7. MATERYAL VE METOT

Aşağıda gösterilen titreşim tiplerinin hepsi ikiden fazla atom içeren bir molekülde mümkündür. Ayrıca, titreşimler tek bir merkez atomundaki bağlarla ilgili ise, titreşimlerin etkileşimi veya örtüşmesi meydana gelebilir. Etkileşme sonucu, mevcut titreşimlerin özelliklerinde bir değişim olur.

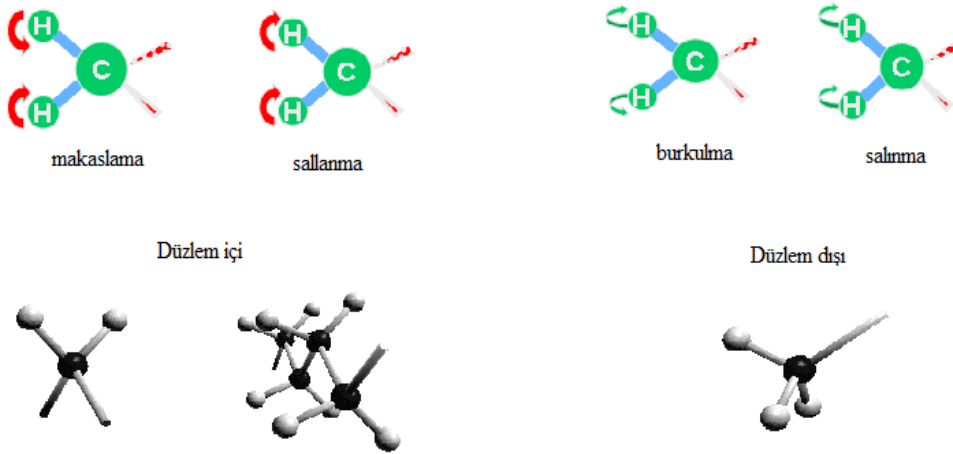
Moleküller iki türlü titreşim yaparlar

- **Gerilme** – Bağ hattı boyunca titreşim



Şekil 7.5. Gerilme titreşimleri

- **Eğilme**– Düzlem boyunca titreşim



Şekil 7.6. Eğilme titreşimleri

- Aromatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri  $3000\text{ cm}^{-1}$ 'in biraz üstünde gözlenir. Aromatik bileşiklerde ayrıca  $1450\text{ cm}^{-1}$  -  $1600\text{ cm}^{-1}$  arasındaki üç



## 7. MATERYAL VE METOT

---

veya dört C=C gerilme titreşim bandı vardır.  $750\text{ cm}^{-1}$  -  $950\text{ cm}^{-1}$  arasındaki eğilme titreşimine ait bantlarla  $1600\text{ cm}^{-1}$  -  $2000\text{ cm}^{-1}$  arasında bulunan bu titreşimlerin üst tonlarının sayısı ve birbirine göre bağıl şiddetleri benzen halkasına kaç süstitüentin bağılı olduğunu ve bunların hangi konumlarda yer aldığını belirler.

- Alifatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri  $3000\text{ cm}^{-1}$ 'in biraz altında gözlenir. Ayrıca  $1400\text{ cm}^{-1}$  civarında bir çift C-H eğilme bandı vardır. Alken türü bileşiklerde C=C gerilme titreşimi  $1650\text{ cm}^{-1}$  civarındadır. Allenlerin (C=C=C)  $1950\text{ cm}^{-1}$ 'de ketenlerin (C=C=O)  $2150\text{ cm}^{-1}$ 'de, izosiyanatların (-N=C=O)  $2250\text{ cm}^{-1}$ 'de belirgin bantları vardır. Alkinlerin  $2200\text{ cm}^{-1}$ 'deki C≡C gerilme titreşimi  $3300\text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli bir bantla birlikte çıkıyorsa terminal bir alkin (-C≡C-H) söz konusudur.
- Aldehitlerde  $1700\text{ cm}^{-1}$ 'deki C=O gerilme titreşimi,  $2800\text{ cm}^{-1}$  civarında bir veya iki C-H gerilme bandı ile birlikte gözlenir. Ester, lakton ve karboksilli asitlerde C=O gerilme titreşimi  $1100\text{ cm}^{-1}$  -  $1300\text{ cm}^{-1}$  arasında çıkan C-O gerilme titreşimi ile birlikte dir. Karboksilli asitlerde ayrıca  $3000\text{ cm}^{-1}$  civarında O-H gerilme titreşimine ait bant da gözlenir. Amidlerde,  $1650\text{ cm}^{-1}$  civarındaki C=O gerilme bandına  $3200\text{ cm}^{-1}$  ve  $3400\text{ cm}^{-1}$  civarında bir çift N-H gerilme bandı eşlik eder. Asit anhidritlerde  $1840\text{ cm}^{-1}$  ve  $1770\text{ cm}^{-1}$  civarında bir çift bant gözlenir.
- Alkol ve fenollerde serbest O-H gerilmesi  $3600\text{ cm}^{-1}$  de keskin bir bant, hidrojen bağı O-H gerilmesi  $3100\text{ cm}^{-1}$  -  $3500\text{ cm}^{-1}$  arasında geniş bir bant şeklinde gözlenir. Bu bileşiklerin spektrumunda ayrıca  $1300\text{ cm}^{-1}$  civarında C-O gerilme,  $1000\text{ cm}^{-1}$  -  $1200\text{ cm}^{-1}$  arasında ise O-H eğilme bantları vardır. Eterlerde  $1100\text{ cm}^{-1}$  ile  $1200\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenen C-O gerilme bandı belirgindir. Aminlerde N-H gerilme bantları  $3200\text{ cm}^{-1}$  -  $3500\text{ cm}^{-1}$  arasındadır ve hidrojen bağı oluşumundan O-H grubu kadar olmasa bile bir miktar etkilenir. Aminlerde N-H eğilme bandı  $1600\text{ cm}^{-1}$  de, C-N gerilme bandı ise  $1300\text{ cm}^{-1}$  de belirgin bir biçimde gözlenir. Nitril bileşiklerinin  $2200\text{ cm}^{-1}$  deki bandı çok belirgindir. Nitro bileşiklerinde simetrik ve asimetrik N-O gerilme titreşimlerine ait bantlar,  $1500\text{ cm}^{-1}$  -  $1600\text{ cm}^{-1}$  ve  $1300\text{ cm}^{-1}$  -  $1400\text{ cm}^{-1}$  arasındadır.

## 7. MATERYAL VE METOT

---

Organik bileşiklerde, fonksiyonlu gruplar için belli gerilme ve eğilme titreşimleri vardır ve infrared bölgesi spektrumlarında, fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bantlarının görüldüğü  $4000 -1500 \text{ cm}^{-1}$  bölgesine fonksiyonlu grup bölgesi denir.

$1500 -400 \text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki soğurma bantları ise tek tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine aittir ve iki bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak için incelenir. Bu bölgeye parmak izi bölgesi denir.

Infrared spektrometrelerinin spektrum kayıt hızının düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı sorunların olduğu bilinir. Spektrum kaydı dakikalar aldığı için hızlı işlemlere, örneğin kromatografi kolonu çıkışındaki maddelere uygulanamaz. Günümüzde, infrared spektrumlarının kaydı için yeni bir yöntem olan Michelson interferometresi kullanılır. İnterferogramın Fourier dönüşümünü yapmak amacıyla spektrofotometresinin eski yöntemlere göre pek çok üstünlükleri vardır. Her dalga boyunu tek tek taramadığı için spektrum birkaç saniyede alınır. Yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir. Spektrum dijital şekilde kaydedildiğinden bir karışımın analizinde bileşenlerden birinin spektrum verileri karışımın spektrum verilerinden çıkarılarak diğer bileşenlerin spektrum verileri elde edilir <sup>[30]</sup>.

### 7.7. 2. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA-DTA)

Termogravimetrik analizde kontrollü atmosferde bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa ( zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütle ve kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin sıcaklık arttıkça uzaklaşması veya maddenin yüksek sıcaklıklarda ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TGA ile incelenemez <sup>[30]</sup>.

Termogravimetride kullanılan fırınların çoğunda sıcaklık aralığı oda sıcaklığından  $1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  'ye kadar uzanır. Fırını ısıtma ve soğutma hızları, sıfırdan biraz daha büyük değerden  $200 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{dak}$  kadar bir aralık içinde seçilebilir. Fırın

## 7. MATERYAL VE METOT

---

ısının teraziye aktarımından kaçınmak için fırın yalıtılır ve dışarıdan soğutulur. Azot veya argon, fırına gönderilecek numunenin yükseltgenmesini önler.

Termogravimetrik yöntemden elde edilen bilgiler sınırlı olup, bunun başlıca nedeni sıcaklık değişiminin analitin kütlelerinde bir değişim oluşturması gerektiği içindir. Bu yüzden termogravimetrik yöntemler büyük ölçüde bozunma ve yükseltgenme reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel işlemlerle sınırlandırılır.

Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, muhtemelen polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanımlamalarında da kullanılabilir [61].

Diferansiyel Termal Analizi (DTA), bir örnek ile inert bir referans maddesinin aynı koşullar altında ısıtılması sırasında, örnekteki ısı alışverişi nedeniyle, örnek ile referans maddesi arasında meydana gelen sıcaklık farkını kaydeden bir tekniktir.

Örnek ile referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, örnekte bir kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlenecektir. Eğer bu olaylarda örnek maddesinden bir ısı açığa çıkıyorsa, örneğin sıcaklığı, referans maddesinin sıcaklığına göre geçici olarak yükselecek ve bu da DTA eğrisinde ekzotermik bir pik meydana getirecektir. Eğer örnek maddesi ısı soğuruyorsa, örneğin sıcaklığı geçici olarak referans maddesinin sıcaklığının gerisinde kalacak ve bu da endotermik bir pik oluşmasına yol açacaktır.

DTA'nın kullanımı TGA'dan daha yaygındır, çünkü sadece kütle değişimini içeren tepkimelerle sınırlı değildir. Isının absorplandığı veya verildiği her olaya uygulanabilir. Endotermik olaylara örnek olarak erime, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon sayılabilir. Fiziksel adsorpsiyon olayı genellikle ekzotermik bir değişimdir, buna karşılık kristal faz değişimleri ekzotermik veya endotermik olabilir. Kimyasal tepkimeler ise hem endotermik hem de ekzotermik pikler oluşturur.

DTA eğrileri hem nicel hem de nitel analize uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlemlendiği ve şekli, örneğin bileşiminin tayininde kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısı ve madde miktarıyla doğru orantılıdır. Orantı katsayısı, fırının ilk

## 7. MATERYAL VE METOT

---

sıcaklığı, ısıtma hızı, örneğin tanecik boyutu gibi parametrelerden etkilenir. Ayrıca eğrinin şekli, tepkime kinetiğinin değerlendirilmesinde yardımcı olur<sup>[30]</sup>.

### 7.7. 3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) yönteminde, örnek ve referans maddesine aynı sıcaklık programı uygulanırken, örnekte bir değişiklik olması halinde, örneğe ve referansa bir elektrik devre yardımıyla dışarıdan ısı eklenerek her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri, eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilen grafikleridir.

Pikin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile pik yükseklikleri de tepkime hızıyla doğrudan orantılıdır.  $\Delta H$  pozitif ise (endotermik tepkime) örnek ısıtıcısına ısı eklenir ve pozitif bir sinyal elde edilir.  $\Delta H$  negatif ise (ekzotermik tepkime) referans ısıtıcısına ısı eklenir ve negatif bir sinyal elde edilir. Bu piklerin integrali örneğin aldığı veya verdiği ısı miktarına eşittir.

DSC yalnız entalpi değişiminin olduğu olaylara değil aynı zamanda örnek ile referansın ısı kapasiteleri arasındaki farka karşı da duyarlıdır. Örnek maddesinin veya referansın ısı kapasitesindeki bir değişim taban çizgisinin yer değiştirmesi şeklinde görülecektir. Gerçek taban çizgisiyle aletin sıfır çizgisi arasındaki farkın (cal/s), ısıtma hızına ( $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ) bölümü, örnek ile referansın ısı kapasiteleri arasındaki farka,  $\Delta C_p$  ( cal /  $^{\circ}\text{C}$ ) eşittir. Birçok büyük polimerlerin yapılarındaki değişimler için  $\Delta H$  çok küçükken,  $\Delta C_p$  DSC ile nicel olarak ölçülebilir büyüklüktedir.

DTA eğrilerini etkileyen faktörlerin (ısıtma hızı, ısı iletkenliği, örnek boyutları gibi), DSC eğrileri üzerinde etkileri azdır.

Termal yöntemler, doğal ve üretilmiş maddelerin bileşimlerinin tayin edilmesinde çok yaygın olarak kullanılırlar. Diferansiyel termal ölçümler silikatlar, ferritler, oksitler, seramikler ve camlar gibi inorganik maddelerin termal davranışlarının ölçülmesinde kullanılır. Yöntemin en önemli uygulamalarından biri ise faz diyagramlarının oluşturulması ve faz geçişlerinin incelenmesidir. Ayrıca organik bileşiklerin erime, kaynama ve ayrışma noktalarının kolay ve keskin olarak saptanmasını sağlar<sup>[30]</sup>.

DSC ile birçok malzemenin; entalpi, kristalleşme sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, ısıl kararlılık, saflık ve curie sıcaklığı gibi özellikleri incelenebilmektedir.

## 7. MATERYAL VE METOT

---

Amorf maddelerin, altında katı gibi davranıp kısıtlı harekete sahip olduğu üstünde ise sıvı gibi davranıp daha serbest oldukları sıcaklık değerine camsı geçiş sıcaklığı denmektedir. Genellikle kısmi amorf olan polimer ve cam gibi malzemelerin yanında anılırlar.

Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) polimerler için ayırt edici bir özelliktir. Her polimerin farklı bir Tg'si vardır. Polimerler Tg'lerinin altındaki sıcaklıklarda sert ve kırılğanken, Tg'lerinin üstündeki sıcaklıklarda yumuşak ve esnektirler. Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbirleri içerisine giren yumak görünümlü olup, bir konformasyondan öbürüne dönme ve bükülme (wriggling) evinimleri yaparlar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman biri birinden büsbütün farklı iki mekanizma ile katılaşabilir. Bunlardan biri kristallenme, diğeri ise camsılaşmadır. Kristallenme sıcaklığına gelindiğinde, katılaşmış moleküller arasında amorf polimer molekülleri bulunan bir yapı oraya çıkar. Camsı geçiş sıcaklığının altında ise polimer artık tamamen katı hale gelmiştir. Bu sıcaklığın altında ve üstünde polimerin özellikleri farklılık göstermektedir. Tg, polimerlerin ne tür uygulama alanlarında kullanılabileceklerini belirleyen bir faktördür.

### 7.7.4. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

Katı maddelerin çoğu kristaldir. Kristaller ise düzlem yüzeylerin sınırlandığı üç boyutlu şekillerdir. Yüzeylerin kesiştiği yerlerdeki açılar, belli bir madde için hep aynı olup, o maddenin karakteristik bir özelliği olarak sayılabilir.

İdeal bir kristal, özdeş yapıtaşlarının uzayda dizilişiyle oluşturulur. Basit kristallerde ( bakır, gümüş, altın, demir, alüminyum ve alkali metaller) en küçük yapısal birimler tek atomlardır. Ancak en küçük yapısal birim birkaç atom veya molekül olabilir.

Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bu bazın uzayda tekrarlanmasıyla kristal oluşur. Bir örgü  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Bu durumda, örgü, uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisidir. Bunun iki

## 7. MATERYAL VE METOT

---

boyutlu karşılığı “ağ” adını alır. Örgü ve baz kavramları arasındaki bağıntı şöyle ifade edilebilir:

$$\text{Örgü} + \text{Baz} = \text{Kristal yapı}$$

Uzayda bir kristal düzlemi, aynı doğru düzlemi üzerinde olmayan üç nokta ile belirlenir. Eğer bu noktalar farklı birer kristal ekseninde yer alıyorsa, düzlemi belirtilen noktaların koordinatları a, b, c gibi örgü sabitleri cinsinden verilebilirler.

Ancak, kristal yapı analizleri için daha kullanışlı bir yöntem, her bir düzlem için indisler tanımlanmalıdır. Bu indisleri belirleyen kurallar şunlardır.

- Belirtmek istenen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalar örgü sabitleri a, b, c cinsinden bulunur.
- Bu sayıların tersleri alınır ve aynı orana sahip en küçük üç tamsayı elde edilecek şekilde indirgenir. Bir parantez içinde (hkl) gösterilen bu sayı kümesi o düzlemin indisi olur.

(hkl) indisleri bir düzlemi veya birbirine paralel tüm düzlemleri belirtebilir. Bir düzlem, eksenlerden birini negatif tarafta keserse buna karşılık gelen indis negatif olur ve indisin üzerinde bir “-” işaretiyle gösterilir.

Kristal yapı foton, nötron ve elektronların kırınımı yoluyla incelenir. Kırınım dalga boyuna ve kristal yapısına bağlıdır.

Bir kristalden kırınım olayının basit bir açıklaması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Gelen bir dalganın kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalardan yansımalarının bir düzlem aynadaki gibi (yani, yansıma açısı= geliş açısı) olduğunu varsayalım. Kırınım olayı farklı tabakalardan yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur. Burada yansıma sırasında x-ışınlarının elastik olarak saçıldığı, yani enerjilerinin değişmediği varsayılır.

Paralel örgü düzlemlerinin d aralıklarla sıralandığını varsayalım. Gelen ışın kâğıt düzlemi içindedir. Komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı

## 7. MATERYAL VE METOT

---

$2d \sin\theta$  olur ve  $\theta$  düzlemlerle olan açıdır. Yapıcı girişim olayı için, ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki bu yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekir:  $2d \sin\theta = n\lambda$ . Bu, Bragg yasasıdır. Bragg yansımasının gerçekleşebilmesi için  $\lambda < 2d$  olması gerekir.

Bir tek düzlemden yansımanın düzlem ayna gibi olmasına rağmen, ancak belirli  $\theta$  açılarında tüm paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar yapıcı girişim sonucu kuvvetli bir yansımaya yol açarlar. Her düzlem ideal bir yansıtıcı olsaydı sadece birinci düzlemden yansıma olur ve her dalga boyunda yansıma gerçekleşirdi. Fakat, her düzlem gelen ışının sadece  $10^{-3}$ -  $10^{-5}$  oranlarında yansıtır ve ideal bir kristalde Bragg yansımasının oluşması için  $10^3$ -  $10^5$  sayıda düzlem gerekebilir. X-ışınları ile yapılan kristalografi çalışmalarında tek kristal ve toz kırınım yöntemi kullanılır.

Tek kristal yönteminde, X-ışınları bir kolimatör yardımı ile filtre edilerek, döner bir eksen üzerine takılı olan örnek kristalin üzerine düşürülür ve kırınıma uğrayarak kristalden çıkan demet, kristali saran bir fotoğraf filmi üzerine kaydedilir. Bu metotta dikkat edilecek önemli noktalardan bir tanesi, kristalin belirli düzlemlerinden birisinin dönme eksenine paralel olarak yerleştirilmesidir. Bunu sağlamak amacıyla kristal bir ganyometre üzerine yerleştirilir. Bu metodun sağladığı en büyük avantaj, ortaya çıkan yansımada kristalin ayrı düzlemler takımına ait yansımaların birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilmesidir.

Toz kırınım yöntemi, kristal yapı hakkında bilgi edinmek amacı ile en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu yöntemin en büyük avantajı tek kristal kullanılmadan kristal desenini bulmayı mümkün kılmasıdır. Bu yöntemde, toz haline getirilmiş kristal örneklerinin üzerlerine belirli bir doğrultudan tek dalga boylu X-ışınları düşürülür. Örnek üzerine düşen X-ışınları tek dalga boylu olmakla birlikte, kristallerin bu ışının geliş doğrultusuna göre yönelmeleri değişik olacaktır.

Bu şekilde yönelen kristallerden pek çokları kırınım için uygun yönelimlere sahip olmayabilirler, ancak pek çokları da uygun doğrultuda olacak ve hatta birbirlerinden çıkan kırınıma uğramış ışın demetlerini de kuvvetlendireceklerdir. Öyleyse toz örneğin kütlesi, olası tüm eksenler üzerinde bir kez çevrilen tek kristal gibi düşünülebilir ve bu kristalin verebileceği tüm parıldamaları verebilir.

## 7. MATERYAL VE METOT

---

XRD analizi, kil minerallerinin tanımlanmasında ve özelliklerinin saptanmasında kullanılan en hızlı ve güvenilir yöntemlerden biridir <sup>[9]</sup>.

XRD analizi organik killerin polimer matrisi içindeki dağılımını ve tabaka aralarını incelemekte oldukça sık kullanılan bir yöntemdir. Özellikle silikaların birbirini tekrar eden tabakalı yapıları bu analizi ön plana çıkarmaktadır. Analizlerden elde edilen X-ışını kırınımı grafikleri, piklerin sapma yoğunluklarına göre yapının konvansiyonel, araya sokulmalı; interkale veya yapraklanmış; eksfoliye olup olmadığına bakılmasında kullanılır.

Polimer zincirlerinin silika tabakaları arasına sokulması bazal genişlikte bir açılma olmasını sağlar. Bu yüzden XRD karakteristik pikinde düşük açılara kayma gözlenir. Araya sokulmalı bu yapılarda bazal genişlikte artma olmasına rağmen tabakalar arasında çekici kuvvetler bulunmakta ve bu kuvvetler sayesinde tabakalar bir arada düzen içinde bulunmaktadır. Yapraklanmış yapıya sahip kompozitlerin XRD grafiklerinde ise matris içinde tamamen dağılmış kil plakaları sayesinde hiçbir pik gözlenmemektedir <sup>[48]</sup>.

### 7.7.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM, scanning electron microscopy), geçişli elektron mikroskobu (TEM, transmission electron microscopy) 'nda olduğu gibi, bir elektron optik kolonu, vakum sistemi ve elektronik devrelerden meydana gelmektedir. SEM'de sadece üç adet mercekle bulunduğu kolonun boyu TEM'e göre daha kısa ve örneğin altında mercekle bulunmadığından örnek yeri daha geniş yapılmıştır. SEM'de örneklerin yüzeyi incelendiğinden, örnek kalınlığı önemli değildir. Örneğin boyutunu sınırlayan tek parametre, örnek yerinin büyüklüğüdür. Bu da üretici firma tarafından belirlenir. SEM'de, TEM'de bulunmayan tarama ve gösterge devreleri bulunduğu elektronik sistemi oldukça karmaşıktır.

Elektron optik kolonun tepesindeki elektron tabancasından elde edilen elektron demeti örnek yüzeyinde 4 nm'den daha küçük yarıçaplı bir bölgeye odaklanabilir. Örnek üzerine odaklanan bu elektron demeti, yüzeyi tarar ve bu tarama esnasında elektron bombardımanı ile örnek arasında bir takım etkileşimler olabilir. Bu etkileşimleri genel olarak şöyle özetleyebiliriz:

- a) Örneğin kendisi ikincil elektron yayar



## 7. MATERYAL VE METOT

---

- b) Primer elektronların bazıları geri saçılır
- c) Elektronlar örnek tarafından absorblanır
- d) Örnek X-ışınları yayar

Diğer etkileşimlerden ayrı olarak, örnekten yayılan ikincil elektronlar uygun bir dedektör yardımıyla kaydedilir ve elde edilen sinyaller güçlendirilir. Tarama esnasında primer elektronlarla eş zamanlı olarak elde edilen bu ikincil elektronlar katot ışınları tüpünde parlaklığın oluşturulmasında kullanılır. Bu yüzden, örnekten yayılan ikincil elektronların sayısı ile ekranda oluşan görüntünün parlaklığı arasında doğrudan bir ilişki vardır.

Monitördeki görüntünün büyüklüğü ile örnek üzerinde taranan alanın büyüklüğü arasındaki oran büyütme miktarını verir.

$$\text{SEM Büyütme Oranı} = \frac{\text{Elektron demeti tarafından ekrana düşürülen bir çizginin uzunluğu}}{\text{Örnek üzerinde elektron demetinin bir izinin boyu}}$$

SEM' de büyütme ve çözünürlük tamamen, örneği tarayan ışın demetini kontrol eden elektronik devreler yardımı ile belirlenir. Maksimum büyütme genellikle 300 000 -600 000X'dır.

İlke olarak, bir SEM'de çözünürlük örnek üzerine gönderilen ışın demetinin yarıçapına bağlı olmakla beraber örneğe ve örneğin hazırlanma yöntemlerine de bağlıdır. Ayrıca, ışık yoğunluğu, voltaj, tarama hızı, örneğin son lense olan uzaklığı ve örnek yüzeyinin detektöre göre açısı gibi enstrümantal parametreler de rezolüsyon üzerinde etkilidir. Optimum koşullar altında 1 nm'lik rezolüsyona ulaşmak mümkündür.

Herhangi bir örneğin yüzeyi hakkında bilgi edinilmek istendiğinde SEM kullanılabilir. Hatta elektronlar örneğe çarptığında örnekten X-ışınları yayıldığından, uygun bir detektör yardımıyla kantitatif analiz bile yapılabilir. Bunun için gerekli olan tek şart örneğin vakum altında elektron bombardımanına dayanabilmesidir.

Birçok örnek, sadece yüzey parlatma ve temizleme işlemine tabi tutulur. Ancak su gibi buharlaşıcı bileşen içeren örnekler önce vakumda kurutulmalı ve çok iyi iletken olmayan, örneğin, polimerik malzemelerin yüzeyi altın veya karbon gibi

## 7. MATERYAL VE METOT

---

iletken bir madde ile kaplanmalıdır. Altın çok ince kaplandığından ve çok iyi ikincil elektronlar ürettiğinden iyi bir görüntü oluşmasını sağlar. Altın veya daha ucuz yöntem olan karbon kaplama işlemi, örnek üzerine gelen elektron demeti ile örneğin elektriksel kontağının sağlanması, dolayısıyla tarama işlemi sırasında ekranda görüntünün elde edilmesi için kullanılır <sup>[30]</sup>.

Ham ve modifiye killerin yüzey morfolojisi SEM analiz cihazıyla ölçülür. Elektron mikroskobunun gelişmesiyle farklı türdeki kil minerallerinin şekilleri ve partikül boyutlarının belirlenmesi mümkün olmuştur. Literatürlerde, elektron mikroskobuyla yapılan çalışmalarda görülmektedir ki, kil mineralin kaynağı, türü ve zayıf ya da iyi kristalli oluşuna göre mikroskoptan elde edilen görüntüler değişmektedir.

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

### 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

Organokil karakterizasyonu genelde FTIR, TGA, XRD ve SEM gibi analiz yöntemleriyle yapılır. FTIR ile modifiye edicinin fonksiyonel gruplarının belirli pik yerlerinin tespitiyle kile bağlanıp bağlanmadığı belirlenir. TGA analizinde modifiye edilmiş kilin ısıya karşı dayanıklılığı ham kilinki ile karşılaştırılır. Modifikasyondan sonra modifiye edicinin kilin tabakaları arasına katyon değişim reaksiyonu ile girip girmediği ve girmişse nasıl bir etki yarattığı XRD analiziyle yansıma açıları ve tabakalar arası mesafenin hesaplanmasıyla tespit edilir. SEM analizinde ise ham ve modifiye edilmiş kilin görüntüleri karşılaştırılarak meydana gelen değişiklik görsel olarak belirlenir.

#### 8.1. Na-MMT ve Organokil Karakterizasyonu

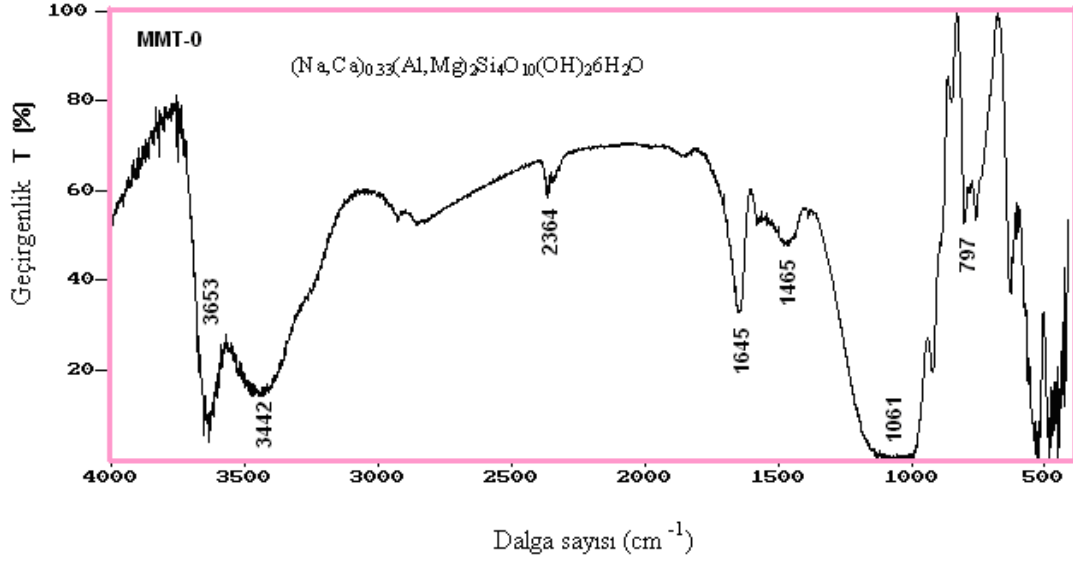
##### 8.1.1. FTIR Analizi

###### 8.1.1.1. Na-MMT'nin FTIR yapı analizi

Ham ve modifiye edilmiş kil kalitatif olarak FTIR ile incelenerek, iyonik sıvıların Na- MMT'ye bağlanıp bağlanmadığı gözlemlendi.

Montmorillonitler hem tetrahedral hem de oktahedral yapı birimlerini içerirler. Standart bir montmorillonit için en karakteristik FTIR absorpsiyon pikleri şöyle sıralanabilir:  $3400\text{ cm}^{-1}$  civarı ve  $1600\text{ cm}^{-1}$  civarı görülen pikler H-OH titreşiminden ileri gelmektedir<sup>[13]</sup>.  $3622\text{ cm}^{-1}$  O-H gerilme,  $915\text{ cm}^{-1}$  ve  $841\text{ cm}^{-1}$  O-H deformasyon,  $818\text{ cm}^{-1}$  Al-O düzlemdışı ve  $770\text{ cm}^{-1}$  Al-O-Si düzlem içi gerilme titreşimleridir.  $1100-1000\text{ cm}^{-1}$  Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimleridir<sup>[30]</sup>.

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 8.1.1. MMT -0 'ın FTIR spektrumu

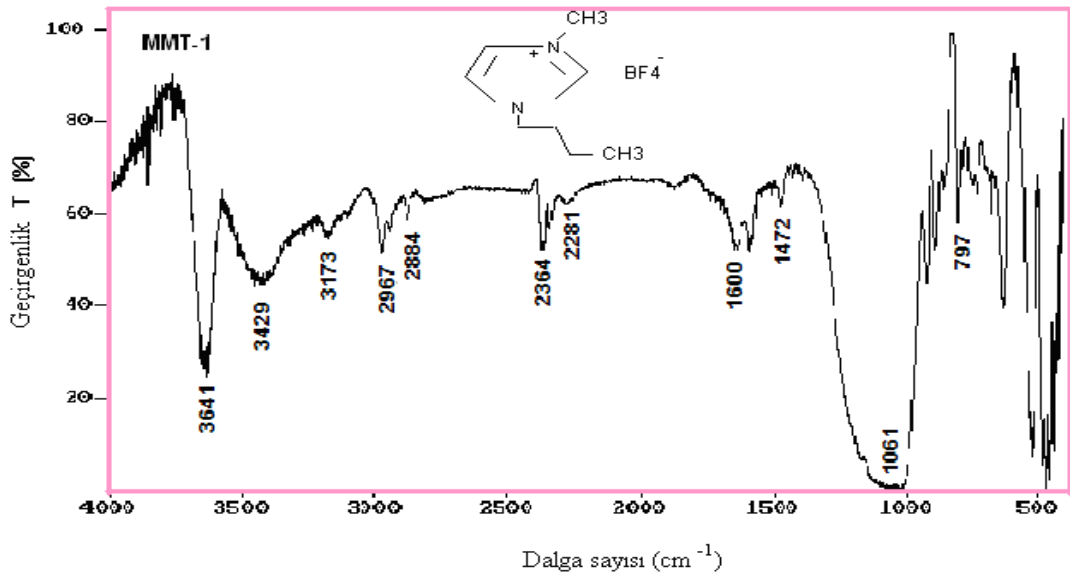
Şekil 8.1.1'de ham kil spektrumunda  $1650\text{ cm}^{-1}$  civarındaki keskin ve  $3400\text{ cm}^{-1}$  deki yayvan pik adsorplanmış suya ait gerilme ve bükülmelerine karşılık gelmektedir. Kilin yapısında bulunan silisyum - oksijen ve aliminyum - oksijen bağları sırasıyla  $1044\text{ cm}^{-1}$  ve  $620\text{ cm}^{-1}$  civarında görülmektedir. Magnezyum - oksijen bağı gösteren pik ise  $470\text{ cm}^{-1}$  ve  $530\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkmaktadır.  $3600\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen keskin pik hidroksil gruplarının varlığını gösterir [29,4,12].  $797\text{ cm}^{-1}$  ve  $1061\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler ise sırasıyla silisyum-oksijen-silisyum ve silisyum-alüminyum-oksijen bağlarıdır [40, 44].  $530\text{ cm}^{-1}$  ve  $470\text{ cm}^{-1}$ 'de ise silisyum-oksit ve magnezyum-oksit bağları görülmektedir [3,12].  $2364\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise havada bulunan  $\text{CO}_2$  gazından kaynaklanmaktadır.  $1645\text{ cm}^{-1}$  ve  $1465\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin keskinliği ise H-OH titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Modifiye edilmiş organokil spektrumlarında ham kilden farklı olarak görülen pikler ise  $2800\text{ cm}^{-1}$  ile  $3200\text{ cm}^{-1}$  arasında görülmektedir. Organik grupların montmorillonit kiline bağlanma şiddetini de vermektedir.  $2800\text{ cm}^{-1}$  ve  $3000\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler C-H titreşimleriyle organik grupların bağlandığını verirken  $2950\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pik iyonik sıvıların yapısında bulunan C zincirlerinin uzun olduğu durumlarda meydana gelen katlanmalarla daha da şiddet kazanmaktadır [3,12, 4]. Buna göre bu pik şiddeti kısa zincirli alkil grubun bağlı olduğu iyonik sıvılarda, MMT-1, MMT-2, MMT-3, MMT-4, MMT-5, MMT-6, MMT-7, MMT-8'de piklerin şiddeti

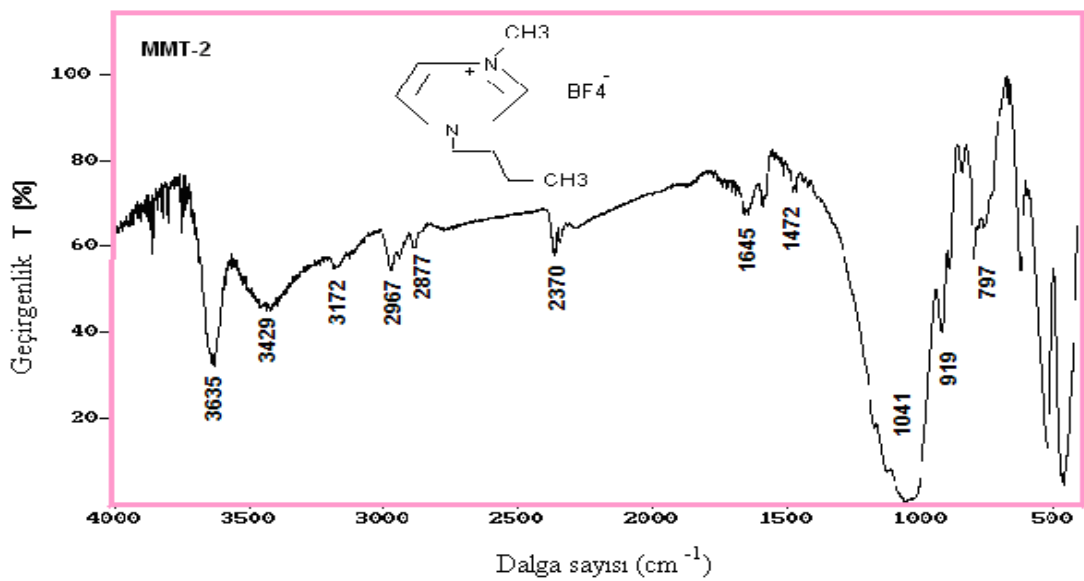
## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

daha az iken, daha uzun zincirli olan oktil grubun bağlı olduğu iyonik sıvılar için yani, MMT-9, MMT-10, MMT-11 ve MMT-12 organokiller ile ilgili spektrumlarda bu şiddet artmaktadır.

8.1.1.2. İmidazolyum yapısındaki IL-1, IL-3 ve pridinyum yapısındaki IL-2 iyonik sıvılarla farklı koşullarda modifiye edilmiş killerin FTIR Spektrumları

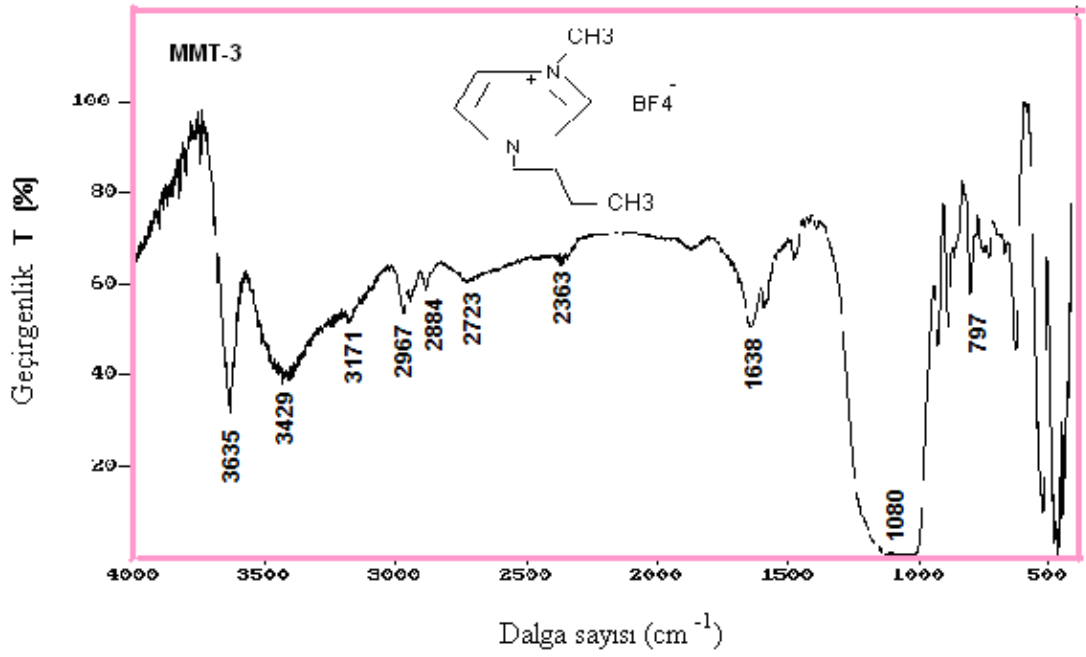


Şekil 8.1.2. MMT-1 'in FTIR spektrumu ( Kil:2 gr, T: 80 °C, t:120 dak)

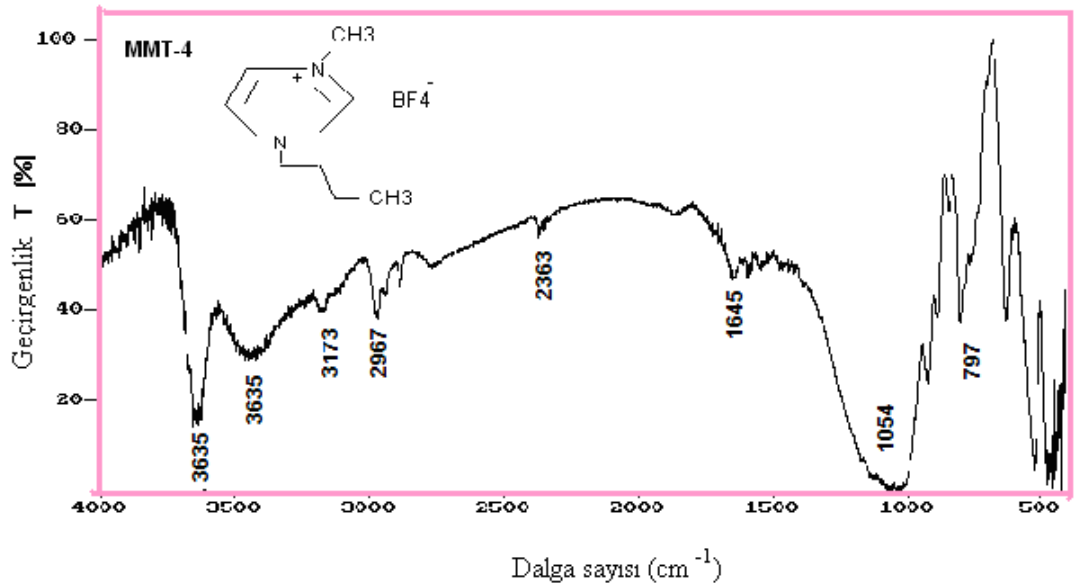


Şekil 8.1.3. MMT-2 'nin FTIR spektrumu ( Kil:2 gr, T: 60 °C, t:120 dak)

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

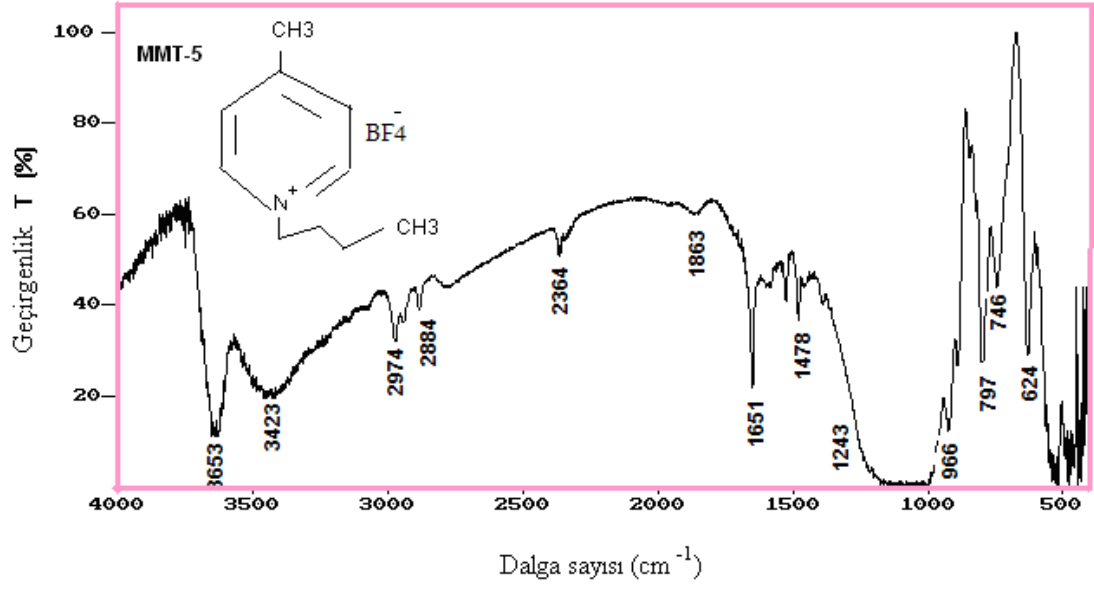


Şekil 8.1.4. MMT-3 'ün FTIR spektrumu ( Kil:4 gr, T: 80 °C, t:120 dak)

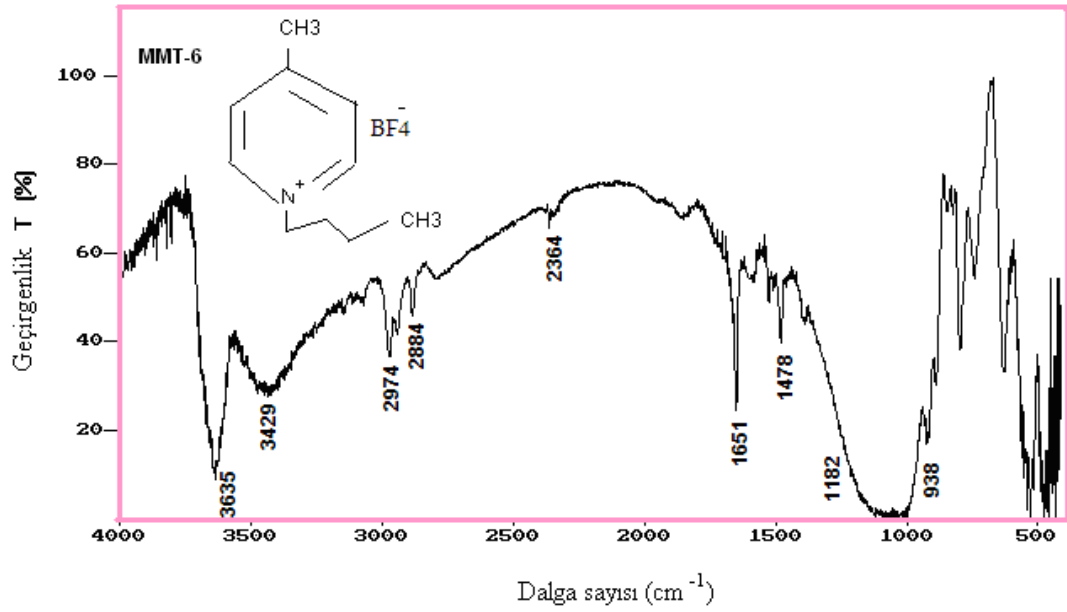


Şekil 8.1.5. MMT-4 'ün FTIR spektrumu ( Kil:4 gr, T: 60 °C, t:120 dak)

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

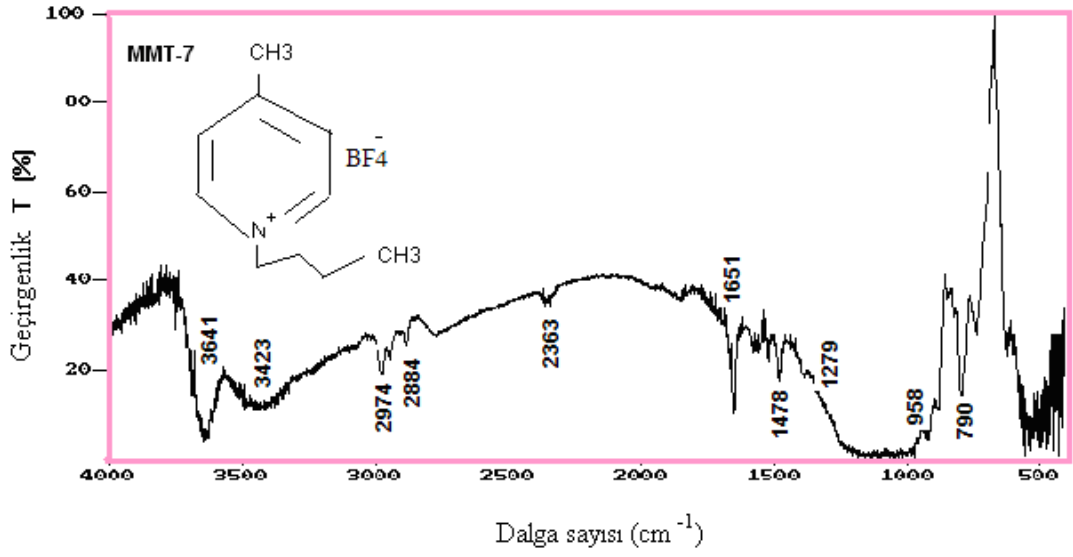


Şekil 8.1.6. MMT -5 'in FTIR spektrumu ( Kil:2 gr, T: 80 °C, t:120 dak)

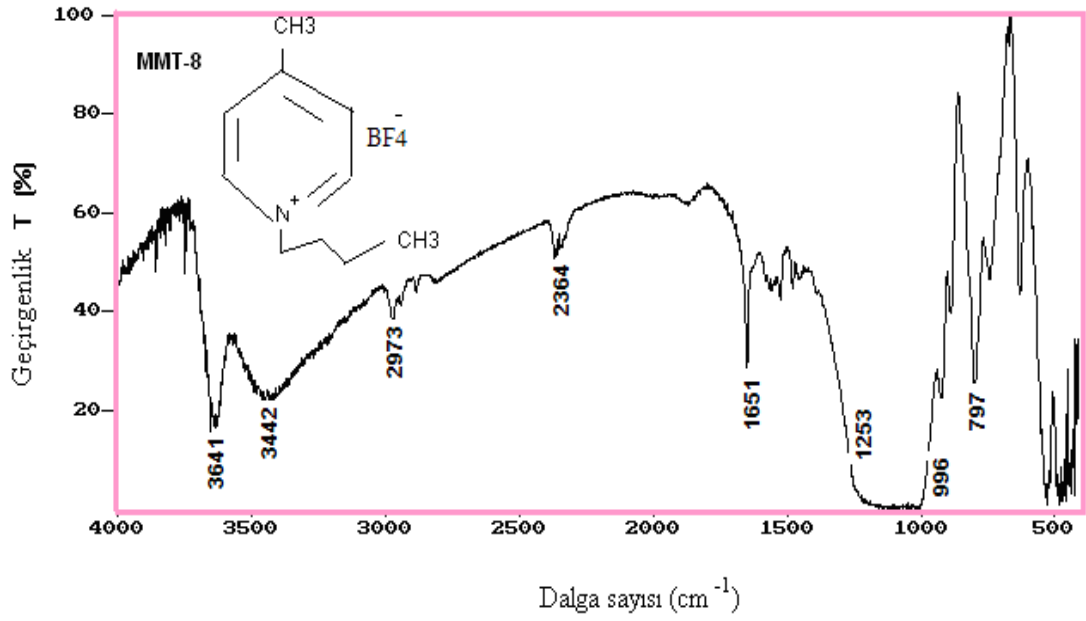


Şekil 8.1.7. MMT -6 'nın FTIR spektrumu ( Kil:2 gr, T: 60 °C, t:120 dak)

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA



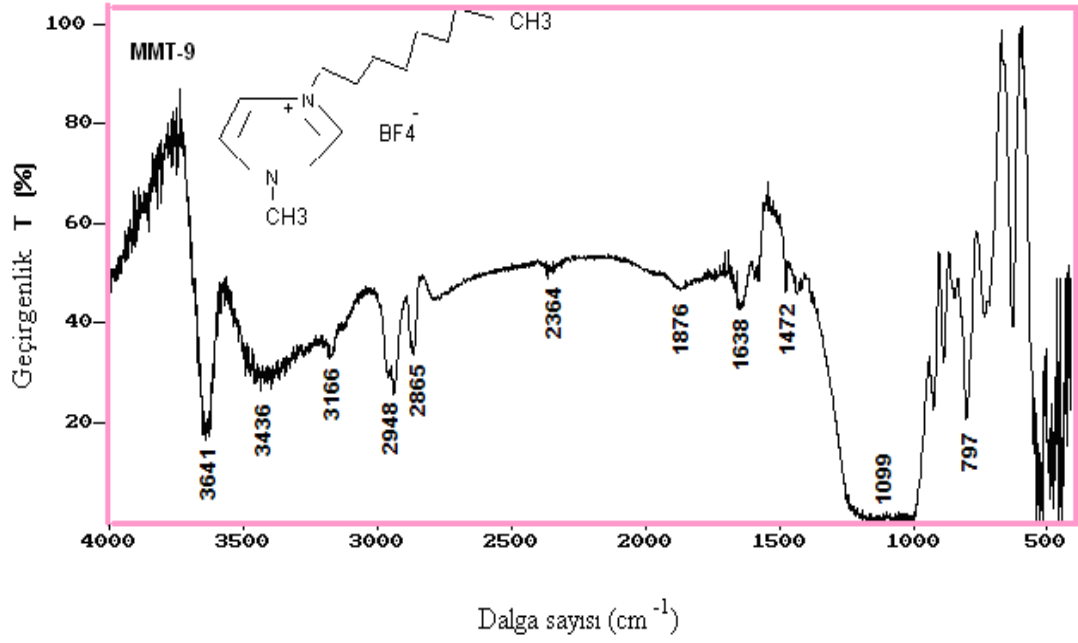
Şekil 8.1.8. MMT -7 'nin FTIR spektrumu ( Kil:4 gr, T: 80 °C, t:120 dak)



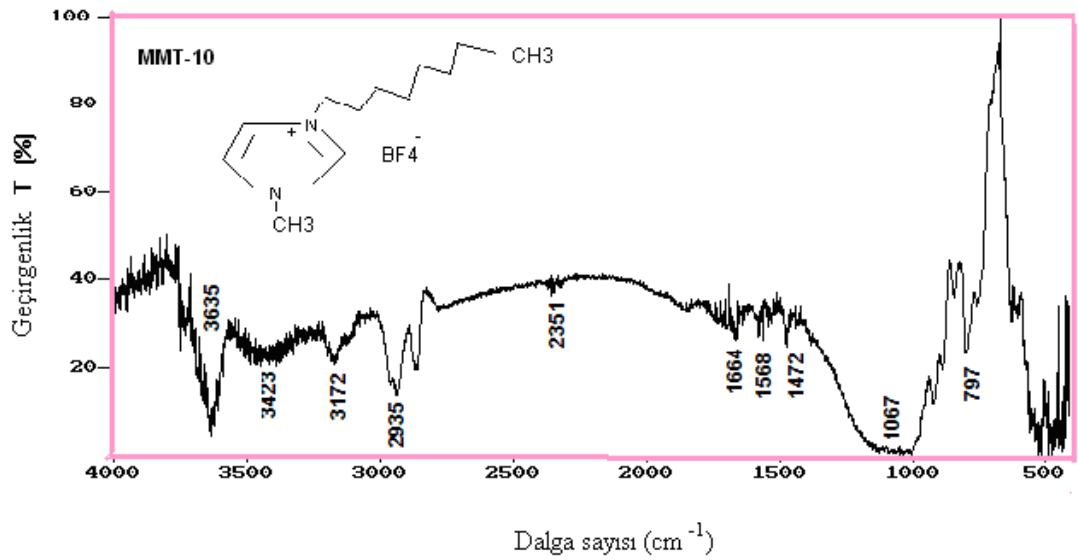
Şekil 8.1.9. MMT -8 'in FTIR spektrumu ( Kil:4 gr, T: 60 °C, t:120 dak)



## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

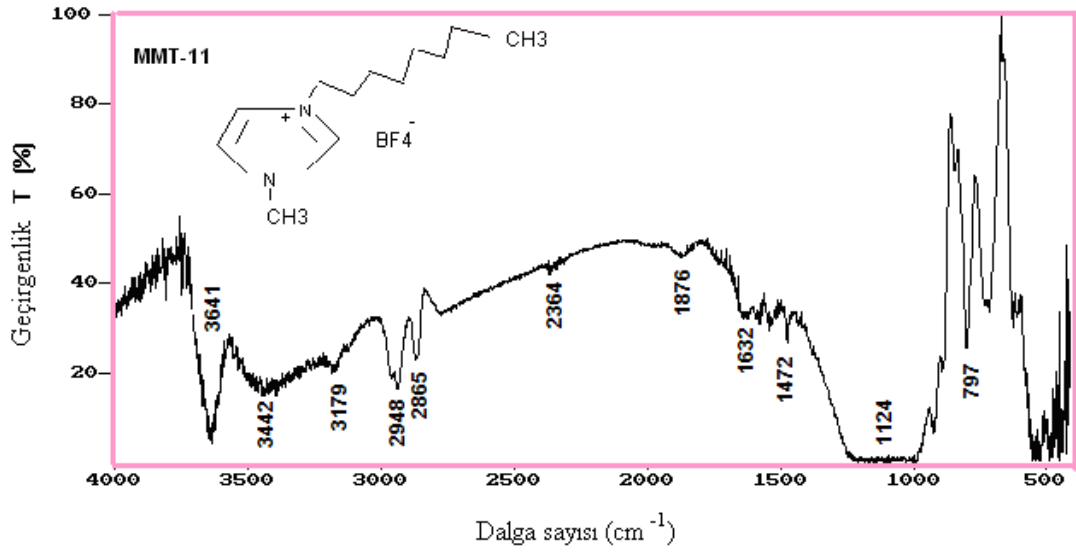


Şekil 8.1.10. MMT-9 'un FTIR spektrumu ( Kil:2 gr, T: 80 °C, t:120 dak)

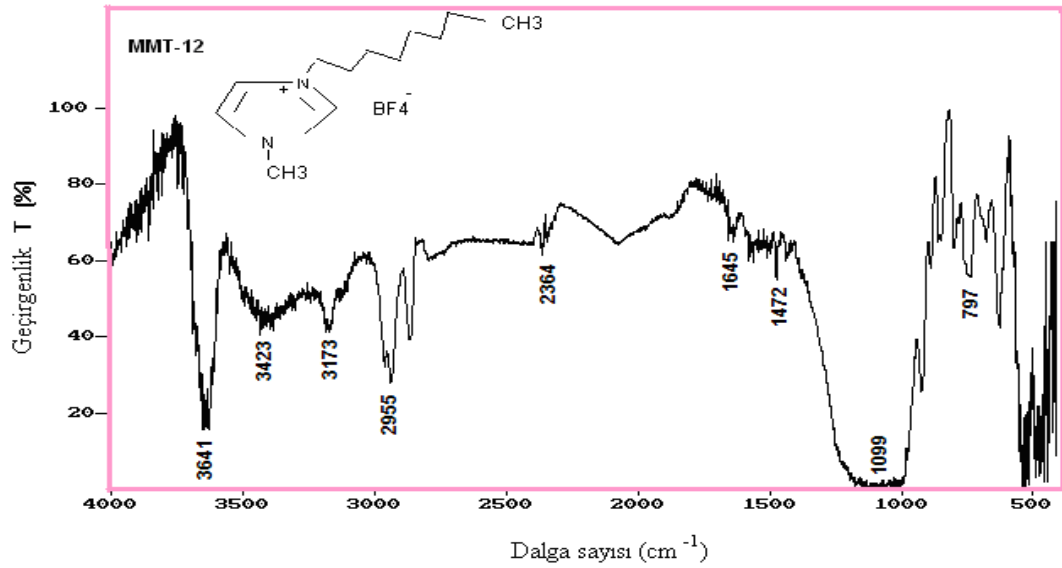


Şekil 8.1.11. MMT-10 'nin FTIR spektrumu ( Kil:2 gr, T: 60 °C, t:120 dak)

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 8.1.12. MMT-11'in FTIR spektrumu ( Kil:4 gr, T: 80 °C, t:120 dak)



Şekil 8.1.13. MMT-12'nin FTIR spektrumu ( Kil:4 gr, T: 60 °C, t:120 dak)

MMT -1, MMT -2, MMT -3 ve MMT -4 spektrumlarında gözlenen, 1000 cm<sup>-1</sup> ve 1650 cm<sup>-1</sup>'deki pikler imidazolyum halkasından ileri gelmektedir. 1472 cm<sup>-1</sup> ve 1650 cm<sup>-1</sup> arası pikler C-C ve C-N bağlarının varlığını gösterir. 1470 cm<sup>-1</sup> civarında

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

ki pikler ise yine imidazolyum halkasına ait C-N-C bağlarının varlığını gösterir [29]. Şekil 8.1.10, Şekil 8.1.11, Şekil 8.1.12 ve Şekil 8.1.13’ de görülen IL-3 ile modifiye edilmiş MMT -9, MMT -10, MMT -11 ve MMT -12 organokillerin IR analiz sonuçları imidazolyum yapılarının benzer olması nedeniyle IL -1 ile modifiye edilmiş killerle benzerlik göstermektedir fakat bu yapıda piklerin uzun zincirli oktilden dolayı daha keskin olduğu gözlenmektedir.

Şekil 8.1.6, Şekil 8.1.7, Şekil 8.1.8 ve Şekil 8.1.9’ da görülen spektrumlar ise diğer imidazolyum yapılı IL-1 ve IL-3 iyonik sıvılardan farklı olarak yapısında piridinyum barındıran IL-2 ile modifiye edilmiş MMT -5, MMT -6, MMT -7 ve MMT -8 organokillere aittir. Diğer spektrumlardan farklı olarak, IL-2 iyonik sıvının yapısında bulunan pridinyumdan kaynaklanan C-C ve C-N bağlarının gerilme titreşimleri 1460, 1690, 1580 ve 1650  $\text{cm}^{-1}$  civarında pik vermektedir [29].

Hemen hemen bütün iyonik sıvılarla farklı sıcaklık koşullarında elde edilen spektrumlara baktığımızda, 60°C sıcaklıktaki koşullarda elde edilen piklerin daha şiddetli olduğunu görmekteyiz. Bundan çıkarak daha fazla iyonik sıvının kil tarafından tutulduğunu söyleyebiliriz. Sıcaklığın 80°C’ ye çıkmasıyla kil ile iyonik sıvı katyonları arasındaki fiziksel nonkovalent etkileşimlerin zayıfladığını ve bundan dolayı da kil yüzeyinde daha az iyonik sıvının tutulduğunu söyleyebiliriz. Kil miktarının değişimi pik şiddetlerinden belirgin bir fark yaratmadığını söyleyebiliriz.

Bu verilerden yola çıkarak, iyonik sıvıların kil yüzeyine bağlandığını ve bu bağlamada da en büyük görevi IL-1 ve IL-2 göre pik şiddetleri daha büyük olan IL-3 iyonik sıvısının aldığını söyleyebiliriz. Kilin bu organofilik karakterli yeni yapısı organokil olarak adlandırılır.

### 8.1. 2. TGA sonuçları

Çalışmada, hazırlanan organokillerin ve ham kilin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz ile belirlendi. Bu analizler sırasında, örnek 10 °C / dak’lık ısıtma hızı ve 10 ml/s’lik inert azot gazı atmosferi altında 950 °C ‘de gerçekleştirilmiştir.

Numune analizlerinde organokiller üç sınıfa ayrılmıştır. IL -1 iyonik sıvısıyla modifiye olmuş MM-1, MMT-2, MMT-3 ve MMT-4, IL-2 iyonik sıvısıyla modifiye

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

olmuş MMT-5, MMT-6, MM-7 ve MMT-8, IL-3 iyonik sıvısıyla modifiye olmuş MMT-9, MMT-10, MMT-11 ve MMT-12'dir.

**Çizelge 8.1.** Ham ve modifiye edilmiş kilin termogravimetrik analiz sonuçları

	Başlama sıcaklığı T (°C)	Başlama miktarı (mg)	Bitiş sıcaklığı T (°C)	Kalan miktar (mg)	Kaybolan % madde miktarı
MMT-0	15,7	13,34	949,6	12,298	7,81
MMT-1	16,2	12,49	949,4	10,732	14,08
MMT-2	16,2	13,23	949,4	11,199	15,35
MMT-3	25,7	11,48	949,3	10,058	12,38
MMT-4	25,2	13,14	948,9	11,224	14,59
MMT-5	24,6	12,32	949,1	10,543	14,42
MMT-6	24,6	12,22	949,1	10,327	15,49
MMT-7	18,0	12,35	949,4	10,552	14,55
MMT-8	20,6	11,61	948,9	10,283	11,43
MMT-9	23,5	13,06	948,9	11,663	14,83
MMT-10	21,5	12,40	949,0	10,208	17,68
MMT-11	21,9	11,92	949,0	10,141	14,92
MMT-12	24,9	13,77	949,2	11,413	17,12

120 °C' ye kadar olan sıcaklıklarda organo montmorillonitin gözeneklerinde adsorplanmış suyun uzaklaşması beklenir. 300 -600 °C aralığında ki azalma katyon değişimiyle kil tarafından tutulmuş modifiye edici organik maddenin bozunduğunu gösterir. 300 -900 °C aralığında ki azalma ise kilin kristal yapısındaki hidroksil gruplarının uzaklaşması beklenir. 900 °C'nin üzerinde ise kristal yapının çökmesi ve bunların sonucunda bağlı kütle azalmasının % ağırlık kaybı olarak kendini gösterdiği görülür <sup>[13]</sup>.

Çizelge 8.1'de görüldüğü gibi kaybolan % madde miktarı, montmorillonit kiline bağlanan organik grupların varlığını göstermektedir. Yapıda, sıcaklık artışına karşılık meydana nemden ileri gelen su kaybı 100 °C civarındadır. Bu nedenle Çizelge 8.1'de gösterilen kaybolan % madde miktarı organik madde kaybını ihtiva etmektedir. Kaybolan % madde miktarları MMT-0; 7,811 iken MMT-12; 17,12 'dir. Bu fark kili modifiye etmek için kullanılmış organofilik iyonik sıvı dilimini kapsadığını düşünmekteyiz. Bağlanmış organik grupların miktarları ise sırasıyla MMT-10 > MMT-12 > MMT-6 > MMT-2 > MMT-11 > MMT-9 > MMT-4 > MMT-7 > MMT-5 > MMT-1 > MMT-3 > MMT-8 'dir. Burada da yine aynı koşullarda

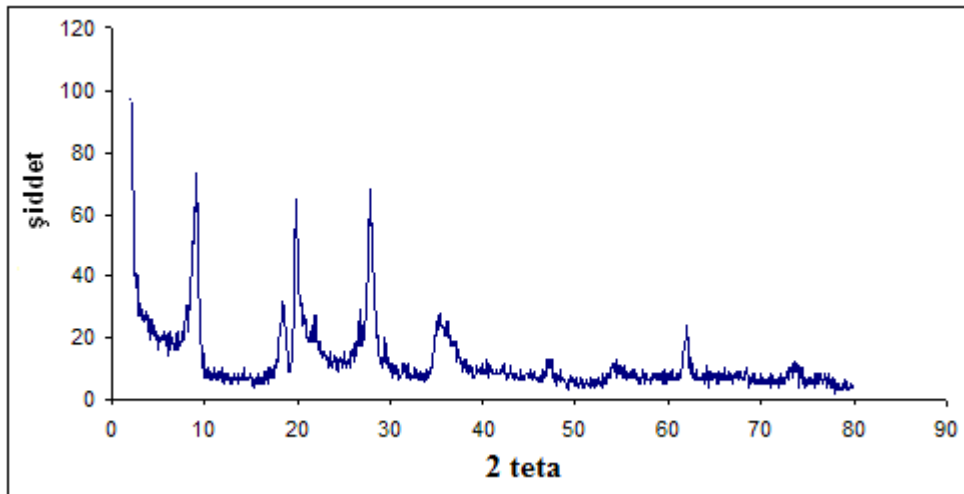
## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

farklı sıcaklıklardaki örneklere baktığımızda, 60°C’ de hazırlanan organokillerdeki kayıpların daha büyük olduğunu görmekteyiz. Bir başka ifadeyle bu sıcaklıkta kil tarafından daha fazla madde tutulduğunu söyleyebiliriz. Sıcaklığın 80°C ye yükselmesiyle fiziksel etkileşimlerin zayıfladığını ve daha az madde adsorplandığını düşünmekteyiz. Bu çalışmada modifiye edilen olarak kullanılan killerin farklı miktarlarının, sonuçlarda belirgin bir fark oluşturmadığı sonucuna varılmıştır. Bu da, daha önce yorumladığımız FTIR sonuçlarının yorumlarıyla paralellik arz etmektedir.

TGA sonuçları doğrultusunda işlem görmemiş ve üç farklı iyonik sıvıyla modifiye edilmiş killerin kütle kayıpları karşılaştırılmıştır. FTIR sonuçlarının da desteklediği en optimal koşullara sahip organokillerin MMT-2, MMT-6 ve MMT-12 olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı, bundan sonraki analizlerde, ham kil ve bu seçilen üç organokil örneği kullanılacaktır.

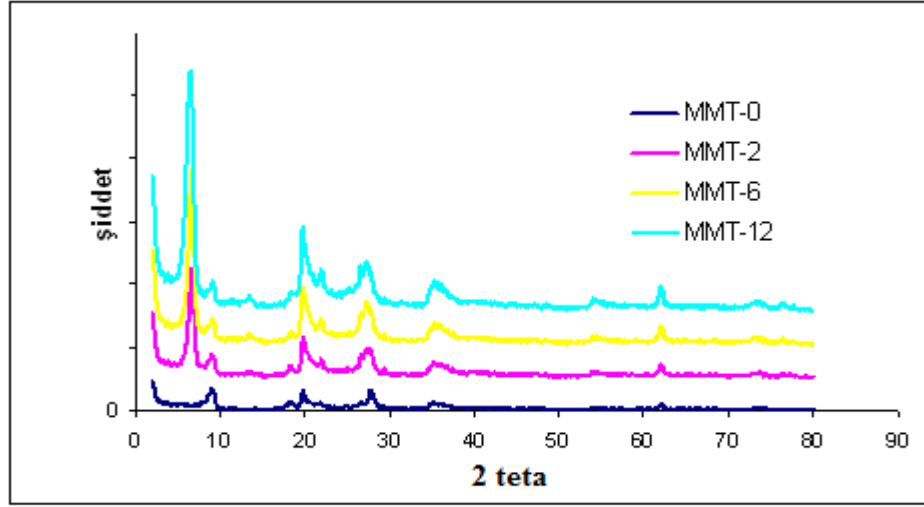
### 8.1.3. XRD Analizi

XRD analizi ile katyon değişimi sonucu modifiye edicinin kilin tabakaları arasına girmesiyle yarattığı etki incelenebilir. Bu çalışmada, kullanılan Na-MMT ham kilin ve daha önceki analiz yöntemleri ( FTIR veTGA) ile tespit edilen en iyi sonuca sahip organokillerin XRD grafikleri sırasıyla Şekil 8.1.14 ve Şekil 8.1.15’ de, ham kil ve yukarıda sözü elden organokillere ait tabakalar arası mesafeler ise Çizelge 8.2’ de yer almaktadır.



Şekil 8.1.14. Ham kile ait XRD analiz grafiği

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 8.1.15. Na-MMT ve organokillerin XRD analiz sonuçları

Kil minerallerinin karakterizasyonunda XRD ile yapılan çalışmalar göstermiştir ki, farklı kil mineralleri farklı düzlemler içerdikleri için karakteristik pikler elde edilmektedir. Hatta XRD verileri belirli kil mineralleri için parmak izi olarak bile alınabilir <sup>[30]</sup>. Yukarıda grafiklerde ve Çizelge 8.2’de görüldüğü gibi, Montmorillonite özgül 001 düzlemine ait yansımalar, MMT-0, MMT-2, MMT-6 ve MMT-12 için sırasıyla  $2\Theta = 9.079^\circ$ ,  $6.620^\circ$ ,  $6.660^\circ$  ve  $6.32^\circ$  değerlerinde keskin pik olarak görülmektedir. Bu değerlerin kullanılmasıyla Bragg eşitliğinden faydalanarak yapılan hesaplamalarda örneklerin tabakalar arası mesafeleri ( d ) ise MMT-0, MMT-2, MMT-6 ve MMT-12 için  $9.73$ ,  $13.34$ ,  $13.26$  ve  $13.97 \text{ \AA}$  olarak hesaplandı. Görüldüğü gibi tabakalar arası mesafenin artışına en büyük katkıyı içerdiği uzun zincirli oktilden dolayı MMT-12 yapmaktadır. Buda, ham kile göre %43.6’lık bir artışa tekabül etmektedir.

Çizelge 8.2. Ham ve organo kil tabakaları arasındaki boşluk mesafeleri

Numune	$2\Theta$	d(nm)
MMT-O	9.079	0.973
MMT -2	6.620	1.334
MMT -6	6.660	1.326
MMT -12	6.320	1.397

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

$2\theta^\circ$  (yansıma açısı) değerlerindeki azalma tabakalar arasındaki mesafe(d) değerlerindeki artışı gösterir. Yani  $2\theta^\circ$  değeri büyük olan örneğin tabakalar arası mesafe değeri küçük olacaktır. Elde edilen bu sonuçları başka çalışmalarda sonuçlarla kıyaslayacak olursak Na-MMT'in tabakalar arasındaki mesafesi (d)  $9.6 \text{ \AA}$  iken etanolamin ile modifiye edildikten sonra bu mesafe  $14.26 \text{ \AA}$  a ( %48.54 ), dietanol aminle modifiye edildikten sonra  $13.94 \text{ \AA}$  a ( %45.2 ) yükselmiştir [3]. Diğer bir çalışmada ise dimetil benzil hidrojenat ile modifiye edildikten sonra Na-MMT'nin tabakalar arası mesafesi (d)  $12 \text{ \AA}$  dan  $19.2 \text{ \AA}$  'a ( %60 ) yükselmiştir [56]. Diğer bir literatürde ise Na-MMT'nin tabakalar arası mesafesi (d)  $12.8 \text{ \AA}$  iken metilen-bis-orto-kloro anilin ile modifiye edildikten sonra  $15.1 \text{ \AA}$  'a ( %18 ) yükselmiştir [55]. N-etil pridinyum tetra floro borat ile modifiye edilen Na-MMT'nin tabakalar arası mesafesi ise  $11.7 \text{ \AA}$  dan  $14.1 \text{ \AA}$  'a ( %20.5 ) yükselmiştir [29]. Bu sonuçları bizim elde ettiğimiz iyonik sıvılarla modifiyeli organokillerle kıyasladığımız da kayda değer sonuçlar elde ettiğimiz aşikârdır. Özellikle bunlardan, modifiye edici olarak iyonik sıvıların kullanıldığı 29 nolu literatürün içeriği çalışmamıza en yakın olanıdır. Bu çalışmada, organokilin tabakalar arası mesafesi ham kile göre maksimum %20.5 artmışken bizim hazırladığımız organokillerde, bunun iki katından daha fazla %43.6'lık bir değer elde edildi.

Yukarıdaki sonuçlardan yola çıkarak şekil 8.1.14 ve şekil 8.1.15 grafiklerinde de görüldüğü gibi, iyonik sıvıların, modifiye edilmiş killerin tabakalar arası mesafesini artırıcı etkileri kıyaslanacak olursa  $IL-3 > IL-1 > IL-2$  sonucu çıkar. Bunun nedeni IL-3 'ün, daha uzun oktil alkil grubunu bulundurması IL-2 ve IL-1'e göre daha büyük molekül boyutuna sahip oluşu bu durumu açıklamaktadır. IL-2 ve IL-1 iyonik sıvıların modifiyeli örneklerin tabakalar arası mesafenin birbirine yakın çıkmasının sebebi ise molekül boyutlarının birbirine çok yakın olmasından kaynaklanmakta olduğunu düşünmekteyiz.

Sonuç olarak, XRD analiziyle elde edilen verilerin daha önce yorumlanan FTIR ve TGA sonuçlarıyla da uyumlu olduğunu ve modifikasyonda kullanılan iyonik sıvıların var olan ham kilin tabakalar arasına girerek mesafeyi artırdığını söyleyebiliriz.

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

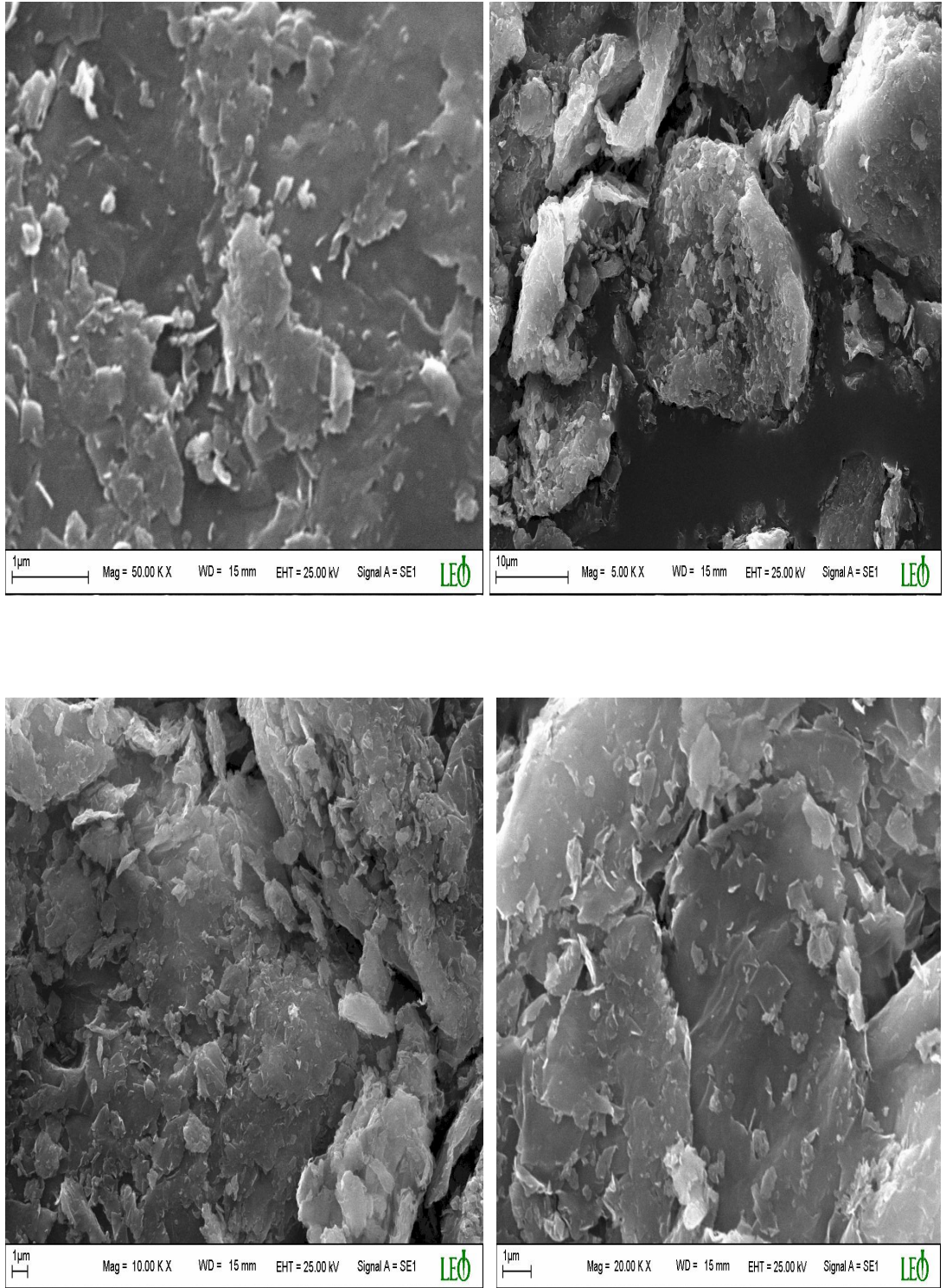
### 8.1.4. SEM Analizi

Montmorillonit mineralinin elektron mikroskopuyla elde edilen görüntüleri, genellikle geniş dalgalı bir mozaik tabakasını andıran düzensiz tüyler gibi son derece küçük partiküllerden oluşmaktadır. Şekil 8.1.16'da de görüldüğü gibi saf bir montmorillonitten elde edilen görüntüler bu şekilde olmasına rağmen, mineralin içerdiği değişebilir katyonların türleri ve farklı miktarları montmorillonit yüzeyindeki yansımaları değiştireceğinden, organokillerin SEM görüntüleri de farklı olacaktır <sup>[30]</sup>.

Aşağıda ki SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, ham kil ve modifiye edilmiş killerin morfolojik yapıları kıyaslandığında, kil yüzeyinin görünümünde belirgin değişikliklerin meydana geldiği görülmektedir. Bu görüntülerde ana farklılık iyonik sıvıların kil tabakalarının arasına yerleşmesi ve kil katmanları arasındaki yarattığı mesafenin artmasıdır. Buda, yine bize farklı iyonik sıvıların yüzeyde farklı şekilde adsorplandığını gösterir.

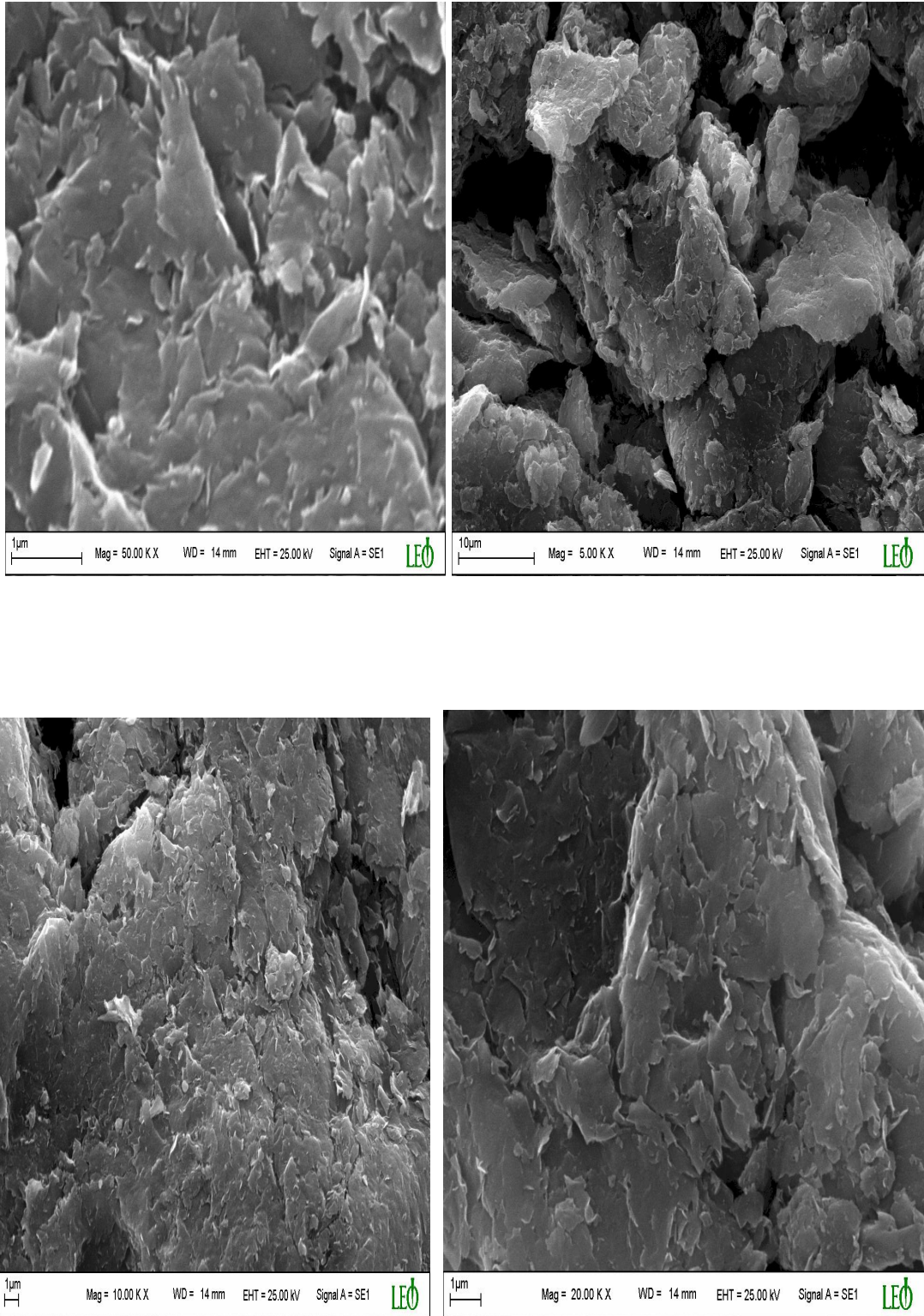


## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 8.1.16. MMT-0<sup>2</sup> in SEM analizi

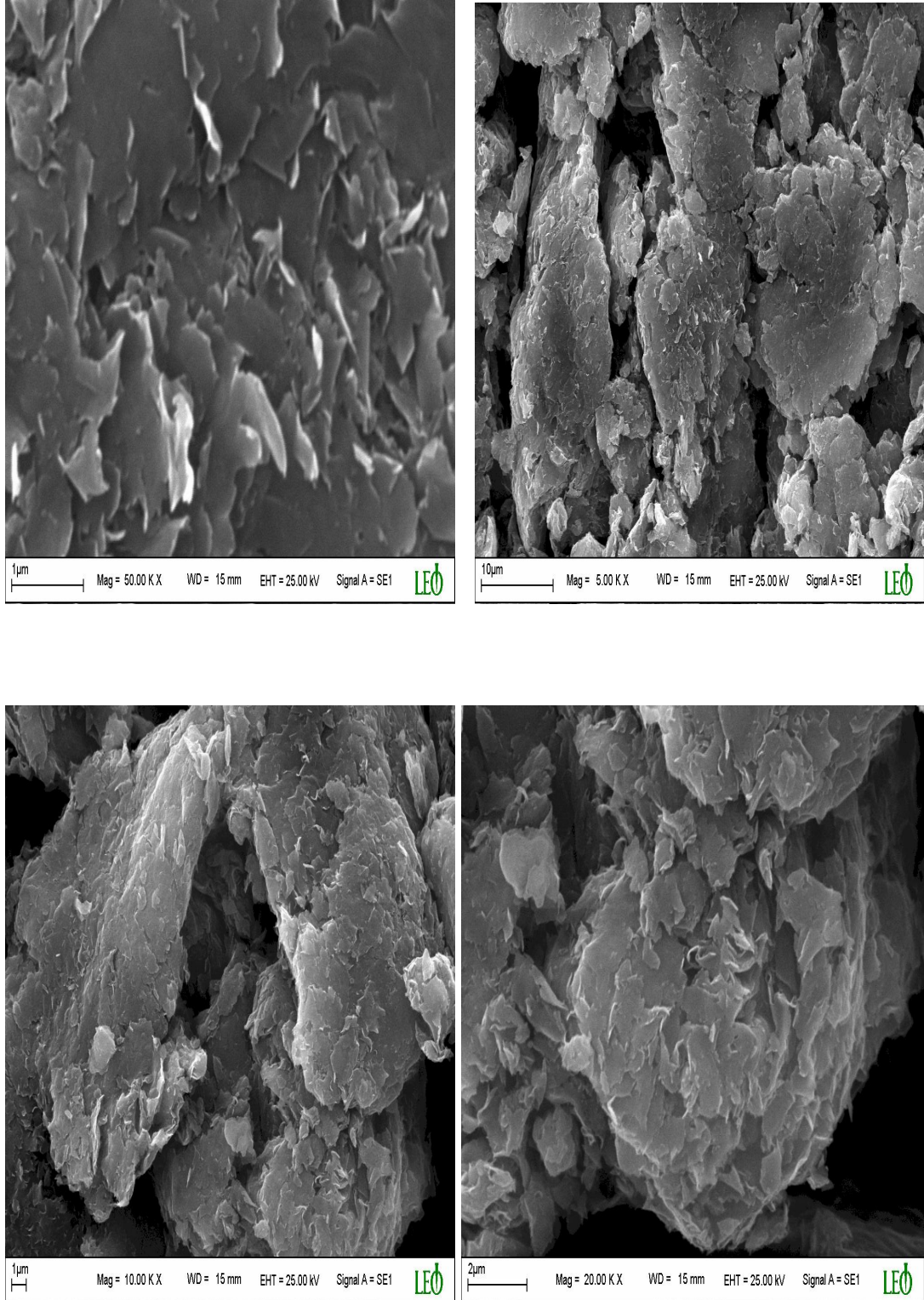
## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 8.1.17. MMT-2 'nin SEM analizi

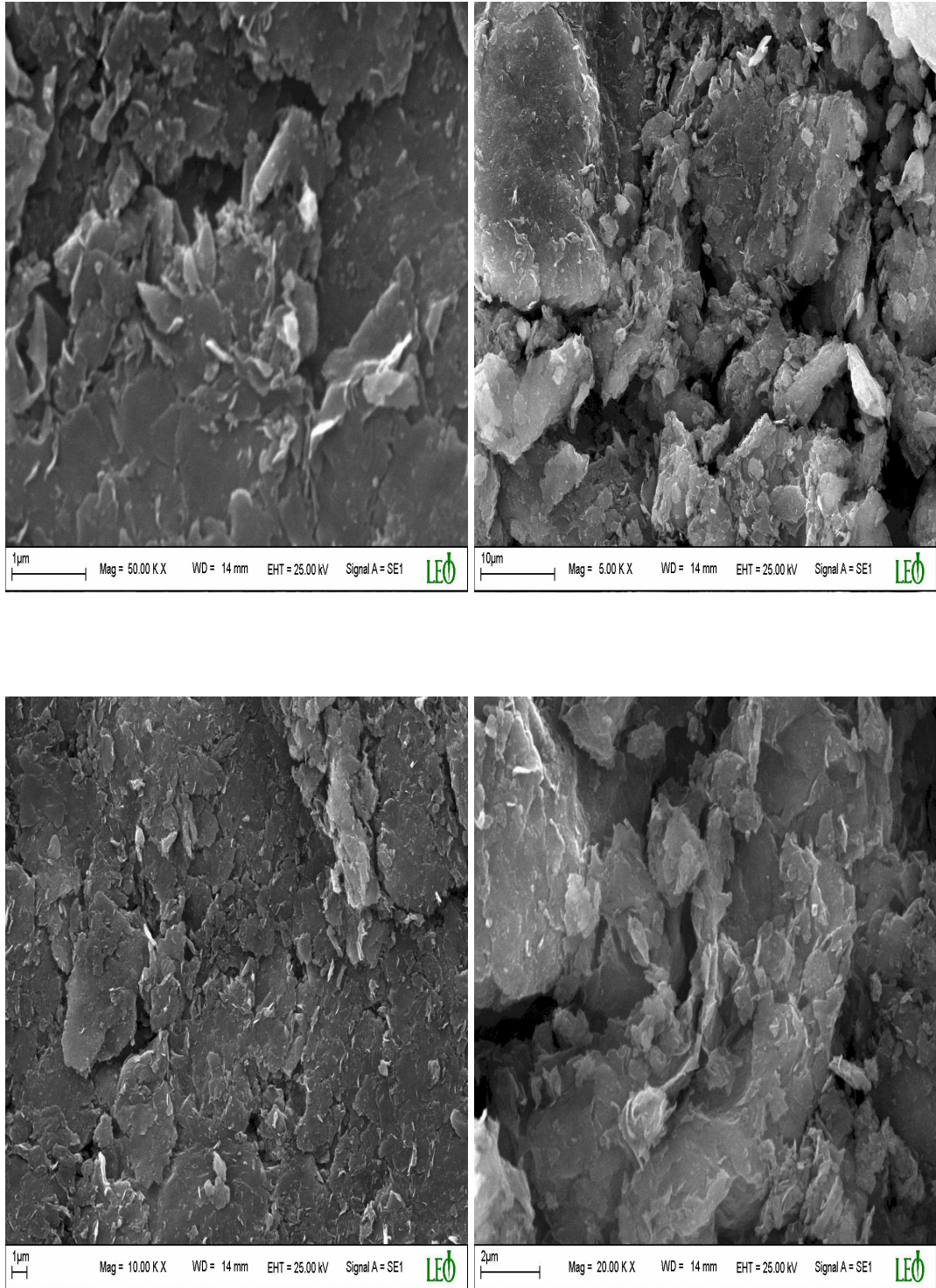


## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 8.1.18. MMT-6'nn SEM analizi

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 8.1.19.MMT-12 'nın SEM analizi

Yukarıda MMT-0, MMT-2, MMT-6 ve MMT-12 örneklerin her biri için verilen dört görüntü içinde yorumlamada kullanmak üzere 50.000 kez büyütülen görüntüler seçildi. Şekil

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

8.1.16'da MMT-0'a ait kırılma yüzeyine ait SEM fotoğrafı görülmektedir. İşlem görmemiş ham kilin yüzeyindeki kırılmalar Şekil 8.1.17- 8.1.19 arasındaki görüntülerdeki kırılmalar ile kıyaslandığında, iyonik sıvılarla modifiye edilmiş killerin yüzeyinin morfolojisi ham kile göre değiştiğini daha dolambaçlı ve pürüzlü bir yüzeye büründükleri görülmektedir. Bu kırılmaların daha belirgin bir hale dönüşmesi yapıda çatlak oluşumunun ilerlemesini engelleyen bir durumdur <sup>[50]</sup>. Çatlak oluşumunun engellenmesi ise darbelere karşı direnen ve daha dayanıklı bir yapının elde edildiği anlamına gelir.

SEM görüntülerinden yararlanarak yapılan yorumların, daha önce yapılan FTIR, TGA ve XRD analizlerinde çıkan sonuçlarla paralellik arz etmektedir.

Poliüretan – organokil bazlı nanokompozitin hazırlamasında, organokilin karakterizasyonu için yapılan bu dört analiz ( FTIR, TGA, XRD ve SEM ) sonucunda hepsini kullanabilme şansımız olmasına rağmen en iyi sonucu veren organokilin kullanılmasına karar verdik. Bu da, bütün analizlerde diğerlerine göre üstünlük sağlayan IL-3 iyonik sıvısı ile hazırlanan MMT-12 organokili olarak tespit edilmiştir.

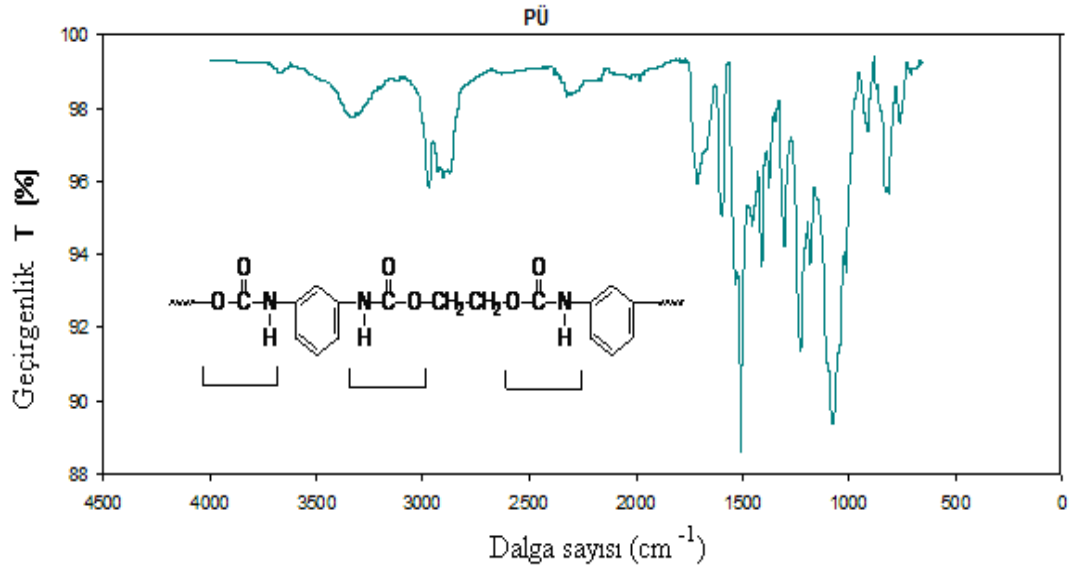
## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 8.2. Poliüretan ve Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

Poliüretan-organokil kompoziti hazırlamak için daha önce yapılan organokillerin FTIR, TGA, XRD ve SEM analizleri sonucunda en iyi sonucu veren MMT-12 organokili seçildi. Ayrıca bu süreçte karşılaştırmak amacıyla, İnönü Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı'nda Turgay Seçkin ve arkadaşları tarafından hazırlanan bir kuarterner amonyom tuzu olan amonyum dodesil sülfat ile modifiye edilmiş organokilden (MMT-13) de kompozit hazırlandı. Poliüretanın kütlece %1, %3, %5 ve %10' u olacak şekilde seçilen organokillerin ilavesi sonucu çözeltiden harmanlama yöntemiyle hazırlanan kompozitlerin karakterizasyonu FTIR, TGA, DTA, DSC, XRD ve SEM analiz yöntemleri ile yapıldı.

#### 8.2.1. Örneklerin FTIR Analizi

##### 8.2.1.1. Saf poliüretanın FTIR yapı analizi



Şekil 8.2.1. Saf poliüretanın FTIR spektrumu



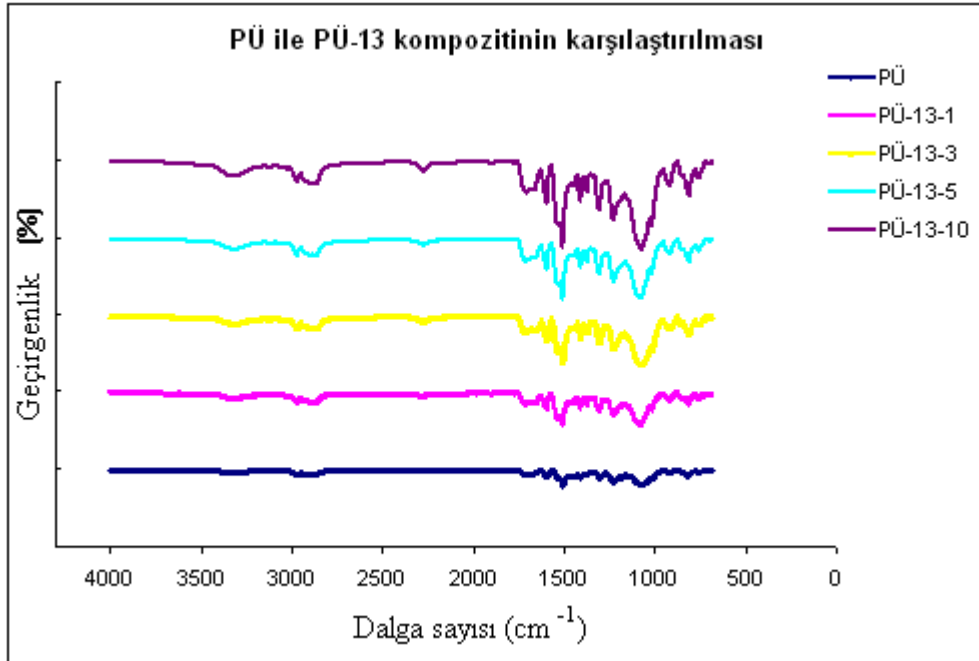
## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

Saf poliüretana ait FTIR spektrumu aşağıdaki gibi analiz edilebilir.

Pik ( $\text{cm}^{-1}$ )	Açıklama
3322	Hidrojen bağı ve serbest durumdaki $\text{NH}^{[53]}$
2964 -2868	Asimetrik-simetrik C-H piki <sup>[3,55]</sup>
2285	NCO
1700	C=O piki <sup>[60]</sup>
1593, 1507, 1407, 1300, 1207	C-NH

### 8.2.1.2. PÜ-13 Nanokompozitlerinin FTIR Analizi

Amonyum dodesil sülfat ile modifiyeli killerin kütlece değişik yüzdeleriyle hazırlanan poliüretan – organokil nanokompozit malzemelerin FTIR spektrumları Şekil 8.2.2’ de görülmektedir.



Şekil 8.2.2. PÜ-13 Nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

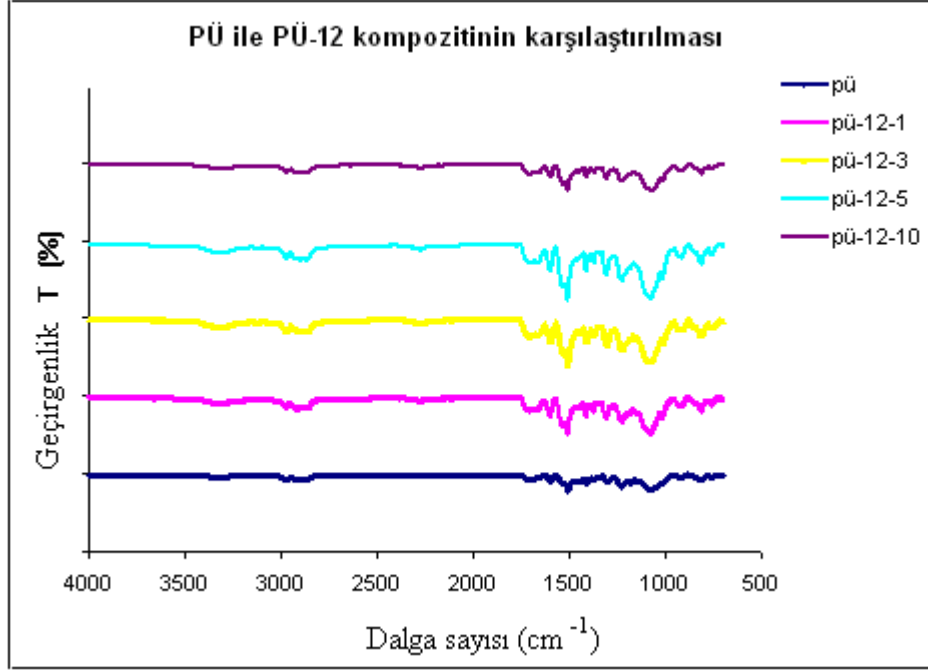
Şekil 8.2.2’ de yer alan PÜ -13 serili nanokompozitin spektrumunda yine 3600 – 3400  $\text{cm}^{-1}$  arası, 1100-900  $\text{cm}^{-1}$  ve 750-400  $\text{cm}^{-1}$  arası killer kendini OH ve Si-O piki olarak gösterir. Modifiye edici amonyum dodesil sülfat kendini 2800 - 2900  $\text{cm}^{-1}$  arasında alifatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklı ikili bir pik olarak göstermektedir. 1000 -1100  $\text{cm}^{-1}$  arasında Si-O-Si bağları mevcuttur ve buda kilin poliüretanın yüzeyine tutunduğuna işaret eder. 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pik poliüretan ile organokildeki modifiyeci arasında oluşan hidrojen bağındaki N-H grubuna ait olup, poliüretan – organokil nanokompozitlerdeki hidrojen bağı ve değişik bağı titreşimlerin temel özellikleri aynen saf poliüretandaki gibi kalmakta ve değişmemektedir. Bu sonuçlarla organokilin varlığında poliüretanın yapısında temel kimyasal değişimlerin olmadığını söyleyebiliriz. Spektrumdaki 1100  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki Si-O pikinin kilin miktarının artmasıyla beklediğimiz şekilde şiddetinin arttığı görülmektedir.

### 8.2.1.3. PÜ-12 Nanokompozitlerinin FTIR Analizi

Poliüretan-organokil nanokompoziti IL-3 iyonik sıvısıyla modifiyeli MMT-12 kilinin kütlece %1, %3, %5 ve %10 miktarlarıyla poliüretan- toluen çözeltisinde, çözeltide harmanlama yöntemiyle hazırlandı. Elde edilen nanokompozit malzemelerin FTIR spektrumları Şekil 8.2.3’ de yer almaktadır.



## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 8.2.3. PÜ-12 Nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

Şekil 8.2.3’ de yer alan PÜ -12 serili nanokompozitin spektrumu da diğer nanokompozitin FTIR spektrumlarıyla uyumlu bir sonuç sergilemiştir. MMT-12 organokilin poliüretan yüzeyinde tutunduğunun göstergesi PÜ -12 daki organokile ait Si-O-Si ait olan karakteristik piklerin 1000 -1100  $\text{cm}^{-1}$  civarında çıkmasıdır. Modifiye edicinin yapısında bulunan imidiazolyum grubunu gösteren pikler ise 1000 ve 1650  $\text{cm}^{-1}$  civarında yer almaktadır. 1747 ve 1650  $\text{cm}^{-1}$  deki titreşimler C-C ve N-N nin varlığını gösterirken, 1470  $\text{cm}^{-1}$  deki pik ise yine imidiazolyum yapısındaki C-N-C titreşimini işaret etmektedir. Organokildeki serbest OH’a ait 3600  $\text{cm}^{-1}$  pikin nanokompozitte görülmemesinin nedeni, OH ile polimer arasındaki güçlü etkileşimden dolayı olduğunu düşünmekteyiz. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere poliüretan içinde MMT-12’nin homojen bir şekilde dağılarak poliüretan-organokil nanokompozitin elde edildiğini söyleyebiliriz.

### 8.2.2. Örneklerin TGA-DTA sonuçları

Kompozitlerin termal özellikleri en belirleyici ve ilgi çekici özellikleri arasında olup araştırmacılar tarafından dikkate alınır.. Genel olarak kompozitlerin

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

termogravimetrik analizi sırasında kil modifikasyonunda kullanılan organik maddeler 300 °C' ye kadar ağırlık kaybına uğrayarak tamamen bozunmaya uğrarlar<sup>[1]</sup>. Kil mineralleri ve kompozitlerin termal analizleri ısıtılan örnekte dehidrasyon, dehidroksilasyon, faz geçişi, endotermik ve ekzotermik gibi meydana gelen reaksiyonları kapsar.

Hazırlanan poliüretan-kil nanokompozitlerin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz ile belirlendi. Bu analizler sırasında 10 mg örnek kullanılarak 10 °C / dak'lık ısıtma hızı ve 10 ml/ s'lik statik argon atmosferi altında analizler gerçekleştirilmiştir. Numune analizlerinde iki farklı şekilde hazırlanan kil kompozitleri kullanılmıştır. Bunlardan ilki, daha önceki analizlerde de en iyi sonucu veren MMT-12 organokilinin kütlece %1, 3, 5, 10'luk katkısıyla hazırlanmış poliüretan kil nanokompozitleri, ikincisi ise, başka bir çalışmada hazırlanan ve kıyaslamak amacıyla kullanılan kuarterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş MMT-13'ün kütlece % 1, 3, 5 ve 10'luk miktarı ile hazırlanan poliüretan kil nanokompozitleridir.

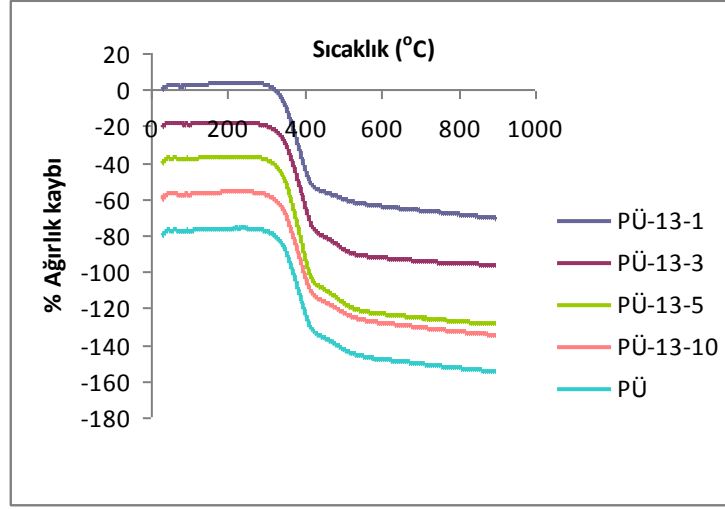
Nanokompozitlerin ve polimerin termogramlarından (Şekil 8.2.6) elde edilen bozunma sıcaklıkları ve 950 °C'da bozunmadan kalan madde miktarları Çizelge 8.3'de verilmiştir.

### 8.2.2.1. PÜ-13 nanokompozitlerinin termal analiz grafikleri

#### *TGA sonuçları*

Amonyum dodesil sülfat tuzuyla modifiye edilmiş MMT-13 ile poliüretan nanokompozitinin (PÜ-13) Şekil 8.2.4' de ki termogravimetrik analiz sonuçları Çizelge 8.3'de sayısal değerler olarak yer almaktadır

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 8.2.4. PÜ-13 nanokompozitlerinin TGA analizi

Çizelge 8.3. PÜ ve PÜ-13 nanokompozitlerinin termogravimetrik analiz sonuçları

Numune		*T <sub>b</sub> (°C)	*T <sub>s</sub> (°C)	%10'luk örneğin buzunma sıcaklığı
PÜ		260	553	349
PÜ-13	PÜ-13-1	275	558	350
	PÜ-13-3	277	563	352
	PÜ-13-5	283	569	354
	PÜ-13-10	285	593	359

\*T<sub>b</sub>: Başlangıç bozunma sıcaklığı

\*T<sub>s</sub>: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

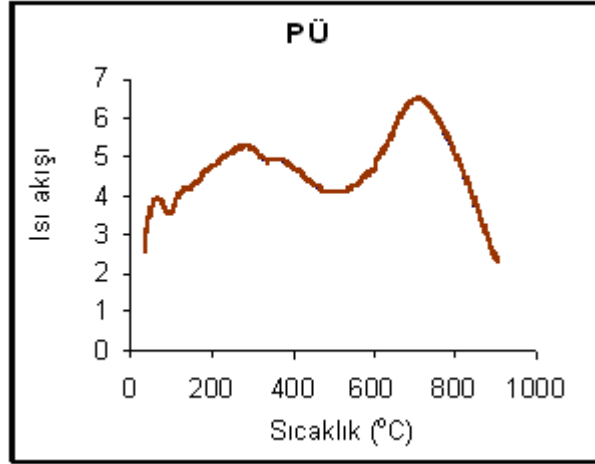
Şekil 8.2.4'de PÜ-13 nanokompozitlerine ait termogravimetrik analiz sonuçlarına baktığımız zaman iki aşamalı bir bozunma gözlenmektedir. PÜ-13 nanokompozitlerine ait ilk bozunma 275-285 °C aralığında başlamıştır. Bu bozunma sıcaklığı nanokompozitin yapısından su ve monomer yapıların uzaklaştığını gösterir. İkinci bozunma ise yaklaşık 400- 420 °C aralığında başlamış olup 553- 593 °C 'de

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

son bulmuştur. Bu sıcaklık aralığında ise nanokompozit yapısı bozunmaya uğramıştır. Saf poliüretanın bozunmaya başlangıç sıcaklığı 260 °C'dir. Bozunmaya başlangıç sıcaklıkları karşılaştırıldığında en yüksek sıcaklık 285 °C ile PÜ-13-10 nanokompozitine aittir. Bütün nanokompozitler özellikle de PÜ-13-10 nanokompoziti poliüretana göre daha termal kararlılık kazanmıştır.

### *DTA sonuçları*

PÜ-13 kompozitlerin DTA verileri Çizelge 8.4' de yer almaktadır.

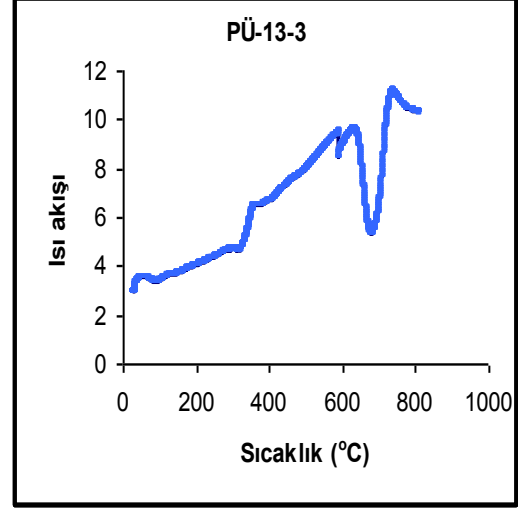
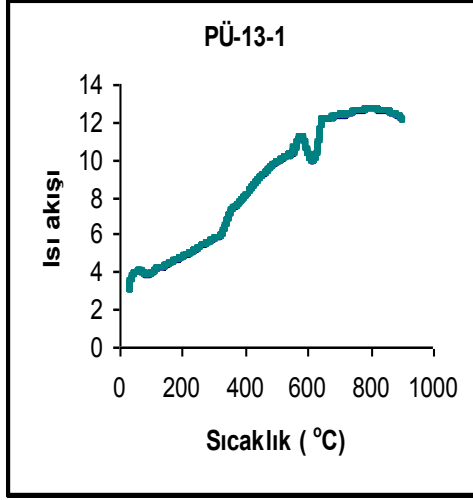


**Şekil 8.2.5.** PÜ'nün DTA analizi

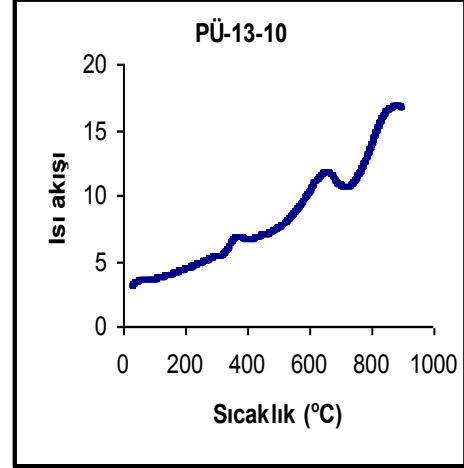
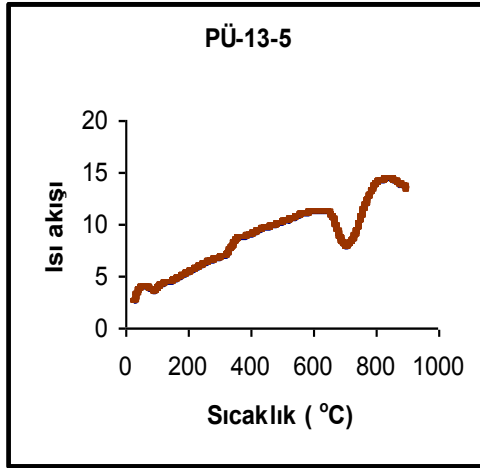
Şekil 8.2.5'de saf poliüretana ait diferansiyel termal analiz eğrisi yer almaktadır. Isıtma eğrisi incelendiğinde poliüretana ait olarak 580 ve 890 °C arasında geniş bir termal degradasyon piki görülmektedir. PÜ yapısının çarpaz bağlı bir network olduğu düşünülecek olursa bu bozunma eğrisinin geniş olması oldukça normaldir. Poliüretana ait temel degradasyon piki geniş ve tek bir endoterm olarak görülmektedir. Kil nanokompozitlere bakıldığında bu temel degradasyon pikinin genel olarak yüksek sıcaklıklara ve daha yüksek maksimumlara taşındığını görmekteyiz. Bu da, bize poliüretan-kil nanokompozitlerinin daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Ayrıca % 3, 5 ve 10'luk örneklerde aşırı miktarda amonyum

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

tuzunun tabakalar arasına girmesi sonucu meydana geldiğini düşündüğümüz bir ekzoterm bulunmaktadır. Bu katkı miktarına bağlı olarak kuarterner amonyum tuzunun varlığını bize ispatlar.



Şekil 8.2.6. PÜ-13-1'in DTA analizi Şekil 8.2.7. PÜ-13-3'ün DTA analizi



Şekil 8.2.8. PÜ-13-5'in DTA analizi Şekil 8.2.9. PÜ-13-10'nun DTA analizi

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

**Çizelge 8.4.** PÜ ve PÜ-13 nanokompozitlerin diferansiyel termal analiz sonuçları

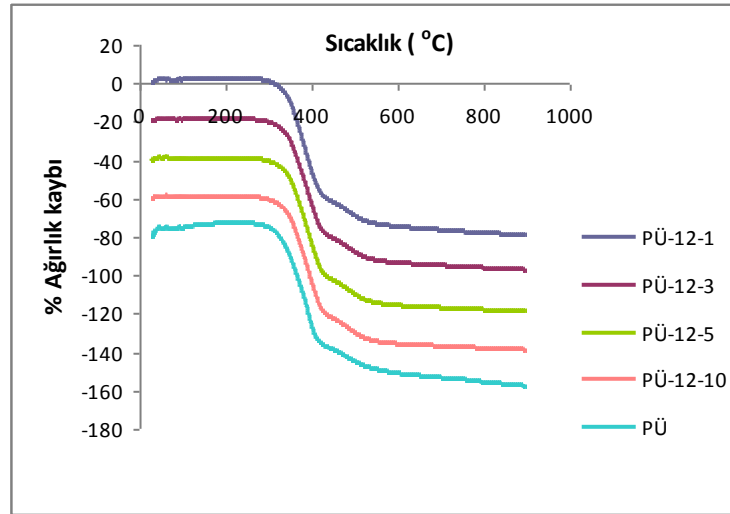
Örnek	PÜ	PÜ-13-1	PÜ-13-3	PÜ-13-5	PÜ-13-10
İBPM	702	800	847	847	882

\*İBPM (ikinci bozunma pikinin maksimumu)

### 8.2.2.2. PÜ-12 nanokompozitlerinin termal analiz grafikleri

#### TGA sonuçları

MMT-12 ile poliüretan nanokompozitinin Şekil 8.2.10'da ki termogravimetrik analiz sonuçları Çizelge 8.5'de sayısal değerler olarak yer almaktadır.



**Şekil 8.2.10.** PÜ-12 nanokompozitlerinin TGA analizi

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

**Çizelge 8.5.** PÜ ve PÜ-12 nanokompozitlerinin termogravimetrik analiz sonuçları

Numune		*T <sub>b</sub> ( °C )	*T <sub>s</sub> ( °C )	%10'luk örneğin buzunma sıcaklığı
PÜ		260	553	349
PÜ-12	PÜ-12-1	268	558	350
	PÜ-12-3	272	560	351
	PÜ-12-5	275	563	353
	PÜ-12-10	280	575	355

\*T<sub>b</sub>: Başlangıç bozunma sıcaklığı

\*T<sub>s</sub>: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

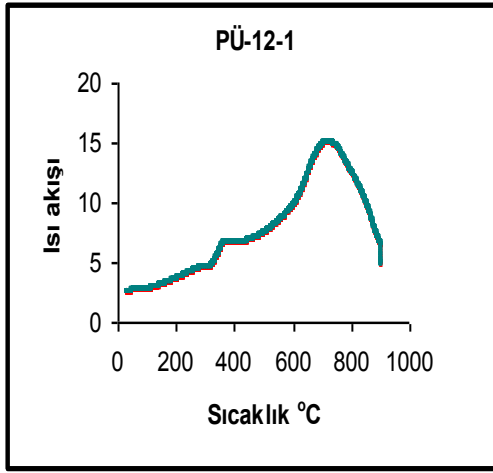
Şekil 8.2.10'da saf poliüretan ve değişik yüzdelerde PÜ-12 nanokompozitlerine ait termogramlar ve Çizelge 8.5 teki verilerde görüldüğü gibi iki aşamalı bir bozunma meydana gelmiştir. Poliüretan ilk basamaktaki bozunma sıcaklığı 260 °C' de başlayıp 390 °C de biterken, PÜ-12 nanokompozitleri ilk bozunma aralığı ise yüzde kil miktarına göre 268-280 °C'de başlamış 397 – 410 °C de sona ermiştir. İlk basamak, öncelikle nanokompozitten suyun uzaklaşması ve yapıdaki polimerin termal bozunmasına karşılık gelmektedir <sup>[3]</sup>. İkinci bozunma, poliüretan için 390 – 553 °C aralığında gerçekleşirken, PÜ-12 için ise yaklaşık 390 - 400 °C civarı başlamış olup 558-575 °C arasında son bulmuştur. İkinci aşamada ki ağırlık kayıp aralığı daha geniş görülmektedir. Bu safhada, kompozitler saf poliüretana göre daha yüksek termal direnç göstermektedirler. İkinci bozunma, kalan polimerin ve modifiye edicinin, kil tabakalar arasındaki bazı tuzlar ve OH grupların bozunması ile kristal örgünün çökmesiyle sonuçlanır. Çizelge 8.5'de de görüldüğü gibi bütün örneklerin %10 luk miktarlarının bulunma sıcaklıklarına baktığımızda bu değer saf poliüretan için 390 °C iken, PÜ-12 nin farklı miktarları için 350 °C den başlayıp 355 °C' de bitmektedir. Bu değerlendirmelerden yararlanarak, Farklı yüzdelerde MMT-12 ile hazırlanan kompozitlerin bozunma başlangıç sıcaklıkları karşılaştırıldığında en yüksek sıcaklığın 280 °C ile PÜ-12-10 nanokompozitine ait olduğu görülmektedir. Neticede PÜ-12-10 nanokompoziti oluşturularak, poliüretanın

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

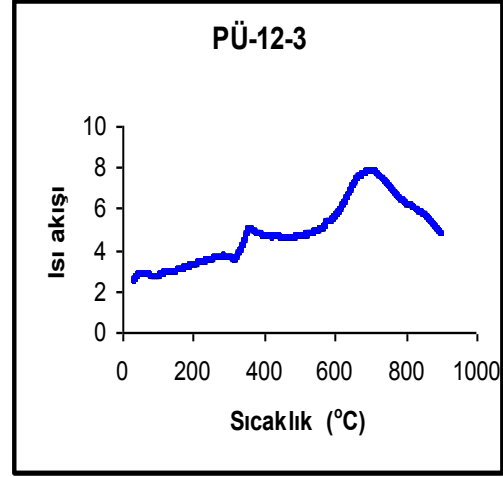
termal kararlılığı PÜ-13-10 ile kıyaslanacak şekilde ve hata bazı koşullarda daha üstün biçimde artırılmıştır.

### *DTA sonuçları*

MMT-12 ile poliüretandan oluşan PÜ-12 nanokompozitin diferansiyel termal analiz grafikleri Şekil 8.2.11 – Şekil 8.2.14’de denel veriler ise Çizelge 8.6’da yer almaktadır.



Şekil 8.2.11. PÜ-12-1’in DTA analizi

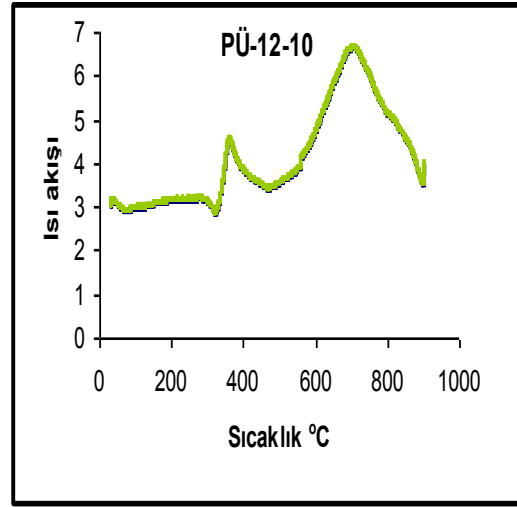
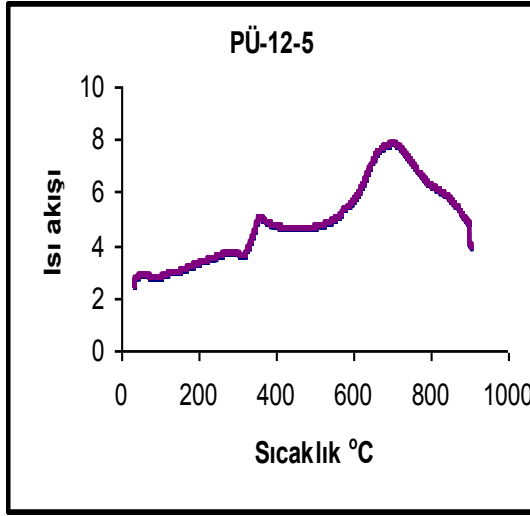


Şekil 8.2.12. PÜ-12-3’ün DTA analizi

Bütün grafiklerde görüldüğü gibi örnekler iki bozunma piki vermiştir. Bunlardan ilki PÜ-12-1, PÜ-12-3, PÜ-12-5 ve PÜ-12-10 için sırasıyla 325-445, 325-460, 327-443 ve 330-477 °C 3 arasında iken ikincisi ise 624-855 °C, 611-770, 618-835 ve 604-860 °C arasında görülmektedir. Birinci bozunma genel olarak poliüretan yapısındaki absorplanmış suyun uzaklaşmasını, ikinci bozunma ise poliüretanın termal olarak bozunduğunu gösterir <sup>[44]</sup>.



## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 8.2.13. PÜ-12-5'in DTA analizi      Şekil 8.2.14. PÜ-12-10'nun DTA analizi

Çizelge 8.6. PÜ ve PÜ-12 nanokompozitlerin diferansiyel termal analiz sonuçları

Örnek	PÜ	PÜ-12-1	PÜ-12-3	PÜ-12-5	PÜ-12-10
İPBM	702	669	673	711	734

İPBM değerlerini karşılaştırdığımızda da en büyük değer PÜ-12-10 kompozitine ait olduğu görülmektedir. Buradan da saf poliüretana göre kompozit malzemenin ve özellikle içerdiği organokil miktarına bağlı olarak bozunmaya karşı bir direnç gösterdiğini söyleyebiliriz.

Daha önce yapılan çalışmalara baktığımızda, kompoziti oluşturulan polianilin ve pomza kilinde oluşturulan kompozitlerin termogravimetrik analizlerinde bozunma sıcaklıkları polianilin 214 °C iken pomzanın 171 °C 'dir. Kompozitlerinin ise 243 °C 'ye yükseldiği görülmektedir. Bu da pomzanın polimer yapılarına termal bir kararlılık kattığını göstermektedir. Diferansiyel termal analiz sonuçlarında ise 3 aşamalı bir bozunma gözlenmiştir. İlk bozunma piki polimer ve kompozitin yapısındaki absorplanmış su moleküllerinin uzaklaşması ile oluşan geçişlere aittir. Diğer bozunma piki ise yapıdaki yerleşik iyonların uzaklaşmasından dolayı oluşan pikleri gösterirken sıcaklık arttıkça gözlenen pikler polimer ve kompozitin bozunduğunu gösterir <sup>[44]</sup>. Diğer bir çalışmada ise poliüretanın trietanolaminle

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

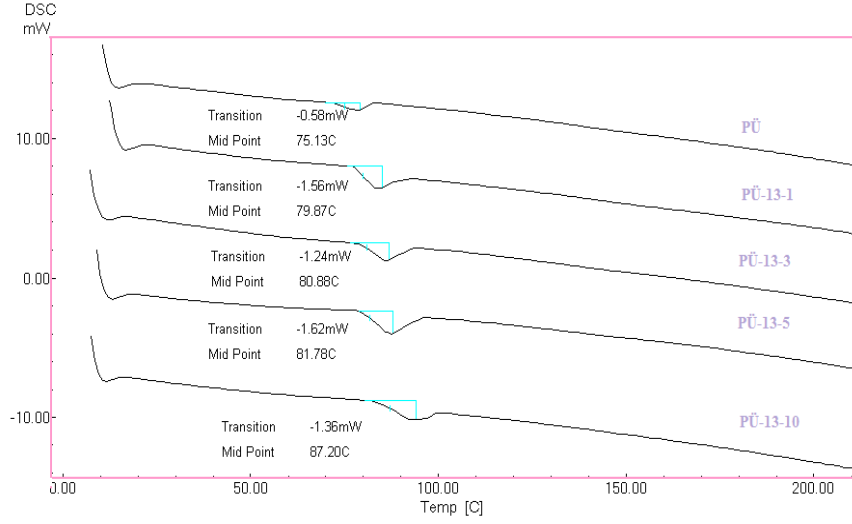
---

modifiye edilmiş MMT ile kompoziti sentezlenmiştir. Kompozitin termogravimetrik analizleri ilk bozunmanın yaklaşık 200 °C'de başladığını ve yine yaklaşık 350 °C 'de tamamlandığını göstermektedir. Bu sıcaklık aralığında kütle kaybı % 54'den % 62'ye varmıştır. 300 -700 °C arası kütle kaybı ise %32'den %42'ye varmıştır <sup>[3]</sup>. Başka bir çalışmada ise hekzadesiltrimetil amonyum kloridle modifiye edilmiş MMT (OMT) ve melamin polifosfat (MPP)'ın poliüretanla nanokompozitleri oluşturulmuştur. Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre poliüretana ait 200-380 °C arasında bir bozunma piki mevcuttur ve 630 °C'de yapı tamamen bozunmuştur. Bu doğrultuda poliüretanın bozunma sıcaklığı düşüktür. Poliüretan ve MPP'in kompozitlerinde ise bu bozunma sıcaklığı artış göstermemiştir. OMT ve MPP nin poliürteanla birlikte hazırlanan kompozitlerinde ise bozunma sıcaklığı daha da düşmüştür. MPP ve OMT'nin katalitik etkileri bozunma sıcaklıklarının düşmesinde etkili olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla farklı bileşenlerdeki kompozitlerin ağırlık kaybı poliüretaninkiyle karşılaştırıldığında ağırlık kaybının maksimum oranı PU/OMT/MPP > PU/OMT >PU/MPP > PU şeklindedir <sup>[51]</sup>. Başka bir çalışmada ise 2-etilhekzil amonyum iyonlarıyla modifiye edilmiş MMT ile poliüretanın nanokompoziti hazırlanmıştır. Termogravimetrik analiz sonuçlarında % 10'luk örneğin bulunma sıcaklığı nanokompozitin hazırlanma oranlarına göre 321 °C ile 363 °C arasında değişmektedir <sup>[52]</sup>.

### 8.2.3. Örneklerin DSC Analizi

Poliüretana MMT-13 organokilinin ilave edilmesinin camsı geçiş sıcaklığına (T<sub>g</sub>) olan etkisi hava atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızında DSC analiz cihazıyla ölçülmüştür. Elde edilen PÜ-13 ve PÜ-12 nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklık eğrileri sırasıyla Şekil 8.2.15 ve 16'da yer almaktadır.

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

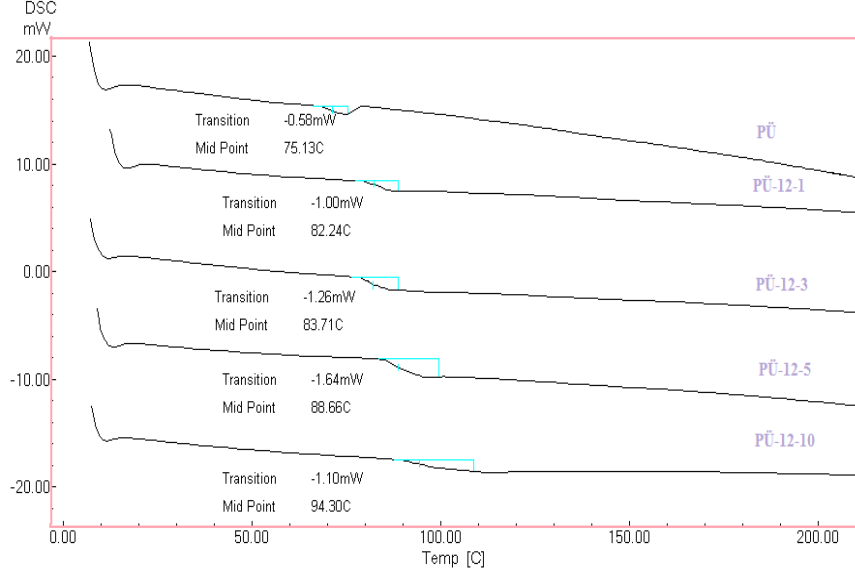


Şekil 8.2.15. PÜ-13 nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları

Şekil 8.2.15 ve 16’da görüldüğü gibi saf poliüretana ait camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) 75.13 °C olarak belirlenmiştir. Bu değer Şekil 8.2.15’de görüldüğü gibi PÜ-13-1, PÜ-13-3, PÜ-13-5 ve PÜ-13-10 nanokompozitlerinde sırasıyla 79.87, 80.88, 81.78 ve 87.20 °C iken Şekil 8.2.16’da verilen PÜ-12 nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları ise PÜ-12-1, PÜ-12-3, PÜ-12-5 ve PÜ-12-10 için sırasıyla 82.24, 83.71, 88.66 ve 94.30 °C şeklinde olmaktadır. En yüksek camsı geçiş sıcaklıkları PÜ-13-10 (87.20 °C) ve PÜ-12-10 (94.30 °C) nolu nanokompozitlerinde elde edilmiştir. T<sub>g</sub> değerlerindeki bu artışlar artan yüzey alanı sebebiyle polimer zincirlerinin kil yüzeyiyle daha fazla etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Polimer segmentlerinin arasına silikat tabakalarının girerek polimer zincirlerinin toplu halde hareketini (segmental hareketlerini) engellediğinden dolayı T<sub>g</sub> değerlerinde artış gözlenmiştir. Polimerlerdeki moleküller arası kuvvetler ve polimer zincir yapısındaki düzenlilik ve kristallik yükseldikçe yani organokil miktarı arttıkça T<sub>g</sub> değerinde artış beklenir<sup>[50]</sup>. Bu nedenle en yüksek T<sub>g</sub> değerine sahip PÜ-12-10 nanokompozitinin poliüretanla en fazla arayüz etkileşimi gösteren ve homojen dağılım gösteren nanokompozit olduğunu ve organokilin yüzde miktarının arttıkça etkileşimin ve moleküler arası kuvvetleri arttırdığını söyleyebiliriz. T<sub>g</sub> değerlerine baktığımızda, iyonik sıvı ile modifiyeli MMT-12 organokilinden hazırladığımız PÜ-12 nanokompozite ait değerlerin temin ettiğimiz PÜ-13 değerlerinden daha yüksek çıktığı görülmektedir. Buda bizim hazırladığımız materyalin, nanokompozitin kullanılacağı yeri

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

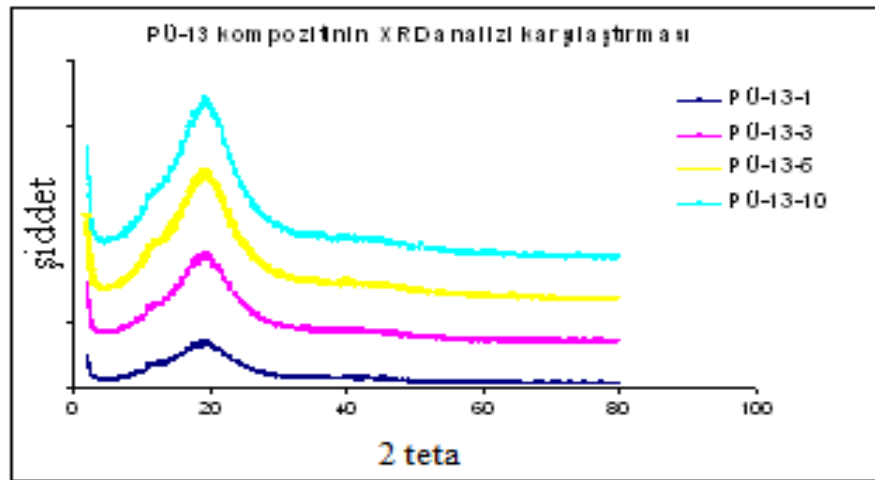
belirlemede belirleyici bir rolü olan daha üstün Tg değerlerine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 8.2.16. PÜ-12 nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları

### 8.2.4. Örneklerin X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

MMT-13'ün farklı yüzdelerinin, poliüretan ile etkileştirilmesi sonucu elde edilen PÜ-13 nanokompozitlerinin XRD analiz sonuçları Şekil 8.2.17'de yer almaktadır.



Şekil 8.2.17. PÜ-13 nanokompozitlerinin XRD analizi

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

**Çizelge 8.7.** PÜ-13 nanokompozitlerinin tabakaları arasındaki boşluk mesafeleri

Numune	2 $\theta$	d(nm)
PÜ-13-1	19.521	0.45437
PÜ-13-3	19.202	0.46184
PÜ-13-5	19.262	0.46042
PÜ-13-10	19.482	0.45526

İnterkale dediğimiz araya sokulmalı yöntemin oluşturduğu yapılarda, daha önce organik karakterli modifiye edicinin katyon değişim reaksiyonu ile tabakalar arasına girdikten sonra ham kile göre artırılan bu mesafe, kompozit hazırlama sırasında tabakalar arasına polimer moleküllerin girmesiyle daha da artar. Yani, MMT'nin karakteristik 001 düzlemine ait tabakalar arası mesafenin organokile göre artması gerekir. Çizelge 8.7'de de görüldüğü gibi eksfoliye yapılarda beklendiği şekilde artma biryana bu mesafe organokilin değerine göre azalmıştır. Bunun nedeni, eksfoliye yapılarda montmorillointe özgü 001 düzlemin özelliğini kayıp etmesi sonucu doğal olarak bu düzleme ait pikte kayıp olacaktır. Başka bir değişle, bu yapılarda anlamlı pikler aranamaz. Poliüretanla organokil arayüzündeki etkileşimlerin güçlü olmasından dolayı kil tabakalarının polimer matrisinde homojen olarak dağılmasıyla amorf yapı meydana gelir. Bu sonuçlarımıza paralel veriler daha önce yapılan bir çalışmada da görülmektedir. Sözü edilen bu çalışmada, hekza desil trimetil amonyumla modifiye edilmiş Na-MMT'nin tabakalar arası mesafesi (d) 15.3 A° 'dan 18.3 A° 'a yükselerek interkale bir yapı oluşturmuştur. Ancak ABS-OMT nanokompozitinde tabakaların düzensiz bir şekilde yığılması eksfoliye yani yapraklanmış bir yapı oluşturmuştur. Bu da nanokompozitin belirgin olmayan sınırlı pikler vermesine neden olmuştur<sup>[1]</sup>. Diğer bir çalışmada ise hem interkale hem de eksfoliye yapıları nanokompozit elde edilmiştir. Etanolamin ve dietanol amin modifiye edicileri Na-MMT'in tabakalar arası mesafesini (d) 9.6 A° 'dan sırasıyla 14.26 A° ve 13.94 A° 'a yükselmiştir. Elde edilen poliüretan nanokompozitin analiz sonuçlarına göre kullanılan organokil yüzdesi azaldıkça pik şiddetinin de azaldığı görülmüştür. Pik şiddetindeki bu azalmanın nedeni olarak silika tabakasının interkale ve eksfoliye yapısını bir arada bulundurabileceği önerilebilir<sup>[3]</sup>. Başka bir çalışmada

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

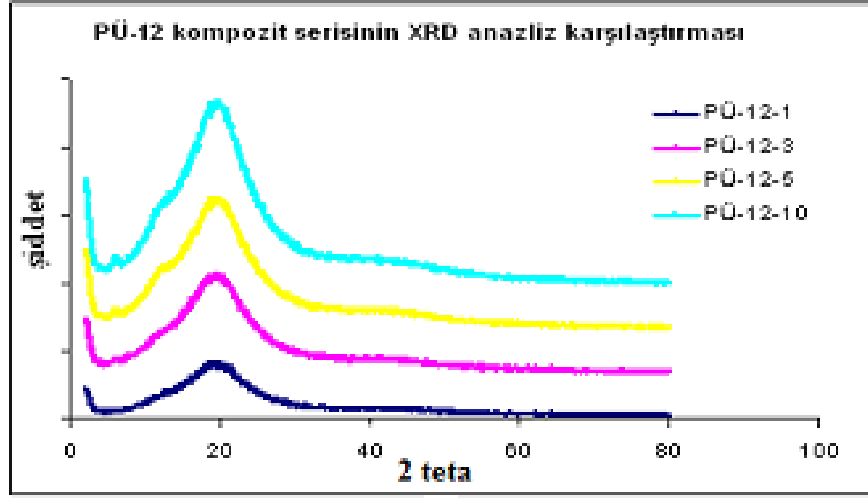
ise poliamid-MMT nanokompozitleri oluşturulup karakterize edilmiştir. Metil bis-2-hidroksietil kuarterner amonyum iyonlarıyla modifiye edilen Na-MMT'in tabakalar arası mesafesi  $18 \text{ \AA}$  'a yükselmiştir. Kompozitlerde ise  $2\theta$  değeri  $4.9^\circ$ 'dan  $6.4^\circ$ 'e yükselmiş tabakalar arası mesafe ise  $13.6 \text{ \AA}$ 'ya düşmüştür. Bununla beraber XRD analiz sonuçlarında ayırt edici bir pike rastlanmamıştır<sup>[2]</sup>. Heksadesiltrimetil amonyum klorür ile modifiye edilmiş Na-MMT'nin tabakalar arası mesafesi ( $d$ )  $14.3 \text{ \AA}$  'dan  $18.1 \text{ \AA}$ 'a yükselmiştir. Nanokompozit malzemelerde ise karakteristik kil pikine rastlanmamıştır. Bunun sonucu olarak polimer matrisi içinde homojen dağılmaya elverişli kil parçacıkları (eksfoliye) elde edilmiştir<sup>[49]</sup>.

Önceki çalışmalar ışığında elde ettiğimiz nanokompozitlerin XRD analiz sonuçlarını inceleyecek olursak Şekil 8.2.17'de görüldüğü gibi pikler keskin ve düzgün değildir. Bu durum yapının amorf yapısından kaynaklanmaktadır. Tüm numuneler için amorf yapının geçerli olduğu analiz sonuçlarından da görülmektedir. Analiz sonuçlarında ikinci bir pik gözlenmemiştir. Buradan yola çıkarak kil tabakalarının polimer yüzeyi üzerinde saçılması ve homojen bir dağılım göstermiş olduğu ve elde edilen kil-polimer nanokompozitinin eksfoliyasyon yapısına sahip olduğu sonucuna varılır.

Aynı homojen dağılım aşağıda yer alan PÜ -12 nanokompozitlerinde de görülmektedir.

MMT-12 organokilinin % 1, %3, %5 ve % 10 oranlarında alınarak poliüretan ile etkileştirilmesi sonucu elde edilen nanokompozitlere ait XRD analiz sonuçları Şekil 8.2.18'de yer almaktadır.

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 8.2.18. PÜ -12 nanokompozitlerinin XRD analizi

Çizelge 8.8. PÜ-12 nanokompozitlerinin tabakaları arasındaki boşluk mesafeleri

Numune	2 $\theta$	d(nm)
PÜ-12-1	19.358	0.45815
PÜ-12-3	19.239	0.46095
PÜ-12-5	19.909	0.44559
PÜ-12-10	19.782	0.44843

Araya sokulmalı ve yapraklanmış yapılar elde edilebilmesi için organokil yüzeyi ile polimer arasındaki uyum son derece önemlidir. Fakat poliüretan gibi polar olmayan polimer matrislerinde bu yapıları elde etmek oldukça zordur.

Şekil 8.1.18'de de görüldüğü gibi yapılan XRD analiz sonuçlarına bakıldığında nanokompozitlerin tek bir pik verdiği görülmektedir. Bu da anlamlı bir pik olarak değerlendirilmemektedir. Bu da MMT'nin 001 düzlemine ait yansıma açısının olmadığını gösterir. Amorf yapıları için, XRD analiz sonuçlarında anlamlı pikler gözlenmez<sup>[29]</sup>. Bu da elde edilen nanokompozitlerin yapraklanmış (eksfoliye) yapıya sahip olduğunu ve nanokompozit yüzeylerinin homojen bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir.

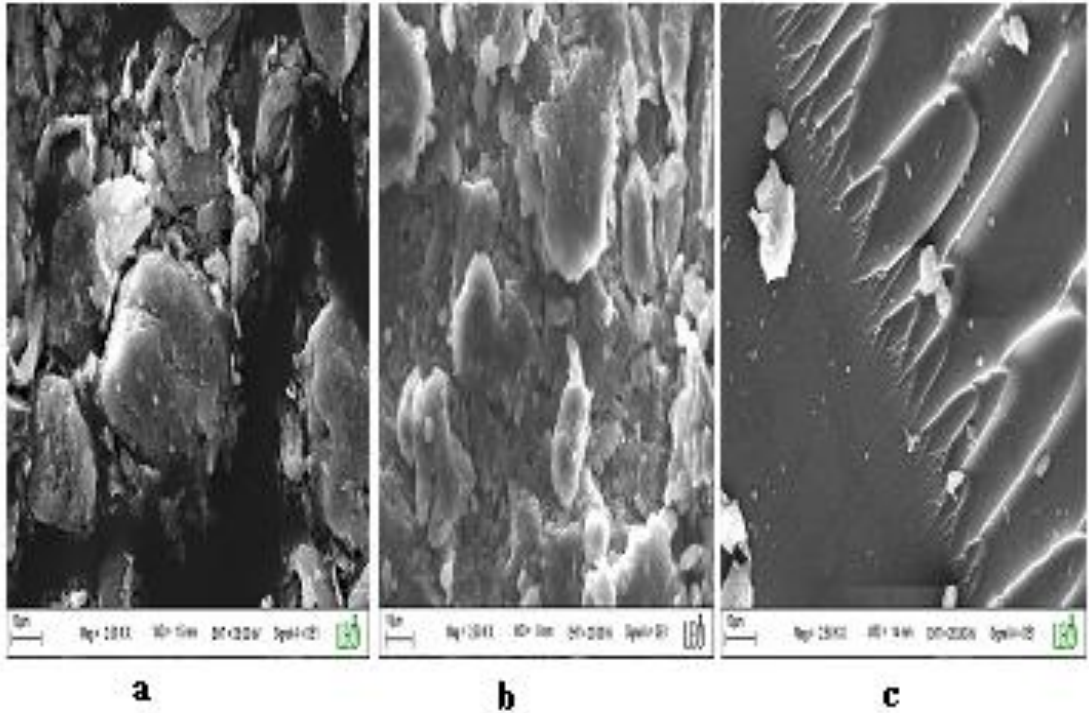
## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

Molekül zincirleri arasındaki bağlar yönünden incelendiğinde, zincirlerin uzunluğu boyunca kovalent bağlar güçlü fakat zincirler arasındaki zayıf van der Waals bağları oluşturur.

Sonuç olarak, hem MMT-13 hem de bizim hazırladığımız MMT-12 organo killeriyle poliüretandan yararlanarak hazırlanan kompozitlerin eksfoliye yapıda olduğunu söyleyebiliriz.

### 8.2.5. Örneklerin SEM Analizi

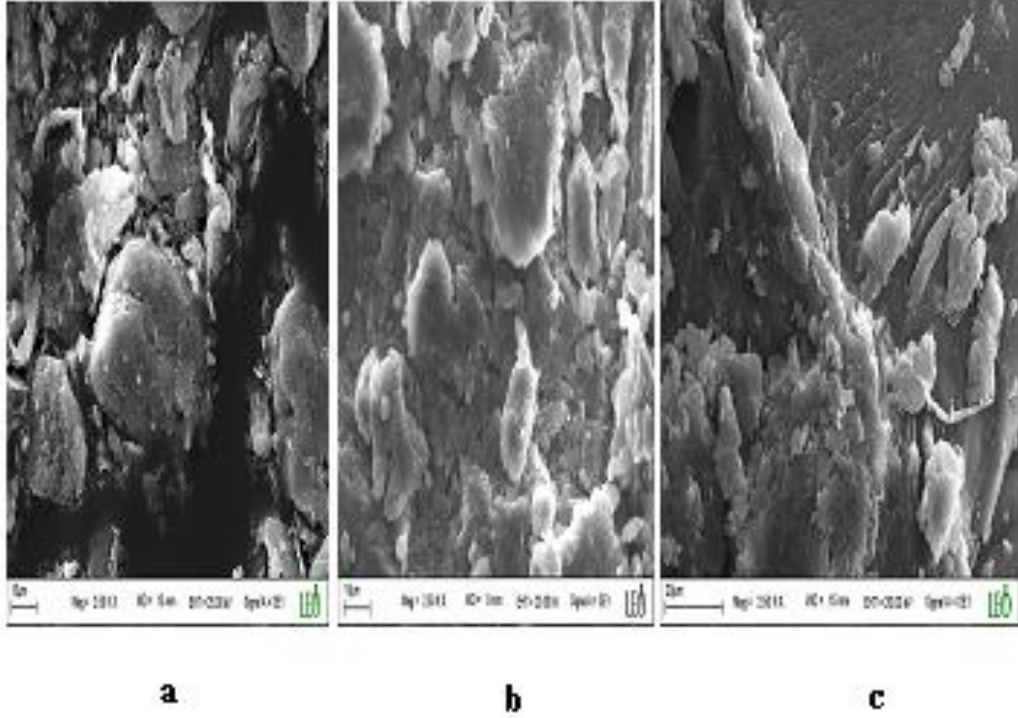
PÜ-13 nanokompozitin değişik yüzdelere ait SEM görüntüleri aşağıda yer almaktadır. Saf poliüretanın SEM görüntüsü yapının sıcaklığa dayanamayacağı nedeniyle alınamamıştır. Ancak %'1 lik organokil ilavesiyle elde edilen görüntüler en düşük kil katkılı poliüretan yapısı olduğundan saf poliüretanı en çok temsil eden görüntü olarak düşünülebilir.



Şekil 8.2.19. Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-13, c) PÜ-13-1



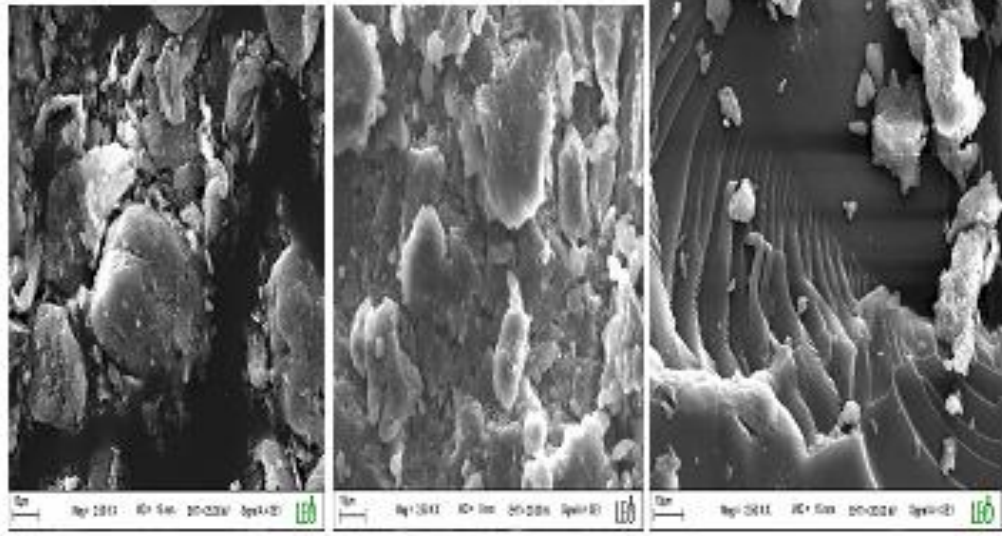
## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA



**Şekil 8.2.20.** Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-13, c) PÜ-13-3

Şekil 8.2.19’da görülen %1 organokil ilaveli PÜ-13-1 nanokompozitinin yüzeyi görüldüğü gibi diğer örneklerle karşılaştırıldığında oldukça düzgün ve pürüzsüz bir yüzey olduğu görülür. Aynı zamanda yüzeyin pürüzsüz olması çatlak ilerleme çizgilerinin de kolayca görülmesine neden olmaktadır. Şekil 8.2.20’de görülen SEM görüntüsü ise %3’lük organokil katkısı olan PÜ-13-3 nanokompozitidir. Bu nanokompozitin morfolojik yapısına bakıldığında %1 ‘e göre yüzeyin değiştiği ve daha pürüzlü bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ancak, Şekil 8.2.21 ve Şekil 8.2.22’de sırasıyla %5 ve %10’luk organokil katkısı bulunan nanokompozit yapıları bunlardan tamamen bariz şekilde farklı bir yüzeye sahiptir. Bunu artan organokilin miktarının artmasıyla açıklayabiliriz. Kırılmaların artması daha pürüzlü bir yüzeyin oluşumuna neden olmaktadır. En fazla kırılma ve en pürüzlü yüzeye PÜ-13-10 nanokompozitinin yüzeyinde rastlanmaktadır. Bu pürüzlü yüzeyler kırılma çizgisini sık sık kesilmesine neden oldukları için malzemenin darbelere karşı dayanıklılığını artırmaktadır.

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

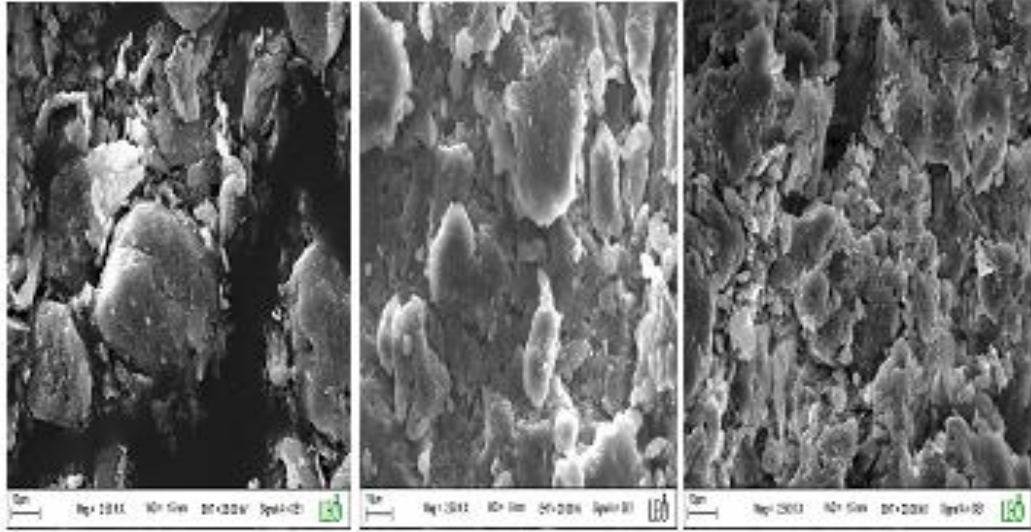


**a**

**b**

**c**

**Şekil 8.2.21.** Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-13, c) PÜ-13-5



**a**

**b**

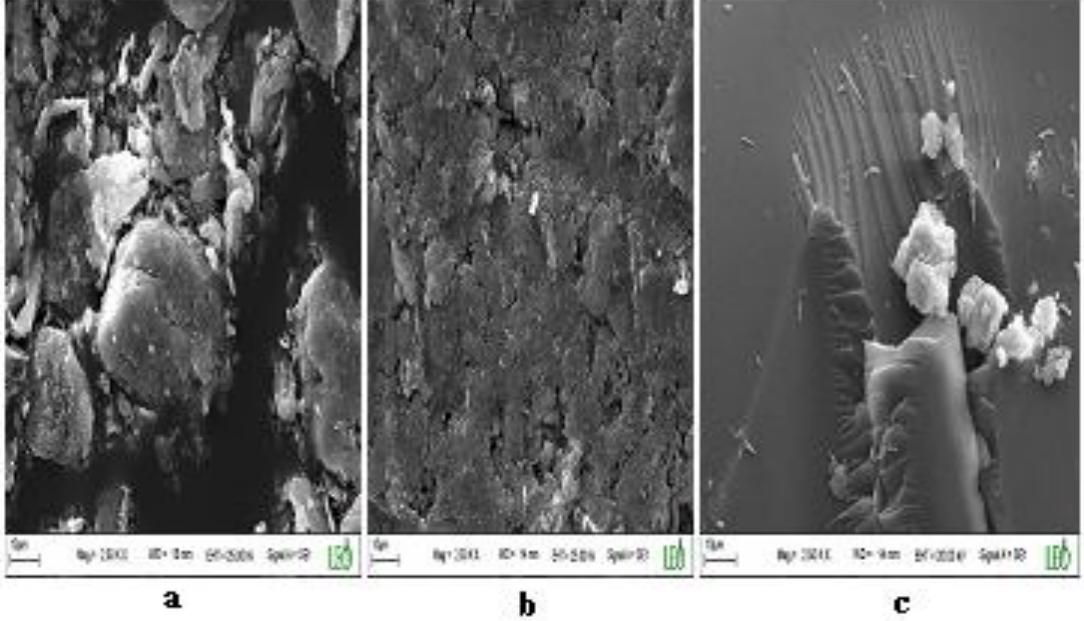
**c**

**Şekil 8.2.22.** Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-13, c) PÜ-13-10

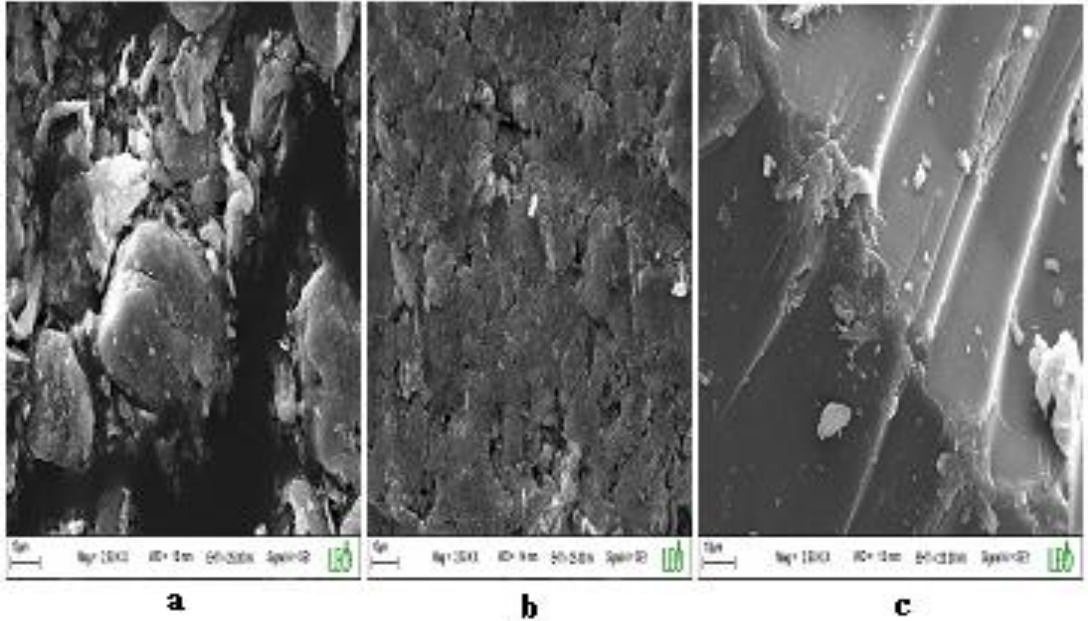
MMT-12 organokili ve poliüretan kullanılarak elde edilen nanokompozitlerin sırasıyla %1, %3, %5 ve % 10'luk oranlarına ait SEM görüntüleri aşağıda yer almaktadır. PÜ- 12 nanokompozitinin Şekil 8.2.23'de görülen %1'lik organokil katkıli nanokompoziti PÜ-12-1'dir. Bu nanokompozitin morfolojik yapısının diğer

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

nanokompozitlere oranla çok daha düz olduğu görülmektedir. Bunun nedeni polimer yüzeyinden kaynaklanmakta ve polimere ilave edilen kilin yüzdelik oranının düşük olmasından ileri gelmektedir. Bu yapı diğer nanokompozitlere oranla çok daha düşük darbe enerjisine sahip olduğuna ve belirgin çatlak oluşum çizgilerine sahip olduğuna dikkat çekmektedir. Benzer yapı Şekil 8.2.24’ de görülen PÜ-12-3 nanokompozitinin yüzey yapısında da görülmektedir.



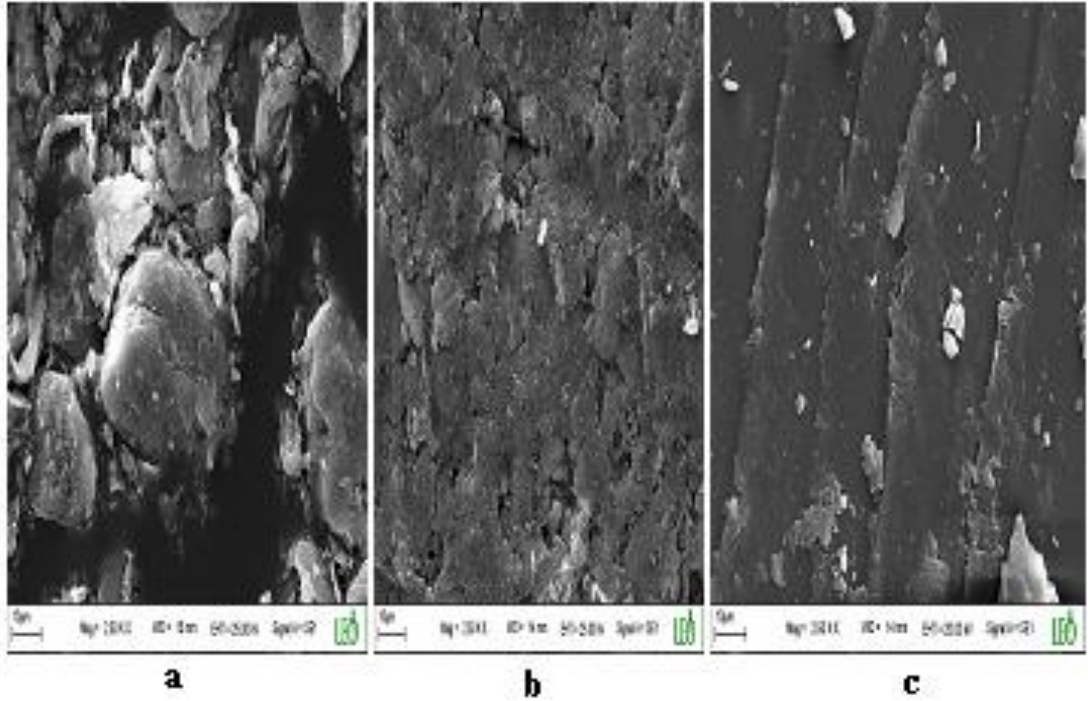
Şekil 8.2.23. Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-12, c) PÜ-12-1



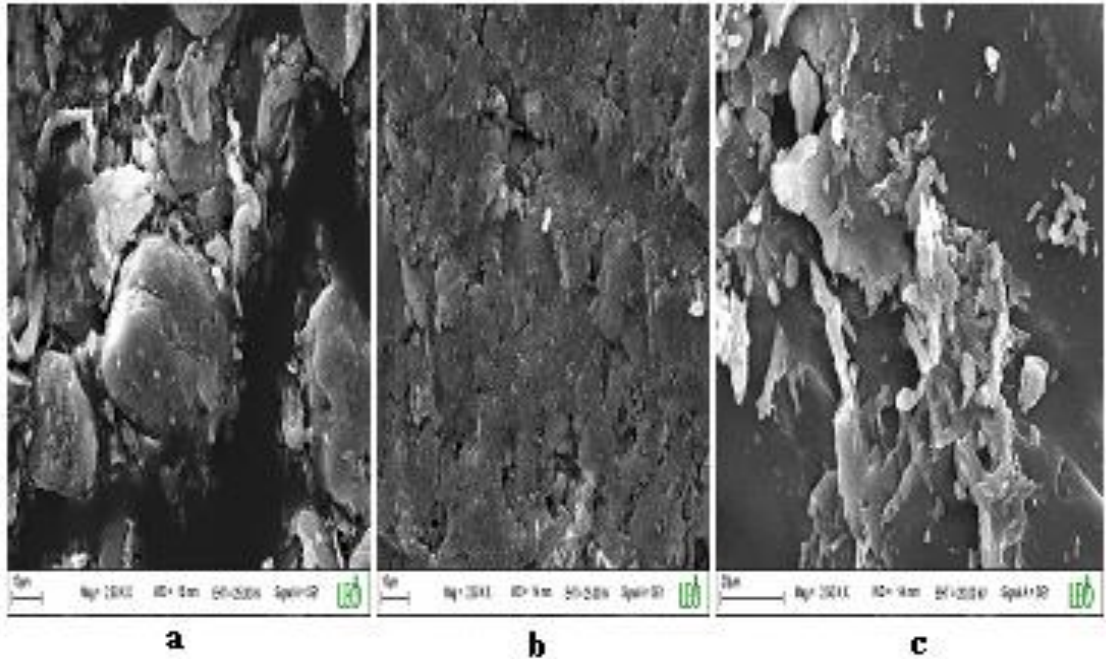
Şekil 8.2.24. Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-12, c) PÜ-12-3



## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 8.2.25. Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-12, c) PÜ-12-5



Şekil 8.2.26. Örneklerin SEM analizi, a) MMT-0, b) MMT-12, c) PÜ-12-10

Şekil 8.2.25 ve şekil 8.2.26’da sırasıyla %5 ve %10’luk organokil katkısına sahip PÜ-12-5 ve PÜ-12-10 nanokompozitleridir. Fotoğraflarda görüldüğü gibi kil katkısı poliüretan yüzeyini daha pürüzlü bir hale getirmiş ve düz çatlak ilerleme çizgilerini

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

kısaltmıştır. Bilindiği gibi artan pürüzlü yapı enerji emilimini arttırmakta böylece malzemenin darbe dayanımını yükseltmektedir [48].

Poliüretan tek başına gözenekli bir yapıya sahiptir. Kil tanecikleri bu gözeneklere yerleşerek gözeneklerin büyümesine, yüzeyin parçalanmasına ve katmanlı bir yapıya dönüşmesini sağlar. Yüzeydeki kil dağılımından dolayı malzeme daha geçirgen, daha dayanıklı bir yapıya dönüştüğünü söyleyebiliriz.

Neticede, SEM görüntülerinden faydalanarak MMT-13 ve MMT-12 organokillerinden hazırlanan PÜ-13 ve PÜ-12 kompozitlerin saf poliüretandan farklı bir morfolojik özellik kazandığını söyleyebiliriz.



Şekil 8.2.27. Saf poliüretan köpüğü



Şekil 8.2.28. Polimer-kil çözeltisi I



Şekil 8.2.29. Polimer-kil çözeltisi II



Şekil 8.2.30. Polimer-kil çözeltisi III

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 8.2.31. Polimer-kil çözeltisi IV



Şekil 8.2.32. Polimer-kil nanokompozit I



Şekil 8.2.33. Öğütülmüş polimer-kil nanokompoziti



## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

### 8.3. Sonuç ve Değerlendirme

Bu çalışmada, iyonik sıvıları kullanmanın amacı, klasik modifiye edici kuarterner amonyum tuzlarına bir alternatif olarak düşünmenin yanında, büyük iyonik güçlerinden dolayı daha aktif bileşikler olmaları, düşük miktarlarda kullanılarak daha fazla deneysel işlemin yapılmasıyla maliyeti düşürmeleri, atık problemlerinin olmaması, suyla çok kolayca parçalanmaları ve çevre dostu olmaları gibi üstün özellikleri sıralanabilir.

Öncelikle montmorillonit kilinin tabakaları arasındaki mesafesini artırmak ve kil yüzeyine organofilik bir karakter kazandırmak için 1-Bütül-3-metil imidazolyum tetrafloroborat (IL-1), 1-Butil-4-metil pridinyum tetrafloroborat (IL-2) ve 1-Metil-3-oktil imidazolyum tetrafloroborat (IL-3) olmak üzere üç farklı iyonik sıvı kullanıldı. Yapılan analizler sonucu IL-3 kodlu 1-Metil-3-oktil imidazolyum tetrafloroborat iyonik sıvısının oktil alkil grubu bulundurması ve daha büyük molekül yapısına sahip olması nedeniyle montmorillonitin katmanları arasındaki mesafeyi daha fazla arttırdığı görüldü. Bu nedenle nanokompozit eldesinde poliüretanla etkileştirmek için elde edilen organokillerden en iyi sonucu veren MMT-12 ve karşılaştırmak amacıyla başka bir çalışmada elde edilmiş ve bir kuarterner amonyum tuzu olan amonyum dodesil sülfatla tabakaları arasındaki mesafenin genişletildiği MMT-13 organokilleri kullanıldı.

Elde edilen organokil ve nanokompozitlerin karakterizasyonu

- Organokilde tabakalar arasına giren iyonik sıvıların fonksiyonel gruplarını belirlemede FTIR
- Ham ve modifiye kil arasındaki termal bozulma farklılığını görmek için TGA
- Poliüretan ve nanokompozit arasındaki termal dayanıklılık farkını görmede TGA ve DTA
- Poliüretan ve oluşturulan nanokompozitlerin camsi geçiş sıcaklıklarını değerlendirmede DSC
- Modifiye edicinin şelatlaşması sonucu tabakalar arasındaki mesafeden gelen değişikliği belirlemede XRD  
gibi kalitatif metotlarla yapıldı

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

FTIR analiz sonuçlarına göre montmorillonit kilinin iyonik sıvılarla modifiye edildiğinin en belirgin pikleri  $2800\text{ cm}^{-1}$  ile  $3200\text{ cm}^{-1}$  arasında görülmektedir. Bu pikler, C-H titreşimleriyle organik grupların bağlandığını verirken  $3100\text{ cm}^{-1}$  deki pik iyonik sıvıların yapısında bulunan C zincirlerinin uzun olduğu durumlarda meydana gelen katlanmalarla daha da şiddet kazandığını göstermektedir. En şiddetli pikler ise IL-3 ile modifiye edilen organokillerde elde edilmiştir. Bu nedenle nanokompozit eldesi için poliüretana sırasıyla %1, %3, %5 ve %10'luk MMT-12 organokili takviye edilmiştir. Elde edilen nanokompozit örneklerinin spektrumları incelendiğinde, modifiye edicinin yapısında bulunan immidiazolyum grubunu gösteren pikler  $1000$  ve  $1650\text{ cm}^{-1}$  civarında yer almaktadır. Organokile ait  $3600\text{ cm}^{-1}$  civarında bulunan serbest OH pikinin nanokompozit spektrumunda yer almamasını ise OH ile polimer arasındaki güçlü etkileşimden dolayı olduğunu düşünmekteyiz. Nanokompozit içeriğinde ki kilin yüzde miktarı arttıkça  $1070\text{ cm}^{-1}$  civarı Si-O pikinin şiddetinde de artış gözlenmiştir. MMT-13 ile poliüretanın etkileştirilmesi sonucu elde edilen PÜ-13 nanokompozitine ait FTIR spektrumunda ise amonyum dodesil sülfat kendini  $2800 - 2900\text{ cm}^{-1}$  arasında alifatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklı ikili bir pik olarak göstermektedir.  $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$  arasında Si-O-Si bağları mevcuttur ve organokil miktarı arttıkça pikin şiddetinin artması kilin poliüretanın yüzeyine daha fazla tutunduğuna işaret eder.

TGA sonuçları doğrultusunda işlem görmemiş ve üç farklı iyonik sıvıyla modifiye edilmiş killerin kütle kayıpları karşılaştırılmıştır. FTIR sonuçlarının da desteklediği en optimal koşullara sahip organokillerin MMT-2, MMT-6 ve MMT-12 olduğu tespit edilmiştir. TGA sonuçlarına göre poliüretanın bozunma sıcaklığı  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  'dir. Nanokompozitleri arasında ise sıcaklığa karşı en fazla kararlılık gösteren nanokompozitler sırasıyla  $285\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  ile PÜ-1-10 ve PÜ-12-10 nanokompozitleridir.

DTA sonuçlarına göre poliüretan  $580$  ve  $890\text{ }^{\circ}\text{C}$  arasında geniş bir termal degradasyon piki vermiştir. PÜ-12 nanokompozitlerinde iki bozunma piki gözlenmiştir. Bunlardan ilki  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$  ile  $390\text{ }^{\circ}\text{C}$  arasında, ikincisi ise  $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de başlayıp yaklaşık  $790\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar ulaşmaktadır. PÜ-13 nanokompozitlerinde birinci



## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

bozunma genel olarak poliüretan yapısındaki çarpaz bağların kırıldığını, ikinci bozunma ise poliüretanın termal olarak bozunduğunu gösterir.

DSC analizi sonucu PÜ-13 ve P-12 nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) elde edilmiştir. Saf poliüretanın camsı geçiş sıcaklığı 75.13 °C iken bu değer nanokompozitlerde artış göstermiştir. En büyük T<sub>g</sub> değerleri sırasıyla 87.20, 94.30 °C ile PÜ-13-10 ve PÜ-12-10 nanokompozitlerine aittir. Buda, poliüretana ilave edilen organokil miktarının artmasının polimer segmenti arasında homojen dağılmasıyla doğru bir orantı gösterdiğini ve nanokompozit yapısında moleküller arası bağların kuvvetlendiğini göstermektedir.

XRD sonuçlarına göre yüzey modifikasyonuna bağlı olarak kil tabakaları arasındaki boşluk mesafesi 9.73 Å'dan 13-14 Å'a açılmıştır. En iyi açılma 13.97 Å ile MMT-12 organokilinde gözlenmiştir. Nanokompozitlerin XRD sonuçlarından elde edilen verilere göre, PÜ-1 ve PÜ-12 nanokompozitlerin yapılarında anlamlı pikler gözlenmemektedir. Bu da poliüretan ve nanokompozitlerinin amorf bir yapıya sahip olduğunu ve organokillerin polimer matrisi içinde homojen dağıldığını düşünmekteyiz.

SEM sonuçlarından örneklerdeki kil dağılımı ve çatlak ilerleyişi hakkında bilgi edinilmiştir. Çatlak ilerleyişinin en fazla engellendiği kompozisyonlar %5 ve özellikle %10'luk organokil içeren örneklerdir. Bu örneklerde kil tabakalarının açılıp dağılması (eksfoliye) en üst seviyededir. Bu durum XRD analizlerinde doğrulanmıştır. Düşük kil yüzdelerinde (%1 ve %3), kil miktarının özelliklerin artışı için yeterli olmadığı görülmüştür. SEM fotoğraflarında en fazla etkileşmeye olanak sağlayan organokil MMT -12 olup yüzdeleri ise %5 ve %10'dur. Çatlak oluşumu için en dolambaçlı yapıya olanak sağlamıştır dolayısıyla darbeye en dayanıklı yapıları oluşturmuştur<sup>[50]</sup>. SEM ile elde edilen görüntüler, poliüretan matrisi içerisinde birbirinden ayrılmış kil tabakalarının dağıldığını göstermektedir<sup>[3]</sup>.

Bu analiz yöntemlerinden çıkan sonuçlara katkı yapacağını düşündüğümüz malzemenin mekanik dayanıklılık ve iletkenlik testlerini daha sonra yapacağız.

Elde ettiğimiz malzemenin sıcaklığa karşı dayanıklılık kazandığı TGA, DTA ve DSC analiz sonuçlarında gözlenmektedir. Bunun yanı sıra kullandığımız poliüretanın darbeye dayanıklı yapısı dahada güçlendirilmiştir. Elde ettiğimiz poliüretan-kil nanokompozitini otomobil koltuklarında, döşeme ve yatak sanayisinde, ambalaj

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

sanayisinde yanmaya ve darbeye karşı dirençli bir malzeme olarak kullanabilmenin yanında elektrik-elektronik endüstrisinde kondansatör olarak yük depolama amacıyla, organik maddeleri adsorplayıcı bir kolon dolgu maddesi olarak da kullanılabilir.

Neticede, üretilen malzemenin elde edilen denel verilerin kendi aralarında ve literatür sonuçlarıyla karşılaştırılması sonucu, literatür ve alanındaki malzeme dünyasına oluşturulduğu poliüretandan daha mekanik ve ısıl dayanıklıya sahip çevre dostu, ekonomik ve farklı kullanım alanları olabilen alternatif yeni bir ürün olarak katkı yapacağını düşünmekteyiz.

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

### Kaynak Araştırması

- [1]. Pourabas,B.; Raeesi,V.; Preparation of ABS/Montmorillonite Nanocomposite Using A Solvent/Non-Solvent Method, İran, (2005), 46, 5533–5540.
- [2]. Chiu,F.C.; Fu,S.H.; Chuang,W.T.; Sheu,H.S.; Fabrication and Characterization of Polyamide 6,6/Organo-Montmorillonite Nanocomposites With and Without A Maleated Polyolefin Elastomer As A Toughener, Taiwan , (2008), XX, 1–12.
- [3]. Rehab,A.; Salahuddin, N.; Nanocomposite Materials Based on Polyurethane İntercalated İnto Montmorillonite Clay, Egypt, (2005).
- [4]. Mandalia,T.; Bergaya,F.; Organo Clay Mineral–Melted Polyolefin Nanocomposites Effect Of Surfactant/CEC Ratio, France, (2006), 67, 836–845.
- [5]. Xie1,W.; Hwu, J.M.; Jiang, G.J.; Buthelezı, T.M.; Pan, W.P.; A Study of The Effect of Surfactants on The Properties of Polystyrene Montmorillonite Nanocomposites, (2003), 43, 214-222.
- [6]. Rodrigues, D. ( 02 Ocak 2009). [www.techofnano.com/nano/nano-teknoloji](http://www.techofnano.com/nano/nano-teknoloji).
- [7]. Kundakçı, Semiha.; Akrilamid İçeren Polimerik Hidrojel/Kil Kompozitlerin Hazırlanışı, Şişme Karakterizasyonları ve Yüzeğe Soğurum Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın , (2006).
- [8]. DPT Müsteşarlığı; Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, 2418-ÖİK:477, Ankara, (1995).

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

[9]. Malayoğlu,U.; Akar,A.; Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranılan Kriterlerin İrdelenmesi, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, (1995).

[10]. Akıncı,Ö.; Seramik Killeri ve Jeolojisi Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara.

[11]. Küçükçelebi,H.; Taşer, M.; Armağan,N.; Ilgın-Harami Kömür Yatağı Kilinin Kristal Yapısı, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, Konya, (2000), 17, 59–66.

[12]. Gunister,E.; Unlu,C.H.; Atıcı,O.; Ece,O.I.; Gungor,N.; Interactions of Btdacl and Dtabr Surfactants with Montmorillonite in Aqueous Systems, Turkey, (2007), 2, 153-164.

[13]. Önal,M.; Reşadiye/Tokat Bentonitinden Elde Edilen Sodyum Montmorillonit ile Hazırlanan Organokillerin Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara , (1997).

[14]. Zengin, S.; Farklı Montmorillonit Kil Numunelerinin Dielektrik Özellikleri Üzerine Nemin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, (2007).

[15]. Lagaly,G.; Ziesmer,S.; Colloid Chemistry of Clay Minerals: The Coagulation of Montmorillonite Dispersions, Germany, (2003), 100-102, 105–128.

[16]. Çeliker,G.; R&D Coordinator Yaşar Paint and Chemicals Group; Nanotechnology in Packaging Industry and İts Applications.

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

[17]. Günister,E.; Güngör,N.; Ece,Ö.İ.; The Investigations of Influence of Bdtocl and Dtabr Surfactants on Rheologic, Electrokinetic and XRD Properties of Na-Activated Bentonite Dispersions, İstanbul, (2005), 60, 666–673.

[18]. Bayram, Ö.; Ünye Montmorillonitine Değişik Katyonların Bağlanması İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul , (1998).

[19]. Sabah,E.; Çelik,M.S.; Sepiyolitın Özellikleri ve Kullanım Alanları, 3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, (1999).

[20]. Ray,S.S.; Bousmina,M.; Biodegradable Polymers and Their Layered Silicate Nanocomposites, Canada , (2005), 50, 962- 1079.

[21]. Toprak,P.; A New Route to The Synthesis of Nanocomposites By Using An Unsaturatedpolyester Matrix, Yüksek Lisans Tezi, OTDÜ-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2004).

[22]. Jo,B.W.; Park,S.K.; Kim,D.K.; Mechanical Properties of Nano-MMT Reinforced Polymer Composite and Polymer Concrete, Korea, (2008), 22,14–20.

[23]. Günister,E.; İşçi,S.; Alemdar,A.; Güngör,N.; Effect of The Molecular Weight of None- İonic Polymer on The Rheologic Properties of Na- Activated Bentonitic Clay, İstanbul, (2005), 50,831-835.

[24]. Liu,P.; Polymer Modified Clay Minerals, Chine , (2007), 38, 64–76.

[25]. Kocakuşak,S.; Akçay,K.; Köroğlu, HJ.; Yüzer, H.; Ayok,T.; Savaşçı, Ö.T.; Tolun, R. ; Bentonitlerin Silanlama Yöntemi ile Tikotropilerinin Araştırılması, İzmir, (1997).

[26]. Lebaron, P.C.; Wang,Z.; Pinnavaia,T.J.; Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: An Overview, USA, (1999), 15, 11–29.

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

[27]. Fox, D.M.; Gilman, J.W.; Long, H.C.D.; TGA Decomposition Kinetics of 1-Butyl-2,3 Dimethylimidazolium Tetrafluoroborate and The Thermal Effects of Contaminants, USA, (2005), 900-905.

[28]. Ohno,H.; Elektrochemical Aspects of ionic Liquids, (2005).

[29]. Kim,N.H.; Malhotra,S.V.; Xanthos,M.; Modification of Cationic Nanoclays with Ionic Liquids, USA, (2006), 96, 29–35.

[30]. Gültek, A.; Kil- Polimer-sol-jel Hibrit Materyallerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara , (1998).

[31]. Yılgör, İ.; Tübitak 2003 Bilim Ödülü, Turkey, (2004), 88-89.

[32]. Pattanayak,A.; Jana, S.C.; Synthesis of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites of Reactive Nanoclay By Bulk Polymerization Methods, USA, (2005), 46, 3275–3288.

[33]. Kim, T.H.; Jang, L.W.; Lee, D.C.; Choi, H.J.; Jhon, Myung S.; Synthesis and Rheology of Intercalated Polystyrene/Na-Montmorillonite Nanocomposites , (2002), 23, 191-195.

[34]. Seçkin, T.; Köytepe, S.; Poliimit-Smektit Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Turkey, (2006), 7-16.

[35]. Tavares,M.; Nogueira,R.F.; Gilc,R.; Pretoa,M.; Silva,E.; Silva,M.; Miguez,E.; Polypropylene–Clay Nanocomposite Structure Probed By <sup>1</sup>H NMR Relaxometry, Brazil, (2007), 26, 1100–1102.

[36]. Gao,F.; Composites: The Story, (2004).

[37]. Kalambur,S.B.; Rizvi,S.H.; Rapid Report Starch-Based Nanocomposites By Reactive Extrusion Processing, USA, (2004), 53, 1413-1416.

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

[38]. Saminathan,K.; Selvakumar,P.; Bhatnagar,N.; Fracture Studies of Polypropylene/Nanoclay Composite, İndia, (2007).

[39]. Yang,S.M.; Chang,K.H.; Synthesis of Polyaniline –Modified Montmorillonite Nanocompozite, Taiwan , (2003), 135-136, 51–52.

[40]. Tabak, A.; Afsin,B.; Caglar,B.; Koksal,E.; Characterization and Pillaring of A Turkish Bentonite, Rize , (2007), 313, 5–11.

[41]. Erdemoğlu,M.; Asiltirk,M.; Şener,Ş.; Sayıklan,H.; Sayılkan,F.; Pirofillit Kullanılarak Metalik ve Organik Kirliliklerin Sulu Ortamlardan Uzaklaştırılması, Malatya.

[42]. Uygun, M.; İyonik Sıvıların Yapısal Özellikleri ve Endüstrideki Bazı Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2007).

[43]. Ding, Y.; Guo, C. ; Dong, J.Y.; Novel Organic Modification of Montmorillonite in Hydrocarbon Solvent Using İonic Liquid-Type Surfactant for The Preparation of Polyolefin-Clay Nanocomposites, Chine, (2006) , 102, 4314–4320.

[44]. Türkaslan. E. B., M.; İletken Polimer-Kil Kompozitlerinin Sentezi ve Bu Kompozitlerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta , (2006).

[45]. Tyan,H.L.; Liu,Y.C.; Wei,K.H.; Enhancement of İmidization of Poly(Amic Acid) Through Forming Poly (Amic Acid)/Organoclay Nanocomposites, Chine, (1998), 4877-4886.

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

[46]. Finnigan,B.; Martin, D.; Halley,P.; Morphology and Properties of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites Incorporating Hydrophilic Layered Silicates, Australia, (2004), 45, 2249-2260.

[47]. Herrera-Alonso, J.M.; Marand, E.; Transport Properties in Polyurethane / Clay Nanocomposites as Barrier Materials:Effect of Processing Conditions, USA, (2009), 208-214.

[48]. Bayramlı. E., Yılmaz Ü.; Beyaz Eşya Endüstrisinde Kullanımı İçin Nanokompozit Malzeme Geliştirilmesi, Tübitak Projesi, Ankara , (2008).

[49]. Tanoğlu M., Okur S.; Nanokompozit Malzemelerin Polimer ve Tabakalı Kil Yapılardan Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, Tübitak Projesi, İzmir , (2006).

[50]. Yılmaz Ü.; Geri kazanılmış Termoplastiklerden Nanokompozit Malzemelerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Tübitak Projesi, Ankara , (2004).

[51]. Song, L.; Tang, Y.; Zhang, R.; Study on The Properties of Flame Retardant Polyurethane/Organoclay Nanocomposite, Chine, (2005), 87, 111-116.

[52]. Kim, K.B.; Seo, J.W.; Jeong, H.M.; Morphology and Properties of Waterborne Polyurethane / Clay Nanocomposites, Korea, (2003), 39, 85-91.

[53]. Chen, T.K.; Tien, Y.I.; Wei, K.H.; Synthesis and Characterization of Novel Segmented Polyurethane / Clay Nanocomposites, Taiwan, (2000), 41, 1345-1353.

[54]. Xiong, J.; Liu, Y.; Yang, X.; Wang, X.; Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane / Montmorillonite Nanocomposites Based on A Novel Reactive Modifier, Chine, (2004), 86, 549-555.



## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

[55]. Dan, C.H.; Lee, M.H.; Kim, Y.D.; Effect Of Clay Modifiers on The Morphology and Physical Properties of Thermoplastic Polyurethane / Clay Nanocomposites, Korea, (2006), 47, 6718-6730.

[56]. Herrera-Alonso, J.M.; Marand, E.; Little, J.C.; Transport Properties in Polyurethane / Clay Nanocomposites as Barrier Materials: Effect Of Processing Conditions, USA, (2009), 337, 208-214.

[57]. Cervantes-Uc, J.M.; Espinosa, M.; Cauch-Rodriguez, J.V.; TGA/FTIR Studies of Segmented Aliphatic Polyurethanes and Their Nanocomposites Prepared With Commercial Montmorillonites, Mexico, (2009), 94, 1666-1677.

[58]. Pizzatto, L.; Lizot, A.; Fiorio, R.; Synthesis and Characterization of Thermoplastic Polyurethane / Nanoclay Composites, (2009), 29, 474-478.

[59]. Yao, K.J.; Song, M.; Polymer/Layered Clay Nanocomposites: 2 Polyurethane Nanocomposites, UK, (2002), 43, 1017-1020.

[60]. Moon, S.Y.; Kim, J.K.; Nah, C.; Lee, Y.S.; Polyurethane / Montmorillonite Nanocomposites Prepared From Crystalline Polyols, Using 1,4-Butanediol and Organoclay Hybrid as Chain Extenders, Korea, (2004), 40, 1615-1621.

[61]. Skoog, A.D., Holler, J.F., Nieman, A.T.; Instrumental Analysis

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

---

### TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Haluk AYDIN'a, olanaklarından yararlandığım İnönü Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, deneysel çalışmalarına büyük katkılarından dolayı aynı bölümün Fizikokimya Anabilim dalı'ndan değerli hocalarım Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Turgay SEÇKİN ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye ve çalışmama 085162 nolu projeye maddi destek sağlayan DÜBAP' a teşekkürlerimi sunarım.

Yine tüm çalışmalarım sırasında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili annem, babam ve kardeşlerime teşekkür ederim.