

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİOLEFİN-KİL NANOKOMPOZİTLER İÇİN MODİFİYE ORGANO KİLLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Kimya Müh. Telfun Karagöz Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman Doç. Dr. Tuncer Yalçınyuva

Haziran, 2009

İSTANBUL

Bu çalışma 14/07/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından *Kimya Mühendisliği* Anabilim Dalı *Kimyasal Teknolojiler* Programında, Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Tez Jürisi</u>

Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

Danışman

İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği

Prof. Dr. Nurseli UYANIK

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Doç. Dr. Tülin Banu İYİM

İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU

İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği

Doç. Dr. Gamze GÜÇLÜ

İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği

ÖNSÖZ

"Poliolefin-kil nanokompozitler için modifiye organo killerin sentezi ve karakterizasyonu" isimli tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen sayın danışman hocam Doç. Dr. Tuncer Yalçınyuva'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında destek aldığım, Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalındaki tüm saygı değer hocalarıma, Ar. Gör. Serkan Emik ve Yard. Doç. Dr. Işıl Acar'a ayrıca, Maden Mühendisliği Bölümündeki Sayın Dr. Kenan Çinku'ya, Bensan A.Ş.'nin Genel Müdürü Sayın Duran Bey'e ve yardımsever çalışanlarına, Proses ve Reaktör Tasarımı Ana Bilim Dalındaki Sayın hocalarım Prof. Dr. İsmail Boz, Yard. Doç. Dr. Gülin S. Pozan ve Yard. Doç. Dr. M.A. Faruk Öksüzömer'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmakta olduğum Novaplast Plastik San. ve Tic. A.Ş.'nin Genel Müdürü Sayın Dr. Samet Samedi'ye, İşletme Müdürü Sayın Bülent Mimaroğlu'na ve saygı değer Müdürüm Devrim Sezen'e anlayışları ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Ve son olarak, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan canım arkadaşlarım ve hayatımda çok büyük öneme sahip olan Canım Ailem'e maddi ve manevi her zaman yanımda oldukları için sonsuz teşekkürler.

Haziran, 2009

Telfun KARAGÖZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ
İÇİNDEKİLERi
ŞEKİL LİSTESİ vi
TABLO LİSTESİx
SEMBOL LİSTESİxi
ÖZET xii
SUMMARYxv
1. GİRİŞ1
2. GENEL KISIMLAR2
2.1. KİLİN TANIMI
2.2. KİLLERİN SINIFLANDIRILMASI
2.2.1. Kaolinit Grubu
2.2.2. Smektit Grubu
2.2.3. İllit Grubu11
2.2.4. Klorit Grubu
2.2.5. Silikat Kil Minerallerinin Karakteristik Karşılaştırılması14
2.3. SODYUM MONTMORİLLONİT' İN (NA-MMT) TERCİH EDİLME
NEDENLERİ17
2.4. ORGANOKİL ELDESİ19
2.5. ORGANİK AMİN BİLEŞİKLERİNİN KİL TABAKALARI
ARASINDAKİ KONFORMASYONU23
2.6. ORGANOKİL OLUŞTURMADA KULLANILAN KİMYASALLAR27

2.7. KİLLERE MODİFİKASYON İŞLEMLERİNİN UYGULANMA	
NEDENLERİ	
2.8. POLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİ	29
2.9. NANKOMPOZİT OLUŞUMU	
2.9.1. Eriyikten İnterkalasyon Prosesi	
2.9.2. Eş-Zamanlı Polimerizasyon Prosesi	
2.9.3. Çözelti Prosesi	
2.9.4. Emülsiyon Polimerizasyonu Prosesi	
2.10. POLİMER-KİL NANOKONPOZİTLERİNİN GENEL	
ÖZELLİKLERİ	
2.10.1. Mekanik Özellikler	
2.10.2. Geçirgenlik Özellikleri	
2.10.3. Elektriksel Özellikler	
2.10.4. Boyutsal Kararhhklar	
2.10.5. Optik Özellikler	
2.10.6. Reolojik Özellikler	
2.10.7. Isıl (Termal) Özellikler	
2.11. POLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİNİN KULLANIM	
ALANLARI	
2.12. KİL MODİFİKASYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	40
3. MALZEME VE YÖNTEM	47
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER	47
3.1.1. Montmorillonit (MMT)	47
3.1.2. Dimetil Dihidrojene Tallow Amonyum Klorür (2M2HTAC)	48
3.1.3. Oktadesilamin (ODA)	49
3.1.4. Hekzadesil Trimetil Amonyum Bromür (HDTMAB)	49
3.1.5. Hidroklorik Asit	50
3.1.6. Gümüş Nitrat (AgNO ₃) Çözeltisi	50
3.1.7. Potasyum Kromat (K2CrO4) İndikatör Çözeltisi	50
3.1.8. Sodyum Hidroksit (NaOH) Çözeltisi	50
3.2. DENEYSEL YÖNTEM	51
3.2.1.Katyon Değiştirme Kapasitesi (CEC) Tayini	51

3.2.2.Organo-Kil Hazırlanması53
3.2.3. AgNO ₃ İle Titrasyon54
3.3. KULLANILAN ANALİZ SİSTEMLERİ54
3.3.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometri (FTIR)54
3.3.2. Diferansiyel Taramalı Kolorimetri (DSC)55
3.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)56
3.3.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)56
3.3.5. X Işını Kırınım Difraktometresi (XRD)57
3.3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)57
4. BULGULAR
4.1. ORGANOKİL MODİFİKASYON REAKSİYONLARI
4.1.1. Oktadesilamonyum Klorür (ODAC) İle Modifiye Edilmiş Organokil
Hazırlanması59
4.1.2. Hekzadesil Trimetil Amonyum Bromür (HDTMAB) İle Modifiye
Edilmiş Organokil Hazırlanması61
4.1.3.Dimetil Dihidrojene Tallow Amonyum Klorür (2M2HTAC) İle
Modifiye Edilmiş Organokil Hazırlanması63
4.2. XRD SONUÇLARI66
4.2.1. Montmorillonit XRD Sonuçları66
4.2.2. Hekzadesil Trimetil Amonyum Bromür (HDTMAB) İle Modifiye
Edilmiş Montmorillonitin (MMT) XRD Sonuçları67
4.2.3 Oktadesilamonyum Klorür (ODAC) İle Modifiye Edilmiş
Montmorillonitin (MMT) XRD Sonuçları
4.2.4 Dimetil Dihidrojene Tallow Amonyum Klorür (2M2HTAC)
İle Modifiye Montmorillonitin (MMT) XRD Sonuçları
4.3. FTIR SONUÇLARI84
4.3.1. Montmorillonit FTIR Sonuçları84
4.3.2. Hekzadesil Trimetil Amonyum Bromür (HDTMAB) İle
Modifiye Edilmiş Montmorillonitin (MMT) FTIR Sonuçları86
4.3.3. Oktadesilamonyum Klorür (ODAC) İle Modifiye
Edilmiş Montmorillonitin (MMT) FTIR Sonuçları

4.3.4. Dimetil Dihidrojene Tallow Amonyum Klorür (2M2HTAC)
İle Modifiye Montmorillonitin (MMT) FTIR Sonuçları91
4.4. TGA-DTG VE TGA-DTA SONUÇLARI99
4.4.1. Montmorillonit TGA-DTG Ve TGA-DTA Sonuçları
4.4.2. Hekzadesil Trimetil Amonyum Bromür (HDTMAB) İle
Modifiye Edilmiş Montmorillonitin (MMT) TGA-DTG Ve
TGA-DTA Sonuçları102
4.4.2.1. MMT'nin İyon Değiştirme Kapasitesine (CEC) Eşdeğer Miktarda
HDTMAB Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTG ve
TGA-DTA Sonuçları102
4.4.2.2. MMT'nin İyon Değiştirme Kapasitesinin 2 Katı Miktarda
HDTMAB Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTG ve
TGA-DTA Sonuçları104
4.4.2.3. MMT'nin İyon Değiştirme Kapasitesinin 3 Katı Miktarda
HDTMAB Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTG ve
TGA-DTA Sonuçları106
4.4.3. MMT'nin İyon Değiştirme Kapasitesine (CEC) Eşdeğer, 1 Ve 2
Katı Miktarda ODAC Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait
TGA-DTG ve TGA-DTA Sonuçları108
4.4.4. MMT'nin İyon Değiştirme Kapasitesine (CEC) Eşdeğer, 1 Ve 2
Katı Miktarda 2M2HTAC Kullanılarak Elde Edilen Organokile
Ait TGA-DTG ve TGA-DTA Sonuçları113
4.4.5. MMT'nin İyon Değiştirme Kapasitesine (CEC) Eşdeğer, 1 Ve 2
Katı Miktarda 3 Adet Farklı Yüzey Aktif Madde (HDTMAB,
ODAC, 2M2HTAC) Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait
TGA Sonuçları117
4.5. DSC SONUÇLARI119
4.6. SEM SONUÇLARI121
4.6.1. Modifiye Olmamış Ve Modifiye Olmuş Montmorillonit'in
SEM Sonuçları121
5. TARTIŞMA VE SONUÇ124
KAYNAKLAR127

v

ÖZGEÇMİŞ		1
----------	--	---

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Kaolinit Tabakasının Yapısı	4
Şekil 2.2	: Düzgün Dörtyüzlü Ve Tetrahedral Tabaka Yapıları	4
Şekil 2.3	: Düzgün Sekizyüzlü Ve Oktahedral Tabaka	5
Şekil 2.4	: Montmorillonit Tabakasının Yapısı	6
Şekil 2.5	: Katyonik Yüzey Aktif Madde Konsantrasyon Artışı İle Tabakalar	
-	Arası Mesafede Meydana Gelen Değişim.	.10
Şekil 2.6	: İllit Tabakasının Yapısı	.11
Şekil 2.7	: Klorit Tabakasının Yapısı	.13
Şekil 2.8	: Tetrahedron Ve Oktahedron Yapılı Geometrik Şekiller	.15
Şekil 2.9	: 1:1 Tip Yapı	.16
Şekil 2.10	: 2:1 Tip Yap1	.16
Şekil 2.11	: Organokil Eldesi	.21
Şekil 2.12	: Alkil Amonyum Ve Silikat Arasında Katyon Değişim	
	Reaksiyonlarının Gösterimi	.21
Şekil 2.13	: Tabakalı Yapılar	.23
Şekil 2.14	: Kil Tabakaları Arasına Nüfuz Etmiş Alkil Amonyum İyonlarının	
	Zincir Boylarına Karşılık, Tabakalar Arası Mesafe Değişimi	.24
Şekil 2.15	: Kıvrılmış Tabakalı Yapıdan Düz Tabakalı Yapıya Geçiş	.26
Şekil 2.16	: Alkil Zincirlerinin Kümelenmesi	.27
Şekil 2.17	: Kompozit Yapı	.30
Şekil 2.18	: Nanokompozit Yapı	.30
Şekil 2.19	: Nanokompozitlerde, Geleneksel, Aralanmış Ve Dağıtılmış	
	Tabakalı Yapılar	.31
Şekil 2.20	: Nanokompozitlerde, Kil Tabakaları Arasında Meydana Gelen	
	Aralanma Ve Dağılma	.33
Şekil 2.21	: Nanokompozit Oluşumu	.34
Şekil 2.22	: Eriyikten İnterkalasyon Prosesi	.35
Şekil 2.23	: Eş-Anlı Polimerizasyon Prosesi	.36
Şekil 2.24	: Çözelti Prosesi	.36
Şekil 2.25	: Emülsiyon Polimerizasyonu Prosesi	.37
Şekil 2.26	: Akışkan Yada Gaz Moleküllerinin Kil Tabakaları Arasından Geçişi	.38
Şekil 2.27	: Yüzey Konsantrasyon Artışı Ile Meydana Gelen Yapılar	.43
Şekil 3.1	: Metilen Mavisi Test Sonucu Gösterimi	.52
Şekil 3.2	: DSC Termogram1	.55
Şekil 4.1	: Oda Sıcaklığına Gelmesi İçin Bekletilen Organokil Süspansiyonu	.61
Şekil 4.2	: Oğütme Oncesi Kurutulmuş Organokil	.63
Şekil 4.3	: Montmorillonit XRD Sonucu	.66
Şekil 4.4	: MMT'nın Iyon Değiştirme Kapasıtesine (CEC) Eşdeğer Miktarda	
a	HDTMAB Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait XRD Grafiği	.68
Şekil 4.5	: MMT'nin CEC Değerinin 2 Katı Miktarda HDTMAB	
a b b b c	Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait XRD Grafiği	.69
Şekil 4.6	: MMT'nın CEC Değerinin 3 Katı Miktarda HDTMAB Kullanılarak	- ^
a	Elde Edilen Organokile Ait XRD Grafiği	.70
Şekil 4.7	: MM1 nin CEC Değerine Eşdeğer, 2 Ve 3 Kati Miktarda	
	HDTMAB Kullanılarak Elde Edilen Organokillere Ait XRD	
	Sonuçlarının Gratiğı	.71

Şekil 4.8	: Modifiye Edici Konsantrasyonu Artışına Bağlı Olarak	
-	d Mesafelerinde Meydana Gelen Değişim	.72
Şekil 4.9	: MMT'nin İyon Değiştirme Kapasitesine (CEC) Eşdeğer Miktarda	
	ODAC Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait XRD Grafiği	.73
Şekil 4.10	: MMT'nin CEC Değerinin 2 Katı Miktarda ODAC Kullanılarak	
	Elde Edilen Organokile Ait XRD Grafiği	.74
Şekil 4.11	: MMT'nin CEC Değerinin 3 Katı Miktarda ODA Kullanılarak Elde	
	Edilen Organokile Ait XRD Grafiği	.75
Şekil 4.12	: MMT'nin CEC Değerine Eşdeğer, 2 Ve 3 Katı Miktarda ODAC	
	Kullanılarak Elde Edilen Organokillere Ait XRD Sonuçlarının	
	Grafiği	.76
Şekil 4.13	: Modifiye Edici Konsantrasyonu Artışına Bağlı Olarak	
	d Mesafelerinde Meydana Gelen Değişim	.77
Şekil 4.14	: MMT'nin İyon Değiştirme Kapasitesine (CEC) Eşdeğer Miktarda	
	2M2HTAC Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait XRD Grafiği	.78
Şekil 4.15	: MMT'nin CEC Değerinin 2 Katı Miktarda 2M2HTAC	
	Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait XRD Grafiği	.79
Şekil 4.16	: MMT'nin CEC Değerinin 3 Katı Miktarda 2M2HTAC	
	Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait XRD Grafiği	.80
Şekil 4.17	: MMT'nin CEC Değerine Eşdeğer, 2 Ve 3 Katı Miktarda	
	2M2HTAC Kullanılarak Elde Edilen Organokillere Ait XRD	
	Sonuçlarının Grafiği	.81
Şekil 4.18	: Modifiye Edici Konsantrasyonu Artışına Bağlı Olarak	
~	d Mesafelerinde Meydana Gelen Değişim	.82
Şekil 4.19	: MMT FTIR Grafiği	.85
Şekil 4.20	: MMT'nın Farklı Konsantrasyonlarda HDTMA İle Modifiye	
	Edilmesi Sonucu Meydana Gelen Organokillerin FTIR	~-
G 1 11 4 3 1	Sonuçlarının Grafiği	.87
Şekil 4.21	: MMT'nin Farkli Konsantrasyonlarda ODAC lle Modifiye	
	Edilmesi Sonucu Meydana Gelen Organokillerin FTIR	00
G - 1-11 4 22	Sonuçlarının Grafigi	.90
Şekii 4.22	Edilmani Samuan Maudana Calan Organakillarin ETID	
	Edilmesi Sonucu Meydana Gelen Organokillerin FTIK	02
Salvil 1 22	· 1470 Cm ⁻¹ Dalga Poyundaki HDTMAP CEC1 CEC2 Va CEC2	.95
ŞEKII 4.25	Siddotlorinin 1020 Cm ⁻¹ Dolgo Poyundoki MMT Siddotino Oron	05
Solvil 1 21	· 2850 Cm-1 Dalga Boyundaki HDTMAB-CEC1 CEC2 Ve CEC3	.95
ŞUKII 7.27	Siddetlerinin 1030 Cm-1 Dalga Boyundaki MMT Siddetine Oran	95
Sekil 4 25	· 2918 Cm-1 Dalga Boyundaki HDTMAB-CFC1 CFC2 Ve CFC3	.))
ŞCMI 4.2 5	Siddetlerinin 1030 Cm-1 Dalga Boyundaki MMT Siddetine Oran	95
Sekil 4.26	· 1470 Cm ⁻¹ Dalga Boyundaki ODAC-CEC1 CEC2 Ve CEC3	. 75
Şulur 1120	Siddetlerinin 1030 Cm ⁻¹ Dalga Boyundaki MMT Siddetine Oranı	96
Sekil 4.27	· 2850 Cm ⁻¹ Dalga Boyundaki ODAC-CEC1 CEC2 Ve CEC3	.70
Şulur 1127	Siddetlerinin 1030 Cm ⁻¹ Dalga Boyundaki MMT Siddetine Oranı	96
Sekil 4.28	: 2918 Cm ⁻¹ Dalga Boyundaki ODAC-CEC1 CEC2 Ve CEC3	.,0
······	Siddetlerinin, 1030 Cm ⁻¹ Dalga Boyundaki MMT Siddetine Oranı	.96
Sekil 4.29	: 1470 Cm ⁻¹ Dalga Boyundaki 2M2HTAC-CEC1.CEC2 Ve CEC3	
	Siddetlerinin, 1030 Cm ⁻¹ Dalga Boyundaki MMT Siddetine Oranı	.97
	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	

Şekil 4.30	: 2850 Cm ⁻¹ Dalga Boyundaki 2M2HTAC-CEC1,CEC2 Ve CEC3
	Şiddetlerinin, 1030 Cm ⁻¹ Dalga Boyundaki MMT Şiddetine Oranı97
Şekil 4.31	: 2918 Cm ⁻¹ Dalga Boyundaki 2M2HTAC-CEC1,CEC2 Ve CEC3
	Şiddetlerinin, 1030 Cm ⁻¹ Dalga Boyundaki MMT Şiddetine Oranı97
Şekil 4.32	: MMT'nin TGA-DTG Grafiği101
Şekil 4.33	: MMT'nin TGA-DTA Grafiği101
Şekil 4.34	: MMT'nin CEC Değerine Eşdeğer Miktarda HDTMAB
	Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait TGA-TG Gafiği103
Şekil 4.35	: MMT'nin CEC Değerine Eşdeğer Miktarda HDTMAB Kullanılarak
	Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTA Grafiği103
Şekil 4.36	: MMT'nin CEC Değerinin 2 Katı Miktarda HDTMAB Kullanılarak
	Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTG Grafiği105
Şekil 4.37	: MMT'nin CEC Değerinin 2 Katı Miktarda HDTMAB Kullanılarak
	Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTA Grafiği105
Şekil 4.38	: MMT'nin CEC Değerinin 3 Katı Miktarda HDTMAB Kullanılarak
	Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTG Grafiği107
Şekil 4.39	: MMT'nin CEC Değerinin 3 Katı Miktarda HDTMAB Kullanılarak
	Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTA Grafiği107
Şekil 4.40	: MMT'nin CEC Değerine Eşdeğer Miktarda ODAC Kullanılarak
	Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTG Grafiği110
Şekil 4.41	: MMT'nin CEC Değerine Eşdeğer Miktarda ODAC Kullanılarak
~	Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTA Grafiği110
Şekil 4.42	: MMT'nın CEC Değerinin 2 Katı Mıktarda ODAC Kullanılarak
G 1 1 4 43	Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTG Grafiği111
Şekil 4.43	: MMT nin CEC Degerinin 2 Kati Miktarda ODAC Kullanilarak
G 1 1 4 44	Elde Edilen Organokile Alt IGA-DIA Grafigi
Şekii 4.44	: MMT nin CEC Degerinin 3 Kati Miktarda ODAC Kullanilarak
Sal-1 4 45	Elde Edilen Organokile All IGA-DIG Graligi
Şekii 4.45	Elde Edilen Orgenelvile Ait TCA DTA Crefiži
Solvil A A6	• MMT'nin CEC Değerine Esdeğer Miktarda 2M2HTAC
ŞCKII 4.40	Kullanlarak Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTG Grafiği 114
Sekil 4 47	· MMT'nin CEC Değerine Esdeğer Miktarda 2M2HTAC
ŞCMI 4.4 7	Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTA Grafiği 114
Sekil 4.48	· MMT'nin CEC Değerinin 2 Katı Miktarda 2M2HTAC
Şennî în îo	Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTG Grafiği 115
Sekil 4.49	: MMT'nin CEC Değerinin 2 Katı Miktarda 2M2HTAC
·;····	Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTA Grafiği115
Sekil 4.50	: MMT'nin CEC Değerinin 3 Katı Miktarda 2M2HTAC
3	Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTG Grafiği116
Şekil 4.51	: MMT'nin CEC Değerinin 3 Katı Miktarda 2M2HTAC
-	Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTA Grafiği116
Şekil 4.52	: MMT'nin CEC Değerine Eşdeğer, 2 Ve 3 Katı Miktarda HDTMAB
	Kullanılarak Elde Edilen Organokillere Ait TGA Grafiği117
Şekil 4.53	: MMT'nin CEC Değerine Eşdeğer, 2 Ve 3 Katı Miktarda ODAC
	Kullanılarak Elde Edilen Organokillere Ait TGA Grafiği118
Şekil 4.54	: MMT'nin CEC Değerine Eşdeğer, 2 Ve 3 Katı Miktarda
	2M2HTAC Kullanılarak Elde Edilen Organokillere Ait TGA
	Grafiği118

: MMT'nin CEC Değerinin 3 Katı Miktarda HDTMAB	
Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait DSC Grafiği	120
: 2M2HTAC İle Modifiye Edilmiş Montmorillonitin SEM	
Görüntüsü	
: 2M2HTAC İle Modifiye Edilmiş Montmorillonitin SEM	
Görüntüsü	
: Modifiye Edilmemiş Montmorillonitin SEM Görüntüsü	
: Modifiye Edilmemiş Montmorillonitin SEM Görüntüsü	
	 : MMT'nin CEC Değerinin 3 Katı Miktarda HDTMAB Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait DSC Grafiği : 2M2HTAC İle Modifiye Edilmiş Montmorillonitin SEM Görüntüsü : 2M2HTAC İle Modifiye Edilmiş Montmorillonitin SEM Görüntüsü : Modifiye Edilmemiş Montmorillonitin SEM Görüntüsü : Modifiye Edilmemiş Montmorillonitin SEM Görüntüsü

TABLO LÍSTESÍ

Tablo 2.1	: Silikatların Sınıflandırması	3
Tablo 2.2	: Silikat Kil Minerallerinin Karakteristik Karşılaştırması	.17
Tablo 4.1	: Modifiye Edici (2M2HTAC, ODAC, HDTMAB) Konsantrasyonu Artışına Bağlı, 2θ Değerlerine Karşılık Gelen d Mesafelerindeki Değişimler	.83
Tablo 4.2	: MMT'ye Ait Dalga Boyu Sayıları Ve Bunlara Karşılık Gelen Bantların Nitelikleri	.85
Tablo 4.3	: Heksadesil Trimetil Amonyum Bromür (HDTMAB) İle Modifiye Edilmis Montmorillonite Ait Dalga Boyları Ve Bant Nitelikleri	.86
Tablo 4.4	: Oktadesil Amonyum Klorür (ODAC) İle Modifiye Edilmiş Montmorillonite Ait Dalga Boyları Ve Bant Nitelikleri	.88
Tablo 4.5	: Dimetil Dihidrojene Tallow Amonyum Klorür (2M2HTAC) İle Modifiye Edilmiş Montmorillonite Ait Dalga Boyları Ve Bant	02
Tablo 4.6	 Farklı Modifiye Edici (HDTMAB, ODAC, 2M2HTAC) Ve Farklı Konsantrasyon (CEC1, CEC2, CEC3) İçeriğine Sahip Organokillerde, 1470 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹ Ve 2918 cm⁻¹ Dalga Boyunlarındaki Organik Yapılara Tekabül Eden Bant Şiddetlerini 1030 cm⁻¹ Dalga Boyundaki MMT'ye Karşılık Gelen Bant 	n
Tablo 4.7	 Şiddetine Oranları Farklı Modifiye Edici (HDTMAB, ODAC, 2M2HTAC) Ve Farklı Konsantrasyon (CEC1, CEC2, CEC3) İçeriğine Sahip Organokillerde, 200-500 ^oC Sıcaklık Aralığında Meydana Gelen Yüzey Aktif Madde Ağırlık Kaybı 	.94

SEMBOL LİSTESİ

- Т Ι
- : Şiddet Oranı
 : 1470 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹ Ve 2918 cm⁻¹ Dalga Boyunlarındaki Organik Yapılara Tekabül Eden Bant Şiddetleri
 : 1030 cm⁻¹ Dalga Boyundaki Mmt'ye Karşılık Gelen Bant Şiddeti
- I_o

POLİOLEFİN-KİL NANOKOMPOZİTLER İÇİN MODİFİYE ORGANO KİLLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada; 3 adet farklı katyonik yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonları ile (kilin katyon değiştirme kapasitesine eş değer, 2 ve 3 katı) montmorillonitin reaksiyonu sonucu elde edilen organokillerin özellikleri ve yapıda meydana gelen değişimler ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Kullanılan katyonik yüzey aktif maddeler; heksa desil trimetil amonyum bromür, dimetil dihidrogene tallow amonyum klorür ve oktadesil amonyum klorürdür. Kil olarak kullanılan montmorillonit, BENSAN Aktifleştirilmiş Bentonit Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edilmiştir.

MMT'nin katyon değiştirme kapasitesine eşdeğer, 2 ve 3 katı miktarlarında üç adet farklı yüzey aktif madde (HDTMAB, ODAC, 2M2HTAC) MMT arasında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu organokiller sentezlenmiştir. Reaksiyon sonrası oluşan organokil, vakum altında süzülmüştür. Süzüntüde Cl⁻ ya da Br⁻ iyonları kalmayana kadar (AgNO₃ tayini) yıkanmıştır. Organokil kurutulup öğütüldükten sonra kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin yapısal analizleri ve fiziksel özellikleri; Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), X-Işınımı Kırınım Difraktometresi (XRD), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

FTIR spektrum analizi ile; modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş montmorillonitlerin absorpsiyon pikleri incelenmiş olup, organokil yapısında katyonik yüzey aktif maddeye ait pikler tespit edilmiştir. Bu da modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Ayrıca, pik şiddetleri (intensity) montmorillonite ait referans bir pik ile karşılaştırılmak suretiyle reaksiyon şartlarına bağlı olarak kile bağlanan yüzey aktif madde miktarı incelenmiştir.

XRD analizinde; modifiye edilmemiş montmorillonitin ve modifiye edilmiş organokillerin tabakaları arası mesafeleri incelenmiştir. İlave edilen katyonik yüzey aktif maddelerinin konsantrasyon artışına ve zincir uzunluğuna bağlı olarak montmorillonitin tabakalar arası mesafesinde meydana gelen artış gözlemlenmiştir.

TGA ve DSC analizlerinde incelenen sıcaklık aralıklarında, ürünlerde 3 bölümden oluşan bozunma adımları görülmüştür. İlki; 100 °C'den düşük sıcaklıklarda gerçekleşen; serbest halde ve montmorillonitin yapısında bulunan suyun uzaklaşması (dehidratasyon), ikinci adım 200-500 °C sıcaklık aralıklarında görülen ; organokillerde mevcut olan organik yapıların bozunması ve 500-800 °C sıcaklık aralıklarında görülen silikat tabakalarının yapısındaki OH gruplarının eliminasyonu olan dehidroksilasyon

adımıdır. TGA-DTA ve TGA-DTG ve DSC analizlerinde bu adımlar çok net olarak görülmektedir.

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MODIFIED ORGANOCLAYS FOR POLYOLEFINE-CLAY NANOCOMPOSITES

In this study, the properties of organoclays obtained as result of the reactions between 3 different cationic surface active agents with different concentrations and montmorillonite.

Hexadecy trimethyl ammonium bromide, dimethyl dihydrogenated tallow amonium chloride and octadecyl ammonium chloride are used as cationic surfactants. Montmorillonit is used as clay and was supplied from BENSAN Aktifleştirilmiş Bentonit Sanayi ve Ticaret A.Ş.

Organoclay is synthesized which is result of reaction between montmorillonite and three different surfactants with different concentrations (equivalent of Cation Exchange Capacity of the clay, 2 times and 3 times of the CEC equivalent). Temperature and total volume of the reaction medium are stable during the reaction time. After the reaction, organoclay suspansion are filtered under vacuum and washed several times with destilled water until no Cl⁻ or Br⁻ ions were detected by AgNO₃ titration and filtered. Following this step, modified montmorillonite was dried and grinded.

The structural and physical properties of the reaction products were investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Differential Thermal Analysis (DTA) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

The absorbtion peaks of unmodified and modified montmorillonites are investigated by FTIR. The peaks which are belong to cationic surfactants in orgonaclay structure are determined. This indicates that modification of clay was carried out succesfully. Furthermore,

Amounts of surfactants which are absorbed to montmorillonite depending on reaction conditions by compareing the peak intensities of organic structures with a reference peak of montmorillonite.

Using XRD analysis, the distances between layers of organoclays were investigated. Depending on chain length and concentration of cationic surfactant, increase in distance between montmorillonite layers are observed.

Three degradation stages were determined on reaction products by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The first stage is loss of free and interlayer water (dehydratation) before 100 °C, the second stage is; decomposing of organic substaces sorbed on montmorillonite between 200-500 °C and the last stage is dehydroxlation in the temperature range 500-800 °C where the hydroxyl

groups, which is covalently incorporated in the silicate layers, is dehydrated. These stages are clearly observed at TGA-DTA, TGA-DTG and DSC Analysis.

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında; kil modifikasyonunda modifiye edici olarak iki adet katyonik yüzey aktif madde, bir adet de amin bileşiği kullanılmıştır. Amin bileşiği, kullanım esnasında HCl ile kuaternize edilerek amin tuzu haline getirilmiştir.

Kullanılan katyonik yüzey aktif maddeler; hexadesil trimetil amonyum bromür ve dimetil dihidrojene tallow amonyum klorür olup, amin bileşiği olarak da oktadesil amonyum kullanılmıştır. Kil olarak smektit grubna ait montmorillonit tercih edilmiştir.

Kilin katyon değiştirme kapasitesine eşdeğer, 2 ve 3 katı miktarlarında kullanılan yüzey aktif maddeler ile organokiller elde edilmiştir.

Tez kapsamında kullanılan yüzey aktif maddelerin zincir yapıları ve reaksiyon esnasında kullanılan konsantrasyonlarının proses ve ürün organokiller üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır.

Reaksiyon esnasında sıcaklık, karıştırma hızı, reaksiyon süresi, toplam reaksiyon hacmi ve yüzey aktif madde/kil oranı gibi değişkenler sabit tutulmuştur.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda farklı yapı ve zincir uzunluklarına sahip yüzey aktif maddeler farklı konsantrasyonlarda kullanılarak organokil oluşturulmuş ve bunların etkisi karşılaştırılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. KİLİN TANIMI

Tane boyutu 2 mikrondan küçük, ıslatıldığında plastik hale gelen, ısıtıldığında sertleşen hidrate aluminyum silikat minerallerinden oluşan kayaçlara kil adı verilir [1].

mAl₂O₃.nSiO₂.pH₂O genel kimyasal bileşim formülü ile ifade edilen kil, çok saf olduğu zaman hidrate Alümin Silikat (kaolinit) adını alır. Kaolinit'in kimyasal formülü, Al₂O₃ .SiO₂. 2H₂O şeklindedir. Bazı killer tek bir kil mineralinden oluşurken, bazıları ise birden çok mineral karışımından oluşmaktadır.

Killerin içerisinde ayrıca, kil minerali olmayan fakat içeriğinde bulunan kuvars, feldspat, jips, pirit, organik madde ve suda çözünen tuzlar gibi maddeler de bulunmaktadır.

Killerin oluşumu genel olarak; granit gibi magmatik kütlelerin ayrışması şeklindedir. Feldspatların bazik ortamda bozuşmasından montmorillonit, sıcaklık, yüksek basınç ve CO₂ etkisi ile ayrışması sırasında K₂O ve Na₂O gibi alkali oksitlerin çözünerek ortamdan uzaklaşması ile de kaolinit oluşmaktadır [2].

2.2. KİLLERİN SINIFLANDIRMASI

Aşağıda görülen Tablo 2.1 silikatların sınıflandırmasını göstermektedir.



Tablo 2.1 Silikatların Sınıflandırması [3], [4]

Tez çalışmasında kullanılan montmorillonit; Fillosilikatlar adı ile bilinen yaprak şeklinde dizilmiş paralel tabakalı yapının 2:1 tipi, smektit grubunun alt grubu olan dioktahedral smektitleri içerisinde yer almaktadır.

Killer genelde 4 grupta incelenir.

- 1- Kaolinit grubu
- 2- Smektit grubu
- 3- İllit grubu
- 4- Klorit grubu

2.2.1. Kaolinit Grubu



Şekil 2.1 Kaolinit tabakasının yapısı [5]

Şekilden de görüldüğü gibi yapısı, bir tetrahedral silika tabaka ve bir oktahedral alumina tabakadan oluşmuştur. Tetrahedral tabakanın temel oksijen atomları, hekzagonal bir form oluşturur ve bütün tetrahedralin üst oksijen atomları tabakaya paralel durumdadır. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar paylaşılmış olan oksijen atomları ile bağlanmış durumdadırlar.



Şekil 2.2 Düzgün dörtyüzlü ve tetrahedral tabaka yapıları [6]



Şekil 2.3 Düzgün sekizyüzlü ve oktahedral tabaka [6]

Tabakalardaki yük hemen hemen dengelenmiş durumdadır. Kimyasal formülü Al₄(Si₄O₁₀) (OH)₈ veya 2Al₂O₃.4SiO₂.4H₂O şeklinde gösterilir. Doğada saf kaolinit yatakları bulunmaz. Genellikle demir oksit, silisyum oksit, silika türünde mika gibi yabancı maddeler içerirler. Yapısı bir tetrahedral ve bir oktahedral tabakadan meydana geldiği için, 1:1 tabakalı mineral tip olarak adlandırılır. Hekzagonal ölçekli yapı mikroskobik olarak gözlenebilir. Üst üste kaolinit tabakaları, hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Bu hidrojen bağları, tabakanın en üstündeki oktahedral hidroksil iyonları ile tetrahedral oksijen atomları arasındaki OH-O çiftinin oluşmasıyla meydana gelmiştir.

Komşu tabakalar arasındaki mesafe 7.2×10^{-1} nmdir. Kaolinitte, tabakaların dar aralıklı yığışma oluşturması, yapının stabil olmasını sağlarken bunun yanında düşük dağılım derecesine ve sübstitüsyonun olmamasına da neden olmaktadır. Kaolinit, yapısının doğası dolayısıyla katyon değiştirme kapasitesi (Cation Exchange Capacity, CEC) değeri nispeten düşüktür ve su moleküllerinin ara boşluklara girmesi güçtür. Bunun sonucu olarak da kaolinit sismeyen tipte (non-swelling type) kil minerali grubundadır. Zayıf hidrasyon özelliği ve çamur oluşturma kabiliyetinin başarısız olması nedenleriyle kaolinit, doğrudan/doğal haliyle katyon değiştirme aracılığı ile nanokompozit malzeme elde etmede kullanılmaz. Bu nedenle kaoliniti nanokompozit hazırlamada kullanabilmek için, yapısı içerisine polar organik moleküllerin yerleştirilmesi işlemi uygulanır [7].



Şekil 2.4 Montmorillonit tabakasının yapısı [5]

Önceleri montmorillonit grubu olarak adlandırılan kil mineralleri şimdi smektit grubu olarak adlandırılmaktadır. Yapılarında; magnezyum, kalsiyum, demir, sodyum gibi elementler içerirler. Smektit grubu; montmorillonit, hektorit, beidellit, nontronit, saponit ve saukonit minerallerinden oluşmaktadır.

Killerin, kimyasal formülleri içerdikleri katyonlara bağlı olarak değişmektedir. Montmorillonitin genel formülü aşağıdaki gibidir. MMT; $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$

Burada M tek değerlikli katyon, x isomorfizm sübstitüsyon derecesi olup 0,5-1,3 arasında değişmektedir. Aşağıda, tabakaların sahip oldukları element başına isomorfizm sübstitüsyon derecesi değişim aralıkları görülmektedir.

Oktahedral tabakalarda: $Al_{3,0-4,0}Mg_{0-1,4}Fe^{+3}_{0-1,0}$ Tetrahedral tabakalarda : $Al_{0-0,8}Si_{7,2-8,0}$ Su içeren tabakada değişebilir katyon: $Na_{0,67-0,8}$

İdeal bir Na-MMT formülü : $[Al_{3,33}Mg_{0,67}]^{-(0,67)}$ Si₈O₂₀(OH)₄ gibidir. 2 tetrahedron ve ortada 1 oktahedron tabakadan oluşan 3 katlı sandviç yapının negatif yükü hücre başına 0,67'dir. Su içeren MMT'de ince tabakalar arası yük Na⁺ katyonu ile dengelenmiştir. (nxH₂O)Na⁺_{0,67} [8]

Farklı kaynaktan verilmiş olan MMT'ye ait kimyasal analiz değerleri [9] : CaO: % 1,62 SiO₂: % 51,14 Al₂O₃: % 19,76 MgO: % 3,22 Na₂O: % 0,11 K₂O: % 0,04 Fe₂O₃: % 0,83 H₂O⁺: % 7,99 H₂O⁻: % 14,81

Bentonit; MMT mineralinin saflaştırılmadan önceki halidir.

Bentonitler, içerdikleri değişebilir nitelikteki sodyum ve kalsiyum iyonlarına göre; sodyum bentonit, karışık (sodyum ve kalsiyumlu) bentonit ve kalsiyum bentonit olmak üzere 3 ana gruba ayrılmaktadır. Sodyum bentonit yüksek şişme kapasitesine (Wyoming tipi) sahipken, kalsiyum bentonitler düşük şişme kapasitesine sahip oldukları için ağartma toprağı olarak kullanılmaktadırlar [10].

Kil minerallerinin kristal kafesi; silika ve alumina levhalarının birlikte bağlanması ile oluşan, birbiri üzerine istiflenmiş tabakalardan meydana gelir. İki yapısal birim (oktahedral ve tetrahedral) bir çok kil mineralinin atomik kafes sisteminde yer almaktadır [11].

Birinci birim oktahedral levha olarak adlandırılmaktadır. Oksijen ve hidroksillerle sıkıca sarılmış iki levhadan oluşmakta ve bu oktahedral koordinasyon içerisine tam ortada olacak şekilde Al, Fe veya Mg atomları yer almaktadır. Bu atomlar, 6 oksijen veya hidroksil atomundan eşit mesafede bulunmaktadır.

İkinci birim ise silika tetrahedral tabakalardan oluşur. Her tetrahedral tabakadaki silikon atomları, dört oksijen atomundan veya yapıdaki denge için gerekli hidroksillerden eşit uzaklıktadır. Silis tetrahedral grupları, hekzagonal bir ağ meydana getirir. Bu ağda Si₄O₆(OH)₄ kompozisyonunda bulunan levhalar, sınırsız sayıda tekrarlanmaktadır [12].

Tetrahedral ve oktahedral levhalar içindeki benzer simetri ve boyutlar, levha arası oksijen atomlarının paylaşımına izin verir. Üç katmanlı mineraller veya smektit kil mineralleri göz önüne alındığında, iki silika levhası bir aluminyum veya magnezyum levhası ile oksijen atomlarını paylaşırlar. Bir veya iki tetrahedral levhanın, bir oktahedral levha ile kombinasyonu bir birim tabaka olarak adlandırılır. Bir çok kil minerali, birbirine paralel olarak istiflenmiş birim tabakalardan oluşur [13].

Birim hücredeki levhalar kovalent bağlarla birbirine bağlanmış olduğundan birim hücre kararlı bir yapıya sahiptir. Kafes içindeki tabakalar sadece Van der Waals kuvvetleri ve köşelerde yer alan atomlar arasındaki elektriksel yük dengesi ile bir arada tutulmaktadır. Bu nedenle, kristal kafesi basal yüzeyler boyunca ince mikaya benzer pullar şeklinde ayrılır.

Smektit grubundaki killer bazen teorik yapıdan farklılık gösterirler. Jeolojik zaman içerisinde, yapılarında bulunan Si⁺⁴ ve Al⁺³ iyonları diğer iyonlarla yer değiştirebilir. Örneğin; Si⁺⁴ yerine Al⁺³, Al⁺³yerine de Mg⁺² veya Li⁺¹ iyonları yer alabilmektedir [10].

Yapının elektriksel dengesini bozan ve pozitif yük noksanlığına neden olarak kilin yüzeyinde negatif bir potansiyel yük yaratan bu olaya, *izomorfik sübstitüsyon* denmektedir. İsomorfik sübstitüsyonda, kilin kristal yapısındaki bazı atomların kristal yapılarının düzenlenmesinde herhangi bir değişiklik meydana gelmez. Meydana gelen bu pozitif yük noksanlığı, birim tabakalar arasına çözelti halinde bulunan alkali ve toprak alkali iyonların adsorpsiyonu ile dengelenmektedir [11], [14].

Bunun sonucu olarak su molekülleri tabakalar arasındaki bölgelere kolaylıkla girer ve şebekenin genişlemesine sebep olur. Metaller arasındaki izomorfik sübstitüsyondan dolayı negatif yüklü olan MMT kendi elektrik yüküne eşit katyonları adsorplar. Hidrate katyonlar tabakalar arasındaki boşluklara girer, böylece komşu tabakalar arasındaki mesafelerin artmasına sebep olur. Bu nedenle MMT genişleyebilen bir kil mineralidir. İç ve dış yüzeyler olmak üzere yüzey tabakalarının tümü hidrate olabilir ve orada katyonların değişme reaksiyonları meydana gelir [7].

Silikat tabakalarının kalınlığı d-mesafesi ile ilgilidir. Uzun alkil zincirlerinin kil galerilerinin içerisine nüfuz etmesi ile, kilin Na⁺ iyonu ile yüzey aktif maddesinin onyum iyonları arasında gerçekleşen iyon değiştirme reaksiyonu sonucu d mesafesinde artış görülmektedir [15].

Aşağıda, katyonik yüzey aktif madde konsantrasyon artışı ile tabakalar arasında meydana gelen değişimi gösteren şekil bulunmaktadır.



Şekil 2.5 Katyonik yüzey aktif madde konsantrasyon artışı ile tabakalar arası mesafede meydana gelen değişim [16]





Şekil 2.6 İllit tabakasının yapısı [5]

İllit, hidromika adıyla da bilinir. Genel olarak teorik formülü: (K, Na, Ca)_m (Al, Fe, Mg)₄ (Si, Al)₈O₂₀(OH)₄.nH₂O şeklinde gösterilir, (m< 1)dir.

İllitin ana mineralleri, *muskovit* ve *biotit*'dir. Mikanın yavaş yavaş illite dönüştüğü proses esnasında mika parçacıkları çok ince hale gelerek spesifik yüzey alanınında artış meydana getirir.

Yüzeyde serbest halde bulunan potasyum iyonları kolaylıkla hidrate olabilir ve tabakaların içersinde bulunan katyonlardan çok diğer katyonlarla değişime uğrarlar. Tabakalar arasındaki potasyum iyonunun bir kısmı Ca^{+2} , Mg^{+2} , H_3O^+ iyonları ile yer değiştirebilir. İllitin kimyasal analizi, kendi temel minerallerinkinden daha fazla su molekülü ve daha az potasyum içerdiğini göstermiştir. Bu nedenle hidromika adını alır.

İllitin kristal yapısı MMT'ninkine benzemektedir. En büyük fark; illitte isoformik sübstitüsyon Si^{+4} iyonu için, aluminyum iyonu içeren tetrahedral tabakada meydana gelir. Bunun yanında isomorfik sübstitüsyon Al^{+3} iyonu için Mg^{+2} ve Fe⁺² olmak üzere oktahedral tabakada da meydana gelebilir.

İllitte, tek hücredeki ortalama negatif yük 0,6-1,0 dir. Bu değer MMT'dekinden (0,25-0,6) daha fazladır ve açığa çıkan negatif yük K^+ tarafından dengelenmiştir.

İllit şebekesinin genişlemesi çok güçtür, çünkü su moleküllerinin tabakaların arasındaki bölgelere yaklaşması güçtür. Bunun başlıca sebebi; negatif yükün başlıca yüzeye yakın olan tetrahedral tabaka üzerinde bulunması ve bunun sonucu olarak da K⁺ iyonu ve tabakalardaki negatif yük arasında kuvveti bir elektrostatik çekimin olmasıdır. İlaveten K⁺ iyonları komşu tabakalardaki yüzey oksijen atomları tarafından oluşturulmuş olan boşlukta saklanmış durumdadır ve komşu tabakalara bağlanmasını sağlayan ve etrafını çevirmiş olan oksijen atomları ile koordine olmuş durumdadır. Bunun sonucu olarak bağlanma sağlamdır ve katyon değişimi her bir kil parçacığının dış yüzeyinde meydana gelir. Bu nedenle hidrasyon dış yüzeyle sınırlıdır ve illitte hidrasyonun neden olduğu hacim artışı MMT'de olandan daha azdır.

İllit suda dağıtılabilir ve parçacıkların ekivalent küresel yarıçapı 0,15 μ m ve genişlikleri ise 0,7 μ m dir. Bazı illit yapıları ayrışmış şekilde de bulunabilir, bunun sonucu olarak da K⁺ iyonları tabakalar arasındaki bölgelerden kaçarak bazı tabakaların hidrate olmasını ve bazı şebekelerin genişlemesini sağlarlar. Ancak yine de illit MMT'ninkine benzer hidrasyon seviyelerine ulaşamaz [7].



Şekil 2.7 Klorit tabakasının yapısı [5]

Kloritin tabaka yapısı, *pyrophyllit* benzeri tabakalar ve *brusit* tabakalarının düzgün bir şekilde yığışmasından oluşmuştur. Negatif yük, tetrahedral tabakadaki Si⁺⁴ iyonunun Al^{+3} iyonu ile sübstitüsyonu sonucu ortaya çıkar. Ancak net yük çok küçüktür. Al^{+3} iyonu ise brusit tabakasındaki Mg⁺² iyonu ile yer değiştirir. Bunun sonucu olarak bir miktar pozitif yük ortaya çıkar bu da yukarıda belirtilen negatif yük ile dengelenir.

Genel formülü 2(Si, Al)₄ (Mg, Fe)₃O₁₀(OH) + (Mg, Al)₆ (OH)₁₂ şeklindedir. Genelde kloritte tabakalar arası su bulunmaz. Ancak biraz ayrışmış kloritte bir miktar brusit uzaklaşabilir. Bunun sonucu olarak da bir dereceye kadar tabaka arası suyu ve şebeke genişlemesi meydana gelir. [7]

2.2.5. Silikat Kil Minerallerinin Karakteristik Karşılaştırması

Kaolinit, Montmorillonit (MMT), Klorit ve İllit'in kendi aralarında yapılan karakteristik karşılaştırması aşağıdaki Tablo 2.2'de yer almaktadır. Nanokompozitte tabakaların tam dağılımının sağlanması için kilin tabakalar arası mesafesinin oldukça fazla olması gerekmektedir. Aşağıda MMT'nin tabakalar arası boşluğun en fazla olduğu görülmektedir. Bu da tam dağılımı destekleyici etki yapmaktadır. Tabakalar arası uzaklık ne kadar fazla ise, modifiye ediciler tabakalar arasına o kadar kolay nüfuz eder ve bağlanırlar. Yine tabakalar arası çekimin zayıf olması, birbirlerinden kolay ayrılmalarını sağlar.

Kil mineralleri, tetrahedral silika ve oktahedral alüminyum/magnezyum tabakalrının birbirine bağlanması ile oluşmaktadır. Tabakarın dizilişine göre oluşan yapılar ve isimlendirmeleri aşağıda belirtilmiştir.



Şekil 2.8 Tetrahedron ve Oktahedron yapılı geometrik şekiller [17]

• Birim kristal tabaka tipi 1:1 olan yapı:

Alumina oktahedron (alüminyum veya magnezyum oktahedral tabaka) tek kristal tabakasında bulunan hidroksil iyonlarının, silika tetrahedron (silika tetrahedral tabaka) tek kristal tabakasında bulunan oksijen iyonları ile yer değiştirmesi sonucu meydana gelen yapıdır.

Başlıca örnekler ise; kaolin, perlit kili, illit vb. killerdir.



Şekil 2.9 1:1 tip yapı [17]

• Birim kristal tabaka tipi 2:1 olan yapı :

Bunlarda birim kristal tabaka, aralarında bulunan alumina oktahedron tek kristal tabaka ile kombine halde bulunan iki kristal silika tetrahedron tabakasından oluşan yapıdır.

Başlıca örnekler; montmorillonit, saponit, vermuculit, illit ve glauconittir.



Şekil 2.10 2:1 tip yapı [17]

Kil mineralleri	Tabaka tipi	CEC (mmol/100g kil)	Spesifik yüzey alanı (m²/g)	Tabakalar arası boşluk (nm)	Tabakalar arası bağlanma durumu	Şişme davranışı
Kaolinit	1:1 şişmeyen tip	3-15	5-20	0,72	Güçlü , hidrojen bağları	Nerdeyse hiç
Montmorillonit	2:1 şişen tip	80-150	700-800	0,98-1,8	Çok zayıf, Van der Waals	Yüksek
İllit	2:1 şişmeyen tip	10-40	50-200	1	Güçlü, potasyum iyonları	Düşük
Klorit	2:1:1 şişmeyen tip	10-40	_	1,4	Güçlü	Hiç

Tablo2.2 Silikat Kil Minerallerinin Karakteristik Karşılaştırması [18]

2.3. SODYUM MONTMORİLLONİT'İN (Na-MMT) TERCİH EDİLME NEDENLERİ

Bir bentonitin Na⁺ bakımından doygun olması ile Ca⁺² bakımından doygun olması arasında önemli farklılıklar vardır. Na-bentonitte partiküllerin zeta potansiyelleri yüksektir, partiküllerin birbirleri ile kümeleşmeleri azdır ve partiküller birbirinden ayrı durabilmektedirler. Ca-bentonitlerde ise; partiküllerin zeta potansiyelleri çok azdır. Bu nedenle partiküller kümeleşirler ve süspansiyon çöker.

Na⁺ iyonları çok hidrate olduklarından (etraflarında su zarfı vardır) negatif yüklü olan kil yüzeyi ile pek kuvvetli bir bağ kuramazlar ve nötralize olamayacağından partikül çökmeye karşı direnç göstermeye devam eder, flokülasyon olmaz. Oysa Ca⁺² katyonları Na⁺ katyonları kadar hidrate olamadıklarından partikül yüzeyine sıkıca bağlanmak isterler ve yüzey nötralize olduğunda kolloidal sistem de floküle olur. Na-bentonit çok disperstir, viskozdur, suda çok şişer, ıslakken yapışkandır, ekivalent değeri yüksektir, geçirgendir, daha hidratedir ve elektriksel iletkenliği yüksektir.

Ca-bentonit ise daha az disperse olur ve disperse olmuş taneleri daha kalındır. Ca-bentonitlerin viskoziteleri düşüktür, suda az şişerler, dirençleri daha azdır ve kolayca ufalanabilirler. Adsorbsiyon ve yüksek yüzey aktivite özellikleri gösterirler [2], [19], [20], [21].

Na-MMT suda dağıtıldığında nanometre ölçeğinde yığından ayrılmış durumda tabakalar halinde bulunurlar. Tamamen dağıtılmış durumda olan bu malzeme, 800 m²/g büyüklüğünde oldukça geniş bir spesifik yüzey alanına sahiptir.

MMT'nin genişleme derecesi değiştirilebilir katyon grubu ile tayin edilir. MMT'nin genişleme basıncı adsorplanmış katyonun büyük oranda sodyum olması durumunda çok yüksektir.

Yüzeyde Na⁺ iyonlarının bağlanmasıyla oluşan Na-MMT, Ca-MMT'e göre üstün özelliklere sahiptir. Bu ise sodyum formunun CEC değerinin 70 mmol/100 g dan daha büyük olması nedeniyle bilhassa şişme özelliklerinin üstün olmasından ileri gelmektedir. Bu tipi, eksfoliye olmaya ve kristal yapının çok ince parçacıklar halinde dağılımına veya tek tabaka halinde dağılıma yol açar. Değiştirilebilir katyonların Ca⁺², Mg⁺² ve NH₄⁺ olması durumunda ise dağılıma derecesi/dispersiyon nispeten daha düşük olur ve dağıtılan parçacıkların büyüklüğü nispeten daha geniştir.

Organo kil hazırlamada kullanılan killer polimer nanokompozit hazırlamada kullanılacaksa seçilecek kil s*imektit* grubu kil olmalıdır. Bu gruptakilerden de katyon değiştirme kapasitesi (CEC) değeri en yüksek olanlar ve tabaka yükünün tabakalararası merkezlerde bulunan sodyum iyonları tarafından dengelenmiş olanlar seçilir. Örneğin Na-MMT çok kullanılan killerdendir. Kilde Na⁺ iyonu az ise veya yoksa, işlem öncesi sodyum hidroksit ile muamele edilerek sodyum formuna çevrilir. [7]

Na-MMT'nin tercih edilip, diğerlerinin tercih edilmeme nedenleri aşağıda belirtilmiştir.
Klorit: Genelde kloritte tabakalar arası su bulunmaz. Şişmeyen tipte olduğu için tabakaların aralanması ve birbirinden ayrılması gözlenemez. Dolayısı ile tercih edilmemektedir.

İllit: Negatif yükün, yüzeye yakın olan tetrahedral tabaka üzerinde bulunması ve bunun sonucu olarak da K^+ iyonu ve tabakalardaki negatif yük arasında kuvveti bir elektrostatik çekimin olması sebebiyle illit şebekesinin genişlemesi çok güçtür. İlaveten K^+ iyonları komşu tabakalardaki yüzey oksijen atomları tarafından oluşturulmuş olan boşlukta saklanmış durumdadır. Bunun sonucu olarak bağlanma sağlamdır ve katyon değişimi her bir kil parçacığının dış yüzeyinde meydana gelir. Açıklamalardan da anlaşılacağı üzere, tabakaların aralanması ve birbirinden ayrılması gözlenemez. Dolayısı ile tercih edilmemektedir.

Kaolinit: 1:1 tabakalı mineral tipe sahiptir. Düşük dağılım derecesine ve CEC değerine sahiptir. Tabakalar arası dardır. Dolayısı ile moleküllerinin ara boşluklara girmesi güçtür. Bunun sonucu olarak da kaolinit şişmeyen tipte kil minerali grubundan olduğundan tabakaların aralanması ve birbirinden ayrılması gözlenemez. Dolayısı ile tercih edilmemektedir.

2.4. ORGANOKİL ELDESİ

Organokil elde edilmesinde uygulanan başlıca işlem; kilin, katyonik yüzey aktif maddelerle iyon değiştirme reaksiyonları gerçekleştirmesidir. Kullanılan katyonik yüzey aktif maddelerin başlıca primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner alkil amonyum veya alkil fosfonyum katyonlarını içermeleri gerekmektedir. Sulu ortamalarda, kilin yüzeyinde oluşan yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu, kullanılan yüzey aktif maddenin hidrofilik grubunun yapısına bağlıdır.

Kilin adsorblamış olduğu anorganik iyonlar, (genellikle sodyum iyonu gibi küçük iyonlar) bir hayli hacimli organik onium katyonları ile (alkil amonyum veya alkil fosfonyum tuzları) yer değiştirebilirler. Dolayısıyla kilin CEC değerine bağlı olarak iyon değişimi gerçekleştiğinde, tabakalar arasında yer alan yani organo silikatlardaki (organokildeki) alkil amonyum veya alkil fosfonyum katyonları kilin yüzey enerjisini düşürürler. Bunun sonucunda hem yüzeylerin fizikokimyasal yapısı değişir, hem polimer yapısı ile ıslanma karateristikleri iyileşir ve hem de tabakalar arası doğal mesafe yakalaşık 1 nm kadar olmak üzere bir miktar daha açılır. Bu genişleme daha sonraki adımlarda, organokil tabakaları arasına polimer zincirlerinin difüzyonunu kolaylaştırır. Bunlara ilaveten, alkil amonyum veya fosfonyum katyonları polimer matris ile reaktifin etkileşebileceği fonksiyonel gruplar sağlar [21].

Montmorillonitte izomorfik sübstitüsyon sonucu oluşan negatif yük, adsorpladıkları pozitif iyonlar (katyon) ile nötr hale geçer. Adsorplanan bu katyonlar montmorillonitte elektriksel kuvvet ile tutulurlar. Kilin çözelti halinde bulunması durumunda ise; çözeltide bulunan diğer katyonlar ile yer değiştirebilir. Bu yer değişim Si-Al yapı ünitesi dışında olduğu için, yapıda herhangi bir değişikliğe sebebiyet vermez. Killerde meydana gelen değişimi gerçekleştiren iyonlar; H⁺, Ca⁺², Mg⁺², Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Al⁺³ katyonları olduğu gibi, SO₄⁻², PO₄⁻², Cl⁻ ve NO₃⁻ gibi anyonlar da olabilmektedir [10].

Montmorillonit, katyon değiştirme işlemine en elverişli kil minerali olma özelliğine sahiptir.

Na-montmorillonit; değişebilen katyon içeriği ağırlıklı olarak Na⁺ olan montmorillonite, Ca-montmorillonit ise; değişebilen katyon içeriği ağırlıklı olarak Ca⁺ olan montmorillonite denmektedir. Montmorillonitlere çeşitli işlemler uygulayarak birbirine dönüştürmek mümkündür.

Aşağıda, tabakalı silikatlarda iyon değişimi reaksiyonu yani organokil eldesine ait şema görülmektedir.



Şekil 2.11 Organokil eldesi [22]



Şekil 2.12 Alkil amonyum ve silikat arasında katyon değişim reaksiyonlarının gösterimi [23]

Alkil amonyum tuzunun katyonik baş kısmı kolombik çekim dolayısı ile galerilerin duvarına doğru yönelirler. Alifatik kuyruk kısmı duvardan uzakta kalır bu da hidrofilik yüzeyi hidrofobik yapar.

Amin bileşiğinden başlayarak organokil (kilin Na-MMT olması durumunda) oluşumu esnasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir.

Organik kuaterner amonyum tuzu oluşumuna ait reaksiyon:

 $RNH_2 + HX \rightarrow RN^+H_3 .X$

X: değişebilir inorganik katyonlar (genellikle klorürdür)

R: Alkil grubu

Organik kuaterner amonyum tuzunun Na-MMT ile iyon değiştirme reaksiyonundan ise aşağıda belirtildiği şekilde organo-MMT veya organokil oluşur [7].

$$RN^+H_3 . X + Na-MMT \rightarrow RN^+H_3 . X + Na^+$$

Organokil eldesinde kullanılan alkil amonyum tuzlarının üstünlükleri; farklı R grubuna sahip artı yük içermeleri, ucuz olmaları, birçok alkil amonyum katyonunun olması ve bunların kullanımı ile farklı yüzey özeliklerine sahip organokiller elde edilmesi şeklinde sıralanabilir.

Organokiller, yapılarındaki organik katyonların moleküler yapısına bağlı olarak iki grupta incelenir:

1- Adsorptif organokiller: Kısa zincirli alkil gruplarına sahip organik katyon içeren organokiller. Trimetilamonyum bentonit (TMA-B), benziltrietilamonyum bentonit (BTEA-B) ve trimetilfenilamonyum bentonit (TMFA-B) bu tür killere örnek olarak verilebilir.

2- Organofilik organokiller: Uzun zincirli alkil gruplarına sahip organik katyon içeren organokillerdir. Oktadesiltrimetil amonyum bentonit (ODTMA-B), dodesiltrimetil amonyum bentonit (DTMA-B) ve hekzadesiltrimetil amonyum bentonit (HDTMA-B) bu tür killere örnek olarak verilebilir [24].

2.5. ORGANİK AMİN BİLEŞİKLERİNİN KİL TABAKALARI ARASINDAKİ KONFORMASYONU

Organokillerin yapısal karakterizasyonu yani alkil zincirlerinin yönelimini ve dizilişini tayin edebilmek için geniş açılı X ışını kırınım difraktometresi (Wide Angle X-Ray Diffraction:WAXD) yöntemi kullanılır. Dizilme yoğunluğu (packing density), sıcaklık ve alkil zincirin boyuna bağlı olarak zincirler kil tabakaları arasına 4 farklı şekilde yerleşmekte ve oluşan yapılar farklı isimlendirilmektedir.



Şekil 2.13 Tabakalı yapılar [25]

a: Tek tabakalı yapı (Monolayer)

b: Çift tabakalı yapı (Bilayer)

- c: Sözde üç tabakalı yapı (Pseudo trilayer)
- d: Parafin tipi tabakalı yapı (Parafin type layer)

Tek tabakalı yapı (Monolayer): Şekil 2.13 a'da görülen yapıdır. Zincir yığın yoğunluğu düşük ise, zincirler tabaka düzlemine paralel uzanır. Karakteristik tabakalar arası boşluk 13,6 Å'dir. Bu boşluk karbon sayısı < 8 olan kısa alkil amonyum iyonları için geçerlidir [26].

Çift tabakalı yapı (Bilayer): Şekil 2.13 b'de görülen yapıdır Zincirler silikat tabakasına paraleldir. Tipik tabakalar arası boşluk 17,6 Å'dür [26].

Sözde üç tabakalı yapı (Pseudo trilayer): Şekil 2.13 c'de görülen yapıdır Alkil amonyumun polar son grupları tabakaya tutunmuştur. Polar olmayan zincir sonları birbiri üzerinde kaymış durumdadır. Tabakalar arası ayırma işlemi üç alkil zincirinin kalınlığı ile ayrılmış durumdadır. Tabakalar arası boşluk 22 Å civarındadır [26].

Parafin tipi tabakalı yapı (Parafin type layer): Şekil 2.13 d ve e'de görülen yapıdır. Amonyum grupları silika tabakasına tutunmuş durumdadır. Zincirlerin tümü trans durumunda yüzeyden uzaklaşmış gibidir. Tabakalar arası boşluk adım adım artar. Tabakalar arası boşluk > 22 Å'den büyüktür [26].



Şekil 2.14 Kil tabakaları arasına nüfuz etmiş Alkil amonyum iyonlarının zincir boylarına karşılık, tabakalar arası mesafe değişimi [27]

n_c: Alkil amonyum Iyonlarının Zincir Uzunlukları d_i[A^o] : Tabakalar Arası Boşluk Mesafesi Dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta da yüksek konsantrasyonlarda yüzey aktif maddelerin daha fazla kil genleşmesi meydana getirmesidir. Kil doygunluğa ulaştıktan sonra yüzey aktif maddeler kilin yüzeyinde absorblanmaya başlarlar.

Montmorillonit ve oktadesiltrimetil amonyum bromür kulllanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada; 0,4 CEC ile modifiye edilen kil, tek tabakalı bir yapı sergiler. 0,6 CEC – 0,8 CEC arası çift tabakalı yapı meydana gelir. 1,5 CEC'de sözde üçlü tabaka meydana gelir [28].

Şekil 2.15'te tabakalar arası alkil zincir agregasyonu ve yüzey aktif madde (surfactant) dizilme yoğunluğu (packing density) artışı ile meydana gelen, kıvrılmış halde bulunan tabakadan düz yapıya geçiş gösterilmektedir.



Şekil 2.15 Kıvrılmış tabakalı yapıdan düz tabakalı yapıya geçiş a: Na-MMT b: yatık tek tabakalı c: sözde üç tabakalı d: parafin tip tek tabakalı [29]

Şekil 2.16'da, alkil zincirlerinin agregasyonuna (yığılma) ait modeller görülmektedir. Karbon atom sayıları arttıkça, zincirler daha düzenli yapı edinirler.



Şekil 2.16: Alkil zincirlerinin kümelenmesi [30]

a) kısa alkil zinciri yapısındaki moleküller birbirlerinden belirgin bir şekilde ayrılmış durumdadırlar,

b) alkil zincirinin orta uzunlukta olması durumunda düzlemsel durum bozulmaya başlar ve adeta tabakalar birbirinden ayrılmış gibi bir yapı ortaya çıkar,

c) alkil zincirinin uzun olması durumunda ise sıvı-kristalin polimer ortam oluşumuna yol açan tabakaların orta kısmında yükseklik artacak şekilde dizilim meydana gelir.

2.6. ORGANOKİL OLUŞTURMADA KULLANILAN KİMYASALLAR

Katyonik yüzey aktif maddeler, uzun zincirli alkil amin/fosfor yapısında bileşiklerdir. halinde proseslendirilip sonradan Bunlar, ya amin/fosfor yapiya uygulanan kuaternizasyon işlemi ile katyonik özellik kazandırılırlar veya doğrudan kuaternize bileşiklerle proseslendirilir. Ancak uygulamalarda genellikle kuaterner bileşiklerin kullanılması tercih edilir. En çok kullanılan bileşikler: oktadesilamin ve hekzadesilamin türevi bilesikler, örneğin dimetiloktadesilamin, oktadesiltrimetilamonyum bromür/klorür, stearildimetilbenzilamonyum klorür, disterarildimetilamonyumklorür, hekzadesiltrimetilamonyumklorür gibi azotlu katyonik bileşikler veya tetrabütilfosfonyumbromür, bütiltrifenilfosfonyumbromür, hekzadesiltribütilfosfonyumbromür gibi fosforlu katyonik bileşiklerdir.

2.7. KİLLERE MODİFİKASYON İŞLEMLERİNİN UYGULANMA NEDENLERİ

Killer, organik polimer yapısı içerisinde dağılmazlar. Kil ve polimer yapısı arasındaki yüzey gerilim farkı, kil taneciklerinin polimer içindeki dispersiyonuna engel teşkil eder. Bu yüzden nanokompozit içerisinde kullanmadan önce, kil için kimyasal modifikasyon gerekmektedir. Kil boşlukları arasında var olan inorganik katyonlar su molekülleri için tekli ya da çoklu tabaka oluşturmak için konumu destekler.

Kilin, polimer yapısı içerisinde karışabilmesi için suya olan ilgisi (hidrofilite) azaltılmış, organik yapılara olan ilgisi (organofilite) yükseltilmiş olmalıdır. Smektit killer, katyon değişim özelliği sergileyerek, organik katyonik türler ile yerdeğiştirebilirler. Modifiye edici ajanlar birer moleküldür ve hidrofilik-organofilik fonksiyonel grup içerirler. Alkil zincirinin polar olmayan doğası, silika tabakaları arası elektrostatik etkileşimi azaltır. Böylece polimerin, boşluklar/galeriler içerisine difüzyonunu kolaylaştırır.

Polimer nanokompozitlerin hazırlamasında, eğer inorganik bileşen olan kil ile organik bileşen olan polimer arasında zayıf bir fiziksel etkileşim varsa bu durumda polimer matris ile kil mineralinin sadece fiziksel bir karışımı meydana gelir ve bu durumda elde edilen son ürün, zayıf mekanik ve ısıl özelliklere sahip olur. Dolayısıyla bu ürün için nanokompozitin oluştuğundan bahsedilemez Bu durumun başlıca nedeni; tabakalı killerin hidrofilitelerinin yani polaritelerinin yüksek olması, matris olarak kullanılan bazı polimer tiplerinin polar değil de apolar durumda olmasıdır. Buna karşın, polimer ve tabakalı kil arasında çok kuvvetli etkileşimlerin olması durumunda, kil minerali ile polimer matrisin nanometre ölçeğinde tek faz halinde homogen bir dispersiyonu sağlanarak gerçek bir polimer nanokompozit elde edilebilir. Bu ise; kullanılan polimer matrisin de polaritesinin kile benzer şekilde yüksek olması veya apolar yapıdaki polimere uyumluluk göstermesi için kullanılan kilin hidrofil, yani polar olan yapısının apolar hale getirilmesiyle sağlanabilir.

Organokiller, sadece polar yapıda olan kilin polar olmayan polimer moleküller ile uyumlu olması için üretilmez. Killer, özellikle sodyum formunda olduklarından, suda dağıtıldıklarında nanometre ölçeğinde yığından ayrılmış tabakalar halinde bulunurlar. Sulu olmayan, yani apolar çözücülerde tabakaların yığından ayrılmaları mümkün olmadığı için sodyum iyonu, pozitif yüklü organik katyonlarla (örneğin dimetistearil amonyum klorür gibi) yer değiştirir. Dolayısıyla killerin apolar çözücülerin bulunduğu ortamlarda kullanılmaları mümkün olur. Örneğin organo montmorillonit su içermeyen apolar çözücülerde dağıtılabilir ve şişebilir.

Doğadan ilk çıkarıldığı haliyle kil tabakaları, suda negatif olarak yüklenirler ve iyon değiştirme özelliklerinden dolayı pozitif iyonları (katyonları) genellikle hidrate Na⁺ veya K⁺ iyonlarını absorplarlar. Dolayısıyla bu halleriyle hidrofilik yapıda olduklarından, sadece polietilen oksit (PEO) ve polivinil alkol (PVA) gibi hidrofilik polimerlerle karışabilirler. Tabakalı silikatların / killerin diğer polimer matrislerle karışabilmesini sağlamak için, normalde hidrofilik olan silikat yüzeyinin organofilik hale getirilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla yukarıda da belirtildiği gibi, kil minerallerine bazı modifikasyon işlemleri ile hidrofob özellik kazandırılabilir. Bu işleme kilin organik olarak modifikasyonu işlemi / organo kil eldesi / organofilik kil eldesi / killerin hidrofobik modifikasyonu işlemi ei verilir [7].

2.8. POLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİ

Nanokompozit bileşimi; 2 ana fazın veya bazı durumlarda 2 ana 1 yardımcı fazın meydana getirdiği 2 veya 3 komponentli bir sistemdir. Bunlar; temel malzeme olan polimer, polimer yapı içerisinde (organokil) nano boyutta dağılacak olan dolgu/katkı maddesi ve polimer fazı ile dolgu maddesi arasında ara yüzey etkileşimleri sağlamak amacıyla kullanılan uyumlaştırıcılardır (compatibilizers).

Nanokompozitleri oluşturan bileşenleri arasındaki etkileşimler ve birbirleriyle uyumlu olmaları, malzemenin şekillendirme proseslerinde ve fiziksel performansları üzerinde etkilidir. Kullanılan farklı yapıdaki bileşenler için, polimer-dolgu, polimeruyumlaştırıcı, uyumlaştırıcı-dolgu arasındaki etkileşimler net olarak bilinmelidir. Çünkü bu durum malzemenin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde önemlidir. Bunların yanı sıra, az miktarda olsa da, nano dolgu olarak kullanılan malzemenin tanecikleri arasında da fiziksel etkileşimlerin olduğu (dolgu-dolgu etkileşimi) göz önünde bulundurulmalıdır. Dolayısıyla nanokompozitin bileşimine giren maddelerin birbirleri arasındaki etkileşimlerin tümü kompozitin mikro yapısının oluşumunu etkiler.

Polimer-kil nanokompozitleri 3 kategoride sınıflandırılmaktadırlar:

- Geleneksel (Conventional) Kompozitler
- Aralanmış (Intercalated) Tabakalı Kompozitler
- Dağıtılmış (Exfoliated) Tabakalı Kompozitler



Şekil 2.17 Kompozit yapı [31]

Geleneksel kompozitlerde; dolgu malzemesi olarak hacimce % 30-60 oranında yükleme yapılmaktadır.



Şekil 2.18 Nanokompozit yapı [31]

Nanokompozitlerde ise yükleme; ağırlıkça %1-5 oranında yapılmaktadır.

Aralanmış tabakalı nanokompozitler; silika tabakları arasına polimerin düzenli sokulması ile meydana gelmektedir.

Dağıtılmış tabakalı nanokompozitler; polimer fazı içerisinde silikat tabakalarının gelişi güzel dağılarak oluşturduğu bir yapıdır.

Aşağıdaki şekillerde, bu 3 yapıyı görmek mümkündür.



Şekil 2.19 Nanokompozitlerde, geleneksel, aralanmış ve dağıtılmış tabakalı yapılar [32]

Polimer-kil nanokompozitlerinde organokile ilave olarak polimer ve uyumlaştırıcı ajanda ilave edilmektedir.

Son 10 yılda Polimer-kil nankompozitlerinin sentezinde farklı Polimerler kullanılmıştır. Bunlar;

-Termoplastikler

-Termosetler

Termoplastikler:

İlk polimer-kil nankompoziti, Toyota Merkezi Araştırma ve Geliştirme birimi tarafından yapılmıştır. Araştırıcılar bu konuda oldukça yol kat ederek çeşitli polimer-kil kombinasyonları denemişler ve çok çeşitli nanokompozitler meydana getirmişlerdir.

Poliamid 6, en çok kullanılan ve üzerinde çalışılan polimer olmuştur.

Eritme yöntemi ile enjeksiyonda meydana getirilen poliamid nanokompoziti süper mekanik, bariyer, ısıl bükülme özellikleri gösteren ve alevlenmeyi azaltan özelliğe sahiptir. Ayrıca darbe dayanımı da oldukça iyidir.

Termoplastiklerde PET, PMMA PP, PE ve PS gibi polimerler de Polimer-kil sentezinde kullanılmaktadır.

Termosetler:

Çalışmalarda en çok ve sık kullanılan termoset polimerler; epoksi, poliüretan ve doymamış poliesterlerdir.

Epoksiler; mühendislik termoset malzemelerinde geniş kullanım alanı bulmaktadır. Kolay proses edilebilme, kürleşme üzerinde süper mühendislik özellikleri verebilme önemli özellikleri arasında yer almaktadır [33].

Uyumlaştırıcılar

Uyumlaştırıcılar bazı durumlarda örneğin hidrofilik kil tabakaları ile organik polimer zincirleri arasındaki uyumsuzluğu giderebilmek ve dolgu(kil)-polimer ara yüzey etkileşimlerini arttırmak amacıyla bileşenler arasındaki yüzeyde uyumluluk sağlamak üzere kullanılmaktadırlar. Uyumlaştırıcıların kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, nanokompozit bileşimindeki oranları hem kilin dağılımı hem de elde edilen nanokompozitlerin fiziksel özellikleri üzerinde doğrudan etkilidirler. Uyumlaştırıcı olarak kullanılan bileşikler genellikle polar/reaktif bir polimer yapısında olduğu gibi benzer bir bileşik de olabilirler. Örneğin poliolefin nanokompozitlerin üretiminde en uyumlaştırıcılar, maleik anhidrit çok kullanılan aşılanmış poliolefinlerdir (polietilen veya polipropilen gibi). Graft reaksiyonu şartlarına bağlı olarak maleik anhidritin poliolefin üzerine graft miktarı % ağırlıkça olarak 0,5-4,5 arasında değişmektedir [7].



Şekil 2.20 Nanokompozitlerde, kil tabakaları arasında meydana gelen aralanma ve dağılma [33]

2.9. NANOKOMPOZİT OLUŞUMU

Aşağıda organokil oluşumu ve organokil kullanılarak polimer nanokompozit eldesine ait şema görülmektedir.



Şekil 2.21 Nanokompozit oluşumu [34]

Nanokompozitler farklı yollardan sentezlenebilmektedir. Bunlar;

- -Eriyikten İnterkalasyon
- -Eş-Anlı Polimerizasyon
- -Çözelti Prosesi
- -Emülsiyon Polimerizasyonu

2.9.1. Eriyikten İnterkalasyon Prosesi

Nanokopozit oluşumu; polimer zinciri ile silikat tabakaları arasındaki termodinamik etkileşim ve polimer zincirlerinin, eriyik halde bulunan silikat tabakaları arasına nakli ile gerçekleşir. Polimer ve nanodolgu, nemin uzaklaştırılması için ön-koşullandırmaya tabi tutulur. Daha sonra polimer ekstrudere, nanokil de volumetrik besleyiciye konur ve harmanlama işlemi gerçekleşir. Harmanlama işleminde meydana gelen kayma hareketi (shear rate) ile tabakalı silikatlar, eriyik fazda dağılma gösterirler.

Dağılmanın kalitesi; organik modifiye ediciye, prosese ve karıştırma koşullarına balıdır.

Aşağıda eriyikten interkalasyon prosesine ait gösterim bulunmaktadır.



Şekil 2.22 Eriyikten İnterkalasyon Prosesi [33]

2.9.2. Eş-Zamanlı Polimerizasyon Prosesi

Yüksek performanslı nanokompoziti hazırlamak için en uygun yöntemlerden birisidir. Bu metotta öncelikle monomer, organik olarak modifiye edilmiş kilin tabakaları arasına difüzlenmesi için karıştırılır. Daha sonra tabakalar arasında bulunan monomerler polimerizasyon reaksiyonu ile polimer haline gelir. Eş-zamanlı olarak nanokompozit meydana gelir.

Silikat tabakaları arasındaki galerilere giren monomerler ve daha sonra oluşan polimerler sayesinde, galeriler arası yükseklik artmaktadır. Polimerizasyon başladığında; sıcaklık ve viskozite yükselmektedir. Polimerizasyon, safsızlıkların giderilmesi amaçlı, azot atmosferi altında gerçekleştirilmektedir.

Bazı durumlarda eş-zamanlı polimerizasyon, nano dolgu - reaksiyon sistemi - başlatıcı/katalizör etkileşimleri nedeniyle ortaya çıkan durumlardan dolayı tercih edilmemektedir.

Şekil 2.23'de eş-zamanlı polimerizasyon prosesine ait şema yer almaktadır.



Şekil 2.23 Eş-zamanlı polimerizasyon Prosesi [33]

2.9.3. Çözelti prosesi

Organik olarak modifiye edilmiş kil, kuvvetli bir karıştırıcı altında uygun çözücü içerisinde karıştırılır. Karıştırma sonunda modifiye kil (organokil) çözücü içerisinde şişer. Bu karışıma ilave edilen monomer ve başlatıcı ile, şiddetli karıştırma altında reaksiyonun tamamlanması beklenir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ürün, birkaç kez yıkanır ve yıkanan çözücünün uzaklaştırılması için düşük basınç altında kurutulmaya bırakılır.

Bu yöntem, dağılmanın maksimum olduğu en ideal yöntem olmasına karşın, fazla miktarda organik çözücü kullanılması sebebiyle ekonomik değildir.

Şekil 2.24'de çözelti prosesine ait şema yer almaktadır.



Şekil 2.24 Çözelti Prosesi [33]

2.9.4. Emülsiyon Polimerizasyonu Prosesi

Bu proseste, sürekli karıştırma altında, modifiye olmamış kilin içerisine yüzey aktif madde ilavesi yapılır. Monomer, başlatıcı ile berbaber karışımın içerisine beslenir. Emülsiyon polimerizasyonu, şiddetli karştırma altında gerçekleşir ve tamamlandıktan sonra ürün, oda sıcaklığına soğutulur. Ardından filtrasyon işlemi gerçekleştirilir ve bir kaç kez yıkandıktan sonra düşük basınç altında kurutulur.

Şekil 2.25'de emülsiyon polimerizasyonu prosesine ait şema bulunmaktadır.



Şekil 2.25 Emülsiyon polimerizasyonu Prosesi [33]

2.10. POLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Polimer-kil nanokompozitleri genel olarak, malzemenin kullanım amacına uygun olarak taşıması gereken veya üstün olması beklenilen özellikleri göz önünde bulundurularak sınıflandırılmıştır. Bunlar; mekanik özellikler, geçirgenlik özellikleri (bariyer), elektriksel özellikler, boyutsal kararlılık, optik özellikler, reolojik özellikler ve ısıl (termal) özelliklerdir.

2.10.1. Mekanik özellikler

Nano dolgunun dışında, bilinen (konvansiyonel) diğer dolgu malzemeleri kullanılarak hazırlanan polimer kompozit malzemelerde, mekanik özellikleri iyileştirmek için ağırlıkça % 20-40 gibi fazla miktarda dolgu malzemesi kullanılması gerekir. Bu da esneklik ve işlenebilme özelliklerinde önemli ölçüde kayıplara neden olarak daha sert, daha kırılgan ve darbe dayanımı daha düşük ürünlerin ortaya çıkmasına neden olur.

Buna karşın nanokompozitlerde, malzemenin işlenebilme özelliğinde, esneklik ve darbe dayanımında belirgin kayıplar meydana gelmez. Diğer taraftan dolgularla hazırlanan kompozitlerin, camsı geçiş sıcaklığı yakınındaki esneklik modüllerinde önemli kayıplar olurken, nanokompozit durumunda kayıp miktarı son derece düşük seviyelerde olmaktadır. Camsı geçiş sıcaklıkları üzerinde ise, nano dolgulu polimer kompozitlerin sünme dayanımı (creep resistance) diğer dolgululara göre bariz bir şekilde üstündür.

2.10.2. Geçirgenlik özellikleri:

Kil dolgulu polimer nanokompozitlerden oluşan malzemelerin gaz geçirgenlikleri, diğer dolgulu kompozitlere ve polimerlerinkine göre çok daha düşük olmaktadır. Bunun başlıca nedeni; polimer içerisinde dağılmış olan kilin, hem akışkanları geçirememesi hem de akışkan moleküllerinin difüzyonunu engelleyici bariyer etki yaparak bunların geçiş yolunu uzatmalarından ileri gelmektedir.

Aşağıda akışkan ya da gaz moleküllerinin kil tabakaları arasından geçerken izlediği yol görülmektedir.



Şekil 2.26 Akışkan yada gaz moleküllerinin kil tabakaları arasından geçişi [33]

2.10.3. Elektriksel özellikler:

Burada belirtilmesi gereken en önemli husus; polimer nanokompozitlerin kullanım yerine göre istenilen elektriksel özelliğe sahip olacak şekilde üretilebilmesidir.

2.10.4. Boyutsal kararlılıklar:

Özellikle mikro elektronik endüstrisinde kullanım alanı olan, başlıca poliimidlerden hazırlanan nanokompozitlerin farklı ısıl ve çevre şartlarında üstünlükleri görülmektedir.

2.10.5. Optik özelikler:

Bazı polimer-kil nanokompozitlerde, genellikle dağıtılmış yapılı olanlarda optikçe şeffaf özellikler görülmektedir. Optik olarak şeffaf olması, özellikle ambalaj sanayi için önem taşımaktadır.

2.10.6. Reolojik özellikler:

Eriyik haldeki reolojik özellikleri nano dolgunun polimer içerisindeki dağılımı, polimer dolgu arasındaki etkileşimlerin kuvveti ve dolgu maddelerinin mezo-mikro boyuttaki yapıları ile doğrudan ilişkilidir.

2.10.7. Isıl (termal) özellikler:

Isil bozulma sıcaklığının artması, havada (oksidatif) veya havasız ortamda (inert ortamda) daha yüksek sıcaklıklarda bozunması, daha düşük ısıl genleşme katsayısının olması (thermal expansion coefficient) ve yanmada gecikme olması (fire retardant), polimer-kil nanokompozitlerin diğer dolgularla hazırlanmış olan kompozit malzemelere göre, ısıl özelliklerinde meydana gelen en önemli değişikliklerdir.

2.11. POLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİNİN KULLANIM ALANLARI

Organokiller, organik polimerlerin yapısı içinde nanometre boyutunda dağıtılmasıyla hazırlanan nanokompozitlerin yanında, diğer pek çok alanda da yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Aşağıda nanokompozitlerin kullanım yerleri ve ne amaçlı kullanıldıkları belirtilmektedir:

Sondaj sanayinde kullanımı, sondaj çamuru olarak; gıda sanayinde balık yemi, un ve undan yapılan gıdalarda bayatlamayı geciktirmek amaçlı; ağartma işleminde, yağlarda, uygunsuz depolama ve üretim sebebiyle oksidasyon etkisiyle oluşan ksantofil, klorofil gibi renk verici maddelerin absorbsiyonu amaçlı; ilaç sanayinde, merhemlerde dolgu maddesi amaçlı; kozmetik sanayinde, derideki gözenekleri açarak derinin daha kolay temizlenmesi amaçlı; seramik sanayinde, seramik hamurunun plastikliğini geliştirerek kolay şekil almasını sağlama amaçlı; kağıt sanayinde, katranın, reçinelerin ve balmumunun bir yerde topaklanmasını önlemek amaçlı; lastik sanayinde, dolgu maddesi amaçlı, latexe ilave edilerek kalınlaştırıcı ve stabilize edici; çimento sanayinde, mekanik mukavemeti arttırma ve donma süresini azaltma amaçlı; gübre sanayinde, nemi uzun süre bünyesinde tutabilmesi nedeniyle ortam rutubetinin devamlılığını sağlama amaçlı; yangın söndürücülerde, hava ile teması keserek yangının sönmesine yardımcı olma amaçlı; hayvan yemi sanayinde, büyükbaş hayvanların yemlerine katılarak sindirime yardımcı olmak; büyüme hızını arttırmak ve dışkıların kokusunu alma özelliği amaçlı olarak kullanılmaktadırlar.

2.11. KİL MODİFİKASYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Vlasveld ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada; tabakalı silikatlarda kullanılan modifiye edicilerin bir ya da iki alifatik zincir içerdiklerini ve bu zincir uzunluklarının tabakların tamamen dağılımını (exfoliasyonu) ve mekanik özelliklerini etkilediklerinden bahsetmektedirler [35].

Yapmış oldukları çalışmalarda karbon sayısının 12'ye ulaştığında ve ortalama 16'ya geldiğinde tabakalar arasında kayda değer bir artışın görüldüğünü belirtmişlerdir.

Uzun zincirler tabaklar arası uzaklığı arttırır ve tabakaların birbirine bağlanma kuvvetini düşürür. Bu da organokillerin, polimer zincirleri içerisinde aralanmış takalı yapıda olmasını (interkalasyonu) destekleyici etki yapar.

Zincir uzunluğunun yanında, zincir miktarı (genellikle bir ya da iki), zincirlerdeki çifte bağın varlığı ve amonyum iyonu üzerindeki diğer gruplar da önemlidir. Grupların kombinasyonu kilin hidrofobik ya da hidrofilik davranışını belirlemekte, bu da polimer ile arasındaki etkileşimi etkilemektedir. [2]

Kozak ve arkadaşları; farklı zincir uzunluklarında olan amonyum klorürleri, MMT ile reaksiyona sokmuşlar ve farklı tabaka kalınlıklar içeren organokiller elde etmişlerdir. Tabakaların farklı mesafelere sahip olma nedeni; amonyum klorürlerin zincir uzunluklarının farklı olmasıdır.

Örneğin; Bütoksimetil dodesildimetil amonyum klorür (C_4H_9)'de mesafe 1,453 nm iken, Dodesildimetil dodesiloksimetil amonyum klorür ($C_{12}H_{25}$)'de mesafe 1,557 nm'ye yükseldiği gözlemlenmiştir [36].

Zidelkheir ve arkadaşları, oktadesil amonyumun HCl ile muamele edilerek kuaterner amonyum tuzuna çevrilmesi ve ardından da kilin katyon değiştirme kapasitesine bağlı olarak 0,01-2 CEC aralığında hazırlanmış olan oktadesil amonyum klorür çözeltilerini kil ile reaksiyona sokarak kil modifikasyonu gerçekleştirmişlerdir.

Çalışmada meydana gelen organokiller, reaksiyona girdikleri yüzey aktif maddelerin konsantrasyonları esas alınarak incelenmiş ve aşağıdaki bulgulara ulaşılmıştır.

% CEC ve tabakalar arası d mesafesine göre çizilen grafikte, % CEC oranına bağlı olarak 3 bölgede gözle görülür bir artışın varlığından söz edilmektedir. Bu geçiş bölgeleri; 0,75 CEC, 1,75 CEC ve 2 CEC oranlarında yüzey aktif maddeler kullanıldığında meydana gelmiştir.

0,01 CEC miktarında yüzey aktif madde kullanıldığında d mesafesindeki artışın çok az olduğu gözlemlenmiştir. Nedeni; hem tabakalar arasında hem ODA⁺'nın hem de Na⁺ iyonlarının varlığından kaynaklanmaktadır.

0,25-0,75 CEC miktarında yüzey aktif madde kullanıldığında, tabakalar arası artış belirli bir düzeydedir. Burada da ODA⁺'nın tamamlanmış tek tabakalı yapı ve

tamamlanmamış çift tabakalı yapı halinde bulunduğu galerilerin varlığından kaynaklanmaktadır.

Tabakalar arası lineer artış devam ederken, amonyum katyonlarının tek tabakalı dizilimden, çift tabakalı dizilime geçişi görülmektedir. 0,75 CEC miktarında yüzey aktif madde kullanıldığında tabakalar arası geçişin gözle görülür bir artış meydana getirdiği değişim de bundan kaynaklanmaktadır. 1,75 CEC miktarında amonyum katyonu ile kaplanan organokilde çift tabakalı dizilim tamamlanmış olup, 2 CEC oranında amonyum katyonu ile kaplanan organokilde ise parafin tipi dizilim görülmüştür [37].

Xi ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmada yüzey aktif madde olarak oktadesil trimetil amonyum klorür kullanmış olup, kilin katyon değiştirme kapasitesinin 0,2-4 CEC miktarları aralığında hazırlanan çözeltiler ile kili modifiye etmişlerdir.

0,4 CEC miktarında yüzey aktif madde kullanıldığında, MMT'nin tabakalar arası mesafesinde bir miktar artış gözlemlenerek tek tabakalı bir yapı aldığı görülmüştür. İkinci tabaka 0,6 CEC miktarında yüzey aktif madde kullanımı ile başlayıp, 0,8 CEC miktarında yüzey aktif madde kullanımı ile son bulduğu gözlemlenmiştir. Üçüncü tabaka ise; 1,5 CEC miktarında yüzey aktif madde kullanımında görülmüştür.

Organokile yapmış oldukları karakterizasyonlar sonucu; gereğinden fazla miktarda katyonik yüzey aktif madde ilave edilen killerde, belirli bir doygunluğa ulaşıldıktan sonra tabakalar arası mesafede artış gözlemlenmediği sonucuna varmışlardır. Fazla olan yüzey aktif maddeler, kil tabakaları arasına giremediğinden, yüzeyinde absorbe oldukları görülmüştür [38][39].



Şekil 2.27 Yüzey konsantrasyon artışı ile meydana gelen yapılar [39]

Chen ve arkadaşları, kil modifikasyonunda modifiye edici olarak kullandığı katyonik yüzey aktif maddeye kıyas olarak anyonik yüzey aktif madde kullanarak da modifikasyon çalışması yapmışlardır.

Katyonik yüzey aktif madde olarak hexadesil trimetil amonyum bromür, anyonik yüzey aktif madde olarak da sodyum dodesil sülfonat kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu tabakalar arası mesafeler XRD yöntemiyle tayin edildiğinde, ayonik yüzey aktif maddenin momtmorillonitin tabakalarının arasını aralamadığı görülmüştür.

Bunun yanında katyonik yüzey aktif madde ile oluşturulan organokilde organik karbon içeriğinde artış olduğu sonucuna varılmıştır. Dolayısı ile tabakalar arası mesafede artış görülmüştür [40].

Benzer bir çalışmayı da Kozak ve arkadaşları yapmışlardır.

Modifikasyon amaçlı stearik asit ve 9-oktadekonoik asit kullanmışlardır. Reaksiyon sonucu yağ asitleri, MMT'nin yüzeyini kaplamış, tabakalar arası boşluklara girmemiştir. Dolayısı ile tabakalar arasındaki d mesafesinde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir [36].

Lopez ve arkadaşları, yüzey aktif madde olarak oktadesil amonyumu, klorür tuzu haline dönüştürerek kilin modifikasyonunda kullanmışlardır.

Organokilin X ışını kırınım difraktomertisi sonucuna göre; alkil amonyum yüzey aktif maddesi ile kil arasında meydana gelen iyon değişimi sonucu kil tabakaları arası d mesafesinde artışın olduğunu gözlemlenmiştir [41].

Yine, Zidelkheir ve arkadaşları tarafından yapılmış olan XRD analizinde, oktadesil amonyum katyonik yüzey aktif maddesinin kilin tabakaları arasına girmesiyle, organokilin d mesafelerinde artış olduğu ve difraksiyon pikinin düşük dereceli değerlere doğru kaydığı gözlemlenmiştir [37].

Organokillerin ısıl karakterizasyonuna ait çalışmalar da aşağıda belirtildiği gibidir:

Lopez ve arkadaşları, modifiye olmamış kilin ısıl analizinde 2 adet geçiş gözlemlemişlerdir. Biri düşük sıcaklıklarda absorblanan serbest suyun uzaklaşması diğeri de; yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen tabakalar arası suyun uzaklaşmasıdır.

Modifiye kilin termogravimetrik analizini incelediklerinde kile bağlanmayan yüzey aktif maddelerin bozunma sıcaklıklarının 200-300 °C arasında olduğunu, kil tabakaları arasına giren yüzey aktif maddelerin bozunma sıcaklıklarının ise 350-450 °C arasında olduğunu gözlemlemişlerdir [41].

Xie ve arkadaşları da, modifiye edilmemiş kilin ve modifiye edilmiş kilin ısıl bozunmasını incelediklerinde; modifiye edilmemiş olan kilde görülen bozunma bölgesinin 2 adımdan meydana geldiğini gözlemlerken, modifiye edilmiş kilde gerçekleşen bozunmanın 4 adet adımdan oluştuğu gözlemlenmiştir.

Modifiye edilmemiş kilde 100-300 °C arasında gerçekleşen bozunma adımlarından ilki absorblanan suyun uzaklaşması, diğeri de kilin yapısında bulunan OH moleküllerinin dehidroksilasyonudur.

Modifiye edilmiş kilde görülen bozunma adımları ve bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık aralıkları ise şöyledir; 200 °C sıcaklıkta kilin absorblamış olduğu su ayrılır, 200-500 °C sıcaklık aralığında tabakalar arasında bulunan organik yüzey aktif meddelerinin bozunması gerçekleşir, 500-800 °C sıcaklık aralığında kilde bulunan yapısal suyun uzaklaşması gerçekleşirken son adım olan 800-1000 °C sıcaklık aralığında ise yüksek miktarda CO₂ çıkışı gözlemlenmektedir [42].

Kozak ve arkadaşları, modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş killerin yapılan Infrared analizinde (IR) meydana gelen bantları incelediklerinde, modifiye olmamış kilin FTIR spektrumunda görünmeyip, modifiye olan kilin spektrumunda görülen bazı bantlara rastlamışlardır.

Modifiye olmuş ve olmamış kilde 1030 cm⁻¹ civarlarında görülen spesifik pikin montmorillonite ait olduğu gözlemlemişlerdir.

Modifiye olmuş kilde $(CH_3)_4N^+$ katyonlarının amonyum klorürlerine ait karakteristik asimetrik C-H bükülme titreşimi genelde 1487 cm⁻¹ dalga sayısında gözlemlenmiştir. $(CH_3)_4N^+$ içindeki 2 metil grubunun uzun alkil zincirleri ile yerdeğiştirmesi sonucu 1490 ve 1467-1469 cm⁻¹ dalga sayısı civarlarında da 2 bant gözlemlenmiştir. Bunlardan ilki -CH₃ ikincisi -CH₂ gruplarının asimetrik C-H bağlarına karşılık geldiği belirtilmiştir [36].

Araujo ve arkadaşları; ince tabakalar arasındaki bölge içinde aralanmış organic katyonların dizilişi; organic katyonların boyut ve şekline ayrıca kilin yük yoğunluğuna bağlıdır. FTIR ile yapılan çalışmada eğer tabaka yükü düşük ise tabakalar arası bölge içindeki organic katyonların tercih ettiği yönelim, silica tabakalarına parallel yöndedir. Yük yoğunluğu artışı ile; organic katyonlar kil tabakalarına neredeyse dik olarak yönelirler [43].

Xi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada farklı CEC oranlarında (0,2-4 CEC) modifiye edici kullanılarak hazırlanmış olan organokillerin karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan DTG analizine gore; eğer modifiye edicinin kullanılan konsantrasyonu düşük ise; 380 °C civarlarında seadece bir pik görülür. Yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça yeni

pikler görülmeye başlar. Örneğin 280 °C civarında bir pik daha oluşur. Daha da artan yüzey aktif madde konsantrasyonlarında ise; üçüncü pikin görülmesi olasıdır. Bu pik de 179-233 °C aralığında görülmektedir ve ayrıca pikin şiddeti de artan yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlı olarak artış göstermektedir.

Yüzey aktif madde konsantrasyonu düşük ise; organic katyonlar Na⁺ iyonları ile yer değiştirirler ve temel olarak yüzeye elektrostatik etkileşim ile yapışırlar. Yüzeydeki konsantrasyon artışı ile; bazı yüzey aktif madde molekülleri MMT'nin yüzeyine tutunurlar. Bu sonuç; ikinci bir pikin görülmesi ile sonuçlanır. Eğer konsantrasyon artış göstermeye devam ederse, yüzey aktif maddenin konsantrasyonu kilin CEC konsantrasyonunu geçer.

Yüzey aktif madde molekülleri ardından yüzeye yapışır ve Van der Waals kuvvetleri tarafından yüzey aktif madde katyonları adsorblanırlar [28].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER

3.1.1 Montmorillonit (MMT)

Kullanılmış olan montmorillonit; BENSAN Aktifleştirilmiş Bentonit Sanayi ve Ticaret A.Ş. tarafından Na-montmorillonit olarak temin edilmiş, BENSAN laboratuvarlarında yapılmış olan testler sonucunda aşağıda belirtilmiş olan özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Katyon değiştirme kapasitesi : 95 mek/100 g

Kimyasal Analizi: CaO: % 3 SiO₂: % 69 Al₂O₃: % 18 MgO: % 4,5 Na₂O: % 0,61 K₂O: % 0,66 TiO₂: % 0,03 Fe₂O₃: % 2,66

Kil kullanılmadan önce, nemini gidermek amacıyla etüvde 1 gün süreyle bekletildi. Kristalizuarda soğutuldu ve ardından kullanıldı.

İlgili kimyasal, deney sonuçlarında ve açıklamalarda "MMT" kısa isim ile adlandırılacaktır.

3.1.2 Dimetil Dihidrojene Tallow Amonyum Klorür (2M2HTAC)



Ticari adı; ARQUAD 2HT-75'tir. AKZO NOBEL firmasından temin edilen modifiye edici aşağıda belirtilen özelliklere sahiptir.

Kimyasal ve Fiziksel Özellikler: Yoğunluk 20°C: 880 kg/m³ 60°C: 850 kg/m³ Ortalama Molekül Ağırlığı: 573 g/mol Parlama Noktası: 25 °C Viskozite 60 °C: 70 (mPa.s) Çözünürlük: Izopropanolde % (w) 15

T: Alkil zinciri Alkil Zincir Dağılım Değerleri : C12: 1% C14: 4% C16: 31% C18: 64%

İlgili kimyasal, deney sonuçlarında ve açıklamalarda "2M2HTAC" kısa isim ile adlandırılacaktır.

3.1.3 Oktadesilamin (ODA)

MERCK firmasından temin edilmiş olan modifiye edicinin özellikleri aşağıda yer almaktadır.



Molekül Formülü: C₁₈H₃₉N Molekül Ağırlığı: 269,51 g/mol Kaynama Noktası: 346,8 °C Erime Noktası: 52,9 °C Yoğunluk: 0,86 g/cm³ Suda Çözünürlüğü: çok düşük Parlama Noktası: 148 °C c.c.

Kullanımdan önce malzeme, HCl ile oktadesilamonyum klorür haline getirilmiş ve elde edilen oktadesilamonyum klorür'ün ilgili deney sonuçları ve açıklamalarında "ODAC" kısa ismi ile adlandırılacaktır.

3.1.4 Hekzadesil Trimetil Amonyum Bromür (HDTMAB)

MERCK firmasından temin edilmiş olan modifiye edicinin özellikleri aşağıda yer almaktadır.



CH₃ Br H₃C(H₂C)₁₅-N⁺-CH₃ CH₃

Molekül Formülü: C₁₉H₄₂BrN Molekül Ağırlığı: 364,45 g/mol Erime Noktası: 248-250 °C Suda Çözünürlüğü:13 g/L (20 °C)

İlgili kimyasal, deney sonuçlarında ve açıklamalarda "HDTMAB" kısa isimi ile adlandırılacaktır.

3.1.5 Hidroklorik Asit

% 37'lik derişime sahiptir. Merck firmasından temin edilmiş olup 1,19 g/cm³ yoğunluğa sahiptir.

Deney aşamasında, amin tuzu oluşturmak amacıyla kullanılmıştır.

3.1.6 Gümüş Nitrat (AgNO₃) Çözeltisi

İstanbul Üniversitesi Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı laboratuvarlarında hazırlanmıştır. Normalitesi: 0,141 N, faktörü: 0,77'dir.

Organokil süspansiyon süzüntüsünün içerisindeki Cl⁻ veya Br⁻ iyonunu tayin etmek amacıyla reaktif olarak kullanılmıştır.

3.1.7 Potasyum Kromat (K₂CrO₄) İndikatör Çözeltisi

İstanbul Üniversitesi Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı laboratuvarlarında hazırlanmş olan K_2CrO_4 indikatörü kullanılmıştır. İndikatörün yapılışı; 50 g K_2CrO_4 bir miktar destile suda çözülür ve belli bir çökelek oluşuncaya kadar gümüş nitrat çözeltisi ilave edilir. 12 saat bekletildikten sonra çözelti daha sonra filtrelenir ve destile su ile litreye tamamlanarak indikatör hazır hale getirilir.

3.1.8 Sodyum Hidroksit (NaOH) Çözeltisi

İstanbul Üniversitesi Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı laboratuvarlarında hazırlanmştır. Normalitesi: 1 N, faktörü 0,957'dir.

Titrasyon öncesi, süzüntünün pH'sını 7-10 aralığına getirmek için kullanılmıştır.

3.2 DENEYSEL YÖNTEM

3.2.1 Katyon Değiştirme Kapasitesi (CEC) Tayini

Mevcut kilin katyon değişim kapasitesi, metilen mavisi tekniği kullanılarak tayin edilmiştir.

Metilen mavisi absorbsiyon testi, katyon değiştirme kapasitesi (CEC) ölçümünde kullanılmaktadır. Metilen mavisi kil tabakalarının ara yüzeylerinde bulunan değiştirilebilir katyonlarla yer değiştirir. Metilen mavisi molekülü, üzerindeki pozitif yüklü taraflar yer değiştirmeden önce plaka yüzeylerinde yer alan değiştirilebilir katyonların negatif yüklü taraflarına bağlanır.

Gerekli malzemeler:

-Destile veya deiyonize su

-% 2'lik Terta sodyum pyrofosfat (TSPP) (Na₄P₂O₇.10H₂O) çözeltisi

-0,01 mol/l konsantrasyonunda metilen mavisi çözeltisi

-Test edilecek montmorillonit numunesi

Test edilecek numuneden 0,5 g tartılır. Numunenin neminin giderilmiş olması tavsiye edilir (yaklaşık olarak % 10 rutubetli). 250 ml'lik erlen içerisine önce % 2'lik TSPP'den 100 ml, daha sonra da tartılmış olan kil numunesi ilave edilir ve bir saat camı ile erlenin ağzı kapatılır.

Erlen, ısıtıcı üzerine konarak, karışımın kaynaması beklenir ve ardından soğuması için erlen, su dolu bir kabın içerisine konarak sıcaklığın oda sıcaklığına gelmesi beklenir.

Oda sıcaklığına gelen karışıma pipet ile 1 ml metilen mavisi ilavesinden sonra karıştırılarak 30 sn beklenir. 30 sn karıştırma sonunda mikro spatül ile vaya cam baget ile karışımdan bir damla filtre kağıdına (whatman 589³ mavi bantlı) damlatılır. Eğer koyu mavi nokta etrafında, açık mavi halka görünmüyorsa metilen mavisi çözeltisinden 1 ml daha eklenerek 30 sn kadar karıştırılıp tekrar filtre kağıdına damlatılır. Bu işlem koyu mavi nokta etrafında, açık mavi halka görünene kadar tekrarlanır.

Açık mavi halka görüldükten sonra erlen içerisindeki karışım 2 dk tekrar karıştırılarak tekrar filtre kağıdına damlatılır. 2 dk.lık karıştırmanın ardından eğer açık mavi halka yine görülüyor ise deney sonlandırılır. Eğer halka oluşumu azalmış ya da kaybolmuş ise, metilen mavisi ilavesine kalıcı açık mavi halka görülene kadar devam edilir.

Hesaplama aşağıdaki gibi yapılmaktadır:

1 ml metilen mavisi çözeltisi = 0,01 mEq
1 mEq = 1 Eq/1000
Eq: Bir anyonun atomik ağırlığının değerlik değerine bölünmesidir.

 $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ ml}$ metilen mavisi çözeltisi = 0,01 mEq CEC (meq / 100 gr) = kullanılan metilen mavisi çözeltisi (ml) / tartılan bentonit (montmorillonit) ağırlığı x 0,01 mEq x 100 [44]



Şekil 3.1 Metilen mavisi test sonucu gösterimi [44]

3.2.2 Organo-Kil Hazırlanması

Tez çalışmasında 3 adet farklı modifiye edici ile 3 farklı CEC oranında çalışılarak organokiller hazırlanmıştır. Kullanılan modifiye edicilerden 2 tanesi katyonik yüzey aktif madde, 1 tanesi de amin bileşiğidir. Amin bileşiği kil içerisine ilave edilmeden önce HCl ile muamele edilerek kuaterner amonyum tuzu haline çevrilmiştir.

Organokil hazırlama tekniği aşağıda belirtildiği gibi uygulanmıştır.

500 ml'lik üç boyunlu cam reaktör, içerisine gerekli miktarda kil ve su ilave edildikten sonra, ısıl element çifti (thermocouple) ısıtıcı üzerinde bulunan 80 °C'lik sabit sıcaklıktaki su banyosu içerisine yerleştirilir. Cam reaktör, içerisine yerleştirilmiş olan mekanik karıştırıcı ile 1 saat süreyle karıştırılır.

Diğer yandan, ikinici bir sistem olan katyonik yüzey aktif madde ya da kuatener amonyum tuzu çözeltisi oluşturulur. 1 litrelik üç boyunlu cam reaktör içerisine, gerekli miktarda katyonik yüzey aktif madde ya da kuaterner amonyum tuzu ve su ilave edildikten sonra, ısıtıcı üzerinde bulunan 80 °C'lik sabit ısıdaki su banyosu içerisine yerleştirilir. Cam reaktör içerisine yerleştirilmiş olan mekanik karıştırıcının devir sayısı ayarlandıktan sonra, 1 saat karıştırmaya devam edilir.

1 saatlik karıştırmanın ardından, 500 ml'lik cam reaktör içerisinde bulunan kil-su süspansiyonu, diğer 1 litrelik karışım çözelti içerisine ilave edilir ve aynı şartlar altında 2 saat karıştırmaya bırakılır.

2 saatlik karıştırmanın ardından reaktör, su banyosu içerisinden çıkartılıp oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Oda sıcaklığına gelen süspansiyon çözeltisi vakum altında nuçe hunisi ve erleni ile süzülür. Süzme esnasında 589³ mavi bantlı süzgeç kağıdı kullanılmıştır. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan katı, karışımda var olan klor ya da brom iyonları uzaklaşıncaya kadar sıcak su ile yıkanır. Klor ya da brom iyonlarının uzaklaşıncaya kadar sıcak ile yapılan titrasyon sonucu kontrol edilir.

Klor ya da brom iyonlarının uzaklaştırıldığından emin olunan organokiller, fırında 1-2 gün süreyle kurumaya bırakılırlar. Kuruyan killer öğütülerek kullanıma hazır hale getirilirler.

3.2.3 AgNO₃ İle Titrasyon

Destile su içerisinde yıkanan kil, 589³ mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülür. Süzüntünün pH aralığı 7-10 arasında olması gerekmektedir. Bunun için süzüntünün pH'sına bakılarak asit veya baz çözeltisi ilavesi ile, süzüntü uygun pH aralığına getirilir. Ardından birkaç damla potasyum kromat indikatör çözeltisi ilave edilir. Süzüntünün sarı renk alması sağlanır.

Sarı renk alan süzüntü, standart AgNO₃ çözeltisi ile tuğla kırmızısı rengin meydana geldiği son noktaya kadar titre edilir.

Şahit numune ile aynı titrasyon işlemi tekrarlanır. Titrasyon tayininde kullanılmış olan şahit numune destile sudur [45].

3.3 KULLANILAN ANALİZ SİSTEMLERİ

3.3.1 Fourier Transform Infrared Spektrofotometri (FTIR) :

Infrared (IR) tekniğinde, moleküllerdeki kimyasal bağların titreme, eğilme, bükülme, sallanma vb. tüm hareketleri için gerekli olan enerji, Infrared ışınlarının elektro manyetik enerjisinden absorplanır. Bu absorpsiyonlar sonucu elde edilen IR spektrumları, molekül içindeki fonksiyonel grupları gösterir. Burada ölçülen absorbanslar, pikler ile ifade edilir. Infrared spektrumları genellikle dalga sayısı (cm⁻¹) ile tanımlanır. Grafiklerde verilen IR spektrumları da dalga sayısı ile tanımlanıştır. Burada ölçülen absorbans, konsantrasyona ve numune kalınlığına doğrudan bağlıdır.

C-H, C-C gibi kimyasal bağlar aynı miktarda ve aynı şekilde enerji absorplamaz.

Pikler, yapılarına bağlı olarak kuvvetli, orta ve zayıf, şekillerine bağlı olarak geniş, orta ve dar olarak tanımlanır. IR spektrumları, piklerin bulunduğu yere, yapılarına ve şekillerine göre irdelenerek numunelerde malzeme cinsi tayin edilir. Pik boyu ve pik alanı ölçülerek standartlar ile karşılaştırmak suretiyle miktar tayini de yapılabilir [46].
Kullanılan modifye olmamış montmorillonitin ve organokilin FTIR spektroskopisi analizlerinde, Digilab marka Excalibur-FTS 3000 MX model Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi kullanılmıştır.

FTIR analizleri; ağırlıkça 1/100 oranında KBr ile seyreltilip öğütülen toz örneklerden hazırlanan 100 mg ağırlığındaki tabletler ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC):

Genel olarak küçük veya büyük molekül ağırlıklı bütün moleküllerde, ısı alış-verişi ile bazı fiziksel ve kimyasal değişimler olmaktadır. DSC ile ısıl karakterizasyon ise, değişimlerin absorblanan veya açığa çıkan ısının, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülerek tanımlanması temeline dayanmaktadır. Bir polimerik malzemeyi düşük sıcaklıklardan itibaren ısıtmaya başladığımızda, sahip olduğu morfolojiye (kristalin ve amorf özellikler) bağlı olarak değişik geçişlere sahip olabilir.

Bir DSC hücresi, esas olarak iki adet kalorimetreden oluşmaktadır. Bunlardan birine numune içeren kroze, diğerine ise referans malzeme içeren veya boş kroze yerleştirilir. Genellikle alüminyum kroze kullanılmaktadır. Değişen sıcaklıkla birlikte, her iki krozeye aktarılan ısı farkı mili volt olarak algılanarak buradan numune krozesindeki numunenin aldığı veya verdiği ısı kayıt edilir. Bu ısı farkı bize organik veya inorganik esaslı herhangi bir malzemedeki enerji alış-verişi ile paralel giden herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişimi sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak açıklayabilme olanağını verir. [46]



Şekil 3.2 DSC termogramı [47]

DSC analizleri, Perkin Elmer Pyris 6 markalı kalorimetrede, azot gazı altında yapılmıştır. Örnek numuneler 10 mg olarak tartılmıştır. Isıtma hızı 10 °C / dakika, sıcaklık aralığı 30 - 445 °C, uygulanan azot gazı basıncı 0.9 Bar'dır.

3.3.3 Termogravimetrik Analiz (TGA):

Termogravimetrik analizde, kontrollü bir hızla, uygun bir atmosferde ısıtılan maddenin kütlesindeki değişimler çok hassas elektronik bir terazi ile ölçülür. Numune, platin kroze içine konarak TGA cihazının terazisinde tartıldıktan sonra (5-20mg), numunenin özelliğine göre, uygun gaz (inert veya reaktif gaz) seçilerek, uygun bir sıcaklık programında ısıtılır. Numune kütlesindeki değişim miktarı, zaman ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Çizilen termogramlarda, istenen sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı, % olarak hesaplanır [46].

Örneklerin ısıl bozunma davranışları; SEIKO EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 cihazında azaliz edilmiştir. 10-20 mg örnek, platin kroze içerisinde 40-800°C aralığında, 10°C/dak ısıtma hızı ile azot akımı altında ısıtılarak, termal-oksidatif bozunma davranışları tespit edilmiştir. TGA sonuçları, örneklerin % ağırlık değerlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi şeklinde verilmiştir. Ayrıca aynı grafik üzerinde, Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Termogravimetri (DTG) eğrileri de görülmektedir.

3.3.4 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz (DTA), termoanalitik bir yöntemdir. DSC yöntemine benzer. DTA yönteminde, üzerinde çalışılan materyal ve referans aynı ısıl süreçten geçirilir. Bu aşamada, numune ve referans krozeler arasındaki sıcaklık farklılıkları kaydedilir. Sıcaklık farkı zamana veya sıcaklığa göre çizdirilir. (DTA eğrisi veya termogram). Numune üzerindeki eksotermik veya endotermik değişimler referansa göre bulunabilir. Bu yüzden DTA eğrisi, meydana gelen kristallenme, erime, süblimleşme ve oksidasyon gibi değişimleri hakkında bilgi verir.

DTA cihazları ısıl element çifti (thermocouple) içeren bir numune taşıyıcı, numune kapları ve seramik veya metalik bir blok, firin, sıcaklık programlayıcısı ve kayıt sisteminden oluşur. Buradaki anahtar özellik; bir voltmetreye bağlı iki ısıl element çifti nolmasıdır. Bir ısıl element çifti Al₂O₃ gibi bir referans malzemenin içine, diğeri

ise ölçüm yapılacak numunenin içine yerleştirilir. Sıcaklık arttığında, eğer numune bir faz geçişine gidiyorsa voltmetrede bir sapma meydana gelecektir. Bunun nedeni ısı değişiminin sıcaklığı arttırmasına rağmen, bunun malzemenin faz değişiminde gizli ısı olarak katılmasıdır [47].

3.3.5 X Işını Kırınım Difraktometresi (XRD)

X-Işını kırınım difraksiyon (XRD) spektroskopisi, isminden de anlaşılacağı üzere Xışını denilen, ultraviyole ışından daha kuvvetli fakat gama ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır.

X-Işını Difraktometresi denilen cihaz ile yapılan bu karakterizasyonda, örnek türüne göre değişik uygulamalar görülmektedir. Ayrıca dedektör ve ışın doğası da önemli etkenlerdir.

Çalışma prensibi; örneğe X-ışını göndererek kırılma ve dağılma verilerinin toplanması şeklinde ifade edilebilir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde analiz edilebilmektedir.

XRD'yi çok kullanışlı yapan şey, kristal yapılardan parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasında yatmaktadır [48].

Örneklerin yapısal karakterizasyonunda, organokil tabakalarının arasındaki mesafenin (d₀₀₁) hesaplanmasında geniş açılı X-ışını kırınım difraktometresi (WAXD) kullanılmıştır. Örneklerin XRD analizleri Rigaku D/Max-2200/PC marka cihaz ile yapılmıştır.

Cihazın ışın kaynağı; CuK α radyasyonludur. Dalga sayısı λ =1,5405 nm'dir. Ölçümler 1-30 derece arasında 1 derece aralıklar ile çekilmiştir.

3.3.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıclarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir [49].

SEM ile, modifiye olmuş ve modifiye olmamış MMT'nin görüntüleri incelenmiştir. SEM analizleri; İstanbul Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde yer alan Jeol JSM5600 cihazı ile, 10 ve 15 kV'de çalışılmıştır. Polaron SC 7610 cihazı ile, metal olmayan yalıtkan malzemelerin yüzeyleri, iletkenliği sağlamak amacıyla altın ile kaplanmıştr.

4. BULGULAR

4.1. ORGANOKİL MODİFİKASYON REAKSİYONLARI

4.1.1. Oktadesil Amonyum Klorür (ODAC) İle Modifiye Edilmiş Organokil Hazırlanması:

Kilin katyon değiştirme kapasitesine eşdeğer, 2 ve 3 katı oktadesil amonyum ile modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Oktadesil amonyumun (ODA) ticari olarak tuzu bulunmadığından, bu amin bileşiğine eşit mol sayısında HCl ilave edilerek, öncelikle ODA'nın quaterner amonyum tuzuna dönüştürülmesi sağlanmıştır.

Oktadesil amonyum klorür'den, montmorillonitin katyon değiştirme kapasitesine eşdeğer miktarda ilave edilerek hazırlanan modifiye organokil reçetesi, aşağıda belirtildiği gibidir.

<u>1xCEC için;</u> 2,56 g ODA % 37'lik HCl çözeltisinden 0,8 ml. 190 ml destile su

10g kil 200ml destile su

Organokil hazırlamak için gerekli olan araç-gereçler; cam reaktör, karıştırıcı, mekanik karıştırıcı motoru, ısıtıcı, termostat, su banyosu, nuçe erleni, nuçe hunisi, mavi bantlı süzgeç kağıdı, vakumlu etüvü, öğütücüdür.

ODAC yüzey aktif maddesi kullanılarak hazırlanan organokilin hazırlama yöntemi, ayrıntılı olarak aşağıda anlatılmıştır.

Yukarıda belirtilen miktarlarda tartımları ve ölçümleri hazırlanmış olan oktadesil amonyum, HCl ve destile su, 1 l'lik üç boyunlu cam reaktör içerisine ilave edildikten sonra reaktör, ısıl element çiftli ısıtıcı üzerinde bulunan 80 °C sabit sıcaklıktaki su banyosu içerisine yerleştirilir. Cam reaktör içerisine yerleştirilmiş olan mekanik karıştırıcının devir sayısı 300-350 devir/dk ayarlandıktan sonra, 1 saat süreyle karıştırmaya bırakılır.

Diğer yandan, ikinici bir sistem olan kil-destile su karışımı, 500 ml'lik üç boyunlu cam reaktör içerisine ilave edildikten sonra reaktör, ısıtıcı üzerinde bulunan ısıl element çifti ile kontrol edilen 80 °C sabit sıcaklıktaki su banyosu içerisine yerleştirilir. Cam reaktör içerisine yerleştirilmiş olan mekanik karıştırıcının devir sayısı 300-350 devir/dk'ya ayarlandıktan sonra, 1 saat süreyle karıştırmaya bırakılır

1 saatlik karıştırmanın ardından, 500 ml'lik cam reaktör içerisinde bulunan kil-su süspansiyonu, diğer 1 litrelik karışım çözeltisinin içerisine ilave edilir. Karıştırıcı hızı 400-450 devir/dk'ya ayarlandıktan sonra, 2 saat daha 80 °C'de sabit sıcaklık altında karıştırma işlemi devam eder.

Toplamda 3 saatlik bir karıştırma işleminin ardından cam reaktör, soğuması için su banyosundan dışarıya çıkartılır. Dışarıya çıkartılmış çözelti soğumaya başladıktan sonra modifiye olmuş kil Şekil 4.1'de görüldüğü gibi dibe çöker. Dibe çöken modifiye kil nuçe erleni ve hunisi yardımı ile mavi bantlı süzgeç kağıdından vakum altında süzülür. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan katı, karışımda var olan klor ya da brom iyonları uzaklaşıncaya kadar sıcak su ile yıkanır.

Klor ya da brom iyonlarının uzaklaşıp uzaklaşmadığı AgNO₃ çözeltisi ile yapılan titrasyon sonucu anlaşılmaktadır.

Cl⁻ iyonlarından uzaklaştırılmış kil, kurutulması için 60 °C'lik etüvde 1-2 gün boyunca bekletilir ve ardından öğütülerek kullanıma hazır hale getirilir.



Şekil 4.1 Oda sıcaklığına gelmesi için bekletilen organokil süspansiyonu

4.1.2 Hekzadesil Trimetil Amonyum Bromür (HDTMAB) İle Modifiye Edilmiş Organokil Hazırlanması:

Kilin ktyon değiştirme kapasitesine eşdeğer, 2 ve 3 miktarında hekzadesil trimetil amonyum bromür (HDTMAB) ile modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

HDTMAB'den, montmorillonitin katyon değiştirme kapasitesinin (CEC) 1 katı oranında ilave edilerek hazırlanan modifiye organokil reçetesi ve hazırlama yöntemi aşağıda belirtilmektedir.

<u>1xCEC için;</u> 3,46 g HDTMAB 475 ml destile su 10 g kil 200 ml destile su

Yukarıda belirtilen miktarlarda hazırlanmış olan HDTMA ve destile su, 1 l'lik üç boyunlu cam reaktör içerisine ilave edildikten sonra reaktör, ısıtıcı üzerinde bulunan 80 °C'lik sabit sıcaklıktaki su banyosu içerisine yerleştirilir. Cam reaktör içerisine yerleştirilmiş olan mekanik karıştırıcının devir sayısı 300-350 devir / dakikaya ayarlandıktan sonra, 1 saat süreyle karıştırmaya bırakılır.

Diğer yandan, ikinici bir sistem olan kil-destile su karışımı, 500 ml'lik üç boyunlu cam reaktör içerisine ilave edildikten sonra reaktör, ısıtıcı üzerinde bulunan 80 °C'lik sabit ısıdaki su banyosu içerisine yerleştirilir. Cam reaktör içerisine yerleştirilmiş olan mekanik karıştırıcının devir sayısı 300-350 devir/dk'ya ayarlandıktan sonra, 1 saat süreyle karıştırmaya bırakılır

1 saatlik karıştırmanın ardından, 500 ml'lik cam reaktör içerisinde bulunan kil-su süspansiyonu, diğer 1 litrelik karışım içerisine ilave edilir. Karıştırıcı hızı 400-450 devir/dk'ya ayarlandıktan sonra, 2 saat daha 80 °C sabit sıcaklık altında karıştırma işlemine devam edilir.

Toplamda 3 saatlik bir karıştırma işleminin ardından cam reaktör, soğuması için su banyosundan dışarıya çıkartılır. Dışarıya çıkartılmış çözelti soğumaya başladıktan sonra, modifiye olmuş kil dibe çöker. Dibe çöken modifiye kil nuçe erleni ve hunisi yardımı ile mavi bantlı süzgeç kağıdından vakum altında süzülür. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan katı, karışımda var olan klor ya da brom iyonları uzaklaşıncaya kadar sıcak su ile yıkanır.

Klor ya da brom iyonlarının uzaklaşıp uzaklaşmadığı AgNO₃ çözeltisi ile yapılan titrasyon sonucu anlaşılmaktadır.

Br⁻ iyonlarından uzaklaştırılmış kil, kurutulması için etüvde 1-2 gün boyunca bekletilir ve ardından öğütülerek kullanıma hazır hale getirilir.



Şekil 4.2 Öğütme öncesi kurutulmuş organokil

4.1.3 Dimetil Dihidrojene Tallow Amonyum Klorür (2M2HTAC) İle Modifiye Edilmiş Organo-Kil Hazırlanması:

Kilin katyon değiştirme kapasitesine eşdeğer, 2 ve 3 katı miktarında dimetil dihidrojene tallow amonyum klorür (2M2HTAC) ile modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

2M2HTAC kuaterner amonyum tuzu olduğundan, tuza dönüştürülmeye gerek kalmamıştır

2M2HTAC'den, montmorillonitin katyon değiştirme kapasitesine eşdeğer miktarda ilave edilerek hazırlanan modifiye organokil reçetesi ve hazırlama yöntemi aşağıda belirtilmektedir.

<u>1xCEC için;</u> 5,415 g 2M2HTAC 475 ml destile su 10 g kil 200 ml destile su

Yukarıda belirtilen miktarlarda hazırlanmış olan 2M2HTAC ve destile su, 1 l'lik üç boyunlu cam reaktör içerisine ilave edildikten sonra reaktör, ısıtıcı üzerinde bulunan 80 °C sabit sıcaklıktaki su banyosu içerisine yerleştirilir. Cam reaktör içerisine yerleştirilmiş olan mekanik karıştırıcının devir sayısı 300-350 devir/dk'ya ayarlandıktan sonra, 1 saat karıştırmaya bırakılır.

Diğer yandan, ikinici bir sistem olan kil-destile su karışımı, 500 ml'lik üç boyunlu cam reaktör içerisine ilave edildikten sonra reaktör, ısıl element çiftli ısıtıcı üzerinde bulunan 80 °C'lik sabit ısıdaki su banyosu içerisine yerleştirilir. Cam reaktör içerisine yerleştirilmiş olan mekanik karıştırıcının devir sayısı 300-350 devir / dakikaya ayarlandıktan sonra, 1 saat karıştırmaya bırakılır

1 saatlik karıştırmanın ardından, 500 ml'lik cam reaktör içerisinde bulunan kil-su süspansiyonu, diğer 1 litrelik karışım çözeltisinin içerisine ilave edilir. Karıştırıcı hızı 400-450 devir/dk'ya ayarlandıktan sonra, 2 saat daha 80 °C sabit sıcaklık altında karıştırma işlemi devam eder.

Toplamda 3 saatlik bir karıştırma işleminin ardından cam reaktör, soğuması için su banyosundan dışarıya çıkartılır. Dışarıya çıkartılmış çözelti soğumaya başladıktan sonra modifiye olmuş kil dibe çöker. Dibe çöken modifiye kil nuçe erleni ve hunisi yardımı ile mavi bantlı süzgeç kağıdından vakum altında süzülür. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan katı, karışımda var olan klor ya da brom iyonları uzaklaşıncaya kadar sıcak su ile yıkanır.

Klor ya da brom iyonlarının uzaklaşıp uzaklaşmadığı AgNO₃ çözeltisi ile yapılan titrasyon sonucu anlaşılmaktadır.

Cl⁻ iyonlarından uzaklaştırılmış kil, kurutulması için etüvde 1-2 gün boyunca bekletilir ve ardından öğütülerek kullanıma hazır hale getirilir.

4.2. XRD SONUÇLARI

4.2.1 Montmorillonit XRD Sonuçları



Şekil 4.3 Montmorillonite ait XRD spektrumu

Montmorillonitin (MMT) karakteristik piklerinin görüldüğü 2 θ dereceleri sırasıyla; 6 – 7, 20, 27-28 ve 32'dir [50].

Genelde doğada killer hidrate halde bulunurlar ve X ışını kırınım difraktometresinde (XRD) tabakalar arası uzaklık 12-14 Å olarak değişmektedir [8].

Tez çalışmasında kullanılan kilin XRD sonucuna göre $2\theta = 6,3$ 'te tabakalar arası uzaklık olan "d mesafesinin" d=14 Å olduğu tespit edilmiştir. Dolayısı ile Şekil 4.3'de görülen ve bu çalışmada kullanılan kile ait XRD spektrumunda MMT'ye ait karakteristik pikler gözlenmekte ve uygun d mesafesi tespit edilmektedir.

XRD sonucuna göre bulunmuş olan şiddetli piklerin 2θ değerlerine karşılık gelen d mesafeleri aşağıda karakterize edilmiştir.

 $2\theta = 6,3^{\circ}$ değerinde d=14 Å: MMT $2\theta = 8,9^{\circ}$ değerinde d=9,92 Å : İLLİT $2\theta = 13,8^{\circ}$ değerinde d=6,41 Å : FELDİSPAT $2\theta = 20^{\circ}$ değerinde d=4,43 Å : MMT $2\theta = 28,1^{\circ}$ değerinde d=3,17 Å : MMT $2\theta = 27^{\circ}$ değerinde d=3,3 Å : KALSİT/QUARTZ

Analiz sonucuna göre, çalışmada kullanılan kilin montmorillonit ağırlıklı karışık yapılı bir kil olduğu söylenebilir.

4.2.2 Heksadesil Trimetil Amonyum Bromür (HDTMAB) İle Modifiye Edilmiş Montmorillonitin (MMT) XRD Sonuçları

X ışını kırınım difraktometresi (XRD); modifiye olan killerin, modifiye olmayan killere göre yapılarında meydana gelen değişimi gösterir. Modifiye olan killerde karakteristik pikin görüldüğü 2θ derecesinde sola doğru bir kayma ve tabakalar arası d mesafesinde de kayda değer bir artış görülmektedir.



Şekil 4.4 MMT'nin iyon değiştirme kapasitesine (CEC) eşdeğer miktarda HDTMAB kullanılarak elde edilen organokile ait XRD spektrumu

Şekil 4.4'te MMT'nin iyon değiştirme kapasitesine eşdeğer miktarda HDTMAB ile reaksiyona sokularak oluşturulan organokilin XRD sonuçları görülmektedir.

Modifiye olmamış kile $2\theta = 6,3^{\circ}$ 'de görülen pik, HDTMAB -CEC1'de $4,5^{\circ}$ 'ye kaymıştır. Benzer şekilde tabakalar arası d mesafesi 14 Å iken, HDTMAB-CEC1'de bu değer 19,62 Å'ya çıkmıştır. Buradan; tabakalar arası mesafenin 5,62 Å arttığı görülmektedir.

Bölüm 2.5'de "organik amin bileşiklerinin kil tabakaları arasındaki konformasyonu" kısmında verilen bilgiler doğrultusunda d mesafesi göz önünde bulundurularak (19,62 Å) HDTMAB moleküllerinin kil tabakaları arasındaki yerleşimini *çift tabakalı* olarak söylemek mümkündür.



Şekil 4.5 MMT'nin CEC değerinin 2 katı miktarda HDTMAB kullanılarak elde edilen organokile ait XRD spektrumu

Şekil 4.5'te MMT'nin iyon değiştirme kapasitesin 2 katı miktarda HDTMAB ile reaksiyona sokularak oluşturulan organokilin XRD sonuçları görülmektedir.

Modifiye olmamış kile kıyasla $2\theta = 6,3^{\circ}$ 'de görülen pik, HDTMAB-CEC2'de 2,5°'ye kaymıştır. Benzer şekilde tabakalar arası d mesafesi 14 Å iken, HDTMAB-CEC2'de bu değer 35,3 Å'ya çıkmıştır. Buradan; tabakalar arası mesafenin 21,3 Å arttığı görülmektedir.

Bölüm 2.5 kısmında verilen bilgiler doğrultusunda d mesafesi göz önünde bulundurularak (35,3 Å), HDTMAB moleküllerinin kil tabakaları arasındaki yerleşimini parafin tipi olarak söylemek mümkündür.



Şekil 4.6 MMT'nin CEC değerinin 3 katı miktarda HDTMAB kullanılarak elde edilen organokile ait XRD spektrumu

Şekil 4.6'da MMT'nin iyon değiştirme kapasitesin 3 katı miktarda HDTMAB ile reaksiyona sokularak oluşturulan organokilin XRD spektrumu görülmektedir.

Modifiye olmamış kile kıyasla $2\theta = 6,3^{\circ}$ 'de görülen pik, HDTMAB -CEC1'de $2,6^{\circ}$ 'ya kaymıştır. Benzer şekilde tabakalar arası d mesafesi 14 Å iken, HDTMAB -CEC3'de bu değer 33,95 Å'ya çıkmıştır. Buradan; tabakalar arası mesafenin 19,95 Å arttığı görülmektedir.

Bölüm 2.5 kısmında verilen bilgiler doğrultusunda HDTMAB moleküllerinin kil tabakaları arasındaki yerleşimini *parafin tipi* olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.7 MMT'nin CEC değerine eşdeğer, 2 ve 3 katı miktarda HDTMAB kullanılarak elde edilen organokillere ait XRD spektrası

Şekil 4.7'de ise; modifiye olmamış kil ve CEC1, CEC2, CEC3'e tekabül eden miktarlarda HDTMAB kullanılarak hazırlanmış organokillerin, konsantrasyon artışına bağlı olarak 2θ değerlerine karşılık gelen pik şiddetleri görülmektedir.



Şekil 4.8 Modifiye edici konsantrasyonu artışına bağlı olarak d mesafelerinde meydana gelen değişim

Farklı konsantrasyonlarda (iyon değiştirme kapasitesine eş değer, 2 ve 3 katı) HDTMAB ile reaksiyona girmiş olan kilde, konsantrasyon artışına göre tabakalar arası d mesafelerinde meydana gelen değişimi gösteren grafik Şekil 4.8'de görülmektedir.

CEC1, CEC2, CEC3 konsantrasyon artışına bağlı olarak, organokillerin d mesafesi göz önünde bulundurulduğunda, HDTMAB moleküllerinin kil tabakaları arasındaki yerleşimini sırasıyla; çift tabakalı, parafin ve yine parafin tabakalı yapıda olduğunu söylemek mümkündür.

Modifiye edici konsantrasyonu arttıkça, kil tabakaları arası mesafe de artmaktadır. Tabakalar arası mesafe arttıkça, pikler daha düşük 2θ değerlerine karşılık gelmektedir.

4.2.3 Oktadesilamonyum Klorür (ODAC) İle Modifiye Edilmiş Montmorillonitin (MMT) XRD Sonuçları

Grafiklerde, oktadesil amonyum klorür yerine "ODAC" kısaltması kullanılmıştır.



Şekil 4.9 MMT'nin iyon değiştirme kapasitesine (CEC) eşdeğer miktarda ODAC kullanılarak elde edilen organokile ait XRD spektrumu

Şekil 4.9'da MMT'nin iyon değiştirme kapasitesine eşdeğer miktarda ODAC ile reaksiyona sokularak oluşturulan organokilin XRD spektrumu görülmektedir.

Modifiye olmamış kile kıyasla $2\theta = 6,3^{\circ}$ 'de görülen pik, ODAC-CEC1'de $4,3^{\circ}$ 'ya kaymıştır. Benzer şekilde tabakalar arası d mesafesi 14 Å iken, ODAC-CEC1'de bu değer 20,53 Å'ya çıkmıştır. Buradan; tabakalar arası mesafenin 6,53 Å arttığı görülmektedir.

Bölüm 2.5'de "organik amin bileşiklerinin kil tabakaları arasındaki konformasyonu" kısmında verilen bilgiler doğrultusunda d mesafesi göz önünde bulundurularak

(20,53 Å) ODAC moleküllerinin kil tabakaları arasındaki yerleşiminin *çift tabaka* yapısında olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.10 MMT'nin CEC değerinin 2 katı miktarda ODAC kullanılarak elde edilen organokile ait XRD spektrumu

Şekil 4.10'da MMT'nin iyon değiştirme kapasitesin 2 katı miktarda oktadesil amonyum klorür ile reaksiyona sokularak oluşturulan organokilin XRD spektrumu görülmektedir.

Modifiye olmamış kile kıyasla $2\theta = 6,3^{\circ}$ 'de görülen pik, ODAC-CEC1'de 2,8°'ye kaymıştır. Benzer şekilde tabakalar arası d mesafesi 14 Å iken, ODAC-CEC1'de bu değer 31,52 Å'ya çıkmıştır. Buradan; tabakalar arası mesafenin 17,52 Å arttığı görülmektedir.

Bölüm 2.5 kısmında verilen bilgiler doğrultusunda d mesafesi göz önünde bulundurularak (31,52 Å) ODAC moleküllerinin kil tabakaları arasındaki yerleşimini *parafin* tabakalı yapıda olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.11 MMT'nin CEC değerinin 3 katı miktarda ODAC kullanılarak elde edilen organokile ait XRD spektrumu

Şekil 4.11'de MMT'nin iyon değiştirme kapasitesin 3 katı miktarda oktadesil amonyum klorür ile reaksiyona sokularak oluşturulan organokilin XRD spektrumları görülmektedir.

Modifiye olmamış kile kıyasla $2\theta = 6,3^{\circ}$ 'de görülen pik, ODAC-CEC1'de $2,6^{\circ}$ 'ye kaymıştır. Benzer şekilde tabakalar arası d mesafesi 14 Å iken, ODAC-CEC1'de bu değer 33,95 Å'ya çıkmıştır. Buradan; tabakalar arası mesafenin 19,95 Å arttığı görülmektedir.

Bölüm 2.5 kısmında verilen bilgiler doğrultusunda d mesafesi göz önünde bulundurularak (33,95 Å) ODAC moleküllerinin kil tabakaları arasındaki yerleşiminin *parafin* tabakalı yapıda olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.12 MMT'nin CEC değerine eşdeğer, 2 ve 3 katı miktarda ODAC kullanılarak elde edilen organokillere ait XRD spektrası

Şekil 4.12'de ise; modifiye olmamış kil ve CEC1, CEC2, CEC3'e tekabül eden miktarlarda ODA kullanılarak hazırlanmış organokillerin, konsantrasyon artışına bağlı olarak tabakalar arası mesafelerinde meydana gelen artış gösterilmektedir.



Şekil 4.13 Modifiye edici konsantrasyonu artışına bağlı olarak d mesafelerinde meydana gelen değişim

Farklı konsantrasyonlarda (iyon değiştirme kapasitesine eş değer, 2 ve 3 katı) oktadesil amonyum klorür ile reaksiyona girmiş olan kilde, konsantrasyon artışına göre tabakalar arası d mesafelerinde meydana gelen değişimi gösteren grafik Şekil 4.13'te görülmektedir.

CEC1, CEC2, CEC3 konsantrasyon artışına bağlı olarak, organokillerin d mesafesi göz önünde bulundurulduğunda, ODAC moleküllerinin kil tabakaları arasındaki yerleşimini sırasıyla; çift tabakalı, parafin ve yine parafin tabakalı yapıda olduğunu söylemek mümkündür.

Modifiye edici konsantrasyonu arttıkça, kil tabakaları arası mesafe de artmaktadır. Tabakalar arası mesafe arttıkça, pikler daha düşük 2θ değerlerine karşılık gelmektedirler.

4.2.4 Dimetil Dihidrojene Tallow Amonyum Klorür (2M2HTAC) İle Modifiye Edilmiş Montmorillonitin (MMT) XRD Sonuçları



Şekil 4.14 MMT'nin iyon değiştirme kapasitesine (CEC) eşdeğer miktarda 2M2HTAC kullanılarak elde edilen organokile ait XRD spektrumu

Şekil 4.14'te MMT'nin iyon değiştirme kapasitesine eşdeğer miktarda 2M2HTAC ile reaksiyona sokularak oluşturulan organokilin XRD spektrumu görülmektedir.

Modifiye olmamış kile kıyasla $2\theta = 6,3^{\circ}$ 'de görülen pik, 2M2HTAC-CEC1'de $3,3^{\circ}$ 'ye kaymıştır. Benzer şekilde tabakalar arası d mesafesi 14 Å iken, 2M2HTAC-CEC1'de bu değer 26,75 Å'ya çıkmıştır. Buradan; tabakalar arası mesafenin 12,75 Å arttığı görülmektedir.

Bölüm 2.5'de "organik amin bileşiklerinin kil tabakaları arasındaki konformasyonu" kısmında verilen bilgiler doğrultusunda d mesafesi göz önünde bulundurulara (26,75 Å) 2M2HTAC moleküllerinin kil tabakaları arasındaki yerleşiminin *parafin* tabakalı olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.15 MMT'nin CEC değerinin 2 katı miktarda 2M2HTAC kullanılarak elde edilen organokile ait XRD spektrumu

Şekil 4.15'te MMT'nin iyon değiştirme kapasitesinin 2 katı miktarda 2M2HTAC ile reaksiyona sokularak oluşturulan organokilin XRD spektrumu görülmektedir.

Modifiye olmamış kile kıyasla $2\theta = 6,3^{\circ}$ 'de görülen pik, 2M2HTAC-CEC2'de 2,7°'ye kaymıştır. Benzer şekilde tabakalar arası d mesafesi 14 Å iken, 2M2HTAC-CEC2'de bu değer 32,69 Å'ya çıkmıştır. Buradan; tabakalar arası mesafenin 18,69 Å arttığı görülmektedir.

Bölüm 2.5 kısmında verilen bilgiler doğrultusunda d mesafesi göz önünde bulundurularak (32,69 Å) 2M2HTAC moleküllerinin kil tabakaları arasındaki yerleşiminin *parafin* tabakalı yapıda olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.16 MMT'nin CEC değerinin 3 katı miktarda 2M2HTAC kullanılarak elde edilen organokile ait XRD spektrumu

Modifiye olmamış kile kıyasla $2\theta = 6,3^{\circ}$ 'de görülen pik, 2M2HTAC-CEC3'de 2,5°'ye kaymıştır. Benzer şekilde tabakalar arası d mesafesi 14 Å iken, 2M2HTAC-CEC3'de bu değer 35,31 Å'ya çıkmıştır. Buradan; tabakalar arası mesafenin 21,31 Å arttığı görülmektedir.

Bölüm 2.5'de kısmında verilen bilgiler doğrultusunda d mesafesi göz önünde bulundurularak (35,31 Å) 2M2HTAC moleküllerinin kil tabakaları arasındaki yerleşiminin *parafin* tabakalı yapıda olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.17 MMT'nin CEC değerine eşdeğer, 2 ve 3 katı miktarda 2M2HTAC kullanılarak elde edilen organokillere ait XRD spektrası

Şekil 4.17'de ise; modifiye olmamış kil ve CEC1, CEC2, CEC3'e tekabül eden miktarlarda 2M2HTAC kullanılarak hazırlanmış organokillerin, konsantrasyon artışına bağlı 2θ değerlerine karşılık gelen pik şiddetleri görülmektedir.



Şekil 4.18 Modifiye edici konsantrasyonu artışına bağlı olarak d mesafelerinde meydana gelen değişim

Farklı konsantrasyonlarda (iyon değiştirme kapasitesine eş değer, 2 ve 3 katı) dimetil dihidrojene tallow amonyum klorür ile reaksiyona girmiş olan kilde, konsantrasyon artışına göre tabakalar arası d mesafelerinde meydana gelen değişimi gösteren grafik Şekil 4.18'de görülmektedir.

Modifiye edici konsantrasyonu arttıkça, kil tabakaları arası mesafe de artmaktadır. Tabakalar arası mesafe arttıkça, pikler daha düşük 2θ değerlerine karşılık gelmektedirler.

CEC1, CEC2, CEC3 konsantrasyon artışına bağlı olarak, organokillerin d mesafesi göz önünde bulundurulduğunda, 2M2HTAC moleküllerinin kil tabakaları arasındaki yerleşimini sırasıyla; çift tabakalı, parafin ve yine parafin tabakalı yapıda olduğunu söylemek mümkündür.

Tablo 4.1, organokil sentezinde 3 farklı konsantrasyonda kullanılmış olan 3 adet farklı kuaterner amonyum tuzlarının birbirleri ile kıyasını göstermektedir.

Amacımız poliolefin-kil nanokompozitler için modifiye organo kil sentezi olduğundan, organokil tabakalarının nanokompozit içerisinde tamamen dağılımını (exfoliation) sağlamak için tabakalar arası mesafenin mümkün olduğunca fazla olması hedeflenmektedir.

Tablo 4.1'de dimetil dihodrojene tallow amonyum klorürün tabakalar arası mesafeyi en fazla genişleten kuaterner amonyum tuzu olduğu görülmektedir.

	2M2HTAC (C12-C14-C16- C18)		ODAC (C18)		HDTMAB (C19)	
	2 0	d (Å)	20	d (Å)	20	d (Å)
CEC 1	3,3	26,75	4,3	20,53	4,5	19,62
CEC 2	2,7	32,69	2,8	31,52	2,5	35,33
CEC 3	2,5	35,31	2,6	33,95	2,6	33,95

Tablo 4.1 Modifiye edicilerin (2M2HTAC, ODAC, HDTMAB) konsantrasyon artışına bağlı, 2θ değerlerine karşılık gelen d mesafelerindeki değişimler

"d" değeri : Tabakalar arası uzaklık

4.3. FTIR SONUÇLARI

4.3.1 Montmorillonit FTIR Sonuçları

Modifiye olmamış MMT 1200 cm⁻¹ dalga sayısı değerinin altında vermiş olduğu pikler ile karaterize edilir. Burada Si-O gerilme-bükülme ve OH bükülme yapılarından kaynaklanan pikler görülür. MMT'nin karakteristik piki 1030 cm⁻¹ dalga sayısında görülür ve modifye edilmiş MMT'de de kayda değer bir değişim gözlenmez. Modifiye edilmiş örneklerde Si-O gerilme bantı, 1030 ile 1027 cm⁻¹ dalga sayısı arasında görülmektedir [36].

Mg-O bantı ise 470-530 cm⁻¹ dalga boyları arasında görülmektedir.

1650 cm⁻¹'deki güçlü pik ve 3440 cm⁻¹ geniş bantı absorbe olmuş suyun bükülme ve gerilmesini gösterir. 3600 cm⁻¹ civarlarındaki keskin pik ise hidroksil gruplarını temsil etmektedir [38].

IR'si çekilmiş olan MMT'de, 3433 cm⁻¹ dalga sayısında kilin yapısında bulunan sudan kaynaklanan OH gerilimine ait pik, 1638 cm⁻¹'de serbest H₂O piki, 3619 cm⁻¹'de tabakalar arasında bulunan OH grubuna ait pik görülmektedir.

1029 cm⁻¹'de MMT'ye ait karakteristik pik olan Si-O piki görülmüştür.

914 cm⁻¹ de ise Al₂OH gruplarındaki bükülme, 521 cm⁻¹ de Al'a ait bükülme, 466 cm⁻¹' de de Si-O-Si'ye ait bükülme pikleri görülmüştür [51].

Tablo 4.2'de MMT'nin IR'sine ait dalga sayıları ve bunlara karşılık gelen bantlar görülmektedir.

$\lambda^* (cm^{-1})$	BANT NİTELİĞİ
466	Mg-O, Si-O-Si bükülmesi ve Si-O gerilmesi
521	Mg-O, Si-O-Si bükülmesi ve Si-O gerilmesi
843	Al oktahedral tabakası
914	O-H bükülmesi
1029	Si-O-Si gerilmesi
1638	H-O-H bükülmesi
3433	O-H gerilmesi
3619	O-H gerilmesi

Tablo 4.2 MMT'ye ait dalga sayıları ve bunlara karşılık gelen bantların nitelikleri

* : dalga sayısı

MMT'ye ait FTIR grafiği Şekil 4.19'da görülmektedir.



Şekil 4.19 MMT'ye ait FTIR grafiği

4.3.2 Heksadesil Trimetil Amonyum Bromür (HDTMAB) İle Modifiye Edilmiş Montmorillonitin (MMT) FTIR Sonuçları

Modifiye edilmemiş MMT'ye ait IR'de görülen bantlardan farklı olarak, heksadesil trimetil amonyum bromür (HDTMAB) ile modifiye edilmiş montmorillonite ait dalga boyları ve bant değerleri aşağıda belirtilmiştir.

915, 875 ve 836cm⁻¹ dalga sayısındaki IR pikleri sırasıyla, AlAlOH, AlFeOH, AlMgOH bükülme titreşimleri göstermektedir [52].

1470 cm⁻¹ civarında görülen pik; amonyum tuzuna ait iken, 1510-1650 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında katyonik yüzey aktif maddenin NH_4^+ piki görülür [32].

3629 cm⁻¹ civarında NH grubu pikler görülür.

Tablo 4.3'te görülen dalga sayısı değerleri ve bant nitelikleri, MMT'nin farklı konsantrasyonlarda heksadesil trimetil amonyum bromür ile modifiye edilmesi sonucu meydana gelen organokillerin tümünde görülmektedir.

λ (cm ⁻¹)	BANT NİTELİĞİ	
844	Al-Fe-OH	
913	Al-Al-OH	
1470	C-H bükülme titreşimi	
1634	H-O-H bükülme	
2850	CH ₂ simetrik gerilme	
2920	CH ₂ asimetrik gerilme	
3626	O-H gerilimi (tabakalar arası), NH grupları	

Tablo 4.3 Heksadesil trimetil amonyum bromür ile modifiye edilmiş montmorillonite ait dalga sayıları ve bant nitelikleri

Şekil 4.20 MMT'nin farklı konsantrasyonlarda HDTMAB ile modifiye edilmesi sonucu meydana gelen organokillerin FTIR grafiklerini göstermektedir.



Şekil 4.20 MMT'nin ve farklı konsantrasyonlarda HDTMA ile modifiye edilmesi sonucu meydana gelen organokillerin FTIR sonuçlarının grafikleri

4.3.3 Oktadesilamonyum Klorür (ODAC) İle Modifiye Edilmiş Montmorillonitin (MMT) FTIR Sonuçları

Modifiye edilmemiş MMT'ye ait IR'de görülen bantlardan farklı olarak, oktadesil amonyum klorür (ODAC) ile modifiye edilmiş montmorillonite ait dalga boyları ve bant değerleri aşağıda belirtilmiştir.

Yapılan bir çalışmada 3259 cm⁻¹ ve 3294 cm⁻¹ 'de ODA'ya ait NH gerilim pikleri ve 2850-2918 cm⁻¹ arası görülen pikler de ODAC'nın C-H gerilimlerine ait pikler olduğu söylenmiştir. [51].

Tablo 4.4'de yer alan sonuçlar bunu doğrular niteliktedir.

1470 cm⁻¹ civarında görülen pik; amonyum tuzuna ait bir piktir.

Tablo 4.4'te görülen dalga sayısı değerleri ve bant nitelikleri, MMT'nin farklı konsantrasyonlarda oktadesil amonyum klorür ile modifiye edilmesi sonucu meydana gelen organokillerin tümünde görülmektedir

Tablo 4.4 Oktadesil amonyum klorü	r ile modifiye edilmiş montmorillonite ait dalga sayıları ve
	bant nitelikleri

λ (cm ⁻¹)	BANT NİTELİĞİ
625	Si-O bükülmesi and Si-O gerilmesi
843	Al-Mg-OH
913	Al-Al-OH
1470	CH ₂ düzlemsel makaslama, C-H bağlı titreşimi
1635	H-O-H bükülmesi
2850	CH ₂ simetrik gerilim
2920	CH ₂ asimetrik gerilim
3259	NH gerilimi

Şekil 4.21 MMT'nin farklı konsantrasyonlarda ODAC ile modifiye edilmesi sonucu meydana gelen organokillerin FTIR grafiklerini göstermektedir.



Şekil 4.21 MMT'nin ve farklı konsantrasyonlarda ODAC ile modifiye edilmesi sonucu meydana gelen organokillerin FTIR sonuçlarının grafiği
4.3.4 Dimetil Dihidrojene Tallow Amonyum Klorür (2M2HTAC) İle Modifiye Edilmiş Montmorillonitin (MMT) FTIR Sonuçları

Modifiye edilmemiş MMT'ye ait IR'de görülen bantlardan farklı olarak, dimetil dihidrojene tallow amonyum klorür (2M2HTAC) ile modifiye edilmiş montmorillonite ait dalga boyları ve bant değerleri aşağıda belirtilmiştir.

Alkil amonyum katyonlarının C-H gerilim bantı 2800-3020 cm⁻¹ dalga boylar arasında görülür. Tüm modifiye olmuş killerde 2 güçlü bant görülür. Bunlar; 2920 cm⁻¹ CH₂ asimetrik gerilim 2850 cm⁻¹CH₂ simetrik gerilim bantlarıdır [53].

 $(CH_3)_4N^+$ katyonunun amonyum klorür karakteristik C-H bükülme titreşiminin IR spektrumu genellikle 1487 cm⁻¹dalga sayısında gözlemlenmektedir.

 $(CH_3)_4N^+$ içindeki 2 metil grubu ile uzun alkil zincirinin yer değiştirmesi sonucu 1490 ve 1467-1469 cm⁻¹dalga boyları yakınlarında CH₃ ve CH₃ gruplarının asimetrik C-H bükülmesi bulunabilmektedir [36].

Kildeki tabakalar arası hidrojen bağlanması 3622 cm⁻¹ 'de karakteristik bant tarafından tayin edilir. [54].

Tablo 4.5'de yer alan sonuçlar bunu doğrular niteliktedir.

Tablo 4.5'te görülen dalga sayısı değerleri ve bant nitelikleri, MMT'nin farklı konsantrasyonlarda dimetil dihidrojene tallow amonyum klorür ile modifiye edilmesi sonucu meydana gelen organokillerin tümünde görülmektedir

λ (cm ⁻¹)	BANT TAYİNİ			
624	Si-O bükülmesi ve Si-O gerilmesi			
916	Al-Al-OH			
1467	C-H bükülme titreşimi			
1635	H-O-H bükülme			
2850	CH ₂ simetrik gerilme			
2919	CH ₂ asimetrik gerilme			
3624	O-H gerilmesi (tabakalar arası) ,NH grupları			

Tablo 4.5 Dimetil dihidrojene tallow amonyum klorür (2M2HTAC) ile modifiye edilmiş montmorillonite ait dalga sayıları ve bant nitelikleri [52], [36], [55], [56]



Şekil 4.22 MMT'nin ve farklı konsantrasyonlarda 2M2HTAC ile modifiye edilmesi sonucu meydana gelen organokillerin FTIR grafikleri

Modifikasyon reaksiyonları sırasında kil tabakaları arasına bağlana yüzey aktif madde miktarı hakkında bilgi edinmek için Tablo 4.3, 4.4 ve 4.5'te yer alan ve 1470 cm⁻¹ dalga sayısına karşılık gelen C-H bükülme titreşimi, 2850 cm⁻¹ dalga sayısına karşılık gelen CH₂ simetrik gerilmesi ve 2918 cm⁻¹ dalga sayısına karşılık gelen CH₂ asimetrik gerilmesi piklerinin şiddetleri 1030 cm⁻¹ dalga sayısına karşılık gelen ve standart olarak kabul edilen MMT'ye ait Si-O-Si gerilmesi bantının şiddetine oranlanmıştır.

Bu şekilde gerçekleştirilen çalışmada farklı konsantrasyonlar için oranlar incelendiğinde organik yapıya tekabül eden bant şiddetlerinde artış gözlemlenmiştir ve bu bantlara karşılık gelen şiddet oranlarında artma görülmüştür. Bu durum artan modifiye edici konsantrasyonları ile elde edilen organokillerde bağlı organik madde miktarının artışına karşılık gelmektedir.

Şiddet oranı: T

 $T:I/I_o$

I: 1470 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹ ve 2918 cm⁻¹ dalga sayısınlarındaki organik yapılara tekabül eden bant şiddetleri

 $I_o: 1030 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki MMT'ye karşılık gelen bant şiddeti

Tablo 4.6 Farklı modifiye edici (HDTMAB, ODAC, 2M2HTAC) ve farklı konsantrasyon (CEC1, CEC2, CEC3) içeriğine sahip organokillerde, 1470 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹ ve 2918 cm⁻¹ dalga sayısınlarındaki organik yapılara tekabül eden bant şiddetlerinin 1030 cm⁻¹ dalga sayısındaki MMT'ye karşılık gelen referans bant şiddetine oranları

	T=I / I _o								
	HDTMAB			ODAC			2M2HTAC		
λ (cm ⁻¹)	CEC 1	CEC 2	CEC 3	CEC 1	CEC 2	CEC 3	CEC 1	CEC 2	CEC 3
1470	0,068	0,111	0,125	0,069	0,120	0,260	0,109	0,135	0,173
2850	0,205	0,347	0,388	0,222	0,413	0,425	0,315	0,419	0,466
2918	0,274	0,444	0,514	0,277	0,573	0,685	0,426	0,662	0,653

Pik şiddet oranlarındaki değişim aşağıda grafikler şeklinde görülmektedir.



Şekil 4.23 HDTMAB ile modifiye edilmiş MMT için 1470 cm⁻¹ dalga sayısındaki şiddet oranlarının konsantrasyona bağlı değişimi



Şekil 4.24 HDTMAB ile modifiye edilmiş MMT için 2580 cm⁻¹ dalga sayısındaki şiddet oranlarının konsantrasyona bağlı değişimi



Şekil 4.25 HDTMAB ile modifiye edilmiş MMT için 2918 cm⁻¹ dalga sayısındaki şiddet oranlarının konsantrasyona bağlı değişimi



Şekil 4.26 ODAC ile modifiye edilmiş MMT için 1470 cm⁻¹ dalga sayısındaki şiddet oranlarının konsantrasyona bağlı değişimi



Şekil 4.27 ODAC ile modifiye edilmiş MMT için 2850 cm⁻¹ dalga sayısındaki şiddet oranlarının konsantrasyona bağlı değişimi



Şekil 4.28 ODAC ile modifiye edilmiş MMT için 2918 cm⁻¹ dalga sayısındaki şiddet oranlarının konsantrasyona bağlı değişimi



Şekil 4.29 2M2HTAC ile modifiye edilmiş MMT için 1470 cm⁻¹ dalga sayısındaki şiddet oranlarının konsantrasyona bağlı değişimi



Şekil 4.30 2M2HTAC ile modifiye edilmiş MMT için 2850 cm⁻¹ dalga sayısındaki şiddet oranlarının konsantrasyona bağlı değişimi



Şekil 4.31 2M2HTAC ile modifiye edilmiş MMT için 2918 cm⁻¹ dalga sayısındaki şiddet oranlarının konsantrasyona bağlı değişimi

Şekil 4.23 - 4.31 arası çizilmiş olan grafiklerde şiddet oranları ile konsantrasyona karşı çizilen grafiklerde her 3 modifiye edici için de konsantrasyon arttıkça şiddet oranının arttığı gözlemlenmektedir. Organik yapıya ait 3 bant için (1470 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹ ve 2918 cm⁻¹) aynı artış eğilimi görülmektedir. Bu durum; konsantrasyonun yükselmesi ile kil tabakaları arasına bağlanan yüzey aktif madde miktarının artmasının bir göstergesidir.

4.4. TGA-DTG VE TGA-DTA SONUÇLARI

4.4.1 Montmorillonit TGA-DTG Ve TGA-DTA Sonuçları

Aşağıda, modifiye edilmemiş montmorillonite ait TGA-DTG ve TGA-DTA grafikleri bulunmaktadır.

MMT vakum altında kurutulduğundan dolayı 50 °C'den düşük sıcaklıklarda herhangi bir madde kaybı görülmemektedir.

Ağırlık kaybı temel olarak 2 bölgede görülmektedir. 65 °C'den başlayıp 170 °C 'ye kadar olan sıcaklık bölgesinde ilk kayıp gözlenirken, 536-698 °C arasında da ikinci ağırlık kaybı görülmektedir.

65 ve 170 °C arasında gerçekleşen ağırlık kaybı iki alt bölümden oluşmaktadır. 118 °C'den itbaren ikinci bir ağırlık kaybı bölgesi DTG analizinde görülmektedir.

65-170 °C sıcaklıkları arasında birinci ağırlık kaybı bölgesinde % 5,1 ağırlık kaybı görülmektedir.

170-536 °C sıcaklıkları arasında görülen ağırlık kaybı çok yavaş bir şekilde ilerlemekte olup, bu sıcaklıklar arasında gerçekleşen ağırlık kaybı da % 2,1'dir.

İkinci temel ağırık kaybının görüldüğü bölge olan 536-698 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşen ağırlık kaybı ise % 2,7'dir.

Kaynaklarda yer alan TGA analizleri incelendiğinde birinci bölgede gerçekleşen ağırlık kaybının, MMT'nin absorblamış olduğu serbest su ve MMT'nin tabakları arasındaki suyun dehidratasyonu sayesinde olduğu söylenebilir [42].

536-698 °C arasında görülen ağırlık kaybının nedeni ise; dehidroksilasyondur.

Dehidroksilasyon; MMT'nin silika tabakaları arasında bulunan OH gruplarının eliminasyonudur.

MMT'nin DTA'sı incelendiğinde; 65-170 °C sıcalıkları arasındaki dehidratasyon bölgesinde endotermik ikiz pik gözlemlenmektedir. 536 °C sıcaklığından sonra dehidroksilasyon bölgesinde kuvvetli ancak yaygın bir endotermik tepe görülmektedir.







Şekil 4.33 MMT'nin TGA-DTA grafiği

4.4.2 Heksadesil Trimetil Amonyum Bromür (HDTMAB) İle Modifiye Edilmiş Montmorillonitin (MMT) TGA-DTG Ve TGA-DTA Sonuçları

4.4.2.1 MMT'nin İyon Değiştirme Kapasitesine (CEC) Eşdeğer Miktarda HDTMAB Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTG ve TGA-DTA Sonuçları

Şekil 4.34 ve 4.35'de, MMT'nin iyon değiştirme kapasitesine (CEC) eşdeğer miktarda, HDTMAB kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTG ve TGA-DTA grafikleri bulunmaktadır.

Şekil 4.34'te, 107 °C sıcaklığa kadar olan bölgede görülen ağırlık kaybı % 2,31'dir. Burada gerçekleşen ağırlık kaybının nedeni; organokil tarafından absorblanan serbest suyun ayrılmasıdır.

DTG eğrisinde görüldüğü gibi; 200 °C'den itibaren organik yapının bozunmaya başladığını ve bu bozunmanın 3 adımda 646 °C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmektedir. İlk bozunma adımı 200-313 °C sıcaklıkları arasında görülümekte olup bu sıcaklık aralığına tekabül eden bozunma miktarı % 9'dur. İkinci bozunma adımı 313-430 °C arasında görülmekte olup bu bölgede gerçekleşen bozunma miktarı % 6,3'tür. Üçüncü adım olan organik yapının son bozunma adımı ise; 430-646 °C sıcaklıları arasında görülmüş olup meydana gelen ağırlık kaybı % 4,4'tür.

646 °C sıcaklıktan başlayıp 800 °C sıcaklığa kadar olan bölgede dehidroksilasyon görülmekte olup meydana gelen ağırlık kaybı % 2,8'dir. Belirtilmesi gereken nokta ise; 800 °C'den sonra dehidroksilasyonun düşük hızda devam ediyor oluşudur.



Şekil 4.34 MMT'nin CEC değerine eşdeğer miktarda HDTMAB kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTG grafiği



Şekil 4.35 MMT'nin CEC değerine eşdeğer miktarda HDTMAB kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTA grafiği

4.4.2.2 MMT'nin İyon Değiştirme Kapasitesinin 2 Katı Miktarda HDTMAB Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTG ve TGA-DTA Sonuçları

Aşağıda, MMT'nin katyon değiştirme kapasitesinin 2 katı oranında HDTMAB ile meydana gelmiş olan organokilin TGA-DTG ve TGA-DTA grafikleri görülmektedir.

Grafikte görülen 93 °C'de, organokilde gerçekleşen dehidratasyon görülmektedir. Bu bölgede görülen ağırlık kaybı % 1,9'dur.

198 °C'den itibaren MMT içerisinde bulunan organik yapının bozunmaya başladığı görülmektedir. Bu bozunma DTG eğrisinden görüldüğü üzere 3 basamak halinde 477 °C sıcaklığına kadar devam etmektedir.

Birinci adım 296 °C sıcaklığında tamamlanmaktadır. 296–332 °C arasında DTG'de DTA eğrisinde küçük bir omuz ile görülen bir ara adım ve 332–477 °C sıcaklıkları arasında da üçüncü adım ile organik yapının bozunmasının tamamlandığı gözlemlenmektedir.

198-477 °C arasında gerçekleşen ağırlık kaybı % 39,1'dir.

477 °C'den itibaren 800 °C sıcaklığa kadar DTA eğrisinde yaygın bir pikle gözlemlenen ağırlık kaybı % 2,1'dir ve dehidroksilasyona tekabül etmektedir.



Şekil 4.36 MMT'nin CEC değerinin 2 katı miktarda HDTMAB kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTG grafiği



Şekil 4.37 MMT'nin CEC değerinin 2 katı miktarda HDTMAB kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTA grafiği

4.4.2.3 MMT'nin İyon Değiştirme Kapasitesinin 3 Katı Miktarda HDTMAB Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTG ve TGA-DTA Sonuçları

Aşağıda, MMT'nin katyon değiştirme kapasitesinin 3 katı oranında HDTMAB ile meydana gelmiş olan organokilin TGA-DTG ve TGA-DTA grafikleri görülmektedir.

HDTMAB-CEC3'e ait grafikler incelendiğinde benzer bir DTA ve DTG eğrisi gözlemlenmiştir. HDTMAB-CEC3 için 100 °C altındaki sıcaklıklarda gerçekleşen serbest su kaybı % 2,2'dır.

189 °C sıcaklık aralığında organik yapının bozunmasına tekabül eden ağırlık kaybı iki temel basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum DTA eğrisinde yumuşak ve büyük bir pik ile 294 °C sıcaklığından itibaren bu pike yapışık bir omuz şeklinde devam eden ikinci bir tepe ile tamamlanmaktadır.

189–432 °C sıcaklıkları arasında meydana gelen organik yapının bozunmasına ait ağırlık kaybı % 36,9'dur.

Her üç CEC değerinde de organik yapının bozunmaya başladığı 200 °C öncesinde meydana gelen ağırlık kayıplarının iki kademede oluştuğu gözlemlenmektedir. Bunlardan ilki keskin bir DTA piki ile görülen serbest suyun uzaklaşması, ikinci adım ise CEC1 ve CEC3'te yaygın DTA pikleri ile CEC2'de ise 200–300 °C arasında yer alan ana pike girişim yapmış bir omuz şeklinde gözlemlenen tabakalar arası suyun uzaklaşmasına tekabül eden kademedir.



Şekil 4.38 MMT'nin CEC değerinin 3 katı miktarda HDTMAB kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTG grafiği



Şekil 4.39 MMT'nin CEC değerinin 3 katı miktarda HDTMAB kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTA grafiği

4.4.3 MMT'nin İyon Değiştirme Kapasitesine (CEC) Eşdeğer, 1 Ve 2 Katı Miktarda ODAC Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTG ve TGA-DTA Sonuçları

Şekil 4.40-4.45 arasında, MMT'nin katyon değiştirme kapasitesine eşdeğer, 2 ve 3 katı oranlarında ODAC ile meydana gelmiş olan organokilin TGA-DTG ve TGA-DTA grafikleri görülmektedir.

Şekil 4.40- 4.45 arasında yer alan ODAC-CEC1, ODAC-CEC2, ODAC-CEC3'e yapılan DTA ve TGA eğrileri incelendiğinde DTG ve TGA eğrilerinde bu yapıya ait organik yapının bozulmasından kaynaklanan ağırlık kayıpları üç adımda gerçekleşir.

Aşağıda, birinci, ikinci ve üçüncü adımda gerçekleşen ağırlık kayıpları konsantrasyon artışına göre (CEC1-CEC2-CEC3) sırayla belirtilmiştir.

ODAC-CEC1 için;

205-297 °C birinci adımda gerçekleşen ağırlık kaybı % 6,8 297-345 °C ikinci adımda gerçekleşen ağırlık kaybı % 5,7 345-462 °C üçüncü adımda gerçekleşen ağırlık kaybı % 11,1 'dir.

ODAC-CEC2 için;

169-322 °C birinci adımda gerçekleşen ağırlık kaybı % 18,7
322-394 °C ikinci adımda gerçekleşen ağırlık kaybı % 16,9
394-461 °C üçüncü adımda gerçekleşen ağırlık kaybı % 6,2 'dir.

ODAC-CEC3 için;

199-335 °C birinci adımda gerçekleşen ağırlık kaybı % 21,9
335-415 °C ikinci adımda gerçekleşen ağırlık kaybı % 18,6
415-508 °C üçüncü adımda gerçekleşen ağırlık kaybı % 6,3 'tür.

DTG eğrilerinde CEC1'de üç ara adım gözlemlenmekte iken, CEC2 ve CEC3'de üçüncü adımın sadece küçük bir omuz halde görülmektedir.

508 °C'de organik yapının bozulması son bulur ve 508-800 °C aralığında da dehidroksilasyon görülür.

DTA grafiğinde, 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda endotermik olarak görülen eğri su ayrılmasını temsil etmektedir. Bu, CEC3'de keskin bir pik olarak kendini belli etmektedir.

Organik yapının bozunmaya başladığı sıcaklığa kadar tabakalar arası suyun ayrılmasıyla meydana gelen yapı DTA eğrilerinde bir sonraki endoterm girişim yapmış hafif omuzlar şeklinde gözlemlenmektedir.

Bozunma bölgesine ait tepeler CEC1'den CEC3'e doğru giderek artan keskinlikte gözlemlenmektedir. Yaklaşık 500 °C civarında başlayan dehidroksilasyon endotermleri ise 800 °C'ye kadar sürdüğü gözlemlenmiştir ve 800 °C'den sonra da devam ettiği düşünülmektedir.



Şekil 4.40 MMT'nin CEC değerine eşdeğer miktarda ODAC kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTG grafiği



Şekil 4.41 MMT'nin CEC değerine eşdeğer miktarda ODAC kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTA grafiği



Şekil 4.42 MMT'nin CEC değerinin 2 katı miktarda ODAC kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTG grafiği



Şekil 4.43 MMT'nin CEC değerinin 2 katı miktarda ODAC kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTA grafiği



Şekil 4.44 MMT'nin CEC değerinin 3 katı miktarda ODAC kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTG grafiği



Şekil 4.45 MMT'nin CEC değerinin 3 katı miktarda ODAC kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTA grafiği

4.4.4. MMT'nin İyon Değiştirme Kapasitesine (CEC) Eşdeğer, 1 Ve 2 Katı Miktarda 2M2HTAC Kullanılarak Elde Edilen Organokile Ait TGA-DTG ve TGA-DTA Sonuçları

Aşağıda, MMT'nin katyon değiştirme kapasitesine eşdeğer, 2 ve 3 katı oranlarında 2M2HTAC ile meydana gelmiş olan organokilin TGA-DTG ve TGA-DTA grafikleri görülmektedir

100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda meydana gelen endotermler serbest suyun ayrılmasıdır. 200 °C'ye kadar olan endotermler tabakalar arası su ayrılmasını özellikle CEC2 ve CEC3'ün DTA'larında yaygın endoterm pikler olarak görülmektedir.

2M2HTAC-CEC1, CEC2 ve CEC3 şekilleri incelendiğinde yaklaşık 210 °C sıcaklığında organik kısmın bozunması başlamıştır. 500 °C sıcaklığa kadar olduğu çoğunlukla girişim yapmakta olan 3 ana adımdan meydana geldiği gözlemlenmektedir. (Bknz. 2M2HTAC CEC3).

% ağırlık kayıpları CEC1, CEC2 ve CEC3 için sırasıyla; 27,2, 38,28, 40,93'dür

Yaklaşık 500 °C civarında başlayan dehidroksilasyon endotermleri ise 800 °C'ye kadar sürdüğü gözlemlenmiştir ve 800 °C'den sonra da devam ettiği düşünülmektedir.



Şekil 4.46 MMT'nin CEC değerine eşdeğer miktarda 2M2HTAC kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTG grafiği



Şekil 4.47 MMT'nin CEC değerine eşdeğer miktarda 2M2HTAC kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTA grafiği



Şekil 4.48 MMT'nin CEC değerinin 2 katı miktarda 2M2HTAC kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTG grafiği



Şekil 4.49 MMT'nin CEC değerinin 2 katı miktarda 2M2HTAC kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTA grafiği



Şekil 4.50 MMT'nin CEC değerinin 3 katı miktarda 2M2HTAC kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTG grafiği



Şekil 4.51 MMT'nin CEC değerinin 3 katı miktarda 2M2HTAC kullanılarak elde edilen organokile ait TGA-DTA grafiği

4.4.5. MMT'nin İyon Değiştirme Kapasitesine (CEC) Eşdeğer, 1 Ve 2 Katı Miktarda 3 Adet Farklı Yüzey Aktif Madde (HDTMAB, ODAC, 2M2HTAC) Kullanılarak Elde Edilen Organokillere Ait TGA Sonuçları

MMT'nin CEC değerine eşdeğer, 2 ve 3 katı miktarlarda 3 adet farklı yüzey aktif madde (HDTMAB, ODAC, 2M2HTAC) kullanılarak elde edilen organokillere ait TGA sonuçları Şekil 4.52, 4.53 ve 4.54'te görülmektedir.

TGA grafiklerinde 200-500 °C sıcaklık aralığında görülen madde kayıpları, MMT'ye bağlanan yüzey aktif maddelere tekabül etmektedir. Reaksiyonda kullanılan yüzey aktif madde miktarı arttıkça, MMT'ye bağlanan miktar da artmaktadır.

Tablo 4.7, 200-500 °C sıcaklık aralığında meydana gelen ve yüzey aktif maddelere tekabül eden kayıpları % ağırlık cinsinden göstermektedir.



Şekil 4.52 MMT'nin CEC değerine eşdeğer, 2 ve 3 katı miktarda HDTMAB kullanılarak elde edilen organokillere ait TGA grafiği



Şekil 4.53 MMT'nin CEC değerine eşdeğer, 2 ve 3 katı miktarda ODAC kullanılarak elde edilen organokillere ait TGA grafiği



Şekil 4.54 MMT'nin CEC değerine eşdeğer, 2 ve 3 katı miktarda 2M2HTAC kullanılarak elde edilen organokillere ait TGA grafiği

0 1 1	Bağlı organik			
Organokil	madde miktari			
	(%)			
HDTMAB-CEC1	15,35			
HDTMAB-CEC2	37,68			
HDTMAB-CEC3	36,39			
ODAC-CEC1	22,31			
ODAC-CEC2	40,46			
ODAC-CEC3	45,01			
2M2HTAC-CEC1	25,76			
2M2HTAC-CEC2	36,74			
2M2HTAC-CEC3	40,03			

Tablo 4.7 Farklı miktarda modifiye edici içeren organokillerde TGA Analizi ile elde edilen % organik madde içerikleri

4.5 DSC SONUÇLARI

TGA-DTG ve DTA analizleri yapılmış olan tüm örneklerin DSC ile termal karakterizasyonu da incelenmiştir.

200 °C'ye kadar meydana gelen geçişlerin ayrıntılı gösterilmesi için MMT'nin CEC değerinin 3 katı miktarda HDTMAB kullanılarak sentezlenmiş organokilin DSC sonucu Şekil 4.55'te gösterilmektedir.

Şekil 4.55'te 200 °C'ye kada olan bölgede, serbest su ve tabakalar arası suyun ayrılmasına ait 2 adet pik görülmektedir. Ayrıca 200-350 °C arasında meydana gelen bozunmaya ait endotermik pik de görülmektedir.

HDTMABCEC3



Şekil4.55 MMT'nin CEC değerinin 3 katı miktarda HDTMAB kullanılarak elde edilen organokile ait DSC grafiği

4.6 SEM SONUÇLARI

4.6.1 Modifiye Olmamış Ve Modifiye Olmuş Montmorillonit'in SEM Sonuçları

Şekil 4.56 - 4.59 MMT'nin 2M2HTAC ile modifikasyonundan önce ve sonrasına ait yüzey morfolojisi görülmektedir.

Modifye edilmemiş MMT'de kütlesel ve dalgalı bir yüzey görülmektedir.

Organik yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş kilin yüzey özelliklerinde değişiklikler gözlemlenmektedir. Yüzeyde bir çok küçük ve kümelenme olmuş parçacıklar gözlemlenmektedir.



Şekil 4.56 2M2HTAC ile modifiye edilmiş montmorillonitin SEM görüntüsü



Şekil 4.57 2M2HTAC ile modifiye edilmiş montmorillonitin SEM görüntüsü



Şekil 4.58 Modifiye edilmemiş montmorillonitin SEM görüntüsü



Şekil 4.59 Modifiye edilmemiş montmorillonitin SEM görüntüsü

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez ile sunulan çalışmada "Poliolefinler-kil nanokompozitlerin hazırlanması için gerekli olan yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş organokillerin sentezi ve karakterizasyonu incelenmiştir.

Yapılan literatür incelemesinde poliolefin-kil nanokompozitler için önerilen modifiye edicilerden HDTMAB, ODAC, 2M2HTAC kullanılarak modifiye MMT örnekleri hazırlanmıştır.

Organo modifiye killerin sentezinde kullanılan kilin CEC değeri ile kullanılan modifiye edicinin konsantrasyonu önemli değişkenlerdir. Bu çalışmada farklı modifiye ediciler, MMT'nin CEC değerine eşdeğer, 2 ve 3 katı konsantrasyonlarda MMT ile reaksiyona sokulmuştur. Çalışmada dokuz farklı modifiye kil örneği hazırlanmıştır.

Elde edilen bu örneklerin karakterizasyonu XRD, FTIR, TGA, DTA, DTG, DSC ve SEM yöntemleriyle gerçeleştirlmştir.

Yapılan XRD incelemelerinde artan modifiye edici konsantrasyonu ile organokilin yapısındaki tabakalar arası mesafenin (d mesafesi) arttığı gözlemlenmiştir. Tabakalar arası mesafe arttıkça, pikler daha düşük 20 değerlerine karşılık gelmektedir. Modifiye edilmemiş MMT'nin tabaklar arası mesafesinin 14 Å olduğu tespit edilmiştir. Bu değer modifiye edicilerin konsantrasyonlarındaki artış ile artmakta olup, HDTMAB, ODAC ve 2M2HTAC için sırasıyla en yüksek 35,33; 33,95 ve 35,31 Å değerlerine ulaşmıştır.

Modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş MMT örneklerinin FTIR analizi sonucunda MMT'ye ait karakteristik bantlar gözlenmiştir. Modifiye killerin incelenmesinde her üç modifiye edici için karakteristik olan sırasıyla; 1470, 2850 ve 2918 cm⁻¹ dalga sayısında bantlar gözlemlenmiştir.

Sentezden sonra saflaştırılmış olan örneklerde modifiye edicilere ait karakteristik bantların görülmesi, söz konusu reaksiyonlarda modifiye edicilerin MMT üzerine adsorblandığını göstermektedir. Ayrıca MMT'ye ait 1030 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik referans kabul edilerek modifiye edicilere ait piklerin şiddetleri ölçülmüş, referans pikin şiddetine oranlanarak elde edilen değerler MMT'ye bağlanan organik madde miktarının bir ölçüsü olarak değerlendirilmiştir. Bu şekilde elde edilen şiddet oranları ($T=I/I_o$) incelendiğinde artan konsantrasyonlar ile bağlanan organik madde miktarının da arttığı rakamsal olarak gösterilmiştir (Tablo 4.7).

MMT'nin ve modifiye killerin ısıl özellikleri TGA, DTA, DTG ve DSC analizleri ile incelenmiştir. MMT'nin azot atmosferi altında 20-800 °C arasında gerçekleştirilen TGA analizinde 4 adımda bozunduğu ve bozunmanın toplamda yaklaşık % 10 ağırlık kaybı ile sonlandığı görülmüştür.

200 °C'ye kadar olan kısımda serbest su ve tabakalar arası suyun 2 basamakta ayrıldığı görülmektedir.

Ağırlık kaybı 200-550 °C arasında çok az bir şekilde devam etmekte olup yaklaşık 550-800 °C arasında ise dehidroksilasyona bağlı ağırlık kaybı gözlemlenmektedir.

Tezde kullanılan modifiye edicilerin aynı şartlarda yaklaşık 200-550 °C civarında bozundukları bilinmektedir.

Organokillerin TGA-DTA grafikleri incelendiğinde yaklaşık 200-550 °C arasında genel olarak 3 adımda organik yapının bozunduğu izlenmektedir.

Organokillerde 800 °C'ye kadar meydana gelen toplam ağırlık kaybı modifiye edicinin türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak yaklaşık % 25-50 civarında gerçekleştiği görülmektedir.

Organokillerin inert atmosferde yaklaşık 200 °C'ye kadar nem ayrılması dışında kararlı olduğu gözlemlenmiştir.

Organik modifiye edicilerin bozundukları sıcaklık aralığı göz önüne alınarak, söz konusu organokillerin yapılan TGA analizlerinde, bağlı organik modifiye edici miktarları hesaplanmıştır.

Söz konusu sıcaklık aralığında kilde meydana gelen yaklaşık % 2'ler mertebesindeki ağırlık kayıpları için düzeltme yapılmıştır. Bu analiz sonucunda HDTMA için en fazla % 37,68, ODAC için en fazla % 41,01 ve 2M2HTAC için en fazla % 40,03 modifiye edicinin yapılan reaksiyonlar ile MMT'ye bağlandığı tespit edilmiştir.

Yapılan SEM incelemesinde; modifiye olmamış MMT ve organokil örneklerinin yüzey morfolojisi incelenmiştir. SEM görüntülerinde modifiye olmamış MMT'nin dalgalı ve kütlesel bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Organokil yüzeyinde ise; modifiye olmamış MMT'nin aksine, küçük ve kümeleşmiş parçacıkların yer aldığı görülmektedir. Modifikasyon reaksiyonlarının kil tabakaları arasındaki mesafenin artması yanı sıra yüzey morfolojisini de değiştirdiği tespit edilmektedir.
KAYNAKLAR

- GUGGENHEIM, S., MARTIN, R.T., 1995, *Definition of Clay and Clay Mineral*, Clay and Clay Minerals, 43 (2), 255-256
- ÇİNKU, K., 1999, Yazır (Trakya) Bentonitlerinin Boya Sanayinde Kıvamlaştırıcı Olarak Kullanılmak Üzere Hazırlanması Olanaklarının Araştırılması, 111 Sayfa, Y. Lisans Tezi, İ.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü
- BAILEY SW, Chairman (1980) Summary Of Recommendations Of AIPEA [Association Internationale Pour Lettuce Des Argyles] Nomenclature Committee On Clay. Am Mineral, 65: 1–7.
- 4. RIEDER M, CAVAZZINI G, D'YAKONOV YS, FRANK-KAMENETSKII VA, GOTTARDI G, GUGGENHEIM S, KOVA L PV, MÜLLER G, NEIVA AMR, RADOSLOVICH EW, ROBERT J-L, SASSI FP, TAKEDA H, WEISS Z, & WONES DR (1998) *Nomenclature Of Micas*. Clays Clay Miner, 46: 586-595
- 5. http://www.usgs.gov/
- http://www.up.ac.za/academic/civil/divisions/geotechnical/pgcourses/sgm782/them es/theme2/objectives2.html
- 7. PABUCCUOGLU, S., 2008, Polimer Nanokompozitler Ders Notlari, 1-90
- ULTRACKI, L.A., 2004, Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, Rapra Technology Limited, Lightning Source UK Ltd., 1-85957-485-8
- 9. http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/Montmorillonite.PDF
- 10. ÇİNKU, K., 2008, Aktivasyon Yöntemleri İle Bentonitten Su Bazlı Kıvamlaştırıcı Üretiminin Araştırılması, 296 Sayfa, Doktora Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
- 11. GRIM, R. E., 1968, Clay Mineralogy, 2nd ed., Mcgraw-Hill, New York
- 12. LUCKHAM, P.F., ROSSI, S., 1999, The Colloidal And Rheological Properties Of Bentonite Dispersion, Advances İn Colloidal And İnterface Science, 82, 43-92
- 13. HOFFMAN, U., ENDELL, K., WILM, D., 1933, Z.Kristallogr., 86, 340
- 14. GÜNGÖR, N., 1981, Bentonitik Kil Minerallerinin Yapı Ve Özellikleri Üzerine Değişebilen Katyonların Etkilerinin Fiziksel Yöntemlerle Incelenmesi, Doktora Tezi, 87 Sayfa, İ.T.Ü.
- IŞIK, K., 2006, Layered Silicate/Polypropylene Naocomposites, Master Of Science Thesis, İzmir Institude Of Technology

- LEE, S.Y., KİM, S.J., 2002, Delamination Behavior of Silicate Layers by Adsorption of Cationic Surfactants, Journal of Colloid and Interface Science 248, 231–238
- 17. AL-ANI, T., SARAPÄÄ, O., 2008, *Physical-Chemical Properties And Industrial* Uses, Clay and Clay Mineralogy, Geologian Tutkuskeskus
- 18. http://grunwald.ifas.ufl.edu/Nat_resources/silicates/silicates.htm
- ALEMDAR, A., 2001, Bentonit Ve Montmorillonit Dispersiyonlarının Reolojik, Viskoelastik, Kolloidal Özellikleri Üzerine Organik Ve İnorganik Tuzların Etkisi, Doktora Tezi, 111 Sayfa, İ.T.Ü.
- 20. ERDİNÇ, S.Ş., 1976, Bentonitlerin Metalurjik Uygulamaları Yönünden Araştırılması Ve Reşadiye Bentonitlerinin Bu Açıdan İncelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü.
- 21. RAY, S.S., OKAMOTO, M., 2003, Polymer Layered Silicate Nanokomposites: A Review From Preperation to Processing, Prog. Polym. Sci., 28, 1539-1641
- 22. HASMUKH, A.P., RAJESH, S.S., HARI, C.B., RAKSH, V.J., 2006, Nanoclays For Polymer Nanocomposites, Paints, İnks, Greases And Cosmetics Formulations, Drug Delivery Vehicle And Waste Water Treatment, Bull.Mater. Sci., 29, (2), 133-145,
- 23. ZANETTI, M., LOMAKIN, S., CAMINO, G., 2000, Macromol Eng., Vol.279, 1-9
- ZHU, L., CHEN, B., 2000, Sorption Behaviour Of P-Nitrophenol On The Interface Between Anion-Cation Organobentonite And Water, Environ. Sci. Technol., 34, 2997-3002
- 25. BERGAYA, F., THENG, B.K.G., LAGALY, G., 2006, *Handbook Of Clay Science*, First Edition. Elsevier.
- 26. BONCZEK, J. L., HARRIS, W. G., NKEDI-KIZZA P., 2002, Monolayer To Bilayer Transitional Arrangements Of Hexadecyltrimethylammonium Cations On Na-Montmorillonite, Clays and Clay Minerals, 50, 11-17
- 27. LAGALY, G., GONZALES, M.F., WEISS, A., 1976, Problems In Layer Charge Determination Of Montmorillonite. Clay Miner. 11, 173-187
- 28. XI, Y., DING, Z., HE, H., FROST, R.L., 2004, Structure Of Organoclays-An X-Ray Diffraction And Thermogravimetric Analysis Study, Journal Of Colloid And Interface Science, 277, 116-120

- 29. HE, H., FROST, R.L., BOSTROM, T., YUAN, P., DUONG, L., YANG, D., XI, Y., KLOPROGGE, J.T., 2006, *Changes In The Morphology Of Organoclays With HDTMA*⁺ *Surfactant Loading*, Applied Clay Science, 31, 262-271
- VAIA, R.A., TEUKOLSKY, R.K., GIANNELIS, E.P., 1994, Interlayer Structural Ad Molecular Environment Of Alkylammonium Layered Silicates, Chem. Mater. 6, 1017-1022
- 31. ALİG, I., STEİNHOFF, B., LELLİNGER, D., In In-Line Monitoring Of The Dispersion Of Nanofillers In Polymer Composites: Optical And Dielectric Spectroscopy, German Institute For Polymers
- 32. OH, T.K., 2004, The Effect Of Shear Force On Microstructure And Mechanical Property Of Epoxy/Clay Nanocomposite, Thesis (Master), University of Florida
- 33. SINGH, B., Polymer Clay Nanocomposite, University Of Mumbai,
- 34. KE, Y.C., STROEVE, P., 2004, Polymer-Layered Silicates and Silica Nanocomposites, Chapter 2, 104
- 35. VLASVELD, D. P. N., 2005, *Fibre Reinforced Polymer Nanocomposites*, Ph. D. Thesis, Technische Universiteit Delft
- 36. KOZAK, M., DOMKA, L., 2003, Adsorption Of The Quaternary Ammonium Salts On Montmorillonite, Journal Of Physics And Chemistry Of Solids, 65, 441-445
- 37. ZIDELKHEIR, B., ABDELGOAD, M., 2008, Effect Of Surfactant Agent Upon The Structure Of Montmorillonite X-Ray Diffraction And Thermal Analysis, Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, Vol. 94, 1, 181-187
- 38. XI, Y., MARTENS, W., HE, H., FROST, R.L., 2005, Thermogravimetric Analysis Of Organoclays Intercalated With The Surfactant Octadecy Trimethyl Ammonium Bromide, Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, Vol. 81, 91-97
- 39. KOZAK, M., DOMKA, L., SKRZYPCZAK, A., 2002, Adsorption Of The Quaternanry Ammonium Salts On Bentonite, Physicochemical Problems of Mineral Processing
- 40. CHEN, D., ZHU, J.X., YUAN, P., YANG, S.J., CHEN, T.H., HE, H.P., 2008, Preparation And Characterization Of Anion-Cation Surfactants Modified Montmorillonite, Journal Of Thermal Analysis Anf Calorimetry, Vol. 94, 841-848
- LOPEZ, D.G., MITRE, I.G., FERNANDEZ, J.F., MERINO, J.C., PASTOR, J.M., 2005, Influence Of Clay Modification Process İn PA6-Layered Silicate Nanocomposite Properties, Polymer 46, 2758-2765

- 42. XIE, W., GAO, Z., LIU, K., PAN, W.P., VAIA, R., HUNTER, D., SINGH, A., 2001, *Thermal Characterization Of Organically Modified Montmorillonite*, Thermochimica Acta, 339-350
- 43. SERRATOSA, J. M., RAUSELL-COLOM, J.A., SANZ, J., 1984, Charge Density And Its Distribution In Phyllosilicates: Effect On The Arrangement And Reactivity Of Adsorbed Species, Journal Of Molecular Catalysis, 27,225-234
- 44. BENSAN Aktifleştirilmiş Bentonit Sanayi ve Ticaret A.Ş
- 45. GONCALOĞLU, B. İ., *Volumetrik Analiz*, Çevre Kimyası 1 Dersi Laboratuvar Föyü, YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü,
- 46. SIRIMOĞLU, N., TALAY, A., ÖZIŞ, A., İŞLER, R., *Plastik Ambalaj Malzem Eleri İçin Uygulanan Kalite Kontrol Testleri*, Petkim Petrokimya Holding A.Ş.
- 47. 2009, *Türksan Yüksek Teknolojiler Ltd. Şti.* http://www.turksan.com/termal-analiz.html
- 48. http://www.webhatti.com/kimya/68819-kisaca-xrd.html
- 49. http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm
- 50. BRINDLEY, G. W., BROWN, G., *Crystal Structure Of Clay Minerals And Their X-Ray Identification*, Mineralogical Society, London
- 51. TEKİN, V.O., 2007, *Eş-Anlı Polimerizasyon İle Kil Modifikasyonu*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- 52. HASMUKH, A.P., RAJESH S.S., HARI, C.B., RAKSH, V.J., 2007, Synthesis And Characterisation Of Organic Bentonite Using Gujarat And Rajasthan Clays, Current Science, Vol.92, No. 7
- VAIA, R.A., TEUKOLSKY, R.K., GIANNELIS, E.P., 1994, Interlayer Structure And Molecular Environment Of Alkylammonium Layered Silicates, Chem. Mater., 6, 1017-1022
- 54. NAYAK, P.S., SINGH, B.K., 2007, Instrumental Characterization Of Clay By XRF, XRD And FTIR, Bull. Mater. Sci., Vol. 30, No. 3, 235-238
- 55. ZENG, Q., 2004, Fundamental Studies Of Organoclays And Polymer Nanocomposites, Thesis (Phd), The University Of New South Wales, Faculty Of Science And Technology School Of Materials Science And Engineering
- 56. HWU, J.M., JIANG, G.J., 2005, Preperation And Characterization Of PP-MMT Nanocomposites Generated By In-Situ Metallocene Catalyst Polymerization, Journal Of Applied Polymer Science, Vol. 95, 1228-1236

ÖZGEÇMİŞ

23.11.1982 tarihinde Edirne'de doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Uzunköprü, Yeniköy İlköğretim okulunda ve Uzunköprü Muzaffer Atasay Anadolu Lisesinde tamamladım. 2001 yılında Edirne Süleyman Demirel Fen Lisesinden, 2006 yılında da İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölmü'nden mezun oldum. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında yüksek lisansa başladım.

1,5 yıldır Novaplast Plastik San. ve Tic. A.Ş.'de Ar-Ge Mühendisi olarak görev yapmaktayım.