



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**EŞ-ANLI POLİMERİZASYON İLE KİL MODİFİKASYONU**

**Kimya Müh. Volkan Orhan TEKİN  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman  
Prof.Dr. Ahmet KAŞGÖZ**

**Haziran, 2007**

**İSTANBUL**

Bu tez çalışması, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

**Proje No: T-913**

## **ÖNSÖZ**

“Eş-anlı polimerizasyon ile kil modifikasyonu” konulu yüksek lisans tez çalışmam süresince ve tezin yazım aşaması boyunca bilgi ve deneyimleriyle bana büyük destek olan tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Ahmet Kaşgöz’e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Yüksek lisans tez çalışmam süresince gösterdikleri yardımlardan dolayı başta Sayın Doç.Dr. Hasine Kaşgöz ve Sayın Arş.Gör.Dr. Ali Durmuş olmak üzere tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı öğretim üyelerine ve analizlerim aşamasında büyük yardımlarını gördüğüm Sayın Arş.Gör. Serkan Emik, Sayın Yard.Doç.Dr. Gülin Pozan ve Sayın Nevra Ercan’a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca manevi desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Onur Balcı, Arzu Torlakoğlu, Filiz Kılıç ve Arş.Gör. Mehmet Koray Gök’e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca büyük özveriyle yıllarca destek olan sevgili aileme şükranlarımı sunarım.

**Haziran 2007**

**Volkan Orhan TEKİN**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	ix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>2</b>
2.1 POLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİ.....	2
2.1.1 Polimer/kil nanokompozitlerin bileşenleri.....	3
2.1.1.1 Polimer.....	3
2.1.1.2 Kil.....	3
2.1.1.3 Organo kil.....	6
2.1.2 Polimer/kil nanokompozitlerin yapısı.....	10
2.1.2.1 Mikro-kompozit yapısı.....	10
2.1.2.2 Dağılmış (exfoliated) yapısı.....	11
2.1.2.3 Aralanmış tabakalı (intercalated) yapısı.....	11
2.1.2.4 Karışık yapısı.....	12
2.1.3 Polimer/kil nanokompozitlerin üretimi.....	12
2.1.3.1 Eş-anlı (in-situ) polimerizasyon.....	12
2.1.3.2 Çözeltide harmanlama.....	13
2.1.3.3 Eriyik harmanlama.....	14
2.2 KİL MODİFİKASYONU.....	14
2.3 POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI.....	15
2.3.1 Katılma (Zincir) Polimerizasyonu.....	15

2.3.2 Kondenzasyon (Adım) Polimerizasyonu .....	16
2.4 POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ .....	16
2.5 KOPOLİMERİZASYON .....	17
2.6 KULLANILAN MONOMERLER VE POLİMERLERİ .....	19
2.6.1 Akrlamid (AAm) ve polimerleri .....	19
2.6.2 Vinil piridin ve türevleri .....	21
2.6.3 2-Dimetilaminoetil Metakrilat (DMAEM) .....	22
2.7 KİL MODİFİKASYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	23
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>28</b>
3.1 KİMYASAL MADDELER .....	28
3.2 KULLANILAN CİHAZLAR VE ALETLER .....	29
3.2.1 Etüv .....	29
3.2.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) .....	29
3.2.3 Termogravimetri (TG) .....	30
3.2.4 X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD) .....	30
3.3 DENEYSEL METODLAR .....	30
3.3.1 Kilin katyon değiştirme kapasitesinin (CEC) bulunması.....	30
3.3.2 Organo-kil hazırlanması.....	31
3.3.3 Kopolimer/kil kompozitlerinin sentezi .....	32
3.3.4 Total Monomer Miktarı Tayini .....	35
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>37</b>
4.1 TOTAL MONOMER MİKTARI TAYİNİ SONUÇLARI.....	37
4.2 FTIR ANALİZİ SONUÇLARI.....	38
4.3 XRD ANALİZİ SONUÇLARI.....	44
4.4 TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ SONUÇLARI.....	51
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>61</b>
5.1 TEZ ÇALIŞMASININ DEVAMI İÇİN PLANLAR / ÖNERİLER .....	64
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>65</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>71</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Simektit grubu killerin tabaka yapısı.....	5
Şekil 2.2	: Org-kil tabakalarının yığılması ile oluşan kil partiküllerinin SEM fotoğrafları.....	7
Şekil 2.3	: Katyonik yüzey aktiflerin kil tabaka yüzeylerinde tutulumu.....	8
Şekil 2.4	: Kil tabakaları arası mesafenin kullanılan yüzey aktifin C sayısı ile değişimi.....	9
Şekil 2.5	: Organo-kil hazırlamada kullanılan yüzey aktif madde miktarına göre (xCEC) kil tabakaları arası mesafenin (Å) değişimi.....	9
Şekil 2.6	: Polimer/kil nanokompozitlerinin yapısı.....	10
Şekil 4.1	: Kil ve organo-kile ait FT-IR spektrumları.....	38
Şekil 4.2	: AAm/DMAEM kullanılarak elde edilen kopolimer ve farklı oranlarda kil ile hazırlanan ürünlere ait FT-IR spektrumları.....	39
Şekil 4.3	: AAm/DMAEM kullanılarak elde edilen kopolimer ve farklı oranlarda org-kil ile hazırlanan ürünlere ait FT-IR spektrumları.....	41
Şekil 4.4	: AAm/2VP kullanılarak elde edilen kopolimer ve farklı oranlarda kil ile hazırlanan ürünlere ait FT-IR spektrumları.....	42
Şekil 4.5	: AAm/2VP kullanılarak elde edilen kopolimer ve farklı oranlarda org-kil içeren ürünlere ait FT-IR spektrumları.....	43
Şekil 4.6	: Kil ve org-kile ait X-Işını kırınım desenleri.....	44
Şekil 4.7	: Hekzadesil-trimetilamonyumbromür (HDTMA) molekülünün boyutlarının şematik gösterimi.....	45
Şekil 4.8	: Hazırlanan org-kilin tabakaları arasında oktadesil amin (ODA) moleküllerinin yerleşimi için öngörülen yalancı üç tabaka (pseudo trilayer) modeli.....	46
Şekil 4.9	: AAm ve DMAEM ile hazırlanan farklı oranlarda kil içeren kopolimerlerin X-Işını kırınım desenleri.....	47
Şekil 4.10	: AAm ve DMAEM ile hazırlanan farklı oranlarda org-kil içeren kopolimerlerin X-Işını kırınım desenleri.....	47
Şekil 4.11	: AAm ve 2-VP ile hazırlanan farklı oranlarda kil içeren kopolimerlerin X-Işını kırınım desenleri.....	48
Şekil 4.12	: AAm ve 2-VP ile hazırlanan farklı oranlarda org- kil içeren kopolimerlerin X-Işını kırınım desenleri.....	49
Şekil 4.13	: Org-kilin TGA eğrisi.....	51
Şekil 4.14	: AAm/DMAEM ve AAm/2-VP kopolimerlerinin TGA eğrileri.....	52
Şekil 4.15	: Org-kil, AAm/DMAEM ve AAm/2-VP kopolimerlerinin DTG eğrileri.....	52
Şekil 4.16	: AAm/DMAEM kopolimerinin ve farklı oranlarda kil kullanarak hazırlanan AAm/DMAEM kopolimerlerinin TGA eğrileri.....	53
Şekil 4.17	: AAm/DMAEM kopolimerinin ve farklı oranlarda kil kullanarak hazırlanan AAm/DMAEM kopolimerlerinin DTG eğrileri.....	54

<b>Şekil 4.18</b>	: AAm/DMAEM kopolimerinin ve farklı oranlarda org-kil kullanarak hazırlanan AAm/DMAEM kopolimerlerinin TGA eğrileri.....	54
<b>Şekil 4.19</b>	: AAm/DMAEM kopolimerinin ve farklı oranlarda org-kil kullanarak hazırlanan AAm/DMAEM kopolimerlerinin DTG eğrileri.....	55
<b>Şekil 4.20</b>	: AAm/2-VP kopolimerinin ve farklı oranlarda kil kullanarak hazırlanan AAm/2-VP kopolimerlerinin TGA eğrileri.....	56
<b>Şekil 4.21</b>	: AAm/2-VP kopolimerinin ve farklı oranlarda kil kullanarak hazırlanan AAm/2-VP kopolimerlerinin DTG eğrileri.....	56
<b>Şekil 4.22</b>	: AAm/2-VP kopolimerinin ve farklı oranlarda org-kil kullanarak hazırlanan AAm/2-VP kopolimerlerinin TGA eğrileri.....	57
<b>Şekil 4.23</b>	: AAm/2-VP kopolimerinin ve farklı oranlarda org-kil kullanarak hazırlanan AAm/2-VP kopolimerlerinin DTG eğrileri.....	57
<b>Şekil 4.24</b>	: AAm/DMAEM ve AAm/2-VP ile hazırlanan kopolimer ürünlerin yarı bozunma sıcaklıklarının bileşimdeki kil oranı ile değişimi.....	60
<b>Şekil 4.25</b>	: AAm/DMAEM ve AAm/2-VP ile hazırlanan kopolimer ürünlerin yarı bozunma sıcaklıklarının bileşimdeki org-kil oranı ile değişimi.....	60

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 3.1</b>	: Kullanılan kilin kimyasal analizi ve fiziksel özellikleri.....	28
<b>Tablo 3.2</b>	: Akrilamidin fiziksel özellikleri.....	29
<b>Tablo 3.3</b>	: DMAEM, 2-VP ve ODA'nin fiziksel özellikleri.....	29
<b>Tablo 3.4</b>	: AAM / DMAEM kopolimer/kil kompozitlerine ait ürün bileşimleri....	35
<b>Tablo 3.5</b>	: AAm/2-VP kopolimer/kil kompozitlerine ait ürün bileşimleri.....	35
<b>Tablo 4.1</b>	: Farklı oranlarda kil ve org-kil içeren kopolimerlerin % dönüşüm değerleri.....	37
<b>Tablo 4.2</b>	: Kil, org-kil ve farklı oranlarda kil / org-kil ile hazırlanan kopolimer ürünlerin XRD analizi sonuçları.....	50
<b>Tablo 4.3</b>	: Org-kil ve farklı oranlarda (%) kil, org-kil ile hazırlanan kopolimer ürünlerin yarı bozunma sıcaklığı ve toplam ağırlık kaybı değerleri.....	59



## SEMBOL LİSTESİ

<b>a</b>	: örnek çözelti sarfiyatı
<b>b</b>	: şahit çözelti sarfiyatı
<b><math>d_{001}</math></b>	: kil tabakaları arası mesafe (nm)
<b><math>E</math></b>	: başlangıçtaki toplam monomer miktarı (ekg )
<b>E</b>	: Young modül
<b>f</b>	: faktör
<b><math>G'</math></b>	: saklanan modül (storage modulus)
<b>k</b>	: reaksiyon hız sabiti
<b>[M]</b>	: monomer derişimi
<b><math>m_1</math></b>	: monomer-1
<b><math>m_2</math></b>	: monomer-2
<b>N</b>	: normalite
<b>R</b>	: reaksiyona girmemiş toplam monomer (ekg/lt)
<b><math>R^*</math></b>	: serbest radikal
<b><math>\lambda</math></b>	: dalga boyu
<b>r</b>	: reaktivite oranı
<b><math>T_{0,5}</math></b>	: termogravimetrede % 50 bozunma sıcaklığı
<b><math>T_g</math></b>	: camsı geçiş sıcaklığı
<b><math>\theta</math></b>	: tarama açısı

## ÖZET

### EŞ-ANLI POLİMERİZASYON İLE KİL MODİFİKASYONU

Bu çalışmada, Balıkesir yöresinden alınmış olan kil ve oktadesilamin (ODA) ile modifiye edilmiş org-kil, akrilamid/N,N-dimetilaminoetilmetakrilat (AAm/DMAEM) ve akrilamid/2-vinilpiridin (AAm/2-VP)'in eş anlı polimerizasyonu ile modifiye edilmiş ve elde edilen ürünlerin bazı fiziksel özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

Hazırlanan örneklerin, yapısal ve fiziksel özellikleri, Fourier-Infrared Spektroskopi (FTIR), X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ile incelenmiştir.

FTIR spektrum analizleri kil yapısı içerisinde, kullanılan monomerleri içeren kopolimerlerin oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca, org-kil kullanılarak hazırlanan örneklerin analizinde ODA'ya ait absorpsiyon tepeleri ile kopolimerlerin absorpsiyon tepelerinin, yapısal benzerlikleri nedeni ile, kesin bir şekilde ayırt edilememesine rağmen yapıda az miktarda da olsa ODA kaldığı düşünülmektedir.

Kil ve org-kil kullanılarak hazırlanan örneklerin XRD analizlerinde, farklı oranlarda kil ile AAm/DMAEM kullanılarak hazırlanan ürünlerde düşük kil oranlarında yapının genel olarak dağılmış yapıda olduğu, yüksek kil oranlarında ise dağılmış ve aralanmış karışık bir yapının söz konusu olduğu görülmüştür. AAm/2-VP kullanılarak hazırlanan ürünlerde ise, kilin  $d_{001}$  tabakaları arasındaki mesafenin AAm/DMAEM kopolimer ürünlere göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Kilin  $d_{001}$  mesafesi 1.2 nm iken bu değer, dağılmış yapı haricindeki ürünlerde ~ 1.25-2.20 nm arasında değişmektedir.

Ürünlerin TG analiz sonuçlarından, ürünlerin çok kademeli bozunma gösterdiği, ayrıca AAm/2-VP kullanılarak hazırlanan örneklerde ısı kararlılığının, AAm/DMAEM ile hazırlanan örneklerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra, kil kullanılarak hazırlanan örneklerde ısı kararlılığının org-kil kullanılarak hazırlanan örneklerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun da org-kil ile hazırlanan ürünlerde kalmış olabilecek ODA'dan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. TG analizleri, örneklerdeki kil oranı arttıkça ısı kararlılığının arttığını, bu artışın özellikle org-kil yerine modifiye edilmemiş kil kullanılması durumunda daha belirgin olduğunu da göstermiştir.

## **SUMMARY**

### **CLAY MODIFICATION by SIMULTANEOUS POLYMERIZATION**

In this study, a clay originated from Balikesir region and its organically ion exchanged form (org-clay) by octadecyl amine (ODA) was modified by in-situ polymerization of Acryamide/N,N-dimethyl aminoethyl methacrylate (AAM/DMAEM) and Acryamide/2-vinyl pyridine (AAM/2-VP) monomer pairs. Some structural and physical properties of the samples were investigated in detail.

Structural and physical properties of the samples were examined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) and Thermogravimetric Analysis (TGA).

FTIR study showed that copolymer structures were formed into clay galleries. Yet the characteristic absorption peaks of octadecyl amine (ODA) and copolymers were not individually identified clearly due to their structural similarity, it could be assessed that organic groups (ODA) might be remained onto clay layers based on the FTIR characterization of the samples prepared with the org-clay.

It was obtained from the XRD analysis of the samples that low amount of clay loaded samples of AAM/DMAEM series copolymers having various clay amount showed mainly exfoliated structure. On the other hand, high clay loaded samples showed intercalated/exfoliated mixed structure in this series. It was found that intergallery spacings ( $d_{001}$ ) of clay were lower for the AAM/2-VP samples than those of AAM/DMAEM counterparts. While the values of  $d_{001}$  is about 1.2 nm for the natural clay, it is found to be between 1.25-2.20 nm for the intercalated samples.

TGA study indicated that the samples showed degradation with multiple steps. It was also found that the thermal stability of samples series prepared by using of AAM/2-VP was higher than those of AAM/DMAEM series. Moreover, thermal stability of the samples prepared with the natural clay was higher than those prepared with org-clay. This result could be attributed to low thermal stability of organic amine groups which might be remained into clay galleries. TGA results implied that thermal stability of the samples increased with the increasing of clay amount in the sample composition. This behavior is more pronounced in the samples prepared with natural clay.

## 1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, son yıllarda çok sayıda bilimsel çalışmaya konu olmuş nanokompozitlerin, polimer alanındaki bir uygulaması incelenmiştir. Çalışmada, akrilamid (AAm)/dimetilaminoetil metakrilat (DMAEM) ve akrilamid (AAm)/2-vinilpiridin (2-VP)'in çözelti polimerizasyonu yöntemi ile, farklı oranlarda doğal kil ve organokil kullanılarak, eş-anlı polimerizasyon ile nanokompozitleri hazırlanmış ve elde edilen ürünlerin bazı yapısal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, kullanılan monomerlerin türü ve mol oranları, bileşimdeki kil miktarı ve kullanılan kilin türü gibi parametrelerin ürünlerin yapısına ve fiziksel özelliklerine etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda akrilamid (AAm) ana monomer ve dolgu maddesi olarak ise fiziksel saflandırılmış ve organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kullanılmıştır. İkinci monomer (*co-monomer*) olarak çifte bağa sahip metakrilat türevi olan dimetilaminoetil metakrilat (DMAEM) ve piridin türevi olan 2-vinil piridin kullanılarak, nanokompozit yapı oluşumuna etkileri incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

Termoplastik ve termoset polimerlere nano dolgu ilavesinin malzemeye, saf polimere ve klasik makro kompozitlere göre daha iyi mekanik ve ısıl özellikler sağlaması nanokompozitlere olan ilgiyi arttırmıştır. Yeni ve üstün fiziksel özelliklere sahip bir malzeme grubu olarak tanımlanan polimer nanokompozitlerin ortaya çıkışından itibaren, bu malzemelerin plastik endüstrisindeki önemi ve kullanımı hızlı bir şekilde artmaktadır.

İnorganik bir nanopartikül, yeni nanokompozitler geliştirmek için mükemmel kuvvetlendirici ve destek verici bir malzemedir. Bir polimerin yapı ve özelliklerinin inorganik nanopartiküllerden büyük ölçüde farklı olduğu bilinmektedir. Örneğin polimerler düşük özgül ağırlığa, mükemmel dielektrik özelliklerine ve yüksek dayanıklılığa sahiptirler, inorganik nanopartiküller ise yüksek sertliğe, iyi bir ısı dayanım özelliğine ve yüksek yüzey bağlanma enerjisine sahiptirler. Bundan dolayı, polimer ve inorganik partiküllerin birleştirilmesiyle daha üstün özelliklere sahip yeni nanokompozit malzemelerin eldesi mümkündür.

### 2.1 POLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİ

Polimer/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki çoğu iyileşme nano boyutlu kil tabakalarının dağılma derecesine (*aspect ratio*) bağlıdır [1]. Polimer/kil nanokompozitlerinin mekanik özelliklerindeki iyileşme için genellikle tabaka dağılımının (*exfoliation*) yüksek olması hedeflenir. Eş-anlı polimerizasyon ile hazırlanan epoksi, poliüretan ve polietilen teraftalat bazlı polimer-kil nanokompozitlerin yüksek akma gerilimi ve elastik modül (*Young's Modulus, E*) değerleri gösterdikleri tespit edilmiştir [2].

Nanokompozit hazırlamak için en temel yöntem, polimer ve organik olarak modifiye edilmiş (organik katyonlarla tabakalar arası genişletilmiş) kil mineralleri arasındaki uyumu içerir [1].

### 2.1.1 Polimer/kil nanokompozitlerin bileşenleri

#### 2.1.1.1 Polimer

Polimerler, genel anlamda çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makro molekül olarak tanımlanır. Polimer kelimesi çok anlamına gelen *poly-* ve tanecik, küçük parça anlamına gelen *-meros* kelimelerinden türemiştir. Monomer molekülleri polimerizasyon reaksiyonlarıyla polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce adet monomerdan gelen birim bulunabilir [3].

Polimer/kil nanokompozitlerinde termoplastik ya da termoset yapılı birçok polimer kullanılmıştır. Homopolimerler dışında çeşitli kopolimerler (blok kopolimer, rastgele kopolimer, aşıllı (*graft*) kopolimer vs.), termopolimer ve dendrimerlerin de çeşitli yöntemlerle kil nanokompozitlerinin hazırlandığı, yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır [4-9]. Polimer zincirlerinin polaritesi, kil tabakaları ile uyumunu ve ana yapı içinde tabaka dağılımını belirleyen en önemli yapısal etken olarak değerlendirilmektedir. Poliolefinler gibi apolar yapılı polimerlerin nanokompozitlerinin hazırlanmasında, kil tabaka yüzeylerinin çeşitli işlemlerle uygun fizikokimyasal özellikler kazanması ve polar yapılı yardımcı maddeler (*compatibilizer*, *interfacial agent*) kullanılması gerekmektedir.

#### 2.1.1.2 Kil

Kil mineralleri filosilikat (*phyllosilicate*) ailesine ait olup  $T_2O_5$  (T=Si, Al,  $Fe^{+3}$  vb.) bileşiminde iki boyutlu sürekli tetrahedral tabakalar içerirler. Tetrahedronlar paylaşamayan köşeleri tabaka dışına yönelmek üzere üç köşesini kendi aralarında paylaşarak tetrahedral tabakaları oluşturur. Tetrahedral birim yapı, içerisinde oktahedronların oluşturduğu oktahedral tabakalara ve katyonlara bağlıdır. İki türlü oktahedral tabaka bulunmakta olup, oktahedronların hepsinde veya üçte ikisinde katyon bulunmasına göre trioktahedral ve dioktahedral adını alır. Bir oktahedral tabaka ile bir tetrahedral tabakanın bağlanması ile oluşan yapıya 1:1 katmanı, oktahedral tabakanın iki

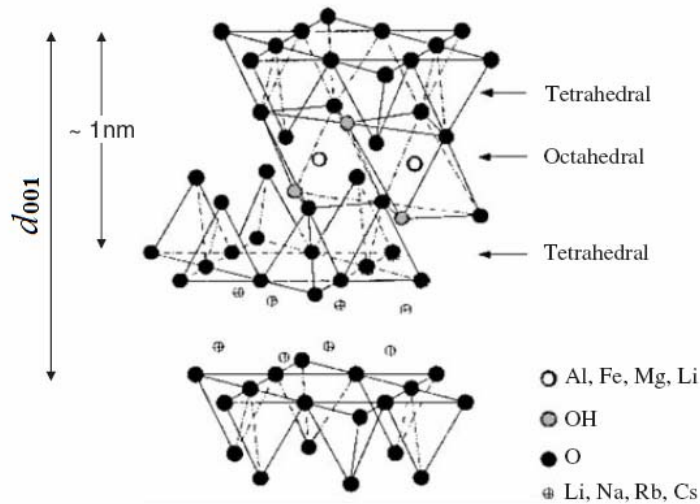
tarafına tetrahedral tabakaların bağlanması ile oluşan yapıya ise 2:1 katmanı adı verilir. Düzlem, tabaka, katman ve yapı birimi, katmanlı yapılarda gittikçe artan kalınlıklı kısımları belirleyen anlamda kullanılır [10].

1:1 veya 2:1 katmanlarının elektrik yükü bakımından nötr olmadığı yapılar vardır. Böyle yapılarda yük dengesi, katmanlar arasına giren katyonlarla sağlanır. Yapısı tam olarak açıklığa kavuşmamış olan katmanlar arası bağlar, kovalent ve iyonik yapıdaki katman içi bağlara göre oldukça zayıftır. Bu yüzden böyle yapılarda katmanlar arası katyonlar, çözeltiler yardımıyla kolayca yer değiştirebilirler. Filosilikatlar katman türüne (2:1 veya 1:1) katman yüküne ve katmanlar arasına giren birimlere göre sınıflandırılırlar. Alt sınıflandırma ise, oktahedral tabakaların dioktahedral veya trioktahedral olmasına, yapı birimlerinin istifleniş şekline ve kimyasal bileşimine göre yapılır. Kaolinit mineralleri, serpentin-kaolin grubu minerallerin dioktahedral alt grubuna ait olup, nötr 1:1 katmanından oluşur. Yüksüz olmaları nedeniyle kaolinitin katmanları arasına katyonlar giremez. Montmorillonit mineralleri ise, smektit grubu minerallerinin dioktahedral alt grubuna ait olup, nötr olmayan 2:1 katmanlı yapıya sahiptir. Birim hücreleri başına 0,2-0,8 katman yükü bulunan smektitler, katmanları arasına su veya diğer maddeleri alarak şişebilirler

Kil minerallerinden, kaolin, smektit, poligarskit ve sepiyolit dünyanın en önemli ve kullanışlı endüstriyel minerallerindendir. Bu önemli kil minerallerinin endüstrideki uygulamaları oldukça geniştir. Bu geniş aralık, killerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklarından kaynaklanmaktadır. Bu farklanmayı ise killerin yapısı ve bileşimi sağlamaktadır. Kaolin, smektit ve paligarskit-sepiyolit bileşimi ve yapısı, her biri temel yapısal bloklarında oktahedral ve tetrahedral tabakalar olmasına rağmen, çok değişiktir. Oktahedral ve tetrahedral tabakaların bileşimi ve düzeni, bu kil minerallerinin özelliklerindeki büyük ve küçük farklanmalarla açıklanır. Bu farklanmalar killerin uygulamalarını etkileyebilir. Kil minerallerinin dağılımı, şekli ve partikül boyutu en önemli fiziksel özelliklerindendir. Kil minerallerinin diğer önemli özellikleri yüzey karakteristikleri, kimyası, yüzey alanı ve yüzey yüküdür [11].

Smektitler, yüksek katyon değiştirme kapasitesi, şişme kapasitesi, yüksek yüzey alanı, güçlü adsorpsiyon ve absorpsiyon özelliklerinden dolayı, uygulamalarda oldukça geniş

yer tutmaktadırlar. Genişleyebilen killerde, en genel smektit kil montmorillonittir. Montmorillonit alüminyum yada magnezyum oktahedral tabakları saran, iki silika tabakaya sahiptir. Bu tabakalarda alüminyum ve magnezyum iyonları oktahedral şekilde 6 oksijene yada hidroksillere düzenlenir. Tetrahedral yapılarda silikonların alüminyum ile yer değiştirmesi, yada benzer şekilde alüminyum iyonlarının magnezyum iyonları ile yer değiştirmesinden dolayı montmorillonit tabakalar negatif şekilde yüklenir. Bu yüzden sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi katyonlar, mineral tabaka yüzeyine doğru, negatif yüklü tabakaları nötralize etmek için çekilir. Kil yüzeyi doğada hidrofilik haldedir. İnorganik katyonların hidrasyonundan dolayı, doğal killer organik bileşenler için etkisiz bir sorbent haline gelir [12]. Şekil 2.1’de 2:1 yapılı simektit grubu killerin tabaka yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1 Simektit grubu killerin tabaka yapısı

Kil mineralleri; amorf olanlar (Allofon grubu) ve kristalin olanlar şeklinde iki temel gruba ayrılmaktadır. Kristalin killer ise; aşağıda tanımlanan dört farklı tipte olabilmektedir [13].

I. İki tabakalı tipler (levha şeklinde yapılar bir adet silis tetrahedral tabakası ile bir adet alüminyum oktahedral tabakasından ibarettir).

a) Eşboyutlu olanlar (kaolin grubu)

kaolin, dikit, nakrit.



b) Uzanmış olanlar (halloysit gurubu)

II. Üç tabakalı tipler (levha şeklinde yapılar iki silis tetrahedral tabakasıyla bir adet merkezi dioktehdral veya trioktehdral tabakadan ibarettir).

a) Genişleyen şebeke yapılı olanlar (montmorillonit grubu)  
montmorillonit, sasonit, vb.

b) Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar (illit grubu)

III. Düzenli, karışık tabakalı tipler (farklı tiplerin değişken tabakalarının düzenli istifleridir).

Örn: klorit grubu.

IV. Zincir yapılı tipler (silis tetrahedral zincirleri birbiriyle, Al ve Mg atomları içeren hidroksiller ve oktahedral oksijen gruplarıyla bağlanır.)

Örn: sepiyolit grubu.

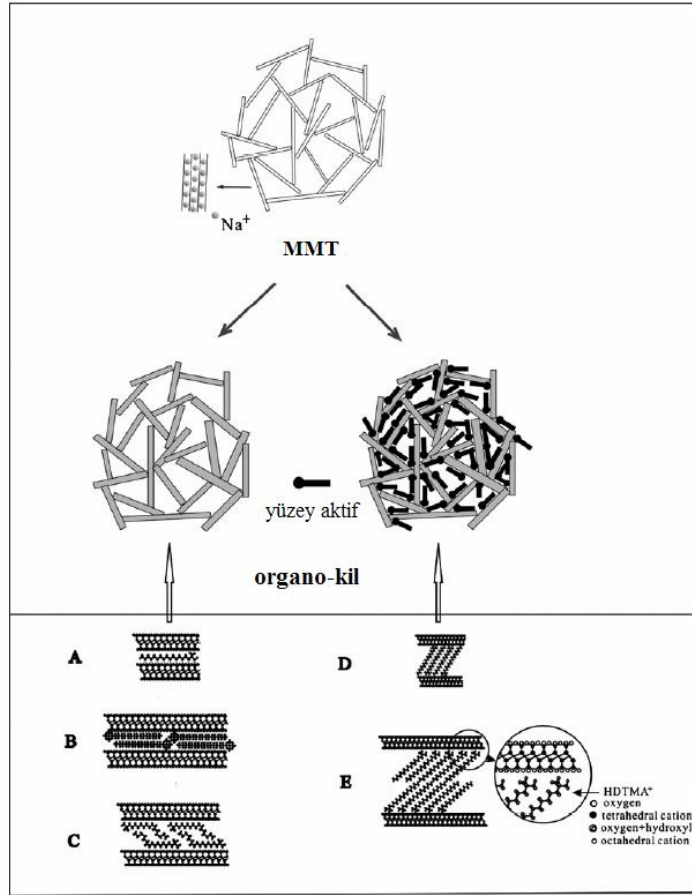
### 2.1.1.3 Organo kil

Organokil hazırlamada en genel işlem; çeşitli gruplar içeren, alkilamonyum kationları ile iyon değiştirme işlemidir. Organo-killer, kuaterner amonyum bileşikleri gibi kationik yüzey aktif maddelerin (*surfactant*) kil tabaka yüzeylerindeki negatif yük yoğunluğuna sahip merkezlerle etkileşimleri ile hazırlanmaktadır. Uzun zincirli alkil amonyum kationları kullanıldığı zaman, kil yüzeylerinde hidrofobik ortam oluşur. Modifiye edilmeyen kilin  $d_{001}$  tabakalar arası boşluk mesafesi oldukça küçüktür ve intergallery çevresi ise hidrofilitir. Killerin tabakaları arasına organik yüzey aktiflerin girmesi, tabaka yüzeylerini sadece hidrofiliten organofilitliğe dönüştürmekle kalmaz, tabakaların bazal boşluklarını da artırır. Organo-killer ayrıca sorbent olarak ve çeşitli organik bazlı sistemlerde (boya, reçine vs.) reolojik katkı malzemesi olarak da kullanılmaktadır [12]. Şekil 2.2' de, kil tabaka yığışımının oluşturduğu partiküllerin SEM fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 2.2 Org-kil tabakalarının yığılması ile oluşan kil partiküllerinin SEM fotoğrafları [14].

Montmorillonitin modifikasyonu için çeşitli alifatik aminler  $H-(CH_2)_n-NH_2$  kullanılmaktadır [15]. Bunların en çok kullanılanlarından bazıları; oktadesil amonyum (ODA), hegzadesil amonyum (HDMA) ve dodesil amonyum (DDA) bileşiklerinin klorür yada bromür tuzları olarak sıralanabilir. Kil tabakaları üzerinde alkil aminlerin adsorpsiyonu çalışmalarında, her bir tabaka yüzeyine ( $\sim 8 \times 10^{-15} m^2$ ) yaklaşık 100 alkil amin molekülünün tutunduğu hesaplanmıştır. Alkil amin bileşiklerinin tabakalar arasındaki konsantrasyonu ve zincir uzunluklarına bağlı olarak, tabakalar arası sıvı yada katı faz davranışı sergiledikleri tespit edilmiştir. Kullanılan organik amin bileşiğinin yapısına, zincir uzunluğuna ve tabaka yüzeylerindeki fiziksel tutulumuna (monolayer, bilayer yada parafin yapısı) bağlı olarak, tabakaların açılma/genişleme miktarı da değişmektedir. Tabaka aralarındaki uzun zincirli katyonların düzeni, zincir uzunluğuna, tabaka yüküne ve adsorplanan miktara bağlıdır [16]. Organik amin gruplarının tabaka yüzeyleri üzerinde/arasında farklı tutulumları Şekil 2.3’de şematize edilmiştir.

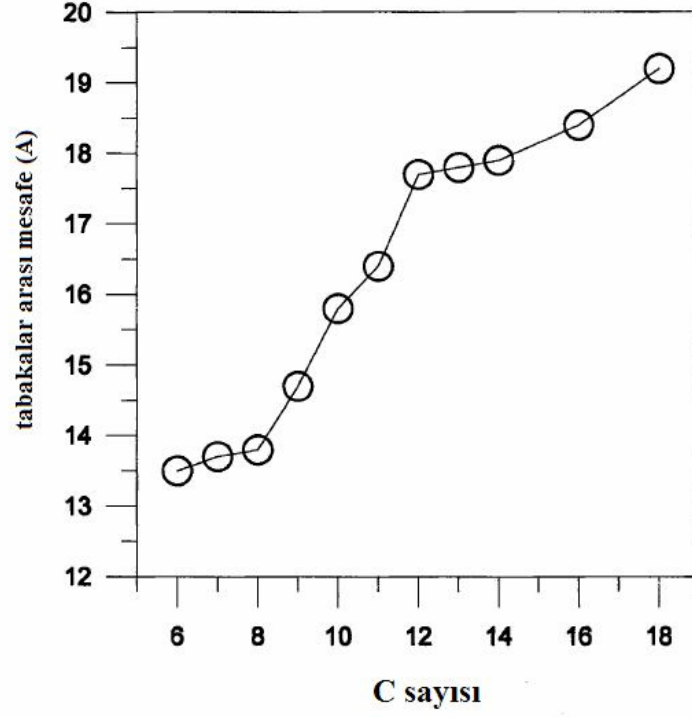


A: yatay tek tabaka (*monolayer*) model, B: yatay çift tabaka (*bilayer*) model  
 C: yalancı (*pseudo*) üç tabaka model, D: tekli paraffin model  
 E: çiftli paraffin model

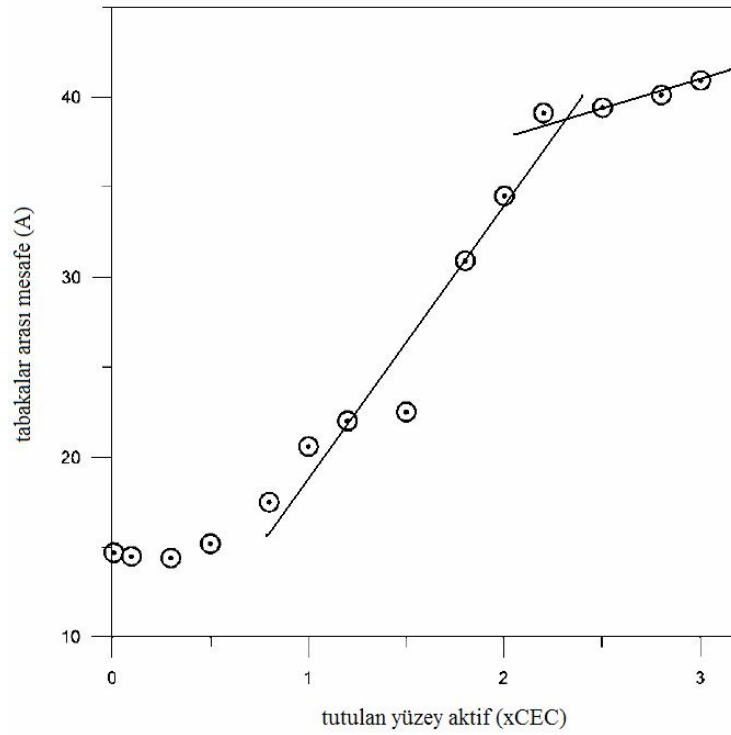
Şekil 2.3 Katyonik yüzey aktiflerin kil tabaka yüzeylerinde tutulumu [17].

Kullanılan birçok org-kil için tabakalar arası mesafe genellikle 1.5-2.5 nm arasındır. Buna bağlı olarak alkil zincirinin uzunluğu ile tabakalar arası boşluklar da artmaktadır. Şekil 2.4'de kullanılan yüzey aktif maddenin C sayısına göre, tabakalar arası mesafenin değişimi görülmektedir [18]. Ayrıca kilin kation değişirme kapasitesine eşdeğer (*Cation Exchange Capacity, CEC*) ya da bu değer üzerinde yüzey aktif madde kullanımının tabakalar arası mesafeyi oldukça etkilediği tespit edilmiştir [19]. Bu ilişki Şekil 2.5'de görülmektedir.

Eğer adsorplanan yüzey aktif madde miktarı kilin kation değişirme kapasitesinden az ise, bunun flokülasyona sebep olduğu bildirilmiştir.



Şekil 2.4 Kil tabakaları arası mesafenin kullanılan yüzey aktifin C sayısı ile değişimi

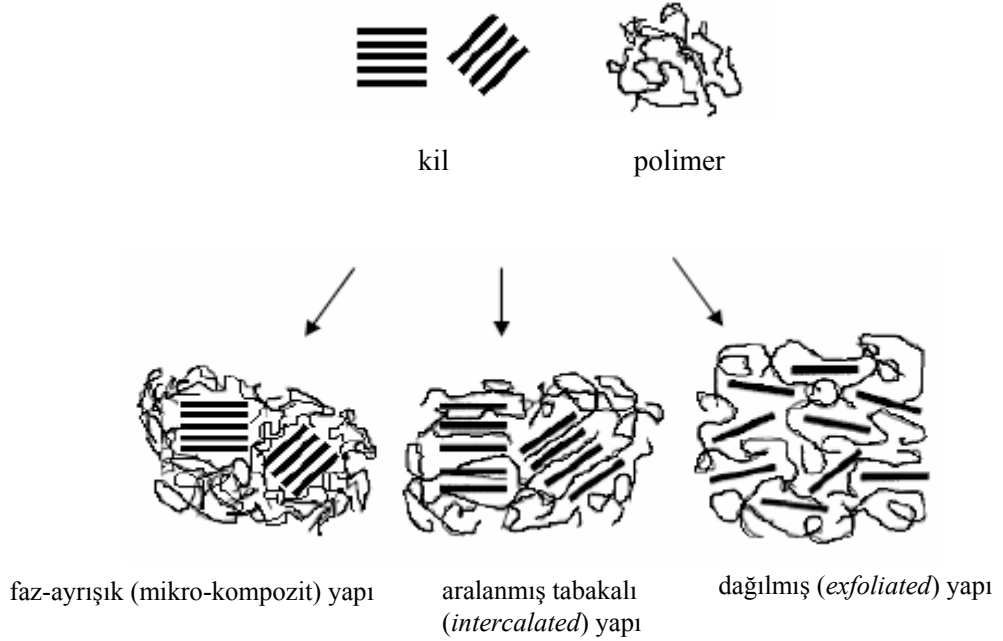


Şekil 2.5 Organo-kil hazırlamada kullanılan yüzey aktif madde miktarına göre (xCEC) kil tabakaları arası mesafenin (Å) değişimi

Organo-kil hazırlamada kullanılan bazı oligomerik modifikasyon bileşikleri, reaktif diamin gruplarına sahiptir ve bu diamin grupları çeşitli organik polimerlerle kopolimer oluşturmak için kullanılırlar. Oligomerik aminlerin organik modifiye edici olarak kullanılması ile ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır [20].

### 2.1.2 Polimer/kil nanokompozitlerin yapısı

Kil dağılımına bağlı olarak polimer/kil nanokompozitlerinde gözlenen üç farklı yapı bulunmaktadır. Bunlar faz-ayrışık (mikro-kompozit) yapı, tabakalar arası ya da aralanmış tabakalı nanokompozit yapı (*intercalated*) ve dağılmış ya da dağıtılmış (*exfoliated*) nanokompozit yapılarıdır [2]. Kil tabakalarının dağılım derecesine göre gözlenen bu yapıların şematik gösterimi Şekil 2.6'de görülmektedir. Ayrıca dağılmış ve aralanmış tabakalı yapıların birlikte gözlemlendiği karışık yapı da bulunmaktadır.



Şekil 2.6 Polimer/kil nanokompozitlerinin yapısı

#### 2.1.2.1 Mikro-kompozit yapı

Mikro-kompozit yapı, kil tabakalarının polimer yapı içinde dağılımının en düşük olduğu ve kil partikülleri ile polimer arasında faz ayrışmalarının bulunduğu kompozit yapıyı

tanımlamaktadır. Kil tabakalarının genişlemediği ya da dağılmadığı polimer/kil makro-kompozitlerinde polimer/kil arayüzey etkileşimleri de görece düşük olduğu için, malzemelerin fiziksel özelliklerinde kayda değer iyileşmeler sağlanamamaktadır. Hatta bazı durumlarda, makro-kompozitin özellikleri polimere göre kısmen daha da kötüleşebilmektedir.

#### 2.1.2.2 Dağılmış (*exfoliated*) yapı

Dağılmış (*eksfoliye*) nanokompozit yapı, polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığışım yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Polimerleri takviye eden minerallerin polimer yapı içinde dağılımı uzun yıllardır araştırılmaktadır [21]. Aktif olmayan ve dışarıdan konulan dolguların maliyet azaltma gibi basit işlevleri vardır. Bunların kimyasal yapıları; partikül boyutu, şekli, morfolojisi, dağılımı ve en önemlisi de maliyeti gibi değişkenlerden daha az önemlidir. Aktif dolgular, malzemeleri güçlendirir ve polimerle dolgu arasında uyum gerektirir ve bunu gerçekleştirmek için yüzey modifikasyon prosesine tabii tutulurlar. Kaolin, mika ve talk gibi killer, tabakalı yapıya sahip önemli konvansiyonel dolgulardır. Bunun aksine, nanokompozitlerin hazırlanmasında polimer yapı içinde kil tabakalarının, taktit ve interkalasyon ürünleri gibi büyük yığışımlar (*aggregat*) olmaksızın, tamamen dağılması yada eksfoliasyonu amaçlanmaktadır [22].

#### 2.1.2.3 Aralanmış tabakalı (*intercalated*) yapı

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı, nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapıdır.

Aralanmış tabaka yapılı materyalleri hazırlamak için başlıca iki yöntemden yararlanılır. Bunlar; direkt interkalasyon ve önceden interkalasyona tabii tutulmuş kil yüzeyleri üzerinde monomerlerin eş-anlı polimerizasyonudur [22]. İlk yöntemin uygulanması daha sınırlıdır çünkü, direkt olarak aralanmış tabakalı yapı oluşturacak olan monomer sayısı sınırlıdır. İkinci yöntem ise daha yaygındır fakat son polimerin yüksek molekül ağırlığının kontrolünün kaybedilmesi sonucunu doğurur. Çözelti içinde çözünmüş

polimer-kil süspansiyonlarından, iyi düzenlenmiş aralanmış yapı topluluğu oluşturan polimerler; polivinil alkol (PVA), polietilenoksit (PEO), polipirol, polivinil pirilidon (PVP), poliakrilik asit (PAA), polikaprolaktan, polietilen teraftalat (PET), polifenil vinil ve polistiren (PS) dir.

#### 2.1.2.4 Karışık yapı

Kil tabakalarının bir bölümü polimer içinde tamamen dağılmış halde iken (*exfoliated*) bir kısmı da polimer zincirlerinin tabaka aralarına difüzyonu ile genişlemiş fakat düzenli yapısını korumaktadır. Özellikle eriyik prosesleri ile hazırlanan poliolefin/kil nanokompozitlerinde en çok gözlenen morfolojik yapı tipidir.

### 2.1.3 Polimer/kil nanokompozitlerin üretimi

Polimer/kil (*tabakalı silikat*) nanokompozitler üç farklı yolla hazırlanabilir. Bunlar; eş-anlı polimerizasyon, çözeltide harmanlama ve eriyik harmanlama yöntemleridir [23].

#### 2.1.3.1 Eş-anlı (*in-situ*) polimerizasyon

Eş-anlı polimerizasyon yöntemi, polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan ilk metottur [24-26]. Bu yöntemde, öncelikle monomer veya monomerlerin uygun ortamda ve şartlarda (çözelti fazı vs.) kil tabakaları arasına difüzyonu sağlanır. Daha sonra kil tabakaları arasındaki monomer veya monomerlerin uygun reaksiyon şartları (sıcaklık, radyasyon vs.) ve/veya kimyasallar (başlatıcı sistemleri vs.) etkisiyle polimerizasyonu gerçekleştirilir. Böylece elde edilen polimerin, zincir büyüme reaksiyonları sırasında kil tabakalarını zorlayarak açması sağlanarak kil tabakalarının polimer matrisi içinde dağıtılması mümkün olmaktadır. Bu yöntem genellikle, polimetil metakrilat (PMMA), polistiren (PS), poliakrilatlar gibi radikal katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin nanokompozitlerinde kullanıldığı gibi, kondenzasyon reaksiyonları ile elde edilen poliesterlerin ve halka açılması polimerizasyonu ile elde edilen poliamidlerin nanokompozitlerinin üretiminde de kullanılmaktadır. Toyota araştırma grubunun hazırladığı ilk Naylon 6-kil nanokompoziti de, “kil tabakaları arasına monomer ( $\epsilon$ -kaprolaktam) difüzyonu ve eş anlı polimerizasyon” yöntemine göre hazırlanmıştır. Literatürde, poliolefin-kil nanokompozitlerinin in-situ polimerizasyon yöntemi ile eldesine ilişkin çalışmalar bulunmakla birlikte, genellikle karmaşık “dolgu-

reaksiyon sistemi-katalizör-proses” ilişkileri ve yöntemin zorluğu nedeniyle tercih edilmemektedir.

Eş-anlı polimerizasyonda en önemli nokta, dolgu maddesinin monomer içerisinde uygun şekilde dağılmasıdır. Bu da genelde partikül yüzeyinin modifikasyonunu gerektirir, çünkü dağılım sıvı ortamda, viskoz eriyikte olduğundan daha kolay olmasına rağmen, çökelme süreci daha hızlıdır [27].

Polimer kil nanokompozitlerin mümkün olan yapısının tarif edilmesinde 2 yapıdan bahsedilebilir. Birinci yapıda, düzenli dizilmiş, yığılmış çoklu tabakalar vardır. Bunlar silika kil tabakaları içerisinde, polimer zincirlerinin interkalasyonundan elde edilmektedir. İkinci yapı ise eksfolie edilmiş yapılardır. Bu yapılarda kil tabakaları bütün yapısal özelliklerini kaybeder ve sürekli olan polimer matriksi içinde mümkün olduğu kadar iyi şekilde dağılım gösterirler. Polimer kil nanokompozitlerinin eksfoliasyon derecesi ne kadar yüksek ise gösterdiği mekanik özellikler de o derece iyileşme gözlemlenmektedir.

#### 2.1.3.2 Çözeltide harmanlama

Çözeltide harmanlama ile polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanması yöntemi; polimer veya polimer çözeltisi içinde kil yada org-kilin karıştırılması, takiben çözücünün uzaklaştırılarak polimer/kil nanokompozitinin eldesi yöntemidir. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu, viskozitesi, karıştırma şartları, kil yada org-kilin çözücüye karşı davranışı gibi parametreler kilin dispersiyonu ve elde edilen nanokompozitin fiziksel özellikleri üzerinde etkilidir. Polimerlerin çözelti ortamında org-kil ile karıştırılmaları kil tabakaları arasında polimer zincirlerinin difüzyonu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımı için termodinamik açıdan en uygun proses olmasına karşın, ticari polimer şekillendirme yöntemlerine göre oldukça zor ve fazla miktarda organik çözücü kullanımı gerektirdiğinden ekonomik olmaması nedeniyle fazla tercih edilmemektedir [28].



### 2.1.3.3 Eriyik harmanlama

Polimerlerden doğrudan olarak aralanmış yapılar etme yollarından bir diğeri ise, eriyik harmanlama metodudur. Bu yöntemde organo-killer, ekstrüzyon prosesi ile polimerle birlikte ısıtılır[22]. Eriyikte harmanlama yöntemi, endüstriyel polimer işleme yöntemlerine uygunluğu açısından polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında en fazla tercih edilen yöntemdir.

## 2.2 KİL MODİFİKASYONU

Nanokompozitler en geniş anlamıyla iki veya daha çok bileşen içeren maddelerden en az bir tanesinin nano boyuta sahip olmasıyla tanımlanabilir. Kil minerallerinin tabaka kalınlığının 1 nm veya daha düşük olması önemlidir. Bu kil mineralleri farklı türlerdeki polimerlere, plastiklere ve reçine matrisine gelişmiş yapısal güçlülüğe sahip yeni nanokompozit malzemeler oluşturmak amacı ile katılır. Ayrıca bunlar, alev geciktirici katkılar yada suyun saflandırılması gibi değişik amaçlı kullanılabilir. Polimer nanokompozitler malzemelerin özelliklerini iyileştirir. Genellikle bu malzemelerin özelliklerindeki iyileşme, sadece düşük kil ağırlıklarında gözlenir. Daha yüksek oranlarda, kil minerallerinin tabakaları yada agglomeratları, cam ve talk gibi normal dolgular gibi davranırlar. Aspekt oranı (partikülün yanal boyutu/ kalınlık) malzemelerin özelliklerini arttırmak için anahtar parametredir. Partiküllerin tamamlanmamış exfoliasyonu, polimerlerin, kil tabakaları içerisine penetre olamamasına neden olur, bu durumda malzemelerin özelliklerinde iyileşme gözlenmez. Buradaki önemli nokta kil partiküllerinin matris içerisinde dağılmasıdır. İdeal olarak proses sırasında, her bir kil tabakası, istenen yararlı özellikleri verecek şekilde, polimer içerisinde düzenli bir şekilde disperse olmalıdır (exfoliasyon yada delaminasyon). Kil mineralleri ile apolar polimerlerin karışabilirliği, hidrate olmuş ara yüzey katyonlarının, katyonik surfaktan iyonları (alkil amonyum veya fosfor tuzları) ile iyon değiştirme yoluyla sağlanır [29].

Eksfoliye edilmiş polimer kil nanokompozitleri oluşturmak için en başarılı proses, monomerlerin polimerizasyonunun kil minerallerinin varlığında gerçekleştirilmesidir. Polimerizasyonu ilerletmek için şartların optimize edilmesi , polimer matriksi içinde kil tabakalarının düzenli dağılmasına neden olur. Polimerizasyon sırasında açığa çıkan

reaksiyon ısısı eksfolasyon için gerekli şartı sağlamış olur. Bu yüzden eksfoliasyon tabaka arasına difüzenmiş monomer miktarının artmasıyla ve kil yüzeyindeki tabaka yükünün azalmasıyla başarılmaktadır. Bu araştırmaya örnek naylon-polimer nanokompozitleridir. Öncelikle,  $\epsilon$ -kaprolaktam, andesilamonyum katyonları ile ön şişmesi ve iyon değiştirilmesi gerçekleştirilmiş montmorillonit içerisine interkale edilir. Azot gazı altında, 250°C'ye ısıtılarak poliamid-6'ya polimerize edilir. Diğer çalışmalarda da bu araştırma baz alınarak, naylon-PCN (polimer-kil nanokompozitler) hazırlanmasına benzer farklı tip killer kullanarak da çalışmalar yapılmıştır [22].

Organo-kil kullanılarak gerçekleştirilen diğer eş anlı polimerizasyonlar (emülsiyon, termal, foto, serbest radikal, vb.), poliakrilamid (PAAm), poliakrilonitril (PACN), PET, poliimid, PMMA, polipropilen, poliüretan, polistiren, epoksi reçineleri içeren tamamen eksfoliye polimer nanokompozitlerin oluşmasına katkı sağlar.

## 2.3 POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI

Makromoleküller, değişik kimyasal tepkimelerden yaralanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından;

*Kondenzasyon polimerizasyonu*

*Katılma polimerizasyonu*

adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Polimerleşmeye yatkın kimyasal maddeler, bu iki mekanizmadan birisini izleyerek katılırlar. Polimerizasyon mekanizmasının, özellikle polimerizasyonun zamana bağlı davranışının bilinmesi (polimerizasyon kinetiği) aranılan özellikleri taşıyan ve istenilen türde polimer üretimi açısından önemlidir [3].

### 2.3.1 Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Bu türde genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür vb. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur. Zincir polimerizasyonu serbest radikaller, iyonlar (katyon veya anyon) veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa bir süre sonra dahi

(0,1 saniye gibi) yüksek molekül ağırlığına ( $10^5 - 10^7$ ) ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok miktarda monomer vardır. Reaksiyon süresinin artmasıyla monomer-polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez [30].

### 2.3.2 Kondenzasyon (Adım) Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerin genellikle küçük bir molekül ayrılmasıyla (*kondenzasyon*) reaksiyona girmesi sonucu elde edilir. Kondenzasyon polimerizasyonunda en önemli koşul monomerlerin polifonksiyonel oluşudur. “-OH”, “-COOH”, “-NH<sub>2</sub>” gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler, esterleşme, amidleşme, vb. reaksiyonlarla, genellikle H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyla kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

## 2.4 POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

Polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir. Polimerizasyon reaksiyonlarında ortaya çıkan bu ısı, endüstriyel boyutta polimer üretiminde önemli problemlere neden olur. Özellikle zincir polimerizasyonunda, çok hızlı bir şekilde yüksek molekül ağırlığına çıktığı için, ortam viskozitesi hızla artar. Polimerlerin ısı iletkenlikleri de düşük olduğundan ısı transferi ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Bu nedenle endüstriyel boyutta polimer üretiminde özel önlemlerin alındığı prosesler kullanılır. Her polimerin reaksiyon mekanizması farklı olduğu için, başlama sıcaklığı, reaksiyon hızı, viskozite artışı vb. gibi parametreler dikkate alınarak uygun polimerizasyon prosesinin seçilmesi gerekir [30].

Polimerizasyon prosesleri başlıca dört grupta toplanarak incelenebilir.

- a-) Yığın (kütle veya blok) polimerizasyonu
- b-) Çözelti polimerizasyonu
- c-) Süspansiyon polimerizasyonu
- d-) Emülsiyon polimerizasyonu

## 2.5 KOPOLİMERİZASYON

İki ayrı maddenin fiziksel karışımından oluşan ürünler, bazı durumlarda, kendini oluşturan maddelerin saf hallerinden daha iyi özellikler taşıyabilmektedirler. Polimerler genelde birbirleriyle uyumlu değildirler ve fiziksel karışımlarda ayrı fazlar halinde bulunmaya eğilimlidirler. Buna karşın, uyumlu olmayan iki polimerin monomerlerinin bir polimer zincirinde birlikte bulunması(kopolimer) polimerin bazı özelliklerini geliştirebilir veya polimere yeni özellikler kazandırabilir. Kopolimer sentezinde kullanılan polimerizasyon yöntemi polimerlerin bileşimini etkileyebilmektedir. Kopolimerler, katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenebilir. Katılma polimerizasyonu, özellikle radikalik kopolimerizasyon, kopolimer sentezine en uygun yöntemdir [3].

İki yada daha fazla monomer birimlerinin ortak polimerleşme işlemine “kopolimerizasyon” denir. Kopolimer makromolekülü iki veya daha fazla monomer birimlerinin birbirlerine göre aynı veya farklı sayısal oranlarda bağlanması ile oluşmaktadır. Üstün fizikomekanik özellikler gösteren materyallerin hazırlanması amacı ile de kopolimerizasyon reaksiyonu kullanılır. Bu reaksiyon , kullanılan monomerlerin amaca uygun bir şekilde seçilmesi ile gerçekleştirilir. Kopolimerlerin yapısındaki monomerlerin oranları monomerlerin reaktifliklerine bağlı olarak geniş sınırlarda değişir [31].

Kopolimer bileşimi aşağıdaki şekilde belirlenebilir:



olduğu varsayılır. Burada,

$R_1^*$  ve  $R_2^*$  : büyüyen radikaller

$M_1$  ve  $M_2$ : monomer derişimi

$k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{22}$  : reaksiyon hız sabitleridir.

$M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin harcanma hızları için aşağıdaki denklemler;

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[R_1^*][M_1] + k_{21}[R_2^*][M_1] \quad (2.1)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[R_1^*][M_2] + k_{22}[R_2^*][M_2] \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir.

(2.1) ve (2.2) denklemlerini taraf tarafa bölmekle

$$d \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{k_{11}[R_1^*][M_1] + k_{21}[R_2^*][M_1]}{k_{12}[R_1^*][M_2] + k_{22}[R_2^*][M_2]} \quad (2.3)$$

bağıntısı elde edilir.

kararlı hal şartlarında  $R_1^*$  ve  $R_2^*$  radikallerinin konsantrasyonları sabit varsayılabilir.

$$k_{12}[R_1^*][M_2] = k_{21}[R_2^*][M_1] \quad (2.4)$$

bu denklemin sol tarafı  $R_1^*$  radikalinin kaybolma hızını, sağ tarafı radikalın oluşum hızını ifade eder. Bu bağıntıyı (2.3) denkleminde kullanarak,

$$d \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{(k_{11}/k_{22})[M_1]/[M_2] + 1}{(1 + k_{22}/k_{21})[M_2]/[M_1]} \quad (2.5)$$

biçiminde yazılabilir.

Denklemden;

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.6)$$

eşitlikleri ile tanımlanan  $r_1$  ve  $r_2$  parametreleri, monomerlerin reaktivite oranlarını gösterir ve kopolimerizasyon sabitleri adını alır.

## 2.6 KULLANILAN MONOMERLER VE POLİMERLERİ

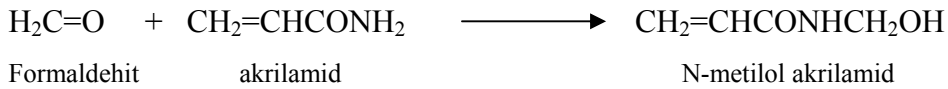
### 2.6.1 Akrilamid (AAM) ve polimerleri

Akrilamid [ $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ ], akrilonitrilin, asitle hidrolizini takiben nötralizasyonu ve filtrasyonu sonucunda elde edilen, molekül ağırlığı 71.08 g/mol, erime noktası  $85^\circ\text{C}$  olan, beyaz kristalize toz halde, su ve diğer polar çözücülerde çözünebilen, toksik bir maddedir. Bilindiği gibi çok kullanılan monomerlerden olan AAM'den genellikle suda redoks tipi başlatıcılar kullanılarak, serbest radikal polimerizasyonu ile poliakrilamid (PAAm) elde edilmektedir. Polimerizasyonda, değişik çözücülerin kullanılmasıyla genellikle polimerler çökerek ayrılır. Eğer ortam kuvvetli alkali ise, amid grupları karboksil grubuna hidroliz olabilir. Organik çözücüler içerisinde, kuvvetli alkali ortamlarda, akrilamidin polimerizasyonu ile, poli(alanin) elde edilebilir [32].

Akrilamid monomerinin diğer bazı fiziksel özellikleri ise şöyledir: Polimerizasyon ısı  $-19.8$  kcal/mol,  $30^\circ\text{C}$ 'deki yoğunluğu 1.122 g/ml,  $30^\circ\text{C}$ 'de çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü ise, başta en fazla su olmak üzere metanol, etanol, aseton, etilasetat, kloroform, benzen ve *n*-heptan şeklinde azalmaktadır. Katı halde depolandığı zaman nispeten kararlıdır. Akrilamid çözeltileri ise daha az kararlıdır, ancak bakır ve demir tuzları, N-fenil-naftilamin, cupferon ve bis(dimetil-tiyokarbamoil sülfid) gibi çeşitli polimerizasyon inhibitörlerinin kullanımı ile kararlı hale getirilirler [33].

Akrilamid; biri amid grubu, diğeri ise çifte bağ olmak üzere; iki reaktif merkez içerir, bundan dolayı amid grubunda veya çifte bağda reaksiyona girebilir.

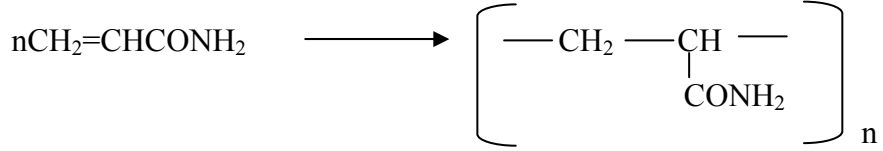
Akrilamid ile aldehytlerin bazik şartlar altındaki reaksiyonu, amid grubunun bir reaksiyonudur ve sonuçta alkoller elde edilir.



N-metilol akrilamid, ortama ilave edilen akrilamid ile asidik şartlarda N,N' metilenbisakrilamid ürününü verir. Bununla birlikte formaldehit ve akrilamidin asitli sulu ortamlarla karıştırılması suretiyle de metilenbisakrilamidler elde edilebilir.



Akrilamidin en önemli çifte bağ reaksiyonu katılma polimerlerinin elde edildiği katılma polimerizasyonlarıdır. Bu reaksiyon, başlatıcılar tarafından katalizlenir ve molekül ağırlığı birkaç binden, birkaç milyona değişebilen polimerler elde edilmektedir.



Ayrıca akrilamidin çeşitli tipteki kopolimerleri kolaylıkla hazırlanabilmektedir. Bunların molekül ağırlıkları benzer şartlar altında hazırlanan poliakrilamidden genelde daha düşüktür. Akrilamid kolayca stiren, metakrilat ve diğer akrilatlar ile serbest radikal polimerizasyonu üzerinden yürüyen kopolimerizasyon reaksiyonlarına da sokulabilmektedir. Ancak vinil tuzları ve  $\beta$ -süstitüe akrilik monomerleri ile kopolimerizasyonu çok zayıftır. Yine akrilamidin sodyum, organolityum bileşikleri ve alkoksitler gibi kuvvetli bazlarla başlatılan polimerizasyonunda ise poliamidler oluşur.

Poliakrilamid, gerek laboratuvarlarda ufak çapta ve gerekse büyük çapta genellikle akrilamid monomerinin uygun şartlar altında sudaki çözeltisinde serbest radikal polimerizasyonu mekanizmasına göre polimerizasyonundan elde edilmektedir. Akrilamid, doğrudan ısıtılmakla, yüksek radyasyon enerjisiyle, ultrasonik dalgalarla, ultraviyole radyasyonla ve suda çözünebilen ve şişebilen polimerler üretimini sağlayan iyonik polimerizasyon katalizörleriyle de polimerize edilmektedir.

Poliakrilamidin üretiminde en çok kullanılan yöntem olan sulu çözelti polimerizasyonunda başlatıcı olarak; peroksitler, persülfatlar, azo bileşikleri ve redoks çiftleri gibi serbest radikal başlatıcıları kullanılmaktadır. Reaksiyon ortamı akrilamidin sulu çözeltisidir. Ortamda bulunabilecek eser miktarda metal iyonları ve  $\text{O}_2$  başlama reaksiyonunu engelleyerek, polimerizasyonu engelleyebilir veya geciktirebilir. Bu nedenle düşük molekül ağırlıklı polimerin oluşumuna sebep olabilirler. Polimerizasyon kapları, paslanmaz çelik veya cam sırlıdır. Reaksiyon baştan itibaren vakum veya azot akımı gibi inert bir atmosfer altında gerçekleştirilir.

Polimerin molekül ağırlığı, başlatıcı konsantrasyonu, polimerizasyon sıcaklığı, zincir transfer vasıtaları ve farklı elektrolit konsantrasyonları ile çalışmak suretiyle kontrol edilebilir. Ağırlıkça %15 monomer konsantrasyonunun üzerinde, toplam polimerizasyon ısısı, sistemin kaynamasına neden olabilir. Kaynama, basınç altında çalışmakla önlenemez ya da serbest radikal oluşumu, reaksiyon ısısının uzaklaştırılmasını sağlayacak şekilde kontrol altında tutulur.

Sulu çözülden, yüksek molekül ağırlıklı katı polimer eldesi için kullanılan iki ana yöntem, termal tabaka kurutması ve çöktürmedir. Kurutma sistemi seçimi, poliakrilamidin molekül ağırlığına, kurutma boyunca gerçekleşen reaksiyonlara ve üretilen spesifik polimerin ısı hassasiyetine bağlıdır. Çöktürme yönteminde ise, belirli konsantrasyondaki reaksiyon karışımı, karıştırılan ve poliakrilamidi çözmeyen soğuk bir çözücü içerisine dökülmek suretiyle poliakrilamidin çökmesi sağlanır. Genellikle çözücü olarak metanol kullanılır, takiben süzülüp yıkanan polimer, vakum altında düşük sıcaklıkta kurutulur [34].

### 2.6.2 Vinil piridin ve türevleri

Piridin ( $C_5H_5N$ ), halkasında bir N atomu bulunan benzenin heterosiklik benzeridir. Bu bileşen ve türevleri, doğada oldukça yaygındır ve endüstriyel parfümeri ve tarım kimyasallarında kullanılmaktadır. Birçok alkaloid molekülleri içerisinde de piridin mevcuttur. Piridinin 3 monometil, 6 dimetil ve 6 trimetil türevi vardır. Monometil türevleri pikolin, dimetil türevleri lutidin ve trimetil türevleri ise kollidin olarak adlandırılır. Alkil piridinler ise en çok kullanılmakta olan piridin türevleridir [35].

Önemli alkil piridin türevleri; 2-metil-5-etil piridin (MEP), 2-metil-5-vinil piridin (MVP) ve 2-vinilpiridin'dir (2VP). MVP ve 2VP boya dirençli maddelerin, boyar maddelerle olan etkileşimlerinin artışında ve anyon değiştirici reçinelerin hazırlanmasında komonomer olarak kullanılmaktadır. Piridin, benzenden  $43^\circ C$  daha düşük sıcaklıkta erir ve  $35^\circ C$  daha yüksek sıcaklıkta kaynar. Bütün alkil piridinler oda sıcaklığında sıvıdır. 1-substitute piridinlerin erime noktaları 4-izomer, 3-izomer ve 2-izomer sırasıyla azalmaktadır. Piridin alkil substituentleri, molekül ağırlığındaki artışa bağlı olarak bileşiğin kaynama noktasını yükseltir. Piridin tamamen suda



çözünebilir.  $C_5H_5N \cdot 3H_2O$ ,  $92-93^\circ C$ ' de kaynar. Piridin ( $pK_a= 5$ ) amonyaktan ve alifatik aminlerden daha zayıf bir bazdır. 2- vinil piridin için  $pK_a$  değeri  $4.92 (25^\circ C)$ 'dir

### 2.6.3 2-Dimetilaminoetil Metakrilat (DMAEM)

2-Dimetilaminoetil metakrilat [ $CH_2=C(CH_3)-COOC_2H_4-N(CH_3)_2$ ], metakrilik asit ve esterlerinin alkali metaller veya kalsiyum hidroksit katalizörlüğünde dietanolamin ile  $60-80^\circ C$  de transesterifikasyonu ile elde edilmektedir. DMAEM homopolimeri, radikal polimerizasyon yöntemi ile, ilk defa 1940'larda hazırlanmış ve pigment dispersiyon maddesi olarak kullanılmıştır. Homopolimeri, genellikle suda çözelti polimerizasyonu ile hazırlanır. Yüksek molekül ağırlıklı ürünler elde etmek için, ortama sodyum fosfat ilave edilir. Ayrıca DMAEM hidroklorürün, suda azobileşiği-persulfat sistemiyle ve amonyumpersulfat- $Na_2SO_3$  sistemiyle polimerizasyonundan yüksek molekül ağırlıklı katyonik bir polimer elde edilir. DMAEM'nin tuzlu suda, peroksit başlatıcılar ile polimerizasyonundan, suda çözünen toz ve camsı görünüşlü, iyi flokülasyon özelliğine sahip polimeri hazırlanmıştır. Ayrıca sülfat asidi mevcudiyetinde de katyonik polimerler elde edilmektedir. Reaksiyon ortamı olarak, suyun tercih edilmesindeki ana sebeplerden birisi de, polimerizasyon hızının suda, diğer çözücülere oranla daha yüksek olmasıdır.

DMAEM, günümüzde çok yaygın şekilde, diğer polimerlerin özelliklerini değiştirmek için, bunların monomerleri ile çeşitli oranlarda reaksiyona girerek, kopolimerlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır [36, 37].

DMAEM'in akrilamid ile verdiği kopolimerler, başlıca suların arıtılmasında, flokülasyon ve filtrasyon yardımcısı olarak, homopolimerleri yapıştırıcı ve flokülant olarak, DMAEM-bütül akrilat kopolimerlerinin (DMAEM-co-BA) poliakrilamid harmanları, selüloz, kağıt sanayi atık sularının arıtılmasında, iyi bir flotasyon kimyasalı ve temizleme bileşiği olarak, akrilik asit-akrilamid ile terpolimerleri kil ve atık sular için flokülant olarak kullanılırlar. Ayrıca DMAEM-Akrilamid kopolimerlerinden kağıt yapımında akışkanlık özelliklerini ayarlamak amacıyla, amfolit veya katyonik poli(DMAEM)'den suda çözünen organik yapıdaki boyaların giderilmesinde, DMAEM sülfat-akrilamid kopolimerinin poli(DMAEM) metil klorür ile karışımından koagülant olarak yararlanılır.

## 2.7 KİL MODİFİKASYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu çalışma kapsamında kullanılan monomerler dikkate alındığında, polimer nanokompozitlerin çeşitli üretim yöntemleri ile hazırlanması, genellikle çapraz bağlı, suda şişen polimer/kil ve polimer/org-kil nanokompozitler üzerine yoğunlaşmaktadır.

Genel anlamda, yapılan literatür çalışmaları sonucu polimer nanokompozit malzemelerin üretimi ile ilgili çalışmaların 1990'ların başında başladığı görülmektedir. Bu konuda ilk çalışma, Japonya'da bulunan Toyota merkez araştırma laboratuvarlarında, çok düşük miktarlarda nano dolgular ilave edilerek, termal ve mekanik özelliklerinde gelişme göze çarpan naylon-6 nanokompozitler üzerine yapılmıştır [38].

Toyota'nın gerçekleştirdiği bu çalışmadan sonra, çok sayıda endüstriyel polimer için çalışmalar yapılmış ve halen yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu çalışmada kullanılan monomerlerle ilgili çalışmalar aşağıda verilmiş olup, bunlar genellikle direkt polimerlerin kullanımı veya monomerlerin kil ortamında polimerizasyonu şeklindedir, ancak kil oranları genellikle %10'nun altındadır.

Saito ve arkadaşları poli-2-vinilpiridin/silika ve poli-4-vinilpiridin/silika nanokompozitlerinin sentezi üzerinde çalışmışlardır. Bu amaçla, organik polimer ve silika nanokompozitler piridin, tetrahidrofuran (THF) ve dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüleri içerisinde, perhidropolisilan (PHPS) ve poli-2-vinilpiridin-2-hidroksietil metakrilat P(2VP-ko-HEMA), poli-4-vinilpiridin-2-hidroksietil metakrilat (4VP-ko-HEMA), kopolimerleri ile sentezlenmiştir. Polimer ve PHPS, piridin ve dimetil sülfoksit (DMSO) gibi çözücülerde harmanlandığında, kompozitlerin nano yapılarının çözücüye bağlı olmadığını PHPS ve HEMA besleme oranına bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Tetrahidrofuran (THF) gibi seçilmiş bir çözücü kullanıldığında kompozitlerin nano yapıları, küresel silika şeklindedir, bu da boyutun, harman oranından bağımsız olduğunu göstermiştir. PHPS'nin ve P4VP'nin piridin içerisindeki etkileşiminden dolayı PHPS'nin poli(4VP-ko-HEMA)'ya graft derecesi artırılmıştır. Kompozitlerin organik

kısımlarının  $T_g$ 'si gözlemlenememiştir. Isıl kararlılığın ise  $350^{\circ}\text{C}$ 'den  $420^{\circ}\text{C}$ 'ye yükseldiği gözlenmiştir [39].

Şen ve arkadaşları, farklı oranlarda kuaternize 4-vinil piridinin organo modifiye montmorillonit ile, 2-2-azoizobutitnil radikal başlatıcı varlığında eş anlı polimerizasyon yöntemi ile nanokompozit sentezini çalışmışlardır [40]. Organofilik montmorillonit ise, polimetilmetakrilat ve kuaternize poli-4-vinilpiridin'in (P4VP) farklı oranlarda kopolimerleri kullanarak elde edilmiştir. P4VP blok kopolimerlerinden elde edilen P4VP nanokompozitlerinde XRD piki gözlenmediğinden bu yapılar eksfoliyeye yapılar olarak adlandırılmaktadır. Bu yapıların, %1-2 gibi çok düşük ağırlıklarda montmorillonit ilavesi yapıldığında dahi yüksek depolama modülü ve yüksek ısıl kararlılık gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Fournaris ve arkadaşları, hidrojene 4-vinil piridinin montmorillonit varlığında polimerizasyonunu çalışmışlardır [41]. Mineralin katyon tutma kapasitesinin eşik değeri ile, yüzeyde tutulma derecesinin polimerizasyonu etkilediğini gözlemlemişlerdir. 4-VPH<sup>+</sup>X'in ağırlıkça %10 veya daha az sodyum montmorillonit varlığında, sulu çözeltisindeki eş-anlı polimerizasyonu ile oluşan montmorillonit/polielektrolit hetero yapıların eksfoliyeye olduklarını gözlemlemişlerdir. Polimerizasyon hızının aralanmış tabakalı montmorillonit varlığında daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu çalışmada, 4-VPH<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> ün tabakalar arası polimerizasyonu yüzeyde tutulma derecesinden oldukça etkilendiği ve montmorillonit yüzeylerinin 4-VPH<sup>+</sup> polimerizasyonunda 1, 6 polielektrolitinin oluşumunu hızlandırdığı tespit edilmiştir. Eksfoliyeye montmorillonit-polielektrolit hetero yapılar, 4-VPH<sup>+</sup>'nin ağırlıkça %10 dan az sodyum montmorillonit sulu dispersiyonlarından elde edilmiştir. Ayrıca, kilsiz gerçekleştirilen polimerizasyonla karşılaştırıldıklarında, eksfoliyeye montmorillonit yüzeylerin monomerin polimerizasyon hızını arttırdığı tespit edilmiştir.

Zhang ve arkadaşları, hidrojel/sepiyolit nanokompozitlerini, akrilik asit (AA), akrilamid (AAm) ve N,N-metilen bisakrilamid (NMBA) kullanarak çözelti polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir [42]. Bu araştırmacılar, bileşimdeki sepiyolit miktarı, çapraz bağ içeriği, başlatıcı miktarı, AA'in nötralizasyon derecesi ve AA/AAm mol oranının destile sudaki absorpsiyonu, tuz çözeltisindeki absorpsiyonlarının hidrojel/nanokompozitlerin

özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda, nanokompozit yapıdan ziyade kompozit yapıların elde edildiğini ve hidrojellerin şişme özelliğinin polimerizasyon şartlarına bağlı olduğunu ve kil ilavesi ile şişme derecesinin arttığını tespit etmişlerdir.

Yeh ve arkadaşları ise, suda çözünen poliakrilamid (PAAm) ve tabakalı montmorillonit kil içeren nanokompozit malzemelerin hazırlanması konusunda çalışmışlardır [43]. Bu çalışmada, akrilamid monomerinin hem kil tabaka modifikasyon ajanı olarak hem de reaktif monomer olarak kullanılması ve MMT kil tabakaları arasında difüzyonlanmış PAAm'in eş-anlı UV fotopolimerizasyonu ile kil tabakalarının poliakrilamid yapı içerisinde etkin bir şekilde dağıtılması sağlanmıştır. Bileşiminin malzemelerin termal kararlılığına ve optik geçirgenliğine etkilerini ve PAAm ve poliakrilamid-kil nanokompozit malzemelerin gaz-bariyer özelliklerini çalışmışlardır. Nanokompozitlerin termal bozunma sıcaklığının ve camsı geçiş sıcaklığı aralığının PAAm'e göre daha yüksek değerlere doğru kaydığı ve aralanmış tabakalı yapının, polimerlerin termal kararlılıklarını artırdığı görülmüştür.

Yoon ve arkadaşları sodyum montmorilloniti katyon değiştirme yöntemine göre, oligomerik polioksipropilamin türevleri ile modifiye etmişlerdir [44]. Organo modifiye montmorillonit (OA-MMT) tabakaları üzerindeki amin grupları içeriğini TGA yöntemi ile belirlemişler ve aminin yapısına bağlı olarak oligomerik amin miktarının ağırlıkça %4-40 arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca, OA-MMT'in tabakalar arası mesafesinin aminin yapısına ve miktarına bağlı olduğunu, molekül ağırlığı 2000 olan polioksipropildiamin ile OA-MMT'in  $d_{001}$  mesafesinin 45,3 Å olduğunu göstermişlerdir. OA-MMT kili kullanılarak çözücü içinde eş-anlı polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan Polistiren/MMT ve polimetilmetakrilat/MMT nanokompozitlerinin eksfoliyasyon yapıları ve termal kararlılıklarının iyileştiğini tespit etmişlerdir.

Rehab ve arkadaşları, poliüretan nanokompozitlerin eş-anlı polimerizasyon yöntemiyle sentezini çalışmışlardır. Bu çalışmada kullanılan organo kil, dietanolamin veya trietanolamin'in iyon değiştirme prosesiyle MMT kil tabakaları içerisine interkalasyonu yöntemiyle hazırlanmıştır [45]. Poliüretan organo-kil hibritleri, çeşitli diollerin organo-

killerin tabakaları arasına difüzyonu ve takiben diizosiyanatla reaksiyonlarıyla elde edilmiştir. MMT'in dağılmış yapılı nanokompozitlerin varlığını SEM ve XRD sonuçlarını ile kanıtlanmıştır. XRD sonuçlarına göre, MMT'in karakteristik piki olan  $d_{001}$  pikinin daha küçük  $2\theta$  değerlerine kaydığı bunun da MMT tabakalarının polimer yapı içinde homojen şekilde dağıldığının göstergesi olduğu belirtilmiştir. TGA sonuçlarına göre nanokompozitlerin, kil içermeyen poliüretana göre daha yüksek bozunma sıcaklığına sahip olduğu gözlenmiştir.

Zhao ve arkadaşları da, stiren, metil metakrilat (MMA), n-butil akrilat (BA) monomerlerini kullanarak çeşitli tipte polimer/kil nanokompozitleri eş-anlı atom transfer radikalik polimerizasyon (ATRP) yöntemi ile sentezlemiştir [46]. Bu çalışmada kuaterner amonyum tuzu ve 2-brom-2-metil propanat içeren ATRP başlatıcının kil tabakaları arasına difüzyonu sağlanarak, iyi tanımlanmış molekül ağırlığına ve dağılımına sahip polimerler üretilmiştir. Hazırlanan PMMA/kil nanokompozitlerinin ağırlıklı olarak dağılmış yapılar içerdiği, PS/kil nanokompozitlerin ise hem aralanmış tabakalı hem de dağılmış yapılar içerdiği tespit edilmiştir.

Meneghetti ve arkadaşları, PMMA/kil nanokompozitlerini emülsiyon ve eş-anlı polimerizasyon yöntemi ile sentezleyerek kısmen dağılmış ve kısmen aralanmış tabakalı karma yapılı nanokompozitler elde etmişlerdir [47]. Örneklerin DSC analizlerinde, kısmen dağılmış yapılı nanokompozitlerde camsı geçiş sıcaklığının ( $T_g$ ) 18 °C, aralanmış tabakalı yapıdaki ürünlerde ise 8°C arttığı belirlenmiştir. Ağırlıkça %10 kil içeren kısmen dağılmış yapılı ürünler emülsiyon polimerizasyonu ile, aynı kil oranındaki aralanmış tabakalı ürünler ise eş-anlı polimerizasyon yöntemi ile elde edilmiştir. Ürünlerin TGA analizlerinde ise, bozunma sıcaklığının emülsiyon ve eş-anlı polimerizasyon ile elde edilen nanokompozitler için 358 °C'den 382 °C'ye yükseldiği görülmüştür. Örneklerin reolojik testlerinde saklanan modül (*storage modulus, G'*) değerlerinin, kısmen dağılmış yapılarda, aralanmış tabakalı yapılara ve kilsiz polimere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasında ise, monomerler sulu ortamda, kil veya organo kil varlığında, eş-anlı polimerizasyon yöntemine göre polimerleştirilmiştir. Molce AAm/DMAEM ve

ağırlıkça kil/2-VP, org-kil/2-VP sabit oranda tutularak, başlangıç reaksiyon karışımındaki % kil veya % organo kil miktarı arttırılarak elde edilen ürünlerin TG analizi ile ısıl kararlılıkları, DTG analizi ile ürünlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları, kaç kademede bozdukları ve FT-IR analizi ile yapısal karakterizasyonu incelenmiştir. Ayrıca XRD analizi ile, elde edilen polimer/kil kompozit ürünlerin yapısı belirlenmiştir.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1 KİMYASAL MADDELER

Deneysel çalışmalarda, akrilamid (AAM, Merck), N-N dimetilaminoetilmetakrilat (DMAEM, Merck), 2-vinil piridin (2-VP, Merck), amonyum persülfat ( $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$  Merck), hidroklorik asit (HCl, Merck), tetrametiletilendiamin (TEMED, Merck), potasyum bromür (KBr, Carlo Erba), potasyum bromat ( $\text{KBrO}_4$ , Merck), potasyum iyodür (KI, Merck), boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  Merck), sodyum tiyosülfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Merck), nişasta (Merck), izopropil alkol (IPA, Merck), sülfat asidi ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Merck), oktadesil amin (ODA, Merck) ve destile su kullanılmıştır.

Kullanılan kil Balıkesir ili kaynaklı bir kil olup kimyasal analizi ve fiziksel özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan kilin kimyasal analizi ve fiziksel özellikleri

<u>Kimyasal Analizi</u>	$\text{SiO}_2$	% 61.6
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	% 19.4
	CaO	% 0.38
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	% 4.60
	MgO	% 2.26
	$\text{Na}_2\text{O}$	% 0.22
	$\text{K}_2\text{O}$	% 2.05
<u>Elek Analizi</u>	> 140 $\mu$	% 1
	140 -70 $\mu$	% 12
	70 – 40 $\mu$	% 10
	< 40 $\mu$	% 77
<u>Kızdırma Kaybı</u>		% 8.4

Çalışmada kullanılan monomerlerin ve organik amin bileşiğin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.2 ve 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.2: Akrilamidin fiziksel özellikleri

Molekül ağırlığı (g/mol)	71.08
Yoğunluğu (g/ml, 30 °C’de)	1.222
Sudaki çözünürlüğü (g/100ml)	215.5
Polimerizasyon ısısı (kcal/mol)	-19.8

Tablo 3.3: DMAEM, 2-VP ve ODA’nin fiziksel özellikleri

	DMAEM	2-VP	ODA
Görünüşü-Rengi	şeffaf	şeffaf	beyaz
Fiziksel hali (oda sıc.)	sıvı	sıvı	katı
Molekül ağırlığı (g/mol)	157.22	105.14	269.51
Yoğunluğu (g/ml, 25 °C’de)	0.933	0.97-0.98	0.86
Sudaki çözünürlüğü (g/l)	yüksek	27	düşük
Kaynama noktası (°C)	182-192	158-160	232

## 3.2 KULLANILAN CİHAZLAR VE ALETLER

### 3.2.1 Etüv

Hazırlanan kil, organo-kil bileşiklerinin ve polimerlerin kurutulması için Heraeus marka ASK 3 model etüv kullanılmıştır.

### 3.2.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Kullanılan monomerlerin, bunlardan elde edilen kopolimerlerin ve organik gruplarla modifiye edilmiş veya edilmemiş killerin FTIR spektroskopi analizlerinde Digilab marka Excalibur-FTS 3000 MX model Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi kullanılmıştır. FTIR analizleri, 1:200 oranında KBr ile seyreltilip öğütülen toz örneklerden hazırlanan tabletler ile gerçekleştirilmiştir.



### 3.2.3 Termogravimetri (TG)

Örneklerin ısıl bozunma davranışları, Linseis L81 ve Schimadzu TG-50 cihazlarında analiz edilmiştir. 15-20 mg örnek, platin kroze içinde oda sıcaklığından 700-750 °C' ye kadar 20 °C/dak ısıtma hızıyla hava akımı (50 ml/dak) altında ısıtılarak termal-oksidatif bozunma davranışları tespit edilmiştir. TGA sonuçları, örneklerin % ağırlık değerlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi şeklinde verilmiştir. Ayrıca TGA grafiklerinden türetilen DTG (*Differential Termogravimetry*) eğrileri de verilmiştir.

### 3.2.4 X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD)

Örneklerinin yapısal karakterizasyonunda, kil tabakalarının polimer içindeki dağılımlarının belirlenmesi ve org- kil tabakalarının arasındaki mesafenin ( $d_{001}$ ) hesaplanmasında geniş açılı X-Işını Kırınım Difraktometresi (*Wide Angle X-Ray Diffraction, WAXD*) yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan cihaz, Rigaku D/Max-220/PC XRD cihazıdır.

Cihazda 12kW Rigaku X-ray Generator (Cu) ışın kaynağı kullanılarak, 2° ile 20° ler arası 0.02° lik adımlarla taranmıştır. Örneklerin XRD analizlerinden, Bragg denklemi kullanılarak kil ve org-kil tabakaları arasındaki mesafeler ve tabakaların polimer yapı içinde dağılımları analiz edilmiştir. Bragg denklemi;

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilir ve denklemde  $\lambda$ , kullanılan x ışınının dalga boyunu (0.154 nm),  $\theta$  kristal faza ait pik değerinin ( $2\theta$ ) yarısını göstermektedir. Denklemden kil tabakaları arasındaki mesafeler ( $d_{001}$ ,  $d_{002}$ , vs.) hesaplanabilmektedir.

## 3.3 DENEYSEL METODLAR

### 3.3.1 Kilin katyon değiştirme kapasitesinin (CEC) bulunması

Kaynaklarda, killerin iyon değiştirme kapasitelerinin tayini için geliştirilmiş birçok yöntem bulunmaktadır [48-50]. Bu yöntemler genel olarak çeşitli organik iyonların kil

tabakaları üzerinde adsorplanması temeline dayanmaktadır ve deneysel olarak klasik adsorpsiyon çalışmaları ile hemen hemen aynıdır. Kullanılan yöntemler; amonyum asetat yöntemi, metilen blue yöntemi, bakır–amin kompleksleri yöntemleri vs. olarak sıralanabilir. Yapılan CEC analizleri sonucunda killerin katyon değiştirme kapasiteleri “mek/100 mg kil” yada ”mek/g kil” olarak verilir. Montmorillonitin de dahil olduğu simektit grubu doğal killerin katyon değiştirme kapasitelerinin genellikle 0.8–1.2 mek/g kil arasında değiştiği bilinmektedir. Bu çalışmada kilin katyon değiştirme kapasitesinin tesbitinde, literatürde de en pratik ve güvenilir yöntem olarak verilen  $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$  yöntemi kullanılmıştır [51].

Yöntemde, 1 gram kilin mavi renkli bakır-etilendiamin kompleks  $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$  çözeltisiyle karıştırılarak, katyonik kompleksin kil yüzeylerine iyon değişimi ile adsorpsiyonu ve üst fazda (*supernatant*) kalan Cu–kompleks’inin UV–Visible Spektrofotometresi ile tayini gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonda, kil örneklerinin doygunluk konsantrasyonlarına yakın kompleks konsantrasyonunda çalışmak için başlangıçta 1 gr kil için 3 mek  $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$  ilave edildiğinden, tutulan  $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$  miktarından kil örneklerinin CEC değeri hesaplanmıştır. Yapılan analiz sonucunda kullanılan kil için CEC değerinin yaklaşık 1.0 mek/g olduğu tesbit edilmiştir. Kilin CEC değerinin tam olarak bilinmesi, organo-kil örneklerinin hazırlanmasında ne kadar kile ne miktar katyonik yüzey aktif ilave edileceğinin hesaplanabilmesi için oldukça önemlidir.

### 3.3.2 Organo-kil hazırlanması

Kil, denemelerde kullanılmadan ve organo-kil hazırlamadan önce sıcak destile su ile, süspansiyonun üst fazındaki ince kil partiküllerinin ayrılarak kullanılmasını ve quartz gibi sert, camsı ve ağır safsızlıkların çöktürülerek uzaklaştırılmasını sağlamak amacıyla yıkanmıştır. Organo kil hazırlamak için, öncelikle 10 gr kil bir beher içerisinde 200 ml destile su ile karıştırılmıştır. Aynı bir beherde de 400 ml destile suyun içerisinde 5.39 gr oktadesilamin (kilin katyon tutma kapasitesinin 2 katı olacak şekilde) 70-80 °C’de tamamen çözününceye kadar ısıtılmış ve pH 2.5-3.0 olacak şekilde derişik HCl ile muamele edilerek kuaternize edilmiştir. Amin çözeltisi, kil süspansiyonuna ilave edildikten sonra karışım 70-80 °C’de 2 saat süre ile karıştırılmıştır. Elde edilen organo

modifiye kil (org-kil) süzülerek, sıcak destile su ile süzüntüde Cl<sup>-</sup> iyonları görülmeyene (AgNO<sub>3</sub> ile argentometrik tayin) ve nötral pH değerlerine gelene kadar yıkanmıştır. Süzülen org-kil, 60 °C’de etüvde kurutulmuştur.

### 3.3.3 Kopolimer/kil kompozitlerinin sentezi

**Deneme 1:** AAm/DMAEM mol oranı 5 olacak şekilde gerçekleştirilen denemede, toplam başlangıç reaksiyon karışımının %5’i (ağırlıkça) kadar kil kullanılmıştır. Erlen içerisinde 20 ml su, 2.90 gr DMAEM ve % 12’lik HCl ilave edilerek pH 2.5’a ayarlandıktan sonra 0.5 gr kil ilave edilerek 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Takiben bu karışıma 6.60 gr AAm ilave edilerek 1 saat daha karıştırma gerçekleştirilmiştir. Bu karışıma 2.2 ml TEMED (%25’lik sulu çözeltisi) ve 0.32 gr NH<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ilave edilerek 10 dakika boyunca N<sub>2</sub> gazı geçirilmiş ve polimerizasyon oda sıcaklığında 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimer izopropil alkol (IPA) içerisinde çöktürülerek etüvde 80 °C’de kurutulmuştur. Kurumuş ürünler öğütülmüştür.

**Deneme 2:** Kil oranı toplam başlangıç reaksiyon karışımının %30’u olacak şekilde deneme 1’ in deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 3:** Kil oranı toplam başlangıç reaksiyon karışımının %40’ı olacak şekilde deneme 1’ in deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 4:** Kil oranı toplam başlangıç reaksiyon karışımının %50’si olacak şekilde deneme 1’ in deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 5:** Kil oranı toplam başlangıç reaksiyon karışımının %60’ı olacak şekilde deneme 1’ in deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 6:** AAm/DMAEM mol oranı 5 olacak şekilde gerçekleştirilen denemede, toplam başlangıç reaksiyon karışımının %5’i (ağırlıkça) kadar ODA ile modifiye edilmiş kil (org-kil) kullanılmıştır. Erlen içerisinde 20 ml su, 2.90 gr DMAEM ve %12’lik HCl ilave edilerek pH 2.5’a ayarlanmıştır. Takiben erlene 0.5 gr org-kil ilave edilerek 1 saat boyunca karıştırılmış ve bu karışıma 6.60 gr AAm ilave edilerek 1 saat daha karıştırılmış ve 2.2 ml TEMED (%25’lik sulu çözeltisi) ve 0.32 gr NH<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ilave edilerek 10 dakika boyunca N<sub>2</sub> gazı geçirilmiştir. Polimerizasyon oda sıcaklığında 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün izopropil alkol (IPA) içerisinde çöktürülerek etüvde 80 °C’de kurutulmuştur. Kurumuş polimerler toz haline gelinceye kadar öğütülmüştür

**Deneme 7:** Org-kil oranı, toplam başlangıç reaksiyon karışımının %20'si olacak şekilde deneme 6'nın şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 8:** Org-kil oranı, toplam başlangıç reaksiyon karışımının %30'u olacak şekilde deneme 6'nın şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 9:** Org-kil oranı toplam başlangıç reaksiyon karışımının %40'ı olacak şekilde deneme 6'nın şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 10:** Org-kil oranı, toplam başlangıç reaksiyon karışımının %50'si olacak şekilde deneme 6'nın şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 11:** Deneme 1'in deney şartlarında, monomerler kil kullanılmaksızın polimerize edilmiş ve ürünler benzer şekilde saflandırılarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 12:** Kil /2-VP ağırlıkça oranı 9.52 olacak şekilde gerçekleştirilen denemede, toplam başlangıç reaksiyon karışımının %5'i (ağırlıkça) kadar kil ve kilin katyon tutma kapasitesi kadar 2-VP kullanılmıştır. Erlen içerisine 20 ml su, 0.053 gr 2-VP ve % 12'lik HCl ilave edilerek pH 2.5'a ayarlanmıştır. Erlene 0.5 gr montmorillonit ilave edilerek 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Takiben bu karışıma 9.44 gr AAm ilave edilerek 1 saat daha karıştırma gerçekleştirilmiştir. Bu karışıma 2,52 ml TEMED (%25'lik sulu çözeltisi) ve 0.377 gr  $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$  ilave edilerek 10 dakika  $\text{N}_2$  gazı geçirilmiş ve 50 °C'de su banyosunda 2 saat bekletilerek polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün izopropil alkol (IPA) içerisinde çöktürülerek etüvde 80 °C'de kurutulmuş ve polimerler toz haline gelinceye kadar öğütülmüştür.

**Deneme 13:** Kil oranı toplam başlangıç reaksiyon karışımının %20'si olacak şekilde deneme 12'nin deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 14:** Kil oranı toplam başlangıç reaksiyon karışımının %30'u olacak şekilde deneme 12'nin deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 15:** Kil oranı toplam başlangıç reaksiyon karışımının %40'ı olacak şekilde deneme 12'nin deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 16:** Kil oranı toplam başlangıç reaksiyon karışımının %50'si olacak şekilde deneme 12'nin deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 17:** Kil /2-VP ağırlıkça oranı 9,52 olacak şekilde gerçekleştirilen denemede, toplam başlangıç reaksiyon karışımının %5'i (ağırlıkça) kadar org-kil ve kilin katyon

tutma kapasitesi kadar 2-VP kullanılmıştır. kullanılmıştır. Erlen içerisinde 20 ml su, 0.053 gr 2-VP ve % 12'lik HCl ilave edilerek çözeltinin pH'ı 2.5'a ayarlanmış ve erlene 0.5 gr org-kil ilave edilerek 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Takiben bu karışıma 9.44 gr AAm ilave edilerek 1 saat daha karıştırma gerçekleştirilmiştir. Bu karışıma 2.52 ml TEMED (%25'lik sulu çözeltisi) ve 0.377 gr  $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$  ilave edilerek 10 dakika boyunca  $\text{N}_2$  gazı geçirilmiş ve  $50^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süre ile su banyosunda bekletilerek polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün izopropil alkol (IPA) içerisinde çöktürülerek etüvde  $80^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuş ve polimerler toz haline gelinceye kadar öğütülmüştür.

**Deneme 18:** Organo-kil oranı toplam başlangıç reaksiyon karışımının %20'si olacak şekilde deneme 17'nin deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 19:** Organo-kil oranı toplam başlangıç reaksiyon karışımının %30'u olacak şekilde deneme 17'nin deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 20:** Organo-kil oranı toplam başlangıç reaksiyon karışımının %40'ı olacak şekilde deneme 17'nin deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 21:** Organo-kil oranı toplam başlangıç reaksiyon karışımının %50'si olacak şekilde deneme 17'nin deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

**Deneme 22:** AAm/2-VP mol oranı 5 olacak şekilde gerçekleştirilen denemede, monomerler kil kullanılmaksızın polimerize edilmiştir. Erlen içerisinde 20 ml su, 2.18 gr gr 2-VP ve % 12'lik HCl ilave edilerek pH 2.5'a ayarlanmıştır. Erlene 0.5 gr org-kil ilave edilerek 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Takiben bu karışıma 7.32 gr AAm ilave edilerek 1 saat daha karıştırılmış, 2.33 ml TEMED (%25'lik sulu çözeltisi) ve 0.35 gr  $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$  ilave edilerek 10 dakika boyunca  $\text{N}_2$  gazı geçirilmiştir. Reaksiyon karışımı 2 saat  $50^\circ\text{C}$  su banyosunda bekletilerek polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün izopropil alkol (IPA) içerisinde çöktürülerek etüvde  $80^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuş ve polimerler toz haline gelinceye kadar öğütülmüştür.

Yapılan denemelere ait monomer bileşimleri, toplam başlangıç reaksiyon karışımı içerisindeki % kil ve org-kil oranları Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'te verilmiştir.

Tablo 3.4: AAm / DMAEM kopolimer/kil kompozitlerine ait ürün bileşimleri

Deneme No	m1 / m2 AAm/DMAEM (mol)	Kil / m2 (g / g)	Kil (%)	Org-kil (%)
11	5.0			
1	5.0	0.17	5	
2	5.0	1.40	30	
3	5.0	2.18	40	
4	5.0	3.29	50	
5	5.0	4.90	60	
6	5.0	0.17		5
7	5.0	0.81		20
8	5.0	1.40		30
9	5.0	2.18		40
10	5.0	3.29		50

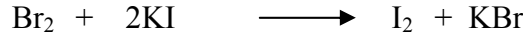
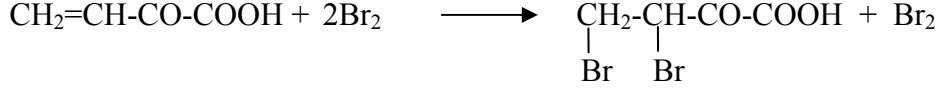
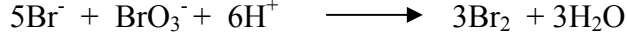
Tablo 3.5: AAm/2-VP kopolimer/kil kompozitlerine ait ürün bileşimleri

Deneme No	m1 / m2 AAm / 2VP (mol)	Kil / m2 (g / g)	Kil (%)	Org-kil (%)
22	5			
12	266.0	9.52	5	
13	55.0	9.52	20	
14	31.3	9.52	30	
15	19.6	9.52	40	
16	12.6	9.52	50	
17	266.0	9.52		5
18	55.0	9.52		20
19	31.3	9.52		30
20	19.6	9.52		40
21	12.6	9.52		50

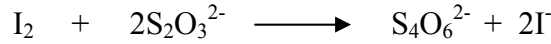
### 3.3.4 Total Monomer Miktarı Tayini

Polimerizasyon dönüşümünün belirlenmesi amacıyla, gerçekleştirilen denemelerden bazılarında polimerler çöktürüldükten sonra süzüntüde toplam monomer tayini yapılmıştır. Bu amaçla, kısaca bromat-bromür yöntemi olarak adlandırılan metod kullanılmıştır [52]. Polimerizasyona katılmayan toplam monomer, asidik ortamda bromat-bromür reaktifinin aşırısı ile reaksiyona tabi tutulmuş ve reaksiyona girmemiş

bromür iyodometrik olarak belirlenmiştir. Tayin yöntemine temel olan reaksiyonlar aşağıda verildiği gibidir:



Açığa çıkan iyod nişasta indikatörlüğünde tiyosülfat çözeltisi ile titre edildikten sonra miktarı belirlenerek % dönüşüm hesaplanmıştır.



Polimer izopropil alkolda çöktürülüp filtre edildikten sonra, süzüntü sıvısı destile su ile 1 lt' ye seyreltilmiştir. Çifte bağ tayini için her örnek süzüntüsünden 25 ml alınarak, 25 ml  $\text{Br}^- + \text{BrO}_3^-$  ve 5 ml 6N'lik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilave edilerek 20 dak beklenmiştir. Daha sonra 15 ml KI (% 20'lik) ilave edilerek taze hazırlanmış nişasta çözeltisi indikatörlüğünde 0.1 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ile titre edilmiştir. Aynı işlem şahit çözeltisi için de tekrarlanmış ve sonuçlar aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ dönüşüm} = \frac{E - R}{E} \quad (3.2)$$

*E*: Başlangıçtaki toplam monomer miktarı (ekg)

*R*: [reaksiyona girmemiş toplam monomer (ekg/lt)] =  $N * f * (b-a) * 1000/25$

*N*: Sodyum tiyosülfatın normalitesi

*f*: Sodyum tiyosülfatın faktörü

*b*: Şahit çözeltisinin sarfiyatı (ml)

*a*: Örnek çözeltisinin sarfiyatı (ml)

## 4. BULGULAR

### 4.1 TOTAL MONOMER MİKTARI TAYİNİ SONUÇLARI

Tablo 4.1’de çifte bağ analizinden elde edilen dönüşümler (%) görülmektedir.

Tablo 4.1: Farklı oranlarda kil ve org-kil içeren kopolimerlerin % dönüşüm değerleri

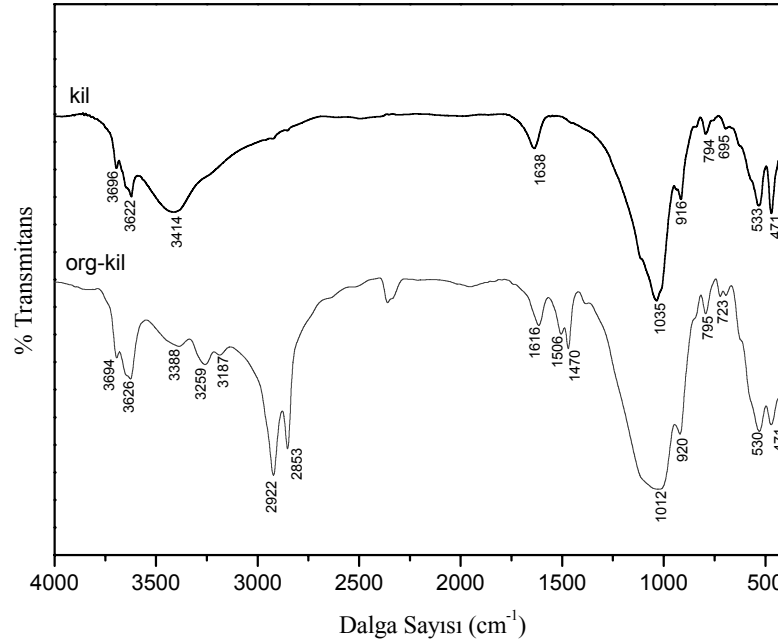
Deneme no	kopolimer (m1 - m2)	kil miktarı (%)	org-kil miktarı (%)	dönüşüm (%)
1	AAm / DMAEM	5		28.3
2	AAm / DMAEM	30		-
3	AAm / DMAEM	40		-
4	AAm / DMAEM	50		96.6
5	AAm / DMAEM	60		97.7
6	AAm / DMAEM		5	33.7
7	AAm / DMAEM		20	53.4
8	AAm / DMAEM		30	-
9	AAm / DMAEM		40	-
10	AAm / DMAEM		50	-
12	AAm / 2VP	5		-
13	AAm / 2VP	20		-
14	AAm / 2VP	30		97.7
15	AAm / 2VP	40		-
16	AAm / 2VP	50		96.6
17	AAm / 2VP		5	-
18	AAm / 2VP		20	61.4
19	AAm / 2VP		30	43.8
20	AAm / 2VP		40	-
21	AAm / 2VP		50	-

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi, çifte bağ analizinden elde edilen % dönüşüm değerlerine göre kopolimer ürünlerdeki % kil ya da org-kil miktarı arttıkça dönüşümün arttığı AAm/2VP kopolimer ürünlerde ise azaldığı tesbit edilmiştir.



## 4.2 FTIR ANALİZİ SONUÇLARI

Şekil 4.1’de doğal kil ve organo modifiye kile ait FT–IR spektrumları görülmektedir.



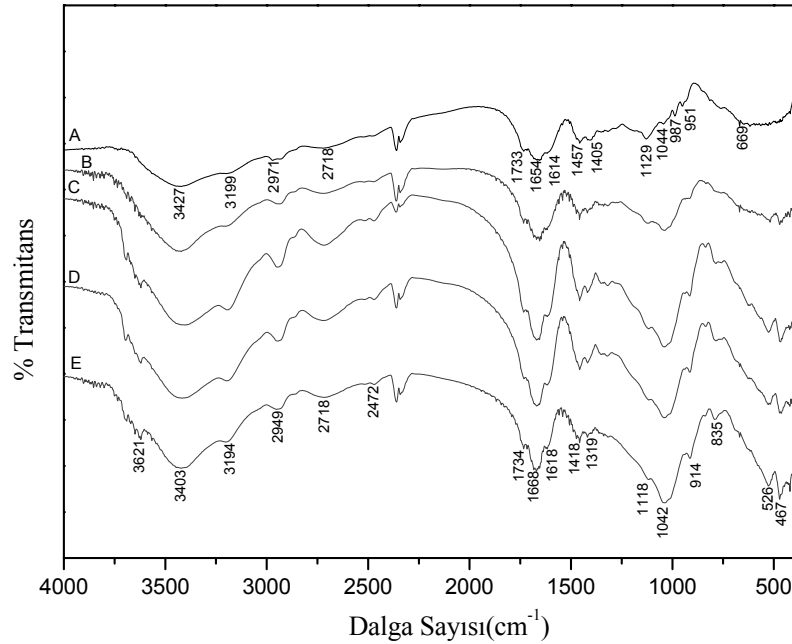
Şekil 4.1 Kil ve organo-kile ait FT-IR spektrumları

Kile ait spektrumda dioktahedral yapıdaki (2:1) simektit grubu killere (montmorillonit, illit, vermikülit vs.) ait karakteristik tepeler görülmektedir [53]. 3000  $\text{cm}^{-1}$  üzerindeki OH gerilim bölgesinde, 3414  $\text{cm}^{-1}$  de kilin yapısındaki sudan kaynaklanan OH gerilimine ait tepe ve yine 1638  $\text{cm}^{-1}$  de serbest H<sub>2</sub>O tepesi, 3622  $\text{cm}^{-1}$  de oktahedral ve tetrahedral tabakalar arasındaki iç OH gruplarından kaynaklanan tepe ve 3696  $\text{cm}^{-1}$  de ise oktahedral yüzeyler üzerindeki OH gruplarına ait tepeler görülmektedir. Kil örneğinde oktahedral tabakadaki demir’e (Fe) bağlı OH gruplarına ait karakteristik 3567  $\text{cm}^{-1}$  tepesi görülmemektedir. Kil minerallerine ait diğer karakteristik absorpsiyon tepeleri 1300–400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki tepelerdir. Bu bölgedeki Si–O tepeleri kilin türüne göre (2:1 yada 1:1) farklılık göstermektedir. 1030  $\text{cm}^{-1}$  civarında montmorillonite ait kuvvetli Si–O tepesi görülmektedir (1034  $\text{cm}^{-1}$ ). Ayrıca, 916  $\text{cm}^{-1}$  de Al<sub>2</sub>OH gruplarına

ait bükülme (*bending*),  $533\text{ cm}^{-1}$  de oktahedral Al'a ait (Si–O–Al) bükülme ve  $471\text{ cm}^{-1}$  de Si–O–Si bükülme tepeleri görülmektedir.

Organo-kile ait spektrumda ise montmorillonitten kaynaklanan tepelerin yanı sıra,  $3187\text{ cm}^{-1}$  ve ile  $3259\text{ cm}^{-1}$  de oktadesil aminin (ODA) NH gerilimine ait absorpsiyon bandları ve  $2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$  arasında oktadesil amindeki hidrokarbon zincirinin C-H titreşimlerine ait iki keskin tepe görülmektedir.  $1470\text{ cm}^{-1}$  civarındaki tepe oktadesil aminin amonyum tuzuna ait tepedir. [54]. Bu sonuçlardan kilin oktadesil amin ile modifikasyonundan elde edilen organo modifiye kilde, ODA'in kil tabaka yüzeylerine tutunduğu görülmektedir.

Şekil 4.2'de AAm/DMAEM kullanılarak elde edilen kopolimer ve bunun farklı oranlarda kil içeren ürünlerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir.

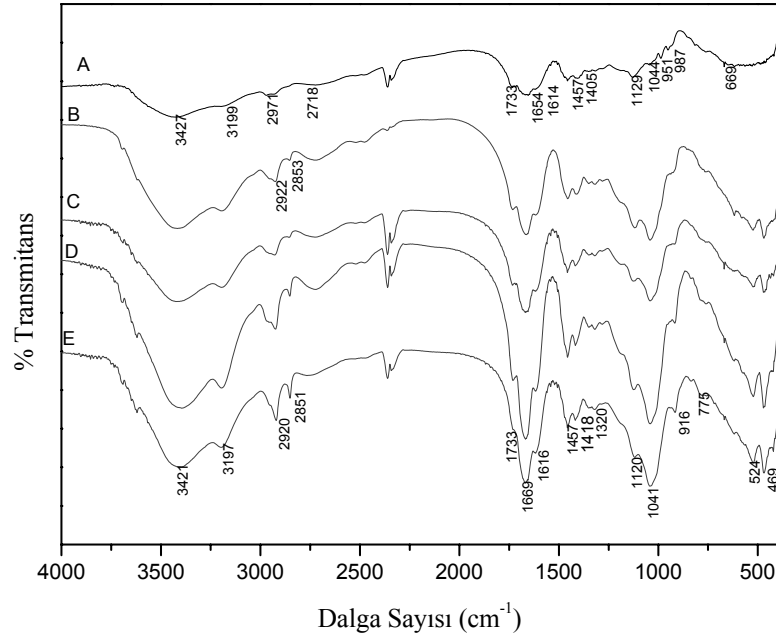


- A: AAm/DMAEM=5, kilsiz, deneme 11
- B: AAm/DMAEM=5, % 30 kil, deneme 2
- C: AAm/DMAEM=5, % 40 kil, deneme 3
- D: AAm/DMAEM=5, % 50 kil, deneme 4
- E: AAm/DMAEM=5, % 60 kil, deneme 5

Şekil 4.2 AAm/DMAEM kullanılarak elde edilen kopolimer ve farklı oranlarda kil ile hazırlanan ürünlere ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.2’de verilen AAm/DMAEM mol oranı 5 olacak şekilde gerçekleştirilen kopolimer ürünlerine ait FT-IR spektrumunda, poliakrilamide ve poli(DMAEM)’e ait karakteristik tepeler yer almaktadır. 3420-3435  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen tepeler yapıda kalan suyun O-H bağlarına ait ve 2925-2975  $\text{cm}^{-1}$  arasında ikili tepeler  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2$  gruplarının C-H gerilme titreşimlerine ait tepelerdir. 1733  $\text{cm}^{-1}$  civarında DMAEM yapısındaki ester molekülüne ait C=O bağının titreşimine ait tepe, 1650-1660  $\text{cm}^{-1}$  arasında akrilamide ve DMAEM’deki C=O gruplarına ait (Amid I) tepe görülmektedir. 1614  $\text{cm}^{-1}$  civarında poliakrilamidin  $-\text{NH}_2$  grubunun deformasyon titreşimine ait tepe (Amid II) ve 1457  $\text{cm}^{-1}$  civarında hem PAAm hemde PDMAEM’tan kaynaklanan  $-\text{CH}_2$  grubuna ait tepe görülmektedir. 1405  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen tepe ise poliakrilamidin  $-\text{NH}$  grubunun gerilme titreşimine aittir. 1129  $\text{cm}^{-1}$  civarında poliakrilamidin C-N ve N-H (Amid III) bağlarına ait absorpsiyon tepeleri görülmektedir [55-60]. Ayrıca kil ilavesi ile yapılan denemelerde elde edilen ürünlerin spektrumlarında polimerlere ait tepelerin yanı sıra kilden kaynaklanan karakteristik tepeler de yer almaktadır (Şekil 4.1’de kile ait FT-IR spektrumunda karakteristik absorpsiyon tepeleri görülmektedir). Ayrıca diğer bir bulgu da; montmorillonit’e ait karakteristik tepe olan 1030-1040  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen Si-O tepesinin, ürün içerisindeki % kil miktarının artmasıyla arttığının gözlenmesidir.

Organo-kil kullanılarak AAm/DMAEM mol oranı 5 olacak şekilde gerçekleştirilen denemelere ait FT-IR spektrumları Şekil 4.3’te verilmiştir.

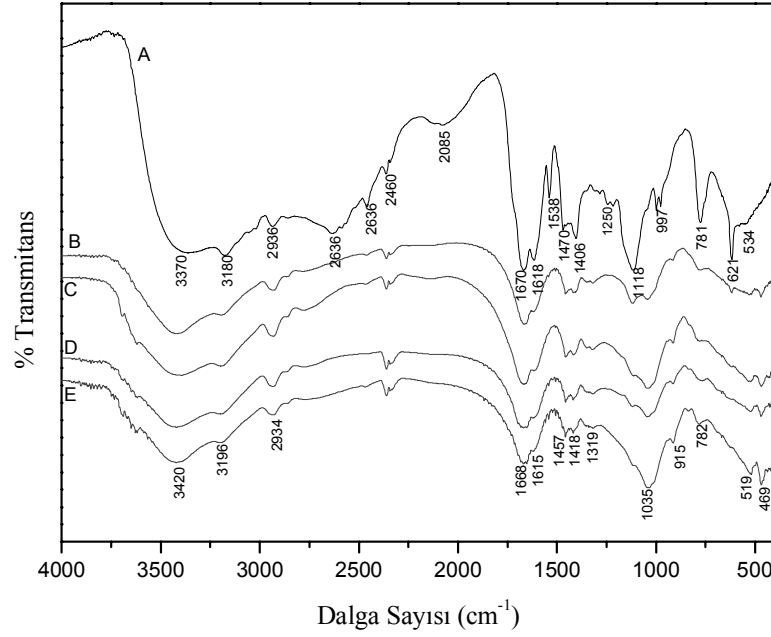


- A: AAm/DMAEM=5, kilsiz, deneme 11  
 B: AAm/DMAEM=5, % 20 org-kil, deneme 7  
 C: AAm/DMAEM=5, % 30 org-kil, deneme 8  
 D: AAm/DMAEM=5, % 40 org-kil, deneme 9  
 E: AAm/DMAEM=5, % 50 org-kil, deneme 10

Şekil 4.3 AAm/DMAEM kullanılarak elde edilen kopolimer ve farklı oranlarda org-kil ile hazırlanan ürünlere ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.3'deki FT-IR spektrumlarında da, benzer şekilde üründeki org-kil oranı arttıkça kile ait karakteristik tepe olan  $1030\text{ cm}^{-1}$  civarındaki Si-O tepesinin şiddetinin arttığı görülmektedir. Şekil 4.2 ile şekil 4.3 kıyaslandığında absorpsiyon tepelerinde belirgin bir değişiklik olmaması, organo-kil kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde, organo-kildeki oktadesilamin ile polimerlerin büyük oranda yer değiştirdiği şeklinde yorumlanmaktadır.  $3400\text{ cm}^{-1}$  gözlenen yaygın tepeler yapılan kurutma işlemine rağmen yapıda hala suyun kaldığını göstermektedir.

Şekil 4.4'te AAm ve 2-VP kullanılarak monomer mol oranı 5 olacak şekilde hazırlanan kilsiz ürün ile ve farklı oranlarda kil içeren ürünlere ait FT-IR spektrumları görülmektedir.



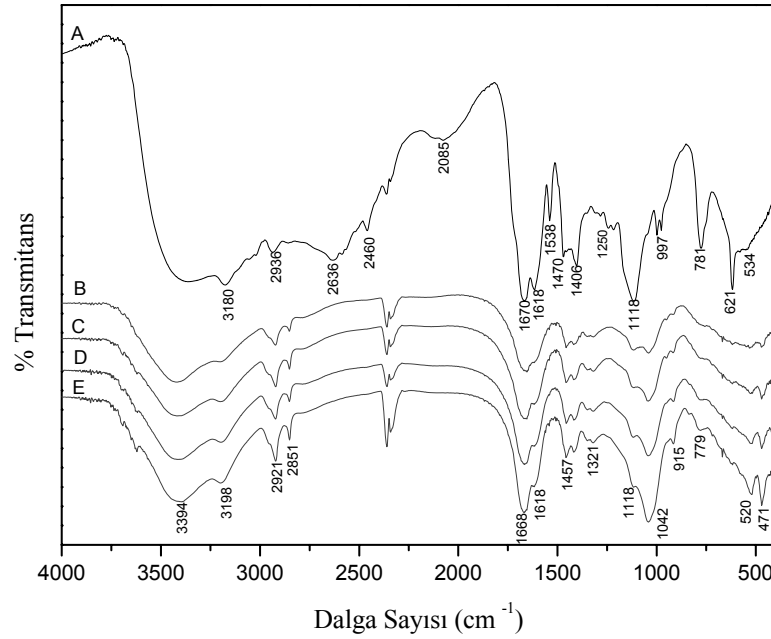
- A: Kil/2-VP=5, kilsiz, deneme 22  
 B: Kil/2-VP=9.52, % 20 kil, deneme 13  
 C: Kil/2-VP=9.52, % 30 kil, deneme 14  
 D: Kil/2-VP=9.52, % 40 kil, deneme 15  
 E: Kil/2-VP=9.52, % 50 kil, deneme 16

Şekil 4.4 AAm/2VP kullanılarak elde edilen kopolimer ve farklı oranlarda kil ile hazırlanan ürünlere ait FT-IR spektrumları

Bu ürünlere ait FT-IR spektrumlarında, poliakrilamide ve poli(2-vinil piridin)'e ait karakteristik tepeler yer almaktadır.  $3420\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen tepeler suyun O-H bağlarından kaynaklanan tepeler ve  $2900\text{-}2935\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenen ikili tepeler  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2$  gruplarının C-H gerilme titreşimlerine ait tepelerdir.  $1650\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$  arasında akrilamidin C=O grubuna ait (Amid I) tepe görülmektedir.  $1618\text{ cm}^{-1}$  civarındaki tepe, hem poli(2-VP)'nin piridinyum halkasının titreşimine, hem de poliakrilamidin  $-\text{NH}_2$  grubunun deformasyon titreşimine ait (Amid II) absorpsiyon tepesidir.  $1450\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$  arasında poliakrilamidin  $-\text{CH}_2$  grubuna ait ve piridin halkasının titreşiminden kaynaklanan tepe görülmektedir. Ayrıca  $1538\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen tepe de piridin halkasından kaynaklanmaktadır [55-57, 61-62]. Şekil 4.4'te verilen kil/2-VP oranı ağırlıkça 9.52 olacak şekilde gerçekleştirilen denemelere ait FT-IR spektrumlarında, kile

ve polimerlere ait karakteristik tepeler görülmektedir. Ürün içerisindeki % kil oranı arttıkça kil'e ait karakteristik tepe olan  $1030\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen Si-O tepesinin şiddeti artmaktadır.

Şekil 4.5'te kil/2-VP oranı ağırlıkça 9.52 olan, organo-kil kullanılarak elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları verilmiştir.



- A: AAm/2-VP=5, kilsiz, deneme 22  
 B: Kil/2-VP=9.52, % 20 org-kil, deneme 18  
 C: Kil/2-VP=9.52, % 30 org-kil, deneme 19  
 D: Kil/2-VP=9.52, % 40 org-kil, deneme 20  
 E: Kil/2-VP=9.52, % 50 org-kil, deneme 21

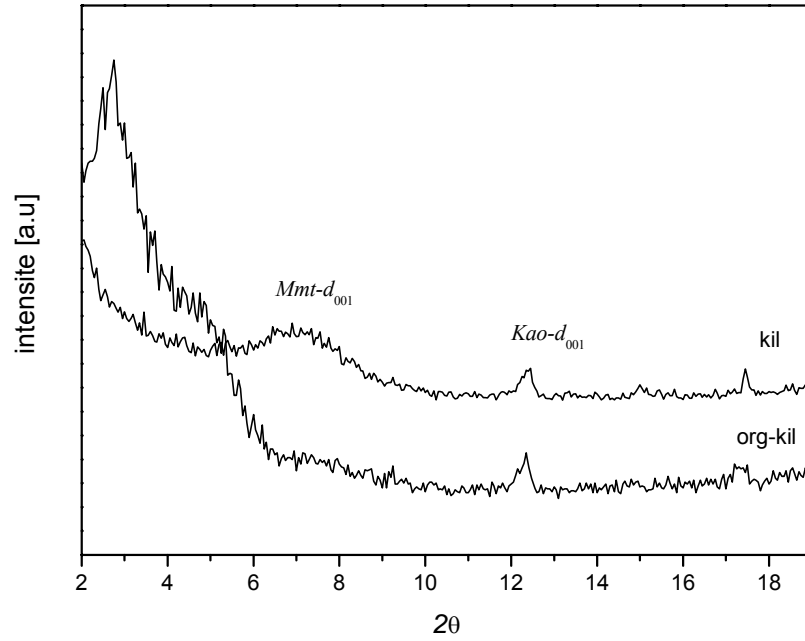
Şekil 4.5 AAm/2VP kullanılarak elde edilen kopolimer ve farklı oranlarda org-kil içeren ürünlere ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.5'te kile ve polimerlere ait karakteristik tepeler yer almaktadır. Aynı denemelerin kil ve organo-killi ürünlerin spektrumlarındaki karakteristik tepelerinde farklılık gözlemlenmemesi, organo-kilde mevcut bulunan oktadesilamin ile büyük oranda polimerlerin yer değiştirdiğini göstermektedir. Ürün içerisindeki % kil oranının

artmasıyla kile ait karakteristik tepe olan  $1030\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen Si-O tepesinin şiddetinin yine arttığı görülmektedir.

### 4.3 XRD ANALİZİ SONUÇLARI

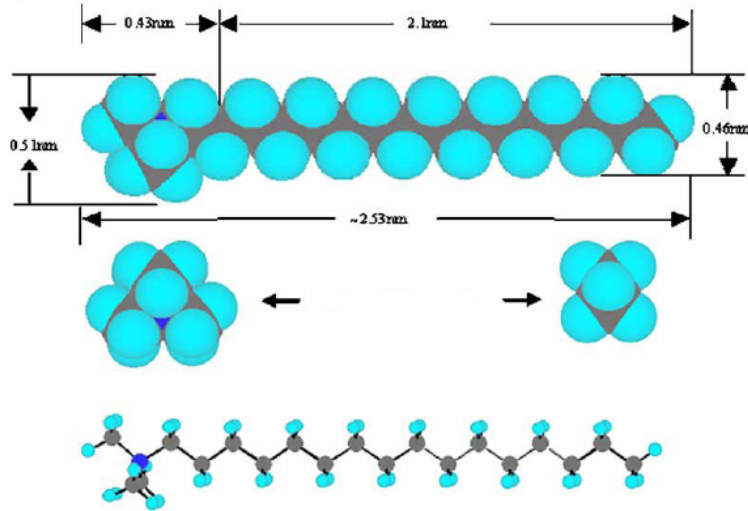
Çalışmada kullanılan kil ve org-kilin X-Işını Kırınım desenleri Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6 Kil ve org-kile ait X-Işını kırınım desenleri

Kilin XRD analizinde, incelenen kırınım bölgesinde ( $2\theta=2^{\circ}$ - $20^{\circ}$ ) kil tabakalarının yapısal özelliklerine ve kristal düzenlenmelerine ait üç karakteristik tepe gözlenmiştir.  $2\theta=7.34^{\circ}$ 'de görülen tepenin 2:1 yapılı montmorillonitin  $d_{001}$  kristal düzlemine ait,  $2\theta=12.42^{\circ}$ 'de görülen tepenin ise 1:1 yapılı kaolenin  $d_{001}$  kristal düzlemine ait tepe olduğu tesbit edilmiştir. Ayrıca  $2\theta=17.46^{\circ}$ 'da görülen tepenin illit'in  $d_{002}$  kristal düzlemine ait tepe olduğu düşünülmektedir. Analiz sonucuna göre, çalışmada kullanılan kilin montmorillonit ağırlıklı karışık yapı bir kil olduğu söylenebilir.

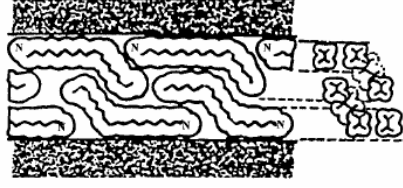
Oktadesil amin (ODA) ile hazırlanan org-kil'in XRD analizinde ise, montmorillonitin  $d_{001}$  kristal düzleminine ait pikin  $2\theta=2.75^\circ$ 'e kaydığı, kaolene ait  $d_{001}$  ve illite ait  $d_{002}$  piklerinin yerinin ise değişmediği tesbit edilmiştir. Bu sonuca göre, organik amin tuzları ile modifikasyon işlemiyle 1:1 oktahedral-tetrahedral yapılı killerin tabakalar arası mesafelerinin genişlemediği görülmüştür. Diğer yandan, ODA modifikasyonu ile, kullanılan kilde bulunan montmorillonit tabakalarının yaklaşık 2 nm genişlediği tespit edilmiştir. Kaynaklarda organik amin bileşiklerinin molekül büyüklükleri ve kil tabakaları arasındaki tutulma konformasyonları hakkında ayrıntılı incelemeler bulunmaktadır [63,64]. Örneğin 16 karbonlu hegzadesil-trimetil amonyum (HDTMA) bileşiminin baş-kuyruk mesafesinin 2.53 nm olduğu bilinmektedir. Bu moleküle ait boyutlar Şekil 4.7'de görülmektedir.



Şekil 4.7 Hekzadesil-trimetilamonyumbromür (HDTMA) molekülünün boyutlarının şematik gösterimi [65]

Bu çalışmada kullanılan oktadesil amin hidroklorür (ODA) bileşiminin 18 karbonlu alifatik grup içerdiği göz önüne alındığında, baş-kuyruk uzunluğunun  $\sim 2.7-2.8$  nm olacağı düşünölmektedir. ODA molekülünün en ve boy uzunlukları ve hazırlanan org-kilin XRD analiziyle tespit edilen genişleme miktarı ( $\sim 2.0$  nm) değerlendirildiğinde, ODA moleküllerinin kil tabakaları arasındaki yerleşiminin, Şekil 4.8'de verilen yalancı üç tabaka düzeni biçiminde olduğu düşünölmektedir.





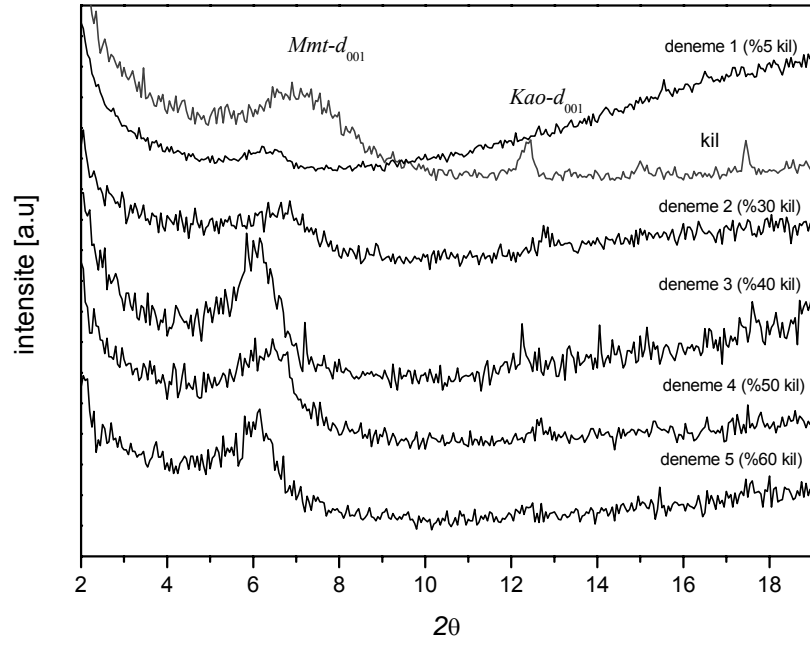
Şekil 4.8 Hazırlanan org-kilın tabakaları arasında oktadesil amin (ODA) moleküllerinin yerleşimi için öngörülen yalancı üç tabaka (*pseudo trilayer*) modeli

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'de AAm ve DMAEM ile hazırlanan farklı oranlarda kil ve org-kil içeren kopolimerlerin X-Işını kırınım desenleri verilmiştir.

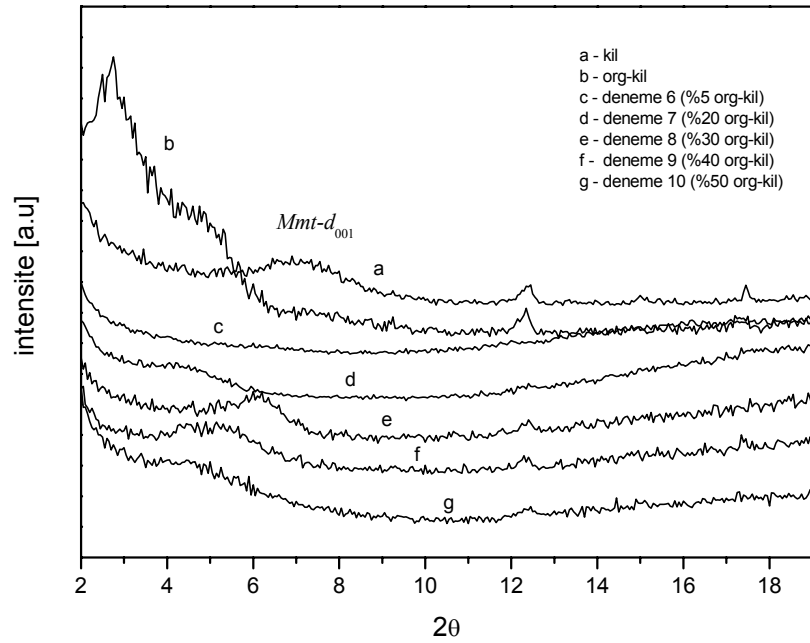
Bu ürünlerin XRD analizlerine göre, kil ile hazırlanan AAm/DMAEM kopolimerlerinin aralanmış tabakalı (*intercalated*) yapıda olduğu, %5 kil içeren ürünün kısmen dağılmış (*exfoliated*) yapılı olabileceği düşünülmektedir. Bu grup örneklerde, %30 kil içeren üründe kil tabakalarının genişlemesinin diğer ürünlere göre en az olduğu tespit edilmiştir.

Aynı grup örneklerin org-kil kullanılarak hazırlanan ürünlerde ise, %5 org-kil içeren ürünün tamamen dağılmış, %20 org-kil içeren ürünün ise büyük oranda dağılmış yapılı olduğu düşünülmektedir. Bileşimdeki org-kil miktarının artmasıyla montmorillonite ait  $d_{001}$  pikinin belirginleştiği fakat bu örneklerdeki tabakalar arası mesafenin kile oranla daha geniş (aralanmış tabakalı yapı), org-kile oranla daralmış olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgu, org-kil kullanılarak hazırlanan ürünlerde, FT-IR bulgularıyla uyumlu olarak, polimerizasyon öncesi monomerler ile tabakalar arasındaki ODA moleküllerinin yer değiştirdiği şeklinde yorumlanmaktadır. Polimerizasyon sonucu aralanmış tabakalı ürünler elde edilmiştir. Bu grup örneklerde de, kil ile hazırlananlara benzer şekilde, tabakalar arası genişlemenin en az olduğu ürünün %30 org-kil içeren örnek olduğu görülmektedir.

Bu iki grup örneğe ait sonuçlar karşılaştırıldığında org-kil kullanımının kil tabakaları arasında polimer yapının oluşmasına ve tabakaların açılmasına olumlu bir katkısı olsada önemli bir farklılık yaratmadığı söylenebilir.

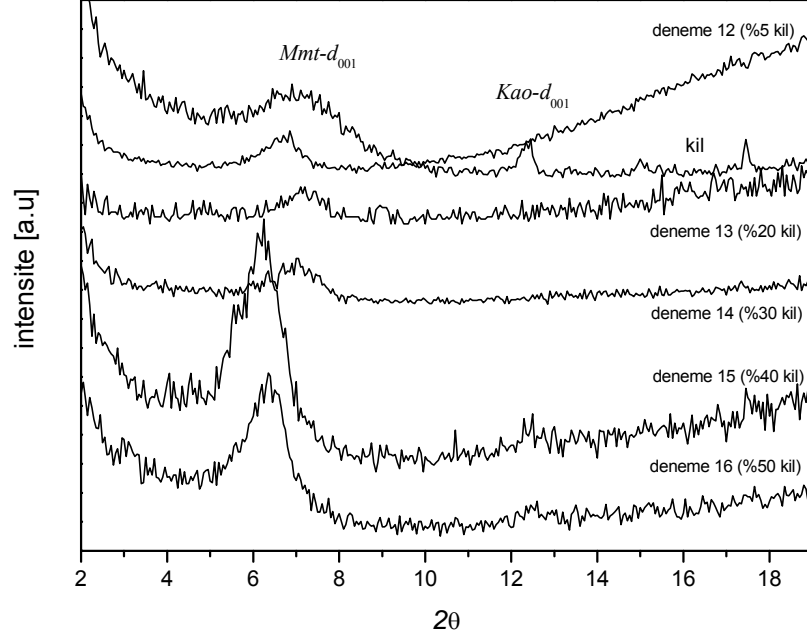


Şekil 4.9 AAm ve DMAEM ile hazırlanan farklı oranlarda kil içeren kopolimerlerin X-Işını kırınım desenleri



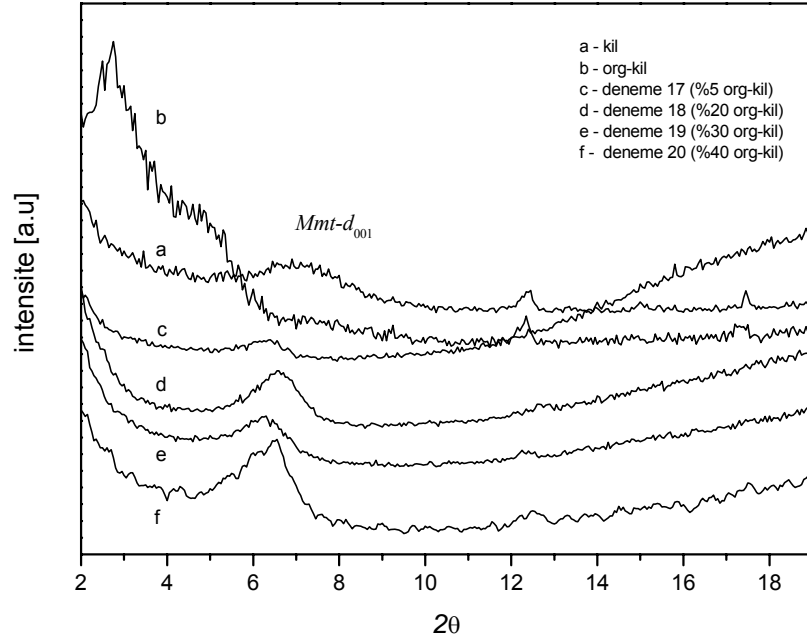
Şekil 4.10 AAm ve DMAEM ile hazırlanan farklı oranlarda org-kil içeren kopolimerlerin X-Işını kırınım desenleri

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’da AAm ve 2-VP ile hazırlanan farklı oranlarda kil ve org-kil içeren kopolimerlerin X-Işını kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 4.11 AAm ve 2-VP ile hazırlanan farklı oranlarda kil içeren kopolimerlerin X-Işını kırınım desenleri

Bu seriye ait örneklerin X-Işını kırınım desenleri incelendiğinde, hem kil hem de org-kil ile hazırlanan tüm örneklerin aralanmış tabakalı yapıda oldukları görülmektedir. Kil kullanılarak hazırlanan ürünlerde %40 ve %50 kil içeren örneklerin tabakalar arası mesafesinin %20 ve %30 kil içeren ürünlere oranla bir miktar daha genişlemiş olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.12 AAm ve 2-VP ile hazırlanan farklı oranlarda org- kil içeren kopolimerlerin X-Işını kırınım desenleri

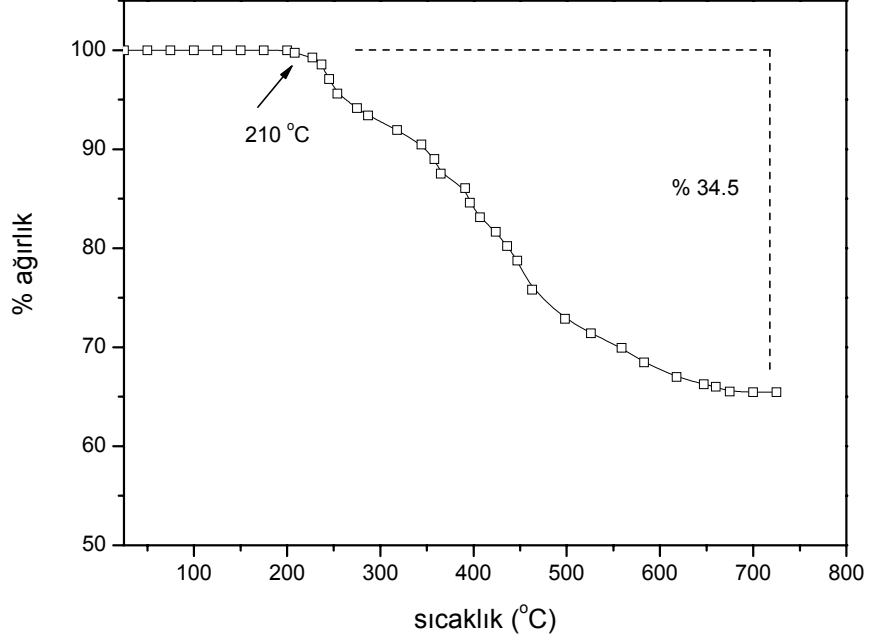
Tablo 4.2’de tüm ürünlerin XRD analizi sonuçlarına göre montmorillonitin  $d_{001}$  tabakasına ait kırınım açısı ve Bragg denkleminde hesaplanan tabaka genişliği değerleri listelenmiştir.

Tablo 4.2: Kil, org-kil ve farklı oranlarda kil / org-kil ile hazırlanan kopolimer ürünlerin XRD analizi sonuçları

Deneme no	kopolimer (m1 - m2)	kil miktarı (%)	org-kil miktarı (%)	$2\theta$ (mmt)	$d_{001}$ (nm)
kil				7.34	1.20
org-kil				2.75	3.21
1	AAm / DMAEM	5		6.50	1.36
2	AAm / DMAEM	30		6.64	1.33
3	AAm / DMAEM	40		5.85	1.51
4	AAm / DMAEM	50		6.05	1.46
5	AAm / DMAEM	60		6.15	1.44
6	AAm / DMAEM		5	eksf.	eksf.
7	AAm / DMAEM		20	4.05	2.18
8	AAm / DMAEM		30	6.01	1.47
9	AAm / DMAEM		40	4.90	1.80
10	AAm / DMAEM		50	5.00	1.76
12	AAm / 2VP	5		6.85	1.29
13	AAm / 2VP	20		7.19	1.23
14	AAm / 2VP	30		7.00	1.26
15	AAm / 2VP	40		6.25	1.41
16	AAm / 2VP	50		6.35	1.39
17	AAm / 2VP		5	6.40	1.38
18	AAm / 2VP		20	6.60	1.34
19	AAm / 2VP		30	6.30	1.40
20	AAm / 2VP		40	6.50	1.36
21	AAm / 2VP		50	-	-

#### 4.4 TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ SONUÇLARI

Şekil 4.13’de org-kil’in termogravimetrik analiz sonucu verilmiştir.

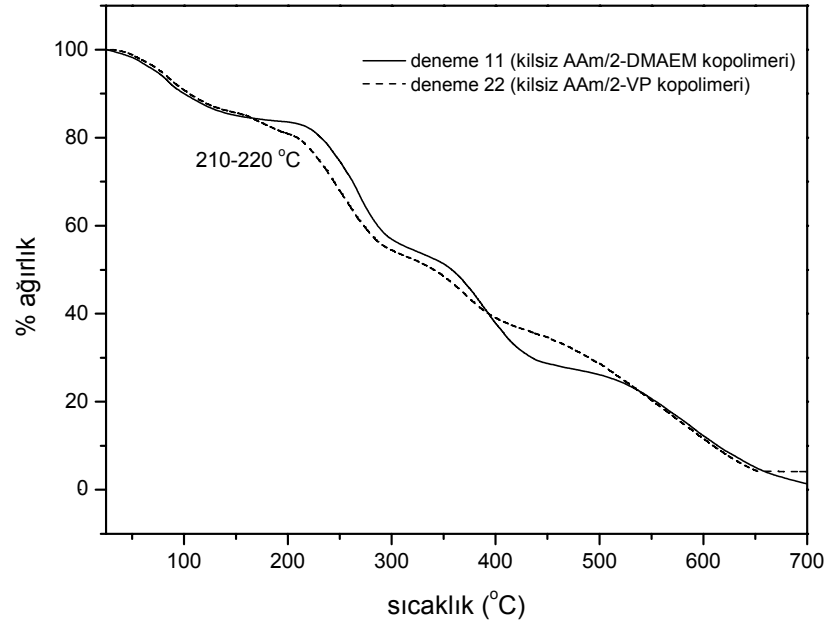


Şekil 4.13 Org-kilin TGA eğrisi

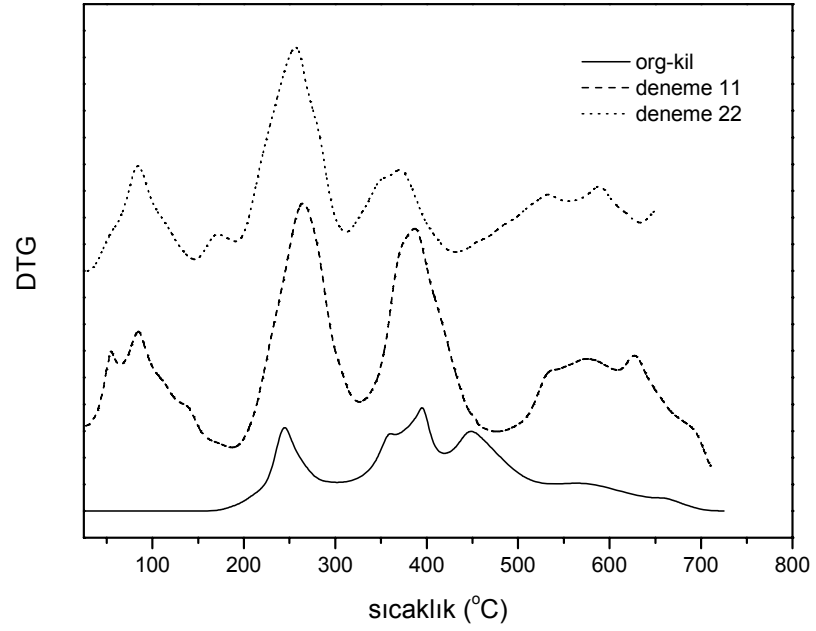
Yapılan termogravimetrik analizde, org-kilin 210 °C'ye kadar bir ağırlık kaybı göstermediği, bozunmaya bu sıcaklıkta başladığı ve toplam ağırlık kaybının %34.5 olduğu tespit edilmiştir. Bu, org-kilin %34.5'inin organik amin bileşiği (ODA) olduğunu ve yapısında serbest su içermediğini göstermektedir. Bu sonuç FT-IR sonucu ile de uyumludur.

Şekil 4.14'de ise, kilsiz AAm/DMAEM ve AAm/2-VP kopolimerlerinin termogravimetrik analiz sonuçları verilmiştir. Bu grafikte, her iki kopolimerin, organo-kile benzer şekilde, 210-220 °C civarında bozunmaya başladığını ve yaklaşık 700 °C'ye kadar bozunmanın üç kademe gerçekleştiği görülmektedir.

Şekil 4.15'de org-kil, AAm/DMAEM ve AAm/2-VP kopolimerlerinin ait ısıl bozunmalarına ait DTG eğrileri görülmektedir.



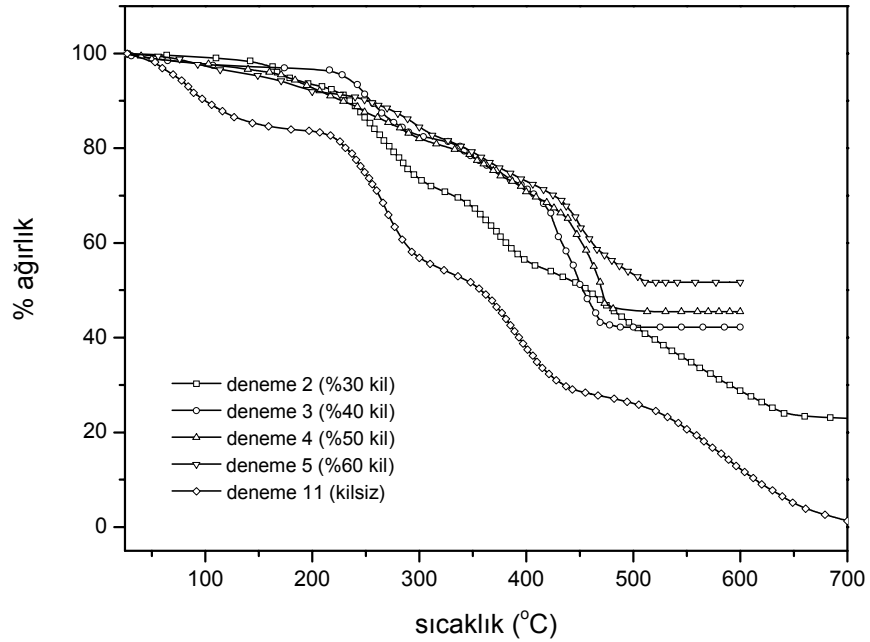
Şekil 4.14 AAm/DMAEM ve AAm/2-VP kopolimerlerinin TGA eğrileri



Şekil 4.15 Org-kil, AAm/DMAEM ve AAm/2-VP kopolimerlerinin DTG eğrileri

Şekil 4.15'deki DTG grafiklerinde, 200 °C'ye kadar olan ağırlık kayıplarının kopolimerin yapısında kalan suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı, kopolimer ya da org-kildeki gruplardan kaynaklanan bozunmaların 210 °C'den sonra başladığı düşünülmektedir. Bu sebeple TG analizlerine dayanılarak yapılan kantitatif hesaplamalarda (*toplam ağırlık kaybı vs.*) bu sıcaklıktan sonraki ağırlık kayıpları dikkate alınmıştır.

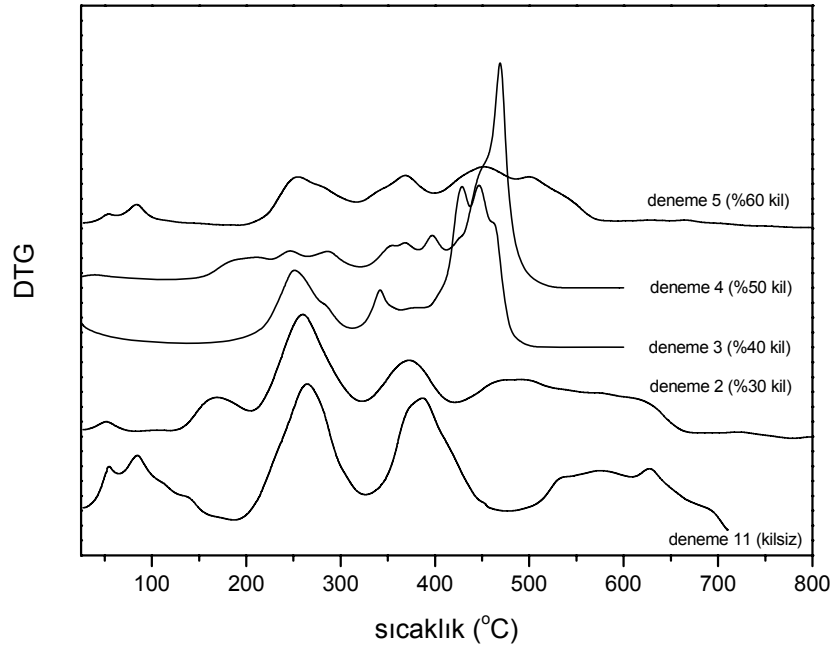
Şekil 4.16'da ve Şekil 4.17'de AAm ve DMAEM kullanılarak hazırlanan ve farklı oranlarda kil içeren AAm/DMAEM kopolimerlerinin TGA ve DTG eğrileri verilmiştir.



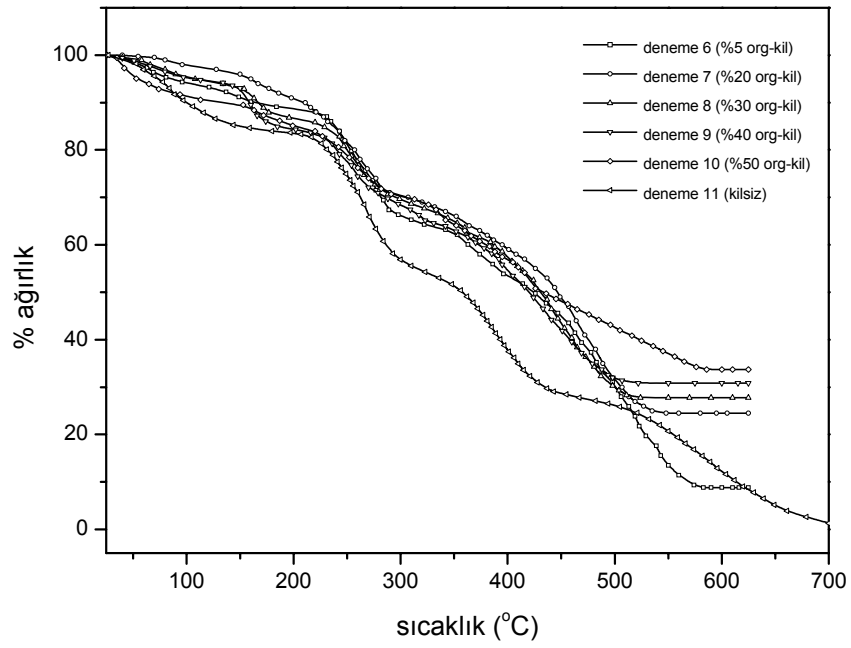
Şekil 4.16 AAm/DMAEM kopolimerinin ve farklı oranlarda kil kullanılarak hazırlanan AAm/DMAEM kopolimerlerinin TGA eğrileri

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da ise AAm ve DMAEM kullanılarak hazırlanan ve farklı oranlarda org-kil içeren AAm/DMAEM kopolimerlerinin TGA ve DTG eğrileri görülmektedir.



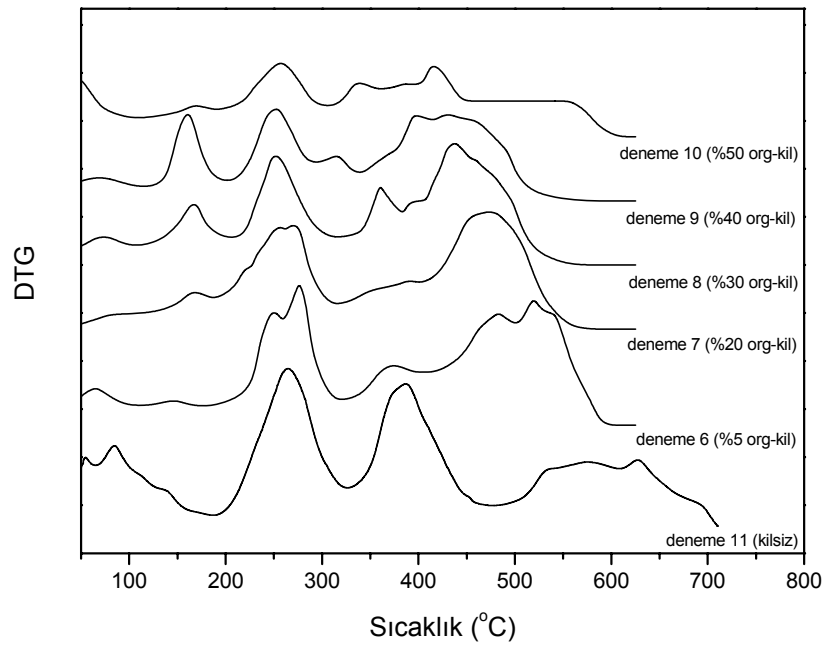


Şekil 4.17 AAm/DMAEM kopolimerinin ve farklı oranlarda kil kullanarak hazırlanan AAm/DMAEM kopolimerlerinin DTG eğrileri



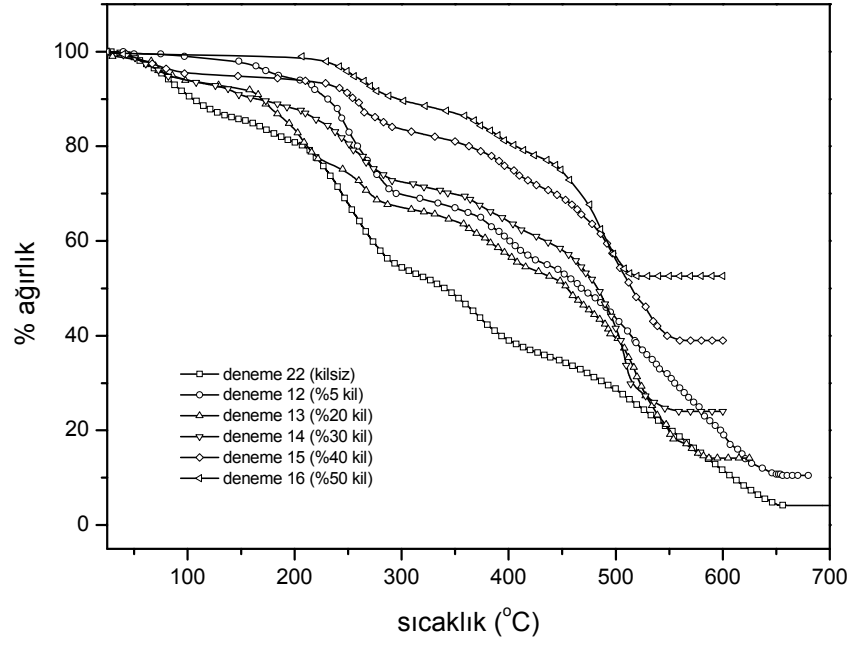
Şekil 4.18 AAm/DMAEM kopolimerinin ve farklı oranlarda org-kil kullanarak hazırlanan AAm/DMAEM kopolimerlerinin TGA eğrileri

AAM/DMAEM serisi ürünlerin termogravimetrik analiz sonuçları değerlendirildiğinde, kil kullanılarak hazırlanan örneklerde, kil miktarındaki artışın özellikle % 40 kil oranına kadar ürünlerin ısıl kararlılığını arttırdığı daha yüksek kil oranında ise ısıl kararlılıkta önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir. Diğer yandan, org-kil ile hazırlanan örneklerde ise org-kil miktarındaki artmaya bağlı olarak ürünlerin ısıl kararlılıklarında belirgin bir artış gözlenmemiştir. Ayrıca ısıl kararlılıktaki iyileşme sadece kil kullanılan örneklerde daha düşük düzeyde kalmıştır.

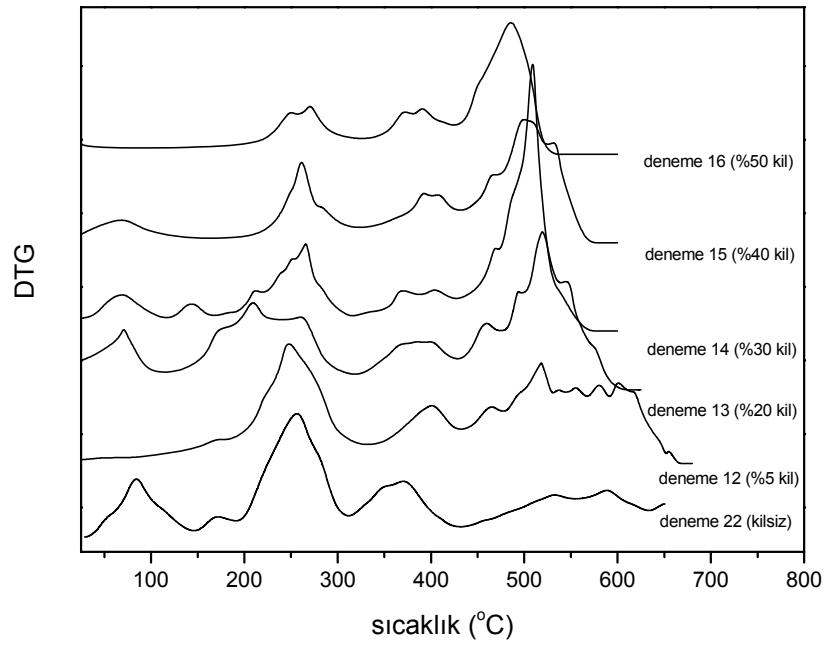


Şekil 4.19 AAm/DMAEM kopolimerinin ve farklı oranlarda org-kil kullanılarak hazırlanan AAm/DMAEM kopolimerlerinin DTG eğrileri

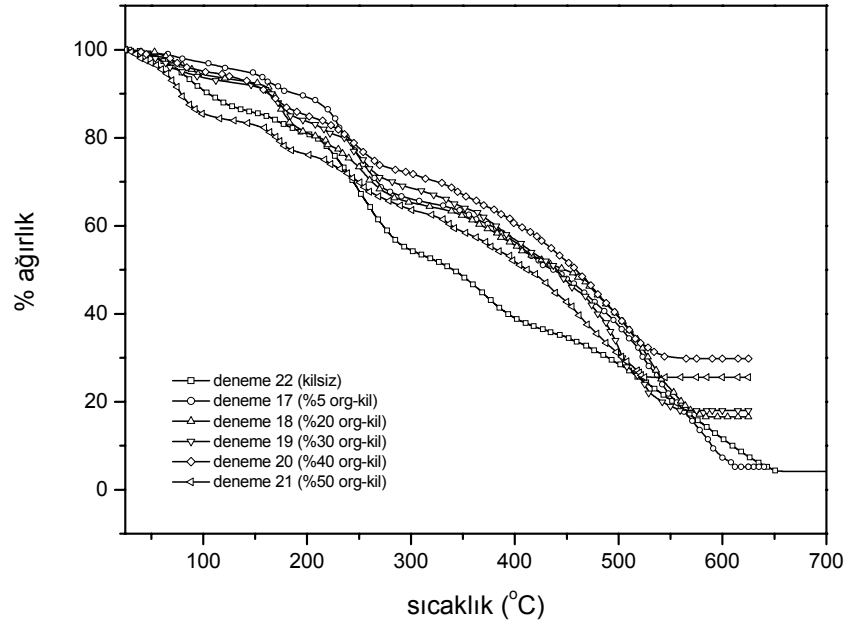
Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de AAm ve 2-VP kullanılarak hazırlanan ve farklı oranlarda kil içeren AAm/2-VP kopolimerlerinin TGA ve DTG eğrileri, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’de ise AAm ve 2-VP kullanılarak hazırlanan ve farklı oranlarda org-kil içeren AAm/2-VP kopolimerlerinin TGA ve DTG eğrileri görülmektedir.



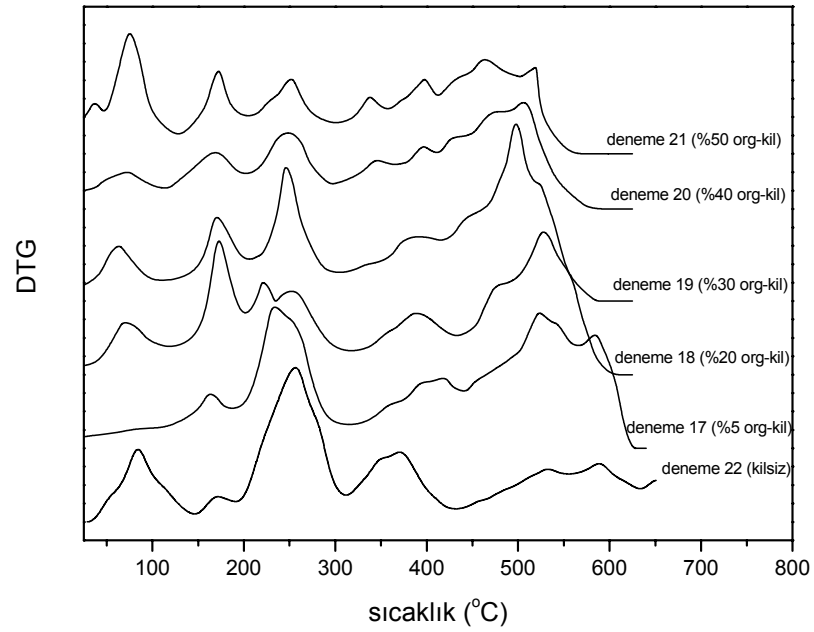
Şekil 4.20 AAm/2-VP kopolimerinin ve farklı oranlarda kil kullanarak hazırlanan AAm/2-VP kopolimerlerinin TGA eğrileri



Şekil 4.21 AAm/2-VP kopolimerinin ve farklı oranlarda kil kullanarak hazırlanan AAm/2-VP kopolimerlerinin DTG eğrileri



Şekil 4.22 AAm/2-VP kopolimerinin ve farklı oranlarda org-kil kullanarak hazırlanan AAm/2-VP kopolimerlerinin TGA eğrileri



Şekil 4.23 AAm/2-VP kopolimerinin ve farklı oranlarda org-kil kullanarak hazırlanan AAm/2-VP kopolimerlerinin DTG eğrileri

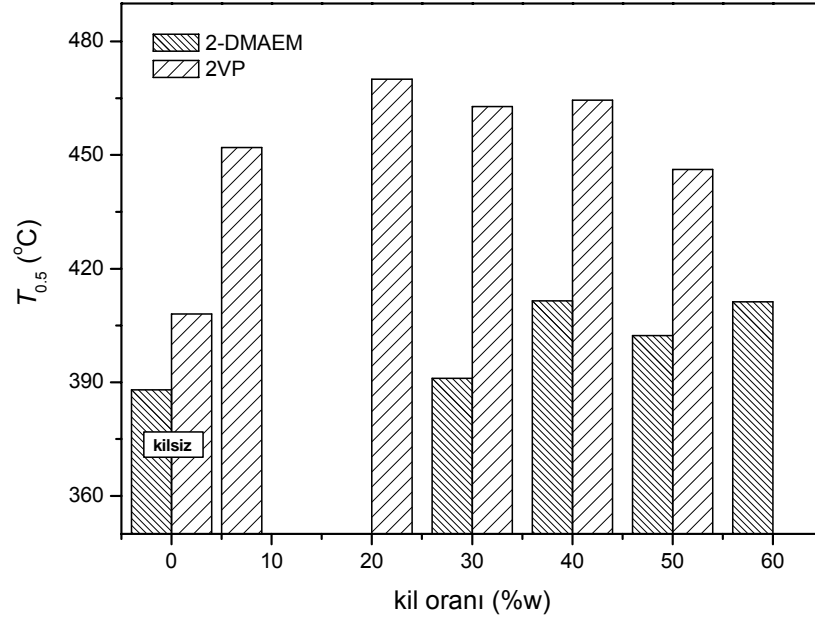
AAm/2-VP serisi ürünlerin termogravimetrik analiz sonuçları incelendiğinde, AAm/DMAEM serisi ürünlerin sonuçlarına benzer olarak; kil kullanılarak hazırlanan örneklerde, kil miktarındaki artmanın ürünlerin ısıl kararlılığını arttırdığı görülmektedir. Diğer yandan, org-kil ile hazırlanan örneklerde ise org-kil miktarındaki artmaya bağlı olarak ürünlerin ısıl kararlılıklarında artışın kil ile hazırlanan örneklerdeki iyileşmeye oranla daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Termogravimetri sonuçlarından daha net kantitatif sonuçlara varabilmek için tüm örneklerin yarı bozunma sıcaklıkları ( $T_{0.5}$ , °C) tespit edilmiştir. Yarı bozunma sıcaklığı, ürün ağırlığının, ürünün bozunma başlangıç (205-210 °C) ve son sıcaklıkları arasındaki toplam ağırlık kaybının %50'sine eşit olduğu sıcaklık olarak alınmıştır. Bu ürünlere ait yarı bozunma sıcaklıkları ve toplam ağırlık kaybı değerleri Tablo 4.3'de listelenmiş ve yarı bozunma sıcaklıklarının bileşimdeki kil ya da org-kil oranı ile değişimi Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de verilmiştir.

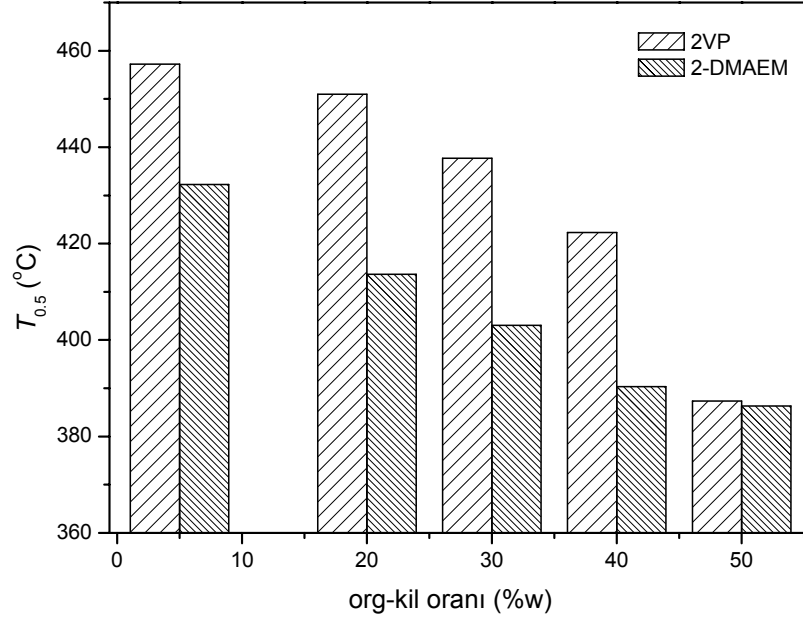
Örneklerin yarı bozunma sıcaklıklarının kil veya org-kil oranı ile değişimleri incelendiğinde, belirli bir kil oranında, AAm/2-VP kopolimer örneklerinin  $T_{0.5}$  değerlerinin hem kil hem de org-kil ile hazırlanan örneklerde AAm/DMAEM serisi örneklerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum kopolimer yapısındaki 2-VP'in ürünlerin ısıl kararlılığını iyileştirmede daha etkin olduğunu göstermektedir. Diğer yandan, org-kil ile hazırlanan örneklerde org-kil miktarındaki artma her iki kopolimer serisinde de ürünlerin  $T_{0.5}$  değerlerinin azalmasına sebep olmaktadır.

Tablo 4.3: Org-kil ve farklı oranlarda (%) kil, org-kil ile hazırlanan kopolimer ürünlerin yarı bozunma sıcaklığı ve toplam ağırlık kaybı değerleri

deneme no	kopolimer bileşimi (m1 – m2)	kil oranı (%)	org-kil oranı (%)	Org-killi denemelerdeki kil oranı (%)	yarı bozunma sıcaklığı ( $T_{0.5}$ ) (°C)	toplam ağırlık kaybı (%)
Org-kil	-				412.0	34.5
11	AAm / DMAEM				388.0	98.9
22	AAm / 2VP				408.0	94.8
1	AAm / DMAEM	5			-	-
2	AAm / DMAEM	30			391.0	76.0
3	AAm / DMAEM	40			411.5	56.3
4	AAm / DMAEM	50			402.3	52.4
5	AAm / DMAEM	60			411.3	43.7
6	AAm / DMAEM		5	3.28	432.3	90.0
7	AAm / DMAEM		20	13.10	413.6	72.8
8	AAm / DMAEM		30	19.65	403.0	67.6
9	AAm / DMAEM		40	26.20	390.3	63.2
10	AAm / DMAEM		50	32.75	386.3	60.0
12	AAm / 2VP	5			452.0	88.7
13	AAm / 2VP	20			470.0	82.0
14	AAm / 2VP	30			462.8	72.6
15	AAm / 2VP	40			464.5	58.5
16	AAm / 2VP	50			446.2	46.6
17	AAm / 2VP		5	3.28	457.2	94.1
18	AAm / 2VP		20	13.10	451.0	79.9
19	AAm / 2VP		30	19.65	437.7	78.5
20	AAm / 2VP		40	26.20	422.3	64.8
21	AAm / 2VP		50	32.75	387.3	69.0



Şekil 4.24 AAm/DMAEM ve AAm/2-VP ile hazırlanan kopolimer ürünlerin yarı bozunma sıcaklıklarının bileşimdeki kil oranı ile değişimi



Şekil 4.25 AAm/DMAEM ve AAm/2-VP ile hazırlanan kopolimer ürünlerin yarı bozunma sıcaklıklarının bileşimdeki org-kil oranı ile değişimi

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Polimer/kil nanokompozitlerin eriyik harmanlama metodu ile hazırlanmasında önemli problemlerden birisi de modifiye edilmiş kil kullanma zorunluluğu ve bu modifiye kilin termal kararlılığının kullanılan amin bazlı modifikasyon bileşiği nedeni ile yüksek olmamasıdır. Bu nedenle, sunulan bu çalışmada kilin daha yüksek ısı kararlılığına sahip bileşiklerle modifiye edilerek polimer/kil nanokompozitler için daha yüksek ısı kararlılığına sahip modifiye killerin hazırlanması amaç edinilmiştir. Bu amaç kapsamında ana yapısı montmorillonit olan ve Balıkesir yöresinden temin edilen kil kullanılmıştır. Bu kilin modifikasyonunda AAm/DMAEM ve AAm/2-VP kopolimerleri kil varlığında hazırlanmıştır.

Çalışmada önce DMAEM ve 2-VP kuaternize edilerek kil yüzeyine tutturulmuş ve takiben belirli oranlarda AAm ilavesi ile sulu ortamda polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün IPA ile çöktürülerek saflaştırılmıştır. Bu çöktürme esnasında polimer-kil fazlarının ayrılmaması ve yapılan analizler kil/kopolimer kompozit yapısının elde edildiğini göstermektedir. FT-IR analizleri kil yapısı içerisinde kullanılan monomerleri içeren kopolimerlerin oluştuğunu açık bir şekilde göstermektedir. Ancak yapıların benzerliği nedeni ile org-kil kullanılarak hazırlanan örneklerde, organik bileşen olan ODA'nın mevcut olup olmadığı bu analizle kesin bir şekilde belirlenememiştir. FT-IR verileri yapıdaki kil oranındaki artışa paralel olarak kile ait absorpsiyon tepelerinin şiddetinin arttığını göstermektedir.

Killerin ve killerden hazırlanan nanokompozitlerin karakterize edilmesinde sıklıkla kullanılan XRD analizleri neticesinde hem AAm/DMAEM hem de AAm/2-VP kullanılması durumunda aralanmış ve dağılmış her iki kil yapısında birlikte olduğu görülmüştür. Tablo 3.4'de verilen kil/m<sub>2</sub> oranları dikkate alındığında, kil tabakaları arasına girerek tutunması beklenen DMAEM'in kil başına miktarı azaldıkça (% 5 kilden % 60 kil oranı yönünde), özellikle %5 ve %30 kil içeren örneklere oranla %40 ve % 60



kil içeren örneklerin  $d_{001}$  tabakaları arasındaki mesafelerin daha yüksek olması beklenilmeyen bir durumdur. Bu durum düşük oranda kil içeren örneklerin belirli oranda eksfoliye olarak dağılmış tabakalı yapıya dönüştüğü ve bir kısmının ise aralanmış yapılı olduğunu düşündürmektedir. 2-VP kullanılarak elde edilen ürünlerde kil tabakaları arasındaki mesafenin açılması, DMAEM kullanılan örneklerde oranla daha az oranda gerçekleşmiştir. Aynı zamanda kil yüzdesine bağlı olarak tabakalar arası mesafede, özellikle org-kil kullanılarak hazırlanan örneklerde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu durumun kil/2-VP oranının sabit olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hazırlanan ürünlerin ısı kararlılığının belirlenmesi amacı ile yapılan TG analizleri sonuçlarına bakıldığında, AAm/2-VP kullanılarak hazırlanan örneklerin AAm/DMAEM ile hazırlanan örneklerde oranla daha yüksek ısı kararlılığına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu TG eğrilerinden açık bir şekilde görüldüğü gibi, aynı zamanda DTG eğrilerinden de görülmektedir. Çok kademeli bir şekilde bozulan ürünlerde bu bozunmada ilk kademe bozunmalarına ait tepeler yaklaşık olarak her iki grup için de 250 °C civarında olmasına karşılık ikinci ana bozunmaya karşılık gelen tepelerin DMAEM durumunda 350-500 °C, 2-VP durumunda ise 500-600 °C arasında olduğu görülmüştür. Ayrıca TG ve DTG eğrileri, bozunmada ikinci kademenin (350-600 °C) kil oranı arttıkça daha belirgin hale geldiği, birinci kademenin (~ 250 °C) ise ağırlık kaybı içerisindeki payının azaldığını göstermektedir. Bu durum kilin yapıya kazandırdığı ısı kararlılığı ortaya koymaktadır. Kilsiz polimerlerin TG ve DTG eğrileri de dikkate alınır ise daha açık bir şekilde görülmektedir.

Org-kile ait TG ve DTG eğrileri ile ürünlere ait TG ve DTG eğrileri karşılaştırıldığında ürünlerin org-kile oranla belirgin bir şekilde yüksek ısı kararlılığına sahip olduğu görülmektedir. Aynı grup örneklerde kil ve org-kil ile hazırlanmış olanlar karşılaştırıldığında, hem AAm/DMAEM hem de AAm/2-VP sisteminde kil ile hazırlanan örneklerin ısı kararlılığının org-kil ile hazırlanan örneklerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

FT-IR sonuçlarında org-kil kullanılarak hazırlanan örneklerde ODA'ya ait absorpsiyon tepelerinin belirgin bir şekilde gözlenmemesine rağmen, yapıda bir miktar ODA'nın

kaldığı ve yapısal benzerlikler nedeni ile az miktarda kalan ODA'ya ait absorpsiyon tepelerinin polimere ait absorpsiyon tepeleri nedeniyle gözlenemediği düşünülmektedir.

Bu nedenle, org-kilde kalan amin gruplarının ısıl bozunmasının kopolimer/org-kil kompozitlerinin ısıl kararlılığının azalmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Bu aynı zamanda DMAEM kullanılarak hazırlanan örneklerin 2-VP kullanılarak hazırlanan örneklerden daha az kararlı olmasının nedenini de ortaya koymaktadır. Kaynaklarda, org-kildeki amin gruplarının ısıl bozunmasının (*Hoffmann eliminasyonu*), polimer/org-kil nanokompozitlerin ısıl kararlılığını azaltabileceği ve amin gruplarının bozunma ürünlerinin polimer yapının bozunmasını hızlandırabileceği (*auto-catalytic degradation*) şeklinde yorumlanmış bir çok çalışma mevcuttur [66-68].

## 5.1 TEZ ÇALIŞMASININ DEVAMI İÇİN PLANLAR / ÖNERİLER

Sunulan bu çalışmada, alifatik amin bileşikleri yerine aromatik amin bileşikleri kullanılarak ve eş-anlı polimerizasyonla daha yüksek ısı kararlılığına sahip modifiye kil hazırlanması amacı doğrultusunda gerçekleştirilen denemelerle yüksek oranda kil içeren örnekler hazırlanmıştır. Takip eden çalışmalarda, özellikle 2-VP kullanılarak yapılan denemeler esas alınarak farklı kil/2-VP oranlarında yeni ürünlerin hazırlanması ve bu ürünlerin ısı bozunma kinetiklerinin incelenmesi öngörülmektedir. Bu çalışmalar sonucunda elde edilecek ürünlerle ticari polimerlerin eriyik metodu ile karıştırılması ve oluşturulan polimer-kil ürünlerin yapısal karakterizasyonu ise çalışmanın devamı olarak düşünülmektedir. Bu sayede hali hazırda kullanılmakta olan, endüstriyel öneme sahip ve yüksek sıcaklıklarda şekillendirilen polimerlerin nanokompozitlerinin hazırlanması için alternatif bir modifiye kil üretimi ve kullanılması gerçekleştirilmiş olacaktır.

## 6. KAYNAKLAR

1. HOFMANN,U., 1968, Aus der chemie des tons, *Angew. Chem.*, 80, 736-747.
2. ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., 2000, *Mater. Sci. Eng*, 28, 1.
3. SAÇAK, M., 2004, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 975-8640-27-5.
4. OI, R., JIN, X., NIE, J., YU, W., ZHOU, C., 2005, Synthesis and properties of polystyrene-clay nanocomposites via in-situ intercalative polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 201-207.
5. XU, W.B., BAO, S.P., HE, P.S., 2002, Intercalation and exfoliation behaviour of epoxy resin/curing agent/montmorillonite nanocomposite, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 842-849.
6. KIM, S.H., PARK, S.H., KIM, S.C., 2005, Novel clay treatment and preparation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposite by in situ polymerization, *Polymer Bulletin*, 53 (4), 285-292.
7. ZANETTIA, M., CAMINO, G., THOMANN, R., MULHAUPT, T., 2001, Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites, *Polymer*, 42, 4501-4507.
8. PARK, C., SMITH, J.G., CONNELL, J.W., LOWTHER, S.E., WOEKING, D.C., SIOCHI, E.J., 2005, Polyimide/silica hybrid-clay nanocomposites, *Polymer*, 46 (23), 9694-9701.
9. YUA, Y.H., LINA, C.Y., YEHA, J.M., LIN, W.H., 2003, Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)-clay nanocomposite materials, *Polymer*, 44, 3553-3560.
10. KÜÇÜKÇELEBİ, H., TAŞER, M., ARMAĞAN, N., 2000, Iğın-Harami kömür yatağı kilinin kristal yapısı, *S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 17, 59-66.
11. AZEVEDO, W.M., SCWARTZ, M.O.E., NASCIMENTO, G.C., SILVA, E.F., 2004, Synthesis and characterization of polyaniline/clay nanocomposite, *Phys. Stat. Sol.*, S2, 249-255.

12. 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.
13. AKINCI, Ö., *Seramik Killeri ve Jeolojisi*, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara.
14. GATOS, K.G., THOMANN, R., KARGER-KOCSIS, J., 2004, Characteristics of ethylene propylene diene monomer rubber/organoclay nanocomposites resulting from different processing conditions and formulations, *Polymer International*, 53(8), 1191-1197.
15. XU, S., BOYD, S.A., 1995. Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates. *Langmuir* 11, 2508-2514.
16. LAGALY, G., 1994, Layer charge determination by alkylammonium ions. In: Mermut, A.R., Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals. *The Clay Minerals Society*, Boulder, 2-46.
17. LEE, S.Y., KIM, S.J., 2002, Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites, *Colloids and Surfaces*, 211, 19-26.
18. HE, H., ZHOU, Q., FROST, R.L., WOOD, B.J., DUONG, L.V., KLOPROGGE, T., 2007, A X-ray photoelectron spectroscopy study of HDTMAB distribution within organoclays, *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 1180-1188.
19. LEE, S.Y., KIM, S.J., 2002, Delamination behavior of silicate layers by adsorption of cationic surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, 248, 231-238.
20. DURMUŞ, A., 2006, *Poliolefin Nanokompozitlerinin Hazırlanması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
21. GU, S-Y., REN, J., WANG, Q-F., 2004, Rheology of poly(propylene)/clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 2427-2434.
22. SHONAIKE, G.O., ADVANI, A.G., 2003, *Advanced Polymeric Materials*, CRC Pres, USA, ISBN: 1-58716-047-1.
23. OKADA, A., KAWASUMI, M., USUKI, A., KOJIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., 1990, *Material Research Society*, 171, 45-55.
24. JIN, HY., PARK, HJ., IM, S.S., KWAK, S.Y., KWAK, S., 2002, Polyethylene/clay nanocomposite by in-situ exfoliation of montmorillonite

- during Ziegler-Natta polymerization of ethylene, *Macromolecular Rapid Communication*, 23, 135-140.
25. ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., SUN, T., GARCES, J.M., JEROME, R., 2002, Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties, *Polymer*, 43, 2123-2132.
  26. SUN, T., GARCES, J.M., 2002, High-performance polypropylene-clay nanocomposites by in situ polymerization with metallocene/ clay catalysts, *Advanced Materials*, 14, 128-130
  27. AJAYAN, P.M., SCHADLER, L.S., BRAUN, P.V., 2003, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH co KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30359-6.
  28. VARGHESE, S., KARGER-KOCSIS J., 2003, Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates, *Polymer*, 44, 4921-4927.
  29. ROELOFS, J.C.A.A., BERBEN, P.H., Preparation and performance of synthetic organoclays, *Applied Clay Science*, 33, 13-20
  30. PİŞKİN, E., 1987, *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkilap Kitabevi, Ankara.
  31. TSURUTA, T., 2001, *Polimer Kimyası*, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul, 975-7670-31-6
  32. ELIAS, N.G., 1984, *Macromolecules 2 Synthesis, Materials and Technology*, Plenum Press, New York.
  33. BIKALES, N.M., KOLONDNY, E.R., STANDEN, A., 1963, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley Inc., New York, 1, 298-302.
  34. KASGOZ, H., OZGUMUS, S., ORBAY, M., 2003, Modified polyacrylamid hydrogels and their application in removal of heavy metal ions, *Polymer*, 44, 1785-1793.
  35. SNELL, F.D., ETTRE, L.C., 1973, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Wiley-Interscience, New York, 17, 412-442.
  36. BODNARYUK, F.N., KORSHUNOV, M.A., LAZARYANTS, V.E., 1969, F.R. Pat., 1.568.383.
  37. OTHMER, K., 1981, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-Interscience, New York, 15, 346-376.

38. USUKI, A., KAWASUMI, M., KOJIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O.J., 1993, Swelling behaviour of montmorillonite cation exchanged for V-amino acids by  $\epsilon$ -caprolactam, *Material Research*, 8(5), 1774-1779.
39. SAITO, R., TOBE, T., 2004, Synthesis of poly(vinyl pyridine)-silica nanocomposites using perhydropolysilazane, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 749-757.
40. SEN, S., NUGAY, N., NUGAY, T., 2003, Synthesis and properties of poly(4-vinylpyridine)/montmorillonite nanocomposites, *e-Polymers*, 49, 1-10.
41. FOURNARIS, K.G., BOUKOS, N., PETRIDIS, D., 2001, Aqueous polymerization of protonated 4-vinylpyridine in montmorillonite, *Applied Clay Science*, 19, 77-88.
42. ZHANG, F., GUO, Z., GAO, H., LI, Y., SHI, L., WANG, L., 2005, Synthesis and Properties of Sepiolite/poly (acrylic acid-co-acrylamide) Nanocomposites, *Polymer Bulletin*, 55, 419-428.
43. YEH, J.M., LIOU, S.J., CHANG, Y.W., 2003, Polyacrylamide-clay nanocomposite materials prepared by photopolymerization with acrylamide as an intercalating agent, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 3489-3496.
44. YOON, B.K., SUNG, D.H., HWANG, Y.Y., NOH, K.S., DONG, H.D., 2007, Modification of montmorillonite with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposite preparation, *Applied Clay Science*, 1-8.
45. REHAB, A., SALAHUDDIN, N., 2005, Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay, *Materials Science and Engineering*, A 399, 368-376.
46. ZHAO, H., ARGOTI, D.S., FARRELL, P.B., SHIPP, D.A., 2003, Polymer-silicate nanocomposites produced by in-situ Atom Transfer Radical Polymerization, *Journal of Polymer Science*, 42, 916-924.
47. MENEGHETTI, P., QUTUBUDDIN, S., 2006, Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 442, 74-77.
48. DOHRMANN, R., 2006, Cation exchange capacity methodology II: A modified silver-thioure method, *Applied Clay Science*, 34, 38-46.

49. HANG, P.P., BRINDLEY, G.W., 1970. Methylene blue adsorption by clay minerals, Determination of surface areas and cation exchange capacities, *Clays and Clay Minerals* 10, 203-212.
50. MEIER, L.P., KAHR, G., 1999, Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine, *Clays and Clay Minerals*, 47, 386-388.
51. BERGAYA, F., Vayer M., 1997, CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex, *Applied Clay Science*, 12, 275-280.
52. SNELL, F.D., ETTRE, L.C., 1973, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Wiley Interscience, New-York, 4, 160.
53. MADOJEVA, J., KOMADEL, P., 2001, Baseline studies of the clay minerals society source clays infrared methods, *Clay and Clay Minerals*, 49, 410-432.
54. WANG, Y.Q., CHEN, A.H., TNAG, X.H., PALCHIK, O., ZABAN, A., KOLTYPIN, Y., GEDANKEN, A., 2001, Mesoporous Titanium Dioxide: Sonochemical Synthesis and Application in Dye-sensitized Solar Cells, *Journal of Materials Chemistry*, 11, 521-526.
55. HUMMEL, D.O., 1968, *Atlas Der Kunststoff-Analyse*, Carl Hanser Verlag, Munchen.
56. HUMMEL, D.O., SCHOLL, K.F., 1973, *Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives on Atlas*, Carl Hanser Verlag, Munchen.
57. HUMMEL, D.O., SCHOLL, K.F., 1968, *Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives on Atlas*, Carl Hanser Verlag, Munchen.
58. HEIJL, J.M.D., DU, P.F., 2004, Fast, multi-responsive microgels based on photo-crosslinkable poly(2-(methylamino)ethylmethacrylate), *Polymer*, 45, 6771-6782.
59. HOCKING, M.B., KLIMCHUK, K.A., LOWEN, S., 2001, Water soluble acrylamide copolymers VIII. Preparation and characterization of poly(acrylamide-co-N-butylacrylamide), *Journal of Polymer Science*, 39, 1960-1966.
60. KAKINOKI, S., KAETSU, I., NAKAYAMA, M., SUTANI, K., UCHIDA, K., YUKUTAKE, K., 2003, Temperature and pH responsiveness of poly(DMMA-



- co-unsaturated carboxylic acid) hydrogels synthesized by UV-irradiation, *Radiat. Phys. Chem*, 67, 685-693.
61. ZHOU, X., GOH, S.H., LEE, S.Y., TAN, K.L., 1998, X-Ray photoelectron spectroscopic studies of ionic interactions in poly(styrenesulfonic acid)/poly(vinylpyridine) complexes, *Applied Surface Science*, 126, 141-147.
  62. LEE, S.W., CHAE, B., HAHM, S.G., LEE, B., KIM, S.B., REE, M., 2005, Rubbed films of isomeric poly(4-vinylpyridine) and poly(2-vinylpyridine): surface morphology, molecular orientation, and liquid crystal alignability, *Polymer*, 46, 4068-4076.
  63. YUI, T., YOSHIDA, H., TACHIBANA, H., TRYK, D.A., INOUE, H., 2002, Intercalation of polyfluorinated surfactants into clay minerals and the characterizations of the organoclay compounds, *Langmuir*, 18, 891-896.
  64. BENEKE, K., LAGALY, G., 1982, The brittle mica-like  $\text{KNiAsO}_4$  and its organic derivatives, *Clay Minerals*, 17, 175-183.
  65. HE, H., FROST, R.L., BOSTROM, T., YUAN, P., DUONG, L., YANG, D., XI, Y., KLOPROGGE, J.T., 2005, Changes in the morphology of organoclays with  $\text{HDTMA}^+$  surfactant loading, *Applied Clay Science*, 1-10.
  66. XIE, W., GAO, Z.M., LIU, K.L., PAN, W.P., VAIA, R., HUNTER, D., SINGH, A., 2001, Thermal characterization of organically modified montmorillonite, *Thermochimica Acta*, 367, 339-350.
  67. JANG, N.N., WILKIE, C.A., 2005, The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites, *Polymer*, 46, 3264-3274.
  68. SHAH, R.K., PAUL, D.R., 2006, Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites, *Polymer*, 47, 4075-4084.

## **ÖZGEÇMİŞ**

27.08.1982 tarihinde İstanbul'da doğdum. 2000 yılında Florya Tevfik Ercan Süper Lisesi, 2005 yılında Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü ve Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi, İşletme Bölümünden mezun oldum. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı'nda Yüksek Lisansa başladım. Behiye Dr. Nevhiz Işıl İlköğretim Okulu'nda İngilizce öğretmeni olarak, Flokser Tekstil A.Ş.'de ürün sorumlusu olarak görev yaptım.