



**YARI-KESİKLİ BİR REAKTÖRDE
POLİ(STİREN-KO-METİLMETAKRİLAT)/HALLOYSİT
NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Hasan Töre SİLİS

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2019

Hasan Töre SİLİS tarafından hazırlanan “YARI-KESİKLİ BİR REAKTÖRDE POLİ(STİREN-KO-METİLMETAKRİLAT)/HALLOYSİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi KİMYA MÜHENDİSLİĞİ Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Doç. Dr. Suna ERTUNÇ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 23/12/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Hasan Töre SİLİS

23/12/2019

YARI-KESİKLİ BİR REAKTÖRDE
POLİ(STİREN-KO-METİLMETAKRİLAT)/HALLOYSİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Hasan Töre SİLİS

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Aralık 2019

ÖZET

Geçtiğimiz yüzyıldan itibaren oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaya başlayan nanokompozit malzemeler içerisinde özellikle ucuz, hafif ve üretiminin daha kolay olması gibi avantajlarından dolayı polimer matrisli nanokompozitler ön plana çıkmaktadırlar. Yapılan bu çalışmada yarı kesikli bir reaktörde stiren ve metilmetakrilat monomerleri ve nano boyuttaki halloysitler (HNT) kullanılarak polimer matrisli nanokompozitler elde edilmiş ve bu nanokompozitlerin karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlardan ilki HNT'nin yapıya daha iyi şekilde katılması için dimetil sülfoksit (DMSO) ile modifikasyonunun gerçekleştirildiği ön hazırlık aşamasıdır. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) sonuçları DMSO'nun HNT yapısına katıldığını, X-ışını difraksiyonu (XRD) sonuçları ise modifikasyonla HNT'nin tabakaları arası mesafenin açıldığını göstermiştir. İkinci aşamada Poli(Stiren-ko-Metilmetakrilat) [P(St-ko-MMA)] kopolimeri emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle, P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitleri ise in-situ ve çözeltide harmanlama yöntemleriyle üretilmiştir. Son aşamada ise üretilen kopolimer ve nanokompozitler için karakterizasyon çalışmaları yapılarak bu malzemelerin yüzey, termal ve mekanik özellikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca üretilen kopolimer ve nanokompozitlerin yüzde monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama ağırlıkları hesaplanmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları yapıya HNT katılmasının nanokompozitlerin termal dayanımını saf kopolimere göre bir miktar arttırdığını göstermiştir. Shore-D sonuçları da nanokompozitlerin sertlik değerlerinin saf kopolimerden çok daha yüksek olduğunu ve böylece mekanik dayanımın arttığını göstermiştir. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) sonuçlarından yapıda HNT dağılımının homojen olmadığını ve in-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlere göre yapıda daha iyi bir dağılım sergilediği görülmüştür. Elde edilen veriler incelendiğinde kopolimer yapısına kütlece %5'e kadar HNT eklenmesinin termal ve mekanik dayanımı arttırdığı ancak daha fazla HNT eklenmesinin nanokompozitin termal ve mekanik dayanımını negatif yönde etkilediği sonucuna ulaşılmıştır.

Bilim Kodu : 91213
Anahtar Kelimeler : Nanokompozit, halloysit, yarı-kesikli reaktör, kopolimerizasyon
Sayfa Adedi : 115
Danışman : Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
POLY(STYRENE-CO-METHYLMETHACRYLATE)/HALLOYSITE
NANOCOMPOSITE IN A SEMI-BATCH REACTOR

(M. Sc. Thesis)

Hasan Töre SİLİS

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2019

ABSTRACT

Polymeric matrix nanocomposites come into prominence among the nanocomposite materials which have been widely used since last century due to their advantages such as being cheap, light and easier to manufacture. In this study, styrene and methyl methacrylate monomers interacted with nano-sized halloysite (HNT) in semi-batch reactor to obtain polymer matrix nanocomposites and characterization processes of these nanocomposites were performed. The experimental study consists of three stages. The first is the preliminary stage in which the modification of HNT with dimethyl sulfoxide (DMSO) is carried out for better incorporation into the structure. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) results show that DMSO is incorporated into the HNT structure, and X-ray diffraction (XRD) results show that the distance between the layers of HNT is modified by modification. In the second stage, Poly(Styrene-co-methylmethacrylate) [P (St-co-MMA)] copolymer was produced by emulsion polymerization method and P (St-co-MMA) / HNT nanocomposites were produced by in-situ and solution blending methods. In the last stage, characterization studies were carried out to observe the surface, thermal and mechanical properties of the produced copolymers and nanocomposites. In addition, percent monomer conversion and viscosity average weights of the copolymers and nanocomposites produced were calculated. The results of thermogravimetric analysis (TGA) showed that the addition of HNT to the structure increased the thermal strength of the nanocomposites slightly compared to the pure copolymer. Shore-D results showed that the hardness values of nanocomposites were much higher than pure copolymer and thus increased mechanical strength. Scanning electron microscopy (SEM) results showed that the HNT distribution in the structure is not homogeneous and that the nanocomposites produced by in-situ method exhibit a better distribution in the structure than the nanocomposites produced by solution blending method. When the obtained data were examined, it was concluded that the addition of HNT up to 5% by mass to the copolymer structure increased the thermal and mechanical strength, but that the addition of more HNT negatively affected the thermal and mechanical strength of the nanocomposite.

Science Code : 91213

Key Words : Nanocomposite, halloysite, semi-batch reactor, copolymerization

Page Number : 115

Supervisor : Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca tüm sabrıyla bana yol gösteren, her türlü bilgi birikimini içtenlikle aktaran, yardımlarını esirgemeyen ve deneysel çalışmalarım için uygun ortamı sağlayan çok değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Ayla ALTINTEN'e,

Deneysel çalışmalarım sırasında bilgi birikimini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a,

Lisans hayatımdan bugüne kadar birlikte okuduğum, en zor zamanlarımda kendi işini bırakıp yardımına koşan, manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli arkadaşım, kardeşim Kimya Yüksek Mühendisi Büşra ERYILDIRIM'a,

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim 102 nolu laboratuvarında birlikte uzun zamanlar geçirdiğim Gülce AÇIL, Esmâ GÜMÜŞ ve Gülce ÇAKMAN'a,

Deneysel çalışmalarım dışında okulda tüm zamanımı geçirdiğim Kinetik Laboratuvarındaki arkadaşlarıma,

Eğitim öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini bir an bile esirgemeyen babam Cumhur SİLİS ve annem Vatan SİLİS'e,

Karakterizasyon analizlerimi gerçekleştirdiğim ODTÜ Merkez Laboratuvarına,

Çalışmalarına maddi destek sağlayan (GAZİ BAP Proje no: 06/2018-01) Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimine,

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
3. POLİMERLER VE POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER.....	13
3.1. Polimerler.....	13
3.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması	13
3.1.2. Polimerizasyon yöntemleri	22
3.1.3. Polimerlerde ortalama molekül ağırlığı	28
3.2. Polimerlerin Fiziksel Özellikleri	30
3.2.1. Polimerlerin kristallenmesi	30
3.2.2. Polimerlerin ısı davranışları.....	31
3.2.3. Polimerlerin çözünürlüğü.....	31
3.2.4. Polimerlerin mekanik özellikleri.....	32
3.2.5. Polimerlerin optik ve görünüm özellikleri.....	33
3.3. Kompozit Malzemeler.....	34
3.3.1. Kompozit malzemelerin avantajları	35
3.3.2. Kompozit malzemelerin dezavantajları	35

	Sayfa
3.3.3. Kompozit malzemelerin gruplandırılması	36
3.4. Nanokompozit Malzemeler	39
3.4.1. Polimerik nanokompozitler ve özellikleri.....	40
3.4.2. Polimer/kil nanokompozitler.....	41
3.4.3. Polimer/Kil nanokompozitlerin kullanım alanları	43
3.4.4. Polimer/Kil nanokompozitlerin sentez yöntemleri	43
3.5. Kil Mineralleri.....	46
3.5.1. Halloysit (HNT)	48
3.6. P(St-ko-MMA) Kopolimeri	49
4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	53
4.1. Yapı Karakterizasyon Yöntemi.....	53
4.1.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR).....	53
4.1.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)	54
4.2. Termal Analizler	55
4.2.1. Termogravimetrik analiz (TGA).....	55
4.3. Yüzey Karakterizasyonu	56
4.3.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	56
4.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	57
4.4. Mekanik Özellik Testleri.....	58
4.4.1. Shore-d testi	58
5. MATERYAL VE METOD	61
5.1. Kullanılan Kimyasallar	61
5.2. Deney Düzenegi	62
5.3. Deneysel Çalışma Basamakları.....	63
5.3.1. Halloysit modifikasyonu	63
5.3.2. Kopolimer ve nanokompozit sentezi için uygun koşulların bulunması....	64

	Sayfa
5.3.3. Kopolimer sentezi	65
5.3.4. Nanokompozit sentezi.....	66
5.4. Deneysel Sistem için Yapılan Hesaplamalar	68
5.4.1. Viskozite ortalama molekül ağırlığı.....	68
5.4.2. Monomer dönüşüm hesabı	71
5.4.3. Karakterizasyon çalışmaları.....	72
6. DENEY VE KARAKTERİZASYON SONUÇLARI.....	73
6.1. Halloysit Modifikasyonunun FTIR Sonuçları.....	73
6.2. Halloysit Modifikasyonunun XRD Sonuçları	74
6.3. Halloysit için TEM Sonuçları	75
6.4. Uygun İşletim Koşullarını Bulmak İçin Yapılan Ön Deneyler.....	76
6.5. Deneysel Çalışma Planı.....	78
6.6. Nanokompozitlerin TGA Sonuçları	79
6.7. Nanokompozitlerin FTIR Sonuçları.....	82
6.8. Nanokompozitlerin SEM Analizi Sonuçları	83
6.9. Yüzde Monomer Dönüşüm Sonuçları.....	85
6.10. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Sonuçları	86
6.11. Sertlik Analizi Sonuçları	88
7. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	91
8. ÖNERİLER.....	97
KAYNAKLAR	99
EKLER.....	105
EK-1. Bragg yasası	106
EK-2. TGA analizlerine ait termogramlar	107
EK-3. %7 HNT içerikli nanokompozitlere ait SEM görüntüleri	111
EK-4. Viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları.....	112

ÖZGEÇMİŞ 115



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Literatür araştırmasının özeti.....	9
Çizelge 5.1. In- situ yönteminde kullanılan temel kimyasallar	68
Çizelge 5.2. Çözeltide harmanlama yönteminde kullanılan kimyasallar	68
Çizelge 5.3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamasında çözeltiyi seyreltmek için eklenmesi gereken toluen miktarları	69
Çizelge 6.1. Uygun işletim koşullarını bulmak için gerçekleştirilen deney planı	77
Çizelge 6.2. P(St-ko-MMA) kopolimerlerinin yüzde monomer dönüşüm tablosu	77
Çizelge 6.3. 70 °C’de farklı başlatıcılarla sentezlenmiş P(St-ko-MMA) kopolimerinin yüzde monomer dönüşümü	78
Çizelge 6.4. Deneysel yöntemle üretilen kopolimer ve nanokompozitler (70 °C)	79
Çizelge 6.5. In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA sonuçları	80
Çizelge 6.6. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA sonuçları	81
Çizelge 6.7. Sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin tartım sonuçları	85
Çizelge 6.8. Sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin yüzde monomer dönüşümü	85
Çizelge 6.9. Emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen P(St-ko-MMA) kopolimerinin viskozite ortalama molekül hesabı tablosu	87
Çizelge 6.10. Kopolimer ve nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları	88
Çizelge 6.11. Shore D sertlik sonuçları	89

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Polimer oluşumunun şematik olarak gösterimi	13
Şekil 3.2. Düz zincirli bir polimer olan Teflon'un zincir yapısı	15
Şekil 3.3. Dallanmış bir polimer olan düşük yoğunluklu polietilen'in zincir yapısı	15
Şekil 3.4. Çapraz bağlı polimer olan vulkanize kauçuğun zincir yapısı	16
Şekil 3.5. Homopolimerin zincir yapısı	16
Şekil 3.6. Rastgele kopolimerin zincir yapısı	16
Şekil 3.7. Ardışık kopolimerin zincir yapısı	17
Şekil 3.8. Blok kopolimerin zincir yapısı	17
Şekil 3.9. Aşı kopolimerin zincir yapısı.....	17
Şekil 3.10. Sentez yöntemine göre polimerler	19
Şekil 3.11. Kondenzasyon polimerizasyonu ile etil asetat eldesi	20
Şekil 3.12. Polistirenin radikal katılma polimerizasyonu	21
Şekil 3.13. Radikalik, katyonik ve anyonik katılma polimerizasyonlarının aktif zincirleri	22
Şekil 3.14. Yığın Polimerizasyonu sistemi ve girdileri	23
Şekil 3.15. Çözelti polimerizasyonu sistemi ve girdileri	24
Şekil 3.16. Süspansiyon Polimerizasyonu	24
Şekil 3.17. Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları	26
Şekil 3.18. Ara yüzey polimerizasyonu	27
Şekil 3.19. Polimerlerin morfolojik yapıları	30
Şekil 3.20. Polistirenin esansiyel yağ içerisinde çözünmesi	32
Şekil 3.21. (a) opak polimer örneği olarak Stiren bütadien kauçuğu (SBR) (b) saydam polimer örneği olarak Polimetilmetakrilat (PMMA)	34
Şekil 3.22. Kompozit malzemenin yapısı	34
Şekil 3.23. Kompozit malzemelerin genel gruplandırması.....	36
Şekil 3.24. Tanecik ve lif takviyeli kompozitler.....	37

Şekil	Sayfa
Şekil 3.25. Matris türüne göre kompozitlerin sınıflandırılması.....	38
Şekil 3.26. Nanokompozit malzeme yapısı.....	40
Şekil 3.27. Mikrokompozit yapı	41
Şekil 3.28. Aralanmış tabakalı yapı	42
Şekil 3.29. Dağılmış tabakalı yapı	42
Şekil 3.30. Eş zamanlı (in-situ) polimerizasyon yöntemi	44
Şekil 3.31. Eriyikle harmanlama yöntemi.....	45
Şekil 3.32. Çözeltide harmanlama yöntemi	46
Şekil 3.33. Killerin sınıflandırılması.....	47
Şekil 3.34. P(st-ko-MMA) kopolimeri.....	49
Şekil 5.1. Farklı polimer yapılarının indirgenmiş viskoziteye karşı konsantrasyon grafiği.....	71
Şekil 6.1. HNT ve mHNT'ye ait FTIR sonuçları.....	73
Şekil 6.2. HNT modifikasyonunun XRD grafiği	74
Şekil 6.3. In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA termogramı.....	80
Şekil 6.4. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA termogramı.....	81
Şekil 6.5. P(St-ko-MMA) kopolimeri ve P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompozitinin FTIR grafiği	83
Şekil 6.6. Sentezlenen numunelerin zamana karşı yüzde monomer dönüşüm grafiği.....	86
Şekil 6.7. P(St-ko-MMA) kopolimerinin indirgenmiş viskoziteye karşı konsantrasyon grafiği.....	87

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. FTIR cihazı (ODTÜ-MERLAB)	54
Resim 4.2. XRD cihazı (ODTÜ-MERLAB).....	55
Resim 4.3. TGA Cihazı (ODTÜ-MERLAB).....	56
Resim 4.4. TEM cihazı (ODTÜ-MERLAB).....	57
Resim 4.5. SEM cihazı.....	58
Resim 4.6. Shore-D sertlik cihazı	59
Resim 5.1. Deney düzeneği	62
Resim 5.2. HNT'nin modifikasyonu.....	64
Resim 5.3. In-situ (eş zamanlı) yöntemiyle P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit sentezi	67
Resim 5.4. Çözeltide harmanlama yöntemiyle P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit eldesi.....	67
Resim 5.5. Termostatlı su banyosunda Ubbelohde viskozimetresi	69
Resim 6.1. HNT'nin TEM görüntüleri	75
Resim 6.2. mHNT'nin TEM görüntüleri	76
Resim 6.3. In-situ yöntemiyle üretilen kütlece %5 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitine ait SEM görüntüleri (toz yapılı)	84
Resim 6.4. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen kütlece %5 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitin SEM görüntüleri (film yapısında)	84

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
\AA	Angstrom
c	Tüm moleküllerin ağırlık konsantrasyonu
c_i	Ağırlık konsantrasyonu
$^{\circ}\text{C}$	Derece celsius
H	Entalpi, (J/g)
K	Mark-Houwink sabiti
M_n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı, (g/mol)
M_w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
M_v	Viskozite ortalama molekül ağırlığı, (g/mol)
N_i	Molekül sayısı
n_i	Molekül başına düşen moleküler ağırlık
t_0	Saf toluenin akma süresi, (s)
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	Erime sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
W	Moleküllerin toplam ağırlıkları
w_i	Moleküllerin ağırlık kesri
X_i	Mol kesri
α	Mark-Houwink sabiti
θ	Temas açısı
$[\mu]$	Mutlak viskozite
μ_i	İndirgenmiş viskozite
μ_r	Bağıl viskozite
μ_{sp}	Spesifik viskozite

Kısaltmalar**Açıklamalar**

ABS	Akrilonitril-bütadien-stiren
aPA	Amorf poliamid
BPO	Benzoil peroksit
CCL₄	Karbon tetraklorür
CNT	Karbon nanotüp
DCM	Dikloro metan
DDM	Dodesil merkaptan
DMSO	Dimetil sülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HNT	Halloysit
KPS	Potasyum persülfat
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
m-HNT	Modifiye halloysit
MMA	Metilmetakrilat
MMK	Metal matrisli kompozit
O-MMT	Organo montmorillonit kil
P(St-ko-MMA)	Poli(Stiren-ko-Metilmetakrilat)
PMMA	Poli(Metilmetakrilat)
PS	Polistiren
SBR	Stiren-bütadien kauçuğu
SDBS	Sodyum dodesil benzen sülfat
SDS	Sodyum dodesil sülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
St	Stiren
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur
XRD	X-ışını Difraksiyonu

1. GİRİŞ

Kompozit malzemeler, 20. yüzyılın ortalarında modern teknoloji için yeni umutlar vaat eden bir malzeme sınıfı olarak ortaya çıkmıştır. Genel olarak, farklı özelliklere sahip iki veya daha fazla bileşenden ve bileşenler arasındaki farklı sınırlardan oluşan herhangi bir malzemeye kompozit malzeme denilebilir [1].

Polimer, metal, seramik gibi çeşitli malzemelerle üretilen kompozitlerin en az bir boyutu 100 nm'nin altında olan gelişmiş özelliklere sahip olan malzemeler nanokompozit malzemeleri oluştururlar. Nanokompozit sentezinde ekonomik, kolay elde edilebilir ve dayanıklı malzemelerin elde edildiği matris malzemesi olarak polimerlerin kullanıldığı polimer nanokompozitler ön plana çıkmaktadır. Polimer nanokompozitler, polimer matrisinde karıştırılmış veya dağıtılmış nano yapıli partiküller veya nano dolgu maddeleri içeren polimer veya kopolimerden oluşur. Bu nano yapıli parçacıklar, işlenebilirlikleri, düşük maliyetleri ve ayarlanabilen özelliklerinden dolayı polimer matrisi için önemli malzemelerdir. Ayrıca polimer nanokompozitler, saf polimerde bulunmayan farklı ve oldukça iyi fizikokimyasal özellikler gösterirler. Ayrıca termal ve mekanik olarak saf polimere göre daha dayanıklıdırlar [2].

Yapılan bu çalışmada ağırlıkça farklı yüzdelerde halloysit nanotüp (HNT) takviye edicisi kullanılarak in-situ ve çözeltide harmanlama yöntemleriyle Poli(Stiren-ko-Metilmetakrilat)/Halloysit [P(St-ko-MMA)/HNT] polimer nanokompozitleri elde edilmiştir. In-situ yöntemiyle P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerinin sentezi yarı kesikli bir reaktörde 70 °C sıcaklıkta karıştırıcılı mantolu ısıtıcıda emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Çözeltide harmanlama yönteminde ise önce in-situ yöntemiyle aynı koşullarda Poli(Stiren-ko-Metilmetakrilat) [P(St-ko-MMA)] kopolimeri sentezlenmiş ve sentezlenen kopolimere toluen çözücüsü içerisinde HNT eklenerek P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitleri elde edilmiştir. Takviye edici HNT kullanılmadan önce yapıyla daha uyumlu olması için Dimetil sülfoksit (DMSO) ile modifiye edilmiştir. Modifiye işleminin başarılı olup olmadığı yapılan Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını difraksiyonu (XRD) analizleriyle incelenmiştir.

Sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin karakterizasyonları yapılmadan önce yüzde monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Kopolimer

ve nanokompozitlerin karakterizasyon aşamasında ise yapı karakterizasyonları için FTIR, termal dayanımlarını görmek için Termogravimetrik analiz (TGA), yüzey morfolojilerini görmek için Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve son olarak mekanik dayanımlarını test edebilmek amacıyla Shore-D sertlik testleri yapılmıştır.



2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Buruga ve Jagannathan (2017), Poli(Stiren-ko-Metilmetakrilat)/Halloysit [P(St-ko-MMA)/HNT] nanokompozitlerini, HNT'yi modifiye etmeden ultrason destekli emülsiyon kopolimerizasyonu ile başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Sentez sonucunda emülsiyonun kararlılığını ve dolaylı olarak elde edilen nanokompozitlerin özelliklerini de etkileyen en etkili parametrelerin sonikasyon için geçen zaman ve kil yüklemesi olduğunu gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmada belirtilen parametrelerin proseseteki etkileri araştırılmış, sentezlenen nanokompozitlerin, yüzey morfolojisini ve termal kararlılığını ortaya koymak amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını difraksiyonu (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve son olarak diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. HNT'lerin kopolimer matrisine işlenmesi FTIR sonuçlarındaki piklerle doğrulanmıştır. XRD analizleri sonikasyonda HNT'lerin kopolimer matrisine net bir şekilde bağlandığını, SEM analizleri HNT'lerin kopolimerin matrisine homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. DSC analizi %2'lik HNT yüklemesine kadar bileşiklerin camı geçiş sıcaklığının (T_g) yükseldiğini ancak daha fazla HNT yüklemesinin camı geçiş sıcaklığının zeta boyutunda azalmaya sebep olduğunu göstermiştir. Zeta potansiyel analiziyle parçacıkların nano boyutta olduğu doğrulanmış ve ultrason desteğinin özellikle in-situ polimerizasyon yöntemiyle elde edilen nanokompozit parçacıklarının daha iyi dağılmasını sağlayan bir yöntem olduğunu göstermişlerdir [3].

Bhanvese ve diğerleri (2012), Poli(Stiren-ko-Metilmetakrilat)/ Montmorillonit [P (MMA-ko-St) / O-MMT] nanokompozitini yarı kesikli bir reaktörde ultrason destekli emülsiyon kopolimerizasyonu yöntemiyle sentezlemişlerdir. Sentez işlemi, monomer (stiren) ve yüzey aktif madde (sodyum dodesilsülfat) içerisinde montmorillonit (MMT) kilinin ultrasonik ışınımların etkisi altında dağılmasına dayanmaktadır. Çalışmada emülsiyonun kararlılığı ve lateksin oluşumu için başlangıç malzemesi olarak kuaterner amonyum tuzu (oktadesilamin) ile işlenmiş MMT kil kullanılmıştır. X-ışını difraksiyonu (XRD), MMT kilinin polimerin yapısına tam olarak girdiğini açıkça ortaya koymuştur. Nanokompozitlerin soyulmuş yapısı da geçirilmiş elektron mikroskopisi (TEM) ile doğrulanmıştır. In-situ emülsiyon polimerizasyonunda O-MMT kil yüklemesinin belli bir miktara kadar dönüşümü arttırdığı ancak kil miktarının fazla artmasıyla dönüşümün azaldığı görülmüştür Zeta potansiyeli ve partikül büyüklüğü analizi, nanokompozit latekslerin elektrostatik olarak kararlı olduğunu ve ortalama parçacık boyutu dağılımının 156.58 ila 191.23 nm aralığında olduğunu

göstermiştir. Eksfoliye edilmiş P(MMA-co-St) / O-MMT nanokompozitin daha yüksek bir camsı geçiş sıcaklığı ($T_g = 152.7^\circ\text{C}$) ve daha düşük reaksiyon ısısı ($H = 1265 \text{ J / g}$) gösterdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca % 1'lik MMT kil yüklemesi yapılan nanokompozit saf kopolimer ile karşılaştırılmış ($T_g = 127.3 \text{ }^\circ\text{C}$, $H = -437.5 \text{ J / g}$) ve mevcut yöntemle oluşturulan nanokompozitin, O-MMT plakalarının çapraz bağlamasına yol açan polimer ile etkileşimine göre daha iyi termal kararlılık sağladığı gösterilmiştir [4].

Bhanvase ve diğerleri (2014), sodyum dodesilsülfat varlığında ultrason destekli yarı kesikli bir reaktörde potasyum persülfat başlatıcısı ile emülsiyon kopolimerizasyonu yöntemiyle metilmetakrilat ve stirenin kopolimerizasyonuna etki eden sıcaklık, akustik yoğunluk, başlatıcı yüklenmesi, yüzey aktif madde konsantrasyonu ve monomer dönüşüm konsantrasyonu gibi parametreleri incelemişlerdir. Sıcaklıktaki artışın; başlatıcı, monomer ve yüzey aktif madde konsantrasyonlarıyla birlikte polimerizasyon derecesini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca, başlangıçtaki polimerizasyon oranının, akustik yoğunluğun 11.2 Wcm^2 'den 23.1 Wcm^2 'ye yükselmesiyle arttığı ancak yoğunluğun 33.80 Wcm^2 bandına yükselmesiyle azalma eğilimine girdiği görülmüştür. Ayrıca ultrason destekli emülsiyon kopolimerizasyonu yaklaşımı için yaptıkları bu çalışmada, ince ve durağan monomer damlacıklarının oluşumunun, monomer fazının ara yüzündeki durağan monomerlerin kavitsiyonel aktivitesinin bozulmasına ve monomer fazına bağlı olarak optimize edilmiş koşullarda 40 nm 'lik çapa sahip daha küçük polimer parçacık oluşumuna yol açtığını gözlemlemişlerdir [5].

Buruga ve Kalathi (2019), soda-kireç camının korunması için kaplama olarak Poli (Stirenko-Metilmetakrilat)/Halloysit [P(St-ko-MMA)/HNT] nanokompozitlerinin potansiyel kullanımı üzerinde ve özellikle HNT içeriğinin ve kaplama kalınlığının camın spektral özellikleri, morfoloji, yüzey ıslanabilirliği ve nanokompozit kaplamaların termo-mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Kaplamalardaki HNT'lerin içeriğinin ağırlıkça % 5'ten az olduğunda camın doğal spektral davranışının kaplamalarda önemli ölçüde değişikliğe yol açmadığı sonucuna varmışlardır. Ayrıca HNT içeriğinin yüksek olduğu kaplanmış camlarda güneş materyali koruma faktöründe (SMPF) belirgin bir artış görülmüştür. Termogravimetrik analiz sonuçları (TGA) ise P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit kaplamaların saf kopolimerle karşılaştırıldığında mükemmel termal stabiliteye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Kaplanmış camların su damlacıkları ile yüzey ıslanabilirliği temas açısı ölçümleriyle test edilmiş, kaplamalar nedeniyle yüzey

ıslanabilirliğini önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Ayrıca kaplamalarda HNT içeriğinin ağırlıkça %5'e kadar artırılmasıyla P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerinin çekme dayanımı ve çizilme direnci de artırılmıştır. Sonuç olarak yapılan kaplamalar ile camın performansının artmış olduğu gözlemlenmiştir [6].

Cai ve diğerleri (2014), tek zincirli benzimidazolium yüzey aktif maddesinin sentezini gerçekleştirmiş ve yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş organokil içerikli polistiren (PS) ve polimetilmetakrilat (PMMA) nanokompozitlerini eriyik harmanlama ile üretmişlerdir. X-ışını difraksiyonu (XRD), transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), termogravimetrik analiz (TGA) ve koni kalorimetrisi, kilin polimer matrislerindeki dağılımını, termal kararlılığını ve yanma davranışını değerlendirmek için kullanılmıştır. TEM sonuçları kilin PMMA matrisinde PS'den daha homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. TGA sonuçlarına göre her iki polimer nanokompozit de gelişmiş termal kararlılık göstermiştir. Koni kalorimetre sonuçlarına göre, ısı yayma oranlarının önemli ölçüde azalması, % 3 ve % 5 oranında kil içeren PS'den ve daha çok PMMA'dan sağlanmıştır [7].

Shen ve diğerleri (2015), poli(stiren-ko-metilmetakrilat) ve poli(stiren-metilmetakrilat) blok kopolimerlerini, amfifilik tersiyer amin N-oksidler (AO-1805, EO = 5)'in her iki kopolimerde de çok yüksek bir molekül ağırlığına sahip olduğu, bir sürfaktan ve bir ara bulucuyla birlikte sentezlemişlerdir. AO-1805'in daha iyi bir ara buluculuk performansı sağladığı ve monomer besleme yoluna göre değişen farklı kopolimerleri uyardığı tespit edilmiştir. Hesaplamalardan ve absorpsiyon spektroskopisinden elde edilen olumlu sonuçlardan dolayı bu polimerizasyon mekanizması önerilmiş ve AO-1805'in radikallere daha iyi ve yeni bir düzenleme sağladığı görülmüştür [8].

Buruga ve diğerleri (2017), diğer nano yapılı dolgu maddeleriyle karşılaştırıldığında çok daha ekonomik oldukları ve polimerlerin çeşitli fiziksel ve termal özelliklerini önemli ölçüde geliştirdiği için polimer kil nanokompozitlerini incelemişlerdir. Polimer nanokompozitler için kullanılan çeşitli killerden, özellikle halloysitler (HNT), benzersiz yapı ve biyo uyumlu özelliklere sahip oldukları için yapılan çalışmada, ultrason destekli çözeltide harmanlama yöntemiyle Polistiren/Halloysit (PS/HNT) nanokompozitleri sentezlenmiştir. Bu yöntemde, çözücü, polimer matrisindeki dolgu maddesinin düzenlenmesi ve dolgu maddesini ne kadar iyi dağıtabildiğine bağlı olarak ortaya çıkan nanokompozitlerin genel özelliklerinin artırılmasında önemli bir rol almıştır. Bu çalışmada nanokompozitlerin sentezi için; toluen,

kloroform, benzen, tetrahidrofuran (THF), karbon tetraklorür (CCl_4) ve dikloro metan (DCM) çözücüleri kullanılmış ve bu çözücülerin nanokompozitlerin morfoloji ve termal stabilitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Karakterizasyon analizlerine göre toluenin, polimer matrisinde kilin düzenli dağılımında destekli ultrason yöntemi ve kullanım özellikleriyle nanokompozitlerin sentezi için en iyi çözücü olduğuna karar vermişlerdir. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri ile sonikasyonda bazal boşlukta artış görülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları, dolgu maddesinin polimer matrisine orantılı dağılımını arttırdığından, akustik kavitasyonla matrisin içindeki dolgu maddesinin homojen dağılım sergilediğini göstermiştir. Fourier dönüşümü ve kızılötesi (FT-IR) sonuçları, HNT'lerin polimerlere kapsüllenmesini doğrulamıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) sonuçları HNT eklenenlerde camsı geçiş sıcaklığındaki (T_g) artışı göstermiştir [9].

Diaz-Ponce ve diğerleri (2015), N-dodesil merkaptanın (n-DDM), stiren / metil metakrilat / bütül akrilat (St / MMA / BuA) terpolimerinin moleküler ağırlık dağılımına olan etkisini incelemişlerdir. İlk olarak, Nomura'nın kopolimerizasyon modeline dayanan bir kinetik emülsiyon terpolimerizasyon modeli geliştirilmiş ve model tarafından tahmin edilen veriler, St / MMA / BuA sistemi için kesikli ve yarı-kesikli polimerizasyon için elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. Metilmetakrilatın (MMA) üniter azeotropuna yakın bir bileşim hesaplanmış ve bu bileşim sentezlenen bileşimde üniform bir terpolimerin molekül ağırlığını (M_w) tahmin etmek için kullanılmıştır. BuA'nın oranının yükselmesinin, partikül içindeki polimer ağırlık oranı modelinin yayılma hızı katsayısı üzerindeki jel etkisini simüle etmek için daha uygun hale getirdiği tespit edilmiştir. Benzer şekilde, bu jel etki modelinin düşük monomer ekleme oranına sahip yarı kesikli işlemler için de önemli olduğu sonucuna varmışlardır [10].

Mitosunovic ve diğerleri (2009), birleştirilmiş Poli(stiren-ko-metilmetakrilat)/katmanlı çift hidroksitli nanokompozitler [P(St-ko-MMA)/LDH – B] benzoat anyonlarıyla modifiye edilmiş Ca-Al tabakalı çift hidroksit varlığında $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, LDH – B], stiren ve metilmetakrilatın çok aşamalı yığın (bulk) polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Nanokompozitlerin yapısı, X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termogravimetrik analiz (TGA) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile tanımlanmıştır. FTIR sonuçları, LDH – B'nin kopolimer matrisi içerisine iyi bir şekilde dahil edildiğini, XRD sonuçları ise LDH – B'nin karakteristik katmanlı yapısının düzensizlik nedeniyle kaybolduğunu göstermiştir.

TEM analizi sonuçları LDH-B'nin, partiküllerin birleştirilmiş nanokompozit yapı şeklinde görüldüğü, alternatif matris-parçacık bölgelerine sahip bir yapı oluşturan matris içinde kısmen dağıldığını doğrulamıştır. TGA sonuçları ise nanokompozitin P(St-ko-MMA) kopolimerine kıyasla termal özelliğinin geliştiğini göstermiştir [11].

Lin ve diğerleri (2011), emülsiyonlaştırıcı olarak Sodyum dodesilsülfat (SDS) varlığında dağıtılmış halloysitler (HNT) ile yüklenmiş, yüksek etkili polistiren (PS) içeren Polistiren/Halloysit (PS/HNT) nanokompozitlerini stirenin emülsiyon polimerizasyonu yoluyla sentezlemiştir. Emülsiyon polimerizasyonu, bireysel HNT'leri ayıran polistiren nano kürelerinin oluşumu ile sonuçlanmıştır. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), HNT'lerin PS matrisinde düzgün bir şekilde dağıldığını ortaya koymuştur. PS/HNT nanokompozitlerini karakterize etmek için; Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve termogravimetrik analiz (TGA) karakterizasyonları yapılmış ve ayrıca PS / HNT nanokompozitlerinin darbe dayanımının, saf PS'ninkinden % 300 daha yüksek olduğu görülmüştür [12].

Buruga ve Jagannathan (2018), halloysit bazlı polimetilmetakrilat (PMMA/HNT) ve polistiren (PS/HNT) camları için ultrason destekli çözelti harmanlama yöntemiyle nanokompozit kaplamalar sentezlenmiştir. Kaplama yapılacak malzemeler dört farklı tip soda-kireç camına daldırılarak kaplanmış ve kaplanmış camların spektral ve mekanik özellikleri analiz edilmiştir. Kaplanmış cam numuneleri, doğal spektral özelliklerinde önemli bir değişiklik olmadan, kaplanmamış numunelere kıyasla daha iyi bir çizilme direnci ve yüzey hidrofobikliği göstermiştir. Nanokompozitlerin termal ve mekanik özelliklerinin saf polimerlere kıyasla yükseldiği görülmüştür. Kaplamaların ısıl ve çizilmeye karşı direncindeki gelişme, polimer matrisine HNT eklenmesine bağlanmıştır. Bu nedenle, HNT içerikli PMMA ve PS nanokompozit kaplamalarının optik, otomotiv ve mimari uygulamalar için uygun nanokompozit türleri olduğu sonucuna varılmıştır [13].

Bhuvana ve diğerleri (2014), sentezledikleri nanokompozitleri doğal olarak oluşan bir tür nanotübüler malzeme olan, poli(heksametilen izoftalamid) bazlı tamamen amorf poliamid (aPA) içeren halloysitler kullanılarak çözeltide harmanlama yöntemiyle elde etmişlerdir. Elde edilen nanokompozit malzemeler için yapılan Fourier transform kızılötesi (FTIR) karakterizasyonu dolgu maddesi ile polimer arasında hidrojen bağıyla çok iyi bir ara yüzey etkileşimi olduğunu göstermiştir. Polarize optik mikroskobu ve transmisyon elektron

mikroskobu (TEM) analizleri, kütlece %4'e kadar halloysit içeren nanokompozitlerin yapıya iyi dağıldığını göstermiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre sonuçları (DSC), nanotüplerin kullanılan amorf polimerde kristalli faz oluşumunu indüklediğini göstermiştir. Dinamik mekanik analiz ve termal çalışmalar ise halloysitin yapıya eklenmesinin bu nanokompozit sistemin termal kararlılığını önemli ölçüde geliştirdiğini göstermiştir [14].

Sharma ve diğerleri (2019), polimerlerin camsı geçiş sıcaklığının (T_g), kaplamaların morfolojik davranışları üzerindeki ve etil benzen içerisindeki çeşitli moleküler ağırlıklarına sahip polistiren (35000, 192000, 280000 ve 350000) ve poli(metilmetakrilat) (120000, 350000 ve 996000) yapılarındaki etkilerini incelemek için etil benzen içerikli polistiren ve poli(metilmetakrilat) kaplamalar hazırlamışlardır. Deneysel çalışma için hazırlanan kaplamaların camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak, morfolojik davranışları ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanarak analiz etmişler ve özellikle polistirenin moleküler ağırlığının, camsı geçiş sıcaklığı ve kaplama morfolojisi üzerinde önemli bir etkisinin olduğu sonucuna varmışlardır [15].

Cheung ve Gaddam (2000), emülsiyon polimerizasyonu sırasında ultrason kullanımının alışlageldik başlatıcılarla birlikte kullanımının daha farklı etkilerini ve polimerizasyonla sentezlenen polimerin yapısındaki değişiklikleri gözlemlemeyi amaçlamışlardır. Yaptıkları çalışmada, alışlagelmiş emülsiyon polimerizasyonuna ait tipik reaksiyon koşullarını ve bileşimlerini kullanmışlardır. Azo-bisizobütironitril ve potasyum persülfat, kullanılarak başlatılan deneylerde ilk gösterge olarak polimerizasyon sistemine ultrason uygulandığında polimerizasyon oranının ve nihai dönüşümün daha yüksek olduğunu, bu etkinin düşük sıcaklıklarda (50°C) ve düşük başlatıcı konsantrasyonlarında (% 0.01) daha belirgin olduğunu ve daha yüksek sıcaklıklarda (70°C) polimerizasyon hızının, ultrason kullanılmasından etkilenmediğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca deneylerde elde edilen son ürünlerin lateks olduğunu saptamışlardır [16].

Borthakur ve diğerleri (2010), inorganik nanopartikülleri polimerlerle kapsülleyerek nanokompozit sentezlemişlerdir. Nanokompozit malzeme sentezini poli(stiren-ko-metil akrilat) matrisi ve oktadesil amin ile modifiye edilmiş bentonit kili arasında in-situ mini emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirmişlerdir. Mini emülsiyonlar, monomer karışımına (stiren ve metil akrilat) bentonit kili, sürfaktan olarak sodyum dodesil benzen sülfat (SDBS) ve Span-60 eklenerek ultrasonikasyonda heksadekan kostabilizatörü

varlığında dağıtılarak hazırlanmıştır. Nano kilin kapsüllemesi Fourier transform kızılötesi (FTIR) ve X-ışını kırınımı (XRD) analizleriyle doğrulanmış ve nanokompozit malzemenin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri ile belirlemiştir. Yapılan termal gravimetrik analiz (TGA) ile saf olarak sentezlenen nanokompozit malzemenin saf polimere kıyasla daha iyi termal stabilite sergilediğini göstermişlerdir [17].

Xu ve diğerleri (2003), monomer olarak stiren ve metilmetakrilat (MMA), reaktif yüzey aktif madde olarak 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik (AMPS) ve kil olarak yüksek derecede saflaştırılmış sodyum montmorillonit (Na-MMT) kullanarak in-situ emülsiyon polimerizasyonu ile poli(stiren-ko-metilmetakrilat) / kil nanokompozitlerini sentezlemiştir. AMPS, kil tabakaları arasındaki boşluğu genişleterek komonomerlerin kile nüfuz etmesini kolaylaştırmıştır. Silikat katmanların, komonomerlerin bileşimini etkilemesinin sonucu olarak polar metil metakrilatın (MMA) kil katmanlarıyla olan etkileşiminin stirene göre daha güçlü olduğu gözlemlenmiştir. Sentezlenen nanokompozitin yapısı X-ışını kırınımı (XRD) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleriyle ile doğrulanmıştır. Nanokompozitler için termal ayrışmanın başlangıç sıcaklığının saf kopolimer için olduğundan daha yüksek bir sıcaklığa ulaştığı gözlemlenmiştir. Nanokompozitlerin dinamik modülleri kil içeriği ile arttığı için kil içeriği arttıkça dinamik depolama modülü ve kompleks viskozite artmıştır. Düşük frekans bölgesinde, hazırlanan tüm nanokompozitler, lineer depolama modülünde belirgin düşük frekans platoları sergilemiştir. Ayrıca kil içeriği arttıkça kayma gerilimi altında viskozitede azalma gözlemlenmiştir [18].

Literatür araştırmasının özeti Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Literatür araştırmasının özeti

Araştırmacı	Sentezlenen Kompozit	Yöntem	İncelenen Parametre	Karakterizasyon	Sonuç
Buruga ve Jagannathan, 2016 [3]	P(St-ko-MMA)/ HNT	Ultrason destekli in-situ emülsiyon polimerizasyonu	Yüzey morfolojisi, termal kararlılık	FTIR, SEM, XRD, DSC	Nanokompozit sentezinde uygun kil miktarı ve karıştırma süresinin belirlenmesiyle termal dayanım ve camsı geçiş sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür araştırmasının özeti

Bhanvase ve ark, 2012 [4]	P(St-ko-MMA)/ MMT	Ultrason destekli in-situ emülsiyon polimerizasyonu	Termal kararlılık, tabaka yapısı, yüzey morfolojisi	FTIR, TEM, XRD, DTA, TGA	%2'ye kadar kil yüklemesinin termal dayanımı ve yüzde monomer dönüşümünü arttırdığı gözlemlenmiştir.
Bhanvase ve ark, 2014 [5]	P(St-ko-MMA)	Emülsiyon polimerizasyonu	Molekül yapısı, yüzey morfolojisi, monomer dönüşümü	FTIR, XRD, TEM, H-NMR	Sıcaklıktaki artışın, başlatıcı, monomer ve emülsiyon yapıcının etkisiyle birlikte monomer dönüşümünü ve polimerizasyon derecesini arttırdığı görülmüştür.
Buruga ve Kalathi, 2019 [6]	P(St-ko-MMA)/ HNT	Çözeltide harmanlama	Yüzey morfolojisi, ıslanabilirlik, Termomekanik özellikler	FTIR, SEM, TGA, AFM	Kaplamalarda ağırlıkça %5'in altında HNT içeriğinin camın morfolojisine fazla etki etmediği ancak daha fazla HNT'nin termal kararlılığı arttırdığı cama yüksek optik özellik kazandırdığı ve ayrıca yüzey ıslanabilirliğini önemli ölçüde azalttığı görülmüştür.
Cai ve ark, 2014 [7]	PS/MMT, PMMA/MMT	Eriyikte harmanlama	Dağılım, termal kararlılık, yanma davranışı	XRD, TEM, TGA	Yapıya kil eklenmesinin iki polimer içinde termal kararlılığı arttırdığı ancak killerin PMMA içerisinde PS'ye göre daha homojen dağıldığı ve ısı yayma oranını azalttığı görülmüştür.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür araştırmasının özeti

Buruga ve Jagannathan, 2017 [9]	PS/HNT	Çözeltide harmanlama	Dağılım, yüzey morfolojisi, termal kararlılık	SEM, XRD, FTIR, DSC	Çözeltide harmanlama için en uygun çözücünün toluen olduğu, yapıya HNT eklenmesinin camısı geçiş sıcaklığını arttırdığı ve yapıda HNT miktarı arttıkça homojen dağılımın arttığı görülmüştür.
Matusinovic ve ark, 2009 [11]	P(St-ko-MMA)/ LDH-B	In-situ polimerizasyon	Dağılım, termal özellikler, morfoloji, tabaka yapısı	TEM, TGA, XRD, FTIR	LDH-B'nin polimer matrisine iyi bir şekilde girerek karakteristik yapısını kaybettiği ve oluşan nanokompozit yapının P(St-ko-MMA) kopolimerine göre daha yüksek termal dayanım sağladığı görülmüştür.
Lin ve ark, 2011 [12]	PS/HNT	Emülsiyon polimerizasyonu	Dağılım, mekanik dayanım, termal kararlılık	TEM, SEM, DSC, TGA, FTIR	HNT'lerin PS matrisinde düzgün bir şekilde dağıldığı ve PS/HNT nanokompozitlerinin darbe dayanımının saf kopolimere göre arttığı görülmüştür.
Buruga ve Jagannathan, 2018 [13]	PS/HNT, PMMA/HNT	Eriyikte harmanlama	Termal ve mekanik dayanım, çizilme direnci	TGA, SEM, DSC	Kaplanmış numuneler kaplanmamış numunelere göre daha yüksek çizilme direnci ve yüzey hidrofobikliği göstermiştir. Ayrıca polimer matrisine HNT eklenmesi yapılaraya ısı direnci ve çizilme direnci kazandırmıştır.
Bhuvana ve ark, 2014 [14]	PA/HNT	Çözeltide harmanlama	Ara yüzey etkileşimi, dağılım, mekanik ve termal özellikler	XRD, TEM, TGA, FTIR, DSC	Ağırlıkça %4'e kadar HNT'nin yapıda homojen dağılım sergilediği ve nanokompozitin termal dayanımını önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür.

Çizelge 2.1. (devam) Literatür araştırmasının özeti

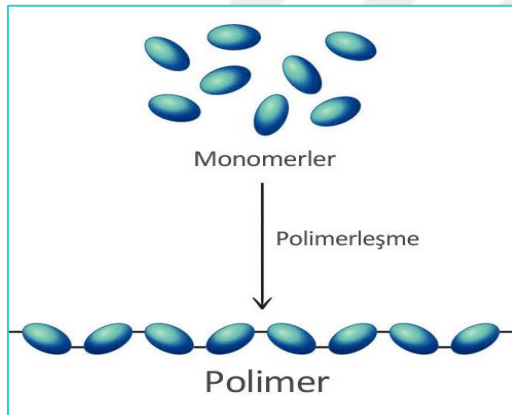
Borthakur ve ark, 2010 [17]	P(St-ko-PMA)/Bentonit	In-situ emülsiyon polimerizasyonu	Yüzeysel morfolojisi, kapsülleme, termal kararlılık	FTIR, XRD, TGA, SEM, TEM	Kapsülленerek sentezlenen nanokompozitlerin kopolimere göre daha yüksek termal dayanım sağladığı görülmüştür.
Xu ve ark, 2003 [18]	P(St-ko-MMA)/ Na-MMT	In-situ emülsiyon polimerizasyonu	Viskozite, kayma gerilimi, termal özellikler	FTIR, XRD, TGA, TEM, H-NMR	Nanokompozitin termal dayanımının saf polimere göre daha yüksek olduğu ve nanokompozitte kil içeriği arttıkça kayma gerilimi altında viskozitenin düştüğü gözlemlenmiştir.

3. POLİMERLER VE POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER

Bu bölümde polimerler, nanokompozitler, killer, sentez yöntemleri ve karakterizasyon teknikleri hakkında teorik bilgiler verilmiştir.

3.1. Polimerler

Çok sayıda tekrarlayan monomerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak oluşturdukları, yüksek molekül ağırlığına sahip malzemelere polimer adı verilir (Şekil 3.1). Polimerler; hafif, ucuz, üstün mekanik özelliklere sahip, kolayca şekillendirilebilen, dekoratif, inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Polimerler bu üstün özelliklerinden dolayı sadece kimyacıların değil; makine, tekstil, malzeme ve endüstri mühendisliği gibi alanlar üzerinde çalışanların da fazlaca ilgisini çeken bir malzeme türüdür. Ayrıca tıp, moleküler biyoloji, biyokimya ve biyofizik gibi temel bilim ve sağlık alanlarında da polimerler ve polimer esaslı kompozit malzemeler önemli bir yere sahiptir [19].



Şekil 3.1. Polimer oluşumunun şematik olarak gösterimi

3.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerleşme reaksiyonları sonucu oluşan zincirlerin uzunlukları; reaksiyona giren türlerin tepkime verme yolları, sentez şekilleri ve molekül yapıları gibi temel faktörlerden etkilenirler. Bu sebeple polimerlerin daha iyi incelenebilmesi için amaca uygun olarak sınıflandırılmaları gerekir. Belirlenen amaçlara uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

Elde edilişlerine göre polimerler

Elde edilişlerine göre doğal ve sentetik olmak üzere iki tür polimer vardır. Doğal polimerler doğada kendiliğinden bulunabilen veya çıkarılabilen, canlı yapısında üretilebilen ve genellikle su bazlı olan polimerlerdir. Doğal polimerlere örnek olarak, DNA, selüloz, proteinler, kauçuk ve ipek verilebilir. Sentetik polimerler ise petrokimyasal yağ ve türevlerinden bilim insanları veya mühendisler tarafından sentezlenilerek elde edilen polimerlerdir. Sentetik polimerlere örnek olarak, naylon, polietilen, polistiren, polyester, teflon ve epoksi türleri verilebilir. Ayrıca endüstriyel yollarla üretilen tüm plastik malzemeler de sentetik polimerlere örnek olarak verilebilir [20].

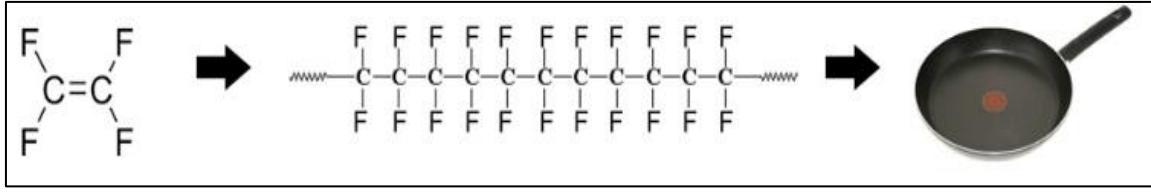
Kaynağına göre polimerler

Kaynağına göre polimerler organik ve inorganik polimerler olmak üzere ikiye ayrılır. Organik polimerler, organik moleküllerden oluşmuş yani yapılarında C, H, O atomları bulunduran polimerlerdir. Polietilen, poliesterler ve selüloz organik polimerlere örnek olarak verilebilir.

İnorganik polimerler ise ana zincirlerinde karbon atomu bulundurmeyen, metal ve/veya karbon dışı ametallerden oluşmuş polimerlerdir. Boratlar, silikatlar ve silikonlar inorganik polimerlere örnek olarak verilebilir [21].

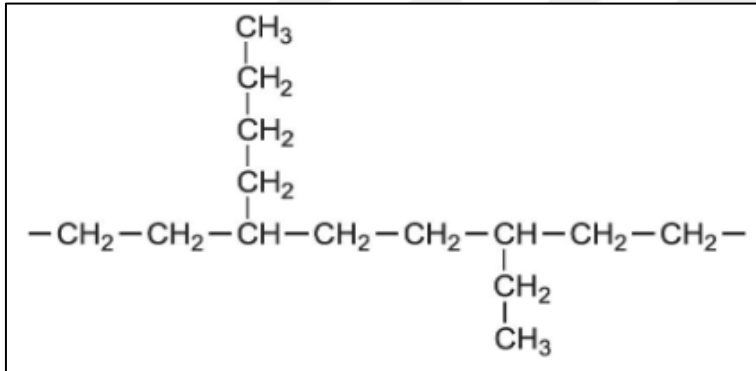
Zincir yapılarına göre polimerler

Zincir yapılarına göre polimerler düz, dallanmış ve çapraz bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. Düz zincirli polimerler kısaca tüm karbon-karbon bağlarının tek bir düz çizgide var olduğu en basit polimer zincirleri olarak tanımlanır. Bu tür polimerlere verilebilecek en güzel örnek, tetrafloroetilenle yapılan Teflon'dur (Şekil 3.2). Teflon, iki karbon ve dört flor atomuyla yapılan tek birim zincirden oluşur. Ayrıca uygun çözücüler içerisinde çözünebilen düz zincirli polimerlerden, elyaf telleri veya kırılması zor olan çok güçlü ağ yapıları oluşturabilir.



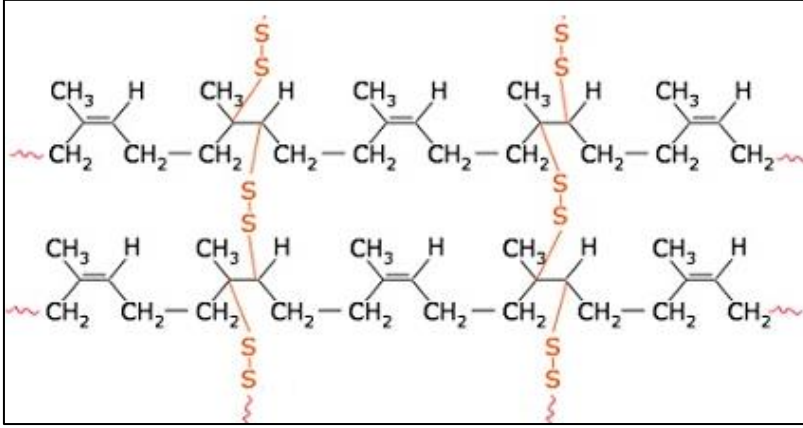
Şekil 3.2. Düz zincirli bir polimer olan Teflon'un zincir yapısı

Dallanmış polimerler, birim gruplarının uzun polimer zincirinden ayrılmasıyla meydana gelir. Bu dallar, yan zincirler olarak bilinir ve yan tepkime veya ikincil tepkimeler sonucunda meydana gelirler. Ayrıca bu dallar üzerinde çok uzun tekrar eden yapı grupları da olabilir. Dallanmış polimerler, ana zincirden nasıl ayrıldıklarına göre kategorize edilerek polimeri uygun sıcaklık aralığı için daha güçlü hale getirirler. Dallanmış ve düz zincirli polimerler birbirine yakın özellik gösterirler ve benzer çözücülerde çözünebilirler. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) dallanmış polimerlere verilebilecek en güzel örneklerden biridir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Dallanmış bir polimer olan düşük yoğunluklu polietilen'in zincir yapısı

Çapraz bağlı polimerlerin bağlarında ise birden fazla ana zincir bulunur ve böylelikle polimer molekülleri arasında kovalent bağlı, dallanmış veya doğrusal uzun zincirler oluşur. Çapraz bağlı polimerler, diğer polimer zincirleri arasında oluşan moleküller arası kuvvetlerden çok daha güçlü olan kovalent bağları oluşturdukları için düz ve dallanmış zincirli polimerlere göre daha güçlü ve daha kararlıdır. Çapraz bağlı polimerlerler çözünmezler sadece uygun çözücüler içerisinde şişerler. Doğal kauçuğun vulkanizasyon yöntemiyle kükürt ortamında ısıtılması bu duruma örnektir (Şekil 3.4). Böylece kauçuk ve polimer zincirlerindeki kükürt molekülleri kendi aralarında kovalent bağlar oluştururlar [22].



Şekil 3.4. Çapraz bağlı polimer olan vulkanize kauçuğun zincir yapısı

Monomer şekline göre polimerler

Monomer şekline göre polimerler homopolimer, kopolimer ve terpolimer olarak sınıflandırılır. Tek bir cins monomerden elde edilen polimerlere homopolimer adı verilir (Şekil 3.5). Saf polietilen, polivinilklorür ve polistiren birer homopolimer örneğidir.



Şekil 3.5. Homopolimerin zincir yapısı

Zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi içeren polimerlere ise kopolimer adı verilir. Kopolimerlerin özelliğini, yapısını oluşturan monomerlerin oranı belirler. Ayrıca kopolimerlerin üzerindeki monomerlerin diziliş şekli de kopolimerlerin özelliklerini belirleyen önemli bir parametredir. Kopolimerler zincir yapılarına göre; rastgele, ardışık, blok ve aşırı kopolimerleri olmak üzere dört gruba ayrılırlar.

Rastgele kopolimer

Bu tip kopolimerlerde zincirde bulunan monomer birimleri zincir boyunca belli bir düzen olmadan rastgele sıralanır (Şekil 3.6). Oluşan kopolimerin özelliği kendisini oluşturan monomerlerin özelliklerinden farklıdır.



Şekil 3.6. Rastgele kopolimerin zincir yapısı

Ardışık kopolimer

Kopolimer zinciri üzerinde bulunan monomerlerin belirli bir düzen içerisinde sıralanmasıyla oluşurlar (Şekil 3.7). Ardışık kopolimerlerin özellikleri kendisini oluşturan monomerlerin özelliklerinden farklıdır.



Şekil 3.7. Ardışık kopolimerin zincir yapısı

Blok kopolimer

Kimyasal yapısı farklı olan iki monomer zincirin uçlarının birbirine bağlanmasıyla oluşur. 2'li veya 3'lü olarak oluşabilir (Şekil 3.8.) Blok kopolimerlerinin özellikleri kendisini oluşturan monomerlerin özelliklerine benzerdir.



Şekil 3.8. Blok kopolimerin zincir yapısı

Aşı kopolimer

Kimyasal yapısı farklı olan iki polimer zincirinin, zincir sonları yerine başka bir yerden birbirlerine bağlanmalarıyla oluşur (Şekil 3.9.). Aşı kopolimerin özellikleri kendisini oluşturan monomerlerin özelliklerine benzerdir.



Şekil 3.9. Aşı kopolimerin zincir yapısı

Kopolimer zincirinde kimyasal yapıları farklı üç monomer bulunursa bunlara terpolimer adı verilir. Akrilonitril, bütadien ve stirenden oluşan ABS olarak adlandırılan ticari kopolimer bir tersiyer kopolimer örneğidir [23].

Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre polimerler

Polimerler ısıya karşı gösterdikleri davranışa göre termoplastik, termoset ve elastomer olmak üzere üç gruba ayrılır. Bunlardan ilki ısı etkisiyle kolaylıkla şekil verilebilen ve soğuduktan sonra ısıtılarak tekrar şekillendirilebilen termoplastik polimerlerdir. Termoplastikler genellikle doğrusal veya az dallanmış yapılardan oluşan polimerlerdir. Polimer zincirleri arasında çapraz bağların olmaması bu polimerlere eriyebilme özelliği kazandırır. Polietilen, polistiren, polipropilen ve poliamidler yaygın olarak kullanılan termoplastik polimerlerdir. Ayrıca ısıtıldığı zaman yumuşayıp eriyebilen ve soğutulduğunda katılarak tekrar eski halini alan geri dönüşümlü bir prosese sahip olduğu için termoplastik polimerlerin piyasada talebi yüksektir.

Yüksek miktarda çapraz bağ içerdikleri için ısıtıldıktan sonra tekrar eski haline getirilemeyen ve yeniden şekillendirilmesi mümkün olmayan polimerler ise termoset polimerler olarak adlandırılır. Fazla miktarda çapraz bağ içerdikleri için uzun ömürlü, kararlı ve ısıya dayanıklıdır. Termosetler, katalizörlü ortamda ısıtıldıklarında katılır ve moleküller kimyasal değişime uğrayarak polimer zincirleri arasında üç boyutlu çapraz bağlar oluştururlar.

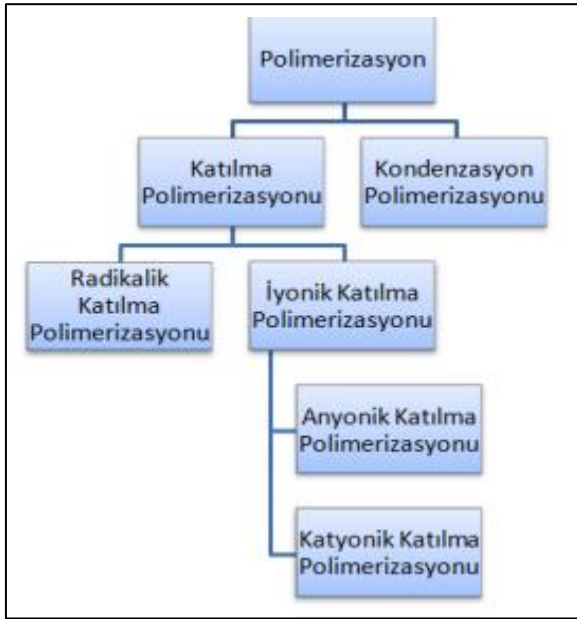
Bu oluşan üç boyutlu çapraz bağ yapıları ısıtıldıklarında veya basınç uygulandıklarında dahi akma özelliği göstermezler. Poliüretanlar ve epoksiler endüstride yaygın olarak kullanılan termoset polimerlerdir.

Elastomerler veya sentetik kauçuklar ise esnek ve elastik özellik gösteren, polimerik zincirlerinde çapraz bağlar içeren genellikle termoset yapıda olan polimerlerdir. Elastomerler oda sıcaklığında düşük gerilimde gerdirildiklerinde uzunluklarının en az iki katı kadar uzarlar ve gerilimin kaldırılmasıyla tekrar eski boyutlarına geri dönerler. Stiren-bütadien kauçuğu (SBR) ilk üretilen ve otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılan bir elastomer türüdür [24].

Sentez yöntemine göre polimerler

Polimerler sentez yöntemine göre basamaklı ve katılma olmak üzere iki temel polimerizasyon mekanizması altında toplanırlar. Basamaklı polimerizasyonda polimerleşme

ortamında bulunan tüm boyutlardaki moleküller birbirleriyle reaksiyona girebilir. Bu polimerizasyonda polimer zincirleri yavaş ve adım adım büyür ve ancak polimerizasyonun sonlarına doğru yüksek mol kütleli polimerler elde edilebilir. Bir diğer yöntem olan katılma polimerizasyonunda ise monomerler aktif merkezlere teker teker katılarak polimer zincirini büyütürler. Bu yöntemde zincir büyüklüğü polimerizasyon süresince fazla değişmez. Sentez yöntemine göre polimerler Şekil 3.10'da gösterildiği gibi gruplara ayrılabilir [25].



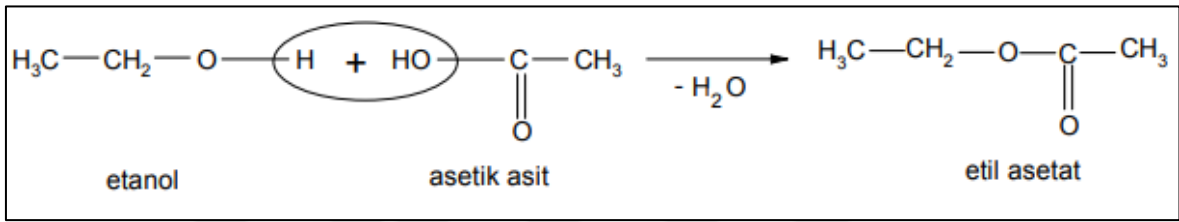
Şekil 3.10. Sentez yöntemine göre polimerler

Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon genellikle kondenzasyon, Michael katılması, Friedel-Crafts katılması gibi organik tepkimeler üzerinden gerçekleşir. Bahsedilen bu tepkimelerden basamaklı polimerizasyon için en uygunu ve endüstride en sık kullanılanı kondenzasyon tepkimeleridir. Bu sebeple basamaklı polimerizasyona kondenzasyon polimerizasyonu da denir. Kondenzasyon tepkimeleri; uygun fonksiyonel grupları bulunan iki monomerin bir araya gelip yapılarından küçük bir molekül ayırarak birleşmesi olarak tanımlanır. Kondenzasyon tepkimeleri gerçekleşen moleküllerde genellikle $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ gibi fonksiyonel gruplar bulunur. Kondenzasyon sırasında ise H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküller yapıdan ayrılır.

Basamaklı polimerizasyonda polimer zincirleri, fonksiyonel gruplar üzerinden ilerleyen tepkimelerle monomer, dimer, trimer vb. şeklinde adım adım ve yavaş bir şekilde büyürler. Bu nedenle yüksek molekül kütleli polimer, polimerizasyonun son aşamalarına doğru elde edilir.

Monofonksiyonel alkol olan etil alkol ile monofonksiyonel asit olan asetik asit Şekil 3.11’ de gösterilen kondenzasyon tepkimesiyle bir mol su açığa çıkararak etil asetatı oluşturur. [25].



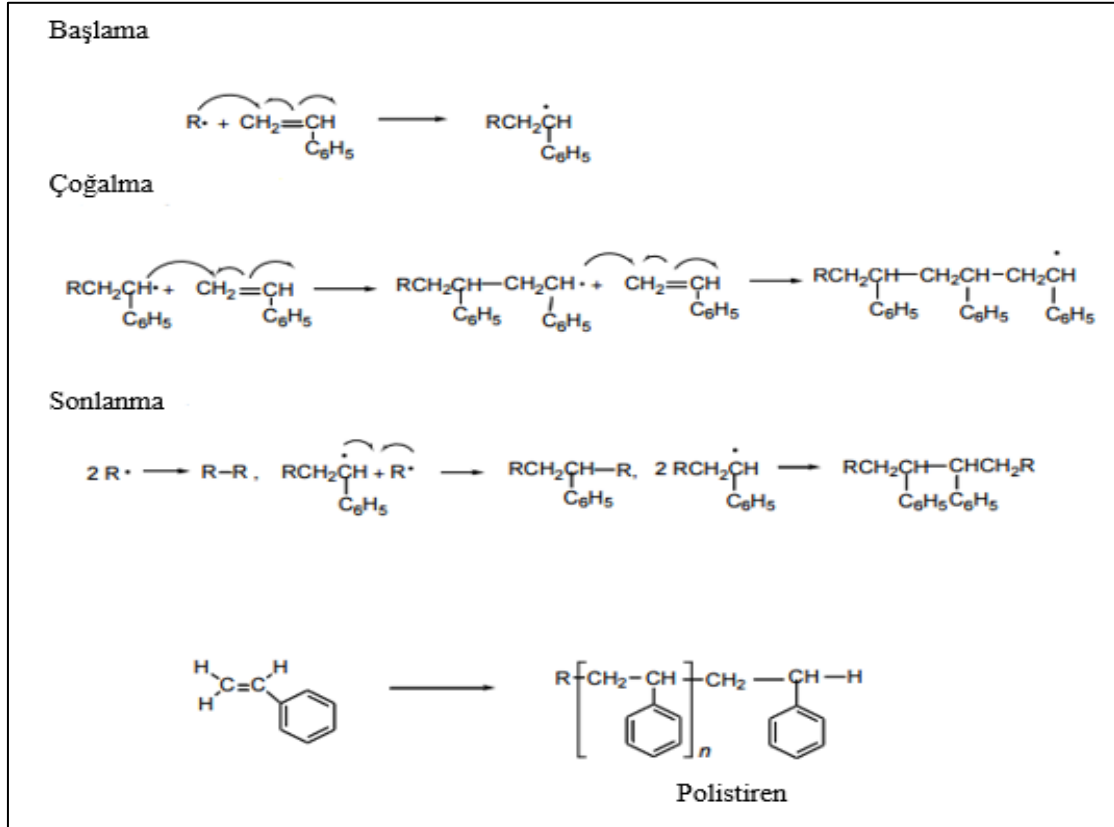
Şekil 3.11. Kondenzasyon polimerizasyonu ile etil asetat eldesi

Katılma polimerizasyonu

Başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç adımda meydana gelen katılma polimerizasyonunda ise monomer molekülleri aktif olan bir merkeze teker teker katılarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir büyümesi ve sonlanması eş zamanlı olarak ilerlediği için polimerizasyonun tüm aşamalarında ortamda sadece yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomerler bulunur. Katılma polimerizasyonu radikalik, anyonik ve kationik olmak üzere üç şekilde gerçekleşebilir.

Radikalik katılma polimerizasyonunda serbest radikaller hem uygun kimyasal maddeler hem de ısı, ışın gibi fiziksel faktörler kullanılarak polimerizasyon ortamında oluşturulabilirler. Radikalik katılma polimerizasyonun başlangıç aşamasında başlatıcıdan serbest bir radikal uzaklaştırılır. Birincil radikal adı verilen bu serbest radikal bir monomere bağlanır. Bu monomer hem aktif bir merkez hem de serbest bir radikaldir. Büyüme aşamasında monomerler çok hızlı bir şekilde serbest radikallere katılırlar. Serbest radikal en yakındaki çift bağlı karbon atomu bulunduran monomerden elektron koparır ve böylece radikal, monomerle tek bağ kurarak yeni bir aktif merkez oluşturur. Oluşan yeni aktif merkez bir monomerle tepkimeye girer ve işlemlerin sürekli devam etmesi sonucunda uzun polimerik aktif zincirler oluşur. Radikallerin yok edilmesiyle polimer zincirinin büyümesi sonlanır. Bu

aşamadan sonra aktif polimer zincirleri ortamdaki herhangi bir molekülle birleşir. Sonlanma tepkimeleri de denilen bu tepkimelerle aktif zincirler aktifliklerini yitirirler. Şekil 3.12’de, yukarıda ayrıntılı olarak anlatılan radikalik katılma polimerizasyonunun aşamaları şematik olarak gösterilmiştir [26].

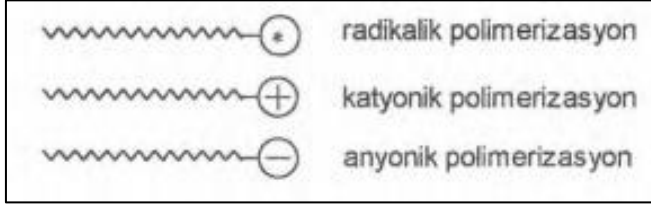


Şekil 3.12. Polistirenin radikalik katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu radikaller haricinde iyonik karakterli aktif merkezlerin üzerinde de gerçekleşebilir. İyonik katılma polimerizasyonu olarak adlandırılan bu polimerizasyon zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu olarak tanımlanır. Katyonik katılma polimerizasyonu, zincir büyümesinin katyonik merkezler tarafından gerçekleştirildiği polimerizasyon türüdür. Anyonik katılma polimerizasyonunda ise zincir büyümesi anyonik merkezler tarafından gerçekleştirilir.

Katyonik ve anyonik katılma polimerizasyon tepkimesine giren monomer molekülleri de radikalik katılma polimerizasyonuna giren monomer molekülleri gibi aktif merkeze art arda

katılırlar. Bu katılma polimerizasyonlarının arasındaki tek fark polimerleşme için kullanılan aktif zincirlerin (Şekil 3.13) farklı olmasıdır [25].



Şekil 3.13. Radikalik, katyonik ve anyonik katılma polimerizasyonlarının aktif zincirleri

3.1.2. Polimerizasyon yöntemleri

Ticari öneme sahip olan polimerler genellikle radikalik katılma polimerizasyonu üzerinden üretilmektedir. Radikalik katılma polimerizasyon tepkimelerinin çoğu ekzotermik olduğu için polimerizasyonun gerçekleştiği ortam ısınır. Ayrıca polimer çözeltilerinin viskoziteleri de çok yüksektir. Gerek polimerizasyon tepkimelerindeki istenmeyen ısı aktarımı gerek yüksek viskozitenin ısı aktarımını sınırlaması ve yoğunluğundan dolayı karıştırmayı zorlaştırması gibi sorunlar, reaksiyon ortamının özelliklerinin değiştirildiği farklı polimerizasyon yöntemleri uygulanarak giderilir. Bu yöntemler kendi içlerinde;

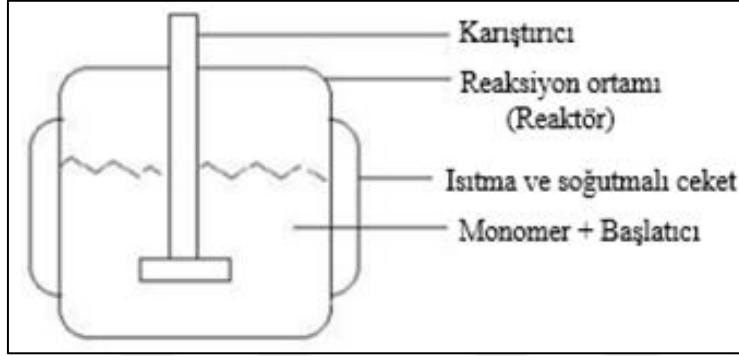
- Yığın (Kütle) Polimerizasyonu
- Çözelti Polimerizasyonu
- Süspansiyon Polimerizasyonu
- Emülsiyon Polimerizasyonu
- Ara Yüzey Polimerizasyonu

olmak üzere beş başlık altında toplanır [25].

Yığın polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonunda monomerler doğrudan başlatıcı, ısı, ışın vb. polimerizasyon başlatıcı etkenleri varlığında herhangi bir çözücü veya dağıtıcıya ihtiyaç olmadan uygun karıştırma hızıyla yüksek saflıkta polimerleştirilir (Şekil 3.14). Herhangi bir çözücü ve dağıtıcıya ihtiyaç duyulmadığı için bu yöntem en basit polimerizasyon yöntemi olarak görülür ve birçok tipte zincir büyüme polimerleri için bu yöntem kullanılır. Genellikle

ekzotermik olan polimer zincir büyüme reaksiyonları sırasında oluşan ısı, reaksiyon kabına etkili soğutma bobinleri takılmadığı sürece reaksiyonun çok şiddetli ve zor olmasına neden olabilir. Ayrıca yığın polimerizasyonunda yüksek molekül ağırlıklı polimer sentezi ile ilişkili olarak artan viskozite ısı aktarımını ve karıştırma işlemini zorlaştırır [27].

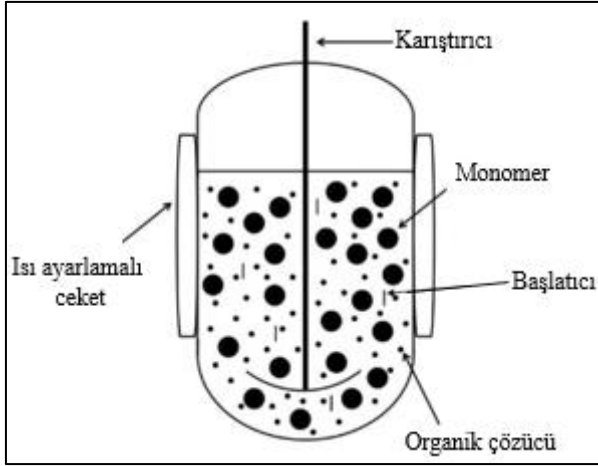


Şekil 3.14. Yığın Polimerizasyonu sistemi ve girdileri

Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu başlatılırken polimerizasyon ortamında monomer, başlatıcı ve çözücü bulunmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer reaksiyona katılmayan (inert) bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer ve böylelikle karıştırma işlemi kolaylaştırılarak daha etkin bir ısı transferi yapılabilir. Çözelti polimerizasyonunda çözücü seçimi son derece önemli bir parametredir. Çözücünün erime ve kaynama noktası, polimerden uzaklaştırılabilir olması ve sağlığa zararlı olmaması gerekmektedir. Monomer olarak daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler kullanılır. Monomerlerin birçoğu organik yapıda olduğu için çözücü olarak su kullanılamaz. Su yerine pahalı organik çözücülerin kullanılması çözelti polimerizasyonunun endüstrideki uygulama alanlarını yüksek ölçüde kısıtlamaktadır [25].

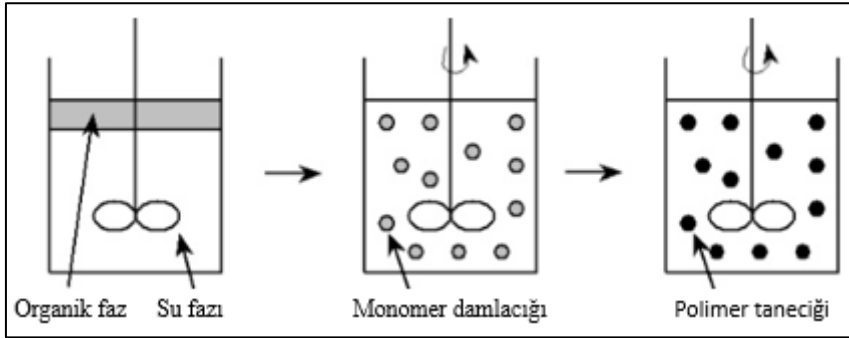
Çözelti polimerizasyonunun gerçekleştiği sistem ve girdileri Şekil 3.15'te gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Çözelti polimerizasyonu sistemi ve girdileri

Süspansiyon polimerizasyonu

Suda çözünmeyen monomer ve başlatıcı türleri kullanılarak gerçekleştirilen bu yöntemde başlatıcı, organik fazda (monomerde) çözünür. Polimerizasyonun dağıtıcı ortamı ise sudur. Vinil klorür gibi suda çözünmeyen monomerler, süspansiyon polimerizasyonu adı verilen bu yöntemle süspansiyon damlacıkları (çap olarak 10-1000 nm) halinde polimerleştirilebilirler. Süspansiyon polimerizasyonu şeması Şekil 3.16'da verilmiştir [28].



Şekil 3.16. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu genellikle termoplastik polimer üretmek için kullanılır. Süspansiyon polimerizasyonunda, tüm reaksiyonlar nispeten büyük damlacıklarda veya az miktarda suda çözünür stabilize polimer parçacıklarında (stabilizörler) gerçekleştirilir. Reaksiyon esnasında ortamın viskozitesi artar ve tanecikler birbirlerine yapışma eğilimine girerek birikmeye başlarlar. Stabilize edici maddeler hem monomerlerin dağılmasının hem de organik faz ve su arasındaki temas yüzeylerini azaltarak birikmeyi engellerler. Reaksiyon

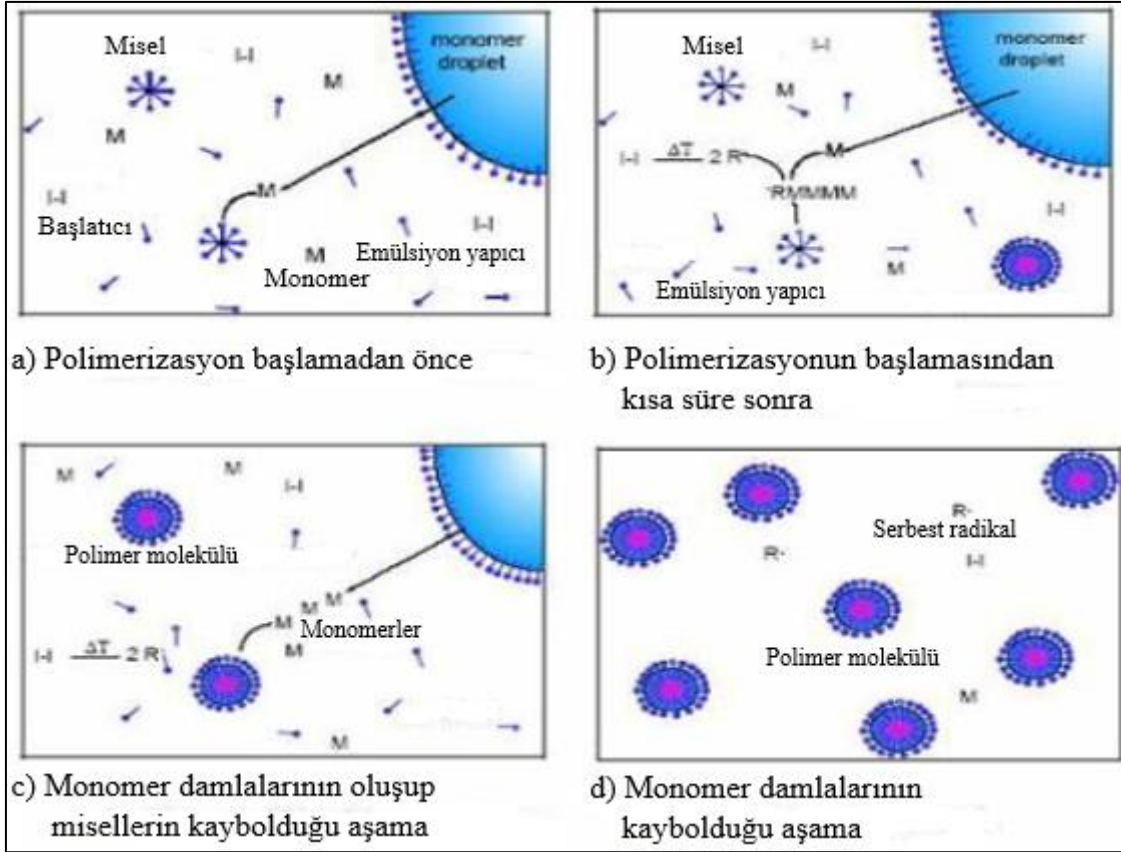
sırasında organik peroksit başlatıcılar, damlacıkların içerisinde radikalleri üretmek için, zincir transfer maddeleri ise zincir boyutunu kontrol etmek için kullanılır [29].

Emülsiyon polimerizasyonu

Uygun emülsiyon yapıcı maddeler yardımıyla suda çözünmeyen bir monomerin su içerisinde emülsiyon halinde dağılarak polimerleştirilmesi yöntemine emülsiyon polimerizasyonu adı verilir. Dağıtıcı ortamın genellikle su olduğu bu yöntem daha sağlıklı ve maliyeti düşük bir yöntemdir. Emülsiyon polimerizasyonu, polimerizasyonun yüzey aktif maddelerin varlığında oluşturulan misellerin içinde yürütülerek gerçekleşmesiyle süspansiyon polimerizasyonundan ayrılır ve daha avantajlıdır [30].

Birbirine karışmayan iki fazın olduğu emülsiyon polimerizasyonunda, su, monomer, misel yapıcı ve başlatıcılar kullanılmaktadır. Çözünmüş halde başlatıcı içeren monomer fazı su fazı içinde emülsiyon halinde dağılmaktadır. Monomer fazı çeşitli misel yapıcı maddelerin yardımıyla dağıtma fazı içinde emülsiyon halinde tutulmaktadır ve düşük viskoziteye sahiptir. Emülsiyon sisteminde yer alan maddelerin fazlalığı, çeşitli fiziksel ve kimyasal olayların aynı sistem içinde gerçekleşmesi gibi avantajlarından dolayı emülsiyon polimerizasyonu özellikle radikalik zincir polimerizasyonu için ideal bir yöntemdir [31].

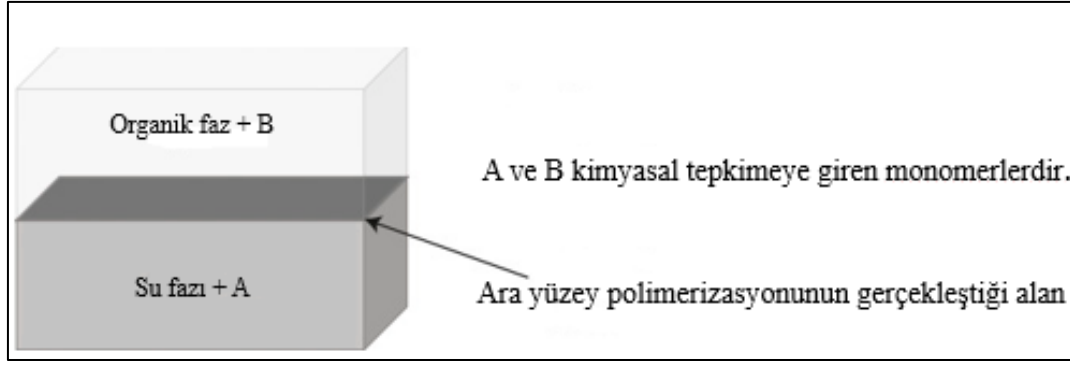
Uygun başlatıcı ve emülsiyon yapıcılar kullanılarak su içerisinde misellerin monomerleri, monomerlerin de polimer moleküllerini oluşturulduğu emülsiyon polimerizasyonu yöntemi Şekil 3.17'de aşamalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.17. Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları

Ara Yüzey polimerizasyonu

Ara yüzey polimerizasyonu birbirini içerisinde çözünmeyen iki sıvı arasında gerçekleşir. Çözücülerden biri bir monomeri diğeri ise diğeri monomeri çözer (Şekil 3.18). Polimerleşme sırasında karıştırma işlemi iyi olmazsa çözücülerin yüzeyleri arasında katı bir polimer filmi oluşur. Film, yüzey arasından çekilerek uzaklaştırılabilir. Katı filmin uzaklaştırılmasıyla tekrar sıvı-sıvı yüzey arası oluşacağından ara yüzey polimerizasyonu kaldığı yerden devam eder [26].



Şekil 3.18. Ara yüzey polimerizasyonu

Yukarıda ayrıntılı olarak açıklanan polimerizasyon yöntemlerinin kendi aralarında avantajları ve dezavantajları Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Polimerizasyon yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları

Polimerizasyon Yöntemi	Avantajlar	Dezavantajlar
Yığın Polimerizasyonu	Isı denetimi yüksektir. Molekül ağırlığı dağılımı dar aralıktadır. Safsızlık ihtimali düşüktür.	Karıştırma, madde aktarımı ve ayırma gerektirir. Tepkimeye girmeyen birimlerin yeniden kullanılmasını gerektirir.
Çözelti Polimerizasyonu	Isı aktarımı ve sıcaklık kontrolü kolay denetlenir. Polimer çözeltisi doğrudan kullanılabilir.	Çözücüden dolayı çevre kirliliğine sebep olur. Çözücünün polimerden uzaklaştırılması maliyeti yükseltir. Kuru polimer için uygun değildir.
Süspansiyon Polimerizasyonu	Isı aktarımı ve sıcaklık kontrolü kolaydır. Viskozite düşüktür. Organik çözücü kullanılmaz. Elde edilen taneli polimer doğrudan kullanılır.	Sürekli karıştırma gerektirir. Suyun ve stabilizörün polimerden uzaklaştırılması, polimerin kurutulması gibi yan işlemler gerektirir. Yan işlemleri fazla olduğu için ekonomik değildir.
Emülsiyon Polimerizasyonu	Isı aktarımı ve sıcaklık kontrolü kolaydır. Viskozite düşüktür. Organik çözücü yerine su kullanılır.	Polimerden misel yapıcının uzaklaştırılması zordur. Yıkama, kurutma ve taneleme gerektirebilir.
Ara yüzey Polimerizasyonu	Yüksek mol kütleli polimerler sentezlenir.	Organik çözücü kullanılır. Çözücünün geri kazanımı zordur.

3.1.3. Polimerlerde ortalama molekül ağırlığı

Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları, ağırlıklarının elde edilme şekline göre sayıca ortalama molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve viskozite ortalama molekül ağırlığı olmak üzere üç başlık altında toplanır.

Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı

Donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayalı metodlarla bulunan molekül ağırlığıdır.

Moleküllerin toplam ağırlıkları, w

Molekül başına düşen moleküler ağırlık, n_i

M_i ağırlığındaki moleküllerin mol kesri X_i

olmak üzere Eş.3.1 yazılabilir.

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i X_i M_i \quad (3.1)$$

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı

Işık saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan metodlarla bulunan molekül ağırlığıdır. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı Eş. 3.2 gibi yazılabilir.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{c} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i \quad (3.2)$$

M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonu, c_i

M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık kesri, w_i

M_i ağırlıklı moleküllerin sayısı, N_i

Tüm polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonu, c

Viskozite ortalama molekül ağırlığı

Polimer çözeltisinin viskozitesi kullanılarak elde edilen molekül ağırlığıdır. Bu nedenle polimerin çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanır. Her bir konsantrasyonda çözünen moleküllerin viskoziteye etkileri Eş.3.3 ile verilebilir.

$$[n] = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \text{ ya da } \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad (3.3)$$

Burada η_0 ve η sırasıyla çözücü ve çözeltinin viskoziteleridir. Polimer çözeltisinin özellikleri büyük çözünmüş polimer moleküllerinin etkileşimleriyle değişir. Fakat sonsuz seyreltik çözeltiler için elde edilen sonuçlar onların birbirleriyle etkileşmelerinden ziyade polimer moleküllerin kendi özelliklerini yansıtır. Çözünenin birim konsantrasyon başına viskoziteye etkisi Eş.3.4 ile verilebilir.

$$[n] = \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) / c \quad (3.4)$$

Sonsuz seyreltik çözelti durumunda moleküllerin viskoziteye etkisi de Eş.3.5 ile verilebilir.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) / c \quad (3.5)$$

Burada, $[\eta]$ mutlak viskozite değeridir. Herhangi bir molekülün çözeltisinin mutlak viskozitesi molekülün şeklini ve moleküler kütesini belirlemek için kullanılır. Mark-Houwink eşitliği adı verilen bu denklem (Eş.3.6) herhangi bir çözücü içerisinde bir polimerin mutlak viskozitesinin mol kütesiyile ilişkisini verir.

$$[\eta] = KM^a \quad (3.6)$$

Burada M , polimerin moleküler kütesi; K ve a deneysel sabitlerdir. Bu parametreler bilinen moleküler ağırlıktaki polimer fraksiyonlarının ölçülmesi ile elde edilir. Viskozite ortalama molekül ağırlığını hesaplamak için Eş.3.7 kullanılır [32].

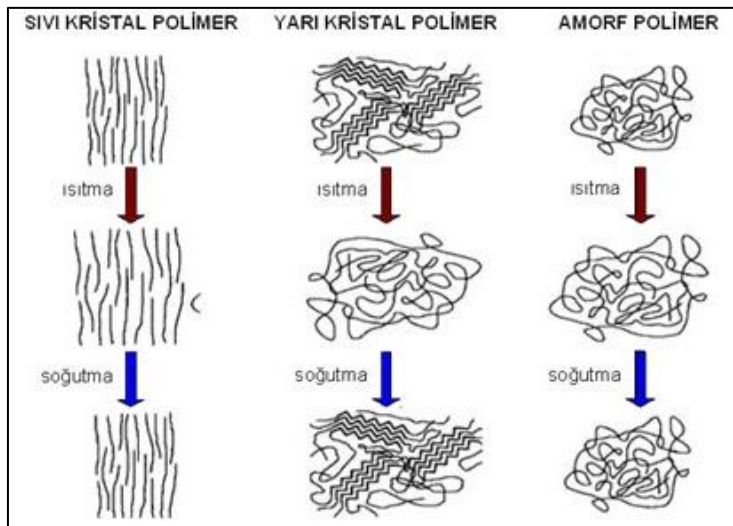
$$M_v = [w_i M_i^a]^{1/a} \quad (3.7)$$

3.2. Polimerlerin Fiziksel Özellikleri

Polimerlerin fiziksel özellikleri; kristal, yarı kristal veya amorf yapılarının incelendiği kristallenme özellikleri, ısı iletkenliği veya genleşmesi, ısıya karşı dayanıklılığı, yanma oranı gibi ısıl davranışlarının incelendiği ısıl özellikler, çözünürlük özellikleri, yumuşak, sert veya elastik oluşu gibi maddesel davranışlarının incelendiği mekanik özellikler ve son olarak saydamlık, parlaklık, matlık gibi ışığa karşı gösterdiği davranışların incelendiği optik özellikler olarak sınıflandırılabilir.

3.2.1. Polimerlerin kristallenmesi

Polimerler; kristal, yarı kristal ve amorf (şekilsiz) olarak bulunabilirler (Şekil 3.19). Genellikle polimerlerin çoğu kristal katı ile yüksek viskoziteli şekilsiz sıvı yapı karışımlarından oluşur. Çoğunlukla tekrarlanan birimleri özdeş ve küçük olan zincirler bir kristal örgüsüne girebilirken, özdeş olmayan çeşitli büyüklüklere sahip birimlerin rastgele bağlanmasıyla elde edilen zincirler ise kristallendirilemezler. Kristal yapıdaki zincirler düzlemsel bir zigzag veya bir heliks düzeni gösterebilir.



Şekil 3.19. Polimerlerin morfolojik yapıları

Polimerlerin kristallenme derecesi; ısıl, mekanik, çözünürlük ve diğer özellikleri yüksek oranda etkilediği için polimerlerin kristallenme eğilimleri önemli bir fiziksel parametredir.

Çünkü kristal yapısı polimere sertlik, ısı ve mekanik dayanım katar. Bir polimerin kristallenme derecesi; polimer zincirleri arasındaki çekim kuvvetlerine, zincirlerin sertliğine ve yapı birimlerinin kristal düzene rahatça girebilmesine bağlıdır. Polimer ana zincirine bağlı gruplar, halkalı gruplar ve yüksek orandaki çapraz bağlar kristallenmeyi zorlaştırır veya önler [33].

3.2.2. Polimerlerin ısı davranışları

Doğrusal polimerler yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf yapıda kauçuğumsu bir sıvıdır. Aynı polimer yeterince düşük sıcaklıklarda ise sert, amorf bir katıdır. Amorf yapıdaki malzemenin tümünde moleküller hareket halinde iken kristal yapıda ise hareketsizdir. Termal enerji soğutma işleminde belli bir noktadan sonra bağlar geriye dönüş olmayacak kadar azalır ve amorf bölgelerde zincirler rastgele konumlarda sabitleşerek donarlar. Bu noktaya camsı geçiş noktası (T_g) adı verilir. T_m ise tam kristal bir polimerin erime sıcaklığıdır [34].

Bir polimerin amorf ya da yarı kristal oluşu onun ısı karşısındaki davranışını gösterir. Amorf polimerler düşük sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılabilir yapıdadırlar fakat ısıtılıp T_g sıcaklığına getirildiğinde yumuşayarak kauçuğumsu bir hal alırlar. T_g sıcaklığının üstüne çıktığında zamk görüntüsünü alan amorf polimerler de yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı hale geçerler. Yarı kristaller ise T_g sıcaklığına kadar kırılabilir yapıdadırlar. T_g sıcaklığının üstünde ısıtıldıkları zaman bir miktar yumuşayarak esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına gelindiğinde ise (T_m) kristal yapıları yıkılır ve viskoz bir sıvı halinde erirler. Tam kristal polimerler ise serttirler ve camsı geçiş göstermezler. Belli bir erime sıcaklığında erirler [25].

3.2.3. Polimerlerin çözünürlüğü

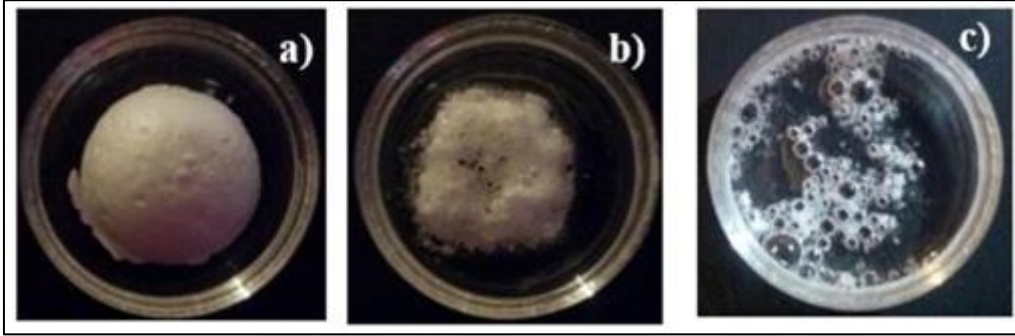
Poliester gibi ısıya dayanıklı polimerlerle, polietilen, poli(vinil klorür) gibi yüksek molekül ağırlıklı polimerler çözücülere karşı oldukça dayanıklıyken polistiren, vinil asetat gibi polimerler uygun çözücü içerisinde hemen çözünürler.

Bir polimerin çözünmesi iki adımda gerçekleşir.

a) Çözücü molekülleri polimer içerisine yavaşça girerek şişkin bir jel oluşturur.

b) Polimer molekülleri ile çözücü arasındaki etkileşim kuvvetli ise, jel yavaşça dağılarak çözelti oluşturur.

Karıştırma işlemi bu dağılma işlemi hızlandırabilmekle beraber polimer bazlı çözücülerde şişme basamağında kalabilir. Polimer molekülleri arasındaki çapraz bağlar, kristal yapı veya kuvvetli hidrojen bağları ise başlangıçta oluşan jelin dağılmasını önler. Şekil 3.20 'de polistirenin esansiyel bir yağ içerisinde aşamalı olarak çözünmesi gösterilmiştir.



Şekil 3.20. Polistirenin esansiyel yağ içerisinde çözünmesi [35]

3.2.4. Polimerlerin mekanik özellikleri

Günümüzde kullanım bakımından gerek endüstride gerek insan yaşamında oldukça önemli yere sahip olan polimer malzemeler birbirlerinden oldukça farklı yapı ve özellik gösterirler. Bazı polimer malzemeler elektriksel yalıtkan ya da ısı yalıtımı için kullanılırken bazıları üstün özellikleri sayesinde uçak camları ve güvenlik camlarında kullanılır. Bazı polimerler insan vücudunda yapay organ olarak kullanılırken yine kontrollü ilaç salınımı için ilaç kapsülü malzemesi olarak başka tür polimerler kullanılır.

Polimer malzemelerin önemli yanı, bu maddelerin malzeme olarak çeşitli şekillerde ve endüstrilerde kullanılmasını sağlayan mekanik özellikleridir. Polimer malzemelerin mekanik özellikleri uzama (gerilme-gevşeme) özellikleri ile incelenir. Bir polimerin gerilme-gevşeme davranışları dört farklı nicelikle belirlenir. Bunlar; uzama, kopma kuvveti, kopma uzaması ve esnek (tersinir) uzamadır.

Kauçuk elastomerler, düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip ve şekilsizdirler. Bu elastomerler küçük bir gerilme ile esnek bir uzama gösterir. Bu uzama elastomerin başlangıç boyutunun 5 ile 10 katına kadar tersinir olarak sağlanabilir. Yapay lifler kristal oranı yüksek, zincirler

arası çekim kuvveti yüksek olan polar gruplu moleküllerden oluşur. Bu lifler gerildiği zaman kristal derecesi çok yükselir ve zincirler arası güçlü çekim kuvvetleri belirir. Yapay plastiklerin davranışları ise elastomerler ile lifler arasında yer alır. Bu plastiklerin erime (T_m) ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) çok geniş aralıktadır.

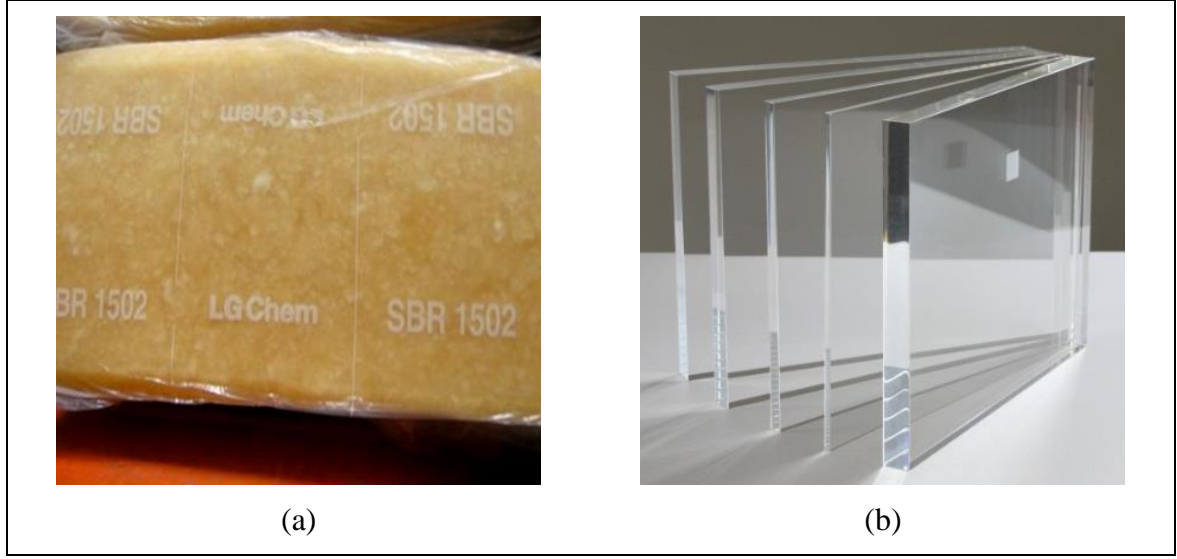
Yumuşak bir yapay plastik olan polietilenin uzama birimi 2000 kg/cm^2 iken çok sert bir plastik olan polistirenin uzama birimi 32000 kg/cm^2 'dir. Sert plastikler içerisinde kuvvetli zincirler bulundurduğu için biçim değiştirmeye karşı büyük direnç gösterirler [33].

3.2.5. Polimerlerin optik ve görünüm özellikleri

Polimerlerin görünümü, rengi, saydamlığı, parlak ya da mat olması gibi özellikleri plastiğin özelliklerini belirler.

Parlaklık ve matlık malzemenin yüzeyi ile alakalı optik özelliklerdir. Yüzeyi çok düzgün ve homojen yapılar mat görünürler ve üzerlerinde aynaya benzer bir yansıma vardır. Yansıyan ışık yüzeyden değil de malzemenin içinden geliyor gibi olduğu için yüzey görünmez ve mat kalır (Şekil 3.21.a). Tam tersi olarak eğer malzeme yüzeyi pürüzlü ve homojen yapıdaysa, gelen ışık yansıma olarak kendini gösterir. Böylelikle yüzey görünür ve parlak olur (Şekil 3.21.b). Metallerden farklı olarak polimerlerde elektron hareketliliği düşüktür ve görünür ışık soğurması ancak elektronların titreşimine sebep olacak kadardır. Görünür bölgede ışık soğurmasının düşük olması, ışığı geçirilmesi ve elektron akımının olmamasından dolayı polimerlerin çoğu saydamdır.

Polimerler görünür ışığı seçimli olarak soğurulduğunda yapıda renklenme görülse de genellikle saydam olan polimerler pigment ve boyar maddeler ile renklendirilir [33].

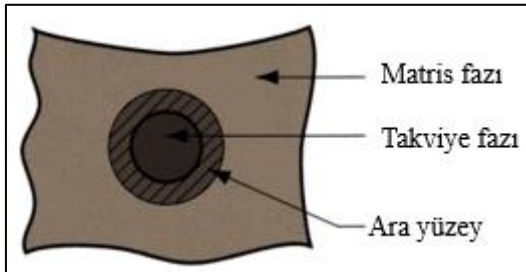


Şekil 3.21. (a) opak polimer örneği olarak Stiren bütadien kauçuğu (SBR) (b) saydam polimer örneği olarak Polimetilmetakrilat (PMMA)

3.3. Kompozit Malzemeler

Kompozitler, iki veya daha fazla sayıda bileşen ve seçilen takviye malzemesi ile bu malzemelerle uyumlu bir matristen oluşturulan, birleştirildiği malzemelerde bulunmayan spesifik özelliklere ve/veya daha üstün özelliklere sahip birleştirilmiş malzemelerdir. Kompoziti oluşturan matris sürekli fazı, takviye edici malzeme ise dağınık fazı oluşturur. Kompozitin özelliklerini kontrol eden ise ara yüzeyin davranışı ve özellikleridir. Bununla birlikte, kompozit malzeme içerisinde, bileşen malzemeler birbirleri içerisinde çözünmez veya birbirleriyle karışmazlar [36].

Şekil 3.22’de kompozit bir malzemenin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.22. Kompozit malzemenin yapısı

3.3.1. Kompozit malzemelerin avantajları

Kompozit malzemelerin özgül ağırlıklarının düşük olması hafif yapılar için büyük avantaj sağlar. Bunun yanında fiber takviyeli kompozit malzemelerin korozyona dayanımları, ısı, ses ve elektrik yalıtımı sağlamaları da ilgili kullanım alanları için önemli bir üstünlük sağlamaktadır. Bunların dışında kompozit malzemelerin oldukça fazla avantajları vardır. Bunlar kısaca;

- Yüksek mukavemet,
- Kolay şekillendirme,
- Üstün elektriksel özelliklere sahip olma,
- Isıya ve ateşe karşı dayanıklılık,
- Korozyona ve kimyasal etkilere karşı dayanıklılık,
- Kolay ve hızlı üretim,
- Düşük maliyetli olmalarıdır.

Bu sebeple kompozit malzemeler, kimyasal madde depolarında, bina cephe ve panolarında, otomobil gövde ve tamponlarında, teknelerde, banyo ünitelerinde, ev eşyalarında ve tarım araçları gibi daha pek çok alanda kullanılabilen malzemelerdir.

Kompozit malzemelerin dezavantajlarını yok etmeye yönelik çalışmaların olumlu sonuçlanması halinde kompozit malzemeler, gerek endüstride gerekse gündelik hayatta metalik malzemelerin yerini alabilecektir [37].

3.3.2. Kompozit malzemelerin dezavantajları

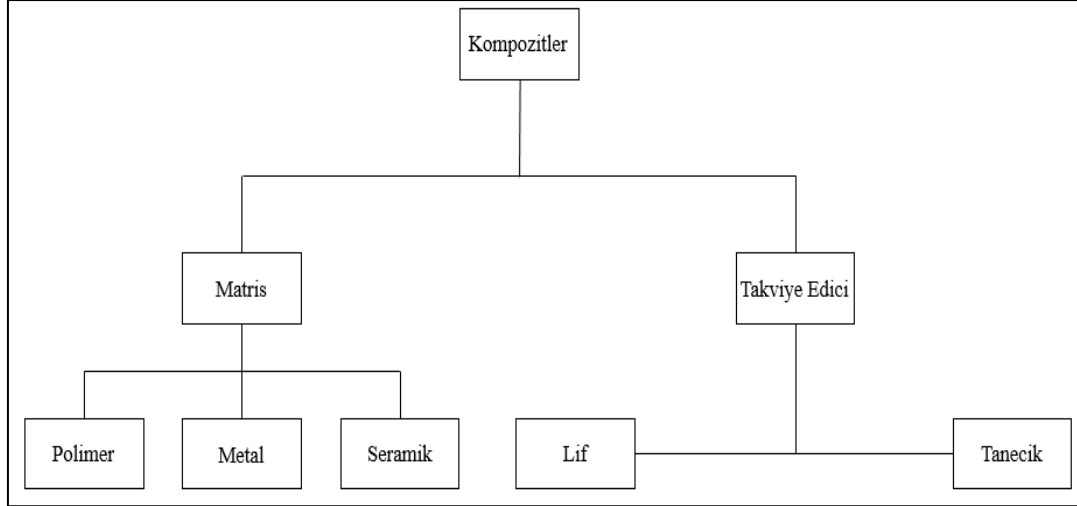
Kompozit malzemelerin dezavantajları ise şu şekilde sıralanabilir;

- Lamine edilmiş kompozitlerin özellikleri her zaman ideal değildir, kalınlık yönünde düşük dayanıklılık ve katlar arası düşük kesme dayanım özelliği bulunmaktadır.
- Malzemenin kalitesi üretim yönteminin kalitesine bağlıdır, standart bir kalite sistemi yoktur.
- Kompozitler gevrek malzeme oldukları için kolaylıkla zarar görürler ve onarılmaları yeni problemler yaratabilir.

- Kompozitler onarılmadan önce çok iyi şekilde temizlenmeli ve kurutulmalıdır.
- Kompozit malzeme imalatında içeride kalan hava kabarcıkları malzemenin yorulma özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir.
- Kompozitlerin sınırlı raf ömürleri vardır.
- Sıcak kurutma gerekmektedir. [37].

3.3.3. Kompozit malzemelerin gruplandırılması

Kompozitler kendi içlerinde farklı şekillerde gruplandırılabilirler. Bu gruplandırmalardan en yaygın olarak kullanılanı, matris türüne ve takviye malzemesine göre yapılan gruplandırma (Şekil. 3.23).



Şekil 3.23. Kompozit malzemelerin genel gruplandırması

Takviye malzemesine göre kompozitler

Takviye malzemesine göre gruplandırma takviye edicinin geometrik şekline bakılarak yapılır. Bu yaklaşımla kompozitler; tanecik takviyeli kompozit malzemeler ve lif takviyeli kompozit malzemeler olarak iki gruba ayrılır.

Tanecik takviyeli kompozit malzeme

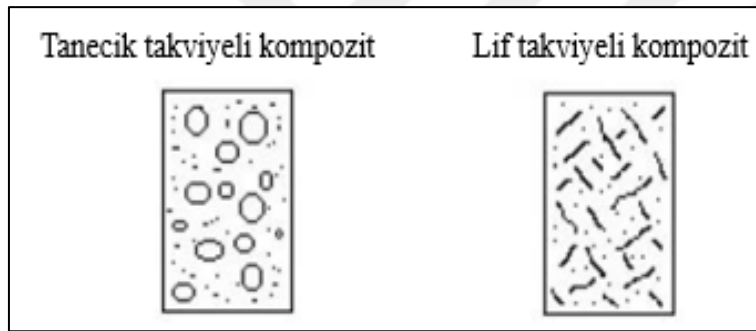
Tanecik takviyeli kompozit malzemeler tek ya da iki boyutlu makroskobik veya mikroskobik partiküllerin matris ile oluşturdukları kompozit malzemelerdir.

Bu kompozitlerde, takviye amaçlı kullanılan malzemenin üç yöndeki boyutları arasında belirgin bir fark yoktur. Tanecik takviyeli kompozitler ekonomik olmalarına rağmen homojen dağılımlarındaki zorluk ve düşük viskozitelerinden dolayı ıslatılmama gibi dezavantajlara sahiptir [38].

Lif takviyeli kompozit malzeme

Lif takviyeli kompozitlerde dışardan yapılan yüklemeyi karşılayan temel bileşen lifdir. Polimer matris, lifleri istenilen geometriye uygun olarak birarada tutan çevreyi oluşturmaktadır. Bu sebeple takviye edici olarak kullanılan lifin mekanik dayanımı matristen fazla olmalıdır [25].

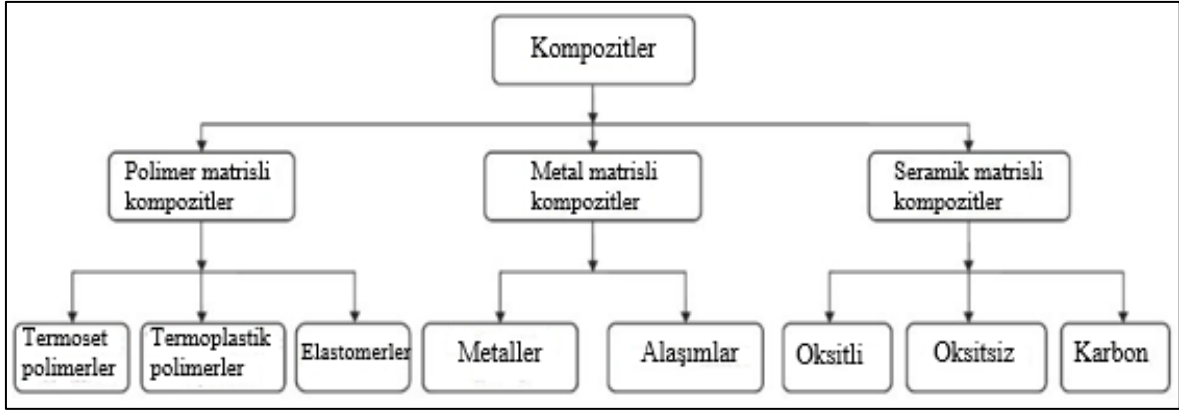
Takviye malzemesine göre kompozit malzemelerin yapısı Şekil 3.24'te gösterilmiştir.



Şekil 3.24. Tanecik ve lif takviyeli kompozitler

Matris türüne göre kompozitler

Kompozitler matris türlerine göre polimer matrisli, metal matrisli ve seramik matrisli kompozitler olmak üzere üç ana gruba gruba ayrılırlar. Matris türüne göre kompozitlerin sınıflandırılması Şekil 3.25'te gösterilmiştir.



Şekil 3.25. Matris türüne göre kompozitlerin sınıflandırılması

Polimer matrisli kompozitler

Polimer matrisli kompozitler; hafif, dayanma ömrü uzun, korozyona dirençli, işlenmesi kolay, birim kütle başına yük taşıması yüksek olan malzemelerdir. Polimer matrisli kompozitlerin üretimi, metal ve seramik matrisli kompozitlere göre daha kolaydır. Bunun en önemli nedeni, polimer kompozitlerin üretimi için gerekli olan sıcaklığın diğer kompozitlere göre daha düşük olmasıdır.

Polimer kompozitler; termoset, termoplastik ve elastomer matrisli olarak üç gruba ayrılır. Termoset matrisler termoplastik matrislere göre, yüksek germe modülü, yüksek kopma dayanımı, boyutsal kararlılık, sıvılara karşı direnç ve düşük viskozite gibi iyi özelliklere sahiptir. Bu sebeple endüstride kompozitlerin hazırlanmasında daha termoset matrislerden daha fazla yararlanılır [25].

Metal matrisli kompozitler

Metal matrisli kompozitler (MMK), yüksek sıcaklık koşullarına dayanamayan metalik malzemeler için tasarlanmış ileri malzeme grubudur. Metallerin ve metal alaşımlarının birçoğu yüksek sıcaklıkta kırılırlar. Fakat metalik fiberler ile takviye edilmiş metal matrisli kompozitler her iki fazın uyumlu çalışmasını sağlayarak yüksek sıcaklıkta da yüksek mukavemet özelliklerini göstermektedir. Matris olarak sünek bir metal tercih edilirken, takviye malzemesi olarak; oksitler, karbürler ve nitrürler gibi rijitlik, aşınma direnci, sürtünme dayanımı ve boyutsal kararlılık vb. özellikleri geliştirecek malzemeler kullanılır.

MMK, metallerle kıyaslandığında yüksek mukavemet, yüksek korozyon direnci, kararlılık gibi birçok üstün mekanik özelliğe sahiptir [39].

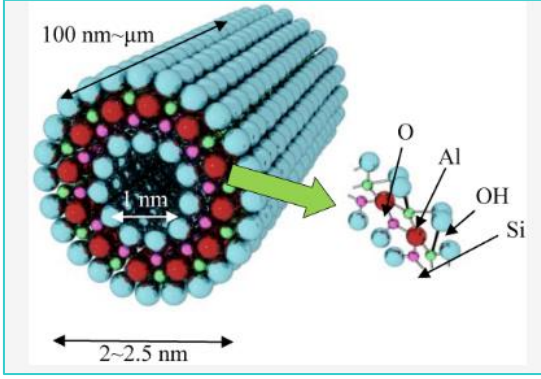
Seramik matrisli kompozitler

Seramiklerin olumsuz özelliklerinden biri olan kırılganlıklarını gidermek amacıyla ortaya çıkan yöntemlerden biri de seramiğe takviye bir faz eklenerek seramik matrisli kompozit elde etmektir. Seramik matrisli kompozit malzemeler, seramik bir matrisin ve bir takviye elemanının özelliklerini bir araya getirirler. Bu kompozitlerde yaygın olarak Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC vb. takviye edici malzemeler kullanılır. Yapılan çalışmalar sonucunda seramik matrisli kompozitlerin, mukavemet ve tokluk gibi malzeme özelliklerinin takviyesiz seramiklere oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir [40].

3.4. Nanokompozit Malzemeler

Nanokompozitlerin genel fikri, nano yapıtaş blokları ve polimer matrisi arasında çok büyük bir arayüz oluşturma kavramına dayanmaktadır. Bununla birlikte, nanokompozitlerin özellikleri sadece arayüzün büyüklüğü ile belirlenmez. Yapı ve etkileşimler gibi diğer faktörlerde nanokompozitlerin özelliklerinin belirlenmesinde oldukça önemli bir rol oynar [41].

Diğer heterojen malzemeler gibi nanokompozit malzemeler de, farklı mekanik ve fiziksel özellikler gösteren, açıkça ayırt edilebilir nano boyutlarda (100 nm'nin altında) bileşenlerden oluşur (Şekil 3.26). Nanokompozitlerdeki bileşenler arasındaki nano ölçekli etkileşimler alışlagelen malzemelerde ilginç ve bazen inanılmaz özellikler ortaya çıkarırlar. Özellikle yüksek özgül güç, ısı ve mekanik özelliklerde gelişme ve nanokompozitlerin çok işlevli davranışlar göstermesi bu malzeme sınıfına olan ilgiyi son yıllarda iyice arttırmıştır.



Şekil 3.26. Nanokompozit malzeme yapısı

Nanokompozitler polimer içerikli ve polimer içerikli olmayan nanokompozitler olarak temel olarak iki gruba ayrılırlar. Günümüzde yapılan çalışmaların birçoğu polimerlerin matris olarak, killerin ise takviye malzemesi olarak kullanıldığı polimer/kil nanokompozitler üzerine yapılan çalışmalarıdır [42].

3.4.1. Polimerik nanokompozitler ve özellikleri

Polimer nanokompozitler, fiziksel olarak harmanlama yoluyla ya da kimyasal polimerizasyon teknolojileriyle hazırlanan homojen nano ölçekli dağılıma sahip (en az bir boyutta 10-100 nm arasında) organik veya inorganik takviye elemanı içeren polimer matrislerdir [43].

Polimerik nanokompozitler, saf polimerlerle karşılaştırıldığında daha iyi bir şekilde geliştirilmiş mekanik, optik, termal ve fizikokimyasal özellikler göstermektedirler. Ayrıca, kompozitlere kıyasla da daha iyi ısı kararlılık, yanmazlık, fiziksel, mekanik ve elektriksel özelliklere sahiptirler. Bu bilgiler ışığında polimerik nanokompozitler saf polimerlere göre;

- Yüksek mekanik özellikler
- Yapısal ve termal kararlılık
- Daha iyi elektriksel iletkenlik
- Yüksek korozyon direnci
- Daha iyi optik özellik
- Düşük yoğunluk
- Geri kazanılabilirlik

gibi geliştirilmiş özelliklerinden dolayı daha avantajlıdır [44].

3.4.2. Polimer/kil nanokompozitler

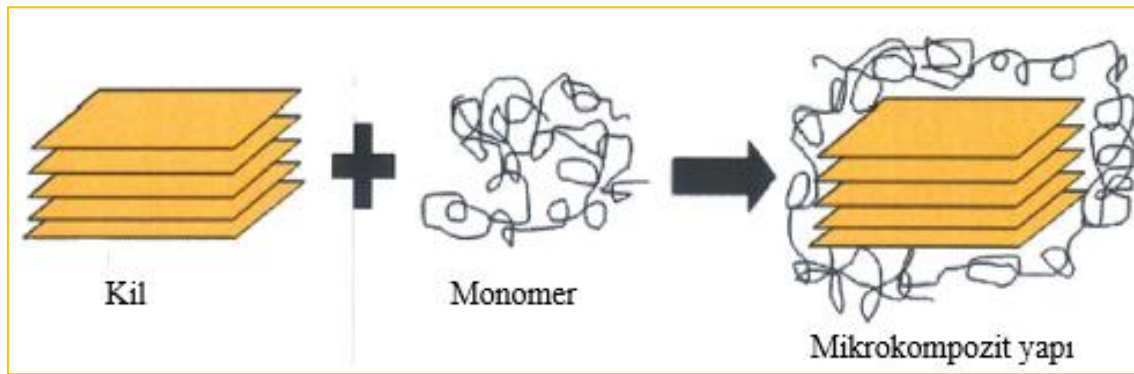
Polimer/kil nanokompozitlerin yapısı, polimer ile kil tabakaları arasındaki ara yüzey ilişkisine, etkileşimlere ve kil tabakalarının polimer fazı içerisinde dağılmasına bağlı olarak mikrokompzit yapı, aralanmış tabakalı yapı ve dağılmış tabakalı yapı olarak üç gruba ayrılır.

Mikrokompzit yapı

Mikrokompzit yapı, polimer ile kil arasındaki yüzey etkileşiminin en zayıf olduğu ve dolayısıyla kil tabakalarının polimer içerisinde en düşük oranda dağıldığı yapıdır. Mikrokompzit yapılarda polimer ve kil ayrı fazlarda bulunduğu için bu yapılar gerçek bir nanokompzit olarak kabul edilmezler.

Bu yapılarda polimer-kil ara yüzey etkileşimleri oldukça zayıf olduğu için oluşan kompozitin özelliklerinde de iyileşme gözlenmez. Genel olarak uyumlaştırıcının kullanılmadığı ya da az kullanıldığı durumlarda bu yapı ile karşılaşılır.

Şekil 3.27’de mikrokompzit yapı oluşumu gösterilmiştir

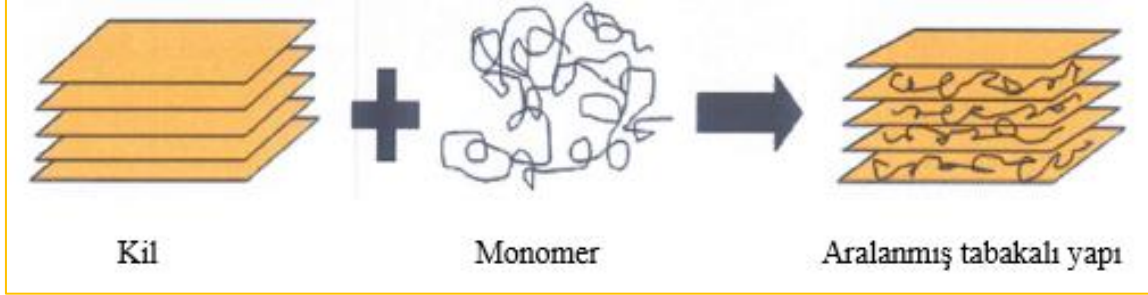


Şekil 3.27. Mikrokompzit yapı

Aralanmış tabakalı (intercalated) nanokompzit yapı

Bu yapı polimer zincirlerinin kil tabakalarının arasına girerek kil tabakaları arasındaki mesafenin bir miktar genişlediği ancak kil tabakalarının kristal düzeninin tam olarak

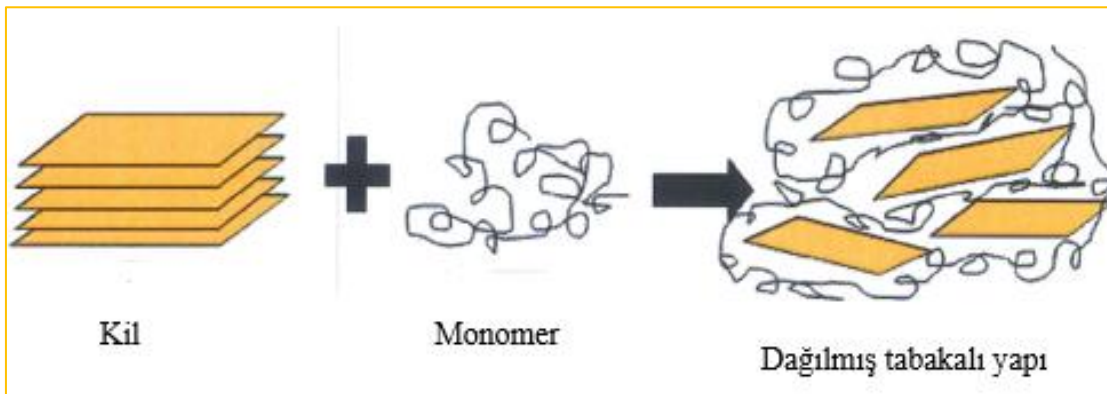
bozulmadığı yapıdır. Aralanmış tabakalı nanokompozit yapıda kil tabakalarının arasına bir miktar polimerin girmesiyle kil tabakaları arasındaki mesafe bir miktar açılır (Şekil 3.28). Bu nanokompozitler polimerlerin doğrudan kil tabakalarının arasına katılmasıyla ya da monomerlerinin eş zamanlı (in-situ) polimerizasyonu yoluyla sentezlenirler.



Şekil 3.28. Aralanmış tabakalı yapı

Dağılmış tabakalı (eksfoliye) nanokompozit yapı

Bu yapı hem polimer/kil ara yüzey etkileşimlerinin çok yüksek olduğu hem de kil tabakalarının polimer matris içerisinde tamamen ve düzensiz bir şekilde dağılmasıyla oluşan nanokompozit yapıdır (Şekil 3.29). Dağılmış tabakalı yapıda kil tabakaları arasındaki mesafe aralanmış tabakalı yapıya göre daha fazladır. Bu yapıda polimer/kil arası etkileşimler çok yüksek düzeyde olduğu için nanokompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde iyileşmeler gözlemlenir [45].



Şekil 3.29. Dağılmış tabakalı yapı

3.4.3. Polimer/Kil nanokompozitlerin kullanım alanları

Polimer/kil nanokompozitlerinin yaygın kullanım alanları şu şekildedir;

- İnşaat sektöründe panellerde, dış cephede ve borularda (mekanik ve termal dayanım özelliklerinden dolayı)
- Otomotiv endüstrisinde yakıt tankları, tamponlar ve iç dış panellerde (mekanik dayanım özelliğinden dolayı)
- Elektronik sektöründe devrelerde ve elektronik bileşenlerde (iletkenlik, ateşe dayanıklılık ve termal özelliklerinden dolayı)
- Gıda sektöründe kutu, şişe, ambalaj vb. paketlenmesinde (düşük gaz geçirgenliği, termal ve mekanik dayanım özelliklerinden dolayı)

Bu maddelerin dışında, biyomedikal ürünlerde düşük gaz geçirgenliği sebebi ile yapay bağırsak olarak şişirilmiş film halinde kullanılmaları ile ilişkili çalışmalar ve sağlık sektöründeki polimerik/kil nanokompozitleri üzerine araştırmalar hızlanmaktadır. Gıda sanayisinde düşük gaz geçirgenliği nedeniyle paketlemede gıdaların raf ömrünü belirgin bir biçimde uzattıkları ve daha taze tuttıkları için bu endüstride de uygulama alanları hızla geliştirilmektedir. Ayrıca bilim insanları, biyolojik olarak parçalanabilen bir polimere montmorillonit katkısı ile sentezledikleri nanokompozitin mekanik ve termal özelliklerinin artmasından yola çıkarak termomekanik biyopolimer elde etmişlerdir.

Polimer/kil nanokompozitlerinin kullanım alanları ile ilişkili bu tür çalışmaların giderek artması, bu malzemelerin gelecekte çok daha ucuz ve yaygın olacağını göstermektedir. Ayrıca polimere ilave edilen kilin, polimerin molekül ağırlığını arttırması sebebiyle, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin üretimi için de polimer/kil nanokompozitleri kullanılmaktadır [46].

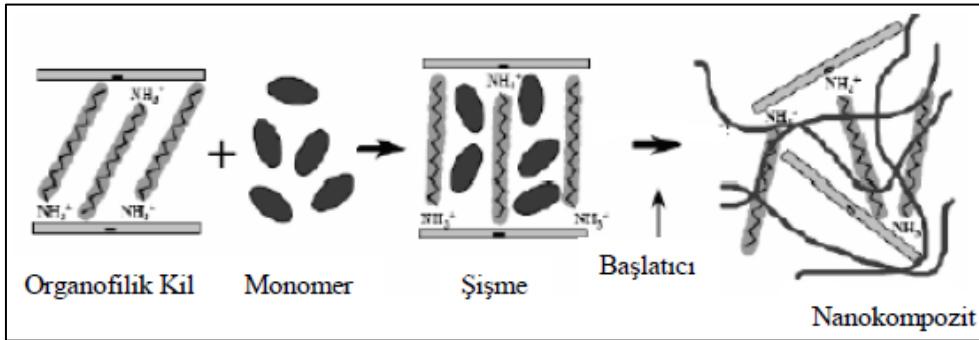
3.4.4. Polimer/Kil nanokompozitlerin sentez yöntemleri

Polimer/kil nanokompozit sentezinde yaygın olarak dört farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler; eş zamanlı (in-situ) polimerizasyon yöntemi, eriyikle harmanlama yöntemi, çözeltide harmanlama yöntemi ve Sol-jel yöntemi olarak adlandırılır.

Eş zamanlı (in-situ) polimerizasyon yöntemi

In-situ polimerizasyon yöntemi öncelikli olarak nanoparçacığın monomer veya monomer çözeltisi ile karıştırılması ve ardından polimerizasyonun ısı, radyasyon ya da uygun bir başlatıcı ile ara tabakanın içerisinde sabitlenen katalizörle başlatılması esaslarına dayanmaktadır. Böylelikle nanoparçacıklar büyüyen polimer zincirleri arasında dağılabilmektedirler.

Ayrıca in-situ yöntemi, polimerizasyonun tabakalar arasında gerçekleştiği ve tabaka yapılı nanoparçacıkların kullanıldığı nanokompozit yapılarda, tabakalar arası mesafenin açılmasına ve tabakaların oluşan matris içerisinde dağılmasına olanak sağlamaktadır. Kısacası in-situ polimerizasyon, genellikle içerisinde nanoparçacıkların moleküler düzeyde dağıldığı polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılır. In-situ polimerizasyon yöntemi şematik olarak Şekil 3.30'da gösterilmiştir.



Şekil 3.30. Eş zamanlı (in-situ) polimerizasyon yöntemi

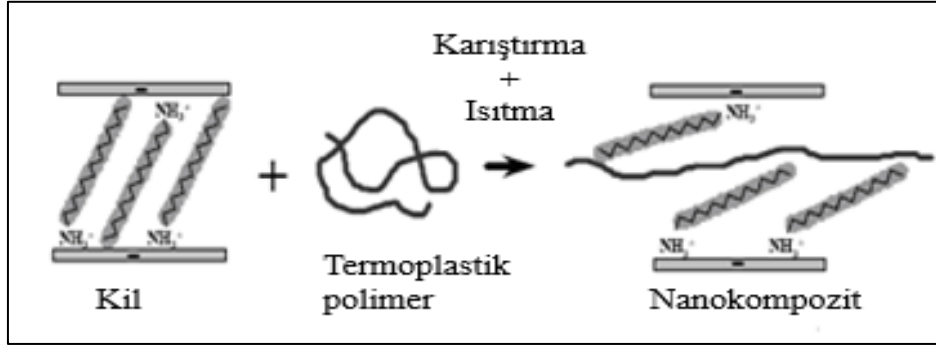
Eriyikle harmanlama yöntemi

Nanokompozit hazırlamada en çok kullanılan yöntem olan eriyikle harmanlama yöntemi, nanoparçacık ve polimerin doğrudan karıştırılarak ısıtılması ya da nanoparçacıkların polimer eriyiğe eklenmesi temeline dayanmaktadır. Bu yöntemde çözücüye ihtiyaç duyulmaması hem temiz olması hem de ekonomik olması gibi avantajları yanında getirmiştir [47].

Özellikle polimer/kil nanokompozitleri hazırlanırken bu yöntem oldukça kullanılır. Çünkü çözücü kullanılarak oluşturulan sistemlerde killer çözücüyü çok fazla absorbladıkları için polimerlerin kil tabakaları arasına kolayca girmesi engellerler.

Kil tabakalarının arasına giren polimerler ise çözücü moleküllerinin ortamdaki çıkmasına neden olurlar. Bu sebeple çözücü kullanmadan polimer/kil nanokompozit hazırlamak daha kullanışlı bir yöntemdir [19].

Bu yöntem şematik olarak Şekil 3.31’de gösterilmiştir.

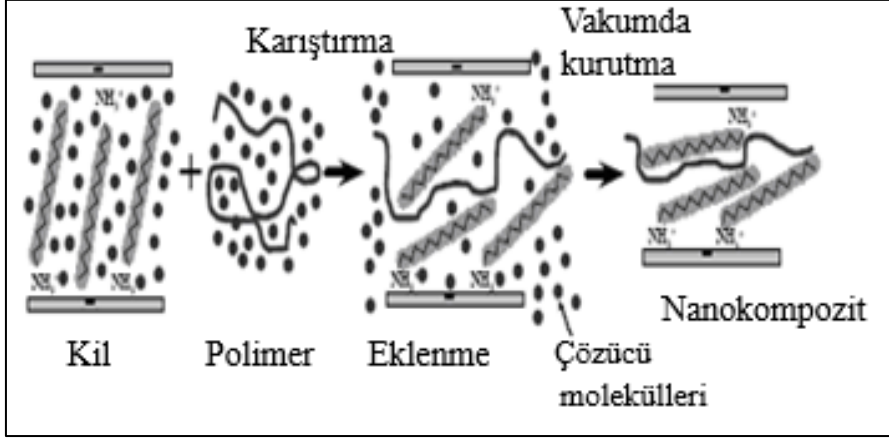


Şekil 3.31. Eriyikle harmanlama yöntemi

Çözeltide harmanlama yöntemi

Polimerin çözünür, kil minerallerinin ise şişebilir olduğu çözücü sistemini temel alan bu yöntemde ilk olarak kil mineralleri toluen, su, kloroform, eter gibi çözücüler içerisinde şişirilir. Daha sonra şişirilen kil çözeltisi polimer çözeltisi ile karıştırılır ve böylece polimerin kil tabakaları arasındaki çözücüyle yer değiştirmesi sağlanır. Son olarak çözücü vakumda kurularak buharlaştırılır ve böylelikle polimer/kil nanokompozit yapısı elde edilir. Bu yöntem polimer ve killerin karışımında kolaylık sağlamasına rağmen çok fazla miktarda çözücü gerektirdiği ve hem ekonomik hem de çevresel açıdan büyük dezavantajlara sahip olduğu için ticari olarak çok kullanışlı bir yöntem değildir [48].

Çözeltide harmanlama yöntemi şematik olarak Şekil 3.32’de gösterilmiştir.



Şekil 3.32. Çözeltide harmanlama yöntemi

Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, nispeten düşük işlem maliyeti ile yeni ve tanımlanmış özelliklere sahip çeşitli malzemelerin üretilmesini sağlayan bir yöntemdir. Sol-jel işlemi, bir sıvının (sol) kimyasal olarak ilk önce bir jel durumuna ve sonraki aşamalar ile birlikte bir katı oksit malzemeye dönüştürülmesinden oluşur. Bu yöntemin avantajları, düşük sıcaklıklarda elde edilen yüksek saflık ile birlikte ürettiği homojen nano yapıdır. Sol-jel dört adımda oluşur. Bunlar;

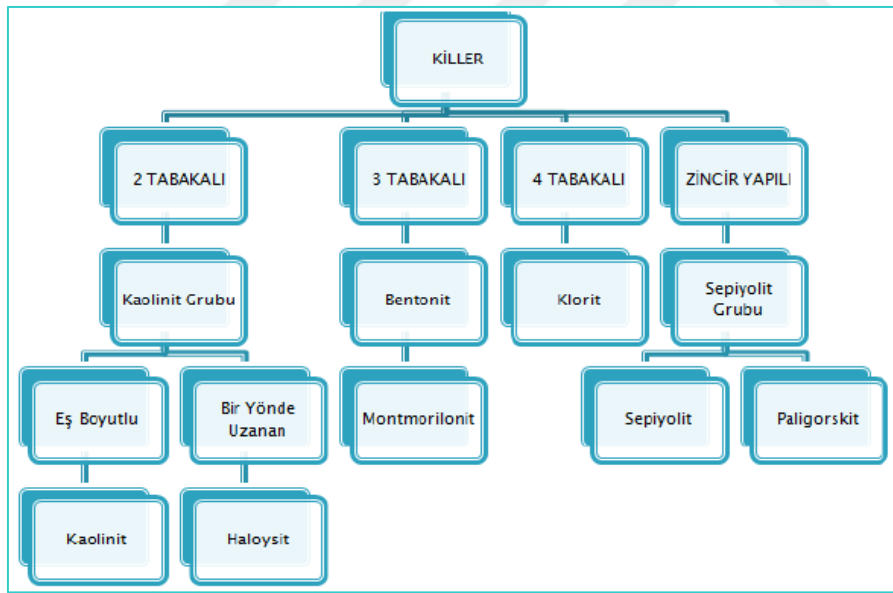
- Hidroliz
- Kondenzasyon
- Partiküllerin büyümesi
- Partiküllerin aglomerasyonu (jel oluşumu)dur [49].

3.5. Kil Mineralleri

Toprağın ayrışması sonucu ortaya çıkan mineraller içerisinde en önemli olanlar kil mineralleridir. Geçtiğimiz yüzyıldan beri killere ait özelliklerden yararlanılarak killer ile ilgili birçok tanımlama yapılmıştır. Kısaca tanımlamak gerekirse killer toprağın ayrışmasıyla doğal olarak oluşan, ince taneli minarallerden meydana gelen yeterli miktar su eklenince genellikle plastikleşebilen ayrıca kuruma veya pişmeyle sertleşebilen, iyi kristalize olmuş, -OH içeren alüminasilikat malzemelerdir [50].

Killer, büyük yüzey alanlarına sahip olduklarından dolayı yüksek adsorplama yeteneklerine sahiptirler. Ayrıca killer elektrolitler tarafından yüzdürülebilir ve çözeltiden iyonları adsorplayabilirler ve adsorplanan iyonlar çözelti derişimindeki değişimden dolayı diğer iyonlarla yer değiştirebilirler. Ancak hidrofilik karaktere sahip oldukları için killerin, suda çözünen polar ve katyonik haldeki organik maddeler haricinde diğer organik maddelere karşı gösterdikleri adsorpsiyon kapasiteleri oldukça düşüktür. Killer tamamen veya kısmen kolloidal boyutlardadır ve bu özelliklerinden dolayı su içerisinde belirli bir süre süspansiyon halinde kalabilirler. Bu özelliklere ek olarak killer küçük boyutlarda olmalarıyla su ve organik maddeleri absorplarlar ve bu sayede plastiklik özelliği kazanarak biçimlendirilebilirler. Adsorplama, katyonik yer değiştirme, plastiklik ve absorplama gibi özelliklerinden dolayı killer endüstride de yaygın olarak kullanılan bir mineral türüdür [52].

Killer jeolojik oluşumlarına, fiziksel ve kimyasal özelliklerine, tabaka yapılarına ve kullanım alanlarına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Killerin tabaka yapısına göre sınıflandırılması (Şekil 3.33)'te gösterilmiştir.



Şekil 3.33. Killerin sınıflandırılması

Kil mineralleri, tetrahedral ve oktahedral adı verilen tabakaların yan yana veya üst üste bir araya gelerek ortamdaki oksijen iyonları yardımıyla birbirlerine bağlanmasıyla oluşan kafes şeklindeki yapılardır. Tetrahedral yapıda merkezde silisyum atomu ve köşelerde oksijen ve hidroksil iyonları bulunmaktadır. Kil mineralinin tetrahedral tabakaları, 4 oksijen atomunun her biri bir köşeyi oluşturacak şekilde düzgün dört yüzlü geometrik yapıda, oktahedral

tabakaları ise, alüminyum (Al), magnezyum (Mg) ve demir (Fe) gibi iyonların etrafında 6 oksijen ve hidroksil iyonları olacak şekilde düzgün sekizyüzlü yapıyı oluşturmaktadır [52].

Endüstride yaygın olarak kullanılan kil çeşitlerinden halloysit ve kaolinit iki tabakadan, montmorillonit ise üç tabakadan oluşmaktadır. Tabaka farklılıkları killere farklı özellikler kazandırarak killerin farklı alanlarda kullanılmasına olanak sağlar.

3.5.1. Halloysit (HNT)

Halloysitler (HNT), toprağın ayrışması sonucu doğal olarak oluşan iki katmanlı (1:1) içi boş alüminosilikat killerdir. Kimyasal formülü $Al_2[Si_2O_5(OH)_4].2H_2O$ 'dur ve kimyasal olarak kaolin killerine benzerler. Kaolin kili ve halloysit arasındaki tek fark, kristallerin morfolojisidir. Halloysitler dış yüzeyde negatif yük ve sulu çözeltilerinde (pH 2-8 aralığında) iç yüzeyde pozitif yük içerir. Halloysitlerin diğer killere göre büyük avantajları ise; mikrometre aralığında içi boş nanotübüler yapıya ve geniş bir spesifik yüzey alanına sahip olmalarıdır. Ayrıca temel yapı oluşumu sırasında, hidrasyon suyunun varlığı, silis katmanlarının eğriler oluşturmasına ve çok katmanlı tübüler halloysit yapıları oluşturan izlerin oluşmasına neden olur [53].

Genel özelliklerine bakıldığında ise HNT'ler, yüksek en boy oranına sahip, polimer matrisinde kolay dağılabilen, bol miktarda bulunabilen, rijitliği yüksek, biyobozunur, biyoyumlu, toksik olmayan ucuz killerdir. Şişme kapasitesinin düşük olması, rejenerasyon yeteneğinin yüksek olması, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek katyon değişim kapasitesi, aynı andan birden fazla aktif ajan yükleyebilme özelliği, farklı formlarda (toz, sprey,jel vb.) uygulanabilir olması gibi farklı endüstri kollarında kullanılabilecek birçok avantaja sahiptir. HNT özellikle son yıllarda ucuz, biyobozunur ve toksik olmaması gibi çevreci ve ekonomik özelliklerinden dolayı karbon nanotüplerinin (CNT) yerini almıştır [54].

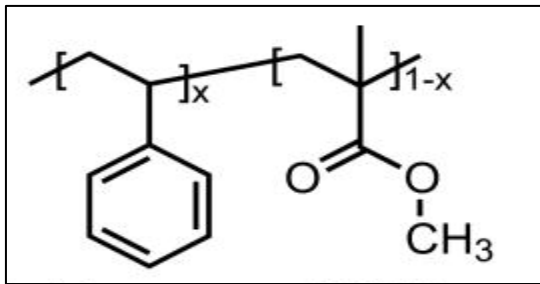
Halloysitlere ait bazı fiziksel özellikler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Halloysitlerin fiziksel özellikleri

Parametre	Değer/Aralık
Uzunluk	0,2-2 μm
Dış çap	40-70 nm
İç çap	10-40 nm
Boy çap oranı	10-50
Elastisite modülü	140 GPa (230-340 GPa)
Sulu çözeltideki ortalama partikül boyutu	143 nm
Sulu çözeltideki partikül boyut aralığı	50-400 nm
Yoğunluk	2,14-2,59 g/cm^3
Ortalama por çapı	79,7-100,2 Å
Yapısal suyu bırakma sıcaklığı	400-600 °C

3.6. P(St-ko-MMA) Kopolimeri

Poli(stiren-ko-metilmetakrilat) kopolimeri [P(St-ko-MMA)] berrak, şekilsiz bir termoplastiktir. Yüksek şeffaflık, yüksek sertlik, yüksek kimyasal direnç, yüksek çizilme direnci ve düşük nem emme özelliklerine sahiptir. P(St-ko-MMA) kopolimeri stirenin, metilmetakrilat ve bir sürfaktant yardımıyla emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmesiyle elde edilir. Sentezlenen kopolimerin molekül yapısı Şekil (3.34)'te gösterilmiştir.



Şekil 3.34. P(St-ko-MMA) kopolimeri

P(St-ko-MMA) kopolimeri uygun akma özelliği sayesinde kolaylıkla işlenebilerek darbe direnci gibi üstün mekanik özellikler elde etmede kullanılabilir. P(St-ko-MMA) kopolimeri; su filtreleri, su depoları, araç farları, tek kullanımlık usturalar, yiyecek ve içecek kapları, ev eşyaları gibi birçok alanda kullanılır. Şeffaflığı sayesinde televizyon ve bilgisayar gibi optik uygulamalar için de iyi bir tercih sebebidir. Ayrıca esnekliği, ısıl yapışmayı ve suya karşı


direnci geliştirmek için yapıştırıcılara, betona ve kaplamalara katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır [55].

[P(St-ko-MMA)] kopolimerinin bazı özellikleri Çizelge 3.3- 3.7’da gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. [P(St-ko-MMA)] kopolimerinin fiziksel özellikleri [56]

Parametre	Birim	Açıklama veya Değer
Yaygın ismi	-	Poli(stiren-ko-metilmetakrilat)
ACS ismi	-	2-propenoik asit, 2-metil-, metil ester, etenil benzenli polimer
Kısaltma ismi		SMMA
CAS numarası	-	25034-86-0
Yoğunluk (20°C)	g/cm ³	1.04-1.13
Renk	-	Renksizden beyaza doğru
Geçirgenlik	%	88-91,3
Bulanıklık	%	0.3-2
Koku	-	Kokusuz
Kırılma İndisi (20°C)	-	1.53-1.57
Yumuşama noktası	°C	103
Ayrışma sıcaklığı	°C	260-280
Camsı geçiş sıcaklığı	°C	86-118
Isıda eğilme sıcaklığı	°C	67-94

Çizelge 3.4. [P(St-ko-MMA)] kopolimerinin sentez özellikleri [56]

Parametre	Birim	Açıklama veya Değer
Monomer(ler)in yapısı	-	
Monomer(ler)in molekül ağırlıkları	dalton, gr/mol, amu	Stiren: 104.15 Metilmetakrilat: 100.12
Stirenin içeriği	% mol	40-59
Sentez yöntemi	-	Stiren ve metilmetakrilatın radikal polimerizasyonu
Verim	%	98
Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M _n)	dalton, gr/mol, amu	6000-150000
Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M _w)	dalton, gr/mol, amu	217000-315000
Polidispersite (M _w /M _n)	-	1.9-2.3

Çizelge 3.5. [P(St-ko-MMA)] kopolimerinin mekanik özellikleri [56]

Parametre	Birim	Açıklama veya Değer
Çekme mukavemeti	MPa	19-52
Çekme katsayısı	MPa	2100-3200
Eğilme mukavemeti	MPa	46-100
Eğilme katsayısı	MPa	1900-3200
Uzama	%	2-140
Büzülme	%	0.2-0.6

Çizelge 3.6. [P(St-ko-MMA)] kopolimerinin kimyasal özellikleri [56]

Parametre	Birim	Açıklama veya Değer
Alkoller	-	İyi
Alifatik hidrokarbonlar	-	İyi
Aromatik hidrokarbonlar	-	Zayıf
Halojenize hidrokarbonlar	-	Zayıf
Ketonlar	-	Zayıf
İyi çözücüler	-	Toluen, THF, DMF

Çizelge 3.7. [P(St-ko-MMA)] kopolimerinin tutuşma özellikleri [56]

Parametre	Birim	Açıklama veya Değer
Tutuşma sıcaklığı	°C	>250
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	°C	430
Uçucu yanma ürünleri	-	CO, CO ₂



4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Polimerlerin ve kompozit malzemelerin karakterizasyonu için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu bölümde bu temel karakterizasyon yöntemlerinden tez çalışması içerisinde kullanılan yöntemler teorik olarak anlatılacaktır.

4.1. Yapı Karakterizasyon Yöntemi

Kimya, malzeme bilimi ve mühendisliklerinin birçok çalışma alanında katı malzemelerin kimyasal niteliği hakkında bilgi edinebilmek amacıyla yapı karakterizasyonu kullanılmaktadır. Özellikle polimer ve nanokompozitlerin yapılarına katıldıklarında yapı içerisindeki davranışlarını belirleyebilmek için özel karakterizasyon teknikleri kullanılması gerekmektedir.

Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını difraksiyonu (XRD) malzemelerin yapı karakterizasyonunda kullanılan en önemli tekniklerden biridir.

4.1.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

İnfrared tekniğinde, moleküllerdeki kimyasal bağların titreşim, eğilme, bükülme, sallanma gibi hareketlerinin tümü için gerekli olan tüm enerji infrared ışınlarının elektro manyetik enerjisinden absorplanır. Absorpsiyonla elde edilen IR spektrumları molekül içindeki fonksiyonel grupları gösterir. İnfrared spektroskopisinde ölçülen absorbanslar pikler ile ifade edilirken spektrumlar genel olarak dalga sayısı ile gösterilir. Pikler yapılarına göre kuvvetli, orta ve zayıf olarak, şekillerine göre ise geniş, orta ve dar olarak tanımlanır. IR spektrumları, piklerin bulunduğu yere, yapılarına ve şekillerine göre indirgenerek numunelerde malzemenin türü tayin edilir [57].

ODTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleşen FTIR karakterizasyonlarında kullanılan cihaz Resim 4.1'de gösterilmiştir.



Resim 4.1. FTIR cihazı (ODTÜ-MERLAB)

4.1.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)

X-ışını difraksiyonu yöntemi, elektromanyetik ışınların etkileşimi yoluyla malzemelerden kırılan X-ışınlarının tespit edilmesiyle malzemenin yapısının ve ışının dalga boyu ile bağlantılı olan özelliklerinin incelendiği bir karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntemde atomların veya moleküllerin dizilişlerinin yanı sıra polimerlerin kristal yapıları hakkında da bilgi edinebilir [24].

ODTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleşen XRD karakterizasyonlarında kullanılan cihaz Resim 4.2’de gösterilmiştir.



Resim 4.2. XRD cihazı (ODTÜ-MERLAB)

4.2. Termal Analizler

Termal analizler, malzemeye kontrollü bir şekilde sıcaklık uygulandığında malzemenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniklerdir. Bu teknikler arasında polimerler için en yaygın kullanılanları Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) karakterizasyon yöntemleridir.

4.2.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) bir numunenin, sıcaklığın çevre koşullarından başlayarak 1200°C'ye varan sıcaklıklara ulaşana kadar kütesinin sürekli olarak izlenmesidir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozulma eğrisi olarak adlandırılır. Termogramlar, polimerler ürünlerin bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Termogravimetrik analizde maddenin sıcaklığındaki değişim sırasında gerçekleşen dönüşümlerdeki ağırlık değişimleri nicel olarak verilir. Kütle değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması veya oluşumu sonucunda meydana gelir. TGA verileri çeşitli kimyasal tepkimelerin mekanizmasını ve termodinamiğinin yanı sıra oluşan ürünler hakkında da bilgi verir [58].

ODTÜ Merkez Laboratuvarında gerekleŒen TGA analizlerinde kullanılan cihaz Resim 4.3'te gsterilmiŒtir.



Resim 4.3. TGA Cihazı (ODTÜ-MERLAB)

4.3. Yüzey Karakterizasyonu

Yüzey karakterizasyonları genel olarak, katı maddelerin yüzey tabakalarının kimyasal ve fiziksel özelliklerinin gözlemlenebilmesi ve tanımlanabilmesi amacıyla kullanılır. Bu karakterizasyon yöntemlerinde bir malzeme yaklaŒık bir milyon kata kadar büyütülerek ekrana yansıtılır ve elde edilen görüntünün fotoğrafları alınarak yüzey tabakasındaki moleküller gözlemlenir. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) polimer ve nanokompozit sentezi alıŒmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

4.3.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu, görüntüleme ve kırınım tekniklerini kullanılarak elektron ışınları yardımıyla malzemelerin aynı anda hem mikro yapısal incelemesini hem de kristal yapılarının belirlenmesini sağlayabilen önemli bir karakterizasyon cihazıdır.

Bir diğerk deyişle, nanometre boyutundaki çok küçük ve ince alanların milyon kata kadar büyütülmesiyle malzemenin kristalagrofik ve morfolojik bilgilerine aynı anda ulaşılmasını olanaklı kılan bir tekniktir [59].

ODTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleşen TEM analizlerinde kullanılan cihaz Resim 4.4'te gösterilmiştir.

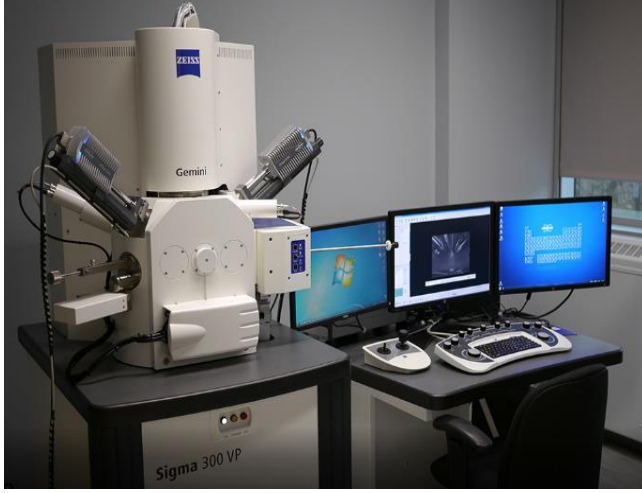


Resim 4.4. TEM cihazı (ODTÜ-MERLAB)

4.3.2.Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), malzemenin katı yüzeylerinin özellikleri hakkında bilgi veren bir karakterizasyon yöntemidir. Katı örnek yüzeyinin yüksek enerjili elektron demetleriyle tarandığı bu karakterizasyon yöntemi, elektron demetindeki elektronların katı örnek yüzeyindeki atomlar ile yaptığı fiziksel etkileşimler sonucunda ortaya çıkan sinyallerin görüntüye dönüştürülmesi esasına dayanır [58].

SEM analizi gerçekleştiren bir cihaz Resim 4.5'te gösterilmiştir.



Resim 4.5. SEM cihazı

4.4. Mekanik Özellik Testleri

Katı malzemelerin kendilerine karşı uygulanan kalıcı kuvvete gösterdikleri direncin ölçüsüne sertlik adı verilir. Polimerler için önemli mekanik özelliklerden biri olan sertliğin ölçümü için test yöntemleri içerisinde genellikle Rockwell ve Shore testleri kullanılır. Deneysel çalışmamızda da polimer ve nanokompozitlerin sertlik değerleri Shore-D sertlik testiyle ölçülmüştür.

4.4.1. Shore-d testi

Shore-D sertlik testinde örnek polimer sert yüzeye yerleştirildikten sonra çentikleyici uç polimer üzerine getirilir ve kuvvet uygulanarak batma derinliği ölçülür. Bu yöntem polimerlerin ve polimerik nanomalzemelerin sertliğinin ölçülmesinde kullanılan oldukça basit ve ucuz bir yöntemdir [25].

Deneysel çalışma sonrası elde ettiğimiz nanokompozit malzemelerimizin sertlik değerlerini ölçtüğümüz Shore-D cihazı Resim 4.6'da gösterilmiştir.



Resim 4.6. Shore-D sertlik cihazı



5. MATERYAL VE METOD

Yapılan tez çalışmasının bu bölümünde emülsiyon polimerleşmesiyle yarı kesikli sistemde sentezlenen Poli(Stiren-ko-Metilmetakrilat) kopolimerleri [P(St-ko-MMA)], modifiye edilmiş Halloysit (HNT) ile in-situ polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen Poli(Stiren-ko-Metilmetakrilat)/ Halloysit [P(St-ko-MMA)/ HNT] nanokompozitleri ve çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen [P(St-ko-MMA)/ HNT] nanokompozitlerinin sentezlenmesi/ üretilmesi sürecinde kullanılan materyaller ve süreç boyunca uygulanan yöntemlere yer verilmiştir. Deneysel çalışma süreci boyunca ilk olarak kapsamlı literatür araştırması yapılmış ve deneylerin gerçekleştirileceği optimum koşullar ve deneysel çalışmalarda kullanılacak kimyasallar saptanmıştır. Optimum sıcaklık, en uygun başlatıcı türü ve en uygun karıştırma yöntemini bulmak için yapılan deneyler; molce eşit oranda (1:1 oranı) stiren ve metilmetakrilat monomerleri, sabit miktarlarda emülsiyonlaştırıcı ve başlatıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En uygun kopolimer sentezi yöntemi tayin edildikten sonra kullanılacak kütlece yüzde kil miktarları saptanmış ve nanokompozitlerin sentezi yapılmıştır. En son olarak sentezlenen malzemelerin karakterizasyon işlemleri yapılarak deneysel çalışmalar sonlandırılmıştır.

5.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalar sürecinde kullanılan tüm kimyasallar ve saflık oranları aşağıda listelenmiştir.

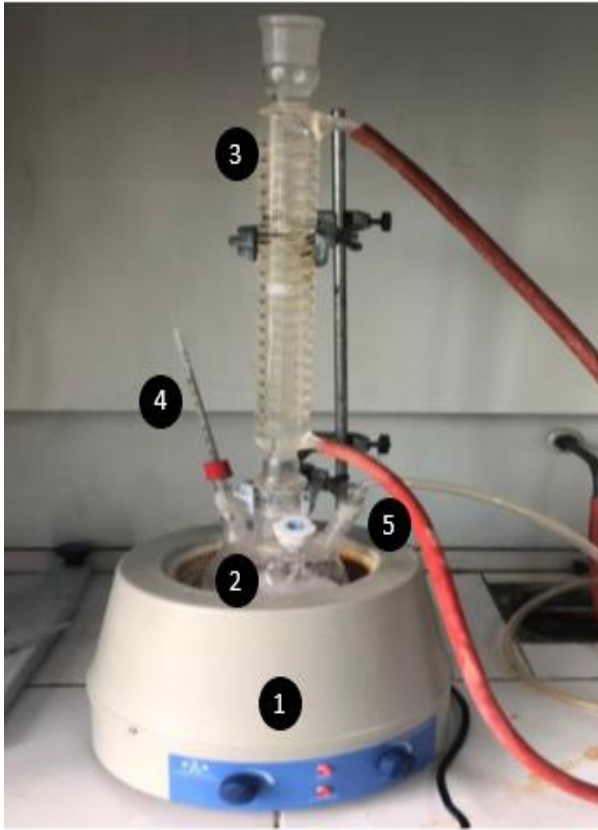
- Stiren (Merck, >99%)
- Metilmetakrilat (Merck, >99%)
- Sodyum dodesilsülfat Merck, 99%)
- Potasyum persülfat (Merck, 99%)
- Benzoil peroksit (Merck, 75%)
- Halloysit (Aldrich, nanopowder, 30-70 nm x 1-3 µm)
- Dimetil sülfoksit (Merck, 99%)
- Metanol (Sigma-Aldrich, >99.8%)
- Etanol (Merck, >99.9%)
- Toluen (Sigma-Aldrich, >99.5%)

5.2. Deney Düzeneği

Kopolimer ve in-situ üretim yöntemiyle nanokompozitlerin sentez reaksiyonları 500 ml'lik ısıya dayanıklı dört boyunlu borosilikat cam balon reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün ısıtılması için karıştırıcılı mantolu ısıtıcı kullanılmıştır.

Karıştırıcı mantolu ısıtıcıya (1) yerleştirilen dört boyunlu balon reaktörün (2) orta rodajına sıcaklık etkisiyle buharlaşan maddelerin yoğunlaşarak sisteme geri verilmesini ve böylece madde kaybını önlemek amacıyla bir geri soğutucu (3) takılmıştır. Diğer rodajlara ise sırasıyla sıcaklık kontrolünü takip etmek amacıyla termometre (4), yarı kesikli olarak kimyasalları beslemek için besleme hunisi ve deney esnasında oluşacak oksijen radikallerini engellemek ve ortamdaki uzaklaştırmak için azot gazı (5) bağlanmıştır (Resim 5.1).

Çözelti harmanlama yönteminde ise emülsiyon polimerleşmesiyle sentezlenen kopolimere Halloysit (HNT) eklenerek uygun çözücü içerisinde ultrasonik homojenizatör yardımıyla karıştırılarak nanokompozitler elde edilmiştir.



Resim 5.1. Deney düzeneği

5.3. Deneysel Çalışma Basamakları

Deneysel çalışma süreci sırasıyla halloysit modifikasyonu, emülsiyon polimerleşmesiyle kopolimer sentezi, in-situ üretim yöntemiyle nanokompozit sentezi, çözelti harmanlama yöntemiyle nanokompozit eldesi ve son olarakta karakterizasyon çalışmalarından oluşmaktadır.

5.3.1. Halloysit modifikasyonu

Nanokompozit sentezinde kullanılacak olan Halloysit'in (HNT) fiziksel ve kimyasal özelliklerini daha iyi gösterebilmesi için organosülfür bileşiği olan Dimetil sülfoksit (DMSO) ile HNT arasında yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. DMSO'nun kapalı formülü $(CH_3)_2SO$ olup, molekül ağırlığı 78.13 g/mol'dür.

HNT'nin modifikasyonu için 250 ml'lik cam erlene 100 ml DMSO ve 10 g HNT eklenmiştir. Bu çözelti önce ultrasonik homojenizatörde karıştırılmış daha sonra geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda yüksek hızda 150°C'de 8 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon vakum altında süzölmüş ve süzöntü 2 defa izopropil alkolle yıkanmıştır. Yıkanan kil vakum etüvde 50°C sıcaklıkta 5 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan numune havanda dövölüp toz haline getirilmiştir.

HNT'nin modifiye edildiği deney sistemi Resim 5.2 'de gösterilmiştir.



Resim 5.2. HNT'nin modifikasyonu

5.3.2. Kopolimer ve nanokompozit sentezi için uygun koşulların bulunması

Hem kopolimer hem de nanokompozit için gerçekleştirilen sentez prosedüründe deney süresince stiren ve metilmetakrilat monomerleri molce eşit oranda (1:1) kullanılmıştır. Ayrıca tüm deneyler boyunca kullanılan potasyum persülfat (KPS) ve benzoil peroksit (BPO) başlatıcıları ve sodyum dodesil sülfat (SDS) emülsiyonlaştırıcı miktarları sabit olup sırasıyla 1.29 gram ve 1.59 gramdır.

En uygun deney sisteminin oluşturulması

Sabit sıcaklıklarda aynı başlatıcı, emülsiyonlaştırıcı ve molce eşit oranlarda monomerler kullanılarak deneyler hem mantolu karıştırıcılı ısıtıcıda hem de ultrasonik su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yarı kesikli besleme işleminde reaktöre hem metilmetakrilat su karışımı hem de metilmetakrilat + başlatıcı + su karışımları beslenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yüzde monomer dönüşümlerine bakılarak uygun deney sistemine karar verilmiştir.

En uygun sıcaklığın bulunması

60 °C ve 70 °C sıcaklıklarda aynı miktarda başlatıcı, emülsiyonlaştırıcı ve molce eşit oranlarda monomerler kullanılarak deneyler yapılmış ve sentezlenen numunelerden elde edilen yüzde monomer oranı ve viskozite ortalama molekül ağırlıklarına bakılarak nanokompozit sentezi için uygun sıcaklığa karar verilmiştir

En uygun başlatıcının seçilmesi

Sentez için en uygun deney sistemi ve sıcaklığa karar verildikten sonra karar verilen sistem ve sıcaklık altında sabit miktarda emülsiyonlaştırıcı ve monomer malzeme kullanılarak sadece başlatıcılar değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Başlatıcı olarak hem potasyum persülfat (KPS) hem de ve benzoil peroksit (BPO) kullanılarak yapılan deneylerin sonucunda elde edilen yüzde monomer oranı ve hesaplanan viskozite ortalama molekül ağırlığına göre uygun başlatıcıya karar verilmiştir.

En uygun kil miktarının bulunması

Optimum koşullara karar verildikten sonra sırasıyla monomer kütesine oranla %3, %5 ve %7'lik modifiye edilmiş halloysit (HNT) kullanılarak in-situ yöntemiyle nanokompozit sentezleri gerçekleştirilmiştir. Viskozite ortalama molekül ağırlığı ve yapılan karakterizasyon analizleri sonucu nanokompozit sentezi için en uygun kil miktarına karar verilmiştir.

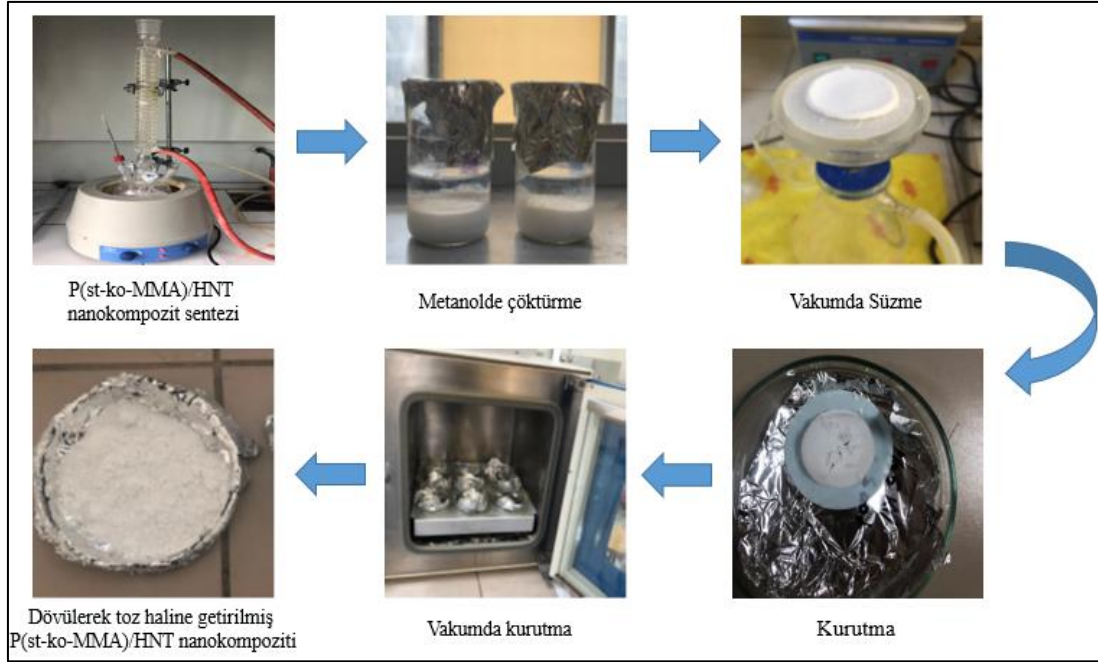
5.3.3. Kopolimer sentezi

Deneysel çalışmanın kopolimer sentez aşamasında dağıtma ortamı olarak kullanılan 150 ml deiyonize su, 17,85 ml stiren monomeri ve 1,59 g emülsiyonlaştırıcı sodyum dodesil sülfat (SDS) dört boyunlu balon reaktöre konulup sıcaklık 70 °C'ye gelene kadar karıştırıcılı mantolu ısıtıcıda karıştırılmıştır. 1,25 ml metilmetakrilat monomeri, 1,29 g potasyum persülfat başlatıcısı (KPS) ve 30 ml deiyonize su ise manyetik karıştırıcıda bir süre karıştırıldıktan sonra besleme hunisine alınmıştır. Sıcaklık 70 °C'ye ulaştığında metilmetakrilat + başlatıcı + deiyonize su karışımı besleme hunisi yardımıyla sisteme yarı kesikli olarak yarım saat boyunca 1,6 ml/dk akış hızıyla beslenmiştir. Besleme bittikten sonra sisteme azot gazı verilerek emülsiyon polimerleşmesi reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Deney süresi 4 saat olup, düzenli olarak her saat deney düzeneğinden 5 ml' lik numuneler alınıp 50 ml metanolde çöktürülmüştür. Deney sonunda tüm numuneler süzülüp önce etanol daha sonra saf su ile yıkandıktan sonra bir gün oda sıcaklığında kurutulmuş, daha sonra ise vakum etüvde 5 saat süreyle 70 °C de kurutulmuş ve tartılmıştır.

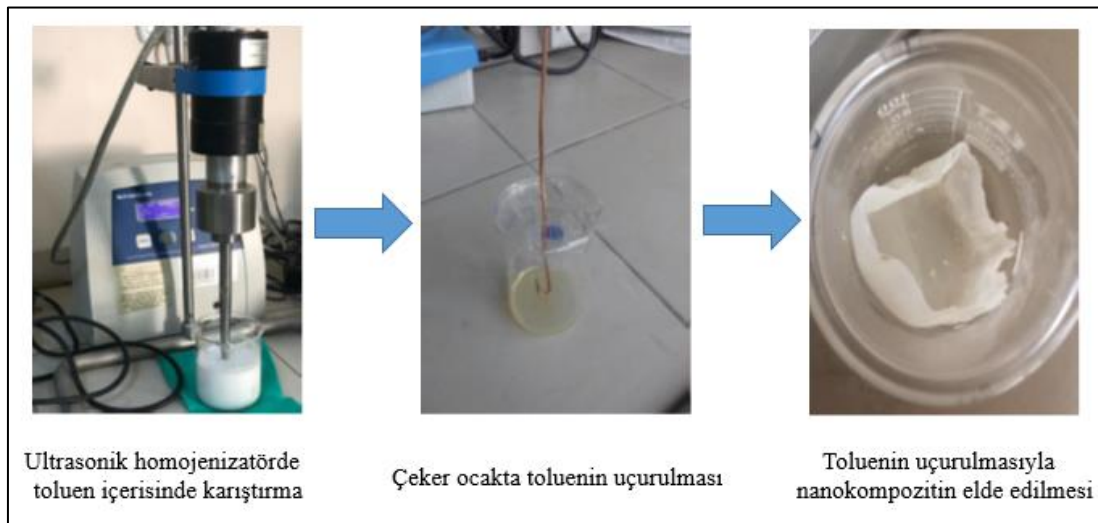
5.3.4. Nanokompozit sentezi

In-situ (eş zamanlı) üretim yöntemiyle nanokompozit sentezi emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 17,85 ml stiren, kütlece farklı yüzdelerde (%3, %5 ve %7) modifiye halloysit (mHNT) ve 150 ml deiyonize su karışımı ultrasonik homojenizatörde 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışıma 1,59 g emülsiyonlaştırıcı madde olan sodyum dodesil sülfat (SDS) eklenerek çözelti balon reaktöre alınmış ve sıcaklık 70 °C'ye gelene kadar karıştırıcı mantolu ısıtıcıda karıştırılmıştır. 17,25 ml metilmetakrilat, 1,29 g potasyum persülfat (KPS) başlatıcısı ve 30 ml deiyonize su karışımı ise ayrı olarak manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve reaksiyon sıcaklığı 70 °C'ye geldiğinde besleme hunisine alınıp reaktöre yarı kesikli olarak yarım saat boyunca beslenmiştir. Besleme bittikten sonra sisteme azot gazı verilerek 4 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Deney süresince düzenli olarak her saat deney düzeneğinden 5 ml'lik numuneler alınıp 50 ml metanol içerisinde çöktürülmüştür. Deney sonunda tüm numuneler vakumlu süzme düzeneğinde süzülüp önce etanol daha sonra saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan numuneler önce bir gün oda sıcaklığında daha sonra ise vakum etüvde 70 °C de 5 saat süreyle kurutulmuştur. Son olarak kurutulan numuneler havanda dövülerek toz haline getirilmiş, ardından tartılarak yüzde monomer dönüşümleri hesaplanmıştır (Resim 5.3).



Resim 5.3. In-situ (eş zamanlı) yöntemiyle P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit sentezi

Çözeltide harmanlama yönteminde ise emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile üretilen kopolimer her bir beherde 3'er gram olacak şekilde üç behere bölünmüş ve her bir behere 30 ml toluen çözeltisiyle birlikte sırasıyla kütlece %3, %5 ve %7'lik (0,98 g; 1,63 g; 2,28 g) modifiye haloysit (mHNT) eklenmiştir. Elde edilen karışım ultrasonik homojenizatörde 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra nanokompozitler çeker ocağa konularak toluenin uçması için oda sıcaklığında birkaç gün bekletilmiş ve toluenin uçmasıyla film şeklinde nanokompozitler elde edilmiştir. (Resim 5.4).



Resim 5.4. Çözeltide harmanlama yöntemiyle P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozit eldesi

Deneysel çalışma esnasında kullanılan kimyasal miktarları Çizelge 5.1' ve Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. In- situ yönteminde kullanılan temel kimyasallar

Kimyasal	Miktar
Stiren	17,85 ml
Metilmetakrilat	17,25 ml
Potasyum persülfat	1,29 g
Sodyum dodesilsülfat	1,59 g
Deiyonize su	150 + 30 ml
Halloysit	0-2,28 g

Çizelge 5.2. Çözeltide harmanlama yönteminde kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Miktar
Poli(Stiren-ko-Metilmetakrilat)	3 g
Toluen	30 ml
Halloysit	0,98-2,28 g

5.4. Deneysel Sistem için Yapılan Hesaplamalar

P(St-ko-MMA)kopolimeri ve P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerinin sentezi sırasında belirli zaman aralıklarında (1 saat) 5 ml olarak çekilen numunelerin metanolde çöktürülüp süzülüp kurutulmasından sonra elde edilen ürünlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları ve yüzde monomer dönüşümleri hesaplanmıştır.

5.4.1. Viskozite ortalama molekül ağırlığı

Reaksiyon süresince ve reaksiyon sonrası elde edilen numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları termostatlı su banyosu içerisinde Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak hesaplanmıştır (Resim 5.3).



Resim 5.5. Termostatlı su banyosunda Ubbellohde viskozimetresi

Bu işlem için öncelikle kullanılacak uygun çözücü ve termostatlı su banyosunun ısıtılacağı uygun sıcaklık tespit edilir. Kopolimer için uygun çözücü toluen ve uygun sıcaklık 30 °C olarak bulunmuştur. İlk olarak saf olarak 20 ml toluen için ölçüm yapılır ve bulunan süre referans olarak kabul edilir (t_0). Aynı işlem daha sonra seyreltik olarak hazırlanan 20 ml'lik sırasıyla farklı yüzdelerdeki (%1, %0,8, %0,6, %0,5, %0,4) çözeltiler için tekrarlanır ve hepsinin akış süreleri kaydedilerek bir tablo oluşturulur.

Belirlenen akış süreleri bağıl viskozitenin hesaplanmasına olanak sağlar. 0,2 gram toz numune 20 ml toluen çözücüsünde çözüldükten sonra Ubbellohde viskozimetresine aktarılarak termostatlı su banyosu içerisinde %1'lik çözelti için 30 °C'de akış süresi hesaplanmıştır. Diğer çözeltiler için eklenecek toluen miktarı Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamasında çözeltiyi seyreltmek için eklenmesi gereken toluen miktarları

Hazırlanan Çözeltinin Molaritesi (g/100 ml)	Eklenen Çözücü Miktarı (ml)
1,0	20 ml
0,8	+5 ml
0,6	+8,3 ml
0,5	+6,7 ml
0,4	+ 10 ml

Yapılan bu deneyler sonucunda bağıl viskozite (η_r) değerleri hesaplanmıştır.

$$\eta_r = t/t_0 \quad (5.1)$$

Bağıl viskoziteden spesifik viskoziteye (η_{sp}) geçilir.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (5.2)$$

Her çözeltinin ayrı olarak indirgenmiş viskoziteleri (η_i) hesaplanır.

$$\eta_i = \eta_{sp} / C \quad (5.3)$$

hesaplanan bu indirgenmiş viskoziteler derişime karşı grafiğe geçirilerek grafikten kayma değerleri okunur. Okunan kayma değerleri mutlak vizkozite (η) değerini verir.

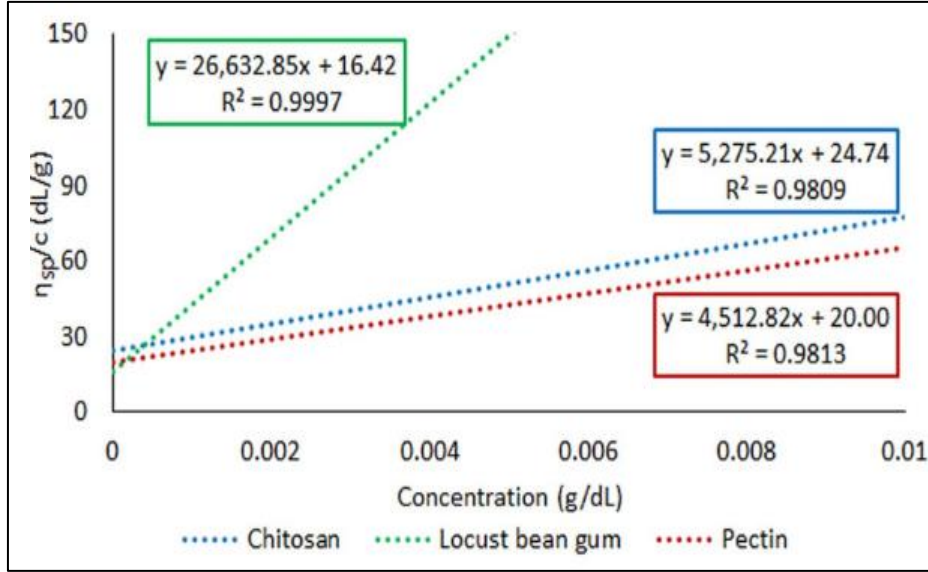
Elde edilen mutlak viskozite değeri Eşitlik 3.6'da verilen Mark- Houwik Eşitliğinde yerine yazılarak polimerin viskozite ortalama moleköl ağırlığı değeri hesaplanır

$$[\eta] = K (M_v)^a \quad (3.6)$$

Mark-Houwink eşitliğindeki K ve a değerleri polimerin moleköl ağırlığına, polimerin cinsine, çözücünün cinsine ve sıcaklığa göre değişir.

P(St-ko-MMA) kopolimeri ve toluen çözücüsü için 30 °C'de; $K= 13,2 \times 10^{-3}$ ve $\alpha= 0.71$ [60].

Şekil 5.1'de indirgenmiş viskoziteye karşı konsantrasyon grafiğine ait bir örnek gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Farklı polimer yapılarının indirgenmiş viskoziteye karşı konsantrasyon grafiği

5.4.2. Monomer dönüşüm hesabı

Kopolimer ve nanokompozit sentezinde monomer olarak kullanılan stiren ve metilmetakrilatın reaksiyon sırasındaki yüzde monomer dönüşümünü hesaplayabilmek için reaksiyon süresince birer saat aralıklarla reaktörden 5 ml'lik numuneler çekilmiştir ve bu numuneler 50 ml metanol içerisinde çöktürülmüştür. Birkaç gün bekletildikten sonra süzölmüş ve ardından bir gün oda sıcaklığında kurutulup daha sonra 70 °C'de 5 saat boyunca vakum etüvde kurutulmuştur. Kuruyan numuneler tartılmış ve aşağıda verilen formüle göre monomerlerin yüzde dönüşümleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = (P * V_T / V_N * \rho_m * V_M) * 100 \quad (5.4)$$

P: Polimer ağırlığı (g)

V_T : Toplam reaksiyon hacmi (ml)

V_N : Alınan numune hacmi (ml)

ρ_m : Monomer yoğunluğu (g/ml)

V_M : Monomerin başlangıç hacmi (ml)

5.4.3. Karakterizasyon alışmaları

Emülsiyon polimerleşmesiyle sentezlenen P(St-co-MMA) kopolimeri, in-situ ve çözelti harmanlama yöntemleriyle sentezlenen P(St-co-MMA)/HNT nanokompozitlerinin termal, mekanik ve yapısal özellikleri ve ayrıca modifiye edilen HNT'nin termal ve yapısal özellikleri çeşitli cihaz ve analizler yardımıyla incelenmiştir. Karakterizasyon işlemleri sırasında kullanılan cihazlar şunlardır;

- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)
- X Işını Difraksiyonu (XRD)
- Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- Termogravimetrik Analiz (TGA)
- Shore D sertlik analiz cihazı

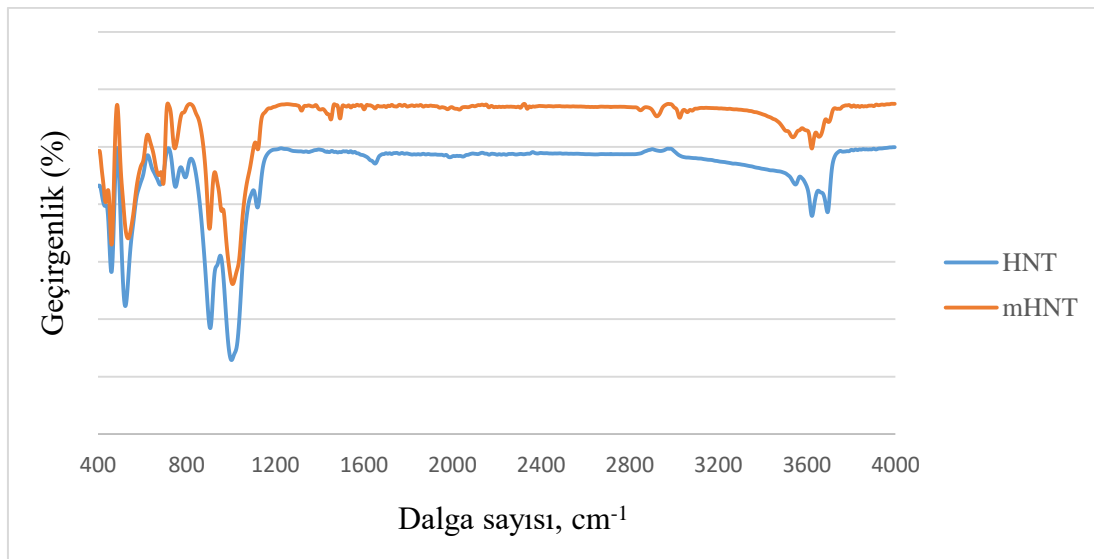
6. DENEY VE KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

Bu bölümde halloysitin (HNT) modifikasyonuna ait karakterizasyon sonuçları, uygun Poli(Stiren-ko-Metilmetakrilat) kopolimerinin [P(St-ko-MMA)] sentezi için yapılan ön çalışmalar, üretilen Poli(Stiren-ko-Metilmetakrilat)/Halloysit nanokompozitlerine [P(St-ko-MMA)/HNT] ait karakterizasyon çalışmaları ve ayrıca kopolimer ve nanokompozitlerin sentezinde belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan numuneler ile yapılan viskozite ortalama molekül ağırlığı ve yüzde monomer dönüşümü sonuçlarına yer verilmiştir.

6.1. Halloysit Modifikasyonunun FTIR Sonuçları

Halloysitin (HNT) modifikasyonunu incelemek amacıyla yapılan Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri Bruker IFS 66/S markalı cihaz kullanılarak ODTÜ-MERLAB'da yaptırılmıştır. Dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılarak yapılan modifikasyon işlemi sonrasında hem saf HNT hem de DMSO ile modifiye edilmiş HNT'nin FTIR analizleri yapılarak fonksiyonel gruplar ve DMSO'dan gelen pikler belirlenmiştir.

Şekil 6.1'deki HNT ve DMSO ile modifiye edilen HNT'nin FTIR sonuçları karşılaştırıldığında saf HNT'den farklı olarak DMSO'dan gelen C-H piklerinin ($1450-1500\text{ cm}^{-1}$ ve $2900-2950\text{ cm}^{-1}$ bandında) görülmesi modifikasyonun başarılı olduğunu göstermiştir.

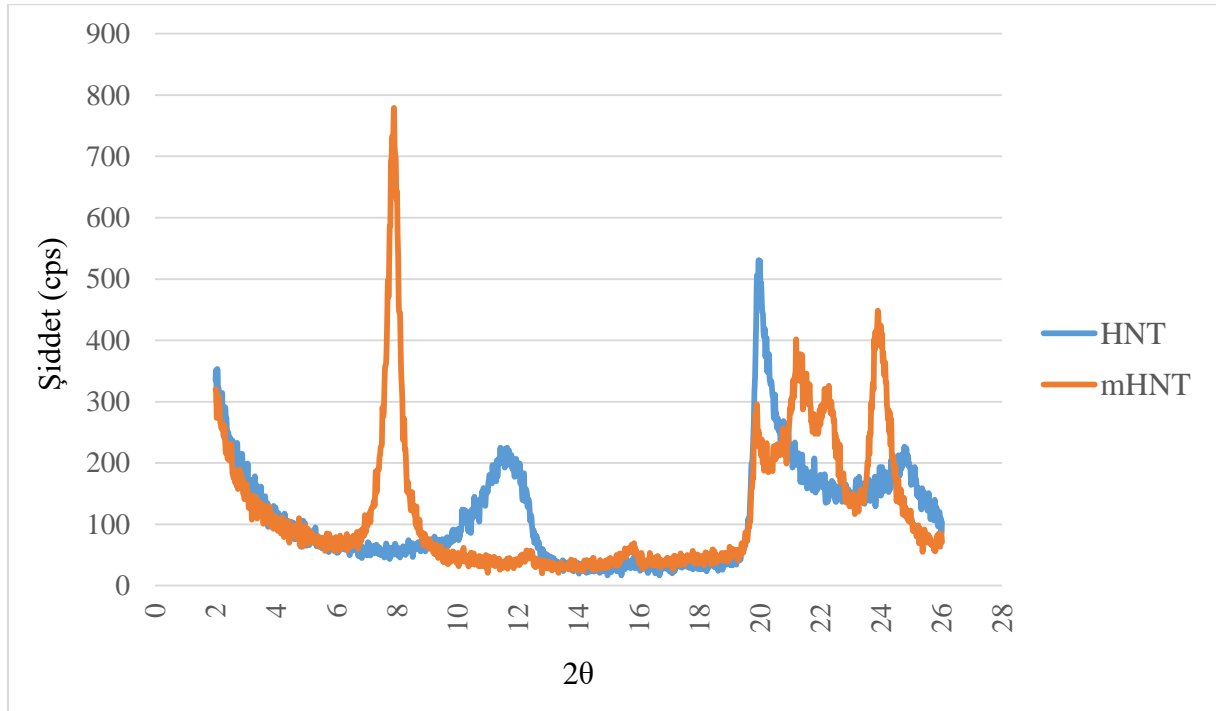


Şekil 6.1. HNT ve mHNT'ye ait FTIR sonuçları

6.2. Halloysit Modifikasyonunun XRD Sonuçları

Halloysitin (HNT) modifikasyonunu gözlemlemek için yaptırılan bu analizde ODTÜ-MERLAB'a ait Rigaku Ultima-IV markalı XRD cihazı kullanılmıştır. Şekil 6.2'de gösterilen HNT ve DMSO ile modifiye edilmiş HNT (mHNT) için yapılan XRD analizlerinde modifiye edilmemiş HNT'nin hidrat yapıda olmasına rağmen dehidrat pik aralığında ($2\theta = 11,82^\circ$) piki görülmüştür. Aynı zamanda katman ve tabakalar arasında bulunan kuvvetli hidrojen bağları nedeniyle HNT'nin en üst katmanında yüzeysel modifikasyon olabileceği de düşünülmektedir. DMSO ile modifiye edilen HNT'nin ise $2\theta = 7,888^\circ$ 'de pik verdiği görülmüştür. HNT'de tabakalar arası mesafe $7,486 \text{ \AA}$ iken DMSO ile modifiye edilmiş HNT'de tabakalar arası mesafenin $11,282 \text{ \AA}$ olduğu Bragg yasasından yararlanılarak hesaplanmış ve modifikasyon ile HNT katmanlarının yaklaşık olarak 1,5 kat açıldığı görülmüştür.

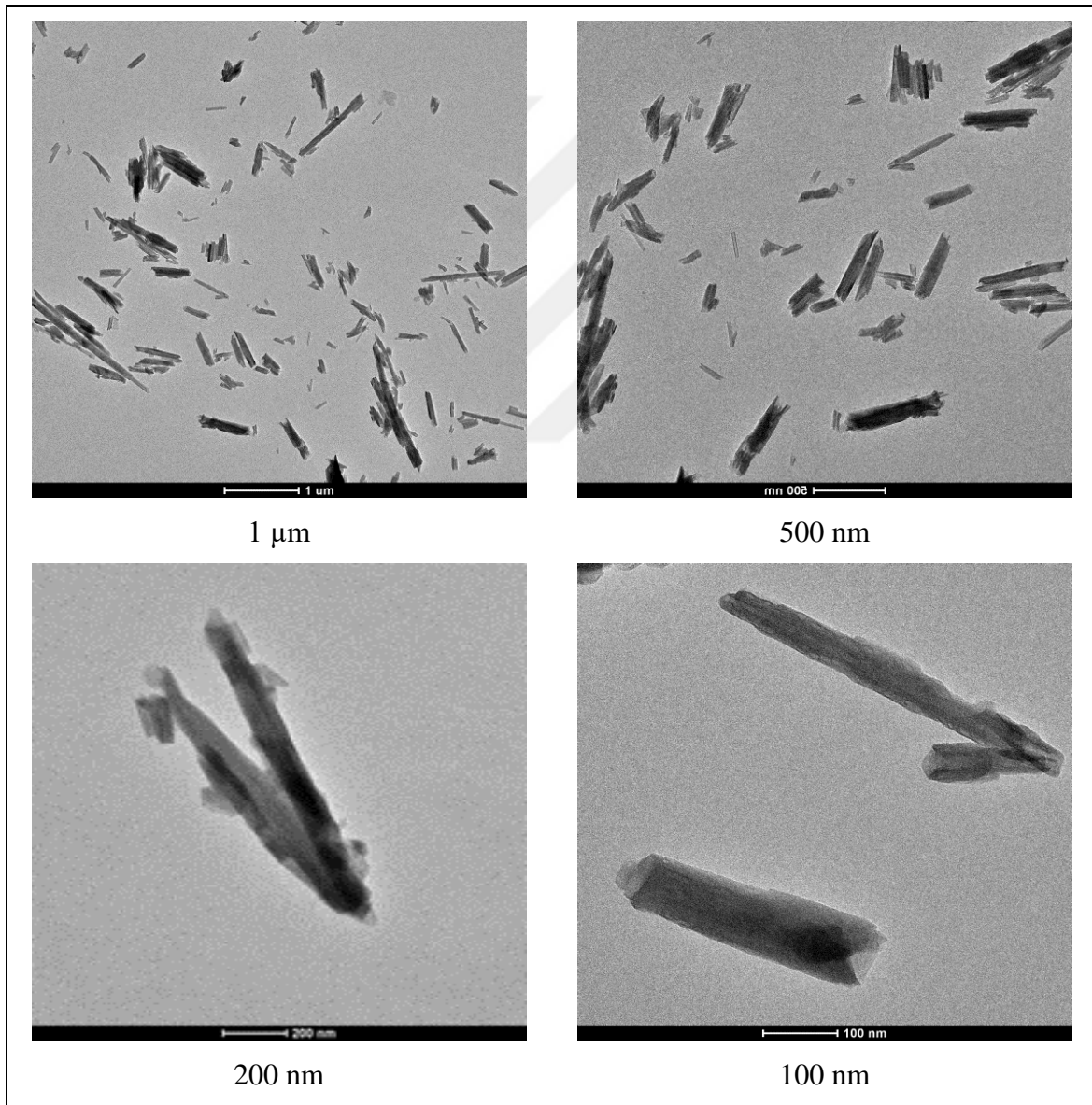
Tabakalar arasındaki mesafeyi bulmak için kullanılan Bragg yasası hesaplamaları EK 1'de verilmiştir.



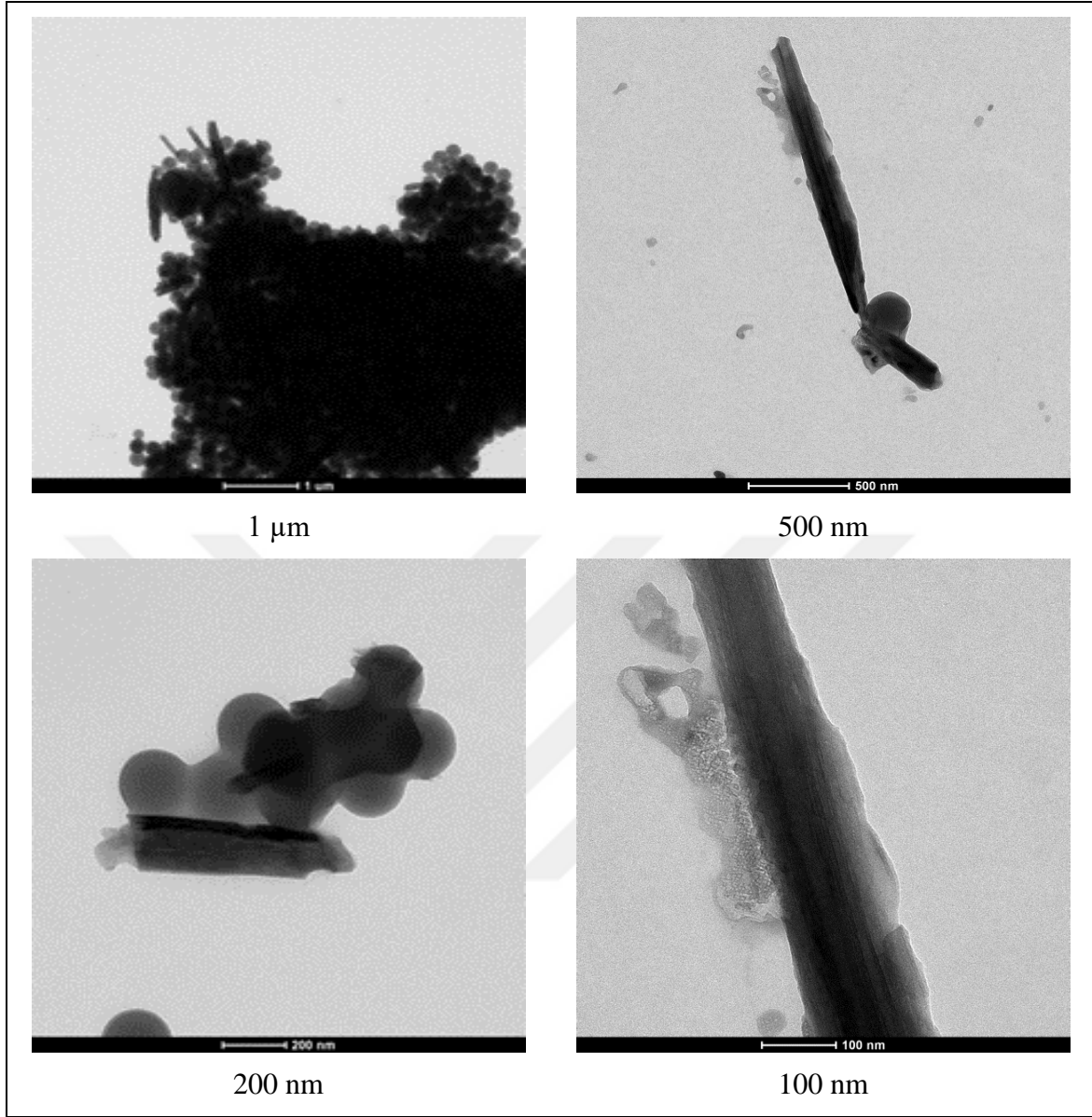
Şekil 6.2. HNT modifikasyonunun XRD grafiği

6.3. Halloysit için TEM Sonuçları

Halloysitin (HNT) modifikasyonunu gözlemlemek için yaptırılan bu analizde ODTÜ-MERLAB'a ait FEI Tecnai G² Spirit Bio; TWIN markalı TEM cihazı kullanılmıştır. Modifiye edilmemiş HNT'lerin görüntüleri Resim 6.1 'de, DMSO ile modifiye edilmiş halloysitlerin (m-HNT) görüntüleri Resim 6.2' de verilmiştir.



Resim 6.1. HNT'nin TEM görüntüleri



Resim 6.2. mHNT'nin TEM görüntüleri

DMSO ile modifiye edilmiş HNT'lerin TEM görüntülerine bakıldığında saf HNT'lere göre daha geniş bir yapıda olduğu görülmektedir. Bu durum modifikasyonu sonucu HNT'nin yüzey katmanları ve tabakaları arasında açılmanın göstergesidir.

6.4. Uygun İşletim Koşullarını Bulmak İçin Yapılan Ön Deneyler

Deneysel çalışmada kullanıma uygun viskozite ortalama molekül ağırlığına ve yüzde monomer dönüşümüne sahip Poli(Stiren-ko-Metilmetakrilat) [P(St-ko-MMA)] kopolimerini sentezleyebilmek için öncelikle farklı sıcaklıklarda, farklı karıştırıcılarda, monomerleri farklı besleyerek ve farklı başlatıcılar kullanılarak 7 deney yapılmıştır.

P(St-ko-MMA) sentezi için yapılan deneyler Çizelge 6.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. Uygun işletim koşullarını bulmak için gerçekleştirilen deney planı

İşletim Koşulu	Deney No						
	1	2	3	4	5	6	7
Sıcaklık (°C)	60	70	60	70	60	70	60
Başlatıcı	KPS	KPS	KPS	KPS	KPS	KPS	KPS
Karıştırıcı	M	M	U	U	M	M	U
MMA+KPS yarı kesikli besleme	✓	✓	✓	✓			
KPS yarı kesikli besleme					✓	✓	✓

M: Karıştırıcılı mantolu ısıtıcı

U: Ultrasonik su banyosu

Çizelge 6.1’deki işletim koşulları kullanılarak üretilen kopolimerlerin yüzde monomer dönüşümleri Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. P(St-ko-MMA) kopolimerlerinin yüzde monomer dönüşüm tablosu

Deney no / Reaksiyon süresi	1	2	3	4	5	6	7
1.saat	43,72	49,49	36,95	41,95	37,18	46,40	-
2.saat	51,37	59,60	39,40	43,47	43,61	51,63	-
3.saat	54,01	63,65	41,95	46,73	47,31	54,74	-
4.saat	53,63	64,08	43,06	49,68	47,89	55,61	-

60 °C Ultrasonik su banyosunda sadece KPS başlatıcısının yarı kesikli olarak beslendiği 7 nolu deneyde polimerleşme gerçekleşmemiştir.

70 °C sıcaklıkta karıştırıcılı mantolu ısıtıcıda mantolu MMA ve başlatıcının (KPS) yarı kesikli beslendiği 2 nolu deneyde kopolimerleşme reaksiyonu en yüksek yüzde monomer dönüşümüne ulaşılmıştır. Bu kopolimerleşme reaksiyonu aynı koşullar altında BPO başlatıcısı kullanılarak tekrar yapılmıştır.

70 °C sıcaklıkta KPS başlatıcısı ve BPO başlatıcısı ile sentezlenen P(St-ko-MMA) kopolimerlerinin yüzde monomer dönüşümleri (Çizelge 6.3) karşılaştırılmış ve görüldüğü gibi KPS başlatıcısı ile daha yüksek monomer dönüşümü elde edilmiştir.

Çizelge 6.3. 70 °C’de farklı başlatıcılarla sentezlenmiş P(St-ko-MMA) kopolimerinin yüzde monomer dönüşümü

Reaksiyon Süresi	KPS başlatıcısı (% dönüşüm)	BPO başlatıcısı (% dönüşüm)
1.saat	49,49	24,23
2.saat	59,60	24,88
3.saat	63,65	25,04
4.saat	64,08	25,26

Yapılan ön çalışmalar sonucunda P(St-ko-MMA) kopolimerini sentezi için en uygun işletim koşulu olan, karıştırıcılı mantolu ısıtıcı içerisinde 70 °C sıcaklıkta KPS başlatıcısı ve MMA’nın reaksiyona yarı kesikli olarak beslendiği sentez yönteminin P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerinin de sentezi için kullanılacak işletim koşulu olmasına karar verilmiştir.

6.5. Deneysel Çalışma Planı

Nanokompozit sentezi için iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bunlardan ilki in-situ (eş zamanlı) üretim yöntemiyle farklı oranlarda HNT içeren nanokompozitler, ikincisi ise emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş kopolimerlere farklı oranlarda HNT eklenerek uygun çözücü içerisinde karıştırılarak nanokompozitlerin elde edildiği çözeltide harmanlama yöntemidir. Sentezlenen nanokompozitlerin ve bu nanokompozitlerin karşılaştırılacağı saf kopolimer için oluşturulan deneysel plan Çizelge 6.4’te gösterilmiştir.

Çizelge 6.4. Deneysel yöntemle üretilen kopolimer ve nanokompozitler

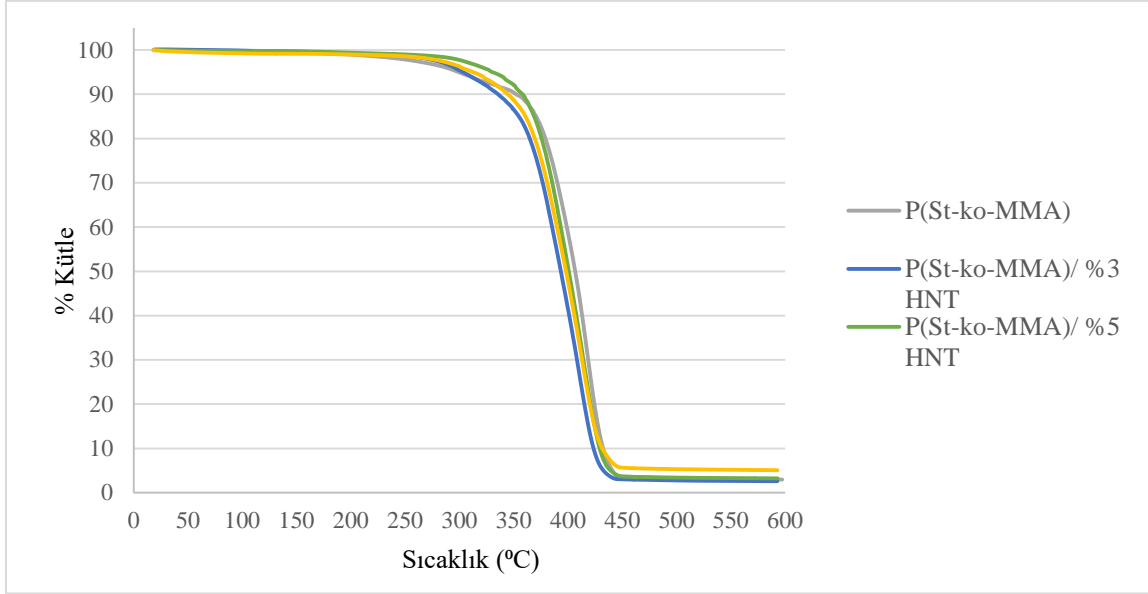
Kullanılan Yöntem	Malzeme
Emülsiyon Polimerizasyonu	P(St-ko-MMA)
In-situ Yöntemi (Eş zamanlı üretim)	P(St-ko-MMA)/ %3 HNT
	P(St-ko-MMA)/ %5 HNT
	P(St-ko-MMA)/ %7 HNT
Çözeltide Harmanlama	P(St-ko-MMA)/ %3 HNT
	P(St-ko-MMA)/ %5 HNT
	P(St-ko-MMA)/ %7 HNT

6.6. Nanokompozitlere ait TGA Sonuçları

Sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin TGA analizleri ODTÜ-MERLAB'da Perkin Elmer STA 6000 TGA-FTIR cihazı kullanılarak azot gazı ortamında, 25 °C - 600 °C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır.

Şekil 6.3'te sentezlenen saf P(St-ko-MMA) ve in-situ yöntemiyle sentezlenen P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerinin sıcaklık değişimine karşı kütle kayıpları grafiği çizilerek TGA diagramları elde edilmiştir. Bu diagramlar üzerinden kopolimer ve nanokompozitlerin bozunmaya başladığı sıcaklık, %50 madde kaybının olduğu sıcaklık, bozunmanın bittiği sıcaklık ve bozunmadan kalan kütle miktarları belirlenerek Çizelge 6.5 oluşturulmuştur.

Aynı şekilde çözelti harmanlama yöntemiyle elde edilen P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerinin TGA diagramları Şekil 6.4'te ve bu diagramlardan elde edilen veriler Çizelge 6.6'de verilmiştir.

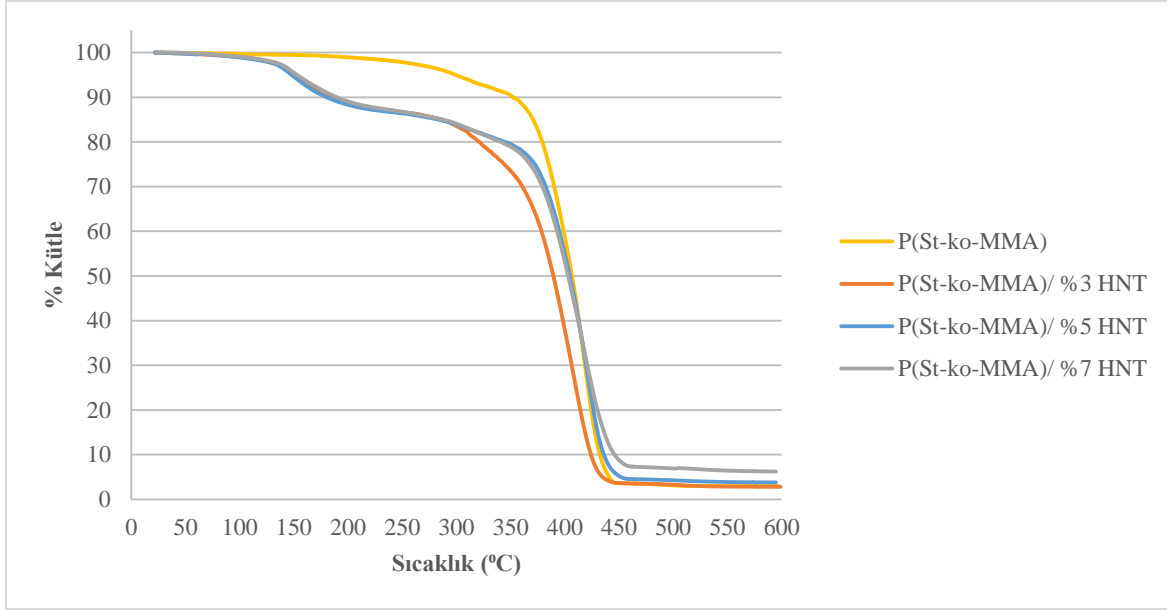


Şekil 6.3. In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA termogramı

Çizelge 6.5. In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA sonuçları

Numune	Başlangıç bozunma sıcaklığı (°C)	Bitiş bozunma sıcaklığı (°C)	%50 kütle kaybı sıcaklığı	Bozunmadan kalan kütle miktarı (%)
Kopolimer	310	438	406	2,973
In-situ %3 HNT	313	442	393	2,543
In-situ %5 HNT	325	446	400	3,234
In-situ %7 HNT	318	450	398	5,102

Saf kopolimer ve in-situ yöntemiyle sentezlenmiş kopolimerlerin TGA eğrilerine bakıldığında (Şekil 6.3) tek ve devamlı bir kütle kaybının olduğu görülmüştür. P(St-ko-MMA) kopolimerinin ilk kütle kaybı 310 °C civarında gerçekleşirken, HNT takviyeli nanokompozitlerde ise ilk kütle kaybı kopolimere göre bir miktar daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Bitiş bozunma sıcaklıklarına bakıldığında da HNT takviyeli nanokompozitlerin kopolimere göre daha yüksek sıcaklıklara kadar dayanabildiği görülmüştür. Bu durum yapıya HNT eklemenin termal dayanımı az miktarda bile olsa arttırdığını göstermiştir.



Şekil 6.4. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA termogramı

Çizelge 6.6. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerin TGA sonuçları

Numune	Başlangıç bozunma sıcaklığı (°C)	Bitiş bozunma sıcaklığı (°C)	%50 kütle kaybı sıcaklığı	Bozunmadan kalan kütle miktarı (%)
Kopolimer	310	438	406	2,973
Çözeltide Harmanlama %3	370	435	389	2,823
Çözeltide Harmanlama %5	390	450	404	3,783
Çözeltide Harmanlama %7	385	455	403	6,204

Saf kopolimer ve çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitler kıyaslandığında da başlangıç ve bitiş bozunma sıcaklıklarına bakılarak (Çizelge 6.6) nanokompozit yapıların kopolimere göre termal olarak daha kararlı olduğu sonucuna varılabilir. Ancak çözelti harmanlama yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlere ait TGA eğrilerine bakıldığında 150-200 °C aralığında nanokompozit malzemelerinin ilk aşamada bir miktar kütle kaybına uğradığı fakat yeniden kararlı davranabildikleri görülmüştür. Nanokompozit numuneleri içerisinde kalan yeterince uzaklaştırılmamış uçucu bileşen toluenin ilk olarak yapıdan uzaklaşması bu kütle kaybının sebebi olarak düşünülmektedir.

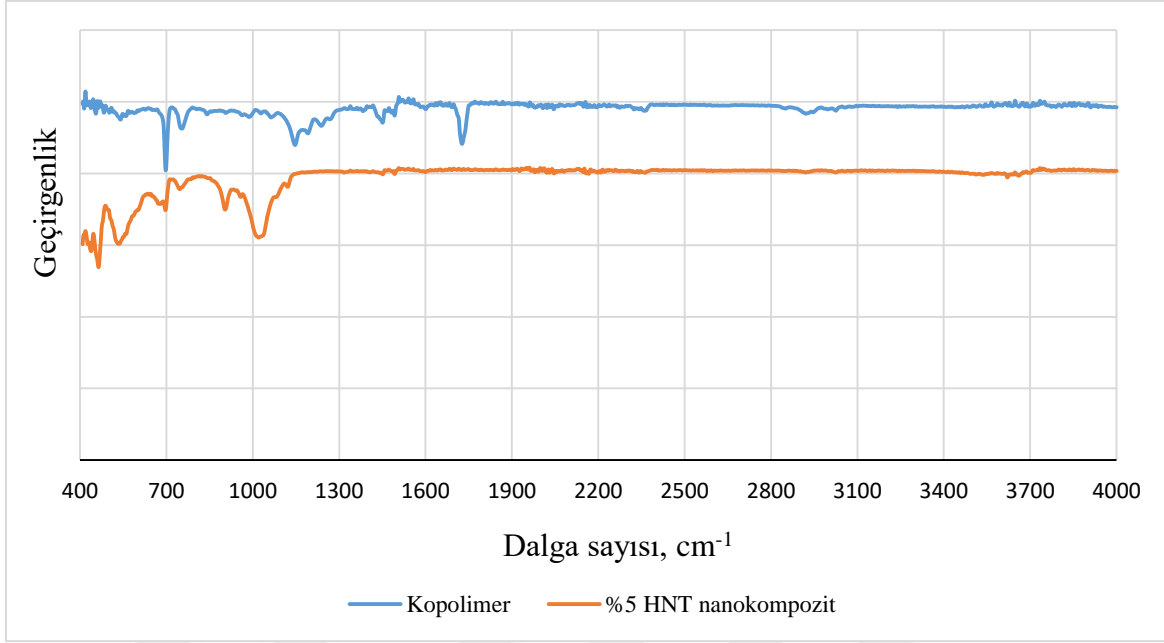
Ayrıca hem in-situ hem de çözeltide harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozitlerde yapıya giren yüzde HNT miktarı arttıkça bozunmadan kalan madde miktarında arttığı gözlemlenmiştir.

P(St-ko-MMA) kopolimeri ve P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerine ait bireysel TGA termogramları EK 2’de verilmiştir.

6.7. Nanokompozitlere ait FTIR Sonuçları

Kopolimer ve HNT içerikli nanokompozitlerin yapılarındaki fonksiyonel gruplarını görmek için yapılan FTIR karakterizasyonu Şekil 6.5’te gösterilmiştir. P(St-ko-MMA)’ya ait FTIR grafiğindeki 1450 cm^{-1} ve 1750 cm^{-1} ’lerde kopolimerde net bir şekilde görülen keskin pikler kopolimer yapısında metilmetakrilat monomerlerinin var olduğunu gösteren C=O ve C-O karakteristik pikleridir. Ayrıca kopolimerde 2800 ve 2900 cm^{-1} ’lerde görülen pikler kopolimer yapısındaki C-H gerilmesini gösteren piklerdir.

In-situ yöntemiyle üretilen P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompozitinin FTIR grafiğinde; $3600-3700\text{ cm}^{-1}$ ’lerde görülen pik, modifiye edilmiş HNT’den gelen –OH yapısının silikat tabakalarında gerilmesine karşılık gelmektedir. Nanokompozitte görülen 1050 cm^{-1} civarındaki keskin tepe şeklinde görülen pik ise silikat tabakasının gerilme titreşimidir. 750 cm^{-1} ve 690 cm^{-1} ’de görülen pikler ise HNT’nin yapıya girmesiyle oluşan sırasıyla Al-O ve Si-O fonksiyonel gruplarını göstermektedir.

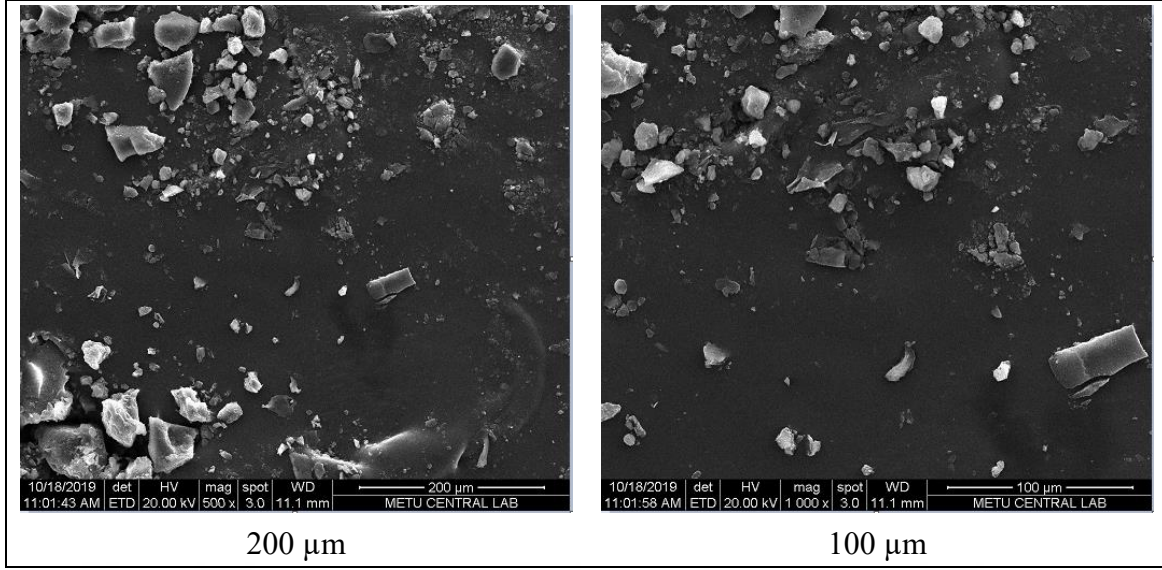


Şekil 6.5. P(St-ko-MMA) kopolimeri ve P(St-ko-MMA)/%5 HNT nanokompozitinin FTIR grafiği

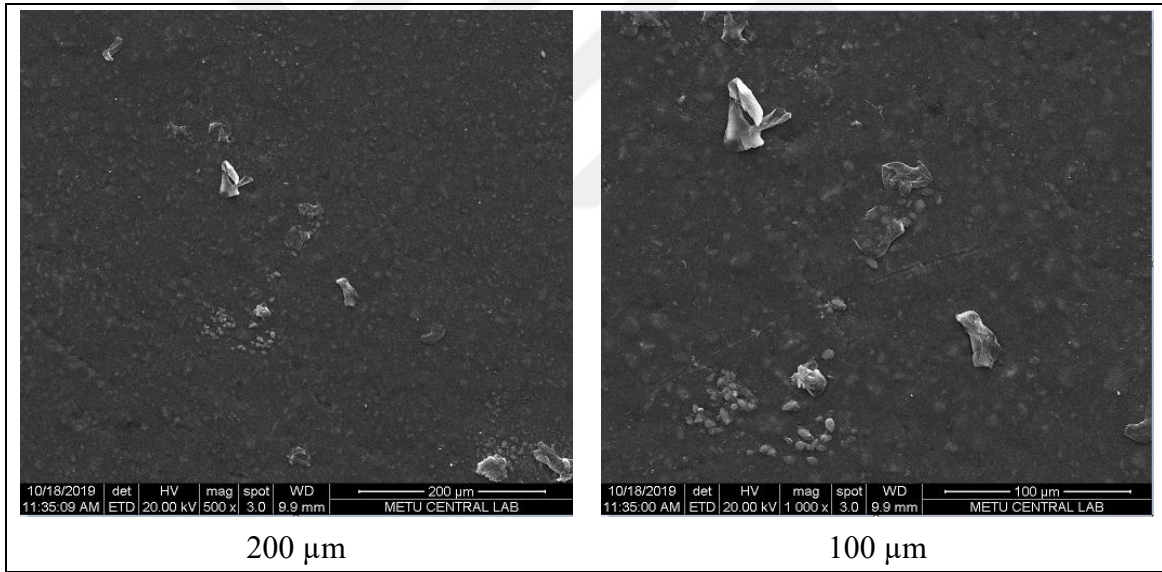
6.8. Nanokompozitlere ait SEM Analizi Sonuçları

Matris yapısına takviye malzemesi olan modifiye edilmiş HNT'lerin (mHNT) eklenmesi ile yapıda oluşan fiziksel değişiklikleri anlayabilmek ve nanokompozitlerin yüzey yapılarını görebilmek amacıyla ODTÜ-MERLAB'da, QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı kullanılarak SEM görüntüleri alınmıştır.

In-situ ve çözeltide harmanlama yöntemleriyle üretilen kütlece %5 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri sırasıyla Resim 6.3 ve Resim 6.4'te gösterilmiştir.



Resim 6.3. In-situ yöntemiyle üretilen kütlece %5 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitine ait SEM görüntüleri (toz yapılı)



Resim 6.4. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen kütlece %5 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitin SEM görüntüleri (film yapısında)

In-situ yöntemiyle üretilen nanokompozitlerde dağılım daha net bir şekilde görülürken, çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitler SEM analizlerinde çok net görülememektedir. Ayrıca nanokompozitlerde HNT dağılımının homojen olmadığı görülmüştür.

Diğer nanokompozitlere ait SEM görüntüleri EK 3'te verilmiştir

6.9. Yüzde Monomer Dönüşüm Sonuçları

Kopolimer [P(St-ko-MMA)] ve in-situ yöntemiyle nanokompozit sentezi [P(St-ko-MMA)/HNT] sırasında her saat reaktörden 5 ml'lik numuneler alınıp 50 ml metanol içerisinde çöktürülmüştür. Çöktürülen bu numuneler süzülüp kurutulduktan sonra tartılmış (Çizelge 6.7) ve Eşitlik 5.4'te verilen fomül kullanılarak sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin yüzde monomer dönüşümleri hesaplanmıştır (Çizelge 6.8).

Çizelge 6.7. Sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin tartım sonuçları

Reaksiyon süresi	Kopolimer	%3 HNT	%5 HNT	%7 HNT
1. Saat	0,4857 g	0,4980 g	0,5754 g	0,5482 g
2. Saat	0,5850 g	0,6248 g	0,7011 g	0,6813 g
3. Saat	0,6247 g	0,6632 g	0,7447 g	0,7189 g
4. Saat	0,6331 g	0,6743 g	0,7577 g	0,7235 g

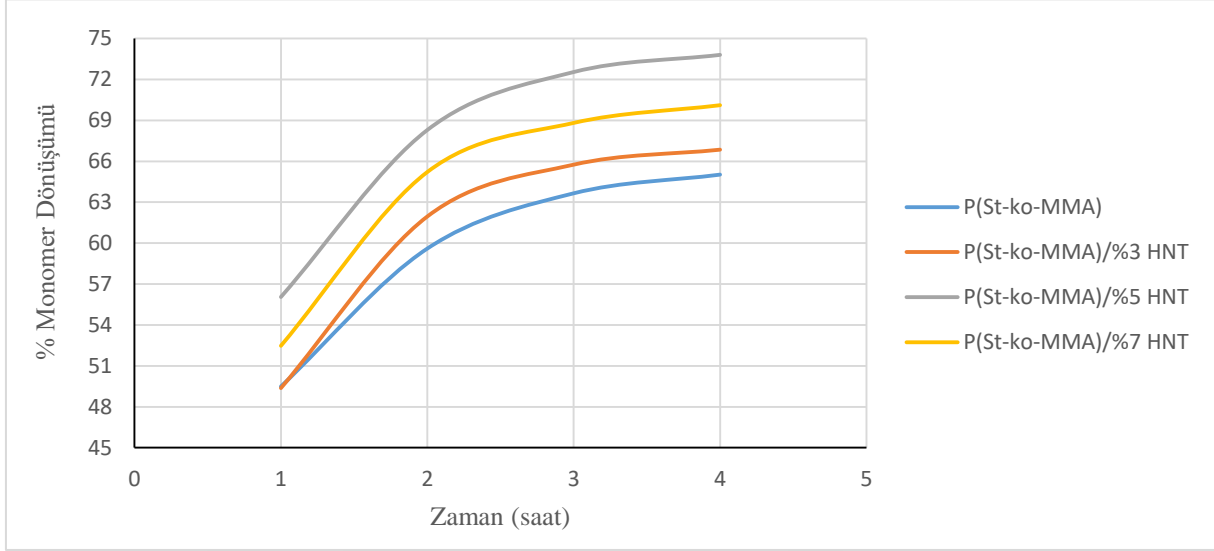
Çizelge 6.8. Sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin yüzde monomer dönüşümü

Reaksiyon süresi	Kopolimer	%3 HNT	%5 HNT	%7 HNT
1. Saat	49,49	49,37	56,05	52,47
2. Saat	59,60	61,95	68,29	65,21
3. Saat	63,65	65,75	72,54	68,81
4. Saat	64,08	66,85	73,80	70,11

Kopolimer ve nanokompozit sentezi sırasında düzenli olarak alınan numunelerin sonuçları incelendiğinde, kopolimer ve nanokompozit yapılarının yüzde monomer dönüşümlerinin reaksiyonun birinci saatinin sonunda yüksek bir orana ulaştığı ve daha sonra kademeli bir şekilde yavaşlayarak dördüncü saatin sonunda yüzde monomer dönüşümün tamamlandığı görülmüştür.

HNT takviyeli nanokompozit yapıların yüzde monomer dönüşümünün saf kopolimere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak nanokompozit yapısındaki HNT miktarının artmasıyla yüzde monomer dönüşümünün doğru orantılı olarak artmadığı, belli bir miktarın üstünde eklenen HNT'nin nanokompozitin yüzde monomer dönüşümüne negatif yönde etki yaptığı görülmüştür.

Sentezlenen kopolimer ve nanokompozitlerin zamana karşı yüzde monomer dönüşüm grafiği Şekil 7.6'da verilmiştir.



Şekil 6.6. Sentezlenen numunelerin zamana karşı yüzde monomer dönüşüm grafiği

6.10. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Sonuçları

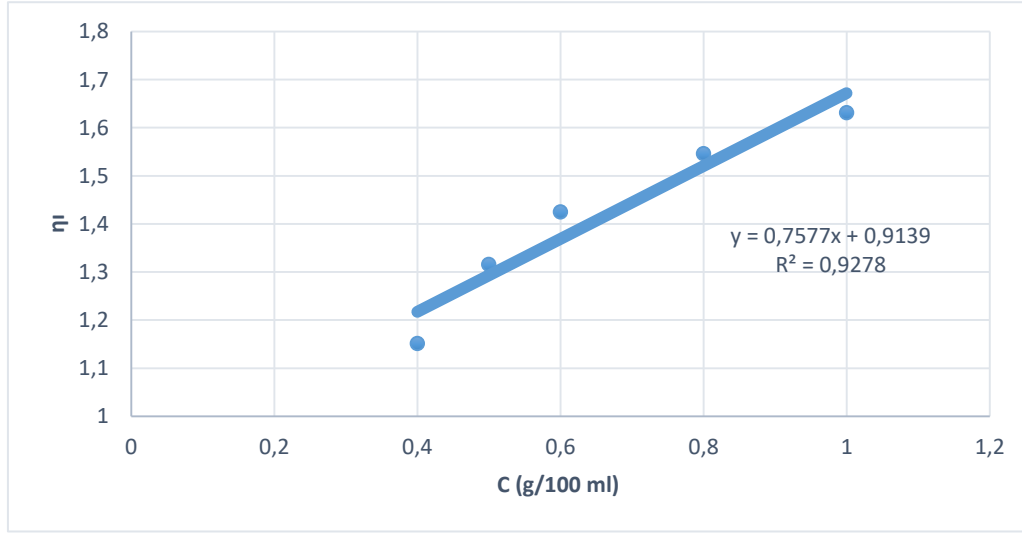
Viskozite ortalama molekül ağırlığını hesaplayabilmek için sentezlenen P(St-ko-MMA) kopolimeri ve P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitleri Çizelge 5.3'te verilen miktarlarda toluen içerisinde aşamalı olarak seyreltilmiştir. Seyreltilen çözeltilerin 30 °C sıcaklıkta termostatlı su banyosunda ubellohde viskozimetresi kullanılarak akış süreleri ölçülmüştür.

Bunun için öncelikle saf toluenin akış süresi ölçülmüş ve ölçülen 76 sn'lik bu değer referans olarak kabul edilmiştir. Daha sonra seyreltilmiş çözeltilerin akış süreleri ölçülmüş ve bağıl viskozite, mutlak viskozite, indirgenmiş viskozite ve son olarak viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır.

P(St-ko-MMA) kopolimeri için Çizelge 6.9'da viskozite ortalama molekül ağırlığı tablosu, Şekil 6.7'de ise indirgenmiş viskozitenin konsantrasyona karşı grafiği verilmiştir.

Çizelge 6.9. Emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen P(St-ko-MMA) kopolimerinin viskozite ortalama molekül hesabı tablosu

P(St-ko-MMA) kopolimeri							
C (g/100 ml)	t (sn)	t ₀ (sn)	Bağlı viskozite η _r	Spesifik viskozite η _{sp}	İndirgenmiş viskozite η _i	Mutlak viskozite [η]	M _v (g/mol)
1,0	200	76	2,6316	1,6316	1,6316	0,9139	255252,3
0,8	170		2,2368	1,2368	1,5461		
0,6	141		1,8553	0,8553	1,4254		
0,5	126		1,6579	0,6579	1,3158		
0,4	111		1,4605	0,4605	1,1512		



Şekil 6.7. P(St-ko-MMA) kopolimerinin indirgenmiş viskoziteye karşı konsantrasyon grafiği

İndirgenmiş viskoziteye karşı konsantrasyon değerleriyle oluşturulan bu grafiğin kayma değeri (Şekil 6.7) bize mutlak viskoziteyi verir. 0,9139 olan bu değer Mark Houwink eşitliğinde (Eş.3.6) yerine yazılarak viskozite ortalama molekül ağırlığı 255252,3 g/mol olarak bulunmuştur.

Sentezlenen tüm numuneler için yapılan viskozite ortalama molekül ağırlığı hesapları Çizelge 6.10'da verilmiştir.

Çizelge 6.10. Kopolimer ve nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları

Numune	Yöntem	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
P(St-ko-MMA)	Emülsiyon Polimerizasyonu	255252,3
P(St-ko MMA)/ %3HNT	In-situ	94673,8
P(St-ko-MMA)/ %5HNT	In-situ	116564,4
P(St-ko-MMA)/ %7 HNT	In-situ	101158,6
P(St-ko-MMA)/ %3 HNT	Çözeltide Harmanlama	Kopolimerle aynı
P(St-ko-MMA)/ %5 HNT	Çözeltide Harmanlama	Kopolimerle aynı
P(St-ko-MMA)/ %7 HNT	Çözeltide Harmanlama	Kopolimerle aynı

Polimerler uzun zincir yapılarına sahip yüksek molekül ağırlıklı yapılardır. Polimerlere kil vb inorganik nano yapıların takviyesi polimerizasyon ortamında uzun zincir oluşumunu engelleyerek daha kararlı nanokompozit yapıları oluşturmuştur. Böylelikle nanokompozit yapının zinciri polimere göre daha kısa olduğu için nanokompozitlerin molekül ağırlıkları polimerlere göre daha düşüktür.

P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerine ait viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları ve grafikleri EK 4'te verilmiştir.

6.11. Sertlik Analizi Sonuçları

P(St-ko-MMA) kopolimeri, in-situ ve çözeltide harmanlama yöntemleriyle elde edilen ağırlıkça %3, %5 ve %7 halloysit içeren P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerinin sertlik ölçümleri Bareiss HPE II markalı Shore D sertlik cihazıyla yapılmış ve ölçüm sonuçları Çizelge 6.11'de gösterilmiştir. Çizelge sonuçlarına bakıldığında nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının saf kopolimere kıyasla çok daha yüksek olduğu görülmüştür.

Nanokompozit elde etme yöntemleri karşılaştırıldığında ise in-situ yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerin çözeltide harmanlama yöntemiyle oluşturulan nanokompozitlere göre daha yüksek mekanik dayanıma sahip olduğu görülmüştür.

Ağırlıkça yüzde HNT miktarları karşılaştırıldığında ise %5 HNT içerikli nanokompozitlerin ağırlıkça %3 ve %7 HNT içeren nanokompozitlere göre daha yüksek mekanik dayanım gösterdikleri görülmüştür.

Bu durum ağırlıkça %5'e kadar HNT yüklemesinin nanokompozitin mekanik dayanımını arttırdığını ancak daha fazla kil yüklemesinin nanokompozitin mekanik dayanımını azalttığını göstermiştir.

Çizelge 6.11. Shore D sertlik sonuçları

Numune	Yöntem	Shore D Sertlik
P(St-ko-MMA)	Emülsiyon Polimerizasyonu	18,2
P(St-ko MMA) /%3 HNT	In-situ	31,6
P(St-ko-MMA) /%5 HNT	In-situ	36,1
P(St-ko-MMA) /%7 HNT	In-situ	32,7
P(St-ko-MMA) /%3 HNT	Çözeltide Harmanlama	22,9
P(St-ko-MMA) /%5 HNT	Çözeltide Harmanlama	26,8
P(St-ko-MMA) /%7 HNT	Çözeltide Harmanlama	24,1



7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan deneysel çalışmalarda öncelikle emülsiyon polimerizasyonu ile P(St-ko-MMA) kopolimerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Takviye edici olarak HNT kullanılarak üretilen nanokompozitler ise in-situ ve çözeltide harmanlama yöntemleri kullanılarak üretilmişlerdir. Sentez yöntemi için uygun koşullar belirlenirken kopolimer sentezi için uygun bulunan optimum koşullar esas alınmış ve bu koşullar altında in-situ yöntemiyle nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir. Kopolimer için optimum koşulları bulmak için öncelikle başlatıcı (KPS) ve emülsiyonlaştırıcı (SDS) tüm deneylerde eşit miktarda kullanılmış, reaksiyonun gerçekleştiği ortam, sıcaklık ve yarı kesikli olarak beslenecek karışım değişken parametreler olarak belirlenmiştir. En uygun parametrelere karar verildikten sonra son olarak BPO başlatıcısı kullanılarak deneyler tekrarlanmış ve elde edilen yüzde monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıklarına bakılarak kopolimer sentezinin 70 °C sıcaklıkta, karıştırıcılı mantolu ısıtıcıda SDS emülsiyonlaştırıcısı + MMA + KPS + deiyonize su karışımının kullanılarak yarı kesikli olarak 4 saatte gerçekleşmesine karar verilmiştir.

Nanokompozit sentezlemek için kullanılacak takviye malzemesi olan HNT kullanılmadan önce tabakaların açılması ve polimer içerisindeki dağılımın iyileşmesi için DMSO ile modifiye edilmiştir. Modifikasyonun başarılı olup olmadığını gözlemek amacıyla FTIR, TEM, XRD karakterizasyonları yapılmıştır.

HNT ve DMSO ile modifiye olmuş HNT'nin (mHNT) FTIR sonuçlarında 1000-1200 cm^{-1} bandında Si-O pikleri hem saf HNT hem de mHNT'de birlikte görülmektedir. Saf HNT'den farklı olarak mHNT'de 1450-1500 cm^{-1} ve 2900-2950 cm^{-1} bandında DMSO'dan gelen C-H piklerinin görülmesi ve 1200-1400 cm^{-1} bandında (1375 cm^{-1}) DMSO'ya ait olan S=O piklerinin görülmesi modifikasyonun başarılı olduğunu göstermektedir.

HNT modifikasyonunda tabakalar arasında mesafenin ne kadar açıldığını görmek amacıyla yapılan XRD analizinde modifiye edilmemiş HNT'nin hidrat yapıda olmasına rağmen dehidrat piki aralığında ($2\theta = 11,82^\circ$) piki görülmüştür. Bu pikin nedeninin HNT'nin içindeki suyun oda sıcaklığında 24 saatte buharlaşabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir [3]. Aynı zamanda tabakalar arasında bulunan kuvvetli hidrojen bağları nedeniyle HNT'nin en üst katmanında yüzeysel modifikasyon olabileceği de

düşünülmektedir. DMSO ile modifiye edilen HNT'nin $2\theta = 7,888$ 'de pik verdiği görülmüştür. Bu pikin keskin bir şekilde olması modifiye edilen HNT'nin amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Ayrıca literatür araştırmalarına göre genellikle HNT yapısının ara katında adsorbe edilmiş bir tür olduğunda yaklaşık $7-8 \text{ A}^\circ$ 'da pik görüldüğü belirlenmiştir [3]. HNT'de tabakalar arası mesafe $7,486 \text{ A}^\circ$ iken DMSO ile modifiye edilmiş HNT'de tabakalar arası mesafenin $11,282 \text{ A}^\circ$ olduğu Bragg yasasından yararlanılarak hesaplanmış ve modifikasyon ile HNT katmanlarının yaklaşık olarak 1,5 kat açıldığı görülmüştür. Bu durum HNT modifikasyonunu başarılı olduğunu göstermektedir.

DMSO ile modifiye edilmiş HNT'lerin TEM görüntülerine bakıldığında ise saf HNT'lere göre daha geniş bir yapıda olduğu görülmektedir. Bu durum modifikasyon sonucu HNT'nin yüzey katmanları ve tabakaları arasında açılmanın göstergesidir.

Modifiye işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşmesinin ardından kopolimere göre kütlece farklı yüzdelerde (%3,%5,%7) HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitleri in-situ ve çözeltide harmanlama yöntemleriyle üretilmiştir. Üretilen bu nanokompozitlerin termal ve mekanik dayanımlarını öğrenebilmek amacıyla karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Üretilen nanokompozit ve kopolimerin termal dayanımlarını karşılaştırmak amacıyla TGA analizleri yapılmış ve malzemelerin bozunma başlangıç sıcaklıkları, bozunma bitiş sıcaklıkları ve bozunmadan kalan madde miktarları, analizde elde edilen termogram eğrilerinden saptanmıştır. Termogramlar sıcaklığa karşı bozunmanın tek aşamalı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. TGA analizleri in-situ yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerin bozunma başlangıç ve bozunma bitiş sıcaklıklarının saf kopolimere göre bir miktar arttırdığını ve böylece yapıya eklenen HNT'nin nanokompozitin termal dayanımını bir miktar arttırdığı gözlemlenmiştir. Ancak yapıya eklenen HNT miktarının artmasıyla doğru orantılı bir termal dayanım artışı görülemedi. %5 HNT içerikli nanokompozitin başlangıç bozunma sıcaklığı $325 \text{ }^\circ\text{C}$ iken nanokompozitin HNT içeriği %7 'ye yükseltildiğinde başlangıç bozunma sıcaklığının $318 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa düştüğü görülmektedir. Bu durum nanokompozitin %5'e kadar HNT takviyesiyle maksimum termal dayanıma ulaştığını ve daha fazla takviye malzeme eklenmesinin nanokompozitin termal dayanımını negatif yönlü etkileyebileceği şeklinde yorumlanmıştır.

Çözeltide harmanlama yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerin termogramına baktığımızda ise iki aşamalı kütle kaybı görülmektedir. 150-200 °C sıcaklık aralığında görülen ilk kütle kaybı çözeltide harmanlama yönteminde kullanılan toluen çözücüsünün yapıdan yeterince uzaklaştırılmaması sonucu buharlaşmasından kaynaklı bir kütle kaybı olarak yorumlanmıştır. Bu kütle kaybından dolayı çözeltide harmanlama yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerin bitiş bozunma sıcaklıklarına bakılarak yorum yapılmıştır. Bitiş bozunma sıcaklıklarına bakıldığında çözeltide harmanlama yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerin termal dayanımının saf kopolimere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Son olarak her iki yöntemle üretilen P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerinin TGA analizleri sonucunda nanokompozitin yapısındaki yüzde kil miktarı arttıkça bozulmadan kalan madde miktarının da arttığı görülmüştür.

Yapılan FTIR analizinde 1450 cm^{-1} ve 1750 cm^{-1} 'lerde kopolimerde net bir şekilde görülen keskin pikler kopolimer yapısında metilmetakrilat monomerlerinin var olduğunu gösteren C=O ve C-O karakteristik pikleridir. Ayrıca kopolimerde 2800 ve 2900 cm^{-1} 'lerde görülen pikler kopolimer yapısındaki C-H gerilmesini gösteren piklerdir ve yapıya HNT takviyesiyle bu pikler nanokompozitte görülmemektedir. Nanokompozit'e ait FTIR grafiğinde 3600-3700 cm^{-1} 'lerde görülen pik, modifiye edilmiş HNT'den gelen -OH yapısının silikat tabakalarında gerilmesine karşılık gelmekte, 1050 cm^{-1} dalga boyunda keskin bir tepe şeklinde görülen pik ise silikat tabakasının gerilme titreşimini göstermektedir. HNT alüminasilikat yapılu bir kil olduğu için 750 cm^{-1} ve 690 cm^{-1} 'de görülen pikler HNT'nin yapıya girmesiyle oluşan sırasıyla Al-O ve Si-O fonksiyonel gruplarını göstermektedir. Özellikle nanokompozitin yapısında görülen Al-O ve Si-O pikleri ve P(St-ko-MMA) kopolimeri ve P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitinde görülen piklerin farklı olması HNT'nin polimer matrisine başarılı bir şekilde katıldığını göstermektedir [5].

SEM analizlerinde ise in-situ yöntemiyle sentezlenen toz halindeki nanokompozitlerde HNT'lerin dağılımı homojen olmamakla birlikte net bir şekilde görülmektedir. HNT'ler yüzeyde çoklu tabakalar halinde çeşitli boyutlarda kümeleşmişlerdir. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlerde ise HNT'ler yüzeyde çok fazla görülmemekte ve homojen olmayan bir dağılım göstermektedirler. Çözeltide harmanlama ile üretilen nanokompozitlerin yüzeyde net olarak görülememesinin bir sebebi de bu nanokompozitlerin film yapıda olması ve SEM analizlerinin film yapılu malzemelerde tam görüntü sağlayamaması olduğu düşünülmektedir.

Kopolimer ve nanokompozit sentezi sırasında düzenli olarak alınan numunelerin sonuçları incelendiğinde, kopolimer ve nanokompozit yapılarının yüzde monomer dönüşümlerinin reaksiyonun birinci saatinin sonunda yüksek bir orana ulaştığı ve daha sonra kademeli bir şekilde yavaşlayarak dördüncü saatin sonunda yüzde monomer dönüşümün tamamlandığı görülmüştür.

In-situ yöntemiyle üretilen HNT takviyeli nanokompozit yapıların yüzde monomer dönüşümünün saf kopolimere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak nanokompozit yapısındaki HNT miktarının artmasıyla yüzde monomer dönüşümünün doğru orantılı olarak artmadığı, belli bir miktarın üstünde eklenen HNT'nin nanokompozitin yüzde monomer dönüşümüne negatif yönde etki yaptığı görülmüştür. En yüksek yüzde monomer dönüşümü % 73,8 ile %5 HNT içerikli nanokompozitte elde edilirken %7 HNT içerikli nanokompozitte dönüşüm % 70,11'e düşmüştür. Bu durum fazla takviye edici malzeme eklenmesinin nanokompozit malzemenin oluşabilmesi için gerekli olan matris/takviye oranını bozarak nanokompozit malzeme oluşumunu yavaşlatarak durdurduğu şeklinde yorumlanmaktadır.

Sentezlenen kopolimer ve in-situ yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerin viskozite ortalama moleküler ağırlıkları hesaplandığında nanokompozitlerin viskozite ortalama ağırlıklarının kopolimere göre oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi kopolimer yapılarının yüksek molekül ağırlıklı uzun zincir yapılarına sahipken, polimer matrislere kil, nanatüp vb. takviye edici malzemelerin eklenmesiyle oluşan nano yapıların uzun zincir oluşumunu engelleyerek daha kararlı ve daha kısa zincirli nanokompozit yapıları oluşturmasıyla açıklanabilir. Zincir kısaltıldıkça hem yapının molekül ağırlığı azalır hem de takviye malzemedan kaynaklı olarak nanokompozit malzemenin mekanik dayanımı artar. In-situ yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları incelendiğinde ağırlıkça yüzde HNT artışının viskozite ortalama molekül ağırlığının artışıyla orantılı olmadığı kütlice %5 HNT içerikli nanokompozitin viskozite ortalama molekül ağırlığı 116564,4 g/mol iken %7 HNT içereklil nanokompozitin viskozite ortalama molekül ağırlığı 101158,6 g/mol'dür. Çözeltide harmanlama metodu ile sentezlenen P(St-ko-MMA) kopolimerine çözücü içerisinde sonradan HNT eklenmesine dayandığı için bu yöntemle üretilen nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen kopolimerle aynıdır.

P(St-ko-MMA) kopolimeri, in-situ ve çözeltide harmanlama yöntemleriyle elde edilen kütlece %3, %5 ve %7 halloysit içeren P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerinin sertlik ölçümleri sonucunda nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının saf kopolimere kıyasla çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum takviye malzemesi olan HNT'lerin matris içerisine iyice yerleşerek sağlam bir nanokompozit yapısı oluşturduğunu göstermektedir [12].

Nanokompozit elde etme yöntemleri karşılaştırıldığında in-situ yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerin çözeltide harmanlama yöntemiyle oluşturulan nanokompozitlere göre daha yüksek mekanik dayanıma sahip olduğu görülmüştür. Çünkü in-situ yönteminde takviye malzemesi yapıya kopolimerleşmenin en başında katılarak nanokompozit yapıyı fiziksel olarak güçlendirirken, çözelti harmanlama metodunda ise sentezlenmiş kopolimere çözücü yardımıyla dışarıdan takviye malzemesi eklenmekte ve bu sebeple çok sağlam bir nano yapı kurulamamaktadır.

Kütlece yüzde HNT miktarları karşılaştırıldığında ise %5 HNT içerikli nanokompozitlerin ağırlıkça %3 ve %7 HNT içeren nanokompozitlere göre daha yüksek mekanik dayanım gösterdikleri görülmüştür. Bu durum Kütlece %5'e kadar HNT yüklemesinin nanokompozitin mekanik dayanımını arttırdığını ancak daha fazla kil yüklemesinin nanokompozitin yapısına zarar vererek mekanik dayanımı azalttığını göstermiştir [6].

Sonuç olarak, in-situ yöntemiyle üretilen P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerinin hem çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen nanokompozitlere hem de saf kopolimere göre daha iyi termal ve mekanik dayanım sağladığı görülmüştür. Ancak bu termal ve mekanik dayanımın takviye edici malzeme olan HNT'nin nanokompozit yapıya kütlece %5'lik katılımıyla maksimum düzeye çıktığını, daha fazla HNT eklenmesinin nanokompozitin yapısını termal ve mekanik olarak negatif yönde etkilediği görülmüştür.



8. ÖNERİLER

P(St-ko-MMA) kopolimeri ve P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerinin sentez reaksiyonları 4 saat sürmüştür. Bu reaksiyonlar radikal katılma reaksiyonu olduğu için yüksek molekül ağırlıkları reaksiyonun ilk saatlerinde alınmaktadır. Ultrason destekli bir sistem kullanılarak sentez süresi kısaltılabilir ve enerji verimliliği sağlanabilir.

Kopolimer ve nanokompozit sentezinde reaksiyonu hızlandırmak amacıyla SDS emülsiyonlaştırıcısı kullanılmaktadır. Reaksiyonu hızlandırması gibi avantajının yanısıra SDS doğada kirletici sayılabilecek bir maddedir ve bu yüzden uzaklaştırılması çok iyi yapılmalıdır. Bu sebeple daha çevreci bir emülsiyonlaştırıcı madde kullanılabilir.

HNT'yi modifiye etmek için sülfü gruplu bileşikler yerine silan gruplu veya başka grup içerikli bileşikler kullanılabilir.

Kopolimer sentezi sırasında sıcaklığın daha iyi kontrol edildiği bir proses kontrol sistemi geliştirilebilir. Böylelikle ani yükselen sıcaklığın polimer ve nanokompozit sentezine zarar verme ihtimali azaltılabilir ve daha güvenilir sonuçlar elde edilebilir.

Çözeltide harmanlama yönteminde HNT'nin polimer yapıya dağılımını arttırmak için ultrasonik homojenizatörde karıştırma süresi arttırılabilir veya ultrasonik homojenizatörde karıştırılmadan önce kopolimer toluen içerisinde çözülene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılabilir.



KAYNAKLAR

1. Vasiliev, V. V., Morozov, E. V. (2018). *Advanced mechanics of composite materials and structures* (Fourth Edition). London: Elsevier, xvii,xviii.
2. Hussain, C. M., Mishra, A. K. (2018). *New Polymer nanocomposites for environmental remediation*. London: Elsevier, xxi-xxv.
3. Buruga, K., Jagannathan, T. K. (2017). Ultrasound assisted synthesis of poly (styrene-co-methylmethacrylate)-HNT's nanocomposites by in-situ emulsion copolymerization and its characterization. *Materials Today: Proceedings*, 4, 7467-7465.
4. Bhanvase, B. A., Pinjari, D. V., Gogate, P. R., Sonawane, S. H. and Pandit, A. B. (2012). Synthesis of exfoliated poly(styrene-co-methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite using ultrasound assisted in-situ emulsion copolymerization. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 770-778.
5. Bhanvase, B. A., Sonawane, S. H., Pinjari, D. V., Gogate, P. R. and Pandit, A. B. (2014). Kinetic studies of semibatch emulsion copolymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of high intensity ultrasound and initiator. *Chemical Engineering and Processing*, 85, 168-177.
6. Buruga, K., Kalathi, J. T. (2019). Performance of halloysite nanotube/poly(styrene-co-methylmethacrylate) nanocomposite coatings for the protection of soda-lime glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 774, 370-377.
7. Cai, G., Feng, J., Zhu, J. and Wilkie, C. A. (2014). Polystyrene and poly (methyl methacrylate)-organoclay nanocomposites using a one-chain benzimidazolium surfactant. *Polymer Degradation and Stability*, 99, 204-210.
8. Shen, K., Qi, D., Li, Y., Zhao, X. and Li, Y. (2015). Controlled emulsion polymerization of styrene and methylmethacrylate in the presence of amphiphilic tertiary amine N-oxides. *Cooloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineerin Aspects*, 482, 728-733.
9. Buruga, K., Jagannathan, T. K. (2017). Effects of solvents on structure, morphology and thermal stability of polystyrene-HNT's nanocomposites by ultrasound assisted solution casting method. *Materials Today: Proceedings*, 4, 9434-9439.
10. Diaz-Ponce, J. A., Vazquez-Torres, H. and Martinez-Vera, C. (2015). Emulsion terpolymerization of St/MMA/BuA: modelling of composition, number of particles and the influence of n-DDM on the molecular weights. *Chemical Engineering Science*, 138, 41-58.
11. Matusinovic, Z., Rogosic, M. and Sipusic, J. (2009). Synthesis and characterization of poly(styrene-co-methyl methacrylate)/ layered double hydroxide nanocomposites via in situ polymerization. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 95-101.

12. Lin, Y., Ng, K. M., Chan, C. M., Sun, G. and Wu, J. (2011). High-impact polystyrene/halloysite nanocomposites prepared by emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate as surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 358, 423-429.
13. Buruga, K., Jagannathan, T. K. (2018). A facile synthesis of halloysite nanotubes based polymer nanocomposites for glass coating application. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 1807-1817.
14. Bhuvana, S., Prabakaran, M. (2014). Synthesis and characterization of polyamide/halloysite nanocomposites prepared by solution intercalation method. *Nanoscience and Nanotechnology*, 4(3), 44-51.
15. Sharma, J., Ahuja, S. and Arya, R. K. (2019). Effect of molecular weight on morphology and thermal properties of poly(styrene)-poly(methyl methacrylate)-ethylbenzene coatings. *Progress in Organic Coatings*, 132, 468-474.
16. Cheung, H. M., Gaddam, K. (2000). Ultrasound assisted emulsion polymerization of methyl methacrylate and styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 101-104.
17. Borthakur, L. J., Das, D. and Dolui, S. K. (2010). Development of core-shell nano composite of poly (styrene-co-methyl acrylate) and bentonite clay by ultra sonic assisted mini emulsion polymerization. *Materials Chemistry and Physics*, 124, 1182-1187.
18. Xu, M., Choi, Y. S., Kim, Y. K., Wang, K. H., Chung, I. J. (2003). Synthesis and characterization of exfoliated poly(styrene-co-methylmethacrylate)/clay nanocomposites via emulsion polymerization with AMPS. *Polymer*, 44, 6387-6395.
19. Koç Arpacı, D. (2014). *Polistiren/çinko oksit nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20-22.
20. İnternet: Natural and Synthetic Polymers URL: <https://www.cmu.edu/gelfand/education/k12-teachers/polymers/natural-synthetic-polymers/>, Son Erişim Tarihi 11.07.2019
21. Çamkerten, R. (2008). *Polimer reaktörlerinde sıcaklık kontrolü ile elde edilen polistirenin nanosilika ile oluşturduğu kompozit kalitesinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 18-19.
22. İnternet: Difference Between Linear & Branched Polymers URL: <https://sciencing.com/difference-between-linear-branched-polymers-8521652.html>, Son Erişim Tarihi 13.07.2019
23. Saçak, M. (1998). *Polimer kimyası*. Ankara: A.Ü.F.F Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, 15-16.
24. Beşergil, B. (2008). *Polimer kimyası*. Ankara: Gazi Kitapevi, 18, 452-453.
25. Saçak, M. (2014). *Polimer teknolojisi (Üçüncü Baskı)*. Ankara: Gazi Kitapevi, 30-33, 38, 141-142, 153-154, 278, 413.

26. Gürel, S. (2017). *Optimum koşullarda stiren/metil metakrilat kopolimeri ile nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 31-32, 38
27. Cheremisinoff, N. P. (2001). *Condensed encyclopedia of polymer engineering terms*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 32-38.
28. Carraher Jr, C.E. (2012). *Introduction to polymer chemistry*. Florida: CRC Press, 262-264.
29. Ebnesajjad, S., Morgan, R. A. (2012). *Fluoropolymer additives*. Norwich: William Andrew Publishing, 53-65.
30. Qiu, J., Charleux, B., Matyjaszewski, K. (2001). Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. *Progress in Polymer Science*, 26(10), 2083-2134.
31. Kim, N., Sudol, E. D., Dimonie, V.L. and El-Aasser, M. S. (2003). Poly(vinyl alcohol) stabilization of acrylic emulsion polymers using the miniemulsion approach. *Macromolecules*, 36(15), 5573-5579.
32. Gezmiş, Ö. (2009). *Yarı kesikli polimer reaktörlerin modele dayalı kontrolü*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 26-28.
33. Kocaokutgen, H. (2012). *Polimer kimyası ve endüstrisine giriş*. Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 51-65.
34. Gürü, M., Yalçın, H. (2006). *Malzeme bilgisi (İkinci Baskı)*. Ankara: Palme Yayıncılık, 320-327.
35. Gil-Jasso, N., Segurra-Gonzalez, M. A., Soriano-Giles, G., Neri-Hipolito, J., Lopez, N. and Mas-Hernandez, E. (2019). Dissolution and recovery of waste expanded polystyrene using alternative essential oils. *Fuel*, 239, 611-616.
36. Lubin, G. (1982). *Handbook of composites (Second Edition)*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1-3.
37. Muzoğlu, M. (2018). *Farklı ortam koşullarında bekletilen doğal lif takviyeli hibrit kompozitlerin burkulma davranışlarının deneysel olarak incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 4-5.
38. Şahin, Y. (2006). *Kompozit malzemelere giriş (İkinci Baskı)*. Ankara: Seçkin Yayıncılık, 100-106.
39. Öztürk, B. (2011). *Titanyum matrisli karbür takviyeli kompozitlerin mikro ark oksidasyon ile yüzey modifikasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 39.
40. Çerezci, T. (2008). *Nikel partikül takviyeli alümina seramik kompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 24.

41. Kurtz, M. (2017). *Applied plastics engineering handbook* (Second Edition). Norwich: William Andrew Publishing, 109-142.
42. Almasi, A. (2014). *Stochastic analysis of interfacial effects on the polymeric nanocomposites*, Master Thesis, Bauhaus-Universitat Weimar Institute of Structural Mechanics, Weimar, 4-5.
43. Geo, F. (2012). *Advances in polymer nanocomposites*. Cambridge: Woodhead Publishing, 605.
44. Şen, F., Palancıoğlu, H. and Aldaş, K. (2010). Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1), 111-118.
45. Koçer, B. (2013). *Al-Montmorillonit/Poli(metil metakrilat) nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 3-5.
46. İşçi, Y. (2015). *Kil minerallerinin nanokompozitlere etkisi ve vermiküler/polimer nanokompozitlerin özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 17-18.
47. Albayrak Arı, G. (2009). *Polimer Nanokompozitlerin özelliklerine göre değişik nanopartiküllerin incelenmesi*. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 13.
48. Erol, Ö. (2008). *Poliindol/Montmorillonit nanokompozit sentezi, karakterizasyonu ve elektroeolojik özelliklerinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 17.
49. Bhagyaraj, S. M., Oluwafemi, O. S. and Kalarikkal, N. (2018). *Applications of nanomaterials*. Cambridge: Woodhead Publishing, 1-22.
50. Uğur, F. A. (2005). *Kil minerallerinin radyoaktif maddeleri tutma özelliklerinin, kilin yapısına ve işlem koşullarına bağlılığının incelenmesi*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 34-36.
51. Luckham, P. F., Rossi, N. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82, 43-92.
52. Mutlu, S. (2010). *Hallosit/Poli(Etilen Glikol)-Blok-Poli(Propilen Glikol)-Blok-Poli(Etilen Glikol) nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
53. Çakman, G. (2016). *PCL/Halloysit film hazırlanması ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20-21.
54. Kambla, R., Ghag, M., Gaikawad, S. and Panda, B. K. (2012). Halloysite nanotubes and application: A review. *Journal of Advanced Scientific Research*, 3(2), 25-29.
55. İnternet: P(St-co-MMA) copolymer URL:
<http://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/SMMA.html>, Son Erişim Tarihi:
08.09.2019

56. Wypych, G. (2012). *Handbook of polymers*, Toronto: ChemTec Publishing, 658-660.
57. Oujı, H.A.A. (2013). *Polistiren/Magnezyum hidroksit nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 41.
58. Arslan, D. (2016). *Yüksek mukavemetli polimer kompozit hazırlanması*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 46, 53.
59. İnternet: Geçirimli Elektron Mikroskobu. URL: [_https://merlab.metu.edu.tr/tr/yuksekcozunurluklu-transmisyon-elektron-mikroskobu-rtem](https://merlab.metu.edu.tr/tr/yuksekcozunurluklu-transmisyon-elektron-mikroskobu-rtem), Son Erişim Tarihi: 11.08.2019
60. Brandrup, J., Immergut, E. H. and Grulke, E. A. (1999). *Polymer handbook* (Fourth Edition), New York: Wiley & Sons, 30.







EKLER

EK-1. Bragg yasası

$$d = (n \cdot \text{dalga boyu}) / (2 \cdot \sin\theta)$$

d: atomik boyutta tabakalar arası uzaklığı (Å°)

dalga boyu: X-ışınlarının dalga boyun, (Bakır için dalga boyu 1,54 Å°dur)

n: kırılım derecesi

θ: gelen ışın ve yansıyan ışın arasındaki açı

HNT

$$2\theta = 11.82$$

$$\theta = 5.91$$

$$d = (n \cdot \text{dalga boyu}) / (2 \cdot \sin\theta)$$

$$d = (1 \cdot 1.5406) / (2 \cdot \sin 5.91)$$

$$d = 7.486 \text{ Å}^\circ$$

HNT-DMSO (mHNT)

$$2\theta = 7.888$$

$$\theta = 3.944$$

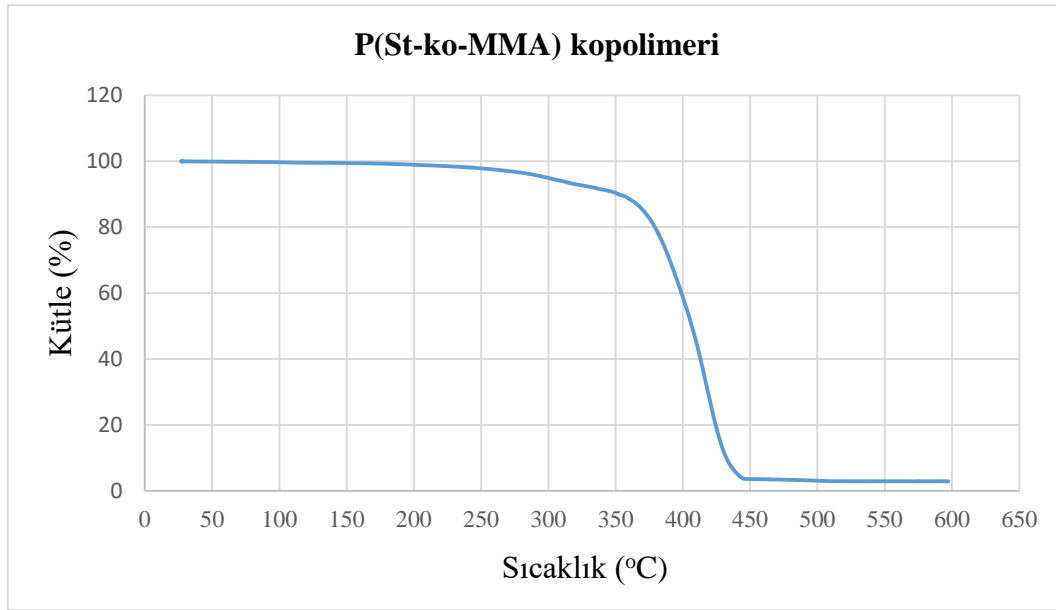
$$d = (n \cdot \text{dalga boyu}) / (2 \cdot \sin\theta)$$

$$d = (1 \cdot 1.5406) / (2 \cdot \sin 3.944)$$

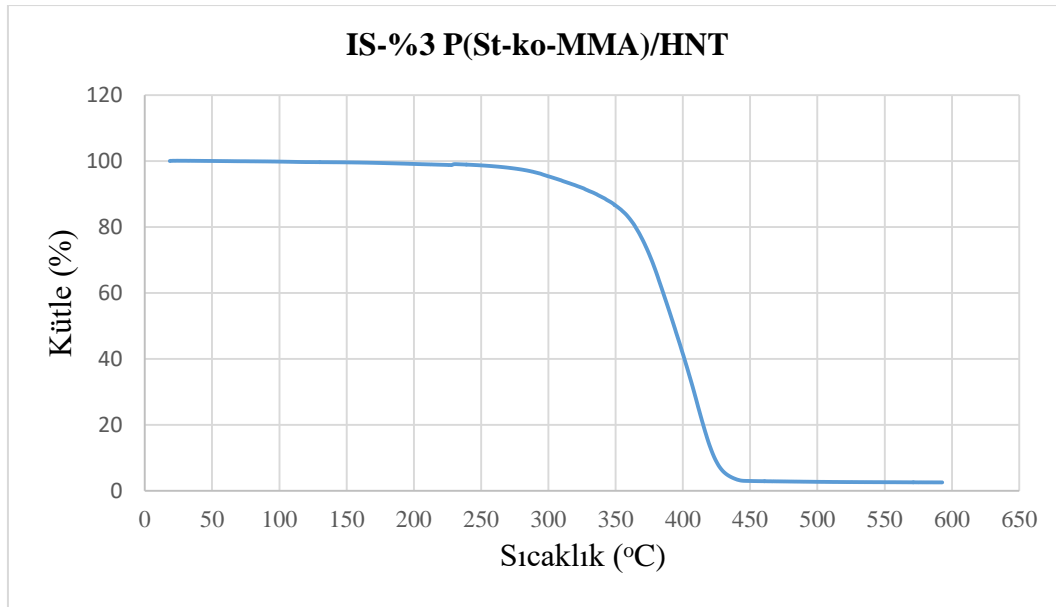
$$d = 11.213 \text{ Å}^\circ$$

EK-2. TGA analizlerine ait termogramlar

P(St-ko-MMA) kopolimeri ve P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitlerine ait termogramlar ayrı ayrı verilmiştir.

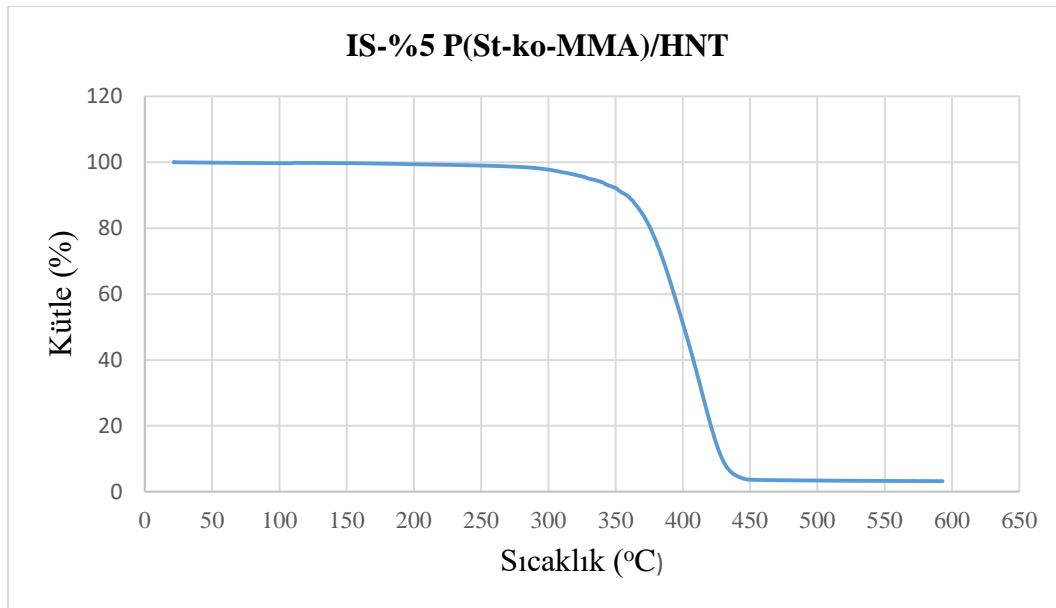


Şekil 2.1. P(St-ko-MMA) kopolimerine ait TGA termogramı

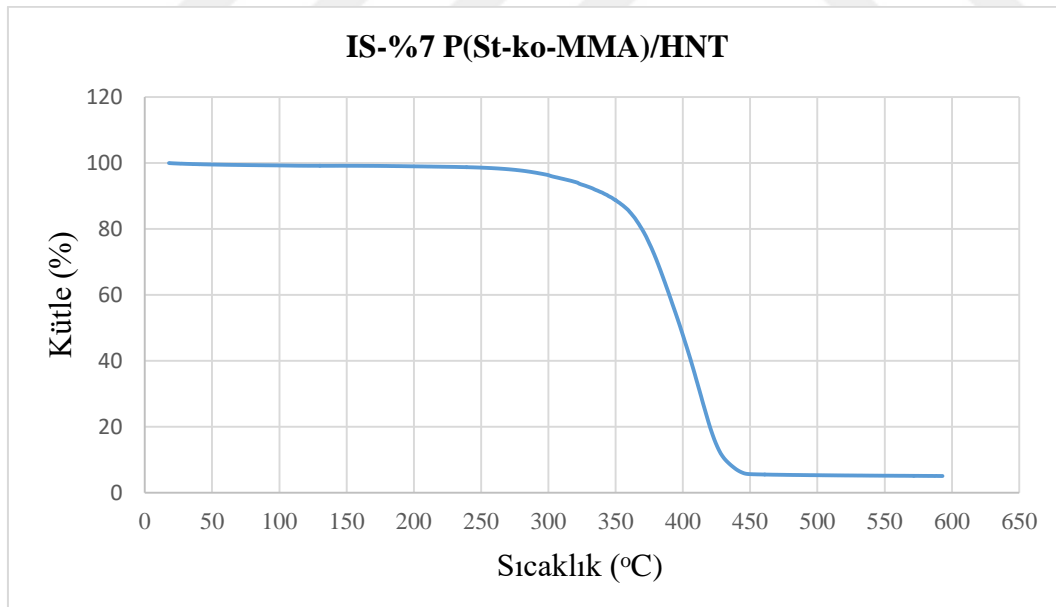


Şekil 2.2. In-situ yöntemiyle üretilen %3 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitine ait TGA termogramı

EK-2. (devam) TGA analizlerine ait termogramlar

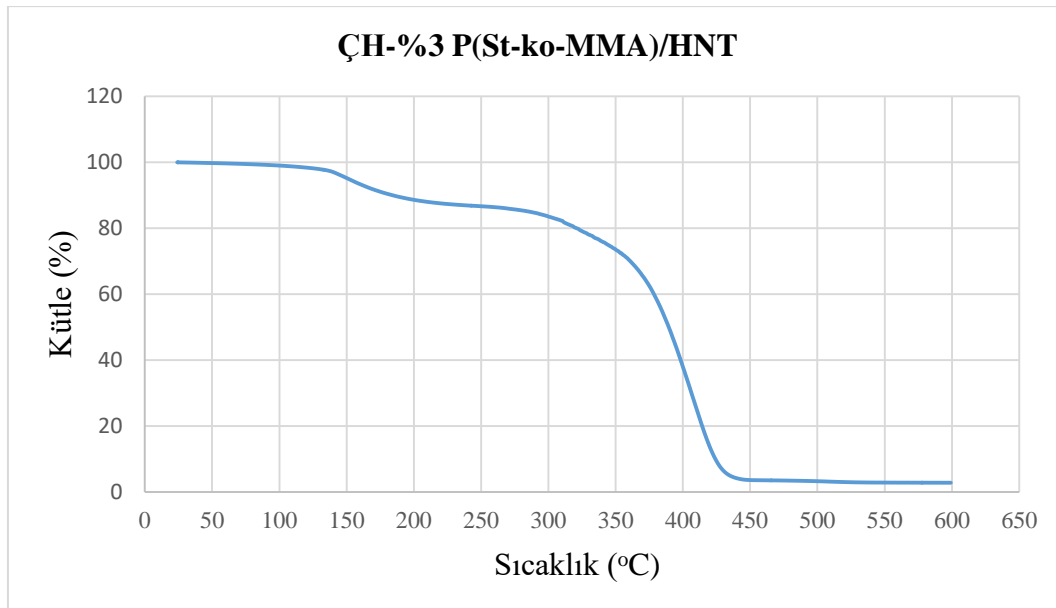


Şekil 2.3. In-situ yöntemiyle üretilen %5 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitine ait TGA termogramı

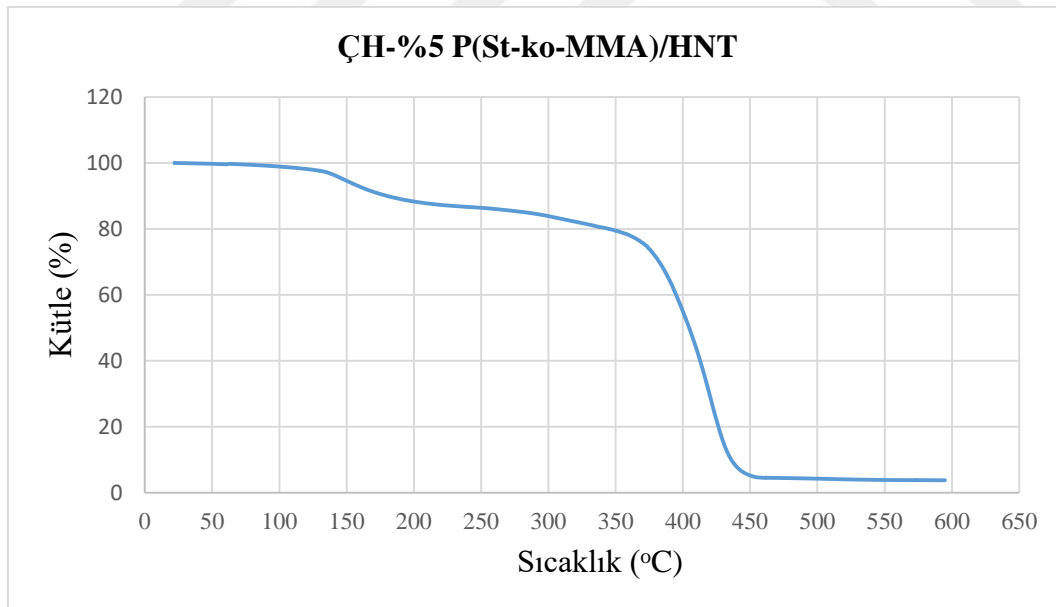


Şekil 2.4. In-situ yöntemiyle üretilen %7 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitine ait TGA termogramı

EK-2. (devam) TGA analizlerine ait termogramlar

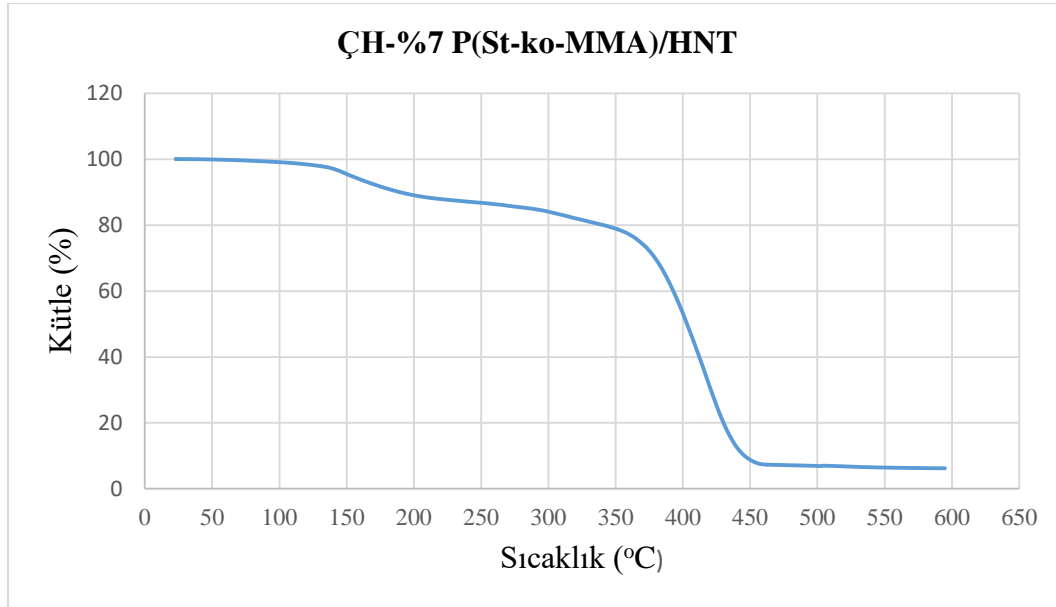


Şekil 2.5. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen %3 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitine ait TGA termogramı



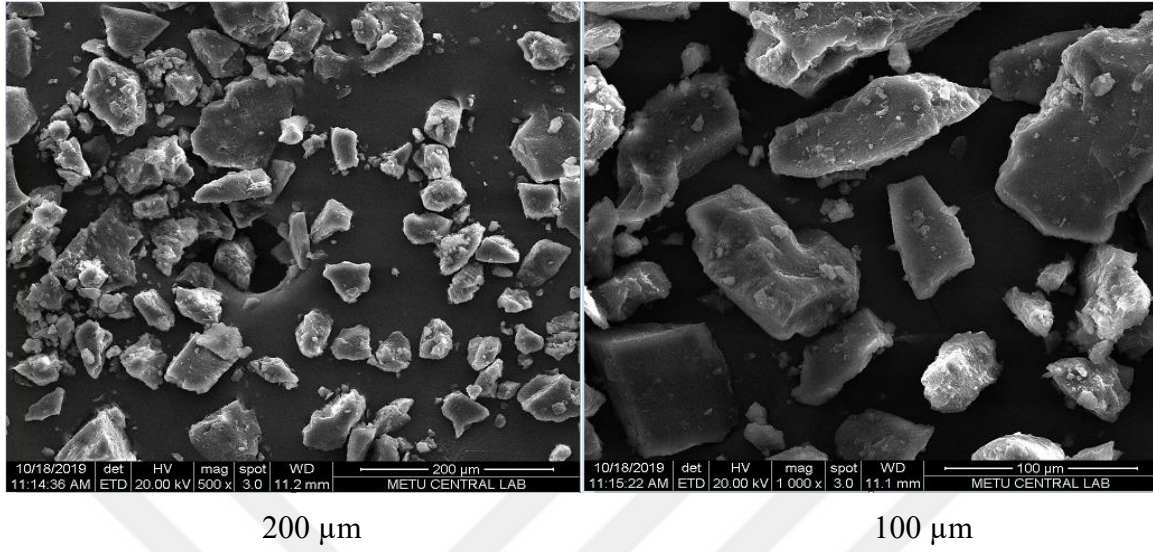
Şekil 2.6. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen %5 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitine ait TGA termogramı

EK-2. (devam) TGA analizlerine ait termogramlar

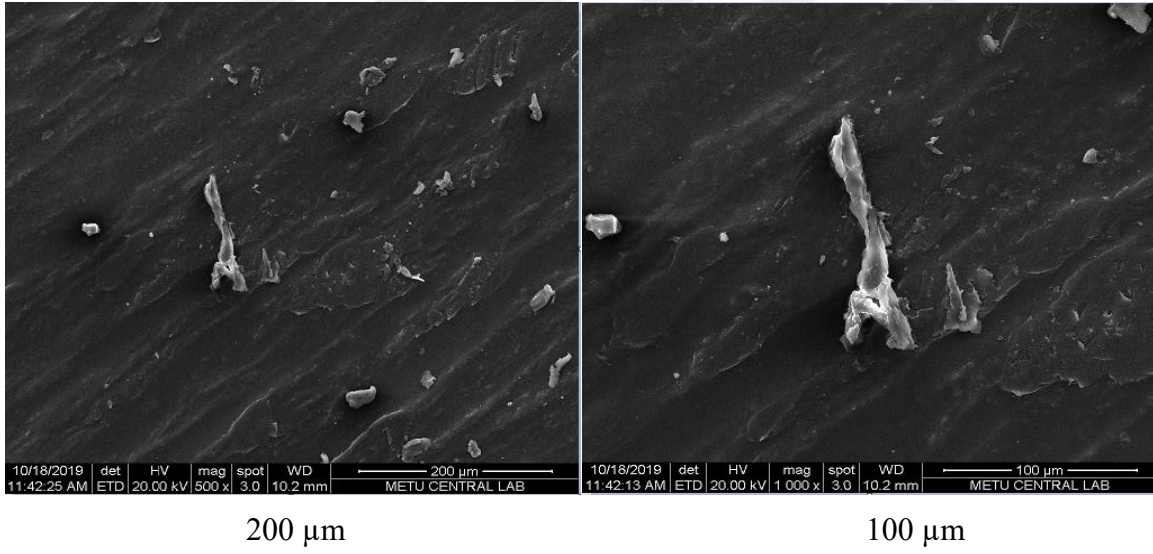


Şekil 2.7. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen %7 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitine ait TGA termogramı

EK-3. %7 HNT içerikli nanokompozitlere ait SEM görüntüleri



Resim 3.1. In-situ yöntemiyle üretilen %7 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitine ait SEM görüntüleri

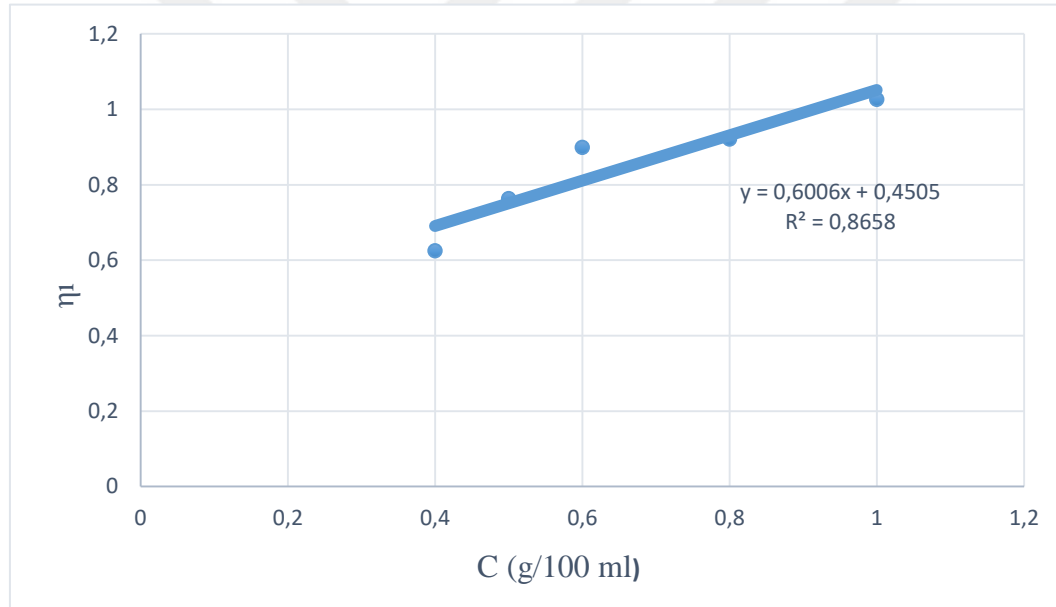


Resim 3.2. Çözeltide harmanlama yöntemiyle üretilen %7 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitine ait SEM görüntüleri

EK-4. Viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları

Çizelge 4.1. In-situ yöntemiyle üretilen %3 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesabı

%3 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT							
C (g/100 ml)	t(sn)	t ₀ (sn)	Bağlı viskozite η_r	Spesifik viskozite η_{sp}	İndirgenmiş viskozite η_i	Mutlak viskozite $[\eta]$	M _v (g/mol)
1,0	154	76	2,0263	1,0263	1,0263	0,4505	94673,8
0,8	132		1,7368	0,7368	0,9211		
0,6	117		1,5395	0,5395	0,8991		
0,5	105		1,3816	0,3816	0,7632		
0,4	95		1,2500	0,2500	0,6250		

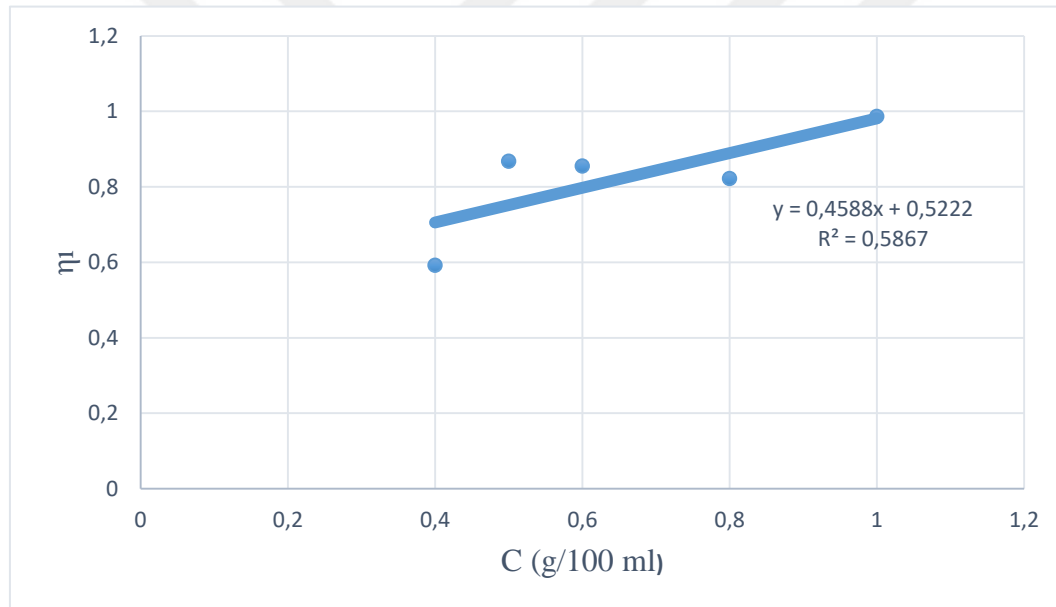


Şekil 4.1. In-situ yöntemiyle üretilen %3 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitinin indirgenmiş viskoziteye karşı konsantrasyon grafiği

EK-4. (devam) Viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları

Çizelge 4.2. In-situ yöntemiyle üretilen %5 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesabı

%5 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT							
C (g/100 ml)	t(sn)	t ₀ (sn)	Bağlı viskozite η_r	Spesifik viskozite η_{sp}	İndirgenmiş viskozite η_i	Mutlak viskozite $[\eta]$	M _v (g/mol)
1,0	151	76	1,9864	0,9864	0,9864	0,5222	116564,6
0,8	126		1,6579	0,6579	0,8224		
0,6	115		1,5132	0,5132	0,7895		
0,5	109		1,4342	0,4342	0,7368		
0,4	96		1,2368	0,2368	0,5921		

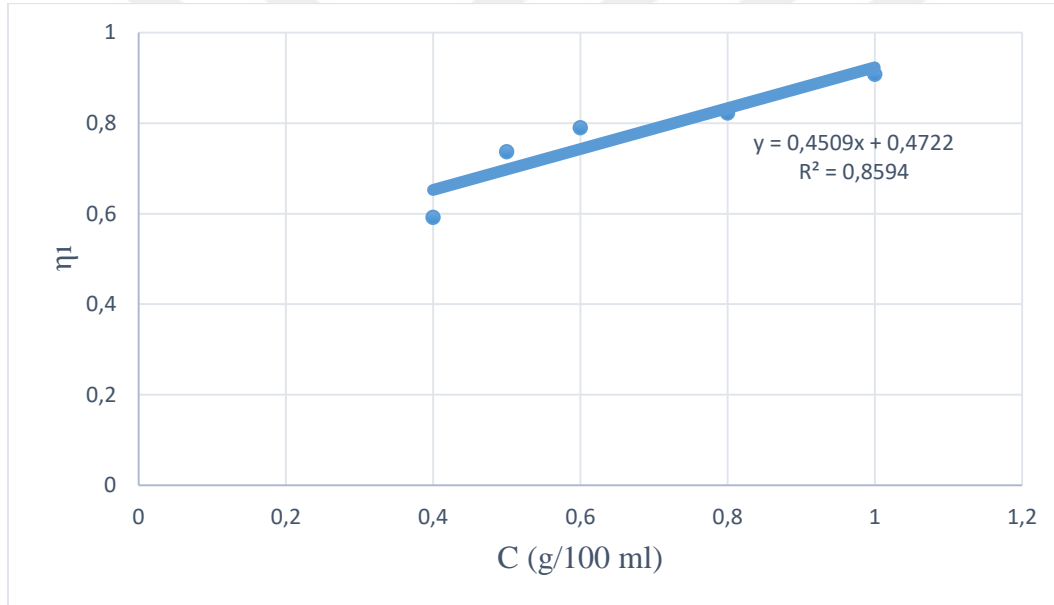


Şekil 4.2. In-situ yöntemiyle üretilen %5 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitinin indirgenmiş viskoziteye karşı konsantrasyon grafiği

EK-4. (devam) Viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplamaları

Çizelge 4.3. In-situ yöntemiyle üretilen %7 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesabı

%7 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT							
C (g/100 ml)	t(sn)	t ₀ (sn)	Bağlı viskozite η_r	Spesifik viskozite η_{sp}	İndirgenmiş viskozite η_i	Mutlak viskozite $[\eta]$	M _v (g/mol)
1,0	145	76	1,9079	0,9079	0,9079	0,4722	101152,4
0,8	127		1,6579	0,6579	0,8224		
0,6	112		1,4737	0,4737	0,7895		
0,5	104		1,3684	0,3684	0,7368		
0,4	93		1,2368	0,2368	0,5921		



Şekil 4.3. In-situ yöntemiyle üretilen %7 HNT içerikli P(St-ko-MMA)/HNT nanokompozitinin indirgenmiş viskoziteye karşı konsantrasyon grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SİLİS, Hasan Töre
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 16.05.1994, Zonguldak
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (534) 798 00 56
 e-mail : toresilis@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2016
Lise	Zonguldak Atatürk Anadolu Lisesi	2012

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2017-2019	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanı

Yabancı Dil

İngilizce, İspanyolca

Yayınlar

Silis, H. T., Altınten, A. (2019). *Synthesis and Characterization of Poly(Styrene-co-Methylmethacrylate)/Halloysit Nanocomposite in a Semi-batch Reactor*. Poster presentation, 2nd International Eurasian Biological and Chemical Sciences Congress, EurasianBioChem 2019, Ankara Otel, Ankara.

Silis, H.T., Altınten, A. (2019). *Yarı-Kesikli Bir Reaktörde Stiren-Bütadien Kauçuğu/Halloysit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu*. Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: 06/2018-01.

Hobiler

Yüzme, rüzgar sörfü, puzzle, seyahat etmek



GAZİ GELECEKTİR..