

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

**MALZEME BİLİMİ VE NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**POLİ (4-KLOR NAFTİL METAKRİLAT) / Na-MONTMORİLLONİT  
NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DİLAN KÖKSAL**

**KASIM 2017**

**UŞAK**

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

**MALZEME BİLİMİ VE NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**POLİ (4-KLOR NAFTİL METAKRİLAT) / Na-MONTMORİLLONİT  
NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DİLAN KÖKSAL**

**KASIM 2017**

**UŞAK**

Dilan KÖKSAL tarafından hazırlanan “**Poli (4-Klor Naftil Metakrilat) / Sodyum Montmorillonit Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu**” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Cengiz SOYKAN .....  
Tez Danışmanı, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Cengiz SOYKAN .....  
Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi

Prof. Dr. İbrahim EROL .....  
Kimya Anabilim Dalı, Afyon Kocatepe Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr.Gamze DOĞAN TETİK .....  
Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi

Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ .....  
Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Ayşe Pınar TÜZÜM DEMİR .....  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi

/11/2017

Bu tez ile U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. İsa YEŞİLYURT  
.....  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Dilan KÖKSAL





**POLİ (4-KLOR NAFTİL METAKRİLAT) / Na-MONTMORİLLONİT  
NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**  
(Yüksek Lisans Tezi)

**Dilan KÖKSAL**

**Uşak Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kasım 2017**

**ÖZET**

Bu çalışmada, 4-Klor Naftil Metakrilat monomeri, 4-Klor Naftol ile Metakriloilklorür'ün Trietilaminli (NR<sub>3</sub>) ortamdaki reaksiyonundan sentezlenmiştir. 4-Klor Naftil Metakrilat monomerinin sodyum montmorillonit kil mineraliyle oluşturduğu kompozitleri sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Kompozitlerin sentezi; kilin saflaştırılması ve katyon değişim kapasitesinin belirlenmesi (KDK), organokil sentezi ve nanokompozit sentezi olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Saf kil kurutularak KDK tayini yapılmış ve organokil sentezinde kullanılmıştır. Kilin KDK değeri ANSI/ASTM C837-76 standardına göre belirlenmiştir. Organokil sentezinde; uzun zincirli dimetil n-oktadesil amonyum klorür yüzey aktif madde kullanılmıştır. Sentezlenen organokil ve nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları X-Işını Kırınımı (XRD) analizi ile belirlenmiştir. Nanokompozit sentezi yerinde (in-situ) polimerizasyonla yapılmış ve kütlece %22.4, %54.0 ve %67.0 modifiye kil içeren nanokompozitler; XRD, termogravimetrik analiz (TGA), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), nükleer manyetik rezonans analizi (NMR), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleriyle karakterize edilmişlerdir.

**Anahtar Kelimeler:**4-klor naftil metakrilat, kil, sodyum montmorillonit, nanokompozit

**Sayfa Adedi:** 90

**Tez Yöneticisi:** Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(4-CHLORO NAPHTYL METHACRYLATE) / SODIUM MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES**

**(M.Sc.Thesis)**

**Dilan KÖKSAL**

**UŞAK UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**November 2017**

## **ABSTRACT**

In this study, 4-chloro naphthyl methacrylate based monomer was synthesized by reacting 4-chloro naphthol with methacryloylchloride in the presence of triethylamine. Synthesis and characterization of 4-chloro naphthyl methacrylate-sodium montmorillonite nanocomposites were done. Synthesis of nanocomposites were done in three steps which are; purification and cation exchange capacity (CEC) determination of clay, organoclay synthesis and nanocomposite synthesis. Pure clay was dried, its CEC was determined and than used in organoclay synthesis step. CEC determination was done as written in ANSI/ASTM C837-76 standard. In organoclay synthesis; surfactant was used which is long chained dimethyl N-octadecyl ammonium chloride. Gallery distances of organoclay and nanocomposites were calculated by X-Ray Diffraction (XRD) analysis. Nanocomposite synthesis were done by in-situ polymerization. Composites; which contain %22.4, %54.0 and %67.0 modifiye clay by mass were characterized by XRD, thermogravimetric analysis (TGA), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM).

**Keywords:***4-chloro naphthylmethacrylate, clay, sodiummontmorillonite, nanocomposite*

**Page Number:**90

**Supervisor:** Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

## TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarımın planlanmasında ve yürütülmesinde büyük yardımları olan, çalıŐmalarım süresince desteğini ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Cengiz SOYKAN'a teŐekkürlerimi ve Őükranlarımı sunarım.

Bütün hayatım boyunca maddi manevi desteklerini her zaman derinden hissettiğim, sevgileriyle her zaman yanımda olan çok değerli annem Feride KÖKSAL ve babam Düzgün KÖKSAL'a bana verdikleri destek, hoşgörü ve sabırlarından dolayı sonsuz sevgilerimi sunarım.

Dilan KÖKSAL  
Kasım,2017  
UŞAK



## İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET .....	v
ABSTRACT .....	vi
TEŞEKKÜR .....	vii
TABLolar LİSTESİ .....	xiv
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xv
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xvii
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	5
3. KİL.....	10
3.1. Killerin Sınıflandırılması.....	13
3.1.1. Kaolinler.....	14
3.1.2. Bağlama kili .....	15
3.1.3. Halloysit Killeri .....	15
3.1.4. Şamot Killeri( Fire Clay) .....	15
3.1.5. Bentonit .....	16

3.1.5.1.	Şişme Özelliği Olan Bentonitler .....	17
3.1.5.2.	Şişme Özelliği Olmayan Bentonitler .....	17
3.1.6.	Yıkama Kili.....	17
3.1.7.	Diğer Killer (Adi Killer, Şişmeler) .....	17
4.	MONTMORİLLONİT.....	20
4.1.	Montmorillonitin Kullanım Alanları .....	22
5.	POLİMERLER.....	24
5.1.	Polimerlerin Sınıflandırılması .....	28
5.1.1.	Polimerlerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....	28
5.1.1.1.	Organik Polimerler .....	28
5.1.1.2.	İnorganik Polimerler .....	28
5.1.2.	Polimerlerin Bileşiklerin Kaynağına Göre Sınıflandırılması .....	29
5.1.2.1.	Doğal Polimerler.....	29
5.1.2.2.	Sentetik Polimerleri .....	29
5.1.2.3.	Yarı Sentetik Polimerler .....	30
5.1.3.	Polimerlerin Zincir Şekline Göre Sınıflandırılması .....	31
5.1.3.1.	Düz Zincirli Polimerler .....	31
5.1.3.2.	Dallanmış Polimerler .....	31
5.1.3.3.	Çapraz Bağlı Polimerler.....	32

5.2.	Polimerlerin Kullanım Alanları .....	33
6.	POLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİ .....	34
6.1.	Polimer-Kil Nanokompozitlerinin Yapı Ve Özellikleri.....	36
6.1.1.	Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı.....	36
6.1.2.	Dağılmış Tabakalı Nanokompozit Yapı.....	37
6.2.	Nanokompozit Sentezi .....	37
6.2.1.	Sol-Gel Prosesi.....	37
6.2.2.	Eş Anlı Polimerizasyon.....	38
6.2.3.	Araya Girme Yöntemi.. ..	39
6.2.4.	Çözücü Metodu.....	39
6.2.5.	Eriyik Fazda Polimer Nüfuzu.....	40
6.3.	Polimer-Kil Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu.....	41
7.	MATERYAL VE METOD .....	42
7.1.	Materyal.....	42
7.1.1.	Kullanılan Araç ve Gereçler.....	42
7.1.2.	Kullanılan Kimyasallar.....	42
7.2.	DeneySEL Çalışmalar .....	44
7.2.1.	Na-Montmorillonit Kilin Saflaştırılması.....	44

7.2.2. Benzoil Peroksit'in Saflaştırılması.....	44
7.2.3. 4-Klor-Naftil Metakrilat Monomerinin Sentezi.....	44
7.2.4. Vinilbenzildimetilhekzadesil Amonyum Klorür (VHAC) Sentezi.....	45
7.2.5. Organo Modifiye Kil (OVHAC) Sentezi.....	46
7.2.6. 4-Klor-naftil metakrilat-OVHAC Nanokompozitlerin Sentezi.....	46
7.3. Kullanılan Cihazlar Ve Yöntemler.....	50
7.3.1. NMR analizleri.....	50
7.3.2. FTIR Analizi.....	50
7.3.3. X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD).....	50
7.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	50
7.3.5. Altın Kaplama İşlemi.....	51
7.3.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu.....	51
7.3.7. Termal Analiz.....	51
8. BULGULAR.....	52
8.1.CINMA Monomerinin <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	52
8.2.Montmorillonit'in Kimyasal Bileşimi.....	53
8.3.Poli Klornaftil Metakrilat / OVHAC Nanokompozitinin Karakterizasyonu.....	54
8.3.1. CINMA, OVHAC, VHAC Moleküllerinin FTIR Spektrumları.....	54

8.3.2. CINMA/OVHAC Nanokompozitlerin FTIR Spektrumları.....	55
8.3.3. CINMA/Na-MMT Nanokompozitlerin XRD Desenleri.....	56
8.3.4. Na-MMT, VHAC ve OVHAC Moleküllerinin SEM Görüntüleri.....	57
8.3.5. CINMA/OVHAC Nanokompozitlerin SEM Görüntüleri.....	59
8.3.6. CINMA/OVHAC Nanokompozitlerin AFM Görüntüleri.....	60
8.3.7. VHAC, OVHAC ve CINMA/Na-MMT Nanokompozitin TGA Eğrileri.....	62
9. SONUÇLAR VE YORUM.....	63
10. KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ	71

## TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1 Smektit grubu kil minerallerinin kimyasal formülleri.....	12
Tablo 3.2 Kaolin killerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	14
Tablo 3.3 Bentonitin kimyasal bileşimi.....	16
Tablo 3.4 Kil minerallerinin katyon değişim özellikleri.....	18
Tablo 3.5 Kil minerallerinin tabaka sayısına göre sınıflandırılması.....	18
Tablo 5.1 Polimerlerden elde edilen ürünler.....	33
Tablo 7.1 Deney çalışmalarında kullanılan kimyasalların listesi.....	42
Tablo 7.2 Monomer ve OVHAC'ın kütlece % oranı.....	49
Tablo 8.1 Na-MMT ve CINMA/Na-MMT nanokompozitlerinin $d_{001}$ değerleri ve yapıları.....	57

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil 3.1	Kilin kristal yapısı..... 10
Şekil 3.2	Kil minerallerinin tetrahedral ve oktahedral yapısı..... 11
Şekil 4.1	Montmorillonit kilinin kristal yapısı..... 21
Şekil 5.1	Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı..... 25
Şekil 5.2	Monomer dizilişlerine göre oluşan farklı kopolimerler..... 26
Şekil 5.3	Bazı organik polimerlerin kimyasal formülü..... 28
Şekil 5.4	Silikon polimerinin kimyasal yapısı..... 28
Şekil 5.5	Polivinil klorür (PVC)..... 30
Şekil 5.6	Politetrafloroetilen (Teflon®)..... 30
Şekil 5.7	Düz zincirli polimer..... 31
Şekil 5.8	Dallanmış zincirli polimer..... 31
Şekil 5.9	Çapraz bağlı polimer..... 32
Şekil 6.1	Tabakalı silikatlar ve polimerler arasındaki etkileşimden açığa çıkan farklı nanokompozit yapıları: (a) Faz ayrımlı mikrokompzit, (b) Sıralı şekilde araya eklenmiş nanokompzit, (c) Pullar halinde dökülmüş..... 35
Şekil 6.2	Aralanmış tabakalı nanokompzit yapısı..... 37
Şekil 6.3	Sol-gel prosesi..... 38
Şekil 6.4	Eş-anlı polimerizasyon yöntemi..... 39

Şekil 6.5	Eriyik fazda polimer nüfuzu metodu şematik görünümü.....	40
Şekil 7.1	CNMA monomerinin sentez reaksiyonu.....	45
Şekil 7.2	VHAC sentezi.....	45
Şekil 7.3	OVHAC sentezi.....	46
Şekil 7.4	4-klornaftil metakrilat-OVHAC nanokompozitlerin sentezi reaksiyonu.....	47
Şekil 7.5	Nanokompozit sentezinin şematik gösterimi.....	48
Şekil 8.1	CINMA monomerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	52
Şekil 8.2	CINMA monomerinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	53
Şekil 8.3	CINMA, OVHAC ve VHAC moleküllerinin FTIR spektrumları.....	54
Şekil 8.4	TMAAm/Na-MMT nanokompozitlerinin FTIR spektrumları.....	55
Şekil 8.5	Na-MMT, susuz Na-MMT, VHAC, OVHAC ve farklı bileşimlerdeki CINMA/Na-MMT nanokompozitlerin XRD desenleri.....	56
Şekil 8.6	Na-MMT, VHAC ve OVHAC moleküllerinin çeşitli büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	58
Şekil 8.7	Farklı bileşimlerdeki TMAAm/Na-MMT nanokompozitlerinin çeşitli büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	59
Şekil 8.8	CINMA – OVHAC (%77.6 – 22.4) nanokompozitinin AFM görüntüsü.....	60
Şekil 8.9	CINMA – OVHAC (%46.0 – 54.0) nanokompozitinin AFM görüntüsü.....	60
Şekil 8.10	CINMA – OVHAC (%33.0 – 67.0) nanokompozitinin AFM görüntüsü.....	61
Şekil 8.11	VHAC, OVHAC ve TMAAm/Na-MMT nanokompozitin TGA eğrileri.....	62



## KISALTMALAR LİSTESİ

<b>AFM</b>	Atomik Kuvvet Mikroskopyu
<b>CINMA</b>	4 Klor-Naftil Metakrilat
<b>DMAC</b>	Dimetilasetamid
<b>DNA</b>	Deoksiribo Nükleik Asit
<b>DTA</b>	Diferansiyel Termal Analiz
<b>TGA</b>	Termo Gravimetrik Analiz
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
<b>EDTA</b>	Etilen Diamin Tetraasetik Asit
<b>MMT</b>	Montmorillonit
<b>NMR</b>	Nükleer Manyetik Rezonans
<b>OVHAC</b>	Organomodifiye Kil
<b>PMMA</b>	Poli Metil Metakrilat
<b>PBA</b>	Poli Bütil Asetat
<b>RNA</b>	Ribonükleik Asit
<b>SFM</b>	Taramalı Kuvvet Mikroskobu
<b>PVC</b>	Polivinil klorür
<b>SEM</b>	Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TEFLON®</b>	Politetrafloroetilen
<b>TEM</b>	Geçirimli Elektron Mikroskobu
<b>PLS</b>	Polimer Tabakalı Silikat Nanokompozit
<b>EPDM</b>	Etilen Propilen Dien Polimer
<b>TGA</b>	Termal Gravimetrik Analiz
<b>PVC/OMMT</b>	Polivinil klorür/Montmorillonit
<b>VHAC</b>	Vinilbenzildimetil Hekzadesil Amonyum Klorür

<b>XRD</b>	X-ışınları Difraksiyonu
<b>DGEBA</b>	Bisfenol A Digliserid Eter
<b>WAXD</b>	Geniş Açılı X-ışını Taraması
<b>KDK</b>	Katyon Değişim Kapasitesi
<b>PU</b>	Poliüretan





## 1. GİRİŞ

Kompozit malzemeler, hemen hemen her alanda sıklıkla kullanılmaktadır. Günümüzde, havacılık, gemicilik, enerji gibi birçok sektörlerde çok farklı kompozit malzemeler ve ürünler geliştirilmiştir. Kompozit malzemelerin tarihi ise yeniymiş gibi görünse de eskilere dayanmaktadır [1]. Kompozit malzemeler olarak tanımlama yapılsa da eski çağlarda kompozit malzemelerin değişik şekillerde kullanıldığı görülmüştür. Günümüzde ise kompozitlere eklenen ve yaygın olarak kullanılan liflerle ilgili uygulamanın çok yeni olmadığı araştırmalardan da anlaşılmaktadır. Örneğin; cam liflerinin üretimi, eski Mısır'a kadar dayanmaktadır. [2]

En az iki farklı malzemenin makro seviyede yani birbiri içerisinde çözünmeyecek şekilde birleştirilmesiyle oluşturulan yeni malzemelere kompozit malzemeler denir. Kompozit malzemelerde asıl amaç ise bileşenlerde tek başına iken mevcut olmayan hafiflik, dayanım, esneklik gibi bazı özelliklerin geliştirilmesi ve en az iki farklı malzemenin bir araya getirilerek üstün özellikli malzemeler elde edilmesidir [3]. Kompozit malzemelerde genellikle en az iki tür bileşen bulunur. Takviye malzemesi ve matrsten oluşan kompozitte takviye malzemesi kompozitin özelliklerini taşıyıcı rol üstlenir. Takviye malzemesinde kompozite verilmek istenen özellikler yer alır. Her kompozite özelliğine göre takviye malzemesi eklenir.

Kompozit malzemelerin tarihinde eski zamanlara gidildiğinde, kompozit örneklerinin günlük hayatı iyileştirmekte kullanıldığı görülmüştür. Bu konuda en iyi örnek kerpiçtir. Kerpiç karışımlardan oluşan bir malzemedir ve sağlamlığından dolayı oldukça sık kullanılmaktadır. Genellikle ev yapımında kullanılan kerpiç malzeme kille beraber oluşturulan çamurun içerisine saman gibi sap ve lif yapıları malzemeler eklenerek elde edilir. Eklenen bu takviyeler ise mukavemetin artması içindir. Bu şekilde saf kil çamurundan çok daha üstün özelliklere sahip malzemeler elde edilmiştir [4].

Killer ise insanlık tarihinin başlangıcından itibaren çok çeşitli alanlarda kullanılmıştır ve günümüzde de kullanımı yaygın olarak devam etmektedir. Son yıllarda çeşitli mühendislik dallarında ilgi çekmeye başlayan killer, birçok uygulamada hammadde olarak kullanılmaktadır [5]. Kilin hammadde olarak kullanımının bilime sağladığı katkılar da düşünülerek bu konuda yapılan çalışmalar hızla artmış, kilin özellikleri daha detaylı incelenmiş araştırmaların kapsamı genişlemiştir. Bu araştırmaların sonucunda killerin tabakalı yapıda olduğu gözlenmiştir.

Killer yapısal olarak tabaka yapılı silikatlar grubuna girerler, fakat doğada çok çeşitli şekillerde buldukları için katmanlarının yerleşimi, kristallenme yapıları da çeşitlilik gösterir. Bundan dolayı sınıflandırma aralıkları çok geniştir. Normal şartlar altında kristal yapıda olan kil mineralleri, ısıtıldığında sertleşen, çoğu durumda plastikleştirme özelliği gösteren üstün özellikli maddelerdir [6].

Kil mineralleri küçük tanecik boyutu ve tabakalar arası mesafesinin arttırılabilmesinden dolayı nanokompozitlerde ve polimerlerde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Killer, polimerlerin termal ve mekanik özelliklerine önemli katkıda bulunur. Diğer yandan polimerlerin dezavantajlarından biri olan gaz geçirgenliğini azaltır [7]. Doğada hazır halde bulunması nedeniyle kolay elde edilebilir olması, iyon değişim kapasitesi, yüzey alanı, işlenebilirlik özelliklerinin fazla olması ve maliyetin düşük olması killerin polimer kompozitlerde kullanılmalarının tercih sebepleri arasındadır. Değişik türlerde kil yapıları bulunmaktadır. Bu türlerin her biri farklı özelliklere sahip olup, kullanım alanları farklıdır.

Polimer nanokompozitlerde en çok kullanılan kil, smektit grubuna ait olan montmorillonittir. Montmorillonit (MMT) yapısından dolayı hidrofilik özelliğe sahiptir. Bu kil minerali, alüminyumca zengin minerallerin aşınması veya hidrotermal olarak değişmesiyle oluşur. Montmorillonit killeri saf haldeyken sadece kendileri gibi hidrofilik yapıda olan polimerlerle karışabilirler. Diğer polimerlerle reaksiyon verebilmeleri için bazı kimyasal iyon değişimlerine uğramaları gerekir. Killer reaksiyonla iyon değişimine uğradıkları zaman organofilik kil adını alırlar. Organofilik killer modifikasyona uğradıkları için, hidrofobik özellikler kazandırılır ve nanokompozitler için yapısal olarak daha uygun hale gelir [8].

Kompozit malzemeler, çoğunlukla iki veya daha fazla malzemeden oluşan, fiziksel ve kimyasal özellik bakımından kendini oluşturan malzemelerden daha gelişmiş özelliklere sahip olan malzemelerdir. Nanokompozit malzemeler ise, polimer bir matris içerisine dağılmış nanoboyutta parçacıklar içeren heterofazlı kompozit yapılarıdır. Nanokompozit malzemeler üstün, termal, yapısal, reolojik ve mekanik özelliklerinden dolayı değeri giderek artan malzemelerdir. En önemli kullanım alanları, plastik sektöründe büyük paya sahip olan, otomotiv, biyomedikal, kaplama ve ambalaj sanayileridir [9].

Polimer/kil nanokompozitleri, geleneksel nanokompozitlere göre ısı dayanım, kararlılık, gaz geçirmezliği, alev almazlık ve bariyer gibi üstün özelliklere sahiptir. Bu özellikleri elde etmek için geleneksel kompozitlere göre daha az dolgu malzemesi kullanılabilir. Bu gelişmiş

özellikleri ve az malzeme kullanımı nanokompozitleri geleneksel kompozitlerden daha çok tercih edilir hale getirmiştir [10].

Kompozit malzemelerde matris olarak polimer esaslı malzemelerin yanı sıra seramik ve metal gibi malzemelerde kullanılmaktadır. Seramik ve metal gibi malzemelerinde kompozitlerde uyum sağlaması yüksek mekanik özellikler göstermesine rağmen kompozit malzemelerin büyük çoğunluğunda takviye malzemesi olarak polimerler kullanılmaktadır. Kompozitlerde takviye olarak kullanılan malzemeler, kompozit malzemenin şekil alması için gereklidir ve dışarıdan gelebilecek bazı zararlı faktörlerden de kompozit malzemeyi korur. Bu nedenle polimer yapılı malzemeler, yüksek elastikiyet modülü, yüksek yoğunluk gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir [11,12]. Polimer kompozitlerin bir diğer avantajı ise düşük maliyettir. Diğer takviye malzemelerine kıyasla polimer malzemelerin bulunabilirliği yüksektir ve maliyeti de düşük olmaktadır. Üretim aşamalarında diğer kompozitlere göre basittir. Tüm bu özelliklerinden dolayı polimer-kil nanokompozitlerinin kullanım alanları yaygınlaşmış, uçak, havacılık gibi sektörlerde daha sık tercih edilmeye başlanmıştır.

Polimer kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında ise en yaygın kullanılan nanodolgu maddeleri killerdir. Killer ve polimerlerin uyumu sık kullanımda daha da etkili olmuştur. Kil mineralleri çok geniş bir alana sahip olduğundan içerisinde birçok tür barındırır. Bu türlerin içinden özellikle montmorillonit kili, diğer türlere kıyasla önemli avantajlara sahip olduğundan kullanım olarak öne çıkmıştır.

Killer yapısı gereği hidrofilik bileşikler olduğu için, hidrofobik karaktere sahip olan polimerler ile karışmazlar. Bu nedenden dolayı, karışımın sağlanması için killer bir takım işlemlerden geçirilerek modifiye edilirler [13].

Killerin polimerler ile etkileşim yüzdesi, kil mineralinin dokusal, yapısal ve kimyasal arayüzey özelliklerine bağlıdır. Kompozit malzemelerin üretim performansları ise matris ile takviye malzemesinin etkileşim derecesine bağlıdır. Bu iki maddenin birbiriyle etkileşim yüzdesi kompozitin başarısı için çok önemlidir. Bu derece ise iki maddenin yüzey enerjileriyle ilişkilidir.

Polimer kil nanokompozitleri saf polimerler ile kıyaslandığında, ısıl işlem özellikleri, elastikiyet modülü, çekme ve kopma dayanımı gibi mekanik özellikleri, iyon geçirgenliği gibi kimyasal özelliklerinden dolayı kullanımı giderek yaygınlaşmıştır [14].

Son yıllarda polimer/kil nanokompozitleri akademik ve endüstriyel alanlarda giderek ilgi görmeye başlayan bir konu haline gelmiştir. Diğer kompozit türleri ve polimerler ile karşılaştırıldığı zaman nanokompozitler çok daha gelişmiş özelliklere sahiptir. Bu özellikler

genel olarak, kristal yapı, sertlik ve ısı dayanımları, gaz geçirgenliğinin azalması gibi çeşitli mekanik, termal ve bariyer özellikleridir [15].

Nanokompozitler, metaller ve dolgu kompozitlerden daha parlaktır ve maliyeti daha düşüktür. Kullanım alanlarında son derece yaygınlaşmıştır. Hafifliğinden dolayı taşımacılıkta avantaj sağlar. Mekanik özelliklerinin güçlü olmasından dolayı otomobil parçalarında kullanılırlar [16]. Yapılan literatür araştırmalarında, polimer matrisine nanokil takviyesi ile elde edilen polimer kil nanokompozitlerinin sertlik, esneklik, yanma direnci ve gaz bariyer özellikleri gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların çoğunu organokil takviyeli malzemeler oluşturur. Organokil malzemelere eklendiği zaman yanma dirençlerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Polimer kil nanokompozitlerinin termal bozunmaları, ısı dayanımları üzerine yapılan çalışmalar diğerlerine göre daha az sayıdadır. Bu çalışmada, organokil kullanılarak nanokompozit sentezlenmiş ve bozunma karakteristiklerine de yer verilmiştir [3,4].

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

Polimer kil nanokompozitleri ile ilgili yapılan bir çok literatür çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmalar daha çok son yıllarda yapılmıştır. Aşağıda bu çalışmalardan seçilenlerin kısa özetleri yer almaktadır.

Liu ve arkadaşları 2002 yılında yaptıkları çalışmada, Montmorillonit kili ve poliamid hibridini, DMAC çözeltisi içinde DMAC'ın montmorillonit boşlukları içerisinde amonyum tuzuyla beraber dağılmasıyla sentezlemişlerdir. Bu hibritte montmorillonit kili homojen şekilde poliamid matrisi içerisinde dağılmış ve film yüzeyine paralel olarak konumlanmıştır. Çalışmalar sonucunda hibritin mükemmel gaz bariyer özelliğine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca hibritin ısıl genleşme sayısının da düşük olduğunu görmüşlerdir [16].

Başka bir çalışmada Mansoori ve arkadaşları, yüksek iletkenliğe sahip polianilin+kil hibrit nanokompozitinin genişletilmiş zincir yapılarını araştırmışlardır. Yüksek iletkenliğe sahip hibrit üretmek için iletken zümrüt tuzu MMT kilinin tabakaları arasına yerleştirilmiştir. Hibritin özellikleri X-ışını kırınımı ve FTIR analizi ile karakterize edilmiş, iletkenlik ölçümü ise spektrofotometre ile çalışılmıştır. Sonuçlara göre, nanokompozit tabakaları arasına polimer zincirlerinin %90'ı eklenmiştir [17].

Zhang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada MMT kilinin su absorplama özelliğini TGA ve FTIR kullanılarak analiz etmiş ve çıkarma yöntemi olarak toluene ile kaynatma kullanmışlardır. PU+MMT sentezlenmiş ve morfolojisi, termal, dinamik ve mekanik özellikleri ve gerilme davranışı WAXD, FTIR, DMTA ile analiz edilmiştir [18].

Ratna ve arkadaşları 2003 yılında yaptıkları çalışmalarında Epoksi-kil nanokompozitlerini, atomik olmayan DGEBA ile EDTA'nın kurutulmasıyla hazırlamışlardır. Nanokompozitleri dinamik ve mekanik analizler ile karakterize etmişlerdir. Sonuçlara göre kilin eklenmesiyle beraber camsı geçiş sıcaklığında ılımlı yükselme, depolama modülünde ise belirgin olarak artış elde etmişlerdir. Nanokompozitlerin oluşum yapıları geniş açılı X-ışını analizi ile doğrulanmıştır. Nanokompozitlerin yüksek darbe mukavemeti DGEBA ile karşılaştırılmış ve SEM ile elde edilen morfoloji karakterizasyonu ile açıklanmıştır [19].

Önal ve Çelik, çalışmalarında polimetakrilamit Na-MMT nanokompozitinin hazırlanması ve özelliklerinin araştırılmasını amaçlamışlardır. Bu malzemeleri metakrilamit ve Na-MMT'in serbest-radikal polimerizasyon yöntemiyle benzoil peroksit kullanılarak hazırlamışlardır. Nanokompozitler, fourier transform infrared analizi, X-ışını analizi, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiştir. X-ışını ve termal analiz sonucunda yeni



kompozit malzemelerde araya eklenen yeni yapılar olduğu görülmüştür. Nanokompozitlerin ısı ayrışma sıcaklıklarının, saf polimetakrilaminden daha yüksek ve ısı bozunma oranında daha düşük olduğu görülmüştür. Kompozitlerin morfolojisini SEM kullanarak çalışmış ve nanokompozitlerin tane boyutunu ölçmüşlerdir. Ayrıca, su alım özelliğini de araştırmışlardır [20].

Nguyen ve Baird 2005 yılında yaptıkları çalışmada etilen-propilen-dienmetilen plastiğini vulkanizasyon prosesi yardımıyla EPDM ve organofilik killerin karıştırılmasıyla hazırlamışlardır. Vulkanizasyon esnasında dithiocarbon kullanarak EPDM+kil hibritlerini başarıyla hazırlamışlardır. Bu hibritte killerin silikat tabakaları pul pul dökülmüş ve anatabakadan ayrılmıştır. EPDM+kil hibritinin kopma mukavemeti saf EPDM ye göre iki kat daha fazla çıkmıştır. EPDM+kil hibritinin gaz geçirgenliği saf EPDM ile kıyaslandığında %30 azaldığı görülmüştür [21].

Chen ve arkadaşları çalışmalarında PMMA+MMT nanokompozitlerini in-situ polimerizasyonu ile başarıyla sentezlemişlerdir. Kompozitlerin karakteri geniş açılı X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu, termal gravimetrik analiz ve fourier transform ile incelenmiştir. Nanokompozitlerin yapısı yer yer dökülmüş, pul pul ve yer yer kanal yapısı oluşturmuştur. Saf PMMA ile kıyaslandıklarında ise ısı kararlılık, camsı geçiş sıcaklığı ve mekanik özelliklerinin yüksek oranda geliştiği görülmüştür [22].

Zhang ve arkadaşları çalışmalarında Poliamid/MMT nanokompozitinin kristalizasyon davranışını ve kristal yapısını, X-ışını ve taramalı kalorimetre ile belirlemiş ve ilginç davranışlar elde etmişlerdir. Malzeme, organofilik kil kullanılarak eritme yöntemi ile hazırlanmıştır. Organokil ise epoksi reçine ve quaternar amonyumun ara yapısından elde edilmiştir. Bunun nedenini ise MMT tabaka dağılımı ile ilişkilendirmişlerdir. Kristallik derecesi soğuma hızıyla güçlü bir değişim göstermiştir. Tam tersine genel davranışlarda ise yüksek soğuma hızı, yüksek kristallik özelliği göstermiştir. Son olarak nanokompozitlerde, c-kristal fazının baskın olduğunu gözlemlemişlerdir [23].

Hasegawa ve arkadaşları çalışmalarında polistiren+kil hibritini PSCH-stiren ile organofilik kili eritip karıştırarak hazırlamışlardır. PSCH' de kilin silikat tabakaları ayrılmış ve nanometre seviyesinde homojen dağılım sergilemiştir. PSCH modülü PS kopolimerinin modülünden daha yüksek çıkmıştır. Örneğin; %5 ağırlık kil takviyesi olan PSCH' nin gerilme modülünün PS kopolimerinden iki kat daha fazla olduğu görülmüştür [24].

Zhu ve Wilkie'nin 2000 yılında yaptıkları çalışmada ise polistiren ve organofilik killer kütle polimerizasyonu tekniğiyle hazırlanmıştır. Sonuç polimerinin boşluklu yapı ve gelişmiş

termal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür. Ölçümleri ise ağırlıkça % 0.1 kilin eklenmesiyle ve saf polistiren ile karşılaştırılmalı olarak yapmışlardır [25].

Altın ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PVC/OMMT nanokompozitlerini eritme kavitasyon metodu ile toplu işleme üretmişlerdir. PVC/OMMT nanokompozitlerini PVC'ü direk OMMT ile karıştırarak üretmişlerdir. Bütün kompozitlerin karakterizasyonu X-ışını ve TEM ile yapılmıştır. Kompozitlerin tarama sonuçlarında pul pul görünümün başarıyla meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Kompozitlerin çıplak çentik darbe mukavemetini saf PVC' e kıyasla önemli ölçüde geliştirmişlerdir. PVC-OMMT kompozitleri PVC'den daha yüksek kopma mukavemeti, uzama gibi daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca darbe mukavemeti OMMT üzerinde ilginç gelişme göstermekte ve bu araştırmada en yüksek değeri vermektedir. OMMT' nin güçlü mekanik özellikler göstermesi için mutlaka kompozit içindeki oranı PVC' den düşük olmalıdır [26].

Chen ve arkadaşları çalışmalarında polimer tabakalı nanokompozitlerin endüstriyel kullanım için hazırlanmasını, karakterizasyonunu, malzeme özelliklerini, erime reolojisini ve üretimini araştırmışlardır. Bu malzemeler polimer bilim araştırmalarında oldukça ilgi çeken malzemelerdir. Nanokompozitlerin hazırlanmasında hektorit ve montmorillonit en sıklıkla kullanılan tabakalı silikatlardır. Smektitler ise endüstriyel uygulamalarda kullanılan değerli bir mineral sınıfıdır. Çünkü yüksek katyon değişim kapasitesi, yüzey alanı, yüzey reaktifliği ve yüksek emilim gibi özellikleri vardır. Hektorit ise yüksek viskoziteye sahiptir. Bozulmamış formlarında hidrofiliktirler ve bu özelliklerinden dolayı polimer matrisi içinde dağılımları çok zor olmaktadır. Chen ve arkadaşları bu özelliği yok etmek için ara katmanlardaki katyonları quaternar amonyum veya fosfor katyonlarıyla değiştirmişlerdir [27].

Çelik, 2004 yılında yapmış olduğu çalışmada epoksi kil nanokompozitlerini epoksi olarak atomik olmayan diglisericid-eteri, EDTA ile işleme alarak hazırlamıştır. Nanokompozitlerin dinamik mekanik analizi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Kilin birleşme sonuçlarında, camsı geçiş sıcaklığında kısmen artma ve depolama katsayısında belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Nanokompozitlerin oluşumu geniş açılı X-ışını analizi ile teyit edilmiştir. Nanokompozitlerin yüksek darbe mukavemetinin DGEBA matrisi ile karşılaştırılması ise SEM den elde edilen görüntüler ile açıklanmıştır [28].

Pehlivan ve arkadaşları çalışmalarında polimer nanokompozitlerindeki gelişmeler ile polimer tabaka silikatların hazırlanmasındaki farklı metotlara vurgu yaparak genel bir bakış açısı altında inceleme yapmışlardır. Aynı şekilde diğer ilgili alanlar ayrıca araştırılmıştır. Bu alanlar; PLS nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan polimer çeşitleri, PLS

nanokompozitlerinin morfolojisi, katmanlı silikatların yapı ve özellikleri ve bu kompozitlerin karakterizasyonunda kullanılan en yaygın tekniklerdir [29].

Gültek ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada polistiren ve birkaç organofilik kilin nanokompozitlerini kütle polimerizasyonu tekniğiyle hazırlamışlardır. Sonuç polimerlerine baktıklarında ise ara yapı içerdiğini ve gelişmiş ısıl kararlılık özelliğine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Isıl kararlılık termogravimetrik analiz ve konik kalorimetreyle ölçülmüş ve işlenmemiş polistirene göre eser miktarda kil ilave edilmiştir [30].

Taramalı kuvvet mikroskobu (SFM) sol-jel metoduyla üretilen akrilik polimerle silika nanokompozit yüzeylerinin mikroyapılarının belirlenmesinde başarıyla kullanılmaktadır. Bu çalışmada Fu ve Qutubuddin, nanokompozitlerin yüzeylerinde, mükemmel yassılık ve daldırma kaplamalı katmanlar elde etmişlerdir. Akrilik polimer ve silikatın yüzeyinde etki alanı olan hibritleşme ise SFM ile ortaya çıkmıştır [31].

Pu ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalarında, poli-nanokompozitlerden tanecikleri düzenli dağılımların rastgele dağılımlara göre ve silika tanecikleri içerenlerin diğerlerine göre değişik optik özelliklere sahip olduğunu görmüşlerdir. Bu malzemelerin kullanılabilirliğine, takviye tanecikleri arasında dağılım şekline göre fark olup olmadığına bakarak karar vermişlerdir. İki ayrı çeşit kompozitin, mekanik özellikleri ve dinamik özelliklerini karşılaştırmışlardır. Düzenli dağılım yapan dolgu maddelerinin bu özelliklere çok az bir etki yaptığı görülmüştür ve bu kompozitlerin mekanik davranışlarında anizotropi görülmemiştir [32].

Bu çalışmada Helbert ve Cavaille, 5x300 nm tane boyutundaki selülozik mikro kristalleri buğday samanından elde etmişlerdir. Termoplastik matrislerin takviye elemanı etkisini değerlendirmek için kompozitler selülozik ağırlık oranları %0-30 arasında olacak şekilde, dondurarak kurutma ve sulu süspansiyon içinde erime yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu mikrokristallerin Tg sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda mükemmel takviye etkisi oluşturduğu gözlenmiştir. Ayrıca matrisin termal kararlılığını da iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Bu deneylerin sonucunda ise mükemmel takviye oranının sadece geometri ve takviye malzemesine bağlı olmadığı görülmüştür. Kristallerin etkileşimi, topolojik yerleşimi ve hidrojen bağ durumuna bağlı olduğu gözlenmiştir [33].

Ruckenstein ve Yuant, PBA ve PVVH içeren polimer kompozitlerini iki aşamalı yöntem ile hazırlamışlardır. Nanoboyutta karışmaya, katı halde ulaşmışlardır. İlk adımda, bulanık ve yapışkan haldeki PBA dağılımı, hafif reaksiyon koşullarında, amino benzoik asit varlığında direk polikondenzasyon yöntemi ile elde edilmiştir. İkinci adımda PBA dağılımı DMAC içerisinde bulunan PVVH çözeltisi ile karıştırılmıştır. Sabit termodinamik koşullar altında temiz ve berrak çözelti elde edilmiştir. İnce film döküm tekniği ile hazırlanmıştır. İyi bir

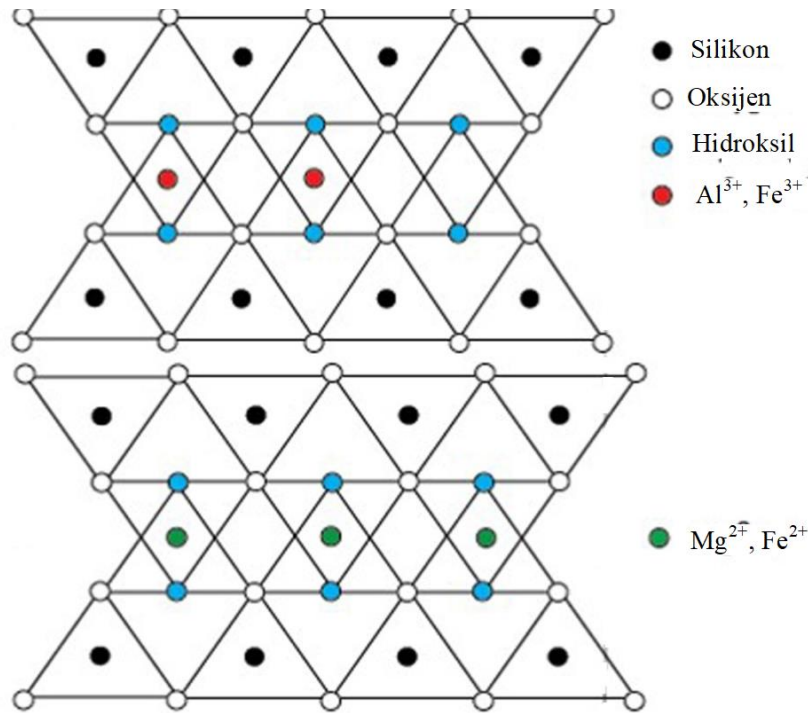
şeffaflık oluşturması için FTIR analizi ile iki polimer arasındaki hidrojen bağlarının varlığını ortaya çıkarmıştır. SEM analizi ise PBA taneciklerinin, 50 ile 70 nm boyutu arasında tekdüze dağıldığını göstermiştir. Kopma ve yırtılma mukavemeti ve young modülü, iki katına çıkmıştır [34].

Frisch ve Mark yapmış oldukları çalışmalarında boşluk ve kanalların içerisinde inorganik malzemeler, zeolitler, ve silika nanotipleri olan polimer zincirleri içinde bulunan nano kompozitler hazırlamayı amaçlamışlardır. Bir diğer amaçları ise geometri kısıtlamalarının sınırlarının zincirler üzerindeki etkisine karar vermektir [35].

Selüloz buharları kopolimer matrislerinde takviye elemanı olarak kullanılır. Eğer su süspansiyon karışımı prosedürü kabul edilirse, erimiş polimer ile karışımından fibril kazanımı olmaktadır. Bu alışmada Hajji ve arkadaşları kompozit filmler hazırlamak için, farklı proses yöntemleri kullanmışlardır. Bu nanokompozitlerin termo mekanik özellikleri, proses koşulları ve parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Proses koşulları ise mekanik özellikler üzerinde büyük etkiye sahiptir. Aynı şekilde takviye elemanının ağırlık yüzdesi azaldıkça kademeli kırılma oranında azalmaktadır. Tg sıcaklığının altında fiziksel özelliklerde de iyi gelişmeler elde edilmiştir. Diğer yanda ise Tg sıcaklığının üzerinde muazzam takviye elemanı etkisi elde edilmiştir. Bu durum sert selüloz ağının varlığıyla ilişkilidir. Bu ağ hidrojen bağıyla bağlıdır. Bu ağın kalitesi, yoğunluk, homojenlik, takviye elemanının şiddeti ve proses koşullarına bağlıdır [36].

### 3. KİL

2 mikrondan küçük tane boyutuna sahip olan, su ile ıslatıldığında plastik hale gelebilen ve ısı altında sertleşen çoğunlukla silikat minerallerinden meydana gelen doğal oluşumlu kayalara kil adı verilir. Killer tarihin ilk çağlarından itibaren en eski hammadde kaynaklarından biri olarak görülmektedir. Kayalarda hava akımının etkisiyle meydana gelen aşınmalardan sonra oluşan killer rüzgar, su gibi faktörlerinde etkisiyle sürüklenerek büyük miktarlarda depolanmışlardır. Bu sürüklenmelerin etkisiyle kil mineralleri dışarıdan gelen maddeleride içine alarak heterojen bir yapı oluştururlar [37].



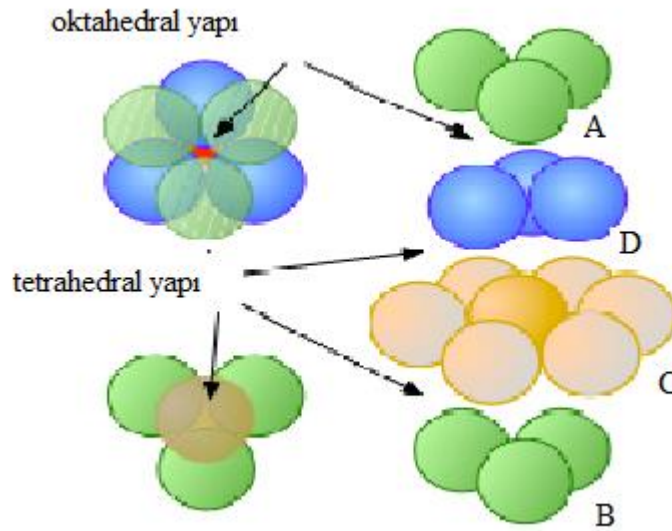
Şekil 3.1. Kilin kristal yapısı [36].

Killer kristal yapıya sahip olup, toprağımsı ve ince taneli yapılardır. Genel formülü  $mAl_2O_3.nSiO_2.pH_2O$  olan kil, bazı durumlarda tek çeşit kil mineralinden oluşurken, bazıları ise birden çok mineral karışımından oluşmaktadır. Kil minerallerinin içinde kuvars, feldspat gibi organik mineraller de bulunmaktadır. Şekil 3.1 de kilin kristal yapısı görülmektedir [38]. Kil mineralleri kimyasal olarak ise sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanırlar. Bazı minerallerde alüminyum yerine demir veya magnezyum bulunmaktadır. Ayrıca birçok kil mineralinin içerisinde suda çözünebilen tuzlar bulunur.

Killer doğada saf şekilde bulunmazlar. Killerin içerisinde yer alan alüminyum silikatlarla birlikte sodyum, demir, kuvars, kalsiyum gibi safsızlık oluşturan mineraller bulunmaktadır. Kil minerallerinin çoğunda suda çözünen tuzlar ve organik bir takım maddeler de bulunur.

Kil mineralleri tabakalı yapıya sahiplerdir. Minerallerin çoğunda ortak olan tetrahedral diziliş ve oktahedral diziliş adında iki temel kristal yapı mevcuttur. Kil mineralleri oluşurken çoğunlukla bu kristallerin değişik biçimlerde üst üste gelir. Bu iki temel kristal yapının bir araya gelmesiyle kil mineralinin birim hücresi oluşur. Tetrahedral ve oktahedral yapılar (1:1), (2:1) gibi oranlarda birleşerek kaolin, montmorillonit gibi yapıları oluşturur [39].

Şekil 3.2’ de görüldüğü gibi tetrahedral yapılarda silisyum atomu merkezde bulunur ve oksijen ve hidroksil iyonları silisyum atomuna eşit uzaklıkta köşelerde yer alır. Köşede bulunan oksijen iyonları silisyum atomlarıyla bağ yaparak yapıyı genişletir ve tetrahedral yapının oluşmasını sağlar. Bu yapının geometrik biçimi düzgündörtüyüzlüdür. Bir diğer temel yapı olan oktahedralde ise merkezde alüminyum iyonları bulunur. Oksijen ve hidroksil iyonları köşelerde yer alır ve düzgünsekizyüzlü yapısını oluşturur [40,41].



Şekil 3.2. Kil minerallerinin tetrahedral ve oktahedral yapısı.

Kil minerallerinin araştırma alanı, fizik, kimya, jeoloji, malzeme bilimleri gibi bir çok disiplini kapsar. Çok eski zamanlardan beri varolmasına rağmen kil biliminin gelişmesi yakın zamanlara dayanır. Günümüz çalışmalarında killer önemli bir yer kaplamaktadır. Bilimsel çalışmalarda killerle ilgili araştırmalar sürekli gelişmektedir. Kil minerallerinin önem arz

etmesinin nedenleri arasında sahip olduğu üstün özellikler gelmektedir. Bunlardan en önemlileri su ile birleştiğinde şişmesi ve plastik hale gelmesidir. Bu özellikleri sayesinde şekillendirme kapasitesi önemli ölçüde artmaktadır. Ayrıca doğal olarak elde edilmesi ve kolay bulunur olması da killeri çok çeşitli alanlarda kullanılabilir ve tercih edilebilir yapan sebeplerdir [42].

Killer başta seramik, petrol, metal ve kâğıt endüstrisi olmak üzere çok çeşitli kullanım alanlarıyla önemli maddelerdir. Ayrıca killer adsorbans, renk giderme aracı, iyon değiştirici ve moleküler elek katalizör olarak da kimyasal işlemlerde sıklıkla kullanılmaktadır [43].

Killer tek tek tane boyutu olarak çok küçüktür. Boyutları 1/16 ile 1/256 nm arasındadır. Bu nedenden dolayı hacim bakımından tabakaların yüzey alanı kilin tanecik boyutuna göre çok büyüktür. Bu durum özgül yüzey olarak adlandırılır [39]. Özgül yüzeylerin büyük olduğu durumlarda taneler arası değme yüzeyi de büyür ve taneler arası olayların oluşma olasılığı da artar. Bu olaylardan en önemlisi su adsorplanmasıdır. Yüzey alanı fazla olduğu için su molekülleri daha rahat bağlanır ve kil minerali daha fazla su emer. Su emme kapasitesi ile kilin mühendislik uygulamaları ve özellikleri büyük oranda değişime uğrar [43].

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında en çok kullanılan kil grubu smektitlerdir. Smektit grubundan ise montmorillonit, hektorit ve saponit en çok tercih edilen tabakalı minerallerdir. Montmorillonit kili kolay elde edilebilirliği, uygun interkalasyon kimyası, yüzey reaktifliği gibi özellikleri nedeniyle en uygun kildir. Montmorillonit kilinin özgül yüzey alanı diğer killerden fazla olduğu için nanokompozit hazırlamada sıklıkla tercih edilir. Bunun nedeni ise hazırlık aşamasında kil minerallerinin küçük tabakalar halinde parçalanmasıdır. Diğer killer ise kolayca tabakalara ayrılamaması nedeniyle polimer nanokompozit reaksiyonlarında tercih edilmezler. Tablo 3.1’ de smektit grubu killerin kimyasal formülleri verilmiştir [42].

**Tablo 3.1.** Smektit grubu kil minerallerinin kimyasal formülleri [42].

Smektitler	Kimyasal Formül
Montmorillonit	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hektorit	$M_x(Al_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponit	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

$M_x$  tek değerlikli katyon

$x_2$  oktahedral tabakada izomorfik yer değiştiren

katyonların derecesi

### 3.1. Killerin Sınıflandırılması

Kil mineralleri diğer minerallere kıyasla çok geniş bir alana sahip olması, içerisinde bulunan malzemelerin çeşitliliği, oluşum şekilleri gibi etkenlerden dolayı birçok şekilde sınıflandırılabilirler. Genellikle bu sınıflandırmalar; mineral özellikleri, yapıları ve kimyasal içeriklerine göredir [41,40,38].

#### 1. Minerolojik özelliklerine göre killer;

- Kaolin Grubu
- Smektit (Montmorillonit) Grubu
- Mika Grubu
- Klorit Grubu
- İllit Grubu
- Attapulgit Grubu

#### 2. Yapılarına göre killer;

- Amorf Grup
- Kristal Grup

#### 3. Kimyasal içeriklerine göre killer;

- Yüksek alüminyum içerikli
- Boksit içerikli
- Silikat içerikli
- Demir içerikli
- Kalsit içerikli
- Karbonat içerikli

#### 4. Fiziksel Sınıflandırma

- Plastik özelliğine göre
- Tane boyutuna göre
- Refrakter özelliğine göre
- Renk özelliğine göre

#### 5. Üretildikleri yatak veya bölgeye göre sınıflandırma

#### 6. Kullanım Alanlarına göre Sınıflandırma

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan killerin de geniş sınıflandırma kriterleri vardır. Bu killer tüketim alanlarına, uygulamalarda kullanılacak test metotlarına göre gruplandırılmıştır.



Bu killerin başlıcaları; kaolinler, bağlama killeri, halloysit grubu, ateş kili ve bentonitlerdir [28].



### 3.1.1. Kaolinler (China Clays)

Genellikle feldspat denilen oluşumların bozunması sonucu kaolinler oluşur. Kaolin killeri diğer killeri gibi değişik oranlarda mika, feldspat, sodyum, kuvars gibi kil minerallerini içerir. Sınıflandırılmaları genellikle kullanım alanlarına göre yapılır. Bunun nedeni kaolinlerin kullanıldıkları bileşenlerde ana malzeme olmasıdır. Bazı durumlarda içerdikleri minerallerin birleşimine göre de sınıflandırılabilirler (Tablo 3.2) [44].

1. Seramik Alanında Kullanılan Kaolinler
2. Dolgu Alanında Kullanılan Kaolinler (Kâğıt, Plastik, Tekstil, Boya, Cam)
3. Diğer Sanayi Dallarında Kullanılan Kaolinler (Çimento, İlaç, Kozmetik, Deri, Yağ)

Kaolinler en çok dolgu ve kağıt sanayinde kullanılmaktadır. Bunu plastik ve seramik sanayi izlemektedir.

**Tablo 3.2.** Kaolin killerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [44].

<b>Kimyasal Özellikler</b>	
SiO <sub>2</sub> (%)	50-54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	43-47
Ateş Zaiyatı (1000 °C)	0,10
<b>Fiziksel Özellikler</b>	
Beyazlık (ISO) (%)	94
Rutubet (%)	1 max.
pH	6,0-7,0
Viskozite (%66 katı) cps	500
Elek bakiyesi 45 mm	0,01 max.
Ortalama Tane Boyutu (mm)	0,6
-2 mm	80 min

### **3.1.2. Bağlama Kili (Ball Clay)**

Bağlama killeri kaolin killерinin bir alt grubudur. Kaolinlerle oluşum evrelerindeki farklılıklardan dolayı ayrılırlar. Bağlama killeri yapısal olarak kaolinlerden daha incedir ve içeriklerinde daha fazla safsızlık bulundurlar. İçerdikleri mineraller kaolinlerden daha fazladır. Ağırlıklı olarak karbonat içeren bağlama killeri bu mineralden dolayı ısı ve renk değişimi özelliği kazanmaktadır. Diğer minerallere göre su emicilikleri ve plastisite özellikleri daha fazladır. Bu özelliklerinden dolayı sıklıkla kullanılırlar [45].

Bağlama killерinin sınıflandırılması ise yine kullanım alanlarına göre yapılmıştır. Bu killерin kullanım alanlarını ise içinde bulunan safsızlıklar belirler. İçerdikleri minerallere bağlı olarak kullanım alanları da şekillenir. En çok seramik sanayinde kullanılırlar. Asbest üretimi, emaye üretiminde de kullanılır [43,45].

### **3.1.3. Halloysit Killeri**

Halloysit türü killер, bağlama kili ve kaolinler gibi aynı şekilde oluşur. Bunları kaolinlerden ayırması oldukça zordur. Tek farkı halloysitlerin oluşum aşamasında daha fazla hidrasyona uğramalarıdır. Bu farkı anlayabilmek için bu killere bir takım fiziksel ve kimyasal bazı testler uygulanmaktadır.

Halloysitte tabaka boşluklarından su girerek tabakalar arası mesafeyi artırır, böylece her bir tabakanın bağı zayıflar. Oktaeder tabakası tetraeder tabakasından küçük olduğundan tabakalar kıvrılır ve borucuklar oluşur [46].

Halloysit killeri de en çok seramik ve porselen sanayinde kullanılır. Hidrasyona uğradığı için petrol ve yağ endüstrisinde katalizör olarakda kullanılmaktadır.

### **3.1.4. Şamot Killeri (Ateş Kili, Fire Clay)**

Ateş killeri genellikle kömür madenlerinde kazı esnasında elde edilirler. Kömür tabakaları üstünde doğal olarak oluşurlar. Diğer killere göre çok az safsızlık bulundurlar. İçerdikleri yüksek alüminyum ile diğer killерden ayrılarak ön plana çıkarlar. Kafes yapısı hatalı bir kaolinittir ve kaolinite göre daha fazla plastikliğe sahiptir [42].

Kendi içlerinde; plastik, flint, semi flint ve nodular flint olarak sınıflandırılırlar. Kullanım alanlarının belirlenmesinde ise bu sınıflandırma rol oynar. Öncelikli olarak plastik özellikli

ateş killeri seramik alanında sıklıkla kullanılır. Flint yapıda olan killeri ise diğer alanlardan kullanılır. Bu alanlar, ikinci kalite plastik malzemeler, refrakter sanayii, sondaj ve dolgudur.

Ateş killerinin kullanım alanlarını belirleyen en önemli parametre kilin plastisite derecesi ve sertliğidir. Plastiklik özelliği refrakter alanında önemlidir [29,24].

### 3.1.5. Bentonitler

Bentonitler montmorillonit grubu kil minerallerindendir. Montmorillonitler karakteristik olarak üç tabakalı yapıya sahiptirler. Bu tabakaların arasına çeşitli organik yapılar ve su girerek kil yapısının genişlemesine neden olurlar. Su ile bir araya geldiğinde oluşan genişlemeye kilin şişmesi denir. Bu özellik killeri için çok önemlidir [19].

Kil tabakalarının arasında bulunan safsızlıklar ve değişebilen iyonlar kil minerallerine değişik karakteristik özellikler kazandırır. Bentonitlerin kullanımı için özelliklerinin değerlendirilmesinde içerdikleri minerallerden ziyade fiziksel özellikleri önemlidir [47].

**Tablo 3.3.** Bentonitin kimyasal bileşimi [47].

Bileşik	%
SiO <sub>2</sub>	57,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,3
CaO	1,02
MgO	0,07
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,97
K <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,89
SO <sub>3</sub>	0,23
Cl	0,05
CrO <sub>3</sub>	0,0007
Diğer bileşikler	13,1

Ticari alanlarda kullanılan bentonitler sülfirik aside karşı reaksiyonlarına göre sınıflandırılır;

- Alkali Bentonit: Asit ile muamelede özelliklerini kaybetmeyen ve kolayca değiştirilen alkali bazları içeren bentonitler.
- Yarı Alkali Bentonit: Yer değiştirelebilen alkali bazlar içerir, asitle muamele edildiğinde orijinal özelliklerini yitirir.
- Toprak Alkali Bentonit: Yer değiştirebilen toprak alkali baz içerir, alkali tuz muamelesi ile alkali bentonit özelliği kazanabilir.
- Yarı Toprak Alkali Bentonit: Asitle muamele edildikten sonra alkali bentonit özelliği kazanmayan bentonittir.

Seramik ve plastik alanında kullanılan bentonitler suya karşı gösterdikleri reaksiyona göre gruplanır.

### **3.1.5.1. Şişme Özelliği Olan Bentonitler**

Bu grupta minerallerinin içerisine 1 ile 15 kat arası su alma özelliği olan bentonitler bulunur. Su ile bir araya geldikleri zaman yüksek kolloid özelliği gösterirler ve hacimce şişerler. Ayrıca yüksek poroziteye sahiptirler ve bu özelliklerinden dolayı çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler [48].

### **3.1.5.2. Şişme Özelliği Olmayan Bentonitler**

Bu gruptaki bentonitler Ca-bentonit olarak adlandırılırlar. Tabakaları arasında Ca iyonları bulunmaktadır. Su ile bir araya geldikleri zaman herhangi bir reaksiyon vermezler. Şişme özellikleri yoktur. Diğer grup bentonitlerle karşılaştırıldığında fiziksel özellikleri neredeyse aynıdır. Asit ile tepkimelerine göre kullanım alanları değişiklik gösterir [49].

### **3.1.6. Yıkama Kili (Fuller's Earth)**

Bu killer montmorillonit grubuna girer. Oluşumları volkanik kökenlidir. Bentonitlerle aynı özelliklere sahiptir. Bentonitlerle en önemli farkları kullanım alanlarıdır. Bu killerin yağ absorplama özellikleri çok yüksek olduğundan yağ endüstrisinde, sondaj ve dolgu sanayinde sıklıkla kullanılırlar [49,50].

### 3.1.7. Diğer Killer (Adi Killer, Şistler)

Adi killer yüzey kısımlarında bulunurlar ve kolay elde edilirler. Herhangi bir ayırıcı fiziksel özellikleri yoktur. Genellikle tuğla ve çimento yapımında kullanılırlar.

Şistler ise genellikle yakın jeolojik evrelerde oluşmuşlardır. Bunların en çok kullanıldığı alanlar ise tuğla imalatı ve çimento sanayidir.

**Tablo 3.4.** Kil minerallerinin katyon değişim özellikleri [50].

	<u>mval/100 gr</u>
Kaolinit	0-15
Halloysit	5-50
İllit	20-50
Montmorillonit	60-150
Klorit	3-40
Vermicullit	100-150

1 val=Bir değerli iyonun 1 molu

Killer, mineralojik özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılmıştır. Bu özelliklerin başında kristal yapıları gelmektedir. Kil minerallerinin kristal yapıları temel ünitelerin oluşturdukları örgü tabakalarının değişik kombinasyonlarla üst üste gelmeleri ile oluşur. Kil mineralleri bu oluşumlara göre de sınıflandırılırlar.

Oluşan tabakalar bir düzgün dörtyüzlü, bir düzgün sekizyüzlü ise 1:1 tabakalı (kaolinit grubu), iki düzgün dörtyüzlü, bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1 tabakalı (smektit, vermikülit, mika), iki düzgün sekizyüzlü, bir düzgün dörtyüzlü ve bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1+1 tabakalı olarak adlandırılır [34].

**Tablo 3.5.** Kil minerallerinin tabaka sayısına göre sınıflandırılması [34].

Tabaka	Grup	Cins
1:1 Tabakalı olanlar	Kaolinit Grubu; a)Eş boyutlu olanlar b)Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit, Halloysit
2:1 Tabakalı olanlar	Smektit Grubu İllit Grubu Vermikülit Grubu	Montmorillonit Bediellit, İllit
2:1+1 Tabakalı olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit Atapulgit Paligorskit

Smektit grubuna ait montmorillonit tipi killer  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  yapısındadır. Yüksek oranda montmorillonit tipi kil minerali içeren ve endüstride bentonit olarak adlandırılan 2:1 tabakalı smektit grubu killer, iki düzgün dörtyüzlü tabaka arasında bir düzgün sekizyüzlü tabakası olan birim hücrelerin üst üste gelmesiyle oluşmaktadır. Al-O-OH alümina yapıda, Al merkezde olmak üzere düzgün bir sekizyüzlü köşelerinde oksijen atomları ve OH grupları vardır.  $SiO_4$  silika yapıda ise, oksijen atomları merkezinde bir Si atomu bulunan bir düzgün dörtyüzlünün dört kösesine yerleşmişlerdir [45].

Alümina ve silika tabakaları arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın tekrarlanan birim tabakalar birbirlerine zayıf Van der Waals kuvveti ile bağlanmıştır. Birim hücrelerin içlerindeki Si ve Al atomları daha az değerlikli atomlarla yer değiştirebilirler.  $Al^{+3}$  yerine  $Fe^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Li^{+2}$  gibi iyonlar veya  $Si^{+4}$  yerine  $Al^{+3}$  iyonunun gelmesi ile yapıların elektriksel dengesi bozulur ve + yük eksikliğinden dolayı yüzeyler negatif yüklü olur. Kenar yüzeyleri ise kırık bağlardan dolayı pozitif yüklüdür. Negatif yükler, çevrelerinde bulunan kationları adsorplarlar. Bu kationlar elektriksel olarak yüksüzleşmeyi sağlarlar ve zayıf elektriksel kuvvetlerle tutunurlar [39].

Adsorplanan bu kationlar ortama eklenen başka kationlarla yer değiştirebilirler. Bu yüzden bunlara değişebilir kationlar denir. En çok görülen değişebilir kationlar  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH^4$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$  ve  $Al^{+3}$  dir.

#### 4. MONTMORİLLONİT

Killer mineralleri, magmatik kütlelerin belirli aşamalar sonucu ayrışmasıyla oluşurlar. Bu ayrışma esnasında mika, kuvars gibi magmatik kütleler feldspat yapısına dönüşür. Feldspat bu yapıların arasında en az kararlı olandır ve dönüşüm kolay gerçekleşir. Feldspatların ayrışma esnasında tepkime verdiği ortamlara göre oluşan mineraller değişmektedir. Alkali oksitlerin ortamdaki uzaklaşması sonucu kaolinit, bazik ortamda bozunması sonrası ise montmorillonit minerali oluşmaktadır [27].

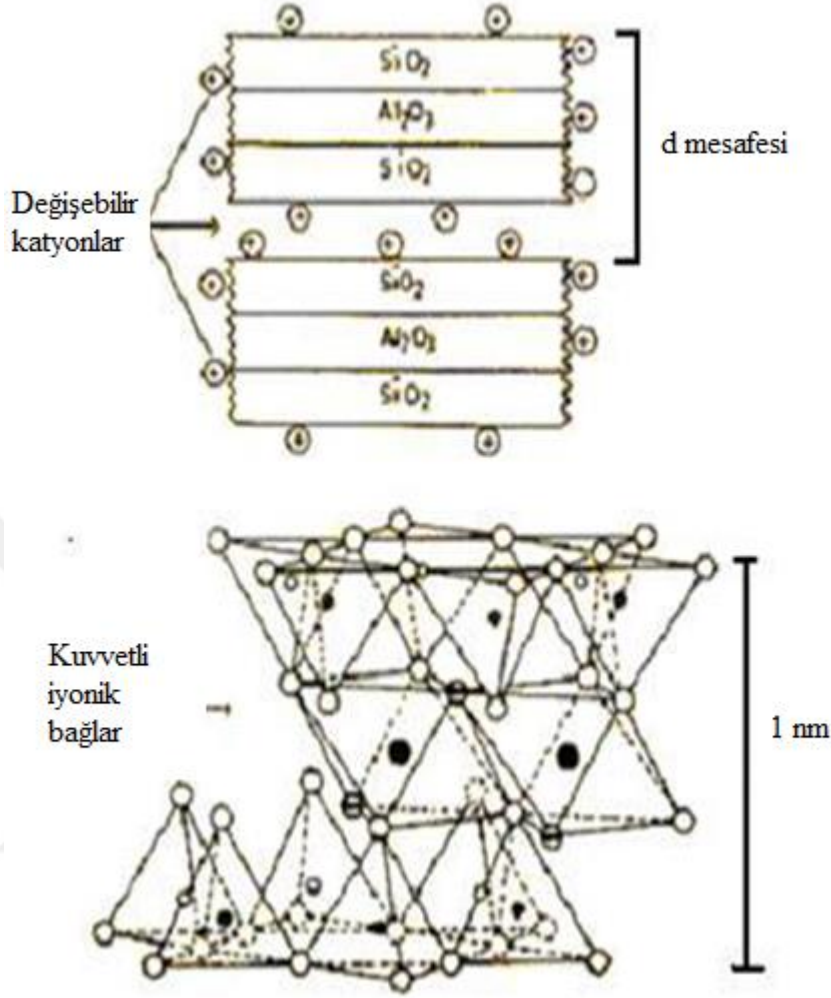
Montmorillonit kili 1847 yılında Fransa'nın Montmorillon bölgesinde bulunmuştur ve adı da bu bölgeden gelmektedir. 1887 yılında ise Fransız bir kimyacı olan Henry Le Chatelier çalışmaları sonucunda Montmorillonitin hidratize olmuş Alümiyum Silikat olduğunu belirtmiştir [26]. Bu tanımlamaların ardından 1933 yılında Almanya'da bilim adamları Montmorillonit kilinin şişebilme özelliğini bulmuşlardır.

Beyaz, sarı, kahverengi ve yeşilimsi renklerde bulunabilen ve smektit grubuna dahil olan montmorillonit kilinin sertlik değeri ortalama 1,4-1,9 (Mohs skalası), kimyasal formülü ise  $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  'dur. Formüldeki  $n\text{H}_2\text{O}$  tabakalar arası hidratları göstermektedir. Formüle göre MMT mineralinin kimyasal bileşiminde teorik olarak en fazla  $\text{SiO}_2$  bulunmaktadır [31].

Montmorillonit kimyasal yapı olarak alümiyum hidrosilikatlardan oluşur. Alümiyum oktahedreleri iki silisyum tabakası arasına girerek üç tabakalı yapıyı oluşturur. Bu tabakaların bir tanesi tanecik adını alırken bunlardan yüzlercesi bir araya gelerek MMT mineralini oluşturur. Görünüm olarak sandviç şeklindedir. Bu tabakaların ayrılması diğer minerallere göre daha kolaydır. Hücrelerin arasında bulunan Van Der Waals bağları diğerlerine göre daha zayıftır [51].

Montmorillonit kilini diğer kil gruplarından ayıran en belirgin özelliği su ile bir araya geldiğinde şişmesidir. Bu şişme özelliği polimerlerin interkalasyonu için çok önemlidir ve bu yüzden MMT minerali polimer kil nanokompozitlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. MMT in tabakalı yapısından dolayı su bu tabakaların arasına adsorplanmaktadır. Bir başka özelliği ise yüksek plastisitedir. Plastiklere yakın davranış göstermesi MMT kilinin endüstriyel uygulamalarda tercih edilebilirliğini arttırmaktadır [49].





**Şekil 4.1.** Montmorillonit kilinin kristal yapısı [52].

Şekil 4.1’ de gösterilen kristal yapıda, geometrik şekli düzgün dört yüzlü olan tetrahedral birim, merkezde silis atomu, köşelerde ise merkez atomdan eşit uzaklıkta oksijen ya da hidroksil iyonlarının yer aldığı birimdir. Her tetrahedral dizilişte dört oksijen atomundan üçü komşu tetrahedral tarafından paylaşılır ve silikat yapıları oluşur. Dördüncü oksijen atomu ise aşağıya veya yukarıya yönelmiş durumdadır. Bir tabakadaki tetrahedrallerin tabanları aynı yöne konumlanır ve üstten bakıldığında hegzagonal bir ağ oluşturacak şekilde bağlı bulunmaktadır [42].

Geometrik şekli düzgün sekiz yüzlü olan oktahedral birim ise merkezde alüminyum iyonları, köşelerde ise oksijen ya da hidroksil iyonlarının yer aldığı birimdir. Oktahedral birimlerin diğer oktahedral birimler ile bir araya gelmesi durumunda alümina tabakaları

oluşur. Silika ve alümina tabakaları arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın birim tabakalar birbirine zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmıştır. Tabakalar arasında ise su molekülü ve pozitif yük noksanlığını karşılayan değişebilir katyonlar bulunmaktadır. Su ve organik moleküller bu birim tabakalar arasına girerek yapının genişlemesine neden olurlar [25].

#### 4.1. Montmorillonitin Kullanım Alanları

Montmorillonit killeri çok çeşitli özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Bu alanlardan bazıları;

- Döküm kalıplarının yapımında döküm kumunun birbirine bağlanmasını sağlamak amacı ile kullanılmaktadır.
- Üretim esnasında çıkan çeşitli gazların gaz geçirgenliğini azaltıcı özelliğinden dolayı ortamdan uzaklaşmasını sağlar.
- Kağıt hamuruna katılırlarsa ince bünyeli dayanıklı ve temiz yüzeyli kağıdın elde edilmesi sağlanır. Bunun için bentonitin topraksız, sabun kayganlığında ve beyaz olması gerekir.
- Muşamba, perde kumaş, kordon gibi malzemenin üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılırlar.
- Seramikçilikte ek hammadde olarak yararlanılarak üretilecek seramik malzemelere plastikte ve mukavemet kazandırır.
- Refrakter killere karıştırılarak refrakter malzeme üretiminde kullanıldıklarında üretim cihazların birkaç on kat dayanım kazandırır. Portland çimentosunu teşkil edecek karışıma % 1 oranında montmorillonit eklendiğinde, üretim çimentosunun mekanik mukavemetinin arttığı ve donma süresinin kısaldığı belirlenmiştir.
- Sondajcılık sektöründe çok önemli bir maddedir. Montmorillonit matkap tarafından parçalanan kaya parçacıklarını sirkülasyon yoluyla yüzeye taşınmasını sağlar. Sondaj sırasında delinen kuyunun cidarında sızdırmaz bir tabaka oluşturarak sondaj suyunun kaçmasını önler. Sondajın durması esnasında jel oluşturarak kırılan parçaların tabana çökerek kuyunun tıkanmasını ve tijlerin sıkışmasını önler.
- Kurşun kalem, renkli kalem, pastel boya, cam macunu, macun tutkal yapımında dolgu veya ara madde olarak kullanılır. Lastik üretiminde de dolgu maddesi olarak kullanılırlar.

- Alçı yapımında donma süresini kısaltıcı madde olarak kullanılır.
- Arıtma tesislerinde geniş şekilde kullanılır.
- Montmorillonit temizleyici özelliğe sahip bir maddedir ve saf hali bir sabunun %50' sine kadar etkilidir. Bundan dolayı sabun ve temizleyici maddelerin yapımında yararlanır.



## 5. POLİMERLER

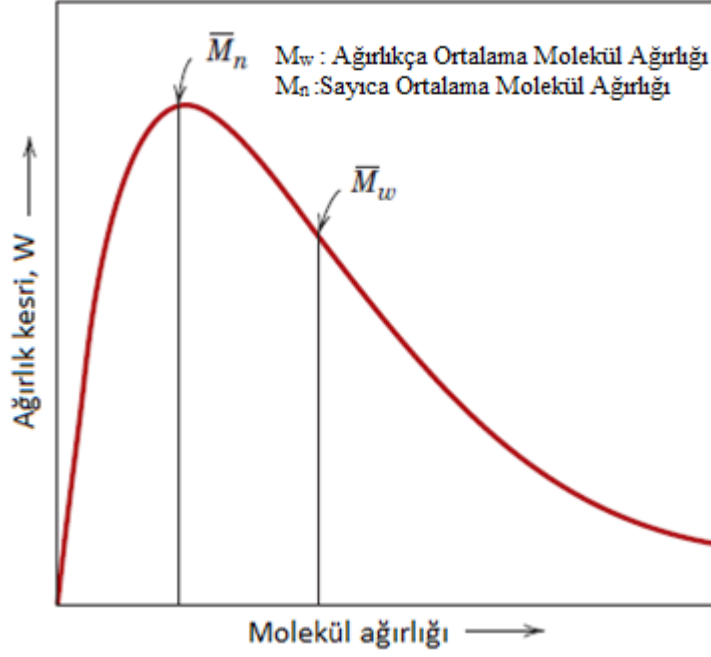
Polimerler kolay şekillenebilen, hafif,düşük maliyetli, mekanik özelliklere sahip ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu özelliklerinden dolayı polimerlerin makina, kimya, tıp, biyokimya gibi birçok alanda ve endüstriyel uygulamalarda önemleri büyüktür.

Polimerler çok eski zamanlardan bu yana insanoglunun yaşamında kullanılan malzemelerdir. Günümüzde de yine birçok alanda çeşitli amaçlarda kullanılmaktadır. Bu alanlardan bazıları boru ve elektrik kabloları üretimi, araba ve uçakların yedek parça üretimidir. Ayrıca polimerik malzemeler, viskoelastik davranış özelliği gösterdiğinden dolayı hem bir viskoz sıvı gibi akma hem de katı gibi rijit davranış sergilemektedir [53].

Malzemeleri temel olarak polimer, metaller ve seramikler olarak sınıflara ayırabiliriz. Bu malzemelerin içerisinde polimerler birçok üstün özellikleriyle diğer iki gruptan öne çıkmaktadır. Polimerlerin geliştirilebilir olması ve günümüzde giderek yaygınlaşan kullanımı nedeniyle tercih edilen malzemelerin başında gelmektedir. Polimerler birçok malzemenin yerine kullanılmaktadır. Günümüzde yapılan çalışmalarda polimerlere istenen birçok özellik kazandırılmaktadır. Böylelikle polimer malzemelerden; plastikler, lifler, köpük malzemeler, kaplamalar, yapıştırıcı gibi çok farklı kullanım alanlarına sahip olan ürünler üretilebilir. Polimerler doğal olarak esnek, kırılğan, camsı veya yumuşak yapıda olabilirler. Bu yapıların meydana gelmesinde polimerlerin kendine has özelliği olan camsı geçiş sıcaklığı rol oynar. Her polimere özgü bu sıcaklık değerinin altında veya üstünde maddeye takviye ilaveleriyle çok değişik fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırılır [54].

Polimerler terim olarak yunanca kökenlidir. Yunan dilinde poli kelime anlamı olarak çok mer ise parça anlamına gelmektedir. Polimerlerin temel yapı taşı ise monomerlerdir. Monomer; polimer zincirlerini oluşturmak üzere bir araya gelerek birbirine kimyasal bağlarla bağlanan küçük yapıtaşlarıdır. Polimerlerin oluşması için monomerlerin girdiği zincirleme reaksiyonlara polimerizasyon denir.

Polimer malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkileyen parametrelerden biri polimerleşme derecesi ve molekül kütesidir [55]. Monomerler polimerleşme reaksiyonuna girmeden farklı fazdayken reaksiyon sonrası faz değiştirebilir. Örneğin; en basit yapıda sentetik polimer olan polietilenin monomeri olan etilen normal koşullar altında gaz halindeyken, polimerleşme reaksiyonu sonrası sıvı halde elde edilir. Polimerlerde molekül kütleleri arttıkça maddeler yapı olarak yumuşak ve mumsu olurken; sert, katı ve istenen özellikte polimerler elde edebilmek için polimerleşme derecelerinin yüksek seviyede olması gereklidir.



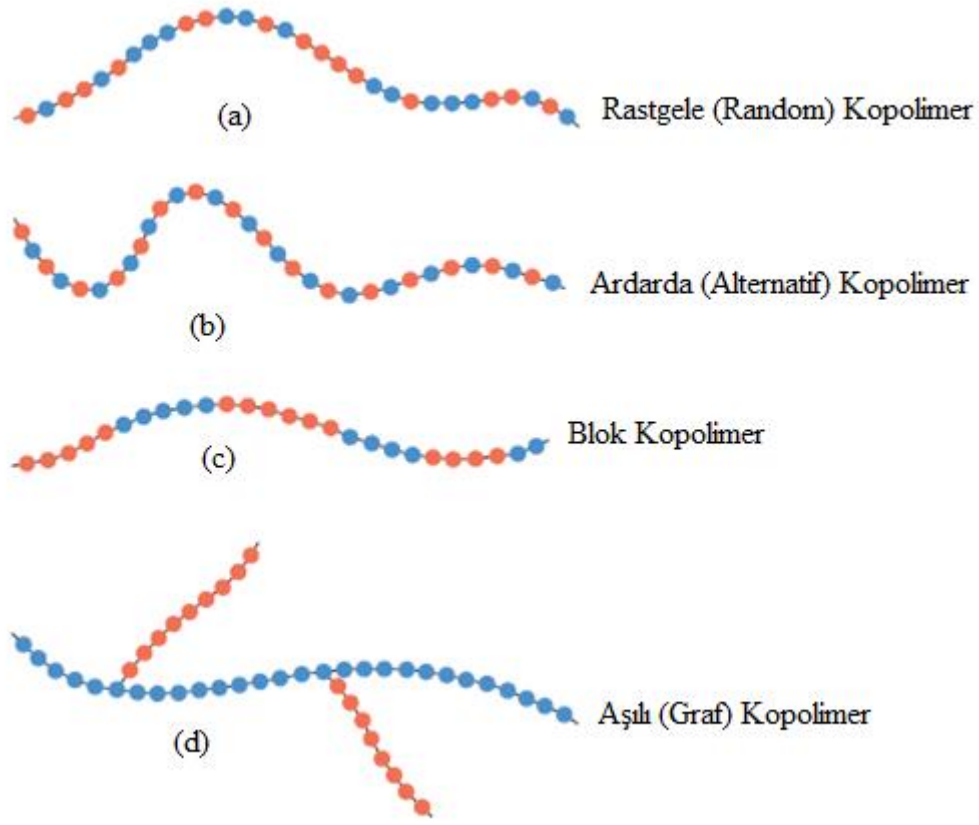
**Şekil 5.1.** Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı.

Polimerler birkaç tane birimin tekrarlanmasıyla oluşan küçük molekül kütleli olanlardan binlerce tekrarlanan birimden oluşan büyük molekül kütleli olanlara kadar çok geniş aralıkta molekül kütlelerine sahiptir. Polimer zincirlerinin çapraz bağlarla birbirine bağlanarak büyük bir kütle haline gelmesi durumunda molekül kütlesi sonsuz olarak alınır ve bunlar polimerik jel olarak adlandırılır [53].

Polimerler doğal veya sentetik şekilde olabilirler. Bazı doğal polimerler ise biyopolimerler olarak adlandırılırlar [43]. Biyopolimerler değişik yapıda birimlerin bir araya gelmesi ile oluşur. Protein, DNA, RNA gibi yapılar doğal polimerlere örnek olarak gösterilebilir. Sentetik polimerler ise doğal polimerlerin dışarıdan aldıkları takviyeler sonucunda modifikasyona uğramalarıyla elde edilir. Örneğin; selüloz doğal polimerinden elde edilen selüloz türevleri yarı sentetik polimerlerdir.

Polimerler homopolimer ve kopolimer olarak iki temel sınıfa ayrılabilir [56,57]. Homopolimerler tek çeşit monomerden oluşan polimer molekülünün tekrar etmesiyle elde edilir. Kopolimerler ise iki veya daha fazla monomerin bir araya gelerek zincir oluşturmasıyla elde edilir.

**Şekil 5.2** de monomerlerin dizilişlerine göre birkaç farklı biçimde oluşan kopolimerler gösterilmektedir.



Şekil 5.2. Monomer dizilişlerine göre oluşan farklı kopolimerler.

Polimerler ısı altında verdikleri davranışlara göre termoplastik ve termoset polimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Termoplastik polimerler yapısal olarak düz, zincirli ve dallanmış şekildedir. Bu polimerler, ısı aldıklarında aralarında çapraz bağ olmadığı için rahatlıkla yumuşayıp şekillendirilebilirler. Bu şekillendirme esnasında sadece ısı aldıkları için polimerlerin yapısında değişiklik olmaz. Polietilen, polistiren, polipropilen termoplastik grubunun en önemli polimerleridir [58]. Termoset polimerler ise termoplastiklerden farklı olarak zincirlerinde çok fazla çapraz bağ bulundururlar. Bu yüzden ısıtıldıkları zaman yumuşamazlar ve şekil almaları çok zordur. Termoset polimerde şekillendirme işlemi tek bir sefer olmaktadır ve ısı altında bozularak şekillerini kaybederler. Bu özellikleri termoplastik polimerlere göre dezavantajdır. Poliüretan, politetrafloroetilen gibi polimerler bu gruba girer. Polimer-kil nanokompozitlerinde ise polimerler en çok tercih edilen ana bileşendir. Matris olarak kullanılan polimerler aşağıdaki gibi özetlenebilir [59].

**Vinil polimerler:** Metil metakrilat gibi yaygın monomerlerden türetilmiş vinil katılmapolimerlerini, metil metakrilat kopolimerlerini, akrilik asit, akrilonitril, stiren, 4-vinilpidin, akrilamid, tetra floroetileni içine almaktadır.

**Kondenzasyon polimerler:** Tabakalı silikatlarla nanokompozit hazırlamada teknolojikolarak önemli birkaç polikondensat kullanılmıştır. Bu polimer grubu, diğerpoliamitler, polikarbonat, etilen oksit kopolimerleri,polibütadien, bütadien kopolimerleri epoksileştirilmiş doğal kauçuk, epoksi polimer reçineleri, fenolik reçineler,poliüretanlar, poliüretan üre, poliimidler, poli, polisülfon, polieterimid vefloropoligibi polimerleri içermektedir.

**Poliolenler:** Polipropilen, polietilen, polietilen oligomerleri, poli(etilen-ko-vinil asetat)gibi kopolimerler, etilen propilen dienmetilen bağlantılı kauçuk ve poli(1-büten) gibipoliolenler kullanılmıştır.

**Özel polimerler:** Yukarıda bahsedilen geleneksel polimerlere ek olarak polipirolobenzeri N-heterosiklik polimerler, poli(vinil karbozol), polianilin, poli(p-fenilen vinilen) gibi poliaromatikler, sıvı kristal polimerler, çok dallanmış polimerler, siyanat ester,Nafion gibi özel polimerler de kullanılmıştır.

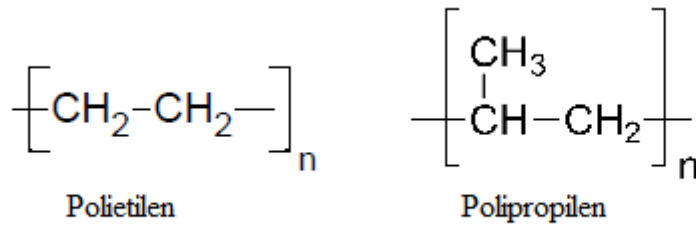
**Biyobozunur polimerler:** Polilaktid, poli(bütülen süksinat), poli(kaprolaktam),doymamış poliester, polihidroksi bütirat, alifatik poliester gibi termoplastik, termoset ve elastomerleri içeren biyobozunur polimer matrislerin çok geniş bir aralığı polimer tabakalı silikat nanokompozitleri hazırlamada kullanılmıştır.

## 5.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

### 5.1.1. Polimerlerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

#### 5.1.1.1. Organik Polimerler

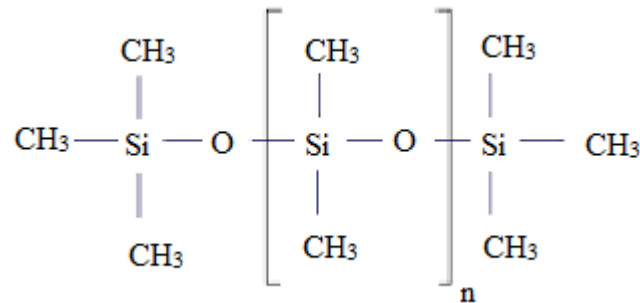
Yapılarında karbon yanında genelde hidrojen atomu bulunmaktadır. Polimerlerin çoğunun ana zincirinin temel bileşeni karbon atomudur. Sentetik ve doğal polimerlerin çok büyük bir kısmı organik polimerlerden oluşmuştur. Polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropilen, doğal kauçuk, proteinler, selüloz gibi polimerleri organik polimerlere örnek olarak verebiliriz. Şekil 5.3. de bazı organik polimerlerin kimyasal yapıları görülmektedir [23].



Şekil 5.3. Bazı organik polimerlerin kimyasal formülü.

#### 5.1.1.2. İnorganik Polimerler

İnorganik polimerler ana zincirlerinde karbon atomu bulundurmeyen polimerlerdir. Bu polimerlerde genellikle karbon atomun yerine fosfor, sülfür, silisyum gibi başka atomlar bulunur. Silikon inorganik polimerle örnek verilebilir [24].



Şekil 5.4. Silikon polimerinin kimyasal yapısı [23].



## 5.1.2. Polimerlerin Bileşiklerin Kaynağına Göre Sınıflandırılması

### 5.1.2.1. Doğal Polimerler

Doğada canlı varlıkların yapılarında oluşan polimerlerdir, dolayısı ile organik yapıgösterirler.

**Kauçuk:** kauçuk en bilinen doğal polimerler arasında yer alır. Doğal kauçuk esnekliği az olan, yapışkan bir maddedir ve çok kullanışlı değildir. Bu maddeye kükürtle ısı verilir ve vulkanizasyon yardımıyla kullanışlı hale gelir. Kauçuğa eklenen kükürt oranına göre yapılan malzemelerde değişmektedir. %40 kükürt oranıyla sert otomobil lastikleri elde edilebilir [25].

**Proteinler:** Yün, saç, tırnak; protein yapısındaki doğal polimerlere örnek olarak verilebilir. Canlılarda ayrıca polimerik yapıda olan karbonhidratlar, deoksiribonükleik asit (DNA), ribonükleik asit (RNA) doğal polimerlere örnektir.

**Selüloz:** Bitki ve ağaçların temel yapısını oluşturan selüloz doğada en bol bulunan polimerlerdir.

### 5.1.2.2. Sentetik Polimerler

Sentetik polimerler endüstride en yaygın olarak kullanılan polimerlerdir. Doğal hammadelerin kimyasal ve fiziksel işlemlerden geçirilmesiyle elde edilir. Son ürün genellikle endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir olan polimerlerdir [30].

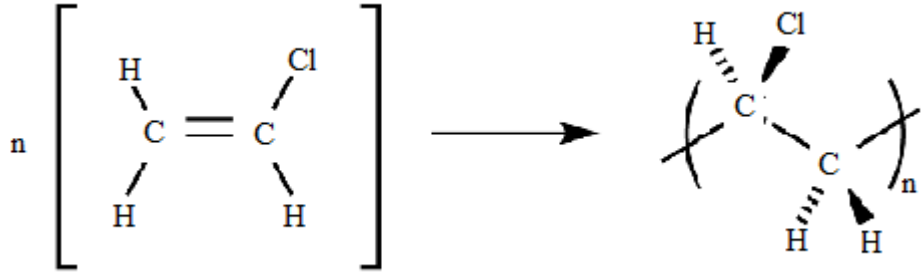
**Polietilen:** Etilen gazının polimerizasyonuyla sentezlenen polietilen en fazla tüketilen ticari polimerdir. Etilen 1000- 3000 atm. basınç altında 250 °C ısıtıldığında yapısındaki pi bağları açılarak reaksiyon oluşur. Yoğunluğu fazla olan polietilen boru yapımında, araba yakıt depolarının yapımında kullanılır.

Düşük yoğunluklu polietilen yumuşak ve esnektir. Yiyecek paketleri, selofan bant, plastik oyuncak yapımında kullanılır.

**Polistiren:** Kırılğan, sert, şeffaf, pahalı olmayan kokusuz, işlenmesi kolay, ucuz bir polimerdir. Stirenin polimerizasyonu ile elde edilir. Plastik oyuncak yapımında, elektrikli ev aletlerinde, mobilya kaplamacılığında, plastik bardak ve tabaklarda, televizyon, buzdolabı gibi elektrikli aletlerin taşınmasında kullanılan köpüklerin yapımında kullanılır.

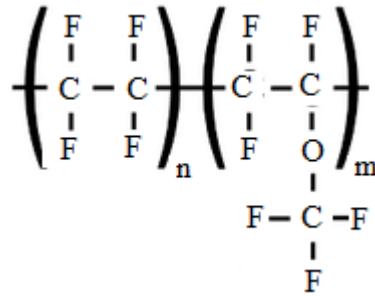
**Polivinilklorür:** Etilendeki bir hidrojen atomunun, Cl atomu ile yer değiştirmesiyle vinil klorür oluşur. Vinil klorürün polimerleşmesiyle polivinilklorür (PVC) oluşur.

PVC, kimyasal direnci iyi olan bir polimerdir. Asit, bazlardan, yağlardan ve tuz çözeltilerinden etkilenmez. PVC her türlü su borularında, hortumlarda, elektrik kablolarında kullanılır. Ayrıca plastik perde, conta, yapışkan film, top, büro gereçleri, priz yapımında kullanılır.



Şekil 5.5. Polivinil klorür (PVC) [63].

**Politetrafloroetilen (Teflon®):** Etilendeki hidrojen atomlarının tamamının, flor atomlarıyla yer değiştirmesi sonucu tetrafloroetilen oluşur. Tetrafloroetilen polimerleşerek politetrafloroetileni meydana getirir, ticari ismi Teflon® dur. Teflon® un yapışmama özelliği vardır. Bu özelliğinden yararlanarak tava ve tencereler yapılır. Mekanik dayanımının zayıf olması dezavantajıdır. Değerli bir polimerdir [53].



Şekil 5.6. Politetrafloroetilen (Teflon®).

### 5.1.2.3. Yarı Sentetik Polimerler

Doğal polimerlerin yapılarının değiştirilmesiyle elde edilen polimerlere yarı- sentetik polimerler denir. Örneğin selülozun nitrolanmasıyla selüloid elde edilmiştir. Polimerler; doğal, yarı sentetik yada sentetik olmasına bakılmaksızın son ürün haline gelirken içlerine çoğu kez boya, dolgu maddeleri, antioksidan vb. gibi katkı maddeleri karıştırılır [57].

### 5.1.3. Polimerlerin Zincir Şekline Göre Sınıflandırılması

#### 5.1.3.1. Düz Zincirli Polimerler

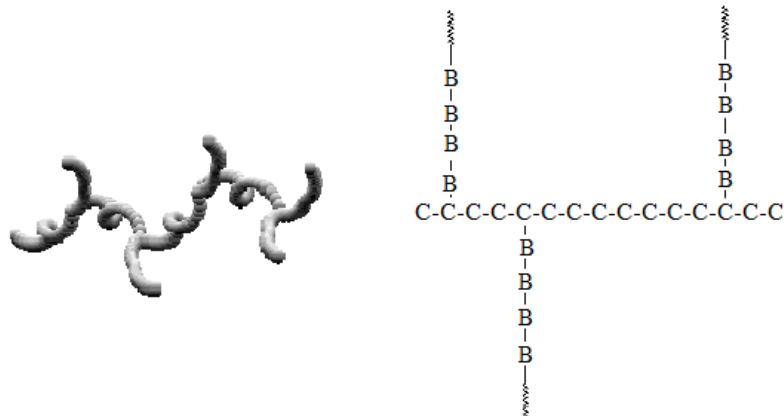
Düz zincirli polimerler, yapısal olarak tek bir düz zincir üzerinde sıralanmıştır. Ana zincire başka zincirler bağlı değildir. Doğrusal yapıdaki bu polimerler uygun çözücülerde çözünür ve eritilip yeniden şekillendirilebilirler. En yaygın kullanılan polimerlerden biri olan poli vinil klorür düz zincirli bir polimerdir [54].



Şekil 5.7. Düz zincirli polimer [53].

#### 5.1.3.2. Dallanmış Polimerler

Dallanmış zincirli polimerler yapısal olarak ana zincirlerine kendi kimyasal yapılarına benzer başka zincirlerin kovalent bağ ile bağlanmasıyla oluşur. Görünüm olarak dal şeklindedir. Dal şeklindeki bu zincirler polimerizasyon sırasında birden fazla ikincil tepkimenin oluşması sonucu meydana gelir. Bu dalların her birinin uzunluğu reaksiyona göre değişerek aynı veya farklı olabilir [49].

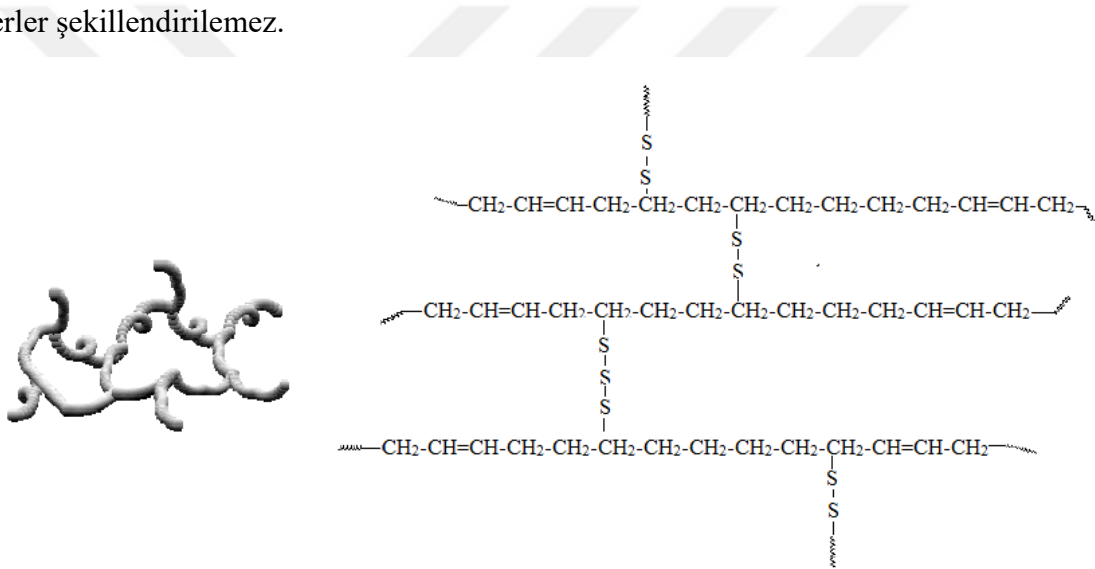


Şekil 5.8. Dallanmış zincirli polimer [49].

### 5.1.3.3. Çapraz Bağlı Polimerler

Çapraz bağlı polimerlerin bağlarında birden fazla ana zincir vardır ve bu zincirler birbirleriyle bağlı olduğundan ağ yapıda bir özellik gösterirler. Değişik uzunluktaki zincir parçaları birbirine kovalent bağlar ile bağlıdır ve bu yüzden tek bir molekül şeklinde davranırlar.

Bu polimerler çapraz bağlarından dolayı çözünmezler, sadece uygun çözücüler eşliğinde bir miktar şişerler. Şişme derecesi çapraz bağların yoğunluğuna bağlıdır. Çapraz bağlar arttıkça polimerin şişme miktarı ters orantılı olarak azalır. Çapraz bağların daha fazla olduğu durumlarda polimerler çözücüyle hiçbir şekilde etkileşime girmez. Bu çapraz bağlardan dolayı polimer zincirleri hareketliliklerini kaybeder. Erime yada akma olmayacağı için bu polimerler şekillendirilemez.



Şekil 5.9. Çapraz bağlı polimer [51].

## 5.2. Polimerlerin Kullanım Alanları

Polimerler endüstride çok yaygın kullanım alanlarına sahiptir. Gerek polimer çeşitliliğinin çok olması, gerek polimerlerin birçok üstün fiziksel özelliklerinin olmasından dolayı çok sık tercih edilirler. Polimerler sanayinin birçok kolundan ev eşyalarına, plastik malzemelere kadar çok geniş bir üretim alanına sahiptirler. Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre elde edilen son ürünleri de değişim göstermektedir. Tablo 5.1’ de bazı polimerler ve elde edilen ürünler gösterilmiştir [60].

**Tablo 5.1.** Polimerlerden elde edilen ürünler [60].

Ürün	Polimer
CD, CD kabı, yalıtkan malzeme	Polikarbonat
Çorap	Pamuk
Tekstil ve kağıt endüstrisi, manyetik bant	Selüloz
Kap ve kutular, oyun ve mutfak eşyaları, paketlenme ve ambalaj filmi	Poliyeten
Şişe, lastik, lif, dikiş ipliği	Poliamid
Elektrik devreleri, yapıştırıcılar, yüzey kaplamaları	Epoksi
Göz lensleri	Poliakrilamidler
Hortumlar	Polibütadien
Mutfak kaplamaları	Melamin-formaldehit
Otomobil lastiği	Stiren-bütadien
Saç spreyleri ve jölesi	Poli (N-Vinilprolidon)
Roket yakıtı bileşeni, izolasyon, köpük ve elastomer	Poliüretan
Yapı malzemeleri, levha ve plaka, lif, dekoratif malzeme	Poliester
Su saati parçaları, vana ve pompa dişlileri	Polieter
Kauçuk, su itici malzeme	Silikon
Soğutma kuleleri, otomobil parçaları, panel	Polivinilklorür

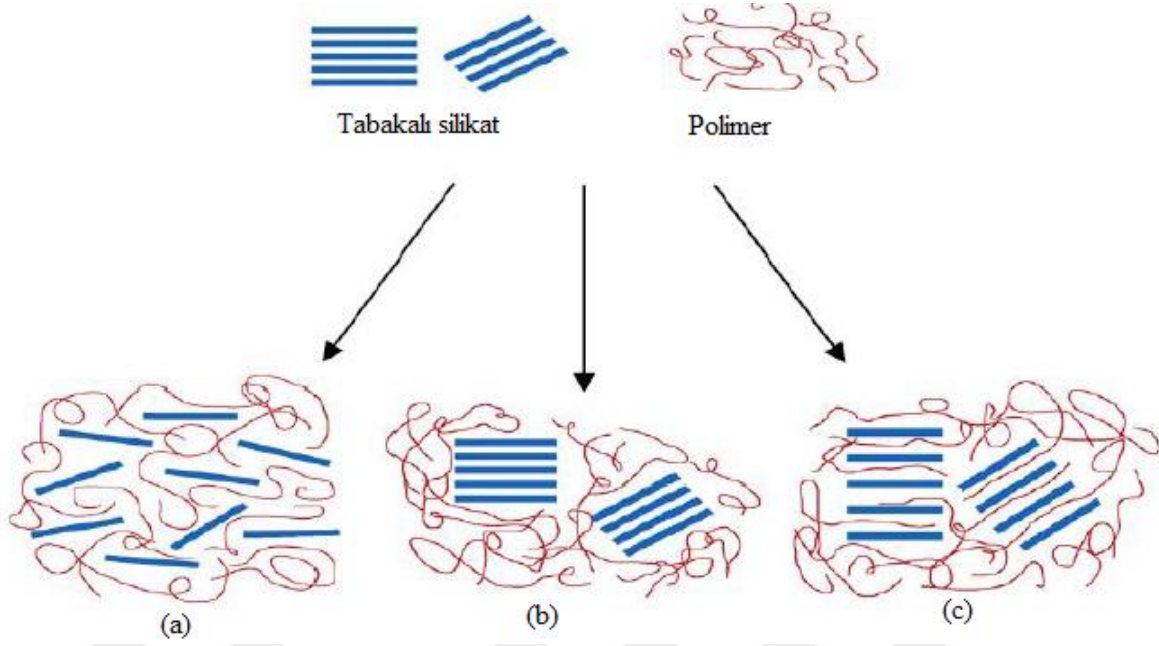
## 6. POLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİ

Polimer nanokompozitleri, polimer içerisinde dağılan nano boyuta sahip tabaka, elyaf, tanecik gibi ikinci bir faz içeren plastik yapılardır.

Polimer kil nanokompozit çalışmaları ilk olarak 1950' li yıllarda başlamıştır. En önemli çalışma ise Toyota araştırma grubunda yapılmıştır [20]. Çalışmaların sonucunda elde edilen yeni malzemelerin diğerlerine göre birçok özellik içerdiğinden bu alanda çalışmalar ivme kazanmaya başlamıştır. Polimer kompozitlerinde kullanılan killer doğal olarak kendiliğinden nano boyuta sahip minerallerdir. Bu minerallerin polimerlere eklenmesi sonucunda polimerlerin özelliklerinin iyileştiği ve istenen özelliklerin daha rahat elde edildiği görülmüştür [21].

Polimer kil nanokompozitlerinde sahip olduğu özellikleri ve kristal yapısından dolayı montmorillonit en çok tercih edilen kil mineralidir. Bu kilin tabakalı yapısından ve yüzey alanından dolayı adsorpsiyon yeteneği ve su alma özelliği daha fazladır. Polimer kil nanokompozitlerinde killerin polimer zincirleri içerisinde dağılarak homojen yapılar oluşturması ile polimerlerin bir çok özelliği istenen yönde gelişebilmektedir [20]. Nanokompozitin iyi sentezlenip sentezlenmediğini anlamak için kilin dağılım yapma şekli, polimerle etkileşimleri çok önemlidir. Kil ve polimerin birbirlerine uyumlu olduğu durumlarda killerin modifikasyonuna gerek kalmadan polimerin hücrelerine girebilir. Polimerler ile kil arasındaki etkileşimi arttırmak için killerde katyon değişimi yapılır. Katyon değişimi yapmak için kili kimyasallarla muamele ederek tabakalar arasındaki katyonların değişimi sağlanır ve elde edilen bu maddeye organokil adı verilir [29].

Killerin polimerler birleşmesinden üç tip kompozit elde edilir [45]. Taktoit tipi kompozitlerde kil partiküllerinin tamamı polimer matrisi içerisinde dağılır ve bu durumda tabaka ayrılması meydana gelmez. İnterkalasyon ve eksfalasyon tipi kompozitlerde kil sadece dolgu görevi yaparak mikro boyutta kompozit oluşturur. Bu iki tip kompozit ideal kompozitlerdir. İnterkalasyon tipi kompozitlerde kil tabakaları arasına çok küçük miktarlarda polimer girer, böylece iç tabaka boşlukları genişler ve çok tabakalı yapılar oluşur. Eksfalasyonda ise kil tabakalı diğer tiplerden farklı olarak tamamen ayrılır ve polimer içerisinde dağılır [30].



**Şekil 6.1.** Tabakalı silikatlar ve polimerler arasındaki etkileşimden açığa çıkan farklı nanokompozit yapıları: (a) Faz ayrımlı mikrokompozit, (b) Sıralı şekilde araya eklenmiş nanokompozit, (c) Pullar halinde dökülmüş.

Polimer malzemeler performanslarını daha da iyileştirmek ve endüstride kullanılabilir hale getirmek için kimyasal, doğal veya sentetik malzemelerle karıştırılırlar. Bu ilave edilen çok az miktarda malzemenin getirdiği iyileşme polimer nanokompozitlerine olan ilginin giderek artmasına neden olmuştur [51].

Nanokompozitler için organik olmayan nanoboyutta malzemeler kullanılır. Bu malzemeler kompozitlerin özelliklerini geliştirmek için mükemmel destek verici takviye elemanlarıdır [35]. Polimerle inorganik yapıların özellikleri birbirlerinden farklıdır. Polimerler düşük yoğunluğa, kuvvetli iletkenliğe ve mekanik dayanımlara sahipken nanopartiküller, sertik değerleri yüksek, ısıl dayanımı olan malzemelerdir. Bu özelliklere bakacak olursak bu iki tip malzemenin birleştirilmesiyle kapsamlı birçok özelliğe sahip malzemelerin elde edilmesi mümkündür [59,60].

Polimer-kil nanokompozitleri, polimer moleküllerinin kil tabakalarının arasında girmesiyle ya da monomerin tabakalar arasında polimerleştirilmesi gibi değişik yöntemlerle elde edilebilir. Elde edilen nanokompozit, saf polimere veya geleneksel kompozitlere göre daha ekonomik, hafif ve esnektir. Bunun yanı sıra daha yüksek kimyasal, termal ve mekanik dayanıma, üstün fizikokimyasal ve optik özelliklere sahiptir. Bu özellikler takviye

elemanlarının polimer özellikleriyle birleşmesiyle elde edilen üstün özellikli malzemelerdir [49].

Kilin polimer matrisi içerisinde dağılım yaptığı yapılar kil tabakalarının aralanma miktarına göre mikrokompozitler ve nanokompozitler olarak iki sınıfa ayrılır. Mikrokompozitlerde kil tabakaları arasındaki mesafede belirgin bir değişim olmaz. Aralanmış tabakalı nanokompozitlerde ise kil tabakalarının arası bir miktar aralanmıştır ve polimerin bir veya birkaç moleküler tabakası bu aralığa girmiş ancak kil tabakalarının silikat düzeni bozulmamıştır [58]. Dağılmış tabakalı nanokompozitlerde ise kilin silikat tabakaları polimer matrisinin içinde tamamen dağılmıştır. Kil konsantrasyonu arttıkça dağılmış tabakalı yapıya ulaşmak zorlaşmaktadır [60].

## **6.1. Nanokompozitlerin Yapıları Ve Özellikleri**

Nanokompozitler son yıllarda fazlasıyla araştırma yapılan bir konudur. Nanokompozitlerin gelişmiş mekanik ve kimyasal özellikleri avantaj sağlamaktadır.

Nanokompozitler polimer yapının içinde partiküllerin nano boyutta dağılımı ile elde edilirler. Killer nanokompozit hazırlanmasında en bilinen nano malzemelerdir. Killerin yanı sıra silika, titan, kalsiyum karbonat gibi malzemelerde nano malzeme olarak kullanılabilirler.

Nanokompozitlerde, nanodolguların boyutları küçük olduğu için polimer içerisindeki konsantrasyonları yüksek olmaktadır. Bundan dolayı takviye etkileri yüksektir.

Nanokompozitlerde, nano dolgular; polimer içinde gazların ve sıvıların geçişi için dolambaçlı bir yol meydana getirir ve bu durumda geçirgenlik özelliği azalır. Bununla birlikte, kimyasal madde ve nem mukavemetini artırarak bariyer özelliklerini iyileştirir.

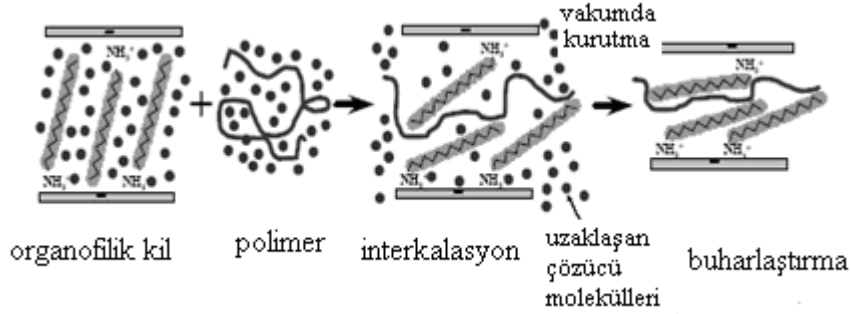
Polimer nanokompozitlerinin aralanmış tabaka yapısı (interkalasyon) ve dağılmış tabaka yapısı (exfolasyon) olmak üzere iki yapı çeşidi vardır [61].

### **6.1.1. Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı**

Aralanmış morfolojik yapıya sahip nanokompozitlerde, polimer zincirleri kil tabakalarının arasına girer ve tabakalar arası mesafeyi genişletir. Elektriksel iletkenlikleri, geçirgenlik katsayılarının düşük olması bu tip nanokompozitlerin en önemli özelliklerindedir. Bu nanokompozitlerin sentezlenmesi polimerlerin direk araya katılmaları ya da monomerlerin tabakalar arasına girerek eş anlı polimerizasyonu ile olmaktadır. Aralanmış yapıdaki



polimer/kil nanokompozitlerinde, kil tabakalarının genişlemesinin yanı sıra proses şartlarına bağlı olarak killerin taktoit halinde parçalandıkları gözlemlenir [49,40].



Şekil 6.2. Aralanmış tabakalı nanokompozit yapı [62].

### 6.1.2. Dağılmış Tabakalı Nanokompozit Yapı

Dağılmış tabakalı nanokompozit yapılarda polimer kil ara yüzey etkileşimleri yüksektir ve kil tabakaları polimer fazı içerisinde maksimum dağılım göstermiştir.

Aynı oranda kil içeren farklı tip polimer/kil nanokompozit bileşimleri için dağılmış yapıdaki nanokompozitlerde görülen iyileşmeler tabakalar arası nanokompozitlere göre daha fazladır. Bu yüzden polimer/kil nanokompozitlerinde dağılmış yapı elde edilmek istenir [41].

Dağılmış tabakalı nanokompozit yapı sentezinde en çok eş anlı polimerizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Dağılmış fazı başarıyla oluşturabilmek için, yüksek mekanik veya kimyasal güç gereklidir [50].

## 6.2. Nanokompozit Sentezi

Her polimer sisteminin kendine has özellik ve gereksinimlere sahip olmasından dolayı nanokompozitlerin hazırlanmasında tek bir yöntemden bahsetmek mümkün değildir. Polimer kil nanokompozitleri hazırlamak için genellikle dört temel yöntem kullanılır.

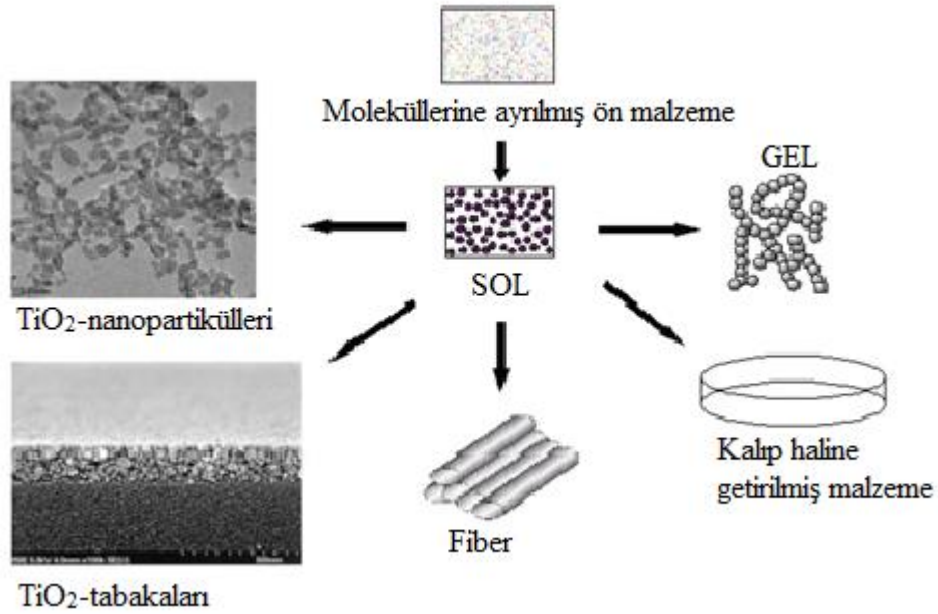
### 6.2.1. Sol-Jel Prosesi

Sol-jel prosesinde ilk adım, kontrollü asit veya baz katalizörüyle koloidal bir süspansiyonun (sol) oluşumudur ve alkol veya diğer hidrolitik olmayan çözücülerde metal alkoksit prekürsörlerinin kısmi kondenzasyonudur. İleri kondenzasyon bileşenlere, pH ve

reaksiyon koşullarına bağlı olarak kolloidal partiküllerin dispersiyonuna veya viskoz bir jel oluşumuna neden olabilir [61]. Yüksek H<sub>2</sub>O/Si oranında bazik katalizörle yüksek kondenzasyon olurken, Düşük H<sub>2</sub>O/Si oranında asit katalizörüyle hidroliz az dallanmış polimer sollar verir.

Silikanın ilk sol-jel sentezi Ebelmen tarafından 1844'te tanımlanır ve cam üzerine sol-jel kaplamanın ilk ticari ürünü 60'lı yılların başında çıkarılır. Sol-jel prosesi günümüzde tozsuz cam ve seramik üretiminde başarıyla kullanılmaktadır.

Sol-jel prosesinin en büyük avantajı son birkaç yılda sentezlenen hibrid organik ve inorganik malzemelerdir. Hibritler organik modifiye silikatlar, organik modifiye seramikler, seramik polimerler veya polimerik seramikler olarak sınıflandırılır [63].



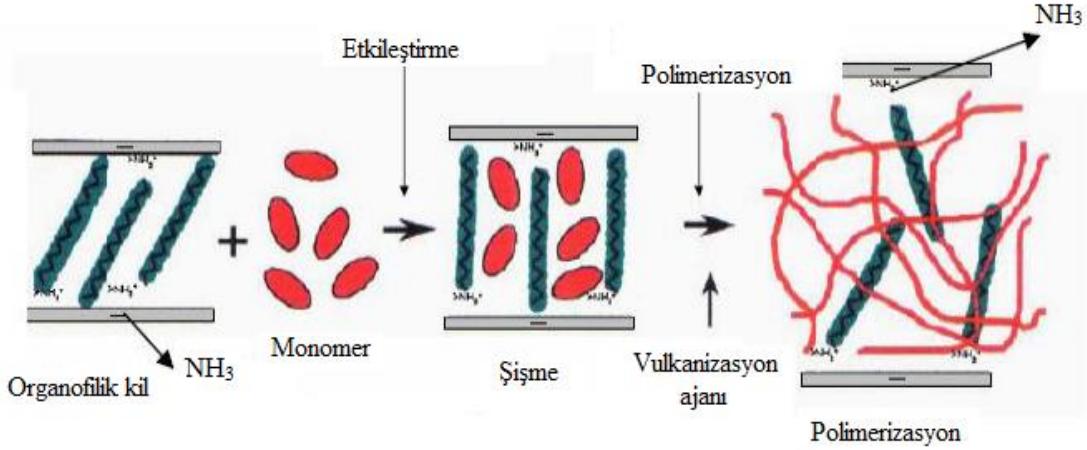
Şekil 6.3. Sol-gel prosesi [63].

Sol-jel prosesi polimerler, seramikler ve malzeme bilimciler için öneme sahip olup bu alanda çalışmalar gün geçtikçe artarak devam etmektedir.

### 6.2.2. Eş -Anlı Polimerizasyon Yöntemi

Bu yöntem nanokompozit hazırlamak için kullanılan ilk yöntemdir. Bu yöntemde kil tabakalarının arasına giren monomerlerin içerisinde kil nanopartikülleri şişirilerek polimerizasyonu meydana getirir. Polimerizasyonun başlaması için tabakalar arası sıcaklık ve

diğer koşulların uygun olması gerekmektedir. Bu koşullar polimerizasyonun başlaması için uygun başlatıcı maddenin eklenmesi, katalizör kullanımı gibi kimyasal bileşenlerdir. Şekil 6.4' de polimerizasyon yönteminin şekli verilmiştir [63].



Şekil 6.4. Eş-anlı polimerizasyon yöntemi [62].

### 6.2.3. Araya Girme Yöntemi

Nanokompozitlerin hazırlanmasında başarı elde etmek için monomerlerin polimerizasyon aşamasının kil minerallerinin tabaka boşluklarında olması gerekir. Bu durumda iç tabaka mesafesi artar ve nanometrik düzeyde homojen dağılımlar elde edilir. Polimer kil nanokompozitlerinin yapılan ilk çalışmasında da araya girme yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen nanokompozitin mekanik özelliklerinde önemli gelişmeler elde edilmiştir [41].

### 6.2.4. Çözücü Metodu

Polimer kil nanokompozitlerini sentezlemek için kullanılan bir diğer yöntem çözücü yöntemidir. Yöntem polimerizasyon yöntemine benzerdir. Nanokompozitleri sentezlemek için polar olan çözücüler kullanılır. İlk olarak kil mineralleri polar bir çözücüde şişirilir [24]. Daha sonra polimer çözücüde çözünerek çözeltiye eklenir ve kil tabakaları arasına katılır. Sentezleme işlemi sonrası solventin vakum altında buharlaşmasıyla kompozit eldesi tamamlanır. Bu metodun asıl avantajı araya katılan nanokompozitlerin düşük polaritede veya hiç polar olmayan polimerler kullanılarak sentezlenebilmesidir. Bununla beraber çok miktarda

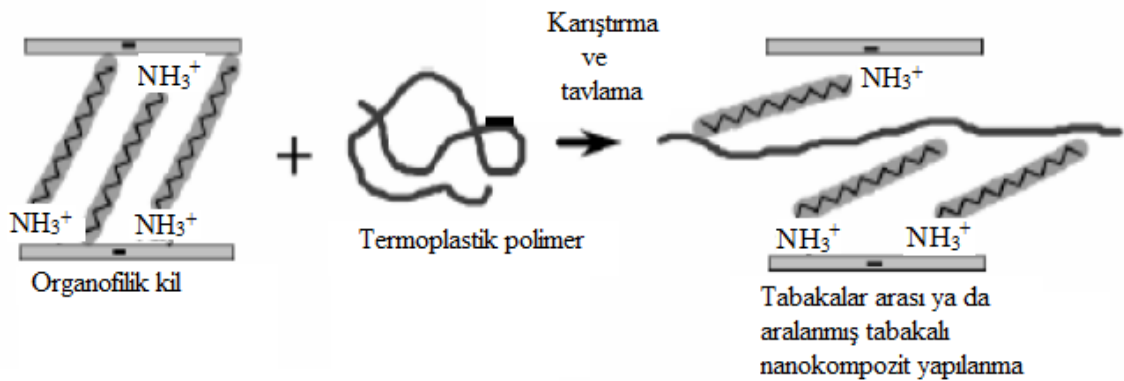
çözücü kullanımıyla doğan problemler nedeniyle endüstride çözücü metodunun kullanımı zordur [53].

### 6.2.5. Eriyik Fazda Polimer Nüfuzu (Melt Intercalation) Metodu

Bu yöntemde polimer zincirlerinde önemli derecede entalpi kaybı meydana gelir. Bu nedenden dolayı araya girme yönteminde en önemli unsur sıcaklığı kademeli olarak azaltmaktır. Nanokompozit sentezi esnasında kil tabakalarının yüzeyi polimer ile uyumluysa polimer tabaka içerisindeki boşluklara yavaş yavaş ilerler ve araya katılarak malzemeyi oluşturur. Oluşan malzeme çok tabakalı sandviç görünümündedir [22].

Bu polimerlerin eriyik halde in situ reaktif işlenmesi yöntemi; çok yönlü olması, güncel polimer işleme teknikleriyle uyumlu olması, kimyasal ve fiziksel arayüzey etkileşimlerinin kontrol edilebilirliği ve çevresel olarak yeşil karakteri nedeniyle çoğunlukla kullanılan proseslerden biridir. Polietilen, polistren gibi popüler termoplastikler kil tabakalarının arasına başarıyla katılmaktadır [20].

Tabaka yüzeyi, seçilen polimer ile yeterli derecede uygun olduğunda, polimer, kil tabakalarını aralanmış tabaka yapılı (intercalated) veya dağılmış tabaka yapılı (exfoliated) nanokompozit şeklinde ayırır. Son yıllarda polimer silikat tabakalı nanokompozitlerin hazırlanmasında çok kullanılan eriyik fazda karıştırma yöntemi bir standart haline gelmiştir. Çözelti içinde gerçekleştirilen yöntemlerde, silikat molekülleri çok miktarda çözücü absorplamaktadır. Şekil 6.5' de eriyik fazda polimer nüfuzu metodu şematik görünümü verilmiştir [59,60].



Şekil 6.5. Eriyik fazda polimer nüfuzu metodu şematik görünümü [54].

Eriyik faz metodunda hiç çözelti kullanılmıyor olması yöntemin endüstriyel uygulamalarını daha çevreci ve daha ekonomik hale getirmektedir. Ayrıca bu yöntemin en önemli avantajlarından biri de sanayide yoğunlukla kullanılmakta olan ekstrüzyon ve enjeksiyon gibi çalışır sistemlere kolayca uygulanabilir olmasıdır.

### **6.3. Polimer- Kil Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu**

Polimer-kil nanokompozitlerinin yapısal karakterizasyonunda en çok kullanılan yöntemler XRD (X-ışını Kırınımı) ve TEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) analizleridir.

XRD analizlerinde katı yüzeye yüksek enerjili X-ışını demetleri gönderilerek bu ışınların kırılma ve dağılma verilerinden X-ışını kırınım desenleri elde edilir. Bu desen sayesinde yapının kristalinitesi ya da tabakalar arasındaki uzaklık hesaplanabilir. Geleneksel kompozitlerde kil tabakaları aralanmadığından tabakalar arasındaki mesafe değişmemektedir. Aralanmış yapılı nanokompozitlerde ise tabakalar arası mesafenin artması sonucu kilin  $d_{001}$  tabakasına ait pik daha düşük kırınım açlarına kaymakta, dağılmış yapılı nanokompozitlerde ise kilin  $d_{001}$  tabakasına ait pik gözlenmemektedir [36][37].

## 7. MATERYAL VE METHOD

### 7.1. Materyal

#### 7.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, erlenmayerler, beherler, damlatma hunileri, soğutucular, ayırma hunileri, huniler, büretler, kılcal borular, geri soğutucular
- Magnetik ve mekanik karıştırıcılar, magnetik balıklar
- Soğutucu olarak su-buz banyosu, buzdolabı
- Sıcaklık ölçümleri için termometreler
- 20 mikronluk elek, bageç, piset
- Su ve yağ banyoları
- Rotary Evaporatör

#### 7.1.2 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan Na-Montmorillonit kili Tokat bölgesinden elde edilmiştir. Kullanılan kimyasallar ise Tablo 7.1' de gösterilmiştir.

**Tablo 7.1.** Deney çalışmalarında kullanılan kimyasalların listesi.

<b>Kimyasal Madde</b>	<b>Formülü</b>	<b>Molekül Kütlesi(g/mol)</b>	<b>Kullanıldığı Yer</b>	<b>Üretici Firma</b>
2-4 dikloro naftol	$C_{10}H_5Cl_2O$	213,06 g/mol	Monomer sentezi	Aldrich
Diklorometan	$CH_2Cl_2$	84,93 g/mol	Monomer sentezi için çözücü	Sigma-Aldrich
Trietilamin	$C_6H_{15}N$	101,19 g/mol	Monomer sentezi	Merck
Metakriloil klorür	$C_4H_5ClO$	104,53 g/mol	Monomer sentezi	Sigma-Aldrich

Etil Alkol	$C_2H_5OH$	46,07g/mol	Polimer yıkama aşamasında	Merck
Benzoil peroksit	$C_{14}H_{10}O_4$	242,23 g/mol	Başlatıcı	Merck
Kloroform	$CHCl_3$	119,38 g/mol	Başlatıcı çözücü	Sigma-Aldrich
Metanol	$CH_3OH$	32,04 g/mol	Başlatıcı saflaştırılmasında	Tekkim
Di metil di-n-oktadesil amonyum klorür	$[CH_3(CH_2)_{17}]_2N(CH_3)_2Cl$	586,51 g/mol	VHAC sentezinde	Alfa Aesar
Dietil eter	$C_4H_{10}O$	74,12 g/mol	VHAC sentezinde	Sigma-Aldrich
Vinil benzil klorür	$C_9H_9Cl$	152,62 g/mol	VHAC sentezinde	Sigma-Aldrich
Etil asetat	$C_4H_8O_2$	88,11 g/mol	VHAC kristallendirmede	Sigma-Aldrich
N,N-Dimetil formamid	$HCON(CH_3)_2$	73,09 g/mol	Polimerizasyon aşamasında monomer çözücüsü	Merck

## 7.2 Deneysel Çalışmalar

### 7.2.1. Na-Montmorillonit Kilin Saflaştırılması

Bu çalışmada, organomodifiye kil ve polimer/kil nanokompozitlerin sentezi için ticari olarak alınan Na-Montmorillonit kili kullanılmıştır. Montmorillonitin kimyasal bileşimi temin edilen firma tarafından;

% 61,28 SiO<sub>2</sub>

% 17,79 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

% 3,01 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

% 4,54 CaO

% 2,10 MgO

% 2,70 Na<sub>2</sub>O

% 1,24 K<sub>2</sub>O

% 0,22 TiO<sub>2</sub>

olarak belirlenmiştir. Na-MMT kilinin saflaştırılma aşamasında 1 gr kil üzerine 25 ml saf su ilave edilmiş ve oda sıcaklığında süspansiyon hale gelmesi için 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu süre sonunda çökeltme meydana gelmiş ve üstte kalan kısım dekantasyon yöntemiyle ayrılıp süzülmüştür. Süzülen Na-MMT kili oda sıcaklığında kurutulup kullanıma hazır hale getirilmiştir. Yapılan bu işlemler sonunda elde edilen Na-MMT yüksek saflıkta ve yaklaşık 1,20 nm tabaka kalınlığındadır.

### 7.2.2. Benzoil Peroksit'in Saflaştırılması

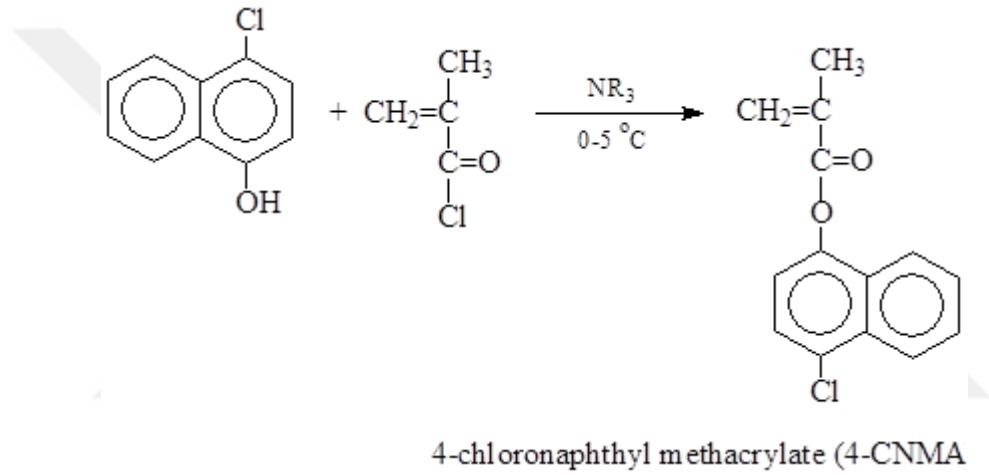
Bu çalışmada benzoil peroksit (Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) reaksiyonlarda başlatıcı olarak kullanılmıştır. Toz formda olan benzoil peroksitleri kristal halde elde etmek için öncelikle yaklaşık 5 gr alınıp 20 ml kloroformda çözülmüştür. Oluşan çözelti süzildükten sonra üzerine metanol ilavesi yapılarak derin dondurucuda benzoil peroksit kristalleri oluşturulmuştur. Yaklaşık 24 saat sonunda oluşan benzoil peroksit kristalleri süzülerek oda sıcaklığında kurutulmuştur.

### 7.2.3. Klor-Naftil Metakrilat Monomerinin Sentezi

%95 saflıkta 0.05 mol (10,653 gr) 4-Klor Naftol tartılarak 100 gr N-N-dimetil formamid çözücüsünde çözülmüştür. Bu çözeltinin üzerine 0.15 mol trietilamin eklendi. Çözelti 250 ml lik bir erlene alınarak içerisine karıştırıcı konuldu. Damlatma hunisine 0.05 mol (5.226 gr) Metakrilolil Klorür eklendi. Daha sonra erlendeki çözelti buz banyosuna



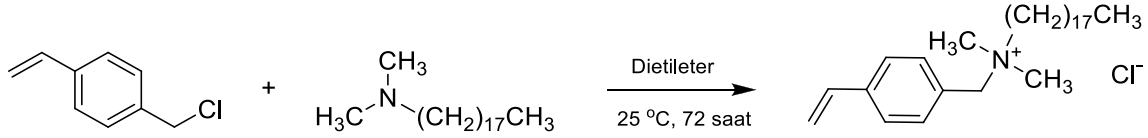
alınarak karıştırma başlatıldı. Damlatma hunisinde bulunan Metakriloil klorür damla damla karışıma eklendi ve 15-20 dakika boyunca buz banyosuna devam edildi. Ekleme esnasında sıcaklık değerleri sabit tutuldu. Bir sonraki adımda çözelti buz banyosundan alınarak oda sıcaklığında 8 saat boyunca karıştırıldı. Bu sürenin sonunda elde edilen karışım süzüldü ve süzülen kısımda olan trietilamin-amonyum tuzu uzaklaştırıldı. Kalan çözelti evaporatörde 45 °C de ayrıştırıldı. Son aşamada elimizde kalan çözeltideki monomerimizi (4-klornaftil metakrilat) elde etmek için çözelti dondurucuya alınarak 24 saat boyunca kristallendirildi. Bu süre sonunda elde edilen kristaller süzülerek alındı ve oda sıcaklığında kurutulularak monomer elde edildi. Bu işlemlerin kimyasal reaksiyonu Şekil 7.1’ de verilmiştir.



Şekil 7.1 CNMA monomerinin sentez reaksiyonu.

#### 7.2.4. Vinilbenzildimetilhekzadesil Amonyum Klorür (VHAC) Sentezi

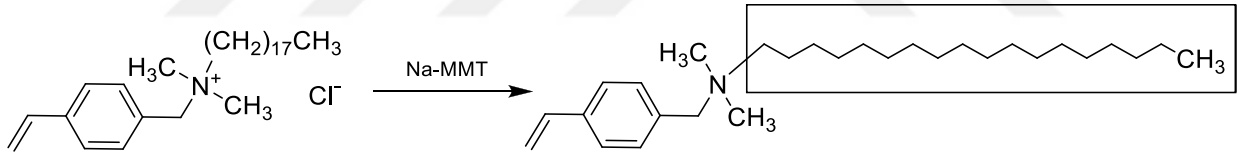
VHAC sentezi için dimetil n-oktadesil amonyum klorürden (0,035 mol) 20,23 gr alarak 150 ml dietil eter ile bir balonda çözüldü. Damlatma hunisine 7 ml vinil benzil klorür alınarak çözelti üzerine damla damla ilave ederek karıştırıldı. Çözelti 72 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Oluşan çökelek süzüldü ve etil asetat ile iki kez yıkandı. Etil asetat ile kristallendirilmek üzere dondurucuya alındı. Oluşan kristaller süzülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Yapılan deneyin kimyasal reaksiyonu Şekil 7.2’ de verilmiştir.



Şekil 7.2. VHAC sentezi.

### 7.2.5. Organo Modifiye Kil (OVHAC) Sentezi

OVHAC sentezi için öncelikle Na-MMT kili yıkandı. Kurutulduktan sonra 1.761 mol (1.900 gr) tartılarak 800 ml ultra saf su bulunan beherde 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Bu süre sonunda başka bir beherde 1.721 gr VHAC tartılıp 100 ml ultra saf suda çözülerek elde edilen homojen kil karışımına damla damla ilave edildi. Çözeltilerdeki katyon değişiminin tamamlanması için karışım 24 saat süresince oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen çökelek süzülerek saf suyla yıkandı. Cl<sup>-</sup> iyonları 0,1 M AgNO<sub>3</sub> ile titrasyon yapılarak test edildi ve çözelti Cl<sup>-</sup> iyonları tükeninceye kadar yıkamaya devam edildi. OVHAC etüvde 24 saat boyunca kurutuldu. Elde edilen kil tabakaları toz haline getirildi. Şekil 7.3' de OVHAC sentezinin kimyasal reaksiyonu verilmiştir.

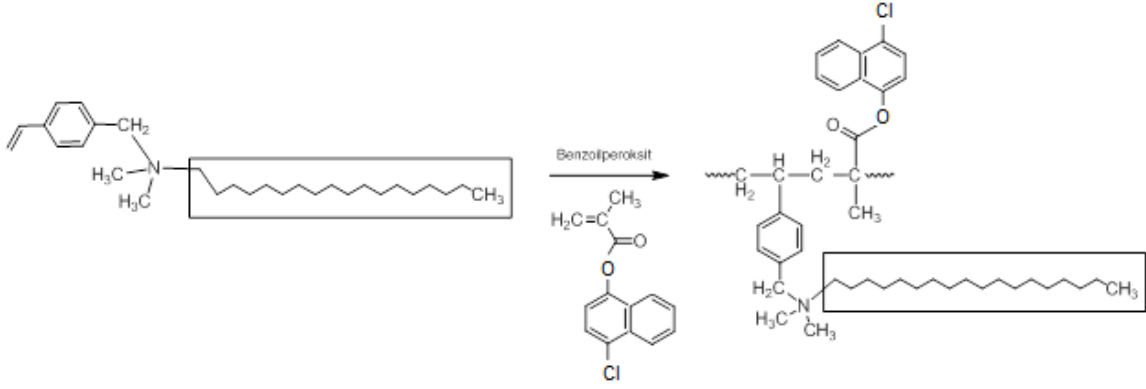


Şekil 7.3. OVHAC sentezi.

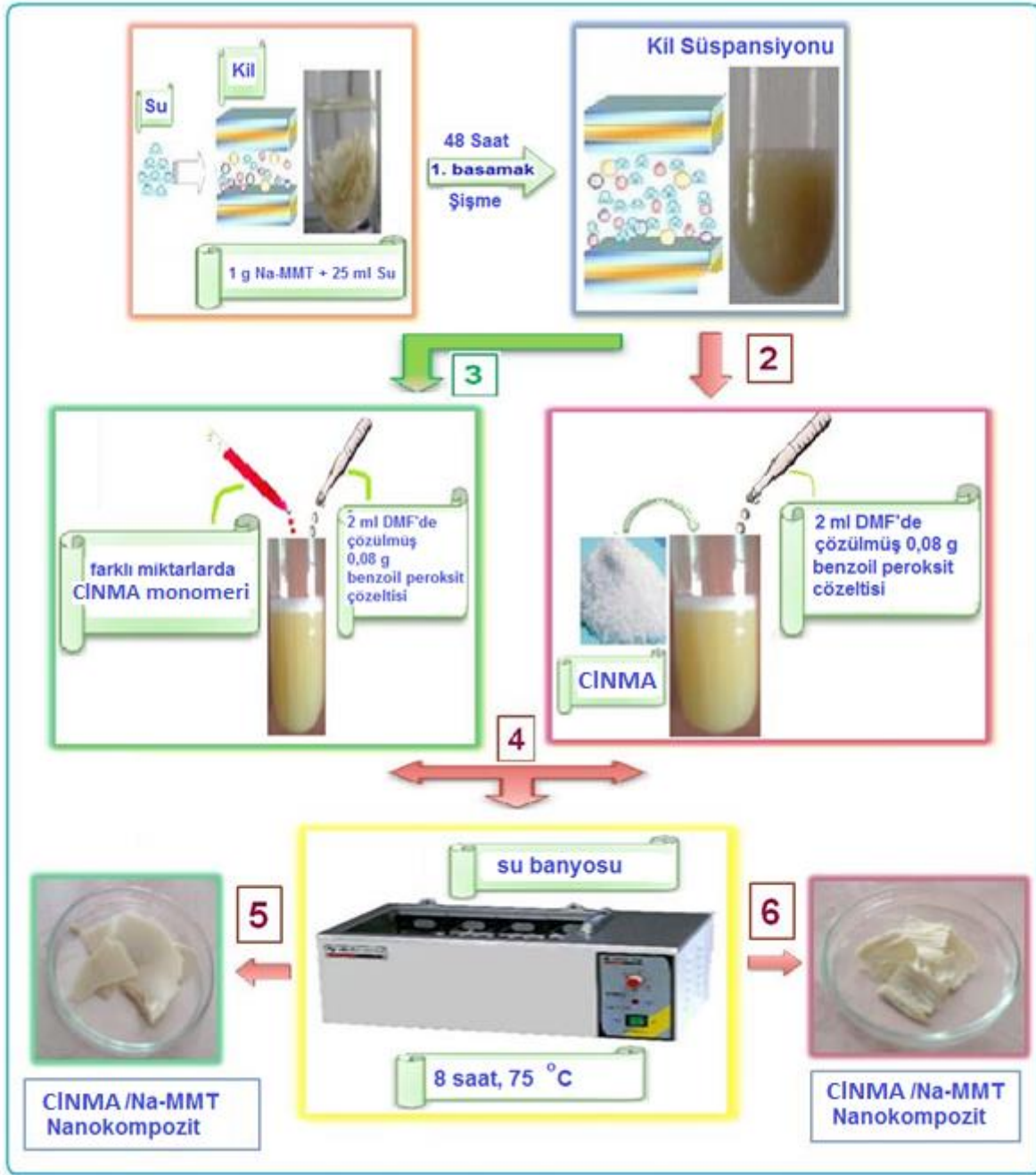
### 7.2.6. 4-Klornaftil metakrilat-OVHAC Nanokompozitlerin Sentezi

4-Klornaftil Metakrilat-kil nanokompozitleri yerinde (in-situ) polimerizasyon metodu ile sentezlendi. Bu amaçla her bir polimerizasyon tüpüne Tablo 7.2'de belirtilen oranlar kadar 4-Klornaftil Metakrilat monomeri alındı ve 6 ml N,N- Dimetil formamid ile çözüldü. Üzerine Tablo 7.2. de belirtilen miktarlar kadar OVHAC organokili eklendi. Kil tabakalarının 4-klornaftil metakrilat tarafından şişebilmesi için karışımlar 1 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Diğer taraftan 0,09 gr benzoil peroksit 6 ml N,N-Dimetil formamid içinde çözüldü. Karıştırıcıda karışmakta olan polimerizasyon tüpü içindeki süspansiyona eklendi. Karışımdan 3 dk süre ile azot gazı geçirildi. Daha sonra tüplerin ağzı sıkıca kapatılarak önceden 75 °C ye ayarlanmış su banyosuna konuldu. 24 saat sonra polimerizasyon

sonlandırıldı. Çökelek süzöldü ve etil alkol ile yıkandı. Etüvde kurutuldu. Yapılan işlemlerin kimyasal reaksiyonu Şekil 7.4' de verilmiştir.



**Şekil 7.4.** 4-klornaftil metakrilat-OVHAC nanokompozitlerinin sentezi reaksiyonu



Şekil 7.5. Nanokompozit sentezinin şematik gösterimi.

**Tablo 7.2.** Monomer ve OVHAC'ın küttelece % oranı

<b>Örnek No</b>	<b>% Klornaftil Metakrilat (Küttelece)</b>	<b>% OVHAC (Küttelece)</b>
-----------------	--	----------------------------

1	77,6	22,4
---	------	------

2	46,0	54,0
---	------	------

3	33,0	67,0
---	------	------

### **7.3. Kullanılan Cihazlar Ve Yöntemler**

#### **7.3.1 NMR analizleri**

Sentezlenen CINMA monomerinin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Varian Gemini 300 MHz NMR spektrofotometresi (Sakarya Üniversitesi) de CDCl<sub>3</sub>’ te çözülerek çekilmiş ve spektrumlarının yorumlanmasında NMR korelasyon tabloları, bazı yardımcı kitap ve çeşitli literatür bilgilerinden faydalanılmıştır.

#### **7.3.2 FTIR Analizi**

Saflaştırılmış kil, polimer ve polimer/kil nanokompozitin FTIR analizleri, örneklerin saf hallerinden katı toz numuneler alınarak, 450–4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında Perkin Elmer Spektrum Two Model FTIR spektrofotometresiyle alınmıştır.

#### **7.3.3 X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD)**

X-ışını kırınımı yöntemi, polimer-kil nanokompozitlerin hassas bir şekilde yapılarını aydınlatmada çok sık kullanılan ve belirsizliği en az olan yöntemlerden biridir.

Toz halindeki Na-MMT’in tabakalar arası uzaklığının belirlenmesinde ve kil tabakalarının polimer içerisinde dağılımıyla oluşturulan nanokompozitlerin yapılarının aydınlatılmasında Rigaku Dmax2200 XRD apparatus model XRD cihazı kullanılmıştır. Dalga boyu 0,178901 nm olan CoK $\alpha$  ışınlarının birinci mertebeden (n=1) saçılma açıları ölçülerek XRD desenleri belirlenmiştir. Her pike karşılık gelen tabakalar arası uzaklık (d001) XRD desenlerindeki piklerin maksimumlarına karşılık gelen  $\theta$  açıları okunarak Bragg denkleminde ( $2d\sin\theta = n\lambda$ ) hesaplanmıştır.

#### **7.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi**

Çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması ve örnekten yansıyan ışınlarla görüntü alınması prensibine dayanmaktadır.

Altın kaplanmış sodyum montmorillonit (Na-MMT) ve hazırlanan nanokompozitlerin yüzey morfolojisi görüntüleri 20 kV’da Leo 440 model(SEM) taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir.

### 7.3.5 Altın Kaplama İşlemi

Sodyum montmorillonit ve polimer/kil nanokompozitlerin taramalı elektron mikroskopunda yapılarının incelenebilmesi için örneklere Emitech K550X altın kaplama cihazı ile 25 mA akımda, 2x2 dk süreyle döndürülerek altın kaplama işlemi yapılmıştır.

### 7.3.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir iğne ucu yardımıyla, yüzeyin yüksek çözünürlükte, üç boyutlu görüntülenmesini sağlar. Görüntüleme, iğne ucunun yüzey ile etkileşiminin incelenmesi sonucunda gerçekleştirilir. Değişik amaçlar için farklı iğne uçları kullanılır. Atomik kuvvet mikroskobu üç farklı teknik ile kullanabilmektedir. Bunlar; iğnenin yüzeye temas ettirilerek uygulandığı temas yöntemi, iğnenin yüzeye temas etmediği temassız yöntem ve iğnenin yüzeye vurularak uygulandığı vurma yöntemidir. Örnek yüzeylerinin görüntülenmesi yanı sıra faz, elektrik iletkenlik ve manyetik farklılıklar da saptanabilmektedir.

İnce film kaplamaların yüzey incelemeleri, organik ve inorganik malzemelerin yüzey incelemeleri, yüzey incelemeleri yüzey düzgünlüğü, faz farklılıkları, elektrik iletkenlik farklılıkları ve manyetik alan yönü farklılıkları konularında yapılabilmektedir.

### 7.3.7 Termal Analiz

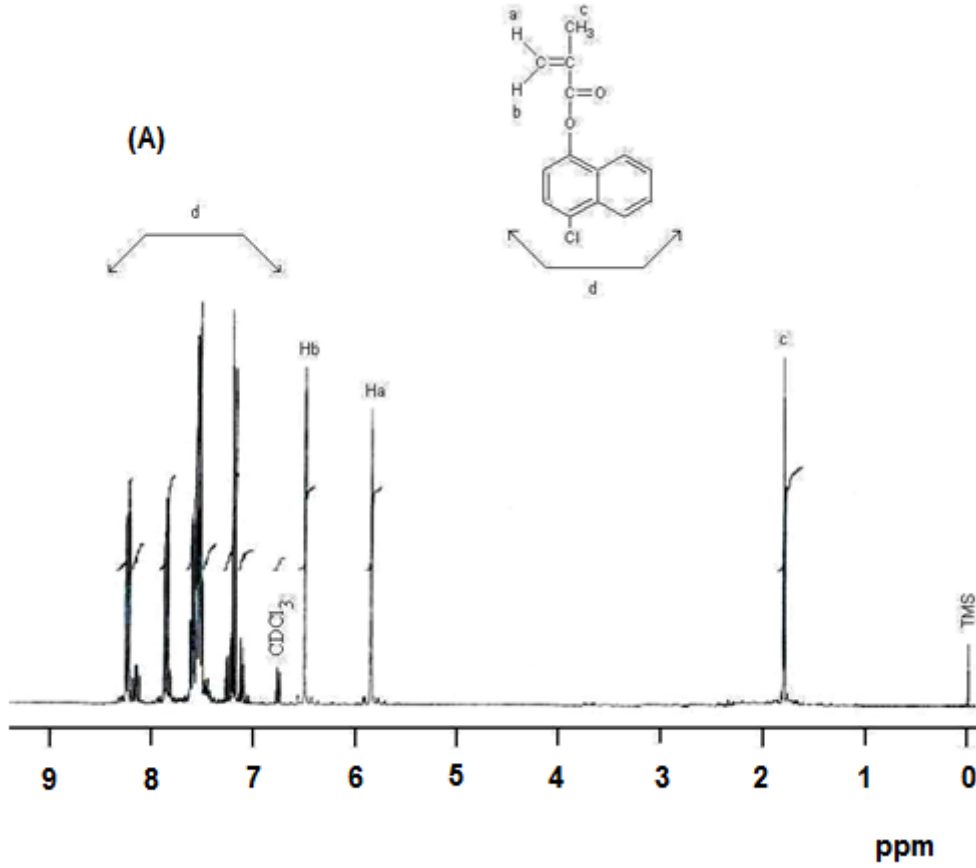
Termogravimetrik analiz (TGA) tekniğinde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa karşı kaydedilmektedir.

Polimer, kil ve polimer/kil nanokompozitlerin termogravimetrik analizi 25-500 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızıyla, 100 ml/dk akış hızındaki azot atmosferinde Hitachi-7000 (Simultaneous DTA-TG Apparatus) model termal analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizde inert madde olarak  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmış ve ölçümler alüminyum hücrelerde yapılmıştır.

## 8. BULGULAR

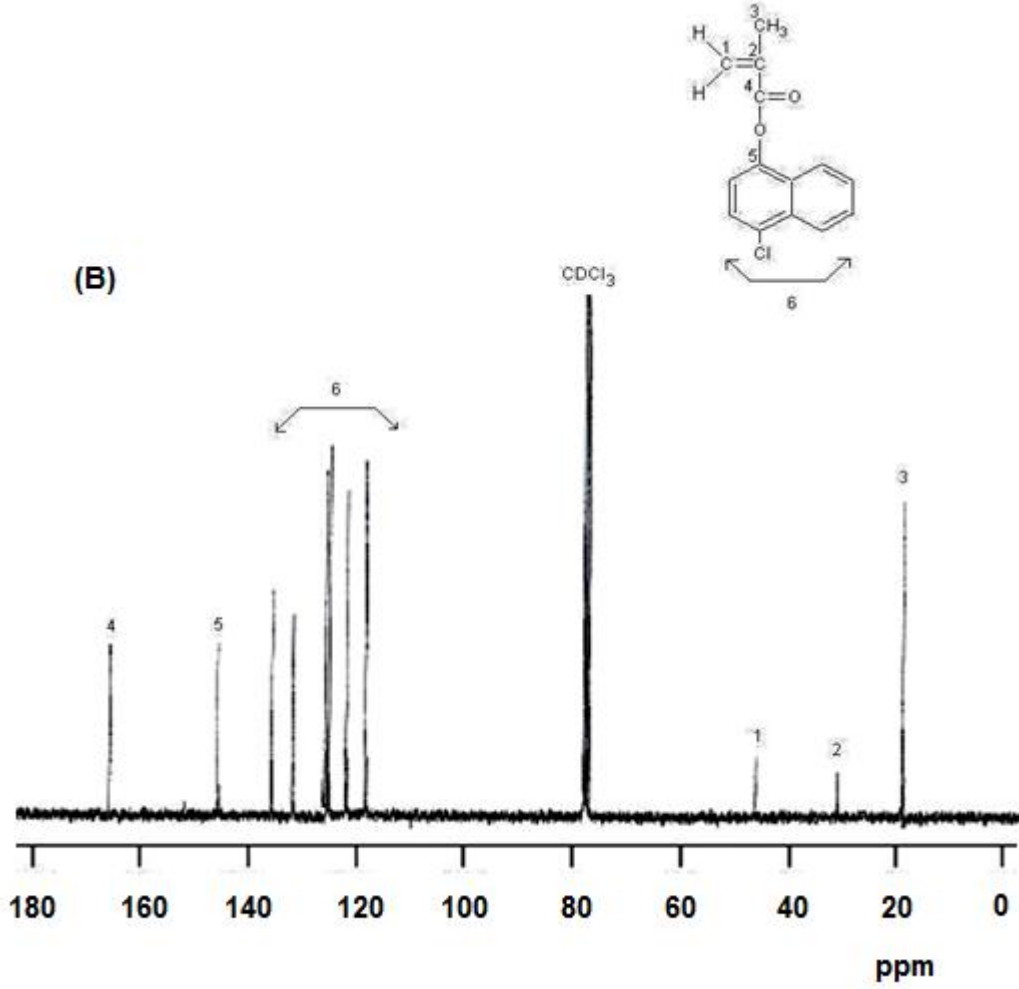
### 8.1. CINMA Monomerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları

CINMA monomerine ait  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları ve moleküllere ait yapı karakterizasyonları Şekil 8.1 ve Şekil 8.2' de verilmiştir.



Şekil 8.1. CINMA monomerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.





Şekil 8.2.CINMA monomerinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.

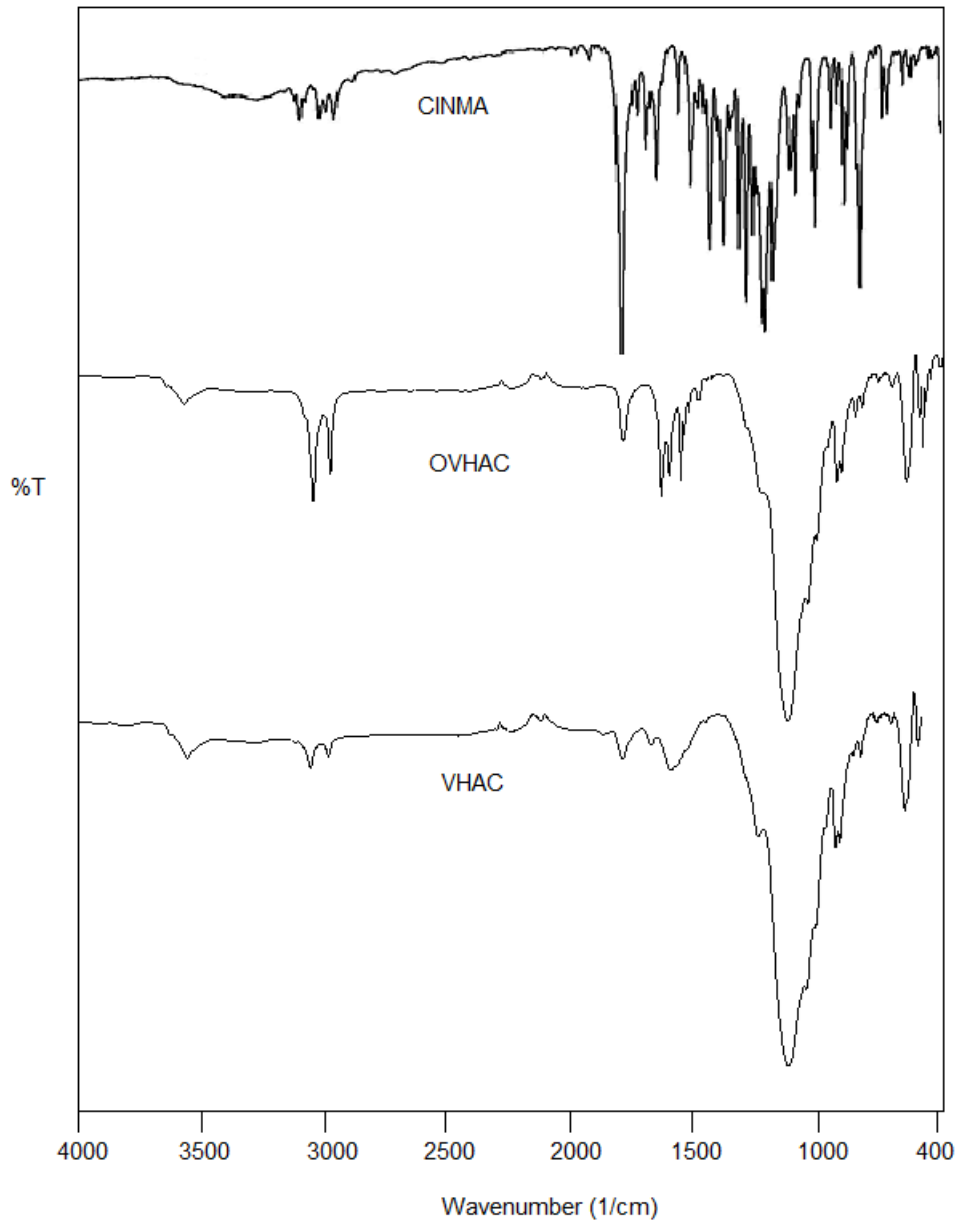
## 8.2. Montmorillonit'in Kimyasal Bileşimi

Doğal montmorillonit saflaştırılmasıyla elde edilen Na-MMT'in kimyasal analiz işlemi sonucunda kil mineralinde bulunan CaO, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, gibi safsızlığa neden olan maddelerin uzaklaştırıldığına kanaat getirilmiştir.

### 8.3. Poli-4-Klor-naftil Metakrilat / OVHAC Nanokompozitinin Karakterizasyonu

#### 8.3.1. CINMA, OVHAC, VHAC Moleküllerinin FTIR Spektrumları

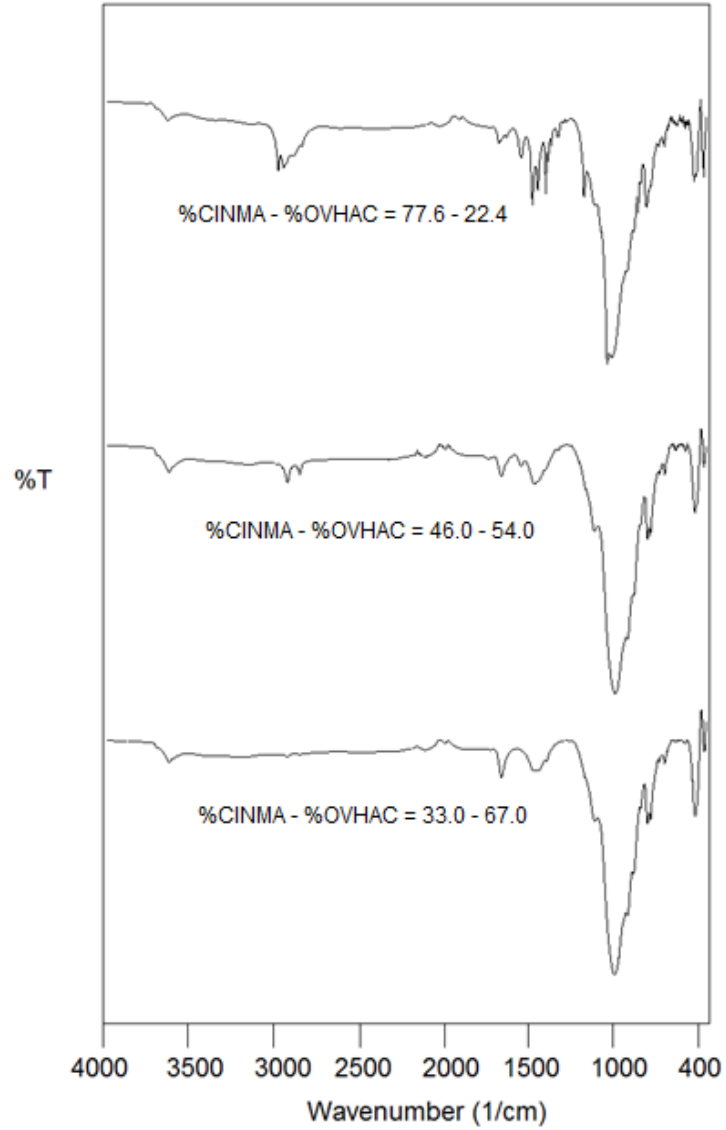
Şekil 8.3’de saf CINMA ve OVHAC ve VHAC moleküllerine ait FTIR spektrumu birlikte görülmektedir. Saf CINMA’ya ait karakteristik pikler, 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H gerilme titreşimleri, 2980-2950  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1735  $\text{cm}^{-1}$  ester karbonili piki, 1600, 1580  $\text{cm}^{-1}$  de aromatik C=C titreşim pikleri; Na-MMT’e ait 1040  $\text{cm}^{-1}$  de (Si-O), 525  $\text{cm}^{-1}$  de (Al-O), 470  $\text{cm}^{-1}$  de (Mg-O), 3460  $\text{cm}^{-1}$  ve 3630  $\text{cm}^{-1}$  de (O-H gerilme) pikleri OVHAC ve VHAC spektrumlarında görülebilmektedir.



Şekil 8.3. CINMA, OVHAC ve VHAC moleküllerinin FTIR spektrumları.

### 8.3.2. CINMA/OVHAC Nanokompozitlerin FTIR Spektrumları

Şekil 8.4’de farklı oranlardaki CINMA/Na-MMT nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları birlikte görülmektedir. CINMA’a ait karakteristik pikler, 3100–3000  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H gerilme titreşim pikleri, 2980-2950  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilme titreşim pikleri, 1735  $\text{cm}^{-1}$  de ester karbonili piki; Na-MMT’e ait 1040  $\text{cm}^{-1}$  de (Si-O), 525  $\text{cm}^{-1}$  de (Al-O), 470  $\text{cm}^{-1}$  de (Mg-O), 3460  $\text{cm}^{-1}$  ve 3630  $\text{cm}^{-1}$  de (O-H gerilme) pikleri görülmektedir

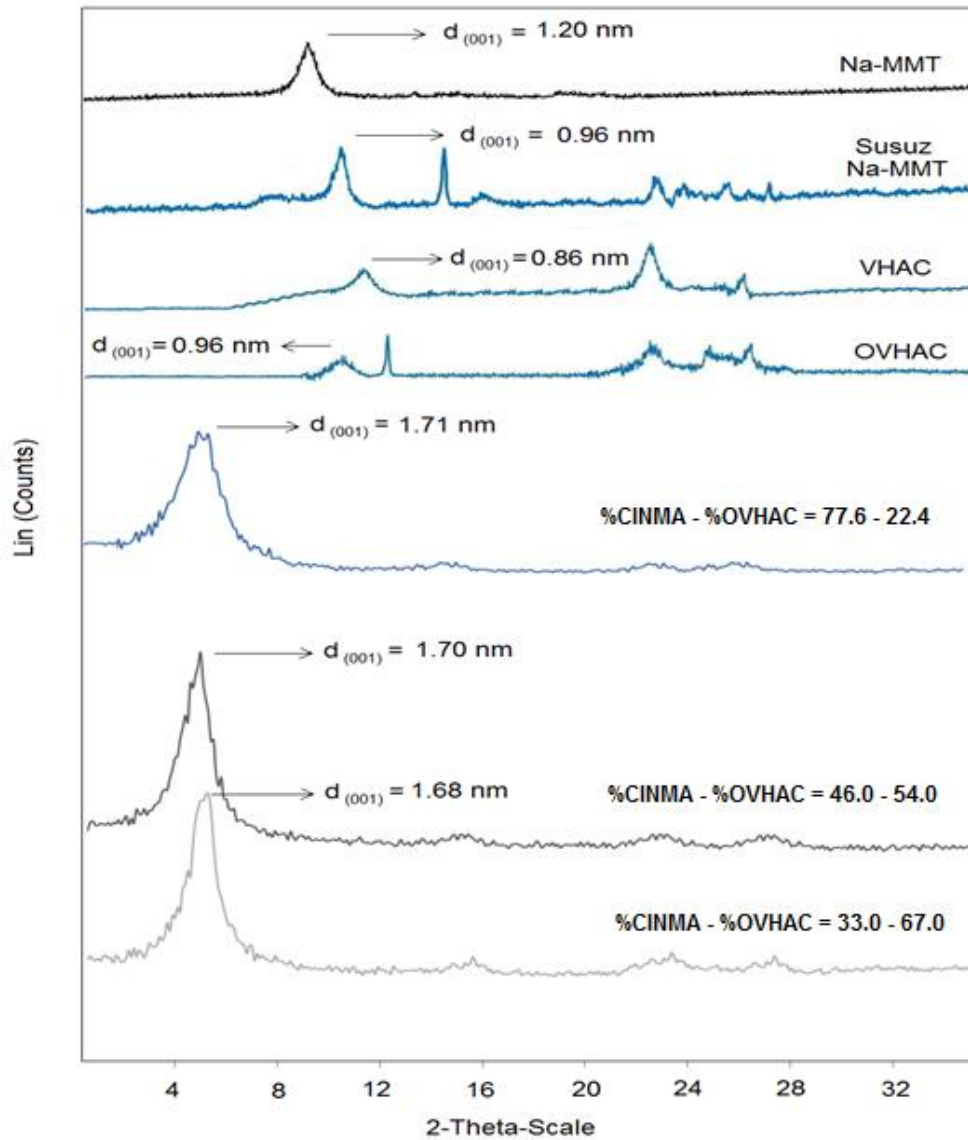


Şekil 8.4. CINMA/Na-MMT nanokompozitlerinin FTIR spektrumları.

### 8.3.3. CINMA/Na-MMT Nanokompozitlerin XRD Desenleri

Doğal bentonitin saflaştırılmasından elde edilen Na-montmorillonit'in XRD deseni Şekil 8.5' de görülmektedir. XRD deseninde  $2\theta^0=8,6^0$ da gözlenen karakteristik pik Na-montmorillonite aittir.

Na-montmorillonit ve nanokompozitlerin tabakalararası uzaklık ( $d_{(001)}$ ) değerleri Bragg denkleminde ( $2d\sin\theta=n\lambda$ ) göre hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar tablo 4.1' de verilmiştir.



Şekil 8.5. Na-MMT, susuz Na-MMT, VHAC, OVHAC ve farklı bileşimlerdeki CINMA/Na-MMT nanokompozitlerin XRD desenleri.

**Tablo 8.1.** Na-MMT ve CINMA/Na-MMT nanokompozitlerinin  $d_{001}$  değerleri ve yapıları.

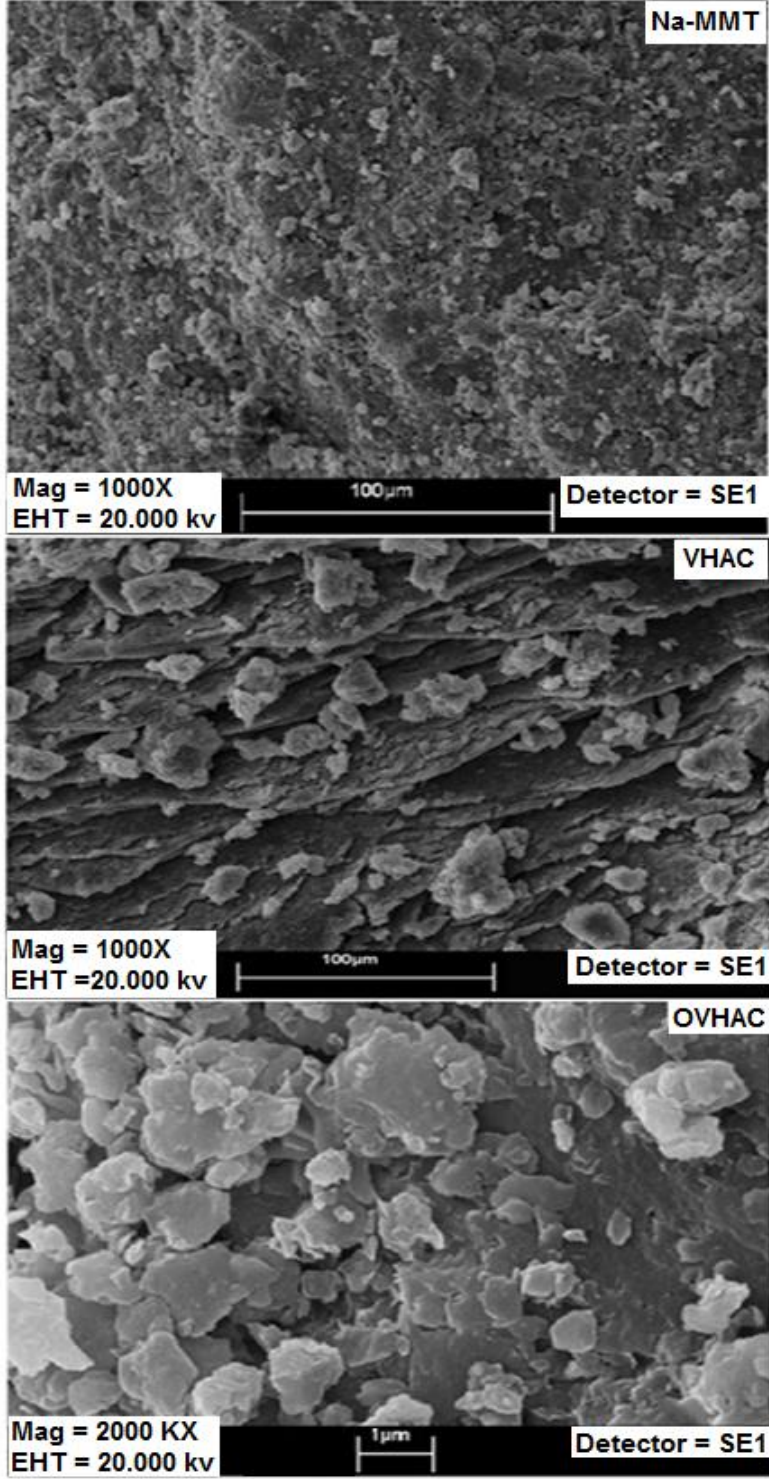
Örnek No	$2\theta$ (°)	$d_{001}$ (nm)	Yapı
Na-MMT	8,6	1,20	-
Susuz Na-MMT	10,8	0,96	-
VHAC	11,8	0,86	-
OVHAC	10,7	0,96	-
CINMA/Na-MMT : 77,6 – 22,4	5,23	1,71	İnterkelat
CINMA/Na-MMT: 46,0 – 54,0	5,26	1,70	İnterkelat
CINMA/Na-MMT : 33,0 – 67,0	5,32	1,68	İnterkelat

Şekil 8.5 ve Tablo 8.1’den Na-montmorillonit’in tabakalar arası uzaklığının ( $d_{001}$ ) 1,2 nm olduğu ve polimerizasyondan sonra bu uzaklığın arttığı ve  $2\theta^\circ = 8,6^\circ$ ’daki karakteristik kil pikinin kaybolduğu gözlenmiştir.

Yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerin interkelat yapıda olduğu görülmektedir. Na-MMT kilinin dış yüzeyleri negatif yüklüdür ve 4-klornaftil metakrilat (CINMA) monomerinin yapısında da negatif yük yoğunluğu fazla olduğundan dolayı CINMA monomeri negatif yük yoğunluğunun artması sebebiyle monomer-monomer etkileşimleri, monomer-kil etkileşimlerinden daha etkili olduğu için kil tabakaları kümeleşmekte ve interkelat yapılar oluşmaktadır.

#### **8.3.4. Na-MMT, VHAC ve OVHAC Moleküllerinin SEM Görüntüleri**

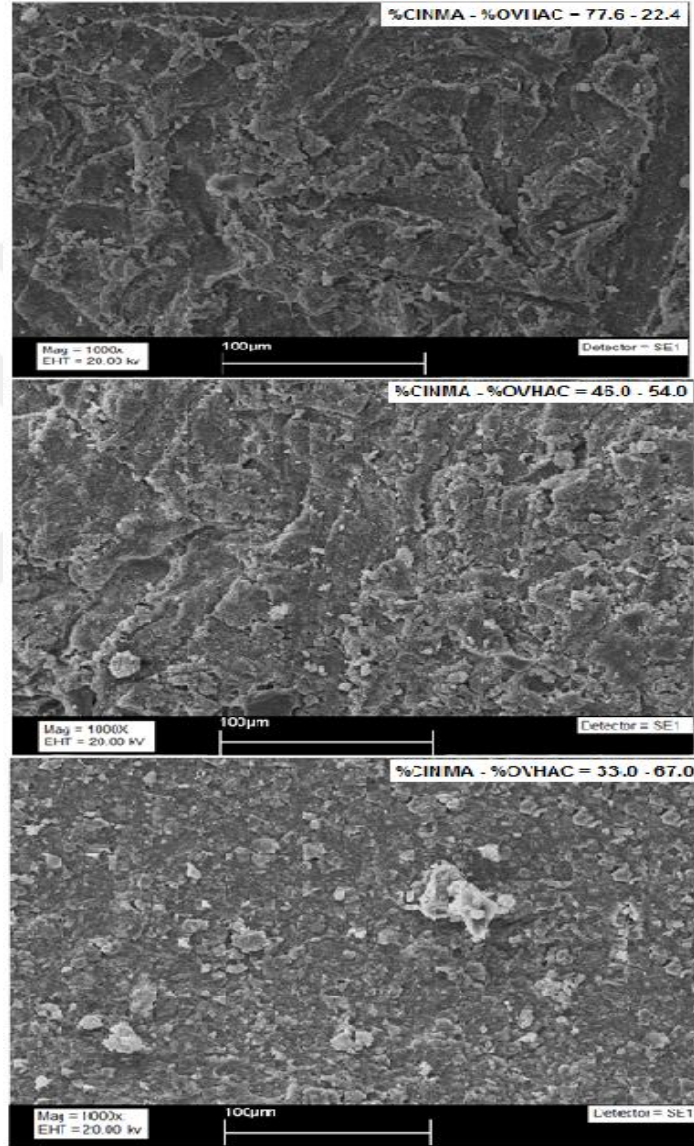
Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) polimer/kil nanokompozitlerin karakterizasyonu için oldukça faydalı bir tekniktir. Şekil 8.6’ da sırasıyla Na-MMT, VHAC ve OVHAC moleküllerinin çeşitli büyütmelerdeki SEM fotoğrafları görülmektedir. Organokil oluşumundan sonra molekülün morfolojisinin önemli derecede değiştiği görülmektedir



Şekil 8.6. Na-MMT, VHAC ve OVHAC moleküllerinin çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

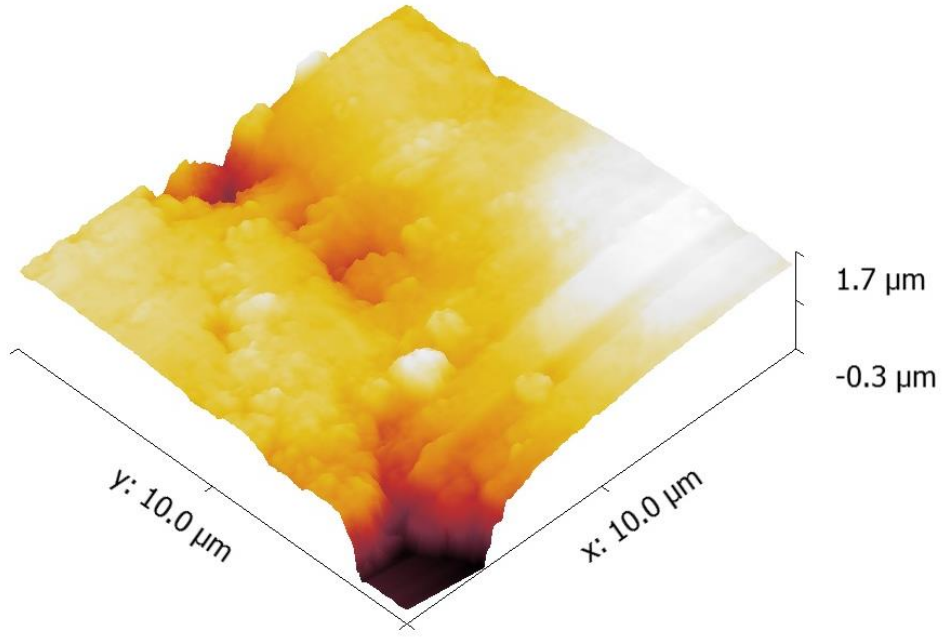
### 8.3.5. CINMA/OVHAC Nanokompozitlerin SEM Görüntüleri

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) polimer/kil nanokompozitlerin karakterizasyonu için oldukça faydalı bir tekniktir. Şekil 8.7 farklı bileşimlerdeki CINMA/Na- MMT nanokompozitinin çeşitli büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları görülmektedir. Polimerizasyondan sonra nanokompozit morfolojisinin önemli derecede değiştiği ve CINMA'nın kümeleşen kil tabakaları arasında polimerleştiği görülmektedir.

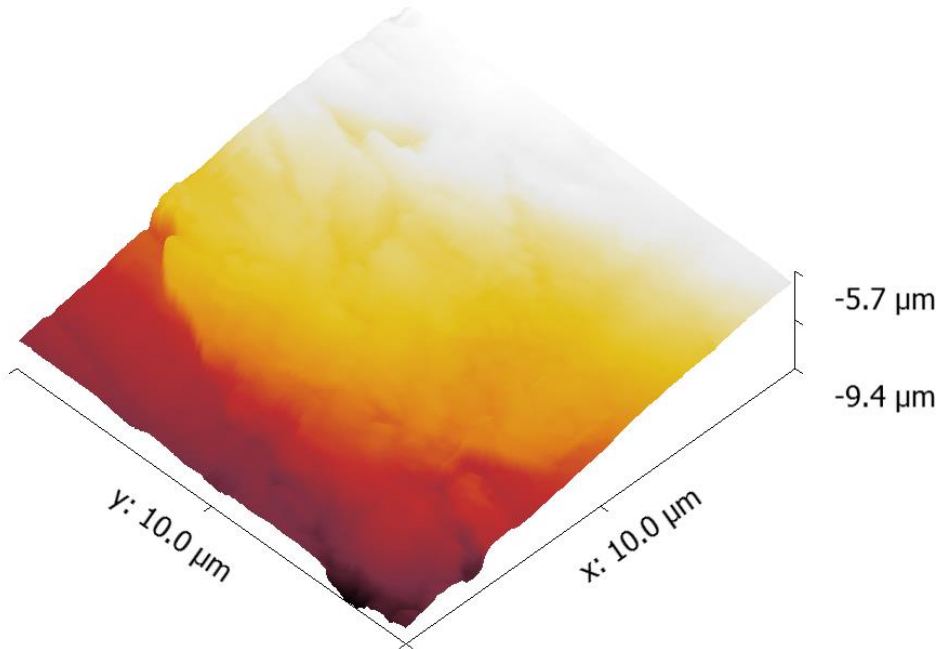


Şekil 8.7 Farklı bileşimlerdeki TMAAm/Na-MMT nanokompozitlerinin çeşitli büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.

### 8.3.6. CINMA/OVHAC Nanokompozitlerin AFM Görüntüleri

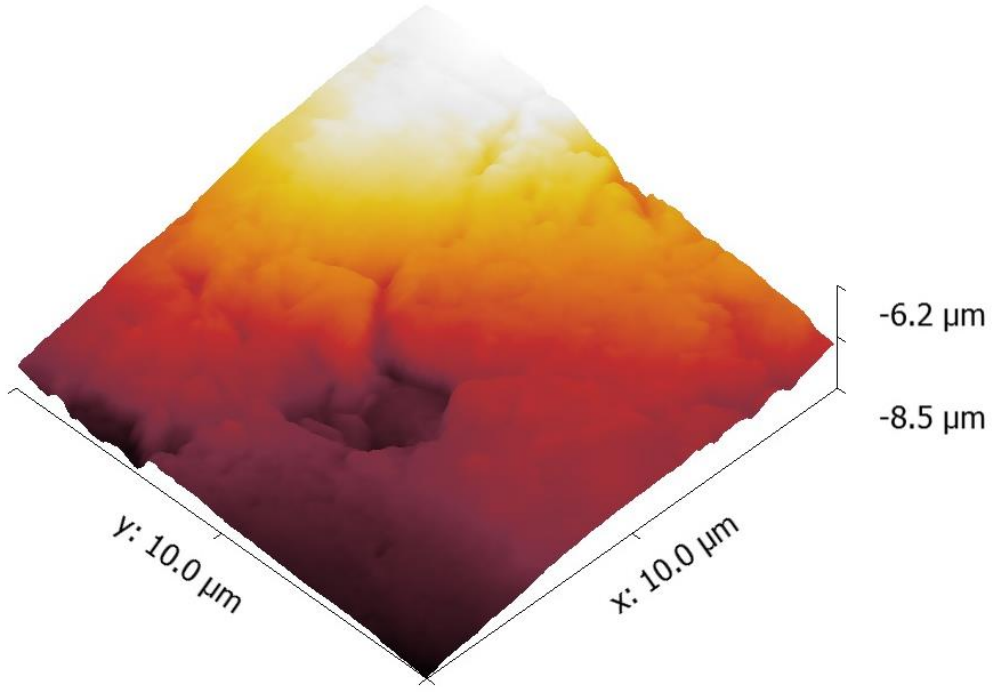


Şekil 8.8. CINMA – OVHAC (%77.6 – 22.4) nanokompozitinin AFM görüntüsü.



Şekil 8.9. CINMA – OVHAC (%46.0 – 54.0) nanokompozitinin AFM görüntüsü.





**Şekil 8.10.** CINMA – OVHAC (%33.0 – 67.0) nanokompozitinin AFM görüntüsü.

Farklı bileşimlerdeki CINMA- OVHAC nanokompozitlerinin morfolojik incelemesi titreşimli modda AFM kullanılarak gerçekleştirildi. 10 tonluk basınç ile disk haline getirilen nanokompozitlerin üç boyutlu AFM görüntüsünün 10 mm×10 mm alanlarını tasvir etmektedir. AFM analizi, CINMA-OVHAC nanokompozit malzemelerin heterojen olarak biriktirildiğini göstermektedir.

Farklı bileşimlerdeki CINMA- OVHAC nanokompozitleri için en yüksek doruklar ( $R_p$ ) sırasıyla 2.0; 3.7; 2.3 nm yüksekliğindedir. Bu yüksek değerli  $R_p$ 'nin nedeni, nanokompozitlerin oluşumu sırasında uzun polimer zincirleri olan moleküler kümeler üzerine kurulu olmasından ve toplanan kil tabakaları arasında dağılmasındandır.

### 8.3.7. VHAC, OVHAC ve CINMA/Na-MMT Nanokompozitin TGA Eğrileri

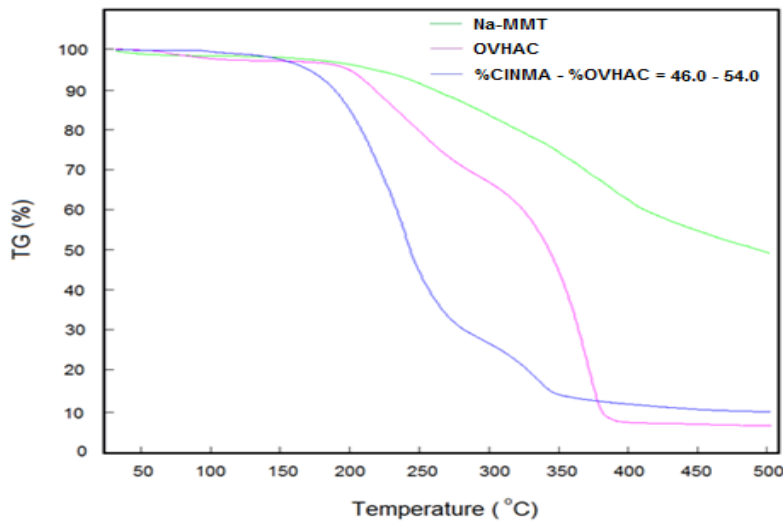
Na-MMT' in TGA eğrisinde iki ayrı kütle kaybı gözlenmektedir. Birincisi 200–350 °C arasında %25 kütle kaybının olduğu bölgedir. İkinci bölge ise 350–500 °C arasında yaklaşık %22 kütle kaybının olduğu bölgedir.

Şekil 8.11'den de görüldüğü gibi, 160 °C'nin altındaki yaklaşık % 3'lük kütle kaybı OVHAC'de absorbe edilen suyun uzaklaşmasına bağlıdır. OVHAC'ın bozunma sıcaklığı 200 °C de başlıyor ve birinci bozunma adımı %27 lik bir kütle kaybı ile 300 °C'de tamamlanıyor. 300–380 °C aralığında ikinci ve büyük kütle kaybının yaklaşık %60 olduğu ikinci bozunma adımı görülmektedir.

CINMA/OVHAC nanokompozitinin TGA eğrisi incelendiğinde, 160 °C'de bozunmaya başladığı ve 250 °C civarında %70 lik bir kütle kaybı gösterdiği görülmüştür. 250–350 °C aralığında %14 lük bir kütle kaybının yaşandığı ikinci bozunma adımı ile birlikte 500 °C'deki toplam kütle kaybı %87 değerine ulaşmıştır.

Na-MMT yüksek termal kararlılığa sahip ve ısının hızlı bir şekilde iletilmesini önleyen ve nanokompozitlerin bozunmasını limite indiren, büyük bariyer özelliklerine sahip anorganik bir materyaldir.

Kompozitlerin termal kararlılığının iyi olması tamamen Na-MMT'in termal direncinin iyi olmasına ve CINMA matrisi içinde Na-MMT tabakalarının nanodispersiyonuna bağlıdır.



Şekil 8.11. VHAC, OVHAC ve TMAAm/Na-MMT nanokompozitin TGA eğrileri.

## 9. SONUÇLAR VE YORUM

1. Bu çalışmada ilk aşamada, 4-klornaftil metakrilat monomeri (CINMA), 4-klor naftol ile Metakriloilklorür'ün Trietilaminli (NR3) ortamdaki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Monomerin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

2. Organo Modifiye Kil (OVHAC), Na-Montmorillonit ile Vinilbenzildimetilhekzadesil Amonyum Klorür'den hazırlanmıştır.

3. Radikalik bir başlatıcı olan benzoil peroksit kullanılarak, farklı bileşimlerde CINMA/OVHAC nanokompozitler N,N-dimetil formamid ortamında yerinde polimerizasyon yöntemi ile başarıyla sentezlenmiştir.

4. Elde edilen kompozitlerin termal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. CINMA miktarı değiştirilerek farklı oranlarda polimer/organokil nanokompozitleri hazırlanmıştır ve elde edilen nanokompozitler X-Işını Difraksiyonu, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskopisi, AFM analizleri ve Termogravimetrik Analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

5. CINMA/OVHAC nanokompozitlerinin XRD desenlerinden okunan  $\theta$  açısı Bragg denleminde yerine konularak d001 değerleri bulunmuştur.

6. Na-montmorillonit'in tabakalar arası uzaklığının (d001) 1,20 nm olduğu ve polimerizasyondan sonra bu uzaklığın arttığı ve  $2\theta = 8,6$ 'daki karakteristik kil pikinin kaybolduğu gözlenmiştir.

7. Kütlece %33 ile %77.6 oranlarında CINMA monomeri içeren nanokompozitlerde interkelat yapının olduğu yani Na-MMT kilinin dış yüzeyleri negatif yüklüdür ve 4-klornaftil metakrilat (CINMA) monomerinin yapısında da negatif yük yoğunluğu fazla olduğundan dolayı CINMA monomeri negatif yük yoğunluğunun artması sebebiyle monomer-monomer etkileşimleri, monomer-kil etkileşimlerinden daha etkili olduğu için kil tabakaları kümeleşmekte ve interkelat yapılar oluşmaktadır.

8. Na-MMT yüksek termal kararlılığa sahip ve ısının hızlı bir şekilde iletilmesini önleyen ve nanokompozitlerin bozunmasını limite indiren, büyük bariyer özelliklerine sahip anorganik bir materyaldir. Kompozitlerin termal kararlılığının iyi olması tamamen Na-MMT'in termal direncinin iyi olmasına ve CINMA matriksi içinde Na-MMT tabakalarının nanodispersiyonuna bağlıdır.

9. CINMA/OVHAC nankompozitlerinin SEM mikrograflarının incelenmesinden, kil tabakalarının topaklandığı ve polimer moleküllerinin bu tabakalar arasında dağıldığı görülmüştür.

10. AFM analizi sonuçları CINMA-OVHAC nanokompozit malzemelerin heterojen olarak biriktirildiğini göstermektedir. Farklı bileşimlerdeki CINMA- OVHAC nanokompozitleri için en yüksek doruklar ( $R_p$ ) sırasıyla 2.0; 3.7; 2.3 nm yüksekliğindedir. Bu yüksek değerli  $R_p$ 'nin nedeni, nanokompozitlerin oluşumu sırasında uzun polimer moleküller zincirleri olan moleküler kümeler üzerine kurulu olmasından ve topaklanan kil tabakaları arasında dağılmasındandır.

## 10. KAYNAKÇA

1. Han, B., Cheng, A., Ji, G., Wu, S., ve Shen, J. (2005).Effect Of Organophilic Montmorillonite On Polyurethane/Montmorillonite Nanocomposites.*Polymer Science*, 251, 10-13.
2. Zare, Y., ve Yopree, K. (2017). Multistep Modeling Of Young's Modulus İn Polymer/Claynanocomposites Assuming The İntercalation/Exfoliation Of Clay Layersand The İnterphase Between Polymer Matrix And Nanoparticles. *Composites*, 102, 137–144.

3. Chen, T., Qian, H., ve Lu, Z.Y. (2017). Diffusion Dynamics Of Nanoparticle And Its Coupling With Polymersin Polymer Nanocomposites. *Chemical Physics Letters*, 687, 96–100.
4. Madusankaa, N., Sai, G., Mark, D., Hiralala, P., Rachel, A., ve Gehan, A.J. (2017). Dielectric Behaviour Of Montmorillonite/Cyanoethylated Cellulose Nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 172, 315–321.
5. Huang, C., ve Cheng, Q. (2017). Learning From Nacre: Constructing Polymer Nanocomposites. *Composites Science And Technology*, 150, 141-166.
6. Lianga, H., Wang, Z., Liao, L., Chenb, L., Li, ve Z., Feng, J. (2017). High Performance Photocatalysts: Montmorillonite Supported-Nano Tio<sub>2</sub> Composites. *Optik*, 136, 44–51.
7. Verheyen, L., Leysen, P., Eede, M.P., Ceunen, W., Hardeman, T., ve Koeckelberghs, G. (2017). Advances In The Controlled Polymerization Of Conjugated Polymers. *Polymer*, 108, 521-546.
8. Xia, Y., Rubino, M., ve Auras, R. (2016). Modeling Of Surfactant Release From Polymer-Clay Nanocompositesinto Ethanol. *Polymer Testing*, 50, 57-63.
9. Ozdemir, E., ve Hacaloglu, J. (2017). Polylactide/Organically Modified Montmorillonite Composite Fibers. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 124, 186–194.
10. Bahranowski, K., Gawel, A., Klimek, A., Michalik-Zymb, A., Napruszewska, B., Nattich-Rakb, M., Rogowska, M., ve Serwicka, M. (2017). Influence Of Purification Method Of Na-Montmorillonite On Textural Properties Of Clay Mineral Composites With Tio<sub>2</sub> Nanoparticles. *Applied Clay Science*, 140, 75–80.
11. Zhang, G., Wu, T., Lin, W., Tan, Y., Chen, R., Huang, Z., Yin, X., ve Qu, J. (2017). Preparation Of Polymer/Clay Nanocomposites Via Melt Intercalation Under Continuous Elongation Flow. *Composites Science And Technology*, 145, 157–164.
12. Tan, N.L., ve Thomas, H. (2016). A Review Of The Water Barrier Properties Of Polymer/Clay And Polymer/Graphene Nanocomposites. *Journal Of Membrane Science*, 514, 595–612.
13. Oruç, F. (2006). Kil İçerikli Kömür Hazırlama Tesisi Atıklarından Temiz Kömür Üretimi Ve Atık Kilin Tuğla Üretiminde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 35–43.
14. Kurt, A. (2007). Granit Üretiminde Rus Kili Yerine Yerli Killerin Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 53–54.

15. Çavusoğlu, F.(2010). 2-Hidroksietil Metakrilat-Kil Nanokompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Salım Sistemlerinde Kullanımının İncelenmesi. Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 11–12.
16. Liu, G., Zhang, L., Qu, X., Wang, B., ve Zhang, Y. (2003). Tentative Study On Kinetics Of Bulk Polymerization Of Methyl Methacrylate In Presence Of Montmorillonite, *Applied Polymer Science*, 90, 3690–3695.
17. Zhang, W., Shen, X., Liu, M., ve Fang, Y. (2003). Synthesis And Thermal Properties Of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposites By X-Ray Radiation Polymerization. *Applied Polymer Science*, 90, 1692–1696.
18. Ratna, D., Manoj, N., Varley, R., Raman, S., ve Simon, G. (2003). Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites. *Polymer International*, 52, 1403–1407.
19. Çelik, M., ve Önal. M. (2012). Preparation And Characterization Of Intercalated Polymethacrylamide/Na-Montmorillonite Nanocomposites. *Journal Of Macromolecular Science*, 43, 933–943.
20. Nguyen, T.Q., ve Baird, G.D. (2006). Preparation Of Polymer–Clay Nanocomposites And Their Properties. *Advanced Polymer Techniques*, 25, 270–285.
21. Chen, Z., Huang, C., Liu, S., Zhang, Y., ve Gong, K. (2000). Synthesis, Characterization And Properties Of Clay-Polyacrylate Hybrid Materials. *Applied Polymer Science*, 75, 796–801.
22. Zhang, X., Xu, R., Wu, Z.,ve Zhou, C. (2003). The Synthesis And Characterization Of Polyurethane/Clay Nanocomposites. *Polymer International*, 52, 790–794.
23. Hasegawa, N., Okamoto, H., Kawasumi, M., ve Usuki, A. (1999). Preparation And Mechanical Properties Of Polystyrene–Clay Hybrids. *Applied Polymer Science*, 74, 3359–3364.
24. Zhu, J., ve Wilkie, A.C. (2000). Thermal And Fire Studies On Polystyrene–Clay Nanocomposites. *Polymer International*, 49, 1158–1163.
25. Altın, O.H., Özbelge, Ö., ve Dogu, T. (1999). Effect Of Ph İn An Aqueous Medium On The Surface Area, Pore Size Distribution, Density, And Porosity Of Montmorillonite. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 217, 19–27.
26. Cheng, Y.H., Weng, C.J., Liou, S.J., Yeh, J.M., ve Liu, S.P. (2010). Studies On Heterogeneous Nucleation Effect Of Dispersing Intercalated Montmorillonite Clay Platelets İn Polyaniline Matrix. Polym. Composites. *Society Of Plastics Engineers*, 31, 2049–2056.

27. Çelik, M. (2004). Graft Copolymerization Of Methacrylamide Onto Acrylic Fibers Initiated By Benzoyl Peroxide. *Applied Polymer Science*, 94, 1519–1525.
28. Pehlivan, H., Özmihci, F., Tihminlioglu, F., Balkose, D., ve Ulku, S. (2003). Water And Water Vapor Sorption Studies İn Polypropylene–Zeolite Composites. *Applied Polymer Science*, 90, 3069–3075.
29. Gültek, A., İçduygu, G.M., ve Seçkin, T. (2004). Preparation And Characterization Of Polybenzimidazole–Clay Hybrid Materials. *Materials Science And Engineering*, 107, 166–171.
30. Fu, X., ve Qutubuddin, S. (2001). Polymer–Clay Nanocomposites: Exfoliation Of Organophilic Montmorillonite Nanolayers İn Polystyrene. *Polymer*, 42, 807–813.
31. Pu, X.Z., Mark, E.J., Jethmalani, M.J., ve Ford, T.W. (1996). Mechanical Properties Of A Poly (Methyl Acrylate) Nanocomposite Containing Regularly-Arranged Silica Particles. *Polymer Bulletin*, 37, 545–551.
32. Helbert, W., Cavaille, J.Y., ve Dufresne. A. (1996). Thermoplastic Nanocomposites Filled With Wheat Straw Cellulose Whiskers. Part I: Processing And Mechanical Behavior. *Polymer Composites*, 17, 4.
33. Ruckenstein, E., ve Yuan, Y. (1997). Nanocomposites Of Rigid Polyamide Dispersed İn Flexible Vinyl Polymer. *Polymer*, 38, 3855–3860.
34. Frisch, H.L., ve Mark, E.J. (1996). Nanocomposites Prepared By Threading Polymer Chains Through Zeolites, Mesoporous Silica, Or Silica Nanotubes. *Chemical Material*, 8, 1735–1738.
35. Hajji, P., Cavaille, J.Y., Favier, V., Gauthier, C., ve Vigier, G. (2004). Tensile Behavior Of Nanocomposites From Latex And Cellulose Whiskers. *Polymer Composites*, 17, 15–21.
36. Çelik, M. (2013). Graft Copolymerization Of Methacrylamide Onto Acrylic Fibers Initiated By Benzoyl Peroxide. *Ankara University*, Ankara.
37. Baysal, B. (2012). Montmorillonit/Polimer Nanokompozitlerde Fosfonyum Tuzunun Termal Stabilite Ve Mekanik Özelliklere Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 9–10.
38. Bilgiç, B. (2013). Bakır Ve Çinkonun Boksit Ve Montmorillonit Tipi Killer Üzerinde Adsorpsiyonu. Doktora Tezi, *Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 23.
39. Gürü, M., Akyüz, Y., ve Akın, E. (2005). Mermer Tozu/Polyester Kompozitlerde Dolgu Oranının Mekanik Özelliklere Etkileri. *Politeknik Dergisi*, 3, 271–274.

40. Yalçinkaya, E.E. (2011). Polymer Clay Nanocomposites. Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 64.
41. Chieng, B.W., Ibrahim, N.A., ve Yunus, M.Z. (2010). Effect Of Organo-Modified Montmorillonite On Poly (Butylene Succinate) / Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Nanocomposites. *Express Polymer Letters*, 7, 404–414.
42. Doh, J.G., ve Cho, I. (1998). Synthesis And Properties Of Polystyrene-Organ ammonium Montmorillonite Hybrid. *Polymer Bulletin*, 41, 511–518.
43. Usuki, A., Tukigase, A., Vv Kato, M.A. (2002). Preparation And Properties Of Epdm Clay Hibrids. *Polymer*, 43, 2185–2189.
44. Wu, Q., Xue, Z., ve Qi, F. (2000). Synthesis And Characterization Of Pan/Clay Nanocomposite With Extended Chain Conformation Of Polyaniline Polymer. *Polymer Science*, 41, 2029–2032.
45. Jaymand, J.M. (2011). Surface Modification Of Montmorillonite With Novel Modifier And Preparation Of Polystyrene / Montmorillonite Nanocomposite By İn Situ Radical Polymerization. *Polymer Resin*, 18, 957–963.
46. Khalil, A.F., El-Nour, A., ve El-Gammal, B.A. (2001). Determination Of Surface Area And Porosity Of Sol–Gel Derived Ceramic Powders İn The System Tio–Sio–Alo<sub>2</sub>t. *Boccaccini Powder Technology*, 114, 106–111.
47. Li, Y., Zhao, B., Xie, S., ve Zhang, S. (2003). Synthesis And Properties Of Poly (Methyl Methacrylate) / Montmorillonite (Pmma / Mmt ) Nanocomposites. *Polymer International*, 52, 892–898.
48. Liu, X., Wu, Q.A., Lars, A., Berglund, A., ve Qi, Z. (2002). Investigation On Unusual Crystallization Behavior İn Polyamide 6/Montmorillonite Nanocomposites. *Macromolecular Materials Engineering*, 287, 515–522.
49. Onal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T., ve Bozdoğan, I. (2003). Isolation And Characterization Of A Smectite As A Micro-Mesoporous Material From A Bentonite. *Tubitak*, 27, 683–693.
50. Onal, M., ve Çelik, M. (2006). Polymethacrylamide/Na-Montmorillonite Nanocomposites Synthesized By Free-Radical. *Polymerization Materials Letters*, 60, 48–52.
51. Coutrin, N.A., Altenor, A.B., Cossement, D.C., Marius A.C., ve Gaspard, S. (2008). Comparison Of Parameters Calculated From The Bet And Freundlich İsotherms Obtained By Nitrogen Adsorption On Activated Carbons: A New Method For



- Calculating The Specific Surface Area. *Microporous And Mesoporous Materials*, 111, 517–522.
52. Ray, S.S., ve Okamoto, M. (2003). Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation To Processing Program. *Polymer Science*, 28, 1539–1641.
  53. Rena, B.J., Huanga, Y., Liua, Y., ve Tang, X. (2005). Preparation, Characterization And Properties Of Poly (Vinyl Chloride)/Compatibilizer/Organophilic-Montmorillonite Nanocomposites By Melt Intercalation. *Polymer Testing*, 24, 316–323.
  54. Salahuddin, N., ve Akelah, A. (2002). Synthesis And Characterization Of Polystyrene Maleic Anhydride Montmorillonite Nanocomposite *Polymers For Advanced Technologies*, 13, 339–345.
  55. Chen, S., ve Wang, R.(2011). Surface Area, Pore Size Distribution And Microstructure Of Vacuum Getter. *Vacuum*, 85, 909–914.
  56. Zhang, X., Xu, R., Wu, Z., ve Zhou, C. (2003). The Synthesis And Characterization Of Polyurethane/Clay Nanocomposites. *Polymer International*, 52, 790–794.
  57. Zhang, W., Li, Y., Wei, L., ve Fang, Y. (2003). In Situ Intercalative Polymerization Of Poly(Methyl Methacrylate)/Clay Nanocomposites By G-Ray Irradiation. *Materials Letters*, 57, 3366–3370.
  58. Zhou, W., James, E., Mark, J.E, ve Marilyn, R., Fred, E. (2001). Some Clay Nanocomposites Based On A Hightemperature, High-Performance. *Polymer Journal Of Macromolecular Science*.
  59. Zhu, J., Charles, A., ve Wilkie, A. (2000). Thermal And Fire Studies On Polystyrene–Claynanocomposites. *Polymer International*, 49, 1158–1163.
  60. Zhua, J., Startb, P., Mauritzb, A.K., ve Wilkiea, C. (2002). Thermal Stability And Flame Retardancy Ofpoly (Methyl Methacrylate)-Clay Nanocomposites. *Polymer Degradation And Stability*, 77, 253–258.
  61. Motomatsu, M., ve Takahashi, T. (1997). Microstructure Study Of Acrylic Polymersilicananocomposite Surface By Scanningforce Microscopy. *Polymer*, 38, 177–182.
  62. Pu, X.Z., James, E., Mark, X., Jagdish, M., ve Warren, T. (1996). Ford Mechanical Properties Of A Poly(Methyl Acrylate)Nanocomposite Containing Regularly-Arranged Silica Particles. *Polymer Bulletin*, 37, 545–551.

63. Harry, L., James, F., ve Mark, E. (1996). Nanocomposites Prepared By Threading Polymer Chainsthrough Zeolites, Mesoporous Silica, Or Silica Nanotubes. *Chemical Materials*, 8, 1735–1738



## **ÖZGEÇMİŞ**

### **Kişisel Bilgiler**

Soyadı, Adı : KÖKSAL DİLAN  
Uyruğu : T.C  
Doğum Tarihi ve Yeri : 02.11.1991 AKDAĞMADENİ  
Medeni Hali : BEKAR

Telefon : 530 626 27 64  
e- mail : dilan.koksal@gmail.com

**Eğitim**

Lisans : Ege Üni./Kimya Mühendisliği 2014  
Lise : İzmir Anadolu Öğretmen Lisesi 2009

**İş Denevimi**

1.5 yıl

**Yer**

Ağaoğlu Tekstil San. Ve  
Tic./Laboratuvar Sorumlusu

**Yabancı Dil**

: İngilizce, Almanca

**Hobiler**

: Seyahat, Fotoğraf.