

**T.C.**  
**BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BENTONİT/POLİ(ETİLEN GLİKOL)-BLOK-POLİ(PROPİLEN GLİKOL)-  
BLOK-POLİ(ETİLEN GLİKOL) NANOKOMPOZİTİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mehmet Polat KORA**

**Balıkesir, Ağustos-2010**

T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

BENTONİT/POLİ(ETİLEN GLİKOL)-BLOK-POLİ(PROPİLEN GLİKOL)-  
BLOK-POLİ(ETİLEN GLİKOL) NANOKOMPOZİTİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Polat KORA

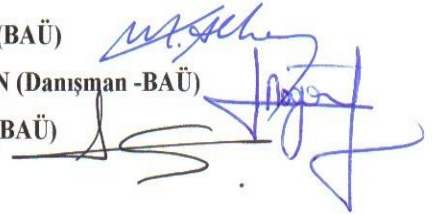
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet DOĞAN

Sınav Tarihi: 11.08.2010

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Mahir ALKAN (BAÜ)

Doç. Dr. Mehmet DOĞAN (Danışman -BAÜ)

Doç. Dr. Serap DOĞAN (BAÜ)



Balıkesir, Ağustos-2010

## ÖZET

### **BENTONİT/POLİ(ETİLEN GLİKOL)-BLOK-POLİ(PROPİLEN GLİKOL)- BLOK-POLİ(ETİLEN GLİKOL) NANOKOMPOZİTİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Mehmet Polat KORA**

**Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı**

**(Yüksek Lisans Tezi/Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet DOĞAN)**

**Balıkesir, 2010**

Bu çalışmada bentonit ve modifiye bentonit örneklerinin PEG-PPG-PEG blok polimeri ile çözelti ortamında etkileştirme yöntemi kullanılarak nanokompozitleri sentezlendi. Bentonitin modifikasyonu için setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), 3-trietoksisilil-propilamine (3-APT), N-[3-(trimetoksisilil)propil]-etilendiamin (3-TMSPEDA), N-[3-(trimetoksisilil)propil]-dietilentriamin (3-TMSPDETA), N,N-dimetilformamid (DMF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) maddeleri kullanılmıştır. Bentonit ve nanokompozitlerinin karakterizasyonu için FTIR-ATR (Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflection), XRD (X-ışını Kırınımı) ve TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) cihazları kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenen nanokompozitlerin DTA/TG (Termal Gravimetrik Analiz) cihazı ile termal özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda bentonitin modifikasyonun gerçekleştiği XRD, TEM ve FTIR-ATR analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır. Ayrıca XRD analizlerinden genel olarak PEG-PPG-PEG matriksinde bentonit ve ara bileşiklerinin disperse olduğu, FTIR-ATR analizlerinden matriks ile killer arasında etkileşimlerin meydana geldiği, TG/d[TG] analizlerinden sentezlenen nanokompozitlerin genel olarak saf polimerlerden termal olarak daha kararlı olduğu, TEM analizlerinin XRD analizleri ile uyumlu olduğu, killerin polimer matriksi içinde nano boyutta dağıldığı bulunmuştur.

**ANAHTAR KELİMELER:** Bentonit, modifikasyon, nanokompozit, PEG-PPG-PEG, çözelti ortamında etkileştirme yöntemi.

## **ABSTRACT**

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BENTONITE/POLY(ETHYLENE GLYCOL)-BLOCK-POLY(PROPYLENE GLYCOL)-BLOCK-POLY(ETHYLENE GLYCOL) NANOCOMPOSITE**

**Mehmet Polat KORA**

**Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry**

**(M. Sc. Thesis / Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Mehmet DOĞAN)**

**Balıkesir-Turkey, 2010**

In this study, Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) (PEG-PPG-PEG)/bentonite and its modified samples' nanocomposites were synthesized by solution intercalation method. The modification of bentonite was made using cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), 3-triethoxysilyl-propylamine (3-APT), N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-ethylenediamine (3-TMSPEDA), N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-diethylenetriamine (3-TMSPDETA), N,N-dimethylformamid (DMF) and dimethylsulfoxyl (DMSO). Bentonite and its nanocomposite products were characterized by FTIR-ATR (Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflection), XRD (X-Ray Diffraction) and TEM (Transmission Electron Microscopy). Thermal properties of nanocomposites were investigated by DTA/TG device. XRD, FTIR-ATR and TEM results showed that the modification of bentonite occurred by these modifiers; bentonite and its modified samples dispersed in polymer matrix; the interactions between clay and polymer occurred. From DTA/TG measurements it was found that, nanocomposites were more stable than polymers; TEM results compatibled with XRD results; and bentonite samples dispersed in nanoscale in polymer matrix.

**KEY WORDS:** Bentonite, modification, nanocomposite, PEG-PPG-PEG, solution intercalation method.

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa No</u></b>
<b>ÖZET, ANAHTAR KELİMELER</b>	ii
<b>ABSTRACT, KEY WORDS</b>	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b>	iv
<b>SEMBOL LİSTESİ</b>	vi
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	vii
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b>	x
<b>ÖNSÖZ</b>	xi
<b>1.GİRİŞ</b>	1
1.1 Nanokompozitler ve Nanokompozitlerin Önemi	2
1.1.1 Nanokompozitlerin Tanımı	2
1.1.1.1 Tek Boyutlu Nanopartiküller	2
1.1.1.2 İki Boyutlu Nanopartiküller	2
1.1.1.3 Üç Boyutlu Nanopartiküller	3
1.1.2 Nanokompozitlerin Tarihçesi	3
1.1.3 Nanokompozitleri Üstün Kılan Özellikler	5
1.2 Kil-Polimer Nanokompozitleri	6
1.2.1 Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Tanımı	6
1.2.2 Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Sentezi	8
1.2.2.1 Polimerizasyon Yöntemi	8
1.2.2.2 Eritme Yöntemi	9
1.2.2.3 Çözelti Ortamında Etkileştirme Yöntemi	10
1.3 Polimerler	11
1.3.1 Polimerlerin Sınıflandırılması	11
1.4 Killer	14
1.4.1 Kil Mineralinin Tanımı	14
1.4.2 Kil Minerallerinin Kristal Yapısı	15
1.5 Bentonit	17
1.5.1 Bentonitin Tanımı	17
1.5.2 Bentonitin Kimyasal Yapısı	17
1.5.3 Bentonitin Kullanım Alanları	18
1.5.4 Killerin Modifikasyonu	18
1.6 Literatür Özeti	19
1.7 Çalışmanın Amacı	21
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	22
2.1 Materyal	22
2.2 Metot	22
2.2.1 Kil Mineralinin Modifikasyonu	22
2.2.1.1 Bentonitin CTAB ile Modifikasyonu	22
2.2.1.2 Bentonitin Silanlarla Modifikasyonu	22
2.2.1.3 Bentonitin DMF ile Modifikasyonu	23
2.2.1.4 Bentonitin DMSO ile Modifikasyonu	23

2.2.2	Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması	23
2.2.3	Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	24
2.2.3.1	Nanokompozitlerin FTIR-ATR Analizleri	24
2.2.3.2	Nanokompozitlerin XRD Analizleri	24
2.2.3.3	Nanokompozitlerin Termal Gravimetrik Analizleri	24
2.2.3.4	Nanokompozitlerin Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri	24
<b>3.</b>	<b>BULGULAR</b>	25
3.1	Bentonitin Modifikasyonu	25
3.1.1	Killerin XRD Analizleri	25
3.1.2	Killerin FTIR-ATR Analizleri	32
3.1.3	Killerin TEM Analizleri	36
3.2	Nanokompozit Karakterizasyonu	40
3.2.1	Nanokompozitlerin XRD Analizleri	40
3.2.2	Nanokompozitlerin FTIR-ATR Analizleri	45
3.2.3	Nanokompozitlerin DTA/TG Analizleri	50
3.2.4	Nanokompozitlerin TEM Analizleri	60
<b>4.</b>	<b>SONUÇ VE TARTIŞMA</b>	64
4.1	Bentonitin Modifikasyonu	64
4.1.1	Killerin XRD Analizleri	65
4.1.2	Killerin FTIR-ATR Analizleri	67
4.1.3	Killerin TEM Analizleri	72
4.2	Nanokompozit Karakterizasyonu	72
4.2.1	Nanokompozitlerin XRD Analizleri	72
4.2.2	Nanokompozitlerin FTIR-ATR Analizleri	73
4.2.3	Nanokompozitlerin DTA/TG Analizleri	74
4.2.4	Nanokompozitlerin TEM Analizleri	75
4.3	Sonuçlar	76
<b>5.</b>	<b>KAYNAKLAR</b>	77

## SEMBOL LİSTESİ

### Sembol

---

PEG-PPG-PEG	: Poli(etilen glikol)-blok-Poli(propilen glikol)-blok-Poli(etilen glikol)
CTAB	: setiltrimetilamonyum bromür
3-APT	: 3-trietoksisilil-propilamine
3-TMSPEDA	: N-[3-(Trimetoksisilil)propil]-etilen diamin
3-TMSPDETA	: N-[3-(Trimetoksisilil)propil]-dietilen triamin
DMF	: N,N-dimetil formamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
THF	: Tetrahidrofuran
FTIR-ATR	: Fourier transform infrared attenuated total reflection
XRD	: X-ışınları kırınımı
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TEM	: Geçirimli elektron mikroskopu
TG	: Termogravimetre
d[TG]	: Diferansiyel termogravimetre
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
PVA	: Polivinilalkol
MEK	: Metil etil keton
AIPEA	: Association International Pour L' etude des Argiles
SSF	: Kararlı durum floresans tekniğini
FKM	: Floroelastomerin
SBR	: Stiren bütadien kauçuk
Å	: Angstrom
T <sub>x</sub>	: % x kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık
T <sub>max</sub>	: Maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık
T	: Tetrahedral tabaka
O	: Oktahedral tabaka
NMF	: N-metilformamid

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa
Şekil 1.1	Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi	3
Şekil 1.2	Polimer-kil nanokompozit yapıları	8
Şekil 1.3	Polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi	9
Şekil 1.4	Eritme yönteminin şematik gösterimi	9
Şekil 1.5	Çözelti ortamında etkileştirme yönteminin şematik gösterimi	10
Şekil 1.6	(a) Tek bir oktahedral hücre ve (b) oktahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka	15
Şekil 1.7	(a) Tek bir tetrahedral hücre ve (b) tetrahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka	15
Şekil 1.8	Montmorillonitin kristal yapısının şematik gösterimi	16
Şekil 1.9	(a) (+) ve (-) iyonlarla dengelenmiş kil ve (b) kilin yüzeyinde bulunan yer değiştirebilme özelliğine sahip katyonlar	19
Şekil 3.1	Bentonitin XRD deseni	26
Şekil 3.2	CTAB ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni	27
Şekil 3.3	3-APT ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni	28
Şekil 3.4	3-TMSPEDA ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni	29
Şekil 3.5	3-TMSPDETA ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni	30
Şekil 3.6	DMF ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni	31
Şekil 3.7	DMSO ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni	32
Şekil 3.8	Bentonitin FTIR-ATR spektrumu	33
Şekil 3.9	CTAB ve CTAB ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumu	33
Şekil 3.10	3-APT ve 3-APT ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumu	34
Şekil 3.11	3-TMSPEDA ve 3-TMSPEDA ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumu	34
Şekil 3.12	3-TMSPDETA ve 3-TMSPDETA ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumu	35
Şekil 3.13	DMF ve DMF ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumu	35
Şekil 3.14	DMSO ve DMSO ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumu	36
Şekil 3.15	Bentonitin TEM görüntüleri	36
Şekil 3.16	CTAB ile modifiye bentonitin TEM görüntüleri	37
Şekil 3.17	3-APT ile modifiye bentonitin TEM görüntüleri	37
Şekil 3.18	3-TMSPEDA ile modifiye bentonitin TEM görüntüleri	38
Şekil 3.19	3-TMSPDETA ile modifiye bentonitin TEM görüntüleri	38
Şekil 3.20	DMF ile modifiye bentonitin TEM görüntüleri	39
Şekil 3.21	DMSO ile modifiye bentonitin TEM görüntüleri	39
Şekil 3.22	PEG-PPG-PEG blok polimerinin XRD deseni	41
Şekil 3.23	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/bentonit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	42

Şekil 3.24	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/CTAB ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	42
Şekil 3.25	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-APT ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	43
Şekil 3.26	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	43
Şekil 3.27	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPDETA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	44
Şekil 3.28	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMF ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	44
Şekil 3.29	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMSO ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	45
Şekil 3.30	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/bentonit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	46
Şekil 3.31	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/CTAB ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	46
Şekil 3.32	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-APT ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	47
Şekil 3.33	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	48
Şekil 3.34	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPDETA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	48
Şekil 3.35	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMF ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	49
Şekil 3.36	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMSO ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	49
Şekil 3.37	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/bentonit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	50
Şekil 3.38	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/bentonit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	51
Şekil 3.39	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/CTAB ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	51
Şekil 3.40	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/CTAB ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	52
Şekil 3.41	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-APT ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	52
Şekil 3.42	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-APT ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	53
Şekil 3.43	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	53

Şekil 3.44	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	54
Şekil 3.45	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPETA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	54
Şekil 3.46	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPETA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	55
Şekil 3.47	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMF ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	55
Şekil 3.48	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMF ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	56
Şekil 3.49	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMSO ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	56
Şekil 3.50	PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMSO ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	57
Şekil 3.51	PEG-PPG-PEG/Bentonit (%2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri	60
Şekil 3.52	PEG-PPG-PEG/CTAB-Bentonit (%2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri	60
Şekil 3.53	PEG-PPG-PEG/3-APT-Bentonit (%2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri	61
Şekil 3.54	PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA-Bentonit (%2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri	61
Şekil 3.55	PEG-PPG-PEG/3-TMSPETA-Bentonit (%2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri	62
Şekil 3.56	PEG-PPG-PEG/DMF-Bentonit (%2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri	62
Şekil 3.57	PEG-PPG-PEG/DMSO-Bentonit (%2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri	63
Şekil 4.1	Bentonitin 3-APT ile modifikasyonuna ait reaksiyon	69
Şekil 4.2	Bentonitin 3-TMSPEDA ile modifikasyonuna ait reaksiyon	70
Şekil 4.3	Bentonitin 3-TMSPETA ile modifikasyonuna ait reaksiyon	71
Şekil 4.4	Kilin blok polimer içerisinde homojen dağılımı ve dağılmış yapıda nanokompozit oluşumu	72
Şekil 4.5	PEG-PPG-PEG blok polimerinin kimyasal yapısı	74
Şekil 4.6	Bentonit'in TOT yapısı	75

## ÇİZELGE LİSTESİ

<b>Çizelge No</b>	<b>Çizelge Adı</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 3.1	Bentonite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler	26
Çizelge 3.2	CTAB ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler	27
Çizelge 3.3	3-APT ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler	28
Çizelge 3.4	3-TMSPEDA ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler	29
Çizelge 3.5	3-TMSPDETA ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler	30
Çizelge 3.6	DMF ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler	31
Çizelge 3.7	DMSO ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler	32
Çizelge 3.8	PEG-PPG-PEG blok polimerine ait XRD analizlerinden elde edilen veriler	41
Çizelge 3.9	PEG-PPG-PEG ve onun nanokompozitlerinin DTA/TG analiz verileri	58

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı değerli hocam Doç. Dr. Mehmet DOĞAN'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince değerli bilgi ve görüşlerini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mahir ALKAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında ihtiyaç duyduğum zamanlarda beni yalnız bırakmayan değerli hocam Arş. Gör. Yasemin TURHAN'a; laboratuvar arkadaşlarım Serap MUTLU, Taner ÖZCAN ve M. Emin DİKEN'e; doktorasına devam eden ve laboratuvarında buldukları anlarda yardımlarını esirgemeyen Aydın TÜRKYILMAZ ve Ümran ALAN'a; ayrıca yüksek lisans süresince beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve her defasında bana yardımcı olan Özge AKINCI'ya teşekkür ederim.

Bana inanan, bana destek veren, maddi ve manevi anlamda desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, buralara gelmemde başrolü oynayan sevgili annem Fatma KORA ve sevgili babam Sedat KORA'ya çok teşekkür ederim.

**Balıkesir, 2010**

**Mehmet Polat KORA**

## 1. GİRİŞ

Çağımızda bir yandan toplumun gereksinimini karşılayacak çok büyük ölçekli üretim yapılırken, diğer yandan yüksek kaliteli, gittikçe küçülen, nanometrik ( $1 \text{ nm}=10^{-9} \text{ m}$ ) boyutlarda ileri teknoloji ürünleri ile hücre altı moleküler düzeyde çalışmalar yapılmaktadır ve bu çalışmalar teknolojiye aktarılmaktadır.

Çağımıza yön veren teknolojilerin başlıcaları [1];

1. İletişim teknolojisi,
2. Gen teknolojisi,
3. Uzay teknolojisi ve
4. Nanoteknolojidir.

Bunlardan nanoteknoloji dijital bilgisayarların kullanılmaya başlanmasından sonra yaşantımızı etkileyen en önemli gelişme olarak nitelendirilmektedir. 100 nanometreye eşit ya da daha küçük boyuta sahip tüm ürünler nanoteknolojinin kapsamına girmektedir. Nano-ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten tamamen farklı olup nano-ölçeğe yaklaştıkça yararlı ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır [2].

Nano-ölçekli taneciklerin bir matriks içerisinde dağılmasıyla nanoteknolojinin en önemli ürünlerinden biri olan nanokompozitler elde edilir. Nanokompozitleri eşsiz kılan polimer matriksinde dağılan partiküllerin şekil ve boyutudur. Bu partiküller günümüzde kuvvetlendirici olarak kullanılan en ince talktan 1400 kez daha küçüktür [3].

Polimer nanokompozitlerin geliştirilmesi ile birlikte, konvansiyonel dolgular (cam elyafı, kalsit, karbon siyahı vb.) ile hazırlanan plastik kompozit malzemelerde karşılaşılan bazı problemler de büyük ölçüde ortadan kaldırılmıştır. Bu bakımdan

polimer nanokompozitlerin ticari kompozit ürün tasarımındaki önemi hızla artmaktadır [4].

## **1.1 Nanokompozitler ve Nanokompozitlerin Önemi**

### **1.1.1 Nanokompozitlerin Tanımı**

Nanokompozitler bir ya da iki bileşenden oluşan matriks içinde dağılmış nanometre boyutunda partiküller içeren materyallerdir. Matriks yapısına göre, nanokompozitler üç kategoride toplanabilir:

- Polimerik
- Seramik
- Metalik

Nanokompozitlerin sınıflandırılmasında çeşitli metotlar bulunmaktadır ve polimer matriksinde dağılan partiküllerin boyutlarına göre nanokompozitler üç şekilde sınıflandırılır: [5]

#### **1.1.1.1 Tek Boyutlu Nanopartiküller**

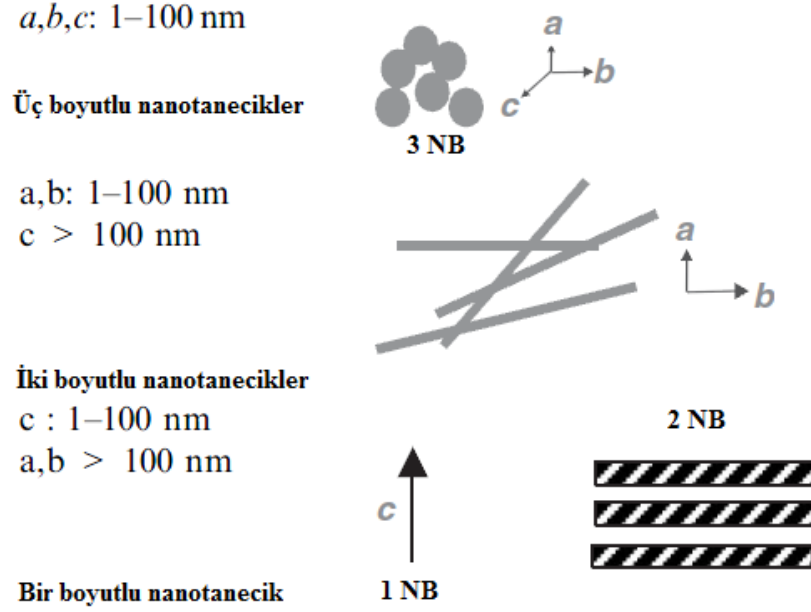
Bu yapıda dolgu partiküllerinin bir boyutu nanometrik ölçekteyken diğer boyutları daha büyüktür. Bu nanopartiküller bir ya da birkaç nanometre kalınlığı ile yüzlerce ya da binlerce nanometre uzunluk ve genişliğe sahip kağıt şeklinde ki maddelerdir ve bu kompozit sınıfı polimer silikat tabakalı nanokompozitler olarak adlandırılırlar [6].

#### **1.1.1.2 İki Boyutlu Nanopartiküller**

İki boyutu nanometrik diğer boyutu daha büyük olan bu nanopartiküllere lifler, nanotüpler ya da kil kristalleri örnek olarak verilebilir [7].

### 1.1.1.3 Üç Boyutlu Nanopartiküller

Tüm partikül boyutlarının nanometrik ölçekte olduğu nanopartiküllerdir. Şekil 1.1’de nanoboyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi verilmektedir [8].



Şekil 1.1 Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi [9]

### 1.1.2 Nanokompozitlerin Tarihçesi

Bir molekülle kil etkileşimi hakkındaki ilk çalışmalar 1949’da yapılmıştır. Bower, kilin DNA adsorbsiyonunu incelemiştir [3].

1959 yılının sonlarında Richard Feynman “Altlarda kullanılacak daha çok oda var” başlıklı seminerinde nanoteknolojinin vizyonunu ve gerekçesini şu sözlerle açıklamıştır: “Yaptığımız şeyleri görebilme ve atomik seviyede iş yapabilme yeteneğimiz geliştirilebilirse kimya ve biyoloji alanlarında yaşanan sorunların büyük oranda çözülebileceğini belirtmiştir. Feynman’a göre malzeme ve cihazların çok küçük boyutlara indirilebileceği ve nano-yapıların bu cihazlarla ölçülebileceği belirtilmektedir [10]. Günümüzde bilim adamlarının atomik seviyede “görmeyi” ve “hissetmeyi” becerebilen hassas araçlar geliştirmeleri, Feynman’ın bu sözlerinin yansımasıdır [11].

Sonraki yıllarda kil tabakaları arasında polimerizasyon yöntemi ile sentetik polimer monomerlerinin kullanılmasıyla sentezlenen kompozit çalışmalarına rastlanmaktadır. Örneğin Blumstein, vinil monomerlerinin polimerizasyonunu kil ortamında gerçekleştirmiştir. Uskov 1960'da oktadesilamonyumla modifiye edilmiş kille metilmetakrilatın polimerizasyonu sonucu oluşan polimetilmetakrilatın (PMMA) yumuşama noktasının yükseleceğini bulmuştur. İki yıl sonra Greenland, bir polimerin kilin sulu çözeltisinin içine direkt olarak yerleştirilebileceği polivinilalkol (PVA)/kil sistemlerini oluşturmuştur. 1975'de bir sulu çözeltide polietilenoksit ve poliakrilamidin kil tabakaları arasına yerleştirilmesiyle benzer bir sonuca ulaşılmıştır [12].

İlk endüstriyel uygulama Okada ve arkadaşları tarafından 1988 yılında Japonya'da Toyota'nın merkez araştırma laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kil tabakaları arasında monomer varlığında polimerizasyonla bir naylon 6 nanokompoziti sentezlenmiştir. Şimdi bu nanokompozit, ambalaj film üretimi için ve Toyota araba motorlarının ateşleme zaman ayarlayıcısı kapağı yapımında kullanılmaktadır [12].

1990 yılında Richard Smalley, 60 karbon atomunun simetrik bir düzende sıralanmasıyla meydana gelen futbol topu şeklindeki fullerenin yapısını aydınlatmıştır. Çalışmaları sonucunda bu yapının 1 nanometre büyüklüğünde, çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif ve ısı-elektriği oldukça iyi ilettiğini göstermiştir. Bu buluşu 1996 yılında Smalley'in Nobel Kimya ödülünü kazanmasına neden olmuştur [13].

1991 yılında Japon araştırmacı olan Sumio Iijima, fulleren molekülünün sahip olduğu benzer özelliklere sahip, çelikten 100 kat daha güçlü ve çeliğin ağırlığının 1/6'sı kadar bir ağırlığa sahip karbon nano-tüpleri sentezlemiştir [14].

Nanoteknoloji alanındaki son gelişmeler göz önünde bulundurulduğunda nanoteknoloji sayesinde; daha hızlı bilgisayarlar, daha küçük ve daha verimli elektronik görüntü cihazları, hafif uçak ve gemiler, yüksek performanslı motorlar, uzun ömürlü makine yağları, az yakıt yakan araçlar, çevre temizliğine yardımcı

ürünler, hafif boyalar, atık suların temizlenmesini sağlayan bileşenler, tehlikeli kimyasalların çevredeki teşhisini sağlayan cihazlar, yapay organlar, tansiyon ve kalp atışını ölçen akıllı elbiselerin yapılabileceği düşünülmektedir [15].

### 1.1.3 Nanokompozitleri Üstün Kılan Özellikler

Nano ölçekli malzemeler külçe malzemelere göre daha farklı ve üstün nitelikli mekanik, elektrik, ısı, optik ve kimyasal özelliklere sahip olduklarından son yılların en dikkat çekici çalışma alanlarını oluşturmaktadırlar. Nano-yapıların özelliklerini şöyle sıralayabiliriz [16].

- Hacme göre yüksek yüzey-hacim oranına sahiptirler,
- Yapı, atomsal düzeye indirildiğinden klasik fizik yerine kuantum etkiler için içine girmektedir,
- Kuantum kuyusu gibi davranan nano-yapıların bant aralığı yapısı da değişmektedir,
- Külçe halinde oda sıcaklığında tepkimeye girmeyen altın 3-5 nm boyutlarında pek çok tepkimeyi tetikleyebilmektedir.

Nanokompozitlerin avantajları ise;

- Metaller ve dolgulu kompozitlerden daha parlaktır,
- Daha düşük maliyetle elde edilirler,
- Taşımada büyük yakıt ve enerji kazanımı sağlarlar,
- Yüksek gerilme modülü ve boyut stabilitesi gibi mekanik özellikler gösterirler,
- Nanokompozit yapıda su ve hidrokarbonlar, gaz geçirgenliği azaltır,
- Termal stabiliteyi artırır ve ısı bozulma sıcaklığını yükseltir,
- Yanma dayanımı daha fazladır,
- Kimyasal etkenlere dayanıklılığı yüksektir,
- Elektriksel iletkenlik daha fazladır,

- Konvansiyonel dolgulu polimerlerle kıyaslandığında optik geçirgenlik özellikleri daha iyidir [17].

## **1.2 Kil-Polimer Nanokompozitleri**

### **1.2.1 Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Tanımı**

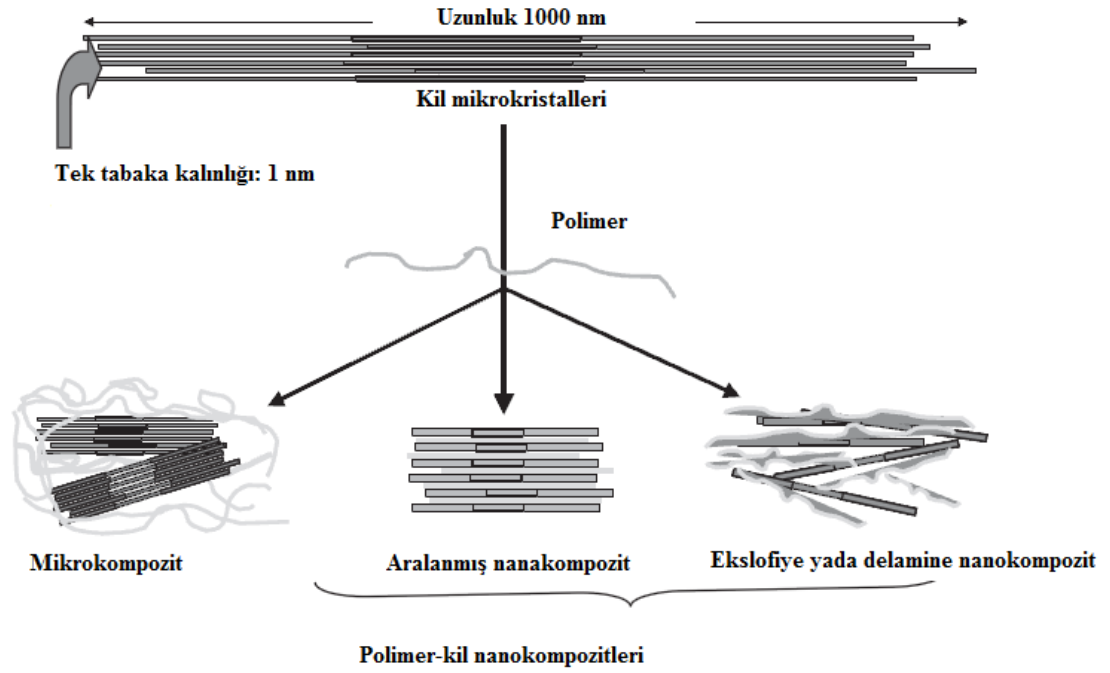
Kil-polimer nanokompozitleri birbirlerinden çok farklı iki çeşit malzemenin “organiklerin ve minerallerin” birlikte biçimlendirilmesidir. Polimer silikat tabakalı nanokompozitler polimer zincirlerinin silikat tabaka galerilerine nüfuz etmesiyle oluşur. Polimer nüfuzunun gerçekleşebildiği birçok doğal ve sentetik kristal yapı mevcuttur. Ancak tabakalı silikatlar çeşitli avantajlarından dolayı nanokompozit hazırlanmasında en çok tercih edilen dolgu maddeleridir [18]. Nanokompozit yaklaşımında ana prensip, yığın halde birbirine tutunup kalan silikat tabakalarını polimer faz içine dağıtıp, tekli tabakaları da ayrıştırmaktır. Bu durumda ayrıştırılmış tabakaların polimer fazıyla etkileşim alanı artarak sistemde etkin bir şekilde işlev görebilmektedir. Sonuç olarak % 5 civarında düşük bir silikat katkısı, malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde önemli artışlara sebep olabilmektedir [19]. İlk defa Toyota araştırma laboratuvarlarında polimerzasyon ile birleştirilen bu organik ve mineral malzemeler, saf polimerlere göre çok daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermişlerdir [20]. Killerle hazırlanan polimer-kil nanokompozitlerin yüksek mekanik özellikler sergilemesinin sebebi, yüksek oranda çok iyi dağılmış nanopartikül içermesi ve polimer ağı ve destek malzemesi arasındaki geniş yüzey alanından kaynaklanmaktadır [21].

Termoplastik ya da termoset polimerlerin nano boyutlu dolgu maddeleri ile harmanlanarak hazırlanan nanokompozitler başlıca iki ya da üç ana bileşenden oluşur. Bunlar; asıl malzeme matriksini oluşturan polimer, nano boyutlu dolgu/katkı maddesi ve bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasında ara yüzey etkileşimleri sağlamak ya da bu etkileşimleri arttırmak amacıyla kullanılan uyumlaştırıcılardır. Polimer nanokompozitlerin bileşenleri arasındaki etkileşimler ve uyumluluk, nanokompozit ürünlerin şekillendirilmesi ve bu malzemelerin fiziksel performansları üzerinde doğrudan etkilidir. Bu anlamda, polimer nanokompozitlerde, farklı yapıdaki bileşenler için, “polimer-dolgu”, “polimer-

uyumlaştırıcı” ve “uyumlaştırıcı-dolgu” arasındaki etkileşimlerin bilinmesi, malzemenin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde oldukça önemlidir [4].

Polimer nanokompozitlerin geliştirilmesi ile cam elyafı, kalsit, karbon siyahı gibi geleneksel dolgularla hazırlanan plastik kompozit malzemelerde karşılaşılan bazı problemler büyük ölçüde ortadan kaldırılmıştır. Bu bakımdan polimer nanokompozitlerin ticari kompozit ürün tasarımındaki önemi hızla artmaktadır. Halen termoplastik ve termoset polimerlerin üstün performanslı nanokompozitlerinin geliştirilmesini amaçlayan araştırmalar hızla devam etmektedir. Polimer nanokompozitlerin üstün fiziksel özellikleri yanında endüstriyel/ticari polimer işleme yöntemleri ile kolaylıkla şekillendirilebilir olmaları ve genellikle yüksek yoğunluklu olan anorganik kompozit dolgu maddelerinden çok az miktarlarda kullanılması sebebiyle geleneksel kompozitlere göre çok daha hafif malzemeler üretilmesi de, bu yeni malzemelerin diğer önemli üstünlüklerindedir [4].

Nanokompozitler, destek malzemesinin polimer içerisinde dağılmasına göre üç farklı grupta incelenebilir. Polimer zincirlerinin kil tabakalarının arasına girmesiyle oluşan yapı, interkale yada aralanmış yapı olarak adlandırılır. Eğer polimer, kil tabakaları arasına girdikten sonra kil tabakalarını birbirinden uzaklaştırıp, polimer matriksi içinde dağılmasına sebep oluyor ise bu yapıya eksfoliyeye yapı denir. Eğer kil polimer içinde “aralanmış” veya “eksfoliyeye” yapı oluşturmadan karıştırılmışsa bu da geleneksel kompozit yapı olarak adlandırılır. Bu üç yapı Şekil 1.2’de gösterilmektedir.



**Şekil 1.2** Polimer-kil nanokompozit yapıları

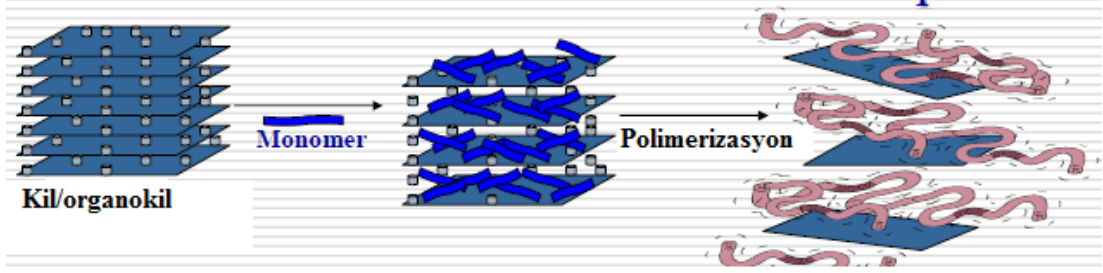
Eksfoliye polimer nano kompozitleri, saf polimerlere göre çok daha üstün özellikler göstermektedirler [22].

## 1.2.2 Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Sentezi

Polimer/kil nanokompozitlerini hazırlamak için genelde 3 ana yöntem vardır. Bunlar aşağıda alt başlıklar halinde verilmektedir [23].

### 1.2.2.1 Polimerizasyon Yöntemi

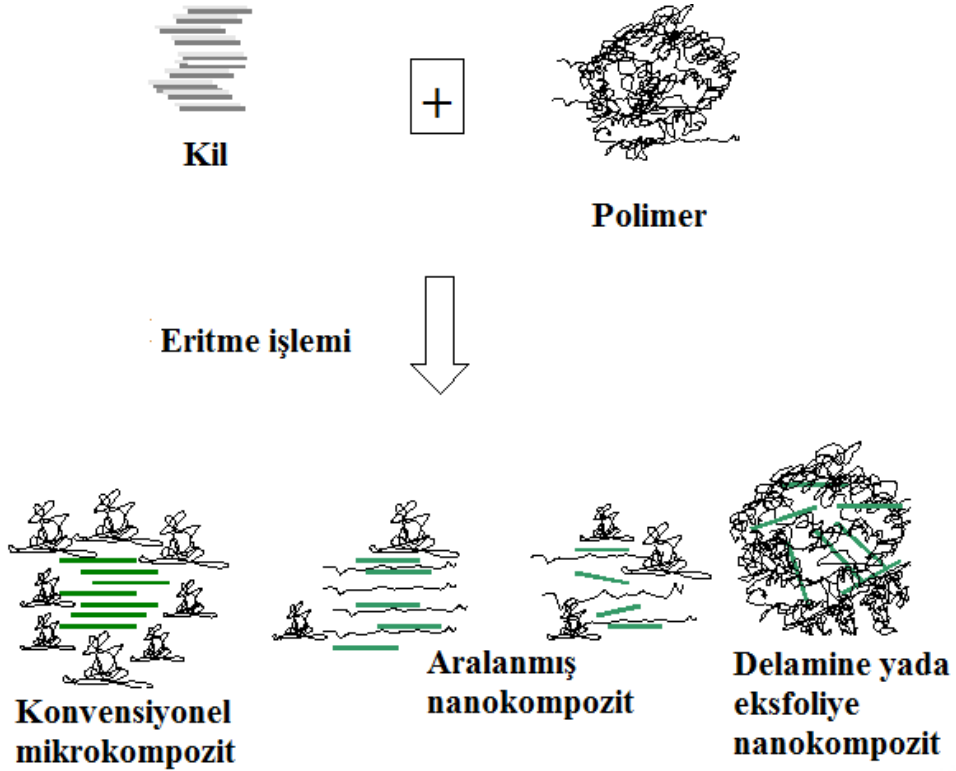
Polimerizasyon yönteminde kil, monomer çözeltisi içinde veya sıvı monomer içerisinde şişirilerek ve uygun başlatıcı kullanılarak polimerizasyon tabakalar arasında gerçekleştirilir. Şekil 1.3, polimerizasyon metodunu şematik olarak göstermektedir [24].



Şekil 1.3 Polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi [24]

### 1.2.2.2 Eritme Yöntemi

Erimiş durumdaki polimer matrisi ile tabakalı silikatın karıştırılmasıdır. Tabaka yüzeyi, seçilen polimer ile yeterli derecede uygun olduğunda polimer, kil tabakalarını aralanmış tabaka yapılı veya dağılmış tabaka yapılı nanokompozit şeklinde ayırır. Son yıllarda polimer silikat tabakalı nanokompozitlerin hazırlanmasında çok kullanılan eritme yöntemi bir standart haline gelmiştir. Çözelti içinde gerçekleştirilen yöntemlerde, silikat molekülleri çok miktarda çözücü absorblamaktadır. Şekil 1.4'te eritme metodu şematik olarak gösterilmiştir [24].

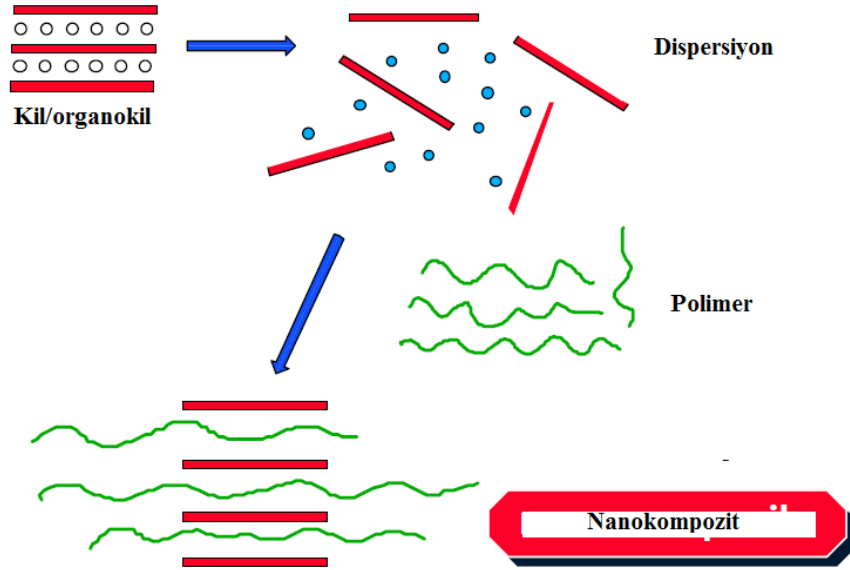


Şekil 1.4 Eritme yönteminin şematik gösterimi [24]

Eritme yönteminde 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 [25].

### 1.2.2.3 Çözelti Ortamında Etkileştirme Yöntemi

Çözelti ortamında etkileştirme yönteminde polimerin çözünür, silikatında şişebilir olduğu sistem temel alınmıştır. Tabakalı silikat önce metil etil keton (MEK), aseton, *N,N*-dimetil formamid (DMF), toluen, kloroform veya su gibi çözücülerde şişirilir; ardından aynı çözücüde çözünmüş polimer karışımı şişirilen silikata ilave edilir. Çözücü buharlaştırıldığında polimer-silikat tabakalı nanokompozit yapı elde edilir. Şekil 1.5’de çözelti ortamında etkileştirme yöntemi Şematik olarak görölmektedir [24].



Şekil 1.5 Çözelti ortamında etkileştirme yönteminin Şematik gösterimi [24]

Nanokompozit sentezinde genel bir yöntemin bulunmamasının başlıca nedeni sistemler arasındaki fiziksel ve kimyasal farklılıklarla, yöntemlerde kullanılan ekipmanların birbirinden farklı olmasıdır.

### 1.3 Polimerler

“Polimer” kelimesi, Yunanca olup çok anlamına gelen "polus" ve parça anlamına gelen “meros” kelimelerinden türetilmiştir [10]. Çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların (monomer) kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli veya dallanmış yapıda yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir [26]. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirine kimyasal bağlarla bağlanan ve polimer zincirinde tekrarlanan küçük moleküllere monomer denir. Zincirlerinde tek tip monomer içeren polimerlere “homopolimer” denir. Homopolimerler doğrusal olabildiği gibi dallanmış da olabilmekte veya üç boyutlu bir ağ yapısı göstermektedir. İki veya daha çok monomer birimlerinin bağlanmasıyla elde edilen polimerlere “kopolimer” denir. Kopolimer, yapısındaki monomerlerin çeşitlerinin ve miktarlarının değiştirilmesi ile hemen hemen sınırsız sayıda farklı polimerler elde etme olanağını sağlamaktadır. Dallanmış yapı gösteren kopolimerlere ”graft veya aşı kopolimer” denilmektedir. Farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içeren polimerlere blok kopolimerler adı verilir. Üç çeşit monomerden oluşan polimerlere ise “terpolimer” denir [27].

#### 1.3.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler molekül ağırlıklarına, yapılarına, özelliklerine ve sentez yöntemlerine göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Bunlar aşağıda maddeler halinde verilmektedir [28].

- Molekül ağırlıklarına göre (oligomer veya makromolekül):

Polimerleşme reaksiyonları esnasında pek çok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce tepkime vermiş ve böylece belli bir moleküler ağırlığa ulaşmış, bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin moleküler yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez şekillerine kadar, pek çok faktöre bağlıdır. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse, bu tip polimerler oligomer olarak adlandırılır. Doğal makromoleküller olmaksızın doğadaki hayatın devamı düşünülemez. Çünkü hayatın kendisini oluşturan temel

elemanlar bu moleküllerdir. En iyi bilinen ve hemen akla geliveren örneklerin bazıları proteinler, selüloz, keratin gibi doğal makromoleküllerdir.

- Doğada bulunuş şekillerine göre (doğal veya yapay):

Doğal polimerler doğada var olan polimerlerdir. Doğal kauçuk, pamuk, ipek, yün, amyant birer doğal polimerdir. Yapay yada sentetik polimerler monomerinden çeşitli metotlarla sentezlenen polimerlerdir. Bunlar monomerlerden başlayarak endüstride sentez edilen polietilen, polipropilen, poliesterler, poliamidler gibi polimerlerdir.

- Organik ya da anorganik olmalarına göre:

Organik moleküllerden oluşmuş polimerlerdir. Yapılarında karbon atomundan başka, hidrojen, oksijen, kükürt, azot atomları bulunabilir. Organik polimerler karbon zincirli ve hetero zincirli olabilirler. Anorganik polimerlerin yapısında karbon atomu bulunmaz. Onun yerine Si, Ge, S, As vs. elementler olabilir.

- Isıl davranışlarına göre:

Termoplastik ve termoset olarak ikiye ayrılırlar. Termoplastikler düz zincirli polimerlerdir. Isıtıldıklarında önce yumuşarlar, sonra erirler. Isıtılarak kalıplarda şekillendirilirler. Mesela, polietilen, polipropilen, polistiren vs. gibi. Termosetler, çapraz bağlı polimerlerdir. Isıtıldıklarında şekil değıştirmezler, yumuşamazlar, kalıplanamazlar. Daha fazla ısıtıldıklarında yanarlar. Bu nedenle termoset polimer malzeme üretimi, kalıplar içerisinde polimerleştirildikten sonra yapılır.

- Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristal veya amorf polimerler),

Her gün gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere hergün yenileri ilave edilmektedir. Günlük hayatın hemen her

alanında rastlanan polimerik malzemeler, hayatın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının nedeni, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir. Uzun zincirler halinde bulunan lineer ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine aynı zamanda termoplastik adı da verilmektedir. Yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemler ise termoset olarak tanımlanır.

- Zincir yapısına göre (homopolimer veya kopolimer):

Tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri, homopolimer; iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar. Kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak rastgele (random) kopolimeri oluştururlar.

- Sentezlenme şekillerine göre:

Sentetik polimerler düşük moleküllü bileşiklerin polimerleşmesi ve polikondenzasyonu ile elde edilir. Kondenzasyon reaksiyonuna göre elde edilen polimerlere kondenzasyon polimerleri, katılma reaksiyonlarından elde edilen polimerlere katılma polimerleri denir. Kondenzasyon polimerleri en az iki fonksiyonlu grup (-COOH, -NH<sub>2</sub>, -OH) içeren monomerlerin aralarından küçük bir molekülün (H<sub>2</sub>O, HCl, NH<sub>3</sub> gibi) ayrılmasıyla oluşurlar. Mesela, poliesterler ve poliamidler birer polikondenzasyon polimerleridir. Katılma polimerleri ise serbest radikal, anyonik, katyonik ve koordinasyon polimerleşmesi ile elde edilebilir. Bu reaksiyonlarda oluşan polimerlerin temel molekülünün kaba formülü ile monomerinin kaba formülü aynıdır. Serbest radikal polimerleşmesi ısı veya ışık yardımıyla, serbest radikal üreten başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yolla

vinil monomerleri polimerleştirilir. En çok bilinen serbest radikal polimerleşmesi başlatıcıları peroksitler, hidroperoksitler ve bazı azot bileşikleridir.

## **1.4 Killer**

### **1.4.1 Kil Mineralinin Tanımı**

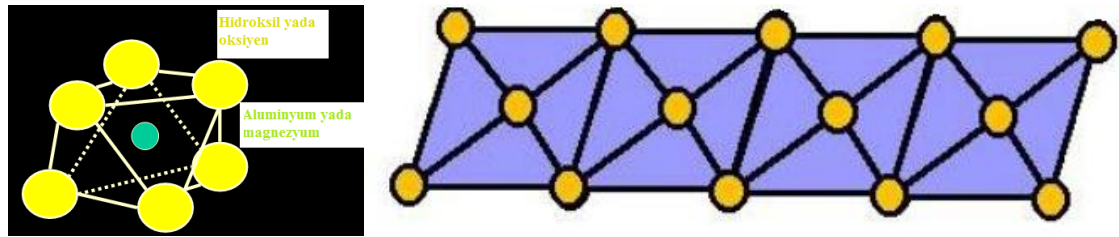
Güçlü hava akımlarının etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan killer ya oluştukları yerde yada rüzgar ve su ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar halinde depolanmıştır [29]. 19. yüzyıldan bu yana killer için birçok farklı tanımlamalar yapılmaktadır. AIPEA (Association International Pour L' etude des Argiles) komitesinin raporuna göre kil ve kil mineralleri, ince taneli minerallerden oluşan ve toprağın doğal olarak meydana gelen kısmıdır [30] Kil, tabakalı yapısından ve uygun ortamda tabakaların kolay disperse olmasından dolayı nanokompozit elde edilmesinde en çok kullanılan mineraldir. Killer yüzeydeki OH gruplarından dolayı hidrofiliktirler ve bu nedenle organik surfaktanlarla muamele edilerek modifiye edilmelidirler. Organik olarak modifiye olmuş kil, nanokompozitlerin hazırlanması için kullanılır. Kil tabakalarının yüksek uzunluk oranından dolayı kilin polimer içine girişinin termal, mekaniksel ve bariyer özelliklerini arttırdığı bilinmektedir [31].

Doğal yatağından alınan bir kil içinde kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiyolit ve attapulgit gibi kil minerallerinin biri ya da birkaçı yanında; kuvars, amfibol,  $\alpha$ -kristabolit, feldispat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit ve korendum gibi kil dışı minerallerin biri ya da birkaçı da bulunmaktadır. Ayrıca bazı killerde az da olsa organik maddelere de rastlanmaktadır. İçerdiği kil minerallerinin türü, kimyasal bileşimi ve oranı bir kilin kalitesini belirler. Killer jeolojik oluşumlarına, fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve kullanım alanlarına göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır [32].

## 1.4.2 Kil Minerallerinin Kristal Yapısı

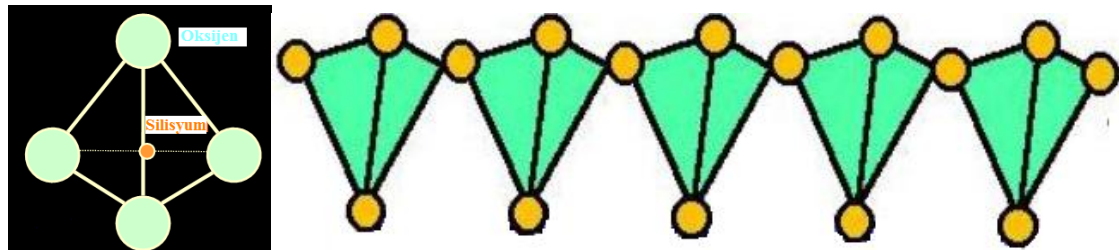
Literatürde kil üzerine yapılan ilk çalışmaların çoğunlukta kilin minerolojik ve kimyasal tanımlanması, sınıflandırılması, iç yapısının aydınlatılması ve sudaki şişme özelliğinin belirlenmesi ile ilgili olduklarını görmekteyiz [33-35].

Kil minerallerinin yapısı iki tip atomik kristal yapıdan oluşur. Bunlardan biri oktahedral yapıda diğeri tetrahedral yapıdadır. Oktahedral yapı üçer oksijen yada hidroksilden oluşan iki tabaka arasında iyice paketlenmiş katyon (alüminyum, demir yada magnezyum) atomu modelidir. Bu yapı birimine gibsit adı verilir. Şekil 1.6, tek bir oktahedral hücre ve oktahedral hücrelerden meydana gelen oktahedral bir yaprak tabakayı göstermektedir.



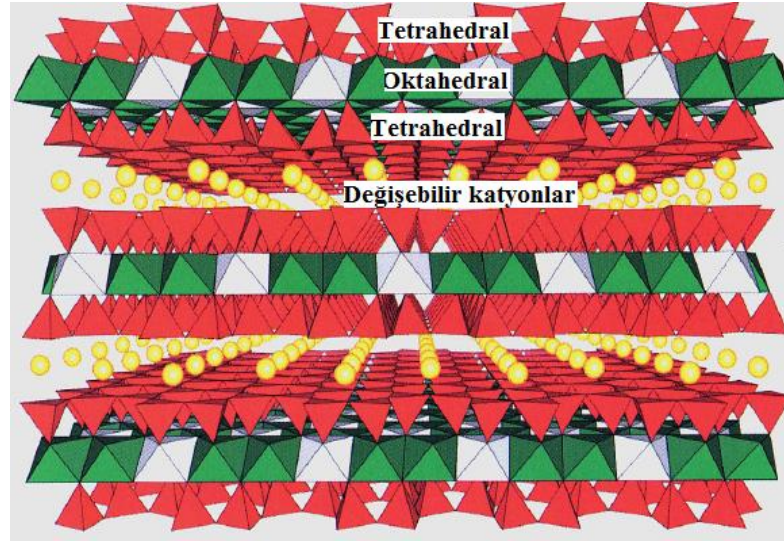
Şekil 1.6 (a) Tek bir oktahedral hücre ve (b) oktahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka

Diğeri yapı birimi (silika) tetrahedral yapıda olup kenarlarda oksijen atomu bulunan bir düzgün dört yüzlünün ortasına bir silisyum atomunun yerleşmiş halidir. Şekil 1.7, tek bir tetrahedral hücre ve tetrahedral hücrelerden meydana gelen tetrahedral bir yaprak tabakayı göstermektedir.



Şekil 1.7 (a) Tek bir tetrahedral hücre ve (b) tetrahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka

Kil minerallerinin kristal yapıları; bu temel birimlerin oluşturdukları örgü tabakalarının değişik kombinasyonlarla üst üste gelmeleri ile oluşur. Kil mineralleri bu oluşumlara göre de sınıflandırılırlar. Oluşan tabakalar bir tetrahedral, bir oktahedral ise 1:1 tabakalı; iki tetrahedral, bir oktahedral ise 2:1 tabakalı; ve iki oktahedral, bir tetrahedral ve bir oktahedral ise 2:1+1 tabakalı olarak adlandırılır [33,34]. Tüm smektit grubunda olan killer gibi bentonitte 2:1 tabakalıdır. İki tetrahedral (silika) tabakası arasında bir oktahedral (gibsit) tabakası olan birim hücreye sahiptirler. Şekil 1.8, 2:1 tabakalı yapıya sahip olan montmorillonitin tabakalı yapısını göstermektedir.



Şekil 1.8 Montmorillonitin kristal yapısının şematik gösterimi [36]

Birim hücreleri oluşturan yapraklar arasında kuvvetli iyonik bağlar olmasına rağmen birim hücrelerin oluşturduğu tabakalar birbirlerine zayıf Van der Waals bağlarıyla bağlıdır. Bu yüzden sulu ortamlarda su molekülleri ve organik moleküller tabakalar arasına kolayca girip birim hücrenin genişlemesine yani kilin şişmesine neden olabilirler [33]. Birim hücreler arasına giren moleküller, birim hücrelerin birbirinden oldukça uzak yada oldukça yakın yapılar oluşturmalarına neden olurlar.

## 1.5 Bentonit

### 1.5.1 Bentonitin Tanımı

Montmorillonit veya montmorillonittin iyon değişimleri ile oluşmuş berdelit, saponit, hektorit ve nontronit gibi kil minerallerini içeren maddelere “bentonit” adı verilir. Volkanik küllerin yapısının değişmesiyle oluşan bentonitlerin içinde safsızlık olarak; kaolin ve illit gibi kil mineralleri ile jips, kuvars gibi kil minerali olmayan maddeler de bulunur. Smektit grubu kil minerallerinden oluşan bentonitin yapısında montmorillonit olup % 85’inde bu mineral bulunur. Bazı bentonitlerde ise aynı gruptan olan saponit ve hektorit adlı minerallerinden meydana gelmişlerdir. Bentonitin partikülleri tamamen veya kısmen kolloidal boyutlara sahip olduğundan dolayı su içinde süspansiyon halinde kalabilirler. Bentonitin su ve organik maddeleri adsorplama özelliğinden dolayı plastisite yapı gösterirler. Yani ıslandığında biçimlendirilebilirler. Bentonit, ülkemizde oldukça fazla bulunan ve düşük maliyete sahip olan endüstriyel killerdendir [10]. Ülkemizde başta Ankara olmak üzere Çankırı, Çorum, Edirne, Giresun, İstanbul, Konya, Ordu, Tokat ve Trabzon gibi birçok ilde zengin bentonit yatakları bulunmaktadır.

### 1.5.2 Bentonitin Kimyasal Yapısı

Bentonit, montmorillonit grubundan olan fillosilikat yapılı kil mineraldir. İki silikatetrahedral tabaka ve merkezinde bir alümina oktahedral tabakaya sahiptir. Bentonitin kristal yapısı 2:1 tabakalıdır. Ayrıca bentonit, hidrofillik yapıya sahip olan bir kildir. 2:1 tabaka yapısına sahip olan bentonit, tetrahedrallerin tümünde  $Si^{4+}$  iyonu ve ortadaki düzlemde alüminyum atomu içerir. Ancak oktahedrallerin sekizde birinde  $Al^{3+}$  iyonu yerine  $Mg^{2+}$  iyonu bulunur [37]. Bentonitin tabakaları arasında bulunan Van der Waals ve elektrostatik çekim kuvveti killin yapısındaki sodyum iyonlarının organik amonyum veya fosforyum tuzlarıyla iyon değiştirmesi sonucunda azalır. Böylece hidrofillik kil ile hidrofobik polimer malzeme arasında uyum sağlamış olur [10].

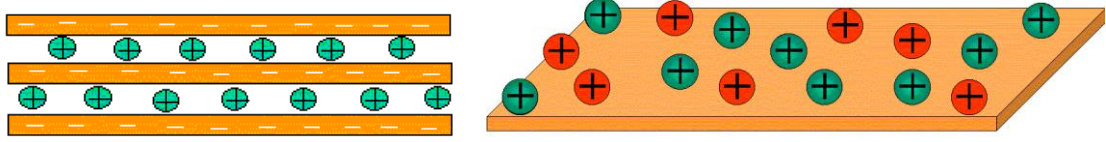
### 1.5.3 Bentonitin Kullanım Alanları

Bentonitin ticari olarak satılabilmesi için hacminin en az 5 katı kadar şişebilmesi gerekir. İyi kaliteli bentonit kendi ağırlığının en az 5-6 katı kadar suyu absorplar ve hacminin en az 15 katı kadar artış gösterir. Çok geniş kullanım alanına sahip olan bentonitin bazı önemli kullanım alanları aşağıda maddeler halinde verilmektedir [38]:

1. Döküm kumu bağlayıcısı olarak kalıpların hazırlanmasında,
2. Sondajlarda sondaj çamurunu ağdalaşık kırıntıların yukarı çıkmasını sağlar, su kaçaklarını önler,
3. Demir tozlarının peltelenmesinde,
4. Hayvan yemi yapımında,
5. Yemeklik sıvı yağların ağartılmasında,
6. Şarap ve meyve sularının berraklaştırılmasında,
7. Atık suların temizlenmesinde,
8. İlaç, kağıt, lastik sanayinde dolgu maddesi olarak,
9. Çimento sanayinde, seramik sanayinde katkı maddesi olarak,
10. İnşaat mühendisliğinde temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığı elde etmede,
11. Boya sanayinde ve yangın söndürücülerde,
12. Evcil hayvanların altlarına yayılacak atıklarının kolay temizlenmesinde,
13. Petrol rafinasyonunda,
14. Gübre yapımı ve toprak ıslahında kullanılmaktadır.

### 1.5.4 Killerin Modifikasyonu

Bentonit ve bentonit gibi silikat tabakaları olan killer doğal olarak hidrofilik bir yapıya sahiptirler. Hidrofillik yapı polimer matriksleri ile etkileşmelerinin azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca kil tabakalarını kuvvetli bir şekilde tutan elektrostatik çekim kuvvetleri bulunmaktadır. Şekil 1.9'da görüldüğü gibi, tabakalar arasındaki galerilerde bulunan pozitif yükler negatif yüklerle dengelenmekte ve böylece kil tabakalarının kuvvetli bir şekilde bir arada tutulması sağlanmaktadır.



Şekil 1.9 (a) (+) ve (-) iyonlarla dengelenmiş kil ve (b) kilin yüzeyinde bulunan yer değiştirebilir özelliklere sahip katyonlar

Nanokompozitlerin elde edilmesinde esas olan organik bakımdan modifiye edilmiş kil ve polimerik malzemenin bir araya gelmesidir [10]. Polimer matriksleriyle etkileşimleri az olduğundan kili polimerle daha uyumlu hale getirmek için iyon değiştirme metodu kullanılmaktadır. Kile zayıf bağlanmış olan sodyum katyonları başka katyonlarla yer değiştirerek kilin aktivasyonu gerçekleştirilmektedir. Uzun zincirli kuarterner amonyum iyonları kilin aktivasyonunda çok kullanılmaktadır. Sodyum katyonlarının bir kısmı eğer uzun zincirli alkil kuarterner amonyum iyonlarıyla yer değiştirirlerse bu kiler organik matriksle en uyumlu durumda olacaktır.

## 1.6 Literatür Özeti

Çalışma ile ilgisi olduğunu düşündüğüm bazı çalışmaların özeti aşağıda verilmektedir:

Lee ve Lee, epoksi polimer nanokompozitlerini sentezlemek için bentoniti, katyonik organo sürfaktanlarla modifiye ederek karakterize ettiler. Daha sonra bu örnekleri kullanarak epoksi/organo-bentonit nanokompozitlerini sentezlediler ve bu nanokompozitlerin Young modülüne göre gerilim kuvvetlerindeki değişimi incelediler. Analiz sonuçlarından katyonik organo sürfaktanlarla modifiye edilen bentonitin tabaka aralığının, modifiyerlerin zincir uzunluğuyla doğru orantılı olarak arttığını buldular. Yine epoksi/organo-bentonit nanokompozitlerinin Young modülüne göre gerilim kuvvetindeki en fazla değişimin, tabakalar arası en fazla açılan organo-bentonit nanokompozitlerinde meydana geldiğini bulmuşlardır [39]. Soundararajah ve arkadaşları, montmorillont/polianilin nanokompozitlerini sentezlediler ve nanokompozitlerin mekanik özelliklerini araştırdılar. Analiz sonuçlarından mekanik özelliklerdeki en fazla iyileşmenin, montmorillontun düşük

yüzdelerde kullanıldığı nanokompozitlerde meydana geldiğini buldular [40]. Uğur ve arkadaşları, poli(stiren) kauçuk/modifiye Na-bentonit nanokompozit filmlerinin floresans özelliklerini incelediler. Kararlı durum floresans tekniğini (SSF) kullanarak yaptıkları çalışma sonucunda %20'nin altında modifiye Na-bentonitin kullanıldığı nanokompozitlerde film oluşumunun gözlemlendiğini, ancak %20 ve onun üzerindeki miktarlarda film oluşumunun gözlenmediğini buldular [41]. Shi ve Gan, poli(propilen karbonat)/montmorillant nanokompozitlerini çözücü yaklaşımı metodunu kullanarak sentezlediler. Montmorillantı modifiye ederek elde ettikleri organo-montmorillantın %4 oranında kullanıldığı poli(propilen karbonat)/montmorillant nanokompozitlerinin en iyi termal ve mekanik özellikler gösterdiğini buldular [42]. Gao ve arkadaşları, organo-montmorillantit/floroelastomer nanokompozitlerini eritme yöntemiyle sentezlediler. Analiz sonuçlarından floroelastomerin (FKM), organo-montmorillantın tabakaları arasına girdiğini ve %12'nin altında organo-montmorillant kullanıldığı zaman nanokompozitlerin çok iyi gerilim özellikleri gösterdiğini buldular. Nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarının saf FKM'ninkinden daha yüksek olduğunu belirlediler [43]. Chakraborty ve arkadaşları, stiren bütadien kauçuk (SBR)/modifiye bentonit nanokompozitlerini polimerizasyon yöntemiyle sentezlediler. Analiz sonuçlarından %10'un üzerinde modifiye bentonit kullanılması durumunda, bentonit kilinin kümeleşme eğilimi göstermesi nedeniyle nanokompozitlerin özelliklerinde istenilen iyileşmenin görülmediği bulunmuştur. Ancak %10'un altında kil kullanılması durumunda nanokompozitlerin özelliklerinde iyileşmelerin meydana geldiği bulunmuştur [44]. Burmistr ve arkadaşları, lineer polimerler ve polimerik kuarterner amonyum tuzları ile modifiye edilmiş Na-bentoniti kullanarak sentezledikleri nanokompozitlerin yapısal, termal ve mekanik özelliklerini incelediler. %2 oranında organo-bentonitin poliamid ile oluşturduğu nanokompozitlerde gerilim kuvvetinin %53 ve Sharpy etkisinin de %140 oranında arttığını buldular. Yine %2 oranında organo-bentonitin polistiren ile oluşturduğu nanokompozitlerde ise gerilim kuvvetinin %28 ve Sharpy etkisinin de %25 oranında arttığını gözlediler. Termal analiz sonuçlarından da saf polimere göre nanokompozitlerin termal kararlılığının arttığını belirlediler [45]. Günister ve Güngör, kil/kitosan ve organokil/kitosan nanokompozitlerini sentezleyerek, karakterize ettiler. Nanokompozit filmlerin sert ve kırılma özelliğinin giderilmesi ve elastikliklerinin artırılması için yapılan gliserin

ilavesinin optik geçirgenliği azaltması nedeniyle; filmlerde UV geçirgenliğinin engellenmesi için gliserinin kullanılabileceği anlaşılmıştır. [46]. Liu, polimer/modifiye kil mineralleri ile oluşturulmuş nanokompozitler üzerine incelemeler yaptı. Sonuçlardan nanokompozitlerin saf haldeki materyallere göre çok daha üstün yapısal ve mekanik özellikler gösterdiğini, performanslarının çok daha fazla olduğunu ve bu yeni materyallerin gelecekte bir çok uygulama da kullanılabileceğini ve faydalı olacağını rapor etmiştir [47]. Fu ve Naguip, nanokilin, PMMA/kil nanokompozit köpüklerinin mekanik özelliklerine etkisini incelediler. zelti ortamında etkileştirme yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerde, sadece %0.5 oranında montmorillonit eklenmesiyle nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde; özellikle elastiklik modülü, gerilim kuvveti ve kesme uzamasında önemli değişmelerin meydana geldiğini buldular [48]. Filho ve arkadaşları, polipropilen/bentonit nanokompozitlerinin termal kararlılığını araştırdılar. Kuarterner organik tuzlarla modifiye edilen bentonitin termal kararlılığının saf haldeki bentonite göre daha iyi olduğunu, bu durumun saf polimer içinde geçerli olduğunu belirlemişlerdirler [49].

### **1.7 Çalışmanın Amacı ve nemi**

Polimerlerin kullanım alanlarının giderek artmasıyla özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları artmış ve nano ölçekteki katkıların, polimerlerin özelliklerini çok geliştirdiğinin bulunmasıyla birlikte hangi katkı malzemelerinin daha etkili olduğu yönünde çalışmalar başlamıştır. Doğal olarak tabakalı yapıda olan killerin polimer içinde dağıtılabilmesi nedeniyle çok iyi katkı malzemesi olabilecekleri anlaşılmıştır. Böylece kil/polimer nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonları ve özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar başlamıştır. Bu çalışmanın amacı bentonit ve modifiye bentonit rneklerinin PEG-PPG-PEG blok polimeri ile nanokompozit örneklerini sentezlemek; sentezlenen nanokompozitleri, FTIR-ATR, XRD ve TEM kullanarak karakterize etmek; ve DTA/TG ile termal özelliklerinde meydana gelen değişimleri ortaya koymaktır.

## **2. MATERYAL VE METOT**

### **2.1 Materyal**

Çalışmalarda kullanılan hidrofilik nanokil bentonit (<120 nm) ( $H_2Al_2O_6Si$ ), PEG-PPG-PEG blok polimeri, aseton, etanol, N-[3-(Trimetoksisilil)propil]-etilen daimin (3-TMSPEDA), N-[3-(Trimetoksisilil)propil]-dietilen triamin (3-TMSPDETA) ve 3-trietoksisilil-propilamine (3-APT), Sigma-Aldrich firmasından; N,N-dimetil formamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), Merck firmasından; ve tetrahidrofuran (THF) ise Lab-Scan' dan temin edilmiştir.

### **2.2 Metot**

#### **2.2.1 Kil Mineralinin Modifikasyonu**

Bentonitin modifikasyonu için yapılan işlemler aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

##### **2.2.1.1 Bentonitin CTAB ile Modifikasyonu**

250 ml erlen içerisindeki 2 gram hidrofilik bentonit ve 0.742 gram CTAB, üzerine 200 mL saf su konulup 24 saat magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. 24 saat sonra alınan süspansiyon 20 dakika 4100 rpm' de santrifüj edilerek CTAB' in fazlası uzaklaştırıldı. Mavi bantlı süzgeç kağıdına alınan çökelek 5 kez saf su ile yıkama işlemi yapıldıktan sonra 60 °C'de etüvde kurutuldu [50].

##### **2.2.1.2 Bentonitin Silanlarla Modifikasyonu**

Modifikasyon yapılırken tüm silan bileşikleri için aynı yöntem kullanılmıştır. 1 gram bentonit % 5'lik silan/toluen çözeltisi içinde 80 °C'de 24 saat boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. 24 saat sonunda ürün filtrelendi

ve sırasıyla toluen, metanol ve asetonla üçer kez yıkandı. 105 °C’de etüvde 24 saat kurutuldu [51].

### **2.2.1.3 Bentonitin DMF ile Modifikasyonu**

1 gram bentonit 100 mL DMF içerisine konup 48 saat boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. 48 saat sonunda ürün filtrelendi ve 80 °C’ de etüvde 24 saat kurutuldu.

### **2.2.1.4 Bentonitin DMSO ile Modifikasyonu**

5 gram bentonit 100 mL DMSO içerisine konup 50 °C’ de 240 saat boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. 240 saat sonunda ürün filtre edildi ve 80 °C’ de etüvde kuruyana kadar bekletildi [52].

## **2.2.2 Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması**

Kil/modifiye kil ve polimer için dolgu maddesinin tamamen disperse olduğu, polimer matrisinin de tamamen çözüldüğü uygun bir çözücü bulunmuştur. Hazırlanan nanokompozitlerde 1 gram polimer ve % 1, 2.5, 5 ve 10 oranında olacak şekilde kil ve modifiye kil kullanılmıştır. Kil/modifiye kil-etil alkol (50 mL) süspansiyonu 20 dakika ultrasonik banyoda (Elmasonic Elma S 60 H) tutulduktan sonra 2 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Polimer-etil alkol (50 mL) çözeltisi de 2 saat oda sıcaklığında çalkalayıcı içerisinde tutuldu. Kil/modifiye kil-etil alkol süspansiyonu 2 saat magnetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra tekrar 20 dakika ultrasonik banyoda tutuldu. Polimer-etil alkol çözeltisi ve kil/modifiye kil-etil alkol süspansiyonları birleştirildi ve 24 saat boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Örnekler, cam petri kaplarına alınarak 35 °C de etüvde bekletilerek çözücüleri uzaklaştırıldı [53].

### **2.2.3 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu**

Hazırlanan nanokompozit örneklerinin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

#### **2.2.3.1 Nanokompozitlerin FTIR-ATR Analizleri**

Örneklerin FTIR-ATR spektrumları Perkin Elmer Spektrum 100 spektrofotometresi ile yapıldı. FTIR-ATR spektrumları  $4000-650\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında geçirgenlik modunda gerçekleştirildi.

#### **2.2.3.2 Nanokompozitlerin XRD Analizleri**

XRD ölçümleri oda sıcaklığında Analytical Philips X'Pert-Pro X-ray diffraktometre ile yapıldı. Monokromatör olarak dalga boyu  $\lambda=1,54\text{ nm}$  olan bakır katot kullanılmıştır.

#### **2.2.3.3 Nanokompozitlerin Termal Gravimetrik Analizleri**

Termogravimetrik analizler Perkin Elmer Diamond simultane DTA/TG cihazı kullanılarak yapıldı. Örneklerin termogramları dakikada  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik artışlarla azot atmosferinde elde edildi.

#### **2.2.3.4 Nanokompozitlerin Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri**

Örneklerin TEM fotoğrafları yüksek geçirgenlikli FEI Biotwin  $G^2\ 120\text{ KV}$  model TEM cihazı kullanılarak çekildi.

### **3. BULGULAR**

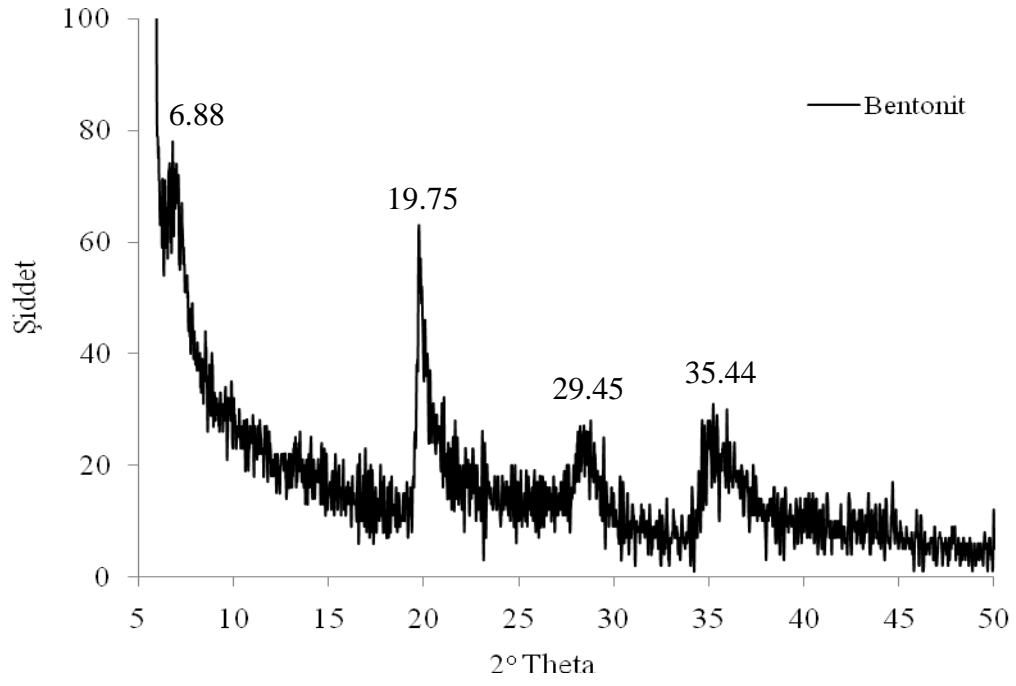
Bu bölümde; PEG-PPG-PEG matriksi içinde bentonit ve modifiye bentonit örneklerinin kullanılmasıyla sentezlenen PEG-PPG-PEG/bentonit örnekleri nanokompozitlerinin karakterizasyonuna ait deneysel sonuçlar verilmektedir.

#### **3.1 Bentonitin Modifikasyonu**

Bentonitin modifikasyonu CTAB, 3-APT, 3-TMSPEDA, 3-TMSPDETA, DMF ve DMSO bileşikleri ile gerçekleştirilmiştir.

##### **3.1.1 Killerin XRD Analizleri**

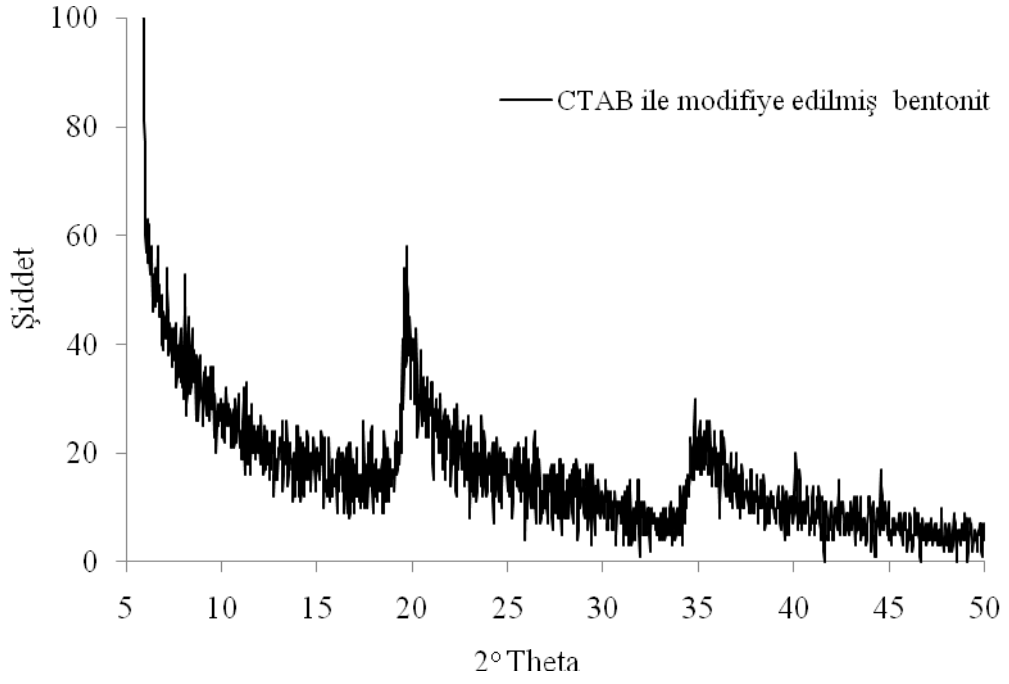
Bentonit ve çeşitli modifiyerlerle modifiye edilen bentonit arabileşiklerinin XRD desenleri Şekil 3.1-3.7’de ve XRD analizlerinden elde edilen veriler de Çizelge 3.1-3.7’de verilmektedir. Şekil 3.1, doğal bentonite; Şekil 3.2, CTAB; Şekil 3.3, 3-APT; Şekil 3.4, 3-TMSPEDA; Şekil 3.5, 3-TMSPDETA; Şekil 3.6, DMF; ve Şekil 3.7, DMSO ile modifiye edilmiş bentonit örneklerine ait XRD desenlerini göstermektedir.



**Şekil 3.1** Bentonitin XRD deseni

**Çizelge 3.1** Bentonite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler

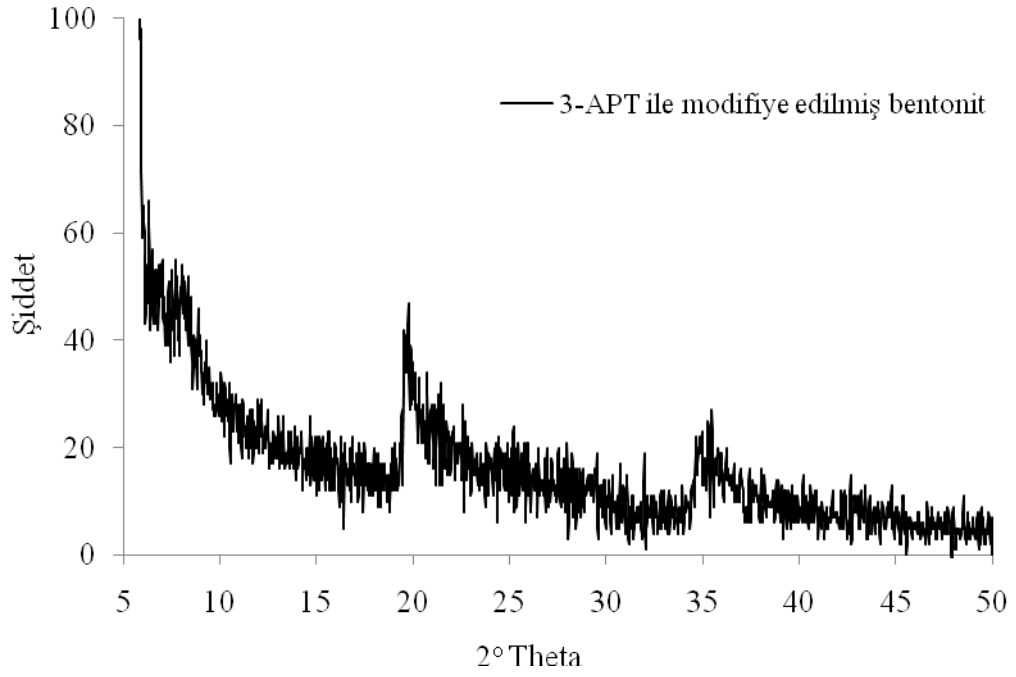
Pozisyon [ $^{\circ}$ 2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [ $^{\circ}$ 2Th.]	d-uzaklığı [ $\text{\AA}$ ]	Rel. Int. [%]
5,5883	245,73	0,1920	15,80179	100,00
6,8836	35,45	0,7680	12,83097	14,43
19,7514	41,09	0,2880	4,49125	16,72
29,4523	14,72	0,0480	3,03030	5,99
34,6165	18,70	0,0720	2,58913	7,61
35,4437	16,33	0,1200	2,53058	6,65



**Şekil 3.2** CTAB ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni

**Çizelge 3.2** CTAB ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler

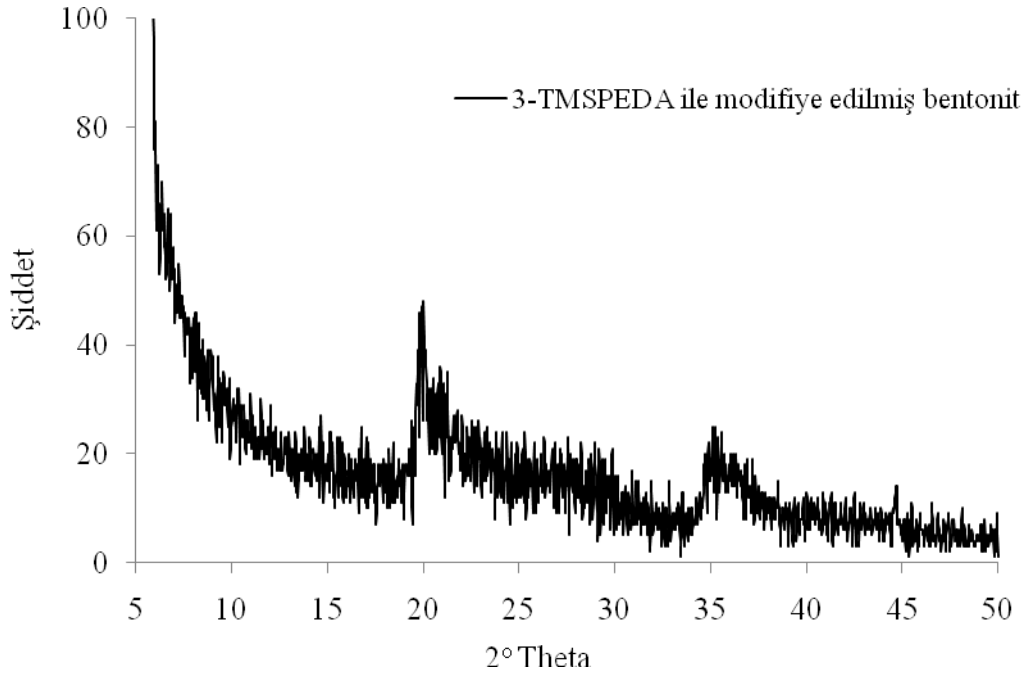
Pozisyon [ $2\theta$ .]	Yükseklik [cts]	FWHM [ $2\theta$ .]	d-uzaklığı[Å]	Rel. Int. [%]
5,4709	282,67	0,2400	16,14048	100,00
19,6824	25,04	0,2880	4,50683	8,86
34,7173	13,00	1,1520	2,58185	4,60
36,2163	17,89	0,0960	2,47835	6,33
40,0957	14,73	0,0960	2,24705	5,21



**Şekil 3.3** 3-APT ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni

**Çizelge 3.3** 3-APT ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler

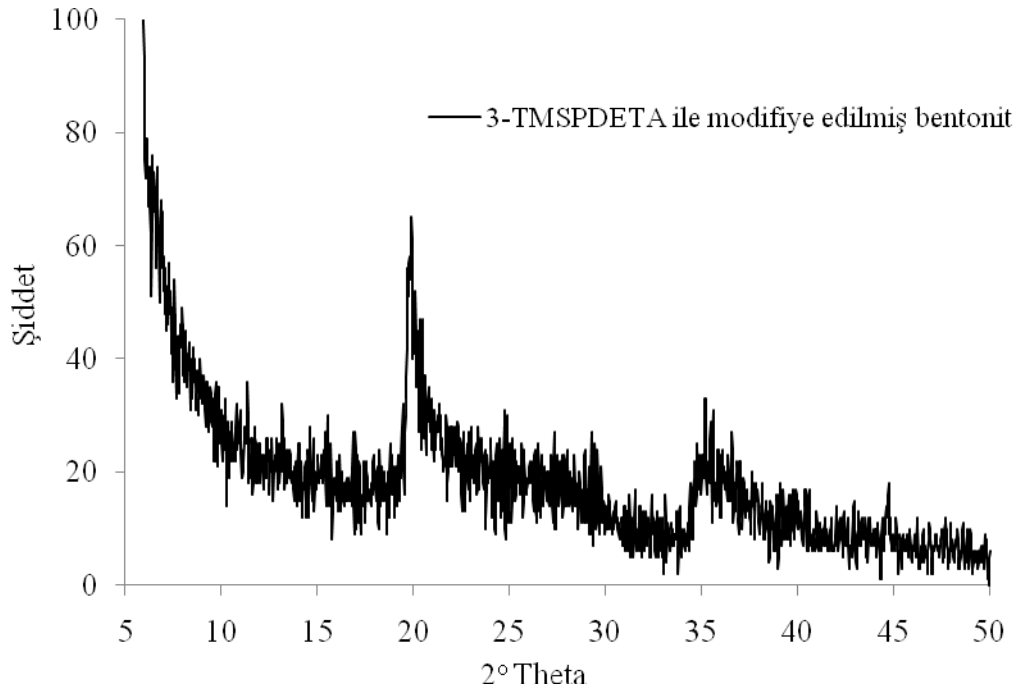
Pozisyon [ $^{\circ}2\theta$ .]	Yükseklik [cts]	FWHM [ $^{\circ}2\theta$ .]	d-uzaklığı[Å]	Rel. Int. [%]
5,4866	286,75	0,0960	16,09432	100,00
8,1785	16,43	0,7680	10,80202	5,73
19,6658	24,13	0,4800	4,51060	8,41
34,7978	10,94	0,4800	2,57606	3,81
35,2882	16,19	0,0960	2,54137	5,64
35,4561	17,84	0,0960	2,52973	6,22



**Şekil 3.4** 3-TMSPEDA ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni

**Çizelge 3.4** 3-TMSPEDA ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler

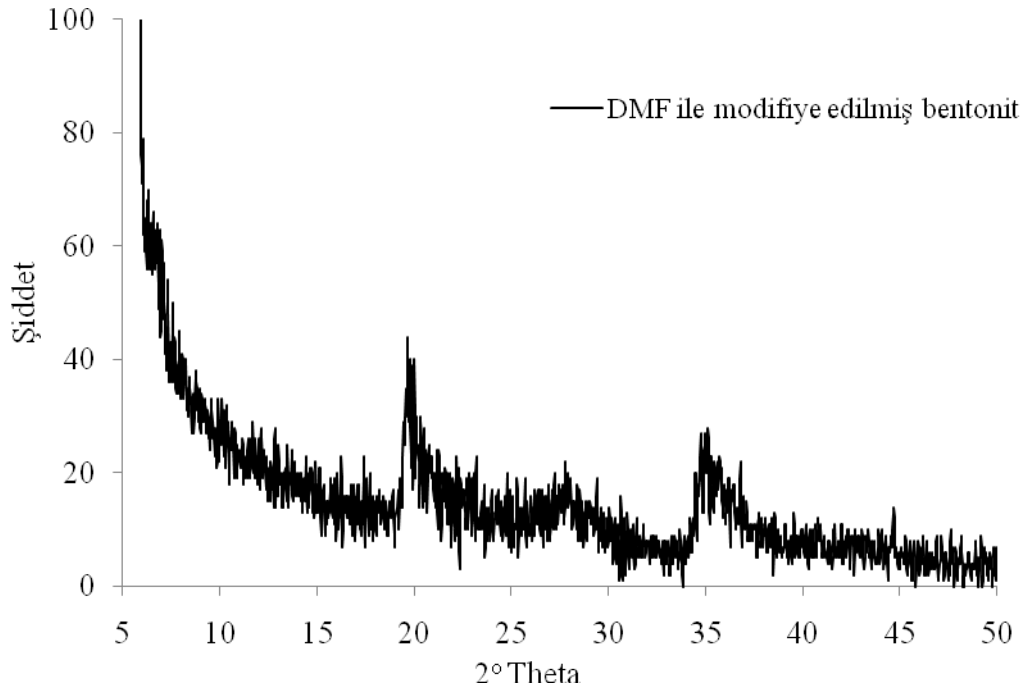
Pozisyon [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	Yükseklik [cts]	FWHM [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	d-uzaklığı [ $\text{\AA}$ ]	Rel. Int. [%]
5,4840	256,01	0,1920	16,10208	100,00
20,0072	24,50	0,5760	4,43438	9,57
29,1836	9,66	0,0720	3,05758	3,77
29,8626	10,85	0,0960	2,98958	4,24
34,9292	10,35	0,5760	2,56667	4,04



**Şekil 3.5** 3-TMSPDETA ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni

**Çizelge 3.5** 3-TMSPDETA ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler

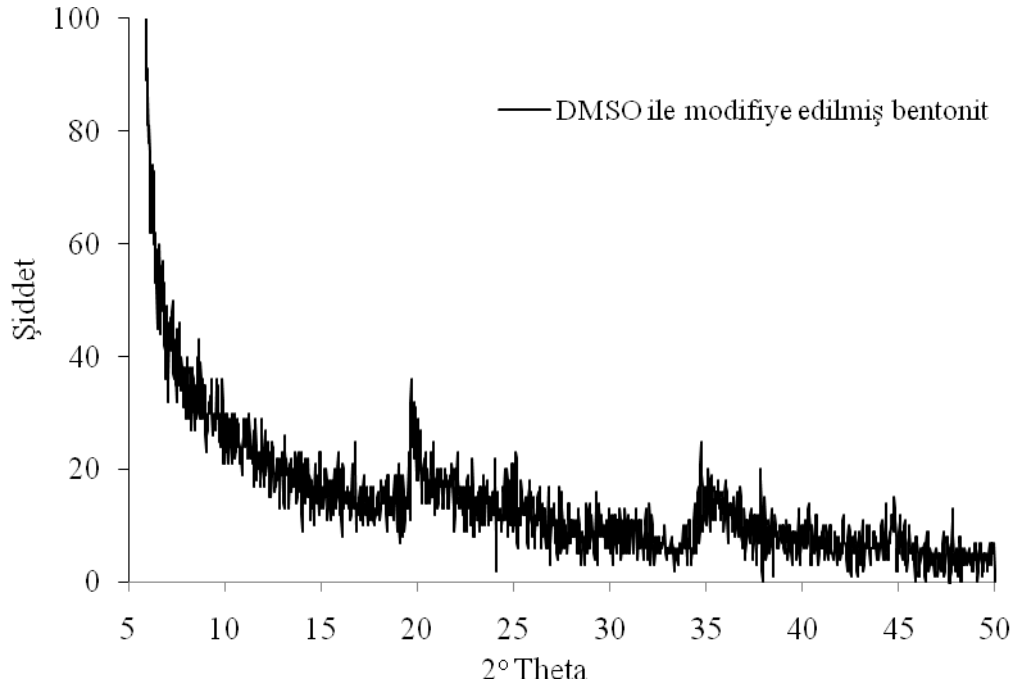
Pozisyon [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	Yükseklik [cts]	FWHM [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	d-uzaklığı[Å]	Rel. Int. [%]
5,6030	230,88	0,1920	15,76044	100,00
18,8308	5,02	0,1920	4,70869	2,18
19,7844	38,37	0,3840	4,48382	16,62
24,7202	14,64	0,0720	3,59860	6,34
24,8537	13,17	0,0720	3,57957	5,71
29,2677	14,55	0,0720	3,04899	6,30
35,1766	25,66	0,0720	2,54918	11,11
35,5916	23,36	0,0480	2,52040	10,12



**Şekil 3.6** DMF ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni

**Çizelge 3.6** DMF ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler

Pozisyon [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	Yükseklik [cts]	FWHM [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	d-uzaklığı[ $\text{Å}$ ]	Rel. Int. [%]
5,6469	185,76	0,1920	15,63792	100,00
19,6310	23,27	0,3840	4,51851	12,53
20,0088	28,35	0,0480	4,43404	15,26
20,3341	18,61	0,0960	4,36384	10,02
27,7888	8,41	0,7680	3,20779	4,53
34,7745	18,14	0,1200	2,57773	9,76
35,0984	15,73	0,2400	2,55468	8,47



**Şekil 3.7** DMSO ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni

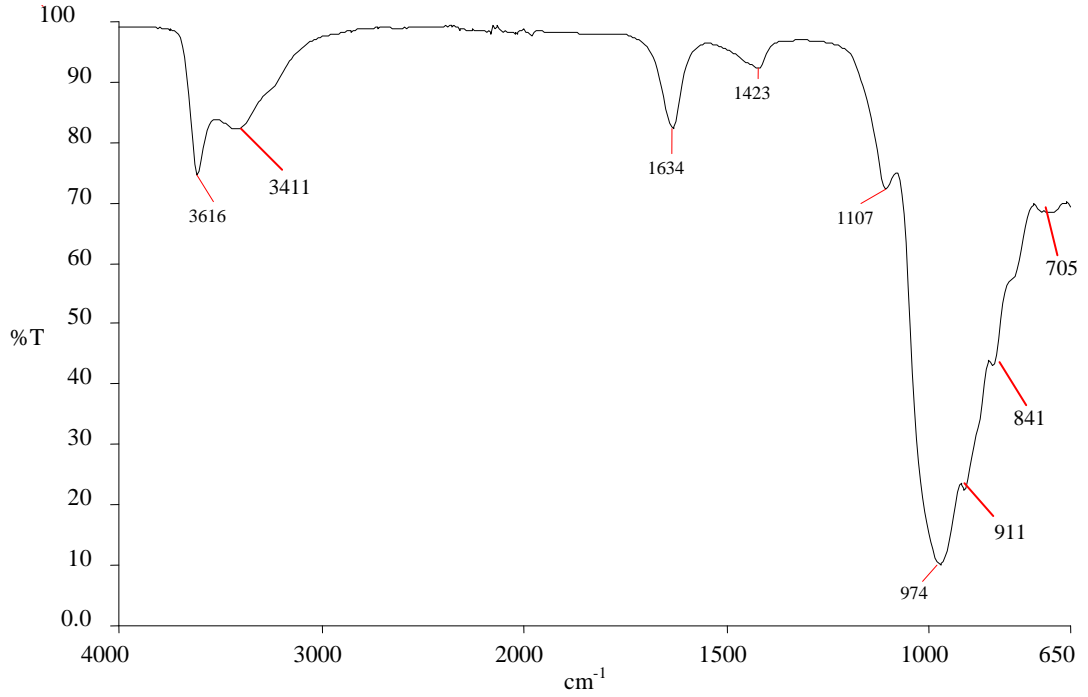
**Çizelge 3.7** DMSO ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler

Pozisyon [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	Yükseklik [cts]	FWHM [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	d-uzaklığı[ $\text{Å}$ ]	Rel. Int. [%]
5,3693	295,94	0,2400	16,44578	100,00
5,6653	190,45	0,2880	15,58721	64,35
19,6821	20,76	0,0480	4,50689	7,01
20,1604	11,49	0,0960	4,40105	3,88
34,7406	20,15	0,0720	2,58017	6,81
44,7783	10,76	0,1200	2,02234	3,63

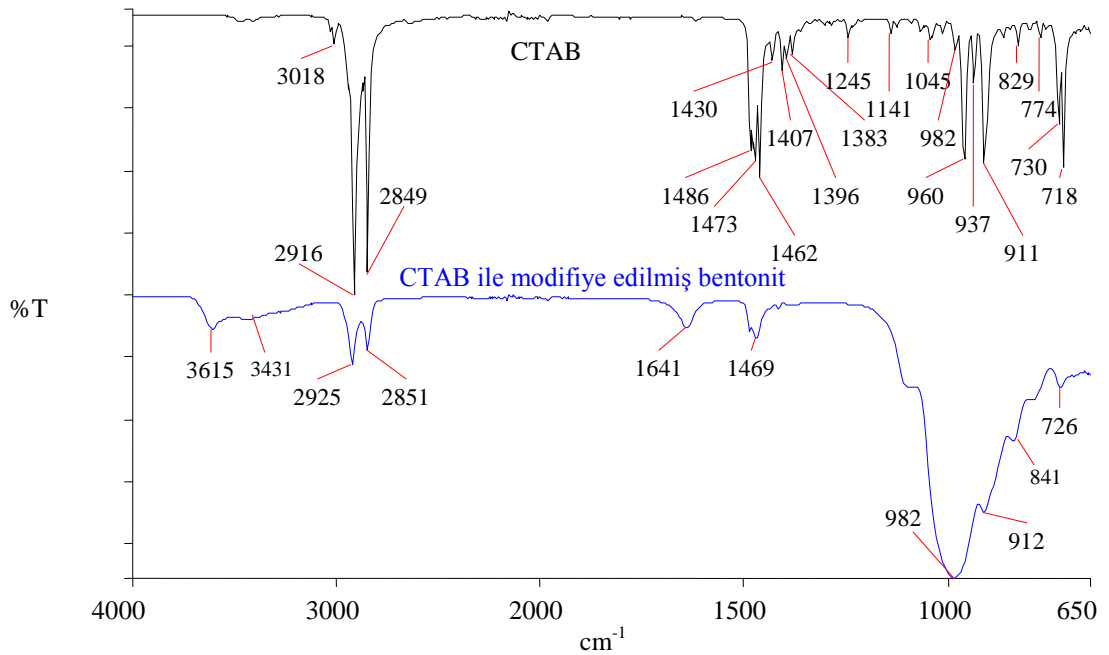
### 3.1.2 Killerin FTIR-ATR Analizleri

FTIR-ATR spektrumlarındaki piklerin kayması ve yeni piklerin görülmesi killerin modifikasyonunun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Bentonit, modifiyer ve modifiye bentonit örneklerinin FTIR-ATR spektrumları sırası ile Şekil 3.8-3.14'te verilmiştir. Şekil 3.8, bentonite; Şekil 3.9, CTAB ve CTAB ile modifiye bentonite; Şekil 3.10, 3-APT ve 3-APT ile modifiye bentonite; Şekil 3.11, 3-TMSPEDA ve 3-TMSPEDA ile modifiye bentonite; Şekil 3.12, 3-TMSPDETA ve 3-TMSPDETA ile

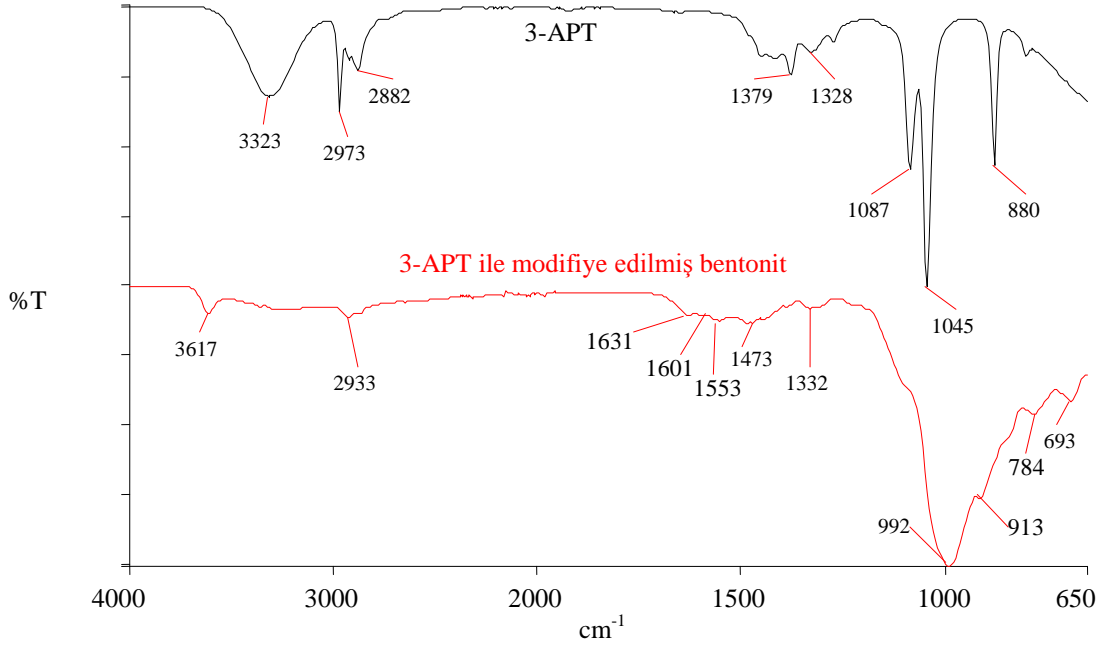
modifiye bentonite; Şekil 3.13, DMF ve DMF ile modifiye bentonite; ve Şekil 3.14, DMSO ve DMSO ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir.



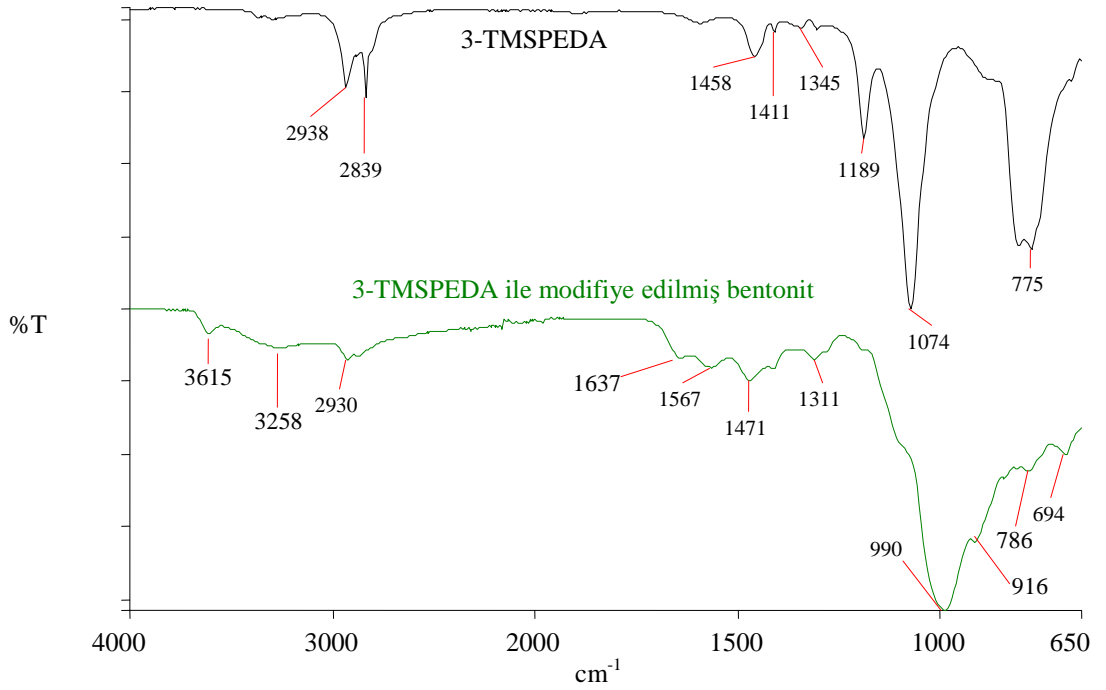
Şekil 3.8 Bentonitin FTIR-ATR spektrumu



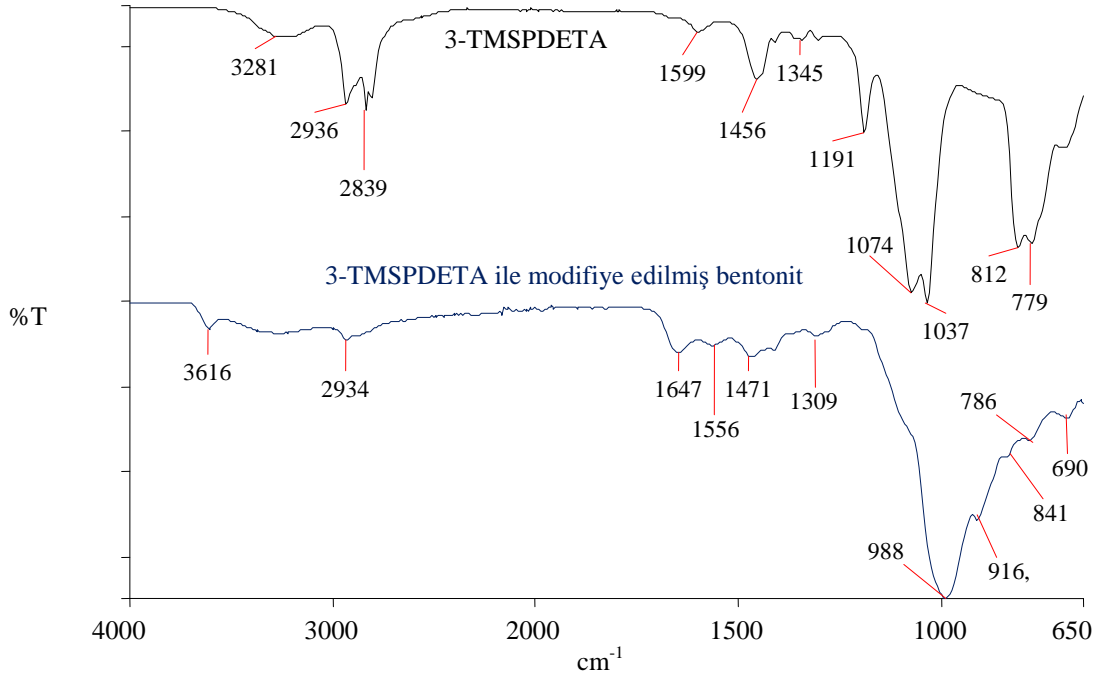
Şekil 3.9 CTAB ve CTAB ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumu



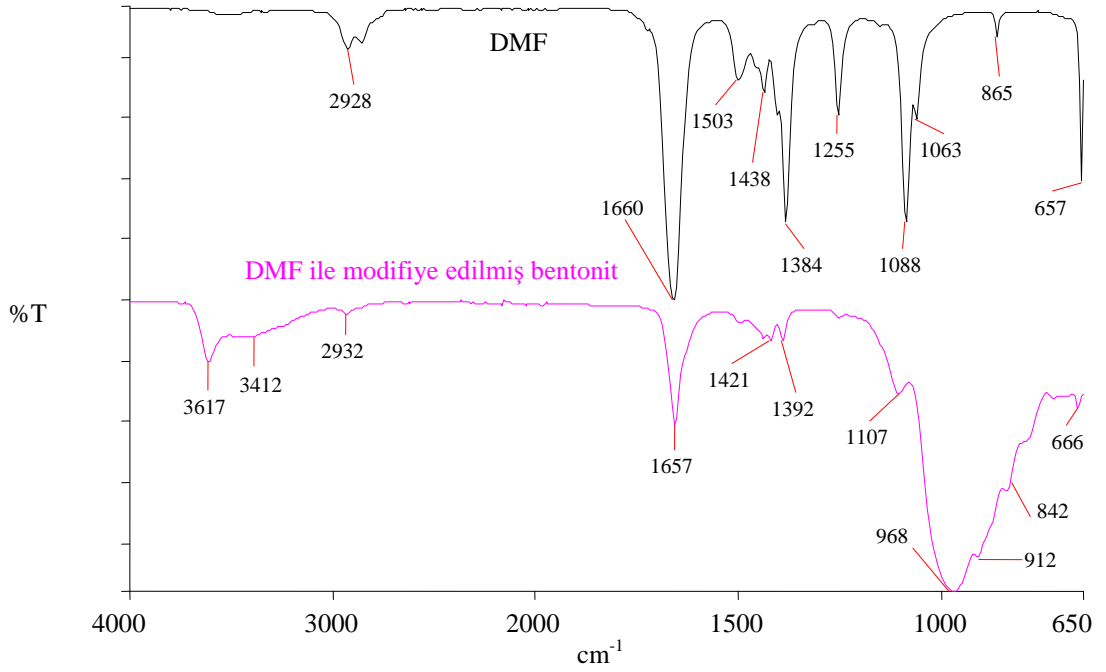
Şekil 3.10 3-APT ve 3-APT ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumu



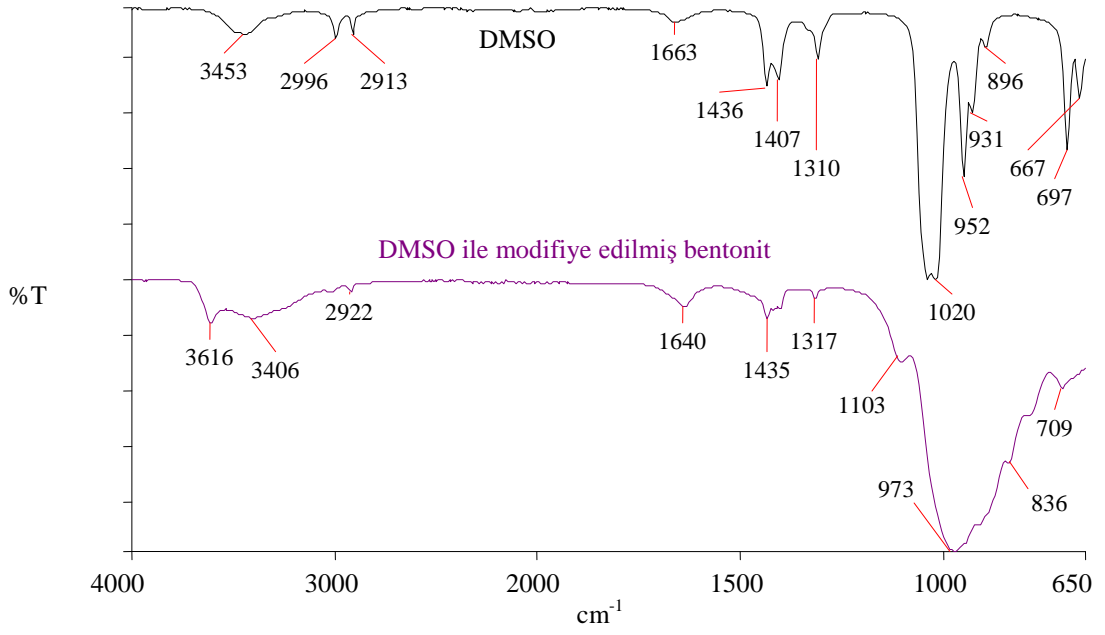
Şekil 3.11 3-TMSPEDA ve 3-TMSPEDA ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumu



**Şekil 3.12** 3-TMSPDETA ve 3-TMSPDETA ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumu



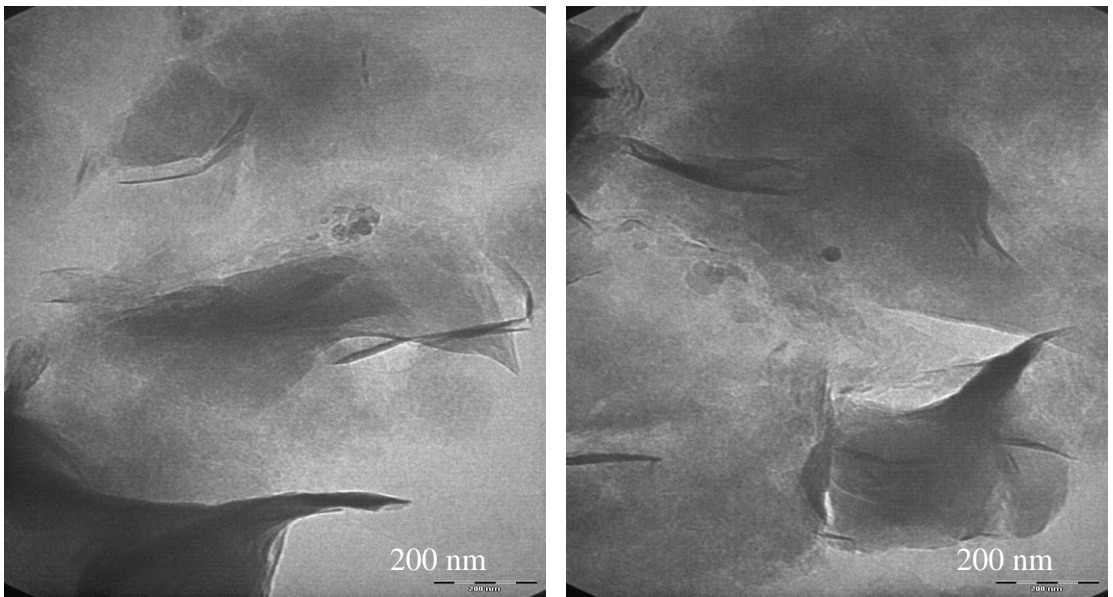
**Şekil 3.13** DMF ve DMF ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumu



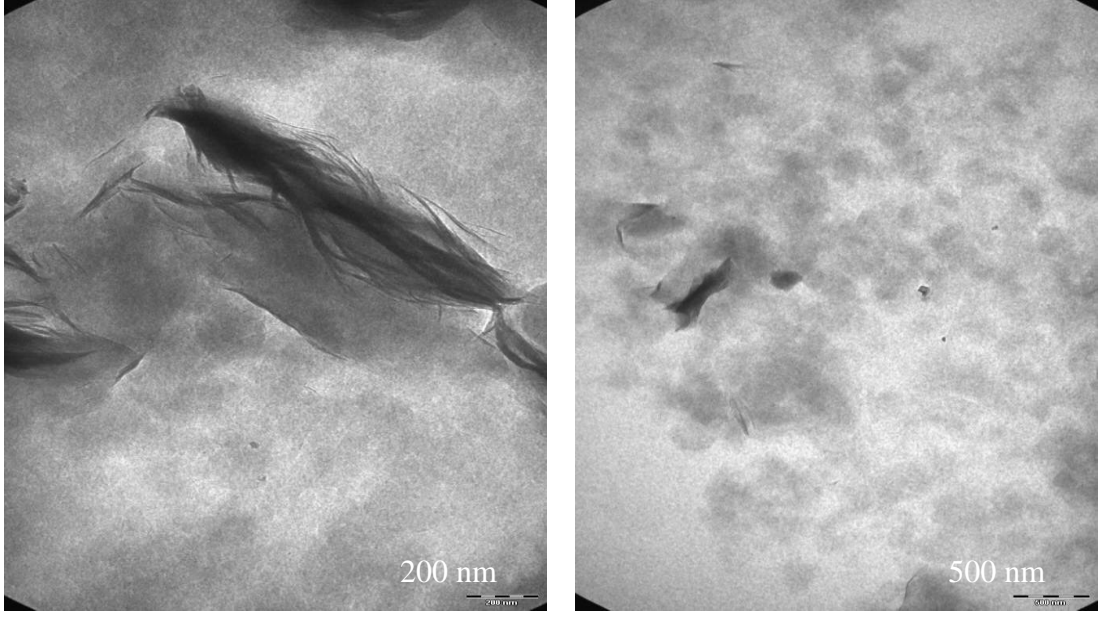
Şekil 3.14 DMSO ve DMSO ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumu

### 3.1.3 Killerin TEM Analizleri

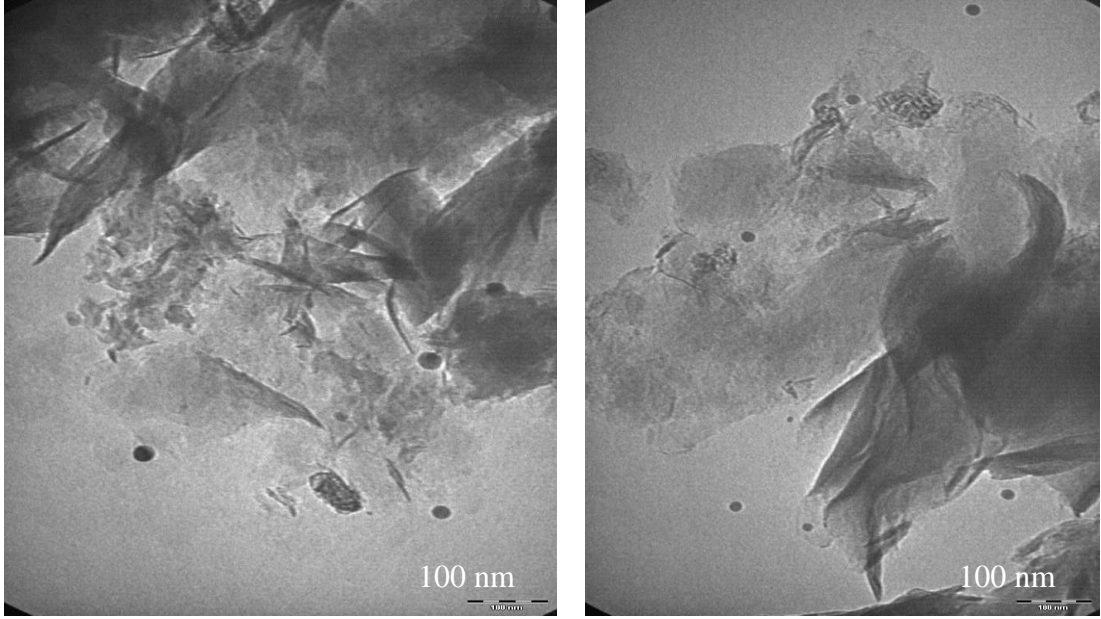
Bentonit ve CTAB, 3-APT, 3-TMSPEDA, 3-TMSPDETA, DMF ve DMSO ile modifiye edilmiş bentonitin TEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.15-3.21’de verilmiştir.



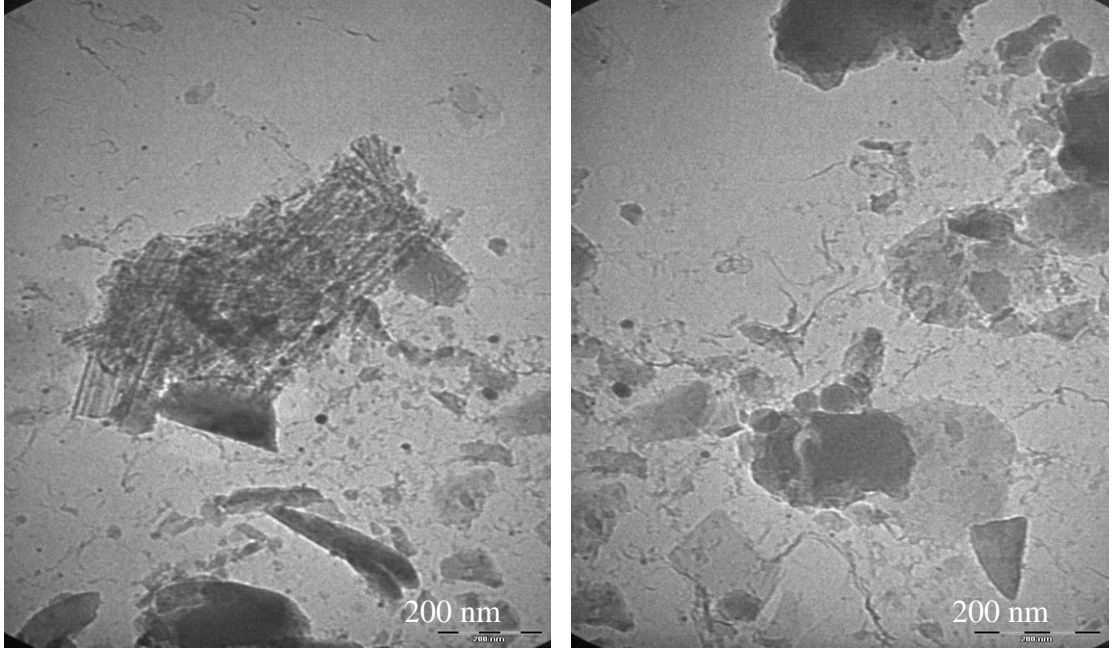
Şekil 3.15 Bentonitin TEM görüntüleri



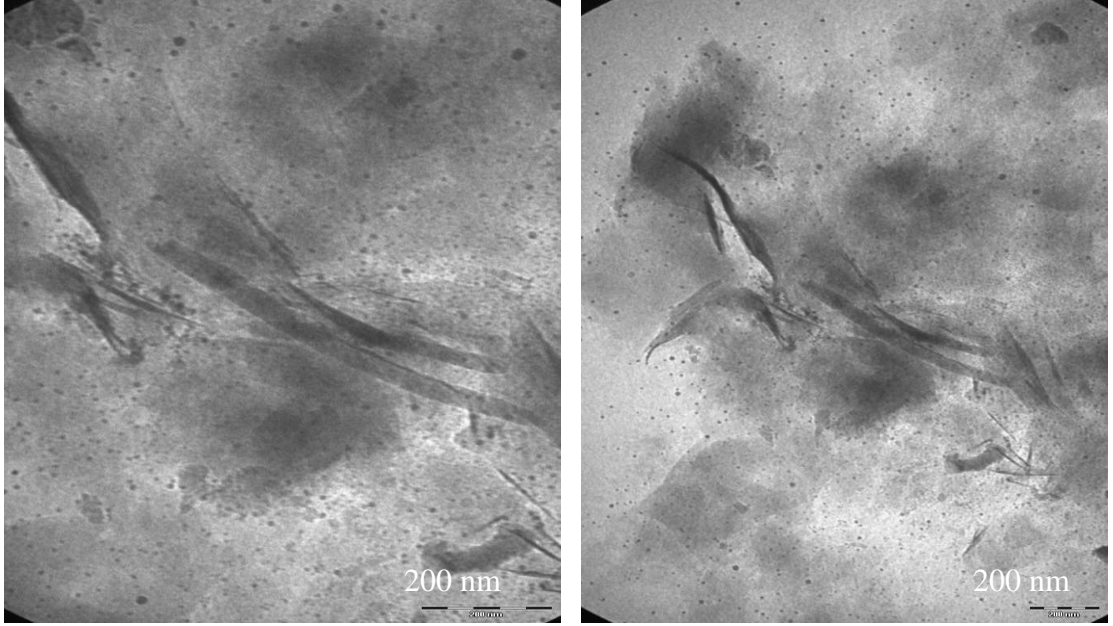
**Şekil 3.16** CTAB ile modifiye bentonitin TEM görüntüleri



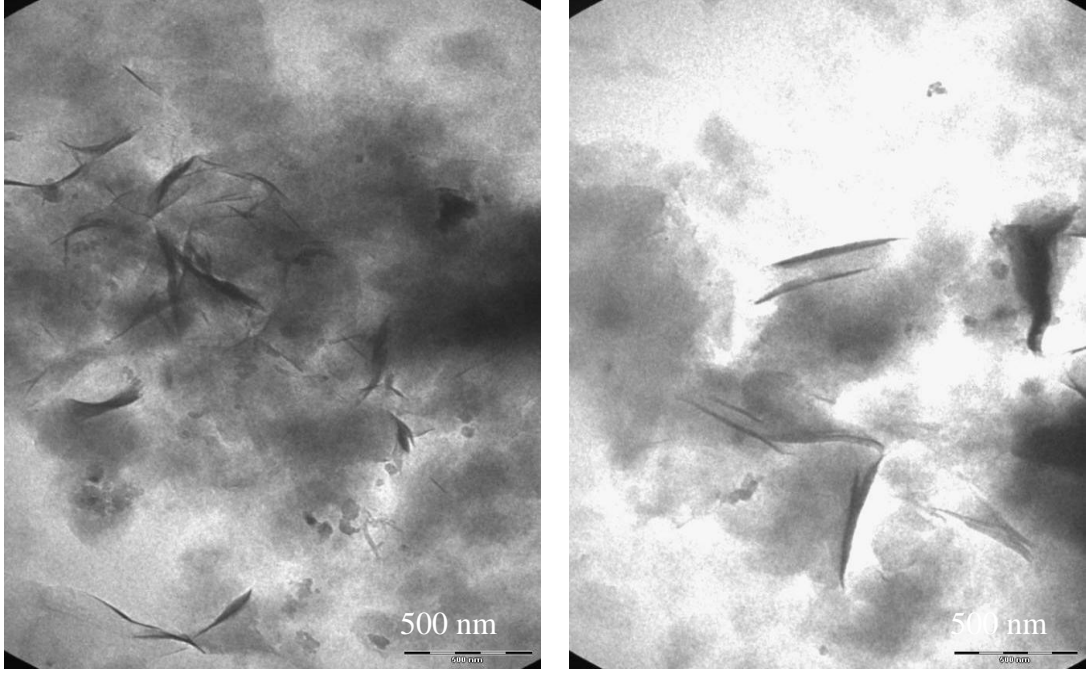
**Şekil 3.17** 3-APT ile modifiye bentonitin TEM görüntüleri



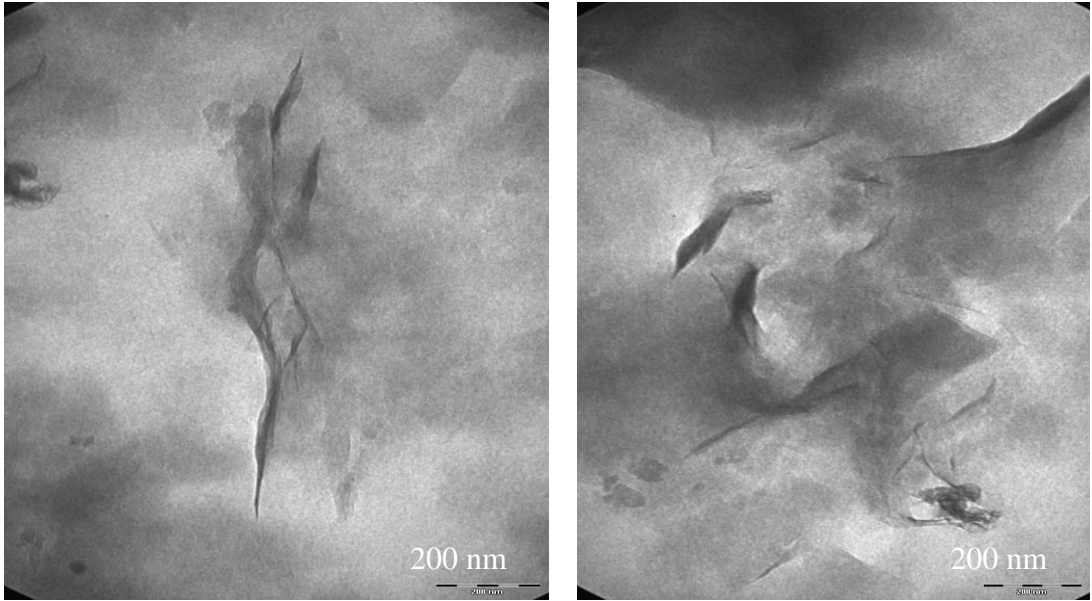
**Şekil 3.18** 3-TMSPEDA ile modifiye bentonitin TEM görüntüleri



**Şekil 3.19** 3-TMSPDETA ile modifiye bentonitin TEM görüntüleri



Şekil 3.20 DMF ile modifiye bentonitin TEM görüntüleri

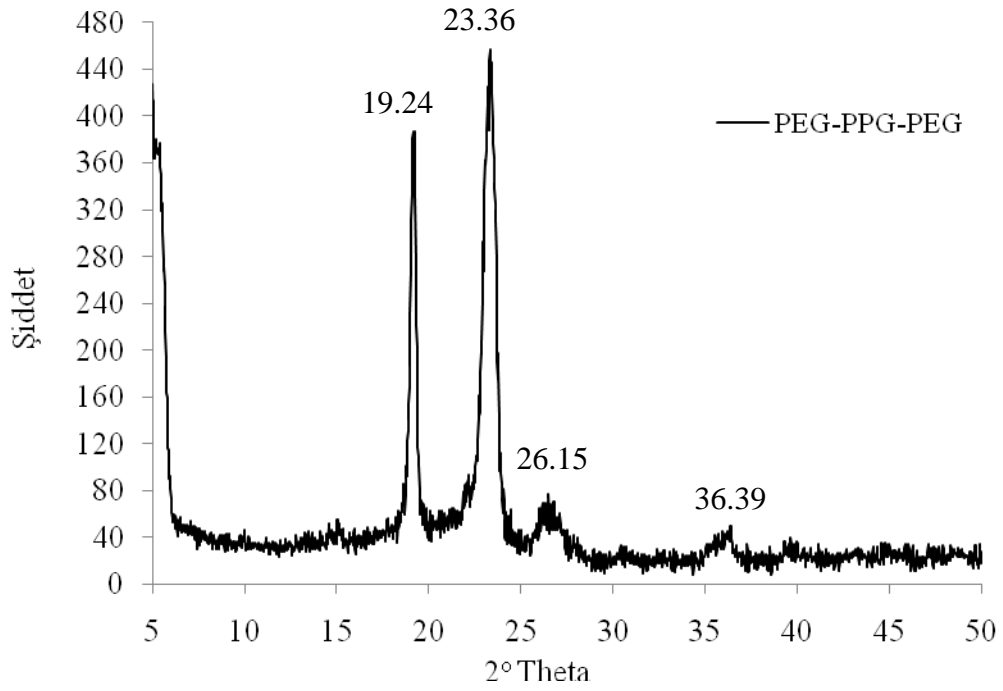


Şekil 3.21 DMSO ile modifiye bentonitin TEM görüntüleri

## 3.2 Nanokompozit Karakterizasyonu

### 3.2.1 Nanokompozitlerin XRD Analizleri

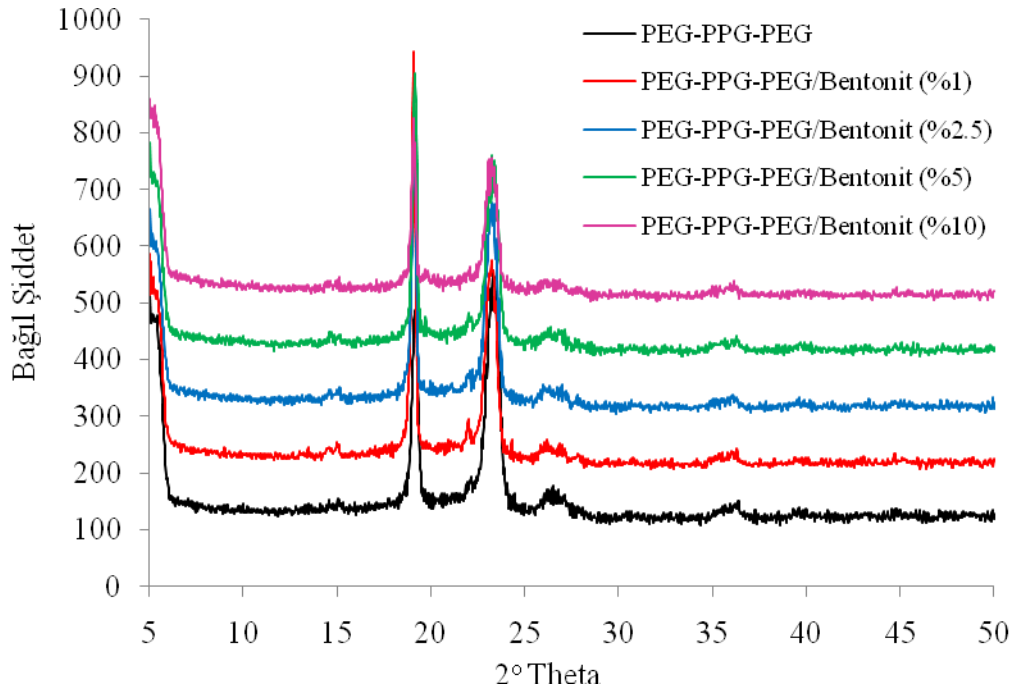
Şekil 3.22, PEG-PPG-PEG blok polimerinin; Şekil 3.23, PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/bentonit nanokompozitlerinin; Şekil 3.24, PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/CTAB ile modifiye bentonit nanokompozitlerinin; Şekil 3.25, PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-APT ile modifiye bentonit nanokompozitlerinin; Şekil 3.26, PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA ile modifiye bentonit nanokompozitlerinin; Şekil 3.27, PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPDETA ile modifiye bentonit nanokompozitlerinin; Şekil 3.28, PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMF ile modifiye bentonit nanokompozitlerinin; ve Şekil 3.29 PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMSO ile modifiye bentonit nanokompozitlerinin XRD desenlerini göstermektedir. Çizelge 3.8’de ise PEG-PPG-PEG blok polimerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler verilmektedir. Bu şekillerden bentonite ait karakteristik piklerin kaybolduğu; bentonit ve arabileşiklerinin, blok polimer matriksi içinde homojen bir şekilde dağıldığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan PEG-PPG-PEG/CTAB ile modifiye bentonit nanokompozitinde (%2.5) bentonite ait hafif şiddetli bir pik gözlenmektedir. Bu durum bentonitin matriks içinde az miktarda kümeleşerek tam dağılmadığını göstermektedir.



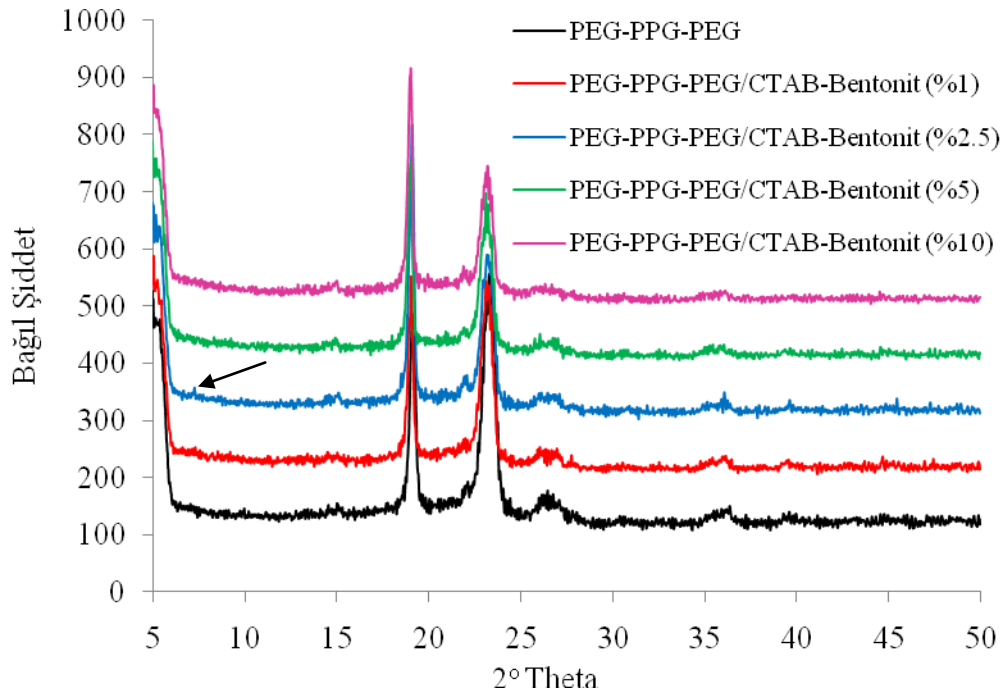
**Şekil 3.22** PEG-PPG-PEG blok polimerinin XRD deseni

**Çizelge 3.8** PEG-PPG-PEG blok polimerine ait XRD analizlerinden elde edilen veriler

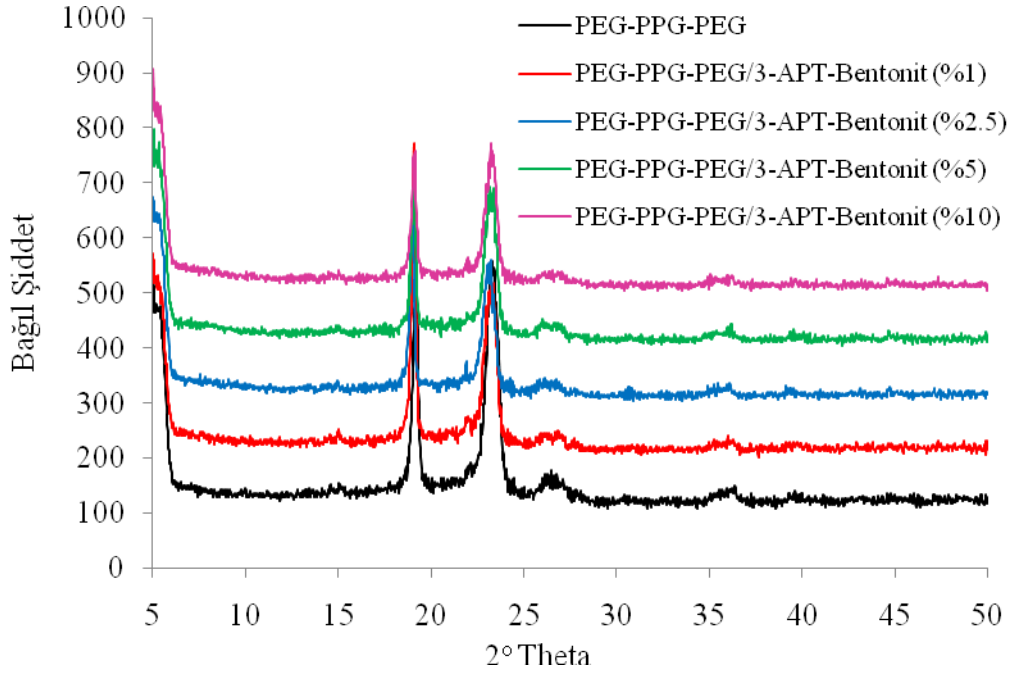
Pozisyon [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	Yükseklik [cts]	FWHM [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	d-uzaklığı[Å]	Rel. Int. [%]
5,3818	325,00	0,2400	16,40746	79,50
5,6132	224,01	0,2400	15,73158	54,79
19,1221	337,84	0,1920	4,63759	82,64
19,2441	335,91	0,0720	4,60847	82,17
23,1194	338,85	0,2400	3,84403	82,89
23,3634	408,82	0,3360	3,80442	100,00
23,6521	276,76	0,0720	3,75864	67,70
24,0727	50,99	0,0480	3,69390	12,47
24,3298	29,97	0,0480	3,65546	7,33
24,4463	35,88	0,0480	3,63829	8,78
26,1524	35,45	0,3840	3,40468	8,67
26,7774	47,77	0,0960	3,32662	11,69
36,3903	31,27	0,0960	2,46690	7,65



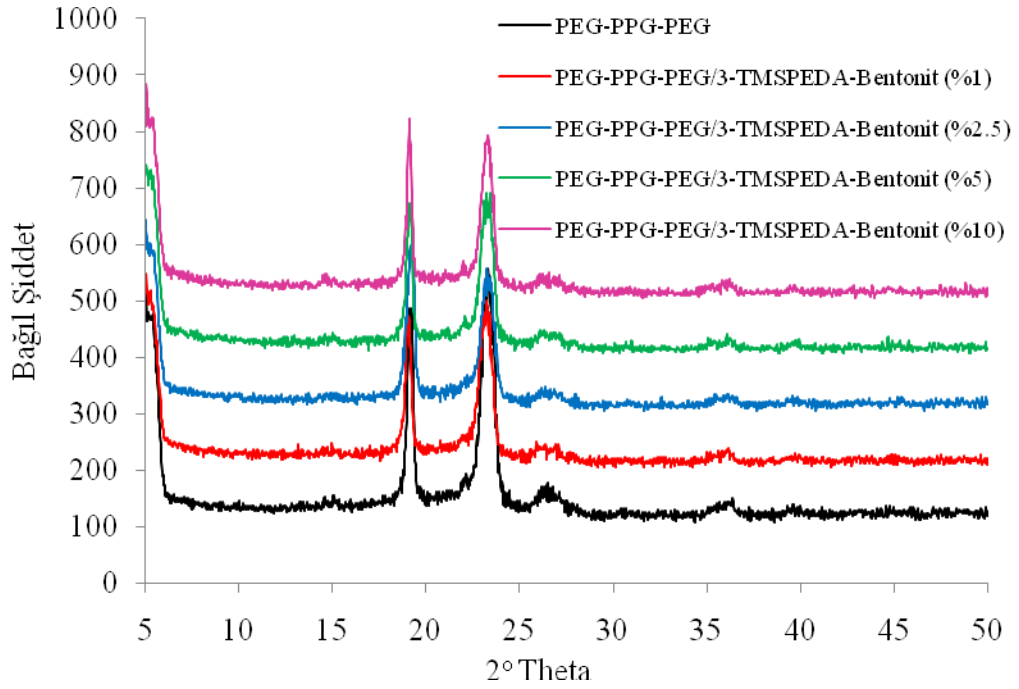
**Şekil 3.23** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/bentonit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



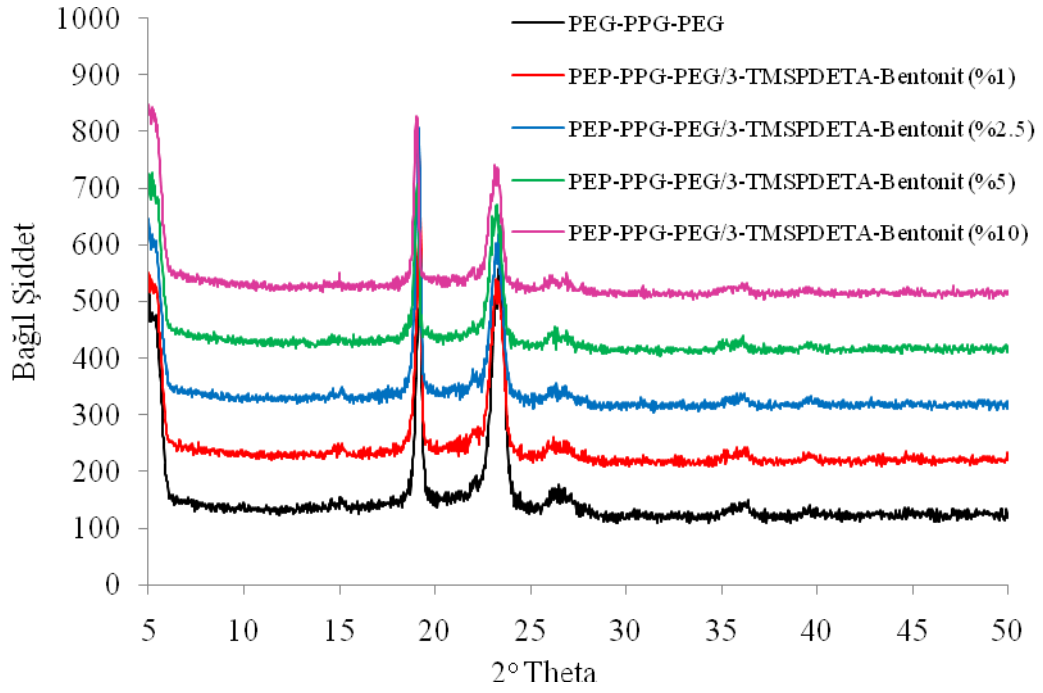
**Şekil 3.24** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/CTAB ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



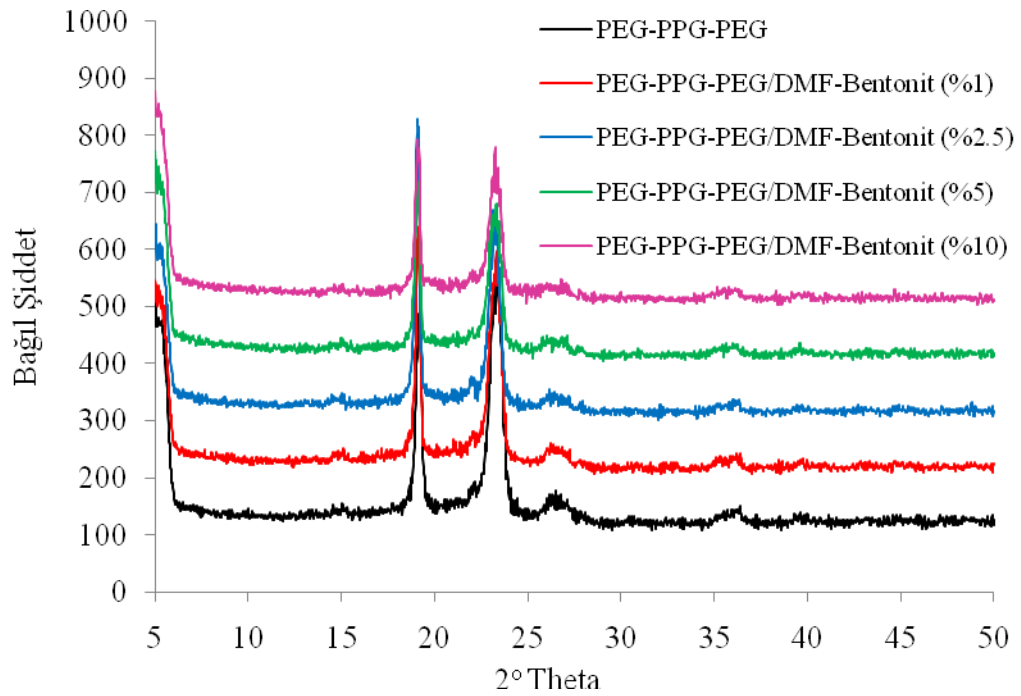
**Şekil 3.25** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-APT ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



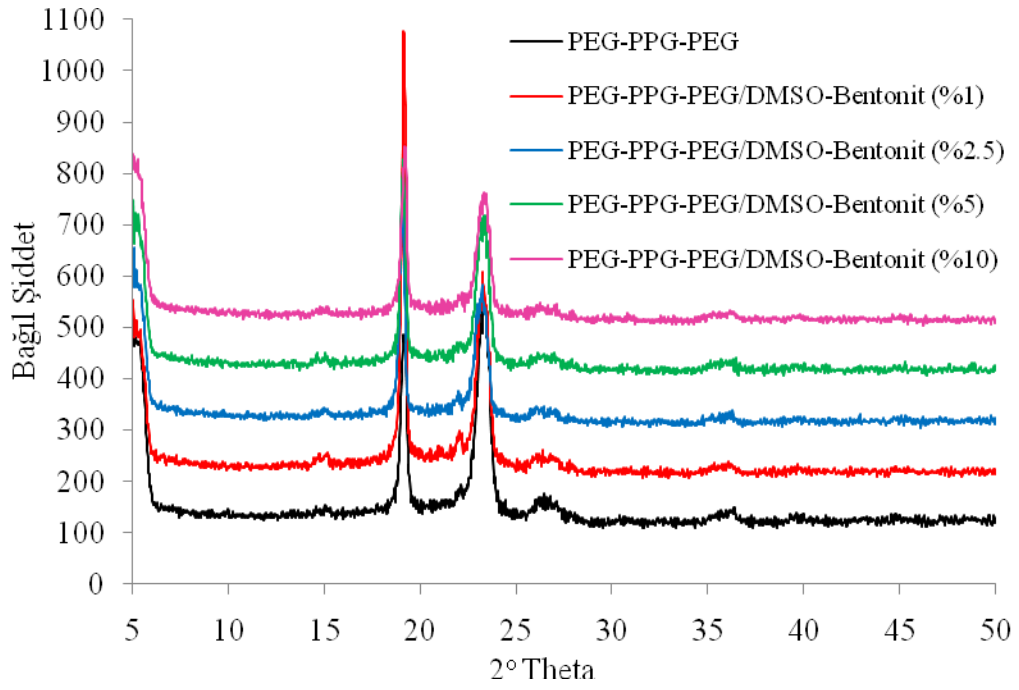
**Şekil 3.26** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



**Şekil 3.27** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPDETA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



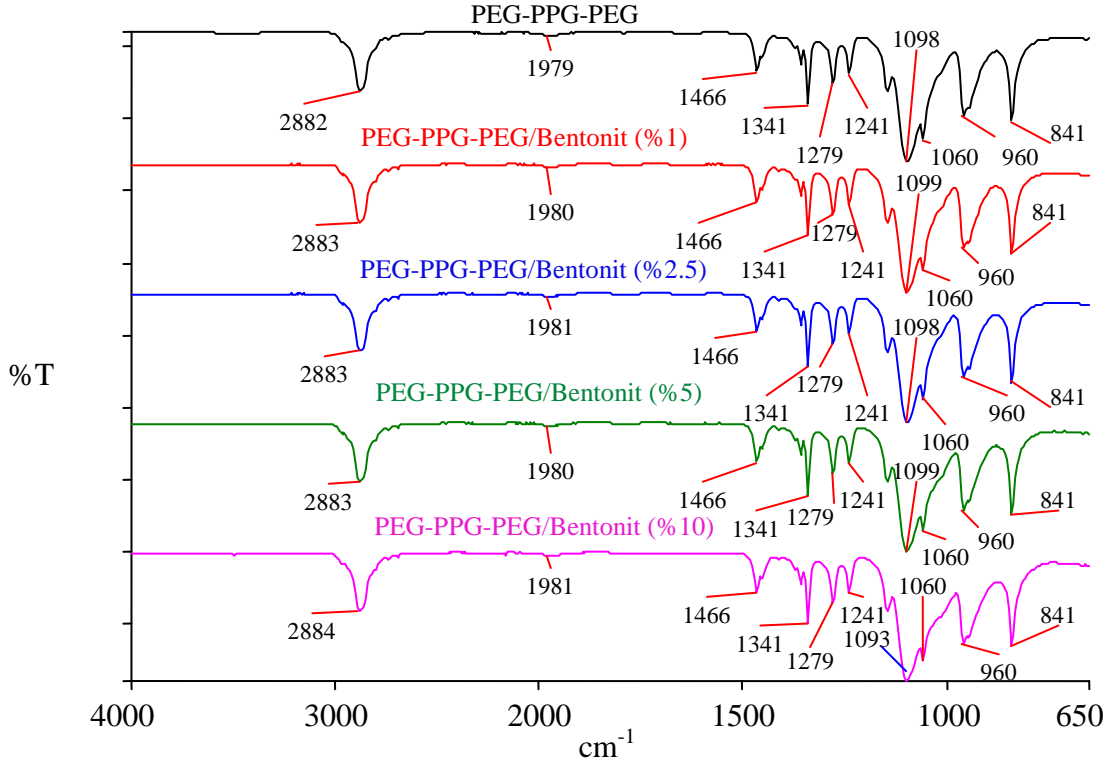
**Şekil 3.28** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMF ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



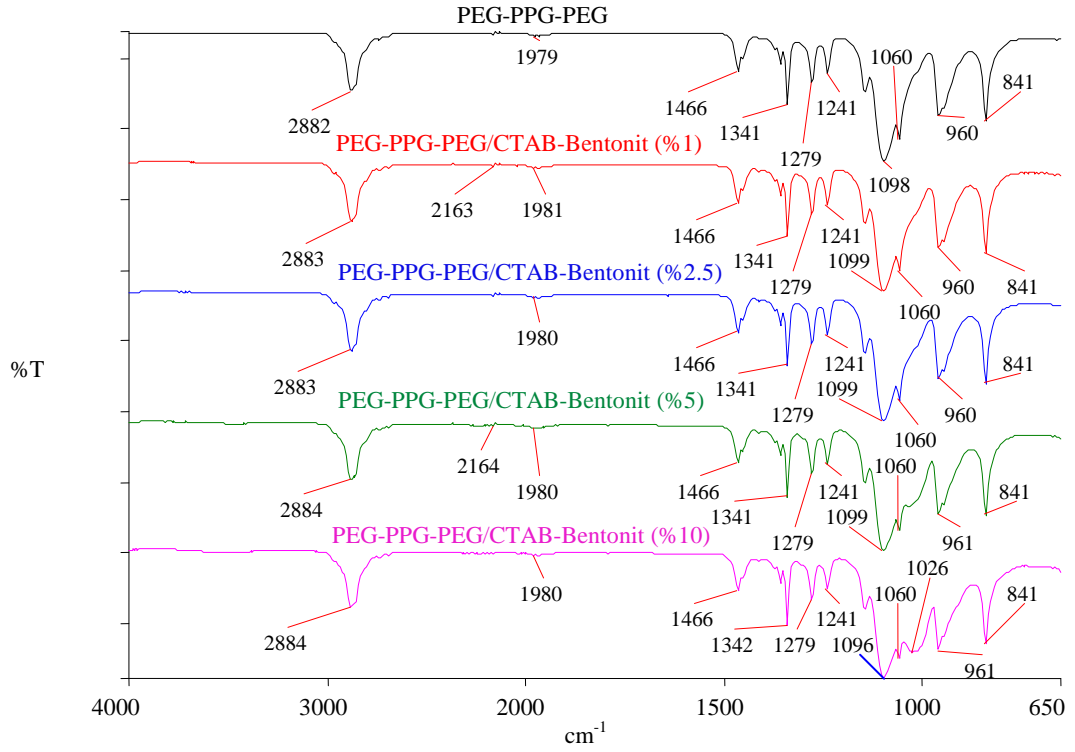
**Şekil 3.29** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMSO ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait XRD desenleri

### 3.2.2 Nanokompozitlerin FTIR-ATR Analizleri

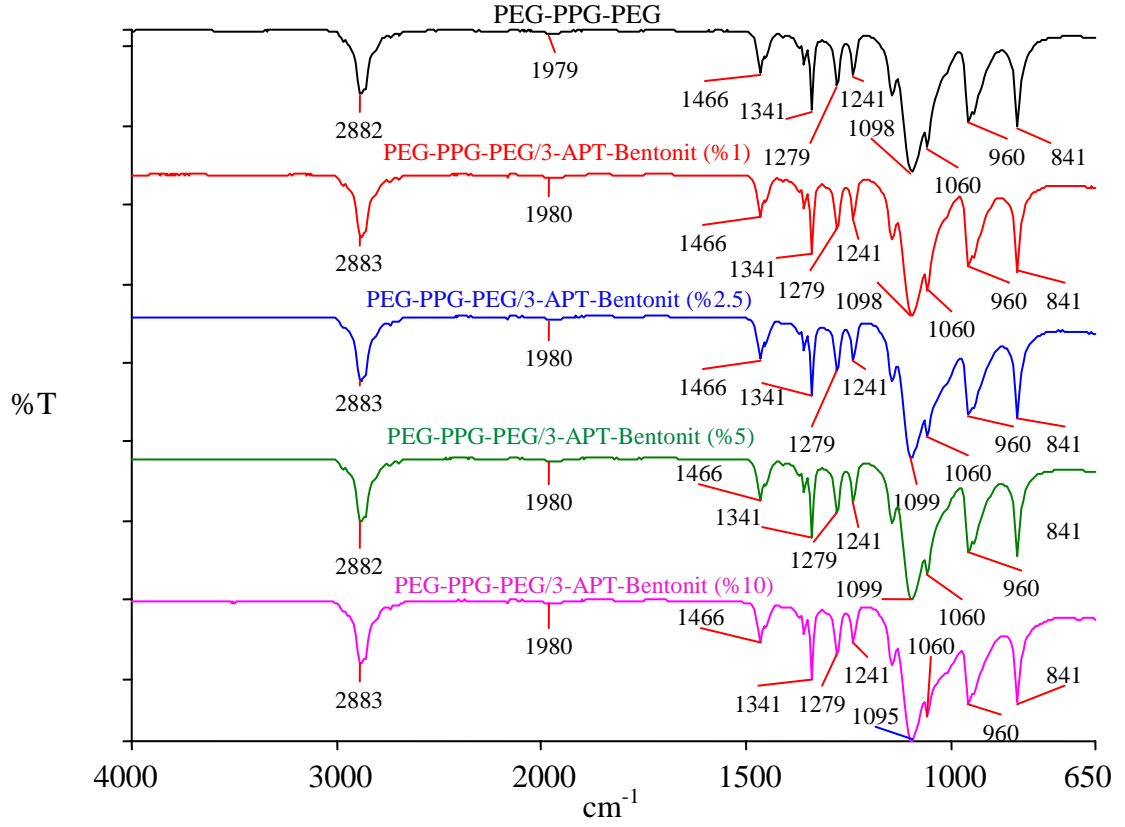
Şekil 3.30-3.36, PEG-PPG-PEG/bentonit ve PEG-PPG-PEG/modifiye bentonit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir.



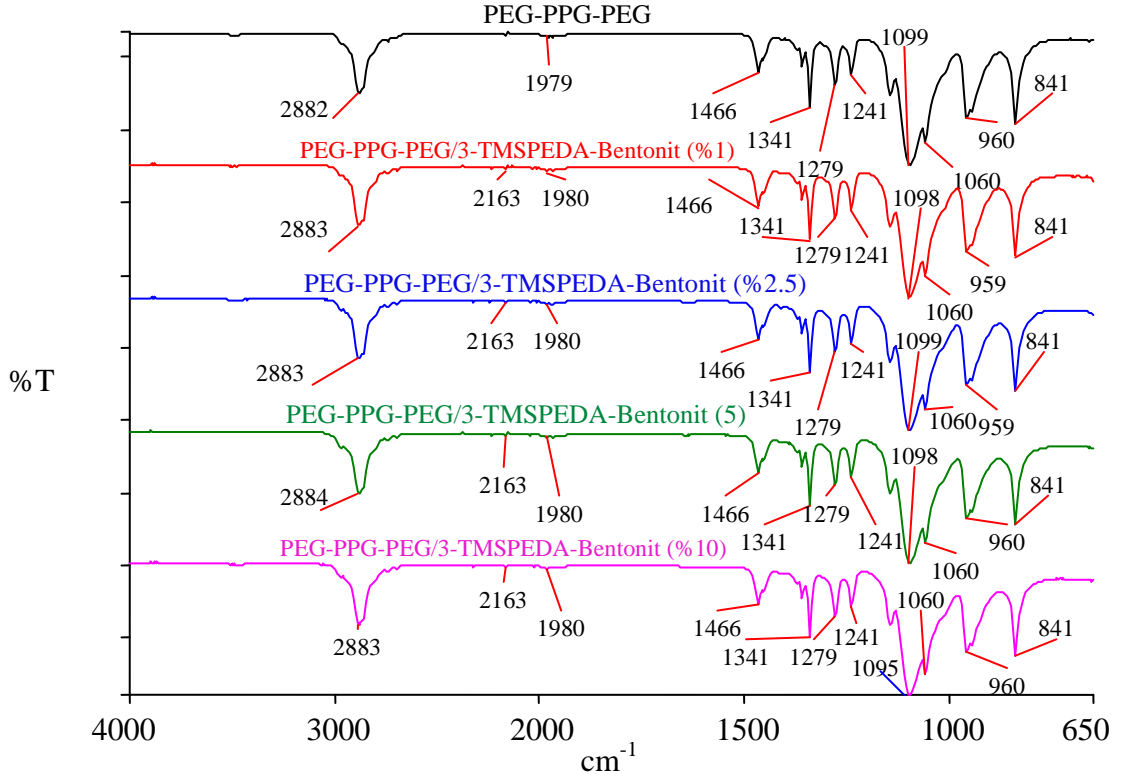
**Şekil 3.30** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/bentonit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



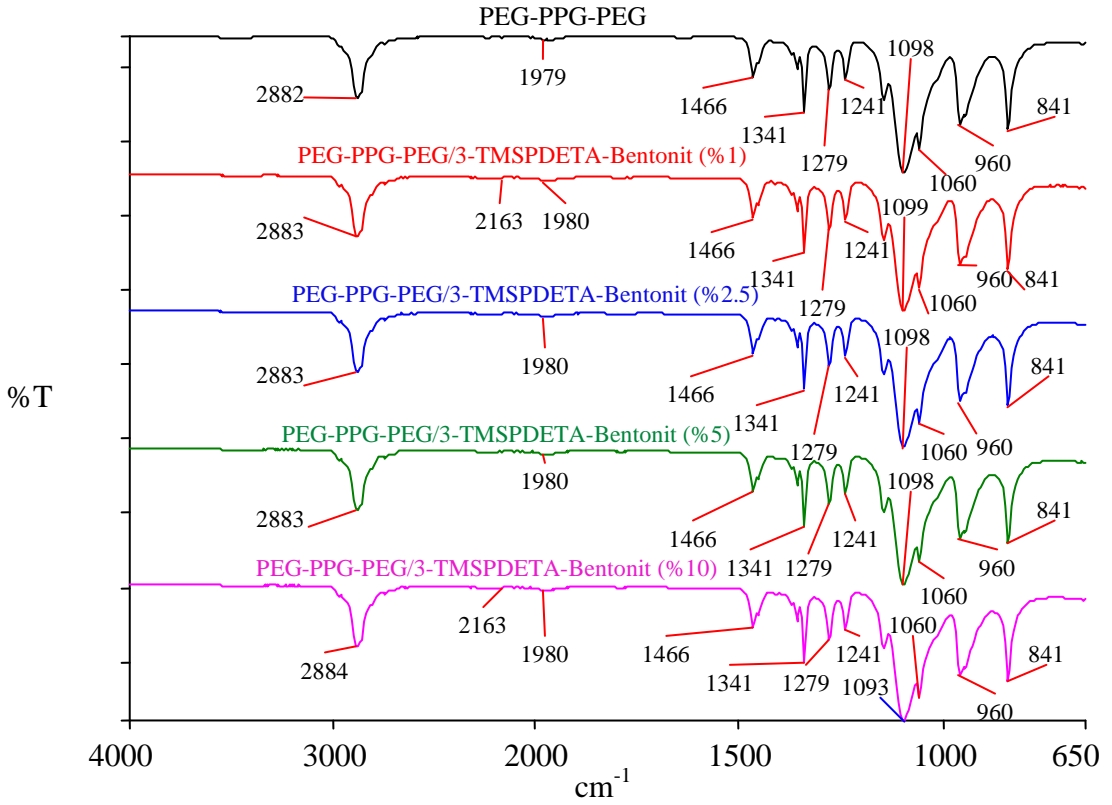
**Şekil 3.31** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/CTAB ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



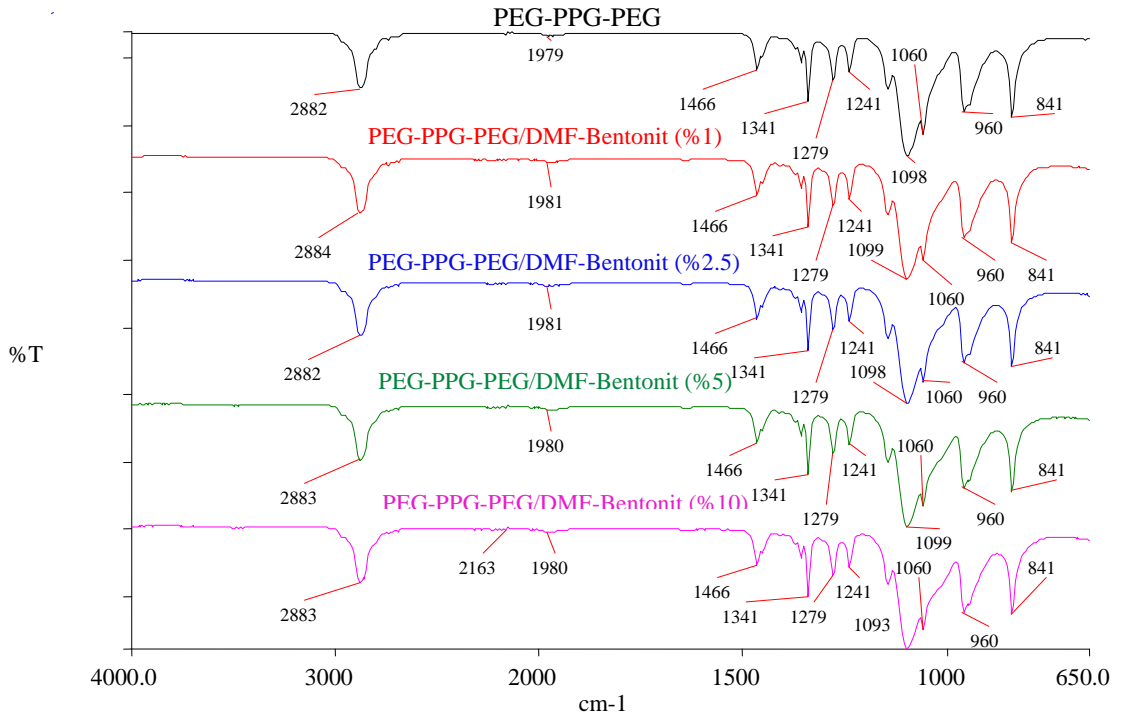
**Şekil 3.32** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-APT ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



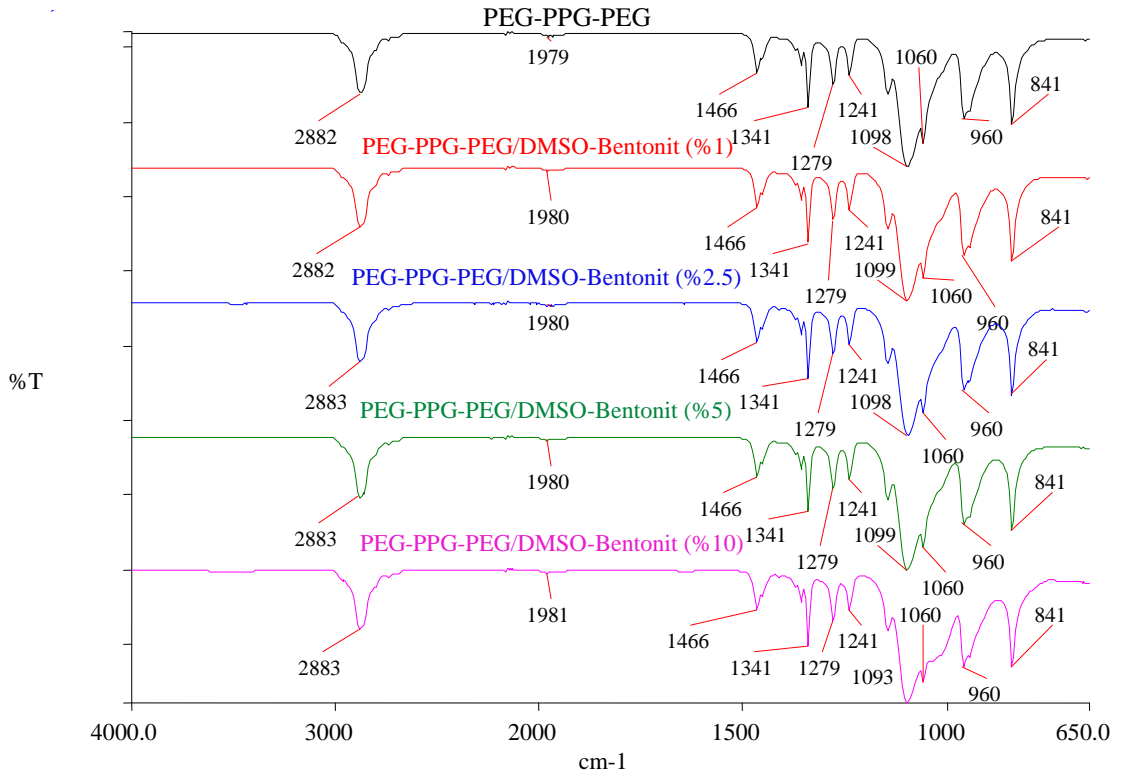
**Şekil 3.33** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



**Şekil 3.34** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPDETA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



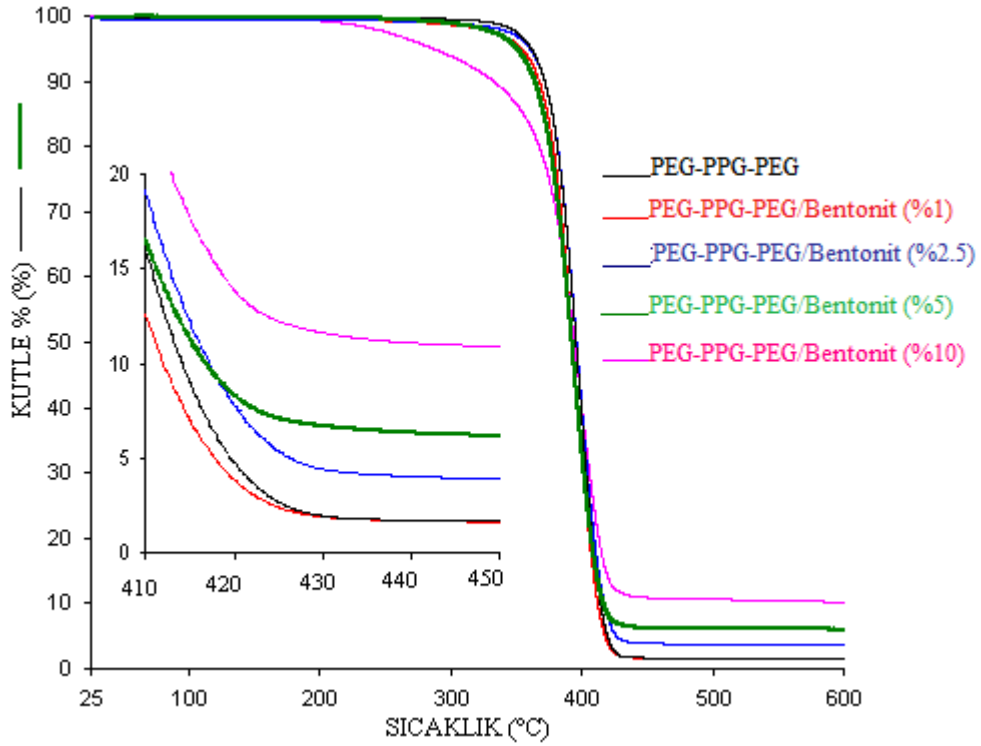
**Şekil 3.35** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMF ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



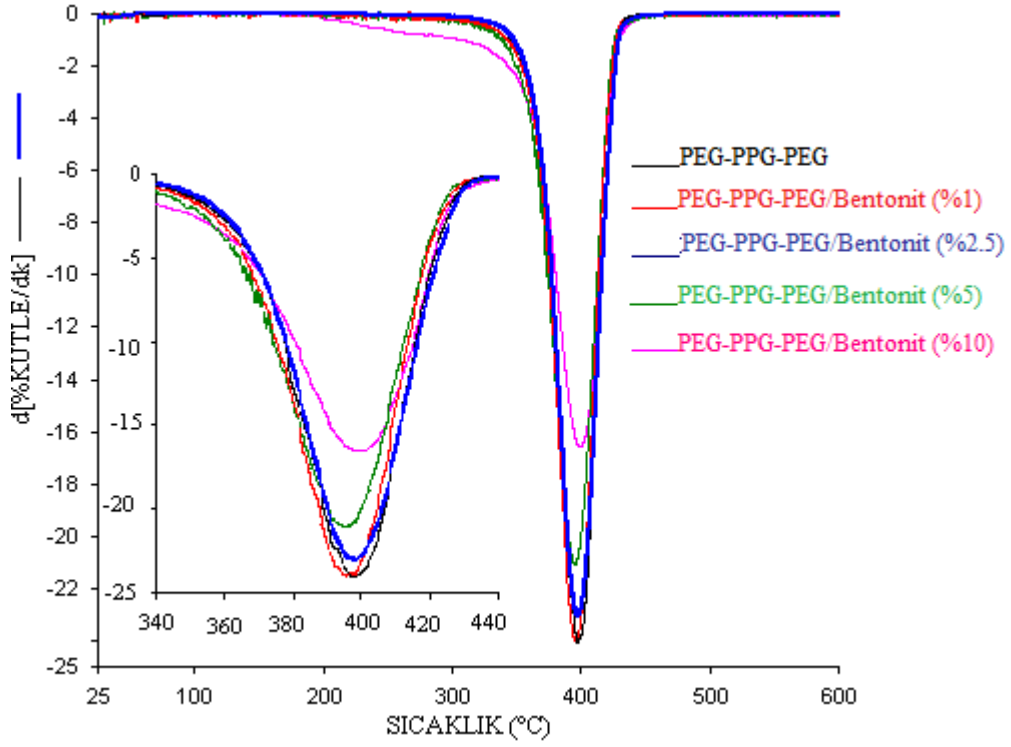
**Şekil 3.36** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMSO ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları

### 3.2.3 Nanokompozitlerin DTA/TG Analizleri

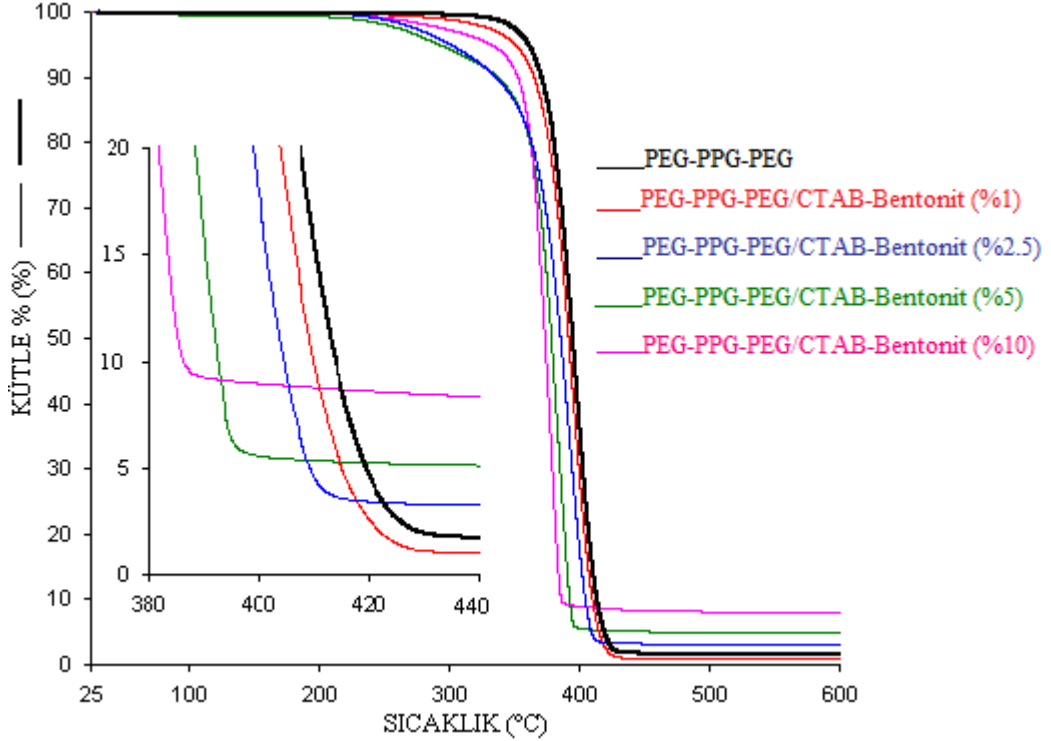
Termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla PEG-PPG-PEG/bentonit ve PEG-PPG-PEG/modifiye bentonit nanokompozitlerinin termal gravimetrik analizleri yapılmıştır. Bu analizlere ait TG ve d[TG] eğrileri sırasıyla Şekil 3.37-3.3.50'te bu eğrilerden elde edilen verilerde Çizelge 3.9'da verilmektedir. Çizelgedeki  $T_x$  değerleri %x kadarlık kütle kaybının olduğu sıcaklık değerlerini göstermektedir.



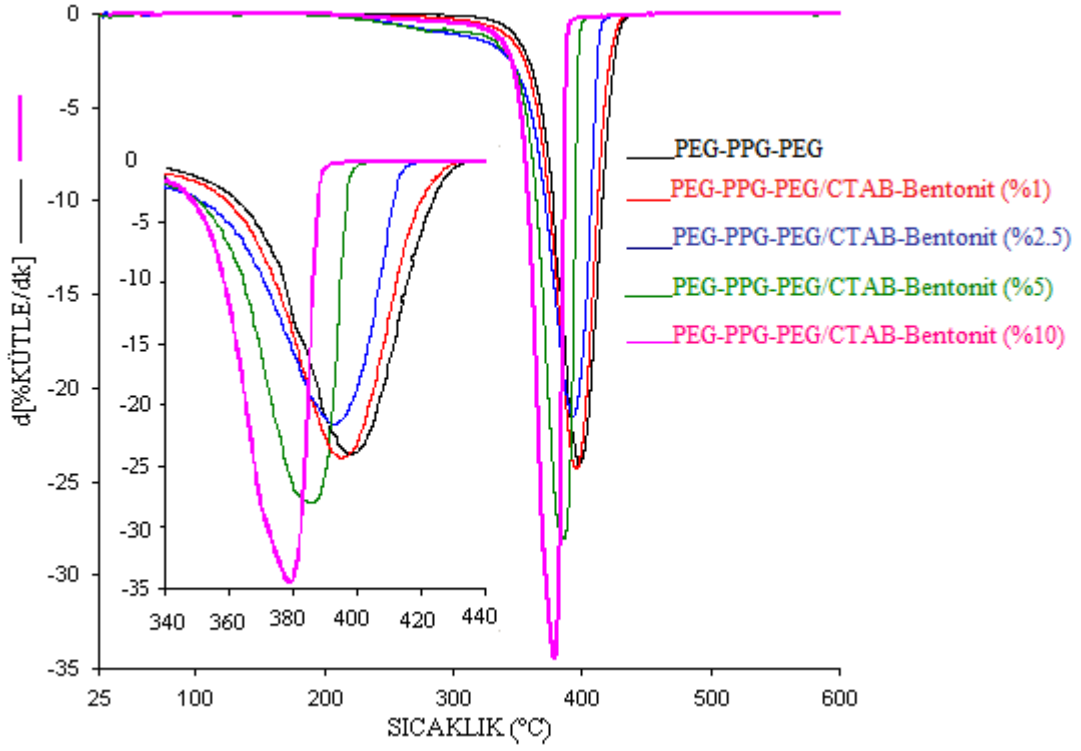
Şekil 3.37 PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/bentonit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



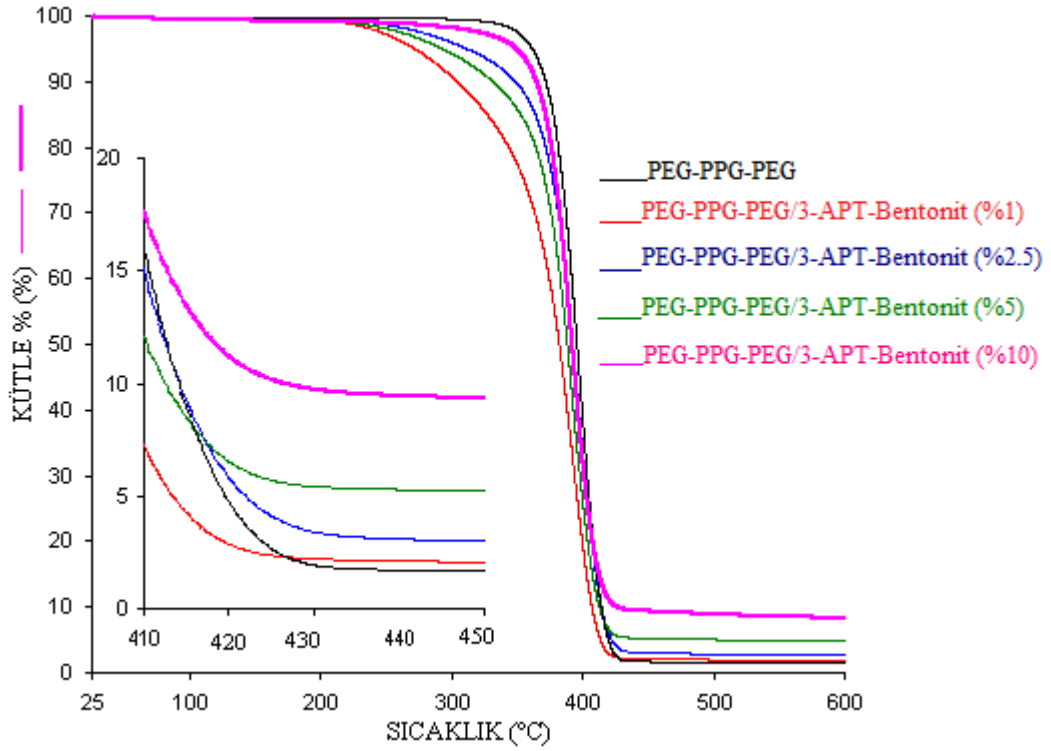
**Şekil 3.38** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/bentonit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



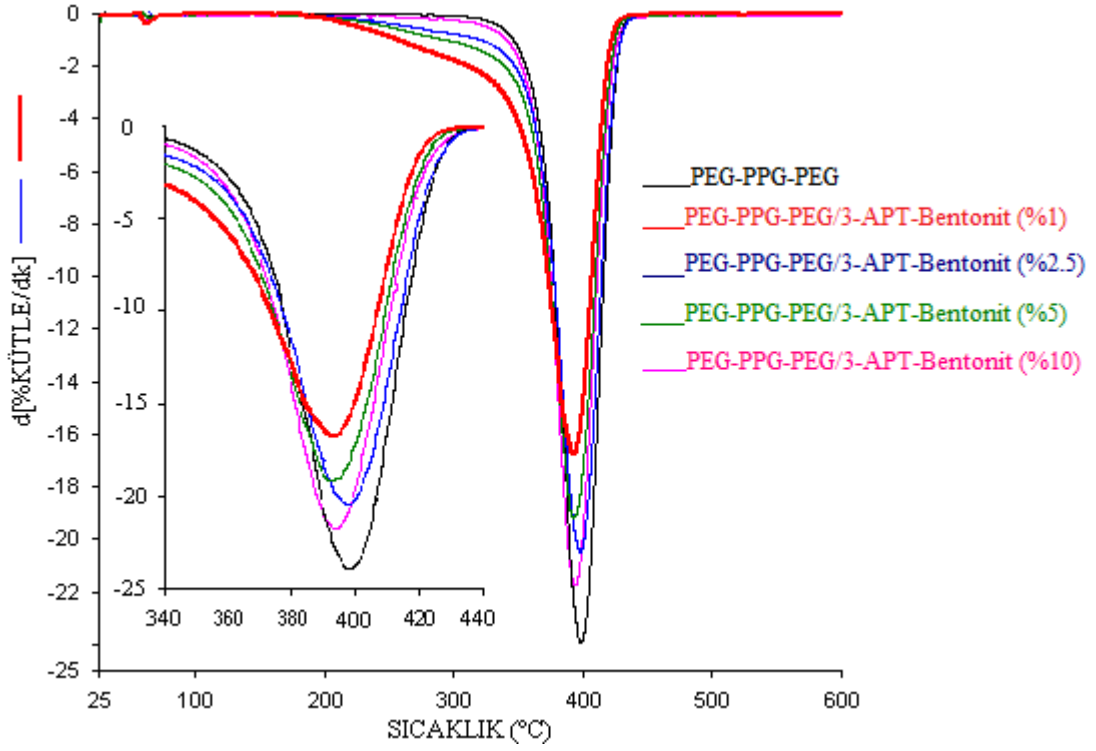
**Şekil 3.39** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/CTAB ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



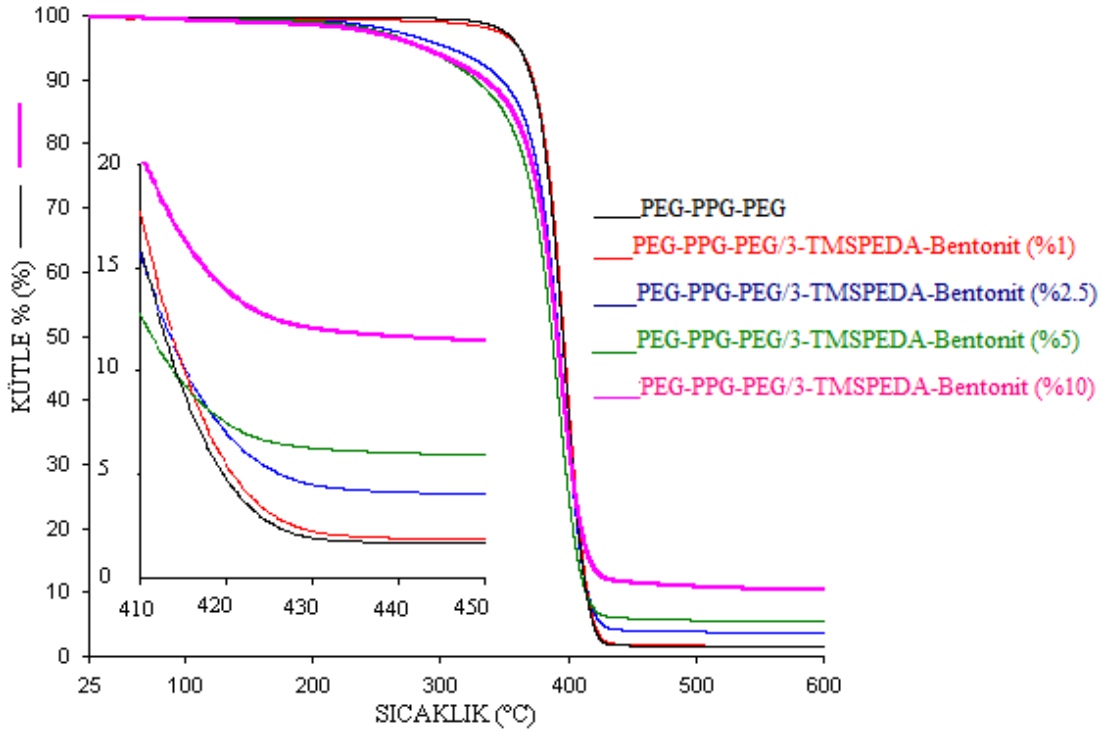
**Şekil 3.40** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/CTAB ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



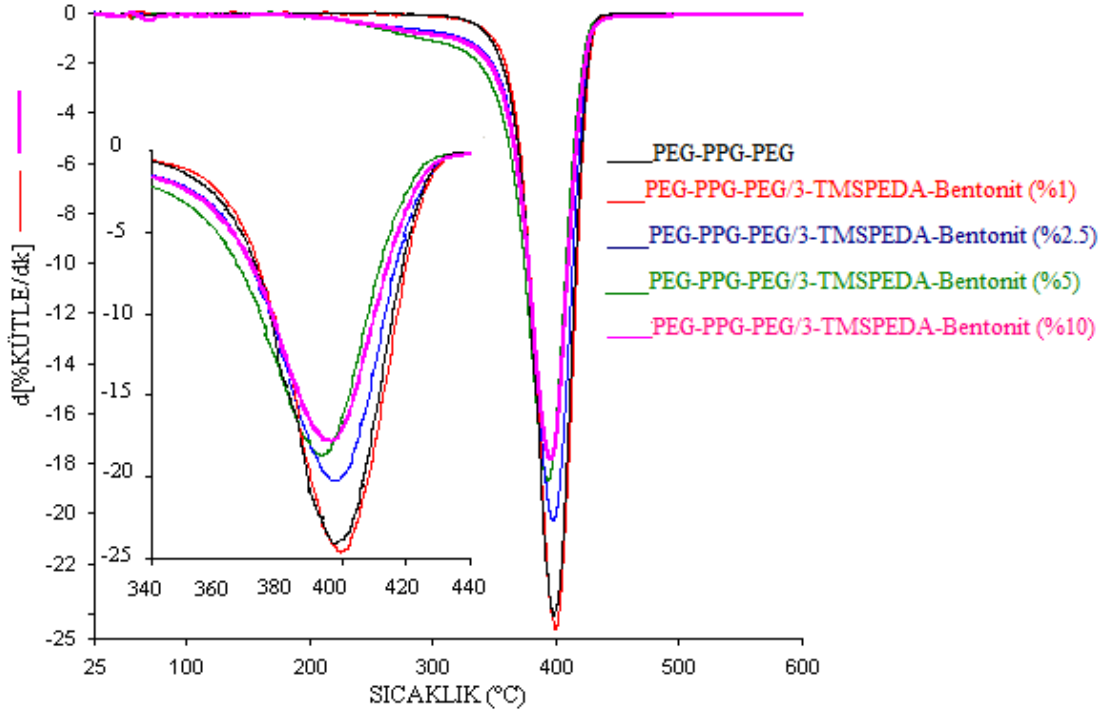
**Şekil 3.41** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-APT ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



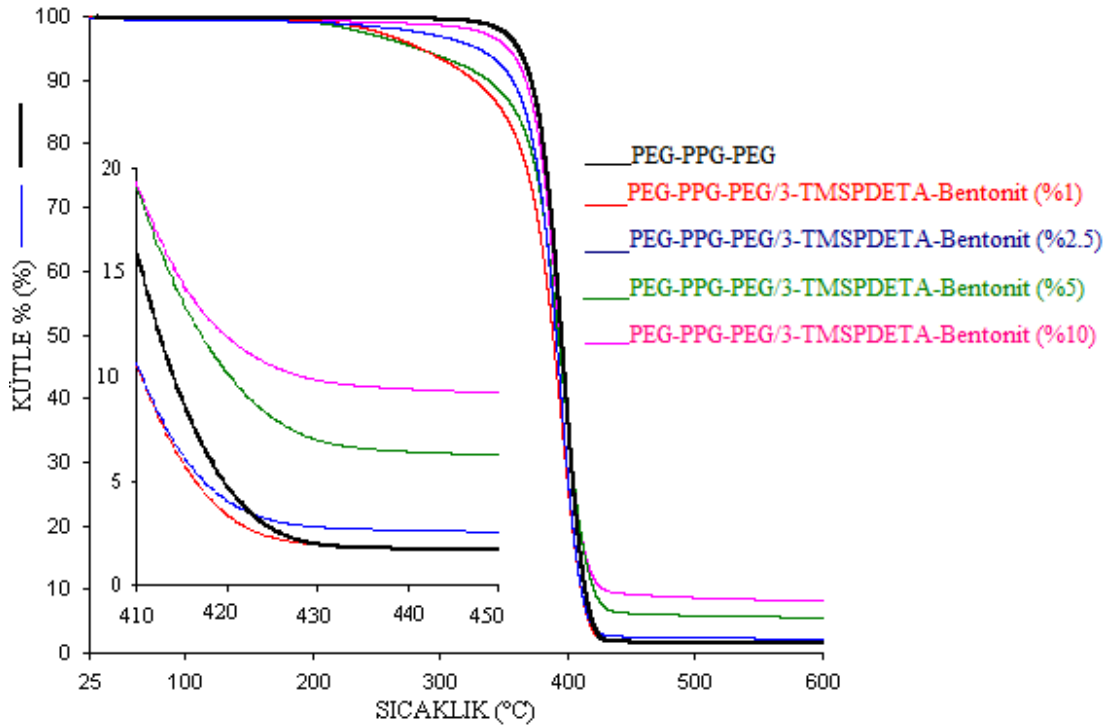
**Şekil 3.42** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-APT ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



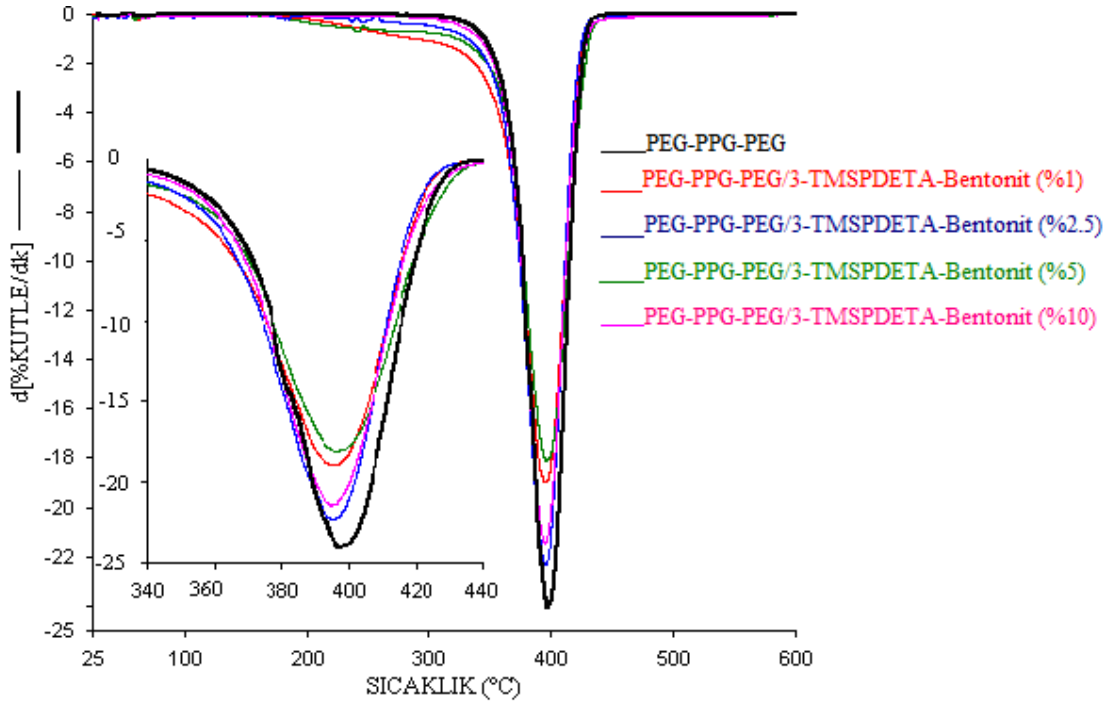
**Şekil 3.43** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



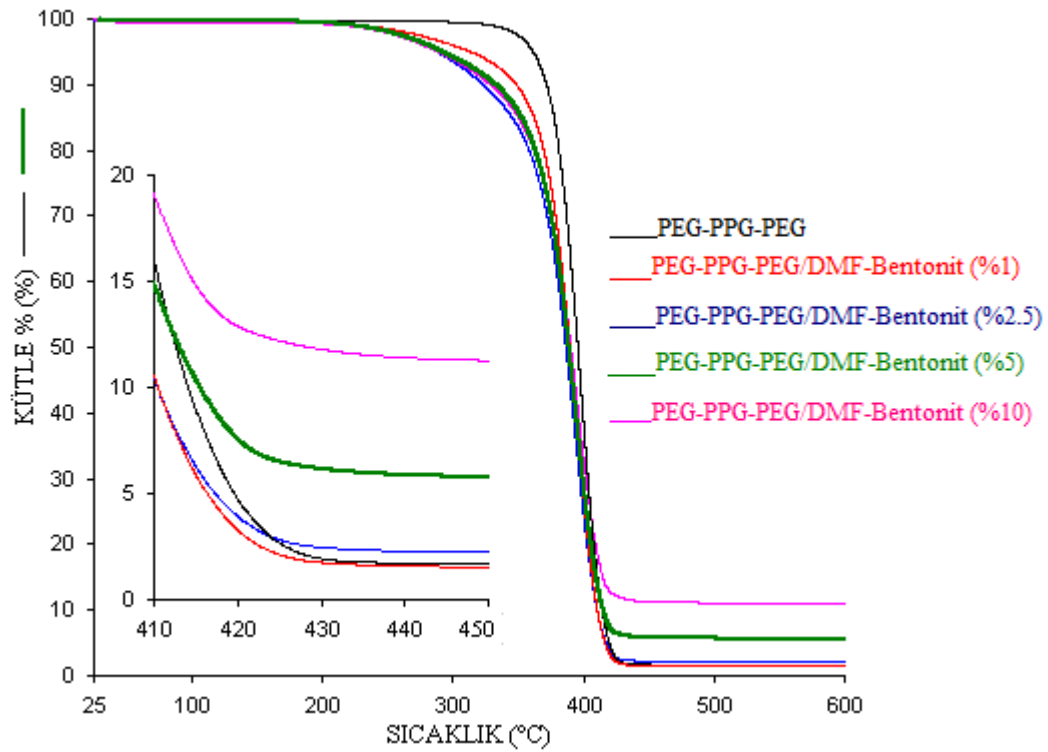
**Şekil 3.44** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait d[ $TG$ ] eğrileri



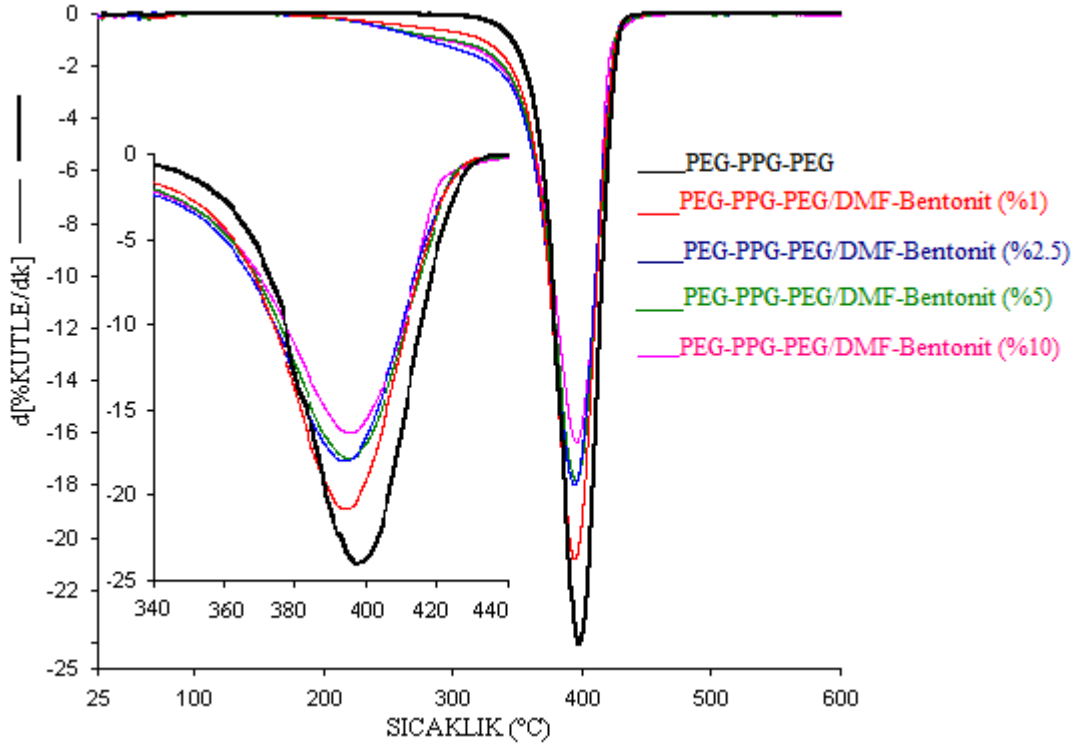
**Şekil 3.45** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



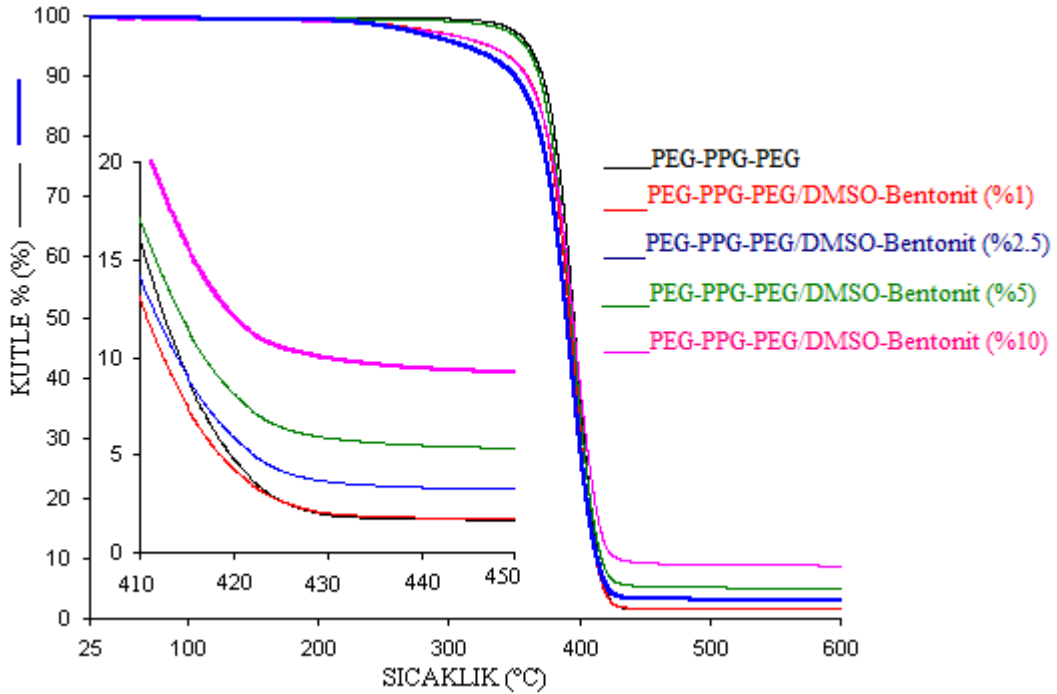
Şekil 3.46 PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/3-TMSPDETA ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



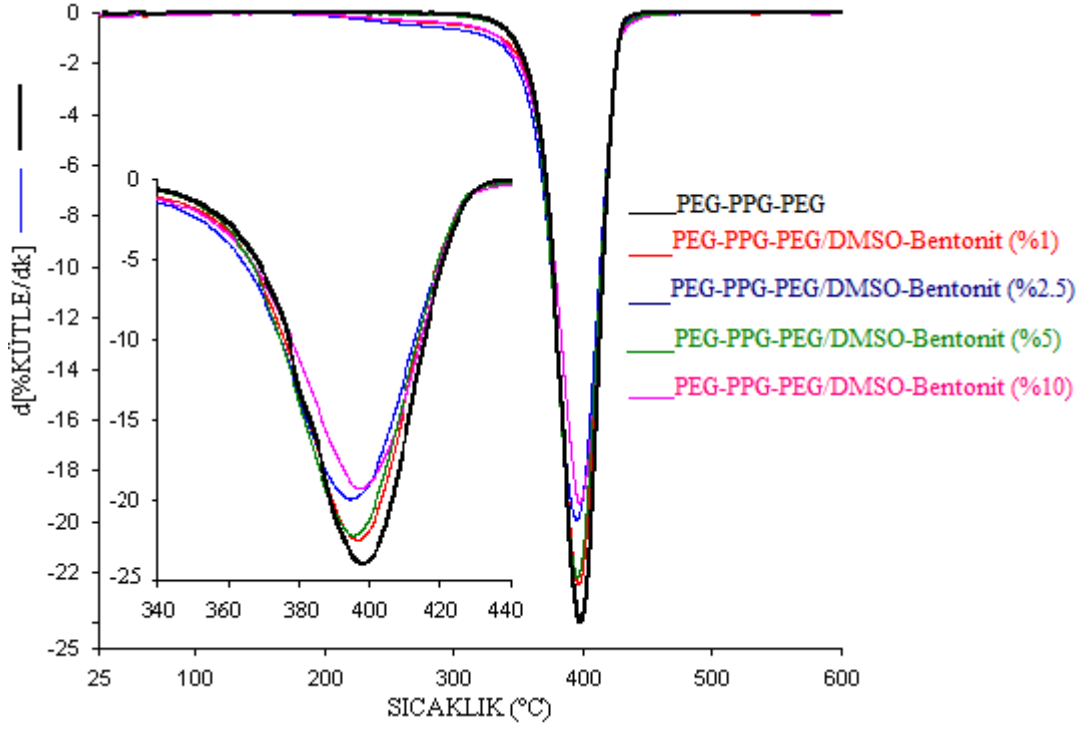
Şekil 3.47 PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMF ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



Şekil 3.48 PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMF ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



Şekil 3.49 PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMSO ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



**Şekil 3.50** PEG-PPG-PEG ve çeşitli oranlardaki PEG-PPG-PEG/DMSO ile modifiye bentonit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri

**Çizelge 3.9** PEG-PPG-PEG ve onun nanokompozitlerinin DTA/TG analiz verileri

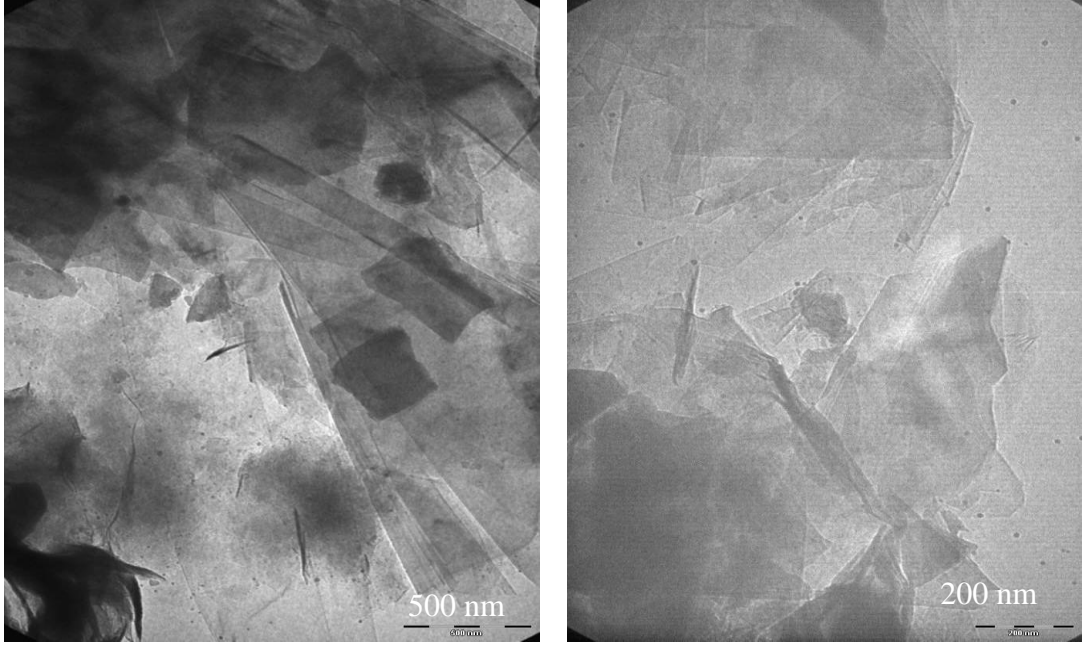
<b>Örnek</b>	<b>T<sub>5</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>10</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>30</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>50</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>80</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>max</sub> (°C)</b>	<b>Rez (%) (600 °C'de)</b>
PEG-PPG-PEG	361.33	371.56	387.08	395.62	407.83	397.57	1.59
PEG-PPG-PEG/Bentonit (%1)	353.95	367.40	384.16	392.89	405.43	395.66	1.47
PEG-PPG-PEG/Bentonit (%2.5)	360.30	371.48	387.22	395.85	409.43	397.86	3.64
PEG-PPG-PEG/Bentonit (%5)	350.55	364.45	383.01	392.84	407.50	395.29	5.96
PEG-PPG-PEG/Bentonit (%10)	286.36	332.43	380.19	394.25	412.85	399.48	10.21
PEG-PPG-PEG/CTAB-Bentonit (%1)	350.88	365.27	383.03	391.82	403.96	395.19	0.99
PEG-PPG-PEG/CTAB-Bentonit (%2.5)	300.87	335.98	373.86	385.68	398.98	392.50	3.07
PEG-PPG-PEG/CTAB-Bentonit (%5)	292.29	336.98	370.03	378.62	388.63	386.18	4.78
PEG-PPG-PEG/CTAB-Bentonit (%10)	332.16	352.73	367.30	373.65	381.94	378.98	7.95
PEG-PPG-PEG/3-APT-Bentonit (%1)	271.57	303.83	363.23	381.97	399.47	393.20	1.92
PEG-PPG-PEG/3-APT-Bentonit (%2.5)	311.26	348.48	381.11	392.27	406.70	397.95	2.76
PEG-PPG-PEG/3-APT-Bentonit (%5)	292.61	331.04	375.65	388.07	403.49	392.50	4.89
PEG-PPG-PEG/3-APT-Bentonit (%10)	349.14	364.95	382.98	392.27	407.89	393.31	8.30
PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA-Bentonit (%1)	361.38	372.44	388.08	396.39	408.65	399.70	1.55
PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA-Bentonit (%2.5)	306.05	347.59	381.11	392.41	407.02	397.51	3.68
PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA-Bentonit (%5)	286.93	327.41	373.86	387.25	403.53	393.27	5.44
PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA-Bentonit (%10)	285.17	334.40	379.33	391.97	410.59	396.15	10.27

Çizelge 3.9'un devamı

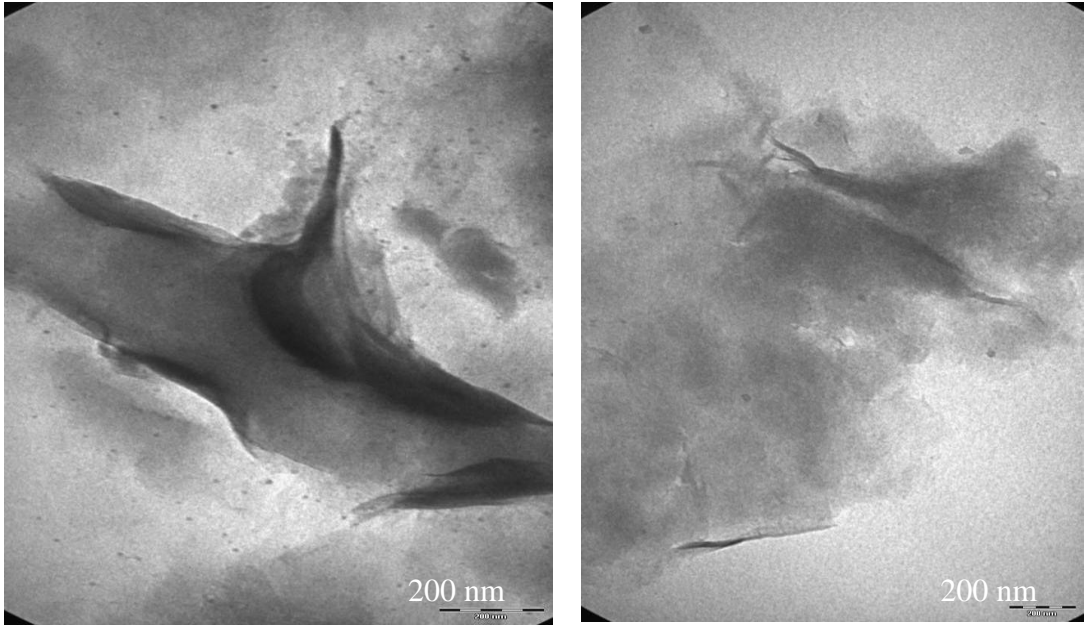
Örnek	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>30</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>80</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Rez (%) (600 °C'de)
PEG-PPG-PEG/3-TMSPDETA-Bentonit (%1)	284.33	326.54	374.71	388.29	403.44	395.42	1.64
PEG-PPG-PEG/3-TMSPDETA-Bentonit (%2.5)	329.07	356.59	380.54	390.64	403.76	395.22	2.22
PEG-PPG-PEG/3-TMSPDETA-Bentonit (%5)	281.78	337.53	380.19	392.39	409.25	396.54	5.56
PEG-PPG-PEG/3-TMSPDETA-Bentonit (%10)	353.15	366.98	384.23	393.65	409.34	395.12	8.24
PEG-PPG-PEG/DMF-Bentonit (%1)	313.32	348.45	378.47	389.40	403.53	394.11	1.48
PEG-PPG-PEG/DMF-Bentonit (%2.5)	287.85	323.12	372.17	386.44	402.63	394.23	2.11
PEG-PPG-PEG/DMF-Bentonit (%5)	291.86	332.78	375.77	389.22	405.96	395.31	5.51
PEG-PPG-PEG/DMF-Bentonit (%10)	288.36	328.62	375.47	390.19	409.12	395.48	10.87
PEG-PPG-PEG/DMSO-Bentonit (%1)	330.89	360.04	382.55	392.27	405.60	396.69	1.56
PEG-PPG-PEG/DMSO-Bentonit (%2.5)	311.05	350.33	379.57	390.52	405.66	394.83	3.02
PEG-PPG-PEG/DMSO-Bentonit (%5)	358.49	368.98	384.68	393.75	407.97	395.68	5.02
PEG-PPG-PEG/DMSO-Bentonit (%10)	332.10	359.15	383.97	394.92	411.15	397.19	8.77

### 3.2.4 Nanokompozitlerin TEM Analizleri

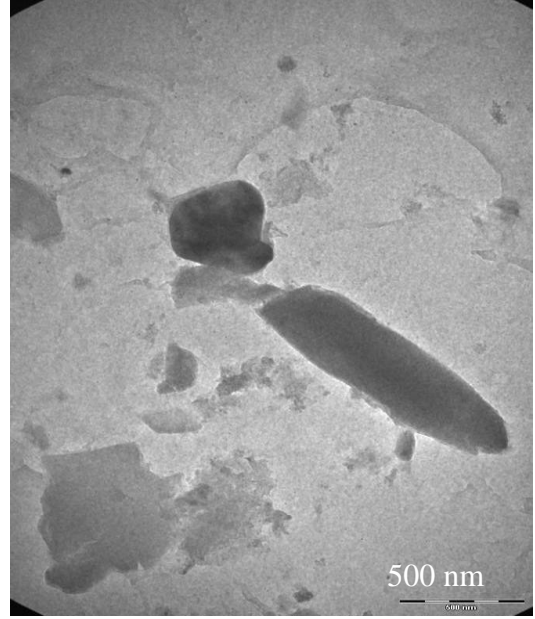
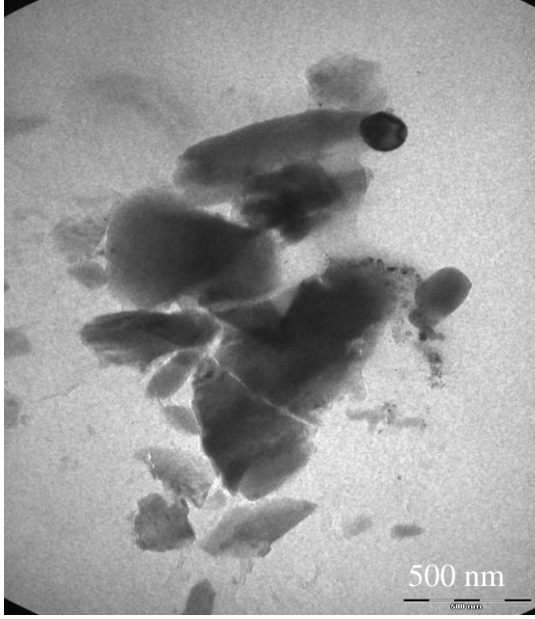
PEG-PPG-PEG blok polimeri ve bentonit/modifiye bentonit örnekleri kullanılarak hazırlanmış %2.5'lik nanokompozitlerin TEM görüntüleri Şekil 3.51-3.57'de verilmiştir.



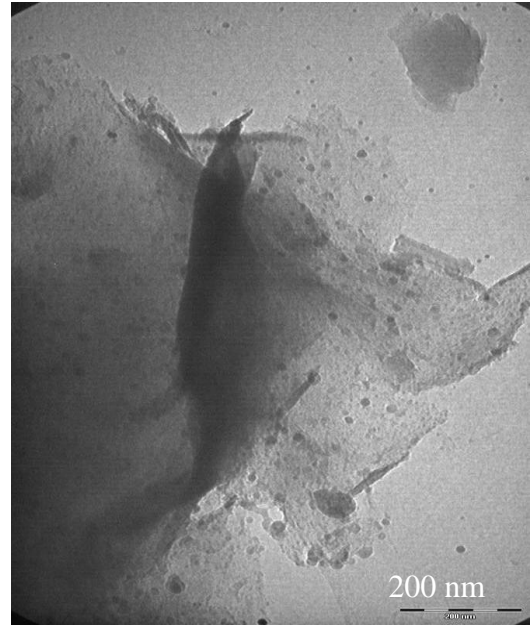
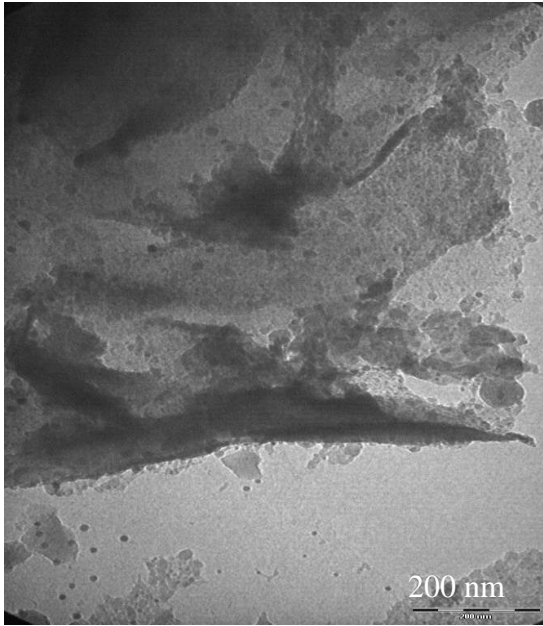
Şekil 3.51 PEG-PPG-PEG/Bentonit (%2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri



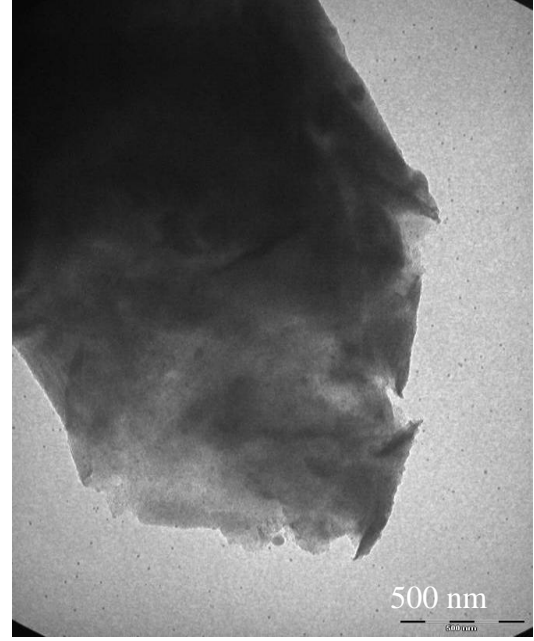
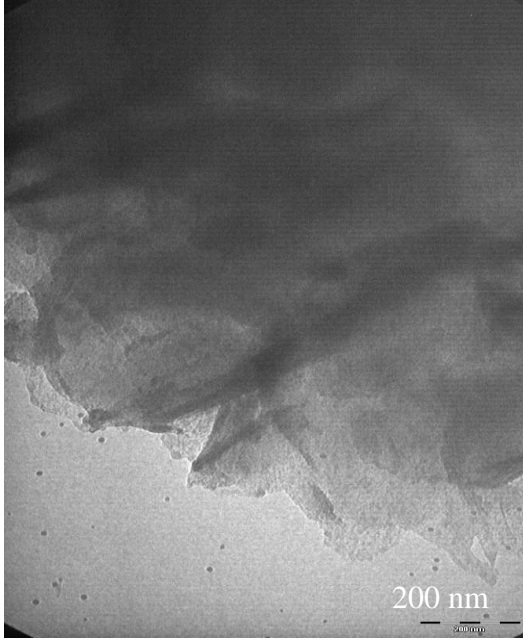
Şekil 3.52 PEG-PPG-PEG/CTAB-Bentonit (%2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri



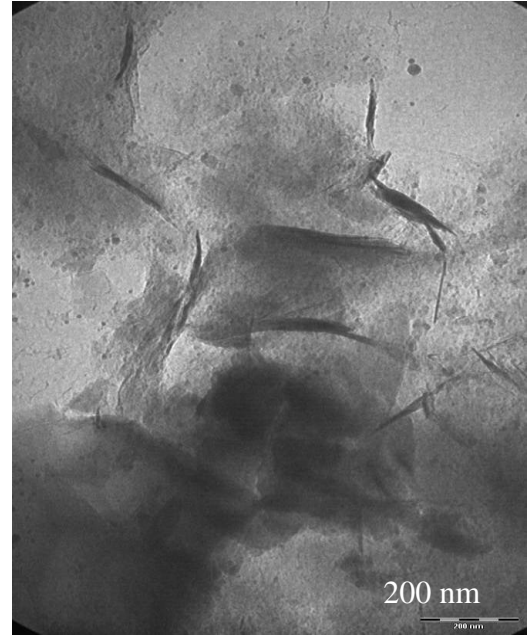
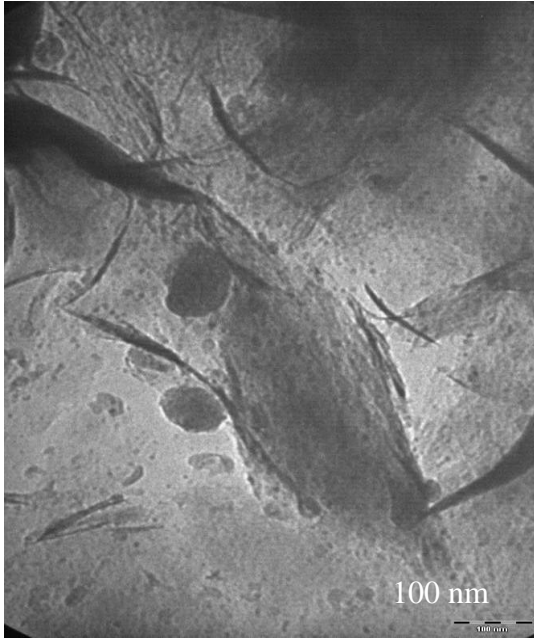
**Şekil 3.53** PEG-PPG-PEG/3-APT-Bentonit (%2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri



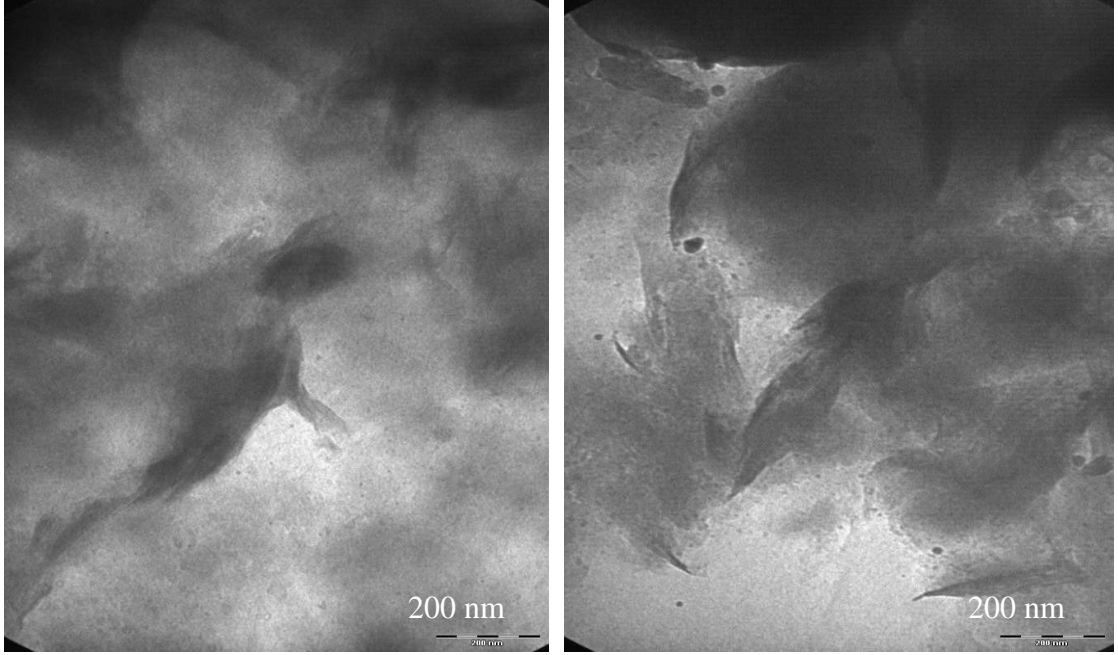
**Şekil 3.54** PEG-PPG-PEG/3-TMSPEDA-Bentonit (%2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri



**Şekil 3.55** PEG-PPG-PEG/3-TMSPDETA-Bentonit (%2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri



**Şekil 3.56** PEG-PPG-PEG/DMF-Bentonit (%2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri



**Şekil 3.57** PEG-PPG-PEG/DMSO-Bentonit (%2.5) nanokompozitinin TEM görüntüleri

## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 4.1 Bentonitin Modifikasyonu

Modifikasyon, çeşitli yollarla kil yüzeyinin özelliklerinin değiştirilmesi olarak ifade edilebilir. Kil yüzeyinin kimyasal bileşiminde meydana gelen değişiklikler kimyasal modifikasyon olarak adlandırılır [54]. Bu çalışmada modifiyer olarak yüzey aktif madde, silanlı organik bileşikler ve çözücüler kullanılmıştır. Bentonitin modifikasyonu; CTAB, 3-APT, 3-TMSPEDA, 3-TMSPDETA, DMF ve DMSO bileşikleriyle gerçekleştirilmiştir. Yüzey aktif maddeler, montmorillonit tabakaları arasındaki iyonlarla kolayca yer değiştirebildikleri için literatürde çokça kullanılmaktadır. Basit formülleri  $CH_3-(CH_2)_n-NH_3^+$  olan bu bileşiklerde  $n$ , 1 ve 18 arasında değişmektedir. İlginç olan şey alkil amonyum iyonlarının uzunlukları ile nanokompozitin yapısının önemli bir şekilde etkilenmesidir. Uzun alkil amonyum iyonları kullanıldığında tabakaları ayrılmış (*delaminate veya eksfoliye*) nanokompozitler, kısa alkil amonyum iyonları kullanıldığında ise tabakaları aralanmış (interkale) nanokompozitler oluşmaktadır [55]. Silanlı modifiyer maddelerin kullanımı sonucunda ise oluşan silan köprülerinin, yapının killerin kendi içlerindeki bağlanmalara benzemesi modifikasyonu kolaylaştırmaktadır [56]. Literatürde çözücüler özellikle 1:1 tabakalı yapısına sahip killer için kullanılmakta olsa da 2:1 kil yapısına sahip killer için de çalışmalara rastlanmaktadır. 1:1 tabakalı yapısına sahip kilin oktahedral ve tetrahedral tabakaları arasında hidrojen bağları vardır ve bu tabakalar arasında girecek sınırlı sayıda polar moleküller kullanılmaktadır. Bu moleküller; polar bileşikler olan DMF, DMSO, NMF ve potasyum asetatıdır [57]. 2:1 kil yapısına sahip killerin tabakaları arasında Van der Waals bağları söz konusudur ve hidrojen bağlarından daha zayıf kuvvetlerdir. Bu nedenle polar çözücülerle yapılan modifikasyon işleminde amaç dağılmış yapıda kil tabakaları elde etmektir.

#### 4.1.1 Killerin XRD Analizleri

XRD, killerin kristalizasyon derecesi hakkında ve bazı durumlarda organik birleşmeler hakkında önemli bilgiler verirken; tabakalı killerdeki ve aralanmış yapıdaki nanokompozitlerdeki tabakalar arası uzaklığın belirlenmesi için pratik bir yöntem sunar. Tek tabaka kalınlıklarının ve ara tabakalarda bulunan çok tabakalı materyallerin tekrarlayan birimlerinin toplamı, d-uzaklığı veya basal uzaklık olarak adlandırılır ve X ışını kırınım deseninden elde edilen piklerden hesaplanır [56].

Bentonitin modifikasyondan önceki ve sonraki XRD grafikleri Şekil 3.1-3.7'de verilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi bentonitin modifikasyonu sonucunda XRD grafiğindeki bazı piklerin şiddetlerinde ve yerlerinde değişimler gözlemlenmektedir. Pik şiddetlerindeki ve  $2\theta$  değerlerindeki değişimler Çizelge 3.1-3.7'de verilmektedir. Farklı modifiyerlerle modifiye edilmiş bentonitin  $2\theta$  açılarındaki XRD spektrumlarında bazı piklerin şiddetinde değişmelerin olması bentonit ve modifiyer arasında bir bağ etkileşiminin meydana geldiğinin kanıtı olabilir. Ayrıca bentonit ve modifiyerler arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak bentonitteki atom düzlemlerinde bazı yapısal düzenlenmelerin meydana geldiği söylenebilir. Bu düzenlenmelerin sonucu olarak modifiye bentonitin pik şiddetleri değişmektedir [56].

Şekil 3.1, bentonitin XRD desenini ve Çizelge 3.1, bu desenden elde edilen sonuçları göstermektedir. Bentonitin,  $6.88^{\circ}$  civarında 001 düzlemine ait ( $d=12.83 \text{ \AA}$ ) ve  $19.75^{\circ}$  civarında 002 düzlemine ait ( $d=4.49 \text{ \AA}$ ) karakteristik piklere sahip olduğu XRD deseninden görülmektedir. CTAB ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni Şekil 3.2'de ve elde edilen analiz sonuçları Çizelge 3.2'de verilmektedir. Bentonitte var olan  $6.88^{\circ}$  civarındaki 001 düzlemine ait ( $d=12.83 \text{ \AA}$ ) karakteristik pikin CTAB ile modifikasyonu sonucu yok olduğu ayrıca  $19.75^{\circ}$  ( $d=4.49 \text{ \AA}$ ) civarındaki karakteristik pikin, modifikasyon sonucu  $19.68^{\circ}$ 'ye ( $d=4.50 \text{ \AA}$ ) düştüğü bu desenden ve çizelgeden görülmektedir. Bu değişiklikler modifikasyon sonucunda bentonitin tabakalarının aralandığını veya bentonitin tabakalarının eksfoliye olduklarını göstermektedir.

Silan bileşikleri kil tabakalarının yüzeyinde ve muhtemelen kenarlarında bulunan hidroksil gruplarıyla reaksiyon verme yatkınlıkları nedeniyle kullanılmaktadır [56]. Bu nedenle bu çalışmada yapısı birbirinden farklı organosilan bileşikleri kullanılarak doğal bentonit örnekleri organokile dönüştürülmüştür. 3-APT ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni Şekil 3.3’de ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3’de verilmektedir. Bentonitte var olan  $6.88^{\circ}$  civarındaki 001 düzlemine ait ( $d=12.83 \text{ \AA}$ ) karakteristik pikin 3-APT ile modifikasyonu sonucu  $8.17^{\circ}$  ( $d=10.80 \text{ \AA}$ ) civarına; ayrıca  $19.75^{\circ}$  ( $d=4.49 \text{ \AA}$ ) civarındaki karakteristik pikin, modifikasyon sonucu  $19.66^{\circ}$  ( $d=4.51 \text{ \AA}$ ) civarına kaydığı, Çizelge 3.3’de görülmektedir. Bu sonuçlara göre bentonit, 3-APT uyumlaştırıcısı kullanılarak modifiye edilmiştir.

3-TMSPEDA ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni, Şekil 3.4’de ve elde edilen sonuçlar ise Çizelge 3.4’de verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre bentonitin  $6.88^{\circ}$  civarındaki 001 düzlemine ait ( $d=12.83 \text{ \AA}$ ) karakteristik pikinin 3-TMSPEDA ile modifikasyonu sonucu yok olduğu, ayrıca  $19.75^{\circ}$  ( $d=4.49 \text{ \AA}$ ) civarındaki karakteristik pikin ise  $20.00^{\circ}$  ( $d=4.43 \text{ \AA}$ ) civarına kaydığı gözlenmiştir. Literatürde kaolinitin ve sepiyolit silanlı bileşiklerle modifikasyonuna ait çok fazla çalışmaya rastlanmaktadır [58]. Bu killerin silanlı bileşikler ile modifikasyonuna ait XRD analizlerinde, kilin tabakalarında herhangi bir aralanma meydana gelmediği yalnızca pik şiddetlerinde değişimler olduğu belirtilmektedir. Halbuki bu çalışmada bentonitin  $6.88^{\circ}$  civarındaki 001 düzlemine ait ( $d=12.83 \text{ \AA}$ ) karakteristik piki, 3-TMSPEDA ile modifikasyon sonucunda kaybolmuştur. Carrodo ve arkadaşları ise hektorit kilinin çeşitli organo ve alkoksisilanlar ile modifikasyonuna ait elde ettikleri XRD desenlerinde farklılık gözlemlemişler ve tabakalar arasında bir aralanma meydana geldiğini kaydetmişlerdir [59]. Yukarıdaki açıklamalara göre modifikasyon sonucunda bentonit tabakaları ya birbirinden ayrılıp eksfoliyeye bir yapıya dönüşmüştür yada bentonit tabakaları arasında aralanma meydana gelmiştir. Çalışmada XRD desenleri  $2\theta=5-50^{\circ}$  arasında alındığından dolayı bu durum ile ilgili kesin bir şey söylemek mümkün değildir.

3-TMSPDETA ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni, Şekil 3.5’de ve elde edilen analiz sonuçları, Çizelge 3.5’de verilmektedir. Bentonitin  $6.88^{\circ}$  civarında 001 düzlemine ait ( $d=12.83 \text{ \AA}$ ) karakteristik XRD piki, 3-TMSPDETA ile

modifikasyon sonucu yok olmuştur. Ayrıca bentonite ait  $19.75^0$  ( $d=4.49 \text{ \AA}$ ) civarındaki karakteristik pikin modifikasyon sonucu  $18.83^0$  ( $d=4.70 \text{ \AA}$ ) civarına düştüğü bu desenden ve Çizelge 3.5'ten görülmektedir. Modifikasyon sonucunda bentonit tabakalarında aralanma meydana gelmiştir.

DMF ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni, Şekil 3.6'da ve elde edilen sonuçları, Çizelge 3.6'da verilmektedir. Bentonite ait  $6.88^0$ 'deki ( $d=12.83 \text{ \AA}$ ) karakteristik pikin, DMF ile modifikasyon sonucu yok olduğu ve bentonite ait  $19.75^0$ 'deki ( $d=4.49 \text{ \AA}$ ) karakteristik pikin modifikasyon sonucu  $19.63^0$ 'e ( $d=4.51 \text{ \AA}$ ) civarına düştüğü görülmektedir. Buda bize modifikasyon sonucunda bentonit tabakalarında aralanma meydana geldiğini göstermektedir.

DMSO ile modifiye edilmiş bentonite ait XRD deseni, Şekil 3.7'de ve bu desenden elde edilen veriler, Çizelge 3.7'de verilmektedir. XRD deseninde bentonitte var olan  $6.88^0$  civarındaki karakteristik pikin, DMSO ile modifikasyonu sonucu yok olduğu XRD deseninden ve Çizelge 3.7'den görülmektedir. Üstelik bentonite ait  $19.75^0$  ( $d=4.49 \text{ \AA}$ ) civarındaki karakteristik pik de modifikasyon sonucunda  $19.68^0$  ( $d=4.50 \text{ \AA}$ ) civarına kaymıştır.

#### **4.1.2 Killerin FTIR-ATR Analizleri**

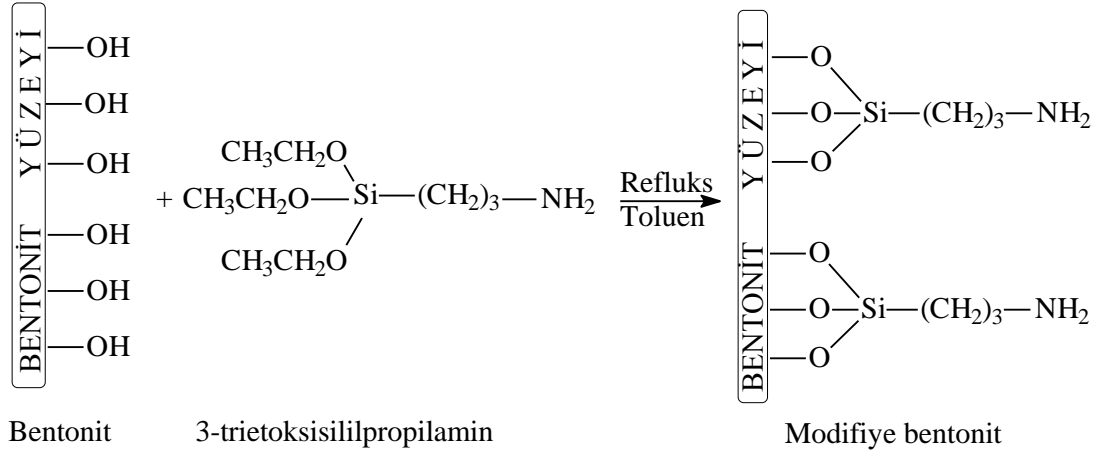
Hidrolizin sonucu olarak oksit yüzeyindeki hidroksil grupları, modifikasyon reaksiyonlarında aktif nokta olarak davranırlar. Modifikasyon prosesinde modifiyerin kilin yüzeyine kimyasal bağlarla tutunduğu ve kil minerali yüzeyinde bir monomoleküler tabaka veya oligomer film şeklinde adsorbe olduğu farz edilir [60]. Bununla birlikte adsorbe olmuş organik tabaka çoğu zaman bileşik oluşturma sırasında çözücüyle yer değiştirir. Kimyasal bağlanma sonucunda kil yüzeyi ile modifiyer madde arasında bir köprü oluşur [61]. Kil yapısındaki fonksiyonel grupların band değişmelerine bağlı olan infrared spektrum ölçümleri, kimyasal bağlanmanın olup olmadığını belirlemede kullanılabilir.

Şekil 3.8'de bentonitin FTIR-ATR spektrumu verilmektedir. Bu şekildeki  $3616 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, bentonitin yapısal O-H gerilme pikini;  $3411 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, kil

tarafından adsorblanan serbest su moleküllerini; 1634  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik suyun O-H eğilme pikini; 1423  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik, C-H simetrik ve C-H asimetrik bükülme piklerini; 974  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik, Si-O-Si ve Si-O-Al gerilme bandlarını; ve 705  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise Mg-Al-OH bükülme piklerini görülmektedir [62].

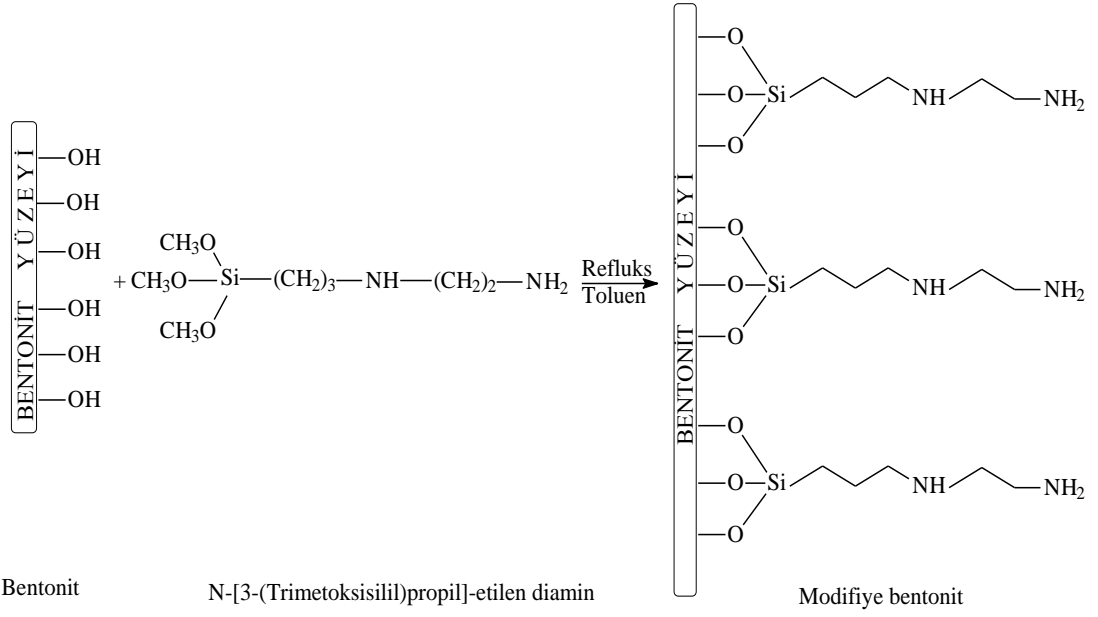
Şekil 3.9'da CTAB ve CTAB ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumu verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi bentonitte 3616  $\text{cm}^{-1}$ 'de var olan O-H gerilme bandı, modifikasyon sonucunda 3615  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Ayrıca CTAB'a ait olan ve bentonitte var olmayan 2916  $\text{cm}^{-1}$  ve 2849  $\text{cm}^{-1}$ 'deki C-H gruplarının simetrik ve asimetrik gerilim pikleri, modifikasyon işlemi sonucunda 2925  $\text{cm}^{-1}$  ve 2851  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir. Bentonitin 1634  $\text{cm}^{-1}$ 'deki O-H eğilme piki, modifikasyon sonucu 1641  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. 1469  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik güçlü bir absorpsiyon piki olup,  $\text{NH}_4^+$ 'nın bağ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar surfaktant moleküllerinin bentonitin tabaları arasına girdiğini göstermektedir. Bentonitte 974  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen Si-O-Si ve Si-O-Al gerilme bantları, modifikasyon sonucunda 982  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymıştır [50].

Bentonitin 3-APT ile modifikasyonunun gerçekleştiği Şekil 3.10'da verilen FTIR-ATR spektrumundan anlaşılmaktadır. Şekil 3.8'den görüldüğü gibi bentonit serbest su ve Si-O-H yapısından dolayı sırasıyla 3411  $\text{cm}^{-1}$  ve 974  $\text{cm}^{-1}$  civarında şiddetli ve daha geniş H-O ve Si-O piklerine sahiptir. Modifiyer ve bentonit benzer yapıya sahip olduğundan çoğu zaman FTIR-ATR spektrumu ile organosilan modifikasyonunu gözlemek oldukça zordur. Bununla birlikte 2933  $\text{cm}^{-1}$  civarında doğrudan modifiyeden kaynaklanan uzun alkil zincirinin gözükmesi ve alkoksi hidrojeninin kaybolması modifikasyonun işareti olarak kabul edilir [63]. Aynı zamanda, modifiye edilmemiş ve bentonite ilave edilmiş organosilanın FTIR-ATR spekturumunun titreşim frekanslarında gözlenmiş farklar, modifiye molekül ve bentonit arasındaki etkileşimin işaretleri olarak düşünülebilir. Bentonitin 3-APT ile gerçekleştirilen modifikasyonuna ait reaksiyon Şekil 4.1'de verilmektedir.



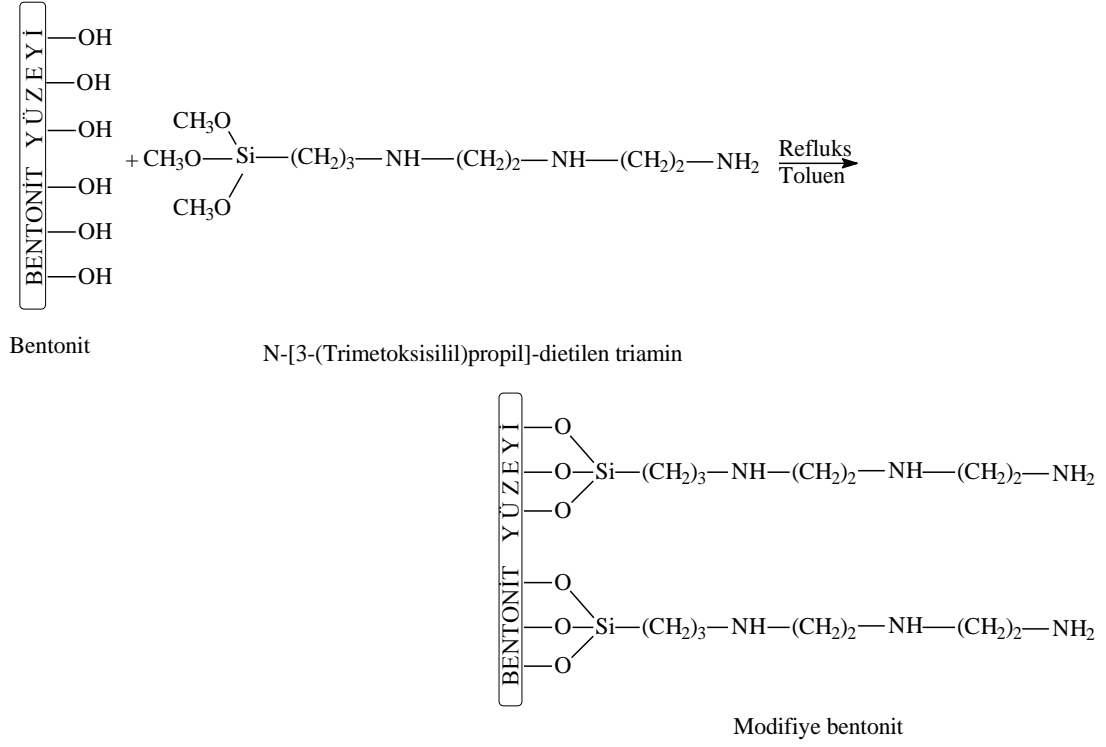
**Şekil 4.1** Bentonitin 3-APT ile modifikasyonuna ait reaksiyon

Bentonit ile 3-TMSPEDA modifikasyonunun gerçekleştiği Şekil 3.11'deki 3-TMSPEDA ve 3-TMSPEDA ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumundan görülmektedir. Bu spektrum incelendiğinde bentonitin 3617, 1421, 968, 912 ve 842  $\text{cm}^{-1}$ 'deki karakteristik piklerinde modifikasyon sonucu kaymalar meydana gelmiştir. Şekil 3.11'den modifiyerin 2938 ve 2839  $\text{cm}^{-1}$ 'deki metoksi ve zincir  $\text{CH}_2$  grupları için CH titreşimlerinin incelenmesi modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. 2839  $\text{cm}^{-1}$ 'deki O- $\text{CH}_3$ 'den kaynaklanan C-H piki kaybolurken 2930  $\text{cm}^{-1}$ 'deki zincirden dolayı pik açık bir şekilde görülmektedir. Saf bentonitte hiç C-H bağı olmadığı için modifiye yapıdaki C-H titreşimindeki değişim bentonitin 3-TMSPEDA ile modifikasyonundan dolayı olabilir. 1458 ve 1074  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş Si-O gerilimindeki değişim, modifiyer ve bentonit arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak düşünülebilir. Kıl mineralleri yüzeyine bir molekülün adsorpsiyonu, dış yüzeydeki aktif Si-OH gruplarının gerilme titreşimlerini etkiler ve daha düşük dalga sayılarına kaymasına neden olur [64]. Bentonitin 3-TMSPEDA ile modifikasyonuna ait reaksiyonu Şekil 4.2'de verilmektedir.



**Şekil 4.2** Bentonitin 3-TMSPEDA ile modifikasyonuna ait reaksiyon

3-TMSPDETA ve 3-TMSPDETA ile modifiye bentonitin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.12’de görülmektedir. Bentonite ait olan karakteristik piklerde modifikasyon sonucunda kaymalar gözlenmiştir. Üstelik bentonite ait olmayan ama modifiyere ait olan piklerde modifikasyon sonucunda modifiye bentonit örneğinde görülmüştür. Özellikle  $2936\text{ cm}^{-1}$  civarında modifiyerin alkil gruplarına ait olan pikin modifikasyon sonucunda modifiye maddede ortaya çıkması, modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Bentonitin 3-TMSPDETA ile modifikasyonuna ait reaksiyon Şekil 4.3’de verilmektedir.



**Şekil 4.3** Bentonitin 3-TMSPDETA ile modifikasyonuna ait reaksiyon

DMF ve DMF ile modifiye bentonite ait FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.13’de verilmektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde bentonitin 3617, 1421, 968, 912 ve 842  $\text{cm}^{-1}$ ’deki karakteristik piklerinde modifikasyon sonucu kaymalar meydana gelmiştir. Ancak bentonite ait 1107  $\text{cm}^{-1}$ ’deki Si-O gerilme titreşimlerine ait karakteristik pik, modifikasyondan etkilenmemiştir. Modifiye kildeki 2932, 1657 ve 1392  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikler modifiyeye aittir [62].

Bentonitin DMSO ile modifikasyonundan sonra 2922 ve 1317  $\text{cm}^{-1}$ ’de yeni piklerin ortaya çıktığı, 3616  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikin etkilenmediği ve 3411  $\text{cm}^{-1}$ ’de kilin yüzeyindeki O-H gerilme bandına ait karakteristik pikin modifikasyon sonucunda 3406  $\text{cm}^{-1}$  civarına kaydığı, Şekil 3.14’ten görülmektedir. Ayrıca DMSO ile modifikasyon sonucunda bentonite ait diğer karakteristik piklerde de kaymalar gözlenmiştir. Bentonitin DMSO ile modifikasyonu, alüminyum atomları ve hidroksil grupları tarafından oluşturulan ve eğilme bağ titreşimlerine atfedilen parmak izi bölgesindeki 974 ve 841  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bandlarının şiddetlerini azaltmaktadır.

### 4.1.3 Killerin TEM Analizleri

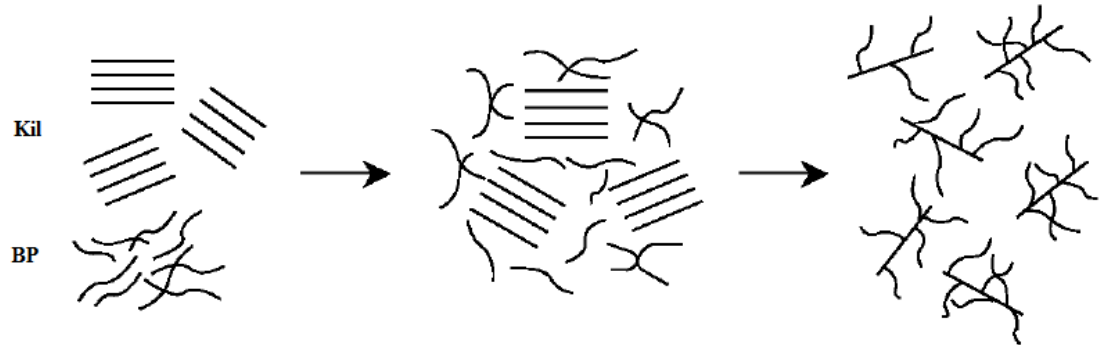
Bentonit ve CTAB, 3-APT, 3-TMSPEDA, 3-TMSPDETA, DMF ve DMSO ile modifiye edilmiş bentonitin TEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.15-3.21’de verilmiştir. Şekil 3.15’te verilen bentonite ait TEM görüntülerinde kilin tabakalı yapısı doğrulanmış ve bentonitin nanoboyutta olduğu görülmüştür. Şekil 3.16-3.21’deki diğer TEM görüntüleri ile modifiyer maddelerin etkisi ile tabakalar arası uzaklığın bentonite göre daha geniş olduğu ve boy uzunluğunun kısaldığı anlaşılmaktadır.

## 4.2 Nanokompozit Karakterizasyonu

### 4.2.1 Nanokompozitlerin XRD Analizleri

Nanokompozit oluşumu XRD ve TEM analizlerinden anlaşılmaktadır. Nanokompozitlere ait XRD desenlerinde dolgu maddesine ait karakteristik piklerin kaybolması, dolgu maddesinin PEG-PPG-PEG matriksi içinde degrade olmadan dağıldığını gösterir.

Nanokompozitler iki şekilde elde edilebilirler. İlk oluşumda polimer zincirleri kil tabakaları arasına dağılırken, ikinci oluşumda kil tabakaları polimer matriksinde dağılmıştır [65]. Nanokompozitlerin XRD desenleri incelendiğinde  $2\theta$  değerlerindeki değişim, nanokompozitlerin tabakalı yada dağılmış (homojen) yapıda olduğunu gösterir [66]. Şekil 4.4’te kilin blok polimer içerisinde homojen dağılımı ve dağılmış yapıda nanokompozit oluşumuna ait şematik gösterim verilmektedir.



**Şekil 4.4** Kilin blok polimer içerisinde homojen dağılımı ve dağılmış yapıda nanokompozit oluşumu [67]

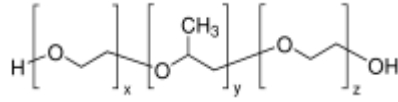
Kil içeren polimer sistemlerinin morfolojisi genellikle XRD ve TEM cihazları ile karakterize edilmektedir. Aralanmış yapıların silikat dispersiyonun derecesinin ölçülmesi ve eksfolasyonun belirlenmesi, XRD ölçüleriyle mümkün olmaktadır. Genellikle  $2\theta=3-9^\circ$  aralığında tabakalı silikat mineralleri, karakteristik XRD piklerine sahiptirler. Nanokompozit durumunda ise bu pikler kilin aralanmasından dolayı interkale durumu gösteren şiddetli yansımalar gösterir [68]. Şekil 3.22’de kullanılan blok polimerin XRD deseni ve Çizelge 3.8’de bu desenden elde edilen sonuçları göstermektedir. Blok polimerinin,  $19.24^\circ$  civarında 001 düzlemine ait ( $d=4.60 \text{ \AA}$ ) ve  $23.36^\circ$  civarında 002 düzlemine ait ( $d=3.80 \text{ \AA}$ ) karakteristik piklere sahip olduğu XRD deseninden görülmektedir.

Nanokompozitlerin XRD desenleri de Şekil 3.23-3.29’ da verilmiştir. Doğal bentonit ile hazırlanan PEG-PPG-PEG/bentonit ve PEG-PPG-PEG/modifiye bentonit nanokompozitlerinde bentonite ait karakteristik pikleri görülmemektedir. Bu durum blok polimer matriksi içerisinde bentonitin tabakalar halinde dağıldığını ve eksfoliye yapıda nanokompozitlerin oluştuğunu göstermektedir. Yalnızca PEG-PPG-PEG/CTAB-Bentonit (%2.5) nanokompozit örneğinin XRD deseninde bentonit ara bileşiğine ait pike rastlanmıştır. Bu durum bentonitin matriks içinde az miktarda da olsa kümeleşerek tam dağılmanın olmadığını ve aralanmış yapıda nanokompozitlerin oluştuğunu göstermektedir.

#### **4.2.2 Nanokompozitlerin FTIR-ATR Analizleri**

FTIR-ATR spektrumlarından PEG-PPG-PEG blok polimeri, bentonit, PEG-PPG-PEG blok polimer matriksi ile dolgu maddesi arasındaki etkileşimler, etkileşimler sonucu oluşan yeni bağlar, nanokompozit durumunda PEG-PPG-PEG blok polimerine ait piklerin daha düşük yada daha yüksek dalga sayılarına kayması gibi bilgiler elde edilebilir. PEG-PPG-PEG/bentonit ve PEG-PPG-PEG/modifiye bentonit nanokompozitlerine ait Şekil 3.30-3.36’da gösterilen FTIR-ATR spektrumlarındaki piklerde kayma olmasından dolayı PEG-PPG-PEG blok polimeri ve bentonit/modifiye bentonitin etkileştiği söylenebilir. PEG-PPG-PEG blok polimeri  $2882, 1979, 1466, 1341 \text{ cm}^{-1}$  ve daha düşük dalga sayılarında karakteristik piklere sahiptir. PEG-PPG-PEG blok polimerin FTIR-ATR spektrumu

incelendiğinde  $2882\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C-H gerilme bandına,  $1466\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C-H bükülme bandına ve  $1098\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise C-O gerilme bandına aittir. Nanokompozitlere ait FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde polimer matrikse bentonit ilavesiyle özellikle PEG-PPG-PEG blok polimerinin  $2882$  ve  $1979\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerinde kaymalar görülmektedir. Blok polimere ait kimyasal yapı şekil 4.5'te verilmektedir. Nanokompozit sentezi; bu blok polimerdeki  $-\text{CH}_2$ , O atomları ve bentonitin  $-\text{OH}$  grupları arasında oluşan etkileşimler ile meydana gelmiş olabilir.



**Şekil 4.5** PEG-PPG-PEG blok polimerinin kimyasal yapısı

#### 4.2.3 Nanokompozitlerin DTA/TG Analizleri

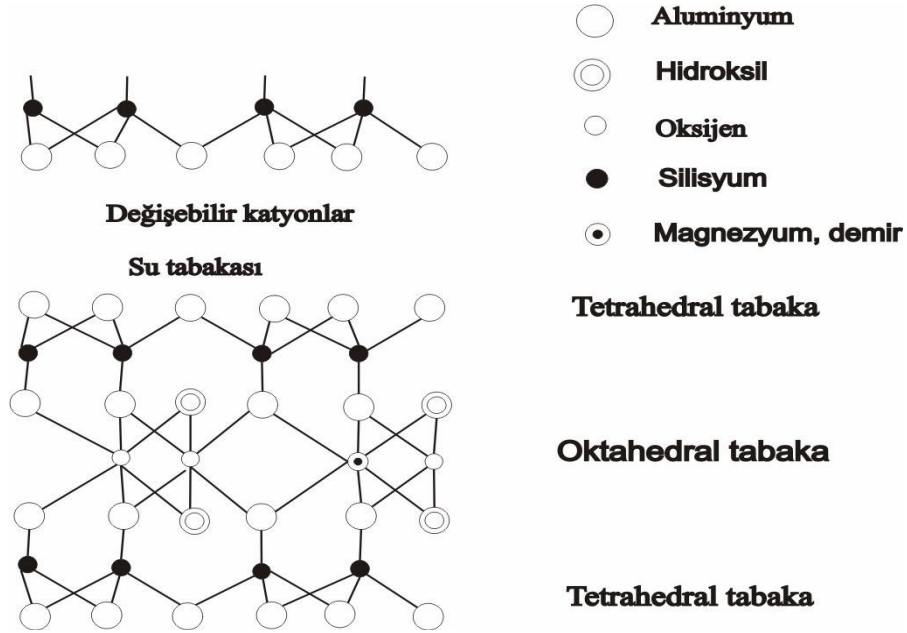
Termogravimetrik analiz (TGA) polimerlerin termal kararlılığını karakterize etmek için kullanılır. Termogravimetrik davranışlar ise, inorganik dolgu maddesi ile organik matris arasındaki etkileşimlerin bir kanıtıdır [69]. Bu davranışları açıklayabilmek için Çizelge 3.9'da  $T_5$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{30}$ ,  $T_{50}$  ve  $T_{80}$  sıcaklık değerleri verilmiştir. Bu değerler azot atmosferinde farklı kil miktarlarındaki nanokompozitlerin sırasıyla % 5, 10, 30, 50 ve 80 kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklık değerlerini göstermektedir. Çizelgedeki  $T_{\text{max}}$  sıcaklığı ise d[TG] eğrisinden elde edilen maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık değerini; rezidü; termalgravimetrik analiz sonrası kalan miktarı göstermektedir.

Polimerlere kıyasla nanokompozitlerin termal kararlılıklarındaki değişimleri, TG ve d[TG] eğrileri ve bu termogramlardan hesaplanan verilerden anlaşılmaktadır. Termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla PEG-PPG-PEG/bentonit ve PEG-PPG-PEG/modifiye bentonit nanokompozitlerinin termal gravimetrik analizleri yapılmıştır. Şekil 3.37-3.50, TG ve d[TG] termogramlarını, Çizelge 3.9'da TG ve d[TG] termogramlarından elde edilen verileri göstermektedir. Bu termogramlar ve çizelge incelendiğinde nanokompozit durumunda PEG-PPG-PEG blok polimerinin termal kararlılığının hafif bir şekilde arttığı söylenebilir. Özellikle  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstünde nanokompozitler saf polimerden daha kararlı davranmaktadırlar. Örneğin,

PEG-PPG-PEG/Bentonit (%2.5) nanokompozitinin  $T_{80}$  sıcaklığı 409.5 °C olarak, PEG-PPG-PEG/Bentonit (%10) nanokompozitinin  $T_{80}$  sıcaklığı 412.9 °C olarak bulunmuştur. Ayrıca saf polimerin 397.5 °C olan  $T_{max}$  sıcaklığı aynı nanokompozitler için sırasıyla 398 °C ve 399.5 °C olarak kaydedilmiştir. Ayrıca nanokompozit oluşumunda polimerler bentonit içerdiklerinden dolayı rezidü miktarları da fazladır ve bu miktar bentonit miktarı arttıkça artmaktadır.

#### 4.2.4 Nanokompozitlerin TEM Analizleri

PEG-PPG-PEG blok polimeri ve bentonit/modifiye bentonit örnekleri kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemiyle hazırlanmış %2.5'lik nanokompozitlerin TEM görüntüleri Şekil 3.51-3.57'de verilmiştir. Şekil 4.6'da bentonitin tabakalı yapısı görülmektedir. TEM görüntülerinden bu tabakalar arasında polimer zincirlerinin girdiği; bunun sonucunda da hem aralanmış hem eksfoliye yapıda nanokompozitlerin oluştuğu; oluşan nanokompozitlerin nanoboyutta olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6 Bentonit'in TOT yapısı [70]

### 4.3 Sonuçlar

PEG-PPG-PEG blok polimerleri ve bentonit/modifiye bentonit rnemkleri kullanarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemine göre nanokompozitler sentezlenmiş ve sentezlenen nanokompozitler XRD, FTIR-ATR, TEM ve DTA/TG cihazlarıyla karakterize edilerek aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

- XRD analizlerinden genel olarak PEG-PPG-PEG blok polimer matriksinde bentonit ve ara bileşiklerinin disperse olduğu,
- FTIR-ATR analizlerinden matriks ile killer arasında etkileşimlerin meydana geldiği,
- TG/d[TG] analizlerinden sentezlenen nanokompozitlerin genel olarak saf polimerlerden termal olarak daha kararlı olduğu,
- TEM analizlerinin XRD analizlerini doğrulayarak TEM görüntülerinden bentonit/modifiye bentonit ile hazırlanan PEG-PPG-PEG blok polimer nanokompozitlerin morfojilerinin aralanmış ve dağılmış olmak üzere karışık morfolojiye sahip oldukları ve bu killerin polimer matriksi içinde nano boyutta dağıldığı bulunmuştur.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] Doğan, M., Analitik Kimya'nın Nanoteknoloji ve Uygulamaları ile ilişkisi, Hacettepe Üniversitesi, <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~dogan/40.html>
- [2] Çıracı, S., Nanoteknoloji Strateji Grubu, Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri, Vizyon 2023 Projesi, (2004).
- [3] Hwu, J.M., Jiang, G.J., Gao, Z.M., Xie W., Pan, W.P., "The Characterization of organic modified clay and clay-filled PMMA nanocomposite", Journal of Applied Polymer Science, 83, (2002), 1702.
- [4] Durmuş, A., Poliolenin nanokompozitlerin hazırlanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2006).
- [5] Söylemez, A.E., Kopolimer/organo silikat hibrit nanokompozitlerin lamellerarası kopolimerizasyon yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2007).
- [6] Pinnavaia, T.J., Lan, T., "Hybrid organic-inorganic nanocomposites and methods of preparation", US Pat., to Claytec, Inc., (2000).
- [7] Ebbesen, T.W. (Ed.), Carbon nanotubes, CRC Press, Boca Raton, FL., (1997).
- [8] Von Werne, T., Patten, T.E., "Preparation of structurally well defined polymer nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerization", J.Am Chem. Soc., 121, (1999), 7409.
- [9] Ajagan, P.M., Schadler Braun, P.V., Nanocomposite science and technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2003), 77.
- [10] Karakuş, S., Polivinil klorid/bentonit nanokompozitin hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2006).
- [11] Uldrich, J., Newberry, D., Nano teknoloji, Ledo Yayınları, 5, Hazan Matbaacılık, (2005).
- [12] Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., "Polymer layered silicate nanocomposites", Macromol. Mater. Eng., 279, (2000), 1.

- [13] Fischer, H., "Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications", *Materials Science and Engineering C*, 23, (2004), 763.
- [14] Wang, J.X., Wen, L.X., Wang, Z.H., Wang, M., Shao, L., Chen, J.F., "Facile synthesis of hollow silica nanotubes and their application as supports for immobilization of silver nanoparticles", *Scripta Materialia*, 51, (2004), 1035.
- [15] Minisini, B., Tsobnang, F., "Molecular mechanism studies of specific interactions in organomodified clay nanocomposites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36, (2005), 531.
- [16] <http://www.istanbul.edu.tr/fen/fizik/ssp/nanoyapi.html>
- [17] Kim, T.H., Jang, L.W., Lee, D.C., Choi, H.J., Jhon, M.S., *Macromol, Rapid Commun.*, 23, (2002), 29.
- [18] Alexandre, M., Dubois, P., "Polymer layered silicate nanocomposites: preparation properties and uses of new class of materials", *Material Sci. Eng.*, 28, (2000), 1.
- [19] Gao F., *Clay/polymer composites : the story materials today*, November, USA, (2004).
- [20] Pinnavaia, T.J., Beall, G.W., *Polymer-clay nanocomposites*, Wiley Series in Polymer Science, New York, (2000).
- [21] Çalış, T., *Poliüretan-kil nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2007).
- [22] Pattanayak, A., Jana, S.C., "Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods", *Polymer*, 46, (2005), 3275.
- [23] Zheng., X., *Applications of polymer-layered clay nanocomposites*, Ph. D. Thesis, University of Maguette, USA, (2005).
- [24] Özden, G., *Synthesis and characterization of polystyrene clay nanocomposites*, M. Sc. Thesis, The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Ankara, (2004).
- [25] Ray, S.S., Okamoto, M., "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation from processing", *Prog. Polym. Sci.*, 28, (2003), 1539.
- [26] Baysal, B., *Polimer kimyası*, 1, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, (1981).

- [27] Akçay, D., Poli(metil metakrilat)/bentonit nanokompozitin kütle polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (2006).
- [28] [http://w3.balikesir.edu.tr/~taner/dersler/polimer\\_kimyasi/polimerizasyon.html](http://w3.balikesir.edu.tr/~taner/dersler/polimer_kimyasi/polimerizasyon.html)
- [29] Loughnan, F.C., Chemical weathering of the silicate minerals, Apply Clay, (1969).
- [30] Alemdar, A., Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, kolloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2001).
- [31] Priya, L., Jog, J.P., "Journal of polymer science: part b: polymer physics", Wiley Periodicals Inc, 40, (2002), 1682.
- [32] Norton, P., Clay mineralogy and. solutions to clay problems in norway, Journal of Petroleum Technology, 26, (1974), 25.
- [33] Grim, R.E., Clay minerology, McGraw-Hill Book, New York, (1953).
- [34] Searle, A.B., Grimshaw, R.A., The chemistry and physics of clays and other ceramic materials, Ernest Benn Limited, London, (1960).
- [35] Van Olphen, H., Introduction to clay chemistry, Willey, New York, (1977).
- [36] Güngör, N., Bentonil kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonlarının etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul, (1981).
- [37] [http://www.ima-na.org/about\\_industrial\\_minerals/bentonite.asp](http://www.ima-na.org/about_industrial_minerals/bentonite.asp)
- [38] <http://www.maden.org.tr/yeni3/odahakkinda/kurulusveamac.html>
- [39] Lee, J.Y., Lee, H.K., "Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites", Materials Chemistry and Physics, 85, (2004), 410.
- [40] Soundararajah, Q.Y., Karunaratne, B.S.B., Rajapakse, R.M.G., "Montmorillonite polyaniline nanocomposites: preparation, characterization and investigation of mechanical properties", Materials Chemistry and Physics, 113, (2009), 850.
- [41] Uğur, Ş., Yargı, Ö., Günister, E., Pekcan, Ö., "Poly(styrene) latex/modified Na-activated bentonite nanocomposite films: a fluorescence study", Applied Clay Science, 42, (2008), 39.

- [42] Shi, X., Gan, Z., “Preparation and characterization of poly(propylene carbonate)/montmorillonite nanocomposites by solution intercalation”, *European Polymer Journal*, 43, (2007), 4852.
- [43] Gao, J., Gu, Z., Song, G., Li, P., Liu, W., “Preparation and properties of organo-montmorillonite/fluoroelastomer nanocomposites”, *Applied Clay Science*, 42, (2008), 272.
- [44] Chakraborty, S., Kar, S., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, R., Bandyopadhyay, S., Joshi, M., Ameta, S.C., “Study of the properties of in-situ sodium activated and organomodified bentonite clay–SBR rubber nanocomposites–part I: characterization and rheometric properties”, *Polymer Testing*, 29, (2010), 181.
- [45] Burmistr, M.V., Sukhyy, K.M., Shilov, V.V., Pissis, P., Spanoudaki, A., Sukha, I.V., Tomilo, V.I., Gomza, Y.P., “Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes)”, *Polymer*, 46, (2005), 12226.
- [46] Günister Canbaz, E., Güngör, N., Kil/kitosan ve organokil/kitosan nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu, 7, *itüdergisi/c fen bilimleri*, İstanbul, (2009), 45.
- [47] Liu, P., “Polymer modified clay minerals: a review”, *Applied Clay Science*, 38, (2007), 64.
- [48] Fu, J., Naguip, H.E., “Effect of nanoclay on the mechanical properties of PMMA/clay nanocomposite foams”, *Journal of Cellular Plastics*, 42, (2006), 325.
- [49] Filho, F.G.R., Melo, T.J.A., Rabello, M.S., Silva, S.M.L., “Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite”, *Polymer Degradation and Stability*, 89, (2005), 383.
- [50] Zohra, B., Aicha, K., Fatima, S., Nourredine, B., Zoubir, D., “Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide”, *Chemical Engineering Journal*, 136, (2008), 295.
- [51] Menezes, M.L., Moreira, J.C., Campos, J.T.S., *J.Coll. Interf. Sci.*, 179, (1996) 207.
- [52] Cabeda, L., Gimenez, E., Lagoron, J.M., Gavara, R., Saura, J.J., “Development of EVOH-kaolinite nanocomposites”, *Polymer*, 45, (2004), 5233.

- [53] Chen, W., Feng, L., Qu, B., “In situ synthesis of poly(methyl methacrylate)/MgAl layered double hydroxide nanocomposite with high transparency and enhanced thermal properties”, *Solid State Commun*, 130, (2004), 259.
- [54] Esmer, K., Tarcan, E., “The adsorption of anionic and cationic surfactants by the different clay minerals: FTIR spectroscopic study”, *Spectroscopy Letters*, 34, (2001), 443.
- [55] Lan, T., Kaviratna, P.D., Pinnavaiva, T. J., “Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites”, *Chem. Mater*, 7, (1995), 2144.
- [56] Kornmann, X., “Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites”, Ph. D. Thesis Introduction, Lulea Tekniska Universite, Division of Polimer Engineering, Lulea, (1999).
- [57] Bahramian, A.R., Kokabi, M., Famili, M. H. N., Beheshty, M. H., “High temperature ablation of kaolinite layered silica/phenolic resin/asbestos cloth nanocomposite”, *Journal of Hazardous Materials*, 150, (2008), 136.
- [58] Demirbaş, Ö., Alkan, M., Doğan, M., Turhan, Y., Namlı, H., Turan, P., “Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane”, *J. Hazar. Mater.*, 149, (2007), 650.
- [59] Carrado, K.A., Xu, L., Csencsits, R., Muntean, J.V., “Use of organo- and alkoxysilanes in the synthesis of grafted and pristine clays”, *Chem. Mater.*, 13 (10), (2001), 3766.
- [60] Roman, G.T., Culbertson, C.T., “Surface engineering of poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices using transition metal sol-gel chemistry”, *Langmuir*, 22, (2006), 4445.
- [61] Mckenzie, M.T., Culler, S.R., Koenig, J.L., “Applications of diffuse reflectance FTIR to the characterization of an E-glass fiber/ $\gamma$ -APS coupling agent system”, *Appl. Spectrosc.*, 38(6), (1984), 786.
- [62] Sakızcı, M., Alver, B.E., Alver, Ö., Yörükoğulları, E., “Spectroscopic and thermal studies of bentonites from Unye” *Journal of Molecular Structure*, 969, (2010), 187.
- [63] Li, L., Shi, J.L., “In situ reduction and nitrification method for the synthesis of Ga and GaN quantum dots in the channels of mesoporous silicon materials”, *Nanotechnology*, 17, (2006), 344.
- [64] Akyüz, S., Akyüz, T., Yakar, A.E., “FT-IR spectroscopic investigation of adsorption of 3-aminopyridine on sepiolite and montmorillonite from Anatolia”, *Journal of Molecular Structure*, 565, (2001), 487.

- [65] Çelik, M., Önal, M., "Synthesis and characterization of poly(glycidylmethacrylate)/Na-montmorillonite nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 94, (2004), 1532.
- [66] Demirtaş, E., Sodyum bentonit ile bazı iletken polimerlerin kompozitlerinin sentezi ve özelliklerinin iyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2007).
- [67] Mohaddespour, A., Ahmadi, S.J., Abolghasemi, H., Jafarinejad, Sh., "Investigation of mechanical, thermal and chemical properties of HDPE/PEG/OMT nanocomposites", *Journal of Applied Science*, 7, (2007), 2591.
- [68] Ma, J., Xu, J., Ren, J.H., Yu, Z.Z., Mai, Y.W., "A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites", *Polymer*, 44, (2003), 4619.
- [69] Peprnicek, T., Kalendova, A., Pavlova, E., Simonik, J., Duchet, J., Gerard. J. F., "Poly(vinyl chloride)-paste clay nanocomposites: investigation of thermal and morphological characteristics", *Polymer Degradation And Stability*, 91, (2006), 3322.
- [70] Luckham, P. F., Rossi, S., "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions", *Advances in Colloidal and Interface Science*, (1999), 82, 43.