

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



AL-MONTMORİLLONİT/POLİ(METİL METAKRİLAT)
NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BERNA KOÇER

BALIKESİR, AĞUSTOS – 2013

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



AL-MONTMORİLLONİT/POLİ(METİL METAKRİLAT)
NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BERNA KOÇER

BALIKESİR, AĞUSTOS – 2013

KABUL VE ONAY SAYFASI

Berna KOÇER tarafından hazırlanan “AL-MONTMORİLLONİT/ POLİ(METİL METAKRİLAT) NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 05.08.2013 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Mahir ALKAN



Üye
Prof. Dr. Mehmet DOĞAN



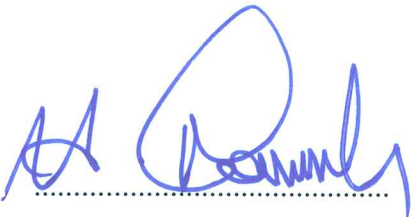
Üye
Yrd. Doç. Dr. Gamze DOLU



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Hilmi NAMLI



ÖZET

**AL-MONTMORILLONİT/POLİ(METİL METAKRİLAT)
NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
BERNA KOÇER
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. MAHİR ALKAN)**

BALIKESİR, AĞUSTOS - 2013

Bu çalışmada montmorillonit kili ve Alüminyum-montmorillonit sütunlu kili ile poli(metil metakrilat) polimeri kullanılarak eritme yöntemi ve çözelti etkileştirme yöntemi ile nanokompozit sentezlenmiştir. Eritme yöntemi ile nanokompozit sentezinde çift vidalı ekstruder kullanılmıştır. Nanokompozit sentezinde; montmorillonit kili ve Alüminyum-montmorillonit sütunlu kili dolgu maddesi olarak ve poli(metal metakrilat) polimeri matriks olarak seçilmiştir. Çalışmada kullanılan killerin, polimerin ve sentezlenen polimer/kil nanokompozitlerinin yapısal karakterizasyonunda XRD (X-ışınları kırınımı), TEM (Geçirimli elektron mikroskobu) ve AFM (Atomik kuvvet mikroskobu) kullanılmıştır. Kil-polimer arasındaki etkileşimler FTIR-ATR (ATR Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi) ile incelenmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin ve çalışmada kullanılan polimerin termal özelliklerinde meydana gelen değişimler TG (Termogravimetre), d[TG] (Diferansiyel termogravimetre) ve DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetre) ile belirlenmiştir. XRD analizlerinden ve TEM fotoğraflarından genel olarak PMMA matriksinde montmorillonit ve Alüminyum-montmorillonit killerin dağıldığı ve oluşan nanokompozitlerin interkale yada eksfoliyeye türde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu killerin polimer matriksi içinde nano boyutta dağıldığı görülmüştür. FTIR-ATR analizleri polimer matriksler ile killer arasında önemli etkileşimlerin meydana geldiğini göstermiştir. TG/d[TG] analizlerinden sentezlenen nanokompozitlerin genel olarak saf polimerlerden termal olarak daha kararlı olduğu bulunmuştur. Optik temas açısı ölçümlerinden sütunlu killerle hazırlanan nanokompozitlerin daha hidrofilik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan bu karakterizasyon işlemleriyle, literatürde çok az rastlanmasına karşın, sütunlu killerin nanokompozit hazırlamada kullanılabilecek bir dolgu maddesi olduğu saptanmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Montmorillonit, Al-montmorillonit, PMMA, eritme yöntemi, çözelti ortamında etkileştirme yöntemi.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AL-MONTMORILLONITE/POLY(METHYL METACRYLATE) NANOCOMPOSITES

MSC THESIS

BERNA KOÇER

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. MAHİR ALKAN)

BALIKESİR, AUGUST - 2013

In this study, nanocomposites were synthesized with melt compounding method and solvent blending method using montmorillonite clay and Aluminium-montmorillonite pillared clay with poly(methyl methacrylate) polymer. Twin-screw extruder was used in the nanocomposite synthesis with melt compounding method. Montmorillonite clay and Aluminium-montmorillonite pillared clay as filler and poly(methyl methacrylate) polymer as matrix were determined in the nanocomposite synthesis. In the structural characterization of clays, polymer and nanocomposites that are used in this study were made with XRD (X-ray diffraction), TEM (High-resolution transmission electron microscopy) ve AFM (Atomic force microscopy). The interactions between polymer and clay were investigated with FTIR-ATR (ATR- Fourier transform infrared spectroscopy). Thermal properties of polymer and nanocomposites were studied by using TG (Thermogravimetry), d[TG] (Differential thermogravimetry) and DSC (Differential scanning calorimetry). The morphology and dispersion of montmorillonite and Aluminium-montmorillonite into PMMA were characterized by X-ray diffraction (XRD) and high-resolution transmission electron microscopy (TEM). Images showed that montmorillonite and Aluminium-montmorillonite pillared clay dispersed at nanometer scale in polymer matrix; moreover, FTIR-ATR analysis showed that there were important interactions between polymer matrix and clays; the thermogravimetric analyses showed that with increasing montmorillonite and Aluminium-montmorillonite content the thermal stability and the glass transition temperature (T_g) of polymer matrix shift to higher temperature. Contact angle measurements demonstrated that the incorporation of montmorillonite and Aluminium-montmorillonite increased the hydrophilicity of the PMMA. This characterization procedures were assigned that pillared clay could used in the nanocomposite preparation method as a filler.

KEYWORDS: Montmorillonite, Al-montmorillonite, PMMA, melt compounding method, solvent blending method

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Nanokompozitler	1
1.2 Polimer/Kil Nanokompozit Çeşitleri.....	3
1.2.1 Mikrokompozit yapı	3
1.2.1 Aralanmış tabakalı yapı	3
1.2.1 Dağılmış tabakalı yapı	4
1.3 Nanokompozitlerin Sentezi	4
1.3.1 Polimerizasyon Yöntemi.....	5
1.3.2 Çözelti Ortamında Etkileştirme Yöntemi	5
1.3.2.1 Uygun Çözücü Seçimi ve Polimerlerin Çözünürlüğü.....	7
1.3.3 Eritme Yöntemi.....	8
1.3.3.1 Ekstruder Sistemi	9
1.4 Dolgu Maddeleri.....	14
1.4.1 Kil Mineralleri	15
1.4.1.1 Montmorillonit Mineralinin Yapısı.....	16
1.4.2 Sütunlu Killer.....	17
1.4.2.1 Sütunlu Killerin Üretim Mekanizması	18
1.4.2.1 Uygun Kil Mineralinin Seçimi.....	20
1.4.2.2 Sütunlu Killerin Üretim Mekanizmasını Etkileyen Etmenler	20
1.5 Polimerler	21
1.5.1 Poli(metil metakrilat)ın Yapısı	22
1.5.2 Poli(metil metakrilat)ın Kullanım Alanları.....	22
1.6 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu.....	22
1.6.1 XRD Analizleri	23
1.6.2 TEM Analizleri	24
1.7 Literatür Özeti	24
1.8 Çalışmanın Amacı	26
2. MATERYAL ve METOD.....	28
2.1 Materyal.....	28
2.2 Metod.....	28
2.2.1 Eritme Yöntemi ile Nanokompozit Sentezi	28
2.2.2 Çözelti Ortamında Etkileştirme Yöntemi ile Nanokompozit Sentezi.....	29
2.2.3 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	30
2.2.3.1 XRD Analizleri	30
2.2.3.2 FTIR-ATR Analizleri.....	31
2.2.3.3 Termal Gravimetrik (TG/DTA) Analizleri	32
2.2.3.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri.....	32
2.2.3.5 Optik Temas Açısı Analizleri	33
2.2.3.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizleri	33

2.2.3.7 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri	34
3. BULGULAR	35
3.1 Killer.....	35
3.1.1 XRD Analizleri	35
3.1.2 FTIR-ATR Spektrumları.....	38
3.1.3 Termal Gravimetrik (TG/DTA) Analizleri	39
3.1.4 Optik Temas Açısı Ölçümleri	41
3.2 Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Sentezi	41
3.2.1 XRD Analizleri	41
3.2.2 FTIR-ATR Analizleri	44
3.2.3 Termal Gravimetrik (TG/DTA) Analizleri	47
3.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri	54
3.2.5 Optik Temas Açısı Analizleri	56
3.2.6 AFM Görüntüleri	57
3.2.7 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri.....	62
4. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	65
4.1 Killer.....	65
4.1.1 XRD Analizleri	65
4.1.2 FTIR-ATR Spektrumları.....	65
4.1.3 Termal Gravimetrik (TG/DTA) Analizleri	66
4.1.4 Optik Temas Açısı Ölçümleri	66
4.2 Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Sentezi	67
4.2.1 XRD Analizleri	67
4.2.2 FTIR-ATR Analizleri	68
4.2.3 Termal Gravimetrik (TG/DTA) Analizleri	69
4.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri	71
4.2.5 Optik Temas Açısı Analizleri	71
4.2.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizleri.....	72
4.2.7 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri.....	72
5. SONUÇLAR.....	73
6. KAYNAKLAR.....	74

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>	
Şekil 1.1:	Kullanılan matriks türlerine göre nanokompozit çeşitleri	2
Şekil 1.2:	Mikrokompozit yapı	3
Şekil 1.3:	Aralanmış tabakalı yapı	4
Şekil 1.4:	Dağılmış tabakalı yapı	4
Şekil 1.5:	Polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi	5
Şekil 1.6:	Çözelti ortamında etkileştirme yönteminin şematik gösterimi	6
Şekil 1.7:	Eritme yönteminin şematik gösterimi	9
Şekil 1.8:	Ekstruder tipleri	10
Şekil 1.9:	Vidanın fonksiyonel bölgeleri	11
Şekil 1.10:	Tek vidalı ekstruderin şematik gösterimi	13
Şekil 1.11:	Çift vidalı ekstruderler	14
Şekil 1.12:	Çift vidalı ekstruderlerin vida tipleri ve çalışma mekanizmaları	14
Şekil 1.13:	Kil mineralleri	16
Şekil 1.14:	Montmorillonit mineralinin kristal yapısı	17
Şekil 1.15:	Sütunlu killerin üretim mekanizması	19
Şekil 2.1:	Çift vidalı DSM explore mikro ekstruder	29
Şekil 2.2:	Philips X'Pert-Pro X-ray diffraktometre cihazı	31
Şekil 2.3:	PerkinElmer Spektrum 100 FTIR-ATR spektrofotometresi	31
Şekil 2.4:	PerkinElmer Diamond simultane DTA/TG cihazı	32
Şekil 2.5:	PerkinElmer Diamond DSC 4000 cihazı	32
Şekil 2.6:	Attension Theta Lite optik temas açısı ölçüm cihazı	33
Şekil 2.7:	AFM (Nanosurf easyScan 2 STM)	34
Şekil 2.8:	Yüksek geçirgenlikli FEI Tecnai G2 F30 transmission elektron mikroskobu	34
Şekil 3.1:	Montmorillonite ait XRD deseni	35
Şekil 3.2:	Al-montmorillonite ait XRD deseni	37
Şekil 3.3:	Montmorillonite ait FTIR-ATR spektrumu	38
Şekil 3.4:	Al-montmorillonite ait FTIR-ATR spektrumu	39
Şekil 3.5:	Montmorillonite ait TG ve d[TG] termogramları	40
Şekil 3.6:	Al-montmorillonite ait TG ve d[TG] termogramları	40
Şekil 3.7:	Montmorillonit ve Al-montmorillonite ait temas açısı ölçüm fotoğrafları	41
Şekil 3.8:	Ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT nanokompozitlerine ait XRD desenleri	42
Şekil 3.9:	Ekstruder ile sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait XRD desenleri	42
Şekil 3.10:	Farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait XRD desenleri	43
Şekil 3.11:	Aseton kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait XRD desenleri	43

Şekil 3.12:	Ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları	44
Şekil 3.13:	Ekstruder ile sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları	45
Şekil 3.14:	Farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları	46
Şekil 3.15:	Aseton kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait FTIR Spektrumları	47
Şekil 3.16:	Saf PMMA'ya ait TG, d[TG] ve DTA termogramları	48
Şekil 3.17:	Ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT nanokompozitlerine ait TG termogramları	50
Şekil 3.18:	Ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT nanokompozitlerine ait d[TG] termogramları	50
Şekil 3.19:	Ekstruder ile sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait TG termogramları	51
Şekil 3.20:	Ekstruder ile sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait d[TG] termogramları	51
Şekil 3.21:	Farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait TG termogramları	52
Şekil 3.22:	Farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait d[TG] termogramları	52
Şekil 3.23:	Aseton kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait TG termogramları	53
Şekil 3.24:	Aseton kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait d[TG] termogramları	53
Şekil 3.25:	Ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT nanokompozitlerine ait DSC termogramları	54
Şekil 3.26:	Ekstruder ile sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait DSC termogramları	55
Şekil 3.27:	Farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait DSC termogramları	55
Şekil 3.28:	Aseton kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait DSC termogramları	56
Şekil 3.29:	a)PMMA b)PMMA/Al-MMT %1 c)PMMA/Al-MMT %2,5 d)PMMA/Al-MMT %5 nanokompozitlerine ait optic temas açısı fotoğrafları	57
Şekil 3.30:	a-b)PMMA c-d)PMMA/Al-MMT %1 e-f)PMMA/Al-MMT %2,5 g-h)PMMA/Al-MMT %5 nanokompozitlerine ait AFM görüntüleri	61
Şekil 3.31:	Ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT %2,5 nanokompozitine ait TEM görüntüleri	62

Şekil 3.32:	Ekstruder ile sentezlenen PMMA/Al-MMT %2,5 nanokompozitine ait TEM görüntüleri	63
Şekil 3.33:	Aseton kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT %2,5 nanokompozitine ait TEM görüntüleri	63
Şekil 3.34:	Farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan a)PMMA/Al-MMT %2,5 (kloroform) b)PMMA/Al-MMT %2,5 (toluene) c)PMMA/Al-MMT (THF) nanokompozitlerine ait TEM görüntüleri	64
Şekil 3.35:	PMMA ile MMT ve Al-MMT kili arasındaki olası etkileşimler	69
Şekil 3.36:	PMMA'nın degradasyonuna ait bozunma mekanizması	70

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: Montmorillonitin XRD analizlerinden elde edilen veriler	36
Tablo 3.2: Al-montmorillonitin XRD analizlerinden elde edilen veriler	37
Tablo 3.3: PMMA, PMMA/MMT ve PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait termal kararlılık parametreleri	49
Tablo 3.4: PMMA ve PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait temas açısı ölçüm sonuçları	56

SEMBOL LİSTESİ

MMT	Montmorillonit
Al-MMT	Alüminyum-montmorillonit
PMMA	Poli(metil metakrilat)
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi
TG	Termogravimetre
d[TG]	Diferansiyel termogravimetre
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
XRD	X-ışınları kırınımı
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
THF	Tetrahidrofur
δ	Çözünürlük parametresi
ΔH	Çözünme esnasındaki entalpi değişimi
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi
ΔS	Çözünme esnasındaki entropi değişimi
T	Sıcaklık
V	Hacim kesri

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimimin en başından itibaren destek ve yardımlarının benden esirgemeyen, tez çalışmam süresince değerli bilgi ve görüşlerini benimle paylaşan kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Mahir ALKAN'a en içten dileklerle teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Yüksek lisans öğrenimim süresince elinden gelen her türlü imkanı bana sağlayan, her anımda bana destek olan ve tez çalışmam esnasında değerli bilgi ve görüşleriyle beni aydınlatan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet DOĞAN ve sevgili hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Yasemin TURHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince bana yardımcı olan çalışma arkadaşlarım Uzman Zeliha Gamze ALP, Uzman Mehmet Emin DİKEN, Öğretim Görevlisi Ersin YANMAZ, Yüksek Lisans Öğrencisi Faruk KARASAKAL ve Barış ATALAY'a; XRD analizlerim için çalışmam esnasında bana yardımcıolan Yüksek Lisans Öğrencisi Devran UYSAL'a teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, karşılaştığım her zorlukta bana güçlü olmamı öğreten ve maddi manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim canımdan çok sevdiğim sevgili annem Beyhan KOÇER ve sevgili babam Cevat KOÇER'e tüm varlığımla sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez aileme ithafımdır.

1. GİRİŞ

1.1 Nanokompozitler

Nanoteknoloji, metrenin milyarda biri boyutundaki malzemelerle ve yapılarla ilgilenen disiplinler arası bir teknolojidir. Seramik, metal, plastik gibi bazı malzeme grupları için, moleküler seviyede yapısı düzenlenmiş kompozit malzemelerin yeniden sınıflandırmasında kullanılır ve “en az biri nanometre (10^{-9} m) seviyesinde boyutlara sahip, farklı yapıdaki iki veya daha fazla fazın bileşimi” olarak tanımlanmaktadır [1]. Diğer bir tanımla, nanoteknoloji nanometre boyutundaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olaylarla ve bu olayların kontrolü ve üretimi için işlevsel malzemelerin ve sistemlerin geliştirilmesiyle ilgilenir [2].

Nanokompozit sentezinde dolgu ve matriks olarak bilinen iki ana unsur vardır. Nanokompozit sentezinde kullanılan dolgu maddeleri genellikle nano boyutlu bileşenlerdir. Dolgu maddeleri nanotanecikler, nanolifler ve nanotüpler olarak sınıflandırılabilir. Nanotanecikler; boyutları 100 nanometre (nm) ve altındaki taneciklerdir. Nanotaneciklerin üretimleri esnasında katı taneciklerin boyutları küçültülür, atom ve molekülleri bu durumdan etkilenir ve daha büyük boyutlu hallerine göre farklı özellik gösterirler. Nanotüpler; nanometre çaplı çok ince tüplerdir. En bilinen nanotüplere örnek olarak karbon ve kil nanotüpleri verilebilir. Nanotüplerin çapları nanometre boyutuna (1-100 nm) ve uzunlukları ise milimetre mertebesine kadar çıkabilir [3]. Nanolifler, adından da anlaşıldığı gibi lif çapları nano boyutlardaki liflerdir. Çapları 0,5 mikrondan küçük olarak kabul edilmektedir [4]. Nanolifler oldukça iyi mekanik özellik gösterirler. Nanokompozit sentezinde kullanılan matriksler ise dolgu malzemelerinin tutunmasını sağlayan polimer, seramik ve metal malzemeler olabilir.



Şekil 1.1: Kullanılan matriks türlerine göre nanokompozit çeşitleri

Polimer nanokompozitlerin üretimi nano boyuttaki parçacıkların polimer matriksi içerisinde dağılmasıyla gerçekleşir. Şekil 1.1’de farklı matriksler kullanılarak sentezlenen nanokompozit çeşitleri verilmiştir. Farklı malzemelerin özelliklerinin birleştirilmesiyle birçok alanlarda kullanılacak üstün özellikli malzemeler üretebilmek amacıyla polimer nanokompozit malzemeler üretilmeye başlanmıştır. Nanokompozitlerin özellikleri, kompozitlere ya da saf polimerlere göre çok daha üstündür, çünkü matriks ile dolgu malzemelerinin birbirlerine temas ettikleri noktadaki ara yüzey alanları kompozitlerden çok daha fazladır [5].

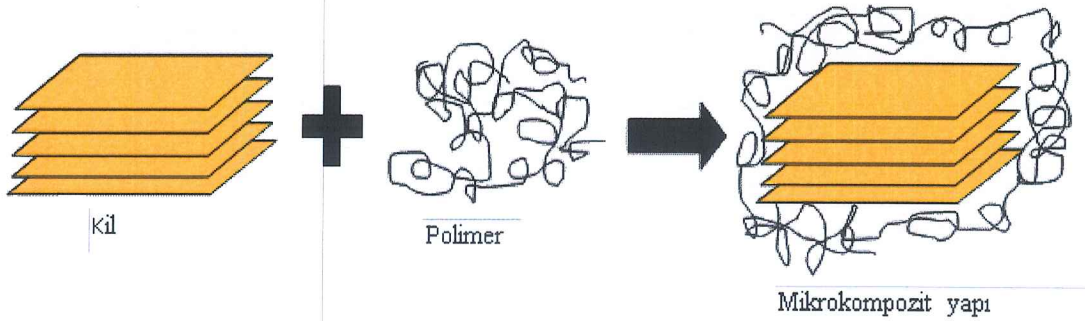
Nanokompozit sentezi genellikle çözelti ortamında etkileştirme yöntemi veya eritme yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Eritme yönteminde kullanılan ekstrüzyon sisteminin çözelti yöntemine göre avantajı; çözelti kullanılmadan sentezlenmesi ve endüstride kullanılan sistemlere kolayca adapte edilebilmesinden dolayıdır ve bu sistemin en çok tercih edilme sebebidir.

1.2 Polimer/Kil Nanokompozit Çeşitleri

Polimer/kil nanokompozit yapıları; polimer ile kil tabakaları arasındaki etkileşimlere, ara yüzey ilişkilerine, kil tabakalarının polimer fazı içindeki dağılımına bağlı olarak mikrokompozit yapı, aralanmış tabakalı yapı ve dağılmış yapı olmak üzere 3 şekilde sınıflandırılır.

1.2.1 Mikrokompozit yapı

Polimer ve kil arasındaki yüzey etkileşimlerinin en zayıf olduğu durumdur ve bu durumda kil tabakalarının polimer içinde dağılımı en düşük oranda gerçekleşir. Mikrokompozit yapılar aslında gerçek bir nanokompozit değildir, çünkü polimer ve kil ayrı fazlar halinde bulunurlar. Polimer-kil ara yüzey etkileşimleri zayıf olduğundan oluşan kompozitin özelliklerinde iyileşme gözlenmez. Genellikle, uyumlaştırıcı kullanılmadığı ya da az miktarda uyumlaştırıcı kullanıldığı durumlarda bu yapı ile karşılaşılır [6]. Mikrokompozit yapıya ait şematik gösterim Şekil 1.2’de verilmiştir.

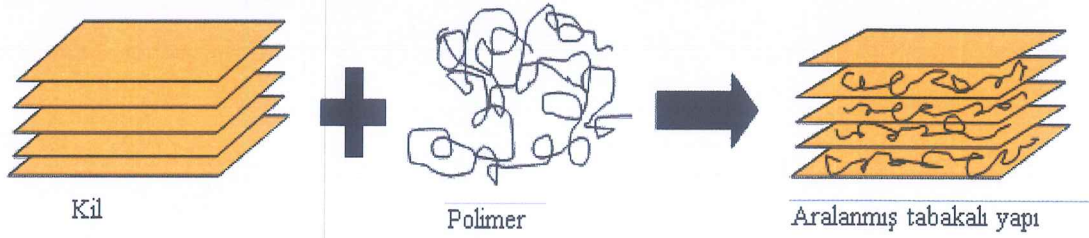


Şekil 1.2: Mikrokompozit yapı

1.2.1 Aralanmış tabakalı yapı

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girerek kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği ancak kil tabakalarının kristal düzenlerinin tam olarak bozulmadığı nanokompozit yapıdır [6]. Aralanmış tabakalı nanokompozit yapıda kil tabakaları arasına az miktar polimerin girmesiyle kil tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık 2 veya 3 nanometre aralanır [7]. Aralanmış tabakalı

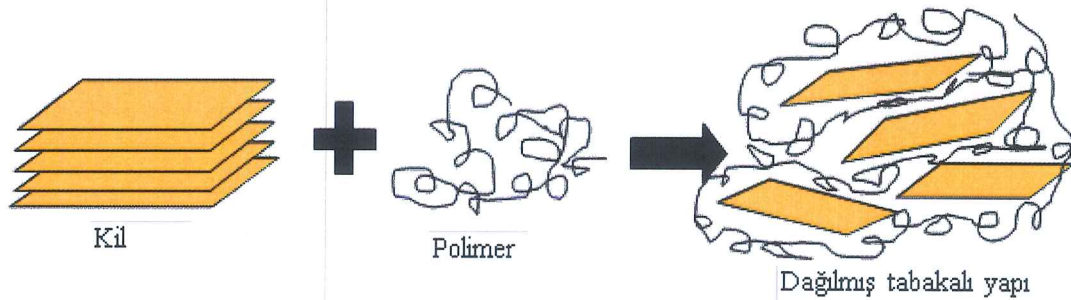
nanokompozitler ya polimerlerin direkt olarak kil tabakaları arasına katılmasıyla yada monomerlerinin eş-zamanlı polimerizasyonu ile sentezlenirler [8]. Aralanmış tabakalı yapıya ait şematik gösterim Şekil 1.3'te verilmiştir



Şekil 1.3: Aralanmış tabakalı yapı

1.2.1 Dağılmış tabakalı yapı

Polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu, kil tabakalarının polimer matriks içerisinde tamamen ve düzensiz olarak dağılması ile oluşan nanokompozit yapıdır. Bu yapıda kil tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık 8–10 nanometredir [7]. Dağılmış yapıda polimer-kil etkileşimleri maksimum düzeyde olduğundan nanokompozitlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinde iyileşmeler gözlenmektedir [9]. Dağılmış tabakalı yapıya ait şematik gösterim Şekil 1.4'de verilmiştir.



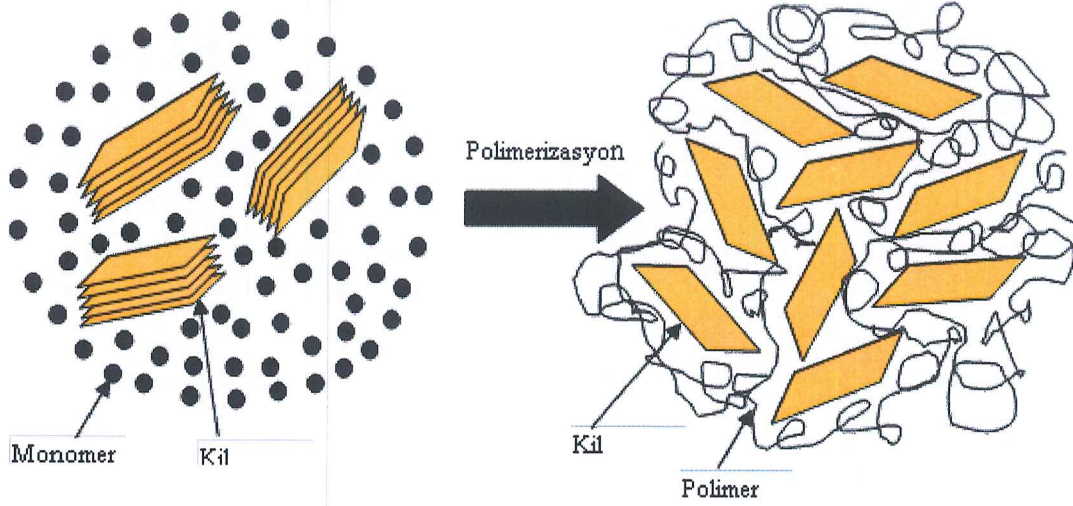
Şekil 1.4: Dağılmış tabakalı yapı

1.3 Nanokompozitlerin Sentezi

Polimer-kil nanokompozitlerin sentezlenme yöntemleri, polimerizasyon, çözelti ortamında etkileştirme ve eritme yöntemi olmak üzere üç ana gruba ayrılır.

1.3.1 Polimerizasyon Yöntemi

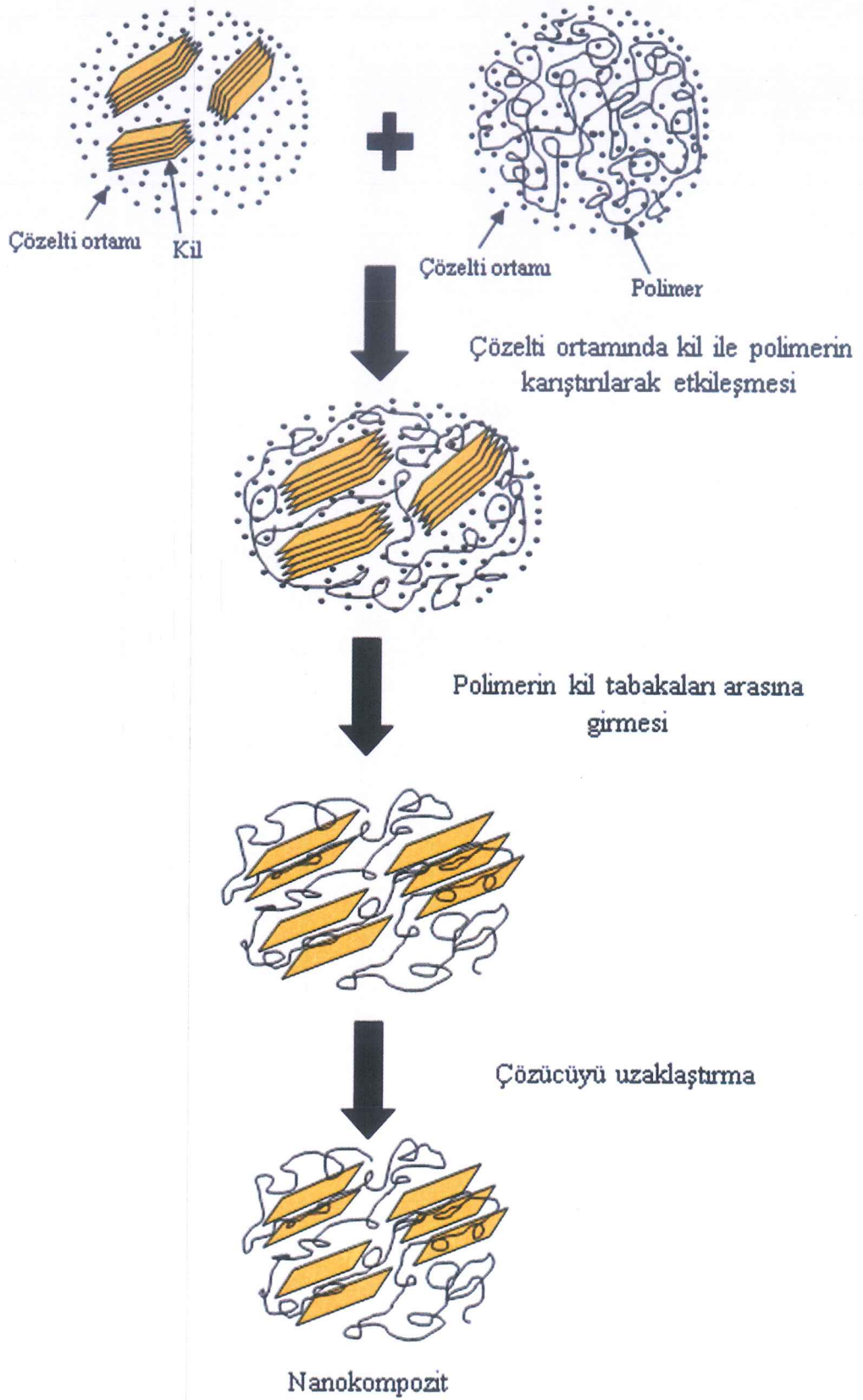
Polimer-kil nanokompozitlerinin sentezinde kullanılan yöntemlerden biri polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde, öncelikle monomer veya monomerlerin uygun ortamda ve şartlarda kil tabakaları arasına difüzyonu sağlanır. Daha sonra kil tabakaları arasındaki monomer veya monomerlerin uygun reaksiyon şartları ve başlatıcıların etkisiyle polimerizasyonu gerçekleştirilir [10, 11]. Böylece elde edilen polimerin, zincir büyüme reaksiyonları sırasında kil tabakalarını zorlayarak açması sağlanarak kil tabakalarının polimer matriks içinde dağıtılması mümkün olmaktadır, yani polimerizasyon kil tabakaları arasında gerçekleşir [12]. Şekil 1.5’de polimerizasyon yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.5: Polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi

1.3.2 Çözelti Ortamında Etkileştirme Yöntemi

Çözelti ortamında etkileştirme yönteminde polimerin çözünabilir ve kilin de şişebilir olduğu çözücü sistemleri esastır. Öncelikle tabakalı kil toluen, kloroform veya su gibi çözücülerde şişirilir. Ardından kil çözeltisi polimer ile karıştırılarak, polimerin kil tabakaları arasındaki çözücü ile etkileşmesi sağlanır. Daha sonra çözücü buharlaştırıldığında polimer-kil nanokompozitleri sentezlenmiş olur [10,13]. Şekil 1.6’da çözelti ortamında etkileştirme yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.6: Çözelti ortamında etkileştirme yönteminin şematik gösterimi

1.3.2.1 Uygun Çözücü Seçimi ve Polimerlerin Çözünürlüğü

Polimer zincirleri; dallanmış yapıları, zincirler arası etkileşim kuvvetleri ve zincir dolaşmaları nedeniyle birbirlerine sıkı tutunurlar. Böyle bir örgü içerisine çözücü moleküllerinin difüzlenererek zincirleri birbirinden ayırması ve çözelti içerisine çekmesi zordur. Polimerlerin çözünme süreci iki basamakta gerçekleşir. Birinci basamakta çözücü molekülleri polimer örgüsü içerisine difüzlenererek polimeri şişirerek jelleştirir. İkinci basamakta ise jel çözücü içerisinde çözelti verecek şekilde dağılır ve çözünme olayı gerçekleşir [14].

Polimerlerin çözünürlüğünü etkileyen etmenler şu şekilde sıralanabilir:

1. 'Benzer benzeri çözer' kuralı polimerler için de geçerlidir. Bu nedenle polar çözücüler polar polimerleri, apolar çözücüler apolarpolimerleri çözerler.
2. Polimerlerin çözünürlüğü belirli bir sıcaklık altında mol kütlelerinin artmasıyla azalır.
3. Düz zincirli polimerler uygun çözücüler içerisinde kolaylıkla çözünürken çapraz bağlı polimerler ise çözücülerle muamele edildiğinde çözünme olayı gerçekleşmez, sadece şişerler.
4. Hidrojen bağlarının varlığı ve kristalite çözünürlüğü azaltır.
5. Polimerlerin çözünürlüğünde sıcaklık oldukça önemlidir. Polar olmayan kristalite polimerler, sıcaklıkları erime noktasına yaklaştıkça çözünmeye başlarlar.
6. Polimerlerin çözünürlük hızı, mol kütlelerinin artmasıyla azalır. Ayrıca dallanmış grupları küçük olan polimerlere doğru gittikçe çözünürlük hızı su moleküllerinin daha kolay nüfuz etmesine izin verdiği için artar. Dallanmış grupları büyük olan polimerlerde ise, etkileşimler molekülleri ayırmaya zorladığı için çözünme hızı azalır.

Çözücü ile muamele edilen polimerlerde çözücü moleküllerinin etkisi Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ifade edilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

Bu denklemde ΔG ; Gibbs serbest enerji değişimi, ΔH ; çözüne esnasındaki entalpi değişimi, T ; sıcaklık, ΔS ; çözüne esnasındaki entropi değişimidir.

Polimerlerin herhangi bir çözücüde çözünebilmesi için $T\Delta S > \Delta H$ koşulunu sağlanması gerekir, yani ΔG negatif değerde olmalıdır. Sıcaklık her zaman pozitif bir değer alır, çözüne entropisi de genellikle pozitif değerli olduğundan polimerlerin çözüneürlüğünü çözüne entalpisi (ΔH) belirler.

Kuvvetli polimer-çözücü etkileşimlerinin olmadığı koşullarda polimerlerin çözüneesi sırasındaki hacim başına entalpi değişimi aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$\Delta H = V_1 V_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1.2)$$

Bu eşitlikte V hacim kesrini, δ çözüneürlük parametresini, 1 ve 2 ise polimer ve çözücüü belirtir. Hacim kesrinin büyüklüğü ise kohezif enerji yoğunluğu ile ifade edilir. Kohezif enerji yoğunluğu; sıvı molekülleri birarada tutan moleküller arası kuvvetlerin gücünün bir ölçüsüdür. Kohezif enerji yoğunluğunun eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\delta = (KEY)^{1/2} \quad (1.3)$$

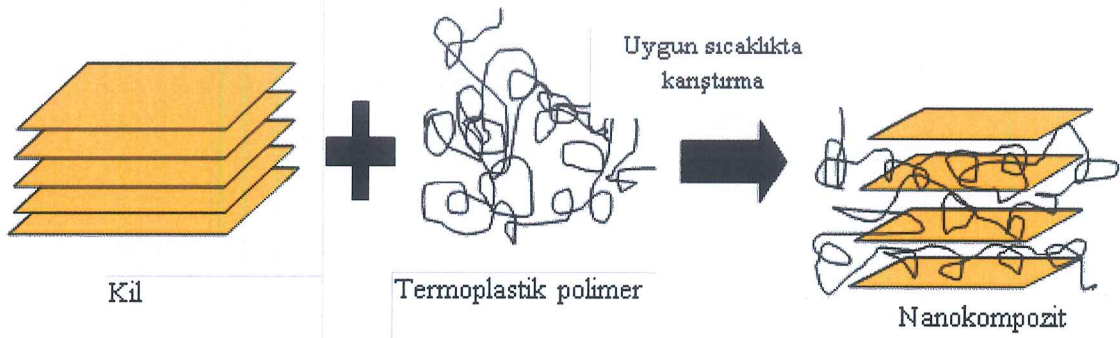
1.3.3 Eritme Yöntemi

Eritme yöntemi polimer matriks ile kilin, polimerin erime sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıkta yumuşatılarak karıştırma işlemidir. Karıştırma işleminde dispersiyonun derecesi; matriksin viskozitesine, ortalama kesme hızına ve işlem süresine bağlıdır [15]. Karıştırma işlemi, çift vidalı ekstruder veya diğer durağan sistemlerde gerçekteştirilir.

Eritme yönteminde tabakalar arası uzaklığı arttırmak için, organomodifiye killerin kullanımı oldukça yaygın bir uygulamadır. Ayrıca organomodifiye killer, polaritelerinden dolayı polimerler ve tabakalı killer arasındaki uyumsuzluğu

azaltmak için de kullanılırlar [12].

Eritme yönteminde çözücü kullanılmaması, bu yöntemi diğerlerine göre daha ekonomik ve daha çevre dostu kılar. Çözelti içinde gerçekleştirilen yöntemlerde, kil molekülleri çok miktarda çözücü absorplarlar [9]. Ayrıca bu yöntem endüstriyel sistemlerle daha uyumludur. Polimerizasyon yöntemi ve çözelti ortamında etkileştirme yöntemine uygun olmayan polimerlerin eritme yönteminde kullanılması da bu yöntemin diğer bir avantajıdır [13]. Şekil 1.7’de, eritme yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



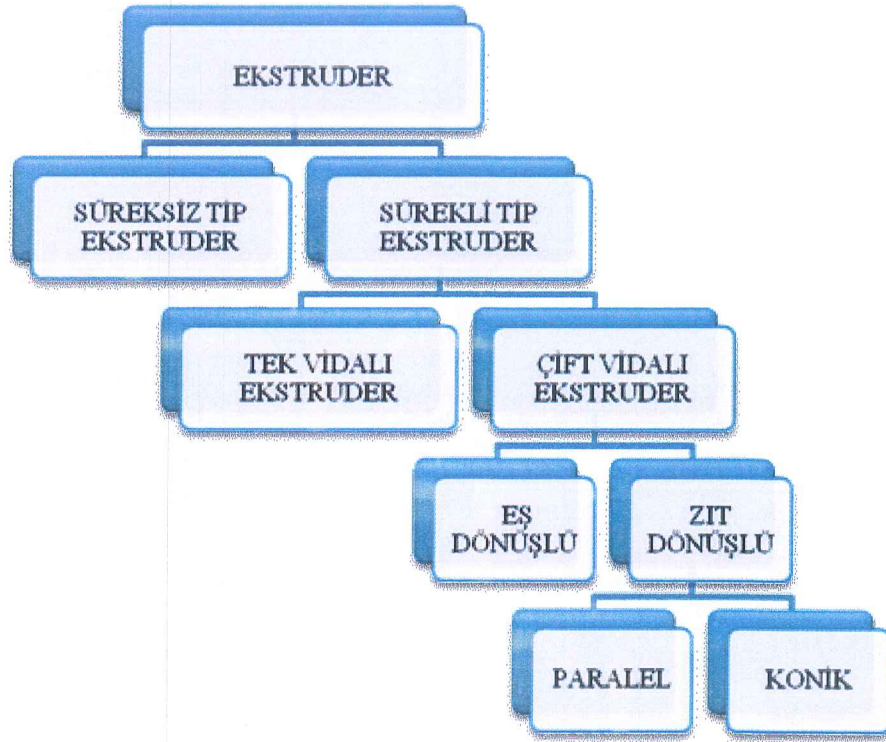
Şekil 1.7: Eritme yönteminin şematik gösterimi

1.3.3.1 Ekstruder Sistemi

Ekstruderler, plastik işleme sektöründe en yaygın olarak kullanılan makinelerdir. Farklı sektörlerde kullanılan çeşitli tipte ekstruderler vardır. Termoplastik malzemelerin üretimi için kullanılan ilk ekstruder 1935 yılında Paul Troester Maschinenfabrik firması tarafından Almanya'nın Hannover şehrinde yapılmıştır. İlk çift vidalı ekstruder (eş dönüşlü) ise 1937 yılında Roberto Colombo tarafından İtalya'da kullanılmış ve 1938 yılında üretilmiştir [16].

Ekstruder sisteminde polimere, termal ve mekanik etkilerle son ürünün kullanım amacına göre şekil verilmesi esastır. Belirli bir hacimdeki katı halde polimer cihaza beslenir, bu hacim içerisinde vidalar sonsuz dönme ile eritilerek polimere şekil verilir. Polimer ekstruder içerisinde, sıcaklık ve vidanın dönmesi ile oluşan kesme (shear) hareketi ile ısınarak eriyik faza geçer. Bu sistemde eriyik fazdaki ürün şerit, lif ve film olarak elde edilebilir.

Bir malzemenin işlenme biçimine göre farklı prensiplerle çalışan; sürekli ve süreksiz olmak üzere iki tip ekstruder vardır. Sürekli tip ekstruderler, içerisindeki malzemenin devamlı ve stabil bir biçimde karışmasını sahip oldukları vida yada vidalar ile gerçekleştirirler. Süreksiz tip ekstruderler ise; malzemenin karıştırılması işlemini vida yerine sahip oldukları pistonlar aracılığıyla gerçekleştirirler [16]. Ancak termoplastik polimerlerin eritme yöntemi ile sentezinde genellikle sürekli tip ekstruderler kullanılır. Bu ekstruderler; tek vidalı ve çift vidalı olmak üzere ikiye ayrılır. Ekstruder tipleri Şekil 1.8’de özetlenmiştir.



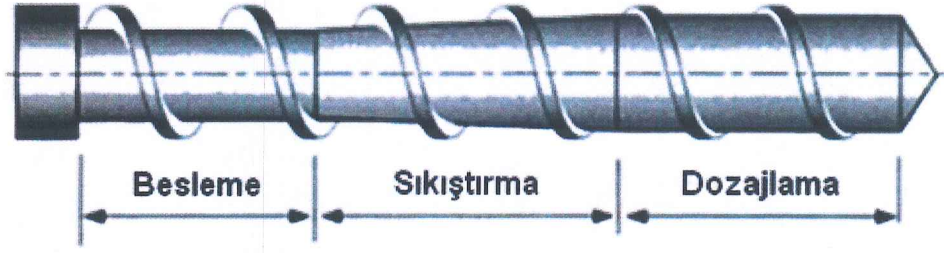
Şekil 1.8: Ekstruder tipleri

Bir ekstruder sistemi genel olarak besleme ünitesi, vida, kovan ve ekstruzyon kalıbı olmak üzere belirli bileşenlerden oluşur.

Besleme ünitesi; granül veya toz şeklindeki malzemenin ekstrudere beslendiği kısımdır. Bu kısım besleme hunisi ve besleme boğazından oluşur. Beslenme boğazı bazı ekstruderlerde kovandan ayrılıp çıkarılabilen bir parça olarak tasarlanır, bazı ekstruderlerde ise bu parça kovana sabittir. Beslenme boğazı ile kovanın birleşim yeri genellikle soğutmaya tabi tutulur. Bunun sebebi ise, sıcaklığın

etkisiyle daha besleme aşamasında malzemenin eriyerek yapışmasını ve besleme ünitesini tıkamasını engellemektir.

Vida; ekstrudere beslenen malzemenin kovan içerisinde ilerlemesini ve homojen bir şekilde karışmasını sağlayan farklı çaplarda ve uzunluklarda dişli, silindirik millerdir. Vida üzerinde besleme, sıkıştırma ve dozajlama olmak üzere 3 fonksiyonel bölge bulunur (Şekil 1.9). Malzeme ekstrudere beslendiğinde ilk önce vidanın besleme bölgesiyle karşılaşır, sonra sıkıştırma bölgesinde karıştırılarak ilerler ve en sonunda dozajlama bölgesinden çıkarak ekstruzyon kalıbına pompalanır [17]. Ayrıca ekstruderde kullanılan malzemenin işleme prosesine uygun farklı tipte vidalar bulunur. Böylece uygun vida kullanılarak malzemeden maksimum verim elde edilir. Çalışma şartlarına ve elde edilen ürünün özelliklerine göre vidanın karıştırma hızı ayarlanabilir.



Şekil 1.9: Vidanın fonksiyonel bölgeleri [16]

Kovan; besleme sonucu malzemenin karıştırıldığı, içerisinde vida bulunan ve çevresi ısıtıcılarla çevrili ekstruder bileşenidir. Kovanlar, korozyon etkisine karşı çok dayanıklı malzemelerden yapılırlar.

Ekstruzyon kalıbı; eriyik haldeki malzemenin kovan içerisinde aktararak istenilen formlarda elde edilmesini sağlar. Ekstruzyon kalıbı, ekstruderin çıkış bölgesine bağlanır. Malzemenin şerit, lif, film gibi formlarda elde edilmesini sağlar.

Ekstruderlerin üretiminde, genellikle vida çapları standarttır. Ekstruderler, vida çaplarına ve kovan uzunluklarına bağlı olarak tanımlanırlar. Bu nedenle L/D

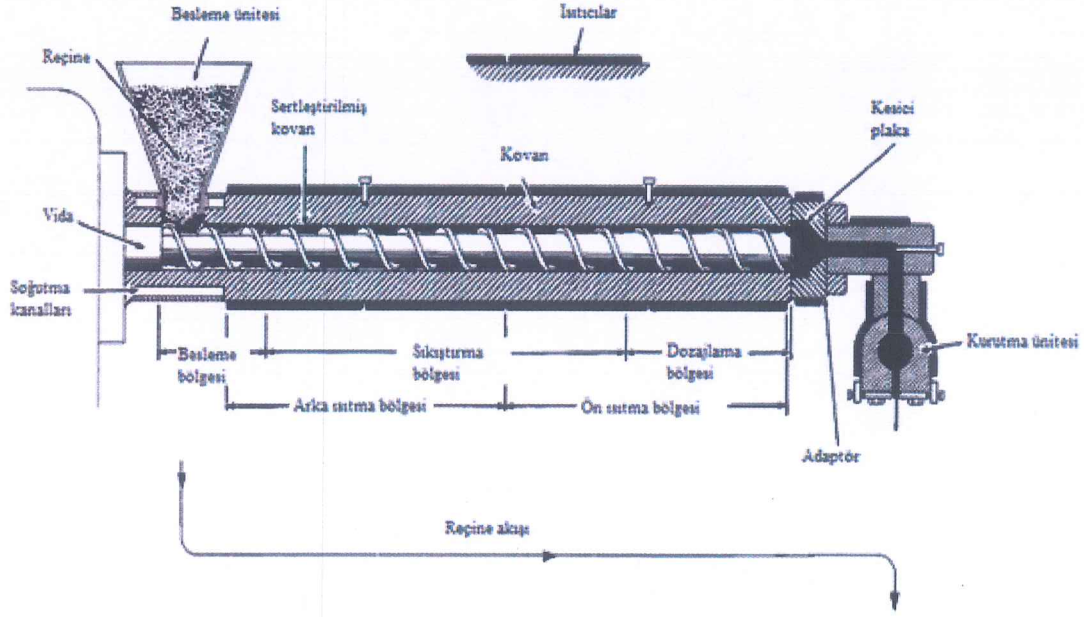
oranı (kovanın uzunluğu/vida çapı) ekstruderler için karakteristik bir ifadedir. L/D oranı, ekstruderde kullanılan malzemeye ve ekstruderin kapasitesine bağlı olarak işleme yöntemine göre 20-30 arasında değerler alır.

Ekstruder uygulamalarında kullanılan malzemenin (ham maddenin) özelliklerini iyileştirmek ve üretim maliyetlerini düşürmek amacıyla bazı katkı maddeleri kullanılır. Bu katkı maddeleri ile ham madde ekstrudere beslenmeden önce fiziksel bir şekilde karıştırılarak etkileşim artırılır ve dolayısıyla elde edilen verim artar.

1.3.3.1.1 Tek Vidalı Ekstruderler

Düşük maliyetleri, basit dizaynları ve yüksek performans/maliyet oranları ile tek vidalı ekstruderler plastik işleme endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılırlar.

Tek vidalı ekstruder sistemi temel olarak malzeme besleme ünitesi, kovan ve vidadan oluşur (Şekil 1.10). Kovanın ilk bölgesinde besleme ünitesi bulunur. Malzemeler bu ünite yardımıyla ekstruder sistemine beslenir. Besleme ünitesinin kovana birleştiği noktada beslenen malzemelerin eriyerek yapışmasını engelleyecek soğutma kanalları bulunur. Kovanın içerisinde malzemelerin karıştırılmasını sağlayan sonsuz bir vida bulunur. Kovanın çevresi beslenen malzemenin istenilen sıcaklıklarda erimesini sağlamak amacıyla ısıtıcılarla çevrilidir. Isıtıcılar aracılığıyla eriyik halde bulunan malzeme vidalar sayesinde karıştırılır. Beslenen malzeme vidanın dönmesiyle beraber oluşan sürtünme kuvvetlerinin etkisi ile vida boyunca ilerler. Bu sürtünme kuvvetleri polimer-polimer, polimer-vida ve polimer-kovan arasında gerçekleşir. Kovan içerisinde bulunan vidanın dönmesi ekstruderin arka bölümünde bulunan bir motor ile sağlanır. Motor ile vida arasında gelen hızı düşürmek ve torku arttırmak için redüktör veya kayış-kasnak mekanizması kullanılır. Eriyik malzeme kovan içinde ilerleyerek belirli bir süre karıştıktan sonra dozajlama süreci başlar. Dozajlama, eriyik malzemenin ekstruderin kovanından çıkarak kalıba iletilmesi işlemidir. Bu işlem sonrasında, malzeme istenen formda elde edilmiş olur.

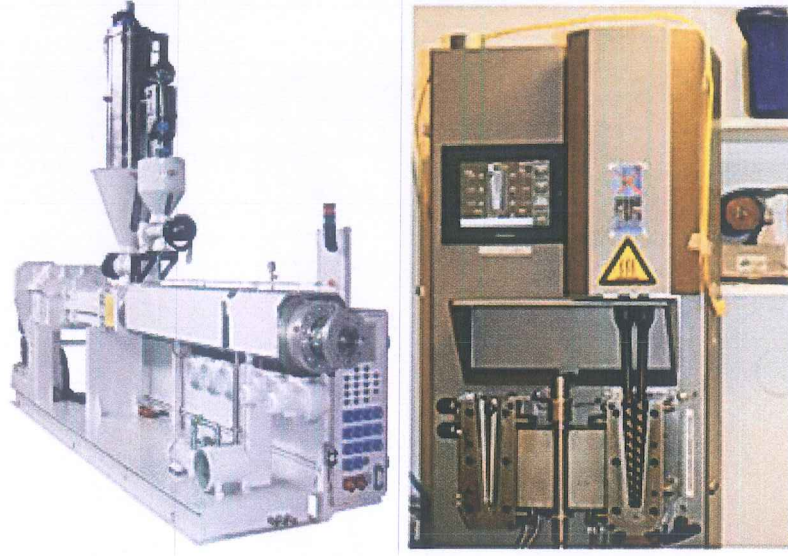


Şekil 1.10: Tek vidalı ekstruderin şematik gösterimi

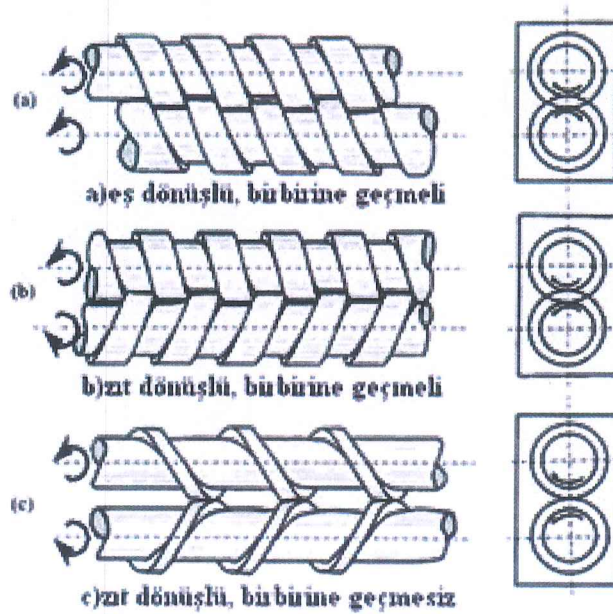
1.3.3.1.2 Çift Vidalı Ekstruderler

Termal açıdan hassas olan termoplastiklerin (PVC gibi) işlenmesinde çift vidalı ekstruderler kullanılır (Şekil 1.11). Çift vidalı ekstruderler, işlenecek malzemenin özelliğine ve işleme sürecine bağlı olarak vida tiplerine göre eş dönüşlü ve zıt dönüşlü olmak üzere ikiye ayrılırlar. Eş dönüşlü ve zıt dönüşlü vidalar kendi içlerinde de geçmeli, geçmesiz, paralel ve konik olmak üzere farklı tiplere sahiptirler. Çift vidalı ekstruderlerin vida tipleri ve çalışma mekanizmaları Şekil 1.12’de gösterilmiştir.

Çift vidalı ekstruderler de tek vidalı ekstruderler gibi temel olarak besleme ünitesi, kovan ve vidadan oluşur. Çalışma prensipleri aynıdır, ancak çift vidalı ekstruderlerin tek vidalı ekstruderlere göre birçok avantajı vardır. Malzemenin ekstrudere daha iyi beslenmesi, vida boyunca daha iyi taşınması, malzemeyi daha homojen bir şekilde karıştırması, malzemeye ısıyı daha iyi iletmesi ve sıcaklık kontrollü çalışabilmesi çift vidalı ekstruderlerin avantajları olarak sayılabilir. Çift vidalı ekstruderlerde, ilerlemesi zor olan yada kaygan özellikli malzemeler çalışabilir. Ayrıca sıcaklık kontrollü çalışabilmesi, sıcaklığa duyarlı malzemelerin kolaylıkla işlenebilmesini sağlar [16, 18].



Şekil 1.11: Çift vidalı ekstruderler



Şekil 1.12: Çift vidalı ekstruderlerin vida tipleri ve çalışma mekanizmaları [18]

1.4 Dolgu Maddeleri

Nanokompozitlerin sentezinde kullanılan dolgu maddeleri saf polimerlerin sertik ve dayanıklılık özelliklerinin iyileştirilmesi, bariyer özelliklerinin geliştirilmesi, termal kararlılıklarının artırılması ve maliyetin azaltılması gibi

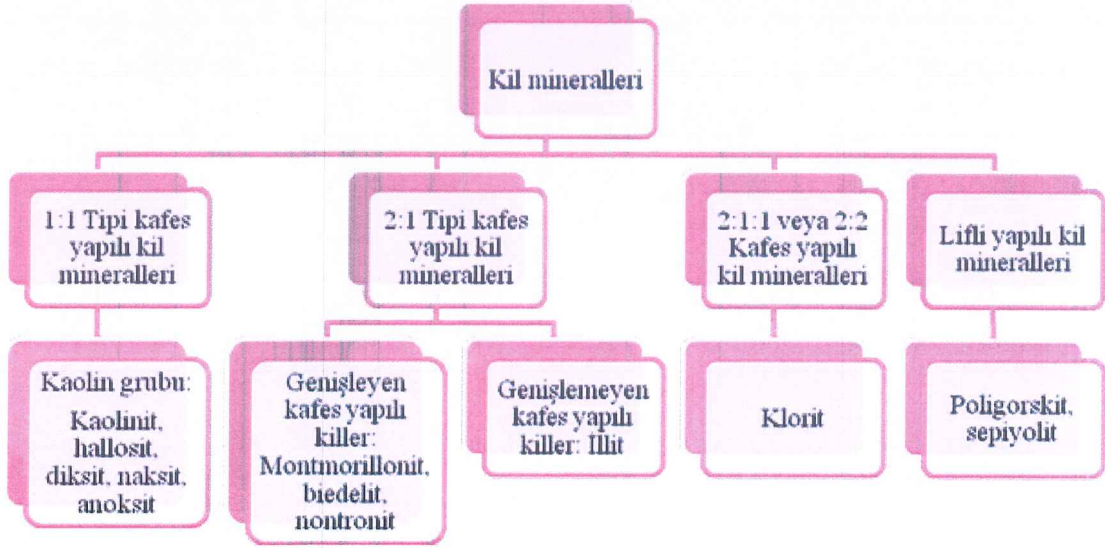
özelliklerine etki etmektedir. Bu nedenle nanokompozit sentezinde tek boyutlu, iki boyutlu yada üç boyutlu nano dolgu maddeleri kullanılarak polimerlerin özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Özellikle küçük tane boyutuna ve geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı tek boyutlu nano dolgu maddesi olan killer nanokompozit sentezinde önem kazanmıştır.

1.4.1 Kil Mineralleri

Kil mineralleri, sulu alümina silikatlarıdır ve kil minerallerinin yapı taşlarını Si, Al, Fe, Mg gibi iyonları ile, oksijen atomları ve hidroksil grupları oluşturur. Kil mineralleri tetrahedral ve oktahedral olmak üzere başlıca iki temel yapıdan oluşmaktadır. Birincisi; bir Si atomunun etrafına dizilmiş dört oksijen atomunun oluşturduğu Si tetrahedronudur. Bu tetrahedronlar kendi arasında elektronlarını ortaklaşa paylaşarak ya da iyonik ve kovalent bağlarla bağlanarak bir tabaka oluştururlar. Bu tabakaya silika tabakası yada tetrahedral tabaka denir. Burada tetrahedronun tabanını oluşturan üç oksijen atomu üç tetrahedron tarafından ortaklaşa kullanılır. İkincisi ise; bir Al atomu etrafında eşit uzaklıkta dizilmiş altı hidroksil iyonu veya oksijen atomunun oluşturduğu Al-oktahedronudur. Bu oktahedronlar elektronlarını kendi aralarında ve tetrahedronlarla ortaklaşa kullanırlar veya iyonik ve kovalent bağlarla bağlanarak bir tabaka meydana getirirler ve bu tabakaya alümina tabakası veya oktahedral tabaka denir. Oktahedron tabakasındaki her hidroksil iyonu bitişik üç oktahedron tarafından kullanılmaktadır [19].

Kil mineralleri yapı ve bileşimlerine göre sınıflandırılabilir. Sıkça kullanılan ilk sınıflandırma amorf ve kristalin kil minerali olmak üzere iki gruba ayrılarak yapılır. Kristalin kil mineralleri, hemen hemen bütün kil materyalinin esas öğeleri olduklarından daha önemlidir. Kristalin kil mineralleri tetrahedral ve oktahedral kristal ünitelerinin düzenlenme sırasına göre dört gruba ayrılmaktadır. Bunlar; iki katlı üniteye sahip olan kil mineralleri, düzenli karışık katlı olanlar, zincir yapılı olanlar ve üç katlı üniteye sahip olanlar şeklindedir. Üç katlı üniteye sahip olan kil mineralleri de kendi içinde genişleyen ve genişlemeyen yapıda olup, smektit grubu kil minerallerinden olan montmorillonit genişleyen kafes yapısına sahiptir [20].

Kil mineralleri genel olarak Şekil 1.13’de sınıflandırılmıştır.

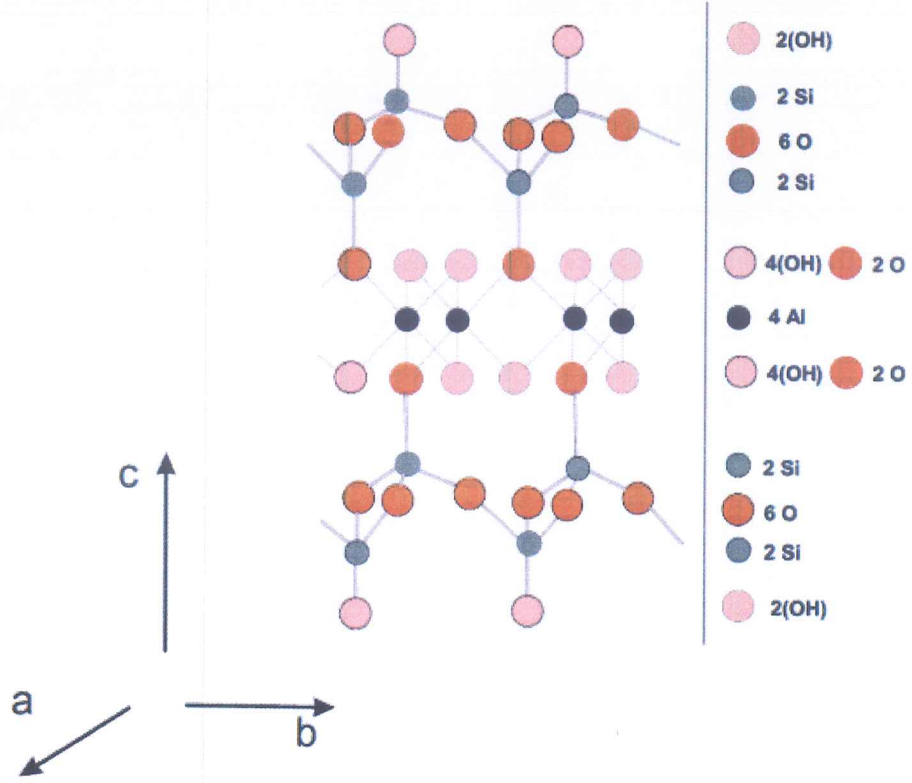


Şekil 1.13: Kil mineralleri

1.4.1.1 Montmorillonit Mineralinin Yapısı

Montmorillonit (MMT), bentonit kilinin bir minerali olup, smektit ailesinin (genişleyen kafes yapılı killer) bir üyesidir. Montmorillonit mineralinin yapısı iki tetrahedral tabaka ve arasında merkezi oktahedral tabakadan (Si-Al-Si) oluşmaktadır. Tetrahedral tabaka ile oktahedral tabakanın hidroksil yüzeylerinin biri ortak bir yüzey oluşturur. Bu ortaklaşma oksijen atomları ile O-O köprüleri oluşturarak tabakaları birbirine bağlar. Şekil 1.14, montmorillonit mineralinin kristal yapısını göstermektedir.

Montmorillonit mineralinde Si-Al-Si yüzeylerinin tabakalanması sonucunda her bir yüzeydeki oksijen, diğer yüzeydeki oksijen ile çok zayıf bir oksijen bağı oluşturur. Bu bağların kolay kırılması ve su molekülleri ile iyonların tabakalar arası boşluğa girmesi montmorillonit mineralinin tabakalar arası uzaklığının artması prensibini açıklamaktadır [21].



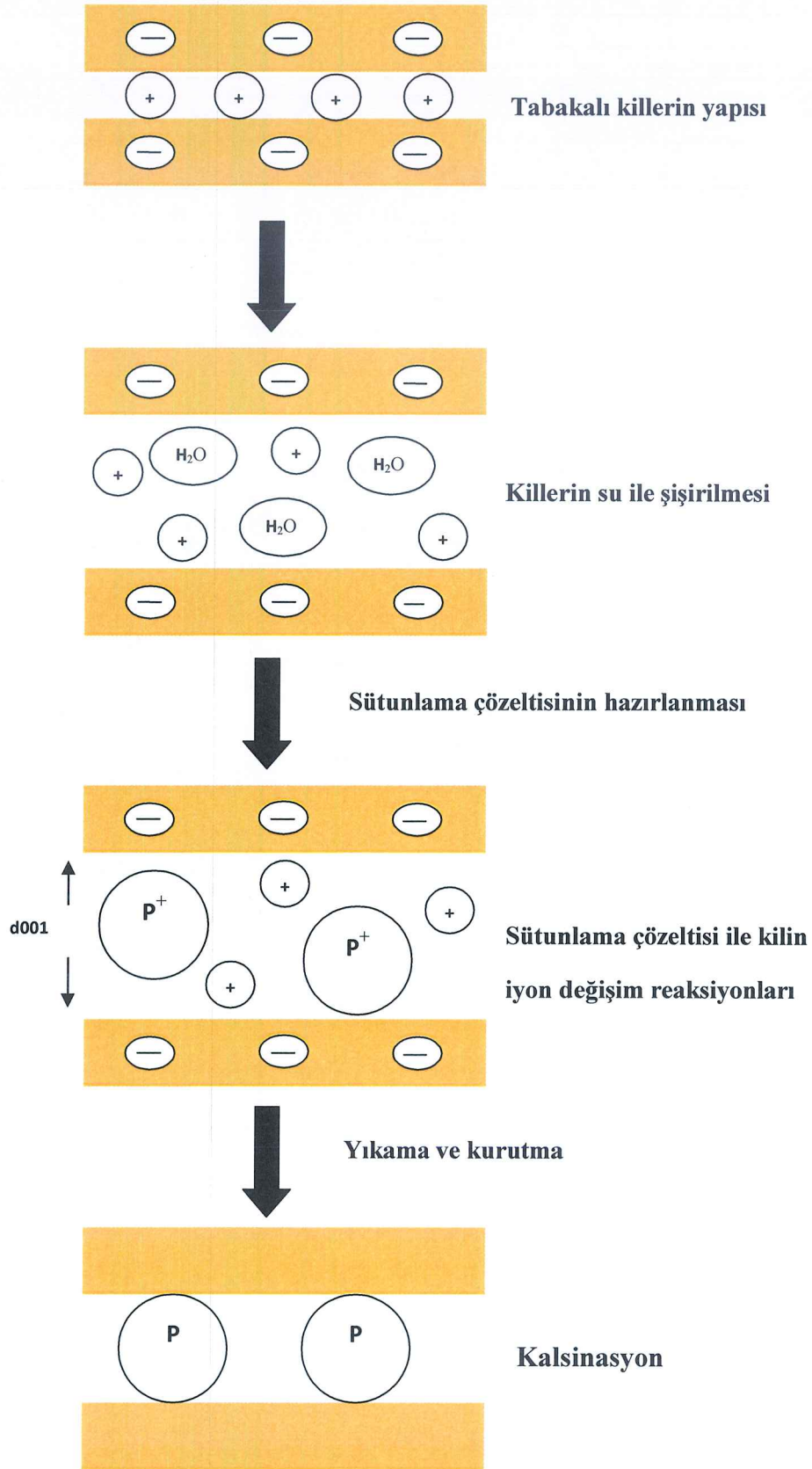
Şekil 1.14: Montmorillonit mineralinin kristal yapısı

1.4.2 Sütunlu Killer

Sütunlu killer, metal oksitlerin veya tuzların hidroliziyle oluşmuş hidroksi metal katyonları ile aynı yükü karşılayan kildeki alkali katyonların kil katmanları arasında yer değiştirmesiyle oluşan ve iki boyutlu zeolite benzeyen yapılardır. Sütunlama işlemi için genellikle Al, Zr, Ti, Cr, Ga, Nb ve Fe metalleri yaygın olarak kullanılır. Sütunlama işlemi genellikle seyreltik konsantrasyonlarda; sütunlama çözeltisinin konsantrasyonu 0.5 M'dan daha az ve kil süspansiyonunun %2'den daha fazla olmadığı durumlarda gerçekleştirilir [22]. Hidroksimetal katyonlar, alkali metal katyonlarından çok büyüktür ve hidroksimetal katyonların tabakalar arasına girmeleri sonucu tabaka mesafesi artar.

1.4.2.1 Sütunlu Killerin Üretim Mekanizması

Sütunlu killerin üretim mekanizması; killerin su ile şişirilmesi, sütunlama çözeltisinin hazırlanması, sütunlama çözeltisi ile kilin iyon değişim reaksiyonları, yıkama-kurutma işlemi ve kalsinasyon başlıklarından oluşur. Şekil 1.15’de sütunlu killerin üretim mekanizması şematik bir biçimde özetlenmiştir. Killerin su ile şişirilmesi işleminde; kil, su ile muamele edilir, su molekülleri kil tabakaları arasına girerek kil tabakalarını birbirinden uzaklaştırır ve kil tabakaları arasındaki mesafenin açılması sonucunda sütunlama elemanlarının yapı ile etkileşmesini kolaylaştırır. Sütunlama çözeltisinin hazırlanması işleminde; istenilen gözenek boyutu ve yüksek ısıya dayanıklı malzemeler üretebilmek için sütunlama elemanının seçimi oldukça önemlidir. Kilin tabakaları arasına girebilecek her türden molekül veya iyon sütunlama elemanı olarak kullanılabilir, ancak genellikle sütunlama elemanı olarak; metal oksitler, metal katyonlar, organo metalik sütunlama elemanları kullanılır. Polioksi katyonlar, katyon tipini kontrol etme kolaylığı sağladığı için sütunlama elemanı olarak tercih edilirler; Al, Zr, Cr, Fe, Ti, Fe-Al, Si bu hidroksi katyonlara örnek olarak verilebilir [23]. Sütunlama çözeltisinin hazırlanmasında; sütunlama elemanı olan metal iyonunun konsantrasyonu, bazlık ya da hidroliz derecesi ($r=OH/M$), yer değiştirme iyonunun tipi, hazırlanma sıcaklığı, olgunlaştırma sıcaklığı, hazırlama metodu gibi deneysel parametreler sulu çözeltide katyonların polimerizasyon derecesini ve sütunlu killerin polimerizasyon derecesini etkilediği için oldukça önemlidir. Sütunlama çözeltisi ile kilin iyon değişim reaksiyonları işleminde; su ile şişirilmiş kile sütunlama elemanının bulunduğu sütunlama çözeltisinin eklenmesi sonucu kil ile sütunlama elemanı arasında iyon değişim reaksiyonu gerçekleşir. Bu reaksiyon, Na^+ , Ca^{+2} gibi değişebilir katyonlarla polioksikasyonlar arasında yer değiştirme esasına dayanır. Yıkama-kurutma işleminde; tabakalı kil suyla yıkanarak çözeltiden ayrılır ve sütunlama çözeltisinin fazlası uzaklaştırılır. Böylece, tabakalar arasına sütunlama elemanları homojen bir şekilde dağılır. İstenilen gözenek boyutunda killer elde edilir. Ardından hava ile uygun bir kuruma yapılarak kil tabakalarının düzenli olarak paralel bir şekilde kurumaları sağlanır. Ve son olarak kalsinasyon işleminde; metal hidroksikatyonlar, ısının etkisiyle dehidrasyon ve dehidrokilasyon sonucunda kararlı bir yapı oluştururlar [24, 25].



Şekil 1.15: Sütunlu killerin üretim mekanizması

1.4.2.1 Uygun Kil Mineralinin Seçimi

Sütunlama işleminde kil mineralinin seçimi oldukça önemlidir, çünkü kil tabakaları arasına sütunlama elemanlarının girerek tabakalar arası uzaklığını arttırması gerekir. Bu killeri; yüksek bir katyon yer değişim kapasitesine sahip olmalı, genişleyebilen bir kafes yapısı olmalı, şişme özelliği olmalı ve yapısında katman sertliği gibi bir deformasyon olmamalıdır [26].

Sütunlama işleminin temeli killerin şişme esasına dayandığı için sütunlu killeri smektitlere özgü bir özelliktir. Özellikle montmorillonit su ile yüksek kapasitede şişme özelliği göstererek sütunlama elemanları ile etkileşerek tabakalar arası boşluğun genişlemesiyle sütunlama işlemi için oldukça uygundur. Montmorillonit; yer değiştirme kapasite değeri ve yapısında katman deformasyonunun olmama özelliğinden dolayı tercih sebebidir.

1.4.2.2 Sütunlu Killerin Üretim Mekanizmasını Etkileyen Etmenler

Sütunlu killerin üretim mekanizmasını etkileyen faktörler olarak kil numunesinin hazırlanması, katman ayırıcı çözeltinin hazırlanması, sütunlama çözeltisi ile kilin iyon değişim reaksiyonları, yıkama ve kurutma işlemleri ve kalsinasyon sayılabilir. Aşağıda sütunlu killerin üretim mekanizmasını etkileyen etmenler özetlenmiştir.

1. Kil numunesinin hazırlanması:
 - Değişebilir katyonlarla yapıyı doyurma işlemi ve katyon yer değişim kapasitesinin yükseltilmesi
2. Katman ayırıcı çözeltinin hazırlanması:
 - Metal iyonunu konsantrasyonu
 - Olgunlaştırma süresi ve sıcaklığı
 - Baz/metal oranı
 - M_1/M_2 (Birden fazla metal olması durumunda)
3. Sütunlama çözeltisi ile kilin iyon değişim reaksiyonları
 - Katman ayırıcı çözeltinin konsantrasyonu

- Katman ayırıcı çözeltinin kil ile muamele süresi ve sıcaklığı
 - Katman ayırıcı çözeltinin konsantrasyonu (M)/kil oranı
 - M_1+M_2 /kil oranı
4. Kurutma
 5. Kalsinasyon
 - Kalsinasyon süresi ve sıcaklığı

1.5 Polimerler

Çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli veya dallanmış yapıda yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere polimer denir [27]. Polimerler ısıl davranışlarına göre termoplastik ve termoset polimer olmak üzere ikiye ayrılır. Termoplastik polimerler, düz zincirli ve dallanmış yapıdadırlar. Zincirler arasında çapraz bağ olmadığından ısıtıldıklarında yumuşatılıp eriyebilirler. Yumuşadıklarında ısı ve basınç altında çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Bu şekillendirme esnasında termoplastik polimerlerin yapısında herhangi bir kimyasal değişme olmaz. Çok sayıda termoplastik polimer bulunmasına rağmen nanokompozit sentezinde matris olarak kullanımları sınırlıdır. Termoplastik grubunu oluşturan en önemli polimerler; naylon, polistren, polietilen, polipropilen, viniller, akrilikler ve selülozikler olarak sayılabilir. Termoset polimerler ise termoplastik polimerlerin aksine zincirleri arasında çok fazla çapraz bağlar bulundurlar. Bu yüzden ısıtıldıklarında şekil değiştirmezler, yumuşamazlar ve erimezler. Bu yüzden herhangi bir çözücüde çözünmezler. Bir defa şekil verildiğinde geri dönüşümsüzdür ve yeterince ısıtıldıklarında bozunurlar [14]. Termoset grubunu oluşturan en önemli polimere örnek olarak ise; poliüretan, politetrafloroetilen, epoksi reçineler, fenol-formaldehit reçineler ve doymamış poliester reçineler verilebilir.

1.5.1 Poli(metil metakrilat)ın Yapısı

Poli(metil metakrilat) (PMMA); metil metakrilat (MMA) monomerinin sulu bir süspansiyonda kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen polimerik organik bileşikler ailesinden sentetik bir reçinedir.

Poli(metil metakrilat) çok düşük su absorpsiyonuna, yüksek mekanik dayanıklılığa ve iyi boyutsal stabiliteye sahip bir polimerdir ve kırılmaya dayanıklı en güçlü plastiklerden biridir. Young Modülü ve rahatlama anında düşük uzama gösterir. Poli(metil metakrilat) 65 °C'de termal kararlı ve 100 °C'ye kadar ısıya dayanıklı bir polimerdir. Sıcaklık değişmelerine dayanımı çok iyidir. Poli(metil metakrilat), kolay tutuşarak mavi bir parıltıyla yanar. PMMA dielektrik sabiti yüksek, iyi bir yalıtıcıdır. Poli(metil metakrilat)ın optik özellikleri çok iyidir. Poli(metil metakrilat), renksiz ve doğal olarak saydamdır. Poli(metil metakrilat)ın havaya karşı dayanımı çok iyidir [28].

1.5.2 Poli(metil metakrilat)ın Kullanım Alanları

Poli(metil metakrilat) cam yerine kullanılabilen parçalanmaz, şeffaf bir plastiktir. Bu yüzden; otomotiv sektöründe, arka farlar, indikatörler, taktometrekapakları, uyarı üçgenleri; elektrik sektöründe, lamba kapakları, düğme parçaları, numara levhaları ve kontrol düğmeleri; optik sektöründe, yüksek ses doğrallığı sağlayan cihazlar için toz kapakları, güneş gözlükleri, normal gözlükler, lensler; ofis sektöründe, yazım çizim aletleri, kalemler; tıp sektöründe, tablet ambalajları, kaplar, kapsüller, sipozituarlar, idrar kapları, sterilize edilir cihazlar yapımında kullanılır ve ayrıca dispanser eczası, gürültü dayanımlı camlar, duş hücreleri, transparan borular, yıldızlı aydınlatma işaretleri, oyuncaklar gibi diğer kullanım alanları vardır [28].

1.6 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Polimer/kil nanokompozitlerinin karakterizasyonunda yapısal analizin temeli X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve geçirimli elektron mikroskobuna (TEM) dayanır.

XRD analizleri; kil tabakaları arasındaki uzaklığı belirleyerek polimerin kil tabakaları arasındaki morfolojik davranışını çözümler. TEM ise; uzaysal dağılım hakkında direkt ölçüm verdiği için polimer matrisi içerisinde kil tabakalarının homojenliğini açıklar. TEM analizi, XRD analizlerinin destekleyicisidir. XRD ve TEM analizlerinin tamamlayıcısı olarak; nanokompozitlere FTIR, TG, DSC, SEM, AFM ve parlama noktası tayin analizleri yapılarak nanokompozitler karakterize edilir.

1.6.1 XRD Analizleri

XRD analizleri genel olarak killerin tabakalar arası uzaklığının ve şişme derecesinin belirlenmesinde ve malzemelerin morfolojik yapılarının incelenmesinde kullanılır. Nanokompozitlerde XRD analizleri ise; polimer nanokompozitlerin yapısının (aralanmış tabakalı yada dağılmış tabakalı yapı olduğu) belirlenmesinde rol oynar. XRD deseninin bazal yansımasının yoğunluğu, şekli veya pozisyonundan yola çıkarak nanokompozit yapıları belirlenir. Yoğun tabaka ayrımları nedeniyle dağılmış yapıdaki nanokompozitlerde yansımalar yok olurken, aralanmış yapıdaki nanokompozitlerde daha geniş galerilere bağlı olarak yeni bazal yansımalar oluşur. XRD analizleri ile tabakalı killerdeki ve aralanmış yapıdaki nanokompozitlerde tabakalar arası uzaklık kolayca belirlenebilir. d -uzaklığı veya bazal uzaklık, tek tabaka kalınlıklarının ve ara tabakalarda bulunan çok tabakalı materyallerin tekrarlayan birimlerinin toplamıdır ve X ışını kırınım deseninden elde edilen piklerden hesaplanır [29].

Polimer nanokompozitlerin XRD analizlerinin sonucunda genellikle Bragg denklemi kullanılarak hesaplamalar yapılır. Yansımadan önce ve yansıdıktan sonra aynı fazda olan X-ışınları yapıcı bir girişime uğrayarak aydınlık noktaları oluşturur. Komşu kristal düzlemleri arasındaki mesafe farkı nedeniyle iki farklı ışın demeti hafifçe farklı uzunlukta yol kat ederler. İki demeti dik çizgilerle birbirine bağlayarak bu yol farkı gösterilebilir. Kırınıma uğramış demetler (yansımalar) Bragg yasası ile tanımlanan belirli açılarda oluşabilir. Bragg denklemi, aşağıdaki eşitlikte verilmiştir. Burada, d düzlemler arası mesafe ve n kırınımın mertebesidir.

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

(Eşitlik 1.4)

1.6.2 TEM Analizleri

Polimer nanokompozitlerin XRD analizlerinin ardından elde edilen kil tabakalarının dağılımına ait sonuçların doğrulanmasında TEM analizleri kullanılır. TEM analizleri, nanometre düzeyindeki ve nanometre altındaki skalalarda yapı çalışmalarıyla ilgilidir. TEM analizleri polimer nanokompozitlerin karakterizasyonunda yapı, morfoloji ve uzaysal dağılım hakkında direkt kalitatif bilgi sağladığından sıklıkla kullanılır [30].

1.7 Literatür Özeti

Son yıllarda polimer/tabakalı silikat nanokompozitler gelişmiş mekanik, termal ve bariyer özelliklerinden dolayı oldukça dikkat çekmiştir [31,32]. Literatürde montmorillonit veya organo modifiye montmorillonit killerinin çeşitli polimerlerle etkileşmesi sonucunda sentezlenen nanokompozitler ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Ancak yüksek yüzey alanına ve gözenekli bir yapıya sahip olan Alüminyum-montmorillonitin katalizör uygulamaları ve gaz ayırma işlemlerinde sorbent olarak kullanabilmesinin dışında, nanokompozit sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılması ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Aşağıda konu ile ilgili yapılmış çalışmalar özetlenmeye çalışılmıştır:

Sütunlu killer ilk olarak Barrer ve McLeod tarafından 1955 yılında çalışılmıştır. Bu çalışmada kilin katmanları arasına sütunlama çözültüsü aracılığıyla çeşitli iyonlar yerleştirilerek kil tabakaları arası uzaklık arttırılmış ancak ısı kararlılık sağlanamadığından geçici bir gözenekli yapı elde edilmiştir. Alüminyum iyonu, killerin sütunlama işleminde yaygın olarak kullanılan bir sütunlama elemanıdır. Mrad ve arkadaşları, montmorillonitin tabakaları arasına alüminyum iyonu yerleştirerek sütunlu kil elde etmişlerdir. Elde edilen bu kil 773 K kalsinasyon sıcaklığında yüksek yüzey alanı ve ısı dayanımına sahiptir. Bu çalışmada ayrıca Al-montmorillonit sütunlu kilinin asit-baz özellikleri de incelenmiş ve Al-

montmorillonit, Al-saponit ile benzer özellikler göstermiştir. Al/OH oranı 2, pH değeri 5,6 ve Al/kil oranı 5 mmol/g koşullarıyla üretilen sütunlu killerin daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir [33]. Lu ve arkadaşları, smektit tipi kil minerallerini çeşitli metal oksitlerle sütunlayarak oluşan sütunlu killerin özelliklerinin değişimini, heterojen katalizör ve adsorpsiyon alanlarında kullanımını incelemiştir. Elde edilen montmorillonit sütunlu kilinin, gözenek hacmi ve kontrol edilebilir gözenek boyutu, yüksek yüzey alanı, yüksek termal kararlılık ve yüzey asitliği özelliklerine sahip olduğu gözlenmiştir. Yapılan bu çalışmada sentezlenen Al-montmorillonit sütunlu kilinin; katmanlar arası mesafesinin 1,73-1,89 nm, yüzey alanının 190 m²/g, asitliğinin 425-442 µv olduğu; Na-montmorillonit sütunlu kilinin, katmanlar arası mesafesinin 1,28 nm, yüzey alanının 51 m²/g, asitliğinin 86 µv olduğu belirlenmiştir. Çalışmalar esnasında elde edilen mikro-mezo gözenekli killer, sütunlama elemanlarının yapıya yerleşmesi ile kontrol edilen gözenek boyutları, killerin moleküler elek özelliği, katyonların yapıya sabitlenmesi ile yüksek aktif katalizör ve yüksek adsorpsiyon özellikleri ile üstün özelliklere sahiptir. Bu nedenle sütunlu killer katalizör yada katalizör desteği olarak katalitik reaksiyonlarda kullanılmaktadır [34].

Poli (metil metakrilat)ın matriks, montmorillonit kilinin dolgu maddesi olarak kullanıldığı çalışmalarda; Meneghetti ve arkadaşları, PMMA'ı matriks, montmorilloniti dolgu maddesi olarak kullanarak polimerizasyon yöntemi ile nanokompozit sentezlemiş ve elde edilen nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarında iyileşmeler olduğunu belirlemiştir [35]. Yeh ve arkadaşları, polimerizasyon yöntemiyle PMMA/montmorillonit nanokompozitlerini sentezleyerek antikorozyon özelliklerini incelemiş ve montmorillonit katkısıyla elde edilen nanokompozitlerin antikorozyon özelliklerinde iyileşmeler gözlemlemiştir [36]. Manninen ve arkadaşları, çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile PMMA/montmorillonit nanokompozitlerini sentezlemiş ve elde edilen nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı, depolama katsayısı ve difüzyon katsayısı gibi özelliklerinde iyileşmeler olduğunu tespit etmiştir [37]. Hwu ve arkadaşları, PMMA/montmorillonit nanokompozitlerini çözelti etkileştirme yöntemi ile sentezlemiş ve sentezlenen nanokompozitlerin termal kararlılığı ve camsı geçiş sıcaklığının arttığını belirlemiştir, ayrıca depolama katsayısının da iyileştiğini gözlemlemiştirler [38]. Kumar ve arkadaşları, eritme yöntemi ile PMMA/montmorillonit nanokompozitleri sentezlemiş ve nanokompozitlerin termal

kararlılıklarında iyileşmeler olduğunu belirtmişlerdir [39].

Montmorillonit sütunlu kilinin dolgu maddesi olarak kullanıldığı çalışmalarda; Uğur ve arkadaşları, dolgu maddesi olarak modifiye Na-bentonit, matriks olarak poli(stiren) kullanarak nanokompozit sentezlemişlerdir. Elde edilen nanokompozit filmlerinin floresans özelliklerini incelemiş ve kararlı durum floresans tekniği ile %20'den daha az Na-bentonit kullanılarak nanokompozit filmlerin sentezlendiğini, %20 ve üzerindeki miktarlarda Na-bentonit ile nanokompozit film elde edemediklerini belirtmişlerdir [40]. Burmistr ve arkadaşları, modifiye edilmiş Na-bentonit ile poliamid ve polistiren nanokompozitleri sentezlemiş ve elde edilen nanokompozitlerin termal mekanik ve yapısal özelliklerini incelemişlerdir. Kütlece %2 oranında modifiye Na-bentonit içeren poliamid nanokompozitlerinin gerilim kuvvetinin %53 ve Sharpy etkisinin %140 oranında arttığını; kütlece %2 oranında modifiye Na-bentonit içeren polistiren nanokompozitlerinin gerilim kuvvetinin %28 ve Sharpy etkisinin %25 oranında arttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada nanokompozitlerin termal kararlılığında da bir artış olduğu rapor edilmiştir. [41]. Binitha ve arkadaşları, matriks olarak polianilin, dolgu maddesi olarak krom nitrat sütunlama çözeltisi ile hazırlanmış sütunlu montmorillonit kullanarak polimerizasyon yöntemi ile nanofiberler sentezlemiş ve sentezlenen nanokompozitlerin termal kararlılığında artış olduğunu rapor etmiştir [42].

Literatür incelendiğinde; Al-montmorillonit sütunlu kili ile yapılmış herhangi bir nanokompozit çalışmasına rastlanmamaktadır.

1.8 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada PMMA ile montmorillonit ve Al-montmorillonit nanokompozitleri farklı yöntemlerle sentezlenmiştir. Nanokompozit sentezi üzerine sentezleme yöntemi, kil türü, kil yüzdesi ve çözelti etkileştirme yönteminde çözücü türü etkisi araştırılmıştır. Ayrıca üstün özelliklere sahip olan sütunlu killerden biri olan Al-montmorillonitin nanokompozit sentezinde kullanılması amaçlanmıştır. Çalışmada sentezlenen polimer/kil nanokompozitlerinin yapısal karakterizasyonunda XRD (X-ışınları kırınımı), TEM (Geçirimli elektron mikroskobu) ve AFM (Atomik

kuvvet mikroskobu) kullanılmıştır. Kil-polimer arasındaki etkileşmeler FTIR-ATR (ATR Fourier dđnüşümlü kıızılötesi spektrofotometresi) ile incelenmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin ve çalışmada kullanılan polimerin termal özelliklerinde meydana gelen değişmeler TG (Termogravimetre), d[TG] (Diferansiyel termogravimetre) ve DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetre) ile tayin edilmiştir.

2. MATERYAL ve METOD

2.1 Materyal

Montmorillonit kili ve Alüminyum-montmorillonit sütunlu kili, Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Montmorillonit kilinin yüzey alanı 220-270 m²/g ve Alüminyum-montmorillonit sütunlu kilinin yüzey alanı ise 250 m²/g'dir. Poli(metil metakrilat) (MA:35.000 g/mol), Across Organics firmasından; nanokompozit sentezinde kullanılan çözücüler; toluen, aseton, tetrahidrofur Sigma-Aldrich firmasından; ve kloroform, Merck firmasından temin edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

2.2 Metod

Bu çalışmada, polimer matrislere montmorillonit ve Al-montmorillonit katılarak Al-montmorillonitin nanokompozit sentezinde kullanılması ve sentezlenen nanokompozitlerin özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

2.2.1 Eritme Yöntemi ile Nanokompozit Sentezi

Nanokompozitlerin eritme yöntemi ile sentezinde çift vidalı DSM explore mikro ekstruder kullanılmıştır. Bu ekstruder, birbiriyle aynı yönde dönen, 16 cm uzunluğunda çift vidaya sahiptir ve besleme, karıştırma, çekme olmak üzere üç bölümden oluşur. Bu bölümler birbirinden bağımsız olarak ısıtılarak maksimum 400 °C sıcaklığa kadar çalışma imkanı sağlar. Ekstruderde polimer ve nano dolgu maddesinin belirli sıcaklıklarda ve sürelerde karıştırılmasının ardından elde edilen nanokompozitler; şerit, lif veya film çekimi ile elde edilebilir. Bu çalışmada kullanılan ekstruder, Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Ekstruder ile nanokompozit sentezinden önce montmorillonit, Al-montmorillonit ve PMMA, 50 °C'de 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Nano dolgu maddesi %1 için 0,04 g, %2,5 için 0,1 g ve %5 için 0,2 g olacak şekilde 4 g'lık PMMA/MMT ve PMMA/Al-MMT karışımları hazırlanmıştır. Besleme yapmadan önce dolgu maddesi ve polimer bir süre karıştırılmıştır. Daha sonra 50 rpm'de besleme yapılmıştır. Sıcaklık 200 °C'ye ayarlanmıştır ve karıştırma hızı 80 rpm'e çıkarılarak çalışılmıştır. Karıştırma süresi 5 dakika olarak belirlenmiştir. Karıştırma süresinin sonunda, nanokompozitler film şeklinde elde edilmiştir. Çekim işlemi oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanokompozitler 50 °C'de 24 saat kurutulmuştur.



Şekil 2.1: Çift vidalı DSM explore mikro ekstruder

2.2.2 Çözelti Ortamında Etkileştirme Yöntemi ile Nanokompozit Sentezi

PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin çözelti etkileştirme yöntemi ile hazırlanmasında, PMMA matriksinin tamamen çözüldüğü ve Al-montmorillonitin disperse olduğu uygun çözücüler belirlenmiştir. Çözücü olarak aseton, kloroform, toluen ve THF kullanılmıştır. 1 gram PMMA ve %1, 2,5, 5 oranında Al-

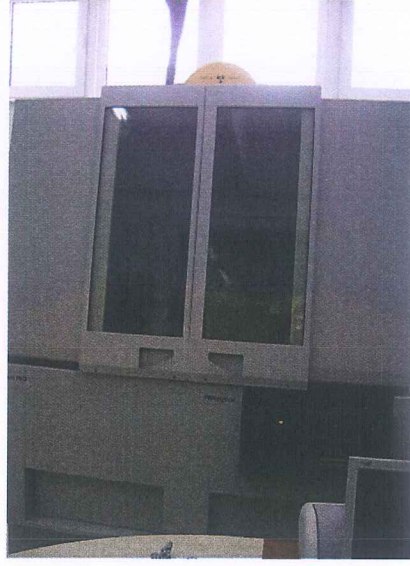
montmorillonit kullanılarak nanokompozitler sentezlenmiştir. Al-montmorillonit 50 mL seçilen çözücülerin içerisinde önce 20 dakika ultrasonik banyoda (Elmasonic Elma S 60 H) tutulmuştur. Ardından 2 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıda karıştırılmış ve tekrar 20 dakika ultrasonik banyoda tutulmuştur. Al-montmorillonit için yapılan tüm bu işlemler süresince, PMMA seçilen çözücülerde (50 mL) oda sıcaklığında çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra Al-MMT/çözücü süspansiyonu ve PMMA/çözücü süspansiyonu birleştirilmiş ve 24 saat süresince oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu işlemler sırasıyla aseton, kloroform, toluen ve THF çözücülerini için ayrı ayrı uygulanmıştır. Nanokompozitler, cam petri kaplarına alınarak 40 °C'de vakumlu etüvde bekletilerek çözücülerini uzaklaştırılmıştır [43].

2.2.3 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Montmorillonit, Al-montmorillonit ve PMMA kullanılarak farklı metotlarla sentezlenen nanokompozitlerin karakterizasyonu aşağıdaki cihazlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.3.1 XRD Analizleri

XRD analizleri Analytical Philips X'Pert-Pro X-ray diffraktometre cihazı ile oda sıcaklığında yapılmıştır (Şekil 2.2). Cihazda monokromatör olarak dalga boyu $\lambda=1,54$ nm olan bakır elektrot kullanılmıştır. Analizler 2 °/dk tarama hızıyla 30 mA ve 40 kV'de 5-50 ° arasında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2: Philips X'Pert-Pro X-ray diffraktometre cihazı

2.2.3.2 FTIR-ATR Analizleri

FTIR-ATR analizleri PerkinElmer Spektrum 100 spektrofotometresi ile 4000-650 cm^{-1} dalga boyu aralığında geçirgenlik modunda yapılmıştır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: PerkinElmer Spektrum 100 FTIR-ATR spektrofotometresi

2.2.3.3 Termal Gravimetrik (TG/DTA) Analizleri

Termogravimetrik analizler PerkinElmer Diamond simultane DTA/TG cihazı kullanılarak 10 °C'lik sıcaklık artışları ile azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: PerkinElmer Diamond simultane DTA/TG cihazı

2.2.3.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

Polimer ve nanokompozitlerin camısı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için PerkinElmer Diamond DSC 4000 cihazı kullanılarak yapılan analizler 10 °C'lik sıcaklık artışları ile azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: PerkinElmer Diamond DSC 4000 cihazı

2.2.3.5 Optik Temas Açısı Analizleri

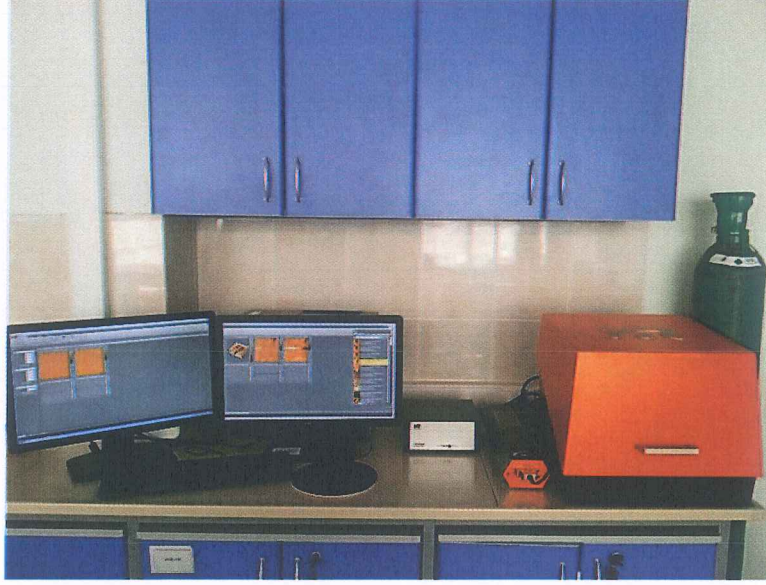
Ekstruder sistemi ile sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozit filmlerinin temas açısı ölçümleri Attension Theta Lite cihazı kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.6). Ölçümler mikroşırınga ile saf su kullanılarak yapılmıştır ve durağan damla hacmi yaklaşık 10 μ l'dir. Temas açısı ölçümleri $\pm 1^\circ$ hassasiyetle saniyede 45-60 kayıt yapılarak tek bir damla için belirli zaman aralıklarında gerçekleştirilmiştir [44].



Şekil 2.6: Attension Theta Lite optik temas açısı ölçüm cihazı

2.2.3.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizleri

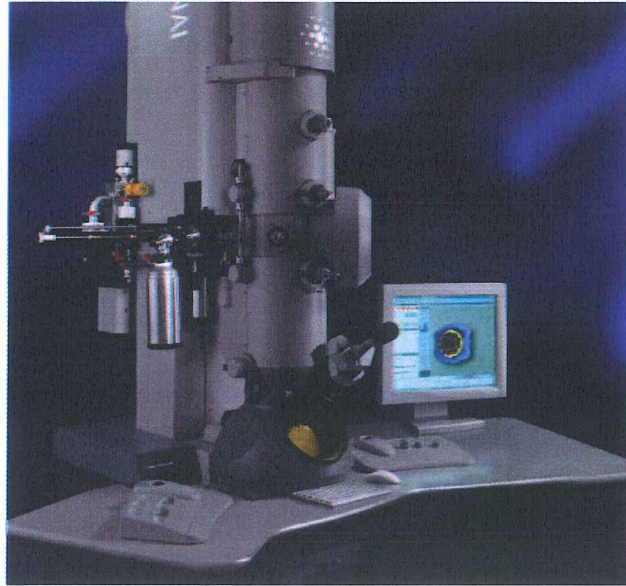
PMMA/Al-MMT nanokompozit örneklerinin analizleri Nanosurf easyScan 2 STM marka AFM cihazı ile yapılmıştır. AFM ölçümleri 40 mV sabit genlik ile “tapping” mod probu kullanılarak hava ortamında ve oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan prob ile 48 N/m alan 190 kHz frekans ile analiz edilmiştir.



Şekil 2.7:AFM (Nanosurf easyScan 2 STM)

2.2.3.7 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri

Nanokompozit örneklerinin TEM analizleri yüksek geçirgenlikli FEI Tecnai G2 F30 transmission elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.8). TEM fotoğrafları 200 kV altında en az 4 imaj ve ikiden fazla skalada incelenmiştir.



Şekil 2.8: Yüksek geçirgenlikli FEI Tecnai G2 F30 transmission elektron mikroskobu

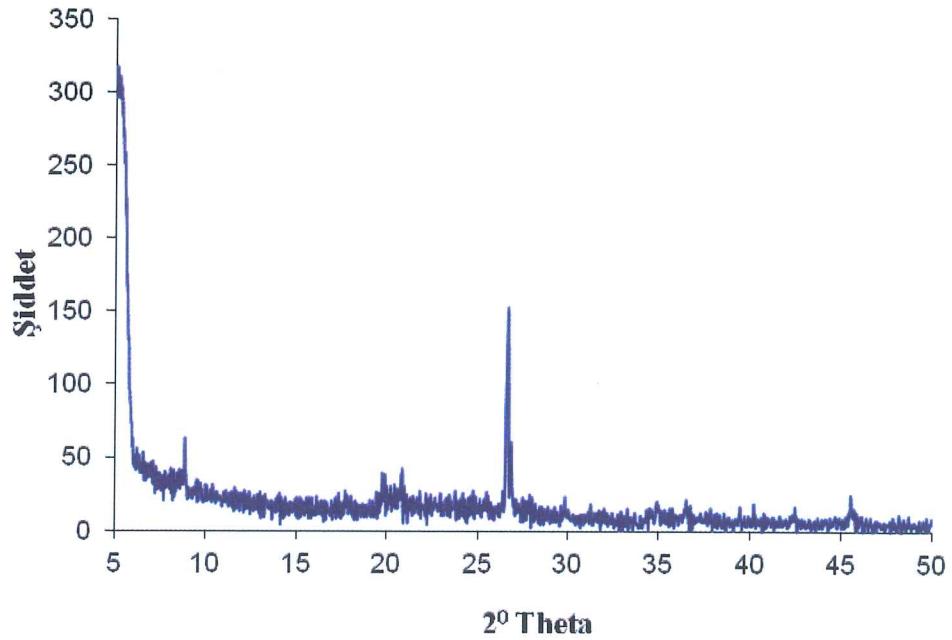
3. BULGULAR

Çalışmada kullanılan montmorillonit ve Al-montmorillonit killeriyle ve PMMA polimeriyle sentezlenen nanokompozitlerin karakterizasyonuna ait deneysel veriler aşağıda verilmektedir.

3.1 Killer

3.1.1 XRD Analizleri

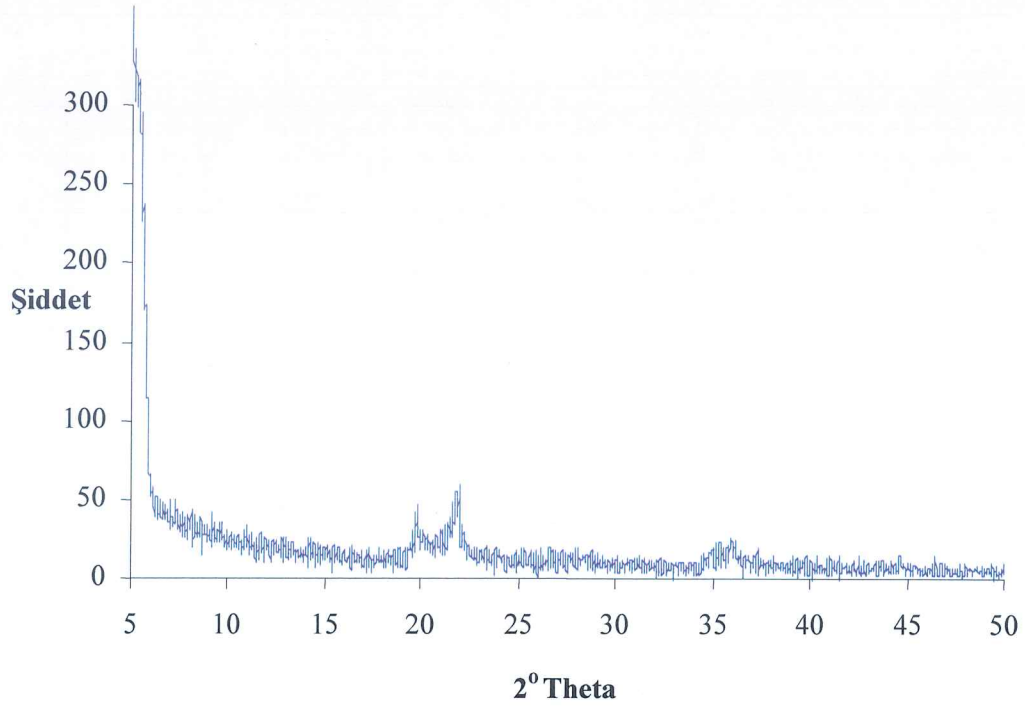
Montmorillonite ait XRD deseni Şekil 3.1’de ve Al-montmorillonite ait XRD deseni Şekil 3.2’de verilmiştir. Montmorillonite ait XRD deseninden elde edilen veriler Tablo 3.1’de ve Al-montmorillonite ait XRD deseninden elde edilen veriler Tablo 3.2’de belirtilmiştir.



Şekil 3.1: Montmorillonite ait XRD deseni

Tablo 3.1:MontmorillonitinXRD analizlerinden elde edilen veriler

Pozisyon [°2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
5,4889	222,58	0,7680	16,08753	100,00
8,8942	34,78	0,0720	9,93435	15,63
19,8069	14,75	0,2880	4,47878	6,63
20,8667	27,75	0,0960	4,25364	12,47
20,9923	15,22	0,0480	4,22848	6,84
26,6590	141,36	0,1920	3,34113	63,51
26,8204	49,04	0,0960	3,32138	22,03
27,9936	11,75	0,0720	3,18480	5,28
29,8631	6,99	0,2880	2,98954	3,14
33,3153	7,20	0,0720	2,68722	3,24
34,9379	13,58	0,1920	2,56605	6,10
35,8074	9,20	0,0960	2,50571	4,13
36,5210	10,69	0,2880	2,45836	4,80
36,8009	8,70	0,0720	2,44031	3,91
39,4556	11,77	0,1200	2,28202	5,29
40,8142	2,80	0,1200	2,20914	1,26
41,2840	4,15	0,1200	2,18508	1,87
42,4897	4,70	0,1200	2,12582	2,11
45,5701	10,92	0,2880	1,98902	4,91
46,1220	6,66	0,0720	1,96650	2,99
46,6507	1,30	0,1200	1,94544	0,58
48,1881	6,37	0,0960	1,88690	2,86
48,4383	4,32	0,0960	1,87773	1,94



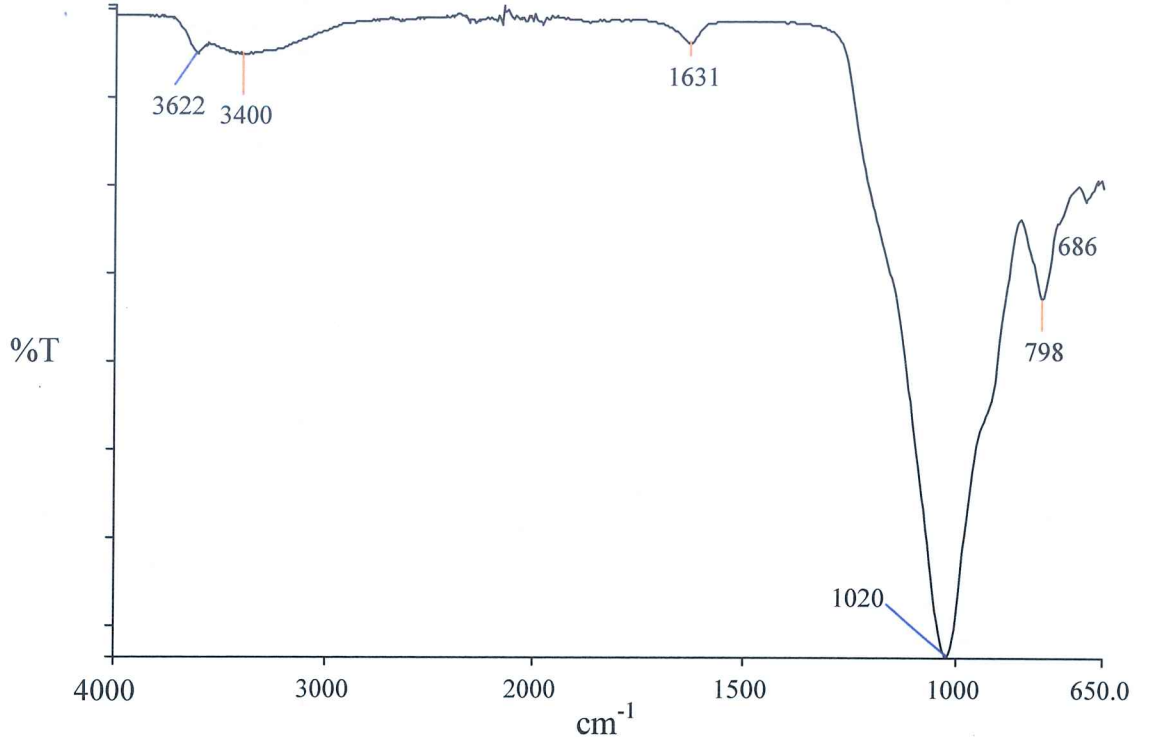
Şekil 3.2: Al-montmorillonite ait XRD deseni

Tablo 3.2: Al-montmorillonitin XRD analizlerinden elde edilen veriler

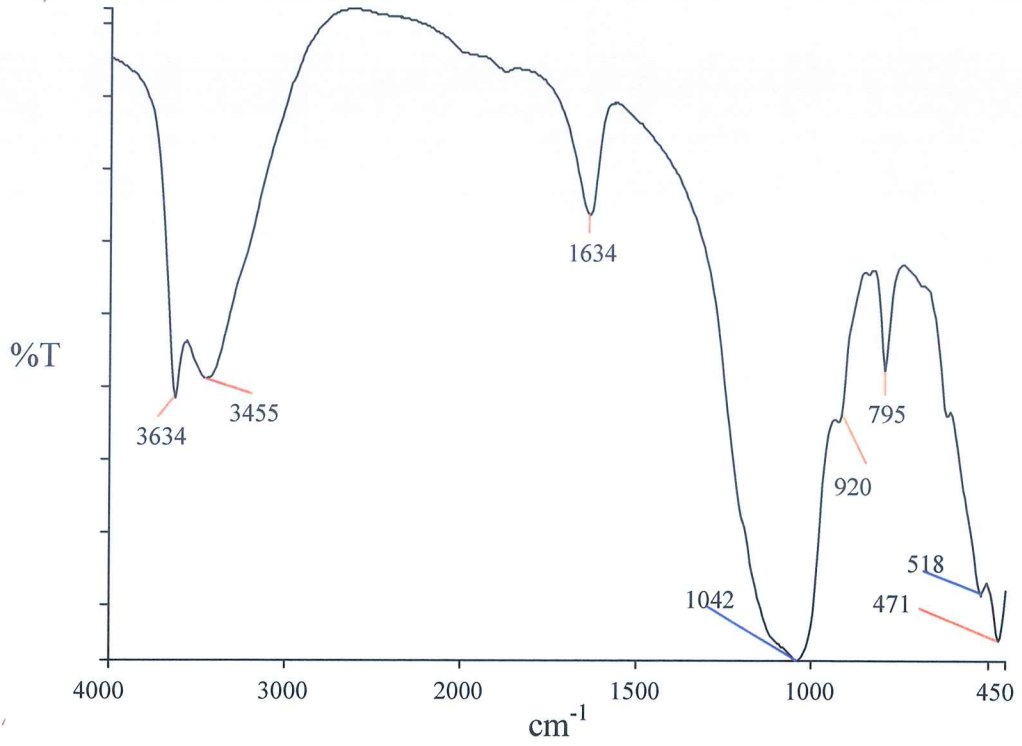
Pozisyon [°2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
5,5361	222,19	0,4800	15,95047	100,00
19,7628	18,99	0,3840	4,48869	8,54
21,8498	37,21	0,3840	4,06443	16,75
25,9257	7,81	0,0720	3,43394	3,51
36,0523	11,70	0,5760	2,48924	5,27
40,0464	3,84	0,0960	2,24970	1,73
41,4751	9,18	0,0720	2,17545	4,13
47,9889	3,99	0,1680	1,89427	1,79

3.1.2 FTIR-ATR Spektrumları

Montmorillonite ve Al-montmorillonite ait FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 3.3 ve 3.4'te verilmektedir.



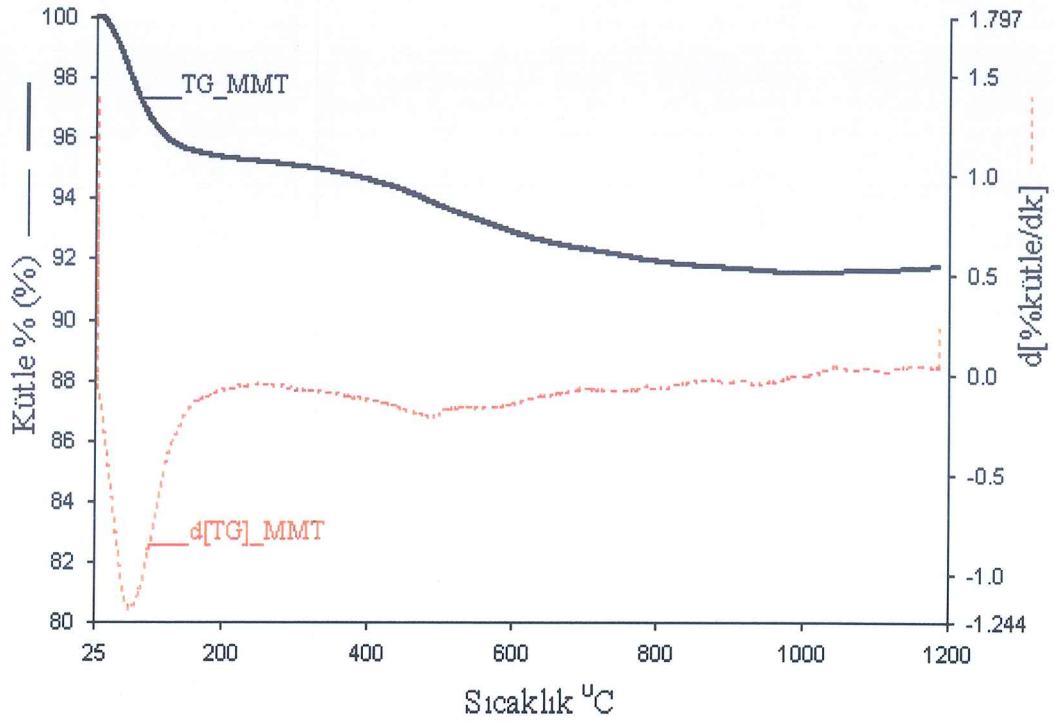
Şekil 3.3: Montmorillonite ait FTIR-ATR spektrumu



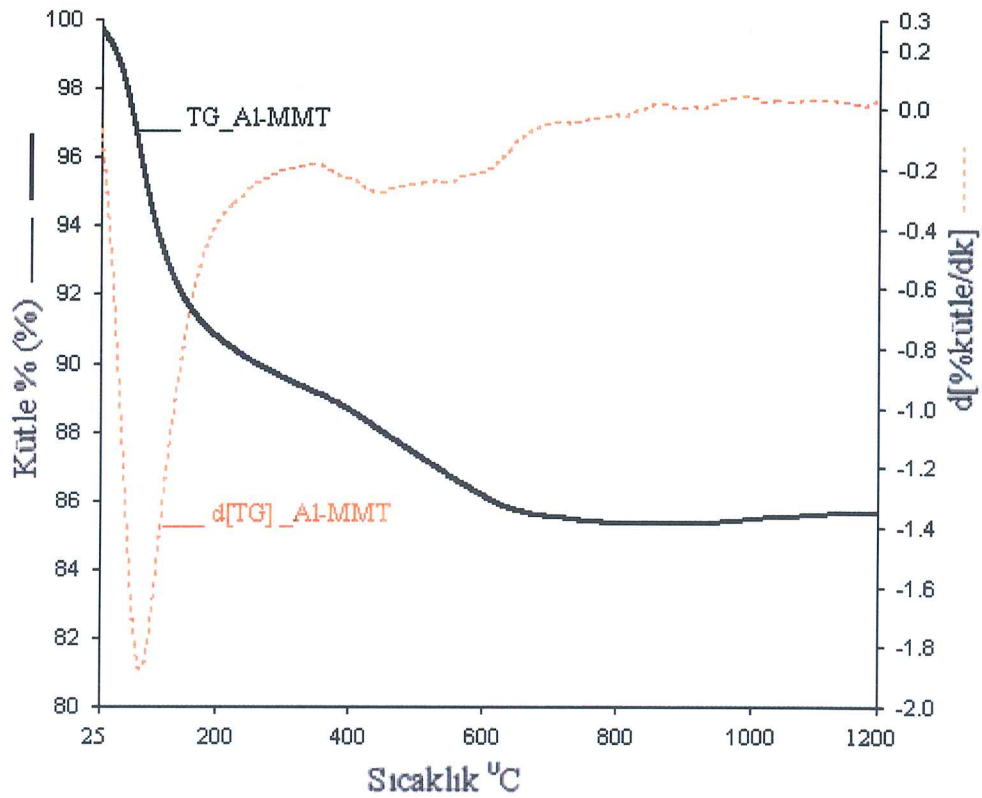
Şekil 3.4: Al-montmorillonite ait FTIR-ATR spektrumu

3.1.3 Termal Gravimetrik (TG/DTA) Analizleri

Killer genellikle termal kararlılığı yüksek malzemelerdir. Termal gravimetrik analizleri yapılan montmorillonit ve Al-montmorillonite ait TG ve d[TG] termogramları Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da verilmiştir.



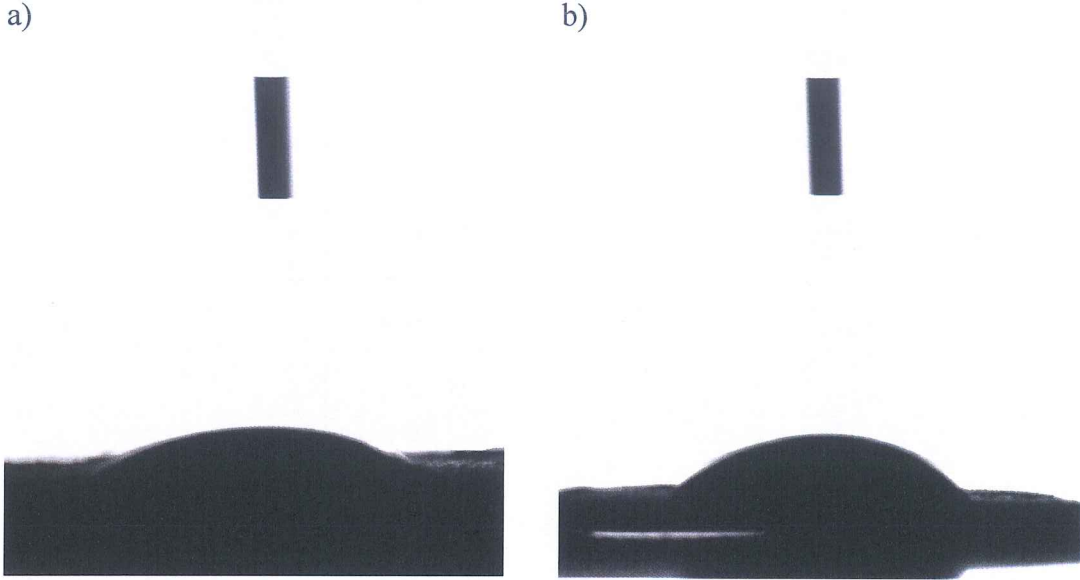
Şekil 3.5: Montmorillonite ait TG ve d[TG] termogramları



Şekil 3.6: Al-montmorillonite ait TG ve d[TG] termogramları

3.1.4 Optik Temas Açısı Ölçümleri

Montmorillonit ve Al-montmorillonite ait optik temas açısı fotoğrafları Şekil 3.7'de verilmiştir. Optik temas açısı ölçümlerinden; montmorillonitin temas açısı $18,70^{\circ}$ ve Al-montmorillonitin temas açısı $32,53^{\circ}$ olarak ölçülmüştür.



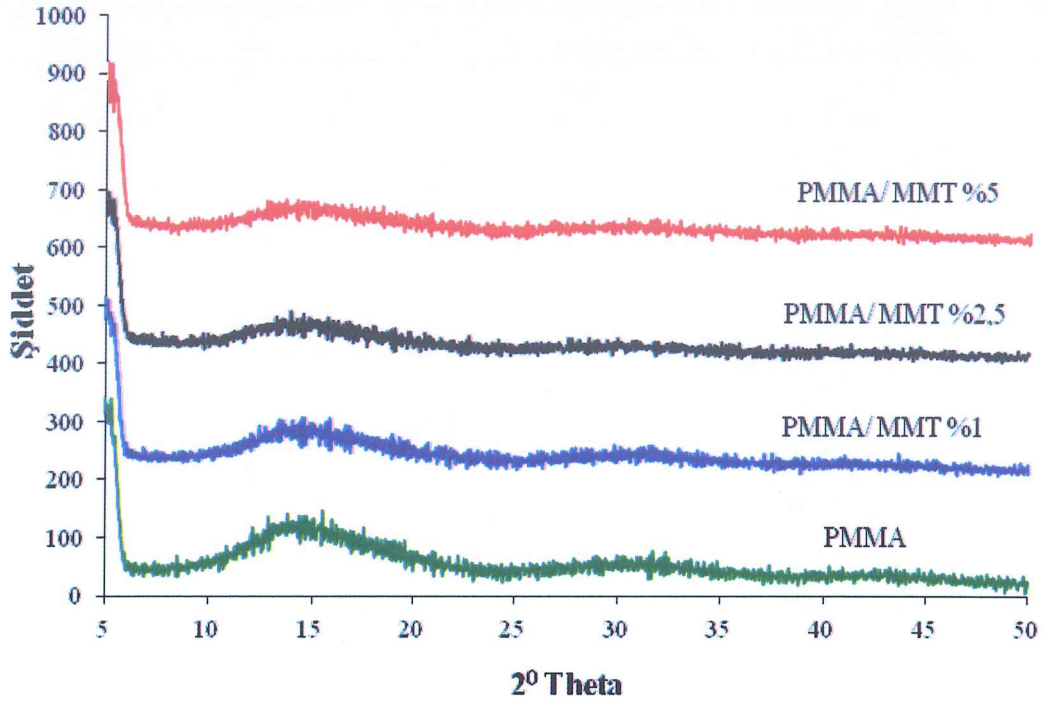
Şekil 3.7: a)Montmorillonit b)Al-montmorillonit killerine ait optik temas açısı fotoğrafları

3.2 Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Sentezi

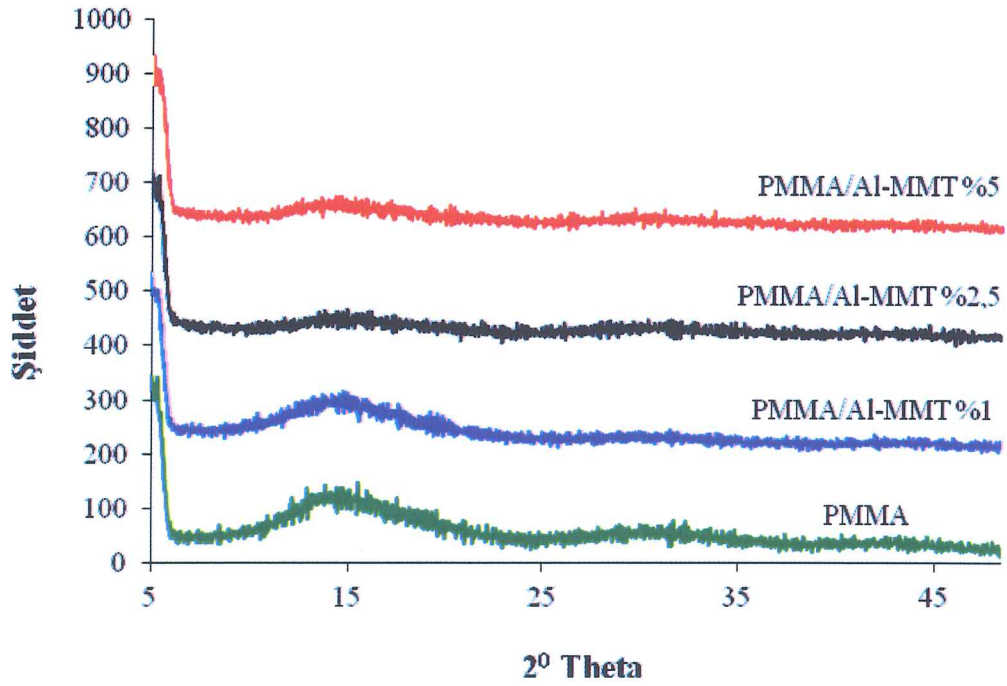
3.2.1 XRD Analizleri

Ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT nanokompozitlerinin XRD desenleri Şekil 3.8'de; aynı yöntemle sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin XRD desenleri Şekil 3.9'da; farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemiyle hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin XRD desenleri Şekil 3.10'da ve en uygun çözücü aseton seçilerek çözelti ortamında etkileştirme yöntemleriyle farklı oranlarda hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin XRD desenleri Şekil 3.11'de verilmiştir. Verilen XRD desenlerinden montmorillonit

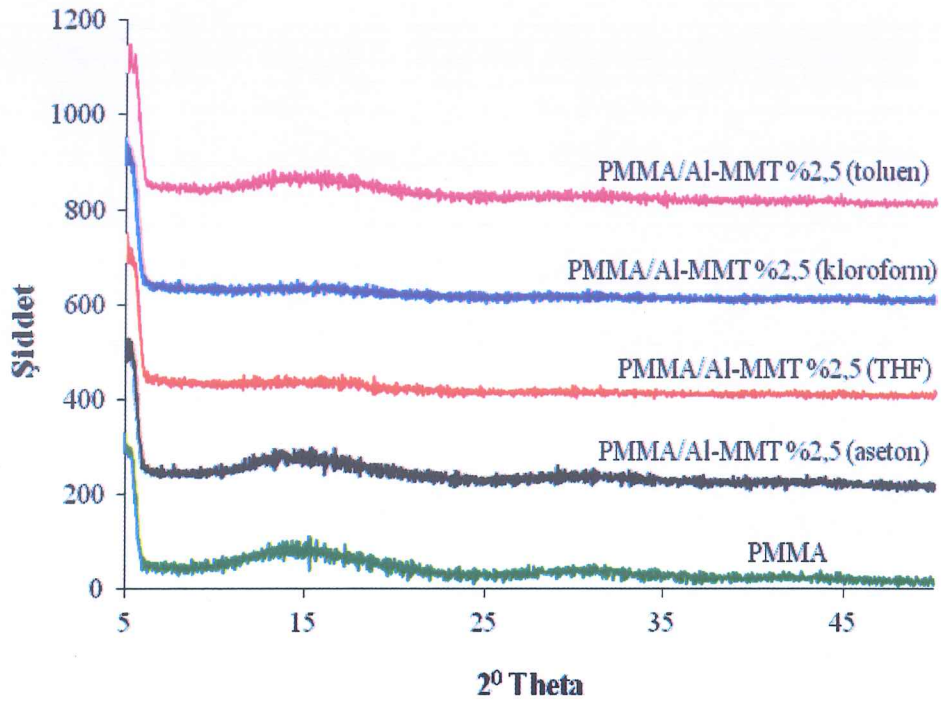
ve Al-montmorillonitin PMMA matriksinin içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.



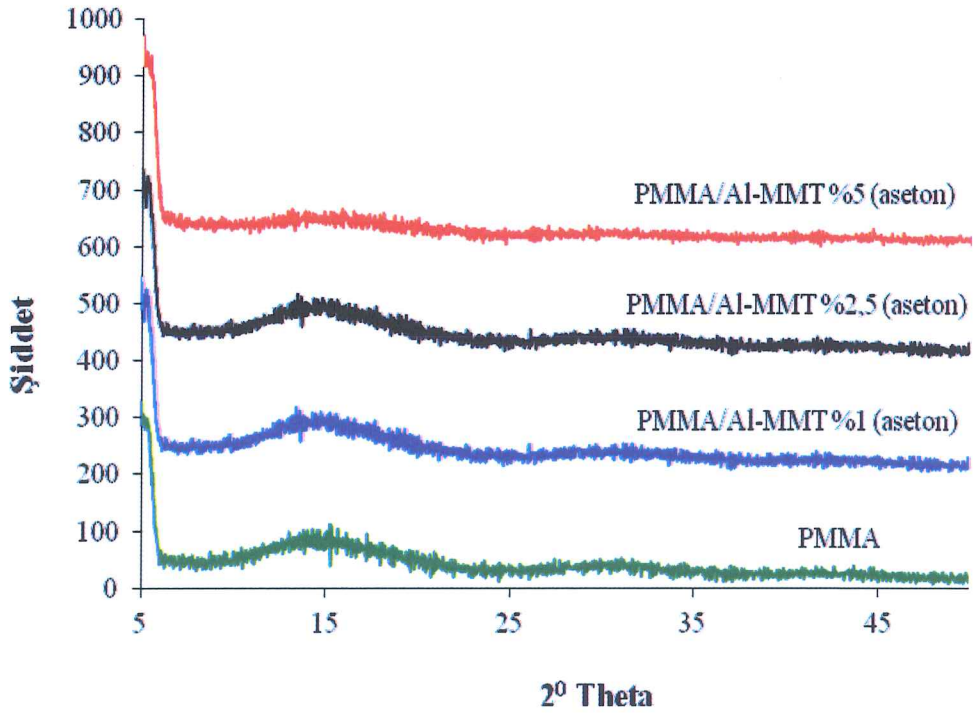
Şekil 3.8: Ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT nanokompozitlerine ait XRD desenleri



Şekil 3.9: Ekstruder ile sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait XRD desenleri



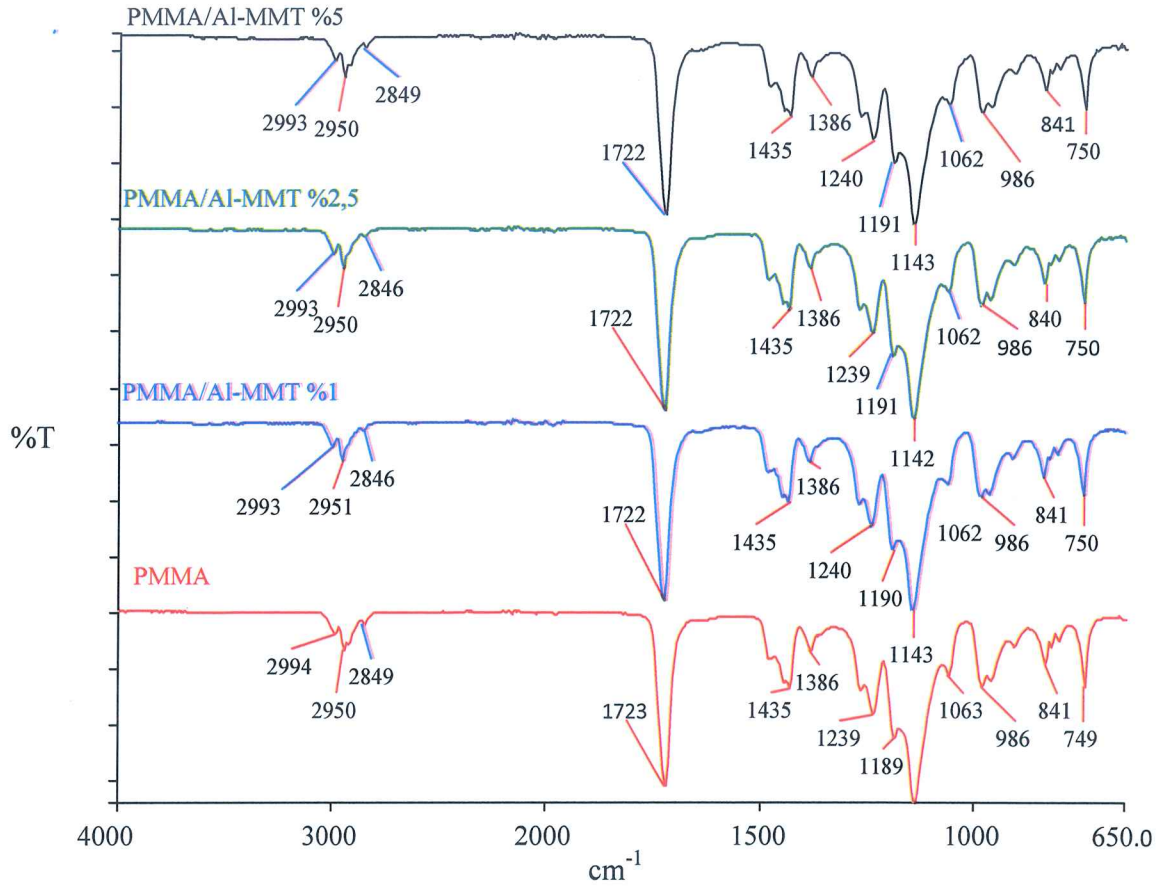
Şekil 3.10: Farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait XRD desenleri



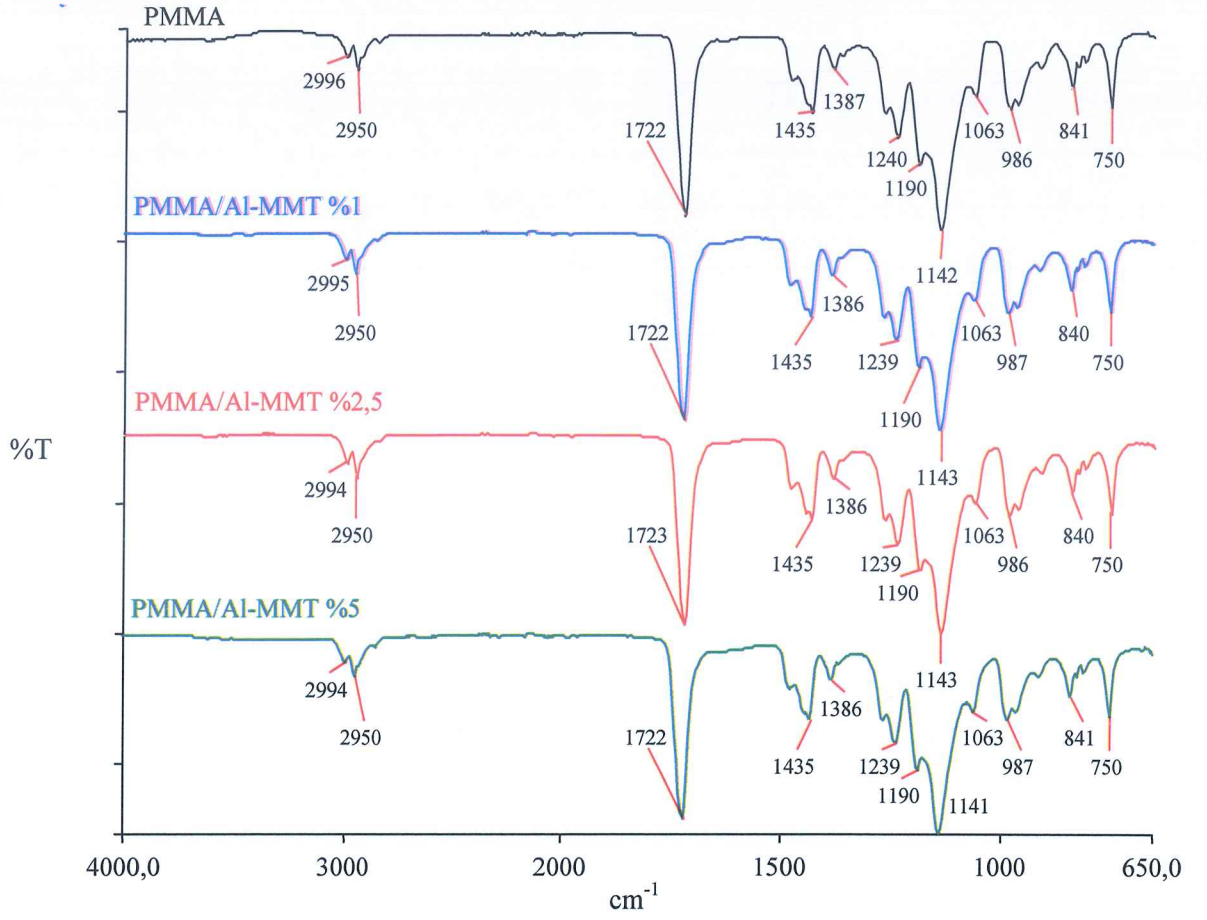
Şekil 3.11: Aseton kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait XRD desenleri

3.2.2 FTIR-ATR Analizleri

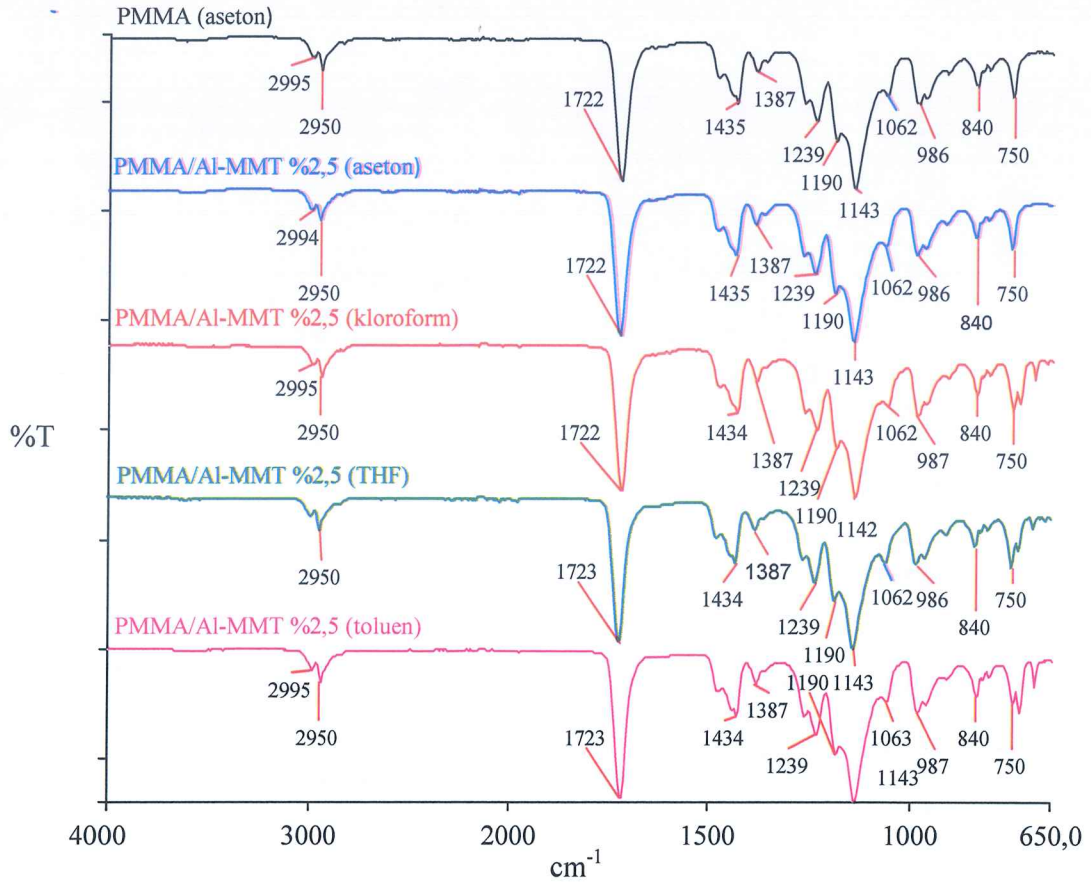
Şekil 3.12 ve 3.13’de, sırasıyla ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT ve PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin FTIR spektrumları; Şekil 3.14’de farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemiyle hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin FTIR spektrumları ve Şekil 3.15’de en uygun çözücü aseton seçilerek çözelti ortamında etkileştirme yöntemiyle farklı oranlarda hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin FTIR spektrumları verilmiştir.



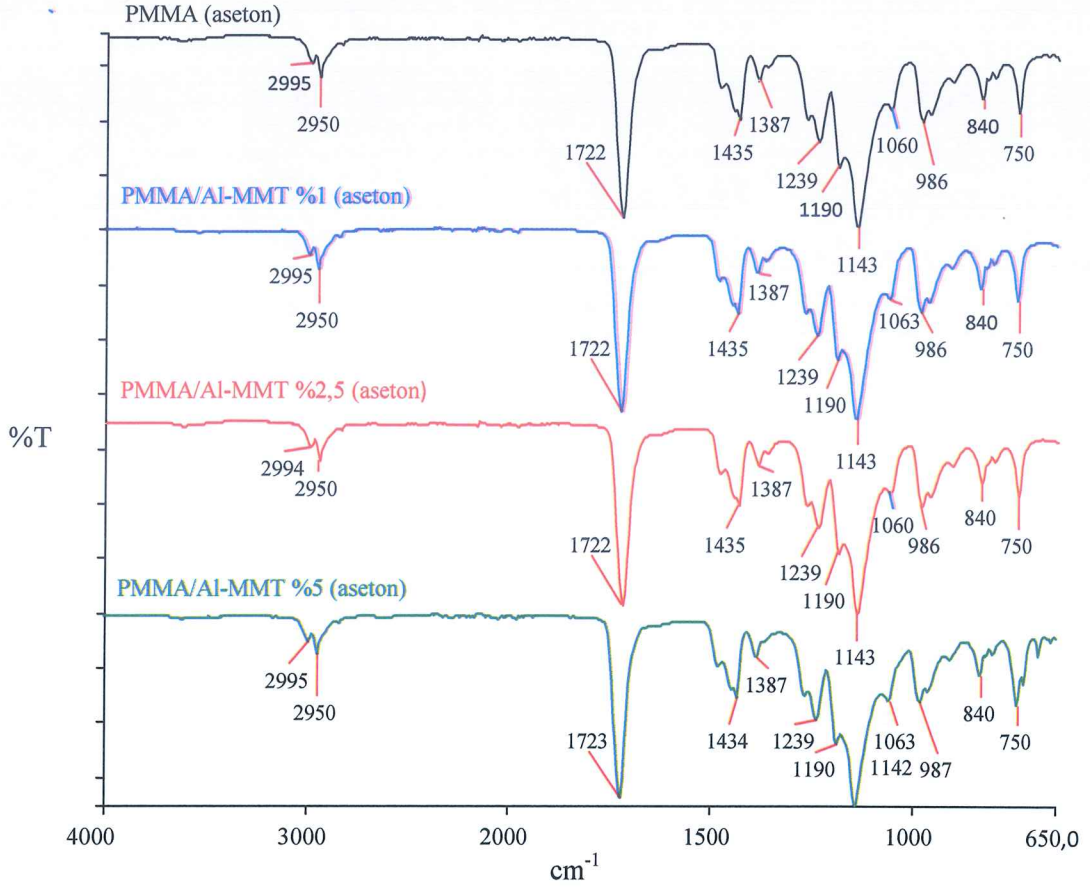
Şekil 3.12: Ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları



Şekil 3.13: Ekstruder ile sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları



Şekil 3.14: Farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/AI-MMT nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları

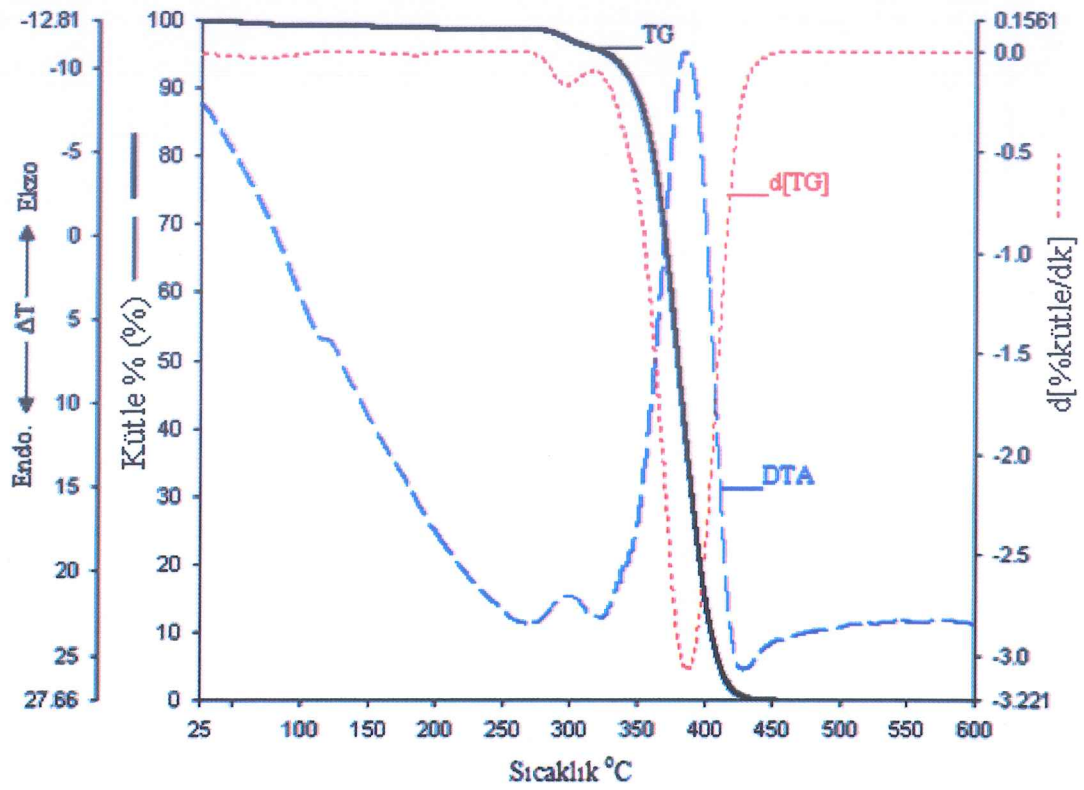


Şekil 3.15: Aseton kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait FTIR Spektrumları

3.2.3 Termal Gravimetrik (TG/DTA) Analizleri

PMMA, PMMA/MMT ve PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla termal gravimetrik analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda saf PMMA'ya ait TG ve d[TG] termogramları Şekil 3.16'da; ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT nanokompozitlerinin TG termogramları Şekil 3.17 ve d[TG] termogramları Şekil 3.18'de; aynı yöntemle sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin TG termogramları Şekil 3.19 ve d[TG] termogramları Şekil 3.20'de; farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemiyle hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin TG termogramları Şekil 3.21 ve d[TG] termogramları Şekil 3.22'de ve en uygun çözücü aseton seçilerek çözelti ortamında etkileştirme yöntemiyle farklı oranlarda hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin TG termogramları Şekil 3.23 ve d[TG] termogramları Şekil 3.24'de verilmiştir. Ayrıca bu eğrilerden elde edilen veriler

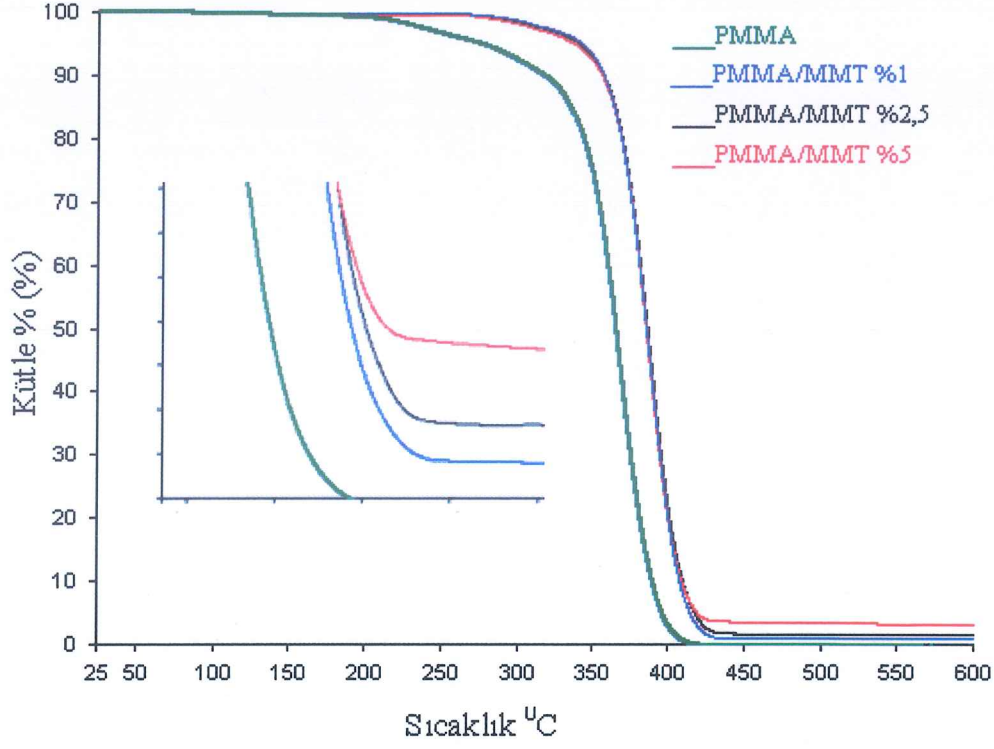
Tablo 3.3’de belirtilmiştir. Tabloda verilen T_x değerleri %x’lik kütle kaybının olduğu sıcaklık değerlerini ifade etmektedir.



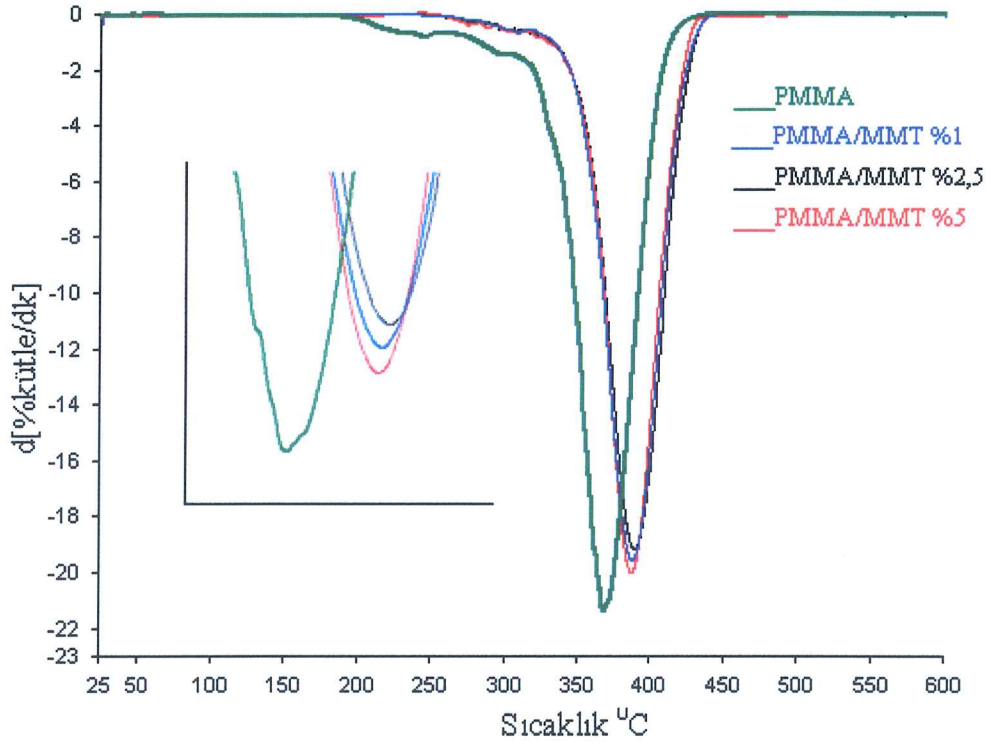
Şekil3.16: Saf PMMA’ya ait TG, d[TG] ve DTA termogramları

Tablo 3.3: PMMA, PMMA/MMT ve PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait termal kararlılık parametreleri

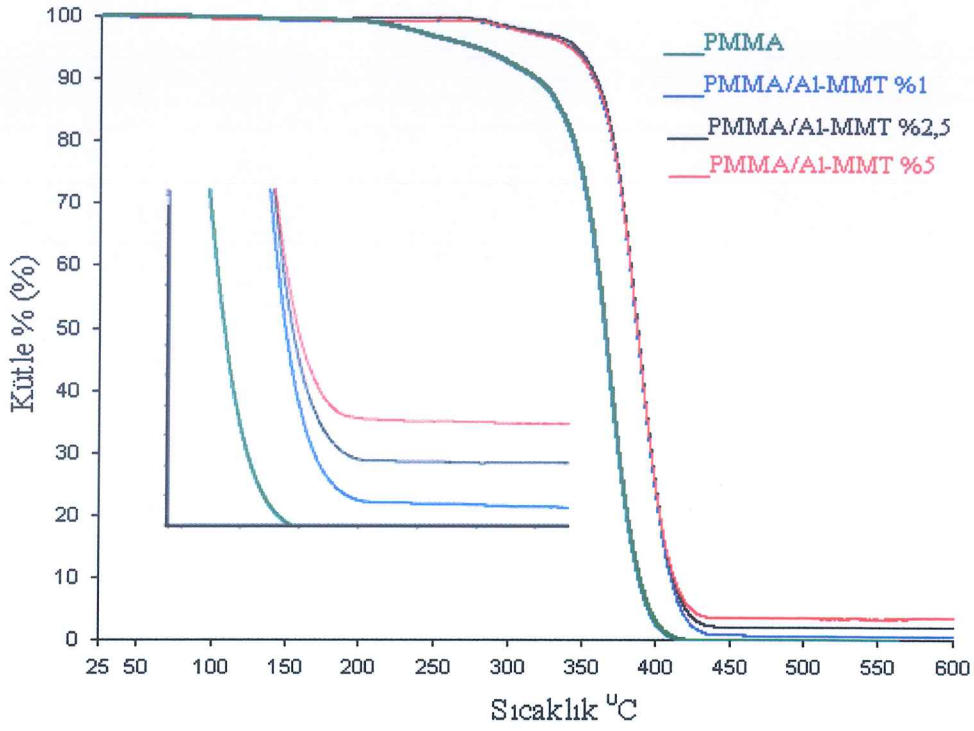
Örnekler	T ₅	T ₁₀	T ₅₀	T ₈₀	T _{max}	Rezidü (%)	T _g
PMMA (aseton)	288	329	382	398	385	0.157	101
PMMA/Al-MMT %1 (aseton)	293	347	385	401	390	0.252	107
PMMA/Al-MMT %2,5 (aseton)	207	341	386	403	390	3.346	102
PMMA/Al-MMT %5 (aseton)	167	299	385	401	390	3.311	84
PMMA/Al-MMT %2,5 (THF)	151	276	285	401	390	2.489	81
PMMA/Al-MMT %2,5 (kloroform)	155	276	383	400	388	1.471	83
PMMA/Al-MMT %2,5 (toluen)	156	281	384	400	387	1.314	82
PMMA	275	317	366	382	366	0	104
PMMA/Al-MMT %1	341	356	387	403	388	0.609	115
PMMA/Al-MMT %2,5	345	358	388	403	393	2.066	116
PMMA/Al-MMT %5	340	356	387	403	388	3.736	115
PMMA/MMT %1	342	357	385	400	388	0.813	112
PMMA/MMT %2,5	340	357	386	402	389	1.486	116
PMMA/MMT %5	337	355	385	400	386	3.117	115



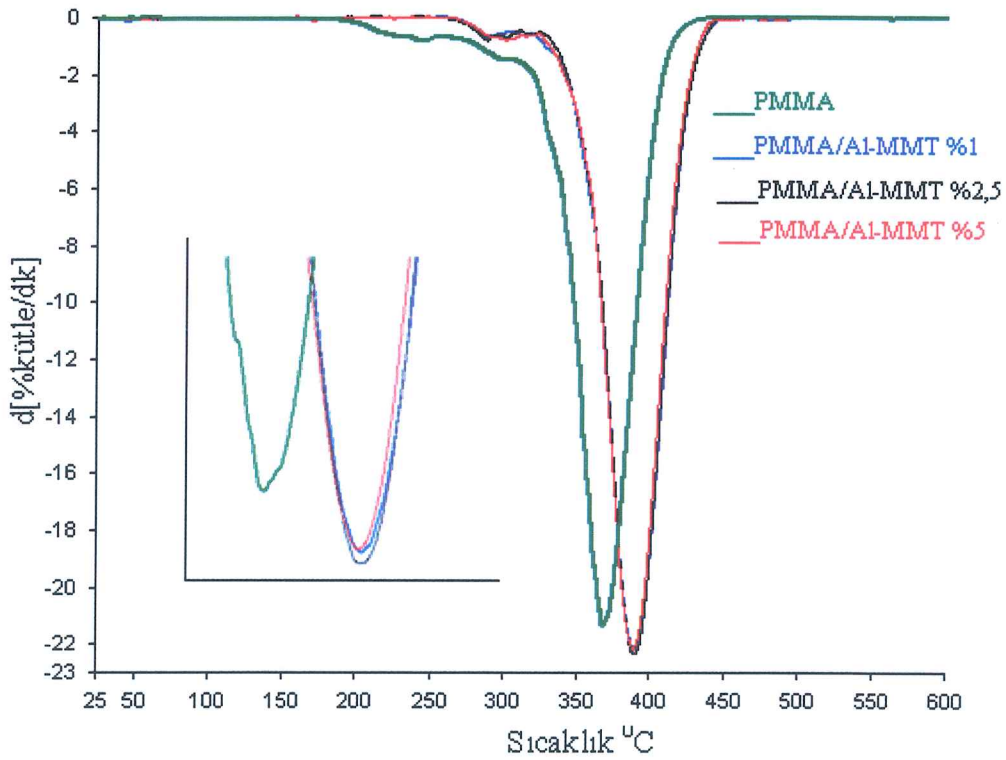
Şekil 3.17: Ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT nanokompozitlerine ait TG termogramları



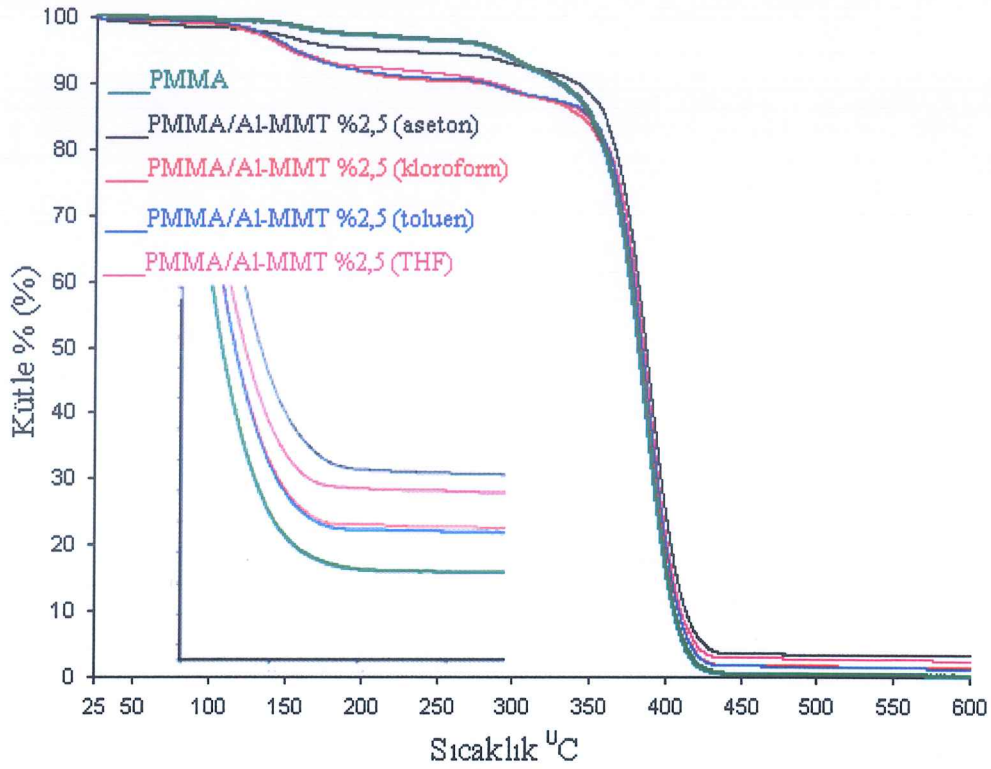
Şekil 3.18: Ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT nanokompozitlerine ait d[TG] termogramları



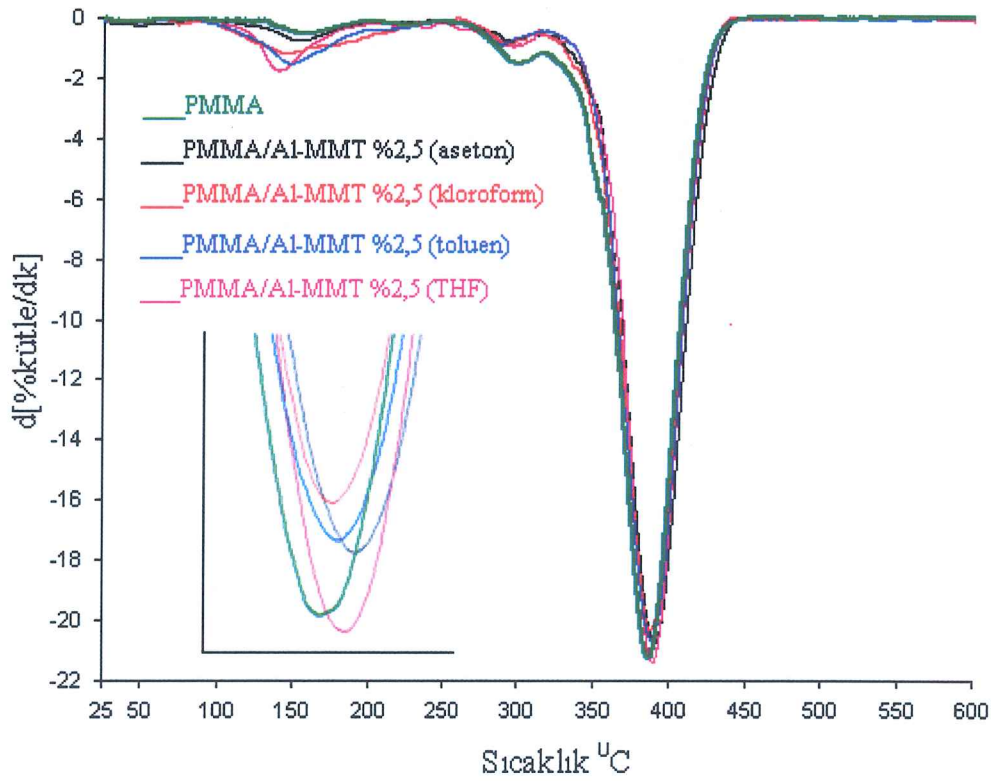
Şekil 3.19: Ekstruder ile sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait TG termogramları



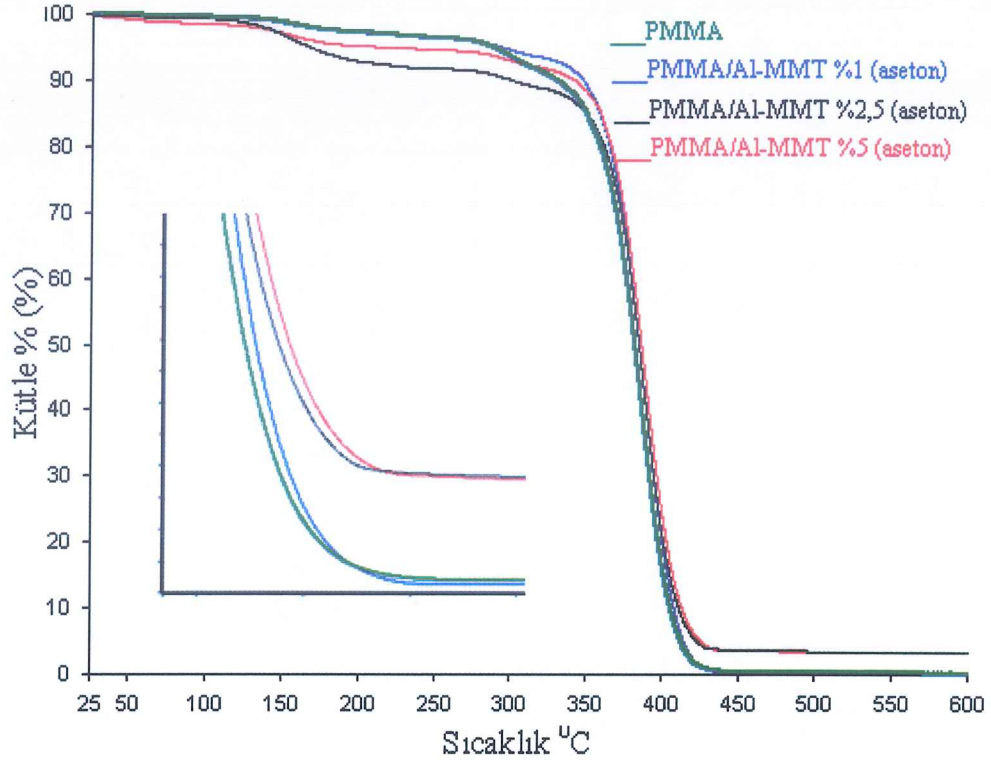
Şekil 3.20: Ekstruder ile sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait d[TG] termogramları



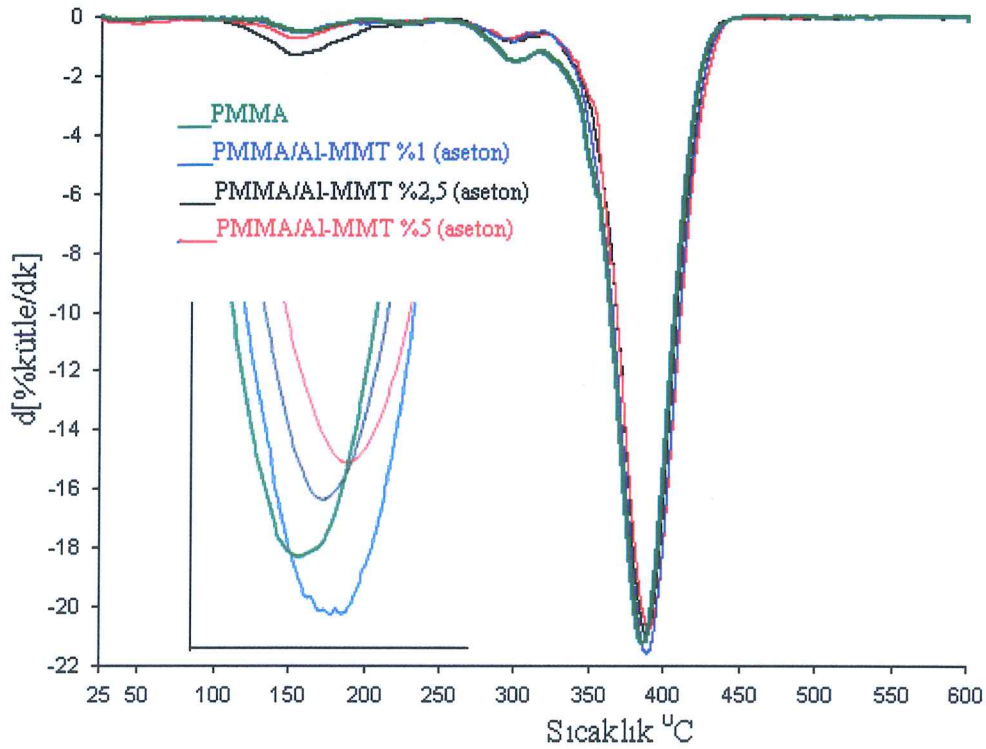
Şekil 3.21: Farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait TG termogramları



Şekil 3.22: Farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlere ait d[TG] termogramları



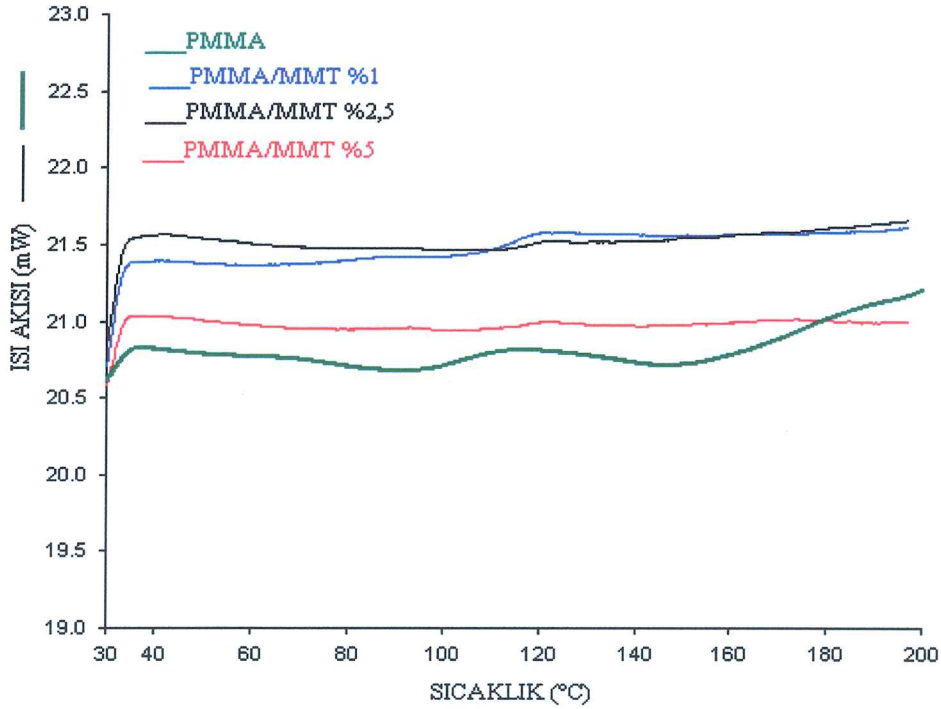
Şekil 3.23: Aseton kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait TG termogramları



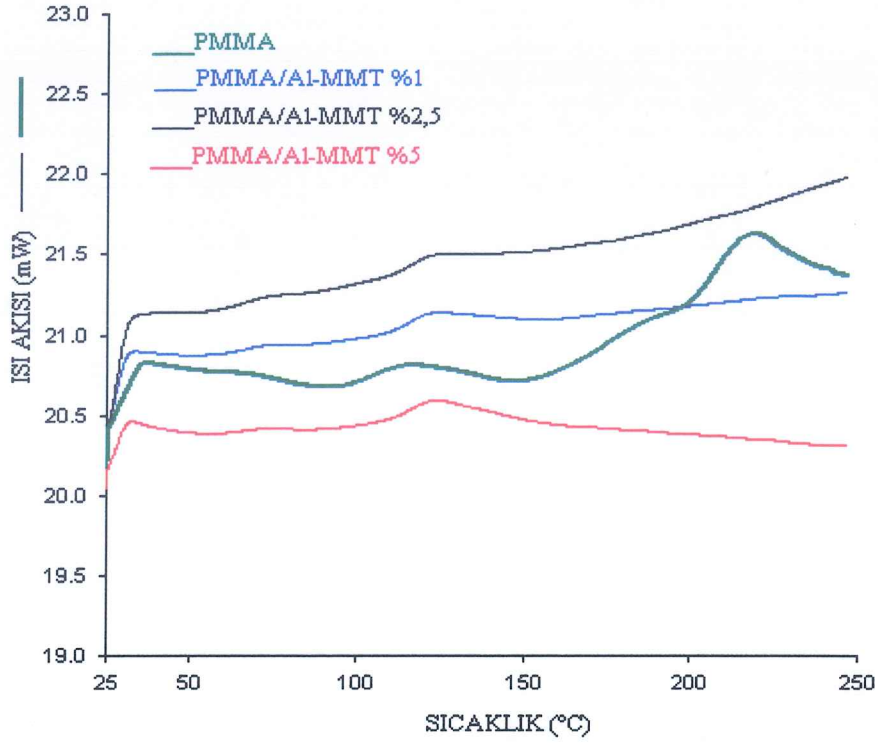
Şekil 3.24: Aseton kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait d[TG] termogramları

3.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

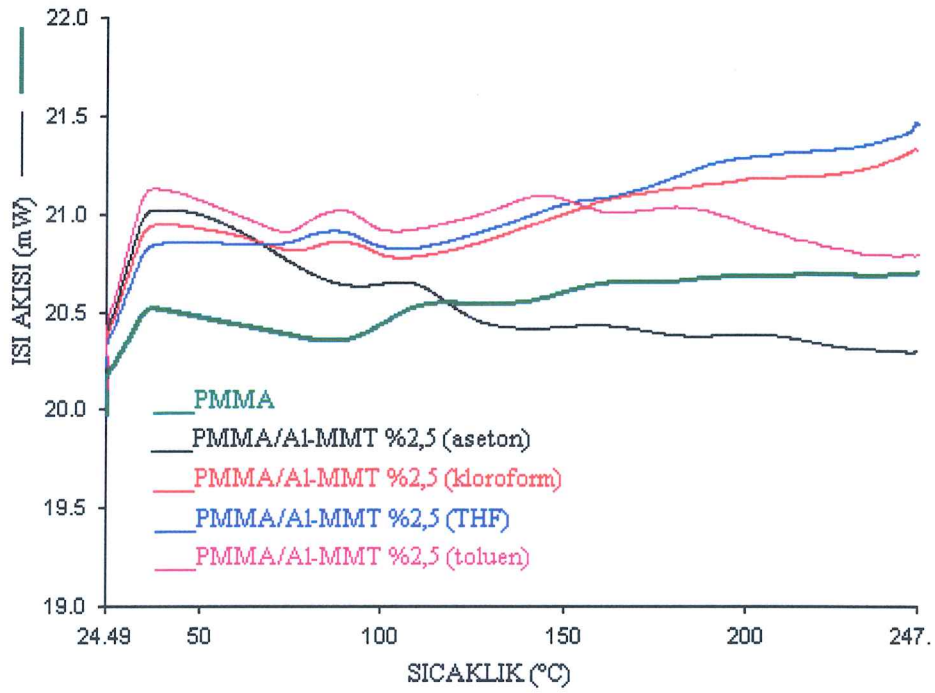
Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), büyük moleküler hareketin başladığı ve polimerlerin ilk yumuşamaya başladığı sıcaklık olarak tanımlanabilir. Tüm amorf polimerler yeteri kadar düşük sıcaklıklarda bazı özellikleri (sertlik, katılık, kırılgenlik vb.) yönünden camsı karakter sergilerler. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), DSC analizleri ile belirlenebildiği gibi farklı yöntemlerle de ölçülebilir [45]. PMMA, PMMA/MMT ve PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları, Tablo 3.3'de ve bu analizlere ait grafikler; ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT nanokompozitleri için Şekil 3.25; aynı yöntemle sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitleri için Şekil 3.26; farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemiyle hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitleri için Şekil 3.27 ve en uygun çözücü aseton seçilerek çözelti ortamında etkileştirme yöntemleriyle farklı oranlarda hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitleri için Şekil 3.28'de verilmiştir.



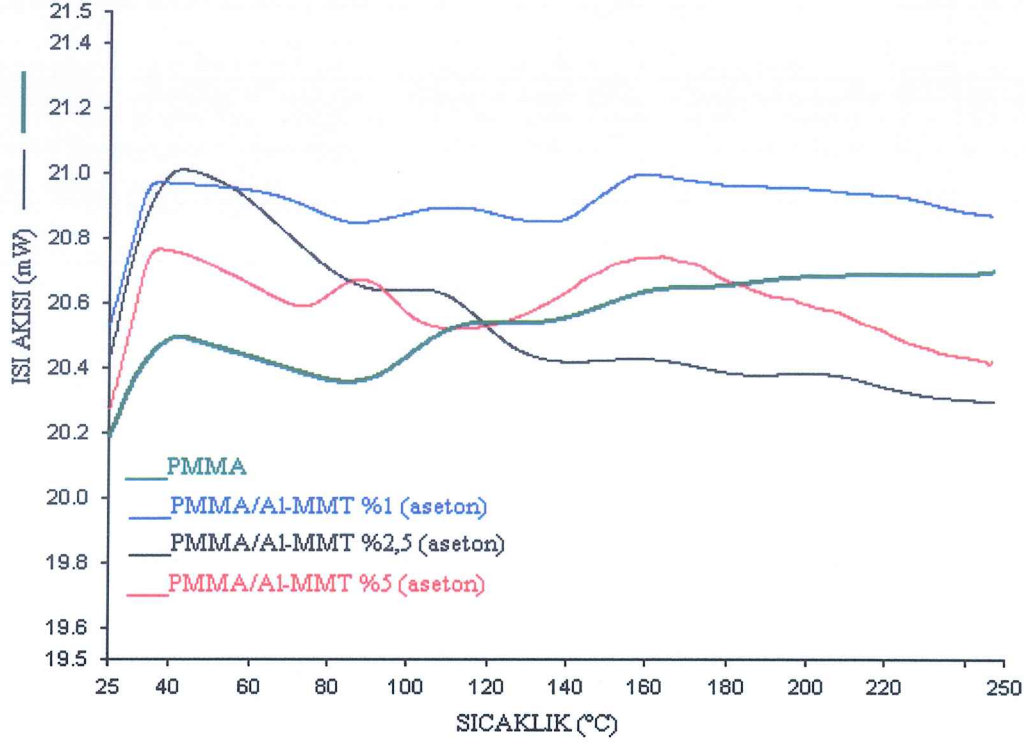
Şekil 3.25: Ekstruder ile sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait DSC termogramları



Şekil 3.26: Ekstruder ile sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait DSC termogramları



Şekil 3.27: Farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlere ait DSC termogramları



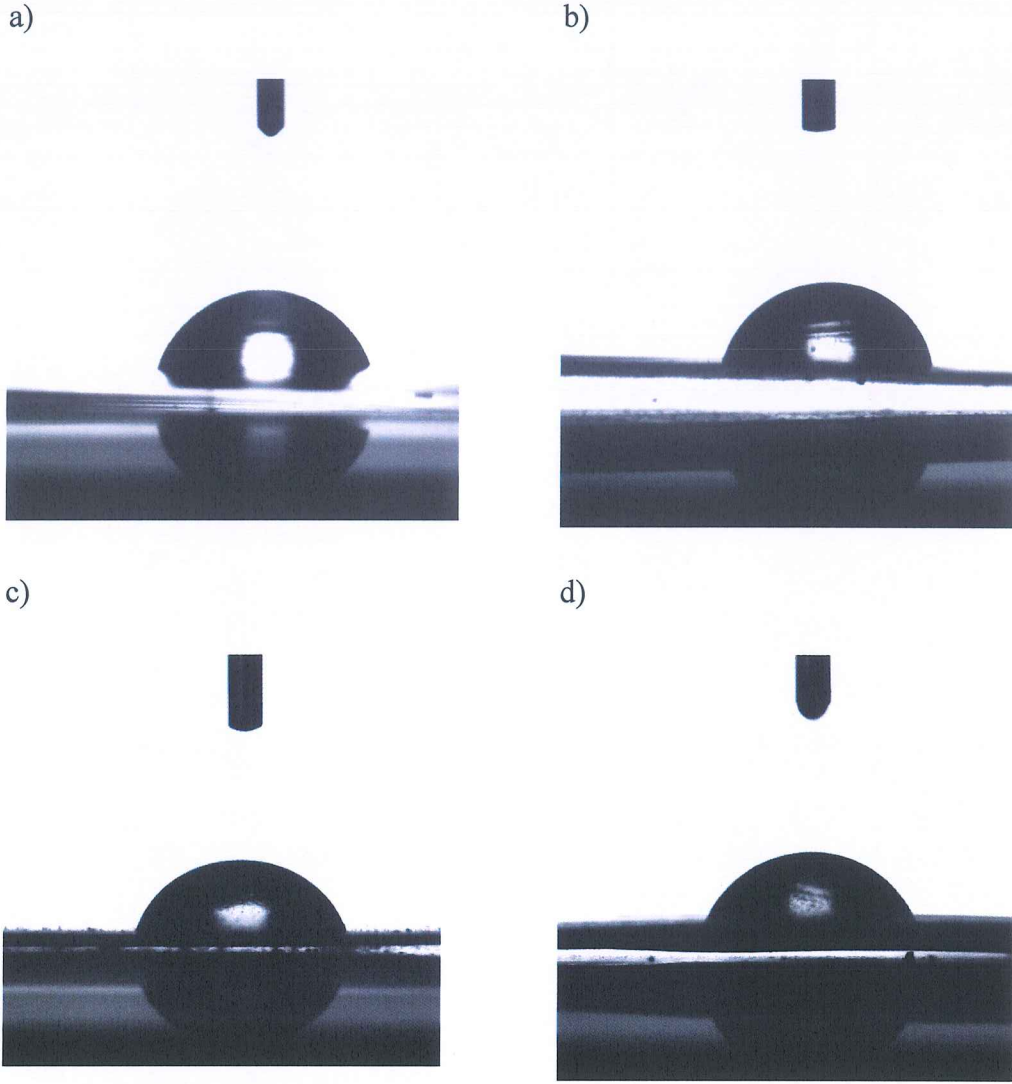
Şekil 3.28: Aseton kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait DSC termogramları

3.2.5 Optik Temas Açısı Analizleri

Ekstruder kullanılarak sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin optik temas açısı ölçümlerinin sonuçları, Tablo 3.4’de ve optik temas açısı fotoğrafları Şekil 3.29’da verilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak nanokompozitlerin hidrofilik-hidrofobik özellikleri incelenmiştir.

Tablo 3.4: PMMA ve PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait temas açısı ölçüm sonuçları

PMMA ve PMMA/Al-MMT nanokompozitleri	Optik Temas Açısı
PMMA	67.61 °
PMMA/Al-MMT %1	75.87 °
PMMA/Al-MMT %2,5	70.72 °
PMMA/Al-MMT %5	63.93 °

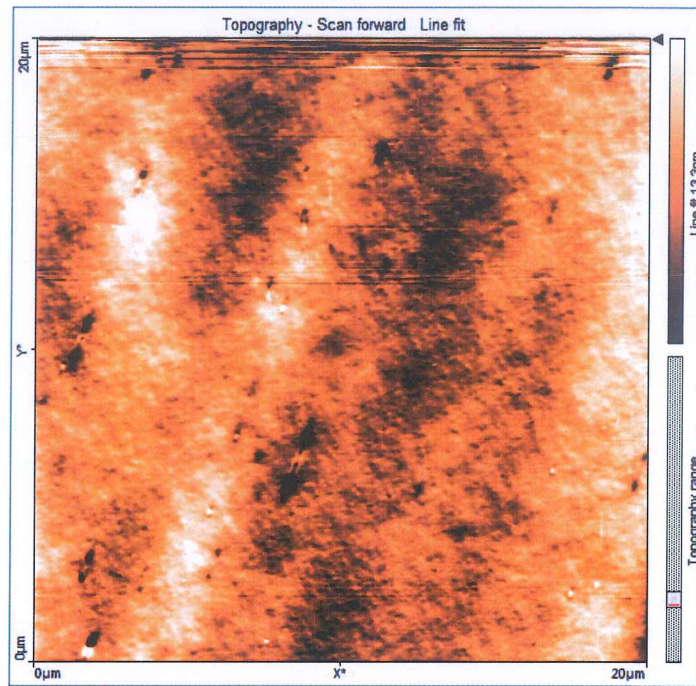


Şekil 3.29: a)PMMA b)PMMA/Al-MMT %1 c)PMMA/Al-MMT %2,5 d)PMMA/Al-MMT %5 nanokompozitlerine ait optik temas açısı fotoğrafları

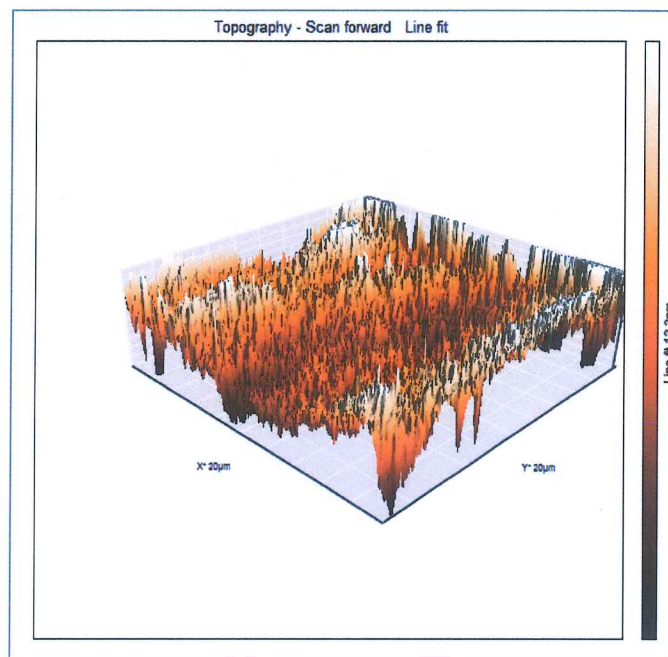
3.2.6 AFM Görüntüleri

Ekstruder kullanılarak sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüleri Şekil 3.30'da verilmiştir.

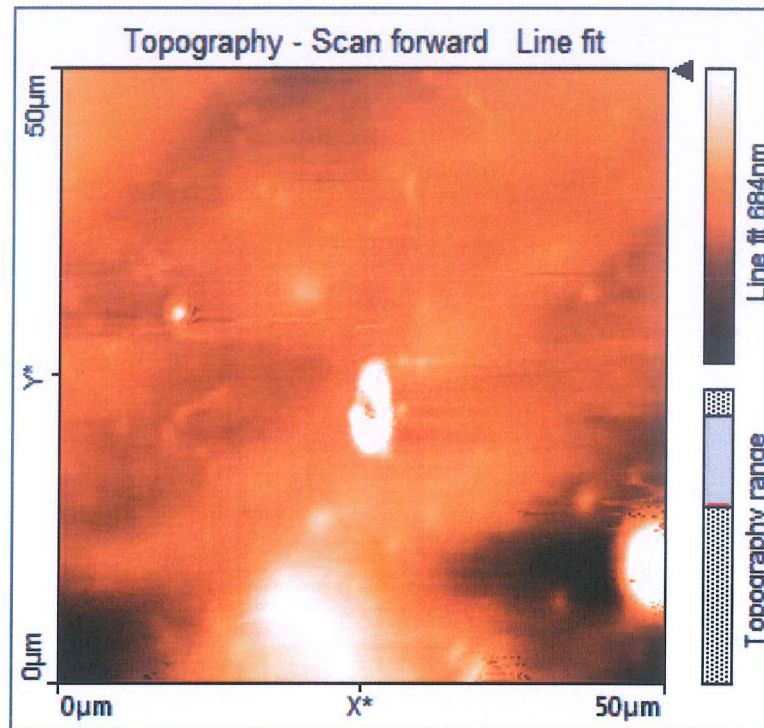
a)



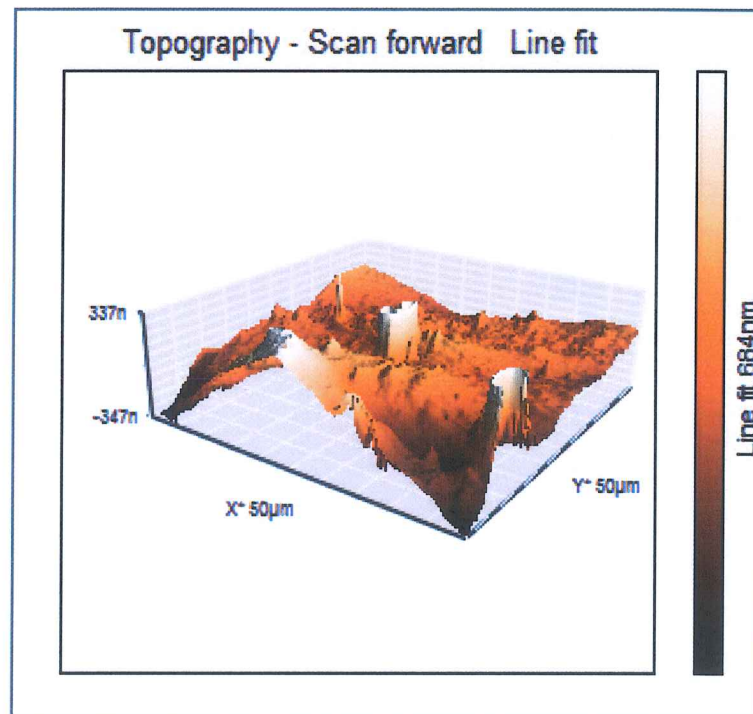
b)



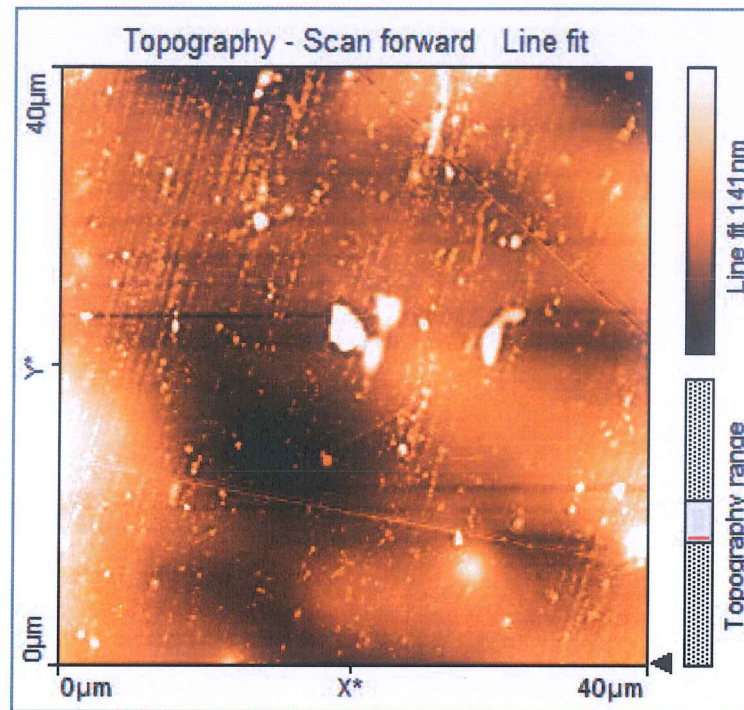
c)



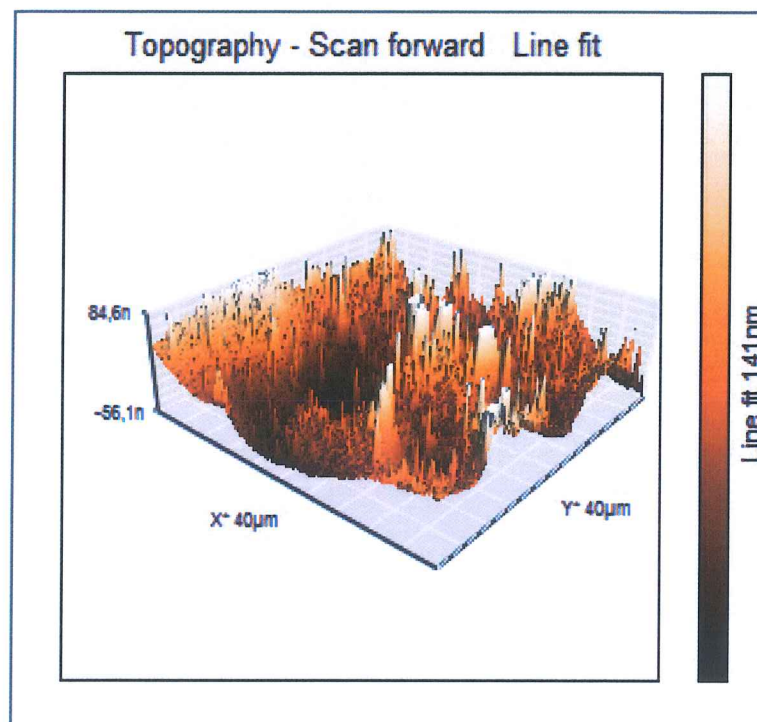
d)



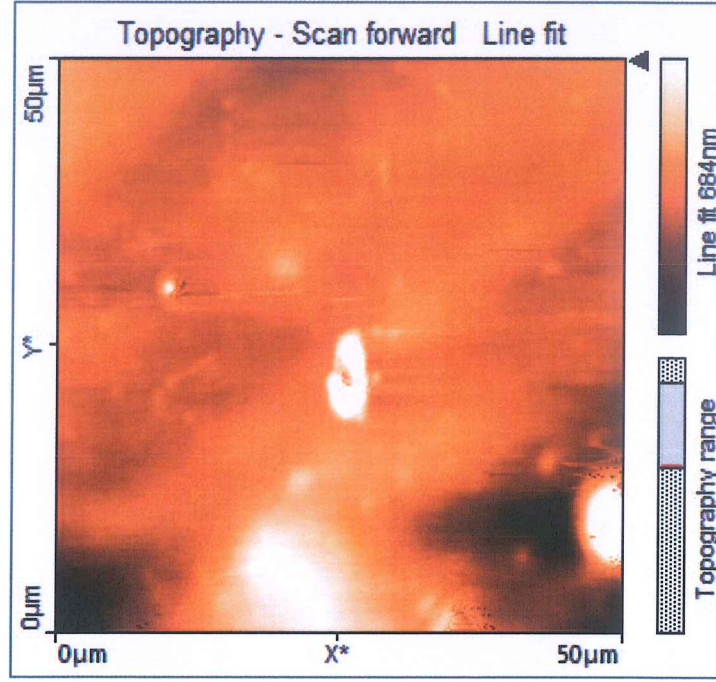
e)



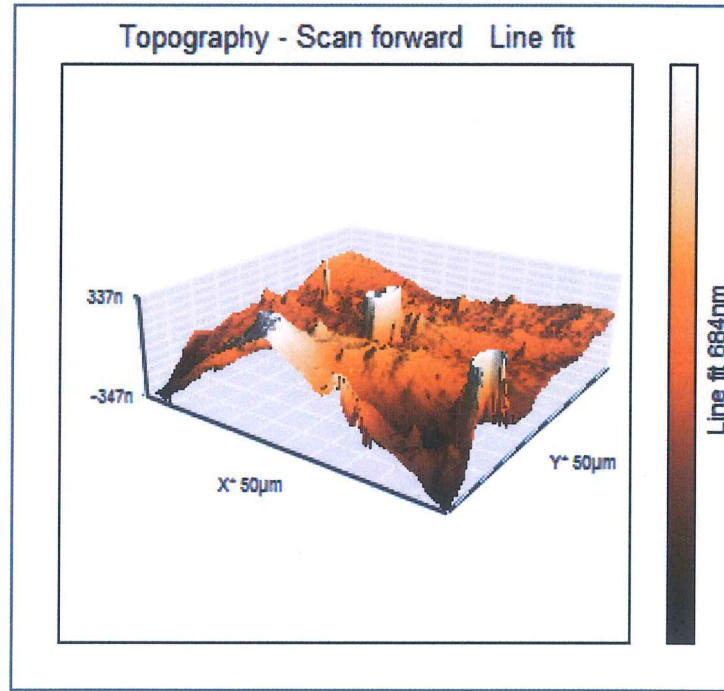
f)



g)



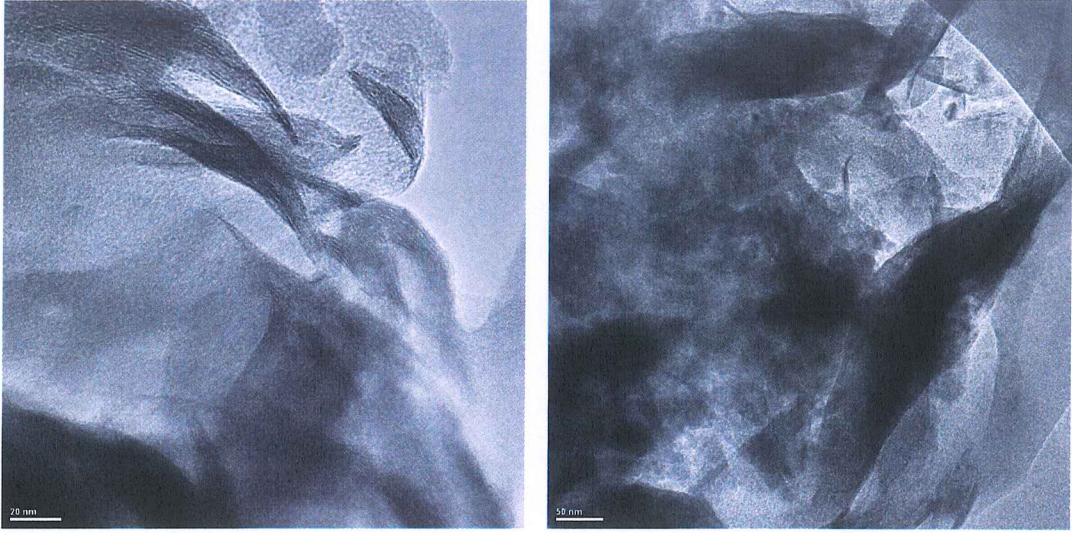
h)



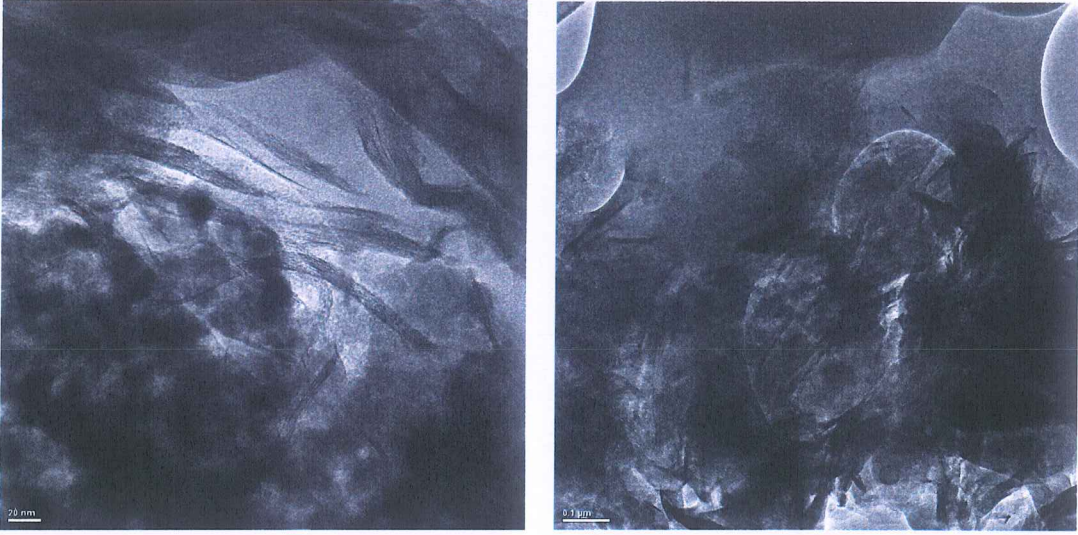
Şekil 3.30: a-b)PMMA c-d)PMMA/Al-MMT %1 e-f)PMMA/Al-MMT %2,5 g-h)PMMA/Al-MMT %5 nanokompozitlerine ait AFM görüntüleri

3.2.7 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri

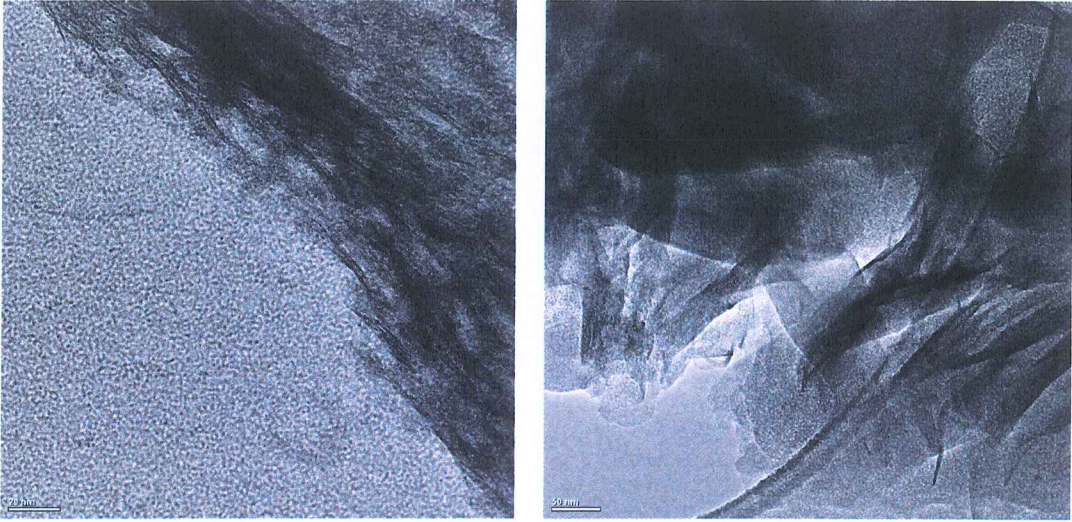
Ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT %2,5 nanokompoziti için TEM fotoğrafları Şekil 3.31'de; aynı yöntemle sentezlenen PMMA/Al-MMT %2,5 nanokompoziti için TEM fotoğrafları Şekil 3.32'de; aseton kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemiyle hazırlanan PMMA/Al-MMT %2,5 nanokompozitleri için TEM fotoğrafları Şekil 3.33'de ve farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemiyle hazırlanan PMMA/Al-MMT %2,5 nanokompozitleri için TEM fotoğrafları Şekil 3.34'de verilmiştir.



Şekil 3.31: Ekstruder ile sentezlenen PMMA/MMT %2,5 nanokompozitine ait TEM görüntüleri

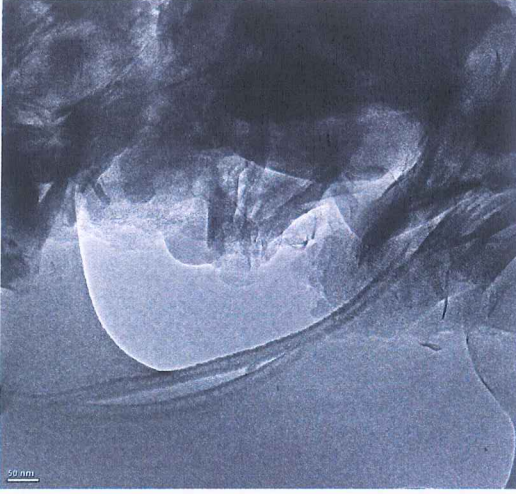


Şekil 3.32: Ekstruder ile sentezlenen PMMA/Al-MMT %2,5 nanokompozitine ait TEM görüntüleri

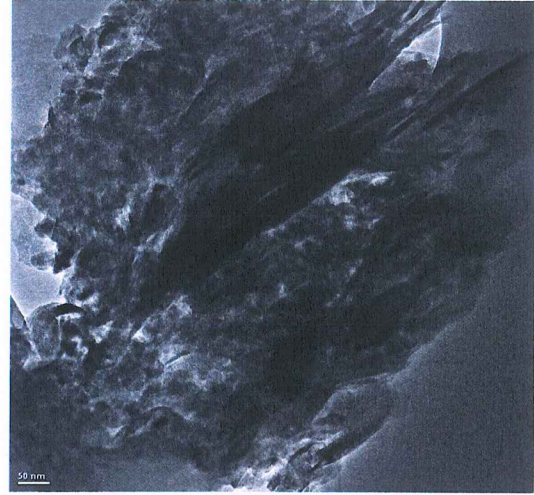
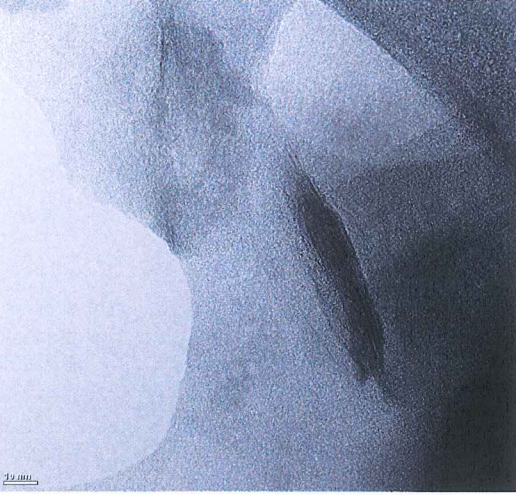


Şekil 3.33: Aseton kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/Al-MMT %2,5 nanokompozitine ait TEM görüntüleri

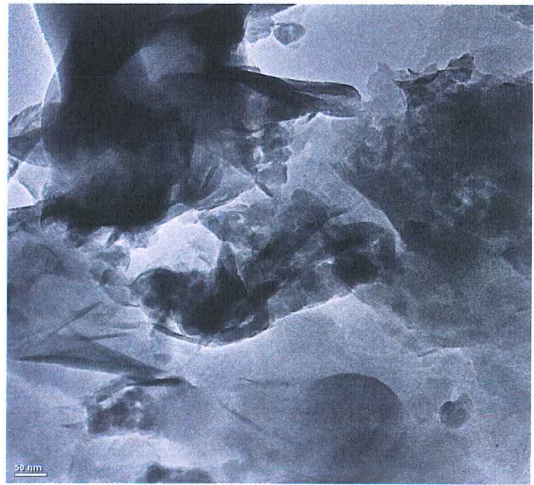
a)



b)



c)



Şekil 3.34: Farklı çözücüler kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan a)PMMA/Al-MMT %2,5 (kloroform) b)PMMA/Al-MMT %2,5 (toluen) c)PMMA/Al-MMT %2,5 (THF) nanokompozitlerine ait TEM görüntüleri

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Montmorillonit ve Al-montmorillonit killerinin dolgu maddesi, PMMA polimerinin matrisi olarak kullanılmasıyla hazırlanan nanokompozitlerin karakterizasyonuna ait sonuçlar bu bölümde tartışılmaktadır.

4.1 Killer

4.1.1 XRD Analizleri

Şekil 3.1 saf montmorillonite ait XRD desenini; Tablo 3.1 ise bu desenden elde edilen verileri göstermektedir. Şekil ve tablodan elde edilen verilere göre montmorillonitin karakteristik piklerinin $2\theta=8,89^{\circ}$; $20,87^{\circ}$, $26,66^{\circ}$ ve $26,82^{\circ}$ olduğu yüksek intensity değerlerinden belirlenmiştir. Montmorillonitin Van der Waals bağlarıyla bir arada tutulan tabakalar arası uzaklıklarının sırasıyla $d=16,0875 \text{ \AA}$ ve $d=3,3411 \text{ \AA}$ olduğu Bragg eşitliğinden hesaplanmıştır [46].

Şekil 3.2'deki XRD deseni ve Tablo 3.2'den ilk yansımanın gerçekleştiği $2\theta=5,54^{\circ}$ baz alınarak Al-montmorillonit için tabakalar arası uzaklık Bragg Kanunu ile hesaplanarak $d=15,95 \text{ \AA}$ bulunmuştur.

4.1.2 FTIR-ATR Spektrumları

Şekil 3.3, montmorillonitin FTIR spektrumunu göstermektedir ve Şekil 3.4'teki Al-montmorillonitin FTIR-ATR spektrumuna benzer pikler vermektedir. 3622 ve 3400 cm^{-1} 'de çıkan pikler hidroksilden kaynaklanan $-\text{OH}$ gruplarının gerilmelerine, 1631 cm^{-1} 'de ki pik $-\text{OH}$ gruplarının eğilmelerine, 1020 cm^{-1} 'de çıkan pik Si-O gerilmelerine, 798 ve 686 cm^{-1} 'deki pikler ise sırasıyla Al-Mg-OH ve $-\text{OH}$ gruplarının eğilmelerine atfedilmektedir [47,48,49].

Al-montmorillonitte killerin su adsorpsiyonunun karakteristik bir piki olan 3634 cm^{-1} 'de güçlü bir azalma görülmektedir. Bu alüminyum ve magnezyuma $[\text{Al}(\text{Mg})\text{OH}$ ve $\text{Al}(\text{Al})\text{OH}]$ ait hidroksil bağlarının gerilmesiyle ve uzak su moleküllerinden kaynaklanan 3455 cm^{-1} 'de bulunan büyük sinyal ile açıklanmaktadır. 1634 cm^{-1} 'de su molekülünün O-H eğilme piki gözlenmektedir. Yoğun Si-O absorpsiyonları ve OH eğilme bandlarının bulunduğu 1200 cm^{-1} altındaki bölgede OH gerilme bölgesi bulunmaktadır [50]. 920 cm^{-1} 'de gözlenen düşük yoğunluklu pik, $\text{Fe}(\text{III})\text{AlOH}$ 'in OH eğilme durumunu işaret etmektedir [51]. Bu çalışmada kullanılan montmorillonit ve Al-montmorillonit literatürle uyumlu FTIR spektrumları sergilemektedir.

4.1.3 Termal Gravimetrik (TG/DTA) Analizleri

Şekil 3.5, montmorillonitin TG/d[TG] termogramlarını göstermektedir. Yüksek termal kararlılığa sahip olan montmorillonitin $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den önce yapı suyunu kaybettiği görülmektedir. Termogram incelendiğinde montmorillonit kilinin iki basamakta bozunduğu ve bu bozunma sonrasında toplam kütle kaybının % 8,43 olduğu görülmektedir. Şekil 3.6 ise Al-montmorillonit sütunlu kilinin bozunma mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiğini ve toplam kütle kaybının % 14,48 olduğunu göstermiştir. Ayrıca Al-montmorillonit için maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık $86,84^{\circ}\text{C}$ bulunmuştur.

4.1.4 Optik Temas Açısı Ölçümleri

Şekil 3.7'de montmorillonit ve Al-montmorillonite ait temas açısı fotoğrafları verilmiştir. Montmorillonitin temas açısı $18,70^{\circ}$ ve Al-montmorillonitin temas açısı $32,53^{\circ}$ olarak ölçülmüştür Al-montmorillonitin temas açısı, montmorillonitten daha yüksektir. Bu durum sütunlu kilin daha hidrofobik olduğunu göstermektedir. Çünkü sütunlu killer zeolitlere, silika jellere ve aktif alüminaya göre daha hidrofobik özellik gösterirler [24].

4.2 Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Sentezi

4.2.1 XRD Analizleri

Silikat dispersiyonun derecesinin ölçülmesi ve dağılımının belirlenmesi XRD ölçümleriyle mümkün olmaktadır. Genellikle $2\Theta=3-9^\circ$ aralığında polimer/silikat tabakalarının değişmesi ile sistemler izlenmektedir [52]. Nanokompozitlerin karakterizasyonunda, XRD desenlerinden, kilin 001 düzlemleri arasındaki uzaklığa ait pikin durumu incelenerek polimer ile dolgu maddesi etkileşimi ve nanokompozit morfolojisi hakkında yorum yapılabilmektedir.

Şekil 3.8 ve 3.9 ekstruder ile sentezlenmiş PMMA/MMT ve PMMA/Al-montmorillonit nanokompozitlerinin farklı dolgu maddesi bileşimlerindeki XRD desenini göstermektedir. Şekiller incelendiğinde Al-montmorillonit sütunlu kilinin herhangi bir karakteristik pikine desende rastlanmadığı için PMMA matriksi içinde homojen dağıldığı anlaşılmaktadır. Kil miktarının artmasına karşın dispersiyonda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.

Şekil 3.10 farklı çözücüler içinde, çözelti ortamında etkileştirme yöntemi kullanılarak hazırlanan PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait XRD desenlerini göstermektedir. Kullanılan bütün çözücülerde Al-montmorillonitin dağıldığı görülmektedir. Polimer içerisinde nanoparçacıkları dağıtmak için kullanılan her bir yöntemin dezavantaj ve sınırlılıkları bulunmaktadır. Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi için en önemli dezavantaj uygun çözücünün bulunmamasıdır. Çünkü interkalasyon/dispersiyon sadece belirli polimer-çözücü çiftleri arasında meydana gelmektedir [53]. Bu nedenle, bu yöntemde çözücü, polimer nanokompozitlerin özelliklerini belirlemede önemli rol oynamaktadır. Polimer ve dolgu maddelerinin dağıldığı çözücü aynı ya da farklı olabilir. Her bir polimerde kil parçacıklarının tamamen dağılımı bu nedenle araştırılması gereken bir konudur [54]. Bu nedenle bu çalışmada çözücü seçimi, PMMA'nın ve çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Çalışmada kullanılan polimer ve çözücülerin çözünürlük parametreleri; $\delta_{\text{aseton}}: 20,3(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$, $\delta_{\text{THF}}: 9,52(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$, $\delta_{\text{kloroform}}: 9,36(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$, $\delta_{\text{toluen}}: 8,91(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$, $\delta_{\text{PMMA}}: 18(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ 'dir. Polimer

ve çözücünün çözünürlük parametresinin birbirlerine çok yakın olması o polimer için o çözücünün uygun olduğunu gösterir. XRD desenlerinde, PMMA nanokompozitleri için çözücü farkının anlamlı bir farklılık oluşturmadığını görülmektedir. Yapılan diğer analizlerin değerlendirilmesi ile çözücü sistemi aseton olarak seçilmiştir.

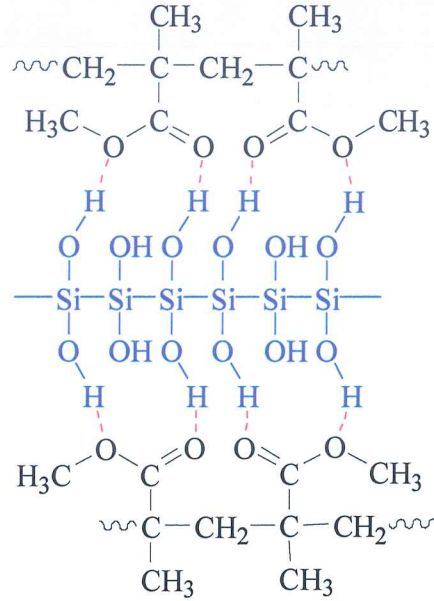
Şekil 3.11, aseton içinde hazırlanmış PMMA/Al-montmorillonit nanokompozitlerine ait XRD desenini göstermektedir. Nanokompozit hazırlama yöntemiyle ve artan kil miktarı ile silikat dispersiyonunu etkilenmediği ve kilin polimer matriks içinde homojen bir şekilde dağıldığı bulunmuştur.

4.2.2 FTIR-ATR Analizleri

FTIR-ATR spektrumlarından PMMA'nın 2994 cm^{-1} 'de alifatik C-H asimetric gerilme pikine, 2950 cm^{-1} 'de C-H ve $(\text{C})\text{CH}_3$ simetric gerilme piklerine, 1722 cm^{-1} 'de $>\text{C}=\text{O}$ pikine, 1435 cm^{-1} 'de CH_3 ,- CH_2 , $\text{O}-\text{CH}_2$ - eğilme piklerine, 1239 cm^{-1} 'de $\text{C}(\text{C}=\text{O})-\text{O}$ fonksiyonel grubuna ait banda ve 1142 cm^{-1} 'de C-O pikine sahip olduğu görülmektedir. Nanokompozit oluşumunda dolgu maddesi ile polimer etkileşir. Etkileşimin özellikle karbonil ve alifatik C-H ve $(\text{C})\text{CH}_3$ grupları üzerinden olduğu düşünüldüğünden nanokompozitlere ait FTIR spektrumları yorumlanırken bu grupların pikleri göz önünde bulundurulmuştur.

PMMA/montmorillonit ve PMMA/Al-montmorillonit nanokompozitleri için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 3.12, 3.13 ve 3.14'de gösterilmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde, PMMA nanokompozitlerinde C=O ve C-O piklerinin daha düşük dalga boyuna kaydığı, kil yüzdesindeki artış ile C=O pikindeki kaymanın azaldığı, C-O pikindeki kaymanın arttığı görülmektedir. PMMA ile MMT ve Al-MMT kili arasındaki olası etkileşimler Şekil 3.35'te gösterilmiştir. PMMA'nın FTIR spektrumunda görülen C-H eğilme titreşimlerine ait 1033 cm^{-1} 'deki pikin nanokompozitlerde bulunmadığı gözlenmektedir. Şekillerden faydalanılarak THF ve aseton ortamları karşılaştırıldığında, aseton ortamındaki nanokompozitler için C-O pikinde, THF ortamı için ise C=O ve C-O piklerinde daha çok kaymanın meydana geldiği görülmektedir.

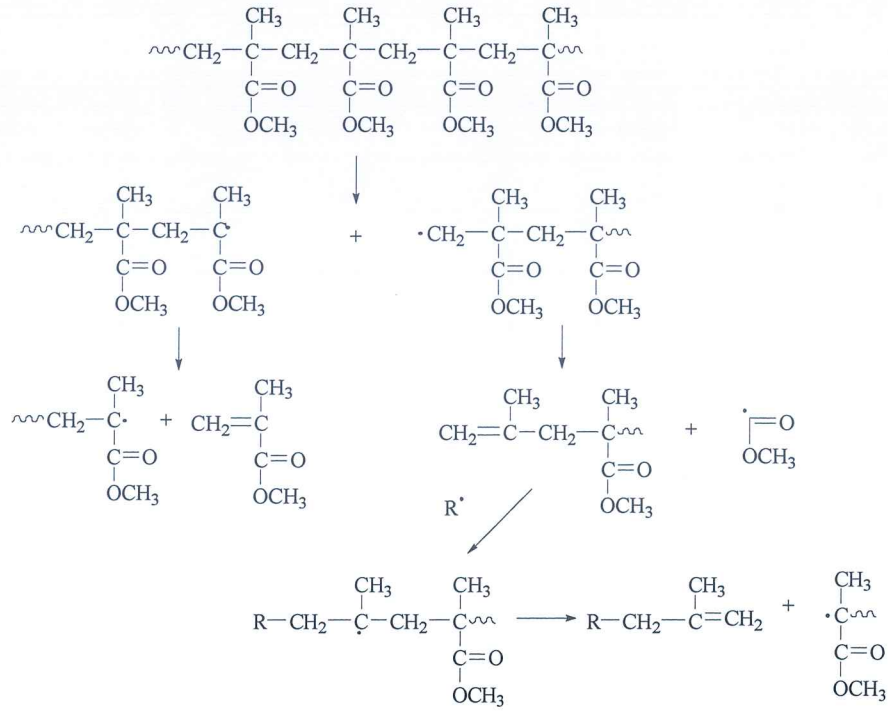
Şekil 3.15 ise, farklı miktarlarda Al-montmorillonitin PMMA matrisine eklenmesiyle sentezlenen nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumları, PMMA ve Al-montmorillonit arasında önemli etkileşimlerin meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 3.35: PMMA ile MMT ve Al-MMT kili arasındaki olası etkileşimler

4.2.3 Termal Gravimetrik (TG/DTA) Analizleri

Son yıllarda PMMA'nın termal bozunma mekanizması tümüyle araştırılmaktadır. Saf PMMA'nın bozunması üç basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamak $155\text{ }^\circ\text{C}$ ve $220\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında zayıf zincirler tarafından gerçekleştirilmektedir. İkinci basamak $230\text{ }^\circ\text{C}$ ve $300\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında düzensiz zincir sonlanmaları tarafından gerçekleştirilmektedir. Son basamak ise $330\text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde tekrarlanan birimlerdeki C-C bağlarının rastgele zincir ayrılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Daha sonra bir radikal oluşur. PMMA'nın bozunmasına ait termogram Şekil 3.16'da ve termal bozunma mekanizması Şekil 3.36'da verilmektedir.



Şekil 3.36: PMMA'nın degradasyonuna ait bozunma mekanizması

Şekil 3.16-3.24 saf PMMA ve farklı çözücüler yada farklı MMT ve Al-MMT dolgu maddeleri ilavesiyle hazırlanan PMMA/MMT ve PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin azot atmosferinde yapılan analizlere ait termogramlarını; Tablo 3.3, belirli sıcaklıklarda (T_5 , T_{10} , T_{50} ve T_{80}) kütlece %5, 10, 50 ve 80 değerlerindeki kütle kayıplarını göstermektedir. Genel olarak, nanokompozitlere ilave edilen dolgu maddesi oranının artmasıyla T_5 , T_{10} , T_{50} ve T_{80} değerlerinin arttığı görülmektedir. Sonuçlarımıza benzer olarak, birçok çalışma kil partiküllerinin nano boyutta birleşimi ile (örneğin, polimer matriksinin polistiren [55], polimetilmetakrilat [56,57] ve polipropilen[58] olduğu durumlarda) polimer/MMT nanokompozitlerinin termal kararlılığının iyileştirildiğini ifade etmektedir. Al-MMT'in varlığı yapı oluşumunu arttırmaktadır ve nanokompozitler ile uçucu bozunma ürünlerinin difüzyonunu engellemektedir [59]. Ek olarak, Tablo 3.3'de verilen sonuçlar $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de saf PMMA'nın rezidü miktarının %0 olduğunu ve Al-MMT bileşiminin artmasıyla nanokompozitlerin rezidü miktarının arttığını göstermektedir. Rezidü kütle artışı Al-MMT bileşimiyle orantılıdır. T_{max} , termal bozunmanın eğilme noktasını belirten bir sıcaklık değeridir. Bu değerler hazırlama metodu, çözücü ve Al-MMT bileşimi ile artmaktadır. En yüksek artış, eritme yöntemi ile sentezlenen ve kütlece %2,5 dolgu maddesi içeren PMMA/Al-MMT nanokompozitine aittir. Bu PMMA'nın ilk bozunma basamağını etkili bir şekilde geciktirmektedir. Tablo 3.3'de verilen çözücüler

karşılaştırıldığında, PMMA/Al-MMT nanokompozitlerinin termal kararlılık değerlerinin genellikle aseton ile en iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur. Bu ortamda daha yüksek termal kararlılık değerlerinde artışın olması Al-MMT'in PMMA'nın yapısında tekrarlanan birimde C-C bağlarının rastgele zincir parçalanmalarını az da olsa zorlaştırdığını göstermektedir. PMMA ve PMMA nanokompozitleri için diferansiyel termogravimetrik (DTG) kütle kaybı hızı, saf PMMA ve PMMA nanokompozitlerinin aksine yüksek sıcaklıklarda ilave banketler göstermektedir.

4.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

Şekil 3.25-3.28, PMMA/MMT ve PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait DSC eğrilerini; Tablo 3.3'de verilen değerler ise PMMA matrisi içerisine MMT ve Al-MMT ilave edilmesiyle saf PMMA'nın termal özelliklerinin arttığını göstermektedir. Nanokompozitlere ait camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) genellikle saf PMMA'dan daha yüksektir. Çözücü olarak aseton kullanılarak çözelti etkileştirme yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı değerleri saf PMMA filminden daha yüksektir fakat bu değer kil miktarının artması ile azalır. Bu durum, kil miktarı arttığı zaman polimer matrisi içerisinde kilin daha zor dağılmasıyla açıklanabilir. Diğer çözücüler kullanılarak çözelti etkileştirme yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı değerleri saf PMMA'dan daha düşüktür. Eritme yöntemi ile elde edilen nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları kil ilave edilmesiyle yaklaşık 11-12 °C artmaktadır. Nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları birbirleri ile karşılaştırıldığında, kütlece %2,5 dolgu maddesi içeren PMMA/Al-MMT nanokompozitinin en yüksek termal kararlılığa sahip olduğu görülmektedir.

4.2.5 Optik Temas Açısı Analizleri

Temas açısı ölçümleri malzemelerin hidrofilik karakterleri hakkında bilgi verdiği için polimer/kil nanokompozitleri için oldukça önemlidir. Şekil 3.29 ve Tablo 3.4 ekstruder ile sentezlenen PMMA ve PMMA/Al-MMT nanokompozit filmlerinin sıvı olarak su kullanılarak yapılan optik temas açısı ölçümlerini göstermektedir.

PMMA aslında hidrofobik polimerdir ve saf polimerin temas açısı $67,61^\circ$ olarak ölçülmüştür. Polimer matrisi içerisinde Al-MMT ilavesinin artan miktarlarında temas açısı saf polimere göre azalarak hidrofilik özellik kazanmaktadır. Bu durum killerin hidrofilik malzemeler olmasıyla açıklanabilir. Bu duruma literatürde rastlanmaktadır [60].

4.2.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizleri

PMMA ve PMMA/Al-MMT nanokompozitlerine ait AFM görüntüleri Şekil 3.30'de verilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü, saf polimerin AFM görüntüsünde daha az iken nanokompozitlerde dolgu maddesi oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır. %2,5 dolgu maddesi ilavesiyle sentezlenen PMMA/Al-MMT nanokompozitinin pürüzlülüğü diğer nanokompozitlere oranla daha azdır. Bu durum diğer analizlerin sonuçlarına paralel olarak polimer matrisi içerisinde %2,5 oranda Al-MMT'in homojen dağılımıyla açıklanabilir. Ayrıca polimer matrisi içerisinde Al-MMT kilinin dağıldığı açıkça görülmektedir. Ancak bazı durumlarda polimerlerin çevresinde kil tabakaları aglomeratlaşmış olabilmektedir. Üç boyutlu AFM görüntülerinde dolgu maddesi olarak kullanılan Al-MMT sütunlu kilinin miktarının artmasıyla yüzeyde meydana gelen pürüzlülük miktarının artışı açıkça görülmektedir. Fakat AFM analizleri nanoboyutta ölçüm aldığından, ölçülen değerlerin ciddi pürüzlülükleri ifade etmediği de bilinmelidir.

4.2.7 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri

PMMA matrisi içerisindeki Al-MMT kilinin dispersiyon derecesi XRD ve TEM analizleri ile ifade edilmektedir. Şekil 3.31-3.34, nanokompozitlerin TEM fotoğraflarını göstermektedir. Bu teknik koyu bölgelerle ayırt edilen kil tabakalarının yapısını gözlemlemek için kullanılabilir [61]. Sütunlu kil tabakaları polimer matrisi içerisinde düzgün ve homojen bir biçimde dağılmıştır ve bu aralanmış yapının bir kanıtıdır. TEM fotoğraflarında nanometre skalalar üzerinde homojen bir şekilde dağılma görülmektedir ve bu sonuç XRD analizleri ile uyum sağlamaktadır.

5. SONUÇLAR

PMMA polimeri ile montmorillonit ve Al-montmorillonit killerinin kullanılmasıyla eritme ve çözücü ortamında etkileştirme yöntemine göre sentezlenmiş nanokompozit ürünleri XRD, TEM, FTIR, AFM, DTA/TG, DSC ve optik temas açısı cihazlarıyla karakterize edilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- XRD analizlerinden genel olarak PMMA matriksinde killerin homojen olarak dağıldığı,
- TEM analizlerinin XRD analizlerini doğruladığı,
- TEM sonuçlarından nanokompozitlerin interkale morfojilerinin olduğu ve bu killerin polimer matriksi içinde nano boyutta dağıldığı,
- FTIR-ATR analizlerinden matriksile killer arasında etkileşimlerin meydana geldiği,
- TG/d[TG] analizlerinden sentezlenen nanokompozitlerin genel olarak saf polimerlerden termal olarak daha kararlı olduğu,
- Nanokompozitlerin ve saf polimerlerin DSC analizlerinden elde edilen Tg değerinin, polimer matriksine kil ilavesi ile PMMA'nın camsı geçiş sıcaklığını yükselttiği,
- AFM görüntülerin killerin polimer matriks içerisinde homojen bir biçimde dağıldığı ve dolgu maddesi arttıkça yüzey pürüzlülüğünde artış meydana geldiği,
- Al-montmorillonitin temas açısının montmorillonitten daha yüksek olduğu ve bu durumda sütunlu kilin daha hidrofilik olduğu,
- Polimer matriks içerisine Al-MMT eklenmesiyle nanokompozitlerin temas açısının azaldığı bulunmuştur.

6. KAYNAKLAR

- [1] Shida, H., Campbell, S. and Blackwell, J., "General Approach To Nanocomposite Preparation", *Chemistry of Materials*, 12: 1260-1267, (2000).
- [2] Kut, D. ve Güneşoğlu, C., "Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Uygulamaları", *Tekstil & Teknik Dergisi*, 224-230, Şubat, (2005).
- [3] Coleman, J.N., Khan, U., Blau, W.J. and Gun'ko, Y. K., "Small but Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Polymer Composites", *Carbon*, 44 (9), 1624-1652, (2006).
- [4] Cireli, A., Kutlu, B., Onar, N., Erkan, G., "Tekstilde İleri Teknolojiler", *Tekstil ve Mühendis*, 13 (61), 7-20, (2006).
- [5] Ajayan, P.M., Schadler, L.S. and Braun, P.V., *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley, Newyork, USA, (2003).
- [6] Durmuş, A., "Poliiolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması", Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi*, İstanbul, (2006).
- [7] İşlier, M.B., "Effects Of Compatibilizer Type And Processing Parameters On Mechanical Properties Of Polypropylene-Clay Nanocomposites Prepared By Melt Mixing", Yüksek Lisans Tezi, *Boğaziçi Üniversitesi*, İstanbul, (2008).
- [8] Rodlert, M. and Plummer, C., "Hyperbranched Polymer/Montmorillonite Clay Nanocomposites", *Polymer*, 45: 949-960, (2003).
- [9] Beyer G., "Nanocomposites: A New Class of Flame Retardants for Polymers", *Polymer Additives and Compounding*, 22-28, (2002).
- [10] Alexandre, M., Dubois, P., *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63, (2000).
- [11] Bhattacharya, S.N., Gupta, R.K., Kamal, M.R., *Polymeric Nanocomposites, Theory and Prcatice*, p.12, (2008).
- [12] Zanetti, M., Lomakin, S. and Camino G., *Macromolecular Materials and Engineering*, 279, 1-9, (2000).
- [13] Ray, S.S., Okamoto, M., *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641, (2003).

- [14] Saçak, M., *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, Ankara, s.117-143, (2002).
- [15] Cho, J.W., Paul, D.R., *Polymer*, 42, 1083-1094, (2001).
- [16] Demirci, A., “Plastik ekstruderlerinde ısıtma-soğutma proseslerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, *Makine Mühendisliği Anabilim Dalı*, İstanbul, (2010).
- [17] Harper, C.A., “Modern Plastics Handbook”, McGraw-Hill Professional Publishing, Blacklick, OH, USA, (2000).
- [18] Yayla, S., “Production and Characterization of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites”, *Graduate School of Natural And Applied Sciences of Middle East Technical University*, (2007).
- [19] Şeren, G., “Bazı eser elementlerin bentonit üzerinde zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini”, Doktora Tezi, (2000).
- [20] Plummer, C.J.G., Rodlert, M., Grünbauer, H.J.M., Månson, J.A.E. “Hyperbranched Polymer/Clay Nanocomposites”, *Advanced Engineering Materials*, Volume 6, Issue 9, Pages 715 – 719, (1999).
- [21] Grim, E.R., “Clay Minerology”, Mc Graw Hill-Book Comb., Newyork, 27-42, 55-64, (1953).
- [22] Macias, O., Largo, J., Pesquera, C., Blanco, C., Gonzáles, F., “Characterization and catalytic properties of montmorillonite pillared with aluminum/lanthanum”, *Applied Catalysis A: General*, 314, 23-31, (2006).
- [23] Bekkum, H. V., Flanigen, E. M., Jansen, J. C., “Introduction to Zeolite, Science and Practice”, *Catalysis Communication*, 4: 222-225, (1991).
- [24] Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., *Handbook of Clay Science*, 1: 1246, (2005).
- [25] Cool, P., Vansant, E.F., “Preperation, Charecterization and Applications of Pillared Clays ”, *Molecular Sieves*, 1:14-17, (1998).
- [26] Gökçay, E., “Kontrollü Gözenek Yapısına Sahip Tabakalı Kil Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 13, (1993).
- [27] Baysal, B., *Polimer Kimyası*, Cilt 1, İTÜ yayınları, (1981).

- [28] Akçay, D., “Poli(metal metakrilat)/Bentonit Nanokompozitin Kütle Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi*, İstanbul, (2006).
- [29] Kornmann, X., “Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites”, Ph. D. Thesis Introduction Lulea Tekniska Universite, *Division of Polymer Engineering*, Lulea (1999).
- [30] Rodriguez, M. A. V., Gonzalez, J. D. L., Munoz, M. A. B., “Acid activation of a Spanish sepiolite, physicochemical characterization free silica content and surface area of the solids obtained”, *Clay Minerals*, 29, 361, (1994).
- [31] Zhang, K., Park, B.J., Fang, F.F., Choi, H.J., Sonochemical preparation of polymer nanocomposites, *Molecules*, 14, 2095–2110, (2009).
- [32] Fornes, T.D., Paul, D.R., “Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories”, *Polymer*, 44, 4993–5013, (2003).
- [33] Mrad, I., Ghorbel, A., Tichit, D., Lambert, J. F., “Optimisation of the preparation of an Al-pillared clay: thermal stability and surface acidity”, *Applied Clay Science*, 12: 349-364, (1997).
- [34] Lu, G.Q., Zhu, H.Y., “Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications”, *Journal of Porous Materials*, 8: 273-293, (2001).
- [35] Meneghetti, P., Qutubiddin, S., “Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites”, *Thermochim. Acta*, 442, 74, (2006).
- [36] Yeh, J-M., Liou, S-J., Lin, C-Y., Cheng, C-Y., Chang, Y-W., “Anticorrosively enhanced PMMA-clay nanocomposite materials with quaternary alkylphosphonium salt as an intercalating agent”, *Chem. Matter.*, 14, 154, (2002).
- [37] Manninen, A. R., Naguib, H. E., Nawaby, A. V., Liao, X., Day, M., “The effect of clay content on PMMA-clay nanocomposite foams”, *Cell. Polym.*, 24(2), 49, (2005).
- [38] 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”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 1702, (2002).

- [39] Kumar, S., Jog, J.P., Natarajan U., "Preparation and characterization of Poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites via melt intercalation: The effect of organoclay on the structure and thermal properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, 89(5),1186, (2003).
- [40] Uğur, Ş., Yargı, Ö., Günister, E., Pekcan, Ö., "Poly(styrene) latex /modified Na-activated bentonite nanocomposite films: a fluorescence study", *Applied clay Science*, 42, 39, (2008).
- [41] 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, 12226, (2005).
- [42] Binitha, N.N., "Polyaniline/Pillared montmorillonit Clay Composite Nanofibers", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, 3367–3372, (2008).
- [43] Chen, W., Feng, L., Qu, B., "In situ synthesis of poly(methylmethacrylate)/MgAl layered double hydroxide nanocomposites with high transparency and enhanced thermal properties", *Solid State Common*, 130, 259, (2004).
- [44] Turhan, Y., Alp, Z.G., Alkan, M., Doğan, M., "Preparation and characterization of poly(vinylalcohol)/modified bentonite Nanocomposites", *Microporous and Mesoporous Materials*, 144–153, 174 (2013).
- [45] Beşergil, B., *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2.baskı, s.476, (2003).
- [46] Zhang, J., Gupta, K.R., Wilkie, A.C., "Controlled silylation of montmorillonite and its polyethylene nanocomposites", *Polymer*, 47:4537–4543, (2006).
- [47] Ashtiani M. H., "Use of FTIR Spectroscopy in the Characterization of Natural and Treated Nanostructured Bentonites (Montmorillonites)", *Particulate Science and Technology*, 37-41, (2012).
- [48] Di Gianni, A., Amerio, E., Monticelli, O., Bongiovanni, R., "Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix", *Appl Clay Sci*, 42:116–124, (2008).

- [49] Choi, Y.Y., Lee, S.H., Ryu, S.H., "Effect of silane functionalization of montmorillonite on epoxy/montmorillonite nanocomposite", *Polym Bull*, 63:47–55, (2009).
- [50] Madejova, J., *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1–10, (2003).
- [51] Sposito, G., Prost, R., Gaultier, J.P., "Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced-charge Na/Li-montmorillonites", *Clays Clay Miner.*, 31, pp. 9–16, (1983).
- [52] Ma, J., Xu, J., Ren, J.H., Yu, Z.Z., Mai, Y.W., "A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites", *Polymer*, 44, 4619, (2003).
- [53] Nguyen, Q. T., Baird, D. G., "Preparation of polymer–clay nanocomposites and their properties", *Adv. Polym. Tech.*, 25(4), 270, (2006).
- [54] Choudhury A., Bhowmick A. K., Ong C., "Novel role of polymer–solvent and clay–solvent interaction parameters on the thermal, mechanical and optical properties of polymer nanocomposites", *Polymer*, 50(1), 201, (2009).
- [55] Chen, G.M., Liu, S.H., Chen, S.J., Qi, Z.N., *Macromol Chem Phys*, 202, 1189, (2001).
- [56] Blumstein, A. J., *Polym Sci Part A: General Papers*, 3, 2665, (1965).
- [57] Zhu, J., Start, P., Mauritz, K.A., Wilkie, C.A., *Polymer Degradation and Stability*, 77, 253, (2002).
- [58] Zanetti, M., Camino, G., Peichert, P., Mulhaupt, R., *Macromol Rapid Commun*, 22, 176, (2001).
- [59] Gong, F., Feng, M., Zhao, C., Zhang, S., Yang, M., *Polymer Degradation and Stability*, 84, 289, (2004).
- [60] Misra, N., Kapusetti, g., Jaiswal, S., "Toughening of Bone Cement Using Nanoparticle The Effect of Solvent", *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 2, Pages:1203-1213, (2011).
- [61] Toumi, I., Benyoucef A., Yahiaoui A., Quijada C., Morallon E., *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 551, Pages 212–218, (2013).