

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

**KİL/POLİVİNİL TÜREVLERİ NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ**

**Yasemin TURHAN**

**Balıkesir, Temmuz-2010**

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

KİL/POLİVİNİL TÜREVLERİ NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Yasemin TURHAN

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet DOĞAN

Sınav Tarihi: 23.07.2010

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



Prof. Dr. Yüksel ABALI (CBÜ)



Doç. Dr. Mehmet DOĞAN (Danışman -BAÜ)



Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU (SAÜ)



Doç. Dr. Özkan DEMİRBAŞ (BAÜ)



Balıkesir, Temmuz-2010

**“Bu çalışma Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri  
Birimi tarafından BAP 2008/20 kodlu proje ile desteklenmiştir.”**

## ÖZET

### KİL/POLİVİNİL TÜREVLERİ NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yasemin TURHAN  
Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Kimya Anabilim Dalı

(Doktora Tezi / Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet DOĞAN)

Balıkesir, 2010

Bu çalışmada polivinil türevi polimerlerin nanokompozitleri doğal/modifiye kaolinit ve sepiyolit killeri kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Nanokompozitlerin hazırlanmasında; poli(vinil klorür), poli(vinil toluen) ve poli(vinil pirolidon) matriks olarak, kaolinit ve sepiyolit dolgu maddesi olarak seçilmiştir. 1:1 tabakalı yapıya sahip olan kaolinit; DMSO, SDS, SİM, GA, HDTMAK ve CPC bileşikleri ile modifiye edilerek kullanılmıştır. 2:1 tabakalı yapıya sahip sepiyolit ise [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan ile organomodifiye edilerek, HCl ile asit aktive edilerek ve 150, 400 ve 900 °C sıcaklıklarda termal aktive edilerek kullanılmıştır. Hazırlanan polimer/kil nanokompozitlerin yapı karakterizasyonu; X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile yapılmıştır. Kil ve polimer arasındaki etkileşimler, ATR Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR-ATR) ile belirlenmiştir. Polimer ve nanokompozitlerin termal özellikleri, termogravimetre (TG), diferansiyel termogravimetre (d[TG]), ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile tayin edilmiştir.

XRD analizlerinden genel olarak PVC, PVT ve PVP matrikslerinde kaolinit, sepiyolit ve ara bileşiklerinin dağıldığı ve oluşan nanokompozitlerin interkale yada eksfoliyeye türde olduğu belirlenmiştir. XRD analizleri, yapılan SEM ve TEM analizleri ile doğrulanmıştır. TEM analizleri sepiyolit ve kaolinit ile hazırlanan polivinil türevi nanokompozitlerin morfojilerinin farklı olduğunu ve bu killerin polimer matriksi içinde nano boyutta dağıldığını göstermiştir. 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.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER :** Sepiyolit, kaolinit, PVC, PVT, PVP, nanokompozit, çözelti ortamında etkileştirme yöntemi.

## **ABSTRACT**

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CLAY/POLYVINYL DERIVATIVES NANOCOMPOSITES**

**Yasemin TURHAN**

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

**(Ph. D. Thesis / Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Mehmet DOĞAN)**

**Balikesir-Turkey, 2010**

In this study, the nanocomposites of polyvinyl derivatives have been synthesized by solution intercalation method using natural/modified kaolinite and sepiolite clays. The poly(vinyl chloride), poly(vinyl toluene) and poly(vinyl pyrrolidone) polymers were chosen as matrix, kaolinite and sepiolite as filler on the preparation of nanocomposites. Kaolinite, which has 1:1 layered structure, was modified with DMSO, SDS, SIM, GA, HDTMA and CPC compounds. Sepiolite, which has 2:1 layered structure, was used as organo-modified with [3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane; acid-activated with HCl; and thermally activated at 150, 400, 900 °C. The structural characterization of polymer/clay nanocomposites has been evaluated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The interactions between clay and polymer were also determined by ATR Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR). The thermal properties of polymers and nanocomposites were determined by thermogravimetry (TG), differential thermogravimetry (d[TG]) and differential scanning calorimetry (DSC).

From XRD analyses, it was determined that kaolinite, sepiolite and their modified products were generally dispersed in PVC, PVT and PVP matrixes; and synthesized nanocomposites were intercalated- or exfoliated-types. XRD analyses were also confirmed with SEM and TEM analyses. TEM analyses have showed that morphology of polyvinyl derivative nanocomposites, which have been prepared with sepiolite and kaolinite, were different from each other and these clays were dispersed in polymer matrix at nanoscale. FTIR-ATR analyses have showed that there were important interactions between polymer matrixes and clays. From TG/d[TG] analyses, in general, it was found that nanocomposites were thermally more stable than its pure polymers.

**KEY WORDS:** Sepiolite, kaolinite, PVC, PVT, PVP, nanocomposite, solution intercalation method.

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	iii
ABSTRACT, KEY WORDS	iv
İÇİNDEKİLER	v
SEMBOL LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xvi
ÖNSÖZ	xvii
1 GİRİŞ	1
1.1 Polimerik Nanokompozitler	4
1.1.1 Polimerik Nanokompozitlerin Ana Bileşenleri	5
1.1.1.1 Dolgu Maddeleri	5
1.1.1.1.1 Killer	6
1.1.1.1.1.1 1:1 (T:O) Tabakalı Killer	6
1.1.1.1.1.1.1 Kaolinit	7
1.1.1.1.1.2 2:1 (T:O:T) Tabakalı Killer	8
1.1.1.1.1.2.1 Sepiyolit	8
1.1.1.1.1.3 2:1:1 (T:O:T/O) Tabakalı Killer	9
1.1.1.2 Polimerler	10
1.1.1.2.1 Termoplastik Polimerler	11
1.1.1.2.2 Termoset Polimerler	11
1.1.1.3 Uyumlaştırıcılar	11
1.1.1.3.1 Amino Asitler	11
1.1.1.3.2 Alkil Amonyum İyonları	12
1.1.1.3.3 Silanlar	12
1.2 Polimer/Kil Nanokompozit Türleri	13
1.3 Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri	14
1.3.1 Polimerizasyon	15
1.3.2 Eritme Yöntemi	15
1.3.3 Çözelti Ortamında Etkileştirme	16
1.4 Polimerlerin Çözünürlüğü ve Uygun Çözücü Seçimi	16
1.5 Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu	18
1.5.1 Nanokompozitlerin XRD Analizleri	20
1.5.2 Nanokompozitlerin TEM Analizleri	21
1.5.3 Termal Yöntemler	21
1.5.3.1 Termogravimetrik Yöntem (TG)	21
1.5.3.2 Diferansiyel Termal Analiz	22
1.5.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	23
1.5.3.4 Simultane Termal Analiz	24
1.6 Literatür Özeti	24
1.7 Amaç	26
2. ARAÇ ve YÖNTEM	29

2.1	Kil Minerallerinin Temini ve Karakterizasyonu	29
2.2	Kullanılan Polimerler ve Çözücüler	29
2.3	Kil Minerallerinin Modifikasyonu	30
2.3.1	Kaolinitin Modifikasyonu	30
2.3.1.1	Kaolinitin DMSO ile İnterkalasyonu	30
2.3.1.2	KD'nin Sodyum Dodesil Sülfat ile Modifikasyonu	32
2.3.1.3	KD'nin Süksinimit ile Modifikasyonu	32
2.3.1.4	KD'nin Glutamik Asit ile Modifikasyonu	32
2.3.1.5	KD'nin Setil Pridinyum Klorür ile Modifikasyonu	32
2.3.1.6	KD'nin Hekzadesil Trimetilamonyum Klorür ile Modifikasyonu	33
2.3.2	Sepiyolitın Modifikasyonu	33
2.3.2.1	Sepiyolitın Silanla Modifikasyonu	33
2.3.2.2	Sepiyolitın Asit Aktivasyonu	33
2.3.2.3	Sepiyolitın Kalsinasyonu	34
2.4	Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması	34
2.5	Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	34
2.5.1	BET Yüzey Alanı Analizleri	34
2.5.2	Nanokompozitlerin XRD Analizleri	35
2.5.3	Nanokompozitlerin FTIR-ATR Analizleri	36
2.5.4	Nanokompozitlerin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizleri	36
2.5.5	Nanokompozitlerin yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopu (HRTEM) analizleri	37
2.5.6	Nanokompozitlerin Termal Gravimetrik Analizleri	37
2.5.7	Nanokompozitlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizleri	38
3	BULGULAR	39
3.1	Killerin Modifikasyonu	39
3.1.1	Kaolinitin Modifikasyonu	39
3.1.1.1	BET Yüzey Alanı Analizi	39
3.1.1.2	XRD Desenleri	40
3.1.1.3	FTIR-ATR Analizleri	48
3.1.1.4	Kaolinitin TG Analizi	54
3.1.1.5	SEM Fotoğrafları	55
3.1.1.6	TEM Fotoğrafları	57
3.1.2	Sepiyolitın Modifikasyonu	58
3.1.2.1	BET Yüzey Alanı Analizi	59
3.1.2.2	XRD Desenleri	60
3.1.2.3	FTIR Spektrumları	65
3.1.2.4	Sepiyolitın TG Analizi	71
3.1.2.5	SEM Fotoğrafları	71
3.1.2.6	TEM Fotoğrafları	72
3.2	Nanokompozit Karakterizasyonu	73
3.2.1	XRD Analizleri	73
3.2.1.1	Kaolinit ve Modifiye Kaolinit/Polimer Nanokompozitleri	73
3.2.1.1.1	PVC/Kaolinit Nanokompozitleri	73
3.2.1.1.2	PVT/Kaolinit Nanokompozitleri	76
3.2.1.1.3	PVP/Kaolinit Nanokompozitleri	78

3.2.1.2	Sepiyolit ve Modifiye Sepiyolit/Polimer Nanokompozitleri	81
3.2.1.2.1	PVC/Sepiyolit Nanokompozitleri	81
3.2.1.2.2	PVT/Sepiyolit Nanokompozitleri	83
3.2.1.2.3	PVP/Sepiyolit Nanokompozitleri	86
3.2.2	FTIR-ATR Analizleri	89
3.2.2.1	Kaolinit ve Modifiye Kaolinit/Polimer Nanokompozitleri	89
3.2.2.1.1	PVC/Kaolinit Nanokompozitleri	89
3.2.2.1.2	PVT/Kaolinit Nanokompozitleri	91
3.2.2.1.3	PVP/Kaolinit Nanokompozitleri	93
3.2.2.2	Sepiyolit ve Modifiye Sepiyolit/Polimer Nanokompozitleri	95
3.2.2.2.1	PVC/Sepiyolit Nanokompozitleri	95
3.2.2.2.2	PVT/Sepiyolit Nanokompozitleri	97
3.2.2.2.3	PVP/Sepiyolit Nanokompozitleri	100
3.2.3	TG Analizleri	103
3.2.3.1	Kaolinit ve Modifiye Kaolinit/Polimer Nanokompozitleri	103
3.2.3.1.1	PVC/Kaolinit Nanokompozitleri	103
3.2.3.1.2	PVT/Kaolinit Nanokompozitleri	108
3.2.3.1.3	PVP/Kaolinit Nanokompozitleri	112
3.2.3.1	Sepiyolit ve Modifiye Sepiyolit/Polimer Nanokompozitleri	117
3.2.3.1.1	PVC/Sepiyolit Nanokompozitleri	117
3.2.3.1.2	PVT/Sepiyolit Nanokompozitleri	122
3.2.3.1.3	PVP/Sepiyolit Nanokompozitleri	127
3.2.4	DSC Analizleri	131
3.2.4.1	Kaolinit ve Modifiye Kaolinit/Polimer Nanokompozitleri	131
3.2.4.1.1	PVC/Kaolinit Nanokompozitleri	131
3.2.4.1.2	PVT/Kaolinit Nanokompozitleri	133
3.2.4.1.3	PVP/Kaolinit Nanokompozitleri	135
3.2.4.2	Sepiyolit ve Modifiye Sepiyolit/Polimer Nanokompozitleri	137
3.2.4.2.1	PVC/Sepiyolit Nanokompozitleri	137
3.2.4.2.2	PVT/Sepiyolit Nanokompozitleri	139
3.2.4.2.3	PVP/Sepiyolit Nanokompozitleri	142
3.2.5	SEM Görüntüleri	145
3.2.5.1	Kaolinit /Polimer Nanokompozitlerinin SEM Görüntüleri	145
3.2.5.2	Sepiyolit/Polimer Nanokompozitlerinin SEM Görüntüleri	147
3.2.6	TEM Görüntüleri	148
3.2.6.1	Kaolinit /Polimer Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri	148
3.2.6.1.1	PVC/Kaolinit Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri	148
3.2.6.1.2	PVT/Kaolinit Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri	149
3.2.6.1.3	PVP/Kaolinit Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri	151
3.2.6.2	Sepiyolit /Polimer Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri	153
3.2.6.2.1	PVC/Sepiyolit Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri	153
3.2.6.2.2	PVT/Sepiyolit Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri	154
3.2.6.2.3	PVP/Sepiyolit Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri	155
4	TARTIŞMA VE SONUÇ	157
4.1	Killerin Modifikasyonu	157
4.1.1	Kaolinitin Modifikasyonu	157
4.1.2	Sepiyolit'in Modifikasyonu	160
4.2	Kaolinit/Polimer Nanokompozitleri	164
4.3	Modifikasyonun Kaolinit/Polimer Nanokompozitlerine Etkisi	167

4.4	Kaolinit/Polimer Nanokompozitlerinin Termal Özellikleri	168
4.5	Sepiyolit/Polimer Nanokompozitlerinin Değerlendirilmesi	173
4.6	Modifikasyonun Sepiyolit/Polimer Nanokompozitlerine Etkisi	175
4.7	Sepiyolit/Polimer Nanokompozitlerinin Termal Özellikleri	178
4.8	Kil Morfolojilerinin Kil/Polimer Nanokompozitlerinin Özelliklerine Etkisi	178
4.9	Sonuçlar	181
5	KAYNAKLAR	183

## SEMBOL LİSTESİ

### Sembol

---

PBA	:	Poli(bütilakrilat)
R	:	Kararlı fonksiyonel grup
T	:	Tetrahedral tabaka
O	:	Oktahedral tabaka
PEG	:	Polietilen glikol
PEO	:	Polietilen oksit
PVC	:	Poli(vinilklorür)
PVT	:	Poli(viniltoluen)
PVP	:	Poli(vinilpirolidon)
PVP-AN	:	Poli(vinilpirolidon)-amonyum nitrat
EVOH	:	Etilen vinilalkol
PVAc	:	Poli(vinilasetat)
NMF	:	N-metilformamit
DMF	:	Dimetilformamit
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
XRD	:	X-ışınları kırınımı
FTIR	:	Fourier transform infrared
FTIR-ATR	:	Fourier transform infrared attenuated total reflection
TG	:	Termogravimetre
d[TG]	:	Diferansiyel termogravimetre
STA	:	Simultane termal analiz
DSC	:	Diferansiyel taramalı kalorimetre
SEM	:	Taramalı elektron mikroskopu
TEM	:	Geçirimli elektron mikroskopu
HRTEM	:	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopu
AFM	:	Atomik güç mikroskopu
SAXS	:	Küçük açı X-ışınları saçılma sistemi

## Sembol

---

WAXRD	:	Geniş açılı X-ışınları kırınımı
NMR	:	Nükleer manyetik rezonans
JCPDS	:	Joint committee on powder diffraction standarts
Å	:	Angstron
$\delta$	:	Çözünürlük parametresi
$T_g$	:	Camsı geçiş sıcaklığı
$T_x$	:	% x kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık
KEY	:	Kohezif enerji yoğunluğu
MMT	:	Montmorillonit
PLSN	:	Polimer/tabakalı silikat nanokompozitleri
THF	:	Tetrahidrofur
SDS	:	Sodyum dodesilsülfat
SİM	:	Süksinimit
GA	:	Glutamik asit
HDTMA <sup>+</sup>	:	Hekzadesil trimetilamonyum iyonu
CPC	:	Setilpridinyum klorür
KD	:	DMSO ile aralanmış kaolinit

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa
Şekil 1.1	Nanodolgu malzemelerinin boyutlarına göre sınıflandırılması	3
Şekil 1.2	Nanokompozit türleri	3
Şekil 1.3	1:1 (T:O) tabakalı killerin yapısı	7
Şekil 1.4	Kil minerallerinin kristal yapısı, kristal yapıyı oluşturan tabakalar ve bu tabakaları oluşturan en küçük birimler	8
Şekil 1.5	Sepiyolit kristal yapısı ve bazı özellikleri	9
Şekil 1.6	2:1:1(T:O:T) tabakalı killerin yapısı	10
Şekil 1.7	Kil tabakaları arasındaki katyonlarla alkil amonyum katyonlarının değişimi	12
Şekil 1.8	a) silan hidrolizi ve b) inorganik yüzeyde bulunan hidroksil gruplarıyla silanol gruplarının olası reaksiyonları	13
Şekil 1.9	Polimer/kil nanokompozit türleri	14
Şekil 1.10	Polimerizasyon yöntemine göre nanokompozit sentezi	15
Şekil 1.11	Eritme yöntemine göre nanokompozit sentezi	15
Şekil 1.12	Çözelti ortamında etkileştirme yöntemine göre nanokompozit sentezi	16
Şekil 1.13	Polimerlerin çözünmesine ait şablon	17
Şekil 1.14	XRD'nin çalışma prensibi	20
Şekil 2.1	Çalışmada kullanılan polivinil türevi polimerler	29
Şekil 2.2	NOVA 2200e (Quantachrome Instruments) BET yüzey alanı tayin cihazı	35
Şekil 2.3	Philips X'Pert-Pro X-ray diffraktometre cihazı	35
Şekil 2.4	Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR-ATR spektrofotometresi	36
Şekil 2.5	Scanning Elektron Mikroskobu FEI Quanta 200F cihazı	36
Şekil 2.6	Yüksek geçirgenlikli FEI Tecnai G2 F30 transmission elektron mikroskobu	37
Şekil 2.7	Perkin Elmer Diamond simultane DTA/TG cihazı	38
Şekil 2.8	Perkin Elmer Diamond DSC 4000 cihazı	38
Şekil 3.1	Kaolinitin XRD deseni	41
Şekil 3.2	Kaolinitin DMSO ile aralanmasına ilişkin XRD deseni	42
Şekil 3.3	KD-SDS'ye ait XRD deseni	43
Şekil 3.4	KD-SİM'e ait XRD deseni	44
Şekil 3.5	KD-GA'ya ait XRD deseni	45
Şekil 3.6	KD-CPC'ye ait XRD deseni	46
Şekil 3.7	KD-HDTMA'ya ait XRD deseni	47
Şekil 3.8	Kaolinitin FTIR-ATR spektrumu	49
Şekil 3.9	Kaolinitin DMSO ile aralanmasına ilişkin FTIR-ATR spektrumu	50
Şekil 3.10	KD-SDS'ye ait FTIR spektrumu	51
Şekil 3.11	KD-SİM'e ait FTIR-ATR spektrumu	51
Şekil 3.12	KD-GA'ya ait FTIR-ATR spektrumu	53

Şekil 3.13	KD-CPC'ye ait FTIR spektrumu	53
Şekil 3.14	KD-HDTMA'ya ait FTIR spektrumu	54
Şekil 3.15	Kaolinite ait TG ve d[ $TG$ ] eğrisi	55
Şekil 3.16	Kaolinite ait SEM fotoğrafları	56
Şekil 3.17	KD'ye ait SEM fotoğrafları	57
Şekil 3.18	Kaolinit (a ve b) ve KD'ye (c ve d) ait TEM fotoğrafları	58
Şekil 3.19	Sepiyolite ait XRD deseni	61
Şekil 3.20	150 °C'de kalsine edilen sepiyolitın XRD deseni	62
Şekil 3.21	400 °C'de kalsine edilen sepiyolitın XRD deseni	62
Şekil 3.22	900 °C'de kalsine edilen sepiyolitın XRD deseni	63
Şekil 3.23	0.5 M HCl ile aktive edilen sepiyolite ait XRD deseni	63
Şekil 3.24	1 M HCl ile aktive edilen sepiyolite ait XRD deseni	64
Şekil 3.25	3 M HCl ile aktive edilen sepiyolite ait XRD deseni	64
Şekil 3.26	[3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan ile modifiye edilen sepiyolitın XRD deseni	65
Şekil 3.27	Sepiyolitın FTIR-ATR spektrumu	67
Şekil 3.28	0.5 M HCl ile aktive edilen sepiyolitın FTIR-ATR spektrumu	67
Şekil 3.29	1 M HCl ile aktive edilen sepiyolitın FTIR-ATR spektrumu	68
Şekil 3.30	3 M HCl ile aktive edilen sepiyolitın FTIR-ATR spektrumu	68
Şekil 3.31	150 °C'de kalsine edilen sepiyolitın FTIR-ATR spektrumu	69
Şekil 3.32	400 °C'de kalsine edilen sepiyolitın FTIR-ATR spektrumu	69
Şekil 3.33	900 °C'de kalsine edilen sepiyolitın FTIR-ATR spektrumu	70
Şekil 3.34	[3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan ile modifiye edilen sepiyolitın FTIR-ATR spektrumu	70
Şekil 3.35	Sepiyolitın TG ve d[ $TG$ ] analizi	71
Şekil 3.36	Sepiyolitın farklı büyütme oranlarındaki SEM mikrofotoğrafları	72
Şekil 3.37	Sepiyolite ait TEM fotoğrafları	73
Şekil 3.38	PVC/kaolinit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	74
Şekil 3.39	PVC/KD nanokompozitlerine ait XRD desenleri	75
Şekil 3.40	PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	75
Şekil 3.41	PVT/kaolinit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	77
Şekil 3.42	PVT/KD nanokompozitlerine ait XRD desenleri	77
Şekil 3.43	PVT/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	78
Şekil 3.44	PVP/kaolinit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	79
Şekil 3.45	PVP/KD nanokompozitlerine ait XRD desenleri	80
Şekil 3.46	PVP/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	80
Şekil 3.47	PVC/sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	81
Şekil 3.48	PVC/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	82
Şekil 3.49	PVC/asit aktive sepiyolit örneklerine ait XRD desenleri	82
Şekil 3.50	PVC/organomodifiye sepiyolit nanokompozitine ait XRD deseni	83
Şekil 3.51	PVT/sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	84
Şekil 3.52	PVT/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	85
Şekil 3.53	PVT/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	85
Şekil 3.54	PVT/organomodifiye sepiyolit nanokompozitine ait XRD deseni	86
Şekil 3.55	PVP/sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	87

Şekil 3.56	PVP/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenleri	88
Şekil 3.57	PVP/asit aktive sepiyolit örneklerine ait XRD desenleri	88
Şekil 3.58	PVP/organomodifiye sepiyolit nanokompozitine ait XRD deseni	89
Şekil 3.59	PVC/Kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	90
Şekil 3.60	PVC/KD nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	90
Şekil 3.61	PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	91
Şekil 3.62	PVT/Kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	92
Şekil 3.63	PVT/KD nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	92
Şekil 3.64	PVT/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	93
Şekil 3.65	PVP/Kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	94
Şekil 3.66	PVP/KD nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	94
Şekil 3.67	PVP/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	95
Şekil 3.68	PVC/sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	96
Şekil 3.69	PVC/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	96
Şekil 3.70	PVC/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	97
Şekil 3.71	PVC/organomodifiye sepiyolit nanokompozitine ait FTIR-ATR spektrumları	97
Şekil 3.72	PVT/sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	98
Şekil 3.73	PVT/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	99
Şekil 3.74	PVT/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	99
Şekil 3.75	PVT/organomodifiye sepiyolit nanokompozitine ait FTIR-ATR spektrumları	100
Şekil 3.76	PVP/sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	101
Şekil 3.77	PVP/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	101
Şekil 3.78	PVP/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	102
Şekil 3.79	PVP/organomodifiye sepiyolit nanokompozitine ait FTIR-ATR spektrumları	102
Şekil 3.80	Saf PVC'ye ait TG, d[TG] ve DTA eğrileri	104
Şekil 3.81	PVC/kaolinit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	105
Şekil 3.82	PVC/kaolinit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	105
Şekil 3.83	PVC/KD nanokompozitlerine ait TG eğrileri	106
Şekil 3.84	PVC/KD nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	106
Şekil 3.85	PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	107
Şekil 3.86	PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	107
Şekil 3.87	Saf PVT'ye ait TG, d[TG] ve DTA eğrileri	109
Şekil 3.88	PVT/kaolinit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	109
Şekil 3.89	PVT/kaolinit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	110
Şekil 3.90	PVT/KD nanokompozitlerine ait TG eğrileri	110
Şekil 3.91	PVT/KD nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	111

Şekil 3.92	PVT/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	111
Şekil 3.93	PVT/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	112
Şekil 3.94	Saf PVP'ye ait TG, d[TG] ve DTA eğrileri	114
Şekil 3.95	PVP/kaolinit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	114
Şekil 3.96	PVP/kaolinit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	115
Şekil 3.97	PVP/KD nanokompozitlerine ait TG eğrileri	115
Şekil 3.98	PVP/KD nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	116
Şekil 3.99	PVP/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	116
Şekil 3.100	PVP/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	117
Şekil 3.101	PVC/sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	118
Şekil 3.102	PVC/sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	119
Şekil 3.103	PVC/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	119
Şekil 3.104	PVC/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	120
Şekil 3.105	PVC/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	120
Şekil 3.106	PVC/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	121
Şekil 3.107	PVC/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri	121
Şekil 3.108	PVT/sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	123
Şekil 3.109	PVT/sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	123
Şekil 3.110	PVT/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	124
Şekil 3.111	PVT/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	124
Şekil 3.112	PVT/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	125
Şekil 3.113	PVT/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	125
Şekil 3.114	PVT/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri	126
Şekil 3.115	PVP/sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	126
Şekil 3.116	PVP/sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	128
Şekil 3.117	PVP/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	128
Şekil 3.118	PVP/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	129
Şekil 3.119	PVP/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri	129
Şekil 3.120	PVP/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri	130
Şekil 3.121	PVP/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri	130
Şekil 3.122	PVC/kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrileri	132
Şekil 3.123	PVC/KD nanokompozitlerinin DSC eğrileri	132
Şekil 3.124	PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrileri	133
Şekil 3.125	PVT/kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrileri	134
Şekil 3.126	PVT/KD nanokompozitlerinin DSC eğrileri	134
Şekil 3.127	PVT/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrileri	135
Şekil 3.128	PVP/kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrileri	136
Şekil 3.129	PVP/KD nanokompozitlerinin DSC eğrileri	136
Şekil 3.130	PVP/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrileri	137
Şekil 3.131	PVC/sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri	138
Şekil 3.132	PVC/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri	138
Şekil 3.133	PVC/kalsine sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri	139
Şekil 3.134	PVC/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrisi	139
Şekil 3.135	PVT/sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri	140

Şekil 3.136	PVT/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri	141
Şekil 3.137	PVT/kalsine sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri	141
Şekil 3.138	PVT/organomodifiye sepiyolit nanokompozitinin DSC eğrisi	142
Şekil 3.139	PVP/sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri	143
Şekil 3.140	PVP/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri	144
Şekil 3.141	PVP/kalsine sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri	144
Şekil 3.142	PVP/organomodifiye sepiyolit nanokompozitinin DSC eğrisi	145
Şekil 3.143	PVC/kaolinit (%1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları	146
Şekil 3.144	PVC/KD (%1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları	146
Şekil 3.145	PVC/KD-SİM (%2.5) nanokompozitine ait SEM fotoğrafı	146
Şekil 3.146	PVT/KD-SİM (%2.5) nanokompozitine ait SEM fotoğrafı	146
Şekil 3.147	PVP/KD-SİM (%2.5) nanokompozitine ait SEM fotoğrafı	146
Şekil 3.148	PVC/sepiyolit (%1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları	147
Şekil 3.149	PVT/asit aktive sepiyolit %2.5 (1M HCl) nanokompozitine ait SEM fotoğrafı	148
Şekil 3.150	PVP/asit aktive sepiyolit %2.5 (1M HCl) nanokompozitine ait SEM fotoğrafı	148
Şekil 3.151	PVC/kaolinit (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları	148
Şekil 3.152	PVC/KD (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları	149
Şekil 3.153	PVT/kaolinit (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları	149
Şekil 3.154	PVT/KD (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları	150
Şekil 3.155	PVP/kaolinit (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları	151
Şekil 3.156	PVP/KD (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları	152
Şekil 3.157	PVC/sepiyolit (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları	153
Şekil 3.158	PVT/sepiyolit (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları	154
Şekil 3.159	PVP/sepiyolit (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları	155
Şekil 4.1	Kaolinitin kristal yapısı	157
Şekil 4.2	Sepiyolit yapısının sıcaklıkla değişimine ait şematik gösterim	161
Şekil 4.3	Sepiyolit asit aktivasyonundan önce ve sonraki asimetric birimdeki atomik pozisyonları	162
Şekil 4.4	Sepiyolit yüksek konsantrasyondaki asit aktivasyonuna ait XRD desenleri	163
Şekil 4.5	Sepiyolit [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan ile modifikasyonu için genel eşitlik	164
Şekil 4.6	Azot atmosferinde PVC'ye ait bozunma mekanizması	170
Şekil 4.7	PVP'ye ait bozunma mekanizması	171
Şekil 4.8	PVC ile sepiyolit arasındaki olası etkileşim	174
Şekil 4.9	PVP ile sepiyolit arasındaki olası etkileşim	175
Şekil 4.10	Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi	179
Şekil 4.11	Sepiyolit lif morfolojisinin kesit görünümü	180

## ÇİZELGE LİSTESİ

<b>Çizelge No</b>	<b>Çizelge Adı</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 1.1	Kil bazlı polimer nanokompozitlerin genel karakterizasyon teknikleri ve özellikleri	19
Çizelge 2.1	Çözücü ve polimerlerin çözünürlük parametreleri	30
Çizelge 2.2	Kil modifikasyonunda kullanılan kimyasallar ve yapıları	31
Çizelge 3.1	Kaolinit ve arabileşiklerine ait BET yüzey alanları	40
Çizelge 3.2	Kaolinite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler	41
Çizelge 3.3	KD'ye ait XRD analizlerinden elde edilen veriler	42
Çizelge 3.4	KD-SDS'ye ait XRD analizinden elde edilen veriler	43
Çizelge 3.5	KD-SİM'e ait XRD analizinden elde edilen veriler	44
Çizelge 3.6	KD-GA'ya ait XRD analizinden elde edilen veriler	45
Çizelge 3.7	KD-CPC'ye ait XRD analizinden elde edilen veriler	47
Çizelge 3.8	KD-HDTMA'ya ait XRD analizinden elde edilen veriler	48
Çizelge 3.9	Kaolinite ait bazı karakteristik FTIR pikleri	49
Çizelge 3.10	Sepiyolit örneklerinin BET yüzey alanları	59
Çizelge 3.11	Sepiyolite ait XRD deseninden elde edilen veriler	61
Çizelge 3.12	Sepiyolite ait karakteristik pikler	66
Çizelge 3.13	PVC ve kaolinit/KD/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin TG ve d[TG] eğrilerinden elde edilen verileri	104
Çizelge 3.14	PVT ve kaolinit/KD/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin TG ve d[TG] eğrilerinden elde edilen verileri	108
Çizelge 3.15	PVP ve kaolinit/KD/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin TG eğrilerinden elde edilen verileri	113
Çizelge 3.16	PVC ve sepiyolit/kalsine sepiyolit/asit aktive sepiyolit/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerinin TG eğrilerinden elde edilen veriler	118
Çizelge 3.17	PVT ve sepiyolit/kalsine sepiyolit/asit aktive sepiyolit/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerinin TG eğrilerinden elde edilen veriler	122
Çizelge 3.18	PVP ve sepiyolit/kalsine sepiyolit/asit aktive sepiyolit/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerinin TG eğrilerinden elde edilen veriler	127
Çizelge 3.19	PVC ve kaolinit/KD/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları	131
Çizelge 3.20	PVT ve kaolinit/KD/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları	133
Çizelge 3.21	PVP ve kaolinit/KD/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları	135
Çizelge 3.22	PVC ve sepiyolit/kalsine sepiyolit/asit aktive sepiyolit/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları	137

Çizelge 3.23	PVT ve sepiyolit/kalsine sepiyolit/asit aktive sepiyolit/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları	140
Çizelge 3.24	PVP ve sepiyolit/kalsine sepiyolit/asit aktive sepiyolit/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları	143

## ÖNSÖZ

“Kil/Polivinil Türevleri Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” konulu doktora tez çalışmam, Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Mehmet DOĞAN’ın danışmanlığında Fizikokimya Araştırma Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle çalışkanlığını ve azmini kendime örnek aldığım; Lisans, Yüksek Lisans ve Doktora Tez çalışmalarında gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı değerli Hocam Doç. Dr. Mehmet DOĞAN’a,

Akademik hayatımdaki ve çalışmamdaki katkılarından dolayı bilimsel bakış açısını, tecrübe ve bilgilerini rehber edindiğim değerli Hocam Prof. Dr. Mahir ALKAN’a,

Tez izleme komitelerimde bana değerli zamanını ayıran, öneri ve desteğini esirgemeyen değerli Hocam Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU’na,

Deneyisel çalışmalarım esnasında XRD analizlerinin gerçekleştirilmesinde yardımlarını gördüğüm sayın Hocam Doç. Dr. Halil GÜLER’e ve öğrencileri, Kemal TAŞTEMÜR, İrfan DOĞAN ve Gülşah ÇELİK’e,

Çalışmama maddi destek sağlayan Balıkesir Üniversitesi Araştırma Fonu’na,

Her konuda yardımını esirgemeyen ve beni destekleyen sevgili eşim Onur TURHAN’a; ve her zaman yanımda olan sevgili annem ve babama en içten teşekkürlerimi sunarım.

## 1. GİRİŞ

Çağımızda, bir yandan toplumun gereksinimini karşılayacak çok büyük ölçekli üretim yapılırken, diğer yandan yüksek kaliteli gittikçe küçülen nanometrik boyutlarda ileri teknoloji ürünleri ile hücre altı moleküler düzeyde çalışmalar yapılmaktadır ve bu çalışmalar teknolojiye aktarılmaktadır. Çağımıza yön veren teknolojiler;

- İletişim teknolojisi,
- Gen teknolojisi,
- Uzay teknolojisi ve
- Nanoteknolojidir[1,2].

Molekül ve nano yapıların, nano boyuttaki cihazlara uygulanması olan nanoteknoloji; bilim adamları, mühendisler ve hekimlerin, tıp, biyoteknoloji ve ilaç endüstrisine büyük katkılar sağlamak üzere hücresel ve moleküler düzeyde çalışabilmelerini mümkün kılmaktadır. 100 nanometreye eşit ya da daha küçük boyuta sahip tüm ürünler nanoteknolojinin kapsamına girmektedir. Nano-ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten tamamen farklı olup nano-ölçeğe yaklaştıkça yararlı ve yeni özellikler ortaya çıkarmaktadır. Nanoteknolojinin amaçları arasında;

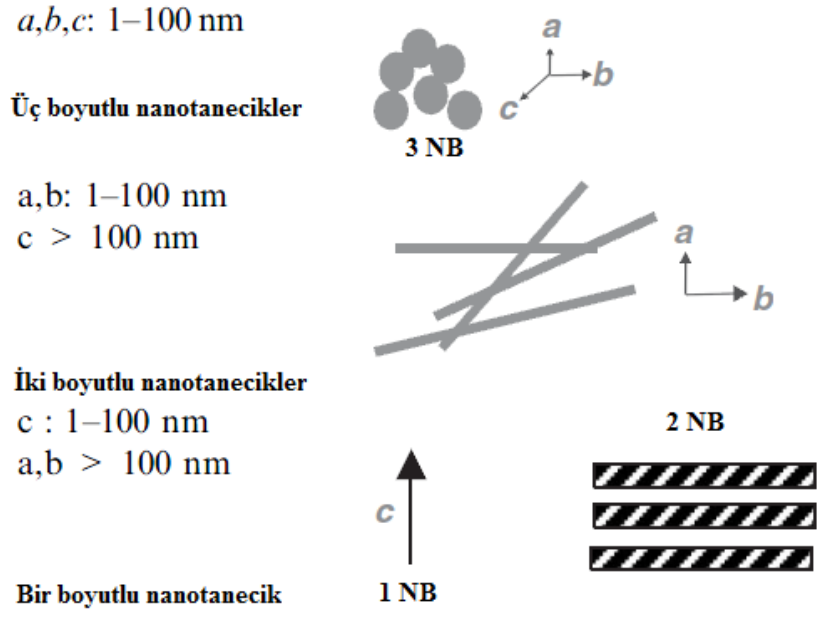
- Nanometre ölçekli yapıların analizi ve imalatı,
- Nanometre boyutundaki yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi,
- Nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi,
- Daha farklı ve üstün nitelikli mekanik, elektrik, ısı, optik ve kimyasal özelliklere sahip materyal ve sistemlerin geliştirilmesi sayılabilir.

Nanoteknolojinin kullanım ve uygulama alanları arasında ise;

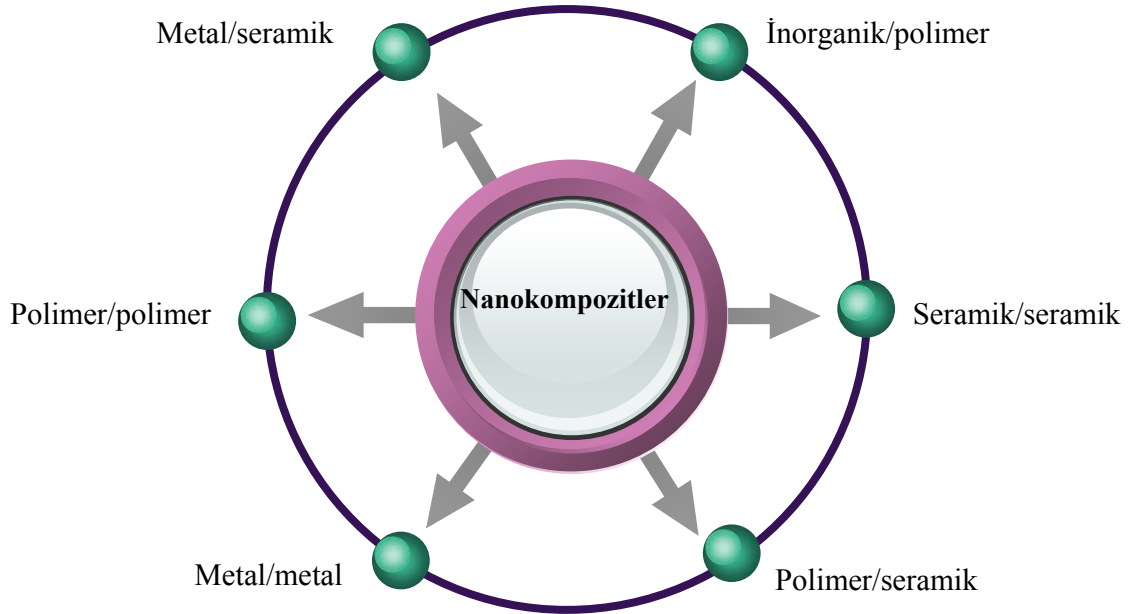
- Endüstriyel alan: otomotiv parçaları (mikro sensör, makine ve pompa kullanan otomobiller), nano boyutlu kaplamalar, chip ve CD üretimi,
- Tıp ve sağlık alanı: mikro-nano cerrahi (özellikle göz ve beyin cerrahisi), hücre, doku ve moleküllerdeki hasarların belirlenmesi, ultraviyole korumalı kozmetik ürünlerin üretilmesi,
- Bilimsel araştırmalar: yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, mikroorganizmaların taşınması, DNA-modifikasyonu,
- Enerji: nanoteknolojiyle üretilen yakıt hücreleri, gelişmiş piller, güneş hücreleri,
- Malzeme bilimi: çok daha güçlü, hafif, kimyasal işlemlere ve sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretimi gösterilebilir[2].

Teknolojik gelişmelerin temelinde malzeme alanındaki ilerlemeler ve yeni buluşlar yatmaktadır. Malzeme sektörü, ekonomide tüm faaliyetlere girdi sağlayan temel, yaygın alanlardan biridir. Bu niteliği açısından mikro-elektronik, biyoteknoloji ve nanoteknoloji ile birlikte sınaî üretimin karakterini dönüştürecek ana teknolojik alanlardan biri olarak kabul edilmektedir. Günümüzde malzeme bilimi tek bir mühendislik dalı olmaktan çıkmış, alt branşları olan metallere, ametaller, kimyasallar, organikler, inorganikler, polimerler gibi kollara ayrılmıştır.

Nanokompozitler, bir matriks içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşan malzemelerdir. Şekil 1.1'de görüldüğü gibi nanokompozitlerin sentezinde; üç boyutu nanoboyutta olan nanotanecikler (kolloidal silika), iki boyutu nanoboyutta olan nanofiberler (nanotüp) ve bir boyutu nanoboyutta olan (talk, cam, karbon fiber) disk benzeri nanotanecikler kullanılmaktadır. Bu tür nanotanecikler daha yüksek yüzey alanı ve daha düşük dolgu oranından ve nanotanecik ile polimer arasındaki iyileştirilmiş adezyondan dolayı geleneksel makro veya mikro taneciklere göre büyük avantajlar sunmaktadır. Nanokompozitler dolgu maddesi-matriks bileşenlerine bağlı olarak altı sınıfa ayrılabilirler. Bunlar Şekil 1.2'de gösterilmektedir. Bu gruplar içerisinde polimerik nanokompozitler çok geniş uygulama sahası bulmaktadır[3,4].



**Şekil 1.1** Nanodolgu malzemelerinin boyutlarına göre sınıflandırılması



**Şekil 1.2** Nanokompozit türleri

## 1.1 Polimerik Nanokompozitler

Yakın bir zamanda kendini gösteren; özellikle akademik ve endüstriyel alanda nano taneciklerin malzemeye kazandırdığı mekaniksel, termal, elektriksel ve optik gibi üstün özelliklerden dolayı makro- ve mikro bileşenlerine göre büyük avantajlar sergileyen; ve nanoteknolojiye bağlı olarak gelişen bir uygulama alanı olan polimerik nanokompozitler, bugün tüm dünya da büyük şirketler tarafından ele alınmış ve büyük yatırımlarla ciddi bir ilerleme göstermiştir. Polimer nanokompozitler konusundaki ilk çalışma 1987 yılında Toyota Araştırma grubu tarafından Nylon-6/montmorillonit nanokompozitini sentezlemek için başlatılmış ve sonuçta saf nylon 6'ya göre çok daha düşük miktarlarda montmorillonit (%4) kullanılmasıyla hazırlanan nanokompozitlerin mekaniksel, bariyer ve termal özelliklerinde önemli iyileşmelerin olduğu gözlenmiştir. Bu çalışma bu alanda daha sonra yapılan birçok araştırmaya da ışık tutmuştur. Genelde inorganik veya organik nano taneciklerin ya termoplastik ya da termoset polimer matriksinde dispersiyonu ile elde edilen polimerik nanokompozitler, polimerlerin optik, elektrik, mekanik, termal, korozyon ve foto-iletken özelliklerini iyileştirdiğinden ve maliyeti düşürdüğünden dolayı çok fazla kullanım alanı bulmaktadır. Nanokompozitlerin avantajları dikkate alındığında belirgin ticari potansiyel sunan özelliklere sahip bir malzeme çeşidi olduğu düşünülebilir. Nanokompozit malzemelere her geçen gün artan talebin sebepleri; iyi görünüme sahip olmaları, diğer malzemelerle uyumlulukları, kolay imal edilebilirlikleri, yüksek üretim miktarları, düşük maliyetleri, kaliteleri, uzun kullanım süreleri, iyi performans göstermeleri, korosif olmayan ham malzeme temin kolaylıkları ve çok iyi fiziksel/kimyasal özellik göstermeleridir. Günümüzde ise uzay sanayisinde kullanılan malzemelerden spor malzemelerine kadar çok geniş bir spektrum içerisinde uygulama alanı bulmuştur. Nanokompozit malzemelerin uygulama alanlarından belli başlıları; uçak sanayisi, uzay ve roket sanayisi, otomotiv sanayisi, inşaat sanayisi, eczacılık ve denizcilik sanayisidir[2].

### **1.1.1 Polimerik Nanokompozitlerin Ana Bileşenleri**

Polimerik nanokompozit terimi, temel olarak iki veya daha fazla malzemenin bir arada kullanılmasıyla oluşturulan ve meydana geldiği malzemelerden farklı özelliklere sahip yeni tür malzemeleri belirtmek için kullanılmaktadır. Termoplastik ya da termoset polimerlerin nano boyutlu dolgu maddeleri ile harmanlanarak hazırlanan nanokompozitler, başlıca üç ana bileşenden oluşur. Bunlar; asıl malzeme matriksini oluşturan polimer, nano boyutlu dolgu/katkı maddesi ve bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasında ara yüzey etkileşimleri sağlamak ya da bu etkileşimleri arttırmak amacıyla kullanılan uyumlaştırıcılarıdır. Polimer nanokompozitlerin bileşenleri arasındaki etkileşimler ve uyumluluk, nanokompozit ürünlerin şekillendirilmesi ve bu malzemelerin fiziksel performansları üzerinde de doğrudan etkilidir. Bu anlamda, polimer nanokompozitlerde, farklı yapıdaki bileşenler için, “polimer-dolgu”, “polimer-uyumlaştırıcı” ve “uyumlaştırıcı-dolgu” arasındaki etkileşimlerin bilinmesi, malzemenin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde oldukça önemlidir. Bunların yanında dolgu olarak kullanılan 25 çeşit malzemenin tanecikleri arasında da fiziksel etkileşimler (dolgu-dolgu etkileşimi) mevcuttur ve tüm bu etkileşimlerin toplamı, polimer nanokompozitin mikro yapısının oluşumunu belirlemektedir[5].

#### **1.1.1.1 Dolgu Maddeleri**

Partikül dolgulu polimerlerin üretiminde materyallerin sertlik ve dayanıklılık özelliklerinin geliştirilmesi, bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi, termal kararlılıklarının artırılması ve maliyetin azaltılması amaçlanmaktadır. Nanokompozitler, kompozitlerin yeni bir üyesidir ve dolgu maddesi en az bir boyutta nanometre düzeyinde polimer matriks içinde dağılmıştır. Son yıllarda, polimerik kompozit ve nanokompozit alanında küçük tane boyutuna ve geniş yüzey alanına sahip dolgu maddeleri önem kazanmıştır. Bunlardan bir tanesi de tabakalı yapıya sahip olan killerdir.

#### **1.1.1.1.1 Killer**

Kil bir kayaç terimi olarak, sedimenter kayaçların ve toprakların mekaniksel analizlerinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır. Genel anlamda ise kil, tanecik büyüklüğü 2 mikrondan küçük olan taneciklerin çoğunlukta olduğu, ısıtıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan, yapısında su molekülleri bulunan alüminyum silikat minerallerinden oluşan bir sistem olarak tanımlanabilir. Kil genellikle silikat tabakaları arasında çok miktarda su tutabilen fillosilikat mineralleri ve kil olmayan kuvars, mika ve demiroksit gibi minerallerden oluşur. Kil mineralleri genellikle alümina ve silikat tabakalarının üst üste binmesi ile oluşan yapılardır[6,7]. Kil minerallerinin tabakaları tetrahedral ve oktahedral birim olmak üzere iki değişik yapı biriminin birleşmesinden oluşur. Tetrahedral birim, geometrik şekli düzgün dörtyüzlü olan, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise oksijen ya da hidroksil iyonlarının yer almasıyla oluşan birimdir[8]. Oktahedral birim, geometrik şekli sekiz yüzlü olan, merkezde alüminyum iyonları, köşelerde ise oksijen ya da hidroksil iyonları bulunan yapı birimidir. Oktahedrallerin diğer oktahedral birimler tarafından paylaşılması sonucu alümina tabakaları oluşur.

Kil, tabakalı yapısından ve uygun ortamda tabakaların kolay disperse olmasından dolayı nanokompozit elde edilmesinde en çok kullanılan mineraldir. Killer tabaka yapısına göre 1:1 (T:O), 2:1 (T:O:T) ve 2:1:1 (T:O:T/O) şeklinde sınıflandırılırlar.

##### **1.1.1.1.1.1 1:1 (T:O) Tabakalı Killer**

Kil mineralleri tabakalı yapıya sahiptirler. Tabakaların her biri iki, üç veya dört tetrahedral ve oktahedral yapılarından meydana gelir. Tetrahedraller bir silisyum katyonu etrafında yer almış dört oksijen atomundan; oktahedraller ise bir alüminyum katyonunun etrafında yer almış altı oksijen atomundan oluşurlar. Tetrahedraller ile oktahedrallerin üst üste gelip aralarındaki oksijen köprüleri ile birbirine bağlanmaları sonucunda tabakalı bir yapı meydana gelir. Tabakaların üst üste gelmesiyle de kil mineralleri oluşur[9].

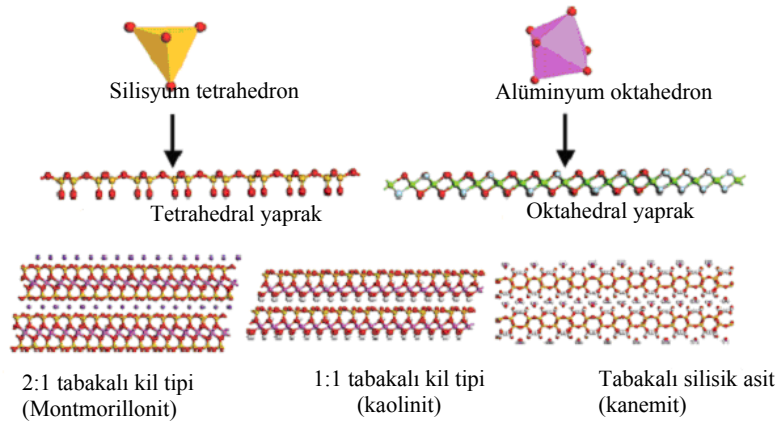
Yapısı Şekil 1.3'te verilen 1:1 tabakalı killerde bir tetrahedral ve bir tane oktahedral yaprağın üst üste gelmesiyle oluşurlar. Bu gruptaki kil minerallerinin karakteristik özelliği tabakalar arası uzaklıklarının 7 Å ya da biraz daha geniş olmasıdır[10]. 1:1 tabakalı killerde oktahedral veya tetrahedral yapraklarda izomorfik yer değiştirmenin olmamasından dolayı kil tabakaları herhangi bir yük taşımazlar. Sonuç olarak su molekülleri hariç ne kanyonlar ne de anyonlar tabakalar arasındaki boşluğa giremezler ve tabakalar, oktahedral plakalardaki hidroksil grupları ve komşu tabakanın tetrahedral plakasındaki oksijen atomları arasındaki hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar[11].



Şekil 1.3 1:1 (T:O) tabakalı killerin yapısı[11]

#### 1.1.1.1.1.1 Kaolinit

İdeal bileşimi  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  olan kaolinit 1:1 tabakalı oktahedral alüminosilikat tabakasında iki çeşit iç katmanlı yüzeye sahip bir kil mineralidir. Bu katmanlar  $Al_2(OH)_4$  oktahedral katmanları ve  $Si_2O_5$  tetrahedral katmanlarından meydana gelmektedir. Bu tetrahedral ve oktahedral katmanların şematik gösterimi Şekil 1.4'te verilmektedir. Bir yüzeyi gipsit yapısında olup bu yapının oktahedral merkezinde alüminyum atomu ile köşelerde de hidroksil grupları ve oksijen atomları bulunur. Diğer yüzeyi silika yapısındadır, ve bu yapıda her bir silisyum atomu tetrahedralin merkezinde ve köşelerinde ise oksijen atomları bulunur. Bu yüzden, tabakanın bir kısmı (gipsit bölümü) hidroksil gruplarına sahipken diğer kısmı (silika bölümü) oksijen atomlarına sahiptir. Teorik olarak her iki yüzeyde nötrdür. Ortorombik ve hegzagonal şekilli levhacıklar halinde bulunan kaolinit mineralinin blokları birbiri yüzeyine binmiş olup aradaki hidrojen bağları ve aktif Van der Waals kuvvetleri nedeniyle suyun buraya girip şişme oluşturmasını önlemektedir. Bu nedenle kaolinitler su ile karıştırıldıklarında stabilitelelerini kaybetmezler[12].



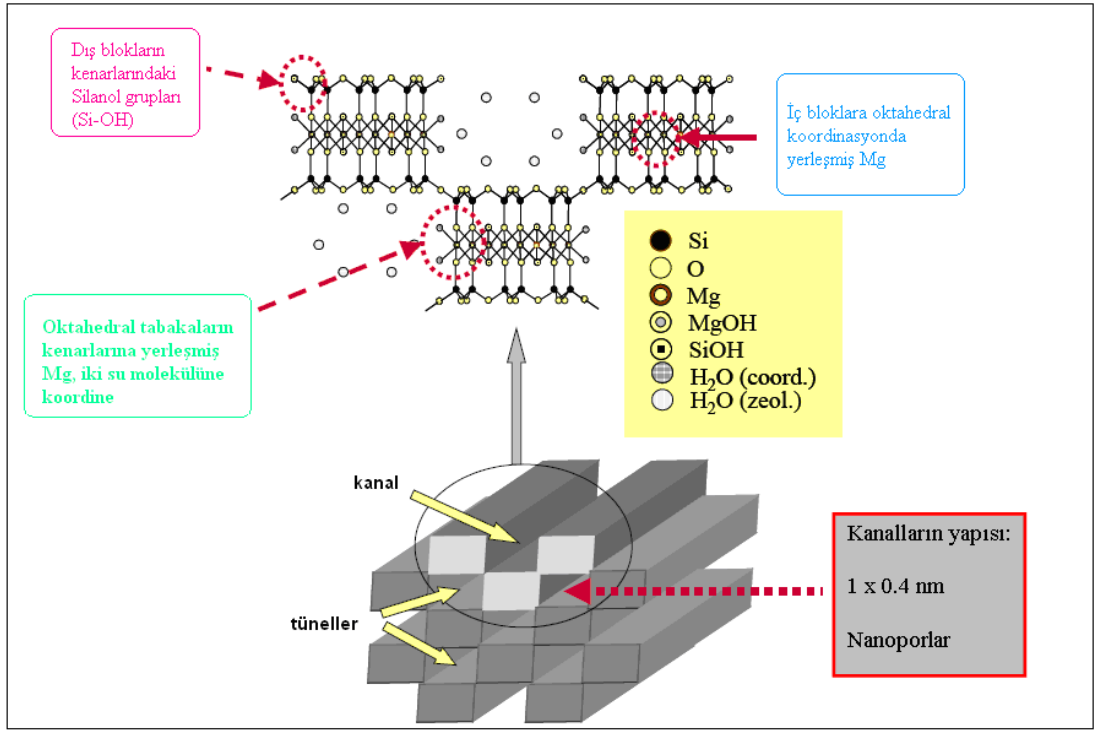
**Şekil 1.4** Kil minerallerinin kristal yapısı, kristal yapıyı oluşturan tabakalar ve bu tabakaları oluşturan en küçük birimler[12]

#### 1.1.1.1.2 2:1 (T:O:T) Tabakalı Killer

2:1 tabakalı killer smektit grubundan olup kristal yapıları, iki silisyum tetrahedral yaprağı arasında sandviç biçiminde nanometre kalınlığında alüminyum oktahedral yaprağından meydana gelmiştir. Tabaka istiflenmesi tabakalar arasında Van der Waals boşlukları oluşturur. Oktahedral tabakada Al'un Mg, Fe ve Li ile ve/veya tetrahedral tabakada Si'un Al ile izomorfik yer değiştirmesi, tümü negatif yüklü her biri üç yapraklı bir tabaka ortaya çıkarır[13].

##### 1.1.1.1.2.1 Sepiyolit

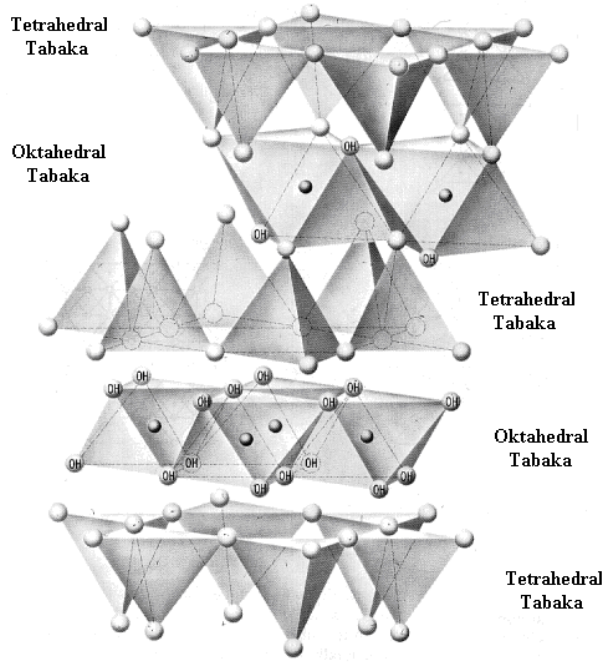
Şekil 1.5'de kristal yapısı ve bazı özellikleri verilen sepiyolit  $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  yapı formülüne ve mikroliflere sahip, sepiyolit-paligorskit grubuna ait doğal magnezyum hidrasilikat kil mineralidir[14]. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir[15]. Sepiyolit ve paligorskit sayısız endüstriyel, katalitik ve çevre uygulamalarına sahip önemli kil minerallerindendir[16].



Şekil 1.5 Sepiyolitın kristal yapısı ve bazı özellikleri[15]

### 1.1.1.1.3 2:1:1 (T:O:T/O) Tabakalı Killer

2:1:1 yapısındaki killerde T:O:T plakaları arasında pozitif yüklü brusit tabakası bulunur (Şekil 1.6). Bu tabaka şişmeyi sınırlar ve mineralin yüzey alanını ve kation değişim kapasitesini azaltır. Yarım hücrenin idealleştirilmiş formülü  $AlMg_2(OH)_6K(Mg_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$ 'dir[17]. Klorit mineralleri bu gruba girmektedir.



Şekil 1.6 2:1:1 (T:O:T) tabalı killerin yapısı[17]

### 1.1.1.2 Polimerler

Polimerler en basit tanımıyla çok sayıda veya farklı atomların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül kütleli bileşiklerdir. Polimerler genellikle çok sayıda tekrarlanan “mer” veya “monomer” denilen basit birimlerden oluşur. “Poli” Yunanca bir kelime olup, çok sayıda anlamına gelir ve “mer” sözcüğü ile birleşerek, yüksek molekül kütleli maddelerin adlandırılmasında kullanılır. Selüloz, nişasta, jelatin, kollojen, doğal kauçuk vb. doğal polimerler, sentetik polimerlerde olduğu gibi basit, tekrarlanan birimler içerirler. Doğal polimerlerin bazıları ise farklı yapıda değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur ve “biyopolimerler” olarak adlandırılırlar. Yaşamla ilgili bir çok önemli faaliyetin yürütülmesinde rol alan, nükleik asitler (DNA, RNA) ve enzimler bu tür polimerlere örnektir[18]. Isıl davranışlarına göre polimerler termosetler ve termoplastikler olmak üzere ikiye ayrılır.

### **1.1.1.2.1 Termoplastik Polimerler**

Termoplastikler, düz zincirli veya dallanmış yapıdaki polimerlerdir. Zincirler arasında çapraz bağ gözlenmez. Isıtıldıklarında önce yumuşarlar ve sonra erirler. Isı ve basınç altında yumuşarlar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Termoplastik polimerlerin çeşitlerinin çok fazla olmasına rağmen matriks olarak kullanılan polimerler sınırlıdır[19].

### **1.1.1.2.2 Termoset Polimerler**

Termosetler, zincirleri arasında yoğun çapraz bağlara sahip olup, ısıtmakla şekil değiştirmeyen, yumuşamayan, erimeyen dolayısıyla herhangi bir çözücüde çözünmeyen, yeterince ısıtıldığında bozulan polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözmekle veya eritmekle şekillendirilemezler[19].

### **1.1.1.3 Uyumlaştırıcılar**

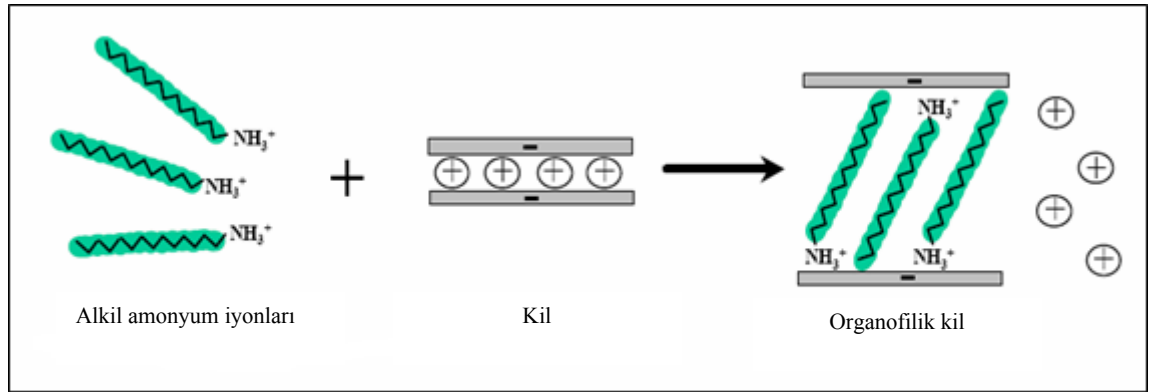
Killerin polimer içindeki dispersiyonu yağın su içinde karışmasına benzer. Bulaşık üzerindeki yağlar deterjan kullanılmadıkça defalarca su ile yıkansa da temizlenmez. Uyumlaştırıcı ajanların görevleri tıpkı deterjan gibidir. Uyumlaştırıcılar hem hidrofilik (polar ortamı seven, su veya kil gibi) hem de organofilik özelliğe sahip (organik molekülleri seven, yağ veya polimer gibi) moleküllerdir[5].

#### **1.1.1.3.1 Amino Asitler**

Amino asitler hem amin (-NH<sub>2</sub>) hemde karboksil (-COOH) grubu içeren moleküllerdir. Asidik ortamda, karboksil grubundan amin grubuna bir proton transfer olur. -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> fonksiyonel grubu ile kil tabakaları arasındaki katyonlar (örneğin Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) arasında katyon değişimi gerçekleşir ve kil, organofilik hale gelmiş olur.

### 1.1.1.3.2 Alkil Amonyum İyonları

Alkil amonyum tuzları, amino asitlere bir alternatiftir. Kolaylıkla kil tabakaları arasında girebilirler. Genellikle primer alkil amonyum iyonları kullanılır. Amin fonksiyonel grubunu protonlamak için asidik ortam gereklidir. Basit formülleri  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3^+$  dır. Buradaki n, 1 ve 18 arasında değişmektedir. İlginç olan şey alkil amonyum iyonlarının uzunlukları ile nanokompozitin yapısının önemli bir şekilde etkilenmesidir. Şekil 1.7, alkil amonyum iyonları ile tabakalı kilin aralanmasına ait reaksiyonu göstermektedir. Uzun alkil amonyum iyonları kullanıldığında tabakaları ayrılmış (*delaminate veya eksfoliye*) nanokompozitler, kısa alkil amonyum iyonları kullanıldığında ise tabakaları aralanmış (interkale) nanokompozitler oluşmaktadır [20].

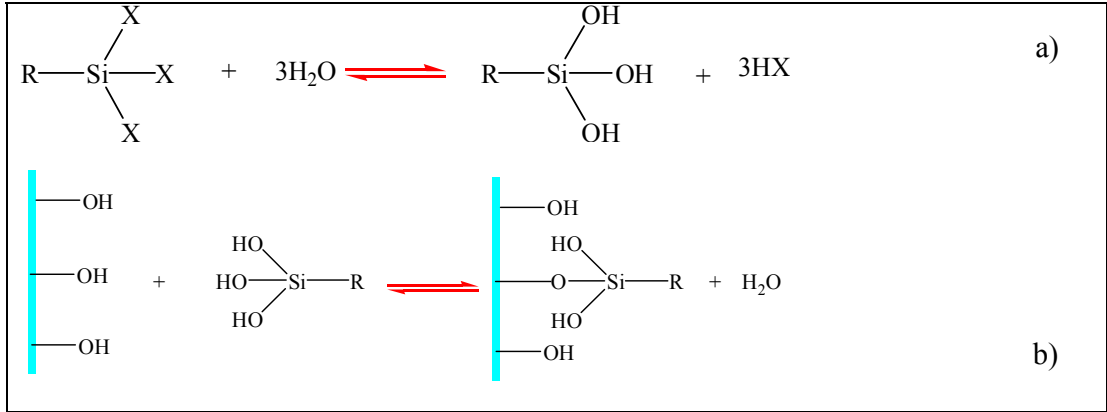


Şekil 1.7 Kil tabakaları arasındaki katyonlarla alkil amonyum katyonlarının değişimi

### 1.1.1.3.3 Silanlar

Modifikasyon, çeşitli yollarla kil yüzeyinin özelliklerinin değiştirilmesi olarak ifade edilebilir. Kil yüzeyinin kimyasal bileşiminde meydana gelen değişiklikler, kimyasal modifikasyon olarak adlandırılır. Killerin kimyasal modifikasyonunda killerin yapısına benzerliği açısından organik silan bileşikleri tercih edilir. Silan köprülerinin kurulmasıyla oluşan yapının kendi içlerindeki bağlanmalara benzemesi modifikasyonu kolaylaştırmaktadır.

Silan uyumlaştırıcı ajanları, R-SiX<sub>3</sub> ile formülize edilen organosilan monomerlerdir. Şekil 1.8, silan hidrolizi ve inorganik yüzeyde bulunan hidroksil gruplarıyla silanol gruplarının olası reaksiyonlarını göstermektedir. Buradaki R, kararlı organofonksiyonel grupları; ve X, silanol gruplarına hidroliz olabilen grupları ifade etmektedir. Silanlar, kil tabakalarının yüzeyindeki ve katmanların kenarlarındaki hidroksil gruplarıyla kolayca reaksiyon vermelerinden dolayı kullanılır[5].

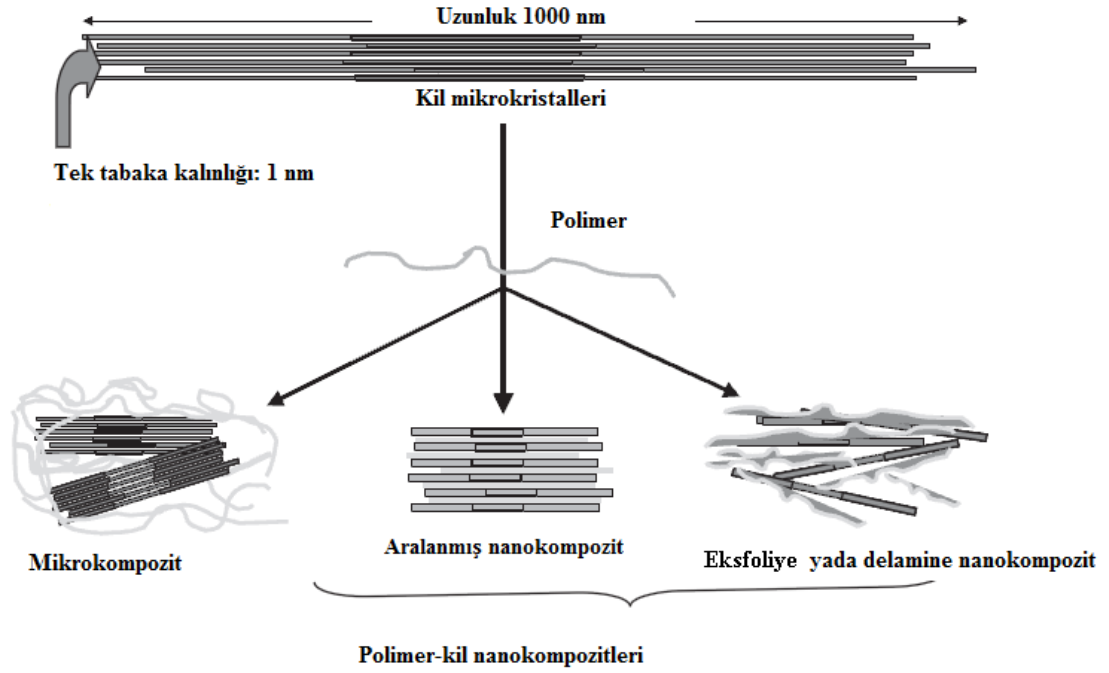


**Şekil 1.8** a) silan hidrolizi ve b) inorganik yüzeyde bulunan hidroksil gruplarıyla silanol gruplarının olası reaksiyonları

## 1.2 Polimer/Kil Nanokompozit Türleri

Kullanılan bileşenlerin doğasına (tabakalı silikat, organik katyon ve polimer matriks) ve hazırlama yöntemine bağlı olarak polimer ve kilin birleştirilmesiyle Şekil 1.9'dan görüldüğü gibi üç tür kompozit oluşur. Bunlar;

1. Polimerin silikat tabakalarını aralamaya elverişsiz olmasından dolayı polimer ve silikat tabakalarının ayrı fazlar oluşturduğu, bileşenlerinin özelliklerini gösteren klasik mikrokompzitlelerdir.
2. Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompzitlelerde gözlenen morfolojik yapı, aralanmış (intercalation) tabaka yapısına sahip nanokompzittir.
3. Polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığılma yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri dağılmış (eksfoliye ya da delamine) durumdur.



**Şekil 1.9** Polimer/kil nanokompozit türleri

Aynı oranda kil içeren polimer/kil nanokompozit bileşimleri için, dağılmış polimer/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler, tabakaları aralanmış nanokompozit yapılı olanlara göre daha fazladır. Kil tabakalarının ayrılma miktarı; polimer, kil tabakaları ve kil tabakaları arasında bulunan katyonların termodinamik etkileşimleri ile belirlenir. Nanokompozitin birçok özelliği nanoparçacıkların dağılma derecesi ile iyileştirildiği için, dağılmış yapıda nanokompozitlerin elde edilmesi devam eden araştırmaların birçoğunun amacıdır[21].

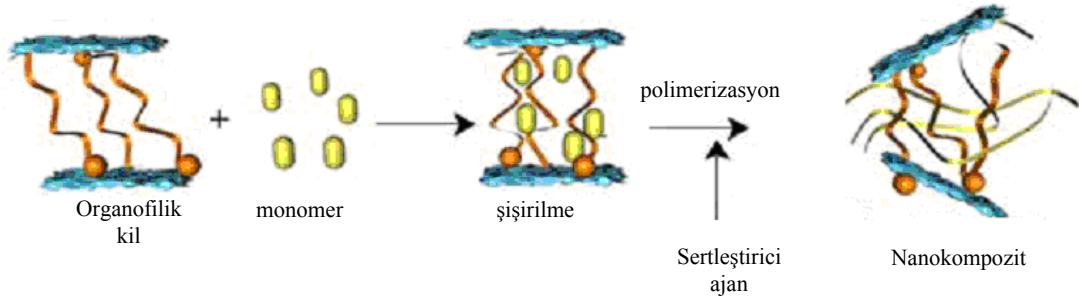
### 1.3 Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri

Polimer/kil nanokompozitlerini hazırlamak için genellikle 3 yöntem kullanılmaktadır. Bunlar[5];

1. Polimerizasyon (in-situ polymerisation),
2. Eritme yöntemi (melt intercalation) ve
3. Çözelti ortamında etkileştirme (solution intercalation)'dir.

### 1.3.1 Polimerizasyon

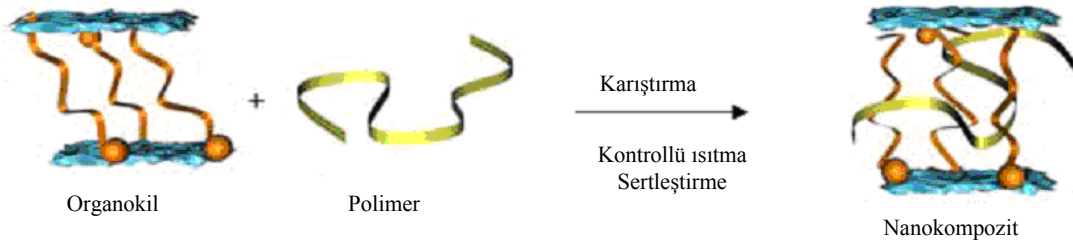
Bu yöntemde ilk basamak sıvı monomer içinde tabakalı silikatın şişirilmesi işlemidir. Şişme basamağının süresi monomer moleküllerinin polaritesine, kilin yüzey özelliklerine ve şişme sıcaklığına bağlı olarak değişir. Daha sonra polimerizasyon, ısı veya uygun bir başlatıcı ile başlatılır. Polimerizasyon, kil minerallerinin tabakaları arasında gerçekleşir ve bunun sonucunda tabakalar arası uzaklık artar ve nanokompozit oluşur. Polimerizasyon yöntemi, Şekil 1.10'da özetlenmiştir.



Şekil 1.10 Polimerizasyon yöntemine göre nanokompozit sentezi

### 1.3.2 Eritme Yöntemi

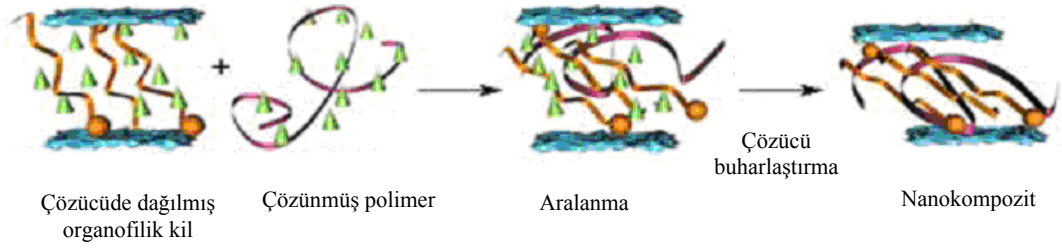
Eritme yöntemi, Şekil 1.11'de özetlenmiştir. Bu yöntemde dolgu maddesi doğrudan erimiş polimerle karıştırılır. Bu proses çözücü kullanımını elimine eder ve endüstriyel polimer ekstrüzyon prosesi ile uyumludur. Tabaka yüzeyi seçilen polimer ile yeterli derecede uygun olduğunda, polimer kil tabakalarını aralanmış tabaka yapılı veya dağılmış tabaka yapılı nanokompozit şeklinde ayırır. Karışım, polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki bir sıcaklıkta ısıtılıp soğutulularak sertleştirilir ve nanokompozit oluşturulur.



Şekil 1.11 Eritme yöntemine göre nanokompozit sentezi

### 1.3.3 Çözelti Ortamında Etkileştirme

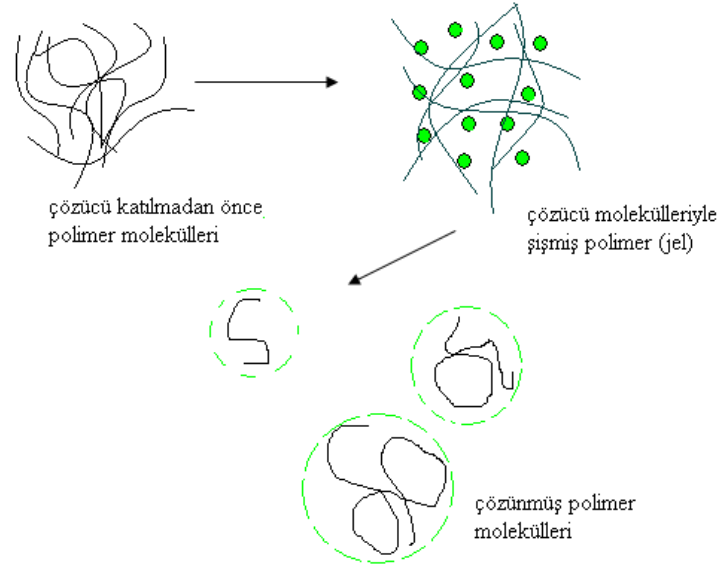
Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi, Şekil 1.12’de şematik olarak verilmektedir. Bu yöntemde bir çözücü veya çözücü karışımı kil/organokili disperse etmek ve polimer matriksini çözmek için kullanılır. Bu yöntemde ilk adım dolgu maddesinin çözücüde şişirilmesidir. Çözücü ve nanopartiküllerin etkileşimlerine bağlı olarak kil zayıf Van der Waals kuvvetlerinden dolayı iyi bir çözücüde dağılılabılır. Daha sonra uygun bir çözücüde çözülmüş polimer bu süspansiyona ilave edilerek polimer zincirlerinin kil tabakaları arasında dağılması sağlanır. Son adım ise çözücünün uzaklaştırılması ile nanokompozit oluşumudur.



Şekil 1.12 Çözelti ortamında etkileştirme yöntemine göre nanokompozit sentezi

### 1.4 Polimerlerin Çözünürlüğü ve Uygun Çözücü Seçimi

Bir polimerin çözünmesi iki aşamada gerçekleşen yavaş bir süreçtir. Şekil 1.13, polimerlerin çözünmesine ait bir şablondur ve bu şablondan görüldüğü gibi birinci basamakta çözücü molekülleri şişmiş bir jel oluşturmak üzere polimerin içine yavaşça difüzyonlanır. Polimer-polimer etkileşim kuvvetleri, polimer-çözücü kuvvetlerinin ortaya çıkmasıyla yenilebilirse çözünmenin ikinci aşaması gerçekleşir. İkinci aşamada jel, yavaş yavaş gerçek bir çözelti halinde dağılır. Sadece bu aşama karıştırma ile hızlandırılabilir. Çok yüksek molekül ağırlıklı polimerler için çözünme bazen günlerce ve haftalarca sürebilir.



**Şekil 1.13** Polimerlerin çözünmesine ait şablon

Polimerler için iyi çözücülerin bulunmasında aşağıdaki maddeler yol gösterici olabilir.

1. Benzer benzeri çözer: Apolar polimerler apolar çözücülerde, polar polimerler polar çözücülerde iyi çözünürler.
2. Polimerin çözünürlüğü; molekül ağırlığının artması ile belli bir sıcaklıkta azalır.
3. Polimerin yapısı: Polimerin yapısının yani çapraz bağlı veya düz zincirli olmasının çözünürlük açısından önemi açıktır. Düz zincirli polimerler çözücüde çözünürken çapraz bağlı polimerler çözücü ile etkileştiklerinde çözünmez yalnızca şişerler.
4. Kristalite ve kuvvetli hidrojen bağlarının varlığı çözünürlüğü azaltır.
5. Sıcaklık: Birçok kristalik polimer, özellikle polar olmayanlar, sıcaklıkları erime noktasına yaklaşmadıkça çözünmezler.
6. Dallanma: Dallanmanın çözünürlüğe etkisi hakkında kantitatif bilgiler çok azdır.

Çözünürlük parametresi, düzenli çözeltilerin oluşumu için çözeltilinin birim hacminde meydana gelen iç enerji değişimidir. Gibbs serbest enerjisi değişimi negatif olduğunda çözünme gerçekleşir. Gibbs serbest enerji değişiminin negatif

olup olamayacağını, karışma entalpi ve entropisinin işareti ve büyüklüğü belirler. Polar olmayan moleküller için entalpi değişimi pozitifdir. Küçük moleküllerin karışımında geçerli olan eşitliklerin aynen polimer sistemlerinde de geçerli olduğu varsayılır. Hildebrand tarafından birim hacim başına karışma ısısı aşağıdaki eşitlikte verilmiştir:

$$\Delta H = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1.1)$$

$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S < 0$  ise, çözelti oluşumu termodinamik olarak uygundur.  $\Delta H > 0$  ise çözgen ve polimer kendi hallerinde kalmayı isterler.  $\Delta H < 0$  ise çözgen ve polimer molekülleri arasında H-bağı gibi spesifik etkileşimler vardır. Buradaki  $v$ , hacim kesrini; 1 ve 2, çözücü ve polimeri gösterir.  $\delta_i$ , çözünürlük parametresidir. Büyüklüğü ise;

$$\delta = \sqrt{KEY} \quad (1.2)$$

KEY, kohezif enerji yoğunluğu olarak verilir ve sıvı halde molekülleri bir arada tutan moleküller arası kuvvetlerin gücünün ölçüsüdür. KEY, hem polimer hemde çözücü için hesaplanabilir.  $\delta_1 - \delta_2$  arasındaki fark 1.7-2.0'dan daha küçükse karışımın olacağı varsayılır. Fark 2'nin üzerindeyse karışma mümkün değildir (Hidrojen bağı söz konusu değilse geçerlidir)[22].

### **1.5 Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu**

Polimer/kil nanokompozitlerinin karakterizasyonu için kullanılan teknikler Çizelge 1.1'de özetlenmiştir. Polimer/kil nanokompozitlerinin yapısını karakterize etmek için kullanılan başlıca iki teknik X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve geçirimli elektron mikroskopu (TEM)'dir. En çok kullanılanı şüphesiz XRD'dir. Çünkü; kil tabakaları arasındaki uzaklığı belirleyen en iyi yöntemdir. XRD analizi için örnek hazırlamak kolaydır ve ölçümler de yalnızca birkaç saat sürmektedir. Yalnızca dikkat edilmesi gereken sonuçların doğru yorumlanmasıdır. Cihazın limitleri bilinmediğinde ve analizin hassasiyetten yoksunluğu söz konusu olduğunda

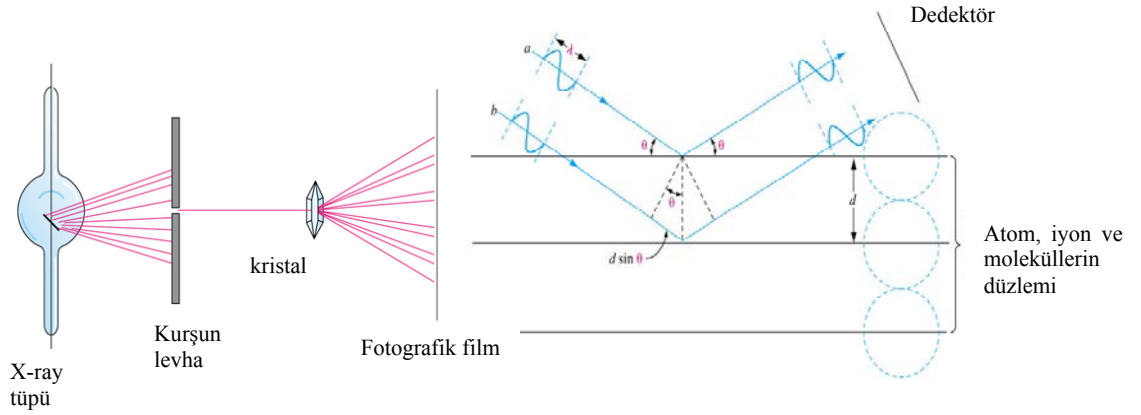
nanokompozit yapısı hakkında yanlış sonuçlar ortaya çıkabilir. Bu yüzden TEM, XRD'nin tamamlayıcısıdır. TEM uzaysal dağılım hakkında direkt ölçüm verir, ancak örnek hazırlanması ve analizi güçlü bir ustalık gerektirmektedir.

**Çizelge 1.1** Kil bazlı polimer nanokompozitlerin genel karakterizasyon teknikleri ve özellikleri [13]

<b>Teknikler</b>	<b>Karakteristikleri ve özellikleri</b>
<b>XRD/WAXRD</b>	Killerin şişme derecesi ve tabakalar arası uzaklığının belirlenmesi, Kil tabakalarının şişme derecesinin belirlenmesi, Morfolojinin belirlenmesi (geleneksel, aralanmış, dağılmış veya karışık) Aralanma prosesinin derecesi.
<b>SEM</b>	Yüzey morfolojisi ve sertliği, Killerin dispersiyon derecesi.
<b>TEM/HRTEM</b>	Morfoloji ve gelişimi, Mikroyapı (aralanmış ya da dağılmış), Kil tabakalarının uzaysal dağılımı, Yapı heterojenitesi.
<b>AFM</b>	Polimerlerin kristalizasyon davranışı, Yüzey sertliği, Partikül boyutu ve dağılımı, Morfoloji ve mikroyapı (aralanmış ya da dağılmış).
<b>FTIR</b>	Bileşenlerin yapı tayini ve analizi, Ara yüzey etkileşimleri.
<b>NMR</b>	Polimer zincirlerinin bölgesel hareketliliği, Killerin morfolojisi ve dispersiyonu, Yüzey kimyası.
<b>SAXS</b>	Killerin nano boyuttaki dağılımları, Morfoloji ve mikroyapı (aralanmış, dağılmış ya da karışık), Faz davranışları ve yapı oluşumu.
<b>TGA</b>	Termal kararlılık.
<b>DSC</b>	Erime ve kristalizasyon davranışları, Polimer zincirlerinin bölgesel hareketliliği.
<b>CONE Kalorimetresi</b>	Alev geciktiriciliği, Termal kararlılık, Yanma dayanıklılığı.
<b>Reometre</b>	Nanoreoloji.
<b>DMA</b>	Young modülü, Viskoelastik özellikler, Gerilme direnci, Uzama.

### 1.5.1 Nanokompozitlerin XRD Analizleri

XRD, özellikle de geniş açılı XRD (WAXRD), polimer nanokompozitlerin genellikle yapısının belirlenmesinde bazen de proses kinetiği çalışmalarında kullanılır. Nanokompozitlerin aralanmış ya da dağılmış yapıları XRD deseninin bazal yansımalarının yoğunluğunun, şeklinin veya pozisyonunun izlenmesiyle incelenebilir. Örneğin dağılmış yapıdaki nanokompozitlerde, yoğun tabaka ayrımlarından dolayı yansımalar yok olurken, aralanmış yapıdaki nanokompozitlerde daha geniş galerilere bağlı olarak yeni bazal yansımalar oluşur. XRD, tabakalı killerdeki ve aralanmış yapıdaki nanokompozitlerdeki tabakalar arası uzaklığın belirlenmesi için pratik bir yöntem sunar. Tek tabaka kalınlıklarının ve ara tabakalarda bulunan çok tabakalı materyallerin tekrarlayan birimlerinin toplamı,  $d$ -uzaklığı veya bazal uzaklık olarak adlandırılır ve X ışını kırınım deseninden elde edilen piklerden hesaplanır[5].



Şekil 1.14 XRD'nin çalışma prensibi[5]

Şekil 1.14, XRD'nin çalışma prensibini ve dağılmış iki düzlemden kırınımı göstermektedir (Bu iki düzlem ardışık kil tabakaları veya diğer tabakaların kristalografik düzlemleri de olabilir). Bu iki tabaka,  $d$ -uzaklığı ile birbirlerinden ayrılmıştır.

### 1.5.2 Nanokompozitlerin TEM Analizleri

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), nanometre düzeyindeki ve altındaki skalalarda yapı çalışmalarında kullanılan güçlü bir tekniktir. Bu nedenle XRD'den elde edilen kil tabakalarının organizasyonuna ait sonuçların doğrulanmasında kullanılır. TEM çeşitli bileşikler ve kusurlu yapılar için yapı, morfoloji ve uzaysal dağılım hakkında direkt kalitatif bilgi sağlamaktadır. Bu sebepten dolayı bu teknik polimer-nanokompozit karakterizasyonunda geniş bir kullanım alanına sahiptir[13].

### 1.5.3 Termal Yöntemler

Bir maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak incelendiği; ve tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine *termal analiz metotları* denir. Bu yöntemler polimer, ilaç, killer ve mineraller, nanokompozitler, kompleksler, farmositikler, tuzlar, metaller ve alaşımlar gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal analiz yöntemleri:

1. Termogravimetri (TG),
2. Diferansiyel termal analiz (DTA),
3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve
4. Simultane termal analiz (DTA/TG veya DTA/DSC) olarak ifade edilebilir.

#### 1.5.3.1 Termogravimetrik Yöntem (TG)

Termogravimetrik analiz yönteminde; kontrol edilen bir atmosferde, programlı olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilen numunenin kütlesinde meydana gelen azalmalar sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak incelenir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır.

Termogravimetri için kullanılan çağdaş ticari cihazlarda başlıca şu bileşenler bulunmaktadır: duyarlı bir analitik terazi, fırın, inert gaz atmosferi temin etme sistemi, cihaz kontrolü ve veri değerlendirilmesi için mikro bilgisayar/mikro işlemci. Bunlara ilaveten deney sırasında, gaz atmosferini değiştirebilmek için isteğe bağlı temin edilen başka bir gaz süpürme sistemi de bulunabilmektedir.

Termogravimetrik yöntemden elde edilen bilgiler, sınırlı olup, bunun başlıca nedeni sıcaklık değişiminin analitin kütleinde bir değişim oluşturması gerektirdiği içindir. Bu yüzden termogravimetrik yöntemler büyük ölçüde bozunma ve yükseltgeme reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desopsiyon gibi fiziksel işlemlerle sınırlandırılır. Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, muhtemelen polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanınmalarında da kullanılabilir.

### **1.5.3.2 Diferansiyel Termal Analiz**

Diferansiyel termal analiz tekniği, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir. Genelde, sıcaklık programı uygulanırken, numunenin sıcaklığı  $T_s$ , zamanla doğrusal olarak artacak şekilde, numune ve referans maddesi ısıtılır. Numune ve referans madde sıcaklığı ( $T_r$ ) arasındaki fark  $T_r(\Delta T = T_r - T_s)$  izlenerek numune sıcaklığına karşı grafiğe alınır.

Genelde, diferansiyel termal düzeneklerdeki numune ve referans odaları, azot gibi inert bir gazın veya oksijen veya hava gibi aktif bir gazın dolaşımına izin verecek şekilde tasarlanmışlardır. Bazı sistemler, aynı zamanda düşük veya yüksek basınçların uygulanmasını da mümkün kılabilir.

Diferansiyel termal analiz doğal ve sentetik ürünlerin bileşimlerini ve termal özelliklerini tayin etmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Diferansiyel termal analiz,

polimer çalışmalarında ve karakterizasyonlarında yaygın olarak kullanılan güçlü bir tekniktir. Diferansiyel termal analiz saf silikatlar, killeri, ferritler, seramikler, katalizörler ve camlar gibi inorganik bileşiklerin termal özellikleri ile ilgili ölçümlerde de kullanılmaktadır. Bu çalışmalardan füzyon desolvasyonu, su kaybetme, yükseltgenme, indirgenme, adsorpsiyon ve katı faz reaksiyonları gibi olaylar hakkında bilgi elde edilir. Diferansiyel termal analizin en önemli bir kullanımı da, faz geçişleri ile ilgili çalışmalarda faz diyagramlarının oluşturulmasıdır. Diferansiyel termal analiz yöntemleri organik bileşiklerin erime, kaynama ve bozunma noktalarının tayininde basit ve doğru yöntemlerdir. Bu yöntemle elde edilen veriler kapiler tüpteki gibi alışlagelmiş yöntemlerle elde edilenlere oranla daha güvenilir ve tekrarlanabilir.

### **1.5.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

Diferansiyel taramalı kalorimetre, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanabilir. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile diferansiyel termal analiz arasındaki temel fark, birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olması, diğerinin ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır. Her iki yöntemde kullanılan sıcaklık programları birbirlerine benzerdir. Diferansiyel taramalı kalorimetre, termal yöntemler içinde günümüzde en fazla kullanılanıdır.

Diferansiyel taramalı kalorimetre denemeleri genellikle sıcaklık tarama modunda yapılır. Ancak izotermal deneyler de nadiren yapılabilmektedir. Diferansiyel taramalı kalorimetrelere camsı geçiş sıcaklığı, faz dönüşümü ve reaksiyonların entalpisi, erime ve kaynama noktaları, kristalizasyon ve kristalleşme yüzdesi, oksidasyon kararlılığı, safiyet, küreleşme reaksiyonları, küreleşme derecesi ve küreleşme oranı, reaksiyon kinetiği, termal kararlılık ve spesifik ısı gibi bilgiler elde edilebilir.

### 1.5.3.4 Simultane Termal Analiz

İki veya daha fazla tekniğin aynı anda tek bir numune üzerine uygulanmasıdır. TG/DSC veya TG/DTA uygulamaları örnek olarak verilebilir. TG/DTA kontrollü atmosferde sıcaklık farkını ve ağırlık değişimini sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçer. Bu iki özelliğin aynı anda ölçülmesi üretkenliği arttırdığı gibi sonuçların yorumunu da kolaylaştırır. Birbirini tamamlayan bu bilgiler, ağırlık kaybı meydana gelmeyen ergime ve kristalizasyon ile bozunma gibi proseslerin endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu ayırt etmemizi sağlar. Deneysel şartların ve numunenin her iki deney için aynı olmasını sağlar, böylece belirsizlikleri ortadan kaldırır. Numunenin homojen olmamasından, numune geometrisinden, atmosfer etkisinden, farklı cihazlardaki sıcaklık farklarından ve çalışma şartları farklarından kaynaklanacak farklılıkları önler[23].

Termogravimetrik analize alternatif olarak, TG eğrilerinin birinci türevi zamana ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler kütle değişimini gösterir. Bu eğrilere,  $d[TG]$  eğrileri denir. TG ve  $d[TG]$  eğrilerinden faydalanarak nanokompozitlerin polimerlere göre termal kararlılıkları incelenir.  $d[TG]$  eğrilerindeki çeşitli sıcaklıklarda çıkan piklerin polimerin pikiyle kıyaslandığında sağa doğru kayması tercih edilir. Çünkü bu durumda maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklık değerleri artar.

## 1.6 Literatür Özeti

Literatürde sepiyolit ve kaolinit killerinin polimerle etkileştirilerek nanokompozit elde edildiğini gösteren oldukça sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Ancak bu çalışmada kullanılan polimerlerle sepiyolit ve kaolinit kilinin kullanılmasıyla elde edilen herhangi bir nanokompozit çalışmasına rastlanmamıştır. Aşağıda konu ile ilgili olduğunu düşündüğümüz çalışmaların kısa bir özeti verilmektedir.

Sepiyolit dolgu maddesi olarak kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde, Xie ve arkadaşlarının lamel ve fiber türü sepiyolit ile naylon-6'nın nanokompozit

ürünlerini sentezledikleri ve sentezlenen bu nanokompozit ürünlerin termomekaniksel özelliklerini araştırdıkları[24]; Bokobza ve arkadaşlarının, sepiyolit kilinin poli(hidroksietilakrilat)'a kazandırdığı özellikleri inceledikleri[25]; Fernandez-Saavedra ve arkadaşlarının, akrilonitril monomerinin sepiyolit içinde polimerizasyonu gerçekleştirerek poli(akrilonitril)/sepiyolit nanokompozitini elde ettikleri[26]; Frost ve arkadaşlarının, sepiyolit'in intrakristalin tünelleri içerisinde pirolün polimerizasyonunu gerçekleştirerek oluşan ürünün elektriksel özelliklerini inceledikleri[27]; Darder ve arkadaşlarının, mikrolif yapıları kitosan-sepiyolit nanokompozitlerini sentezleyerek karakterize ettikleri[28]; Chen ve arkadaşlarının poliüretan/sepiyolit nanokompozitlerini sentezleyerek termal özelliklerinde iyileşme kaydettikleri görülmektedir[29]. Ayrıca sepiyolit ile nanokompozit hazırlanmasında sepiyolit ile polimer matris arasındaki etkileşimin artırılabilmesi için sepiyolit'in kalsinasyonunun, asit aktivasyonunun ve özellikle de silanlarla modifiye edilerek organoformda kullanıldığı da görülmektedir[29,30].

Literatürdeki nanokompozit sentezinde kaolinitin dolgu maddesi olarak kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde Bahramian ve arkadaşlarının, resol tipi fenolik matrisler ve tabakalı yapıya sahip kaolinit silikatlarının kullanılmasıyla hazırlanan nanokompozitlerin termal parçalanma proses mekanizmalarının polimerden farklı olduğunu[31]; Eristi ve arkadaşlarının, sentezledikleri poliinden/kaolinit nanokompozitlerinin elektoreolojik özelliklerini araştırdıkları[32]; Lei ve arkadaşlarının,  $TiO_2$ /kaolinit nanokompozitlerini hazırlayarak, bu nanokompozitlerin katalitik aktivitelerini inceledikleri[33]; Cabeda ve arkadaşlarının, EVOH/kaolinit nanokompozitlerini sentezleyerek termal özelliklerinde iyileşme kaydettiklerini[34]; Gardolinski ve arkadaşlarının, benzamidinin kaolinit tabakaları arasındaki uzaklığı arttırabileceğini[35]; Tunney ve Detellierin, poli(etilenglikol)/kaolinit nanokompozitlerini sentezleyerek karakterize ettiklerini[36]; Tekin ve arkadaşlarının, perlit, kaolinit ve poli(vinilimidazol) arasındaki etkileşimleri[37,38] ve sepiyolit, kaolinit ve katyonik poliakrilamid arasındaki etkileşimleri incelediklerini[39,40]; Vaia ve arkadaşlarının, organik çözügen kullanmadan tabakalı silikatlarla polimerlerden eritme yöntemiyle nanokompozit elde etmenin mümkün olabileceğini göstermişlerdir[41]. Ayrıca kaolinit/polimer nanokompozitleri hazırlanırken, kaolinitin interkalasyon ve modifikasyonu için en çok DMSO[42], formamit[43], N-

metilformamit, dimetilformamit, asetamit, pridin N-oksit, potasyum asetat[44], metanol ve oktadesilamin[34] kullanılmaktadır.

PVC'nin polimer matriks, montmorillonitin dolgu maddesi olarak kullanıldığı ve nanokompozit hazırlama yöntemi olarak eritme yönteminin kullanıldığı Wan ve arkadaşlarına ait çalışmada %5'in altındaki kil katımlarında nanokompozitlerin optik geçirgenliğinin ve mekanik özelliklerinin saf PVC'ye oranla yüksek derecede arttığı görülmektedir[45]. Pernicek ve arkadaşları ise PVC/kil nanokompozit pastaları hazırlayarak nanokompozitlerin morfolojik ve termal özelliklerini incelemiştir[46]. Poli(vinil toluen)'in literatürde nanokompozit çalışmalarına rastlanmazken en çok PVT üzerine radyasyon etkisi incelenmiştir[47]. PVP'nin farmasötik, kozmetik ve ilaç sektöründe sayısız uygulamaları vardır. Bu zamana kadar bu uygulamaların hiç biri yüksek sıcaklık kullanımı ve PVP'nin termal bozunmasını içermemektedir. İlk olarak Peniche ve arkadaşları, PVP'nin termal degradasyonuna ait mekanizması ve kinetiğini çalışmışlardır. Yaptıkları degradasyon deneylerinde hem azot atmosferinde hem oksijen atmosferinde PVP'nin yapısındaki polenik sıranın dekompozisyonuna müteakip pirolidon yan gruplarının serbest kalmasıyla bozunduğunu ve azot atmosferindeki aktivasyon enerjisinin değerinin 242 kJ/mol olduğunu bulmuşlardır[48]. Daha sonra Jablonski ve arkadaşları, PVP ve PVP-amonyum nitrat materyalinin termal bozunma kinetiğini çalışmışlardır. PVP-AN materyalinden amonyum nitratın ayrılmasıyla PVP'nin hasar gördüğünü ve bu materyalin PVP'nin degradasyon aktivasyon enerjisini yaklaşık 100 kJ/mol kadar azalttığını tespit etmişlerdir[49]. Silva ve arkadaşları, PVP/lignin blendleri hazırlamışlar, ve saf PVP ve PVP/lignin blendlerini Hg lambası altında UV ışığına maruz bırakmışlardır. Bu uyarılma sonucunda PVP'nin termal kararlılığında bir düşme kaydetmişlerdir. Bu etkinin PVP/lignin blendlerinde azaldığını gözlemlemişlerdir[50].

## 1.7 Amaç

Nanoteknolojinin amaçları doğrultusunda geliştirilen nanokompozitler, bir matriks içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşurlar. Nanokompozitler genellikle inorganik partiküller (nano boyuttaki dolgu maddeleri)

ile güçlendirilmiş polimer matrislerden meydana gelirler. Dolgu maddelerinin nano ölçekli boyutlarda olması yüzey alanı/hacim oranını artırır ve bu sayede dolgu maddesinin çevredeki diğer atom ve/veya moleküllerle etkileşimlerinde farklılık sağlar. Ayrıca son zamanlarda polimer/kil nanokompozitlerine olan ilgi bir polimer matrise ilave edilen az miktardaki kilin sağladığı fiziksel özelliklerdeki iyileşmeden kaynaklanır. Son yıllarda yapılan çalışmalar polimer/kil nanokompozitlerinin, polimer matrisi veya geleneksel kompozit malzemelerle kıyaslandıklarında genellikle mekanik, bariyer, optik, termal iyonik iletkenlik ve hafiflik gibi özelliklerinde olağanüstü iyileşmeler kaydettiğini göstermektedir. Bu yüzden polimer/kil nanokompozitleri hem endüstri hem de akademik çevrede büyük ilgi görmektedir. Bu materyaller; yiyecek ambalajlama, yakıt tankları, mikroelektronik kaplama, gaz sensörleri, denizcilik, taşımacılık, inşaat sektörü, askeri alan, otomotiv ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır.

Nanokompozit malzemeyi oluşturan ana bileşenler (dolgu maddesi ve matris), kullanılan ortamlar (çözücü) ve ortamların özellikleri (polimerizasyon şartları) ile ilgili olarak sürekli yeni çalışmalar yapılmasına rağmen literatürde polimer/sepiyolit ve polimer/kaolinit nanokompozitleri ile ilgili az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Kaolinit ve sepiyolit killeri pek çok sektör ve teknolojiye girdi teşkil etmektedir. Nanokompozit malzeme üretiminde kullanılan silika, alumina, zeolit, bentonit gibi pahalı adsorbentlere kıyasla oldukça düşük maliyetle elde edilen bu killerin yeni uygulama alanlarını da beraberinde getiren nanokompozit üretiminde kullanılabilirliğinin gösterilmesi, ve ülke ekonomisine kazandırılması ana amaçlardan biri olacaktır. Bu kil rezervlerinin büyük bir kısmının ülkemizde olduğu göz önünde bulundurulduğunda bu zenginliğin, katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi şarttır. Bu killerin polimer/kil nanokompozit üretimi ile değerlendirilmesi sonucu bilimsel, endüstriyel ve ekonomik açıdan değerlerinin artırılması hedeflenmektedir.

Bu çalışmada poli(vinil klorür) PVC, poli(vinil toluen) PVT, poli(vinil piroolidon) PVP, gibi poli vinil türevi polimerlerle ülkemizde rezervleri bol bulunan kaolinit ve sepiyolit killerinin çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile nanokompozitleri hazırlandı ve kil türü, kil yüzdesi ve kil modifikasyonu

parametrelerinin nanokompozitler üzerindeki etkileri araştırıldı. Hazırlanan polimer/kil nanokompozitlerinin karakterizasyonu, X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ile belirlendi; kil ve polimer arasındaki etkileşimler, Fourier transform infrared attenuated total reflection spektrofotometresi (FTIR-ATR) ile incelendi; polimer ve nanokompozitlerin termal özellikleri, termogravimetre (TG), diferansiyel termogravimetre (d[TG]), ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile tayin edildi.

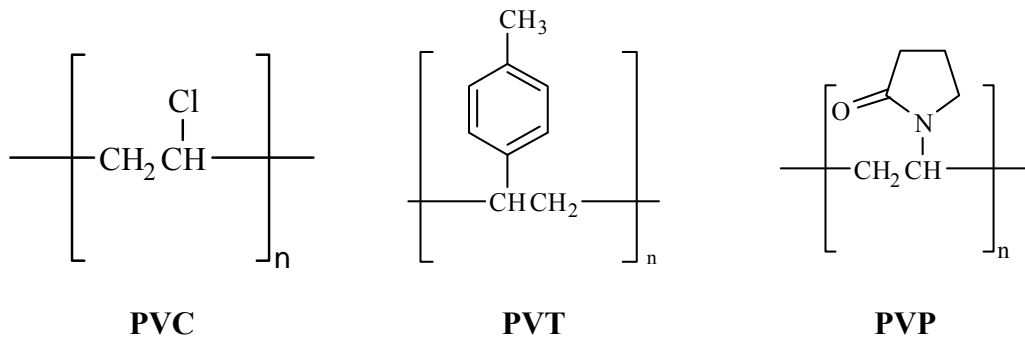
## 2. ARAÇ ve YÖNTEM

### 2.1 Kil Minerallerinin Temini ve Karakterizasyonu

Çalışmalarda kullanılan sepiyolit, Fluka (JCPDS: 29-1492) ve kaolinit, Acros (JCPDS: 29-1488) firmasından temin edildi. Kil örnekleri öğütme ve eleme işlemlerinden sonra 0-25 µm tane boyutu aralığına getirilerek çalışmada kullanıldı.

### 2.2 Kullanılan Polimerler ve Çözücüler

Çalışmada kullanılan ve açık yapıları Şekil 2.1’de verilen polimerler PVC (MA: 220 000), PVT (MA: 70 000) ve PVP (MA: 1 300 000), Acros; tetrahidrofuran (THF), Lab-Scan; toluen, hidroklorik asit (HCl), dimetilsülfoksit (DMSO), glutamik asit (GA) ve sodyumdodesilsülfat (SDS), Merck; hegzadesiltrimetilamonyum klorür (HDTMAK) ve setilpridinyum klorür (CPC), Fluka; [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan, Aldrich; ve süksinimit SİM Acros firmalarından temin edilmiştir.



**Şekil 2.1** Çalışmada kullanılan polivinil türevi polimerlerin açık yapıları

Dolgu maddesi olarak kaolinit ve sepiyolit kullanıldığı ve matris olarak polivinil türevi polimerlerin seçildiği bu çalışmada nanokompozit hazırlama yöntemi olarak çözelti ortamında etkileştirme tekniği kullanılmıştır. Bu yöntemde kullanılan

çözücünün cinsi nanokompozitlerin özelliklerini belirlemede büyük bir öneme sahiptir. Bu nedenle bu çalışmada çözücü seçimi giriş kısmında anlatılan polimer çözünme kuralları ve polimerlerin ve çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Çalışmada kullanılan polimer ve çözücülerin çözünürlük parametreleri, Çizelge 2.1’de verilmektedir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi polimer ve çözücüsünün çözünürlük parametresi birbirlerine çok yakındır.

**Çizelge 2.1** Polimer ve çözücülerinin çözünürlük parametreleri

Çözücüler	$\delta$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Polimerler	$\delta$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Tetrahidrofuran	9.52	Polivinil klorür	9.15
Toluen	8.91	Polivinil toluen	8.85
Su	23.4	Polivinilpirolidon	12.5

## 2.3 Kil Minerallerinin Modifikasyonu

### 2.3.1 Kaolinitin Modifikasyonu

Kaolinitin interkalasyonu veya modifikasyonu, Çizelge 2.2’de açık yapıları verilen bileşiklerle gerçekleştirildi. Modifikasyon için yapılan işlemler aşağıda maddeler halinde verilmektedir.

#### 2.3.1.1 Kaolinitin DMSO ile İnterkalasyonu

0-25 µm tane boyutu aralığında elenmiş 5 gram kaolinit ve 100 mL DMSO reaksiyon balonuna konuldu. 20 dakika boyunca ultrasonik banyoya tabii tutuldu. Daha sonra bu çözelti 240 saat boyunca 80 °C’de magnetik karıştırıcıda geri soğutucu altında reflüks edilerek karıştırıldı. DMSO ile modifiye edilen kaolinit KD olarak adlandırıldı. 240 saat sonunda süspansiyon 5 dakika 3000 rpm’de santrifüj edilerek DMSO’nun fazlası uzaklaştırıldı ve metanolla yıkandı. Etüvde 24 saat boyunca 105 °C de kurutuldu. KD, çeşitli modifikasyonlar için ara basamak olarak kullanıldı.

**Çizelge 2.2** Kil modifikasyonunda kullanılan kimyasallar ve açık yapıları

Kil	Modifiyer	Modifiyerin yapısı
KAOLİNİT	DMSO	
	SDS	
	SiM	
	GA	
	CPC	
	HDTMAK	
SEPIYOLİT	[3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan	

### **2.3.1.2 KD'nin Sodyum Dodesil Sülfat ile Modifikasyonu**

Surfaktantlar suda veya sulu çözeltilerde çözündüğünde yüzey gerilimini etkileyen (çoğunlukla azaltan) hem hidrofobik hem hidrofilik gruplara sahip yüzey aktif maddelerdir. Öncelikle 2 mmol SDS, 100 mL saf su içinde çözünmüştür. Daha sonra 2 gram KD ve 20 mL aseton, SDS çözeltisi üzerine eklenmiş ve 24 saat boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Yüzeğe adsorplanmış SDS, sıcak deiyonize su ve 2-propanol ile yıkanarak giderilmiştir[51].

### **2.3.1.3 KD'nin Süksinimit ile Modifikasyonu**

KD-SİM, DMSO ile süksinimitin yerdeğiştirmesi ile elde edildi. Deneylerde 1 gram KD ve %10'luk 100 mL süksinimit çözeltisi oda sıcaklığında 120 saat karıştırılmıştır. Daha sonra süspansiyon vakum altında süzölüp 2-propanol ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur[52].

### **2.3.1.4 KD'nin Glutamik Asit ile Modifikasyonu**

250 mL'lik balona 2 gram glutamik asit, 2 mL HCl ve 100 mL su eklendi. Glutamik asit tamamen çözündükten sonra 2 gram KD ve 100 mL su, bu karışıma ilave edilerek 80 °C'de magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ürün filtrelendi, 100 mL sıcak su ile 3 kez yıkandı ve kurutuldu. Ürün KD-GA olarak adlandırıldı[53].

### **2.3.1.5 KD'nin Setil Pridinyum Klorür ile Modifikasyonu**

2 gram KD, 100 mL saf su ve 0.78 gram setil piridinyum klorür (CPC) (eşdeğerlik oranı kil: CPC=1:1) 250 mL'lik reaksiyon balonuna kondu ve 8 saat boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karıştırmadan sonra süspansiyon 5 dakika 3000 rpm'de santrifüjlendi. Katı kısım mavi bantlı süzgeç kağıdına alındı, klorür iyonları kalmayınca kadar saf su ile yıkandı ve 80 °C'de etüvde kurutuldu. Klorür testi, AgNO<sub>3</sub> ile gerçekleştirildi[54].

### **2.3.1.6 KD'nin Hekzadesil Trimetilamonyum Klorür ile Modifikasyonu**

250 mL'lik reaksiyon balonuna 100 mL 2 mmol hekzadesil trimetilamonyum klorür, 2 gram KD ve 100 mL saf su eklenerek süspansiyon, 80 °C'de 24 saat magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak refluks edildi. Daha sonra süspansiyon 5 dakika 3000 rpm'de santrifüjlendi ve katı kısım mavi bantlı süzgeç kağıdına alınarak saf suyla 5 kez yıkanmıştır[55].

### **2.3.2 Sepiyolitın Modifikasyonu**

Sepiyolitın yapısında kararlı silisyum, magnezyum ve diğer metal oksitler vardır. Kil türevlerinin yüzeyinde organik modifikasyonun gerçekleştirilmesi çok zor olduğundan, modifikasyon için yüzeye benzerliği açısından, organo silan bileşikleri tercih edilir. Silan köprülerinin kurulmasıyla oluşan yapının kendi içlerindeki bağlanmalara benzemesi modifikasyonu kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan kullanılmıştır. Ayrıca HCl kullanarak, sepiyolitın asit aktivasyonu ve çeşitli sıcaklıklarda kalsine ederek kalsinasyonu da gerçekleştirilmiştir.

#### **2.3.2.1 Sepiyolitın Silanla Modifikasyonu**

Organo silan bileşikleri, kil tabakalarının yüzeyindeki ve katmanların kenarlarındaki hidroksil gruplarıyla kolayca reaksiyon vermelerinden dolayı modifiyer olarak kullanılmaktadır[5]. 5 gram sepiyolit ve toluen içerisinde çözülmüş [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan % 5'lik 100 mL çözeltisi 80 °C'de 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Ürün filtrelendi ve sırasıyla toluen, metanol ve aseton ile yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu.

#### **2.3.2.2 Sepiyolitın Asit Aktivasyonu**

5'er gram sepiyolit 0.5; 1 ve 3 M'lık 100 mL HCl çözeltisi içinde 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra ürün saf suyla yıkanmış ve etüvde 90 °C'de kurutulmuştur[56].

### **2.3.2.3 Sepiyolitın Kalsınasyonu**

Sepiyolitın DTA/TG termogramından yapısında bulunan çeşitli türlerdeki suların uzaklaşma sıcaklıkları 150, 400 ve 900 °C olarak belirlendiği için kalsinasyon işlemlerinde bu sıcaklıklar kalsinasyon sıcaklığı olarak seçilmiştir.

### **2.4 Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması**

Nanokompozit hazırlamada çözücü seçimi önemlidir. Bu çalışmada her bir sistem (polimer + kil + çözücü) için dolgu maddesinin tamamen disperse olduğu ve polimer matrisinin de tamamen çözüldüğü uygun bir çözücü seçilmiştir. Kil/modifiye kil ve polimer, uygun çözücü içerisinde ayrı ayrı reaksiyon kaplarına konularak 2 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Kil/modifiye kil-çözücü süspansiyonu 20 dakika ultrasonik banyoda tutuldu. Polimer çözeltisi ve kil/modifiye kil süspansiyonları birleştirildi ve 24 saat boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Örnekler cinslerine göre metal, cam yada teflon petri kaplarına alınarak 40-50 °C arasında etüvde çözücüleri uzaklaştırıldı. Çalışmada kullanılan polimerler ve çözücüleri, Çizelge 2.1’de verilmektedir.

### **2.5 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu**

Polivinil türevi polimerler ve çeşitli killer kullanarak hazırlanan nanokompozit örneklerinin karakterizasyonu aşağıdaki cihazlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### **2.5.1 BET Yüzey Alanı Analizleri**

Killerin ve polimerlerin yüzey alanları, Şekil 2.2’de verilen NOVA 2200e (Quantachrome Instruments) BET yüzey alanı tayin cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlerde killer yaklaşık 200 °C’de ve polimer ve nanokompozitler ise 50 °C’de 24 saat degas edilmiştir.



**Şekil 2.2** NOVA 2200e (Quantachrome Instruments) BET yüzey alanı tayin cihazı

### 2.5.2 Nanokompozitlerin XRD Analizleri

XRD ölçümleri oda sıcaklığında Analytical Philips X'Pert-Pro X-ray diffraktometre cihazı kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 2.3). Monokromatör olarak dalga boyu  $\lambda=1,54$  nm olan bakır katot kullanılan cihazda  $2^\circ/\text{dk}$  tarama hızıyla 30 mA ve 40 kV'de  $5-50^\circ$  arasında analiz yapılmıştır.



**Şekil 2.3** Philips X'Pert-Pro X-ray diffraktometre cihazı

### 2.5.3 Nanokompozitlerin FTIR-ATR Analizleri

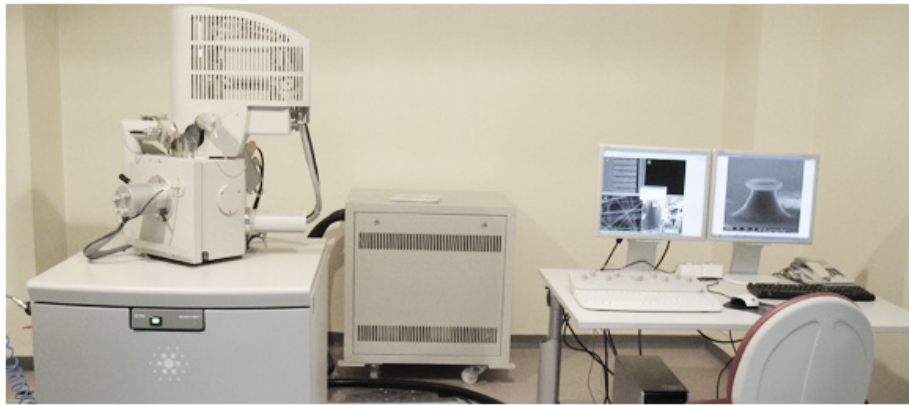
Örneklerin FTIR-ATR spektrumları, Şekil 2.4’de görülen Perkin Elmer Spektrum 100 spektrofotometresi ile 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında geçirgenlik modunda alındı.



Şekil 2.4 Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR-ATR spektrofotometresi

### 2.5.4 Nanokompozitlerin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizleri

Scanning Elektron Mikroskopu FEI Quanta 200 FEG cihazı, kompozitlerin nanoyapısını aydınlatmada kullanıldı (Şekil 2.5). 1  $\text{mm}^2$  örnek/1 mL çözücü sisteminden birer damla wafer (krom kaplı saf silikon) üzerine damlatıldı. Çözücünün buharlaşması için etüvde yaklaşık 2 saat tutuldu. Çalışma parametreleri SEM mikrogafikleri üzerinde gösterilmektedir.



Şekil 2.5 Scanning Elektron Mikroskopu FEI Quanta 200F cihazı

### 2.5.5 Nanokompozitlerin Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) Analizleri

Kil, organokil ve nanokompozit örneklerinin TEM fotoğrafları yüksek geçirgenlikli FEI Tecnai G2 F30 transmission elektron mikroskobu kullanılarak çekildi (Şekil 2.6). Film örnekler için 1 mm<sup>2</sup> kesit alınarak 1 mL kendi çözücülerinde 10 dakika ultrasonik banyoya tutularak dağıtıldıktan sonra süspansiyondan küçük miktarlarda alınarak karbon kaplı bakır gridler üzerine damlatıldı. Etüvde kurutuldu ve cihazda 200 kV altında en az 4 imaj ve ikiden fazla skalada incelendi.



**Şekil 2.6** Yüksek geçirgenlikli FEI Tecnai G2 F30 transmission elektron mikroskobu

### 2.5.6 Nanokompozitlerin Termal Gravimetrik Analizleri

Termogravimetrik analizler, Şekil 2.7’de gösterilen Perkin Elmer Diamond simultane DTA/TG cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Örneklerin termogramları dakikada 10 °C’lik artışlarla azot atmosferinde alındı. Termal kinetik deneyleri aynı cihaz kullanılarak azot atmosferinde dakikada 5, 10, 15 ve 20 °C’lik sıcaklık artışlarıyla oda sıcaklığı ile 600 °C arasında yapılmıştır.



**Şekil 2.7** Perkin Elmer Diamond simultane DTA/TG cihazı

### **2.5.7 Nanokompozitlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizleri**

Polimerler ve nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için Şekil 2.8’de gösterilen Perkin Elmer Diamond DSC 4000 cihazı kullanılmıştır. Analizler azot atmosferinde 10 °C’lik sıcaklık artışları ile yapılmıştır.



**Şekil 2.8** Perkin Elmer Diamond DSC 4000 cihazı

### **3. BULGULAR**

Çalışmada kullanılan killer, killerin modifikasyonu ve interkalasyonu sonucu yapılarında meydana gelen değişimler ve bu kil örneklerinin polivinil türevi polimerlerle sentezlenen nanokompozit ürünlerinin karakterizasyonuna ait deneysel veriler aşağıda verilmektedir.

#### **3.1 Killerin Modifikasyonu**

Bu çalışmada 1:1 tabakalı kaolinit ve 2:1 tabakalı lifli yapıya sahip sepiyolit, kil minerali olarak seçildi. Killer polimer matriksi içinde disperse edildiklerinde polimerin polaritesine bağlı olarak aralanmış ya da dağılmış yapıda farklı özellikli nanokompozitler elde edilir. Ancak polimer yeterli polariteye sahip değilse çeşitli uyumlaştırıcıların kullanılması gereklidir. Bu nedenle kaolinit Çizelge 2.2’de açık yapıları verilen DMSO, SDS, SİM, GA, CPC ve HDTMA ile modifiye edilerek; ve sepiyolit, [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan ile organomodifiye, 0.5, 1 ve 3 M HCl ile asit aktive ve 150, 400 ve 900 °C’lerde termal aktive edilerek kullanıldı.

Kaolinit ve sepiyolitın modifikasyonuna ait yapılan BET, XRD, FTIR, SEM ve TEM analizlerine ait sonuçlar aşağıda verilmektedir.

##### **3.1.1 Kaolinitin Modifikasyonu**

###### **3.1.1.1 BET Yüzey Alanı Analizi**

200 °C’de degaz edilen kaolinit ve arabileşiklerinin BET yüzey alanları Çizelge 3.1’de verilmektedir. Kaolinitin yaklaşık 9 m<sup>2</sup>/g olan yüzey alanı, modifikasyon sonucunda yaklaşık 3-4 katlık artış göstermiştir.

**Çizelge 3.1** Kaolinit ve arabileşiklerine ait BET yüzey alanları

<b>Kil</b>	<b>Yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>
Kaolinit	8.81
Kaolinit-DMSO (KD)	21.69
KD-SDS	23.19
KD-SİM	25.55
KD-GA	28.74
KD-CPC	34.43
KD-HDTMA	34.44

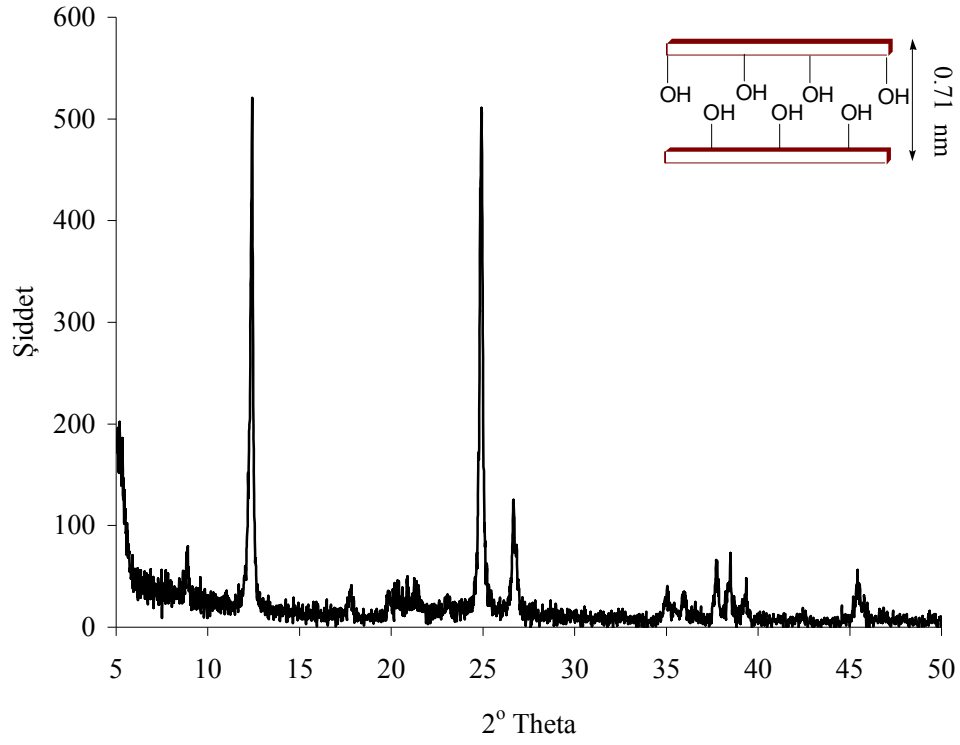
### 3.1.1.2 XRD Desenleri

Kaolinitin XRD deseni Şekil 3.1’de ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2’de verilmektedir. Kaolinitin literatürle uyumlu olarak,  $12.3^{\circ}$  civarında 001 düzlemine ait ( $d=7.14 \text{ \AA}$ ) ve  $24.9^{\circ}$ ’de 002 düzlemine ait karakteristik piklere ( $d=3.57 \text{ \AA}$ ) sahip olduğu XRD deseninden görülmektedir[57].

Şekil 3.2, kaolinitin DMSO ile aralanmasına ilişkin XRD desenini ve Çizelge 3.3’de bu desenden elde edilen verileri göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi kaolinitin DMSO ile interkalasyonu sonucu 001 düzlemleri arasındaki uzaklık artmaktadır.

Şekil 3.3, kaolinitin SDS ile modifikasyonuna ait XRD desenini ve Çizelge 3.4 ise bu desenden elde edilen verileri göstermektedir. KD-SDS modifiye örneği  $2\theta=5-10^{\circ}$  aralığında çeşitli yeni pikler göstermektedir. Ayrıca kaolinite göre pik şiddetinde azalmalar kaydedilmiştir.

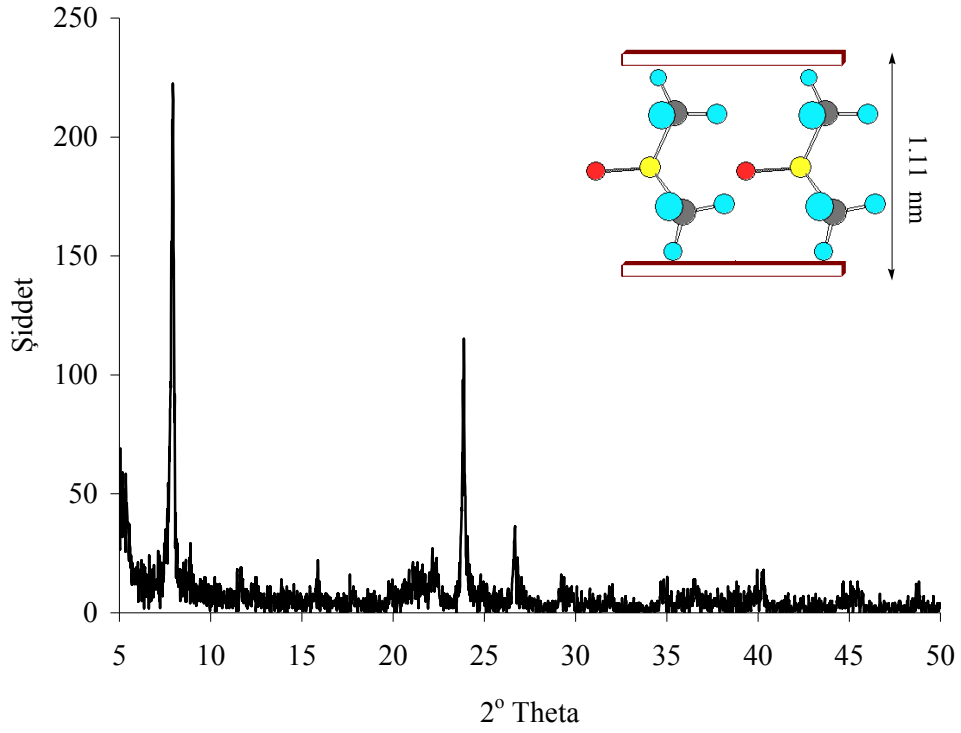
DMSO ile modifiye edilen kaolinit örneği halkalı bir imit olan süksinimit ile yer değiştirme reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu reaksiyonlarda tabakalar arasına yerleşen DMSO, süksinimit ile yer değiştirmiştir ve böylece kaolinitin  $7.2 \text{ \AA}$  olan 001 düzlemleri arası uzaklığı  $10.88 \text{ \AA}$ ’a yükselmiştir. Kaolinitin SİM ile gerçekleştirilen interkalasyonuna ait XRD deseni Şekil 3.4’te, bu analizden elde edilen sonuçlar da Çizelge 3.5’te verilmektedir.



**Şekil 3.1** Kaolinitin XRD deseni

**Çizelge 3.2** Kaolinite ait XRD analizlerinden elde edilen veriler

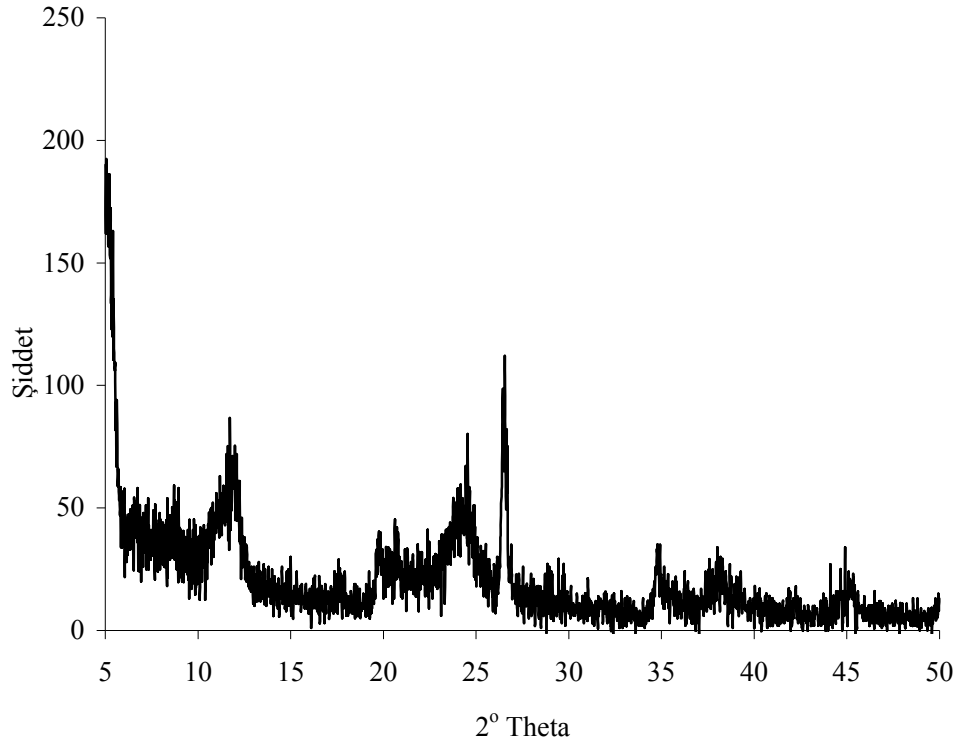
Pozisyon [°2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
5,2543	66,25	0,4723	16,81918	8,44
8,9080	41,73	0,1200	9,93017	8,67
12,3852	671,51	0,0984	7,14683	85,55
15,4662	9,60	0,3936	5,72936	1,22
19,8709	28,62	0,1181	4,46820	3,65
20,3858	32,68	0,0787	4,35649	4,16
21,5476	18,49	0,4723	4,12416	2,36
23,1510	19,00	0,1968	3,84202	2,42
24,9150	784,93	0,1574	3,57387	100,00



**Şekil 3.2** Kaolinitin DMSO ile aralanmasına ilişkin XRD deseni ( ● : O, ● : H, ● : S, ● : C)

**Çizelge 3.3** KD'ye ait XRD analizlerinden elde edilen veriler

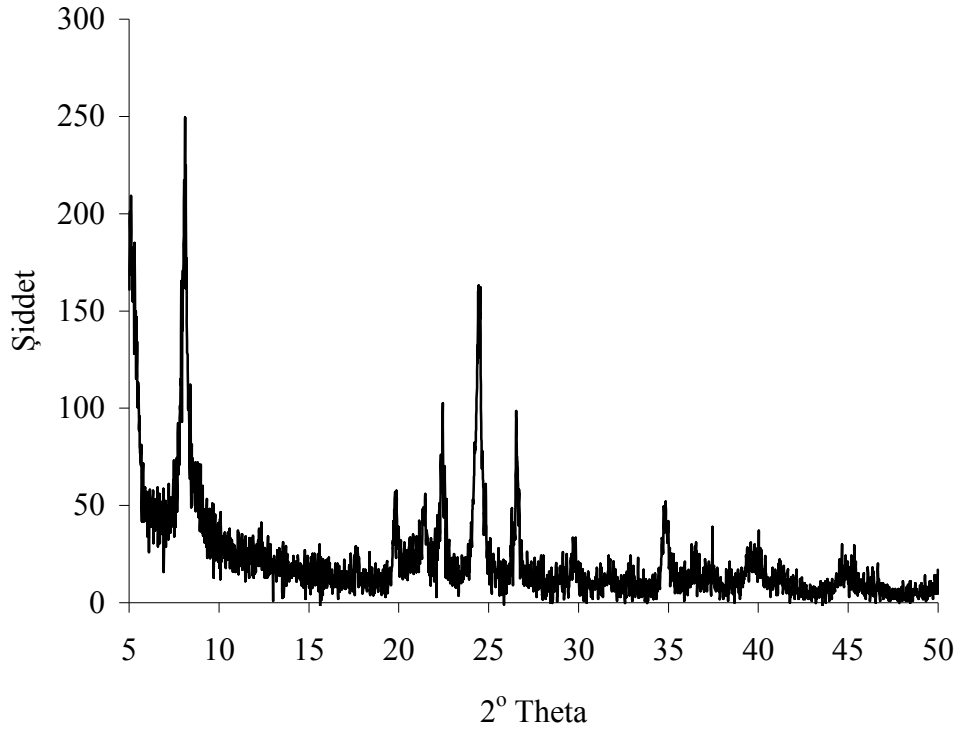
Pozisyon [°2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
5,3863	115,10	0,5760	16,39378	45,93
7,8633	250,62	0,1440	11,23432	100,00
12,1538	5,30	1,1520	7,27637	2,12
15,7204	13,17	0,2880	5,63265	5,25
17,6411	6,86	0,5760	5,02347	2,74
19,8054	29,10	0,2880	4,47912	11,61
21,0510	37,56	0,1920	4,21681	14,99
21,5282	39,32	0,1440	4,12440	15,69
22,3318	45,81	0,1440	3,97778	18,28
23,8130	187,92	0,0960	3,73361	74,98
24,7626	16,22	0,1920	3,59253	6,47



**Şekil 3.3.** KD-SDS'ye ait XRD deseni

**Çizelge 3.4** KD-SDS'ye ait XRD analizinden elde edilen veriler

Pozisyon [°2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
5,2101	176,93	0,0960	16,94780	100,00
5,9851	45,30	0,1200	14,75488	25,60
6,5769	44,30	0,0720	13,42851	25,04
8,7800	36,63	0,4800	10,06332	20,70
10,2805	29,58	0,1440	8,59769	16,72
12,0251	60,24	0,3840	7,35395	34,05
13,8123	15,05	0,1200	6,40618	8,51
14,0033	15,30	0,0720	6,31921	8,65
14,5221	18,17	0,0960	6,09460	10,27



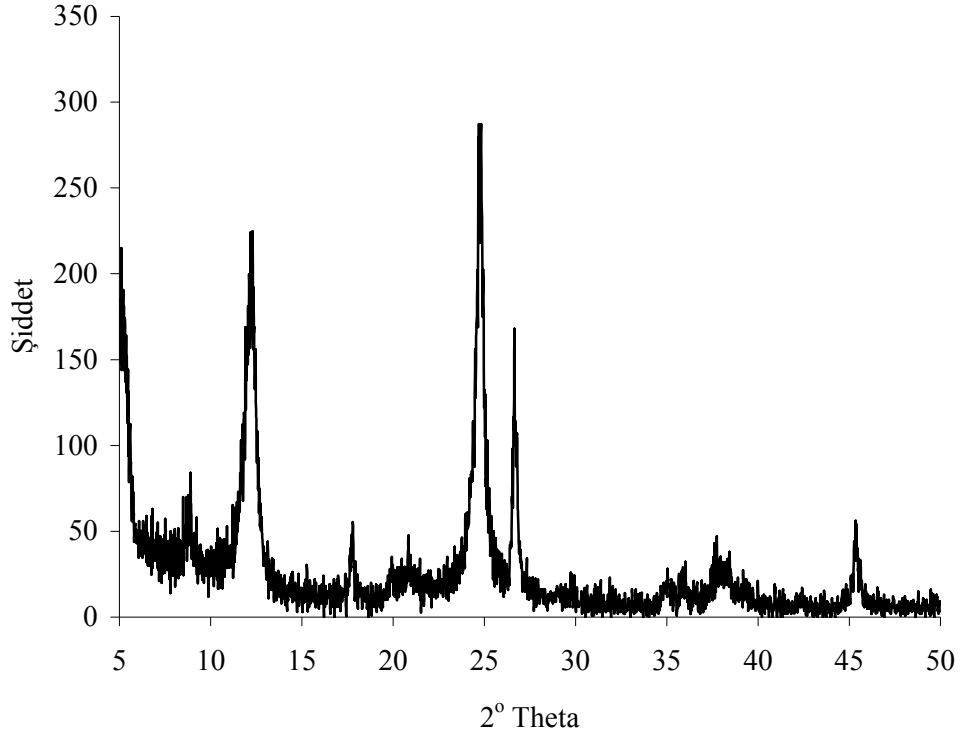
Şekil 3.4 KD-SiM'e ait XRD deseni

Çizelge 3.5 KD-SiM'e ait XRD analizinden elde edilen veriler

Pozisyon [°2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
8,1023	201,59	0,0960	10,90346	100,00
8,8253	48,35	0,1440	10,01182	23,99
11,1898	11,13	0,3840	7,90094	5,52
12,2939	14,31	0,2880	7,19375	7,10
24,4193	148,35	0,0960	3,64226	73,59
24,5308	144,41	0,0720	3,62596	71,64
24,8291	44,04	0,0960	3,58306	21,85
26,7028	47,24	0,0480	3,33575	23,44

Şekil 3.5, KD'nin glutamik asit ile modifikasyonuna ilişkin XRD desenini ve Çizelge 3.6 ise bu analizden elde edilen verileri göstermektedir. Şekilden KD'nin glutamik asit ile yer değiştirme reaksiyonu sonucu kaolinitin 001 düzlemine ait pikin şiddetinde önemli bir azalmanın ve 002 düzlemine ait pikinde ise yayılmanın olduğu

ve ayrıca bu pikin şiddetinin de azaldığı gözlemlendi. Bu sonuç DMSO'nun kaolinitin tabakaları arasından çıktığını ve kaolinitin tabakaları arasına glutamik asitin girdiğini göstermektedir.

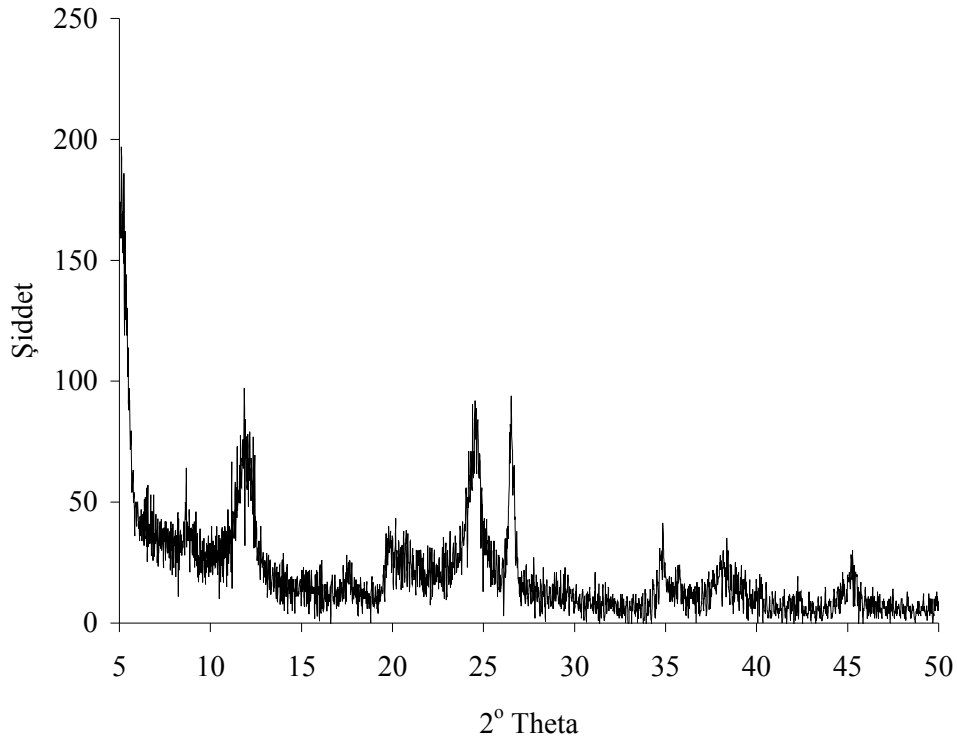


**Şekil 3.5** KD-GA'ya ait XRD deseni

**Çizelge 3.6** KD-GA'ya ait XRD analizinden elde edilen veriler

Pozisyon [°2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
7,9674	8,68	0,0960	11,08778	3,22
8,9028	44,42	0,0720	9,92485	16,47
12,2809	173,50	0,4320	7,20137	64,32
24,8254	269,72	0,0720	3,58359	100,00
26,6400	136,80	0,0720	3,34347	50,72
26,7982	95,04	0,0960	3,32409	35,24

Şekil 3.6, KD'nin bir alkil amonyum tuzu olan setilpridinyumklorür ile modifikasyonuna ilişkin XRD desenini ve Çizelge 3.7 ise bu desene ait verileri göstermektedir. Kaolinitin ve KD-CPC'nin XRD desenleri birlikte incelendiğinde pik şiddetlerinde önemli bir azalmanın olduğu göze çarpmaktadır. Kaolinitte 800 civarında olan pik şiddeti KD-CPC'de 100'e düşmektedir ve aynı zamanda kaolinitin 002 düzlemine ait pikte de sola kayma gözlenmektedir.

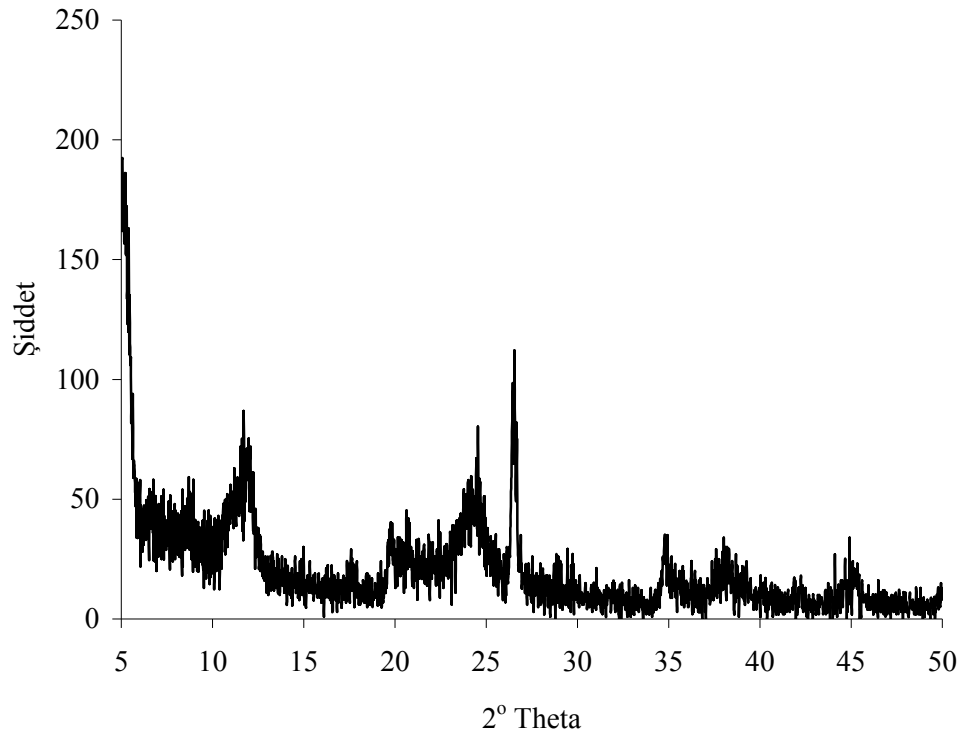


**Şekil 3.6** KD-CPC'ye ait XRD deseni

Şekil 3.7, KD'nin bir yüzey aktif madde olan hegzadesiltrimetilamonyumklorür tuzu ile modifikasyonuna ilişkin XRD desenini; ve Çizelge 3.8 ise bu modifikasyona ait XRD analizinden elde edilen piklerin değerlendirilmesine ait verileri göstermektedir. Şekilden KD'ye ait pikin hemen kaybolduğu, kaolinite ait 002 düzlemine ait pikin şiddetinin azaldığı ve sola kaydığı görülmektedir.

**Çizelge 3.7** KD-CPC'ye ait XRD analizinden elde edilen veriler

Pozisyon [°2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
8,8003	9,33	0,5760	10,04015	8,70
11,8031	46,08	0,4800	7,49178	42,94
12,2927	33,75	0,3840	7,19444	31,45
19,8228	20,21	0,2880	4,47522	18,83
24,6301	60,79	0,5760	3,61156	56,65
26,4882	65,55	0,2400	3,36228	61,08



**Şekil 3.7** KD-HDTMA'ya ait XRD deseni

**Çizelge 3.8** KD-HDTMA'ya ait XRD analizinden elde edilen veriler

Pozisyon [°2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
6,6874	14,23	0,2880	13,20688	11,13
8,3527	16,50	0,0480	10,57713	12,90
8,8724	26,85	0,1920	9,95872	20,99
12,0044	67,05	0,1920	7,36658	52,43
12,4505	44,70	0,0960	7,10361	34,95
19,8586	20,59	0,2880	4,46725	16,10
20,8439	36,15	0,0720	4,25825	28,26
24,4528	81,89	0,1200	3,63734	64,03
24,7667	125,25	0,2880	3,59196	97,93
26,5746	86,25	0,1680	3,35154	67,43

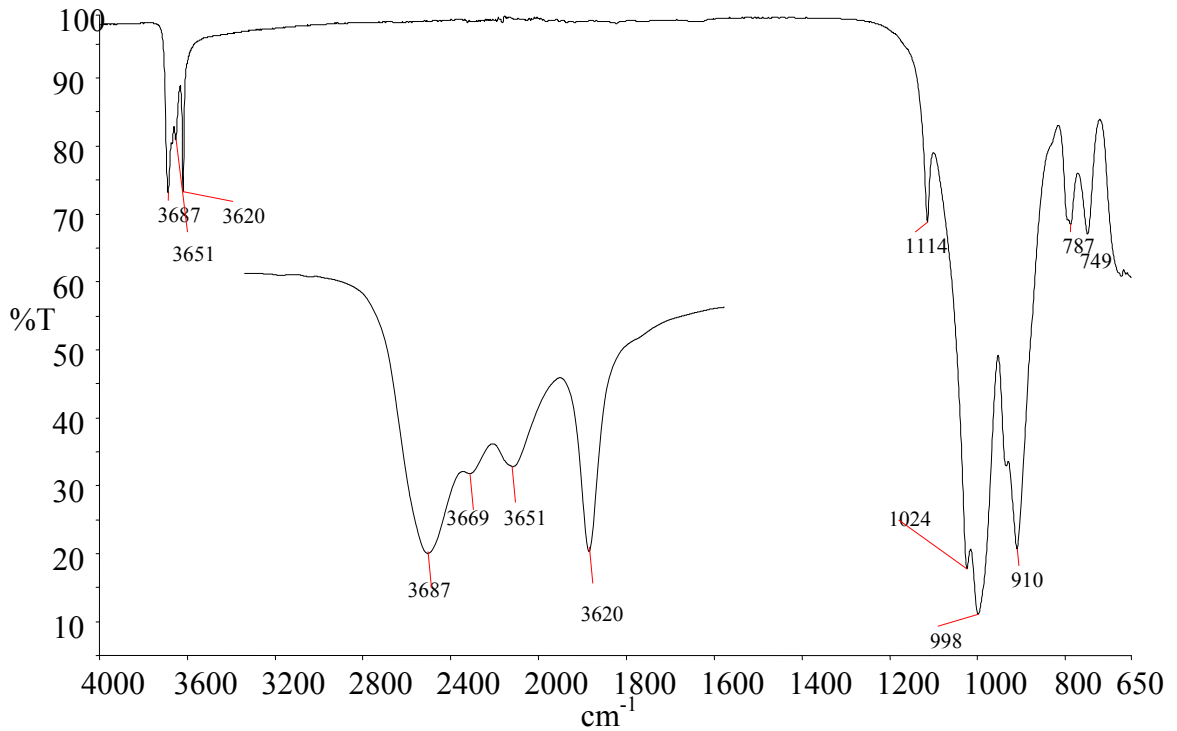
### 3.1.1.3 FTIR-ATR Analizleri

Kaolinit ve modifiye kaolinitlere ait FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 3.8-3.13'te verilmektedir. Kaolinite ait FTIR-ATR spektrumu incelendiğinde 3687-3620  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki bandların farklı sulara ait -OH piklerine, 1114, 1024 ve 910  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandların Si-O piklerine; ve, 787 ve 749  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandların ise Al-OH piklerine karşılık geldiği söylenebilir.

Kaolinite ait 3620  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkan iç hidroksil gerilmesine ait pik tabakalar arası ve yüzeysel modifikasyondan çok fazla etkilenmezken diğer sulara ait -OH gerilmelerinin 3687, 3669 ve 3651  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkan pikleri oldukça etkilenmektedir[58]. Kaolinitin, Çizelge 2.1'de açık yapıları verilen modifiyerlerle modifikasyonu sonucunda kaolinitin bazı piklerinin yerlerinin kaydığı ve bazı yeni piklerin ortaya çıktığı gözlemlendi. Modifikasyon sonucu elde edilen modifiye kaolinit özelliklerinin FTIR-ATR spektrumları aşağıda verilmektedir.

**Çizelge 3.9** Kaolinite ait bazı karakteristik FTIR pikleri[59]

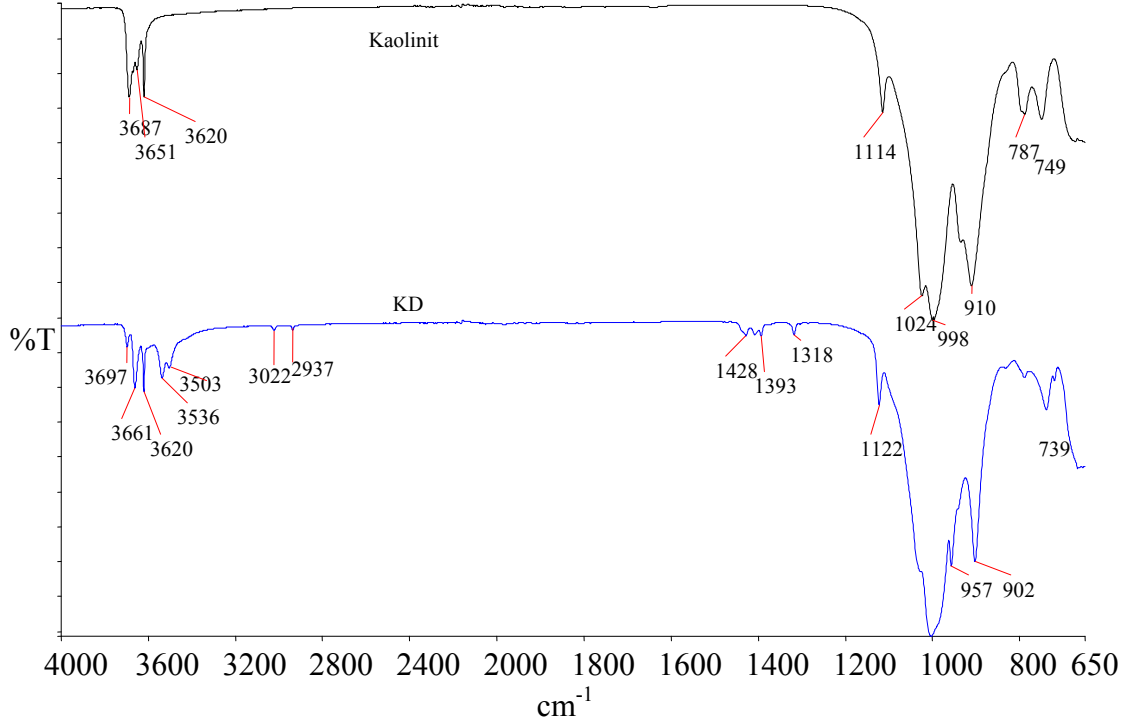
Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Pik
3688	İç yüzey hidroksil gruplarının gerilmesi
3651	Adsorbe suyun titreşim bandı
3620	İç hidroksil gruplarının gerilmesi
1114, 1026, 910	Si-O gerilme titreşimleri
787, 750, 668	O-Al-OH gerilme titreşimleri



**Şekil 3.8** Kaolinitin FTIR-ATR spektrumu

Kaolinit-DMSO ara bileşiğinin ve kaolinitin FTIR-ATR spektrumları, Şekil 3.9'da gösterilmiştir. DMSO molekülleri ile kaolinitin etkileşimi sonucunda, 749 cm<sup>-1</sup>'deki pikin 739 cm<sup>-1</sup>'e kaydığı, ve 3503, 3536, 3661 ve 3697 cm<sup>-1</sup>'de yeni piklerin oluştuğu görülmektedir. 3503 ve 3536 cm<sup>-1</sup>'deki pikler kaolinit ile DMSO arasında oluşan hidrojen bağlarından meydana gelmektedir. Kaolinit-DMSO ara bileşiğindeki kaolinitin iç hidroksil gruplarının titreşiminden kaynaklanan 3620 cm<sup>-1</sup>'deki pikin yeri değişmemiştir. Ayrıca ara bileşiğin yapısındaki DMSO'dan kaynaklanan 3022 ve 2937 cm<sup>-1</sup>'de pikler görülmektedir. Bu sonuçlar kaolinitin

tabakaları arasında DMSO moleküllerinin girerek hidrojen bağları ile etkileşim halinde olduklarını göstermektedir.

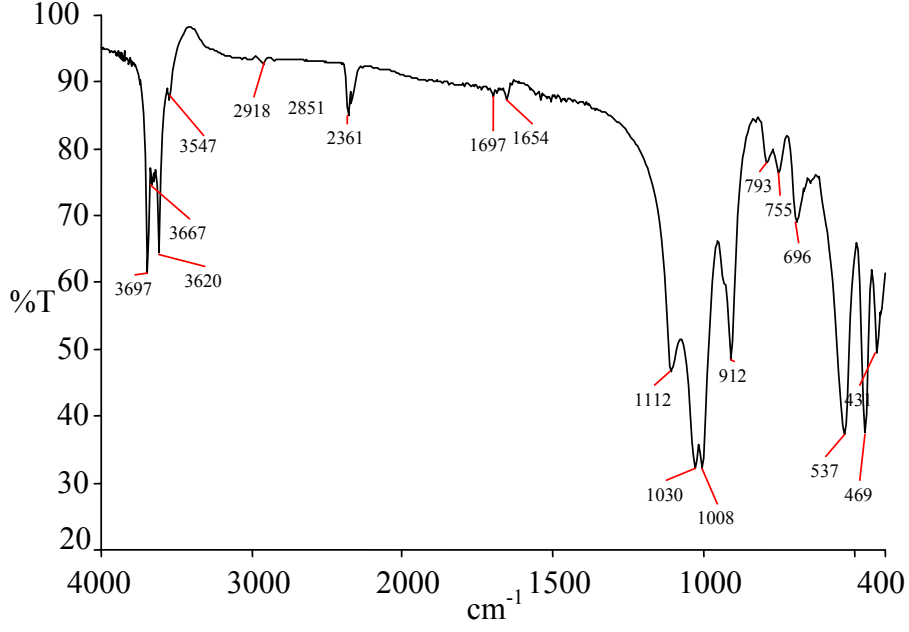


**Şekil 3.9** Kaolinitin DMSO ile aralanmasına ilişkin FTIR-ATR spektrumu

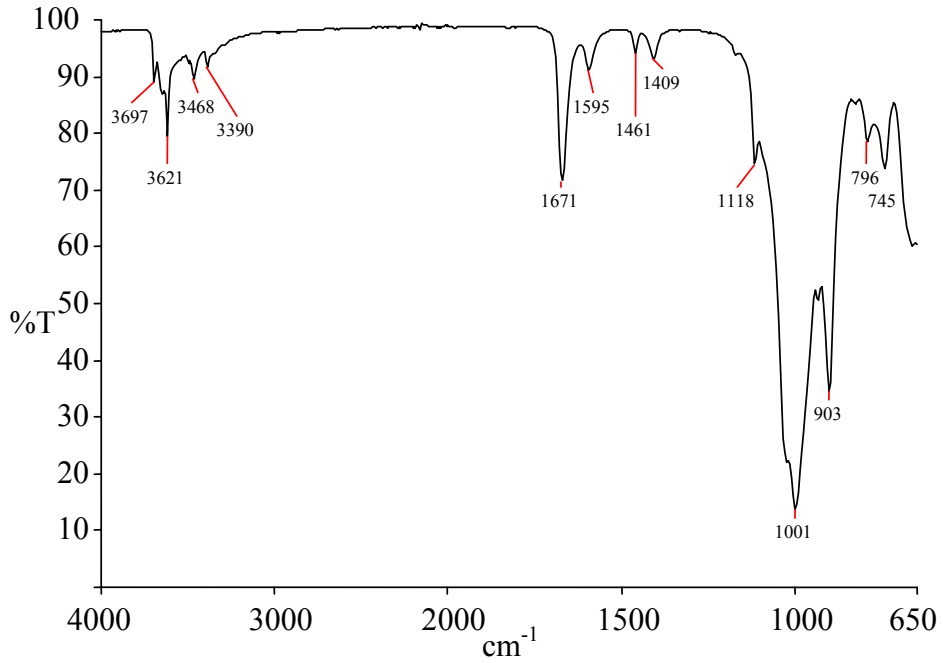
Kaolinit-SDS ara bileşiğinin FTIR spektrumu, Şekil 3.10'da gösterilmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde kaolinit-SDS ara bileşiğinin iç hidroksil gruplarından kaynaklanan  $3620\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik değişmeden kalmış ve  $3687\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik de  $3697\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır (daha kısa dalgaboyuna kaymıştır). SDS ile kaolinit arasında oluşan hidrojen bağları nedeniyle  $3547\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni bir pik görülmektedir. Bu sonuçlar kaolinitin SDS ile hidrojen bağları vasıtasıyla etkileştiğini göstermektedir.

Kaolinit-SİM ara bileşiğinin FTIR-ATR spektrumu, Şekil 3.11'de gösterilmiştir. KD-SİM ara bileşiğinin kaolinit ve KD'dan farklı pikler gösterdiği açıktır. SİM molekülleri ile kaolinitin etkileşimi sonucunda  $749\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin  $745\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı ve  $3390$ ,  $3468$  ve  $3697\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni piklerin oluştuğu görülmektedir.  $3468\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikin kaolinit ile SİM arasında oluşan hidrojen bağlarından meydana geldiği düşünülmektedir. Kaolinit-SİM ara bileşiğindeki kaolinitin iç hidroksil gruplarının titreşiminden kaynaklanan  $3621\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik değişmemiştir.

Ayrıca  $1671\text{ cm}^{-1}$ 'de SİM molekülünün yapısındaki karbonil gruplarının ( $\text{C}=\text{O}$ ) simetrik ve asimetrik gerilmelerinden kaynaklanan bir pik gözlenmiştir.



Şekil 3.10 KD-SDS'ye ait FTIR spektrumu

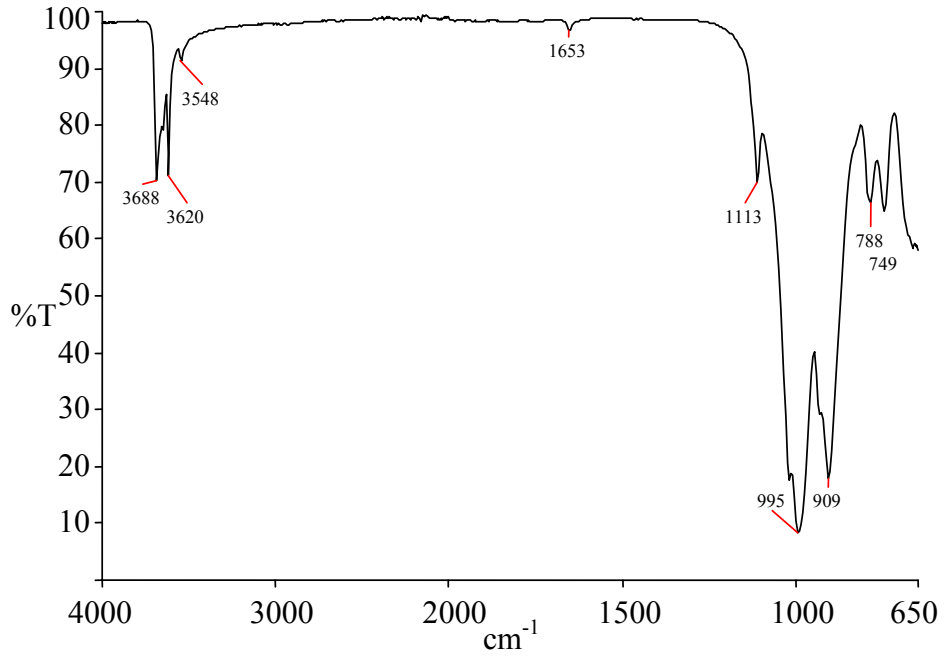


Şekil 3.11 KD-SİM'e ait FTIR-ATR spektrumu

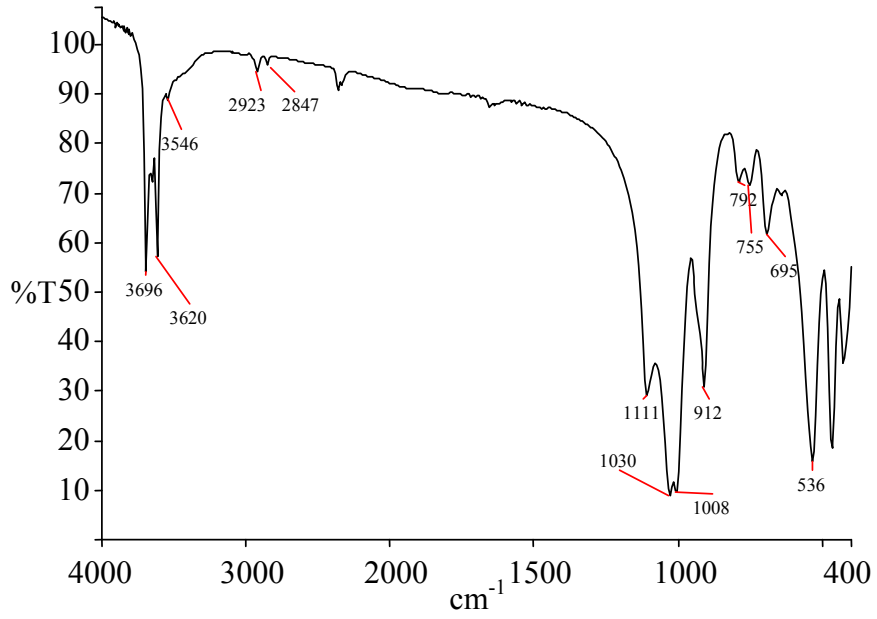
KD-GA ara bileşiminin FTIR-ATR spektrumu, Şekil 3.12’de gösterilmiştir. FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde KD-GA ara bileşiminin iç hidroksil gruplarından kaynaklanan  $3620\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik değişmeden kalmış ve  $3687\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik de  $3690\text{ cm}^{-1}$ ’e kaymıştır. GA ile kaolinit arasında oluşan hidrojen bağları nedeniyle ortaya çıkan  $3548\text{ cm}^{-1}$ ’de yeni bir pik görülmektedir. Bu veriler sonucunda GA’nın kaolinit yüzeyine tutunduğu anlaşılmaktadır.

KD-CPC ara bileşiminin FTIR spektrumu, Şekil 3.13’de gösterilmiştir. FTIR spektrumu incelendiğinde KD-CPC ara bileşiminin iç hidroksil gruplarından kaynaklanan  $3620\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik değişmeden kalmış ve  $3687\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik de  $3696\text{ cm}^{-1}$ ’e kaymıştır (daha kısa dalgaboyuna kaymıştır). CPC ile kaolinit arasında oluşan hidrojen bağları nedeniyle  $3546\text{ cm}^{-1}$ ’de yeni bir pikin oluştuğu görülmektedir. Ayrıca CPC moleküllerinin C-H titreşimleri sonucu oluşan pikler de  $2923$  ve  $2847\text{ cm}^{-1}$ ’de çıkmıştır. Bu sonuçlardan CPC’nin tabakalı kaolinitin yüzeyine tutunduğu anlaşılmaktadır.

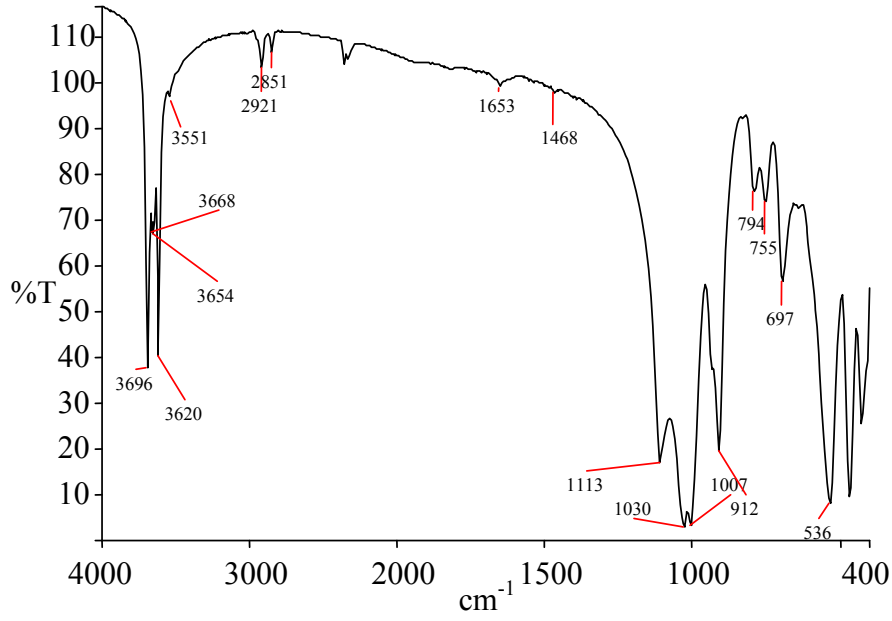
Kaolinit-HDTMA ara bileşiminin FTIR spektrumu, Şekil 3.14’de gösterilmiştir. FTIR spektrumuna bakıldığında kaolinit-HDTMA ara bileşiminin iç hidroksil gruplarından kaynaklanan  $3620\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikin değişmeden kaldığı ve  $3687\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikin de  $3696\text{ cm}^{-1}$ ’e kaydığı gözlenmektedir (daha kısa dalgaboyuna kaymıştır). HDTMA ile kaolinit arasında oluşan hidrojen bağları nedeniyle  $3551\text{ cm}^{-1}$ ’de yeni bir pikin oluştuğu görülmektedir. Ayrıca HDTMA moleküllerinin C-H titreşimleri sonucu oluşan pikler de  $2921$  ve  $2851\text{ cm}^{-1}$ ’de çıkmıştır. Bu veriler HDTMA’nın tabakalı kaolinitin yüzeyine tutunduğunu göstermektedir.



Şekil 3.12 KD-GA'ya ait FTIR-ATR spektrumu



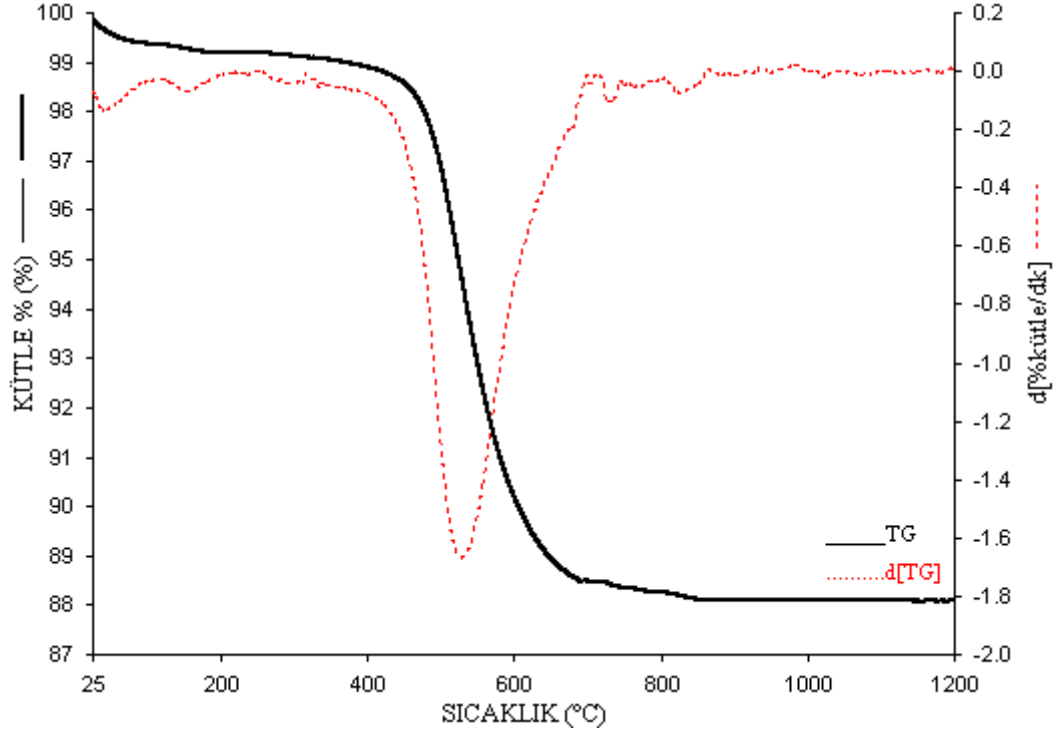
Şekil 3.13 KD-CPC'ye ait FTIR spektrumu



Şekil 3.14 KD-HDTMA'ya ait FTIR spektrumu

#### 3.1.1.4 Kaolinitin TG Analizi

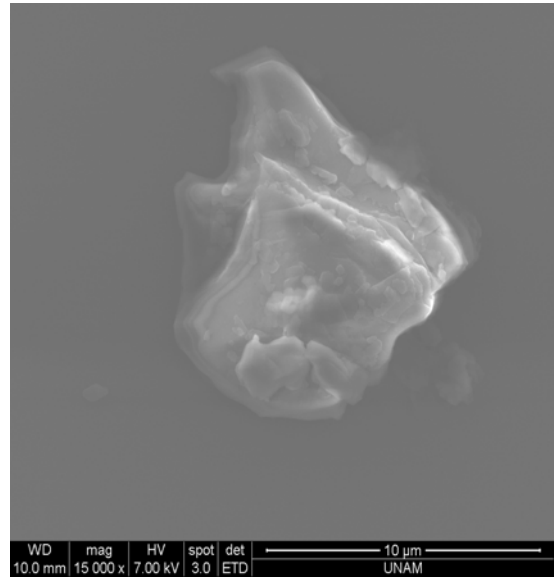
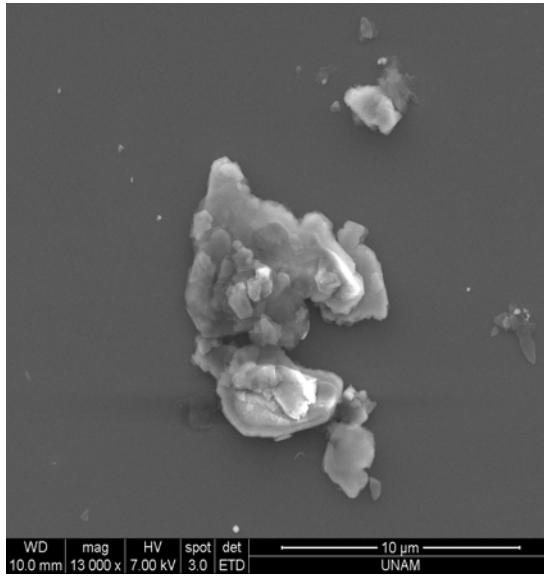
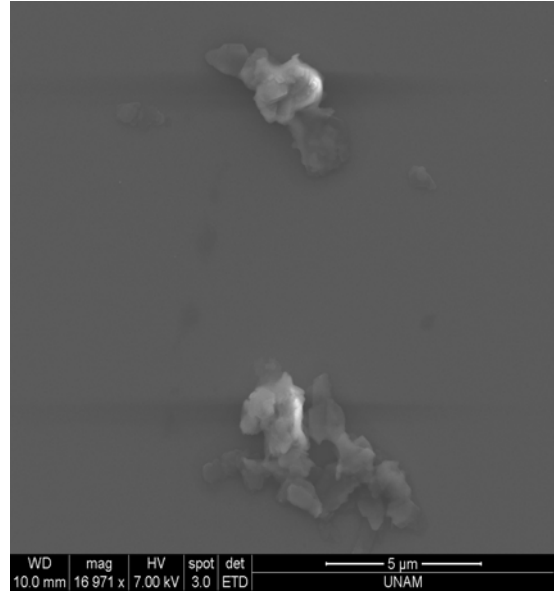
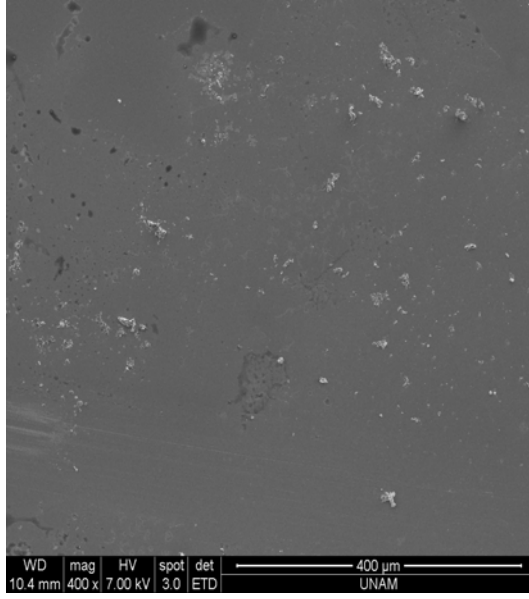
Şekil 3.15, kaolinite ait TG ve d[ TG ] eğrilerini göstermektedir. Eğrilerden de görüldüğü gibi kaolinitin termal kararlılığı yüksek bir malzeme olduğu söylenebilir. Bu durum 1200 °C'deki rezidü miktarının %88 olarak bulunmasından da anlaşılabilir. 20-850 °C aralığında %11.12'lik bir kütle kaybı görülmektedir. Maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık ise 530 °C'dir.



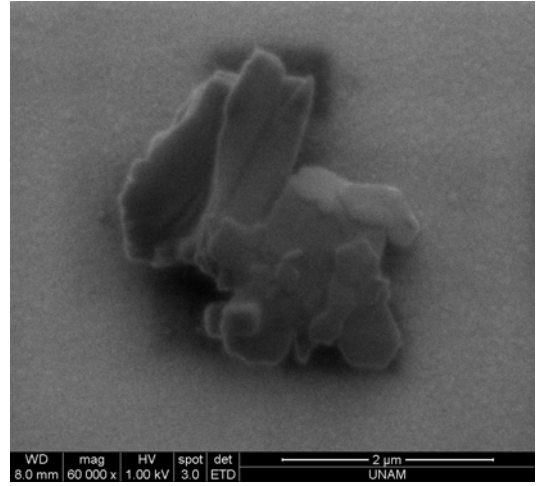
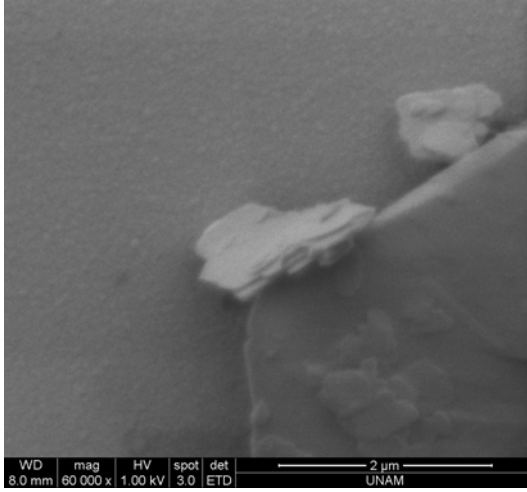
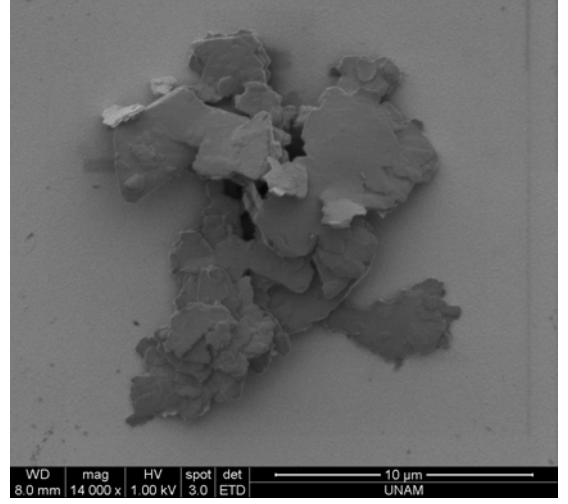
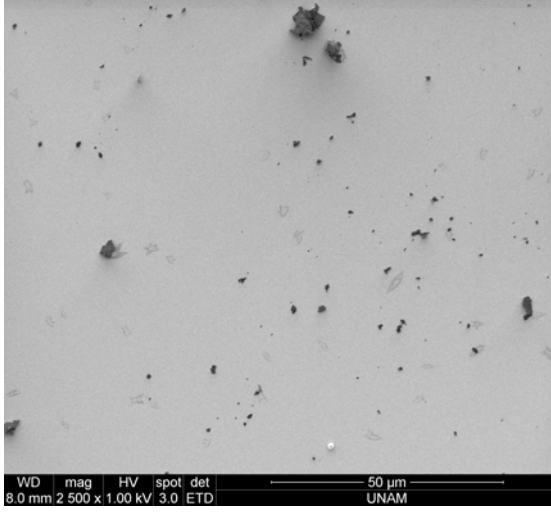
**Şekil 3.15** Kaolinite ait TG ve d[TG] eğrisi

### 3.1.1.5 SEM Fotoğrafları

Kaolinit ve DMSO ile aralanmış kaolinite ait SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 3.16 ve 3.17’de verilmektedir. SEM fotoğraflarının alınması esnasında çalışılan parametrelerde fotoğraflar üzerinde gösterilmektedir. Sonuçlar, kaolinitin tabakalı yapısını doğrulamaktadır.



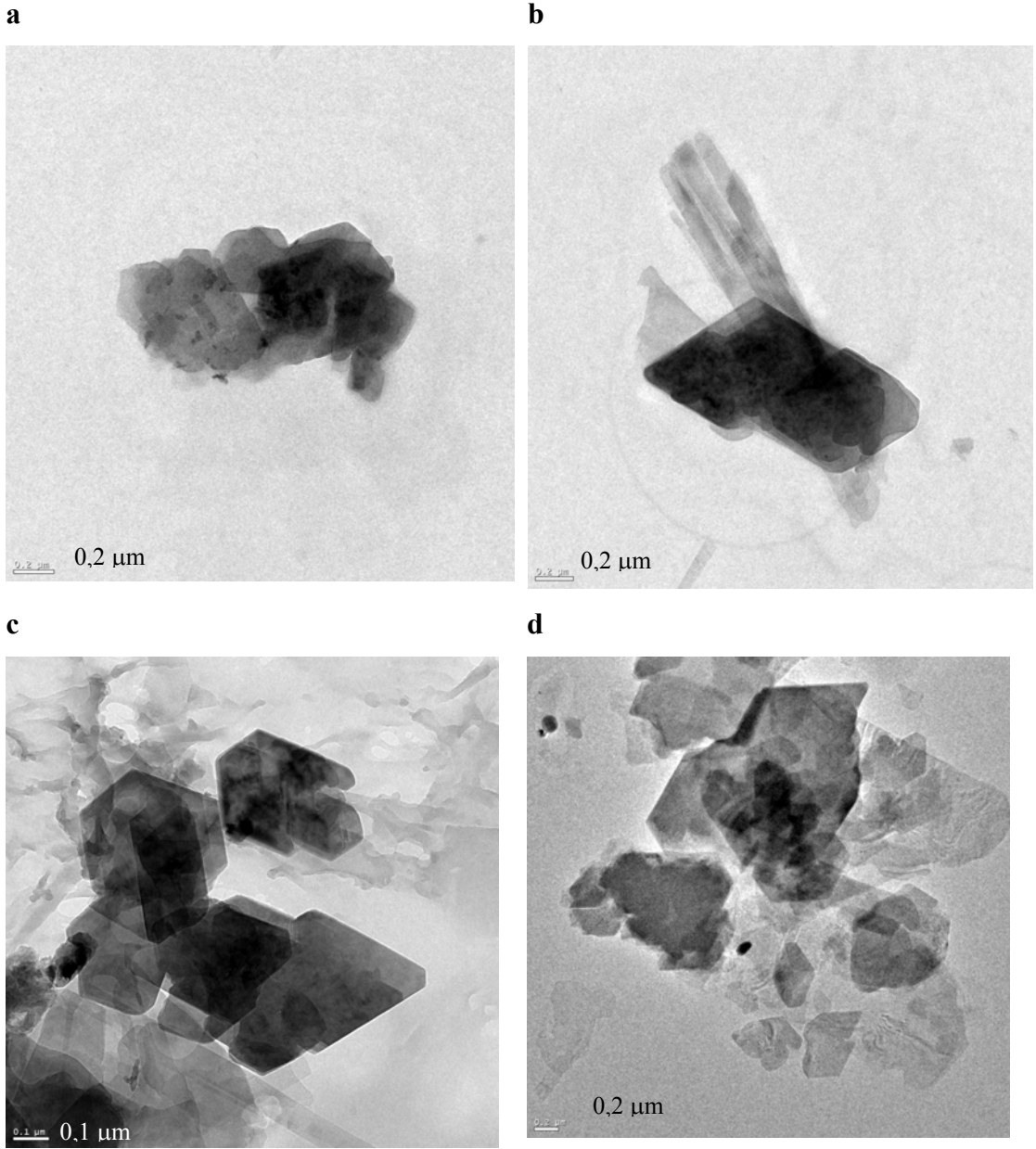
**Şekil 3.16** Kaolinite ait SEM fotoğrafları



**Şekil 3.17** KD'ye ait SEM fotoğrafları

### **3.1.1.6 TEM Fotoğrafları**

Şekil 3.18a ve b, kaolinit ve Şekil 3.18c ve d, KD'ya ait farklı büyütmelerdeki TEM mikrografiklerini göstermektedir. TEM fotoğraflarında koyu bölgelerin görülmesi üst üste gelen kil yığınlarından dolayıdır. Kaolinitin DMSO ile interkalasyonuna ait Şekil 3.18c ve d fotoğraflarında koyu bölgelerin azaldığı dolayısıyla sistemde kilin daha iyi dağıldığı görülmektedir.



**Şekil 3.18** Kaolinit (a ve b) ve KD'ye (c ve d) ait TEM fotoğrafları

### 3.1.2 Sepiyolitın Modifikasyonu

Sepiyolit örnekleri; i) farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek, ii) farklı konsantrasyonlarda asitle aktive edilerek; ve iii) [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan bileşiği ile organomodifiye edilerek kullanılmıştır. Modifiye edilen sepiyolit örneklerinin karakterizasyonu aşağıdaki gibi yapılmıştır.

### 3.1.2.1 BET Yüzey Alanı Analizi

200 °C’de degaz edilerek ölçülen sepiyolit ve modifiye sepiyolit örneklerinin BET yüzey alanları Çizelge 3.10’da verilmektedir.

Sepiyolitin 307 m<sup>2</sup>/g olan yüzey alanı kalsinasyon işleminden sonra azalmıştır. Yüzey alanındaki bu düşmenin nedeni sepiyolitin kristal yapısının bozulması ve artan sıcaklıkla mikrogözeneklerin tıkanmasıdır.

0.5 M ve 1M HCl ile aktive edilen sepiyolitin yüzey alanı artarken, 3 M HCl ile aktive edilen sepiyolitin yüzey alanı azalmaktadır. Yüzey alanının asit aktivasyonu ile artması, sepiyolitin oktahedral tabakasındaki magnezyum iyonlarının iki silanol grubu içeren iki yeni yüzey noktası oluşturacak şekilde çözünmesine bağlanabilir [60]. Yani, gözenekli olmayan ya da makroporlara sahip sepiyolit, asit aktivasyonu ile mezoporlara sahip bir yapıya dönüşmektedir.

Sepiyolitin [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan ile modifikasyonu sonucu yüzey alanı 60 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur; bu azalmanın sebebi sepiyolitin aktif yüzey noktalarının bir kısmına silanlı bileşiklerin tutunmasından dolayı olabilir.

**Çizelge 3.10** Sepiyolit örneklerinin BET yüzey alanları

Örnekler	Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)
Sepiyolit	307
0.5 M HCl asit aktive sepiyolit	460
1 M HCl asit aktive sepiyolit	520
3 M HCl asit aktive sepiyolit	440
150 °C kalsine sepiyolit	264
400 °C kalsine sepiyolit	161
900 °C kalsine sepiyolit	90
[3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan ile modifiye sepiyolit	60

### 3.1.2.2 XRD Desenleri

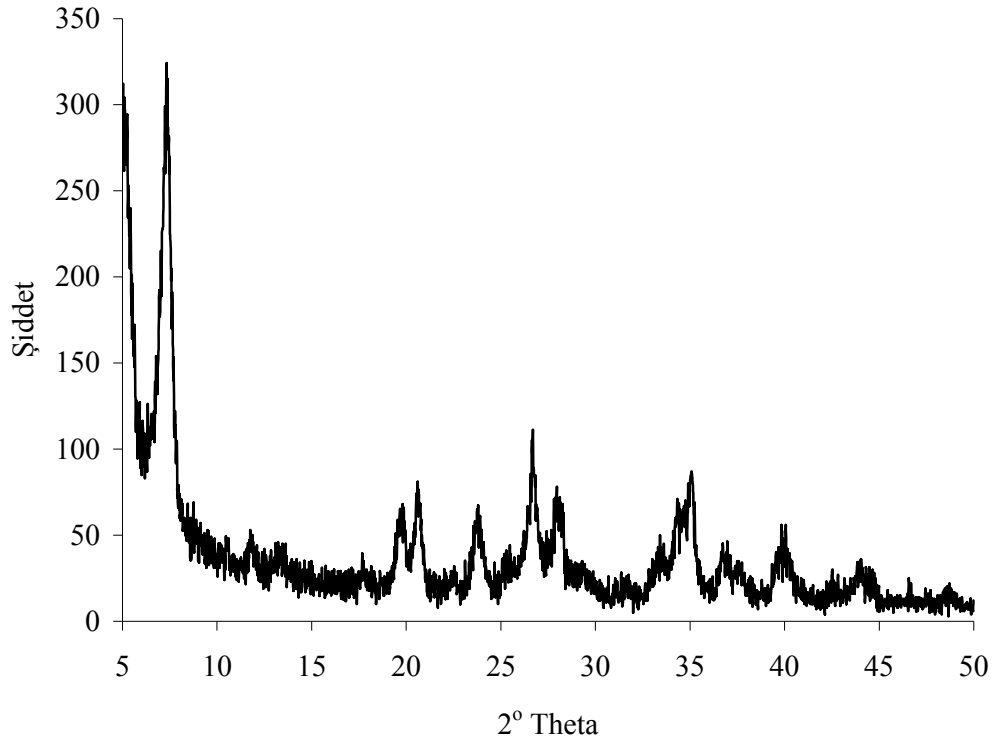
Çalışmada kullanılan sepiyolite ait XRD deseni, Şekil 3.19'da ve elde edilen veriler, Çizelge 3.11'de verilmektedir. Şekildeki pikler, sepiyolit'in JCPDS kartlarındaki karakteristik pikleri (örneğin;  $2\theta=7.2^\circ$  ve  $d=1.23$  nm) ile örtüşmektedir.

Şekil 3.20, 3.21 ve 3.22 sırasıyla 150, 400 ve 900 °C'de kalsine edilen sepiyolite ait XRD desenlerini göstermektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla sepiyolit'in ( $2\theta=7.4$  ;  $d\text{-spacing}=11.93$  Å) pozisyonundaki pikin şiddetinin azaldığı, 900 °C'de tamamen kaybolduğu ve enstatite ( $\text{MgSiO}_3$ ) ait yeni piklerin varlığı görülmektedir. Üstelik bu kalsine sepiyolit örnekleri, doğal sepiyolite göre daha amorf bir yapı sergilemektedir.

Asit aktivasyon işlemi iyi bilinmesine rağmen sepiyolit'in yapısında meydana gelen değişiklikler halen tam olarak bilinmemektedir. Asit aktivasyonu sırasında yapısal değişikliklerin kontrol edilebilir olması, nanokompozit üretiminde smektit gibi killerin polimer matriks içinde dolgu maddesi olarak kullanılabilirliğini sağlar. İnorganik bileşenlerin küçük miktarlarının (%5) nanoboyuttaki dispersiyonu, nanokompozitlerin mekanik, termal vb özelliklerini iyileştirmektedir[56].

Şekil 3.23, 3.24 ve 3.25, sırasıyla 0.5, 1 ve 3 M HCl ile aktive edilen sepiyolite ait XRD desenlerini göstermektedir. Asit aktivasyonu için kullanılan HCl'in konsantrasyonunun artmasıyla sepiyolit'in ( $2\theta=7.4$  ;  $d\text{-spacing}=11.93$  Å) pozisyonundaki karakteristik pikinin şiddetinin azaldığı; ve 3 M HCl ilavesiyle tamamen kaybolduğu görülmektedir. Üstelik artan asit aktivasyonu ile sepiyolit örneklerinin amorf yapıda oldukları görülmektedir[61].

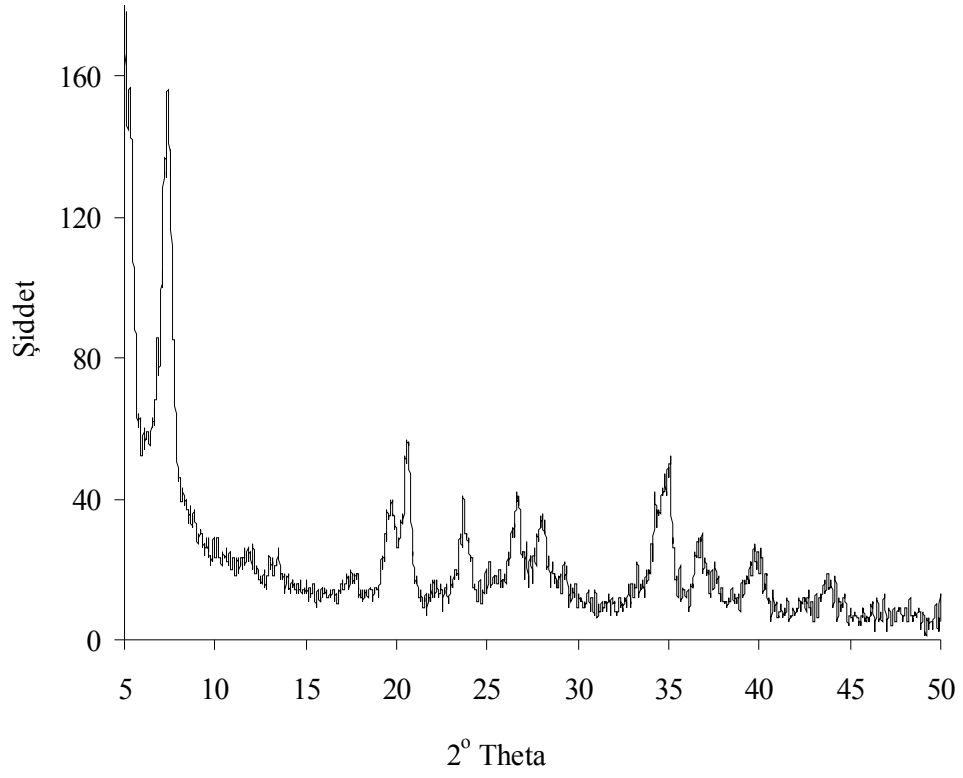
[3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan ile modifiye edilen sepiyolit örneğinin XRD deseni, Şekil 3.26'da verilmektedir. XRD deseninden, sonuçların literatürde yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu, pik yerlerinde herhangi bir değişikliğin gözlenmediği, yalnızca pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir.



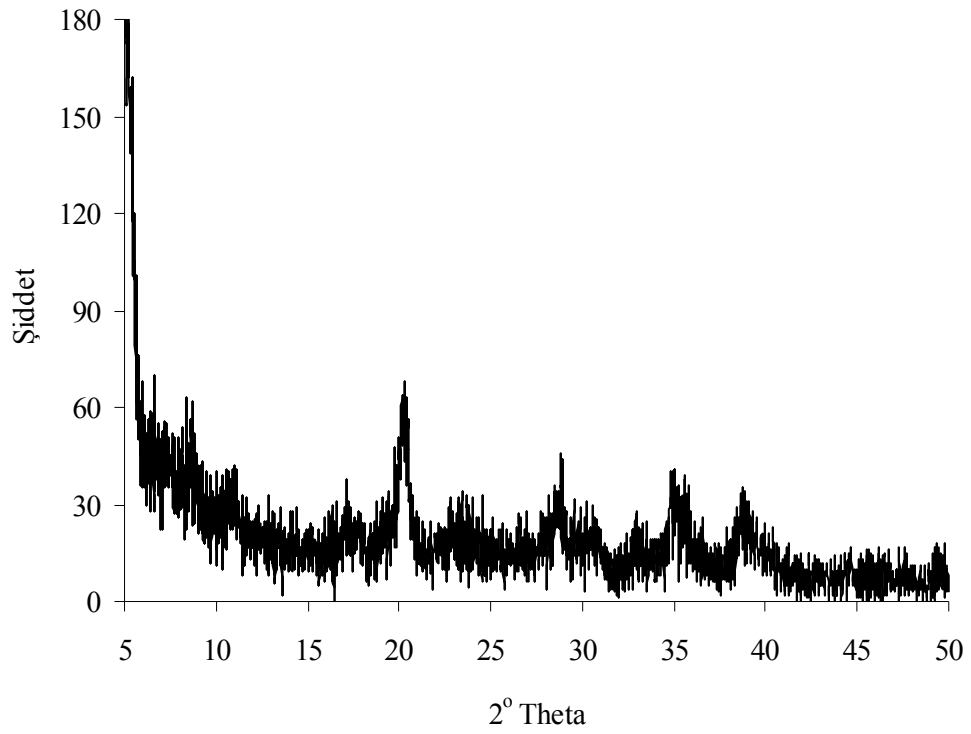
Şekil 3.19 Sepiyolite ait XRD deseni

Çizelge 3.11 Sepiyolite ait XRD deseninden elde edilen veriler

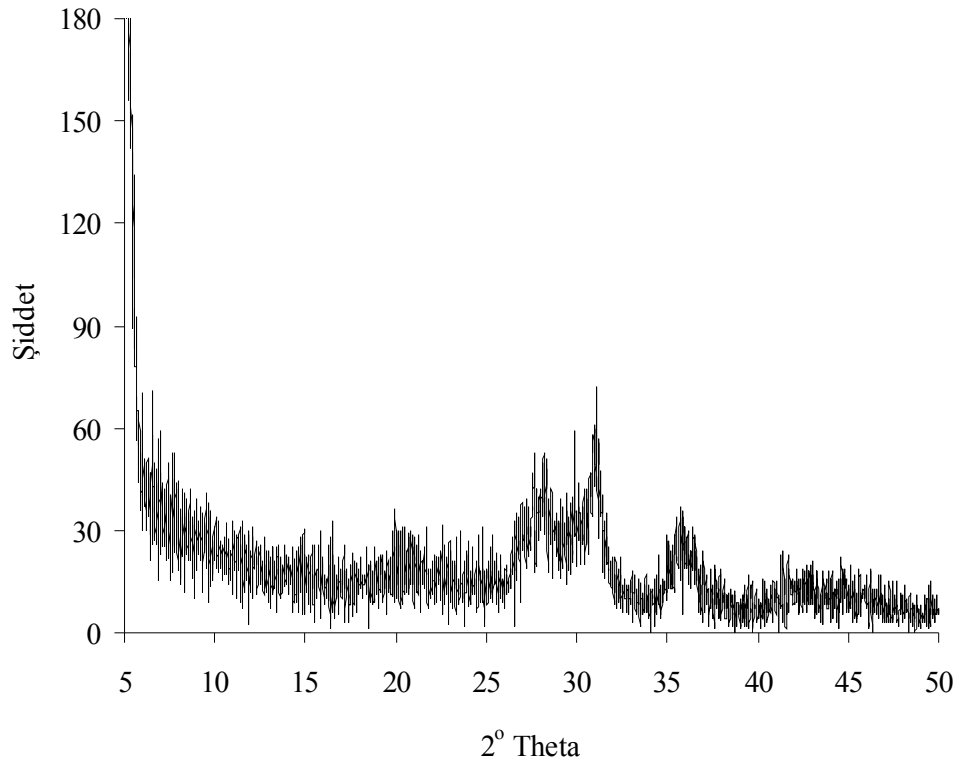
Pozisyon [°2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
5,2129	66,77	0,4723	16,95278	30,76
7,4048	217,05	0,3542	11,93880	100,00
11,8038	14,35	0,3149	7,49753	6,61
13,2326	9,04	0,4723	6,69103	4,17
17,6997	11,36	0,2362	5,01111	5,23
19,7815	35,09	0,3936	4,48818	16,17
20,6964	47,08	0,2755	4,29180	21,69
22,4869	9,44	0,2362	3,95397	4,35
23,7252	39,62	0,2755	3,75032	18,25
25,1958	3,25	0,3149	3,53466	1,50
26,6723	65,26	0,1574	3,34226	30,07



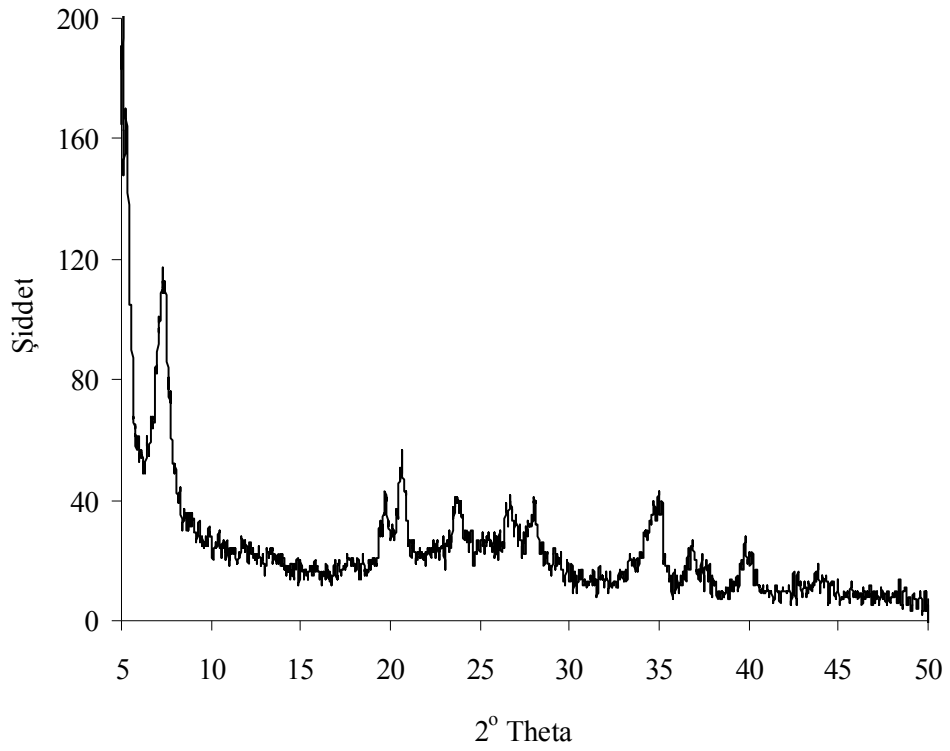
Şekil 3.20 150 °C’de kalsine edilen sepiyolitın XRD deseni



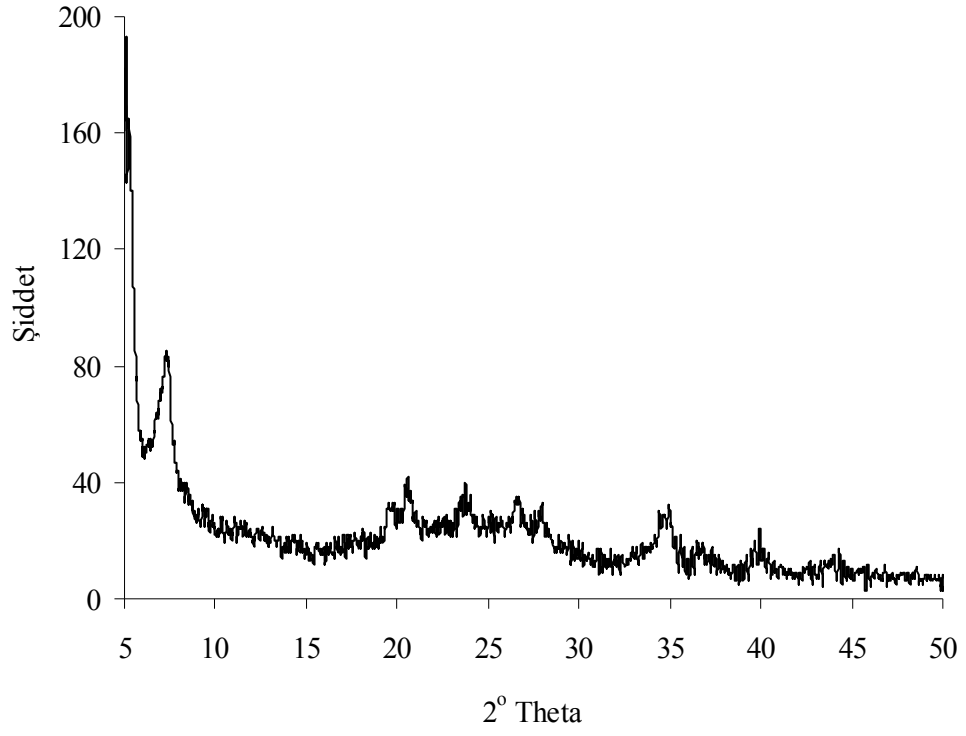
Şekil 3.21 400 °C’de kalsine edilen sepiyolitın XRD deseni



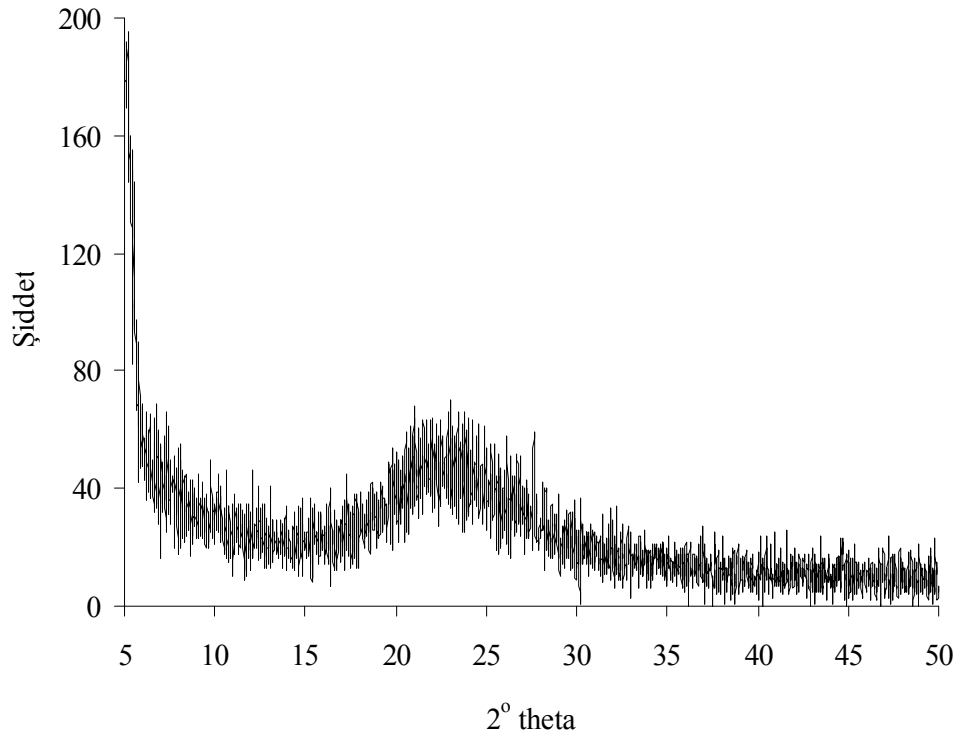
Şekil 3.22 900 °C’de kalsine edilen sepiyolitın XRD deseni



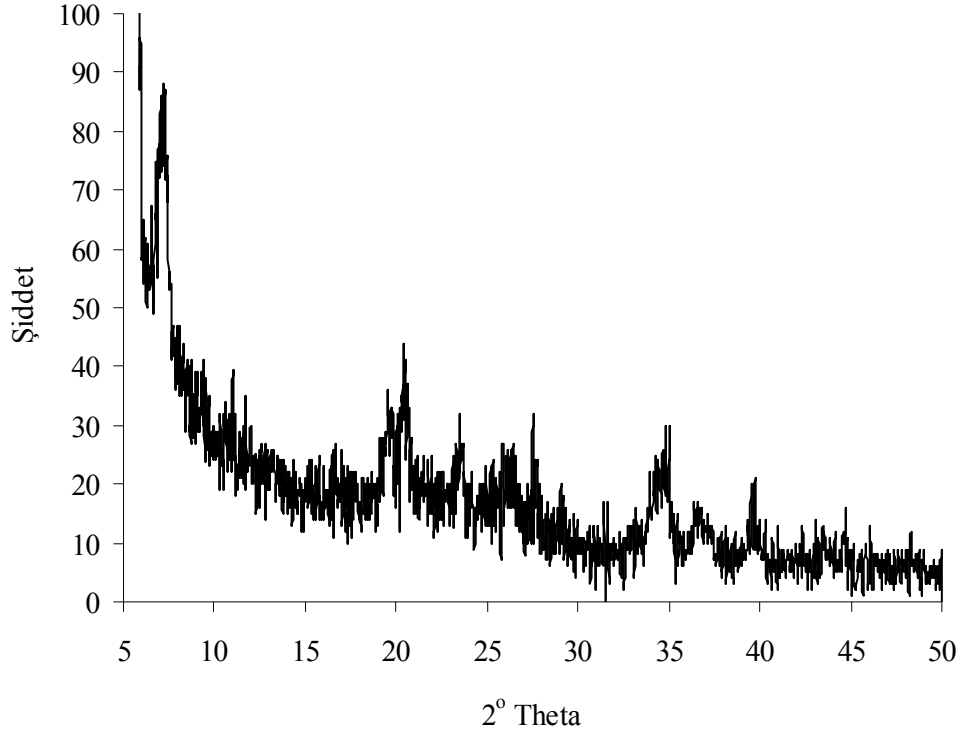
Şekil 3.23 0.5 M HCl ile aktive edilen sepiyolite ait XRD deseni



Şekil 3.24 1 M HCl ile aktive edilen sepiyolite ait XRD deseni



Şekil 3.25 3 M HCl ile aktive edilen sepiyolite ait XRD deseni



**Şekil 3.26** [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan ile modifiye edilen sepiyolitın XRD deseni

### 3.1.2.3 FTIR Spektrumları

Şekil 3.27, sepiyolitın FTIR-ATR spektrumunu göstermektedir. Sepiyolite ait karakteristik pikler Çizelge 3.12’de verilmektedir. Sepiolit, mineral yapısında değişik kimyasal konumlarda dört çeşit su molekülü ihtiva etmektedir. Bunlar; higroskopik su (kaba nem), zeolitik su, bağlı su ve hidroksil suyudur. Sepiyolitteki bu karakteristik pikler, literatürle uyumlu olarak sırasıyla 3690, 3617, 3564, 3366 ve 3246  $\text{cm}^{-1}$ ’de çıkan piklere atfedilebilir[53].

Asit aktivasyonu kil minerallerinin fiziksel ve kimyasal yapısında önemli değişiklikler meydana getirmektedir. Bu nedenle sepiyolitın farklı HCl konsantrasyonlarıyla muamelesi sonucu yapısındaki değişiklikleri gösteren FTIR-ATR spektrumları, Şekil 3.28, 3.29 ve 3.30’da verilmektedir. Artan HCl konsantrasyonu ile sepiyolitın yapısındaki sulara ait –OH pikleri teker teker kaybolmaktadır. 1200-790  $\text{cm}^{-1}$  aralığında düşük konsantrasyonlarda yeni pikler

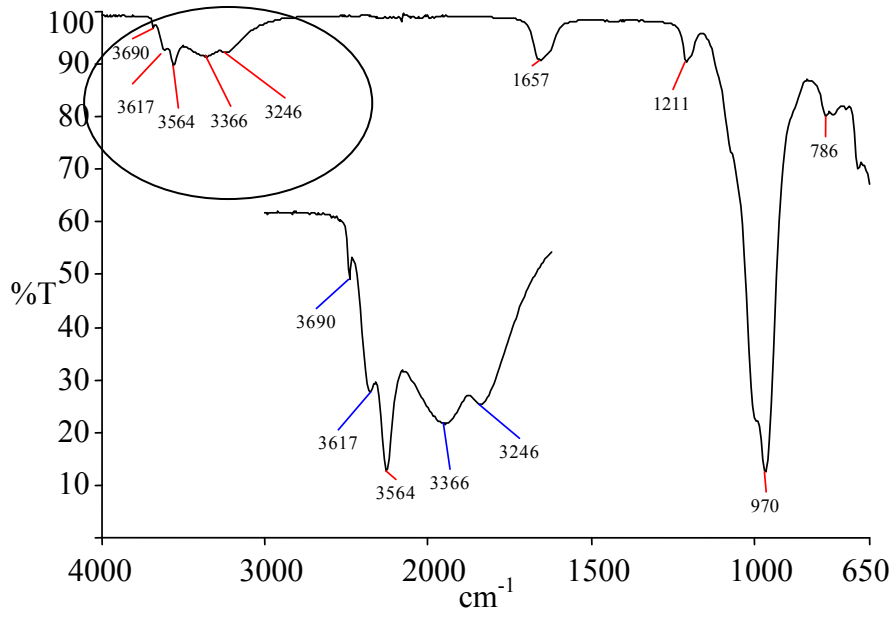
ortaya çıkmaktadır. 3M HCl aktivasyonu ile sepiyolitın 970  $\text{cm}^{-1}$  civarında sahip olduğu pik 1066  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymaktadır.

Sepiyolitın yapısındaki su molekülleri ısı etkisi ile yapıdan uzaklaşırlar. Bu uzaklaşma esnasında kanallarda bozulma meydana gelirken mineralin fiziko kimyasal özelliklerinde, yüzey alanı değerlerinde ve gözenek yapısında da değişiklikler meydana gelir. Bu değişikliklerin FTIR-ATR ile karakterizasyonuna ait spektrumlar, Şekil 3.31, 3.32 ve 3.33'de verilmektedir. Yapıdaki suların sepiyolitten uzaklaşmasını 3681, 3625 ve 3564  $\text{cm}^{-1}$ 'deki piklerin kaybolması göstermektedir. 150 °C'de kalsinasyon işlemi sonucu 3694  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik kaybolurken, 400 °C'de 3681, 3625 ve 3564  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler yok olmakta ve 3676  $\text{cm}^{-1}$ 'de yeni bir pik oluşmaktadır. 900 °C ise sepiyolitın yapısında herhangi bir su molekülü bulunmamaktadır. Ayrıca sepiyolitın 970  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen Si-O gerilmelerine ait pikler, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla daha yüksek dalga boylarına kaymakta ve enstatitin oluşumuna ait 650-1100  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yeni pikler görülmektedir.

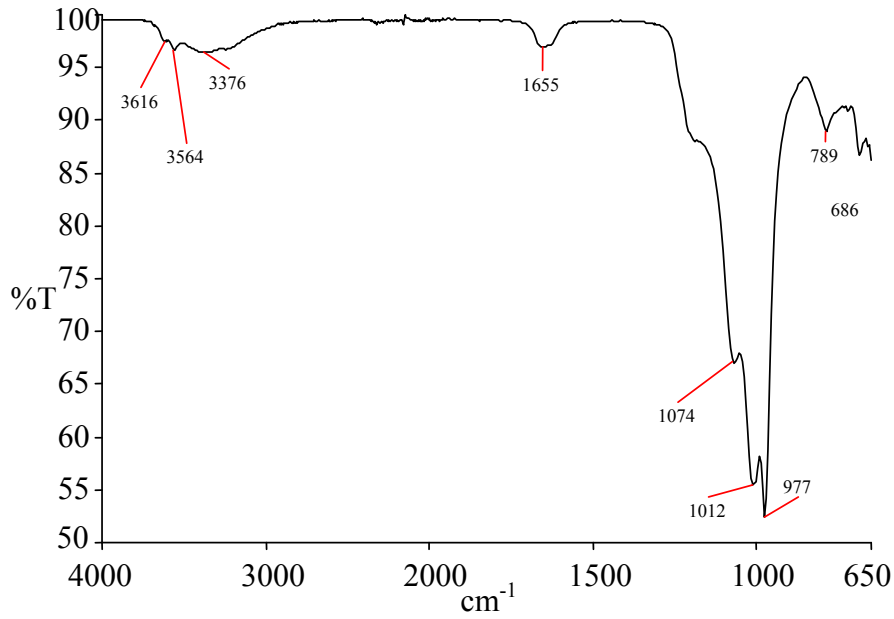
Modifikasyon prosesinde modifiyerin kilin yüzeyine kimyasal bağlarla tutunduğu ve kil minerali yüzeyinde bir monomoleküler tabaka veya oligomer film şeklinde adsorbe olduğu farz edilir[62]. Şekil 3.34, [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan ile modifiye edilen sepiyolitın FTIR-ATR spektrumunu göstermektedir. Bu modifiyerin alkil gruplarına ait pik 2931  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkmıştır. Ayrıca 1470  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkan C-N piki, modifikasyon sonrasında 1467  $\text{cm}^{-1}$ 'e ve 1307  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkan pik ise 1306  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymıştır.

**Çizelge 3.12** Sepiyolite ait karakteristik pikler

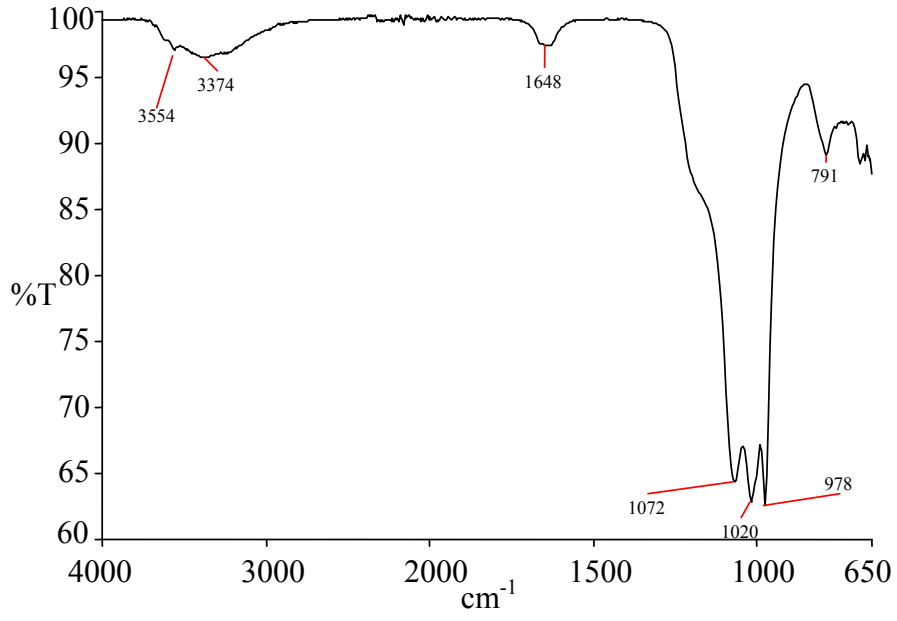
Dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pik
3694	Higroskopik suya ait –OH titreşim bandı
3611, 3539	Koordinasyon suyuna ait $\nu_{\text{O-H}}$ titreşim bandı
3369, 3269	Zeolitik suyun $\nu_{\text{O-H}}$ gerilme titreşim bandı
1653	Koordinasyon suyunun $\delta_{\text{H-O-H}}$ eğilme titreşim bandı
1042	Si-O-Si bağlarının $\nu_{\text{Si-O}}$ gerilme titreşim bandı



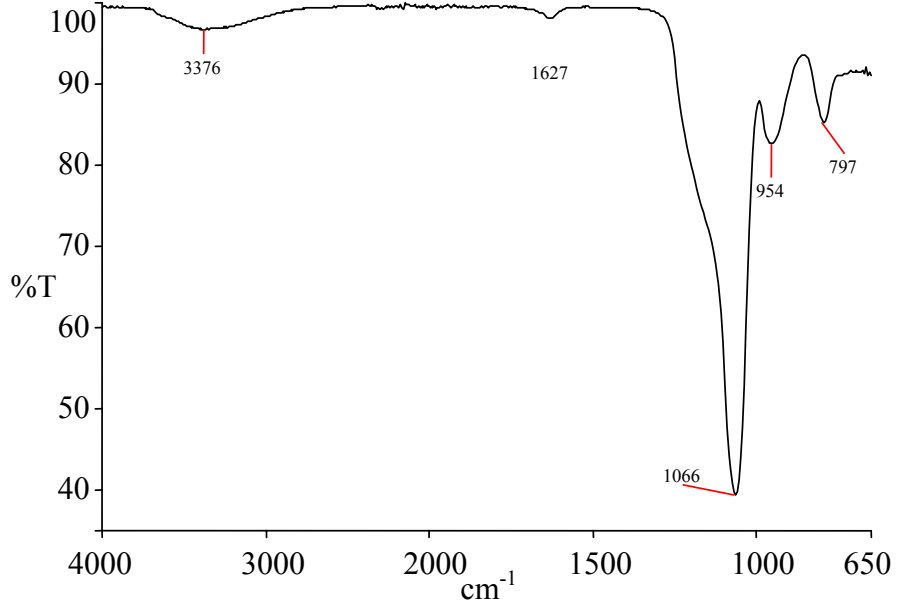
Şekil 3.27 Sepiyolitin FTIR-ATR spektrumu



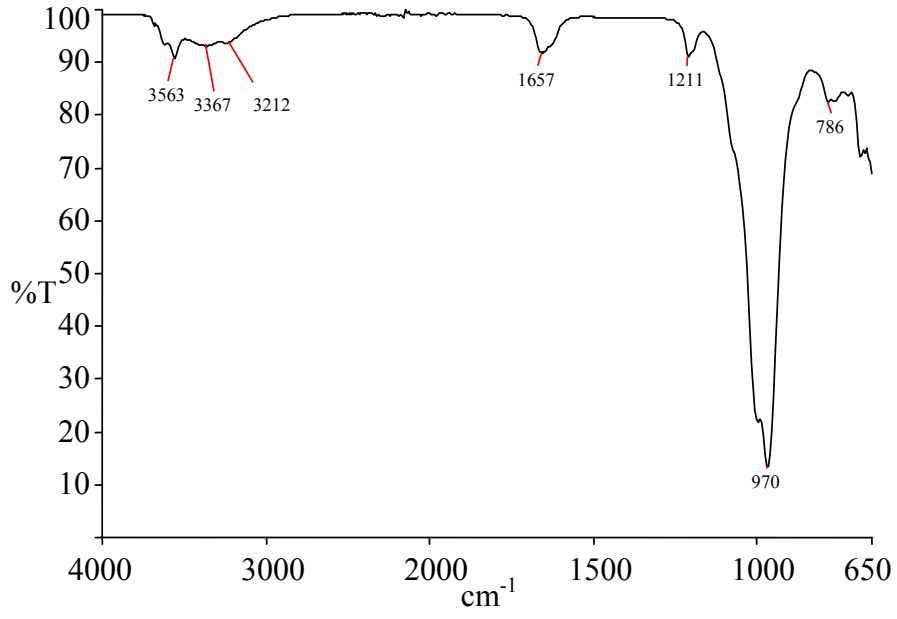
Şekil 3.28 0.5 M HCl ile aktive edilen sepiyolitin FTIR-ATR spektrumu



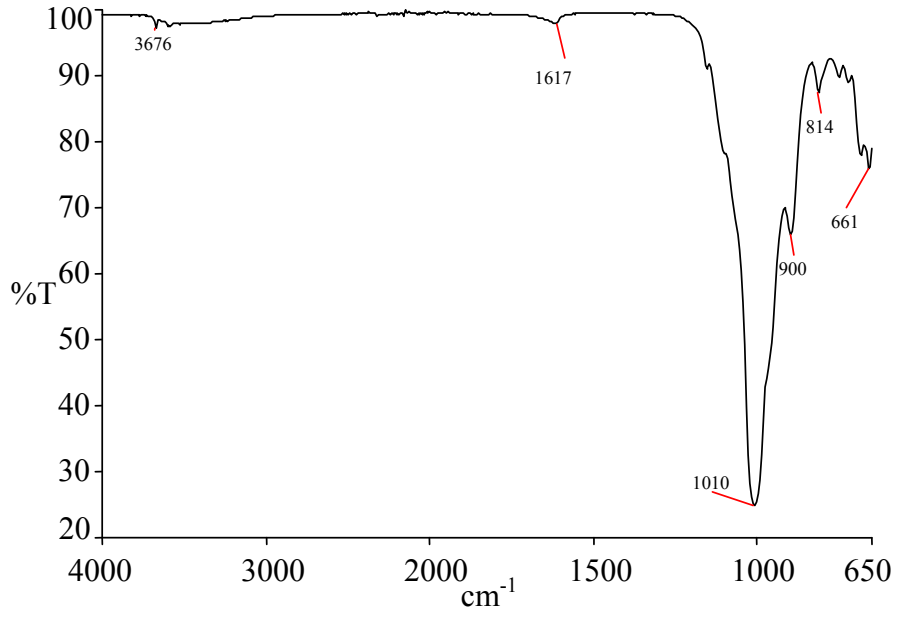
Şekil 3.29 1 M HCl ile aktive edilen sepiyolitin FTIR-ATR spektrumu



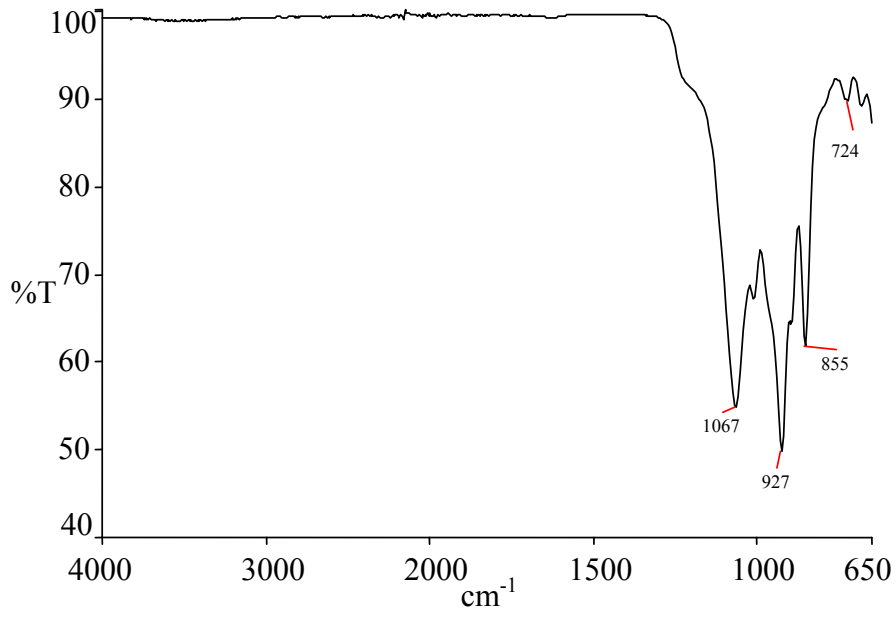
Şekil 3.30 3 M HCl ile aktive edilen sepiyolitin FTIR-ATR spektrumu



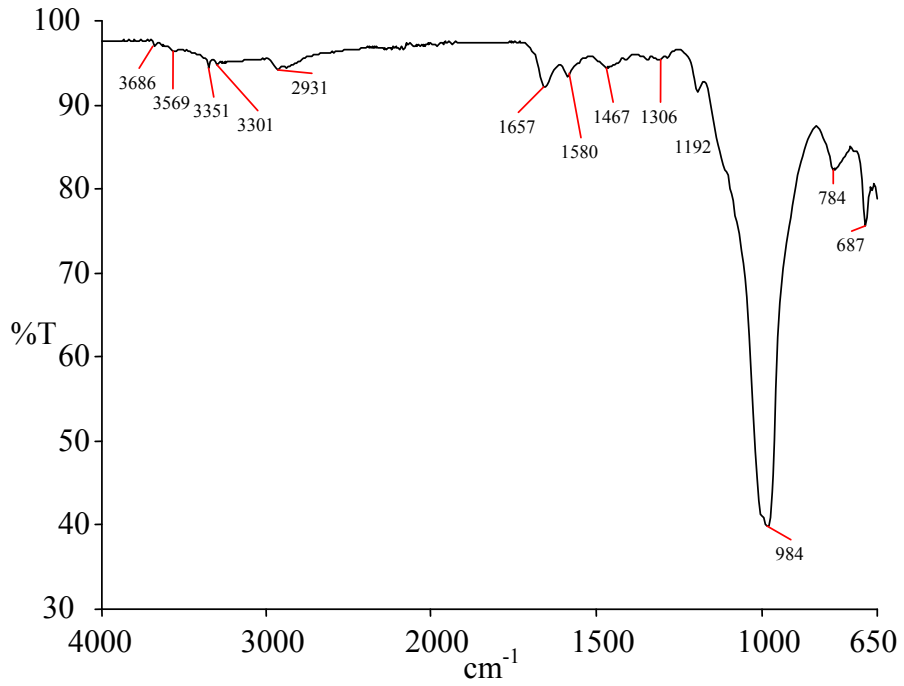
Şekil 3.31 150 °C’de kalsine edilen sepiyolitın FTIR-ATR spektrumu



Şekil 3.32 400 °C’de kalsine edilen sepiyolitın FTIR-ATR spektrumu



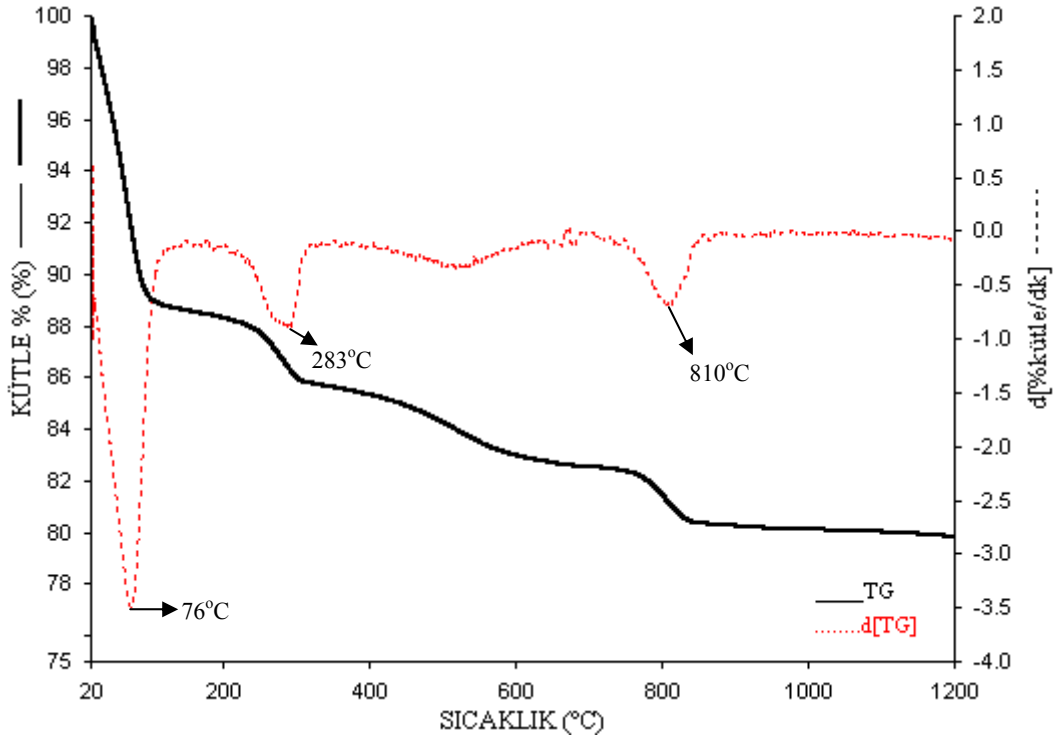
**Şekil 3.33** 900 °C’de kalsine edilen sepiyolitın FTIR-ATR spektrumu



**Şekil 3.34** [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan ile modifiye edilen sepiyolitın FTIR-ATR spektrumu

### 3.1.2.4 Sepiyolitin TG Analizi

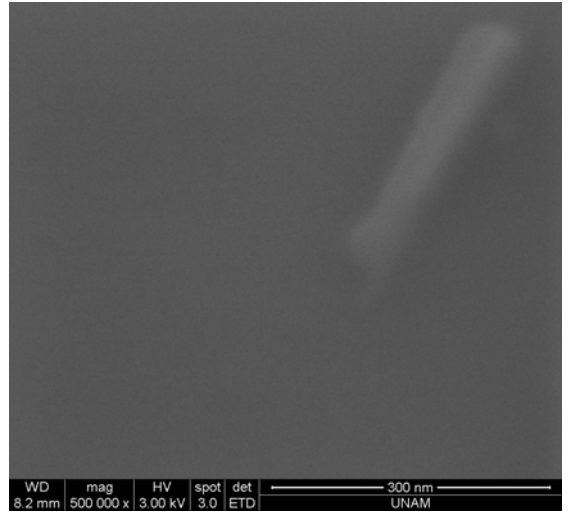
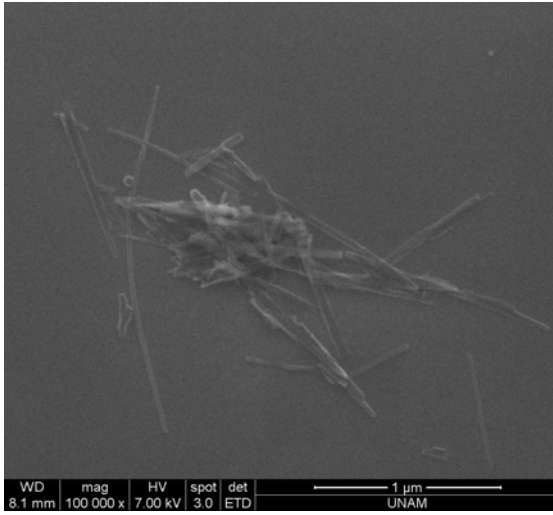
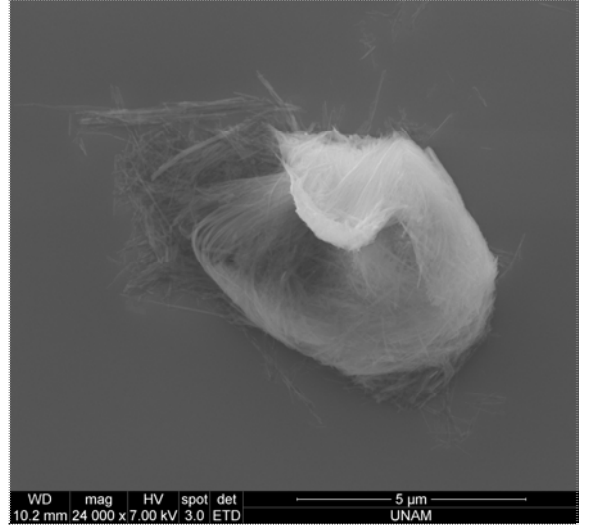
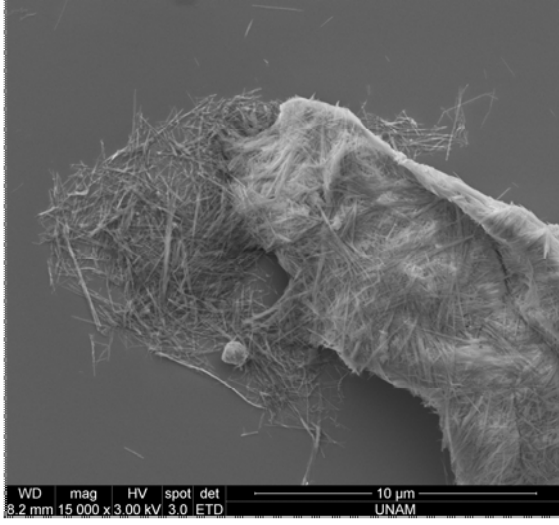
Sepiyolitin yapısında değişik kimyasal konumlarda dört tip su molekülü vardır. Şekil 3.35, sepiyolitın TG ve d[TG] eğrisini göstermektedir. Bu eğriler incelendiğinde maksimum kütle kayıplarının yaklaşık 76, 283 ve 810 °C’de meydana geldiği görülmektedir. Bu nedenle kalsinasyon sıcaklıkları, kütle kaybının tamamen bittiği 150, 400 ve 900 °C olarak belirlenmiştir. Sepiyolitın yapısı sıcaklıkla değişmekte ve 900 °C’de artık enstatite dönüşmektedir. Bu dönüşümle ilgili reaksiyonlar Bölüm 4’te verilmektedir.



Şekil 3.35 Sepiyolitın TG ve d[TG] analizi

### 3.1.2.5 SEM Fotoğrafları

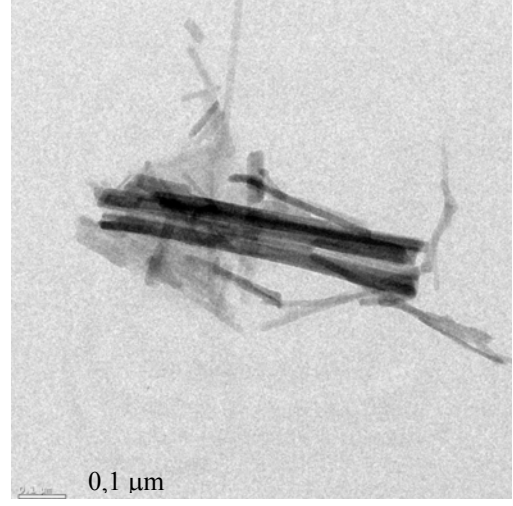
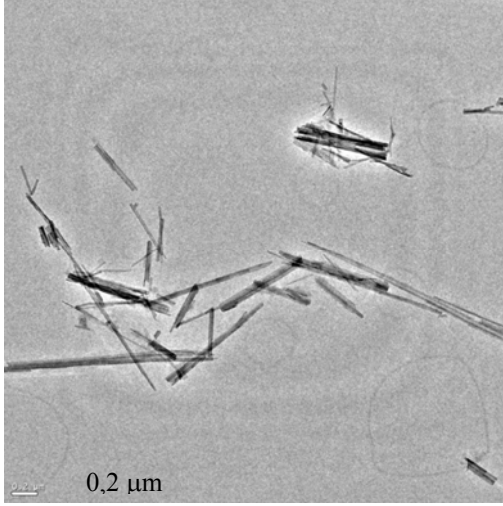
Şekil 3.36, 15 000, 24 000, 100 000 ve 500 000 büyütme oranlarında elde edilen sepiyolit örneklerine ait SEM fotoğraflarını göstermektedir. Bu fotoğraflar sepiyolitın lifli yapısını ve her bir sepiyolit lifinin en azından bir boyutunun nano ölçekli olduğunu doğrulamaktadır.



**Şekil 3.36** Sepiyolitinin farklı büyütme oranlarındaki SEM mikrofotografaları

### 3.1.2.6 TEM Fotoğrafları

Sepiyolite ait TEM fotoğrafları, Şekil 3.37’de verilmektedir. Bu fotoğraflar sepiyolitinin lifli yapısını ve her bir sepiyolit lifinin en azından bir boyutunun nano ölçekli olduğunu doğrulamaktadır.



**Şekil 3.37** Sepiyolite ait TEM fotoğrafları

## **3.2 Nanokompozit Karakterizasyonu**

### **3.2.1 XRD Analizleri**

#### **3.2.1.1 Kaolinit ve Modifiye Kaolinit/Polimer Nanokompozitleri**

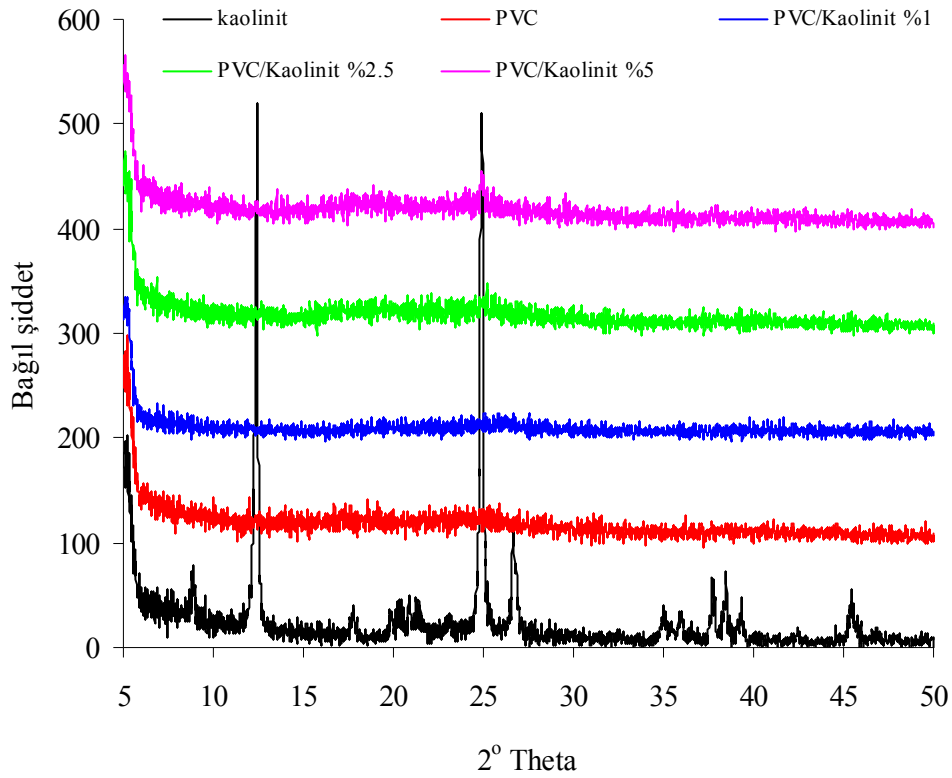
Silikat dispersiyonun derecesinin ölçülmesi ve dağılımının belirlenmesi XRD ölçümleriyle mümkün olmaktadır. Genellikle  $2\Theta=3-9^\circ$  aralığında polimer/silikat tabakalarının değişmesi ile sistemler izlenmektedir[63]. Bu nedenle bu çalışmada kaolinitin 001 düzlemleri arasındaki 7.12 Å'luk piki kullanılarak nanokompozitin XRD desenleri yorumlanacaktır.

##### **3.2.1.1.1 PVC/Kaolinit Nanokompozitleri**

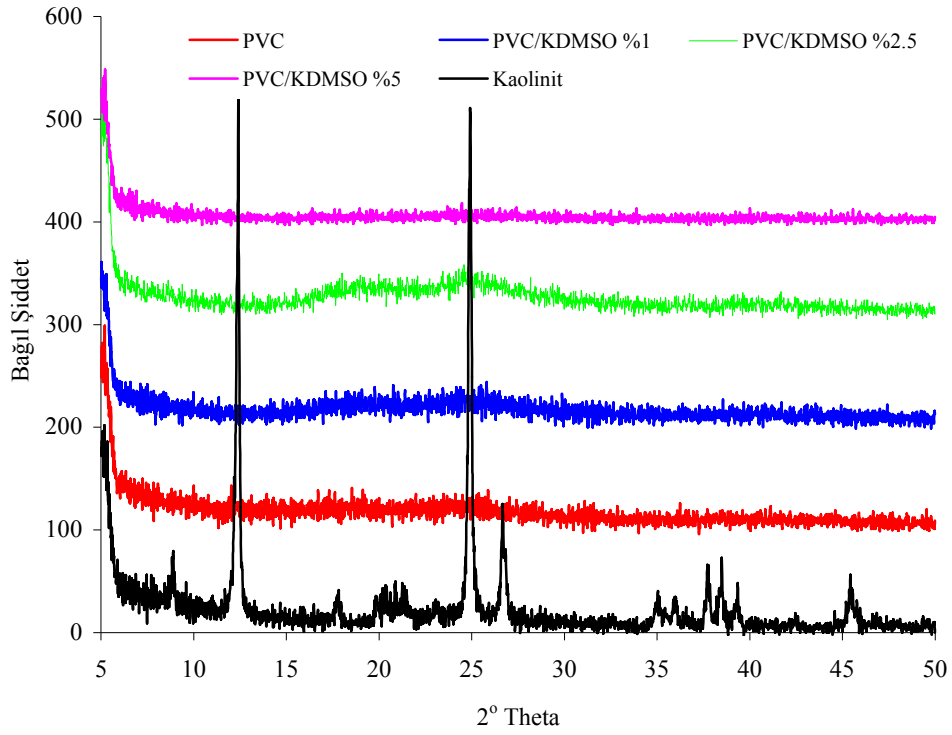
Şekil 3.38, 3.39 ve 3.40, farklı dolgu maddesi oranlarındaki PVC/kaolinit, PVC/KD ve PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait XRD desenlerini göstermektedir. Şekil 3.38, doğal kaolinitle hazırlanan nanokompozit örneklerine aittir. Şekilden görüldüğü gibi modifiye edilmeksizin kullanılan kaolinitin herhangi bir karakteristik pikine rastlanmamıştır. Burada doğal kaolinit ile nanokompozit eldesi gerçekleştirilmiş olmasına rağmen kaolinit aynı zamanda modifiye edilerek de kullanılmıştır. Bunun amacı daha iyi özelliklere sahip nanokompozit örneklerinin sentezlenmesidir.

Şekil 3.39, PVC/KD nanokompozitlerine ait XRD desenlerini göstermektedir. %1, %2.5 ve %5 KD oranlarını içeren bu sistemlerin XRD desenlerinde kaolinit ya da KD'ya ait piklere rastlanmamıştır. Kaolinit tabakaları arasından DMSO çıkararak polimerler yerleşmiş ve kaolinit tabakaları, polimer matriksi içinde homojen bir şekilde dağılmıştır.

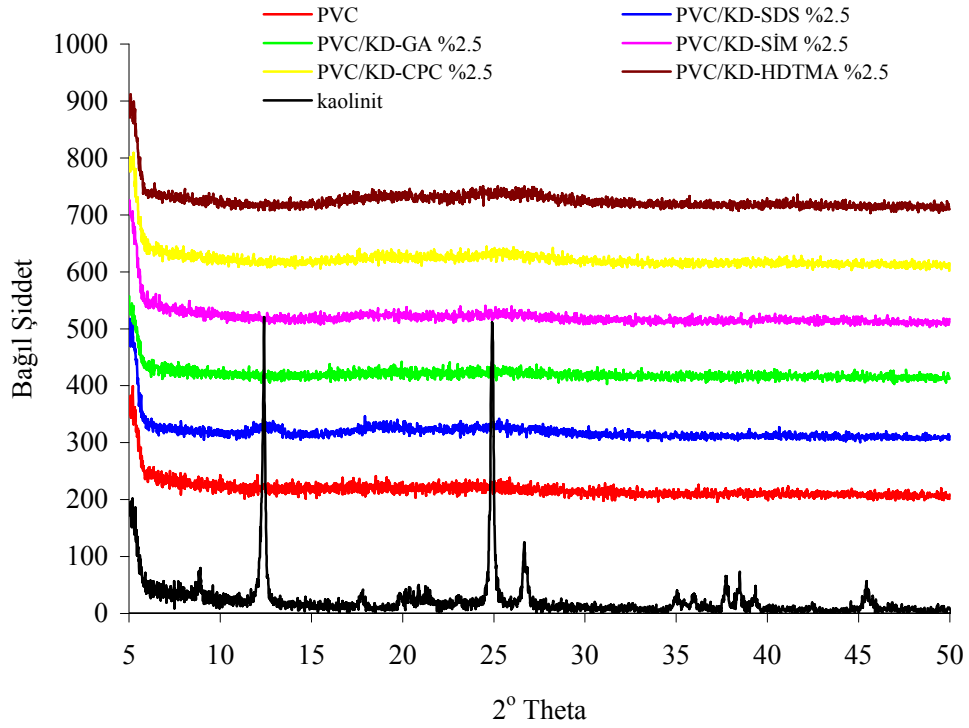
Şekil 3.40, farklı organik bileşiklerle modifiye edilen kaolinit örnekleri ile hazırlanan PVC nanokompozitlerine ait XRD desenlerini göstermektedir. Bu XRD desenlerinde modifiye kaolinitlere ya da doğal kaolinitlere ait herhangi bir karakteristik pikin görülmemesi, tetrahidrofur ortamında polimer ile kaolinit ve modifiye arabileşiklerinin etkileştiğini ve homojen bir sistem oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 3.38 PVC/kaolinit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



Şekil 3.39 PVC/KD nanokompozitlerine ait XRD desenleri



Şekil 3.40 PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait XRD desenleri

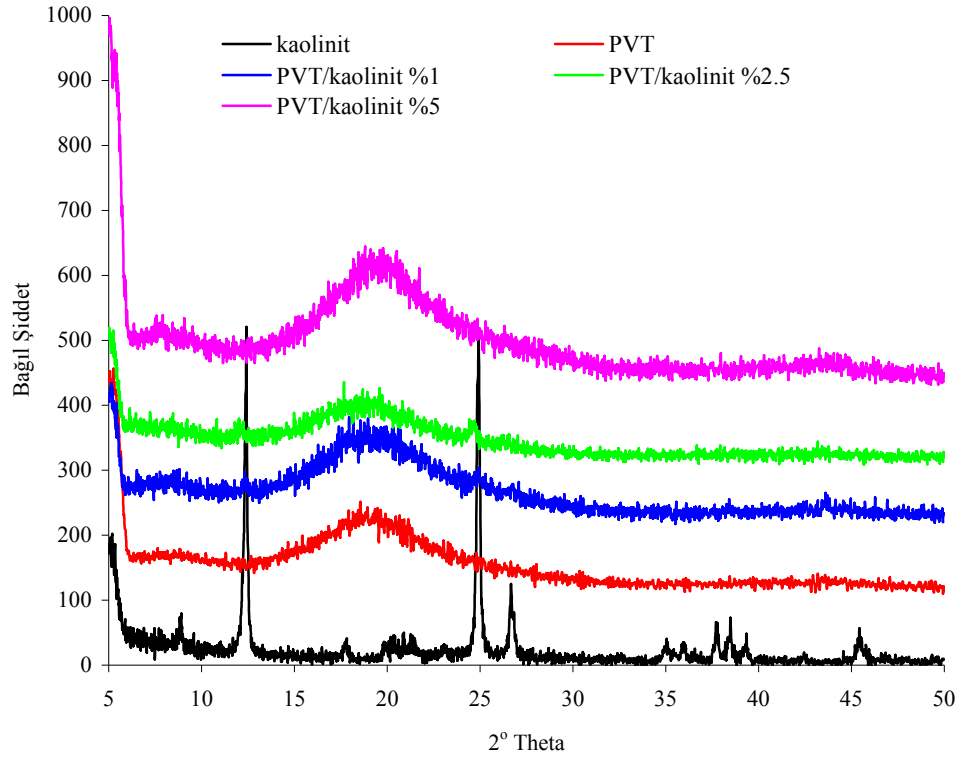
### 3.2.1.1.2 PVT/Kaolinit Nanokompozitleri

Şekil 3.41, 3.42 ve 3.43, farklı dolgu maddesi oranlarındaki PVT/kaolinit, PVT/KD ve PVT/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait XRD desenlerini göstermektedir.

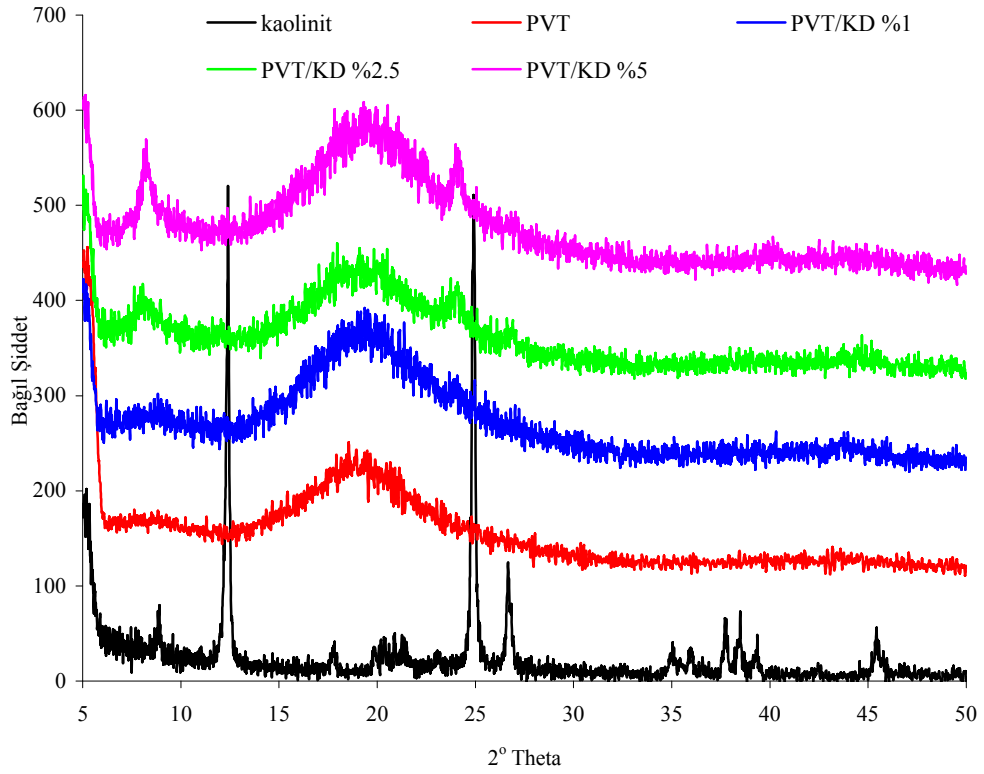
Şekil 3.41'den görüldüğü gibi kil miktarının artması sonucu %2.5'lik nanokompozitte kaolinitin bir kısmının matriks içinde dağılmadan kalması nedeni ile  $2\theta=12^\circ$  ve  $2\theta=25^\circ$  civarında küçük piklere rastlanmıştır. Artan kil miktarı ile dispersiyonun orantılı olmadığı bu piklerin %5'lik örnekte olmaması ile görülmektedir.

Şekil 3.42, PVC/KD nanokompozitlerine ait XRD desenlerini göstermektedir. %1'lik örnek hariç diğer kil oranlarını içeren bu sistemlerin XRD desenlerinde kaolinit ya da KD'ye ait hafifte olsa piklere rastlanmaktadır. Bunun nedeni KD ara bileşiğinin ve kil tabakaları arasından DMSO'nun çıkmasıyla bu ara bileşiğin tekrar kaolinite dönüşmesi ve PVT içinde dağılmadan kalması olabilir.

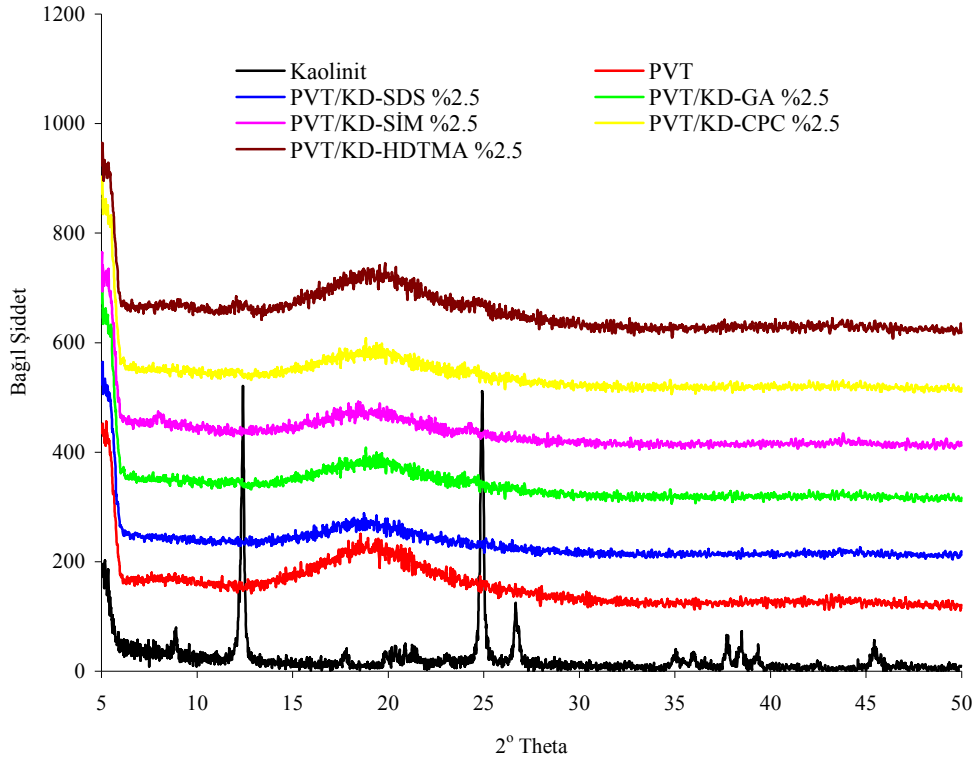
Şekil 3.43, farklı organik bileşiklerle modifiye edilen kaolinit örnekleri ile hazırlanan PVT nanokompozitlerine ait XRD desenlerini göstermektedir. Bu XRD desenlerinde KD-CPC ve KD-HDTMA ara bileşiği ile hazırlanan örnekler hariç diğer örneklerde modifiye kaolinitlere ya da saf kaolinitlere ait herhangi bir karakteristik pikin görülmemesi toluen ortamında polimer ile kaolinit ve modifiye ara bileşiklerinin etkileştiğini ve homojen bir sistem oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 3.41 PVT/kaolinit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



Şekil 3.42 PVT/KD nanokompozitlerine ait XRD desenleri



Şekil 3.43 PVT/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait XRD desenleri

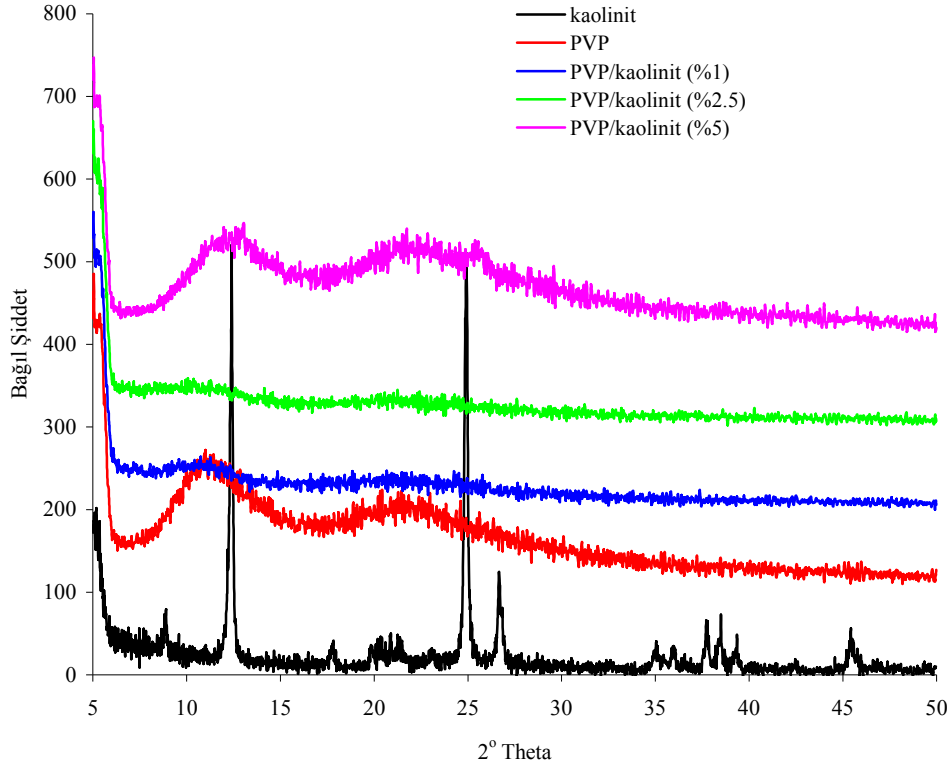
### 3.2.1.1.3 PVP/Kaolinit Nanokompozitleri

Şekil 3.44, 3.45 ve 3.46, farklı dolgu maddesi oranlarındaki PVP/kaolinit, PVP/KD ve PVP/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait XRD desenlerini göstermektedir. Doğal kaolinit ile hazırlanan nanokompozit örneklerinin XRD desenlerine ait sonuçlar Şekil 3.44'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi %1 ve %2.5 kaolinit içeren nanokompozitlerin XRD desenlerinde kaolinitin herhangi bir pikine rastlanmazken %5'lik örnekte  $2\theta=25^\circ$  civarında hafif bir pik görülmektedir.

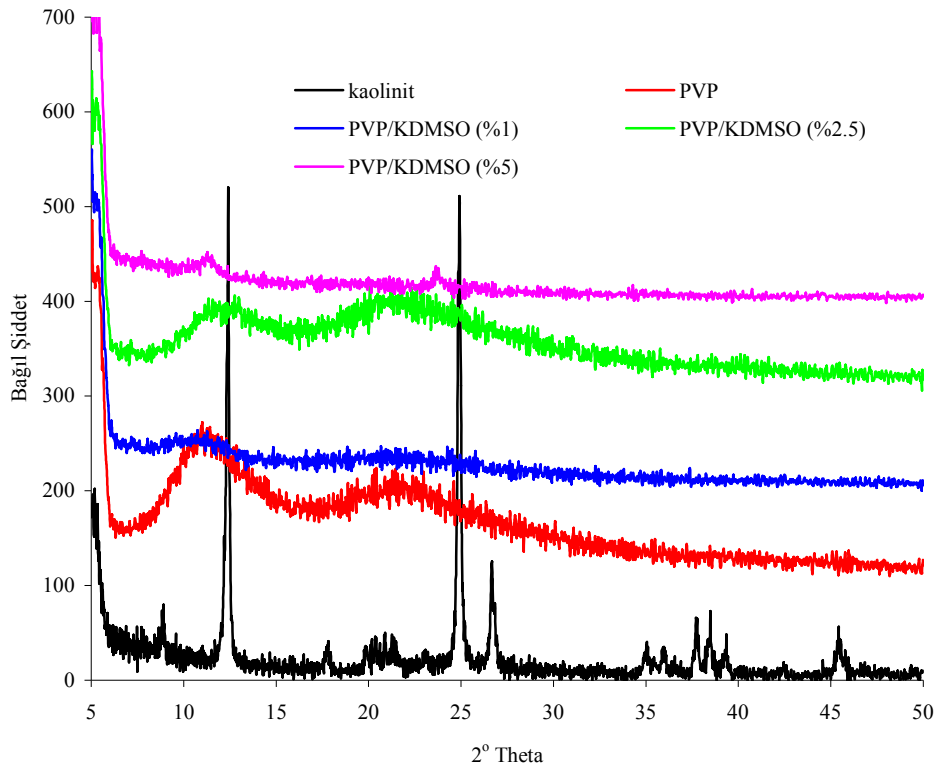
Şekil 3.45 incelendiğinde PVP/KD %5 nanokompozitinde hafifte olsa kaolinit piklerinin bulunduğu görülmektedir. Bu durum KD'nin PVP içinde bazı bölgelerde dağılmadan kaldığını göstermektedir. %1 ve %2.5 PVP/KD örneklerinde herhangi bir pike rastlanmamıştır.

Şekil 3.46, farklı organik bileşiklerle modifiye edilen kaolinit örnekleri ile hazırlanan PVP nanokompozitlerine ait XRD desenlerini göstermektedir. Bu XRD

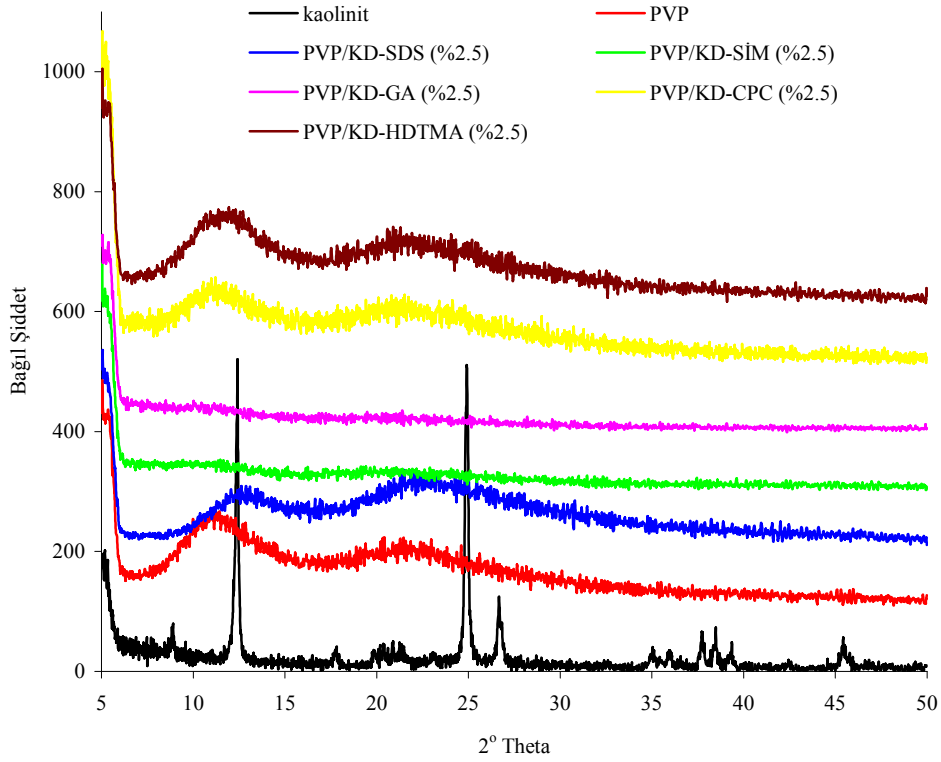
desenlerinde modifiye kaolinitlere ya da doğal kaolinitlere ait herhangi bir karakteristik pikin görülmemesi toluen ortamında polimer ile kaolinit ve modifiye arabileşiklerinin etkileştiğini ve homojen bir sistem oluşturduğunu göstermektedir. Bu durum tabakalar arasındaki modifiye edici moleküllerin polimer zincirleri ile yer değiştirerek kaolinitin tabakalar halinde matriks içinde dağılmasından dolayı olabilir.



Şekil 3.44 PVP/kaolinit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



Şekil 3.45 PVP/KD nanokompozitlerine ait XRD desenleri



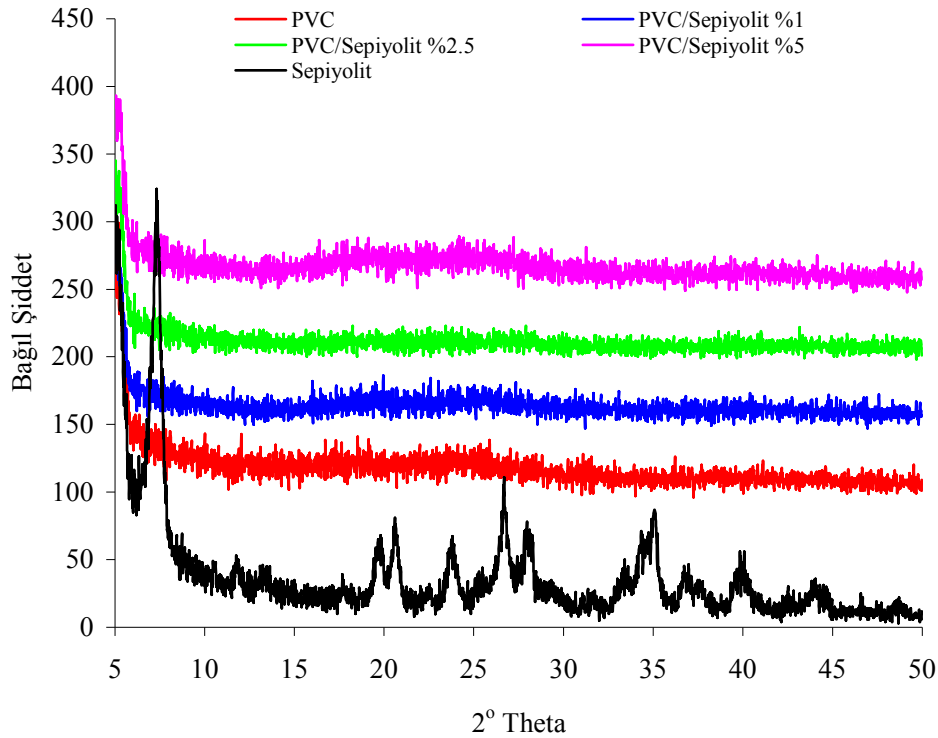
Şekil 3.46 PVP/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait XRD desenleri

### 3.2.1.2 Sepiyolit ve Modifiye Sepiyolit/Polimer Nanokompozitleri

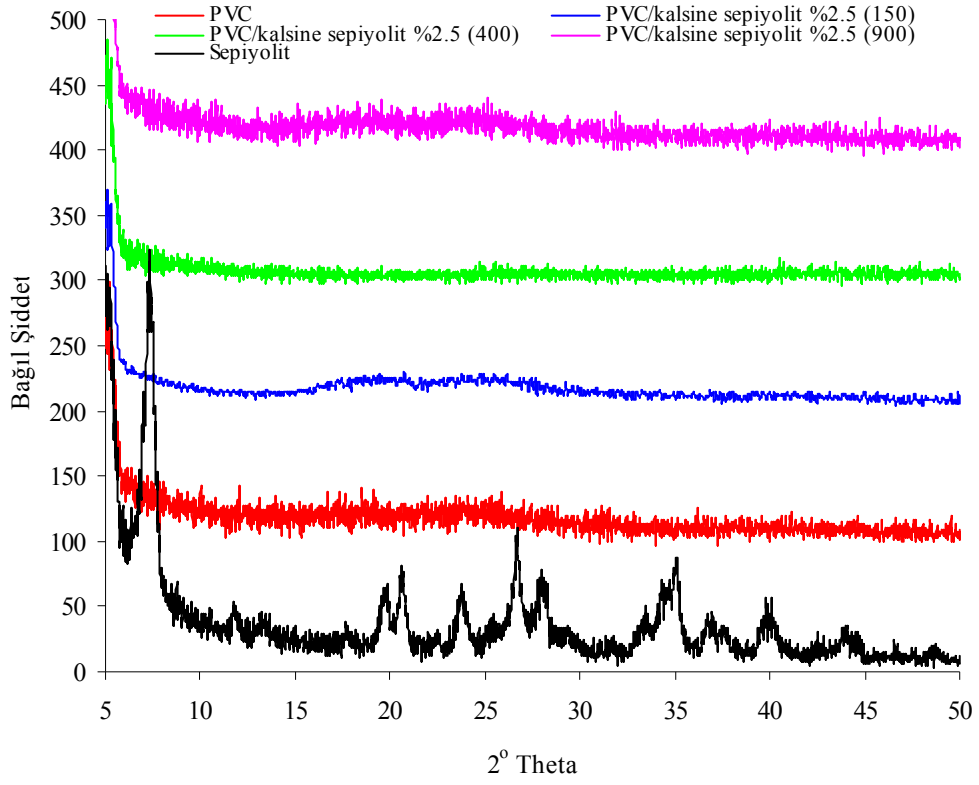
Nanokompozitlerin en az bir boyutu 100 nm'den küçüktür. Nanokompozitlerin nanometre boyutları ve dolgu maddelerinin büyük yüzey alanları sayesinde iki faz arasında (matriks ve dolgu maddesi) etkileşimler artmakta ve bu yüzeysel etkileşimleri, materyallerin özelliklerinde önemli derecede iyileşmeler sağlamaktadır. Sepiyolit polimer matriksi içerisindeki homojen dispersiyonu ve organik/inorganik fazlar arasındaki yüzeysel etkileşimleri, PVC'nin özelliklerinin iyileştirilmesindeki en önemli iki faktördür.

#### 3.2.1.2.1 PVC/Sepiyolit Nanokompozitleri

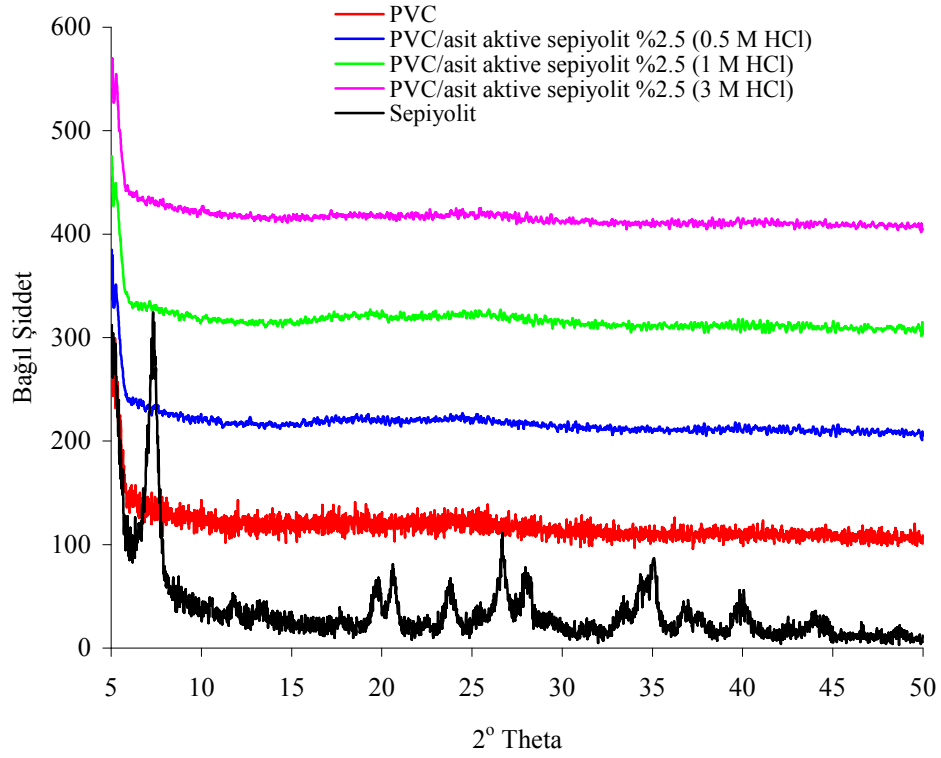
Şekil 3.47, 3.48, 3.49 ve 3.50, PVC/sepiyolit, PVC/kalsine sepiyolit, PVC/asit aktive sepiyolit ve PVC/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenlerini göstermektedir. Nanokompozitlere ait XRD desenlerinde sepiyolite ait karakteristik piklere rastlanmaması lif demetlerinin PVC matriksi içinde homojen bir şekilde disperse olmasından ve lif yığılaşma oranının azalmasından dolayı olabilir.



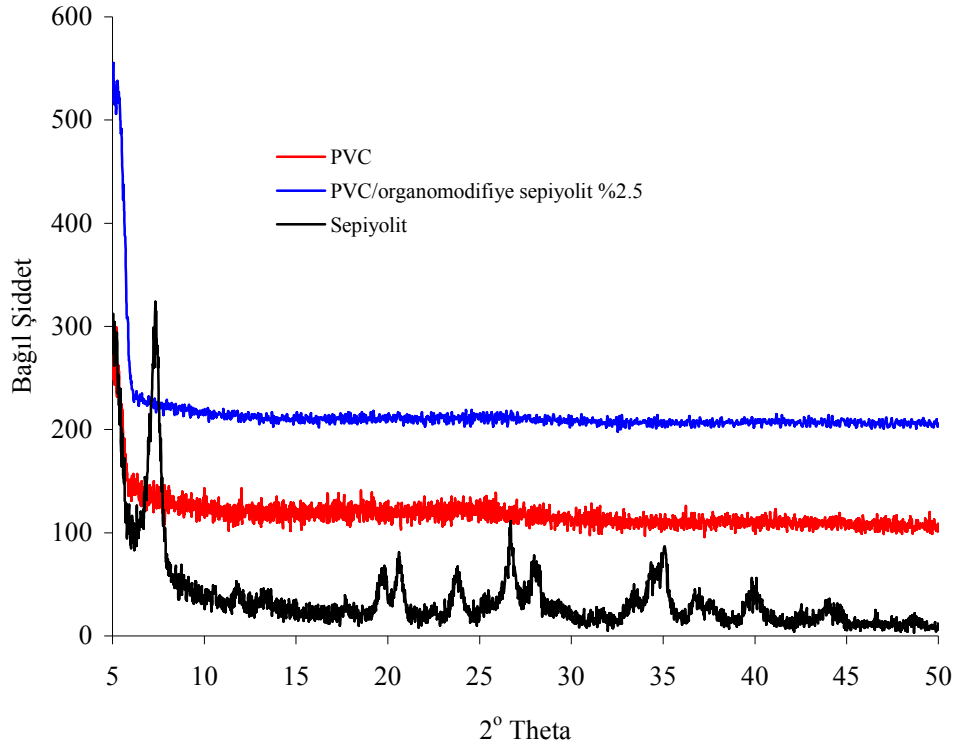
Şekil 3.47 PVC/sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



Şekil 3.48 PVC/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



Şekil 3.49 PVC/asit aktive sepiyolit örneklerine ait XRD desenleri



Şekil 3.50 PVC/organomodifiye sepiyolit nanokompozitine ait XRD deseni

### 3.2.1.2.2 PVT/Sepiyolit Nanokompozitleri

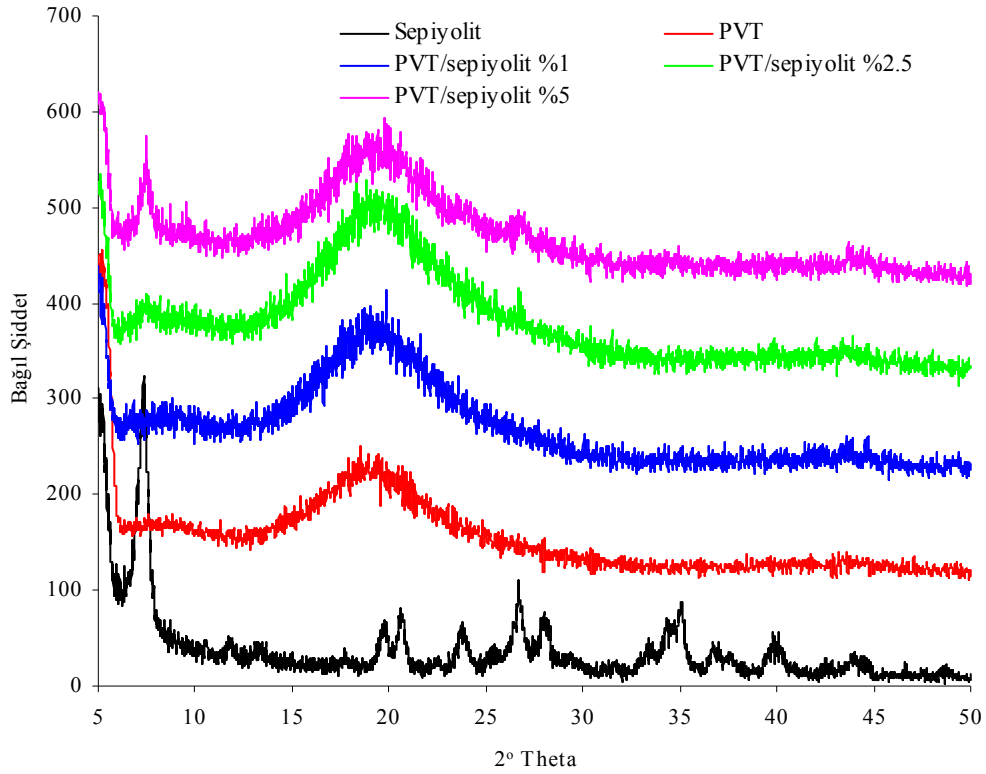
Şekil 3.51, 3.52, 3.53 ve 3.54, PVC/sepiyolit, PVT/kalsine sepiyolit, PVT/asit aktive sepiyolit ve PVT/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenlerini göstermektedir. Şekil 3.51 incelendiğinde modifiye edilmeksizin kullanılan sepiyolit karakteristk pikleri %1'lik örnekte görülmezken %2.5 ve %5'lik örneklerde sepiyolit 110 düzlemine ait piki görülmektedir. Bu durum lif yığınlarının matrikste dağılmadığını ve liflerin aglomerasyonunu göstermektedir.

Şekil 3.52, farklı sıcaklıklarda kalsine edilen sepiyolit ile hazırlanan PVT nanokompozitlerine ait XRD desenini göstermektedir. Toluene ortamında hazırlanan bu nanokompozitlerin XRD deseninde 110 düzlemine ait pikler bulunmamaktadır. Bu durum lif demetlerinin ya da liflerin PVT içinde dağıldığını göstermektedir.

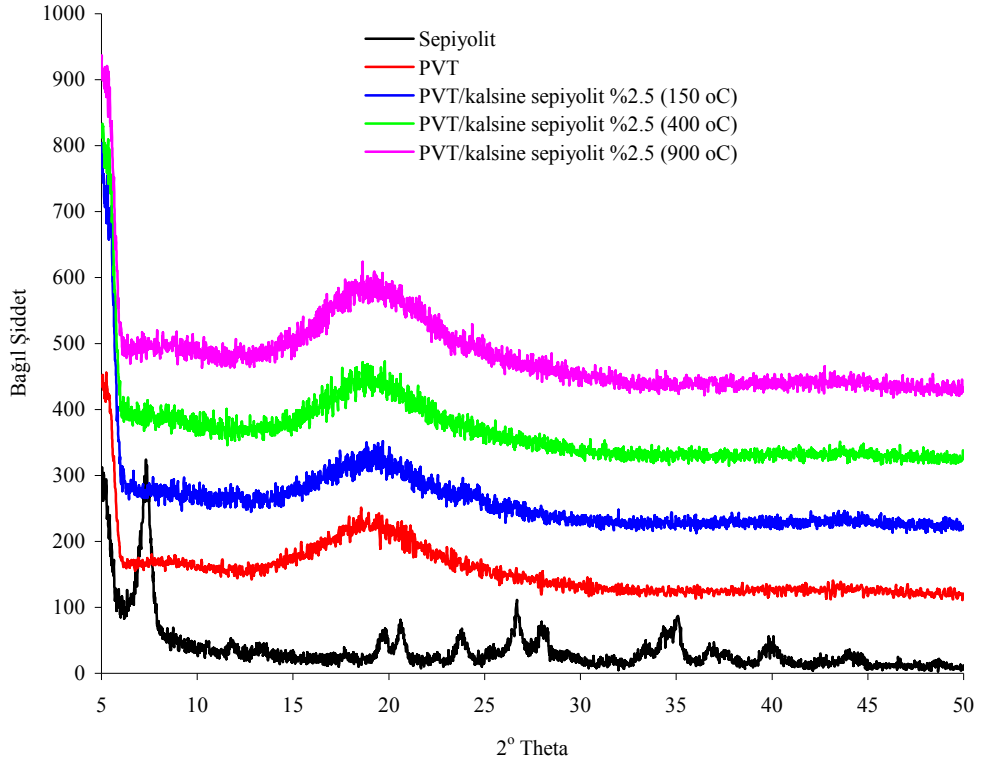
Şekil 3.53, farklı HCl konsantrasyonlarında aktive edilen PVT nanokompozitlerine ait XRD desenini göstermektedir. Saf sepiyolit ile hazırlanan

örneklerin aksine bu nanokompozitlerin XRD deseninde lif demetlerinin ya da liflerin PVT içinde dağılmasından dolayı sepiyolitın 110 düzlemine ait piki bulunmamaktadır. Bu durum da modifikasyonun ne kadar gerekli olduğunu göstermektedir. Ayrıca asit aktive sepiyolit ile hazırlanan örneklerde kristallik yüzdesinin arttığı görülmektedir.

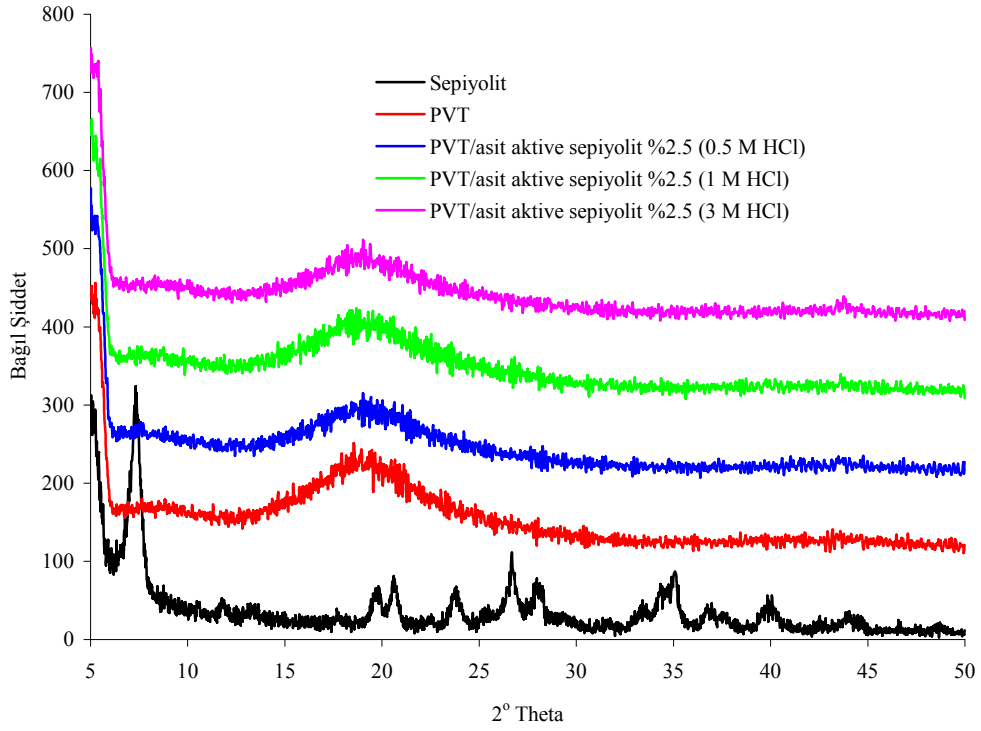
Şekil 3.54'te organomodifiye sepiyolit arabileşiği ile hazırlanan PVT nanokompozitine ait XRD deseni verilmektedir. Bu örnek yaklaşık  $2\theta=7^\circ$  civarında difraksiyon piki vermiştir. Bunun da nedeni liflerin aglomera olmasından dolayı olabilir.



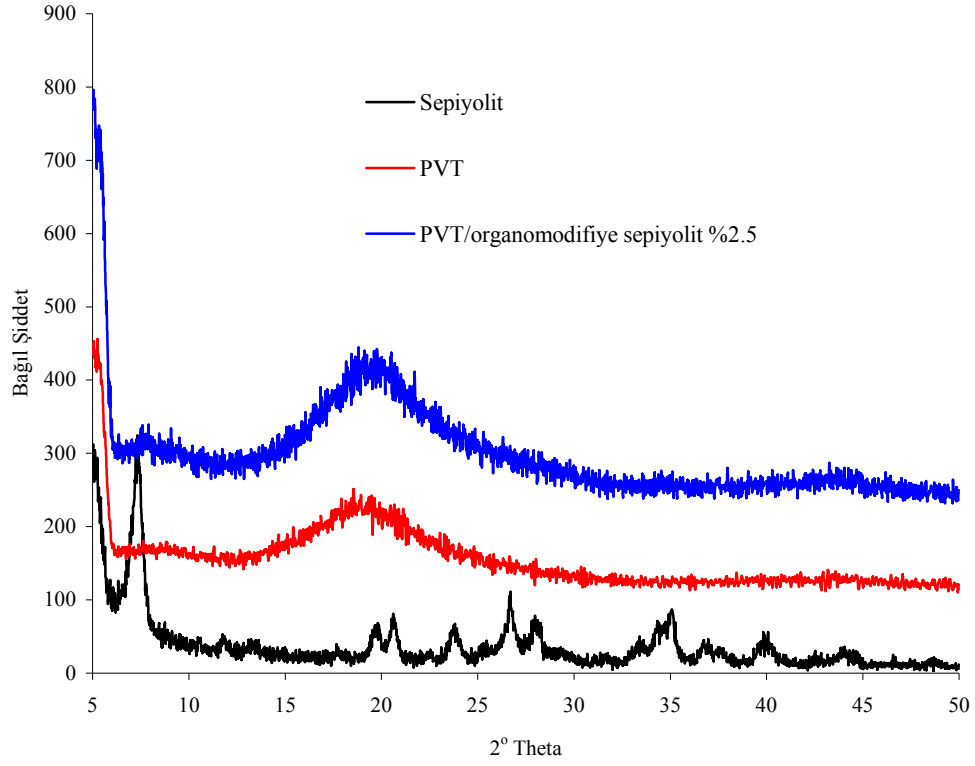
Şekil 3.51 PVT/sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



Şekil 3.52 PVT/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



Şekil 3.53 PVT/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



**Şekil 3.54** PVT/organomodifiye sepiyolit nanokompozitine ait XRD deseni

### 3.2.1.2.3 PVP/Sepiyolit Nanokompozitleri

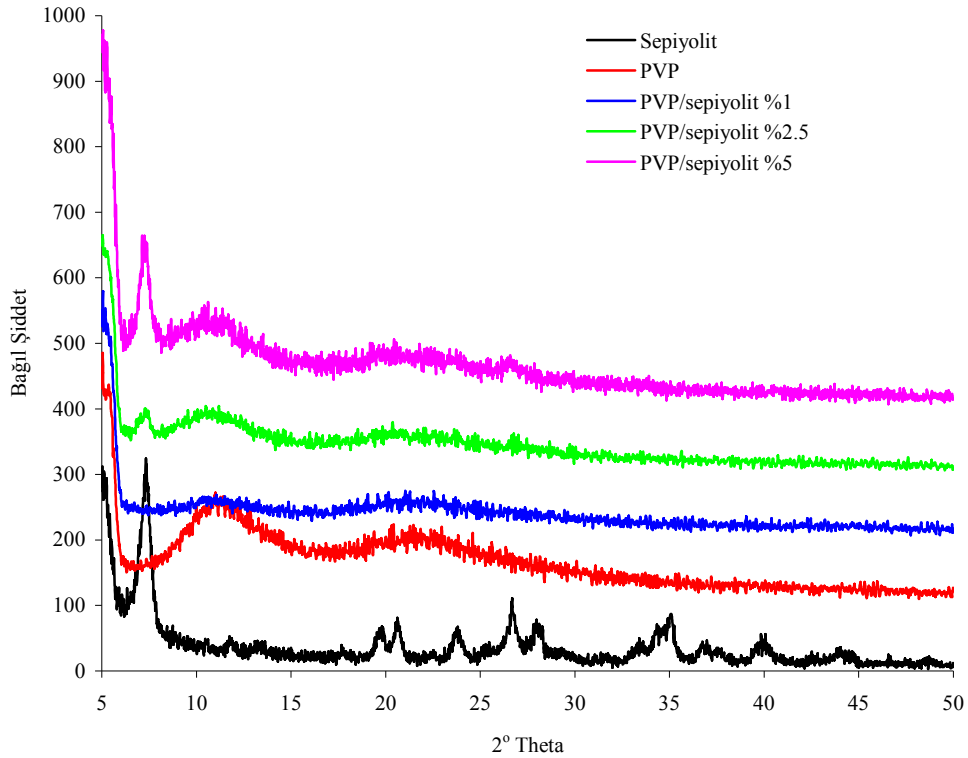
Şekil 3.55, 3.56, 3.57 ve 3.58 PVP/sepiyolit, PVP/kalsine sepiyolit, PVP/asit aktive sepiyolit ve PVP/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenlerini göstermektedir.

Şekil 3.55 incelendiğinde çözücünün su olarak kullanıldığı sistemlerde modifiye edilmeksizin kullanılan sepiyolitın 110 düzlemine ait karakteristik pikleri artan kil miktarı ile XRD deseninde belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu durum lif yığınlarının matrikste dağılmadığını ve liflerin aglomera olduğunu göstermektedir.

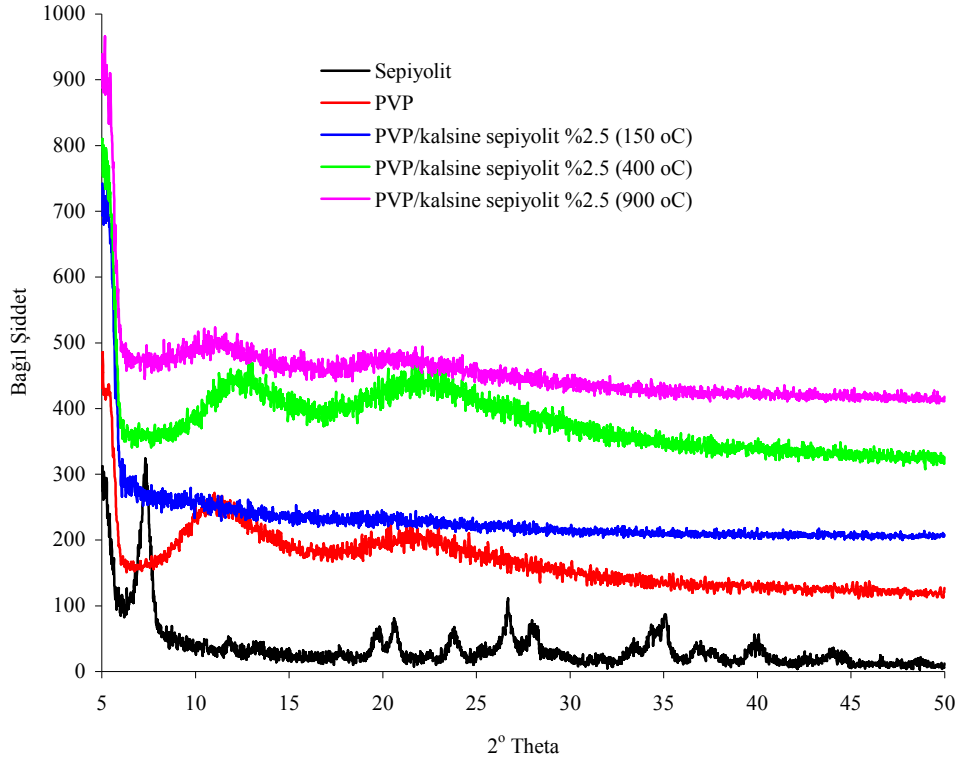
Şekil 3.56, farklı sıcaklıklarda kalsine edilen sepiyolit-PVP nanokompozitlerine ait XRD desenini göstermektedir. Aynı kil oranlarına sahip bu nanokompozitlerin XRD deseninde 110 düzlemine ait pikler bulunmamaktadır. Bu durum lif demetlerinin ya da liflerin PVP içinde homojen bir şekilde dağıldığını ve gerçekleştirilen kalsinasyon işleminin önemini göstermektedir.

Şekil 3.57, farklı HCl konsantrasyonlarında aktive edilen sepiyolit-PVP nanokompozitlerine ait XRD desenini göstermektedir. Doğal sepiyolit ile hazırlanan örneklerin aksine bu nanokompozitlerin XRD deseninde lif demetlerinin ya da liflerin PVP içinde dağılmasından dolayı sepiyolitın 110 düzlemine ait piki gözlenmemektedir. Ayrıca kalsinasyon arabileşliği ile hazırlanan nanokompozit örneklerinde olduğu gibi asit aktive sepiyolit ile hazırlanan örneklerde de kristallik yüzdesinin arttığı görülmektedir.

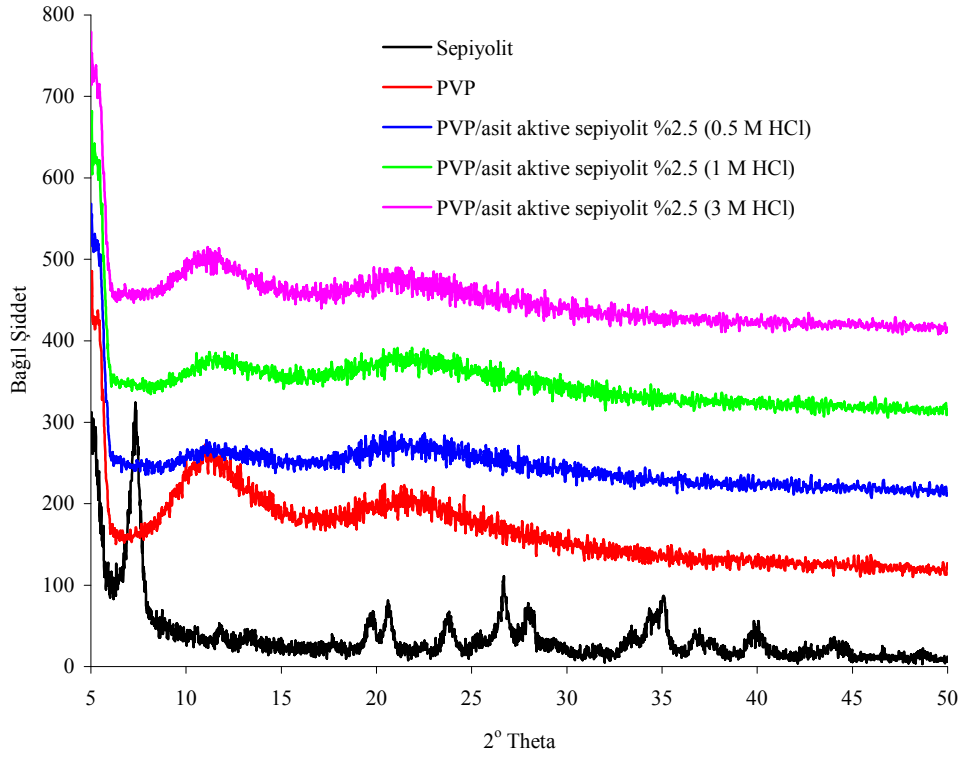
Şekil 3.58, organomodifiye sepiyolit-PVP nanokompozitine ait XRD desenini göstermektedir. Bu örnekte sepiyolite ait herhangi bir difraksiyon pikine rastlanmamıştır. Bunun da nedeni liflerin aglomerasyon göstermemesi ve PVP matriksi içinde dağılması olabilir.



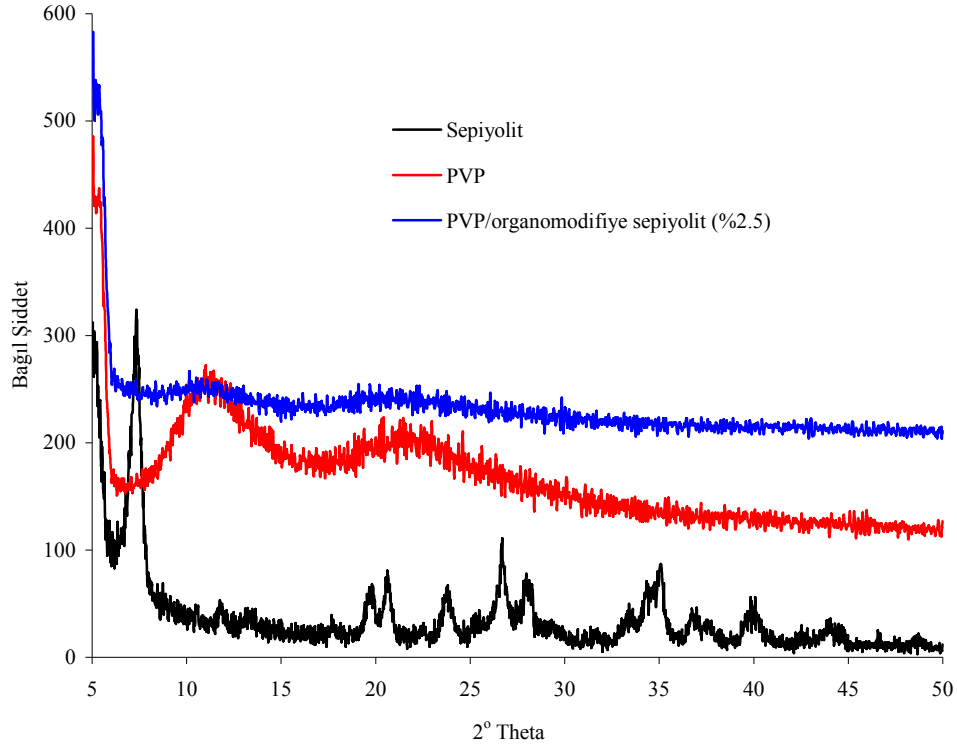
Şekil 3.55 PVP/sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



Şekil 3.56 PVP/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait XRD desenleri



Şekil 3.57 PVP/asit aktive sepiyolit örneklerine ait XRD desenleri



Şekil 3.58 PVP/organomodifiye sepiyolit nanokompozitine ait XRD deseni

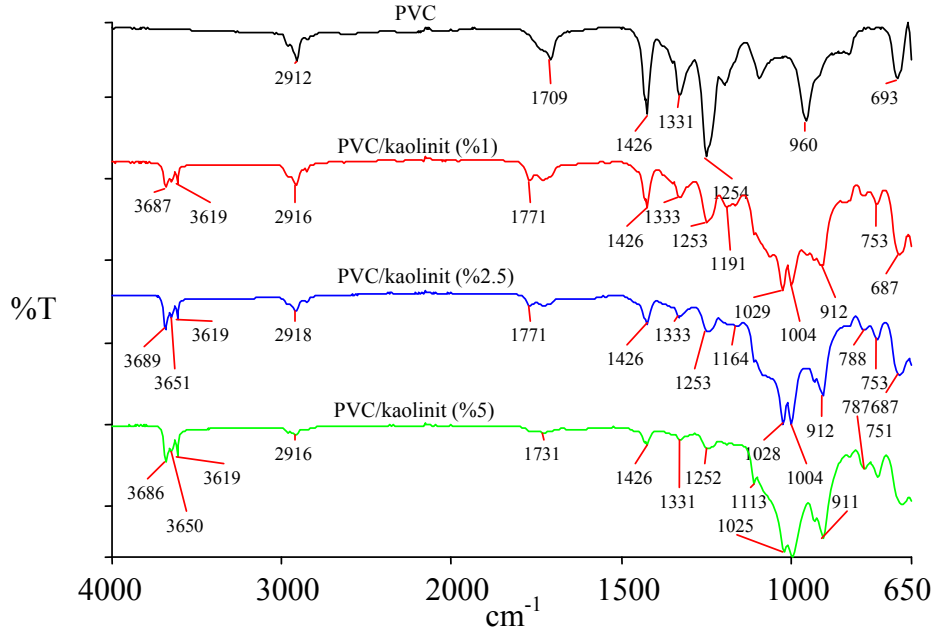
### 3.2.2 FTIR-ATR Analizleri

#### 3.2.2.1 Kaolinit ve Modifiye Kaolinit/Polimer Nanokompozitleri

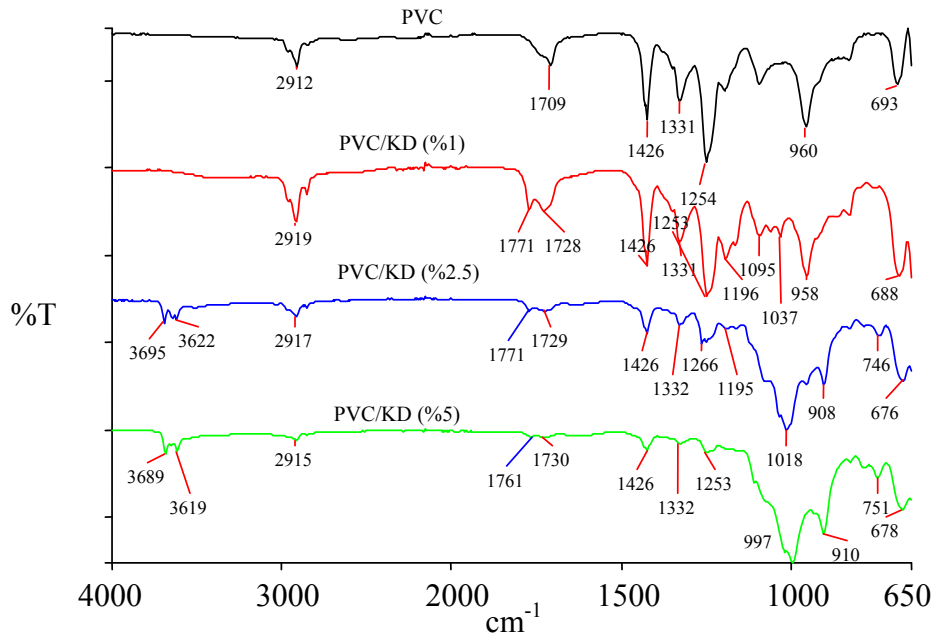
##### 3.2.2.1.1 PVC/Kaolinit Nanokompozitleri

PVC/kaolinit, PVC/KD ve PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 3.59, 3.60 ve 3.61’de verilmektedir. Farklı miktarlarda kaolinitin PVC matriksine eklenmesiyle sentezlenen nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumları, PVC ve kaolinit arasında önemli etkileşimlerin meydana geldiğini göstermektedir. Yine şekillerden nanokompozit durumunda kaolinit ve PVC’nin bazı piklerinde önemli kaymaların meydana geldiği gözlenmektedir. Kaolinit eklenmesiyle PVC’nin  $960\text{ cm}^{-1}$ ’deki piki,  $912\text{ cm}^{-1}$ ’e;  $2912\text{ cm}^{-1}$ ’deki piki  $2916\text{--}2918\text{ cm}^{-1}$ ’e kayarken  $1709\text{ cm}^{-1}$ ’deki piki düşük % kaolinit oranlarında  $1771\text{ cm}^{-1}$ ’e ve %5 kaolinit oranındaki örnekte  $1731\text{ cm}^{-1}$ ’e kaymıştır. XRD analiziyle de uyumlu olan bu sonuçlar doğal kaolinitin daha düşük % oranlarında PVC ile daha iyi etkileştiğini göstermektedir. Benzer pik kaymaları PVC/KD nanokompozitleri içinde gözlenirken aynı zamanda bütün % oranları için  $1729\text{ cm}^{-1}$ ’de yeni bir pik

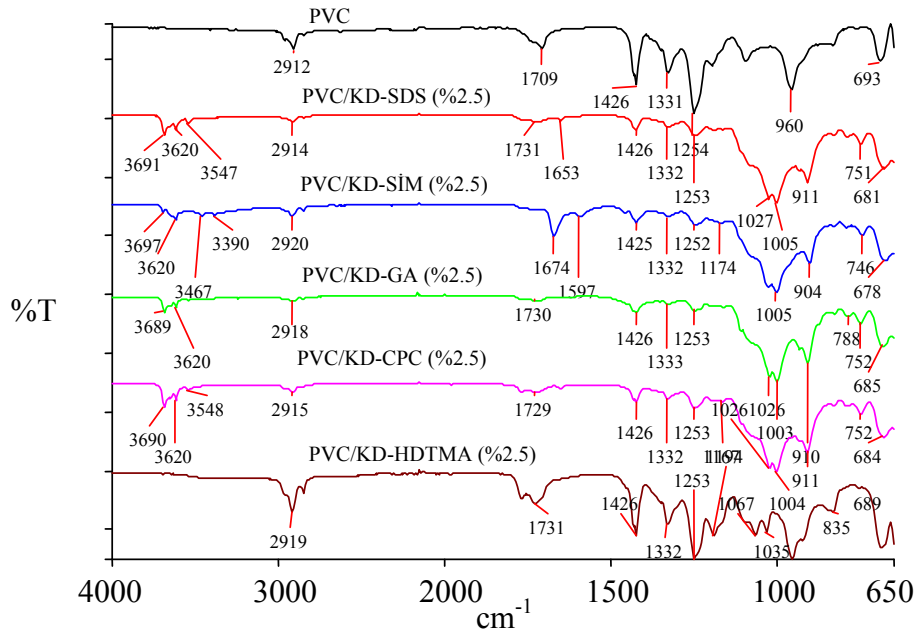
gözlenmektedir. Ayrıca PVC/KD (%1) örneğinde  $960\text{ cm}^{-1}$  piki  $958\text{ cm}^{-1}$ 'e kayarken %2.5 ve %5 oranları için sırasıyla  $1018$  ve  $997\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır ve bu iki spektrumda  $908$  ve  $910\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni pikler gözlenmiştir.



Şekil 3.59 PVC/kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



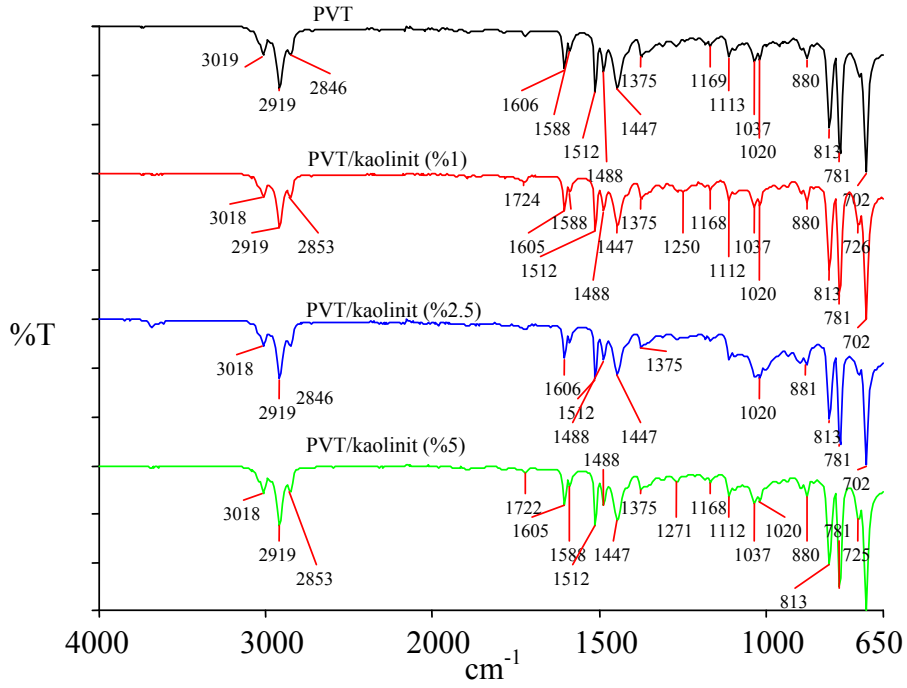
Şekil 3.60 PVC/KD nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



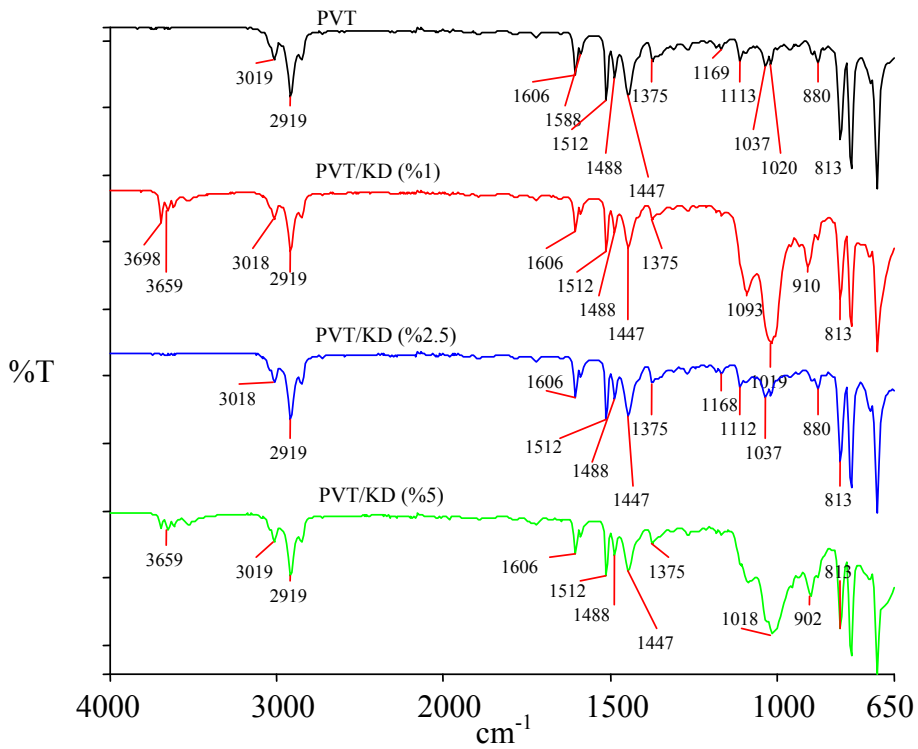
**Şekil 3.61** PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları

### 3.2.2.1.2 PVT/Kaolinit Nanokompozitleri

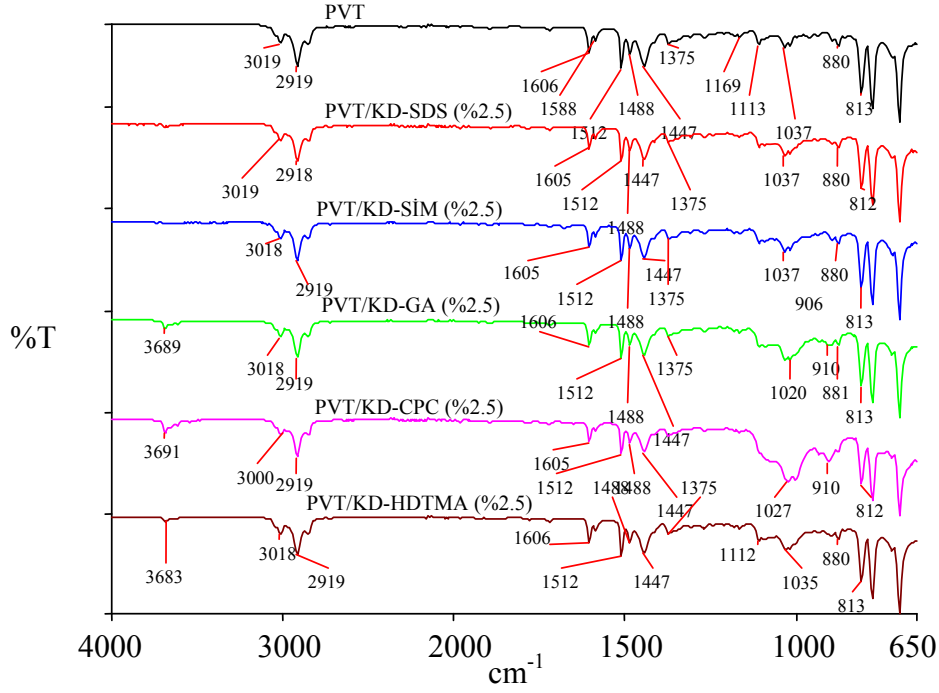
PVT/kaolinit, PVT/KD ve PVT/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 3.62, 3.63 ve 3.64’de verilmektedir. Şekil 3.62’den de görüldüğü gibi PVT’ye doğal kaolinit eklenmesiyle PVT’nin aromatik CH titreşimlerine ait  $3019 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pikin  $3018 \text{ cm}^{-1}$ ’e, alifatik CH titreşimlerine ait  $2846 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pikin  $2853 \text{ cm}^{-1}$ ’e kaydığı, yine alifatik CH titreşimlerine ait  $2919 \text{ cm}^{-1}$ ’de herhangi bir kaymanın meydana gelmediği,  $1724 \text{ cm}^{-1}$ ’de yeni piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. Benzer pik kaymaları Şekil 3.63’teki KD ile farklı oranlarda hazırlanan nanokompozitlerde de görülmektedir. Ayrıca  $3659$  ve  $3698 \text{ cm}^{-1}$ ’de yeni pikler gözlenmektedir. Şekil 3.64’teki modifiye kaolinitlerle hazırlanan nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumlarında en büyük kaymayı KD-CPC ile hazırlanan nanokompozit örneği göstermiş olup  $3019 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pik  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ’e,  $1037 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pik de  $1027 \text{ cm}^{-1}$ ’e kaymış ve  $910 \text{ cm}^{-1}$ ’de yeni pik gözlenmiştir. Sırasıyla PVT/KD-GA, PVT/KD-CPC ve PVT/KD-HDTMA nanokompozitlerinde  $3689$ ,  $3691$  ve  $3683 \text{ cm}^{-1}$ ’de yeni pikler gözlenmiştir.



Şekil 3.62 PVT/kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



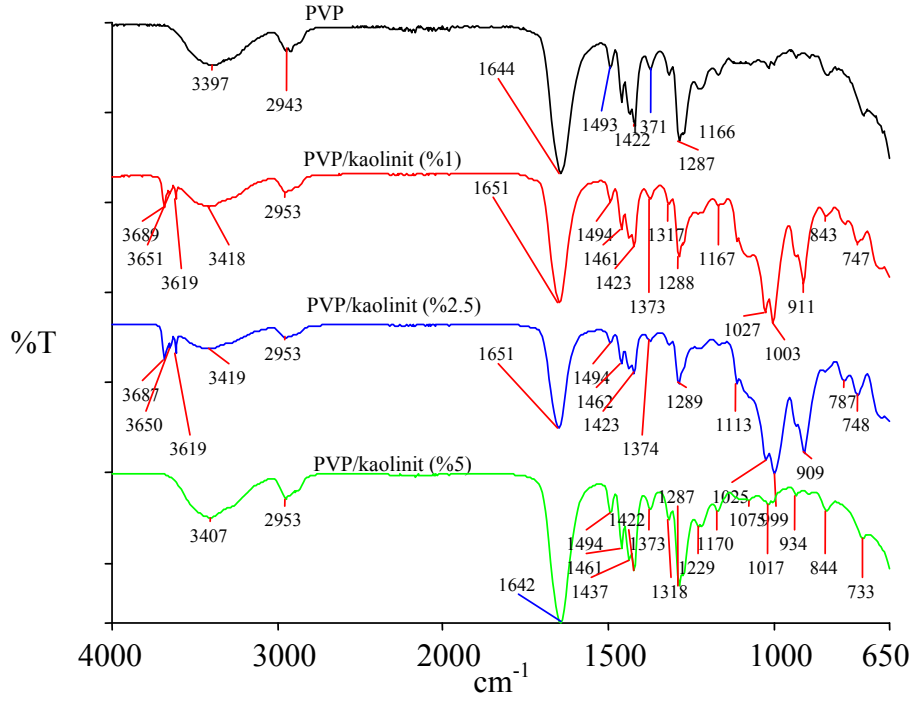
Şekil 3.63 PVT/KD nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



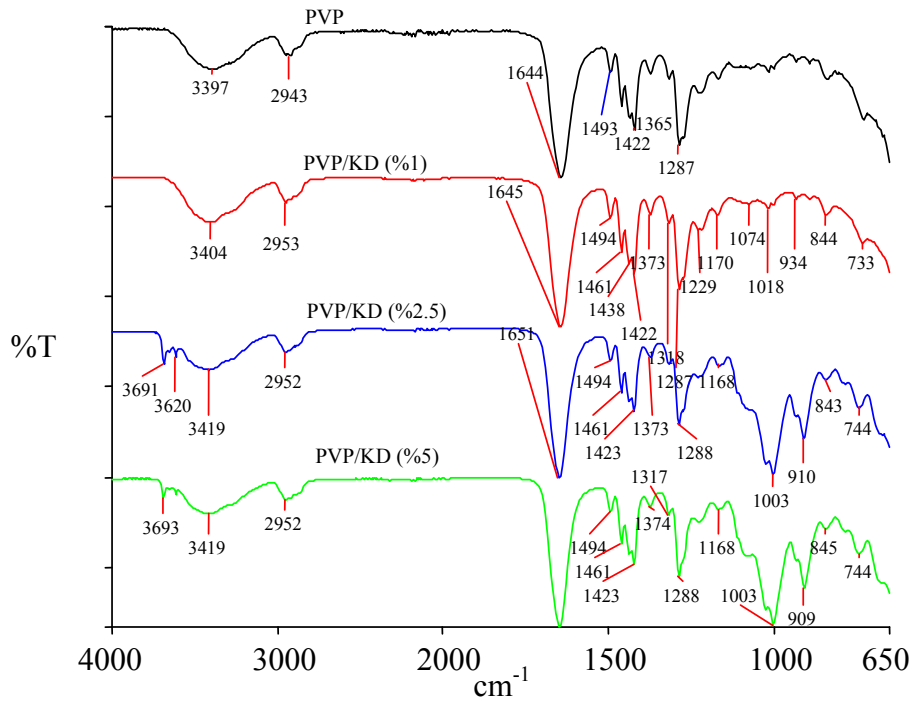
Şekil 3.64 PVT/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları

### 3.2.2.1.3 PVP/Kaolinit Nanokompozitleri

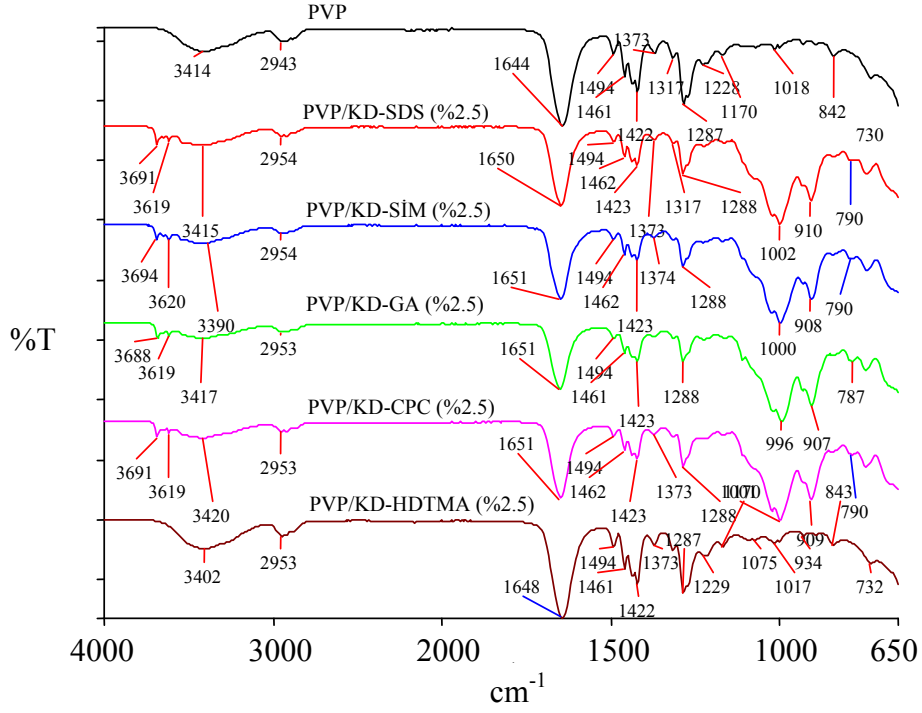
PVP/Kaolinit, PVP/KD ve PVP/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 3.65, 3.66 ve 3.67’de verilmektedir. PVP’nin doğal kaolinitlerle hazırlanan nanokompozitlerinde PVP’ye ait  $3397 \text{ cm}^{-1}$ ’deki piki daha küçük dalga boyuna kaymıştır. PVP’deki C=O titreşimlerine ait  $1644 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pik ise  $1651$  ve  $1642 \text{ cm}^{-1}$ ’e kaymıştır. Benzer kaymalar KD ile hazırlanan nanokompozitlerde de görülmektedir ve artan kil miktarıyla  $3690\text{-}3620 \text{ cm}^{-1}$  aralığında yeni pikler gözlenmektedir. Modifiye kaolinitlerle hazırlanan PVP nanokompozitlerinde de  $3397 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pik, KD-SDS, KD-GA ve KD-CPC ile hazırlanan nanokompozit örneklerinde daha düşük dalga boyuna kayarken KD-SİM ve KD-HDTMA ile hazırlanan nanokompozit örneklerinde daha yüksek dalga boyuna kaymıştır. C=O titreşimlerine ait piklerde de kayma gözlenmektedir.



Şekil 3.65 PVP/kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



Şekil 3.66 PVP/KD nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları

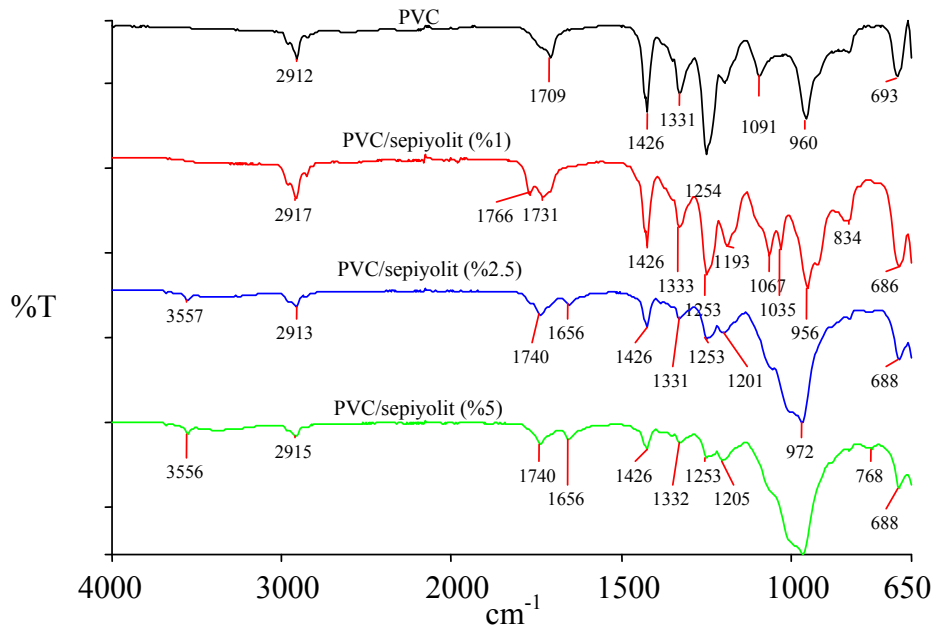


Şekil 3.67 PVP/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları

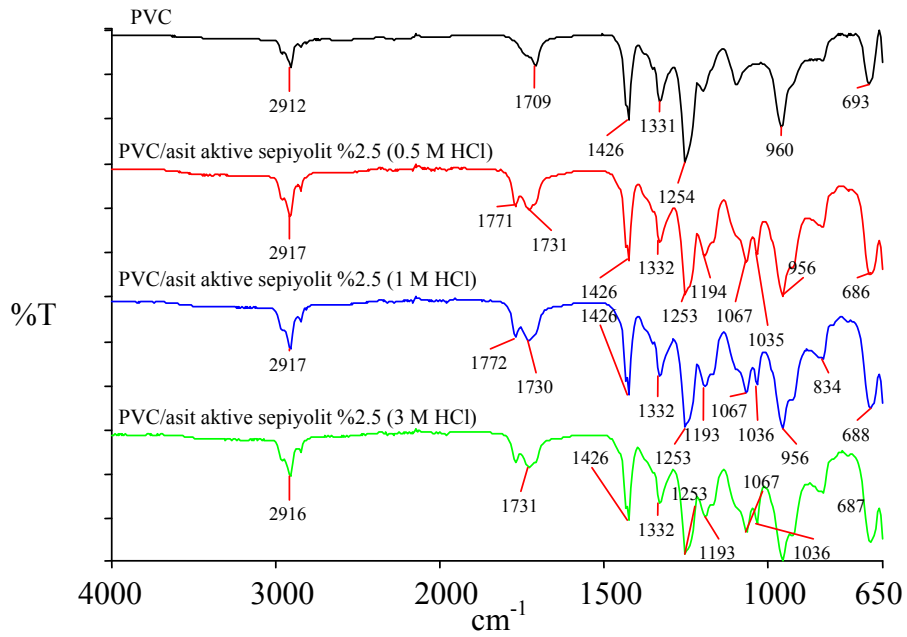
### 3.2.2.2 Sepiyolit ve Modifiye Sepiyolit/Polimer Nanokompozitleri

#### 3.2.2.2.1 PVC/Sepiyolit Nanokompozitleri

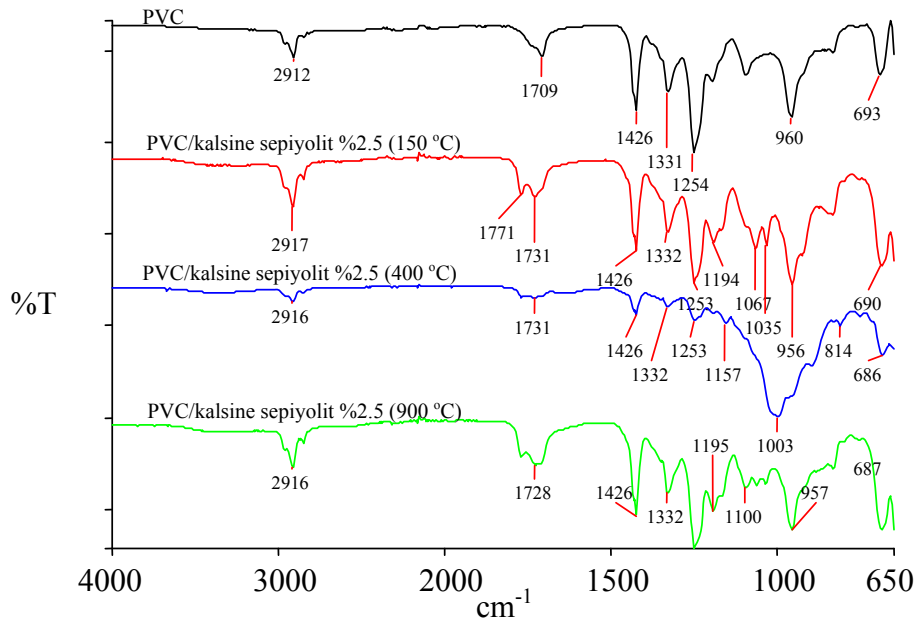
PVC/sepiyolit, PVC/asit aktive sepiyolit, PVC/kalsine sepiyolit ve PVC/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 3.68, 3.69, 3.70 ve 3.71'de verilmektedir. Kaolinit nanokompozitlerine benzer band kaymaları sepiyolit nanokompozitlerinde de görülmektedir. PVC'deki  $\text{CH}_2$ 'nin C-H gerilmesine ait  $2912 \text{ cm}^{-1}$ 'de çıkan piki, sepiyolit eklenmesiyle elde edilen nanokompozitlerde değişmektedir.



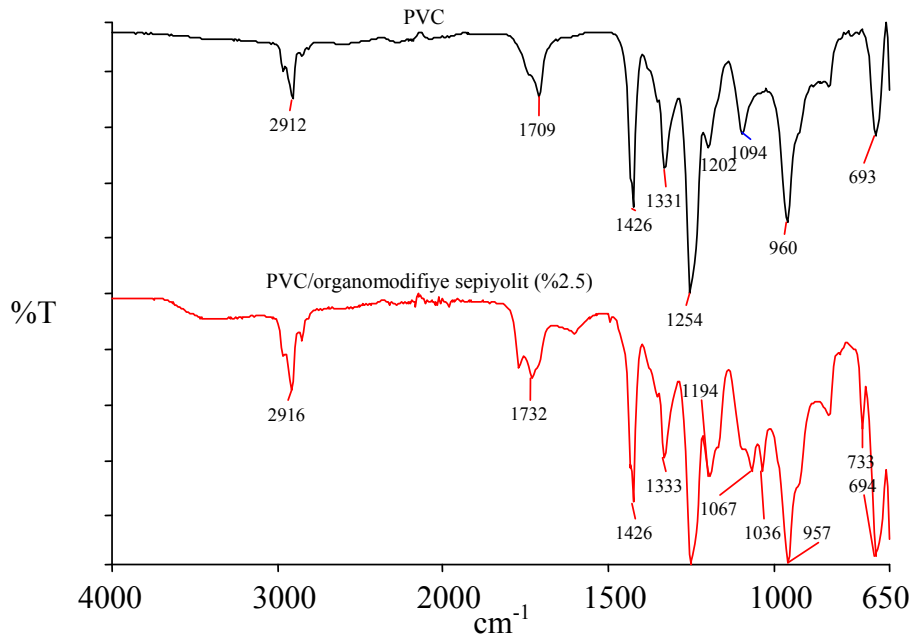
Şekil 3.68 PVC/sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



Şekil 3.69 PVC/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



**Şekil 3.70** PVC/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları

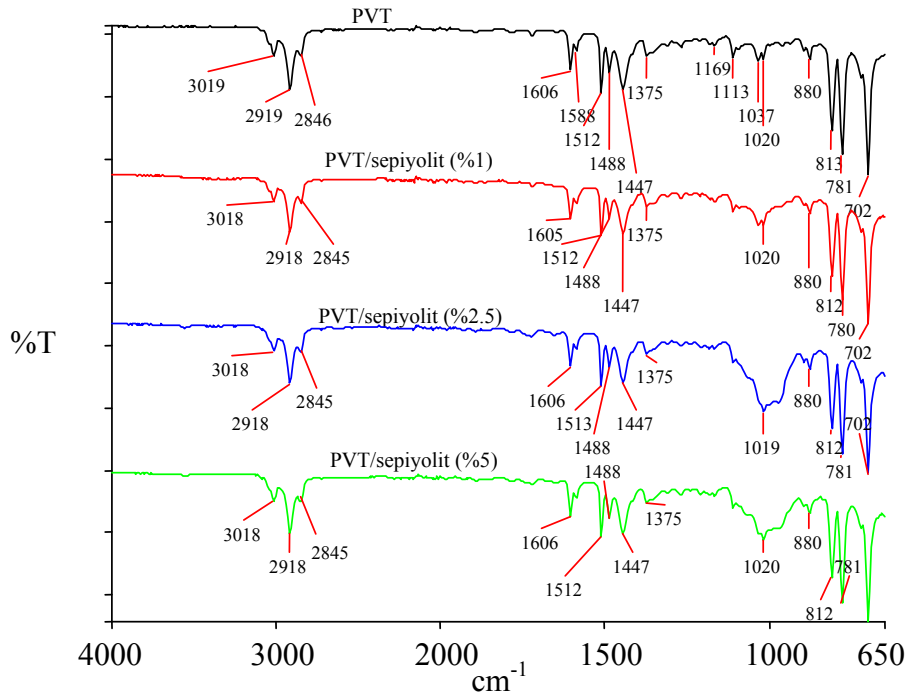


**Şekil 3.71** PVC/organomodifiye sepiyolit nanokompozitine ait FTIR-ATR spektrumları

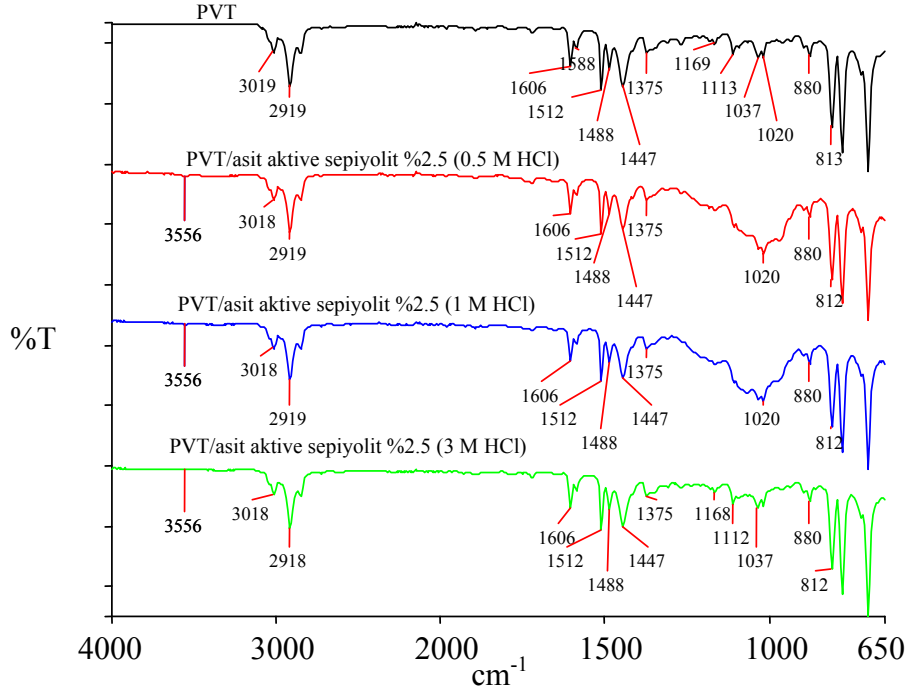
### 3.2.2.2.2 PVT/Sepiyolit Nanokompozitleri

PVT/sepiyolit, PVT/asit aktive sepiyolit, PVT/kalsine sepiyolit ve PVT/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları

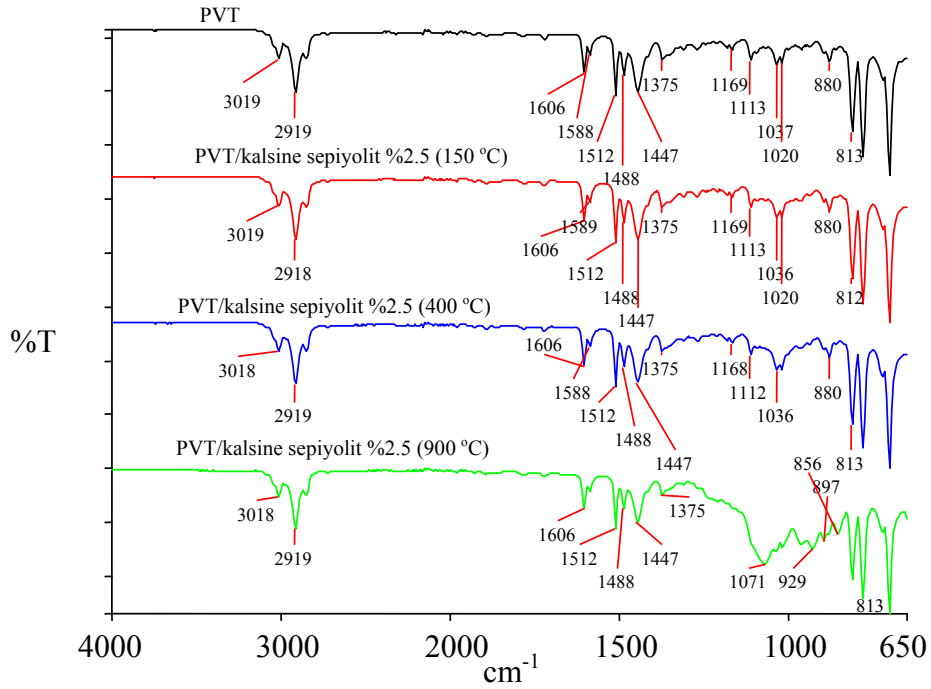
sırasıyla Şekil 3.72, 3.73, 3.74 ve 3.75’de verilmektedir. Şekil 3.72’de doğal kaolinit ile hazırlanan nanokompozit örneklerinin spektrumları saf PVT polimeri ile kıyaslanmakta ve polimere ait 3019, 2919 ve 2846  $\text{cm}^{-1}$ ’deki piklerin daha yüksek dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Ayrıca 1150  $\text{cm}^{-1}$ -900  $\text{cm}^{-1}$  aralığı dikkatli incelendiğinde, bu aralıkta kalan piklerin sepiyolitten dolayı şiddetlerinin ve yayvanlıklarının arttığı görülmektedir. Benzer durum Şekil 3.73’teki PVT/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumlarında da görülmekte ve bu spektrumlarda 3556  $\text{cm}^{-1}$ ’de yeni pikler gözlenmektedir. Şekil 3.74’teki PVT/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde ise kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla 1071  $\text{cm}^{-1}$ ’de yeni pik gözlenmiştir. Şekil 3.75’te ise PVT’ye organomodifiye sepiyolit eklenmesiyle 3019  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikin 3014  $\text{cm}^{-1}$ ’e kaydığı, 977  $\text{cm}^{-1}$ ’de yeni pikin oluştuğu ve 1150-900  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki piklerin şiddetlerindeki artış dikkat çekmektedir.



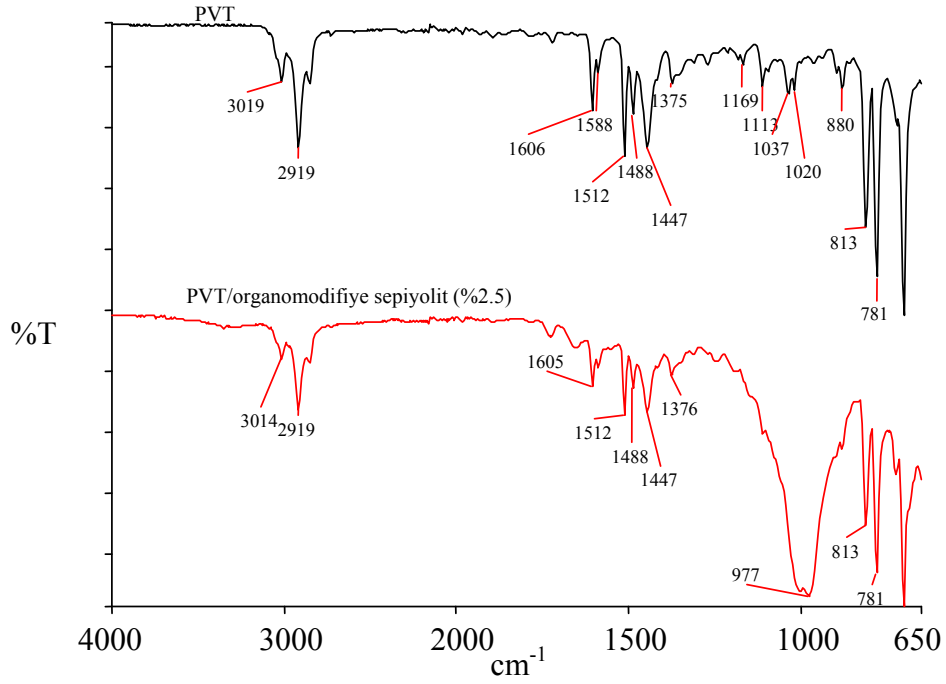
**Şekil 3.72** PVT/sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



Şekil 3.73 PVT/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



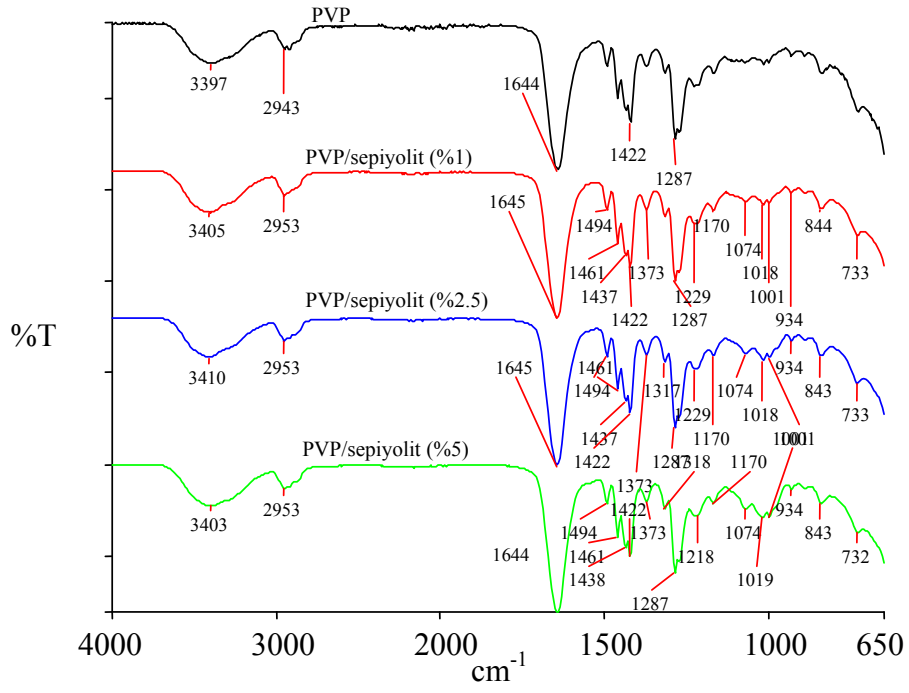
Şekil 3.74 PVT/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



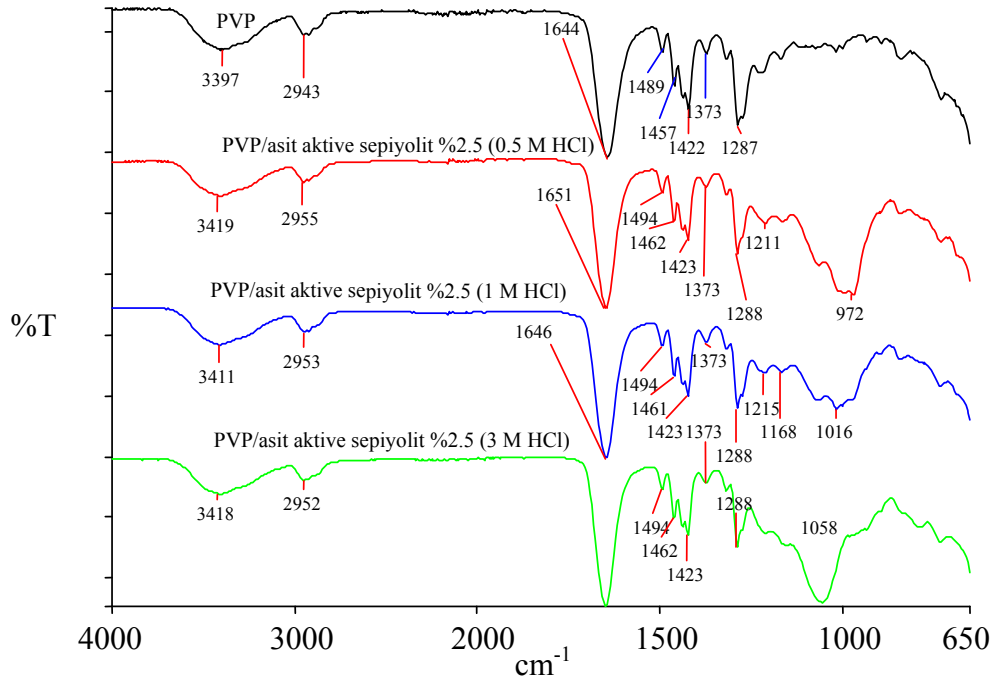
**Şekil 3.75** PVT/organomodifiye sepiyolit nanokompozitine ait FTIR-ATR spektrumları

### 3.2.2.2.3 PVP/Sepiyolit Nanokompozitleri

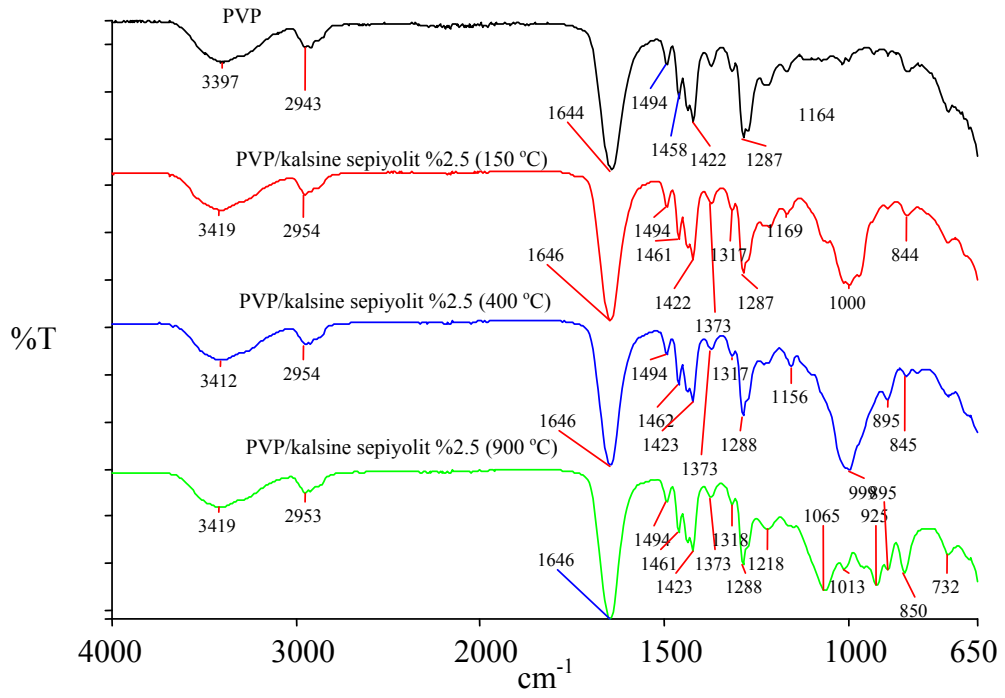
PVP/sepiyolit, PVP/asit aktive sepiyolit, PVP/kalsine sepiyolit ve PVP/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 3.76, 3.77, 3.78 ve 3.79'da verilmektedir. Şekil 3.76'daki PVP/sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde  $3397\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin daha düşük dalga boylarına kaydığı görülmektedir. Aynı pik doğal sepiyolitle hazırlanan nanokompozitlere kıyasla Şekil 3.77 ve 3.78'de verilen PVP/asit aktive sepiyolit ve PVP/kalsine sepiyolit nanokompozitlerinin spektrumlarında daha düşük dalga boyuna kaymıştır. PVP/organomodifiye sepiyolit nanokompozitine ait FTIR-ATR spektrumlarını gösteren Şekil 3.79'da PVT'ye ait  $3397\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin  $3405\text{ cm}^{-1}$ 'e,  $2943\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin  $2953\text{ cm}^{-1}$ 'e ve  $1495\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin  $1494\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı görülmektedir.



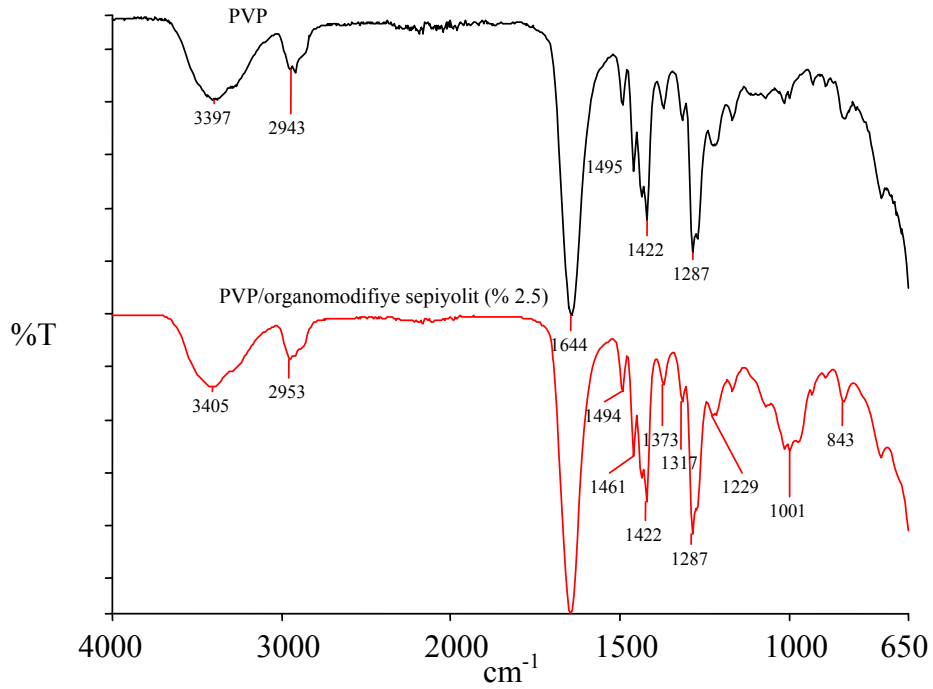
Şekil 3.76 PVP/sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



Şekil 3.77 PVP/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



Şekil 3.78 PVP/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



Şekil 3.79 PVP/organomodifiye sepiyolit nanokompozitine ait FTIR-ATR spektrumları

### 3.2.3 TG Analizleri

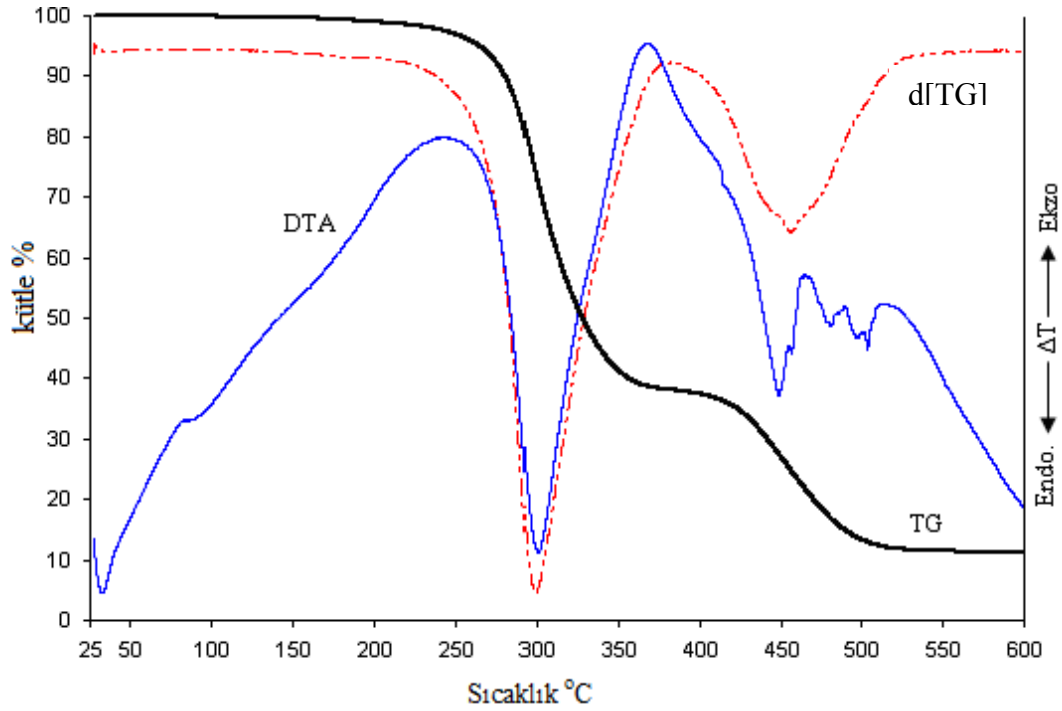
Birçok uygulamada polimerik malzemelerin farklı sıcaklıklarda ve uzun zamanlı kullanımda önemli oranda boyutunu değiştirmemesi, yani ısıl kararlı olması arzu edilmektedir. Dolayısıyla, nanokompozitlerin önemli avantajlarından biri de nanoboyutlu inorganik katkı maddelerinin polimerlerin ısıl kararlılığını artırmasıdır. Bu nedenle dolgu maddesi olarak kaolinit ve sepiyolit kullanılmasıyla sentezlenen polivinil türevi polimerlerin nanokompozit ürünlerinin TG ve DTG eğrileri incelenmiştir.

#### 3.2.3.1 Kaolinit ve Modifiye Kaolinit/Polimer Nanokompozitleri

##### 3.2.3.1.1 PVC/Kaolinit Nanokompozitleri

Şekil 3.80, saf PVC'ye ait TG, d[TG] ve DTA eğrilerini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi saf PVC'nin bozunması iki basamakta gerçekleşmektedir.

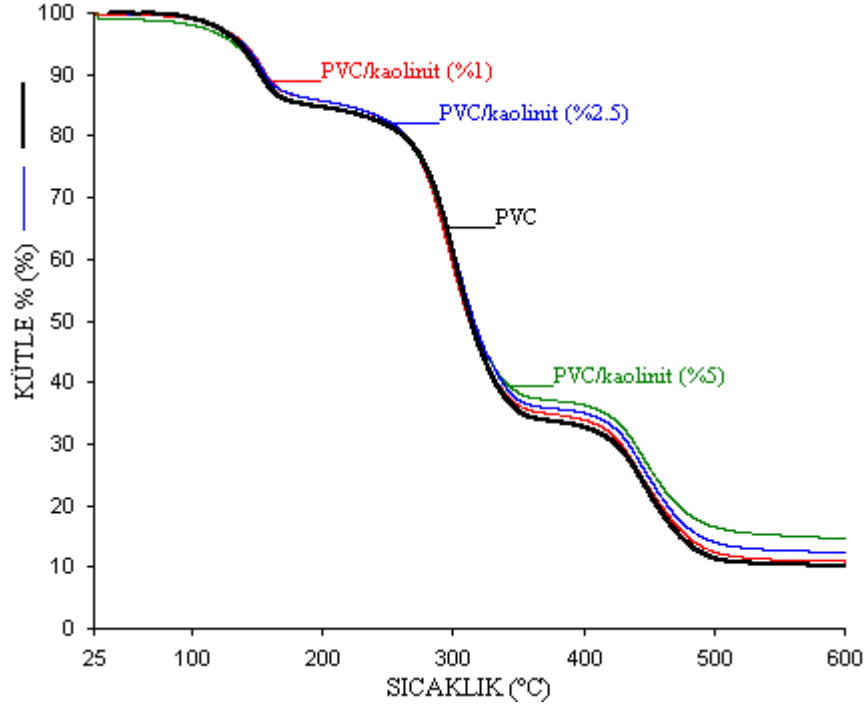
PVC/kaolinit, PVC/KD ve PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri Şekil 3.81, 3.82, 3.83, 3.84, 3.85 ve 3.86'da verilmektedir. Bu analizlerden elde edilen veriler Çizelge 3.13'de özetlenmiştir. Şekiller ve bu çizelge incelendiğinde  $T_5$  ve  $T_{10}$  sıcaklıklarında genel olarak bir artış meydana gelmiştir.  $T_{50}$  sıcaklığında en büyük artışı PVC/KD (%5) nanokompoziti göstermiştir.  $T_{80}$  sıcaklığında ise 5-32 °C'lik önemli bir artış meydana gelmiştir. Ayrıca artan dolgu miktarıyla % rezidü miktarında artmaktadır. d[TG] eğrileri incelendiğinde PVC filmine kıyasla bozunma sıcaklıklarında sağa kayma gözlenmektedir. Ayrıca kaolinitin interkalasyonu ve modifikasyonu sonucu elde edilen arabileşikleri ile hazırlanan nanokompozitlerin termal kararlılıkları daha fazla artmaktadır. Bu durum matris ile kil etkileşimlerini arttıran uyumlaştırıcıların etkisini vurgulamaktadır.



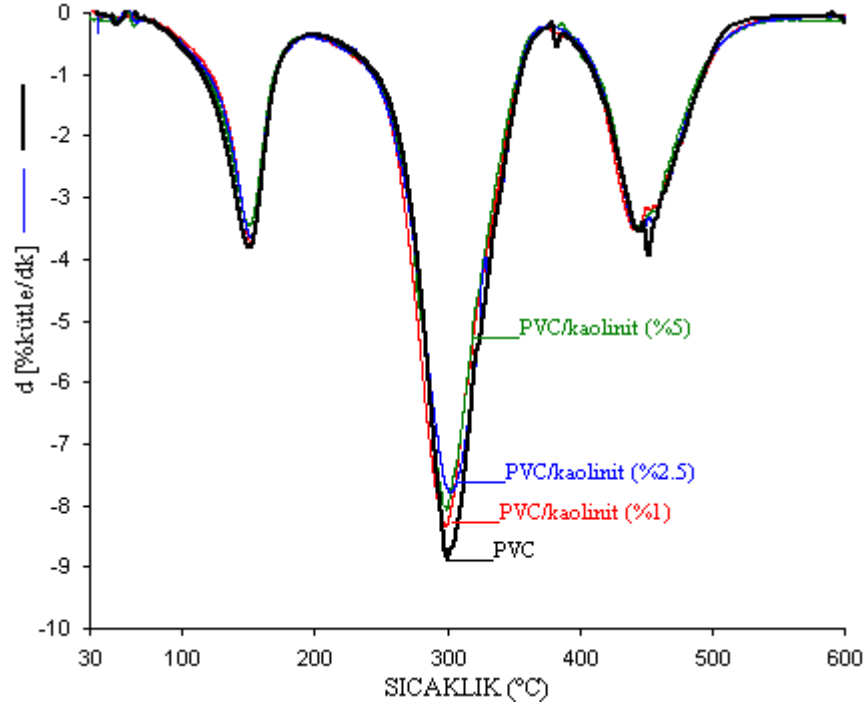
**Şekil 3.80** Saf PVC'ye ait TG, d[TG] ve DTA eğrileri

**Çizelge 3.13** PVC ve kaolinit/KD/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin TG ve d[TG] eğrilerinden elde edilen verileri

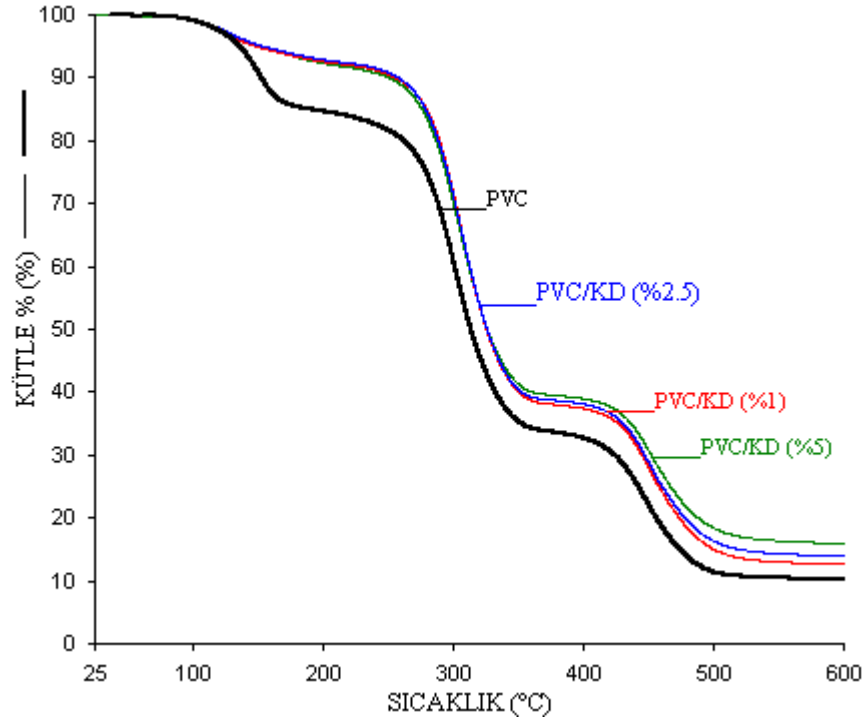
Örnekler	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>80</sub> (°C)	T <sub>max1</sub> (°C)	T <sub>max2</sub> (°C)	Rezidü (%)
PVC	135	151	313	456	300	451	10.00
PVC/kaolinit (%1)	143	159	313	461	283	450	12.22
PVC/kaolinit (%2.5)	139	155	316	464	333	447	12.36
PVC/kaolinite (%5)	132	152	315	472	305	459	14.55
PVC/KD (%1)	147	255	325	473	306	449	12.72
PVC/KD (%2.5)	153	258	326	476	307	451	13.94
PVC/KD (%5)	150	245	327	488	306	453	15.91
PVC/KD-SDS (%2.5)	142	237	323	482	303	456	13.93
PVC/KD-GA (%2.5)	142	201	321	480	300	455	13.50
PVC/KD-SİM (%2.5)	148	190	318	478	301	460	13.59
PVC/KD-CPC (%2.5)	147	237	323	478	297	453	13.10
PVC/KD-HDTMA (%2.5)	157	226	324	488	302	453	15.93



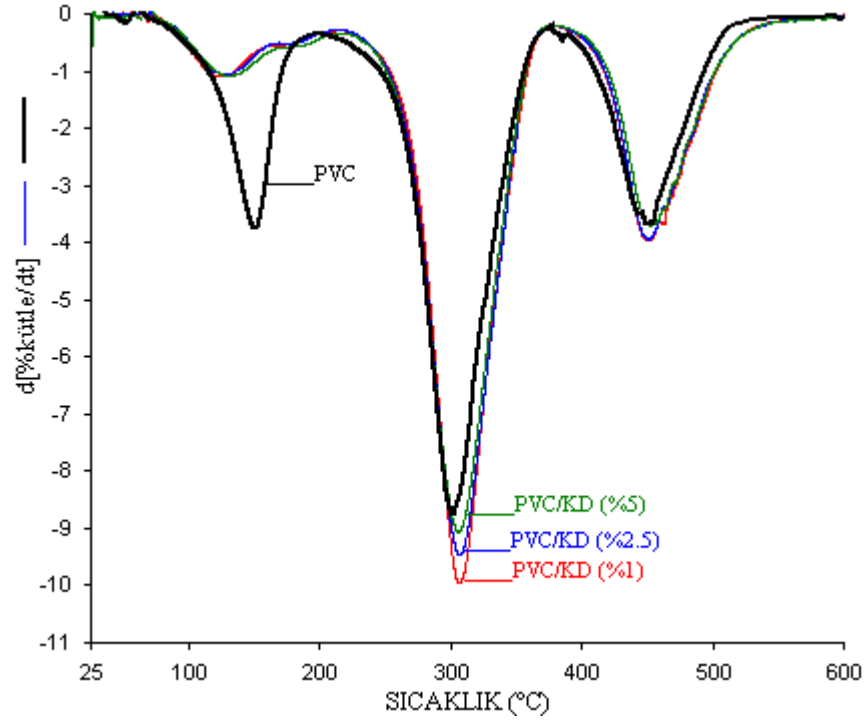
Şekil 3.81 PVC/kaolinit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



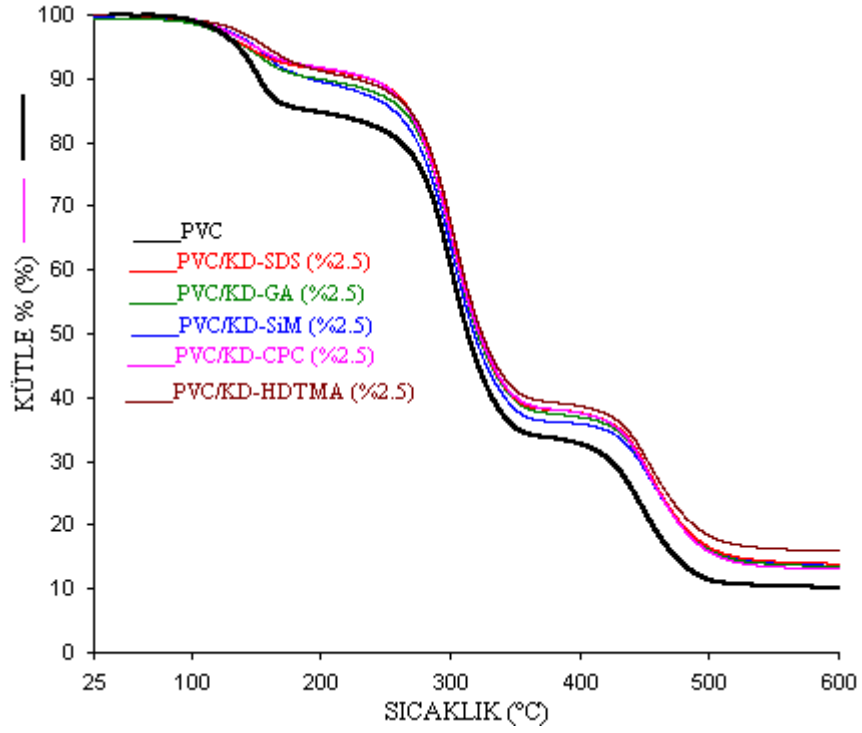
Şekil 3.82 PVC/kaolinit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



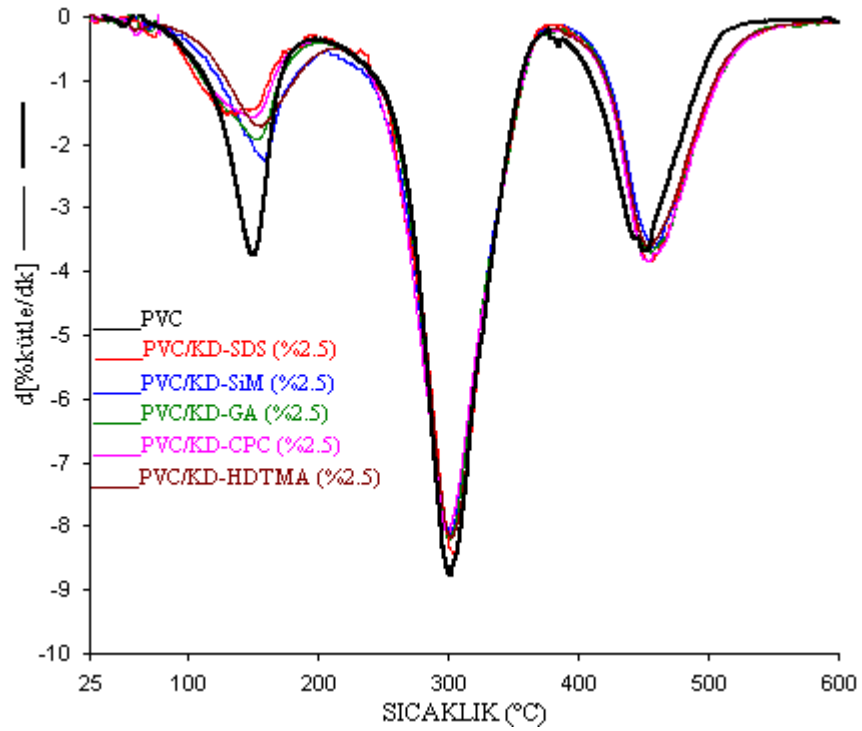
Şekil 3.83 PVC/KD nanokompozitlerine ait TG eğrileri



Şekil 3.84 PVC/KD nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



Şekil 3.85 PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



Şekil 3.86 PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri

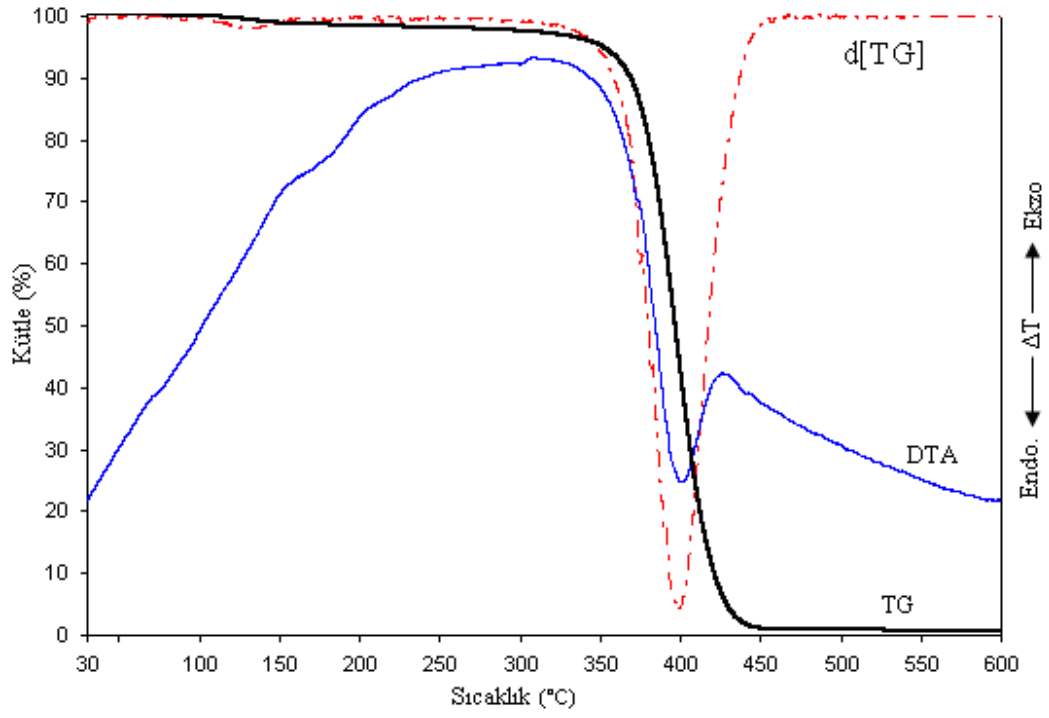
### 3.2.3.1.2 PVT/Kaolinit Nanokompozitleri

Şekil 3.87, saf PVT'ye ait TG, d[TG] ve DTA eğrilerini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi saf PVT'nin bozunması tek basamakta gerçekleşmektedir ve maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklık 408 °C'dir. Bu sıcaklıktaki kütle kaybı %97.42 iken 600 °C'deki rezidü miktarı ise 0.75'tir. DTA eğrisi incelendiğinde 400 °C'de endotermik pik gözlenmektedir. Saf PVT'ye ait TG eğrisinde 2 tane endotermik pik görülmektedir. İlk DTA piki incelendiğinde o sıcaklıkta TG eğrisinde herhangi bir kütle kaybı olmadığı görülmektedir. Bu nedenle DTA'ya ait ilk pik polimerin erime olayını ( $T_e$ :~94 °C), ikinci pik ise bozunmasını göstermektedir.

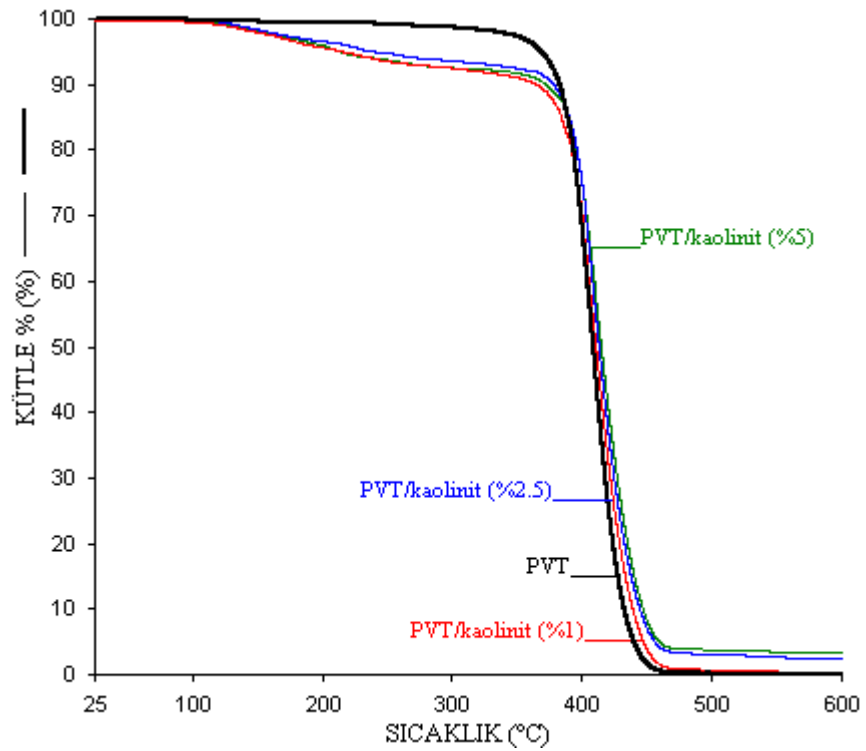
PVT/kaolinit, PVC/KD ve PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri Şekil 3.88, 3.89, 3.90, 3.91, 3.92 ve 3.93'te verilmektedir. Bu analizlerden elde edilen veriler Çizelge 3.14'de özetlenmiştir. Şekiller ve bu çizelge incelendiğinde genel olarak  $T_5$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{30}$ ,  $T_{50}$  ve  $T_{80}$  sıcaklıklarında genel olarak bir artış meydana gelmiştir. d[TG] eğrileri incelendiğinde PVT filmine kıyasla bozunma sıcaklıklarında bir miktar sola kayma gözlenmektedir. En büyük termal artışı, PVT/KD-HDTMA (%2.5) örneği göstermektedir. Ayrıca ortama kaolinit ve ara bileşikleri eklendiğinde 600 °C'de PVT'ye kıyasla daha fazla madde miktarı bulunmaktadır.

**Çizelge 3.14** PVT ve kaolinit/KD/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin TG ve d[TG] eğrilerinden elde edilen verileri

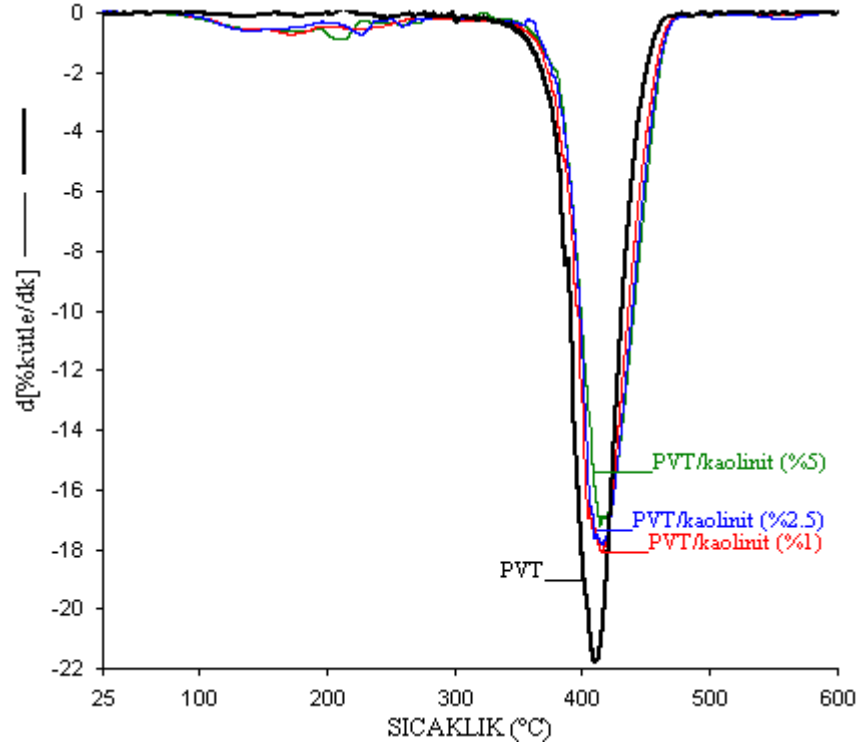
Örnekler	$T_5$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	$T_{30}$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	$T_{80}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	Rezidü (%)
PVT	348	371	397	408	424	408	0.73
PVT/kaolinit (%1)	215	365	400	410	429	415	0.32
PVT/kaolinit (%2.5)	237	377	402	412	432	416	2.30
PVT/kaolinit (%5)	213	372	402	414	435	418	3.35
PVT/KD (%1)	318	378	401	411	427	412	1.00
PVT/KD (%2.5)	340	384	405	415	435	416	2.87
PVT/KD (%5)	319	380	401	411	430	413	3.59
PVT/KD-SDS (%2.5)	356	381	400	411	427	414	1.40
PVT/KD-GA (%2.5)	369	387	405.5	416.6	435	418	2.25
PVT/KD-SİM (%2.5)	364	384	401	412	431	411	1.98
PVT/KD-CPC (%2.5)	364	385	405	417	435	419	2.65
PVT/KD-HDTMA (%2.5)	367	385	405	416	434	423	2.01



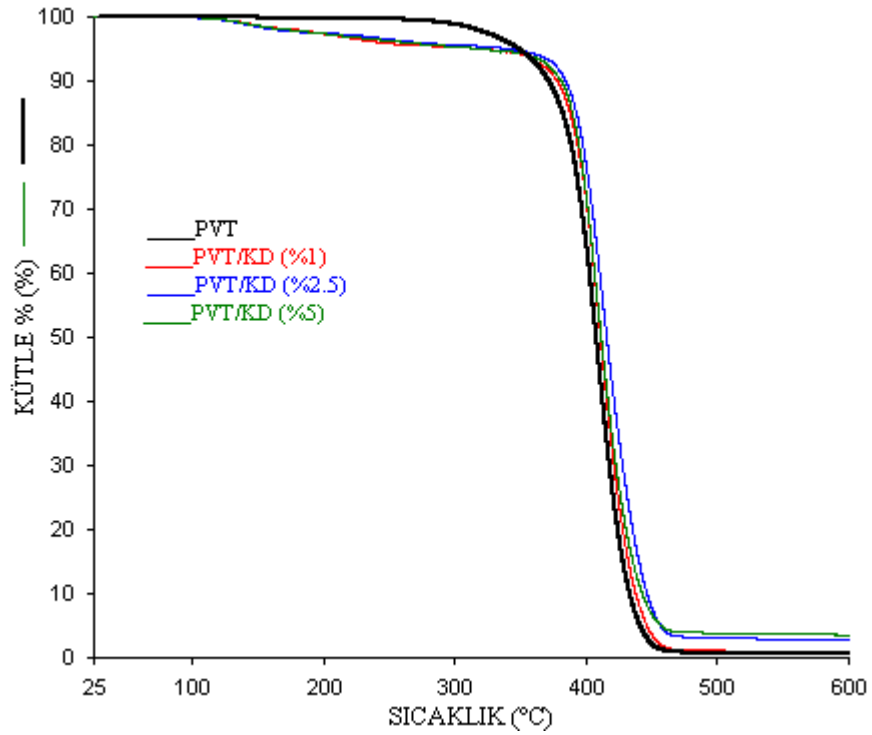
Şekil 3.87 Saf PVT'ye ait TG, d[TG] ve DTA eğrileri



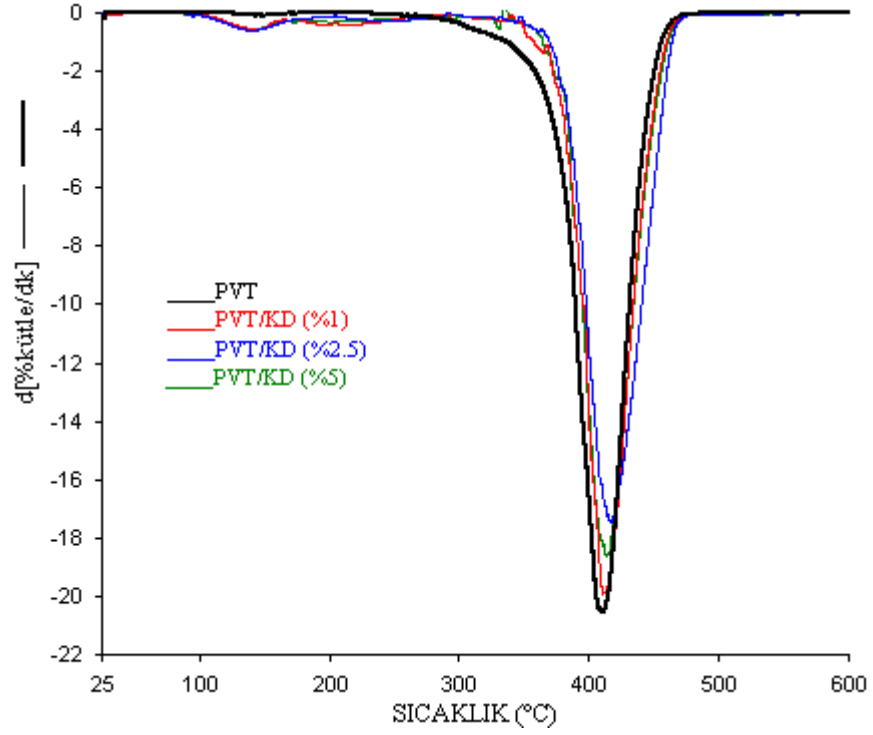
Şekil 3.88 PVT/kaolinit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



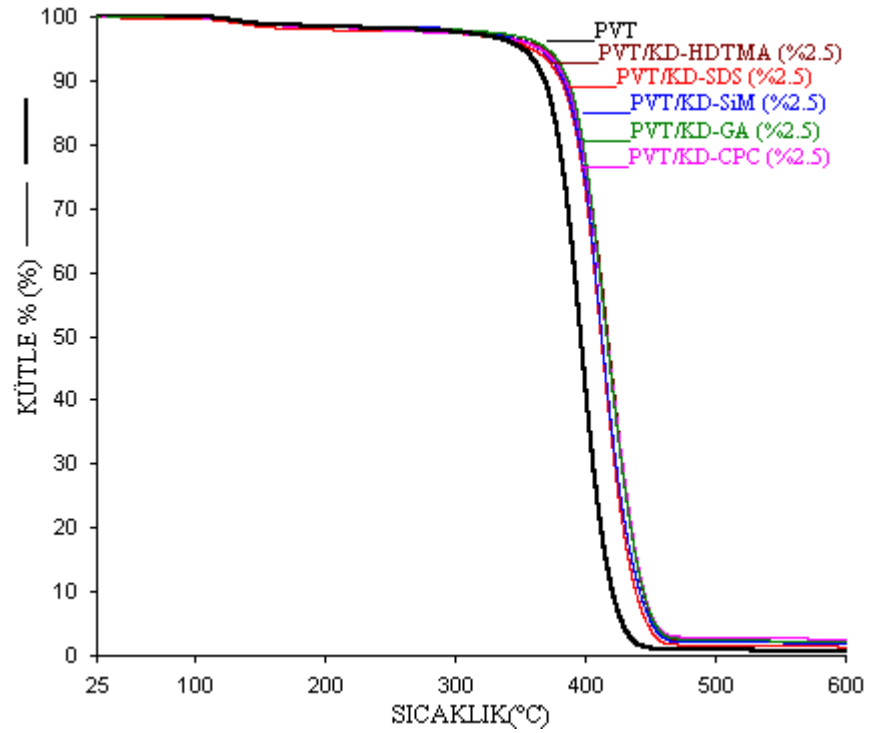
Şekil 3.89 PVT/kaolinit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



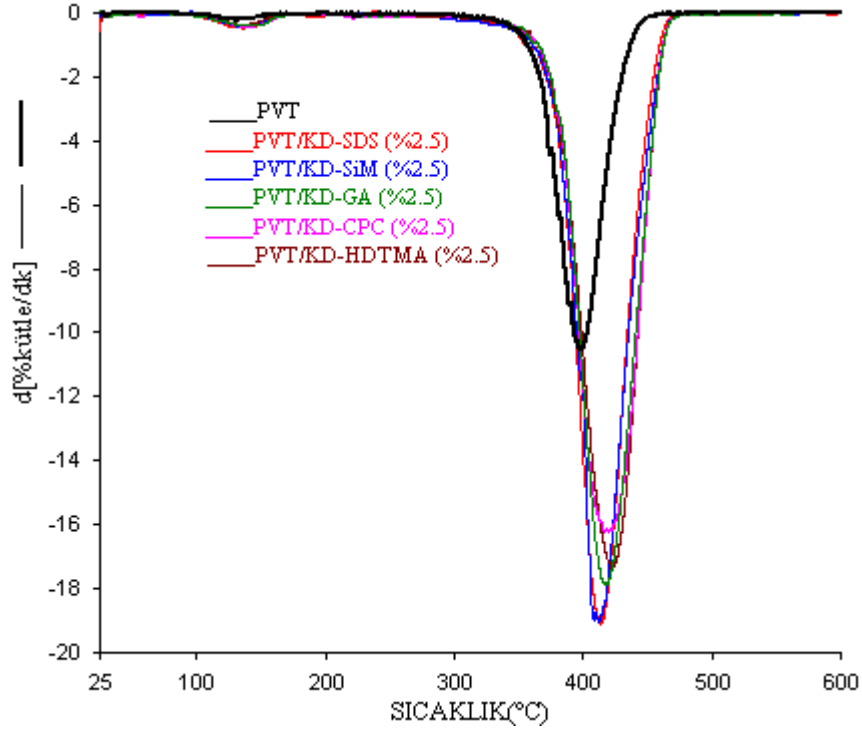
Şekil 3.90 PVT/KD nanokompozitlerine ait TG eğrileri



Şekil 3.91 PVT/KD nanokompozitlerine ait d[KG] eğrileri



Şekil 3.92 PVT/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



Şekil 3.93 PVT/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri

### 3.2.3.1.3 PVP/Kaolinit Nanokompozitleri

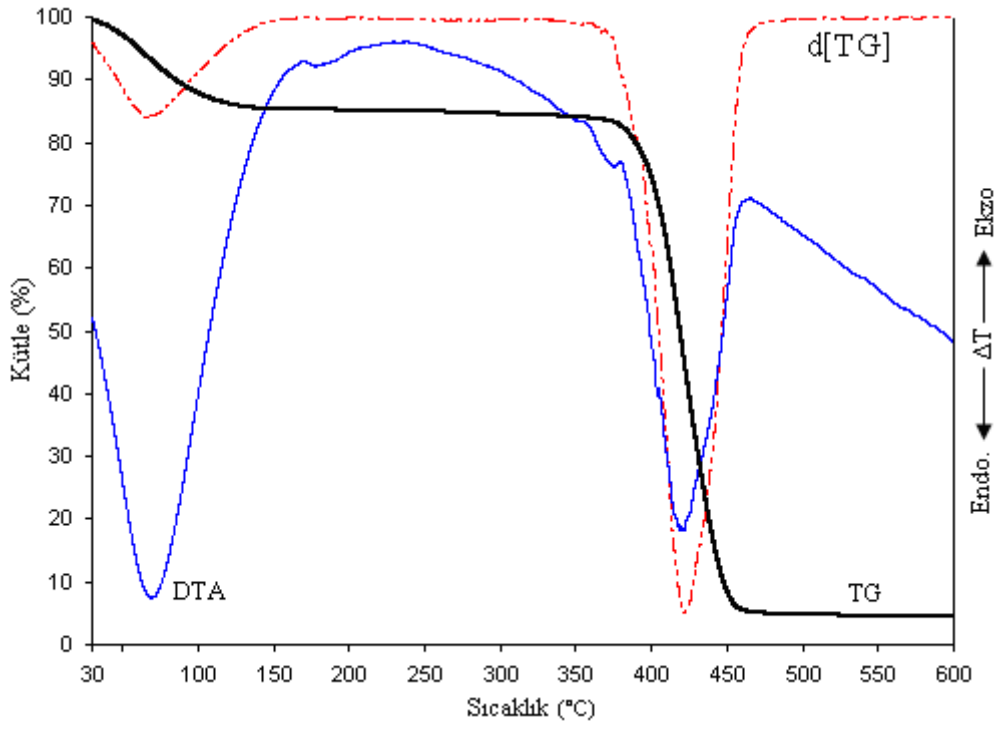
Silva ve arkadaşları PVP'nin TG analizini örnekten 6 mg olarak platin kaplarda dakikada 10 °C'lik artışlarla azot atmosferinde 1000 °C'ye ısıtarak gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri termogramlardan PVP'nin yaklaşık 250 °C civarında bozunmaya başladığını, 370-430 °C aralığında keskin bir kütle kaybının meydana geldiğini ve maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklığı gösteren d[TG] pikinin 420 °C'de bulunduğunu bildirmişlerdir. %2'lik bir kütle kaybının olduğu diğer bir degradasyon basamağı 900-1000 °C arasında yer almaktadır[50]. Şekil 3.94, saf PVP'ye ait TG, d[TG] ve DTA eğrilerini göstermektedir. PVP filmi ilk basamakta yapısındaki suyu kaybetmektedir. PVP'nin suyunu kaybetme sıcaklığı 44-100 °C aralığındadır. Bu basamakta %14.6'lık kütle kaybı söz konusudur. Bu basamağa ait d[TG] eğrisindeki pik 64 °C'ye denk gelmektedir. İkinci basamakta PVP bozunmaktadır. Bozunma sıcaklığı aralığı 403-443 °C'dir. Bu basamakta polimer %79.9'luk bir kütle kaybına uğramaktadır. Bu basamağa ait d[TG] eğrisinden elde edilen maksimum kütle kaybı literatüre uygun olarak 422 °C olarak

bulunmuştur. Kalan madde miktarı %4.4'tür. DTA eğrisi incelendiğinde bozunmaya ait 68 ve 420 °C'de iki tane endotermik pik gözlenmektedir.

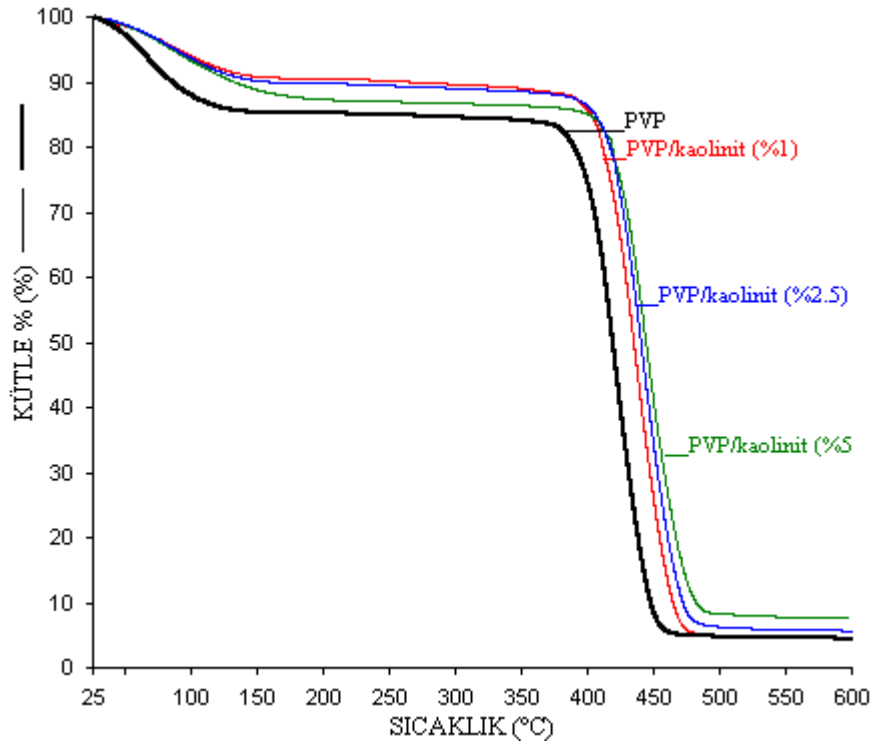
PVP/kaolinit, PVP/KD ve PVP/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri Şekil 3.95, 3.96, 3.97, 3.98, 3.99 ve 3.100'de verilmektedir. Bu analizlerden elde edilen veriler ise Çizelge 3.15'de özetlenmiştir. Şekiller ve bu çizelge incelendiğinde T<sub>5</sub> sıcaklığındaki en az artış miktarı 8°C iken en büyük artış miktarı 51 °C'dir. T<sub>10</sub> sıcaklıklarında ise 6-306 °C'lik artışlar kaydedilmiştir. T<sub>50</sub> ve T<sub>80</sub> sıcaklıklarındaki en büyük artışı doğal kaolinit ile hazırlanan PVP/kaolinit (%5) örneği göstermektedir. Ayrıca artan dolgu miktarıyla % rezidü miktarı da artmaktadır. d[TG] eğrileri incelendiğinde PVP filmine kıyasla bozunma sıcaklıklarında sağa kayma gözlenmektedir.

**Çizelge 3.15** PVP ve kaolinit/KD/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin TG eğrilerinden elde edilen verileri

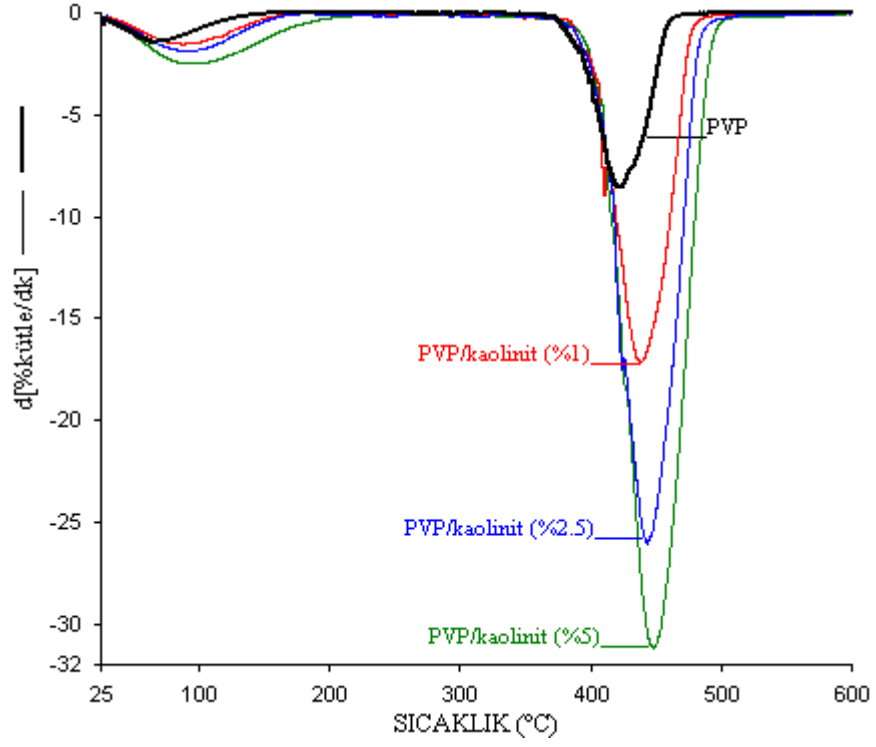
Örnekler	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>30</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>80</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Rezidü (%)
PVP	60.5	85	405.5	419	438	422	4.44
PVP/kaolinit (%1)	89	258	421	435	454	437.5	4.62
PVP/kaolinit (%2.5)	87	158	426	440	460	443	5.67
PVP/kaolinite (%5)	83	131	428	444	467	447	7.57
PVP/KD (%1)	75	110	418	432	452	437	3.68
PVP/KD (%2.5)	70	103	418	432	452	437	5.02
PVP/KD (%5)	68	91	415	431	454	435	7.37
PVP/KD-SDS (%2.5)	85	134	421	434	454	439	5.15
PVP/KD-GA (%2.5)	119	374	421	435	457	443	8.07
PVP/KD-SiM (%2.5)	89	247	421	434	455	437	5.93
PVP/KD-CPC (%2.5)	110	391	422	433	454	435	5.64
PVP/KD-HDTMA (%2.5)	85	118	426	441	464	447	6.11



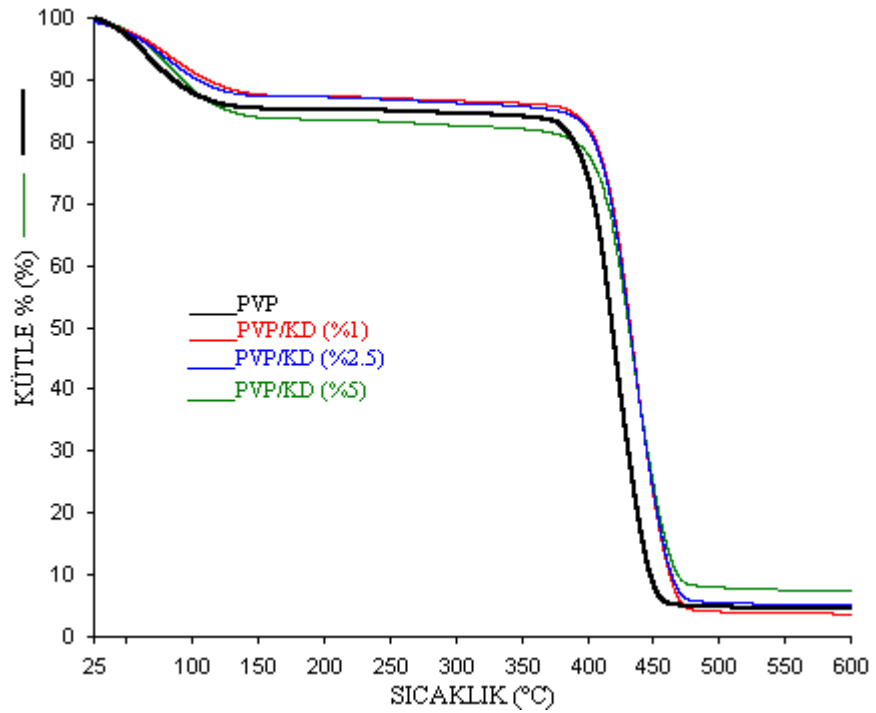
Şekil 3.94 Saf PVP'ye ait TG, d[TG] ve DTA eğrileri



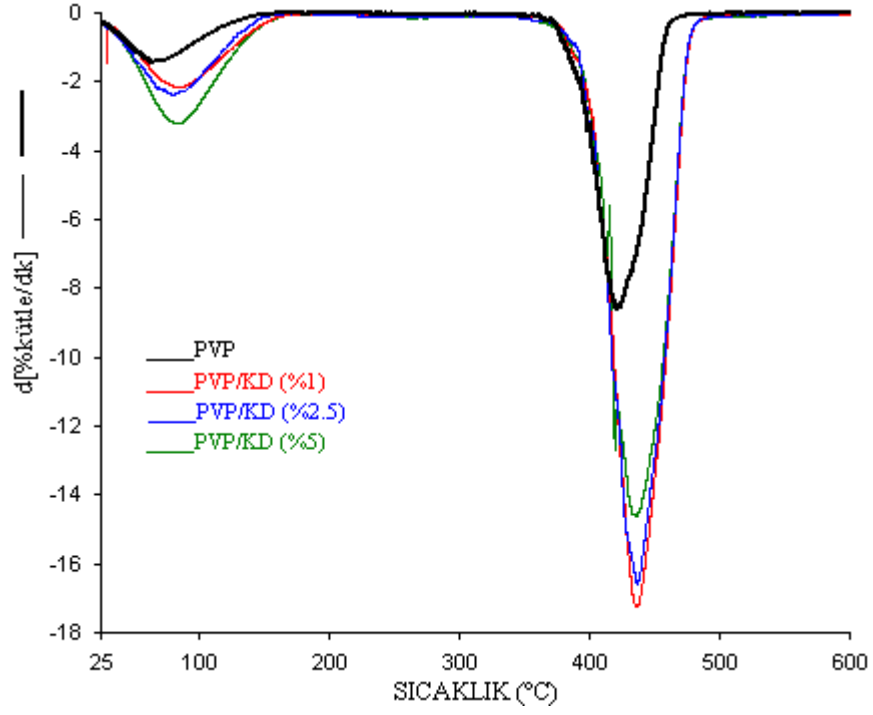
Şekil 3.95 PVP/kaolinit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



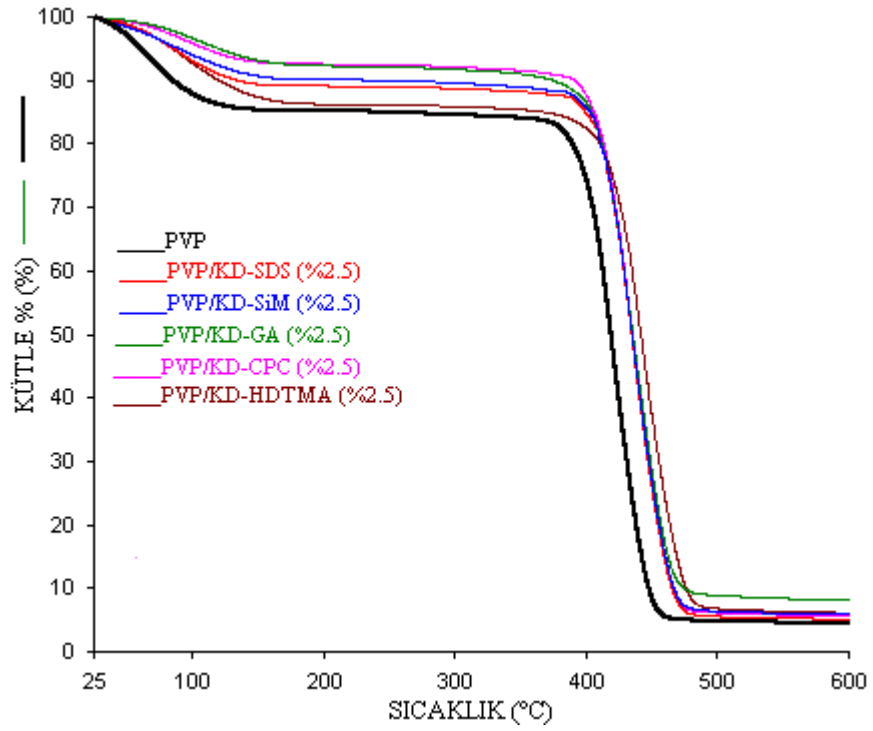
Şekil 3.96 PVP/kaolinit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



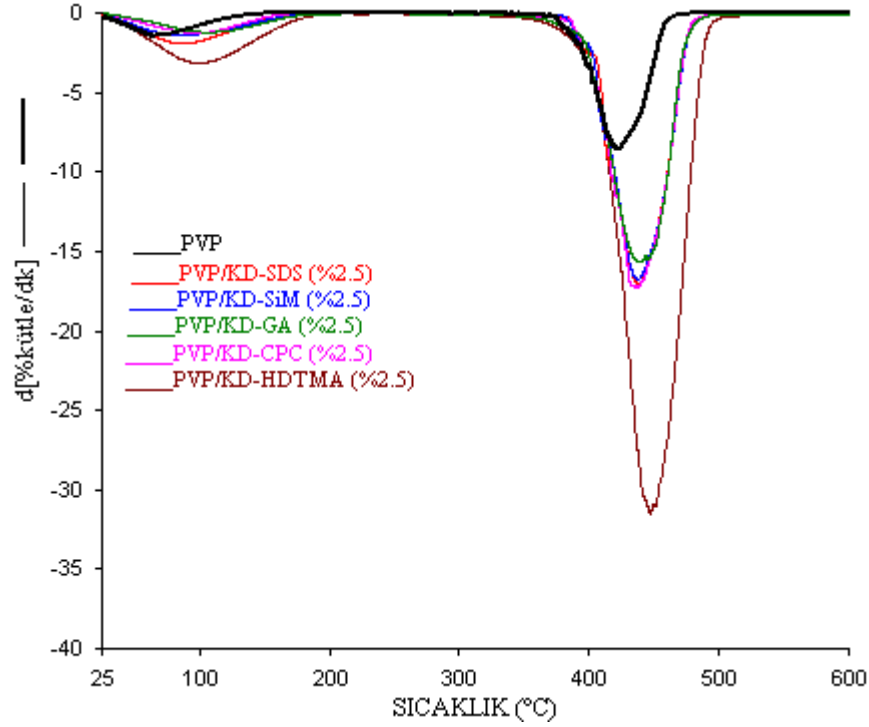
Şekil 3.97 PVP/KD nanokompozitlerine ait TG eğrileri



Şekil 3.98 PVP/KD nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



Şekil 3.99 PVP/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



Şekil 3.100 PVP/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait d[ $TG$ ] eğrileri

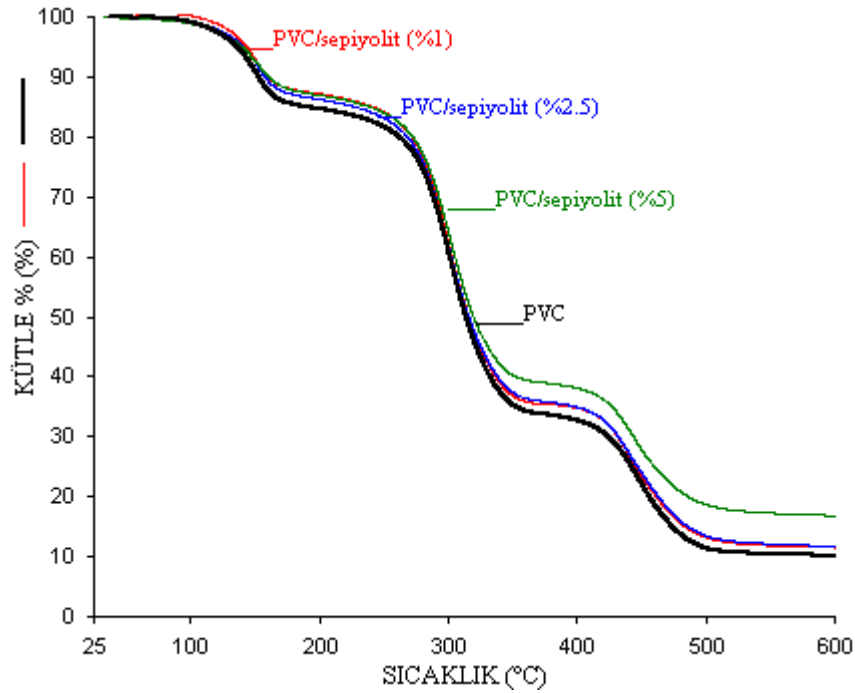
### 3.2.3.1 Sepiyolit ve Modifiye Sepiyolit/Polimer Nanokompozitleri

#### 3.2.3.1.1 PVC/Sepiyolit Nanokompozitleri

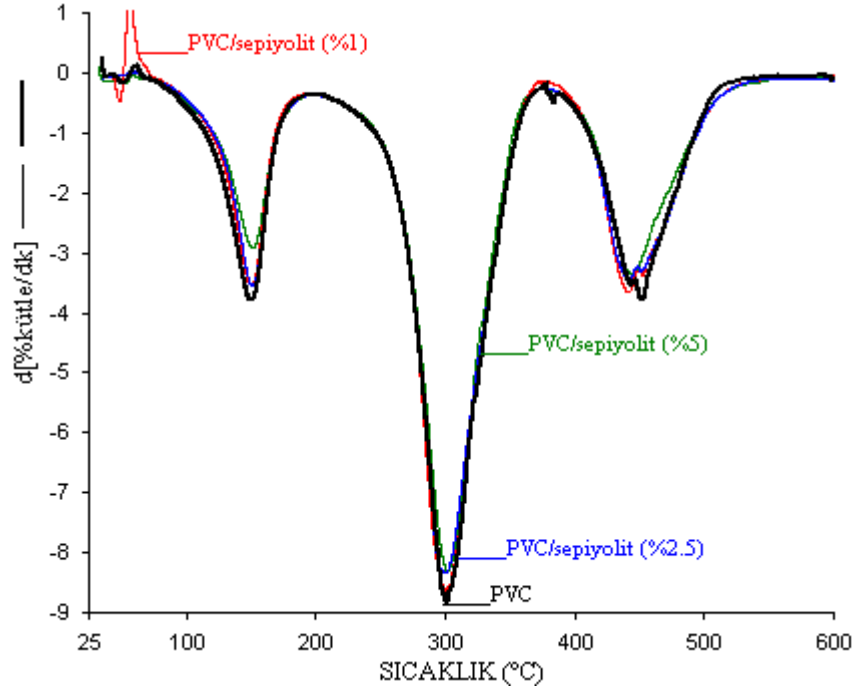
Şekil 3.101-3.107, farklı oranlarda sepiyolit içeren PVC/sepiyolit, PVC/modifiye sepiyolit nanokompozitlerine ve PVC filmine ait TG ve d[ $TG$ ] termogramlarını göstermektedir. PVC filmine benzer olarak nanokompozitlerin de bozunması 3 basamakta gerçekleşmektedir. Bu eğrilerden görüldüğü gibi; PVC/sepiyolit, PVC/modifiye sepiyolit nanokompozitlerinin termal bozunması PVC filmine göre daha yüksek sıcaklıkta meydana gelmiştir. Çizelge 3.16, PVC/sepiyolit ve PVC/modifiye sepiyolit nanokompozitlerinin %5, %10, %30, %50 ve %80 oranındaki kütle kayıplarına ait sıcaklık değerlerini göstermektedir. PVC'ye sepiyolit ve modifiye sepiyolit örneklerinin katılmasıyla bu sıcaklık değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. En büyük sıcaklık artışı %80'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık olarak kaydedilmiştir. Kalan miktarlar (rezidü) incelendiğinde en yüksek değer %5 oranında kil katımıyla hazırlanan nanokompozitlere aittir. Saf PVC'ye göre 600 °C'de kil bileşimlerinin artmasıyla rezidü miktarları da artmaktadır.

**Çizelge 3.16** PVC ve sepiyolit/kalsine sepiyolit/asit aktive sepiyolit/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerinin TG eğrilerinden elde edilen veriler

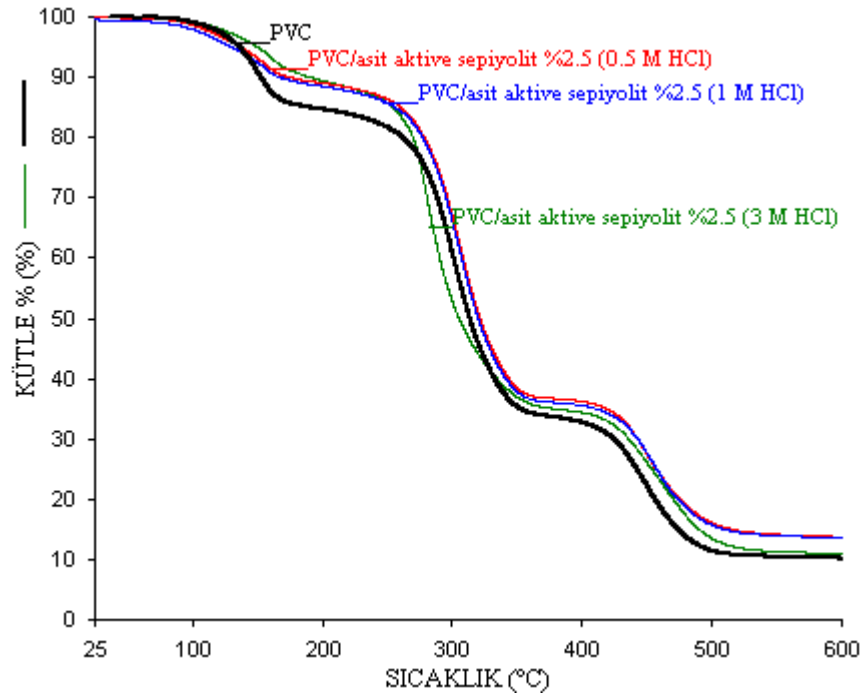
Örnekler	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>30</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>80</sub> (°C)	T <sub>max1</sub> (°C)	T <sub>max2</sub> (°C)	Rezidü %
PVC	135	151	289	313	456	300	451	10.0
PVC/Sepiyolit (%1)	143	159	290	315	460	301	444	11.5
PVC/Sepiyolit (%2.5)	140	157	289	316	462	300	442	11.7
PVC/Sepiyolit (%5)	139	161	292	318	485	307	449	16.8
PVC/0.5M asit aktive sepiyolit (%2.5)	137	173	297	322	476	305	449	13.9
PVC/1M asit aktive sepiyolit (%2.5)	128	166	295	320	473	305	456	13.6
PVC/3M asit aktive sepiyolit (%2.5)	150	189	280	305	470	282	462	11.0
PVC/150 °C'de kalsine sepiyolit (%2.5)	131	172	296	320	472	306	453	12.5
PVC/400 °C'de kalsine sepiyolit (%2.5)	157	219	282	307	479	298	457	13.5
PVC/900 °C'de kalsine sepiyolit (%2.5)	163	247	292	316	479	296	455	13.7
PVC/organomodifiye sepiyolit (%2.5)	150	200	264	274	482	266	462	12.9



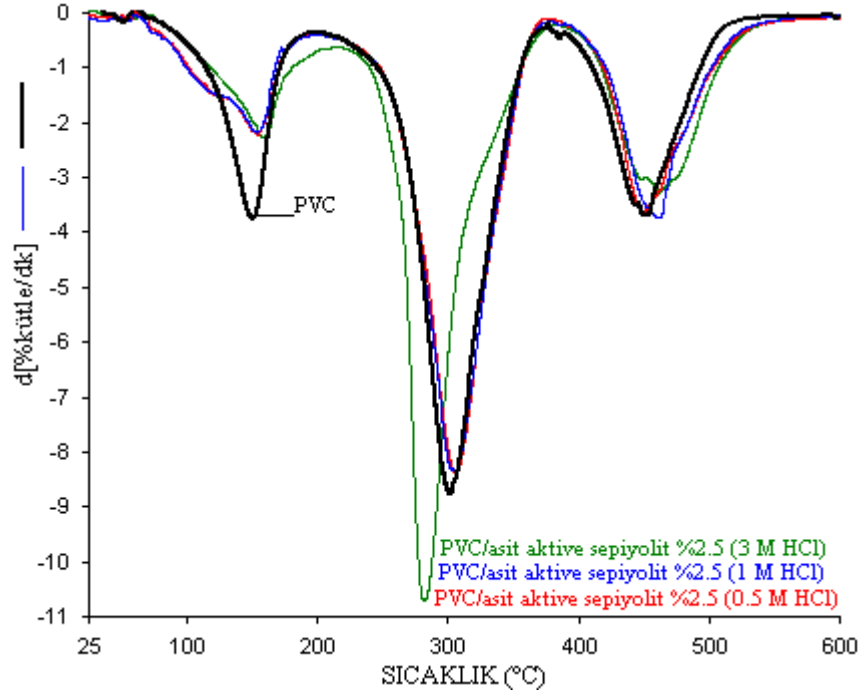
**Şekil 3.101** PVC/sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



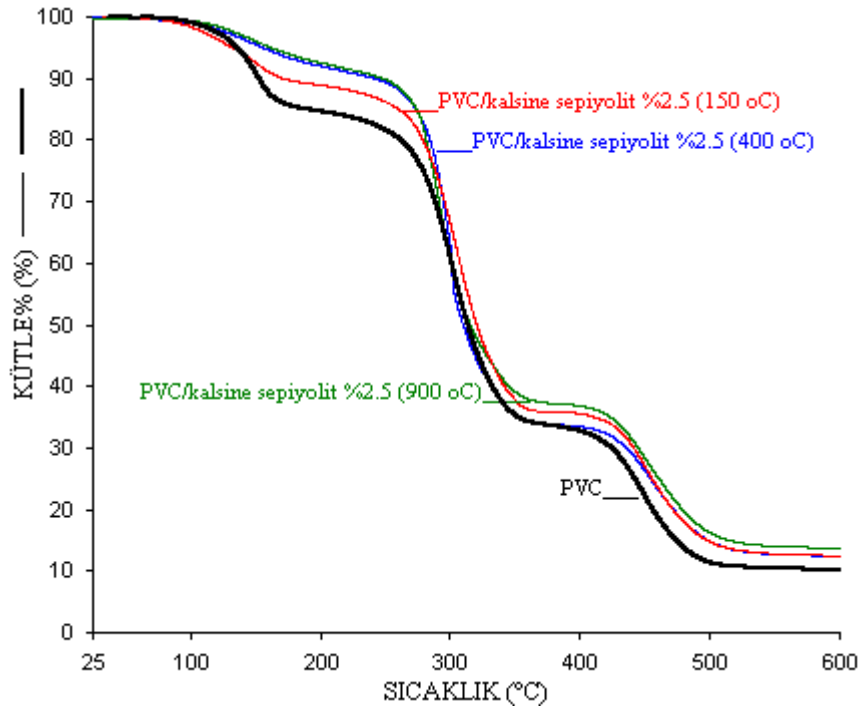
Şekil 3.102 PVC/sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



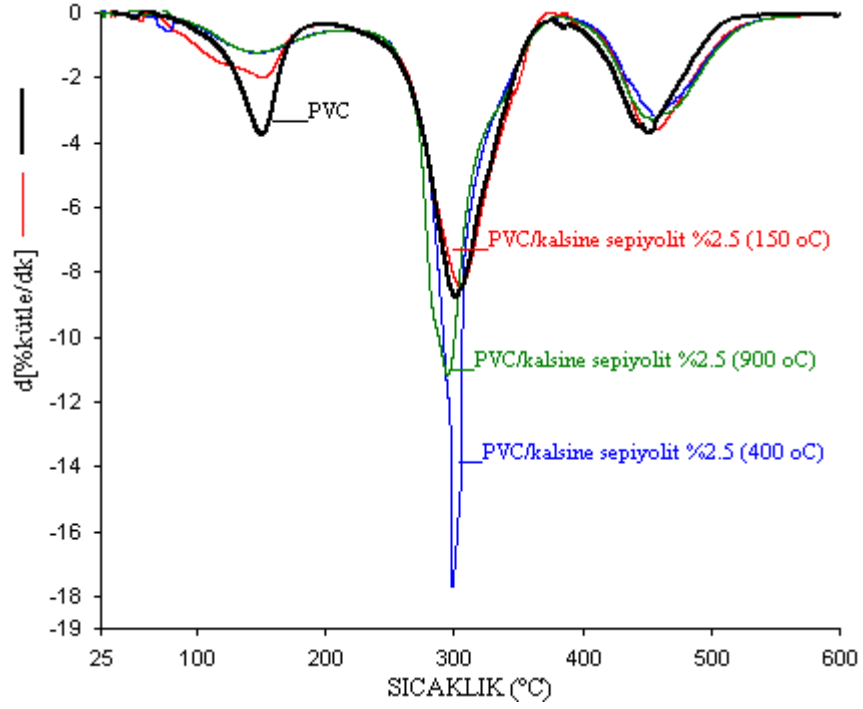
Şekil 3.103 PVC/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



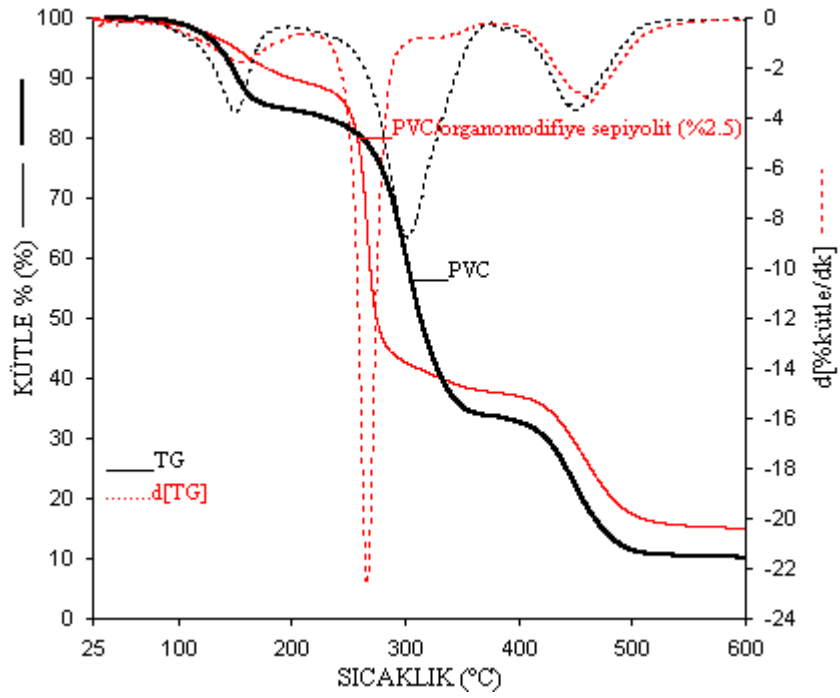
Şekil 3.104 PVC/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TK] eğrileri



Şekil 3.105 PVC/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



Şekil 3.106 PVC/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



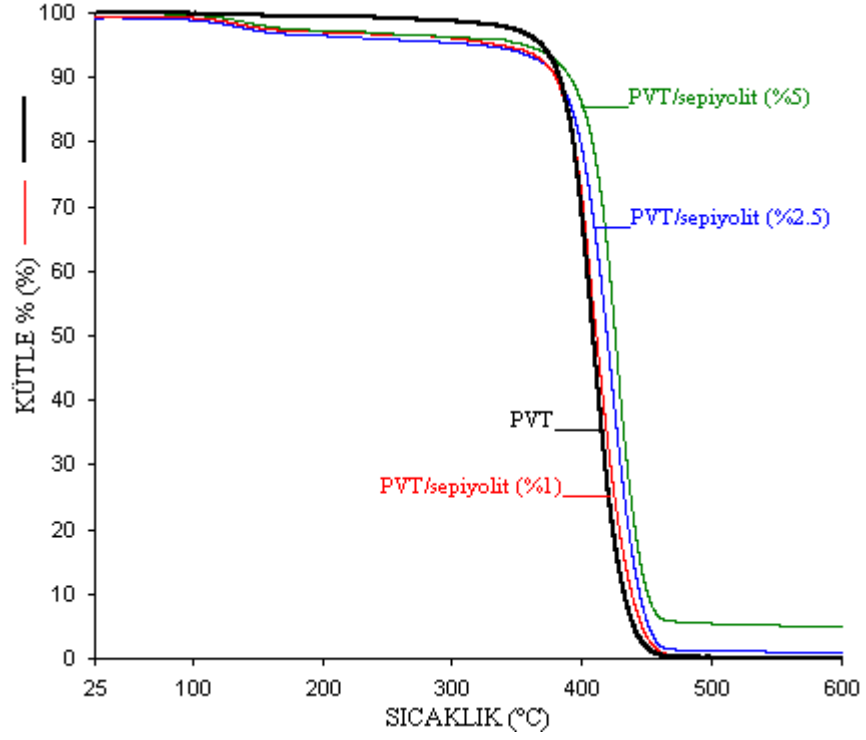
Şekil 3.107 PVC/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri

### 3.2.3.1.2 PVT/Sepiyolit Nanokompozitleri

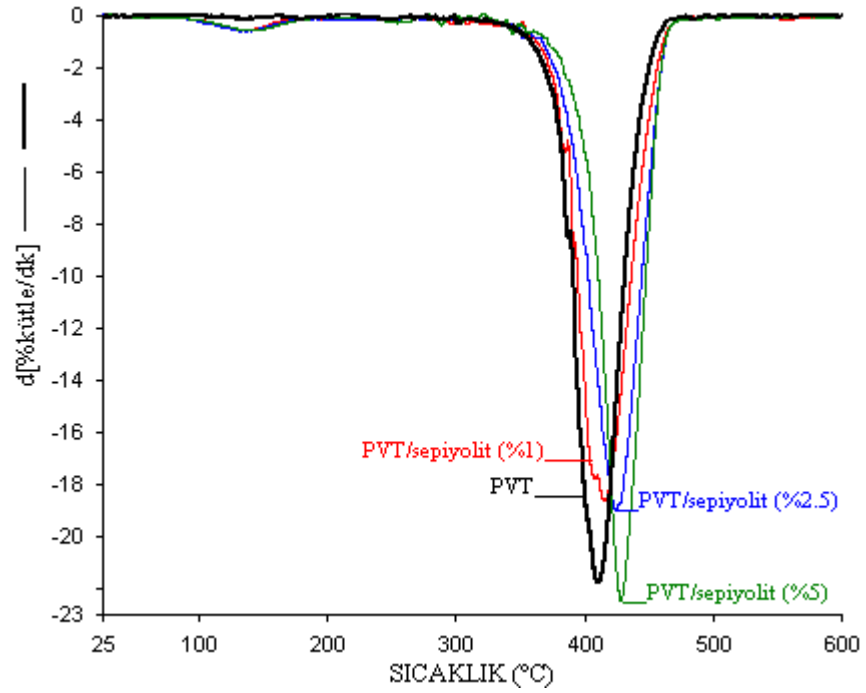
PVT/sepiyolit ve PVT/modifiye sepiyolit örneklerine ait TG ve d[TG] eğrileri Şekil 3.108, 3.109, 3.110, 3.111, 3.112, 3.113 ve 3.114'te verilmiştir. PVT/sepiyolit ve PVT/modifiye sepiyolit örneklerine ait kütle kaybı sıcaklıkları ise Çizelge 3.17'de gösterilmiştir. Bu nanokompozit örnekleri toluende hazırlanmıştır ve toluenin matriks içinde hapsolmesinden dolayı T<sub>5</sub> ve T<sub>10</sub> sıcaklıkları dışında PVT matriksine sepiyolit eklenmesiyle termal kararlılıkta bir artışın olduğu açıktır.

**Çizelge 3.17** PVT ve sepiyolit/kalsine sepiyolit/asit aktive sepiyolit/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerinin TG eğrilerinden elde edilen veriler

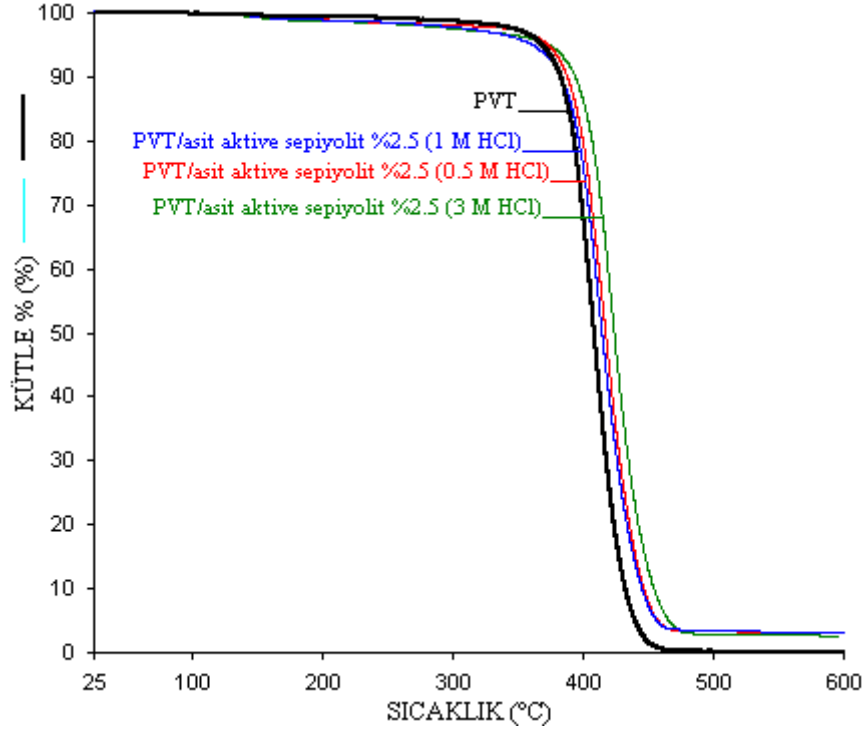
Örnekler	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>30</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>80</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Rezidü %
PVT	348	371	397	408	424	408	0.73
PVT/Sepiyolit (%1)	336	379	400	411	429	415	0.11
PVT/Sepiyolit (%2.5)	321	380	406	419	436	423	0.96
PVT/Sepiyolit (%5)	356	391	416	425	440.5	428	4.96
PVT/0.5M asit aktive sepiyolit (%2.5)	373	388	405	417	435	420	3.17
PVT/1M asit aktive sepiyolit (%2.5)	361	383	403	414	433	414	3.12
PVT/3M asit aktive sepiyolit (%2.5)	374	394	413	424	443	426	2.65
PVT/150 °C'de kalsine sepiyolit (%2.5)	176	368	409	421	436	425	1.58
PVT/400 °C'de kalsine sepiyolit (%2.5)	295	387	414	423	439	426	4.10
PVT/900 °C'de kalsine sepiyolit (%2.5)	268	379	404	415	435	416	3.39
PVT/organomodifiye sepiyolit (%2.5)	210	361	398	409	427	411	1.99



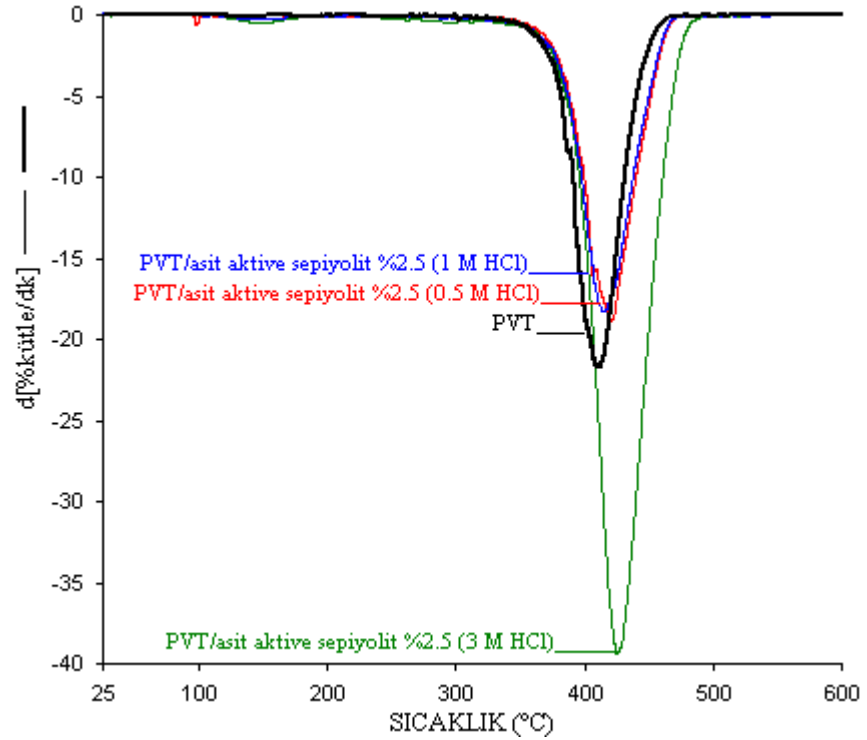
Şekil 3.108 PVT/sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



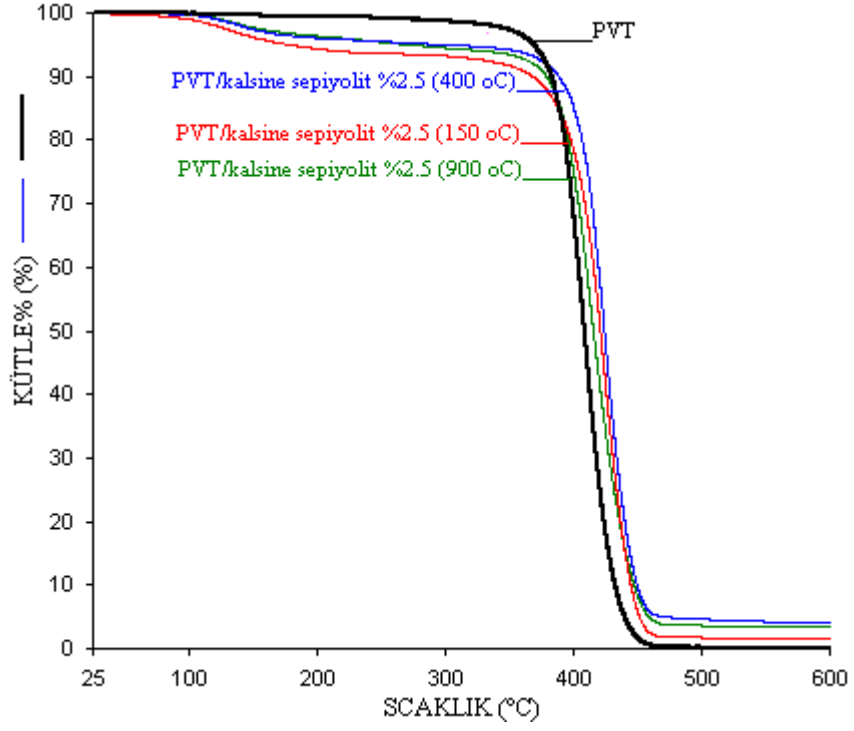
Şekil 3.109 PVT/sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



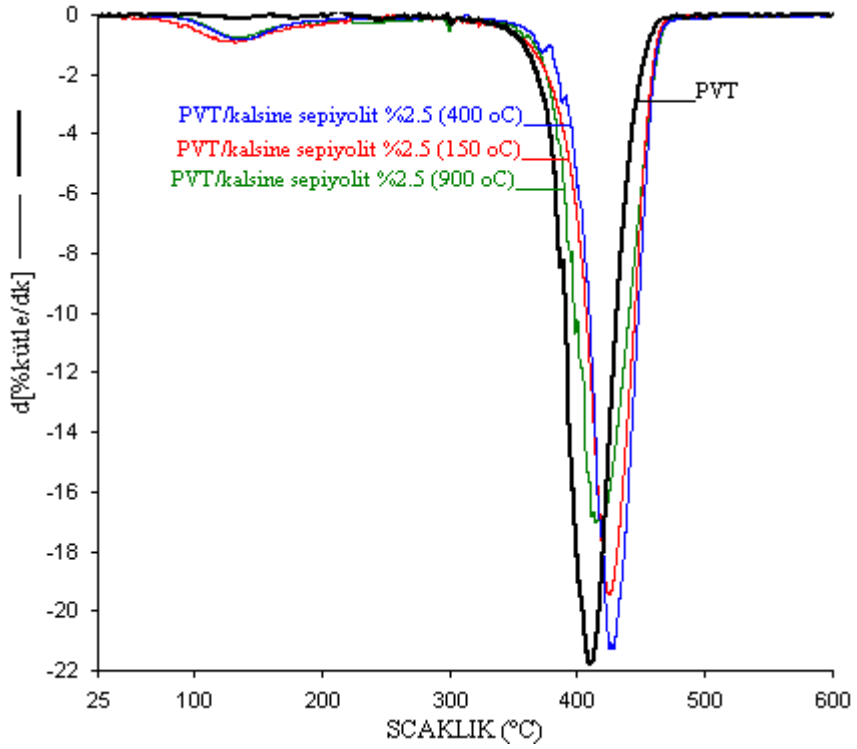
Şekil 3.110 PVT/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



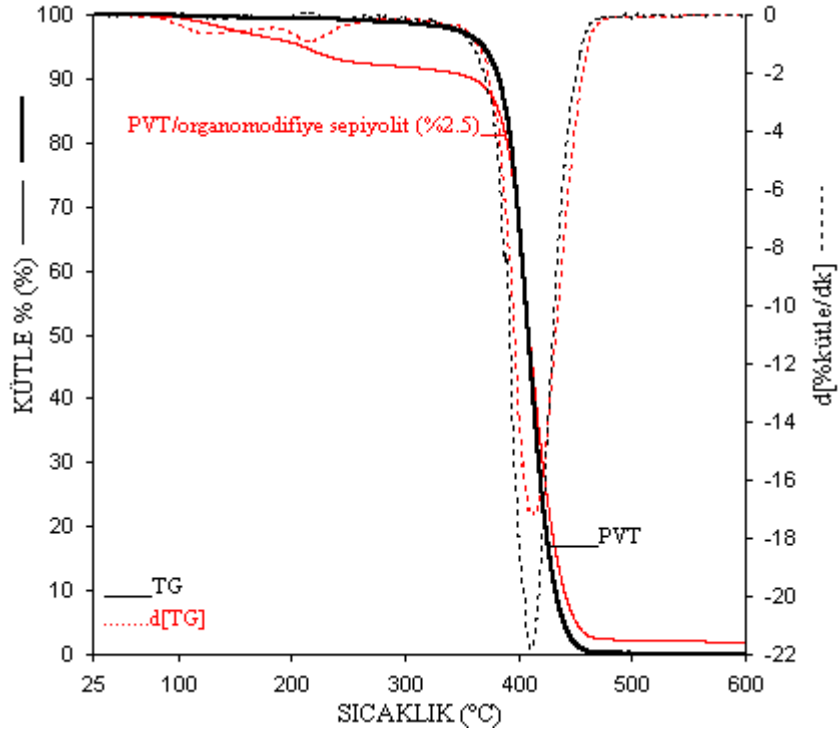
Şekil 3.111 PVT/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



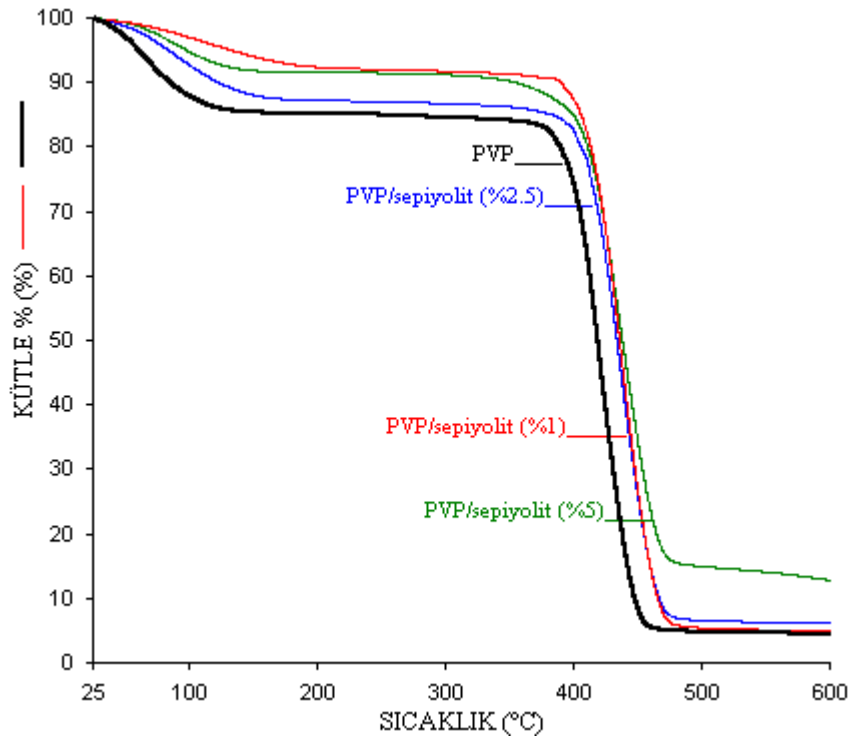
Şekil 3.112 PVT/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



Şekil 3.113 PVT/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



Şekil 3.114 PVT/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri



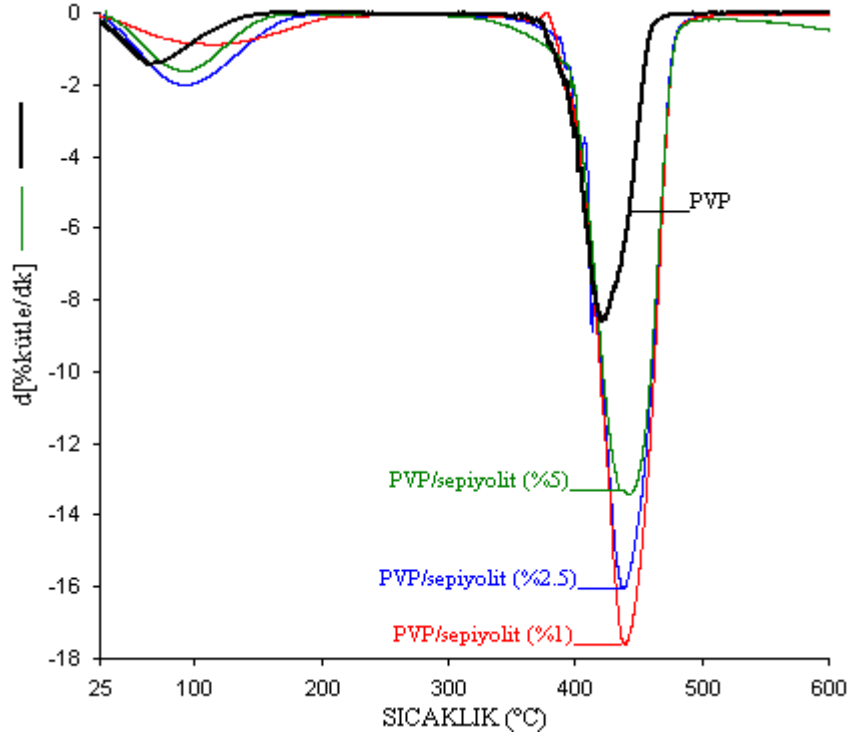
Şekil 3.115 PVP/sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri

### 3.2.3.1.3 PVP/Sepiyolit Nanokompozitleri

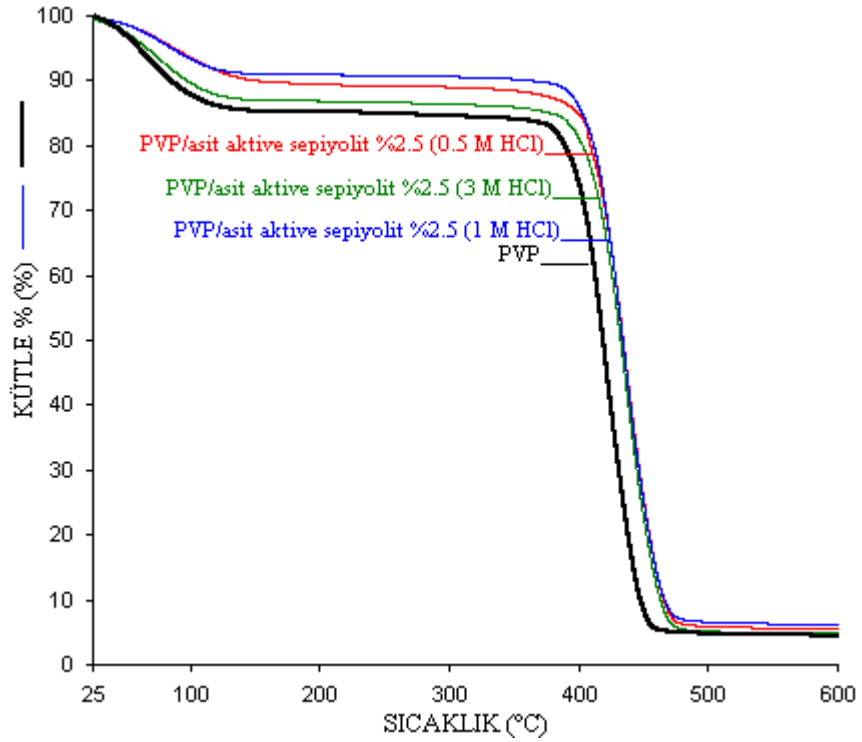
PVP/sepiyolit ve PVP/modifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait TG/d[TG] eğrileri Şekil 3.116, 3.117, 3.118, 3.119, 3.120, 3.121 ve 3.122’de verilmiştir. PVP/sepiyolit ve PVP/modifiye sepiyolit örneklerine ait kütle kaybı sıcaklıkları ise Çizelge 3.18’de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.18** PVP ve sepiyolit/kalsine sepiyolit/asit aktive sepiyolit/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerinin TG eğrilerinden elde edilen veriler

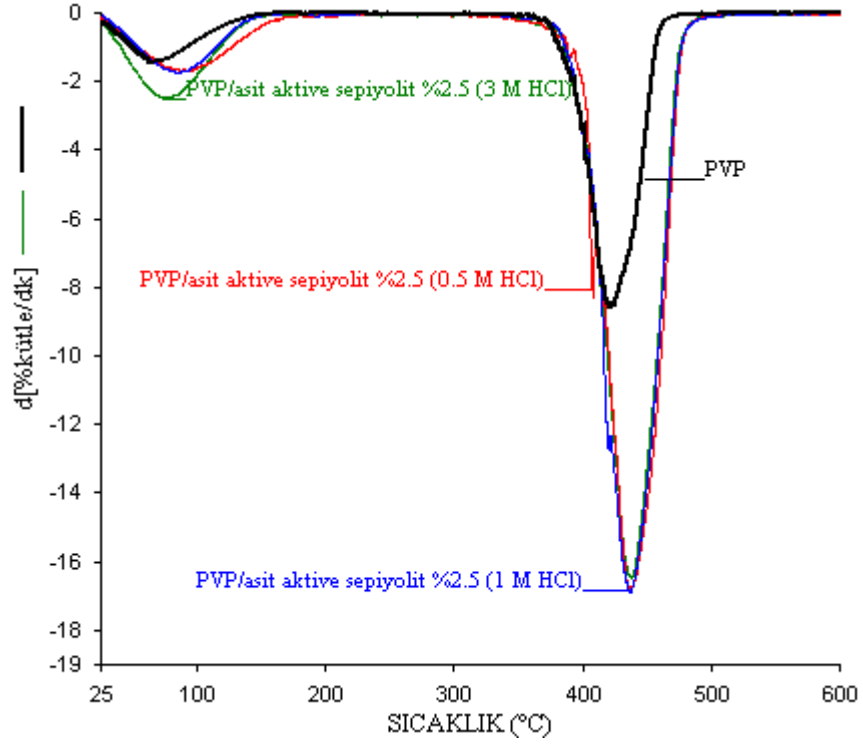
Örnekler	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>30</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>80</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Rezidü %
PVP	61	85	406	419	438	422	4.44
PVP/sepiyolit (%1)	131	389	423	436	455	438	4.93
PVP/sepiyolit (%2.5)	82	123	419	433	454	437	6.19
PVP/sepiyolit (%5)	98	353	422	438	465	443	12.75
PVP/0.5M asit aktive sepiyolit (%2.5)	88	151	420	434	454	438	5.51
PVP/1M asit aktive sepiyolit (%2.5)	85	362	421	433	453	437	6.20
PVP/3M asit aktive sepiyolit (%2.5)	67	101	417	431	449	437	4.91
PVP/150 °C’de kalsine sepiyolit (%2.5)	100	373	421	435	454	438	5.15
PVP/400 °C’de kalsine sepiyolit (%2.5)	80	138	421	434	454	439	5.41
PVP/900 °C’de kalsine sepiyolit (%2.5)	106	375	422	435	455	440	5.55
PVP/organomodifiye sepiyolit (%2.5)	77	142	421	434	454	439	4.33



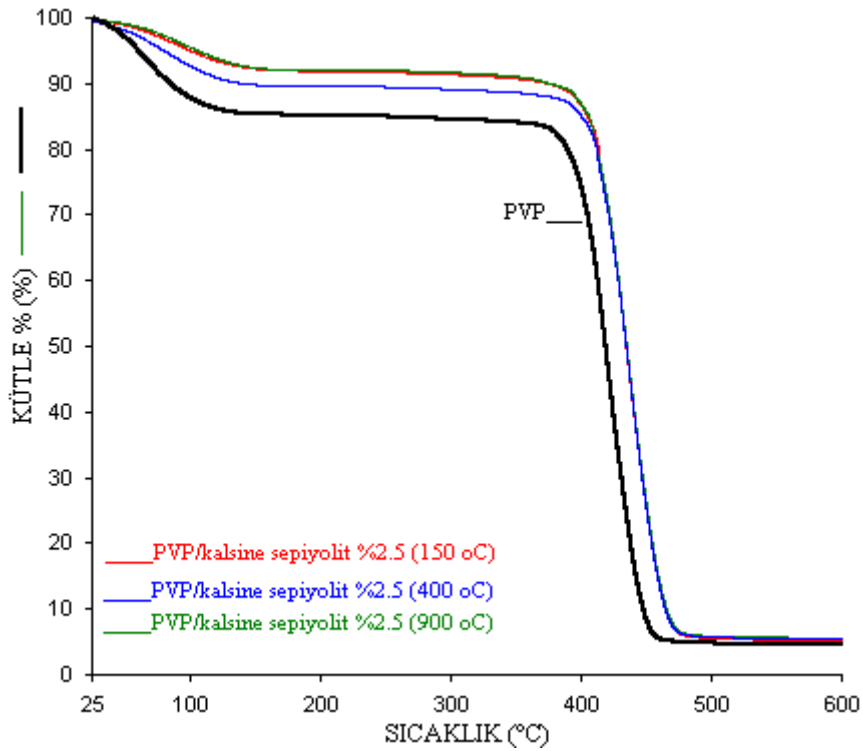
Şekil 3.116 PVP/sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



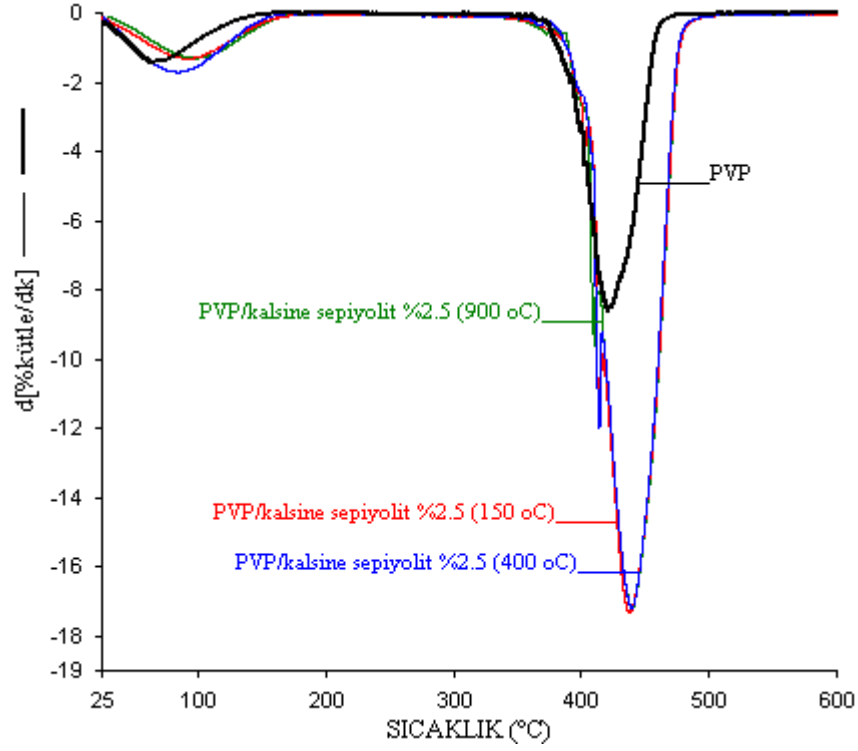
Şekil 3.117 PVP/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



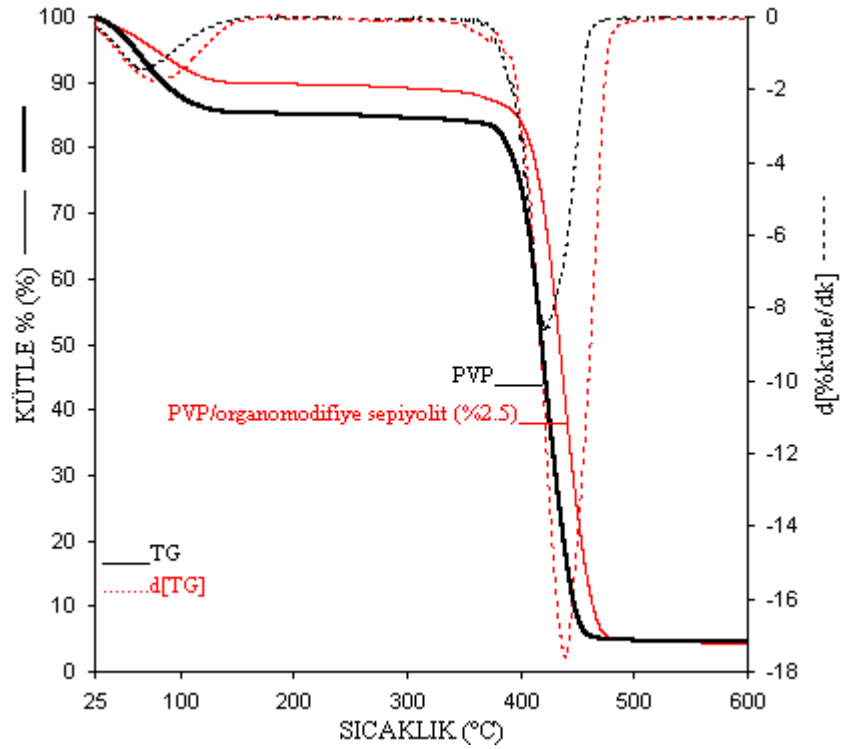
Şekil 3.118 PVP/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



Şekil 3.119 PVP/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait TG eğrileri



Şekil 3.120 PVP/kalsine sepiyolit nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



Şekil 3.121 PVP/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri

### 3.2.4 DSC Analizleri

Tüm amorf polimerler yeteri kadar düşük sıcaklıklarda sertlik, katılık ve kırılabilirlik gibi özellikleri yönünden camsı karakter sergilerler. Camsı geçiş sıcaklığı farklı yöntemlerle ölçülebilir[64].  $T_g$ , camsı geçiş sıcaklığı büyük moleküler hareketin başladığı polimerlerin ilk yumuşamaya başladığı sıcaklıktır ve bu sıcaklık DSC analizleri ile çok rahat belirlenebilmektedir. Saf polimerlerin ve nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları bu nedenle tespit edilmiştir.

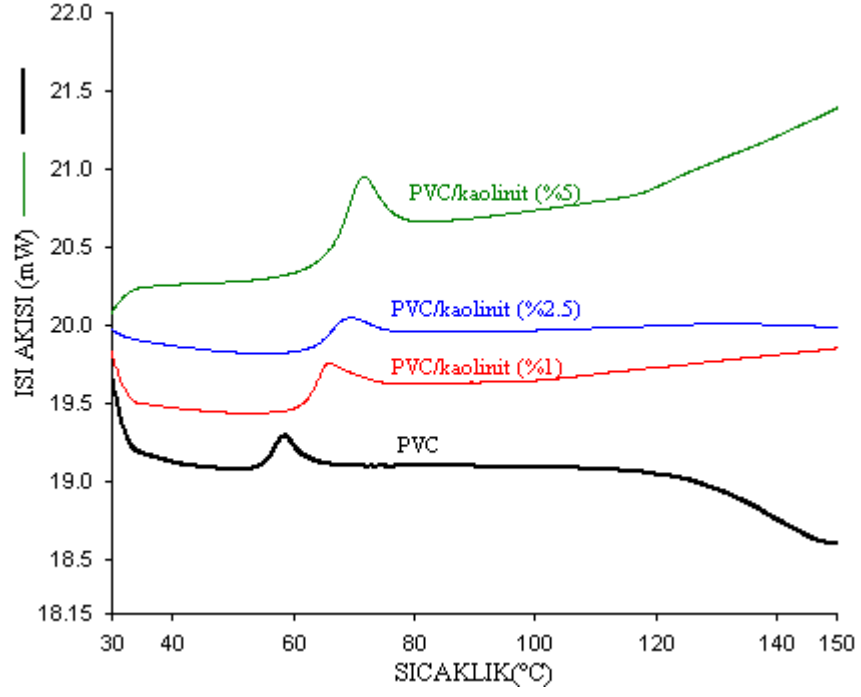
#### 3.2.4.1 Kaolinit ve Modifiye Kaolinit/Polimer Nanokompozitleri

##### 3.2.4.1.1 PVC/Kaolinit Nanokompozitleri

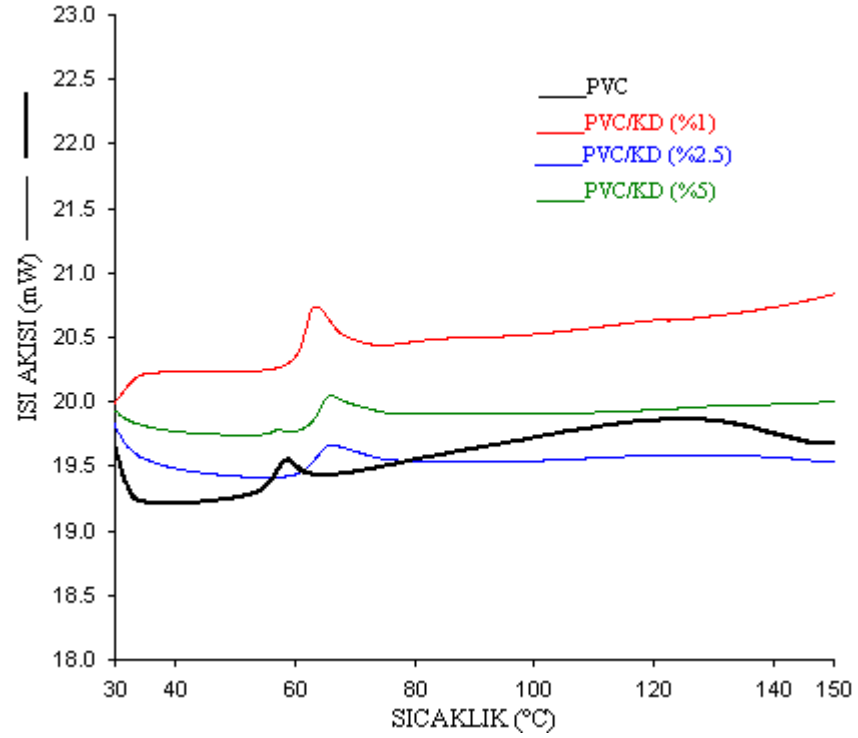
Şekil 3.122, 3.123 ve 3.124, PVC, PVC/kaolinit ve PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait DSC termogramlarını göstermektedir. PVC matriksine dolgu maddesinin artan oranlarda eklenmesiyle camsı geçiş sıcaklığında bir artış meydana gelmiştir. Bu değerler Çizelge 3.19’da verilmektedir. Ayrıca kaolinitin modifikasyonu, camsı geçiş sıcaklığını etkilemektedir.

**Çizelge 3.19** PVC ve kaolinit/KD/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları

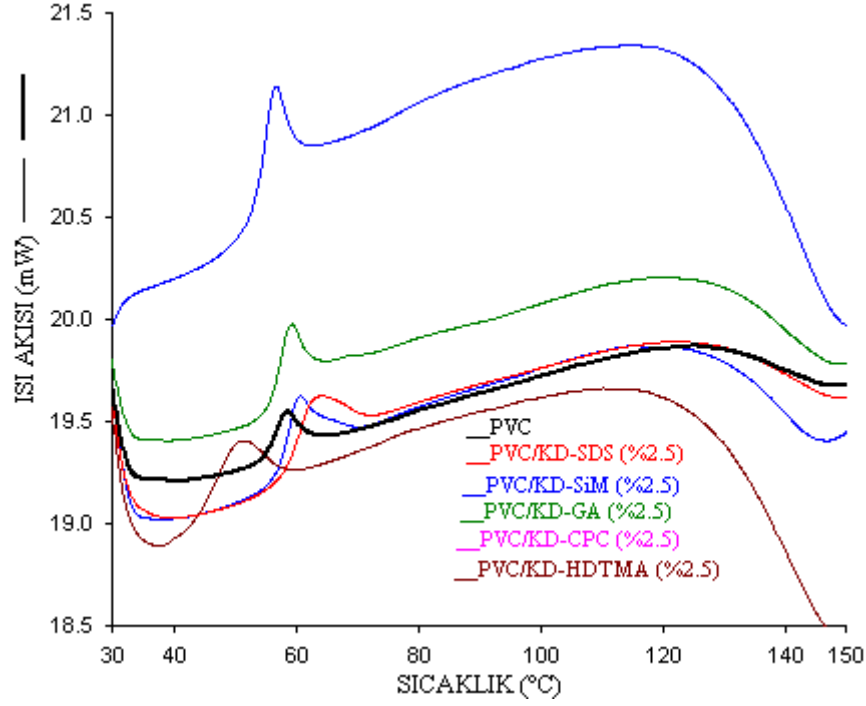
Örnekler	$T_g$ (°C)
PVC	77.0
PVC/kaolinit (%1)	79.1
PVC/kaolinit (%2.5)	81.5
PVC/kaolinit (%5)	75.5
PVC/KD (%1)	79.0
PVC/KD (%2.5)	81.4
PVC/KD (%5)	82.2
PVC/KD-SDS (%2.5)	78.1
PVC/KD-GA (%2.5)	74.6
PVC/KD-SİM (%2.5)	83.7
PVC/KD-CPC (%2.5)	78.5
PVC/KD-HDTMA (%2.5)	96.0



Şekil 3.122 PVC/kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrileri



Şekil 3.123 PVC/KD nanokompozitlerinin DSC eğrileri



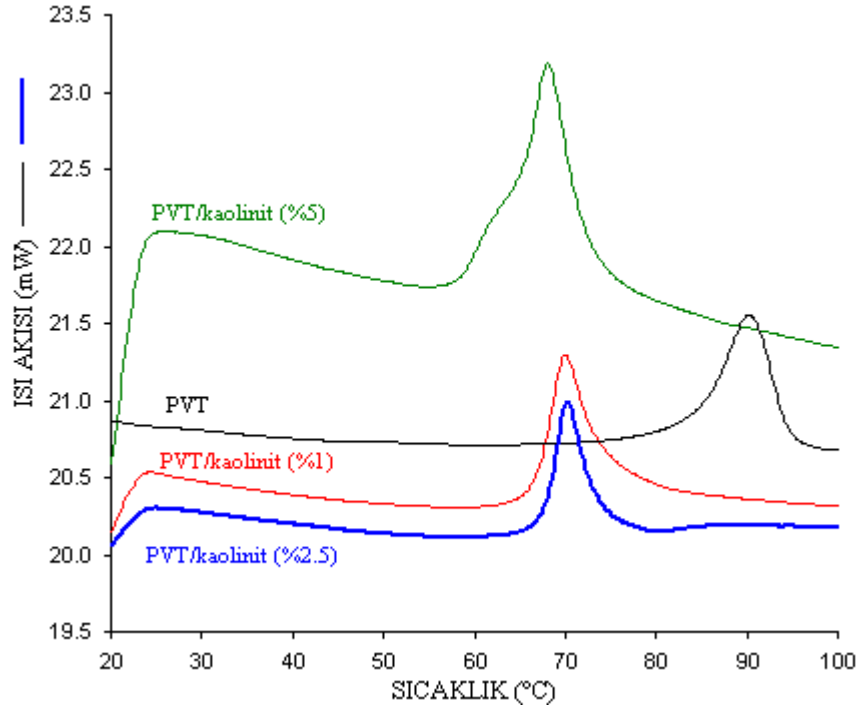
Şekil 3.124 PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrileri

### 3.2.4.1.2 PVT/Kaolinit Nanokompozitleri

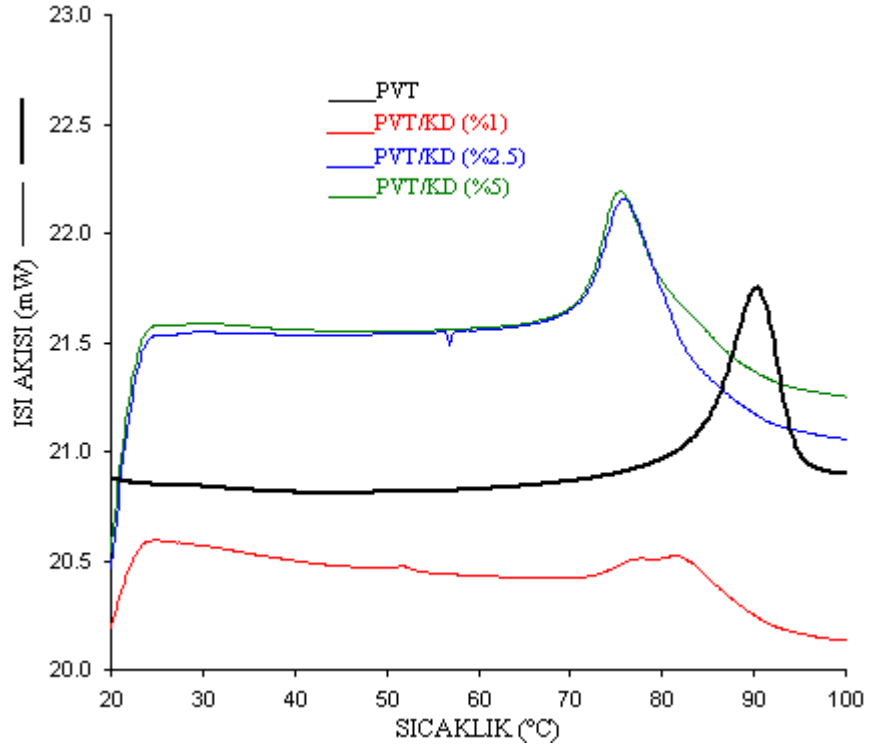
Şekil 3.125, 3.126 ve 3.127, PVT, PVT/kaolinit ve PVT/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait DSC termogramlarını göstermektedir. PVT matrisine dolgu maddesinin artan oranlarda eklenmesiyle camısı geçiş sıcaklığında bir artış meydana gelmiştir. Bu değerler Çizelge 3.20’de verilmektedir.

Çizelge 3.20 PVT ve kaolinit/KD/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camısı geçiş sıcaklıkları

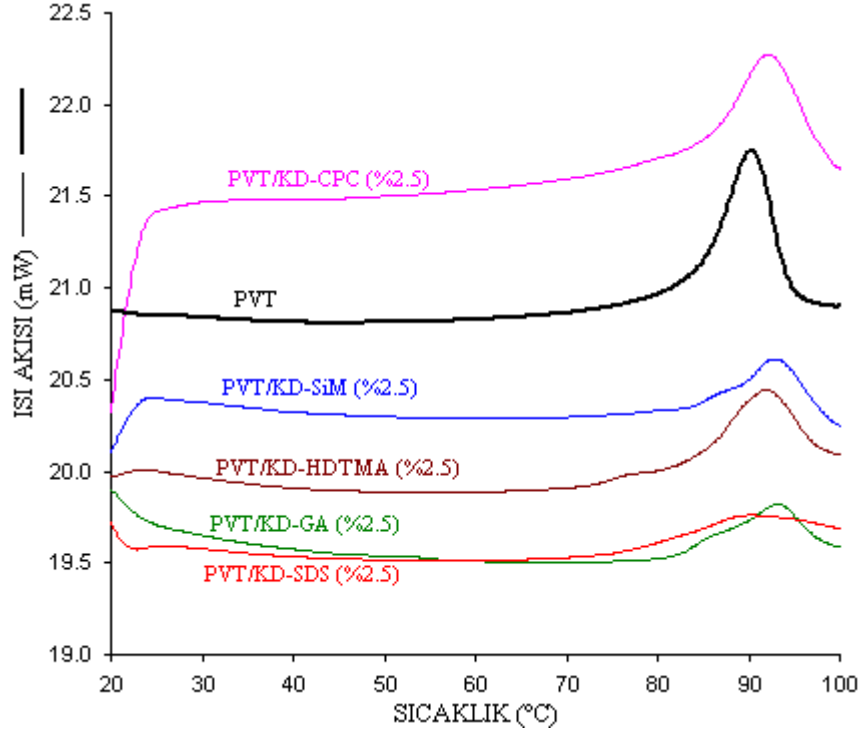
Örnekler	T <sub>g</sub> (°C)
PVT	45.5
PVT/kaolinit (%1)	45.1
PVT/kaolinit (%2.5)	54.2
PVT/kaolinite (%5)	50.9
PVT/KD (%1)	52.3
PVT/KD (%2.5)	58.3
PVT/KD (%5)	50.1
PVT/KD-SDS (%2.5)	51.3
PVT/KD-GA (%2.5)	63.4
PVT/KD-SİM (%2.5)	74.1
PVT/KD-CPC (%2.5)	45.6
PVT/KD-HDTMA (%2.5)	58.4



Şekil 3.125 PVT/kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrileri



Şekil 3.126 PVT/KD nanokompozitlerinin DSC eğrileri



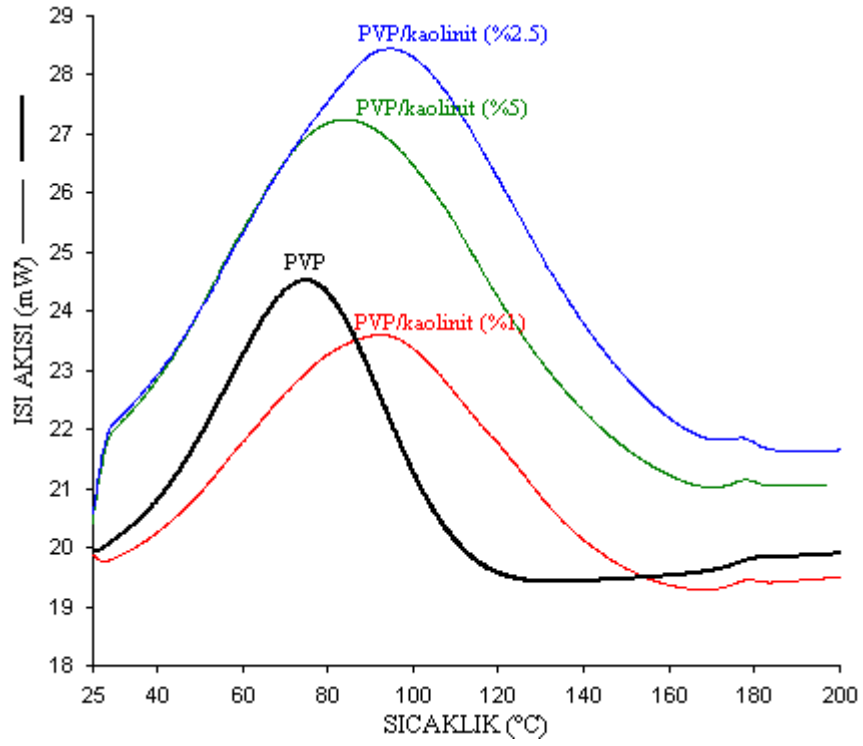
Şekil 3.127 PVT/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrileri

### 3.2.4.1.3 PVP/Kaolinit Nanokompozitleri

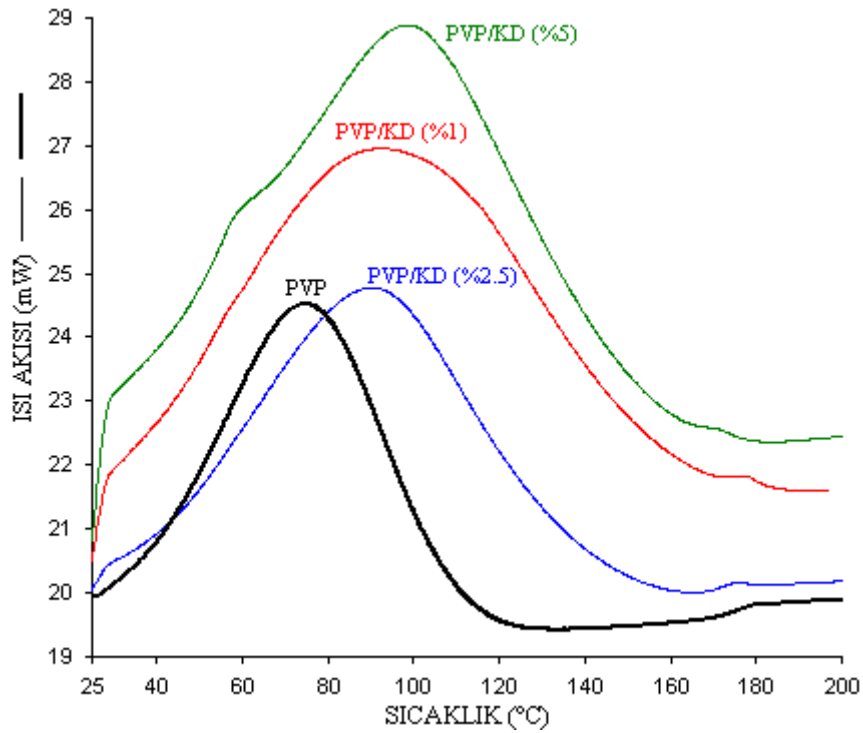
Şekil 3.128, 3.129 ve 3.130, PVP, PVP/kaolinit ve PVP/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait DSC termogramlarını göstermektedir. PVP matrisine kaolinitin artan oranlarda eklenmesiyle camsı geçiş sıcaklığında değişiklik meydana gelmiştir. Bu değerler Çizelge 3.21’de verilmektedir.

Çizelge 3.21 PVP ve kaolinit/KD/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları

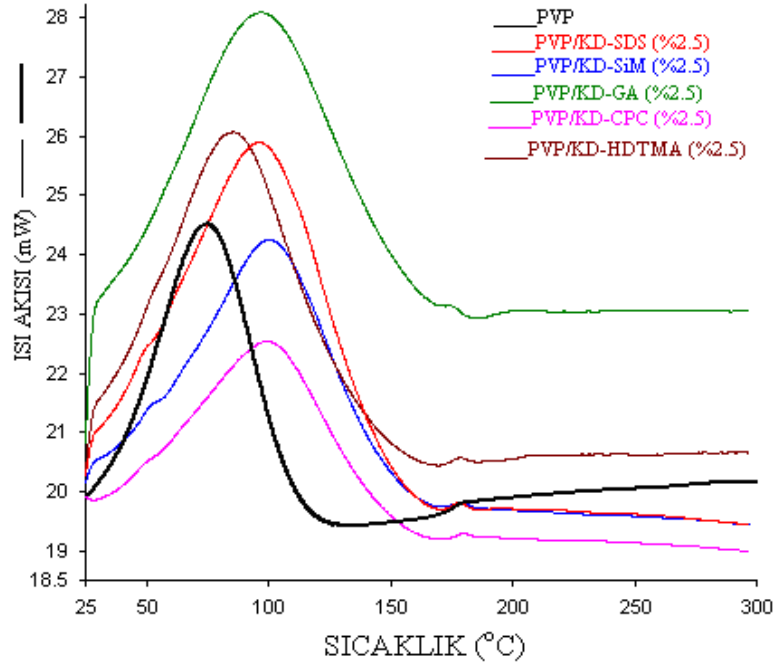
Örnekler	T <sub>g</sub> (°C)
PVP	173.0
PVP/kaolinit (%1)	174.0
PVP/kaolinit (%2.5)	174.5
PVP/kaolinit (%5)	174.6
PVP/KD (%1)	174.0
PVP/KD (%2.5)	171.8
PVP/KD (%5)	187.0
PVP/KD-SDS (%2.5)	175.0
PVP/KD-GA (%2.5)	173.9
PVP/KD-SİM (%2.5)	175.0
PVP/KD-CPC (%2.5)	195.0
PVP/KD-HDTMA (%2.5)	175.0



Şekil 3.128 PVP/kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrileri



Şekil 3.129 PVP/KD nanokompozitlerinin DSC eğrileri



**Şekil 3.130** PVP/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrileri

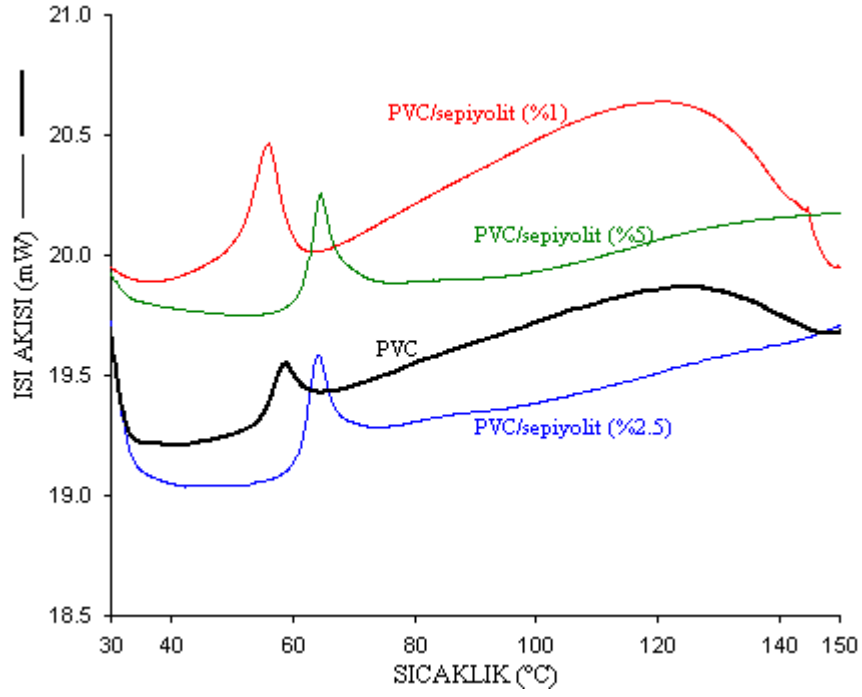
### 3.2.4.2 Sepiyolit ve Modifiye Sepiyolit/Polimer Nanokompozitleri

#### 3.2.4.2.1 PVC/Sepiyolit Nanokompozitleri

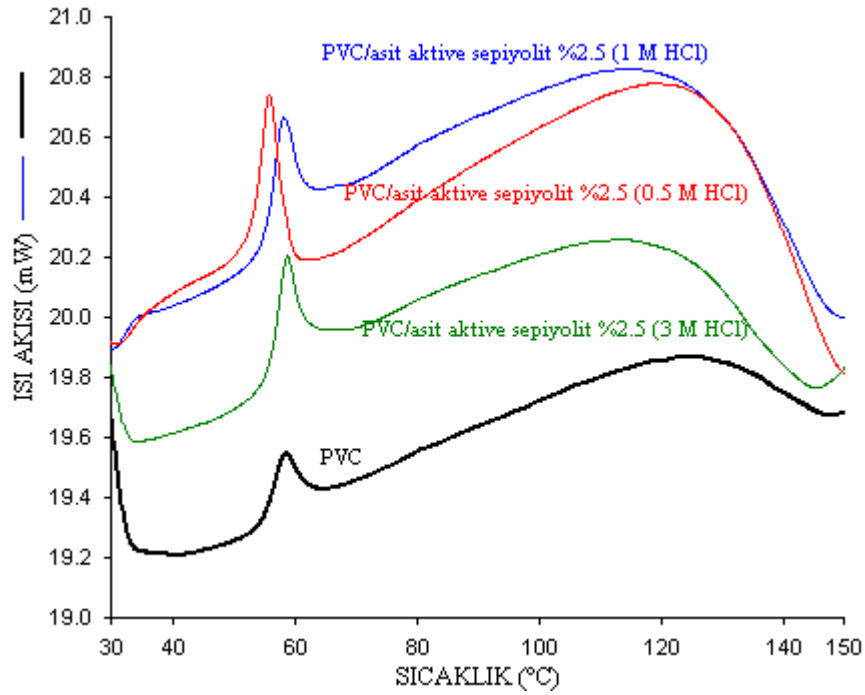
Şekil 3.131, 3.132, 3.133 ve 3.134, PVC ve sepiyolit/kalsine sepiyolit/asit aktive sepiyolit/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait DSC termogramlarını ve Çizelge 3.22 ise bu termogramlardan elde edilen verileri göstermektedir.

**Çizelge 3.22** PVC ve sepiyolit/kalsine sepiyolit/asit aktive sepiyolit/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camısı geçiş sıcaklıkları

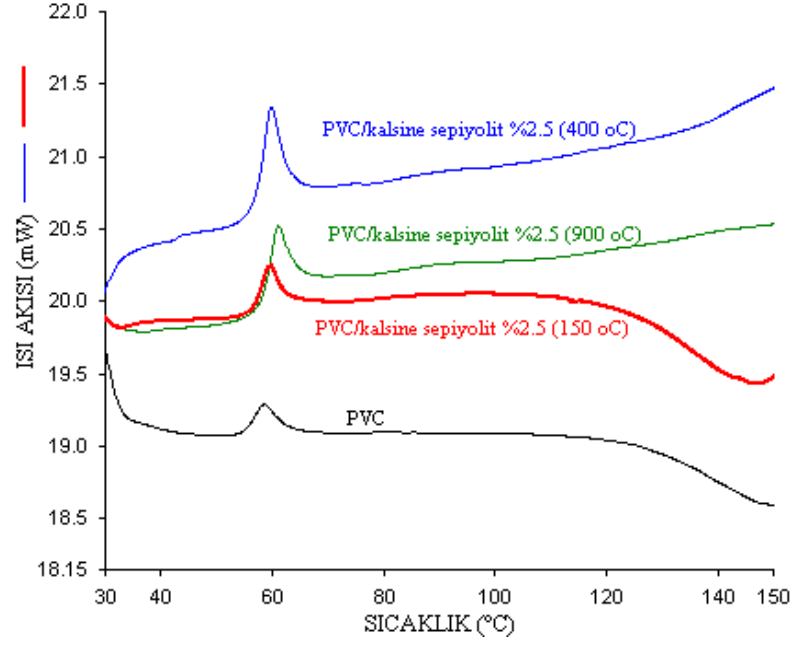
Örnekler	T <sub>g</sub> (°C)
PVC	77.0
PVC/Sepiyolit (%1)	78.4
PVC/Sepiyolit (%2.5)	78.5
PVC/Sepiyolit (%5)	82.6
PVC/0.5M asit aktive sepiyolit (%2.5)	84.2
PVC/1M asit aktive sepiyolit (%2.5)	82.3
PVC/3M asit aktive sepiyolit (%2.5)	77.8
PVC/150 °C'de kalsine sepiyolit (%2.5)	78.7
PVC/400 °C'de kalsine sepiyolit (%2.5)	78.8
PVC/900 °C'de kalsine sepiyolit (%2.5)	78.6
PVC/organomodifiye sepiyolit (%2.5)	75.0



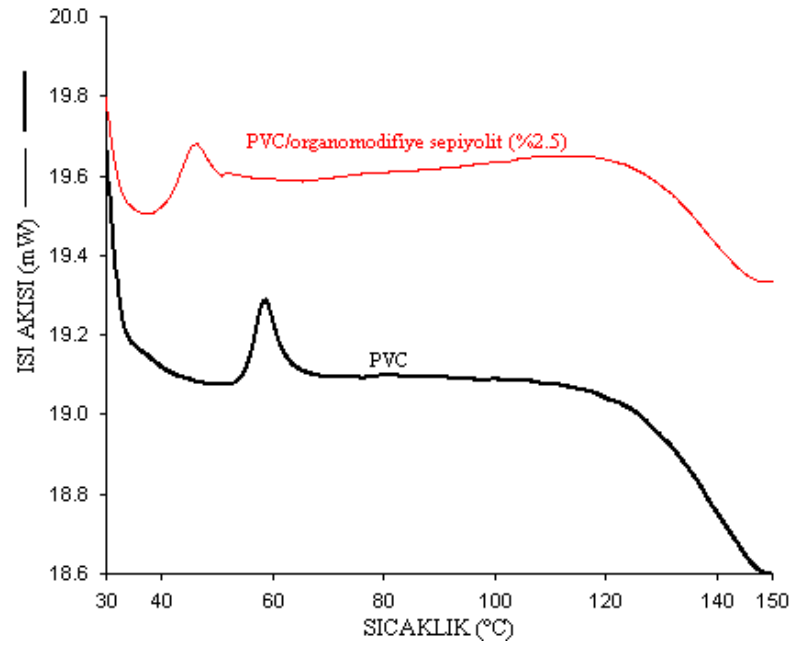
Şekil 3.131 PVC/sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri



Şekil 3.132 PVC/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri



Şekil 3.133 PVC/kalsine sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri

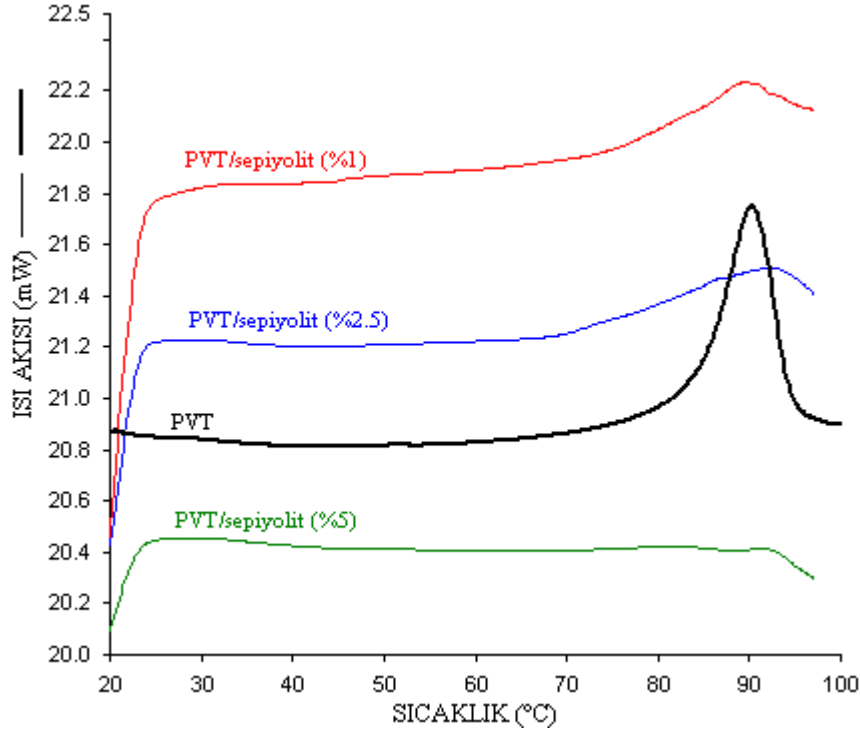


Şekil 3.134 PVC/organomodifiye sepiyolit nanokompozitinin DSC eğrisi

### 3.2.4.2.2 PVT/Sepiyolit Nanokompozitleri

Şekil 3.135, 3.136, 3.137 ve 3.138, PVT ve sepiyolit/kalsine sepiyolit/asit aktive sepiyolit/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait DSC termogramlarını göstermektedir. Bu termogramlardan elde edilen değerler Çizelge

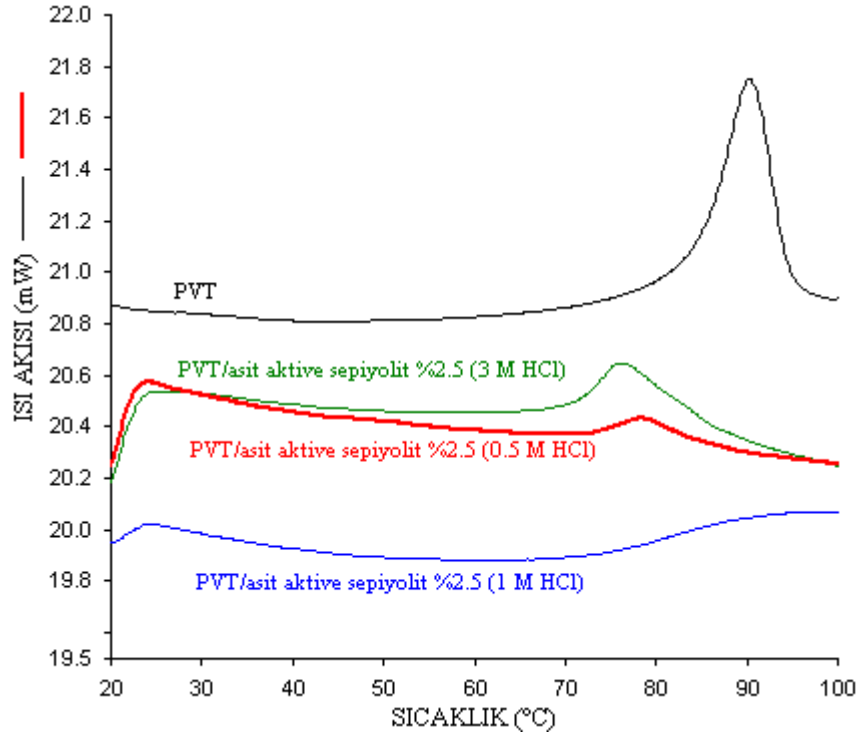
3.23'de verilmektedir. Ayrıca sepiyolit'in modifikasyonu, camsı geçiş sıcaklığını etkilemektedir.



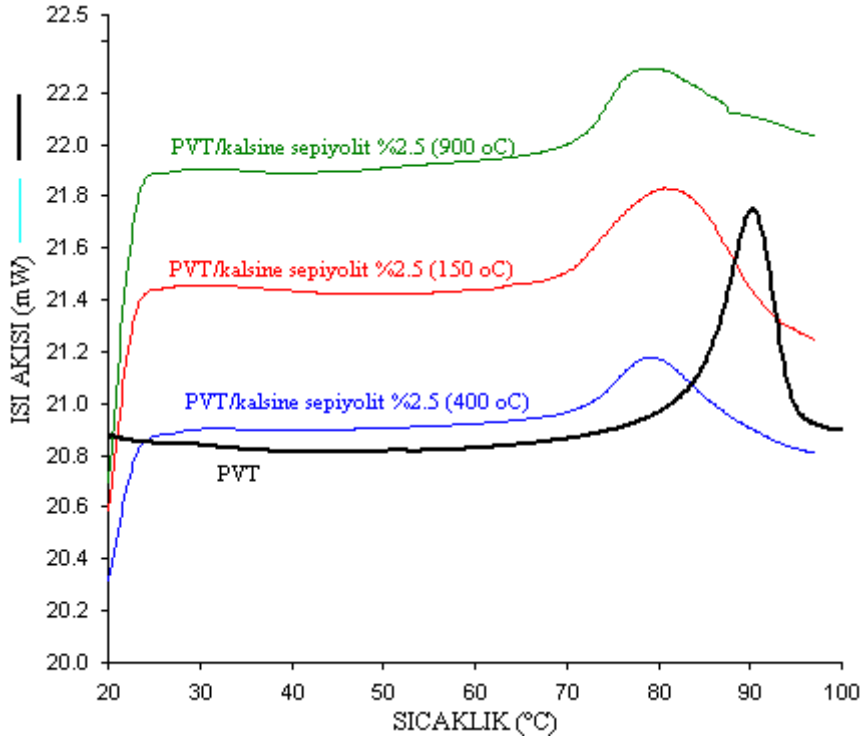
Şekil 3.135 PVT/sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri

Çizelge 3.23 PVT ve sepiyolit/kalsine sepiyolit/asit aktive sepiyolit/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları

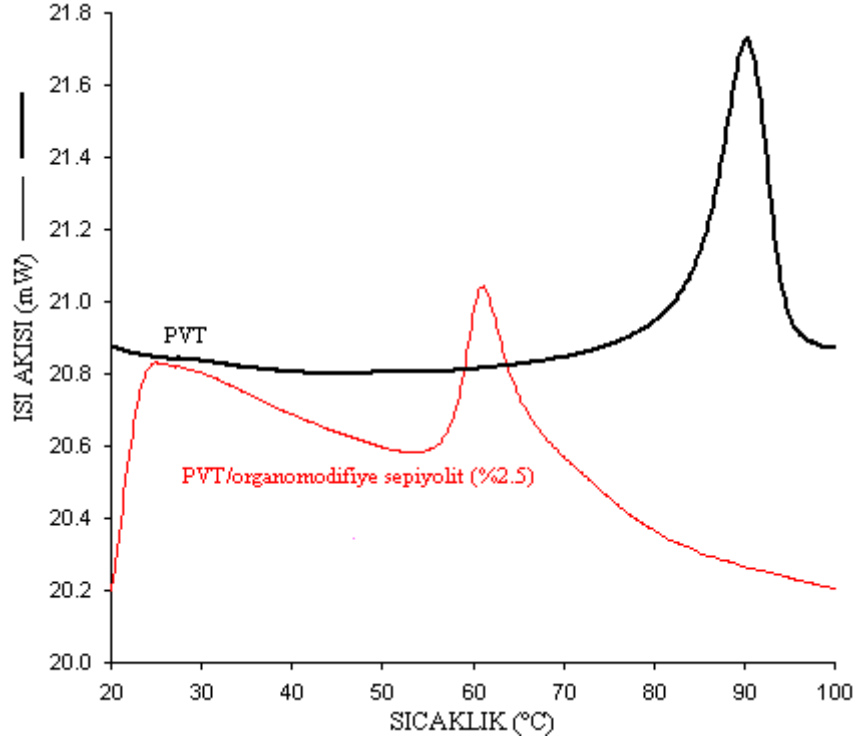
Örnekler	T <sub>g</sub> (°C)
PVT	45.5
PVT/Sepiyolit (%1)	45.8
PVT/Sepiyolit (%2.5)	48.9
PVT/Sepiyolit (%5)	58.9
PVT/0.5M asit aktive sepiyolit (%2.5)	44.6
PVT/1M asit aktive sepiyolit (%2.5)	64.0
PVT/3M asit aktive sepiyolit (%2.5)	67.4
PVT/150 °C'de kalsine sepiyolit (%2.5)	63.0
PVT/400 °C'de kalsine sepiyolit (%2.5)	52.3
PVT/900 °C'de kalsine sepiyolit (%2.5)	51.5
PVT/organomodifiye sepiyolit (%2.5)	42.5



Şekil 3.136 PVT/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri



Şekil 3.137 PVT/kalsine sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri



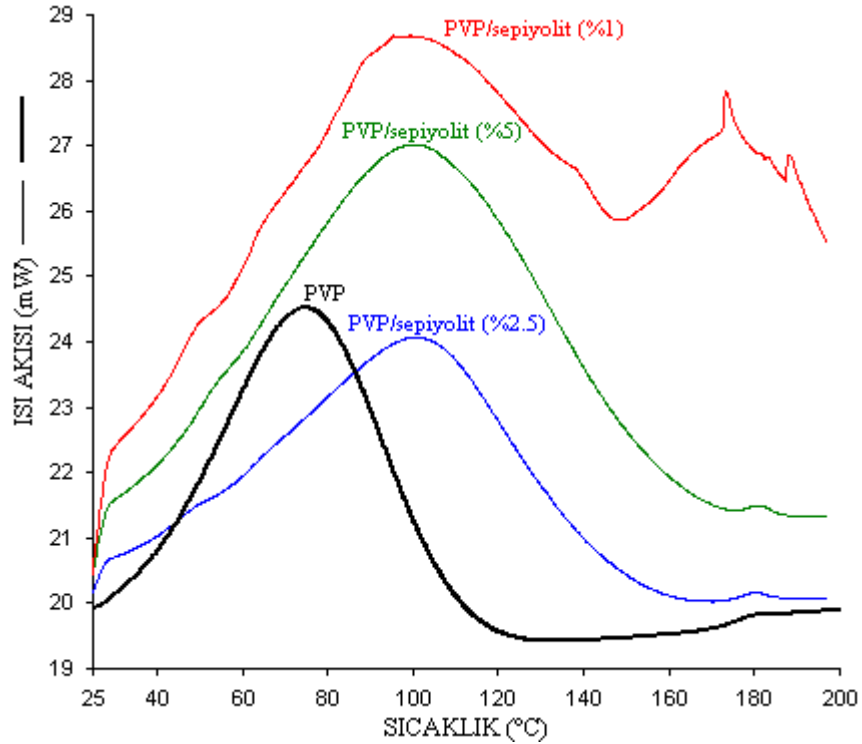
Şekil 3.138 PVT/organomodifiye sepiyolit nanokompozitinin DSC eğrisi

### 3.2.4.2.3 PVP/Sepiyolit Nanokompozitleri

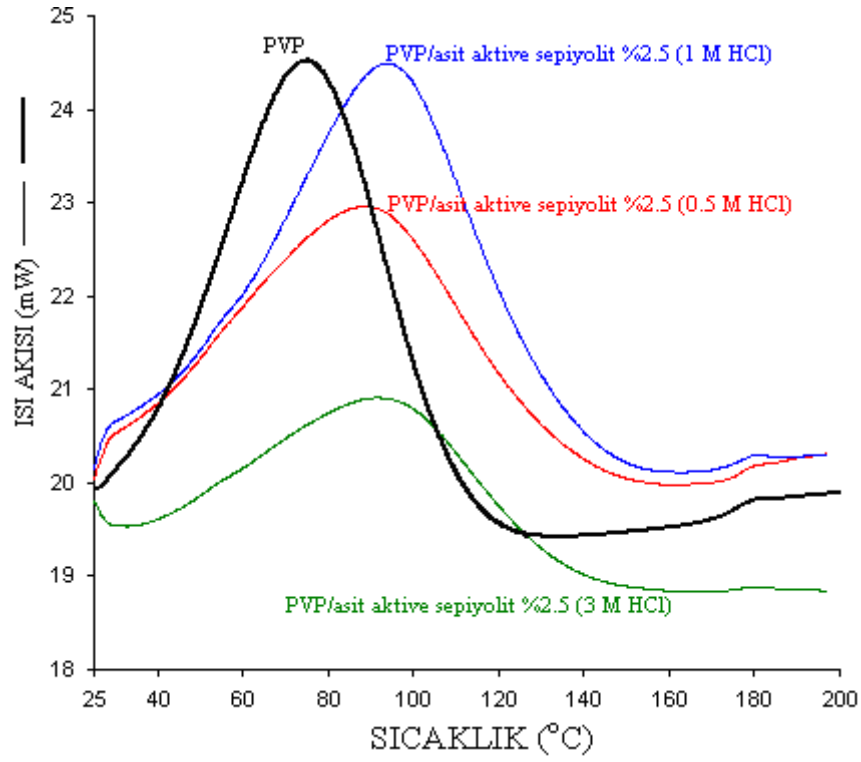
Şekil 3.139, 3.140, 3.141 ve 3.142, PVP ve sepiyolit/kalsine sepiyolit/asit aktive sepiyolit/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait DSC termogramlarını göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi PVP matriksine dolgu maddesinin artan oranlarda eklenmesiyle camsı geçiş sıcaklığında artış meydana gelmektedir. Bu değerler Çizelge 3.24'de verilmektedir. Ayrıca sepiyolit'in modifikasyonu, camsı geçiş sıcaklığını etkilemektedir.

**Çizelge 3.24** PVP ve sepiyolit/kalsine sepiyolit/asit aktive sepiyolit/organomodifiye sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camı geçiş sıcaklıkları

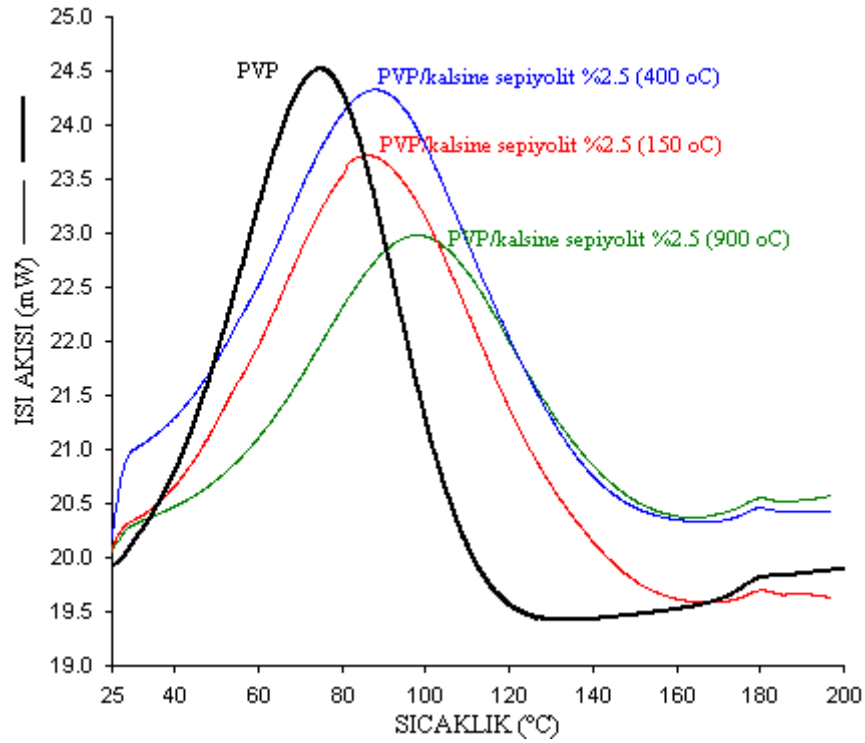
Örnekler	T <sub>g</sub> (°C)
PVP	173.0
PVP/Sepiyolit (%1)	173.0
PVP/Sepiyolit (%2.5)	176.3
PVP/Sepiyolit (%5)	178.0
PVP/0.5M asit aktive sepiyolit (%2.5)	176.4
PVP/1M asit aktive sepiyolit (%2.5)	175.4
PVP/3M asit aktive sepiyolit (%2.5)	175.1
PVP/150 °C’de kalsine sepiyolit (%2.5)	188.0
PVP/400 °C’de kalsine sepiyolit (%2.5)	175.2
PVP/900 °C’de kalsine sepiyolit (%2.5)	177.0
PVP/organomodifiye sepiyolit (%2.5)	174.6



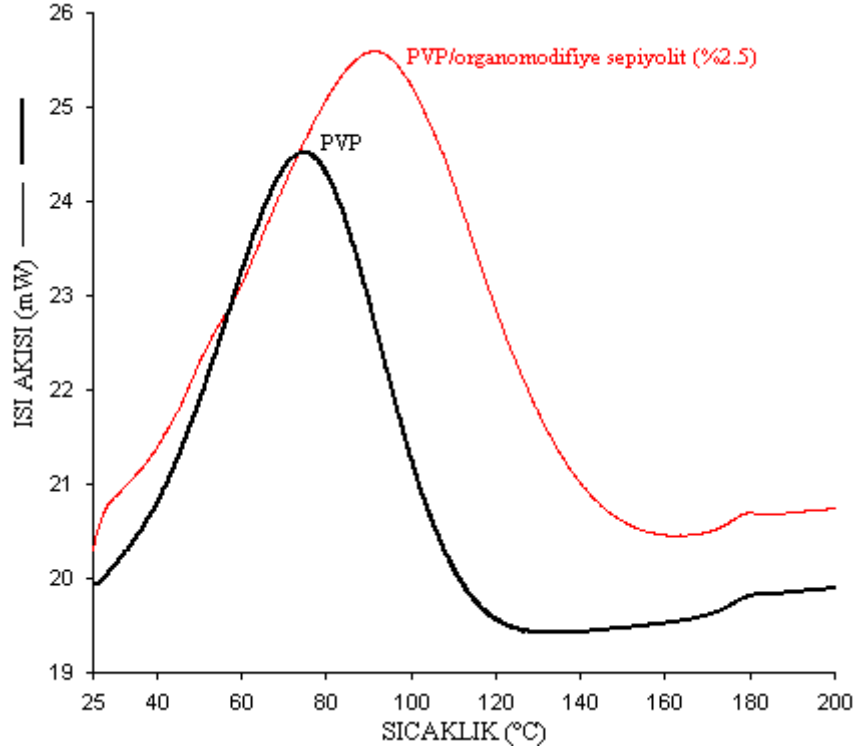
**Şekil 3.139** PVP/sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri



Şekil 3.140 PVP/asit aktive sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri



Şekil 3.141 PVP/kalsine sepiyolit nanokompozitlerinin DSC eğrileri

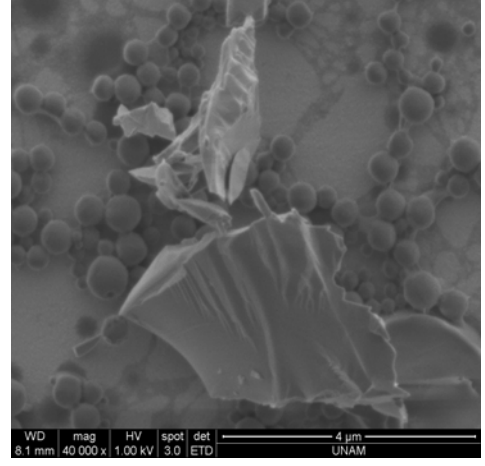
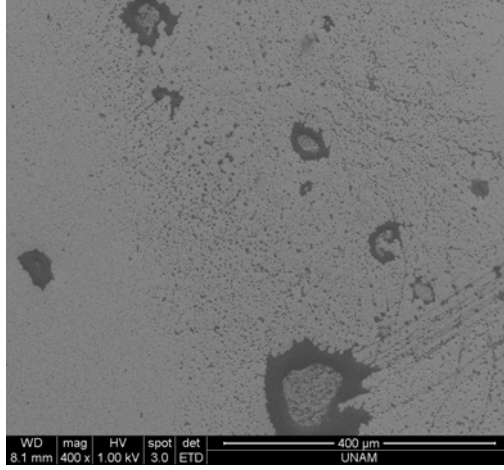


Şekil 3.142 PVP/organomodifiye sepiyolit nanokompozitinin DSC eğrisi

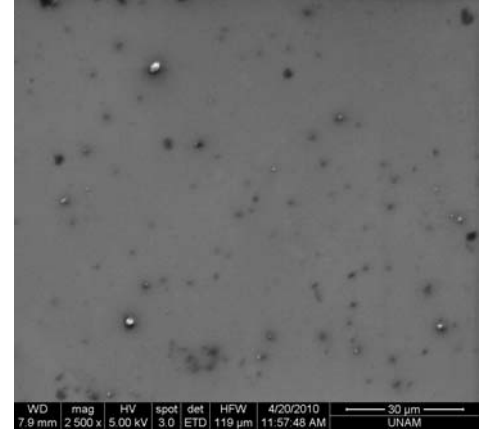
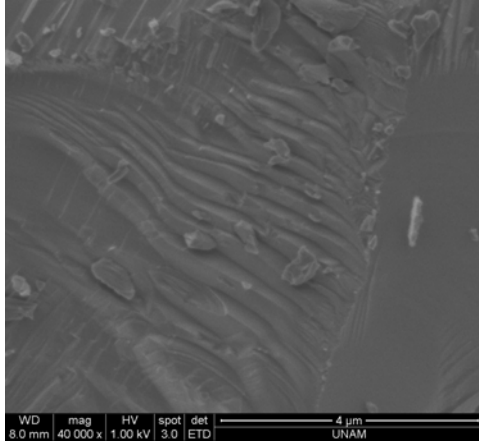
### 3.2.5 SEM Görüntüleri

#### 3.2.5.1 Kaolinit /Polimer Nanokompozitlerinin SEM Görüntüleri

PVC/kaolinit (%1) ve PVC/KD (%1) nanokompozitlerine ait SEM fotoğrafları, Şekil 3.143 ve 3.144'de verilmektedir. Şekil 3.145, 3.146 ve 3.147 ise KD-SİM arabileşimi ile hazırlanan PVC, PVT ve PVP nanokompozitlerine aittir. 2500 büyütmedeki bu fotoğraflardan görüldüğü gibi modifiye kil, matrisde homojen bir şekilde dağılmaktadır.

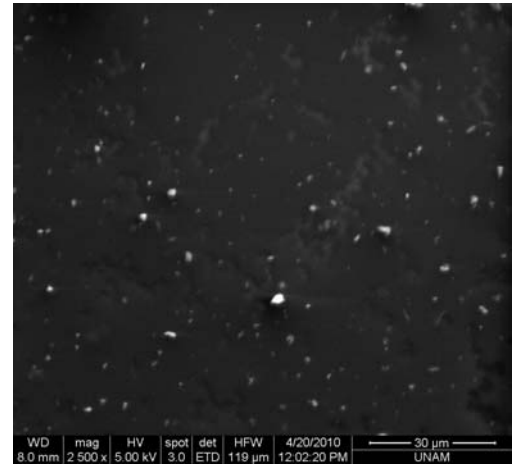
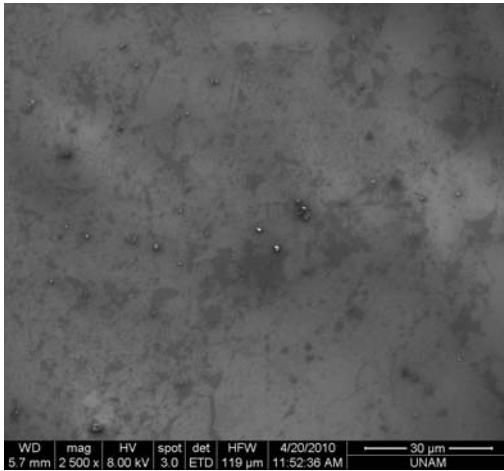


Şekil 3.143 PVC/kaolinit (%1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları



Şekil 3.144 PVC/KD (%1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları

Şekil 3.145 PVC/KD-SİM (%2.5) nanokompozitine ait SEM fotoğrafı

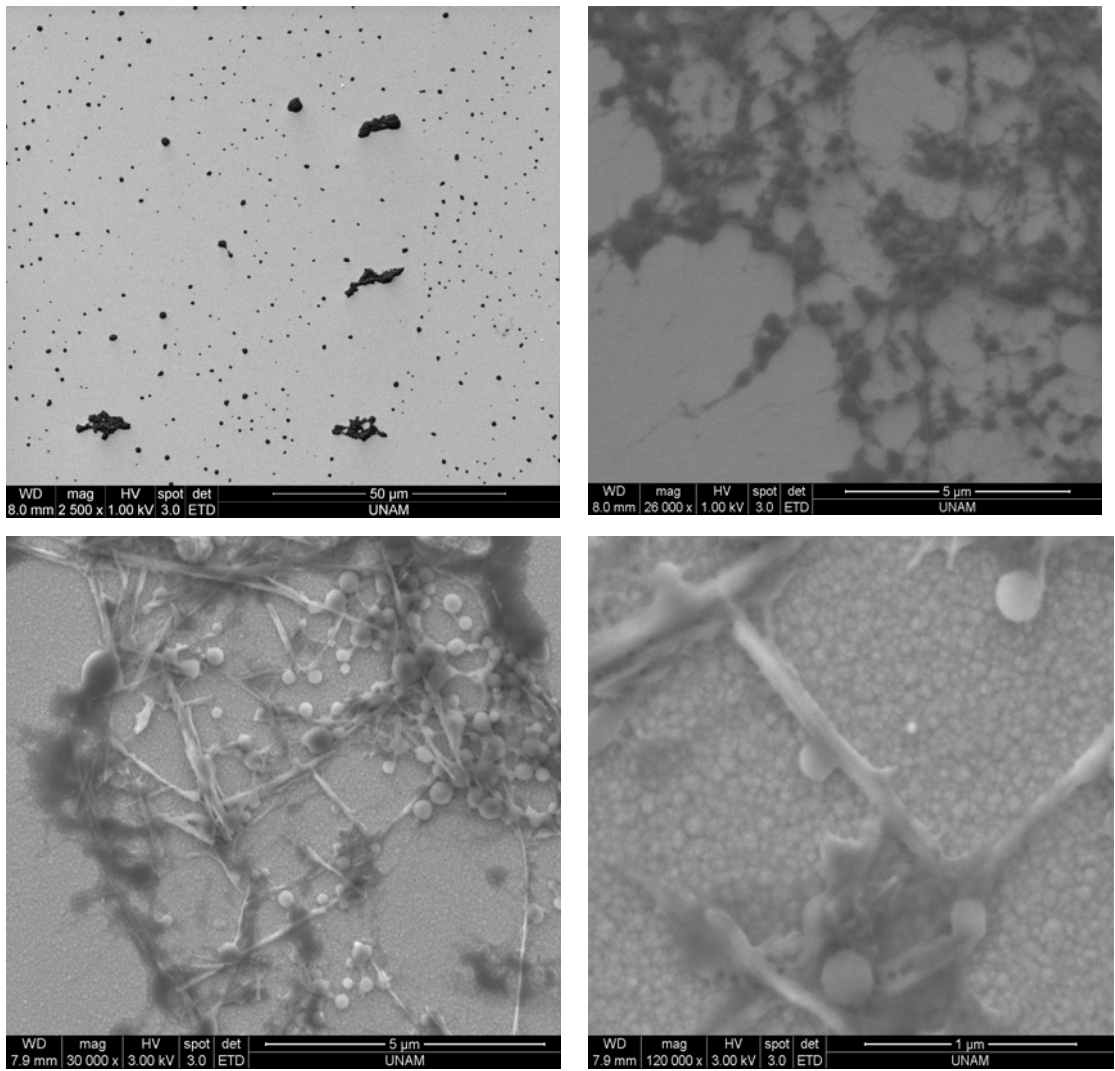


Şekil 3.146 PVT/KD-SİM (%2.5) nanokompozitine ait SEM fotoğrafı

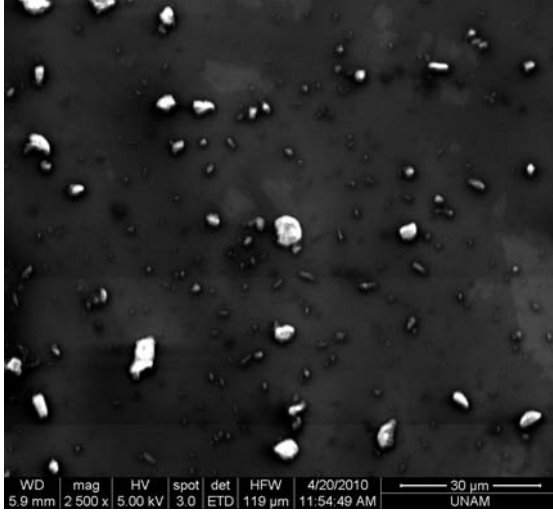
Şekil 3.147 PVP/KD-SİM (%2.5) nanokompozitine ait SEM fotoğrafı

### 3.2.5.2 Sepiyolit/Polimer Nanokompozitlerinin SEM Görüntüleri

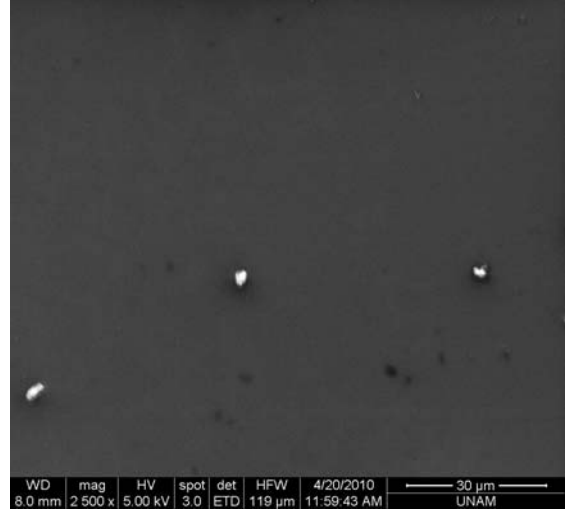
%1 oranında sepiyolit içeren nanokompozitlere ait farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları Şekil 3.148’de verilmektedir. Şekil 3.149 ve 3.150 ise 2500 büyütme oranındaki 1 M HCl aktive sepiyolit ile hazırlanan PVT ve PVP nanokompozitlerinin SEM fotoğraflarına aittir. Polimer matriks içinde homojen bir şekilde dağılan sepiyolit liflerinin nano boyutta olduğu bu fotoğraflardan görülmektedir.



Şekil 3.148 PVC/sepiyolit (%1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları



**Şekil 3.149** PVT/asit aktive sepiyolit %2.5 (1M HCl) nanokompozitine ait SEM fotoğrafı



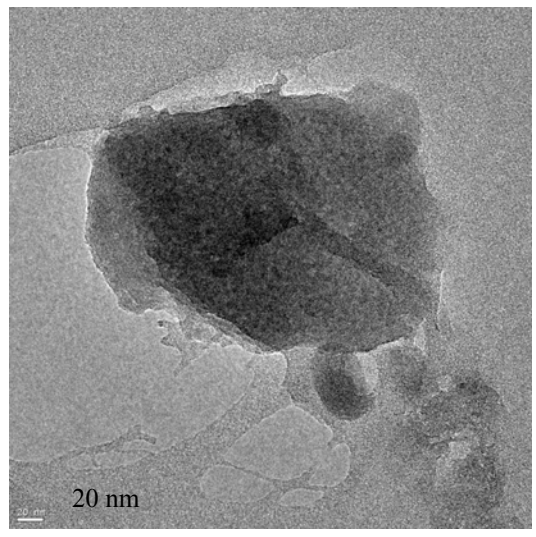
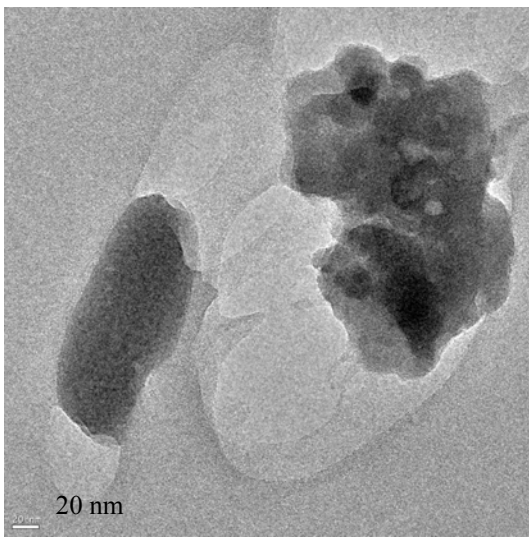
**Şekil 3.150** PVP/asit aktive sepiyolit %2.5 (1M HCl) nanokompozitine ait SEM fotoğrafı

### 3.2.6 TEM Görüntüleri

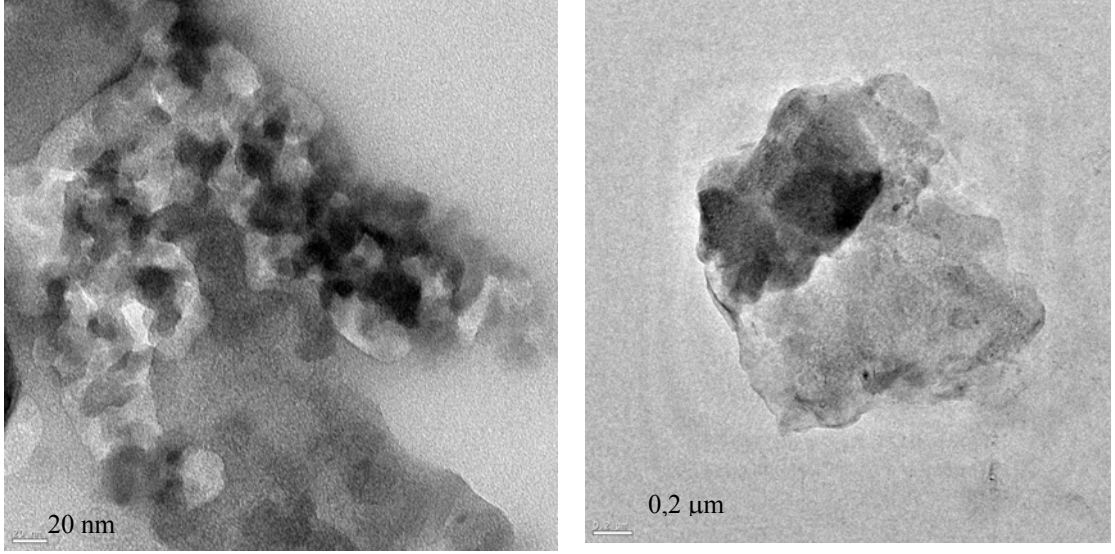
#### 3.2.6.1 Kaolinit /Polimer Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri

##### 3.2.6.1.1 PVC/Kaolinit Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri

TEM fotoğrafları, polimer matrisi içinde dolgu maddelerinin dispersiyonu hakkında kesin sonuçlar verir. PVC/kaolinit (%1) ve PVC/KD (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları, Şekil 3.151 ve 3.152’de verilmektedir.



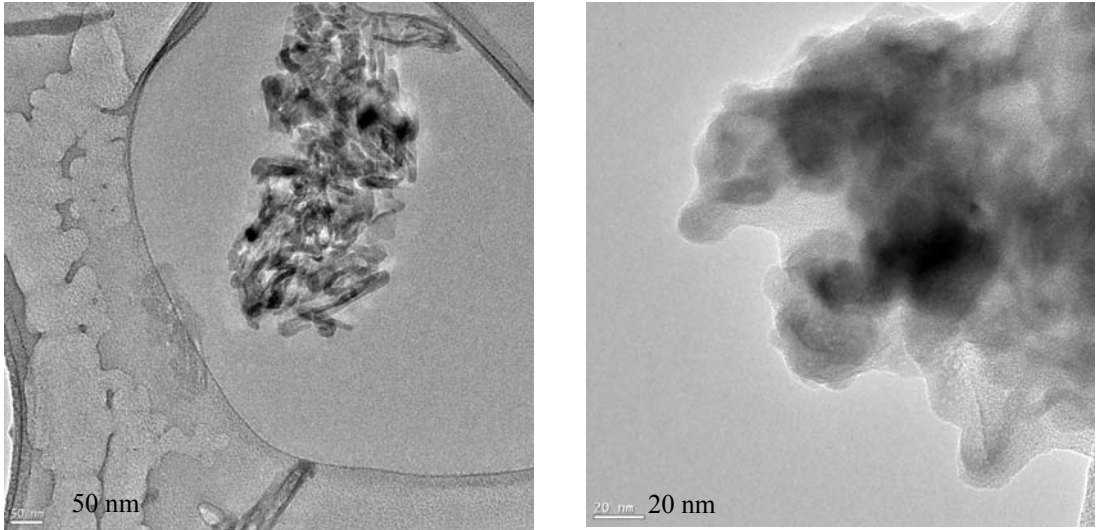
**Şekil 3.151** PVC/kaolinit (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları



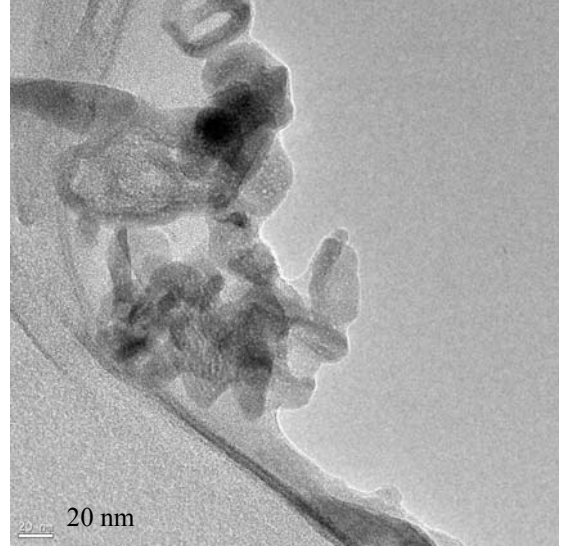
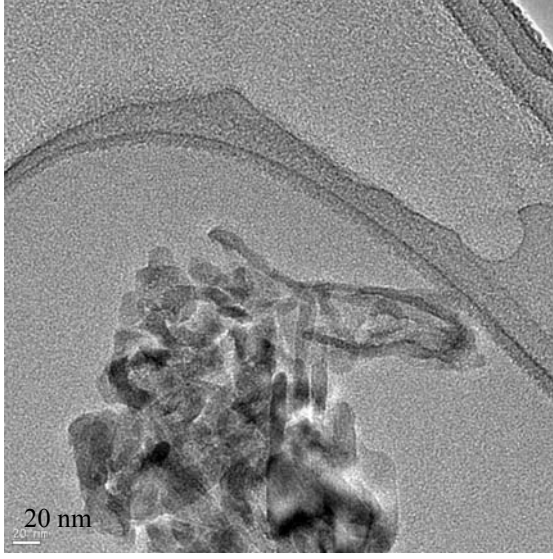
**Şekil 3.152** PVC/KD (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları

### 3.2.6.1.2 PVT/Kaolinit Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri

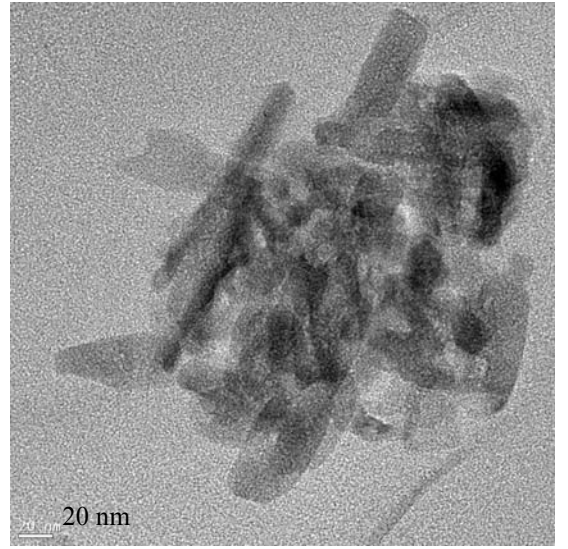
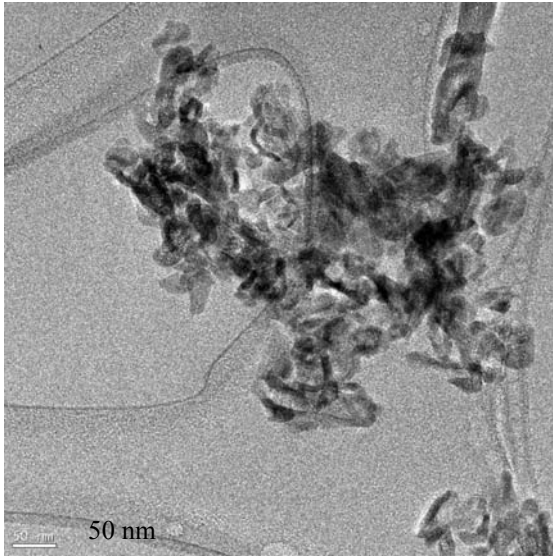
PVT/kaolinit (%1) ve PVT/KD (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları, Şekil 3.153 ve 3.154’de verilmektedir.



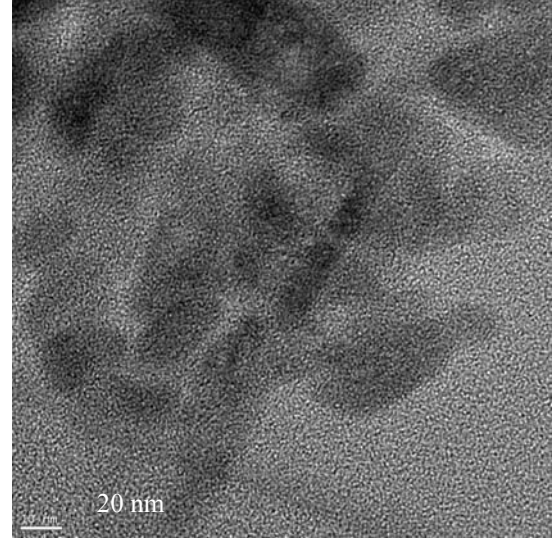
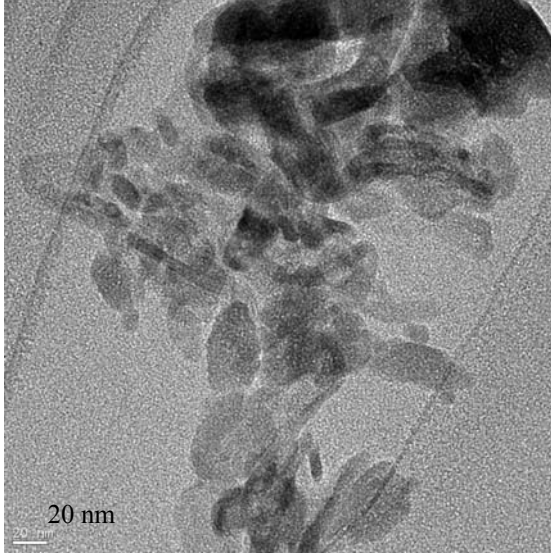
**Şekil 3.153** PVT/kaolinit (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları



Şekil 3.153'nin devamı



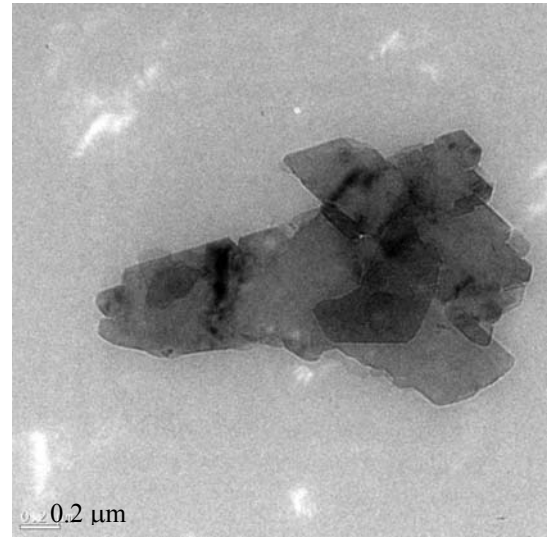
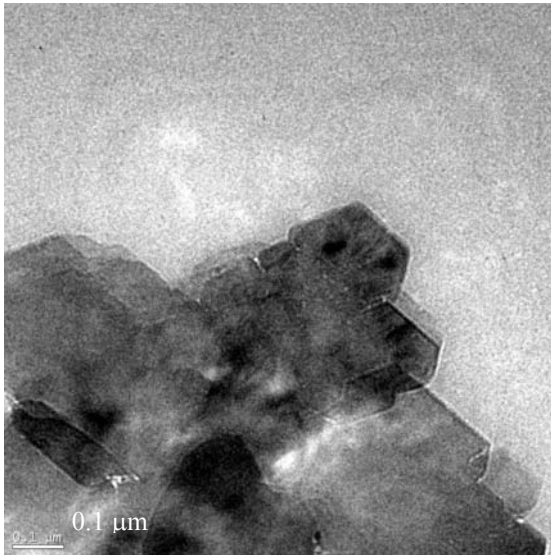
Şekil 3.154 PVT/KD (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları



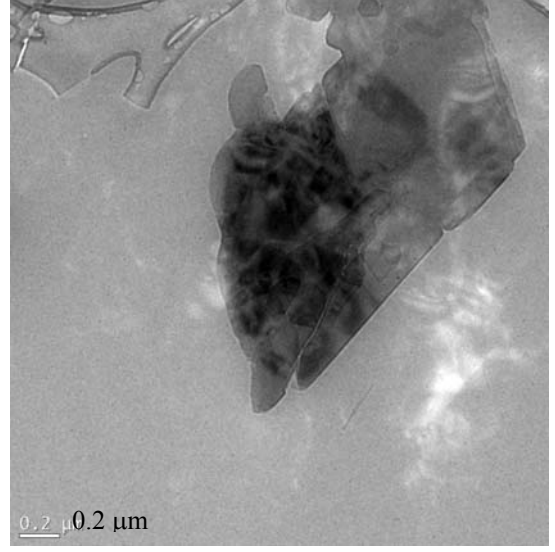
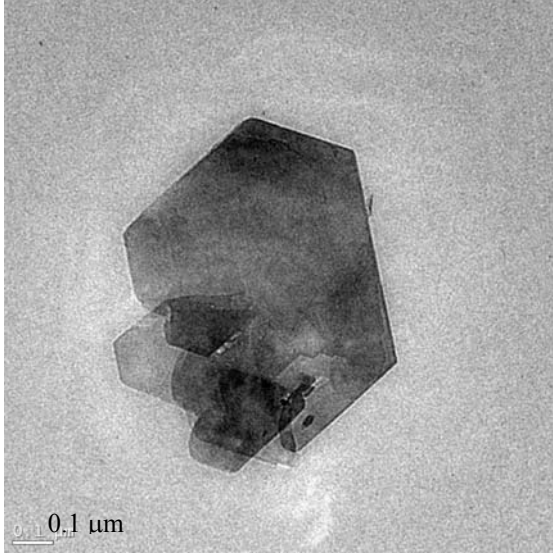
Şekil 3.154'ün devamı

### 3.2.6.1.3 PVP/Kaolinit Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri

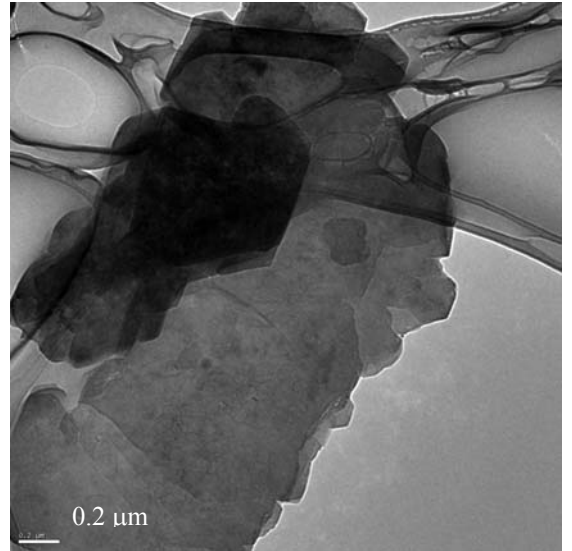
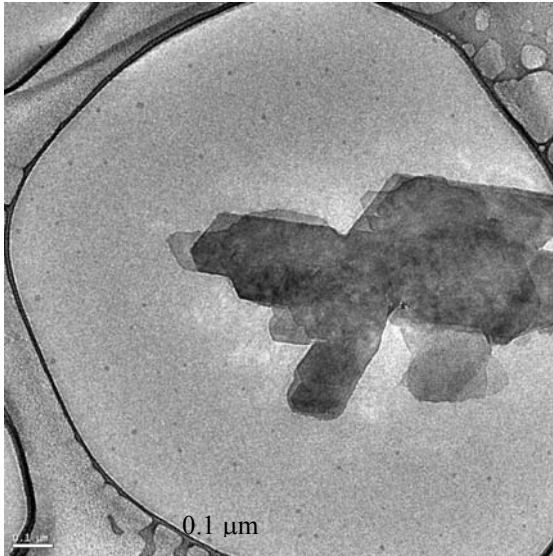
PVP/kaolinit (%1) ve PVP/KD (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları, Şekil 3.155 ve 3.156'da verilmektedir.



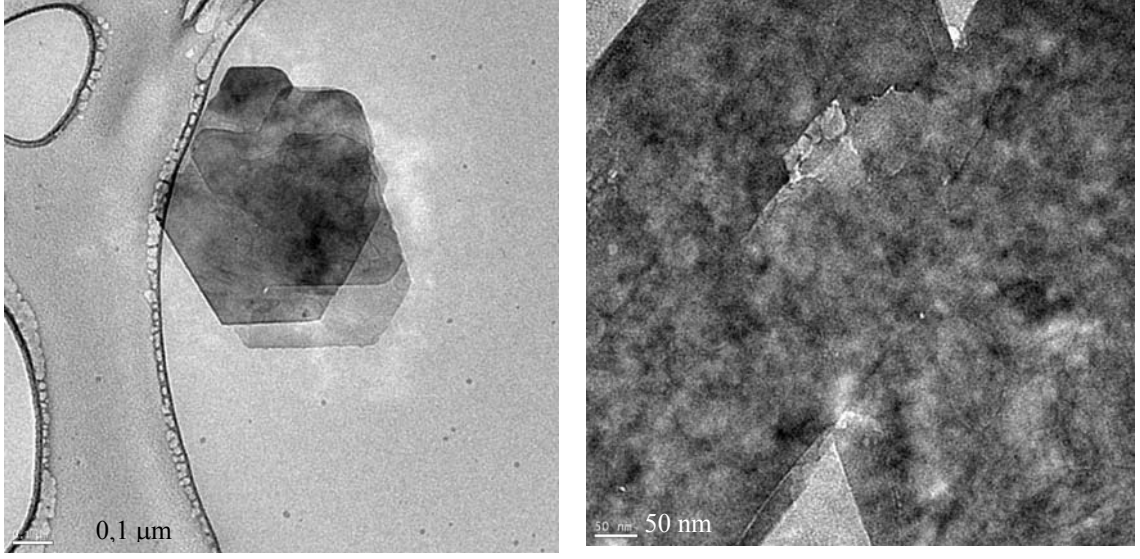
Şekil 3.155 PVP/kaolinit (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları



Şekil 3.155'in devamı



Şekil 3.156 PVP/KD (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları

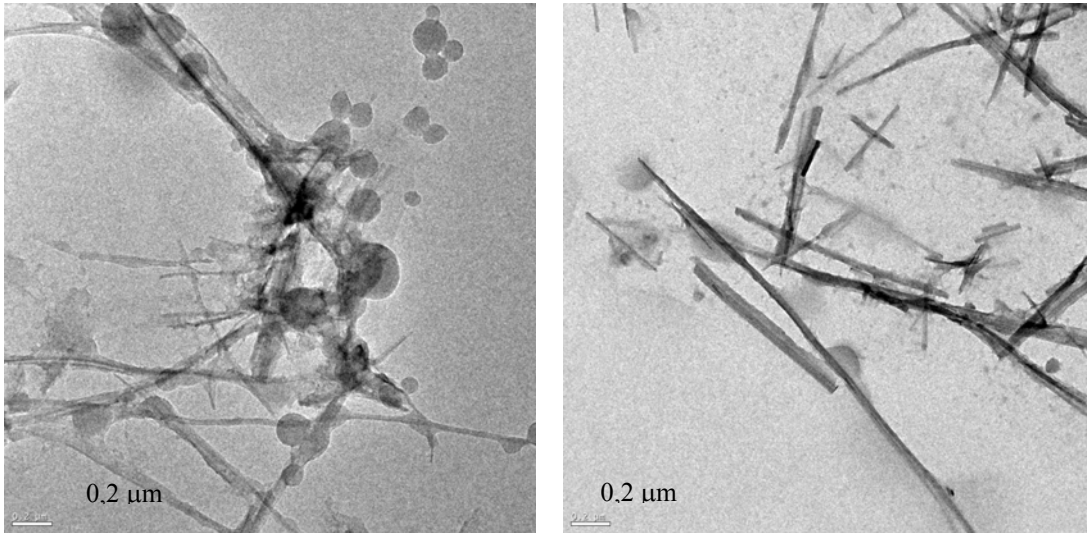


Şekil 3.156'nın devamı

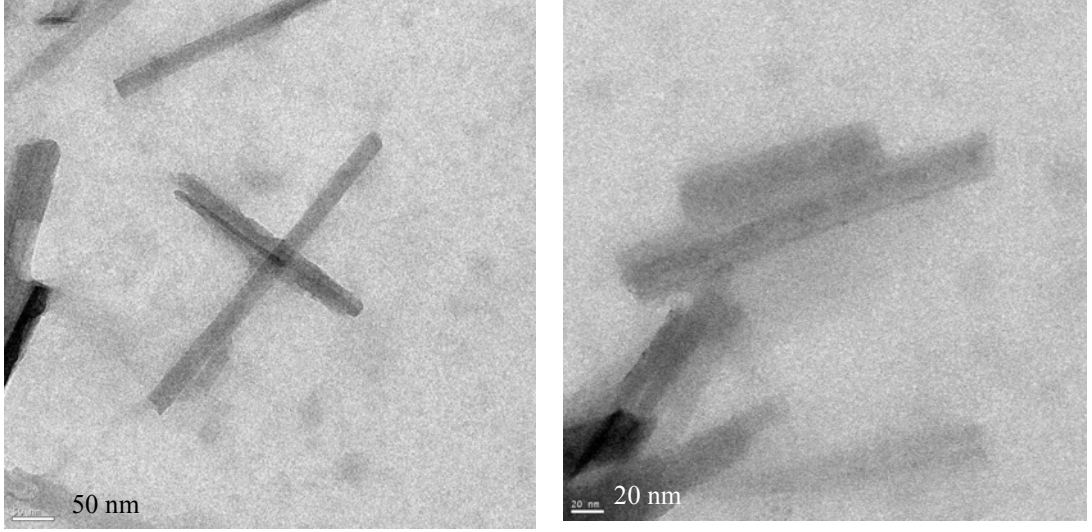
### 3.2.6.2 Sepiyolit/Polimer Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri

#### 3.2.6.2.1 PVC/Sepiyolit Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri

%1 oranında sepiyolit içeren PVC nanokompozitlere ait farklı büyütmelerdeki TEM fotoğrafları, Şekil 3.157'de verilmektedir. Sepiyolit lifli morfolojiye sahip olduğu ve PVC matrisi içinde homojen bir şekilde nano boyutta dağıldığı bu fotoğraflardan da görülmektedir.



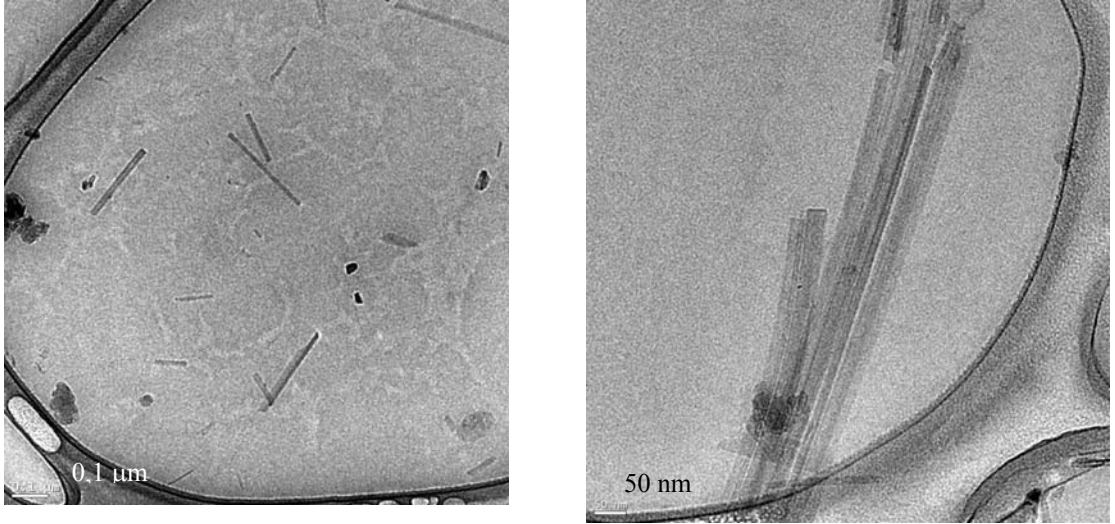
Şekil 3.157 PVC/sepiyolit (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları



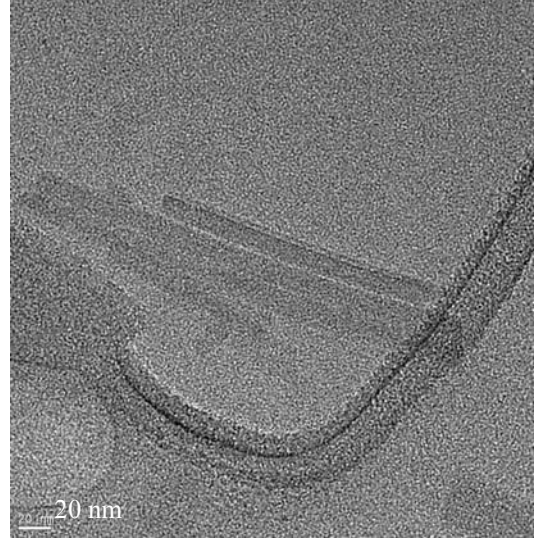
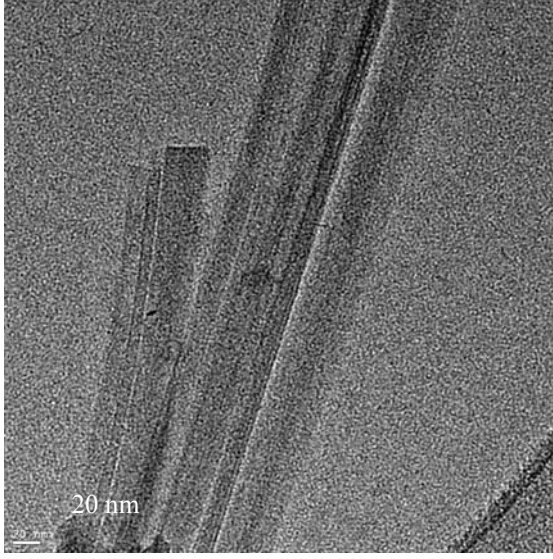
Şekil 3.157'nin devamı

### 3.2.6.2.2 PVT/Sepiyolit Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri

%1 oranında sepiyolit içeren PVT nanokompozitlere ait farklı büyütmelelerdeki TEM fotoğrafları, Şekil 3.158'de verilmektedir.



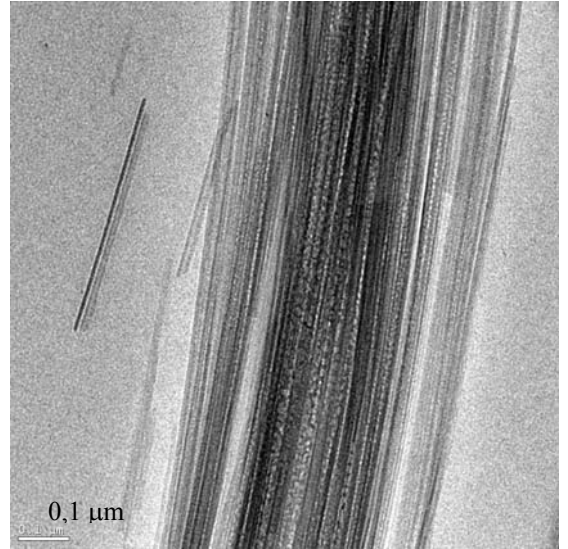
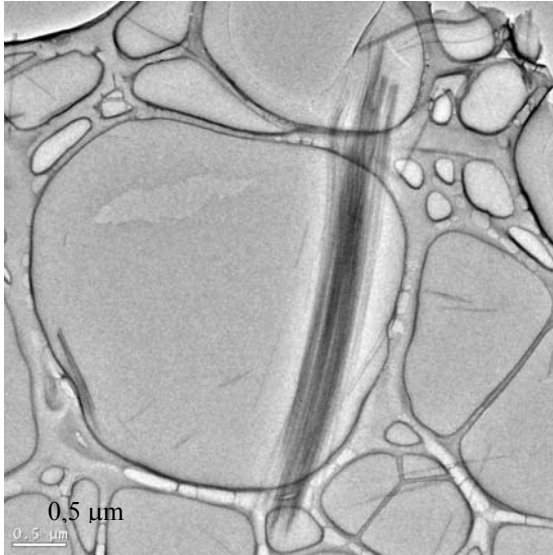
Şekil 3.158 PVT/sepiyolit (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları



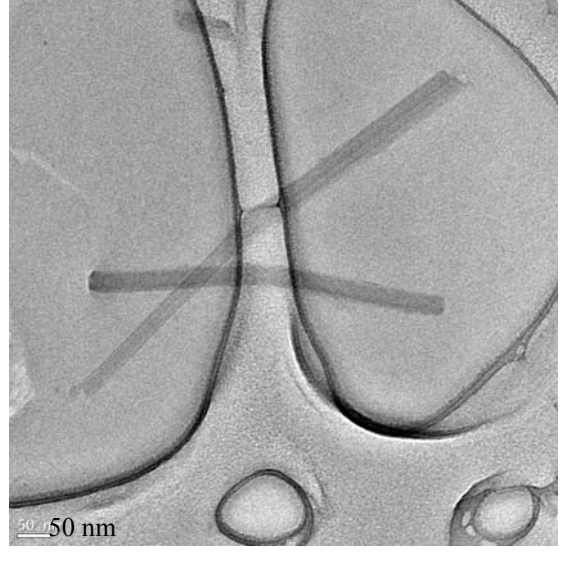
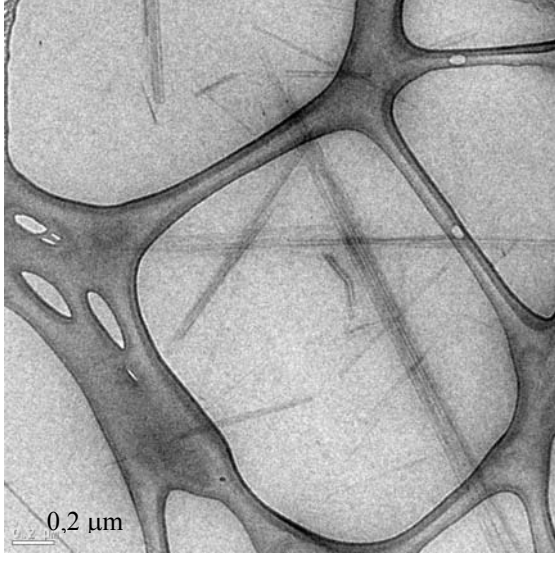
Şekil 3.158'in devamı

### 3.2.6.2.3 PVP/Sepiyolit Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri

%1 oranında sepiyolit içeren PVP nanokompozitlerine ait farklı büyütmelerdeki TEM fotoğrafları, Şekil 3.159'da verilmektedir.



Şekil 3.159 PVP/sepiyolit (%1) nanokompozitine ait TEM fotoğrafları



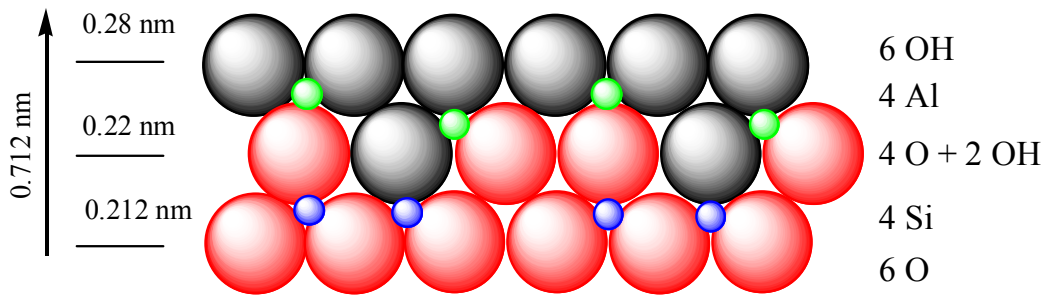
**Şekil 3.159**'un devamı

## 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 4.1 Killerin Modifikasyonu

#### 4.1.1 Kaolinitin Modifikasyonu

Killerin tabakalar arasında bulunan Al-OH ve Si-O grupları arasındaki Van der Waals bağları, killerin interkalasyon işlemini zorlaştırmaktadır. Bu zorluğu gidermek için kilin tabakaları arasında bulunan boşluklara interkalasyon bileşiklerini yerleştirilir. Böylece tabakalar arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri minimize edilir, dielektrik sabiti ve polarite artırılır. Çizelge 2.2’de açık yapıları verilen DMSO, SDS, SİM, GA, CPC ve HDTMAK gibi modifiyerlerle modifiye edilen kaolinitin kristal yapısı, Şekil 4.1’de verilmektedir. Kaolinitin tabakaları arasına girecek olan misafir moleküllerin türünü, kaolinitin oktahedral ve tetrahedral tabakalarının hidrojen grupları arasındaki hidrojen bağları belirler. Bu yüzden literatürde kaolinit kilini aralamak için sınırlı sayıda polar moleküller kullanılmaktadır. Bu moleküllerden birisi polar bir bileşik olan DMSO’dur[65]. Bu nedenle DMSO ile aralanmış kaolinit (KD) üzerinden modifikasyon ve interkalasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1 Kaolinitin kristal yapısı [59].

Kaolinitin yapısında iç-yüzey hidroksil, iç hidroksil ve adsorbe su hidroksili olmak üzere üç tür hidroksil grubu bulunmaktadır. Şekil 3.8, kaolinitin hidroksil gerilme bölgesine ait FTIR-ATR spektrumunu ve Çizelge 3.9 ise kaolinitin karakteristik piklerinin yerini göstermektedir. Şekil 3.8’deki 3687 ve 3620  $\text{cm}^{-1}$ ’deki

pikler, sırasıyla iç yüzey hidroksil ve iç hidroksil gruplarına atfedilmektedir. 3651  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise adsorbe suya aittir. İşgal edilmemiş oktahedral çukurun yönünü gösteren 3619  $\text{cm}^{-1}$ 'deki hidroksil grubunun hemen hemen (001) tabakalarının yönüne paralel yönlendiği ve modifikasyon reaksiyonlarından etkilenmediği ifade edilmektedir. Aksine iç-yüzey hidroksil gerilme bandları, modifikasyon reaksiyonlarından oldukça fazla etkilenmektedir. Kaolinitin diğer karakteristik bandları ise 1114, 1024 ve 910  $\text{cm}^{-1}$ 'deki Si-O ve 787, 749 ve 668  $\text{cm}^{-1}$ 'deki O-Al-OH gerilme titreşim bandlarıdır. Tabakalar arasındaki hidrojen bağlarından dolayı N-metilformamit ve DMSO gibi sadece sınırlı sayıda polar moleküllerle tabakalar doğrudan interkale edilebilmektedir. Böylece polar moleküllerle aralanmış kaolinit, yeni misafir moleküllerle yer değiştirme reaksiyonlarına tabii tutularak interkalasyon reaksiyonları gerçekleştirilebilir. Kaolinitin DMSO ile interkalasyonundan sonra 3536 ve 3503  $\text{cm}^{-1}$ 'de yeni piklerin ortaya çıktığı, 3620  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin etkilenmediği ve 3687 ve 3651  $\text{cm}^{-1}$ 'deki piklerin etkilendiği, Şekil 3.9'dan görülmektedir. 3687 ve 3651  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler, sırasıyla 3695 ve 3661  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymaktadır. 3661  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band, DMSO'nun  $-\text{S}=\text{O}$  grubuna hidrojen bağıyla bağlanmış iç-yüzey hidroksil grubunun hidroksil gerilme titreşimini göstermektedir. Kaolinitin DMSO ile interkalasyonu, alüminyum atomları ve hidroksil grupları tarafından oluşturulan ve eğilme bağ titreşimlerine atfedilen parmak izi bölgesindeki 957 ve 902  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandlarının şiddetlerini azaltmaktadır. Patakalvi ve arkadaşları, kaolinitin DMSO ile interkalasyonu sonucunda 001 düzlemleri arasındaki uzaklığın 0.72 nm'den 1.12 nm'ye arttığını bulmuşlardır[66]. Bu çalışmada ise DMSO ile kaolinitin interkalasyonu sonucunda tabakalar arası uzaklık 0.712 nm'den 1.113 nm'ye artmıştır. Kaolinitin DMSO ile interkalasyonuna ait XRD deseni ve aralanmaya ait şeması, Şekil 3.2'de verilmektedir.

Şekil 3.1-3.7'de verilen XRD desenleri ve Şekil 3.8-3.14'deki FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde DMSO ile aralanmış kaolinitin yeni modifiyer maddelerle yer değiştirme reaksiyonu sonucunda tabakalar arasından DMSO molekülünün çıkararak yerine modifiyer maddelerin girdiği ve kaolinitle modifiyer maddeler arasında hidrojen bağlarının oluştuğu görülmektedir.

Şekil 3.10, KD-SDS'ye ait FTIR spektrumunu göstermektedir. SDS molekülü uzun zincirli bir yapıya sahiptir ve uzun zincirli  $-CH_2$  grupları FTIR spektrumlarında  $2950-2850\text{ cm}^{-1}$  civarında pikler vermektedir. KD-SDS'nin FTIR spektrumunda  $2918$  ve  $2851\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler bu uzun zincirlere ait piklerdir. Yine  $3620\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, iç hidroksil grubuna ve  $3697\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik de iç yüzey hidroksil grubuna ait pikleri göstermektedir. Ayrıca  $3547$  ve  $3667\text{ cm}^{-1}$  civarında yeni pikler ortaya çıkmıştır. Bu pikler kaolinit ve KD'de bulunmadığından dolayı KD ve SDS arasında yeni etkileşmelerin meydana geldiğini göstermektedir.

Şekil 3.11, KD-SİM'e ait FTIR-ATR spektrumunu göstermektedir. Şekil 3.11'de verilen KD-SİM'ait FTIR-ATR spektrumu, Şekil 3.9'da verilen kaolinit ve KD spektrumları ile karşılaştırıldığında önemli farklılıkların meydana geldiği görülmektedir. KD-SİM spektrumunda iç hidroksil gruplarından kaynaklanan  $3620\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik değişmezken  $3468$  ve  $3390\text{ cm}^{-1}$ 'de hidrojen bağlarına ait yeni pikler tespit edilmiştir. Ayrıca  $1671$ ,  $1595$ ,  $1461$  ve  $1409\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler de süksinimitten kaynaklanmaktadır. Halkalı imit ile kaolinitin modifikasyonu sonucu tabakalar arasına süksinimitin girdiği ve tabakalar arasının genişlediği söylenebilir. Elbokl ve arkadaşlarının halkalı imitlerle kaolinitin interkalasyonunu inceledikleri çalışmalarında kaolinit öncelikle DMSO ile modifiye ettikten sonra süksinimit ve glutarimit ile yer değiştirme reaksiyonuna tabii tutmuşlardır. Çalışmalarının sonucunda tabakalar arasına yerleşen DMSO'nun süksinimit ve glutarimit ile yer değiştirdiğini ve kaolinitin  $7.2\text{ Å}$  olan 001 düzlemleri arasındaki uzaklığın DMSO ile  $11.2$ , süksinimit ile  $12$  ve glutarimit ile  $12.3\text{ Å}$ 'a arttığını belirlemişlerdir[52]. Bu çalışmada ise KD'nin süksinimit ile yer değiştirme reaksiyonu sonucunda tabakalar arası uzaklık  $10.88\text{ Å}$ 'a yükselmiştir.

Şekil 3.9'daki kaolinit ve KD'ye ait spektrumlar ile Şekil 3.12'deki KD-GA'ya ait FTIR-ATR spektrumları kıyaslandığında  $3620\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin değişmeden kaldığı ve  $1653\text{ cm}^{-1}$ 'de ise glutamik asitten kaynaklanan yeni bir pikin ortaya çıktığı görülmektedir. Yine tabakalar arası hidroksil gruplarına bağlanmış misafir moleküllerin hidrojeninden dolayı düşük enerji bandları da gözlenmemektedir. Chen ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada poli(bütül akrilat) (PBA)/kaolinit nanokompozitlerini sentezlemişlerdir[53]. Bu çalışmada kaolinit ilk

önce DMSO ve daha sonra yer değiştirme reaksiyonu sonucunda bir amino asit olan glutamik asiti ile interkale etmişlerdir. Amino asitler hem amin hemde karboksil grubu içeren moleküllerdir. Kaoliniti DMSO ile modifiye ettikten sonra kaolinitin karakteristik pikleri olan 7.162, 4.350 ve 3.579 Å'daki ve muskovite ait difraksiyon piklerinin tamamen kaybolduğunu ve 11.232 ve 3.994 Å'da yeni piklerin ortaya çıktığını gözlemlemişlerdirler. Bu sonuçlardan DMSO'nun kil tabakaları arasına girerek kil-DMSO maddesini oluşturduğunu göstermişlerdirler. Yine yer değiştirme reaksiyonu sonucunda 25.545, 23.198 ve 20.790 Å'da bir grup yeni piklerin çıktığını ve 11.232 Å'daki kil-DMSO'ya ait pikin tabakalar arasındaki DMSO'nun GA ile yer değiştirmesi sonucunda yok olduğunu da bulmuşlardır[53].

Şekil 3.13, KD-CPC'ye ait FTIR-ATR spektrumunu göstermektedir. Spektrum incelendiğinde 3620 ve 1111  $\text{cm}^{-1}$ 'de kaolinite ait karakteristik piklerin ve 2847 ve 2923  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise CPC'ye ait metilen gruplarının asimetric/simetric eğilme ve gerilme titreşimlerinden kaynaklanan piklerin gözlendiği söylenebilir. Bu durum CPC'nin silikat tabakaları arasına girerek aralanmış tabaka yapılı bir kilin oluşturduğunu göstermektedir[54].

Şekil 3.14, KD-HDTMA'ya ait FTIR-ATR spektumunu göstermektedir. Spektrumdaki 2921  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bandı hegzadesil alifatik zincirinin alifatik hidrokarbonlarının asimetric gerilmesini ve 2851  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band ise simetric gerilmesini göstermektedir. Lakshmi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda HDTMA'nın metilen gruplarının makaslama ve eğilme bandlarına ait pikleri, 1472 ve 788  $\text{cm}^{-1}$ 'de kaydedilmiştir. Bu çalışmada da ise bu pikler HDTMA'nın kaolinit ile etkileşmesinden dolayı 1468 ve 794  $\text{cm}^{-1}$  civarında çıkmaktadır[67].

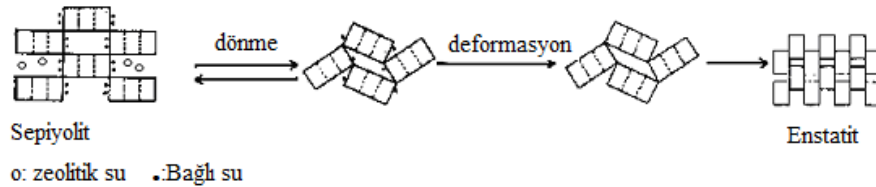
#### 4.1.2 Sepiyolitin Modifikasyonu

Sepiyolitin 150, 400 ve 900  $^{\circ}\text{C}$ 'lerde termal aktivasyonunun; farklı konsantrasyonlardaki HCl ile asit aktivasyonunun gerçekleştirildiği; ve [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan ile organomodifiye edildiği, Şekil 3.19-3.26'daki XRD desenleriyle ve Şekil 3.27-3.34'deki FTIR-ATR spektrumlarıyla doğrulanmıştır.

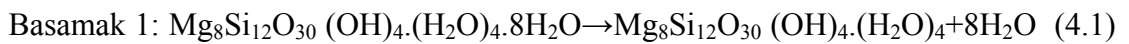
Sepiyolitın yapısında değişik kimyasal konumlarda dört tip su molekülü bulunmaktadır. Bunlar[68];

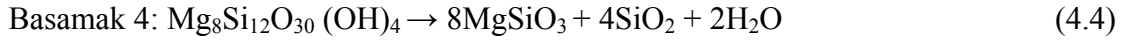
- a) *Higroskopik su*: Sepiyolitın yapısındaki nemden kaynaklanan su.
- b) *Zeolitik su*: Kendi aralarında veya bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeyde yerleşmiş su molekülü.
- c) *Hidroksil suyu*: Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülü.
- d) *Bağlı su (kristal suyu)*: Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülü.

Sepiyolitın Şekil 3.35’deki TG/d[TG] eğrisine bakıldığında kütle (su) kayıplarının yaklaşık 150, 400 ve 900 °C’de meydana geldiği görülmektedir. Bu nedenle kalsinasyon sıcaklıkları bu değerler olarak seçilmiştir. 150 ve 400 °C’de kalsine olan sepiyolitın Şekil 3.20 ve 3.21’deki XRD desenleri incelendiğinde  $2\theta=7.4^\circ$  ( $d=11.93 \text{ \AA}$ ) pozisyonundaki pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Yine 30 ve 35° dereceleri arasında çıkan magnezite ait pikin şiddetinin 400 °C’de iyice azaldığı görülmüştür. Şekil 3.22’deki XRD deseninde 900 °C’de kalsine olan sepiyolitın 1.19 nm’deki piki tamamen kaybolmuş ve enstatite ( $\text{MgSiO}_3$ ) ait pikler görülmüştür. Bu açıklamalara göre sepiyolitın yapısının sıcaklıkla değişimine ait şematik gösterim Şekil 4.2’de ve bu dönüşümlere ait reaksiyonlar ise eşitlik (4.1)-(4.4)’de verilmektedir.

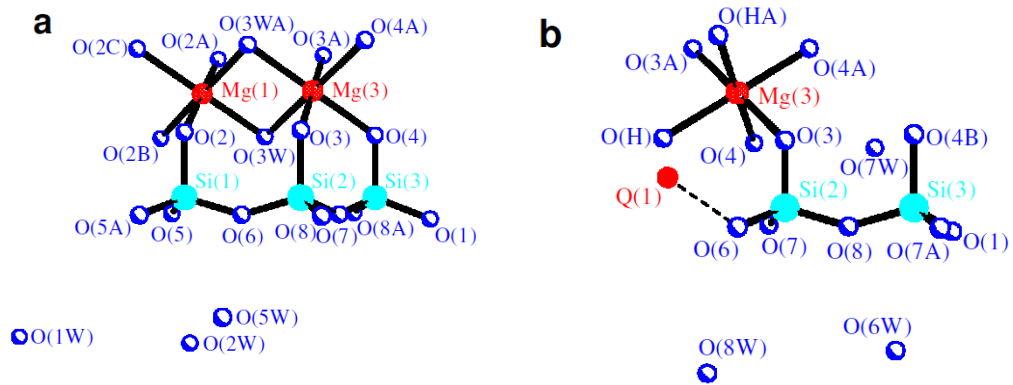


**Şekil 4.2** Sepiyolitın yapısının sıcaklıkla değişimine ait şematik gösterim

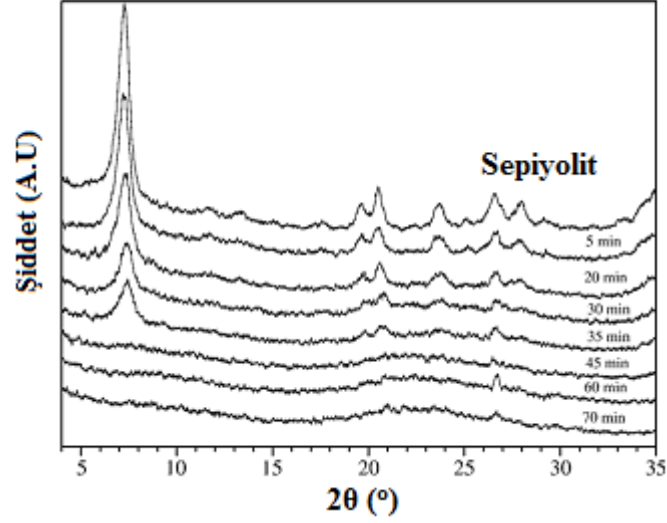




Yebra-Rodriguez ve arkadaşları, sepiyolitın asit aktivasyonundan önceki ve sonraki durumları için XRD desenlerinden elde ettikleri sonuçlardan sepiyolitın Şekil 4.3’de gösterilen protip yapısını çizmişlerdir. Sepiyolit ve asit aktive sepiyolite ait XRD desenlerinde pikler aynı yerde çıkmasına rağmen, kısmi şiddetler bakımından farklılıklar gözlenmiştir. Sepiyolitın yapısının artan asit aktivasyonu ile kısmi bozulması veya çözünmesi sonucunda daha fazla amorf hale geldiği, çeşitli atomların yönlenmelerinde ve bağ uzunluklarında değişmelerin meydana geldiği belirlenmiştir[56]. Yukarıdaki sonuçlara benzer olarak Şekil 3.23’te gösterildiği gibi düşük HCl konsantrasyonlarında aktive edilen sepiyolitın XRD desenlerinde pik yerlerinin değişmediği fakat pik şiddetlerinde önemli bir azalma olduğu kaydedilmiştir. Valentin ve arkadaşları, Şekil 4.5’deki XRD deseninde verildiği gibi HCl’nin sepiyolit üzerine etkisini 15 dakikalık periyotlarla 3 M’lık HCl kullanarak araştırmışlardır. Analiz sonuçlarından sepiyolite ait karakteristik piklerde özellikle de  $2\theta=7.27^\circ$  (110) düzlemine atfedilen pikte önemli bir azalmanın meydana geldiğini bulmuşlardır. Aktivasyon süresi 45 dakikadan az olan örneklerin difraksiyon pikleri, benzer bağıl şiddetlerdeki aynı açılarda görülmüştür[61]. Valentin ve arkadaşlarının sonuçlarına benzer olarak bu çalışmada da yüksek konsantrasyonda HCl ile aktive edilen sepiyolit örneklerine ait Şekil 3.24 ve 3.25’teki XRD desenlerinden de görüldüğü gibi sepiyolite göre daha fazla amorf yapı gözlenmekte ve difraksiyon pikleri kaybolmaktadır.



**Şekil 4.3** Sepiyolitın asit aktivasyonundan önce ve sonraki asimetrik birimindeki atomik pozisyonları



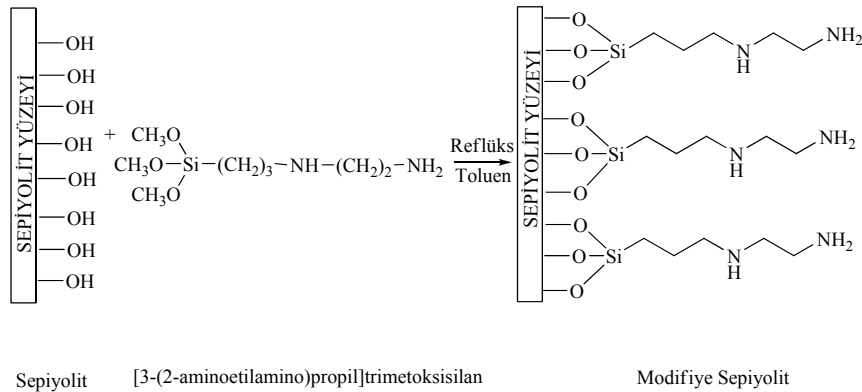
**Şekil 4.4** Sepiyolitin yüksek konsantrasyondaki asit aktivasyonuna ait XRD desenleri

Modifikasyon, çeşitli yollarla kil yüzeyinin özelliklerinin değiştirilmesi olarak ifade edilebilir. Kil yüzeyinin kimyasal bileşiminde meydana gelen değişiklikler kimyasal modifikasyon olarak adlandırılır. Sepiyolitin yapısında kararlı silisyum ve magnezyum ve diğer metal oksitler vardır. Kil türevlerinin yüzeyinde organik modifikasyonun gerçekleştirilmesi zor olduğundan, modifikasyon için yüzeye benzerliği açısından, organik silan bileşikler tercih edilir. Silan köprülerinin kurulmasıyla oluşan yapının kendi içlerindeki bağlanmalara benzemesi modifikasyonu kolaylaştırmaktadır.

Şekil 3.26'daki XRD deseni ve Şekil 3.34'deki FTIR-ATR spektrumu incelendiğinde sepiyolit üzerine etilendiamin grubu bağlanarak kimyasal modifikasyonunun gerçekleştiği söylenebilir. Chen ve arkadaşları, sepiyoliti KH550 silan bileşiği ile modifiye etmişlerdir. Sepiyolit ile KH550-sepiyolite ait XRD desenlerini kıyasladıklarında sonuçlarımıza benzer olarak, difraksiyon piklerinin yerinin değişmediğini ve pik şiddetlerinin azaldığını kaydetmişlerdir[29]. Şekil 3.34'deki modifiye sepiyolitin FTIR spektrumunun titreşim frekanslarında gözlenen farklar, modifiyer ve sepiyolit arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak düşünülebilir. Kil mineralleri yüzeyine bir molekülün adsorpsiyonu, dış yüzeydeki aktif Si-OH gruplarının gerilme titreşimlerini etkiler ve daha düşük dalga sayılarına kaymasına neden olur[69]. Diğer taraftan sepiyolitin zeolitik ve bağlı su titreşimleri için gözlenmiş olan pikler, organosilan bileşiğinin bir kısmının iç kanallara girdiğini ve

zeolitik su molekülleri ile yer değiştirdiğini gösterir. Dalga sayısı kayması, bağlı veya zeolitik su ve organosilan molekülü arasında yeni hidrojen bağlarının oluştuğunu; aksine zeolitik suyun m(OH) titreşim şiddetinin zayıflığı ise modifyerin zeolitik suyun bir kısmı ile yer değiştirdiğini gösterir[69,70].

Şekil 3.34'den görüldüğü gibi modifyer silan bileşiğindeki sekonder ve primer aminlerin asimetrik ve simetrik N-H gerilimi sırasıyla 3345 ve 3288  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Bu iki pik modifiye sepiyolitte 3351 ve 3301  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Modifyerin 2940 ve 2839  $\text{cm}^{-1}$ 'deki metoksi ve zincir  $-\text{CH}_2-$  grupları için CH titreşimlerinin incelenmesi modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 3.4'de 2839  $\text{cm}^{-1}$ 'deki O-CH<sub>3</sub>'den kaynaklanan C-H piki kaybolurken 2931  $\text{cm}^{-1}$ 'deki zincirden dolayı pik açık bir şekilde görülmektedir. Doğal sepiyolitte hiç C-H bağı olmadığı için modifiye yapıdaki C-H titreşimindeki değişim sepiyolitin [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan ile modifikasyonundan dolayı olabilir. Bu modifikasyona ait şema, Şekil 4.5'de verilmektedir.



**Şekil 4.5** Sepiyolitin [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan ile modifikasyonu için genel eşitlik

## 4.2 Kaolinit/Polimer Nanokompozitleri

Kil içeren polimer sistemlerinin morfolojisi genellikle XRD ve TEM cihazları ile karakterize edilmektedir. Aralanmış yapıların silikat dispersiyonun derecesinin ölçülmesi ve eksflotasyonun belirlenmesi, XRD ölçümleriyle mümkün olmaktadır.

Genellikle  $2\theta=3-9^\circ$  aralığında tabakalı silikat mineralleri, karakteristik XRD piklerine sahiptirler. Nanokompozit durumunda ise bu pikler kilin aralanmasından dolayı interkale durumu gösteren şiddetli yansımalar gösterir[63]. Şekil 3.38-3.40 PVC, kaolinit, KD ve modifiye kaolinit örnekleri ile hazırlanmış nanokompozit örneklerine ait XRD desenlerini göstermektedir. PVC amorf bir yapıya sahiptir ve  $2\theta=5-50^\circ$  değerleri arasında herhangi bir pike sahip değildir. Bu durum nanokompozit oluşumunu XRD'den görebilmek için avantajdır. XRD desenlerinden de görüldüğü gibi kaolinitin karakteristik piklerine nanokompozit desenlerinde rastlanılmamıştır. XRD desenlerinde kaolinitin  $d_{001}$  piklerine rastlanılmamış olması PVC matrisinde kaolinit tabakalarının oldukça iyi disperse olduğunu göstermektedir. Difraksiyon piklerinin şiddeti kaolinitin hacim fraksiyonu ile ilgilidir. Kaolinitin daha düşük fraksiyon hacmi daha zayıf difraksiyon piki gösterir. Bu sonuçlar kaolinitin PVC matrisinde nano boyutta tabakalar halinde dağıldığını göstermektedir[59].

Cabedo ve arkadaşları da bu çalışmaya benzer bir çalışma yapmışlardır. Kaoliniti öncelikle DMSO molekülü ile aralamışlar (KDMSO), daha sonra bu kili metilalkol ile modifiye etmişler (K-DMSO-MeOH) ve son olarak da KDMSO-MeOH kiline oktadesil amin ilave etmişlerdir. Bütün bu killeri kullanarak EVOH nanokompozitlerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu nanokompozitlerin XRD desenlerinden kaolinitin matris içinde dağılma derecesini incelemişlerdir. KDMSO ve KDMSO-MeOH killeri aralanmış ve K-DMSO-MeOH kili ise tamamen dağılmış bir yapı göstermesine rağmen nanokompozitlere ait XRD desenlerinde kaolinitin karakteristik piklerine rastlanılmıştır. Bu durum, matris içinde modifiye kaolinitin büyük bir kısmının dağıldığını fakat bir kısmının da tekrar kaolinit formuna dönüşerek dağılmadan kaldığını göstermiştir[34].

Şekil 3.41-3.43, PVT, kaolinit, KDMSO ve modifiye kaolinitlerle hazırlanmış nanokompozit örneklerine ait XRD desenlerini göstermektedir. PVC nanokompozitlerine ait XRD desenlerinde gözlenen durumlar PVT nanokompozitleri için de gözlenmiştir. Doğal kaolinit ile hazırlanan PVT nanokompozitlerinden %2.5'lik örnekte; KDMSO ile hazırlanan nanokompozitlerden %2.5 ve %5'lik örneklerde; ve modifiye killeriyle hazırlanan nanokompozitlerden PVT/KD-CPC

(%2.5) ve PVT/KD-HDTMA (%2.5) örneklerinde kaolinite ait karakteristik pikler gözlenmektedir. Bu durum matris içinde kaolinit/modifiye kaolinitin büyük bir kısmının dağıldığını fakat bir kısmının da matris içinde tekrar doğal kaolinit formuna dönüşerek dağılmadan kaldığını göstermektedir. Benlikaya'nın kaolinit/PaMA nanokompozitleri için verdiği XRD desenlerinde, çoğunlukla nanokompozitlerin yapısında kaolinit ve ara bileşiklerine ait karakteristik piklerin bulunmadığı görülmektedir. Bu durum kaolinitin tabakaları arasındaki modifiye edici moleküllerle polimer zincirlerinin yer değiştirmesi şeklinde açıklanmış ve sonuçta polimer matrisi içerisinde kaolinitin tabakalar halinde eksfoliyeye olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca nanokompozitlerin XRD desenlerinde ilginç olan nokta, adsorpsiyon/interkalasyon oranının yüksek olması, KaoGA ve Kaosilan ara bileşiklerini içeren nanokompozitlerin XRD desenlerinde ara bileşiklere ait piklerin görülmemesi ve dolayısıyla polimer içerisinde kaolinitin tabakalar halinde dağılmasıdır. Bu sonuç, kaolinit nanokompozitlerinin eldesinde %100 interkalasyona uğramış ara bileşiklerin elde edilmesinin gerekliliğini ortadan kaldırmaktadır[71].

Şekil 3.44-3.46, PVP, kaolinit, KDMSO ve modifiye kaolinitlerle hazırlanmış nanokompozit örneklerine ait XRD desenlerini göstermektedir. Doğal kaolinit ile hazırlanan PVP/kaolinit (%5) ve PVP/KDMSO (%5) nanokompozitlerinde kaolinit pikleri görülmektedir. İnterkale ve modifiye edilen kaolinit ile hazırlanan nanokompozit örneklerinin XRD desenlerinde ise karakteristik kaolinit ve ara bileşiklerine ait piklere rastlanılmamıştır. Bu durum PVP matrisi içerisinde kaolinitin tabakalar halinde dağıldığını, kaolinit nanokompozitlerinin eldesinde %100 interkalasyona uğramış ara bileşiklerin elde edilmesinin gerekli olmadığını ve yüzey modifikasyonu ile de yeni nanokompozitlerin sentezlenebileceğini göstermektedir.

Şekil 3.59-3.61, PVC, PVC/kaolinit ve PVC/modifiye kaolinit; Şekil 3.62-3.64, PVT, PVT/kaolinit ve PVT/modifiye kaolinit; ve Şekil 3.65-3.67, PVP, PVP/kaolinit ve PVP/modifiye kaolinit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir. PVC'ye ait FTIR-ATR spektrumundan görüldüğü gibi PVC, 3200-3700  $\text{cm}^{-1}$  aralığında C-H gerilmelerine ait, 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında metilen gruplarının salınım titreşimlerine ait ve 1331-1255  $\text{cm}^{-1}$  aralığında

ise Cl-CH gruplarının gerilimlerine ait piklere sahiptir. Nanokompozit durumunda CHCl gruplarındaki CH deformasyonundan dolayı PVC'nin karakteristik piklerinin kaydığı ve düşük kaolinit bileşimlerinde ise kaolinit piklerinin şiddetlerinin azaldığı kaydedilmiştir. Sayılan bu sonuçlar nanokompozit oluşumunu desteklemektedir. Şekil 3.62-3.65'de PVT/kaolinit nanokompozitleri için verilen FTIR-ATR spektrumlarından görüldüğü gibi PVT'nin aromatik ve alifatik CH gruplarından kaynaklanan piklerinde kaolinit eklenmesiyle kaymalar gözlenmiş ve nanokompozit oluşumu doğrulanmıştır.

Koo ve arkadaşları, PVP'nin  $2937\text{ cm}^{-1}$ 'de CH gerilmesine,  $1650\text{ cm}^{-1}$ 'de C=O gerilmesine,  $1420\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_3$  makaslamasına,  $1370\text{ cm}^{-1}$ 'de C-C halka gerilmesine ve  $1290\text{ cm}^{-1}$ 'de C-N gerilmesine ait piklere sahip olduğunu belirtmiştir[72]. Bu çalışmada da Şekil 3.65-3.67'deki PVP'ye ait FTIR-ATR spektrumunda bu bandlar doğrulanmaktadır. Şekil 3.65-3.67'de PVP polimeri ile hazırlanmış nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumlarında bu piklere ait kaymalar kaydedilmiştir ve nanokompozit oluşumu doğrulanmıştır.

### **4.3 Modifikasyonun Kaolinit/Polimer Nanokompozitlerine Etkisi**

Kaolinit tabakaları arasına giren geçici tür iyonların çeşidi, birbirlerine hidrojen bağlarıyla bağlı  $\text{Al}_2(\text{OH})_4$  oktahedral katmanları ve  $\text{Si}_2\text{O}_5$  tetrahedral tabakaları arasındaki hidrojen gruplarıyla sınırlıdır. Ancak DMSO gibi bir bileşik doğrudan araya girebilir[31]. Bu nedenle ara bileşikler DMSO ile interkale olan KDMSO üzerinden elde edilmiştir. Ara bileşiklerin yapılarının farklılığı Bölüm 3'te ve 4.1.1'de anlatılmıştır. Bu ara bileşiklerin bazıları, DMSO ile yer değiştirerek interkale olmuş, bazıları yüzeye adsorbe olmuş ve bazıları da modifiye olarak kaolinit yapısında değişiklikler oluşturmuşlardır. Ancak PVC/kaolinit nanokompozitlerinin XRD desenleri ile PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin XRD desenleri kıyaslandığında bir farklılık olmadığı görülmektedir. Tıpkı doğal kaolinit gibi modifiye kaolinitler de PVC matrisi içinde disperse olmuştur. PVC/kaolinit ve PVC/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin termal kararlılıkları kıyaslandığında ise KD-SİM ve KD-HDTMA ile hazırlanan nanokompozitlerin daha geç bozunduğu anlaşılmaktadır. SİM, kaolinit tabakaları arasına girmiş DMSO'nun

çıkmasıyla araya giren küçük bir moleküldür. HDTMA ise hem hidrofilik hem hidrofobik gruplara sahip uzun bir moleküldür. KD-HDTMA ise HDTMA'nın kaolinit tabakalarının yüzeyindeki ve kenarlarındaki –OH gruplarıyla etkileşmesi sonucu oluşmuştur. Kilin polimer içindeki dağılımı termal kararlılığı etkilemektedir[29]. Bu iki ara bileşiğe ait nanokompozitlerin termal kararlılıklarının fazla olmasının nedeni THF ortamında bu iki ara bileşiğin polimer matrisi içinde iyi bir şekilde dağılmasını sağlaması olabilir.

PVT/kaolinit nanokompozitlerinin XRD desenleri ile PVT/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin XRD desenleri kıyaslandığında, doğal kaolinitle hazırlanan nanokompozitlerden sadece %2.5 kil oranındaki örnekte tam bir dispersiyon sağlanamamıştır. Kaolinitin DMSO ile aralanması ile Şekil 3.42'den de görüldüğü gibi PVT matrisi içinde KD, kaolinite dönüşmüş ve dağılmadan kalmıştır. KD'nin modifiye edilmesi ile hazırlanan nanokompozitlerin Şekil 3.43'deki XRD desenleri incelendiğinde dispersiyonun daha iyi olduğunu kaolinite ait karakteristik piklerin neredeyse görünmemesinden anlaşılmaktadır. Benzer durum PVP/kaolinit ve PVP/modifiye kaolinit nanokompozitleri içinde geçerlidir. Doğal ve modifiye killerin polimer matrisi içinde dispersiyonu ile ilgili olarak polimer/modifiye kaolinit nanokompozitlerinin termal kararlılıkları genel olarak polimer/kaolinit nanokompozitlerinden daha fazladır. Kısacası matriste killerin dispersiyonunun iyi olmasıyla ve polimere kil eklenmesiyle, rezidü miktarını arttırdığından ve bozunma esnasında oluşan uçucu ürünlere karşı kütle taşıma ajanı olarak davrandığından termal kararlılık artmaktadır[34].

#### **4.4 Kaolinit/Polimer Nanokompozitlerinin Termal Özellikleri**

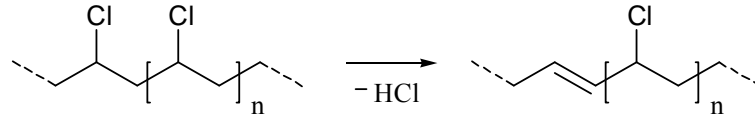
Termogravimetrik davranışlar, inorganik dolgu maddesi ile organik matris arasındaki etkileşimlerin bir kanıtıdır[46]. Bu davranışları açıklayabilmek için Çizelge 3.13-3.18'de  $T_5$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{30}$ ,  $T_{50}$  ve  $T_{80}$  sıcaklık değerleri verilmiştir. Bu değerler azot atmosferinde farklı kil miktarlarındaki nanokompozitlerin sırasıyla % 5, 10, 30, 50 ve 80 kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklık değerlerini göstermektedir. Şekil 3.15, kaolinite ait TG ve d[TG] eğrilerini göstermektedir.

Maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıkta kaolinitin dehidroksilasyonu ile metakaolinit oluşmaktadır.

Termal degradasyon ısıtma, termal parçalanma ve hava atmosferinde parçalanma gaz ürünlerinin yanmaya başlaması olmak üzere üç proses halinde verilebilir[65]. Şekil 3.80, saf PVC'ye ait TG, d[TG] ve DTA eğrilerini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi saf PVC'nin bozunması iki basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamak uçucu HCl moleküllerinin ayrılmasına atfedilirken ikinci basamak ise karbonlu grupların ayrılmasına atfedilmektedir. Azot atmosferinde PVC'nin bu degradasyonuna ait bozunma mekanizması Şekil 4.6'da gösterilmektedir. PVC'nin bozunmasına ait d[TG] eğrisinde görülen 2 tane pik her bir basamaktaki en hızlı bozunma sıcaklıklarına karşılık gelen maksimum kütle kayıplarını göstermektedir[73]. Saf PVC'nin maksimum kütle kaybının olduğu iki sıcaklık 298 ve 456 °C iken PVC filminde maksimum kütle kayıplarının olduğu üç sıcaklık vardır. Bu sıcaklıklar 150, 301 ve 451 °C'dir. Saf PVC'de maksimum kütle kaybı 50-400 °C arasında gerçekleşmiş olup %61.8'dir. PVC filminde ise maksimum kütle kaybı %50 civarındadır. Farklı kil oranlarına sahip ya da modifiye killerle hazırlanan nanokompozitler için termal açıdan karşılaştırma yapılırken film PVC'ye ait verilerin kullanılması bu açıdan daha doğru olacaktır. Genellikle saf maddeler için DTA eğrileri TG eğrileri ile birlikte değerlendirildiğinde erimeye ait endotermik pikler gözlenebilir. PVC'nin DTA eğrisinde, bozunmaya ve erimeye ait endotermik pikler görülmektedir.

PVC filminin çözücüyü yapısında hapsetmesinden dolayı 100-200 °C arasında ek bir kütle kaybı içermektedir. Killerle nanokompozit hazırlama işlemi THF içerisinde gerçekleştirilmiş ve filmler elde edilmiştir. Şekil 3.81-3.86'da verilen PVC/kaolinit nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri incelendiğinde polimerde olmayan ek bir kütle kaybı gözlenmektedir. Chen ve arkadaşları, kili modifiye ederek eritme yöntemiyle kaolinit/poliakrilat hibrit materyalleri sentezlemiş ve termal kararlıklarını araştırmışlardır. Nanokompozitlerin TG eğrilerinde 30-200 °C aralığında polimerde olmayan ek bir kütle kaybı olduğunu, bu durumu da DMSO ya da GA gibi küçük moleküllerin kil yüzeyi ve ara yüzeyine adsorplanmış olması ile açıklamışlardır[53]. Şekil 3.81-3.86'daki TG ve d[TG] eğrileri ile Çizelge 3.16'daki

veriler incelendiğinde PVC/kaolinit nanokompozitlerinin termal kararlılıklarının PVC'den daha yüksek olduğu söylenebilir. Bu kararlılık kaolinit miktarı arttıkça artmaktadır. Benzer sonuç Awad ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği nanokil/PVC nanokompozitlerinde de görülmektedir[74]. Ayrıca Şekil 3.122-3.124'teki DSC eğrileri ve bu eğrilerden hesaplanarak Çizelge 3.19'da verilen T<sub>g</sub> değerleri, nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarının saf PVC polimerinkinden daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu sonuçta PVC matrisine kaolinit eklenmesinin PVC'nin termal kararlılığını arttırdığının başka bir göstergesidir.

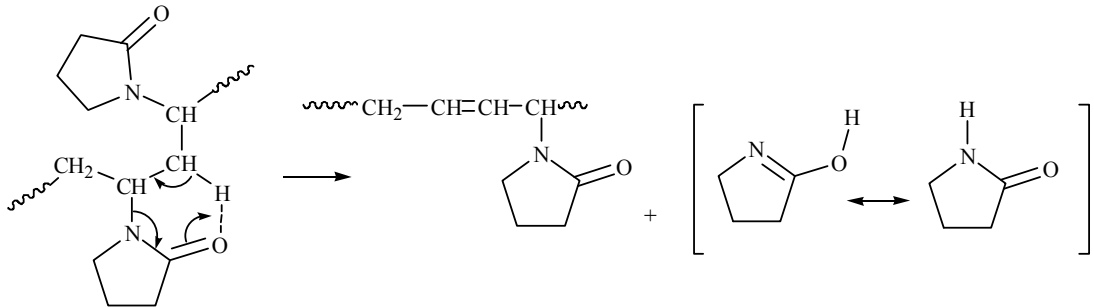


**Şekil 4.6** Azot atmosferinde PVC'ye ait bozunma mekanizması

Şekil 3.87, saf PVT'ye ait TG, d[TG] ve DTA eğrilerini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi saf PVT'nin bozunmasının endotermik bir reaksiyon sonucu tek basamakta gerçekleştiği söylenebilir. Şekil 3.88-3.93'daki TG ve d[TG] eğrilerinden görüldüğü gibi PVC/kaolinit nanokompozitlerinin aksine PVT/kaolinit nanokompozitlerinin yapısından çözücünün tamamen uzaklaştığı ve saf polimere benzer şekilde nanokompozitin tek basamakta bozunduğu görülmektedir. Yine T<sub>x</sub> değerlerinin verildiği Çizelge 3.14 ve Şekil 3.125-127'deki DSC eğrilerinden hesaplanmış Çizelge 3.20'deki T<sub>g</sub> değerlerinden de görüldüğü gibi nanokompozitlerin termal kararlılıkları saf PVT polimerinkinden daha fazladır. Özellikle KD-SİM ve KD-GA ara bileşikleri ile hazırlanan nanokompozitler en iyi termal kararlılığı sergilemektedirler. Bu sonuçlar bu ara bileşikleri içeren modifiye kil örneklerinin tabakaları arasına PVT polimerinin daha iyi nüfuz etmesinden dolayı olduğu söylenebilir. PVT nanokompozitlerine ait literatürde çok fazla çalışmaya rastlanmamaktadır. Aynı zamanda dekompozisyonuna ait sonuçlar da literatürde yer almamaktadır. Fakat çoğu polimerin termal bozunması, yan gruplarının buharlaşarak ayrışması sonucu polienik zincirlerin oluşumuna dayanır. Bu polienik zincirler oksijen varlığında oksidasyon ürünlerine (çoğunlukla CO<sub>2</sub>) ve inert gaz (N<sub>2</sub> veya Ar) atmosferde ise düşük molekül ağırlıklı alifatik ve aromatik hidrokarbonlara (toluen ve benzen gibi) dönüşürler[48].

Şekil 3.94, saf PVP'ye ait TG, d[TG] ve DTA eğrilerini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi saf PVP'nin bozunması iki basamakta gerçekleşmektedir. DTA eğrisinde de yine bu bozunmalara ait endotermik pikler gözlenmektedir. Silva ve arkadaşları, PVP'nin TG analizini örnekten 6 mg alarak platin kaplarda dakikada 10 °C'lik sıcaklık artışlarıyla azot atmosferinde 1000 °C'ye ısıtarak gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmayla uyumlu olarak elde ettikleri termogramlardan PVP'nin yaklaşık 250 °C civarında bozunmaya başladığını, 370-430 °C aralığında keskin bir kütle kaybının meydana geldiğini ve maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklığı gösteren d[TG] pikinin 420 °C'de bulunduğunu ifade etmişlerdir[50].

%2'lik bir kütle kaybının olduğu diğer bir degradasyon basamağı ise 900-1000 °C arasında yer almaktadır[50]. Bu basamaktaki bozunma reaksiyonunun mekanizmasını Peniche ve arkadaşları, azot atmosferinde gerçekleştirdikleri TG analiz sonuçları ve FTIR spektrumları ile belirlemişlerdir. Bu mekanizma Şekil 4.7'de gösterilmektedir[48].



**Şekil 4.7** PVP'ye ait bozunma mekanizması

Bu degradasyon mekanizmasından poli(vinilpirolidon)'un pirolidon ve polienil gruplar vermek üzere parçalandığı ifade edilmektedir. 400 °C'nin üzerinde ardışık polienik grupların kararlı olmadıkları ve bu nedenle düşük molekül ağırlıklı hidrokarbon bileşikleri vermek üzere bozunduğu bilinmektedir[48].

Şekil 3.95-3.100, PVP/kaolinit nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrilerini göstermektedir. Çizelge 3.15'te ise bu eğrilerden elde edilen  $T_x$ ,  $T_{max}$  ve rezidü miktarları yer almaktadır. Polimer matrisine kaolinit eklenmesiyle saf polimere göre

termal kararlılığın iyileştirildiği bu şekiller ve çizelgeden görülmektedir. Ayrıca kil miktarı arttıkça ve organokiller değiştikçe nanokompozitlerin rezidü miktarları da artmaktadır. Li ve arkadaşları, PMMA/montmorillonit nanokompoziti için benzer sonuçlar elde etmişler ve sonuçlardan, termal parçalanmanın nanokompozitin yüzeyinde başladığını ifade etmişlerdir. Bozunmanın nanokompozitin yüzeyindeki moleküllerden başlaması, nanokompozitteki organokil bileşimini artırır ve yüzeyde kilden oluşan bir koruma tabakası meydana gelir. Kaolinit, yapı itibarıyla montmorillonite benzemektedir. Bu yüzden de nanokompozit örnekleri saf polimerden daha iyi termal kararlılık göstermektedir. Kaolinit yapı itibarıyla montmorillonite benzediğinden PVP/kaolinit nanokompozitlerinin kararlılığın artması, yan gruplarının bozunması sonucu yüzeyde kaolinit kilinden oluşan koruyucu bir tabakanın oluşması ile açıklanabilir[75].

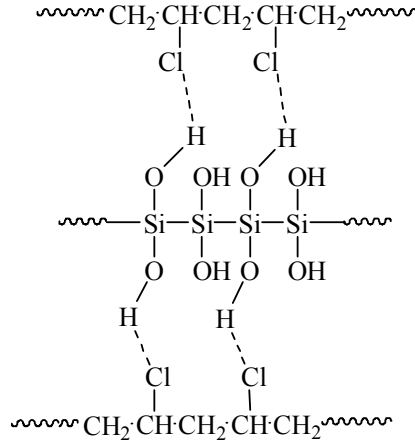
Literatürde Forster ve arkadaşları, PVP'nin camsı geçiş sıcaklığını 168 °C olarak[76], Rui ve arkadaşları, 154 °C olarak [77] Zaldivar ve arkadaşları ise 85 °C olarak bulmuşlardır[78]. Bu çalışmada ise PVP'nin camsı geçiş sıcaklığı 173 °C olarak belirlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklıkları arasında farklılıklar görünmesinin nedeni çalışmada kullanılan polimerlerin molekül ağırlıklarının farklı olmasından veya sentez yöntemlerinin farklı olmasından dolayı olabileceği söylenebilir. Örneğin yüksek Tg'ye sahip olan PVP polimerleri hazır olarak satın alınmış ve molekül ağırlıkları yüksektir. Diğer taraftan düşük Tg'ye sahip olan PVP polimerlerinde ise polimer genelde serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiş ve molekül ağırlıkları belirlenmemiştir. Ayrıca PVP'nin düşük Tg'ye sahip olmasının bir nedeni de sentezlenen polimerin saf olmaması ve içerisinde safsızlık olarak monomer bulundurması olabilir. Bu çalışmadaki kullanılan PVP'nin molekül ağırlığı 1 300 000 g/mol'dür ve PVP'nin molekül ağırlığı arttıkça camsı geçiş sıcaklığı da artmaktadır. Silva ve arkadaşları, bu çalışmada kullanılan aynı molekül ağırlıklı PVP'nin termal özelliklerini (TG ve d[TG] eğrilerini) incelemişler[50], fakat camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için DSC ölçümlerini almamışlardır. Ancak elde ettikleri TG ve d[TG] eğrileri bu çalışmada elde edilen eğrilerle paralellik göstermektedir. Bu çalışmada Şekil 3.139-3.142'de gösterilen PVP/kaolinit nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden hesaplanmış Tg değerleri Çizelge 3.24'de verilmektedir. Bu

çizelgeden görüldüğü gibi nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları, saf PVP polimerinkinden daha yüksektir.

#### 4.5 Sepiyolit/Polimer Nanokompozitleri

Sepiyolit lifsi yapıda bir kildir. Difraksiyon pikinin şiddeti liflerin yığılaşma oranı ile ilgilidir. Bu oran ne kadar düşükse difraksiyon pikinin şiddeti o kadar azalır ve lifler matris içinde o kadar iyi bir şekilde disperse olur. Sepiyolit ya da modifiye olmuş sepiyolitlerin karakteristik piklerinin nanokompozitlere ait XRD desenlerinde görülmemesi lif yığınlarının polimer içinde dağıldığını göstermektedir. Şekil 3.47-3.50'den görüldüğü gibi farklı bileşimlerdeki PVC/sepiyolit ve PVC/modifiye sepiyolit nanokompozitlerinin XRD deseninde 110 düzlemine ait pikler görülmemektedir. Bu durum lif yığınlarının matriste dağıldığını ve lif yığılaşma oranının azaldığını göstermektedir. Küçük piklere bile bu pozisyonda rastlanmamaktadır. Bu durum sepiyolit ya da sepiyolit liflerinin aglomera olmadığını ve sepiyolit liflerinin PVC matrisinde nano boyutta homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Ayrıca düz zincirli PVC'lerin nanokompozitlerindeki kil veya modifiye kil yüzdesi arttıkça kristallik yüzdesinin azaldığı da söylenebilir.

Şekil 3.72-3.75, PVC/sepiyolit ve PVC/modifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir. PVC, FTIR-ATR spektrumunda  $2970\text{ cm}^{-1}$ 'de CHCl gruplarından dolayı CH gerilme pikine,  $2912\text{ cm}^{-1}$ 'de CH<sub>2</sub> gruplarından dolayı CH gerilme pikine,  $1435\text{-}1427\text{ cm}^{-1}$ 'de CH<sub>2</sub> deformasyon pikine,  $1331$  ve  $1255\text{ cm}^{-1}$  de CHCl gruplarından dolayı CH deformasyon pikine ve  $692$ ,  $637$  ve  $616\text{ cm}^{-1}$ 'de C-Cl gerilimine ait karakteristik piklere sahiptir[59]. Şekillerden görüldüğü gibi PVC'ye ait pikler, nanokompozit durumunda daha düşük ya da daha yüksek dalga boylarına kaymaktadır. Özellikle  $1331$ ,  $1255$  ve  $692\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerde kaymanın gözlenmesi sepiyolit ile PVC arasında etkileşimlerin olduğunu ve bu etkileşimlerinde PVC'nin elektronegatif klorür atomu ile sepiyolit arasında meydana geldiği söylenebilir. Bu olası etkileşim Şekil 4.8'de verilmektedir.



**Şekil 4.8** PVC ile sepiyolit arasındaki olası etkileşim

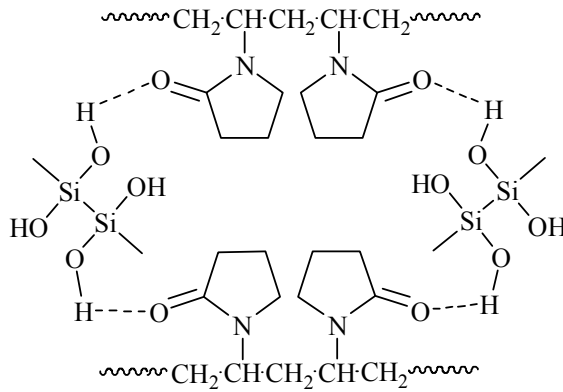
Chen ve arkadaşları, farklı bileşimlerde poliüretan/sepiyolit nanokompozitlerini sentezlediler ve nanokompozitlerin XRD desenlerinde sepiyolitın  $\sim 7^\circ$  civarındaki pikinin şiddetinin azaldığını ancak tamamen kaybolmadığını belirlediler. Bu sonuçlardan polimer matrisi içinde sepiyolitın bir miktar da olsa kaldığını yani sepiyolitın bir miktarının aglomera olduğunu fakat liflerin yığılaşma oranının azaldığını göstermektedir[29].

Şekil 3.51-3.54’de farklı bileşimlerdeki PVT/sepiyolit ve PVT/modifiye sepiyolit nanokompozitlerinin XRD desenleri verilmektedir. PVT matrisinde sepiyolit miktarı arttıkça  $\sim 7^\circ$  civarındaki pikin şiddeti artmaktadır. Bu durum sepiyolit liflerinin polimer matrisinde aglomera olmasından dolayı olabilir. Çünkü PVT’nin yapısında ne PVC’deki gibi elektronegatif bir atom nede PVP’deki gibi bir polarite sözkonusudur. Bu nedenle XRD desenlerinde kaolinite ait piklere rastlanmaktadır.

Şekil 3.62-3.64’de farklı bileşimlerdeki PVT/sepiyolit ve PVT/modifiye sepiyolit nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları gösterilmektedir. Bölüm 3’te PVT’ye ait karakteristik pikler verilmektedir. PVT matrisine sepiyolit eklenmesiyle aromatik CH gruplarından çok alifatik CH grupları etkilenmektedir. Bu durumu aromatik CH gruplarına ait  $3019\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikin ve alifatik CH gruplarına ait  $2919\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikin değişmemesinden ve alifatik CH gruplarına ait  $2846\text{ cm}^{-1}$ ’deki piklerin kaymasından anlamak mümkündür.

Şekil 3.55-3.58'de gösterilen farklı bileşimlerdeki PVP/sepiyolit ve PVP/modifiye sepiyolit nanokompozitlerinin XRD desenleri incelendiğinde doğal sepiyolitle hazırlanan %2.5 ve %5'lik nanokompozit örneklerinde sepiyolitın  $2\theta=5-9^\circ$  aralığındaki karakteristik pikinin bulunduğu ve sepiyolit liflerinin bu örneklerde demetler halinde dağılmadan kaldığı görülmektedir. Bu durum sepiyolitın modifikasyonu ile giderilerek lif demetlerinin nanoboyutta dağılması sağlamaktadır.

Şekil 3.65-3.68, PVP, PVP/sepiyolit ve PVP/modifiye sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir. Bölüm 3 ve 4.2'de PVP'ye ait karakteristik pikler verilmektedir. PVP'nin sepiyolit nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde PVP'nin karakteristik piklerinde kaymaların meydana geldiği görülmektedir. PVP/sepiyolit nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde özellikle PVP'nin C=O titreşimlerine ait  $1644\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin etkilendiği görülmektedir. Bunun nedeni matrisin C=O grupları ile dolgu maddesinin Si-OH grupları arasındaki etkileşim olabilir. Bu olası etkileşim Şekil 4.9'da verilmektedir.



Şekil 4.9 PVP ile sepiyolit arasındaki olası etkileşim

#### 4.6 Modifikasyonun Sepiyolit/Polimer Nanokompozitlerine Etkisi

Doğal sepiyolit fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağlı su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermektedir. Sepiyolite ısı işlem uygulandığında adı geçen su molekülleri nedeniyle değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişimlere uğramaktadır[79]. Böylece morfolojisi değişen sepiyolit örneklerinin yüzey alanları,

gözenek hacimleri gibi fizikokimyasal özellikleri de değişmektedir. Sepiyolitin yüzey alanının değişik adsorbatların adsorpsiyonuna uyumlu olması moleküllerin kristaller arası kanallarına girdiğini göstermektedir. Bu kanallar ısı ile modifiye edilerek porozitede iyileşme sağlanmaktadır. Çünkü asit aktivasyonun sepiyolitin yapı ve porozitesini değiştirdiği bilinmektedir. Asit ve ısı işlem görmüş sepiyolit, Lewis ve Brönsted yüzey asit merkezlerinin hem tipini hem de sayısını değiştirmektedir. Sepiyolit yüzeyinin fiziko-kimyasal aktivitesini denetleyen temel parametreler asit merkezleri ve yüzey alanının büyüklüğüdür[80-82].

Silanlar, kil tabakalarının yüzeyindeki ve katmanların kenarlarındaki hidroksil gruplarıyla kolayca reaksiyon vermelerinden dolayı modifikasyon reaksiyonlarında kullanılır[5]. Sepiyolit, hidrofilik silikat mineralidir ve hidrofobik organik polimerler için affiniteye ihtiyaç duyarlar. Sepiyoliti organofilik silikat haline getirebilmek için organik moleküllerle yapılan modifikasyonun amacı, polimer içinde silikatın daha kolay dispersiyonunu sağlamaktır. Organik modifikasyon, silikat tabakaları arasındaki yüzey enerjisini azaltır ve polimer ile silikat arasındaki etkileşimi artırır. Şekil 3.26, bu modifikasyona ait XRD desenini göstermektedir.

Sepiyolit, organosepiyolit ve çeşitli bileşimlerdeki organosepiyolit/poliüretan nanokompozitlerine ait XRD deseninden pristin sepiyolitin  $2\theta=8.56^\circ$ 'deki  $d_{110}$  değeri 1.03 nm iken organosepiyolitin  $2\theta=8.50^\circ$ 'deki  $d_{110}$  değeri 1.04 nm'dir. Sonuçlar  $2\theta$ 'daki  $d_{110}$  değerlerinin hemen hemen hiç değişmediğini ve difraksiyon piklerinin şiddetlerinde azalmaların meydana geldiğini göstermiştir.  $2\theta$  değerlerinin modifikasyondan etkilenmemesinin nedeni montmorillonit tabakaları arasındaki Van der Waals etkileşimlerinin aksine sepiyolit tabakalarının birbirine daha kuvvetli olan kovalent bağlarla bağlı olmasıdır. Organik modifikasyon liflerin aglomerasyonunu azaltır ve sonuçta daha zayıf difraksiyon piklerinin elde edilmesine neden olur[29]. Ayrıca bu poliüretan/sepiyolit ve poliüretan/organosepiyolit nanokompozitlerinin TG eğrileri incelendiğinde organosepiyolit ile hazırlanan nanokompozitlerin doğal sepiyolitle hazırlanan nanokompozitten termal olarak daha kararlı olduğu ve en yüksek termal kararlılığı ise %3 oranındaki PU/organosepiyolit nanokompozitinin sergilediği bulunmuştur. Bu durumu sepiyolitin termal yalıtkan olmasıyla, artan

sıcaklıkla sepiyolit kristal yapısının değişmesiyle ve sepiyolit eklenmesi sonucu rezidü miktarlarının artmasıyla açıklamışlardır. Ayrıca sepiyolit taneciklerinin termal kararlılığı iyileştirmesinin diğer bir nedeni de sepiyolit polimer zincirlerinin hareketini yavaşlatan veya kısıtlayan “çapraz bağ ajanı” olarak davranmasıdır. Literatürdeki bu çalışmayla elde ettiğimiz sonuçlar benzerlik göstermektedir. PVC/organosepiyolit nanokompozitlerinin  $T_5$  ve  $T_{10}$  sıcaklıkları saf PVC polimerinkine göre artmıştır. PVT/organosepiyolit nanokompozitlerinin  $T_{max}$  sıcaklıkları saf PVT’ye göre 3 °C artarken  $T_{5,10,30,50,80}$  sıcaklıklarının tamamında artma gözlenmiştir. PVP/organo sepiyolit nanokompozitlerinde ise  $T_{max}$ ’da 17 °C’lik bir artış  $T_5$ ’te 16 °C’lik bir artış kaydedilmiştir.

Asit aktivasyonu prosesinde konsantrasyonun artırılmasıyla nanokompozitlerin termal kararlılığında anlamlı bir değişme olmazken kalsinasyon sıcaklığının artırılması sonucunda sepiyolit yapısındaki suların uzaklaşmasıyla nanokompozitlerin termal kararlılığında önemli artışlar meydana gelmektedir. Silanla modifiye edilmiş sepiyolit nanokompozit ürünlerinin termal kararlılığı azalmış ve özellikle maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıkta 33 °C’lik bir azalma meydana gelmiştir. En büyük sıcaklık artışı %80’lik kütle kaybının olduğu sıcaklık olarak kaydedilmiştir. Kalan miktarlar (rezidü) incelendiğinde en yüksek değer %5 oranında kil katımıyla hazırlanan nanokompozite aittir. PVC’ye göre 600 °C’de kil bileşimlerinin artmasıyla rezidü miktarları artmaktadır. Sepiyolit termal yalıtıcıdır ve 550 °C’de zeolitik suyunu kaybetmektedir ve bir miktarda koordinasyon suyunu kaybetmektedir. Böylece sepiyolit yapısının oldukça değiştiği söylenebilir. Sonuç olarak PVC matrisine sepiyolit/modifiye sepiyolit katıldığında termal açıdan daha kararlı bir malzeme elde edilmiştir.

Yukarıdaki açıklamalar göz önüne alındığında sepiyolit/polivinil polimeri nanokompozitleri için genel olarak Şekil 3.47-3.58’deki XRD desenlerinden ve Şekil 3.68-3.79’deki FTIR-ATR spektrumlarından sepiyolit modifikasyonun gerçekleştirilmesiyle daha kolay nanokompozit oluşumunun sağlandığı, ve Şekil 3.101-3.121’deki TG eğrilerinden ve Şekil 3.131-3.142’deki DSC eğrilerinden termal özelliklerinin de iyileştiği görülmektedir.

#### 4.7 Sepiyolit/Polimer Nanokompozitlerinin Termal Özellikleri

Şekil 3.55-3.61, farklı oranlarda sepiyolit içeren PVC/sepiyolit ve PVC/modifiye sepiyolit nanokompozitlerine ve PVC filmine ait TG ve d[TG] termogramlarını göstermektedir. PVC filmine benzer olarak nanokompozitlerin de bozunması 3 basamakta gerçekleşmektedir. Eğrilerden görüldüğü gibi PVC/sepiyolit nanokompozitlerinin termal bozunması PVC filmine göre genel olarak daha yüksek sıcaklıkta meydana gelmektedir. Çizelge 3.7, PVC filmi ve PVC/sepiyolit nanokompozitlerinin %5, %10, %30, %50 ve %80 oranında kütle kayıplarına neden olan sıcaklık değerlerini göstermektedir. PVC'ye sepiyolit katılmasıyla bu sıcaklık değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir.

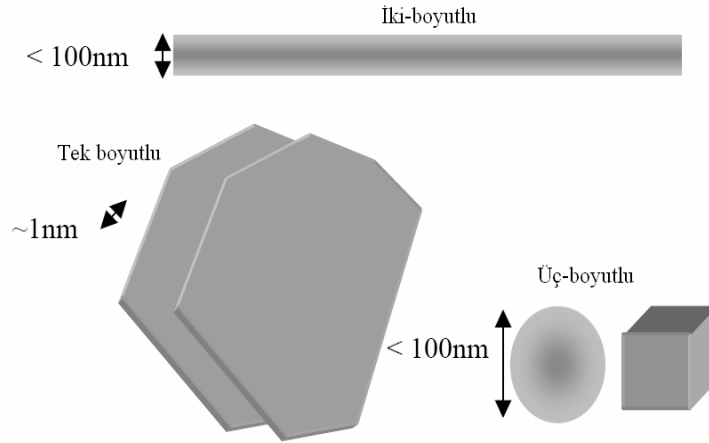
Shen ve arkadaşları, poliamit/attapulgit nanokompozitlerini sentezlemişler ve nanokompozitlerin termal kararlılığını TG ve DSC analizlerini yaparak araştırmışlardır. İnorganik bileşenlerin organik materyal ile birleştirilmesiyle oluşan ürünlerin termal kararlılığın artırılması beklenir. Nanokompozitlerin bozunma sıcaklığının (TG eğrisinin türevinin maksimum noktası,  $T_{max}$ ) ve DSC eğrilerinden hesaplanan Tg değerlerinin eklenen attapulgit miktarı ile arttığını ifade etmişlerdir[83]. Şekil 3.101-3.121'deki TG ve Şekil 3.131-3.142'deki DSC analizlerinden elde edilen sonuçlar, Shen ve arkadaşlarının sonuçları ile uyumludur. PVC/sepiyolit nanokompozitlerinde değişim çok fazla olmasa da Çizelge 3.15-3.17'den ve Çizelge 3.21-3.23'den PVT/sepiyolit ve PVP/sepiyolit nanokompozitlerinin  $T_{max}$  ve Tg değerlerinin artan sepiyolit miktarıyla arttığı bulunmuştur.

#### 4.8 Kil Morfolojilerinin Kil/Polimer Nanokompozitlerinin Özelliklerine Etkisi

Sepiyolit, sepiyolit-paligorskit grubuna ait, doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir[15]. Elektron mikroskopunda yapılan incelemelerde, sepiyolit in iğne şeklindeki partiküllerinin aglomera yapıda olduğu ve bunların çalı-ot yığınlarına benzer geniş lif kümeleri

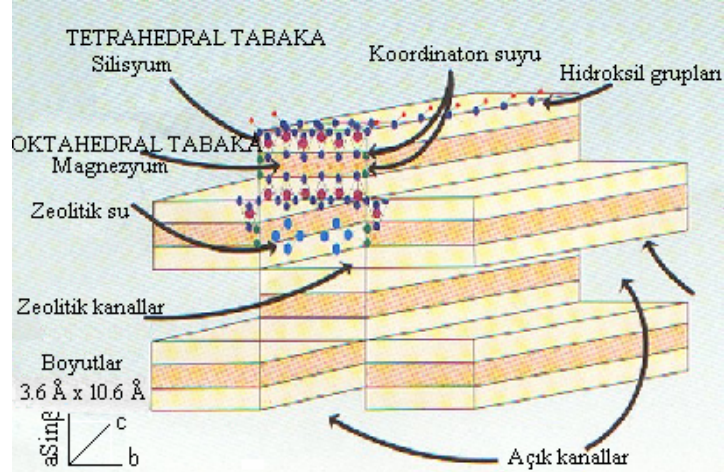
oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu lif yığınları, suda veya yüksek-düşük polariteli diğer çözücülerde kolayca dağılırlar[84]. PVC/sepiyolit nanokompozitleri THF’de, PVT/sepiyolit nanokompozitleri toluende ve PVP/sepiyolit nanokompozitleri ise suda hazırlanmıştır. Çekilen TEM fotoğraflarından liflerin matrisler içinde dağıldığını göstermektedir.

Şekil 4.10, nano boyutlu dolgu maddelerinin morfolojilerini göstermektedir. Bu şekilden görüldüğü gibi dolgu maddelerinin en az bir boyutunun nanometre düzeyinde olması, nano boyutlu dolgu maddesi olması için yeterlidir. Bu çalışmada kullanılan kaolinit tek boyutlu, sepiyolit ise iki boyutlu bir dolgu maddesidir.



**Şekil 4.10** Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi[85].

Lifsi yapısı ve lif yönünde (c-ekseni) blok ve tünellerin biribiri ardına dizilmesinden oluşan sepiyolit, her bir bloğu iki tetrahedral silika tabakası arasında sandiviçlenmiş merkezi bir magnezyum oksit hidrositten oluşur. Silika tabakalarının süreksizliğinden dolayı silikat tanelerinin dış yüzeylerinde silanol grupları (Si-OH) yer almıştır (Şekil 4.11). Kanalların kenar uçlarında bulunan bu gruplar çeşitli organik ve inorganik kimyasallarla doğrudan temas sağlayarak sepiyolit içeren farklı yüzey organik fonksiyonel grupların oluşumuna neden olurlar[86].



**Şekil 4.11** Sepiyolitin lif morfolojisinin kesit görünümü

Sepiyolit ve kaolinit killerinin ikisi de oktahedral ve tetrahedral tabakaların düzenlenmesiyle oluşmuştur. Ancak bu iki kilde farklı morfolojiye sahiptir. Şekil 3.16'daki SEM ve Şekil 3.18'deki TEM fotoğraflarından görüldüğü gibi kaolinit, tabaka kalınlığı nanometre boyutunda olan bir kil; ve Şekil 3.36'daki SEM ve Şekil 3.37'deki TEM fotoğraflarından görüldüğü gibi sepiyolit de lif yarıçapı nanometre düzeyinde olan bir kildir. Bu sebeple Şekil 3.151-3.156'daki kaolinit ile hazırlanan ve Şekil 3.157-3.159'deki sepiyolit ile hazırlanan polivinil polimeri nanokompozitlerine ait TEM fotoğraflarından da morfolojilerinin farklı olduğu görülmektedir. İki farklı morfolojiye sahip kil ile hazırlanan nanokompozit örneklerinin TG ve d[TG] eğrilerinden görüldüğü gibi her ikisi de PVC polimeri ile hazırlanan nanokompozitlerde çözücü tutarken, PVP polimeri ile hazırlanan nanokompozitlerde çözücü tutmamışlardır. Kaolinit ile hazırlanan PVT nanokompozitlerinde toluen yapıda hapsolmazken, sepiyolit ile hazırlanan nanokompozitlerde bir miktar toluen yapıda tutunmuştur. Bu sonuçlar, aşağıdaki muhtemel nedenlerden kaynaklanabilir.

- Şekil 3.18c'den de rahatlıkla görüldüğü gibi kaolinitin hegzagonal yapıya sahip plaklardan oluşması[59],
- Sepiyolitin 10-5000 nm uzunluğunda, 10-30 nm genişliğinde ve 5-10 nm kalınlığında liflerden oluşması[87],

- Kaolinit ve sepiyolitın farklı morfolojilere sahip olması nedeni ile uzunluk/genişlik oranının farklı ve bu nedenle killerin matriste dispersiyonlarının farklı olması,
- Kaolinit tabakaları birbirlerine hidrojen bağları ile bağlanırken sepiyolit tabakalarının birbirine daha kuvvetli olan kovalent bağlarla bağlanması[29],
- Sepiyolit ve kaolinitin porozitelerinin ve yüzey alanlarının birbirinden farklı olması,
- Kaolinitin kristalik bir yapı gösterirken sepiyolitın zincir yapılı tipe sahip olmasıdır[6].

#### 4.9 Sonuçlar

PVC, PVT ve PVP polimerlerinin sepiyolit, kaolinit ve bu killerin modifiye örneklerinin kullanılmasıyla çözücü uzaklaştırma yöntemine göre sentezlenmiş nanokompozit ürünleri XRD, FTIR, SEM, TEM, DTA/TG ve DSC cihazlarıyla karakterize edilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- XRD analizlerinden genel olarak PVC, PVT ve PVP matrislerinde kaolinit, sepiyolit ve ara bileşiklerinin homojen olarak dağıldığı,
- FTIR-ATR analizlerinden matrisler ile 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 sonuçları, polimer matrisine kil ilavesinin polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını yükselttiği,
- SEM ve TEM analizlerinin XRD analizlerini doğruladığı,
- TEM sonuçlarından sepiyolit ve kaolinit ile hazırlanan polivinil türevi nanokompozitlerin morfojilerinin farklı olduğu ve bu killerin polimer matrisi içinde nano boyutta dağıldığı,
- Nanokompozitlerin aralanmış ve dağılmış olmak üzere karışık morfolojiye sahip oldukları bulunmuştur.

Bu çalışmanın bir kısmı *Industrial Engineering Chemical Research* dergisinde yayınlanmıştır.

Turhan, Y., Doğan, M., and Alkan, M., “Poly(vinyl chloride)/Kaolinite Nanocomposites: Characterization and Thermal and Optical Properties”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 1503–1513.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] Doğan, M., Analitik Kimya'nın Nanoteknoloji ve Uygulamaları ile ilişkisi, Hacettepe Üniversitesi, <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~dogan/40.html>
- [2] Akçay, D., Poli(Metil Metakrilat)/Bentonit Nanokompozitin Kütle Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (2006).
- [3] Frisch, H. L., Mark, J. E., "Nanocomposites Prepared by Threading Polymer Chains through Zeolites, Mesoporous Silica, or Silica Nanotubes", *Chemistry of Materials.*, **8**, (1996), ,1735.
- [4] Reynaud, E., Gauthier, C., Perez, J., "Nanophases in polymers", *Revue de Metallurgie/Cahiers d'Informations Techniques*, **96**, (1999), 169.
- [5] Kornmann, X., "Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites", Ph. D. Thesis Introduction, Lulea Tekniska Universite, Division of Polimer Engineering, Lulea (1999).
- [6] Akıncı. Ö., "Seramik Killeri Ve Jeolojisi", Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara, 1968.
- [7] Demirbaş, Ö., Kil mineralleri yüzeyine bazı biyomoleküllerin immobilizasyonu ve elektrokinetik özellikleri, Doktora tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2006).
- [8] Zheng, H., Zhang Y., Peng, Z., Zhang, Y., "Influence of clay modification on the structure and mechanical properties of EPDM/montmorillonite nanocomposites", *Polymer Testing*, **23**, (2004), 217.
- [9] Kantarcı M.D., Toprak İlmi, 2.baskı, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İstanbul, 2000, s.49-70.
- [10] Giese R. F., Oss C. J., Colloid and surface properties of clays and related minerals, Ed. Marcel Dekker, **105**, 2002, Newyork, s.1-15.
- [11] Zheng, X., Jiang, D. D., Wilkie, C. A., "Methyl methacrylate oligomerically-modified clay and its poly(methyl methacrylate) nanocomposites" *Thermochimica Acta*, **435**, (2005), 202.

- [12] Kalay, B., Sulu Çözeltilerden  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin kaolinit yüzeyine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2006).
- [13] Zeng, Q. H., Yu, A. B., Lu, G. Q., Paul, D. R., “Clay-based polymer nanocomposites: Research and commercial development”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5**, (2005), 1574.
- [14] Santaren J., Alvarez A., “Assessment of the health effects of mineral dusts. The sepiolite case”, *Ind. Min.* (1994), 101.
- [15] Rodriguez, M. A. V., Gonzalez, J. D. L., Munoz, M. A. B., “Acid activation of a Spanish sepiolite, physicochemical characterisation free silica content and surface area of the solids obtained”, *Clay Minerals*, **29**, (1994), 361.
- [16] Frost, L., Ding, Z., “Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites”, *Thermochimica Acta*, **397**, (2003), 119.
- [17] Azevedo, W.M., Schwartz, M. O. E., Nascimento, G. C. Do. Ve Silva E. F. Da., “Synthesis And Characterization Of Polyaniline/Clay Nanocompsite”, *Phy. Stat. Sol.*, **1**, (2004), 249.
- [18] Araujo, E. M., Melo, T. J. A., Santana, L. N. L., Neves, G. A., Ferreira, H. C., Lira, H. L., Carvalho, L. H., Jr. Vila, M. M. A., Pontes, M. K. G., Araujo, I. S., “The influence of organo-bentonite clay on the processing and mechanical properties of nylon 6 and polystyrene composites”, *Materials Science and Engineering B*, **112**, (2004), 175.
- [19] Saçak, M. Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, (2002), s.117-143.
- [20] Lan, T., Kaviratna, P.D., Pinnavaiva, T. J., “Mechanism Of Clay Tactoid Exfoliation In Epoxy-Clay Nanocomposites”, *Chem. Mater*, **7**, (1995), 2144.
- [21] Bokobza, L., Burr, A., Garnaud, G., Perin, M., Pagnotta, S., “Fibre Reinforcement Of Elastomers: Nanocomposites Based On Sepiolite And Poly(Hydroxyethyl Acrylate)”, *Polymer International*, **53**, (2004), 1060.
- [22] Burke, J., “Solubility Parameters: Theory And Application” *Appeared in the AIC Book and Paper Group Annual*, **3**, (1984), 13.
- [23] Termal Analiz Teknikleri, Tübitak Seramik Araştırma Merkezi, Anadolu Üniversitesi seramik Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 2002.
- [24] Xie S.B., Zhang S.M., Wang F.S., “Preparation, Structure And Thermomechanical Properties Of Nylon-6 Nanocomposites With Lamella-Type And Fiber-Type Sepiolite” *Composites Science And Technology*, **67**, (2007), 2334.

- [25] Wang, J.X., Wen, L.X., Wang, Z.H., Wang, M., Shao, L., Chen, J.F., “Facile Synthesis of Hollow Silica Nanotubes and Their Application as Supports for Immobilization of Silver Nanoparticles”, *Scripta Materialia*, **51**, (2004),1035.
- [26] Fernandez-Saavedra, R., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., “Templated Of Carbon Nanofibers Polyacrylonitrile Using Sepiolite”, *Advanced Functional Materials*, **14**, (2004), 77.
- [27] Kitayama, Y., Katoh, H., Kodama, T., Abe, J., “Polymerization Of Pyrrole In Intracrystalline Tunnels Of Sepiolite”, *Applied Surface Science*, **121/122**, (1997), 331.
- [28] Darder, M., Lopez-Blanco, M., Aranda, P., “Microfibrous Chitosan-Sepiolite Nanocomposites”, *Chemistry Of Materials*, **18**, (2006), 1602.
- [29] Chen, H., Zheng, M., Sun, H., Jia, Q., “Characterization And Properties Of Sepiolite/Polyurethane Nanocomposites”, *Materials Science And Engineering A*, **445-446**, (2007), 725.
- [30] Franchini, E., Galy, J., Gerard, J-F., “Sepiolite Basedepoxy Nanocomposites: Relation Between Processing, Rheology And Morphology”, *J.Colloid Interface Sci.*, **38**, (2009), 329.
- [31] Bahramian A.R., Kokabi M., Beheshty M.H., “Thermal Degradation Process Of Resol Type Phenolic Matrix/Kaolinite Layered Silicate Nanocomposite”, *Iranian Polymer Journal*, **16**, (2007), 375.
- [32] Eristi, C., Yavuz, M., Yilmaz, H., “Synthesis, Characterization And Electrorheological Properties Of Polyindene/Kaolinite Composites”, *Journal Of Macromolecular Science Part A-Pure And Applied Chemistry*, **44**, (2007), 759.
- [33] Lei, S.M., Gong, W.Q., Bai, C.H., “Preparation Of TiO<sub>2</sub>/Kaolinite Nanocomposite And Its Photocatalytical Activity”, *Journal Of Wuhan University Of Technology-Materials Science Edition*, **21**, (2006), 12.
- [34] Cabedo, L., Gime'Nez Enrique, S., Lagaron Jose, M., Gavara, R., Saura Juan, J., “Development Of EVOH-Kaolinite Nanocomposites”, *Polymer*, **45**, (2004), 5233.
- [35] Gardolinski, J.E., Ramos, L.P., De Souza G.P., “Intercalation Of Benzamide Into Kaolinite”, *Journal Of Colloid And Interface Science*, **221**, (2000), 284.
- [36] Tunney, J.J., Detellier, C., “Aluminosilicate Nanocomposite Materials. Poly(Ethylene Glycol)-Kaolinite Intercalates”, *Chemistry Of Materials*, **8**, (1996), 927.

- [37] Tekin, N., Kadıncı, E., Demirbaş, Ö., Alkan, M., Kara, A. Doğan, M., “Surface Properties Of Poly(Vinylimidazole)-Adsorbed Expanded Perlite”, *Microporous And Mesoporous Materials*, **93**, (2006), 125.
- [38] Tekin, N., Kadıncı, E., Demirbaş, O., Alkan, M., Kara, A., “Adsorption Of Polyvinylimidazole Onto Kaolinite”, *Journal Of Colloid And Interface Science*, **296**, (2006), 472.
- [39] Tekin, N., Demirbaş, Ö., Alkan, M. “Adsorption Of Cationic Polyacrylamide Onto Kaolinite”, *Microporous And Mesoporous Material*, **85**, (2005), 340.
- [40] Tekin, N., Dinçer, A., Demirbaş, Ö., Alkan, M., “Adsorption Of Cationic Polyacrylamide Onto Kaolinite”, *Journal Of Hazardous Materials*, **134**, (2005), 211.
- [41] Vaia, R. A., Ishii, H., Giannelis, E. P., “Synthesis And Properties Of Two-Dimensional Nanostructures By Direct Intercalation Of Polymer Melts İn Layered Silicates”, *Chem Mater*, **5**, (1993), 1694.
- [42] Martens, W. N., Frost, R. L., Kristof, J., Horvath, E., “Modification Of Kaolinite Surfaces Through Intercalation With Deuterated Dimethylsulfoxide”, *J Phys Chem B*, **106**, (2002), 4162.
- [43] Horva, T., Erzse, B., Kristo, F., Ja, N., Frost, R. L., Emma, J., Mako, E. V., Veronika, V., “Identification Of Superactive Centers İnthermally Treated Formamide-İntercalated Kaolinite”, *J. Colloid Interface Sci.*, **289**, (2005), 132.
- [44] Frost, R. L., Kristof, J., Horvath, E., Klopogge T. J., “Modification Of Kaolinite Surfaces Through Intercalation With Potassium Acetate”, *J. Colloid Interface Sci.*, **214**, (1999), 109.
- [45] Wan, C., Qiao, X., Zhang, Y., Zhang, Y., “Effect Of Different Clay Treatment On Morphology And Mechanical Properties Of PVC-Clay Nanocomposites”, *Polymer Testing*, **22**, (2003), 453.
- [46] Peprnicek, T., Kalendova, A., Pavlova, E., Simonik, J., Duchet, J., Gerard. J. F., “Poly(Vinyl Chloride)-Paste Clay Nanocomposites:Investigation Of Thermal And Morphological Characteristics”, *Polymer Degradation And Stability*, **91**, (2006), 3322.
- [47] Torrissi, L., “Radiation Damage İn Polyvinyltoluene (PVT)”, *Radiation Physics And Chemistry*, **63**, (2002), 89.
- [48] Peniche, C., Zaldivar, D., Pazos, M., Paz, S., Bulay, J., San Roman, J., “Study Of The Thermal Degradation Of Poly (N-Vinyl-2-Pyrrolidone) By Thermogravimetry-FTIR”, *Appl. Polym.Sci.*, **50**, (1993), 485.

- [49] Jablonski, A. E., Anthony J. L., Sergey V., “Isoconversional Kinetics Of Degradation Of Polyvinylpyrrolidone Used As A Matrix For Ammonium Nitrate Stabilization”, *Thermochimica Acta*, **474**, (2008), 78.
- [50] Silva, M. F., Da Silva, C. A., Fogo, F. C., Pineda, E. A., Anita, G., Hechenleitner, A. W., “Thermal And Ftr Study Of Polyvinylpyrrolidone/Lignin Blends Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry”, **79**, (2005), 367.
- [51] Wang, Y. C., Fan, S. C., Lee, K. R., Li C. L., Huang, S. H., Tsai, H. A., Lai, J. Y., “Polyamide/SDS–clay hybrid nanocomposite membrane application to water–ethanol mixture pervaporation separation”, *Journal of Membrane Science*, **239**, (2004), 219.
- [52] Elbokl, T.A., Detellier, C., “Intercalation of cyclic imides in kaolinite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **323**, (2008), 338.
- [53] Chen, Z., Huang, C., Liu, S.; Zhang, Y., Gong, K., “Synthesis, characterization and properties of clay-polyacrylate hybrid materials”, *Journal of Applied Polymer Science*, **75**, (2000), 796.
- [54] Xiao, J., Hu, Y., Wang, Z., Tang, Y., Chen, Z., Fan, W., “Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite” *European Polymer Journal*, **41**, (2005), 1030.
- [55] Frost, R., Hongping, H., Kloprogge, T., Bostrom, T., Duong, L., Yuan, P., Xi, Y., Yang, D., “Changes in the morphology of organoclays with HDTMA<sup>+</sup> surfactant loading”, *Applied Clay Science*, **31**, (2006), 262.
- [56] Yebra-Rodri Guez, A., Marti N-Ramos, J. D., Del Rey, F., Viseras, C., Lo Pez-Galindo, A., “Effect of acid treatment on the structure of Sepiolite”, *ClayMinerals*, **38**, (2003), 353.
- [57] Alkan, M., Hopa, Ç., Yılmaz, Z., Güler, H., “The Effect of Alkali Concentration and Solid/Liquid Ratio on the Hydrothermal Synthesis of Zeolite NaA from Natural Kaolinite”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **86**, (2005), 176.
- [58] Zhang, B., Li, Y., Pan, X., Jia, X., Wang, X., “Intercalation of acrylic acid and sodium acrylate into kaolinite and their in situ polymerization” *J. Phys. Chem. Solids.*, **68 (2)**, (2007), 135.
- [59] Turhan, Y., Dogan, M., Alkan, M., “Poly(vinyl chloride)/kaolinite nanocomposites: characterization and thermal and optical properties”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, (2010), 1503.

- [60] Aramendia, M.A., Borau, V., Corredor, J.I., Jimenez, C., Marinas, J.M., Ruiz, J.R., Urbano, F.J., “Characterization of the structure and catalytic activity of Pt/sepiolite catalysts”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **227**, (2000), 469.
- [61] Valentin, J.L., Lopez-Manchado, M.A., Rodriguez, A., Posadas, P., Ibarra, L., “Novel anhydrous unfolded structure by heating of acid pre-treated sepiolite”, *Applied Clay Science*, **36**, (2007), 245.
- [62] Roman, G.T., Culbertson, C.T., “Surface engineering of poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices using transition metal sol-gel chemistry”, *Langmuir*, **22**, (2006), 4445.
- [63] Ma, J., Xu, J., Ren, J.H., Yu, Z.Z., Mai, Y.W., “A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites” *Polymer*, **44**, (2003), 4619.
- [64] Beşergil, B., Polimer Kimyası, 2.baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, (2003), s.476.
- [65] Bahramian, A.R., Kokabi, M., Famili, M. H. N., Beheshty, M. H., “High temperature ablation of kaolinite layered silica/phenolic resin/asbestos cloth nanocomposite”, *Journal of Hazardous Materials*, **150**, (2008), 136.
- [66] Patakfalvi, R., Dekany, I., “Synthesis and intercalation of silver nanoparticles in kaolinite/DMSO complexes”, *Applied Clay Science*, **25**, **3-4**, (2004) 149.
- [67] Lakshmi, M. S., Narmadha, B., Reddy, B.S.R., “Enhanced thermal stability and structural characteristics of different MMT-Clay/epoxy-nanocomposite materials”, *Polymer Degradation and Stability*, **93**, (2008), 201.
- [68] Nagata, H., Shimoda, S., Sudo, T., “On dehydration of bound water of sepiolite”, *Clays and Clay Mineralogy*, **22**, (1974), 285.
- [69] Akyuz, S., Akyuz, T., Yakar, A.E., “FT-IR spectroscopic investigation of adsorption of 3-aminopyridine on sepiolite and montmorillonite from Anatolia”, *Journal of Molecular Structure*, **565-566**, (2001), 487.
- [70] Akyüz, S., Akyüz, T., “FT-IR Spectroscopic investigation of adsorption of pyrimidine on sepiolite and montmorillonite from Anatolia”, *Journal of Inclusion Phenomena*, **46**, (2003), 51.
- [71] Benlikaya, R., Bazı polimetakrilat türevi/kil nanokompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, Doktora tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2009).
- [72] Koo, C.M., Ham, H. T., Choi, M. H., Kim, O., Chung, I. J., “Characteristics of polyvinylpyrrolidone-layered silicate nanocomposites prepared by attrition ball milling”, *Polymer*, **44**, (2003), 681.

- [73] Gong, F., Feng, M., Zhao, C., Zhang S., Yang, M., “Thermal properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, **84**, (2004), 289.
- [74] Awad, W. H., Beyer, G., Benderly, D., Ijdo, W. L., Songtipya, P., Jimenez-Gasco, M. M., Manias, E., Wilkie, C. A., “Material properties of nanoclay PVC composites”, *Polymer*, **50**, ( 2009), 1857.
- [75] Li, Y., Zhao, B., “Synthesis and properties of poly(methylmethacrylate)/montmorillonite (PMMA/MMT) nanocomposites”, *Polymer International*, **52**,( 2003), 892.
- [76] The internet Journal of Vibrational Spectroscopy Contributed article, Volume **5**, edition2, <http://www.ijvs.com/volume1/edition2/section1.html>
- [77] Lv, R., Zhou, J., Du, Q., Wang, H., Zhong, W., “Preparation and characterization of EVOH/PVP membranes via thermally induced phase separation”, *Journal of Membrane Science*, **281**, (2006), 700.
- [78] Zaldivar, D., Peniche, C., Bulay, A., Román J.S., “Free radical copolymerization of furfuryl methacrylate and N-vinylpyrrolidone”, *Polymer*, **33**,( 1992), 4625.
- [79] Sabah, E., Çelik, M. S., Sepiyolit oluşumu, özellikleri, kullanım alanları, İnci Ofset, Afyon, (1998), 1-2,
- [80] Rodriguez-Reinoso, F., Ramirez-Saenz, A., Lopez-Gonzalez, J. A., Valenzuela-Calahorra, C., Zurira-Herrera, L., “Activation of a sepiolite with dilute solutions of HNO<sub>3</sub> and subsequent Heat treatments: III. Development of porosity”, *Clay Minerals*, **16**, (1981), 315.
- [81] Balcı, S., “Effect of heating and acid pretreatment on pore size distribution of sepiolit”, *Clay Minerals*, **34**, (1999), 647.
- [82] Gonzalez-Pradas, E., Soci’as-Viciano, M., Ureña-Amate, M.D., Cantos-Molina, A., Villafranca-Sánchez, M., “Adsorption of chloridazon from aqueous solution on heat and acid treated sepiolites”, *Water Research*, **39**, (2005), 1849.
- [83] Shen, L., Lin, Y., Du, Q., Zhong, W., “Studies on structure-property relationship of of polyamide-6/attapulgit nanocomposites”, *Composites Science and Technology*, **66**, (2006), 2242.
- [84] Alvarez, A., Sepiolite: Properties and Uses, Elsevier, Amsterdam, (1984), s.253-287.
- [85] Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., “Polymer Layered Silicate Nanocomposites”, *Macromol. Mater. Eng.*, **279**, , (2000), 1.

- [86] Ruitz-Hitzky, E., “Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite”, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, (2001), 86.
- [87] Duquesne, E., Moins, S., Alexandre, M., Dubois, P., “How can Nanohybrids Enhance Polyester/Sepiolite Nanocomposite Properties?”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **208**, (2007), 2542.