

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KUMARİN İÇERİKLİ YÜZEY AKTİF MONOMER SENTEZİ VE
NANOKOMPOZİT HAZIRLANMASINDAKİ ROLÜ**

MÜRSEL KAYA

KİMYA ANABİLİM DALI

2016

T.C.
ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KUMARİN İÇERİKLİ YÜZEY AKTİF MONOMER SENTEZİ VE
NANOKOMPOZİT HAZIRLANMASINDAKİ ROLÜ**

Mürsel KAYA

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Bu tez ...03./...02../...2016... tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Adnan KURT
BAŞKAN (DANIŞMAN)

.....
Prof. Dr. Erol ÇİL
Üye

.....
Prof. Dr. Gamze BARIM
Üye

Doç. Dr. Ramazan GÜRBÜZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No:FEFYL/2013-0007

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirislerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KUMARİN İÇERİKLİ YÜZEY AKTİF MONOMER SENTEZİ VE NANOKOMPOZİT HAZIRLANMASINDAKİ ROLÜ

Mürsel KAYA

Adıyaman Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Adnan KURT
Yıl:2016,Sayfa Sayısı:72
Jüri : Doç. Dr. Adnan KURT
Prof. Dr. Erol ÇİL
Doç. Dr. Gamze BARIM

7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür yüzey aktif monomeri (MKHDAK), bir dizi tepkimeler sonrasında elde edilen 4-klorometil kumarin-7-il-metakrilat'ın N.N-dimetilhekzadesil amin ile alkilasyon tepkimesinden sentezlendi. MKHDAK monomeri FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri ile karakterize edildi. Yüzey aktif monomerin nanokompozit hazırlanmasındaki rolü araştırıldı. Bu amaçla, ilk olarak doğal montmorillonit türü kilin (Na-MMT) yüzey aktif monomer ile katyon değişimi gerçekleştirilerek OMKHDAK organomodifiye kil hazırlandı. OMKHDAK kilinin farklı yüzdeliklerde (%1, %2, %3 ve %5) poli(metil metakrilat) matris ortamında dağıtılarak PMMA/OMKHDAK nanokompozitleri hazırlandı. Bu işlem için yerinde polimerizasyon yöntemi kullanıldı. XRD analizinden, 2-teta test bölgesinde tüm nanokompozitlerin kırınım açılarının tamamen kaybolduğu belirlendi. Bu sonuçlar, PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerin eksfoliye davranış sergilediğini gösterdi. DSC analizinden; PMMA matris içinde kil oranı %5 seviyesine çıkartıldığında, camsı geçi sıcaklığı 140 °C'den 133 °C'e yaklaşık 7 °C'lik bir azalış gösterdi. TGA analizinden organokil oranı ile termal kararlılık arasında pozitif bir korelasyon görüldü.

Anahtar Kelimeler: Sentez ve karakterizasyon, kumarin, yüzey aktif monomer, nanokompozit, termal özellikler.

ABSTRACT

MSc THESIS

SYNTHESIS OF SURFACE ACTIVE MONOMER CONTAINING COUMARIN AND ITS ROLE IN THE PREPARATION OF NANOCOMPOSITE

Mürsel KAYA

Adiyaman University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Doç. Dr. Adnan KURT

Year: 2016, Number of Pages:72

Jury :Doç. Dr. Adnan KURT
Prof. Dr. Erol ÇİL
Doç. Dr. Gamze BARIM

7-Methacryloxy coumarin-4-yl-trimethylhexadecyl ammonium chloride surface active monomer (MKHDAK) was synthesized by amine alkylation reaction of N,N-dimethylhexadecyl amine with 4-chloromethyl coumarin-7-yl-methacrylate which was obtained after a series of reactions. MKHDAK monomer was characterized with FTIR, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR techniques. The role of surface active monomer in the preparation of nanocomposites was also investigated. For this purpose, firstly, OMKHDAK organomodified clay was prepared by cation exchanging of natural montmorillonite clay (Na-MMA) with surface active monomer. By dispersing of OMKHDAK organoclay at different percentages (1%, 2%, 3% and 5%) in poly(methyl methacrylate) matrix, PMMA/OMKHDAK nanocomposites were prepared. In situ polymerization technique was used for this process. From XRD analysis, it was determined that the diffraction angles of all nanocomposites were completely disappeared in 2-theta test region. These results showed that PMMA/OMKHDAK nanocomposites were exfoliated behavior. From DSC analysis, the Tg value was decreased from 140 °C to 133 °C with increase in the percentage of organoclay up to 5% in PMMA. On the other hand, TGA analysis showed that a positive correlation was presented between the organoclay ratios and thermal stabilities.

Key Words: Synthesis and characterization, coumarin, surface active monomer, nanocomposite, thermal properties.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamın hazırlanmasında bana yardımlarını esirgemeyen ve bilgilerini paylaşan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Adnan KURT'a teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmamın bazı deneysel aşamalarında yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Murat KOCA'ya teşekkür ederim. Ayrıca tüm Kimya Bölüm hocalarına da sonsuz teşekkür ederim.

Tüm yüksek lisans eğitimi ve proje hazırlama süreçleri boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen sevgili eşim Züleyha KAYA'a ve çocuklarım Ahmet Talha ve Zeynep Kaya'ya sonsuz teşekkürler ediyorum...

Mürsel KAYA

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Yüzey Aktif Monomerler	1
1.2. Polimer Kompozitler	10
1.3. Polimer Nanokompozitler	12
1.4. Katmanlı Silikatlar	13
1.4.1. Killerin yapısı	14
1.4.2. Kil katmanlarının değişimi	15
1.5. Nanokompozit Yapı	18
1.5.1. Faz ayrışık (mikro-kompozit) yapı	18
1.5.2. Aralanmış (interkale) yapı	18
1.5.3. Dağılmış (eksfoliye) yapı	19
1.6. Polimer/ Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması	19
1.6.1. Yerinde direkt sentez	20
1.6.2. Çözeltide birleştirme (harmanlama)	20
1.6.3. Yerinde (eşanlı) polimerizasyon	21
1.6.4. Eriyikte birleştirme (harmanlama)	21
1.7. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Yapısal Karakterizasyonu	22
1.8. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Özellikleri	23
1.8.1. Mekanik özellikler	24
1.8.2. Termal özellikler	25
1.8.3. Alev geciktirici özellik	26
1.8.4. Bariyer özellikleri	27
1.8.5. Antikorozyon özellik	28
2. METERYAL VE YÖNTEM	29

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
2.2. Kullanılan Cihazlar	29
2.3. 7-Hidroksi-4-klorometil kumarin sentezi.....	30
2.4. 4-Klorometil kumarin-7-il-metakrilat monomer sentezi.....	30
2.5. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum Klorür Yüzey Aktif Monomer Sentezi	31
2.6. Organokil (OMKHDAK) Sentezi	32
2.7. PMMA/OMKHDAK Nanokompozitlerin Sentezi.....	33
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	34
3.1. 7-Hidroksi-4-klorometil Kumarin'in Karakterizasyonu	34
3.2. 4-Klorometil Kumarin-7-il-metakrilat'ın Karakterizasyonu.....	36
3.3. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum Klorür'ün (MKHDAK) Karakterizasyonu.....	39
3.4. Organomodifiye Kilin (OMKHDAK) FTIR Karakterizasyonu.....	44
3.5. PMMA/OMKHDAK Organokil Nanokompozitlerin FTIR Karakterizasyonu ...	45
3.6. PMMA/OMKHDAK Organokil Nanokompozitlerin XRD Analizi	48
3.7. PMMA/OMKHDAK Organokil Nanokompozitlerin DSC Ölçümleri	51
3.8. PMMA/OMKHDAK Organokil Nanokompozitlerin TGA Ölçümleri.....	52
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	54
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 3.1. 7-Hidroksi-4-klorometil kumarin'in FTIR spektrumu değerlendirmesi.....	34
Çizelge 3.2. 7-Hidroksi-4-klorometil kumarin'in ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	35
Çizelge 3.3. 4-Klorometil kumarin-7-il-metakrilat'ın FTIR spektrumu değerlendirmesi	36
Çizelge 3.4. 4-Klorometil kumarin-7-il-metakrilat'ın ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi.....	37
Çizelge 3.5. 4-Klorometil kumarin-7-il-metakrilat'ın ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirmesi.....	39
Çizelge 3.6. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür'ün FTIR spektrumu değerlendirmesi.....	40
Çizelge 3.7. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür'ün ¹ H- NMR spektrumu değerlendirmesi.....	41
Çizelge 3.8. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür'ün ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirmesi.....	43
Çizelge 3.9. Doğal Na-MMT ve organomodifiye OMKHDAK killerinin FTIR spektrumu değerlendirmesi.....	45
Çizelge 3.10. Nanokompozitlerin FTIR spektrum değerlendirmesi	47
Çizelge 3.11. PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerin termal davranışları	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Yüzey aktif maddelerin genel yapısı.....	1
Şekil 1.2. Yüzey aktif monomerin polimerizasyon süreci	2
Şekil 1.3. γ -Metakriloksipropiltrimetoksi silan şeması.....	5
Şekil 1.4. Vinilbenzilalkildimetilamonyum klorür (VDAC) şeması	5
Şekil 1.5. 3-Sülfopropil metakrilat potasyum tuzu şeması	6
Şekil 1.6. N,N-Dimetil-n-hekzadesil-(4-vinilbenzil) amonyum klorür şeması.....	6
Şekil 1.7. Vinilbenziltrimetilamonyum bromür şeması	7
Şekil 1.8. Ar-vinilbenziltrimetilamonyum klorür şeması	7
Şekil 1.9. Allil-trifenil-fosfonyum klorür şeması.....	8
Şekil 1.10. Metakriloiloksietilhekzadesil dimetilamonyum bromür şeması.....	8
Şekil 1.11. Vinilbenzildimetilhidroksietil amonyum klorür şeması	9
Şekil 1.12. 2-Metakriloiloksietiltetradesildimetil amonyum bromür şeması.....	9
Şekil 1.13. Vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür sentezi	10
Şekil 1.14. Organik amonyum katyonları ile kil katmanlarının işlenmesi.....	16
Şekil 1.15. Kil koridorları içinde farklı organik onyum dizilişleri	17
Şekil 1.16. Polimer/kil nano kompozitleri mikro-yapılan.....	19
Şekil 1.17. Kil levhacıkları eklenerek bariyer oluşum mekanizması.....	27
Şekil 2.1. 7-Hidroksi-4-klorometil kumarin sentezi	30
Şekil 2.2. 4-Klorometil kumarin-7-il-metakrilat monomer sentezi	31
Şekil 2.3. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür (MKHDAK) Sentezi	32
Şekil 2.4. Organomodifiye kil şeması	33
Şekil 3.1. 7-Hidroksi-4-klorometil kumarin bileşiğinin FTIR spektrumu	34
Şekil 3.2. 7-Hidroksi-4-klorometil kumarin bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	35
Şekil 3.3. 4-klorometil kumarin-7-il-metakrilat'ın FTIR spektrumu.....	36
Şekil 3.4. 4-Klorometil kumarin-7-il-metakrilat'ın ^1H -NMR spektrumu	37
Şekil 3.5. 4-Klorometil kumarin-7-il-metakrilat'ın ^{13}C -NMR spektrumu	38
Şekil 3.6. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür'ün FTIR spektrumu	40
Şekil 3.7. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür'ün ^1H -NMR spektrumu	41

Şekil 3.8. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür'ün 13C-NMR spektrumu	42
Şekil 3.9. Doğal Na-MMT ve organomodifiye OMKHDAK killerin FTIR spektrumu	44
Şekil 3.10. Nanokompozitlerin FTIR spektrumları a) PMMA/OMKHDAK:%1, b) PMMA/OMKHDAK:%2, c) PMMA/OMKHDAK:%3, d) PMMA/OMKHDAK:%5	46
Şekil 3.11. Na-MMT doğal kilin XRD eğrisi	48
Şekil 3.12. Organomodifiye kilin (OMKHDAK) XRD eğrisi	48
Şekil 3.13. PMMA/OMKHDAK:%1 nanokompozitinin XRD eğrisi	49
Şekil 3.14. PMMA/OMKHDAK:%2 nanokompozitinin XRD eğrisi	49
Şekil 3.15. PMMA/OMKHDAK:%3 nanokompozitinin XRD eğrisi	50
Şekil 3.16. PMMA/OMKHDAK:%5 nanokompozitinin XRD eğrisi	50
Şekil 3.17. Nanokompozitlerin DSC eğrileri a) PMMA/OMKHDAK:%1, b) PMMA/OMKHDAK:%2, c) PMMA/OMKHDAK:%3, d) PMMA/OMKHDAK:%5	51
Şekil 3.18. OMKHDAK organokilin TGA analizi	52
Şekil 3.19. Nanokompozitlerin TGA eğrileri a) PMMA/OMKHDAK:%1, b) PMMA/OMKHDAK:%2, c) PMMA/OMKHDAK:%3, d) PMMA/OMKHDAK:%5	53

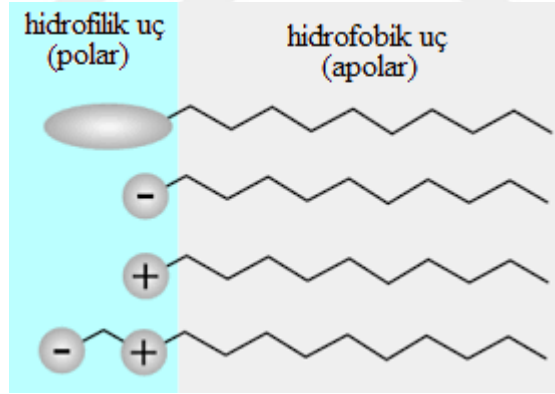
SİMGELER VE KISALTMALAR

AIBN	: Azobisisobütironitril
DMF	: N.N-dimetil formamit
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
FTIR	: Fourier transform infrared spektrometresi
KDK	: Katyon değişim kapasitesi
MKHDAK	: 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür
Na-MMT	: Na-Montmorillonit
OMKHDAK	: Organomodifiye kil
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
TEA	: Trietil amin
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofur
XRD	: X-Işınları kırınımı
¹³ C-NMR	: ¹³ C- Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
¹ H-NMR	: ¹ H- Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

1. GİRİŞ

1.1. Yüzey Aktif Monomerler

Yüzey aktif maddeler, su ile etkileşiminde çözünbilme özelliğine sahip polar karakterli bir baş grup (hidrofilik) ile su içerisinde çözünme kabiliyeti olmayan apolar karakterli bir kuyruk grubu (hidrofobik) yapısında barındıran moleküllerden oluşan maddelerdir(Şekil 1.1.). Bu tür maddeler aynı zamanda sürfaktan maddeler olarak da adlandırılmaktadır. Yüzey aktif maddelerin misel oluşturabilme kabiliyetleri ve arayüzey özelliklerinden dolayı kimya, polimer teknolojisi, nanoteknoloji, kil teknolojisi, kozmetik, biyoteknoloji, tıp, ziraat, ilaç, kâğıt, çimento, sabun ve deterjan gibi birçok alanda yaygın uygulaması mevcuttur. Yüzey aktif maddeler yüzey gerilimi, viskozite, ıslatma, yüzeyler arası elektriksel potansiyel, polielektrolit, köpüklenme, dağılma, çözündürme ve emülsiyon oluşturma gibi fiziksel özellikler sergilemektedir (Gemici 2011).

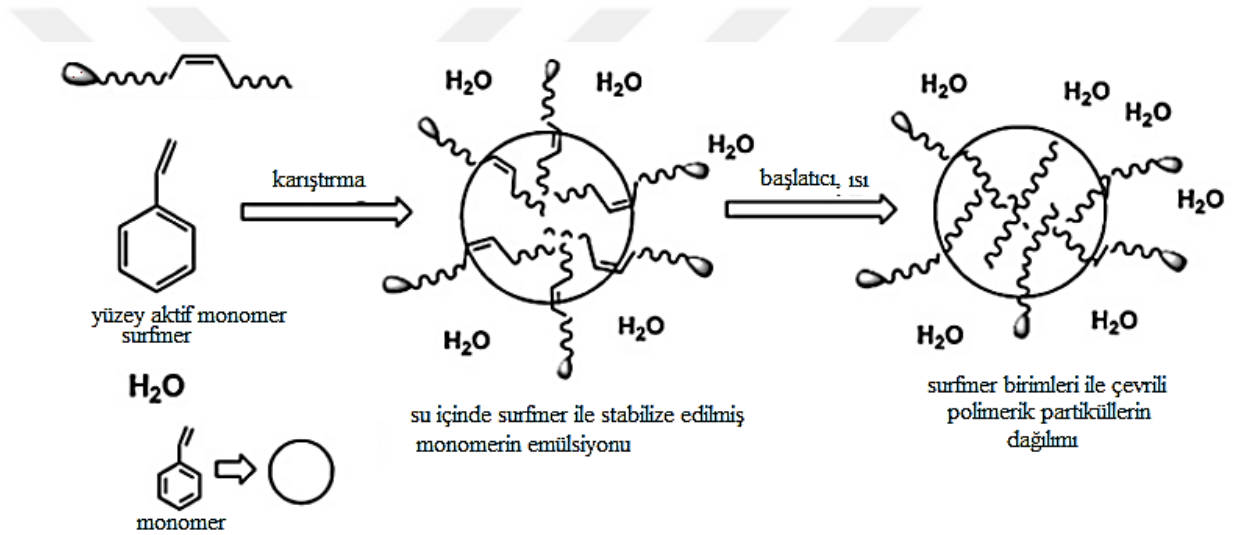


Şekil 1.1. Yüzey aktif maddelerin genel yapısı

Geleneksel yüzey aktif maddelerinden farklı olarak yüzey aktif monomerler (surfmerler) polimerleşebilir yan gruplara sahiptir. Bu nedenle, polimerizasyon esnasında komonomer olarak hareket ederler ve kopolimer ana zincirinde tekrar eden birimler şeklinde yer alırlar. Farklı fonksiyonel gruplu yüzey aktif monomerlerin yüzey aktivitesine ve polimerleşebilme durumuna bağlı değişiklik gösteren uygulamaları sayesinde istenilen özellikli yeni materyallerin hazırlanmasında önemli olanaklar

sunmaktadır. Ayrıca polimer kolloitlerin üretim prosesleri esnasında yüzey aktif monomerlerin kullanımı geniş pH ve sıcaklık ölçeklerinde çalışılabilme avantajını da sağlamaktadır. Bu avantaj ileri özellikli polimerik materyallerin hazırlanmasını olanak tanımaktadır (Borzenkov ve Hevus 2014).

Yüzey aktif monomerlerin kullanımı 1990'ların ortalarına, Tauer ve Guyot'un çalışmalarına kadar dayanmaktadır (Guyot ve Tauer 1994). Günümüzde ise yüzey aktif monomerler geniş bir ölçekte sentezlenebilmektedir(Şekil 1.2.). Polimerleşebilir özellikli farklı fonksiyonel grup içeren, farklı zincir uzunluklu ve kimyasal yapılı hidrofilik veya hidrofobik bloklar içeren birçok yüzey aktif monomerin sentezi ve farklı uygulamaları mevcuttur.



Şekil 1.2. Yüzey aktif monomerin polimerizasyon süreci

Sorumlu fonksiyonel grupların varlığı yüzeyler arasında farklı etkileşimlerin oluşumuna olanak sağlar. Fonksiyonel gruplu yüzey aktif monomerlerin kopolimerizasyonu, yüzey aktif kopolimer materyallerin etkili bir arayüzey modifiye edici madde veya bir bimoleküler yük taşıyıcı olarak rol oynamasına yardımcı olur. Tüm yüzey aktif monomerler genel anlamda aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Borzenkov ve Hevus 2014).

1. *Yüzey aktiflik özelliğine göre:* tüm yüzey aktif monomerler üç temel grupta toplanırlar. Bunlar, katyonik yüzey aktif monomerler, anyonik yüzey aktif monomerler ve noniyonik yüzey aktif monomerlerdir. Anyonik yüzey aktif monomerler genellikle

karboksilat, sülfonat ve fosfat gruplarını içerirler. Karboksilli yüzey aktif monomerler aminoasitlere ve peptitlere bağlanabilme özelliklerinden dolayı ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılabilecek anyonik yüzey aktif monomerlerin önemli üyelerinden biridir. Bu özelliklerinden dolayı gelecekte önemli kullanımlara sahip olacağı düşünülmektedir (Guyot ve ark. 2003). Katyonik yüzey aktif monomerler genellikle amin veya tetra-alkil amonyum tuzlarından oluşmaktadır ve yaygın kullanılan yüzey aktif monomerlerdendir (Wang, 2011). Kuaterner amonyum grubu bulundurmasından dolayı, bu bileşikler özellikle kil gibi negatif yüklü yüzeylerin modifikasyonunda modifiye edici grup olarak kullanılan maddelerdir. Katyonik yüzey aktif monomerler, protein bağlama özellikleri sayesinde, nükleik asitler ve polipeptitler için yük taşıyıcı görevi görürler. Noniyonik yüzey aktif monomerler su içerisinde iyonlaşmadan çözünürler ve genellikle uzun zincirli poli(etilen oksit) bloklarını içeren yüzey aktif monomerlerdir (Dufour ve Guyot 2003).

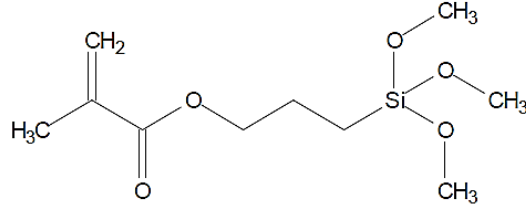
2. Polimerleşebilen birim türüne göre: Geleneksel monomerlere benzer olarak, yüzey aktif monomerlerin polimerizasyonunu da polimerleşebilen grubun kimyasal yapısı belirlemektedir. Çok sayıda polimerizasyon tepkimesi verebilecek monomer türü bulunmasına rağmen bu monomer türleri arasında yaygın kullanılan bazı monomer türleri dikkat çekmektedir. Polimerleşebilen yüzey aktif monomerlerden maleik yüzey aktif monomerler, maleimit içerikli yüzey aktif monomerler, akrilik/metakrilik yüzey aktif monomerler ve stirenik yüzey aktif monomerler en yaygın kullanılanlarıdır. Maleik asitin diesterleri ilk sentezlenen yüzey aktif monomerlerden biridir. Alışılmış maleik monomerlere benzer olarak, maleik yüzey aktif monomerler de homopolimerlerini veremezler (Borzenkov ve Hevus 2014). Değişik monomer birimleriyle kopolimerizasyona girerek farklı özellikli alternatif kopolimerler oluşturabilmektedir. Ayrıca, akrilik/metakrilik yüzey aktif monomerlerin polimerizasyonu toksik olmayan, yüksek adezyon özellikli, elastik polimerler elde edilebilmektedir. Bu nedenle, bu türden monomerler ilaç taşıyıcı sistemlerinde veya yüzey modifikasyonunda kullanılabilmektedir (Crespy ve Landfester 2010).

3. Yüzey aktif monomerde polimerleşen grubun konumuna göre: Yüzey aktif monomerde polimerizasyona giren fragmentin ($C=C$ çift bağının) konumu elde edilecek sonuç polimerin veya materyalin özelliklerini etkileyen önemli unsurlardan biridir. Polimerleşen grup yüzey aktif monomerdeki ya hidrofobik uca ya da hidrofilik uca veya bu her iki uç arasında kovalent bağla bağlı olmalıdır.

4. *Hidrofilik ve hidrofobik blokların zincir uzunluğuna göre:* Yüzey aktif monomerde hidrofilik ve hidrofobik kısımların kimyasal yapısı önemli rol oynar ve yüzey aktif monomerin misel oluşturma, elektriksel potansiyel, yüzey gerilimi, viskozite vb. özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. Hidrofilik ve hidrofobik kısımların molekül içindeki konumu ve blokların uzunluğu yüzey aktif monomerde hidrofilik-hidrofobik dengesinin korunmasına ve istenilen özelliğin elde edilmesinde önem arz eder. Ayrıca, yüzey aktif monomerin hidrofobik kısmının kimyasal yapısı farklı yüzeylere karşı bir istemin oluşumuna da katkı sağlayabilmektedir.

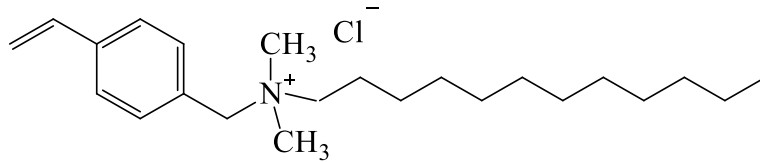
Anyonik, katyonik ve noniyonik türden yüzey aktif monomerlerin ilginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı, nanoteknoloji, tıp ve biyoteknoloji gibi ileri teknolojik uygulamalarının yanı sıra kimya, polimer, kozmetik ve deterjan endüstrisi gibi temel endüstriyel alanlarda da farklı kullanım alanları mevcuttur. Özellikle kuaterner amonyum veya fosfonyum alkil tuzlarından oluşan katyonik yüzey aktif monomerler, kil gibi tabakalı yüzeylerin organik modifikasyonunda başarıyla kullanılmıştır. Yapısında polimerleşebilen gruplar taşıyan alkil veya aril gruplu kuaterner tuzlarla katyon değişimi gerçekleştirilerek organomodifiye edilen killer, günümüzde oldukça popüler bir çalışma konusu teşkil eden ve ileri düzeyli mekaniksel, fiziksel ve kimyasal özellikli materyaller olan polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanmasında takviye elemanı olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla farklı fonksiyonel gruplu yüzey aktif monomerler, montmorillonit türü gibi tabakalı killerin organik modifikasyonunda organomodifiye edici yüzey aktif maddesi olarak rol almakta ve böylece, yeni tür polimer-kil nanokompozitleri hazırlanmaktadır. Literatürde bu alanda çok sayıda çalışma rapor edilmiştir. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Tang ark. (2008), γ -metakriloksipropiltrimetoksi silan yüzey aktif maddesini kullanarak vermikülit türü kili organik olarak modifiye etmişlerdir(Şekil 1.3.). Bu organokilin farklı yüzdeliklerdeki polistiren/vermikülit nanokompozitlerini yerinde polimerizasyon yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. Elde edilen nanokompozitlerin exfoliye (tamamen dağılmış) tip davranış sergilediklerini ve termal stabilitelerinin katkısız polistirene göre daha iyi olduklarını rapor etmişlerdir.



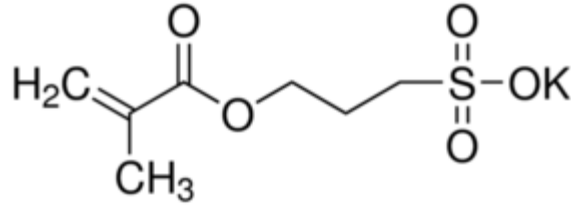
Şekil 1.3. γ -Metakriloksipropiltrimetoksi silan şeması

Vinilbenzilalkildimetilamonyum klorür (VDAC) ile katyon değişimi gerçekleştirilen montmorillonit tipi organoklin kullanıldığı polistiren nanokompozitlerin, vinilik grup içermeyen oktadesilamin (ODA), hekzadesiltrimetilamonyum bromür (HTAB) ve benzalkonyum klorür kuaterner amonyum tuzlarıyla modifiye edilen organokil-polistiren nanokompozitlerine göre daha üstün özellikler sergilediği rapor edilmiştir(Şekil 1.4.). VDAC değişimli oraganokil-polistiren nanokompozitleri exfoliye tip dağılım sergilerken, diğer tuzlarla modifiye edilmiş kil-polimer nanokompozitleri interkale (aralanmış) dağılım sergilemiştir (Fu XA ve Qutubuddin 2005).



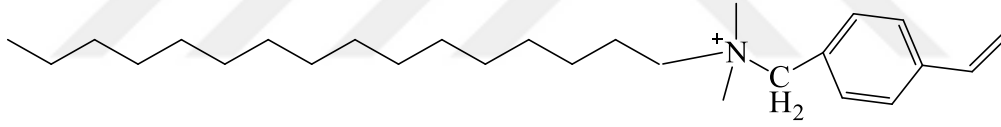
Şekil 1.4. Vinilbenzilalkildimetilamonyum klorür (VDAC) şeması

Leroux ve arkadaşları, bir yüzey aktif monomer olan 3-sülfopropil metakrilat potasyum tuzu ile modifiye edilen polistiren-organokil nanokompozitlerini düşük miktarda başlatıcı kullanarak çözücüsüz ortamda sentezini başarmışlardır(Şekil1.5.). Yapılan çalışmada, hazırlanan nanokompozitlerin interkale davranış sergilediği bildirilmiş ve nanokompozitlerin termal bozunmaları, camsı geçiş sıcaklıkları ve fotooksidasyon çalışmaları araştırılmıştır (Leroux ark. 2005).



Şekil 1.5. 3-Sülfopropil metakrilat potasyum tuzu şeması

N,N-dimetil-*n*-hekzadesil-(4-vinilbenzil) amonyum klorür yüzey aktif monomeri Bourbigot ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve montmorillonit türü doğal kilin kation değişimi sonucu organik modifikasyonunda kullanılmıştır (Şekil 1.6.). Hazırlanan organomodifiye kil farklı yüzdeliklerde katkı malzemesi olarak kullanılarak kütle polimerizasyonu ile polistiren/kil nanokompozitleri başarıyla sentezlenmiştir. Bu nanokompozitlerin başta termal degradasyon kinetiği olmak üzere farklı ısısal özellikleri rapor edilmiştir. Özellikle nanokompozitlerde kil oranı arttıkça termal stabilitelerde pozitif yönde artışın olduğu gözlemlenmiştir. Burada kilin degradasyonu yavaşlatan ve bariyer özellik gösteren bir ajan olarak rol aldığı bildirilmiştir (Bourbigot ark. 2004).

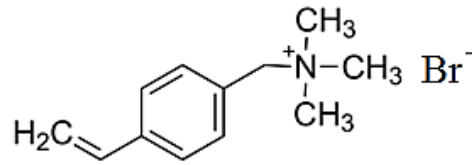


Şekil 1.6. *N,N*-Dimetil-*n*-hekzadesil-(4-vinilbenzil) amonyum klorür şeması

Akelah ve arkadaşları *N,N*-dimetil-*n*-oktadesil-4-vinilbenzil-amonyum klorür, *n*-oktadesil-4-vinilbenzil-amonyum klorür, trifenil-4-vinilbenzil-fosfonyum klorür ve tri-*n*-bütül-4-vinilbenzil-fosfonyum klorür gibi yeni vinil monomerik kationları sentezlemişler ve bu kationları montmorillonit kili üzerinde organik modifiye edici grup olarak kullanmışlardır. Her bir organik modifiye edici grup ile modifiye edilen kil, farklı oranlarda takviye elamanı olarak katkılandırılarak polistiren-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Farklı karakterizasyon yöntemleri ile nanokompozitler karakterize edilmiş ve tüm nanokompozitlerin eksfoliyasyon dağılım sergilediği morfolojik ölçümlerden belirlenmiştir. Kil takviyeli nanokompozitlerin saf polimere göre daha iyi termal stabilite gösterdiği ve ayrıca fosfor modifiyeli nanokompozitlerin amonyum modifiyelilere göre daha stabil oldukları ayrıca rapor

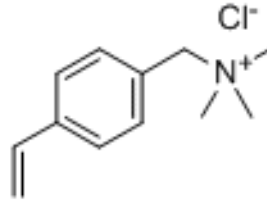
edilmiştir. Bu katyonların şematik gösterimleri ilgili çalışmada mevcuttur (Akelah ark. 2007).

Moet ve Akelah yaptıkları bir çalışmada, vinilbenziltrimetilamonyum bromür yüzey aktif monomerini kullanarak montmorillonit kilinin interkalasyonunu gerçekleştirmişlerdir(Şekil 1.7.). Farklı oranlardaki kil takviyesi ile polistiren nanokompozitleri başarıyla hazırlanmıştır. Bu amaçla, çözelti polimerizasyonu denenmiş ve hazırlanan nanokompozitlerin interkale davranış sergiledikleri x-ışınları difraksiyonu yöntemi ile belirlenmiştir. Taramalı (SEM) ve geçirgenli (TEM) elektron mikroskopları ile kilin yaklaşık 450 nm boyutlarında küre şeklinde polimer matris içinde dağıldığı rapor edilmiştir (Akelah ve Moet 1993).



Şekil 1.7. Vinilbenziltrimetilamonyum bromür şeması

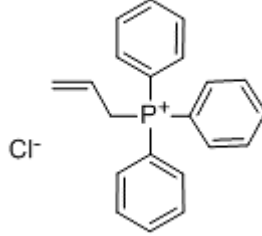
Tong ve Deng, Ar-vinilbenziltrimetilamonyum klorür yüzey aktif monomerini kullanarak saponit türü kilin organik modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir(Şekil 1.8.). Mini emülsiyon polimerizasyonu metodu ile nanosaponit kapsüllenmiş polistiren lateks hazırlanmıştır. Farklı morfolojik çalışmalar nanosaponit-polimer nanokompozitlerinin tamamen eksfoliye dağılım sergilediği belirlenmiştir. Polistiren lateks içinde nanosaponit kilinin yaklaşık 100 nm boyutunda küre ve yarı küre şeklinde dağılım sergilediği rapor edilmiştir (Tong ve Deng 2007).



Şekil 1.8. Ar-vinilbenziltrimetilamonyum klorür şeması

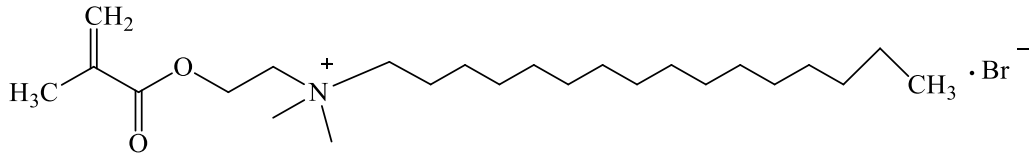
Allil-trifenil-fosfonyum klorür yüzey aktif monomeri Yei ve arkadaşları tarafından hazır temin edilmiş ve kilin organik modifikasyonunda interkalasyon ajanı olarak kullanılmıştır(Şekil 1.9.). Fosfor tuzu ile modifiye edilmiş montmorillonit kili

daha sonra emülsiyon polimerizasyon tekniği ile polistirenin kil takviyeli nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, hazırlanan nanokompozitlerin eksfoliye dağılım sergilediği, saf polimere göre kil takviyeli nanokompozitlerde termal bozunmanın ve camsı geçiş sıcaklığının daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (Yei ark. 2007).



Şekil 1.9. Allil-trifenil-fosfonyum klorür şeması

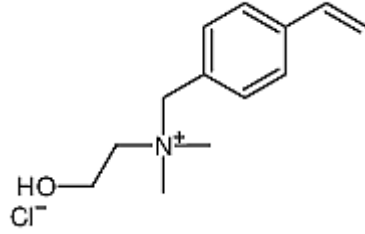
Zeng ve Lee polimerleşebilme özelliğine sahip metakrilil grubu içeren yeni bir yüzey aktif monomer olan metakrililoksietilhekzadesil dimetilamonyum bromür tuzunu kullanarak montmorillonit türü kil modifikasyonunu başarmışlardır(Şekil 1.10.). Hazırladıkları organomodifiye kil ile poli(metil metakrilat) ve polistiren- kil nanokompozitlerini yerinde polimerizasyon yöntemi ile sentezlemişlerdir. Her iki polimer kil nanokompozitleri de takviye edilen kil oranında eksfoliye dağılım göstermiştir (Zeng ve Lee 2001).



Şekil 1.10. Metakrililoksietilhekzadesil dimetilamonyum bromür şeması

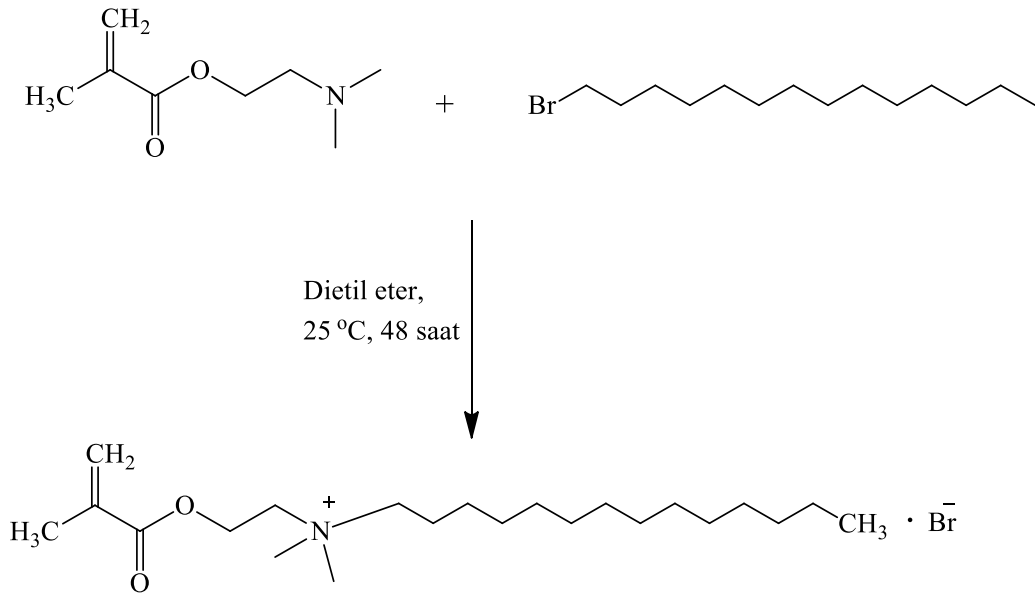
Vinilbenzildimetilhidroksietil amonyum klorür yüzey aktif monomeri, Tseng ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve montmorillonit türü kilin organik modifikasyonunda kullanılmıştır(Şekil 1.11.). Organik kuaterner amonyum tuzu ile kation değişimi gerçekleştirilen kil polistiren matrisli nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu amaçla serbest radikal polimerizasyon yöntemi denenmiş ve elde edilen nanokompozitlerin tamamen dağılmış (eksfoliye) tip oldukları uygun karakterizasyonlar ile tespit edilmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin ileri

düzeyde termal ve mekaniksel özellikler sergiledikleri rapor edilmiştir (Tseng ark. 2002).



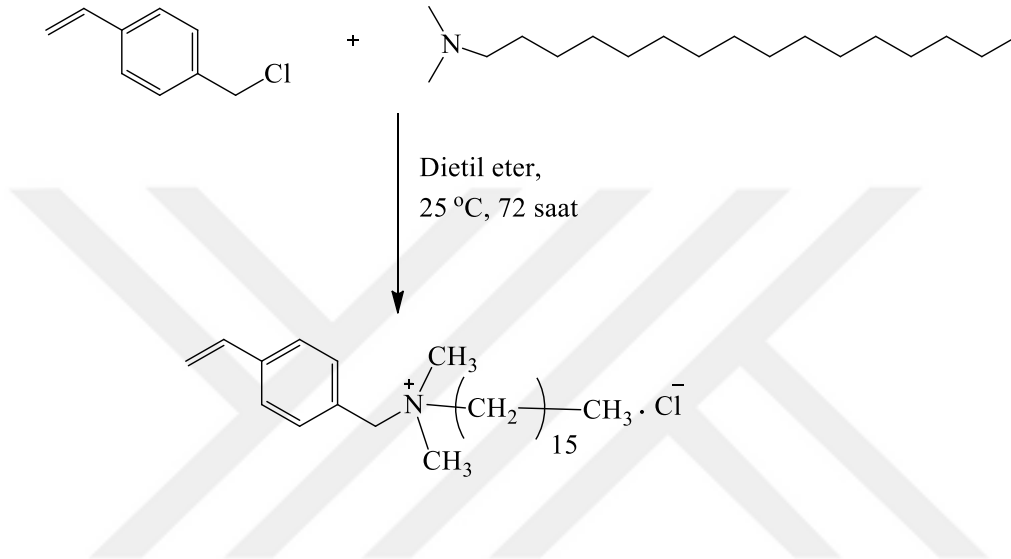
Şekil 1.11. Vinilbenzildimetilhidroksietil amonyum klorür şeması

Çalışma grubumuz tarafından bölüm araştırma laboratuvarımızda yaptığımız bir çalışmada, 2-metakriloiloksietiltetradesildimetil amonyum bromür (MTAB) kuaterner amonyum tuzu sodyum montmorillonit kilinin organik modifikasyonunda yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır (Şekil 1.12.). Katyon değişiminden sonra organomodifiye edilen montmorillonit kili, farklı yüzdeliklerde alınarak poli(metil metakrilat) – organokil nanokompozitleri yerinde polimerizasyon yöntemi kullanılarak başarıyla hazırlanmıştır. XRD ölçümlerinden kilin polimer içinde exfolie dağılım sergilediği tespit edilmiş ve nanokompozitlerin termal ve optik özellikleri incelenmiştir (Kurt ark., 2014). MTAB kuaterner amonyum tuzunun sentez şeması Şekil 1.12’de gösterilmiştir.



Şekil 1.12. 2-Metakriloiloksietiltetradesildimetil amonyum bromür şeması

Araştırma grubumuzla sonuçlandırılan diğer bir çalışmada, vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür yüzey aktif monomeri kullanılarak montmorillonit türü kil, organomodifiye işlemine tabii tutulmuş ve hazırlanan organokil farklı yüzdeliklerde polistiren içine takviye edilerek polimer-kil nanokompozitleri sentezlenmiştir(Şekil1.13.). Nanokompozitlerin exfoliye dağılım sergiledikleri belirlenmiş ve bu nanokompozitlerin termal degradasyon kinetiği ve optik geçirgenlikleri rapor edilmiştir (Kurt ark. 2013).



Şekil 1.13. Vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür sentezi

Vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür yüzey aktif monomerini kullanarak araştırma laboratuvarımızda modifiye edilen montmorillonit kili farklı oranlarda alınarak, yeni sentezlenen kumarin halkalı metakrilat monomeri ortamına takviye edilmiş ve yerinde polimerizasyon yöntemi ile yeni kumarin halkalı polimer-kil nanokompozitleri hazırlanmıştır. Bu naokompozitlerin eksfoliye dağılım sergiledikleri XRD ve SEM analizlerinden tespit edilmiştir. Hazırladığımız bu yeni nanokompozitlerin termal davranışları ve optik özellikleri detaylıca araştırılmıştır (Kurt ve Koca 2015).

1.2. Polimer Kompozitler

Kompozit birden fazla bileşenden oluşan malzemeler için kullanılan bir terimdir. Kompozit maddeler, farklı kimyasal, fiziksel ve yapısal özelliklere sahip malzemelerin

bir araya gelmesi ile oluşan çok fazlı katı maddelerdir (Olad 2011). Bu da kompozitleri, karışım ve alaşım gibi diğer birçok bileşenli sistemden farklı kılar. Kompozitler, taşımacılık, inşaatçılık ve tüketici ürünleri gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılır (Giannelis, 1996). Kompozitler her bir bileşen için ayrı ayrı ulaşılmasının zor olduğu miktar, mukavemet, sağlamlık, geçirgenlik, iletkenlik, biyolojik çözünürlük ve optik özellikler gibi bileşen madde özelliklerine ulaşmada kolaylık sağlamaktadır. Kompozit madde, özel gereksinimleri karşılayacak şekilde belirli özelliklere sahip olarak tasarlanabilir. Kompozit bileşen maddelerin optimum dizaynı ve belirli bir mühendislik uygulamasına göre belirlenen özelliklere ulaşmak için üretim süreci çok önemlidir.

Bir kompozit malzeme, bir katkı veya takviye elemanı ile bir matris ortamdan oluşmaktadır. Kompozit malzemeler polimerik, seramik ve metalik kompozitler olarak ayrılan matris yapısına dayalıdır. Polimerler, metal ve seramik gibi diğer maddelere nispeten daha avantajlıdır. Polimer kompozitler, üretim kolaylığı, hafiflik ve esneklik gibi eşsiz avantajlardan dolayı çeşitli teknik montajlarda yaygın bir şekilde kullanılırken, metal ve seramiğe kıyasla, daha az mekanik, modül ve dayanıklılığa sahiptir. Polimerlerin ticari önemi ve artan kullanım alanları, istenilen koşulları karşılayacak özelliklerde gelişme talebi işe sonuçlanmıştır. Kompozit teknolojisi sayesinde, polimerlerin hafifliği ve esnek yapısı korunarak, özellikleri geliştirilmektedir (Jordan ark. 2005).

Polimer kompozit, bir polimer ve sentetik veya doğal inorganik dolgu malzemesinin birleşiminden oluşur. Dolgu malzemesi polimerlerin hedeflenen özelliklerini geliştirmek veya maliyetini azaltmak için katılır. Geliştirilmiş mekanik, termal, bariyer ve yangın geciktirici özellikleri olan polimer kompozitler, çok çeşitli kullanım alanlarında yaygın olarak kullanılır. Katkılandırılmış polimerlerin (kompozitler) son özellikleri, kendi yapısından, bileşenlerin özelliklerinden ve katkı oranlarından, bileşenlerin miktarları ve kompozitin mikro yapısından ve matris ile dolgu maddesi arasındaki ara yüzeysel etkileşimlerden etkilenir. Son özellik, dolgu malzemelerinin (mekanik) özelliklerine, dolgu malzemesine ve matris arasındaki yapışma ve özellikle dolgu maddesinin en-boy oranına bağlıdır. En-boy oranı çok önemlidir ve elektriksel (Al-Saleh ve Sundararaj 2010) (Grossiord ark. 2008), mekanik (Zhang ark. 2007) ve termal (Meneghetti ve Qutubiddin, 2006) özellikleri gibi kompozitteki birçok özellik için vazgeçilmezdir. Levhacık kil, karbon nanotüpler ve

nanofiberler gibi yüksek miktardaki nano-dolgu maddeleri içeren polimerler çok fonksiyonlu ve ileri derecede gelişmiş özelliklerinden dolayı dikkate değer bir ilgi görmektedir. Dolgu malzemesinin nanoölçek boyutu ve polimer matrisi içindeki kendi nanoölçek dağılımındaki en boy oranı, en düşük dolgu malzemesinin hacim fraksiyonu içindeki polimer özelliklerin büyük ölçüde gelişmesine sebep olur. Düşük ölçekli dolgu malzemesi kullanımının sonucu olarak, nanokompozit sistemdeki opaklık gibi istenmeyen dezavantajlar ortadan kalkmakta ve polimerin düşük yoğunluğu ve makroskopik homojenliği aynı kalır (Mittal 2009).

1.3. Polimer Nanokompozitler

Nanokompozit, nanometre boyut ölçeğinde (<100 nm) en az bir bileşenin en az bir boyutundaki kompozit madde olarak tanımlanabilir (Olad, 2011). Nanokompozit terimi, malzeme bilimi ve teknolojisi için yeni ve heyecan uyandıran bir alan olmasına rağmen, nanokompozitler doğa tarafından yüzyıllardır kullanılmaktadır. Doğa, karbonhidrat, yağlar ve protein gibi polimer ve doğal malzemeleri kullanarak kemik, kabuk ve odun gibi sağlam nanokompozitleri üretir (Hussain ark. 2006). Fakat son yıllarda, doğadan öğrenilenlerle nano-ölçekle yapıların kontrolü ve yapısı araştırılmış, incelenmiş ve ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak, nanokompozit teknoloji, sentetik polimerlerin işlevsel ve yapısal özelliklerini geliştirmek için etkili ve güçlü bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. İlk olarak, naylon-6/kil nano kompozitleri hazırlanması aşamasında naylon-6'nın özelliklerindeki üstün gelişmeler hakkındaki Toyota raporları (Usuki ark. 1993) ile başladı ve polimerik kompozitlerde kullanılan inorganik dolgu malzemeli fiberler, karbon nanotüpler, karbon nanodolgular yığılmış grafitler ile ilgili son çalışmalarla devam etmektedir (Paul ve Robeson 2008).

Polimer kompozitler, modül, dayanıklılık, esneklik ve bariyer gibi özellikleri açısından geleneksel mikrokompozitlerden ve metallerden daha üstün özellikler göstermesi nedeniyle, akademik ve endüstriyel anlamda dikkat çekmiştir. Ayrıca polimer nanokompozitler düşük yoğunluk ve işleme kolaylığı özelliklerine de sahiptir. Polimer nanokompozitlerde dolgu maddesi en az bir boyuta sahiptir ve polimer matris içindeki nano-ölçek dağılımı tüm polimer fazında olanlardan daha üstün özelliklerle sonuçlanan polimer ve inorganik dolgu maddesi arasındaki muazzam arayüzsel temasa

sebebe olmaktadır. Dolgu partiküllerinin boyutları nano-ölçeğe düşürüldüğünde özellikleri önemli bir oranda değişim gösterir (Kumar ark. 2009). Bu iyi bilinen bir nano-etkidir. Bir başka deyişle polimer özelliklerindeki nanodolguların etkisi, küçültülmüş partikül boyutundaki dolgular için yapılan termodinamik çalışmalar kullanılarak tahmin edilen özelliklerden farklıdır. Nano kompozitlerin geliştirmiş özellikleri, nanodolgu sisteminin partikül niteliklerine, özellikle yapısı, en boy oranı ve matristeki dolgu maddesinin mekanik özelliklerine önemli derecede bağlıdır (Sheng ark. 2004).

Optik, manyetik ve iletkenlik özelliklerinin yanı sıra mekanik, termal, bariyer, dayanıklılık, kimyasal kararlılık, yangına dayanıklılık, çizilmeye ve aşınmaya karşı dayanıklılık, biyo-bozunurluk gibi polimer özellikler nanoteknoloji sayesinde geliştirilmiştir (Armentano ark. 2010).

Nanokompozitlerin son özellikleri, bileşim, mikro yapı ve arayüzeysele etkileşimler tarafından belirlenir. Ayrıca nanokompozitlerin özelliklerinin dolgu fazının boyutları ve mikro yapısı tarafından büyük ölçüde etkilendiği rapor edilmiştir. Diğer bir ifadeyle, dolgu malzemesinin karakteristik yapısı, polimer nanokompozitin son özellikleri ve yapısı üzerinde ana etkindir. Killer, nanokompozit hazırlamak için yaygın bir şekilde kullanılmakta olan bir nano-dolgu malzemesi grubudur. Son zamanlarda dolgu eklemesinin en düşük fraksiyonlarında dahi geleneksel dolgulu polimerlere kıyasla daha iyi özelliklere sahip olduklarından, polimer/kil nanokompozitlere karşı bir ilgi artışı olmuştur (LeBaron ark. 1999); (Thostenson ark. 2005). Polimer/kil nanokompozitler, mikro boyut dolgulardan veya özellikle diğer nano-dolguların sahip olamayacağı eşsiz özelliklerden dolayı araştırma odağı olmuş ve yoğun bir ilgi kazanmıştır. Saf polimerin işlenebilirliğini, mekanik özelliklerini ve düşük yoğunluğunu etkilemeden ve bu özellikleri daha da geliştirmesinden ötürü, killeri moda polimer endüstrisinde ilgi odağı yapmıştır.

Kil mineralleri, katmanlı silikatlar olarak bilinen katmanlı yapılu ana silikat grubuna aittir.

1.4. Katmanlı Silikatlar

Katmanlı silikatlar, yüksek en boy oranı ve yüksek yüzey alanı ile birlikte düzenli alüminyum silikat tabakaların yığılımından oluşan doğal veya sentetik

minerallerdir. Katmanlı silikatlar kolay bulunur ve düşük maliyetlidirler. Son zamanlarda polimer kompozitlerin hazırlanmasında en yaygın kullanılan katmanlı silikatlı killerdir. Kil katmanları nano ölçekte yaklaşık 1 nm kalınlığa sahiptir. Polimer zinciri ve monomerler tarafından dağıtılabilen ve polimer matrisi içinde kil tabakaları halinde ayrılabilen kil türleri, polimer nanokompozit üretimi için oldukça elverişlidir. Tekli kil tabakaları, polimer matrisindeki yüksek arayüzeyssel etkileşimleri ve yüksek en-boy oranlarından dolayı polimer özelliklerinde etkili gelişimlere neden olurlar.

1.4.1. Killerin yapısı

Killer tabakalı yapıya sahiptir. Tabakalar 4 oksijen atomu ile çevrelenen silikon atomu barındıran tek yüzlü (tetrahedral) tabakalardan ve sekiz oksijen atomu ile çevrelenen alüminyum veya magnezyum gibi metaller barındıran oktahedral tabakalardan oluşur. Tetrahedral tabaka boşlukları ile ara katman katyonlarının farklılaşan boyutları nedeniyle ara katman iyonlarının varlığı, ara katman boşluğuna sebep olur. Katmanlar aralarında sabit aralıklar ile yan yana durur. Bu aralıklara ara katman veya koridor (galeri) denir. Bir katman ve bir ara katman boşluğu içeren düzenli birçok katmanlı yapıdaki tekrarlanan birimlerin kalınlığı d-aralığı (door) veya bazal aralık olarak adlandırılır. Killerin bazal aralığı, X-ray kırılım örüntülerinden ölçülebilir veya hesaplanabilir. Ayrıca ara katman boyutu kilin doğasına ara katman katyonlarının hidrasyon ve şişme derecesine bağlıdır. Ara katman aralığı Montmorillonit için 1 nm'dir. Katmanları bir arada tutan elektrostatik ve Van der Waals kuvvetleri nispeten zayıftır ve ara katman mesafesi, katmanlardaki elektrik yükü yoğunluğuna, ara katman katyon çapına ve hidrasyon derecesine bağlı olarak değişir. Ara katman aralığı ve zayıf ara katma kuvvetleri nedeniyle katmanlar arasında bulunan katyonlar, kil şişirme olarak bilinen sulu çözeltiler içinde hidratlanabilir. Şişirme ara katman aralıklarında artışa sebep olur. Kil katmanlarındaki yük yoğunluğu farklı kil grupları olan çeşitli kil gruplarında farklılık gösterir (Mittal 2009). Katmanlar arası zayıf güçler ve ara katman aralıkları, özellikle hidratlı olanlar yüzünden diğer moleküller katyonların arasına sokulabilir ve bu durum katman örgüsünün genişlemesine sebep olur. Son olarak da tekli katmanların ayrışmasına sebebiyet verebilir. Yüksek en boy oranından sorumlu olan simektit kil minerallerinin benzersiz aralanabilme/dağılabilme hareketleri, bu kil

türünün çok önemli olmasını ve polimerler için güçlendirici dolgu maddesi olarak kullanılmasına olanak tanır.

Kil mineralleri, polimer kompozit teknolojisinde nano levha yapılı dolgu esaslı kompozitlerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Montmorillonit, hektorit ve saponit, polimer nanokompozit yapımında yaygın olarak kullanılan, iyi bilinen smektit grubu killerdir. Montmorillonit (MMT), bulunabilirliği, iyi bilinen ara katman/dağılma kimyası, yüksek yüzey alanı ve reaktivliği nedeniyle polimer nanokompozitlerdeki kullanımı en yaygın olanıdır.

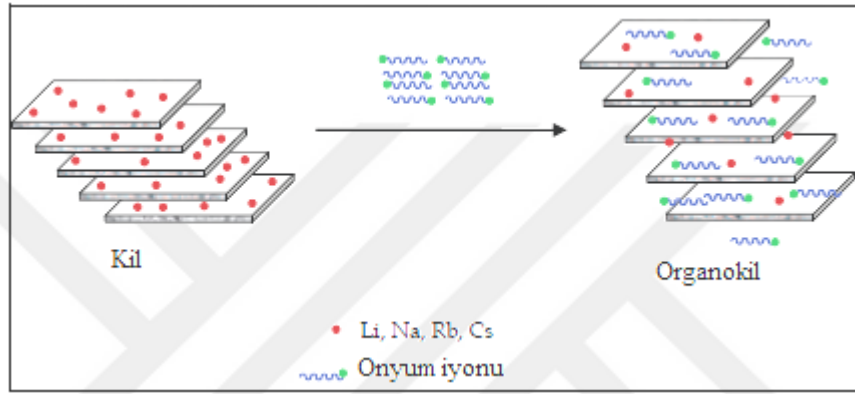
1.4.2. Kil katmanlarının değişimi

Polimer matrisi içindeki kil katmanlarının iyi dağılımına sahip polimer/kil nanokompozitlerinin üretimi polimer ve kil parçacıklarının karıştırılması ile mümkün olamamaktadır. Kümelenmiş taktoidlerinin tabakaları arasındaki yüksek elektrostatik çekim kuvvetleri nedeniyle, hidrofobik (apolar) karakterli polimerlerde kimyasal yapı uyumsuzluklarından dolayı çoğu polimerde nanokatmanları dağıtmak kolay değildir. Poli(etilen oksit) ve Poli(vinil alkol) gibi birkaç çeşit hidrofilik karakterli polimer türü kil nanokatmanlarını ayırabilmektedir.

Hidrofobik polimer zincirleri ile hidrofilik kil katmanlarının yapı uyumsuzluğu polimer matrisi içinde kil nanokatmanlarının dağılımını engeller ve zayıf arayüzey etkileşimlere sebep olur. Uyumsuzluk ve zayıf arayüzey etkileşimler, dağılmayı ve gelişmiş özellikli sabit dağılmış nanokompozitlerin üretimini engeller. Hidrofilik karakterli kil tabakalarının hidrofobik özelliğe değiştirilerek, kilin polimer zincirleriyle uyumu sağlanabilmektedir. Kil katmanlarının yüzey enerjisinde azalmaya neden olan bu yüzey katyon değişimi polarizasyonu önemli derecede ortadan kaldırır ve kilin ve polimerin polar karakterleri örtüşür. Yüzey enerjisi azaltılmış organokiller polimerlerle daha uyumlu hale gelir ve böylelikle polimer molekülleri, kil tabakaları veya galerileri arasında sıkışarak kil tabakalarının daha da genişlenmesine ve tamamen ayrılmasına neden olur.

Kil katmanlarının yüzey modifikasyonu, ara katman boşlukları veya kil koridorlarında bulunan sodyum ve kalsiyum katyonlarının alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları ile değişimi şeklindeki katyon değişim işlemi ile yapılabilir.

(Ahmad ark. 2009). Yüzey modifikasyonuna ve kil katmanlarının hidrofik özelliğinin artmasına ek olarak kil galerilerine alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonlarının eklenmesi ve nanokompozit üretimi sırasında galerilere polimer zincirlerinin yerleşmesi ara katman boşluklarının genişlemesiyle sonuçlanır. Ayrıca alkilamonyum katyonları polimer zincirleri ile etkileşen veya polimerizasyonu başlatan ve bununla birlikte ara yüzeyel etkileşimleri artıran fonksiyonel gruplar sağlayabilir. İyon değişim işlemi aracılığıyla alkilamonyum katyonları kullanılarak kil katmanlarının organik modifikasyonlarında şekil 1.14’de gösterilmiştir.

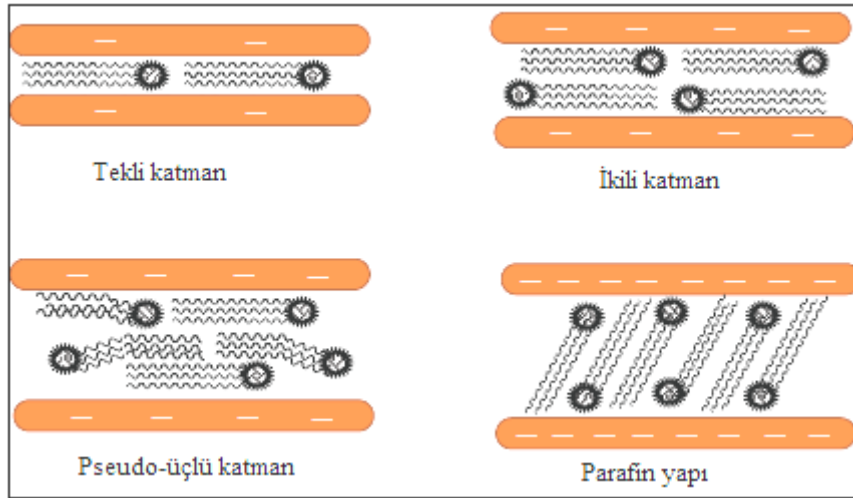


Şekil 1.14. Organik amonyum katyonları ile kil katmanlarının işlenmesi

İyon değişim işlemi hidratlı ara katman katyonları ile sulu çözeltide uygulanır. Monovalan (bir değerlikli) sodyum katyonlarının hidrasyona olan yatkınlığı iyon değişim işlemini hızlandırır ve kil katmanlarının organik modifikasyonunun etkinliğini artırır. Kalsiyum gibi divalan karşıt katyonlar içeren killer kolay bir şekilde hidratlanamaz ve bu yüzden, iyon değişimi işlemindeki yer değiştirmeler etkili olmaz. Bununla birlikte bu killerdeki divalan katyonlar, daha önceden onyum katyonları ile modifikasyona girmiş kolay-değişebilir sodyum katyonları ile iyon değişimi gerçekleşmiştir (Ray ve Okamoto 2003). Bazal boşluğun artışıdaki iyon değişim işleminden kaynaklı organik modifikasyonunun etkililiği ve dolayısıyla kilin yığılması ve kararlı nanokompozit sistemlerin düzeni, kil katmanlarının yüzey yüküne de bağlıdır. Kil katmanlarının yüzey yük yoğunluğu kilin yapısına ve hazırlanma koşullarına bağlıdır. Mika türü için 1 equiv/mol gibi yüksek kil katmanı yük yoğunluğu olduğunda katmanlar arası elektrostatik kuvvetler de yüksektir. Bu yüzden ara katman katyonları hidratlanamaz veya şişemez ve sonuç olarak iyon değişim işlemi başlayamaz. Vermikülit türü kilde olduğu gibi orta seviye yük yoğunluğu (0.5-0.8 equiv/mol)

katyonlarda kısmi şişme ve hidrasyon için yüksek bir potansiyel oluşturur; fakat vermikülit gibi kilin ara katman boşluğunda bulunan divalan katyonlar, hidrasyon için gerekli düşük divalan katyon yatkinlığı nedeniyle şişme işlemini zara sokar. Montmorillonit (MMT) türü kilde ise düşük yük yoğunluğu (0.25-0.5 equiv/mol) katmanlar arası zayıf elektrostatik kuvvetler oluşmasına neden olur. MMT katmanları arasındaki hidrasyon ve değişim için ileri yatkinlığa sahip sodyum katyonlarının varlığı, bu kili şişme, organik modifikasyon ve yığılma için çok uygun hale getirir. Organokillerin ve bazal boşluklarının yapısı organik onyumun moleküler boyutuna ve modifikasyon sonrası ara katman boşluğu yapılanmasına da bağlıdır.

Şekil 1.15’de, kil katmanlarına sodyum katyonları eklenerek yapılan organik modifikasyonun çeşitli kümelenişleri gösterilmiştir. Kil katmanlarının yük yoğunluğu, iyon değişim işleminin verimliliği ve onyum katyonlarının zincir uzunlukları, işlenmiş killerde bulunan onyum katyonlarının konfigürasyonu üzerinde etkilidir.



Şekil 1.15. Kil koridorları içinde farklı organik onyum dizilişleri

Kil katmanlarına paralel uzanan organik onyum kuyruğu düşük yük yoğunlukları ile elde edilebilir. Kil katmanlarının yük yoğunluğu artırılarak daha fazla ara katman boşluğu olan iki veya üç katmanlı yapılar oluşturulabilir. Nihayet daha yüksek yük yoğunluğu ile daha fazla ara katman, parafin yapısının düzeni ile elde edilir. Ayrıca, ısı artışı, koridorlardaki onyum moleküllerinin hareketliliğini artırarak daha fazla bazal boşluğa sahip yapılar oluşmasına sebep olabilir.

1.5. Nanokompozit Yapı

Genel olarak polimer/kil nanokompozit yapıları, kil koridorları içindeki polimer zincirlerinin yığılma ve eklenme seviyesine göre sınıflandırılır. Kilin yapısı, organik değiştirici, polimer matris ve hazırlama yöntemi dahil çeşitli parametreler eklenme ve yığılma seviyesinde etkilidir. Bununla birlikte kil ve polimerin özellikleri ve yapısına (nanokompozitin hazırlanma yöntemi gibi) bağlı olarak farklı mikro-yapılı kompozitler elde edilebilir.

1.5.1. Faz ayrışık (mikro-kompozit) yapı

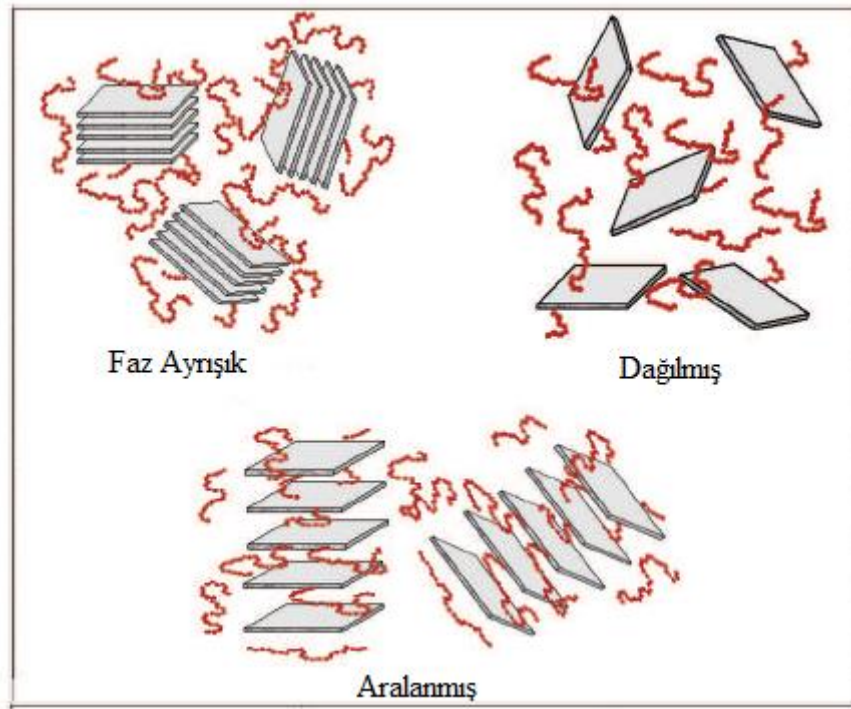
Organik karakterli bir polimer, inorganik kille (organik modifiye edilmemiş) etkileşime girdiğinde, polimer kil katmanları arasına giremez ve kil, polimer matrisi içinde toplanan katmanlarla parçacıklar ve kümelenmeler halinde dağılır. Elde edilen kompozit yapısı ayrılmış faz olarak görülür. Ayrılmış faz polimer/kil kompozitleri geleneksel mikro kompozitler arasında yer almaktadır.

1.5.2. Aralanmış (interkale) yapı

Bir veya daha fazla polimer zinciri, kilin ara katman boşluğuna girmesi sonucu ara katman boşluğunda bir miktar genişleme olur. Kil galerilerinin genişlediği ancak birbirinden tamamen ayrılmadığı durumlarda interkale (aralanmış tabakalı) morfolojik yapılı nanokompozit oluşur. Koridorlardaki polimer zincirlerin varlığı, katmanlar arasındaki elektrostatik kuvvetlerin azalmasına sebep olur; fakat bu kuvvetler tam olarak da ortadan kalkmaz. Polimer zincirlerinden ve kil katmanlarından oluşan yüksek karışım etkileşimli iyi sıralanmış çok katmanlı karma yapı bu dizilişte elde edilir.

1.5.3. Dağılmış (eksfoliye) yapı

Bu tür yapılarda, kil tabakaları arasındaki mevcut ikincil kuvvetlerin tamamı ortadan kalkarak polimer matris içinde tamamen dağılmasıyla elde edilebilmektedir. Eksfoliye (dağılmış) tip nanokompozitlerde kil polimer etkileşimi artmakta ve takviye elemanı olarak kullanılan kilin polimer üzerindeki fiziksel, termal, mekaniksel vb. özellikleri en üst düzeye çıkmaktadır. Tekli kil katmanlarının iyi yayılması sonucu yüksek en-boy oranı elde edilmekte ve düşük kil içeriği ile dağılmış nanokompozitleri hazırlanabilmektedir. Çeşitli polimer/kil yapısal dizilişler şekil 1.16'da gösterilmiştir.



Şekil 1.16. Polimer/kil nano kompozitleri mikro-yapılan

1.6. Polimer/ Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması

Gelişmiş özelliklere sahip eksfoliye veya interkale yapıli polimer kil nanokompozitlerin hazırlanması için birçok çaba sarf edilmiştir. Kutuplanabilirlik, moleküler ağırlık, hidrofobisite, reaktif gruplar gibi farklı polimer özelliklerinin yanı sıra yük yoğunluğu, katyon değişim kapasitesi, mevcut ikincil kuvvetler,

kutuplanabilirlik gibi kil özellikleri; kil koridorları içindeki polimer zincirlerin dağılımı üzerine oldukça etkilidir. Bununla birlikte polimer/kil nanokompozitleri hazırlanırken farklı sentetik yaklaşımlar da kullanılmıştır. Genel olarak tabi şablon sentezi, Solüsyon arakatkı, tabi arakatkılı polimerizasyon ve eriyik arakatlı gibi dört hazırlama yöntemi vardır.

1.6.1. Yerinde direkt sentez

Bu yöntemde kil organik bir modifikasyona tabi tutulmadan direkt polimer zincirlerinin yer aldığı bir ortamda sentezlenir. Polimer ve kil temel materyalleri sulu bir çözelti içinde çözünür. Genellikle kilin yapıtaşları olan magnezyum hidroksit, silika ve lityum florür gibi maddeler bir çözücü içinde polimer matris ile karıştırılır. Jelimsi haldeki karışım yüksek sıcaklıklarda riflaks edilir ve sonrasında sırasıyla yıkanır ve süzülür. Kil tabakalarının çekirdekleşme ve büyüme aşamaları polimer zincirleri üzerinde olur ve kil ara katmanlarında polimer zincirler hapsolür. Onyum katyonları ile değişim olmaksızın killerin polimer matris içinde iyi dağılmış olmalarına rağmen, bu yöntemin çok ciddi dezavantajları mevcuttur. Kil tabakalarının sentezine yönelik yüksek ısı uygulanması polimer zincirlerinin bozunmasına neden olabilmektedir. Diğer killer arasında sadece hektorit kil bu yöntemle düşük sıcaklıkta sentezlenebilmektedir. Ayrıca bu metotla oluşan kil kristalleri kümelenme eğilimine de sahiptir. Bu nedenle bu yöntem, yaygın olarak kullanılmamakta ve sadece hektorit kilinin ve poli(vinil alkol), polianilin ve poliakrilonitril'in kullanıldığı birkaç nanokompozitin sentezi bu yöntemle gerçekleştirilmiştir (Lagaly 1999, Zanetti ark. 2000).

1.6.2. Çözeltide birleştirme (harmanlama)

Bu yöntemde polimer uygun bir çözücü içerisinde çözünür. Daha sonra bu polimer çözeltisine organik modifiye edilmiş kil takviye edilir ve kilin çözücü içinde şişmesi sağlanır. Ortamda çözünmüş halde bulunan polimer zincirleri şişen kilin katmanları arasına girer ve sonrasında, çözücünün buharlaştırılması veya polimerin çöktürülmesi ile nanokompozit elde edilir. Killer, uygun çözücüler içinde kolayca

şışebilmektedir. Çözücünün buharlaşması esnasında arakatman boşluğundan çözücü moleküllerinin çıkışıyla elde edilen boşluk, polimer zincirlerinin katmanlar arasına dağılmasını ve araya girmesini sağlar. Polimer ve kil tabakaları arasındaki etkileşime bağlı olarak aralanmış (interkale) veya tamamen dağılmış (eksfoliye) yapılı nanokompozitler, bu yöntemle başarıyla hazırlanabilmektedir. Hazırlanan polimer çözeltisinin konsantrasyonu, ortamın viskozitesi, dispersiyon koşulları, kil çözücü etkileşimleri gibi deneysel parametreler polimer matris içinde kilin dispersiyonunu etkilemektedir. İyi disperse olmuş bir kil, hazırlanan nanokompozitin özellikleri üzerinde etkilidir. Bu yöntemdeki çözücü kullanma ihtiyacı, yüksek maliyet gerektirmesi nedeniyle endüstride kullanımını kısıtlamaktadır.

1.6.3. Yerinde (eşanlı) polimerizasyon

Yerinde polimerizasyon yöntemi, Toyota Araştırma Grubu tarafından kaprolaktam monomerinden Naylon-6 nanokompoziti üretiminde kullandığı ilk yöntemdir (Usuki ark. 1993). Ayrıca bu yöntem, eksfoliye yapılı polimer-kil nanokompozitlerin başarıyla hazırlandığı en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, organokil monomer sıvısı veya monomer çözeltisi içinde şişirilmiştir. Kil galerileri arasına giren monomerler, polimerizasyon esnasında (uygun bir başlatma tepkimesi sonrasında) polimerleşerek kil tabakalarının birbirinden tamamen ayrılmasına, yani eksfoliye tipi nanokompozitlerin hazırlanmasına neden olur. Polimerizasyon koridorlar içinde veya dışında meydana gelebilir. Polimer zincirlerin büyümesi ile eksfoliasyon daha da belirginleşir. Uygun bir yüzey aktif monomerin kullanılması ve organo modifiye kilin polimer matris içinde iyi dağıtılmasıyla eksfoliye yapıların eldesinde başarı oranı daha da artmaktadır. Polimerizasyon yöntemleri arasında geleneksel radikalik, anyonik, katyonik katılma polimerizasyonları ve kondensasyon polimerizasyon tepkimeleri yaygın kullanılmaktadır.

1.6.4. Eriyikte birleştirme (harmanlama)

Bu yöntem, ticari olarak yaygın kullanılabilen termoplastik nanokompozitlerini hazırlamak için çok uygundur ve en çok tercih edilen metotlardan birisidir (Kornmann

ark. 2001). Eriyikte birleştirmede, farklı metotlar kullanılarak, eriyik sıcaklıkta polimer matrisi içinde kil karıştırılır. Ekstrüzyon veya enjeksiyonlu kalıplama gibi geleneksel yöntemler kullanılarak kil katmanlarının polimer matrisi içinde dağılması sağlanır. Kil galeri, polimer zincirleri arasında tamamen dağılmış (eksfoliye) veya aralanmış tabakalı (interkale) yapıya dönüşür. Killer organik olarak modifiye edildiğinden ve polar fonksiyonel gruplar kil yapısından uzaklaştırıldığından, polimer zincirleri ile kil uyum sağlamakta ve bu durum eksfoliye yapılı nanokompozitlerin hazırlanmasına olanak tanımaktadır. Eriyikte birleştirme yönteminde herhangi bir çözücüye ihtiyaç duyulmamakta ve bu özelliği sayesinde birçok avantaja ve kullanım popölerliğine sahip olmaktadır (Ray ark. 2003).

1.7. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Yapısal Karakterizasyonu

Polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında interkalasyon/exfoliasyon derecesini bilmek ve bunun nanokompozitin ilgili özelliği üzerindeki etkisini bilmek önemlidir. Başka bir deyişle, hazırlanan nanokompozitin mikro yapısının incelenmesi ihtiyaç bulunmaktadır. Yaygın iki teknik olan X-ray difraksiyon (XRD) analizi ve geçirgenli elektron mikroskopu (TEM), saf kilin ve organokilin analizi yanında nanokompozitlerin mikro yapısının özelliklerini belirlemek üzere de yaygın kullanılmaktadır. Düzenli tabakalı yapılarından dolayı killer ve organokiller, XRD analizlerinde karakteristik pikler gösterirler. Bu pikler, kil yapısındaki d-boşluğunu veya levhalar arasındaki ayrımı göstermektedir. XRD spektrumlarındaki kırınım açılarını kullanarak kil tabakaları arasındaki mesafe, Bragg yasasından faydalanılarak hesaplanabilir. Bragg yasasında $\sin\phi = n\lambda / 2d$: “ λ ” dalga boyunu, “d” katmanlar arasındaki mesafeyi ve “ θ ” ise kırınım açısını göstermektedir. Organik modifikasyonla veya polimer interkalasyonu sonucu kilin d-mesafesindeki ve galerisindeki herhangi bir değişim karakteristik XRD pikinin pozisyonunu, genişliğini ve kırınım açısını değiştirebilmektedir. Bragg kanununa göre d-mesafesinin artışı, XRD pikinin genişlemesine ve daha düşük kırınım açılara neden olur. Nanokompozit yapısındaki organokil için belirlenen pikin şiddetindeki değişimi veya kırınım açısını inceleyerek polimer nanokompozitin interkalasyon/eksfoliasyon oranı kolaylıkla tespit edilebilir. Eksfoliye davranış gösteren nanokompozitlerde XRD kırınım piki gözlenmemektedir.

Öte yandan, kilin veya nanokompozitin nanoyapısını ve d-mesafesini görsel olarak doğrudan inceleme yolu geçirgenli elektron mikroskopi tekniğini (TEM) kullanmaktır. TEM mikrografikleri ile polimer matrisi içindeki kil tabakalarının eksfoliye dağılımlarını, yapı içini veya yapıdaki kusurların görünmesini mümkün kılmaktadır. TEM mikrografiklerindeki siyah çizgiler, polimer matrisi içinde veya kil tabakalarının ara katmanlarında bulunan C, H, N ve Na gibi hafif atomlara göre daha ağır olan Al, Si, ve Mg gibi elementlerin varlığından dolayı kil katmalarını gösterir. TEM mikrografiklerinde bulunan koyu çizgisel kısımlar arasındaki mesafe dağılım durumunu ve d-aralığını net olarak gösterir. Bununla birlikte TEM tekniği kullanılarak kil katmanlarındaki deformasyonlar, dispersiyonlar, eksfoliye ve interkale yapıları nanokompozitlerin karakterizasyonları kesin olarak yapılabilir. XRD ve TEM tekniklerinin yanında, taramalı elektron mikroskopi (SEM) tekniği de kil dispersiyonunu ev nanokompozitlerin interkale/exfoliye davranışlarının araştırılmasında kullanılabilir. Yaygın kullanılan diğer bir teknik de termal analiz tekniğidir. Özellikle kil tabakaları ve polimer zincirleri arasındaki yüzeysel etkileşimlerinden kaynaklanan yapısal değişimlerin değerlendirilmesinde kullanılabilir.

1.8. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Özellikleri

Polimerik malzemeler içine kil minerallerine takviye edilmesinin temel amacı polimer özelliklerini iyileştirmek ve arzu edilen uygulamalar için talep edilen özelliklere sahip polimer/kil nano kompozitleri üretmektir. Ara yüzeysel etkileşimler ve istenilen nanoyapı özelliklerinin karşılanması yanı sıra yüksek en-boy oranı, kolay temin edilebilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle killeri, düşük miktarlarda dahi takviye elmanı olarak kullanıldığında katkısız polimerlerin özelliklerini önemli derecede iyileştirme sağlamaktadır. Bileşenlerin yapısı ve özelliklerinin yanında nanokompozitlerin hazırlanma koşulları ve yöntemleri gibi faktörler de polimer/kil nanokompozitlerinin son özelliklerini etkilemektedir (Ray 2010). Bu özelliklerden bazılarını aşağıda kısaca değinilmiştir.

1.8.1. Mekanik özellikler

Polimere dolgu maddelerini ilavedeki ilk ve önemli hedef mekanik özellikleri geliştirmektir ve bu yüzden dolgu malzemeleri genellikle güçlendirici veya iyileştirici ajan olarak tanımlanır (Jiang ark. 2005). Dayanıklılık mekanizması, yüksek modüllerinden dolayı dolgu malzemelerinin gerilmeye karşı yüksek direnç göstermelerinden kaynaklanmaktadır. Sert dolgu malzemesi yumuşak polimer matrisi içine eklendiğinde, şayet dolgu malzemesi ve matris arasındaki arayüzeyel etkileşimler yeterli düzeydeyse, baskı altındaki polimer matrise yüklenen yükün büyük bir kısmını dolgu maddesi taşıyabilmektedir (Tortora ark. 2002, Gorrasi ark. 2003).

Bununla birlikte dolgu malzemesi ve polimer matris arasındaki ara yüzey genişledikçe ve ayrıca daha güçlü arayüzeyel etkileşimler meydana geldikçe, mekanik özelliklerdeki iyileşme daha da artacaktır. Ayrıca, nanokompozit bileşimi içindeki dolgu miktarı arttıkça modül de artar. Kil katmanlarının sert yapısı ve yüksek en-boy oranından dolayı, iyi bir dağılım göstermesi durumunda dolgu malzemesi olarak kullanılan killerin polimer matrisinin modül ve sertliğini arttırdığı kanıtlanmıştır. Cam fiberler gibi düzenli dolgu malzemelerine nispeten nano-kil dolgu maddelerinin çok yüksek en-boy oranlarından dolayı, çok düşük miktarda nanokil takviyesinde bile nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde önemli artışlar görülmektedir (LeBaron ark. 1999). Diğer bir yaklaşımda, sert kil tabakalarına güçlü fiziksel adsorpsiyon kuvvetleri sayesinde yapışan polimer zincirleri sert malzemenin bir kısmı olur ve yüksek modül sergiler. İyi dağılıma sahip nano kompozit yapılarındaki çok geniş ara yüzeyel alan göz önünde tutulduğunda, modülde önemli iyileşmeler beklenebilir. Fakat polimer-kil ara yüzeyel temastaki her iyileşme nano kompozitte daha iyi gerilim aktarımına sebep olamayabilir. Bu durumda, uygun bir polar uyumlaştırıcı kullanarak polimer zincirlerinin yüzey modifikasyonu ile modifiye edilmiş kil ve polimer arasındaki ara yüzeyel çekim kuvvetlerinin artışı, nano kompozitin mekanik özelliklerinin daha ileri seviyelere çıkmasına neden olur (Osman ark. 2005, Mittal 2008). Ayrıca yüksek oranda interkalasyon/eksfoliasyon davranışı elde edildiğinden, organik olarak modifiye edilmiş kil dolgu malzemesi olarak kullanıldığında nanokompozitin hem modülü hem de gerilim özelliğini artırır. Kil koridorları içinde polimer moleküllerinin girmesine yardım eden ve

bunun sonucunda daha fazla interkale ve eksfoliye dağılıma sebep olan her parametre modül açısından pozitif etki gösterir.

Polimer kompozitlerin kopma gerilimi üzerinde kil dolgu malzemelerinin etkisi, kil katmanları ve polimer arasındaki ara yüzeysel etkileşimlere bağlıdır. Güçlü ara yüzeysel etkileşim kopma geriliminin yükselmesine neden olurken, zayıf ara yüzeysel kuvvetler nanokompozitin kopma geriliminin bir miktar azalmasına neden olabilir. Naylon ve kauçuk temelli polimerler gibi daha polar karakterli polimerler, polar kil katmanları ile daha güçlü ara yüzeysel etkileşimlere sahip olur ve bu polimerlerden üretilen nanokompozitler, katkısız polimerlere kıyaslandığında daha ileri düzeyde kopma gerilimi gösterirler (Wang ark. 1998). Polimer/kil nanokompozitlerinin gerinim (elastikiyet) özellikleri de benzer şekilde polimer kil sistemlerinin ara yüzeysel etkileşimlerine bağlı olduğu ve literatürde polimer/kil nano kompozitlerinin gerinim özelliklerinin artmasına ve azalmasına yönelik raporlar bildirilmiştir (Finnigan ark., 2004; Yao ark., 2002). Kil malzemelerinin ilavesi ile çarpmaya dayanıklılığın azaldığına dair raporlar da vardır (Phang ark., 2005). Polimer/kil nano kompozitlerin dinamik mekanik analiz araştırmaları, depolama modülü ve camsı geçiş sıcaklığının genellikle kil nanodolgu ilavesiyle arttığını göstermiştir (Nam ark. 2001, Laus ark. 1997, Krikorian ve Pochan, 2003, Ray ark. 2002).

1.8.2. Termal özellikler

Termogravimetrik analiz (TGA), polimerlerin ve polimer nanokompozitlerin termal kararlılığını değerlendirmek için kullanılmaktadır. Genel olarak polimer/kil nanokompozitlerinin termal kararlılıklarının saf polimerlerden daha iyi oldukları belirtilmiştir (Ray ve Boisiva 2005, Becker ark. 2004, Zanetti ark., 2004, Wang ark. 2002). Kil katmanlarının polimer matris içinde dağılması, polimerlerin termal kararlılığının artmasına neden olmaktadır. Isı altındaki polimerin bozunmasıyla oluşan uçucu birleşenlere karşı, kil katmanlarının bariyer ve üstün bir izolasyon etkisi göstermesi ile termal kararlılıktaki artış açıklanabilir (Zhu ark. 2001). Ayrıca, polimer/kil nanokompozitinin bozunması sırasında tabakalı karbon kömür oluşmasına kilin yardımcı olduğu bildirilmiştir (Ray ark. 2003). Kil mineralleri inorganik malzemelerdir ve organik karakterli polimerlerin bozunduğu sıcaklık aralıklarında bile

çoğu zaman kararlıdır. Bu nedenle, termogravimetrik analiz (TGA) deneylerinde, ısıtma programı sonlandırıldıktan sonra nanokompozitin polimer fazı tamamen bozunup ortamı terk ettiğinden kil fazı geriye kalıntı olarak kalır (Gilman 1999).

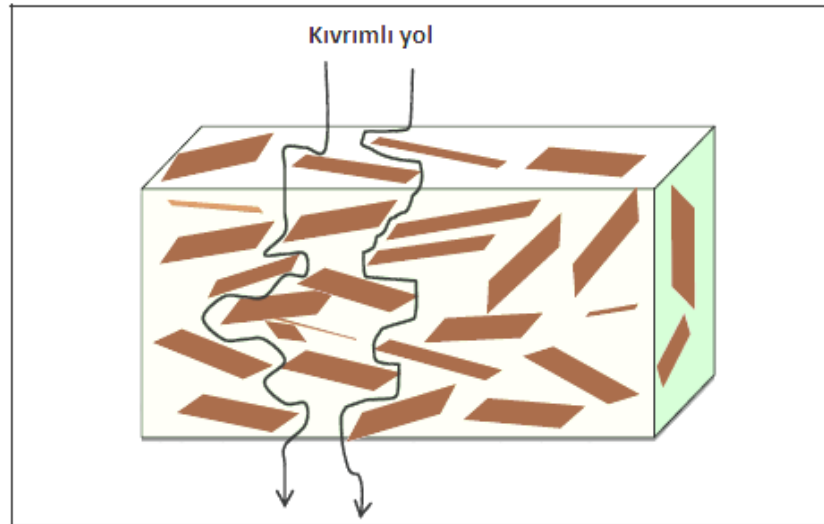
1.8.3. Alev geciktirici özellik

Özellikle evsel montajlarda polimerlerin geniş kullanıma sahip olmasından dolayı, polimerleri daha güvenli hale getirmek için polimerlerin tutuşma veya yanma ihtimallerini azaltmak gereklidir. Alev geciktirici gibi geleneksel kimyasal katkıları, tutuşmayı geciktirmek ve yanmayı kontrol etmek için kullanılır. Bir dizi halojen temelli, fosforlu ve diğer çeşit bileşenler, polimerlerin özellik ve niteliklerini etkilemeden polimerlere geç tutuşma özelliği katar. Fakat halojenli bileşenlerin çevreyi kirlileme tehlikesi vardır ve bu yüzden piyasayı halojensiz alev geciktiriciler kullanmaya zorlamıştır (Kliaris ve Papaspyrides, 2010, Levchik, 2007). Bazı inorganik maddeler yüksek miktarda ekleme gerektirir. Bu durum ise ürünün fiyatı, işlem kolaylığı ve özellikleri üzerinde istenmeyen etkilere neden olur (Zhao ark. 2005, Laoutid ark. 2009). Polimer/kil nano kompozitleri konusunda yapılan araştırmalarda kil minerallerinin fiziksel ve mekaniksel özelliklerinde gelişmeler sağlamanın yanı sıra alev geciktirici etki de sağladığı görülmüştür (Kliaris ve Papaspyrides, 2010, Giannelis, 1998). Kil minerallerinin yangının başlangıcı sürecinde alevin yayılmasını önlemede faydalı olduğunu, ancak ilerlemiş bir yangını söndürmede veya geciktirmede etkili olamadığı detaylı yapılan çalışmalardan görülmüştür (Levchik ve Weil, 2000, Zanetti ark. 2002, Zanetti, 2006). Bu nedenle, kil mineralleri geleneksel alev geciktiricilerin düşük fraksiyonları ile birlikte kullanılır (Wang ark. 2004). Kil mineralleri ve geleneksel alev geciktiriciler polimerlerin tutuşabilirliğini azaltmada gözle görülür sinerjik bir etkiye sahiptir. Halojenli alev geciktiriciler (Weil ark. 1992, Wang ark. 2005) ve fosforlu alev geciktiriciler (Zhang ve Horrocks, 2003, Hao ark., 2006) ile kombine organik modifiye kil nanokompozitler üzerinde çalışmalar bulunmaktadır. Halojenli ve fosforlu bileşiklerin alev geciktirici özelliği üzerindeki sinerjik etki, polimer/kil nanokompozit sistemlerindeki gerekli hacim fraksiyonlarının azalmasına neden olur. Farklı araştırmalar dizisinde, kil koridorlarına fosforlu alev geciktiricileri sıkıştırmak için girişimler olmuştur. Bu tür fosforlu bileşiklerle işlenmiş killer çeşitli polimerlerle nano

kompozit yapmak için kullanılmaktadır. Bu yöntemle, özellikle eriyik birleştirme yöntemi gibi nanokompozit hazırlama sürecinde fosforlu alev geciktiricilerin buharlaşması kil katmanları tarafından önlenir ve nihai ürünün daha etkili alev geciktirici olarak kalması sağlanır (Chigwada ve Wilkie 2003).

1.8.4. Bariyer özellikleri

Polimer matrisi özellikleri içinde killerin en önemli yararlarından biri de polimerlerin bariyer özelliklerini arttırmasıdır (Şekil 1.17) (Pavlidou ve Papaspyrides 2008, Yano ark. 1993). Bariyer özelliğindeki artış derecesi, polimer film içinde moleküllerin difüzyonu için kil katmanları tarafından oluşan kıvrımın derecesine bağlıdır. Bu etken, matris içinde dağıtılmış kil oranı tarafından etkilenir. Eksfoliasyon ve dispersiyon derecesinin yanı sıra kil yan tabakalarının uzunluğunun artışı ile polimer matrisinin bariyer özelliğinin daha yüksek düzeylere artmasına neden olur. Gazların ve buharların difüzyonuna karşı polimer/kil nanokompozitlerinin bariyer özelliklerinin araştırıldığı bir çok çalışma mevcuttur (Tortora ark. 2002, Ray ark. 2003, Lange ve Wyser 2003, Giannelis 1996, Koh ark. 2008).



Şekil 1.17. Kil levhacıkları eklenerek bariyer oluşum mekanizması

1.8.5. Antikorozyf özellik

Polimerler, korozyonu önlemek için metal üzerine antikorozyf kaplama olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Öncelikle polimerik kaplamalar metal yüzeyine aşındırıcı türlerin etkilerine karşı fiziksel bariyer olarak işlev görür. Fakat çoğu polimer kaplamalar özellikle aşındırıcı türlerle uzun süre temas halinde bulunduğunda işlevini yeterince devam ettirememektedir. Polimer kaplamaların bariyer etkisini arttırmak için çeşitli teknikler uygulanmaktadır. Etkili yöntemlerden biri, polimer kaplama matrisine uygun dolgu malzemeleri eklenerek hazırlanan nanokompozit temelli polimer kaplamaların kullanılmasıdır. Katmanlı silikatlar gibi levha özellikli dolgu malzemelerin katkılanması, aşındırıcı etkilerin metal yüzeye difüzyon sürecini arttırarak polimer kaplamaların antikorozyf bariyer etkisini arttırmaktır. Yüksek en-boy oranı ve levhalı yapısından dolayı kil malzemesi, eksfoliasyon türü nanokompozitlerde difüzyon yollarını uzatarak polimer kaplama filmlerinin geçirgenliğini azaltır. İşlenmemiş ve işlenmiş organik killerle polistren, poli (stiren-co-akrilonitril), polianilin, polipirrol, polisülfon, poliakrilt, poliimid ve epoksi gibi çeşitli polimerik malzemelerden üretilen nanokompozitler metallerde korozyon önleyici kaplamalar olarak incelenmiştir (Yeh ark. 2008, Olad ve Rashidzadeh, 2008).

2. METERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

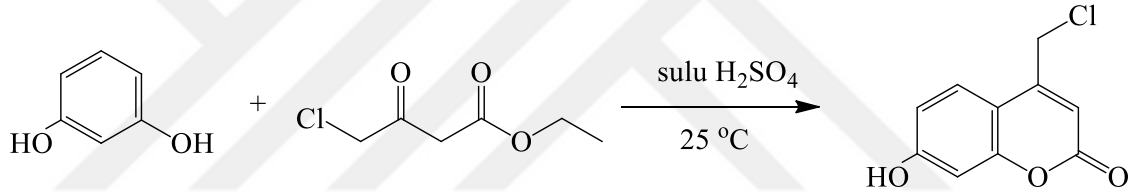
- ✓ Resorsinol (Sigma-Aldrich)
- ✓ Etil-4-kloroasetoasetat (Sigma-Aldrich)
- ✓ N,N-Dimetil- n-hekzadesilamin (Aldrich)
- ✓ Trietil amin (Sigma-Aldrich)
- ✓ Montmorillonit K-10 (Aldrich, KDK = 120 meq/100 g kil)
- ✓ Metakriloil klorür (Sigma-Aldrich)
- ✓ Azobisisobütironitril (AIBN) (Merck, 75%)
- ✓ Tetrahidrofuran, toluen, dietil eter, etil asetat, kloroform, N,N-dimetil formamit (Sigma-Aldrich)
- ✓ Etanol, metanol, sülfirik asit
- ✓ Magnezyum sülfat (Sigma-Aldrich)
- ✓ Argon gazı

2.2. Kullanılan Cihazlar

- ✓ FT-IR Cihazı/ Perkin Elmer Spectrum 100
- ✓ SEIKO SII TG/DTA 7300 Simultane TG/DTA Sistemi
- ✓ Perkin Elmer DSC 8000
- ✓ XRD/Rigaku RadB-DMAX II X-Ray Diffractometer
- ✓ Hassas Terazî/Precisa –B220A
- ✓ Evapratör/BUCHI-Rotavapor R-210
- ✓ Vakumlu Etüv/ Nüve EV018
- ✓ Termostatlı yağ banyosu/Wisebath
- ✓ Isıtıcılı manyetik karıştırıcı/VELP-ARE
- ✓ Cam malzemeler; polimerizasyon tüpleri, termometre, huni, beher, baget, damlalık, pipet, süzgeç kâğıdı, numune şişeleri

2.3. 7-Hidroksi-4-klorometil kumarin sentezi

Toz haline getirilen resorsinol (11.011 g, 0.1 mol) ve etil-4-kloro asetoasetat (16.459 g, 0.1 mol) 50 ml'lik bir behere eklendi ve hafifçe ısıtılarak çözünmeleri sağlandı. Bu çözelti bir damlatma hunisine alındı. Öte yandan, 40 ml derişik H₂SO₄ çözeltisi 250 ml'lik bir reaksiyon balonun içine aktarıldı ve buz banyosunda sıcaklık 0-5 °C'ye getirildi. Daha sonra bu asit çözeltisi üzerine resorsinol/etil-4-kloroasetoasetat çözeltisi damla damla eklendi. Karışım daha sonra bir magnetik karıştırıcı üzerinde 2 saat karıştırıldı. Elde edilen koyu kahverenkli çözelti aşırı buz-su karışımına aktarıldı ve 7-hidroksi-4-klorometil kumarin beyaz çökelek şeklinde ayrıldı. Bu çökelek sırasıyla süzöldü, kurutuldu ve etanolde kristallendirildi.

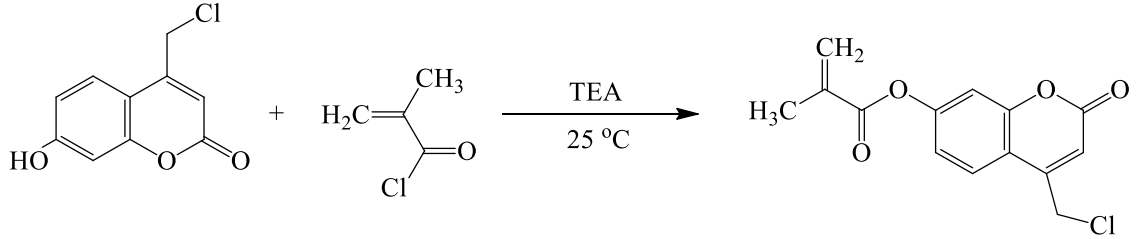


Şekil 2.1. 7-Hidroksi-4-klorometil kumarin sentezi

2.4. 4-Klorometil kumarin-7-il-metakrilat monomer sentezi

7-hidroksi-4-klorometil kumarin (5.6039 g, 26.60 mmol), TEA (2.6917 g, 26.60 mmol) ve bir miktar THF (75 mL) bir reaksiyon balonunun içinde karıştırıldı. Sıcaklık 0-5 °C'ye getirildikten sonra, bu karışım üzerine metakriloil klorür (2.783 g, 26.60 mmol) damla damla ilave edildi. Karışım daha sonra bir magnetik karıştırıcı üzerinde 10 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım süzöldü ve THF vakum altında uzaklaştırıldı. Organik faz kloroform içine alındı ve seyreltik %3'lük NaOH çözeltisi ile birkaç kez ekstrakte edildi. Kloroform fazı bir gece boyunca susuz MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Karışım süzöldü ve çözücü vakum altında

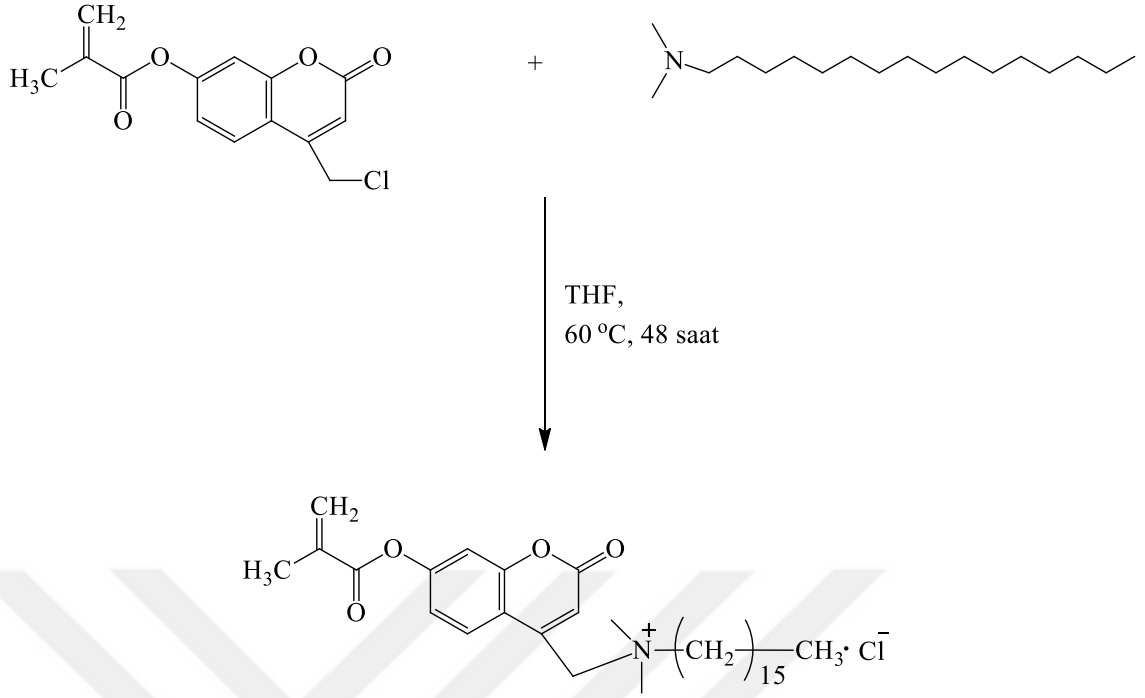
uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz çökelek şeklindeki monomer THF içinde kristallendirildi.



Şekil 2.2. 4-Klorometil kumarin-7-il-metakrilat monomer sentezi

2.5. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum Klorür Yüzey Aktif Monomer Sentezi

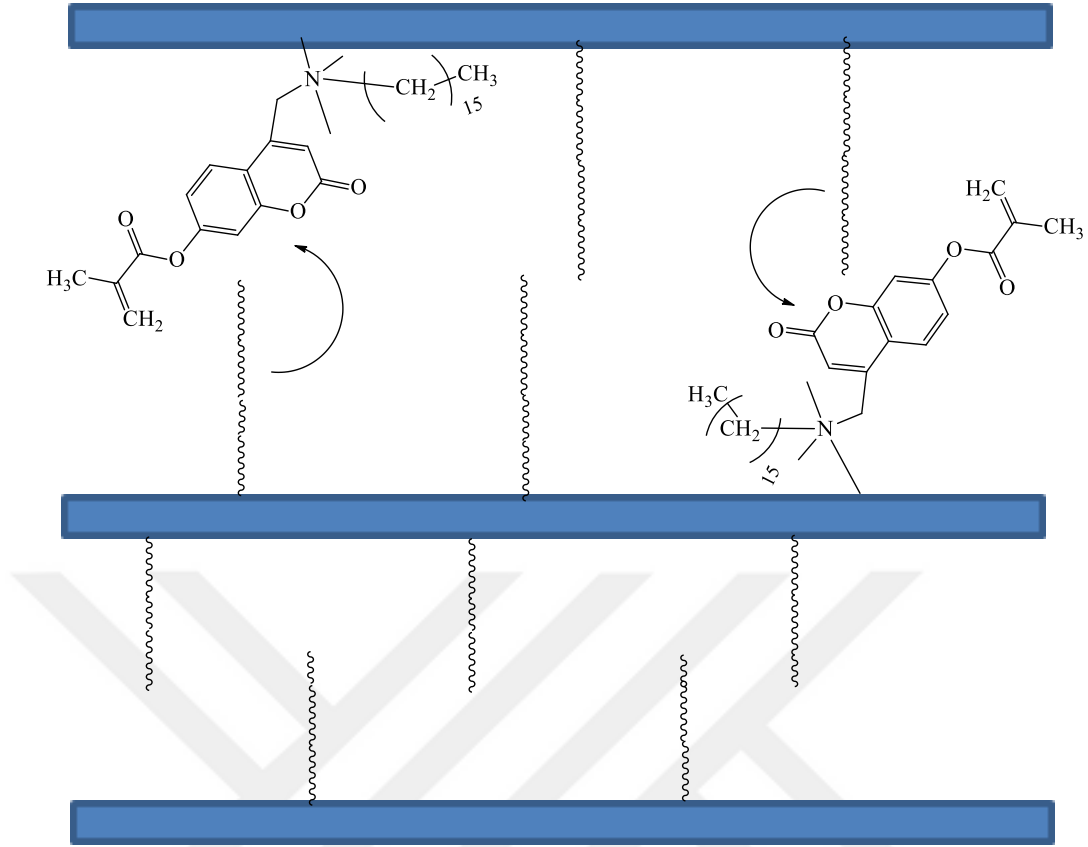
7-metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür yüzey aktif monomeri, 7-hidroksi-4-klorometil kumarin bileşiğinin dimetilhekzadesilamonyum klorür ile tepkimesinden sentezlendi. Bu amaçla, 7-hidroksi-4-klorometil kumarin bileşiği (1.00 g, 3.59 mmol), N,N-dimetilhekzadesil amin (1.9352 g, 7.18 mmol) ve eser halde hidrokinon 15 ml THF ile beraber bir reaksiyon balonuna eklendi. Çözelti 60 °C’de 48 saat süreyle magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek süzüldü. Dietil eter ile üç kez yıkandıktan sonra kurutuldu. Sentez şeması Şekil 2.3’de verildi.



Şekil 2.3. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür (MKHDAK) Sentezi

2.6. Organokil (OMKHDAK) Sentezi

Saf sodyum montmorillonit kili (1.0 g) yaklaşık 700 mL saf su bulunan 1 L'lik beher içinde homojen karışım elde edilinceye kadar 12 saat süreyle magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Süre sonunda, ayrı bir beherde; 0.7234 g MKHDAK yüzey aktif monomeri (kilin KDK değeriyle hesaplanan miktarının kütlece %10 fazlası) 100 ml saf su içerisinde çözüldü ve önceki aşamada elde edilmiş homojen kil karışımına eklendi. Katyon değişiminin tamamlanması amacıyla, karışım oda sıcaklığında 24 saat süre ile karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek süzüldü ve saf su ile yıkandı. Klorür (Cl^-) varlığı yıkama süzüntüsünün 0.1M AgNO_3 çözeltisi ile titrasyonundan test edildi. Klorür iyonları tükeninceye kadar yıkamaya devam edildi. Organik modifiye kil (OMKHDAK) vakumlu etüvde oda sıcaklığında 24 saat süreyle kurutuldu. Daha sonra organokil havanda dövülerek toz haline getirildi ve 21 mikronluk elekten elendi.



Şekil 2.4. Organomodifiye kil şeması

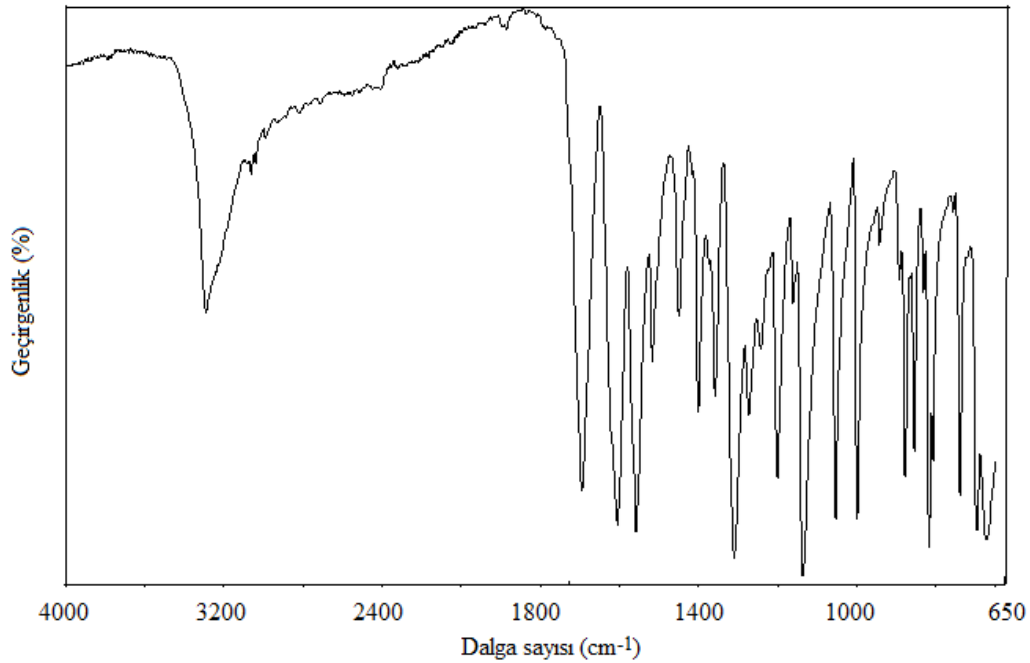
2.7. PMMA/OMKHDAK Nanokompozitlerin Sentezi

Poli(metil metakrilat)/OMKHDAK organokil nanokompozitleri yerinde polimerizasyon yöntemi ile hazırlandı. Bu amaçla, her bir polimerizasyon tüpüne 1.00 g MMA monomeri ve 3 mL DMF çözücü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Daha sonra monomerin kütlege %1, %2, %3 ve %5 oranlarında MKHDAK organokili eklendi ve karışım magnetik karıştırıcı kullanılarak 24 saat süreyle karıştırıldı. Süre sonunda, polimerizasyon tüplerindeki karışımlara AIBN başlatıcısı (monomerin kütlege %1 oranında) ilave edildi ve karışımlar 10 dakika boyunca Argon gazı atmosferinde tekrar karıştırıldı. Tüpler kapatılarak önceden 60 °C'ye ayarlanmış yağ banyosu-magnetik karıştırıcı sisteminde ve 25 saat süreyle polimerleştirildi. Polimerizasyon karışımları etanolde çöktürülerek saflaştırıldı. Süzüldü ve 40 °C'de vakum altında kurutuldu.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. 7-Hidroksi-4-klorometil Kumarin'in Karakterizasyonu

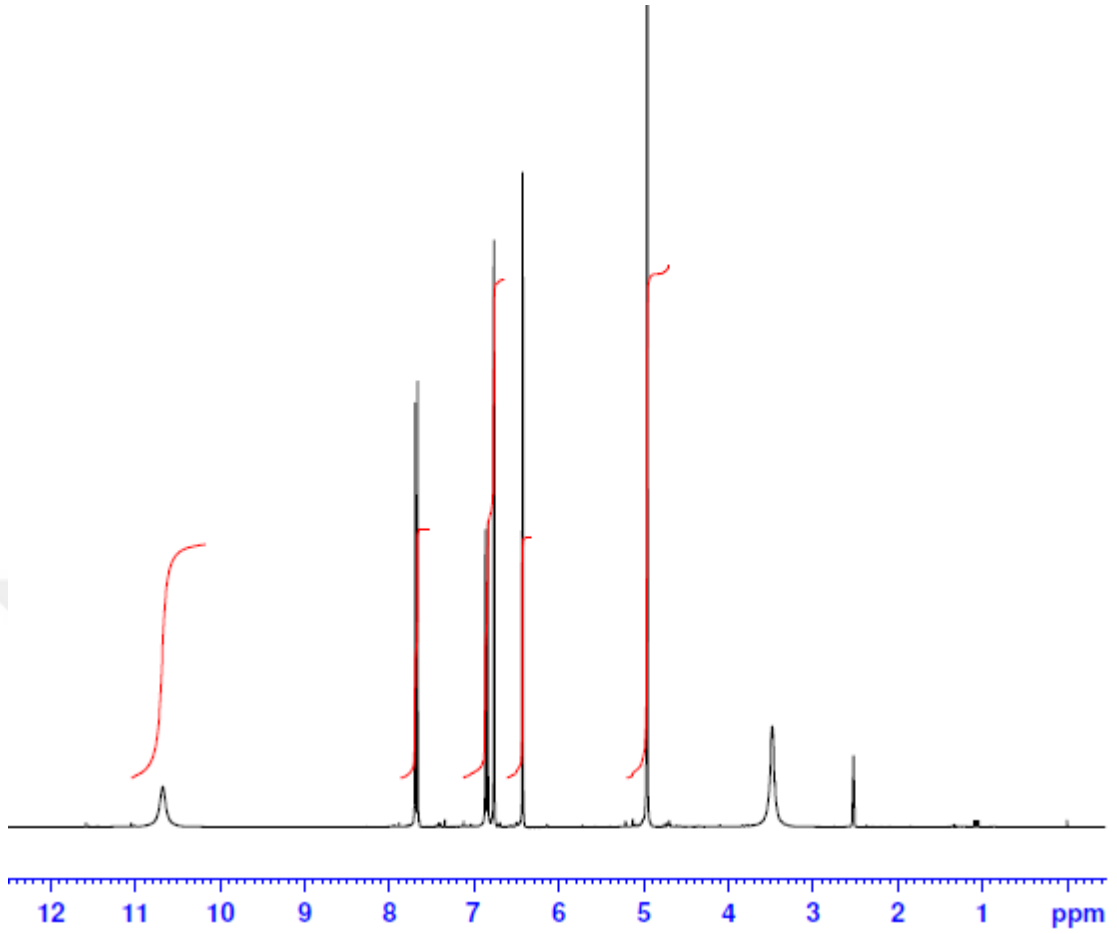
Sentezlenen 7-Hidroksi-4-klorometil Kumarin bileşiğinin karakterizasyonunda FTIR ve ^1H -NMR teknikleri kullanıldı. Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 3.1'de, ^1H -NMR spektrumu ise Şekil 3.2'de verildi. Spektrum değerlendirmeleri sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.1' de özetlendi.



Şekil 3.1. 7-Hidroksi-4-klorometil kumarin bileşiğinin FTIR spektrumu

Çizelge 3.1. 7-Hidroksi-4-klorometil kumarin'in FTIR spektrumu değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3286	-OH gerilme titreşimi
3092-3018	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2989-2880	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1694	Kumarin C=O gerilme titreşimi
1621	Kumarin halkasındaki C=C gerilme titreşimi
1605	Aromatik C=C gerilme titreşimi



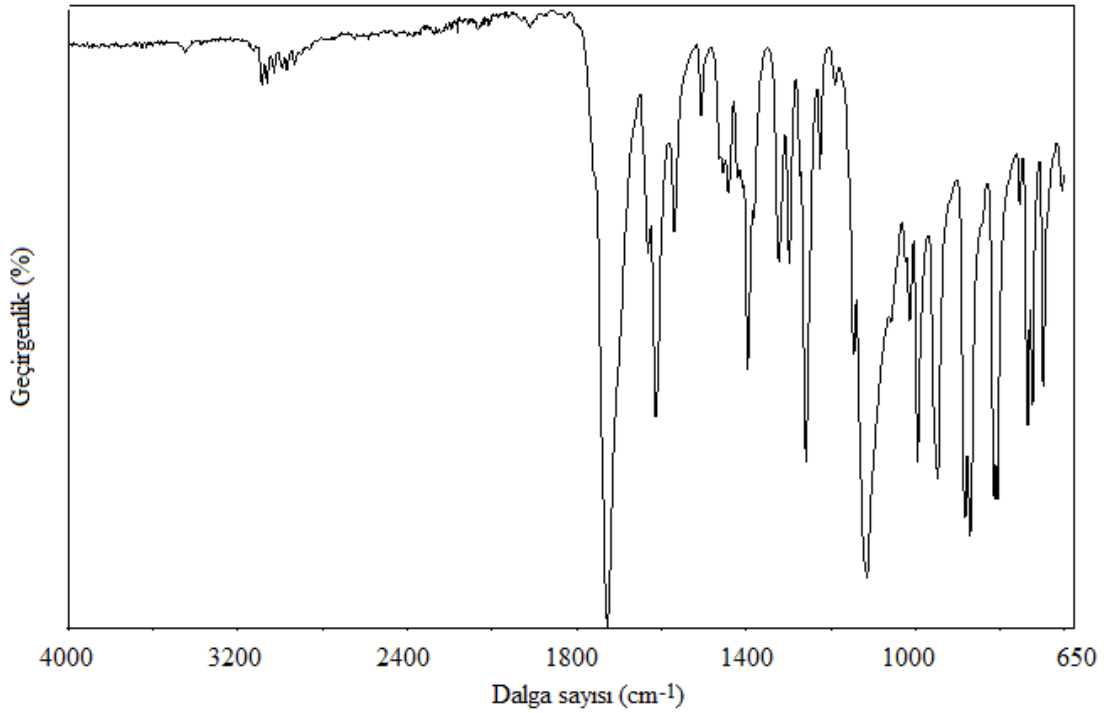
Şekil 3.2. 7-Hidroksi-4-klorometil kumarin bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Çizelge 3.2. 7-Hidroksi-4-klorometil kumarin'in ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
10.6 (1H)	Kumarin halkasındaki -OH protonu
7.7 – 6.7 (3H)	Benzen halkasındaki =CH- protonları
6.4 (1H)	Lakton halkasındaki =CH- protonu
4.9 (2H)	Klora komşu –CH ₂ - protonları
3.3 ve 2.5	DMSO çözücü protonları

3.2. 4-Klorometil Kumarin-7-il-metakrilat'ın Karakterizasyonu

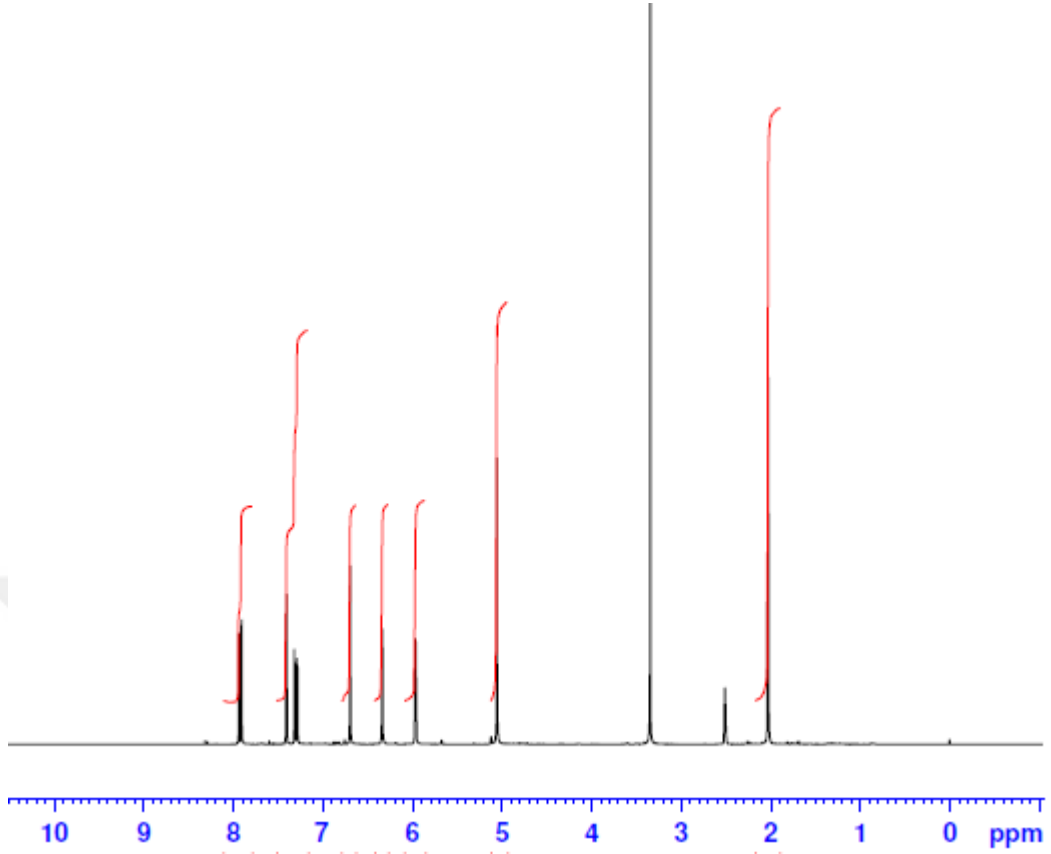
Oda sıcaklığında ve uygun tepkime koşullarında 7-Hidroksi-4-klorometil kumarin bileşiğinin metakriloil klorür ile tepkimesinden 4-klorometil kumarin-7-il-metakrilat monomeri sentezlendi. Sentezlenen monomerin FTIR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'de verildi. Spektrum değerlendirmeleri ise sırasıyla Çizelge 3.3, Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5' de özetlendi.



Şekil 3.3. 4-klorometil kumarin-7-il-metakrilat'ın FTIR spektrumu

Çizelge 3.3. 4-Klorometil kumarin-7-il-metakrilat'ın FTIR spektrumu değerlendirmesi

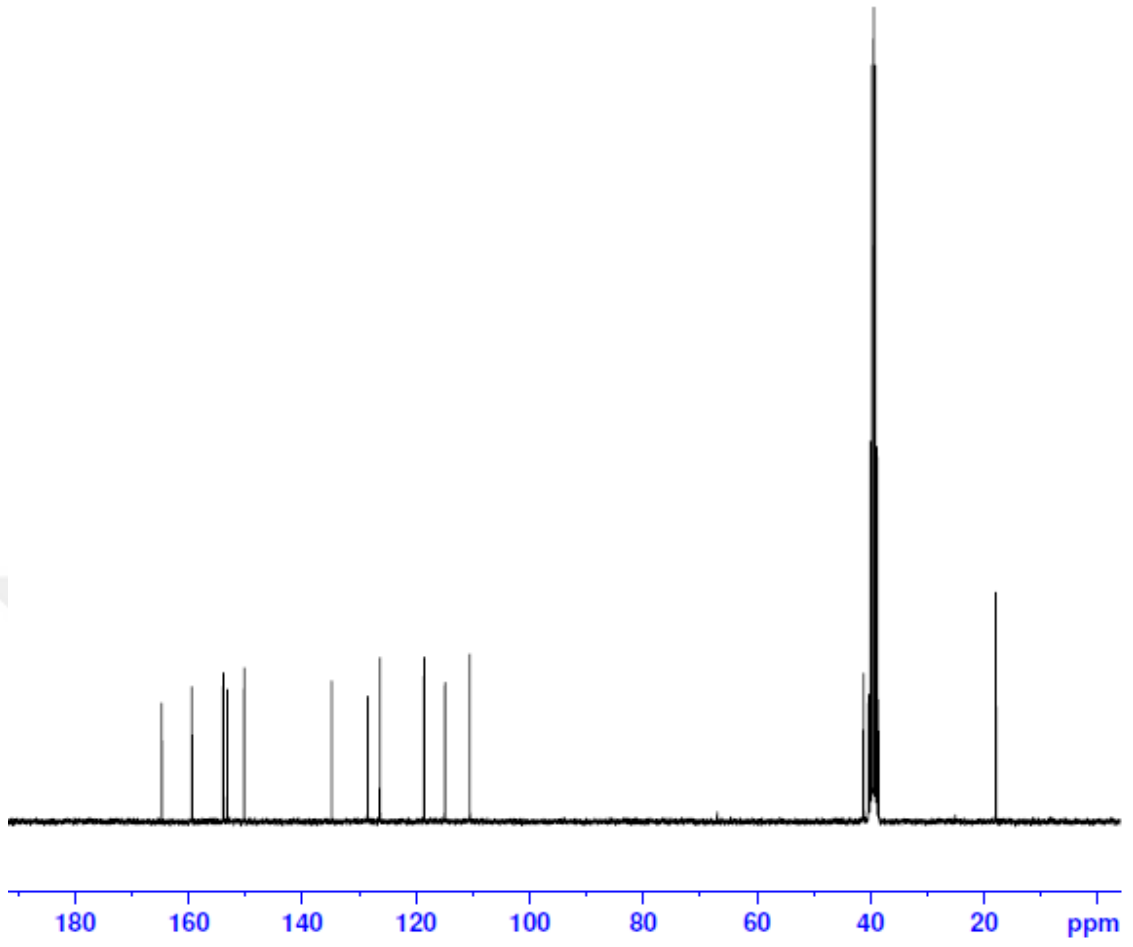
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3122-3027	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2989-2860	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1727	Metakrilat C=O gerilme titreşimi
1702	Kumarin C=O gerilme titreşimi
1632	Vinilik C=C gerilme titreşimi
1613	Aromatik C=C gerilme titreşimi



Şekil 3.4. 4-Klorometil kumarin-7-il-metakrilat'ın ¹H-NMR spektrumu

Çizelge 3.4. 4-Klorometil kumarin-7-il-metakrilat'ın ¹H-NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
7.9 – 7.2 (3H)	Benzen halkasındaki aromatik =CH- protonları
6.6 (1H)	Lakton halkasındaki =CH- protonu
6.3 – 5.9 (2H)	Vinilik =CH ₂ protonları
5.0 (2H)	Klora komşu –CH ₂ - protonları
2.0 (3H)	Vinil grubuna komşu CH ₃ protonları
3.3 ve 2.5	DMSO çözücü protonları



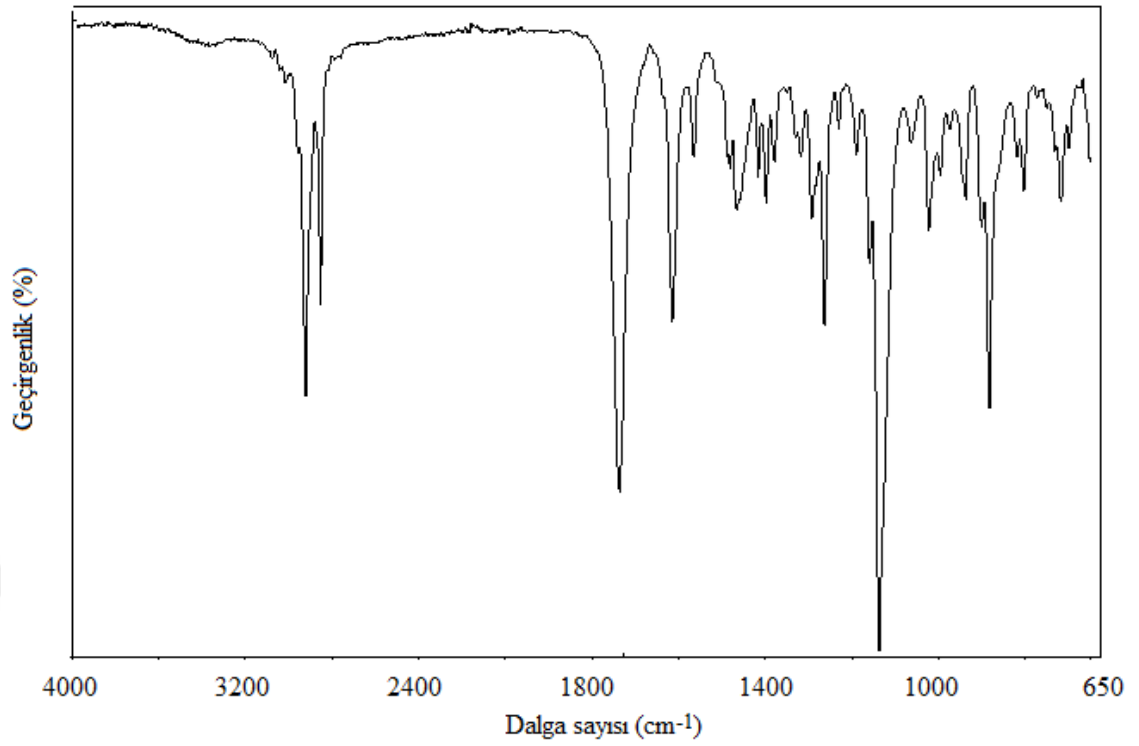
Şekil 3.5. 4-Klorometil kumarin-7-il-metakrilat'ın ¹³C-NMR spektrumu

Çizelge 3.5. 4-Klorometil kumarin-7-il-metakrilat'ın ¹³C-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
164.7 (1C)	Kumarin halkasındaki lakton karbonil karbonu
159.4 (1C)	Metakrilat grubundaki karbonil karbonu
153.9 (1C)	Kumarin halkasındaki oksijene komşu ipso karbonu
153.1 (1C)	Metakrilat oksijenine komşu ipso karbonu
150.2 (1C)	Kumarin halkasındaki ipso karbonu
134.8 – 126.3 (3C)	Benzen halkasındaki aromatik karbonlar
118.5 – 110.5 (4C)	Vinil ve lakton halkasındaki çift bağ karbonları
41.2 (1C)	Kloro komşu –CH ₂ - karbonu
17.9 (1C)	Vinil grubuna komşu -CH ₃ karbonu
39.5	DMSO çözücü piki

3.3. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum Klorür'ün (MKHDAK) Karakterizasyonu

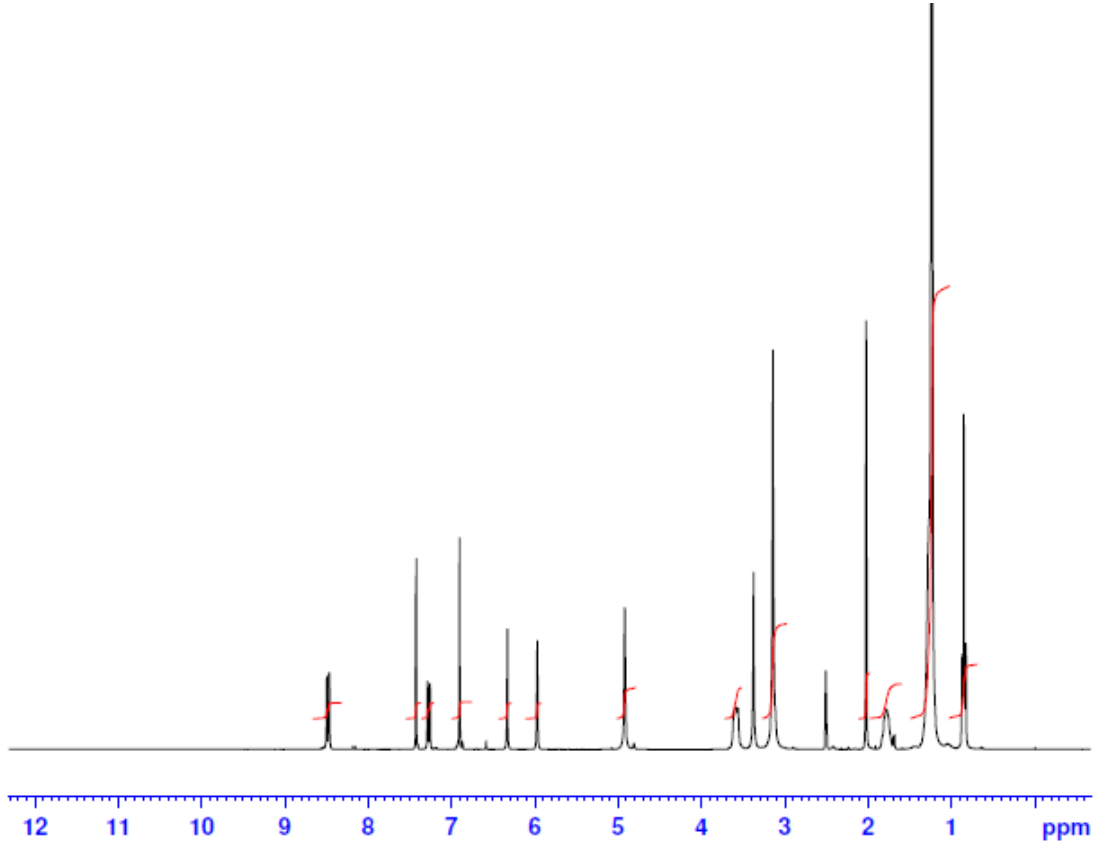
7-metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür yüzey aktif monomeri, 7-hidroksi-4-klorometil kumarin bileşiğinin dimetilhekzadesilamonyum klorür ile tepkimesinden sentezlendi. Yüzey aktif monomerin karakterizasyonunda FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanıldı. İlgili spektrumlar sırasıyla Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de; spektrum değerlendirmeleri ise sırasıyla Çizelge 3.6, Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8' de özetlendi.



Şekil 3.6. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür'ün FTIR spektrumu

Çizelge 3.6. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür'ün FTIR spektrumu değerlendirilmesi

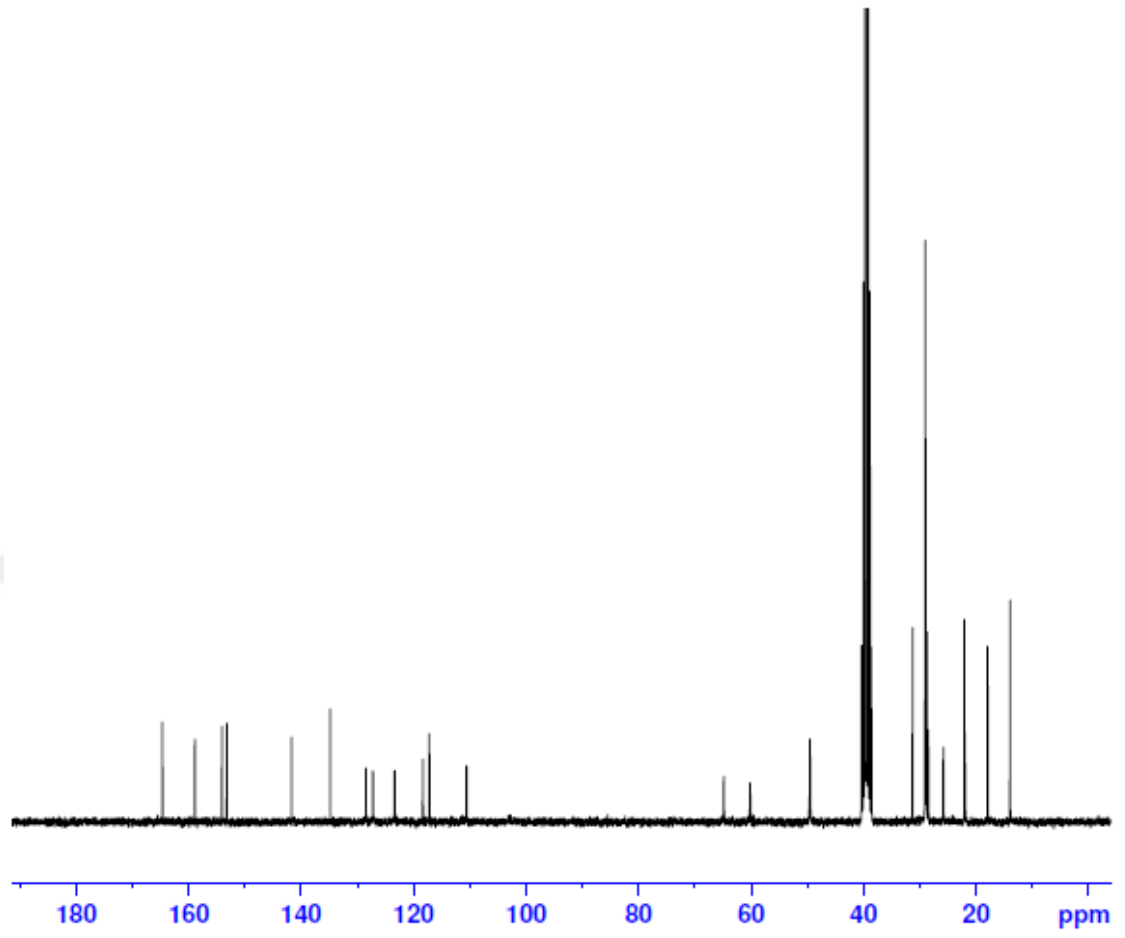
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3101-3014	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2955-2851	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1736	Metakrilat C=O gerilme titreşimi
1636	Vinilik C=C gerilme titreşimi
1614	Aromatik C=C gerilme titreşimi



Şekil 3.7. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür'ün ^1H -NMR spektrumu

Çizelge 3.7. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür'ün ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
8.5 – 6.9 (4H)	Kumarin halkasındaki =CH- protonları
6.3 – 5.9 (2H)	Vinilik =CH ₂ protonları
4.9 (2H)	Kumarin halkasına komşu –CH ₂ - protonları
3.6 (2H)	Alkil grubundaki azota komşu –CH ₂ - protonları
3.1 (6H)	Azota komşu CH ₃ protonları
2.0 (3H)	Vinil grubuna komşu CH ₃ protonları
1.7 – 1.2 (28H)	Alkil grubundaki –CH ₂ - protonları
0.8 (3H)	Alkil grubundaki en uç –CH ₃ protonları



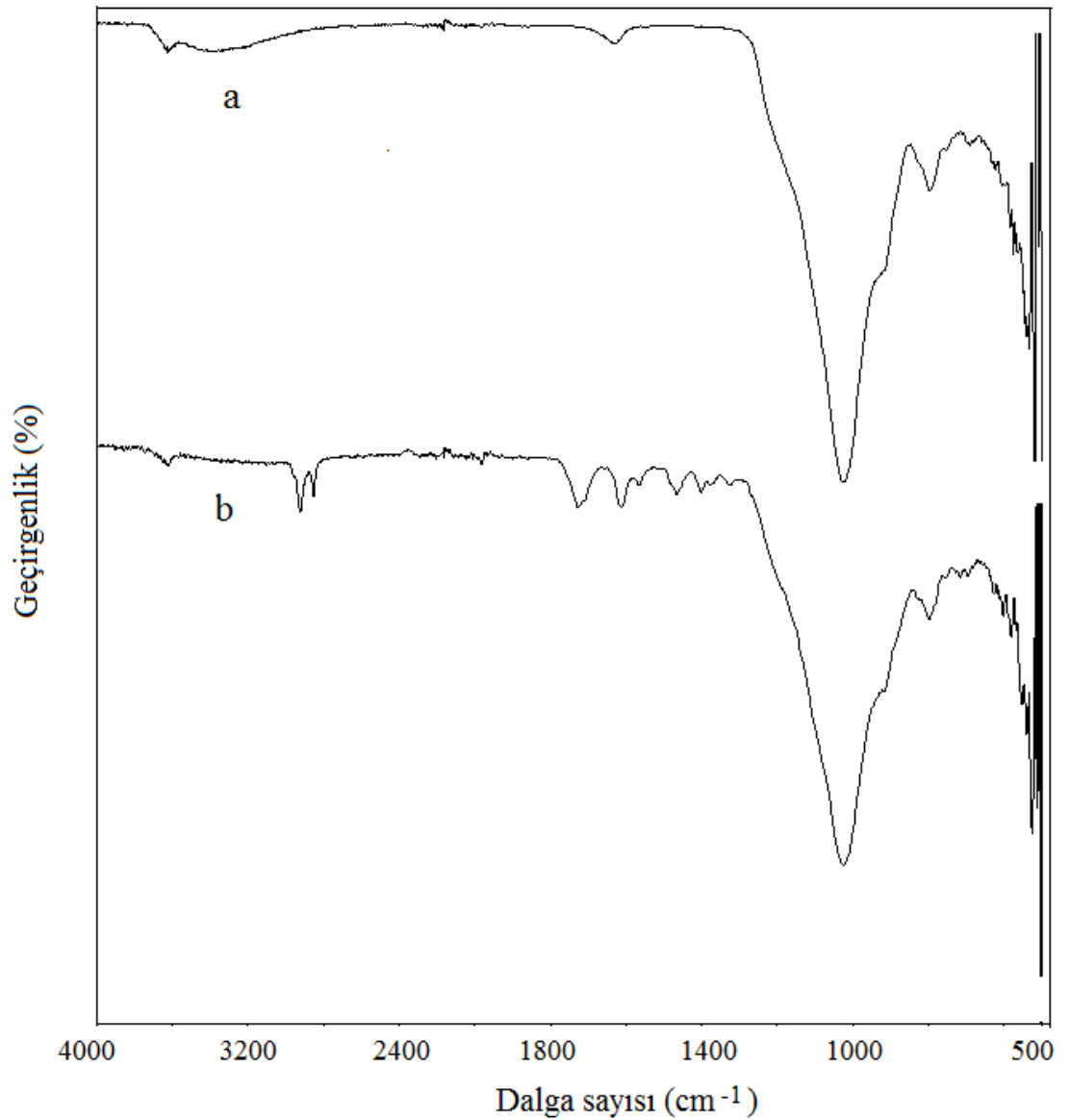
Şekil 3.8. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür'ün ¹³C-NMR spektrumu

Çizelge 3.8. 7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür'ün ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
164.6 (1C)	Kumarin halkasındaki lakton karbonil karbonu
158.9 (1C)	Metakrilat grubundaki karbonil karbonu
154.1 (1C)	Kumarin halkasındaki lakton oksijene komşu ipso karbonu
153.1 (1C)	Benzen halkasındaki metakrilat oksijenine komşu ipso karbonu
141.6 (1C)	Kumarin halkasındaki merkezdeki ipso karbonu
134.8 – 127.2 (3C)	Benzen halkasındaki aromatik karbonlar
123.4 – 110.6 (4C)	Vinil ve lakton halkasındaki çift bağ karbonları
64.8 (1C)	Kumarin halkasına komşu $-\text{CH}_2-$ karbonu
60.1 (2C)	Azota komşu $-\text{CH}_3$ karbonları
49.5 (1C)	Azota komşu alki zincirindeki $-\text{CH}_2$ karbonu
31.3 – 13.9 (15C)	Alkil grubundaki karbonlar
17.9 (1C)	Vinil grubuna komşu $-\text{CH}_3$ karbonu
39.5	DMSO çözücü piki

3.4. Organomodifiye Kilin (OMKHDAK) FTIR Karakterizasyonu

Hazır temin edilen doğal montmorillonit kili (Na-MMT) kuaterner amonyum tuzu olan 7-metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür ile organik modifikasyonu sonucu hazırlanan organokilin (OMKHDAK) karakterizasyonunda FTIR tekniği kullanıldı. Doğal Na-MMT ve organomodifiye OMKHDAK killerine ait FTIR spektrumları Şekil 3.9’da, değerlendirmeleri ise Çizelge 3.9’da verildi.



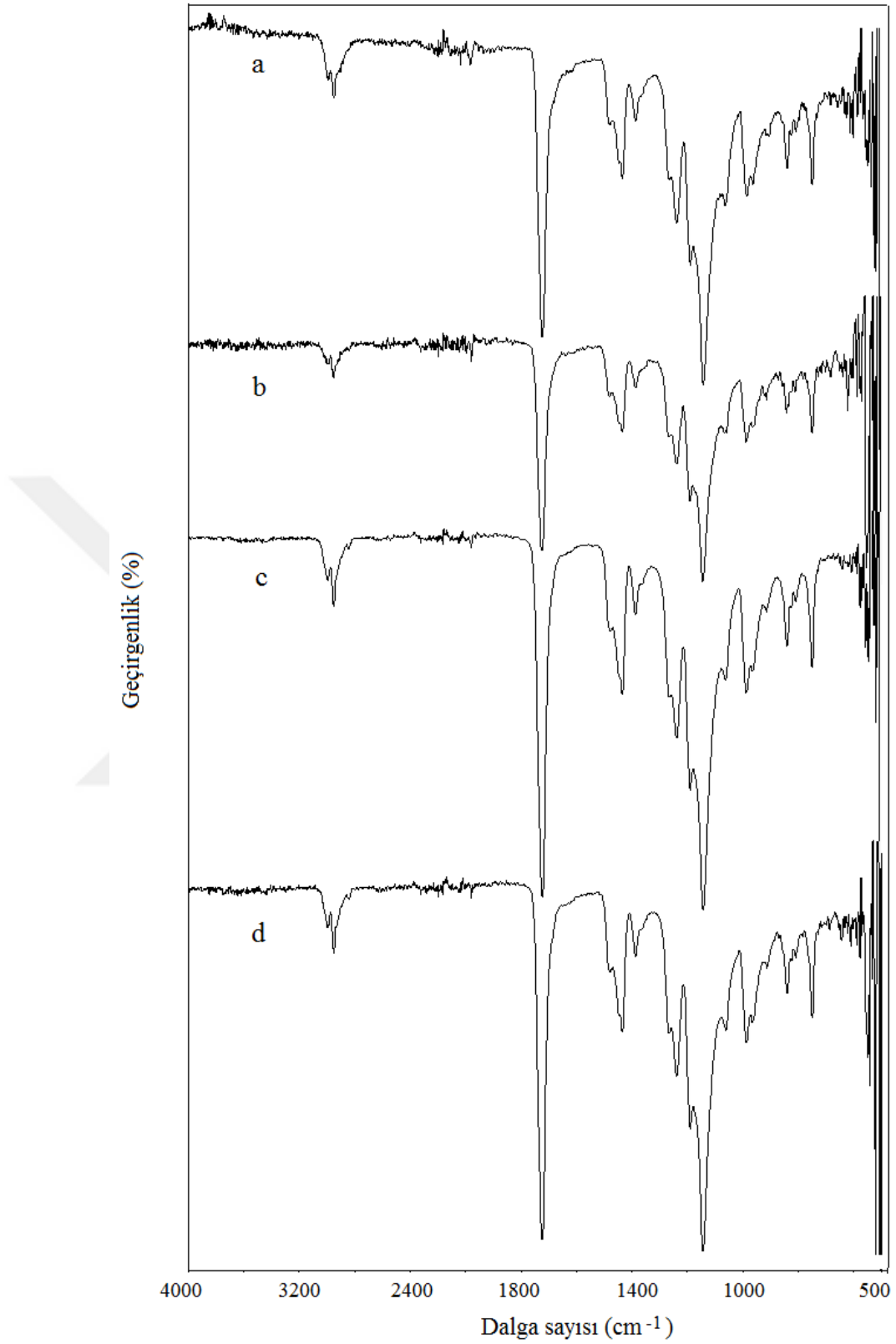
Şekil 3.9. Doğal Na-MMT ve organomodifiye OMKHDAK killerinin FTIR spektrumu

Çizelge 3.9. Doğal Na-MMT ve organomodifiye OMKHDAK killlerinin FTIR spektrumu değerlendirmesi

Kil Cinsi	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
Na-MMT	3624	OH gerilmesi
	1024	Si-O gerilmesi
	916	Al-OH deformasyonu
	623	Al-O-Si deformasyonu
	520	Si-O-Si deformasyonu
OMKHDAK	3620	OH gerilmesi
	2960-2850	Aromatik ve alifatik ve C-H gerilme titreşimi
	1728	Metakrilat C=O gerilme titreşimi
	1706	Kumarin C=O gerilme titreşimi
	1614	Aromatik C=C gerilme titreşimi
	1025	Si-O gerilmesi
	913	Al-OH deformasyonu
	797	Silika Si-O gerilmesi
	628	Al-O-Si deformasyonu

3.5. PMMA/OMKHDAK Organokil Nanokompozitlerin FTIR Karakterizasyonu

PMMA matris içine OMKHDAK nanokillerinin farklı yüzdeliklerde (%1, %2, %3 ve %5) dispersiyonu sonucu yerinde polimerizasyon metoduyla hazırlanan PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 3.10'da gösterildi. Nanokompozitlerin FTIR spektrum değerlendirmeleri ise Çizelge 3.10'da özetlendi.



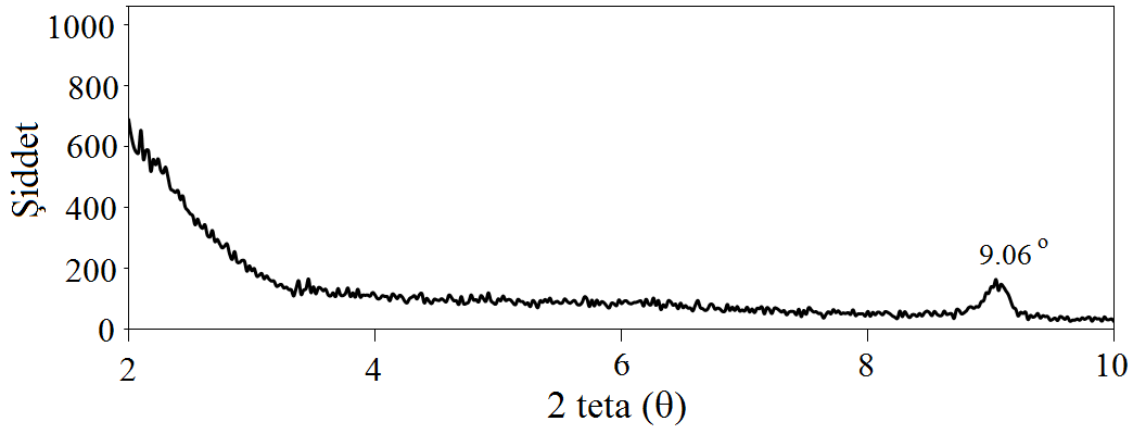
Şekil 3.10. Nanokompozitlerin FTIR spektrumları a) PMMA/OMKHDAC:%1, b) PMMA/OMKHDAC:%2, c) PMMA/OMKHDAC:%3, d) PMMA/OMKHDAC:%5

Çizelge 3.10. Nanokompozitlerin FTIR spektrum değerlendirmesi

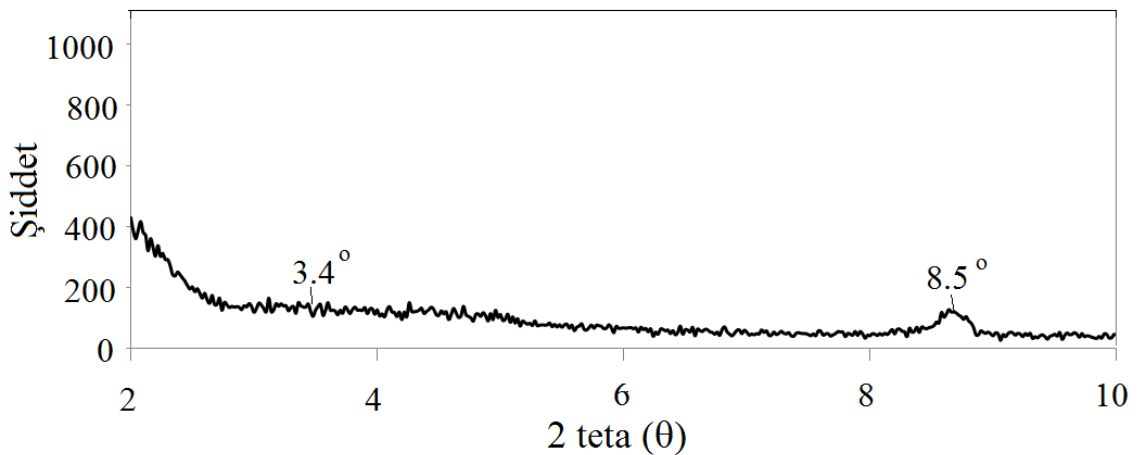
Nanokompozit	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
PMMA/OMKHDAK:%1	2992-2842	Alifatik C-H gerilme titreşimi
	1723	Ester C=O titreşimi
	1143	C-O-C gerilme titreşimi
	1023	Si-O gerilmesi
	915	Al-OH deformasyonu
	627	Al-O-Si deformasyonu
	522	Si-O-Si deformasyonu
PMMA/OMKHDAK:%2	2996-2843	Alifatik C-H gerilme titreşimi
	1725	Ester C=O titreşimi
	1146	C-O-C gerilme titreşimi
	1024	Si-O gerilmesi
	916	Al-OH deformasyonu
	621	Al-O-Si deformasyonu
	522	Si-O-Si deformasyonu
PMMA/OMKHDAK:%3	2992-2840	Alifatik C-H gerilme titreşimi
	1723	Ester C=O titreşimi
	1143	C-O-C gerilme titreşimi
	1024	Si-O gerilmesi
	915	Al-OH deformasyonu
	620	Al-O-Si deformasyonu
	522	Si-O-Si deformasyonu
PMMA/OMKHDAK:%5	2996-2840	Alifatik C-H gerilme titreşimi
	1723	Ester C=O titreşimi
	1144	C-O-C gerilme titreşimi
	1023	Si-O gerilmesi
	915	Al-OH deformasyonu
	622	Al-O-Si deformasyonu

3.6. PMMA/OMKHDAK Organokil Nanokompozitlerin XRD Analizi

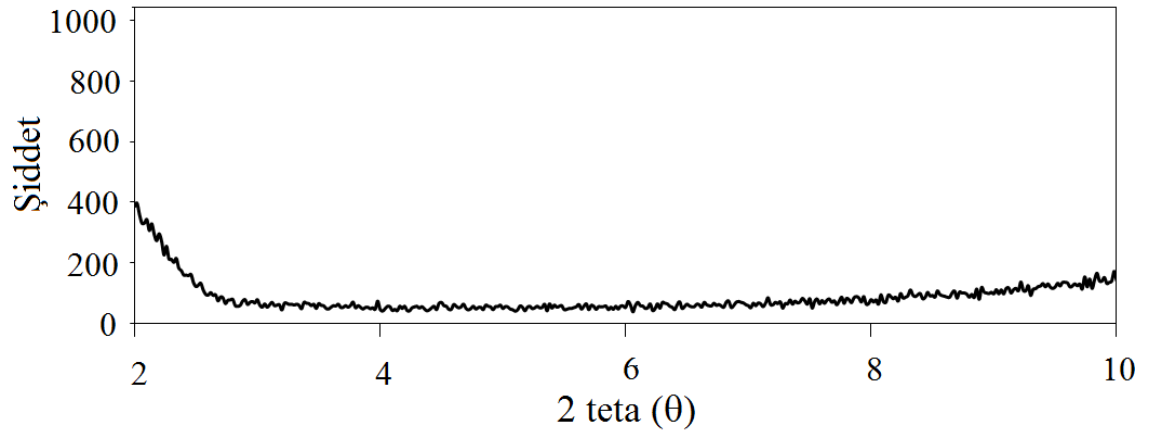
Hazırlanan poli(metil metakrilat)/organo modifiye kil nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları ve polimer matriksi içinde kil dağılımının exfoliye ya da interkale yapı sergileyip sergileyemediği X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile karakterize edildi. Na-MMT kili, organomodifiye kil (OMKHDAK) ve farklı yüzdeliklerde OMKHDAK kil takviyeli PMMA/organokil (%1, %2, %3 ve %5) nanokompozitlerinin XRD eğrileri sırasıyla Şekil 3.(11-16) arasında verildi.



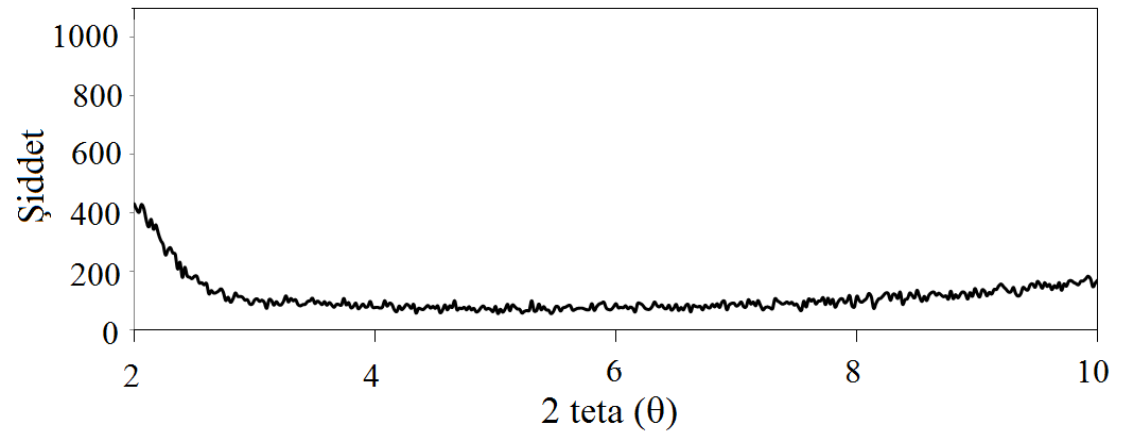
Şekil 3.11. Na-MMT doğal kilin XRD eğrisi



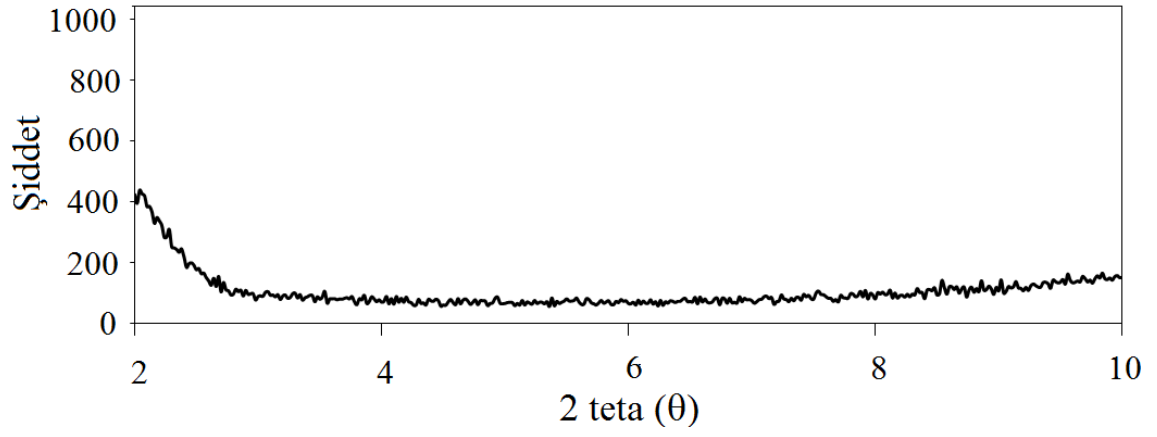
Şekil 3.12. Organomodifiye kilin (OMKHDAK) XRD eğrisi



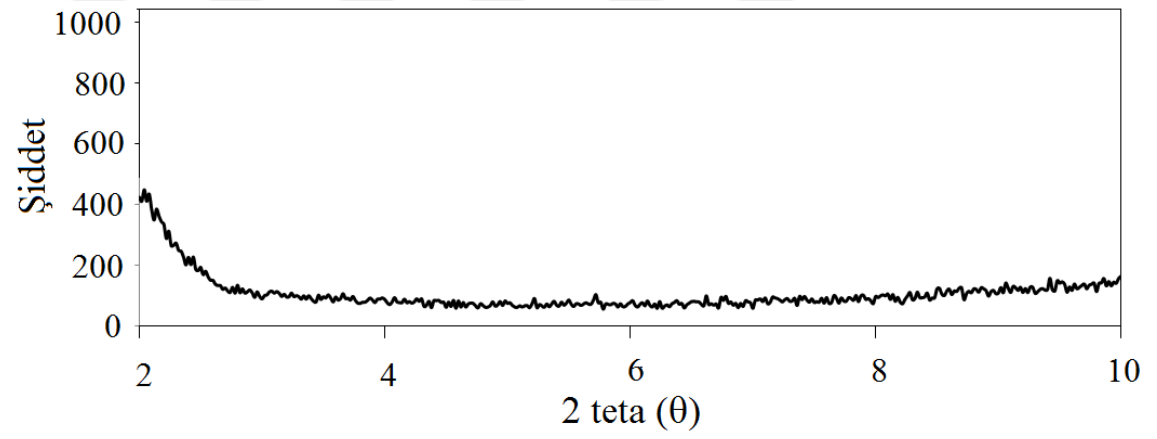
Şekil 3.13. PMMA/OMKHDAK:%1 nanokompozitinin XRD eğrisi



Şekil 3.14. PMMA/OMKHDAK:%2 nanokompozitinin XRD eğrisi



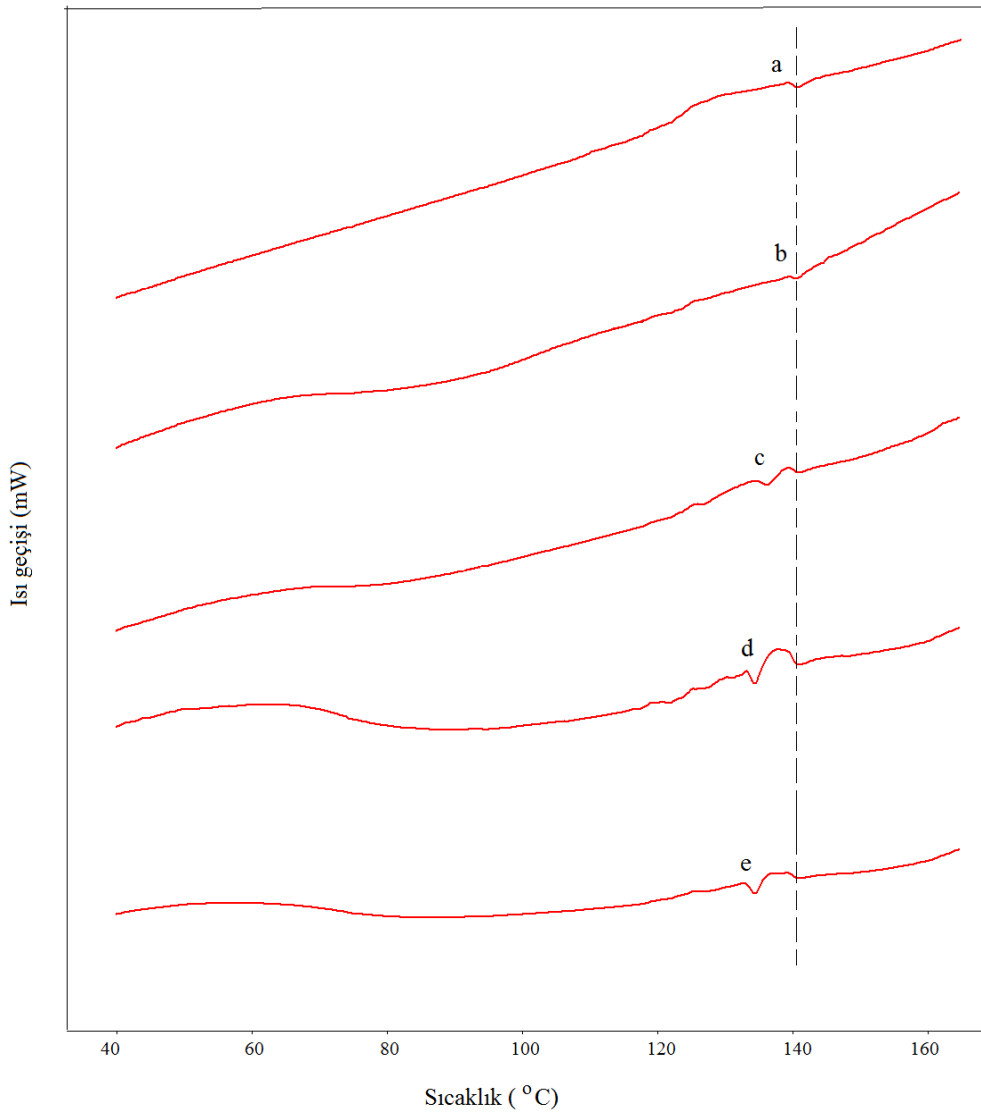
Şekil 3.15. PMMA/OMKHDAK:%3 nanokompozitinin XRD eğrisi



Şekil 3.16. PMMA/OMKHDAK:%5 nanokompozitinin XRD eğrisi

3.7. PMMA/OMKHDAAK Organokil Nanokompozitlerin DSC Ölçümleri

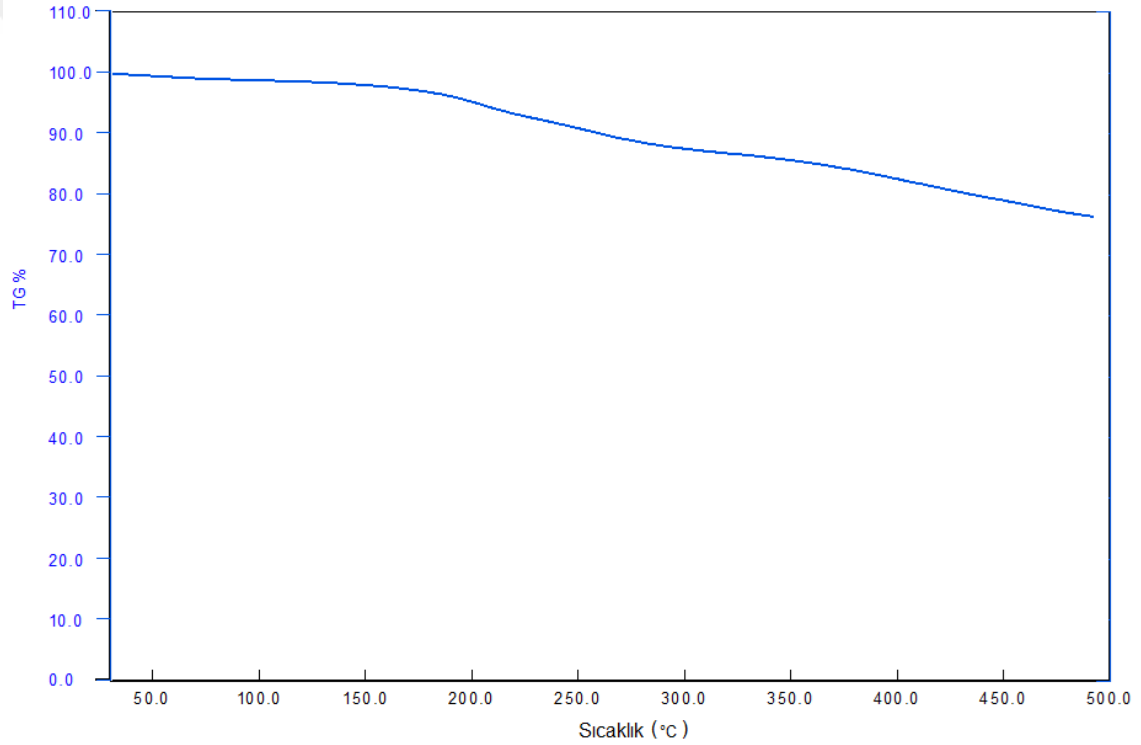
Diferansiyel taramalı kalorimetre tekniği kullanılarak PMMA/OMKHDAAK organokil nanokompozitlerinin camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) ölçüldü. Bu amaçla belli oranlarda nanokompozit örnekleri alınarak azot gazı atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızında 250 °C'ye kadar ısıtılarak DSC ölçümleri alındı. %1, %2, %3 ve %5 organokil takviyeli PMMA/OMKHDAAK nanokompozitleri için alınan DSC termogramları Şekil 3.17' de, camısı geçiş sıcaklığı değeri ise karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.11'de verildi.



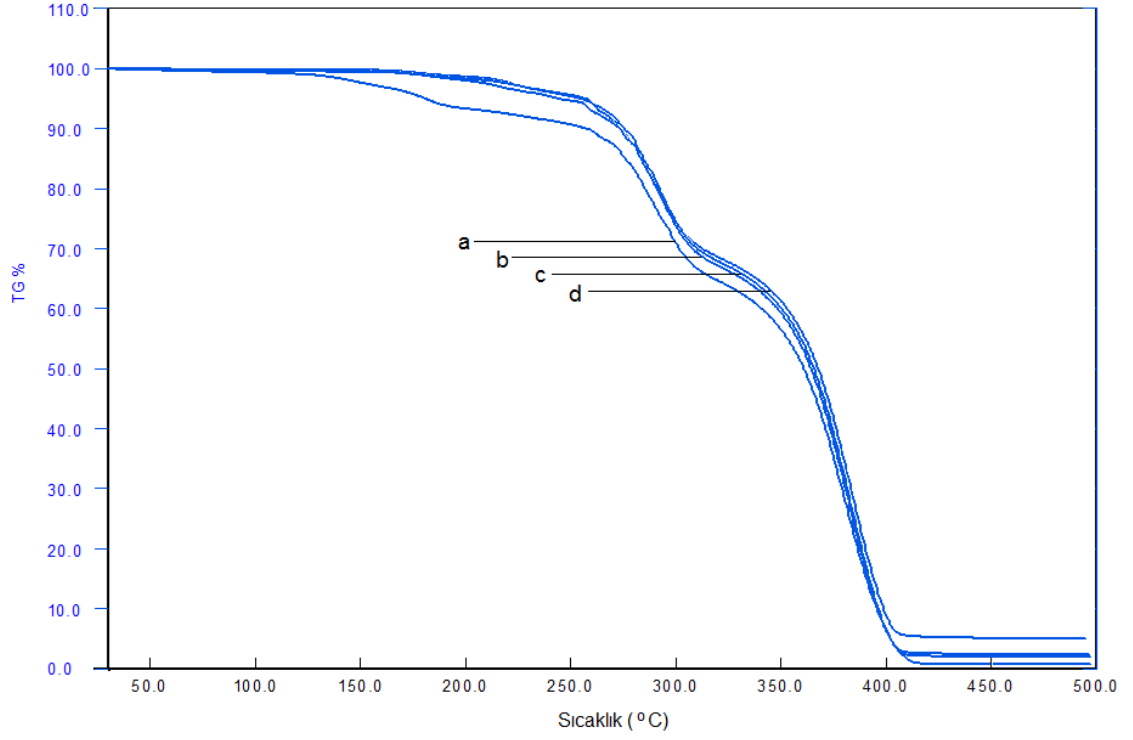
Şekil 3.17. Nanokompozitlerin DSC eğrileri a) PMMA/OMKHDAAK:%1, b) PMMA/OMKHDAAK:%2, c) PMMA/OMKHDAAK:%3, d) PMMA/OMKHDAAK:%5

3.8. PMMA/OMKHDAA Organokil Nanokompozitlerin TGA Ölçümleri

PMMA/OMKHDAA organokil nanokompozitlerinin termal davranışları termogravimetrik analiz metodu (TGA) ile belirlendi. Farklı yüzdeliksel oranlarda organokil takviyesi ile hazırlanan nanokompozit örnekleri azot gazı atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Aynı şartlarda karşılaştırma amacıyla OMKHDAA organokilin TGA analizi de yapıldı. Elde edilen TGA termogramları organokil için Şekil 3.18'de, nanokompozitler için Şekil 3.19'da verildi. Ayrıca termal analiz karakteristikleri ise Çizelge 3.11'de özetlendi.



Şekil 3.18. OMKHDAA organokilin TGA analizi



Şekil 3.19. Nanokompozitlerin TGA eğrileri a) PMMA/OMKHDAC:%1, b) PMMA/OMKHDAC:%2, c) PMMA/OMKHDAC:%3, d) PMMA/OMKHDAC:%5

Çizelge 3.11. PMMA/OMKHDAC nanokompozitlerin termal davranışları

Nanokompozit	T _g (°C)	T _a (°C)	T _b (°C)	%Ağırlık kaybı (300 °C)	%Ağırlık kaybı (400 °C)	%Ağırlık kaybı (500 °C)
PMMA/OMKHDAC:%1	139	257	361	28.4	94.4	1
PMMA/OMKHDAC:%2	136	270	364	27.2	94.2	2.2
PMMA/OMKHDAC:%3	134	273	366	26.6	93.8	2.8
PMMA/OMKHDAC:%5	133	276	369	25.9	91.8	5
T _g : camısı geçiş sıcaklığı, T _a ve T _b : sırasıyla %10 ve %50 ağırlık kayıplarındaki sıcaklıklar						

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Kumarinler, polifenolik bileşikler grubunda yer alan bileşiklerdir. Bazı doğal ve sentetik kumarinler önemli biyolojik aktivite göstermektedir. Günümüzde farklı sentez yöntemleri kullanılarak sentezlenen kumarin türevleri antibakteriyel, antibiyotik, antimitotik, antiviral, antitümör, antifungal, antioksidant ve bazı biyolojik belirteçlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Soine 1964, Pratibha 1999, Patonay 1984, Shaker 1996, Emmanuel-Giota 2001, Nofal 2000, Srivastava 2012). Kumarin içerikli materyallerin elektro-optik materyalleri, organik-inorganik hibrit materyalleri, sıvı kristal materyalleri, ışık depolama/enerji transfer materyalleri ve biyokimyasal malzeme gibi birçok endüstriyel uygulaması da dikkat çekicidir (Brun 2004, Zhao 2006, Jackson 2001, Kim 2006, Tian 2004).

Öte yandan, son yıllarda yüzey aktif monomerlerin sentezi önemli bir bilimsel bakış açısı yakalamış durumdadır (Grassl 2001, Jenkins 1997). Yapısında hem hidrofilik hem de hidrofobik grup barındıran anyonik, katyonik ve noniyonik türden yüzey aktif monomerler etkili reolojik modifiye edici görev üstlenmektedir ve birçok teknolojik uygulamaya sahiptir. İlginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı, nanoteknoloji, tıp ve biyoteknoloji gibi ileri teknolojik uygulamalarının yanı sıra kimya, polimer, kozmetik ve deterjan endüstrisi gibi temel endüstriyel alanlarda da farklı kullanım alanları mevcuttur. Özellikle kuaterner amonyum veya fosfonyum alkil tuzlarından oluşan katyonik yüzey aktif monomerler, kil gibi tabakalı yüzeylerin organik modifikasyonunda başarıyla kullanılmıştır. Yüzey aktif monomerlerin sentezine yönelik bazı çalışmalar literatürde görülmesine rağmen (Rodriguez 2011, Senhaji 2004, Brondino 2002), kumarin içerikli yüzey aktif monomerlerin sentezine yönelik herhangi bir araştırma bulunmamaktadır. Ek olarak, bu türden monomerlerin kullanıldığı organomodifiye killerin sentezine ve bu yeni organo modifiye killerin rol aldığı polimer-kil nanokompozit malzemelerin hazırlanmasına yönelik herhangi bir çalışma da söz konusu değildir. Bu açıdan, mevcut çalışma; kumarin yan dallı yüzey aktif monomerin sentez ve karakterizasyonunun yapıldığı ve polimerik nanokompozit hazırlanmasındaki rolünün araştırıldığı evreleri tartışmaktadır.

Bu çerçevede, ilk olarak resorsinolün etil-4-kloroasetoasetat ile tepkimesinden 7-hidroksi-4-klorometil kumarin bileşiği sentezlendi. Sentezlenen kumarin bileşiğinin karakterizasyonunda FTIR ve ^1H -NMR teknikleri kullanıldı. 7-hidroksi-4-klorometil kumarinin FTIR spektrumunda (Şekil 3.1) görülen en karakteristik soğurum bandları; 3286 cm^{-1} 'deki band -OH gerilme titreşimine, $3092\text{-}3018\text{ cm}^{-1}$ ve $2989\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$ bandları sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1694 cm^{-1} bandı kumarin bileşiğindeki lakton C=O gerilme titreşimine, 1621 cm^{-1} bandı lakton halkasındaki C=C gerilme titreşimine ve 1605 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı ise aromatik C=C gerilme titreşimine atfedilmiştir. 7-hidroksi-4-klorometil kumarinin ^1H -NMR spektrumunda ise (Şekil 3.2) 10.6 ppm 'de görülen singlet kumarin halkasındaki -OH protonuna, $7.7 - 6.7\text{ ppm}$ kimyasal kayma aralığında benzen halkasındaki aromatik =CH- protonlarına, 6.4 ppm sinyali lakton halkasındaki =CH- protonuna, 4.9 ppm 'deki singlet klora komşu -CH₂- protonlarına ve 3.3 ve 2.5 ppm sinyalleri ise DMSO çözücü piklerine atfedilmiştir.

4-Klorometil kumarin-7-il-metakrilat monomeri, oda sıcaklığında ve uygun tepkime koşullarında; 7-hidroksi-4-klorometil kumarin bileşiğinin metakriloil klorür ile tepkimesinden sentezlendi. Sentezlenen monomerin FTIR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'de verildi. 4-klorometil kumarin-7-il-metakrilat monomerinin FTIR spektrumunda $3122\text{-}3027\text{ cm}^{-1}$ ve $2989\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ absorpsiyonları aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri için karakteristiktir. Metakrilat ve kumarin lakton halkasındaki C=O gerilme titreşimleri sırasıyla 1727 cm^{-1} ve 1702 cm^{-1} 'de görülmüştür. Ayrıca vinilik ve aromatik C=C gerilme titreşimleri için için karakterisitik olan bandlar sırasıyla 1632 cm^{-1} ve 1613 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Monomerin ^1H -NMR spektrumunda, benzen halkasındaki aromatik =CH- protonları $7.9 - 7.2\text{ ppm}$ kimyasal kayma bölgesinde; kumarin lakton halkasındaki =CH- protonu ise 6.6 ppm 'de sinyal vermiştir. Metakrilat monomerlerinin karakterizasyonunda en önemli sinyalleri veren vinilik =CH₂ protonları 6.3 ve 5.9 ppm 'de gözlemlenmiştir. Öte yandan, 5.0 ppm soğurumu klora komşu -CH₂- protonlarına, 2.0 ppm soğurumu vinil grubuna komşu CH₃ protonlarına ve 3.3 ve 2.5 ppm sinyalleri ise DMSO çözücü protonlarına atfedilmiştir. Monomerin ^{13}C -NMR spektrumunda 164.7 ppm ve 159.4 ppm sinyalleri sırasıyla kumarin halkasındaki lakton karbonil karbonuna ve metakrilat karbonil karbonuna atfedilmiştir. Kumarin halkasındaki oksijene komşu ipso karbonu 153.9

ppm'de, metakrilat oksijenine komşu ipso karbonu 153.1 ppm'de ve kumarin halkasındaki merkezdeki uzak ipso karbonu ise 150.2 ppm'de sinyal vermiştir. 134.8 – 126.3 ppm kimyasal kayma aralığında benzen halkasındaki aromatik çift bağ karbonları, 118.5 – 110.5 ppm aralığında vinil ve lakton halkasındaki çift bağ karbonları soğurulmuştur. 41.2 ppm sinyali klora komşu $-\text{CH}_2-$ karbonu, 17.9 ppm sinyali vinil grubuna komşu $-\text{CH}_3$ karbonu ve 39.5 ppm sinyalleri ise DMSO çözücüsü tarafından soğurulmuştur.

7-Metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür yüzey aktif monomeri, 7-hidroksi-4-klorometil kumarin bileşiğinin dimetilhekzadesilamonyum klorür ile tepkimesinden sentezlendi. Yüzey aktif monomerin karakterizasyonunda FTIR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanıldı. Şekil 3.6, yüzey aktif monomerin FTIR spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumda en karakterisitik bandlar, 3101-3014 cm^{-1} bandları aromatik C-H gerilme titreşimleri için görülürken 2955-2851 cm^{-1} bandları alifatik C-H gerilme titreşimleri için gözlemlenmiştir. 1736 cm^{-1} bandı metakrilat C=O gerilme titreşimi için karakteristiktir. Vinilik ve aromatik C=C gerilme titreşimleri sırasıyla 1636 cm^{-1} ve 1614 cm^{-1} 'de pik vermiştir. Yüzey aktif monomerin ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.7'de verilmiştir. Bu spektrumda 8.5 – 6.9 ppm'deki rezonanslar kumarin halkasındaki $=\text{CH}-$ protonlarına atfedilmektedir. Vinilik $=\text{CH}_2$ protonları için karakterisitik olan rezonanslar 6.3 ve 5.9 ppm'de görülmektedir. 4.9 ppm piki kumarin halkasına komşu $-\text{CH}_2-$ protonlarına, 3.6 ppm piki alkil grubundaki azota komşu $-\text{CH}_2-$ protonlarına, 3.1 ppm piki azota komşu CH_3 protonlarına, 2.0 ppm piki vinil grubuna komşu CH_3 protonlarına, 1.7 – 1.2 ppm kimyasal kayma bölgesindeki çoklu sinyaller alkil grubundaki $-\text{CH}_2-$ protonlarına ve 0.8 ppm rezonansı ise alkil grubundaki en uç $-\text{CH}_3$ protonlarına atfedilmektedir. Yüzey aktif monomerin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.8), 164.6 ppm ve 158.9 ppm rezonansları kumarin halkasındaki lakton karbonil karbonu ve metakrilat grubundaki karbonil karbonuna atfedilmektedir. 154.1 ppm, 153.1 ppm ve 141.6 ppm kimyasal kayma bölgesindeki rezonanslar sırasıyla kumarin halkasındaki lakton oksijene komşu ipso karbonundan, benzen halkasındaki metakrilat oksijenine komşu ipso karbonundan ve kumarin halkasındaki merkezdeki ipso karbonundan kaynaklanmaktadır. Benzen halkasındaki aromatik karbonlar 134.8 – 127.2 ppm aralığında rezonansa girerken vinil ve lakton halkasındaki çift bağ karbonları 123.4 – 110.6 ppm aralığında rezonans piki vermektedir. Öte yandan, 64.8 ppm piki

kumarin halkasına komşu $-\text{CH}_2-$ karbonuna, 60.1 ppm azota komşu $-\text{CH}_3$ karbonlarına, 49.5 ppm azota komşu alkil zincirindeki $-\text{CH}_2$ karbonuna ve 31.3 – 13.9 ppm çoklu sinyal grubu alkil grubundaki karbonlara atfedilmektedir. Vinil grubuna komşu $-\text{CH}_3$ karbonu 17.9 ppm’de ve DMSO çözücü piki ise 39.5 ppm’de çıkmıştır.

Yapısında polimerleşebilen gruplar taşıyan alkil veya aril gruplu kuaterner tuzlarla katyon değişimi gerçekleştirilerek organomodifiye edilen killeri, günümüzde oldukça popüler bir çalışma konusu teşkil eden ve ileri düzeyli mekaniksel, fiziksel ve kimyasal özellikli materyaller olan polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanmasında takviye elemanı olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla farklı fonksiyonel gruplu yüzey aktif monomerler, montmorillonit türü gibi tabakalı killerin organik modifikasyonunda organomodifiye edici yüzey aktif maddesi olarak rol almakta ve böylece, yeni tür polimer-kil nanokompozitleri hazırlanabilmektedir. Hazır temin edilen doğal montmorillonit kili (Na-MMT), yapısında polimerleşebilir grup içeren kuaterner amonyum tuzu olan 7-metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür ile organik modifiye edilerek yeni bir organokil (OMKHDAK) hazırlandı. Hazırlanan organokil, FTIR tekniği ile karakterize edildi. Doğal Na-MMT ve organomodifiye OMKHDAK killeri için FTIR spektrumları Şekil 3.9’da gösterildi. Na-MMT doğal kili (Şekil 3.9a) için kaydedilen en karakterisitik bandlar: 3624 cm^{-1} OH gerilmesi, 1024 cm^{-1} Si-O gerilmesi, 916 cm^{-1} Al-OH deformasyonu, 623 cm^{-1} Al-O-Si deformasyonu ve 520 cm^{-1} Si-O-Si deformasyonu için kaydedilmiştir. OMKHDAK organokil için (Şekil 3.9b) en karakterisitik bandlar; 3620 cm^{-1} absorpsiyonu OH gerilmesine, $2960-2850\text{ cm}^{-1}$ absorpsiyonu aromatik ve alifatik ve C-H gerilme titreşimlerine, 1728 cm^{-1} absorpsiyonu metakrilat C=O gerilme titreşimine, 1706 cm^{-1} absorpsiyonu kumarin C=O gerilme titreşimine ve 1614 cm^{-1} absorpsiyonu aromatik C=C gerilme titreşimine atfedilmiştir. Verilen bu absorpsiyon bandları kilde yer alan organik tuzun piklerine karşılık gelmektedir. Öte yandan kil ile ilgili absorpsiyonlar ise 1025 cm^{-1} Si-O gerilmesi, 913 cm^{-1} Al-OH deformasyonu, 797 cm^{-1} silika Si-O gerilmesi, 628 cm^{-1} Al-O-Si deformasyonundan kaynaklanmaktadır. Şekil 3.9’da görülebileceği gibi organokilin FTIR spektrumunda hem organik kuaterner tuzundan ve hem de kilden kaynaklanan absorpsiyon bandları bulunmakhtadır (Zhang ark. 2003). Bu durum saf Na-MMT kilinin, 7-metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür yüzey aktif monomeri ile organik modifikasyonunun başarılı olduğunu kanıtlamaktadır.

PMMA matris içine OMKHDAK nanokillerinin farklı yüzdeliklerde (%1, %2, %3 ve %5) dispersiyonu sonucu yerinde polimerizasyon metoduyla hazırlanan PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 3.10'da gösterildi. PMMA/OMKHDAK:%1 kil nanokompoziti için gözlemlenen en karakterisitik bandlar (Şekil 3.10a): 2992-2842 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimi, 1723 cm^{-1} ester karbonil titreşimi, 1143 cm^{-1} C-O-C gerilme titreşimi, 1023 cm^{-1} Si-O gerilmesi, 915 cm^{-1} Al-OH deformasyonu, 627 cm^{-1} Al-O-Si deformasyonu ve 522 cm^{-1} frekansı Si-O-Si deformasyonuna atfedilmiştir. PMMA matris içine farklı oranlarda OMKHDAK kil takviyesi sonucu hazırlanan PMMA/organokil nnaokompozitlerinin FTIR spektrumunda aynı frekans bölgelerinde benzer absorpsiyonlar kaydededilmiştir. Bu nedenle, geri kalan %2, %3 ve %5 organokil nanokompozitlerinin FTIR açıklamasına gerek duyulmamıştır. İlgili spektrumlar ve değerlendirilmeleri Şekil 3.10 ve Çizelge 3.10'da mevcuttur. Organokil ve polimer birimlerinden kaynaklı absorpsiyonların aynı spektrumda görülmesi, PMMA matris içinde OMKHDAK organokil varlığını kanıtlamaktadır (Krishna ve Pugazhenthı 2011).

X-ışınları kırınım (XRD) analizi özellikle polimer matris içine dağıtılmış organokilin tabaka genişlikleri hakkında fikir edinilmesinde, ve dolayısıyla nanokompozitlerin eksfoliye veya interkale davranışlarının analizinde oldukça etkili bir tekniktir. Zira bu teknikte, organokilde yer alan kil tabakaları arası mesafenin kırınım açısı ile değişimi söz konusudur (Lee 2006, Fu 2011, Krishna 2011). İnterkalasyon davranış sergileyen polimer-kil nanokompozitlerinin XRD difraksiyon pikleri saf doğal kile göre daha geniş mesafelidir. Ancak kil tabakaları birbirinden tamamen ayrılmamıştır. Kısmen bir genişleme söz konusudur. Mevcut tabakalardan dolayı İnterkale tip nanokompozitler XRD duyarlı olmaktadır ve 2-10 teta kırınım açısı bölgesinde organokilden kaynaklanan bir pik vermektedir. Ancak, eksfoliye davranış sergileyen nanokompozitlerin kil tabakaları birbirinden tamamen ayrılmasından ötürü, bu tür nanokompozitler test açısı bölgesinde XRD kırınım piki göstermemektedir. Dolayısıyla kilden kaynaklı XRD piki kaybolmakta ve nanokompozitin eksfoliye yapılı olduğu kanıtlanmaktadır (Krishna ve Pugazhenthı, 2011). Kil galerilerinin yüksekliği (d_{001} mesafesi), Bragg's yasası: $n\lambda = 2d \sin\theta$ kullanılarak pik pozisyonundaki değişimden belirlenir. Burada, λ : X-ışını dalgaboyudur (1.5418 Å°). Na-MMT doğal kilin ve OMKHDAK organokilin XRD kırınım eğrileri Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'de

gösterilmiştir. Saf Na-MMT kilinin kırınım açısı 9.06° ($d = 0,97 \text{ nm}$) olarak kaydedilmiştir. Na-MMT doğal kili, OMKHDAK yüzey aktif monomeri ile organik olarak modifiye edildiğinde bu kırınım piki daha düşük pik açılarına kaymakta ve 3.4° ($d = 2.59 \text{ nm}$)’de oldukça yayvan ve 8.5° ($d = 1.04 \text{ nm}$)’de küçük bir pik şeklinde görülmektedir. Bu sonuçlar, saf kil ile karşılaştırıldığında organokilin tabakalar arası mesafesinin genişlediğini ve KMHDAK kuaterner tuzunun kil galerileri arasına yerleştiğini, dolayısıyla organik modifikasyonun aşarıldığını kanıtlamaktadır (Fan ark. 2003).

Hazırlanan poli(metil metakrilat)/organo modifiye kil nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları ve polimer matrisi içinde kil dağılımının exfoliye ya da interkale yapı sergileyip sergileyemediği X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile karakterize edildi. Farklı yüzdeliklerde OMKHDAK kil takviyeli PMMA/organokil (%1, %2, %3 ve %5) nanokompozitlerinin XRD eğrileri sırasıyla Şekil 3.(11-16) arasında verildi. Bu şekillerde, $2\theta - 100$ test bölgesinde Na-MMT kili için karakteristik olan kırınım piki görülmemektedir ve tüm nanokompozitlerin kırınım açıları tamamen kaybolmuştur. Bu sonuçlardan, PMMA matris içine farklı yüzdeliklerde katkılanırılan OMKHDAK organokilin tabakalarının birbirinden tamamen ayrıldığı eksfoliye davranış sergileyen polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlandığı görülmektedir (Krishna ve Pugazhenthı, 2011). Böylece, sentezlenen 7-metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesil amonyum klorür yüzey aktif monomerinin kil modifikasyonundaki ve polimer nanokompoziti hazırlanmasındaki rolü de ayrıca kanıtlanmıştır.

Diferansiyel taramalı kalorimetre tekniği kullanılarak, OMKHDAK organokil tabakalarının PMMA zincirlerinin moleküler hareketliliği üzerindeki etkisi ve PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklık değerleri (T_g) belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktardaki nanokompozit örnekleri azot gazı atmosferinde $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında 200°C ’ye kadar ısıtılarak DSC termogramları kaydedildi. Katkısız PMMA ve farklı yüzdeliklerde kil katkılı nanokompozitlerin DSC termogramları Şekil 3.17’de, camsı geçiş sıcaklığı değerleri ise karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.17’de verildi. PMMA matris içinde OMKHDAK kil oranı arttıkça camsı geçiş sıcaklık değerlerinde 140°C ’den 133°C ’e yaklaşık 7°C ’lik bir azalış görüldü. Camsı geçiş sıcaklığının azalması yönündeki bu değişim, polimer matris içindeki organokilin bir bariyer görevi üstlenerek nanokompozitteki çapraz bağlanma veya sık istiflenme

yoğunluğunu azaltmasından kaynaklanabileceği literatürde rapor edilmiştir (Saad ark. 2011). Camsı geçiş sıcaklığının azalmasının diğer bir nedeni ise, organik surfaktan zincirlerinin polimer matris-nanodolgu arayüzeyinde serbest hacmi arttırarak zincirlerin segmental hareketlerini kolaylaştırmasından kaynaklanabilir (Sun ark. 2004).

Thermogravimetrik analiz (TGA) metodu, polimer/kil nanokompozitlerinin termal stabilitelerinin belirlenmesinde oldukça önemli kolaylıklar ve avantajlar sağlamaktadır. Farklı oranlardaki kil takviyeli PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerinin termal davranışları, TGA metodu ile belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlarda azot gazı atmosferinde ısıtılan nanokompozit örnekleri 10 °C/dakika ısıtma hızında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar analiz edilerek termogramlar alındı. OMKHDAK organokili için elde edilen TGA eğrisi Şekil 3.18'de gösterildi. Bu termogramdan OMKHDAK organokilinin yaklaşık 182 °C'de bozunmaya başladığı ve bu bozunmanın yaklaşık 279 °C'ye kadar devam ettiği görüldü. 300 °C , 350 °C ve 400 °C sıcaklıklarında yüzde ağırlık kayıpları sırasıyla %12.5, %15 ve %18 olarak ölçüldü. PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerin TGA termogramları Şekil 3.19'da birbirleri ile karşılaştırmalı olarak verildi. Ağırlık kaybı eğrileri, yaklaşık 250 °C sıcaklık bölgesine kadar PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerin termal bozunmalarının tek kademede gerçekleştiğini ve organokil yüzeyindeki surfaktan molekülleri alkil zincirlerinin bozunmasına atfedilen %10'luk bir kütle kaybına karşılık geldiğini gösterdi. Termal bozunma eğrilerinin ikinci ve üçüncü bozunma bölgelerinin yaklaşık 300 °C ve 400 °C dolaylarına kadar devam ettiği görüldü. Bu bozunma bölgeleri sırasıyla polimer zincirlerinin termal bozunmasına ve artıkların oluşumuna atfedildi. Çizelge 3.11, polimer/kil nanokompozitlerinin bozunma sıcaklık değerlerini ve farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı gibi bazı termal verileri özetlemektedir. Karşılaştırma amacıyla %10'luk kütle kaybı seçildiğinde, farklı kil oranlarındaki (%1, %2, %3 ve %5) PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 257 °C, 270 °C, 273 °C ve 276 °C olarak belirlendi. TGA analizinden organokil oranı ile termal kararlılık arasında pozitif bir korelasyon görüldü.

KAYNAKLAR

- Adnan, K., Çağlayan, Z., Bektaş, H. S., (2014), Preparation of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites and investigation of some physical properties. *Sigma* 32, 71-80.
- Ahmad, M.B., Hoidy, W.H., Ibrahim, N.A.B. and Al-Mulla, E.A.J., (2009), Modification of montmorillonite by new surfactants. *J. Eng. Appl. Sci.*, Vol.4, No. 3, 184-188.
- Akelah, A., Rehab, A., Agag, T., Betiha, M., (2007), Polystyrene Nanocomposite Materials by In Situ Polymerization into Montmorillonite–Vinyl Monomer Interlayers. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 3739–3750.
- Alain, G., (2003), Christian Graillat, Cédric Favero. Anionic surfmers in mini-emulsion polymerisation. *Comptes Rendus Chimie*, 6, 11. Pages 1319–1327.
- Al-Saleh, M.H. and Sundararaj, U., (2010), Processing-microstructure-property relationship in conductive polymer nanocomposites. *Polymer*, Vol. 51, 2740-2747.
- Armentano, I., Dottori, M., Fortunati, E., Mattioli, S. and Kenny, J.M., (2010), Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review. *Polym. Degrad. Stab.*, In Press.
- Becker, O., Varley, R.J. and Simon, G.P., (2004), Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites. *Euro. Polym. J.*, Vol. 40. 187– 195.
- Borzenkov, M., Hevus, O., (2014), Surface Active Monomers: Synthesis, Properties, and Application, Springer, Londra, sayfa 1-3.
- Bourbigot, S, Gilman, J. and Wilkie, CA., (2004), Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene-montmorillonite nanocomposites. *Polym Degrad Stab*; 84:483–492.

- Brondino, CB., Boutevin, B., Hervaud, Y., Gaboyard, M., (2002), *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 2277.
- Brun, MP., Bischoff , L., Garbay, C., Angewandte C., (2004), *International Edition*, 43, 3432.
- Chigwada, C. and Wilkie, C.A., (2003), Synergy between conventional phosphorus fire retardants and organically-modified clays can lead to fire retardancy of styrenics. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 80, 551-557.
- Crespy D.,(2010), Katharina Landfester. Miniemulsion polymerization as a versatile tool for the synthesis of functionalized polymers. *Beilstein Journal of Organic Chemistry (BJOC)*. 6: 1132–1148.
- Dufour, M.G., Guyot, A., (2003), Nonionic reactive surfactants. Part 2. Core-shell latexes from emulsion polymerization. *Colloid Polym Sci* 281: 105–112.
- Emmanuel-Giota AA., Fylaktakidou KC., Hadjipavlou-Litina DJ., Litinas KE., (2001), Nicolaides DN. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 38, 717.
- Fan, X.W., Xia, C.J. & Advincula, R.C., (2003), Intercalation of polymerization initiators into montmorillonite platelets: free radical vs. anionic initiator clays. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 219: 75-86.
- Finnigan, B., Martin, D., Halley, P., Truss, R., Campell, K., (2004), Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates. *Polymer*, Vol. 45, 2249-2260.
- Fu, X. and Qutubuddin, S., (2011), Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. *Polymer* 42: 807-813.
- Fu, XA and Qutubuddin, S., (2005), Swelling behaviour of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites. *J Colloid Interface Sci*; 283: 373–379.

- Gemici, R.,(2011), Çeşitli Sürfaktan Karışımlarının Yüzey Gerilim Ölçümlerinin ve DNA Üzerindeki Etkilerinin Araştırılması, Selçuklu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Giannelis, E.P., (1996), Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv. Mater.*, Vol. 8, 29–35.
- Giannelis, E.P., (1998). Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications. *Appl. Organomet. Chem.*, Vol. 12, 675–680.
- Gilman, J.W., (1999). Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, Vol. 15, 31-49.
- Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., Pollet, E., Lepoittevin, B., Alexandre, M. (2003). Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion. *Polymer*, Vol. 44, 2271–2279
- Grassl, B., Francois J., Billon L. *Polym. Int.*,(2001), 50, 1162.
- Gui-xia, Wang, Yu-xi, Zhang, Fei-peng, Wu, (2011), Cationic surfmers with benzyl groups: Synthesis and copolymerization with acrylamide. *Chinese Journal of Polymer Science*. May, Volume 29, Issue 3, pp 352-359
- Guyot, A., Tauer, K.,(1994), Reactive Surfactants in Emulsion Polymerization. *Advances in Polymer Science*, Vol. 111, 43-65.
- Hao, X., Gai, G., Liu, J., Yang, Y.,Zhang, Y. and Nan, C., (2006), Flame retardancy and antidripping effect of OMT/PA nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 96, 34–41.
- Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M. and Gorga, R.E., (2006), Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and Application: An Overview.
- Jackson, P.O., O'Neill M., Duffy WL., Hindmarsh P., Kelly SM., Owen G. J., (2001), *Chem Mater*, 13, 694.

- Jenkins, R., Bassett D., Wolf D., Nuyken O. (1997), *Langmuir*, 13, 6896.
- Jiang, L., Lam, Y.C., Tam, K.C., Chua, T.H., Sim, G.W. and Ang, L.S. (2005), Strengthening acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate. *Polymer*, Vol. 46, 243-252.
- Jordan, J., Jacob, K. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. A. and Jasiuk, I., (2005)., Experimental trends in polymer nanocomposites-a review. *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 393, 1-11.
- Journal of Composite Materials*, Vol. 40, No. 17, 1511-1565.
- Kiliaris, P. and Papaspyrides, C.D., (2010), Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 35, 902-958.
- Kim C., Trajkovska A., Wallace JU., Chen SH., (2006), *Macromolecules*, 39, 3817.
- Koh, H.C., Park, J.S., Jeong, M.A., Hwang, H.Y., Hong, Y.T., Ha, S.Y. and Nam, S.Y. (2008), Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes. *Desalination*, Vol. 233, 201-209.
- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O., (1993), Sorption of water in nylon 6–clay hybrid. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 49, 1259–1264.
- Kornmann, X., Linderberg, H. and Bergund, L.A., (2001), Synthesis of Epoxy–Clay Nanocomposites: Influence of the Nature of the Curing Agent on Structure. *Polymer*, Vol. 42, 4493–4499.
- Krikorian, V. and Pochan, D., (2003), Poly(l-lactide acid)/layered silicate nanocomposite: fabrication, characterization, and properties. *Chem. Mater.*, Vol. 15, 4317-4324
- Krishna, S.V. and Pugazhenthii, G., Properties and thermal degradation kinetics of polystyrene/organoclay nanocomposites synthesized by solvent blending

- method: Effect of processing conditions and organoclay loading. *Journal of Applied Polymer Science* 120: 1322-1336.
- Kumar, A.P., Depan, D., Tomer N.S. and Singh, R.P., (2009), Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 34, 479-515.
- Kurt, A., Koca, M.,(2015), Optical Properties of Poly(2-(5-bromo benzofuran-2-yl)-2-oxoethyl methacrylate)/Organoclay Nanocomposites. *The Arabian Journal for Science and Engineering*. 40, 2975–2984.
- Kurt, A., Yavuz, R., (2013), Gurbet Bozdağ. Polistiren-Kil Nanokompozitlerin Sentezi, Termal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(2), 58-70.
- Lagaly, G., (1999), Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineralpolymer nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, Vol. 15, 1-9.
- Lange, J. and Wyser, Y., (2003), Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging-a review. *Packag. Technol. Sci.*, Vol.16, 149–158.
- Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.M. and Dubois, P., (2009), New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 63, 100–125.
- Laus, M., Francesangeli, O. and Sandrolini, F., (1997), New hybrid nanocomposites based on an organophilic clay and poly(styrene-b-butadiene) copolymers. *J. Mater. Res.*, Vol. 12, 3134-3139.
- LeBaron, P.C., Wang, Z. and Pinnavaia, T.J. (1999), Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Appl. Clay Sci.*, Vol. 15, 11-29.
- Lee, M.H., Dan, C.H., Kim, J.H., Cha, J., Kim, S., Hwang, Y. and Lee, C.H. Effect of clay on the morphology and properties of PMMA/poly(styrene-co-acrylonitrile)/clay nanocomposites prepared by melt mixing. *Polymer* 47: 4359-4369. 2006.

- Leroux, F, Meddar L, Mailhot B, Morlat-Therias S., and Gardette J., (2005), Characterization and photooxidative behavior of nanocomposites formed with polystyrene and LDHs organo-modified by monomer surfactant. *Polymer*; 46: 3571–3578.
- Levchik, S.V. and Weil, E.D., (2000), Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons. *Polym. Int.*, Vol. 49, 1033–73.
- Levchik, S.V., (2007), Introduction to flame retardancy and polymer flammability. In: Morgan, A.B. & Wilkie, C.A. editors. *Flame retardant polymer nanocomposites*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Inc. 1–29.
- Meneghetti, P. and Qutubuddin, S., (2006), Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. *Thermochimica Acta*, Vol. 442, 74-77.
- Mittal, V., (2008), Mechanical and gas permeation properties of compatibilized polypropylene-layered silicate nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 107, 1350- 1361.
- Mittal, V., (2009), Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review. *Materials*, Vol. 2, 992- 1057.
- Moet, A. and Akelah. A. (1993), Polymer-clay nanocomposites: polystyrene grafted onto montmorillonite interlayers. *Mater Lett*; 18: 97–102.
- Nam, P.H., Maiti, P., Okamoto, M., Kotaka, T., Hasegawa, N. and Usuki, A., (2001), A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, Vol. 42, 9633-9640.
- Nofal ZM., El-Zahar M., Abd El-Karim S. *Molecules* (2000), 5, 99.
- Olad, A. and Rashidzadeh, A., (2008). Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites. *Prog. Org. Coat.*, Vol. 62, 293-298.

- Olad, A., (2011), Polymer/Clay Nanocomposites, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites, Boreddy Reddy (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/15657.
- Osman, M.A., Rupp, J.E.P and Suter, U.W., (2005), Tensile properties of polyethylenelayered silicate nanocomposites. *Polymer*, Vol. 46, 1653-1660.
- Patonay TG., Litkei Y., Bogнар R., Erdei J., Misztic C. P. (1984), 39, 86.
- Paul, D.R. and Robeson, L.M., (2008), Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, Vol. 49, 3187-3204.
- Pavlidou, S. and Papaspyrides, C.D., (2008), A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 32, 1119-1198.
- Phang, I.Y., Liu, T., Mohamed, A., Pramoda, K.P., Chen, L., Shen, L., Chow, S.Y., He, C., Lu, X. and Hu, X., (2005), Morphology, thermal and mechanical properties of nylon 12/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding. *Polym. Int.*, Vol. 54, 456-464.
- Pratibha, S., (1999), Shreeya P. *Indian Journal of Chemistry-B*, 38, 1139.
- Ray, S.S. and Bousima, M., (2005), Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 50, 962–1079.
- Ray, S.S. and Okamoto, M., (2003), Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 28, 1539-1641.
- Ray, S.S., (2010), A new possibility for microstructural investigation of clay-based polymer nanocomposite by focused ion beam tomography. *Polymer*, Vol. 51, 3966-3970.
- Ray, S.S., Maiti, P., Okamoto, M., Yamada, K. and Ueda, K., (2002), New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization and properties. *Macromolecules*, Vol. 35, 3104-3110.

- Rodriguez, F.P., Jimenez-Regalado, E.J., (2011), *Polymer Engineering and Science*, 51, 2473.
- Saad, G.R., Abd Elhamid, E.E., Elmenyawy, S.A., (2011), Dynamic cure kinetics and thermal degradation of brominated epoxy resin-organoclay based nanocomposites. *Thermochimica. Acta* 524, 186-193.
- Senhaji O., Robin J.J., Achchoubi M., Boutevin, B. (2004), *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, 1039.
- Shaker, R.M., (1996), *Pharmazie*, 51, 148.
- Sheng, N., Boyce, M.C., Parks, D.M., Rutledge, G.C., Abes, J.I. & Cohen R.E., (2004), Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. *Polymer*, Vol. 45, 487-506.
- Soine, T.O. (1964), *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 53, 231.
- Srivastava, A., Mishra, V., Singh P., Kumar R., (2012), *Journal of Applied Polymer Science*, 126, 395.
- Sun, Y., Zhang, Z., Moon, K.S., Wong, C.P., (2004), Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.* 42, 3849-3858.
- Tang Z, Lu, D., Guo J and Su, Z., (2008), Thermal stability of vermiculites/polystyrene (VMTs/PS) nanocomposites via in-situ bulk polymerization. *Mater Lett*; 62: 4223–4225.
- Thostenson, E.T., Li, C. and Chou, T.W., (2005), Nanocomposites in context. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 65, 491-516.
- Tian, Y., Akiyama, E., Nagase, Y., Kanazawa, A., Tsutsumi, O., Ikeda, T. J (2004), *Mater Chem*, 14, 3524.
- Tong, Z., and Deng, Y., (2007), Synthesis of polystyrene encapsulated nanosaponite composite latex via miniemulsion polymerization. *Polymer*; 48: 4337–4343.

- Tortora, M., Vittoria, V., Galli, G., Ritrovati, S. and Chiellini, E., (2002), Transport properties of modified montmorillonite/poly(caprolactone) nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 287, 243-249.
- Tseng, CR., Wu, JY., Lee, HY. and Chang, FC. (2002), Preparation and characterization of polystyrene-clay nanocomposites by free-radical polymerization. *J Appl Polym Sci*; 85: 1370–1377.
- Wang, D., Echols, K., and Wilkie, C.A., (2005), Cone calorimetric and thermogravimetric analysis evaluation of halogen-containing polymer nanocomposites. *Fire Mater.*, Vol. 29, 283–294.
- Wang, S., Hu, Y., Song, L., Wang, Z., Chen, Z. and Fan, W., (2002), Preparation and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 77, 423-426.
- Wang, S., Hu, Y., Zong, R., Tang, Y., Chen, Z. and Fan, W., (2004), Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite. *Appl. Clay Sci.*, Vol. 25, 49–55.
- Wang, S.J., Long, C.F., Wang, X.Y., Li, Q. and Qi, Z.N., (1998), Synthesis and properties of silicon rubber organo-montmorillonite hybrid nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 69, 1557-1561
- Weil, E.D., Hirschler, M.M., Patel, N.G. and Shaki, S., (1992), Oxygen index: correlations to other fire tests. *Fire Mater.*, Vol. 16, 159–167.
- Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O., (1993), Synthesis and properties of polyimide/clay hybrid. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, Vol. 31, 2493–2498.
- Yao, K.J., Song, M., Hourston, D.J. and Luo, D.Z., (2002), Polymer/layered clay nanocomposites: 2 polyurethane nanocomposites. *Polymer*, Vol. 43, 1017-1020.
- Yeh, J.M. and Chang, K.C., (2008), Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings. *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 14, 275-291.

- Yei, D., Fu, H., Chang, Y., Kuo, S., Huang, J. and Chang F., (2007), Thermal properties of polystyrene nanocomposites formed from rigid intercalation agent-treated montmorillonite. *J Polym Sci., Part B: Polym Phys*; 45:1781–1787.
- Zanetti, M., (2006), Flammability and thermal stability of polymer/layered silicate nanocomposites. In: Mai YW, Yu ZZ, editors. *Polymer nanocomposites*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd; 256–272.
- Zanetti, M., Bracco, P. and Costa, L., (2004), Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 85, 657–665.
- Zanetti, M., Camino, G., Canavese, D., Morgan, A.B., Lamelas, F.J. and Wilkie, C.A., (2002), Fire retardant halogen–antimony–clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites. *Chem. Mater.*, Vol. 14, 189–193.
- Zanetti, M., Lomakin, S. and Camino, G., (2000), Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 279, 1-9.
- Zeng, C. and Lee, J. (2001), Poly (methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared by in-situ polymerization. *Macromolecules*; 34: 4098–4103.
- Zhang, R. Ni, Q.Q., Natsuki, T. and Iwamoto, M, (2007), Mechanical properties of composites filled with SMA particles and short fibers. *Composite Structures*, Vol. 79, 90-96.
- Zhang, S. and Horrocks, A.R., (2003), A review of flame retardant polypropylene fibres. *Progr. Polym. Sci.*, Vol. 28, 1517–1538.
- Zhang, W.A., Chen, D.Z., Xu, H.Y., Shen, X.F. and Fang, Y.E., (2003), Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the γ -ray irradiation technique. *European Polymer Journal* 39: 2323–2328.
- Zhao L., Loy DA., Shea KJ., (2006), *Journal of the American Chemical Society*, 128, 14250.

Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S. and Yang, M., (2005), Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 87, 183-189.

Zhu, J., Uhl, F.M., Morgan, A.B. and Wilkie, C.A., (2001), Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chem. Mater.*, Vol. 13, 4649–4654.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mürsel KAYA
Dogum Yeri ve Tarihi : Malatya – 01/12/1979
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon) : 0535 824 79 12

EĞİTİM

Lise : Malatya Fatih Lisesi 1993-1996
Lisans : İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü 1997-2001
Yüksek Lisans : Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya 2012-2016

MESLEKİ DENEYİM

2004 – 2016 : Malatya Çalık DENİM