

**POLİSTİREN KİL NANOKOMPOZİTİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Filiz ÖNEY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2011
ANKARA**

FİLİZ ÖNEY tarafından hazırlanan “Polistiren Kil Nanokompozitin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Ayla ALTINTEN

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hale HAPOĞLU

Kimya Müh. Anabilim Dalı, A.Ü

.....

Doç. Dr. Ayla ALTINTEN

Kimya Müh. Anabilim Dalı, G.Ü

.....

Prof. Dr. Ahmet BİÇER

Kimya Müh. Anabilim Dalı, G.Ü

.....

Tarih: 23/06/2011

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Filiz ÖNEY

**POLİSTİREN KİL NANOKOMPOZİTİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Filiz ÖNEY

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2011**

ÖZET

Nanokompozitler uygulandıkları yüzeylere yüksek mekanik direnç, organik uçucular, su ve oksijen geçirgenliğinde azalma, elektrik iletkenliği veya yalıtım, yanmaya karşı direnç, kimyasal direnç, şeffaflık, düzgün yüzey görünümü, esneklik gibi pek çok özelliği kazandırır. Bu malzemelerden birisi de polistiren/kil nanokompozittir. Kil, tabakalı yapısından ve uygun ortamlarda tabakaların kolay dağılmasından dolayı nanokompozit elde edilmesinde en çok kullanılan mineraldir. Killer polimer endüstrisinde, polimerin fiziksel mekaniksel özelliklerini iyileştirmek için kuvvetlendirici olarak büyük ölçüde kullanılmaktadır. Polimer matris içerisine az oranda tabakalı kil katılmak suretiyle oluşturulan kompozit malzeme bazı üstün özelliklere sahip olacaktır: yanmazlık, mekanik dayanıklılık, bariyer özelliği gibi. Polistiren/kil nanokompozit, izolasyon malzemesi olarak, ince cidarlı kaplarda, soğutma kulelerinde, boru, köpük, kauçuk, çeşitli aletler, otomobil parçaları, paneller ve elektronik aletlerin plastik aksamalarında yaygın bir kullanım alanına sahiptir.

Yapılan deneysel çalışmada, iki farklı üretim metodu ve iki farklı işletim koşulu kullanılarak çalışarak polimerik nanokompozitler üretilmiştir. Çalışmada kullanılan üretim yöntemleri eş zamanlı üretim metodu ve eriyikle harmanlama metodudur. Deneyler 100⁰C ve 105⁰C' de sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sistemin bu sıcaklıkta kalması için kendinden ayarlamalı PID kontrol yöntemi

uygulanmış ve visiDAQ programıyla sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Nanokompozitler elde edildikten sonra ilk olarak % monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmış ve sonrasında ise karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Nanokompozit malzemelerin karakterizasyon aşamasında, yapısal, termal, mekanik ve yüzey karakterizasyon özellikleri incelenmiştir. Termal özelliklerin belirlenmesinde termogravimetrik analiz (TGA), yüzey karakterizasyonu için Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), yapısal analiz için Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. Mekanik özelliklerin değerlendirilmesinde Shore D sertlik ölçüm yöntemi kullanılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda, FTIR yöntemi ile eş zamanlı üretim metoduyla üretilen nanokompozitler ve eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen nanokompozitlere ait spektrumlarında birbiriyle hemen hemen aynı frekanslarda olan pikler görülmüştür. TGA termogramlarından kil oranının artmasıyla nanokompozit malzemelerin bozunma sıcaklıklarının arttığı görülmüştür.

Elde edilen nanokompozitlerin yüzey karakterizasyonu TEM yöntemi ile incelenmiş, polimer-kil arayüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içerisinde, düzenli yığılma yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdiği durum, yani dağılmış (exfoliated) yapıda olduğu görülmüştür. Karakterizasyon çalışmalarına göre, genel olarak eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen nanokompozitlerin özelliklerinin daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.084

Anahtar Kelimeler : Nanokompozit, polistiren, karakterizasyon

Sayfa Adedi : 139

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Ayla ALTINTEN

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYSTYRENE CLAY NANOCOMPOSITES

(M.Sc. Thesis)

Filiz ÖNEY

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2011

ABSTRACT

Nanocomposites provide high mechanical strength, lower permeability for organic volatiles, water and oxygen, electric conductivity and isolation, fireproof, chemical preservation, transparency, smooth surface, elasticity for the applied surfaces. Polystyrene/clay is one of these nanocomposites. Clay is most commonly used mineral for nanocomposite production, since it consists of layers and these layers are dispersed easily at appropriate conditions. Clay is commonly used at the polymer industry in order to improve the physical and mechanical properties of the polymers. As clay with layers is supplemented into polymer matrix, additional properties like fireproof, high strength and barrier will be obtained. Polystyrene/clay nanocomposite is commonly used as isolation material in thin walls, cooling towers, pipes, foams, rubber materials, automobile parts, panels and plastic components of electronic parts.

In this experimental study, two different production method and two different production conditions were used to obtain polymeric nanocomposites. Production methods were in situ polymerization and melt intercalation. Experiments were performed at constant 100⁰C and 105⁰C temperatures. System temperature was kept constant with self-tuning PID controller and visiDAQ program was used to observe the temperature. After obtaining

nanocomposites, firstly % monomer conversion and viscosity average molecular weights were calculated and then characterization studies were performed.

At the nanocomposite material characterization phase, structural, thermal, mechanical properties and surface characterization were investigated. Thermogravimetric analysis (TGA) was used to determine thermal properties; Transmission Electron Microscopy (TEM) was used to determine surface characterization. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used for structural analysis. Shore D hardness measurement method was used in the evaluation of mechanical properties. As a result of the characterization study, FTIR method nanocomposites produced both with in situ polymerization and melt intercalation had almost the same frequency spectrum peaks. TGA thermograms showed that as the clay composition increased, decomposition temperatures of the nanocomposites also increased.

Surface characterization of the produced nanocomposites were examined with the TEM method, polymer-clay interfacial interactions were observed to be high and the clay layers within the polymer phase, completely distorting the structure of accretion maximum dispersed regular situation, ie dispersed (exfoliated) structure was found. Characterization studies showed that nanocomposites produced by melt intercalation method had better properties.

Science Code : 912.1.084
Key Words : Nanocomposite, Polystyrene, Characterization
Page Number : 139
Adviser : Doç. Dr. Ayla ALTINTEN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bana her zaman yol gösteren, değerli bilgi ve tecrübelerinden faydalanmama fırsat tanıyan değerli hocam Doç. Dr. Ayla ALTINTEN'e, sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Çalışmalarıma destek veren Gazi Üniversitesi BAP (Proje Kodu:06/2009-19) Birimine ve ODTÜ Merkezi Laboratuvarına teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca, her türlü sıkıntımı paylaşan ve çalışmalarına büyük bir özveriyle destek olan sevgili eşim, Makine Mühendisi Şener ORMAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	4
3. KİLLER, POLİMERLER VE POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER.....	14
3.1. Malzeme ve Malzemelerin Sınıflandırılması.....	14
3.1.1. Metaller ve alaşımları.....	14
3.1.2. Seramikler.....	14
3.1.3. Kompozitler.....	14
3.1.4. Nanokompozitler.....	15
3.2. Killer.....	16
3.3. Polimerler.....	19
3.3.1. Polimerlerin sentezi.....	22
3.3.2. Stirenin polimerizasyon kinetiği.....	26
3.3.3. Polimerizasyon yöntemleri.....	31

Sayfa

3.4. Polimerik Nanokompozit Hazırlama Metotları.....	35
3.4.1. Eş zamanlı (In-situ) polimerizasyon.....	35
3.4.2. Çözeltide harmanlama.....	36
3.4.3. Eriyikle harmanlama yöntemi.....	36
3.4.4. Sol-jel yöntemi.....	38
3.5. Polimerik Nanokompozitlerin Mikro Yapısı (Morfolojisi)	38
3.5.1. Tabakalar arası ya da aralanmış tabakalı nanokompozit yapı.....	39
3.5.2. Dağılmış ya da dağıtılmış nanokompozit yapı.....	39
3.5.3. Dağılmış-aralanmış karma nanokompozit yapı.....	40
4. KOMPOZİT MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU.....	41
4.1. Termal Karakterizasyon.....	41
4.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA)	41
4.2. Yüzey Karakterizasyonu.....	42
4.2.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	42
4.3 Yapı Karakterizasyonu.....	43
4.3.1. FTIR spektroskopisi.....	43
4.3.2. XRD analizi.....	44
4.4. Mekanik Özellikler Karakterizasyonu.....	45
4.4.1. Sertlik testi.....	45
5. YARI KESİKLİ POLİMERİZASYON REAKTÖRÜNÜN MATEMATİKSEL MODELİ.....	46
5.1. Monomer ve Başlatıcı için Madde Denklikleri.....	46
5.2. Reaktör Ve Ceket için Enerji Denklikleri.....	49

Sayfa

6. KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROL VE GENETİK ALGORİTMA.....	53
6.1. PID Kontrol Genel Tanımı.....	53
6.2. Kendinden Ayarlamalı Kontrol.....	54
6.3. Genetik Algoritma.....	55
6.3.1. Genetik algoritma parametreleri.....	57
6.4. Genetik Algoritma Kullanılarak Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol Tasarımı.....	59
7. MATERYAL ve YÖNTEM.....	62
7.1 Materyal.....	62
7.2 Yöntem.....	62
7.2.1. Organokil sentezi.....	63
7.2.2. Başlatıcının hazırlanması.....	64
7.2.3. Nanokompozit sentezi.....	64
7.2.4. Ultrasonik homojenizatör.....	68
7.3. Deneysel Çalışmalar İçin Temel Ölçümler.....	69
7.3.1. Stiren dönüşümünün hesaplanması.....	69
7.3.2. Viskozite ortalama molekül ağırlık tayini.....	69
8. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLAR.....	72
8.1. İşletim Koşulları ve Deneysel Çalışma Planı.....	72
8.2. Deneysel Çalışma.....	74
8.2.1. Eş zamanlı üretim metoduyla nanokompozit sentezi.....	74
8.2.2. Eriyikle harmanlama metoduyla nanokompozit sentezi.....	75
8.3. Deneysel Sonuçlar.....	77

Sayfa

8.3.1. Bentonit ve organokilin XRD analizi sonuçları.....	77
8.3.2. Sıcaklık kontrolü sonuçları.....	78
8.3.3. Stiren dönüşümü sonuçları.....	79
8.3.4. Viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları.....	80
9. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI.....	83
9.1. Termogravimetrik Analiz ve FTIR Spektrometre Sonuçları (TGA-FTIR)..	83
9.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	88
9.3. Sertlik Analizi.....	92
10. DEĞERLENDİRME.....	94
11. ÖNERİLER.....	99
KAYNAKLAR.....	100
EKLER.....	104
EK-1. Organokil Sentezi İçin Yüzey Aktif Madde Miktarı Belirlenmesi.....	105
EK-2. VisiDAQ Programı İçerisindeki Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol Programı.....	106
EK-3. Bragg Yasası ile Tabakalar Arası Uzaklık Değeri Hesaplanması.....	112
EK-4. Sıcaklık – Zaman Grafikleri.....	113
EK-5. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Tayini.....	116
EK-6. FTIR Spektrumları.....	123
EK-7. TGA Diyagramları.....	131
ÖZGEÇMİŞ.....	139

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Literatür araştırması özeti.....	12
Çizelge 3.2. Ticari kristal ve antisok polistirenlerin tipik özellikleri.....	21
Çizelge 5.1. Benzoil peroksit başlatıcısıyla stirenin serbest radikalik polimerizasyonu için kullanılan kinetik sabitler.....	52
Çizelge 6.1. Genetik algoritmanın çalışma prensibi.....	57
Çizelge 7.1. Seyreltme için eklenmesi gereken toluen miktarları.....	71
Çizelge 8.1. Seçilen işletim koşulları.....	72
Çizelge 8.2. Deneysel çalışma planı.	72
Çizelge 8.3. 1. İşletim koşulundaki polistiren ve nanokompozit malzeme deneyleri için kullanılan genetik algoritma ve STPID kontrol parametreleri.....	73
Çizelge 8.4. 2. İşletim koşulundaki Polistiren ve nanokompozit malzeme deneyleri için kullanılan genetik algoritma ve STPID kontrol parametreleri.....	73
Çizelge 8.5. Eş zamanlı üretim metodu için deneysel koşullar.....	75
Çizelge 8.6. Eriyikle harmanlama üretim metodu için deneysel koşullar.....	76
Çizelge 8.7. Bentonit ve organokilin babakalar arası mesafe (A°) değerleri.....	78
Çizelge 8.8. 1. İşletim koşulu için elde edilen % monomer dönüşüm değerleri.....	79
Çizelge 8.9. 2. İşletim koşulu için elde edilen % monomer dönüşüm değerleri.....	80
Çizelge 8.10. 1. İşletim koşulunda, eş zamanlı üretim metoduyla hazırlanan %1'lik 82 kil içeren nanokompozit için viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplama sonuçları.....	81
Çizelge 8.11. 1. İşletim Koşulu için Viskozite ortalama molekül ağırlıkları.....	82
Çizelge 8.12. 2. İşletim Koşulu için Viskozite ortalama molekül ağırlıkları.....	82

Çizelge	Sayfa
Çizelge 9.1. 1. İşletim koşulunda üretilen Nanokompozitlerin TGA sonuçları.....	87
Çizelge 9.2. 2. İşletim koşulunda üretilen Nanokompozitlerin TGA sonuçları.....	87
Çizelge 9.3. 1. İşletim koşulu için Polistiren ve polistire/bentonit nanokompozitlerin Shore D sertlik değerleri.....	92
Çizelge 9.4. 2. İşletim koşulu için polistiren/bentonit nanokompozitlerin Shore D sertlik değerleri	93

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Stirenin polimerizasyon reaksiyonu.....	20
Şekil 3.2. Benzoil peroksit başlatıcısından benzoil oksid radikali oluşumu.....	24
Şekil 3.3. Emülsiyon polimerizasyonu.....	34
Şekil 3.4. Yerinde polimerleşme yönteminin şematik gösterimi.....	35
Şekil 3.5. Çözeltilerden polimerin interkalasyonu yönteminin şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.6. Eriyikte harmanlama metodunun şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.7. Polimer/kil nanokompozitlerinde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro yapılar.....	38
Şekil 4.1. Nanokompozitlerin yapılarına göre XRD grafikleri.....	44
Şekil 6.1. Kendinden ayarlamalı proses kontrol blok diyagramı.....	54
Şekil 7.1. Uzun zincirli setiltrimetilamonyum bromür (CTAB).....	63
Şekil 7.2. Polistiren ve nanokompozit malzeme eldesinin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	65
Şekil 7.3. Ubbelohde viskozimetresi.....	70
Şekil 7.4. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi.....	71
Şekil 8.1. Bentonitin XRD spektrumu.....	77
Şekil 8.2. Organokilin XRD spektrumu.....	78
Şekil 8.3. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metoduyla % 1 organokil içeren nanokompozit eldesi süresince reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi.....	79
Şekil 8.4. 1. İşletim koşullarında, eş zamanlı üretim metoduyla hazırlanan %1'lik kil içeren nanokompozit için indirgenmiş viskozitesinin konsantrasyon ile değişimi.....	81
Şekil 9.1. 1. İşletim koşulundaki eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 1 organokil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu.....	84

Şekil	Sayfa
Şekil 9.2. 1. ve 2. İşletim koşulundaki eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen farklı organokil oranlarındaki nanokompozitlerin TGA termogramları.....	85
Şekil 9.3. 1. İşletim koşulundaki eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen farklı organokil ve kil oranlarındaki nanokompozitlerin TGA termogramları.....	86
Şekil 9.4. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen farklı kil ve organokil oranlarındaki nanokompozitlerin TGA termogramları.....	86

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Bentonit parçası.....	18
Resim 4.1. Perkin elmer STA 6000 TGA-FTIR.....	41
Resim 4.2. JEOL JEM 2100F STEM mikroskop.....	43
Resim 4.3. Rigaku ultima-IV X-ışını kırınım cihazı.....	44
Resim 7.1. Su ortamında hidrofilik kil.....	63
Resim 7.2. Su ortamında organofilik organokil.....	63
Resim 7.3. Polimerizasyon reaktörü.....	66
Resim 7.4. (a) Stiren polimerizasyonunun gerçekleştiği ceketli bir yarı kesikli reaktörün bilgisayar kontrolünün yapıldığı deneysel sistem (b) Reaktör.....	68
Resim 7.5. Bandelin sonoplus HD3200 ultrasonik homojenizatör.....	68
Resim 7.6. Ubbelohde viskozimetresi ölçümlerinde kullanılan su banyosu.....	70
Resim 9.1. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %1 organokil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü.....	88
Resim 9.2. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %2 organokil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü.....	88
Resim 9.3. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %3 organokil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü.....	89
Resim 9.4. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %5 organokil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü.....	89
Resim 9.5. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metodu ile üretilen %1 organokil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü.....	89
Resim 9.6. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metodu ile üretilen %2 organokil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü.....	90
Resim 9.7. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %1 organokil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü.....	90

Resim	Sayfa
Resim 9.8. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %2 organokil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü.....	90
Resim 9.9. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %3 organokil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü.....	91
Resim 9.10. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %5 organokil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü.....	91
Resim 9.11. 2. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metodu ile üretilen %1 organokil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü.....	91

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
A	Toplam ısı transfer alanı (m^2)
A_d	Radikal oluşum tepkime Arrhenius sabiti (s^{-1})
A_p	Gelişme basamağı tepkime Arrhenius sabiti ($L/mol.s$)
A_t	Sonlanma basamağı tepkime Arrhenius sabiti ($L/mol.s$)
c	Polimer çözeltisinin derişimi (g/l)
C_p	Reaktör içindeki sıvının ısı kapasitesi ($J/ kg.K$)
C_{pc}	Soğutma suyunun ısı kapasitesi ($J/ kg.K$)
D_i	Karıştırıcı çapı (m)
$\overline{D}_{LM}$	Logaritmik ortalama çap (m)
D_t	Reaktör iç çapı (m)
$e(t)$	Hata sinyali
E	Aktivasyon enerjisi (J/mol)
E_d	Radikal oluşum aktivasyon enerjisi (J/mol)
E_p	Sonlanma basamağının aktivasyon enerjisi (J/mol)
E_t	Gelişme basamağının aktivasyon enerjisi (J/mol)
f	Başlatıcı verimi
F_I	Başlatıcı besleme hızı (ml/s)
h_o	Soğutma suyu film ısı aktarım katsayısı ($W/m^2.K$)
I	Başlatıcı konsantrasyonu (mol/m^3)

Simgeler	Açıklama
I^*	Aktif başlatıcı radikali
I_0	Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu (mol/m^3)
k_c	Reaktör duvarının ısı iletkenlik katsayısı (W/m.K)
k_d	Radikal oluşum hız sabiti (s^{-1})
k_i	Başlama basamağında hız sabiti (L/mol.s)
k_p	Büyüme basamağında hız sabiti (L/mol.s)
k_r	Karışımın ısı iletkenlik katsayısı (W/m.K)
k_t	Sonlanma basamağında hız sabiti (L/mol.s)
k_{tc}	Birleşerek sonlanma hız sabiti (L/mol.s)
k_{td}	Ayrı ayrı sonlanma hız sabiti (L/mol.s)
K	Mark-Houwink sabiti
l	Kapiler boyu (m)
$\dot{m}$	Soğutma suyu hacimsel akış hızı (L/s)
M	Monomer konsantrasyonu (mol/m^3)
M_0	Monomerin başlangıç konsantrasyonu (mol/m^3)
MW	Monomerin molekül ağırlığı (g/mol)
M_v	Viskozite ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
PW	Polimer (polistiren numunesi) ağırlığı (g)
Q	Isıtıcıdan verilen ısı miktarı (J/s)
R	Isıtıcı değeri
R^*	Başlatıcıdan oluşan radikal
r	Kapiler yarıçapı (m)

Simgeler	Açıklama
$r(t)$	Set noktası
t_f	Reaksiyon süresi (s)
T_{ci}	Soğutma suyunun giriş sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_{co}	Soğutma suyunun çıkış sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
$\overline{T_c}$	Ceket soğutma suyu ortalama sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
t_0	Saf toluenin akış süresi (s)
T_R	Reaktör içindeki sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	Monomer sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_f	Besleme sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
U	Toplam ısı transfer katsayısı (W/m.K)
$u(t)$	Kontrol edici çıkışı
V	Reaktördeki sıvının hacmi (L)
V_0	İlk reaktör hacmi (L)
V_f	Son reaktör hacmi (L)
V_S	Stiren hacmi(L)
V_T	Toplam reaktör hacmi(L)
X	Dönüşüm (%)
X_d	İstenen dönüşüm (%)
$y(t)$	Kontrol edilen proses çıktısı
ΔH_R	Reaksiyon ısısı (J/mol)
α	Mark-Houwink sabiti
η	İntrinsik viskozite

Simgeler**Açıklama** η_r

Bağıl viskozite

 η_{sp}

Spesifik viskozite

 ρ Reaktör içindeki sıvının yoğunluğu (kg/m^3) ρ_c Soğutma ceketindeki suyun yoğunluğu (kg/m^3) ρ_s Stirenin yoğunluğu (kg/m^3)**Kısaltmalar****Açıklama**

FTIR

Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi

GA

Genetik Algoritma

PID

Oransal-İntegral-Türevsel Kontrol

TEM

Geçirimli Elektron Mikroskobu

STPID

Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol

TGA

Termogravimetrik Analiz

CTAB

Setiltrimetilamonyum bromür

1. GİRİŞ

Günümüzde bilişim ve iletişim teknolojilerinde başlayan hızlı gelişmeler nanoteknolojiye olan ilgiyi artırmıştır. Yeni gelişmekte olan Nanoteknolojinin hayatımızı büyük ölçüde etkileyeceği düşünülmektedir. Nanoteknoloji, nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesidir. Nano ölçekteki olayların manipulasyonu ile bilim ve teknolojiye yeni araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Nano-ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten nano ölçeğe yaklaştıkça birçok özel ve yeni özellik ortaya çıkmaktadır.

Nano boyuttaki maddeler organik yapılarla moleküler seviyede birleştirildiği takdirde elde edilen organik-inorganik matris nanokompozit olarak adlandırılır ve çok fonksiyonlu yeni yapılar sağlar. Nanokompozitler uygulandıkları yüzeylere yüksek mekanik direnç, organik uçucular, su ve oksijen geçirgenliğinde azalma, elektrik iletkenliği veya yalıtım, yanmaya karşı direnç, kimyasal direnç, şeffaflık, düzgün yüzey görünümü, esneklik gibi pek çok özelliği kazandırır.

Kompozit malzeme iki ya da daha fazla sayıdaki, aynı veya farklı gruptaki malzemelerin en iyi özelliklerini, yeni ve tek bir malzemede toplamak amacıyla, makro düzeyde birleştirilmesiyle oluşturulan malzemeler olarak adlandırılırlar.

Nanokompozitler polimerin içinde dağılmış dolgu parçacıklarının en az bir boyutunun nanometrik ölçekte olduğu yeni bir kompozit sınıfıdır. Organik ve inorganik nanokompozit malzemeler üstün özelliklerinden dolayı akademik ve endüstriyel alanda araştırmacıların dikkatini çekmekte olup hızla büyüyen bir araştırma alanıdır [1]. Nanokompozit çeşitleri içinde, doğal kil ve silikat tabakası ile hazırlananlar en çok kullanılan türlerdir. Kil, tabakalı yapısından ve uygun ortamda kolayca dağılma özelliğinden dolayı nanokompozitlerin hazırlanmasında en çok kullanılan mineraldir

[2]. Ayrıca, Kil mineralleri küçük tanecik boyutu ve interkalasyon özelliklerinden dolayı nanokompozitlerde ve polimerlerde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır.

Polimer/kil nanokompozitler saf polimerle kıyaslandığında mekanik özellikler, termal stabilite, yanma dayanımı, gaz-bariyer özellikleri, iyonik iletkenlik gibi üstün olan özelliklerinden dolayı büyük ölçüde ilgi toplamışlardır [3]. Nanokompozitler, metaller ve dolgu kompozitlerden daha parlaktır ve maliyeti de düşüktür. Taşımada büyük yakıt ve enerji kazanımları sağlarlar. Ayrıca otomobillerin iç ve dış parçalarında kullanılarak parçaların mekanik özelliğini artırırlar.

Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır.

Polistiren (PS) çok yaygın olarak kullanılan bir plastik türüdür. Kolay işlenebilir bir özelliğe sahip olup, imalatı da ucuzdur. Darbeye dayanıklı oluşu sayesinde ev aletleri, ayakkabı topukları, oyuncak ve kapak imalatında kullanılır. Ayrıca cam kesitli kutular, tarak ve şişe üretiminde de polistirenin rolü vardır. Köpük halinde PS izolasyonda, inşaat ve paketlemede yaygın olarak kullanılır [4].

Bu çalışmada, iki farklı üretim metodu ve iki farklı işletim koşulunda çalışarak polimerik nanokompozitler üretilmiştir. Polimerik malzeme olarak yaygın kullanım alanına sahip polistiren seçilmiştir. Kil mineralinin bir çeşidi olan bentonit ise dolgu materyali olarak kullanılmıştır. Nano boyuttaki bentonit setiltrimetilamonyumbromür (CTAB) yüzey aktif ile modifiye edilmiştir. Polimer üretim yöntemi olarak çözelti polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır. Nanokompozit üretim yöntemleri olarak eş zamanlı üretim metodu ve eriyikle harmanlama metodu kullanılmıştır. Deneyler 100°C ve 105°C’ de sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sistemin bu sıcaklıkta kalması için kendinden ayarlamalı PID kontrol yöntemi uygulanmış ve visiDAQ programıyla sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Nanokompozitler elde edildikten sonra ilk

olarak % monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmış ve sonrasında ise karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Nanokompozit malzemelerin karakterizasyon aşamasında, yapısal, termal, mekanik ve yüzey karakterizasyon özellikleri incelenmiştir. Termal özelliklerin belirlenmesinde termogravimetrik analiz (TGA), yüzey karakterizasyonu için Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), yapısal analiz için Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. Mekanik özelliklerin değerlendirilmesinde Shore D sertlik ölçüm yöntemi kullanılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde polistiren/kil nanokompozitin sentezi ve karakterizasyonu çalışması için yapılan literatür araştırmasına yer verilmiştir.

Limpanart ve ark. (2005), çalışmalarında eriyikle araya girme yöntemi ile hazırlanan polistiren/MMT nanokompozitin hazırlanmasında yüzey aktif madde kapsamını incelemişlerdir. Saf MMT farklı uzunluklarda alkil zincirleri içeren ticari yüzey aktif madde ile modifiye edilerek organokil sentezi yapmışlardır. Bu çalışmanın amacı eriyikle araya girme metodu ile polistiren içinde kilin dağılımı ve yüzey modifikasyonunu araştırmaktır. Bunu gerçekleştirmek için farklı yüzey aktif madde katılımları ile çalışmışlardır. Polistiren/kil nanokompoziti üzerinde yüzey alanının etkisini araştırmak için iki farklı yüzey alanı derecesi olan organokiller sentezlemişlerdir. Organokilin yüzey davranışlarına bağlı olarak iki tip kompozit bulmuşlardır. Düşük yüzey kaplamalı organokille sentezlenen kompozitin tabakalı yapıya sahip olduğunu görürlerken, kil yüzeyi üzerindeki polistirenin ıslanabilirliğinin az olmasından dolayı yüksek yüzey kaplamalı organokille sentezlenen kompozitin tabakalar arası uzaklık değerinde hiç bir artış gözlemlememişlerdir. Bu çalışmaları XRD ve TEM yöntemleri ile kanıtlamışlardır. Polistirenin düşük yüzey alanlı kil ile daha iyi yapıştığını gözlemlemişlerdir ve tabakalı nanokompozit elde etmişlerdir. Yüksek yüzey alanlı killerin ise kilin yüzeyi üzerindeki polistirenin ıslanabilirliğinin az olmasından dolayı, nanokompozit oluşumuna engel olduğu gözlemlemişlerdir [5].

Okamoto ve ark. (2000), silikat tabakası ve matris polimeri arasındaki ara yüzey önemli bir anahtardır ve bu ara yüzey kompozitin yüksek toklukta, yüksek modül değerinde ve yüksek ısı direncinin olmasında etkilidir. Bu çalışmada, nanokompozitin mekanik özelliklerini ve yapısını, organokil ve matrisle ilişkilendirilerek incelemişlerdir. Nanokompozit ara yüzeylerini ve bu kompozitlerin dağılım açılarını X-Ray kırılımı (XRD) ve mikroskopik elektron transferi (TEM) ile sırasıyla araştırmışlardır. Araya girme yöntemi ile üretilen nanokompozitlerde yumak

halinde topaklanmalar görmüşlerdir. Bunun nedeninin hidroksillenmiş kenarlar ve bu kenarların silikat tabakaları ile etkileşimleri olduğuna karar vermişlerdir. Nanokompozitleri kil içermeyen halleri ile karşılaştırdıklarında daha yüksek sertlik modülleri ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) olduğunu gözlemlemişlerdir [6].

Qi ve ark. (2004), çalışmalarında ilk olarak Çift benzildimetiloktadesilamonyum bromür (TBDO) ile montmorilloniti (MMT) modifiye etmişlerdir. Daha sonra yatışkın koşullarda, çözünmüş kil içeren stirenin serbest radikalik polimerizasyonu ile PS–montmorillonite nanokompoziti hazırlamışlardır. Bu hazırlanan nanokompozitin yapısı, ortalama molekül ağırlığı (M_w), termal stabilitesi, reolojik davranışları ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) üzerinde çalışmışlardır. Organofilik montmorillonitin, stiren monomerleri içerisinde çok iyi çözündüğünü ve şiştiğini gözlemlemişlerdir. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve X-ışını difraksiyonu (XRD) analiz yöntemlerini kullanmışlardır. Polimer kil nanokompozitin kristal yapısı XRD ile, nanokompozitteki araya giren ve dağınık haldeki silika tabakaları ise TEM ile gözlenmiştir. PS/MMT nanokompozitinin sayıca ortalama molekül ağırlığını (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını (M_w) ve M_w/M_n 'ı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçmüşlerdir. Buradan PS/MMT nanokompozitinin MMT yüzdesi arttıkça saf polistirene göre ortalama molekül ağırlığının (M_w) arttığı gözlenmiştir. Nanokompozitlerin, ham polistirenden yüksek ortalama molekül ağırlığına, düşük camsı geçiş sıcaklığına ve daha iyi termal stabiliteye sahip oldukları gözlenmiştir. PS/MMT nanokompozitinin camsı geçiş sıcaklığının organofilik montmorillonit bulunma yüzdesi arttıkça arttığını gözlemişlerdir. Bunun nedenini: stiren monomerinde çözülmüş organofilik MMT'in yüksek viskozitesi ve polimerizasyon boyunca MMT'in zincire tutulup yayılması olarak yorumlamışlardır [7].

Liu ve ark. (2002), çalışmalarında montmorilloniti, setiltrimetilamonyumbromür (CTAB) yüzey aktifi ile modifiye etmişlerdir. Daha sonra eş zamanlı üretim yöntemiyle polistiren-kil (MMT) nanokompoziti elde etmişlerdir. X-ışını

difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile PS/kil nanokompozit morfolojisi üzerinde çalışmışlardır. Sentezlenen numune arındırılmış su içerisinde çözülmüş, alüminyum film üzerinde biriktirilmiş ve sıvı nitrojen içine batırıldıktan sonra pellet örneklerini SEM ile analiz etmişlerdir. Numune örneklerinin bir kısmı altın ile kaplanmış diğer bir kısmı ise toluen ile yakıldıktan sonra altın ile kaplanmıştır. SEM görüntülerinden saf polistirenin yüzeyinin oldukça düz ve pürüzsüz olduğunu görmüşlerdir. Polistiren-kil nanokompozit pelletlerinde, pürüzsüz saf polistiren pelletinden daha çok lifler bulunduğunu gözlemlemişlerdir. Bütün bu belirtilerin de dayanıklılığı simgelediği anlaşılmıştır [8].

Mohanty ve ark. (2007), çalışmalarında silikat tabakalı polistiren nanokompozitleri eriyikle harmanlama tekniği ile hazırlamışlardır. Nanokompozitlerin performansı üzerindeki kil modifikasyonunun etkisini değerlendirebilmek için setilmetil amonyum klorür ile Na-MMT'i modifiye ederek organofilik hale getirmişlerdir. Polistiren matrisin morfolojik, termal, mekanik ve dinamik özellikleri üzerinde eklenen kilin etkisini araştırmışlardır. Matris polimer içerisindeki kilin dağılım karakteristiklerini TEM(mikroskopik elektron transfer) metodu ile araştırmışlardır. X-ray ışınlarının kırılması çalışmaları ile nanokompozit içerisindeki aralıklı kil tabakalarının artışının olduğunu desteklemişlerdir. Diferansiyel tarama kalorimetrisini (DSC) ve termogravimetrik analizi (TGA), polistiren matrisin termal stabilitesi ve camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki organokil ilavesinin etkisinin değerlendirilmesini yapmak için uygulamışlardır. %3'lük organokil takviyesinde nanokompozitte optimum performans gözlemlemişlerdir. Mekanik testler ile sırasıyla gerilim, bükülme ve yük dayanımının %83, %55 ve %74'lük olduğunu ortaya çıkartmışlardır [9].

Morgan ve Gilman. (2003), çalışmalarında polistiren-MMT, polipropilen-MMT, naylon 6-MMT nanokompozitlerinin tabakalı kil dağılımını hem XRD hemde TEM ile karakterize etmişlerdir. TEM karışık morfolojik görüntüler için kullanılırken XRD, tabakalar arası mesafelerin analizi için kullanılmıştır. XRD ve TEM'in birlikte karakterizasyonda kullanılması durumunda kompozitin tam olarak mikrokompozit

yapısının belirlenebildiğini göstermişlerdir. Nanokompozitin tabakalar arası ya da aralanmış tabakalı nanokompozit yapıda mı yoksa dağılmış ya da dağıtılmış nanokompozit yapıda mı olduğunun anlaşılabildiğini görmüşlerdir. Ancak XRD'nin tek başına kompoziti karakterize edemeyeceğini saptamışlardır [10].

Samakande ve ark. (2005), çalışmalarında Organo-Montmorillonit'i stirende disperse ederek serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu ile nanokompozit elde etmişlerdir. Dağılmış yapı etil sürfaktanla modifiye edilmiş silikat kullanmışlardır. Dağılmış-aralıklı karışım yapı ise, hidroksi etil sürfaktanla modifiye edilmiş silikatla elde edilmiştir. Nanokompozitler çözeltide harmanlama yöntemi ile hazırlandığında ise aralanmış yapı gözlenmiştir. Bu yöntemde solvent ile monomer silikat galerileri arasına hızla nüfuz etmektedir. Bu nanokompozitlerin aynı metodla elde edilen saf polistirene göre yüksek termal stabiliteye sahip olduğu gözlenmiştir. Yapıların XRD, TEM ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonucunda nanokompozit yapılarda zengin termal stabilite ve daha yüksek camı geçiş sıcaklığı (T_g) olduğu gözlenmiştir [11].

Lee ve ark. (2005), çalışmalarında polietilen nanokompozitlerde kil içeriğinin artması ile mekanik özelliklerde meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. Sonuç olarak kil içeriği arttıkça çekme direncinin ve modülünün önemli derecede arttığını belirlemişlerdir. Kil tabakalarının düşük kil içeriklerinde daha iyi dağılmış tabaka yapısına (exfoliated) sahip olduğunu ve bunun da güçlendirici bir etki sağladığını, bununla birlikte kil miktarı arttıkça, kilin özellikle aralanmış tabaka yapılı (intercalated) ve büyük yığın oluşumları halinde bulunarak güçlendirici etkileri zayıflattığını belirlemişlerdir. Ayrıca, PE/kil nanokompozitlerinin içeriğindeki kil miktarı değişimi ile ısı özellikleri arasındaki ilişkiyi de incelemişler ve sonuç olarak PE/kil nanokompozitlerinin içeriğindeki kil miktarı arttıkça nanokompozitlerin erime sıcaklığının arttığı belirlenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında XRD ve TEM kullanılmıştır [12].

Chen ve ark. (2000), çalışmalarında polistiren/(toluen-2,4-di-izosiyanat)-modifiye montmorillonit hibrit nanomalzeme elde etmişlerdir. Bu çalışmada CTMAB kullanıldığında tabakalar arasının açıldığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca PIN/O-MMT nanokompozitin XRD analizlerinden: PIN'in MMT'nin tabakaları arasına girdiğini, bir miktar ayrılmış yapının oluştuğunu ve nanokompozit oluşumunun gerçekleştiğini ancak büyük oranda dağılmış yapının hakim olduğunu gözlemlemişlerdir [13].

Bağcı. (2006), yaptığı çalışmada epoksi reçinesi ile nanokompozit malzeme sentezlemiştir. Matris sistemi olarak epoksi reçine, takviye sistemi olarak silika ve modifiye edici olarak polieter poliol kullanılmıştır. Çalışma sırasında, bisfenol-A yapısındaki reçine, toplam matrisin ağırlıkça % 1, 3, 5, 7 oranında silika ile karıştırılmıştır. Ayrıca bu karışımların her birine ağırlıkça yüzde 1, 3, 5 oranında polieter poliol eklenerek nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır. Hazırlanan malzemelerin mekanik ve termal özelliklerini analiz ederek, malzemelerin kırılma yüzeylerini SEM ile incelenmiştir. Eğilme dayanımı ve eğilme uzamasının silika miktarının artışına bağlı olarak arttığı, eğilme modül değerinin ise silika oranı arttıkça azaldığı, yine artan silika miktarına bağlı olarak eğilme ve çekme uzaması değerlerinin arttığı görülmüştür. TGA ve DSC sonuçlarına göre silika miktarı artışıyla camsı geçiş sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir [14].

Çamkerten. (2008), yaptığı çalışmada kesikli bir polimerizasyon reaktöründe, minimum sürede istenilen dönüşüm ve molekül ağırlığına ulaşmak için gerekli optimum reaksiyon sıcaklığını kendinden ayarlamalı PID denetici ile kontrol etmiştir. Optimum ayar parametrelerinde genetik algoritma kullanılmıştır. Çalışma iki deneysel kısımdan oluşmuştur. İlk basamak polistirenin kesikli polimerleşme reaktörünün kontrollü ve kontrolsüz durumunda eldesidir. Bu basamakta çözelti polimerleşmesinde polistiren, toluen, benzoil peroksit sırası ile monomer, çözücü ve başlatıcı olarak kullanılmıştır. İkinci aşamada, nano boyutta silikayla kontrollü ve kontrolsüz olarak üretilen polistirenle çeşitli oranlarda kompozitler üretilmiştir. Hazırlanan kompozit malzemelerin karakterizasyon aşamasında, termal özelliklerinin belirlenmesi için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz

(TGA), kırılma yüzeylerinin karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Polistirenin molekül ağırlığı bulunmuş ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi için sertlik testleri uygulanmıştır. Yapılan mekanik karakterizasyon sonunda, artan silika oranının kompozit malzemelerin sertlik ve mekanik dayanımlarını arttırıcı, polistirenin kırılma özelliğini arttırıcı yönde etkilediği görülmüştür. Isıl dayanımlarının artışı TGA ve DSC temogramlarında alınan sonuçlar desteklemektedir [15].

Yalçınkaya. (2008), yaptığı çalışmada polistirenin, killeriyle oluşturduğu kompozitleri sentezlemiş ve karakterizasyonunu yapmıştır. Kompozitlerin sentezini; kilin saflaştırılması ve kation değişim kapasitesinin (KDK) belirlenmesi, organokil sentezi ve nanokompozit sentezi olmak üzere üç aşamada gerçekleştirmiştir. Saf kil kurutularak KDK tayini yapılmış ve organokil sentezinde kullanmıştır. Kilin KDK değerini 110 meq/100 g kil olarak bulmuştur. Organokil sentezinde; uzun zincirli (setiltrimetilamonyumbromür-CTAB), kısa zincirli (tetraetilamonyum bromür-TEAB) ve halkalı (benziltriethylamonyum bromür-BTEAB) olmak üzere üç tür yüzey aktif madde kullanmıştır. Saf kilin ve sentezlenen organokillerin(CTAB-O, TEAB-O, BTEAB-O) tabakalar arası uzaklıklarını X-Işını Kırınımı (XRD) analizleri ile belirlemiştir. Saf kil, CTAB-O, BTEAB-O ve TEAB-O organokillerinin tabakalar arası uzaklık değerlerini sırasıyla 12.55 Å, 20.92 Å, 16.29 Å ve 15.22 Å olarak bulmuştur. Üç farklı organokil ile nanokompozit sentezi denemiştir, TEAB-O ve BTEAB-O ile dağılma sağlanamadığı için yalnızca CTAB-O ile nanokompozit sentezlemiştir. Nanokompozit sentezini yerinde (in-situ) polimerizasyonuyla yapmış ve kütlece %2, %4 ve %6 kil içeren nanokompozitleri XRD, termogravimetrik analiz (TGA), jel geçirgenlik kromatografisi(GPC) ve taramalı elektron mikroskobu (TEM) analizleriyle karakterize etmiştir. XRD sonuçlarında pik gözlenmemesi dağılmış yapıyı göstermektedir. TEM fotoğrafları da bu sonucu doğrulamaktadır. GPC sonucunda saf polistiren ve kütlece %2, %4 ve %6 kil içeren nanokompozitlerdeki polistirenin molekül kütlelerini sırasıyla 32000 g/mol, 26000 g/mol, 35000 g/mol ve 29000 g/mol bulmuştur. Bu sonuç kil miktarının, kompozit içindeki polimerin molekül kütlesini önemli ölçüde etkilemediğini göstermiştir. TGA analizleri

sonucunda, saf polistiren ve kütlege %2, %4 ve %6 kil içeren nanokompozitlerin %50 kütle kaybı sıcaklıklarını sırasıyla 403°C, 417°C, 424°C ve 432°C bulmuştur [16].

Erol. (2008), yaptığı çalışmasında ilk aşamada, FeCl_3 yükseltgen tuzu kullanılarak poliindol (PIN) sentezlemiştir. İkinci aşamada montmorillonit (MMT), setiltrimetilamonyum bromürü (CTMAB) kuaterner amonyum tuzu ile modifiye ederek organomontmorillonit (O-MMT) hazırlamıştır. Daha sonra %18 O-MMT içeren PIN/OMMT nanokompoziti sentezlemiştir. Hazırlanan PIN, MMT, O-MMT ve PIN/OMMT numunelerini FTIR spektroskopisi, termogravimetrik analiz (TGA), Xışınları kırınımı (X-RD), tanecik boyutu ölçümleri ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları ile karakterize etmiştir. Karakterizasyon sonuçlarından ayrılmış (interkalate) ve dağılmış (exfoliate) yapıların birlikte mevcut olduğu PIN/O-MMT nanokompozitin başarıyla sentezlendiğini anlamıştır [17].

Çalış. (2007), çalışmasında poliüretan sentezi sırasında, reaksiyon ortamına hektorit kili ekleyerek saf poliüretandan daha iyi termal ve mekanik özelliklere sahip poliüretankil nanokompozit elde etmiştir. Bu amaçla PTMEG(Politetrametilen eter glikol), MDI(Difenilmetilen diizosiyanat) ve 1,4 BDO (1,4 Bütandiol) kullanılarak yapılan sentezlerde, hektorit kilini reaksiyon ortamına çeşitli aşamalarda eklemiştir. Ayrıca saf poliüretan da sentezlemiştir. Elde edilen saf poliüretan ve poliüretan-kil nanokompozitlerle filmler hazırlamıştır. Kili reaksiyon ortamına poliöl ile aynı anda, prepolimer aşamasında ve zincir uzatıcı eklendikten sonra olmak üzere üç farklı noktada eklemiştir. Kili poliöl ile aynı anda reaksiyon ortamına eklenmesi sonucunda poliölün kil tabakalarının birbirinden ayrılmasını engellediği ve “exfoliated” yapının %3 kil eklenmesinde bile elde edilemediğini X-ışınları kırınım desenlerinden görmüştür. Kili prepolimer aşamasında ve zincir uzatma aşamasından sonra, belirli oranda eklediğinde, poliüretan matris içerisine çok iyi dağıldığını ve bunu X-ışınları kırınım desenlerinden ve TEM görüntülerinden belirlemiştir. Bu dağılma sayesinde kompozitlerin çekme-kopma mukavemetinin, saf poliüretana göre daha iyi olduğunu gözlemlemiştir. Mekanik test sonuçlarında ise, zincir uzatıcıdan

sonra kil eklenmesi ile elde edilen nanokompozitlerin en yüksek mukavemet değeri ağırlıkça %7'kil içeren nanokompozitte gözlemlerken, prepolimer aşamasında kil eklenerek sentez edilen kompozitte ise en yüksek mukavemet değeri %5 ağırlıkça kil içeren nanokompozitte görmüştür. Ağırlıkça % 5,7 ve 10 kil içeren kompozitlerin TEM görüntüleri sonucunda, %5 ve %7 kil içeren kompozitlerde “exfoliated” yapı gözlemlerken, %10 kil içeren kompozitte kil tabakalarının birbirinden ayrılmadığı belirlenmiş ve bu sonuçların X-ışınları kırınım desenleriyle de paralellik gösterdiğini saptamıştır. Sentez edilen saf poliüretanın, temas açısı ölçümlerinden hidrofilik karakterde olduğunu saptamış, reaksiyon ortamına kil eklenerek elde edilen kompozitlerde, kil miktarı arttıkça, çok az da olsa temas açısı değerinin düştüğünü görmüştür. FT-IR spektrumlarından, kil miktarı arttıkça belli bir değerden sonra karakteristik kil pikini poliüretan-kil nanokompozit içerisinde kolayca görebilmiştir. TGA analizinden kilin, poliüretanın ilk bozunma sıcaklıklarını düşürdüğünü gözlemlemiştir. Belli bir değerden sonra yüksek sıcaklıklarda ısı kararlılığı sağladığını gözlemlemiştir [18].

Akçay. (2006), çalışmasında poli(metilmetakrilat) (PMMA)/Bentonit nanokompoziti, iki yöntemle hazırlamıştır. Birinci yöntemde metil metakrilat (MMA) monomeri bentonit ile kütle polimerizasyonu yöntemiyle sentezleyerek PMMA/Bentonit nanokompoziti oluşturmuştur. İkinci yöntemde, MMA sentezleyerek PMMA elde etmiş ve PMMA ile Bentonit doğrudan karıştırma yöntemi ile nanokompozit oluşturmuştur. Her iki yöntemle hazırlanmış olan nanokompozitin yapısal karakterizasyonunu, SEM (Taramalı Elektron mikroskobu) kullanarak incelemiştir. PMMA/bentonit nanokompozitin termal özelliklerini DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) ve TGA (Termogravimetrik analiz) kullanarak yapmıştır. Yapısal incelemede her iki yöntemde kilin polimerle etkileşiminin farklı olduğu gözlemlemiştir. DSC çalışmalarından, hazırlanan tüm örneklerde camsı geçiş sıcaklıkları gözlemlemiştir. Nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları saf polimere göre artış (13-19°C) göstermiştir. Ayrıca termal bozunma sıcaklığı da saf PMMA'dan daha yüksek olup (120°C) polimer/bentonit yüzde bileşimine göre fazla değişiklik göstermediği gözlenmiştir [19].

Çizelge 2.1.'de polistiren/kil nanokompozitin sentezi ve karakterizasyonu çalışması için yapılan literatür araştırması özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Literatür araştırması özeti

Araştırmacı	Sentezlenen Kompozit	Yöntem	İncelenen Parametre	Karakterizasyon
Limpanart ve ark., (2005).	Polistiren-Montmorillanit	Eriyikle harmanlama	Yüzey aktif madde kapsamı	XRD, TEM
Okamoto ve ark., (2000).	Polistiren-Kil, PMMA-Kil	Eş zamanlı	Ara yüzey ve dağılım açısı	XRD ve TEM
Qi ve ark., (2004).	Polistiren-Montmorillanit	Doğrudan karıştırma	Molekül ağırlığı (M_w) ve kristal yapısı ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g)	TEM, GPC, DSC, XRD
Liu ve ark., (2002).	Polistiren-Montmorillanit	Eş zamanlı	Yüzey morfolojisi	SEM, XRD
Mohanty ve ark., (2007).	Polistiren-Montmorillanit	Eriyikle harmanlama	Morfolojik, termal, mekanik özellikleri	TEM, XRD, DSC, TGA
Morgan ve ark., (2003).	Polistiren-MMT, Polipropilen-MMT, naylon 6-MMT	Doğrudan karıştırma	Yapısal morfoloji	XRD, TEM
Samakande ve ark., (2005).	Polistiren-Montmorillanit	Serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonu ve çözeltide harmanlama	Termal stabilite ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g)	XRD, TEM
Lee ve ark., (2005).	Polietilen-organokil	Eriyikle harmanlama	Mekaniksel, yapısal morfoloji	XRD, TEM

Çizelge 2.1. (Devamı) Literatür araştırması özeti

			ve termal özellik	
Chen ve ark., (2000).	Polistiren- Montmorillanit	Eriyikle harmanlama	Tabakalar arası uzaklık	XRD
Bağcı, (2006).	Polieter poliol- Silika	Eş zamanlı	Mekanik, termal özellik, kırılma yüzeyi, T _g	SEM, TGA, DSC, Mekanik testler
Çamkerten, (2008).	Polistiren- Silika	Eş zamanlı	Isıl ve mekaniksel dayanım, yüzey karakterizasyonu	DSC, TAG, SEM, Mekanik Testler
Yalçinkaya, (2008).	Polistiren- Montmorillanit	Eş zamanlı	Tabakalar arası uzaklık, kilin dağılım karakteristiği, ısıl dayanım, molekül ağırlığı	XRD, TGA, GPC, TEM
Erol, (2008).	Poliindol- Montmorillanit	Yerinde polimerleşme	Termal bozunma, yüzey yapısı, kırınım açıları	FTIR, TGA, XRD, SEM
Çalış, (2007).	Poliüretan- Hektonit Kil	Eş zamanlı	Kil dağılımı ve kil tabakalar arası mesafe, kil piki, bozunma sıcaklığı	XRD, TEM, FTIR, TGA
Akçay, (2006).	Polimetil metakrilat (PMMA)/ Bentonit	Kütle polimerizasyonu ve doğrudan karıştırma	Yapısal karakterizasyon, termal özellikler, termal bozunma sıcaklığı ve T _g	SEM, DSC, TGA

3. KİLLER, POLİMERLER VE POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER

Bu bölümde, malzemeler, killeri, polimerler ve polimerik nanokompozit hazırlama metodları hakkında genel bilgi verilmiştir.

3.1. Malzeme ve Malzemelerin Sınıflandırılması

Malzemeler, günlük yaşantımızda kullandığımız her şeyi meydana getiren temel bileşenlerdir. Endüstriyel malzemeler çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır. En genel sınıflama yapılarına göre olan sınıflandırmadır. Yapılarına göre malzemeler dört grupta incelenmektedir.

3.1.1. Metaller ve alaşımları

Bir veya daha fazla metalin birleşmesiyle oluşan inorganik malzemelerdir. Aynı zamanda az miktarda ametalleri de içerebilirler. Metaller genellikle kristal yapıdadırlar. Elektrik ve ısıyı son derece iyi iletirler, görünür ışığı yansıtımazlar.

3.1.2. Seramikler

Genellikle oksitler, nitritler, karbürler olmak üzere, metal ve ametal bileşikleridir. Seramikler kil mineralleri, feldspat, kum, kireç ve sodadan oluşur. Elektrik ve ısıya karşı yalıtıkcıdır. Yüksek sıcaklıklara ve sert çevre koşullarına metaller ve polimerlerden daha dayanıklıdır. Sert fakat çok kırılgandır. Erime noktaları ve kimyasal dayanımları yüksektir.

3.1.3. Kompozitler

Kompozit malzemeler iki veya daha fazla malzemenin bir arada kullanılmasıyla oluşturulan ve meydana geldiği malzemelerden farklı özelliklere sahip yeni tür malzemelerdir. İlk modern sentetik plastiklerin 1900'lerin başında geliştirilmesinin

ardından, 1930ların sonunda plastik malzemelerin özellikleri diğer malzeme çeşitleri ile yarışır düzeyde gelişmeye başlamıştır. Kolay biçim verilebilir olması, metallere oranla düşük yoğunlukta olması, üstün yüzey kalitesi ve korozyona karşı dayanımı plastiğin yükselmesindeki en önemli etkenlerdir. Bir çok üstün özelliğinin yanı sıra sertlik ve dayanıklılık özelliklerinin düşük olması plastik malzemelerin güçlendirilmesi için çalışmalar yapılmasına neden olmuştur. Bu eksikliğin giderilmesi amacıyla 1950’lilerde polimer esaslı kompozit malzemeler geliştirilmiştir.

Kompozitler, özellikle polimer kompozitler yüksek mukavemet, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sunarlar. Ayrıca kompozit malzemeler dayanıklılık ve sertlik yönünden metallerle yarışabilecek olmasına rağmen çok daha hafiftirler. Kompozit malzemeler matris ve kuvvetlendirici bileşenlerinden oluşur. Örneğin, Fiberglasta bir polimerik materyal içinde cam lifleri bulunur. Bir kompozit her bir bileşenin en iyi özelliklerini gösterir. Fibreglas camdan dayanıklı, polimerden esnektir.

3.1.4. Nanokompozitler

Nanokompozitler bir ya da iki bileşenden oluşan matris içinde dağılmış nanometre boyutunda partiküller içeren materyallerdir. Nanokompozitler, son yıllarda oldukça büyük ilgi gören bir konudur. Nanokompozit oluşumların gelişmiş yanma geciktirici özellikleri, arttırılmış eğilme modülleri ve ısıl şekil değiştirme sıcaklıkları ile düşük geçirgenlik özellikleri avantaj sağlamaktadır [20]. Bunun yanında, sisteme güçlenme, iletkenlik, sertlik, gibi farklı özellikler katan materyaller de içerebilir.

Matris yapısına göre, nanokompozitler üç kategoride toplanabilir:

- Polimerik Nanokompozitler
- Seramik Nanokompozitler
- Metalik Nanokompozitler

Nanokompozitlerin sınıflandırılmasında çeşitli metotlar bulunmaktadır ve polimer matrise dağıtılan partiküllerin nanometrik düzeyde boyut sayısına göre şu şekilde sınıflandırılır:

1. Tek boyut:

Bu yapıda dolgu partiküllerinin bir boyutu nanometrik ölçekteyken diğer boyutları daha büyüktür. Bu nanopartiküller bir ya da birkaç nanometre kalınlığı ile yüzlerce ya da binlerce nanometre uzunluk ve genişliğe sahip kağıt seklinde maddelerdir ve bu kompozit sınıfı polimer silikat tabakalı nanokompozitler olarak adlandırılırlar [21].

2. İki boyut:

İki boyutun nanometrik diğer boyutun daha büyük olduğu bu nanopartiküllere lifler, nanotüpler ya da kil kristalleri örnek olarak verilebilir [22].

3. Üç boyut:

Genelde izo-boyutsal küresel partiküller olarak geçerler. Tüm partikül boyutlarının nanometrik ölçekte olduğu nanopartiküllerdir. Çözelti-jel ve polimerizasyon yöntemleriyle direkt olarak yüzeylerinden elde edilirler [23].

3.2. Killer

Kimyasal olarak killer: potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum veya demir gibi küçük miktarlarda safsızlık içeren sulu alüminyum silikatlarıdır. Kaolinit, smectite ve illite gibi farklı türde kil mineralleri vardır. Killer polimer endüstrisinde, polimerin fiziksel-mekaniksel özelliklerini iyileştirmek için kuvvetlendirici olarak büyük ölçüde kullanılmaktadır. Kilin polimer özelliklerini değiştirme etkisi, kilin partikül büyüklüğüne bağlı olan polimer matrisindeki dispersiyon derecesi tarafından belirlenmektedir. Bununla beraber kil yüzeyinin hidrofilik yapısı organik polimer fazındaki homojen dispersiyonunu engellemektedir. Kil, tabakalı yapısından ve

uygun ortamda tabakaların kolay dağılmasından dolayı nanokompozit elde edilmesinde en çok kullanılan mineraldir. Killer yüzeydeki OH^- gruplarından dolayı hidrofilitirler ve bu nedenle organik surfektanlarla muamele edilerek modifiye edilmelidirler. Organik olarak modifiye olmuş kil nanokompozitlerin hazırlanması için kullanılır. Kil tabakalarının yüksek uzunluk oranından dolayı kilin polimer içine girişinin termal, mekaniksel ve bariyer özelliklerini arttırdığı bilinmektedir [24].

Killer, değişik özelliklerde kompleksler oluşturmak için kuaterner amonyum katyonları gibi organik bileşiklerle etkileşmektedir. Doğal bentonit kuaterner amonyum tuzlarının sulu çözeltisiyle temas ettiğinde kilin değişen katyonları kilin negatif yüzeyinde emilen organik katyonlarla yer değiştirmektedir. Bu değişim kilin bu katyonlar için daha büyük olan emilim kapasitesinden dolayıdır. Bu reaksiyon organik katyonlarla muameleden sonra montmorillonit killerinin asgari boşluğunu arttırmaktadır. Elde edilen bileşikler “organofilik bentonitler” olarak bilinmektedir. Organik killer; kağıtta, kozmetikte, ilaç ve boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Ağırlıkça %10 kil ilavesi mekaniksel, termal, boyutsal ve bariyer performansı özelliklerini önemli ölçüde arttırmaktadır. Çünkü nano ölçekte kil ve polimer arasındaki temas alanı oldukça büyüktür [25].

Nanokompozitleri eşsiz yapan polimer matrisinde dağılan silikat partiküllerinin şekil ve büyüklüğüdür. Bu partiküller son derece küçüktür. Tipik olarak tek bir silikat tabakası 1 nm (10-9m) kalınlığında ve 1000 nm yüzey genişliğindedir. Genellikle talk ve mika gibi inorganik dolgular organik matrisle uyumsuzdur ve onların kuvvetlendirici etkileri oldukça düşüktür. Aksine montmorillonitler polimer matrisinin inorganik bileşeni arasındaki olumlu etkileşimleri elde etmek için kolaylıkla yüzeysel olarak modifiye olabilmektedirler[26]. Tetrahedral kafeste Al^{3+} , Si^{4+} ile izomorf yer değişimi ve tetrahedral kafeste Mg^{2+} ile Al^{3+} ’nın değişmesi montmorillonit tabakalarında bir negatif yük fazlalığına sebep olur. Doğal killerde bu negatif yükler çözünmüş kil tabakaları arasındaki Ca^{2+} ve Na^{+} iyonları tarafından dengelenir. Bu katyonlar kolaylıkla değişebilir ve organik katyonlar uygulandığında, modifiye killer/organofilik olarak adlandırılan killer elde edilir. Bu killerin yüzeyi

çok hidrofobiktir. Polimerler ve polimerik prekürsörlerin her ikisi, organik killere ve organik matris arasında etkileşimler olabilir.

Doğal sodyum kilini modifiye etmek için 3 metod kullanılabilir [27].

1. Amonyum ve fosfonyum tuzları gibi kuaterner organik katyonlarla galeri katyon değişimi (Na^+ gibi).
2. Silanlar gibi organik çiftleyici ajanlar kullanarak kil tabakasının doğrudan modifikasyonu.
3. Kildeki katyonlarla kompleks oluşturmak için yüksek eterlerin kullanımı

Bentonit:

Koloidal özellik gösteren, plastik özelliği yüksek olan bir kil çeşididir. Resim 3.1.'de gösterilen bentonitin genel kimyasal formülü $(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Al}, \text{Mg})_6 (\text{Si}_4\text{O}_{10})_3 (\text{OH})_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ 'dur. Kimyasal özelliklerine göre başlıca iki gruba ayrılır:

1. Sodyum Bentoniti: Genelde ağırlıklı olarak sondaj bentoniti ve döküm bentoniti şeklinde işlenir ve kullanılır.
2. Kalsiyum Bentoniti: Özellikle ağartma toprağı olarak işlenir ve kullanılır.



Resim 3.1. Bentonit parçası

Kalsiyum bentoniti su ile temasta kendi hacminin 2-3 katı kadar şişer ancak bu oran Sodyum bentonitinde 8-10 kata kadar ulaşabilmektedir. Rengi beyaz, gri, sarı, pembe, yeşil, olabilir. İyonlaşma kapasitesi yüksektir [28].

Bentonitin Kullanım Alanları:

- Döküm kumu bağlayıcısı olarak kalıpların hazırlanmasında,
- Demir cevheri konsatresinin peletlenmesinde,
- Bina temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığı eldesinde,
- Hayvan yemi yapımında,
- Sondajlarda sondaj çamurunu jelleştirmede,
- Yemeklik sıvı yağların ağartılmasında,
- Şarap ve meyve sularının berraklaştırılmasında,
- İlaç, kağıt, lastik sanayisinde dolgu maddesi olarak,
- Çimento sanayisinde, seramik sanayisinde katkı maddesi olarak,
- Evcil hayvanların altlarına yayılacak atıklarının kolay temizlenmesinde,
- Petrol rafinasyonunda,
- Atık suların temizlenmesinde,
- Boya sanayisinde ve yangın söndürücülerde,
- Gübre yapımı ve toprak ıslahında kullanılmaktadır [29].

Aynı zamanda montmorillonit olarak adlandırılan bentonit iç ve dış hastalıklarını iyileştirmede kullanılan güçlü ve etkili bir kildir. Cilt bakımında haricen ve çamur banyolarında kullanılmaktadır.

3.3. Polimerler

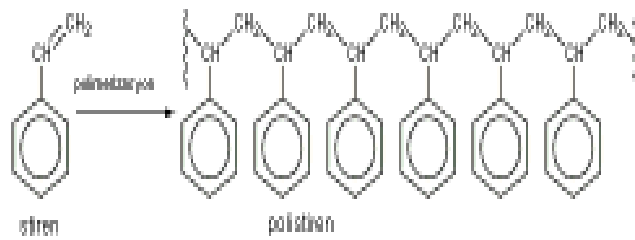
Çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli veya dallanmış yapıda yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir [30]. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbiri ile kimyasal bağlarla bağlanan ve polimer zincirinde tekrarlanan küçük moleküllere monomer denir. Zincirlerinde tek tip monomer içeren polimerlere “homopolimer” denir. Homopolimerler doğrusal olabildiği gibi dallanmış da olabilmekte veya üç boyutlu bir ağ yapısı göstermektedir. İki veya daha çok monomer birimlerinin bağlanmasıyla elde edilen polimerlere “kopolimer” denir. Kopolimer, yapısındaki

monomerlerin çeşitlerinin ve miktarlarının değiştirilmesi ile hemen hemen sınırsız sayıda farklı polimerler elde etme olanağını sağlamaktadır. Dallanmış yapı gösteren kopolimerlere “graft kopolimer” denilmektedir. Üç çeşit monomerden oluşan polimerlere ise “terpolimer” denir.

Polistiren:

Stiren, 145 °C’ de kaynayan ve bu sıcaklıkta başlatıcı olmadan hızla polimerlesen bir sıvıdır. Polistiren zinciri 750 ile 1300 monomer biriminden meydana gelen, 100 °C’ nin altında şeffaf ve kati, 100 °C’ nin üzerinde yumuşayıp akışkan hale dönüşen ve kolayca kalıplanıp şekillendirilebilen bir plastiktir. Ticari boyutta ilk polistiren üretimi A.B.D’ de 1938 yılında Dow firması tarafından teneke kutularda gerçekleştirilmiştir.

Polistiren; antisok, kristal ve köpük polistiren olmak üzere üç şekilde üretilmektedir. Serbest radikal, katyonik ve anyonik katalizörlerle üretilen polistirenler amorf yapıdadır (Şekil 3.1.). Son zamanlarda koordinasyon katalizörü denilen Ziegler-Natta katalizörleri ile kristalin yapıda polimerler de üretilmektedir. Bu polimerlerin amorflara göre erime noktası çok yüksektir, amorf polistirenin camısı geçiş sıcaklığı 100 °C olduğu halde kristalin polistirenin erime noktası 270 °C’ dir.



Şekil 3.1. Stirenin polimerizasyon reaksiyonu [31]

UV ısınlara iyi direnç gösterir, iyi darbe ve gerilme direnci, düşük fiyat ve işleme kolaylığı vardır. Asit alkali ve tuzlara karşı da üstün bir direnç gösterir.

İzolasyon malzemesi olarak, ince cidarlı kaplarda, soğutma kulelerinde, boru köpük, kauçuk, çeşitli aletler, otomobil parçaları, paneller ve elektronik aletlerin plastik aksamalarında yaygın olarak kullanılır. Tek kullanımlık bardak, tabak, yoğurt kapları, ayran kaplarında sıklıkla kullanılır. Genetik ve moleküler biyolojinin en temel uygulamalarından biri olan hücre kültürlerinde kullanılan kapların yapısında bulunur. Kristal polistiren şeffaf camsı görünümde, antisok polisitren mattır. Polistirenin yoğunluğu $1.02\text{--}1.06\text{ g/cm}^3$ ve camsı geçiş sıcaklığı, T_g : $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

Mekanik Özellikleri:

Mekanik özellikler PS üretimi esnasındaki şartlara bağlıdır (Çizelge 3.2.). Polimerin molekül ağırlığına, dallanmış ve çapraz bağlı olmasına, izotaktik, sindiyotaktik, ataktik gibi molekülün stereo düzenine bağlı olarak mekanik özelliklerde farklılıklar görülür. Polistiren molekülleri erimiş halde şekillendirilirken akış yönüne doğru yönelme eğilimindedir.

Çizelge 3.2. Ticari kristal ve antisok polistirenlerin tipik özellikleri [32]

			Test Metodu	Test Metodu	Test Metodu
Özellik	Kristal Polistiren	Antişok Polistiren	ASTM	ISO	TS
Vicat Yumuşama Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	88–108	94–104	D1525	306	1825
Deformasyon Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	75–103	81–92	D648	75	985
Çekme Dayanımı (Mpa)	36-56	15-20	D638	527	1398
Kopmada Uzama (%)	1.6–2.4	20-40	D638	527	1398

Elektriksel ve ısı özellikleri:

Polistirenin elektrik yalıtım özellikleri, bütün polimerler arasında en iyilerdendir. Çünkü polistiren polar olmayan molekül yapısına ve yüksek kimyasal saflığa sahiptir. Elektrik direncini etkileyen faktörlerden biri de nemdir ve nem miktarı elektrik direncini önemli oranda düşürür. Polistirenin dielektrik sabiti 20°C–80°C aralığında sıcaklıktan bağımsız olarak sabit kalır.

Polistirenin ısı iletkenliği diğer polimerlerle kıyaslandığında çok düşüktür. Köpük polistirenin ısı iletkenliği ise normal polistirenden 3 kat daha azdır. Polimerlerin ısı iletkenliklerini arttırmak amacıyla içerisine metal tozları ve fiberler dolgu malzemesi olarak katılabilir. Bu yöntemle ısı iletkenlik 10 kat veya daha fazla arttırılabilmektedir. Polimerlerin ve polistirenin ısı genleşmesi veya büzülmesi metallerden daha fazladır. Bu durum plastiklerin ısınmasında problemlere sebep olabilir. Isıl genleşmeyi düşürmek için inorganik dolgu maddeleri ilave edilebilir. Polistirene % 60 cam elyafı ilavesi genleşme katsayısını yarıya düşürmektedir.

Diğer Özellikleri:

Polistiren, kimyasal ve çevresel etkilere karşı metallere göre daha dayanıklıdır. İşlenme yöntemlerine göre yüzey farklılıkları dış çatlaklar, iç gerilim sonucu oluşan çatlaklar polistirenin direncini olumsuz etkilemektedir. 18–23 °C’ de % 0.1’den az su emer ve bu nedenle sulu ortamda mekanik özellikleri etkilenmez ve enjeksiyonda kurutmadan doğrudan makinelerle verilebilir. Gaz geçirgenliği de sıcaklıkla orantılıdır.

3.3.1. Polimerlerin sentezi

Polimerlerin sentezinde farklı kimyasal tepkimelerden yararlanılır. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından;

- Basamaklı polimerizasyon
- Katılma polimerizasyonu

adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanır.

Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbiri ile tepkimeye girebilir. Polimer zincirleri adım adım ve yavaş bir şekilde büyürler ve yüksek mol kütleli polimer polimerizasyonunun sonlarına doğru elde edilir. Katılma polimerizasyonunda ise monomerler aktif merkezlere birer birer katılarak polimer zincirlerini büyütürler, polimerizasyon süresince zincir büyüklüğü fazlaca değişmez.

Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon; kondensasyon, Michael katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, ürean oluşumu gibi organik tepkimeler üzerinden ilerleyebilmektedir. Sözü edilen tepkimeler içerisinde en sık kullanılan ve laboratuvar ya da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygunu kondensasyon tepkimeleridir.

Basamaklı polimerizasyon fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin molekül ağırlığı yavaş yavaş, uzun bir zaman aralığında artar [33].

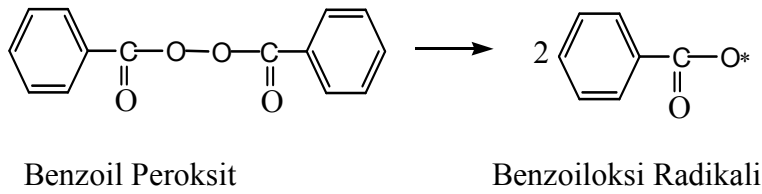
Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif bir merkeze birer birer katılarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir büyümesi ve sonlanması birlikte

ilerlediği için polimerizasyonun her aşamasında ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanmaktadır (radikalik katılma polimerizasyonu). Serbest radikaller kimyasal maddeler kullanılarak veya ısı, ışın gibi fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında oluşturulabilir [33].

Benzoil peroksit iyi bir başlatıcıdır ve benzen toluen gibi çözücülerde hazırlanan çözeltileri 70-80 °C dolayına ısıtıldığında aşağıdaki tepkimeyle parçalanarak yeterli sayıda benzoil oks radikali üretir. Şekil 3.2.' de benzoil peroksit başlatıcısından benzoil oks radikali oluşumu gösterilmiştir.

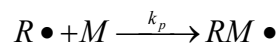
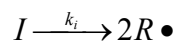


Şekil 3.2. Benzoil peroksit başlatıcısından benzoil oks radikali oluşumu

Katılma polimerizasyonu başlıca üç basamakta gerçekleşir.

- *Başlama basamağı*

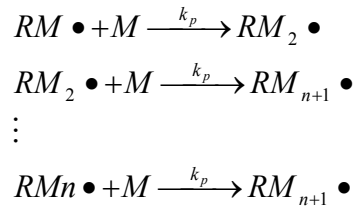
Radikal polimerleşmede başlama basamağındaki tepkimeler şu şekilde gösterilebilir:



Burada I ve $R \bullet$: Sırasıyla başlatıcı ve radikali
 M ve $RM \bullet$: Sırasıyla monomer ve radikali
 k_i ve k_p : ilgili hız sabitleridir.

- *Üreme basamağı*

Bu basamakta monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla monomerlere katılır ve polimer zinciri hızla büyür.

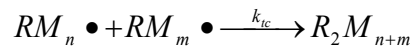


Yukarıda verilen seri tepkimelerde, her basamakta “ k_p ” eşit sayılabilir. Birçok radikal polimerleşmede k_p ’nin değeri 10^2 - 10^4 L/mol.s arasındadır.

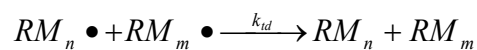
- *Sonlanma basamağı*

Büyüyen polimer zincirinin aktivitesini kaybederek söndüğü, ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma “birleşmeyle” veya “orantısız” olabilir.

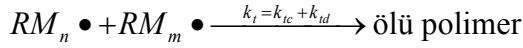
➤ Birleşmeyle sonlanma



➤ Orantısız sonlanma



Bir radikal polimerleşmesinde her iki şekilde de sonlanma görülebilir. İki sonlanmanın beraberce gözleendiği örneklerde sonlanma tepkimesi aşağıdaki gibi ifade edilir:



Sonlanma hız sabitleri k_{tc} ve k_{td} 'nin değeri genellikle 10^6 – 10^8 L/mol.s aralığındadır. Üreme tepkimelerine göre bu çok hızlı tepkimelerin polimer zincirlerinin büyümesini engellemesi beklenebilir. Ancak ortamda radikal derişimi düşük olduğundan polimerin sönme olasılığı düşüktür, dolayısıyla bu engelleme olmaz [30].

3.3.2. Stirenin polimerizasyon kinetiği

Serbest radikal polimerizasyon tepkimesi başlama, büyüme, sonlanma ve transfer tepkimelerinden oluşan bir zincir tepkimesidir. Yapılan bu çalışmada incelenen, stirenin radikalik zincir polimerizasyonudur.

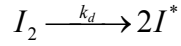
Bir radikalik polimerizasyonda birbirini izleyen reaksiyonlar şunlardır:

a) Başlama

İlk radikal oluşum:

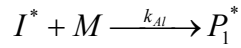
Bir monomerin diğeri bir monomer ile reaksiyona girebilmesi için, önce etken bir hale gelmesi gerekmektedir. Bu ise ortama başlatıcı bileşiklerinin konması ile olur. Çalışmada başlatıcı olarak organik peroksitlerden benzoil peroksit seçilmiştir. Başlama reaksiyonunun oluşabilmesi için ilk olarak başlatıcı molekülünün etken bir hale gelmesi gerekmektedir. Bunun için benzoil peroksit 60°C üzerindeki

sıcaklıklarda parçalanarak benzoil oksidatif radikalleri ve az oranda ikincil radikaller verir.



Başlama reaksiyonu:

Etken başlatıcı, monomer ile reaksiyona girerek monomer etken hale geçer. (P_1^*)



M: Monomer

P_1^* :Aktiflenmiş monomer

Yukarıda her başlatıcı molekülünden tam randıman ile radikallerin oluştuğu, bir redoks reaksiyonundan ise başlatıcı molekülü başına bir radikalın oluştuğu kabul edilir. Halbuki böyle % 100 verimle radikal elde etmek asla mümkün değildir. Bunun nedenleri şunlardır:

Başlatıcı molekülünden oluşan radikaller kısa zaman süresinde birbirlerinden ayrılmadıklarında birleşme reaksiyonlarına girerler. Bunun nedeni ortamdaki çözücü moleküllerinin, başlatıcı molekülleri bir kafes gibi çevrelemeleridir. Bu olaya kafesleme olayı denir. Radikallerin bu kafesten kurtulabilmeleri için belli bir zamana ihtiyaç vardır ve bu süre kullanılan çözücü ve başlatıcı için değişir. Bu birleşme reaksiyonundan başka radikallerin transfer (bir radikalın başka bir molekül ile reaksiyona girerek radikal özelliğini bu moleküle devretmesi), eliminasyon (radikal molekülünden bir parça kopar, böylece radikal molekülünden etkin olmayan bir molekül ve radikal oluşması) reaksiyonları etken başlatıcı radikal oranlarını düşürür [30].

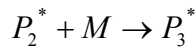
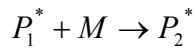
Bir ayırma reaksiyonunun başında bütün başlatıcı molekülleri aynı zamanda radikallerine ayrılmaz. İlk olarak oluşan radikaller, birkaç monomer ile reaksiyona girerek oligomer radikalleri oluştururlar. Ortamda daima başlatıcı konsantrasyonu yüksek olduğundan böyle bir oligomer radikali bir başlatıcı molekülü ile reaksiyona girerek bir başlatıcıyı etkisiz hale getirir. Böylece ortamda hem radikal konsantrasyonu hem de başlatıcı konsantrasyonu azalır. Bu nedenlerden dolayı daima bir radikal başlatıcı verimi “f” üzerinden başlatıcı konsantrasyonu oluşan radikal konsantrasyonuna bağlanır. Başlatıcı oluşum hızını veren denklem f ile çarpılır.

$f = \text{Başlatıcı molekül sayısı} / \text{Oluşan radikal sayısı}$

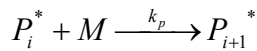
f: Teorik olarak oluşabilecek radikal sayısı, bu çalışmada $f=0,5$ alınmıştır.

b) Büyüme reaksiyonu

Etken monomer (P_i^*) ile etken olmayan monomerlerin reaksiyonları ile polimer zinciri, monomerlerin birleşmesi ile büyür.



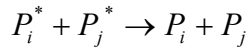
•
•



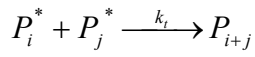
Burada farklı uzunluklardaki polimer radikalleri ile monomer arasındaki bütün reaksiyon hız sabitleri aynı k_p olarak alınmıştır. Aslında P_1^* , P_2^* , P_i^* gibi radikallerin monomer ile reaksiyona girme yatkınlıkları birbirlerinden azda olsa farklıdır ama aynı kabul etmek fazla hata getirmez [30].

c) Sonlanma reaksiyonu

İki aktif polimer zincirinin birleşmesiyle veya aktif zincirin ayrı ayrı aktifliğini yitirerek ölü polimer zinciri haline geçmesi şeklinde gerçekleşir.



veya



d) Zincir transfer reaksiyonu

P_i^* radikali monomer, polimer molekülü veya başlatıcı ile de reaksiyona girebilir.



Yukarıda verilen mekanizmalara göre toplam radikal konsantrasyonunu veren ifadeler şu şekilde yazılabilir:

Başlatıcının parçalanma hızı:

$$-\frac{dI}{dt} = f k_d I \quad (3.1)$$

Monomer kaybolma hızı:

$$-\frac{dM}{dt} = k_{Al}MI^* + k_pMP^* \quad (3.2)$$

Başlatıcıdan oluşan radikallerinin harcadığı monomer miktarı çok az olduğundan ihmal edilir.

$$R_m = -\frac{dM}{dt} = k_pMP^* \quad (3.3)$$

Ölü polimer oluşum hızı:

$$\frac{dP_i}{dt} = k_t(I^*)^2 + k_tP_i^*(I^* + \Sigma P_j^*) \quad (3.4)$$

Aktiflenmiş polimerin oluşum hızı:

$$\frac{dP_1^*}{dt} = k_{Al}I^*M - k_pP_1^*M - k_tP_1^*(I^* + \Sigma P_i^*) \quad (3.5)$$

Serbest radikal oluşum hız denklemi:

$$-\frac{dI^*}{dt} = 2fk_dI - k_{Al}I^*M \quad (3.6)$$

Kararlı halde:

$$\frac{dI^*}{dt} = 0 \quad ; \quad 2fk_dI = k_{Al}I^*M \quad (3.7)$$

Yine kararlı halde polimer radikallerinin oluşma hızı polimer radikallerinin sonlanma hızına eşit olacağından;

$$k_{Al}I^*M = k_tP^{*2} \quad (3.8)$$

Eş. 3.7 ve Eş. 3.8 yeniden düzenlenirse;

$$P^* = \left(\frac{2fk_dI_0}{k_t} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

Eş. 3.9, Eş. 3.3'de yerine yazılarak monomer hız denklemi şu genel ifadeyi alır:

$$\frac{dM}{dt} = k_p M \left(\frac{2fk_dI_0}{k_t} \right)^{1/2} = k_1 M I_0^{1/2} \quad (3.10)$$

3.3.3. Polimerizasyon yöntemleri

Polimerlerin üretiminde kullanılan endüstriyel teknikler, polimerizasyon ortamının özelliklerine bağlı olarak kendi içlerinde,

- Yıgın polimerizasyonu
- Çözelti polimerizasyonu
- Süspansiyon polimerizasyonu
- Emülsiyon polimerizasyonu
- Ara-yüzey polimerizasyonu

başlıkları altında incelenebilir. Kimyasal maddelerin üretimi genelde kesikli veya sürekli üretim yöntemi olmak üzere iki yolla yapılır. Kesikli üretimde polimerizasyon girdileri reaktöre konur, polimerizasyon gerçekleştirilir,

polimerizasyon sonunda ürün alınır ve reaktöre yeniden girdi yüklemesi yapılır. Sürekli üretimde ise monomer, bağlatıcı gibi girdiler uygun derişim ve akış hızlarında sürekli reaktöre beslenirler, ürün alımı da sürekli dir. Sürekli üretim bazı ara işlem adımlarını ortadan kaldırdığı ve büyük miktarlarda üretime izin vermesi sonucunda kesikli üretim tercih edilir fakat her polimerizasyon tekniğı sürekli üretime uygun değildir.

Yığın polimerizasyonu

Monomerlerin doğrudan başlatıcı, ısı, ışın vb. polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştirildiğı tekniktir. Sıvı, katı veya gaz halindeki monomerler bu yöntemle polimerleştirilebilse de daha çok sıvı monomerlerin polimerizasyonuna elverişlidir. Yığın polimerizasyonu, polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüksekliğı, temiz polimer eldesi, uygulama kolaylığı, polimerin doğrudan işlenebilmesi ve ekonomik olması gibi özellikleri diğer polimerizasyon tekniklerinden üstün olduğı noktalar dır.

Bu teknik ile herhangi bir monomerin polimerleşmeye eğilimi, başlatıcı etkinliğı, safsızlık ve katkıların polimerizasyon üzerine etkileri, kopolimerizasyon çalışmalarında reaktivite oranlarının bulunmasında sağlıklı veriler elde edilir. Üretilen polimerden tepkimeye girmemiş monomerin temizlenme güçlüğü, artan ortam viskozitesi dolayısı ile ısı aktarımı ve karıştırma zorluğu yığın polimerizasyonu ile büyük ölçeklerde üretim yapılmasını sınırlar [34].

Çözelti polimerizasyonu

Polimerizasyon tepkimelerinde yüksek viskozite ve ısı aktarımı sorunları ile karşılaşmamak için monomeri çözen bir sıvıda gerçekleştirilen bir tekniktir. Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı vardır. Kullanılan çözücü hem monomeri hem de bağlayıcıyı çözdüğü için sistem homojendir. Polimerizasyon homojen ortamda başlar, ilerler ve sonlanır. Isı

aktarımının kolaylığı, viskozitenin düşüklüğü, sıcaklık kontrolünün kolaylığı, ürünün doğrudan kullanılabilirliği gibi özellikleri bu yöntemde üstün avantajlar kazandırmaktadır. Mol kütlesini düşürme özelliği nedeniyle çözücüye zincir transferi etkilerini önlemek için çözücü seçimi bu yöntemde önemli rol almaktadır.

Süspansiyon polimerizasyonu

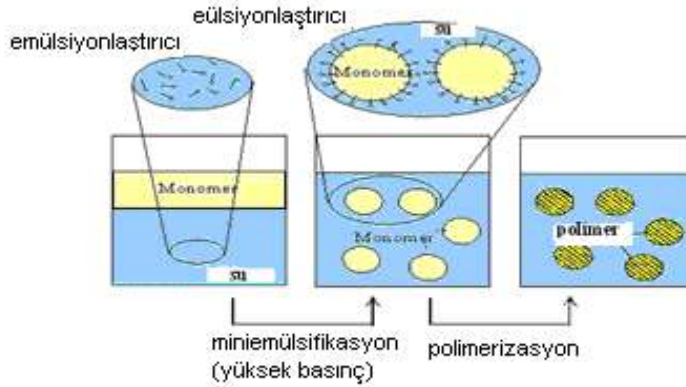
Çoğu monomerin su ortamında çözünmemesi sonucunda, su ile monomer karıştırıldıklarında su ve monomer ayrı fazlar halinde ayrılırlar. Süspansiyon polimerizasyonunda monomer su içerisinde damlalar halinde dağıtılır ve faz ayrılmasının önüne geçilir ve monomer damlalarının birleşmesini önleyen stabilizör denilen kimyasal maddeler katılır.

Bu teknikte başlatıcı monomer damlalarında çözünür ve sistem başlatıcının bozunma sıcaklığına kadar ısıtıldığında polimerizasyon başlatıcı moleküllerinin bulunduğu monomer damlaları içerisinde başlar. Polimerizasyon sonunda çapı 0,1-1mm arasında değişen polimer tanecikleri elde edilir ve bu özelliğinden dolayı süspansiyon polimerizasyonuna inci polimerizasyonu veya tanecik polimerizasyonu da denir. Polimer taneciklerinin boyutunun kontrolü, ısı aktarımı kolaylığı, düşük viskozite, sıcaklık kontrolünün kolaylığı, polimerin mol kütlesi dağılım aralığının darlığı, emniyetli bir sistem olması ve ürünün doğrudan kullanılabilmesi avantajlarına sahiptir. Daha çok kesikli üretime uygunluğu, suyun ve stabilizörün sistemden uzaklaştırılma güçlüğü, camsı geçiş sıcaklığı polimerizasyon sıcaklığının altında olan polimerlerin üretiminde kullanılamaması bu teknikle üretime sınırlılık getirmektedir [34].

Emülsiyon polimerizasyonu

Benzer şekilde süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir tekniktir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta, emülsiyon polimerizasyonunda organik değil su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır.

Polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesinin yanı sıra, viskozite düşüklüğü, sıcaklık kontrolü ve ısı aktarımı kolaylığı, ürünün doğrudan kullanılabilmesi gibi üstünlükler sağlamaktadır. Emülsiyon polimerizasyonu sonucunda oluşan misel yapıcının polimerden uzaklaştırılma güçlüğü bu yöntemle önemli ölçüde dezavantaj kazandırmaktadır.



Şekil 3.3. Emülsiyon polimerizasyonu [35]

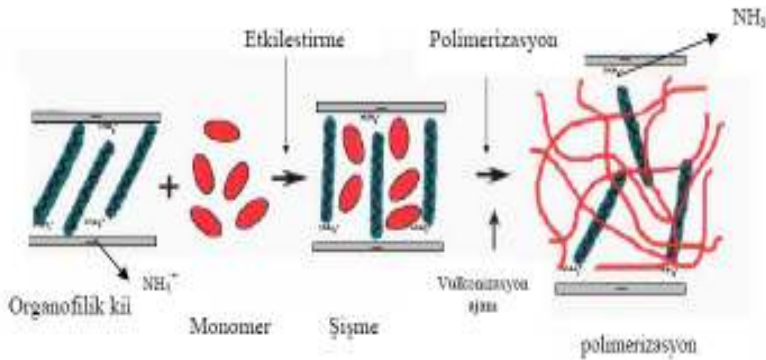
3.3.3.5. Ara yüzey polimerizasyonu

İki fazlı sistemlerde yürütülen bir diğer polimerleşme tekniği olup, ara yüzey polimerizasyonunda karıştırma yapılmaz ve iki faz ara yüzeyleri üzerinden temas ederler. Ara yüzey polimerizasyon tekniği basamaklı polimer sentezine yatkındır. Poli(hegzametilen sebakamit) (naylon 6-10), diklorür ve hegzametilendiaminden çıkılarak ara yüzey polimerizasyonu ile hazırlanır. Daimin veya dikarboksilik asit klorürden birisi tükenene kadar polimerizasyon devam eder. Yüksek mol kütleli polimer sentezine uygun olan bu tekniğin dikarboksilik asit klorürün pahalı olması, organik çözücü kullanılması veya çözücünün geri kazanımı zorluğu gibi ekonomik dezavantajları vardır [33].

3.4. Polimerik Nanokompozit Hazırlama Metotları

3.4.1. Eş zamanlı (In-situ) polimerizasyon

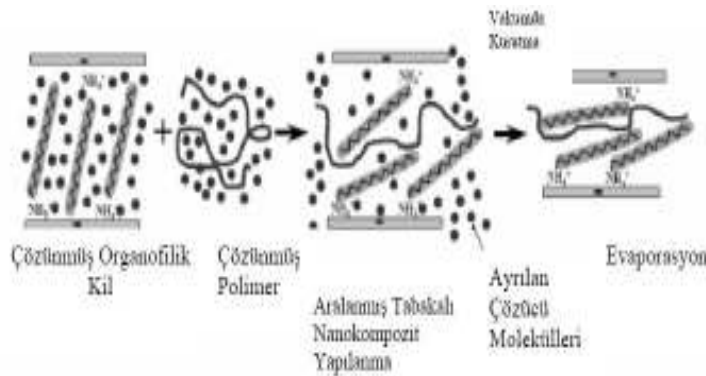
Polimer-kil nanokompozitlerinin elde edilmesinde kullanılan üretim yöntemlerinden biri eş zamanlı (in-situ) polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde, öncelikle monomer veya monomerlerin uygun ortamda ve şartlarda (çözelti fazı vs.) kil tabakaları arasına difüzyonu sağlanır. Daha sonra kil tabakaları arasındaki monomer veya monomerlerin uygun reaksiyon şartları (sıcaklık, radyasyon vs.) ve/veya kimyasallar (başlatıcı sistemleri vs.) etkisiyle polimerizasyonu sağlanır. Böylece elde edilen polimerin, zincir büyüme reaksiyonları sırasında kil tabakalarını zorlayarak açması sağlanarak kil tabakalarının polimer matris içinde dağıtılması mümkün olmaktadır. Bu yöntem genellikle, polimetil metakrilat (PMMA), polistiren (PS), poliakrilatlar gibi radikal katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin nanokompozitlerinin üretiminde kullanıldığı gibi, kondenzasyon reaksiyonları ile elde edilen poliesterlerin ve halka açılması polimerizasyonu ile elde edilen poliamidlerin nanokompozitlerinin üretiminde de kullanılmaktadır. Toyota araştırma grubunun hazırladığı ilk Naylon 6-kil nanokompoziti de, “kil tabakaları arasına monomer (ϵ -kaprolaktam) difüzyonu ve eşanlı polimerizasyon” yöntemine göre hazırlanmıştır. Literatürde, poliolefin-kil nanokompozitlerinin in-situ polimerizasyon yöntemi ile eldesine ilişkin çalışmalar [40] bulunmakla birlikte, genellikle karmaşık “dolgu reaksiyon sistemi-katalizörproses” ilişkileri ve yöntemin zorluğu nedeniyle tercih edilmemektedir.



Şekil 3.4. Yerinde polimerleşme yönteminin şematik gösterimi [36]

3.4.2. Çözeltide harmanlama

Çözeltide harmanlama ile polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanması yöntemi; polimer veya polimer/uyumlaştırıcı çözeltisi içinde kil ya da organokilin karıştırılması, takiben çözücünün uzaklaştırılarak polimer/kil nanokompozitinin eldesi prosesidir. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu, viskozitesi, karıştırma şartları, kil yada org-kil'in çözücüye karşı davranışı gibi parametreler kilin dispersiyonu ve elde edilen nanokompozitin fiziksel özellikleri üzerinde etkilidir. Polimerlerin çözelti ortamında org-kil ile karıştırılmaları kil tabakaları arasında polimer zincirlerinin difüzyonu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımı için termodinamik açıdan en uygun proses olmasına karşın, ticari polimer şekillendirme yöntemlerine göre oldukça zor ve fazla miktarda organik çözücü kullanımı gerektirdiğinden ekonomik olmaması nedeniyle fazla tercih edilmemektedir. Bu yöntem, daha çok lateks ve boya formülasyonlarına katılan kil katkıların dispersiyonunda önemli bir kullanım alanı bulmaktadır [37].

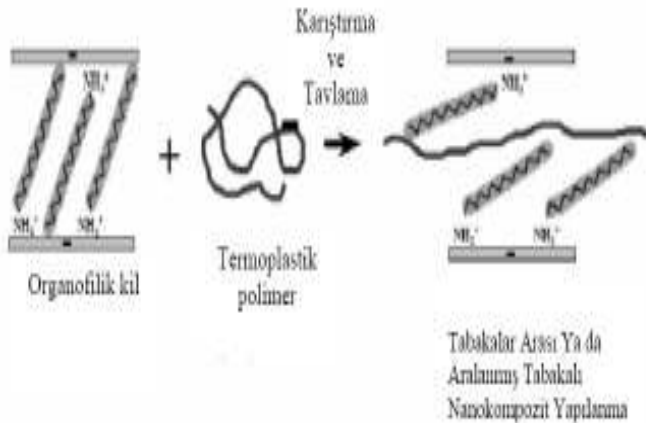


Şekil 3.5. Çözeltiden polimerin interkalasyonu yönteminin şematik gösterimi [37]

3.4.3. Eriyikle harmanlama yöntemi

Polimer-kil nanokompozitlerinin eriyik şekillendirme prosesleri ile hazırlanması, endüstriyel polimer işleme yöntemlerine uygunluğu açısından en önemli nanokompozit hazırlama yöntemidir ve plastik ve kompozit malzemelerin şekillendirme süreçleri için oldukça pratiktir. Bu yöntemde genellikle plastik

eriyiklerinin şekillendirildiği ekstrüzyon, enjeksiyonla kalıplama gibi çok kullanılan ticari prosesler ile polimer ve kil'in harmanlanması, aynı zamanda da şekillendirilmesi gerçekleştirilmektedir. Eriyikte harmanlama yönteminin pratik ve ekonomik olması yanında, ekstrüzyon gibi sürekli çalışan ticari plastik şekillendirme proseslerinde genellikle malzemenin ekstruderde kalma zamanının kısa oluşu ve bu durumun etkin ve homojen bir kil-polimer karışımı oluşumu ve kil tabakalarının polimer yapı içinde tamamen dağılımını sınırlaması gibi sorunlar da mevcuttur. Bunun yanında, yüksek şekillendirme sıcaklığı gerektiren termoplastikler (PET, PI, poli(eter-eter-keton) PEEK vb.) için yüksek harmanlama sıcaklıklarında kil tabakaları arasındaki organik grupların dekompozisyonu ve buna bağlı olarak tabaka genişliğinin azalması sonucu polimer zincirlerinin tabakalar arasına difüzyonunun zorlaşması da, bir diğer proses sorunu olarak tanımlanmaktadır. Naylon 6/kil nanokompozitlerinin çoklu vida konfigürasyonları içeren farklı tipte ekstruderlerde eriyik harmanlama prosesi için, malzemenin ekstruderde kalma süresi (residence time), kalma süresi dağılımı (residence time distribution) ve proses viskozitesi (shear intensity), kil dağılımını belirleyen proses değişkenleri olarak tespit edilmiştir [36]. Bu açılardan değerlendirildiğinde, polimer-kil nanokompozitlerinin üretiminde özellikle eriyik harmanlama yöntemi için uygun uyumlaştırıcıların, bileşimin ve proses şartlarının seçimi, nanokompozit yapının eldesi için oldukça önemlidir.



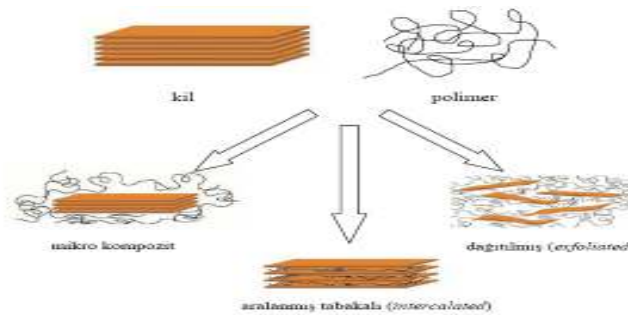
Şekil 3.6. Eriyikte harmanlama metodunun şematik gösterimi [36]

3.4.4. Sol-jel yöntemi

Burada sol sözcüğü bir sıvı faz (sürekli faz) içerisinde dağılmış katı tanecikleri, jel ise katı faz ile sıvı faz arasındaki bir yapıyı (sürekli faz katı fazıdır) ifade eder. Başlangıç malzemesi olarak genellikle metal alkoksitlerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıkta (90°C civarında) karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirine izleyen hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda jelin meydana gelmesidir. Sol-jel prosesinde kullanılacak metal alkoksitler su/metal alkoksit molar oranı ayarlanarak sıcak su içerisine konur ve sürekli bir şekilde karıştırılır. Bu sırada ilk adım olarak hidroliz reaksiyonu başlar.

3.5. Polimerik Nanokompozitlerin Mikro Yapısı (Morfolojisi)

Polimer/kil nanokompozitlerinde, polimer ile kil tabakaları arasındaki etkileşimlere ve ara yüzey ilişkilerine, dolayısıyla kil tabakalarının polimer fazı içindeki dağılımlarına bağlı olarak temelde 3 tip mikro yapı tanımlanmaktadır. Bunlar; mikrokompzit yapısı, tabakalar arası ya da aralanmış tabakalı nanokompzit yapısı (intercalated) ve dağılmış ya da dağıtılmış nanokompzit (exfoliated) yapılarıdır [38]. Bu yapılara ait şematik gösterim Şekil 3.7.'de verilmiştir. Bir diğer nanokompzit yapısı da, genellikle eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan polimer-kil nanokompzitlerinde gözlenen dağılmış-aralanmış tabakalı karma yapı olarak tanımlanabilir.



Şekil 3.7. Polimer/kil nanokompzitlerinde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro yapılar

3.5.1. Tabakalar arası ya da aralanmış tabakalı nanokompozit yapı (Intercalated)

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapıdır. Bu tür nanokompozitlerin XRD, SAXS, WAXS, SAXESS gibi cihazlarla gerçekleştirilen yapısal analizlerinde, düşük açılarda (2θ) kil tabakalarını belirten pikler gözlenmekte ve kil tabakaları arasındaki mesafelerin (d_{001}) kantitatif olarak 2.5–4.0 nm arasında olduğu belirlenebilmektedir. Ayrıca elektron mikroskobu (TEM) incelemelerinde, genişlemiş kil tabakaları birbirlerine paralel siyah bantlar şeklinde görülür. Aralanmış nanokompozit yapı gösteren polimer/kil nanokompozitlerinde, kil tabakalarının genişlemesi yanında, org-kilin başlangıçtaki çoklu tabaka yığılmasının, proses şartları ve bileşim etkilerine bağlı olarak genellikle daha küçük yığılımlar (tactoid) halinde parçalandığı gözlenir.

3.5.2. Dağılmış ya da dağıtılmış nanokompozit yapı (exfoliated)

Dağılmış (exfoliated) nanokompozit yapı, polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığılım yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Aynı oranda kil içeren polimer/kil nanokompozit bileşimleri için, dağılmış polimer/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler tabakalar arası nanokompozit yapılı olanlara göre daha fazladır. Bu sebeple dağılmış yapılı nanokompozitlerin eldesi genellikle çoğu polimer/kil nanokompoziti için hedeflenen durumdur. X-Ray analiz yöntemlerinde, kil tabakalarının düzenli yapısını belirten herhangi bir pik gözlenmez ve TEM fotoğraflarında kil tabakalarının boyutları ve dağılımı açıkça görülebilmektedir. Dağılmış yapıdaki polimer nanokompozitlerin eriyik şekillendirme süreçleri ile şekillendirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda, bazı şekillendirme prosesleri ve şartlarının kil tabakalarının yönlenmesine yol açtığı ve bu

yönlenmenin malzemenin mekanik özelliklerinde kayıplara sebep olduğu bildirilmiştir [39].

3.5.3. Dağılmış-aralanmış karma nanokompozit yapı

Kil tabakalarının bir bölümü polimer içinde tamamen dağılmış halde iken (exfoliated) bir kısmı da polimer zincirlerinin tabaka aralarına difüzyonu ile genişlemiş fakat düzenli yapısını korumaktadır. Özellikle eriyik prosesleri ile hazırlanan poliolefin/kil nanokompozitlerinde en çok gözlenen morfolojik yapı tipidir.

4. KOMPOZİT MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU

Bu bölümde, sentezlenen kompozit malzemelere uygulanan temel karakterizasyon yöntemleri hakkında genel bilgi verilmiştir.

4.1. Termal Karakterizasyon

Termal Analiz, bir maddenin kontrollü biçimde ısıtılması ya da soğutulması sırasındaki fiziksel özellik değişimlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü ve yorumlandığı bir grup tekniktir. Tam bir termal analiz sisteminde maddenin ağırlık kaybı, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri, boyut değişimleri, viskoelastik özellikleri gözlenir. Bu ölçümler kimyasal tepkimelerin ve dinamik özelliklerin aydınlatılması, bileşim analizi, ürün kalite kontrolü açısından faydalı olur. Bu yöntemler polimer, ilaç, killer ve mineraller, metaller ve alaşımlar gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal analizin en geniş uygulandığı alanlar arasında seramik malzeme, plastikler, yakıtlar, toprak ve kil endüstrisi sayılabilir [40].

4.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır.



Resim 4.1. Perkin elmer STA 6000 TGA-FTIR

Bu analiz tekniği bir maddenin sıcaklığındaki değişim sırasında meydana gelen dönüşümlerdeki ağırlık değişimlerini kantitatif olarak verir. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması veya oluşumu sonucunda meydana gelir. Bu esnada ortaya çıkacak uçucu maddeler sistemden ayrılacağı için ağırlıkta azalma kaydedilir. TGA verileri çeşitli kimyasal tepkimelerin mekanizmasını ve termodinamiğini aydınatabileceği gibi oluşan ürünler hakkında da bilgi verir. Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, polimerlerle yapılan çalışmalardır. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Ayrıca bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, tanınmalarında da kullanılabilir [40].

4.2. Yüzey Karakterizasyonu

Kimyanın, malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak için yüzey karakterizasyonunda önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskopidir. Optik mikroskopinin ayırıcılığı ışık dalga boyuna kırınımın etkisiyle sınırlıdır. Taramalı elektron mikroskopi (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskopi (AFM) yüzey karakterizasyonunda kullanılan en önemli üç tekniktir. Bu tekniklerde iyi bir görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle veya uygun bir prop ile Raster düzeninde taranır [41].

4.2.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Bu mikroskopta elektron ışını çok ince bir örneğe yönlendirilir. Elektron mikroskobunda, projeksiyon mercekleri olarak adlandırılan mercekler gerçek görüntüyü flouresans ya da fotografik film üzerine düşürmelidir, çünkü gözümüz elektron görüntüsünü doğrudan göremez. Tem için kullanılan örnekler çok ince olmalıdır. 10-20nm' ye (100 atom kalınlığı) kadar ince örnekler özel yöntemlerle hazırlanabilmektedir.

Numune yüksek enerjili elektronlarla bombardımana tutulur. Bu elektronların enerji seviyelerine bağlı olarak numuneden geçerler veya kırınımına uğrarlar. Kırınımına uğrayan elektronlar kırınım deseni oluşturarak malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verir. Numuneden geçen elektronlar ise malzeme içindeki atomlar ile etkileşime bağlı olarak hem atomik yapı hem de malzeme kusurları hakkında bilgi verirler.



Resim 4.2. JEOL JEM 2100F STEM mikroskop

4.3 Yapı Karakterizasyonu

4.3.1. FTIR spektroskopisi

FTIR, matematiksel Fourier dönüşümü metodu ile bir frekans dizisinden oluşan kırmızı ötesi sinyali frekanslarına ayıran ve her birini şiddeti ile gösteren işlem sonucunda ölçüm yapar [42]. Organik ve inorganik bileşiklerin her ikisinde de karakter tanımlanması için kullanılabilir. Bu teknik, çeşitli kızılötesi ışık dalga boylarının emilimini materyalin yapısı itibarıyla ölçme amaçlı ele alır. Bu kızılötesi emilim bantları spesifik moleküler bileşikler ve yapılarını tanımlar. Silikat polimerik nanokompozitlerde FTIR'ın kullanımı daha yaygındır. Avantaj olarak X-ışınlarının yetersiz olduğu araya giren sistemlere uygulanabilirliği ve dökümlü sistemlere karşı olan esnekliği gösterilebilir. Silikat tabakalarında araya giren partikül ve polimer arasındaki ilişkileri incelerken FTIR önemli olanaklar sağlar. Deneysel ve hesaplanan spektrumu karşılaştırarak iç yapının cinsini ve yoğunluğunu tanımlayabilir [43].

4.3.2. XRD analizi

X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi olarak bilinen X-ışınları kırınımı spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzere ultraviyole ışıktan daha kuvvetli fakat gamma ışıısından daha zayıf enerjili X-ışını kullanılarak yapılan analizi temel alır. Bu aletler ile yapılan karakterizasyonda örnek türüne göre değişik uygulamalar görülmektedir. Çalışma prensibi olarak örneğe X-ışını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplanması söylenebilir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örneklerin çok hassas biçimde analizleri yapılabilmektedir [44].



Resim 4.3. Rigaku ultima-IV X-ışını kırınım cihazı

X-ışını kırınım difraksiyonu, silikat tabakalarının dağılımı hakkında kantitatif bilgiler verir. Dağılmış tabaka yapılı (Intercalated) sistemlerde, tabakalar periyodik olarak düzenlenmiştir. Bu nedenle silikat tabakaların yansıması (reflection) x-ışını kırınımı difraksiyon modelinde incelenir. Silikat galerisine polimer girişi artarsa, kil tabakaların temel açıklığı (d-açıklığı) artar ve silikat piki yön değiştirir. Bundan dolayı tabakaların ayırımında periyodiklik azalır ve bu da silikat piki yoğunluğunu düşürür. Dağılmış tabakalı (exfoliated) sistemlerde, silikat tabakaları, polimer matrisinde rastgele dağılmıştır ve x-ışını modelinde silikat piki izlenemez.



Şekil 4.1. Nanokompozitlerin yapılarına göre XRD grafikleri

4.4. Mekanik Özellikler Karakterizasyonu

Plastik malzemeler kırılabilirlik, yumuşaklık ve sertlik gibi mekanik özellik gösteren maddelerdir. Metal, seramik gibi malzemelere göre dış etkenlere karşı daha duyarlıdır.

4.4.1. Sertlik testi

Shore D sertlik deneyi polimerlerin sertliğinin ölçülmesinde ve mukayese edilmesinde kullanılan kolay ve ekonomik bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu amaç için kullanılan Shore sertlik cihazı ile elmas uçlu bir çekicinin sabit bir yükseklikten yatay konumundaki numune yüzeyine serbest olarak düşürülmesi ile bağlı Shore sertlik değerleri ölçülmektedir. Polimer sertliği, elastik yüzey mukavemetinin toplam sıkışmaya karşı bir fonksiyonu olduğundan, elmas uçlu çekicinin zıplama yüksekliği test edilen malzemenin sertliğinin bir göstergesi olarak ortaya çıkmaktadır.

5. YARI KESİKLİ POLİMERİZASYON REAKTÖRÜNÜN MATEMATİKSEL MODELİ

Bu bölümde, stiren polimerizasyonunun ve nanokompozit malzeme üretiminin gerçekleştiği soğutma ceketli kesikli reaktörün modellenmesine yer verilmiştir.

Polimerizasyon reaktörleri, modern kimyasal reaktör tasarım teknikleri kullanılarak modellenenir. Bu yaklaşımın esasında, farklı kimyasal türler üzerinden yapılan kütle denkleğinin yanı sıra enerji denkleğide vardır. Her durumda, farklı türlerin oluşum oranını tanımlamak için kimyasal kinetik bilgisi veya reaksiyonla olan ısı üretimini tanımlamak için enerji denkleğide kullanılmaktadır. Bu terimler, reaktöre özgül akış terimleriyle birleştirilir. Denklekler aşağıdaki standart forma göre düzenlenir [45].

$$\text{Birikim} = \text{Giriş} - \text{Çıkış} + \text{Üretim} - \text{Tüketim}$$

5.1. Monomer ve Başlatıcı için Madde Denkleğileri

Madde denkleğileri için yapılan varsayımlar:

1. Reaktörde tam karıştırma olup, tüm bölgelerde sıcaklık ve konsantrasyon aynıdır.
2. Yoğunluğun artmasından dolayı hacim azalması ihmal edilmiştir. Böylece, konsantrasyonda meydana gelen değışimler, reaksiyon esnasında oluşan değışimlere eşittir.
3. Reaksiyon ortamında meydana gelen viskozite değışimlerinin, reaksiyon kinetiğine etkisi yoktur.
4. Zincir transfer reaksiyonları ihmal edilmiştir.
5. Uzun zincir yaklaşımı geçerlidir.
6. Radikallerin aktivitesi zincir uzunluğundan bağımsızdır,
7. Sürenin ısı polimerleşmesi göz önüne alınmamıştır.
8. Jel etkisinin olmadığı varsayılmıştır, $g(X) = 1$ alınmıştır.

Reaktörde tam karıştırma olduğu, yoğunluk artışının hacim ve kinetiğe etki etmediği, radikallerin zincire aktarılmadığı durumlar için;

$$Q_f = Q_{f,s} + Q_{f,m} + Q_{f,i} \quad (5.1)$$

Q_f = Besleme hacimsel akış hızı

$Q_{f,s}$ = Beslemedeki çözücü akış hızı

$Q_{f,m}$ = Beslemedeki monomer akış hızı= 0

$Q_{f,i}$ = Beslemedeki başlatıcı akış hızı

$$\frac{d(VI)}{dt} = Q_{f,i}I_o - Q_oI - V k_d I \quad (5.2)$$

Çıkış akımı 0 olduğundan,

$$\frac{d(VI)}{dt} = Q_{f,i}I_o - V k_d I \quad (5.3)$$

Toplam madde denkliği;

$t=0$ ve $V=V_0$ da,

$$\frac{dV}{dt} = Q_f \quad (5.4)$$

Başlatıcı için madde denkliği;

Yarı kesikli reaktörlerde hacim değişimi olduğu için, diferansiyel ifadelerde bu değişim belirtilmiştir ve Eşitlik 5.2'nin integrali alınarak reaktör hacmi şu şekilde ifade edilir;

$$V \frac{dI}{dt} + I \frac{dV}{dt} = Q_{f,i} I_o - V k_d I \quad (5.5)$$

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{I}{V} Q_f + Q_{f,i} \frac{I_o}{V} - k_d I \quad (5.6)$$

Monomer için madde denkliği;

Monomer olan stirenin zamanla değişimi Eşitlik 5.6'da gösterildiği gibidir.

$$\frac{d(MV)}{dt} = Q_{f,m} M_o - Q_o M - V k_1 M I^{1/2} \quad (5.7)$$

Giriş ve çıkış akımında monomer olmadığı için;

$$\frac{d(MV)}{dt} = -V k_1 M I^{1/2} \quad (5.8)$$

$$M \frac{dV}{dt} + V \frac{dM}{dt} = -V k_1 M I^{1/2} \quad (5.9)$$

$$k_1 = k_p \left(\frac{2fk_d}{k_t} \right)^{1/2} \quad (5.10)$$

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{M}{V} Q_f - k_1 M I^{1/2} \quad (5.11)$$

5.2. Reaktör Ve Ceket için Enerji Denklikleri

Reaktör ve ceket için denklikler oluşturulurken aşağıdaki sıralanan varsayımlar yapılmıştır;

1. Reaktör içinde tam karıştırma vardır.
2. Karışımın ortalama ısı kapasitesi sıcaklık ve derişime bağı değildir.
3. Karışımın yoğunluğu sabittir.
4. Polimerizasyonun bağlama ve sonlanma basamaklarındaki ısı, çoğalma basamağındaki ısı yanında ihmal edilmiştir ve monomer sadece çoğalma basamağında tükenmektedir [45].

Reaktör için enerji denkliği;

$$\frac{\rho C_p d(VT)}{dt} = Q_f \rho C_p T_f + Q + (-\Delta H_r) r_m V - UA(T - \bar{T}_c) \quad (5.12)$$

$$V \rho C_p \frac{dT}{dt} + T \rho C_p \frac{dV}{dt} = Q_f \rho C_p T_f + Q + (-\Delta H_r) r_m V - UA(T - \bar{T}_c) \quad (5.13)$$

$$r_m = k_1 M I^{1/2} \quad (5.14)$$

$$\bar{T}_c = \frac{T_{ci} + T_{co}}{2} \quad (5.15)$$

T_{ci} : Soğutma suyu giriş sıcaklığı (°C)

T_{co} : Soğutma suyu çıkış sıcaklığı (°C)

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_f}{V}(T_f - T) + \frac{Q}{V\rho C_p} + \frac{-\Delta H_r}{\rho C_p} k_1 M I^{1/2} - \frac{UA}{\rho C_p V}(T - \overline{T_c}) \quad (5.16)$$

$$U: \text{Tüm ısı aktarım sayısı (W/m}^2\text{°C)} = \frac{1}{S\mu^{0,33} + F} \quad (5.17)$$

Burada S ve F sabittir.

$$S = \frac{D_T^{1,25}}{1,01k_r^{0,67} \rho^{0,66} N^{0,66} D_i^{1,45} C_p^{0,33} H_i^{0,12}} \quad (4.18)$$

$$F = \frac{D_T x}{D_{LM} k_c} + \frac{D_T}{(D_T + 2x)} \frac{1}{h_0} \quad (5.19)$$

Viskozitenin teorik olarak hesaplanabilmesi için elde edilen ampirik denklem[46] ise,

$$\mu_r = \mu_0 + 0,9615[(M_0 - M)MW]^{0,654} (I_0 - I)^{0,588} \quad (4.20)$$

μ_0 , başlangıç anındaki viskozite değeridir.

$$\mu_0 = 3,727 \times 10^{-3} T_0 + 3,009 \times 10^{-3} M_0^2 - 327,6 I_0^3 \quad (5.21)$$

Ceket için enerji denkliği;

Soğutma suyunun yoğunluğu, ısı kapasitesi ve cekete giriş sıcaklığı sabit olduğunda ceket için enerji denkliği

$$V_c \rho_c C_{p_c} \frac{dT_{co}}{dt} = m_c C_{p_c} (T_{ci} - T_{co}) + UA(T - \bar{T}_c) \quad (5.22)$$

$$\frac{dT_{co}}{dt} = \frac{m_c}{V_c \rho_c} (T_{ci} - T_{co}) + \frac{UA}{\rho_c V_c C_{p_c}} (T - \bar{T}_c) \quad (5.23)$$

Yarı kesikli reaktörde, reaksiyon süresince hacim değişimi ve buna bağlı olarak da ısı transfer alanı değişimi söz konusudur. Bu nedenle reaktör için kullanılan alan Eşitlik 5. 24' de verilmiştir.

$$A = \frac{\pi D^2}{4} + \pi D h \quad (5.24)$$

Alanı reaktör hacmine bağlı olarak ifade edersek

$$A = \frac{\pi D^2}{4} + \frac{4}{D} V \quad (5.25)$$

D: Reaktör iç çapıdır (9,8 cm).

Çizelge 5.1'de faydalanılan kinetik ve fiziksel sabitler verilmiştir [47].

Çizelge 5.1. Benzoil peroksit başlatıcısıyla stirenin serbest radikalik polimerizasyonu için kullanılan kinetik sabitler

Sabit	Değeri	Birimi
A_p	1.051×10^7	1/mol s
A_t	1.255×10^9	1/mol s
A_d	2.6×10^{16}	1/s
E_p	7060	cal/mol K
E_t	1680	cal/mol K
E_d	34200	cal/mol K
f	0.5	-
v	1	-
g	1	-

6. KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROL VE GENETİK ALGORİTMA

Bu bölümde, kendinden ayarlamalı PID kontrol (STPID), genetik algoritma (GA) ve GA kullanılarak STPID kontrol tasarımı hakkında bilgi verilmiştir.

6.1. PID Kontrol Genel Tanımı

PID kontrol sisteminde doğrusal bir prosesin olması gereklidir. Bu mekanizma genellikle iyi bir kontrol sağlamaktadır. Kendinden ayarlamalı kontrol mekanizmasında da doğrusal modeller tasarlanmaktadır. Fakat adaptif kontrol mekanizmalarının avantajı ki kendinden ayarlamalı mekanizması da bir adaptif kontrol mekanizmasıdır, doğrusal olmayan modellerde kontrol parametrelerini değiştirme olanağına sahiptir [48].

Adını, türkçeleri Oransal, Integral, Türev olan Proportional, Integral, Derivative kelimelerinin baş harflerinden alan bu algoritmanın bileşenleri şunlardır:

Oransal Kontrol: Herhangi bir geri besleme sisteminden alınan bilginin istenen değerle karşılaştırılması ve hata ile orantılı kontrol sinyali üretilmesidir.

İntegral işlemi: Proses hatasının zaman integralinin alınarak belli bir oranda kontrol sinyaline eklenmesidir.

Türev işlemi: Prosesin izlenmesi sonucu elde edilen birim zamandaki proses değişim bilgisinin belli bir oranda kontrol sinyaline katkıda bulunmasıdır.

Oransal, integral ve türev işlemlerinin hangi ağırlıkta çıkış sinyaline etki edeceğinin saptanmasına ise parametre ayarı (tuning) diyoruz.

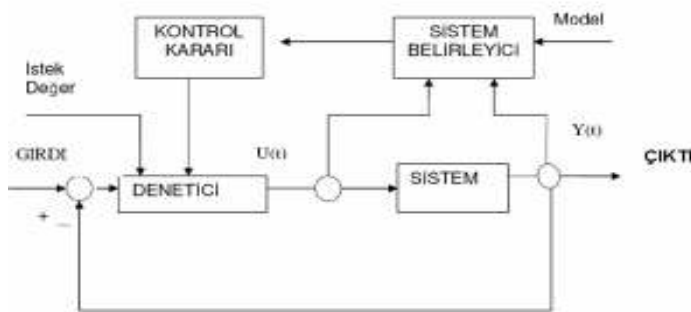
PID denetleyici, üç temel denetleyici etkisinin üstünlüklerini tek bir birim içinde birleştiren bir denetim etkisidir. İntegral etki sisteminde ortaya çıkabilecek kalıcı

durum hatasını sıfırlarken türev etkide, yalnızca PI denetleyici etkisi kullanılması haline göre sistemin aynı bağıl kararlılığı için cevap hızını artırır. Buna göre PID denetleyici organı sistemde sıfır kalıcı durum hatası olan hızlı bir cevap sağlar. Burada K_p , T_i ve T_D parametrelerinin uygun bir ayarı ile uygun bir denetleyici sağlanabilir. Eger bu katsayılar uygun bir şekilde ayarlanmayacak olursa, PID denetleyicinin sağlayacağı üstün özelliklerden yararlanılamaz [49].

6.2. Kendinden Ayarlamalı Kontrol

Kendinden ayarlamalı kontrol sistemi sistem tanımlayıcısı ve kontrol edici parametre tasarımcısı gibi mekanizmalar kullanarak kendi parametrelerini ayarlar. Kendinden ayarlama ana fikri sistem dinamiklerini tanımlamak, prosesin tanımlanan ve istenen tepkisine göre kontrol edici parametrelerini değiştirmektir [50].

Bu tip kontrolde önce kontrol edilecek sistem için doğrusal (lineer) bir model belirlenir. Böylece sisteme deneticiden gelen düzeltme sinyali ile sistemin tepkisi arasında ilişki kurulmuş olur. Bu modelin yapısı model parametrelerinin polinom mertebesi ile açıklanır. Kendinden ayarlamalı kontrol sistemlerinde geri beslemeli kontrol sistemlerinden farklı olarak parametre değerlendiricisi ve parametre ayarlamacısı gibi ek mekanizmalar kullanılır.



Şekil 6.1. Kendinden ayarlamalı proses kontrol blok diyagramı

Bir kontrol sisteminin tasarım basamakları şu şekildedir:

1. sistem modelleme
2. denetici tasarımı
3. denetici uygulama

Basamak 1: Sistem (proses) modelleme görevi olup sistemin tasarım için uygun bir biçimde matematiksel olarak gösterimidir. Sisteme giriş ve çıkış sinyalleri yani sisteme deneticiden gelen sinyal ile sistemin bu sinyale cevabı (tepkisi) gözlenerek proses için giriş çıkış arasında bir model oluşturulması şeklinde sistemin tanımlanması yöntemidir.

Basamak 2: Tasarım görevi matematiksel modellemenin temel alınarak deneticinin verilere göre sentezlenmesidir. Sentezleme bazı tasarım kriterlerine göre tasarım işlemcileri (öngörü ve kestirim işlemcileri) ya da uygun algoritmalar kullanılarak yapılır.

Basamak 3: Uygulamanın görevi kendinden ayarlamalı denetici dijital algoritmalara göre tasarlanır. Tasarımdan elde edilen parametreler doğrudan bu dijital algoritmaya girilir. Algoritmadan elde edilen en iyi denetici parametrelerinin deneticiye gönderilmesi ve bu parametrelerin kontrol edicide kullanılması aşamasıdır [50].

6.3. Genetik Algoritma

Algoritma ilk olarak popülasyon diye tabir edilen bir çözüm (kromozomlarla ifade edilir) seti ile başlatılır. Bir popülasyondan alınan sonuçlar bir öncekinden daha iyi olacağı beklenen yeni bir popülasyon oluşturmak için kullanılır. Yeni popülasyon oluşturulması için seçilen çözümler uyumluluklarına göre seçilir. Çünkü uyumlu olanların daha iyi sonuçlar üretmesi olasıdır. Bu istenen çözüm sağlanıncaya kadar devam ettirilir.

Genetik Algoritmanın Aşamaları

1. *Başlangıç*: n adet kromozom içeren popülasyonun oluşturulması, problemin uygun bir çözümü,
2. *Uyumluluk*: Her x kromozomu için uyumluluğun $f(x)$ değerlendirilmesi,
3. *Yeni popülasyon*: Yeni popülasyon oluşuncaya kadar aşağıdaki adımların tekrar edilmesi,
 - a. Seçim: İki ebeveyn kromozomun uyumluluğuna göre seçimi (daha iyi uyum seçilme şansını artırır.)
 - b. Çaprazlama: Yeni bir fert oluşturmak için ebeveynlerin bir çaprazlama olasılığına göre çaprazlanması. Eğer çaprazlama yapılmazsa yeni fert anne veya babanın kopyası olacaktır.
 - c. Mutasyon: Yeni ferdin mutasyon olasılığına göre kromozom içindeki konumu (lokus) değiştirilir.
 - d. Ekleme: Yeni bireyin yeni popülasyona eklenmesi.
4. *Değiştirme*: Algoritmanın yeniden çalıştırılmasında oluşan yeni popülasyonun kullanılması,
5. *Test*: Eğer sonuç tatmin ediyorsa algoritmanın sona erdirilmesi ve son popülasyonun çözüm olarak sunulması.
6. *Döngü*: 2. adıma geri dönülmesi.

Genetik algoritmaların çalışma prensibi Çizelge 6.1.' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. Genetik algoritmanın çalışma prensibi

Adım 1	Olası çözümlerin kodlandığı bir çözüm grubu, başlangıç popülasyonu oluşturulur. (Çözüm grubu, biyolojideki benzerliği nedeniyle, toplum (population), çözümlerin kodları (string) da kromozom olarak adlandırılır.)
Adım 2	Her kromozomun ne kadar iyi olduğu bulunur. (fitness function).
Adım 3	Bu kromozomlar eslenerek, yeniden kopyalama (recombination) ve değiştirme (crossover) operatörleri uygulanır. Bu sayede yeni bir toplum oluşturulur.
Adım 4	Yeni kromozomlara yer açmak için eski kromozomlar ortadan kaldırılır.
Adım 5	Tüm kromozomların uygunlukları tekrar hesaplanır.
Adım 6	Eğer jenerasyon süresi dolmamışsa veya belirli yaklaşıklığa ulaşılmamış ise 3. adıma gidilir.
Adım 7	O ana kadar bulunmuş en iyi kromozom sonuçtur.

6.3.1. Genetik algoritma parametreleri

Çaprazlama olasılığı: Çaprazlama, yeni kromozomların eski kromozomların iyi parçalarını alıp daha iyi olacakları düşüncesiyle yapılır, ancak eski toplumun bazı parçalarının bir sonraki nesle aktarılması da iyidir. Bu parametre çaprazlamanın ne kadar sıklıkla yapılacağını belirtir. Herhangi bir çaprazlama yoksa yavrular ataların aynısı olacaktır. Çaprazlama yapılırsa yavrular ataların parçalarından oluşur. Eğer çaprazlama olasılığı %100 ise yavrular tamamen çaprazlama ile yapılır. %0 ise yavrular ataların kromozomlarının aynısına sahip olurlar [51].

Mutasyon olasılığı: Kromozom parçalarının ne kadar sıklıkla mutasyon geçireceğini belirtir. Mutasyon genellikle GA'nın yerel aşırılıklara düşmesini engeller.

Mutasyonlar çok sık oluşmamalıdır, çünkü GA rastgele aramaya dönüşebilir. Eğer mutasyon yoksa yavrular çaprazlamadan, hemen sonra değiştirilmeden üretilir. Mutasyon varsa, yavruların kromozomlarının bir veya daha fazla parçası değişir. Eğer mutasyon olasılığı %100 ise tüm kromozom değişecektir. %0 ise hiçbir şey değişmez [51].

Toplum büyüklüğü: Toplumdaki kromozom (birey) sayısını belirtir. Eğer çok az birey varsa, GA'nın çaprazlama yapacağı olasılıklar azalacaktır ve arama uzayının çok küçük bir kısmı araştırılacaktır. Çok fazla birey varsa, GA bayağı yavaşlayacaktır [51].

Seçim: GA akış şemasından da bildiğimiz gibi, kromozomlar toplum içerisinde ata olmak için seçilmektedir. Problem bu kromozomların nasıl seçileceğidir. Seçim düzeneklerine rulet tekeri seçimi, sıralama seçimi, sabit durum seçimi ve diğerleri örnek verilebilir [51].

Rulet tekeri seçimi: Toplumdaki tüm kromozomların yerleştirildiği bir rulet tekerini hayal edilirse, rulet tekeri üzerindeki kromozomun yerinin boyutu kromozomun uygunluğuyla orantılıdır. Daha uygun olan kromozom daha geniş bir kısma sahip olur. Bir bilye rulet tekerine atılır ve bilyenin durduğu yerdeki kromozom seçilir. Daha uygun olan kromozomlar böylece daha fazla sayıda seçilme şansına sahip olur.

Sıralama seçimi: Bir önceki seçim düzeneğinde uygunluk değerleri arasında büyük farklar oluşunca problemler ortaya çıkacaktır. Örneğin, en iyi kromozomun uygunluğu diğer tüm kromozomların toplamının %90'ı ise diğer kromozomların seçilme şansı çok azalacaktır. Sıralama seçimi ilk önce toplumu sıralar ve her kromozom uygunluk değeri olarak sırasını kullanır. En kötü 1 uygunluğunu, ikinci kötü 2,... en iyi N (toplumdaki kromozom sayısı) uygunluğunu alır. Bu şekilde tüm kromozomların seçilme şansı olacaktır. Ancak bu yöntem daha yavaş yakınsamaya neden olabilir, çünkü en iyi kromozomlar birbirlerinden çok farklı değillerdir.

Sabit durum seçimi: Bu tip seçimin ana fikri, toplumun var olan kromozomlarının büyük bir kısmının yeni nesle aktarılmasıdır. Her yeni nesilde yüksek, uygunluk değerine sahip kromozomlar yeni yavruları oluşturmak için seçilir ve düşük uygunluk değerine sahip yavrular kaldırılarak yerlerine bu yeni oluşturulan yavrular koyulur. Toplumun geri kalan kısmı aynen yeni nesle aktarılır [51].

6.4. Genetik Algoritma Kullanılarak Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol Tasarımı

Kendinden ayarlamalı PID kontrol kolay anlaşılabilen ve kolay uygulanabilen esnek bir kontrol yöntemidir. Polimerizasyon reaktörünün sıcaklık kontrolü için genetik algoritma ile kendinden ayarlamalı PID denetleyici kullanılmıştır. Kendinden ayarlamalı PID denetleyicinin performansı tasarım parametrelerine bağlıdır. Genetik algorithmadan bu sistem parametrelerinin belirlenmesinde yararlanılmıştır. Kendinden ayarlamalı kontrol için temel fikir denetleyici yapısını, sistem dinamiğini belirterek ve denetleyici parametrelerini istenen proses çıktısına göre sabitlemektir. Kendinden ayarlamalı sistemler genelde mikro işlemci temel sistemlerdir. Sistem üç temel aşamadan oluşmaktadır: sistem modelleme, kontrolcü tasarımı ve tasarlanan kontrolcünün sisteme uygulanması.

Proses için verilen eşitlikler:

$$A(z^{-1})y(k) = B(z^{-1})u(k) \quad (6.1)$$

Burada, y çıktı, u kontrol girdisi, A ve B ileri değişim operatörü z içerisindeki polinomlardır.

Kontrol eşitliği:

$$u(t) = \frac{S}{R} [r(t) - y(t)] \quad (6.2)$$

Burada $r(t)$ ayar noktasıdır.

$$S = s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2} ; \quad R = 1 - z^{-1} \quad (6.3)$$

R ve S için ifadeleri elde etmek için, minimum derece kutup yerleştirme algoritması kullanılmıştır. S ve R nin dereceleri sırasıyla 1 ve 2 olarak alınmıştır. Böylece sistem transfer fonksiyonu:

$$y(t) = \frac{b_0 z^{-1}}{1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2}} u(t) = \frac{B}{A} u(t-1) \quad (6.4)$$

Kendinden ayarlamalı PID denetleyicinin kapalı döngü transfer fonksiyonu Eş. 6.2'nin Eş.6.4'te yerine yazılmasıyla aşağıdaki denkleme dönüşür.

$$y(t) = \frac{b_0 z^{-1} [s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2}]}{(1 - z^{-1})(1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2}) + b_0 z^{-1} (s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})} \quad (6.5)$$

$$r(t) = \frac{BS}{T} r(t-1) \quad (6.6)$$

Kapalı döngü T polinom aşağıdaki formda da verilebilir.

$$T = 1 + t_1 z^{-1} + t_2 z^{-2} + t_3 z^{-3} = (1 - z^{-1})(1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2}) + b_0 z^{-1} (s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2}) \quad (6.7)$$

Burada, t_1 , t_2 , t_3 , a_1 , a_2 ve b_0 kendinden ayarlamalı PID denetleyicinin ayar parametreleridir. Bu parametreler genetik algoritma kullanılarak belirlenirler.

STPID kontrol algoritmasını özetlersek;

1. Ayar parametrelerine göre S (S_0, S_1, S_2) parametreleri hesaplanır.

$$s_0 = \frac{(t_1 - a_1 + 1)}{b_0} \quad (6.8)$$

$$s_1 = \frac{(t_2 - a_2 + 1)}{b_0} \quad (6.9)$$

$$s_2 = \frac{(t_3 + a_2)}{b_0} \quad (6.10)$$

2. Kendinden ayarlamalı PID kontrol parametreleri s_0, s_1 ve s_2 değerlerinden bulunur.

$$K_c = \frac{(s_0 - s_1 - 3s_2)}{2} \quad (6.11)$$

$$\tau_i = \frac{K_c}{K_I} = \frac{[(s_0 - s_1 - 3s_2)/2]}{[(s_0 + s_1 + s_2)/\Delta T]} \quad (6.12)$$

$$\tau_d = \frac{K_d}{K_c} = \frac{[s_2 \Delta T]}{[(s_0 - s_1 - 3s_2)/2]} \quad (6.13)$$

3. Artan kontrol sinyal Δu_n hesaplanır.

4. Hesaplanan çıktı değeri ayar noktasıyla karşılaştırılır ve hata değeri bulunur.

5. Üçüncü basamağa geri dönülür [52].

7. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde, yarı kesikli bir polimer reaktöründe serbest radikalik çözelti polimerizasyonu ile polistiren/bentonit nanokompozit sentezi için kullanılan materyal ve yöntem hakkında bilgi verilmiştir.

7.1 Materyal

Polistiren-Bentonit nanokompozit sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin tümü aşağıda verilmiştir:

- Bentonit kili (Aldrich, nanopowder)
- Setiltrimetilamonyum bromür (Merck, 99%)
- Stiren (Merck, 99%)
- Benzoil peroksit (Merck, 75%)
- Toluen (Merck, 99.5%)
- Metanol (Merck, 99.9%)
- Kloroform (Merck)

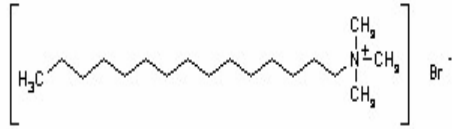
7.2 Yöntem

PS-Bentonit nanokompozit sentezi iki temel adımda gerçekleştirilmiştir. Daha sonra üçüncü adım olan karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Bu adımlar aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

- Organokil Sentezi
- Başlatıcının Hazırlanması
- Nanokompozit Sentezi
- Nanokompozitin Karakterizasyonu

7.2.1. Organokil sentezi

Organokil sentezi, setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) katyonik yüzey aktif maddesi ile yapılmıştır.



Şekil 7.1. Uzun zincirli setiltrimetilamonyum bromür (CTAB)

Bentonit kilini modifiye etmek için ilk olarak, 1 L'lik behere 800 ml saf su koyulur ve 10 g saf nanoboyuttaki kil eklenir. Homojen karışım elde edilene kadar manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Aynı bir beherde; kilin KDK (katyon değişim kapasitesi) değeriyle hesaplanan yüzey aktif madde (CTAB) miktarının kütlece %2 fazlası, 200 ml saf su içerisinde çözülür. Yüzey aktif madde miktarı hesaplanması EK-1' de verilmiştir. Önceki aşamada elde edilmiş homojen kil karışımına yüzey aktif madde çözeltisi eklenir. Homojen karışım elde edilene kadar manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Elde edilen organokil, deiyonize su kullanılarak 3 defa yıkanır ve vakumlu pompa ile organokil sudan tamamen ayrılır. Resim 7.1. ve Resim 7.2.' de bu durum gösterilmiştir. Organokiller petri kabına konulduktan sonra, etüvde 1,5 saat 110°C'de kurutulur. Kurutulan örnekler, porselen havanda dövüldükten sonra elek analizinden geçirilir. Desikatörde nanokompozit sentezi için saklanır.



Resim 7.1. Su ortamında hidrofilik kil Resim 7.2. Su ortamında organofilik organokil

7.2.2 Başlatıcının hazırlanması

Polimerizasyon reaksiyonunun başlatıcısı benzoil peroksit, kullanımdan önce nem ve safsızlıktan arındırılmak için kristallendirilir. Bunun için 25g benzoil peroksit tartılarak 100 ml kloroform içinde çözülür. Oluşan çözelti süzgeç kâğıdında süzülür ve süzülen karışım 250 ml metanol içerisine dökülerek buzlu ortamda bekletilerek kristallendirilir. Oluşan kristaller süzgeç kâğıdında süzölmüş ve desikatörde kurutularak metanol uzaklaştırılır. Böylece % 99- 99,5 saflıkta benzoil peroksit elde edilmiştir.

7.2.3. Nanokompozit sentezi

Nanokompozit sentezinde monomer olarak stiren, çözücü olarak toluen, radikalik başlatıcı olarak ise benzoil peroksit ve nano boyutta bentonit kili kullanılmıştır.

Yapılan çalışma iki aşamadan oluşmuştur. Birinci aşamada stiren monomeri ve toluen çözücüsü, organofilik bentonit ile çözelti polimerizasyonu yöntemiyle eş zamanlı olarak PS/Bentonit nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise stirenden çözelti polimerizasyonu ile polistiren elde edilmiş ve polistiren ve bentonit eriyikle harmanlama yöntemi ile PS/Bentonit nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir. Deneyler 100°C ve 105°C’ de sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Stiren polimerizasyon reaksiyonları ekzotermik karakterdedir ve reaktör içi sıcaklığı kontrol edilmediği takdirde büyük sıcaklık artışları meydana gelir. Bu sıcaklık artışı da elde edilecek olan polimer kalitesi üzerinde negatif etki yaratmaktadır. Bu nedenle, yapılan çalışmada reaktör içi sıcaklığının sabit kalması için kendinden ayarlamalı PID kontrol yöntemi uygulanmış ve visiDAQ programıyla sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Ölçölen değişken reaktör içi sıcaklığı ve ayarlanabilen değişken ise reaktöre dalgıç ısıtıcı yardımıyla verilen ısıdır. VisiDAQ programı içerisinde, kullanılan STPID kontrol programı EK-2.’ de verilmiştir. Nanokompozitler elde edildikten sonra ilk olarak % monomer dönüşümleri ve

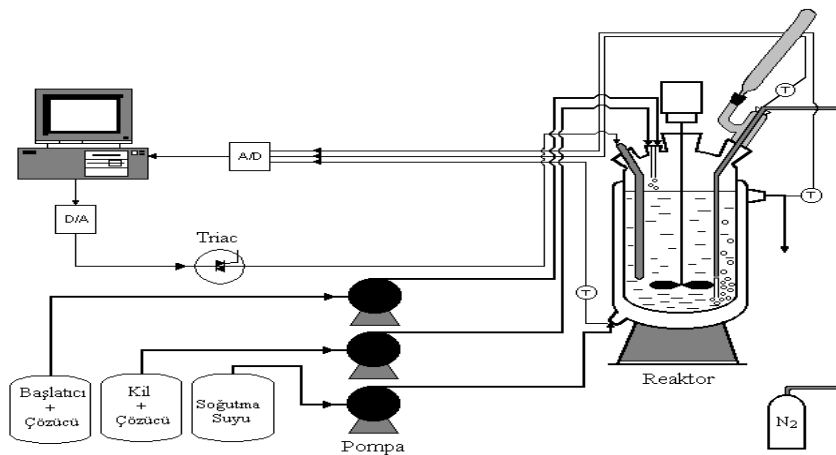
viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmış ve sonrasında ise karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Nanokompozit malzemelerin karakterizasyon aşamasında, yapısal, termal, mekanik ve yüzey karakterizasyon özellikleri incelenmiştir. Termal özelliklerin belirlenmesinde termogravimetrik analiz (TGA), yüzey karakterizasyonu için Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), yapısal analiz için Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. Mekanik özelliklerin değerlendirilmesinde Shore D sertlik ölçüm yöntemi kullanılmıştır.

Polimerleşme tepkimesinin ısı vermesinden dolayı, sistemi soğutmak için ceketten su geçirilmektedir.

Reaktör içerisine daldırılmış kontrollü ısıtıcıda üretilen ısı ile reaktör içi sıcaklığı, soğutma suyu giriş ve çıkış sıcaklıkları tepkime süresince termočiftlerle ölçülerek triyak modülü ile ısıtıcıya sinyal olarak gönderilmekte ve bu değerler çevrimiçi bilgisayarda kaydedilmektedir.

PS-Bentonit nanokompozit sentezi prosesinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 7.2.' de gösterilmiş, kullanılan ekipmanlar da ayrı ayrı ele alınarak anlatılmıştır.



Şekil 7.2. Polistiren ve nanokompozit malzeme eldesinin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik gösterimi

Polimer reaktörü:

Reaktör, camdan yapılmış olup iç hacmi 1000 ml, soğutma ceketinin hacmi ise 450 ml olan polimerizasyon reaksiyonun gerçekleştirildiği, beş rodajlı kapağa sahip kapalı bir karıştırma kabıdır. Kapağın ortasındaki rodaja mekanik karıştırıcı, geri kalanlarına ise sırasıyla, dalgıç ısıtıcı, geri soğutucu, azot gazı girişi ve termoçift yerleştirilir. Polimerizasyon reaktörünün düzeneği Resim 7.3.' de gösterilmiştir. Boş olan rodaj ise bir kapakla kapatılır ve başlatıcı ilavesi ile numune alımı buradan gerçekleştirilir. Sisteme soğutma suyu peristaltik pompa ile reaktörün ceketine alttan gönderilir ve ceketin üst kısmından alınır.



Resim 7.3. Polimerizasyon reaktörü

Peristaltik pompalar:

Ceketten soğutma suyu geçirmek ve besleme akımlarının (başlatıcı+toluen ve kil+toluen) sisteme verilmesi için devri el ile ayarlanabilen üç adet peristaltik pompa kullanılmıştır.

Karıştırıcı:

Reaktör içerisinde homojen karışımı sağlamak için kullanılan, iki paletten oluşmuş karıştırıcısı 300 devir/dk'da olan bir cam çubuktur. Reaktörde etkin bir homojen karışımın olabilmesi için karıştırıcı reaktörün tabanına olabildiğince yakın olmalıdır.

Dalgıç ısıtıcı:

Kuvars camdan yapılmış ve içine rezistans yerleştirilmiş yüksek ısıya dayanıklı karışımı ısıtmak amacıyla kullanılan dalgıç tipinde bir ısıtıcıdır. Isıtıcı değeri bilgisayardan triyak vasıtasıyla dalgıç ısıtıcıya gönderilmiştir.

Termoçift:

Reaktör içi sıcaklığı, soğutma suyu giriş ve çıkış sıcaklıklarını ölçmek için kullanılmaktadır. Reaktör içerisine, soğutma suyu girişine ve çıkışına yerleştirilen termoçiftler, deney sırasındaki sıcaklık değişimlerinin bilgisayar tarafından anında ve doğru olarak bilgisayar tarafından okunmasını sağlamaktadır. VisiDAQ yazılımı ile termoçift değerleri bilgisayar ekranına taşınır.

Azot gazı:

Oluşan radikallerin aktifliklerini yitirmesine sebep olan oksijenin ortamdan uzaklaştırılması için kullanılır. Azot gazı, bir azot tüpüne bağlanan bir hortum ve hortum ucuna bağlanmış bir cam boru yardımıyla reaktöre karışımın dibinden verilmektedir.

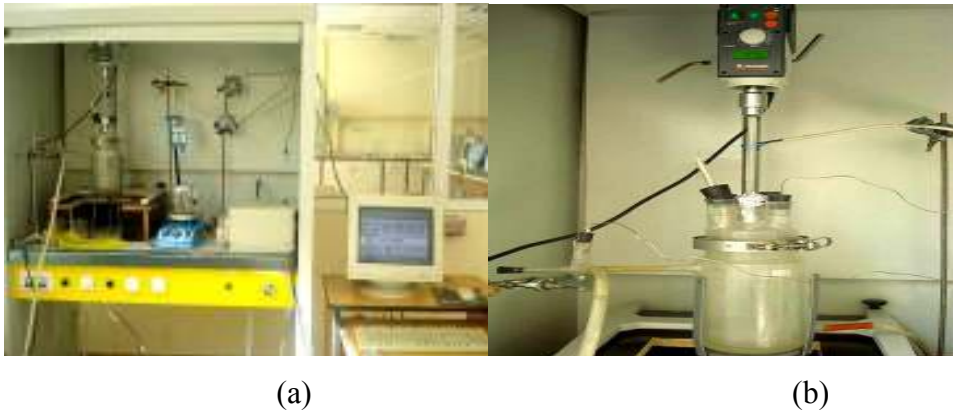
Geri soğutucu:

Sıcaklık etkisi ile reaktör içerisinde buharlaşan toluenin sistemden uzaklaşmasını önlemek amacıyla kullanılan bol sarımlı helezonik cam bir malzemedir.

Triyak modülü:

Triyak modülü elektronik bir devre olup 220 V şehir şebekesi ile çalışan, reaktör içi sıcaklığını kontrol etmek amacıyla bilgisayar ile dalgıç ısıtıcı arasına yerleştirilir. Bilgisayar ile D/A çeviricisinden gelen sinyaller istenen kontrol çıkışına göre triyak

modülünü devreye sokar. Reaktör içerisinde bulunan dalgıç ısıtıcıdan üretilen ısı, gelen sinyale göre değişir. Sayısal bilgisayar 0-10 Voltluk pulslar, çevirici yardımıyla 4-20 mA' a dönüşerek triyak modülüne girer. Bilgisayardan gelen bu sinyalleri gözleyebilmek için bir lamba bağlanmıştır. Stiren polimerizasyonunun gerçekleştiği ceketli ve yarı kesikli reaktörün bilgisayar kontrolünün yapıldığı deneysel sistem ve kullanılan reaktör Resim 7.4.' de verilmiştir.



Resim 7.4. (a) Stiren polimerizasyonunun gerçekleştiği ceketli bir yarı kesikli reaktörün bilgisayar kontrolünün yapıldığı deneysel sistem
(b) Reaktör

7.2.4. Ultrasonik homojenizatör

Eriyikle harmanlama metodunda, polistiren ve kili homojen olarak karıştırmak amacıyla Bandelin sonoplus HD3200 marka ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır.



Resim 7.5. Bandelin sonoplus HD3200 ultrasonik homojenizatör

7.3. Deneysel Çalışmalar İçin Temel Ölçümler

7.3.1. Stiren dönüşümünün hesaplanması

Dönüşüm hesabı için deney esnasında belli aralıklarla reaktör içerisindeki çözeltiden 5 ml numune alınır. Alınan numuneler, içinde 50 ml metanol bulunan beherlere boşaltılır. Birkaç gün sonra çökerek ayrılan polistiren, vakum altında süzülür ve desikatörde birkaç gün bekletilerek kurutulur. Bu süre sonunda polimerler tartılır ve aşağıdaki denklem kullanılarak monomerden polimere dönüşüm değerleri hesaplanır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{P_w V_T}{V_N \rho_{ST} V_{ST}} * 100 \quad (7.1)$$

P_w = polistiren ağırlığı (g)

V_T = polimerleşme reaksiyonunun toplam hacmi (ml)

V_{ST} = stiren monomerinin başlangıç hacmi (ml)

ρ_{ST} = stiren monomerinin yoğunluğu (g/ml)

V_N = alınan numunenin hacmi (ml)

7.3.2. Viskozite ortalama molekül ağırlık tayini

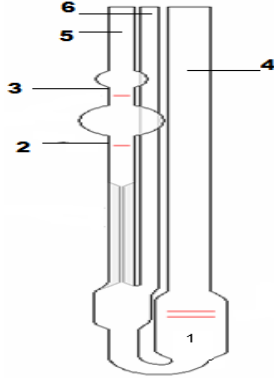
Polimer örneklerinin viskozite ortalama molekül ağırlıklarının bulunabilmesi için ubbelohde viskozimetresinden yararlanılmıştır. Bu yöntem temel olarak seyreltik polimer çözeltilerinin viskozitesinin ölçümlerine dayanır. Ubbelohde viskozimetresi Şekil 7.3.' de gösterilmiştir. İlk önce, çözücü olarak kullanılan toluenin geçiş süresi (t_0) belirlenir. Daha sonra deney sonunda alınan polistiren numunesinden 0,2 g alınır ve 20 ml tolueen içerisinde çözülür. Böylece %1'lik çözelti elde edilir. Daha sonra bu karışım gerekli miktarda tolueen ilavesi ile % 0,8, % 0,6, % 0,5, % 0,4'lük seyreltik polimer çözeltileri hazırlanır. Seyreltme için gerekli tolueen miktarları çizelge 7.1.' de verilmiştir. Bu çözeltilerin Ubbelohde viskozimetresi yardımıyla, 25°C'de

viskoziteleri ölçülür. Bu değerler kullanılarak Mark Houwing eşitliğinden ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_v$) hesaplanır.

Çizelge 7.1. Seyreltme için eklenmesi gereken toluen miktarları

Çözelti Derişimi	Eklenmesi Gereken Toluene Miktarı
%1	20
%0,8	5
%0,6	8.3
%0,5	6,7
%0,4	10

Kullanılan termostatlý ve karýřtırmalı su banyosu Resim 7.6.' de gösterilmiş ve bu yöntem ile yapılan deneysel çalışma aşağıda verilmiştir.



Şekil 7.3. Ubbelohde viskozimetresi



Resim 7.6. Ubbelohde viskozimetresi ölçümünde kullanılan su banyosu

Viskozitesi ölçülecek olan çözelti, viskozimetrenin 1 numaralı haznesine 4 numaralı girişten doldurulur. 6 numara ile gösterilen borunun ucu parmak yardımıyla kapatılarak, 5 numaralı borudan bir puar yardımıyla çözelti kılcal boru içerisinden en üstteki balona doldurulur. 5 ve 6 numaralı boruların uçları açılarak çözeltinin 3 ile 2 noktaları arasında serbestçe akması sağlanır. Akış süresi kronometre ile ölçülür. Bu işlem önce çözücü olarak kullanılan toluen için yapılır, daha sonra aynı işlemler

farklı yüzdelerde hazırlanan seyreltik polimer çözeltileri için tekrarlanır ve çözeltilerin akış süreleri ayrı ayrı tespit edilir. Ölçülen akış süreleri kullanılarak bağıl viskoziteler (η_r) hesaplanır.

$$\eta_r = t / t_0 \quad (7.2)$$

t_0 = çözücü toluen için akış süresi

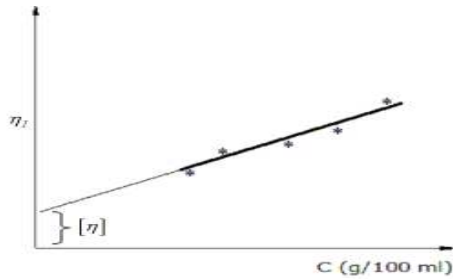
Bağıl viskoziteden spesifik viskoziteye (η_{sp}) geçilir.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (7.3)$$

Her konsantrasyona karşılık gelen indirgenmiş viskoziteler (η_i) bulunur.

$$\eta_i = \eta_{sp} / C \quad (7.4)$$

Bulunan indirgenmiş viskoziteler konsantrasyona karşı grafiğe geçilir. Buradan da mutlak viskozite $[\eta]$ bulunur.



Şekil 7.4. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

$$[\eta] = K \overline{M}_v^\alpha \quad (\text{Mark Houwik Eşitliği}) \quad (7.5)$$

Eşitlik 7.4'ten viskozite ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_v$) hesaplanır. Burada K ve α sabitler olup, polimerin cinsine, molekül ağırlığına, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlıdır. 25°C' deki polistiren ve toluen çözücü sistemi için; $K = 7,5 \times 10^{-5}$, $\alpha = 0,75$ ' dir [53].

8. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLAR

8.1. İşletim Koşulları ve Deneysel Çalışma Planı

Bu deneysel çalışmada iki farklı üretim metodu ve iki farklı işletim koşulunda çalışarak polimerik nanokompozitler üretilmiştir. Üretim yöntemleri eş zamanlı üretim metodu ve eriyikle harmanlama metodudur.

Seçilen işletim koşulları Çizelge 8.1.' de ve deneysel çalışma planı Çizelge 8.2.' de verilmiştir. Soğutma ceketinden 20°C' de ve 0,5 ml/s akış hızında su geçirilmektedir.

Çizelge 8.1. Seçilen işletim koşulları

İşletim Koşulu	M₀ (mol/l)	X_d (%)	M_{nd} (g/mol)	I_o (mol/l)	T_R (°C)	T_f (s)
1	6,092	40	104 000	0,00696	100	5900
2	6,092	30	170 000	0,003	105	9600

Çizelge 8.2. Deneysel çalışma planı

	Eş Zamanlı				Eriyikle Harmanlama				
İşletim Koşulu	Ağırlıkça organokil yüzdesi				Ağırlıkça organokil yüzdesi				
1	% 1	% 2	% 3	% 1 (20dk aralıklı)	% 1	% 2	% 3	% 5	% 1 kil
2	% 1	-	-	-	% 1	% 2	% 3	% 5	% 1 kil

Deneyler 100°C ve 105°C' de sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sistemin bu sıcaklıkta kalması için polimerizasyon süresince kendinden ayarlamalı PID denetleyici ile sistem sıcaklığı kontrol altında tutulmuş, visiDAQ programıyla sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Ayrıca sistem bilgisayar ekranından takip edilmiştir. STPID denetleyicinin her iki işletim koşulu için kontrol parametrelerinin bulunmasında genetik algoritma kullanılmıştır. Madde ve enerji denklıkları ile modellenen sistem için yazılan FORTRAN 90 programı kullanılarak simülasyon

çalışması yapılmıştır. Bu program madde ve enerji denkliliklerini, bu denklilikleri çözmek için Runge Kutta Fehlberg yöntemini, sıcaklık kontrolü için STPID yöntemini ve bu kontrol yönteminin parametrelerini belirlemek için kullanılan genetik algoritmayı içermektedir.

Bu program ile hem deneysel çalışmada kullanılmak üzere işletim koşulları belirlenmiş hem de genetik algoritma kullanılarak STPID parametreleri tespit edilmiştir. Genetik algoritma için uniform çaprazlama ve turnuva seçim yöntemi kullanılmıştır. Uygunluk fonksiyonu olarak da hatanın mutlak değerinin integrali (IAE) seçilmiştir. Kullanılan genetik algoritma parametreleri ve STPID kontrol parametreleri Çizelge 8.3.' de ve Çizelge 8.4.'de verilmiştir.

Çizelge 8.3. 1. İşletim koşulundaki polistiren ve nanokompozit malzeme deneyleri için kullanılan genetik algoritma ve STPID kontrol parametreleri

Genetik Algoritma parametreleri	Yığın genişliği	Çaprazlama olasılığı (pc)	Mutasyon olasılığı (pm)	Maksimum nesil sayısı (M)
	30	% 60	% 2	100
STPID Kontrol ve Ayar parametreleri	a_1	a_2	b_0	t_1
	-0,048387	0,254999	0,000897	-0,295894

Çizelge 8.4. 2. İşletim koşulundaki Polistiren ve nanokompozit malzeme deneyleri için kullanılan genetik algoritma ve STPID kontrol parametreleri

Genetik Algoritma parametreleri	Yığın genişliği	Çaprazlama olasılığı (pc)	Mutasyon olasılığı (pm)	Maksimum nesil sayısı (M)
	30	% 60	% 2	100
STPID Kontrol ve Ayar parametreleri	a_1	a_2	b_0	t_1
	-0,048778	0,254999	0,000939	-0,285337

8.2. Deneysel Çalışma

8.2.1. Eş zamanlı üretim metoduyla nanokompozit sentezi

Eş zamanlı üretim metodu ile nanokompozit üretimi iki işletim koşulu için de tekrarlanmıştır. Her iki işletim koşulunda çalışılan deneyler için soğutma ceketli camdan yapılmış olan reaktöre 700 ml stiren monomeri ve 160 ml çözücü toluen konulur, 1. işletim koşulundaki deney için 100°C’de 2. işletim koşulundaki deney için 105°C’de yatışkın hale gelinceye kadar bekletilir. Sistem yatışkın hale gelince belirlenen miktarda organokil 100 ml toluen içerisinde karıştırılarak 25°C’de ve belirlenen akış hızında sisteme beslenir. Başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksitte 40 ml toluen içerisinde çözdürülerek oda sıcaklığında sisteme beslenir. Aynı anda ve belirlenen akış hızında STPID sıcaklık kontrol programı devreye alınır. Deney süresi 1. işletim koşulundaki deney için 5900 s olarak belirlenmiş ve deney süresince 20 dk’ da bir olmak üzere 5’er ml numune alınıp 50 ml metanol içerisinde çöktürülmüştür. Aynı şekilde 2. işletim koşulundaki deney için de deney süresi 9600 s olarak belirlenmiş ve deney süresince 30dk’ da bir olmak üzere 5’er ml numune alınıp 50 ml metanol içerisinde çöktürülmüştür. Daha sonra bu numunelerden yararlanılarak % monomer dönüşüm değerleri ve son numune ile viskozite ortalama molekül ağırlık değerleri hesaplanmıştır. Eş zamanlı üretim metodu deneyleri için iki işletim koşuluna ait deneysel çalışma koşulları Çizelge 8.5.’ de verilmiştir.

Çizelge 8.5. Eş zamanlı üretim metodu için deneysel koşullar

İşletim Koşulu	Nanokil+Toluen akımı				Benzoil peroksit (başlatıcı)+Toluen akımı			Reaktör	
	Nanokil ağırlık (%)	Nanokil Miktarı (g)	Toluen miktarı (ml)	Akış Hızı (ml/s)	Benzoil peroksit miktarı (g)	Toluen Miktarı (ml)	Akış Hızı (ml/s)	Stiren miktarı (ml)	Toluen miktarı (ml)
1	1	6,363	100	$1,7*10^{-2}$	1,671	40	$6,8*10^{-3}$	700	160
	2	12,726	130	$2,2*10^{-2}$	1,671	40	$6,8*10^{-3}$	700	130
	3	19,089	220	$3,7*10^{-2}$	1,671	40	$6,8*10^{-3}$	700	40
	1 (20 dk aralıklı)	6,363	100	–	1,671	40	$6,8*10^{-3}$	700	160
2	1	6,363	100	$1,04*10^{-2}$	0,727	40	$4,2*10^{-3}$	700	160

Ayrıca 1. işletim koşulunda ağırlıkça %1 kil için ilaveten farklı bir eş zamanlı üretim metodu çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada nanokil+toluen akımı sisteme peristatik pompa yardımı ile sürekli beslenmeyip bunun yerine bu akım 5 eşit hacime bölünmüş ve bir tanesi deneyin başında olmak üzere 20 dk aralıklarla sisteme ani olarak verilmiştir.

8.2.2. Eriyikle harmanlama metoduyla nanokompozit sentezi

Bu çalışmada ilk olarak polimer elde edilmiş, daha sonra ağırlıkça %1, %2, %3, %5 organokil eklenerek nanokompozit eldesi gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırma yapmak amaçlı bu çalışma %1'lik organofilik hale getirilmeyen kille de çalışılmıştır. Homojen ve hızlı bir karışım sağlamak için ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır.

Her iki işletim koşulunda çalışılan deneyler için soğutma ceketli camdan yapılmış olan reaktöre 700 ml stiren monomeri ve 260 ml çözücü toluen konulur, 1. işletim koşulundaki deney için 100°C' de 2. işletim koşulundaki deney için 105°C' de yatışkın hale gelinceye kadar sistem bekletilir. Sistem yatışkın hale gelince başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksitte 40 ml toluen içerisinde çözündürülerek sisteme

beslenir. Aynı anda da STPID sıcaklık kontrol programı devreye alınır. Deney süresi 1. işletim koşulundaki deney için 5900 s olarak belirlenmiş ve deney süresince 20 dk' da bir olmak üzere 5'er ml numune alınıp 50 ml metanol içerisinde çöktürülmüştür. Aynı şekilde 2. işletim koşulundaki deney için de deney süresi 9600 s olarak belirlenmiş ve deney süresince 30 dk' da bir olmak üzere 5'er ml numune alınıp 50 ml metanol içerisinde çöktürülmüştür. Daha sonra bu numunelerden yararlanılarak % monomer dönüşüm değerleri ve son numune ile viskozite ortalama molekül ağırlık değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen polimer 5 ayrı behere ayrılmış ve sırasıyla ağırlıkça %1, %2, %3, %5 organokil eklenerek ultrasonik homojenizatör yardımıyla organokilin polimerler arasına homojen dağılması sağlanmıştır. Karşılaştırma yapmak amaçlı bu çalışma %1'lik organofilik hale getirilmeyen kille de yapılmıştır. Eriyikle harmanlama üretim metodu deneyleri için iki işletim koşuluna ait deneysel çalışma koşulları Çizelge 8.6.' da verilmiştir.

Çizelge 8.6. Eriyikle harmanlama üretim metodu için deneysel koşullar

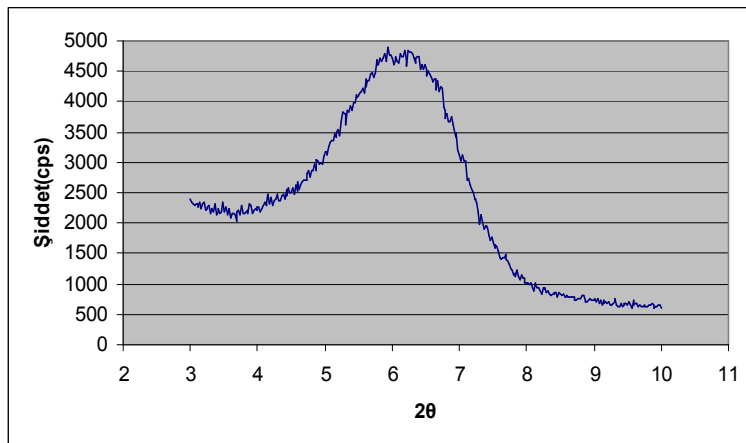
	Benzoil peroksit (başlatıcı)+Toluen akımı			Reaktör	
2	0,727	40	$1,04 \cdot 10^{-2}$	700	260
1	1,671	40	$1,7 \cdot 10^{-2}$	700	260
İşletim Koşulu	Benzoil peroksit miktarı (g)	Toluen Miktarı (ml)	Akış Hızı (ml/s)	Stiren miktarı (ml)	Toluen miktarı (ml)

8.3. Deneysel Sonuçlar

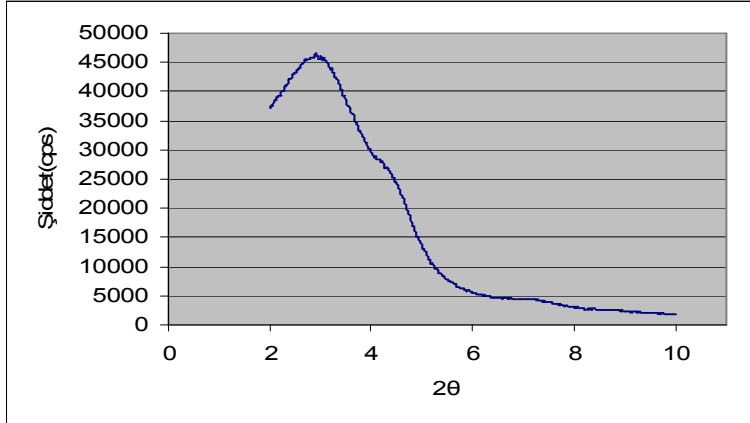
Bu bölümde, yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarına yer verilmiştir.

8.3.1. Bentonit ve organokilin XRD analizi sonuçları

Deneysel çalışmalarda kullanılan bentonit önce CTAB ile modifiye edilerek organokil haline getirilmiştir. Kili organofilik hale getirmemizdeki amaç tabakalar arası mesafesini açmaktır. Bu tabakalar arası mesafenin açılıp açılmadığını görmek için elde edilen organokilin ve bentonitin X-Işını Kırınım Cihazı ile analizi gerçekleştirilir ve organokilin 2θ açısına karşı şiddetinin spektrumu çizilir. Bu spektrum grafikleri Şekil 8.1. ve Şekil 8.2.' de verilmiştir. XRD spektrumlarından piklerin tepe noktasına karşı gelen açı değerleri okunmuş ve Bragg yasasıyla ($d=n*\text{dalga boyu} / 2*\sin\theta$) kilin ve organokilin tabakalar arası uzaklık değerleri hesaplanmıştır. Bentonit ve organokilin tabakalar arası mesafe değerlerinin hesabı EK-3.' de verilmiştir. Bentonit ve organokil için elde edilen tabakalar arası mesafe değerleri Çizelge 8.7.' de verilmiştir. Çizelge 8.7.'den de görüldüğü gibi bentonitin CTAB ile modifiye edilerek organokil haline getirilmesiyle tabakalar arası uzaklık değeri iki kattan daha fazla artmıştır.



Şekil 8.1. Bentonitin XRD spektrumu



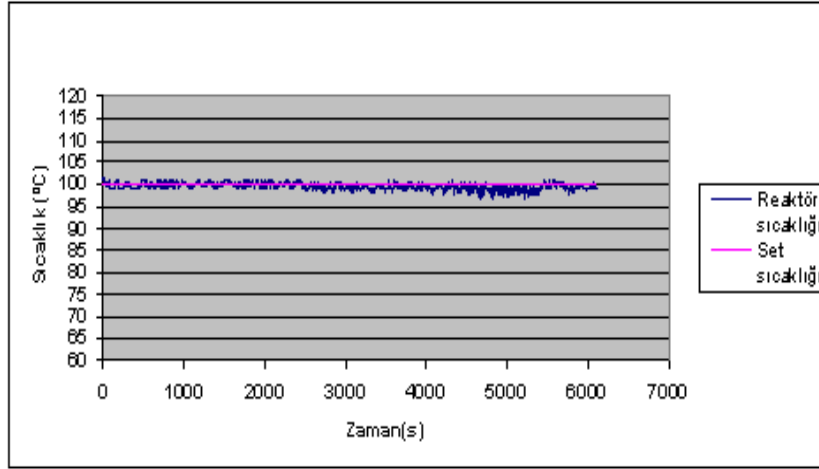
Şekil 8.2. Organokilin XRD spektrumu

Çizelge 8.7. Bentonit ve organokilin babakalar arası mesafe (A°) değerleri

	Tabakalar Arası Mesafe (A°)
Bentonit	14,86
Organokil	30,43

8.3.2. Sıcaklık kontrolü sonuçları

Stiren polimerizasyon reaksiyonu ekzotermik karakterde olduğu için reaktör içi sıcaklığı zamanla artar. Yapılan deneyde STPID kontrol yöntemi kullanılarak bu sıcaklık artışı engellenmiş ve reaktör içi sıcaklığı sabit tutulmuştur. Gerçekleştirilen deneyler süresince reaktör içi sıcaklık değişimi kaydedilmiştir. STPID kontrol yönteminin reaktör içi sıcaklığını istenen set noktasında tutabildiği gözlenmiştir. Şekil 8.3.'de 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim methodologyyla % 1 organokil içeren nanokompozit üretimi için deney süresince alınan reaktör içi sıcaklık değerlerinin zamana karşı grafiği gösterilmiştir. Diğer nanokompozit malzeme eldesi deneylerinde alınan verilere göre çizilen grafikler EK-4.'de verilmiştir.



Şekil 8.3. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metoduyla % 1 organokil içeren nanokompozit eldesi süresince reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi

8.3.3. Stiren dönüşümü sonuçları

Deneyler esnasında reaktörden belli aralıklarla alınan ve metanolde çöktürülüp, süzülüp sonra kurutulup tartılan numuneler kullanılarak % monomer dönüşümleri hesaplanmıştır. 1. ve 2. işletim koşulu için elde edilen % monomer dönüşüm değerleri toplu olarak çizelge Çizelge 8.8.' de ve Çizelge 8.9.' de verilmiştir.

Çizelge 8.8. 1. İşletim koşulu için elde edilen % monomer dönüşüm değerleri

	Eş Zamanlı Üretim Metodu				Eriyikle Harmanlama Metodu
t (dakika)	%1 organokil	%2 organokil	%3 organokil	%1 organokil Aralıklı ekleme	% 0 organokil
20	10	6,57	6	7,4	16,1
40	17,5	11,2	14	13,4	20,26
60	23,5	14,5	17,6	19,5	27,72
80	31,2	22,6	18,4	25,75	35,63
100	34,3	38	19	31	42,4

Çizelge 8.9. 2. İşletim koşulu için elde edilen % monomer dönüşüm değerleri

t (dk)	Eş Zamanlı Üretim Metodu	Eriyikle Harmanlama Metodu
	% 1 organokil	% 0 organokil
30	13	18,85
60	18,85	35
90	25,9	48
120	30,4	59,3
150	36,45	55

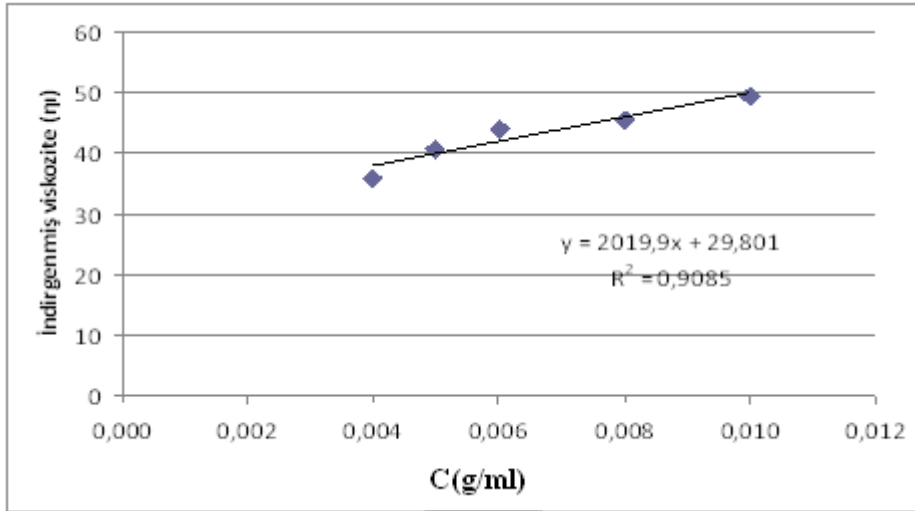
8.3.4. Viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Viskozite ortalama molekül ağırlıklarının bulunmasında deney sonunda alınan numuneler için %1, %0.8, %0.6, %0.5 ve %0.4' lük seyreltik polimer çözeltileri hazırlanmış ve 25°C' deki su banyosu içerisinde ubbelohde viskozimetresi ile akış süreleri ölçülmüştür. Çözücü olarak kullanılan tolüen için akış süresi 85s olarak bulunmuştur. Daha sonra ölçülen seyreltik polimer çözeltilerinin akış süreleri kullanılarak bağıl viskozite (η_r), spesifik viskozite (η_{sp}) ve indirgenmiş viskoziteler (η_i) hesaplanmıştır.

Örnek olarak 1. işletim koşulunda, eş zamanlı üretim metoduyla hazırlanan % 1'lik kil içeren nanokompozit için son numune ile yapılan viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplama sonuçları Çizelge 8.10.' da ve indirgenmiş viskozitenin konsantrasyon ile değişimi Şekil 8.4.' da verilmiştir.

Çizelge 8.10. 1. İşletim koşulunda, eş zamanlı üretim metoduyla hazırlanan %1'lik kil içeren nanokompozit için viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplama sonuçları

C (g/ml)	t(s)	Bağıl Viskozite (η_r)	Spesifik Viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η_i)	Mutlak Viskozite ($[\eta]$)	$\overline{M}_v$ (g/mol)
0,0040	97,2000	1,1435	0,1435	35,8824	29,801	62935,08
0,0050	102,3400	1,2040	0,2040	40,8000		
0,0060	107,4300	1,2639	0,2639	43,9804		
0,0080	116,0000	1,3647	0,3647	45,5882		
0,0100	127,0000	1,4941	0,4941	49,4118		



Şekil 8.4. 1. işletim koşullarında, eş zamanlı üretim metoduyla hazırlanan %1'lik kil içeren nanokompozit için indirgenmiş viskozitesinin konsantrasyon ile değişimi

Şekil 8.4.' den okunan kayma değeri mutlak viskoziteyi $[\eta]$ verecektir. Bu deney için, $[\eta]=29,801$ olarak bulunmuştur. Mark Houwik eşitliği yardımıyla $\overline{M}_v=62935,08$ g/mol olarak hesaplanmıştır. Diğer numuneler için yapılan hesaplamalar ve grafikler EK-5.' de verilmiştir. 1. ve 2. işletim koşulu için viskozite ortalama molekül ağırlık değerleri toplu olarak Çizelge 8.11. ve Çizelge 8.12.' de verilmiştir.

Çizelge 8.11. 1. İşletim Koşulu için Viskozite ortalama molekül ağırlıkları ($\overline{M}_v$)

Metot	Numune	$\overline{M}_v$ (g/mol)
Eş Zamanlı Üretim Metodu	%1'lik organokil	62935,08
	%2'lik organokil	79607,94
	%3'lik organokil	84848,86
	%1'lik organokil (Aralıklı ekleyerek)	71463,00
Eriyikle Harmanlama Metodu	% 0 organokil	139583,43

Çizelge 8.12. 2. İşletim Koşulu için Viskozite ortalama molekül ağırlıkları ($\overline{M}_v$)

Metot	Numune	$\overline{M}_v$ (g/mol)
Eş Zamanlı Üretim Metodu	%1'lik organokil	56502,41
Eriyikle Harmanlama Metodu	% 0 organokil	131763,6

9. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Bu bölümde, elde edilen polistiren/bentonit nanokompozit numuneleri için yapılan karakterizasyon çalışmalarına yer verilmiştir. Termal özelliklerin belirlenmesinde TGA, yapısal analiz için FTIR, yüzey karakterizasyonu için TEM ve mekanik özelliklerin değerlendirilmesinde Shore D sertlik ölçüm yöntemleri kullanılmıştır.

9.1. Termogravimetrik Analiz ve FTIR Spektrometre Sonuçları (TGA-FTIR)

Polimer ve nanokompozit örneklerindeki ağırlık kaybı Perkin Elmer STA 6000 TGA-FTIR' da N₂ gaz ortamında, 30°C-600°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında ölçülerek belirlenmiştir. Bu cihazda TGA ile FTIR'ın birleştirilmesiyle, termal ayrışma proseslerinin hem nitel hem de nicel özelliklerini elde etmek mümkün hale gelmiştir.

FTIR spektrumları:

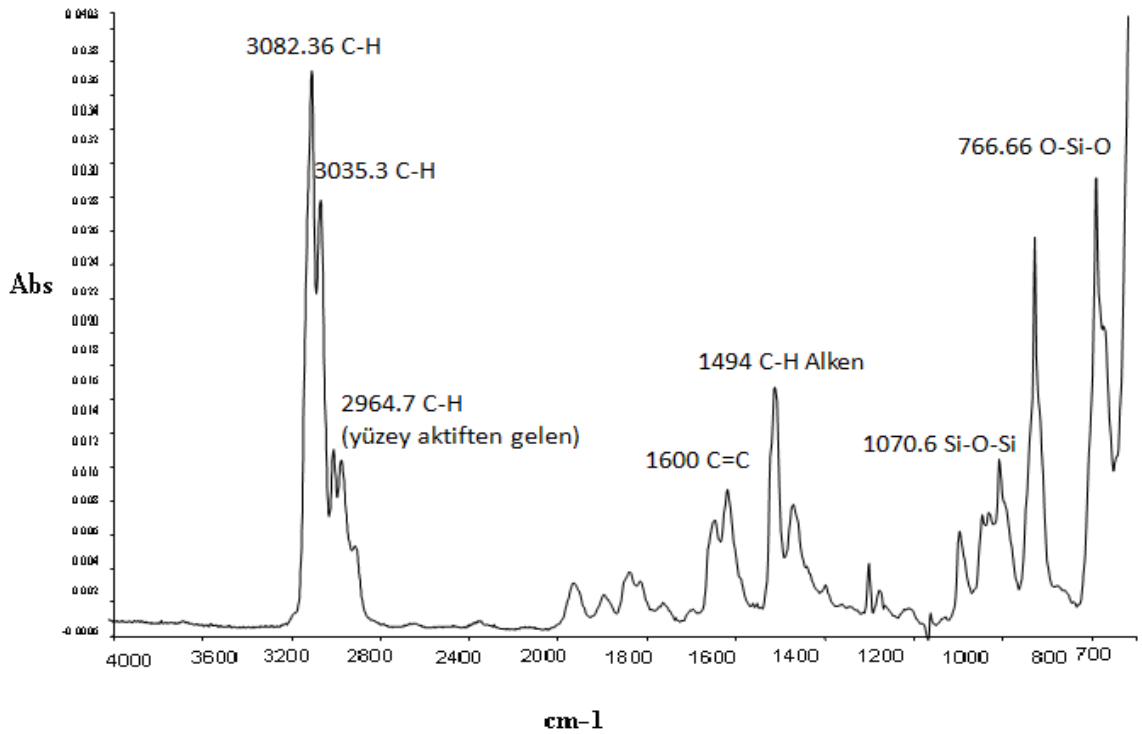
FTIR fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi ile malzemenin kimyasal yapısı tanımlanmıştır.

Yaralanılan IR spektral bölgeleri aşağıda verilmiştir.

- 1) 3700-2700 cm⁻¹ (X-H)
- 2) 2700-1850 cm⁻¹ (üçlü bağlar)
- 3) 1950-1550 cm⁻¹ (çifte bağlar)
- 4) 1550-600 cm⁻¹ (X-H hariç, tek bağlar)

Aromatik C-H bağı titreşimleri 3100-3000 cm⁻¹ arasında görülür. Alifatik C-H emilimlerine 3000-2850 cm⁻¹ de rastlanılmaktadır. Ayrıca C=C ve C=N grupları emilim pikleri 1690-1600 cm⁻¹ arasında görülmektedir.

3010 altında görülen pikler doymuş temel CH gerilimine aittir. 1450-1600 aralığında kuvvetli pikler aromatik halkadaki C=C çift bağ gerilimine aittir. Aşağıdaki 1. işletim koşulundaki eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 1 organokil içeren nanokompozite ait FTIR diyagramlarından bu spektrumlar gözlenmektedir. Diğer FTIR spektrumları EK-6.' de verilmiştir.

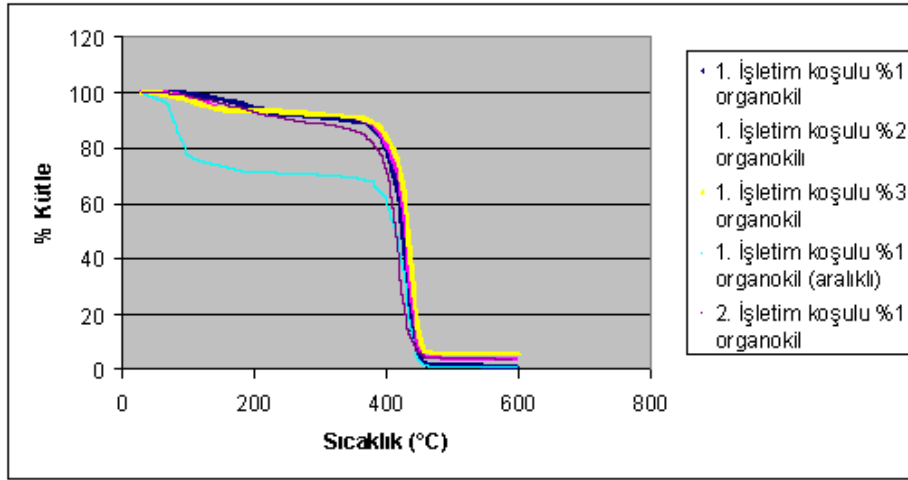


Şekil 9.1. 1. İşletim koşulundaki eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 1 organokil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu

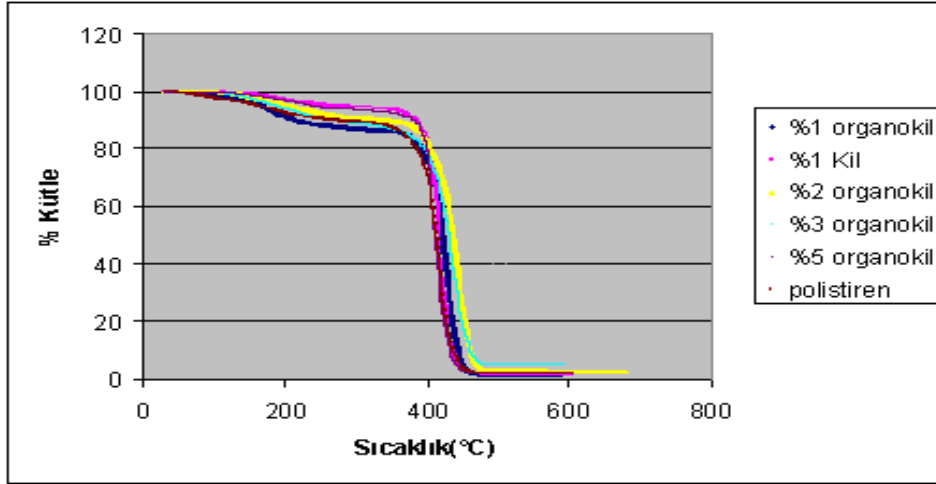
1. ve 2. işletim koşulundaki eş zamanlı üretim metoduyla üretilen nanokompozitlere ve 1. ve 2. işletim koşulundaki eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen nanokompozitlere ait spektrumlarda birbiriyle hemen hemen aynı frekanslarda olan aynı pikler görülmüştür. 1070.6 cm-1 de Si-O-Si bağına ait pik, 766,6 cm-1 de ise O-Si-O bağına ait olarak değerlendirilebilen pikler görülmüştür.

TGA termogramları:

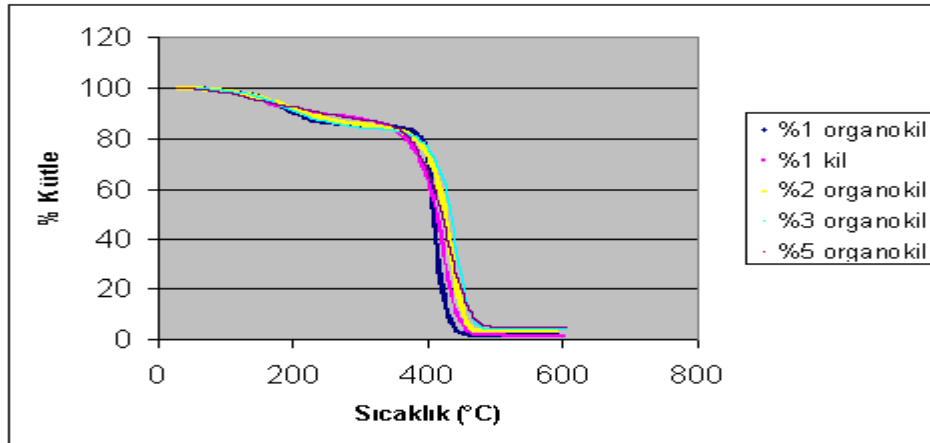
Polimer ve nanokompozit örneklerindeki ağırlık kaybı Perkin Elmer STA 6000 TGA-FTIR' da N₂ gaz ortamında, 30°C-600°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında ölçülerek belirlenmiştir. Bu ağırlık kaybının sıcaklık değişimine karşı grafiği çizilerek, Şekil 9.2. Şekil 9.3. ve Şekil 9.4.' de verilen TGA diyagramları elde edilmiştir. Bu TGA diyagramları aracılığıyla, her bir nanokompozit örneğinin bozunmanın başladığı ve bittiği sıcaklık (°C), bozunmadan kalan kütle miktarı (%) belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 9.1. ve Çizelge 9.2.' de gösterilmektedir.



Şekil 9.2. 1. ve 2. İşletim koşulundaki eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen farklı organokil oranlarındaki nanokompozitlerin TGA termogramları



Şekil 9.3. 1. İşletim koşulundaki eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen farklı organokil ve kil oranlarındaki nanokompozitlerin TGA termogramları



Şekil 9.4. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen farklı kil ve organokil oranlarındaki nanokompozitlerin TGA termogramları

Çizelge 9.1. 1. İşletim koşulunda üretilen Nanokompozitlerin TGA sonuçları

		Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)	Bozunmanın bittiği sıcaklık (°C)	Bozunmadan kalan kütle miktarı (%)
Eş zamanlı üretim metodu	% 1 organokil	369	463	1,7
	% 2 organokil	370	464	4
	% 3 organokil	371	465	6
	% 1 organokil (20 dk aralıklı ekleme)	370	463	1,3
Eriyikle harmanlama metodu	polimer	364	463	2,4
	%1 organokil	366	464	1,6
	% 2 organokil	369	480	3
	% 3 organokil	369	481	5,4
	% 5 organokil	369	482	2
	%1 kil	362	463	2

Çizelge 9.2. 2. İşletim koşulunda üretilen Nanokompozitlerin TGA sonuçları

		Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)	Bozunmanın bittiği sıcaklık (°C)	Bozunmadan kalan kütle miktarı (%)
Eş Zamanlı Üretim Metodu	% 1 organokil	364	460	4,5
Eriyikle Harmanlama Metodu	%1organokil	363	464	2,6
	%2 organokil	363	469	4
	%3 organokil	367	479	5
	%5 organokil	363	481	6
	%1 kil	361	460	2,8

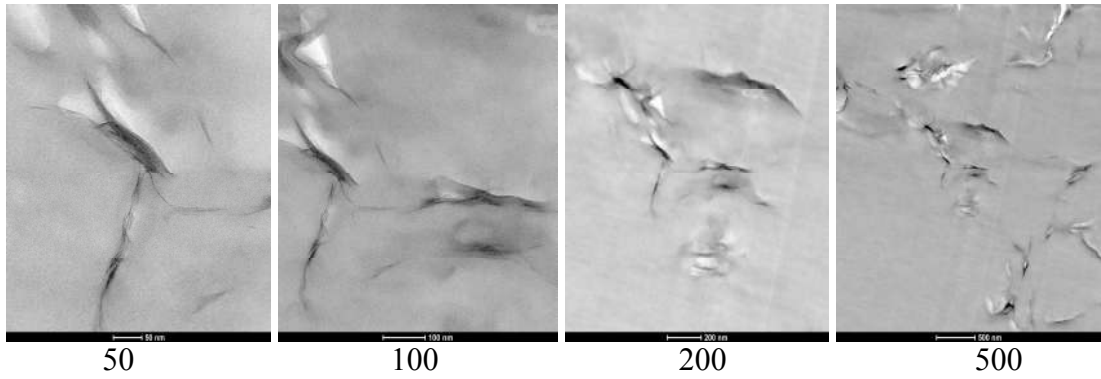
Şekil 9.2. Şekil 9.3. ve Şekil 9.4.’ de gruplar halinde verilen TGA termogramlarının ayrı ayrı olan termogramları EK-7.’de verilmiştir.

9.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

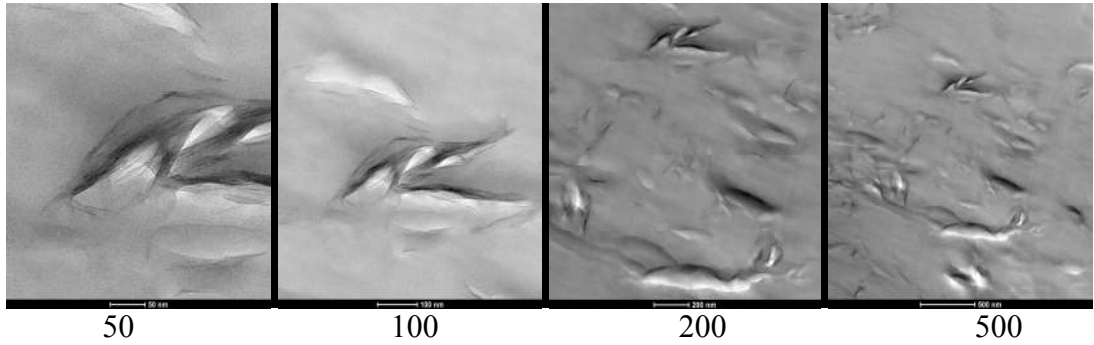
Nanokompozitin yüzey karakterizasyonu için Geçirimli elektron mikroskobu JEOL JEM 2100F STEM kullanılmıştır.

Aşağıdaki TEM fotoğraflarından görüldüğü gibi, polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığılma yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdiği durum, yani dağılmış (exfoliated) yapıda olduğu görülmüştür.

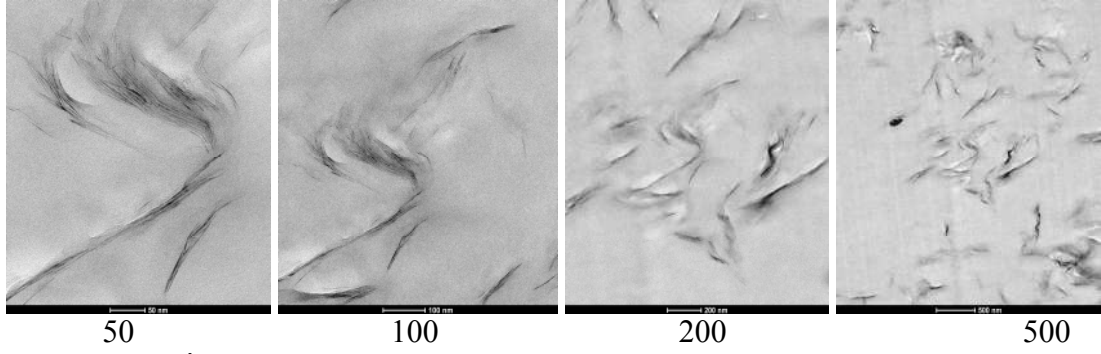
Resim 9.1.- Resim 9.11' de geçirimli elektron mikroskobu ile çekilmiş TEM görüntüleri verilmiştir.



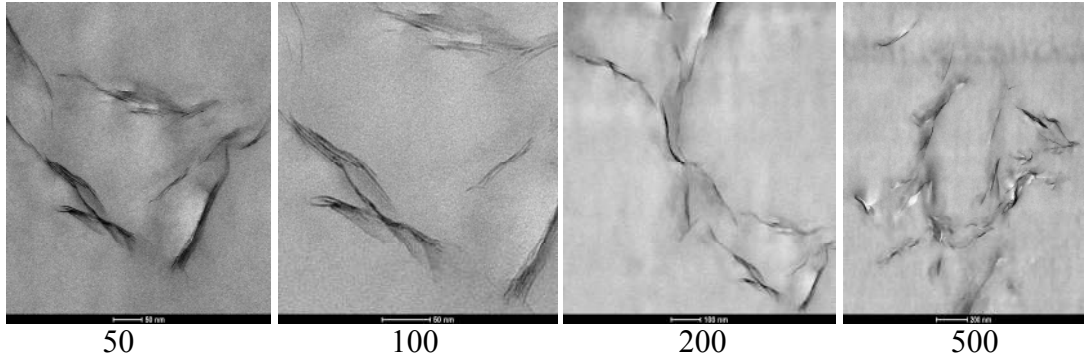
Resim 9.1. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %1 organokil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü



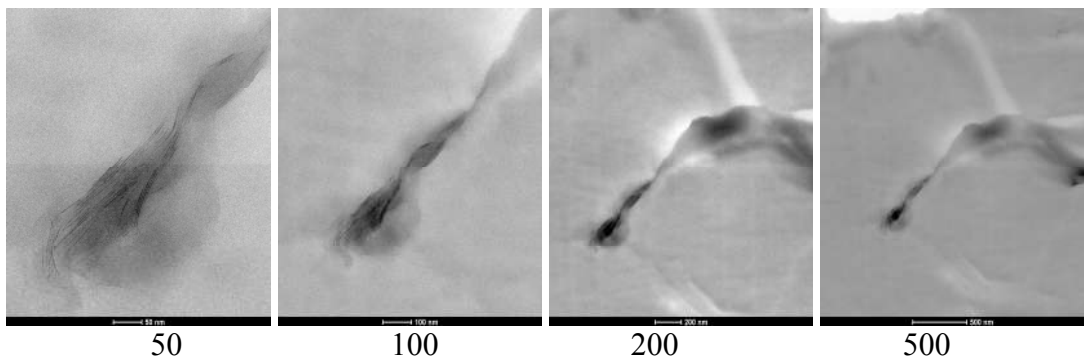
Resim 9.2. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %2 organokil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü



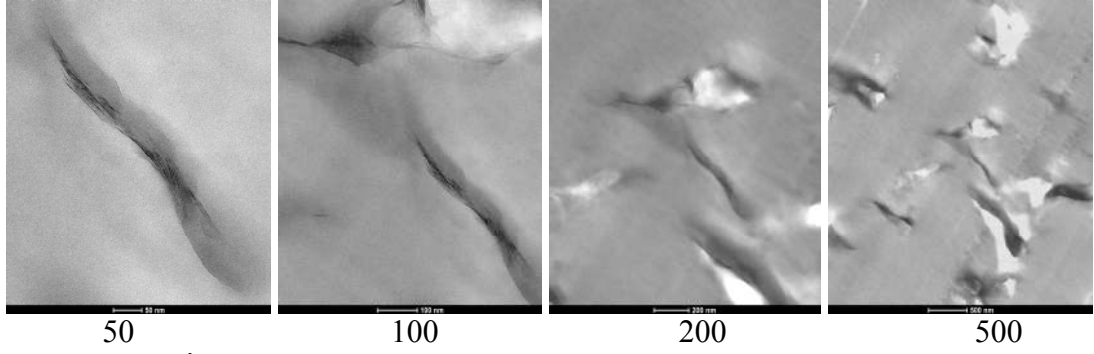
Resim 9.3. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %3 organofil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü



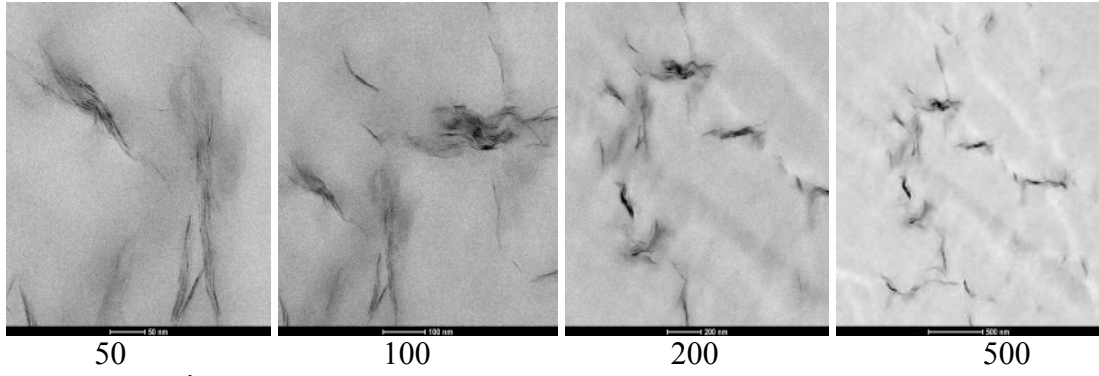
Resim 9.4. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %5 organofil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü



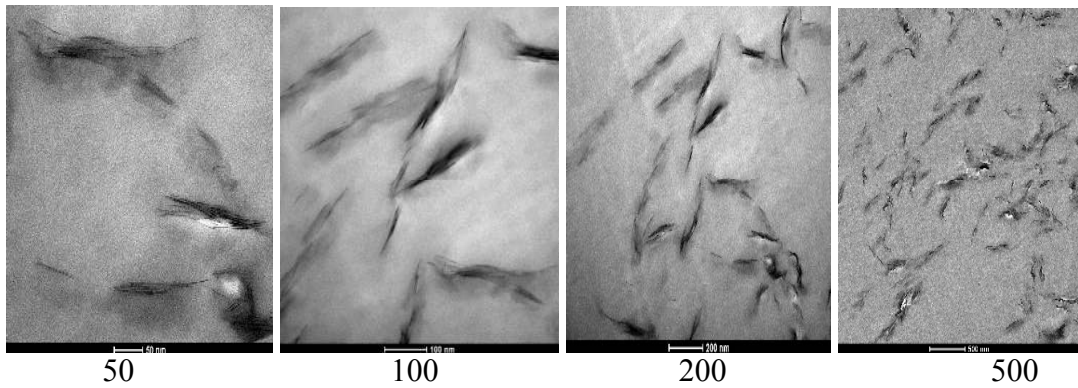
Resim 9.5. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metodu ile üretilen %1 organofil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü



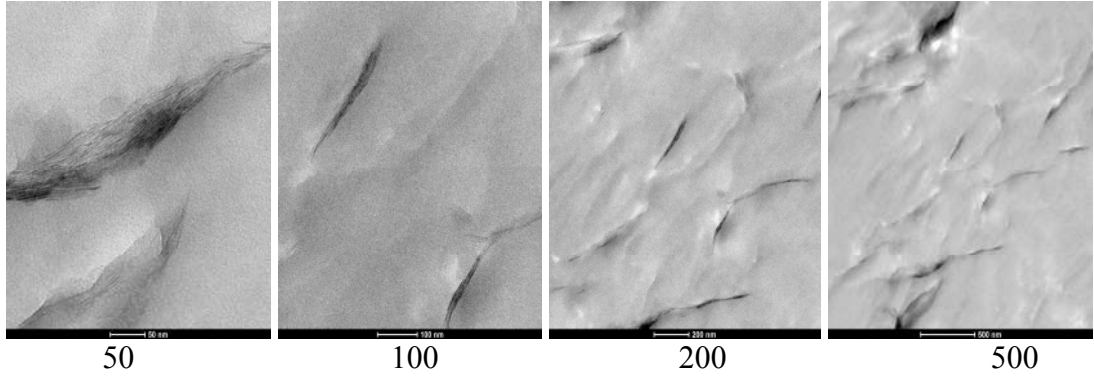
Resim 9.6. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metodu ile üretilen %2 organofil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü



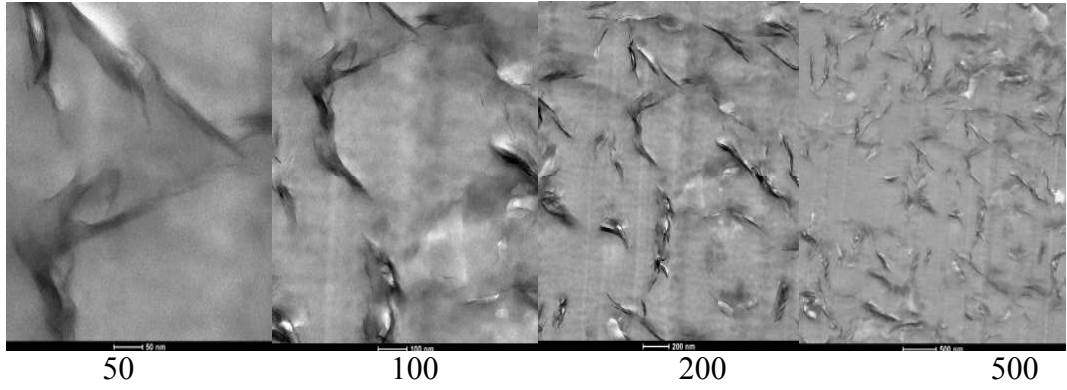
Resim 9.7. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %1 organofil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü



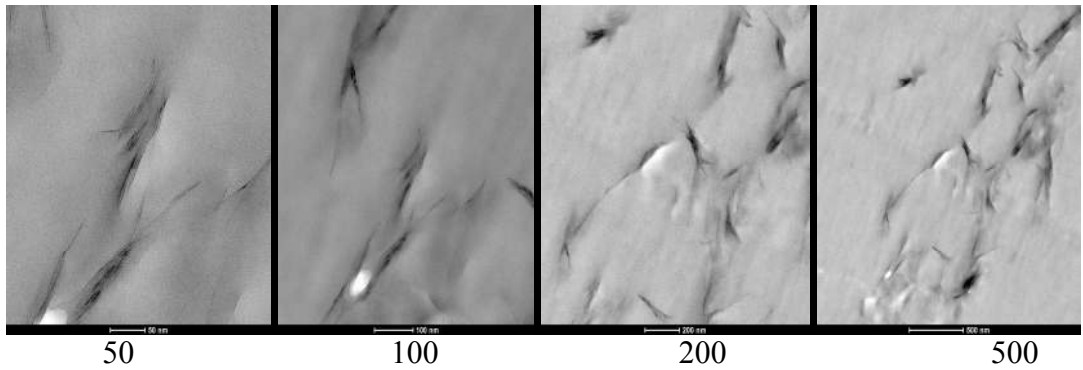
Resim 9.8. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %2 organofil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü



Resim 9.9. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %3 organofil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü



Resim 9.10. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metodu ile üretilen %5 organofil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü



Resim 9.11. 2. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metodu ile üretilen %1 organofil içeren nanokompozitin TEM görüntüsü

9.3. Sertlik Analizi

Elde edilen nanokompozit ve polistiren örneklerinin shore D sertliğine Bareiss HPE-II-Shore D sertlik ölçüm cihazı ile bakılmıştır. Örneklerin farklı yüzeylerinden 5 farklı sertlik değeri ölçülmüş ve bu değerlerin aritmetik ortalaması alınmıştır. 1. ve 2. işletim koşulu için polistiren/bentonit nanokompozitlerin Shore D sertlik değerleri Çizelge 9.3.ve Çizelge 9.4.' de verilmiştir.

Çizelge 9.3. 1. İşletim koşulu için Polistiren ve polistire/bentonit nanokompozitlerin Shore D sertlik değerleri

Metot	Numune	Sertlik Ölçüm Değeri (Shore D)
Eş zamanlı üretim metodu	%1 organokil	20,3
	%2 organokil	21,33
	%3 organokil	22,6
	%1 (aralıklı ekleme) organokil	17,6
Eriyikle harmanlama metodu	%1 organokil	25,4
	%2 organokil	30,03
	%3 organokil	31,7
	%5 organokil	35,1
	%1 kil	21,83
	polimer	25,53

Çizelge 9.4. 2. İşletim koşulu için polistiren/bentonit nanokompozitlerin Shore D sertlik değerleri

Metot	Numune	Sertlik Ölçüm Değeri (Shore D)
Eş zamanlı üretim metodu	%1 organokil	21,23
Eriyikle harmanlama metodu	%1 organokil	16,8
	%2 organokil	21,35
	%3 organokil	24,2
	%5 organokil	26,8
	%1 kil	21,8

Shore D sertlik tablosundan kil miktarındaki artmaya bağlı olarak sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Aynı nanokompozit üretim yönteminde 1. ve 2. işletim koşulları karşılaştırıldığında sıcaklığın artmasıyla sertlik değerlerinin azaldığı görülmüştür. Aynı işletim koşulu için yöntemler karşılaştırıldığında ise eriyikle harmanlama metodunun kullanıldığı sertlik değerlerinin daha büyük olduğu gözlenmiştir.

10. DEĞERLENDİRME

Yapılan çalışmada iki farklı üretim metodu ve iki farklı işletim koşulunda çalışarak polistiren/bentonit nanokompozitler üretilmiştir. Üretim yöntemleri eş zamanlı üretim metodu ve eriyikle harmanlama metodudur. Deneyler iki farklı işletim koşulunda, 100°C ve 105°C’ de sabit sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmiştir. Sistemin bu sıcaklıkta kalması için polimerizasyon süresince kendinden ayarlamalı PID denetleyici ile sistem sıcaklığı kontrol altında tutulmuş, visiDAQ programıyla sıcaklık kontrolü yapılmıştır. STPID kontrol ve ayar parametreleri ise genetik algoritma ile teorik olarak hazırlanan FORTRAN 90 programı kullanılarak belirlenmiştir.

Nanokompozitler elde edildikten sonra ilk olarak % monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmış ve sonrasında ise karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Deneye başlamadan önce kil CTAB yüzey aktif maddesi ile modifiye edilmiştir. Hidofilik olan kili modifiye ederek organofilik hale getirmemizdeki amaç tabakalar arası mesafesini açmaktır. Bu açma işlemi sonucunda bentonitin tabakalar arasındaki mesafesinin 14,86 Å’ dan 30,43 Å’ a çıktığı yani iki katı kadar açıldığı gözlenmiştir.

Deneylerdeki son numunelerden elde edilen viskozite ortalama molekül ağırlık değerleri incelendiğinde hem 1. işletim koşulunda hem de 2. işletim koşulunda eriyikle harmanlama metodu için elde edilen polistiren (%0 kil) viskozite ortalama molekül ağırlığının eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlığına göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıklarının daha düşük çıkması başlatıcıyla eş zamanlı olarak sisteme ilave edilen kil nanopartiküllerinin polimerleşme sırasında zincir büyümesini engellemesi ve yüksek molekül ağırlıklarına çıkılmasını zorlaştırdığı şeklinde değerlendirilmiştir.

Deneylerdeki son numunelerde ulaşılan % monomer dönüşümleri değerlendirildiğinde yine aynı durum karşımıza çıkmaktadır. Hem 1. işletim koşulunda hem de 2. işletim koşulunda eriyikle harmanlama metodu için üretilen polistirenin (%0 kil) % monomer dönüşümünün, eş zamanlı üretim metodu ile elde edilen polistiren/kil nanokompozitlerinin % monomer dönüşümlerine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Eş zamanlı üretim metodunda, başlatıcıyla aynı anda sisteme ilave edilen nanokil parçacıklarının % monomer dönüşümü üzerinde negatif etkisinin olduğu düşünülmüştür.

1. işletim koşulundaki eş zamanlı üretim metodu ile çalışılan ağırlıkça %3 organokil içeren numune için diğer deneylerden daha düşük % monomer dönüşümü elde edilmiştir. Bu deneysel çalışmada %3 kil+220ml toluen karışımının sisteme sürekli beslenmesinde güçlükler yaşanmıştır. Toluene kil beslemesi sırasında sıcaklık kontrolü tam olarak sağlanamamıştır. Özellikle deney sonlarına doğru reaktör sıcaklığının set sıcaklığı etrafında çok fazla salındığı gözlenmiştir. Buna bağlı olarak polimerleşmenin sonlarına doğru jelleşmeler görülmüştür. Ayrıca kısmi olarak nanokil partiküllerinde renk değişimi olduğu görülmüştür. Bu da yanma olarak değerlendirilmiştir.

FTIR spektrumlarından, 1. ve 2. işletim koşulundaki eş zamanlı üretim metoduyla üretilen nanokompozitlere ve 1. ve 2. işletim koşulundaki eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen nanokompozitlere ait spektrumlarda birbiriyle hemen hemen aynı frekanslarda olan aynı pikler görülmüştür. 1070.6 cm⁻¹ de Si-O-Si bağına ait pik, 766,6 cm⁻¹ de ise O-Si-O bağına ait olarak değerlendirilebilen pikler görülmüştür.

Termogravimetrik analiz ile nanokompozitin bozunma sıcaklığı ve yüksek sıcaklığa dayanımı belirlenmiştir. Ayrıca bu analiz tekniği nanokompozitin sıcaklığındaki değişim sırasında meydana gelen dönüşümlerdeki ağırlık değişimlerini kantitatif olarak belirlenmiştir. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal

bağların kopması veya oluşumu sonucunda meydana gelir. Bu esnada ortaya çıkacak uçucu maddeler sistemden ayrılacağı için ağırlıkta azalma kaydedilir.

TGA termogramlarından kil oranının artmasıyla nanokompozit malzemelerin bozunma sıcaklıklarının yani yüksek sıcaklığa dayanımının bir miktar arttığı gözlenmiştir. Ayrıca 1. işletim koşulunda her iki üretim yöntemi karşılaştırıldığında bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık aynı kalırken, eriyikle harmanlama yönteminde eş zamanlı yonteme göre bozunmanın bitiş sıcaklığı artmış ve bozunmadan kalan kütle miktarı azalmıştır. Eriyikle harmanlama metodundaki 1. işletim koşulundaki ve 2. işletim koşulundaki örnekler karşılaştırıldığında, sıcaklıklarda fazla oynama olmamıştır, fakat 2. işletim koşulunda çalışılan örneklerin bozunmadan kalan kütle miktarlarının 1. işletim koşulunda çalışılan örneklerin bozunmadan kalan kütle miktarlarından fazla olduğu görülmüştür. 2. işletim koşulundaki % 1 organokil çalışmasında eriyikle harmanlama yöntemi, eş zamanlı üretim metoduyla kıyaslandığında bozunmadan kalan kütle miktarında azalma gözlenmiştir.

Aynı işletim koşulu için killi ve organokilli çalışılan örnekler karşılaştırıldığında killi (modifiye edilmemiş) örneğin bozunmanın başladığı sıcaklık ve bozunmanın bitiş sıcaklığı organokilli örneğe göre daha düşüktür. Bozunmadan kalan kütle miktarı ise daha fazladır. Bu da kilin modifiye edilmesiyle karakterizasyon çalışmalarının iyileştirilmiş olduğunu gösterir.

TEM fotoğraflarından, polistiren ve kil partiküllerinin karışması sonucu yüzey morfolojisinin değiştiği gözlenmiştir. Polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığılma yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdiği durum, yani dağılmış (exfoliated) yapıda olduğu görülmüştür.

Polimer/kil nanokompozit bileşimleri için, dağılmış polimer/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler tabakalar arası nanokompozit yapıları olanlara göre

daha fazladır. Bu sebeple dağılmış yapılı nanokompozitlerin eldesi genellikle çoğu polimer/kil nanokompoziti için hedeflenen durumdur.

TEM fotoğraflarından, organokil nanopartiküllerinin polimer malzemenin içinde geniş bir yüzey alanında homojen olarak dağılımı gözlemlenmiştir. Eriyikle harmanlama üretim yönteminin son aşamasındaki polistiren ile organokililin karıştırma işleminin uygulanmasında ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır. Bu da eriyikle harmanlama yöntemi ile elde edilen nanokompozit örneğindeki homojen dağılımın eş zamanlı üretim yöntemi ile elde edilen nanokompozit örneğindeki homojen dağılımından daha iyi olmasını sağlamıştır. Bu dağılma sayesinde kompozitlerin mekanik mukavemeti, saf polistirene göre daha iyi olmuştur.

Mekanik test sonuçlarında, eş zamanlı üretim yöntemi ile elde edilen nanokompozitlerin en yüksek shore D sertlik değeri ağırlıkça %3 organokil içeren nanokompozitte gözlemlenirken, eriyikle harmanlama yöntemi ile elde edilen kompozitte en yüksek shore D sertlik değeri %5 ağırlıkça organokil içeren nanokompozitte görülmüştür. Bu sonuçlardan, kil miktarındaki artmaya bağlı olarak sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Aynı nanokompozit üretim yönteminde 1. ve 2. işletim koşulları karşılaştırıldığında sıcaklığın artmasıyla sertlik değerlerinin azaldığı görülmüştür. Aynı işletim koşulu için yöntemler karşılaştırıldığında ise eriyikle harmanlama metodunun kullanıldığı sertlik değerlerinin daha büyük olduğu gözlenmiştir.

Ayrıca, 1. işletim koşulunda eş zamanlı üretim yönteminde ağırlıkça %1 organokil kullanılarak üretilen nanokompozit ile polimerleşme sırasında organokilinin bir tanesi deneyin başında olmak üzere 20 dk aralıklarla sisteme verildiği yöntem karşılaştırıldığında, aralıklı ekleme yöntemi ile üretilen nanokompozitin % monomer dönüşüm ve shore D sertliği değerlerinin bir miktar düşük olduğu gözlenmiştir.

TGA termogramlarından bozunma sıcaklığının ve bozunmadan kalan kütle miktarının yaklaşık olarak aynı olduğu görülürken, aralıklı ekleme yöntemi ile

Üretilen nanokompozitin viskozite ortalama molekül ağırlığının daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

şeffaf renkte elde edilen saf polistirenle organokil partiküllerinin farklı yöntemlerle karışması sonucunda oluşturulan nanokompozit malzemede, organokilin nanoboyutta olması nedeniyle, nanokompozit rengi bozulmamış ve şeffaf renkte nanokompozit elde edilmiştir. Bu zellik de polimerik nanokompozitler için istenilen bir durumdur.

Sonuç olarak, bu çalışmada, kilin polistirenin mekanik ve ısıl özelliklerinin artmasında önemli rolü olduğu grlmştir. Bu alışma doğrultusunda, polistiren kil nanokompozitlerin mekanik, termal, yüzey ve yapısal özelliklerinde saf polimerlere göre önemli iyileşmeler meydana geldiği belirlenmiştir. Bu zelliklerin iyileşmesinde kil plakalarının polimer matris içinde mümkün olduğunca homojen bir dağılım sergilemesinin yani, nanokompozitin dağılmış tabakalı yapıya (exfoliated) sahip olmasının önemli rol oynadığı saptanmıştır. Bu homojen yapının da ultrasonik homojenizatör kullanılmasıyla sağalandığı grlmştir. Ayrıca, eriyikle harmanlama yöntemi eş zamanlı üretim yönteminden hem polimer kalitesi hem de nanokompozit kalitesi bakımından daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu sonuçlar karakterizasyon çalışmalarıyla desteklenmiştir.

11. ÖNERİLER

Kil plakalarını polimer içinde mümkün olduğunca dağıtabilmek için, polimer kil etkileşiminin iyi olması gerekmektedir. Bu etkileşimi sağlamada, polistiren ile organokililin karıştırma işleminin uygulanmasında ultrasonik homojenizatör kullanılması bu çalışmanın en önemli noktasıdır. Bu çalışmada ultrasonik homojenizatör yalnızca eriyikle harmanlama yönteminde kullanılmıştır. Ultrasonik homojenizatörün eş zamanlı üretim yönteminde de kullanılması önerilebilir. Böylece eş zamanlı üretim yöntemi geliştirilip ve iyileştirilebilir.

Polistiren polimerlerin apolar ve kilin polar yapıya sahip olması nedeni ile matris polimer etkileşimi zorlaşır. Bunu engellemek ve matris ile kil arasındaki etkileşimi en yüksek seviyeye çıkarmak için, hidrofilik yapıdaki kili organofilik yapıya dönüştürmek gerekir. Bu çalışmada yüzey aktif madde olarak CTAB kullanılmıştır. Tetraetilamonyum bromür (TEAB), benziltriethylamonyum bromür (BTAB), oktadesilamonyum (ODC), hegzadesilamonyum (HDMA) ve dodesilamonyum (DDA) bileşiklerinin klorür yada bromür tuzları gibi yüzey aktif maddeleri ile de denemeler yapılabilir.

Reaktör sıcaklığı, nanokompozit ve polimer kalitesinde etkilidir. Bu yüzden, çok iyi sıcaklık kontrolünün yapılması oldukça önemlidir. Bu çalışmada reaktör içi sıcaklık kontrolü STPID yöntemi ile yapılmıştır. Daha ileri sıcaklık kontrol yöntemleri olarak GMV, GPC, Bulanık kontrol vb. denenebilir.

KAYNAKLAR

1. Hwu, J. M., Jiang, G. J., Gao, Z. M., Xie, W., Png, W. P., 'The Characterization of Organic Modified Clay and Clay-Filled PMMA Nanocomposite', *Journal of Applied Polymer Science*, 83: 1702-1710 (2002).
2. Hartmut, F., 'Polymer nanocomposites', *Materials Science and Engineering Symposium*, Netherlands, 763-772 (2003).
3. Jin Z., Paul S., Kenneth A., Charles A. W., 'Silicon-Methoxide Modified Clays and Their Polystyrene Nanocomposites', *Journal of Polymer Science*, 4: 1498-1503 (2002).
4. İnternet:<http://www.msxlabs.org/forum/kimya/16590polimerkimyasi.html#ixzz1N69QX7mU> (09/01/2010)
5. Limpanart, S., Khunthonb, S., Taepaiboonc P., Supapholc P., Srihirind T., Udomkichdechaa W. and Boontongkongf Y., 'Effect of the surfactant coverage on the preparation of polystyrene-clay nanocomposites prepared by melt intercalation' *Materials Letters*, 59: 2292 – 2295 (2005).
6. Okamoto, M., Morita, S., Taguchi, H., Hoon, K., Kotaka, T., Tateyama, H., 'Synthesis and structure of smectic clay/poly (methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization', *Science Direct*, 41: 3887–3890 (2000).
7. Qi, R., Jin, X., Nie, J., Yu, W., Zhou, C., 'Synthesis and Properties of Polystyrene Clay Nanocomposites via In Situ Intercalative Polymerization', *Journal of Applied Polymer Science*, 97 (1): 201-207 (2005).
8. Fan, J., Liu, S., Chen, G., Qi, Z., 'SEM Study of a Polystyrene/Clay Nanocomposite' *Polymer Science*, 83: 66–69 (2002).
9. Mohanty, S., Nayak, K., 'Melt Blended Polystyrene/Layered Silicate Nanocomposites: Effect of Clay Modification on the Mechanical, Thermal, Morphological and Viscoelastic Behavior', *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 20: 175 (2007).
10. Morgan, A. B., Gilman, J. W., 'Characterization of poly-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study', *Journal of Applied Polymer Science*, 87: 1329–1338 (2003).
11. Samakande, A., Hartmann, P. C., Cloete, V., Sanderson, R. D., 'Use of acrylic based surfmers for the preparation of exfoliated polystyrene clay nanocomposites', Department of Chemistry and Polymer Science, *University of Stellenbosch*, South Africa, (2006).

12. Lee, J., Jung, D., Hong, C., Rhee, K.Y., Advani, S. G., ‘Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with A PPg- MA compatibilizer’, *Composites science and Technology*, 65: 1996-2002 (2005).
13. Chen, G., Ma, Y., Qi, Z., ‘Preparation of polystyrene/toluene-2,4-diisocyanate-modified montmorillonitehybrid’, *Journal of Applied Polymer Science*, 77: 2201-2205 (2000).
14. Bağcı, İ., “Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 75- 76 (2006).
15. Çamkerten, R., “Polimer reaktörlerinde sıcaklık kontrolü ile elde edilen polistirenin nanosilika ile oluşturduğu kompozit kalitesinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4-5 (2008).
16. Yalçinkaya, S., E., ‘Nanokil polimer kompozitlerinin sentez ve karakterizasyonu’, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2008).
17. Erol, Ö., ‘Poliindol-montmorillonit nanokompozit sentezi, karakterizasyonu ve elektoreolojik özelliklerinin araştırılması’, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2008).
18. Çalış, T., ‘Poliüretan-kil nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu’, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2007).
19. Akçay, D., ‘Polimetilmetakrilat-bentonit nanokompozitin kütle polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmesi ve karakterizasyonu’. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2006).
20. Chiwada, G., "Effects of Additives and Strucre of Surfactants on Fire Retardancy of Polymer Nanocomposites”, Doktora Tezi, The Faculty of The Graduate School, *Marquette University*, 1-8 (2005).
21. Pinnavaia, T.J., Lan T., “Hybrid organic-inorganic nanocomposites and methods of preparation”, *US Patentdocs*, 6.017.632, (2000).
22. Ebbesen, T.W., “Preparation and properties”, Carbon Nanotubes 1st ed., *CRC Press*, California, (1997).
23. Von Werne, T., Patten, T.E., ‘Preparation of structurally well defined polymer nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerization’, *Journal of Applied Polymer Science*, 121: 9-10 (1999).
24. Priya, J., Jog, P., ‘Polymer Physics’, *Journal of Polymer Science*, 40: 1682-1689 (2002).

25. Park, C.I., Lim, J.G., Kim, H.J., 'Polymer', *Journal of Polymer Science*, 42: 7465-7475 (2001).
26. Waia, R. A., Teukolsky, R. K. and Giannelis, E.P., 'Chemical. Materials', *Journal of Polymer Science*, 5: 1017 (1994).
27. Lagaly, G., 'Application of Clay Science', *Journal of Polymer Science*, 15: 1-9 (1999).
28. İnternet: <http://www.tulumenmadencilik.com/bentonit.html> (08/04/2010)
29. İnternet:<http://www.maden.org.tr/yeni3/odahakkinda/kurulusveamac.htm> (17/03/2011)
30. Piskin, E., 'Polimer Mühendislik Esasları (II)', *Pagev Yayınları*, İstanbul, (1999).
31. İnternet: <http://tr.wikipedia.org/wiki/>(11/02/2010)
32. Tuğ, S., 'Polistiren enjeksiyonunda çevrim zamanı optimizasyonu', Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tekirdağ, (2005).
33. Saçak, M., "Polimer Kimyası", *Gazi Kitabevi*, Ankara, 85-89, 221-224, 275-297, 393-397 (2002).
34. Tingxue X., Guisheng Y., Xiaoping F., Yuchun O., 'Sythesis And Characterization Of Poly (Methyl Methacrylate)/Montmorillonite Nanocomposites By In Situ Bulk Polymerization', *Journal of Applied Polymer Science*, 89: 2556-2560 (2003).
35. Xinyu H., William J. B., 'Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization', *Macromolecules*, 34: 3255 -3260 (2001).
36. Özden, G., " Synthesis and Characterization of Polystyrene Clay Nanocomposites", Yüksek Lisans Tezi, *The Graduate School of Natural and Applied Sciences Of Middle East Technical University*, Ankara, 1-12 (2004).
37. Ray, S.S., Okamoto, M., 'Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation from processing', *Progress of Polymer Science*, 28: 1539-1641 (2003).
38. Michael A., Philippe D., 'Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties And Uses Of A New Class Of Materials', *Materials Science And Engineering*, 28: 1-63 (2000).
39. Zheng, X., 'Applications of Polymer-Layered Clay Nanocomposites', Doktora Tezi, *Maguette University*, Milwaukee, Wisconsin, 1-7 (2005).

40. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 'Principles of Instrumental Analysis' 5th ed.", **Saunders College Publishing**, London, 798-808, 546- 553 (1998).
41. Callister W., "Materials Science and Engineering, an Introduction, 4 th Edition", **John Wiley & Sons**, USA, 56-62 (1997).
42. İnternet: <http://tr.wikipedia.org/wiki/FTIR>(17/03/2011)
43. Aranda, P. And Ruiz-Hitzky E., "Poly(etylene oxide)/NH₄⁺-smektit nanocomposites", **Application Clat Science**, 15: 119-135 (1999).
44. Isık, F., "Nanocomposites Based On Blends of Polyethylene", Doktora Tezi, **The Graduate School of Natural and Applied Sciences Of Middle East Technical University**, 7-41 (2005).
45. Karakurt, S. "Yarı-kesikli polimer reaktörlerinde genetik algoritma kullanarak kendinden ayarlamalı PID kontrolü", **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 30-38, 45-60 (2007).
46. Hasan, A.R., "Soğutma Ceketli Kesikli Bir Stiren Polimer Reaktörünün Dinamik Özellikleri". Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 68-76 (1990).
47. Özkan, G., "Polistiren reaktörünün optimum sıcaklık profiline adaptif geliştirilmiş prediktif kontrolün uygulanması", Doktora Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 24-42 (1997).
48. Özcan, A., "OTT Denetleçler için Otomatik Ayarlama Teknikleri:Uygulama ve Karşılaştırmalı Bir Çalışma", Yüksek Lisans Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** ,10 (1998).
49. Ali, H., Kaya, M., "Genetik Algoritma kullanılarak PID kontrol parametrelerinin bulunması", **F.Ü.Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi** 13(2):1-8 (2001).
50. Ketevanlıoğlu, F., "Sogutma Ceketli Kesikli Bir Polistiren Reaktörünün Genetik Algoritma Kullanılarak Kendinden Ayarlamalı PID ile Kontrolü",Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**,79-82 (2004).
51. Duran, F. "Polimer Reaktörlerin Optimizasyonu ve Kontrolü", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 5-24, 30,53, (2008).
52. Altınten, A., Erdoğan, S., Hapoğlu, H., Alpbaz, M., "Control of a polymerization reactor by fuzzy control method with genetic algorithm", **Computers and Chemical Engineering**, 64: 134-146 (2003).
53. Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., "Polymer Handbook", **John Wiley& Sons**, USA, VII/23 (1998).

EKLER

EK-1. Organokil Sentezi İçin Yüzey Aktif Madde Miktarı Belirlenmesi

KDK (katyon değişim kapasitesi) değeri kullanılarak 1 g kilin yer değiştirme tepkimesine gireceği yüzey aktif madde miktarı bulunur.

$$\text{KDK} = 145 \text{ meq} / 100 \text{ g kil}$$

$$\text{CTAB Mw} = 364,46 \text{ g} / \text{mol}$$

$$\text{CTAB} = (145 \text{ meq} / 100 \text{ g}) * (1 \text{ eq} / 1000 \text{ meq}) * (364,46 \text{ g CTAB} / 1 \text{ eq}) * (1000 \text{ mg} / 1 \text{ g})$$

$$\text{CTAB} = 528,47 \text{ mg CTAB} / 1 \text{ g kil}$$

Çizelge 1.1. 1 g kil ile tepkimeye girecek yüzey aktif madde miktarı

Yüzey Aktif Madde	Yüzey Aktif Madde Miktarı (mg)
CTAB	528.47

EK-2. VisiDAQ Programı İçerisindeki Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol Programı

```

public INCR as integer
PUBLIC N AS INTEGER

public
S0S0S0,S1S1S1,S2S2S2,T1T1T1,T2T2T2,T3T3T3,AABB,AAIK,BBBB,ATTT as
SINGLE

public AKCKC,AKIKI,AKDKD,PVAL,AIVAL,DVAL,AKAT,STIME as SINGLE
PUBLIC HATAS1,HATAS2,AKATS,AKATI,AKATD,ATTBIR,ATTIKI,ATTUC
as SINGLE

PUBLIC IK,JK,IT,JT,KI,JKL,KJ,IP,JP,IKL,IL,JL,IWW,JWW,KWW,LWW,KLM,
IQ, JQ AS INTEGER

public YYYY(10),UUUU(10),WWWW(10) as SINGLE
public ANAKO7,ANAKO,setpoint as SINGLE
PUBLIC USUM,YSUM,WSUM AS SINGLE
PUBLIC NSAY,H AS INTEGER

public T,STP AS SINGLE
PUBLIC AHATA,TOPIAE,TOPISE, ALAM AS SINGLE
PUBLIC III,IKK AS INTEGER
PUBLIC NUNU,NIKI,NBBS,NAAS,NES,NFS,NGS AS INTEGER
PUBLIC DEL(10),GSTEP(10),FFL(10,10),ATIL(10),EEL(10) AS SINGLE
PUBLIC AAS(10),BBS(10),GDIA(10),HF(10),GTG(10,10),GZ(10,10),WMF(10)
AS SINGLE
' .....
dim ssgT as Tag
dim sscT as Tag
dim rsT as Tag
dim ısıtıcıT as Tag
dim pompaT as Tag
'dim STTT as Tag

```


EK-2. (Devamı) VisiDAQ Programı İçerisindeki Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol Programı

```

dim ssg as single
dim ssc as single
dim rs as single
dim ısıtıcı as single
dim pompa as single
'dim STT as single
dim T3(10200) as single
dim TH(10200) as single

```

```

Sub SCR1()

```

```

set ssgT = GetTag("TASK1", "AI1")
set sscT = GetTag("TASK1", "AI2")
set rsT = GetTag("TASK1", "AI3")
'set STTT = GetTag("DISP1", "NCTL1")
set ısıtıcıT = GetTag("TASK1", "SOC4")
set pompaT = GetTag("TASK1", "SOC3")

```

```

INCR=INCR+1
ssg = ssgT.Array(0)
ssc = sscT.Array(1)
rs = rsT.Array(2)

```

```

rem *****

```

```

H=1

```

```

TT=1

```

```

N=5

```

```

NSAY=4

```

EK-2. (Devamı) VisiDAQ Programı İçerisindeki Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol Programı

```
IF ((INCR-1) mod TT)=0 then
T3(INCR)=rs
```

```
'IF (INCR=1) THEN
'ANAKO7=55.
'END IF
```

```
'----- STPID
TH(INCR)=105.
YSON=TH(INCR)
setpoint=YSON
```

```
T1T1T1=-0.285337
T2T2T2=0.0
T3T3T3=0.0
AABB=-0.048778
AAIK=0.254999
BBBB=0.000939
S0S0S0=(T1T1T1-AABB+1)/BBBB
S1S1S1=(T2T2T2-AAIK+AABB)/BBBB
S2S2S2=(T3T3T3+AAIK)/BBBB
AKCKC=(S0S0S0-S1S1S1-3*S2S2S2)/2.0
AKIKI=(S0S0S0+S1S1S1+S2S2S2)/H
AKDKD=S2S2S2/H
PVAL=AKCKC
IF (PVAL<0.) THEN PVAL=0.
IF (AKIKI>0.) THEN
AIVAL=PVAL/AKIKI
ELSE
```

EK-2. (Devamı) VisiDAQ Programı İçerisindeki Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol Programı

AIVAL=0.

END IF

IF (PVAL=0.) OR (AKDKD<0.) THEN

DVAL=0.

ELSE

DVAL=AKDKD/PVAL

END IF

AKATS=PVAL

AKATI=AIVAL

AKATD=DVAL

HATACIK=(WWWW(NSAY)-YYYY(NSAY))

'S1=(AKC+AKC*(H/ATI)+AKC*(ATD/H))*HA1

'S2=-(AKC+(2*ATD*AKC/H))*HAS1

'S3=(AKC*ATD/H)*HAS2

'ATTT= S1+S2+S3

'ANAKO=ANAKO7+ATTT

ATTBIR=(AKATS*(1+H/(AKATI*2.0)+AKATD/H))*HATACIK

ATTIKI=(-AKATS*(1+(2.0*AKATD/H)-H/(2.0*AKATI)))*HATAS1

ATTUC=(AKATS*(AKATD/H))*HATAS2

STP1=ATTBIR+ATTIKI+ATTUC

HATAS2=HATAS1

HATAS1=HATACIK

ANAKO=0.045*STP1+140

TOPIAE=TOPIAE+ABS(HATACIK)

EK-2. (Devamı) VisiDAQ Programı İçerisindeki Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol Programı

TOPISE=TOPISE+ABS(HATACIK)^2

YYYY(1)=YYYY(2)

WWWW(1)=WWWW(2)

UUUU(1)=UUUU(2)

YYYY(2)=YYYY(3)

WWWW(2)=WWWW(3)

UUUU(2)=UUUU(3)

YYYY(3)=YYYY(4)

WWWW(3)=WWWW(4)

UUUU(3)=UUUU(4)

UUUU(NSAY)=(ANAKO-35.)*1000./35.

YYYY(NSAY)=(T3(INCR)-85.)

WWWW(NSAY)=(YSON-85.)

ısıtıcı=anako

IF (anako<6.) THEN

ısıtıcı = 6.

ANAKO=ısıtıcı

end if

if ((anako>170.)) then

ısıtıcı=140.

ANAKO=ısıtıcı

end if

EK-2. (Devamı) VisiDAQ Programı İçerisindeki Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol Programı

'ısıtıcı=140.

POMPA=55.

outputf 0, ısıtıcı

outputf 1, pompa

OUTPUTF 2, setpoint

END IF

End Sub

EK-3. Bragg Yasası ile Tabakalar Arası Uzaklık Değeri Hesaplanması

$$\text{Bragg Yasası : } d = n * \text{dalgaboyu} / 2 * \sin\theta$$

d : atomik boyutta tabakalar arası uzaklığı ($\text{\AA}^0$)

dalga boyu : X-ışınlarının dalgaboyunu, (Bakır için dalga boyu $1,54 \text{ \AA}^0$ dur.)

θ : gelen ışın ve yansıyan ışın arasındaki açı

n : kırınım derecesi

$$\text{Saf Kil: } 2\theta = 5,94 \rightarrow \theta = 2,97$$

$$d = n * \text{dalgaboyu} / 2 * \sin\theta$$

$$d = 1 * 1,54 / 2 * \sin(2,97)$$

$$d = 14,86 \text{ \AA}^0$$

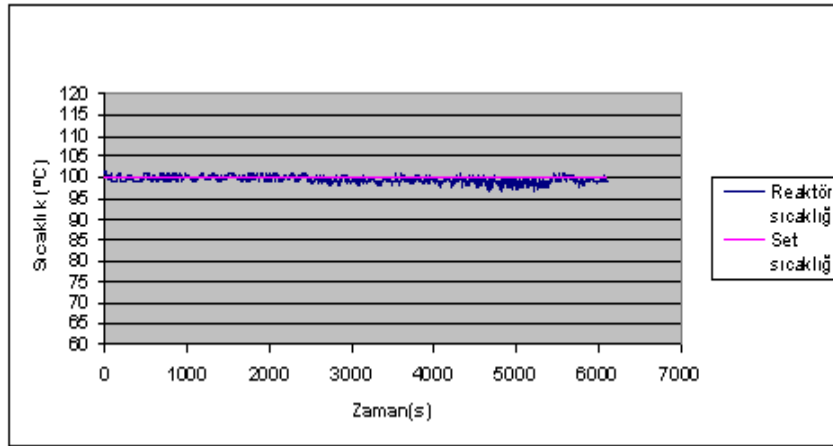
$$\text{organokil: } 2\theta = 2,9 \rightarrow \theta = 1,45$$

$$d = n * \text{dalgaboyu} / 2 * \sin\theta$$

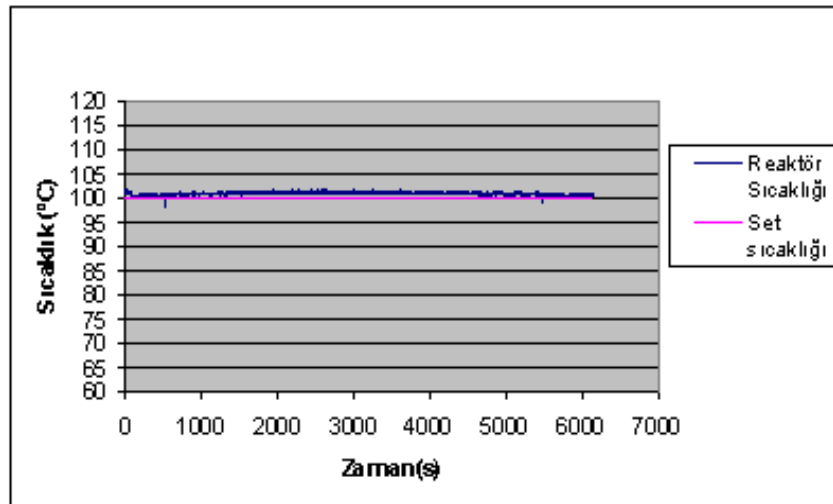
$$d = 1 * 1,540510 / 2 * \sin(1,45)$$

$$d = 30,43 \text{ \AA}^0$$

EK-4. Sıcaklık – Zaman Grafikleri

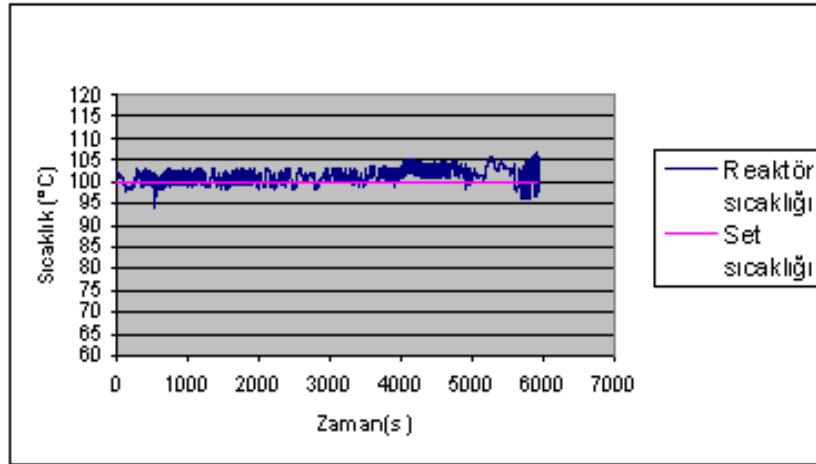


Şekil 4.1. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metoduyla % 1 organokil içeren nanokompozit eldesi süresince reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi

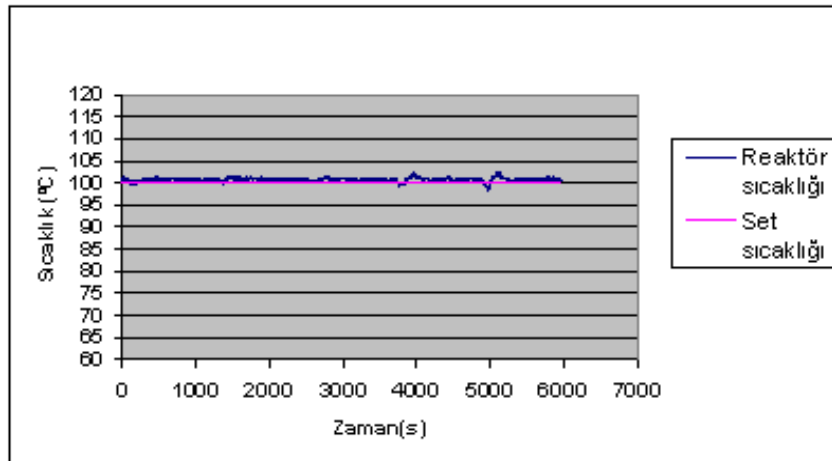


Şekil 4.2. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metoduyla % 2 organokil içeren nanokompozit eldesi süresince reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi

EK-4. (Devamı) Sıcaklık – Zaman Grafikleri

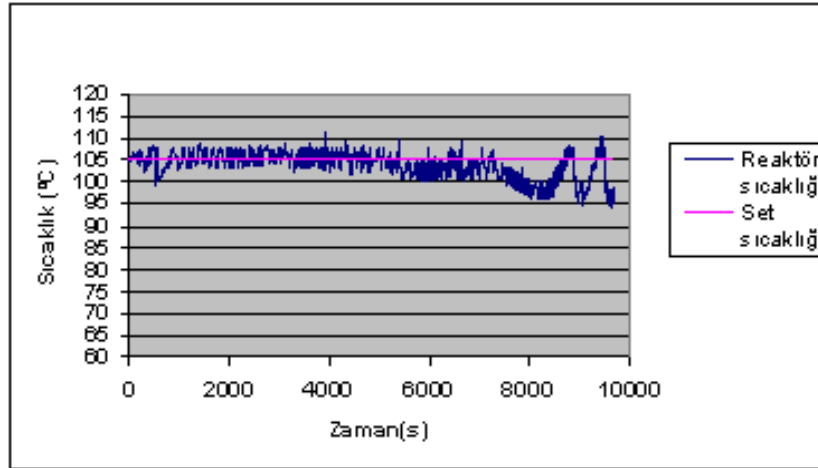


Şekil 4.3. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metoduyla % 3 organokil içeren nanokompozit eldesi süresince reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi

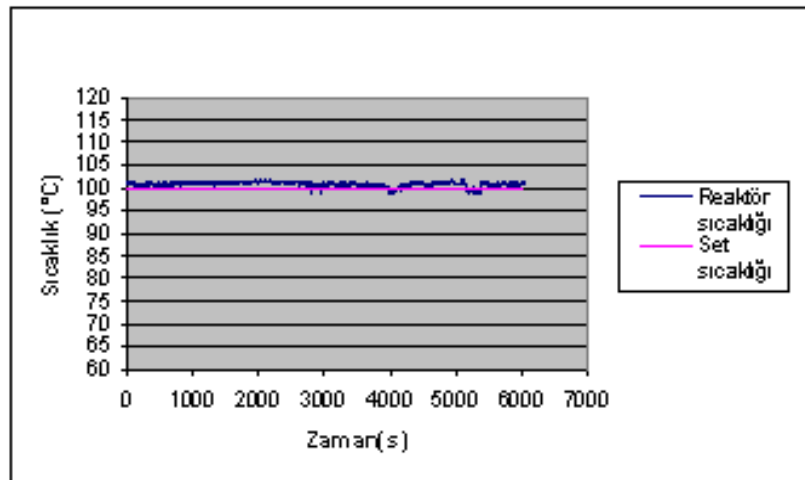


Şekil 4.4. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı (20 dk aralıklı) üretim metoduyla % 1 organokil içeren nanokompozit eldesi süresince reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi

EK-4. (Devamı) Sıcaklık – Zaman Grafikleri



Şekil 4.5. 2. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metoduyla % 1 organokil içeren nanokompozit eldesi süresince reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi

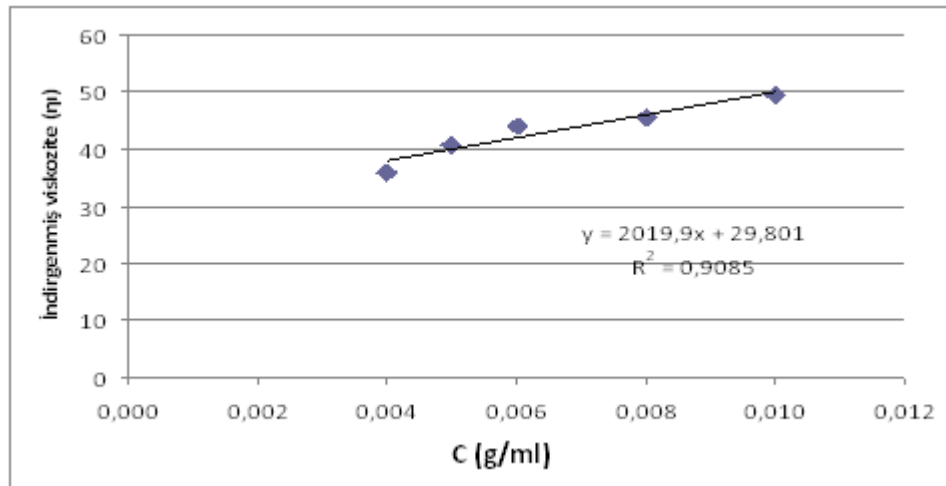


Şekil 4.6. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla nanokompozit eldesi süresince reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi

EK-5. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlık Tayini

Çizelge 5.1. 1. İşletim koşulunda, eş zamanlı üretim metoduyla hazırlanan %1'lik kil içeren nanokompozit için viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplama sonuçları

C (g/ml)	t(s)	Bağıl Viskozite (η_r)	Spesifik Viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η_i)	Mutlak Viskozite ($[\eta]$)	$\overline{M}_v$ (g/mol)
0,0040	97,2000	1,1435	0,1435	35,8824	29,801	62935,08
0,0050	102,3400	1,2040	0,2040	40,8000		
0,0060	107,4300	1,2639	0,2639	43,9804		
0,0080	116,0000	1,3647	0,3647	45,5882		
0,0100	127,0000	1,4941	0,4941	49,4118		

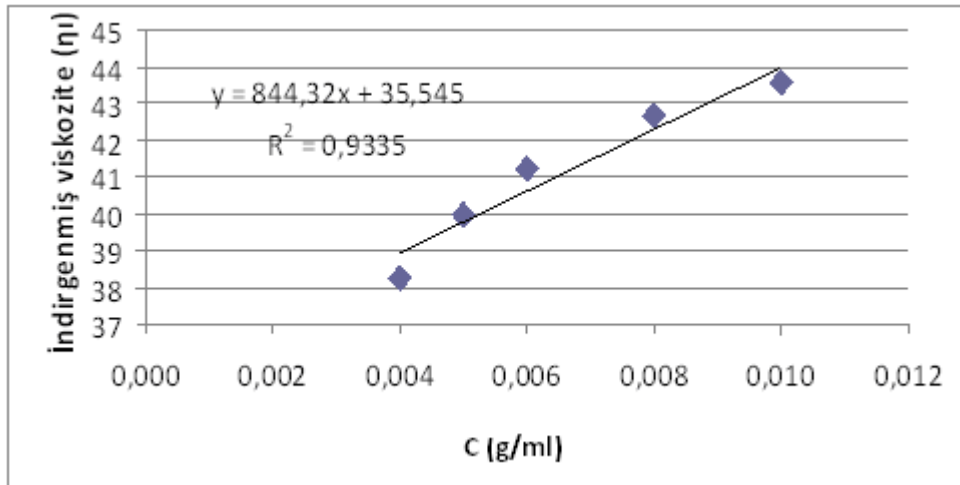


Şekil 5.1. 1. işletim koşullarında, eş zamanlı üretim metoduyla hazırlanan %1'lik kil içeren nanokompozit için indirgenmiş viskozitesinin konsantrasyon ile değişimi

EK-5. (Devamı) Viskozite Ortalama Molekül Ağırlık Tayini

Çizelge 5.2. 1. İşletim koşulunda, eş zamanlı üretim metoduyla hazırlanan %2'lik kil içeren nanokompozit için viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri

C (g/ml)	t(s)	Bağıl Viskozite (η_r)	Spesifik Viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η_i)	Mutlak Viskozite ($[\eta]$)	$\overline{M}_v$ (g/mol)
0,0040	98,0000	1,1529	0,1529	38,2353	35,545	79607,94
0,0050	102,0000	1,2000	0,2000	40,0000		
0,0060	106,0000	1,2471	0,2471	41,1765		
0,0080	114,0000	1,3412	0,3412	42,6471		
0,0100	122,0000	1,4353	0,4353	43,5294		

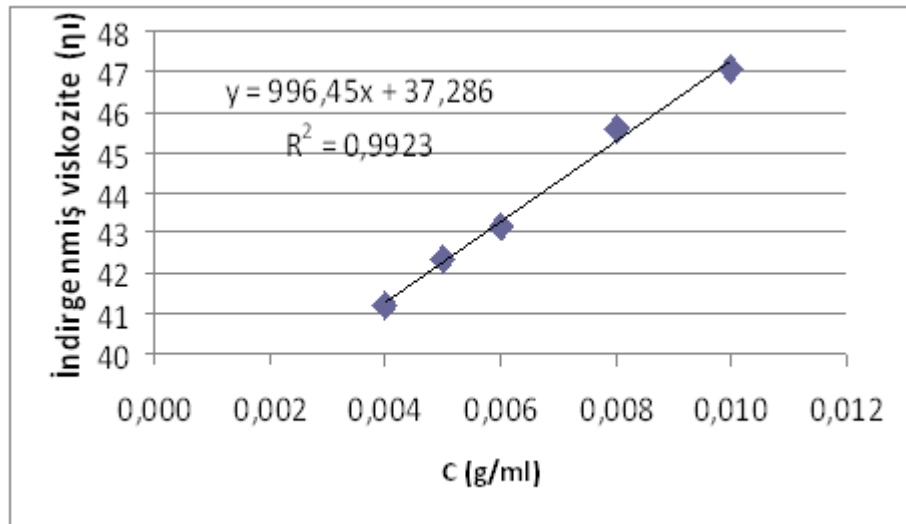


Şekil 5.2. 1. İşletim koşullarında, eş zamanlı üretim metoduyla hazırlanan %2'lik kil içeren nanokompozitin indirgenmiş viskozitesinin nanokompozit konsantrasyonu ile değişimi

EK-5. (Devamı) Viskozite Ortalama Molekül Ağırlık Tayini

Çizelge 5.3. 1. İşletim koşulunda, eş zamanlı üretim metoduyla hazırlanan %3'lük kil içeren nanokompozit için viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri

C (g/ml)	t(s)	Bağıl Viskozite (η_r)	Spesifik Viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η_i)	Mutlak Viskozite ($[\eta]$)	$\overline{M}_v$ (g/mol)
0,0040	99,0000	1,1647	0,1647	41,1765	37,286	84848,86
0,0050	103,0000	1,2118	0,2118	42,3529		
0,0060	107,0000	1,2588	0,2588	43,1373		
0,0080	116,0000	1,3647	0,3647	45,5882		
0,0100	125,0000	1,4706	0,4706	47,0588		

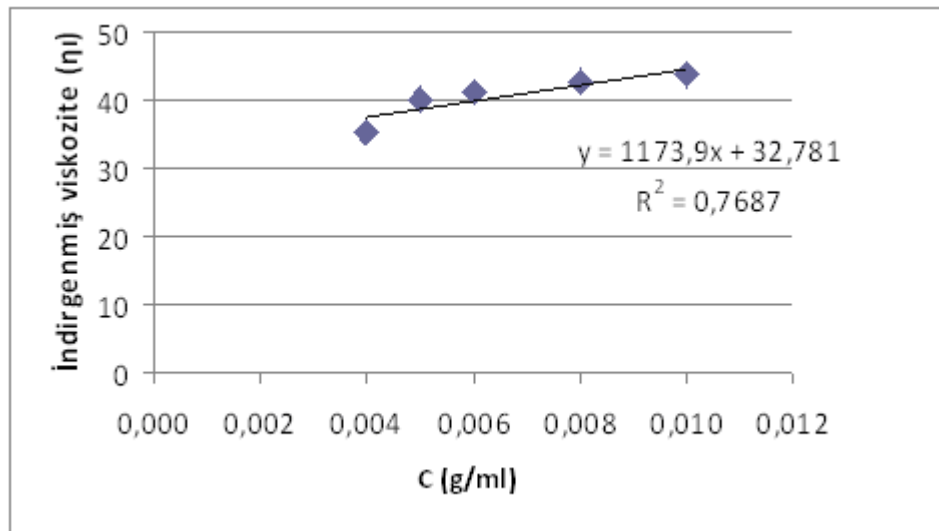


Şekil 5.3. 1. İşletim koşullarında, eş zamanlı üretim metoduyla hazırlanan %3'lük kil içeren nanokompozitin indirgenmiş viskozitesinin nanokompozit konsantrasyonu ile değişimi

EK-5. (Devamı) Viskozite Ortalama Molekül Ağırlık Tayini

Çizelge 5.4. 1. İşletim koşulunda, eş zamanlı üretim metoduyla hazırlanan %1'lik (aralıklı ekleme) kil içeren nanokompozit için viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri

C (g/ml)	t(s)	Bağlı Viskozite (η_r)	Spesifik Viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η_i)	Mutlak Viskozite ($[\eta]$)	$\bar{M}_v$ (g/mol)
0,0040	97,0000	1,1412	0,1412	35,2941	32,781	71463,00034
0,0050	102,0000	1,2000	0,2000	40,0000		
0,0060	106,0000	1,2471	0,2471	41,1765		
0,0080	114,0000	1,3412	0,3412	42,6471		
0,0100	122,0000	1,4353	0,4353	43,5294		

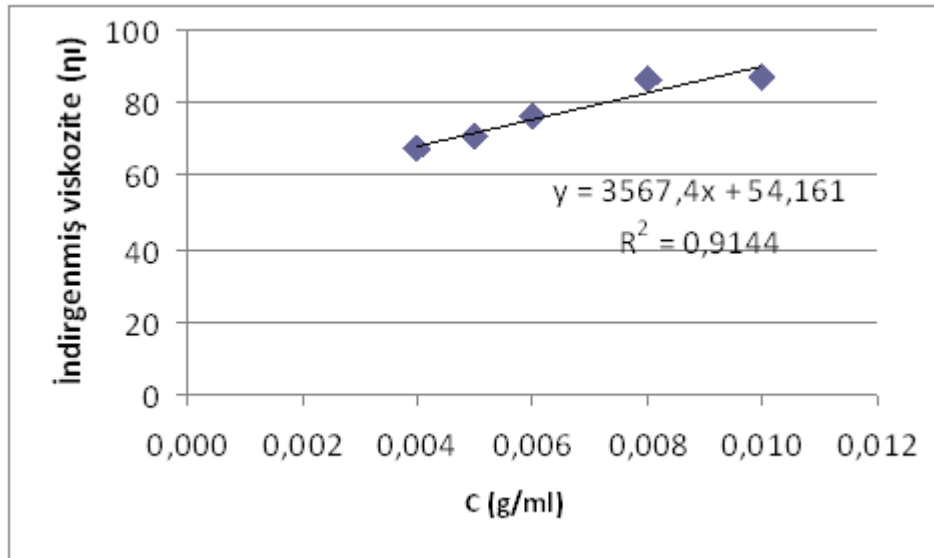


Şekil 5.4. 1. İşletim koşullarında, eş zamanlı üretim metoduyla hazırlanan %1'lik (aralıklı ekleme) kil içeren nanokompozitin indirgenmiş viskozitesinin nanokompozit konsantrasyonu ile değişimi

EK-5. (Devamı) Viskozite Ortalama Molekül Ağırlık Tayini

Çizelge 5.5. 1. İşletim koşulunda, eriyikle harmanlama üretim metoduyla hazırlanan nanokompozit için viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri

C (g/ml)	t(s)	Bağıl Viskozite (η_r)	Spesifik Viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η_i)	Mutlak Viskozite ($[\eta]$)	$\overline{M}_v$ (g/mol)
0,0040	108,0000	1,2706	0,2706	67,6471	54,161	139583,4349
0,0050	115,0000	1,3529	0,3529	70,5882		
0,0060	124,0000	1,4588	0,4588	76,4706		
0,0080	144,0000	1,6941	0,6941	86,7647		
0,0100	159,0000	1,8706	0,8706	87,0588		

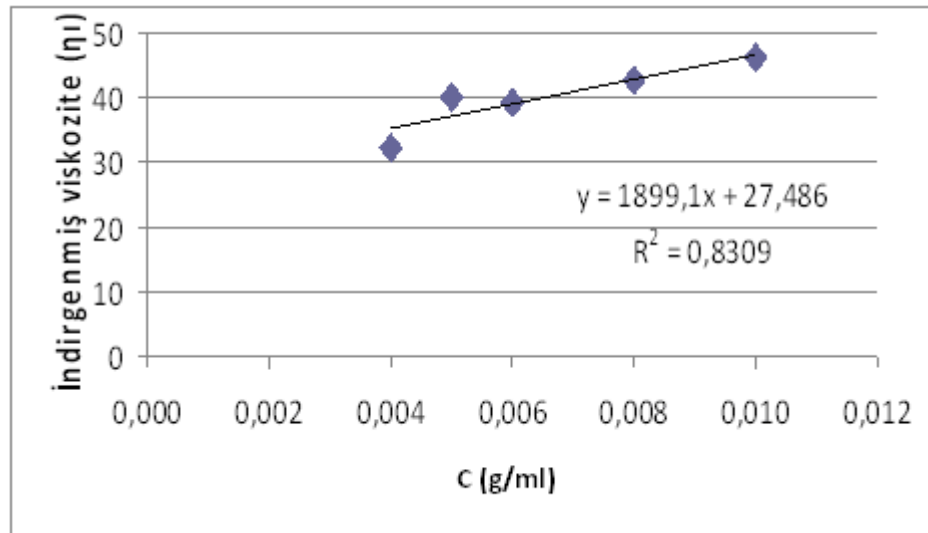


Şekil 5.5. 1. İşletim koşullarında, eriyikle harmanlama üretim metoduyla hazırlanan nanokompozitin indirgenmiş viskozitesinin nanokompozit konsantrasyonu ile değişimi

EK-5. (Devamı) Viskozite Ortalama Molekül Ağırlık Tayini

Çizelge 5.6. 2. İşletim koşulunda, eş zamanlı üretim metoduyla hazırlanan %1'lik kil içeren nanokompozit için viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri

C (g/ml)	t(s)	Bağıl Viskozite (η_r)	Spesifik Viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η_i)	Mutlak Viskozite ($[\eta]$)	$\overline{M}_v$ (g/mol)
0,0040	96,0000	1,1294	0,1294	32,3529	27,486	56502,411
0,0050	102,0000	1,2000	0,2000	40,0000		
0,0060	105,0000	1,2353	0,2353	39,2157		
0,0080	114,0000	1,3412	0,3412	42,6471		
0,0100	124,0000	1,4588	0,4588	45,8824		

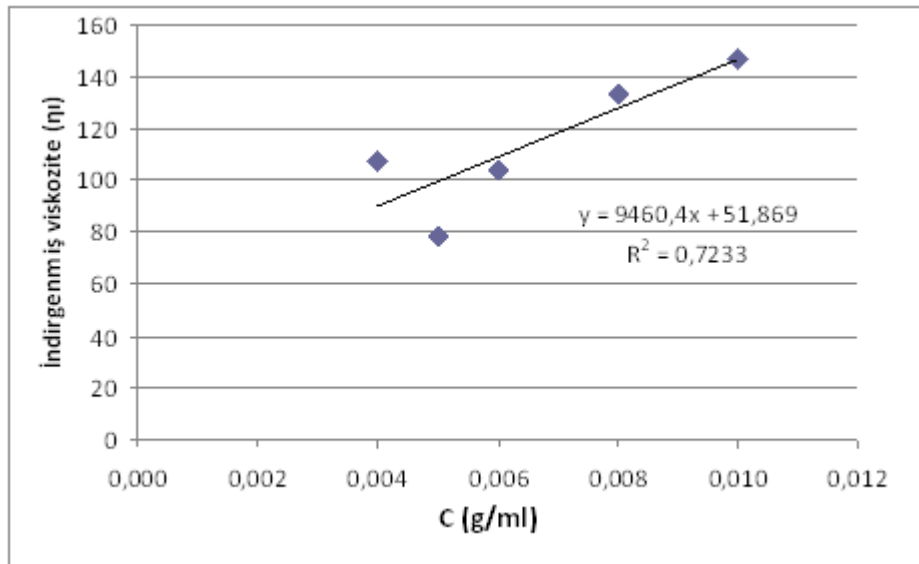


Şekil 5.6. 2. İşletim koşullarında, eş zamanlı üretim metoduyla hazırlanan %1'lik kil içeren nanokompozitin indirgenmiş viskozitesinin nanokompozit konsantrasyonu ile değişimi

EK-5. (Devamı) Viskozite Ortalama Molekül Ağırlık Tayini

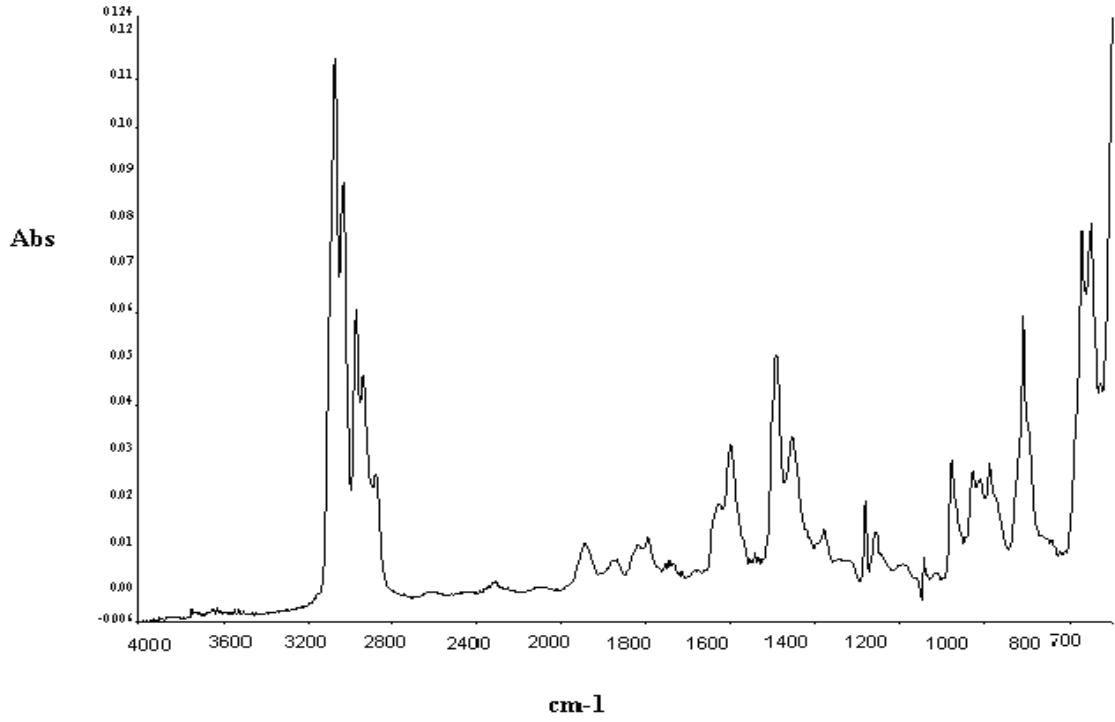
Çizelge 5.7. 2. İşletim koşulunda, eriyikle harmanlama üretim metoduyla hazırlanan nanokompozit için viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri

C (g/ml)	t(s)	Bağıl Viskozite (η_r)	Spesifik Viskozite (η_{sp})	İndirgenmiş Viskozite (η_i)	Mutlak Viskozite ($[\eta]$)	$\bar{M}_v$ (g/mol)
0,0040	121,5600	1,4301	0,4301	107,5294	51,869	131763,6
0,0050	118,4700	1,3938	0,3938	78,7529		
0,0060	138,1700	1,6255	0,6255	104,2549		
0,0080	176,0500	2,0712	1,0712	133,8971		
0,0100	210,0400	2,4711	1,4711	147,1059		

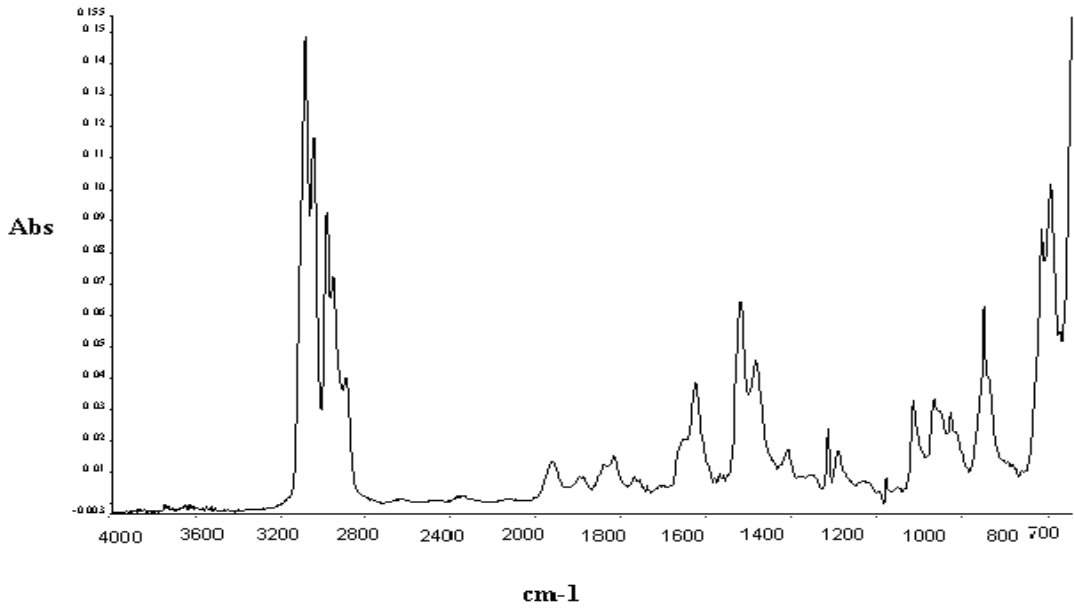


Şekil 5.7. 2. İşletim koşullarında, eriyikle harmanlama üretim metoduyla hazırlanan nanokompozitin indirgenmiş viskozitesinin nanokompozit konsantrasyonu ile değişimi

EK-6. FTIR Spektrumları

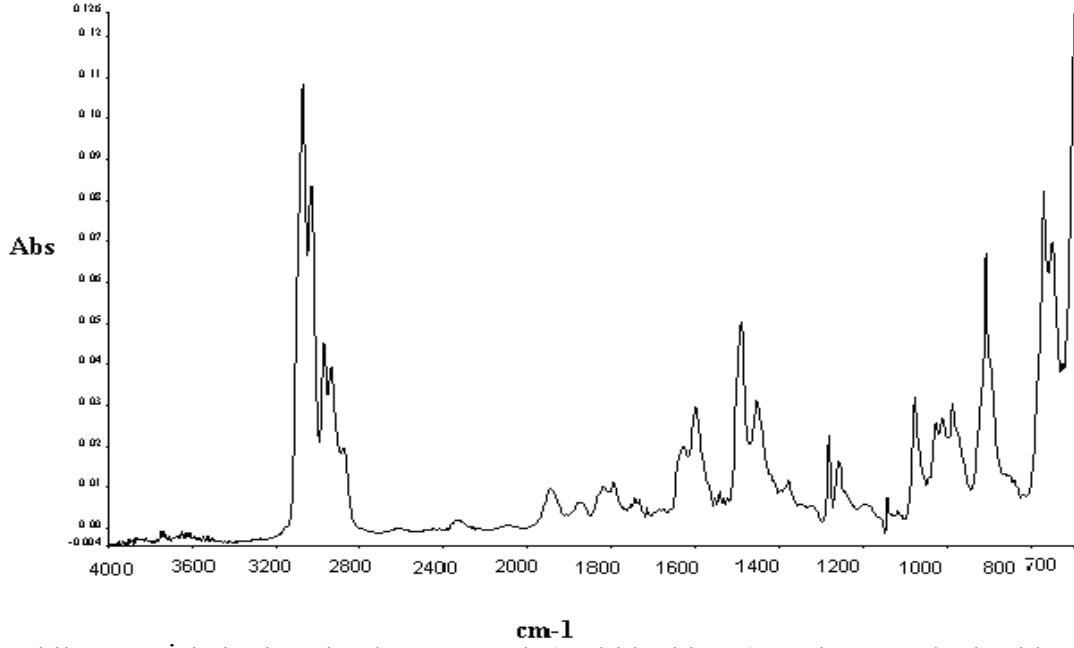


Şekil 6.1. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 2 organofil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu

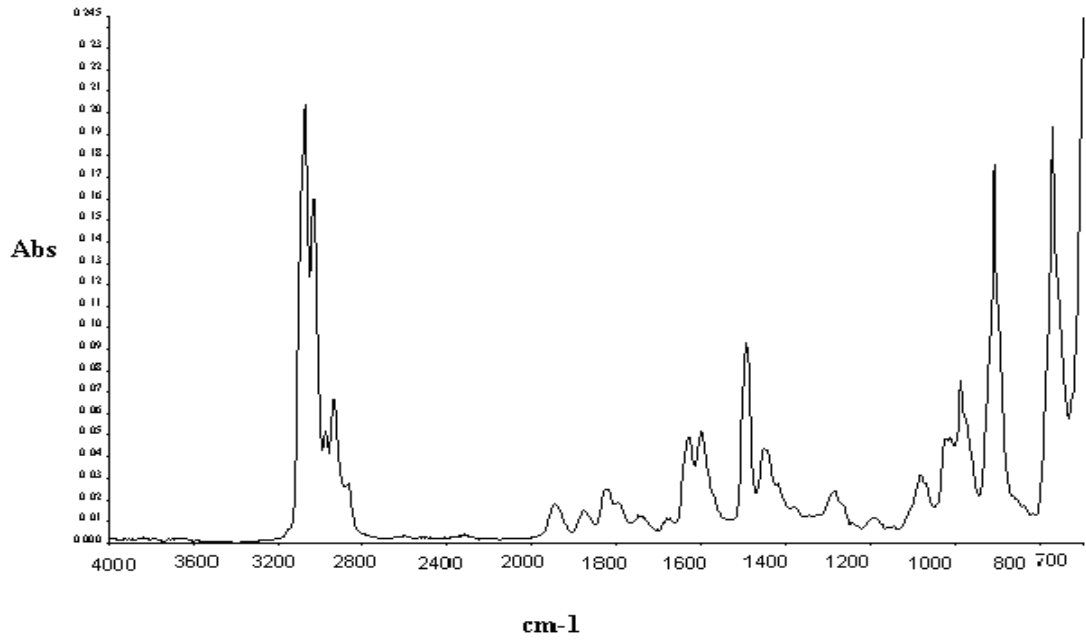


Şekil 6.2. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 3 organofil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu

EK-6. (Devamı) FTIR Spektrumları

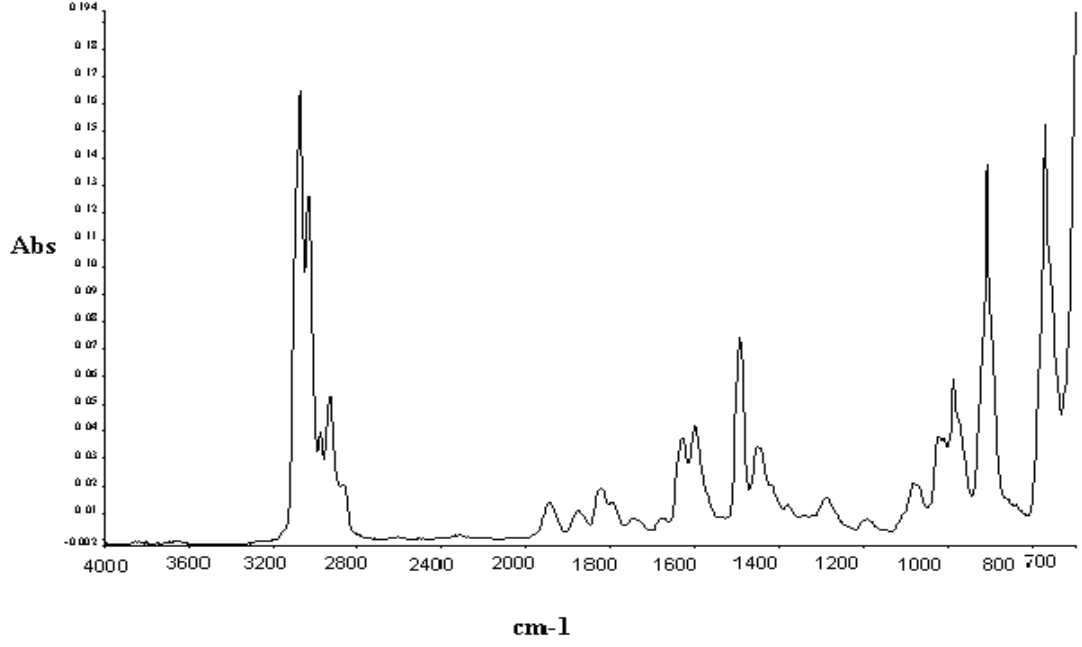


Şekil 6.3. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı (aralıklı ekleme) üretim metoduyla elde edilen % 1 organofil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu

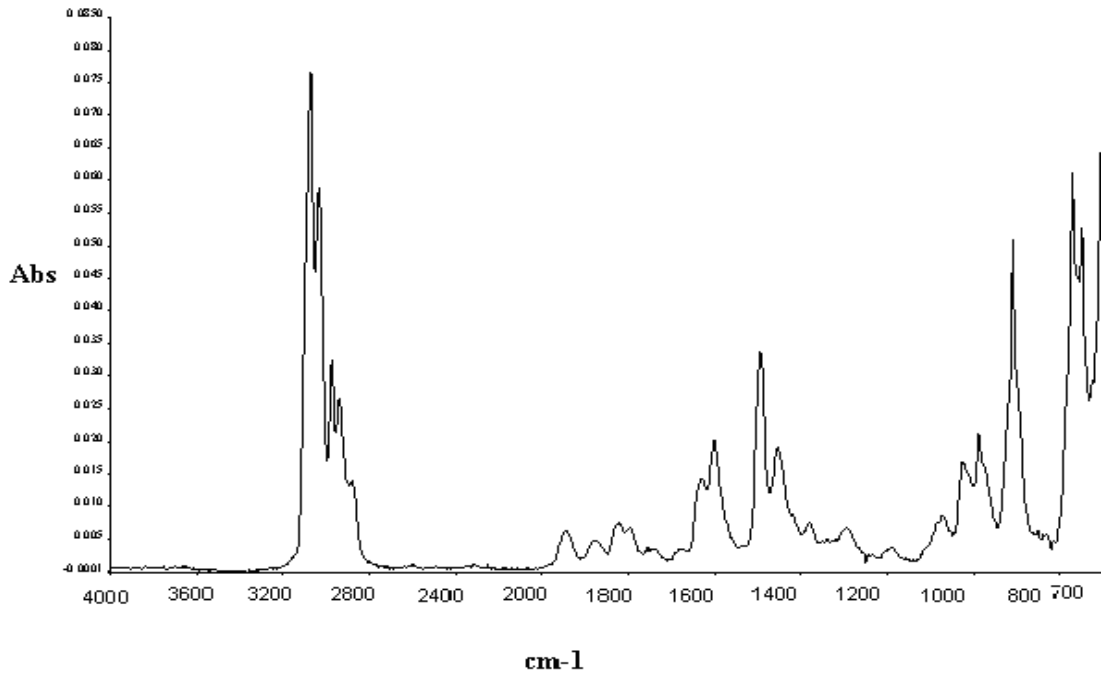


Şekil 6.4. 2. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 1 organofil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu

EK-6. (Devamı) FTIR Spektrumları

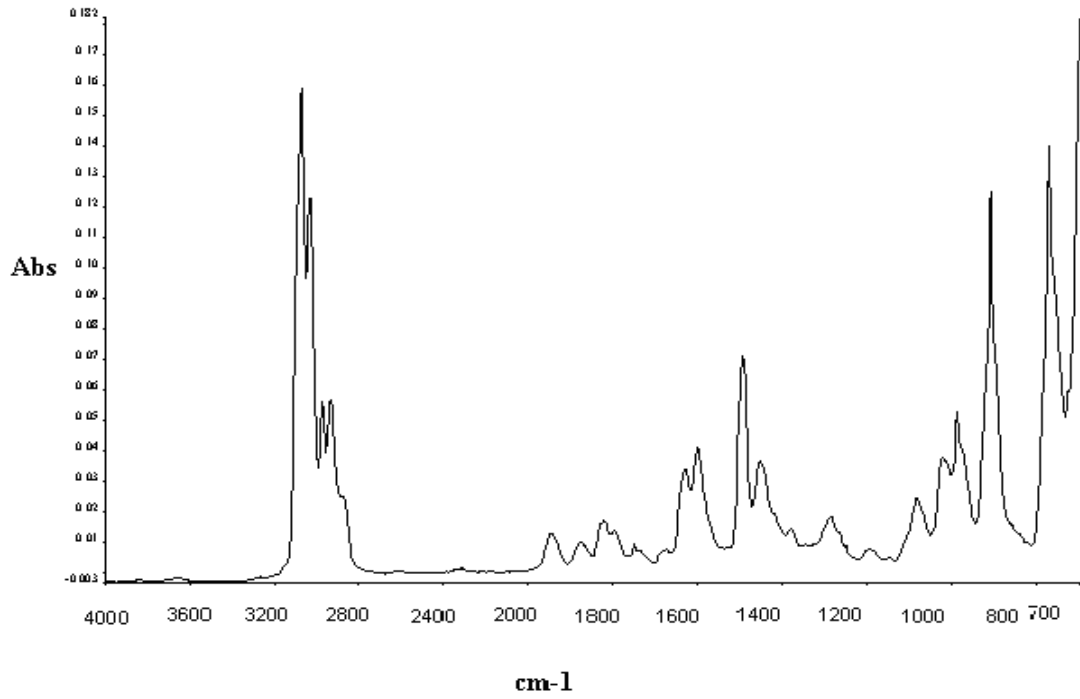


Şekil 6.5. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen % 1 organofil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu

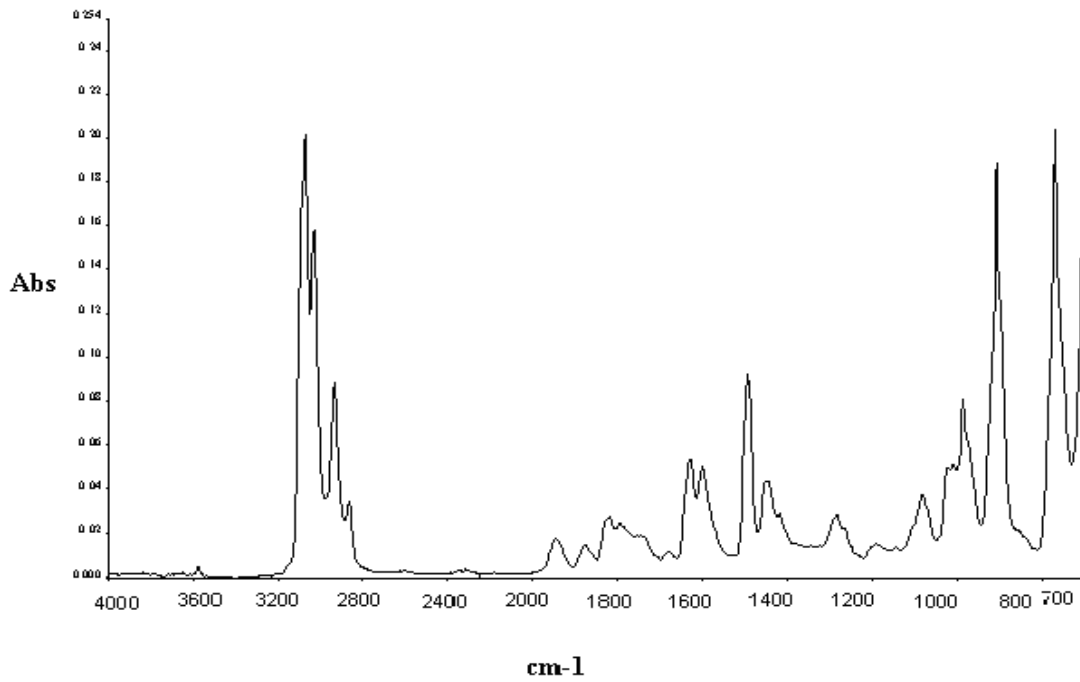


Şekil 6.6. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen % 2 organofil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu

EK-6. (Devamı) FTIR Spektrumları

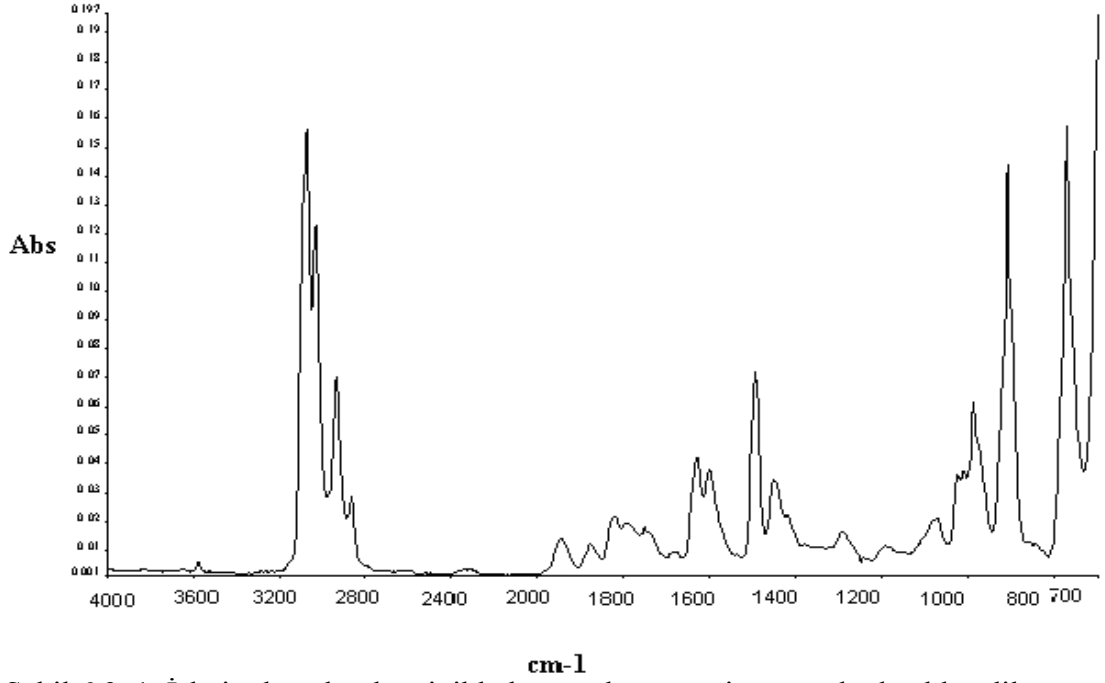


Şekil 6.7. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen % 3 organofil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu

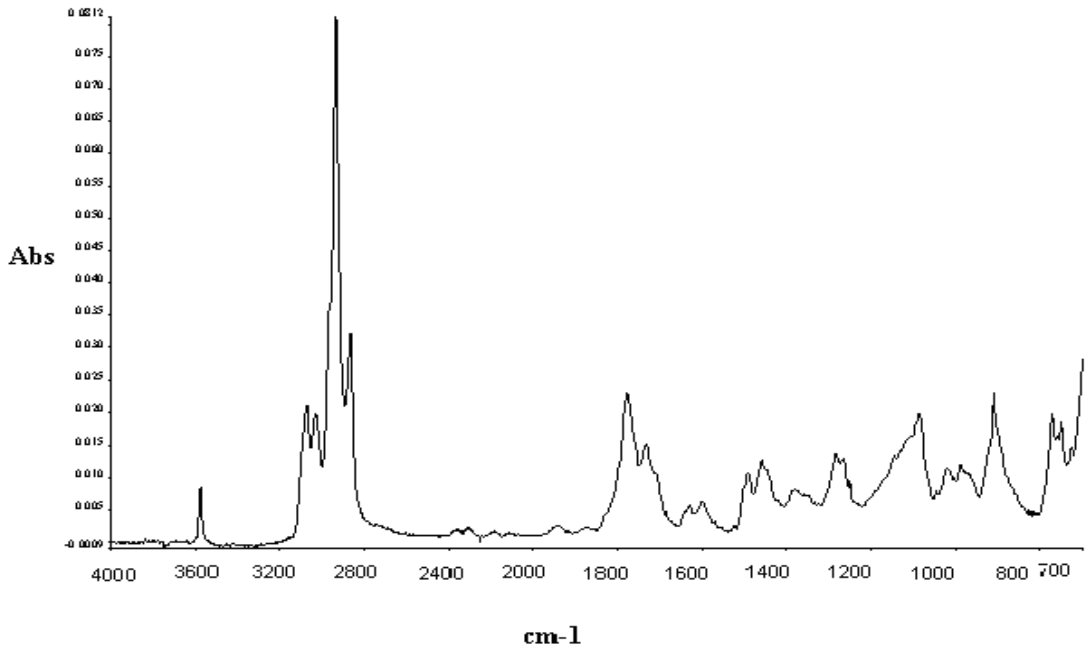


Şekil 6.8. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen % 5 organofil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu

EK-6. (Devamı) FTIR Spektrumları

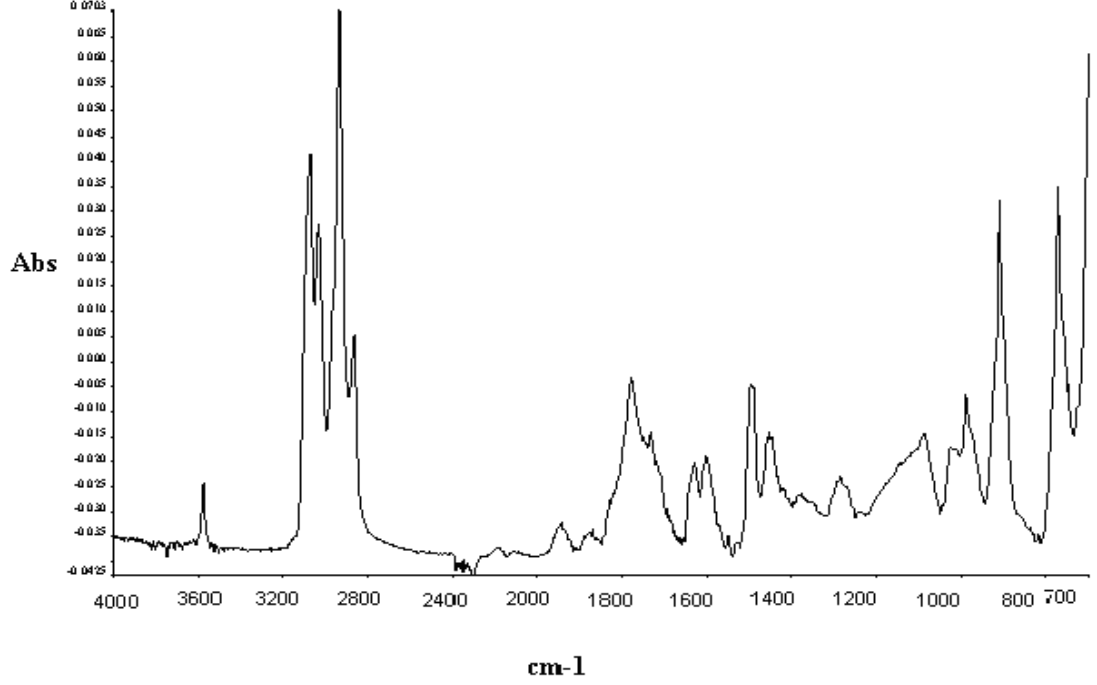


Şekil 6.9. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen % 1 kil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu

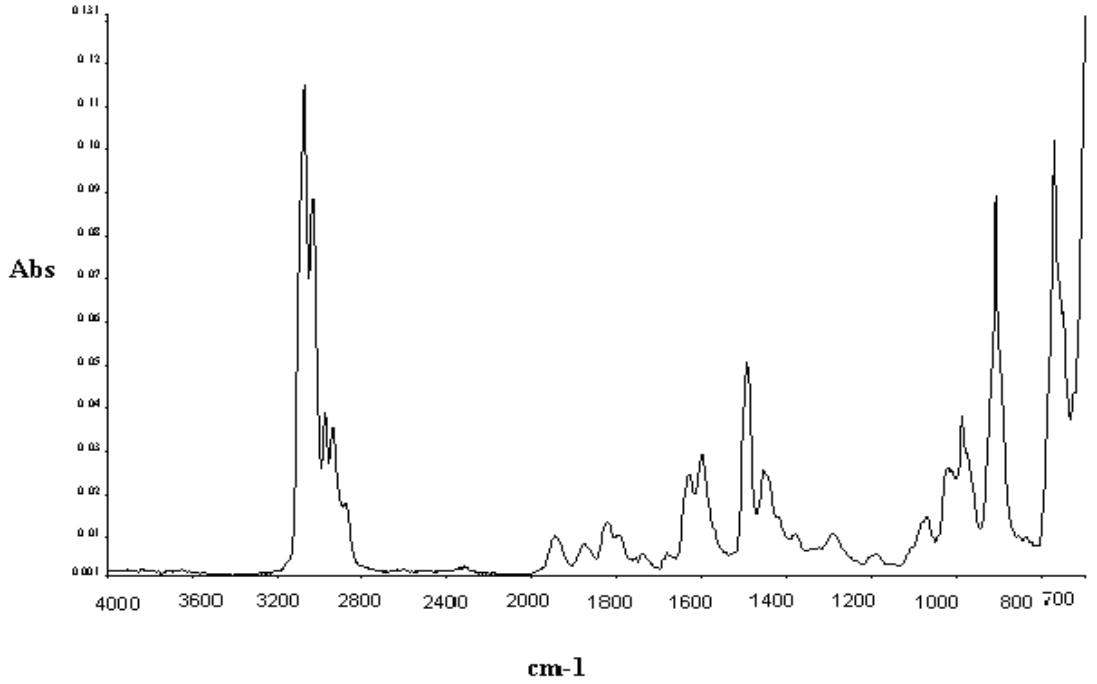


Şekil 6.10. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen % 0 organokil içeren polimer malzemenin FTIR spektrumu

EK-6. (Devamı) FTIR Spektrumları

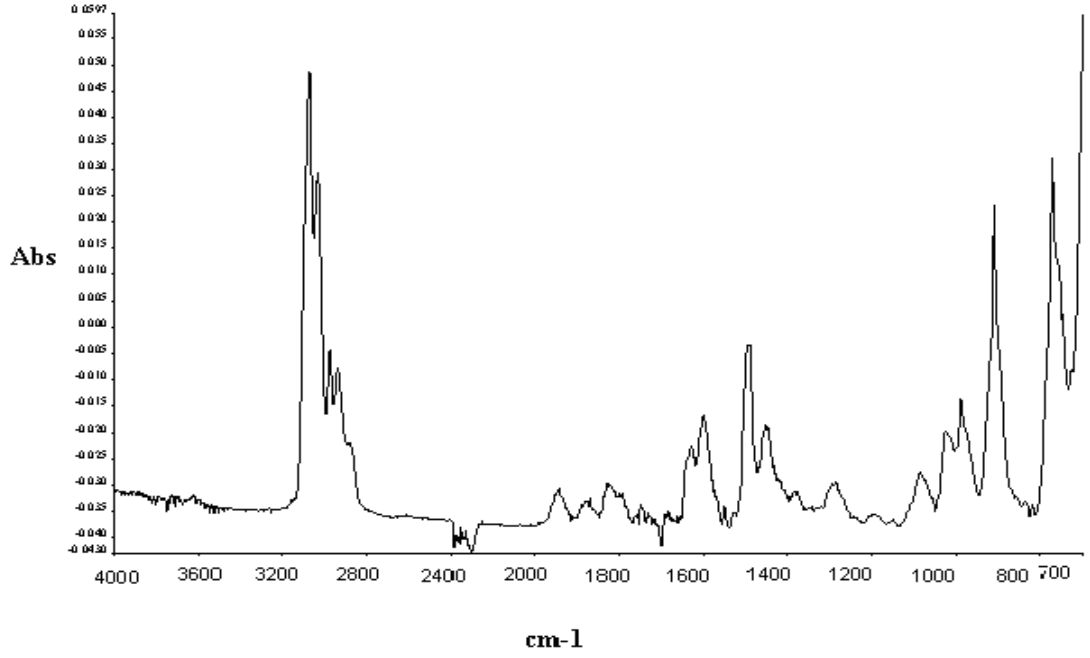


Şekil 6.11. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen % 1 organofil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu

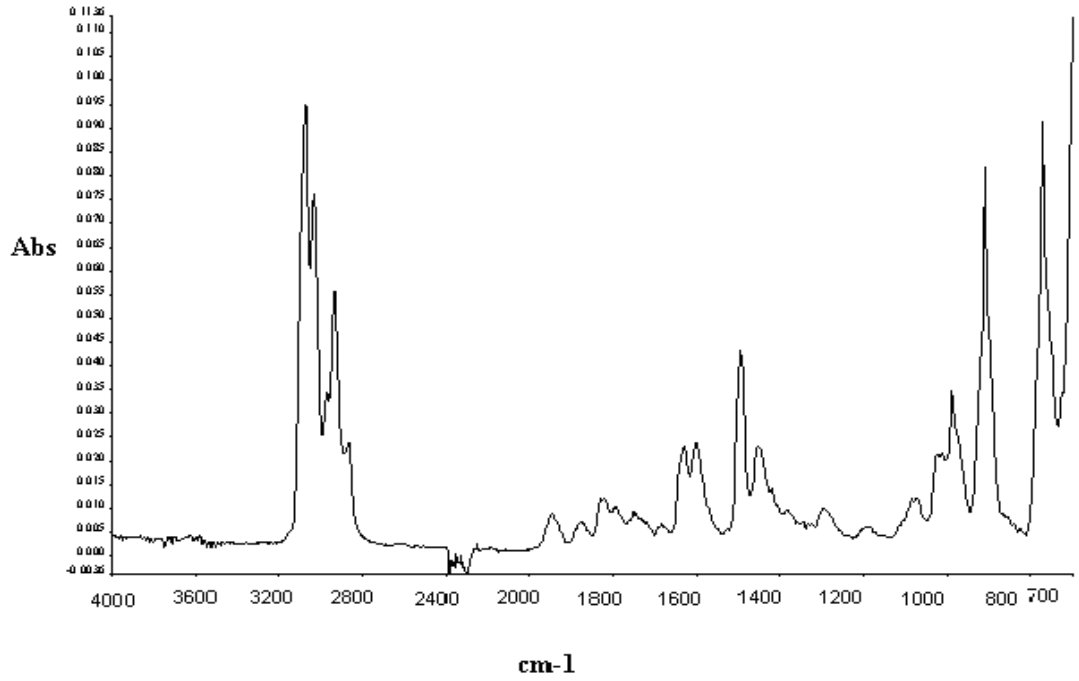


Şekil 6.12. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen % 2 organofil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu

EK-6. (Devamı) FTIR Spektrumları

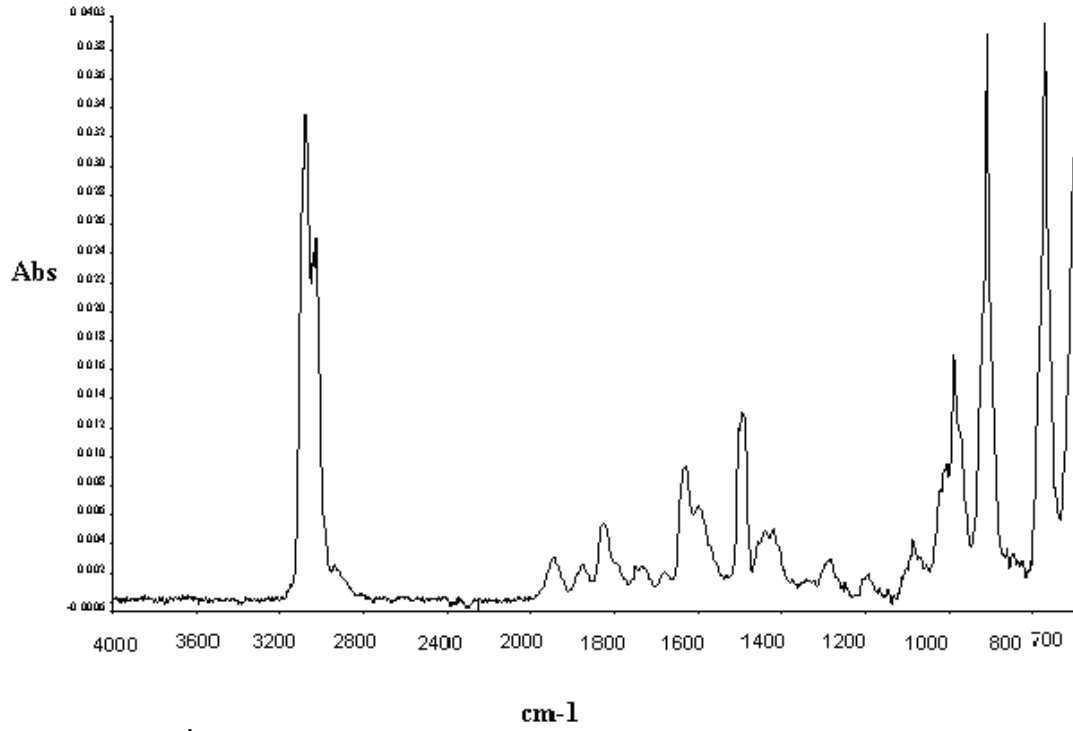


Şekil 6.13. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen % 3 organokil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu



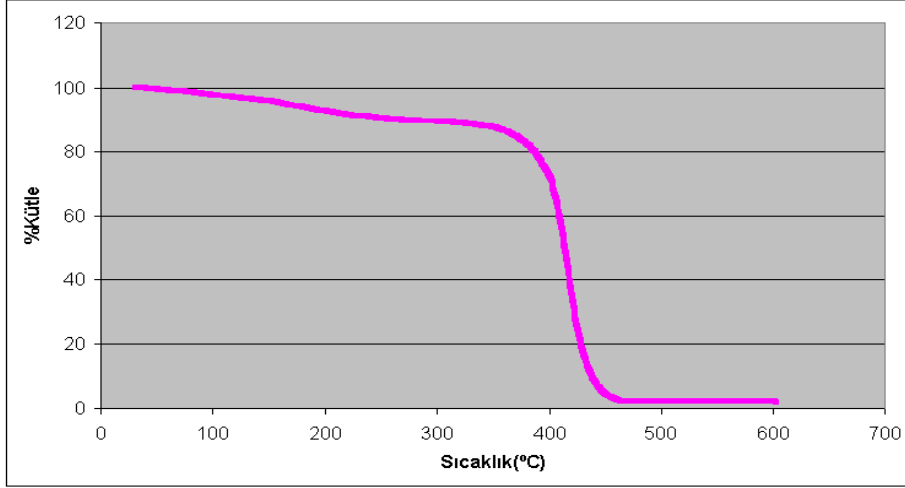
Şekil 6.14. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen % 5 organokil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrum

EK-6. (Devamı) FTIR Spektrumları

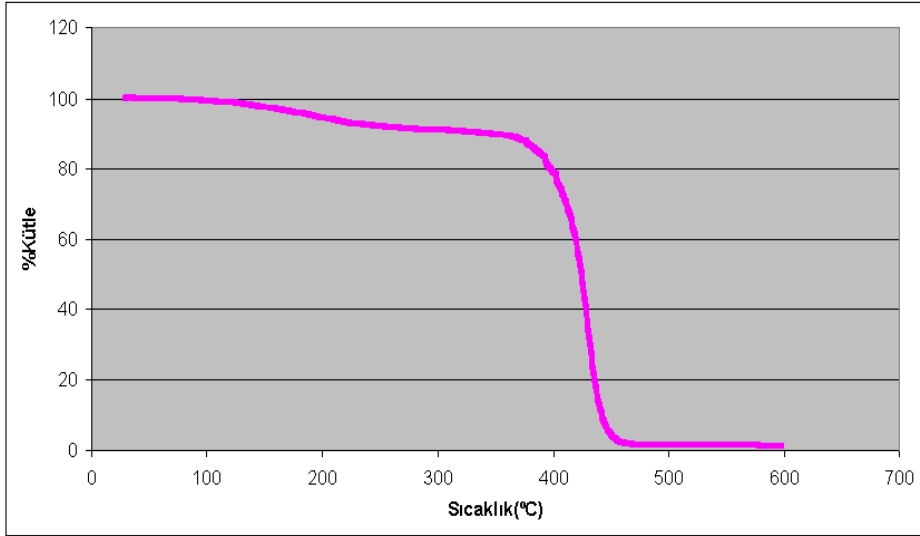


Şekil 6.15. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen % 1 kil içeren nanokompozit malzemenin FTIR

EK-7. TGA Diyagramları

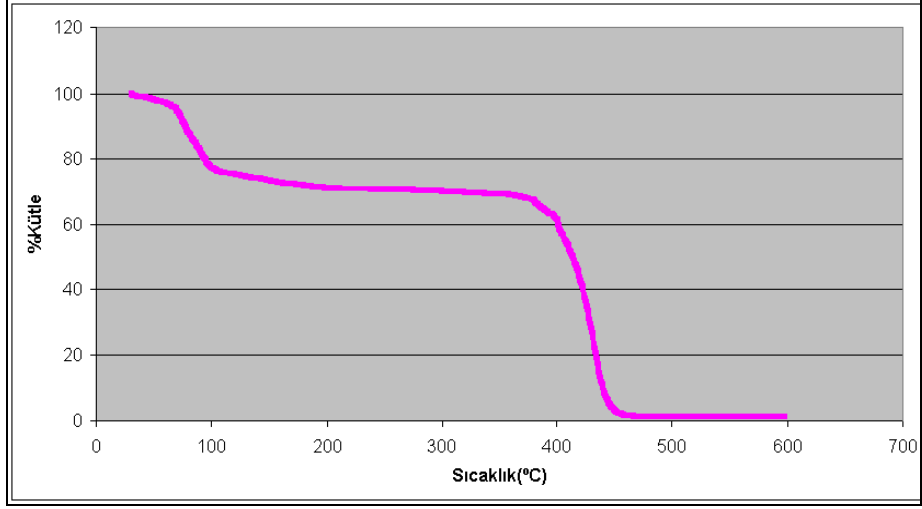


Şekil 7.1. 1. İşletim koşulunda elde edilen polimerin TGA termogramı

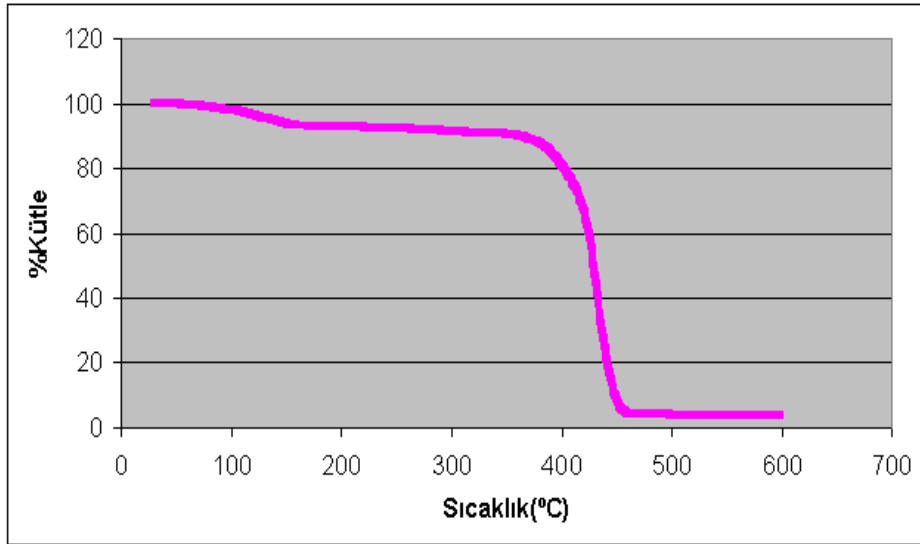


Şekil 7.2. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen %1 organokil içeren nanokompozitin TGA termogramı

EK-7. (Devamı) TGA Diyagramları

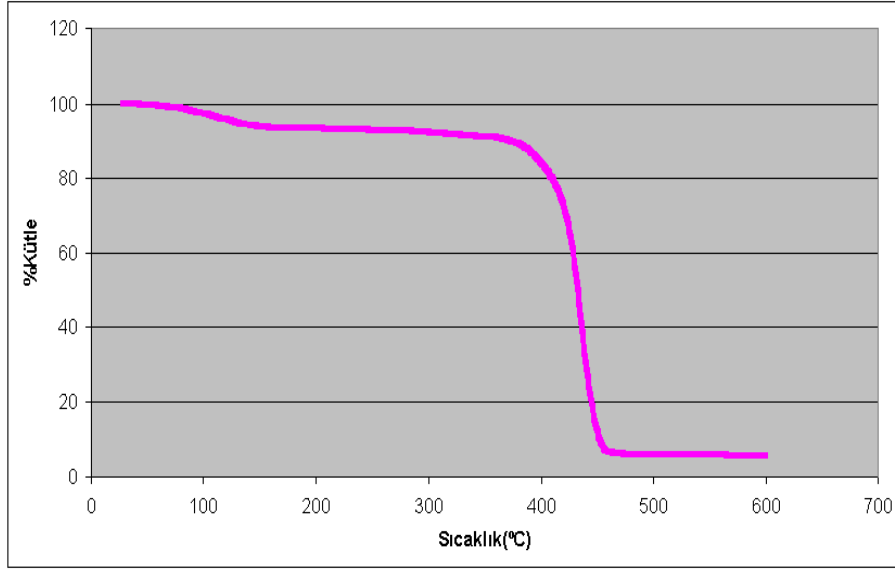


Şekil 7.3. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı (20 dk aralıklı) üretim metoduyla elde edilen %1 organokil içeren nanokompozitin TGA termogramı

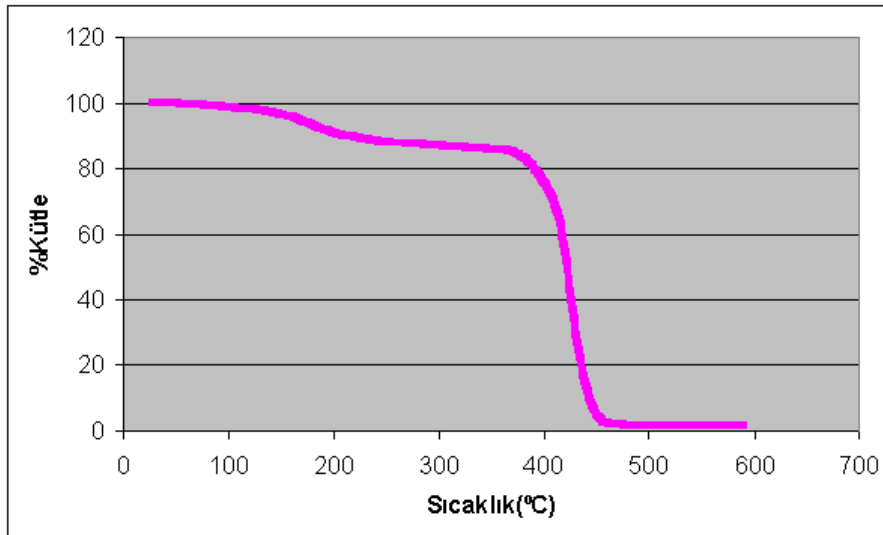


Şekil 7.4. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen %2 organokil içeren nanokompozitin TGA termogramı

EK-7. (Devamı) TGA Diyagramları

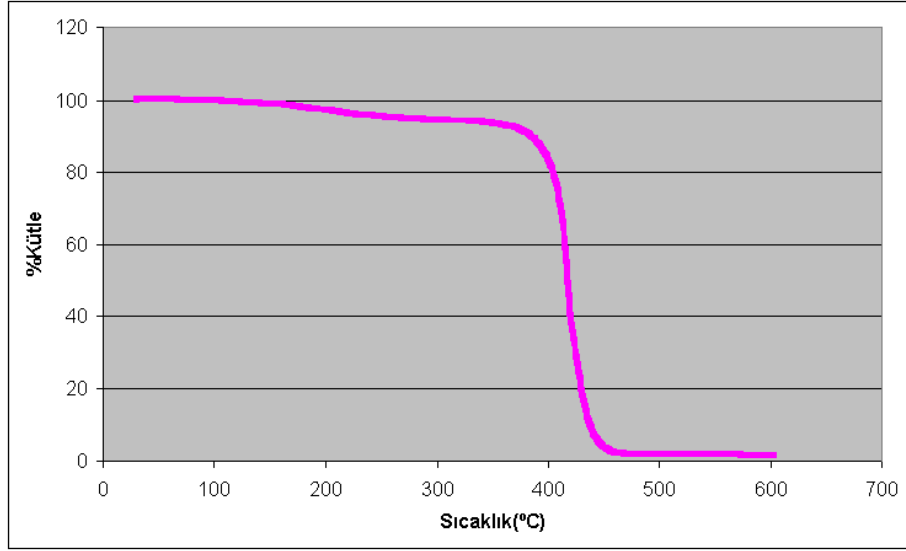


Şekil 7.5. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen %3 organokil içeren nanokompozitin TGA termogramı

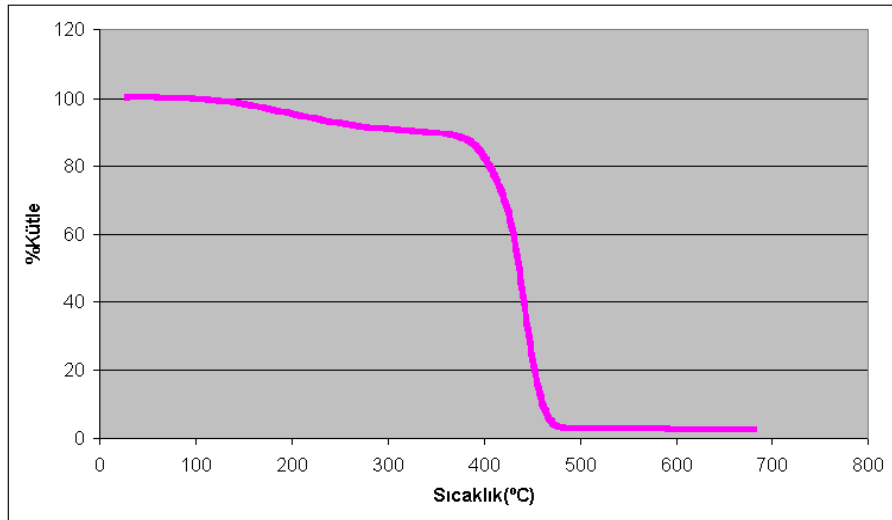


Şekil 7.6. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen %1 organokil içeren nanokompozitin TGA termogramı

EK-7. (Devamı) TGA Diyagramları

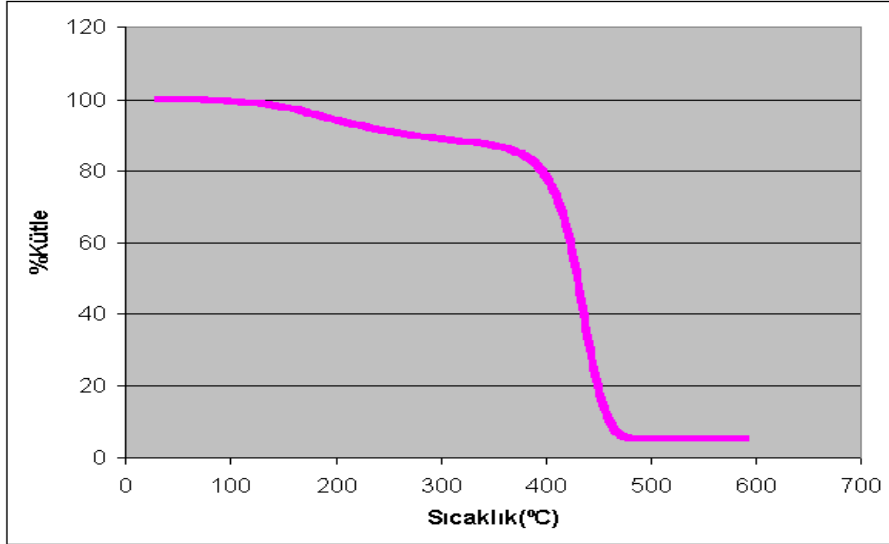


Şekil 7.7. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen %1 kil içeren nanokompozitin TGA termogramı

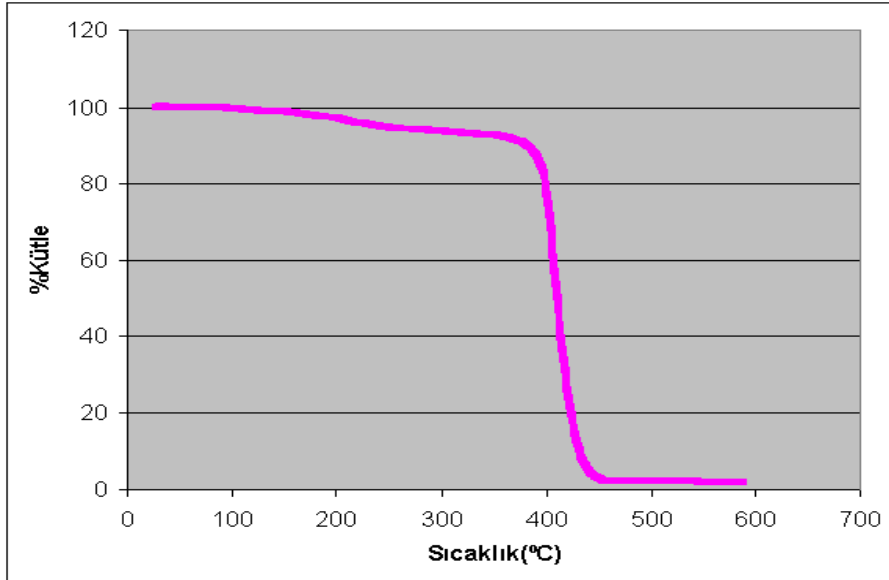


Şekil 7.8. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen %2 organokil içeren nanokompozitin TGA termogramı

EK-7. (Devamı) TGA Diyagramları

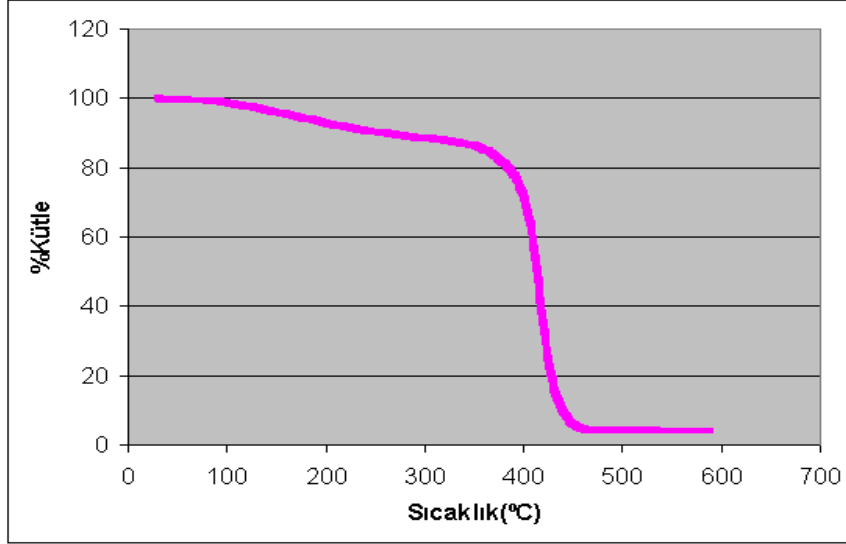


Şekil 7.9. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen %3 organofil içeren nanokompozitin TGA termogramı

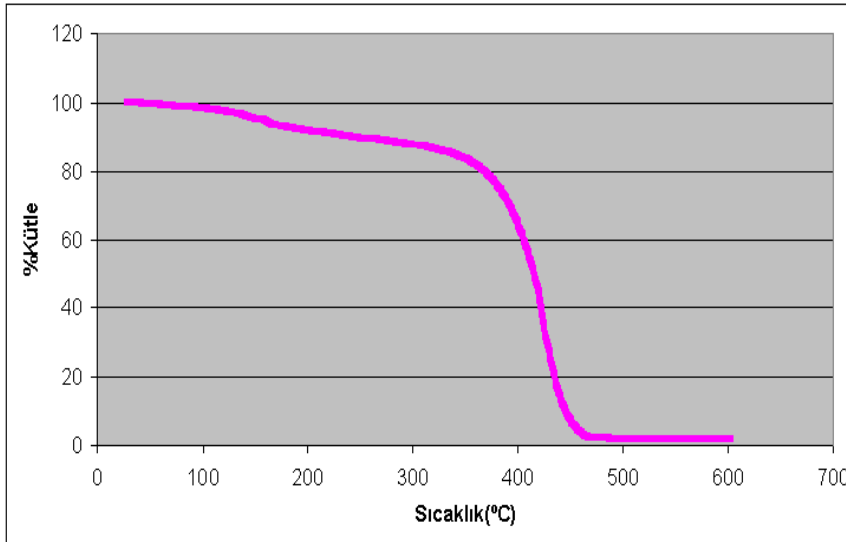


Şekil 7.10. 1. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen %5 organofil içeren nanokompozitin TGA termogramı

EK-7. (Devamı) TGA Diyagramları

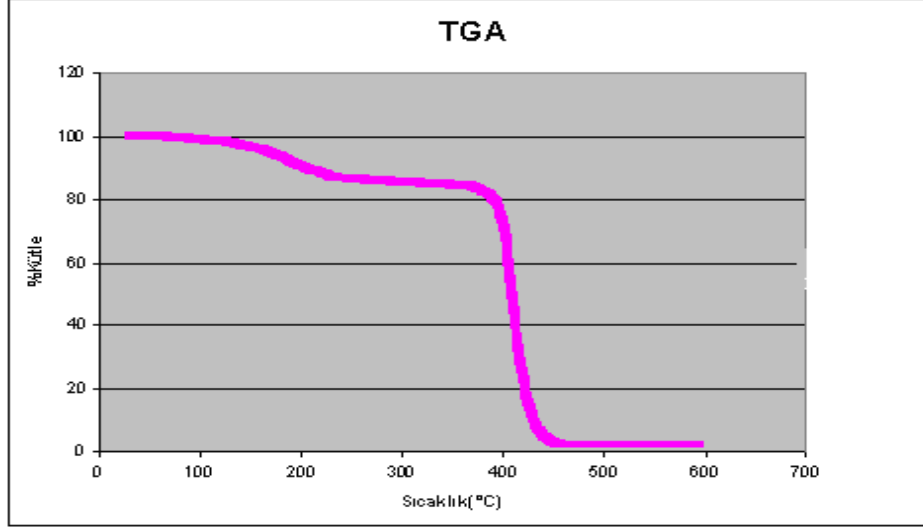


Şekil 7.11. 2. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen %1 organofil içeren nanokompozitin TGA termogramı

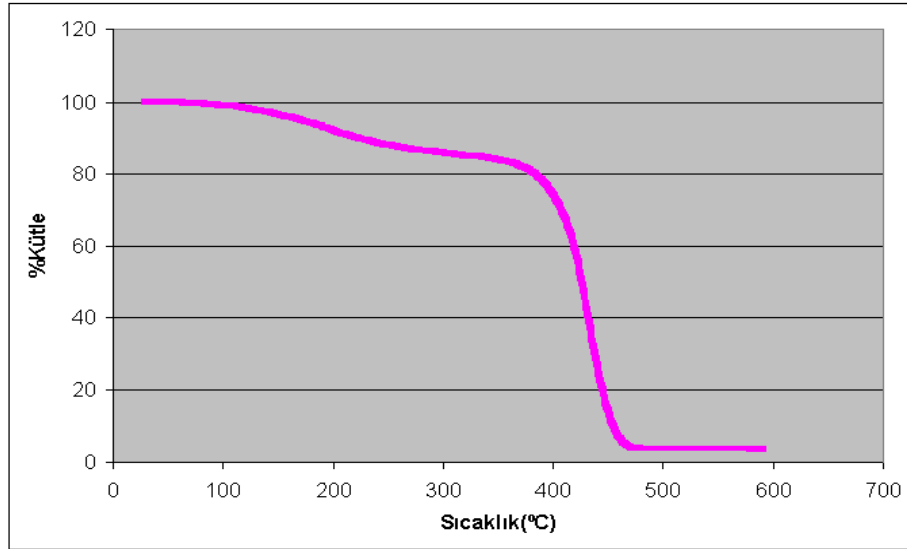


Şekil 7.12. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen %1 kil içeren nanokompozitin TGA termogramı

EK-7. (Devamı) TGA Diyagramları

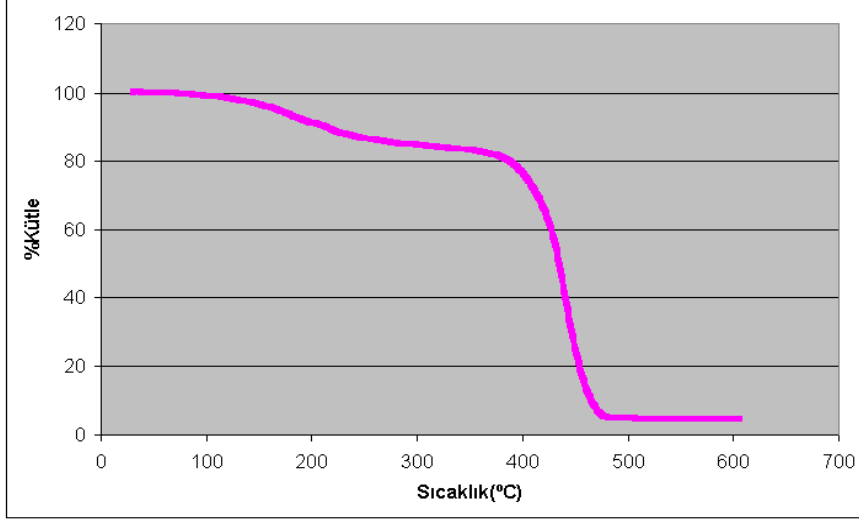


Şekil 7.13. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen %1 organokil içeren nanokompozitin TGA termogramı

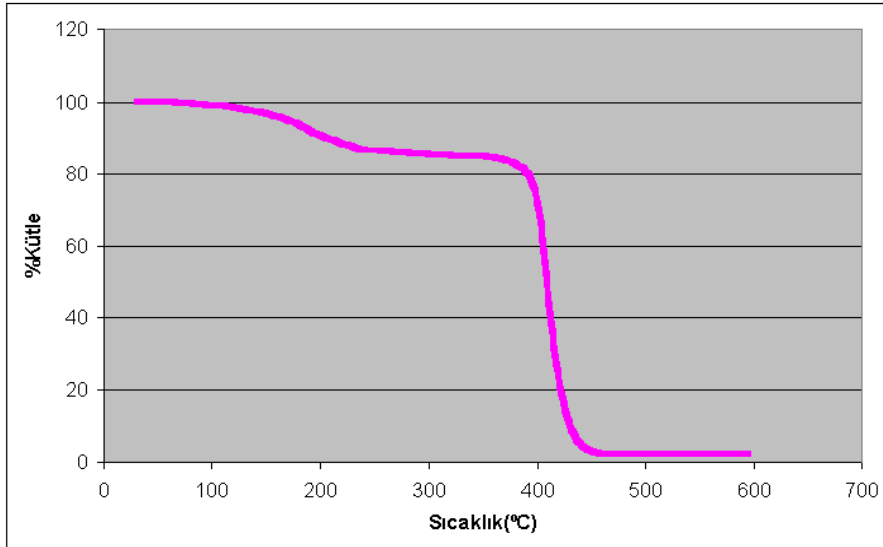


Şekil 7.14. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen %2 organokil içeren nanokompozitin TGA termogramı

EK-7. (Devamı) TGA Diyagramları



Şekil 7.15. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen %3 organokil içeren nanokompozitin TGA termogramı



Şekil 7.16. 2. İşletim koşulunda eriyikle harmanlama üretim metoduyla elde edilen %5 organokil içeren nanokompozitin TGA termogramı

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖNEY, Filiz
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi/yeri : 14.05.1983/Ankara
Medeni hali : Evli

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği Böl.	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği Böl.	2008

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Tenis, spinning, seyahat