

T.C
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**HALLOSİT/POLİ(ETİLEN GLİKOL)-BLOK-POLİ(PROPİLEN GLİKOL)-
BLOK-POLİ(ETİLEN GLİKOL) NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serap MUTLU

Balıkesir, Ağustos-2010

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

HALLOSİT/POLİ(ETİLEN GLİKOL)-BLOK-POLİ(PROPİLEN GLİKOL)-
BLOK-POLİ(ETİLEN GLİKOL) NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serap MUTLU

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet DOĞAN

Sınav Tarihi: 11/08/2010

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

Doç. Dr. Mehmet DOĞAN (Danışman -BAÜ)

Doç. Dr. Serap DOĞAN (BAÜ)

Balıkesir, Ağustos-2010

ÖZET

HALLOSİT/POLİ(ETİLEN GLİKOL)-BLOK-POLİ(PROPİLEN GLİKOL)- BLOK-POLİ(ETİLEN GLİKOL) NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Serap MUTLU

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

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

Balıkesir, 2010

Bu çalışmada hallosit kili ve poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol) (B.P) polimeri kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile B.P/hallosit nanokompozitleri sentezlenmiştir. Nanokompozit sentezinde dolgu maddesi oranı ve kil modifikasyonunun etkisi araştırılmıştır. Kil miktarı %1-%10 arasında seçilmiştir. Kilin polimer matriksi ile etkileşimini arttırmak için 3-APT, CTAB, DMSO, PS ve SIM ile hallosit modifiye edilmiştir. Hallositin 7.44 Å olan tabakaları arası uzaklığı SIM modifikasyonu ile 12.12 Å'a artmıştır. Sentezlenen nanokompozitlerin termal karakterizasyonu, simultane TG/DTA cihazı ile yapılmıştır. Termal kararlılıktaki iyileşme için maksimum kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklar ve T_x sıcaklıkları esas alınmıştır. TG/d[TG] analizlerinden B.P blok polimer matriksine kil ilavesi ve modifikasyonu ile termal kararlılığın çok etkilenmediği bulunmuştur. Yapı karakterizasyonu FTIR-ATR ve XRD; ve kil ve nanokompozitlerin morfolojisi, TEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. FTIR-ATR analizleri matriksler ile killer arasında önemli etkileşimlerin meydana geldiğini göstermektedir. XRD analizlerinden B.P blok polimer matriksinde hallositin ve modifiye hallositin %10'luk konsantrasyonda hazırlanan örnekler dahil disperse olduğu bulunmuştur. TEM fotoğrafları ile hallositin tabakalı yapıda ve nanotüp bir morfolojiye sahip olduğu, görülmüş, modifikasyon işlemi ile artan tabakalar arası uzaklık doğrulanmıştır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Hallosit, B.P, nanokompozit, çözelti ortamında etkileştirme yöntemi

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HALLOYSITE/POLY(ETHYLENE GLYCOL)-BLOCK-POLY(PROPYLENE GLYCOL)-BLOCK-POLY(ETHYLENE GLYCOL) NANOCOMPOSITES

Serap MUTLU

Balikesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

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

Balikesir-Turkey, 2010

In this study, poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) (B.P)/halloysite nanocomposites were synthesized by solution intercalation method using halloysite clay and B.P polymer. At the nanocomposite synthesis, it was investigated the effects of filler proportion and clay modification. The amount of clay was chosen between 1% and 10%. Halloysite was modified by 3-APT, CTAB, DMSO, PS and SIM for increasing the interaction of clay with polymer matrix. The interlayer basal distance of halloysite, which is 7.44 Å has increased with SIM modification to 12.12 Å. Thermal characterization of synthesized nanocomposites was made by simultaneous TG/DTA device. Temperatures which occur the maximum mass losing and T_x temperatures for improvement in thermal stability were based. From TG/d[TG] analysis results, it was found that the effect of clay adding into polymer matrix and clay's modification have not an important effect. Characterization of structure of samples was determined with FTIR-ATR and XRD devices, and morphology of clays and their nanocomposites with TEM device. FTIR-ATR analysis was showed that there were important interactions between polymer matrix and clays. From XRD results, we found that halloysite and modified halloysite were dispersed in B.P matrix until %10 clay concentration. TEM photographs showed that halloysite has layered structure and a nanotube morphology; the distance between layers increased by modification process.

KEYWORDS: Halloysite, B.P, nanocomposite, solution intercalation method.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEYWORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1.GİRİŞ	1
1.1 Kompozit ve Nanokompozit Malzemeler	1
1.2 Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Elde Ediliş Yöntemleri	3
1.2.1 Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi	3
1.2.2 Eritme Yöntemi	4
1.2.3 Polimerizasyon Yöntemi	5
1.2.4 Sol-Jel Yöntemi	6
1.3 Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Yapısal Olarak Sınıflandırılması	7
1.4 Kil-Polimer Nanokompozitlerini Üstün Kılan Özellikler	8
1.4.1 Ekonomik Özellikler	8
1.4.2 Mekanik Özellikler	9
1.4.3 Elektriksel Özellikler	9
1.4.4 Bariyer Özelliği	9
1.4.5 Termal Kararlılık Özelliği	10
1.5 Killer	10
1.5.1 Kil Minerallerinin Kristal Yapısı	11
1.5.2 Killerin Modifikasyonu	13
1.5.3 Hallosit	13
1.5.3.1 Hallositin Tanımı	13
1.5.3.2 Hallositin Kullanım Alanları	14
1.6 Polimerler	15
1.6.1 Polimerlerin Sınıflandırılması	15
1.6.1.1 Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler	15
1.6.1.2 Bileşenlerin Kaynağına Göre Polimerler	16
1.6.1.3 Polimer Zincir Şekline Göre Polimerler	16
1.6.1.4 Isıl Davranışlarına Göre Polimerler	16
1.6.1.5 Polimer Zincirinin Düzenlenişine Göre Polimerler	17
1.6.1.6 Tekrarlanan Birimin Bileşimine Göre Polimerler	18
1.6.1.7 Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler	19
1.7 Literatür Özeti	19
1.8 Çalışmanın Amacı	21
2. MATERYAL ve METOT	23
2.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	23
2.2 Metot	24

2.2.1	Hallositin Modifikasyonu	24
2.2.1.1	Hallositin 3-APT ile Modifikasyonu	25
2.2.1.2	Hallositin CTAB ile Modifikasyonu	25
2.2.1.3	Hallositin DMSO ile İnterkalasyonu	25
2.2.1.4	Hallositin PS ile Modifikasyonu	25
2.2.1.5	Hallositin SIM ile Modifikasyonu	26
2.3	Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması	26
2.4	Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar	26
2.4.1	Ultrasonik Banyo	26
2.4.2	Termogravimetrik Analiz (DTA/TG)	27
2.4.3	X-ışını Kırınımı Difraksiyonu (XRD)	27
2.4.4	FTIR-ATR Analizi	27
2.4.5	Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	27
3.	BULGULAR	28
3.1	Hallositin Modifikasyonu	28
3.1.1	Hallosit ve Modifiye Hallositlerin XRD Analizleri	28
3.1.2	Hallosit ve Modifiye Hallositlerin FTIR-ATR Analizi	35
3.1.3	Hallosit ve Modifiye Hallositin TEM Analizi	39
3.2	Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	41
3.2.1	Nanokompozitlerin XRD Analizi	41
3.2.2	Nanokompozitlerin FTIR-ATR Analizi	46
3.2.3	Nanokompozitlerin DTA/TG Analizi	49
3.2.4	Nanokompozitlerin TEM Analizi	58
4.	TARTIŞMA ve SONUÇ	61
4.1	Hallositin Modifikasyonu	61
4.1.1	Hallosit/Modifiye Hallosit Killerinin XRD Analizleri	61
4.1.2	Hallosit/Modifiye Hallosit Killerinin FTIR-ATR Analizleri	65
4.1.3	Hallosit/Modifiye Hallosit Killerinin TEM Analizleri	67
4.2	Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	68
4.2.1	Nanokompozitlerin XRD Analizleri	68
4.2.2	Nanokompozitlerin FTIR-ATR Analizleri	68
4.2.3	Nanokompozitlerin DTA/TG Analizleri	69
4.2.4	Nanokompozitlerin TEM Analizleri	70
4.3	Sonuçlar	70
5.	KAYNAKLAR	72

SEMBOL LİSTESİ

<u>Gösterimi</u>	<u>Adı</u>
H	Hallosit
B.P	Poli(Etilen Glikol)-blok-Poli(Propilen Glikol)-blok-Poli(Etilen Glikol)
3-APT	Trietoksisisilil propilamin
CTAB	N-setil-N,N,N-trimetil-amonyum-bromür
DMSO	Dimetil sülfoksit
PS	Polistiren
SIM	Süksinimit
H-3-apt	Hallosit-trietoksisisilil propilamin
H-CTAB	Hallosit- N-setil-N,N,N-trimetil-amonyum-bromür
H-DMSO	Hallosit-Dimetil sülfoksit
H-PS	Hallosit-Polistiren
H-SIM	Hallosit-Süksinimit
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
T _x	% x kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık
Si	Silisyum
Al	Alüminyum
-OH	Hidroksil
O	Oksijen
CH ₃	Metil
DTA/TG	Termalgravimetrik Analiz
XRD	X-ışını Kırınım Difraksiyonu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
FTIR-ATR	Fourier Transform İnfrared Spektrometresi
θ	Theta
Å	Angstrom
Nm	Nanometre
d ₍₀₀₁₎	Basal genişlik
⁰ C	Derece Celcius
cm ⁻¹	Dalga sayısı
µm	Mikrometre
HNT	Hallosit Nanotüp

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile kil-polimer nanokompozitini hazırlama yönteminin şematik gösterimi	4
Şekil 1.2	Çözelti ortamında etkileştirme yönteminin akış diyagramı	4
Şekil 1.3	Eritme yöntemi ile kil-polimer nanokompozitini hazırlama yönteminin şematik gösterimi	5
Şekil 1.4	Eritme yönteminin akış diyagramı	5
Şekil 1.5	Polimerizasyon yöntemi ile kil-polimer nanokompozitini hazırlama yönteminin şematik gösterimi	6
Şekil 1.6	Polimerizasyon yönteminin akış diyagramı	6
Şekil 1.7	Polimer/kil nanokompozit türleri	7
Şekil 1.8	Geleneksel ve tabakalı nanokompozit malzemelerin bariyer özelliklerinin kıyaslanması	10
Şekil 1.9	Kil tabakalarının periyodik dizilimlerinin şematik gösterimi	12
Şekil 1.10	Hallositin kristal yapısı	14
Şekil 1.11	Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin yapısı	16
Şekil 1.12	Termoplastik polimerlerin yapısı	17
Şekil 1.13	Termoset polimerin yapısı	17
Şekil 1.14	Bir polimer zinciri üstündeki kristal ve amorf yapılar	18
Şekil 1.15	Monomer çeşitlerine göre polimerlerin sınıflandırılması	19
Şekil 2.1	Polistirenin sentezi ve yapısı	24
Şekil 2.2	SİM modifikasyonunun şematik gösterimi	26
Şekil 3.1	Hallositin XRD deseni	29
Şekil 3.2	3-apt ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseni	30
Şekil 3.3	CTAB ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseni	31
Şekil 3.4	DMSO ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseni	32
Şekil 3.5	PS ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseni	33
Şekil 3.6	SİM ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseni	34
Şekil 3.7	Hallositin FTIR-ATR spektrumları	36
Şekil 3.8	3-apt ile modifiye edilmiş hallositin FTIR-ATR spektrumu	36
Şekil 3.9	CTAB ile modifiye edilmiş hallositin FTIR-ATR spektrumu	37
Şekil 3.10	DMSO ile modifiye edilmiş hallositin FTIR-ATR spektrumu	37
Şekil 3.11	PS ile modifiye edilmiş hallositin FTIR-ATR spektrumu	38
Şekil 3.12	SİM ile modifiye edilmiş hallositin FTIR-ATR spektrumu	38
Şekil 3.13	Hallositin TEM fotoğrafı	39
Şekil 3.14	3-APT ile modifiye edilmiş hallositin TEM fotoğrafları	39
Şekil 3.15	CTAB ile modifiye edilmiş hallositin TEM fotoğrafları	40
Şekil 3.16	DMSO ile modifiye edilmiş hallositin TEM fotoğrafları	40
Şekil 3.17	PS ile modifiye edilmiş hallositin TEM fotoğrafları	41
Şekil 3.18	SİM ile modifiye edilmiş hallositin TEM fotoğrafları	41
Şekil 3.19	B.P'nin XRD deseni	42

Şekil 3.20	B.P/Hallosit nanokompozitlerinin XRD deseni	43
Şekil 3.21	B.P/H-3-apt nanokompozitlerinin XRD deseni	43
Şekil 3.22	B.P/H-CTAB nanokompozitlerinin XRD deseni	44
Şekil 3.23	B.P/H-DMSO nanokompozitlerinin XRD deseni	44
Şekil 3.24	B.P/H-PS nanokompozitlerinin XRD deseni	45
Şekil 3.25	B.P/H-SIM nanokompozitlerinin XRD deseni	45
Şekil 3.26	B.P ve B.P/H nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu	46
Şekil 3.27	B.P ve B.P/H-3-apt nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu	47
Şekil 3.28	B.P ve B.P/H-CTAB nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu	47
Şekil 3.29	B.P ve B.P/H-DMSO nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu	48
Şekil 3.30	B.P ve B.P/H-PS nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu	48
Şekil 3.31	B.P ve B.P/H-SIM nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu	49
Şekil 3.32	B.P'nin TG/d[TG] termogramı	50
Şekil 3.33	B.P ve B.P/H nanokompozitlerinin TG termogramları	50
Şekil 3.34	B.P ve B.P/H- nanokompozitlerinin d[TG] termogramları	51
Şekil 3.35	B.P ve B.P/H-3-apt nanokompozitlerinin TG termogramları	51
Şekil 3.36	B.P ve B.P/H-3apt nanokompozitlerinin d[TG] termogramları	52
Şekil 3.37	B.P ve B.P/H-CTAB nanokompozitlerinin TG termogramları	52
Şekil 3.38	B.P ve B.P/H-CTAB nanokompozitlerinin d[TG] termogramları	53
Şekil 3.39	B.P ve B.P/H-DMSO nanokompozitlerinin TG termogramları	53
Şekil 3.40	B.P ve B.P/H-DMSO nanokompozitlerinin d[TG] termogramları	54
Şekil 3.41	B.P ve B.P/H-PS nanokompozitlerinin TG termogramları	54
Şekil 3.42	B.P ve B.P/H-PS nanokompozitlerinin d[TG] termogramları	55
Şekil 3.43	B.P ve B.P/H-SIM nanokompozitlerinin TG termogramları	55
Şekil 3.44	B.P ve B.P/H-SIM nanokompozitlerinin d[TG] termogramları	56
Şekil 3.45	B.P/H (%2.5) nanokompozitinin TEM fotoğrafları	58
Şekil 3.46	B.P/H-3-APT (%2.5) nanokompozitinin TEM fotoğrafları	58
Şekil 3.47	B.P/H-CTAB (%2.5) nanokompozitinin TEM fotoğrafları	59
Şekil 3.48	B.P/H-DMSO (%2.5) nanokompozitinin TEM fotoğrafları	59
Şekil 3.49	B.P/H-PS (%2.5) nanokompozitinin TEM fotoğrafları	59
Şekil 3.50	B.P/H-SIM (%2.5) nanokompozitinin TEM fotoğrafları	60
Şekil 4.1	Hallositin 3-apt ile olan modifikasyonuna ait eşitlik	62
Şekil 4.2	Hallositin DMSO ile aralanmasına ilişkin eşitlik	63
Şekil 4.3	Hallositin SIM ile aralanmasına ilişkin şematik gösterimi	65

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1	Hallositin XRD deseninden elde edilen veriler	29
Çizelge 3.2	3-apt ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseninden elde edilen veriler	30
Çizelge 3.3	CTAB ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseninden elde edilen veriler	31
Çizelge 3.4	DMSO ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseninden elde edilen veriler	32
Çizelge 3.5	PS ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseninden elde edilen veriler	33
Çizelge 3.6	SIM ile modifiye edilmiş hallositin deseninden elde edilen veriler	35
Çizelge 3.7	B.P blok polimerin XRD deseninden elde edilen veriler	42
Çizelge 3.8	Nanokompozitlerden belirlenen TG eğrilerinden elde edilen veriler	57

ÖNSÖZ

“Hallosit/Poli(Etilen Glikol)-blok-Poli(Propilen Glikol)-blok-Poli (Etilen Glikol) Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” konulu Yüksek Lisans tez çalışmam süresince destek ve yardımlarından dolayı danışman Hocam Doç. Dr. Mehmet DOĞAN’a,

Her zaman bilgisine danışabileceğim değerli Hocam Prof. Dr. Mahir ALKAN’a,

Bu çalışma boyunca yardımını hiçbir zaman esirgemeyen, tecrübeleri ve bilgileriyle desteğini hiç eksik etmeyen sevgili Hocam Arş. Görevlisi Yasemin TURHAN’a ,

TEM ölçümlerimde bana yardımcı olan Prof. Dr. Mehtap KUTLU hocam ve Uzman Arzu F. İşcan’a, XRD ölçümlerimi alan sevgili arkadaşım Gülşah ÇELİK’e ,

Her zaman benimle olduğu için Mehmet Emin DİKEN’e ve arkadaşlarım Taner ÖZCAN, M. Polat KORA ve Zeliha Gamze ALP’e,

Dostum Esengül ATEŞ’e,

Hayatımın her anında beni yalnız bırakmayan, bana her zaman güvenen, iyi ya da kötü durumda sırtımı şüphesiz yaslayabileceğim babam, Mehmet MUTLU ve annem Aysel MUTLU’ya, kız kardeşim Seda ve erkek kardeşim Ufuk’a sonsuz teşekkürler.

Balıkesir, 2010

Serap MUTLU

1. GİRİŞ

Çağımızda bir yandan toplumun gereksinimini karşılayacak çok büyük ölçekli üretim yapılırken, diğer yandan yüksek kaliteli, gittikçe küçülen, nanometrik ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$) boyutlarda ileri teknoloji ürünleri ile hücre altı moleküler düzeyde çalışmalar yapılmakta ve bu çalışmalar teknolojiye aktarılmaktadır. Kimyasal tepkimelerin kontrolü ve kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin ve biyokatalitik (enzimatik) olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, kristal yapı hataları ve bunlardan yararlanma, yüzey kimyası ve yüzeyin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol tekniklerinin geliştirilmesi çağımız kimyacılarını nanoteknolojiye yönelmeye zorlamıştır[1]. 100 nanometreye eşit ya da daha küçük boyuta sahip tüm ürünler nanoteknolojinin kapsamına girmektedir. Nano-ölçek sayesinde malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten tamamen farklı olup nano-ölçeğe yaklaştıkça yararlı ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır[2]. Maddenin boyutlarını küçültüp, kimyasal özelliklerinin yanında biyolojik ve fiziksel özelliklerini de değiştirerek nanoteknolojik malzemeler yapılmaktadır.

1.1 Kompozit ve Nanokompozit Malzemeler

Kompozit malzeme, iki ya da daha fazla sayıdaki, aynı veya farklı gruptaki malzemelerin en iyi özelliklerini, yeni ve tek bir malzemedeki toplam amacıyla, makro-düzeyde birleştirilmesiyle oluşturulan malzeme olarak adlandırılır. Polimerlerin içersinde mikro ya da makro yapıda takviye edici malzemelerin ilavesine dayanan polimer kompozitler geçmişe dayanan bir teknoloji iken bu işlemin nanometre boyutunda (1 nanometre kalınlığında, 100-1000 nanometre uzunluğunda) parçacıklar kullanılarak gerçekleştirilmesi son yıllarda araştırmacılığın ilgi odağı olmaya başlamıştır[3].

Nanokompozitler, polimerin içinde dağılmış dolgu parçacıklarının en az bir boyutunun nanometrik ölçekte olduğu yeni bir kompozit sınıfıdır. Nano

kompozitlerin temel yapı taşları nanometre boyutunda parçacıklar olduğundan dolgu maddesi ve matris arasında çok büyük miktarda yüzey alanına sahiptirler. Nano kompozitlerin çok önemli özellikleri bu yüzeyler arası etkileşimlerden kaynaklanır. Klasik bir kompozitte ise karbon elyaf ve cam elyafta olduğu gibi mikrometre boyutunda tanecikler bulunduğundan dolayı bu hacimsel etkileşim çok daha azdır[3].

Nanokompozitler boyutlarına göre üç sınıfa ayrılabilirler[4]. Üç boyutu nanometre seviyesinde ise isodimensional (eş boyutlu) nano tanecik olarak adlandırılır. Buna küresel silika nano tanecikleri örnek olarak verilebilir. Eğer nanokompozit iki boyutta nanometrik ve diğer boyutu daha büyük boyutta ise nano tüpler veya kil kristalleri olarak adlandırılırlar. Selülozik kil kristalleri ve karbon nano tüpler bu tip nanokompozitlere örnek olarak verilebilir ve bunlar malzemelerin güçlendirmesinde nano dolgu maddesi olarak kullanılırlar. Üçüncü çeşit nano kompozit ise sadece tek boyutta nanometrik seviyededir. Bu tür nano kompozitlerde dolgu malzemesi, bir defter yaprağı gibi yalnızca tek bir boyutta nanometrik seviyededir, diğer boyutlarda ise yüzlerce ya da binlerce nanometre boyutundadır. Bu nanokompozitler polimer-tabakalı nanokompozitler adı altında toplanabilirler. Bu malzemeler yalnızca kristalin tabakaları arasında polimerlerin (ya da monomerin sonradan polimerleşmesi ile) interkalasyonu ile elde edilir. Polimerin özel şartlar altında interkalasyonu için geniş çeşitliliği olan hem sentetik hem de doğal kristalin dolgu maddeleri vardır.

Polimerlerin kullanım alanlarının giderek artmasıyla özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları artmış ve nano ölçekteki katkıların özellikleri geliştirdiğinin bulunmasıyla birlikte hangi katkı malzemelerin daha etkili olduğu yönünde çalışmalar başlamıştır. Polimerik nanokompozitlerin sentezinde organik ve inorganik esaslı farklı özellikli dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Bunlar içinde doğal kil ve tabakalı silikatlara dayananlar, kolay bulunabilmeleri ve bunların interkalasyon kimyasının uzun zamandır çalışılan bir konu olması nedeniyle yaygın olarak incelenmektedir[4]. Killer küçük tane boyutlarından ve interkalasyon özelliklerinden dolayı polimerlerin doğal yapılarından dolayı sahip oldukları birtakım dezavantaj özelliklerini iyileştirmek için yaygın bir şekilde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Ağırlıkça <math><10\%</math> dolgu ilavesi, nano ölçekli kil ve polimer

arasındaki büyük temas alanından dolayı mekaniksel, termal, boyutsal ve bariyer performansı özelliklerinde artış sağlar[5]. Makroskobik boyuttaki destek malzemeleri, kompozit üzerinde bir takım zayıflıkların oluşmasına neden olabilmektedir. Bu zayıflıklarda tanecik boyutunun düşmesiyle azalmaktadır. Bu nedenle nano boyuttaki malzemelerin polimer matriksi ile oluşturdukları nanokompozit malzemeler daha iyi mekanik özelliklere sahip olmaktadır. Kuvvetlendiriciler küçüldükçe mükemmelliğe daha çok yaklaşılr. 100 nanometrede önemli etkileşimler gerçekleşirken 10 nm’de atomik ve kuantum etkiler ortaya çıkmaktadır[6].

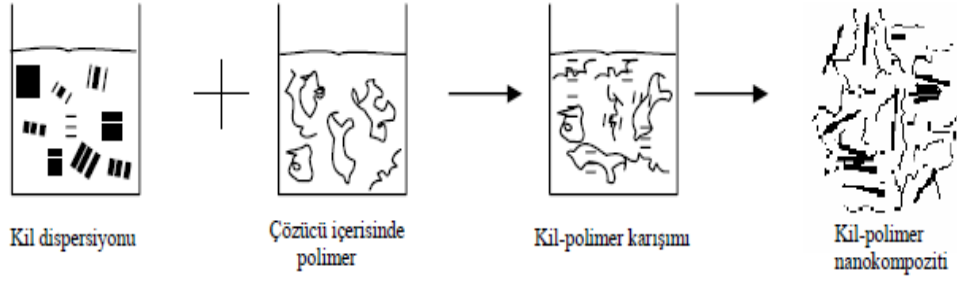
1.2 Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Elde Ediliş Yöntemleri

Polimer-kil nanokompozitlerini elde etmek için temelde dört farklı yöntem uygulanmaktadır[7].

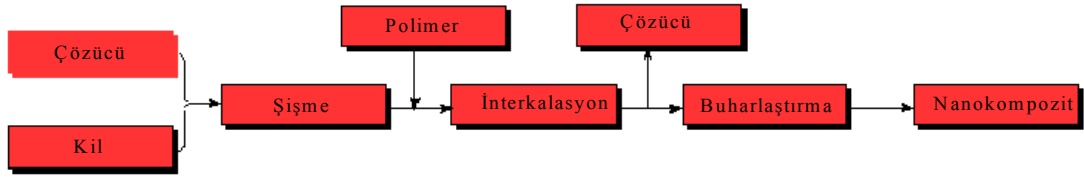
1. Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi,
2. Eritme yöntemi,
3. Polimerizasyon yöntemi,
4. Sol-Jel yöntemi.

1.2.1 Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi

Polimer-kil nanokompozitlerini sentezlemek için polar çözücüler kullanılır. İlk önce kil, polar bir (su, etanol, kloroform gibi) çözücü içerisinde şişirilir. Daha sonra polimer çözücüde çözüldükten sonra çözeltiye eklenir ve kil tabakaları arasına katılır. Son adım vakum altında çözücü uzaklaştırmasıdır. Çözücü uzaklaştırma yöntemi ile kil-polimer nanokompozitini hazırlama yönteminin şematik gösterimi Şekil 1.1 ve akış diyagramı Şekil 1.2’de verilmektedir. Bu metodun asıl avantajı araya katılan nanokompozitlerin düşük polaritede veya hiç polar olmayan polimerler kullanılarak sentezlenebilmesidir. Bununla beraber çok miktarda çözücü kullanımıyla doğan problemler nedeniyle endüstride çözücü metodunun kullanımı oldukça sınırlıdır[8].



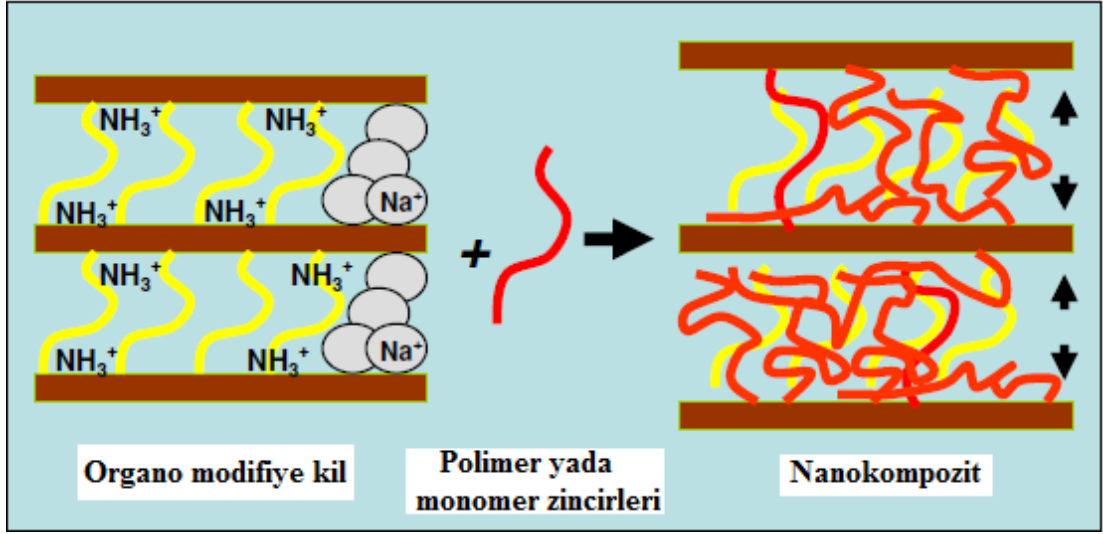
Şekil 1.1 Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile kil-polimer nanokompozitini hazırlama yönteminin şematik gösterimi[9]



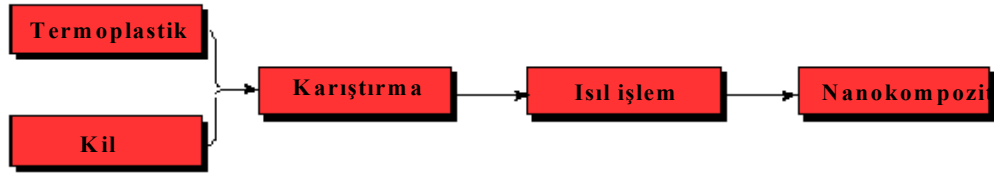
Şekil 1.2 Çözelti ortamında etkileştirme yönteminin akış diyagramı[10]

1.2.2 Eritme Yöntemi

Polimer-kil nanokompozitleri, erimiş termoplastik özellikteki polimerin kille karıştırılmasından oluşur. Karışım polimerin camısı geçiş sıcaklığı üstündeki bir sıcaklıkta ısıtılıp soğutulur ve nanokompozit elde edilir. Eritme yöntemi ile kil-polimer nanokompozitini hazırlama yönteminin şematik gösterimi, Şekil 1.3'te ve akış diyagramı, Şekil 1.4'de gösterilmektedir. Eritme yöntemi endüstriyel uygulamalardaki büyük potansiyelinden dolayı gittikçe popülerleşmektedir. Ayrıca çözücü gerektirmediği için çevreye zarar da vermemekte ve polimer madde miktarının belirlenmesi, organokilin seçimi, katkı maddelerinin seçiminde üreticiye verdiği avantaj ile nanokompozit üretimini kolaylaştırmaktadır.



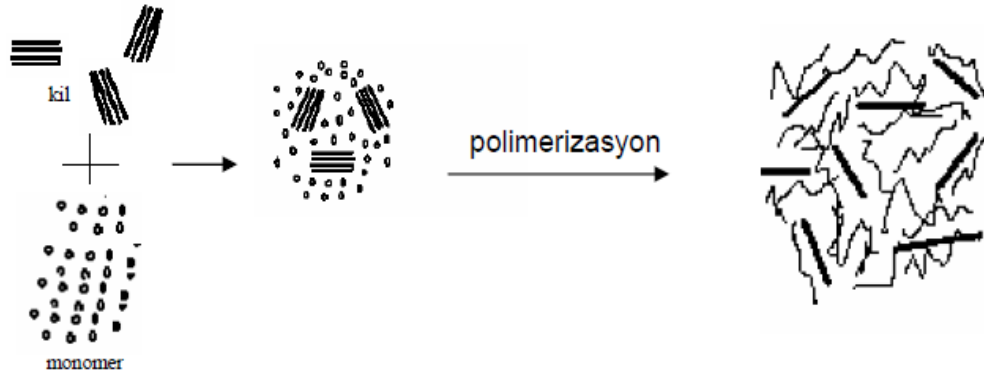
Şekil 1.3 Eritme yöntemi ile kil-polimer nanokompozitini hazırlama yönteminin şematik gösterimi[9]



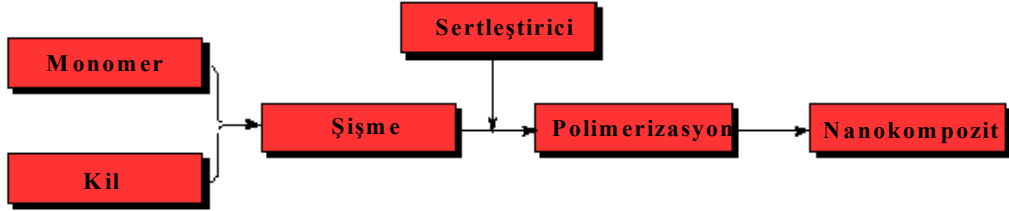
Şekil 1.4 Eritme yönteminin akış diyagramı[10]

1.2.3 Polimerizasyon Yöntemi

Yöntem, monomer moleküllerinin şişmiş olan kil plakalarının arasına girerek polimerleşmesi sonucunda oluşan yapıdır. Polimerizasyon yönteminde monomer molekülleri polaritesi etkisiyle kil tabakaları arasına yerleşir ve polimerizasyon buralarda gerçekleşir. Polimerizasyon, reaksiyon ısısı ya da radyasyonla uygun bir sertleştirici veya katalizör yardımıyla başlatılır[11]. Polimerizasyon yöntemi killerin polimer içerisinde en fazla dağıldığı yöntem olarak bilinir. Polimerler kil tabakaları arasında oluştuğu için kil tabakalarının birbirlerinden uzaklaşma olasılığı en fazla olan yöntemdir[9]. Polimerizasyon yöntemi ile kil-polimer nanokompozitini hazırlama yönteminin şematik gösterimi, Şekil 1.5'te ve akış diyagramı, Şekil 1.6'da verilmektedir.



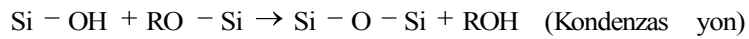
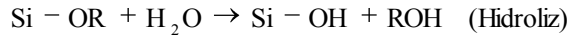
Şekil 1.5 Polimerizasyon yöntemi ile kil-polimer nanokompozitini hazırlama yönteminin şematik gösterimi[9]



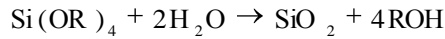
Şekil 1.6 Polimerizasyon yönteminin akış diyagramı[10.]

1.2.4 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel prosesi genel olarak “R”nin bir alkil grubu olduğu (R=Me, Et,...), metal alkoksit $M(OR)_z$ prekürsörlerini içerir. Bu prekürsörlerin hidroliz ve kondenzasyonu, bir oksit ağının oluşmasına neden olur[31].



Toplam reaksiyon şu şekilde yazılabilir:

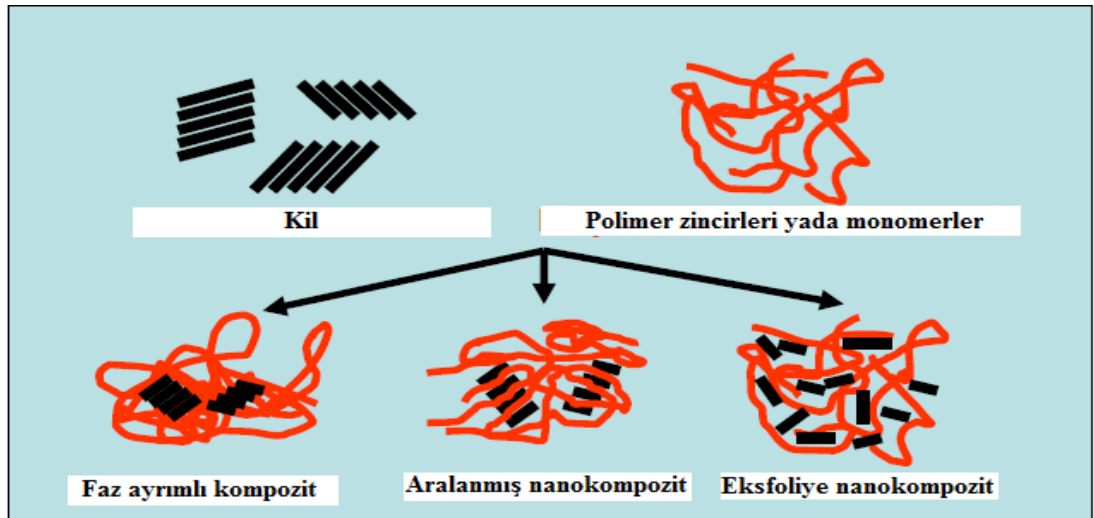


Sol-jel prosesinde ilk adım, genellikle kontrollü asit ve baz katalizörüyle koloidal bir süspansiyonun (sol) oluşumu ve alkol veya diğer hidrolitik olmayan

çözücülerde metal alkoksit preküsörlerinin kısmi kondenzasyonudur. İleri kondenzasyon bileşenlere, pH ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak koloidal partiküllerin dispersiyonuna veya viskoz bir jel oluşumuna neden olabilir. Yüksek H₂O/Si oranında bazik katalizörle yüksek kondenzasyon olurken, düşük H₂O/Si oranında asit katalizörüyle hidroliz, az dallanmış polimer sollar verir[12]. Silikannın ilk sol-jel sentezi, Ebelmen tarafından 1844'te gerçekleştirilmiş olup cam üzerine sol-jel kaplamanın ilk ticari ürünü 60'lı yılların başında çıkarılmıştır. Sol-jel prosesi günümüzde çok bileşenli seramik ve nanofazlı materyal üretiminde kullanılmaktadır[13]. Sol-jel prosesinin başlıca avantajı kullanılan başlangıç malzemelerinin sistem içinde homojen dağılımını sağlar. Diğer taraftan organik çözücüler kullanılabilir. Bununla birlikte ham maddesi yüksek maliyetlidir ve işlem zamanı uzundur. Ayrıca organik çözücülerin sağlık üzerine yaptığı tahribatlar vardır[3].

1.3 Kil-Polimer Nanokompozitlerinin Yapısal Olarak Sınıflandırılması

Polimer/kil nanokompozitleri, Şekil 1.7'de gösterildiği gibi konvensiyonel mikrokompozitler (faz ayrımlı kompozit), aralanmış ve eksfoliye nanokompozitler olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar[14].



Şekil 1.7 Polimer/kil nanokompozit türleri

Konvensiyonel kompozitlerde kil mineralleri polimer matriksinde bulunur fakat polimer kil tabakaları arasına girememiştir. Bu kompozitteki inorganik maddeler dolgu maddesi olarak görev alırlar ve ekonomik etkileri dışında çok önemli etkileri yoktur[15].

Aralanmış nanokompozit türünde ise düzenli şişme ile kil tabakası arasındaki boşluklara polimerin girmesi sağlanır. Bu teknikte silikat tabakaları sıvı monomer içerisinde şişirildiğinden polimer oluşumu tabakalar arasında gerçekleştirilmektedir[16]. Aralanmış yapıları nanokompozitler bugüne kadar malzeme bilimi için hep ilgi çekici bir konu olmuştur ve gelecekte de ilginin devam edeceği düşünülmektedir. Düşük geçirgenlik ve dielektrik güçleriyle birlikte lineer olmayan optik özellikleri ve elektriksel iletkenlikleri bu tip nanokompozitlerin en önemli avantajlarıdır.

Eksfoliyeli yapıları nanokompozit türünde kilin tabakalı yapısı polimer matriksinde tek tek disperse olmuştur. Tabakalar arasındaki mesafe düzenli ya da düzensiz olabilir. Kilin kristal tabakaları tamamen polimer matriksi içinde dağılır. Kil taneleri arasındaki ortalama yol, kil konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Polimer/kil nanokompozitlerinde eksfoliyeli yapıları nanokompozitlerin sentezi kil tabakalarının polimer matriksinde homojen dispersiyonundan dolayı istenilen bir özelliktir.

1.4 Kil-Polimer Nanokompozitlerini Üstün Kılan Özellikler

Nano ölçekli malzemeler külçe malzemelere göre daha farklı üstün nitelikli mekanik, elektrik, optik, ısı ve kimyasal özelliklere sahip olduklarından son yılların en dikkat çekici çalışma alanlarını oluşturmaktadır. Bu gelişmiş özelliklerin temel sebebi nanokompozit içindeki matriks ve kil tabakalarının yüzeylerinin etkileşimidir.

1.4.1 Ekonomik Özellikler

Malzeme seçiminde ekonomik açıdan 2 temel prensip vardır. Birincisi işlevsellik sağlama yeterliliği ve ikincisi de maliyettir. Nanokompozit malzemeler

diğer malzemelere göre yüksek maliyet gerektirmediği gibi daha hafif malzemelerdir. Bu da taşıma ve depolama açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Dolayısıyla nano yapılı malzemeler polimer, seramik ve metallere göre ekonomik açıdan daha avantajlıdır[7].

1.4.2 Mekanik Özellikler

Polimer/kil nanokompozitleri, hem polimer ve hem de en az bir boyuttu nano ölçekte olan kilin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birleşmesinden dolayı nanokompoziti oluşturan bileşenlerin tek başına sahip olamadığı özelliklere sahip olurlar ve daha üstün mekaniksel özellikler gösterirler. Ayrıca kırılmalara karşı oldukça dayanıklıdır. Burkulabilir, düzleştirilebilir, küçük daireler şeklinde kıvrılabilirler, dolayısıyla çeşitli esnetmeler sonucunda kırılmadan kalabilirler[7]. Killerle hazırlanan polimer-kil nanokompozitlerin yüksek mekanik özellikler sergilemesinin sebebi yüksek oranda çok iyi dağılmış nanopartikül içermesi ve polimer ağı ve destek malzemesi arasındaki geniş yüzey alanından kaynaklanmaktadır[17]. Çünkü yüzey alanının artmasıyla birlikte yüzeyler arası etkileşim de artar.

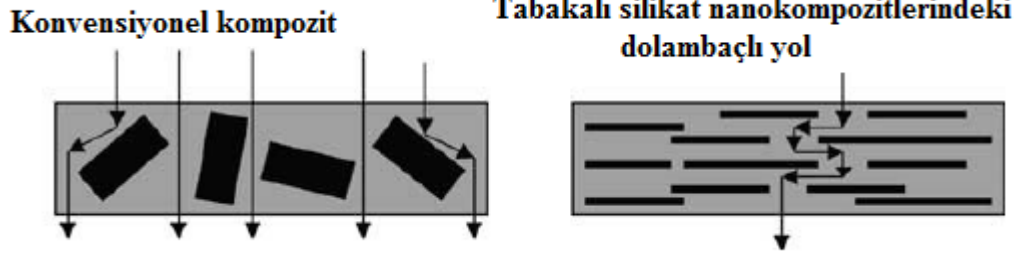
1.4.3 Elektriksel Özellikler

Genel olarak maddelerin elektriksel özellikleri, iletkenlik, direnç ve dielektrik kuvveti gibi kavramlarla tanımlanır. Metallerin bünyesinde bulunan elektronlar kolayca hareket edebildiğinden dolayı metal malzemeler elektriği iyi iletir. Fakat polimer ve seramiklerde ise iyonların veya elektronların hareketi kısıtlıdır. Bu yüzden elektriği iyi iletmezler. Yalıtkan özellik gösterirler[7]. Polimer/kil nanokompozitlerinde ise iyon değiştirici kilden dolayı nanokompozitlerin elektriksel iletkenlikleri yüksektir.

1.4.4 Bariyer Özelliği

Şekil 1.8'de gösterildiği gibi geleneksel polimerlerle, polimer/kil nanokompozit sistemleri kıyaslandığında; geleneksel polimerlerde madde geçişinin

polimer içinden daha kolay geçtiği fakat nanokompozit malzemelerde ise silikat tabakaları yüzünden engellerle karşılaştığı görülmüştür. Dolayısıyla nanokompozit malzemeler daha düşük geçirgen özellik göstermektedirler[7].



Şekil 1.8 Geleneksel ve tabakalı nanokompozit malzemelerin bariyer özelliklerinin kıyaslanması

1.4.5 Termal Kararlılık Özelliği

Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimer zincirleri eğilir ve geometrisi bozulur. Fakat nanokompozit malzemelerde ise camsı geçiş sıcaklığı saf polimerlere kıyasla daha yüksektir. Bu sebeple nanokompozitler daha yüksek sıcaklıkta bile daha kararlı bir yapı gösterirler[5]. Polimerlerin termal kararlılığını belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA) metodu kullanılmaktadır. Termogravimetrik analizin esası, üretilen ürünlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak termal bozunma sıcaklığında buharlaşmasından dolayı polimerin kütle kaybına dayanmasıdır[18].

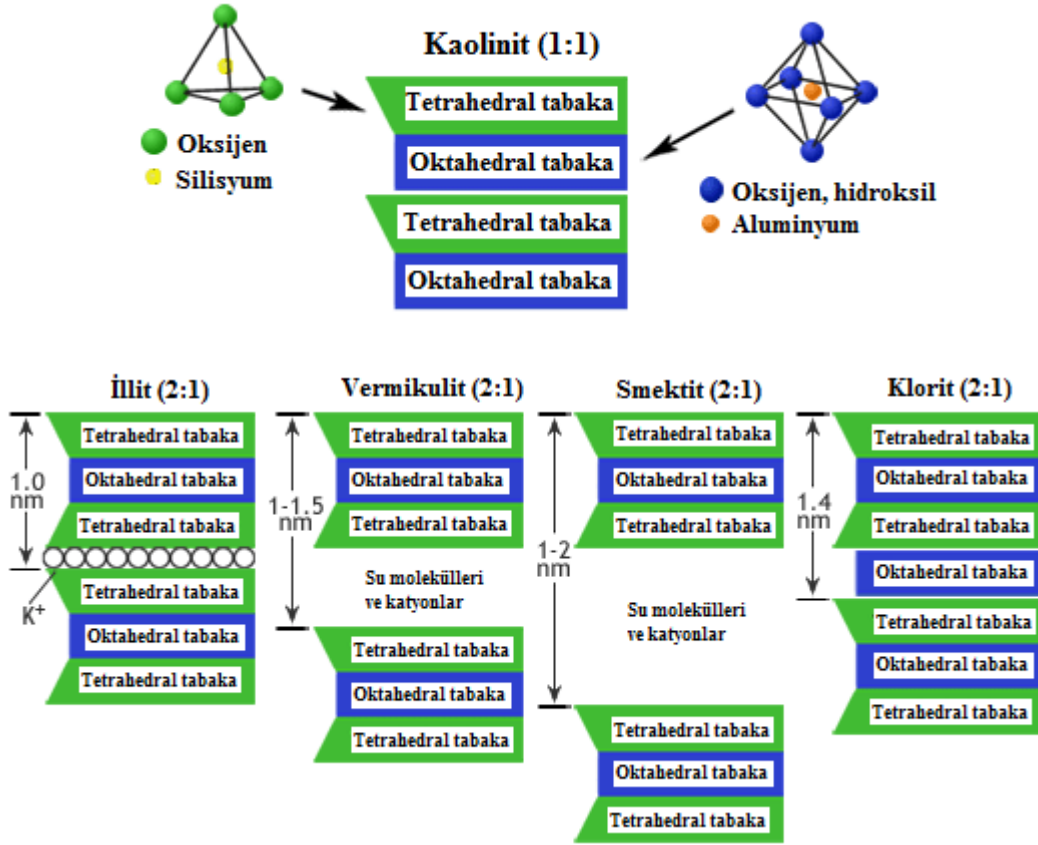
1.5 Killer

19. yüzyıldan bu yana killer için birçok tanımlama yapılmıştır. Bunlar killere ait özelliklerden yola çıkılarak yapılan tanımlamalardır. Kil genel olarak; tane boyutu 2 mikrondan küçük, ıslatıldığında plastikleşen, ısıtıldığında sertleşen hidrate alüminyum silikat minarelerinden oluşan kayaçlardır[18]. Fakat killeri kayalardan ayıran en önemli özellikleri, çok küçük kristallerden oluşmalarıdır. En az bir boyuttu çok küçük olmasına karşın geniş yüzey alanlarına sahiptirler. Fiziksel olarak yüksek adsorbsiyon özelliği sergilerler. Bazı killer yüzeylerinde negatif yük merkezlerine sahiptirler[9].

1.5.1 Kil Minerallerinin Kristal Yapısı

Kil mineralleri, oktahedral ve tetrahedral olarak adlandırılan kafes şeklindeki kristal yapılardır. Tetrahedral yapıda merkezde silisyum atomu ve köşelerde oksijen ve hidroksil iyonları bulunmaktadır. Bu mineralin tetrahedral tabakaları, 4 oksijen atomunun her biri bir köşeyi oluşturacak şekilde düzgün dört yüzlü geometrik yapıda, oktahedral tabakaları ise, alüminyum (Al), demir (Fe) ve magnezyum (Mg) gibi iyonların etrafında 6 oksijen ve hidroksil iyonları olacak şekilde düzgün sekizyüzlü yapıyı oluşturmaktadır.

Kil mineralleri, tetrahedral ve oktahedral tabakaların üst üste ve yan yana paket şeklinde bir araya gelmesiyle ve ortak konumdaki oksijen iyonları vasıtasıyla birbirine bağlanmasıyla oluşturulur. Bu tabakalaşmada, tetrahedral-oktahedral düzeninde periyodik bir tekrarlanmayla iki tabakalı kil mineralleri, tetrahedral-oktahedral-tetrahedral düzeninde periyodik bir tekrarlanmayla da üç tabakalı kil mineralleri meydana gelir. İki tabakalı kil minerallerine kaolinit ve hallosit; üç tabakalı kil minerallerine ise illit, vermikulit, smektit, klorit ve montmorillonit kil minerali örnek olarak verilebilir. Kil tabakalarının periyodik dizilimlerinin şematik gösterimi, Şekil 1.9'da gösterilmektedir.



Şekil 1.9 Kil tabakalarının periyodik dizilimlerinin şematik gösterimi

İki tabakalı kil minerallerinin esas kalınlığı 7.2 Å olup bunlardan kaolinit su alıp şişmezken hallosit su alıp şişerek 10.1 Å'a kadar genişler. Üç tabakalı kil minerallerinin esas kalınlığı 10 Å olup su alıp şiştiğinde kil minerallerinin cinsine göre 14-18 Å'a kadar şişerler.

Killer polimer endüstrisinde, polimerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerini iyileştirmek için kuvvetlendirici olarak büyük ölçüde kullanılmaktadır. Kilin polimerin özelliklerini değiştirme etkisi, kilin partikül büyüklüğüne bağlı olan polimer matriksindeki dispersiyon derecesi tarafından belirlenmektedir. Bununla beraber kil yüzeyinin hidrofilik yapısı, organik polimer fazındaki homojen dispersiyonunu engellemektedir.

1.5.2. Killerin Modifikasyonu

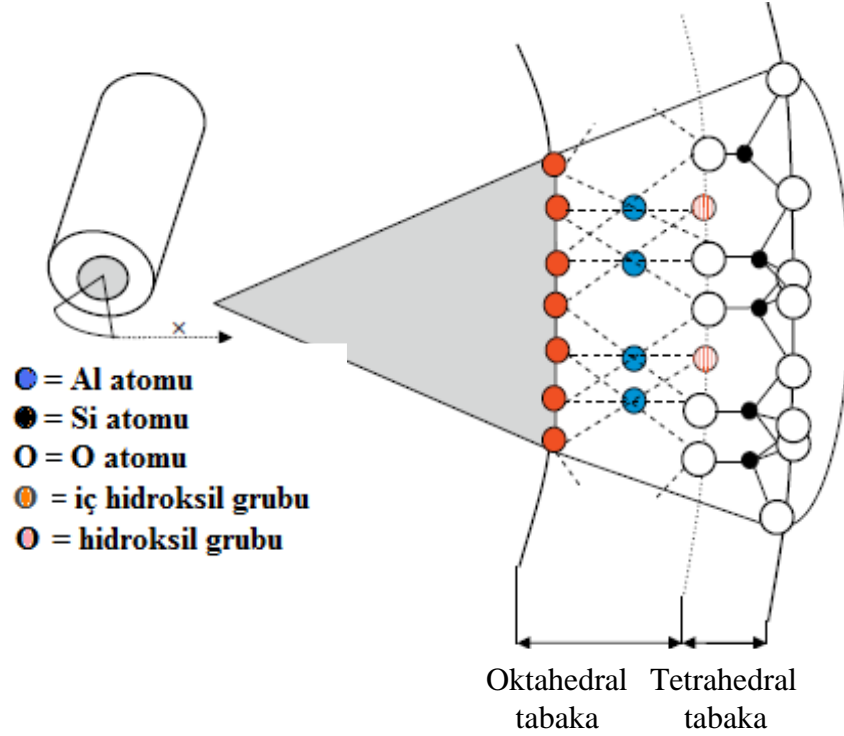
Killer yüzey alanlarını arttırmak, tabakalar arasını açmak ve/veya yüzeyin organik moleküllerle kaplanmasını sağlamak için modifiye edilirler[19]. Kil mineralleri için uygulanabilen birçok yüzey modifikasyon yöntemi bulunmakla birlikte bunlardan killere fiziksel adsorbsiyonla çeşitli organik moleküllerin tutturulması ve kil yüzeyine kimyasal olarak organik molekül bağlanması yaygın olarak kullanılan başlıca yöntemlerdir. Organik molekül tutturma, kil kristalleri arasındaki Na^+ , K^+ , Mg^{+2} veya Ca^{+2} gibi değişebilir iyonların setiltrimetilamonyumbromür gibi $(\text{CH}_2)\text{NR}$ türünden amonyum iyonlarıyla yer değiştirmesi yöntemiyle gerçekleştirilir[20]. Kil yüzeyinin fonksiyonel organik moleküllerle kaplanmasında genellikle silanlı bileşikler kullanılır. Güçlü polimer-kil etkileşimini oluşturmak için silanlı bileşiklerle kil yüzeyinin modifikasyonu başarılı bir yöntemdir[21].

1.5.3. Hallosit

1.5.3.1 Hallositin Tanımı

Dünya da üretilen kil minerallerinin %70-75'i seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Seramik endüstrisinde birçok değişik dallar vardır ve her dalda kullanılan killerin özellikleri farklıdır. Çoğunlukla kaolinit esaslı killer kullanılır. Kaolen mineral bakımından oldukça zengindir ve ayrıca dickite, nacrite, hallosit ve onların hidrat analoglarını içerir[22]. Kimyasal formülü $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ya da mineralojik formülü $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olan kaolinit katmanları arasına 2 mol fazla su girmesiyle formülü $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ olan hallosit minerali oluşur[23]. Suyun $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ta uzaklaştırılmasıyla susuz hallosit elde edilebilir. Kaolinit ve hallosit mineralleri farklı kristal yapıları nedeniyle SEM ile birbirlerinden ayırt edilebilmektedir. Kaolinit tanecikleri levhamsı yapıya sahipken, hallosit kristalleri iğnemsî bir yapıya sahiptir. Bu durum, kaolinitin hallosite dönüşmesi esnasında kenarlarından kıvrılarak tüp şeklini almasından kaynaklanır. Hallositin sulu şekline sulu hallosit, susuz şekline ise meta hallosit adı verilmektedir. Hallosit, beyaz, yeşilimsi ve açık mavi renklidir. Sulu hallositler düşük sıcaklıkta $60\text{-}75\text{ }^\circ\text{C}$ 'de

suyunu kaybederek meta hallosite dönüşürler[24]. Hallositin kristal yapısı Şekil 1.10'da gösterilmektedir.



Şekil 1.10 Hallositin kristal yapısı

Hallosit ve kaolinit gibi iki tabakalı kil mineralleri bir tetrahedral ve bir oktahedral tabakanın üst üste gelmesiyle oluşur. Ancak kaolinitin aksine hallosit de silikat tabakaları arasında su molekülleri yer almıştır. Bu nedenle 7.2 Å olan esas kalınlık su alıp şişerek 10.1 Å'a kadar artabilir. Hallosit su alıp şişebildiği için toprakta suyun tutulmasında önemli görevler üstlenir. Hallositin kation değişim kapasitesi 5-10 meq/100g'dır.

1.5.3.2 Hallositin Kullanım Alanları

Hallositin bir çok kullanım alanı vardır. Bunlardan en önemlileri aşağıda maddeler halinde verilmektedir[25]:

- Yüksek kaliteli seramik üretiminde,
- Camsı parlak tabaka hazırlanmasında süspansiyon ajanı olarak,

- Boyalarda aktif içeriğin taşınmasında, kaplama ve inşaat materyallerinde, tarım uygulamalarında ve plastik kompozitlerinde yüksek performanslı dolgu maddesi olarak,
- Yüksek performanslı polimer güçlendirici olarak,
- Kimyasal ve biyolojik ajanların kontrollü serbest bırakılmasında kullanılmaktadır.

1.6 Polimerler

Polimerler en basit tanımıyla çok sayıda veya farklı atomların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek molekül kütleli bileşiklerdir[26]. Polimerler genellikle çok sayıda tekrarlanan ‘mer’ veya ‘monomer’ denilen basit birimlerden oluşur. ‘Poli’ Yunanca bir sözcük olup, çok sayıda anlamına gelir ve ‘mer’ sözcüğü ile birleşerek, yüksek molekül kütleli maddelerin adlandırılmasında kullanılır[26].

1.6.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin çok çeşitli yönleri göz önüne alındığında geniş bir sınıflandırmaya tabii tutulabilir.

1.6.1.1 Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler

Organik ve inorganik olarak iki kısımda incelenirler:

1. Organik polimerler: Organik molekülden oluşmuş polimerlerdir. Sentetik ve doğal polimerlerin hemen hepsi organik polimerlerdir. Polietilen, poliesterler, poliamidler, doğal kauçuk, proteinler, selüloz vb. organik polimerlerdir.

2. İnorganik polimerler: Metal ve/veya ametallerden oluşmuş polimerlerdir[26]. İnorganik polimerlerde esas zincir, karbona dayalı yapıya sahip değildir ve genellikle organik polimerlere kıyasla daha fazla ısıya dayanıklı ve daha serttirler[27].

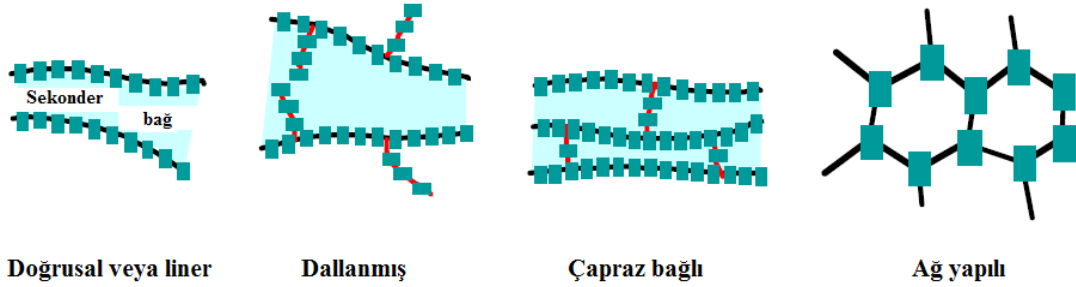
1.6.1.2 Bileşenlerin Kaynağına Göre Polimerler

Sentetik ve doğal polimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar:

1. **Sentetik polimerler:** Bunlar monomerlerinden başlayarak endüstride sentez edilen polietilen, polipropilen, poliester gibi organik polimerlerdir.
2. **Doğal polimerler:** Tabiattaki canlı varlıkların bünyelerinde oluşturulmuş ürünlerdir. En iyi bilinen örnekleri selüloz, nişasta, protein ve doğal kauçuktur.

1.6.1.3 Polimer Zincir Şekline Göre Polimerler

Düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı olabilirler. Düz zincirli polimerlerde polimer zinciri üzerinde dallanma ve çapraz bağlanma yoktur. Polimer zinciri doğrusaldır. Dallanmış polimerlerde ana zincir boyunca dallanmalar vardır. Çapraz bağlı polimerlerde ana zincirler birbirleriyle bağlı olduğundan ağ yapıda özellik gösterirler. Şekil 1.11’de zincir yapılarına göre polimer şekilleri bir arada gösterilmiştir[28].



Şekil 1.11 Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin yapısı

1.6.1.4 Isıl Davranışlarına Göre Polimerler

Termoset ve termoplastik olmak üzere ikiye ayrılırlar:

1. **Termoplastik polimerler:** Isıtıldıkları zaman yumuşar ve akarlar, soğutulunca sertleşirler, katılaşırlar. Bu olay termoplastikler için tekrar edilebilir bir özelliktir. Bu şekillendirme esnasında hiçbir kimyasal değişime

uğramazlar. Genel de polimerizasyon adı verilen kimyasal işlemle elde edilirler. Yüksek sıcaklıklarda zincirler arası bağlar zayıflar. Pek çok termoplastik yapıdaki polimerler lineer polimer şeklindedir ve bir miktar da dallı yapıdadırlar[29]. Şekil 1.12’de termoplastik polimerlerin şekli gösterilmektedir.



Şekil 1.12 Termoplastik polimerlerin yapısı

- 2. Termoset polimerler:** Isıtıldıkları zaman sürekli bir katılaşma meydana gelir. Bir daha asla tekrar tekrar ısıtılıp sertleştirilemezler. Tıpkı yumurtayı pişirdikten sonra katılaştırıp yeniden yumuşatamadığımız gibi. Genelde polikondenzasyon yöntemi ile üretilirler. Isıtma esnasında kovalent çapraz bağlar oluşur. Bu tip bağlanma, eğme ve dönme hareketlerini engeller. Daha sert ve aynı zaman da gevrektiler. Şekil 1.13’te termoset polimerin yapısı gösterilmektedir[29].



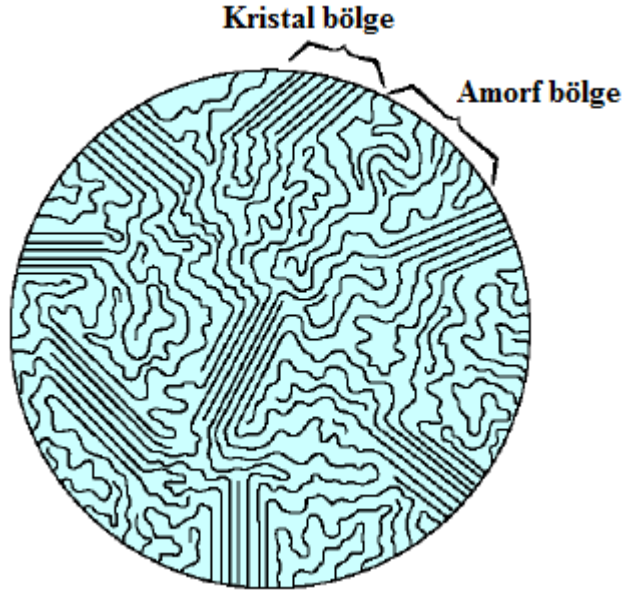
Şekil 1.13 Termoset polimerin yapısı

1.6.1.5 Polimer Zincirinin Düzenlenişine Göre Polimerler

Amorf ve kristalin olmak üzere ikiye ayrılabilirler. Aslında her polimerde bu iki düzenleniş bir arada değişik oranlarda mevcuttur. Amorf polimerlerde polimer zincirindeki istiflenme yumak halinde sarılı bir haldedir. Kristalin polimerde ise

polimer zincirleri birbirine paralel biçimde istiflenmiştir[26]. Şekil 1.14, amorf ve kristalin yapıları polimerlerin yapısını göstermektedir.

Basit yapıya sahip olan polimerler genellikle kristal yapıdadır. Karmaşık yapıya sahip polimerler ise amorf özellik taşırlar. Polimerlerin birçoğu, kristal düzeninde bir katı ile viskozitesi çok yüksek yani amorf halinin karışımı halinde bulunur[30].



Şekil 1.14 Bir polimer zinciri üstündeki kristal ve amorf yapılar

1.6.1.6 Tekrarlanan Birimin Bileşimine Göre Polimerler

Poliesterler, poliamidler, poliüretanlar, poliakrilatlar şeklinde sınıflandırılırlar[31]:

- 1. Poliesterler:** Alkollerle karboksilli asit grupları arasındaki esterleşme reaksiyonları üzerinden elde edilen polimerlerdir. Polietilen adipat, polietilen tereftalat bu sınıftadır.
- 2. Poliamidler:** Aminlerle karboksilli asitlerin reaksiyonuna dayalı amidleşme reaksiyonları üzerinden oluşan polimerlerdir.
- 3. Poliakrilatlar:** Akrilik asit ve türevlerinden elde edilen polimerlere verilen genel bir isimdir.

tespit etmişlerdir. Hallosit adsorbent olarak kullanılmış ve XRD, FTIR, TEM ve BET ile karakterize etmişlerdir. Çalışmanın sonucunda hallositin katyonik boyaları çıkarmada etkili bir adsorbent olduğunu bulmuşlardır[33]; Turhan ve arkadaşları doğal ve modifiye kaolinit kullanarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemiyle poli (vinil klorid)/Kaolinit nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Kaolinit dimetil sülfoksit (DMSO) ile modifiye edilerek tabakalar arası aralanmıştır. PVC/Kaolinit nanokompozitlerinin karakterizasyonunda XRD, TEM, FTIR-ATR ve DTA/TG kullanmışlardır. FTIR-ATR sonuçlarına göre DMSO molekülleri ve kaolinit iç yüzey hidroksil grupları arasında hidrojen bağları oluştuğunu, XRD ve TEM sonuçlarına göre de kaolinitin PVC matrisi içerisinde disperse olduğu ve nano boyutta aralandığını göstermişlerdir. Termogravimetrik analiz ile de termal kararlılığın arttığını saptamışlardır[34]; Du ve arkadaşları eritme yöntemiyle Polipropilen (PP)/Hallosit nanokompozitlerini sentezlemişlerdir. Nanokompozitlerin termal kararlılığının arttığını ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile PP matrisi içinde hallositin disperse olduğunu göstermişlerdir[35]; Rooj ve arkadaşları mekanik karıştırma yöntemiyle doğal plastik (NR) ve hallosit nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Hallositin modifikasyonunda bir silan ajanı olan bis-(trietoksisililpropil)-(tetrasülfid) kullanmışlardır. Silan bileşiği hallositin, iki silikat tabakası arasına girdiğini XRD ile desteklemişlerdir ve SEM ile de nanokompozitlerin iyi disperse olduğunu göstermişlerdir[36]; Elbokl ve arkadaşları kaolinitin tabakaları arasına iki siklik imidin , süksinimit ve glutarimit, interkalasyonunu çalışmışlardır[37]; Detellier ve arkadaşı kaolinit tabakaları arasına polistrenin interkalasyonunu rapor etmişlerdir. Strenin serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile interkalasyonunu çalışmışlardır[22]; Murray Kaolinit, Smektit, Paligarskit killerinin geleneksel ve yeni uygulama alanlarını araştırmıştır[38]; Frost ve arkadaşları kaolinite formamidin interkalasyonunun mekaniksel ve kimyasal etkilerini incelemişlerdir[39]; Letaief ve arkadaşları kaolinitin tabakalar arasına 1,etil piridinyum klorid'in interkalasyonunu araştırmışlardır. İnterkalasyon işleminin sonuçlarını XRD, TGA ve FTIR analizleri ile desteklemişlerdir[40]; Arslan ve arkadaşı kaolinit Maden A.Ş'den (Çan/Çanakkale) temin edilen bir kaolinit cevheri bünyesinde safsızlık olarak bulunan demirin uzaklaştırılması amacıyla kimyasal liç ve biyoliç yöntemleri uygulamışlardır[41]; Guo ve arkadaşları Poliamid 6 ve Poliamid 6/Hallosit

nanokompozitlerinin özelliklerini DSC, XRD, POM ile karakterize ederek tespit etmişlerdir[42]; İsmail ve arkadaşları etilen propilen dien monomer/Hallosit nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Nanokompozitlerin gerilim kuvveti, %100 elangosyanda gerilim modülünü ve çapraz bağ yoğunluğunun hallosit yüklemesiyle arttığını tespit etmişlerdir[43]; Morney ve arkadaşları Nylon 6/Hallosit kompozitlerinin yanma davranışlarını araştırmışlardır[44]; Lee ve arkadaşı kaolinit ve hallositin katyonik surfaktant heksadeciltrimetilamonyum (HDTMA)'nın adsorbsiyonunu çalışmışlardır[45]; Chan ve arkadaşları direkt karıştırma yöntemiyle hazırladıkları stren-bütadien plastik (SBR)/Hallosit nanokompozitlerinin performans gelişimi için sorbik asit (SA) kullanmışlardır[46]; Deng ve arkadaşları kimyasal işlem ve bilyeli değirmeniyle homojenleştirme işlemi ile hallosit-epoksi nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Bilyeli değirmen homojenleştirme ve potasyum asetat işlemiyle hallosit parçacıklarının boyutunun etkili bir oranda küçüldüğünü rapor etmişlerdir[47].

1.8 Çalışmanın Amacı

İnorganik bir nanopartikül yeni nanokompozitler geliştirmek için mükemmel kuvvetlendirici ve destek verici materyaldir. Bir polimerin yapı ve özelliklerinin inorganik partiküllerden büyük ölçüde farklı olduğu iyi bilinir. Örneğin polimerler düşük özgül ağırlığına, mükemmel dielektrik özelliklerine ve yüksek dayanıklılığa sahiptirler. Bundan dolayı polimer ve inorganik partiküllerin birleştirilmesiyle kapsamlı mükemmel özelliklere sahip yeni nanokompozitlerin eldesi mümkündür.

Deneysel çalışma çerçevesinde nano boyuttaki hallositin ve modifiye edilmiş hallositin poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol) polimeri ile çözelti ortamında etkileştirme yöntemiyle sentezlenen nanokompozitlerin karakteristik özelliklerini inceleyerek en iyi etkileşim gösteren nanokompoziti tespit etmek amaçlanmıştır. Nanokompozit sentezine çözücü türü, dolgu maddesi oranı ve uyumlaştırıcının etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen nanokompozitlerin termal karakterizasyonunda Termal Gravimetrik Analiz (TG/DTA) cihazı kullanılmıştır. Termal iyileştirmede termal kararlılıkta artış gözlenmek istenmiştir. Yapı karakterizasyonu, FTIR-ATR ve XRD; ve yüzey morfolojisi, TEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Nanokompozitlerde eksfoliye

yapılı nanokompozitlerin sentezi, kil tabakalarının polimer matriksinde homojen dispersiyonundan dolayı istenilen bir özelliktir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

1. Hallosit (H) (Aldrich): Beyaz, plastik, yumuşak bir kili türü olup çok küçük tane boyutu (2 µm) ile temsil edilir. Yoğunluğu 2.62 g/cm³ ve sertliği 1.5-2 arasındadır. İdeal bileşiminde %21.76 Silisyum, %20.90 Alüminyum ve %1.56 Hidrojen bulunmaktadır. Mineralojik formülü, Al₂O₃.2SiO₂.4H₂O'dur.

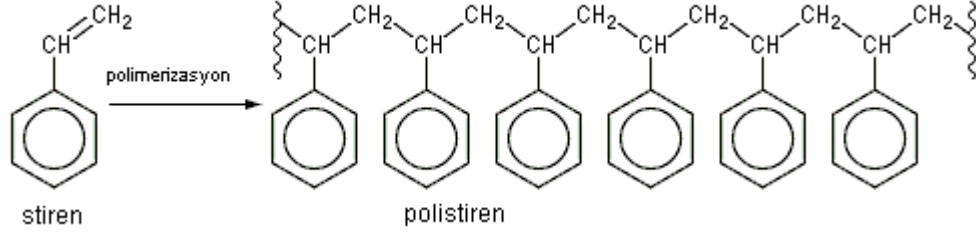
2. Poli(Etilen Glikol)-blok-Poli(Propilen Glikol)-blok-Poli(Etilen Glikol) (B.P) (Aldrich): Kimyasal formülü, (C₃H₆O.C₂H₄O)_x ve molekül ağırlığı, 8.400 kg'dır.

3. Etil Alkol (Sigma-Aldrich): Renksiz ve yakıcı bir kimyasal bileşiktir. Yoğunluğu 0.789 g/cm³'tür. Erime noktası -114.3 °C, kaynama noktası 78.4 °C'dir. Kimyasal formülü, C₂H₆O ve molekül ağırlığı, 46.06844(232) g/mol'dür.

4. N-setil-N,N,N-trimetil-amonyum-bromür (CTAB) (Merk): Beyaz renkli kristal tozudur. Katalizör olarak, emülsiyeye edici, mikrop öldürücü, antiseptik madde olarak kullanılmaktadır. Kimyasal formülü, C₁₉H₄₂BrN ve molekül ağırlığı, 364.45 g/mol'dür.

5. Dimetil sülfoksit (DMSO) (Merk): Hem organik hem de inorganik bileşikler için güçlü bir çözücüdür. Bazı bileşikler DMSO içerisinde, alkol çözücülerindekine oranla etkinliklerini arttırmaları. DMSO deriden kolayca geçer ve ilaçların deriden emilmesini arttırmak için kullanılır. Bununla birlikte kir ve zehirli maddelerin emilmesine de neden olabilir. Kimyasal formülü, C₂H₆SO ve molekül ağırlığı, 78.13 g/mol'dür.

6. Polistiren (PS) (Merk): Polistiren, monomer yapıda stirenden polimerizasyon yoluyla üretilen bir polimerdir. Şekil 2.1 de polistirenin sentezi ve yapısı verilmektedir. Hammaddesi petroldür. Plastik sanayinde PS adıyla bilinir. Polistiren, oda sıcaklığında, katı halde bulunan bir termoplastiktir. Yoğunluğu 1.03-1.06 g/mL arasında değişir. Maksimum sıcaklık dayanımı 70°C dir.



Şekil 2.1 Polistirenin sentezi ve yapısı

7. Trietoksisilil propilamin (3-APT) (Merk): Yoğunluğu 0.973 g/cm³'tür. Kaynama noktası 160 °C'dir. Kimyasal formülü, C₁₈H₄₆N₂O₆Si₂ ve molekül ağırlığı, 425.71 g/mol'dür.

8. Süksinimit (SIM) (2,5-pirrolidindion) (Merk): Yoğunluğu 1.41 g/cm³'tür. Erime noktası 121-126 °C ve kaynama noktası 285-290 °C'dir. Kimyasal formülü, C₄H₅NO₂ ve molekül ağırlığı, 99.09 g/mol'dür.

10. 2-propanol: İzopropil alkol olarak da adlandırılan 2-propanol en basit sekonder alkol olup, endüstride önemli olan bir organik maddedir. Renksiz, akışkan, zehirli, kötü kokulu bir sıvıdır. Erime noktası -89,5 °C, kaynama noktası 84,2 °C ve yoğunluğu 0,7869 g/cm³'tür. Kimyasal formülü, CH₃CHOHCH₃ ve molekül ağırlığı, 60,09 g/mol'dür.

2.2 Metot

2.2.1 Hallositin Modifikasyonu

Hallositin modifikasyonunda kullanılan modifiyerler ve yöntemleri aşağıda verilmektedir.

2.2.1.1 Hallositin 3-APT ile Modifikasyonu

1 g hallosit, %5 3-APT/toluen çözeltisi içerisinde 80⁰C’de 24 saat boyunca geri soğutucu düzeneğinde manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. 24 saat sonra alınan örnek filtrelendi ve 3’er kez toluen, metanol ve aseton çözeltisinden geçirildikten sonra 105⁰C’de 24 saat etüvde kurutuldu[48].

2.2.1.2 Hallositin CTAB ile Modifikasyonu

1 g hallosit ve 0,037g CTAB, 100mL distile suya eklenerek 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. 24 saat sonra alınan örnek eşit miktarda santrifüj tüplerine alınarak 4100rpm’de 20dakika boyunca santrifüjlendi. Santrifüjden alınan tüplerin süpernatant kısmı döküldü. Bromür iyonlarının serbest kaldığını anlamak için AgNO₃ testi yapıldı. Örnek süzgeç kağıdı üzerine alınarak 60⁰C’de etüvde kurumaya bırakıldı[49].

2.2.1.3 Hallositin DMSO ile İnterkalasyonu

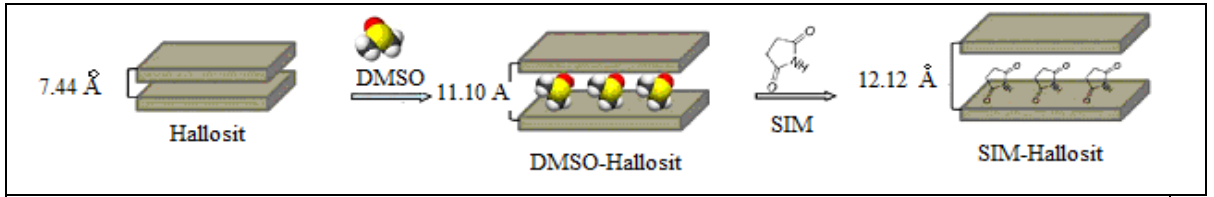
10 g hallosit, 100 mL DMSO çözeltisi içine alındı. Geri soğutucu düzeneğinde manyetik karıştırıcı üzerinde 48 saat boyunca 150⁰C’de karıştırıldı. 48 saat sonra alınan örnek oda sıcaklığında kurutuldu[50].

2.2.1.4 Hallositin PS ile Modifikasyonu

Başlangıç materyali olarak DMSO ile modifiye edilmiş hallosit (H-DMSO) maddesi kullanıldı. 1,25g polistiren 100mL THF çözeltisi içinde çözüldü. 1,5g H-DMSO polistiren çözeltisi içersine eklendi ve geri soğutucu düzeneğinde manyetik karıştırıcı üzerinde 5 saat 80⁰C’de karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık 200⁰C’ye çıkarılarak bir gece boyunca karıştırıldı. Örnek, filtre edilerek 1-4 dioksanda yıkandı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı[22].

2.2.1.5 Hallositin SIM ile Modifikasyonu

Başlangıç materyali olarak H-DMSO maddesi kullanıldı. 1g H-DMSO 100 mL %10 (w/v) süksinimit çözeltisi içerisinde koyuldu. 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Örnek vakum altında filtrelendi. 2-propanol ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutuldu. H-SIM sentezine ait reaksiyon Şekil 2.2’de verilmektedir[51].



2.3 Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Polimerin en iyi çözüldüğü, polimer/kil nanokompozitleriyle etkileşime girmeyen, kilin tamamen disperse olduğu ve çevreye zarar vermeyen etil alkol çözücüsü seçilmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerde 1g polimer ve %1; %2,5; %5 ve %10 katı-sıvı oranında olacak şekilde dolgu maddesi olarak kullanılan hallosit ve organokiller kullanılmıştır. İlk olarak kil 50 mL etil alkol içerisinde şişirilir. Bu işlemde süspansiyon 20 dakika ultrasonik banyoda tutulur, oda sıcaklığında 2 saat manyetik karıştırıcı karıştırılır ve tekrardan 20 dak. ultrasonik banyoya tabi tutulur. Bu işlemler sırasında 1g polimer 50 mL etil alkol çözücüsü inkübatöre koyulur. 2saat inkübatörde tutulur. Daha sonra polimer çözeltisi kil çözeltisi içine dökülür ve 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırmaya bırakılır. 24 saat sonra manyetik karıştırıcıdan alınan çözelti cam petri kaplarına dökülerek 6-8 gün arasında 35⁰C’de etüvde kurumaya bırakılır[52].

2.4 Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

2.4.1 Ultrasonik Banyo

Hallosit polar çözücü içerisinde şişirilmeden önce 20dakika boyunca Elma S 60 H Elmosonic model ultrasonik banyoya tabi tutuldu. Sıvı içerisinde oluşturulan

yüksek frekansta (25 khz<) milyonlarca vakum enerjili mikroskobik hava kabarcığının kirli yüzeylere çarparak patlaması sayesinde istenmeyen kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Temizlenmek isteyen malzemeye fiziksel ya da kimyasal zarar vermez.

2.4.2 Termogravimetrik Analiz (DTA/TG)

Poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol) (B.P) polimerinin ve B.P/hallosit nanokompozitlerinin ısıl bozunmaları ve kütle kayıpları, 25-600 °C aralığında Perkin Elmer Diamod DTA/TG termal analiz cihazı ile N₂(g) atmosferinde incelendi.

2.4.3 X-ışını Kırımını Difraksiyonu (XRD)

Toz halindeki B.P/hallosit nanokompozitlerin ve B.P/Modifiye hallosit nanokompozitlerinin yapısal analizi oda sıcaklığında Analytical Philips X'Pert-Pro X-ray diffraktometre cihazı ile yapılmıştır. Monokromatör olarak dalga boyu $\lambda=1,54$ nm olan bakır katot kullanılmıştır.

2.4.4 FTIR-ATR Analizi

B.P/hallosit nanokompozitlerin FTIR-ATR'leri Perkin Elmer Spektrum 100 model Fourier transform infrared spektroskopisi kullanılarak alınmıştır

2.4.5 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

XRD analizi ile kil tabakalarının polimer matriksi içerisinde dağılımı incelenmiştir. Sonuçların doğruluğunun hesaplanabilmesi için TEM analizine ihtiyaç duyulmaktadır. B.P/Hallosit nanokompozitlerin yapısal analizi FEI Biotwin G² 120 KV model TEM cihazı ile yapılmıştır.

3. BULGULAR

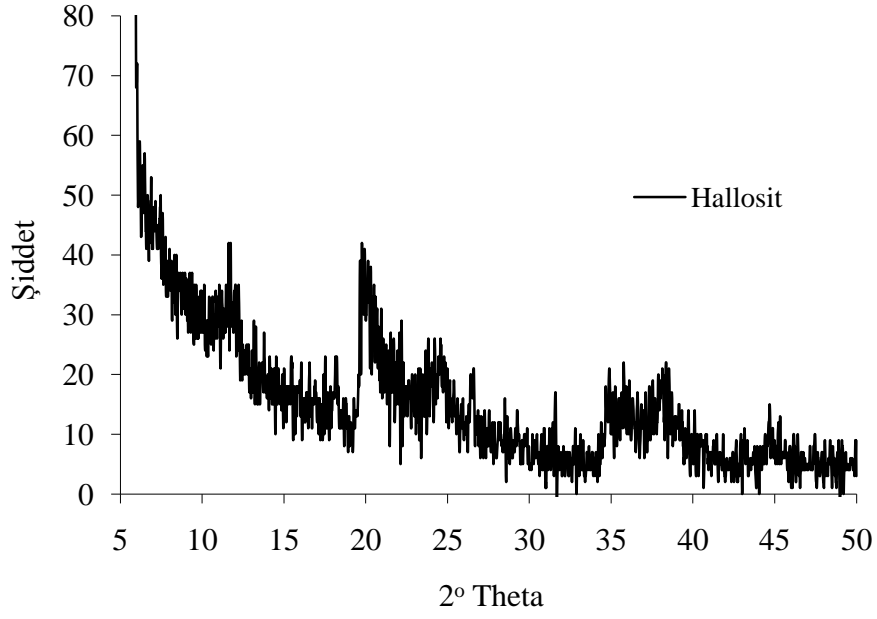
3.1 Hallositin Modifikasyonu

Hallositin matriks içindeki dispersiyonunu ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi arttırmak için kilin modifikasyonunda bazı modifiyerler kullanılmıştır. Bu modifiyerler (trietoksisilil propilamin) 3-APT, (N-setil-N,N,N-trimetil-amonyum-bromür), CTAB, (dimetil sülfoksit) DMSO, (polistiren) PS ve (süksinimit) SIM'dir. Hallositin ve organokillerin XRD desenleri ve FTIR spektrumları aşağıda verilmektedir.

3.1.1 Hallosit ve Modifiye Hallositlerin XRD Analizleri

XRD, polimerlerin tabakalı silikatlar ile oluşturduğu nanokompozitleri karakterize etmek ve tabakalar arası uzaklığı ölçmek için kullanılır.

Hallositin $2\theta=5-50^{\circ}$ aralığındaki X-ışını kırımını deseni, Şekil 3.1'de ve XRD deseninden elde edilen veriler de çizelge 3.1'de verilmektedir. Nanokompozit oluşumlarının XRD desenleri ile değerlendirilmesinde, genellikle tabakalı silikatların $2\theta=2-20^{\circ}$ aralığındaki karakteristik pikleri göz önünde bulundurulur. Hallosite ait karakteristik pikin Şekil 3.1'deki XRD deseninden görüldüğü gibi $2\theta=11,88^{\circ}$ 'de $d_{(001)}=7,44\text{\AA}$ 'ya karşılık geldiği söylenebilir. Nanokompozitlere ait XRD desenlerinde nanokompozit oluşumu için bu pik değerlendirilecektir.

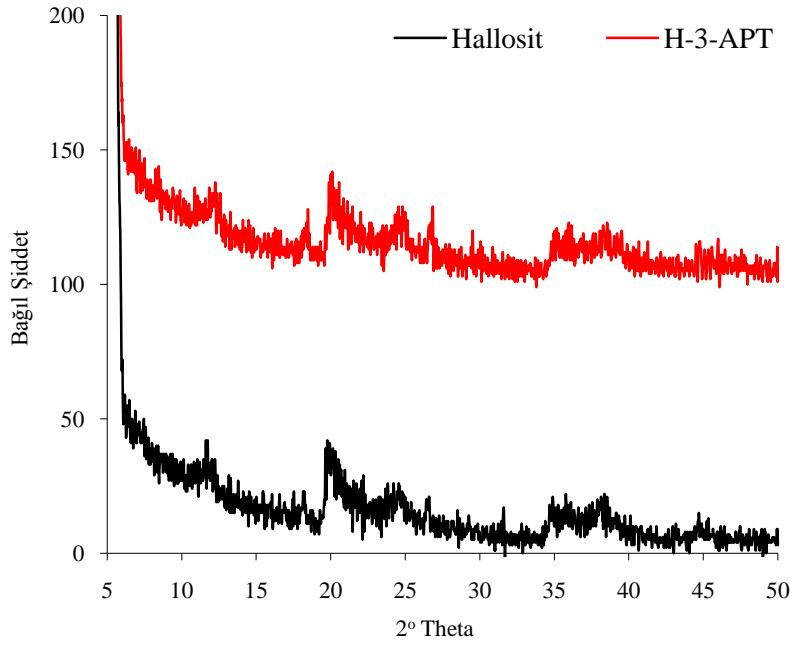


Şekil 3.1 Hallositin XRD deseni

Çizelge 3.1 Hallositin XRD deseninden elde edilen veriler

Pozisyon [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Yükseklik [cts]	FWHM [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-uzaklığı [\AA]	Rel. Int. [%]
5,6150	228,12	0,5760	15,72664	100,00
11,8769	7,82	0,7680	7,44540	3,43
18,1834	8,62	0,2880	4,87485	3,78
19,6551	28,90	0,0480	4,51303	12,67
19,7762	31,39	0,0960	4,48566	13,76
24,6232	12,35	0,7680	3,61256	5,42
26,4876	10,47	0,2880	3,36235	4,59
34,7895	10,41	0,2880	2,57665	4,56
36,3092	11,35	0,1200	2,47222	4,97
38,3578	17,80	0,0960	2,34476	7,80
38,5375	16,94	0,0720	2,33424	7,42

3-APT ile modifiye edilen hallosit (H-3-APT) ara bileşiğine ait XRD deseni Şekil 3.2’de ve XRD deseninden elde edilen veriler de Çizelge 3.2’de verilmektedir. $2\theta=8.44^{\circ}$ ’de $d_{(001)}=10.45 \text{ \AA}$ ’a karşılık gelen pik elde edilmiştir. Hallosit için 7.44 \AA olan $d_{(001)}$ pikinin, 10.45 \AA ’ya çıkması 3-APT bileşiğinin hallositin tabakaları arasına girdiğini göstermektedir.

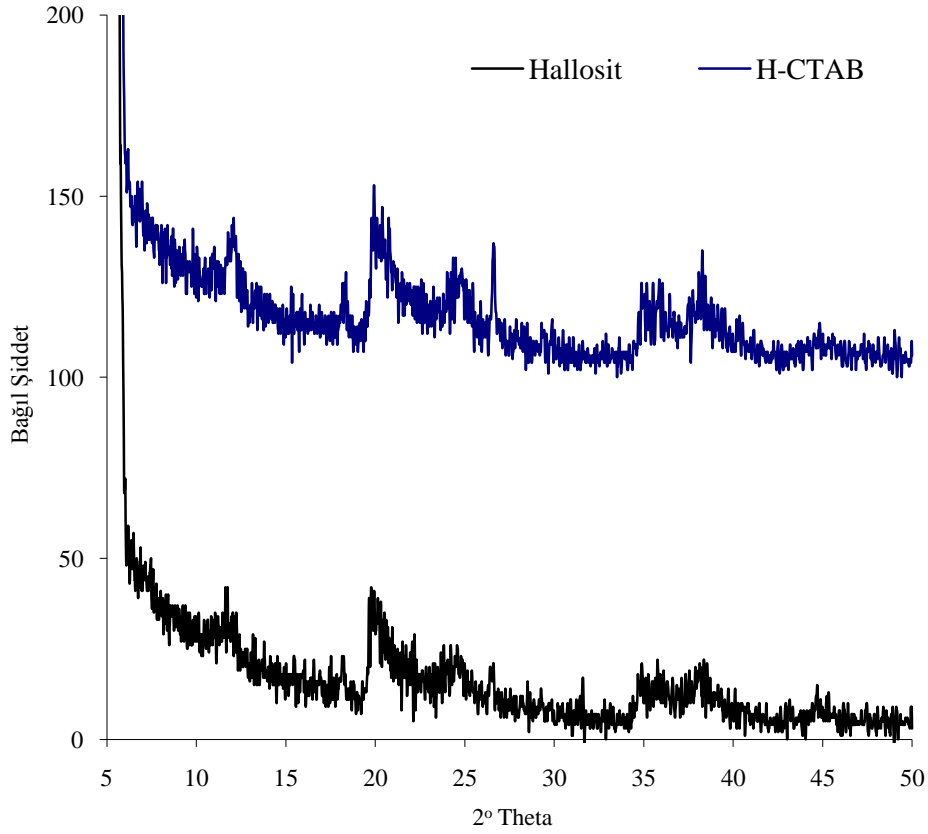


Şekil 3.2 3-APT ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseni

Çizelge 3.2 3-APT ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseninden elde edilen veriler

Pozisyon [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Yükseklik [cts]	FWHM [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-uzaklığı [\AA]	Rel. Int. [%]
5,6400	209,28	0,1920	15,65710	100,00
8,4492	12,22	0,1200	10,45659	5,84
12,2683	8,99	0,7680	7,20869	4,30
18,4184	8,02	0,4800	4,81317	3,83
20,5572	28,52	0,0720	4,31698	13,63
24,8057	14,50	0,7680	3,58640	6,93
26,5800	14,09	0,1200	3,35087	6,73
29,5193	14,51	0,0720	3,02357	6,93

CTAB ile modifiye edilmiş hallosit (H-CTAB) ara bileşiğine ait XRD deseni Şekil 3.3'te ve XRD deseninden elde edilen veriler de Çizelge 3.3'te gösterilmektedir. H-CTAB ara bileşiğinde $2\theta=12.10^\circ$ da $d_{(001)}=7.30 \text{ \AA}$ 'ya karşılık gelen pik gözlenmiştir.

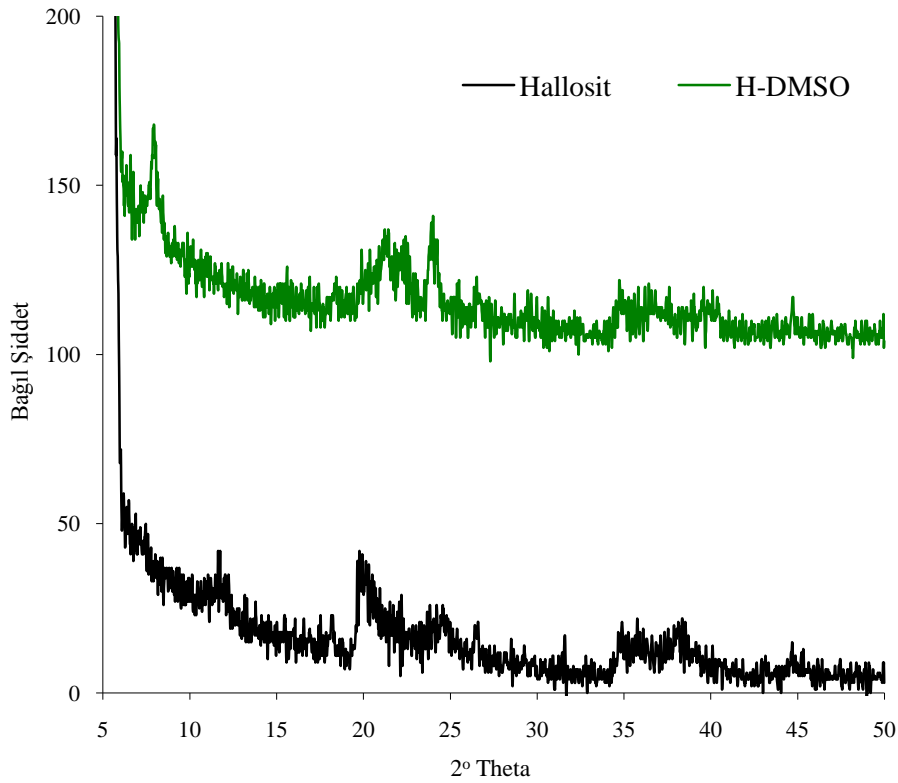


Şekil 3.3 CTAB ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseni

Çizelge 3.3 CTAB ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseninden elde edilen veriler

Pozisyon [$^\circ 2\text{Th.}$]	Yükseklik [cts]	FWHM [$^\circ 2\text{Th.}$]	d-uzaklığı [\AA]	Rel. Int. [%]
5,3848	320,8	0,1920	16,39851	100,00
12,1079	18,20	0,5760	7,30385	5,68
18,2409	9,01	0,4800	4,85961	2,81
19,9055	30,15	0,2880	4,45681	9,41
24,3530	18,08	0,0480	3,65202	5,64
38,2722	30,36	0,0960	2,34981	9,47

DMSO ile modifiye edilen hallosit (H-DMSO) ara bileşiğine ait XRD deseni Şekil 3.4'te ve XRD deseninden elde edilen veriler de Çizelge 3.4'te verilmektedir. H-DMSO'ya ait XRD deseni incelendiğinde $2\theta=7.95^\circ$ 'de $d_{(001)}$ pikinin 11.10 \AA 'ya karşılık gelen bir pik olduğu görülmektedir. Hallosit için 7.44 \AA olan $d_{(001)}$ pikinin, H-DMSO için 11.10 \AA 'ya kayması DMSO çözücüsünün hallosit tabakaları arasına girdiğini göstermektedir.

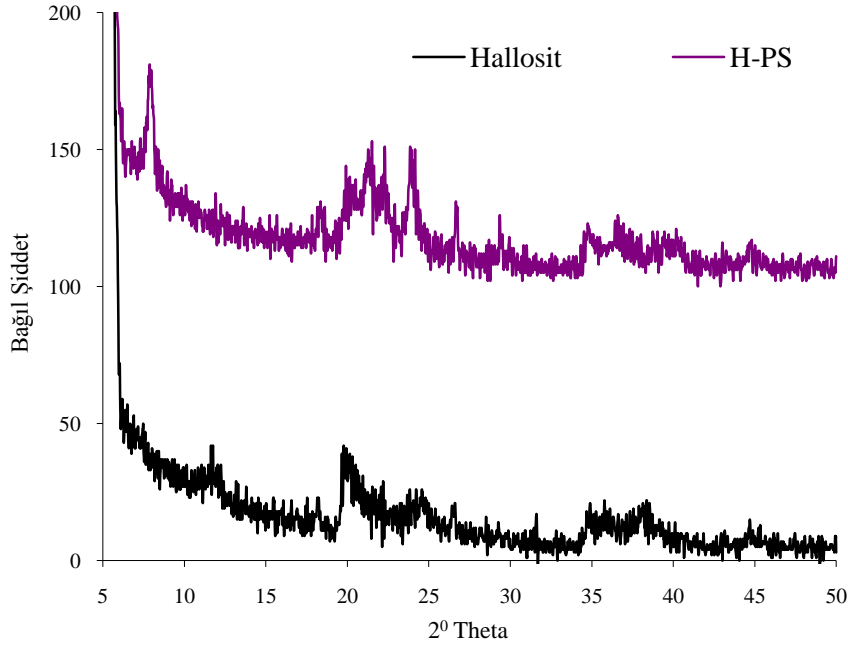


Şekil 3.4 DMSO ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseni

Çizelge 3.4 DMSO ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseninden elde edilen veriler

Pozisyon. [$^\circ 2\text{Th.}$]	Yükseklik [cts]	FWHM [$^\circ 2\text{Th.}$]	d-uzaklığı [\AA]	Rel. Int. [%]
5,4219	298,33	0,2400	16,28640	100,00
7,9567	36,24	0,1920	11,10271	12,15
22,3717	15,69	0,5760	3,97077	5,26
26,6177	8,80	0,3840	3,34622	2,95
29,6637	10,34	0,0960	3,00917	3,47
34,7603	15,52	0,0960	2,57875	5,20

PS ile modifiye edilen hallosit (H-PS) ara bileşiğine ait XRD deseni Şekil 3.5'te ve XRD deseninden elde edilen veriler de Çizelge 3.5'te verilmektedir. Hallositin PS ile modifikasyon işleminde başlangıç materyali olarak H-DMSO ara bileşiği kullanılmıştır. H-DMSO'da $d_{(001)}=11.10$ Å olan pikin polistiren ile modifikasyon sonucunda $2\theta=7.84^\circ$ $d_{(001)}=11.26$ Å'ya çıktığı gözlenmiştir.

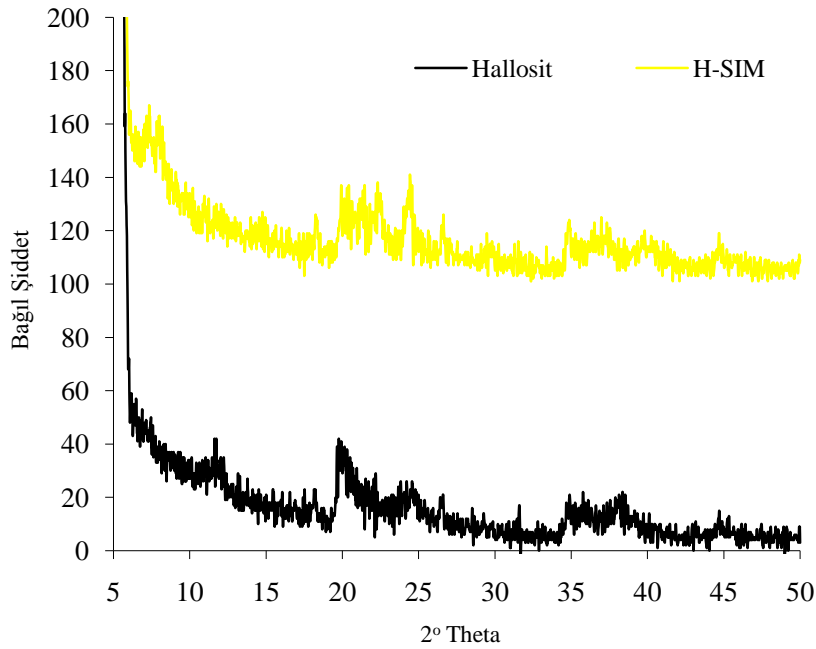


Şekil 3.5 PS ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseni

Çizelge 3.5 PS ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseninden elde edilen veriler

Pozisyon [2θ .]	Yükseklik [cts]	FWHM [2θ .]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
5,4240	303,58	0,2400	16,27988	100,00
7,8452	58,83	0,2400	11,26028	19,38
18,3380	11,42	0,1920	4,83410	3,76
21,5033	40,05	0,0720	4,12912	13,19
22,2584	31,07	0,1440	3,99073	10,23
24,1491	38,30	0,0480	3,68239	12,62
26,6893	18,84	0,1920	3,33740	6,21
29,3367	13,83	0,1920	3,04197	4,56

Süksinimit ile modifiye edilen hallosit (H-SIM) ara bileşiğine ait XRD deseni Şekil 3.6'da ve XRD deseninden elde edilen veriler de Çizelge 3.6'da verilmektedir. H-SIM ara bileşiğinde $2\theta=7.92^\circ$ da $d_{(001)}=12.12 \text{ \AA}$ olduğu görülmektedir. SIM ile modifikasyon yönteminde H-DMSO başlangıç materyali olarak kullanıldı. H-DMSO modifikasyonundan sonra bu materyal SIM ile modifiye edildi ve böylece H-DMSO için $d_{(001)}=11.10 \text{ \AA}$ 'daki pik H-SIM için $d_{(001)}=12.12 \text{ \AA}$ çıkmıştır. Bu XRD deseninden, H-DMSO ara bileşiğindeki DMSO ile süksinimitin yer değiştirdiği, bir kısmının da H-DMSO olarak kaldığı görülmektedir.



Şekil 3.6 SIM ile modifiye edilmiş hallositin XRD deseni

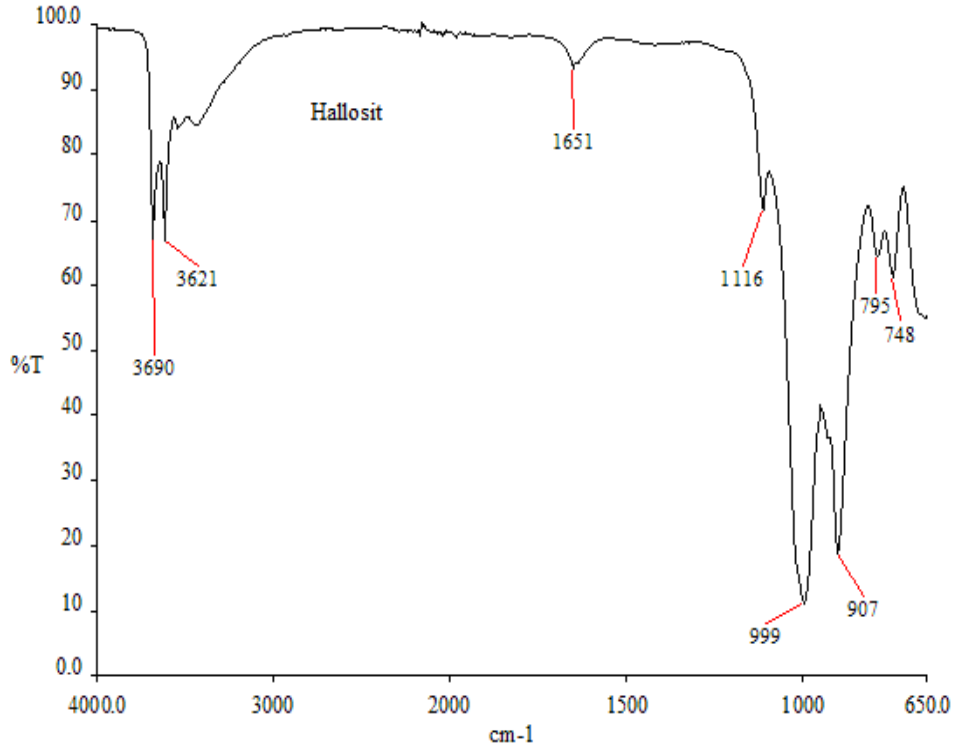
Çizelge 3.6 SIM ile modifiye edilmiş hallositin deseninden elde edilen veriler

Pozisyon. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Yükseklik [cts]	FWHM [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-uzaklığı [\AA]	Rel. Int. [%]
5,5811	240,06	0,3360	15,82199	100,00
7,2835	25,87	0,4800	12,12723	10,78
7,9242	23,81	0,2400	11,14822	9,92
18,2316	12,30	0,1200	4,86206	5,13
20,3120	24,66	0,0480	4,36854	10,27
21,4646	26,80	0,0480	4,13648	11,16
21,7944	16,67	0,0720	4,07464	6,94
22,4415	19,48	0,3840	3,95859	8,11
23,4690	10,33	0,1200	3,78755	4,30
24,5772	25,92	0,0480	3,61921	10,80
26,6544	11,97	0,2880	3,34169	4,99
34,8658	17,78	0,1440	2,57119	7,41

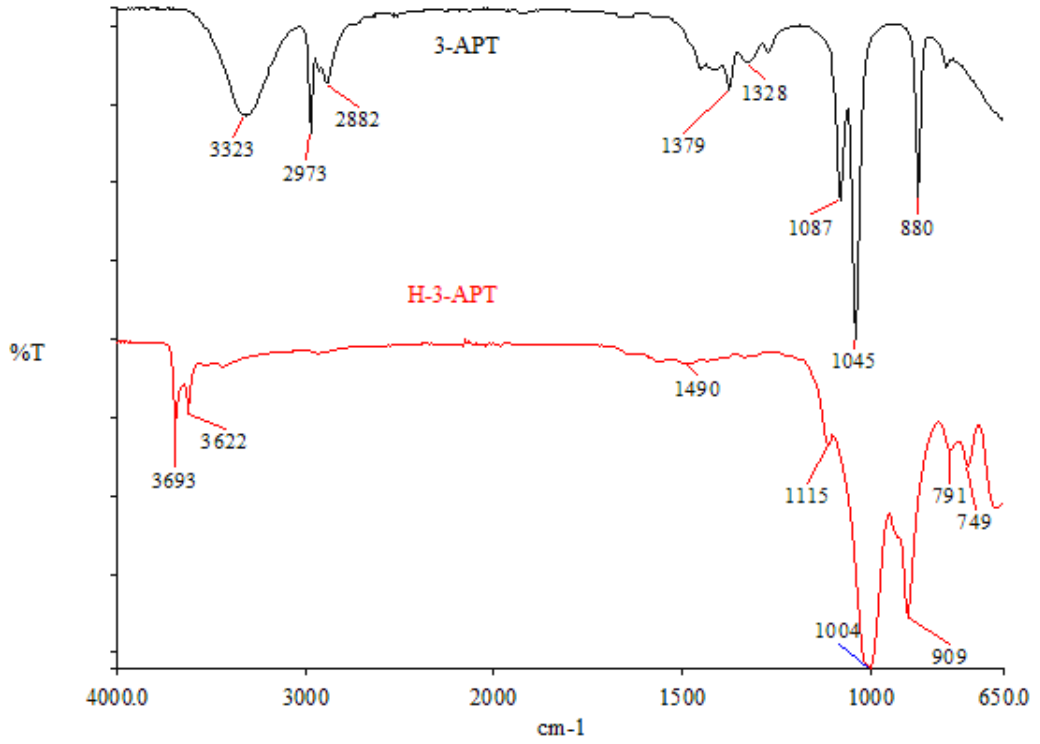
3.1.2 Hallosit ve Modifiye Hallositlerin FTIR-ATR Analizi

Hallosit ve 3-APT, CTAB, DMSO, PS, SIM ile modifiye edilmiş hallosit örneklerinin yapı analizi, FTIR-ATR spektrofotometresi ile yapıldı. Bu killere ait FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 3.7-3.11’de verilmektedir.

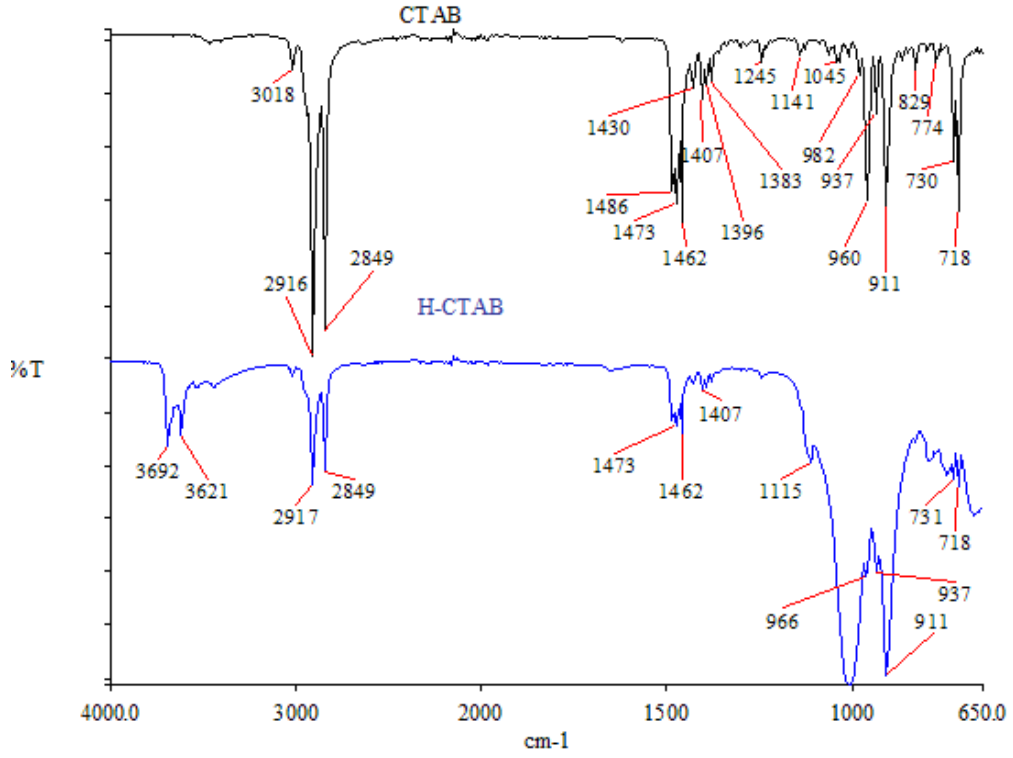
Hallositin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.7 de verilmektedir. Hallositin FTIR-ATR spektrumunda gözlenen titreşim bandları incelendiğinde; 3690 cm^{-1} ve 3621 cm^{-1} gözlenen pik, hallositin kristal örgüsündeki $-\text{OH}$ grubunun gerilme titreşimini göstermektedir. 1651 cm^{-1} ’daki pik, tabakalar arası su moleküllerini göstermektedir. $900\text{-}1116\text{ cm}^{-1}$ arasında hallositin karakteristik pikleri yer alır. 907 ve 999 cm^{-1} ’deki pikler, hallositin Si-O-Si iç düzlem titreşimini; 1116 cm^{-1} ’deki pik, hallositin zayıf Si-O titreşim bandını ve $795\text{-}748\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik ise Si-O-Al bandını göstermektedir.



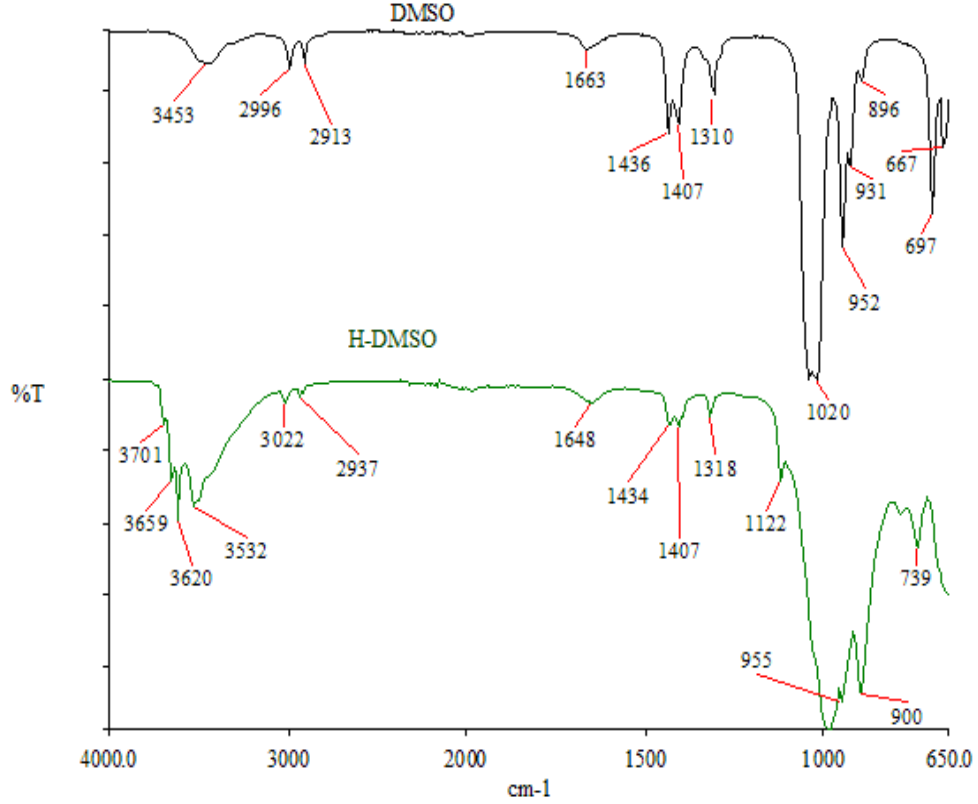
Şekil 3.7 Hallositin FTIR-ATR spektrumları



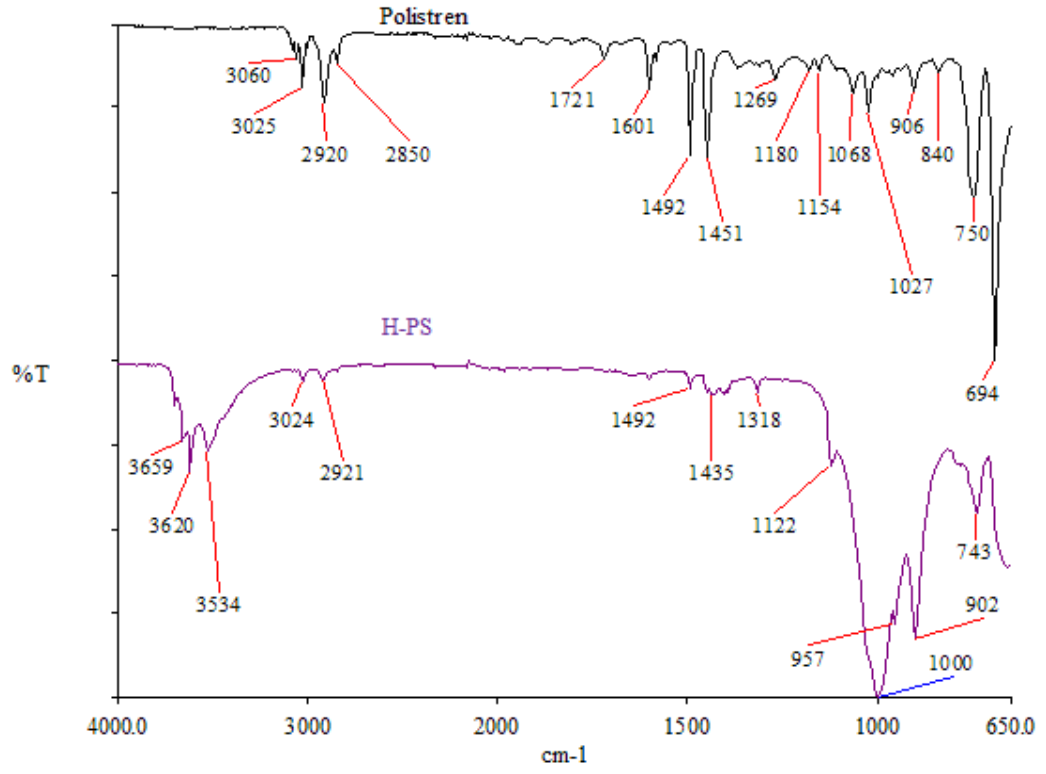
Şekil 3.8 3-APT ile modifiye edilmiş hallositin FTIR-ATR spektrumu



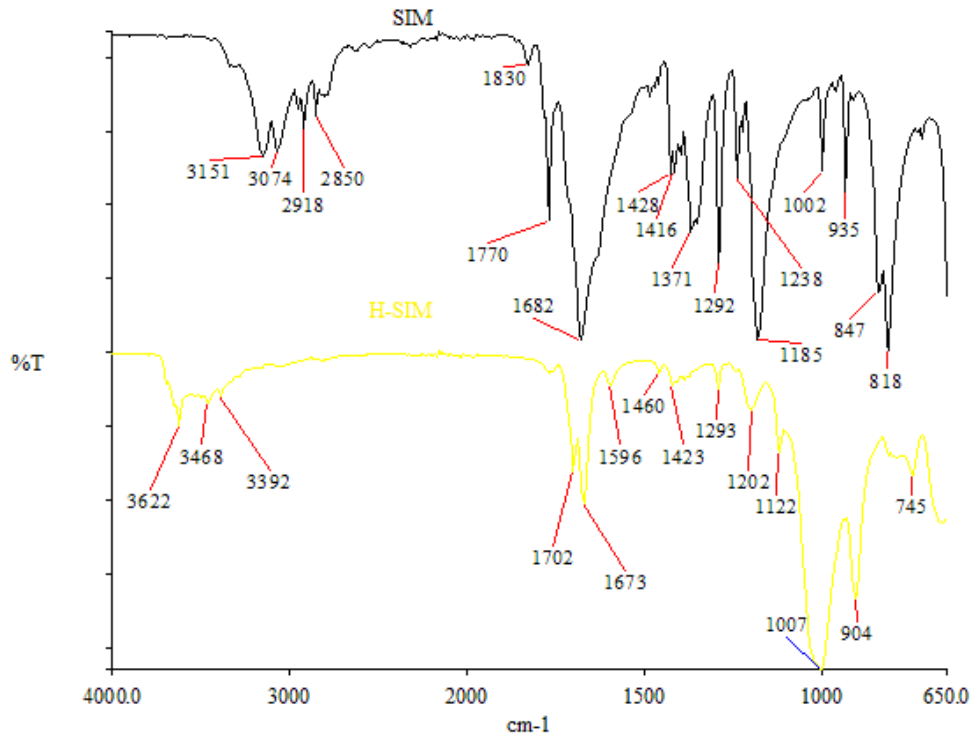
Şekil 3.9 CTAB ile modifiye edilmiş hallositin FTIR-ATR spektrumu



Şekil 3.10 DMSO ile modifiye edilmiş hallositin FTIR-ATR spektrumu



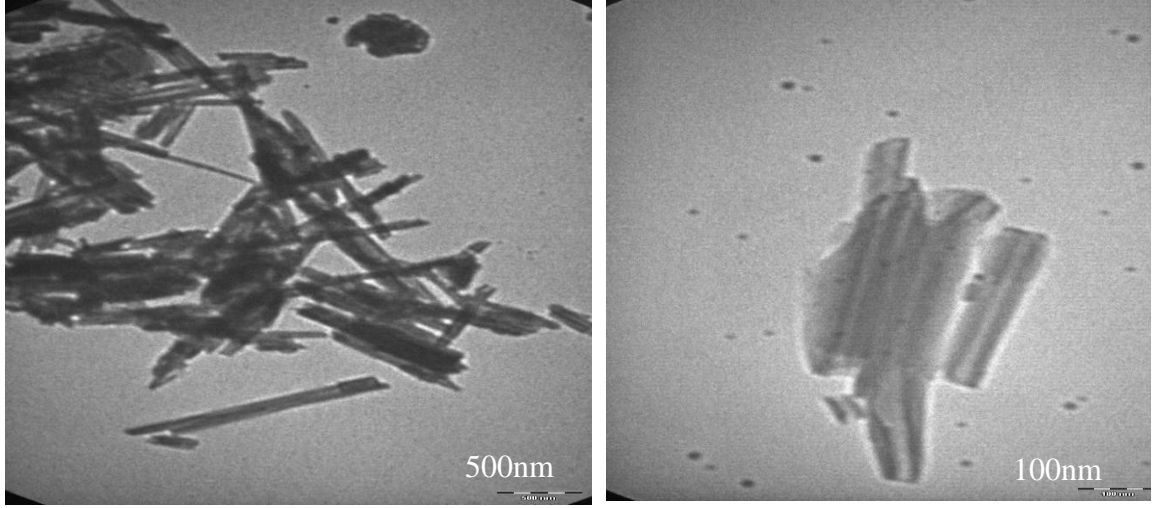
Şekil 3.11 PS ile modifiye edilmiş hallositin FTIR-ATR spektrumu



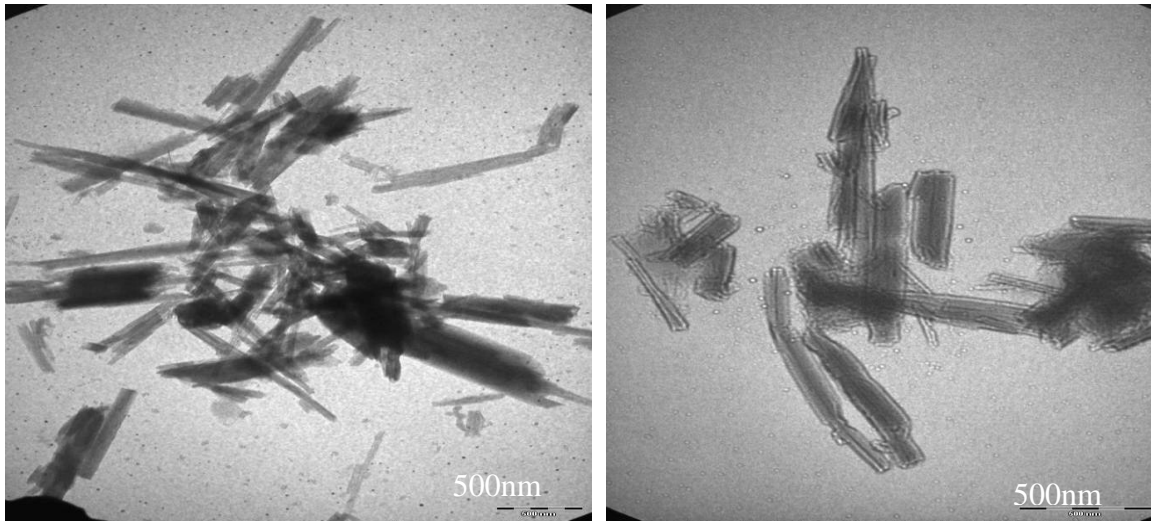
Şekil 3.12 SIM ile modifiye edilmiş hallositin FTIR-ATR spektrumu

3.1.3 Hallosit ve Modifiye Hallositin TEM Analizi

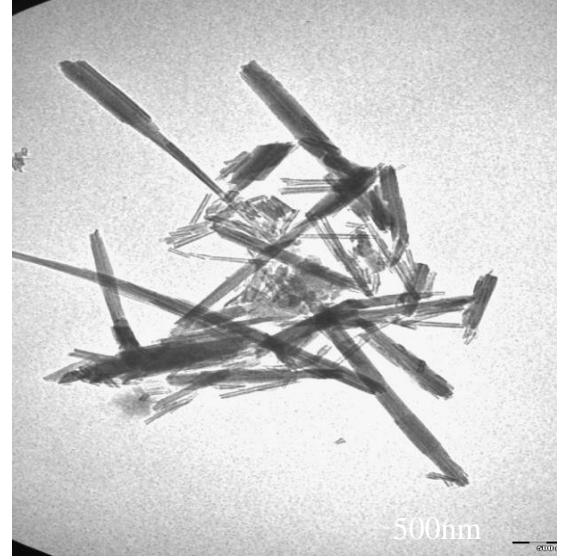
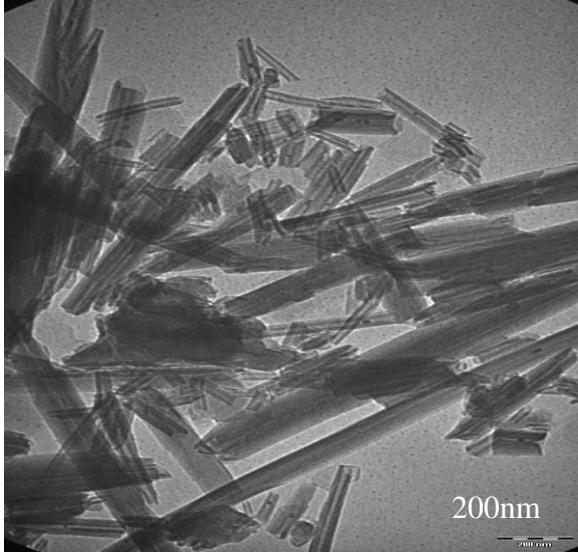
Hallosit ve 3-APT, CTAB, DMSO, PS ve SIM ile modifiye edilmiş hallositin TEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 3.13-3.18’de verilmiştir.



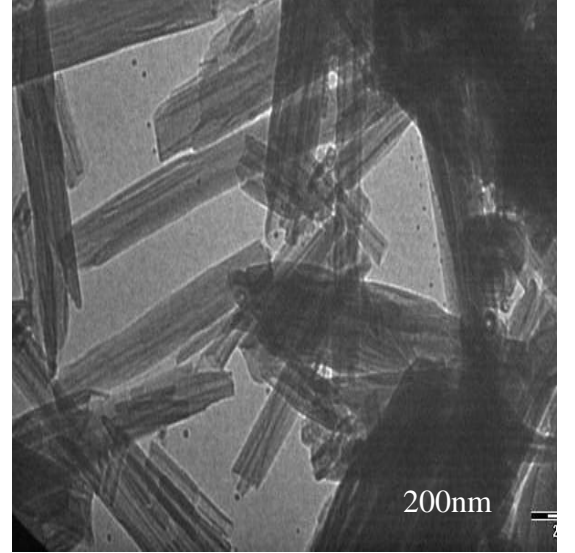
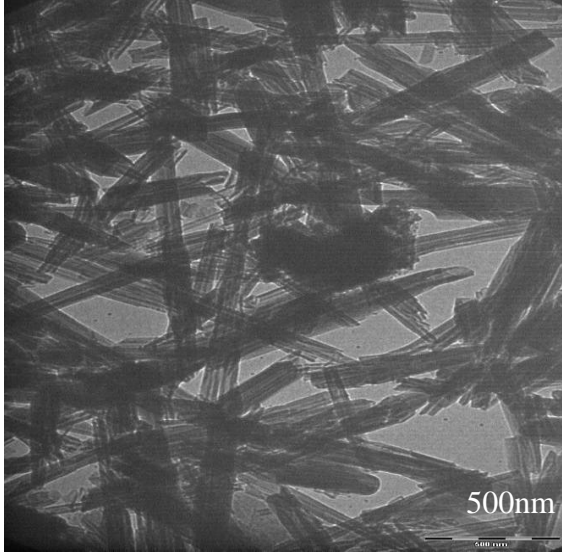
Şekil 3.13 Hallositin TEM fotoğrafı



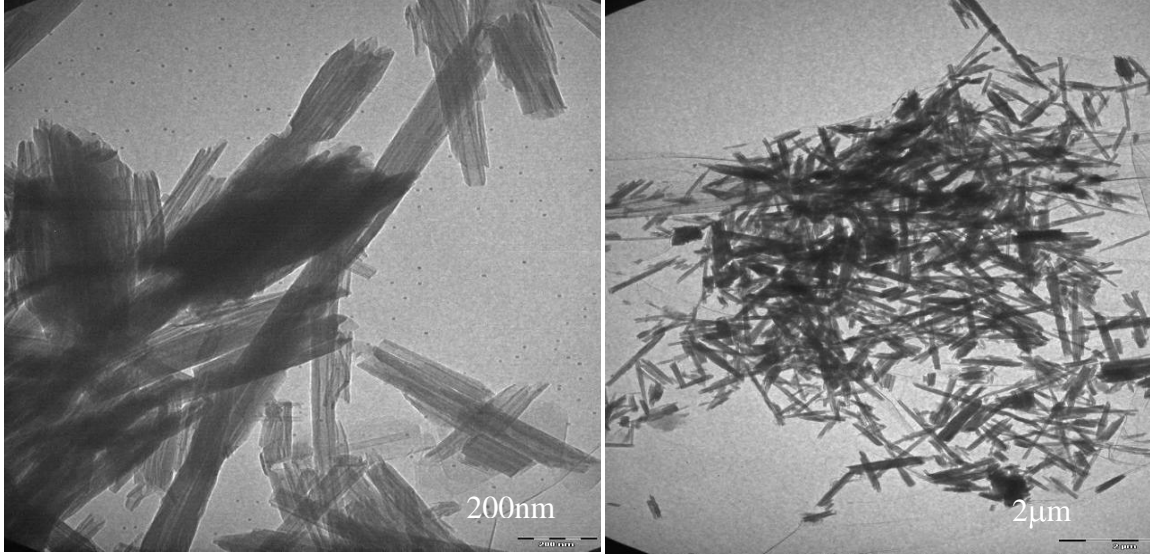
Şekil 3.14 3-APT ile modifiye edilmiş hallositin TEM fotoğrafları



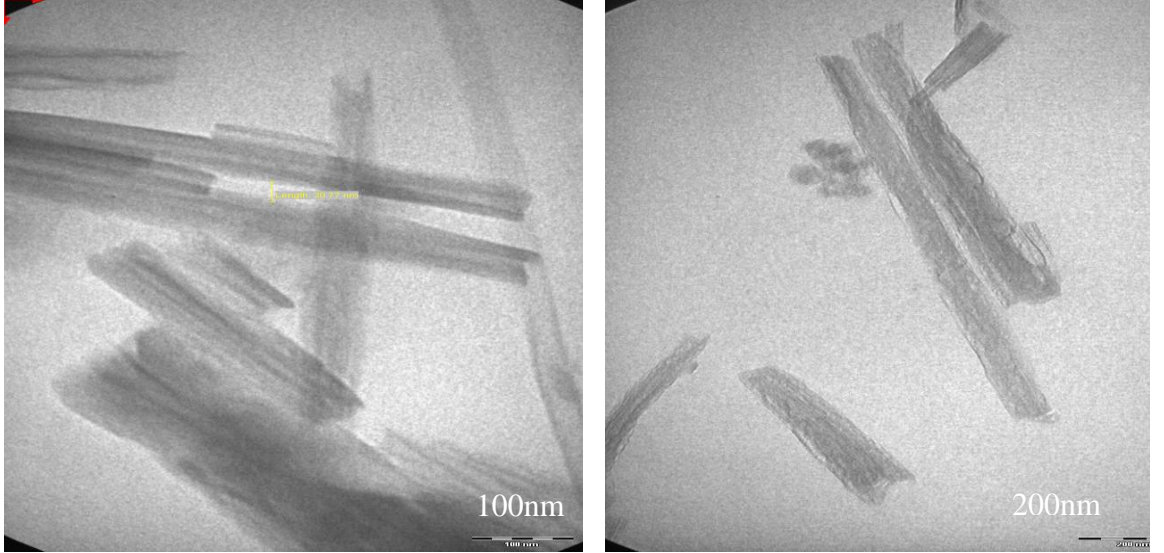
Şekil 3.15 CTAB ile modifiye edilmiş hallositin TEM fotoğrafları



Şekil 3.16 DMSO ile modifiye edilmiş hallositin TEM fotoğrafları



Şekil 3.17 PS ile modifiye edilmiş hallositin TEM fotoğrafları

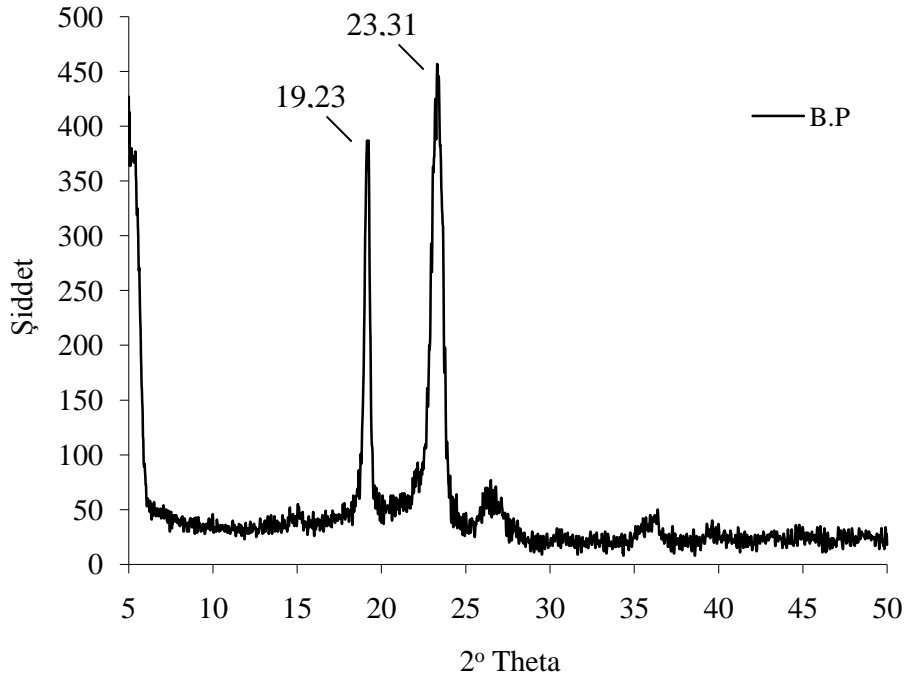


Şekil 3.18 SIM ile modifiye edilmiş hallositin TEM fotoğrafları

3.2 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

3.2.1 Nanokompozitlerin XRD Analizi

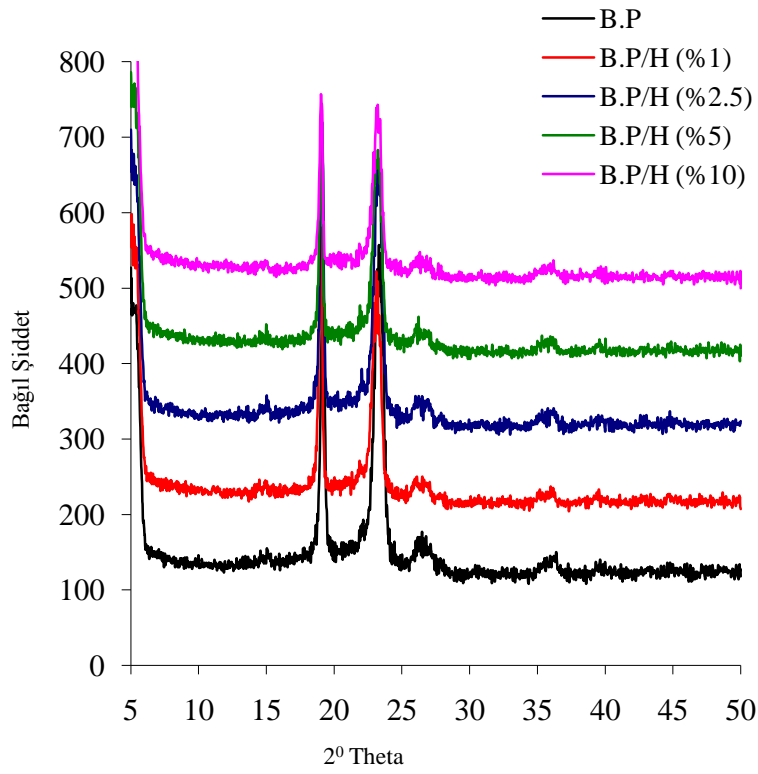
Nanokompozitlerin XRD desenleri Şekil 3.19- 3.24'de verilmiştir. Bu desenlerde $2\theta=5-12^\circ$ aralığında hallositin karakteristik piklerine rastlanmamıştır. Bu sonuç kilin B.P içinde homojen bir şekilde dağıldığı söylenebilir.



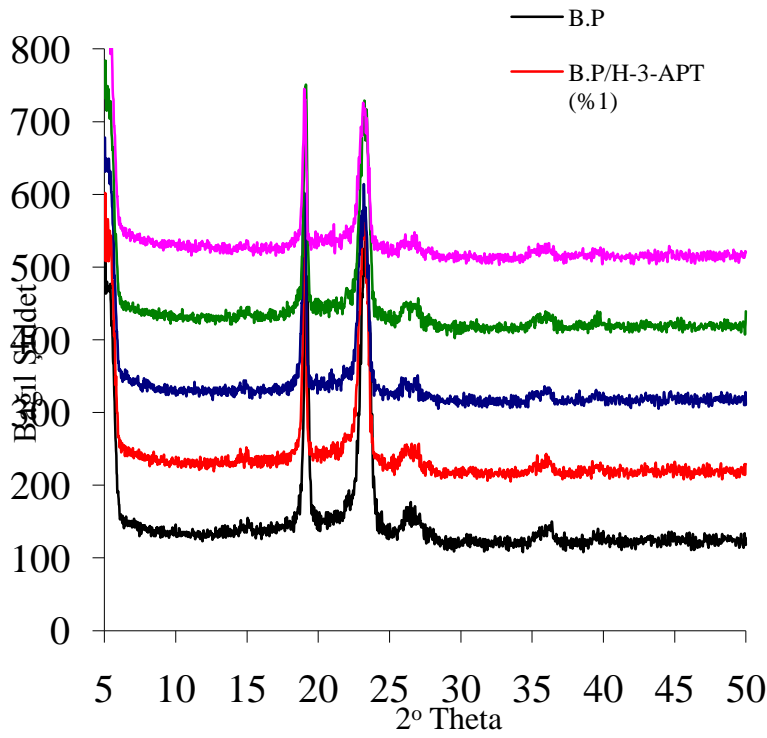
Şekil 3.19 B.P'nin XRD deseni

Çizelge 3.7 B.P'nin XRD deseninden elde edilen veriler

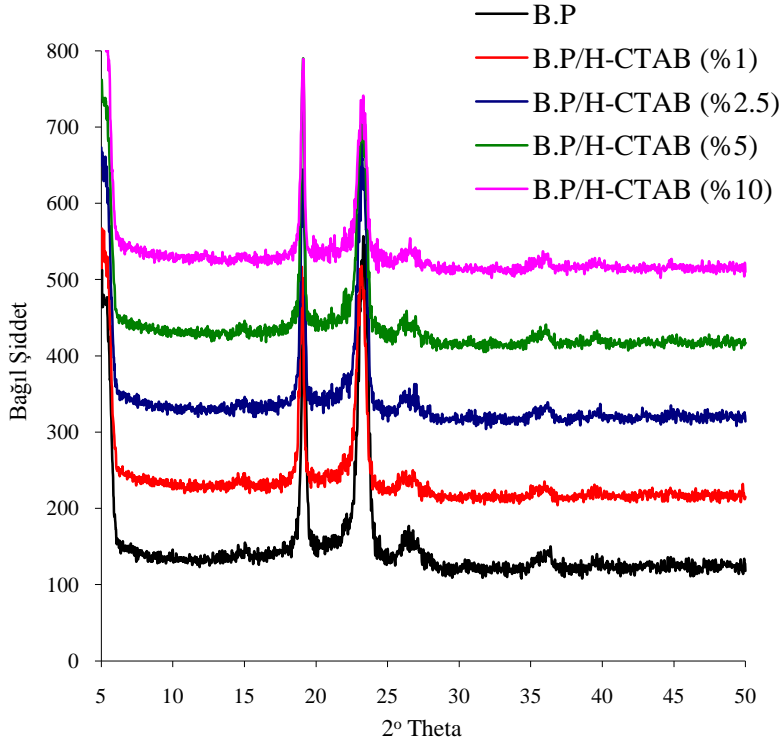
Pozisyon. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Yükseklik [cts]	FWHM [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
5,3818	325,00	0,2400	16,40746	79,50
19,2441	335,91	0,0720	4,60847	82,17
20,5568	26,16	0,0960	4,31707	6,40
23,3634	408,82	0,3360	3,80442	100,00
26,7774	47,77	0,0960	3,32662	11,69
27,4959	23,80	0,0720	3,24130	5,82
36,3903	31,27	0,0960	2,46690	7,65



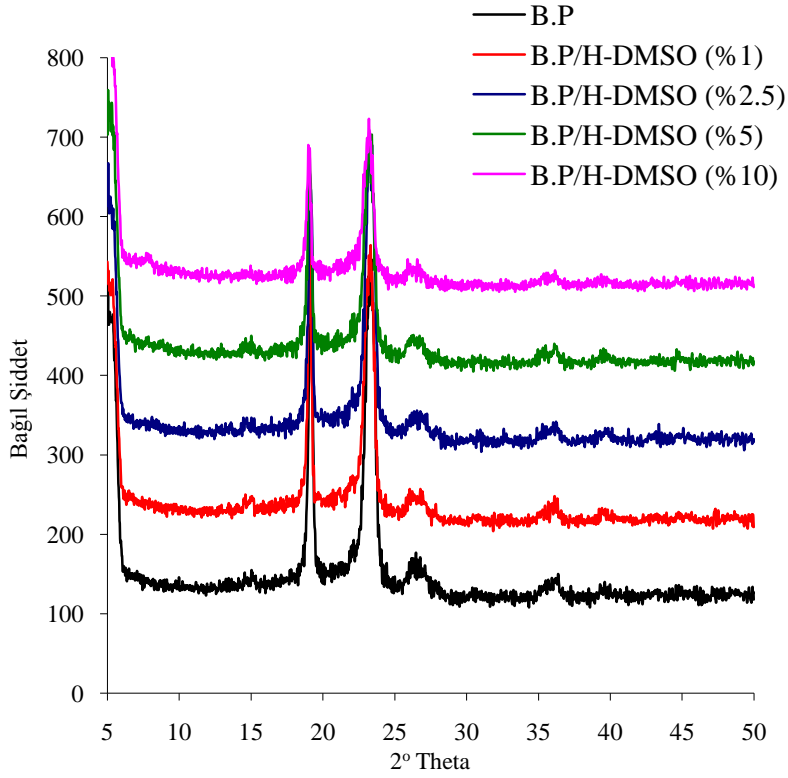
Şekil 3.20 B.P/Hallosit nanokompozitlerinin XRD deseni



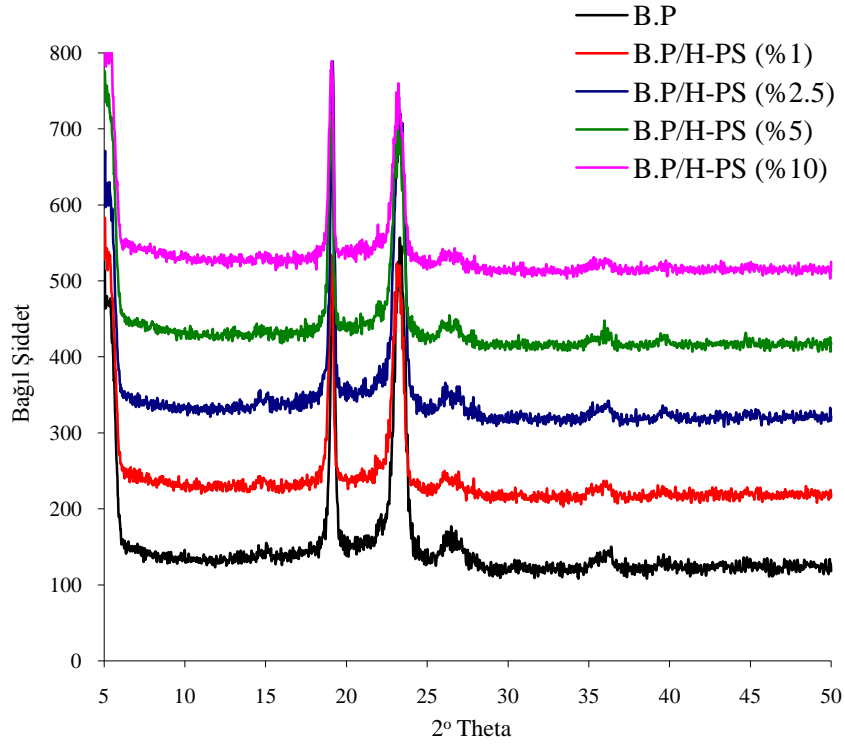
Şekil 3.21 B.P/H-3-APT nanokompozitlerinin XRD deseni



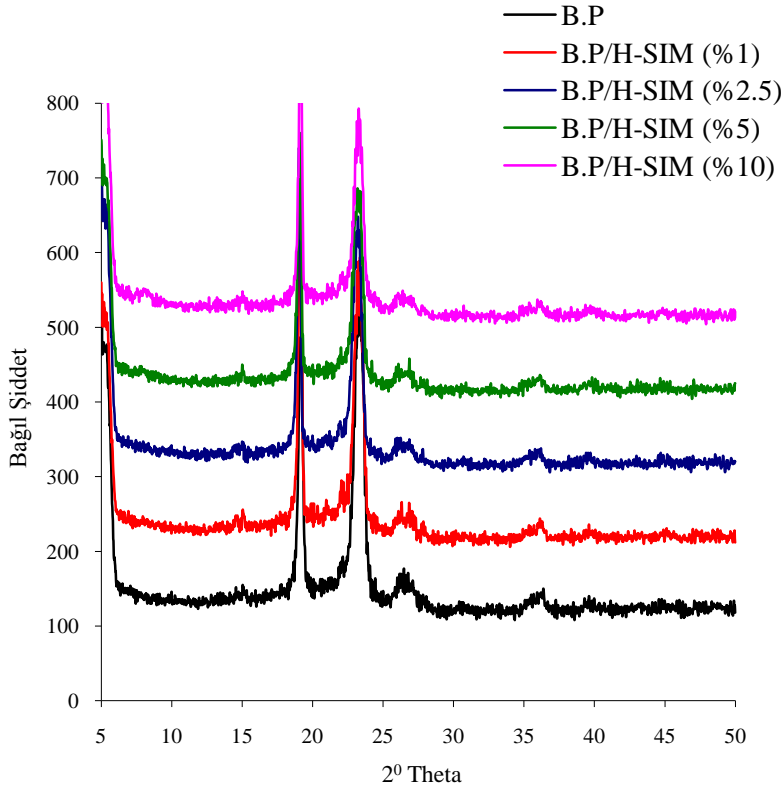
Şekil 3.22 B.P/H-CTAB nanokompozitlerinin XRD deseni



Şekil 3.23 B.P/H-DMSO nanokompozitlerinin XRD deseni



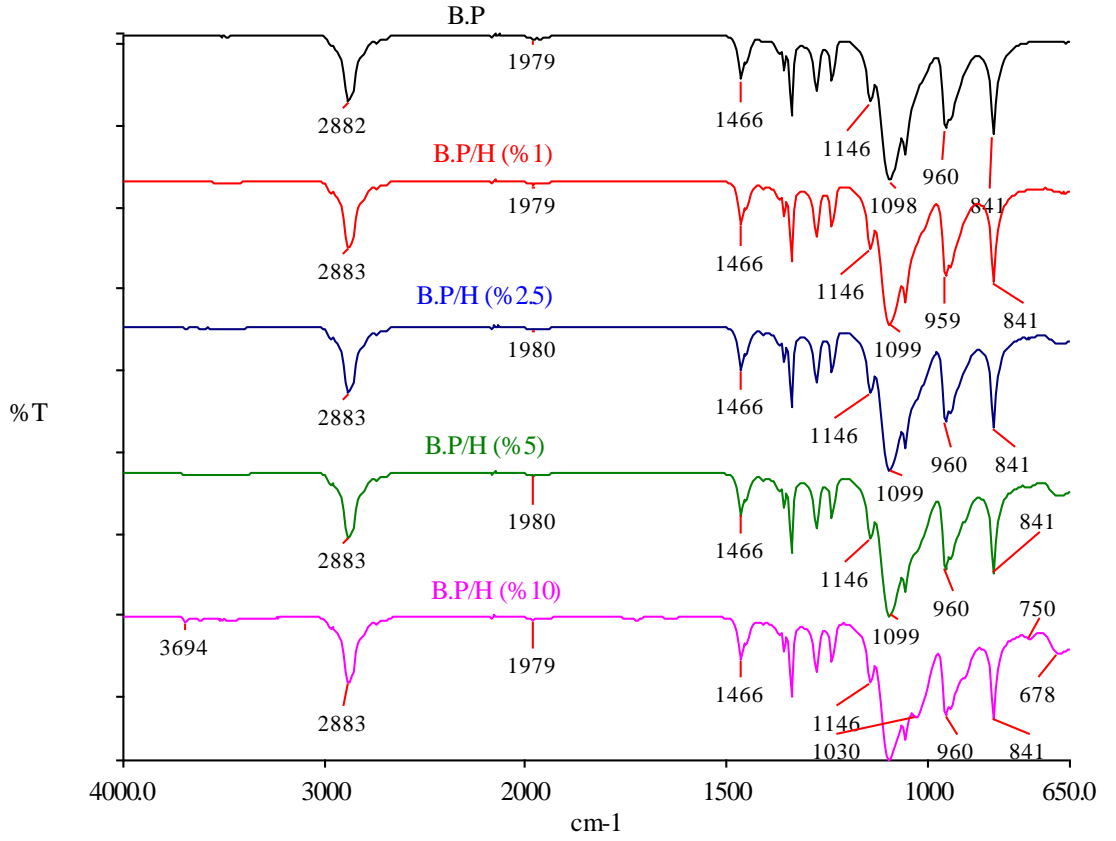
Şekil 3.24 B.P/H-PS nanokompozitlerinin XRD deseni



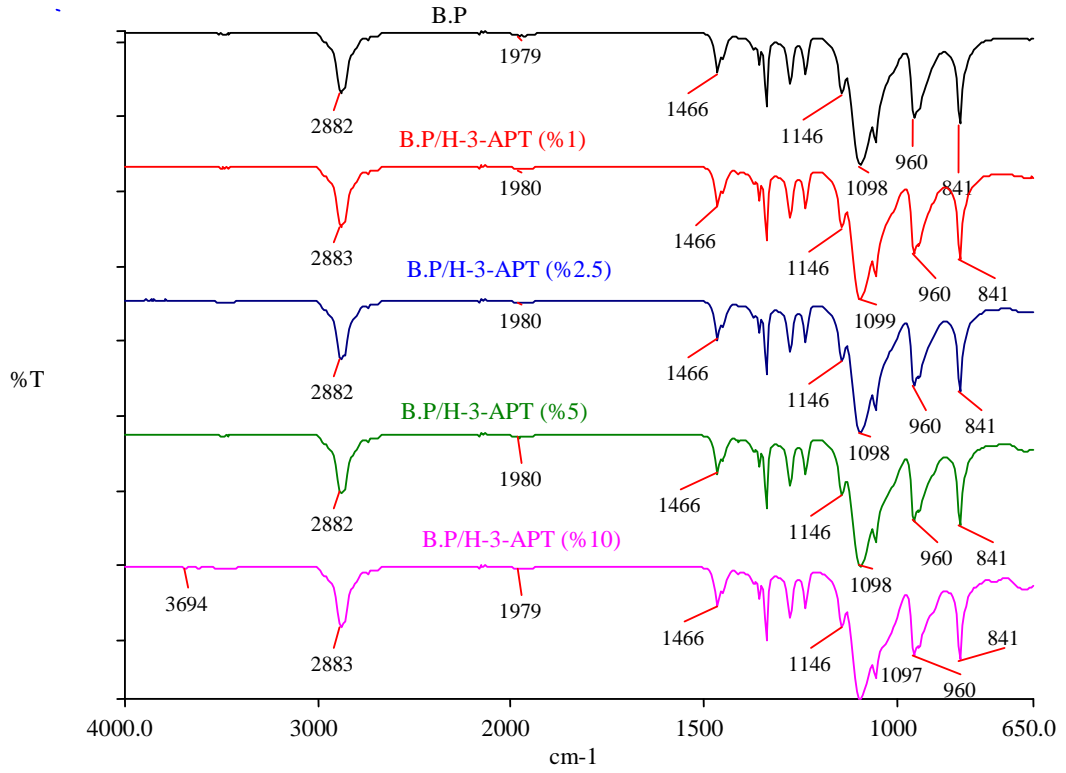
Şekil 3.25 B.P/H-SIM nanokompozitlerinin XRD deseni

3.2.2 Nanokompozitlerin FTIR-ATR Analizi

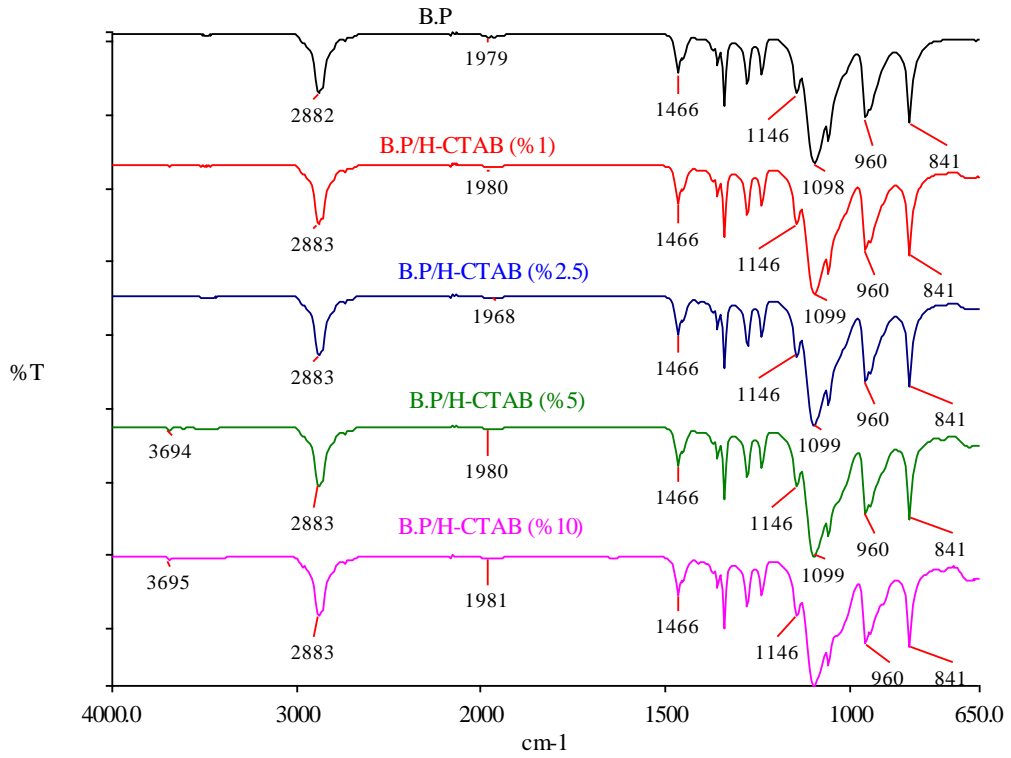
B.P matriksine çeşitli % miktarlarında hallosit/modifiye hallosit eklenmesiyle elde edilen nanokompozitlerin 4000-650 cm^{-1} aralığında alınan FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.26-3.31’te verilmektedir.



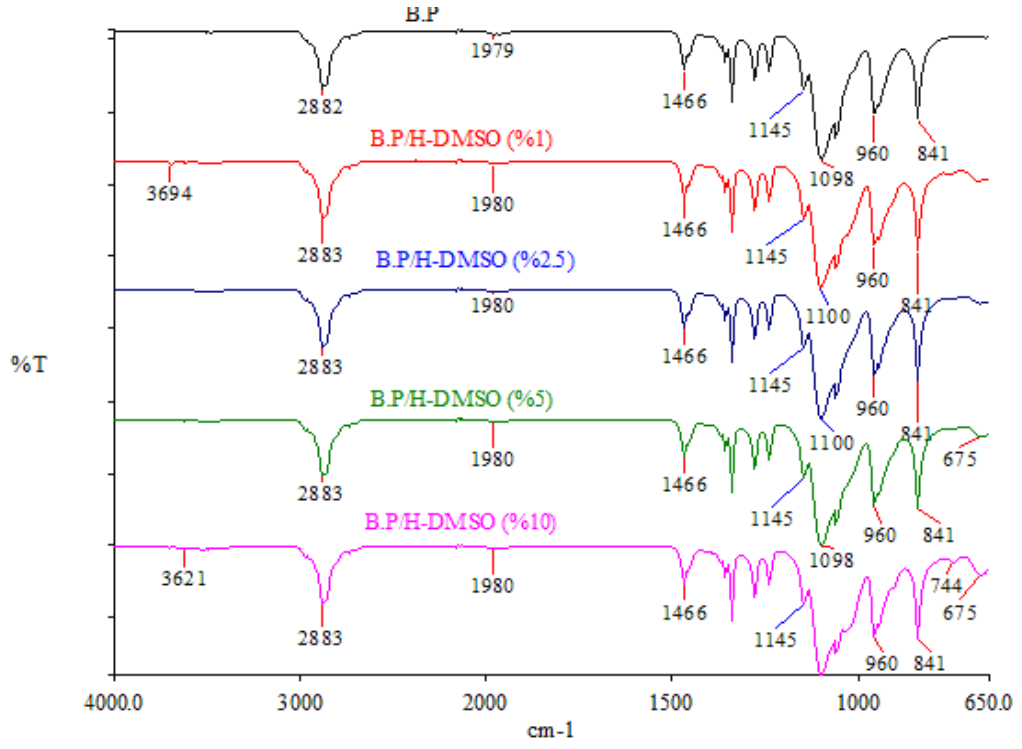
Şekil 3.26 B.P ve B.P/H nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu



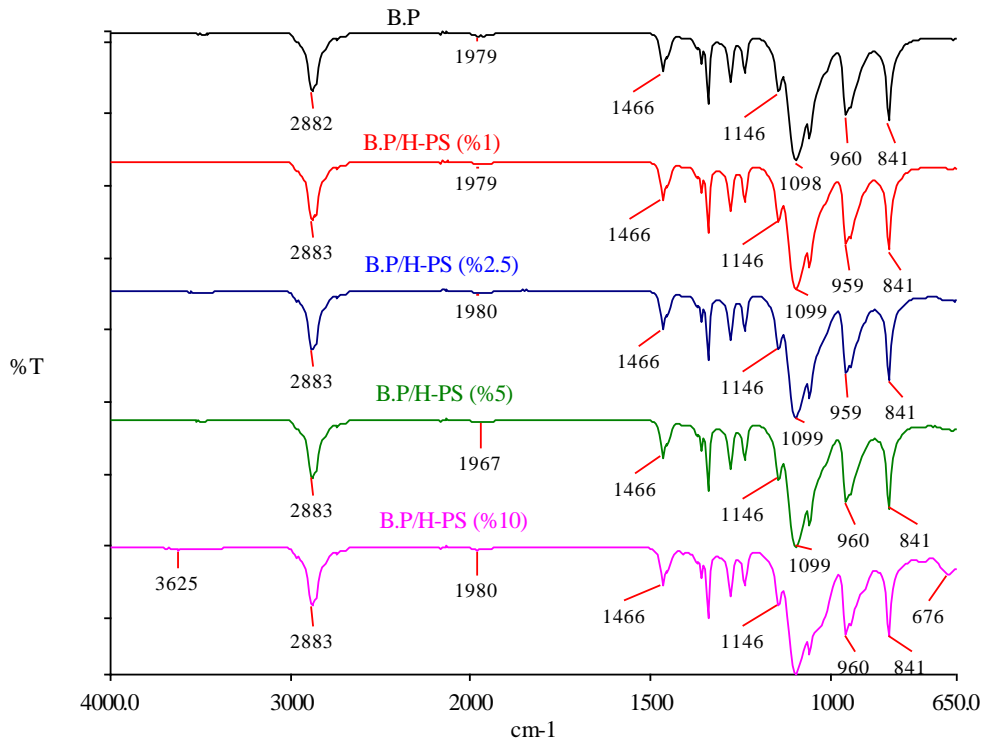
Şekil 3.27 B.P ve B.P/H-3-APT nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu



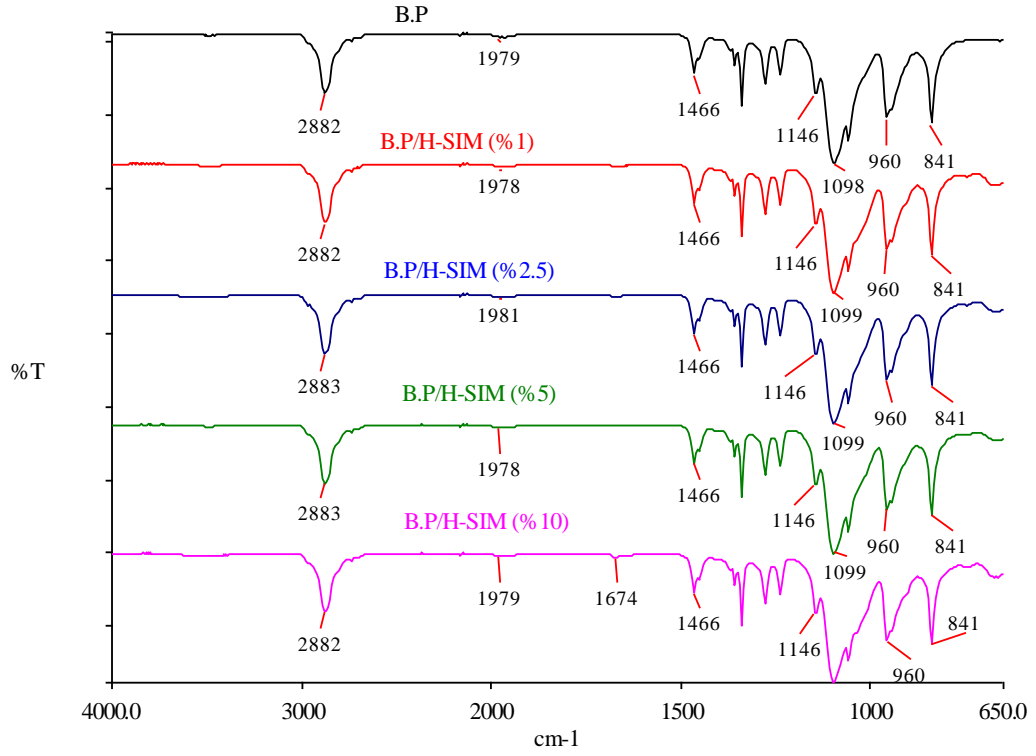
Şekil 3.28 B.P ve B.P/H-CTAB nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu



Şekil 3.29 B.P ve B.P/H-DMSO nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu



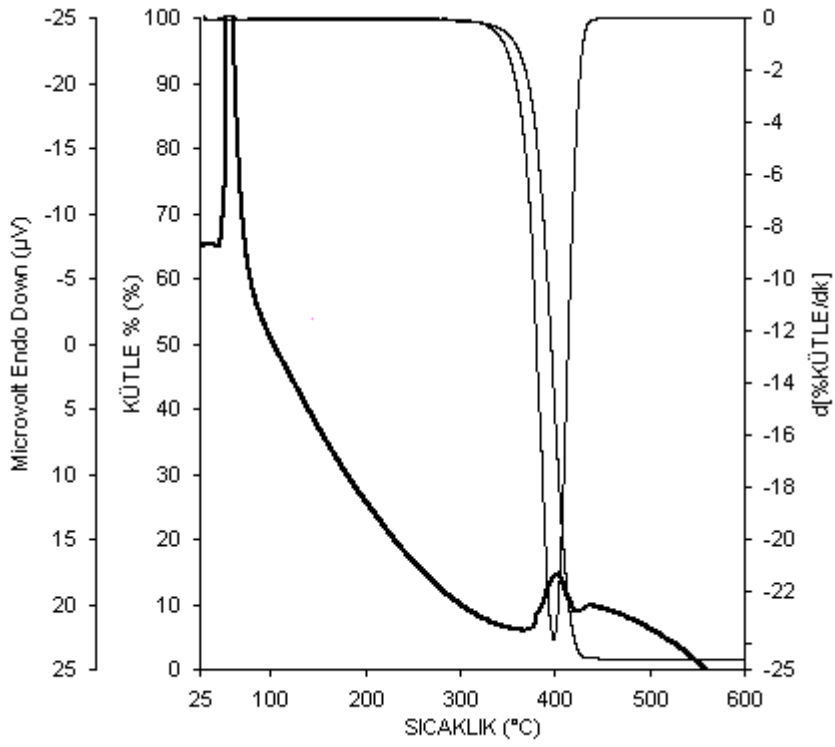
Şekil 3.30 B.P ve B.P/H-PS nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu



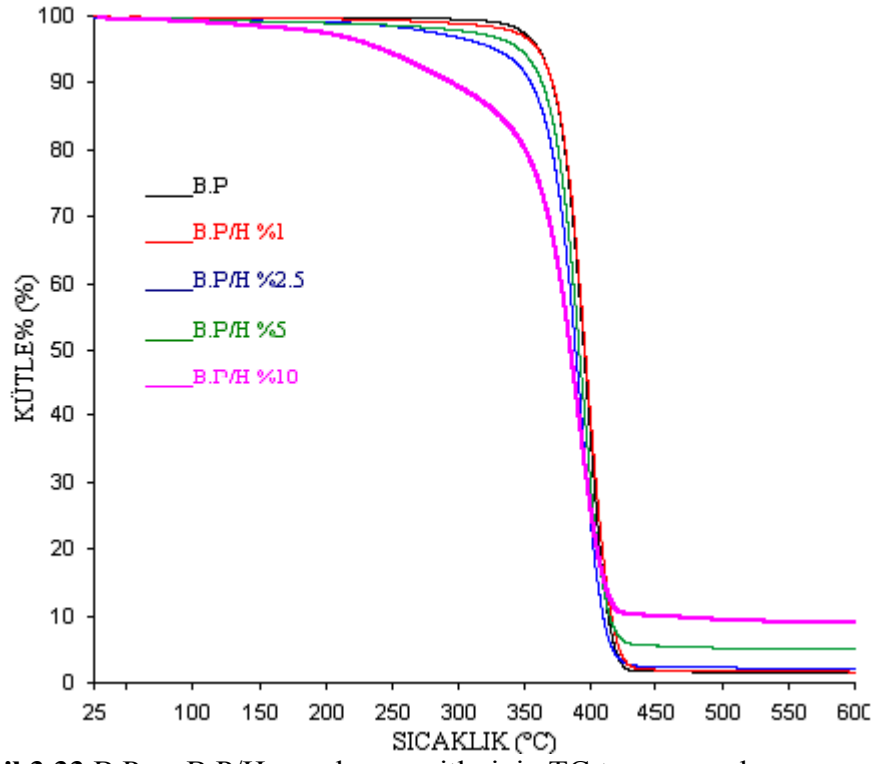
Şekil 3.31 B.P ve B.P/H-SIM nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu

3.2.3 Nanokompozitlerin DTA/TG Analizi

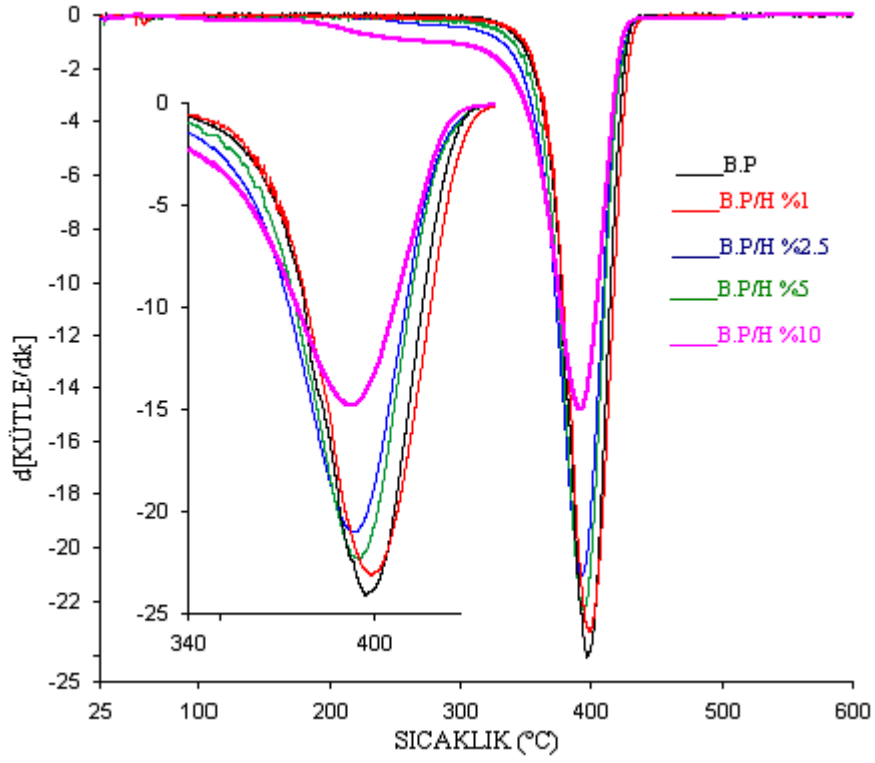
B.P ve çözelti ortamında etkileştirme yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin termal kararlılığını karakterize etmek için DTA/TG ölçümleri gerçekleştirilmiştir. B.P ve nanokompozit örneklerinin Şekil 3.32-3.44'te TG ve d[TG] termogramları verilmektedir.



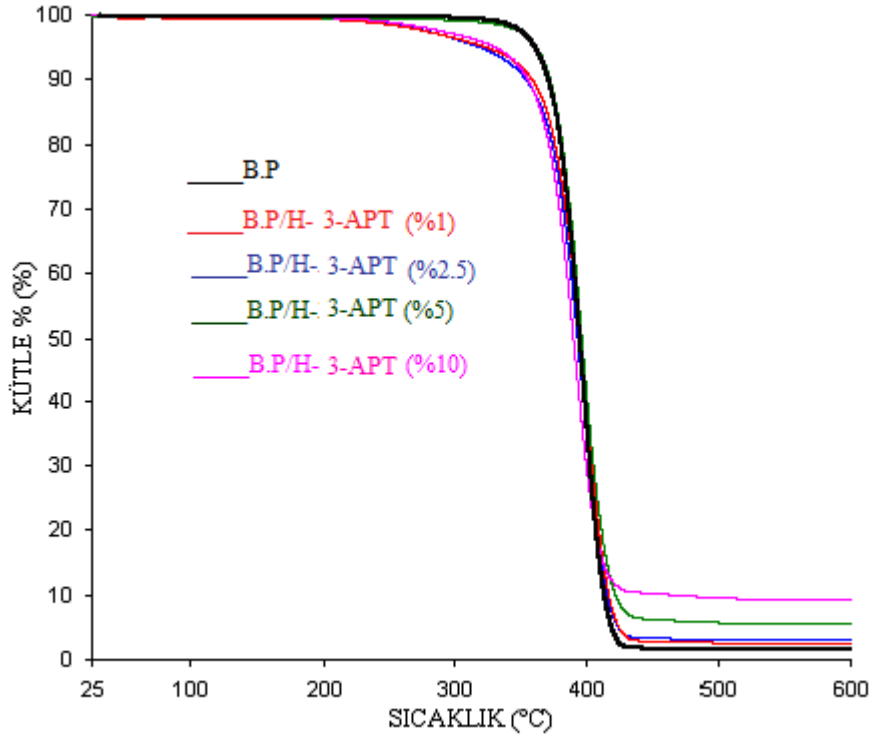
Şekil 3.32 B.P'nin TG/d[TG] termogramı



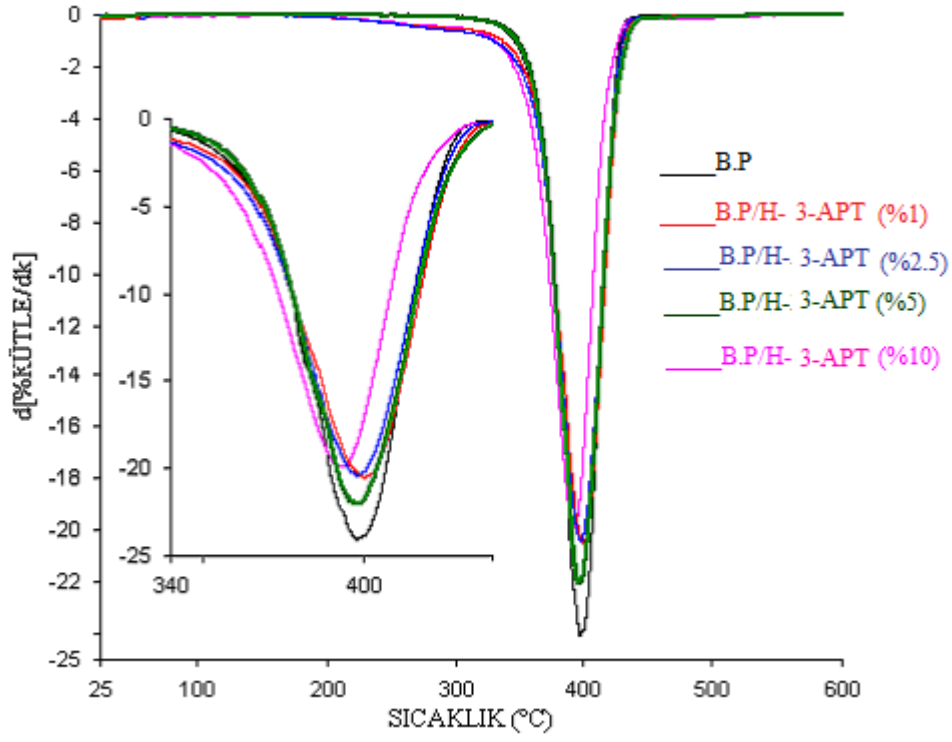
Şekil 3.33 B.P ve B.P/H nanokompozitlerinin TG termogramları



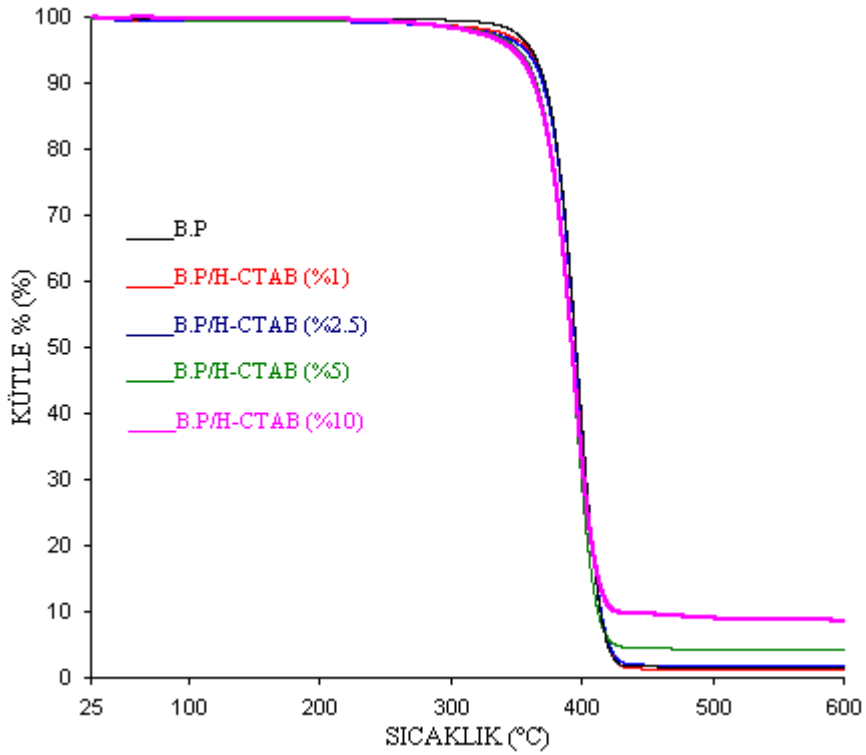
Şekil 3.34 B.P ve B.P/H- nanokompozitlerinin $d[\text{TG}]$ termogramları



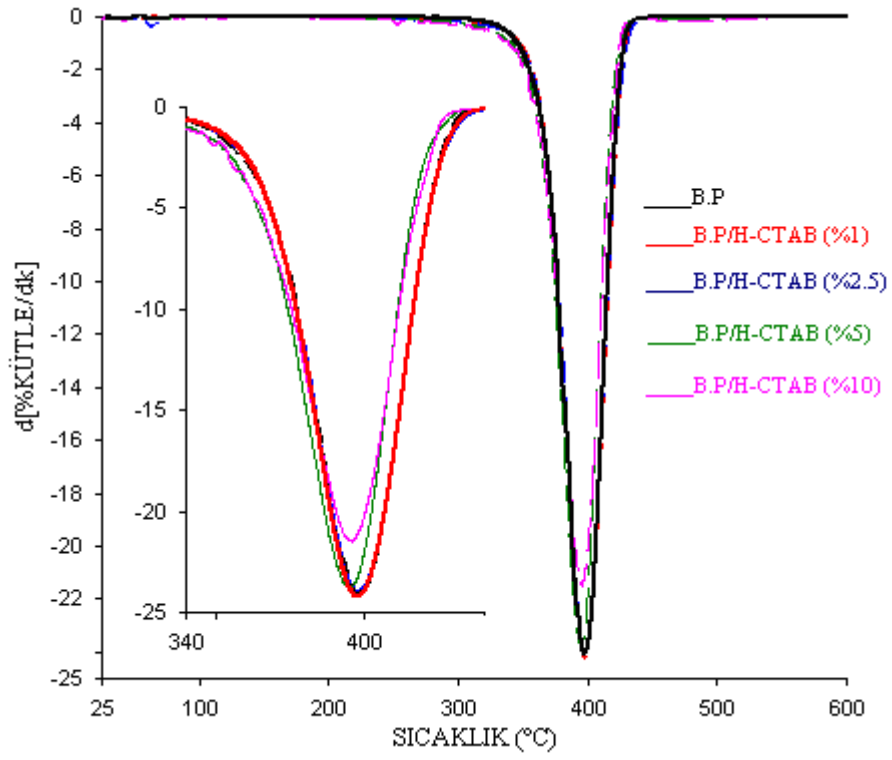
Şekil 3.35 B.P ve B.P/H-3-APT nanokompozitlerinin TG termogramları



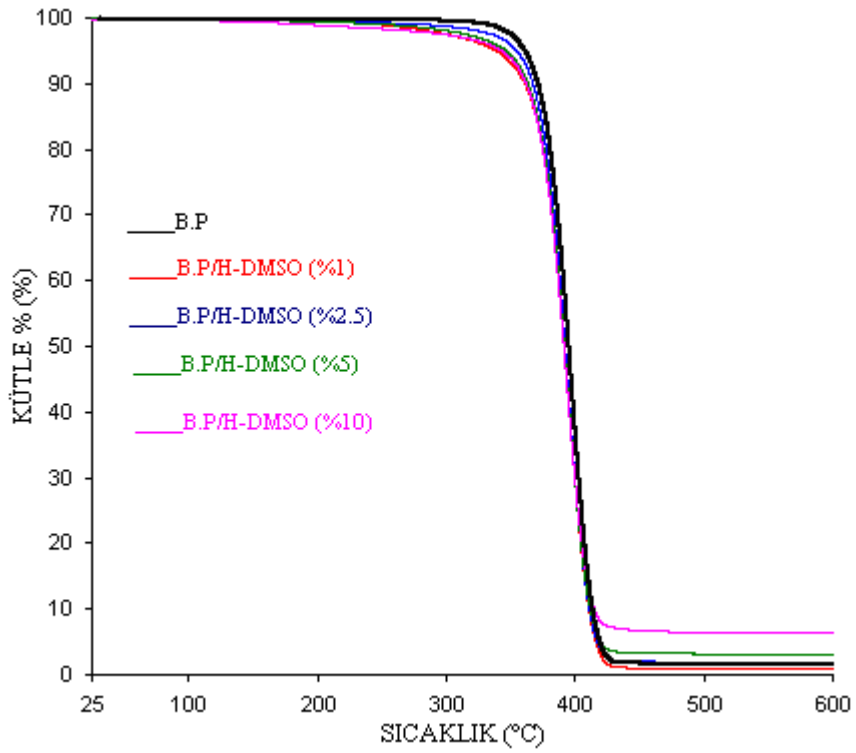
Şekil 3.36 B.P ve B.P/H-3-APT nanokompozitlerinin d[TG] termogramları



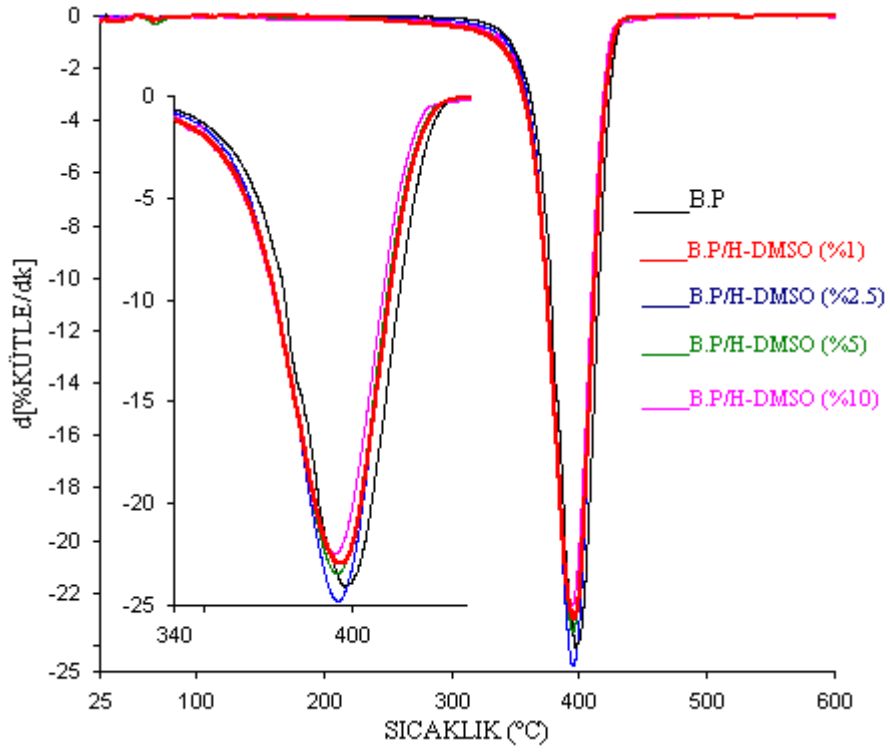
Şekil 3.37 B.P ve B.P/H-CTAB nanokompozitlerinin TG termogramları



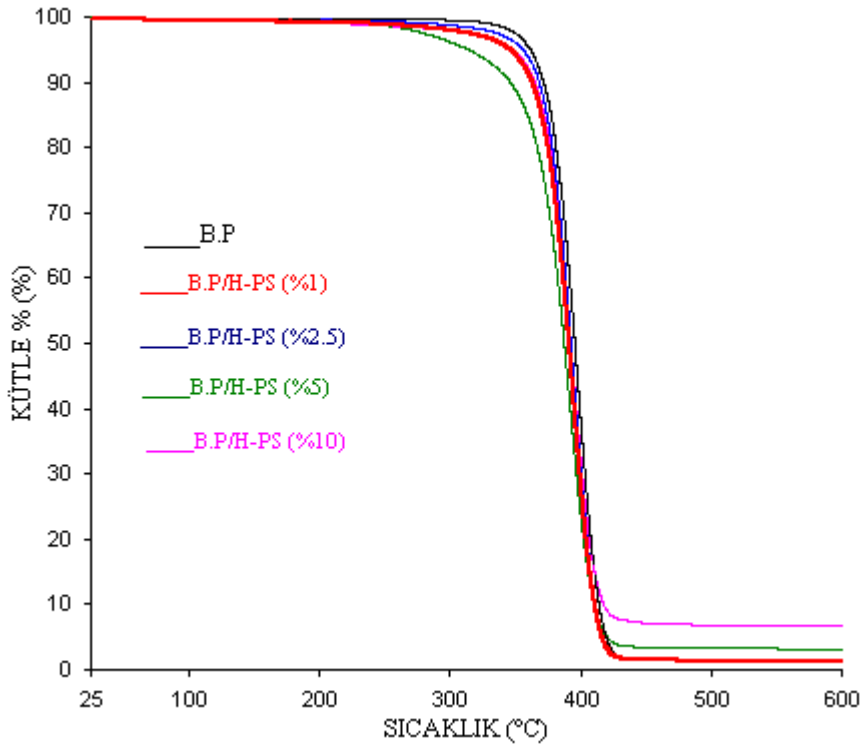
Şekil 3.38 B.P ve B.P/H-CTAB nanokompozitlerinin d[TG] termogramları



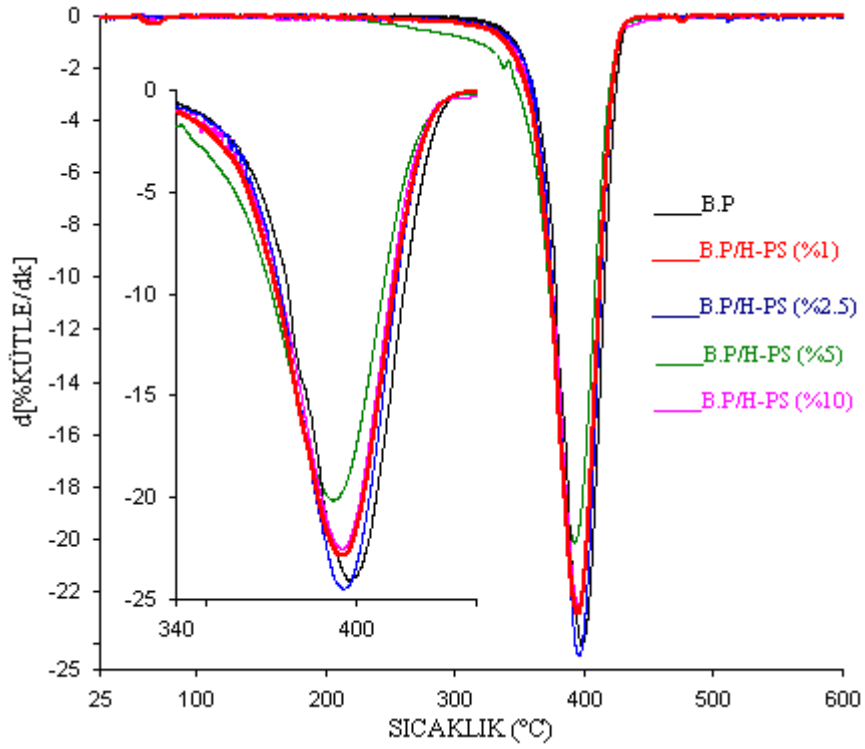
Şekil 3.39 B.P ve B.P/H-DMSO nanokompozitlerinin TG termogramları



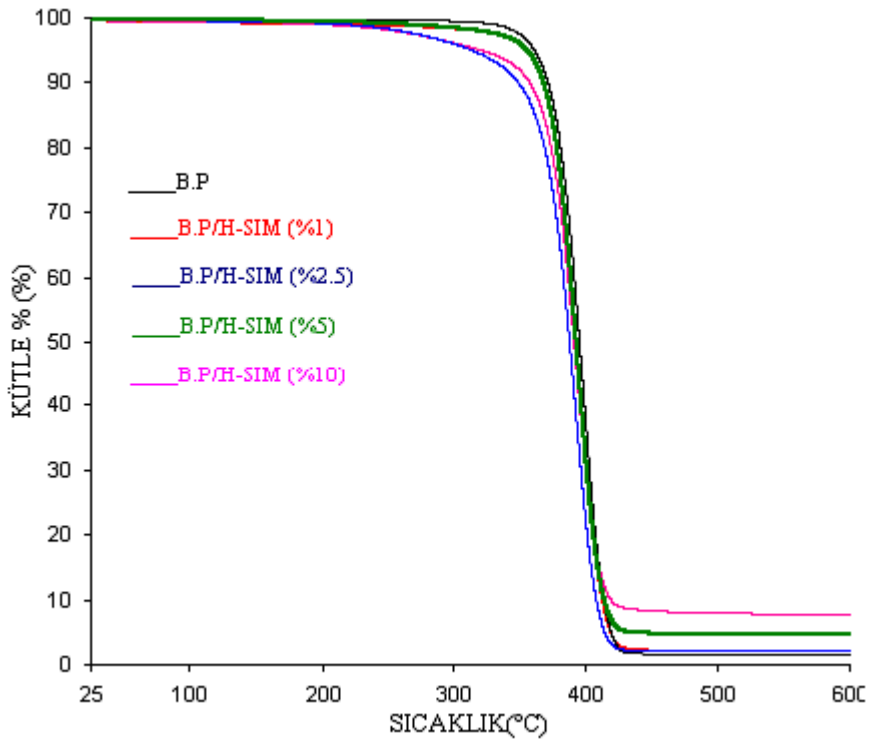
Şekil 3.40 B.P ve B.P/H-DMSO nanokompozitlerinin d[TG] termogramları



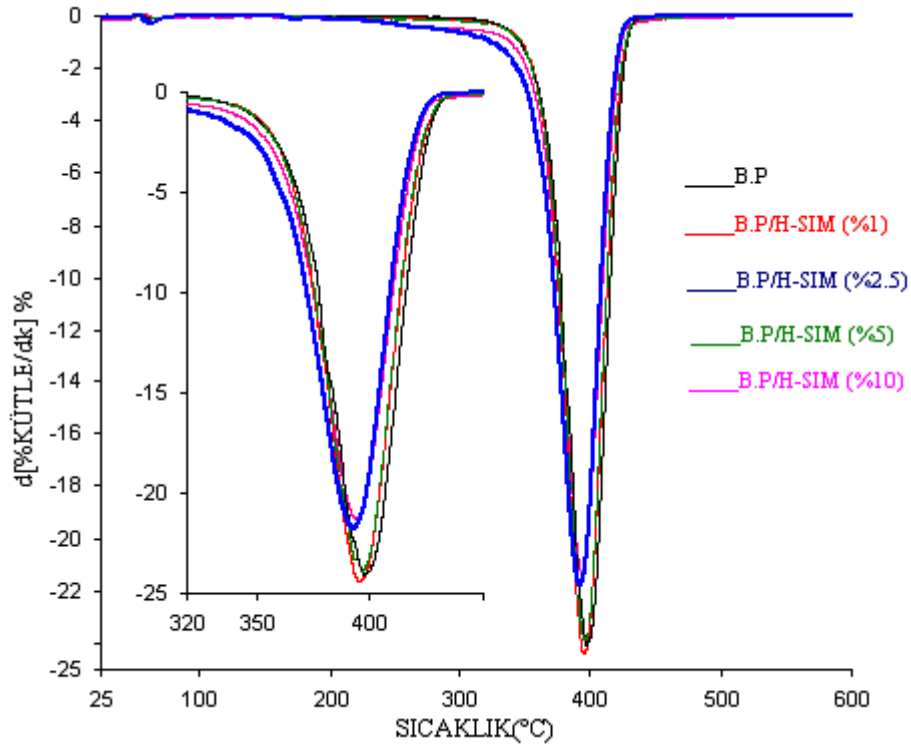
Şekil 3.41 B.P ve B.P/H-PS nanokompozitlerinin TG termogramları



Şekil 3.42 B.P ve B.P/H-PS nanokompozitlerinin d[TG] termogramları



Şekil 3.43 B.P ve B.P/H-SIM nanokompozitlerinin TG termogramları



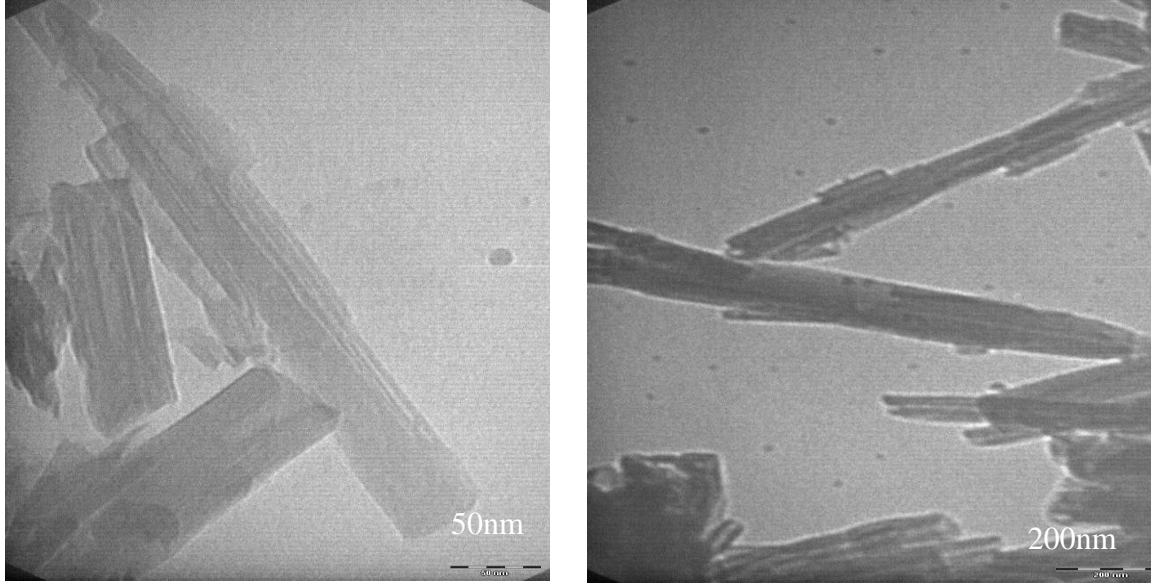
Şekil 3.44 B.P ve B.P/H-SIM nanokompozitlerinin d[TG] termogramları

Çizelge 3.8 Nanokompozitlerden belirlenen TG eğrilerinden elde edilen veriler

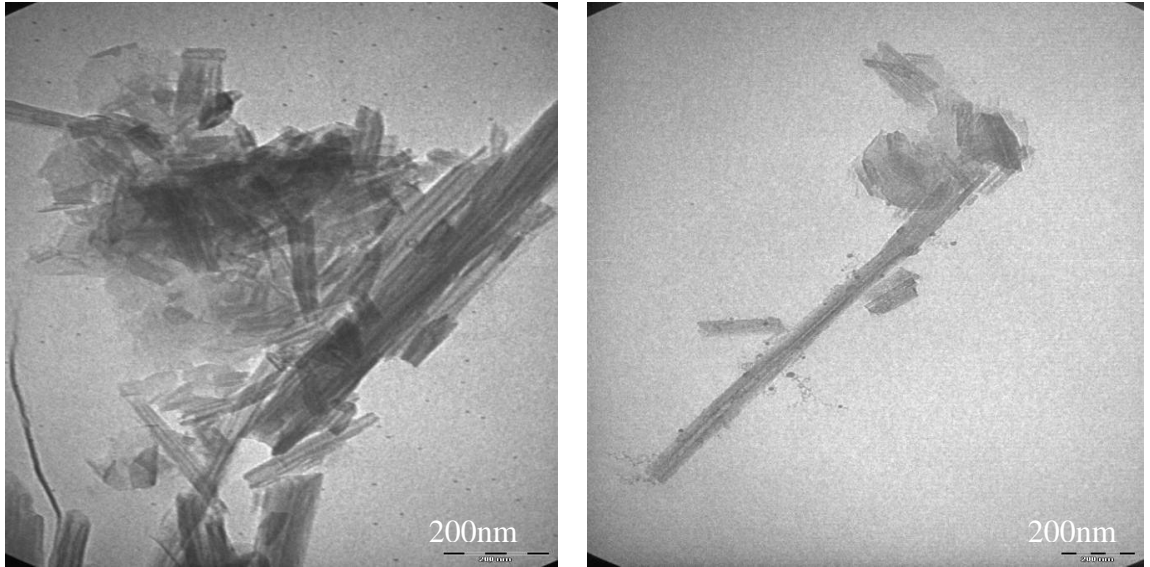
Örnek	T₅ (°C)	T₁₀ (°C)	T₃₀ (°C)	T₅₀ (°C)	T₈₀ (°C)	T_{Max} (°C)	Rez. (%)
B.P	361	371	387	395	407	397	0.12
B.P/H (%1)	360	371	387	396	409	399	1.64
B.P/H (%2.5)	328	355	379	389	402	393	2.13
B.P/H (%5)	346	363	382	392	406	394	5.05
B.P/H (%10)	241	294	369	386	406	392	9.02
B.P/H-3-APT (%1)	323	358	384	395	409	400	2.49
B.P/H-3-APT (%2.5)	318	354	382	393	407	397	2.98
B.P/H-3-APT (%5)	362	372	387	396	411	396	5.47
B.P/H-3-APT (%10)	330	355	379	390	406	392	9.22
B.P/H-CTAB (%1)	359	370	386	395	407	397	1.20
B.P/H-CTAB (%2.5)	356	369	386	394	407	397	1.71
B.P/H-CTAB (%5)	351	365	382	391	404	394	4.09
B.P/H-CTAB (%10)	347	363	383	393	408	394	8.63
B.P/H-DMSO (%1)	338	360	381	391	404	396	0.81
B.P/H-DMSO (%2.5)	354	367	383	392	404	395	1.89
B.P/H-DMSO (%5)	346	363	382	391	404	394	2.15
B.P/H-DMSO (%10)	343	361	381	391	405	393	6.27
B.P/H-PS (%1)	345	363	382	391	404	394	1.22
B.P/H-PS (%2.5)	355	368	383	392	404	395	1.39
B.P/H-PS (%5)	313	346	376	387	402	392	3.18
B.P/H-PS (%10)	348	367	383	392	406	394	6.74
B.P/H-SIM (%1)	356	368	384	392	405	395	2.12
B.P/H-SIM (%2.5)	313	348	377	387	401	392	2.01
B.P/H-SIM (%5)	356	368	384	393	406	395	4.51
B.P/H-SIM (%10)	320	371	387	395	407	397	7.76

3.2.4 Nanokompozitlerin TEM Analizi

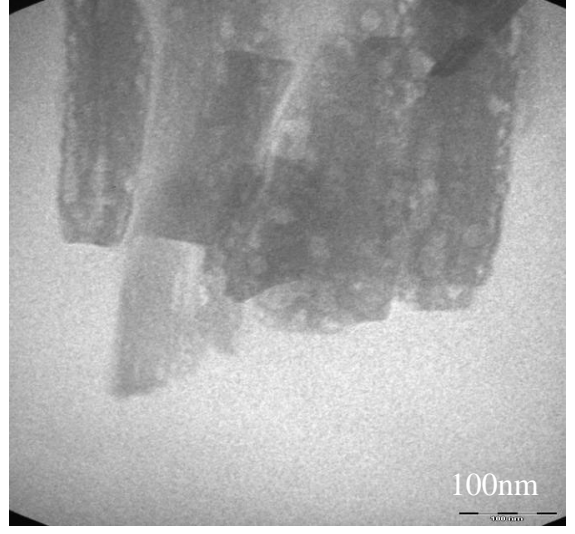
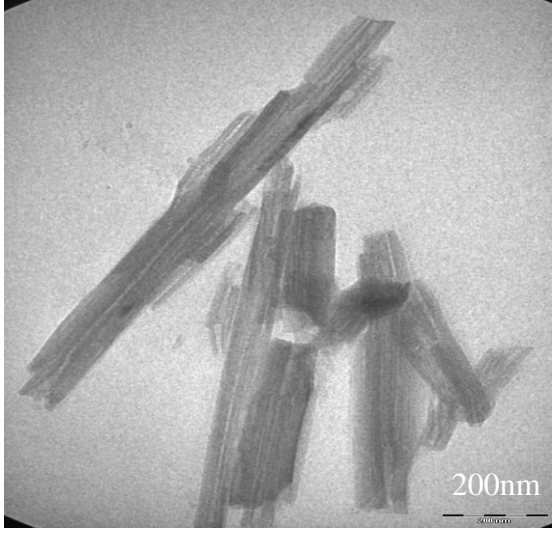
B.P ve hallosit/modifiye hallosit ile çözelti ortamında etkileştirme yöntemiyle hazırlanmış %2.5'lik nanokompozitlerin TEM fotoğrafları Şekil 3.45-3.50'de verilmiştir.



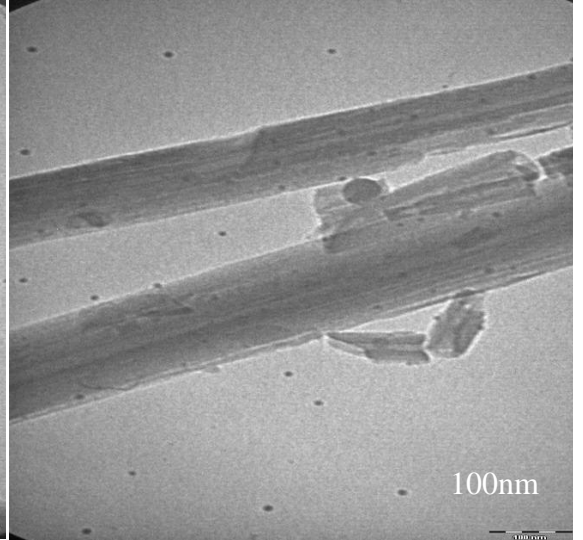
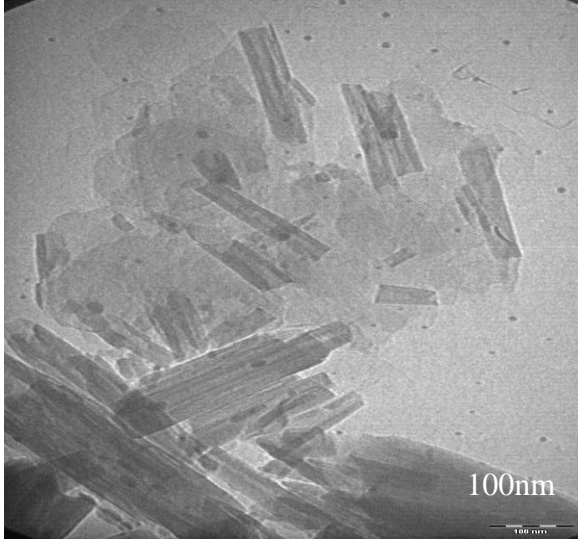
Şekil 3.45 B.P/H (%2.5) nanokompozitinin TEM fotoğrafları



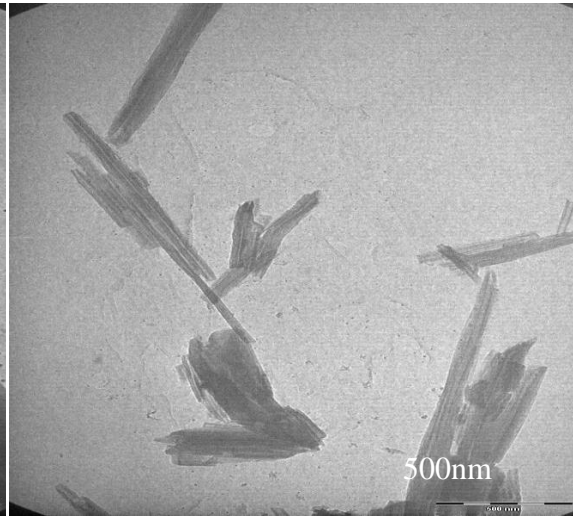
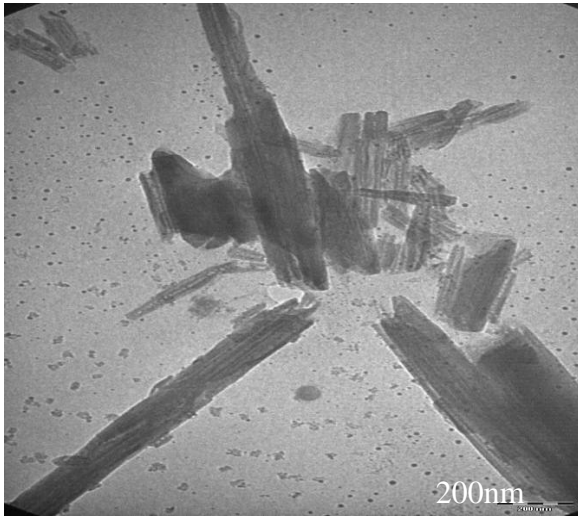
Şekil 3.46 B.P/H-3-APT (%2.5) nanokompozitinin TEM fotoğrafları



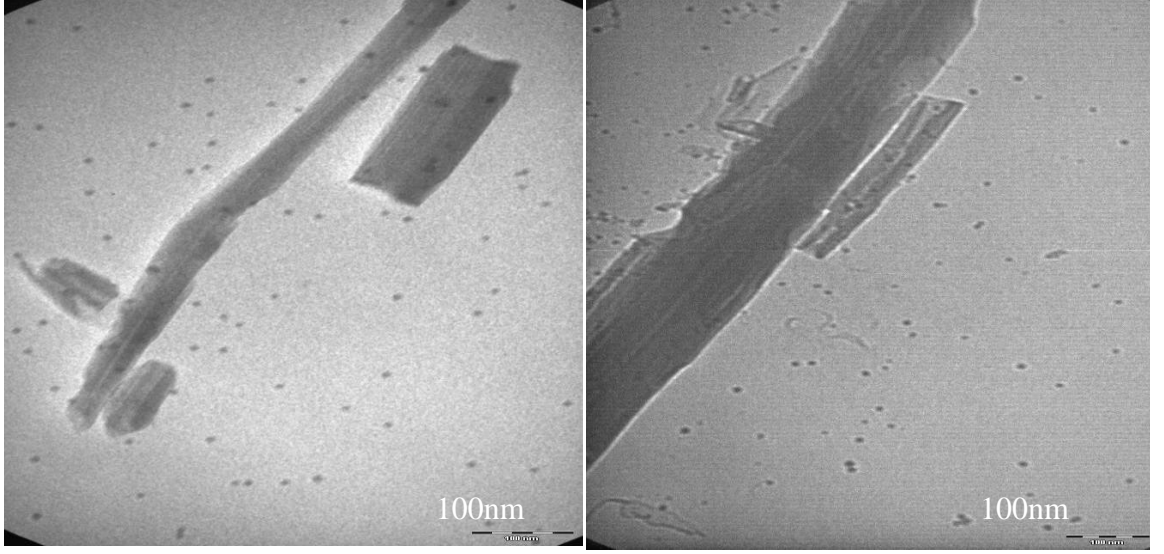
Şekil 3.47 B.P/H-CTAB (%2.5) nanokompozitinin TEM fotoğrafları



Şekil 3.48 B.P/H-DMSO (%2.5) nanokompozitinin TEM fotoğrafları



Şekil 3.49 B.P/H-PS (%2.5) nanokompozitinin TEM fotoğrafları



Şekil 3.50 B.P/H-SIM (%2.5) nanokompozitinin TEM fotoğrafları

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

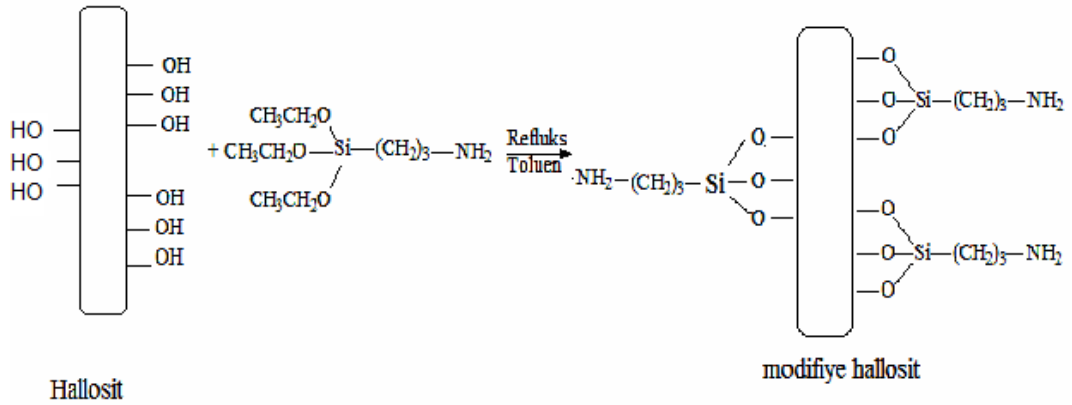
Yapılan çalışmada hazır temin edilen hallosit ve 3-APT, CTAB, DMSO, PS ve SIM bileşikleri ile modifiye edilen hallosit killeri olmak üzere 6 farklı kil kullanılmıştır. Hallosit ve modifiye killeri ile %1, %2.5, %5 ve %10 dolgu ilavesi ile B.P-kil nanokompozitleri sentezlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda tartışılmaktadır.

4.1 Hallositin Modifikasyonu

4.1.1 Hallosit/Modifiye Hallosit Killerinin XRD Analizleri

Modifikasyon, çeşitli yollarla kil yüzeyinin özelliklerinin değiştirilmesi olarak ifade edilebilir. Kil yüzeyinin kimyasal bileşiminde meydana gelen değişiklikler kimyasal modifikasyon olarak adlandırılır. Kil türevlerinin yüzeyinde organik modifikasyonun gerçekleştirilmesi zor olduğundan, modifikasyon için yüzeye benzerliği açısından, organik silan bileşikleri tercih edilir. Silan köprülerinin kurulmasıyla oluşan yapının kendi içlerindeki bağlanmalara benzemesi modifikasyonu kolaylaştırmaktadır. Şekil 3.2'deki XRD desenleri incelendiğinde hallositin 001 düzlemine ait $2\theta=11.87^{\circ}$ 'deki pikin, 3-APT ile modifikasyonu sonucunda $2\theta=8.44^{\circ}$ 'ye kaydığı görülmektedir. Hallositin 7,44 Å olan basal uzaklığına ait piki, 3-APT ile modifikasyon sonucunda $d_{(001)}=10.45$ Å'a artmıştır. Böylece hallosite ait hidroksil grupları, silan bağlanma ajanıyla reaksiyona girerek tabakaları aralamıştır. Aynı zamanda H-3-APT'ye ait XRD deseninde $2\theta=12.26^{\circ}$ 'de de pik görülmektedir. Bu sonuç; hallositin bir kısmının bu modifiyer ile aralanarak ara bileşik oluştururken, bir kısmının da değişmeden kaldığını göstermektedir. Chen ve arkadaşları, sepiyoliti KH550 silan bileşiği ile modifiye etmişlerdir. Sepiyolit ile KH550-sepiyolite ait XRD desenlerini kıyasladıklarında sonuçlarımızdan farklı olarak, difraksiyon piklerinin yerinin değişmediğini ve pik şiddetlerinin azaldığını kaydetmişlerdir[54]. Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarla uyumlu olarak Benlikaya'nın yaptığı Sepiyolit/PAA nanokompozit çalışmalarında sentezledikleri

Sepsilan ara bileşiğine ait XRD desenlerinde de aynı sonuçlar söz konusudur. Turhan'ın yaptığı doktora tez çalışmasında da sepiyolit [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan ile modifikasyonuna ait XRD desenlerinde piklerin yerleri değişmezken yalnızca pik şiddetleri değişmiştir. Bu sonuçların aksine Kora'nın yaptığı yüksek lisans tez çalışması, bu tez çalışmasıyla uyumlu olarak üç farklı silan bileşiği kullanılarak sentezlenen bentonit ara bileşiklerinde aralanma meydana getirdiğini göstermiştir. Rooj ve arkadaşları doğal plastik/hallosit nanokompozitini silan bileşiği ile modifiye etmişlerdir. HNT ile NR-HNT-Si69'a ait XRD desenlerini kıyasladıklarında HNT'nin 7.19 Å olan basal uzaklığı, NR-HNT-Si69 nanokompozitinde 7.45 Å'a genişlediğini rapor etmişlerdir[36]. 3-APT'nin hallosit ile modifikasyonuna ait eşitlik Şekil 4.1'de verilmiştir.

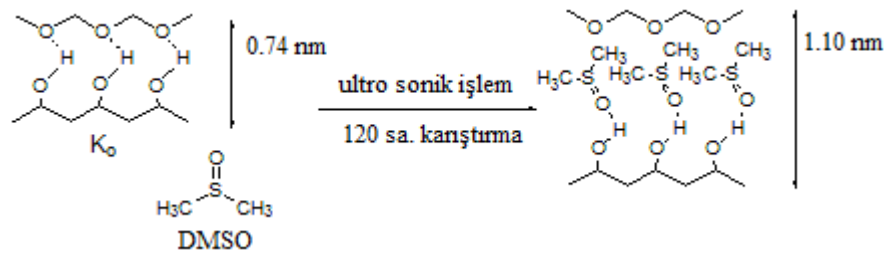


Şekil 4.1 Hallositin 3-APT ile olan modifikasyonuna ait eşitlik

H-CTAB ara bileşiğinde ait Şekil 3.3'te XRD deseni incelendiğinde $2\theta=12.10^\circ$ da $d_{(001)}=7.30$ Å karşılık gelen pik görülmüştür. Hallositin tabaklar arası basal uzaklık aralığını genişletmek için polar organik bileşiklerle modifikasyon yapılabilir[55]. Zohra ve arkadaşları bentonit kilini CTAB yüzey aktif maddesi kullanarak interkale etmişler ve bu işlem ile 12 Å olan tabakalar arası basal uzaklık 19 Å'ya artmıştır. Bu basal uzaklıktaki artış, katyonik surfaktant moleküllerinin tabakalar arasına yerleşmesinden dolayıdır. Alkil amonyum iyonlarının silikat tabakaları arasındaki oryantasyonu tek tabaka, çift tabaka ve parafinik bileşik yapısında olabilmektedir[51]. Bentonit yapısında büyük oranda montmorillonit mineralleri içerir. Montmorillonit 2:1 tabakalıdır ve kaolinitten ve hallositten farklı davranışlar gösterir. Bunun da nedeni kaolinit tabakaları arasında hidrojen bağları

söz konusuken, montmorillonit tabakaları arasında aşılması daha kolay olan Van der Waals bağları vardır. Bu nedenle surfaktant moleküllerinin hallosit tabakaları arasına girmesi zorlaşır ve tabakalar arasına yerleşemeyebilir. Buna bağlı olarak değişim hallosit tabakaları arasında değil de sadece yüzeyde alkil amonyum iyonlarının adsorplanmasıyla meydana gelir.

Kaolinitin tabakaları arasına girecek olan misafir moleküllerin türünü, kaolinitin oktahedral ve tetrahedral tabakalarının hidrojen grupları arasındaki hidrojen bağları belirler. Bu yüzden literatürde kaolinit kilini aralamak için sınırlı sayıda polar moleküller kullanılmaktadır. Bu moleküllerden birisi polar bir bileşik olan DMSO'dur[56]. Hallositin yapısı genel olarak kaolinitin yapısına benzediği için bu çalışmada da, hallositin tabakalar arasını genişletmek veya aralamak için polar organik bir bileşik olan DMSO kullanılmıştır. DMSO ile yapılan modifikasyon işleminde H-DMSO ara bileşiğine ait Şekil 3.4'teki XRD deseninde $2\theta=7.95^\circ$ 'de $d_{(001)}=11.10 \text{ \AA}$ 'ya karşılık gelen bir pik olduğu görülmüştür. Tabakalar arası genişliğin artması, sıvı halde hem daha düzenli yapıya sahip olan ve hem de büyük dipol momentuma sahip olan DMSO'nun biraz daha düzensiz hale geçerek tabakalar arasına yerleşmesinden dolayı olabilir. Lopes ve arkadaşları tarafından yapılan kaolinitin DMSO ile modifikasyonu sonucunda da benzer sonuçlar elde edilmiştir[50]. Hallositin DMSO ile aralanmasına ilişkin eşitlik Şekil 4.2'de verilmektedir.

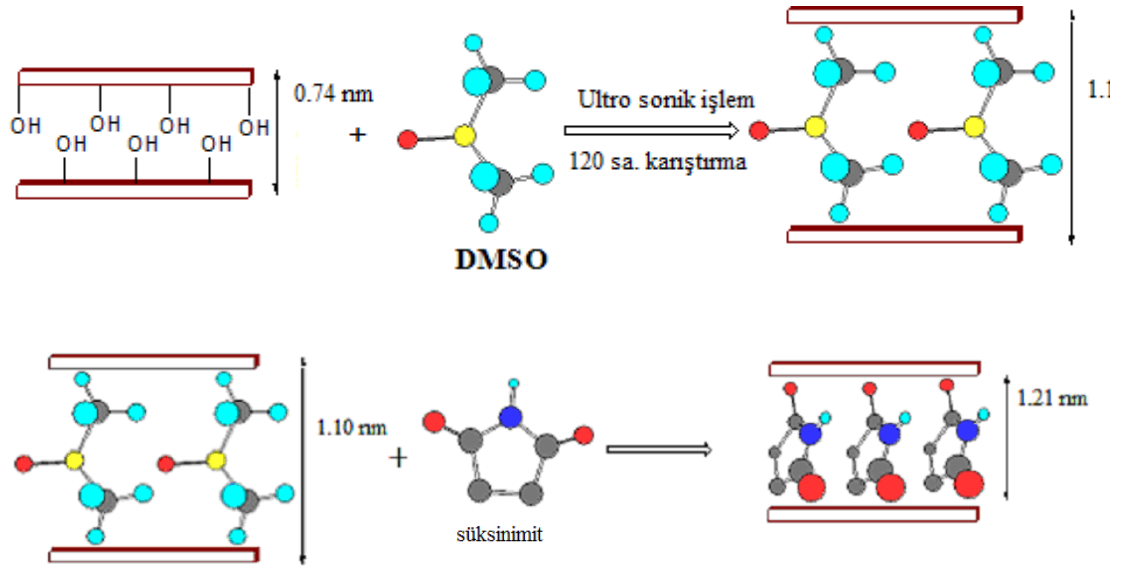


Şekil 4.2 Hallositin DMSO ile aralanmasına ilişkin eşitlik

H-DMSO ara bileşiği üzerinden polistiren molekülü kullanarak hallositin interkalasyonu gerçekleştirilmiştir. Solomon ve arkadaşları gerçekleştirdikleri polimerizasyonun, kaolinitteki alümino-silikat tabakalarının kenarları ile stiren monomerlerinin etkileşimi sonucunda olduğunu kaydetmişlerdir[57-59]. H-PS ara

bileşiminin Şekil 3.5'teki XRD desenine göre H-DMSO'ya ait $d_{(001)}=11.10 \text{ \AA}$ olan band polistiren ile modifikasyon sonucunda $2\theta=7.84^0$ $d_{(001)}=11.26 \text{ \AA}$ 'a çıktığı gözlenmiştir. Elbokl ve Detellier, yaptıkları çalışmada öncelikle kaoliniti DMSO molekülü ile aralayarak kaolinitin 7.1 \AA olan basal uzaklığını 11.2 \AA 'a çıkarmışlardır. Daha sonra kao-DMSO ara bileşiği ile stirenin polimerizasyon ortamında etkileştirilmesiyle kaolinitin 7.1 \AA olan basal uzaklığını 11.1 \AA olarak belirlemişlerdir. Literatürdeki bu çalışmada polistiren muamelesiyle tabakalar arası uzaklıkta çok fazla değişim olmadığı hatta azaldığı görülürken, bu tez çalışmasında H-DMSO ara bileşiğine ait 11.1 \AA 'luk basal uzaklık, PS etkileşimiyle 11.26 \AA 'a çıkmıştır[22].

Hallositin süksinimit ile modifikasyonu “soft quest displacement method” olarak bilinen bir yer değiştirme reaksiyonu ile oda sıcaklığında yapılmıştır. Başlangıç materyali olarak bir polar molekül olan DMSO ile interkale edilmiş hallosit (H-DMSO) ara bileşiği kullanılmıştır. Halkalı imit ile kaolinitin modifikasyonu sonucu tabakalar arasına süksinimitin girdiği ve tabakalar arasının genişlediği bulunmuştur. Elbokl ve arkadaşlarının halkalı imitlerle kaolinitin interkalasyonunu inceledikleri çalışmalarında kaoliniti öncelikle DMSO ile modifiye ettikten sonra süksinimit ve glutarimit ile yer değiştirme reaksiyonuna tabii tutmuşlardır. Çalışmalarının sonucunda tabakalar arasına yerleşen DMSO'nun süksinimit ve glutarimit ile yer değiştirdiğini ve kaolinitin 7.2 \AA olan 001 düzlemleri arasındaki uzaklığın DMSO ile 11.2 \AA , süksinimit ile 12 \AA ve glutarimit ile 12.3 \AA 'a arttığını belirlemişlerdir. Bu çalışmada ise H-DMSO'nun süksinimit ile yer değiştirme reaksiyonu sonucunda tabakalar arası uzaklığın 12.12 \AA 'a çıktığı Şekil 3.6'daki XRD deseninden görülmektedir. Ayrıca Şekil 3.6'daki XRD deseninden $2\theta=7.95^0$ 'deki pikin gözlenmesi süksinimitin büyük çoğunluğunun H-DMSO ile yer değiştirdiğini, bir kısmının da polar organik bileşiklerle yer değiştirmeyip kilin H-DMSO şeklinde kaldığını göstermektedir. Hallositin SIM ile aralanmasına ilişkin şematik gösterim Şekil 4.3'te verilmektedir[51].



Şekil 4.3 Hallositin SIM ile aralanmasına ilişkin şematik gösterimi

Hallositin DMSO ile interkalasyonu (● : O, ● : H, ● : S, ● : C)

Hallositin SIM ile interkalasyonu (● : O, ● : H, ● : N, ● : C)

4.1.2 Hallosit/Modifiye Hallosit Kallerinin FTIR-ATR Analizleri

Hallosite ait Şekil 3.7’deki FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde 3690 cm^{-1} ve 3621 cm^{-1} ’de pikler gözlenmektedir. Gözlenen bu pikler hallositin iç yüzey hidroksil gruplarının gerilme titreşimlerine atfedilmektedir. 1651 cm^{-1} ’de çıkan pik, iç tabakalardaki su moleküllerini göstermektedir. $900\text{--}1116\text{ cm}^{-1}$ arasında hallositin karakteristik pikleri yer alır. 907 cm^{-1} , iç yüzey hidroksil gruplarının titreşimini gösterirken; 999 cm^{-1} , hallositin Si-O-Si iç düzlem titreşimini; 1116 cm^{-1} , hallositin zayıf Si-O titreşim bandını; ve $795\text{--}748\text{ cm}^{-1}$, Si-O-Al’a ait titreşim bandlarını göstermektedir[60].

Hallositin $3690\text{--}3621\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikleri, H-3-APT ara bileşiğine ait FTIR-ATR spektrumunda (Şekil 3.8) $3693\text{--}3622\text{ cm}^{-1}$ kaymıştır. Bu pikler hallositin kristal örgüsündeki –OH grubunun gerilme titreşimini göstermektedir. Silan bileşiğinin hallositin tabakaları arasına girmesiyle 1490 cm^{-1} ’de Si-CH₃’e ait pik görülmektedir. 1115 cm^{-1} ’deki band, hallositin zayıf Si-O titreşim bandını göstermektedir.

H-CTAB ara bileşimine ait FTIR-ATR spektrumu Şekil 3.9'da verilmiştir. Hallositin 3690-3621 cm^{-1} pikleri H-CTAB örneğinde de görülmektedir. 2917 ve 2849 cm^{-1} 'deki pikler, C-H gruplarının asimetrik ve simetrik titreşim gerilim bandına aittir. Bu pikler, hallosite ilave edilen yüzey aktif maddenin kile tutunduğunu ve organik olarak modifiye ettiğini göstermektedir. 1473 ve 1462 cm^{-1} 'de çıkan pikler, silika tabakalarıyla surfaktant molekülü arasındaki modifikasyon sonucu oluşan NH_4^+ gruplarına aittir. 966-937 cm^{-1} 'deki pikler, Si-O-Si gerilim bandlarıdır. 999 cm^{-1} 'de çıkan Si-O-Si pikleri CTAB ile modifikasyon sonucu 2 cm^{-1} 'lik bir kayma göstermiştir[49].

Kaolinite ait 3687 ve 3620 cm^{-1} 'deki pikler, sırasıyla iç yüzey hidroksil ve iç hidroksil gruplarına atfedilmektedir. 3651 cm^{-1} 'deki pik ise adsorbe suya aittir. İşgal edilmemiş oktahedral çukurun yönünü gösteren 3619 cm^{-1} 'deki hidroksil grubunun hemen hemen (001) tabakalarının yönüne paralel yönlendiği ve modifikasyon reaksiyonlarından etkilenmediği ifade edilmektedir. Aksine iç-yüzey hidroksil gerilme bandları, modifikasyon reaksiyonlarından oldukça fazla etkilenmektedir. Hallositte de bu titreşime ait pik 3620 cm^{-1} 'de çıkmaktadır ve DMSO modifikasyon işlemiyle bu gruplarda etkileşme olmamıştır. Turhan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadan elde edilen sonuçlara göre; kaolinitin DMSO ile interkalasyonundan sonra 3536 ve 3503 cm^{-1} 'de yeni piklerin ortaya çıktığı, 3620 cm^{-1} 'deki pikin etkilenmediği ve 3687 ve 3651 cm^{-1} 'deki piklerin etkilendiğini kaydetmişlerdir[34]. Ayrıca 3687 ve 3651 cm^{-1} 'deki pikler, sırasıyla 3695 ve 3661 cm^{-1} 'e kaymaktadır. 3661 cm^{-1} 'deki band, DMSO'nun $-\text{S}=\text{O}$ grubuna hidrojen bağıyla bağlanmış iç-yüzey hidroksil grubunun hidroksil gerilme titreşimini göstermektedir. Kaolinitin DMSO ile interkalasyonu, alüminyum atomları ve hidroksil grupları tarafından oluşturulan ve eğilme bağ titreşimlerine atfedilen parmak izi bölgesindeki 957 ve 902 cm^{-1} 'deki bandlarının şiddetlerini azaltmaktadır[61]. H-DMSO ara bileşimine ait FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.10'da verilmektedir. Bu spektrumdan görüldüğü gibi kaolinit örneklerine benzer olarak 3620 cm^{-1} 'deki pik değişmezken, 3701, 3659, 3532, 3022, 2937, 1648, 1122, 955 ve 739 cm^{-1} 'de yeni pikler ortaya çıkmıştır. 1434, 1407, 1318 cm^{-1} 'de de DMSO'ya ait pikler yer almaktadır. Hallosite ait spektrumda 999 cm^{-1} ve 907 cm^{-1}

¹'de çıkan Si-O-Si bandlarının DMSO ile interkalasyondan sonra değiştiği gözlenmiştir.

H-PS ara bileşiğine ait FTIR-ATR spektrumu şekil 3.11'de verilmiştir. 3690 cm⁻¹'deki hallositin karakteristik piki, iç yüzeyindeki -OH gruplarına aittir. 3620 cm⁻¹'deki band ise iç yüzey -OH gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. DMSO ile modifikasyon sonucunda, 3532 cm⁻¹'de gözlenen pik, d₍₀₀₁₎ tabakasında DMSO molekülüne dik hidrojen bağlarıyla birleşmiş hidroksil gruplarının gerilim bandıdır. H-DMSO'nun 3022-2937 cm⁻¹'de gözlenen CH₃ gerilim bandlarının H-DMSO'nun polistirenle yer değiştirme reaksiyonu sonucunda 3024-2921 cm⁻¹'e kaydığı gözlenmiştir. 1492-1435 cm⁻¹ aralığında ise metilenin C-H bükülme bandları ile aromatik halka bandları üst üste çakışmıştır[22].

şekil 3.12, H-SIM'e ait FTIR-ATR spektrumunu göstermektedir. şekil 3.12'de verilen H-SIM'e ait FTIR-ATR spektrumu, şekil 3.7'de verilen hallosite ait FTIR-ATR spektrumu ile karşılaştırıldığında önemli farklılıkların meydana geldiği görölmektedir. Bu farklılık SIM ile hallositin etkileşiğinin kanıtıdır. H-SIM spektrumunda i hidroksil gruplarından kaynaklanan 3620 cm⁻¹'deki pik değişmezken 3468 ve 3392 cm⁻¹'de hidrojen bağlarına ait yeni pikler tespit edilmiştir. Ayrıca 1702, 1673, 1596, 1460, 1423, 1461 ve 1409 cm⁻¹'deki pikler de süksinimitten kaynaklanmaktadır[51].

4.1.3 Hallosit/Modifiye Hallosit Killerinin TEM Analizleri

Hazır temin edilmiş hallosit ve 3-APT, CTAB, DMSO, PS ve SIM ile modifiye edilmiş hallositin TEM fotoğrafları sırasıyla şekil 3.13-3.18'de verilmiştir. şekil 3.13'te verilen hallosite ait TEM fotoğraflarından kilin tabakalı yapısı doğrulanmış ve nanotüp bir morfolojiye sahip olduğu görölmüştür[62]. şekil 3.14-3.18'deki diğer TEM fotoğrafları ile modifiyer maddelerin etkisi ile tabakalar arası uzaklığın hallosite göre daha geniş olduğu ve tüp boy uzunluğunun kısaldığı anlaşılmaktadır.

4.2 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

4.2.1 Nanokompozitlerin XRD Analizleri

Nanokompozitlerin XRD desenleri incelendiğinde $2\theta=5-12^\circ$ aralığında hallositin karakteristik piklerine rastlanmamıştır. XRD desenlerinde hallositin d_{001} piklerine rastlanılmamış olması B.P matriksinde hallosit tabakalarının oldukça iyi disperse olduğunu göstermektedir. Pinnavaia ve arkadaşları “Polymer-Clay Nanocomposites” adlı kitaplarında XRD desenlerinden nanokompozit türünü belirledebileceğini ve bu görüşün TEM fotoğraflarıyla desteklenebileceğini belirtmişlerdir[53].

4.2.2 Nanokompozitlerin FTIR-ATR Analizleri

B.P matriksine çeşitli % miktarlarında hallosit/modifiye hallosit eklenmesiyle elde edilen nanokompozitlerin $4000-650\text{ cm}^{-1}$ aralığında alınan FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.19-3.24’te verilmektedir. B.P’nin FTIR-ATR spektrumu incelendiğinde 2882 cm^{-1} ’deki pik C-H gerilme bandına, 1466 cm^{-1} ’deki pik C-H bükülme bandına ve 1098 cm^{-1} ’deki pik ise C-O gerilme bandına aittir. Şekil 3.26 ve 3.30’daki B.P/Hallosit ve B.P/H-PS nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumu incelendiğinde %10 oranında kil ilavesi ile hallositin iç yüzey –OH gruplarına ait 3690 cm^{-1} ’deki pik görülmektedir. Benzer durum Şekil 3.27’deki B.P/H-3-APT nanokompozitinin FTIR-ATR spektrumunda da gözlenmektedir. Şekil 3.28’deki B.P/H-CTAB nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumunda %1 ve %2.5 katkı oranında 3690 cm^{-1} ’deki hallositin iç yüzey –OH gruplarının piki gözlenmezken kil konsantrasyonu arttıkça (%5 ve %10 konsantrasyonda) bu pik küçük bir kaymayla gözlenmiştir. Şekil 2.29’daki B.P/H-DMSO nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumunda %1 kil konsantrasyonunda 3694 cm^{-1} ve %10 kil konsantrasyonunda 3621 cm^{-1} ’de hallositten gelen pikler gözlenmiştir. B.P/H-SIM nanokompozitlerinde ise hallositten gelen herhangi bir pike rastlanmamış fakat Şekil 3.24’deki bu spektruma ait piklerde küçük kaymalar gözlenmiştir. Nanokompozitlerde hallositin eklenmesiyle kaymaların gözlenmesi nanokompozit oluşumunu doğrulamaktadır.

4.2.3 Nanokompozitlerin DTA/TG Analizleri

Termogravimetrik analiz (TGA) polimerlerin termal kararlılığını karakterize etmek için kullanılır. Azot atmosferinde sıcaklığın bir fonksiyonu olan ve uçucu madde miktarına bağlı olarak meydana gelen kütle kaybı termal bozunmayla ortaya çıkar. B.P'nin ve çözelti ortamında etkileştirme yöntemiyle hazırlanan örneklerin termal kararlılığını karakterize etmek için DTA/TG ölçümleri yapılmıştır. B.P termogramı, Şekil 3.25'te ve nanokompozit örneklerinin termogramları ise Şekil 3.26-3.37'de verilmiştir. %1-10 katkı oranı ile hazırlanan B.P/Hallosit ve B.P/Modifiye hallosit nanokompozitlerinin termogramları, B.P termogramı ile kıyaslandığında artan dolgu maddesi ile nanokompozitlerin bozunma sıcaklığında düzenli bir artışın meydana gelmediği gözlenmiştir. B.P/Hallosit nanokompozitlerine ait Şekil 3.34'teki TG termogramına bakıldığında bozunma sıcaklığında en fazla artışın meydana geldiği örnek % 1 konsantrasyonunda kil ilavesi ile hazırlanan B.P/Hallosit nanokompozitine aittir. Termal kararlılığın aksine kil ilavesinin artmasıyla rezidü miktarının arttığı bulunmuştur. Şekil 3.35-3.36'da B.P/H-3-APT nanokompozitine ait DTA/TG eğrisinde %1 konsantrasyonunda hazırlanan nanokompozitin en yüksek bozunma sıcaklığına sahip olduğu, hallositin katkı oranı arttıkça bozunma sıcaklığının düştüğü görülmektedir. Du ve arkadaşları hallositi silan bileşiği ile modifiye etmişlerdir. Eritme yöntemiyle hazırladıkları polipropilen/hallosit ve polipropilen/modifiye hallosit nanokompozitlerinin TG analiz sonuçlarını kıyasladıklarında artan kil miktarı ile termal kararlılığın arttığını bulmuşlardır. Örneğin saf polimerin %5 kütle kaybı sıcaklığı 384⁰C iken %10 konsantrasyonunda hazırlanan PP/HNT nanokompozitinin %5 kütle kaybı sıcaklığı 414⁰C'ye ve %10 kil konsantrasyonunda PP/modifiye HNT nanokompozitin %5 kütle kaybı sıcaklığının ise 444⁰C'ye yükseldiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca termal kararlılığın önemli derecede arttığını belirtmişlerdir[63]. Şekil 3.36-3.37'deki CTAB ile modifiye edilmiş hallosite ait nanokompozitlerin TG termogramları incelendiğinde blok polimere oranla maksimum kütle kaybının yaşandığı sıcaklık değişmemiş; %5 ve %10 kil konsantrasyonunda kil ilavesi ile termal kararlılık hafif bir şekilde azalmıştır. Şekil 3.38-43'teki diğer nanokompozitlere ait TG termogramlar incelendiğinde termal kararlılıkta önemli bir değişme meydana gelmemiştir.

4.2.4 Nanokompozitlerin TEM Analizleri

B.P ve hallosit/modifiye hallosit örnekleri kullanılarak çözeli ortamında etkileştirme yöntemiyle hazırlanmış %2.5'luk nanokompozitlerin TEM fotoğrafları Şekil 3.43-3.48'de verilmiştir. Fotoğraflardan görüldüğü gibi nanokompozit örnekleri hem aralanmış hem eksfoliyeye olmuş karışık bir morfolojiye sahiptirler[43]. Ayrıca modifiye killerle hazırlanan nanokompozit örneklerine ait Şekil 3.44-3.48'deki TEM fotoğrafları incelendiğinde polimer matriksi içinde hallosit nanotüplerinin doğal hallositle hazırlanan nanokompozit örneklerine kıyasla daha iyi dağıldığı görülmektedir.

4.3 SONUÇLAR

B.P'nin hallosit ve bu kilin modifiye ara bileşiklerinin kullanılmasıyla çözelti ortamında etkileştirme yöntemine göre sentezlenmiş nanokompozit ürünleri, XRD, FTIR-ATR, TEM ve DTA/TG cihazlarıyla karakterize edilmiş ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur:

- XRD analizleri incelendiğinde B.P matriksinde hallositin ve modifiye örneklerinin %10'luk konsantrasyonda hazırlanan örnekler dahil homojen olarak dağılmıştır.
- FTIR-ATR analizleri B.P matriksi ile doğal ve modifiye killer arasında etkileşimlerin meydana geldiğini göstermiştir.
- TEM fotoğraflarıyla hallositin tabakalı yapıda ve nanotüp bir morfolojiye sahip olduğu görülmüş, modifikasyon işlemi ile artan tabakalar arası uzaklık doğrulanmıştır. Ayrıca nanokompozitlere ait TEM fotoğrafları incelendiğinde killerin polimer matriksi içinde nano boyutta dağıldığı ve XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar doğrulanmıştır.
- TG/d[TG] analizlerinden B.P matriksine kil ilavesi ile termal kararlılığın çok etkilenmediği bulunmuştur.
- Kil yüzdesindeki artışın B.P/hallosit nanokompozitlerinin termal özelliklerine etkisi olup olmadığı araştırılmış ve genel olarak anlamlı bir ilişkinin olmadığı

görülmüştür. Bu sonucun B.P matriksinde kilin %1 oranında daha iyi dağılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Doğan, M., “Analitik Kimya’nın Nanoteknoloji ve Uygulamaları ile İlişkisi”, Hacettepe Üniversitesi, <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~dogan/40.html>
- [2] Çıracı, S., Nanoteknoloji Strateji Grubu, “Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri”, Vizyon 2023 Projesi, Ağustos (2004).
- [3] Bağcı, İ., Epoksi reçinesi ilen nanokompozit sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2006).
- [4] Alexandre, M., Dubois, P., “Polymer layered silicate nanocomposites, preparation, properties and uses of a new class of materials”, *Materials Science and Engineering*, (2000), **28**, 1±63.
- [5] Araujo, E. M., Melo, T. J. A., Santana, L. N. L., Neves, G. A., Ferreira, H. C., Lira, H. L., Carvalho, L. H., A’vila Jr, M. M., Pontes, M. K. G., Araujo, I. S., *Materials Science and Engineering*, (2004), **B 112**, 175-178.
- [6] Ellsworth, M. W., “Nanocomposite materials for the electronics components industry”, *MIT-Stanford-Berkeley Nanotechnology Forum January*, (2004), **29**, 28.
- [7] Karakuş, S., Poli(vinil alkol)/bentonit nanaokompozitlerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2004).
- [8] Beyer, G., “Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers”, *Elsevier Science*, (2002), **4, 10**, 22-28(7).
- [9] İşçi, S., Kil/PVA ve organokil/PVA nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2007).
- [10] Kornmann, X., “Synthesis and characterization of termoset-clay nanocomposites”, *Lulea University of Technology*, Lulea, Sweden, (2000), **4-11**, 27-38.
- [11] Heller, H., Keren, R., “Anionic polyacrylamide polymers effect on rheological behavior of sodium- montmorillonite suspensions”, *Soil Science Society Of America Journal*, (2002), **66**, 19-25.
- [12] Castelvetro, V., Vita, C. D., “Advances in colloid and interface”, *Science*, (2004), **108-109**, 167-185.

- [13] Livage, J., "Sol-gel processes", *Current Opinion in Solid state & Materials Science*, (1997), **2**, 132-138.
- [14] Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., "Polymer-layered silicate nanocomposites", *Macromolecular Materials and Engineering*, (2000), **27**, 1-9.
- [15] Sislo, M. R., Rigid epoxy clay thermoset nanocomposites, M. Sc. Thesis, Michigan State University, Michigan, (2001), 15-32.
- [16] Cao, Y. M., Sun, J., Yu, D. H., "Preparation and properties of nano-Al₂O₃ particles/polyester/epoxy resin ternary composites", *Journal of Applied Polymer Science*, (2002), **83**, 70-77.
- [17] Çalış, T., Poliüretan-kil nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2007).
- [18] Akçay, D., Poli(metil metakrilat)/bentonit nanokompozitin kütle polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2006).
- [19] Yapar, S., Koçak, B., Emreol, M., İnorgano ve inorgano-organo killerin mikrodalga yöntemi ile üretilmesi ve absorbent olarak kullanılması, (Tubitak Proje No:106m337), İzmir, (2008).
- [20] Erdemoğlu, M., Şener, Ş., Sayıklan, H., Pirofillit kullanılarak metalik ve organik kirliliklerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması, İnönü Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Kimya Bölümü, Eğitim Fakültesi, Malatya, (2004).
- [21] Liu, Q., Spears, D. A., Liu, Q., "MAS NMR study of surface-modified calcined kaolin", *Applied Clay Science*, (2001), **19**, 89-94.
- [22] Elbokl, T. A., Detellier, C., "Aluminosilicate nanohybrid materials. intercalation of polystyrene in kaolinite", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (2006), **67**, 950-955.
- [23] Pattanayak, A., Jana, S. C., "Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods", *Polymer*, (2005), **46**, 3275-3288.
- [24] <http://www.aytacbicer.com/TR/DersNotlari/Hammadde/SeramikHammaddeler.pdf>
- [25] <http://www.reade.com/products/12-minerals-clays/127-endellite-hydrated-halloysite-metahalloysite-halloysite-nano-clay-halloysite-nano-clay-al2si2o5oh42h2osio2-hydrated-halloysite>

- [26] Pişkin, E., Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitapevi, İstanbul (1987), 45.
- [27] http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/temel_kavramlar.htm
- [28] Kocaman, Ş., Koç, F., Kontrollü salım sistemleri ve bu sistemlerde kullanılan polimerler, Eskişehir, (2002).
- [29] <http://w3.balikesir.edu.tr/~ay/lectures/pm/plastikte.mek2.pdf>
- [30] http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/modul_pdf/524KI0167.pdf
- [31] Akay, O., Polimerik malzemelerin bugünü ve yarını, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul, (2000).
- [32] Guo, B., Lei, Y., Chen, F., Liu, X., Du, M., Jia, D., “Styrene–butadiene rubber/hallosite nanotubes nanocomposites modified by methacrylic acid”, *Applied Surface Science*, (2008), **255**, 2715–2722.
- [33] Luo, P., Zhao Y., Zhang, B., Liu, Y., Liu, J., “Study on the adsorption of neutral red from aqueous solution onto hallosite nanotubes”, *Water Research*, (2010), **44**, 1489-1497.
- [34] Turhan, Y., Doğan, M., Alkan, M., “Poly(vinyl chloride)/kaolinite nanocomposites: characterization and thermal and optical properties”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2010), **49**, 1503–1513.
- [35] Du, M., Guo, B., Jia D., “Thermal stability and flame retardant effects of hallosite nanotubes on poly(propylene)”, *European Polymer Journal*, (2006), **42**, 1362–1369.
- [36] Rooj, S., Das, A., Thakur, V., Mahalling, R. N., Bhowmick, A. K., Heinrich, G., “Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring hallosite nanotubes”, *Materials and Design*, (2010), **31**, 2151–2156.
- [37] Fahmy, T. Y. A., Mobarak, F., “Nanocomposites from natural cellulose fibers filled with kaolin in presence of sucrose”, *Carbohydrate Polymers*, (2008), **72**, 751–755.
- [38] Murray, H. H., “Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview”, *Applied Clay Science*, (2000), **17**, 207–221.
- [39] Frost, R. L., Horvath, E., Mako, E., Kristof, J., Cseh, T., “The effect of mechanochemical activation upon the intercalation of a high-defect kaolinite with formamide”, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2003), **265**, 386–395.

- [40] Letaief, S., Elbokl, T. A., Detellier, C., “Reactivity of ionic liquids with kaolinite: melt intercalation of ethyl pyridinium chloride in an urea-kaolinite pre-intercalate”, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2006), **302**, 254–258.
- [41] Arslan, V., Bayat, O., “Kimyasal liç ve biyoliç yöntemleri ile kaolinit cevherlerinden demirin uzaklaştırılması”, *Kibited*, (2008), **1(3)**, 175–84.
- [42] Guo, B., Zou, Q., Lei, Y., Du, M., Liu, M., Jia, D., “Crystallization behavior of polyamide 6/hallosite nanotubes nanocomposites”, *Thermochimica Acta*, (2009), **484**, 48–56.
- [43] İsmail H., Pasbakhsh, P., Fauzi, M. N. A., Bakar, A. A., “Morphological, thermal and tensile properties of hallosite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites”, *Polymer Testing*, (2008), **27**, 841–850.
- [44] Marney, D. C. O., Russell, L. J., Wu, D. Y., Nguyen, T., Cramm, D., Rigopoulos, N., Wright, N., Greaves, M., “The suitability of hallosite nanotubes as a fire retardant for nylon 6”, *Polymer Degradation and Stability*, (2008), **93**, 1971–1978.
- [45] Lee, Y. S., Kim, S. J., “Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and hallosite”, *Applied Clay Science*, (2002), **22**, 55–63.
- [46] Guo, B., Chen, F., Lei, Y., Liu, X., Wan, J., Jia, D., “Styrene-butadiene rubber/hallosite nanotubes nanocomposites modified by sorbic acid”, *Applied Surface Science*, (2009), **255**, 7329–7336.
- [47] Deng, S., Zhang, J., Ye, L., “Halloysite–epoxy nanocomposites with improved particle dispersion through ball mill homogenisation and chemical treatments”, *Composites Science and Technology*, (2009), **69**, 2497–2505.
- [48] Demirbaş, Ö., Alkan, M., Doğan, M., Turhan, Y., Namlı, H., Turan P., “Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane”, *Journal of Hazardous Materials*, (2007), **149**, 650–656.
- [49] Zohra, B, Aicha, K., Fatima, S., Nourredine, B., Zoubir, D., “Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide”, *Chemical Engineering Journal*, (2008), **136**, 295–305.
- [50] Lopes, P. C., Dias, A. F., Silva, F. L. D., “Decomposition kinetics by thermogravimetry for the intercalation of kaolin with dimethylsulphoxide”, *Materials Letters*, (2003), **57**, 3397–3401.
- [51] Elbokl, T. A., Detellier, C., “Intercalation of cyclic imides in kaolinite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2008), **323**, 338–348.

- [52] Chen, W., Feng, L., Qu, B., “In situ synthesis of poly(methyl methacrylate)/MgAl layered double hydroxide nanocomposite with high transparency and enhanced thermal properties”, *Solid State Commun*, (2004), **130**, (3-4), 259–263.
- [53] Pinnavaia, T. J., Beall, G. W., “Polymer-clay nanocomposites”, *Wiley Series in Polymer Science*, New York, (2000).
- [54] Chen, H., Zheng, M., Sun, H., Jia, Q., “Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites”, *Materials Science And Engineering A*, (2007), **445-446**, 725.
- [55] Farfan, E. M., Torres, E., Grange, E. S., “Pillared clays”, *Catal. Today*, (1992), **15**, 515.
- [56] Patakfalvi, R., Dekany, I., “Synthesis and intercalation of silver nanoparticles in kaolinite/DMSO complexes”, *Applied Clay Science*, (2004), **25, 3-4**, 149.
- [57] Solomon, D. H., Rosser, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1965), **9**, 1261.
- [58] D.H. Solomon, *Clays Clay Miner.*, (1968), **16**, 31.
- [59] Solomon, D. H., Swift, J. D., Murphy, A. J., Macromol, J., *Sci.-Chem.*, (1971), **A5 (3)**, 587.
- [60] Tari, G., Bobos, I., Gomes, C. S. F., Ferreira, J. M. F., “Modification of surface charge properties during kaolinite to halloysite-7 Å transformation”, *Journal of Colloid and Interface Science*, (1999), **210**, 360–366.
- [61] Tuhan, Y., “Kil/polivinil türevleri nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2010).
- [62] Joussein, E., Petit, S., Delvaux, B., “Behavior of halloysite clay under formamide treatment”, *Applied Clay Science*, (2007), **35**, 17–24.
- [63] Du, M., Guo, B., Jia, D., “Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene)”, *European Polymer Journal*, (2006), **42**, 1362–1369.