T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMERİK NANOKOMPOZİT HAZIRLAMA VE KARAKTERİZE EDİLMESİ

Betül KAYMAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Haziran - 2019

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Betül KAYMAK tarafından yapılan "***Polimerik Nanokompozit Hazırlama ve Karakterize Edilmesi***" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Haluk AYDIN

Üye : Prof. Dr. Fuat GÜZEL

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hasan SAYĞILI

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 28/06/2019

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../20

Prof. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜR V.

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Öncelikle çalışmamın her aşamasında tüm aksiliklere rağmen desteğini esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Haluk AYDIN' a, deneysel çalışmalarımda büyük katkılarından dolayı Sayın Arş. Gör. Dr. Hatice KARAER YAĞMUR hocama, teknik analizlerde yardımcı olan Sayın Öğr. Gör. Dr. Mehmet ÇOLAK' a ve Filiz KOYUNCU' ya teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yüksek lisans çalışmamı fen.18.011 no' lu proje ile destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü' ne teşekkür ederim.

Yine tüm çalışmalarım sırasında yanımda olan ve desteğini esirgemeyen eşime teşekkür ederim.

Sayfa

TEŞEKKÜR……. I

İÇİNDEKİLER……..... II

ÖZET……..... IV

ABSTRACT……..... V

ÇİZELGE LİSTESİ……..... VI

ŞEKİL LİSTESİ……..... VII

KISALTMA VE SİMGELER…….. IX

1. GİRİŞ……..... 1

1.1. Killer……..... 3

1.2. İyonik Sıvılar……..... 9

1.3. Organokiller…… 14

1.4. Polimerler…….. 16

1.4.1 Polipirol…….. 18

1.5. Kompozit Malzemeler…… 20

1.5.1 Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması…… 21

1.6. Kil Bazlı Nanokompozitler…….. 23

1.6.1 Polimer-Kil Nanokompozit Malzemeler……... 24

1.7. Polimer- Kil Nanokompozit Hazırlama Metotları……..….. 26

1.7.1 Eş Anlı (In-Stu) Polimerizasyon……... 27

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……. 29

3. MATERYAL ve METOT……..... 31

3.1. Kullanılan Kil……..... 31

3.2. Kullanılan İyonik Sıvılar……..... 31

3.3. Kompozit Oluşturmada Kullanılan Polimer (Polipirol)……..…. 32

3.4. Kullanılan Alet ve Cihazlar……... 32

3.4.1 Magnetik Karıştırıcı…… 32

3.4.2 Ultrasonic Banyo……..... 32
3.4.3 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)…….. 32
3.4.4 Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)……..... 33
3.4.5 X-Işını Kırınım Cihazı (XRD)…… 33
3.4.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)……..……. 33
3.5. Kil Modifikasyonu…….. 33
3.6. Nanokompozit Hazırlanması……. 34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA…… 35
4.1. Ham Kil, organokil ve kompozit örneklerinin karakterizasyonu……..… 35
4.1.1 FTIR Analizi……. 35
4.1.2 TGA Analizi…….……. 39
4.1.3 XRD Analizi……. 43
4.1.4 SEM Analizi……. 44
5. SONUÇ VE ÖNERİLER…….……..... 49
6. KAYNAKLAR……. 51
ÖZGEÇMİŞ……..... 59

ÖZET

POLİMERİK NANOKOMPOZİT HAZIRLAMA VE KARAKTERİZE EDİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Betül KAYMAK

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2019

Nanokompozit malzemeler üstün termal, mekanik, reolojik, optik ve elektronik özelliklerinden dolayı her geçen zaman oldukça kullanılan ve merak uyandıran bir alan haline gelmiştir. Elde etmesi ucuz ve kolay olduğundan otomotiv, biyomedikal, paketleme ve en çok da plastik sanayi gibi en önemli kullanım alanlarında popüler bir malzemedir. Genel bir tanımlamayla iki yada ikiden fazla malzemenin istenilen özelliklerini ortaya çıkarmak veya iyileştirmek için ya da spesifik bir özellik meydana getirmek için makro veya mikro seviyede heterojen olarak bir araya getirilerek elde edilen materyale kompozit malzeme denir. Nanokompozitler ise bir polimer düzeninin içinde dağılmış bir boyutu en az 100 nm'den küçük parçacık ihtiva eden kompozit malzemelerdir.

Polimerik nanokompozit hazırlanmasında birçok yöntem geliştirilmiştir. Genel kabul gören birkaçı ise; tabakalı killer eşliğinde yapılan yerinde polimerizasyon (ın-stu), çözeltide harmanlama ve eriyikle harmanlama metotlarıdır. Yerine polimerizasyon yöntemi ile polimerik nanokompozit hazırlama polimer zincirinin büyütülmesi ile kil tabakalarının açılarak dağıtılmasına dayanır. Bu metotta ilk olarak nanokiller monomer çözeltisi ile karıştırılır daha sonra ısı ve başlatıcı etkisiyle polimerizasyon işlemi başlatılır. Tabakalar arasında büyüyen polimer zinciri sayesinde tabakalar arası mesafe açılır ve tabakalar polimer matris içerisinde böylelikle daha iyi, rastgele bir dağılım sağlar.

Bu tez çalışmasında yaygın olarak kullanılan bir polimer olan polipirol ve killerin kompozitleri elde edilmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Kompozit sentezi şu üç aşamada gerçekleştirilmiştir; kilin saflaştırılması, organokil sentezi ve nanokompozit sentezi.

Na-MMT kili 120°C'de kurutularak saflaştırılmıştır. Organokil sentezinde; 1-etil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat ve 1-hegzil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat olmak üzere iki tür iyonik sıvı kullanılmıştır. Nanokompozit sentezi yerinde (ın-stu) polimerizasyon yöntemiyle yapılmıştır. Sentezlenen nanokompozitler FT-IR ve SEM analizleri ile karakterize edildi. Ayrıca tabakalar arası mesafeleri X ışını kırınımı (XRD) ile, termal bozunmaları TG-DTA analiziyle belirlendi.

Yapılan analizler sonucunda IL-2 iyonik sıvısının uzun zincirli olmasından kaynaklı beklenildiği gibi tabakalar arası mesafeyi attırmada ciddi etkisinin olduğunu lakin sıcaklık değişkeninin tabakalar arası mesafeyi arttırmada hatırı sayılır bir etkisinin olmadığı görüldü. TGA analizlerinde iyonik sıvılarla modifiye edilmiş kompozitlerin sıcaklık direncinin arttığını fakat bunun yanında farklı sıcaklık koşullarının ise pek bir etkisinin olmadığı kanaatine varıldı.

Anahtar kelimeler; Organokil, Nanokompozit, Polipirol, İyonik sıvı, Karakterizasyon,

ABSTRACT

POLYMERIC NANOCOMPOSITE PREPARATION AND CHARACTERIZATION

MSc THESIS

Betül KAYMAK

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2019

Nanocomposite materials have become a highly used and intriguing area due to their superior thermal, mechanical, rheological, optical and electronic properties. Due to the fact that it is cheap and easy to obtain, it is a popular material in the most important usage area such as automotive, biomedical, packaging and most of all in the plastics industry. With general description, the material obtained by combining it heterogeneously at the macro or micro level to reveal or improve the good properties of two or more materials or to produce a new property is called composite material. Nanocomposites are composite materials containing particles having at least one dimension less than 100 nm dispersed in a polymer matrix.

Many methods have been developed in the preparation of polymeric nanocomposites. Few generally accepted methods are situ polymerization (in-stu), blending in solution and melt blending. Polymeric nanocomposite preparation by situ(in-stu) polymerization is based on expanding the polymer chain and opening and dispersing the clay layers. In the process, first the nanoclays are mixed with the monomer solution, then the polymerization process is initiated by the effect of heat and initiator. Thanks to the polymer chain growing between the layers, the spacing between the layers is opened and the layers thus providing a better, random distribution within the polymer matrix.

In this thesis, composites of polypyrrole and clays, which are widely used, were synthesized and characterized. Composite synthesis; The synthesis. of composite was carried out in three stages: purification of the clay, organoclay synthesis and nanocomposite synthesis. Na-MMT clay was purified by being dried at 120 ° C.In organokil synthesis; Two types of ionic liquids were used, 1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate and 1-hexyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate. Nanocomposite synthesis was carried out by in-stu polymerization. The obtained nanocomposites were characterized by FT-IR and SEM analyzes. Furthermore, inter-layer distances were determined by X-ray diffraction (XRD) and thermal degradation was determined by TG-DTA analysis.

As an outcome of the analyzes, it was observed that IL-2 ionic fluid had a significant effect on increasing inter-layer distance as expected due to its long chain, but temperature variable had no significant effect on increasing inter-layer distance. In TGA analysis, it was concluded that the temperature resistance of the composites modified with ionic liquids increased yet different temperature conditions had no effect.

Keywords; Organoclay, Nanocomposite, Polypyrrole, Ionic liquid, Characterization

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 1.1.1.	Killerin Sınıflandırılması	6
Çizelge 1.2.1.	Yaygın kullanılan bazı iyonik sıvılar ve özellikleri	10
Çizelge 1.4.1.1.	Pirolün kimyasal özellikleri	18
Çizelge 3.1.1.	Na-MMT ticari kilin özellikleri	31
Çizelge 3.2.1.	Modifikasyonda kullanılan iyonik sıvıların özellikleri	31
Çizelge 3.5.1.	İyonik sıvılarla modifiyeli organokillerin kısaltılmış tanımları	33
Çizelge 4.1.2.1.	TGA Analiz sonucu örneklerden oluşan kütle kayıpları	41
Çizelge 4.1.3.1.	Ham ve organokil tabakaları arasındaki oluşan mesafeler	44

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 2.1.1.	Tetrahedral yapı ve tabakası	5
Şekil 2.1.2.	Oktahedral yapı ve tabakası	5
Şekil 2.1.3.	TOT yapı	5
Şekil 2.1.4.	Kil taneciklerinin oluşumu	6
Şekil 2.1.5.	Değişik kil minerallerinin sınıflandırılması	6
Şekil 2.1.6.	Montmorillonit kilinin yapısı	7
Şekil 2.2.1.	İyonik sıvılarda kullanılan bazı anyon ve katyonlar	9
Şekil 2.2.2.	İyonik katılar ile iyonik sıvıların yapısal farklılıkları	10
Şekil 2.2.3.	İyonik sıvıların uygulama alanları	14
Şekil 2.3.1.	Organokil sentezi	15
Şekil 2.3.2.	İyon değişimiyle organokil oluşumu	15
Şekil 2.3.3.	Kuarterner amonyum katyonlarının tabakalar arası alanda yönlenme şekilleri	16
Şekil 2.4.1.	Polimerizasyon tepkimesi	17
Şekil 2.4.1.1.	Pirolün polimerleşme mekanizması	20
Şekil 2.6.1.1.	Kil tanecikleriyle takviye edilmiş polimerik kompozit yapı	25
Şekil 2.7.1.	Eriyikle harmanlama metodu ile polimerizasyon tepkimesi	26
Şekil 2.7.2.	Çözeltiden harmanlama metodu ile polimerizasyon tepkimesi	27
Şekil 2.7.1.1.	Eş anlı (In-stu) polimerizasyon yöntemi	27
Şekil 3.2.1.	İyonik sıvıların açık formülleri	32
Şekil 3.3.1.	Polipirollerde tekrarlanan birim	32

Şekil 4.1.1.1. Ham Kil, ILM-1-40 ve ILM-1-40K örneklerinin FTIR spektrumları 35

Şekil 4.1.1.2. Ham Kil, ILM-1-40 ve ILM-1-80 örneklerinin FTIR spektrumları 36

Şekil 4.1.1.3. Kil, ILM-2-40 ve ILM-2-40K örneklerinin FTIR spektrumları 37

Şekil 4.1.1.4. Ham Kil, ILM-2-40 ve ILM-2-80 örneklerinin FTIR spektrumları 37

Şekil 4.1.2.1. Ham kil, ham kil-polipirol kompozitinin TGA analizleri 39

Şekil 4.1.2.2. Ham kil, ILM-1-40 ve ILM-1-40K örneklerin TGA analizleri 40

Şekil 4.1.2.3. Ham kil, ILM-1-80 ve ILM-1-80K örneklerin TGA analizleri 40

Şekil 4.1.2.4. Ham kil, ILM-2-40 ve ILM-2-40K örneklerin TGA analizleri 41

Şekil 4.1.2.5. Ham kil, ILM-2-80 ve ILM-2-80K örneklerin TGA analizleri 41

Şekil 4.1.3.1. Ham kile ait XRD analiz grafiği 43

Şekil 4.1.3.2. Ham kil ve 40°C' de hazırlanan organokillerin XRD analiz sonuçları 43

Şekil 4.1.3.3. Ham kil ve 80°C' de hazırlanan organokillerin XRD analiz sonuçları 44

Şekil 4.1.4.1. Ham Kil'in SEM Analizleri 45

Şekil 4.1.4.2. ILM-1-40'ın SEM görüntüleri 46

Şekil 4.1.4.3. ILM-2-40'ın SEM görüntüleri 47

Şekil 4.1.4.4. ILM-1-40K'nın SEM görüntüleri 47

Şekil 4.1.4.5. ILM-2-40K'nın SEM görüntüleri 48

KISALTMA VE SİMGELER

T	:Tedrahedron
O	:Oktahedron
KDK	:Katyon değiştirme kapasitesi
IL	:İyonik sıvı
MMT	:Montmorillonit
Na-MMT	:Sodyum montmorillonit
T	:Sıcaklık (°C)
Ɵ	:Teta açısı
Nm	:Nanometre
A°	:Angstrom
PPy	:Polipirol
SDS	:Sodyumdodesilsülfat
DBSA	:Dodesilbenzensülfonikasit
NSA	:Naftalin sülfonik asit
XRD	:X Işını Kırınımı Difraktometresi
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	:Termogravimetrik analiz
DTA	:Diferansiyel Termal analiz
FTIR	:Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi

1.GİRİŞ

Son yıllarda alaşımlara alternatif olarak çeşitli yapılar içeren kompozit materyaller kullanılmaya başlanmıştır. Dolayısıyla kompozit malzemelerin üniversite çalışmalarında ve endüstrideki önemi sürekli artmaktadır. Bu da çeşitli özelliklere sahip ve istenen matris ve takviye elemanlarını ihtiva eden kompozitlerin geliştirilmesini mümkün kılmıştır. Kompozit materyaller, en az iki farklı özellikteki malzemenin makro seviyede birleştirilerek elde edilen yeni malzemedir. Burada hedef, bileşenlerin tek başına taşımadığı özelliklerin birleştirilmesi ve yeni malzemede gelişmiş özellikler elde etmektir. 1930'lu yıllarda Amerika'da kompozit üretimi cam elyafın keşfi ile başlamış, cam elyaf destekli kompozit materyaller dünya pazarındaki yerini almıştır. Kompozit materyaller malzeme teknolojisi çerçevesinde değerlendirildiğinde az da olsa yeni ve ileri teknolojik materyaller olarak görülebilir. Genel olarak kompozit malzemelerin yapısı, ana faz olarak matris ve bunun içine dağılmış destek elemanlarından oluşur.

Kompozit malzemelerin yeni bir sınıfı nanokompozitlerdir. Nanokompozitler, ana faz içerisine boyutları 1-10 nm aralığındaki katkı elemanlarının dahil edilmesiyle elde edilen malzemelerdir. Nano boyutta destek elemanlarını içeren böyle kompozit malzemelerin iyileştirilmesi ve morfolojilerinin belirlenmesi ve çeşitli disiplinlere yorumlanması günümüzde çok gözde bir çalışma alanı durumuna gelmiştir.

Polimerler günlük hayatımızda belki de en çok iç içe olduğumuz malzemelerden biridir. Giyim, sanayi, otomotiv, ambalajlama, sağlık ve daha sayılması olanaksız olan birçok alanda polimerler kullanılmaktadır. İlerleyen teknolojik çalışmalar sayesinde yeni birçok polimer tipi bulunmakta ve mevcut olan polimerlerin üstün özellikli olanlarının geliştirilmesi devam etmektedir. Esasen günümüzde bilim insanlarının yeni polimerlerin sentezinden ziyade polimerlerin termal ve mekanik dayanıklılıklarının, iletkenliklerinin, çözücülere karşı gösterdikleri direncin arttırılması ve endüstride kullanımlarının kolaylaştırılması gibi özelliklerinin iyileştirilmesi yönündedir.

Polimerik nanokompozit malzemeler, içerisinde genelde %1 ve %3 oran aralığında nano seviyesinde partikül olan, tek faz ve tek bileşen gibi görünen, yoğunluğu ve yanıcılığı az, geçirgenliği yetersiz olması gibi özellikler içeren malzemelerdir (Kaştan ve ark.). Dolayısıyla polimeri, diğer kompozitlere göre yüksek

modül, arttırılmış güç, ısı direnci, opaklık, kırılganlık, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve azalan gaz geçirgenliği gibi üstün özellikler gösterir. Ayrıca bu materyallerin oldukça istenilen düzeyde elektriksel özellikleri de iletken destek elemanlarının kullanılmasıyla sağlanabilmektedir.

İstenen özellikte polimerik nanokompozit elde etmek için öncelikle takviye edilecek taneciklerin matris içinde düzenli dağılabilir olması gereklidir. Polimer matrisli nanokompozit malzeme üretme sürecinde takviye elemanı olarak nano boyutta çeşitli malzemeler kullanılabilir. Son yıllarda, yapılan çalışmalarda doğası gereği tabakalı yapıda olan kilin polimer içinde istenen düzey ve şekilde dağıtılabilmesi nedeniyle çok iyi destek malzemesi olabileceği görülmüştür (Şen ve ark. 2010). Tabakalı yapısının yanı sıra doğada bol miktarda ve dolayısıyla ucuz bulunabilirliği, katkı malzemesi olarak, çok tercih edilmektedir.

Yapılan çalışmalarda tabaka yapısı maksimum 2:1 olan montmorillonit kil (MMT) kullanılmıştır. Çünkü MMT'in tabakaları arasında su bulunmaktadır. Dolayısıyla şişebilen bir tür olan MMT, iki tetrahedral tabaka arasına yerleşmiş oktahedral tabakası alüminyum tabaka içerir. Düzenli boşluklardan oluşan kil tabakalarına yerleşmiş Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} gibi iyonların tabakalar üzerinde karşılıklı yer değiştirmeleri negatif yüklerin oluşmasına neden olur. Tabakalar arasına yerleştirilen katyonlarla bu negatif yüklerin dengelenmesi sağlanır. Bu istenilen durum montmorillonit kilinin hidrofilik polimerlerle karışabilir olmasını sağlar. (Çankaya ve Sökmen 2017). Bu işlemi yaparken bazı organik sürfaktan maddeler kullanılır. Örneğin en çok kullanılan iyonik sıvılar yüzeydeki yer değiştirebilen katyonlarla yer değiştirme reaksiyonu vererek kil modifikasyonunu sağlar. Böylece kilin tabakaları arasındaki mesafenin genişlemesiyle yüzey enerjisi düşmekte ve organik polimerlerle kimyasal etkileşimi artmaktadır.

Nanokompozit hazırlanırken kullanılan kil ve polimerin yapısına bağlı olarak farklı mikro yapılı nanokompozitler elde edilebilir. Polimer zincirleri kil tabakaları arasına sokularak yerleşmişse interkale yapı, kil tabakaları birbirinden tamamen uzaklaşmış ve polimer altyapısında dağılmışsa bu eksfoliye yapı olarak tanımlanır.

Ayrıca eğer polimer kil tabakaları arasına giremez ve kil bir yığın halinde bulunuyorsa bu da faz ayrışık nanokompozit olarak adlandırılır.

Polimer matrisli nanokompozit üretilirken çeşitli yöntemler kullanılıp geliştirilmektedir. Bu yöntemler eriyik harmanlama, eş anlı polimerizasyon (in-stu) ve diğer tekniklerdir. Genellikle kullanılacak yöntem elde edilmesi amaçlanan kompozit özelliklerine ve istenilen üretim verimliliğine göre değişkenlik gösterir.

Yerinde polimerizasyon, eksfoliye yapılı polimer-kil bazlı nanokompozit üretmek için kullanılan en faydalı ve en avantajlı yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, organokil monomer çözeltisi içinde şişirilmiştir. Kil tabakaları arasına giren monomerler, uygun bir başlatma tepkimesi sonrasında, polimerizasyon ile polimerleşerek kil tabakalarının birbirinden tamamen ayrılmasına neden olur. Yani eksfoliye tipi nanokompozitler oluşur.

Yapılan bu çalışmada, polipirolün killerle oluşturduğu nanokompozit malzemelerin sentezi incelenmiştir. Öncelikle doğal bir kil türü olan montmorillonit, farklı türdeki yüzey aktif maddelerle modifiye edilerek farklı organokiller elde edilmiş ve bu organokillerle polipirol-kil nanokompozitleri sentezlenmiştir. Elde edilen nanokompozit malzemenin mukavemet, iletkenlik ve ısıl özellikleri belirlenmiştir.

1.1. Killer

Killer insanoğlunun yaşamına ateşin bulunmasıyla birlikte giren en önemli ham maddelerden biridir. Üzerinde ateş yaktıları bazı toprakların sertleştiğini farkeden insanlar, bugün kil adını verdiğimiz bu topraklardan seramik kap ve malzemeler, tuğla ve putlar yapmışlardır. Günümüzde ise gittikçe genişleyen bir kullanım yelpazesine sahiptir. Pek çok endüstri alanının ana maddesi olan killer, ziraatte, jeolojide ve başka birçok alanda araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Killer çok farklı özelliklere sahiptirler. Nitekim aynı görünüm, aynı doku, aynı renge sahip olan killerin hâlbuki birbirlerinden oldukça farklı spesifik özellikleri olabilir. Kimyasal bileşenlerindeki farklılıklarından dolayı kazanılan bu farklı fiziksel özellikler killeri değişik disiplinlerde kullanılabilirliğini göstermiştir.

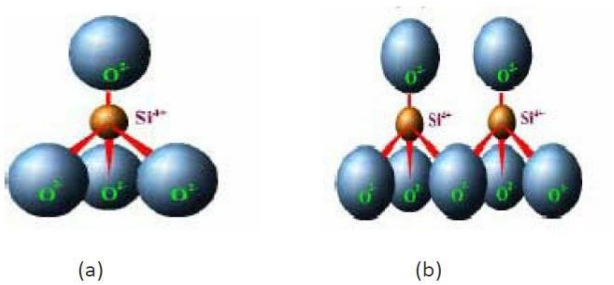
Killer 0.02 mm den küçük tane boyutuna sahip ince tortullar olup; toprak dokulu, belli ölçüde suyla karıştırıldığında plastikliği artan, silis ve alümina içeriği yüksek maddelerdir. Killer, kristal yapıları birbirinden farklı olan birkaç mineralden oluşur. İnce tanecikli ve yumuşaktır. Doğada bol miktarda bulunabilirler. Ancak saf olarak bulunmaları oldukça zordur. Killer, eser organik maddelerden, esas kil mineralinden ve diğer kil minerallerinden oluşur. Kil minerallerinin yanı sıra daha çok kalker, silis, demiroksit ve mika içerirler. Kilin içerisinde magnezyum, demir, potasyum, , kuvars, sodyum ve kalsiyum gibi minerallerin yanı sıra alüminyum silikatlar "kil olmayan malzeme" olarak adlandırılır yani safsızlıkları oluşturmaktadırlar.

Kil minerallerin çoğu ayrıca organik maddelerin yanında suda çözünebilen tuzlan da içerebilmektedir. Killerin renkleri farklı olabilir. Çoğunlukla kırmızımsı, sarımtırak ve koyu kahverengidirler. Killerin içerdiği mineraller onların renklerinin içerdiği minerale göre farklı olmasına sebep olur. Killerin, suyu içine çekme özeliği vardır ve bu özeliği vesilesiyle her zaman nemli olur. (Köroğlu, 2004).

Killer tabakalı bir yapıdadır. Tabakalar çevresinde 4 oksijen atomu bulunan ve silikon atomu barındıran tek yüzlü (tetrahedral) tabakalardan birde sekiz oksijen atomu ile çevrelenen alüminyum veya magnezyum gibi metaller barındıran oktahedral tabakalardan oluşur.

Tetrahedral Birim

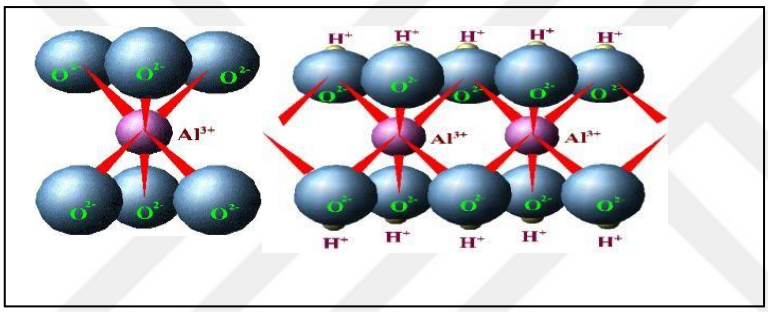
Tetrahedron yapılarda, silisyum ve oksijen elementlerinin oluşturduğu atom gruplarının belli bir şekil ve düzende bir arada bulunurlar. Bu minerallerde tetrahedral tabakalar, oksijen atomlarından dördünün her biri bir köşede bulunacak şekilde çevrelediği geometrisi düzgün dörtyüzlü yapısındadır ve tetrahedron oksijen atomlarınıdiğer tetrahedron atomların paylaşmasıyla silikat yapı meydana gelir (Şekil.1.1.1).



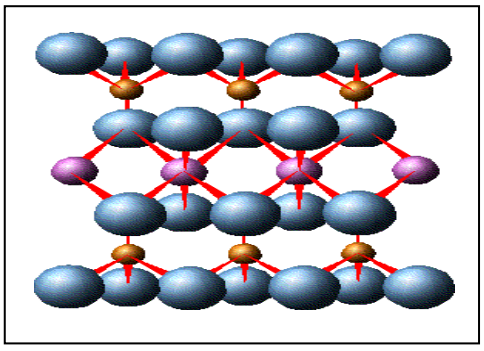
Sekil 1.1.1. (a) tetrahedron yapı (b) tetrahedral katman

Oktahedral Birim

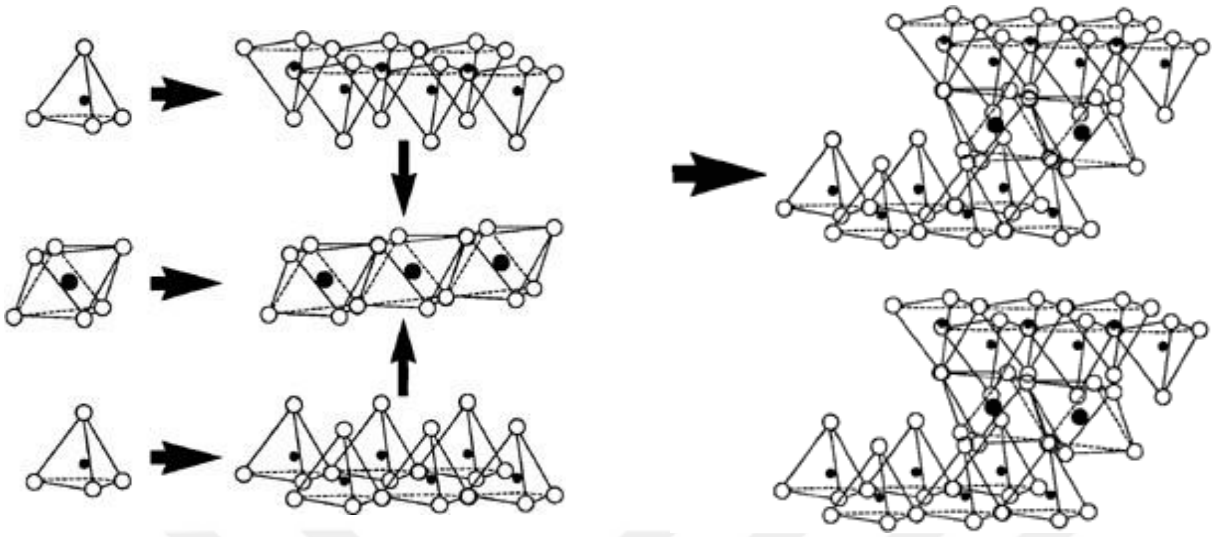
Düzgün sekizyüzlü olan oktahedral tabakalar ise, Alimünyum, Demir ve Magnezyum gibi iyonlardan oluşur. Yine oktahedral oksijen iyonlarından ve başka oktahedron birimler ile paylaşılmasıyla ise alümina tabakaları oluşur.(Şekil 1.1.2).



Şekil 1.1.2. oktahedron yapı, oktahedral tabakası

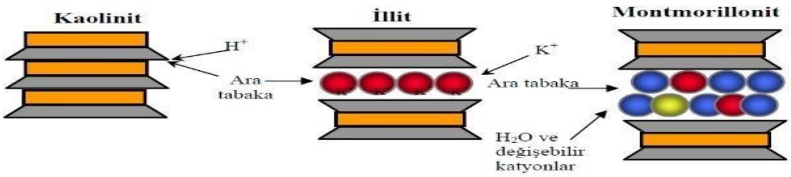


Şekil 1.1 3. TOT yapı



Şekil 1.1.4. Kil taneciklerinin oluşumu

Kil minerallerinin oldukça kompleks ve büyük yapıda olmaları, içeriklerindeki safsızlıkların varlığı, özelliklerinin farklı olmasından dolayı killer birçok şekilde gruplandırılabilirler. Genelde bu gruplandırmalar: kaolin, smektit, mika, klorit ve illit grubu şeklindedir (Çizelge 1.1.1).



Şekil 1.1.5. Değişik kil minerallerinin yapısı

Çizelge 1.1.1. Killerin Taksonomisi

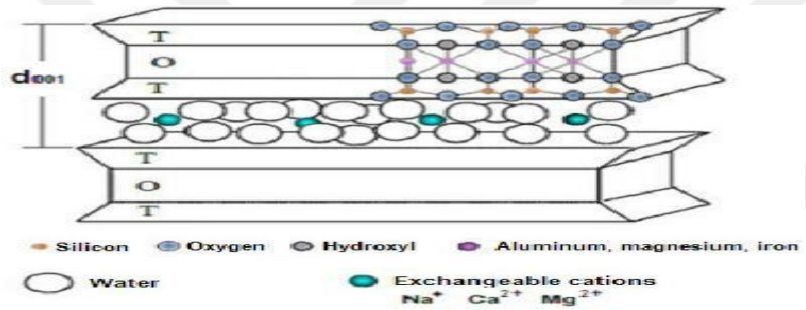
Kaolin $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Çok az şişme özeliği Silika-alümina tabakası
Montmorillonit $(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Yüksek şişme özeliği Silika-alümina-silika tabakası
İlit $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$	Çok az şişme özeliği Silika-alümina-silika tabakası

MMT kili tarihte ilk kez 1847 yılında Fransa'daki Montmorillon adı verilen bölgede keşfedilmiş ve ismi de bu bölgenin isminden gelmektedir. MMT, E 558 olarak

dünya gıda kodeksinde belirtilmiş, kullanımında bir sınır olmayan, yan etkisiz bir gıda katkı maddesi olarak ve yenilebilir kil olarak tanımlanmıştır.

Dünyada üzerinde binlerce akademik çalışma yapılmış ve bu kilden çok önemli sağlık ürünleri ve ilaçlar üretilmiştir.

Montmorillonit iki silisyum içerikli tetrahedral tabakanın arasında bir alüminyum içerikli oktahedral tabakalı, TOT yapısında olan bir kildir. Bu TOT tabakaları Van der Waals bağıyla bağlı oldukları için çok yumuşak bir yapıdadır. Bir TOT tabakasının kalınlığı yaklaşık 1 nm' dir. Tabakalar arasında sodyum, kalsiyum gibi iyonlar bulunmaktadır. Montmorillonit parçacıkları yaklaşık olarak 1 mikrometre boyutundadır.



Şekil 1.1.6. Montmorillonit kilinin yapısı

Önceki çalışmalara bakıldığında 2:1 tabaka yapısında montmorillonit (MMT) kili kullanıldığı görülmektedir. Çünkü MMT' in tabakaları arasında su molekülleri mevcuttur. Böylece şişebilme özelliği kazanan 2:1 katmanlı kil türlerinin katmanları arasında bulunan iyonların özelliğine göre tutunma şiddetleri değişmektedir. Örneğin; katmanlar arasında Ca^{2+} iyonları olduğunda tabakalar birbirine daha yakındır oysa Na^{+} iyonları olduğunda ise katmanlar arası aralık mesafesi artar ve ortamdaki hidroksil gruplarına bir polimer monomerinin bağlanmasını sağlar. Kil modifiye edildiği zaman, ortamdaki organik katyonlar bu iyonlar ile yer değiştirebilmektedir. Yer değişiminin akabinde katmanların polarlığı değişir ve katmanlar arası mesafe genişler. Mesafeli tabakalı yapı haline gelen bu killer, nanokompozit elde etmek için kullanım potansiyeli oluşturturur (Çankaya ve Sökmen 2017).

Montmorillonit kilinin çalışmalar açısından ideal bir nanomadde olmasının sebebi sahip olduğu bir takım özelliklerdir. Bu özellikleri incelersek (Köroğlu, 2004):

Şişme özelliği: Yapıya su girdiğinde hacminin artması kilde şişme özelliğinin mevcut olduğunu gösterir. Kilin bünyesinde bulundurduğu su miktarı diğer özelliklerini de etkilediğinden şişme özelliği büyük önem taşımaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda şişme özelliği en fazla montmorillonitte görülmüştür. Zira kütlesinin birkaç katı kadar suyu bünyesine alıp hacmini genişletmektedir.

Plastiklik özelliği: Killerin yapılarına gerekli miktarda su karıştırıldığı zaman şekillendirilebilme özelliğine denir. Ancak kilin plastiğimsi özellik kazanabilmesi sadece su ile mümkündür.

Renk: Doğada bulunduğu haliyle metal oksitlerle bileşik halinde bulundukları için killer, renkli haldedirler. Örneğin; demiroksit kile kırmızı rengi, limonit kile esmer rengi vermektedir. Bunun yanında oksitler sıcaklıkla farklılaştığı için dolayısıyla killerin de piştikten sonraki rengi de farklılaşır.

Adsorblama özelliği: Killerin adsorblama özelliği genellikle yüzey alanının büyüklüğüyle orantılıdır. Yüzey alanında mikro gözenekler vardır ve yüzey alanının büyük olması demek bu gözeneklerin daha çok madde adsorblaması demektir. Montmorillonit kilinin yüzey alanı diğer killere oranla çok daha fazla olduğu için adsorblama kapasitesi çok fazladır.

Reolojik özelliği: Killer, akış türü, viskozite gibi su içeriği ile değişen reolojik özellikler içerirler. İçeriğindeki su miktarının artmasıyla kil akışkanlaşır. Killerin birçok kullanım alanının esasında, kile bazı maddelerin ilavesi ile viskozitenin yanında görünür viskozitenin belli bir kayma hızında zamanla değişmesi (tiksotropi) özeliklerinde de farlılık gözlenir. Örneğin MMT kili reolojik özelikleri sayesinde petrol sondaj işleminde sodaj delici başlarının soğutmak için sıvı olarak kullanılmaktadır (Yalçınkaya 2008).

Katyon değişim kapasitesi: Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} gibi anorganik ve organik katyonlarla yer değiştirebilen, kil minerallerinin tabakaları arasında bulunan inorganik katyonlara “Değişebilen Katyonlar” denir. Kil minerallerinin belli kütlesi tarafından tutulan değişebilen katyonların kütlesine “ Katyon Değişim Kapasitesi ” denir.

Killerin tespit edilen ve yukarıda açıklanan özelliklerine dikkat edilirse hemen bütün özelliklerinin tanımı su ile tanımlanmıştır. Çünkü killer hidrofilik özellikte yani

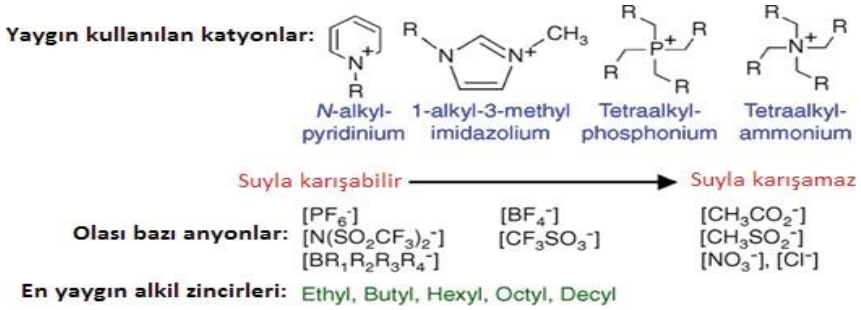
suyu seven yapıdadır. Bu yüzden killerle yapılan polimer nanokompozit çalışmalarında kili doğada bulunduğu şekilde kullanmak neredeyse imkânsızdır.

Bu yüzden killer bazı işlemler uygulanarak organokillere dönüştürülür. Bu şekilde farklı özelliklere sahip olurlar.

1.2.İyonik Sıvılar

İyonik sıvı anyon ve katyondan meydana gelmektedir. Katyon genellikle bir organik, anyon ise organik veya inorganik bir anyon olabilir. Erime noktaları atmosfer basıncında 100°C nin altında olan tuzlar olarak tanımlanırlar. Katyonlar daha büyük anyonlar ise sıklıkla küçük yapıda alkil zincirinde yer alırlar. Genelde bir iyonik sıvı sisteminde bulunan anyonlar; Br, Cl, BF, (OTf), CF_3SO_3, $N(SO_2CF_3)_2(NTf_2)$ olarak belirtilebilir. İyonik sıvıların özellikleri anyon ve katyona göre değişir. Aşağıdaki çizelgede sıklıkla kullanılan anyon ve katyonlar verilmiştir.

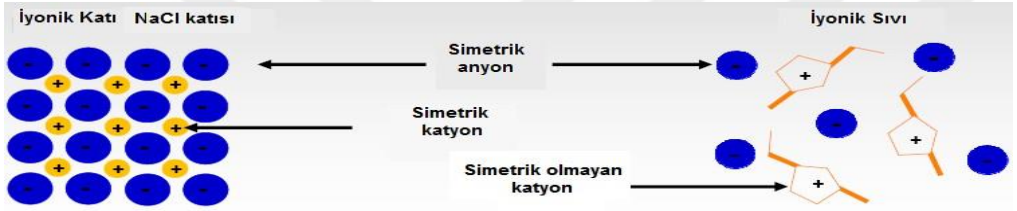
Güçlü çözücü özelliğe sahip olan iyonik sıvıların sıvılaşma aralığı geniştir. Farklı anyon ve katyon eşleşmeleri ile yaklaşık olarak 10^8 adet iyonik sıvı sentezlenebileceği düşünülmektedir. Yaygın olarak kullanılan bazı iyonik sıvılar Çizelge 1.2.1. de gösterilmiştir 1914 yılında ilk olarak Paul Walden tarafından erime noktası 12-14°C olan $[EtNH_3][NO_3]$ (etilamonyumnitrat) sentezlenmiştir.



Şekil 1.2.1. İyonik sıvılarda kullanılan bazı anyon ve katyonlar

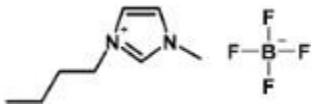
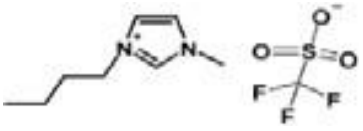
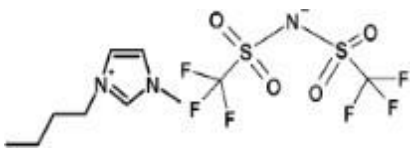
O yıllarda pek bir ilgi uyandırmayan bu çalışma günümüzde iyonik sıvıların başlangıç çalışması olarak kabul edilmiştir. İyonik sıvılar ile alakalı 1970'li yıllarda yayın sayısı hemen hemen az iken, 2008 yılında 3000'lere ulaşmıştır.

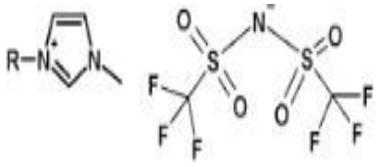
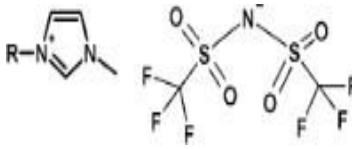
Yapısal olarak iyonik sıvılar bazı inorganik tuzların anyon ve katyonlarından oluşur. Ancak iyonik sıvılarda hacimli ve asimetrik organik katyonlar ile moleküler iskelet boyunca elektronların yaygın olarak dağılabileceği anyonlarla çeşitli bağlanma şekilleri örgü enerjisini düşürmek suretiyle iyonik bileşiğin erime noktasını düşürür. Bu nedenle NaCl ve KCl gibi iyonik katıların erime noktaları 803 ve 772°C iken 1-etil-3-metil-imidazolyum klorür'ün erime noktası sadece 87°C dir.



Şekil 1.2.2.İyonik katılar ile iyonik sıvıların yapısal farklılıkları

Çizelge 1.2.1. Yaygın kullanılan bazı iyonik sıvılar ve özellikleri

İyonik Sıvı	**Yapısı**	**Kısa Adı**
1-Bütil-3-metilimidazolyum tetrafluoroborate		[bmim][PF_4]
1-Bütil-3-metilimidazolyumtriflat		[bmim][TfO]
1-Bütil-3-metilimidazolyumbis (triflorometilsulfonil)amid		[bmim][Tf_2N]

1-Hekzil-3-metilimidazolyum bis (triflorometilsulfonil)amid		[hmim][Tf_2N]
Methylimidazoliumbis[(trifluoromethyl) sulfonyl]imide		[omim][Tf_2N]

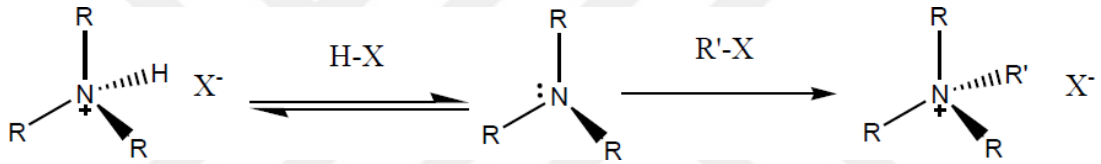
İyonik sıvıların özellikleri katyonların anyonlarla örtüşmesine, boyutuna, geometrisine ve yük dağılımına göre değişiklik gösterir. Su ile karışabilme özelliği genellikle anyonlarla ilgilidir; hidrojen bağlanması ve hidrofobikliği gibi özellikleri katyona bağlıdır. Bunların yanında yoğunluk ve viskozite değişimleri, farklı anyonlar ile sağlanabilmektedir (Atalay ve ark. 2015).

Organik katyon ve organik\inorganik anyon içeren iyonik sıvılar yanmazlık özelliği gösterir ve ekzotermik reaksiyonlar için önem arz etmektedir.

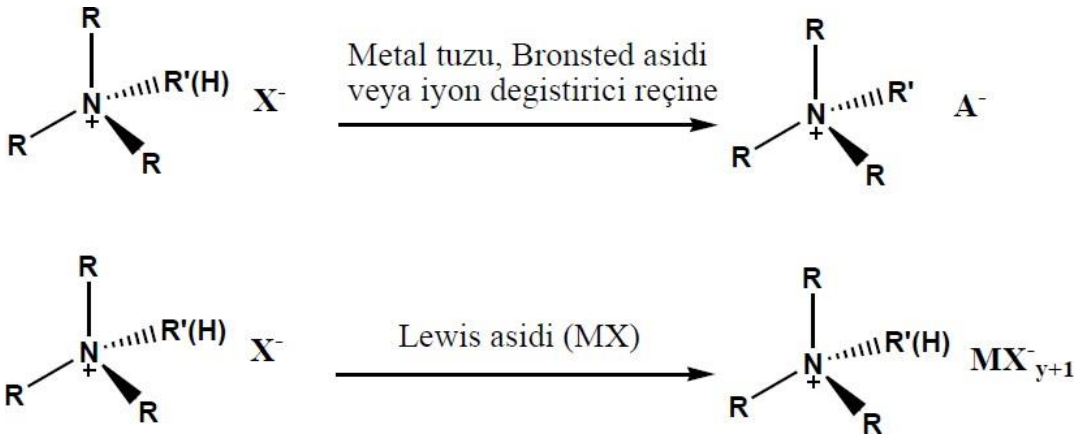
İyonik sıvılar inorganik ve organik bileşikleri büyük oranda çözebilme yeteneğine sahiptir. Bu özellik fazları ayn reaktiflerin farklı eşleşmelerinin çözünmesi için çok önemlidir. Çeşitli sıvı seçenekleri ve termal kararlı halleri ile geniş sıcaklık aralığında çalışma imkânı sağlarlar. Ayrıca sıradan alışılagelmiş moleküler ve elektrolit çözücü sistemlerine göre kimyasal ya da elektrokimyasal süreçlerde daha büyük kinetik kontrol olanağı verirler. Dolayısıyla sıcaklığa bağlı olan ekstraksiyon, çöktürme ve kristalizasyon gibi ayırma yöntemleri içinde bu bir avantajdır. İyonik sıvıların ait anyon ve katyonlarının değişik şekillerde oluşturulmasıyla özellikleri iyileştirilebilir ve bu bağlamda farklı işlemlere yönelik olarak sentezlenebilirler. Örneğin; çözücü ekstraksiyonu ya da uzaklaştırma işlemleri yapmak için yapı değiştirilerek hidrofobik özellik kazandırılabilir. İyonik sıvıların üstün özelliklerinden; alev almazlık ve organik, inorganik bileşenleri çözebilme ve düşük buhar basıncı, ısısal kararlı hali, yüksek elektrokimyasal dayanıklılık ve iletkenliğiyle birlikte tasarım çözücüsü oluş özellikleri

sayesinde yakın günümüzde organik çözücülerin yerine kullanılabileceği düşünülmektedir. Dahası yukarıda sayılan avantajları sayesinde iyonik sıvılar, var olan kirlilik sorunsalını bertaraf edecek çözümler içeren yeşil kimya alanında yer almaktadırlar. İstenilen anyona sahip iyonik sıvılar direk alkilleme ile elde edilebilmenin yanında, iyonik sıvıların sentezi genellikle iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşama katyon oluşumunun sağlandığı kuarternerleştirme basamağıdır. Katyon oluşumu Lewis bazlarının (amin, fosfin veya sülfit gibi) serbest bir asit ile protonlanmasıyla veya uygun bir alkilleme reaktifi ile alkillenerek kuarternerleştirmesi ile sağlanabilir (Özdemir 2014).

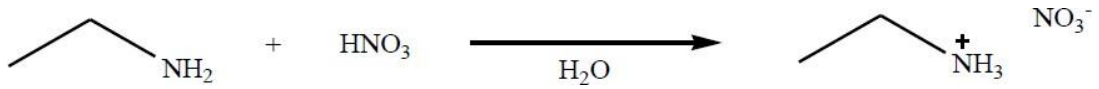
Kullanılan alkilleme reaktifine bağlı olarak tepkime sıcaklığı ve süresi değişebilir.



İkinci aşamada Lewis asidi, metal tuzları, Bronsted asitleri (HA) veya iyon değiştirici reçineler kullanılarak anyon değişim tepkimeleri gerçekleştirilir.



Alkilleme tepkimeleri klor, brom ve iyot alkanları ile gerçekleştirildiği zaman halojenür iyonu içeren iyonik sıvılar elde edilir. Kuarternerleştirme tepkimeleri çözücüsüz ortamda ve\veya mikrodalga ışıma altında da gerçekleştirilebilir. Mikrodalga ışıma altında yapılan kuarternerleştirme tepkimeleri süresinin kısalığı, ürün veriminin fazla olması ve az enerji tüketmesinden dolayı daha avantajlıdır. Kuarternerleştirme mekanizmalarında subsratın serbest bir asitle protonlanması ile protik iyonik sıvılar sentezlenebilir. Bu tepkimelere örnek olarak bilinen ilk iyonik sıvı olan



etilamonyumnitrat'ın sentezi verilebilir.

İyonik sıvıların ikinci basamağı olan anyon değişim tepkimeleri ise çeşitli metal tuzları, Lewis asitleri, Bronsted asitleri veya iyon değiştirici reçineler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Anyon değişim tepkimesi ilk olarak 1-alkil-3-metilimidazolyum iyodür iyonik sıvılarından metanol içerisinde $AgNO_3$, $AgBF_4$ gibi gümüş tuzlar kullanılarak 1-alkil-3-metilimidazolyum nitrat, 1-alkil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat iyonik sıvılarının sentezinde kullanılmıştır (Özdemir 2014). Anyon değişim tepkimelerinin sentezinde gümüş tuzlarının yanı sıra Na, Li ve K tuzları da kullanılmaktadır.

Bu tepkimelere örnek olarak 1-bütil-3-metilimidazolyum klorür'den KBF_4 ve KPF_6 ile sulu ortamda 1-bütil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat ve 1-bütil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat iyonik sıvılarının sentezi örnek verilebilir (Organic Synthesis 2014).

Su, halojen veya diğer safsızlıklar, iyonik sıvının fiziksel özellikleri ve çözücü olarak kullanıldığı zaman tepkimelerin hız ve seçimliliği üzerinde etkilidir. Bu sebeple son yıllarda safsızlık içermeyen iyonik sıvıların sentezi büyük önem arz etmektedir. Dolayısıyla istenilen özelliğe sahip iyonik sıvıların direk sentezlenebileceği yöntemler ön plana çıkmıştır. Alkil halojenürler yerine dialkilsülfat ve dialkilkarbonatlar kullanılarak halojen içermeyen iyonik sıvılar sentezlenmiştir.

Günümüz çalışmalarında, başlıca avantajları ve tasarlanabilirliği ile kullanım alanları gittikçe artarak oldukça farklı araştırmaların odağı haline gelmiştir. Şekil 1.2.3'de iyonik sıvıların bazı uygulama alanları verilmiştir.



Şekil 1.2.3. İyonik Sıvıların Uygulama Alanları (Atalay ve ark. 2015)

Kirlilik yapıcı ve uçucu etkileriyle son zamanlarda hidrokarbon çözücülerle iyonik sıvılar bazı endüstriyel alanlarda yer değiştirmiştir. Nükleer yakıtlar ve radyoaktif atıkların güvenli bir şekilde işlenmesi işlemlerinde iyonik sıvıların kullanımından faydalanılmaktadır. Nötral çözücü sistemlerine göre iyonik sıvıların viskozite şiddetleri daha yüksektir. Dolayısıyla Sekil 1.2.3' deki gibi birçok alanda kullanımları mümkündür.

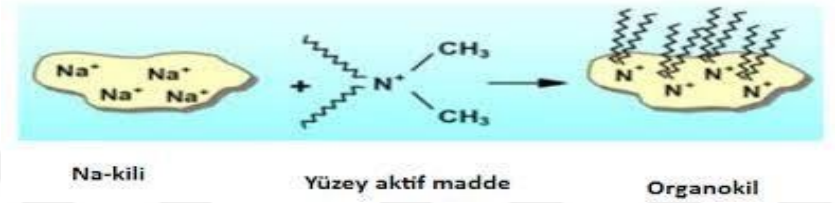
1.3. Organokiller

Doğada bulunduğu haliyle killer, tabakalarının arasında sodyum ve kalsiyum değişebilir katyonları içerirler. Yani killer suyu seven hidrofilik yapıdadır. Dolayısıyla su ortamında çok iyi dağılırlar; ancak endüstride kullanılmaları için organik fazlarda da dağılabilir olmaları gerekir.

Son zamanlarda, özellikle yeni materyaller ve yeni uygulamalara olanak verdiği için kil minerallerinin yüzey modifikasyon işlemi ilgi odağı olmuştur. Killerin yüzey modifiyesinin esas noktası materyal teknolojisidir, Zira modifiye edilmiş killer (organokil), polimer temelli nanokompozitlerin geliştirilmesi için gerekli bir unsurdur.

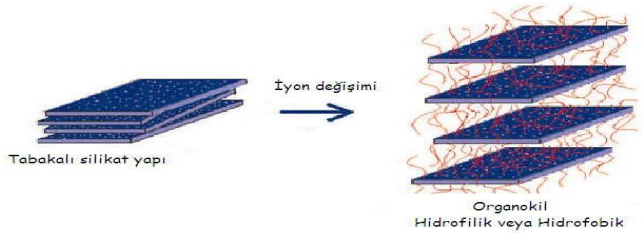
Organokiller bu bağlamda doğadaki kirletici etkenler için adsorban olarak, boya, kozmetik, vernik, tiksotropik akışkanlar, reolojik kontrol maddeleri ve ileri

malzemelerin hazırlanmasında,atıksu arıtma, petrol arama çalışmalarında, yemeklik yağların ağartılması işlemlerinde ve içecekleri berraklaştırmak için adsorban olarak kullanılmaktadır (Paiva ve ark. 2008). Organokil sentezi kil mineralleri ile organik bileşikler arasındaki katyon değişim reaksiyonuna dayanır. Yani basit bir yer değiştirme mekanizmasıdır (Şekil 1.3.1). Katyonların değişim tepkimesi, kil mineralinin tabakaları arasındaki katyonlarla sulu ortamda alkil amonyum katyonlarının yer değiştirmesi esasına dayanır (Paiva ve ark. 2008).



Şekil 1.3.1: Organokil Sentezi

Kil mineralinin bir alkil amonyum tuzuyla yer değiştirmesi sonucunda ve uygun koşullar sağlandığında organokil sentezi gerçekleşir. Farklı yapılara sahip amonyum tuzları kullanılacak yüzey aktif maddeler için seçenek olabilirler. Uzun ya da kısa zincirli veya halkalı yapıda bir yüzey aktif madde kullanılması, sentezlenecek organokilin tutunma kapasitesini, katmanlar arası mesafesini ve hidrofobiklik seviyesini direk olarak etkilemektedir. Her kil için tepkime esnasında kullanılması gereken surfaktan miktarı farklıdır. Bu miktar, kilin KDK'sı ile belirlenir.

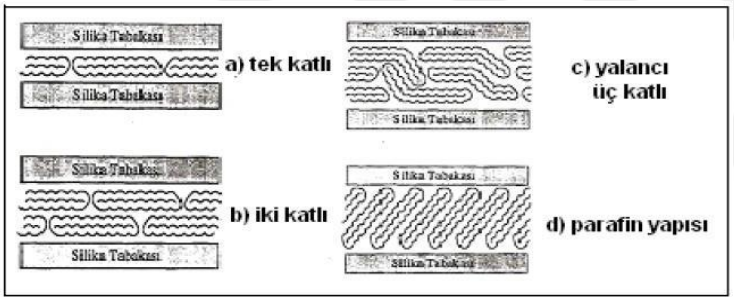


Şekil 1.3.2.İyon değişimiyle organokil oluşumu

İyon değişimi birincil, ikincil, üçüncül veya dördüncül alkilfosfonyum veya alkilamonyum katyon iyonlarıyla, katyonik yüzey aktif maddeler ile gerçekleşebilir. Bu katyonlar modifiyeli killerin yüzey aktif enerjilerini düşürmek suretiyle katman mesafelerini genişletirler. Bunun yanında bu katyonların polimerlerle etkileşime girmesiyle polimerizasyon gerçekleşebilir; bu da gerginlik özelliğini geliştirir. Modifiye edilmiş killerin, saf killere göre tabakalar arası uzaklık değeri daha fazladır. Yapısı

büyük taneciklerin Na^+ ve Ca^+ katyon iyonlarıyla yer değiştirerek yüzeylere tutunması sonucunda katmanlar arasındaki mesafe genişler. Bu özellik kil bazlı polimerik nanokompozitlerin eldesi açısından oldukça önemlidir. Katmanlar arası mesafenin artması, reaksiyon esnasında polimer moleküllerinin tabakalar arasında iyice yerleşmesini ve kompozitin istenilen şekilde elde edilmesini sağlar. Alkil zincirlerinin yerleşme şekil ve düzenleri X-ışınları difraksiyon analiziyle belirlenir. Sıcaklığın yanında alkil zincir uzunluğuna da bağlı olarak tabakalar arasına zincirler farklı şekillerde girebilirler:

1. Monolayer (bir tabakalı)
2. Bilayer (çift-tabakalı)
3. Pseudotrilayer (üç tabakalı)
4. Paraffin-type (parafin tipi)



Şekil 1.3.3. Tabakalar arası alanda kuarterner amonyum katyonlarının yönlenmeleri

1.4.Polimerler

İlk olarak Staudinger 1920 yıllarında araştırdığı bazı madde moleküllerinin diğer madde moleküllerine göre çok daha büyük olduğu görüşünü ortaya atmıştır. Staundinger ‘in görüşünden hemen hemen 10 yıl sonra tüm bilim camiası tarafından polimer kavramı kabul edilmiş ve popüler hale gelmiştir (Atagür, 2016). 1930’dan sonra birçok farklı özelliğe sahip polimer sentezlenmiş ve bu malzemeler seramik ve metal malzemelerin yerini almıştır. 1980 li yıllara gelindiğinde ise totalde dünya polimer üretimi çelik üretiminin önüne geçmeye başlamıştır.

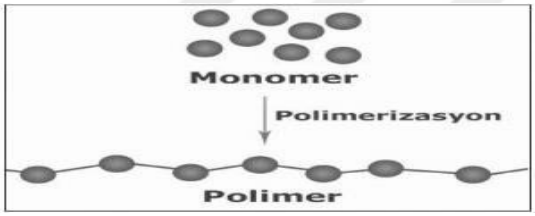
Polimerler seramik ve metal malzemelerle karıştırıldığında birçok üstün özelliğe sahip olurlar. Bu üstün özellikler;

- Hafif ve ucuz olmaları,
- Spesifik mekanik özelliklerinin yüksek olması,
- Kolay şekil alabilmeleri,
- Kimyasal açıdan inert oldukları için korozyana uğramamaları,
- Elektriksel iletkenliklerinin düşük olması

şeklinde sıralanabilir.

Bu üstün özelliklerinin yanı sıra polimerlerin en büyük dezavantajı yüksek ısı altında ve bazı polimer moleküllerinin UV ışık altında da bozunabilmeleridir. Ancak dezavantajlarının yanında avantajlarının çok fazla olması polimerlerin makine, kimya, endüstri, tekstil, biyokimya, biyofizik vb birçok alanda yaygın kullanıma sahiptir.

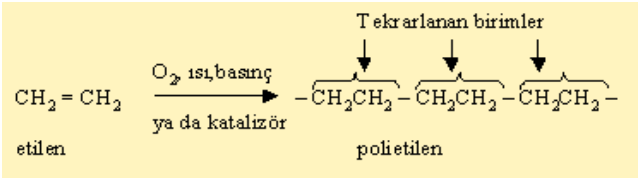
Polimerler, karbonun oksijen, hidrojen, organik ve inorganik farklı elementler ile farklı kombinasyonlarıyla ortaya çıkan ve monomerlerin uzun zincirler halinde birbirine bağlanması sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı yapılardır (Kılıçkalkan 2012).



Şekil 1.4.1. Polimerizasyon tepkimesi

Örnek;

Etilen $CH_2=CH_2$ ⟶ polietilen $(-CH-CH-)_n$



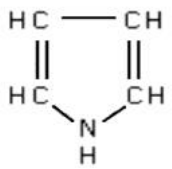
Polimer yapılar üç şekilde oluşmuşlardır. Doğrusal (linear), dallı (branched) ya da çapraz bağlı (crosslinked). Aynı monomer yapının sürekli tekrarı sonucu oluşan yapılar doğrusal polimerlerdir. Dallanmış polimer yapısında ana polimer zincirinin üzerindeki çeşitli noktalardan bazı monomerlerin uzantılanması sonucu oluşurlar.

Polimer moleküllerinin birbirlerine uç kısımlarından bağlanmak yerine zincirin ortasından bağlanırlarsa bu şekilde de iç içe bağlanmış polimerler ortaya çıkar. Yapılan bu çalışmada polimer olarak polipirol kullanıldığı için aşağıda pirol ün özellikleri detaylı bir şekilde verilmiştir.

1.4.1. Polipirol (PPy)

Polipirol, yaygın olarak çalışılan popüler bir iletken polimerdir. Pirol siyahı olarak da adlandırılmıştır**. İ**lk defa 1916'da Angel, pirolü H_2O_2 ile sentezleyerek pirol siyahı dediği toz bir ürün halinde PPy'ü elde etmiştir. Daha sonra 1968'de Dallolio platin elektrot üstünde pirolü H_2SO_4 ile yükseltgeyerek iletkenliği 8 S/cm olan PPy'ü elektrokimyasal olarak sentezlemiştir. Pirol, kaynama noktası 131°C olan; kendine özgü bir kokusu olan fakat hoş olmayan bir kokusu vardır. Hava ortamında kararır ve organik çözücülerde çok, suda az çözünür.

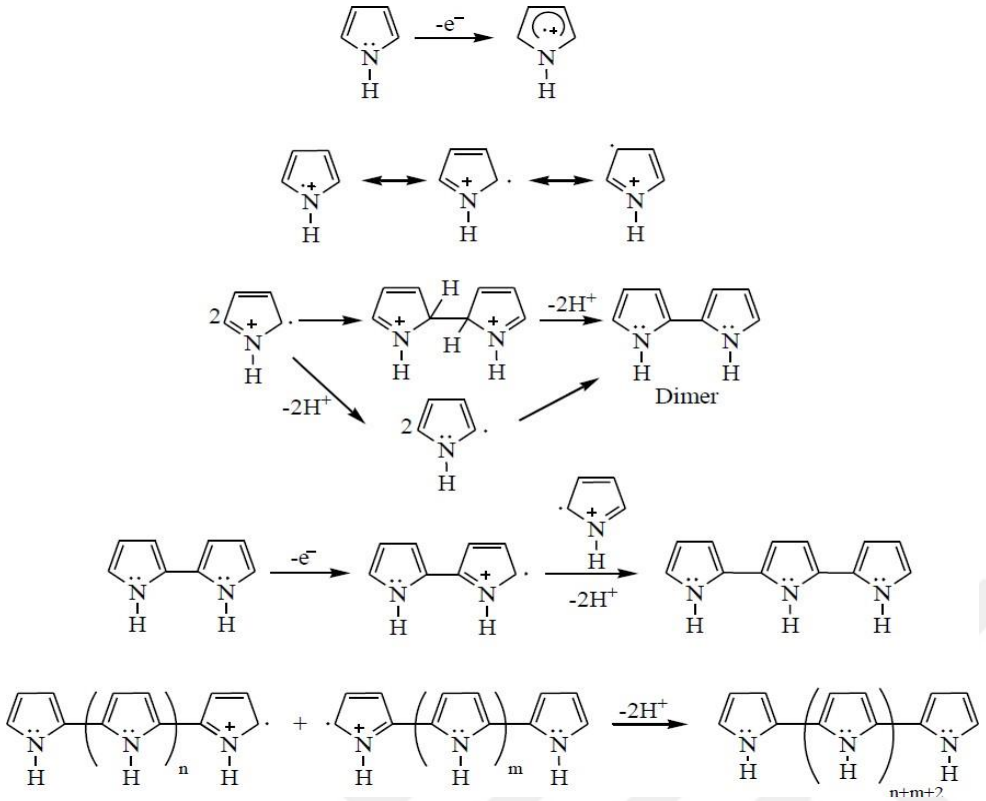
Pirol halkası (C_4H_4NH)



Çizelge 1.4.1.1. Pirolün kimyasal özellikleri

Kimyasal adı	Pirol, Pyrrole ve Prrole
Kimyasal formülü	C_4H_5N
Molekül ağırlığı	67.09 g/mol
Viskozite	0.967 g/cm^3
Kaynama sıcaklığı	131°C
Donma sıcaklığı	-23°C

Polipirol, kimyasal veya elektrokimyasal olarak pirol monomerinin oksidatif polimerizasyon işlemi ile elde edilebilir. İlk çalışmalarda elde edilen pirol siyahının, özellikleri tanımlanamamıştır ve iletken değildir. Bol miktarda oksijen içermektedir. Polipirolün kimyasal sentez işleminde ise pirolden bir elektron ayrılması suretiyle katyon iyonu oluşur ve oluşan katyon diğer katyonlar ile birleşerek bipirol meydana getirilir. Bu aşama uzun bir zincir oluşturmak üzere tekrarlanır. PPy'ün son şekli Şekil 1.4.1.1 'de de görüldüğü gibi uzun konjuge zincirdir. Kimyasal sentezle PPy oluştuktan sonra elektrotun yüzeyinde çözünemeyen bir çökelti oluşur. Çökelmeyle polipirolün kütlesi sınırlanmaz. Bu da PPy'ü diğer polimerlerden ayıran bir özelliktir. Polipirolü diğer polimerlerden ayıran bir özellik olarak çökelmeyle polimerin molekül kütlesi sınırlanmaz. PPy'ün yapısı çözücüye, elektrolitin morfolojisine, yoğunluğuna bir de akım yoğunluğuna bağlıdır (Aydın 2007). Pirol, sulu ortamda, geniş bir pH aralığında polimerleşebilen bir maddedir. Ayrıca yükseltgenme potansiyeli çeşitli heterosiklik bileşiklere göre kısmen daha düşüktür. Yükseltgenmiş haliyle mukavemeti yüksektir. Böylelikle başka bir materyal üzerinde kolay bir şekilde birikebilir (Aydın 2007). Ayrıca PPy, yüksek çevresel kararlılık, kolay elde edilmesi ve diğer iletken polimerlere göre yüksek iletkenlik özelliğinin yanında toksik etkilerinin az olduğundan dolayı ticari uygulamalarda popüler olarak çalışılan bir polimerdir.



Şekil 1.4.1.1. Pirolün polimerleşme mekanizması

Kimyasal ya da elektrokimyasal polimerizasyon işlemi ile sentezlenen PPy' nin erimez özelliği vardır. Sebebi molekül içi etkileşimlerin güçlü olması ya da polimer zincirinde mevcut olan çapraz bağlar olabilir. Aynı zamanda çözücü molekülleriyle PPy arasındaki zayıf etkileşimler de olabilir. Bu durum PPy' ün çalışma alanlarını kısıtlamaktadır. Bu problemi etkisizleştirmek için kapsamlı çalışmalar sürdürülmektedir. Son çalışmalara bakıldığında farklı takviye elemanları ve organik çözücüler kullanılmak suretiyle çözünme özelliği taşıyan PPy sentezlendiği görülmektedir. Örneğin; dodesilbenzen sülfonikasit (DBSA) ya da naftalin sülfonik asit (NSA) gibi çeşitli surfaktanlar PPy zincirlerinin birbirleriyle etkileşimini azaltmayı sağlamış, çeşitli organik çözücülerde, çözülebilen PPy oluşmasına olanak vermiştir (Han ve ark. 2001).

1.5. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzeme, iki veya ikiden fazla olup, aynı ve değişik gruptaki materyallerin, en olumlu özeliklerini birleştirmek ve geliştirmek ya da spesifk bir özellik ortaya çıkarmak amacıyla, bu materyallerin birleştirilmesiyle oluşan

malzemelere denir. Başka bir tanımla fazların tek başına sahip olamadığı bazı özelliklerin geliştirilerek spesifik özelikler elde etmek amacı ile bir araya getirilmeleriyle oluşan malzemeler olarak da adlandırılabilirler**.** Kompozit esasen karışım anlamına gelir ancak çözünen ve çözen fazlardan oluşmaz ve fazlar arasında atom alışverişi gerçekleşmez. Kısacası kompoziti oluşturan bileşenler kimyasal düzeyde birbirlerini etkilemezler.

Eğer ki fazlar birbirleriyle çözünürler ve atom seviyesinde bir karışım olursa, bu tür malzemeler alaşım olur kompozit olmaz. Kompozit oluşurken nanometre seviyesindeki tortullar ile olursa bu tip kompozitlere nanokompozitler denir. Kompozitler genel olarak "matris" adı verilen bir ana faz ve "destek elemanı" adı verilen daha dayanaklı bir malzemeden oluşurlar.

Destek malzemesi kompozitin dayanıklık ve yük taşıma özelliğini belirlerken matris malzeme ise elastikiyet özelliği ile bozunmaya geçişte oluşabilecek çatlak ilerlemelerini engelleyici rol görmekte ve kompozit malzemenin kopmasını geciktirmektedir.

1.5.1. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Yapılarında birçok farklı malzeme kullanılabilen kompozitlerin sınıflandırılmasında keskin sınırlar çizilemez, fakat materyallerin yapısına göre belirtildiği gibi gruplandırılabilir. Şöyle ki;

- Elyaf içerikli kompozitler: Bu yapı ince elyaf malzemelerin ana fazda yer almasıyla oluşur. Elyaf malzemelerin ana faz içine yerleştirilmesi kompozitin dayanıklılığını etkiler. Örneğin, uzun elyafların birbirine paralel yerleşmeleriyle elyaflar doğrultusunda yüksek dayanıklılık sağlanırken; dik bir şekilde yerleşmeleriyle bu dayanaklılık düşer.
- Parçacıklı kompozitler: Ana faz içerisinde tortullar halinde başka bir malzeme eklenmesi ile elde edilir. Bunlar izotrop yapıda olup, dayanıklılık tortul parçacıkların sertliğine bağlıdır.
- Tabakalı yapıda kompozitler: Kullanılan kompozit tiplerinin en eski ve en yağın olanıdır. Farklı yönelmelere sahip katmanların birleşmesi ile yüksek dayanıklılık sağlanır. Ayrıca ısıya ve neme dayanıklıdırlar.

- Karma (hibrid) kompozitler: Aynı kompozit yapısında iki veya daha fazla elyaf tipinin bulunması olayıdır.

Kompozit bilimindeki ilerlemelerle birlikte, sanayi ve teknoloji alanlarında git gide artan bir kompozit kullanımı görülmektedir. Bilhassa uçak sanayisinde ve diğer birçok teknolojide oldukça ihtiyaç olan kompozitler ile ilgili yapılan çalışmalar yoğunlukla sürmektedir. Üstün morfolojik yapıları sayesinde çeşitli birçok alanda kompozit malzemeler kullanılır. Kullanıldığı her sektörün amaçları farklı olduğu için, kompozitlerin, geniş ürün yelpazesi olma özelliği önemli bir kazanım olarak görülmektedir. Kompozitler, değişik kesimlerde hammadde olarak kullanıldığı gibi imalat sektöründe yardımcı ekipman olarak da kullanılırlar.

Kompozit malzemelerin kullanıldığı başlıca sektörler:

- Uzay bilimi,
- Denizcilik,
- Tıbbi cihazların üretimi,
- Robotik teknoloji,
- Kimya sanayi sektörü,
- Elektrik-Elektronik teknolojisi,
- Müzik aletleri üretim sektörü,
- İnşaat ve yapı,
- Otomotiv sanayi,
- Savunma havacılık sanayi,
- Gıda ve tarım teknolojisi,

Kompozit malzemelerin sağladığı avantajlar ciddi miktarda fazladır. Birçok sektörde popüler olmasının sebebi de sağladığı avantajlardır. Bu avantajları sıralayacak olursak;

- Yüksek mukavemet/yoğunluk oranı
- Yüksek rijitlik/yoğunluk oranı
- Hafiflik
- Yüksek dielektrik direnç
- Korozyon dayanımı
- Yanmazlık, ısıl dayanımı
- İşlenebilirlik
- UV ışınlarına dayanım şeklinde sıralanabilir.

Kompozit materyallerde polimer esaslı matris yapıların yanında metal ve seramik esaslı materyaller de ana faz olarak kullanılmaktadır. Birçok tür matris kullanılabilir fakat kompozit malzemelerin % 90'ı kadarını polimer temelli matrislerle elde edilmektedir. Polimerlerin kullanıldığı sektör çeşitleri git gide artış göstermiştir. Bunun yanında polimer kullanımında avantaj olarak mekanik, elektriksel ve termal özellikler gösteren polimerlerin geliştirilmesi günümüzde önemsenmekte ve bu bağlamda yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Polimerler genel olarak fiberler ve tanecikler ile desteklenmektedir.

1.6. Kil Bazlı Nanokompozitler

Katmanlı materyaller nanokompozit tasarımı için potansiyel oluşturmaktadır. Smektit grubu killer ile katmanlı silikatlar iki esas sebepten polimer nanokompozitlerinde kullanılırlar. İlki yüksek oranda tabaka yapısı göstermeleri, diğer bir sebep ise doğada hem saf halde bulunup hemde ucuz temin edilebilmeleridir (Baysal 2010). Kil tabakalarının kalınlıkları yaklaşık 1nm, büyüklükleri ise 100 ile 1500 nm arasındadır. Tabakalar arasındaki aralık uzaklığı kilin fonksiyonu için önemlidir.

Tabakalar arasında yeterli mesafeyi sağlayacak organik bağları polimerler eşliğinde elde etmek için hidrofilik yapıda olan kilin öncelikle organofilik yapıya geçmesi gerekir.

1.6.1. Polimer-Kil Nanokompozit Malzemeler

Nanokompozitler, parçacık-dolgulu, dağılan taneciklerin boyutlarından minimum bir tanesi nm boyutunda olan polimerik kompozitlerdir. Bu tip kompozitlerde dolgu malzemesi olarak doğal killer ve yapay tabakalı silikatlar kullanılmaktadır. Polimerik nanokompozitler, dolgu malzemesinin yüksek yüzey alanı oranından ve matris içerisinde nanometre büyüklüğünde dağılmasından dolayı, mekanik, fiziksel, termal ve dayanım özellikleri açısından saf polimer ve kompozitlere nazaran önemli gelişmeler gösterirler. Bu konudaki ilk çalışmalar Toyota araştırmacıları tarafından, Naylon-6 ve modifiye edilmiş montmorillonit kullanılarak nanokompozit sentezlenmesiyle başlamıştır (Açıkalın 2010). Dolgu taneciklerinin nanometre düzeyindeki genişliklerinden dolayı nanokompozitlerin yüksek yüzey alanı vardır.

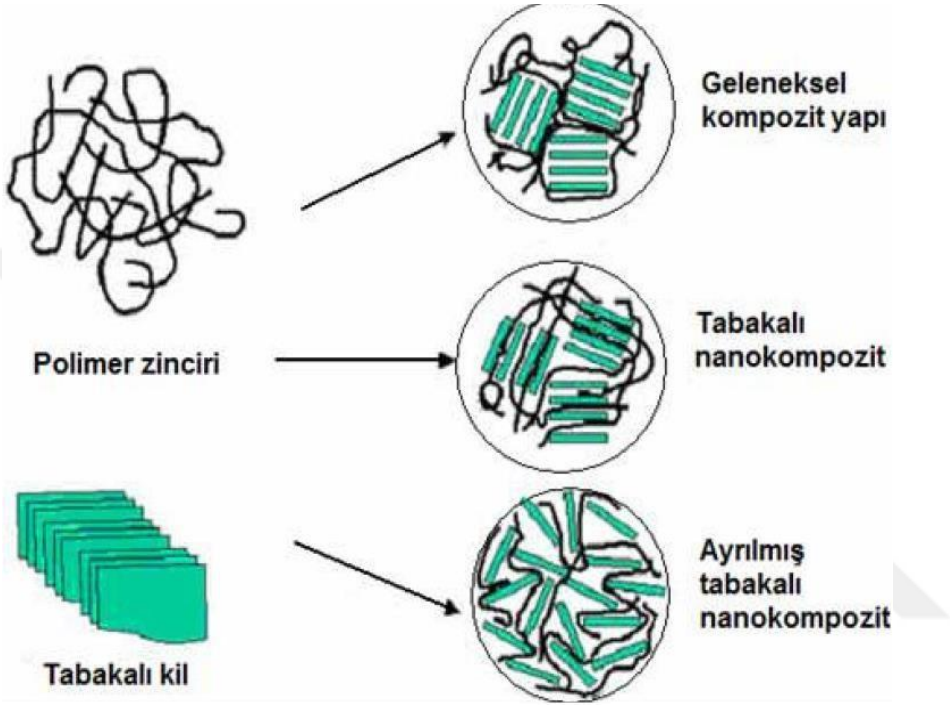
İçerdikleri kil miktarı çok düşük olsa bile fazlar arasında geniş bir etkileşim seviyesine sahip oldukları için fiziksel ve mekanik özelliklerinde önemli iyileşmeler sağlanmaktadır (Şen ve ark. 2010). Polimerik nanokompozitler, standart dolgulu polimer materyallerin daha da geliştirilerek dolgu maddesi olarak nano boyutta tanecil içeren materyallerin kullanılmasıyla sentezlenmektedirler.

Kil katkılı nanokompozitlerde dolgu maddesi olarak çoğunlukla montmorillonit ya da smektit tipinde olan tabakalı bir kil minerali kullanılır. Kil polimer ana fazında iyice dağıtılır. Elde edilen yeni kompozit, eski tür polimere göre daha kuvvetli ısıl dayanım ve korozyona karşı mukavemet göstermektedir. Bütün bu istenilen özeliklerin sadece kütlece %0.1 gibi bir miktarda kil eklenerek elde edilmiş olması ise çok daha ilgi çekicidir (Yalçınkaya 2008).

Nanokompozit üretilirken esas önemli aşama polimer ile kilin uyum içine olmasıdır. Bu sebeple ilk olarak kil minerali modifiye edilerek organokil elde edilmelidir. Bu şekilde elde edilen modifiye kil organik fazda iyice dağılacaktır. Sonrasında eş anlı (in-stu) polimerizasyon, çözeltide polimerizasyon ya da eriyikte birleştirme metotlarından biriyle kompozit sentezlenir. Elde edilen son ürün reaksiyon çeşidi ve organokilin şartlarına göre iki farklı yapıya sahip olabilir.

Şöyle ki; polimerizasyon işlemi, araları genişlemiş katmanlar gerçekleşir. Eğer kil tabakaları polimer fazda dağılırsa oluşan yapıya ***exfoliated (ayrılmış tabakalı)***

nanokompozit denir. Ancak kil tabakaları polimer içinde dağılmaz, sadece tabakalar arası uzaklık artarsa, bu da ***intercalated (aralanmış tabakalı) nanokompozittir***. Her iki işlemle de kompozit sentezlenir; fakat yapıları farklı olduğu için özellikleri farklı olacaktır.



Şekil 1.6.1.1. Kil taneciklerle takviye edilmiş polimerik kompozit yapı

- **Aralanmış tabakalı nanokompozit yapı (interkale):** Polimer zincirinin ana katman boşluğuna girip tabakalar arasını genişletmesiyle oluşan yapıdır. Kil galerilerinin genişler fakat birbirinden tamamen ayrılmadığı durumlarda interkale (aralanmış tabakalı) morfolojik yapı oluşur. Tabakaların kristal düzenleri tam olarak bozulmamıştır.
- **Dağılmış, ayrılmış tabakalı nanokompozit yapı (eksfoliye):** Bu tür yapılarda kil tabakaları birbirinden tamamen ayrılarak oldukça dağınık bir yapı oluştururlar. Kil katmanlarının böylece iyi yayılması sonucu yüksek yüzey alanı elde edilir ve düşük kil içeriği ile dağılmış nanokompozitler elde edilebilmektedir (Kaya 2016).

1.7. Polimer-kil nanokompozit hazırlama metotları

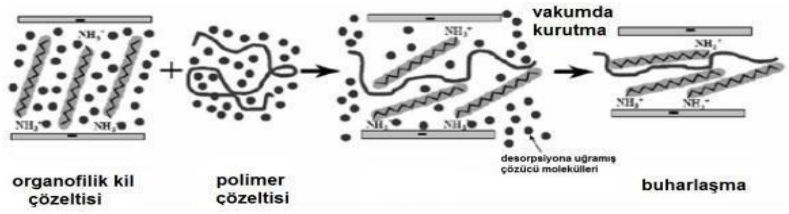
Kil bazlı polimerik nanokompozit hazırlamak için yapılan çalışmalar incelendiğinde üç farklı yöntemle karşılaşılmaktadır. Bunlar, eriyikle harmanlama metodu, çözeltide harmanlama metodu ve eş anlı (in-stu) polimerizasyon metodudur.

- **Eriyikle harmanlama metodu ile polimerizasyon:** termoplastik nanokompozitler ticari olarak yaygın kullanılırlar ve bunları hazırlamak için bu



yöntem çok uygundur. Bunun için en çok tercih edilen metotlardan birisidir. **Şekil 1. 7. 1.**Eriyikle harmanlama metodu ile polimerizasyon işlemi

- Eriyikte birleştirmede, farklı yöntemler kullanılarak, erimiş durumdaki polimer faz içinde kil karıştırılır. Kil tabakaları, polimer zincirleri arasında eksfoliye veya interkale yapıya dönüşür. Killer organik olarak modifiyeli olduğundan ve polar fonksiyonel gruplar kil yapısından ayrıştırıldığından, polimer zincirleri ile kil uyum sağlar ve bu durum eksfoliye yapılı nanokompozitlerin hazırlanmasına mümkün kılar. Eriyikte birleştirme yönteminin avantajı herhangi bir çözücüye ihtiyaç duyulmamasıdır ve bu özelliği sayesinde birçok avantaja ve kullanım popülerliğine sahip olmaktadır(Kaya,2016).
- **Çözeltide harmanlama metodu ile polimerizasyon:** Bu yöntemde kil, polimerin çözünebileceği bir çözücü içinde dağıtılır. Kil tabakaları arasındaki etkileşim zayıf olduğundan dağılım kolay bir şekilde gerçekleşir. Daha sonra polimerin bu tabakalar arasında adsorblanması sağlanır. Çözücünün buharlaştırılması sonrasında nanokompozit elde edilmiş olur. Bu yöntem çoğunlukla epoksi bazlı kompozitlerin sentezlenmesinde kullanılır. Yöntemin en önemli dezavantajı ise üretim esnasında çok fazla çözücü kullanılmasıdır (Atagür 2016).



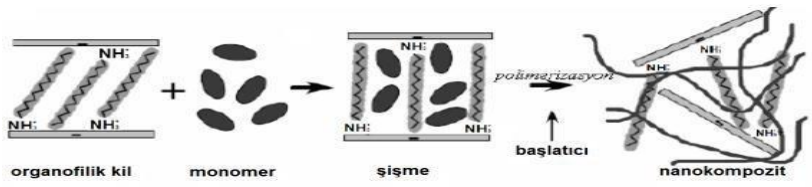
Şekil 2.7.2. Çözeltide harmanlama metoduyla polimerizasyon

- **Eş anlı (İn-stu) polimerizasyon:** Bu metot, sıvı faz içerisinde katmanlı kilin şişmesiyle ilerleyen bir yöntemdir. Polimerizasyon kil katmanları arasında gerçekleşir ve akabinde katmanlar arası mesafe genişler. Polimerizasyon işlemi başlatılırken uygun bir başlatıcı veya ısı kullanılır.

Bu çalışmada polimerizasyon aşamasında eş anlı (in-stu) yöntemi kullanılmıştır. Aşağıda yöntemin ayrıntıları verilmiştir.

1.7.1. Eş Anlı (İn-stu) Polimerizasyon Yöntemi

Bu yöntem ilk olarak Toyota araştırma ekibi tarafından tarafından kaprolaktam monomeri ile kilden naylon-6 kompoziti üretilirken kullanılmıştır. Bu üretim tekniği termoset polimer matris kullanılarak kil katkılı kompozit üretiminde en etkin yöntem olarak bilinmektedir. Bu yöntemde, organokil, monomer sıvısı veya monomer çözeltisi içinde şişirilir ve sonrasında kil tabakaları arasına giren monomerler, uygun bir başlatma tepkimesi sonrasında, polimerleşerek kil tabakalarının birbirinden tamamen ayrılarak dağılmasına, yani eksfoliye tipi nanokompozitlerin hazırlanmasına neden olur.



Şekil 1.7.1.1.Eş anlı (in-stu) polimerizasyon yöntemi

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Nanoteknolojinin hemen hemen tüm bilim dallarında popüler olduğu günümüzde, nanokompozitler hakkında birçok çalışma yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda nanokompozitlerin istenen özellikleri taşıması için bilim insanları çeşitli yöntem ve materyaller denemişlerdir. Aşağıda polimerik nanokompozitler ile ilgili yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

İlk defa Toyota araştırma laboratuarlarında montmorillonit ve poliamid-6 kullanılarak oluşturulan polimerik nanokompozit materyalin dayanım ve mekanik özelliklerinde oldukça önemli gelişmeler sağlanmıştır (Şen ve ark. 2010).

Park ve ark. Polistiren ve organofilik kil ile nanokompozit sentezlemiştir. Eriyik karıştırma ve eş anlı polimerizasyon yöntemini kullanmışlar ve eksfoliye bir nanokompozit yapı elde etmişlerdir (Park ve ark. 2001).

Yasmin ve ark. nın yaptıkları çalışmalarda polimerik nanakompozit malzemelerin elastiklik özelliğinin kompozitin ihtiva ettiği tanecik miktarına bağlı olarak arttığı ortaya konulmuştur. Çalışmada matris materyali olarak epoksi reçine kullanmışlardır.

Fakat nano destek elemanları olarak çalışmaların başlangıç aşamasında kil ve grafit kullanarak özellikleri farklı polimer katkılı kompozitin elastikiyet özelliklerini karşılaştırmışlardır. Sonraki çalışmalarında, polimerik malzeme iki ayrı nanokil partikülleri ile desteklenmiştir. Her iki şekilde de polimer nanokompozitinin elastik özelliğinin artan partikül içeriği ile doğrusal olarak arttığı açıkça görülmektedir (Yasmin ve ark. 2006).

Gojny ve ark. Polimerik nanokompozit sentezlerken matris malzemesi olarak epoksi reçine kullanırken altı farklı çeşit nano destek elemanı kullanmışlardır. Sentezlenen her bir nanokompozit malzemenin ısı iletme katsayısının ve elektrik iletkenliğinin faz içerisindeki taneciklerin hacim oranının artmasıyla önemli ölçüde arttığı görülmüştür (Gojny ve ark. 2006).

Abbasian ve ark. Kil katkılı polistiren nanokompozit sentezlemiştir. Çalışmasında modifiye edilmiş montmorillonit kil ve çözelti harmanlama tekniği kullanmıştır.Elde ettiği bulgulara göre, montmorillonit katkılı polistiren nanokompozitinin saf polistirene göre termal özellikleri araştırılmıştır. (Abbasian 2017).

Peighambardous ve ark. da yapmış oldukları çalışmada polipirol-kil nanokompoizit sentezlemişlerdir. Yüzey aktif madde olarak Sodyumdodesilbenzensülfonat kullanmışlar ve analizleri sonucunda iç içe geçmişyapılar belirlemişler. Pirol monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen nanokompozitin saf polimere göre çok daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu tespit

edilmiştir. Ayrıca polipirol \ montmorillonit nanokompozitinin termal bozunma hızında da artış görülmüştür (Peighambardous ve Pourabbas 2007).

Madakbaş ve ark. ise kil varlığında pirolün in-stu yöntemiyle polimerizasyonunu gerçekleştirmiş ve polipirol-kil nanokompozitini elde etmişlerdir. Kil içeriğindeki artışla beraber nanokompozitin camsı geçiş sıcaklığının arttığını gözlemlemişlerdir. Yine kil miktarındaki artışla dielektrik geçirgenliğin azaldığını ve kompozit malzemenin iletkenliğinin arttığını belirlemişlerdir (Madakbaş ve ark. 2013).

Omastovà ve ark. modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş olmak üzere iki ayrı montmorillonit kili kullanarak polipirol-MMT nanokompozitlerini yerinde polimerizasyon (in-stu) yöntemiyle hazırlamışlardır. Modifiye edilmiş montmorillonit ile sentezlenen nanokompozitin morfolojisi diğerinden farklılık göstermiştir. Modifiye edilmemiş MMT kili ile hazırlanan kompozitin MMT bakımından zengin bir yüzeye ve daha düşük iletkenliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumu modifiye edilmiş organokilin yüzeyinde bulunan alkilamonyum iyonları tarafından yüzey enerjisinin minimuma indirgenmesi şeklinde yorumlamışlardır (Omastova ve ark. 2006).

Yongqin Han polipirol-montmorillonit nanokompozitini yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlemiştir. Yaptığı analizlerde polipirolün montmorillonitin katman yüzeyinde biriktiğini belirtmiştir. Elde ettiği nanokompozitin saf montmorillonitten sekiz kat daha fazla elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu ayrıca termal stabilitesinin de saf polipirol ve saf montmorillonitten daha yüksek olduğunu gözlemlemiştir (Han 2009).

Mahmud ve ark. Kimyasal polimerizasyon ile polipirol-montmorillonit kil kompozitini hazırlamışlardır. Yaptıkları ölçümlerde, oda sıcaklığında polipirol-MMT kil kompozitlerinde MMT yüzdesinin %1 den %7 ye çıkarılmasıyla kompozit iletkenliğinin 2.25 den 0.31 S/cm ye düştüğünü gözlemlemişlerdir (Mahmud ve ark. 2007).

Yeh ve ark. yapmış oldukları çalışmalarında, polipirol-montmorillonit kil nanokompozitini, dodesilbenzensülfonikasit iyonik sıvısıyla modifiye edilen kil, in-stu yöntemiyle polimerize ederek hazırlamışlardır. Düşük kil yüklemesinde bile polipirol-MMT kil nanokompoziti saf polipirole kıyasla daha gelişmiş bir korozyon koruma etkisi göstermiştir (Yeh ve ark. 2002).

Zidi ve ark. polipirol-montmorillonit nanokompozitini, pirol monomerlerinin sodyum ara katmanlar katyonları ile değiştirilmesi ve ardından oksidan olarak amonyum persülfat eklenmesine dayanan interkalasyon metoduyla sentezlemişlerdir. Kil katman mesafelerinin istenen düzeyde arttığını ölçümlerle belirtmişlerdir (Zidi ve ark.2015).

MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kil

Kullanılan kil, Na-MMT yapısında olup Southern Clay Products firmasından temin edilen edilen ticari bir kildir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki tabloda belirtilmiştir.

Çizelge 3. 1. 1. Na-MMT ticari kilinin özellikleri

Molekül Formülü	$(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2\ Si_4O_{10}(OH)_2\ 6H_2O$
Yoğunluğu (g / cm^3)	2.86
Partikül büyüklüğü (micron)	10-20
pH (%3 çözelti)	8
Molekül ağırlığı (g /mol)	540.46
Yüzey alanı (m^2/g)	750
KDK (meg / 100 g)	92
Yüzde Bileşim (%)	1.40 Na, 2.44 Ca, 9.99 Al, 8.88 Mg, 20.7 Si, 35.53 O, 0.37 H

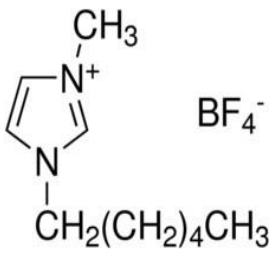
120 º C' de 5 saat süreyle etüvde kurutulan ham Na-MMT kili modifiye edilmek üzere desikatöre alındı.

3.2. Kullanılan İyonik Sıvılar

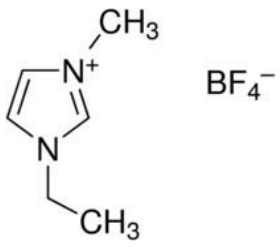
Modifikasyonda kullanılan 1-Etil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat **(IL-1)** ve 1-Hegzil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat **(IL-2)** iyonik sıvılar Sigma-Aldrich firmasında, HCl ise Merck firmasından temin edildi.

Çizelge 3. 2. 1. Modifikasyonda kullanılan iyonik sıvıların özellikleri

İyonik Sıvılar	Molekül Formülleri	CAS No	% saflık	Yoğunluğu g/cm^3 (20°C)	Molekül ağırlığı g/mol
1-Etil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat	$C_6H_{11}BF_4N_2$	143314-16-3	≥97	1.294	197.97
1-Hegzil-3-metil imidazolyuMtetrafloroborat	$C_{10}H_{19}BF_4N_2$	244193-50-8	≥97	1.149	254.08



1-Hegzil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat (IL-2)

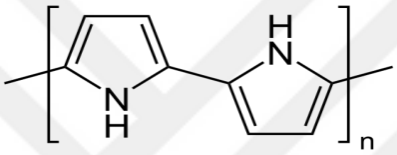


1-Etil-3-metil imidazolyumtetrafloroborat(IL-1)

Şekil 3. 2. 1. İyonik sıvıların açık formülleri

3.3 .Kompozit oluşturmada kullanılan polimer (Polipirol)

Bu çalışmada kompozit oluşturmada polipirol piyasadan temin edilerek kullanıldı**.**



Şekil 3. 3. 1. Polipirollerde tekrarlanan birim

3.4. Kullanılan Alet ve Cihazlar

3.4.1.Magnetik Karıştırıcı

Modifikasyon işlemlerinde Heidolph MR Hei-Standart magnetik karıştırıcı kullanıldı.

3.4.2.Ultrasonik Banyo

Daha iyi dağılım sağlamak için Bandelin Smorex marka ultrasonik banyo cihazı kullanıldı.

3.4.3.Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)

Numunelerin FTIR' leri saf KBr içinde disk hazırlanarak Mattson 1000 model spektrometre kullanılarak ve 300-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ölçümler alındı.

3.4.4.Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

Numunelerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları 25-100°C sıcaklık aralığında ve N_2 atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızında SHİMADZU DTG-60H Model analiz cihazı ile incelendi.

3.4.5.X-Işını Kırınım Cihazı (XRD)

Numunelerin X-ray ölçümleri Rigaku model XRD cihazında 2- 80 θ aralığında, 3 tarama hızında yapılmıştır.

3.4.6.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Örneklerin yüzey mikrografları farklı büyütmelerde ve 75000 büyütme kapasitesine sahip olan JEOL JSM 5600 LV Model taramalı elektron mikroskobu ile alındı.

3.5. Kil Modifikasyonu

Na-MMT, 1-Etil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat (IL-1), 1-Hegzil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat (IL-2) ile modifikasyonu:

Önceden kurutulan ve desikatörde muhafaza edilen Na-MMT kilinden 1000ml'lik rodajlı balona 4 gr alınarak üzerine 500 ml saf su eklendi. Karışıma 5 ml derişik (%36.5) HCl ilave ettikten sonra magnetik karıştırıcıda 60 dk karıştırıldı. Daha sonra karışıma 2 ml iyonik sıvı ilave edilerek geri soğutucu altında 40°C ve 80°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta 2 saat süreyle karıştırıldıktan sonra karışım 3 saat süreyle soğumaya bırakıldı. Soğuyan karışım huniye süzgeç kâğıdı yerleştirilmiş düzenek yardımıyla saf su ile yıkandı. Yıkama işlemi 15-20 kez tekrarlandı. Böylece organokil çökeleğinin safsızlıklardan arınması sağlandı. Yıkanan organokil çökeleği oda sıcaklığında 24 saat bekletildi. Daha sonra etüvde 110°C'de 12 saat süre boyunca kurutuldu. Tamamen kurutulan çökelek 100 mesh'lik gözenek boyutuna sahip elekten geçirildi ve deneylerde kullanılmak üzere desikatörde muhafazaya alındı. Aynı işlemler diğer iyonik sıvı için de aynı şekilde yapıldı.

Çizelge 3. 5. 1. İyonik sıvılarla modifiyeli organokillerin kısaltılmış tanımları

Organokil	İyonik sıvı	^{o}C / h / kullanılan Na-MMT
ILM-1-40	IL-1	40 / 2 / 2 gr
ILM-1-80	IL-1	80 / 2 / 2 gr
ILM-2-40	IL-2	40 / 2 / 2 gr
ILM-2-80	IL-2	80 2 / 2 gr

3.6. Nanokompozit Hazırlanması

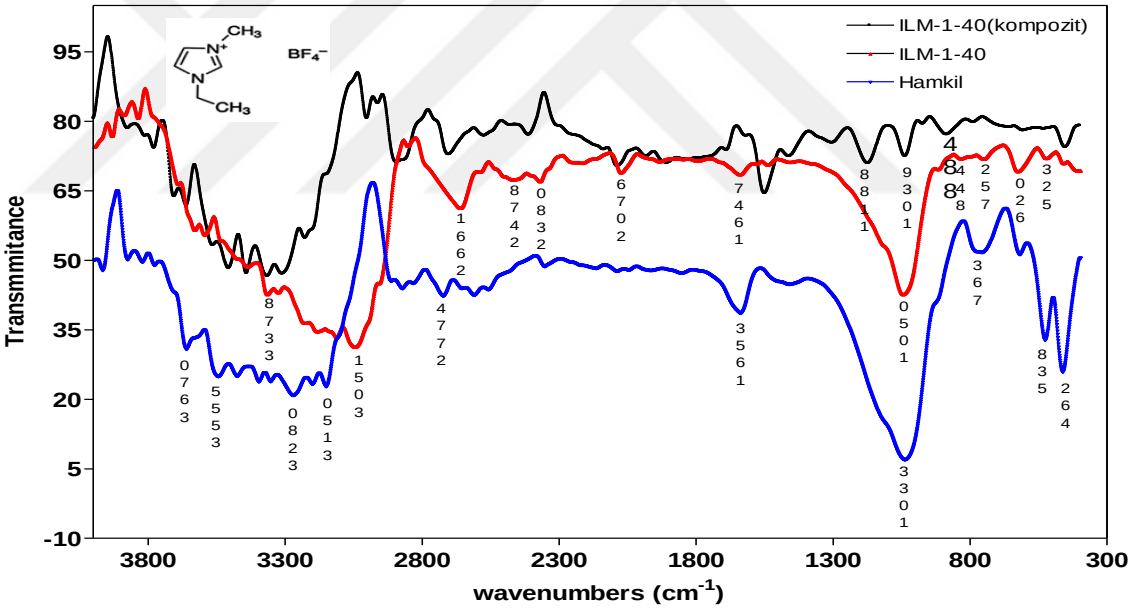
Bu çalışmada nanokompozit sentezlemek için Eş-anlı (in-stu) polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Öncelikle belirli miktarda organokil (1.5 g) 200 ml saf su içinde sürekli karıştırılarak disperse edildi. Bu karışıma surfactant olarak Sodyumdodesilsülfat (SDS) eklendi (SDS/pirol mol oranı: 1/5) (Mravcakova ve ark. 2007). Karışım yaklaşık olarak 1 saat karıştırıldı. Organokilin daha iyi dağılması için karışım 15 dk kadar da ultrasonik banyoda bekletildi. Daha sonra karışıma belirli 0.8 ml pirol ilave edildi ve 30 dakika kadar etkileşmesi sağlandı.Bu arada belirli miktarda $FeCl_3$, ($FeCl_3$ / pirol mol oranı: 2.3/1) (Mravcakova ve ark. 2007) 50 mL suda çözülerek damla damla pirol-organokil karışımına ilave edilerek 1000 rpm de hızlıca karıştırıldı. 24 saat sonra elde edilen kompozit süzüldü. Saf su ve aseton ile yıkanarak 70^{o}C'de kurutuldu (Omastova ve ark. 2006). Diğer organokil/PPy kompozitlerinin hazırlanmasında da aynı metod kullanıldı. Elde edilen kompozitler ILM-1-40K, ILM-1- 80K, ILM-2-40K, ILM-2-80K şeklinde kısaltıldı.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

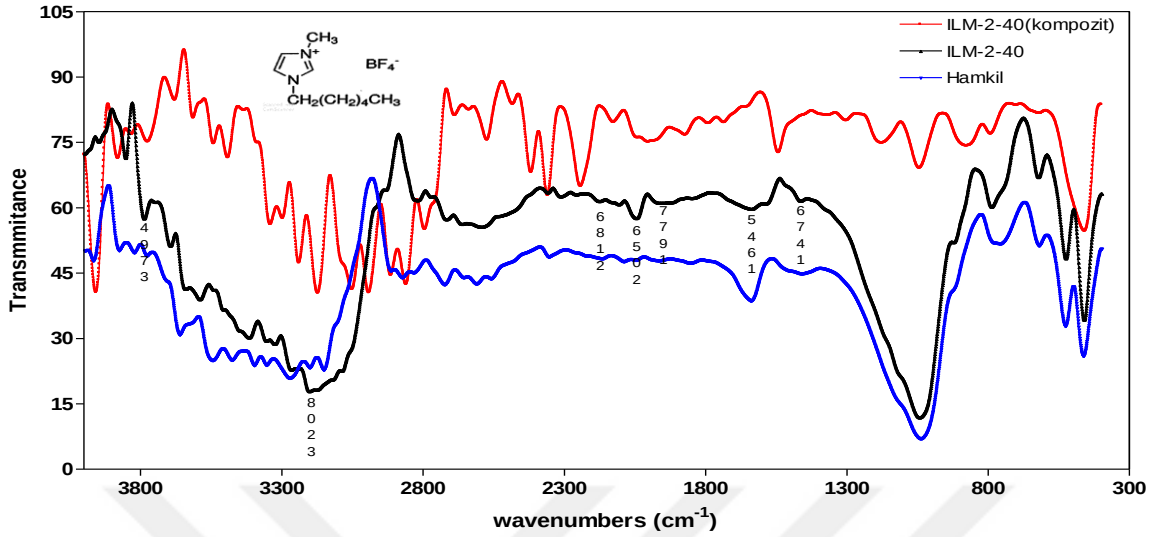
Ham kilin iyonik sıvılarla modifiye edilmesiyle elde edilen Organokillerin karakterizasyonunda genellikle FTIR, TGA, XRD ve SEM gibi analiz yöntemlerine başvurulur. FTIR spektrumu ile iyonik sıvılara ait fonksiyonel grupların kile tutunup tutunmadığı belirlenir. TGA analizinde, sentezlenen organokilin ısıya karşı mukavemeti ham kil ile kıyaslanır. Organokilin tabakaları arasındaki mesafe değişikliğinin ham kile göre değişimi XRD analiziyle tespit edilir. SEM analizinde ham kil ve modifiye edilmiş kilin görselleri karşılaştırarak morfolojik analiz yapılır.

4.1. Ham kil, organokil ve kompozit örneklerin karakterizasyonu

4.1.1.FTIR Analiz

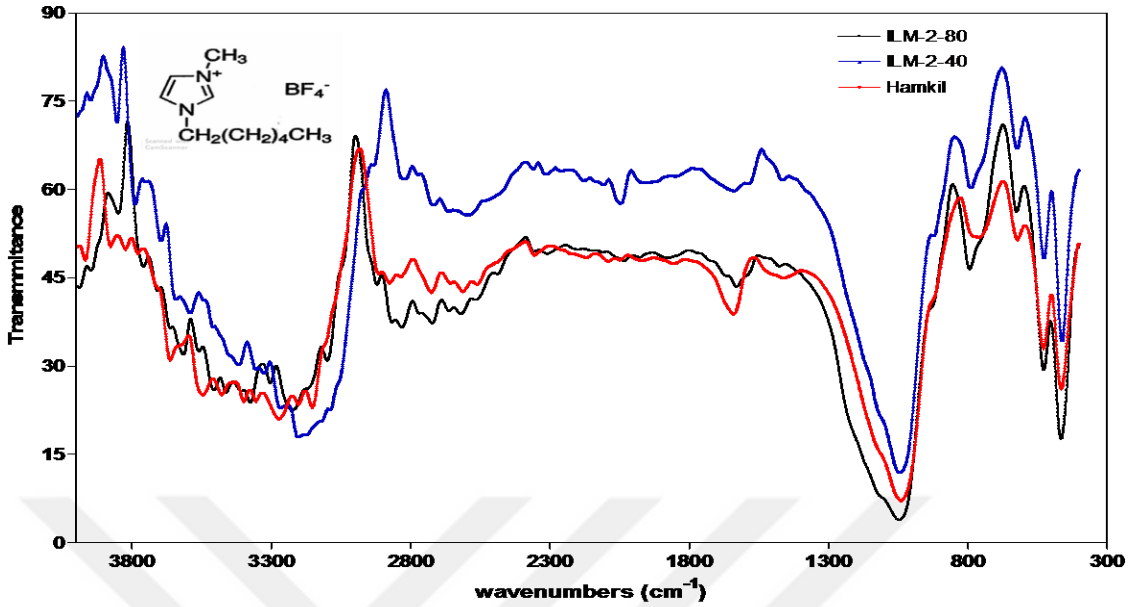


Şekil 4.1.1.1. Ham Kil, ILM-1-40 ve ILM-1-40K örneklerinin FTIR spektrumları

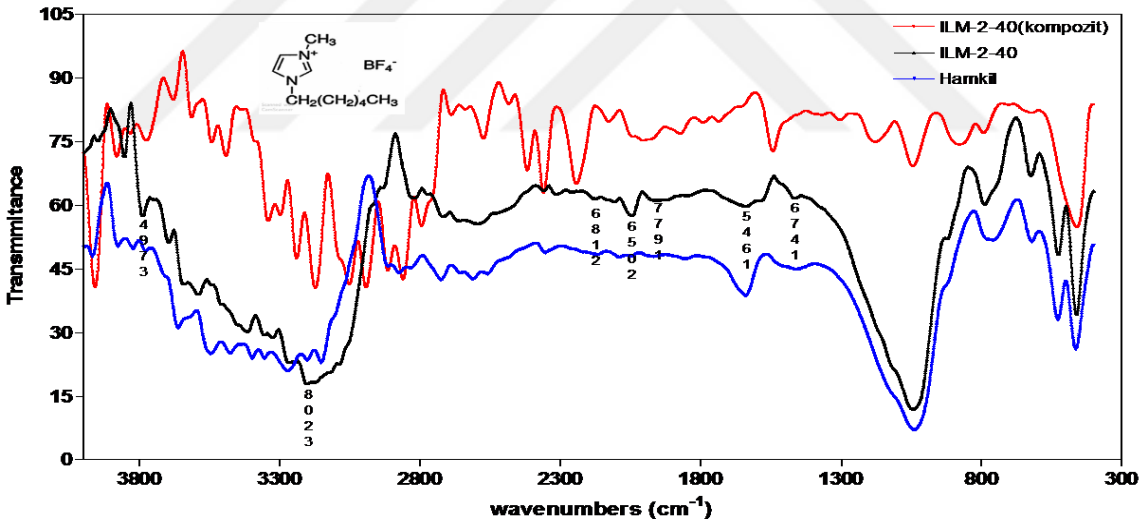


Şekil 4.1.1.2. Ham Kil, ILM-1-40 ve ILM-1-80 örneklerinin FTIR spektrumları

İyonik sıvıların ham kile (Na- MMT) bağlanıp bağlanmadığı FTIR spektumu ile kalitatif olarak belirlenebilir. Montmorillonitler tetrahedral ve oktahedral yapı birimlerini içerirler. MMT için en karakteristik FTIR absorpsiyon pikleri: 3400 cm^{-1} civarı ve 1600 cm^{-1} civarı görülen piklerdir ve H-OH titreşiminden ileri gelir (Önal 1997). 3670 cm^{-1} O-H gerilme, 915 cm^{-1} ve 841 cm^{-1} O-H deformasyon, 763 cm^{-1} Al-O-Si düzlem içi gerilme, 1033 cm^{-1} ise Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimleridir (Gültek 1998). Şekil 4.1.1.1' de ham kil spektrumunda 1653 cm^{-1} deki keskin ve 3400 cm^{-1} deki pikler adsorplanmiş suya ait gerilme ve bükülmelerine karşılık gelmektedir. Mg-O bağını gösteren pik 462 cm^{-1} ve 538 cm^{-1} de kendini göstermektedir. 3670 cm^{-1}'de görülen keskin pik hidroksil gruplarının varlığını gösterir (Kim ve ark.2006). 763 cm^{-1} ve 1033 cm^{-1}' de görülen pikler ise sırasıyla silisyum-oksijen- silisyum ve silisyum-alüminyum-oksijen bağlarıdır (Tabak ve ark. 2007).



Şekil 4.1.1.3. Ham Kil, ILM-2-40 ve ILM-2-40K örneklerinin FTIR spektrumları



Şekil 4.1.1.4. Ham Kil, ILM-2-40 ve ILM-2-80 örneklerinin FTIR spektrumları

Organokil spektrumlarında ham kilden farklı görülen pikler 2800 cm^{-1} ile 3200 cm^{-1} arasında çıkmaktadır.

Modifiye edicinin yanı iyonik sıvıların montmorillonit kiline bağlanma şiddetini de göstermektedir. Organik grupların bağlandığına işaret eden C-H titreşimlerini gösteren pikler 2800 cm^{-1} ve 3000 cm^{-1} arasındaki çıkar.

3050 cm^{-1}civarındaki pikin şiddeti modifiye edicinin yapısında bulunan C zincirlerinin uzunluğuna bağlı olmaktadır (Rehab ve Salahuddin 2005). Bu bağlamda, bu pikin şiddeti daha kısa zincirli alkil grubun olduğu iyonik sıvı ile modifiyeli organokilde ILM-1-40 (Şekil 4.1.1.1**)** az iken, uzun zincirli hegzil grubunun bağlı olduğu iyonik sıvılı olanda ise ILM-2-40 (Şekil 4.1.1.3) daha fazla olduğu görülmektedir. 1476 cm^{-1} ve 1650 cm^{-1} arası pikler C-C ve C-N bağlarına işaret eder (Şekil 4.1.1.3). Her iki iyonik sıvı ile (IL-1 ve IL-2) farklı sıcaklık koşullarında elde edilen spektrumlara baktığımızda, 40^{o}C sıcaklık koşullarında elde edilen piklerin daha şiddetli olduğunu söyleyebiliriz. (Şekil 4.1.1.2 ve Şekil 4.1.1.4). Bundan yola çıkarak daha fazla iyonik sıvının kil tarafından adsorplandığını anlayabiliriz. Sıcaklığın 80^{o}C' ye çıkmasıyla muhtemelen kil ile iyonik sıvı katyonları arasındaki moleküller arası etkileşimlerin zayıfladığını ve bundan dolayı da kil yüzeyinde daha az iyonik sıvının tutulduğunu söyleyebiliriz.

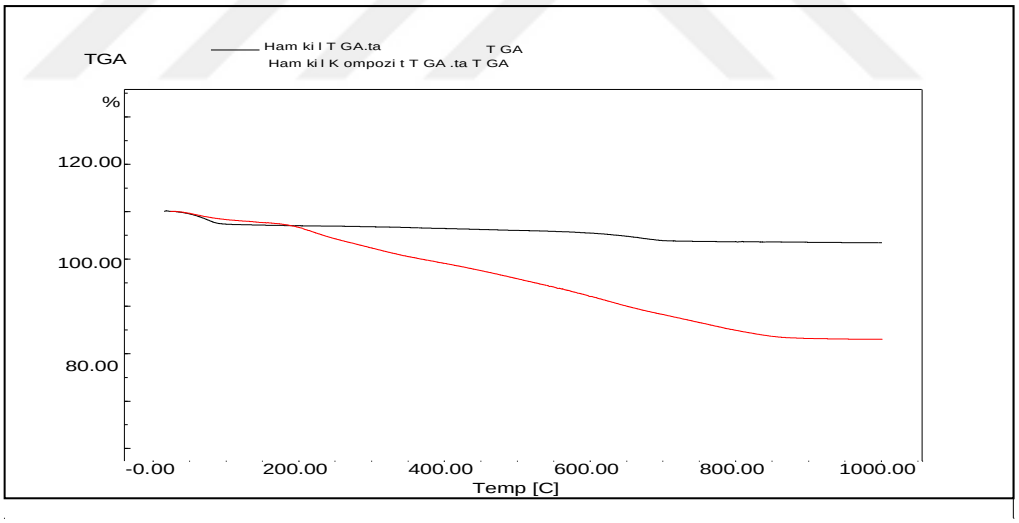
Bu sonuçlara bakarak, iyonik sıvıların kil yüzeyine adsorplandığı ve IL-2 ye ait piklerin daha şiddeti olduğunu söyleyebiliriz. Hazırlanan kilin bu organofilik ya da hidrofobik karakterli yeni yapısı organokil (ILM-1-40, ILM-1-80, ILM-2-40 ve ILM-2-80) olarak adlandırılır.

Şekil 4.1.1.1 ve 4.1.1.3' te de görüldüğü gibi kil-polipirol kompozitlerine ait spektrumlarındaki pikler ham kil ve organokillere göre çok farklı olmaktadır. Polipirole (PPy) ait pikler: 1544 cm^{-1} (C=C gerilme), 1462 cm^{-1} (N–C gerilme), 1167 cm^{-1} (C–C pirol halkasınaki gerilme), 1101 cm^{-1} (N–C bükülme), 855 cm^{-1}, 720 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} (C–H düzlem dışı titreşim), 2917 ve 2848 cm^{-1} (C–H bağın gerilmesi), 920 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} civarında (C–H bozulma) görülmektedir. Kompozitlere ait spekrumlardaki bu farklılık kil-polimer kompozitlerinin oluşumuna işaret eder.

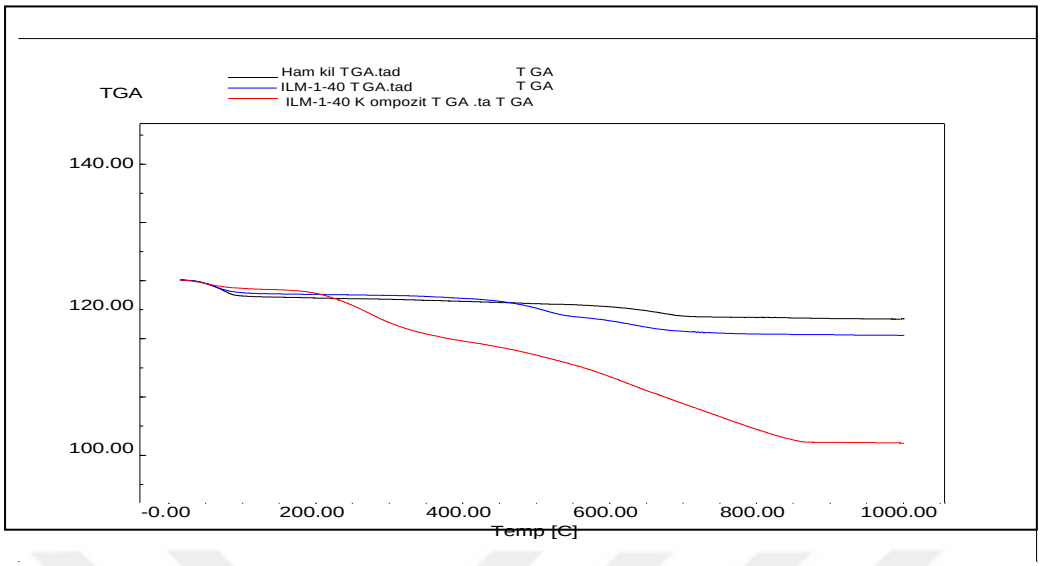
4.1.2.TGA analizleri

Ham kilin hazırlananan organokillerin ve kompozitlerin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz ile belirlendi. Bu analizler sırasında, örnek 20°C/dak'lık ısıtma hızı ve inert olan azot gazı atmosferi altında 20-1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Numune analizlerinde organokiller şu şekilde kodlanmıştır; IL -1 iyonik sıvısıyla modifiyeli 40°C 'de (ILM-1-40), 80°C' de (ILM-1-80); IL-2 iyonik sıvısıyla modifiyeli ise 40°C' de (ILM-2-40) ve 80°C' de (ILM-2-80).
Hazırlanan bu organokillerden oluşturulan nanokompozitler ise ILM-1-40K, ILM-1-80K, ILM-2-40K ve ILM-2-80K olarak kodlanmıştır.

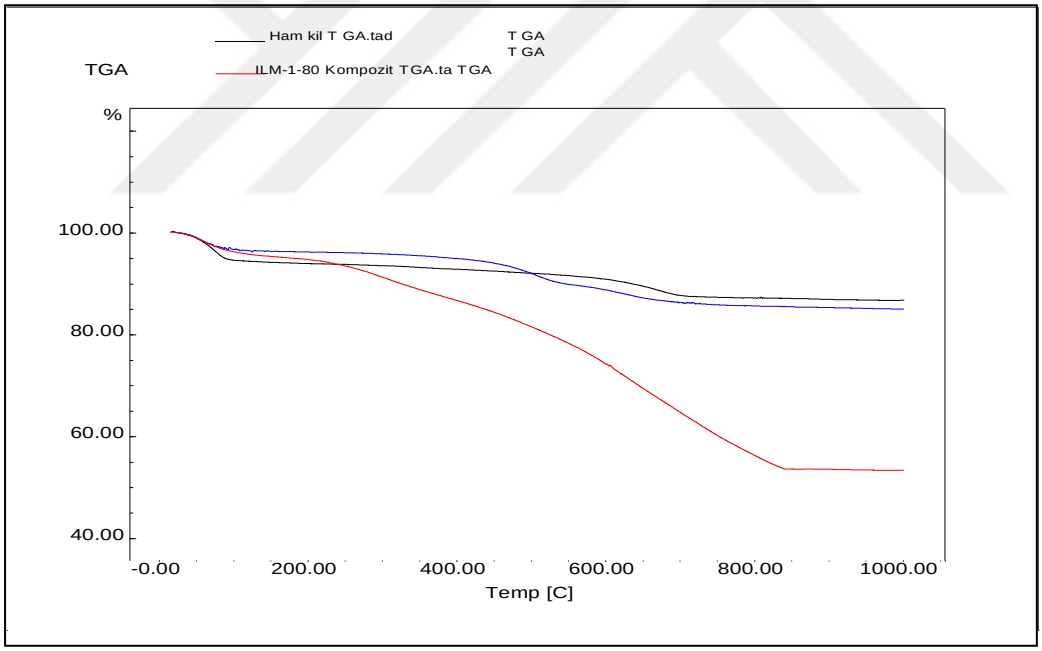
Genelde 120 ^{o} C sıcaklığa kadar olan kütle kayıpları gözeneklerde adsorplanmış sudan kaynaklandığını söyleyebiliriz. 300 -600 ^{o} C aralığında meydana gelen kütle azalması, modifikasyonda kullanılan iyonik sıvılara ait katyonların bozulduğunun göstergesidir. 300-900^{o}C aralığında kristal su ve yapıdaki hidroksil gruplarının bozulması beklenir. 900 ^{o} C' nin üzerindeki kütle kayıpları ise kristal yapının çökmesine ve bunun sonucu oluşan kütle kayıplarına karşılık gelmektedir (Önal 1997).



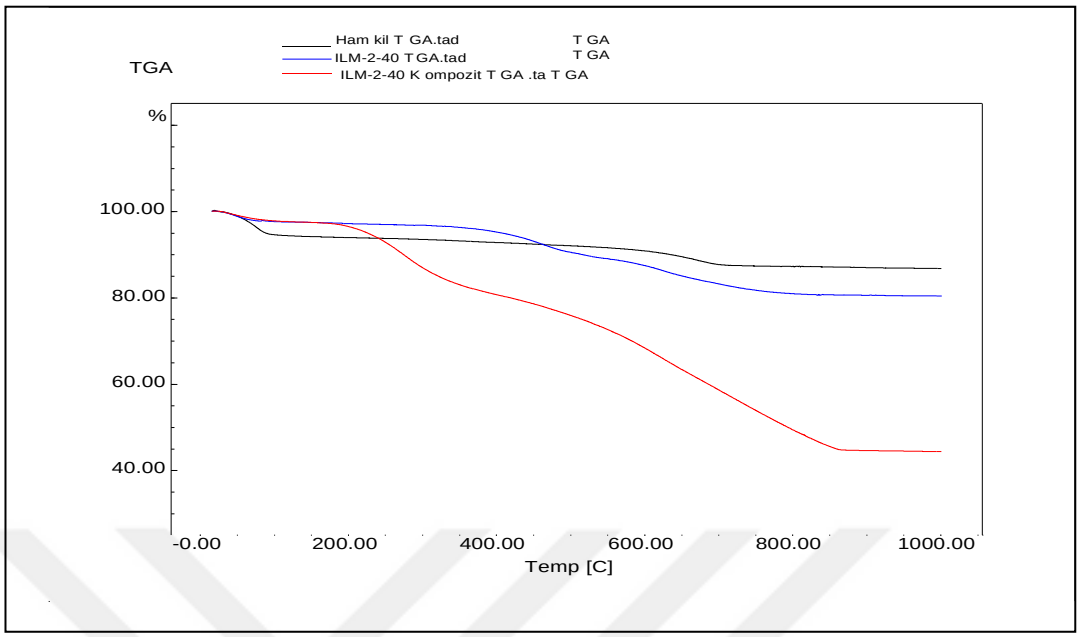
Şekil 4.1.2.1. Ham kil, ham kil-polipirol kompozitinin TGA analizleri



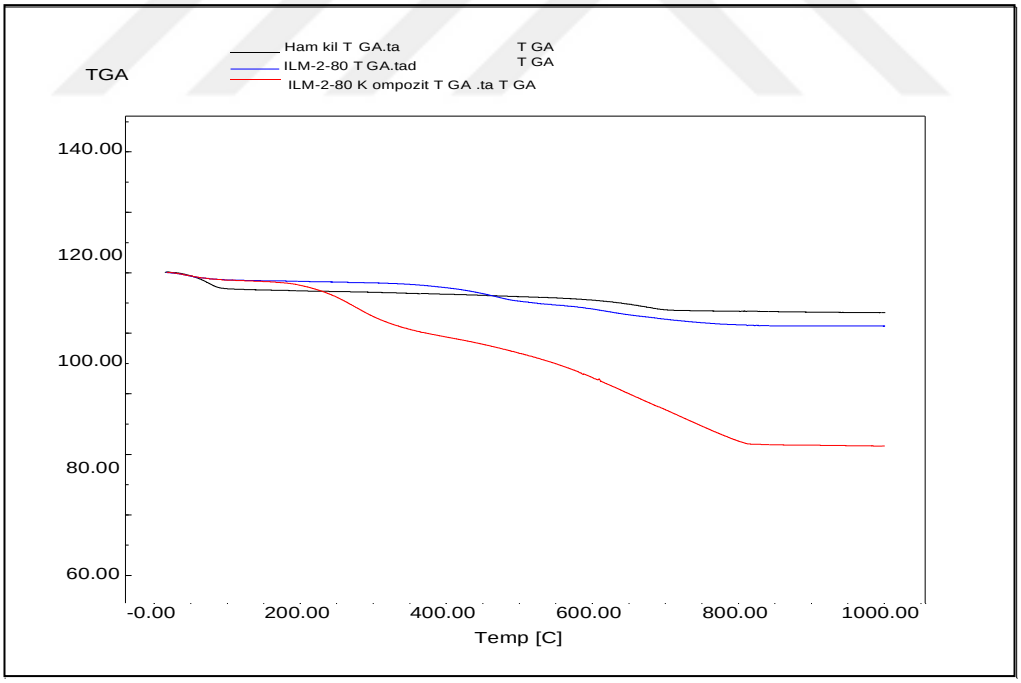
Şekil 4.1.2.2. Ham kil, ILM-1-40 ve ILM-1-40K örneklerin TGA analizleri



Şekil 4.1.2.3. Ham kil, ILM-1-80 ve ILM-1-80K örneklerin TGA analizleri



Şekil 4.1.2.4. Ham kil, ILM-2-40 ve ILM-2-40K örneklerin TGA analizleri



Şekil 4.1.2.5. Ham kil, ILM-2-80 ve ILM-2-80K örneklerin TGA analizleri

Çizelge 4.1.2.1. TGA Analiz sonucu örneklerden oluşan kütle kayıpları.

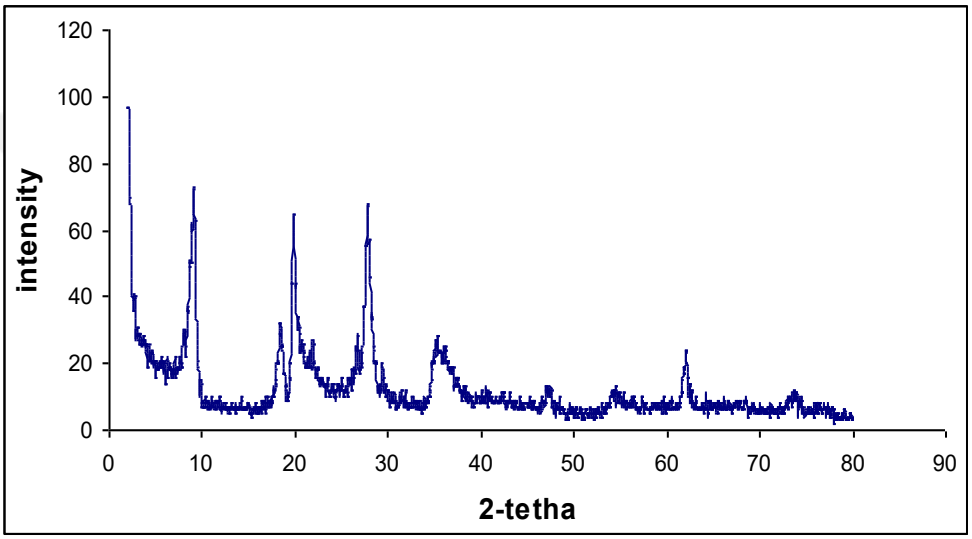
Ham Kil	Sıcaklık, ºC	25-90	90-619	619-699	699-1000		
	Kütle Kaybı,%	5.17	4.49	2.70	1.00		
Hamkil-Kom	Sıcaklık, ºC	25-80	80-178	178-853	853-1000		
	Kütle Kaybı,%	2.61	2.81	47.47	1.19		
ILM-1-40	Sıcaklık, ºC	25-86	86-464	464-535	535-596	596-687	687-1000
	Kütle Kaybı,%	3.77	3.94	4.11	1.87	3.57	1.64
ILM-1-80	Sıcaklık, ºC	25-85	85-459	459-730	730-1000		
	Kütle Kaybı,%	2.90	3.35	7.78	1.00		
ILM-2-40	Sıcaklık, ºC	25-63	63-411	411-788	788-1000		
	Kütle Kaybı,%	1.82	3.33	13.79	0.72		
ILM-2-80	Sıcaklık, ºC	25-69	69-412	412-753	753-1000		
	Kütle Kaybı,%	1.72	3.48	11.26	1.08		
ILM-1-40K	Sıcaklık, ºC	25-78	78-212	212-324	324-531	531-849	849-1000
	Kütle Kaybı,%	2.31	2.86	11.48	10.97	27.18	1.18
ILM-1-80K	Sıcaklık, ºC	25-102	102-221	221-838	838-1000		
	Kütle Kaybı,%	3.81	1.88	40.57	0.49		
ILM-2-40K	Sıcaklık, ºC	25-74	74-214	214-321	321-550	550-859	859-1000
	Kütle Kaybı,%	1.74	2.42	10.73	12.44	27.69	0.67
ILM-2-80K	Sıcaklık, ºC	25-81	81-207	207-311	311-525	525-808	808-1000
	Kütle Kaybı,%	% 2.16	2.34	11.07	12.65	28.05	1.05

Ham kilde 25-90 º C sıcaklık aralığında kilin yüzeyinde adsorplanmış serbest sudan kaynaklanan % 5.17’ lik bir kütle kaybı görülmektedir. 619-699 º C ‘ de % 2.70 kütle azalması kristal su ve dehidroksilasyondan kaynaklanır. Hamkil- PPy kompozitin TGA analizinde 178ºC başlayıp 585ºC de biten %47.47’ lik kütle azalmasının polimerik bileşenden kaynaklanır. 853-1000ºC deki kütle azalması ise var olan kristal yapının çökmesinde kaynaklanır. Veriler 1.72-3.81 aralığında değişmektedir.

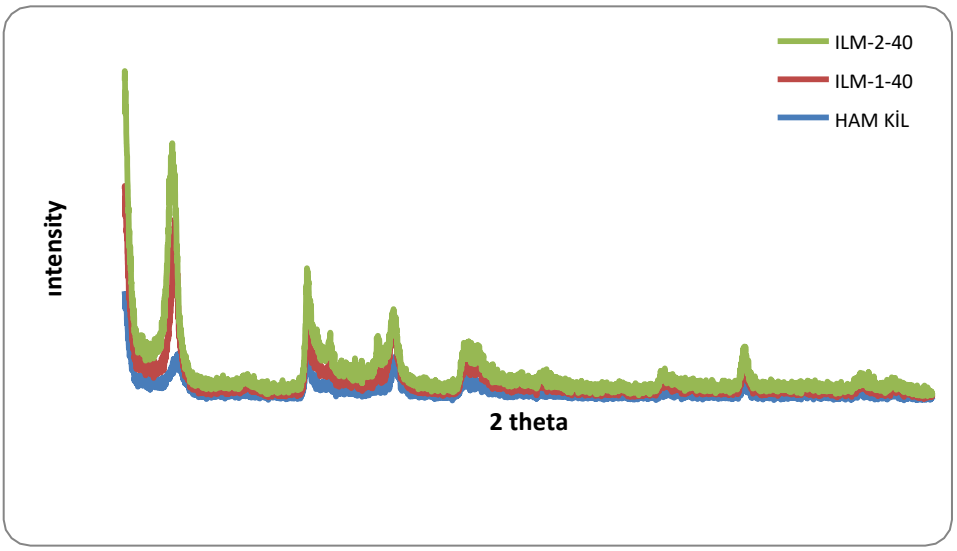
İyonik sıvı olmadan hazırlanan kompozitte bozunma 178ºC de başlarken, IL-1 iyonik sıvı ile modifiyeli ILM-1-40K kompozitte 212ºC de, daha uzun zincire sahip Hegzil grubu içeren IL-2 ile modifiyeli ILM-2-40K ise 214ºC ye çıktığı görülmektedir. Burada da biz iyonik sıvılarla modifiyeli organokillerden hazırlanan kompozit malzemelerin sıcaklığa karşı daha dirençli bir forma dönüştüğünü ve termal kararlılıklarının arttığı şeklinde yorumlayabiliriz. Kompozitlerin bu direncine, farklı sıcaklık koşullarında hazırlamalarının ciddi bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

4.1.3.XRD analizi

Modifikasyon sonucu katyon değişiminin olup olmadığını ve olmuşsa kil tabakaları arasında oluşan mesafe artışı XRD analizi ile incelenebilir. Bu çalışmada, ham kil, ILM-1-40, ILM-2-40, ILM-1-80, ILM-2-80 organokillerin XRD grafikleri sırasıyla Şekil 4.1.3.1, Şekil 4.1.3.2 ve Şekil 4.1.3.3' de, ham kil ve organokillere ait tabakalar arası mesafeler ise Çizelge 4.1.3.1' de yer almaktadır.



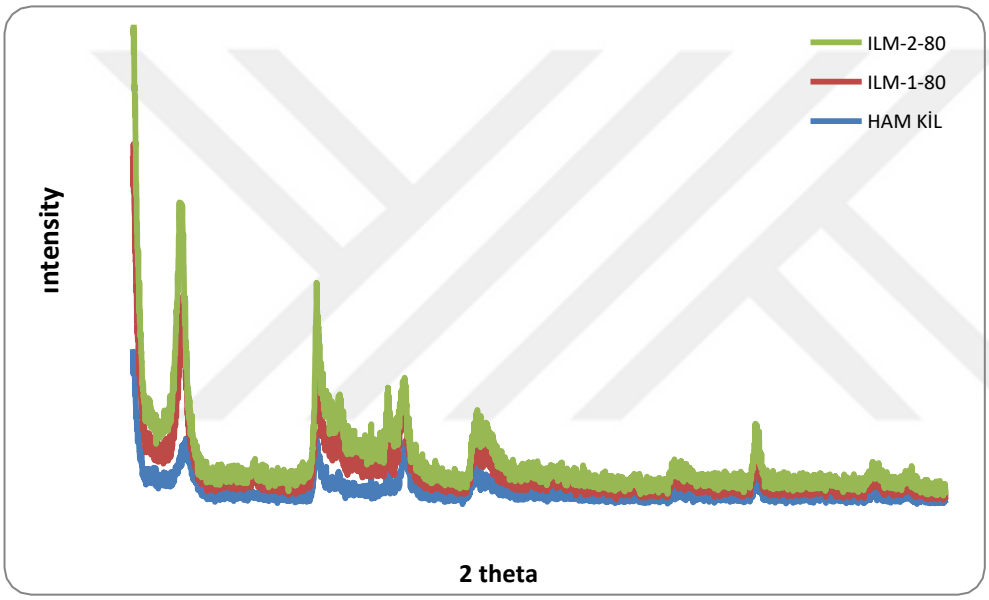
Şekil 4.1.3.1. Ham kile ait XRD analiz grafiği



Şekil 4.1.3.2. Ham kil ve 40°C' de hazırlanan organokillerin XRD analiz sonuçları

Çizelge 4.1.3.1. Ham ve organokil tabakaları arasında oluşan mesafeler

Numune	2Θ	d(A^0)
Ham kil	9.079	9.73
ILM-1-40	6.91	12.91
ILM-2-40	6.48	13.63
ILM-1-80	6.84	12.91
ILM-2-80	6.48	13.63



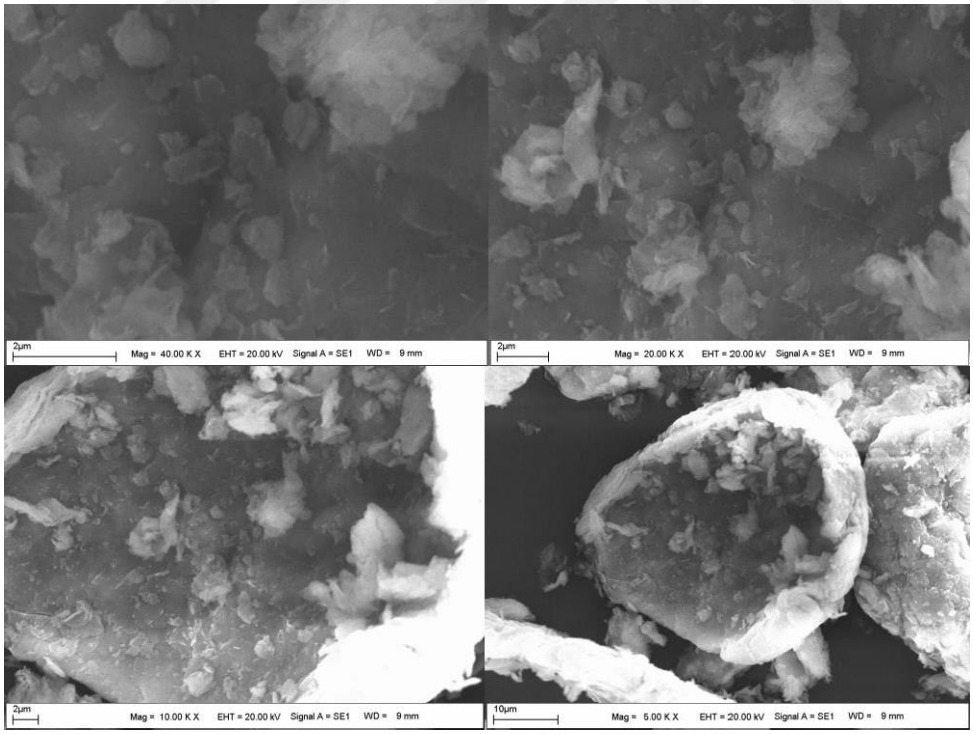
Şekil 4.1.3.3. Ham kil ve 80°C' de hazırlanan organokillerin XRD analiz sonuçları

Çizelge 4.1.3.1' de görüldüğü, farklı sıcaklık (40ºC ve 80ºC) koşullarında aynı iyonik sıvı ile modifiyeli organokillerde oluşan tabakalar arası mesafeye sıcaklığın herhangi bir etkisi olmamaktadır. Her iki sıcaklık ortamında d mesafesi aynı çıkmaktadır. Ham kildeki 9.73 olan tabakalar arası bu mesafe, IL-1 modifikasyonuyla 12.91'e , IL-2 ile 13.63'e çıktığı görülmektedir. Bu sonuç, iyon değişimiyle kile tutunan iyonik sıvı katyonlarının varlığını gösterir. Ham kildeki mevcut iyonlara göre daha büyük ve içerdikleri alkil zincirlerinden dolayı daha uzun olan iyonik sıvı katyonları iyon değişimiyle tabakalar arasına girdiklerinde bu mesafeyi artırmaları doğaldır. IL-2 modifikasyonuyla oluşan organokildeki d mesafesi

IL-1 ‘e göre daha büyük çıkmaktadır. Bunun, IL-2 molekülünde hegzil grubunun, IL-1 deki etile göre daha uzun zincirli olmasından kaynaklanıyor olabilir.

4.1.4.SEM Analizi

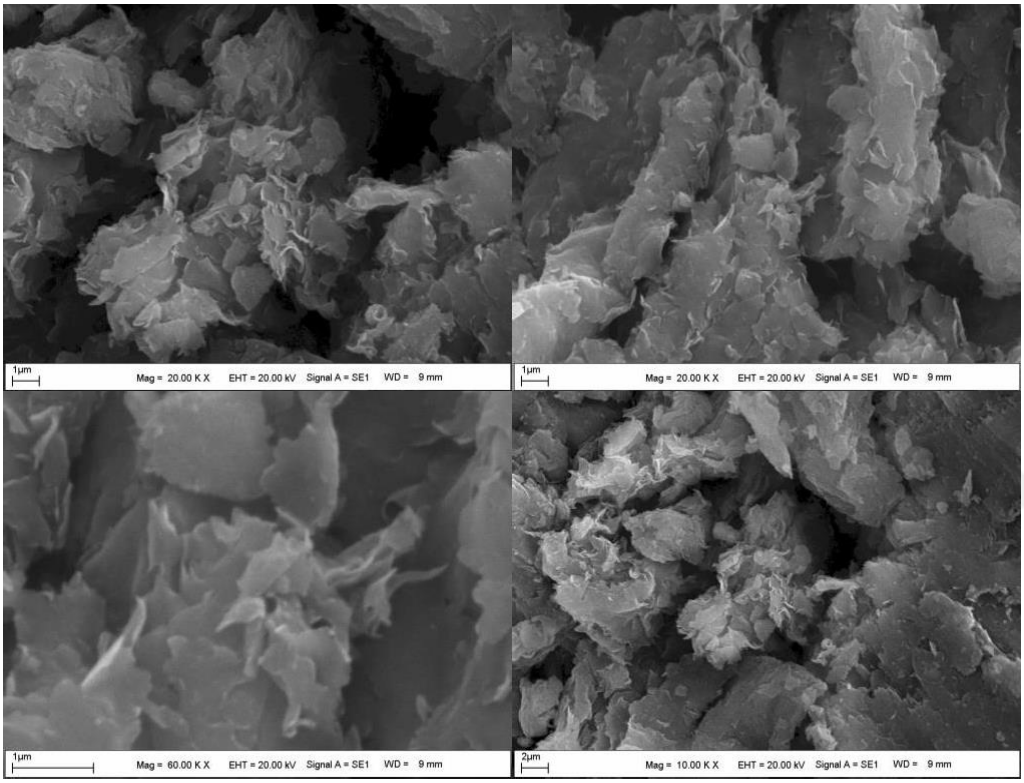
Ham kil (*Na-Montmorillonit*) mineralinin SEM ile alınan görselleri, genellikle geniş dalgalı ve düzensiz bir yapı gösteren son derece küçük partiküllerden oluşur. Çalışmamızda da Şekil 4.1.4.1’de görüldüğü gibi ham kil ile elde edilen buna benzer görüntüler elde edildi. Kilde bulunan değişebilir katyonların iyonik sıvı katyonları ile yer değişmeleri sonucu montmorillonit yüzeyinin morfolojisi değişeceğinden, organokillerin SEM görselleri de farklı olacaktır. Elde edilen SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi, ham kil, organokil ve kompozitlerin morfolojik yapıları karşılaştırıldığında, yüzey morfolojisinde belirgin farklılıklar görülmektedir. Bu görüntülerde esas değişiklik iyonik sıvıların kil tabakalarının arasına konumlanması, kil tabakaları arasındaki mesafeyi arttırması ve eş-anlı (in-stu) polimerizasyon yöntemi ile oluşan polipirolun (PPy) organokillerle oluşturduğu kompozitlerde varlığı net olarak görülmektedir.



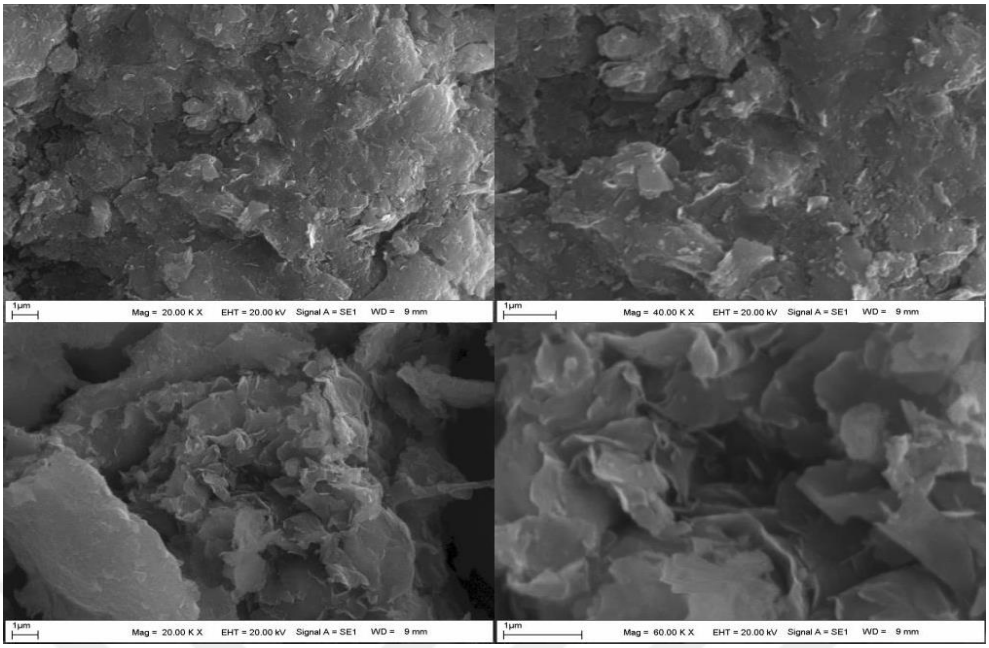
Şekil 4.1.4.1. Ham Kil’in SEM Analizleri

40^{o}C de IL-1 ve IL-2 iyonik sıvılarıyla modifiyeli hazırlanan organokillerin sırasıyla Şekil 4.1.4.2 ve Şekil 4.1.4.3' deki görselleri hem birbirlerine göre hem de Şekil 4.1.4.1 görülen ham kilin görsellerine göre farklılıklar arz etmektedir. Özellikle Şekil 4.1.4.4 ve 4.1.4.5 de yer alan kompozit örneklerin görselleri polimerik yapının varlığından dolayı diğerlerine göre net bir faklılık arz etmektedir.

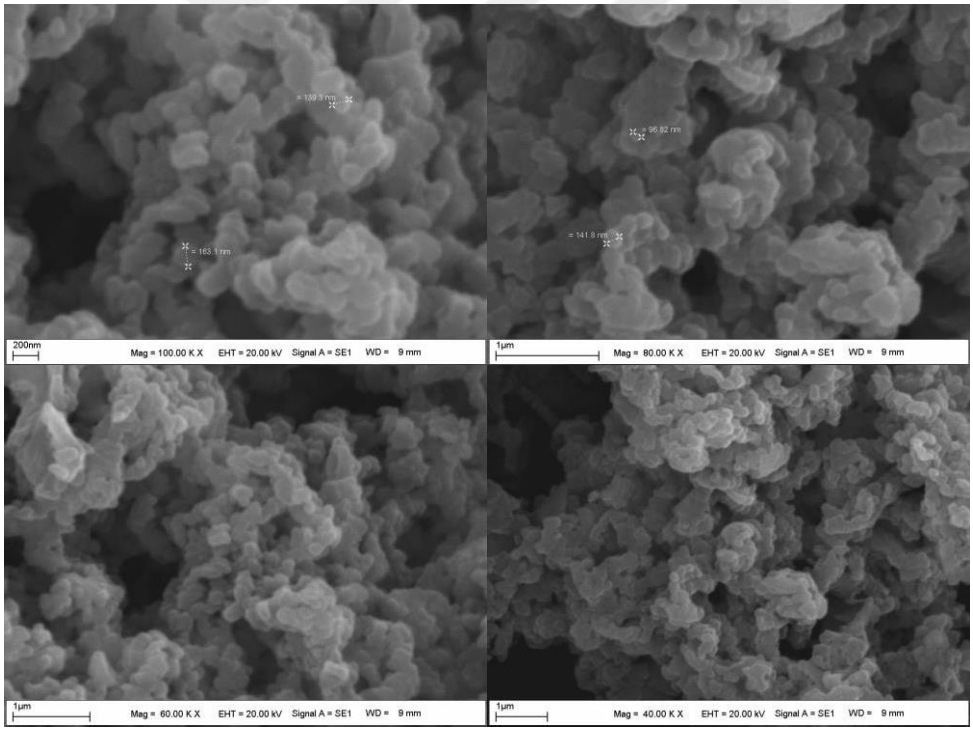
Örneklerdeki morfolojik değişimleri gösteren SEM görselleri, organokil ve kompozitlerin oluşumlarının ispatına dair ciddi katkı sunmaktadır.



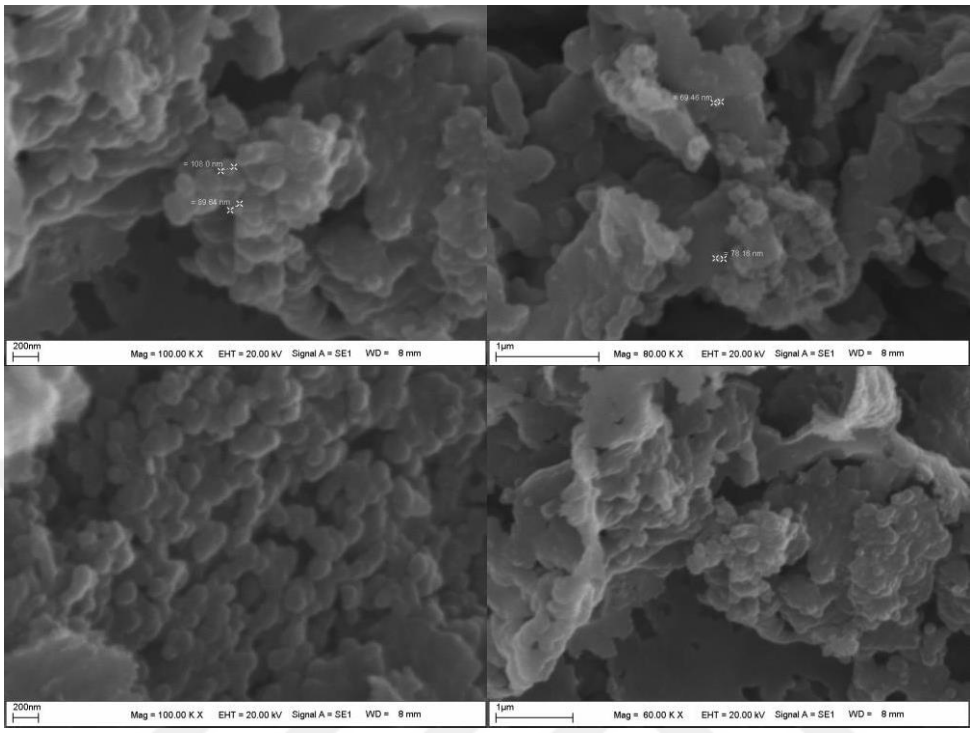
Şekil 4.1.4.2. ILM-1-40'ın SEM görüntüleri



Şekil 4.1.4.3. ILM-2-40'ın SEM görüntüleri



Şekil 4.1.4.4. ILM-1-40K!' nın SEM görüntüleri



Şekil 4.1.4.5. ILM-2-40K'nın SEM görüntüleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Modifikasyonda iyonik sıvıları kullanmakta ki amacımız, klasik modifiye edicilere (*kuarterner amonyum tuzları gibi*) göre, yoğun iyonik güçlerinden dolayı daha aktif bileşikler olmaları, az miktarlarda kullanılmaları sonucu maliyeti düşürmeleri, atık sorunu yaratmamaları, suda kolay parçalanmaları ve çevre dostu olmaları gibi üstün özelliklerini sıralayabiliriz.

Ham kilin (*Na-montmorillonit*) tabakaları arasındaki mesafeyi arttırmak ve hidrofobik karakterli organokiller hazırlamak için, 1-Etil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat **(IL-1)** ve 1-Hegzil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat (**IL-2)** iyonik sıvıları kullanıldı. 40^{o}C ve 80^{o}C sıcaklık koşullarında bu iyonik sıvılarla iyon değişim yöntemiyle organokiller (ILM-1-40, ILM-1-80, ILM-2-40 ve ILM-2-80) hazırlandı. İn–stu yöntemiyle organokillerin bulunduğu ortamda pirolün polimerizasyonu sonucu, kil-polimer nanokompozitler (ILM-1-40K, ILM-1-80K, ILM-2-40K ve ILM-2-80K) oluşturuldu.

Hazırlanan organokil ve nanokompozitlerin karakterizasyonu;

- Ham kile iyon değişimi mekanizmasıyla adsorlanan iyonik sıvıların fonksiyonel gruplarının varlığını belirlemede FTIR,
- Ham, organokil ve kil-polimer kompozitlerinin termal bozulma farklılığını görmede TGA,
- Modifikasyon sonucu hazırlanan organokillerin tabakaları arasındaki mesafeyi tespit etmede XRD,
- Ham, organokil ve kil-polimer kompozitlerinin farklı morfolojilerini görüntülemede SEM,

gibi kalitatif metotlarla yapıldı Bu analizler sonucu,

Elde edilen FTIR spektrumlarından yararlanarak modifiyeci olarak kullanılan iyonik sıvıların (IL-1 ve IL-2) iyon değişimi mekanizmasıyla ham kile bağlandıkları görüldü. Yapılan analizler sonucu IL-2 iyonik sıvısının daha uzun zincirli hegzil alkil grubu bulundurması ve buna bağlı olarak daha büyük molekül yapısına sahip olması nedeniyle montmorillonitin katmanları arasındaki mesafeyi daha fazla arttırdığı belirlendi. Aynı iyonik sıvı ile farklı sıcaklıklarda hazırlanan organokillerin tabakaları

arasındaki mesafelerin hemen hemen aynı olduğu ve sıcaklığın etkisinin olmadığı sonucuna varıldı.

TGA analizlerindeki çıktılara göre, iyonik sıvılarla modifiyeli organokillerden hazırlanan kompozit malzemelerin sıcaklığa karşı daha dirençli bir forma dönüştüğünü ve termal kararlılıklarının arttığını söyleyebiliriz. Kompozitlerin bu direncine, farklı sıcaklık koşullarında hazırlanmalarının ciddi bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

XRD verilerine göre, Ham kildeki 9.73 olan tabakalar arası mesafe, IL-1 modifikasyonuyla 12.91'e, IL-2 ile 13.63'e çıktığı görülmektedir. Bu sonuç, iyon değişimiyle kile tutunan iyonik sıvı katyonlarının varlığını gösterir.

Örneklerin farklı morfolojik SEM görselleri, organokil ve kompozitlerin oluşumları bağlamında, diğer analiz yöntemleriyle elde edilen sonuçlara büyük katkı yapmaktadır.

Sonuç olarak, diğer modifiye edicilere göre üstün özelliklere sahip iyonik sıvılarla modifiyeli organokiller ile polipirol (PPy) polimerinin ortak ürünü olan ve her iki bileşenden farklı özelliklere sahip yeni nanokompozitler elde edildi. Elde edilen bu yeni nanokompozit ürünlerin, mekanik, dayanaklılık ve elektriksel özelliklerine de bakılması önerilir.

6. KAYNAKLAR

Abbasian, M. Pakzad, M. Amirmanesh, M. 2017.Polymericaly Modified Clays to Preparation ofPolystyrene Nanocomposite by Nitroxide MediatedRadical Polymerization and Solution Blending Methods. ***Polymer Composites***. 10, 1002.

Açıkalın, E. 2010. Polimer kil nanokompozitleri, nanoteknoloji ve nano malzeme süreçleri. ***The Scientific & Technological Research Council of Turkey.***

Al Juhaıman, L. A. Al-Enezi, D. A. Mekhamer, W. K. 2016. Preparation and characterization of polystyrene/organoclay nanocomposites from raw clay. ***Journal of Nanomaterials and Biostructures.*** 11(1): 105-114.

Amin, A. Ahmed, E. Sabaa, M.W. Ayoub, M.H. Battisha, I. 2016. Preparation and evaluation of hyperbranched p-chloromethyl styrene polymers/montmorillonite clay nanocomposites as dielectric materials. ***Polym. Bull.*** 73: 147-162.

Aphiwantrakul, S. Srikhirin, T. Triampo, D. Putiworanat, R. Limponart, S. Osotchan, T. and Udomkichdecha, W. 2004. Role of the cation Exchange capacity in the formation of polystyrene-clay nanocomposite by in-stu intercalative polymerization. ***Journal of Applied Polymer Science,*** 95: 785-789.

Atagür, M. 2016. Farklı yapıya sahip kil mineralleri ile tpu (termoplastik poliüretan) kullanılarak polimer matrisli kompozit malzeme üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Atalay T. S.Kılıçarslan, A. Sarıdede, M. N. 2015. İyonik sıvıların hidrometalurjik uygulamaları. TMMOB, ***Metalurji: 177.***

Ateş Güvel, E. 2015. Pirol ve türevlerini içeren polimerlerin sentezi. Doktora tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Aydın, M. 2015. New approaches fort he preparatıon of polymer/clay nanocomposites. Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Aydın, Z. 2007. İletken poli(etilen teraftalat)/polipirol kompozit liflerinin kimyasal polimerizasyonla hazırlanması ve karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Baldissera, A.F. Ferraira, C.A.2013. Synthesis of polyaniline/clay conducting nanokomposites. ***Synthetic Metals.*** 183: 69-72.

Baykal, A. 2007. Kil mineralleri ders notları. ***Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları.*** No: 323.

Baysal, G. 2010. İyonik sıvılarla modifiye edilmiş montmorillonitle polimer nanokompozitlerin hazırlanması. Doktora tezi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Crestina, S. Consorti Paulo, A. Z. F'de Souza, R. 2002. Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids. ***Organic Syntheses.*** 10: 184; 79: 236.

Çankaya, N. Sökmen, Ö. 2016. Kitosan /kil Biyonanokompozitleri. ***Politeknik Dergisi***. 19(3): 283-295.

Çankaya, N. Sökmen, Ö. 2017. Biyopolimerler ve montmorillonit kil nanokompozitleri, ***Politeknik Dergisi***. 20(3): 663-673.

Demirtaş, E. 2007. Sodyum bentonit ile bazı iletken polimerlerin kompozitlerinin sentezi ve özelliklerinin iyileştirilmesi. Yüksek lisans tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.

Duyar, T. 2013. A new method fort he preparatıon and characterızatıon of polystyrene nanocomposıtes. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Ejder Korucu, M. 2017. Katyon Değişim Reaksiyonu ile Organokil Sentezi veKarakterizasyonu***. Iğdır Ünversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi.*** 7(1): 217-223.

Erten Kanat, E. 2013. Yeni organofilik montmorillonitlerin boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanımı. Yüksek lisans tezi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Faghihi, K. Taher, M. Hajibeygi, M. 2016.Preparation andcharacterization of new polyamide/montmorillonite nanocomposites containing azo moiety in the main chain. ***Arabian Journal of Chemistry***.9: 496-502.

Fook, M. Carvalho, L. H. Canedo, E.L. 2012. Application of Infrared Spectroscopy to Analysis ofChitosan/Clay Nanocomposites. ***Materials Science, Engineering and Technology.*** 10: 3806-5609.

Gojny, F.H. Wichmann, M.H.G. Fiedler, B. Kinloch, I.A. Bauhofer, W. Windle, A.H. Schulte, K. 2006. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites.***Polymer***, 47; 2036-2045.

Gültek, A. 1998. Kil- Polimer-sol-jel hibrit materyallerinin sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi. Doktora Tezi.İnönü Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara .

Han, J. S. Lee, J. Y. Lee, D. S. 2001. A novel thermosensitive soluble polypyrrole composite. ***Synthetic Metals***, 124; 301-306.

Han, Y. 2009. Synthesis and Characterization of Montmorillonite/Polypyrrole Nanocomposite. ***Polymer Composites.*** 10: 1002.

İşçi, S. 2007. Kil/pva ve organokil/pva nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu. Doktora tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

İşçi, Y. 2015. Farklı kil minerallerinin nanokompozitlere etkisi ve vermiküler/polimer nanokompozitlerinin özellikleri. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kassim Anuar, H.N.M. Mahmud, E. Adzmi,F. 2007. Polypyrrole–montmorillonite clay composites:An organic semiconductor. ***Materials Science in Semiconductor Processing.*** 10: 246–251.

Kaştan, A. Yalçın, Y. Ünal, H. Talaş, Ş.2017. Investigation on thermal properties of nanoclay added polyamide 6/ high density polyethilene (HDPE) composites. ***Journal of theFaculty of Engineering and Architecture ofGazi Unıversity***. 3281, 89-99.

Kaya, M. 2016. Kumarin içerikli yüzey aktif monomer sentezi ve nanokompozit hazırlanmasındaki rolü. Yüksek lisans tezi. Adiyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman.

Kayabaş, H. M. 2015. Sıcaklıl ve manyetik alan duyarlı poli(dimetilsiloksan)/poli(vinil asetat)/politiyofen üçlü kompozit ve nanokompozit filmlerinin sentezi ve özelliklerinin araştırılması. Yüksek lisans tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kılıçkalkan, S. 2012. Alçak yoğunluk polietilen plastik atıklar ile önişlemli linyitlerin eş-prolizi. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kilin yapısı.Erişim:http://www.dermokil.com.tr

Kim, J.W. Liu,F. Choi, H.J. Hong, S.H. Joo, J. 2003. Intercalated polypyrrole/Na^{+}-montmorillonite nanocompositevia an inverted emulsion pathway method. ***Elsevier/ Polymer.*** 44: 289–293.

Kim, N.H. Malhotra, S.V. Xanthos,M. 2006.*Modification of cationic nanoclays with ionic liquids*, USA. 96, 29–35.

Köroğlu, F.N. 2004. Nitrofenollerin İyonik ve İyonik Olmayan Organobentonitlerle Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kulak Taştemürlü A. D. 2010. İletken polimer sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kurt, A. Çağlayan, Z. Bektaş, H.S. Poli(metil metakrilat)/kil nanokompozitlerin hazırlanması ve bazı fiziksel özelliklerinin araştırılması.2014.***Mühendislik ve FenBilimleri Dergisi***, (32); 71-80.

Kurt, A. Yavuz, R. Bozdağ, G. 2013. Polistiren- kil nanokompozitlerin sentezi, termal ve optik özelliklerinin incelenmesi. ***Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi.***3: 2, 58-70.

Livi, S. Soares Bluma, G. 2015. ***Applied Clay Science.***104: 160–167.

Madakbaş, S. Çakmakçı, E. Kahraman, V.M. Esmer, K. 2013. Preparation, characterisation, and dielectric propertiesof polypyrrole–clay composites. ***Chemical Papers.*** 67 (8): 1048–1053.

Madakbaş, S. Kahraman, M.V. Şen, F. Esmer, K. 2013. Polipirol ve poliakrilonitril/ kil kompozitlerin hazırlanması ve temel özelliklerinin incelenmesi. ***FenBilimleri Dergisi***, 25(3): 134-139.

Malayoğlu, U. Akar, A. 1995. Killerin sınıflandırmasında ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin irdelenmesi. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 21-22 Nisan. İzmir.

Mravakova, M. Boukerma, K. Omastova, M. Chehimi Mohamed, M. 2006. Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties. ***Materials Science and Engineering.*** 26: 306-313.

Mravcakova, M. Boukerma, K. Omastova, M. Chehimi,M. M. 2006. Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organicmodification of clay on the chemical and electrical properties. ***Materials Science and Engineering.*** C 26: 306– 313.

Mravcakova, M. Omastova, M. Olejnıkova, K. Pukanszky, B. Chehimi, Mohamed M. 2007. The preparation and properties of sodium and organomodified-montmorillonite/polypyrrole composites: A comparative study ***Synthetic Metals.*** 157: 347–357.

Mu, Y. Du, D. Yang, R. Xu, Z. 2015. Preparation and performance of poly(acrylic acid-methacrylic acid)/ montmorillonite microporous superabsorbent nanocomposite**.** ***Materials Letters***, 142: 94-96.

Orman, F. Altınten, A. 2017. Sıcaklık kontrolü ile polistiren /kil nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu, ***Journal of the Faculty of Engineering and Architecture ofGazi Unıversty*** 32: 2, 303-312.

Önal,M. 1997. Reşadiye/Tokat Bentonitinden elde edilen sodyum montmorillonit ile hazırlanan organokillerin adsorplama özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

Özdemir, M. 2014. Yeni nesil iyonik sıvıların sentezi, karakterizasyonu, çözücü ve reaktif özelliklerinin incelenmesi. Doktora tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Paiva L. B. Morales A. R. Díaz, F. R. V. 2008. Organoclays: properties, preparation and applications. ***Applied Clay Science***, 42: 8-24.

Park, C.I. Park, O.O. Lim, J.G. Kim H.J. 2001. The fabrication of syndiotacticpolystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties. ***Polymer*** 42(17): 7465-7475.

Park, D. P. Lim, S. T. Lim, J. Y. Choi, H. J. Choi, S. B. 2009. Electrorheological Characteristics of Solvent-Cast Polypyrrole/Clay Nanocomposite. ***Journal ofAppliedPolymer Science.*** 112: 1365–1371.

Peighambardoust S. J. Pourabbas, B. 2007. Synthesis and Characterization of ConductivePolypyrrole/Montmorillonite Nanocomposites viaOne-pot Emulsion Polymerization. ***Macromol. Symp***. 247: 99‑109.

Rajapakse, R.M.G. Murakami,K. Bandara, H.M.N.Rajapakse, R.M.M.Y. Velauthamurti, K. Wijeratne, S. 2010. Preparation and characterization of electronically conductingpolypyrrole-montmorillonite nanocomposite and its potentialapplication as a cathode material for oxygen reduction. ***Electrochimica Acta***. 55: 2490–2497.

Ramôa Sílvia D.A.S. Barra Guilherme M.O. Merlini, C. Schreiner Wido, H.Rizvi, T. Z. Shakoor,A.2009. Electrical conductivity and dielectric properties of polypyrrole/ Na^{+}–montmorillonite (PPy/Na+–MMT) clay nanocomposites. ***Journal ofPhysıcs***. 42: 0022-3727.

Rehab, A. Salahuddin, N. 2005. Nanocomposite Materials Based On Polyurethane İntercalated İnto Montmorillonite Clay, Egypt.

Selçuk, S. 2010. İletken zeolit/polipirol kompozitinin hazırlanması, karakterizasyonu ve nem ile sıcaklığa karşı sensör özelliğinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Soydal, Ü. 1014. İletken polimer kompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. Doktora tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Konya.

Şen, F. Palancıoğlu, H. Aldaş, K. 2010. Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları**.** ***Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi***. 7(1): 111-118.

Tabak, A. Afsin, B. Caglar, B. Koksal, E. 2007. Characterization and pillaring of a Turkish bentonite, Rize. 313, 5–11.

Thakur, G. Singh, A. Singh, İ. Sci.Pharm. 2016. Chitosan-Montmorillonite Polymer Composites:Formulation and Evaluation of Sustained ReleaseTablets of Aceclofenac. ***Sci. Pharm***. 84: 603-617.

Turhan, O. 2008. Bazı organik reaksiyonların ve metal ligant etkileşmelerinin ft-ır ile eşzamanlı incelenmesi. Doktora tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

Wang, X. Yang, Li. Zang, J. Wang, C. Li, Q. 2014. Preparation and characterization of chitosan- poly(vinyl alcohol)/bentonite nanocomposites for adsorption of Hg(II) ions. ***Chemical Engineering Journal***. 251; 404-412.

Yalçınkaya, S.E. 2008. Nanokil- Polimer Kompozitler Sentez ve Karekterizasyonu.Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara.

Yasmin, A. Luo, J. J. Abot, J. L. Daniel, I.M. 2006. Mechanical and thermal behaviorof clay/epoxy nanocomposites. ***Composites Science and Technology***. 66; 2415-2422.

Yasmin, A. Luo, J.J. Daniel, I.M. 2006. Processing of expanded graphite reinforcedpolymer nanocomposites. ***Composites Science and Technology***. 66; 1182-1189.

Yeh,J. M. Chin, C.P. Chang, S. Enhanced Corrosion Protection Coatings Prepared fromSoluble Electronically Conductive Polypyrrole-ClayNanocomposite Materials. 2003. ***Journal of Applied Polymer Science***, 88: 3264–3272.

Yeniova, C. E. YILMAZER, Ü. Bayramlı, E. 2008. Farklı mikroyapılarda organik kil/polistiren nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. 2. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi ve Sergisi. 30 Nisan- 2 Mayıs 2008. Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Şanlıurfa. PK_014.

Zidi, R. Bekr-i Abbes, I. Srasra, E. 2016. The Effect of Monomer and Clay Proportion on the Formationof Polypyrrole Clay Intercalated Nanocomposite. ***Surface Engineering and Applied Electrochemistry.*** 52 (4): 334-341.

Zor, M. 2018. Kompozit malzemelerle ilgili genel bilgiler. Kompozit Malzeme Tekniği Ders Notları.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Betül KAYMAK

Doğum Yeri: MARDİN

Doğum Tarihi: 25.07.1989

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dili: İngilizce

e-posta: betul_akman_2155@hotmail.com

Eğitim Bilgileri:

Derece:	Eğitim Birimi:	Yıl
Lisans	Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü	2010-2015
Lise	Şehit Emniyet Müdürü Ali Gaffar Okkan Lisesi	2002-2006

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Betül KAYMAK
ÖĞRENCİ NO	16803011
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2018-2019
YARIYIL	☐ Güz X☐ Bahar
ANABİLİM DALI	KİMYA
PROGRAM	Yüksek Lisans
TEZ KONUSU	Polimerik Nanokompozit Hazırlama ve Karakterizasyonu
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	59
BENZERLİK ORANI	%13
RAPORLAMA TARİHİ	02/07/ 2019

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 59 sayfalık kısmına ilişkin, 02/07/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından TURNİTİN adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 13 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

☐Kabul/Onay sayfaları hariç,
X☐Kaynakça hariç
☐Alıntılar hariç/dâhil
☐Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

BETÜL KAYMAK
03/07/2019

Prof. Dr. Haluk AYDIN **Tez Danışmanı** 03/07/2019	Prof. Dr. Haluk AYDIN **Anabilim Dalı Başkanı** 03/07/2019

Formdaki bilgiler bilgisayar ortamında doldurulmalıdır. El yazısı ile doldurulan formlar geçersiz sayılmaktadır.