İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOPOLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Fizik Yük. Müh. Ebru GÜNİSTER CANBAZ

Anabilim Dalı : Fizik Mühendisliği

Programı : Fizik Mühendisliği

AĞUSTOS 2008

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOPOLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ
Ebru GÜNİSTER CANBAZ
(509032109)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 1 Ağustos 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 22 Ağustos 2008

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nurfer GÜNGÖR (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Oya ATICI (İTÜ)
Doç. Dr. Yaşar YILMAZ (İTÜ)
Prof. Dr. Sevim AKYÜZ (KÜ)
Prof. Dr. Nurten ÖNCAN (İÜ)

AĞUSTOS 2008

ÖNSÖZ

Yüksek lisans ve doktora çalışmalarım sırasında bana engin bilgilerini aktaran, akademik hayatımın her aşamasına katkıda bulunan, sevgi ve hoşgörüsü ile bana annem kadar yakın davranan hocam; Sayın Prof. Dr. Nurfer Güngör'e,

Beni beraber çalışmamız için destekleyen, tüm yüksek lisans ve doktor çalışmalarım sırasında bilgi ve desteğiyle yanımda bulunan arkadaşım Dr. Sevim İşçi'ye,

çalışmalarım sırasında XRD analizleri ve yorumlarının yanında bilgisi, öğüt ve tavsiyeleri ile bana destek olan Prof. Dr. Işık Ece'ye, tezime olan katkılarından ve bilgi paylaşımlarından dolayı Prof. Dr. Oya Atıcı'ya ve H. Cüneyt Ünlü'ye, termal analizler sırasındaki yardımlarından dolayı Prof. Dr. F. Seniha Güner ve Işık Yavuz'a, TEM analizleri sırasındaki laboratuvar desteklerinden dolayı Prof. Dr. M. Lütfi Öveçoğlu ve Çiğdem Çakır'a, XRD analizleri sırasındaki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Onuralp Yücel, Doç. Dr. Filiz Çınar Şahin ve Murat Alkan'a, uzakta olsa bile her zaman bana destek vermeye ve bilgilerini paylaşmaya açık olan arkadaşım Dr. Ayşe Alemdar Thomson'a,

Eğitimim boyunca bilgi ve birikimlerini bana aktaran, bana olan inanç ve desteklerini esirgemeyerek bugünlere gelmemi sağlayan tüm hocalarıma,

Sevgileriyle her zaman yanımda olan, beni bugünlere getiren sevgili aileme; anneme, babama, kardeşim Emre'ye ve eşim Hakan'a bana verdikleri destek, hoşgörü ve sabırlarından dolayı teşekkür ederim.

Ağustos 2008

Ebru GÜNİSTER CANBAZ

Fizik Yüksek Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	**iv**
KISALTMALAR	**vii**
TABLO LİSTESİ	**viii**
ŞEKİL LİSTESİ	**x**
SEMBOL LİSTESİ	**xiii**
ÖZET	**xiv**
SUMMARY	**xv**
1. GİRİŞ	**1**
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Literatür Özeti	2
2. KİL MİNERALİ	**4**
2.1 Kil Mineralinin Yapısı ve Özellikleri	4
2.2 Kilin Kullanım Alanları	6
2.3 Türkiyedeki Kil Rezervleri	7
3. ORGANOKİL	**8**
3.1 Yüzeyaktif Maddeler	9
3.1.1 Hekzadesiltrimetilamonyum Bromür (HDTABr)	10
3.2 Organokil Eldesi	10
4. POLİMERLER	**12**
4.1 Biyopolimerler	12
4.2 Kitosan	12
4.2.1 Kitosanın kullanım alanları	13
5. KİL DİSPERSİYONLARINDAKİ ETKİLEŞİMLER	**15**
5.1 Kil-Kil Etkileşimleri	15
5.2 Kil partiküllerinin elektrolitler (tuzlar) ile etkileşimleri	16
5.2.1 Koagülasyon	16
5.3 Kil-Yüzeyaktif Madde Etkileşimleri	16
5.4 Kil-Polimer Etkileşimleri	17
5.4.1 Kümeleşme (flokülasyon)	17
6. KİL/POLİMER NANOKOMPOZİTLER	**19**
6.1 Kil/Polimer Kompozitlerin Sınıflandırılması	19
6.1.1 Geleneksel Kompozitler	19
6.1.2 Tabakalaşmış Nanokompozitler	20
6.1.3 Yapraklanmış Nanokompozitler	20
6.2 Kil/Polimer Nanokompozitlerin Tarihçesi	21

6.3 Kil/Polimer Nanokompozitlerinin Üretim Yöntemleri 22
6.3.1 Kil/monomer veya organokil/monomer sisteminin polimerizasyonu (polymerization intercalation) 23
6.3.2 Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi (polymer solution intercalation) 23
6.3.3 Eritilmiş polimere kil veya organokil ilavesi (melt intercalation) 23
6.4 Kil/Polimer Nanokompozitlerin Kullanım Alanları 23

7. KİL, ORGANOKİL VE BİYOPOLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEMLER 25
7.1 Reolojik Yöntem ve Parametreler 25
7.1.1 Newtoniyen ve Newtoniyen olmayan akışlar 26
7.1.1.1 Bingham plastik akış modeli 26
7.1.1.2 Yoğunlaşan (dilatant) akış 27
7.1.1.3 Tiksotropi 28
7.1.2 Kil reolojisi 29
7.2 Elektrokinetik Yöntem 29
7.2.1 Elektriksel Çift Tabaka 29
7.2.2 Parçacıkların hareketliliği (Mobilite) 30
7.2.3 Zeta Potansiyeli ve Uygulamaları 30
7.2.4 DLVO Teorisi 32
7.3 Spektroskopik Yöntemler 33
7.3.1 X ışınları Kırınımı yöntemi (XRD) 33
7.3.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR) 33
7.3.3 UV/Görünür Bölge Spektrofotometre 33
7.4 Termal Analiz Yöntemleri 34
7.4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA) 34
7.4.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimeri (DSC) 34
7.5 Yapısal Görüntüleme Yöntemleri 35
7.5.1 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) 35

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 37
8.1 Kil (NaMt) 37
8.2 Saflaştırılmış Kil (SMt) 37
8.2.1 Kil saflaştırma işlemi 38
8.2.1.1 Fe-oksiti uzaklaştırma 38
8.2.1.2 Karbonat uzaklaştırma 38
8.2.1.3 Organik malzemeleri uzaklaştırma 38
8.2.1.4 Sedimentasyon 39
8.2.1.5 Diyaliz (Ayrıştırma) işlemi 40
8.2.1.6 Kurutma ve öğütme işlemi 40
8.3 NaMt ve SMt'nin Karakterizasyonu 40
8.3.1 NaMt ve SMt killerinin Katyon Değiştirme Kapasitesi Hesabı 41
8.3.2 NaMt ve SMt Dispersiyonlarının Özellikleri 42
8.3.3 %3'lük SMt dispersiyonunun reolojik davranışına sıcaklığın etkisi 45
8.3.4 SMt dispersiyonlarının özelliklerinin pH'a göre değişimi 46
8.4 HDTABr/NaMt (ONaMt) ve HDTABr/SMt (OSMt) Organokilleri 51
8.4.1 Organokil sentezi için ideal koşulların bulunması 51
8.4.2 HDTABr'nin NaMt ve SMt için C_k değerlerinin bulunması 52
8.4.3 HDTABr-NaMt ve HDTABr-SMt dispersiyonlarının eldesi ve karakterizasyonu 53
8.4.3.1 % 2 SMt dispersiyonlarının özellikleri üzerine HDTABr'nin etkisi 54

8.4.4 ONaMt Organokilinin Eldesi 59
8.4.5 OSMt Organokilinin Eldesi 60
8.4.6 ONaMt ve OSMt Organokillerinin Yapısal Karakterizasyonu 60
8.5 NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt Dispersiyonları 63
8.5.1 NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt dispersiyonlarının hazırlanması 63
8.5.2 NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt dispersiyonlarının reolojik parametreleri 63
8.6 Kitosan Çözeltisinin Özellikleri 66
8.7 Kil/Kitosan Nanokompozitleri (dispersiyon halinde) 68
8.7.1 Kitosan – Kil Etkileşimleri 68
8.7.1.1 Kitosan çözeltisinin özellikleri üzerine SMt kilinin etkisi 68
8.7.1.2 %2'lik SMt dispersiyonuna kitosanın etkisi 70
8.7.1.3 %2'lik OSMt dispersiyonuna kitosanın etkisi 75
8.8 SMt/Kitosan (SK), OSMt/Kitosan (OSK), SMt/Kitosan/Gliserin (SKG) ve OSMt/Kitosan (OSKG) Nanokompozit Filmleri 77
8.8.1 Kitosan – Gliserin Etkileşimi 77
8.8.2 SK, OSK, SKG ve OSKG Nanokompozit Filmlerinin Hazırlanması 78
8.8.3 SK, OSK, SKG ve OSKG Nanokompozit filmlerinin karakterizasyonu 78
8.8.3.1 Nanokompozit filmlerinin yapısal karakterizasyonu 78
8.8.3.2 Nanokompozit filmlerinin termal analizleri 79
8.8.3.3 Nanokompozit filmlerinin optik geçirgenlik deney sonuçları 84
8.8.3.4 Nanokompozit filmlerinin TEM ile karakterizasyonu 86

9. SONUÇLAR **88**

KAYNAKLAR **92**

ÖZGEÇMİŞ **101**

KISALTMALAR

Mt : Montmorillonit Kili
NaMt : Sodyum Aktif Montmorillonit Kili
SMt : Saflaştırılmış Montmorillonit Kili
ONaMt : HDTABr/NaMt organokili
OSMt : HDTABr/SMt organokili
HDTABr : Hekzadesiltrimetilamonyum Bromür
XRD : X-ışınları Kırınımı
TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA : Termogravimetrik Analiz
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FTIR : Fourier Transform Infrared Spektroskobu
KCps : Bir saniyedeki Kilosayım
H.A. : Histeresis Alan
HCl : Hidroklorik Asit
NaCl : Sodyum Klorür
$NaHCO_3$: Sodyum bi-Karbonat
H_2O_2 : Hidrojen Per-oksit
NaCl : Sodyum Klorür
K : Kitosan
G : Gliserin
KG : Kitosan/Gliserin
SK : SMt/Kitosan
OSK : OSMt/Kitosan
SKG : SMt/Kitosan/Gliserin
OSKG : SMt/Kitosan/Gliserin
KDK : Katyon Değiştirme Kapasitesi
UV : Ultra Viyole, Mor Ötesi
UVS : Ultra Viyole/görünür bölge Spektrofotometre
YAM : Yüzeyaktif madde

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1 : Kil minerallerinin tabaka sayısına göre sınıflandırılması. 4

Tablo 2.2 : Kilin işlevlerine göre kullanım alanları.....6

Tablo 2.3 : Türkiyedeki bentonit yatakları ve yıllık üretim miktarları.....7

Tablo 6.1: Kil-polimer nanokompozitlerin kullanım alanları. 24

Tablo 7.1 : DLVO teorisini oluşturan etkileşmeler 32

Tablo 7.2 : Karakterizasyon yöntemleri, deneylerde kullanılan cihazlar ve elde edilecek olan parametreler.....36

Tablo 8.1 : NaMt ve SMt kilinin değişen katı oranına göre hazırlanan dispersiyonlarının reolojik ve elektrokinetik parametreleri 42

Tablo 8.2 : %3'lük SMt dispersiyonlarının sıcaklığa bağlı reolojik parametreleri.....45

Tablo 8.3 : %1'lik SMt dispersiyonlarının değişen pH değerlerine göre reolojik parametreleri.....47

Tablo 8.4 : %3'lük SMt dispersiyonlarının değişen pH değerlerine göre reolojik parametreleri.....48

Tablo 8.5 : %1'lik su bazlı SMt dispersiyonlarında pH değerlerine göre elektrokinetik parametreler.....48

Tablo 8.6 : %3'lük SMt dispersiyonlarında pH değerlerine göre elektrokinetik parametreler.....49

Tablo 8.7 : %1'lik SMt dispersiyonlarında pH değerlerine göre tane büyüklüğü ..50

Tablo 8.8 : %3'lük SMt dispersiyonlarında pH değerlerine göre tane büyüklüğü.....50

Tablo 8.9 : %2lik SMt dispersiyonlarının değişen HDTABr konsantrasyonuna göre reolojik ve elektrokinetik parametreleri 55

Tablo 8.10 : %2lik SMt dispersiyonlarının değişen HDTABr konsantrasyonuna göre FTIR analizi 58

Tablo 8.11 : %3lük kil ve organokil dispersiyonlarının karakterizasyonu 60

Tablo 8.12 : %3lük kil ve organokil dispersiyonlarının FTIR analizi.....62

Tablo 8.13 : NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt killerinin değişen katı oranına göre hazırlanan dispersiyonlarının reolojik parametreleri 64

Tablo 8.14 : Kitosan çözeltilerinin reolojik ve elektrokinetik parametreleri.....66

Tablo 8.15 : Kitosan - SMt dispersiyonlarının hazırlanması 68

Tablo 8.16 : Kitosan - SMt dispersiyonlarının reolojik ve elektrokinetik parametreleri.....68

Tablo 8.17 : SMt - Kitosan dispersiyonlarının hazırlanması 71

Tablo 8.18 : %2' SMt – kitosan dispersiyonlarının reolojik ve elektrokinetik ölçümleri.....71

Tablo 8.19 : %2'lik SMt – Kitosan dispersiyonlarının FTIR analizi 74

Tablo 8.20 : %2 OSMt-Kitosan dispersiyonunun reolojik ve elektrokinetik ölçümleri.....75

Tablo 8.21 : Kitosan nanokompozitlerinin hazırlanması.....78

Tablo 8.22 : Nanokompozit filmlerin DSC analizi sonucu termal parametreleri 81

Tablo 8.23 : Nanokompozit filmlerin TGA analizi sonucu termal parametreleri.....83

Tablo 8.24 : Nanokompozit filmlerin UV/görünür bölge geçirgenlik sonuçları 85

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Montmorillonit tipi kilin a) birim, b) kristal yapı şematik gösterimi. 5

Şekil 3.1 : Kil tabakaları arasında iyon değişiminin şematik gösterimi. 8

Şekil 3.2 : Katyonik yüzey aktif maddenin yapısı. 9

Şekil 3.3 : HDTABr'nin kimyasal yapısı. 10

Şekil 3.4 : Yüzey aktif maddelerin kil tabaka aralıklarına a) tek tabaka, b) çift tabaka, c) üçlü tabaka, d) parafin tipi dizilimleri. 11

Şekil 4.1: Kitosanın yapısı.....13

Şekil 5. 1 : Kil minerallerinin kümeleşme modelleri: a) dispers ve defloküle, b) Y/Y etkileşimi, agregat oluşturmuş fakat defloküle, c) K/Y etkileşimi, floküle olmuş fakat dispers, d) K/K etkileşimi, floküle olmuş fakat dispers, e) K/Y etkileşimi, floküle olmuş ve agregat oluşturmuş, f) K/K etkileşimi, floküle olmuş ve agregat oluşturmuş.....15

Şekil 6.1 : Geleneksel kil/polimer kompozitler 20

Şekil 6.2 : Yapraklanmış tipte nanokompozit ve polimerlerin bazal aralığa eklendiği tipte nanokompozit. 21

Şekil 7.1 : Bingham ve Dilatant akış modelleri 27

Şekil 7.2 : a) Akma-gerilme değerine sahip pseudoplastik Bingham akış, b) pozitif histeresis alanına sahip tiksotropik akış. 28

Şekil 7.3 : Negatif yüklü kolloid çevresindeki pozitif ve negatif iyonların dağılımı 30

Şekil 7.4 : Zeta potansiyelinin kolloid yüzeyinden uzaklık ile değişimi 31

Şekil 7.5 : Klasik DLVO teorisine göre iki kolloid arasındaki etkileşmeler.....32

Şekil 7.6 : DSC termogramı.....35

Şekil 8.1 : NaMt ve SMt killerinin XRD analizleri 41

Şekil 8.2 : NaMt dispersiyonlarının değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite grafikleri.....43

Şekil 8.3 : SMt dispersiyonlarının değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite grafikleri.....43

Şekil 8.4 : NaMt ve SMt kil dispersiyonlarının değişen katı oranına göre a) viskozite, b) akma-gerilme değeri grafikleri.....44

Şekil 8.5 : NaMt ve SMt kil dispersiyonlarının değişen katı oranına göre a) zeta potansiyeli, b) histeresis alanı grafikleri.....45

Şekil 8.6 : %3'lük SMt dispersiyonlarının değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite grafikleri.....46

Şekil 8.7 : %3'lük SMt dispersiyonlarının değişen sıcaklıklardaki a) viskozite, b) histeresis alanı grafikleri.....46

Şekil 8.8 : %1'lik SMt dispersiyonlarında değişen pH değerine göre tane büyüklüğü.....50

Şekil 8.9 : C_k testi.....52

Şekil 8.10 : %3'lük NaMt ve SMt dispersiyonlarının HDTABr konsantrasyonuna göre görünür ve plastik viskozite değerleri.....53

Şekil 8.11 : %2'lik SMt dispersiyonlarının farklı HDTABr konsantrasyonlarında değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite değerleri. ...56

Şekil 8.12 : %2'lik SMt dispersiyonlarının HDTABr konsantrasyonuna göre a) görünür ve plastik viskoziteleri, b) akma-gerilme ve histeresis alanı değerleri 56

Şekil 8.13 : %2'lik SMt dispersiyonlarının HDTABr konsantrasyonuna göre değişen a) zeta potansiyeli, b) XRD desenleri 57

Şekil 8.14 : ONaMt organokilinin hazırlanmasının şematik gösterimi.....59

Şekil 8.15 : a) %3lük kil ve organokil dispersiyonlarının XRD desenleri, b) parafin tipi yerleşim.....61

Şekil 8.16 : Değişen katı konsantrasyonuna göre killerin a) görünür viskozite, b) plastik viskozite,.....63

Şekil 8.17 : %2'lik NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt dispersiyonlarının akış eğrileri...65

Şekil 8.18 : Dispersiyonların 59.4 s^{-1} (1) ve 125.4 s^{-1} (2) kayma hızlarındaki görünür viskozite değerleri 66

Şekil 8.19 : Kitosan çözeltilerinin değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite grafikleri.....67

Şekil 8.20 : Kitosan çözeltilerinin görünür ve plastik viskozite değerlerinin konsantrasyonla değişimi grafiği.....67

Şekil 8.21 : 1 g/L Kitosan - SMt çözeltilerinin değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite grafikleri 69

Şekil 8.22 : 1 g/L Kitosan – SMt çözeltilerinin a) akma gerilme ve histeresis alan, b) zeta potansiyeli grafikleri 69

Şekil 8.23 : Kitosan – SMt çözeltilerinin XRD desenleri 70

Şekil 8.24 : %2 SMt-Kitosan dispersiyonlarının değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite grafikleri 72

Şekil 8.25 : %2 SMt-Kitosan dispersiyonlarının artan kitosan konsantrasyonuna göre a) görünür ve plastik viskozite, b) akma-gerilme değeri ve histeresis alanı grafikleri. 72

Şekil 8.26 : %2 SMt-Kitosan dispersiyonlarının artan kitosan konsantrasyonuna göre a) zeta potansiyeli grafiği, b) XRD desenleri.....73

Şekil 8.27 : %2 OSMt-Kitosan dispersiyonlarının değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite grafikleri 76

Şekil 8.28 : %2 OSMt-Kitosan dispersiyonunun kitosan konsantrasyonuna göre a) görünür ve plastik viskozite, b) akma gerilme ve histeresis alanı değerleri 76

Şekil 8.29 : %2 OSMt-Kitosan dispersiyonunun kitosan konsantrasyonuna göre a) zeta potansiyeli grafiği, b) XRD desenleri.....77

Şekil 8.30 : a) SK, b) OSK nanokompozit filmlerinin XRD desenleri 78

Şekil 8.31 : a) SKG, b) OSKG nanokompozit filmlerinin XRD desenleri.....79

Şekil 8.32 : SKG nanokompozit filmlerinin DSC analiz eğrileri 80

Şekil 8.33 : OSKG nanokompozit filmlerinin DSC analiz eğrileri 80

Şekil 8.34 : Kitosan ve Gliserinli kitosan filmlerin artan sıcaklıkla ölçülen ağırlık kaybı 82

Şekil 8.35 : a) SKG, b) OSKG nanokompozit filmlerinin TGA spektrumları 83

Şekil 8.36 : Kil/kitosan oranına bağlı olarak film nanokompozitlerin a) 300 nm, b) 500 nm dalgaboylarındaki geçirgenlik değerleri.....86

Şekil 8.37 : %5 SK nanokompozit filminin TEM görüntüsü a) 100 nm b) 50 nm ölçekte. 87

SEMBOL LİSTESİ

τ : Kayma gerilimi
τ_B : Akma-gerilme değeri
η : Viskozite
η_{pl} : Plastik viskozite
η_g : Görünür viskozite
ζ : Zeta Potansiyeli
μ_e : Elektroforetik mobilite
γ : Deformasyon
$\dot{\gamma}$: Kayma hızı
$\dot{\gamma}_k$: Kritik kayma hızı
d_{001} : Bazal boşluk değeri
ε : Dielektrik sabiti
Δd : Bazal boşluk değeri değişimi
T : Sıcaklık
T_e : Erime sıcaklığı
T_{ei} : Erime başlangıç sıcaklığı
T_{es} : Erime bitiş sıcaklığı
ΔH : Entalpi değişimi
r^2 : Belirleyici kare yaklaşım sabiti
E_A : İki partikül arası bağlanma enerjisi
N : cm^3 başına partikül sayısı
ψ_0 : Yüzey potansiyeli
κ : Çift tabaka kalınlığı
E : Elektrik alan
C_k : Kritik koagülasyon konsantrasyonu

BİYOPOLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Tıpta, endüstrinin pek çok farklı alanında kullanılmakta olan biyopolimerlerin özelliklerini daha da iyileştirmek ve geliştirmek amacıyla yapılan araştırmalar, inorganik bir malzeme olan kilin katkı maddesi olarak kullanılmasının çok olumlu neticeler verdiğini göstermiştir. Polimerlerin fiziksel ve mühendislik özellikleri, az miktarda kil katkısı ile bile geliştirilebilmektedir. Bu başarılı sonuca kilin tabakalı kristal yapısı ve karakteristik olan pekçok özelliği neden olarak gösterilebilir. Kilin polimer içerisinde nano boyutta dağılımı; kil ve polimer arasında kil/polimer nanokompozitlerin üstün özelliklerinin temel nedeni olan çok kuvvetli bir etkileşim sağlar.

Bu tez çalışmasında amacımız pek çok farklı kullanım alanı bulunan kitosan biyopolimerinin özelliklerini tabakalı yapıdaki montmorillonit kili katkısı ile geliştirmektir. Kil tanelerinin kitosan içinde en ideal şekilde dağıtılarak iki bileşenin en iyi şekilde etkileşebilmeleri için uygun koşullar reolojik, elektrokinetik ve morfolojik yapı çalışmaları ile araştırılmıştır. Bir montmorillonit kil numunesi; sedimantasyon, santrifuj, diyaliz, kurutma ve öğütme işlemleri ile saflaştırılmış ve boyutları küçültülerek saf kil (SMt) elde edilmiştir. Hidrofilik yapıda olan SMt kilinin kitosan biyopolimeri ile optimum etkileşimini sağlamak amacı ile, kil katyonik bir yüzeyaktif olan hekzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTABr) ile modifiye edilerek organofilik yapıya dönüştürülmüş ve HDTABr/SMt (OSMt) organokili elde edilmiştir. Saflaştırılmış kil numunesi olan SMt ve bu numunenin HDTABr katyonik yüzeyaktifi ile etkileştirilmesi ile elde edilen OSMt organokilinin su bazlı dispersiyonları mikro yapı, reoloji ve elektrokinetik ölçümlerle karakterize edilmiştir. SMt ve OSMt killerinin kitosan polimeri ile etkileştirilmesi ile oluşan film kompozitlerin mikro yapıları, optik geçirgenlikleri ve termal dayanımları X ışını difraksiyonu (XRD) analizi, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), ultaviyole/görünür spektrofotometri (UVS), Fourier transform infrared (FTIR) analizleri gibi klasik yöntemlerle belirlenmiştir. Sonuçta sentezlenen filmlerde kilin yapraklanmış veya tabakalaşmış yapılar şeklinde dağıldığı, kitosan polimerinin termal stabilitesinin kil ve organokil katkısı ile bir miktar arttığı saptanmıştır. Ayrıca filmlerin sert ve kırılgan özelliğinin giderilmesi, elastikliklerinin arttırılması için yapılan gliserin ilavesinin optik geçirgenliği azaltması nedeniyle; filmlerde UV geçirgenliğinin engellenmesi için gliserin kullanılabileceği anlaşılmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOPOLYMER/CLAY NANOCOMPOSITES

SUMMARY

Researches which were made to develope the properties of biopolymers are showed that the usage of clays, an inorganic material, as an additive gives positive effects. Physical and engineering properties of polymers can be improven by even a few amount of clay addition because of the crystal layer structure and characteristic properties of clays. The distribution of nano-size clay particles in polymers gets a strong interaction between clay and polymer that caused by superior properties clay/polymer nanocomposites.

The aim of this study is to improve the properties of chitosan biopolymers that have various usage areas with addition of layer structured montmorillonite clay. Clay particles were distributed homogenous in chitosan and suitable conditions for the best interaction of these two component are examined with using rheological, electrokinetical and morphological structure experiments. Clay samples that were purified by using sedimentation, centrifuge, dialize, drying, grinding and size seperation processes, and prufied clay (SMt) was obtained at the end of the size decreasing process. Organophilic structured organoclay HDTABr/SMt (OSMt) was obtained by using hexadecylammonium bromide (HDTABr), a cationic surfactant, with the aim of having optimum interaction between hydrophilic structured clay minerals and chitosan biopolymer. Water-based dispersions of the purified clay samples SMt and OSMt, HDTABr added form of these clay samples were characterize by using micro structure, reology and electrokinetic measurements. The micro structures, optical transmissions and thermal resistance of film composites that formed as an effect of interaction between chitosan polymer and SMt and OSMt clays were determined by using classical methods such as X-Ray diffraction (XRD) analysis, transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), ultraviolet(UV)/visible spectrometry , Fourier transformation infrared (FTIR) analysis. As a result, dispersion of clay as intercalation and exfoliation structres in the sythesized film, and increasing of thermal stability of the chitosan polymer a little amount addition of clay and organoclay were determined. Furthermore, glycerine can be used in film as a UV barrier due to addition of glycerine increasing of elasticity and losing of rough and brittle structure of films decreased the optical transmission.

1. GİRİŞ

Son yıllarda polimer ve polimer kompozitlerin özelliklerinin geliştirilmesi çalışmalarında polimer-tabakalı silikat nanokompozit yapıların öneminin anlaşılması ile bu konuda yapılan sentez ve karakterizasyon araştırmaları gerek bilimsel gerekse endüstriyel alanda büyük önem kazanmıştır. Amaç polimerin tabakalı yapıya girmesini sağlayarak nanokompozit oluşturmaktır. Tabakalı bir yapısı olan montmorillonit kili bu işlem için ideal bir inorganik malzemedir. Kil polimerin birçok fiziksel ve yapısal özelliğini değiştirebilir. Güncel hayatın vazgeçilmez malzemelerinden olan polimerik malzemelerin mekanik, termal dayanımlarını ve şişme direncini arttırabilir, gaz geçirgenliğini ve su duyarlılığını azaltabilir, ateşe dayanıklılık ve iyonik iletkenliğini geliştirebilir. Kil katkısı ile gelişen özellikleri nedeni ile polimerin kullanım alanları artabileceği gibi yeni kullanım alanları doğabilir.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında asıl amacımız pek çok farklı kullanım alanı bulunan kitosan biyopolimerinin özelliklerini tabakalı yapıdaki montmorillonit kili katkısı ile geliştirmektir. Bu sebeple yapılan çalışmalarda; kil dispersiyonundaki kil taneleri arasındaki etkileşimler, kil tanelerinin katyonik yüzeyaktiflerle etkileşimleri, Na-aktif, saflaştırılmış kil ve sentezlenecek olan organokillerin polimerle nasıl etkileştikleri ve kil numunesinin saflaştırılmasının hangi durumlarda yararlı olduğu belirlenecektir. Sentezlenen biyopolimer/kil nanokompozitlerin karakteristik özelliklerinin belirlenerek polimere ve geleneksel kompozitlere göre üstünlüklerinin nedenleri ile birlikte ortaya konulması ve özellikleri en fazla gelişmiş nanokompozitin tespiti amaçlarımız arasındadır.

Biyonanokompozit sentezinde ana faz olarak β(1-4)-D-glokosamin ve N-asetil-D-glukosamine'nin lineer bir kopolimer olan ve başta tıp (özellikle karaciğer, ülser, kanser hastalıkları tedavisinde ve ilaç sanayinde) olmak üzere pek çok farklı alanda kullanılan kitosan biyopolimeri, dolgu malzemesi olarak da yüksek adsorbsiyon,

şişme ve katyon değiştirme kapasitesine sahip montmorillonit tipi kil tercih edilmiştir. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile elde edilen polimer/kil biyonanokompozitlerinin karakterizasyonu; X ışını difraksiyonu (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), Fourier Dönüşümlü Infrared Işını (FTIR) ve ultaviyole/görünür spektrofotometri gibi karakteristik yöntemler dışında reolojik ve elektrokinetik ölçümlerle yapılmıştır.

1.2 Literatür Özeti

Kil polimer kompozit çalışmaları 1950'li yıllarda başlamış [1, 2], ilk dikkati çeken kil-polimer nanokompozit çalışması Toyoto araştırma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir [3, 4]. Doğal olarak nano ölçekte bir boyuta sahip olan kilin bir polimerle etkileştirilmesi ile elde edilen malzemelerin polimerin özelliklerini iyileştirdiğinin, geliştirildiğinin gözlenmesi ile polimer ve kil çalışan pek çok araştırma grubu çalışmalarını kil-polimer nanokompozit sentezi ve karakterizasyonuna yönlendirmiştir [5-27]. Bu konudaki araştırmaların her geçen gün artmasında kilin yeryüzü üzerinde çok fazla bulunan ve ekonomik bir malzeme olmasının payı büyüktür.

Smektit kil grubundan olan montmorillonit kili kristal yapısı ve sahip olduğu özellikler nedeni ile kil-polimer nanokompozit yapımında çok kullanılan bir kildir. Adsorpsiyon yeteneği, şişme özelliği, yaklaşık 1 nm olan birim hücreler aralığı nedeni ile tercih edilir. Polimer kil ile etkileştirildiğinde polimer zincirler kilin basal aralıklarına girerek yerleşebilir, veya kil polimer içinde birim hücre bazında dağılabilir. Polimer içinde çok az miktarda nano ölçek boyutundaki kilin homojen bir şekilde dağılmasının sağlanması ile oluşturulan yapılar ile polimerin pek çok özelliği geliştirilebilmektedir.

İyi bir kil/polimer nanokompozit sentezi, diğer bir deyişle kullanılan polimerin özelliklerinin geliştirilmiş olduğu bir kil/polimer nanokompozit eldesi için; kilin polimer içinde çok iyi dağılmış olması, kilin polimer içinde birim hücre bazında dağıtılabilmesi, polimer ve kilin birbirleri ile etkileşimleri için uyumlu olmaları gerekir. Kil ve polimer uyumlu iseler herhangi bir ön işlem yapılmaksızın (kilin modifikasyonu gibi) polimer kil birim hücre aralıklarına girebilir. Bu durum suda iyi çözünebilen polimerler için geçerlidir. Çünkü onların da yüzleri kil gibi hidrofiliktir

ve suya karşı ilgileri vardır. Hidrofilik polimer molekülleri kil tabakaları arasında dipolar veya Van der Waals kuvvetleri ile adsorplanabilirler. Böylece kil tabakaları arası genişler ve tabakalar dikey doğrultuda tek tek ayrılabilirler. Organik yapıdaki polimerle kil arasındaki etkileşimler polimerin hidrofobik iken kilin hidrofilik yapıda olmasından dolayı çok zayıftır. Bu etkileşimi arttırmak için kil katyon değişimi yapılır. Organik katyon içeren kimyasallarla kil muamele edildiğinde ara tabakadaki metalik katyonlar organik katyonlarla yer değiştirebilirler, bu durumda elde edilen kile organokil adı verilir. Organokil eldesinde en sık kullanılan yöntem, kili hidrofob kuyruklu yüzeyaktif malzemelerle etkileştirerek kili modifiye etmek ve organofilik hale getirmektir. Yüzeyaktif maddeler kil arayüzeylerine yerleşirken kil tabaka aralıklarını da genişletir, böylece kil yüzey alanları genişleyerek polimer ile etkileşimleri daha olası hale gelir. Bu durumda polimerin bazal aralığa girmesi, kil parçacıklarının tabakalarının dağılarak mikro boyutlu taneciklerin nano boyuta kadar küçülebilmeleri kil taneciklerinin polimer matrisi içinde çok daha homojen dağılmaları sağlanır.

Son yıllardaki endüstriyel uygulamalarda kısa süreli olarak kullanılabilen ve çevreye geri dönüşümü olmayan petrol temelli pahalı polimerler yerine, biyolojik olarak bozunabilen, doğal kaynaklardan elde edilen biyopolimerler daha çok tercih edilmektedir.

2. KİL MİNERALİ

2.1 Kil Mineralinin Yapısı ve Özellikleri

Kil, ince taneli mineraller içeren ve toprağın doğal olarak meydana gelmiş kısmıdır. Killerin kimyasal analizleri sonucu silika, alümina ve suyun yanısıra demir, alkali ve toprak alkali metaller içerdikleri bulunmuştur. Kil mineralleri ise fillosilikat grubuna ait, boyutları 2 mikronun altında ve görünümü yaprağımsı ya da pulsu olan, kristal yapıya sahip, plastik özellik gösteren, kurutulması ve fırınlanması durumunda katılaşan minerallerdir [28, 37]. Bazı killer kil minerali olmayan quartz, kalsit, feldespar, illit, pritine gibi mineralleri de içerirler. Mineralojik bileşiminde % 90'a kadar kil minerali bulunduran kayaçlara kil denilmektedir. Yüklü partiküllerden oluşan killer kolloidal özellik gösterirler.

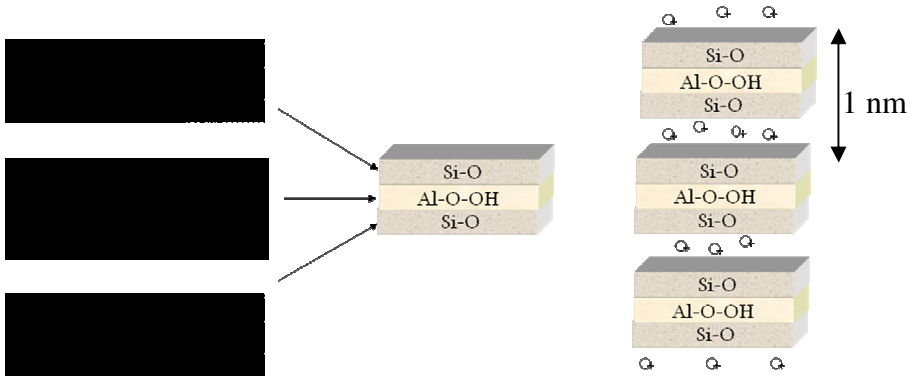
Killer, mineralojik özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılmıştır. Bu özelliklerin başında kristal yapıları gelmektedir [37]. Kil minerallerinin kristal yapıları; temel ünitelerin oluşturdukları örgü tabakalarının değişik kombinasyonlarla üst üste gelmeleri ile oluşur. Kil mineralleri bu oluşumlara göre de sınıflandırılırlar (Tablo 2.1). Oluşan tabakalar bir düzgün dörtyüzlü, bir düzgün sekizyüzlü ise 1:1 tabakalı (kaolinit grubu), iki düzgün dörtyüzlü, bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1 tabakalı (smektit, vermikulit, mika), iki düzgün sekizyüzlü, bir düzgün dörtyüzlü ve bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1+1 tabakalı olarak adlandırılır [28, 29].

Tablo 2.1 : Kil minerallerinin tabaka sayısına göre sınıflandırılması.

Tabaka	Grup	Cins
1:1 Tabakalı olanlar	Kaolinit Grubu a) Eş boyutlu olanlar b) Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit Halloysit
2:1 Tabakalı olanlar	Smektit Grubu İllit Grubu Vermikülit Grubu	Montmorillonit Bediellit, İllit Vermikülit
2:1+1 Tabakalı olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit Atapulgit Paligorskit

İlk kez ABD'nin Wyoming Eyaletinde Ford-Benton yakınında bulunan plastisitesi yüksek ve kolloidal yapı özelliği gösteren bir çeşit kile bentonit adı verilmiştir. 1847 de ise aynı özellikte başka bir kil Fransa'nın Montmorillon bölgesinde bulunmuş ve montmorillonit adı verilmiştir [30, 33-36].

Smektit grubuna ait montmorillonit tipi killer $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ yapısındadır. Yüksek oranda (%80'den fazla) montmorillonit tipi kil minerali içeren ve endüstride bentonit olarak adlandırılan 2:1 tabakalı smektit grubu killer; iki düzgün dörtyüzlü (silika) tabaka arasında bir düzgün sekizyüzlü (gibsit) tabakası olan birim hücrelerin üst üste gelmesiyle oluşur. Al-O-OH alümina yapıda, Al merkezde olmak üzere düzgün bir sekizyüzlü köşelerinde oksijen atomları ve OH grupları vardır. SiO_4 silika yapıda ise, oksijen atomları merkezinde bir Si atomu bulunan bir düzgün dörtyüzlünün dört köşesine yerleşmişlerdir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : Montmorillonit tipi kilin a) birim, b) kristal yapı şematik gösterimi.

Alümina ve silika tabakaları arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın tekrarlanan birim tabakalar birbirlerine zayıf Van der Waals kuvveti ile bağlanmıştır. Birim hücrelerin içlerindeki Si ve Al atomları daha az değerlikli atomlarla yer değiştirebilirler. Al^{+3} yerine Fe^{+2}, Mg^{+2}, Li^{+2} gibi iyonlar veya Si^{+4} yerine Al^{+3} iyonunun gelmesi ile yapıların elektriksel dengesi bozulur ve + yük eksikliğinden dolayı yüzeyler negatif yüklü olur. Kenar yüzeyleri ise kırık bağlardan dolayı pozitif yüklüdür. Negatif yükler, çevrelerinde bulunan katyonları adsorblarlar. Bu katyonlar elektriksel olarak yüksüzleşmeyi sağlarlar ve zayıf elektriksel kuvvetlerle tutunurlar. Adsorblanan bu katyonlar ortama eklenen başka katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu yüzden bunlara değişebilir katyonlar denir. En çok görülen değişebilir katyonlar H^+, Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{+2}, Ca^{+2} ve Al^{+3} dir. Smektit grubunun doğal olarak oluşan

tabakalar arası değişebilir katyonları Ca^{+2} iyonlarıdır. Değişebilir katyonlar tabakaların içlerinde değil de yüzeylerinde olduklarından temel yapıda değişiklik oluşturmazlar.

Bentonit için katyon değişim kapasitesi (KDK) 80–150 meq/100 g'dır. Bağıl nem, pH, spesifik iletkenlik, geçirgenlik, gözeneklilik, suda şişme kapasitesi, rehidrasyon hızı, disperse olabilme derecesi, partikül dağılımı gibi özellikler kilin net yük miktarına ve değişebilir katyonlarının cinsine bağlıdır [28, 38]. Bentonit minerallerinin boyutlarının çok küçük olması sebebi ile spesifik alanları büyüktür ve ağırlıklarının yaklaşık 5–6 katı kadar su adsorblayabilirler. Değişebilir katyonların miktarı ve cinsi bentonitlerin parçacık boyutlarını etkilemektedir. Parçacık boyutu küçük olan killer daha viskoz karışımlar oluşturduğu için daha kullanışlıdırlar. Killerin tanecik şekli ve büyüklüğü endüstrideki kullanım alanları için çok önemlidir. Partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanı artmaktadır. Yüzey alanı saf bir smektit için yaklaşık 800 m^2/g 'dır. Killerin özgül ağırlıkları yaklaşık 2.6 g/cm^3' tür.

2.2 Kilin Kullanım Alanları

Killer homojenlik, plastiklik, nem ve kuru mukavemet ile diğer teknolojik özelliklerinin farklılığından dolayı çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Tez sırasında kullanmış olduğumuz smektit grubu killerden, montmorillonit tipi kil oranı %96 olan bentonit kili, aşağıdaki işlevleri için tüketilir [37-40].

Tablo 2.2 : Kilin işlevlerine göre kullanım alanları.

İşlevi	Kullanım Alanı
Bağlayıcı, kıvamlaştırıcı	Sondaj çamuru, Döküm kumu Boya sanayi Gübre yapımı ve toprak ıslahı Hayvan yemi yapımı
Su sızdırmazlık	İnşaat sektörü (temel ve baraj yapıları)
Absorblayıcı	Yağ ağartma, Şarap ve meyve suyu berraklaştırma Atık su temizleme Atık malzeme temizlemede
Dolgu malzemesi	İlaç, kağıt ve lastik sanayi Temizlik sanayi, deterjan yapımında Kozmetik
Katkı malzemesi	Çimento ve seramik sanayi

Dünya kil üretiminin yaklaşık % 75'i pişirilen ve şekillendirilen seramik ürünlerinin imalatında kullanılmaktadır. Dünya kil üretiminin geriye kalan % 25'i ise killerin özelliklerine göre refrakter sanayinde, çimento, sondaj çamuru, dolgu ve kaplama malzemesi olarak, temizlik, deterjan, gıda ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır.

2.3 Türkiyedeki Kil Rezervleri

Türkiye'nin önemli bentonit yatakları Çanakkale, Edirne, Ankara, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Çankırı, Konya, Çorum, Tokat ve Ordu illerinde bulunur. Tablo 2.3'de Türkiye'deki bentonite yataklarının listesi verilmiştir. Bu listede T; potansiyel yerleri, K; kaynakları, 1; görünür rezervleri, 2; muhtemel rezervleri ve 3; mümkün rezervleri göstermektedir [41].

Tablo 2.3 : Türkiyedeki bentonit yatakları ve yıllık üretim miktarları

Bentonit Kaynağı	Üretim (ton)	Kalite
Ankara-Kalecik-Hançili	19 000 000 (1+2)	İyi
Ankara-Keskin-Besler	240 000 (1+2)	İyi
Artvin-Derinköy	800 000 (K)	-
Çankırı-Çerkes-Bayındır	43 000 (1+2)	İyi
Çankırı-Eldivan-Küçük Hacıbey Köyü	300 000 (1+2)	İyi
Çankırı-Eldivan-Büyük Hacıbey Köyü	100 000 (1+2)	İyi
Çankırı-Ilgaz-Kızılibrik	200 000 (1+2)	İyi
Çankırı-Eskipazar-Başpınar	800 000 (T)	İyi
Çorum-Sungurlu-Mecitözü	400 000 (1+2)	İyi
Edirne-Enez	50 000 000 (1+2)	İyi
Giresun-Tirebolu	4 000 000 (1+2)	Kötü
İstanbul-Şile-Kızılcaköy	180 000 (3)	İyi
Çamaşırdere	2 400 000 (1+2)	
Konya-Sağlık	24 000 (1+2)	
Konya-Sille	2 564 000 (3)	
Ordu-Fatsa-Ünye	200 000 000 (K)	
Tokat-Reşadiye-Akdoğmuş	60 000 (2)	
Kaşpınar	79 000 000	
Trabzon-Araklı-Arsın-Yolüstü	800 000	
Toplam Bentonit Rezervi	280 800 000 ton	

3. ORGANOKİL

Killer yüklü olmaları nedeni ile yüksek hidrofilik özellik gösterirler. Hidrofilik kil, katyon değiştirme işlemi ile organofilik forma dönüştürülebilir. Katyonik yüzeyaktiflerin (alkilamonyum veya fosforyum gibi organik katyonlar) kil birim hücre aralığında bulunan değişebilir katyonlarla yer değiştirmeleri sağlanır. Böylece nispeten daha küçük olan inorganik katyonlar daha hacimli organik katyonlarla yer değiştirmiş olur. Özellikle 2:1 grubundan olan montmorillonit kil minerali birim hücre aralıklarında tuttuğu iyonların yapısına bağlı olarak şişme özelliğine sahiptir. Bu özellik büyük molekül ağırlıklı bileşiklerin tabakalar arasında difüzlenmesinin yanı sıra, tabakalar arasındaki katyonların büyük molekül ağırlıklı bileşiklerle yer değiştirebilmelerine de olanak sağlar. Böylece kil yüzeyi, hidrofob özellik kazandırılarak modifiye edilebilir. Reaksiyon sonunda iki netice olur: organik katyonlar aralığa yerleşerek killerin yüzey enerjilerini düşürerek tabaka aralıklarını genişletirler, yüzey özellikleri değişerek hidrofilik yapı hidrofobik veya organofilik yapıya dönüşür. Bu durumda organokil, kilin birim hücre aralığında iki yüzeye bağlanmış yüzeyaktif molekülleri içeren bir yapıdır [42-59].

Organokillerin nanokompozit yapımı sırasındaki kullanımı dışında kıvamlaştırıcı olarak boya, yağ , mürekkep yapımında, kozmetikte, toksik gazları absorblamada ve salınımlı ilaç üretiminde kullanıldığı bilinmektedir [60].

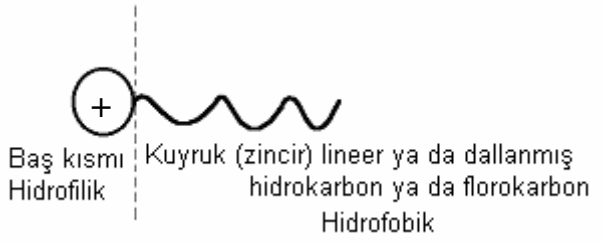


Şekil 3.1 : Kil tabakaları arasında iyon değişiminin şematik gösterimi.

3.1 Yüzeyaktif Maddeler

Suda, sulu bir çözeltide veya diğer sıvılarda çözündüklerinde sıvı yüzeyini küçülten, yani yüzey gerilimini azaltan maddelere yüzey aktif maddeler (YAM) denir. Temel yapısal özellikleri bir hidrokarbon ve bir polar ya da iyonik kısımdan oluşmasıdır. Hidrokarbon kısmı lineer ya da dallanmış olabilir. Bu kısım sadece sulu ortamlardaki su molekülleri ile çok zayıf etkileşebilir. Dispersiyon kuvvetlerinin etkisiyle su moleküllerinin artan kuvvetli etkileşimleri ve hidrojen bağları beraberce hidrokarbonu suyun dışına sıkıştırırlar. Böylece zincir ya da diğer adıyla kuyruk genellikle hidrofobik (suyu sevmeyen) olarak adlandırılır. Yüzey aktifin polar ya da iyonik olan baş kısmı su molekülleri ile kuvvetli dipol-dipol ya da iyon-dipol etkileşmesi yaparlar. Bu yüzden molekülün baş kısmı hidrofilik (suyu seven) olarak adlandırılır [60]. Yüzey aktiflerin molekül ağırlıkları yaklaşık olarak 200–400 g/mol civarındadır.

Yüzey aktiflerin sınıflandırılmaları genellikle baş kısmının (hidrofilik) yapısına göre yapılır. Hidrofilik eğilimleri su molekülleri ile hidrojen bağı yapmalarına bağlıdır. Anyonik, katyonik, noniyonik ve amfoterik olarak dört grupta incelenirler.



Şekil 3.2 : Katyonik yüzey aktif maddenin yapısı.

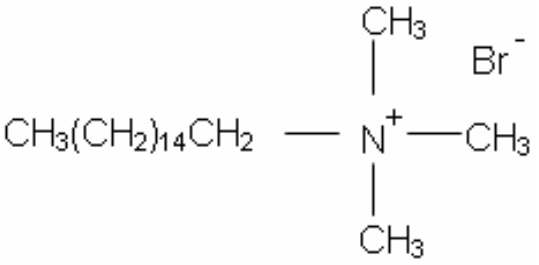
Katyonik yüzey aktiflerde baş kısım (hidrofilik) pozitif yüklüdür (Şekil 3.2). Kuyruk (hidrofobik) kısmı ise alkil grubundandır. Primer, sekonder, kuvarterner amonyum grupları içerirler. Kuvarterner azot veya amin bileşikleri endüstriyel önem taşıyan bileşiklerdir. Katyonik YAM, dispers edici özellikleri nedeni ile asidik ve iyonik olmayan çözeltilerde, yumuşatıcı, kaydırıcı, köpük ayarlayıcı ve korozyon inhibitörü olarak tekstilde, mikrop ve küf öldürücü olarak temizlik malzemelerinde kullanılırlar. Son yıllarda katyonik YAM, tabakalı kil parçacıklarının; tabaka aralıklarını genişletmede ve boyutlarını küçülterek nano ölçeğe indirmede kullanılmaktadır. Kil parçacıkları ile yüzey aktif maddelerin etkileşimlerinde parçacıkların şekli, büyüklüğü, yüzey yükleri, içerdikleri değişebilir katyonlar ve yüzey aktiflerin yüklü

(anyonik veya katyonik) veya yüksüz olmaları, molekül ağırlıkları, taşıdıkları grupların hidroliz dereceleri önemli parametrelerdir.

Kil dispersiyonlarının özellikleri üzerinde çeşitli yaktiflerin etkileri pek çok araştırıcı tarafından incelenmiştir [61-69].

3.1.1 Hekzadesiltrimetilamonyum Bromür (HDTABr)

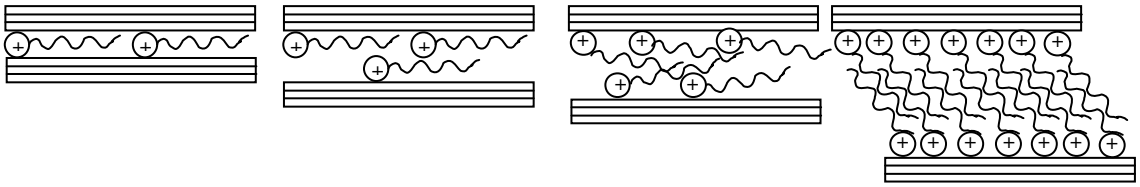
Bu tez çalışmasında kullanılan HDTABr yüzeyaktifinin kimyasal yapısı Şekil 3.3'de verilmiştir. Katyonik bir yüzey aktif madde olan HDTABr'nin kapalı formülü $C_{16}H_{33}N^{+}(CH_3)_3Br^{-}$ ve molekül ağırlığı 364.46 g/mol'dür.



Şekil 3.3 : HDTABr'nin kimyasal yapısı.

3.2 Organokil Eldesi

Sıcaklığa, alkil zincir uzunluğuna bağlı olarak zincirler silikat tabakalarına paralel, tek tabaka (monolayer), çift tabaka (bilayer), üçlü tabaka (pseudotrilayer), parafin tipi olarak tanımlanan dizilimler gösterebilirler (Şekil 3.4). Elde edilen kil+yüzeyaktif yapılar organokil olarak isimlendirilir. Yüzeyaktif moleküller tabakalar arası bölgeyi doldurarak esnek sütunlar oluşturabilirler. Böylece tabakalar arası mesafe alkil zincir uzunluğuna, hidrasyon derecelerine ve tabaka yüküne bağlı olarak değişir. Genişleme miktarından yüzeyaktif moleküllerin aralığa hangi düzende yerleştikleri de belirlenebilmektedir. Bu nedenle aktif maddenin arayüzeye yerleşip yerleşmediği, XRD analizi ile tabakalar arası mesafe ölçülerek saptanır. Analizler organokilin tabakalar arası mesafesinin artan yüzey aktif zinciri uzunluğu ile arttığını göstermektedir [58-60]. Yüzeyaktif moleküllerin kil tanecik yüzeylerine tutunmaları elektrokinetik ölçümlerle (zeta potansiyeli) belirlenir.



(a) (b) (c) (d)

Şekil 3.4 : Yüzey aktif maddelerin kil tabaka aralıklarına a) tek tabaka, b) çift tabaka, c) üçlü tabaka, d) parafin tipi dizilimleri.

Kilin katyon değişim kapasitesinin belirli yüzdelerine eşdeğer miktarlarda yüzey aktif madde kullanılarak gerçekleştirilen modifikasyon neticesinde, yüzeyin hidrofobizasyonuna ek olarak tabakalar arası uzaklıkta molekülün arayüzeydeki yönlenmesine bağlı olarak belirli oranlarda artış gözlenir. İyon değişimi sırasında oluşan iyon çiftleri de (yüzey aktif + zıt yüklü iyon) ara ve dış yüzeylere yerleşir

4. POLİMERLER

Polimerler; çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. "Poli" Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler "monomer" denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Günümüzde sayısız polimer türü geniş bir uygulama alanında çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır [70-71].

4.1 Biyopolimerler

Biyopolimerler yaşayan organizmalardan üretilmiş olup; polimerlerin özel bir çeşitidir. Canlılar çok farklı tipte polimerler sentezleyebilirler. Bu polimerleri kimyasal yapılarına göre sekiz ana gruba ayırabiliriz: DNA, RNA gibi nükleik asitler, protein ve poliaminoasit gibi poliamitler, selüloz, nişasta, zantan gibi polisakkaritler, kitin, polimalik asit, polihidroksi alkanoik asit gibi organik polioksi esterler, politioesterler, polifosfat gibi inorganik poliesterler, doğal kauçuk, sumatra zamkı gibi poliizoprenoitler, linyin ve humik asit gibi polifenoller.

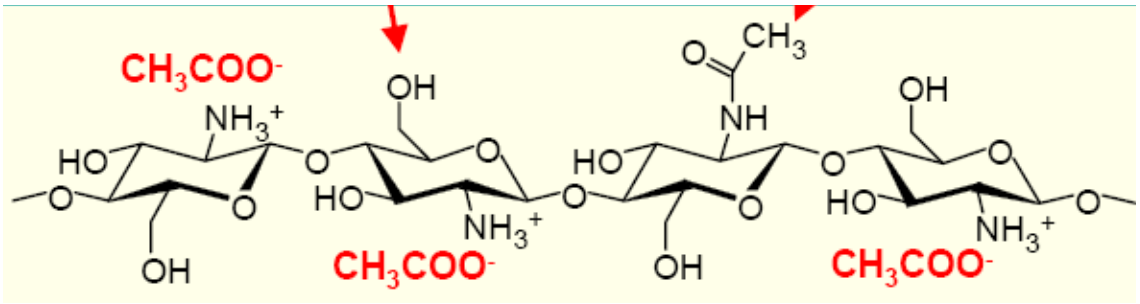
Biyopolimerler ile polimerler arasında başlıca ve ayırıcı fark yapılarından kaynaklanmaktadır. Her ikisi de birbirine bağlı monomerlerden oluşmasına karşın biyopolimerin kendisine has ayrı bir yapısı vardır. Biyopolimerlerin yenilebilir, ayrışabilir olmaları ve bol miktarda bulunmaları sebebiyle düşük maliyetle elde edilmeleri diğer polimerlere göre en büyük avantajları arasında sayılabilir [72].

4.2 Kitosan

Kitosan, kitinden türetilmiş (kitinin alkali N-deasetilasyonu ile üretilir) olup başta tıp olmak üzere tarım ve tekstile kadar geniş uygulama alanlarında kullanılan bir polimerdir. Pozitif yüklü bir polimer olup negatif yüklü parçacıkları sarabilir. Şekil 4.1'de kimyasal yapısı gösterilmiş olan kitosan, asetillenmemiş kitindir. Kitin, yengeç ve karides gibi kabuklu deniz canlılarının kabuğunda bulunur. Asya ülkeleri olan Tayland, Japonya ve Çin'de karides, yengeç gibi bazı deniz ürünlerinin

atıklarından elde edilmektedir. Bu tür atıklar bol miktarda bulunduğundan kitin ve kitosan düşük maliyetlidir.

Kitosan biyokimyasal olarak ele alındığında β(1-4)-D-glukosamin ve N-asetil-D-glukosamine'nin lineer bir kopolimeridir. Yüksek moleküler ağırlığa sahip lineer poliglukosamin zincirlerinde kitosan reaktif amino ve hidroksil grupları bulundurur. pKa'sı 6.5 civarındadır. Kitosan pozitif yüklü bir bileşiktir ve nötral çözeltilerde pH ve %DA değerine bağlı olarak asidik şekilde çözülebilir. Başka bir deyişle kitosan biyolojik bir tutucudur ve mukozal hücre çeperleri gibi negatif yüklü yüzeylere kolaylıkla tutunur. Asidik özellik göstererek, bir çok amino grubu kitosanı katyonik ve suda çözünebilen bir polielektrolit yapar.



Şekil 4.1: Kitosanın yapısı

Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir [72-74].

4.2.1 Kitosanın kullanım alanları

Kitosan biyopolimeri; biyouyumluluk, film formuna gelme kabiliyeti, toksik olmama, fizyolojik olarak inert madde olma, antibakteriyel ve yüksek mekanik dayanıklılık özelliklerine sahip olduğundan pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. Özellikle sağlık sektöründe çok farklı kullanım alanı bulunan kitosan ayrıca suni deri yapımı, yiyecek depolama, kozmetik alanı ve atık su işlemlerinde de kullanılmaktadır. Fakat, kitosanın asit solüsyonlarında yüksek çözünürlüğe sahip olması bu durumlarda düşük mekanik özellik göstermesine sebep olur ve bu durum sıvı ortamlarda kitosan uygulamalarını kısıtlamaktadır. Bu problem, kitosan katmanlı nanokompozitlerin gelişimi ile ortadan kaldırılabilir. Kitosanın çeşitli killerle etkileşimlerinin farklı yöntemlerle incelendiği yayınlarda nanokompozit yapımı için uyumlu olduğu belirlenmiştir [75-83].

Kitosan sağlık sektöründe çok farklı işlevleri sebebiyle kullanılmaktadır. Son yıllarda ise bandajların yapımında kullanılmaya başlanmıştır. Kitosanda üretilmiş tabakalar içeren bu bandajlar yara ile etkileştiğinde yarayı çevreleyerek kanın pıhtılaşmasını kolaylaştırarak kanamayı durdurur. Ayrıca kitosan biyoaktivitenin artmasına sebep olurken, antiseptik mekanizma gösterir ve böylece yaralanmalara karşı da koruma gerçekleştirir [84]. Kitin ve kitosan yaşayan canlı dokularla fizyolojik uygunluk gösterir. Kitin nontrombojenik olan sülfat esterleri oluşturur. Bu özellik, herhangi bir şekil ve boyuttaki protez yapısal parçaların oluşumu için kitini aday konumuna getirir. Bundan dolayı, kitin ve türevleri; kemik, kıkırdak, atardamar ve damar yerine kullanılabilecek bir maddedir. Kitosanın amino grubunun aktif katyonik grup olması sebebiyle, etkin olarak bakterilerin üremesini de engeller. Ayrıca enzimlerin tespitinde ve amperometrik biyosensorlerin yapılmasında sıkça kullanılır. Kitosan; dayanıklı ve su emici biyouyumlu filmler oluşturabildiğinden beri yanık tedavileri için de cazip bir biyopolimerdir. Bu filmler yüksek oksijen geçirgenliğine sahiptirler ve vücut enzimleri tarafından doğal olarak ayrıştırılabilirler. Kitosan mide tarafından hazmedilmeden bağırsaklara herhangi bir çevrime uğramadan kapsüllenmiş ürünlerin ulaşabilmesi için iyi bir vasıtadır. Kitosan zehirli olmayıp, biyolojik olarak kolay emilebilir, jel formundadır ve düşük pH' a sahiptir. Ayrıca kitosan, midede tahrişi azaltarak antiülserik aktivite gösterir. Biyolojik yapılardaki epitel dokular arasında polar ilaçların geçişlerini de artırır.

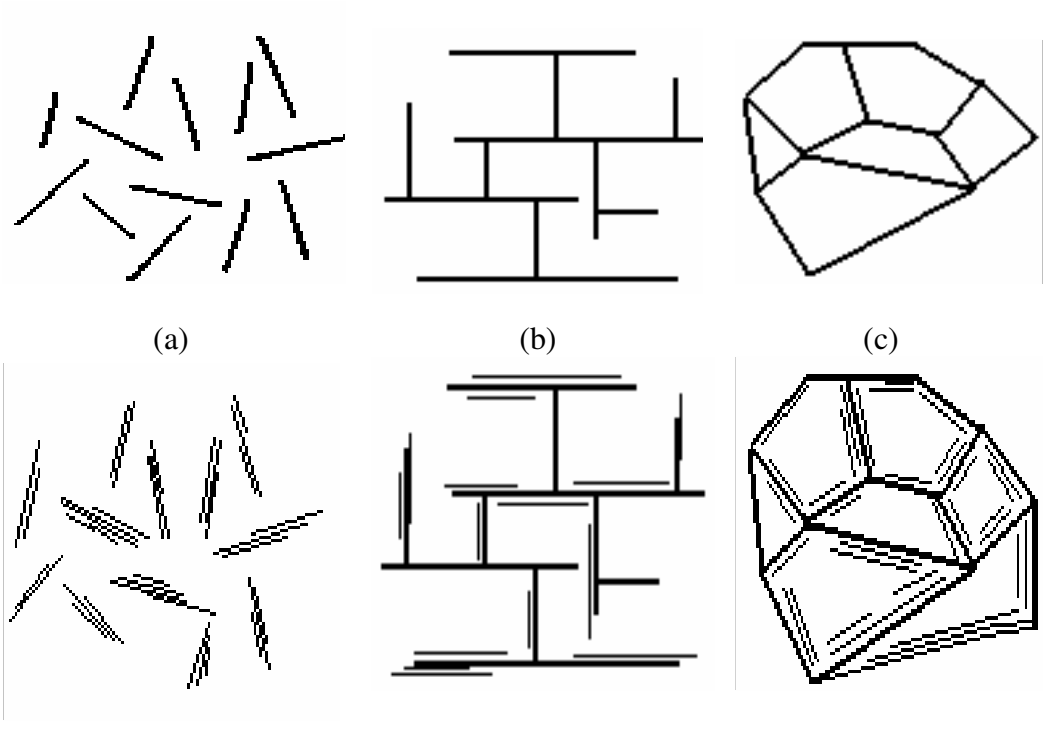
Kitosanın hidrofobik olması ve zincirlerinin üzerindeki amino ($-NH_2$) ve hidroksi (-OH) gruplarının koordinasyon siteleri sayesinde ağır metalleri absorbe etme özelliği vardır. Su arıtma işleminin bir bölümünde; su içindeki fosforu, ağır metalleri ve yağları doğal adsorbent özelliği ile elimine etmesi sebebiyle kullanılır [85]. Kitosan bitki gelişimini arttırmak için de kullanılan bir kimyasaldır, mantar enfeksiyonlarına karşı bitkilerin savunma sistemlerini destekler.

Kitosanın bentonit ile kombinasyonu ile oluşan jel, silika jel ve mika (isinglass) gibi bileşikler şarap, likör ve bira gibi içeceklerin temizlenmesinde kulanılır. Mayalanmanın geç safhalarında eklenen kitosan flokülasyonu geliştirir, bira mayasını, meyve parçacıklarını ve öteki katkıları ayıklayarak puslu bir şarap oluşturur. Kitosanın kolloidal silika ile kombinasyonu, beyaz şarap eldesi sırasında oluşan tortunun çökmesini sağlar.

5. KİL DİSPERSİYONLARINDAKİ ETKİLEŞİMLER

5.1 Kil-Kil Etkileşimleri

Sulu ortamlarda su molekülleri ve organik moleküller tabakalar arasına kolayca girip birim hücrenin genişlemesine yani kilin şişmesine neden olabilirler [86]. Bu şişme özelliklerinden dolayı parçacık boyutlarının ölçülerinde artmalar gözlenir. Sulu ortamdaki kil parçacıkları birbirleri ile etkileştiklerinde genel olarak üç tip parçacık bitişmesi meydana gelir. Bunlar; yüzey(-) / yüzey(-) (Y/Y), kenar(+) / yüzey(-) (K/Y) ve kenar(+) / kenar(+) (K/K) bitişmesidir. Bu bitişmeler farklı tipte kümeleşmelerin (flokülasyon) meydana gelmesine, ortamın floküle veya defloküle olmasına sebep olur (Şekil 5.1) [31].



Şekil 5. 1 : Kil minerallerinin kümeleşme modelleri: a) dispers ve defloküle, b) Y/Y etkileşimi, agregat oluşturmuş fakat defloküle, c) K/Y etkileşimi, floküle olmuş fakat dispers, d) K/K etkileşimi, floküle olmuş fakat dispers, e) K/Y etkileşimi, floküle olmuş ve agregat oluşturmuş, f) K/K etkileşimi, floküle olmuş ve agregat oluşturmuş.

Montmorillonit tipi killerin geniş yüzeyleri (Y) negatif yüklü, dar kenar yüzeyleri (K) ise; pH izoelektrik noktasının (isoelectric point, iep) altında ise pozitif, iep'nin üstünde ise negatif yüklü olup yüzey alanının yaklaşık %5'ini oluşturur. iep dispersiyondaki kil parçacıklarının kenar yüzeylerinin sıfır yüklü olduğu pH değeri olarak tanımlanır. Bu değer montmorillonitin özelliklerine bağlı olarak değişebilir. Düşük pH değerlerinde yani asidik ortamda kil dispersiyonlarında jel yapı oluşumu ve akma-gerilme noktası değerinde de maksimum gözlenir [87].

Parçacıkların birbirleri ile etkileşimlerini sağlayan kuvvetler; kolloidal parçacıkların ya da elektriksel çift tabaka sistemlerinin birbirlerine yaklaştıklarında ortaya çıkan kuvvetlerdir. Browniyen hareket (termal enerji ile kolloidal partiküllerin rastgele hareketi) yüzünden bu tip etkileşmeler, oldukça seyreltik çözücü sistemlerinde bile saniyede milyonlarca kez oluşurlar. Bu kuvvetler sistemin yapısına bağlı olarak itici yada çekici olabilirler. Kuvvetler, parçacıklar arası erişim mesafesinde değişiklikler gösterebilirler. Çekme kuvvetlerinin ana nedeni kısa erişimli van der Walls kuvvetleridir.

5.2 Kil partiküllerinin elektrolitler (tuzlar) ile etkileşimleri

5.2.1 Koagülasyon

Bulundukları ortam içerisinde rastgele (Browniyen) hareket eden dispers kolloidal parçacıklar bu serbest hareketlerinden dolayı sık sık birbirlerine çarparlar. Dispersiyonlara tuz, polimer, yüzey aktif gibi katkılar ilave edildiğinde bu parçacıkların çarpıştıktan sonra birbirlerine tutunmaya başladıkları görülür. Ortamda birbirine tutunan parçacıklar yığınlar daha sonra da büyük kümeler (floklar) oluştururlar. Oluşan kümelerin hareketleri yavaşlar , dolayısı ile mobiliteleri düşer ve çökerler. Bu olaya; katkı olarak tuz kullanılmışsa koagülasyon (pıhtılaşma), polimer veya yüzeyaktif kullanılmışsa flokülasyon (kümelenme) adı verilir [88].

5.3 Kil-Yüzeyaktif Madde Etkileşimleri

Polimerik kompozitlerin eldesinde kullanılan organokiller yüzeyaktif maddeler kullanılarak elde edilmektedir. Yüzey aktif maddelerin kil parçacıkları ile etkileşimlerini belirleyebilmek için öncelikle kritik koagülasyon konsantrasyonu değeri (critical coagulation concentration, C_k) belirlenmelidir. Bu değer kil

parçacıklarının yüzeyaktif ile etkileşimlerinde faz ayrım noktasını göstermektedir. Kil miktarına bağlı olarak C_k değeri değişmekte ve yüksek kil miktarlarında C_k değeri de büyük olmaktadır.

Yüzeyaktif maddelerin anyonik, katyonik, amfoterik veya iyonik olmayan tipte olmasına bağlı olarak kil parçacıkları ile olan etkileşimleri de değişir. Geniş negatif yüzeylere sahip olan kil parçacıkları en kuvvetli elektrostatik etkileşmeyi katyonik yüzeyaktiflerle gerçekleştirirler [89-95]

5.4 Kil-Polimer Etkileşimleri

Kil-polimer etkileşimleri polimerin yüklü olup olmadığına göre farklı şekillerde olabilir. Kil yüzeylerindeki oksijen grupları, iyonik olmayan polimerlerle hidrojen bağı yaparak flokülasyona yardımcı olurlar. Bu adsorbsiyon mekanizması elektriksel çift tabaka itme kuvvetlerinin çok kuvvetli olmadığı durumlarda mümkündür [96].

5.4.1 Kümeleşme (flokülasyon)

Kümeleşme, suda çözünebilen, çok yüksek molekül ağırlıklı organik polimerler kullanılarak taneciklerin bir araya getirilmesi işlemidir. Taneciklerin bir araya getirilmesi üç ayrı mekanizmayla yapılabilmektedir. Bunlardan birincisi taneciklerin polielektrolitler kullanılarak zeta potansiyellerinin düşürülmesi ve Van der Waals çekim kuvvetleriyle taneciklerin biraraya getirilmesinin sağlanmasıdır. Bazı organik polimerlerin molekül zincirlerinin suda iyonlaşmasıyla elde edilen polielektrolitlerde, zincir üzerinde aşırı derecede pozitif veya negatif yük bulunur. Süspansiyondaki taneciklerle zıt yüklü polielektrolitler süspansiyona ilave edildiklerinde taneciklerin zeta potansiyelleri düşer ve tıpkı koagülasyonda olduğu gibi Van der Waals çekim kuvvetleriyle tanecikler biraraya gelir ve süspansiyonun kararlılığı bozulur. Bu tip flokülasyonun koagülasyondan farkı inorganik elektrolitlerin yerine organik polielektrolitlerin kullanılmasıdır. Polielektrolitler, tanecik yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetiyle adsorbe olabildiği gibi yüzeye kimyasal olarak da adsorblanabilirler ve aynı şekilde taneciklerin zeta potansiyellerinin düşmesine neden olarak flokülasyonu sağlarlar.

İkinci durum ise tanecik yüzeyinde yüzeye zıt kısımların oluşturulması ve bu kısımların diğer bir taneciği çekmesi ile taneciklerin bir araya getirilmesinin sağlanmasıdır. Ancak tanecik yüzeyinin negatif, polimer molekül zincirinin ise

pozitif yüklü olduğu ve zincirin her 4 veya 5 karbon atomuna 1 pozitif yük düştüğü zaman, yani zincirde yük yoğunluğu fazla olduğunda gerçekleşir. Bu zincirler önce elektrostatik olarak tanecik yüzeyine adsorblanırlar. Eğer zincirin yük yoğunluğu çok yüksekse, zincir adsorbe olduğu kısmın negatif yükünü nötralize edecek ve zincir hala nötralize edilmemiş katyonik yüklerin fazlalığını taşıyacaktır. Bu tip polimer adsorbsiyonu tanecik yüzeyinde pozitif yüklü kısımların oluşumuna neden olur. Tanecik yüzeyinde oluşan bu pozitif kısımlar diğer taneciklerin negatif yüklü kısımlarını elektrostatik olarak çeker ve kümeler (floklar) oluşur. Bu mekanizmayla çalışan en yaygın polimer tipi poliaminlerdir. Bunlar nispeten düşük moleküler ağırlıktadırlar. Bu yolla oluşan floklar küçüktürler ve yavaş çökerler.

Son durum ise taneciklerin polimer köprüleriyle bir araya getirilmesinin sağlanmasıdır. Bu yöntemde flokülasyon işleminin iki safhada oluştuğu sanılmaktadır. Birinci safhada polimer zincirinin bir ucu süspansiyondaki bir taneciğe adsorblanırken diğer uç süspansiyonda kalır. Kullanılan polimer zincirinin uzunluğu zincirin önemli kısmının taneciğe yapışmadan kalmasını sağlayacak ölçüde olmalıdır. İkinci safhada zincirin diğer ucu başka taneciğe adsorblanır ve floklar oluşur [96-104].

6. KİL/POLİMER NANOKOMPOZİTLER

Birbirine karışmayan iki veya daha fazla katının bileşimiyle oluşan katı malzemelere kompozit malzeme denir. Kompozit malzeme oluşturulmasında amaç; iki veya daha fazla malzemenin, iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmaktır. Bu sebeple nano, mikro veya makro seviyede heterojen karışımlar oluşturularak sırasıyla nano-, mikro- ya da makrokompozit malzemeler elde edilir. Kompozit malzemeler elde edilerek geliştirilebilen genel malzeme özellikleri; yüksek mukavemet, hafiflik, tasarım esnekliği, yüksek dielektrik direnimi, korozyon dayanımı, kalıplama kolaylığı, yüzey uygulamaları, ışık geçirgenliği, beton, demir ve ahşap yüzeylere uygulama imkanı, yanmazlık, sıcağa karşı direnç, onarım kolaylığı ve kesilip delinebilmedir [105].

Polimer matriste (fazda) kil partiküllerinin dispersiyonu kompozit malzemenin üç tipinin oluşumu ile sonuçlanabilir**.**

6.1 Kil/Polimer Kompozitlerin Sınıflandırılması

Kil/polimer kompozitleri geleneksel kompozitler ve nanokompozitler olarak ikiye ayrılırlar. Kil/polimer nanokompozitler, kilin polimer matris içinde dağılımına göre iki gruba ayrılırlar: tabakalaşmış nanokompozitler (araya giren, intercalated) ve yapraklaşmış nanokompozitler (dağılan, exfoliated, delaminated) [4].

6.1.1 Geleneksel Kompozitler

Geleneksel kompozitlerde kil mineralleri polimer matrisinde bulunurlar fakat polimer kil tabakaları arasına yerleşmez sadece kil parçacıklarını çevreler. Bu kompozitlerdeki kil gibi inorganik fazlar dolgu maddesi olarak görev alırlar ve ekonomik etkileri dışında çok önemli bir görev yerine getirmezler. Kil mineralleri bazı durumlarda malzemenin modülünü veya optik özelliklerini geliştirebilirler ancak aynı anda malzemenin bazı özelliklerini (kırılma ve elastiklik) zayıflatırlar.



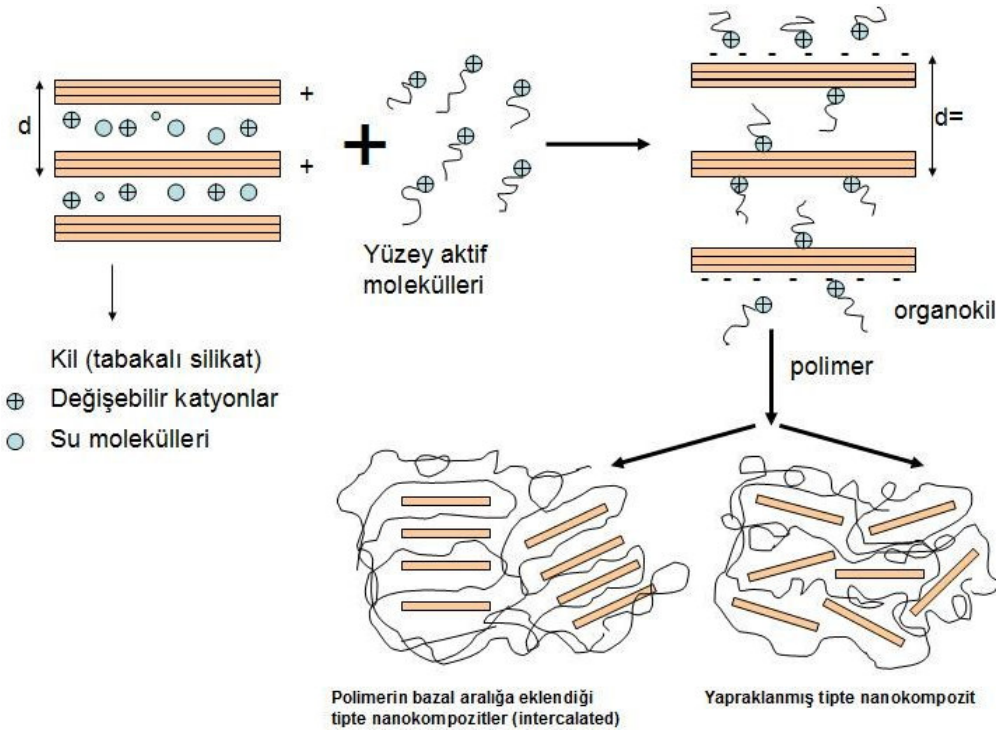
Şekil 6.1 : Geleneksel kil/polimer kompozitler

6.1.2 Tabakalaşmış Nanokompozitler

Bu tip kompozitlerde polimer, kilin silikat tabakaları arasına yerleşir. Bu yerleşim sırasında kil parçacıkları kısmen parçalanır, bir veya birden fazla polimer birbirlerine tutunarak kil parçacıklarının tabaka aralıklarına yerleşir ve aralığı genişletir. Ayrıca kil tabakalarının arasına yerleşen polimerler geniş kil yüzeylerini de çevreleyebilirler.

6.1.3 Yapraklanmış Nanokompozitler

Bu gruptaki kil/polimer nanokompozitler, polimer matrisinin içinde silikat nano tabakalarının birim tabakalarına dağılmasıyla oluşmaktadır. Kil parçacıkları tamamen birim yapılarına ayrılır ve polimer matris içerisinde homojen olarak dağılır. Nano tabakalar arasındaki ayrılmalar düzenli veya düzensiz bir şekilde olabilmektedir. Bu grup nanokompozitler tabakalanmış grup nanokompozitlere göre daha büyük bir faz homojenliği sergilerler. Her bir nano tabaka polimer matrisi ile ara yüz etkileşimine büyük katkı sağlamaktadır. Polimer zincirleri ve kil nano tabakaları arasında büyük yüzey alanı (dolayısıyla güçlü bağ) sağladığı ve kilin homojen dağılmasına yüksek görünüm oranı (aspect ratio) ile imkan verdiği için, polimerin özelliklerinin geliştirilmesi için daha çok tercih edilir. Çoğu zaman yapraklanmış nanokompozitlerin kil içeriği tabakalanmış nanokompozitlere göre daha düşüktür. Şekil 6.2'de kil/polimer nanokompozitlerin iki tipi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.2 : Yapraklanmış tipte nanokompozit ve polimerlerin bazal aralığa eklendiği tipte nanokompozit.

6.2 Kil/Polimer Nanokompozitlerin Tarihçesi

Günümüze kadar gerçekleşen çalışmalarda genelikle nanokompozitler, sentetik plastikler ve nanokiller tarafından hazırlanmış; biyopolimerler fazla tercih edilmemiş dolayısıyla biyopolimerik nanokompozitler üzerinde az sayıda çalışma yapılmıştır. Bunun en önemli nedeni nanokil ile polimer arasında adeta yapışma derecesinde güçlü bir bağ oluşmasıdır. Ayrışabilir nanokompozitler hakkında yapılan çalışmalar incelendiğinde direnç ve termal özelliklerde gelişme gözlenirken sertlik ve dayanıklılıkta bir iyileşme gözlenmemektedir. Bunun nedeni polimer matrisi içinde çok iyi kil dispersiyonu elde edilmesine rağmen bu çalışmalarda kil ve polimer arasında iyi bir bağ oluşmamasıdır.

İlk kil/polimer kompozit çalışmaları 1930'larda kilin bazal mesafesinin su ile genişlediği, 1950'lerde ise bu genişlemenin kuartern amonyum tuzlarıyla daha da fazla olduğunun gözlendiği çalışmalarla başlamıştır. 1950'de Carter vd. [1], elastomerik lateks içine organokil karıştırmış, 1961'de ise Blumstein [2] organokil ortamında vinil monomerlerini polimerize etmiştir. 1963'de Nahin ve Backlund gama ışını bağlayıcısı olarak kili düşük yoğunluklu polietilene birebir oranında ilave ederek çalışmada tabakalanma yöntemi, sıcak karıştırma, nanokompozit kavramları

tartışılmıştır. 1976'da Fujiwara ve Sakamoto amonyum tuzuyla tabakalar arasını genişletilmiş kili monomer ile karıştırdıktan sonra polimerizasyonu başlatmış ve ilk kil-polimer nanokompozitini üretmiştir. Birkaç yıl sonra Toyota araştırma grubu birkaç vinil monomerinin polimerizasyonu ile ürettiği kil-polimer nanokompozitinin polimere göre mekanik dayanıklığının arttığını bulmuş ve patent almıştır. Takip eden yıllarda kilin ilavesi azaltılarak yapılan çalışmalar dikkat çekmiştir.

6.3 Kil/Polimer Nanokompozitlerinin Üretim Yöntemleri

Her polimer kil karışımı nanokompozit oluşturmayabilir. Karışımda farklı fazlar oluşabilir. Polimerler ile bentonitlerin zayıf etkileşimi zayıf mekanik özelliklere, kuvvetli etkileşimi ise gelişmiş mekanik özelliklere neden olur.

Kil nanotabakalarının polimer içinde dağılması ve nanokompozitin morfolojisi (görünümü) çeşitli faktörlere bağlıdır. Kullanılan kilin iyon değiştirme kapasitesi, iyon değiştirme sırasında kullanılan yüzeyaktifin özellikleri, polimerin hangi çözücüde ve hangi konsantrasyonda çözülebildiği, polimer veya monomerin boyutları, polimer ile kilin etkileştirilme; yöntemi, süresi ve sıcaklığı bu faktörlerden birkaçıdır. Kil tabakalarının şekli genellikle görünüm oranı ile verilir. Görünüm oranı tabakaların çapının tabakaların kalınlığına oranı ile hesaplanır.

Suda çözünebilen biyopolimerler film oluşturabilmelerine rağmen fizikokimyasal özellikleri dayanıklı filmler oluşturulmasına uygun değildir. Bu tür biyopolimer filmlerin yapılarına katılan nano boyutta katkılar ile termal özelliklerinin arttırılması hem bunların güvenilir kullanım alanlarının genişletilmesi hem de çevre temizliği açısından çok önemli bir katkıdır.

Hazırlanma metotları, oluşum tekniği ve başlangıç malzemelerine göre nanokompozitler 3 grupta incelenir. Bunlar, kil/monomer veya organokil/monomer sisteminin polimerizasyonu, çözeltilerin birleştirilmesi (polymer solution intercalation) ve eritilmiş polimere kil veya organo kil ilavesi (melt intercalation) yöntemleridir.

6.3.1 Kil/monomer veya organokil/monomer sisteminin polimerizasyonu (polymerization intercalation)

Bu yöntemde bir veya daha fazla monomerin (doğrusal olarak polimerize olmuş veya çaprazlanmış olabilirler) kullanımı temel alınmıştır. Polimeri oluşturacak olan monomerlerin de içinde bulunduğu çözeltiye kil veya organokilin atılmasıyla şişme sağlanmış olur, polimerizasyon kil tabakaları arasında gerçekleşir [106-109]. Bu metod ilk defa poliamid kullanılarak polimer/kil nanokompozitlerinin eldesi için uygulanmıştır.

6.3.2 Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi (polymer solution intercalation)

Bu yöntem, polimerin çözünebildiği ve kil tabakalarının şişebildiği bir çözücü sistem temeline dayanır. Tabakalı silikat önce su, toluen veya kloroform gibi çözücülerde şişirilir. Daha sonra polimer ve kil solüsyonu karıştırılır, polimer zincirleri kilin ara tabakalarındaki çözücü ile yer değiştirerek aralara girer [110].

6.3.3 Eritilmiş polimere kil veya organokil ilavesi (melt intercalation)

Polimerlerin yumuşama noktalarının (softing point) üzerinde olan sıcaklıklarda polimerler ile kil veya organokiller karıştırılarak nanokompozitler elde edilir. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre tercih edilmesinin sebepleri; organik çözücüler kullanılmadığından ekosisteme herhangi bir zararının olmaması, endüstriyel karıştırma ve üretim teknikleri ile uyumlu olması, çözünmeyen ve polimerizasyon veya solüsyon yöntemi için uygun olmayan polimerlerin kullanılabilmesine imkan vermesidir.

6.4 Kil/Polimer Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

Kil/polimer nanokompozitlerin özelliklerine bağlı olarak dispersiyon, film ve katı halinde bir çok farklı kullanım alanı bulunmaktadır (Tablo 6.1). Polimere ilave edilen kilin, polimerin molekül ağırlığını arttırması nedeniyle çok yüksek molekül ağırlıklı polimer üretimi içinde kil/polimer nanokompozitleri kullanılmaktadır.

Kil/polimer nanokompozitlerinin kullanım alanları ile ilişik çalışmaların giderek artması bu malzemelerin gelecekte çok daha ucuz ve yaygın olacağını göstermektedir [111].

Tablo 6.1: Kil-polimer nanokompozitlerin kullanım alanları.

Endüstri Alanı	Özellik	Kullanım alanı
Otomobil	Mekanik dayanım	Yakıt tankları İç ve dış paneller Tamponlar
İnşaat	Mekanik ve termal dayanım	Dış cephede Panellerde Borularda
Elektronik ve elektrik	Iletkenlik termal ve ateşe dayanım	Devrelerde Elektrik bileşenlerde
Gıda	Düşük gaz geçirgenliği Termal ve mekanik dayanım	Kutu, şişe ve kaplarda Gıda paketleme
Biyomedikal	Düşük gaz geçirgenliği	Yapay bağırsak
Boya	Mekanik ve termal dayanım	Dış cephe boya
Kozmetik	Düşük UV geçirgenliği	Bakım kremleri Güneş ürünleri

7. KİL, ORGANOKİL VE BİYOPOLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEMLER

Tezde kil dispersiyonlarını, organokil dispersiyonlarını, sentezlenen kil/polimer nanokompozitleri tanımlayabilmek, kilin kitosan polimerinin yapısı ve özellikleri üzerindeki etkilerini anlayabilmek ve yorumlayabilmek amacıyla farklı yöntemler kullanılmıştır. Özellikle kil, organokil ve biyopolimer nanokompozitlerinin dispersiyon özelliklerinin karakterizasyonlarında reolojik, elektrokinetik, yapısal analiz yöntemleri kullanılmıştır. Film şeklinde elde edilen biyopolimer nanokompozitlerin karakterizasyonunda ise yapısal, görüntüleme ve termal analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır.

7.1 Reolojik Yöntem ve Parametreler

Reoloji, maddelerin mekanik kuvvetler etkisindeki deformasyonunu (şekil bozukluğu) ve akış özelliklerini inceleyen bilim dalıdır. Genel olarak akışkan molekülleri ile akış yüzeyleri arasında oluşan sürtünme kuvvetlerinin akış özelliklerine etkisini inceler. Akışkanların akıcılığı ile ilgili tüm özellikler reolojik özellikler olarak adlandırılır. Reolojinin sanayi ve diğer bilim dalları içinde oldukça önemli bir yeri vardır. Boya, kauçuk, yağ ve asfalt gibi çok çeşitli malzemelerde ve kozmetik sanayinde çalışılmakta ve bugün reoloji; polimer reolojisi, biyoreoloji ve süspansiyonların reolojisi gibi dallara ayrılmaktadır [112].

Hareket halindeki akışkanın farklı hızlardaki tabakaları arasında oluşan kayma geriliminin bu tabakalar arasındaki kayma hızına oranına yani tabakaların hareketlerine karşı oluşan dirence viskozite (η) denir. Viskozite, sıvıların cinsine ve sıcaklığına bağlı olarak değişir. Viskozitenin SI birim sistemindeki birimi Ns/m^2 ya da Pa/s'dir. Reolojiye göre akışlar viskozite açısından Newtoniyen Akış ve Newtoniyen olmayan akışlar olarak ikiye ayrılırlar [37].

7.1.1 Newtoniyen ve Newtoniyen olmayan akışlar

Reolojiye göre akışlar viskozite açısından Newtoniyen Akış ve Newtoniyen olmayan akışlar olarak ikiye ayrılırlar. Kayma gerilimi ve kayma hızı arasındaki ilişki lineer ise ve viskozite sıcaklığa ve basınca bağlı olmasına karşın sabit bir değer alıyorsa bu tip akışlara Newtoniyen akış denir. Bu tür malzemelerin akış davranışını tanımlamak için sadece viskozite değerini bilmek yeterlidir. Hava, su ve çok sulu kil dispersiyonları Newtoniyen akışlara örnek gösterilebilir.

Kayma hızı ile kayma gerilimi arasındaki ilişkinin lineer olmadığı akışlara Newtoniyen olmayan akış denir. Bu tip akışlarda viskozite değeri sabit değildir, kayma hızı veya kayma gerilimi ile değişir. Newtoniyen olmayan akışlar tek bir viskozite değeri ile ifade edilmezler. Görünür ve plastik viskozite olarak iki farklı viskozite tanımlanır.

Görünür viskozite (η_g); akışkanın belirli bir kuvvet altında veya belirli bir hızla akışı sırasında gösterdiği dirençtir. Kayma gerilimi - kayma hızı grafiğinde kayma hızının belirli değerleri arasında akışkanın viskozite değeri sabit kalır. Akış grafiğinin bu doğrusal kısmının eğiminden elde edilen bu değer plastik akış bölgesini karakterize eden sabit bir değerdir ve plastik viskozite değeri (η_{pl}) olarak adlandırılır [37, 112].

Newtoniyen olmayan akışlar, kayma hızı ile viskozite arasındaki ilişki göz önüne alındığında, zamana bağımlı ve zamandan bağımsız akışlar olarak iki grupta incelenebilir. Zamandan bağımsız akışların belli başlı olanları; ideal plastik akış, Bingham akış, incelen (pseudo plastik) akış ve yoğunlaşan (dilatant) akış olarak bilinir.

7.1.1.1 Bingham plastik akış modeli

%3'lük su bazlı kil dispersiyonlarının çoğu Bingham plastik akış modeline uyar. Bu modelde akma olayının başlaması için önce bir miktar kuvvet uygulanması gerekmektedir. Bu kuvvetin oluşturduğu kayma gerilmesi değerine akma- gerilme değeri (τ_B) denir. Bu nokta lineer kısmın ekstrapolasyonu ile elde edilir [36, 37]. Bu değerden sonra kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki oran lineer olarak değişir, orantı katsayısı plastik viskozite olarak isimlendirilir (Şekil 7.1). Bu akış davranışının matematik ifadesi:

$$\tau = \tau_B + \eta_{pl} \dot{\gamma} \qquad \textbf{(7.1)}$$

şeklindedir.

Bir süspansiyonun Bingham akma gerilim değeri partikül-partikül bağlarının sayısına bağlıdır ve bu bağların kırılması için gerekli enerjinin bir fonksiyonudur.

Ekstrapole kayma gerilme değeri bitişme derecesine duyarlıdır ve partikül-partikül bitişmelerinin modelindeki değişmelerde bir index olarak kullanılabilir. Partikül-partikül bağlarının kırılması kayma gerilmesi ve kil partiküllerinin Browniyen hareketi nedeni ile olabilir ki Browniyen hareketin bir neticesi de bitişmelerin inşa edilmesidir. Yüksek kayma gerilimlerinde bağlantıların ortalama sayısı alçak kayma hızlarında olanlardan daha az olacağı beklenir, kırılma kuvvetleri kayma gerilimi ile artar, etkileşim kuvvetleri ve Browniyen hareket sabit kalır.

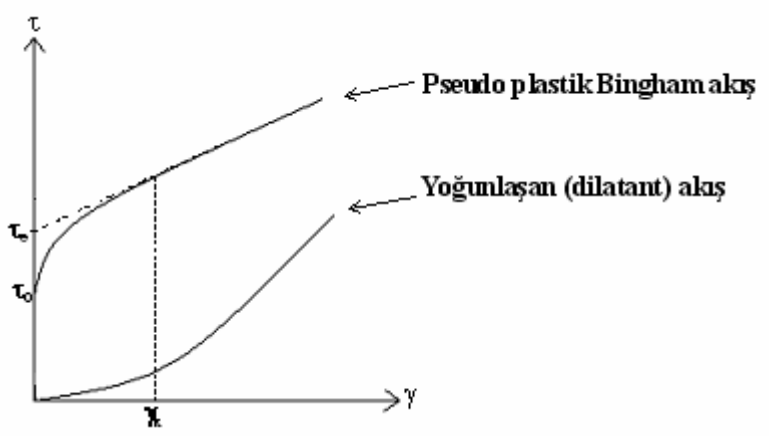
Gillespie (1960) tarafından geliştirilen Goodeve'nin (1939, 1949) impuls teorisi, τ_B ve E_A (iki partikül arasındaki bağlanma enerjisi) arasındaki bağıntıda

$$\tau_B = K_1 E_A N^2 / 2 \qquad \textbf{(7.2)}$$

K_1 bir sabittir, N cm^3 başına partiküllerin sayısıdır. Partikül terimi ayrık partiküller için veya partikül kümeleri (flok) için kullanılır [37].

7.1.1.2 Yoğunlaşan (dilatant) akış

Dilatant akışta, görünür viskozite değeri kayma hızının artması ile artar yani kayma gerilimi kayma hızından çok daha hızlı artar. Kayma hızının ya da kayma zamanının artması ile viskozite lineer olmayan bir şekilde artar (Şekil 7.1). Bu tip akışa örnek olarak kil dispersiyonlarını ve kum-su karışımlarını gösterebiliriz.



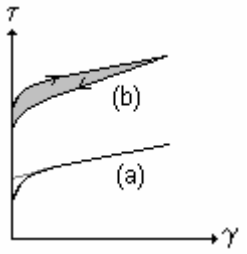
Şekil 7.1 : Bingham ve Dilatant akış modelleri

Zamana bağlı akışlarda kayma hızı sabit olmasına karşın viskozite değerleri zamanla değişir. Genel olarak iki grupta incelenirler; tiksotropik ve reopektik (antitiksotropik) akışlar ve viskoelastik akışlar.

7.1.1.3 Tiksotropi

Kil süspansiyonları çoğu zaman tiksotropi adı verilen zamana bağlı akış sergilerler. Tiksotropik davranış gösteren süspansiyonlar mekanik olarak karıştırıldıktan sonra partiküller arası bağ kuvvetlerinin azalması (kopması) nedeni ile reolojik parametrelerde bir düşüş gözlenir, ancak etki kaldırıldığında bağlar tekrar oluşacağından reolojik parametrelerin değerleri artar. Sistemin bu özelliğine tiksotropi denir.

Uygulanan bir kuvvet altında (karıştırma, çalkalama, pompolama veya kayma gerilimi) viskozitenin zamanla düzenli bir şekilde azalma gösterdiği ve kuvvetin kaldırılması ile yapının tekrar eski haline zamana bağlı olarak geldiği akış türü tiksotropik akış olarak tanımlanır. Tiksotropik davranış gösteren süspansiyonlarda; katı taneleri çökmeye karşı direnç gösterir, süspansiyonun hareketlenmesiyle direnç azalır, viskozite düşer fakat süspansiyonun durgun hale geçmesiyle zamana bağlı olarak artar. Bu tip akış davranışının tersi durumları reopeksi veya antitiksotropi olarak tanımlanır. Tiksotropik veya reopektik davranışı karakterize etmek için kullanılan yöntemlerden biri histeresis alanı (H.A.) hesaplamadır. Kayma hızı belirli aralıklarla arttırılır ve daha sonra azaltılırsa akış grafiğinde histeresis alanı denilen bir şişme görülür (Şekil 7.2). Bu alanın hesaplanması ile sistemin tiksotropikliği yorumlanabilir. Artan histeresis alanı tiksotropikliğin ve jelleşmenin bir ölçüsüdür.



Şekil 7.2 : a) Akma-gerilme değerine sahip pseudoplastik Bingham akış, b) pozitif histeresis alanına sahip tiksotropik akış.

7.1.2 Kil reolojisi

Kil dispersiyonlarının akış davranışlarında; kil konsantrasyonu, kil partiküllerinin şekli ve büyüklüğü, kil partiküllerinin elektrostatik özellikleri, kilin içerdiği değişebilir iyonların cinsi ve miktarı, dispersiyon ortamının cinsi ve özellikleri belirleyicidir. Su bazlı kil dispersiyonlarında küçük kayma hızlarında ince partiküller genellikle Brownian hareketten etkilenirler ve kolloidal kuvvetlere çok duyarlıdırlar. İri partiküller sürtünme veya çarpışmalara ve hidrodinamik kuvvetlere maruz kalırlar. Sonuç olarak ortamın reolojik davranışı, birçok parametreye bağlı olması nedeni ile çok karmaşıktır [104-108].

7.2 Elektrokinetik Yöntem

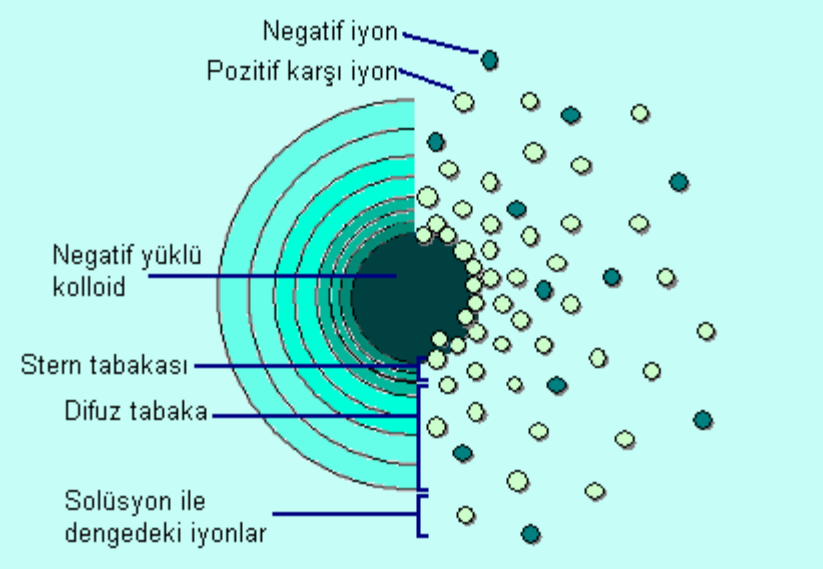
7.2.1 Elektriksel Çift Tabaka

Kil-su sistemlerinde negatif yüklü kil parçacıklarının etrafını çevreleyen pozitif zıt iyonlar (counter-ion), kil yüzeyine elektrostatik olarak tutunurlar. Burada pozitif iyonların kile tutunarak oluşturdukları tabaka Stern tabakası (Stern layer) olarak bilinir. Negatif yüklü kile yaklaşmaya çalışan ortamdaki diğer pozitif iyonlar, Stern tabakasındaki zıt iyonlar tarafından itilirler. Böylece iyonlar aynı zamanda hem itme hem de çekme kuvvetlerinin etkisinde kalarak difüz tabakayı (diffuse layer) oluştururlar. Kilin yüzeyinde yüksek olan pozitif iyon konsantrasyonu uzaklıkla yavaş yavaş solüsyondaki zıt iyon konsantrasyonu ile dengeye gelene kadar azalır. Kilin negatif yüzey yükleri ile denge katyon yükleri elektriksel çift tabakayı oluştururlar. İyonlar elektrostatik olarak zıt yüklü yüzey tarafından çekilirler (Şekil 7.3).

Gouy and Chapman'ın teorisine göre yüzeyden x uzaklığında olan sıvı tabakasının elektriksel potansiyeli yaklaşık olarak eksponansiyel davranır.

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \qquad \textbf{(7.3)}$$

Denklemde ψ_0 yüzey potansiyelini, κ ise çift tabakanın kalınlığını belirtir.



Şekil 7.3 : Negatif yüklü kolloid çevresindeki pozitif ve negatif iyonların dağılımı [37]

Kil-su sisteminde iki parçacık Browniyen hareketler sonucunda birbirine yaklaştığında ise difüz çift tabakaları birbirlerine karışmaya başlar [37].

7.2.2 Parçacıkların hareketliliği (Mobilite)

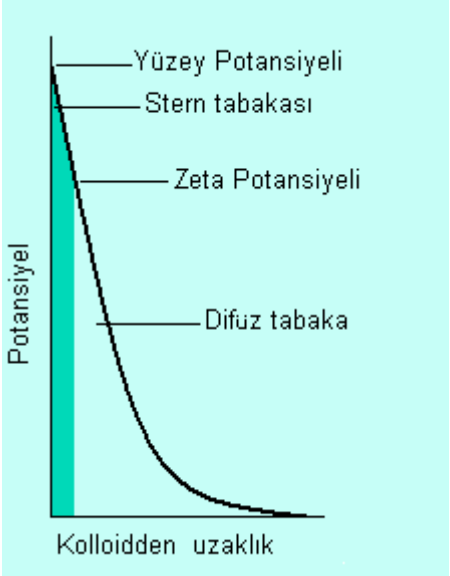
Belirli bir elektrik alan (E) içinde yüklü bir parçacığın sabit bir hızla hareket etmesi olayına elektroforez denir. Parçacığın hareketliliği (mobilite) bulunduğu ortamın viskozitesine ve dielektrik sabitine bağlıdır. ν hızı ile E elektrik alanında hareket eden bir parçacığın mobilitesi;

$$\mu_e = \frac{v}{E} \qquad \textbf{(7.4)}$$

formülü yardımı ile bulunabilir.

7.2.3 Zeta Potansiyeli ve Uygulamaları

Elektriksel çift tabaka, yüklü kolloidin nötralize olmasına ve bunun sonucu olarak kolloidin yüzeyi ile süspansiyondaki kolloidi çevreleyen katman arasında elektrokinetik potansiyel oluşmasına sebep olur. Yüzey potansiyelinin büyüklüğü, yüzey yükü ve çift tabakanın kalınlığı ile ilişkilidir. Potansiyel yüzeyden uzaklaştıkça Stern tabakasında lineer daha sonra yani difüz tabakasında exponansiyel olarak azalır ve çift tabakanın sanal sınırında ise sıfır olur (Şekil 7.4).



Şekil 7.4 : Zeta potansiyelinin kolloid yüzeyinden uzaklık ile değişimi [37]

Yüzey potansiyelinin büyüklüğü ayrıca difüz tabaka ile Stern tabakasının arasında oluşan kayma düzlemi (slip plane) olarak bilinen sınır düzlemindeki elektriksel potansiyele de bağlıdır. Hareketli parçacık ile parçacığı çevreleyen ortam arasındaki sınır yüzeyinde oluşan elektriksel potansiyele Zeta potansiyeli (ζ) adı verilir. Zeta potansiyeli belirli bir elektrik alan (E) içerisinde hareket eden bir parçacığın hızının (v) ölçülmesi ile bulunabilir. Genellikle bu potansiyel milivolt (mV) mertebesindedir. Smoluchowski parçacıkların hızı, uygulanan elektrik alan ve zeta potansiyeli arasında aşağıdaki bağıntıların olacağını bulmuştur [37, 112].

$$\zeta = \frac{\eta_l v}{E \varepsilon_r \varepsilon_0} \qquad \textbf{(7.5)}$$

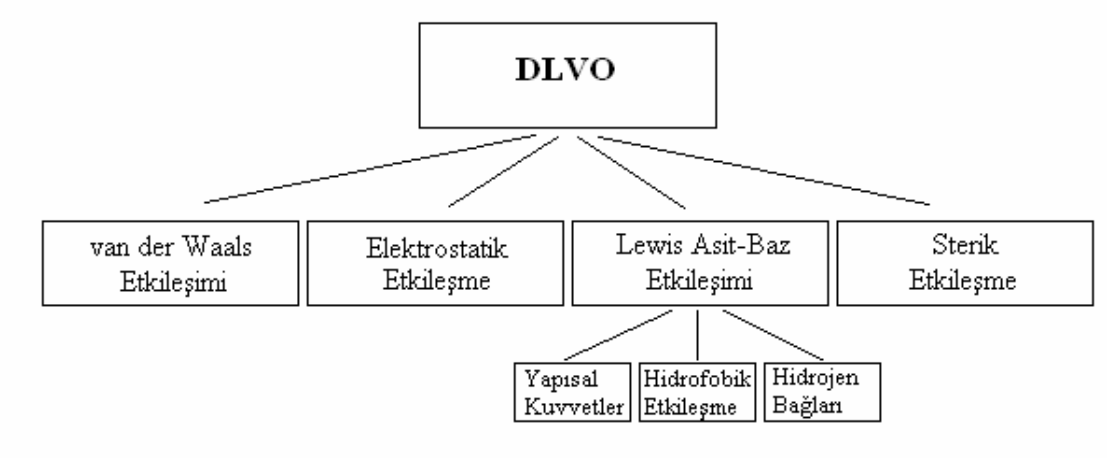
Ortamın viskozitesi η_l, dielektrik sabiti ε_r ve boşluğun dielektrik sabiti ε_0 ile gösterilmiştir.

Zeta Potansiyeli ölçümlerinden çeşitli alanlarda yararlanılmaktadır. Bunlardan bazıları; sulu ortamdaki kömürün viskozitesinin minimize edilmesinde, sondaj çamuru olarak kullanılan kil –su sistemlerinde, seramik üretiminde yüksek zeta potansiyeli ve düşük görünür viskoziteli seramik (kil) süspansiyonu yaratarak kolayca şekil almasını sağlamada, boya sanayiinde en iyi dispersiyonu elde etmek için katkı malzemelerinin dozajını kontrol etmede, su ve atık su temizliğinde yabancı maddeleri çöktürme (koagülasyon, coagulation) dozajını ayarlamada, kağıt üretiminde zeta potansiyeli kontrolü ile kaliteyi tutturmakta ve ilaç üretimindedir [119].

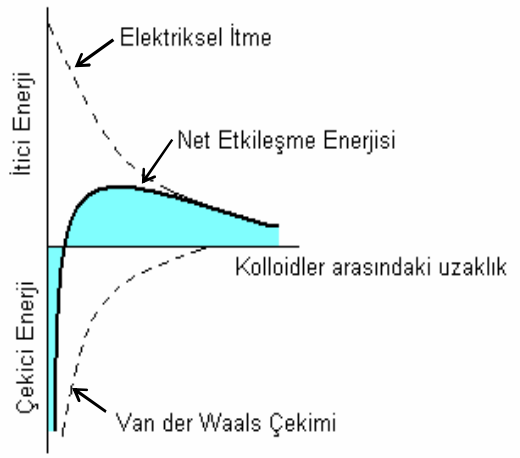
7.2.4 DLVO Teorisi

Kolloidal parçacıkların arasındaki etkileşimlerin teorik analizi Derjaguin ve Landau (1941), Verwey ve Overbeek (1948) tarafından geliştirilmiş ve kısaca DLVO teorisi olarak adlandırılmıştır. Çekici van der Waals enerjisi ve ara yüzeydeki elektriksel çift tabaka itici enerjisinin kombinasyonu olarak tanımlanan etkileşimler klasik DLVO teorisini oluştururlar. Kolloidal kararlılık bu iki enerjinin süperpozisyonu ile açıklanabilir (Tablo 7.1).

Tablo 7.1 : DLVO teorisini oluşturan etkileşmeler



Sulu ortamda kolloidlerin kararlılığını tanımlayan DLVO teorisi, birbirine yaklaşan iki parçacığın itici ve çekici kuvvetlerinin hesaplanmasında sıkça kullanılır. Etkileşme enerjilerinin başında çift tabaka (double-layer) elektrostatik enerjisi ve van der Waals kuvvetleri gelir (Şekil 7.5) [37].



Şekil 7.5 : Klasik DLVO teorisine göre iki kolloid arasındaki etkileşmeler

7.3 Spektroskopik Yöntemler

7.3.1 X ışınları Kırınımı yöntemi (XRD)

Smektitlerin X-ışınları difraktogramları iki grupta incelenebilir. Bunlardan birincisi, silikat tabakaları arasındaki yansımalardır. Bu yansımalar mineralin su içeriğine, tabakaların düzlemlerine, absorplanmış organik moleküllere ve değişebilir katyon miktarına bağlı olarak mineralden minerale değişmektedir. İkinci sınıf yansımalar ise, tabakalar arası suya bağlı olmayan (hk) yansımalarıdır. Bu yansımalar hemen hemen bütün smektitler için aynıdır.

7.3.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR)

İnfrared (titreşim) spektroskopisi maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Daha çok yapı analizinde kullanılan bir yöntemdir. FTIR'da ışınlar dalga boylarıyla değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. Dalga boyları 2500-25000 nm arasında, dalga sayıları 4000-400 cm^{-1} aralıklarındadır. Kil/polimer nanokompozitlerin karakterizasyonunda kil ve polimer titreşim piklerindeki değerlerin kaymasına bakılarak kil-polimer etkileşimleri hakkında yorum yapılabilir.

7.3.3 UV/Görünür Bölge Spektrofotometre

UV-görünür bölgesi elektromanyetik spektrumun çok küçük bir bölümünü teşkil eder. Morötesi (ultraviole) ışınları elektromanyetik spektrumda X-ışını ile görünür bölge arasında yer alır. UV ışınlarının dalga boyları 100 ile 400 nm aralığındadır. UV ışınlarının soğurulması maddede elektronik geçişlere neden olur. Elektronik geçiş; elektronların düşük enerjili temel hal orbitallerinden yüksek enerjili uyarılmış hal orbitallerine geçmesi olarak tanımlanır. Soğurulan bu enerji daha sonra ısı, ışın, kimyasal tepkime olarak geri verilir.

Genellikle UV spektrofotometreler, görünür bölge ile birleşik haldedir ve UV-görünür (UV-visible) olarak adlandırılırlar. Bu tür spektrofotometreler, dalga boyları 100 ile 800 nm arasında değişen ışınlarla tarama yapar. UV ve görünür bölge ışık kaynakları aynı sistem içinde kullanılır. Yazılım (software) sayesinde 100–400 nm arasında UV, 400–800 nm arasında görünür bölge ışık kaynağı kullanılır.

UV-görünür spektrofotometre, bir örneğin ultraviole ve görünür ışık, absorbsiyon, dalgaboyu ve yoğunluğunu ölçer. UV ölçümleri için, UV lambası (döteryum) ve görünür ışık ölçümleri için, tungsten halojen lambası olmak üzere iki lamba mevcuttur. Çift ışınlı tasarım, ışın yaymak için aynı kaynaktan gelen iki eşit yol sağlar. Bu ışınlardan biri örnekten geçerken diğeri referans materyal içeren küvetten geçer. Bu iki ışın aynı detektörün hızla değişen kullanımı ile ayrı olarak ölçülür.

Atomlar hem çizgi hem de bant spektrumu oluştururken moleküller sadece bant spektrumu oluşturur. Spektral çizgiler özel analit türlerinin belirlenmesini veya derişimin nicel olarak ölçümünü sağlar.

7.4 Termal Analiz Yöntemleri

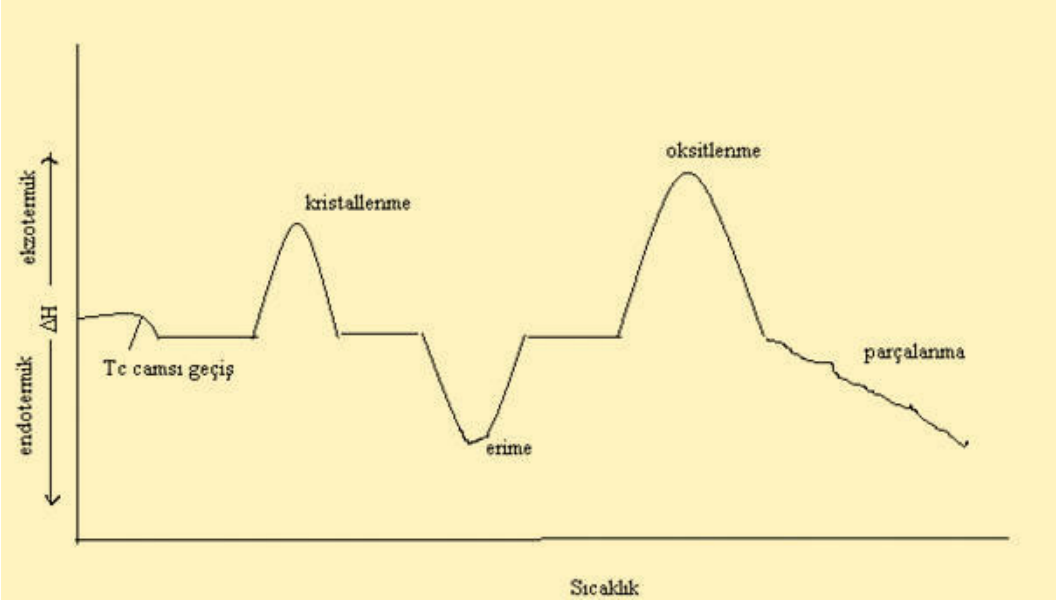
Termal analiz metotları (TA) bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişiklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotlardır. Termal analizler sabit bir basınç altında gerçekleştirilirler,

7.4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Nanokompozitlerin termal stabilitelerinin (kararlılıklarının) araştırılmasında genellikle termogravimetrik analiz yapılır. Programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda bir maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak belirlenir, sıcaklık ve kütle arasında termogram (termal bozunma eğrileri) eğrileri elde edilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır.Yüksek sıcaklıkta bozunmanın neden olduğu buharlaşabilen ürünlerin oluşumuyla olan ağırlık kaybı sıcaklığın fonksiyonu olarak gözlemlenir.

7.4.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimeri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimeri ile polimer ve kompozitlerinin camsı geçiş, erime ve kristalizasyon sıcaklıkları belirlenir. Şekil 7.6'da bir polimerin bozunma ısısına kadar ısıtıldığı termogramı görünmektedir.



Şekil 7.6 : DSC termogramı

Termogramda ilk gözlenen sıcaklık düşmesi (ΔT) polimerlerde çok sık görülen camsı geçiş sıcaklığıdır. Amorf ve sert olan polimer bu sıcaklıkta lastik gibi esnek bir hal alır. Bu olayda madde ne ısı alır ne de ısı verir ama polimerin lastik halinin ısınma ısısı, camsı halinin ısınma ısısından daha büyük olduğu için taban çizgisi aşağıya düşer. ΔH= 0 olduğundan bir pik gözlenmez. Amorf polimerler belli bir sıcaklığa kadar ısıtıldığı zaman içinde mikro kristaller olur. Bunun sonucunda ısı verir, yani ekzotermik bir olaydır. İkinci pikte ise oluşan kristaller erimeye başlar ve endotermiktir. Oksitlenme piki ise sadece ortamda oksijen olduğu durumlarda gözlenir. En sondaki aşağı doğru giden çizgi, negatif ΔT değerleri ise yapının endotermik olarak parçalandığını gösterir.

7.5 Yapısal Görüntüleme Yöntemleri

7.5.1 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu (transmission electron microscope) cihazı cismin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Max Knoll ve Ernst Ruska tarafından 1930'larda yapılan çalışmaların sonucu ortaya çıkan geçirimli elektron mikroskobu, optik mikroskoba kıyasla çok daha küçük ayrıntıları görmeye olanak tanır. Kil/polimer kompozitlerin morfolojik karakterizasyonunda kullanılan TEM özellikle kilin polimer matriste dağılım şeklini belirlemede kullanılır.

Tablo 7.2 : Karakterizasyon yöntemleri, deneylerde kullanılan cihazlar ve elde edilecek olan parametreler

Karakterizasyon	Yöntem	Cihaz	Parametreler
Reoloji	Reometrik	Brookfield DVIII +	Görünür Viskozite Plastik Viskozite Akma-Gerilme Değeri Histeresis Alanı
Elektrokinetik	Elektrokinetik	Malvern Zetasizer 2000	Elektroforetik Mobilite Zeta Potansiyeli
Yapısal	XRD FTIR Spektrofotometrik	X'pert Pro PANalytical Perkin Elmer Spectrum One Ocean Optics HR 4000	Bazal boşluk (d_{001}) Titreşim pikleri Absorbans ve Geçirgenlik
Termal	TGA DSC	Perkin Elmer Diamond TGA Perkin Elmer Diamond DSC	Maksimum kütle kaybı Erime Noktası(T_e) Camsı geçiş sıcaklığı (T_g)
Görüntüleme	TEM	JEOL 2000EX	Kil dağılımları ve boyutları
Boyut Analizi	Sedimentasyon Lazer	 Malvern mastersizer 2000	Tanecik büyüklüğü Tanecik boyut dağılımı
	İletkenlik	İnolab Ph ve İletkenlik ölçer	İletkenlik pH
	Çöktürme	Hettich Rotina Santrifuj	
	Dağıtma	Ultrases Banyosu	

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda öncelikle montmorillonit (Mt) tipi, sodyumla aktifleştirilmiş kil (NaMt) kullanılmıştır. Daha sonra kil ve kil saflaştırma işlemleri yapılarak elde edilen saf kil (SMt), hekzadesiltrimetilamonyum bromür yüzeyaktif madde (HDTABr) ile modifiye edilerek organokiller elde edilmiştir. Kitosan biyopolimeri, saflaştırılmış kil ve organokil kullanılarak dispersiyon ve film nanokompozitleri elde edilmiştir. Nanokompozit filmlerin daha esnek olabilmesi için filmler, gliserin ilave edilerek ve aynı yöntemler kullanılarak tekrar hazırlanmıştır.

8.1 Kil (NaMt)

Çalışmada kullanılan bentonitik kil Edirne-Lalapaşa bölgesinden alınmıştır (Bensan A.Ş.). Kil numunelerinin kimyasal analizi XRF (X-ışınımı floresans) yöntemi ile firma tarafından yapılmıştır. Bu yöntem, X ışını dalga boylarının tek bir kristalde kırılması ve ayrılarak ölçülmesi ilkesine dayanır. Numunede esas kil minerali olarak belirlenen montmorillonit kili dışında kalsit, feldspat ve kuvars bulunmuştur ve numune değişebilir katyonunun sodyum olması dolayısıyla NaMt olarak adlandırılmıştır. Bulunan oksitlerin ağırlıkça yüzdeleri (wt.%): SiO_2 56.7, Al_2O_3 19.27, Fe_2O_3 2.33, CaO 3.5, Na_2O 4.54, K_2O 0.41, MgO 4.48 ve TiO_2 0.22 olarak belirlenmiştir.

8.2 Saflaştırılmış Kil (SMt)

Kil parçacıklarının içerisinde kil minerallerinin dışında bulunan kalsit, feldspat ve kuvars gibi minerallerin varlığı kilin endüstriyel kalitesini düşürür. Bilimsel çalışmalar sonucunda; kil mineralleri oranı ne kadar fazlaysa kil dispersiyonlarının o kadar yüksek ve kararlı reolojik parametrelere sahip olduğu gözlenmiştir [32]. Bu sebeple deneysel çalışmaların ilk adımında kil saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

8.2.1 Kil saflaştırma işlemi

Kil saflaştırma işlemi temel olarak altı basamaktan oluşmaktadır. Bunlar sırasıyla; oksitlerin uzaklaştırılması, karbonatın uzaklaştırılması, organik maddelerin uzaklaştırılması, çöktürme, ayrıştırma, kurutma ve öğütme işlemleridir.

Tez çalışmasında Edirne Lalapaşa yöresinden alınan ve sodyumla aktifleştirilen NaMt kilinin 300 gramı saflaştırılmış fakat işlemler sonucunda 150 g saf SMt kili elde edilmiştir.

Saflaştırma işlemlerinin farklı safhalarında sitrat ve NaCl-HCl tampon çözeltileri kullanılmıştır. Sitrat tampon çözeltisi; içeriğinde Na-sitrat dihidrat, $NaHCO_3$ ve NaCl olacak şekilde, pH 7.5 olana kadar 1 M'lık 1 ml sitrik asit ilave edilerek hazırlanır. NaCl-HCl tampon çözeltisi ise monodistile su kullanarak hazırlanan 1M'lık NaCl çözeltisi ile 0.05 M HCl'nin eşit miktarda karıştırılması ile elde edilir.

8.2.1.1 Fe-oksiti uzaklaştırma

300gr NaMt, 1L monodestile su ve 1.25L sitrat tampon çözeltisi karışımının içerisinde 450 rpm'de mekanik karıştırıcıyla 1 saat karıştırılır ve aynı zamanda su banyosu ile de dispersiyon 70°C'ye ısıtılır. Dispersiyonun sıcaklığı 70°C iken karıştırma işlemi durdurularak 60 gr $Na_2S_2O_4$ karışıma yavaş ve az miktarlarda ilave edilir. Dispersiyon yeniden 70°C'lik su banyosunda ve mekanik karıştırıcı yardımıyla 450 rpm'de 48 saat karıştırılır. Karışım oda sıcaklığına ulaştıktan sonra 20 dakika boyunca 4000 rpm de santrifuj cihazı ile çöktürülür.

8.2.1.2 Karbonat uzaklaştırma

Santrifüj işleminden sonra dispersiyonların çöken kısmı alınır ve geri kalan serum kısmı dökülür. Elde kalan 628.5 g nemli kil 1 L NaCl-HCl tampon çözeltisi içerisinde önce 650 rpm'de 10 dakika, daha sonra 450 rpm'de 1 saat mekanik karıştırıcı ile disperse edilir. Yine santrifuj ile çöktürme işlemi yapılır ve ardından 8.2.1.1 ve 8.2.1.2 adımları sırasıyla iki kez daha tekrar edilir.

8.2.1.3 Organik malzemeleri uzaklaştırma

Saflaştırma işleminde kullanılan organik maddelerin de kilden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu sebeple çöktürme işlemi sonucunda elde edilen kile 3L sodyum asetat ilave edilerek elde edilen dispersiyon 85°C'ye ısıtılıp 240 rpm'de 24 saat

mekanik karıştırıcı ile karıştırılır. %35'lik 1 L hidrojen peroksit (H_2O_2) dispersiyona 10'ar ml'lik miktarlarda ve yavaş yavaş ilave edilir. 24 saat daha 450 rpm'de ve 85°C'de mekanik karıştırıcı ile karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakılan dispersiyon santrifuj ile 4000 rpm'de 3 saat çöktürülür. Çöken kısım üzerine 1M NaCl ilave edilerek dispersiyon yeniden mekanik karıştırıcı ile 450 rpm'de 3 saat karıştırılır ardından 4000 rpm'de 20 saat santrifuj ile çöktürülür. Çöken kısım distile su ile yıkandıktan sonra yine NaCl ile yıkama yapılarak işlem tekrarlanır. NaCl ile yıkama, ardından çöktürme ve distile su ile yıkama işlemleri bir kez daha gerçekleştirilerek kil tabakaları arasındaki değişebilir katyonun sodyum olması sağlanır.

8.2.1.4 Sedimentasyon

Sedimentasyon, partikül boyutu dağılımını belirmek için gravitasyonel kuvvetler altında ya da santrifüj koşullarında yapılan işlemdir [32]. Parçacık boyutu 2μm'den küçük olan parçacıkların sedimentasyon tüpünün (1m uzunluğunda 14cm çapında cam tüp) dibine inmesi için gereken süre Stoke eşitliği kullanılarak hesaplanır. Böylece 2μm'den küçük ve büyük kil partikülleri birbirlerinden ayrılabilir.

8.2.1.3'deki işlem sonucunda elde edilen 5 L'lik kil-su sistemine 5 lt monodistile su ilave edilerek 450 rpm'de mekanik karıştırıcıda 4 gün karıştırma işlemi yapılır. Bu kil dispersiyonuna 5 L daha distile su ilave edilip karıştırıldıktan sonra sedimentasyon tüpüne önce 5 L distile su, daha sonra 15 L'lik kil dispersiyonunundan 5 L konulur. Killerin çökmesi için en az 58 saat beklenmesi gerektiği stokes teoreminden yararlanılarak bulunur ve sedimentasyon tüpündeki parçacıkların çökmeleri için beklenir. Sedimentasyon tüpünün tabanından 10 cm yukarısında bulunan musluktan, boyutları 2μm'nin altında olan kil parçacıklarını içeren dispersiyon başka bir kaba alınır. Bu işlem 10 L kil dispersiyonlarından 5'er L alınarak 2 kez tekrarlanır. Ayrı bir kapta toplanan küçük boyutlu kil parçacıkları içeren dispersiyon, NaCl ile 1 gün boyunca 450 rpm'de mekanik karıştırıcıda işlem görür. Dispersiyon 4000 rpm'de 1 gün boyunca santrifuj edilerek kil dispersiyonu çöktürülür. Kil dispersiyonunun çok fazla olması sebebiyle bu işlem 32 gün sürmüştür.

8.2.1.5 Diyaliz (Ayrıştırma) işlemi

Ayrıştırma işleminde önce çöken kil numunesi distile su ile karıştırılarak dispersiyon elde edilmiştir. Dispersiyonda serbest halde bulunan Cl^- iyonları ayrıştırma işlemi ile dispersiyondan uzaklaştırılır. Öncelikle ayrıştırma işleminde kullanılacak olan Sigma marka 43 mm genişliğinde, 27 mm çapında selülozik diyaliz membranları (tüpleri), üzerlerindeki deliklerin dispersiyondaki iyonların dışarıya çıkabilmesine olanak verecek şekilde sırasıyla 30'ar dakika 1 mmol/L EDTA ve 10 mmol/L $NaHCO_3$ çözeltileri içerisinde kaynatılır. Daha sonra diyaliz tüpleri 10 dakika deiyonize su ile kaynatılır, su dökülür ve yeniden 10 dk su ile kaynatma işlemi yapılır. İşlem sonunda 2 L distile suda disperse edilen kil, bu tüpler içerisine hava kalmayacak şekilde yerleştirilerek tüpün uçları bağlanır. Tüpler, içerisinde distile su bulunan büyük bir beher içerisine yerleştirerek 2 hafta boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır. İletkenlik ölçer cihaz ile iletkenliği 2 μS/cm olarak belirlenen distile suyun, ortama çıkan Cl iyonları sebebiyle iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir. Ortamın suyu 3-4 saatte bir değiştirilerek kil dispersiyonunda serbest iyon sayısının azalması sağlanır. İletkenlik 7-8 μS/cm'ye düştüğünde işlem bitirilir.

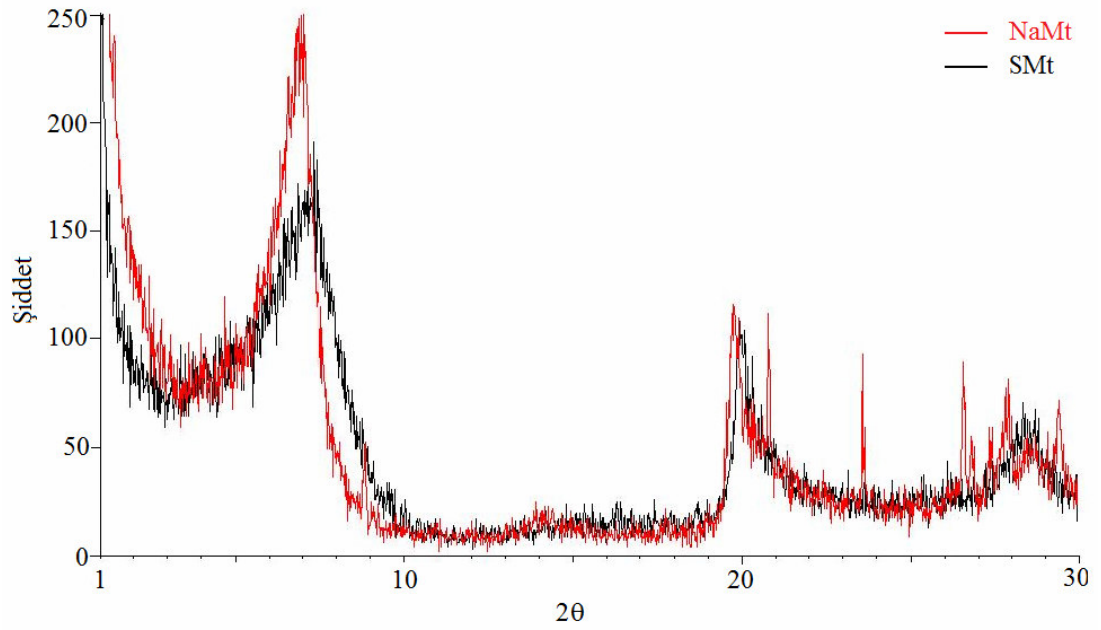
8.2.1.6 Kurutma ve öğütme işlemi

Diyaliz tüplerinden çıkarılan kil dispersiyonları 40^oC'de etüvde 2 hafta kurumaya bırakılır. Kuruduktan sonra seramik havan yardımıyla boyutları yaklaşık 0.5 cm'ye indirilen kil parçacıkları Retsch marka bilyalı değirmende 400 rpm de 1 saat öğütülerek toz haline getirilir.

Tüm saflaştırma işlemleri sırasıyla gerçekleştirildikten sonra elde edilen kuru kil numunesi saflaştırılmış kil (SMt) olarak adlandırılır.

8.3 NaMt ve SMt'nin Karakterizasyonu

Kil parçacıklarının basal boşluk mesafeleri XRD cihazı ile ölçülmüştür. NaMt kilinin basal boşluk (d_{001}) değeri 1.298 nm iken saflaştırılmış kil olan SMt'nin d_{001} değeri 1.177 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 8.1 : NaMt ve SMt killerinin XRD analizleri

8.3.1 NaMt ve SMt killerinin Katyon Değiştirme Kapasitesi Hesabı

Killerin değişebilir katyonlarının miktarı metilen mavisi yöntemi kullanılarak hesaplanabilir. Bu yöntemde; metilen mavisi katyonlarının kilin değişebilir katyonları ile yer değiştirebileceği maksimum metilen mavisi konsantrasyonu hesaplanır.

Yöntemde esas olan metilen mavisi katyonlarının kilin değişebilir katyonları ile yerdeğiştirmesidir. Kil değişebilir katyonları miktarınca metilen mavisi adsorblar. Doyuma ulaştıktan sonra eklenen metilen mavisi iyonları dispersiyonda serbest kalır. Metilen mavisi iyonlarının serbest kaldığı konsantrasyondan yola çıkarak kilin adsorbladığı metilen mavisi miktarı hesaplanır ve taşıdıkları yük miktarı kadar kilin katyon değiştirme kapasitesi olduğu belirtilir. Gerçekte kilin katyon değiştirme kapasitesi hesaplanan değerden küçük bir miktar daha fazla olduğu bilinmektedir. 3.20 g metilen mavisi ($C_{16}H_{18}N_3SCI$) 1L lik su içinde çözüldüğünde $1cm^3$'lük hacminde 0.01 meq yük vardır.

Metilen mavisi çözeltisi 1 g kuru kil üzerine 0.5 ml'lik hacimler olarak damlatılır (hasasiyeti arttırmak için bu miktar 0.1 ml de olabilir). Her metilen mavisi damlatıldıktan sonra kil yaklaşık 2 dakika karıştırılır ve filtre kağıdı üzerine dispersiyondan damlatılır. Filitre kağıdı üzerinde damlatılan kilin etrafında saf metilen mavisinin filitre kağıdında bıraktığı renkten bir halka oluşana kadar işleme

devam edilir. Kilin etrafında mavi halka oluştuğunda kil metilen mavisine doymuş demektir. Metilen mavisi yöntemi kullanılarak NaMt ve SMt killerinin katyon değiştirme kapasitesi 1.35 meq/g olarak bulunmuştur [34]. Literatürde katı oranı belirli olan bir kil dispersiyonunda killerin değişebilir katyonlarının oluşturduğu monovalent katyon miktarları da hesaplanabilmektedir [32].

8.3.2 NaMt ve SMt Dispersiyonlarının Özellikleri

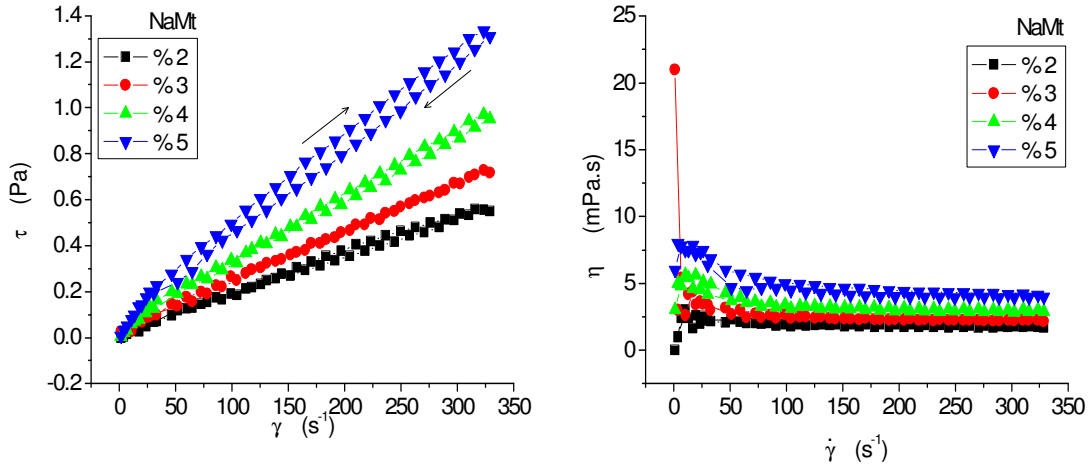
NaMt ve SMt ile hazırlanan % 2, 3, 4 ve 5'lik su bazlı dispersiyonların reolojik ve elektrokinetik özellikleri incelenmiş ve birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Dispersiyonların 0-330 s^{-1} kayma hızı $(\dot{\gamma})$ aralığındaki kayma gerilimi (τ) değerleri 20^0C sıcaklıkta ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda elde edilen kayma gerilimi- kayma hızı grafiklerinin lineer kısımlarının ekstrapole edilmesi ile akma-gerilme değerleri (τ_B) ve lineer kısmın eğimi ile de plastik viskozite (η_{pl}) değerleri hesaplanmıştır. Görünür viskozite değerleri (η_g) olarak kritik kayma hızındaki $\left(\dot{\gamma}_k = 95rpm = 125.4s^{-1}\right)$ viskozite değeri alınmıştır. Kayma gerilimi - kayma hızı grafiklerinde oluşan histeresis alanları (H.A.) hesaplanarak dispersiyonların tiksotropik davranışı belirlenmiştir.

Reolojik ölçümleri alınan dispersiyonlar 6000 rpm'de 20 dakika çöktürüldükten sonra dispersiyonun küçük parçacıklar içeren kısmı (supernatant) elektrokinetik ölçümler için kullanılmıştır. Zetaölçer cihazı ile 20 kez ölçümleri alınan dispersiyonların ortalama değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 8.1 : NaMt ve SMt kilinin değişen katı oranına göre hazırlanan dispersiyonlarının reolojik ve elektrokinetik parametreleri

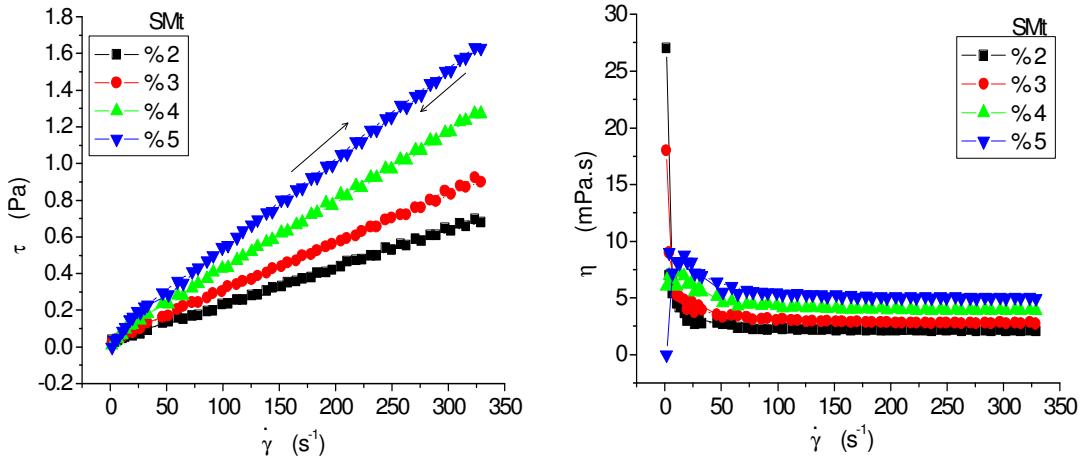
	% (g/g)	η_g (mPa.s)	η_{pl} (mPa.s)	τ_B (mPa)	H.A. (Pa/s)	ζ (mV)	μ (μm.cm/V.s)	KCps
NaMt	2	1.863	1.606	28.768	-4.808	-42.2	-3.312	2765.5
	3	2.431	2.121	34.002	0.478	-43.5	-3.416	3336.7
	4	3.284	2.844	56.529	9.397	-44.3	-3.483	3602.8
	5	4.831	3.758	137.034	20.661	-48.6	-3.818	3878.8
SMt	2	2.242	2.169	0.540	1.842	-40.4	-3.177	2532.6
	3	2.936	2.772	14.885	0.815	-39.4	-3.093	2696.1
	4	4.136	3.806	44.449	3.792	-37.5	-2.946	3662.6
	5	5.304	4.879	55.350	4.981	-35.1	-2.755	5108.8

Tablo 8.1, Şekil 8.2 ve 8.3'den NaMt ve SMt killerinin tüm katı oranlardaki dispersiyonlarının, akma-gerilme değerlerine sahip olması ve görünür viskozite değerlerinin plastik viskozite değerlerinden büyük olması sebebiyle Bingham plastik akış modeline uydukları belirlenmiştir. Reolojik parametrelerin kil konsantrasyonunun arttırılması ile doğru orantılı olarak değiştiği görülmüştür.



(a) (b)

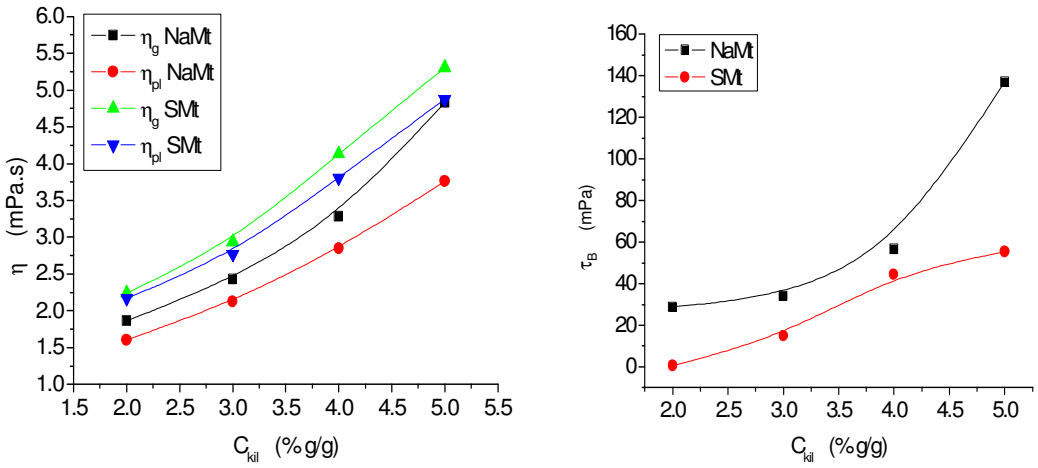
Şekil 8.2 : NaMt dispersiyonlarının değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite grafikleri



(a) (b)

Şekil 8.3 : SMt dispersiyonlarının değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite grafikleri

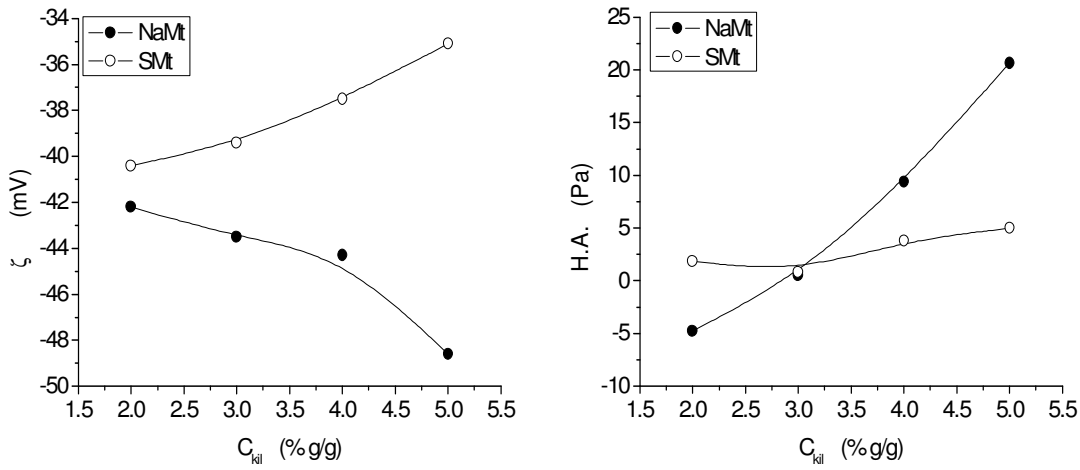
Ortamda kil tanecik sayısının artması ile tanecikler arası etkileşimler de artmış dolayısı ile akışa karşı daha büyük direnç gösterebilen ortamlar oluşmuştur (Şekil 8.4).



(a) (b)

Şekil 8.4 : NaMt ve SMt kil dispersiyonlarının değişen katı oranına göre a) viskozite, b) akma-gerilme değeri grafikleri

% 2'lik NaMt numunesi için zeta potansiyel değeri -42.2 mV, SMt numunesi için ise -40.4 mV olarak belirlenmiştir. Bu değerler ortamların defloküle durumda olduğunu gösteren değerlerdir. Her iki dispersiyon da tanecikler arası elektrostatik itmenin büyük olduğu kararlı dispersiyonlar olup NaMt dispersiyonunda kil tanecikleri arasındaki elektrostatik itme SMt'ye göre bir miktar daha fazladır. Ancak kil konsantrasyonu arttırıldığında NaMt dispersiyonunun zeta potansiyel değeri (mutlak değerce) artarken SMt dispersiyonunda azalmaktadır (Şekil 8.5 a). Diğer deyişle kil konsantrasyonu arttırıldığında NaMt dispersiyonununda kil taneciklerinin yüzey yükü ve tanecikler arası elektrostatik itme artarken SMt dispersiyonunda azalmaktadır. Bu durum su bazlı dispersiyonlarda NaMt ve SMt tanelerinin farklı şekilde bitişmelerinden (kenar/kenar, kenar/yüzey, yüzey/yüzey), tane boyutlarının farklı değerlerde olmasından kaynaklanmaktadır. NaMt taneleri kenar/kenar ve kenar/yüzey bitişmeleri yaparak taneciklerin daha negatif yüklü birimler olmasını sağlarken SMt taneleri yüzey yüklerini örtecek şekilde bitişmekte ve daha kalın kümeler oluşturmakta, böylece yükleri ekranlanmış tanelerin aralarındaki elektrostatik itme azalmaktadır. Reolojik parametreler her iki kille hazırlanan dispersiyonların jel yapı gösterdiklerini vermiş (Şekil 8.5.b), elektrokinetik ölçümler ise bu jel yapıların itme jeli şeklinde olduğunu göstermiştir.



(a) (b)

Şekil 8.5 : NaMt ve SMt kil dispersiyonlarının değişen katı oranına göre a) zeta potansiyeli, b) histeresis alanı grafikleri

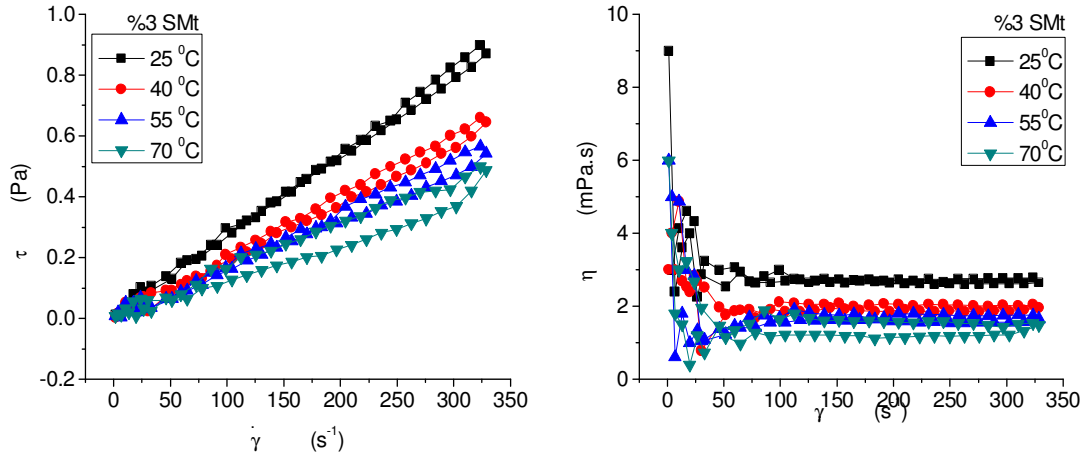
8.3.3 %3'lük SMt dispersiyonunun reolojik davranışına sıcaklığın etkisi

%3'lük su bazlı SMt dispersiyonunun sıcaklığa bağlı olarak reolojik parametrelerindeki değişim Tablo 8.2'de verilmiştir.

Tablo 8.2 : %3'lük SMt dispersiyonlarının sıcaklığa bağlı reolojik parametreleri

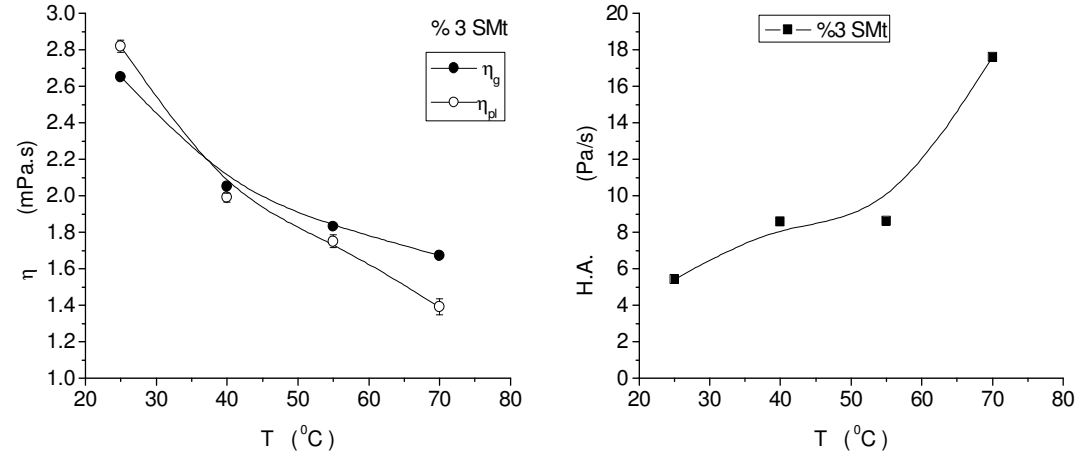
T (°C)	η_g (mPa.s)	η_{pl} (mPa.s)	$\Delta\eta_{pl}$ (mPa.s)	τ_B (mPa)	$\Delta\tau_B$ (Pa)	R^2	H.A. (Pa/s)
25	2.652	2.820	0.034	*	*	0.998	5.425
40	2.052	1.990	0.025	8.790	5.880	0.998	8.571
55	1.831	1.750	0.035	*	*	0.995	8.605
70	1.673	1.390	0.044	34.410	10.490	0.986	17.602

25°C'de (oda sıcaklığında) görünür viskozite değerinin plastik viskozite değerinden daha küçük olması sebebiyle yoğunlaşan akış modeline uyan %3'lük SMt dispersiyonunun, artan sıcaklıkla görünür viskozite değerlerinin plastik viskozite değerlerinden daha büyük olduğu ve incelen akış modeline uyduğu belirlenmiştir.



(a) (b)

Şekil 8.6 : %3'lük SMt dispersiyonlarının değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite grafikleri



(a) (b)

Şekil 8.7 : %3'lük SMt dispersiyonlarının değişen sıcaklıklardaki a) viskozite, b) histeresis alanı grafikleri

8.3.4 SMt dispersiyonlarının özelliklerinin pH'a göre değişimi

Kil dispersiyonlarının reolojik ve elektrokinetik parametreleri dispersiyonun pH değerine bağlı olarak farklılıklar gösterebilmektedir [87]. Dispersiyondaki kil partiküllerinin boyutları ve etkileşme tipleri (yüzey/yüzey, kenar/yüzey ve kenar/kenar) de pH değerine bağlı olarak değişmektedir. Bu sebeple organokil elde edilmesi sırasında etkileşmelerin fazla olduğu en uygun pH değerinde çalışılmalıdır. Bu amaca uygun olarak; öncelikle su bazlı SMt dispersiyonları 2 farklı katı oranında hazırlanmış, farklı pH değerlerinde reolojik, elektrokinetik parametrelerindeki değişmeler belirlenmiş, kil tabaka aralıkları ve tane boyut dağılımları yapılarak dispersiyonların özellikleri analiz edilmiştir.

SMt ile hazırlanan % 1 ve % 3'lük su bazlı dispersiyonlar 2 gün boyunca 450 rpm'de çalkalanmış ve 15 dk ultrasonik banyoda dispers edilmiştir. Dispersiyonların pH değerleri hidroklorik asit (HCl) kullanılarak değiştirilmiş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla disperse edilen dispersiyonların pH değerleri 2 ile 9 arasında ayarlanmış, belirlenen pH değerindeki iletkenlikleri (I) ölçülmüştür. pH ve iletkenlik değerleri belirlenen dispersiyonların reolojik parametreleri 25 °C'de 0-330 s^{-1} kayma hızı aralığındaki kayma gerilim değerleri tespit edilerek belirlenmiştir (Tablo 8.3, 8.4).

Tablo 8.3 : %1'lik SMt dispersiyonlarının değişen pH değerlerine göre reolojik parametreleri

pH	I (μS/cm)	η_g (mPa.s)	η_{pl} (mPa.s)	τ_B (mPa)	H.A. (mPa/s)
8.47	89.9	1.358	1.811	-70.664	6.002
7.80	107.8	1.295	1.363	5.734	2.676
6.88	175.8	1.358	1.495	-30.608	-2.326
6.00	290.0	1.452	1.389	1.727	4.387
5.08	498.0	1.358	1.488	-26.072	4.573
4.15	850.0	4.294	2.604	209.088	7.782
3.20	1337.0	5.052	2.631	2990.670	42.100
2.90	1675.0	5.178	2.573	3124.570	43.688
2.15	4560.0	4.578	2.620	2362.060	34.085

Su bazlı SMt dispersiyonlarının doğal pH değerleri 8.5-9 aralığında saptanmış olup pH değişimi HCl ilavesi ile sağlanmıştır. Tablo 8.3'den dispersiyonun pH değeri azaldıkça (asidik koşullara geçildikce) akma gerilme değerinin dikkati çekecek kadar büyüdüğü gözlenmektedir. Düşük pH değerlerinde kil partiküllerinin birbirleri ile daha çok etkileşerek oluşturdukları kümeler nedeniyle akmaya karşı ortam daha büyük bir direnç göstermekte, viskozite ve histeresis alan değerlerinde artış olmaktadır. pH değerinin azalması ile iletkenlik değeri de artmaktadır.

%3'lük su bazlı SMt dispersiyonlarında pH değerinin azalmasıyla viskozite değerleri artmaktadır (Tablo 8.4). Son üç pH değerinde ortamın çok yoğunlaşması ve kullanılan viskometrenin ölçüm aralığının aşılması nedeni ile ölçüm alınamamış ve Tablo 8.4'te * ile gösterilmiştir. %1'lik dispersiyondan farklı olarak doğal pH değerinde akma gerilme değeri gözlenirken diğer dispersiyonlarda gözlenmemiştir.

Tablo 8.4 : %3'lük SMt dispersiyonlarının değişen pH değerlerine göre reolojik parametreleri

pH	η_g (mPa.s)	η_{pl} (mPa.s)	τ_B (mPa)	H.A. (mPa/s)
9.05	3.599	3.430	16.275	3.564
7.68	2.684	2.735	-	1.218
6.88	2.526	2.732	-	1.905
6.04	2.400	2.621	-	0.679
5.02	3.662	3.714	-	-3.789
4.19	*	*	*	*
3.10	*	*	*	*
1.50	*	*	*	*

Reolojik ölçümleri alınan dispersiyonların pH ve iletkenlik (I) değerleri tekrar ölçülmüştür. 10 ml'lik kısmı 6000 rpm'de 15 dakika çöktürüldükten sonra dispersiyonun küçük parçacıklar içeren kısmı (supernatant) elektrokinetik ölçümler için kullanılmıştır. 10 kez ölçümleri alınan dispersiyonların ortalama değerleri hesaplanmış ve mutlak hataları ile birlikte Tablo 8.5'te verilmiştir. Tabloda; I iletkenliği, ζ zeta potansiyelini, μ_e mobiliteyi ve KCps birim zamanda cihazın ölçtüğü tanecik sayısını göstermektedir.

Tablo 8.5 : %1'lik su bazlı SMt dispersiyonlarında pH değerlerine göre elektrokinetik parametreler

pH	I (μS/cm)	ζ (mV)	$\Delta\zeta$	μ_e (μm.cm/V.s)	$\Delta\mu_e$	KCps	ΔKCps
7.97		-40.0	2.3	-3.143	0.184	3165.9	116.7
7.70	128.8	-40.6	1.2	-3.191	0.097	3629.6	146.1
7.30	131.5	-37.6	0.7	-2.950	0.053	3543.0	92.3
6.30	293.0	-34.3	0.5	-2.691	0.037	3695.2	145.4
5.50	490.0	-32.8	1.1	-2.574	0.087	3887.4	134.6
4.63	812.0	-31.0	0.5	-2.436	0.036	2154.6	18.0
3.73	1148.0	-16.4	0.7	-1.285	0.057	1982.1	14.3
3.50	1260.0	-13.6	0.6	-1.066	0.045	2073.0	55.4
2.35	3630.0	0	1.1	0.003	0.085	2095.7	68.6

%1'lik su bazlı SMt dispersiyonlarında son üç pH değerine kadar ortamdaki kil partikülleri arasında negatif yüzey yüklerinden kaynaklanan kuvvetli elektrostatik kuvvet kendini göstermekte, ortam kararlı ve deflokül bir yapı göstermektedir.

Dispersiyonların pH değeri azaldıkça zeta potansiyelinin (ζ) mutlak değerce azalması başlangıçta gözlenen kararlı yapının bozulduğunu göstermektedir. pH 2.35 değerinde olduğunda kil partikül yüzeylerinde elektrik yükünün bulunmadığı sıfır yük noktası gözlenmiştir. Dispersiyonun bu noktadaki reolojik parametrelerine baktığımızda ortamdaki kil partiküllerinin küme yapılar oluşturduklarını gözlemlenmektedir.

%3'lük su bazlı SMt dispersiyonlarında da başlangıçta gözlenen kararlı, deflokül yapı pH değerlerinin azalmasıyla bozulmakta, yaklaşık aynı pH değerlerinde sıfır yük noktası elde edilmektedir (Tablo 8.6).

Tablo 8.6 : %3'lük SMt dispersiyonlarında pH değerlerine göre elektrokinetik parametreler

pH	I (μS/cm)	ζ (mV)	Δζ	μ_e (μm.cm/V.s)	$\Delta\mu_e$	KCps	ΔKCps
8.62	297	-42.3	0.8	-3.319	0.066	3191.0	101.1
8.05	360	-40.9	1.6	-3.214	0.126	2719.4	113.7
7.60	450	-38.8	0.6	-3.048	0.049	2992.7	81.3
6.76	667	-38.4	2.1	-3.015	0.164	3026.8	106.7
5.40	1158	-50.9	2.6	-4.000	0.201	4315.5	918.9
4.47	1650	-30.0	0.7	-2.357	0.057	2050.8	22.7
3.53	3020	-14.8	0.6	-1.162	0.050	2052.5	11.4
2.15	7670	1.30	0.4	0.102	0.033	2155.9	32.9

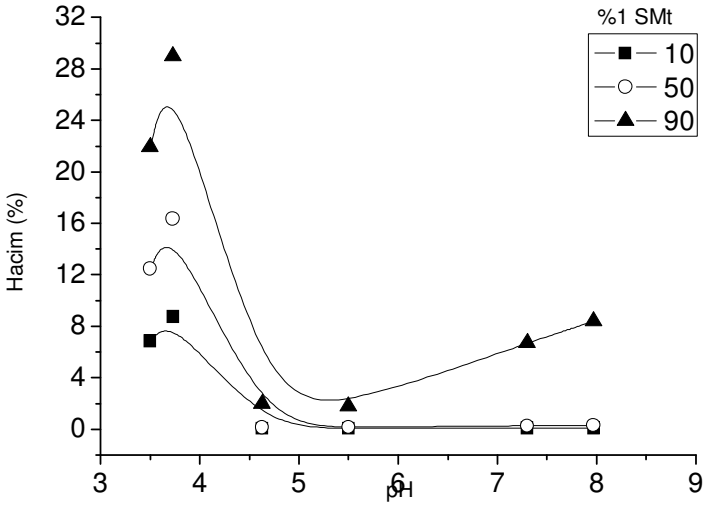
XRD analizleri sonucu %1'lik SMt dispersiyonlarında pH değerinin düşmesi ile bazal aralığın 0.43 ile 1.42 nm aralığında daralma gözlenirken, %3'lük SMt dispersiyonlarında pH'ın 7.3-6 aralığındaki değerler ve pH 1.5 için bir miktar artış gözlenmiştir.

%1 ve % 3'lük su bazlı SMt dispersiyonlarında tanecik büyüklük dağılımları pH'a göre partikül boyut dağılımı cihazı ile belirlenmiştir (Tablo 8.7). Dağılım yaş yönteme göre yapıldığından su bazlı kil dispersiyonlarının hazırlanma şekli önemlidir. Tanecikler 910 rpm'de karıştırma ve 2250 rpm'de pompalama yapılarak, dispersant olarak da distile su kullanılarak dağıtılmıştır. Cihazın çalışma şekli, ışın demetinin tanecikler üzerinden geçerken kırınıma uğraması sonucu enerjilerindeki değişim yardımıyla tanecik büyüklüğünün saptanmasına dayanır. Analizler mastersizer 2000, 5.22 yazılım programı kullanılarak yapılmıştır.

Tablo 8.7 : %1'lik SMt dispersiyonlarında pH değerlerine göre tane büyüklüğü

%1 SMt pH :	r (μm) < %10	r (μm) < %50	r (μm) < %90
7.97	0.088	0.306	8.376
7.30	0.092	0.277	6.719
5.50	0.072	0.166	1.794
4.63	0.070	0.153	1.985
3.73	8.753	16.333	28.988
3.50	6.849	12.489	21.948

%1 SMt dispersiyonlarının farklı pH değerlerindeki tane büyüklük dağılımları Şekil 8.8'de gösterilmiştir.



Şekil 8.8 : %1'lik SMt dispersiyonlarında değişen pH değerine göre tane büyüklüğü

Tablo 8.8'den %3 SMt dispersiyonlarının asidik olması durumunda kil parçacıklarının birbirleri ile etkileştikleri, bitişerek kümeler oluşturdukları anlaşılmaktadır.

Tablo 8.8 : %3'lük SMt dispersiyonlarında pH değerlerine göre tane büyüklüğü

%3 SMt pH :	r (μm) < %10	r (μm) < %50	r (μm) < %90
8.62	0.090	0.249	5.823
7.60	0.089	0.264	6.382
5.40	0.088	0.274	6.595
3.53	9.771	20.197	40.397
2.15	14.013	37.590	86.889

8.4 HDTABr/NaMt (ONaMt) ve HDTABr/SMt (OSMt) Organokilleri

Biyopolimer/kil nanokompozitlerinin sentezlenmesinden önce, katyonik yüzeyaktif maddeler kullanılarak negatif yüzey yüklü kil partiküllerinin modifiye edilerek organokil elde edilmesinin iki temel sebebi vardır. Birincisi, hidrofilik killerin yüzeyleri, organik yüzeyaktif malzemeler ile kaplanarak organofilik hale getirilip biyopolimerler ile daha kolay etkileşmeleri sağlanır. İkincisi ise, kil aratabakalarına yüzeyaktiflerin yerleşmesiyle tabaka aralığının genişlemesi sağlanarak büyük molekül ağırlıklı biyopolimerlerin kil tabaka aralıklarına girme olasılıkları arttırılır.

Organokil oluşumu sırasında yüzeyaktifin kil tabakaları arasına yerleşimi katyonun boyutuna (zincir uzunluğu) ve kilin katyon değiştirme kapasitesi değerine göre değişmektedir. Tabaka aralığına yerleşen yüzeyaktif moleküller kil yüzeyine organofilik (hidrofobik) yüzey özelliği kazandırır. Organokillerin polimerlerle etkileşimi doğal killere göre daha olasıdır.

Polimerler ile kil etkileşimi sırasında kil tabaka aralığının geniş olması tercih edilir. Bu sebeple, HDTABr yüzeyaktifinin NaMt ve SMt killeri ile olan etkileşimlerinde hangi konsantrasyonda HDTABr'nin kil tabaka aralıklarını genişlettiğinin bilinmesi gerekir.

8.4.1 Organokil sentezi için ideal koşulların bulunması

Kil ve polimerlerin etkileşimlerini arttırabilmek, böylece ideal nanokompozitler üretebilmek için genellikle killer bir yüzeyaktifle etkileştirilirler. Böylece kil parçacıklarının organofilik özellik taşımaları ve bazal aralıklarının genişlemeleri sağlanmış olur. Optimum özellikte organokil sentezleyebilmek için de yüzeyaktif maddelerin etkileşimleri için en ideal koşullar sağlanmalıdır. Kil ve yüzeyaktif etkileşimlerini arttırmak için en uygun pH değerinin, yüzeyaktif konsantrasyonunun ve kritik koagülasyon değerinin belirlenmesi gerekir. Ayrıca dispersiyonlardaki kil kümelerinin kırılması, killerin tabakalararası mesefesinin arttırılması ve yüzeylerinin tamamının yüzeyaktifle kaplanmaması gibi koşulların sağlanması gerekir. Bu koşulların sağlanıp sağlanmadığı reolojik, elektrokinetik ölçümler ve bazal aralık değerlerinin saptanması ile mümkündür.

8.4.2 HDTABr'nin NaMt ve SMt için C_k değerlerinin bulunması

10 ml distile su içine 0.4 g SMt kili ilave edilip 350 rpm'de 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak %4'lük SMt dispersiyonu ve ayrıca 20 ml içinde 0.1458 g HDTABr çözünerek 20mmol/l'lik HDTABr stok çözeltileri hazırlanır. C_k testi için $1x10^{-6}$ – $1x10^{-2}$ mol/l aralığında HDTABr konsantrasyonuna sahip %0.25 lik SMt dispersiyonları hazırlanır. Öncelikle cam tüpler içerisine %4'lük kil dispersiyonundan 0.25 ml, 20 mmol/l'lik HDTABr çözeltisi ve distile su ise çalışılan aralık dikkate alınarak sisteme ilave edilir böylece toplam 4 ml'lik dispersiyonlar hazırlanır. Tüplerin kapakları kapatılıp bir kere ters düz edilir ve çökmenin gözlemlendiği (ya da faz değişiminin) sınır değer konsantrasyon değeri belirlenir (Şekil 8.9). HDTABr için bu değer $1x10^{-3}$ mol/l olarak bulunmuştur.



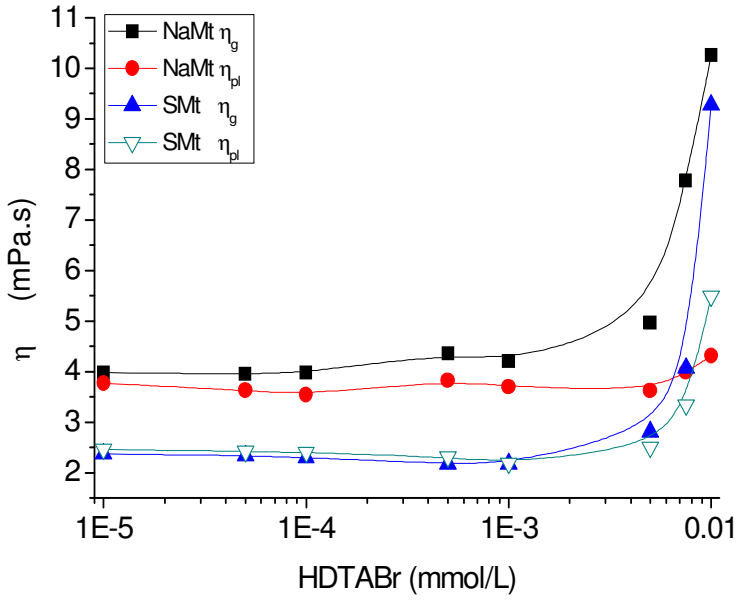
Şekil 8.9 : C_k testi

Tane boyutları birbirlerinden farklı olan NaMt ve SMt killeri için yapılan ölçümler sonucunda aynı C_k değerinin bulunması üzerine test tekrar edilmiştir. Stok olarak hazırlanan SMt ve NaMt dispersiyonları bir önceki çalışmadan farklı olarak kil parçacıklarının su içerisinde daha iyi dağılabilmesi için 3 saat 450 rpm de çalkalayıcıda bırakıldıktan sonra 10 dakika ultrases banyosunda işlem görmüştür. $1x10^{-5}$ – $1x10^{-2}$ mol/l aralığında 13 farklı dispersiyonda hazırlanan SMt-HDTABr ve NaMt-HDTABr sistemleri tekrar edilen test sonucunda $2.5x10^{-3}$ ile $5x10^{-3}$ mol/L aralığında C_k değerleri göstermesi üzerine bu aralık daha detaylı incelenmiştir. Test sonucunda HDTABr'nin NaMt kili için C_k değeri 3 $x10^{-3}$mol/l, SMt için 3.5 $x10^{-3}$ mol/L olarak bulunmuştur.

8.4.3 HDTABr-NaMt ve HDTABr-SMt dispersiyonlarının eldesi ve karakterizasyonu

NaMt ve SMt dispersiyonları farklı konsantrasyonlardaki hekzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTABr, $C_{16}H_{33}N^{+}(CH_3)_3Br^{-}$) katyonik yüzeyaktifi ile katkılanarak HDTABr'nin bu killer üzerine adsorpsiyonunun dispersiyonların reolojik ve elektrokinetik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla; % 4'lük su bazlı NaMt ve SMt kil dispersiyonları 200 ml distile su içerisinde 8 g kil olacak şekilde hazırlanmıştır. 0.04 mol/L olacak şekilde 1.4578 g HDTABr 100 ml distile su içerisinde çözünmüştür.

Dispersiyonlardaki HDTABr oranı $1x10^{-5}$-0.01 mol/L aralığında 8 farklı konsantrasyonda olacak şekilde kil dispersiyonları ile ayrı ayrı hazırlanmıştır. HDTABr-NaMt ve HDTABr-SMt dispersiyonları %3 kil içeren HDTABr katkılı olarak 20 mL elde edilmiştir.



Şekil 8.10 : %3'lük NaMt ve SMt dispersiyonlarının HDTABr konsantrasyonuna göre görünür ve plastik viskozite değerleri

Şekil 8.10'da NaMt ve SMt dispersiyonunun görünür ve plastik viskozite değerlerinin $5x10^{-3}$ mol/l HDTABr konsantrasyonuna kadar değişmediği, bu konsantrasyondan sonra özellikle görünür viskozite değerlerinin NaMt için yaklaşık 2.5, SMt için 3 kat arttığı hesaplanmıştır.

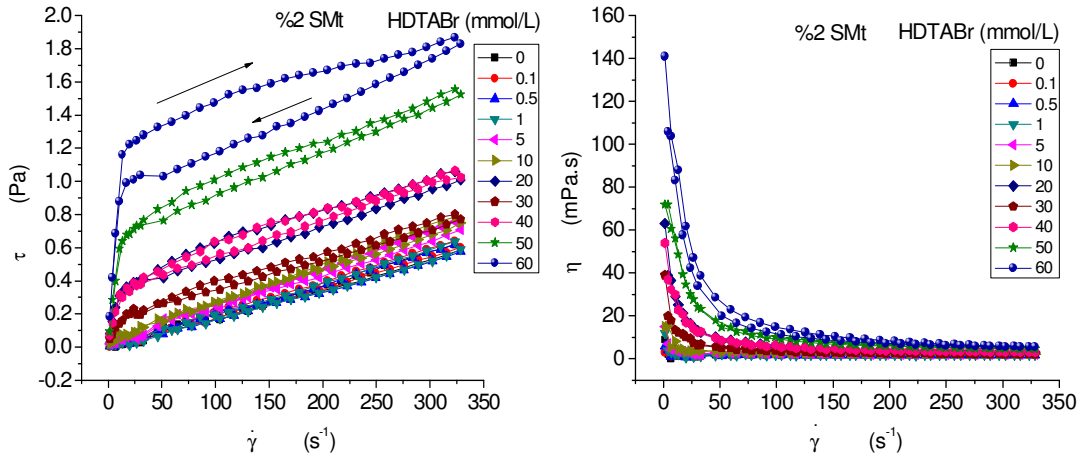
8.4.3.1 % 2 SMt dispersiyonlarının özellikleri üzerine HDTABr'nin etkisi

%3 SMt dispersiyonu 150 ml distile suya 4.5 g SMt ilave edilip sırasıyla; 450 rpm'de 1 saat boyunca mekanik karıştırıcıda karıştırılıp, 1 gün boyunca çalkalayıcıda işlem görüp daha sonra 10 dk ultrases banyosunda disper edilerek elde edilmiştir. 200 ml distile su içerisine 7.29 g HDTABr konularak 0.1 mol/l'lik HDTABr çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan stok HDTABr çözeltisi ve SMt dispersiyonu kullanılarak %2 SMt dispersiyonları 0.1-60 mmol/l konsantrasyon aralığında HDTABr içerecek şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan dispersiyonlar 1 gün boyunca 450 rpm'de çalkalanmaya bırakılmıştır. Hazırlanan dispersiyonların reolojik karakterizasyonları yapıldıktan sonra elektrokinetik ölçümleri , XRD ve FTIR ile yapısal analizleri belirlenmiştir.

Tablo 8.9 : %2lik SMt dispersiyonlarının değişen HDTABr konsantrasyonuna göre reolojik ve elektrokinetik parametreleri

C_{HDTABr} (mmol/L)	η_g (mPa.s)	η_{pl} (mPa.s)	$\Delta\eta_{pl}$ (mPa.s)	τ_B (mPa)	$\Delta\tau_B$ (mPa)	R^2	H. A. (Pa/s)	ζ (mV)	$\Delta\zeta$ (mV)	μ (μmcm/V.s)	$\Delta\mu$ (μmcm/V.s)	d_{001} (Å)	Akış Modeli
0	1.831	2.01	0.036	-	-	0.995	7.654	-32.4	0.9	-2.544	0.075	12.56	Dilatant
0.1	2.021	1.99	0.020	-	-	0.999	11.495	-35.8	0.4	-2.808	0.035	12.85	Dilatant
0.5	1.926	1.99	0.021	-	-	0.998	11.887	-33.6	1.6	-2.642	0.125	12.85	Dilatant
1	1.926	2.04	0.017	-	-	0.999	11.479	-33.6	1.4	-2.640	0.113	13.03	Dilatant
5	2.336	2.32	0.015	5.34	3.54	0.999	8.425	-36.3	1.3	-2.851	0.099	13.43	Bingham
10	2.557	2.35	0.028	28.32	6.60	0.998	7.547	-36.2	1.5	-2.843	0.114	14.07	Bingham
20	5.557	1.88	0.024	448.41	5.80	0.998	26.387	-25.9	1.7	-2.032	0.136	17.06	Bingham
30	3.473	1.88	0.030	193.87	7.22	0.996	12.929	2.4	1.5	0.185	0.120	39.65	Bingham
40	5.399	1.84	0.037	460.10	8.79	0.994	16.172	21.3	0.6	1.673	0.044	41.52	Bingham
50	8.651	2.36	0.056	776.90	13.35	0.992	21.673	23.4	0.9	1.842	0.074	40.57	Bingham
60	12.376	1.52	0.044	1359.49	10.56	0.988	71.425	27.7	1.4	2.176	0.113	39.65	Bingham

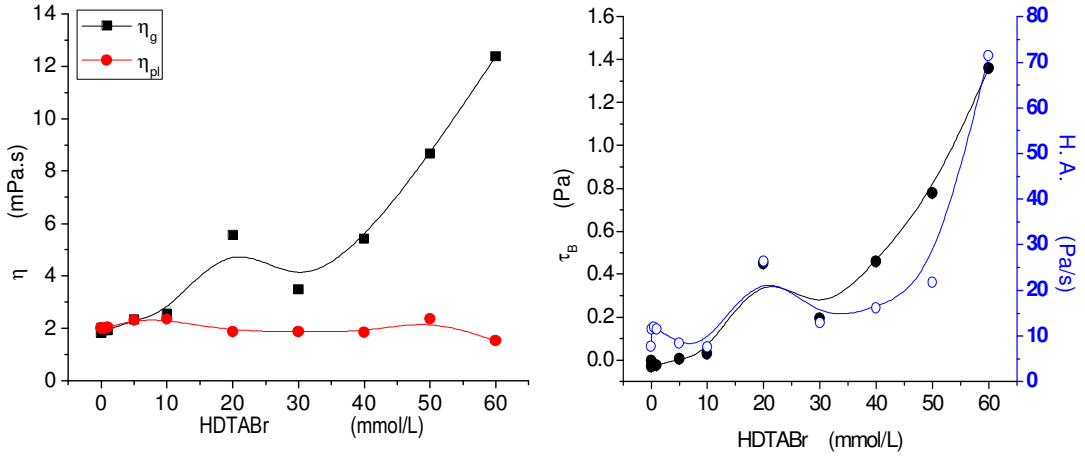
Su bazlı %2'lik SMt kil dispersiyonlarının plastik viskoziteleri görünür viskozite değerlerinden büyüktür, akış modeli dilatant akış olarak saptanmıştır (Tablo 8.9, Şekil 8.11 a ve b)



(a) (b)

Şekil 8.11 : %2'lik SMt dispersiyonlarının farklı HDTABr konsantrasyonlarında değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite değerleri.

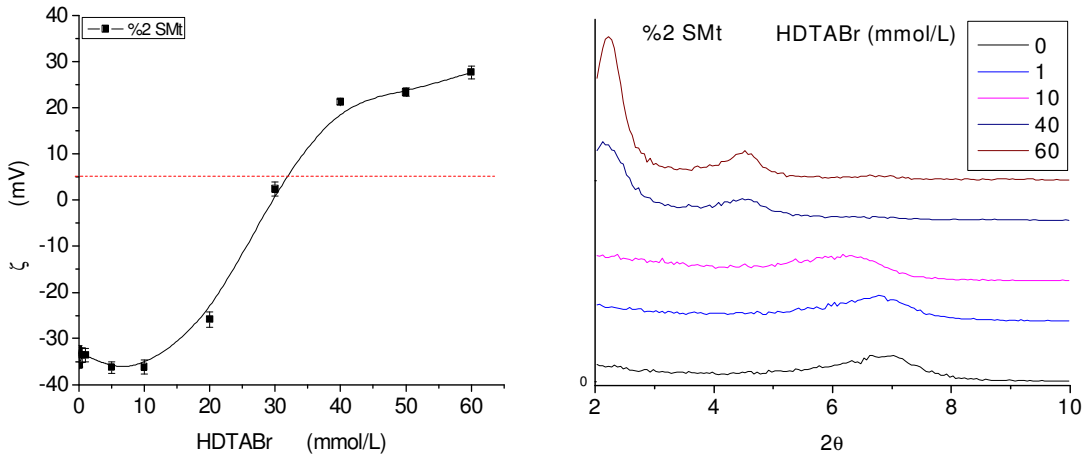
SMt dispersiyonuna yüzeyaktifin 0.1-1 mmol/L aralığındaki ilavelerinde akma-gerilme değerinin gözlenmemesi ve plastik viskozite değerlerinin görünür viskozite değerlerinden hala büyük olması akış modelinin değişmediğini göstermiştir (Şekil 8.12 a). 5 mmol/L ve daha yüksek konsantrasyonda HDTABr içeren dispersiyonlar Bingham akışa uyum göstermiştir (Şekil 8.12 a).



(a) (b)

Şekil 8.12 : %2'lik SMt dispersiyonlarının HDTABr konsantrasyonuna göre a) görünür ve plastik viskoziteleri, b) akma-gerilme ve histeresis alanı değerleri

5-60 mmol/L ilave aralığında dispersiyonların akma-gerilme değerine sahip oldukları ve Bingham akış modeline uyumlu oldukları saptanmıştır. Histeresis alan değerleri de yüzeyaktif miktarı ile artmış, 60 mmol/L'lik ilavede 71.425 Pa/s değerine ulaşmıştır (Şekil 8.12 b).



(a) (b)

Şekil 8.13 : %2'lik SMt dispersiyonlarının HDTABr konsantrasyonuna göre değişen a) zeta potansiyeli, b) XRD desenleri

Su bazlı %2 lik SMt kil dispersiyonlarının ölçülen zeta potansiyeli değerinden (-32.4 mV) dispersiyonun deflokül yapıda olduğu, kil tanecik yüzeylerinde net elektrik yükün negatif olduğu, kil taneciklerinin birbirlerini elektrostatik olarak kuvvetle ittikleri anlaşılmaktadır (Şekil 8.13 a). Kil tanecik yüzeylerine HDTABr yüzeyaktif molekülünün ilk tutunmalarının 20 mmol/L'lik ilave ile başladığı zeta potansiyel değerinin düşmesinden anlaşılmaktadır (Tablo 8.9). 30 mmol/L'lik ilave sonrası zeta potansiyelinin pozitif bir değerde olduğunun (2.4 mV) saptanması bu iki ilave aralığında sıfır yük noktasının varlığını göstermektedir. Sıfır yük noktasında kil yüzeyi elektrik yük olarak nötr durumdadır. Sonraki ilavelerde zeta potansiyel değerinin giderek artması kil tanecik yüzeyine elektrostatik olarak tutunan yüzeyaktif moleküllerinin üzerine ikinci bir yüzeyaktif tabakasının tutunduğunu göstermektedir. Yüzeyaktifler birbirlerine kuyruk kısımları dolanarak tutunmuşlardır. XRD analizleri sonucunda, %2'lik SMt dispersiyonuna yapılan HDTABr ilavesinin kil bazal boşluk değerini arttırdığı, maksimum tabaka aralığının 2.896 nm'lik artış ile 40 mmol/L'lik HDTABr ilavesinde gerçekleştiği bulunmuştur (Şekil 8.13 b). Yapılan ön çalışmalar sonucunda organokilin en az 20 mmol/L HDTABr içerecek şekilde hazırlanması gerektiği tespit edilmiştir. FTIR analizi sonuçları Tablo 8.10'da verilmiştir.

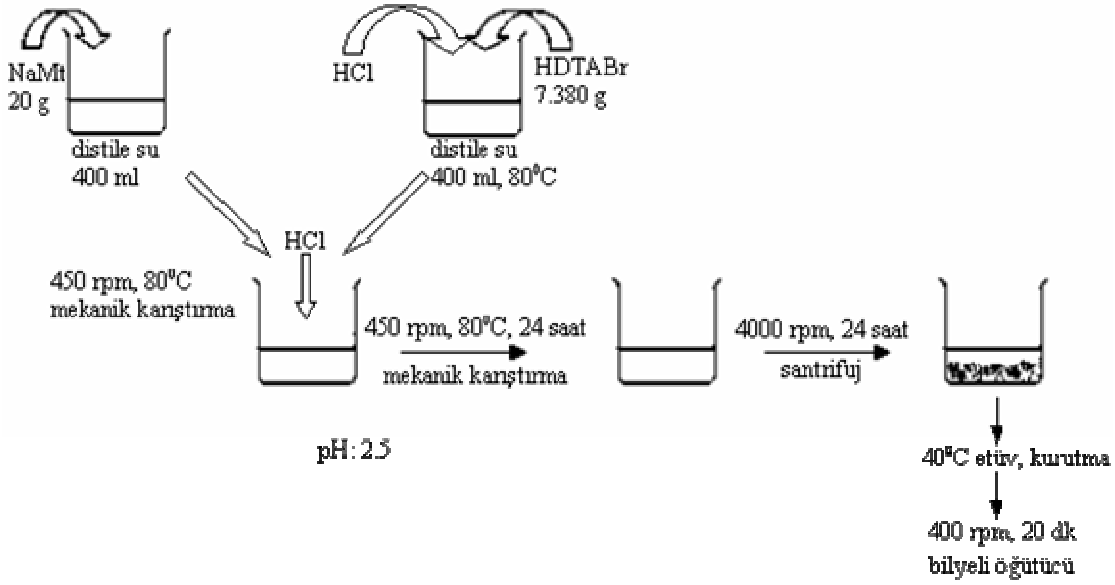
Tablo 8.10 : %2lik SMt dispersiyonlarının değişen HDTABr konsantrasyonuna göre FTIR analizi

HDTABr (mmol/L)	Yapısal OH	H-OH	H-O-H	Si-O gerilme	Al-OH	(Al, Mg)-O gerilme		Al-OH	Si-O bükülme		C-H gerilme			C-C gerilme		C-H bükülme
0	3625	3438	1641	1035	915	843	794	622	522	466	-	-	-	-	-	-
0.5	3629	3437	1634	1034	916	842	794	623	522	465	-	2928	2856	-	1462	-
5	3623	3427	1635	1037	915	842	793	623	521	463	3017	2927	2854	1487	1473	-
20	3630	3431	1639	1036	914	842	796	625	520	464	3018	2922	2851	1488	1469	720
40	3624	3418	1638	1036	912	841	791	624	519	466	3017	2919	2850	1487	1473	720
60	3624	3427	1639	1037	912	841	796	625	519	466	3017	2918	2849	1487	1473	719

SMt kiline ait karakteristik titreşim bandları yapısal (3625 cm^{-1}) ve moleküliçi/moleküllerarası hidrojen bağı yapmış O-H gruplarına ait gerilmeler (3438 cm^{-1}), yüzeye tutunan suya ait olan H-O-H deformasyonu 1641 cm^{-1}, Si-O gerilme 1035 cm^{-1}, Al-OH gerilme 915 cm^{-1}, (Al, Mg)-O gerilme 843 ve 794 cm^{-1}, Al-OH eğilme 622 cm^{-1}, Si-O eğilme 522 ve 466 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmektedir. HDTABr yüzeyaktifinin düşük ilavelerinden itibaren C-H ve C-C gerilme pikleri gözlenmeye başlamıştır.

8.4.4 ONaMt Organokilinin Eldesi

NaMt kilinin katyon değiştirme kapasitesi (KDK) 135 meq/100g kil (KDK:1) dir ve organokil hazırlanırken KDK:0.75 olacak miktarda yüzeyaktif kullanılmıştır. HDTABr/NaMt organokili hazırlanırken öncelikle 400 ml distile su içerisinde 20 g NaMt kili mekanik karıştırıcıyla 450 rpm ve 80^0C'de iyice dağıtılmıştır (Şekil 8.14). Başka bir beherde, 400 ml 80^0C'deki distile su içerisinde 7.380 g HDTABr çözünmüş ve pH 2.5 olacak şekilde HCl ilave edilmiştir. NaMt ve HDTABr karışımları 1 litrelik beherde birleştirilerek dispersiyonun pH'ı HCl ilavesi ile tekrar 2.5'e ayarlanmış, 24 saat 450 rpm ve 80^0C'de mekanik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Dispersiyondaki kil parçacıkları 4000 rpm de 1 gün boyunca santrifuj yardımıyla çöktürülmüş, çöken kil 40^0C etüvde kurutulmuştur. Kuruyan kilin tane boyutu bilyeli öğütücüyle 400 rpm'de 20 dk öğütülerek küçültülmüş ve kil toz haline getirilerek HDTABr/NaMt organokili elde edilmiştir.



Şekil 8.14 : ONaMt organokilinin hazırlanmasının şematik gösterimi

8.4.5 OSMt Organokilinin Eldesi

SMt kilinin katyon değiştirme kapasitesi (KDK) 135 meq/100g (KDK:1) olarak bulunmuştur ve organokil hazırlanırken KDK:0.75 olacak miktarda yüzeyaktif kullanılmıştır. OSMt organokili hazırlanırken öncelikle 400 ml distile su içerisinde 10 g SMt kili mekanik karıştırıcıyla 450 rpm'de iyice dağıtılmıştır. SMt dispersiyonunun oda sıcaklığındaki pH değeri 8.8 olarak ölçülmüştür. Başka bir beherde, 400 ml 80^0C'deki distile su içerisinde 3.69 g HDTABr çözünmüş ve HCl ilave sonrasında pH 2.74 ölçülmüştür. SMt ve HDTABr karışımları 1 litrelik beherde birleştirilerek HCl ilavesi ile dispersiyonun pH'ı 3'e ayarlanmış, 24 saat 450 rpm ve 80^0C'de mekanik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Dispersiyondaki kil parçacıkları 4000 rpm'de 1 gün boyunca santrifuj yardımıyla çöktürülmüş, çöken kil 40^0C etüvde kurutulmuştur. Kuruyan kilin parçacık boyutu bilyeli öğütücüyle 400 rpm'de 20 dk öğütülerek küçültülmüş ve kil toz haline getirilerek OSMt organokili elde edilmiştir.

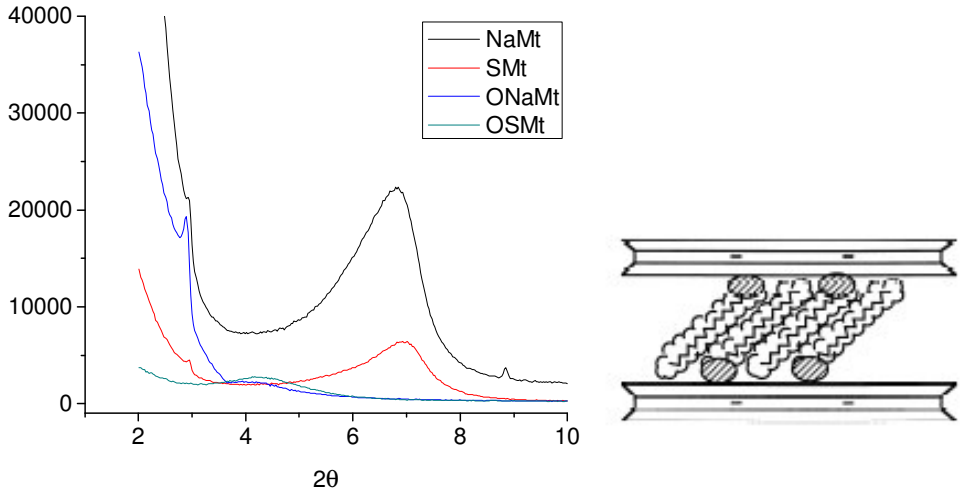
8.4.6 ONaMt ve OSMt Organokillerinin Yapısal Karakterizasyonu

NaMt ve SMt killeri ile ONaMt ve OSMt organokillerinin bazal aralıkları X-ışını kırınımı analizi ile belirlenmiştir (Şekil 8.15 a). Tüm kil ve organokillerin %3'lük sudaki dispersiyonları, killerin negatif organokillerin ise pozitif elektrik yüklü olmaları sebebiyle deflokül yapıda fakat killerin itme jeli oluşturmaları sebebiyle tiksotropik davranış göstermektedir.

Organokil sentezi esnasında kil tabaka aralıklarındaki küçük ve değişebilir inorganik katyonların yerini daha büyük organik moleküllerin geçmesi nedeni ile NaMt ve SMt killerinin katman kalınlığı artmıştır (Tablo 8.11).

Tablo 8.11 : %3lük kil ve organokil dispersiyonlarının karakterizasyonu

	KDK (meq/g)	ζ (mV)	μ (μm.cm/V.s)	d_{001} (nm)	Δd_{001} (nm)	r< %10 (μm)	Akış Modeli
NaMt	1.35	-43.5	-3.416	1.296	-	4.295	Bingham
SMt	1.35	-39.4	-3.093	1.272	-	2.608	Bingham
ONaMt	0.2	36.9	2.895	3.046	1.750	12.883	Dilatant
OSMt	0.2	35.5	2.788	3.000	1.728	-	Dilatant



(a) (b)

Şekil 8.15 : a) %3'lük kil ve organokil dispersiyonlarının XRD desenleri, b) parafin tipi yerleşim

Bazal aralığın genişleme miktarından yüzeyaktif moleküllerinin aralıklara parafin tipi (paraffin-type) olarak tanımlanan düzende yerleştikleri anlaşılmaktadır (Şekil 8.15 b).

Kil ve organokil numunelerinin Fourier transform infrared (FTIR) spektrumları 400-4000cm^{-1} dalga boyu aralığında Perkin Elmer Spectrum One cihazında belirlenmiştir. Numuneler KBr ile % 0.1 ağırlık oranında pelet haline getirilmiştir. Spektral değerler hem absorbans hem de geçirgen (transmittance) modda dalgaboyunun fonksiyonu olarak belirlenmiştir. NaMt ait karakteristik titreşim bandları yapısal (3624 cm^{-1}) ve moleküliçi/moleküllerarası hidrojen bağı yapmış O-H gruplarına ait gerilmeler (3454 cm^{-1}), yüzeye tutunan suya ait olan H-O-H deformasyonu 1641 cm^{-1}, Si-O gerilme 1034 cm^{-1}, Al-OH gerilme 915 cm^{-1}, (Al, Mg)-O gerilme 842 ve 793 cm^{-1}, Al-OH eğilme 623 cm^{-1}, Si-O eğilme 520 ve 465 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmektedir. Ayrıca 1431, 1418 cm^{-1} de karbonat grubunun varlığını gösteren sinyaller görülmektedir. SMt örneğinde karbonat grubuna ait sinyallerin kaybolması, saflaştırma işlemi sonrasında karbonat ve kalsit yapılarının NaMt'den uzaklaştırıldığını göstermektedir. Ayrıca yapısal O-H gerilmesinde fazla bir değişiklik gözlenmemesine (3624 cm^{-1}) rağmen hidrojen bağlı O-H gruplarının pik maksimumunda hafif bir kayma gözlenmiştir (3449 cm^{-1}). Tablo 8.12'de görüldüğü gibi diğer sinyallerin pik maksimum değerlerinde çok küçük oynamalar gerçekleşmiştir.

Tablo 8.12 : %3lük kil ve organokil dispersiyonlarının FTIR analizi

	Yapısal OH	H-OH	H-O-H	Si-O gerilme	Al-OH	(Al, Mg)-O gerilme		Al-OH	Si-O bükülme		C-H gerilme			C-C gerilme		C-H bükülme	
NaMt	3624	3454	1641	1034	915	842	793	623	520	465	-	-	-	-	-	-	1431
SMt	3624	3449	1639	1035	916	843	796	622	522	465	-	-	-	-	-	-	-
ONaMt	3625	3425	1640	1035	913	841	794	625	520	463	3018	2921	2851	1488	1470	722	1418
OSMt	3629	3429	1638	1035	914	842	795	624	522	465	3018	2922	2852	1487	1472	722	-

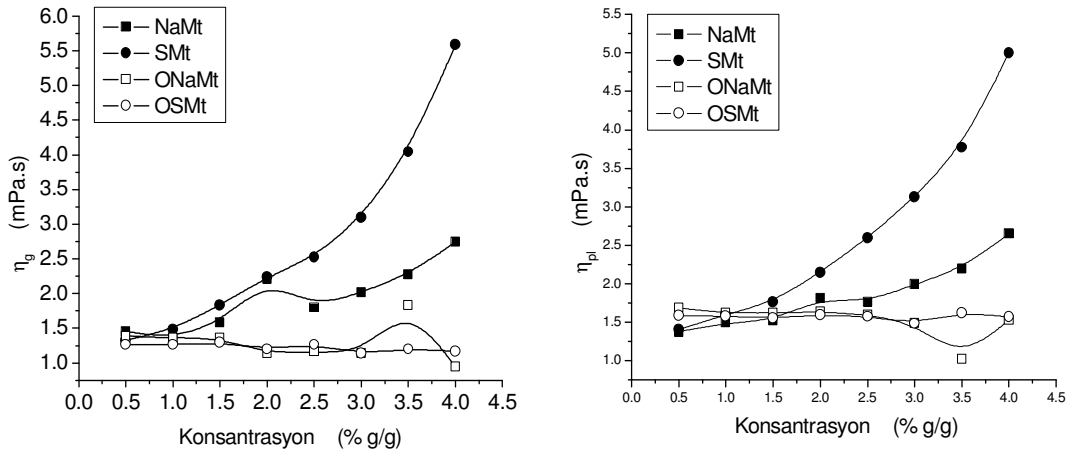
8.5 NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt Dispersiyonları

8.5.1 NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt dispersiyonlarının hazırlanması

Dispersiyonlar, kil parçacıklarının etkileşimlerinin daha iyi yorumlanabilmesi amacıyla 20 ml distile su içerisinde %0.5 g ile %4 g kil aralığında 8 farklı katı konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Kil ve organokil ile hazırlanan su bazlı dispersiyonların reolojik parametrelerinin katı oranı ile değişimi incelenmiştir

8.5.2 NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt dispersiyonlarının reolojik parametreleri

Kil ve organokil dispersiyonlarının farklı akış hızlarına karşılık kayma gerilimlerinin ölçülmesi ile akış diyagramları elde edilmiş ve dispersiyonların akış modelleri belirlenerek ölçümler Tablo 8.13'te verilmiştir. Katı konsantrasyonuna bağlı olarak görünür viskozite (Şekil 8.16 a) ve plastik viskozite (Şekil 8.16 b) grafikleri NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt killeri için çizilmiştir.



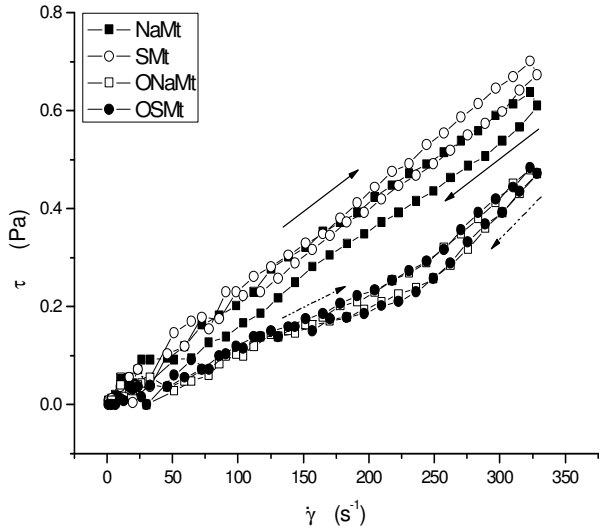
(a) (b)

Şekil 8.16 : Değişen katı konsantrasyonuna göre killerin a) görünür viskozite, b) plastik viskozite,

Tablo 8.13 : NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt killerinin değişen katı oranına göre hazırlanan dispersiyonlarının reolojik parametreleri

	(% g/g)	η_g (mPa.s)	η_{pl} (mPa.s)	τ_B (mPa)	H.A. (Pa/s)	R^2
NaMt	0.5	1.452	1.374	-	6.318	0.98856
	1	1.358	1.492	-	-7.348	0.99673
	1.5	1.579	1.521	-	10.771	0.99846
	2	2.210	1.811	4.969	15.312	0.99961
	2.5	1.800	1.759	0.253	10.421	0.99946
	3	2.021	1.995	0.320	11.957	0.99938
	3.5	2.273	2.197	-	10.682	0.99907
	4	2.747	2.651	1.037	9.099	0.99981
SMt	0.5	1.326	1.404	-	6.423	0.99251
	1	1.484	1.601	-	8.477	0.99954
	1.5	1.831	1.762	2.470	6.642	0.99734
	2	2.242	2.149	0.286	8.827	0.99926
	2.5	2.526	2.593	-	8.968	0.99974
	3	3.094	3.126	-	8.278	0.99977
	3.5	4.041	3.773	2.555	8.644	0.99977
	4	5.588	5.000	7.544	8.816	0.99995
ONaMt	0.5	1.389	1.683	-	10.805	0.96809
	1	1.358	1.619	-	9.174	0.97936
	1.5	1.358	1.619	-	9.174	0.97936
	2	1.137	1.638	-	6.585	0.96919
	2.5	1.168	1.599	-	9.175	0.96431
	3	1.137	1.484	-	6.632	0.96892
	3.5	1.831	1.024	12.100	1.189	0.92427
	4	0.943	1.531	-	9.174	0.96836
OSMt	0.5	1.263	1.585	-	2.592	0.95412
	1	1.263	1.577	-	0.319	0.95641
	1.5	1.295	1.555	-	3.308	0.98484
	2	1.200	1.597	-	6.752	0.96614
	2.5	1.263	1.575	-	1.354	0.95895
	3	1.137	1.484	-	6.632	0.96892
	3.5	1.200	1.624	-	9.783	0.95948
	4	1.168	1.570	-	0.319	0.98014

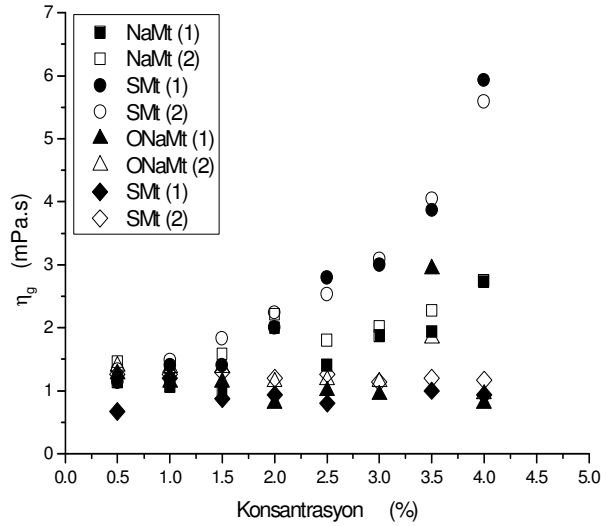
Dispersiyonların reolojik parametreleri dispersiyonların Bingham akış davranışına uyum sağladıkları varsayılarak bulunmuştur. Tablo 8.13'ten yararlanılarak dispersiyonların akış modelleri; akma-gerilme değerine sahip dispersiyonların plastik viskoziteleri görünür viskozite değerlerinden düşük ise Bingham, akma-gerilme değeri olmayan dispersiyonların plastik viskoziteleri görünür viskozite değerlerinden büyük ise yoğunlaşan akış olarak saptanmıştır. Killerle hazırlanan dispersiyonlarının akış modeli Bingham plastik, organokillerin akış modeli dilatant akış olarak saptanmıştır (Şekil 8.17).



Şekil 8.17 :%2'lik NaMt, SMt, ONaMt ve OSMt dispersiyonlarının akış eğrileri

Kil ve organokil dispersiyonlarında katı oranlarına göre yapılan reoloji çalışmaları neticesinde killerin katı oranından çok etkilendikleri organokillerin ise çok az etkilendikleri gözlenmiştir. NaMt ve SMt dispersiyonlarında katı oranları arttırıldığında reolojik parametrelerde sürekli olarak artmaktadır. Özellikle saflaştırılmış kil örneğinde artış dikkat çekicidir. Bu örneğin %4'lük konsantrasyona sahip dispersiyonunda plastik viskozite değeri % 0.5'lik konsantrasyona sahip dispersiyonunun plastik viskozite değerinin 3.5 katıdır. Aynı konsantrasyona sahip dispersiyonlarda reolojik parametrelerin SMt kili ile hazırlanan dispersiyonlara göre daha büyük olmasının nedeni NaMt kili saflaştırıldığında tane boyutu küçülürken yüzey alanı artmakta böylece kil tanecikleri arasındaki elektrostatik etkileşimler daha çok olmakta, küme yapıların oluşumu daha olası olmakta, neticede ortam akışa karşı daha büyük tepki göstermektedir. Bu durum reolojik parametrelere yansımaktadır. Organokillerde ise tanecik yüzeyleri yüzeyaktifle kaplı olduklarından aralarındaki

elektrostatik etkileşimler azalmakta, reolojik parametreler küçülmektedir. Ayrıca kil ve organokil dispersiyonlarının farklı kayma hızlarındaki görünür viskozite değerleri ölçülmüş ve katı konsantrasyonuna göre grafikleri çizilmiştir (Şekil 8.18).



Şekil 8.18 : Dispersiyonların 59.4 s^{-1} (1) ve 125.4 s^{-1} (2) kayma hızlarındaki görünür viskozite değerleri

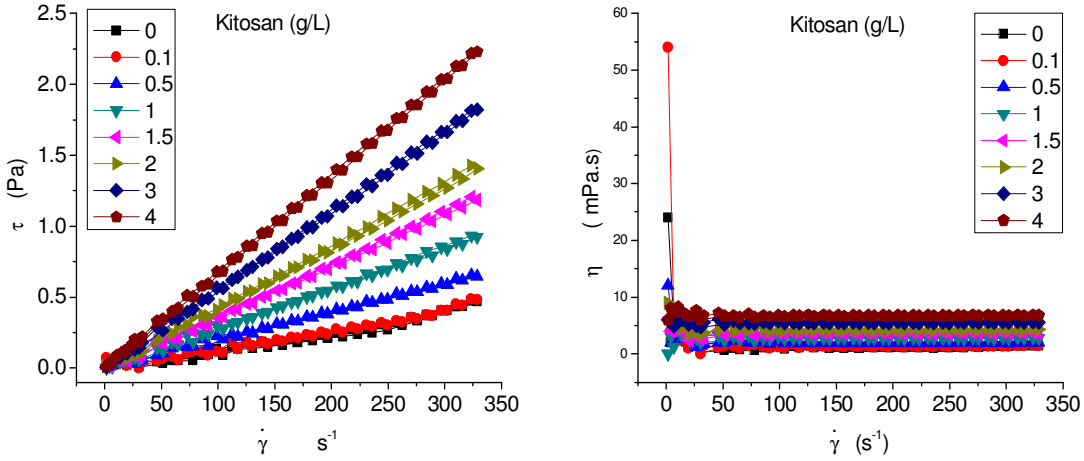
8.6 Kitosan Çözeltisinin Özellikleri

%1 asetik asit (CH_3COOH) içerisinde 8 g/L olacak şekilde (orta viskoz) kitosan biyopolimeri çözünmüş ve 0.1-4 g/L Kitosan aralığına %1'lik asetik asit ile seyreltilerek 7 farklı konsantrasyonda hazırlanmıştır. Hazırlanan kitosan çözeltilerinin reolojik ve elektrokinetik ölçümleri alınmıştır (Tablo 8.14).

Tablo 8.14 : Kitosan çözeltilerinin reolojik ve elektrokinetik parametreleri

Kitosan(g/L)	η_g (mPa.s)	η_{pl} (mPa.s)	H.A. (Pa/s)
0	1.399	1.52	8.9523
0.1	1.421	1.53	5.7382
0.5	2.052	2.00	4.8080
1.0	2.778	2.96	6.6450
1.5	3.599	3.80	7.2120
2.0	4.294	4.52	6.3889
3.0	5.494	5.70	7.0657
4.0	6.851	6.87	9.0673

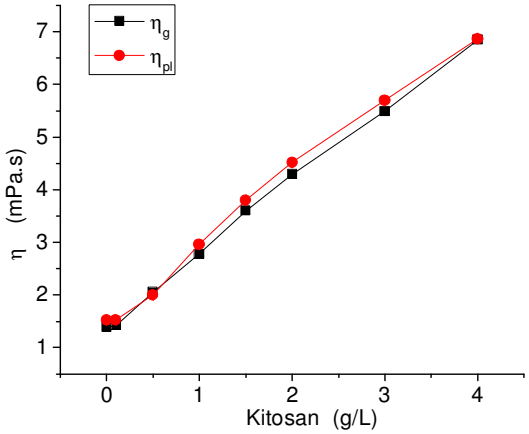
Tüm dispersiyonların reolojik parametreleri incelendiğinde akma-gerilme noktası değerlerine sahip olmadıkları, görünür viskozite değerlerinin plastik viskozite değerlerinden küçük olduğu saptanmış, dolayısıyla tüm dispersiyonların yoğunlaşan (dilatant) akış modeline uyduğu belirlenmiştir (Şekil 19 a ve b).



(a) (b)

Şekil 8.19 : Kitosan çözeltilerinin değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite grafikleri

Dilatant akış davranışı gösteren kitosan çözeltisinin zeta potansiyeli değeri +68.5 mV olarak ölçülmüştür. Kitosan çözeltisinin viskozite değerleri artan kitosan konsantrasyonu ile uyumlu olarak artmıştır (Şekil 8.20).



Şekil 8.20 : Kitosan çözeltilerinin görünür ve plastik viskozite değerlerinin konsantrasyonla değişimi grafiği.

8.7 Kil/Kitosan Nanokompozitleri (dispersiyon halinde)

8.7.1 Kitosan – Kil Etkileşimleri

Kitosan biyopolimerinin sıvı halinde kullanıldığı alanlarda kil katkısının etkisini araştırmak için kitosan çözeltisine farklı konsantrasyonlarda SMt kil ilavesi yapılmış, reolojik ve elektrokinetik parametreleri saptanmıştır.

8.7.1.1 Kitosan çözeltisinin özellikleri üzerine SMt kilinin etkisi

2 g/L'lik Kitosan çözeltisi %1'lik asetik asitte kitosanın çözünmesiyle elde edilmiştir. Yine %1 asetik asit içerisinde SMt kili dispers edilerek %8'lik SMt dispersiyonu hazırlanmıştır. Kitosan, SMt ve asetik asit stok malzemeleri Tablo 8.15'te belirtilen miktarlarda kullanılarak farklı miktarlarda SMt kili içeren 1g/L'lik kitosan dispersiyonları hazırlanmıştır.

Tablo 8.15 : Kitosan - SMt dispersiyonlarının hazırlanması

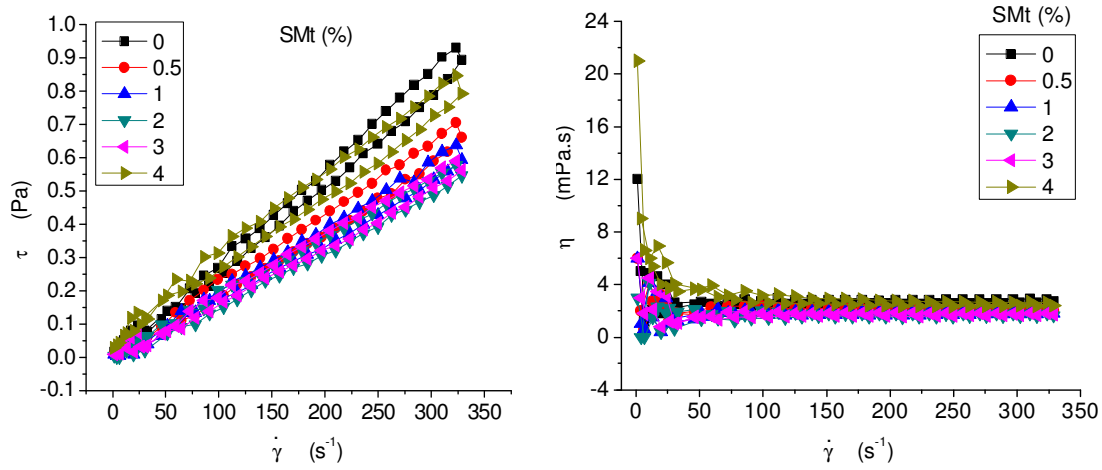
SMt (%)	2 g/L Kitosan (ml)	%1 Asetik Asit (ml)	%8 SMt (ml)
0	0	5	10
0.5	1.25	3.75	10
1	0.25	4.75	10
2	0.50	4.5	10
3	1.0	4	10
4	1.5	3.5	10

Dispersiyonların reolojik ve elektrokinetik ölçüm sonuçları Tablo 8.16'te gösterilmiştir.

Tablo 8.16 : Kitosan - SMt dispersiyonlarının reolojik ve elektrokinetik parametreleri

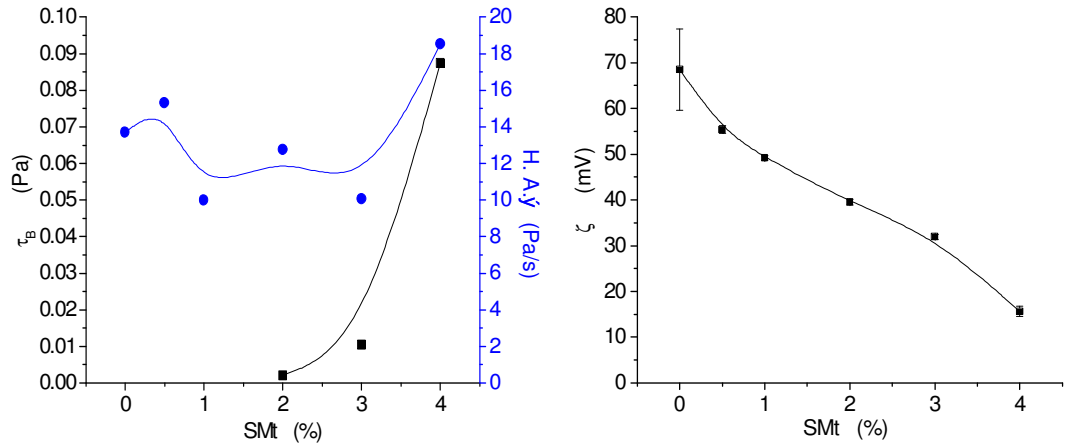
SMt (%)	η_g (mPa.s)	η_{pl} (mPa.s)	τ_B (mPa)	H.A. (Pa/s)	ζ (mV)	μ_e (μm.cm/V.s)	Akış Modeli
0	2.842	2.979	-	13.687	68.5	5.381	Dilatant
0.5	2.179	2.178	-	15.302	55.4	4.352	Dilatant
1	1.958	1.989	-	9.984	49.2	3.868	Dilatant
2	1.831	1.780	2.08	12.770	39.5	3.104	Bingham
3	1.831	1.790	10.41	10.063	31.9	2.503	Bingham
4	3.094	2.349	87.38	18.527	15.6	1.222	Bingham

Reolojik ölçüm sonuçlarına göre ilk iki ilavede akış modeli değişmemiş sonraki üç ilavede dispersiyonlar; akma-gerilme değerlerine sahip olması ve görünür viskozitelerinin plastik viskozitelerinden büyük olması sebebiyle Bingham plastik akış özelliği göstermiştir. Akma gerilme değerleri ile uyum gösteren histeresis alan değerlerinin, SMt katkılı dispersiyonlara nazaran kitosan çözeltisinde daha büyük olması SMt ilavesi ile dispersiyonların tiksotropik akış özelliğinin azaltıldığının bir göstergesidir.



(a) (b)

Şekil 8.21 : 1 g/L Kitosan - SMt çözeltilerinin değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite grafikleri

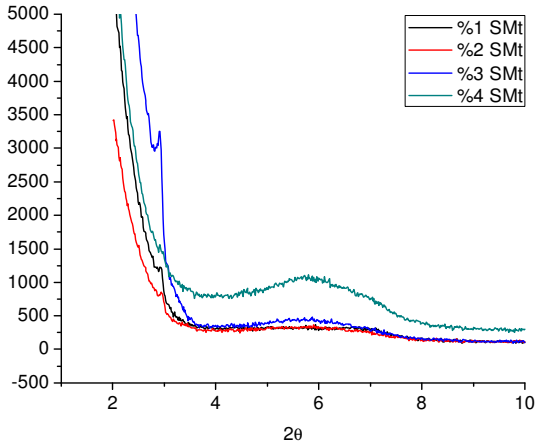


(a) (b)

Şekil 8.22 : 1 g/L Kitosan – SMt çözeltilerinin a) akma gerilme ve histeresis alan, b) zeta potansiyeli grafikleri

Negatif yüklü SMt kili, kitosan çözeltisinin zeta potansiyeli değerini azaltmıştır. Bunun nedeni ortama ilave edilen negatif yüklü SMt killerinin pozitif yüklü kitosan biyopolimeri ile elektrostatik olarak etkileşmesidir.

Kitosanın ilave edilen SMt parçacıklarının tabaka aralıklarına nasıl yerleştikleri XRD analizi sonucunda belirlenmiştir (Şekil 8.23).



Şekil 8.23 : Kitosan – SMt çözeltilerinin XRD desenleri

XRD analizi sonuçlarına göre %1 ve %2 SMt katkılı kitosan numunelerinde kil pikleri gözlenmemiştir. Bu durum kilin kitosan içinde birim hücre bazında (yapraklanmış nanokompozit) dağıldığını göstermektedir. %3 ve özellikle %4'lük SMt katkılı kitosan dispersiyonlarında SMt kilinin karakteristik piki daha küçük açılara kaymıştır. Bu durum kitosanın SMt kil tabakalarının arayüzeylerine yerleşerek kil bazal boşluk değerini arttırdığını göstermektedir.

8.7.1.2 %2'lik SMt dispersiyonuna kitosanın etkisi

10 g/L Kitosan çözeltisi ve %3 SMt dispersiyonu %1'lik asetik asit kullanılarak elde edildikten sonra Tablo 8.17'de gösterildiği gibi 0.01-2 g/L kitosan konsantrasyonundaki %2'lik SMt dispersiyonları elde edilmiştir.

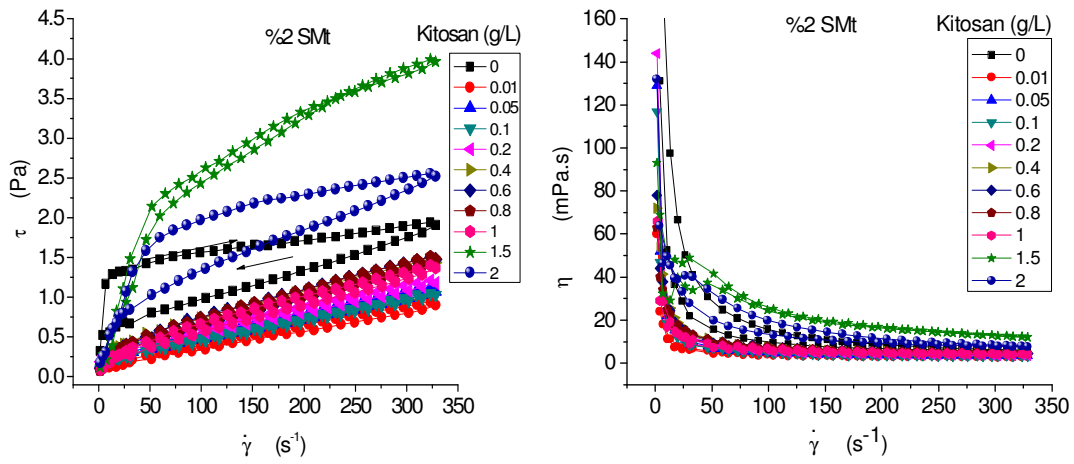
Tablo 8.17 : SMt - Kitosan dispersiyonlarının hazırlanması

Kitosan Konsantrasyonu (g//L)	6 g/L Kitosan (ml)	%1 Asetik Asit (ml)	%3 SMt (ml)
0	0	5	10
0.01	0.25	4.75	10
0.05	1.25	3.75	10
0.1	0.25	4.75	10
0.2	0.50	4.5	10
0.4	1.0	4	10
0.6	1.5	3.5	10
0.8	2.0	3	10
1	2.5	2.5	10
1.5	3.75	1.25	10
2	5	0	10

Tablo 8.18'de %1 asetik asit içerisinde hazırlanmış olan %2'lik SMt – kitosan dispersiyonlarının reolojik ve elektrokinetik ölçümleri verilmiştir.

Tablo 8.18 : %2' SMt – kitosan dispersiyonlarının reolojik ve elektrokinetik ölçümleri

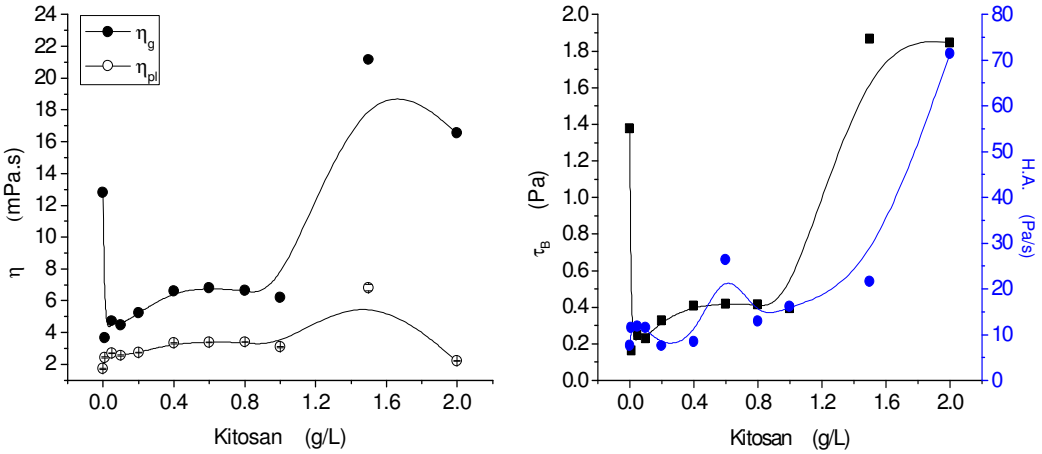
Kitosan (g/L)	η_g (mPa.s)	η_{pl} (mPa.s)	τ_B (Pa)	H.A. (Pa/s)	ζ (mV)	μ (μm.cm/V.s)
0	12.787	1.72	1.375	7.654	-17.0	-1.332
0.01	3.662	2.43	0.162	11.494	-13.7	-1.095
0.05	4.736	2.70	0.248	11.887	-13.2	1.039
0.10	4.452	2.56	0.228	11.4791	-13.3	1.047
0.20	5.241	2.73	0.326	7.5465	-13.7	1.072
0.40	6.599	3.33	0.407	8.4245	-13.3	1.047
0.60	6.788	3.39	0.419	26.3865	-12.6	0.991
0.80	6.662	3.40	0.415	12.9293	-12.3	0.967
1.00	6.188	3.09	0.394	16.1721	-10.1	0.790
1.50	21.153	6.82	1.866	21.6726	18.0	1.417
2.00	16.544	2.21	1.846	71.4249	31.9	2.506



(a) (b)

Şekil 8.24 : %2 SMt-Kitosan dispersiyonlarının değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite grafikleri

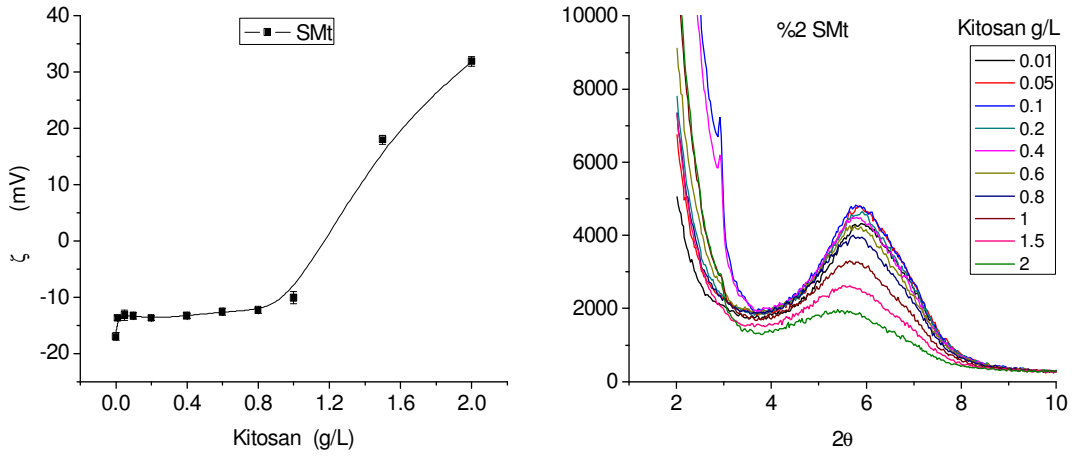
SMt dispersiyonlarına 10 farklı değerde kitosan ilavesi yapıldığında dispersiyonların akış modeli değişmemiş, ancak ortam daha viskoz bir hale gelmiştir.



(a) (b)

Şekil 8.25 : %2 SMt-Kitosan dispersiyonlarının artan kitosan konsantrasyonuna göre a) görünür ve plastik viskozite, b) akma-gerilme değeri ve histeresis alanı grafikleri.

Reolojik ölçümler sonrasında dispersiyonlar, 6000 rpm'de 90 dakika santrifujde çöktürülüp, çökmeyen kısım (supernatant) önce daha sonra elektrokinetik ölçümler için kullanılmıştır. Tablo 8.18'ye bakıldığında zeta potansiyeli değerleri kitosan moleküllerinin kil tanecik yüzeylerini tümüyle kapladığını göstermiştir. 1 g/L ve 1.5 g/L kitosan ilavesinin yapıldığı aralıkta sıfır yük noktası belirlenmiştir (Şekil 8.26 a).



(a) (b)

Şekil 8.26 : %2 SMt-Kitosan dispersiyonlarının artan kitosan konsantrasyonuna göre a) zeta potansiyeli grafiği, b) XRD desenleri

XRD analizleri sonucunda kitosanın kil tabakaları arasına yerleşerek bazal boşluk değerini arttırdığı saptanmıştır (Şekil 8.26 b).

Tablo 8.19'da %2'lik SMt – Kitosan dispersiyonlarının FTIR analiz sonuçları verişmiştir. SMt kiline ait karakteristik titreşim bandları yapısal (3625 cm^{-1}) ve moleküliçi/moleküllerarası hidrojen bağı yapmış O-H gruplarına ait gerilmeler (3438 cm^{-1}), yüzeye tutunan suya ait olan H-O-H deformasyonu 1641 cm^{-1}, Si-O gerilme 1035 cm^{-1}, Al-OH gerilme 915 cm^{-1}, (Al, Mg)-O gerilme 843 ve 794 cm^{-1}, Al-OH eğilme 622 cm^{-1}, Si-O eğilme 522 ve 466 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmektedir. Yapısal O-H gerilmesinde fazla bir değişiklik gözlenmemesine (3624 cm^{-1}) rağmen 0.8 g/L 'lik kitosan katkılı dispersiyonların hidrojen bağlı O-H gruplarının pik maksimumunda hafif bir kayma gözlenmiştir (3455 cm^{-1}). Tablo 8.19'da görüldüğü gibi diğer sinyallerin pik maksimum değerlerinde çok küçük oynamalar gerçekleşmiştir.

Tablo 8.19 : %2'lik SMt – Kitosan dispersiyonlarının FTIR analizi

Kitosan (g/L)	Yapısal OH	H-OH	H-O-H	Si-O gerilme	Al-OH gerilme	(Al, Mg)-O gerilme		Al-OH	Si-O eğilme		C-H gerilme		
0	3625	3438	1641	1035	915	843	794	622	522	466			
0.01	3627	3433	1635	1036	916	843	796	620	522	467	3020	2922	2853
0.4	3622	3455	1631	1035	918	841	796	-	521	466	3024	2925	2854
0.8	3626	3455	1640	1036	916	842	793	623	522	467		2927	
1	3625	3438	1640	1036	915	841	793	623	520	465		2927	2857
1.5	3625	3437	1643	1036	916	841	793	622	521	468		2928	
2	3624	3429	1643		915	842	792	622	522	467		2927	2855

8.7.1.3 %2'lik OSMt dispersiyonuna kitosanın etkisi

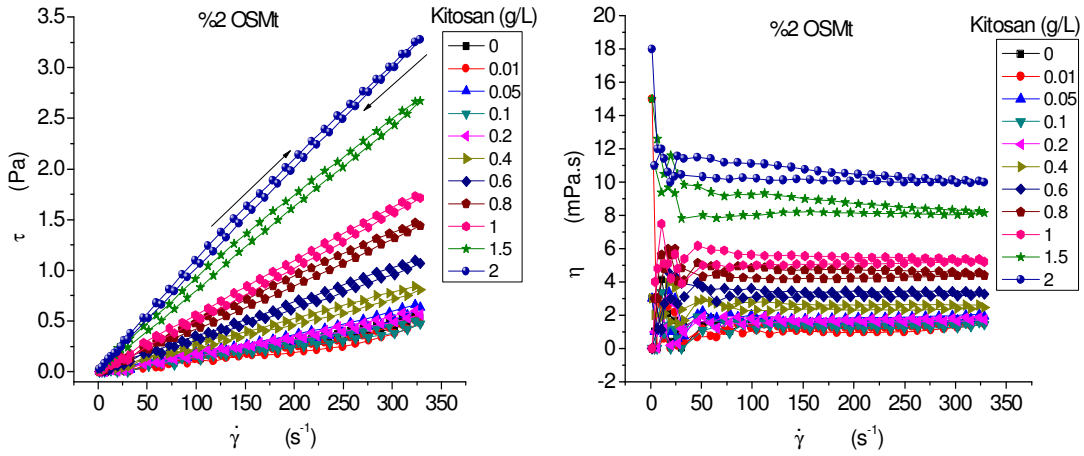
8.5.1.2'deki tüm basamaklar yüzey özellikleri SMt den farklı olan OSMt organokil için tekrarlanarak %1 asetik asit bazlı %2'lik OSMt dispersiyonunun reolojik ve elektrokinetik özellikleri üzerine kitosan'ın etkisi belirlenmiştir.

Tablo 8.20 : %2 OSMt-Kitosan dispersiyonunun reolojik ve elektrokinetik ölçümleri

Kitosan (g/L)	η_g (mPa.s)	η_{pl} (mPa.s)	τ_B (Pa)	H.A. (Pa/s)	ζ (mV)	μ (μm.cm/V.s)
0	1.610	1.863	*	15.281	35.5	2.788
0.01	1.326	1.772	*	12.104	50.8	3.990
0.05	1.831	2.215	*	13.308	44.0	3.455
0.10	1.452	1.638	*	13.990	55.5	4.356
0.20	1.831	1.967	*	9.203	57.0	4.479
0.40	2.715	2.612	0.0014	13.669	62.1	4.881
0.60	3.378	3.434	*	14.834	64.9	5.100
0.80	4.736	4.408	0.0563	20.426	69.5	5.460
1.00	5.557	5.224	0.0538	20.228	65.5	5.146
1.50	9.188	7.577	0.2244	31.440	68.3	5.366
2.00	10.987	9.443	0.2059	22.383	73.4	5.762

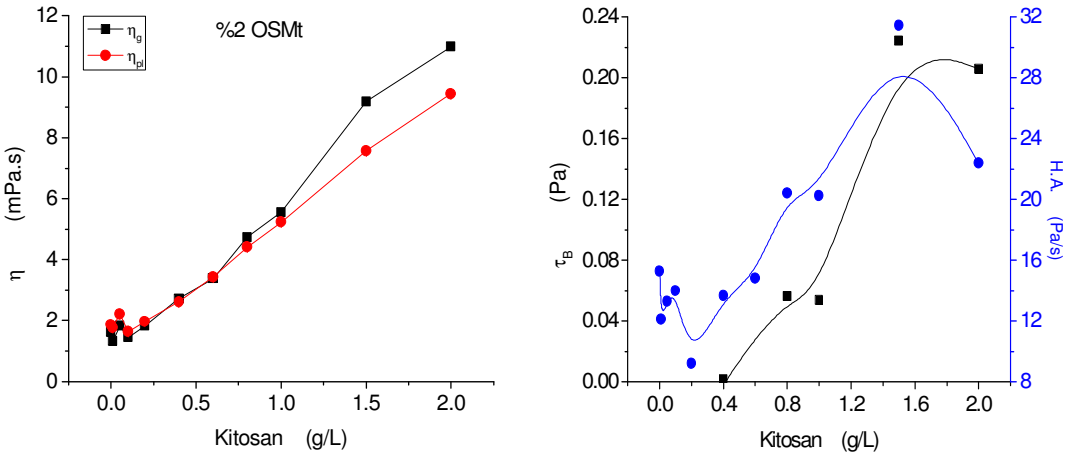
Tablo 8.20'ye göre 0.1 g/L kitosan katkısına kadar düzensiz olarak değişen reolojik parametreler değişen kitosan konsantrasyonuyla düzenli olarak artmaya başlamıştır. OSMt dispersiyonu 0.40 g/L'lik artan kitosan konsantrasyonuna kadar ve 0.6 g/L'lik kitosan katkısında dilatant akış modeline uymuştur (Şekil 8.27 a ve b). Diğer dispersiyonlar, görünür viskozite değerlerinin plastik viskozite değerlerinden büyük olması ve akmaya başlamak için belirli bir akma-gerilme noktası değerine sahip olmaları sebebiyle Bingham plastik akışa uyumludur (Şekil 8.28 a). Yine artan kitosan konsantrasyonuna bağlı olarak histeresis alan değerlerinin akma – gerilme noktası değerleri ile uyumlu olarak değiştiği görülmüştür (Şekil 28 b).

Artan viskozite değerlerinden ve akma-gerilme değerlerinden OSMt ile kitosan polimerinin iyi etkileşerek daha büyük yapılar oluşturduğunu, artan histeresis alanı değerlerinden ise ortamın daha jelimsi bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.



(a) (b)

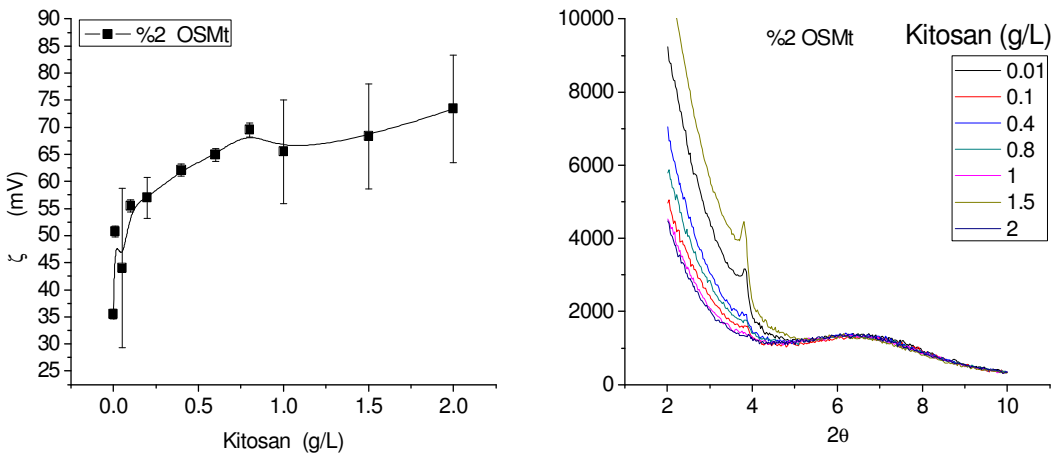
Şekil 8.27 : %2 OSMt-Kitosan dispersiyonlarının değişen kayma hızına göre a) kayma gerilimi, b) viskozite grafikleri



(a) (b)

Şekil 8.28 : %2 OSMt-Kitosan dispersiyonunun kitosan konsantrasyonuna göre a) görünür ve plastik viskozite, b) akma gerilme ve histeresis alanı değerleri

Yüzeyleri pozitif yükle kaplı olan OSMt organokili yine pozitif yüklü olan kitosan polimeri ile etkileşimi neticesinde zeta potansiyeli değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Zeta potansiyeli değerlerindeki bu artış kil tanelerinin polimer aracılığıyla bitişerek daha iri yapılar oluşturduğunu, reolojik parametrelerden viskozite ve histeresis alan değerlerinin de kitosan konsantrasyonuna bağlı olarak artması da ortamın ağ yapı (network) meydana getirdiğini göstermektedir.



(a) (b)

Şekil 8.29 : %2 OSMt-Kitosan dispersiyonunun kitosan konsantrasyonuna göre a) zeta potansiyeli grafiği, b) XRD desenleri

Kitosan konsantrasyonu ile zeta potansiyeli değerleri artarken (Şekil 8.29 a) XRD desenlerindeki pik yüksekliklerinin bir miktar artması, kitosanın dispersiyonlardaki OSMt kil parçacıklarını daha düzenli hale getirdiğini ve OSMt kristalizasyonunu bir miktar arttırdığını göstermektedir (Şekil 8.29 b).

8.8 SMt/Kitosan (SK), OSMt/Kitosan (OSK), SMt/Kitosan/Gliserin (SKG) ve OSMt/Kitosan (OSKG) Nanokompozit Filmleri

8.8.1 Kitosan – Gliserin Etkileşimi

%1'lik asetik asitte çözünen kitosan biyopolimeri 60°C'de yarım saat manyetik karıştırıcıda (450 rpm) işlem gördükten sonra 5 cm çapındaki petri kabına 20 ml dökülerek 40°C'de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen kitosan filmlerinin transparan, sert ve kırılgan olduğu gözlenmiştir. Kitosan polimerinin endüstriyel kullanım alanları göz önünde bulundurularak gliserin ilavesi ile filmlerin kolay şekil alabilmesi ve elastik olma özelliklerinin arttırılması amaçlanmıştır. Farklı miktarlarda Gliserin içeren kitosan filmleri hazırlanmış 1 g/g Gliserin/Kitosan oranındaki filmin optimum özellikte olduğu görülmüştür.

8.8.2 SK, OSK, SKG ve OSKG Nanokompozit Filmlerinin Hazırlanması

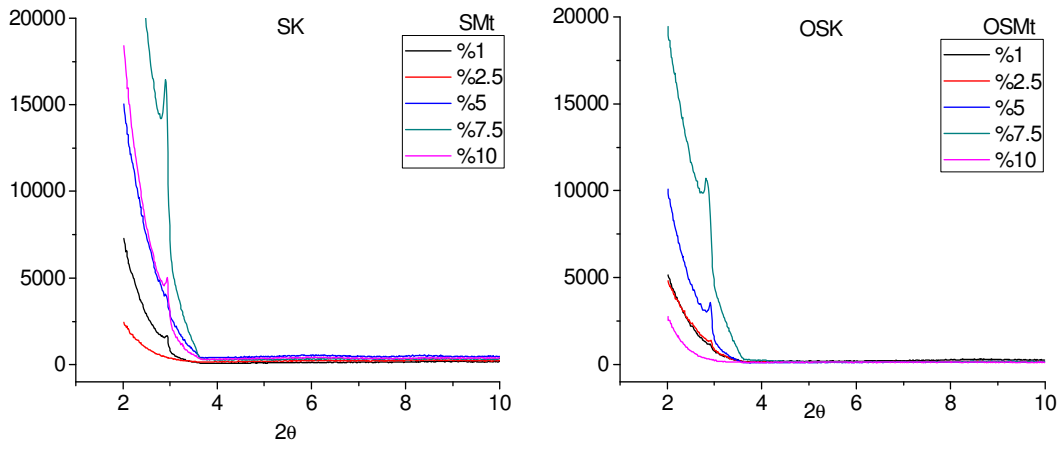
SMt/Kitosan (SK) ve OSMt/Kitosan (OSK) nanokompozit filmleri kil/biyopolimer oranları % 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 olacak şekilde 5 farklı katı oranında hazırlanmıştır (Tablo 8.21). Gliserinin nanokompozit filmlerin özellikleri üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla SMt/Kitosan/Gliserin (SKG) ve OSMt/Kitosan/Gliserin (OSKG) nanokompozitleri yine aynı katı miktarları içerecek şekilde hazırlanmıştır. %1'lik asetik asit bazlı %3 SMt kili, 60°C'ye ısıtılmış ve 300 rpm'de manyetik karıştırıcıda dağıtılmış 10 g/L'lik kitosan çözeltisinin 16 ml'si içine yavaş yavaş karıştırılmış, yarım saat manyetik karıştırıcıda 60°C'de işlem gören SK dispersiyonu 5 cm'lik petri kaplarına 20 ml dökülerek 40°C etüvde kurumaya bırakılmıştır.

Tablo 8.21 : Kitosan nanokompozitlerinin hazırlanması

Kitosan Konsantrasyonu (g//L)	10 g/l Kitosan (ml)	%1 Asetik Asit (ml)	%3 SMt (ml)
0	16	4	0
1	16	3.5	0.5
2.5	16	3.25	0.75
5	16	3	1
7.5	16	2.5	1.5
10	16	2	2

8.8.3 SK, OSK, SKG ve OSKG Nanokompozit filmlerinin karakterizasyonu

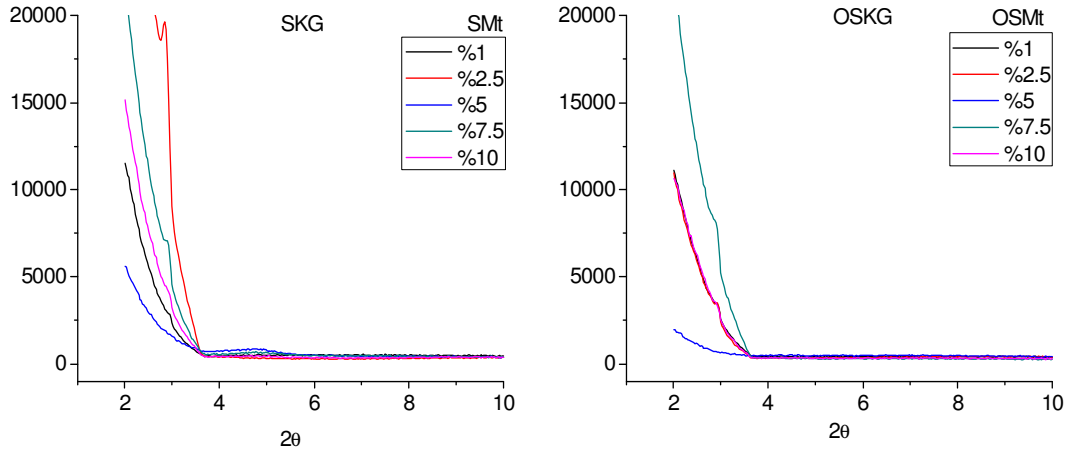
8.8.3.1 Nanokompozit filmlerinin yapısal karakterizasyonu



(a) (b)

Şekil 8.30 : a) SK, b) OSK nanokompozit filmlerinin XRD desenleri

Şekil 8.30 a ve b'de elde edilen SK ve OSK nanokompozitlerinin XRD desenleri sırasıyla verilmiştir. %1, 2.5 ve 5 kil katkılı kompozitlerde Bragg kırınım piklerinin gözlenmemesi, sentezlenen bu kompozitlerin yapraklanmış olarak tanımlanan türde olduklarını göstermektedir. % 7.5 ve 10 kil katkılı kompozitlerde ise kil pikinin kaydığının gözlenmesi ile bu konsantrasyonlarda polimerin araya girdiği türden nanokompozit sentezlendiği anlaşılmıştır. %1, 2.5 ve %5 organokil katkılı filmlere ait XRD desenlerinden filmlerin yapraklanmış, %7.5 organokil katkılı filmin ise tabakalaşmış nanokompozit olduğu anlaşılmıştır.



(a) (b)

Şekil 8.31 :a) SKG, b) OSKG nanokompozit filmlerinin XRD desenleri

Şekil 8.31 a ve b'de kilin farklı miktarlarda kitosan-gliserin karışımına ilave edilmesiyle oluşturulan SKG ve OSKG nanokompozitlerinin XRD eğrileri sırasıyla verilmiştir. Gliserin katkılı filmlerde %1 kil içeren SKG nanokompozitlerinde kil pikleri gözlenmemiş, diğer katkılarda ise pik değerlerinde kaymalar tespit edilmiştir.

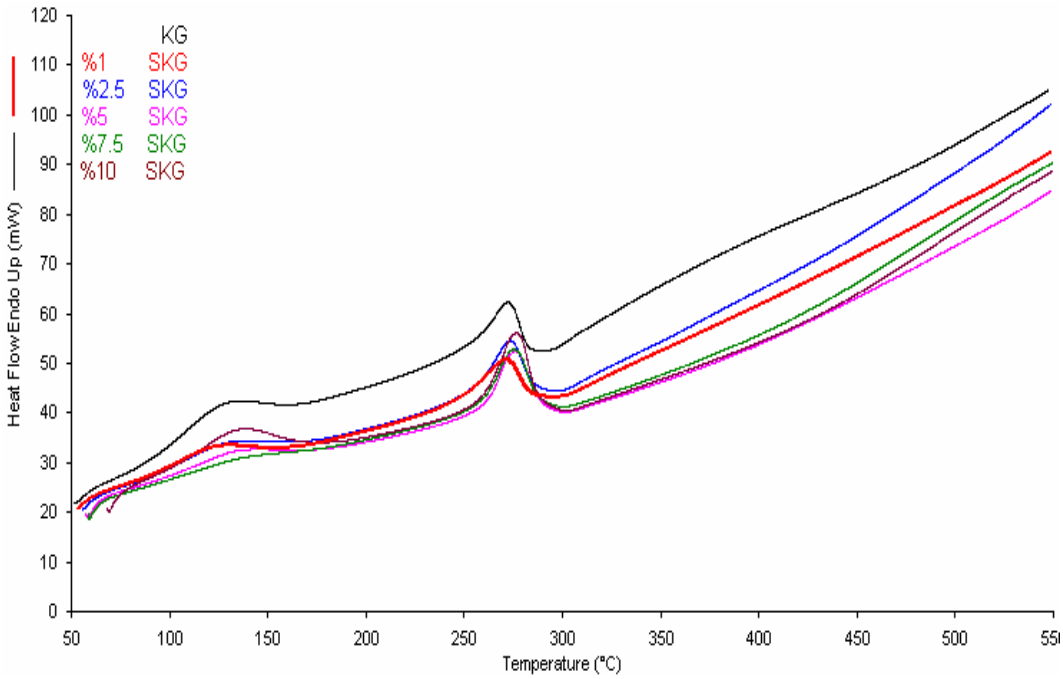
Organokilin kullanıldığı gliserin katkılı OSKG nanokompozit filmlerinde ise %1 ve %2.5 OSMt içeren filmlerde kil piki gözlenmemiştir.

8.8.3.2 Nanokompozit filmlerinin termal analizleri

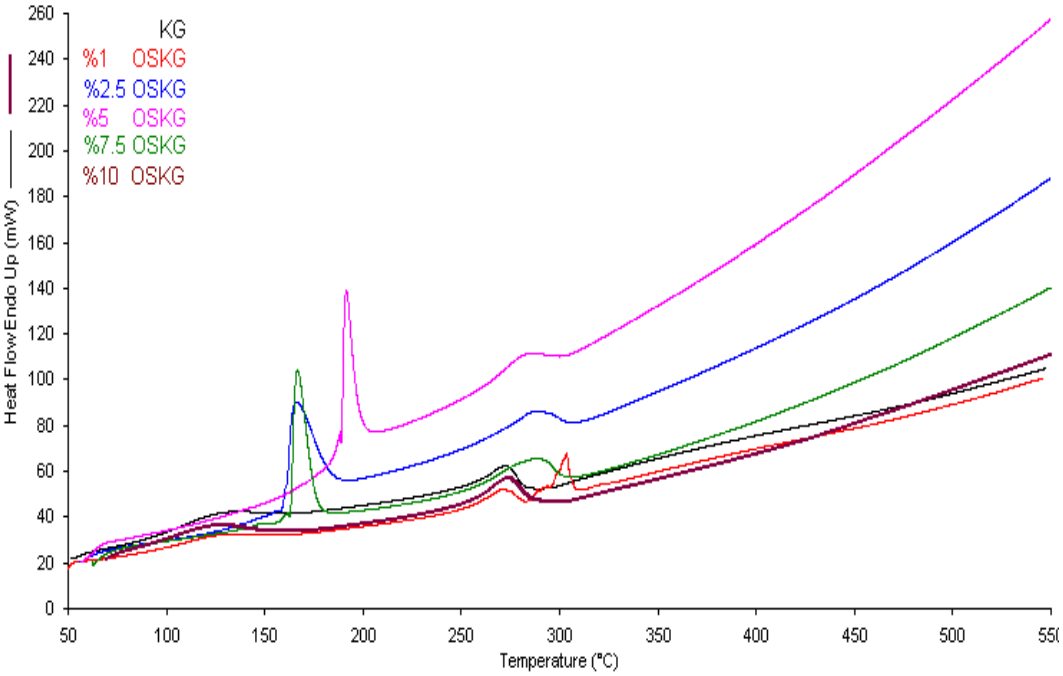
Sentezlenen kil/kitosan ve organokil/kitosan kompozitlerinin termal özellikleri; DSC ve TGA ile araştırılmıştır.

Sentezlenen kil/kitosan ve organokil/kitosan kompozitlerinin termal özellikleri; DSC ile 50-550°C sıcaklıkları arasında 10°C/dk hızında ve TGA cihazında 50°C ile 550°C

sıcaklıkları arasında 20°C/dak hızında azot atmosferinde analiz edilerek araştırılmıştır.



Şekil 8.32 : SKG nanokompozit filmlerinin DSC analiz eğrileri



Şekil 8.33 : OSKG nanokompozit filmlerinin DSC analiz eğrileri

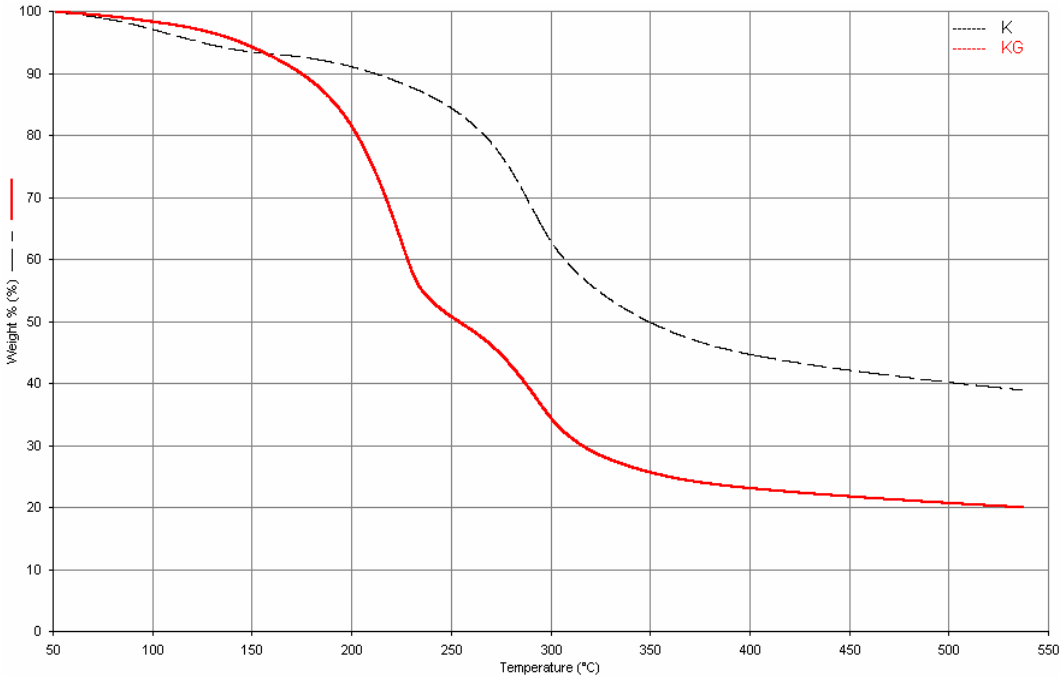
Kitosan, SMt/Kitosan/Gliserin (SKG) ve OSMt/Kitosan/Gliserin (OSKG) nanokompozit filmlerinin camsı geçiş davranışları gözlenememiştir (Şekil 8.32, 8.33 ve Tablo 8.22).

Tablo 8.22 : Nanokompozit filmlerin DSC analizi sonucu termal parametreleri

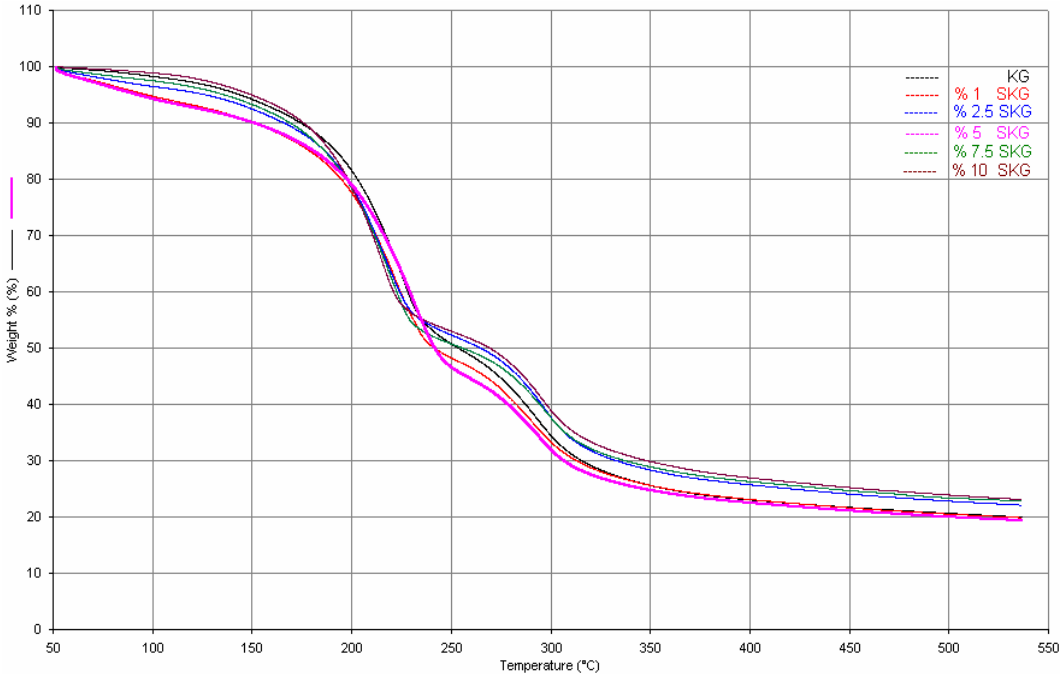
kil/polimer (% g/g)		T_{sk}(°C)	T_{ei}(°C)	T_e(°C)	T_{es}(°C)	ΔT_e(°C)	ΔH(J/g)
0	K	113.42	246.35	285.31	-	-	-125.09
0	KG	128.48	253.39	271.80	-	-	71.98
1		122.35	247.78	270.83	-	-0.97	88.01
2.5		128.55	255.51	273.39	-	1.59	85.08
5	SKG	133.68	260.05	275.90	287.97	4.1	103.74
7.5		135.00	260.05	275.07	287.20	3.27	120.27
10		134.37	259.57	276.39	287.21	4.59	116.41
1		125.05	253.90	270.58	280.23	-1.22	81.10
2.5		166.02	268.71	288.03	303.28	16.23	81.32
5	OSKG	191.44	261.70	282.36	298.80	10.56	101.91
7.5		168.65	256.85	286.02	301.41	14.22	154.51
10		123.52	253.33	273.03	285.19	1.23	101.90

DSC analizi kitosan filmlerine eklenen gliserinin su kaybını gösteren pik sıcaklığı (T_{sk}, ilk endotermik pik) ve erimenin başlamış olduğu sıcaklık (T_{ei}) üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Su kaybının olduğu sıcaklık değeri gliserin katkısı ile daha yüksek sıcaklıklara (yaklaşık 15°C kadar) kaymıştır. Gliserin içeren kitosan filmlerde erime daha yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 7 derece daha geç) başlamaktadır. Kil ve organokil miktarının arttırılması ile genel olarak su kaybının olduğu sıcaklık artmıştır. Özellikle % 5 OSMt içeren OSKG filminin su kayıp sıcaklığının KG filmine göre 62.96 C arttığı hesaplanmıştır. Kil ve organokil katkılı filmlerde de kitosana kil (%1 hariç) ve organokil ilavesi erimenin başladığı sıcaklık değerlerini de artmıştır.

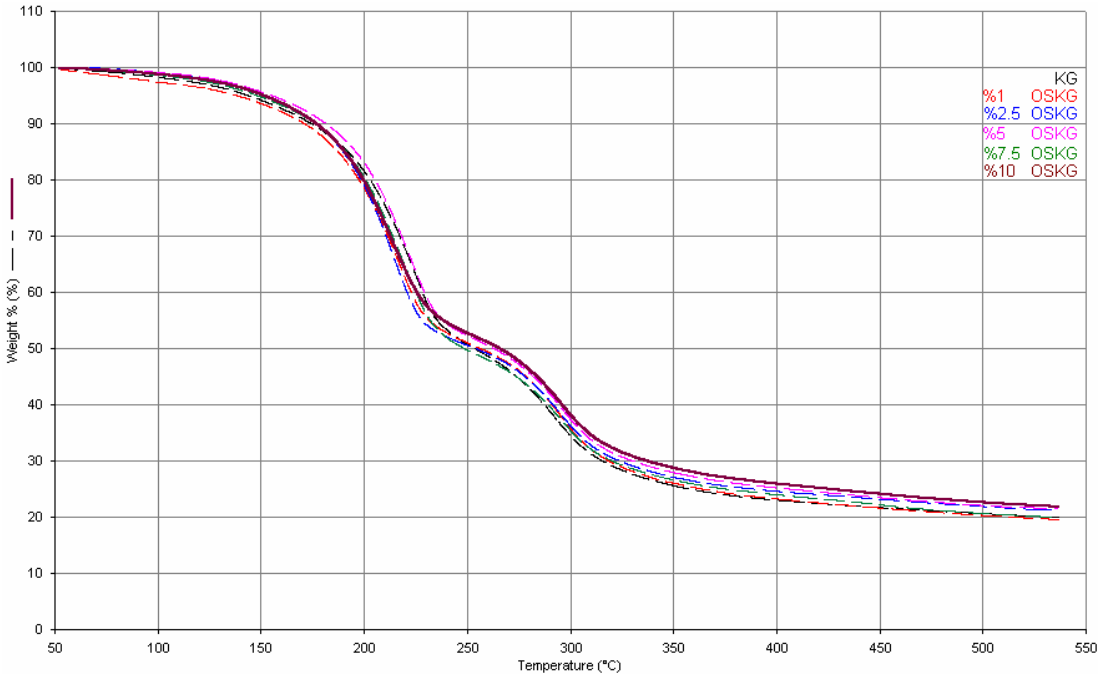
TGA ile nanokompozit filmlerin yapısında oluşan ağırlık kaybının sıcaklıkla değişimi ölçülmüştür.



Şekil 8.34 : Kitosan ve Gliserinli kitosan filmlerin artan sıcaklıkla ölçülen ağırlık kaybı



(a)



(b)

Şekil 8.35 :a) SKG, b) OSKG nanokompozit filmlerinin TGA spektrumları

Farklı kil ve organokil miktarları içeren SKG ve OSKG nanokompozitlerinin TGA eğrileri Şekil 8.35 a ve b'de, 535 °C'deki kalan kütle miktarı ise Tablo 8.23'te verilmiştir.

Tablo 8.23 : Nanokompozit filmlerin TGA analizi sonucu termal parametreleri

kil/polimer (% g/g)		Kalan Kütle W_{R535}(%)
0	K	39.26
0	KG	20.21
1		20.93
2.5		22.86
5	SKG	20.55
7.5		23.36
10		23.25
1		20.07
2.5		21.11
5	OSKG	21.61
7.5		20.14
10		22.01

TGA analizlerinde Gliserin katkılı kitosan filminin kütle kaybının kitosan filmlerine göre % 19.047 daha fazla olduğu anlaşılmıştır (Tablo 8.23). KG filmlerine SMt ve OSMt katkısı yapıldığında genel olarak kütle kaybının çok az miktarda da olsa azaldığı tespit edilmiştir. Polimere nano ölçekte inorganik partiküller eklendiğinde bu partiküllerle polimer arasında bağlar oluşmakta, oluşan bağlar polimer zincirlerinin hareketlerini kısıtlamakta, bu durumda termal stabilitenin artmasına neden olmaktadır. Kilin polimer içindeki dağılımı; kilin polimere katkı miktarına bağlı olarak kümeleşmeleri de arttıracağından nanokompozitin termal stabilitesini etkileyerek bir miktar arttırır. Özellikle SKG filmlerinden % 7.5 SMt katkılı ve OSKG filmlerinden % 10 OSMt katkılı filmlerin kütle kayıplarının KG filmlerine göre sırasıyla % 3.147 ve % 1.791 daha az olduğu hesaplanmıştır.

8.8.3.3 Nanokompozit filmlerinin optik geçirgenlik deney sonuçları

Polimere bir dolgu maddesinin ilavesi genellikle malzemenin optik geçirgenliğini etkiler, şeffaflığının azalmasına neden olur. Dolgu maddelerinin boyutları, birbirleri ile etkileşerek kümeleşmeleri veya polimer içinde ayrık yapılar şeklinde bulunmaları ve homojen veya homojen olmayan dağılımları malzemelerin optik geçirgenliğinin değişiminde etkili olan faktörlerdendir.

Nanokompozitlerin UV geçirgenlikleri 300-600 nm dalga boyu aralığında UV/görünür bölge spektrofotometresi ile ölçülerek kitosan filminin geçirgenliği üzerine kil veya organokil ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca 300nm'de UV bölgesinde (Şekil 37 a) ve 500 nm'de görünür bölgede (Şekil 8.37 b) geçirgenlik değerlerinin kil/kitosan oranına bağlı olarak değişim grafikleri verilmiştir. Kitosan biyopolimerinin filmleri fiziksel olarak şeffaf ve genelde açık sarı renkte görülmektedir. Filmlere kil ilavesi yapıldığında filmler opak bir görünüm sergilemişlerdir.

Şeffaflık kil veya organokil miktarının arttırılması neticesinde kil partiküllerinin kümeleşmeleri nedeni ile azalmıştır. Kil veya organokil içeren film nanokompozitleri daha koyu sarı renktedir. Kil konsantrasyonu arttırıldığında UV geçirgenliğinin bir miktar azaldığı gözlenmiştir (Tablo 8.24).

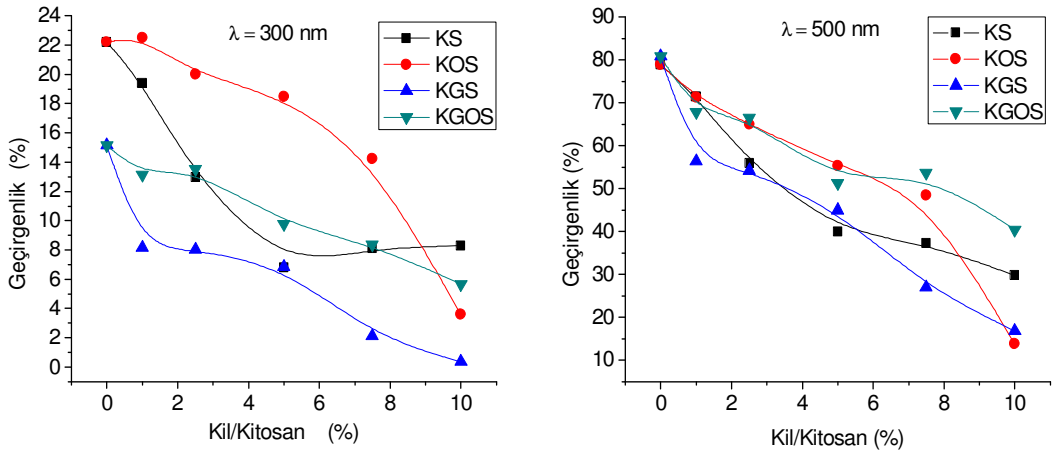
Tablo 8.24 : Nanokompozit filmlerin UV/görünür bölge geçirgenlik sonuçları

		SK	OSK	SKG	OSKG
Dalgaboyu (nm)	Kil/Kitosan (%)	Geçirme (%) (Transmission)			
300 nm	0	22.22		15.15	
	1	19.41	22.53	8.14	13.14
	2.5	12.96	20.00	8.02	13.53
	5	6.81	18.50	6.85	9.76
	7.5	8.13	14.24	2.13	8.36
	10	8.29	3.59	0.35	5.67
400 nm	0	66.99		61.34	
	1	60.05	62.00	40.02	53.31
	2.5	44.79	56.11	38.23	52.39
	5	30.10	48.69	31.24	39.71
	7.5	29.18	40.89	15.85	39.62
	10	23.07	10.94	8.99	29.32
500 nm	0	78.93		80.79	
	1	71.40	71.32	56.35	67.86
	2.5	55.98	64.98	54.25	66.48
	5	40.03	55.36	45.00	51.30
	7.5	37.23	48.44	27.04	53.72
	10	29.82	13.83	16.85	40.49
600 nm	0	80.63		82.05	
	1	74.45	72.94	59.82	69.82
	2.5	60.22	67.54	59.98	68.42
	5	45.07	57.25	51.13	54.12
	7.5	41.02	51.02	33.31	57.62
	10	34.33	15.72	22.40	44.26

Kitosan filminin UV geçirgenliği % 22.22 değerinden, gliserin katkısı ile % 15.15 değerine düşmüştür. OSKG nanokompozit filmlerde kil miktarı arttıkça geçirgenliğin diğer kompozitlere göre daha fazla azaldığı, %10 OSMt organokili içeren OSK nanokompozit filminin iyi bir UV tutucu olduğu söylenebilir. (% 22.22 den % 3.59'a düşme gözlenmektedir)

Görünür bölgede OSK filmlerinin geçirgenliğinin diğer filmlere göre katı oranıyla maksimum azalma gösterdiği söylenebilir. (% 78.93'den % 13.83'e düşme gözlenmektedir)

Geçirgenlik miktarındaki azalış oranlarına bakılarak, nanokompozit içerisinde dağılan kil kümelerinin boyutları hakkında yorum yapılabilir. OSKG nanokompozit filmlerinde geçirgenlik oranı diğer filmlere göre minimum düzeyde azalmıştır.



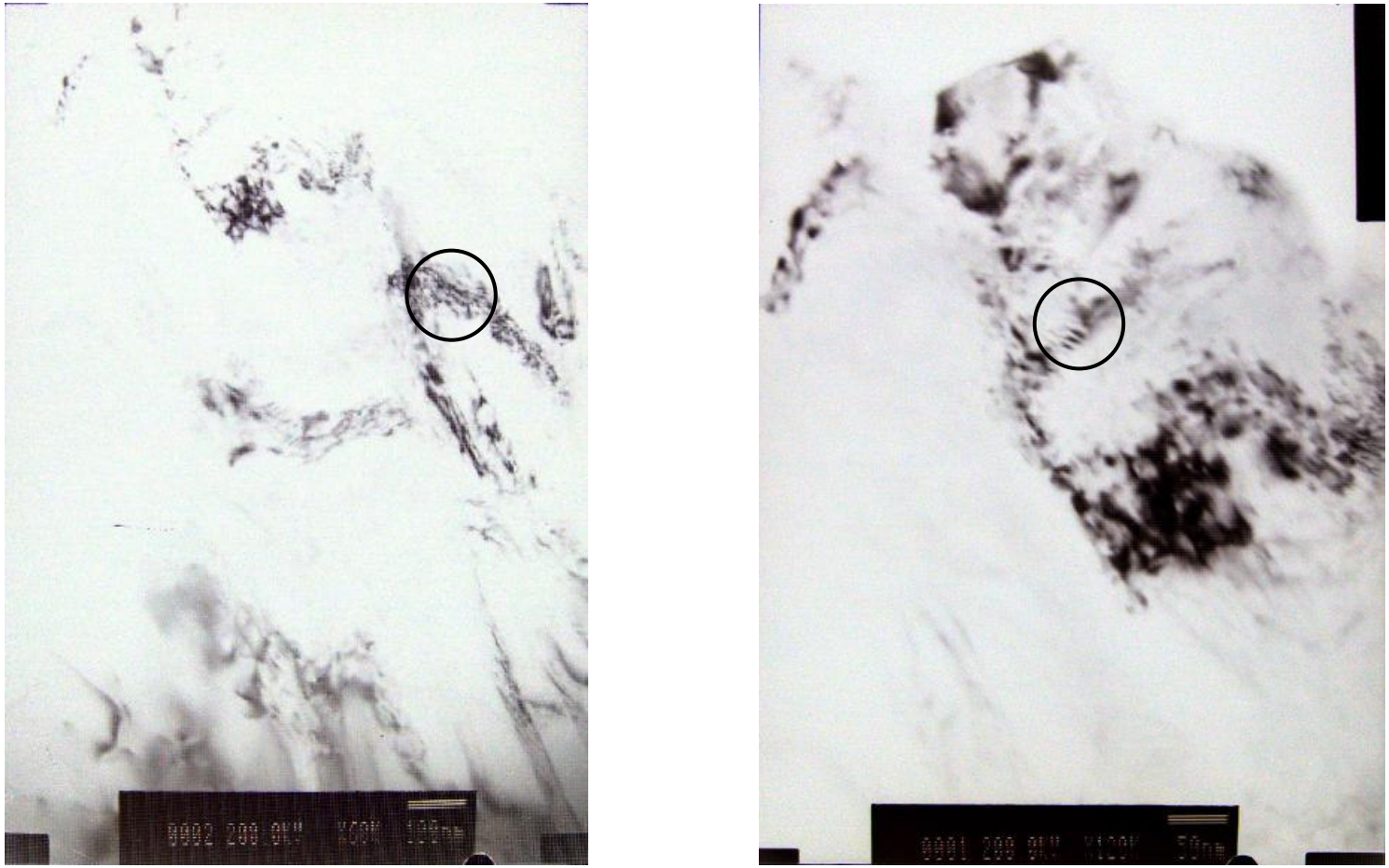
(a) (b)

Şekil 8.36 : Kil/kitosan oranına bağlı olarak film nanokompozitlerin a) 300 nm, b) 500 nm dalgaboylarındaki geçirgenlik değerleri

Tablo 8.24 ve Şekil 8.36 a ve b gözönüne alındığında; nanokompozit filmlerin UV bölgesindeki geçirgenliklerinin gliserin içeren filmlerde daha düşük olduğu görülmektedir. Fakat dalgaboyu görünür bölgeye doğru kaydıkça bu durumun değiştiği ve gliserin içeren filmlerin gliserin katkısız filmlere göre görünür bölgede daha geçirgen olduğu anlaşılmaktadır.

8.8.3.4 Nanokompozit filmlerinin TEM ile karakterizasyonu

Nanokompozit TEM görüntüleri şekil 8.37 a ve b'de verilmiştir. kil tabakaları kitosan matriksinde rastgele dağılmıştır. Kil taktoidleri siyah oluşumlar olarak, biyopolimer matriks ise parlak bölgeler olarak gözlenmektedir. Kitosan matrisinde kilin yapraklaşmış dağılımı kitosan ve kilin kuvvetle etkileştiklerini göstermektedir. Şekil 8.37 a ve b'de işaretle belirlenmiş bölgelerde yapraklanmış ve tabakalanmış yapılar bir arada gözlenmiştir. Gözlenen tabakalaşmış yapılar killerin birbirlerine yüzey-yüzey tutunmalarıyla oluşmuş yapılardır. Bu neticeler UV spektroskobu ile alınan sonuçlarla da uyumludur. Her iki yöntemde de kitosan içinde kilin homojen olmayan bir dağılım gösterdiği gözlenmiştir.



(a) (b)

Şekil 8.37 : %5 SK nanokompozit filminin TEM görüntüsü a) 100 nm b) 50 nm ölçekte.

9. SONUÇLAR

Edirne-Lalapaşa yöresinden alınan montmorillonit kili önce $NaHCO_3$ ile aktifleştirilmiş (NaMt); sonra oksitlerin, karbonatların ve organik malzemelerin kil yüzey yüklerini ekranlamalarını önlemek amacıyla sedimantasyon, santrifuj, diyaliz, kurutma ve öğütme işlemlerinden oluşan saflaştırma işlemleri yapılmış, boyutları 2μm'den küçük ve büyük olan parçacıklar birbirlerinden ayrılarak parçacık boyut dağılımı ile homojen hale getirilmiş olan saf kil (SMt) elde edilmiştir.

NaMt ve SMt killerinin karakterizasyonu için su bazlı dispersiyonlarında reolojik, elektrokinetik ve mikro yapı analizleri yapılmıştır. Dispersiyonların deflokül yapıda oldukları, 20°C'de akış modellerinin Bingham akış modeline uyduğu saptanmıştır. XRD analizi ile NaMt ve SMt killerinin bazal aralıkları sırasıyla 12.76 ve 11.7 Å olarak belirlenmiştir. FTIR ölçümleri ile SMt kilinde karbonat grubuna ait piklerin kaybolması kil numunesinden karbonat ve kalsit yapılarının uzaklaştırıldığını göstermiştir.

Kil ve polimerlerin etkileşimlerini arttırarak ideal nanokompozitler üretebilmek amacıyla yapılacak olan organokil sentezi öncesi, kil ile yüzeyaktif maddelerin etkileşimleri için en ideal koşullar saptanmaya çalışılmıştır. Nanokompozit yapımından önce, kil numunelerini modifiye etmek amacıyla kullanılacak olan hekzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTABr) yüzeyaktifinin optimum konsantrasyonunu belirlemek için su bazlı kil/yüzeyaktif sistemlerinde; viskozite, akma gerilme değeri, tiksotropi gibi reolojik, elektroforetik mobilite ve zeta potansiyeli gibi elektrokinetik parametreler ve birim hücre aralığı (bazal aralık) gibi mikro yapıyı aydınlatacak nicelikler saptanmıştır. Bu amaçla, su bazlı %2'lik SMt kili dispersiyonlarına 0.1-60 mmol/L aralığında HDTABr yüzeyaktifi ilavesi yapılmıştır. 25°C'de yapılan reolojik ölçümlerle; akış modelinin dilatant akış modeli olduğu ve ilk üç ilavede değişmediği, sonraki ilavelerde dispersiyonların Bingham akış modeline uydukları belirlenmiştir. Elektrokinetik ölçümler, SMt killerinin su bazlı dispersiyonunda (%2) ölçülen zeta potansiyeli değerinden (-32.4 mV) dispersiyonun deflokül yapıda olduğunu, HDTABr yüzeyaktif molekülünün ilk

tutunmalarının 20 mmol/L'lik yüzeyaktif ilavesi ile başladığını ve yaklaşık 29.85 mmol/L'de sıfır yük noktasının belirlendiğini göstermiştir. Ayrıca yüzeyaktif miktarı arttırıldığında; kil tanecik yüzeylerine elektrostatik olarak tutunan yüzeyaktif moleküllerinin üzerinde ikinci bir yüzeyaktif tabakasının oluştuğu elektrokinetik ölçümlerde zeta potansiyeli değerlerinin negatif değerlerden pozitif değerlere artması ile anlaşılmıştır. XRD analizlerinde kil tabakalarının bazal boşluk değerinin artması ve FTIR analizlerinde H-OH piklerindeki kaymalar da bu sonucu desteklemektedir.

SMt tabakalarının bazal aralığı yüzeyaktifin farklı konsantrasyonlarında XRD analizi ile belirlenmiştir. Kil bazal boşluk değeri 20mmol/L HDTABr yüzeyaktifinin ilavesine kadar 0.45 nm artmıştır. Kritik koagülasyon testleri ile HDTABr yüzeyaktifinin NaMt kili için Ck değerleri 3 mmol/L, SMt kili için 3.5 mmol/L olarak bulunmuştur. Yapılan tüm ön çalışmalar sonucunda organokilin en az 20 mmol/L HDTABr içerecek şekilde hazırlanması gerektiği tespit edilmiştir. Dispersiyonlardaki kil kümelerinin kırıldığı, killerin tabakalararası mesefesinin arttığı ve kil tanecik yüzeylerinin tamamının yüzeyaktifle kaplanmadığı koşullar bu ölçümlerle belirlenmiştir.

SMt kilinin kitosan biyopolimeri ile optimum etkileşimini sağlamak amacı ile, belirlenen koşullar dikkate alınarak kil; katyonik bir yüzeyaktif olan HDTABr ile modifiye edilerek organofilik yapıya dönüştürülmüş ve HDTABr/kil (OSMt) organokili elde edilmiştir. Organokilin su bazlı dispersiyonları mikro yapı, reoloji ve elektrokinetik ölçümlerle karakterize edilmiştir. Bazal aralığın genişleme miktarından yüzeyaktif moleküllerinin aralıklara parafin tipi olarak tanımlanan düzende yerleştikleri anlaşılmıştır.

Kitosan biyopolimerinin sıvı halinde kullanıldığı alanlarda kil katkısının etkisini araştırmak için kitosan çözeltisine farklı konsantrasyonlarda SMt kil ilavesi yapılmış, reolojik ve elektrokinetik parametreleri saptanmıştır. Kitosan çözeltisi dilatant akış modele uyum göstermiş, %2 SMt ilavesine kadar akış modeli değişmemiş fakat bu ilave sonrası kitosan dispersiyonlarının Bingham akış modeline uyduğu saptanmıştır. Kitosan çözeltisinin zeta potansiyeli değeri +68.5 mV olarak ölçülmüştür. Negatif yüklü SMt kili, pozitif yüklü kitosan biyopolimeri ile elektrostatik olarak etkileşerek kitosan çözeltisinin zeta potansiyeli değerini azaltmıştır.

Kil/Kitosan nanokompozitleri dispersiyon ve film halinde olmak üzere iki şekilde hazırlanmıştır. Kitosan çözeltisinin özellikleri üzerine SMt ve OSMt killerinin etkisi araştırılmıştır. SMt ilavesi ile dispersiyonların tiksotropik akış özelliği azaltmıştır.

Asetik asitte çözünen kitosan biyopolimeri 60°C'de yarım saat manyetik karıştırıcıda (450 rpm) işlem gördükten sonra 5 cm çapındaki petri kabına 20 ml dökülerek 40°C'de etüvde kurutularak elde edilen kitosan filmlerin transparan, sert ve kırılgan olduğu gözlenmiştir. Kitosan polimerinin endüstriyel kullanım alanları göz önünde bulundurularak filmlerin kolay şekil alabilmesinin sağlanması ve elastik olma özelliklerinin arttırılabilmesi için gliserin ilavesi yapılmıştır. Farklı miktarlarda gliserin içeren kitosan filmleri hazırlanmış 1 g/g Gliserin/Kitosan oranındaki filmin optimum özellikte olduğu görülmüştür.

SMt/Kitosan (SK) ve OSMt/Kitosan (OSK) nanokompozit filmleri kil/biyopolimer oranları %1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 olacak şekilde 5 farklı katı oranında hazırlanmıştır. Gliserinin nanokompozit filmlerin termal ve optik özellikleri üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla SMt/Kitosan/Gliserin (SKG) ve OSMt/Kitosan/Gliserin (OSKG) nanokompozitleri yine aynı katı miktarları içerecek şekilde hazırlanmıştır. SK ve OSK kompozitlerinin XRD analizleri %1, 2.5 ve 5 kil katkılı kompozitlerin yapraklanmış olarak tanımlanan türde, % 7.5 ve 10 kil katkılı kompozitlerin ise polimerin araya girdiği türden nanokompozit olarak sentezlendiği anlaşılmıştır. %1 SMt kili içeren gliserin katkılı SKG kompozit filmleri yapraklanmış türde, artan SMt ilavesi ile ise tabakalaşmış türde nanokompozit olarak tanımlanmıştır. Organokilin kullanıldığı gliserin katkılı OSKG kompozit filmlerinde ise %1 ve %2.5 OSMt içeren filmler yapraklanmış türde nanokompozit olarak tanımlanmıştır.

DSC analizleri film kompozitlerde kil ve organokil miktarının arttırılması ile su kaybının olduğu ve erimenin başladığı sıcaklık değerlerinin arttığını göstermiştir.TGA analizlerinde ise KG filmlerine SMt ve OSMt katkısı yapıldığında genel olarak kütle kaybının bir miktar azaldığı tespit edilmiştir.

Kitosan filmlerinin UV geçirgenliği üzerine kil ve organokil ilavesinin etkisi 300-600 nm dalga boyu aralığında araştırılmıştır. Kil veya organokil miktarının arttırılması neticesinde kil partiküllerinin kümeleşmeleri nedeni ile filmlerin şeffaflığı azalmış, kil konsantrasyonu arttırıldığında tanelerin birbirleri ile bitişerek kümeleşmeleri ve kitosanla etkileşmelerinin artması nedeniyle geçirgenlik bir miktar

azalmıştır. Ayrıca gliserinin, UV ölçümleri sonunda optik geçirgenliği azaltması nedeniyle kitosan biyopolimer filmlerinde UV geçirgenliğini önleyici olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Bu tez çalışmasında özetle; Edirne-Lalapaşa yöresinen alınan montmorillonit kili Na aktif hale getirilmiş, saflaştırılmış ve su bazlı dispersiyonlarının reolojik, elektrokinetik, mikro yapı analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. HDTABr katyonik yüzeyaktifi ile etkileştirilerek optimum özellikli organokil sentezi için gerekli koşullar belirlenmiştir. Sentezlenen organokilin karaterizasyonu yapılarak saflaştırılmış kil ile karşılaştırılmıştır. Kil ve organokil/kitosan nanokompozitleri dispersiyon ve film halinde olmak üzere iki şekilde hazırlanmış ve özellikleri saptanmıştır. Kil ve organokil miktarları farklı olarak sentezlenen filmlerin mikro yapıları, termal özellikleri ve UV geçirgenlikleri belirlenmiştir. Filmlerin sert ve kırılgan özelliğinin giderilmesi, elastikliklerinin arttırılması için yapılan gliserin ilavesinin filmlerde UV geçirgenliğini engellediği saptanmıştır. Sonuç olarak kitosan biyopolimerinin özelliklerinin nano ölçekte kil partikülleri tarafından değiştirilebileceği, kullanım alanlarının geliştirilebileceği ortaya konmuştur. Kitosan biyopolimeri kullanılarak elde edilen kompozitlerin içerisinde kil ve organokillerin nanoboyutta dağılımı sebebiyle elde edilen film ve dispersiyon kompozitler biyonanokompozit olarak adlandırılmıştır.

KAYNAKLAR

[1] **Carter, L.W., Hendricks, and J.G., Bolley, D.S.,** 1950. *United States Patent No.* 2531396.

[2] **Blumstein, A.,** 1965. Polimerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers, *Journal of Polymer Science A*, 3, 2665-2673.

[3] **Pinnavaia, T.J., and Beall, G.W.,** 2000. Polymer-Clay Nanocomposities, Wiley Series in Polimer Science, New York.

[4] **Utracki, L.A.,** 2004. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, Rapra Technology Limited, United Kingdom.

[5] **Okado A, Kawasumi M, Usuki A, Kojima Y, Kurauchi T, Kamigaito O.** , 1990. Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids. In: Schaefer D W, Mark JE, editors. Polymer based molecular composites. MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh. **171**, 45-50.

[6] **LeBaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, J.T.,** 1999. Polymer/layered silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science*, **15**, 11-29

[7] **Pinnavaia, T.J., Beall, G.W.,** 2000. Polymer-Clay Nanocomposites, *John Wiley&Sons*, England.

[8] **Ray, S.S., Okamoto, M.,** 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641.

[9] **Chang J.H., Park D.K., Ihn K.J.,** 2001. Montmorillonite-based nanocomposities of polybenzoxazole: synthesis and characterization. *Journal of Polymer Sci:part B:polym phys* **39,** 471-476.

[10] **Chang J. H, Park D. K, Ihn K. J.,** 2002. Polyimide nanocomposite with a hexadecylamine clay: synthesis and characterization. *Journal of Appl Polym Sci*. **84**, 2294-2301.

[11] **Chang J. H, An Y. U.**, 2002. Nanocomposites of polyurethane with various organoclays: thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. *Journal of Polym Sci: Part B*, **40**, 670-677.

[12] **Chang, J.H., An, Y.Uk, and Sur, G.S.** 2003, Poly(lactic acid) Nanocomposites with Various Organoclays. I. Thermomechanical Properties, Morphology, and Gas Permeability, *Journal of Polymer Science,* **41**, 94-103

[13] **Zeng, Q.H., Wang, D.Z., Yu, A.B., and Lu, G.Q.** 2002, Synthesis of polymer-montmorillonite nanocomposites by situ polymerization, Nanotechnology, **13**, p 549-553.

[14] **Kim, J.Y, Jung, W.C., Park, K.Y., Suh, K.D.,** 2003, Synthesis of Na^+-montmorillonite/amphiphilic polyurethane nanocomposite via bulk and coalescence emulsion polymerization, *J. of Applied Polymer Sci*, **89**, 3130-3136.

[15] **Yang, F., Zhang, X., Zhao, H., Chen, B., Huang, B. Feng, Z.**, 2003, Preparation and properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites by in situ polymerization, *J. of Applied Polymer Sci*, **89**, 3680-3684.

[16] **Alexandre, M., Dubois**, **P.,** 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preperation, properties and uses of a new class of materials, *Mater Sci. Eng. R.* **28**, 1-63.

[17] **Günister, E., Güngör, N., Ece, Ö.I.,** 2005. Çitosan-bentonit sistemlerinin farklı yöntemlerle karakterizasyonu, *12. Ulusal Kil Sempozyumu,* Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi,05-09 Eylül.

[18] **İşçi, S., Ünlü, C.H., Atıcı, O., Güngör, N., Ece, Ö.I.,** 2005. ODTABr/NaE /PP kompositlerinin reolojik, elektrokinetik ve spektral karakterizasyonu, *12. Ulusal Kil Sempozyumu,* Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi,05-09 Eylül.

[19] **Günister, E., Atıcı, O., Ece, Ö.I., Güngör, N.,** 2006. Preparation and Characterization of ONaMMT/PEG Nanocomposites, *4. Mediterenian Clay Meeting,* Ankara, Eylül 2006.

[20] **İşçi, S., Ünlü, C.H., Atıcı, O., Ece, Ö.I., Güngör, N.** 2006. Characterization of Nanocomposities Synthesized by Two Different Types of Organoclays, *4. Mediterenian Clay Meeting,* Ankara, Eylül.

[21] **Yürüdü, C., İşçi, S., Ünlü, C., Atıcı, O., Ece, Ö.I., Güngör, N.** 2006**.** Preparation and Characterization of PVA/OMMT composites. *Journal of Applied Science*, **102**, 2315-2323.

[22] **Günister, E., Peştreli, D., Ünlü, C.H., Atıcı, O., Güngör, N.,** 2007 Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems, *Carbohydrate Polymers,* **67**, 358-365.

[23] **İşçi, S., Alemdar, A., Ece, O.I., Güngör, N.,** 2007. Influence of clay surface modification on morphology and rheology of Polyethylene glycol/ montmorillonite nanocomposites, *Journal of Composite Materials,* **41**,12.

[24] **Günister, E., Atıcı, O., Ece, Ö.I., Güner, S., Güngör, N.,** 2007. Organokil/Nişasta Biyonanokompozitlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu. *13. Ulusal Kil Sempozyumu* (13. National clay symposium), Isparta-Turkey.

[25] **Tezcan, F.,Günister, E., Erim, F.B., Güngör, N.,** 2007. Sodyum Alginate-Polietilenimin-Kil Nanokompozitlerinin Eldesi ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. *13. Ulusal Kil Sempozyumu* (13. National clay symposium), Isparta-Turkey.

[26] **Seydibeyoğlu, M.Ö., İşçi, S., Ece, Ö. I., Güngör, N., Güner, F.S.** 2007. Doğal Ve Sentetik Hektoritten Poliüretan Nanokompozit

Hazırlanması. *13. Ulusal Kil Sempozyumu* (13. National clay symposium), Isparta-Turkey.

[27] **İşçi, S.** 2007 Kil/PVA ve Organokil/PVA Nanokompositlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. *Doktora Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[28] **Grim, R. E**., 1953. Clay Minerology, McGraw-Hill book, New York.

[29] **Searle, A. B., Grimshaw, R.A.,** 1960. The chemistry and physics of clays and other ceramic materials, Ernest Benn limited, London.

[30] **Van Olphen, H.**, 1963. An Introduction to Clay Colloid Chemistry, John Wiley& Sons Inc., New York.

[31] **Van Olphen, H.,** 1977. An Introduction to Clay Colloid Chemistry, John Wiley& Sons Inc., New York.

[32] **Worrall, W.E.,** 1986. Clays and ceramic raw materials, Elsevier, London,

[33] **Güngör, N.,** 1981 Bentonitik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonlarının etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi. *Doktora tezi*, İTÜ Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul.

[34] **Alemdar, A.,** 2001. Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, kolloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[35] **Yalçın, T.,** 2001. Bentonit-su sistemlerinin reolojik ve elektrokinetik özellikleri üzerine yüzey aktif maddelerinin etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[36] **İşçi, S.,** 2002. Bentonit dispersiyonlarına organik ve inorganik katkıların adsorbsiyonunun reolojik özellikleri üzerine etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[37] **Günister, E.**, 2003. Na-Aktif birBentonit-su sisteminde partikül etkileşimleri üzerine DTABr ve BDTDACl katyonik yüzey aktiflerinin etkisinin reolojik ve elektrokinetik yöntemlerle incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[38] **Madencilik Sektörü** 2002 , TMMOB Maden Mühendisleri Odası

[39] **Heath, D., Tadros, TH. F.** 1983. Influences of pH, electrolyte, and Poly(vinyl alcohol) addition on the rheological characteristics of aqueous dispersions of sodium montmorillonite, *Journal of colloid and interface Sci*, **93**, No.2, 307-319,

[40] http://www.mta.gov.tr/madenler/turmaden/alan.html

[41] http://www.mta.gov.tr/madenler/turmaden/kil_bentonit.html

[42] **Mandalia, T. Bergaya, F.** 2006. Organo clay mineral-melted polyolefin nanocompositeseffect of surfactant/CEC ratio, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **67**, 836-845.

[43] **Lagaly, G.,** 1981. Characterization of clays by organic compounds. Clay Miner. **16**, 1–21.

[44] **Favre, H., Lagaly, G.,** 1991. Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions. Clay Miner. **26**, 19–32**.**

[45] **Lagaly, G.,** 1994 Layer charge determination by alkylammonium ions, The Clay Mineral Society, J.R. Walker, vol. **6**.

[46] **Laird, DA**., 1994. Evaluation of structural formulae and alkylammonium methods determining layer charge, Layer Charge Characteristic of 2:1 Silicate Clay Minerals, The Clay Mineral Society, J.R. Walker, vol. **6**, 81-101.

[47] **Pan, J., Yang, G., Han, B., Yan, H.** 1997. Studies on interaction of dodecyltrimethylammonium bromide with Na- and Al-montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*.**194**, 276-280.

[48] **Chen, G., Han, B., Yan, H.,** 1998. Interaction of cationic surfactants with iron and sodium montmorillonite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science.* **201**; 158- 163.

[49] **Ersoy, B., Çelik, M.S.,** 2003. Effect of hydrocarbon chain length on adsorption of cationic surfactants onto clinoptilolite. *Clays and Clay Minerals.* **51**, 173-181.

[50] **Yürüdü C, İşçi S, Ünlü C, Atıcı O, Ece OI, Güngör N.** 2005.The synthesis and characterization of HDA/NaMMT organoclay. *Bulletin of Materials Science*. **28**, 623-628.

[51] **Yürüdü, C., Ünlü, C.H., Atıcı, O., Güngör, N., Ece, Ö.I.** 2005. HDTABr/NaMMT organokilinin sentezi ve karakterizasyonu, *12. Ulusal Kil Sempozyumu,* Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, 05-09 Eylül.

[52] **İşçi, S., Ece, Ö.I., Güngör, N.** 2006. Characterization of rheology, electrokinetic properties and surface micromorphology of DTABr/MMT and CPBr/MMT organoclays. *Journal of Composite Materials*. **40**, 1105-1115.

[53] **Günister, E., Peştreli, D., Güngör, N.** 2006. Rheologic and electrokinetic properties of DTABr/MMT And MN/MMT organoclay dispersions, *4. Mediterenian Clay Meeting*, Ankara, Eylül 2006

[54] **İşçi, S., Yıldızhan, M.M., Bezci, H., Peltek, İ., Sancaktar, O., Çobanoğlu, İ.** 2006. The rheological and electrokinetical characterization of ODTABr/MMT organoclay, *4. Mediterenian Clay Meeting*, Ankara, Eylül.

[55] **Günister, E., Alyamaç, D., Uzel, M., Güngör, N.** 2007. CaMt ve NaMt Dispersiyonlarının ve HDTABr Yüzeyaktifi İle Sentezlenen Organokillerin Karakterizasyonu *13. Ulusal Kil Sempozyumu* (13. National clay symposium), Isparta-Turkey.

[56] **İşçi,S., Somunyudan, F.M., Kaplan, R., Eray, A., Güngör, N.,** 2007. Bir Na-montmorillonit dispersiyonunun reolojik, elektrokinetik özelliklerine HDTABr yüzeyaktifinin etkisi saptanarak HDTABr/NaMt organokilinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu.

13. Ulusal Kil Sempozyumu (13. National clay symposium), Isparta-Turkey.

[57] **Lagaly, G**. 1994. Layer Charge Characteristics of 2:1 silicate clay minerals. Layer Charge Determination Alkylammonium Ions, The Clay Mineral Society, Walker, J.R., Ed.; Boulder, 1-46.

[58] **Boyd, S.A., Jaynes, W. F.** 1994. Layer Charge Characteristics of 2:1 silicate clay minerals, Role of Layer Charge in Organic Contaminant Sorption by Organo-Clays, The Clay Mineral Society, Walker, J.R., Ed.; Boulder, 48-77.

[59] **Laird, D.A.** 1994. Evaluation of Structural Formulae and Alkyammonium Methods of Determining Layer Charge, The Clay Mineral Society, Walker, J.R., Ed.; 79-103.

[60] **Atıcı, O.,** 1991. *Yüzey Aktif Maddeler,* İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları.

[61] **Günister, E. İşçi, S., Öztekin, N., Erim, F.B., Ece, Ö.I., Güngör, N.,** 2006. Effect of cationic surfactant adsorption on the rheological and surface properties of bentonite dispersions. *Journal of colloid and interface science*, **303**, 137-141,

[62] **Günister, E.. Ünlü, C.H., Atıcı, O., Ece, O.I., Güngör, N.,** 2007. Interactions of BDTDACl and DTABr Surfactants with Montmorillonite in Aqueous Systems, *Journal of Composite Materials*, **41**, 2, 153-164.

[63] **İşçi, S., Günister, E., Alemdar, A., Ece, Ö.I., Güngör, N.,** 2008. The Influence of DTABr Surfactant on the Electrokinetic and Rheological Properties of Soda-activated Bentonite Dispersions. *Materials Letters* , **62**, 81-84.

[64] **Günister, E., İşçi, S., Alemdar, A., Güngör, N.,** 2004. The Effect of sodium dodecyl sulfate on the flow and electrokinetic properties of Na-activated bentonite dispersions. *Bulletin of Materials Science*, **27**, pp.317-322.

[65] **Yalçın, T., Alemdar,A.,Ece, Ö.I., Güngör, N., Çoban**, **F.,** 2002. By particle interactions and rheological properties of bentonite+ALS suspensions, *Materials Letters,* **53**, 211-215.

[66] **Yalçın, T., Alemdar, A., Ece, Ö.I., Güngör, N.,** 2002. The viscosity and zeta potential of bentonite dispersions in presence of anionic surfactants, *Materials Letters,* **57**, 420-424.

[67] **Güngör, N., Alemdar,A., Atıcı, O, Ece, Ö.I.**, 2001. The effect of SDS surfactant on the flow and zeta potential of bentonite suspensions. *Materials Letters*, **51**,250-254.

[68] **Gungor, N.**, 2000. Effect of the Adsorption of Surfactants on the Rheology Na-Bentonite Sulliries, *J. of Applied Polymer Science*, **75**, 107-110.

[69] **Alemdar,A., Atıcı, O., Güngör, N.,** 2000. The influence of cationic surfactants on rheological properties of bentonite-water systems, *Materials Letters*, **43**, 57-61.

[70] **Ece, O.I., Gungor, N., Alemdar, A.,** 1999. Influence of some polymers, electrolytes, and the surfactant an flow properties of bentonit-water

systems. *Inclusion Phenomena and Macrocyllic Chemistry*, **33**,155-168.

[71] **Gungor, N., Ece, I.** 1999. Effect of the absorption of non-ionic polymer PVP on the rheological proporties of Na-activared bentonite. *Materials Letter* , **39**, 1-5.

[72] **Mohanty, A.K., Misra, M., and Drzal, L.T.** 2005. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. CRC Press. Taylor & Francis Group

[73] **Koide, S.S.** 1998. Chitin-Chitosan: Properties, Benefits and Risks. *Nutrition Research,* **8**, 6, 1091-1101.

[74] **Sangeetha, K., Emilia Abraham, T.,** 2008. Investigation on the development of sturdy bioactive hydrogel beads, *J. of Applied Polymer Sci*., **107**, 2899-2908.

[75] **Darder, M., Colilla, M., and Ruiz-Hitzky, E.,** 2003, Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chem. Mater*. **15**, 3774-3780.

[76] **Xu, Y., Ren, X., and Hanna, M.A.,** 2006. Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization, *J. Applied Polymer Sci*., **99**, 1684-1691.

[77] **Darder, M., Colilla, M., and Ruiz, H.E.** 2005. Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors. *Applied Clay Science*, **28**, 199-208.

[78] **Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., and Aranda, P.,** 2005. Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids, *J. Of Materials Chemistry*, **15**, 3650-3662.

[79] **Jong-Hyok An, S. Dultz,** 2006. Adsorption of tannic acid on chitosan montmorillonite as a function of pH and surface charge properties, *Appl. Clay Sci*.

[80] **Aranda, P., Darder, M., Fernando-Saavedra, R., Lopez-Blanco, M., and Ruiz-Hitzky, E.,** 2006. Thin Solid Films, **495**, 104-112.

[81] **Wang, S.F., Shen, L., Tong, Y.J., Chen, L., Phang, I.Y., Lim, P.Q., Liu, T. X.,** 2005. Biopolymer/chitosan montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization, *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 123-131.

[82] **Depan, D., Kumar, A.P., and Singh**, **R.P.,** 2006. Preparation and characterization of novel hybrid of chitosan-g-lactic acid and montmorillonite, *Journal of biomedical materials research part A*, 375-382.

[83] **Lin, K.F., Hsu, C.Y., Huang, T.S., Chiu, W.Y., Lee, Y.H., and Young, T.H.,** 2005. A novel method to prepare chitosan/Montmorillonite nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, **98**, 2042-2047.

[84] **Ravi Kumar, M.N.V.** 1999. Chitin and chitosan fibres: A review. *Indian Academy of Sciences*. **22**, 5, 905-915.

[85] **Gerente, C., Lee, V.K.C., Le Cloirec., P., and McKay, G.** 2007. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption –mechanisms and models review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* **37**, 41-127.

[86] **Permien, T., and Lagaly, G.,** 1995. *Clays Clay Miner*, **43**, 229.

[87] **Benna, M., Kbir-Ariguib, N., Magnin, A., Bergaya, F.,** 1999. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* **218**, 442-455.

[88] **Lagaly, G., and Ziesmer, S.** 2003. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. Advances in Colloid and Interface Science **100-102**, 105-128

[89] **Bergaya F., and Lagaly G.,** 2001. Introduction: Surface modification of clay minerals, Applied Clay Science. **19**, 1–3.

[90] **Tahani, A., Karroua, M., Van Damme, H., Levitz, P., Bergaya, F.**, 1999. Adsorption of a cationic surfactant on Na-montmorillonite: inspection of adsorption layer by X-ray and fluorescence spectroscopies, Journal of colloid and interface Science. **216**, 242-249.

[91] **Janek, M., and Lagaly, G.,** 2003. Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study, *Colloid Polymer Science,* **281**, 293-301.

[92] **Gungor, N.,** 1997. The Effect of Exchangeable Cations and Salts on the Gel Structure of Swelling and Non-Swelling Bentonite Clays, *Gulf Journal of Scientific Research*, **15**, 1, 261-271.

[93] **Gungor, N., Dilmac, S.,** 1997. The Effect of Some Salts and (NaPO3)n Polymer on Viscosity of Na-Montmorillonite Slurry", *Jour. Chem. Soc*. pak. Vol. **19 (1)**, 14-19.

[94] **Gungor, N., Aydin G., Aktas, E.,** 1997. The Effect of Salts and Clay Concentration on the Flow Properties of Ca-Montmorillonite Sludges, Tile and Brick Int., Vol.**13**, No.5, 446-451.

[95] **Gungor, N., Dilmac, S.**, 1997. Influence of Some Electrolytes on Rheological Properties of Turkish Bentonite Slips, International Ceramic Review, Vol.**41**, No.4, 22-28,

[96] **Tadros, Th. F**.1987. Solid/Liquid Dispersions; Academic Press; London.

[97] **Güven N.** 1992. CMS Workshop Lectures. CO, USA: Clay Minerals Soc. Boulder.

[98] **Günister, E., İşçi, S., Öztekin, N., Güngör, N., and Erim, F.B.,** 2004. Influence of cationic polymers on the rheological behavior of bentonite clay suspensions. *Key Engineering Materials*, v.**264-268**, p 1411.

[99] **Öztekin, N., Alemdar, A., Güngör, N., and Erim., F.B.,** 2002. Adsorption of polyetyleneimine from aqueous solution on bentonite clays, *Materials Letters*, **55**, 73-76.

[100] **Güngör, N., Karaoglan, S.** 2001. Interactions of Polyacrylamide with Bentonite in Aqueous Systems. *Materials Letters* ,**48**, 3-4, 168-175.

[101] **Alemdar, A., Güngör, N., Ece, Ö.I., and Erim, F.B.,** 2005. Effects of Polyethyenemine on the Electrokinetic and Rheological Properties of Bentonite Suspensions. *Colloids and Surfaces, A: Physiochem, and Eng. Asp.*, **252**, 95-98.

[102] **Alemdar,A., Güngör, N., Ece, Ö.I., and Atıcı, O.,** 2005. The Rheological Properties of Bentonite Suspension in the Presence of Non-Ionic Polymer PEG. *J. of Materials Science*, **40**, 171-177.

[103] **Alemdar, A., Bütün, V., Güngör, N.,** 2004. Influence of non-ionic and cationic polymer on the rheological and colloidal properties of bentonite dispersions, *Key Engineering Materials*, v. **264-268**, 1447-1451.

[104] **Ece, Ö.I.; Alemdar, A.; Güngör, S. Hayashi,** 2002. Influences of non-ionic polymer PEG on electrokinetic and rheological properties of bentonite suspensions. *J. of Applied Polymer Science* , **86**, 341-346.

[105] **Sinha, S.R., Bousmina, M., and Okamoto K.,** 2003. Structure and properties of nanocomposites based on poly(butylene succinate-co-adipate) and organically modified montmorillonite, *Macromolecular Materials*, **290**, 759–768.

[106] **Ding, Q., Liu, B., Zhang, Q., He, Q., Hu, B., and Shen, J.,** 2006. Synthesis and characterization of poly-urethane/montmorillonite nanocomposites by in situ polymerization*, Polymer International*, **55**, 500-504.

[107] **Harrane, A., and Belbachir, M.,** 2007. Synthesis of biodegradable polycaprolactone/montmorillonite nanocomposites by direct in-situ polymerization catalysed by exchanged clay, macromol symp. 247-379-384.

[108] **Önal, M. and Çelik, M.,** 2006. Polymethacrylamide/Na-Montmorillonite nanocomposites synthesized by free-radical polymerization, *Materials Letters*, **60**, 48-52.

[109] **Seçkin, T., Gültek, A., İçduygu, M.G., and Önal, Y.,** 2002. Polymerization and characterization of acrylonitrile with γ-methacryloxypyltrmethoxy-silane grafted bentonite clay, *J. of Applied Polymer Sci,* **84**, 164-171.

[110] **Sasaki, A. and White, J. L.,** 2004. Polymer nanocomposites formation by the use of sodium montmorillonite dispersion in alcohol and an cationic surfactant, *J. of Applied Polymer Sci,* **91**, 1951-1957.

[111] **Hasmukh, H., Patel, A., Somami, R.S., Bajaj, H.C., and Jasra, R.V.,** 2006. Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formations, drug delivery vehicle and waste water treatment, *Bulletin Material Sci.*, **29**, 2, 133-145.

[112] **Barnes, H. A., Hutton, J. F., and Walters, K.,** 1989. *An Introduction to Rheology,* Elsevier, Amsterdam. 115

[113] **Lagaly, G.,** 1989. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions, *Applied Clay Science*, **4**, 105-123.

[114] **Chen, S.J., Cushman, H.J., and Low, F.P.,** 1990. Rheological behavior of na.montmorillonite suspensions at low electrolite concentrations, *Clays and Clay Minerals,* **38***,* 57-62

[115] **Permien, T., Lagaly, G.,** 1994. The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds IV. Sodium montmorillonite and acids, *Applied Clay Science*, **9**, 251-263.

[116] **de Kretser R.G., Scales, P.J., and Boger, D. V.,** 1998. Surface chemistry-rheology ınter-relationships in clay suspensions, *Colloids and Surfaces,* **137**, 307-318.

[117] **Hiemenz, P.C., Rajagopalan, R.,** 1997. Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, Newyork

[118] **Luckham, P.F., and Rossi, S.,** 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and interface Science* **82**. 43-92

[119] **Gungor, N., Tulun, T.,** 1994. Studies on the Zeta Potential of Bentonite Clay in Aqueous Solution, *Revue Roumaine de Chimie*, **39(2),** 177-182.

ÖZGEÇMİŞ

Araş. Gör. Ebru GÜNİSTER CANBAZ

Adres : İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Mühendisliği Bölümü
Ayazağa Kampüsü
Sarıyer/İSTANBUL

Telefon : +90 212 285 72 27

Faks: +90 212 285 63 86

e-mail: gunistere@itu.edu.tr



Lisans: İTÜ Fizik Mühendisliği

Yüksek Lisans : İTÜ Fizik Mühendisliği

YAYINLAR

İşçi, S., Günister. E., Alemdar, A., Ece, Ö.I., and Güngör, N. (2008) The influence of DTABr surfactant on the electrokinetic and rheological properties of soda-activated bentonite dispersions. Materials Letters, v.62, p.81-84

Uğur, Ş., Yargı, Ö. Günister, E. and Pekcan, Ö. (2008) Poly (styrene) latex/modified Na-activated bentonite nanocomposite films: A fluorescence study. Applied Clay Science (in press)

Günister. E., Ünlü, C.H., Atıcı, O., Ece, Ö.I., and Güngör, N. (2007) Interactions of BDTDACl and DTABr Surfactants with Montmorillonite in Aqueous Systems. Journal of Composite Materials, v.41, p.153-164.

Günister. E., Peştreli. D., Ünlü, C.H., Atıcı, O., and Güngör, N. (2007) Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. Carbohydrate Polymers, v.67,3, p.358-365

Günister. E., İşçi, S., Öztekin, N., Erim, F.B., Ece, Ö.I., and Güngör, N. (2006) Effect of cationic surfactant adsorption on the rheological and surface properties of bentonite dispersions. Journal of Colloid and Interface Science, v.303, Issue 1, p.137-141

Güngör, N., İşçi, S., Günister. E., Mista, W., Teteryez, H., and Klimkiewicz, R. (2006) Characterization of sepiolite as a support of silver catalyst in soot combustion. Applied Clay Science v.32, p.291-296

Günister. E., Güngör, N., and Ece, Ö.I. (2006) The investigations of influence of BDTDACl and DTABr surfactants on rheologic, electrokinetic and XRD properties of Na-activated bentonite dispersions. Materials Letters, v.60, p.666-673

Günister. E., İşçi, S., Alemdar, A., and Güngör, N. (2005) The effect of the molecular weight of a non-ionic polymer on the rheological properties of the Na-Activated bentonitic clay. Revue Roumaine de Chimie v.50 (9-10), p.831-835

Günister. E., İşçi, S., Alemdar, A., and Güngör, N. (2004) Effect of sodium dodecyl sulfate on flow and electrokinetic properties of Na-activated bentonite dispersions. Bulletin of Materials Science, v.27 (3), p.317-322

Günister. E., İşçi, S., Öztekin, N., Güngör, N., and Erim, F.B. (2004) Influence of cationic polymers on the rheological Behavior of bentonite clay suspensions. Key Eng. Materials, vols.264-268, p.1411

İşçi, S., Günister. E., Ece, Ö.I., and Güngör, N. (2004) The modification of rheologic properties of clays with PVA effect. Materials Letters, v.58, Issues 12-13, p.1975-1978

Günister. E., İşçi, S., and Güngör, N. (2003) The effect of a cationic surfactant on the rheological properties of the sepiolite dispersion. Powder and handling processing, v.15, 3, p.169-170

BİLDİRİLER

Günister, E., and Güngör, N. (2008) PMt/Chitosan and OPMt/Chitosan nanocomposites. 4th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTRIV)

Günister, E., and İşçi, S. (2008) The Effect of Polyurethane on NaMt and ONaMt Dispersions. 4th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTRIV)

Tezcan, F., Günister, E., Özen, G., and Erim, F.B. (2008) Bio-Nanocomposites Based on Organically Modified Clay and Alginate 4th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTRIV)

Ünlü, C.H., Günister, E., and Atıcı, O. (2008) Effect of pH on Xylan/NaMt biocomposite systems. 4th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTRIV)

Günister, E., Atıcı, O., Ece, Ö.I., Güner, S. And Güngör, N., (2007). Synthesis and Characterization of Organoclay/Starch Biocomposites. 13. National clay symposium, Isparta-Turkey

Tezcan, F.,Günister, E., Erim, F.B. and Güngör, N., (2007). Synthesis of Sodium Alginate–Polyethylen imin and Investigation of Physical Properties 13. National clay symposium, Isparta-Turkey.

Gunister, E., Peştreli, D., and Gungor,N. (2006) Rheologic and Electrokinetic Properties of DTABr/MMT and Melamine/MMT Organoclay Dispersions. Fourth Mediterranean Clay Meeting MCM06, p.51

Günister. E., Atıcı, O., Ece, Ö.I., and Güngör, N. (2006) Preparation and Characterization of ONaMMT/PEG Nanocomposites, Fourth Mediterranean Clay Meeting MCM06, p.50

Günister. E., Güngör, N., and Ece, Ö.I. (2005) Preparation and characterization of polyurethane/clay composites. 12. National Clay Symposium.

Günister. E., Güngör, N., and Ece, Ö.I. (2005) Characterization of chitosan-bentonite systems using by different. 12. National Clay Symposium.

Güngör, N., İşçi, S., Günister. E., Mista, W., Teteryez, H., and Klimkiewicz, R. (2004) Sepiolite supported-zirconia silver catalyst for soot combustion. Materialy X Ogolnopolskiego Mikrosympozjum Tematycznego, Poznan.

İşçi, S., Günister. E., Alemdar, A., and Güngör, N. (2003) Influence of cationic surfactant on the flocculation of the Na-activated bentonite dispersion. Modena, Italy.

Günister. E., İşçi, S., Alemdar, A., and Güngör, N. (2003) The effect of sodium dodecyl sulfate on the flow and electrokinetic properties of bentonite dispersions. Modena, Italy.

Günister. E., İşçi, S., Öztekin, N., Güngör, N., and Erim, F.B. (2003) Influence of cationic polymers on the rheological behavior of bentonite clay suspensions. ECERS, İstanbul-Turkey

İşçi, S., Günister. E., Öztekin, N., Güngör, N., and Erim, F.B. (2003) Effect of cationic surfactant adsorption on the rheological properties of bentonite dispersions. ECERS, İstanbul-Turkey

İşçi, S., Günister, E., and Güngör, N. (2003) Changing of rheological properties of clays in the effect of PVA. XI. Clay Symposium, Ege University, Izmir

İşci, S., Günister, E., and Güngör, N. (2003) The effect of the molecular weight of a non-ionic polymer on the rheological properties of the bentonitic clay. XI. Clay Symposium, Ege University, Izmir

Günister, E., İşçi, S., and Güngör, N.(2003) The effect of PEG polymer on the flow properties of hectorite-water systems. XVI1. Chemical Congress, Istanbul

İşçi, S., Günister. E., Öztekin, N., Erim, F.B., and Güngör, N. (2003) The effect of adsorption of a cationic surfactant on the rheological properties of bentonite dispersions. XVI1. Chemical Congress, Istanbul

İşçi, S., Günister. E., Alemdar, A., and Güngör, N. (2003) The Effect of PDDA Polymer on the Flow Properties of Na-activated Bentonite Dispersions. VII. National Liquid-Phase Symposium, Istanbul

Günister, E., Isci, S., Alemdar, A., and Gungor, N. (2003) Influences of a Cationic Surfactant on Rheological and Electrokinetic Properties of Bentonite Dispersions. VII. National Liquid-Phase Symposium, Istanbul

Günister, E., Unlu, C.H., Atıcı, O., Ece, Ö.I., and Gungor, N. (2004) The Investigations on Influence of BDTDACI Surfactant on Rheologic, Electrokinetic, XRD and IR Properties of Na-Activated Bentonite Dispersions. II Brazilian Conference on Rheology, Brazil

Günister, E., Ece, Ö.I.,and Gungor, N. (2004) The investigation of effect of BDTDACl and DTABr surfactants on the rheologic, electrokinetic and XRD properties of Na-activated bentonite dispersions. 11. ITU Statistical Physics Days

Yurudu, C., İşçi, S., Günister, E., and Gungor, N. (2004) VIII. Investigation of Rheology and Electrokinetic Properties of Hexadecylamine/Montmorillonite Organoclay. IX. National Liquid-Phase Symposium, Istanbul University

Günister. E.. 2003. Na-Aktif birBentonit-su sisteminde partikül etkileşimleri üzerine DTABr ve BDTDACl katyonik yüzey aktiflerinin etkisinin reolojik ve elektrokinetik yöntemlerle incelenmesi. **Yüksek Lisans Tezi**, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.

PROJELER

Kolloidal bir sistemin yüzey ve akış özellikleri üzerine yüzey aktif etkisi, İTÜ, Yüksek Lisans Tezlerini Destekleme Programı, Proje No:00_03_101, 2004.

Kollidal Sistemlerin Elektrokinetik Özelliklerinin Saptanması, İTÜ Bilimsel Araştırma ve Geliştirme Destekleme Programı, Proje No: 11_04_338, 2005

Organokil/polimer nanokompozit sentezi, karakterizasyonu ve özelliklerinin saptanması TÜBİTAK destekli, Proje No: 105M088 (MAG-HD–18) 2005

Biyopolimer/Kil Nanokompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, İTÜ Doktora Tez Projesi, Proje No: 00_06_167, 2007

Kil/Kitosan Biyopolimer Nanokompozitlerinin UV/Görünür Spektrofotometre İle Karakterizasyonu, TÜBİTAK destekli, Proje No: 107T291 (TBAG-HD/279) 2007