



**MARMARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



# **ORGANO MODİFİYE NANOKİL/POLİETİLEN TEREFTALAT (PET) KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

---

**ZEYNEP TÜRK**

**520711002**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı  
Fizikokimya Programı

**DANIŞMAN**

Yrd. Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

**İSTANBUL, 2015**

---



**MARMARA UNIVERSITY**  
**INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES**  
**IN PURE AND APPLIED SCIENCES**



**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANO  
MODIFIED NANOCCLAY/POLYETHYLENE  
TEREPHTHALATE**

---

ZEYNEP TÜRK

520711002

**MASTER THESIS**

Department of Physical Chemistry

**ADVISOR**

Yrd. Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

İSTANBUL, 2015

---

**MARMARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Zeynep TÜRK'ün “**Organo Modifiye Nanokil/Polietilen Tereftalat (PET) Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı tez çalışması, 5 Mart 2015 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

**Jüri Üyeleri**

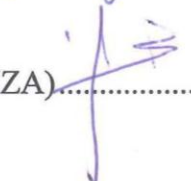
Yrd. Doç. Dr. Seyfullah Madakbaş (Danışman)

Marmara Üniversitesi ..... (İMZA)..... 

Doç.Dr. Fatih DUMLUDAĞ (Üye)

Marmara Üniversitesi ..... (İMZA)..... 

Doç.Dr. Hasan KILIÇ (Üye)

Marmara Üniversitesi ..... (İMZA)..... 

**ONAY**

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../.../.....tarih ve ..... sayılı kararı ile Zeynep TÜRK'ün Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü**  
**Prof. Dr. Uğur YAHŞİ**

## **TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans tez çalışmalarım süresince bilgi birikimi, fikirleri ve yol göstericiliğiyle çalışmalarımın gelişmesine imkan tanıyan, aynı zamanda örnek kişiliği ve zarif üslubuyla bir diplomadan daha fazla şey kazandıran, değerli tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ'a,

Laboratuvarında analiz için cihaz ve gerektiğinde kimyasal malzeme katkısı sağlayan kıymetli hocam Doç. Dr. M. Vezir KAHRAMAN'a ve analiz için yardımlarını esirgemeyen araş. gör. Aslı BEYLER ÇİĞİL'e,

Tez tamamlama sürecinde motivasyon destekleriyle yanımda olan, yüksek lisansın bana kazandırdığı, sevgili arkadaşlarım İlkan ŞENTÜRK ve Betül KARADOĞAN'a,

Beni her zaman, her kararında destekleyen, mutluluğumu, huzurumu, kısaca her şeyimi sağlayan biricik eşim ve onu bana kazandıran değerli TÜRK aileme; hayatımın her evresinde bana daima güvenen, fikirlerime saygı gösteren, beni yetiştiren, mutluluk kaynaklarım olan çok kıymetli babam, annem ve kardeşlerime; beni kollayan, fikirlerine başvurduğum, karanlığı aydınlığa çevirmeyi sağlayan amcam ALİ ÇELİK'e gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu çalışma FEN-C-YLP-0013 13.03.2013-13.03.2015 numaralı proje kapsamında Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon birimi (BAPKO) tarafından desteklenmiştir.

**Ocak, 2015**

**Zeynep TÜRK**

# İÇİNDEKİLER

|                                               |      |
|-----------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ                                         | i    |
| İÇİNDEKİLER                                   | ii   |
| ÖZET                                          | v    |
| ABSTRACT                                      | vi   |
| SEMBOLLER                                     | vii  |
| KISALTMALAR                                   | viii |
| ŞEKİL LİSTESİ                                 | ix   |
| TABLO LİSTESİ                                 | x    |
| BÖLÜM I. GİRİŞ ve AMAÇ                        | 1    |
| 1.1. Tezin Amacı                              | 1    |
| BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER                      | 1    |
| 2.1. Kompozit Nedir?                          | 2    |
| 2.1.1. Matris – Katkı Maddesi Ara Yüzeyi      | 2    |
| 2.1.2. Ara Yüzeylerin Bağlanması              | 3    |
| 2.1.2.1. Mekanik Bağlanma                     | 3    |
| 2.1.2.2. Kimyasal Bağlanma                    | 3    |
| 2.1.2.3. Elektrostatik Bağlanma               | 4    |
| 2.1.2.4. İnterdifüzyon Bağlanma               | 4    |
| 2.1.3. Geçmişten Günümüze Kompozit            | 4    |
| 2.1.4. Kompozitlerin Kullanım Alanları        | 6    |
| 2.1.5. Nanokompozit nedir?                    | 7    |
| 2.1.6. Nanokompozit Çeşitleri                 | 7    |
| 2.1.7. Nanokompozit Teknolojisi               | 9    |
| 2.1.8. Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri      | 10   |
| 2.1.8.1. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi | 11   |
| 2.1.8.2. Eritme Yöntemi                       | 11   |

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| 2.1.8.3. Organokil–Monomer Sisteminin Polimerizasyonu | 12 |
| 2.1.9. Nanokompozitlerin Karakterizasyon Yöntemleri   | 12 |
| 2.2. Kil                                              | 14 |
| 2.2.1. 1:1 (T:O) Tabakalı Kil                         | 15 |
| 2.2.2. 2:1 (T:O:T) Tabakalı Kil                       | 16 |
| 2.2.3. 2:1:1 (T:O:T/O) Tabakalı Kil                   | 17 |
| 2.3. Kilin Modifikasyonu                              | 17 |
| 2.4. Organokiller                                     | 19 |
| 2.5. Polietilen Tereftalat (PET)                      | 19 |
| 2.5.1. Polietilen Tereftalat’ın Özellikleri           | 20 |
| 2.5.2. PET Sentezi                                    | 22 |
| 2.5.3. PET Kullanım Alanları                          | 22 |
| <b>BÖLÜM III. MATERYAL ve YÖNTEM</b>                  | 24 |
| 3.1. Deneylerde Kullanılan Cihazlar                   | 24 |
| 3.1.1. Termogravimetrik Analiz Cihazı                 | 24 |
| 3.1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı       | 25 |
| 3.1.3. X Işınları Kırınım Cihazı                      | 26 |
| 3.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Cihazı      | 28 |
| 3.1.5. FT-IR Spektrofotometre Cihazı                  | 29 |
| 3.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar                | 30 |
| 3.2.1. Organo Modifiye Nanokil                        | 31 |
| 3.2.2. Polietilen Tereftalat                          | 31 |
| 3.2.3. Metakrezol                                     | 31 |
| 3.3. Kompozitin Hazırlanması                          | 32 |
| <b>BÖLÜM IV. BULGULAR ve TARTIŞMA</b>                 | 33 |
| 4.1. Termogravimetrik Analiz                          | 33 |
| 4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizi        | 34 |

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| <b>4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi</b> | 35 |
| <b>4.4. XRD Analizi</b>                                | 37 |
| <b>4.5. FT-IR Spektrofotometre Analizi</b>             | 38 |
| <b>BÖLÜM V. SONUÇLAR</b>                               | 40 |
| <b>KAYNAKLAR</b>                                       | 41 |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>                                        | 45 |

## ÖZET

### ORGANO MODİFİYE NANOKİL/POLİETİLEN TEREF TALAT (PET) KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Kompozitler eşsiz ve daha üstün özelliklere sahip yeni maddeler oluşturmak için iki ya da daha fazla farklı maddelerin bir araya getirilmesiyle elde edilir. Polietilen Tereftalat (PET), dokumacılıktan lastiklerin güçlendirilmesine, meşrubat şişelerinden, paketlemeye geniş uygulama alanı bulmakta olan bu polimer, düşük maliyetli ve yüksek performanslı bir termoplastiktir.

Kil; yüksek adsorpsiyon, düşük maliyet, yüksek iyon değişim kapasitesi, modifikasyona uygun oluşu, yüksek hacim oranı/yüzey alanı, sahip olduğu şekil ve ülkemizde bol miktarda bulunduğundan dolayı farklı alanlarda kullanımı yaygın olan bir malzemedir.

Bu çalışmamızda polimerik malzeme olan PET'e ve farklı yüzdeliklerde organo modifiye nanokil katkılanarak nanokompozit filmler, in-situ polimerizasyon metodu ile elde edilmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin kimyasal yapısı fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ile karakterize edildi. Nanokompozitlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelendi. Termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile incelendi. Elde edilen sonuçlara göre yapılan değerlendirmede PET/Organo modifiye nanokil kompozitlerinin termal kararlılıklarının PET'e göre daha iyi olduğu görülmüştür. Katkılanan PET'teki kil yüzdesi arttıkça kırılgenlığının arttığı gözlenmiştir. Aynı zamanda katkı yüzdesi arttıkça yüksek kil yüzdeliklerinde kil yığınları oluşmakta ve bu da polimer-kil yüzey etkileşimini azaltmaktadır; çünkü yığınlar polimer matrisin kil tabakaları arasına girmesini engellemektedir.

## **ABSTRACT**

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANO MODIFIED NANOCLAY/POLYETHYLENE TEREPHTHALATE**

Composites are gained by gathering two or more different substances as to form new materials that is in possession of matchless and more compare properties. Polyethylene terephthalate (PET), which is found in large areas of usage, in the shape of weaving, fortification of synthetic rubbers, beverage bottles, packaging, is a kind of thermoplastic polymer that has high performance and low cost qualities.

Clays are some sort of supplies that become common in several areas of use due to the fact that they have higher adsorption, low expenditure, superior capacity of ion alteration, modification suitability, high volume fraction / surface area, incompatible shape, and abound in Turkey.

In this study, nanocomposite films, which work in PET that is a type of polymeric material, and work into modified organo-nanoclays with different percentages, obtained with the method called as in-situ polymerization. The chemical structures of nanocomposites prepared were investigated by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The surface morphologies of this nanocomposites were examined by scanning electron microscope (SEM). Their thermal properties were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). According to the results obtained, the thermal stabilities of modified nanoclay composites got better than PET. Besides, while the percent of clay in the doped PET was rising, its fragility increased. At the same time, high mass of clay formed when the percent of contribution developed. Thus, the surface interaction of polymer-clay decreased, because the composed aggregations prevented the polymer matrix from going into the layer of clay.

## SEMBOLLER

|                      |                                             |
|----------------------|---------------------------------------------|
| <b>d</b>             | : Tabakalar Arası Uzaklık (basal mesafe, Å) |
| <b>d</b>             | : Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )             |
| <b>E</b>             | : Enerji (J)                                |
| <b>h</b>             | : Planck Sabiti (J.s)                       |
| <b>IV</b>            | : Gerçek Viskozite                          |
| <b>R</b>             | : Matristeki Tamamlayıcı Grup               |
| <b>T<sub>g</sub></b> | : Camı Geçiş Sıcaklığı                      |
| <b>T<sub>m</sub></b> | : Erime Sıcaklığı                           |
| <b>X</b>             | : Kimyasal Grup                             |
| <b>θ</b>             | : Saçılma açısı                             |
| <b>λ</b>             | : Dalga Boyu                                |

## KISALTMALAR

|                           |                                               |
|---------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>BHET</b>               | : Bihidroksi Etilftalat                       |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b> | : <sup>13</sup> C Nükleer Manyetik Rezonans   |
| <b>CTP</b>                | : Cam Takviyeli Plastik                       |
| <b>DMT</b>                | : Dimetil Tereftalat                          |
| <b>DSC</b>                | : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre           |
| <b>DTA</b>                | : Diferansiyel Termal Analiz                  |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b> | : <sup>13</sup> C Nükleer Manyetik Rezonans   |
| <b>EG</b>                 | : Etilen Glikol                               |
| <b>FTIR</b>               | : Fourier Dönüslü İnfrared Spektroskopi       |
| <b>HRR</b>                | : Isı Yayılım Hızı                            |
| <b>KDK</b>                | : Katyon Değıştirme Kapasitesi                |
| <b>IR</b>                 | : Kızılötesi                                  |
| <b>kV</b>                 | : Kilovolt                                    |
| <b>mA</b>                 | : Miliamper                                   |
| <b>mm</b>                 | : Milimetre                                   |
| <b>nm</b>                 | : Nanometre                                   |
| <b>NMR</b>                | : Nükleer Manyetik Rezonans                   |
| <b>µm</b>                 | : Mikrometre                                  |
| <b>PET</b>                | : Polietilen Tereftalat (PETE, PETP ve PET-P) |
| <b>POM</b>                | : Polarize Optik (ışık) Mikroskobu            |
| <b>PA</b>                 | : Poliamit                                    |
| <b>SEM</b>                | : Taramalı Elektron Mikroskoku                |
| <b>TEM</b>                | : Geçirmeli Elektron Mikroskoku               |
| <b>TGA</b>                | : Termogravimetrik Analiz                     |
| <b>USC</b>                | : Birleştirilmiş Zemin Sınıflandırma Sistemi  |
| <b>WAXD</b>               | : Geniş Açılı X Işınları Difraksiyonu         |
| <b>XRD</b>                | : X Işınları Difraksiyonu                     |

| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b>                                                                                                                 | <b>Sayfa</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>Şekil 2.1</b> Mekanik Bağlanma                                                                                                    | 3            |
| <b>Şekil 2.2</b> Kimyasal Bağlanma                                                                                                   | 3            |
| <b>Şekil 2.3</b> Elektrostatik Bağlanma                                                                                              | 4            |
| <b>Şekil 2.4</b> İnterdifüzyon Bağlanma                                                                                              | 4            |
| <b>Şekil 2.5</b> Kil tanecikleriyle takviye edilmiş polimerik kompozit yapı                                                          | 8            |
| <b>Şekil 2.6</b> Nanokompozit hazırlama yöntemleri                                                                                   | 10           |
| <b>Şekil 2.7</b> Çözelti ortamında etkileştirme yöntemine göre nanokompozit sentezi                                                  | 11           |
| <b>Şekil 2.8</b> Eritme yöntemine göre nanokompozit sentezi                                                                          | 12           |
| <b>Şekil 2.9</b> Polimerizasyon yöntemine göre nanokompozit sentezi                                                                  | 12           |
| <b>Şekil 2.10</b> Bragg Kırınım Yasası                                                                                               | 13           |
| <b>Şekil 2.11</b> Kil minerallerinin kristal yapısı, kristal yapıyı oluşturan tabakalar ve bu tabakaları oluşturan en küçük birimler | 16           |
| <b>Şekil 2.12</b> 2:1:1: (T:O:T) Tabakalı kilin yapısı                                                                               | 17           |
| <b>Şekil 2.13</b> Polietilen Tereftalat'ın zincir yapısı                                                                             | 20           |
| <b>Şekil 2.14</b> PET'in hammadde geri dönüşüm kodu                                                                                  | 20           |
| <b>Şekil 2.15</b> PET Sentez Reaksiyonları                                                                                           | 22           |
| <b>Şekil 3.1</b> Termogravimetrik sistemin şematik diyagramı                                                                         | 25           |
| <b>Şekil 3.2</b> Perkin Elmer Diamond DSC 4000                                                                                       | 26           |
| <b>Şekil 3.3</b> XRD'nin çalışma prensibi                                                                                            | 27           |
| <b>Şekil 3.4</b> Rigaku D/Max 2200-PC X-Işını Kırınım Cihazı                                                                         | 28           |
| <b>Şekil 3.5</b> Philips XL 30 ESEM-FEG Taramalı Elektron Mikroskobu                                                                 | 29           |
| <b>Şekil 3.6</b> Perkin Elmer Spektrum 100 ATR-FTIR Spektrofotometre Cihazı                                                          | 30           |
| <b>Şekil 3.7</b> Metakrezol                                                                                                          | 31           |
| <b>Şekil 3.8</b> %10'luk (a) ve %40'luk (b) kompozit filmleri                                                                        | 32           |
| <b>Şekil 4.1</b> Numunelere ait TGA sonuçları                                                                                        | 34           |
| <b>Şekil 4.2</b> PET'e ait SEM görüntüleri a)5000x ve b)20000x                                                                       | 36           |

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.3</b> %10 PET/Organo modifiye nanokil kompozit SEM görüntüleri c)5000x ve d)20000x   | 37 |
| <b>Şekil 4.4</b> %20 PET/Organo modifiye nanokil kompozit SEM görüntüleri e) 10000x ve f)20000x | 37 |
| <b>Şekil 4.5</b> PET ve nanokompozitlere ait XRD analizi                                        | 38 |
| <b>Şekil 4.6</b> PET ve nanokompozitlere ait FTIR spektrumu                                     | 39 |

| <b>TABLO LİSTESİ</b>                               | <b>Sayfa</b> |
|----------------------------------------------------|--------------|
| <b>Tablo 2.1</b> PET'e ait ortalama değerler       | 21           |
| <b>Tablo 3.1</b> Formülasyonlar                    | 32           |
| <b>Tablo 4.1</b> TGA analiz bilgiler               | 33           |
| <b>Tablo 4.2</b> Termogravimetrik analiz sonuçları | 33           |
| <b>Tablo 4.3</b> DSC analiz bilgileri              | 34           |
| <b>Tablo 4.4</b> DSC analiz sonuçları              | 35           |
| <b>Tablo 4.5</b> SEM analiz sonuçları              | 35           |

## **BÖLÜM I. GİRİŞ ve AMAÇ**

### **1.1. Tezin Amacı**

Endüstride ve teknolojiye yaygın olarak kullanılmakta olan polimer ve polimer katkı malzemelerin, günlük yaşamımızdaki önemi kaçınılmazdır. Bu malzemelerin kullanım alanlarının artması, bu alanlardaki bilim ve teknoloji çalışmalarına hız kazandırmakta hatta yeni polimer malzemelerin sentezlenmesi ya da bu malzemelerin sahip oldukları özelliklerin iyileştirilmesi hususunda bu çalışmalara yön vermektedir.

Yeni takviye malzemeleri ile birlikte, polimerlerin özelliklerini istenilen yönde değişime uğratmak ya da özelliklerini geliştirmek günümüzdeki birçok alandaki ihtiyaçlara da cevap vermektedir. İşte bu yüzden saf polimerik malzemelerle kıyaslandığında, termal dayanımları, mekanik özellikleri, ekonomik olmaları ve avantajlı fiziksel özellikleri sebebiyle polimer/kil nanokompozitleri çok büyük öneme sahiptir.

Bu çalışmanın amacı; modifiye edilmiş organo nanokil mineralleri ile polietilen tereftalat (PET)' in in situ polimerizasyon yöntemi ile kütlece farklı bileşimleri için organo modifiye nanokil/PET kompozitleri sentezlemek; elde edilen bu nanokompozitlerin fiziksel, kimyasal, termal özelliklerini inceleyerek, farklı endüstriyel kullanım alanlarına ve literatüre katkı sağlamaktır.

Tezin ikinci bölümünde; kil, organokil, PET, kompozit ve nanokompozit konuları hakkında teorik bilgilerin yanı sıra, bu tür konulara ilişkin amaca uygun literatürlere de yer verildi. Üçüncü bölümde, deneysel cihaz ve malzemeler, nanokompozitlerin sentezi ile ilgili bilgiler paylaşıldı. Dördüncü bölümde deneysel sonuçlara detaylı olarak yer verilerek, beşinci bölümde ise hepsinden elde edilen bulguların kısa bir şekilde değerlendirilmesine ve önerilere yer verildi.

Sonuç olarak bu tez çalışması kapsamında, ülkemizde bol miktarda bulunan kil minerallerinin teknolojiye yeni kullanım alanlarına yönelik araştırmaların yapılacak olması yine kullanılacak polimerin çevreye uyumu, kolay üretilebilir olması, yüksek kararlılığından dolayı teknolojik kullanımda önem arz etmektedir. Elde edilecek sonuçların literatüre olumlu katkı sağlanmasının yanı sıra konuya ilişkin uluslararası makale yapılması beklenmektedir.

## **BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER**

### **2.1. Kompozit Nedir?**

Tek başlarına amaca uygun ilgili özelliği barındırmayan farklı iki ya da daha fazla malzemeyi, istenilen özellikleri sağlayacak şekilde, belirli oranlarda ve şartlarda, fiziksel olarak, makro yapıda bir araya getirilerek elde edilen malzemeye kompozit malzeme denir [1]. Bir malzemenin kompozit olabilmesi için aşağıdaki şartları taşıyor olması gereklidir:

- Belirli ara yüzeylerle ayrılmış olan kimyasal bileşimleri birbirinden farklı en az iki malzemenin bir araya getirilmiş olması,
- Bileşenlerin ayrı ayrı olarak sahip olduğu hiçbir özelliği bulundurmaması ,
- Farklı malzemenin üç boyutlu olarak bir araya getirilmiş olması,
- Doğal bir malzeme olması gerekmektedir.

Kompozitler, mikroskobik açıdan heterojen bir malzeme özelliği göstermekte, ancak makroskobik açıdan homojen bir malzeme gibi davranmaktadır. Kompoziti oluşturan malzemeler, birbirlerine karşı kimyasal olarak inert davranırlar; birbirleri içinde çözünmezler. Dolayısıyla farklı malzemelerden oluştuğunu rahatlıkla söylenebilir ancak, oluşan kompozit farklı özelliklere sahiptir. Metalik sistemlerde ise durum biraz farklıdır, yani bileşenler arasında çok az da olsa kompozit özelliklerini etkileyebilecek ara yüzey reaksiyonları ve çözünme gerçekleşebilir [1].

Kompozit iki önemli malzeme ile oluşmaktadır; bunlardan biri matris ve diğeri ise katkı (güçlendirici) ya da fiber malzeme'dir. Kompozit malzemenin hacimsel çoğunluğunu matris malzeme oluşturmaktadır. Matris sürekli olan fazdır, katkı maddesi ise matrise dağılan fazdır. Fiber madde kompozit malzemenin yük taşıma özelliği ve mukavemet özelliğini, matris malzeme ise fiber malzemeleri bir arada tutarak malzemenin dağılmasını önlemekte ve aynı zamanda fiber malzemenin kompozite homojen bir biçimde yayılmasını sağlayarak, fiber malzemenin yükünü azaltarak çatlak oluşum riskini azaltır [2].

Ara yüzeylerin etkileşim ve özellikleri genel olarak kompozitin özelliklerini de kontrol eder [2].

#### **2.1.1 Matris – Katkı Maddesi Ara Yüzeyi**

Matris üzerindeki yük, katkı maddesine ara yüzey yoluyla aktarılır. Eğer matris ve katkı maddesinin sağlamlığı ve sertliği kompozitte de olması bekleniyorsa, katkı maddesi matrise sıkı bir şekilde bağlanmalıdır [3]. Dolayısıyla yapının sağlamlığı ara yüzeyin sağlamlığına bağlıdır. Güçsüz bir ara yüzey, zayıf bir sertlik ve daha zayıf bir sağlamlığa sebep olurken, kırılmaya karşı yüksek direnç sağlar; aksine güçlü bir ara

yüzey ise yüksek sağlamlık ve sertlik sağlarken, kırılmaya karşı düşük bir direnç sağlar. Ara yüzeyin esas rolü, katkı maddesinin çeşidine göre değişebilir.

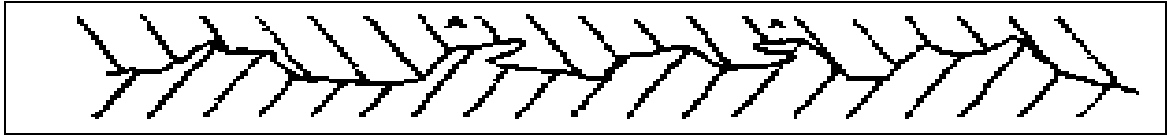
Ara yüzey, katkı maddesi ve matrisin özelliklerine göre birkaç atom sığdırılabilen bir kalınlıktaki düzlemsel bir yüzey gibi düşünülebilir. Bu yüzden, ara yüzey, moleküler yapısı, kimyasal doğası, kristal yapıda oluşu, mekanik ya da diğer özellikleri açısından bir devamlılığa sahip değildir, değişkendir [5].

### 2.1.2. Ara Yüzeylerin Bağlanması

Matris katkı maddesini ıslatır ıslatmaz, ara yüzey yakın temasa geçecek ve bağlanma gerçekleşecektir [3]. Verilen sistemlerde aynı anda bir birden fazla bağlanma gerçekleşebilir.

#### 2.1.2.1. Mekanik Bağlanma

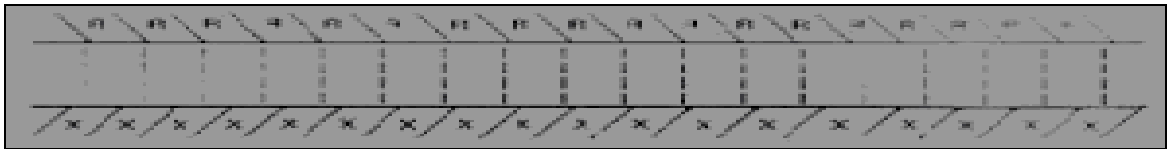
İki yüzeyin birbirine mekanik olarak bağlanması makul bir bağ oluşumuna yol açar. Ara yüzeyler sertleştikçe, bağlanma daha da iyi olur [3].



Şekil 2.1. Mekanik Bağlanma [3]

#### 2.1.2.2. Kimyasal Bağlanma

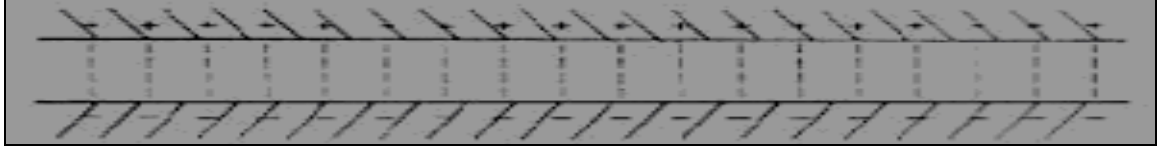
Kimyasal bağlanma, katkı maddesinin yüzeyindeki, şekil 2.2’ de gösterilen, X ile işaretlenmiş kimyasal gruplar ve matristeki tamamlayıcı gruplar (R) arasında gerçekleşir. Bağın kuvvetliliği, bağın çeşidine ve sayısına göre değişir.



Şekil 2.2. Kimyasal Bağlanma [3]

### 2.1.2.3. Elektrostatik Bağlanma

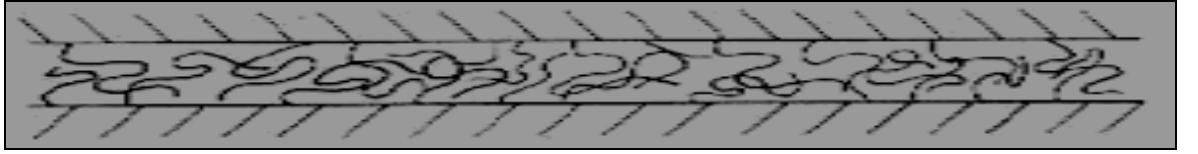
Bir yüzeyin pozitif diğer yüzeyin negatif yüklü olduğu durumlarda matris ve katkı maddesi arasında, Şekil 2.3, kompozit bileşenlerinin farklı yüklerle yüklü olduğu durumlarda gerçekleşir. Elektrostatik etkileşim, sadece küçük mesafede ve kısa aralıklarda etkilidir.



Şekil 2.3. Elektrostatik Bağlanma [3]

### 2.1.2.4. İnterdifüzyon Bağlanma

Bu tip bağlanmada kompoziti oluşturan bileşenlerin ara yüzey atom ya da molekülleri birbirleri arasında yayılır, Şekil 2.4, moleküllerin birbirleri arasına geçmesi şeklinde de açıklanabilir. Bu tür bağın sağlamlığı birbirine sarılan molekülün uzunluk mesafesine ve ara yüzeyin birim başına düşen sarılmış molekül sayısına göre değişmektedir [3,5].



Şekil 2.4. İnterdifüzyon Bağlanma

### 2.1.3. Geçmişten Günümüze Kompozit

İlk insanın polimere dayalı kompozit yapımı milattan önce yaklaşık olarak 5000 yılına dayanır. Kayığın yapım sahası olan Orta Doğu'da kamışlar bir araya getirilerek bağlayıcı olarak kullanılırdı [3].

Çok bileşenli malzemenin ilk örnekleri, doğada bulunan malzemeye yapılan müdahalelerle onun kullanılabilir hale getirilmeye başlandığı aşamadır. Esasında, günümüzde kompozit malzemenin donatılmasında yaygın olarak kullanılan liflerle ilgili uygulamanın da çok yeni olmadığı eldeki bulgulardan anlaşılmaktadır. Örneğin cam liflerinin üretimi, eski Mısır'a kadar tarihlendirilmektedir. Daha M.Ö 1600 yıllarında Mısır'da ince cam liflerinin yapımının bilindiği, XVIII. Hanedan devrinden kalan, çeşitli karanlık ve renkte cam lifleriyle bezenmiş amforaların mevcudiyetinden anlaşılmaktadır. Cam liflerinin sanayide kullanımıyla ilgili ilk kayıt, 1877 tarihli Hidrolik bağlayıcılar ve elyaf malzeme kullanılarak yapay taş plakaların üretilmesi yöntemi hakkında bu yüz yılın başında alınmış patentlere rastlanmaktadır.

İnsanlar, ilk çağlardan beri, kırılğan malzemelerin içine bitkisel veya hayvansal lifler koyarak bu kırılğanlık özelliğinin giderilmesi için çalışmışlardır. Bu konularda en iyi örneklerden biri de kerpiç malzemedir. Kerpiç üretiminde killi çamur içine katılan saman, sarmaşık dalları gibi sap ve lifler, malzemenin gerek üretim, gerek kullanım sırasındaki dayanımını artırmaktadır. Saman ile katkılanarak çamurdan yapılan duvarlar da yine ilk kompozit örneklerinden sayılmaktadır. Hala da kum, çimento, taş, demir ve kireç ile yapılan bu kompozit malzemelerle evler yapılmaya devam edilmektedir.

Günümüzde gemi yapımından bina yapımına, ev aletleri üretiminden uzay teknolojisine kadar hemen hemen her alanda çok yaygın bir kullanımı bulunan kompozit malzemenin üretimi son birkaç yüzyıla mal edilmiş gibi görülse de ilk örnekleri çok eskilere dayanmaktadır. Kompozit malzeme kavramının ortaya atılması ve konunun bir mühendislik konusu olarak ele alınması ancak 1940'lı yılların başında gerçekleşmiştir.

Liflerle donatılı sentetik reçineler 1950'li yılların ortalarından itibaren endüstride kullanılmaya başlanmıştır. Bu malzemenin en tanınmış grubunu “cam lifi donatılı polyester reçinesi kompoziti” oluşturmaktadır. Ülkemizde “fiberglas” diye tanınan bu malzeme 1960'lı yılların başından itibaren Türkiye’de sıvı depoları, çatı levhaları, küçük boyda deniz teknelerinin yapımı gibi alanlarda kullanılmıştır. Ülkemizde seri üretimi yapılmış ilk yerli otomobil olan “Anadol”un kaportası bu malzemeden üretilmiştir.

Cam lifleriyle donatılı sentetik reçine matrisli malzemeler için dilimizde “Cam Takviyeli Plastik (CTP)” adı yerleşmiştir. Cam takviyeli plastiklerin üretiminde, en çok kullanılan malzeme olan polyesterin yanı sıra, günümüzde, diğer termoset ve termoplastik reçinelerde kullanılmaktadır.

Modern kompozitlere yön veren önemli üç kilit aşağıdadır [3]:

1. Fiberglas filamanlarının ticari alanda var oluşu ( 1935),
2. Güçlü aramidin, cam ve karbon fiberlerin gelişmesi (1960 sonu, 1970'lerin başı) ve bunlara bağlı olarak fenolik maddelerin gelişimi (1968) ve epoksilerin gelişmesi (1937),
3. Bu fiberlerden yapılan yapıların analitik metodlarının yayılmasıdır [4].

#### 2.1.4. Kompozitlerin Kullanım Alanları

Günümüzde kompozit malzemelerin kullanım alanları çok geniş bir yelpazeye sahiptir. Kompozit malzemelerin başlıca kullanıldığı alanları avantajlarıyla birlikte inceleyelim:

**Havacılık Sanayi:** Daha hafif malzemeyle atmosfer şartlarına uyumu ve yüksek mukavemeti sayesinde, kompozitlerin her geçen gün havacılık sanayisindeki kullanım alanı gittikçe artmaktadır. Özellikle uçak ve planör gövdesi, uçak modelleri, helikopter parçaları ve de uzay araçlarında kullanımı kaçınılmazdır.

**İnşaat Sektörü:** Bakım giderlerini düşürdüğü ve izolasyonu bir sorun haline gelmekten kurtardığı için, hafif malzeme üretimi ile daha kolay taşıma ve montaj sağladığı için bu sektörde de kullanımı yaygınlaşmaktadır. Otobüs durakları, inşaat kalıpları, cephe korumaları, tatil evleri, soğuk hava depoları inşaat alanında kullanılan kompozit örneklerindendir.

**Şehir Planlama:** Çok sayıda ürünün kısa sürede üretimi, ucuz maliyet, tasarruflu montaj, yüksek mekanik dayanım, malzemenin hafifliği ve kolay taşınımı dolayısıyla tercih edilmektedir. Genellikle toplu konut yapımlarında ve çevre güzelleştirmede(çöp konteynerleri, elektrik direkleri, banklar, vs.) kullanılmaktadır.

**Tarım Sektörü:** Zorlu tabiat şartlarına dayanımı, kolay montaj, ışık geçirgenliğini sağlama ve korozyona karşı güçlendirme dolayısıyla da özellikle seralarda, su borularında ve sulama kanalları yapımında tercih edilme sebebidir.

**Elektrik ve Elektronik Sanayi:** Elektriksel izolasyonun olduğu çoğu yerde her tür elektrik ve elektronik malzemenin yapımında kullanılmaktadır.

**İş Makinaları:** Üretimdeki malzeme sayısını aza indirdiği, tek parça üretimi mümkün kıldığı, hafif malzeme üretimi ve de elektriksel izolasyonu sağladığı gerekçesiyle, iş makinalarının kabin ve kapaklarının yapımında kompozitler tercih sebebidir.

### 2.1.5. Nanokompozit Nedir?

Nanokompozit, bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşurlar [6]. Sürekliliği olan polimer bir matris içinde dağılmış olan 100 nm'den küçük ve en az bir boyutlu parçacıkları içeren heterofazlı yapılardır [7,8].

İnorganik nano boyutta olan dolgu maddeleri ile güçlendirilen polimer matrislerinden oluşan nanokompozitler, genellikle farklı büyüklükteki ve şekildeki manyetik dolgulu ve/veya metalik dielektrik yapılardır [6].

Nano boyuttaki tozlar, gelişmiş özellikteki nanokompozitleri meydana getirebilmek için polimer, seramik, ve metal gibi matrisler içinde destekleyici olarak kullanılmaktadır. Dolayısıyla bu kullanılacak olan nano boyutlu tozların da sahip olması gereken bir takım özellikler vardır. Bu özelliklerden bazıları şu şekilde sıralanabilir:

- Homojen tozun boyut dağılımı,
- Toz boyut dağılımının da homojen oluşu,
- Düşük topaklanmayı sağlama ve
- Kimyasal saflık.

### 2.1.6. Nanokompozit Çeşitleri

Tanecikli kompozitlerde takviye elemanı olarak kullanılan tanecikler çeşitli şekil ve boyutlarda olabilir. Nanokompozitler, yapılarında bulundurdıkları parçacıkların nano mertebesinde bulunan boyutlarının sayısına göre sınıflandırılabilirler [7,9] :

- Nanotabakalar; sadece bir boyutta nano seviyede olan yapılar,

Mesela;

- Tabaka yapılı montmorillonit ve mika,

- Nanotüpler ve nanowiskers; iki boyutta nano seviyesinde olan yapılar,

Mesela;

- İnorganik olarak sepiyolit ve karbon nanotüpler,
- Organik olarak ise selüloz,

- İzotropik partiküller; hepsinin üç boyutunda da nanometre seviyesine ulaşan yapılar,

Mesela;

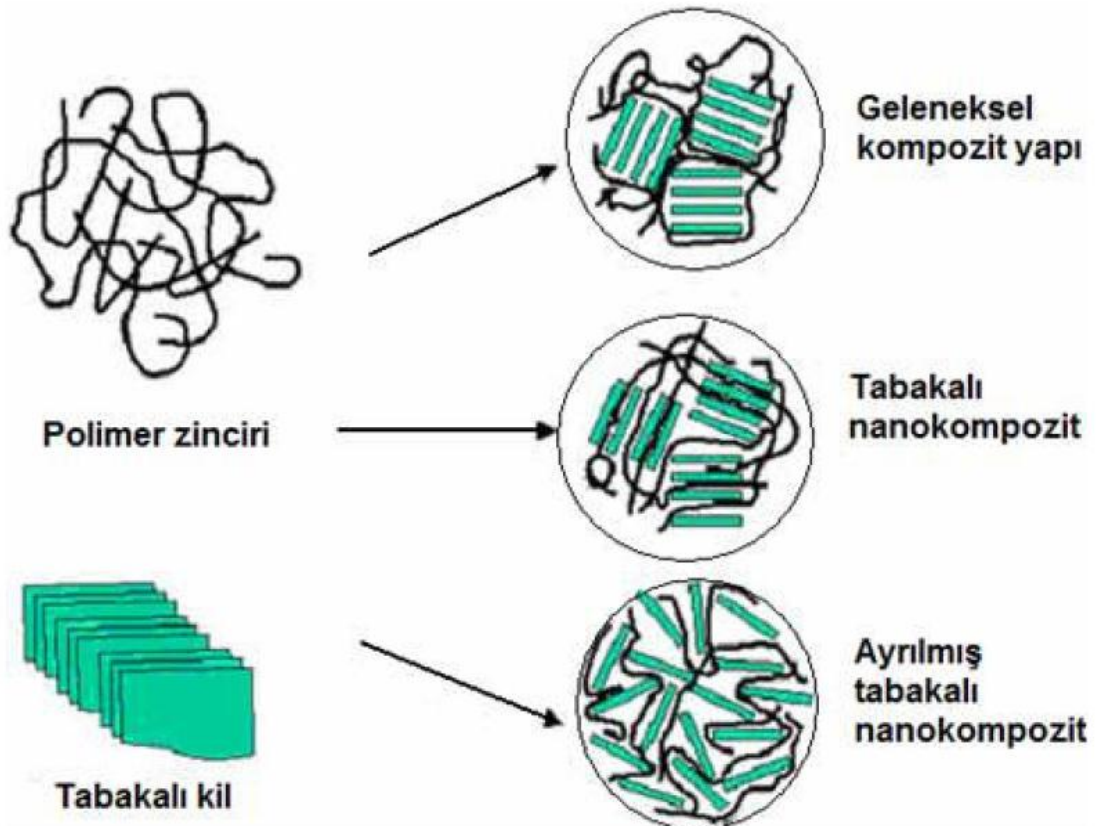
- İnorganik olarak  $\text{SiO}_2$ , CdS
- Organik / İnorganik olarak POSS,
- Metalik olarak ise Ag, Pt, Au

Polimerler, killeri, metaller ve seramikler nanokompozitlerde genellikle kullanılan matrislerdir.

Kompozit malzemeler kullanılan takviye elemanına göre ise:

- Fiber takviyeli
- Tanecik takviyeli olarak sınıflandırılırlar [10].

Polimerler genel olarak fiberler ve tanecikler ile takviye edilmektedir. Fiber takviyeli polimerik kompozit yapılarda, polimer matrisler çeşitli şekillere sahip fiberler ile takviye edilebilmektedir. Ayrıca polimer matrisler nano boyutlara sahip tanecikler ile de takviye edilmeye başlanmış ve elde edilen kompozit malzemeler “polimerik nanokompozitler” olarak adlandırılmıştır [11].



Şekil 2.5. Kil taneciklerle takviye edilmiş polimerik kompozit yapı [13].

Doğal olarak tabakalı yapıda olan kilin polimer içinde dağıtılabilmesi nedeniyle çok iyi katkı malzemesi olabilecekleri anlaşılmıştır [11]. Dolayısıyla, kil/polimer nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonları ve özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar başlamıştır [12]. Kil taneciklerle takviye edilmiş polimerik kompozit yapı Şekil 2.5'te gösterilmiştir [13].

Geleneksel kompozitlerde Şekil 2.5'te görüldüğü gibi polimer kilin birim hücre aralığına çok girmez, yani polimer ile silikat tabakaları ayrı ayrı faz oluşturmuştur. Dolayısıyla bu tip kompozitlerde ayrı ayrı bileşenlerin özelliklerini göstermektedir.

Tabakalanmış nanokompozit tipinde (intercalation) polimer matrisi içine eklenen organokiller kristalografik olarak görünür. Bu tür nanokompozitlerde polimerin bir veya birkaç moleküler tabakası kilin basal aralığına girer, yani kil tabakaları arasındaki mesafe biraz genişler; ama kristal düzen bozulmamıştır.

Ayrılmış tabakalı nanokompozitlerde (eksfoliye yapı), silikat tabakaları polimer matrisinde tek tek yayılmış, pul pul dağılmışlardır. Kilin kristal tabakaları tamamen polimer matrisi içinde dağılır [12]. Kısacası polimer-kil ara yüzey etkileşimleri oldukça yüksektir.

Tanecik takviyeli kompozit malzemelerde matris malzemesi bir veya daha fazla farklı malzemeden oluşan tanecikler içermektedir. Bu tanecikler, metalik veya metalik olmayan malzemelerden olabilir. Aynı durum matris malzemesi için de geçerlidir. Kısacası dört farklı bileşim tanımlanabilir:

- Metal olmayan matris içerisinde metal olmayan tanecikler,
- Metal olmayan matris içerisinde metalik tanecikler,
- Metal matris içinde metal tanecikler,
- Metal matris içinde metal olmayan taneciklerden oluşan kompozit malzemelerdir [14].

### **2.1.7. Nanokompozit Teknolojisi**

Nanokompozit teknolojisi, kütlece %5'ten daha küçük nanokil parçacıklarının kullanımını içermesi ve bunların termal, mekanik, boyutsal ve aynı zamanda bariyer performans özelliklerini artırma dolayısıyla günümüze hitap eden önemli bir bilim dalı olmuştur.

Endüstriyel, bilimsel ve tıbbi yönden günümüzde çok büyük önem taşımakta olan birçok nano yapıların elektriksel ve manyetik özellikleri üzerine geniş çapta çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmaların yanı sıra aynı zamanda yeni manyetik malzemeler de üretilerek endüstride kullanılmaya başlanmıştır.

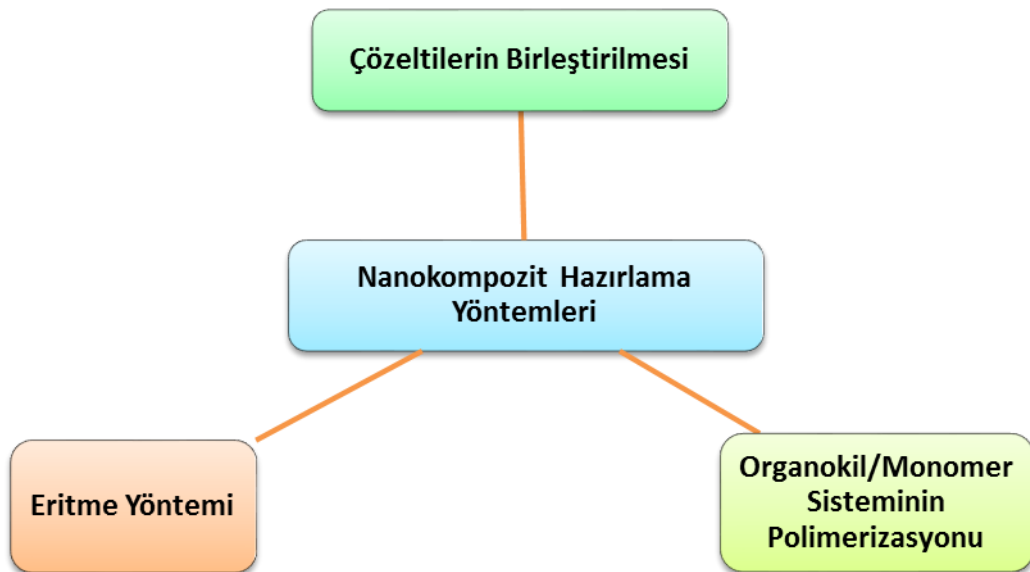
İlk defa Toyota araştırma laboratuvarlarında polimerizasyon ile birleştirilen kil-polimer nanokompozitleri olan bu organik ve mineral malzemeler saf polimerlere göre çok daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermişlerdir [12]. Elde edilen nanokompozitin (nylon-montmorillonite) pratikte ilk uygulaması Toyota Carmy otomobilinde zamanlamalı emniyet kemeridir.

Polimerler yalıtkan malzemeler olmasına rağmen, son zamanlarda polimer matris içerisine iletken tanecikler katılarak elde edilen bazı iletken polimerik nanokompozitler geliştirilmiştir. İletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar; Şarj olabilen pil yapımı, elektronik alet (transistör, kapasitör, sensör, vb.) yapımı, iyon seçici elektrot yapımı, korozyon önleme, biyokimyasal analizler, fotoelektrokimyasal hücreler ve elektroeolojik çalışmalardır [15].

Manyetik, mekanik, optik, elektrik ve termal özellikleri bakımından nano boyuttaki parçacıklar mikron büyüklüğündeki parçacıklardan fazlasıyla avantajlıdır [16]. Özellikle de günümüzde de önemli konuların başında gelen enerji, sensör, elektromanyetik parazitlenme problemi, çevresel biyoloji [17,18], manyetik kayıt [19], manyetik yazıcı [20], manyetik soğutucu [21] gibi alanlarda avantajlıdır. Gaz algılama ve termal özellikler [22,23] ve mekanik özellikleri [24-26] gibi üstün özellikleri nanokompozitlerin avantajlarındandır.

#### 2.1.8. Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri

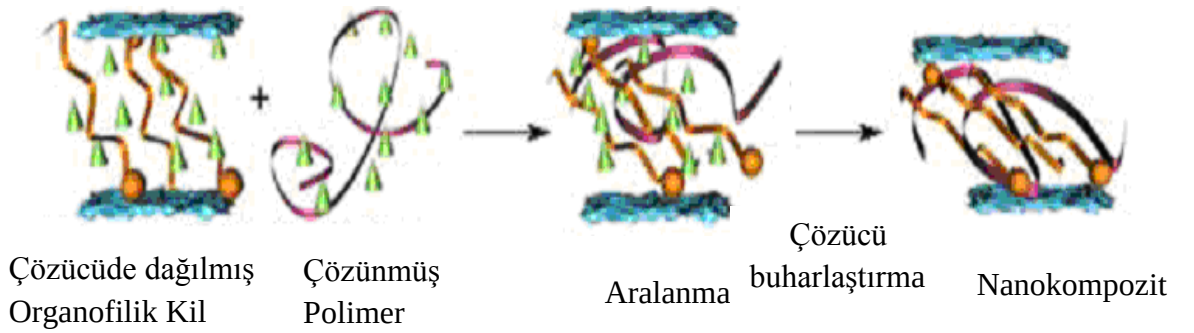
Kil-polimer nanokompozitlerini hazırlamak için en çok kullanılan üç yöntem vardır [27]. Bunlar Şekil 2.6' da gösterilmiştir:



Şekil 2.6. Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri

#### 2.1.8.1. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi (solution intercalation)

Bu yöntemde organokil, önceden su, kloroform, tolüen gibi bir çözücü ya da çözücü sistemi içinde iyice dispers edilerek şişmesi sağlanır. Polimer de aynı cins çözücü içinde çözülür ya da sentezlenmek için çözücüye bırakılır. Daha sonra bu iki sistem birbiriyle karıştırılır ve böylece polimer zincirleri kristal tabakaları arasına yerleşir. Çözücünün sistemden uzaklaştırılmasıyla kil-polimer nanokompoziti oluşturulur. Bu metot sadece belirli polimer/çözücü çiftleri için geçerlidir. Çözücü ve nano partiküllerin etkileşimlerine bağlı olarak kil zayıf Van der Waals kuvvetlerinden dolayı iyi bir çözücüde dağılılabılır [28]. Eğer ince film hazırlanmak isteniyorsa bu yöntem kullanılır. Ekonomik bir yöntem değildir.

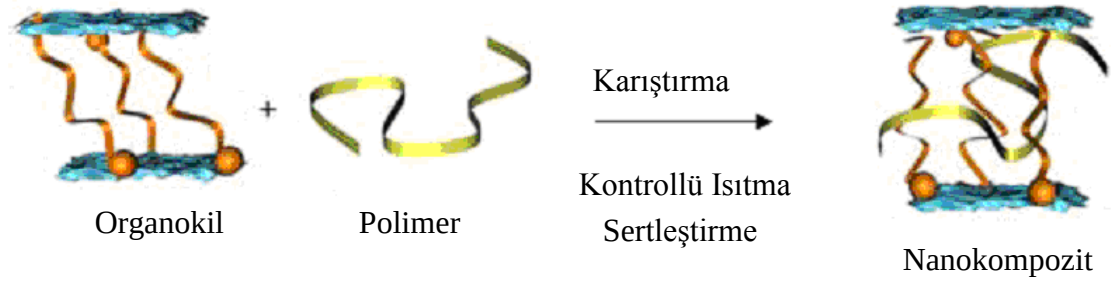


**Şekil 2.7.** Çözelti ortamında etkileştirme yöntemine göre nanokompozit sentezi [28]

#### 2.1.8.2. Eritme Yöntemi (melt intercalation)

Erime noktasının üzerinde olan polimerlerle organokiller karıştırılır. Bu yöntem oldukça avantajlıdır. Çözünmeyen ya da polimerizasyonla nanokompozit hazırlanamayan polimerlerle de nanokompozit hazırlanmasını sağlar. Sistem çözücü içindeyken killer çözücüye çok fazla absorpladıkları için polimerler kil tabakaları arasına çok rahat giremez. Kil tabakaları arasına girebilen polimerler de çözücü moleküllerinin ortamdan çıkmasına sebep olurlar. Ortamdan çıkan bu çözücü molekülleri sistem içinde gezerek sistemin entropi değişimine sebep olurlar. Bu sebeple çözücü hazırlamadan nanokompozit hazırlamak daha avantajlı bir yöntemdir. Ancak bu yöntemle nanokompozit hazırlarken iki önemli maddeye dikkat edilmelidir:

1. Polimer dağılımı için polimer ile organokil arasında polar etkileşme olmalıdır,
2. Nanokompozit formasyonu için yüzey aktif zinciri ve optimum tabaka aralığı kullanılmalıdır.

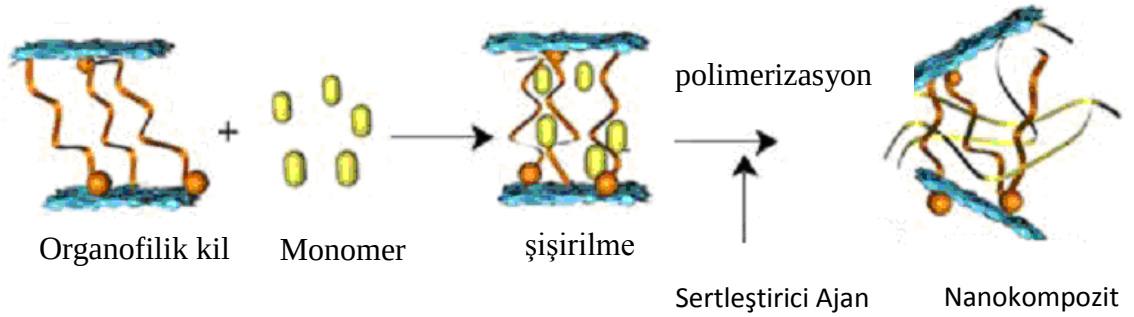


**Şekil 2.8.** Eritme Yöntemine Göre Nanokompozit Sentezi [28]

### 2.1.8.3. Organokil–Monomer Sisteminin Polimerizasyonu (in-situ polymerisation)

Organokil, polimeri oluşturacak olan sıvı monomerlerin de içinde bulunduğu çözeltiye atılır ve şişmeleri sağlanarak polimerizasyonu gerçekleştirilir. Şişme basamağının süresi monomer moleküllerinin polaritesine, kilin yüzey özelliklerine ve şişme sıcaklığına bağlı olarak değişir [28]. Monomerler killerin tabakalarının aralarına girerek orada polimer oluşturulur ve bu şekilde killerin çok daha fazla şişmeleri sağlanır.

Kil tabakalarının birbirinden uzaklaşmasının en fazla gerçekleştiği yöntem olup, killer polimer içinde en fazla bu yöntemde dağılır.



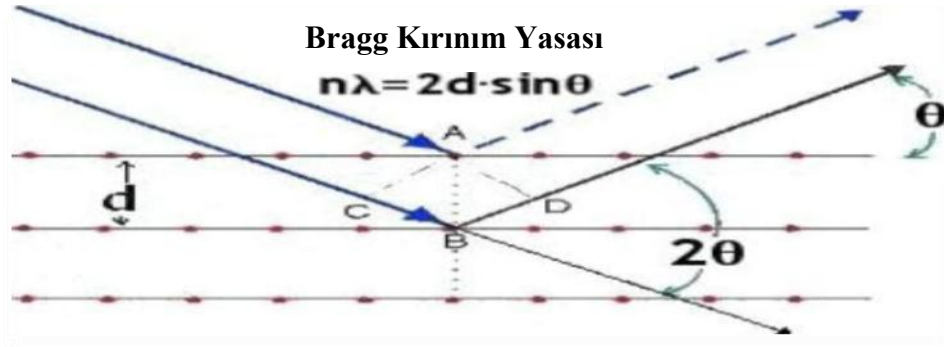
**Şekil 2.9.** Polimerizasyon Yöntemine göre Nanokompozit Sentezi [28]

### 2.1.9. Nanokompozitlerin Karakterizasyon Yöntemleri

Polimer/kil nanokompozitlerinin termal davranışlarını ve mekaniksel özelliklerini belirlemede birbirinden farklı birçok cihaz kullanılmaktadır.

Polimer/kil nanokompozitlerinin yapısını karakterize etmek için en çok kullanılan teknik X-ışınları difraksiyonu (XRD)'dur. XRD desenlerinden kil tabakalarının polimer içinde nasıl dağıldığına ilişkin bilgi edinilebilir. XRD kil tabakaları arasındaki uzaklığı belirleyen en iyi yöntemdir [29]. XRD analizi için örnek hazırlamak kolaydır ve ölçümler de çok uzun zaman almamaktadır. Yalnızca dikkat edilmesi gereken sonuçların doğru olarak yorumlanmasıdır.

Aynı dalga boyuna sahip X-ışınları bir kristal yüzeyine gönderildiğinde, kristalin düzlemleri arasındaki uzaklığa bağlı olarak X ışınları saçılmaktadır. Saçılan bu ışınlardan elde edilen dalga boyu ( $\lambda$ ) ve cihazdan gelen saçılma açıları ( $\theta$ ) Bragg denkleminde yerine konularak tabakalar arası uzaklık ( $d$ ) bulunur [30] :



Şekil 2.10. Bragg Kırınım Yasası

$$2 d \cdot \sin \theta = n \lambda \quad (2.1)$$

Mesela; geleneksel yapıdaki nanokompozitin ve kullanılan kilin XRD'den elde edilen  $d$  uzaklığı aynı kalırken, interkatlaşmada uzaklığın arttığı, eksfoliye türde ise okunmadığı ve karakteristik pikin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Tabakalanmış nanokompozit de tabaka genişlemesi sınırlıdır ve bir basal mesafe ( $d$ ) söz konusudur.

Fakat yapılan araştırmalar sonucu XRD'nin tek başına nanokompozitin türünü belirlemekte yetersiz kaldığı saptanmıştır [31]. Bunun için XRD analizi yanında elektron mikroskopi incelemeleri de yapılmaktadır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM), kilin polimer matrisinde nasıl dağıldığı hakkında bilgi verebilir. TEM dağılımları ve kusurları görüntülemekte ve farklı fazları belirlemekte kullanılır ve bu nedenle XRD'den elde edilen kil tabakalarının organizasyonuna ait sonuçların doğrulanmasında kullanılır. Ancak elde edilen SEM veya TEM fotoğrafları matrisin sadece küçük bir bölgesinden oluşan yapı hakkında bilgi vermekte ve tek başına nanokompozitin türünü açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden XRD desenleri ve SEM/TEM görüntülerini birlikte değerlendirerek daha doğru sonuçlar elde etmek mümkün olduğu yapılan araştırmalarda saptanmıştır [32].

Termogravimetrik analiz/diferansiyel termal analiz (TGA/DTA) ve diferansiyel kalorimetrik analiz (DSC) yöntemleri polimer/kil nanokompozitinin termal analiz yöntemlerindendir.

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir metot olarak tanımlanabilir. Diferansiyel taramalı kalorimetrelerden termal kararlılık, camsı geçiş sıcaklığı, reaksiyonların entalpisi, kristalizasyon ve kristalleşme yüzdesi, oksidasyon kararlılığı, faz dönüşümü, kürleşme reaksiyonları, kürleşme derecesi ve kürleşme oranı, erime ve kaynama noktaları, reaksiyon kinetiği ve spesifik ısı gibi bilgileri elde etmek mümkündür.

Termogravimetrik analiz yönteminde; kontrol edilen bir atmosferde, programlanmış olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilen numunenin kütlesinde meydana gelen azalmalar sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak incelenir. Termogravimetrik yöntemden elde edilen bilgiler, sınırlıdır çünkü; sıcaklık değişiminin analitin kütlesinde bir değişim oluşturması gerektirmektedir.

FTIR (Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi), çokça kullanılan fakat deneylerde tek başına güvenilir sonuçlar vermeyen bir yöntemdir [33]. Kompozitin polimer yapısı ve ortamda bulunan polimer dışı bileşiklerin varlığı hakkında bilgi vermektedir.

WAXD (Geniş açılı X ışınları difraksiyonu), nanokompozit yapısını ve polimer eriyiği içine eklenme kinetiğini belirlemek için kullanılır. Konum, yoğunluk, şekil, ve dağılan killerin basal boşluklarından yansımaları görülebilir. Dolayısıyla WAXD nanokompozitin karakteristiği için yeterli bilgiyi sunar ancak bazı organokiller çok belirgin piklere sahip olmadıklarından bu kullanışsız bir teknik olabilir.

Alev geciktirici özelliğin incelenmesi için Cone kalorimetresi kullanılmaktadır. Cone kalorimetresi ile ısı yayılım hızı (HRR), HRR'nin ısı piki, duman oluşumu ve oluşan CO<sub>2</sub> gibi sonuçlar elde edilmektedir [34].

Morfoloji, yüzey kimyası ve çok sınırlı da olsa eksfoliye polimer/kil nanokompozitinin içeriği hakkında geniş bilgiler elde edilebilen <sup>13</sup>C-NMR ile kilin eksfoliye halinin derecesi hakkında önemli bilgiler elde edilebilmektedir; fakat elastik polimerlerde dipolar etkileşimlerin çok zayıf olması nedeniyle NMR kullanılamaz [35].

Polimerin ve nanokompozitin kristallik morfolojisi ve izotermal çekirdek büyüme oranını belirlemede polarize optik (ışık) mikroskobu (POM) kullanılmaktadır [36, 37].

## 2.2. Kil

19. yüzyıldan bu yana killerin sahip olduğu özelliklerden yola çıkılarak, killer için çok farklı tanımlamalar yapılmıştır. Kilin tanımını Birleştirilmiş Zemin Sınıflandırma Sistemi (USC)'ye göre yapacak olursak; 2 mikrondan küçük boyuta sahip tüm zeminler kil olarak tanımlanır. Başka bir tanımlama ile; topraktaki parçacık boyutu 2 µm' den

küçük olan tanecikler, kolloidal özellik gösterebilen yüklü paracıklardan oluşan kristal yapılar ve sulu ortamda plastik özellik gösterebilen toprağın en küçük taneciğidir.

Kimyasal analizlerinde killler, silika alümina, su ve bunlarla birlikte demir, alkali ve toprak alkalileri içerirler. Yapılan analizlerde aynı zamanda kil içinde illit, montmorillonit, sepiolit, kaolinit gibi kil minerallerinin yanısıra kil minerali olmayan kuvars, kristobalit, kalsit, feldispat, dolomit gibi mineral ve amorf malzemeleri de içerdikleri saptanmıştır.

Kil minerallerinin tabakaları tetrahedral ve oktahedral birim olmak üzere iki değişik yapı biriminin birleşmesinden oluşur. Tetrahedral birim, geometrik şekli düzgün dörtyüzlü olan, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise oksijen ya da hidroksil iyonlarının yer almasıyla oluşan birimdir [38]. Oktahedral birim, geometrik şekli sekiz yüzlü olan, merkezde alüminyum iyonları, köşelerde ise oksijen ya da hidroksil iyonları bulunan yapı birimidir. Oktahedrallerin diğer oktahedral birimler tarafından paylaşılması sonucu alümina tabakaları oluşur [28].

Kilin farklı alanlarda kullanımı yaygın olduğu için çok farklı tanımlamalara sahiptir. Kilin çeşitli sektörlerde tercih edilme sebepleri ise;

- Boyut,
- Şekil,
- Kolay işlenebilirlik,
- Yüksek adsorpsiyon,
- Düşük maliyet,
- Yüksek iyon değişim kapasitesi,
- Bol miktarlarda bulunması,
- Yüksek hacim oranı/yüzey alanı ve
- Modifikasyona uygun oluşudur.

Killer tabaka yapısına göre 1:1 (T:O), 2:1 (T:O:T) ve 2:1:1 (T:O:T/O) şeklinde sınıflandırılırlar. T, tetrahedron; O ise oktahedron yapıyı simgelemektedir.

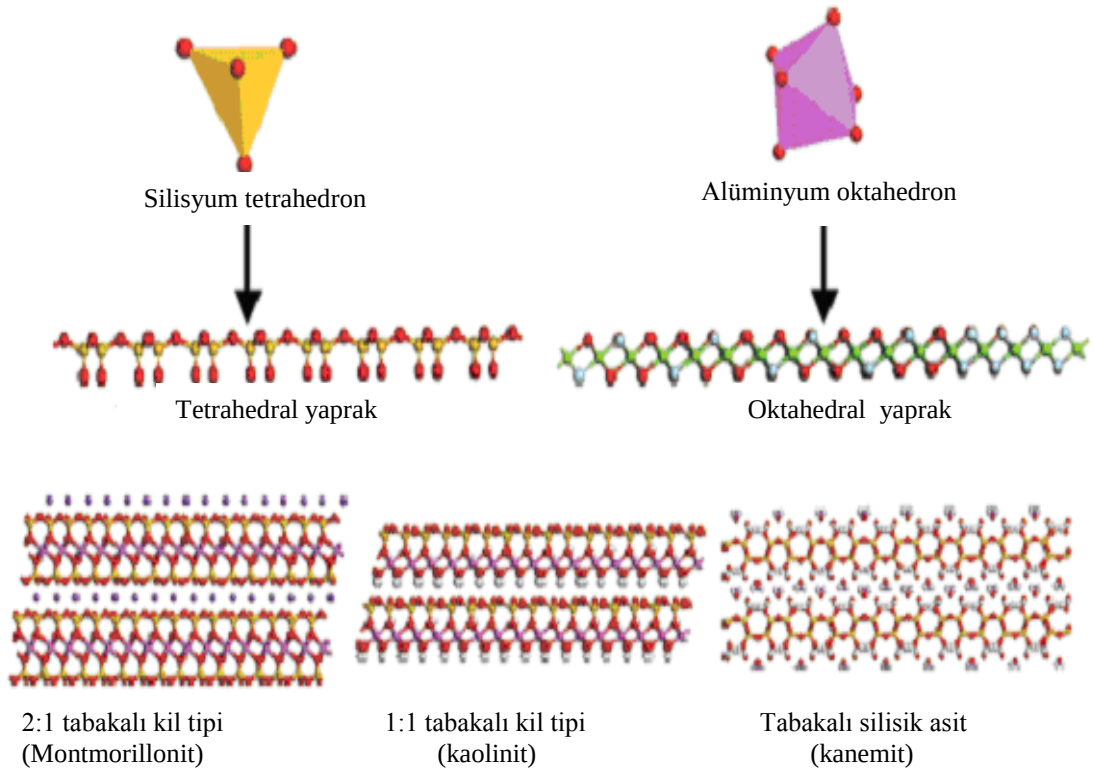
### **2.2.1. 1:1 (T:O) Tabakalı Kil**

Tetrahedron ve oktahedron tabakalarının farklı sayılarda bir araya gelmesiyle kil mineralleri oluşmaktadır. Tetrahedral tabakaya silika tabakası, oktahedral tabakaya ise alümina tabakası da denir.

Tetrahedraller bir silisyum katyonu etrafında yer almış dört oksijen atomundan; oktahedraller ise bir alüminyum katyonunun etrafında yer almış altı oksijen atomundan oluşurlar. Bir tetrahedron tabakası ile bir oktahedron tabakasının oluşturduğu 1:1 (T:O) tabakalı kil mineralleri kaolin ve serpentin grubunu oluşturmaz. 1:1 (T:O) tabakalarına

sahip kaolin grubu kil mineralleri suda mikro parçacıklara ayrılmasına rağmen büyük oranda şişmemektedir [29].

Su molekülleri hariç ne kasyonlar ne de anyonlar tabakalar arasındaki boşluğa giremezler ve tabakalar, oktahedral plakalardaki hidroksil grupları ve komşu tabakanın tetrahedral plakasındaki oksijen atomları arasındaki hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar [39].



**Şekil 2.11.** Kil minerallerinin kristal yapısı, kristal yapıyı oluşturan tabakalar ve bu tabakaları oluşturan en küçük birimler [40]

Bir tetrahedron tabakası ile bir oktahedron tabakasının oluşturduğu 1:1 (TO) tabakalı kil mineralleri kaolin ve serpentin grubunu oluşturur.

### 2.2.2. 2:1 (T:O:T) Tabakalı Kil

2:1 tabakalı killerin kristal yapıları, iki silisyum tetrahedral yapıları arasında sandviç biçiminde nanometre kalınlığında alüminyum oktahedral yapısının bileşiminden meydana gelmiştir.

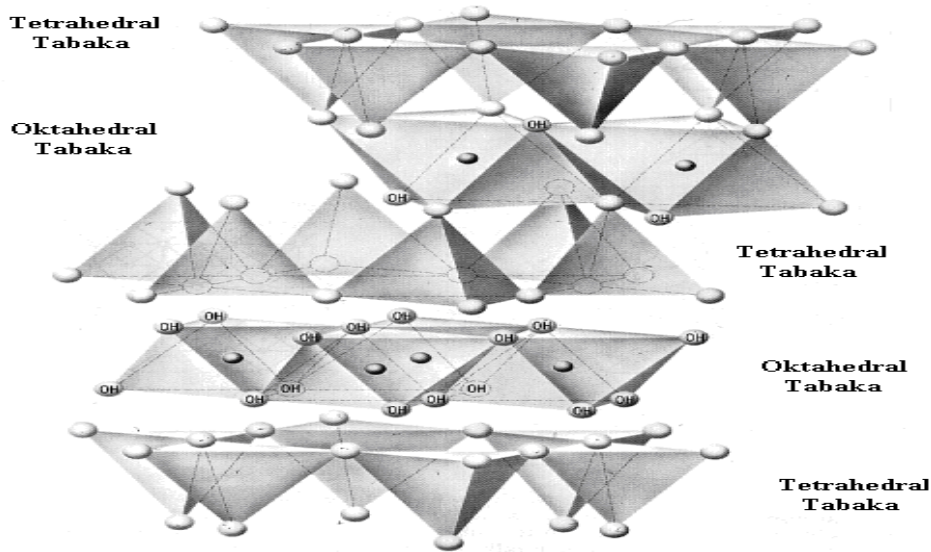
2:1 (TOT) tabakalı kil mineralleri simektit, vermikulit, klorit ve mika grubunu içerir [41]. Killeri, hidrofilik karaktere sahip olduğundan suda çözünen bileşiklerde kolaylıkla disperse olurlar. Bazı simektit türü kil 2:1 (TOT) tabakalı kil mineralleri su içinde kendi

hacminin onlarca katı şişmektedir [29]. Şişen simektitlerin değişebilen katyonlarında çoğunlukla  $\text{Na}^+$  bulunmaktadır. Az şişen killerin değişebilen katyonlarında ise  $\text{Ca}^{2+}$  ağırlıklı olarak bulunurlar. Değişebilen katyonları  $\text{K}^+$  olan kil mineralleri şişme özelliğine sahip değildirler.

### 2.2.3. 2:1:1 (T:O:T/O) Tabakalı Kil

2:1:1 yapıli killerde T:O:T plakaları arasında pozitif yüklü brusit denilen bir tabaka bulunur ve bu tabaka şişmeyi sınırlayarak ve mineralin yüzey alanını ve katyon değişim kapasitesini azaltmaktadır.

Kilin tetrahedral yapısında, merkez atomu konumundaki  $\text{Si}^{4+}$  iyonu yerine izomorfik yer değıştirme ile  $\text{Al}^{3+}$  ya da  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları ve diğerk oktahedral yapıda ise, merkez atom konumundaki  $\text{Al}^{3+}$  iyonu yerine izomorfik yer değıştirme ile  $\text{Fe}^{2+}$  ya da  $\text{Mg}^{2+}$  iyonları geçebilir. Yer değıştirmeler sonucunda oluşan negatif yük fazlalığı  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , yükleriyle dengelenebilir. Katyon değıştirme kapasitesi (KDK) ise; 100 g kil veya kil minerali içindeki değışebilen bu katyonların eşdeğerk miktarıdır.



Şekil 2.12. 2:1:1 (T:O:T) tabakalı killerin yapısı [42, 28]

Klorit minerali de bu gruptandır.

### 2.3. Kilin Modifikasyonu

Yapılan araştırmalara genel olarak bakıldığında, ilk çalışmaların kilin minerolojik, kimyasal tanımlaması, farklı yapıdaki killerin sınıflandırılması, iç yapısının aydınlatılması, sudaki şişme özelliğinin belirlenmesi üzerine olduğı görölmektedir.

Killerin jelleşmesini açıklayabilmek için yapılan bu çalışmaları, kil dispersiyonlarına tuz ilavesi ve pH araştırmaları takip etmiştir.

Killerin ve su bazlı kil dispersiyonlarının davranışlarında sıcaklık, pH, tanecik boyutu, değişebilir katyonların cins ve miktarları gibi faktörlerin etkinliği araştırılmış; ardından killerin modifiye edilerek özelliklerini geliştirmek amacıyla yapılan araştırmalarda tuz, yüzey aktif ve polimerler ile etkileşimleri incelenmiştir.

Kil parçacıklarının yapıları ve etkileşim türleri anlaşıldıkça, yüzey aktif maddeler veya polimerler gibi farklı katkı malzemelerinin de killer üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Killerin katkı malzemeleri ile olan etkileşimleri farklı yöntemlerle karakterize edilmiş, kil taneciklerinin yüzey yüklerinin ve silis tabakalarının arasındaki mesafelerin değiştirilmesi ile etkileşimlerinin de değiştirilebileceği anlaşılmıştır.

Modifikasyona olan uyumluluğu sayesinde kil, zamanla gelişim göstermiştir. Mesela; organokiller, sütunlanmış killer ve nanokiller, günümüzde kullanımı yaygınlaştırılmak üzere geliştirilmiş olan kil yapılarıdır. Şişebilen killer tabakalı yapıdadır, tabakalar arasına giren suyun anyon ve katyonları ile adsorpanabilen ve bu iyonlarla dış ortamdaki iyonlar arasında yer değiştirme etkileşimleri meydana gelmektedir [9].

Kil yüzeylerinin polimerlerle uyumlu hale getirilmesi için organik bir molekülle modifiye edilerek silikat yapıları olan organokiller oluşturulmaktadır [43,7]. Organik molekülün silikat tabakaları arasındaki katyonlarla değişim reaksiyonu sonucu tabakaların arası açılarak, polimer zincirleriyle uyum sağlanmaktadır. Aynı zamanda polimerlerin termal, mekanik, yanmazlık özelliklerini, kilin tabakalarının birbirinden ayrılması ve kilin yapı içinde kolay dağılımı gerçekleştirir.

Sütunlanmış killerin oluşturulmasında ise  $AlCl_3$  ve  $NaOH$  kullanılmaktadır. Kil tabakaları arasındaki değişebilir katyonlar yerine hidratlaşmış hidroksimetal polikasyonları (Keggin katyonu) girmesi sonucunda kalsine edilir ve böylelikle gözenekli yapısı daha da geliştirilmiş olan sütunlanmış killer elde edilmektedir [44,7].

Killerin tabakaları arasındaki mesafenin artırılması killerin başka malzemeler ile etkileşimlerini kolaylaştırmaktadır. Tabakalarının arasını açmanın en uygun yolu ise kilin değişebilir katyonlarını alkil amonyum tuzları ile değiştirmektir. Böylece kile ilave edilen herhangi bir malzeme kilin yüzeyleriyle olduğu kadar tabakalar arasına girerek kilin iç yüzeyi ile de etkileşebilir duruma gelecektir.

Tabakalı kil grubunda bulunan bentonit killer, ülkemizde bol miktarda bulunabilmektedir ve modifiye edilmelerine bağlı olarak da çok yaygın kullanım alanlarına sahiptirler. Özellikle de katyon değişimi ve organik molekül etkileşimleri bu tür killerin elektriksel iletkenliklerini de değiştirmektedir.

Kil ve kil minerallerinin modifikasyonunda kullanılan teknikler kısaca aşağıdaki gibi sıralanabilir [45,7]:

- Adsorpsiyon,
- İnorganik ve organik katyonların özellikle kenarlara bağlanması,
- İnorganik katyonlarla yer değiştirme,
- Asitlerle reaksiyon,
- Susuzlaştırma (dehidrasyon) ve kalsinasyon,
- Organik bileşiklerle katılma reaksiyonları (grafting),
- Liyofilizasyon,
- Partiküller arası polimerizasyon
- Ultrasonik etkileşim (Ultrasound),
- Farklı tipte poli(hidroksi metal) katyonlarla pillaring,
- Plazma.

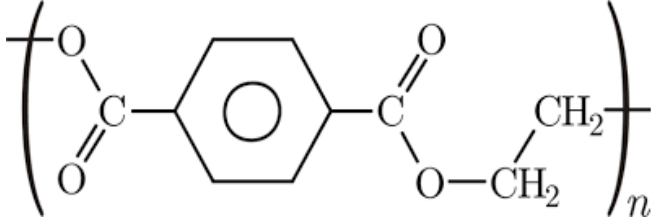
#### **2.4. Organokiller**

Organokiller, nanokompozitlerin en çok gelişme gösteren alanlarından biridir. Killerin yüzey modifikasyonları sonucunda oluşturmaktadırlar. Organokiller, kil yüzeylerinin enzim gibi biyomoleküller ya da alkil amonyum tuzları ile modifikasyonu sonucu oluşturulan kil içerikli yapılardır. Bu şekilde kilde varolan değişebilir katyonlar yerine alkil amonyum, alkil diamonyum ve kuarterner amonyum katyonları girerek, su molekülleri yerine polar organik moleküller geçmesiyle daha farklı fonksiyonelliğe ve polimer uyumluluğuna sahip organokiller elde edilebilmektedir [46]

Kil minerallerini polimer matriksleri içinde dağıtabilmek için öncelikle hidrofilik silikat yüzeyleri organofilik duruma getirmek gerekir. Hidrofilik silikat yüzeyleri organofilik duruma getirebilmek ve kil minerallerinin tabaka aralıklarını genişletebilmek için iyon değişim reaksiyonları yapılır. İyon değişimi katyonik yüzey aktiflerle birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül alkil amonyum ya da alkil fosfonyum katyonlarıyla olabilir. Alkil amonyum ya da alkil fosfonyum katyonları organokillerin yüzey enerjilerini düşürerek tabaka aralıklarını genişletirler. Bununla birlikte alkil amonyum tuzları killerle etkileştiklerinde sadece tabakalar arası mesafeler artmakla kalmaz, aynı zamanda kil yüzeyini de etkileyerek kilin sıvı içindeki oluşturulan yapıların dağılmasına da sebep olurlar. Bunun yanı sıra bu katyonlar polimerlerle de etkileşerek polimerizasyona sebep olurlar ve bu da gerginlik özelliğini geliştirir. Yani alkil amonyum tuzları ve killerin etkileşimlerini inceleyerek optimum özelliklerde organokil üretmek mümkündür [47].

## 2.5. Polietilen Tereftalat (PET)

Polietilen Tereftalat (PET), dokumacılıktan lastiklerin güçlendirilmesine, meşrubat şişelerinden, paketlemeye geniş uygulama alanı bulmakta olan bu polimer, düşük maliyetli ve yüksek performanslı bir termoplastiktir. Aynı zamanda iyi termal direnci ve elektrik yalıtımının yanı sıra iyi işlenebilen yüksek sertliğe sahip çok amaçlı kullanılabilen en iyi mühendislik polimerlerinden biridir [48].



**Şekil 2.13.** Polietilen Tereftalat'ın zincir yapısı

Polietilen tereftalat, polyester ailesine ait termoplastik bir malzemedir. Yaygın olarak PET kısaltması kullanıldığının yanı sıra, için PETE, PETP ve PET-P kısaltmaları da kullanılmaktadır. En önemli kullanım avantajı, tamamen geri dönüşümlü bir malzeme oluşudur.



**Şekil 2.14.** PET'in hammadde geri dönüşüm kodu

Daha çok ısıtılma şekillendirme yöntemiyle şekillendirilen PET malzemeler, saf PET polimerinden oluşturulabildiği gibi bazı uygulamalarda cam elyaf ile güçlendirilerek mühendislik uygulamalarında yapısal malzeme olarak da kullanılabilir.

### 2.5.1. Polietilen Tereftalat'ın Özellikleri

PET kalınlığına bağlı olarak yarı-rijit (yarı-katı) ve rijit (katı) olabilir. Hafif bir polimerdir. Gaz ve nem bariyeri olarak kullanılabilmektedir. Doğal olarak renksiz ve şeffaftır.

İnce film olarak üretildiğinde, PET sıklıkla alüminyum ile kaplanır; yansıtıcı ve opak bir hale gelir. PET şişeler, mükemmel bariyer malzemesi olup, özellikle meşrubatlar için çok yaygın kullanım alanları vardır.

Polietilen tereftalat polar yapıdadır. Polar olduğundan moleküller arası çekim kuvveti büyüktür. PET Molekülleri lineer ve ağ olmaksızın oluşmaktadır. PET moleküllerinin lineer olması ve ağ oluşturmaması, 80 °C sıcaklıkta bile formunu bozmamasını ve kırılmaya karşı dayanıklılığını artırır. Fiber veya cam partikül dolgulu olduğunda, önemli bir şekilde sert ve daha uzun ömürlü olur.

Darbeye karşı dayanıklılığı azdır. Kayma ve kaynak olma özelliği iyidir. Yumuşamaya başladığı sıcaklık aşağı yukarı 70 ile 80 °C arasındadır. Kristal haldeyken 140 °C'nin üzerine de çıkabilir. Erime noktası (Kristalizasyon derecesi ve polimerizasyon derecesine bağlı olarak) 235 ve 260 °C arasındadır.

| PET'e ait özellik             | Değer                |
|-------------------------------|----------------------|
| Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) | 1.38                 |
| Erime sıcaklığı (°C)          | 250                  |
| Camsılaşma sıcaklığı (°C)     | 76                   |
| Kristalleşme Sıcaklığı (°C)   | > 140                |
| Yapı                          | Yarı-kristal / Amorf |
| Saydamlık                     | Opak / Saydam        |
| Gerilme Mukavemeti (MPa)      | 50-55                |
| Basma Mukavemeti (MPa)        | 70                   |
| Kopma Esnemesi (%)            | 70                   |
| Gerçek Viskozite (dL/g)       | 0.70-0.85            |

**Tablo 2.1.** PET' e ait ortalama değerler

Genel özelliklere bakılınca, PET'in gerçek viskozitesi (IV) 0.70-0.85 dL/g, camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) 69-115 °C, erime sıcaklığı (T<sub>m</sub>) yaklaşık olarak 250-260 °C ve yoğunluğu (d) ise 1.3-1.4 g/cm<sup>3</sup> tür.

PET'in özellikleri Poliamit (PA) ve Polioksimetilen (POM)'de olduğu gibi yüksek kristallığe bağlı değildir [49]. PET'in muhteşem mekanik özellikler, sentezi esnasında gerilmesinin büyük etkisi olan, molekülün matriks içindeki uyumuna bağlıdır. Mekanik özellikleri bu uyuma bağlı olarak geliştirilir. Uyumlu hale gelen, yani yönlendirilmiş olan bu PET molekülleri, soğutma sürecinde yumuşayarak rastgele konumlanır. Bu soğutma sürecindeki yumuşama, uyumluluğun kazandırdığı avantajları azaltır ve bu

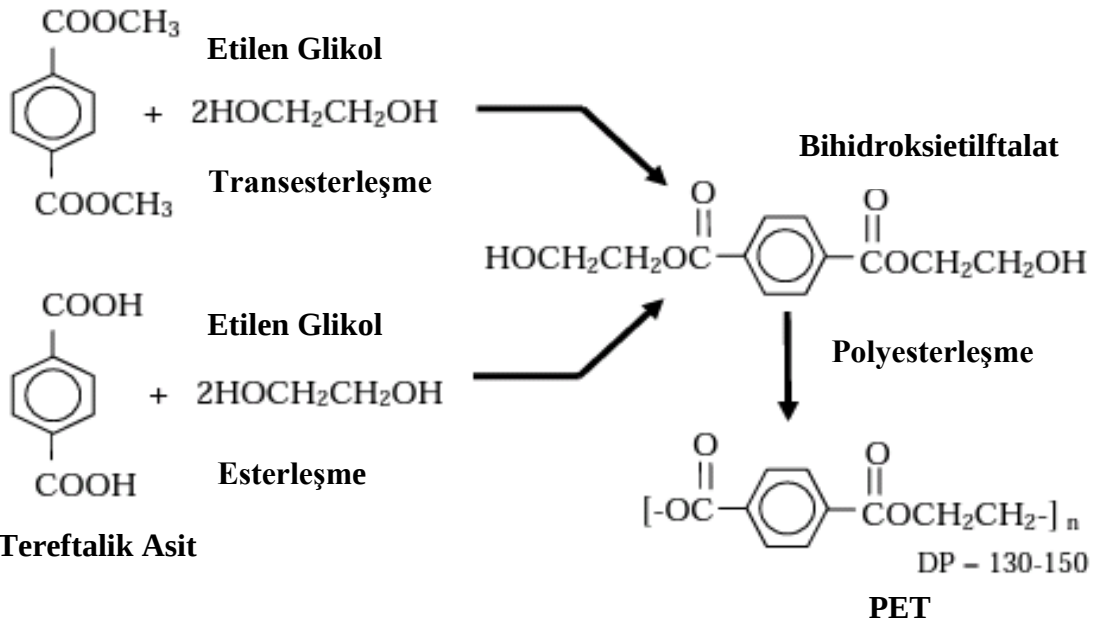
uyumluluğun devamı için esneme sürecinde yönlenmiş olan moleküller dondurulur. Yönlenmemiş yani uyumsuz olan bu PET moleküllerinin ortalama gerilme direnci 50-55 MPa iken, yönlenmiş moleküllerin gerilme direnci ise 165 MPa'dır [50]. PET'in can alıcı özellikleri onun moleküler uyumluluğuna dayandırılır ve sonuçta kazandırdığı özellikler şöyledir [51]:

- Çok sağlam ve yüksek darbe direnci,
- İyi işlenebilirlik,
- Yüksek ısı dayanımı,
- Üstün parlaklık ve berraklıktır.

### 2.5.2. PET Sentezi

PET'in Şekil 2.15'te de gösterildiği gibi iki adımda gelişen bir polimerizasyonu vardır [52]. Başlangıçta bihidroksietilftalat (BHET) ya da PET monomeri ile dimetil tereftalat (DMT) ve etilen glikolün (EG) 100 kPa basınçta ve 150-200 °C sıcaklık aralığında transesterleşme reaksiyonu ile ya da tereftalik asit (TPA) ve etilen glikolün 240-260 °C sıcaklık aralığında ve 300-500 kPa basınç aralığında esterleşme reaksiyonu ile sentezlenir [50]:

#### Dimetil Tereftalat



**Şekil 2.15.** PET Sentez Reaksiyonları

Polyesterler genellikle düşük ağırlıklı glikol kullanılarak sentezlenir. Daha da genel bir sentez bilgisi vermek gerekirse, polyesterler bir diasit ve bir diolün esterfikasyon reaksiyonu sonucu elde edilir.

### 2.5.3. PET Kullanım Alanları

PET özellikle otomotiv imalatından tekstile, meşrubat paketlenmesinden, yüksek performanslı filmlere geniş bir kullanım alanına sahiptir. Paketleme endüstrisindeki en önemli pazar payı ise su, meyve suyu ve alkolsüz içeceklerin paketlenmesindeki plastik şişelere aittir.

Plastik sektöründe çoğunlukla gazlı, alkol içeriği düşük olan içki şişelerinde kullanılmaktadır. PET şimdiki halde oriyente edilmiş ve edilmemiş birçok gazsız içki şişesi uygulamaları için değerlendirilmektedir (maden suyu, meyve suları, şuruplar, yenilebilir yağlar, çeşitli gıda maddeleri, tuvalet malzemeleri, kozmetik ve eve ait kimyasal maddeler gibi). Bu uygulamaların bazıları için amber ve sarı gibi renkler gerekebilir. PET endüstrideki örme şerit uygulamalarında çeliğin yerine konulabilecek çemberleme malzemesi üretmek için de kullanılabilir.

PET mikrodalga fırınlarda kullanıldığı kadar, mukavva çeşitleri üzerine 0.75 ile 1.5 milimetrelik PET'le ekstrüzyon kaplama yapılarak fırınlanabilir, geleneksel yemek kapları olarak kullanılmaktadır.

PET elyafları kırılganlığa ve aşınmaya karşı çok dayanıklıdır. Ayrıca çapraz bağlanma ile işlenerek kalıcı kırılganlık-önleyici özelliğe sahip olur. Pamuk ya da selüloz bazlı elyafla karıştırılarak kullanılan tekstil ürününde neme karşı daha iyi direnç ve doğallık hissi oluşturulur. Elyaf olarak üretilen PET perdelerde, giyim eşyalarında, döşeme kumaşlarında, lastik şeritlerinde ve endüstriyel filtreleme işlemlerinde kullanılır.

Endüstriyel uygulamalara manyetik şerit, röntgen, fotoğraf filmi ve elektriksel yalıtım dahildir. Film uygulamalarında kullanılan PET polimeri daha çok fotoğraf filmlerinde, manyetik ve X-ışını bantlarında ve elektrik yalıtımı uygulamalarında kullanılır. Oriyente edilmiş veya edilmemiş PET filmlerinin ambalaj uygulamalarına, kaynatma torbaları, damıtma keseleri, et ve peynir ambalajı büzme filmler dahildir.

Bu kullanım alanlarına ek olarak, bazı mühendislik uygulamalarında çelik ve alüminyum gibi metallerin yerini alarak, elektronik cihazlarda, ofis teçhizatlarında ve otomotiv parçalarında da PET kullanımı yaygındır.

## **BÖLÜM III. MATERYAL ve YÖNTEM**

### **3.1. Deneylerde Kullanılan Cihazlar**

- Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA), Perkin Elmer STA 6000
- Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC), Perkin Elmer Diamond DSC 4000
- X-Işını Kırınım Cihazı (XRD), Rigaku D/Max 2200-PC
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Philips XL 30 ESEM-FEG
- FTIR Spektrofotometre Cihazı, Perkin Elmer Spectrum 100 ATR-FTIR
- Saf su cihazı
- Vakum Etüvü, Nüve EV018
- Isıtıcı ve Magnetik karıştırıcı
- Hassas Terazî

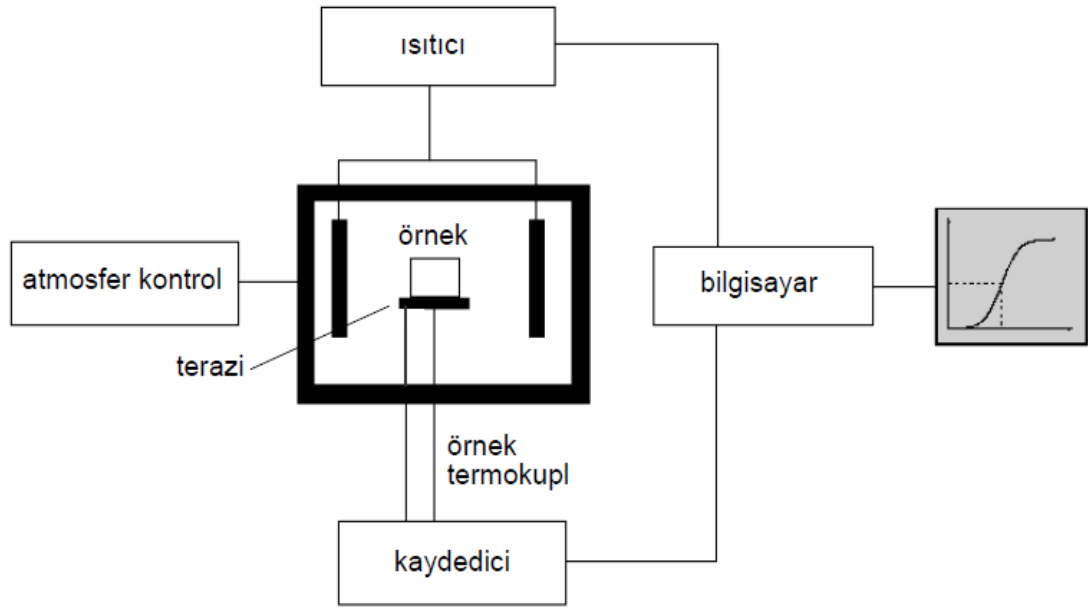
#### **3.1.1. Termogravimetrik Analiz Cihazı**

Termal Analiz malzemelerin fiziksel özelliklerinin sıcaklığa bağlı olarak değişiminin incelendiği yöntemdir. Termal Analiz, numune sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken numunenin fiziksel özelliklerinin (ağırlık, absorplanan ya da açığa çıkan ısı, boyut, iletkenlik, magnetik özellik v.s) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemleri içerir.

TGA, Termogravimetri Analiz Kontrollü ısıtma programına tabi tutulan bir numunenin ağırlığının sıcaklıkla değişiminin ölçüldüğü bir tekniktir. Ağırlık değişimi W (%ağırlık kaybı) zaman ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak grafiğe alınır. Ölçüm sonucunda verilerin kağıda dökülmüş haline termogram denir.

Camsı Geçiş Sıcaklığı, "T<sub>g</sub>" polimerik malzemelerin temel ayırt edici özelliklerinden birisidir. Maddenin camsı özelliklerini kaybedip viskoz özellikler kazanmaya başladığı sıcaklık sınırıdır. Erime sıcaklığından her zaman daha düşüktür.

Termogravimetrik analiz cihazında, hassas bir analitik terazi, bir fırın, bir fırın sıcaklığı kontrol edici ve programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici, örnek kütlesinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer. İnert bir atmosferde gerektiği hallerde bunu sağlayacak yardımcı sistemlere de gereksinim olur. TGA ile bir örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir [53].



**Şekil 3.1.** Termogravimetrik sisteminin şematik diyagramı [53]

Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örneğin konulduğu özel örnek kabı, ortamda oluşacak gazları absorplamamalıdır ve hiçbir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir.

Örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek konulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. Terazi kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir. TGA ile ağırlık kaybı ile meydana gelen; dekompozisyon, süblimleşme ve desorpsiyon reaksiyonları, aynı zamanda numunede ağırlık kazanımına yol açan; oksidasyon reaksiyonu belirlenir.

Bu yöntemin kullanım alanı diğer yöntemlere göre daha sınırlıdır. Sıcaklık artışı ile kütle kaybı tespit edilebilir. Bu nedenle sadece örnekte meydana gelebilecek oksitlenme, buharlaşma ve süblimleşme gibi reaksiyonları inceleyebilir. Polimer maddeler için uygun bir yöntemdir. Polimerin parçalanma mekanizması hakkında bilgi verebilir.

### 3.1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı

DSC'nin temel uygulama alanları ekzotermik ve endotermik ayrışma gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. DSC, özgül ısı kapasitesi, faz (hal) değişimi ısısı, faz değişimi sıcaklığı ve tepkime ısısı gibi ısıl değişikliklerin ölçümünde kullanılır. Bu geçişler enerji değişimi veya ısı kapasitesi değişimleri içerir ve DSC tarafından ölçülebilir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) malzemelerin ısı analizi için kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. DSC, örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer bu teknikte referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. DSC, DTA (Termogravimetrik Analiz Cihazı) ile aynı ölçüm prensiplerini kullanır. Her ikisinde de örnek veya referans örneği bulunur. Farklı olarak DSC de örnek sıcaklığı ile referans örnek sıcaklığı aynı tutulur. Eğer örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen güç miktarı değiştirilir. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile diferansiyel termal analiz arasındaki önemli fark, DSC'nin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olması, DTA'nın ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır.

Bu yolla örnekteki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir.



**Şekil 3.2.** Perkin Elmer Diamond DSC 4000

Deneyimizde kullanılan DSC cihazımız, Perkin Elmer Diamond DSC 4000 şekil 3.2’de yer almaktadır.

### 3.1.3. X Işınları Kırınım (XRD) Cihazı

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez

ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilmesi mümkündür.

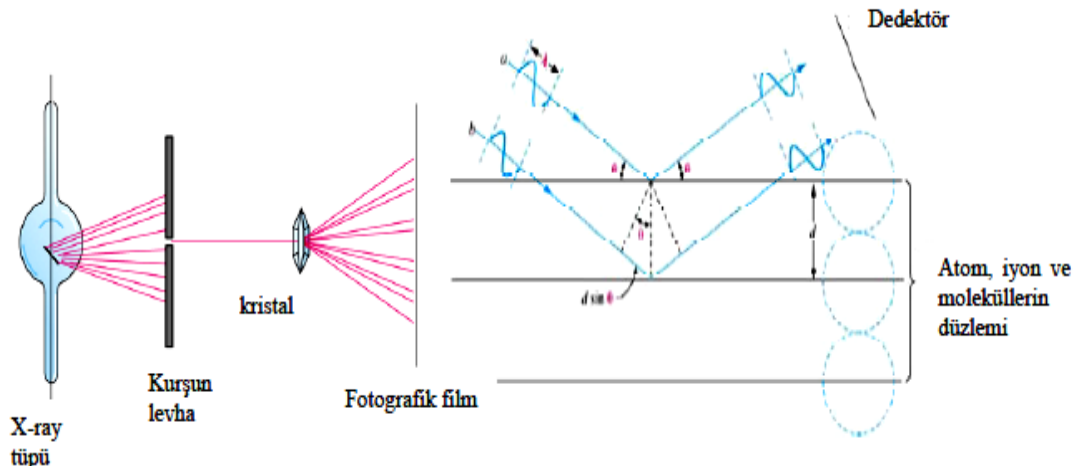
Fotonların kristal yapısı, nötronların ve elektronların kırınımı yoluyla incelenir. Bir X-ışını fotonunun enerjisi de dalga boyuna bağlı olarak,

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3.1)$$

şeklinde ve burada  $h$  Planck sabiti olup değeri  $h=6.63 \cdot 10^{-34}$  Js' dir. Denklem (3.1)' de yer alan sabit değerlerin yerine yazılması ile dalga boyu  $\lambda$  için aşağıda verilen ifade elde edilir.

$$\lambda = \frac{12400}{E} \quad (3.2)$$

XRD, tabakalı killerde ve aralanmış yapıli nanokompozitlerde bulunan tabakalar arası uzaklığın belirlenmesi için pratik bir yöntem sunar. Tek tabaka kalınlıklarının ve ara tabakalarda bulunan çok tabakalı materyallerin tekrarlayan birimlerinin toplamı,  $d$  uzaklığı veya bazal uzaklık olarak adlandırılır ve bu uzaklık da X ışını kırınım deseninden elde edilen piklerden hesaplanır [27].



Şekil 3.3. XRD'nin çalışma prensibi [27]

Üç boyutlu bir kristale herhangi bir açıyla çarpan  $\lambda$  dalga boyuna sahip tek renkli X ışınları genel olarak kristal tarafından yansıtılmayacaktır. Böyle bir kristalde Bragg yansımalarının gerçekleştirilebilmesi için dalga boyunun veya açının taranması gerekir. Kırınım yöntemleri özellikle bunları gerçekleştirmek için düzenlenir.



**Şekil 3.4.** Rigaku D/Max 2200-PC X-Işını Kırınım Cihazı

Şekil 3.4’ te deneylerimizin XRD ölçümlerini yaptığımız cihazın resmi görülmektedir.

#### **3.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Cihazı**

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930’lı yıllarda geliştirilmiştir. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil (secondary) elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur.

Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.

Philips XL 30 ESEM-FEG Taramalı Elektron Mikroskobu, kompozitlerin nano boyuttaki yapısını aydınlatmada kullanılmıştır (Şekil 3.5).



**Şekil 3.5.** Philips XL 30 ESEM-FEG Taramalı Elektron Mikroskobu

### **3.1.5. FT-IR Spektrofotometre Cihazı**

Akademik alanda ve endüstri laboratuvarlarında çok geniş uygulama alanına sahip olan Kızılötesi Spektroskopisi bir molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler verir. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır.

FT-IR (Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi) katı, sıvı veya gaz numunelerden, kızılötesi (infrared) spektrumu elde edilen bir tekniktir. FT-IR spektrometre cihazları ile aynı anda geniş bir spektrum aralığında spektral veriler almak mümkündür. Bu teknik ile organik veya inorganik yapıdaki katı, sıvı ve gaz örneklerin, IR aktif molekül özellikleri kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerini çok hızlı bir şekilde yapmak mümkündür.

Oldukça hızlı bir teknik olmasının sağladığı avantajın yanında, organik malzemelerde olduğu gibi mineraloji uygulamalarında da büyük faydalar sağlamakta, H ve C gibi hafif elementleri içeren inorganik maddelerin (minerallerin) çalışılmasında, mineral yapı içerisindeki uçucu bileşenlerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde, doğal ve sentetik mineraller arasındaki izotopik değişimlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

FT-IR cihazı ile orta Infrared bölgede katı maddelerin analizleri iki farklı yöntem ile yapılmakta, numune öğütüldükten sonra doğrudan ATR (Attenuated Total Reflectance)

ataçmanı kullanılarak analiz edilmekte veya öğütülen numune KBr ile karıştırılarak 13mm'lik pelletler şeklinde preslenerek analiz edilebilmektedir.

FTIR-ATR ünitesi ile absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma meydana getirilerek daha az emekle ve örnek kalınlığından bağımsız olarak soğurganlığı çok fazla olabilen farklı maddelerin spektrum analizlerine olanak sağlamaktadır.

FTIR Spektrum Cihazı organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge  $4000-450\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu arasındır. IR spektrumu organik maddenin içeriği ile ilgili önemli bilgiler sağlar. Ancak bir maddenin saf olup olmadığı hakkında bizi bilgilendirmez.

Katı maddeler KBr ile toz haline getirilerek ve belli bir ölçüde preslenerek IR spektrumu alınır. Nujol ya da çözeltide incelenir. Bu amaç için çözücü olarak sadece  $\text{CCl}_4$  veya  $\text{CS}_2$  gibi çok az absorpsiyon bandları gösteren çözücüler kullanılır. Cam infraredi kuvvetli olarak absorpladığından deneyler için KBr, AgCl, NaCl veya  $\text{CaF}_2$ ' den yapılmış kaplar veya prizmalar kullanılır.

Bu tez çalışmasında, Perkin Elmer 100 ATR- FTIR Spektrofotometre Cihazı kullanılarak spektrumlar elde edilmiştir (Şekil 3.6).

Bu tez çalışmasında, Perkin Elmer 100 ATR- FTIR Spektrofotometre Cihazı kullanılarak spektrumlar elde edilmiştir (Şekil 3.6).



**Şekil 3.6.** Perkin Elmer Spektrum 100 ATR-FTIR Spektrofotometre Cihazı

### 3.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

- Organo Modifiye Nanokil
- Polietilen Tereftalat
- Metakrezol

### 3.2.1. Organo Modifiye Nanokil

Bu çalışmada kullanılan organo modifiye nanokil olarak, Nanocor firmasından alınan yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit minerali olan Nanomer® I30E, oktaedresilamin kullanılmıştır. Nanomer® I30E, %25-%30 organik içeriğe sahiptir. Beyaz renkli toz halindedir. Kuru parçacık büyüklüğü 18-23 mikrodur. Maksimum %3 nem içerebilir.

### 3.2.2. Polietilen Tereftalat

PET kalınlığına bağlı olarak yarı-rijit (yarı-katı) ve rijit (katı) olabilir. Hafif bir polimerdir. Gaz ve nem bariyeri olarak kullanılabilir. Doğal olarak renksiz ve şeffaftır.

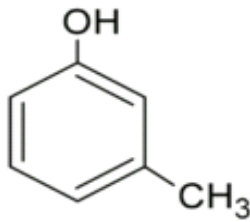
Polietilen tereftalat polar yapıdadır. Polar olduğundan moleküller arası çekim kuvveti büyüktür. PET Molekülleri lineer ve ağ olmaksızın oluşmaktadır. PET moleküllerinin lineer olması ve ağ oluşturmaması, 80 °C sıcaklıkta bile formunu bozmamasını ve kırılmaya karşı dayanıklılığını artırır. Fiber veya cam partikül dolgulu olduğunda, önemli bir şekilde sert ve daha uzun ömürlü olur.

Darbeye karşı dayanıklılığı azdır. Kayma ve kaynak olma özelliği iyidir. Yumuşamaya başladığı sıcaklık aşağı yukarı 70 ile 80 °C arasındadır. Kristal haldeyken 140 °C'nin üzerine de çıkabilir. Erime noktası (Kristalizasyon derecesi ve polimerizasyon derecesine bağlı olarak) 235 °C ve 260 °C arasındadır.

### 3.2.3. Metakrezol

Metakrezol, IUPAC adıyla 3-metilfenol, molekül formülü  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$  olan organik bir bileşiktir. Fenol türevi olan bu bileşik, p-krezol ve o-krezolün de bir izomeridir.(Şekil.3.7)

Renksiz viskoz bir sıvıdır. Zehirlidir ve tedbirli kullanılmadığında ciddi yanıklara sebep olabilir. Kaynama noktası 202.8 °C, erime noktası 11 °C ve yoğunluğu ise 1.034 g/cm<sup>3</sup> (20 °C, sıvı)'dır. Kötü kokuludur.



Şekil 3.7. Metakrezol

### 3.3. Kompozitin Hazırlanması

Öncelikle 5 tane metanol ile arındırılmış beher içerisine 1'er g PET tartılarak konuldu. Daha sonrasında her bir behere PET'in çözünmesini sağlamak için 20 mL m-krezol ilave edilerek her bir numune magnetik karıştırıcıda 3 saat süre ile karıştırılarak çözünmesi gerçekleştirildi. Daha sonra tablo 3.1'de belirtildiği miktarlarda beherlere organo nanokil ilave edilerek, elde edilen karışım 1 gün boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırılarak, kilin çözünmüş PET içerisinde iyice dispers edilmesi sağlandı.

| Formülasyon    | PET | Organo nanokil | Kütlece % |
|----------------|-----|----------------|-----------|
| F <sub>1</sub> | 1 g | -              |           |
| F <sub>2</sub> | 1 g | 0.1g           | 10        |
| F <sub>3</sub> | 1 g | 0.2g           | 20        |
| F <sub>4</sub> | 1 g | 0.3g           | 30        |
| F <sub>5</sub> | 1 g | 0.4g           | 40        |

**Tablo 3.1.** Formülasyonlar

Elde edilen numuneler petri kaplarına dökülerek film oluşturulmak üzere vakum etüvünde 80 °C sıcaklıkta vakum altında 24 saat süreyle kurutuldu. Son olarak da elde edilen filmler yapılacak analizler için uygun hale getirildi.



**Şekil 3.8.** %10'luk (a) ve %40'luk (b) kompozit filmleri

## BÖLÜM IV. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Termogravimetrik Analiz

Polimer nanokompozitlerin termal özelliklerinin incelenmesinde kesin sonuç vermesi ve uygulama kolaylığı tanınması açısından termogravimetrik analiz yöntemi kullanıldı. Termogravimetrik analiz testleri, modifiye organo nanokil numunelerinin termal dengeye gelmesi için azot atmosferi dakikada 10 mL nitrojen akışıyla ve termal gravimetri analiz cihazı, Perkin Elmer STA 6000 ile ölçüldü. Tüm numuneler dakikada 20 °C’lik oranla 750°C’ ye kadar ısıtıldı. Değerlendirmeler ise PYRIS Manager ile yapıldı. Detaylı bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

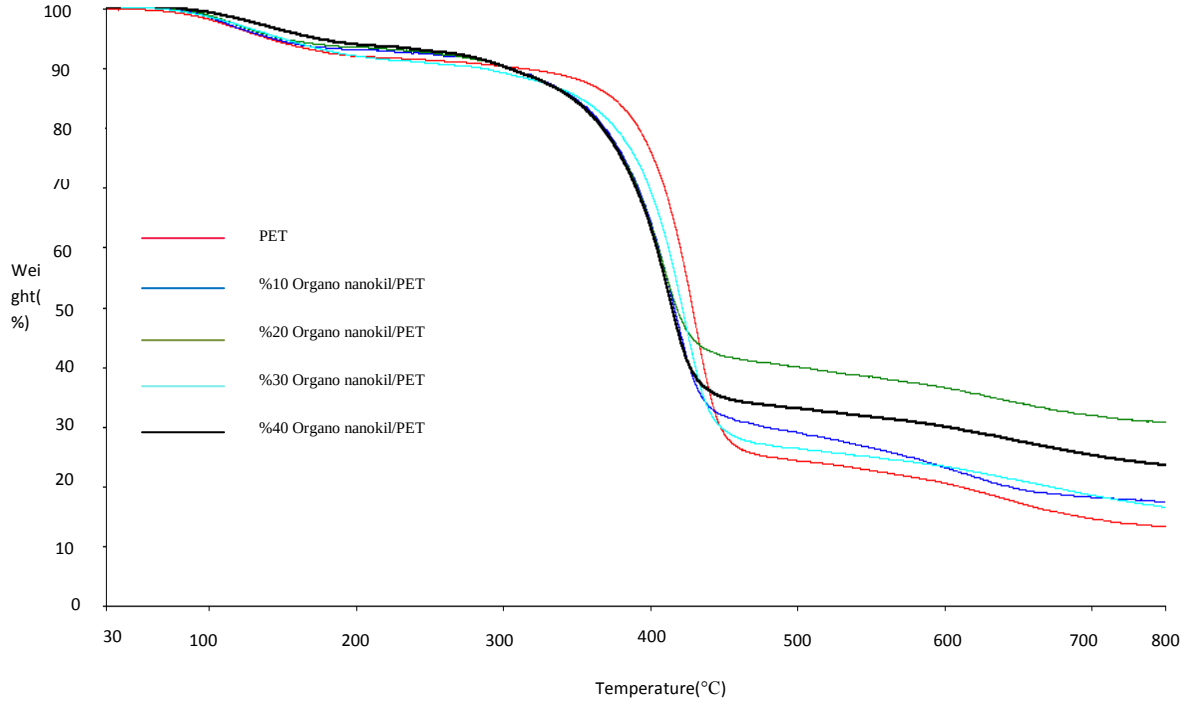
|                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| TGA Cihazı             | Perkin Elmer STA 6000 |
| İnert Gaz              | Nitrojen              |
| Gaz Akış Oranı         | 10 mL/dk              |
| Isıtma Aralığı         | 30-750 °C             |
| Isıtma Oranı           | 20 °C/dk              |
| Değerlendirme Programı | PYRIS Manager         |

**Tablo 4.1.** TGA analiz bilgileri

Farklı yüzdeliklerde takviye organo modifiye nanokil içeren nanokompozitlere ait termogramlar Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Tablo 4.2’de de gösterildiği üzere, 20 °C/dakika ısıtma hızında katkısız PET ve %10, %20, %30 ve %40 takviyeli nanokompozitleri için %5 bozunma sıcaklıkları sırasıyla 143 °C, 158 °C, 150 °C, 141 °C ve 174 °C olarak ölçüldü. Polimerik matrikse takviye edilen kil oranı arttıkça, nanokompozit malzemenin termal kararlılığı artmaktadır. Katkılanmamış PET’e göre %40 nanokil katkılı nanokompozitin termal kararlılığı en yüksek değerdedir.

| Numuneler | %5 Ağırlık<br>Kaybı Sıcaklığı<br>(°C) | %10 Ağırlık<br>Kaybı Sıcaklığı<br>(°C) | Maksimum<br>Bozunma<br>Sıcaklığı (°C) | Kül Oranı<br>(%) |
|-----------|---------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|------------------|
| F1        | 143                                   | 318                                    | 402                                   | 13.3             |
| F2        | 158                                   | 312                                    | 384                                   | 17.4             |
| F3        | 150                                   | 303                                    | 375                                   | 30.7             |
| F4        | 141                                   | 275                                    | 395                                   | 16.5             |
| F5        | 174                                   | 311                                    | 377                                   | 23.5             |

**Tablo 4.2.** Termogravimetrik analiz sonuçları



**Şekil 4.1.** Numunelere ait TGA sonuçları

#### 4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizi

Numunelerin DSC analizleri, Perkin Elmer Diamond ile yapıldı. Öncelikle cihazın 2 saat boyunca dengeye gelmesi beklendi. Sonra vakum etüvünde 80°C’de yaklaşık 24 saat kadar kurutulan numuneler Al panlara konularak DSC hücresine yerleştirildi. Başlangıç olarak numuneler ısıtıldı ve nitrojen gazı altında tutularak cihazda bulunan önceki termal geçmiş yok edildi. Daha sonra hızlıca Al pan içindeki numuneler 300°C’den 30°C’ye dakikada 20°C değişimle nitrojen atmosferindeki termal özellikler tarandı. Değerlendirme için Pyris Series-Diamond DSC kullanıldı. Bilgiler aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

|                         |                          |
|-------------------------|--------------------------|
| DSC Cihazı              | Perkin Elmer Diamond     |
| İnert Gaz               | Nitrojen                 |
| Numune Kütlesi          | 2-6 mg                   |
| Gaz Akış Oranı          | 25 mL/dk                 |
| Isıtma Aralığı          | 30-300 °C                |
| Isıtma ve Soğutma Oranı | 20 °C/dk                 |
| Değerlendirme Programı  | PYRIS Series-Diamond DSC |

**Tablo 4.3.** DSC analiz bilgileri

Tablo 4.4'te görüldüğü gibi nanokompozitlerde kil miktarları arttıkça camsı geçiş sıcaklıkları azalmıştır. Bunun sebebi ise bu çalışmadaki polimer matriksli organo nanokilde bulunan kuarterner alkil amonyum tuzları arasındaki kimyasal tepkimelerdir.

Polimer matrikse kil ilave edildikçe, kil tabakaları arasına polimer zincirleri yerleşir ve bu da d uzaklıklarının açılmasına sebep olarak tabaka yapılarını düzgün sıralanmamış hale getirir. Bu yüzden camsı geçiş sıcaklığı da azalır.

Aynı zamanda kilde bulunan silan grubunun etkisiyle Tg azalmıştır.

| Numuneler | Tg |
|-----------|----|
| F1        | 74 |
| F2        | 73 |
| F3        | 60 |
| F4        | 58 |
| F5        | 59 |

**Tablo 4.4.** DSC analiz sonuçları

### 4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Pet/Modifiye organo nanokil kompozitleri hazırlandıktan sonra elde edilen filmler Philips XL 30 ESEM-FEG cihazıyla ve 5kV'lik hızlandırılmış voltajla SEM görüntüleri elde edildi. Numune kompozit yüzeyleri oksijen vakum altında öncelikle 10 dk cihaza hazırlandı. Test detayları aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

|                     |                               |
|---------------------|-------------------------------|
| Kaplama Cihazı      | Polaron Sc7640 Sputter Coater |
| Kaplama             | Platin                        |
| Kaplama Süresi      | 60 sn                         |
| Kaplama için Voltaj | 1.6 kV                        |
| Kaplama Akımı       | 17 mA                         |
| Basınç              | $4.10^{-2}$ mbar              |
| SEM Cihaz Adı       | Philips XL 30 ESEM-FEG        |
| Dedektör            | Secondary Electron            |

**Tablo 4.5.** SEM analiz bilgileri

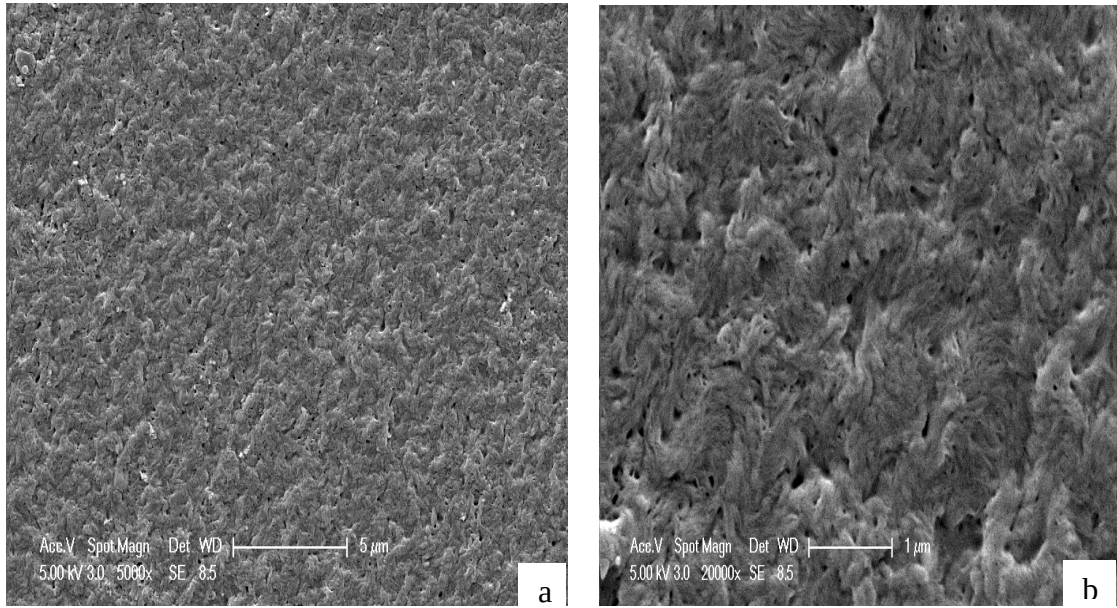
Kırılgan PET filmlerinin yüzeyine ait farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri şekil 4.2'de verilmiştir. Bu görüntülerden de anlaşılacağı üzere düzenli görünen PET yapısı organo modifiye nanokil ile katkılındıkça yapıdaki görünüm değişmektedir. Şekil 4.3'te ve şekil 4.4.'te sırasıyla %10 ve %20 organo modifiye nanokil içerikli yapılara ait görüntüler yer almaktadır. Bu sonuçlar incelendiğinde kil konsantrasyonu arttıkça tanecik boyutları da artarak tanecikler arası mesafe azalmaktadır.

%10 ve %20 organo modifiye nanokil içeren kompozitlerin görüntüleri kıyaslandığında %10 kil içerikli kompozitlerde daha az yığılmanın olduğu ve dolayısıyla katkı maddesi olan kilin organik matris içerisinde daha iyi dağıldığını söylemek mümkündür. Artan kil miktarlarıyla beraber bu kil yığın boyutları ve miktarları da artmaktadır. Bu yığılmalar polimer madde ve kil arasındaki etkileşimi azaltmaktadır dolayısıyla da mekanik bir takım özelliklerini zayıflatıcı etkiye bulunmaktadır. Kil yüzdesi arttıkça mekanik özellikleri zayıflayan kilin aynı zamanda kırılabilirliği artmaktadır.

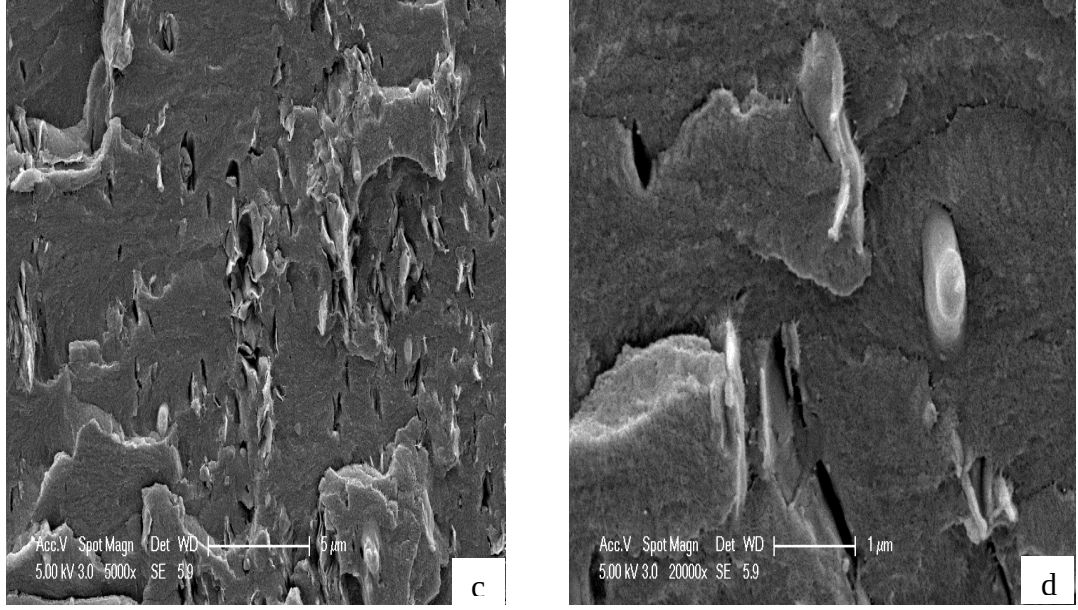
SEM fotoğraflarında da görüldüğü üzere, yüksek kil yüzdeliklerinde kil yığınları oluşmakta ve bu da polimer-kil yüzey etkileşimini azaltmaktadır; çünkü yığınlar polimer matrisin kil tabakaları arasına girmesini engellemektedir.

SEM görüntülerine bakıldığında modifiye organo nanokilin polimer matriste dağılmış olduğunu ve bu dağılımın artan kil oranlarıyla beraber arttığını gözlemlemek mümkündür.

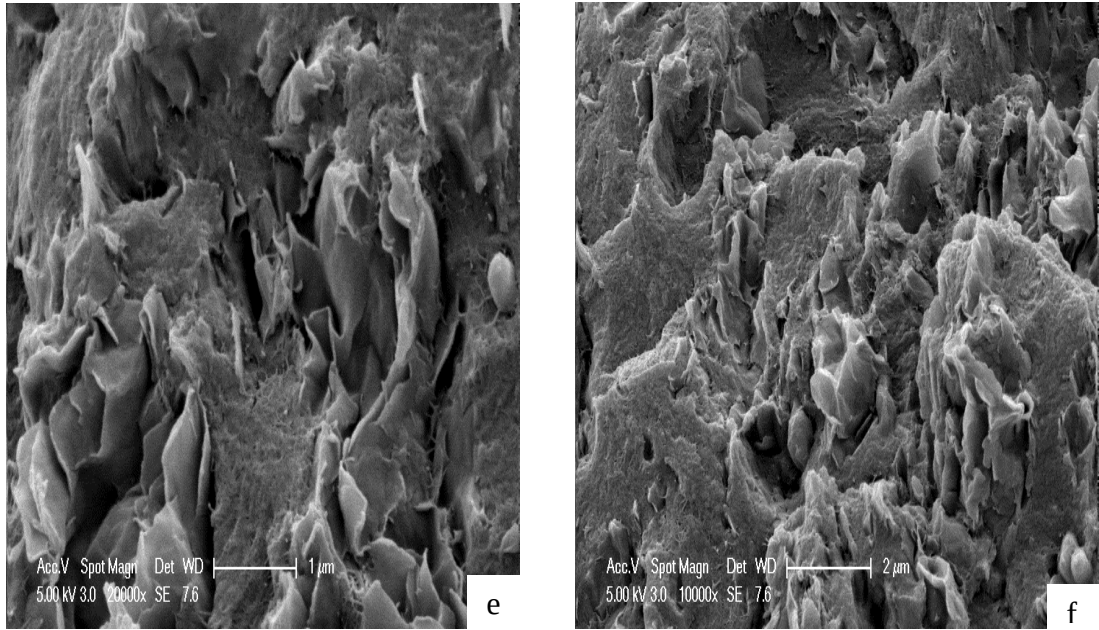
Kompozitlere ait SEM yüzeylerine bakıldığında, PET' teki görüntülerden daha farklı olduğu görülmektedir. Kil ile katkılanan kompozit görüntülerinde adeta süngerimsi yüzeyler olduğu açıkça görülmektedir. Bu yeni yüzey alanıyla birlikte, kompozitler mekanik, elektriksel ve termal gibi birçok özelliği katkı maddeleriyle birlikte PET'in sahip olduğu bir takım özelliklerine etkisi olmuştur.



**Şekil 4.2.** PET'e ait SEM görüntüleri a)5000x ve b)20000x



**Şekil 4.3.** %10 PET/Organo modifiye nanokil kompozit SEM görüntüleri c)5000x ve d)20000x



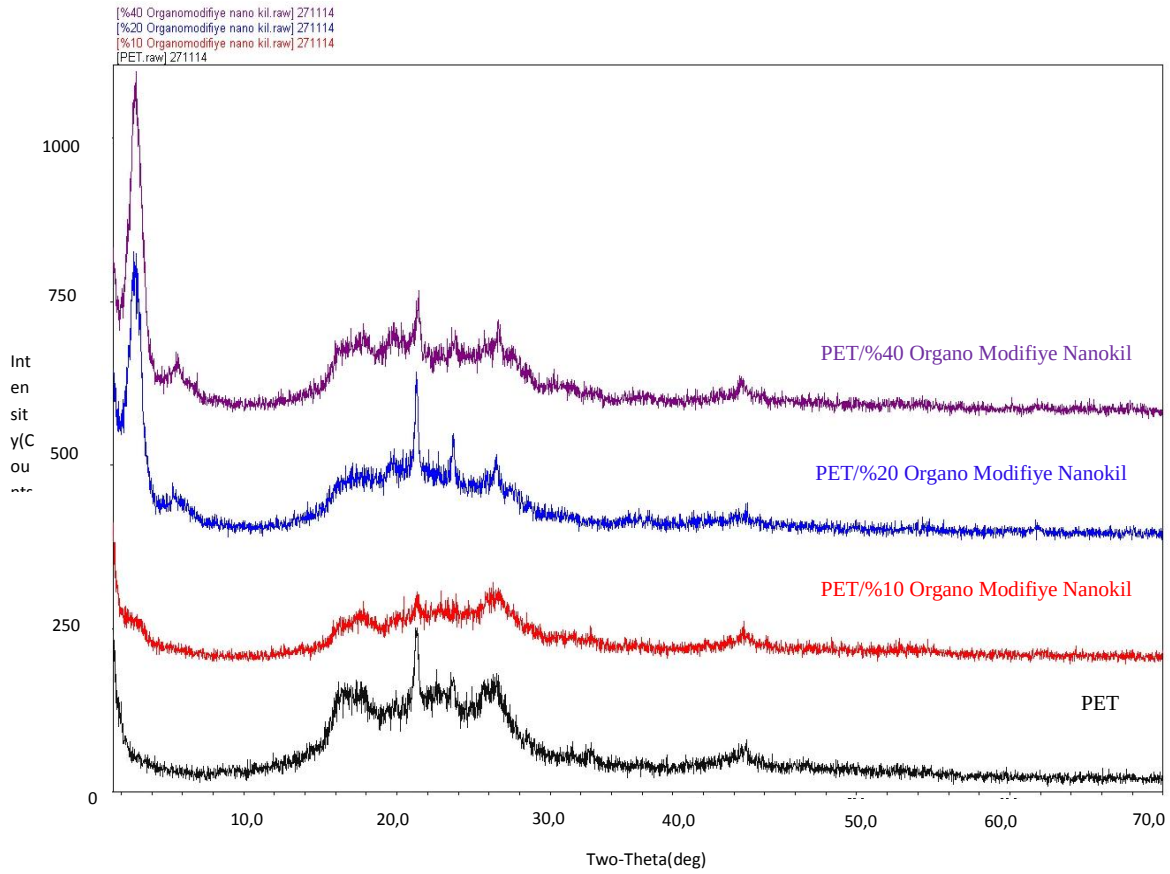
**Şekil 4.4.** %20 PET/Organo modifiye nanokil kompozit SEM görüntüleri e)10000x ve f)20000x

#### 4.4. XRD Analizi

Rigaku D/Max 2200/PC XRD cihazıyla oda sıcaklığında numuneler öncelikle toz haline getirildi. Sonrasında ise her bir numuneden 100'er mg alınarak, oda sıcaklığında, 40 kV voltaj ve 40 mA akım altında, standart hız ve standart açı aralığında ölçümleri yapıldı.

Absorbar olarak Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418$  Å) kullanıldı. Silikat tabakaları arasındaki mesafelerin hesaplanması için Bragg Yasası kullanıldı. Kil miktarı arttıkça nanokompozitteki kırılma arttığı için numuların ölçümü yapılırken macun kullanılarak cihaza alındı. Dolayısıyla XRD analizinde bu macuna ait pikler de görülmektedir.

Şekil 4.5'te PET ve nanokompozitlere ait XRD analiz grafiği görülmektedir. Grafikte  $2\theta = 20^\circ-30^\circ$  PET'e ait olan değerlerdir.  $2\theta = 2^\circ-6^\circ$  aralığındaki tepe noktaları ise %40'luk kompozite doğru artmaktadır ve bu da kompozitlerin sentezlendiğinin göstergesi olup yapılan diğer analizleri de destekler niteliktedir.



Şekil 4.5. PET ve nanokompozitlere ait XRD analizi

#### 4.5. FT-IR Spektrofotometre Analizi

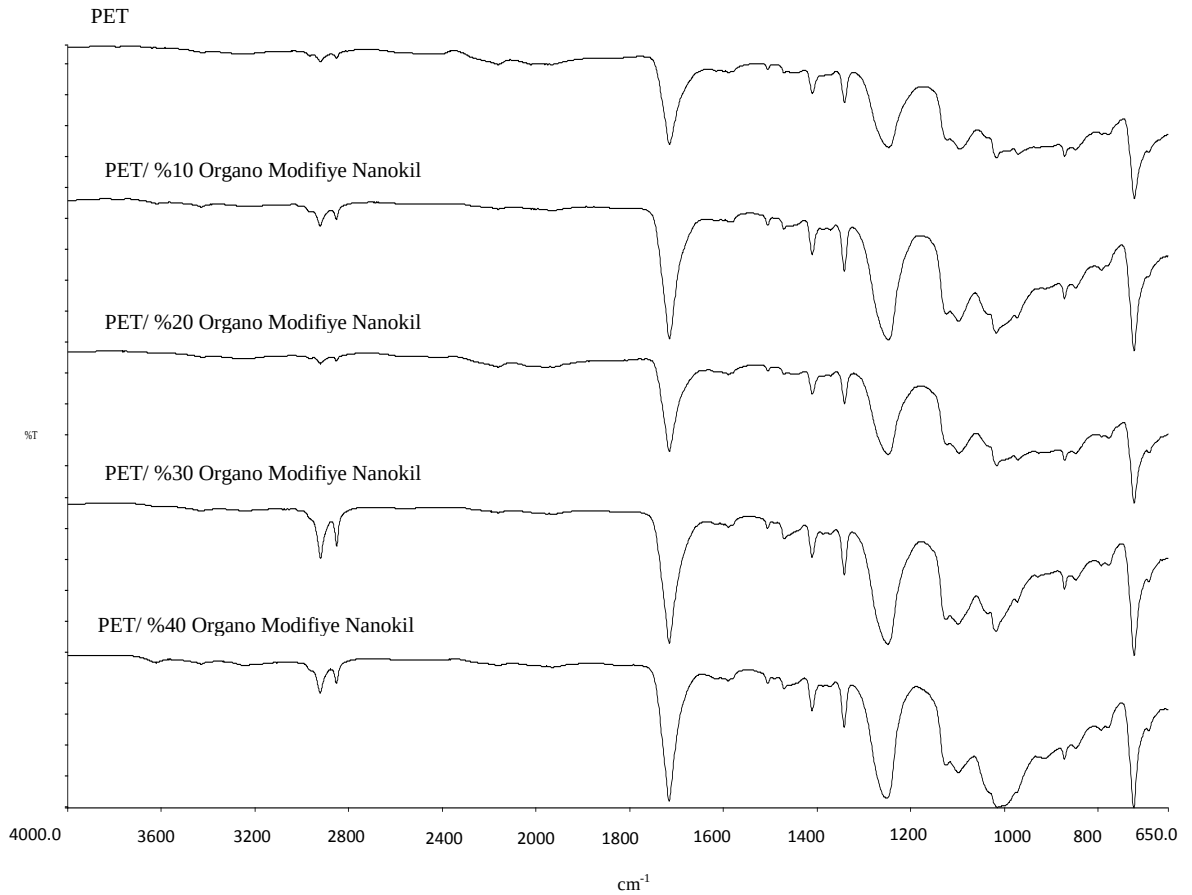
Bu çalışmada, saf PET, %10, %20, %30 ve %40 organo modifiye nanokil katkılanmış PET'e ait FTIR spektrumu şekil 4.6'da verilmiştir. FTIR analizlerine göre 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik, PET polimerinin karakteristik aromatik ve alifatik C-H gerilme sinyali. 1720  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen pik yine PET'e ait olan karakteristik ester karbonil

pikidir. Yine  $1300\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler de PET’ te var olan ester gruplarının gerilme pikleridir.  $1100\text{ cm}^{-1}$  piki metilen gruplarının gerilme pikidir.  $1165\text{ cm}^{-1}$  pik ise C-O-C asimetrik gerilme titreşimlerine ait sinyaldir.

$1010\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik kilden kaynaklanan Si-O-Si gerilme titreşimine atfedilmiştir. Bu pik aynı zamanda, katkı yüzdesinin artmasıyla birlikte daha belirgin bir hal almıştır.  $1045\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik kildeki C-H gerilmesine aittir.

Modifiye organo nanokil olarak kullanılan, nanomer I30E, oktadesilamin, yapısındaki organik içerikten kaynaklanan  $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ ’deki C-H gerilme bandının şiddetini arttırmıştır.

PET ve kil birimlerini karakterize eden bandların tek spektrumda görülmesi, saf kilin organik modifiye olduğunu karakterize etmiştir ve sentezlenmesini hedeflediğimiz nanokompozitin elde edilmiş olduğunu göstermiştir.



**Şekil 4.6.** PET ve nanokompozitlere ait FTIR spektrumu

## BÖLÜM V. SONUÇLAR

Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre, polimerik matrikse takviye edilen kil oranı arttıkça, nanokompozit malzemenin termal kararlılığı artmaktadır. Katkılanmamış PET'e göre %40 modifiye organo nanokil katkılı kompozitin termal kararlılığı en yüksek değerdedir.

Artan kil miktarlarıyla beraber, kil yığın boyutları ve miktarları da artmaktadır. SEM fotoğraflarında da görüldüğü üzere, yüksek kil yüzdeliklerinde kil yığınları oluşmakta ve bu da polimer-kil yüzey etkileşimini azaltmaktadır; çünkü yığınlar polimer matrisin kil tabakaları arasına girmesini engellemektedir. Bu yığınlaşmalar polimer madde ve kil arasındaki etkileşimi azaltmaktadır dolayısıyla da mekanik bir takım özelliklerini zayıflatıcı etkide bulunmaktadır. Kil yüzdesi arttıkça mekanik özellikleri zayıflayan kilin aynı zamanda kırılabilirliği artmaktadır.

Polyester malzemelerin büyük sakıncalarından biri yağlı kirlere karşı büyük bir çekim göstermesi ve nemi kovmasıdır. Kilin ise yüksek adsorplama özelliğinden dolayı PET'e sürekli nemli kalabilme ve kir tutmama özelliği kazandırır.

PET özellikle otomotiv imalatından tekstile, meşrubat paketlenmesinden, yüksek performanslı filmlere geniş bir kullanım alanına sahiptir. Paketleme endüstrisindeki en önemli pazar payı ise su, meyve suyu ve alkolsüz içeceklerin paketlenmesindeki plastik şişelere aittir. PET'in oldukça geniş kullanım alanına sahip oluşu günümüzde bizleri PET'in fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmeye yönlendirmiştir. Yapılan çalışmamızda termal kararlılığı yüksek, düşük maliyetli PET kompozitleri elde edilmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Advani, S.G., Hsiao, K. T, (2002). Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs), 1-12.
- [2] Lubin G., ‘Handbook of Composites’, (1982) .Van Nostrand Reinhold, New York.
- [3] Karabulut, M. (2003), Production and Characterization of Nanocomposite Materials From Recycled Thermoplastics, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, The Middle East Technical University, Thesis of Degree of Master
- [4] Schwartz M., (1997) .Composite Materials, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, N.J., USA, Vol.1.
- [5] Matthews F.L., R.D. Rawlings, (1994) .Composite Materials, Engineering and Science, Chapman&Hall, London, NewYork.
- [6] Madakbaş, S., Esmer, K., Kayahan, E., Yumak, M., (2010), Synthesis and Dielectric Properties of Poly(aniline)/Na-bentonite Nanocomposite, Science and Engineering of Composite Materials, 17, 3, 145-153.
- [7] Benli, B.(2009), Nanotechnology with clay based nanostructures since ancient ages, Journal of Clay Science and Technology, 1(3), 143-162.
- [8] Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Braun, P.V. (2003). Nanocomposite Science and Technology, Weinheim: Wiley-VCH.
- [9] Poole,C.P., Owens, Jr. F. J., (2003) Introduction to nanotechnology, Hoboken, NJ: J.Wiley.
- [10] Staab, G. H. (1999). Laminar Composites (1th ed.) US: Butterworth-Heinemann.
- [11] Şen F., Palancıoğlu H., Aldaş K., (2010). Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları. Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, (7) 111-118
- [12] İşçi, S. (2007). Kil/pva ve organokil/pva nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [13] <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/ibp/imi/research/polymer-nanocomposites.html>
- [14] Jones, R. M. (1999). Mechanics of Composite Materials (2th ed.). US: Taylor & Francis

- [15] Yurdağul, T.Z. (2007). Poliinden/poli(oksimetilen) iletken karışımlarının hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [16] Bogush, V., (2005). Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 7, No:3, 1635-1642.
- [17] Lange, J., Kotitz R., Haller, A., Trahms, L., Semmler, W., Weitschies, W., J. (2002). Magn. Magn. Mater, 252, 381.
- [18] Bogoyevitch MA., Kendrick, TS., DCH, NG., Barr, RK., (2002). DNA Cell.Biol., 21,879
- [19] Meisen, U., Kathrein, HJ., (2000). Imaging Science Tech., 44, 508.
- [20] Kamiyama, S., K. Okamoto, and T. Oyama, (2002). Study on regulating characteristics of magnetic fluid active damper, Energy conversion and management 43.3, 281-287.
- [21] Bhimani, Z., Wilson, B., (1997). Ind. Lubr Tribol, 49, 288.
- [22] Park, SJ., Seo, JR., Lee, JR., (2002). Surface Modification of Montmorillonite on Surface Acid-Base Characteristics of Clay and Thermal Stability of Epoxy/Clay Nanocomposites, Journal of Colloid and Interface Science, 251, 160-165.
- [23] Guo, B., Jia, D., Cai, C., (2004). Effects of Organo-Montmorillonite Dispersion on the Thermal Stability of Epoxy Resin Nanocomposites, European Polymer Journal, 40, 1743-1748.
- [24] Ratna, D., Becker, O., Krishnamurty, R., Simon, G.P., Varley, R.J., (2003). Nanocomposites Based on a Combination of Epoxy Resin, Hyperbranched Epoxy and Layered Silicate Polymer, 44, 7449-7457.
- [25] İnceloğlu, A.B., Yılmaz, U., (2003). Synthesis and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Based Nanocomposites, Polymer Engineering and Science, 43,661-669.
- [26] Işık, I., Yılmaz, U., Bayram, G., (2003). Impact Modified Epoxy/Montmorillonite Nanocomposite Synthesis and Characterization, Polymer , 44, 6371-6377.
- [27] Kornmann, X., (1999). Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites, Ph. D. Thesis Introduction, Lulea Tekniska Universite,

Division of Polymer Engineering, Lulea.

[28] Turhan, Y. (2010). Kıl/Polivinil Türevleri Nanokompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye, 4-16.

[29] Eser, N. (2010). Bazı Halloysit-Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Ankara, Türkiye, 22-24.

[30] Sarıkaya, Y. (1997). Fizikokimya. Gazi Büro Kitabevi, s.1151, Ankara.

[31] Ray, S.S. and Okamoto, M. (2003). Polymer-layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28; 1539–1641.

[32] Morgan, A. B. and Gilman, J. W., (2003). Characterization of poly-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1329–1338.

[33] Porter, D., Metcalfe, E. and Thomas, M.J.K. (2000). Nanocomposite fire retardants a review. *Fire Materials*, 24; 45–52.

[34] Gilman, J.W. (1999). Flammability and thermal stability studies of polymer layered silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, 15; 31–49.

[35] Pavlidou, S. and Papaspyrides, C.D. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33; 1119–1198.

[36] Guo, B., Zou, Q., Lei, Y., Du, M., Liu, M. and Jia, D. (2009). Crystallization behavior of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 484; 48–56.

[37] Ning, N., Yin, Q., Zhang, Q., Du, R. and Fu, Q. (2007). Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites. *Polymer*, 48; 7374–7384.

[38] Zheng, H., Zhang Y., Peng, Z., Zhang, Y. (2004). Influence of clay modification on the structure and mechanical properties of EPDM/montmorillonite nanocomposites, *Polymer Testing*, 23, 217.

[39] Zheng, X., Jiang, D. D., Wilkie, C. A. (2005). Methyl methacrylate oligomerically-modified clay and its poly(methyl methacrylate) nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 435, 202.

- [40] Kalay, B., (2006). Sulu Çözeltilerden  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin kaolinit yüzeyine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye.
- [41] Noyan, H. (2007). Sütunlanmış killerin hazırlanması ve bazı fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye
- [42] Azevedo, W.M., Schwartz, M. O. E., Nascimento, G. C. Do. Ve Silva E. F. Da. (2004). Synthesis And Characterization Of Polyaniline/Clay Nanocomposite, Phy. Stat. Sol., 1, 249.
- [43] Patel, H.A., Soman, R.S., Bajaj, H.C., Jasra, R.V. (2006). Bull. Mater. Sci. 29 (2), 133-145.
- [44] Sarıkaya, Y., Önal, M., Noyan, H., Kahraman, S. (2007). Simektit mineralleri ve nanokompozitler, Ulusal Kil Sempozyumu, Türkiye.
- [45] Bargaya, F., Lagaly, G. (2001). Surface modification of clay minerals, Applied Clay Science, 4, 105-123.
- [46] Benli, B., Nalaskowski, J., Asseme, S., Çelik, M.S., Miller, J.D., (2011). Evaluation of adhesion forces in alginate filler systems using AFM colloidal probe technique, Adhesion Sci. Tech., 25(11) 1159-1173.
- [47] İşçi, S., Güngör, N.(2007). Saflaştırılmış kil ve onun organokili ile hazırlanan kil-PVA nanokompozitlerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu, İTÜ dergisi/c , 5(1), 56-66.
- [48] Awaja, F.; Pavel, D., (2005). Recycling of PET, European Polymer Journal, 41(7), 1453-1477.
- [49] String, A.B., (1990). Plastic Materials and Processing, Prentice Halls: New Jersey.
- [50] Sontikaew, S., (2008). PET/Organoclay Nanocomposites, Ph. D. Brunel University, School of Engineering and Design, İngiltere.
- [51] Lee, N.C., (1990). Plastic Blow Molding Handbook, Chapman and Hall; London.
- [52] Rieckmann, T., Volker, S., (2003). In Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters; Scheirs, J., Long, T.E., John Wiley and Sons, 52, West Sussex, UK.
- [53] Skoog, D.A., (1981). Principles of Instrumental Analysis, D.M. West, II. Ed.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : ZEYNEP TÜRK

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Kars 05.12.1987

**Yabancı Dili** : İngilizce

**E-Posta** : celikzeynep@hotmail.com

### Öğrenim Durumu

| Derece | Bölüm/Program         | Üniversite                        | Yıl  |
|--------|-----------------------|-----------------------------------|------|
| Lise   | Yabancı Dil Ağırlıklı | Üsküdar Halide Edip Adıvar Lisesi | 2006 |
| Lisans | Kimya Öğretmenliği    | Ondokuz Mayıs Üniversitesi        | 2011 |

### Yüksek Lisans Tez Başlığı ve Tez Danışmanı:

Organo Modifiye Nanokil/Polietilen Tereftalat (PET) Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu (Yrd. Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ)

### Görevler:

| Görev Ünvanı    | Görev Yeri         | Yıl       |
|-----------------|--------------------|-----------|
| Kimya Öğretmeni | Prestij Dershanesi | 2011-2012 |
| Kimya Öğretmeni | Özgün Etüt Eğitim  | 2012-2014 |

### Makale

- Madakbaş, S., ÇELİK, Z, Dumludağ, F. & Kahraman, M. (2014). Preparation, Characterization and Electrical Properties of Polyacrylonitrile/Huntite Composites. Polymer Bulletin. Sayı 6. Cilt 71 sf 1471-1481

### Görev Aldığı Projeler

- Organo Modifiye Nanokil /PET Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi, FEN-C-YLP-0013 13.03.2013-13.03.2015, 9.900TL (Devam ediyor)
- UV Işınlarıyla Sertleşebilen İletken Polimer Katkılı Hibrid Kaplamalar, Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi, 49.675 (Devam ediyor)

### **Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler**

1. Öğretmen Adaylarının Çevre Bilincine Yönelik Görüşlerinin Bazı Değişkenler Açısından İncelenmesi (Samsun Örneği) 10. Ekoloji ve Çevre Kongresi. Çanakkale, Türkiye, 2011  
Hatice KARAER, Nahide Tosyalıoğlu, **Zeynep ÇELİK** ve Fergan KARAER
2. Poliakrilonitril(PAN)/Kil Kompozitlerin Yapısal ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. 4.Ulusal Polimer Teknoloji Kongresi. Çanakkale, Türkiye, 2012  
**Zeynep ÇELİK**, Seyfullah MADAKBAŞ, Memet Vezir Kahraman, Emrah Çakmakçı, Kadir Esmer

### **Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında (*Proceedings*) Basılan Bildiri**

1. Structural and Thermal Properties of Polyacrilonitrile/Huntite Composites. International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2013). Izmir, Turkey, 2013  
**Zeynep ÇELİK**, Seyfullah MADAKBAŞ, M. Vezir KAHRAMAN, Ferhat ŞEN

### **Bilimsel Kuruluşlara Üyelikler:**

1. Türkiye Kimya Derneği
2. Genç Kimyacılar Platformu

### **Bilgisayar ve Kimyasal Programlar Bilgisi:**

1. Microsoft Office Word – Excel – Powerpoint (*İyi Derecede*)
2. Origin Pro 8.5 (*İyi Derecede*)
3. ChemOffice 2010 (ChemDraw12.0) (*İyi Derecede*)
4. Mestrec (*İyi Derecede*)
5. UV Probe (*İyi Derecede*)
6. Flex Analysis 3.0 (*İyi Derecede*)
7. IR Spec 5.01 (*İyi Derecede*)
8. Spartan 10 V110 (*İyi Derecede*)

**Yabancı Dil:** İngilizce (*İyi derecede*)

### **Aldığı Ödül ve Burslar:**

1. Necmiye Güniz İlköğretim Okulu Birinciliği 1993-2001
2. Üsküdar Halide Edip Adıvar Lisesi Hazırlık Yabancı Dil Sınıfları Birincisi 2001-2002
3. Üsküdar Halide Edip Adıvar Lisesi (Y.D.A.) %100 Başarı Dershane Bursu 2004-2005
4. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Başarı Bursu 2006-2011
5. Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Birinciliği 2011
6. Kimya Öğretmenliği Bölüm Birinciliği 2011