GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

OPTİMUM KOŞULLARDA STİREN/METİL METAKRİLAT KOPOLİMERİ İLE NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Selin GÜREL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2017

Selin GÜREL tarafından hazırlanan "OPTİMUM KOŞULLARDA STİREN/METİL METAKRİLAT KOPOLİMERİ İLE NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum .....……

Başkan: Prof. Dr. Süleyman KARACAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum ……...

Üye: Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

……..

Tez Savunma Tarihi: 24/01/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

…….…….

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Selin GÜREL

24/01/2017

OPTİMUM KOŞULLARDA STİREN/METİL METAKRİLAT KOPOLİMERİ İLE NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Selin GÜREL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2017

ÖZET

Bu çalışma, Stiren/MMA-kil nanokompozitinin üretiminde optimum koşulları belirleme, kesikli ve yarı kesikli olmak üzere farklı metotlar ile uygun üretim koşullarını belirleme, bu koşulların malzemenin viskozite ortalama molekül ağırlığı, monomer dönüşümü, termogravimetrik özellikleri, yüzey özellikleri üzerindeki etkilerini ortaya koymaktır. Yapılan çalışmalarda, emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır. Polimer-kil nanokompozitlerinin üretiminde in-situ polimerizasyon yöntemi uygulanmıştır. Deneyler kesikli ve yarı kesikli olarak yürütülmüştür. Yarı kesikli çalışmada, monomer belirli aralıklarla pulslar halinde verilmiştir. Hem yarı kesikli hem de kesikli koşullarda elde edilen nanokompozitlerde kil eklenmesiyle viskozite ortalama molekül ağırlık değerlerinin arttığı, ve yarı kesikli yürütülen deneyde monomer dönüşüm oranının kesikli olarak yürütülen deneyde elde edilenden monomer dönüşüm oranından daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. TGA sonuçlarına göre, yarı kesikli yöntem ile elde edilen nanokompozitin bozunmaya başlama sıcaklığı yarı kesikli yöntem ile elde edilen kopolimerin bozunmaya başlama sıcaklığından daha yüksektir. Yüzey analiz sonuçlarında, kilin saf kompozit malzemenin morfolojisinde değişikliğe neden olduğu görülmüştür. FTIR sonuçlarında, hem yarı kesikli hem de kesikli yöntemle de kil polimer matriksi içerisine başarılı bir şekilde katıldığı görülmüştür.

Bilim Kodu : 91218

Anahtar Kelimeler : Emülsiyon polimerizasyonu, kesikli, kil, kopolimer, nanokompozit, yarı kesikli

Sayfa Adedi : 114

Danışman : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITE WITH STYRENE / METHYL METHACRYLATE COPOLYMER AT OPTIMUM CONDITIONS

(M. Sc. Thesis)

Selin GÜREL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2017

ABSTRACT

The aim of this study is to determine optimum conditions for production of styrene / MMA-clay nanocomposite, to determine suitable production conditions with different methods such as batch and semi-batch, to determine the viscosity average molecular weight, monomer conversion, thermogravimetric properties and surface properties of these materials. In this study, emulsion polymerization method was used. In-situ polymerisation method has been applied in the production of polymer-clay nanocomposites.Experiments were conducted as batch and semi batch. In semi-batch operation, the monomers are pulsed at regular intervals. It has been observed that in the case of nanocomposites obtained in both semi-batch and batch conditions, the viscosity average molecular weight increases with the addition of clay, and it was observed that the monomer conversion rate in the semi-batch run was higher than the monomer conversion rate in the batch run. According to the TGA results, the decomposition starting temperature of the nanocomposite obtained by the semi-batch method is higher than the decomposition starting temperature of the compolymer obtained by the semi-batch method. In the surface analysis results, it was seen that the clay caused the morphology of the pure composite material to be changed. FTIR results have been successfully incorporated into the clay polymer matrix by both batch and semi-batch methods.

Science Code : 91218

Key Words : emulsion polymerization, batch, clay, copolymer, nanocomposite, semibatch

Page Number : 114

Supervisor : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bana her zaman yol gösteren, bilgi ve tecrübeleriyle çalışmalarıma ışık tutan, destek olan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN'a, çalışmalarımda bana yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Ayla ALTINTEN'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca benden yardım ve tecrübelerini esirgemeyen hocam Arş. Gör. Dr. H. Mehmet TAŞDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince yardımlarını benden esirgemeyen arkadaşım Burcu YETER'e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında olduğu gibi bu süreçte de hep yanımda olan, sevgi ve ilgilerini benden hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması Gazi Üniversitesi 06/2015-01 nolu BAP projesi ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xi

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xii

RESİMLERİN LİSTESİ xiv

SİMGELER VE KISALTMALAR xv

1. GİRİŞ 1

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 5

3. POLİMERLER 19

3.1. Polimerizasyon Reaksiyonları 22

3.1.1. Basamaklı polimerizasyon 22

3.1.2. Zincir polimerizasyonu 29

3.2. Polimerizasyon Teknikleri 35

3.2.1. Blok (kütle) polimerizasyonu 35

3.2.2. Süspansiyon polimerizasyonu 36

3.2.3. Çözelti polimerizasyonu 37

3.2.4. Katı hal polimerizasyonu 38

3.2.5. Yüzey arası polimerizasyon 38

3.2.6. Emülsiyon polimerizasyonu 38

3.3. Polimerlerin Mol Kütle Tanımları 43

3.4. Polimerlerin Mol Kütlesi Türleri 44

3.4.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn) 44

Sayfa

3.4.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) 45
3.4.3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı (Mv) 45
3.4. Molekül Ağırlık Dağılımları 46
3.5. Polimerlerin Erime ve Camlaşma Sıcaklıkları (Tm Ve Tg) 47
3.6. Polimerlerin Karakterizasyonu 48
3.6.1. Yüzey analizi 48
3.6.2. Termal analizler 49
3.6.3. X-ışını difraksiyonu 50
3.6.4. Spektroskopik yöntemler 50
3.6.5. Mekanik özellik testleri 51
4. KOPOLİMERLER 53
4.1. Kopolimer Denklemleri 54
5. KOMPOZİT MALZEMELER 57
5.1. Kompozit Malzemelerin Avantajları 57
5.2. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması 58
5.2.1. Matris malzeme cinsine göre sınıflandırma 58
5.2.2. Takviye elemanlarına göre sınıflandırma 59
5.3. Nanokompozit Malzemeler 60
5.3.1. Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları 60
5.4. Nanokompozit Malzemeler İçin Sentez Yöntemleri 62
5.4.1. Çözelti yaklaşımı 62
5.4.2. In-situ polimerizasyonu 62
5.4.3. Eriyikten hazırlama yaklaşımı 62
5.4.4. Sol-jel yöntemi 62

Sayfa

6. KİL MİNERALLERİ 63

6.1. Organokil 63

6.2. Bentonit Kili 64

6.2.1. Organo-bentonit 65

7. POLİ (STİREN-KO-METİLMETAKRİLAT) 67

8. MATERYAL VE METOD 71

8.1. Deney Düzeneği 71

8.1.1. Polimer reaktörü 71

8.1.2. Geri soğutucu 71

8.1.3. Karıştırıcı 72

8.1.4. Azot gazı 72

8.2. Kullanılan Kimyasallar 72

8.3. Deneysel Çalışmada Yapılan Hazırlıklar 73

8.3.1. Başlatıcının saflaştırılması 73

8.3.2. Organokilin hazırlanması 73

8.4. Kopolimer ve Nanokompozit Sentezi 73

8.4.1. En uygun koşulların bulunması 74

8.5. Deneysel Sistemler İçin Yapılan Hesaplamalar 76

8.5.1. Monomer dönüşüm hesaplaması 76

8.5.2. Polimer çözeltilerinin viskozite hesaplaması -viskozite ortalama molekül ağırlık tayini 76

9. SONUÇLAR 79

9.1. Bentonit Ve Organokilin XRD Analizi Sonuçları 79

9.2.Parametrik Çalışmalar 80

Sayfa

9.2.1.Monomer dönüşüm sonuçları 80

9.2.2.Viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları 86

9.3. Karakterizasyon Çalışmaları 89

9.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları 89

9.3.2. Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR) sonuçları 90

9.4. Taramalı elektron mikroskopu (Sem) Analiz Sonuçları 92

10. YORUM VE ÖNERİLER 95

KAYNAKLAR 101

EKLER 106

Ek-1. Bragg yasası ile tabakalar arası uzaklık değeri hesaplanması 107

Ek-2. Elde edilen numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları 108

Ek 3. Elde edilen numunelerin fotoğrafları 113

ÖZGEÇMİŞ 114

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4.1. Bazı monomerlerin reaktiflik oranlarının değerleri 56

Çizelge 7.1. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın genel özellikleri 67

Çizelge 7.2. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın sentezi 67

Çizelge 7.3. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın ticari polimerleri 67

Çizelge 7.4. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın fiziksel özellikleri 68

Çizelge 7.5. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın mekanik özellikleri 68

Çizelge 7.6. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın kimyasal direnci 68

Çizelge 7.7. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın tutuşma özllikleri 68

Çizelge 7.8. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın Analizleri 69

Çizelge 8.1. Kullanılan reaktif miktarları 74

Çizelge 9.1. 60°C, 70°C, 80°C 'de ki kesikli yürütülen deney için % monomer dönüşüm değerleri 80

Çizelge 9.2. Başlatıcı/monomer = 1/100 ve 1/200 mol oranı için % monomer dönüşüm değerleri 81

Çizelge 9.3. 200 rpm ve yalnız azot karıştırma ile gerçekleştirilen deneylerin monomer dönüşüm sonuçları 83

Çizelge 9.4. 1. Deney (başlangıçta % 17 monomer, geri kalanı 5 dk' da bir 2 ml'lik puls besleme) için % monomer dönüşüm değerleri 84

Çizelge 9.5. 2.deney (başlangıçta % 50 monomer, geri kalanı 5 dk' da bir 2 ml'lik puls besleme) için % monomer dönüşüm değerleri 84

Çizelge 9.6. Optimum koşullarla gerçekleştirilen nanokompozit eldesinde dönüşüm sonuçları 86

Çizelge 9.7. Kesikli reaktörde elde edilen kompozitin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplama sonuçları 87

Çizelge 9.8. Kopolimer ve nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları.. 88

Çizelge 9.9. Elde edilennumunelerin TGA termogramına göre bozunma sıcaklıkları... 90

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.1. Düz zincirli polietilen 19

Şekil 3.2. Dallanmış polietilen 20

Şekil 3.3. Çapraz bağlı polietilen 20

Şekil 3.4. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri [25] 21

Şekil 3.5. Isıl işleme karşı davranışları bakımından polimerler a) termoplastik polimer b) termoset polimer 21

Şekil 3.6. Tek bir polimer molekülünün amorf ve kristal bölgeleri [26] 22

Şekil 3.7. Basamaklı polimerizasyon a) reaksiyona girmemiş monomer b) % 50' si reaksiyona girmiş DP = 1,3 c) % 75 reaksiyona girmiş DP = 1,7 d)%100 'ü reaksiyona girmiş DP = 3 [32] 23

Şekil 3.8. Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları a) reaksiyon başlamadan önce b) polimerizasyonun başlaması c) polimerizasyonun sürdürülmesi tüm misellerin tükenmesi d) monomer damlalarının tükenmesi e) polimerizasyonun sonlanması aşamaları 40

Şekil 3.9. Emülsiyon polimerizasyon aşamaları a) Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonun aşamaları b) Emülgatörlü emülsiyon polimerizasyonu aşamaları 43

Şekil 3.10. Polimerlerin kırılma indisi, yoğunluk, kopma dayanımı gibi fiziksel özelliklerinin mol kütlesi ile değişimi [25] 44

Şekil 3.11. Bir polimer örneğinin molekül ağırlığı dağılımı 46

Şekil 3.12. Amorf, yarı kristalinve kristal maddelerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri 48

Şekil 5.1. Elyaf takviyeli kompozit 59

Şekil 5.2. Parçacık takviyeli kompozit 59

Şekil 5.3. Tabakalı kompozit [45] 60

Şekil 5.4. Nanokompozit sentezi 61

Şekil 6.1. İyon değişim reaksiyonu ile organokil hazırlama [49]. 64

Şekil 6.2 Organokil sentezi 64

Şekil **Sayfa**

Şekil 8.1. Deney düzeneği 72

Şekil 8.2.Ubbelohde vizkozimetresi 77

Şekil 8.3. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi 78

Şekil 9.1. Organokilin ve bentonitin XRD spektrumu..... 79

Şekil 9.2. Sıcaklık değişiminin monomer dönüşüm(%)-zaman(dk) grafiği 80

Şekil 9.3. Başlatıcı değişiminin monomer dönüşüm(%)-zaman(dk) grafiği 81

Şekil 9.4. Karıştırma hızının monomer dönüşümüne etkisi..... 83

Şekil 9.5. Yarı kesikli reaktörde besleme koşullarının monomer dönüşüm gafiği..... 85

Şekil 9.6. Kesikli ve yarı kesikli reaktörde elde edilen % 7 kil içerikli nanokompozitlerin dönüşüm grafiği 86

Şekil 9.7. Kesikli reaktörde elde edilen kopolimer için indirgenmiş viskozitenin konsantrasyon ile değişimi 87

Şekil 9.8. Elde edilen malzemelerin TGA sonuçları (SBC: yarı kesikli reaktör ile elde edilen kopolimer, SBNC: yarı kesikli reaktör ile elde edilen nanokompozit (% 7 kil içerikli) BNC: kesikli yöntem ile elde edilen nanokompozit (% 7 kil içerikli))..... 89

Şekil 9.9. FTIR Sonuçları: a) Kesikli reaktörde elde edilen kopolimer FTIR spektrumu b) kesikli reaktörde elde edilen nanokompozitin (%7kil içerikli) FTIR spektrumu 91

Şekil 9.10. FTIR Sonuçları: a) Yarı kesikli reaktörde elde edilen kopolimerin FTIR spektrumu b) yarı kesikli reaktörde elde edilen nanokompozitin (% 7 kil içerikli) FTIR spektrumu 92

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 9.1. Elde edilen numunelerin SEM analiz sonuçları ((a) Kesikli reaktörde üretilen kopolimerin SEM mikrografı (x5000) (b) Kesikli reaktörde üretilen nanokompozitin SEM mikrografı (% 7 kil içerikli) (x5000) (c) Kesikli reaktörde elde edilen nanokompozitin SEM mikrografı (% 7 kil içerikli) (x1000) (d) Yarı kesikli reaktörde elde edilen nanokompozitin (% 7 kil içerikli) SEM mikrografı (x5000) (e) Yarı kesikli reaktörde elde edilen kopolimerin SEM mikrografı (x5000) (f) Kesikli reaktörde elde edilen kopolimerin SEM mikrografı (x1000) (g) Yarı kesikli reaktörde elde edilen kopolimerin SEM mikrografı (x1000)) 93

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
A	Toplam ısı transfer alanı (m^2)
C	Bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonu (g/l)
C_0	Başlangıç konsantrasyonu (g/l)
C_i	M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık Konsantrasyonu (g/l)
Cp	Reaktör içindeki sıvının ısı kapasitesi (J/kg.K)
C pj	Soğutma ceketindeki suyun ısı kapasitesi (J/kg.K)
$\overline{DP}$	Polimerizasyon derecesi
f	Başlatıcı verimi
F_I	Başlatıcının reaktöre beslenme hızı (ml/s)
F_m	Monomer akış hızı (ml/s)
F_t	Besleme akış hızı (ml/s)
[I]	Başlatıcı konsantrasyonu (mol/m^3)
K	Mark-Houwink sabiti
k_i	Başlama basamağında hız sabiti (L/mol.s)
kp	Büyüme basamağında hız sabiti (L/mol.s)
ktc	Birleşerek sonlanma hız sabiti (L/mol.s)
k_{td}	Ayrı ayrı sonlanma hız sabiti (L/mol.s)
M_0	Monomerin başlangıç konsantrasyonu (mol/l)
[M]	Monomer konsantrasyonu (mol/m^3)
$\bar{M}_n$	Sayıca ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
$\bar{M}_w$	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
MWD	Ürünün Moleküler ağırlık dağılımı
$\bar{M}_v$	Viskozite ortalama molekül Ağırlığı (g/mol)
M+	Değişebilir İnorganik Katyonlar

Simgeler	Açıklamalar
n_0	Çözücünün viskozitesi
n	Çözelti viskozitesi
n_i	Molekül başına düşen moleküler ağırlık
N_0	Başlangıçtaki molekül miktarı
N	ml başına partikül sayısı
N_i	M_i ağırlıklı moleküllerin sayısı
p	Reaksiyon dönüşümü
P	Polimer ağırlığı (g)
PSD	Parçacık boyut dağılımı
Q	Isıtıcıdan verilen ısı miktarı (W)
R_0	Birincil radikal
R	Alkil Grup
R_m	Monomer derişiminin zamanla derişimi (mol/l.s)
R_{Pmax}	Maksimum reaksiyon hızı (g/L min)
R^*	Başlatıcıdan oluşan radikal
S	Çözücü derişimi (mol/l)
to	Çözücünün akış süresi (s)
T_c	Ceket soğutma suyu sıckalığı (°C)
T_g	Camlaşma Sıcaklıkları (^{0}C)
Tm	Besleme sıcaklığı (°C)
T_r	Reaktör içi sıcaklık (°C)
TZ	Polimerizasyon ortamındaki bir molekül
U	Tüm ısı aktarım katsayısı (W/m^{2}K)
w	Moleküllerin toplam ağırlıkları
w_i	M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık kesri,
X_i	M_i molekül ağırlığındaki moleküllerin mol kesri
V_M	Monomer başlangıç hacmi (ml)
V_N	Alınan numune hacmi (ml)
V_T	Toplam polimerleşme reaksiyon hacmi (ml)
Z	Tepkime sonucunda oluşan radikal

Simgeler	**Açıklamalar**
ΔRH	Reaksiyon ısısı (J/mol)
α	Mark-Houwink sabiti
[μ]	Mutlak vizkozite değeri
μ0	Başlangıç anındaki viskozite değeri
μı	İndirgenmiş viskozite
μr	Bağıl viskozite
μ_{sp}	Spesifik viskozite
$\boldsymbol{\rho_M}$	Monomer yoğunluğu (g/ml)
$\boldsymbol{\rho_r}$	Reaktör içindeki sıvının yoğunluğu (kg/m^3)
$\boldsymbol{\rho_{rc}}$ **(kg/m^3)**	Soğutma ceketindeki suyun yoğunluğu

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
ACOMP	Otomatik Sürekli Online İzleme
AIBN	2,2'- azobisizobütironitril
ATM	Atomik Kuvvet Mikroskopu
BPO	Benzoil Peroksit
CTAB	Setiltrimetilamonyum Bromür
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
ICP	İndüklenen Eşleşmiş Plazma (ICP)
IR	İnfrared Spektroskopisi
KDK	Katyon Değişim Kapasitesi
KMK	Kritik Misel Konsantrasyonunun
KPS	Potasyumpersülfat
MHAB	2-methacryloyloxyethylhexadecyldimethyl ammonium bromide
MMA	Metil metakrilat

Kısaltmalar	Açıklamalar
MMT	Montmorillonit
O-MMT	Organomontmorillonit
PDI	Polidispersite İndeksinin
PID	Oransal-İntegral-Türevsel Kontrol
PSPI	Polidispersite İndeksi
St	Stiren
SDS	Sodyumdodesilsülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskopu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
VHAC	Vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür
WAXD	Geniş Açılı X-Işını Difraksiyonu
XRD	X-ışınıDifraksiyonu

1. GİRİŞ

Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde, bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

Endüstriyel alanda ilk olarak doğal kauçuk, selüloz, nişasta, vb. gibi doğal polimerik maddeler kullanılmıştır.

Doğal kauçuk 1939 yılında, İngiltere'de Macintosh ve Hancook, Amerika' da Goodyear tarafından kükürt ile vulkanize edilerek kullanışlı hale getirilebilmiştir. Bu buluş, su geçirmez botlar, yağmurluklar, dayanıklı taşıma aracı lastikleri, vb. gibi çeşitli ürünlerin üretiminin başlanmasına olanak sağlamıştır. Otomotiv endüstrisinin gelişimi ile doğal kauçuğun bu modifiye formlarının kullanımı artmıştır.

1868' de Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından selüloid üretilmiştir. Pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile etkileştirerek, plastik teknolojinin ilk ürünü olan bu yarı sentetik polimeri hazırlamıştır.

1924' te "Makro Molekül Hipotezi"ni ileri süren Hermann Staudinger polimer teknolojisine önemli bir bakış açısı kazandırmıştır. Doğal kauçuğun ve polistirenin, küçük birimlerin bir arada bulunduğu uzun zincirli moleküllerden oluştuğunu ileri sürmüş, polimer üretiminin deneme yanılma yaklaşımından kurtulmasına neden olmuştur. Hermann Staudinger bu çalışmalarıyla Nobel Ödülü almıştır.

1927' de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928' de polimetilmetakrilat, 1929' da üreformaldehit reçineleri üretilmiştir. 1930'da ilk defa polistiren üretilmiştir.

Fiber teknolojisinde kullanılan ilk sentetik fiber Naylon' dur. Wallace Carothers tarafından 1935' de Naylon 6,6 sentezlenmiştir. Almanya'da P. Schlack kaprolaktamdan halka açılmasıyla Naylon 6' yı sentezlemiş, bu da 1939' da I. G. Farben tarafından, Perlon ticari adıyla üretilmeye başlanmıştır.

1936'da poliakrilonitril, stiren-akrilonitril kopolimeri ve polivinilasetat, 1937' de R. J. Plunkett tarafından poliüretan, 1938' de anılan politetrafloretilen olan teflon, 1939'da melamin-formaldehit (formika) reçineleri üretilmiştir. 1940' da G. E. Rochow tarafından silikonların hammaddesi olan silanlar, aynı yılda Amerika'da butil kauçuğu üretilmiştir. 1941' de İngiltere'de polietilen, aynı yılda J. R. Whinfield ve J. T. Dickinson tarafından polietilentereftalat üretilmiştir. 1942' de doymamış polyesterler ve ticari adı poliakrilonitril fiber olan orlon üretimleri gerçekleştirilmiştir.

1947' de epoksi reçineleri, 1948'de akrilonitril-butadien-stiren terpolimeri (ABS) sentezlenmiştir. 1952' de, Almanya'da Max Planck Enstitüsü araştırmacısı olan K. Ziegler bazı alüminyum alkali bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerleşmesini gerçekleştirmiştir. Ziegler ve İtalyan Giulio Natta stereospesifik polimerizasyonu diğer olefinlere de uygulamışlardır. 1953' de stereo-düzenli polipropilen sentezlenmiştir. Ziegler ve Natta bu çalışmaları ile 1963' te Nobel Ödülü almışlardır. Sonraki yıllarda stiren-butadien kauçuğu, polivinilklorür ve polietilen kullanımı ve buna bağlı olarak üretimi hızla artmıştır [1].

Kompozit malzemeler, nispeten yeni bir alan olup 2. Dünya savaşı esnasında mevcut konvensiyonel malzemelerin tek başlarına teknoloji karşısında belirli ihtiyaçlara cevap veremez hale gelmesi ile üretimleri, araştırma ve geliştirme işlemleri başlamıştır [2]. Genel bir tanımını şu şekilde yapabiliriz; kompozit malzeme, iki ya da daha fazla malzemenin uygun özelliklerini tek bir malzemede toplamak, yeni özellikler sağlamak için birden fazla malzeme veya fazın uygun bir yöntemle karıştırılması ile elde edilen malzemelerdir [3].

Günümüzde polimer kompozitlerinin özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla nanoboyuttaki tanecikler ile takviye edilmeye başlanmıştır. Polimer nanokompozitler, konvansiyonel kompozitler ile karşılaştırıldığında üstün elastisite modülü, mukavemet, dayanım ve bariyer özellikleri göstermektedir. Bu üstün özelliklerinden dolayı akademik ve endüstriyel anlamda dünya çapında büyük dikkat çekmiştir. Bunun yanısıra polimer nanokompozitler, malzemeye düşük yoğunluk ve kolay işlenebilme avantajları sağlamaktadır [4].

Bu çalışmada emülsiyon polimerizasyonu metodu ile St-MMA kopolimerinin ve St-MMA/kil nanokompozitlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada en uygun koşullar belirlenmiş ve nanokompozit üretimi kesikli ve yarı kesikli olacak şekilde iki farklı

koşulda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin % monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Daha sonra ürünlerin karakterizasyonları yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmasında ürünlerin termal özelliklerinin belirlenmesinde termogravimetrik analiz (TGA), yüzey karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopu (SEM), malzemenin yapısal analizi için fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Alhamad ve diğerleri (2005), polimerizasyon ve kopolimerizasyon proseslerinin ileri optimal koşulları için modele dayalı bir sistem geliştirmişler ve kontrol altında çalışan pilot tesiste deneysel olarak test etmişlerdir. Ürünün stiren-MMA emülsiyon kopolimerizasyonunda moleküler ağırlık dağılımı (MWD), parçacık boyut dağılımı (PSD) kopolimer bileşimi ve dönüşümünü incelemişlerdir. Reaktör kütle ve enerji denklikleri, kesikli ve yarı kesikli şartlar için tanımlamaktadır. Online izlemek ve kontrol etmek için uygun bir sayısal şema kullanılarak modeller çözülmüştür. Değişken monomer besleme oranları, değişken sıcaklık ve değişken stiren-MMA oranları (25/75 ila 75/25) ile yürütülen deney sonuçlarının, model tahminleri ile iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ortalama tanecik boyutu, PSD, Mw ve MWD gibi özellikler deneysel çalışmalara karşı valide edilmiştir. Monomer besleme hızının kopolimer partiküllerinin büyümesinde ve dolayısıyla PSD üzerinde derinden bir etkisi olduğu görülmüştür. Model daha sonra proseste optimum çalışma stratejilerini geliştirmek için kullanılmıştır. Özellikle en üst düzey PSPI ve Mn hedefleri, simülasyon çalışmalarını takip eden deneysel çalışmalarla test edilmiştir. PSPI'yı maksimize etmede, arzu edildiği gibi geniş bir bimodlu dağılım hazırlanmıştır. Proses optimizasyonunun araştırılmasında, sıcaklık değişiminin aktarım hızı katsayısına etkisi nedeniyle, molekül ağırlığı üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Kopolimer ürünlerinin MWD ve PSD'sinin reaksiyon sıcaklığı ile monomerin ve yüzey aktif madde ile başlatıcının besleme hızlarının ayarlanmasıyla eş zamanlı kontrol edilebileceği görülmüştür [5].

Bhanvasea ve diğerleri (2012), [P(MMA-ko-St)/O-MMT] nanokompozitini, ultrasonik destekli, ceketli, 500 ml cam bir reaktörde yarı kesikli olarak sentezlemişlerdir. Başlatıcı olarak potasyum persülfat, emülsiyon yapıcı madde olarak sodyum dodesil sülfat kullanılmıştır. Deneyler 60 ◦C (±1) 'de gerçekleştirilmiştir. Deney monomerin kütlece %0,5; 1; 2; 3; 4; 5 oranlarında kil katılarak gerçekleştirilmiştir. Montmorillonit (MMT) kili deney öncesi modifiye (O-MMT) edilmiştir. TEM, XRD, FTIR, TGA, DSC karakterizasyonları yapılmış ve monomer dönüşümü, lateks dispersiyonunun viskozitesi belirlenmiştir. XRD analizinin sonucu, kullanılan emülsiyon yapıcı maddenin, hidrofobik modifiye edici maddenin ve ultrasonik karıştırıcının P(MMA-co-St)/O-MMT nanokompozitinin elde edilmesine yardımcı olduğunu göstermektedir.

P(MMA ko-St)' nin TEM analiz sonucunda polimer partiküllerinin küre şeklinde olduğunu ve boyutunun 50 nm civarında olduğu görülmüştür. P(MMA co-St)/O-MMT (kütlece % 4 kil) katılan örneğin partikül boyutunun 100 nm'den küçük olduğu görülmüştür. Polimer matriksleri içerisindeki O-MMT partiküllerinin tam exfoliasyonu TEM analizi kullanılarak teyit edilmiştir. Termogravimetrik analiz sonucunda (TGA), nanokompozitin saf polimerden daha termal stabiliteye sahip olduğu görülmüştür. Camsı geçiş sıcaklığının saf P(MMA-co-St)'de 127,3 ◦C 'den, % 1 O-MMT eklenmesi ile 152,7 ◦C' ye yükseldiği görülmüştür. FTIR analizi, O-MMT 'nin polimer matriksi içerisine başarılı bir şekilde katıldığını göstermektedir. Yapılan deneylerde O-MMT kil miktarı arttıkça monomer dönüşümü azalmış, en yüksek dönüşüme kilin hiç katılmadığı durumda ulaşılmıştır (% 92,7) . % 2, 3, 5 oranlarında kil eklendikçe dönüşümün sırasıyla % 91; 90,6 ve 87,3 'e düştüğü görülmüştür. Ultrasonik karıştırmanın gerçekleştiği bu çalışmada en yüksek dönüşüme (% 92,7) 60 dakikada ulaşılırken, bilinen emülsiyon polimerizasyonunda 4-5 saat civarında ulaşılmaktadır. Yapılan deneylerde, kil miktarının artmasının ortalama partikül boyutunu ve zeta potansiyelini arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Ancak kil miktarının arttırılması polimerizasyon hızını önemli ölçüde düşürmüştür. Ayrıca kil miktarı arttırıldıkça viskoziteninde arttığı görülmektedir. P(MMA-co-St)/O-MMT nanokompozitlerinin mekanik özelliğini belirlemek için yapılan testte, kil eklenmesinin mekanik özellikleri iyileştirdiği görülmüştür. Kullanılan yöntemin, kilin monomer matriksi içerisinde homojen dağılımına olanak sağladığı görülmüştür. Camsı geçiş sıcaklığındaki ve termomekanik özelliklerdeki değişimlerin eklenen kil miktarının bir fonksiyonu olduğu belirlenmiştir. Düşük kil eklendiğinde (% 0,125; % 0,5) bu iki özellikte artış, ancak yüksek kil beslendiğinde (% 1) her iki özellikte de azalma görülmüştür. Kompozit termal ve mekanik davranışları karakterize etmek için, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve dinamik mekanik analiz (DMA) yapılmıştır. DSC ile yapılan karakterizasyonda, saf PMMA için Tg 107°C, kütlece % 0,125 ve kütlece % 0,5 kil eklenen örnekler için Tg sırasıyla 109 °C ve 117 °C olarak bulunmuştur. DMA' dan alınan ölçümlerde ise saf PMMA için Tg 103 °C iken, kütlece % 0,125 ; % 0,50 ve % 1,0 oranlarında kil eklendiğinde ise sırasıyla 110 °C, ve 97 °C bulunmuştur. İki ölçüm arasında çok az bir fark olduğu görülmüştür. DMA sonucuna göre, elastik modül (E') kil eklenmesiyle artmaktadır. Elastik modülü en yüksek değeri, % 0,5 kil eklendiğinde görülmüştür [6].

Nikolaidis ve diğerleri (2012), bir seri organomodifiye edilmiş montmorillonit killerini; (alkilamonyum ve ya alkilfosfonyum tuzları (AA-MMT ve ya AP-MMT) ile ara katkılı

modifiye edilmiş montmorillonit kili ve alkilamonyum ve ya alkilfosfonyum tuzları ve silan bağlayıcıları ile çift modifiye edilmiş montmorillonit killerini (SAA-MMT or SAP-MMT)) başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Bu çalışmada, nano dolgu maddeleri ve çeşitli şekillerde organomodifiye edilmiş OMMT'nin miktarlarının, yığın polimerizasyonu ile elde edilmiş poli(metil metakrilat) (PMMA)/OMMT nanokompozit sentezine olan etkileri araştırılmıştır. Elde edilen nano kompozitlerin yapısal ve morfolojik özellikleri X-ışını difraksiyonu (XRD) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. Deneyde serbest radikal başlatıcısı olarak benzoil peroksit kullanılmıştır. Monomer olarak metil metakrilat kullanılmıştır. Polimerizasyon küçük tüplerde 80 ^{0}C'de gerçekleştirilmiştir. Kütlece % 1 AA-MMT, kütlece % 1 AP-MMT, kütlece % 1 SAAMMT, kütlece % 1 SAP-MMT, kütlece % 1 Cloisite 10A, kütlece % 1 Cloisite 20, Cloisite 93A içeren PMMA-kil nanokompoziterleri ve kütlece % 1, 3 ve 5 AA-MMT içeren PMMA-kil nanokompozitleri serbest radikal yığın polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. WAXD (Geniş açılı X-ışını difraksiyonu) ve TEM analizlerinde kütlece % 1 AA-MMT ve SAA-MMT ile elde edilmiş nanokompozitlerde exfoliye yapılar elde edilmiş, kütlece % 1 AP-MMT ve SAP-MMT nanokompozitlerinde kısmen exfoliasyon gözlenmiş, ancak kil miktarı % 5'e çıkarıldığı zaman interkalasyonlu yapılar gözlenmiştir. AA-MMT kili reaksiyon hızını ve dönüşümü aynı zaman içerisinde arttırmış ancak AP-MMT reaksiyonu geciktirici olarak hareket etmiştir. Bütün nanokompozitler artan OMMT kil miktarı ile saf PMMA'dan yüksek molekül ağırlığı sergilemişlerdir. TGA ölçümlerine göre en iyi termal kararlılığa kütlece % 1 AP-MMT içeren nanokompozitte erişilmiştir. AA-MMT'nin miktarındaki kütlece % 3 'e olan artış ve kütlece % 1 SAA-MMT kili varlığında PMMA matriksleri içinde, hibritin bozunma dayanıklılığındaki kabiliyetinde iyileştirme göstermesine neden olmuştur. Gerilme özellikleri açısından incelendiğinde, AA-MMT, SAA-MMT and Cloisite 20A organik faz ile uyumluluklarının bir sonucu olarak polimerik matris içine daha homojen bir dağılım oluşturduklarından maksimum değerde gerilme modülü vermişlerdir. AP-MMT, SAP-MMT and Cloisite 93A varlığında gerilme mukavemeti güçlenmiştir [7].

Wang ve diğerleri (2002), stiren ve metil metakrilatın polimer-kil nanokompozitlerini, yığın, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon yöntemlerinin yanı sıra eriyik harmanlama yöntemleriyle elde etmişlerdir. Bu çalışmada; biri VB16; tuz içeren bir uzun zincir, iki metil grubu ve stiril birimlerini içeren organik olarak modifiye edilmiş kil, diğeri ise 10A amonyum katyonu içeren bir uzun zincir ve iki metil grubu ve bir benzil grubu

içeren organik olarak modifiye edilmiş kil üzerinde durulmuştur. Bu killer ile bahsedilen yöntemlerle nanokompozitler sentezlenmiştir. Ancak eriyik harmanlama yönteminde ticari polimer kullanılmıştır. VB16, stiren ile yapılmış yığın polimerizasyonunda exfoliye malzeme, metilmetakrilatla yapılmış yığın polimerizasyonunda ise interkale/exfoliye malzeme vermektedir. 10A ise hem stiren hem metil metakrilatla yapılmış yığın polimerizasyonunda interkale malzeme vermektedir. PS ve PMMA'nın emülsiyon polimerizasyonunda kil kullanılmayan polimerler en yüksek molekül ağırlığına sahiptirler. VB16 ve 10A kili eklenmesi, hem polistiren hem PMMA polimerlerin emülsiyon polimerizasyonunda, molekül ağırlığında ciddi bir azalışa sebep olmuştur. PMMA'nın süspensiyon polimerizasyonunda kil çeşidinin molekül ağırlığına etkisi olmamıştır. TGA sonuçlarına göre; polistiren için bozunmaya başlama sıcaklığı yığın polimerizasyonunda artmış, çözelti polimerizasyonunda azalmış, süspansiyon polimerizasyonunda az bir miktar artmış, emülsiyon polimerizasyonunda ise değişmemiştir. PMMA sistemlerde bu değer, yığın, çözelti, emülsiyon polimerizasyonları için artmış, süspansiyon polimerizasyonu için bir değişikliğe neden olmamıştır. PMMA için çekme dayanımı genel olarak nanokompozitlerde kilsiz saf polimere göre daha yüksektir. Young modülü VB16 kilinde daha yüksektir. VB16 nanokompozitinde Young modulü interkale 10A nanokompozitinden daha yüksektir ve VB16 nanokompoziti daha çok eksfoliyedir. Polistiren için hem Young modülünde hem de çekme dayanımında bazı farklılıklar vardır. Young modülü saf polimerlere ve interkale nanokompozitlere göre exfoliye nanokompozitlerde daha düşüktür [8].

Zeng ve Lee (2001), gerçekleştirmiş oldukları çalışmada yığın polimerizasyonu ile Poli(metil metakrilat) (PMMA) ve polistiren (PS)/kil nanokompozitlerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada monomer olarak MMA ve ST, benzoil peroksit (BPO) ve 2,2'- azobisizobütironitril (AIBN) olmak üzere iki çeşit başlatıcı kullanılmıştır. 20A kili, PMMA/kil nanokompozit sentezinde kullanılmıştır. % 5 kil içeren örneklerde farklı oranlarda BPO ve iki farklı sıcaklıklarda (60 ^{0}C, 70 ^{0}C) nanokompozit sentezlenerek XRD'de incelenmiştir. İnceleme sonucunda deney koşulları aralığında başlatıcı miktarındaki ve reaksiyon sıcaklığındaki değişikliklerin tabakalar arası boşlukta önemli bir değişikliğe sebep olmadığı görülmüştür. Polimerizasyon 50 ^{0}C'de AIBN ile de gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan AIBN ile hazırlanmış nanokompozitlerde çok daha iyi tabaka dağılımı görülmektedir. Başlatıcı olarak AIBN kullanılarak PS'de daha iyi kil dağılımı elde etme başarısız olmuştur. Kil ve monomerin uygunluğu önemli bir faktördür.

PMMA/kil nanokompozitleri % 5 MHABS kullanılarak 50 ^{0}C' de sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak AIBN kullanılmıştır. XRD incelenmesinde olası eksfoliasyonlar görülmektedir. TEM analizinde, yassı kil taneciklerinin PMMA matrisi içinde rastgele dağıldığı görülmektedir. PS/MHABS nanokompozitleri % 5 MHABS kullanılarak 60 ^{0}C' de sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak AIBN kullanılmıştır. XRD incelemesinde eksfoliasyon olduğu, difraksiyon piklerinin olmaması ile doğrulanmıştır. TEM analizinde PS matrisi içerisinde yassı kil tanecikleri bozulmuş ve tek düze dağılmıştır. Enjeksiyon kalıplı PS ve PS / kil nanokompozitlerdeki değişiklikler ısı çevrimi altında (50 ° C, 1 saat; 75 ° C, 1 saat; 105 ° C, 1 saat; 135 ° C, 1 saat) incelenmiştir. Bütün polimerler (PS, PS/20A, and PS/MHABS) % 5 kil içermektedir. Reaksiyonlar 60 ^{0}C' de başlatıcı olarak AIBN kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kil içermeyen numune büyük ölçüde küçülmüş ve şekli son derece düzensizleşmiştir. Eksfolyatif PS / MHABS iyi bir boyutsal kararlılık sergilemiştir. Isı çevriminden sonra numune belli bir ölçüde küçülmüş ancak orijinal şekil ve yüzey düzgünlüğü değişmemiştir. Ekstrüzyon birleştirme işlemi ile hazırlanan PS/20A nanokompoziti yerinde polimerizasyonla üretilenle karşılaştırıldığında yüksek sıcaklıklarda boyutsal kararlılığında bir gelişme olmamıştır. X-Ray difraksiyonu incelemesinde PS/20A' nın ekstrüde edilmiş nanokompozitinde birçok yerde büyük kil grupları gözlenirken, yerinde polimerizasyonla sentezlenmiş nanokompozitinde kil dağılımı daha düzgündür [9].

Kurt ve diğerlerinin (2014), gerçekleştirmiş olduğu bu çalışmada, poli(metil metakrilat) (PMMA)/organo modifiye montmorillonit kil (OMTAB) nanokompozitleri sentezlenmiş, karakterizasyonları yapılmış, termal ve optik özellikleri incelenmiştir. PMMA/nanokil kompozitleri yerinde polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış ve organo modifiye kil ve PMMA/OMTAB nanokompozitleri FT-IR tekniği ile analiz edilmiştir. Organokillerin ve sentezlenen polimer kil nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları X-ışını difraksiyonu (XRD) yöntemi ile analiz edilmiştir. Bu analizler sonucunda XRD eğrilerinde, test edilen 2θ açı bölgesinde herhangi bir pikin görülmemesinden kil tabakalarının birbirinden tamamen ayrılarak polimer nanokompozitlerin exfoliye davranış sergilediği kanıtlanmıştır. Nanokompozitlerin termal analizleri termogravimetrik analiz metodu (TGA) ile yapılmıştır. 10 °C/dakika ısıtma hızında katkısız PMMA ve % 1, % 3 ve % 5 kil takviyeli nanokompozitleri için başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 235 °C, 242 °C, 250 °C ve 256 °C olarak ölçülmüştür. % 3 kil takviyeli PMMA nanokompozitinin termal bozunma aktivasyon enerjileri Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre farklı ısıtma hızlarında ve farklı

bozunma yüzdeliklerinde analiz edilmiştir. Bozunma yüzdesinin % 6' dan % 22' ye dönüşümüyle termal bozunma aktivasyon enerji değerinin 134,5 kJ/mol' den 158,2 kJ/mol' e değiştiği görülmüştür. Spin kaplama tekniği ile quartz cam yüzey üzerinde polimer/nanokompozit ince filmleri hazırlanmış ve UV-VIS spektrofotometrede geçirgenlik değerleri ölçülerek optik özellikleri belirlenmiştir. Nanokompozit ince filmlerin kırılma indisi değerleri, artan dalgaboyu ile bir azalış sergilediği ve 320 nm dalga boyunda % 1, % 3 ve % 5 kil içerikli nanokompozitlerin kırılma indisi değerlerinin sırasıyla 2,2; 2,9 ve 3,9 olduğu görülmüştür [10].

Kurt ve diğerlerinin (2013), gerçekleştirmiş oldukları bu çalışmada, sodyum montmorillonit (Na-MMT) kilinin vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür (VHAC) kuaterner amonyum tuzu ile katyon değişimi gerçekleştirilerek organomodifiye kil (OVHAC) sentezlenmiştir. Polistiren-kil (PS/OVHAC) nanokompozitleri yerinde polimerizasyon metodu ile hazırlanmıştır. FT-IR tekniği ile organomodifiye kil ve PS/OVHAC nanokompozitleri karakterize edilmiş, organokillerin ve hazırlanan polimer kil nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları X-ışını difraksiyonu (XRD) ile aydınlatılmış ve polimer matrisi içinde kil dağılımının exfoliye dağılım sergilediği belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz metodu (TGA) kullanılarak nanokompozitlerin termal davranışları incelenmiş ve bu analiz sonucunda PS içindeki OVHAC organokil oranı arttıkça, polimerik nanokompozit malzemelerin termal kararlılığında artış olduğu görülmüştür. 10 °C/dakika ısıtma hızında saf PS'nin başlangıç bozunma sıcaklığı 352 °C iken, % 1, % 3 ve % 5 kil takviyeli nanokompozitleri için sırasıyla 365 °C, 371 °C ve 373 °C şeklinde değiştiği görülmüş, bunun sonucunda katkısız PS'e göre % 5 kil içeren polimer nanokompozitin termal kararlılığı en yüksek değerde olduğu gözlenmiştir. Termal degradasyon kinetiği sadece % 3 kil içeren nanokompozit için değerlendirilmiş ve ısıtma hızı arttıkça nanokompozitin bozunma sıcaklıklarında artış görülmüştür. Spin kaplama tekniği ile cam yüzey üzerine kaplanan polimer ince filmlerin optik özellikleri bir UV-VIS spektrofotometre ile 320 nm-700 nm dalgaboyu aralığında ölçülmüştür. Nanokompozitlerde kil oranı yükseldikçe geçirgenlik değerlerinde bir azalma görülmüştür. Nanokompozit içindeki kil oranı arttıkça kırılma indisi değerlerinde bir artışın varlığı tespit edilmiştir. Buna göre, 320 nm dalga boyunda % 1, % 3 ve % 5 kil içerikli nanokompozitlerin kırılma indisi değerleri sırasıyla 1,62; 2,18 ve 2,44 olarak ölçülmüştür [11].

Garcia-Chavez ve diğerleri (2013), kil/poli(metil metakrilat) nanokompozitlerini üretmek için mini emülsiyon polimerizasyonunu sentetik bir yöntem olarak kullanmışlardır. Nanokompozit için, PMMA içeriğine göre kütlece % 0,125; 0,5 ve % 1,0 ticari kil, Nanofil SE3000, kullanılmıştır. Emülsiyon yapıcı madde olarak sodyum dodesil sülfat, başlatıcı olarakta 2,2'-Azobisisobutironitrile (AIBN) kullanılmıştır. Deney 65 ^{0}C'de kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Elektron mikroskobunda, iki çeşit kil polimer parçacık yüzey etkileşimi gözlemişlerdir. Birincisi, polimer partiküllerinin daha büyük kil katmanlarına tutunması, diğeri ise kilin nanometrik katmanları polimer partikülleri tarafından sarmalanmasıdır. Uygulanan metodla, polimer matriksi içine kil homojen olarak katılmıştır. Tg ve kompozitlerin termomekanik özelliklerindeki değişikliklerin, eklenen kilin bir fonksiyonu olduğu gözlenmiştir. Düşük kil içeriğinde (kütlece % 0,125 ve kütlece % 0,5) her iki özellikte artış, en yüksek kil içeriğinde (kütlece % 1,0) her iki özellikte de azalış görülmüştür [12].

Su ve diğerleri (2004), iki çeşit modifiye edilmiş metakrilat kilini yerinde polimerizasyon ile polistiren ve poli (metil metakrilat) nanokompozitlerini üretmek için hazırlamışlardır. Bu nanokompozitler X-ışını difraksiyonu (XRD), transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), termogravimetrik analizi (TGA) ile karakterize edilmiştir. Konik kalorimetre ölçümü ve mekanik özelliklerin değerlendirilmesi yapılmıştır. Kil yalnızca tek bir metakrilat birimi içerdiğinde, stiren sistemi eksfoliye, ancak metakrilat sistemi interkaledir. Kil katyonunda iki metakrilat birimi mevcut olduğunda her iki sistemde eksfoliyedir. TGA verileri tüm nanokompozitlerin termal stabilitesinin beklendiği gibi olduğunu gösterir. Tek koni kalorimetre kullanarak ulaşılan sonuçlar, XRD ve TEM ile elde edilenlerle tamamen aynı doğrultuda değildir. XRD ve TEM'e göre, kil katyonu üzerindeki reaksiyon için çift bağlar mevcut olduğu zaman PS nanokompozitler için eksfoliyasyon imkanı artar. Stiren için, bir çift bağ yeterlidir, Metil metakrilatta ise eksfoliyasyon elde etmek için iki çift bağ gerekir. Koni kalorimetre sonuçları bunu doğrulamamaktadır. Bu TEM örneklerinin sadece bir numunenin çok küçük bir kısmı olmasından dolayı, bütünü temsil edemeyeceğine bağlanabilir. Bütün nanokompozitler için, mekanik özelliklerin Young modülünde uzamadaki azalmayla birlikte artış görülmüş, çekme dayanımı metakrilat nanokompoziti için azalmış, ama stirenik sistemler için artmıştır [13].

Chern ve diğerleri (2006), yaptıkları çalışmada stiren emülsiyon polimerizasyonunda farklı SDS konsantrasyonlarında saf sodyum montmorillonitin etkisini (Na + -MMT) araştırmışlardır. Sabit SDS konsantrasyonunda, polimerizasyon hızının, kütlece % 1 Na+-MMT ile yürütülen polimerizasyonda Na+-MMT olmadan yürütülen polimerizasyona kıyasla daha hızlı olduğu görülmüştür. SDS konsantrasyonu 13 mM iken misel çekirdeklenmenin mevcut olduğu görülmüştür. Öte yandan, Na + -MMT yassı tanecikleri, SDS konsantrasyonu, 13 mM'den 9 mM ye düşürüldüğünde önemli ölçüde artmıştır. SDS konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonunun altında iken, homojen çekirdeklenme partikül oluşturma sürecini ve polimerleştirme kinetiğini kontrol etmektedir. Ayrıca, (Na+-MMT) yassı taneciklerinin polimerizasyon kinetiğine katkısı, (Na+-MMT) olmadan yürütülene göre incelenmiştir. Elde edilen polimerin tanecik boyutu, polimer molekül ağırlığı ve zeta potansiyeli karakterize edilmiştir. Ayrıca kütlece % 1 Na+-MMT' nin varlığının polimerizasyon mekanizmasında ve kinetiğinde etkisini incelemek için bir ön model geliştirmişlerdir. [14].

Yang ve diğerleri (2008), yaptıkları çalışmada, polistiren/kil nanokompozitlerini emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonları ile elde etmişlerdir. Organofilik montmorilloniti, kil katmanlarının içinde sodyum iyonları ve dört çeşit kuaterner amonyum tuzları arasında iyon değişimi metodunu kullanarak, hazırlanmıştır. Emülsiyon polimerizasyonuyla hazırlanan nanokompozitler yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Kilin d-aralığı ile ilgili olarak, PS/kil nanokompozitlerinde kil dağılımı, emülsiyon polimerizasyonu ile yapılanda süspansiyon ile yapılandan daha iyidir. Emülsiyon polimerizasyonundaki misellerin, süspansiyondaki damlacıklardan daha küçük olduğu ve bunun her bir miselde daha az kil olmasına yol açtığı sonucuna varılmıştır. Bu olay kilin dağılımında aglomerasyonun kolayca olmasını engellemektedir. Çalışmada PS/kil nanokompozitlerin polistirenden daha yüksek sertliğe sahip olduğu görülmüştür. Kilin mekanik mukavvemeti güçlendirdiği sonucuna ulaşılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan SDS'nin tamamen uzaklaştırılamamasının termal kararlılıkta azalmaya neden olduğu düşünülmektedir [15].

Mahdavian ve diğerleri (2007), yürütmüş oldukları çalışmada stiren- metilmetakrilat, akrilikasit kopolimeri ve nanopartikül olarak silika kullanarak yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu ile nanokompozit üretmişlerdir. İlk olarak silika, topaklanmanın engellenmesi için ultrason banyosunda su fazında dağıtılmış, daha sonra silika varlığında

emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. İlgili testler ve analizler nanoyapı hibritlerinin sentezinde başarılı olunduğunu doğrulamıştır. ICP ve TGA sonuçları elde edilen lateks içinde nanopartikül silikanın varlığını ve miktarını göstermektedir. DLS analizi, sistemde 25-35 nm partiküllerin varlığını, TEM ise nanopartiküllerin çekirdek / kabuk morfolojisini göstermektedir. Bir başka denemede inorganik dağılım fazı olarak oleik asitle modifiye silikanın bulunduğu ortamda, stiren metil metakrilat kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. İyi bir karşılaştırma için benzer karakterizasyonlar yapılmıştır. Son yöntemin sonuçları, polimerik nanokompozit için temel olan agrega oluşumlarındaki oleik asit etkisini göstermektedir. Ayrıca, silika içeriğinin arttıkça enkapsülasyon yüzdesinin artması oleik asit ile modifiye edilmiş silika için dikkat çekici bir durumdur. Modifiye edilmemiş silika örnekleri için ise, serbest silika yüzdesi önce düşmekte daha sonra artmaktadır. Maksimum enkapsülleme için optimum nokta bu durumda bulunmuştur. Bu gözlem, emülsiyon polimerizasyonu sırasında yüksek silika içeriklerinde olası silika partiküllerinin agregasyonu ile açıklanabilir. Yapılan analiz sonuçları, modifiye olmuş silikanın olmayandan farklı olduğunu göstermektedir. Modifiye olmuş silika varlığında parçacık büyümesi, birincil çekirdek parçacıklarının oleik asit varlığında agregasyonu ile ilişkilidir. Ancak modifiye olmamış silika parçacıkları için bu büyüme azdır ve hemen hemen her bir nanopartikül bir silika partikülü içermektedir.
Bu çalışmaya göre; uygun bir yüzey aktif madde kullanılarak, ortamın pH değeri ayarlanarak, uygun monomerler kullanılarak ve işlemler kontrollü koşullar altında gerçekleştirilerek çekirdek / kabuk yapısına sahip kararlı organik/inorganik kompozit nanopartiküllerin üretilmesinin mümkün olabileceği sonucuna varılmıştır [16].

Jeeju ve diğerleri (2013), son derece şeffaf ve termal olarak kararlı çinko oksit (ZnO) / poli (stiren) -poli (metil metakrilat) (PS-PMMA) nanokompozit filmleri, toluen içinde ZnO ihtiva eden (PS-PMMA) çözeltilerini kullanarak ve cam yüzeylerde biriktirerek, döndürme kaplama tekniği ile elde etmişlerdir. Bu çalışmada, önce kimyasal bir yolla oda sıcaklığında ZnO nanopartikülleri elde edilmişir. Kompozit filmler, X-ışını kırınımı, Fourier kızılötesi spektroskopi, atomik kuvvet mikroskobu, Ultraviyole-Görünür-Yakın Kızılötesi (UV-Vis-NIR) spektroskopisi, Termogravimetrik analiz, fotolüminesans (PL) spektroskopisi ve Z-tarama tekniği ile karakterize edilmiştir. UV-vis-NIR spektrumlarından kütlece % 10 ZnO içeren ZnO / PS-PMMA nanokompozit filmlerin UV bölgesinde mükemmel bir koruma özelliği ve görünür bölümünde yüksek şeffaflık özelliği sergilediği görülmüştür.

ZnO / PMMA ve ZnO / PS karşılaştırıldığında çok daha düşük geçirgenliği olan nanokompozit filmler olan ZnO / PS-PMMA nanokompozit filmlerin geçirgenliğinin minimum 0,25 civarında olduğu gözlenmiştir. Z tarama deneyinde, ZnO / PS-PMMA nanokompozit filmler kendi kendine odaktan uzaklaşma (self-defocusing) tipi negatif doğrusal olmayan kırılma göstermektedir. Bu nanokompozit filmlerin, mükemmel optik sınırlayıcı ve etkin UV koruyucusu olarak geniş bir uygulama alanını vardır [17].

Prasad ve diğerleri (2013), metilmetakrilat (MMA) ve MMA-$CaCO_3$ sistemlerinin emülsiyon polimerizasyonunda sonokimyasal ve bilinen kimyasal başlatıcının birlikte etkisini incelemişlerdir. MMA ve MMA-$CaCO_3$ sistemleri için, KPS ile birleştirilmiş ultrason (US) ve bilinen başlatıcının son dönüşümü yükseltmeye yardımcı olduğu görülmüştür. Tek başına MMA kullanılan sistemde, % 15 artış ve MMA-CO_3 sisteminde % 10' luk artış olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, sadece ultrasonla başlatma gerçekleştirilen sistemlerle karşılaştırıldığında, birleşik başlatıcı (hem KPS hem US) kullanıldığında tek başına MMA sisteminde % 18' lik artış ve MMA-CO_3 sisteminde % 20' lik artış gözlenmiştir. Bütün parçacıklar 60-130 nm aralığında sentezlenmiş olsa da, ultrason mükemmel dağılım sağladığından PMMA ve PMMA-$CaCO_3$ sistemlerinin her ikisinde de dar boyut dağılımına ve daha küçük ortalama boyutların elde edilmesine katkıda bulunmuştur [18].

Zeaiter ve diğerleri (2002), yarı kesikli reaktörde yürütülen stiren emülsiyon polimerizasyonunu için, ürün parçacık boyut dağılımı (PSD) ve moleküler ağırlık dağılımını (MWD) öngörmek için ayrıntılı bir dinamik model geliştirmişlerdir. Bu çalışmada kinetiği sıfırıncı derece olan sistem kullanılmıştır. PSD, MWD ve dönüşümü, öngörmek için model bir dizi geliştirilmiş denklem içermektedir. Model öngörülerinin deneysel sonuçlar ile iyi bir uyum gösterdiği görülmüştür. PSD ve parçacık büyümesinin her ikisinde besleme hızının önemli olduğu görülmüştür. MWD' nin yalnızca sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu, ancak monomer besleme hızının polimer parçacıklarının büyümesinde dolayısıyla PSD üzerinde de büyük bir etkiye sahip olduğu saptanmıştır. Bu sonuç hem deneysel olarak hem de simülasyon çalışmalarında gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının MWD üzerinde büyük bir etkisi vardır, ancak besleme hızının etkisi olmadığı görülmüştür. Bu bulgular deneysel olarak da doğrulanmıştır. Yani monomer besleme hızının PSD kontrolü ve reaktör sıcaklığının MWD' nı kontrol etmek için kullanılması mantıklı görülmektedir. Modelin, reaktörün geniş çalışma koşulları aralığında oluşan

polimerin PSD ve MWD' sinin tahmininde yeterli olduğu saptanmıştır. Tüm göstergeler, polimer ürününde hem MWD hem de PSD yi (zamanın bir fonksiyonu olarak) reaksiyon sıcaklığı ve monomer besleme hızıyla kontrol etmenin mümkün olduğunu işaret etmektedir [19].

Alb ve Reed'in (2009), yürütmüş olduğu çalışma, metil metakrilatın yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonun reaksiyon kinetiği ve polimerizasyon reaksiyonlarının otomatik sürekli online izlenmesi (ACOMP) ile ilgilidir. Reaktörde akış hızı değişikliği yapıldığı zaman elde edilen yeni yalancı yatışkın durumun karakteristik hızı birinci derece reaksiyon hızına yakın olduğu doğrulanmıştır. Sonuçların çapraz kontrolü ve bitmiş ürünlerin tam dağılımlarının ölçülmesinde multidedektörlü boyut eleme kromatografisi kullanılmıştır. Lateks polimer boyutu dinamik ışık saçınımı ile ölçülmüştür. Bu alandaki en önemli ilerleme, polimer molekül ağırlığı reaksiyon sırasında mevcut açılı ışık saçınımı tespitine dayanarak devamlı olarak ve mutlak bir şekilde tespit edilmesidir. Polimerizasyon hızı, monomer besleme hızıyla artmıştır. En yüksek besleme hızında, reaktörde fazla monomer birikir ve polimerizasyon hızı kesikli polimerizasyonunkine yaklaşır. Kesikli sistemde elde edilen molekül ağırlığı daha yüksektir. Reaksiyonun yarı kesikli yürütülmesi, molekül ağırlığını düşürür. Farklı miktarda monomer eklenen deneylerde besleme hızları aynıdır. Bu yüzden Mw aynı seviyede yatışkın duruma ulaşmıştır. En ilginç molekül ağırlığı eğilime yarı kesikli deneyde ulaşılır. Monomer besleme hızı 0,1 ml/min ' den 2 ml/min 'e arttırılmıştır. En düşük molekül ağırlığı, düşük monomer besleme hızında elde edilmiştir. Monomer besleme hızının arttırılması polimer molekül ağırlığını arttırmıştır. Reaktöre düşük akış hızında besleyerek yapılan deney, daha sonra ani tek besleme yapılarak kesikliye dönüştürülmüştür. Bu ekleme düşük monomer ağırlığından yüksek monomer ağırlığı eldesine sebep olmuştur. Yarı kesiklilerle kıyaslandığında kesikli yürütülen deneyde en yüksek viskozite elde edilmiştir. Yarı kesikli başlayıp tek beslemeyle kesikli hale döndürülen deneyde, viskozitenin yaklaşık iki katına çıktığı görülmüştür. Yarı kesikli yürütülen deneylerde, monomer eklenmesi partikül boyutunu arttırır. Daha yüksek hızla monomer eklemede, daha büyük boyutta partikül elde edilmiştir. İki aşamalı besleme yapılarak yarı kesikli yürütülen deneylerde partikül boyutu ve artışı, deneylerdeki başlangıç koşullarına ve sonraki değişimine bağlıdır. Partikül boyutundaki artış, nükleasyon sonrasındaki lateks içindeki partikül sayısına bağlıdır. Partikül sayısı ise, yarı kesikli deneylerde yavaş monomer eklenmesi ile artmaktadır [20].

Bhanvase ve diğerlerinin (2014), yürütmüş oldukları çalışma, metil metakrilat ve stiren kopolimerizasyonun, sodyum dodesil sülfat ve potasyumpersülfat kullanılarak, gerçekleştirilen ultrason destekli yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonda kinetik çalışma ile ilgilidir. P(MMA-co-St) nanopartikülleri, yarı kesikli işletilen bir reaktör içerisinde yüksek yoğunluklu ultrason ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sıcaklığın, akustik şiddetin, başlatıcı, surfaktan ve monomer konsantrasyonlarının dönüşüm ve polimerizasyon hızı üzerine etkisi incelenmiştir. Polimerizasyon derecesinin; sıcaklık, başlatıcı, surfaktan ve monomer konsantrasyonlarındaki artış ile arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, akustik şiddetin 11,2' den 23,1 Wcm^{-2} 'ye artışı ile polimerizasyon hızı da artmıştır. Polimerizasyon hızı ve monomer toplam dönüşümünün, serbest radikal konsantrasyonunun artışından kaynaklanan başlatıcı konsantrasyonunda artış ile arttığı görülmüştür. Ultrason destekli yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonunda R_{Pmax}'ın (maksimum reaksiyon hızı) $[KPS]^{0,5}$ ile doğru orantılı olduğu gözlenmiştir. Polimerizasyon hızı ve toplam monomer dönüşümünün, sadece marjinal etkinin gözlendiği optimum değere kadar olan monomer konsantrasyonundaki artış ile arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, polimerizasyon hızı artan surfaktan konsantrasyon hızı ile genellikle arttığı, ancak bu artış derecesinin kritik misel konsantrasyonuna göre gerçek beslemeyle değişiklik gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca polimerizasyon hızının, daha düşük sıcaklıklardakilerle karşılaştırıldığında, ilk 10 dakikada 70 ^0C sıcaklıktan önemli derecede hızlı olduğu, yani yüksek polimerizasyon hızının yüksek sıcaklıkta olduğu tespit edilmiştir. Polimerizasyon hızının, akustik şiddetle optimum değere kadar doğrudan orantılı olduğu ve akustik şiddetlerin kullanımının zararlı olduğu gözlenmiştir. P(MMA-co-St) nanopartiküllerinin 40 nm ve küresel olduğu TEM analizi ile doğrulanmıştır [21].

Liua ve diğerleri (2014), stirenin emilsüyon polimerizasyonu sırasında parçacık boyut dağılımını, monomer dönüşümünü, reaksiyon zamanını incelemişlerdir. Farklı sulu faz kompozisyonlarında partikül koagülasyonu ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Deneysel sonuçlar, parçacık büyüklüğü ve polidis-persitenin parçacık koagülasyonu ile kontrol edildiğini yani; sulu fazda elektrolit metanol içeriği değiştirilerek ayarlandığını göstermiştir. Son lateks partikül büyüklüğü, artan elektrolit ya da metanol ile artmıştır. Sulu faz bileşiminin Son lateks Polidispersite indeksinin (PDI) üzerine etkisi de dikkate alınmıştır. Son lateksin PDI'sı uygun bir sulu faz bileşiminde 0,005' e ulaşmıştır. Farklı partikül boyutlarının monodispers PS lateks partikülleri elektrolit veya metanol varlığında tek aşamalı kesikli bir emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Son partikül metanol/su oranı 30/70 iken

264,9 nm ‘ye ulaşmıştır. Partikül koagülasyonu polimerizasyon sırasında dominant parçacık çekirdeklenme ve büyüme mekanizması olarak kabul edilmiştir. Metanol ilavesi polimer parçacık yüzeyi ve sulu faz arasındaki ara yüzey gerilimini azaltabilir ve partikül yüzeyinde gevşek bir şekilde emdirilmiş yüzey molekülleri arttırabilir. Bu nedenle itici potansiyel enerji azalır ve parçacık koagülasyonu ile sonuçlanır. Diğer taraftan, metanol ilavesi Hamaker sabitini azaltmış, çekici potansiyel enerjiyi arttırmış ve partikül koagülasyonunu desteklemiştir [22].

Arora ve diğerlerinin (2010), yapmış oldukları bu çalışmada metil metakrilatın polimerizasyonunu kesikli emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle gerçekleştirmiş, başlatıcı olarak Potasyum perokso-disülfat kullanmış ve emülsiyon yapıcı madde olarak sodyum stearat kullanmışlardır. Polimerizasyon kinetiği modellenmiş ve denklemler ‘runge kutta’ mothodu ile çözülmüştür. Polimerizasyon hızı ve dönüşümderecesi incelenmiştir. Kesikli emülsiyon polimerizasyon sonucunda dönüşüm derecesi zamanla artmış ve daha sonra 0,04 ve 0,06 arasında dengeye gelmiştir. Reaksiyon hızı hızla artmış, bunun sebebinin reaksiyonun egzotermik olması düşünülmüştür. Reaaksiyon ileri yönde ilerledikçe, polimer konsantrasyonu zamanla artmıştır. Polimer çözeltisinin pH değeri 5,5 ile 6 arasında değişmiş, iletkenlik 0,027 ile 0,092 (mhos) arasında değişmiş, ortalama molekül ağırlığı 33429,21 gm/gmol olarak bulunmuştur [23].

Ramirez ve diğerlerinin (2005), yapmış oldukları çalışmada stirenin, başlatıcı olarak potasyum persulfat, yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat kullanılarak 70 ^{0}C’ deki emülsiyon polimerizasyonuna karıştırma hızının etkisini incelemişlerdir. Dönüşüm ve molekül ağırlığının reaktörün hidrodinamik özellikleri ve polimerizasyon koşullarına önemli ölçüde bağlı olduğu görülmüştür. Optimum karıştırma hızı aralığında, dönüşüm (x) ve ağırlık ortalamalı molekül ağırlığı (Mw) sonuçları daha yüksektir. Optimum karıştırma hızı aralığının üzerinde, parçacık sayısı ve Mw düşüktür. Serbest radikal giriş frekansının artışı nedeniyle, sınırlı miktardaki koagülasyon, Mw’de bir düşüşe yol açar. 200-400 rpm aralığında, düşük rpm’lerde daha yüksek polimerizasyon hızı ve parçacık sayısı (N) elde edilmiştir. Karıştırma hızı 150 rpm olduğunda ters eğilim gözlenmiş, polimerizasyon hızı ve N, 200 rpm’ de elde edilen değerlere göre düşük olmuştur. Çalışılan koşullar için 200 rpm hızı optimum hız değeri olarak bulunmuştur [24].

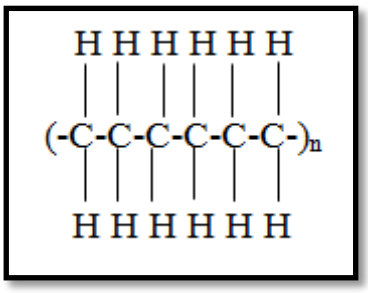
3. POLİMERLER

Monomerler, büyük moleküller oluşturabilen birbirlerine kovalent bağlarla bağlanabilen polimerin en küçük birimi olan küçük mol kütleli maddelerdir. Polimer ise çok fazla sayıda monomerin biraraya gelerek kovalent bağlar kurmalarıyla oluşturdukları büyük moleküllerdir.

Polimerlerin hafif, ucuz, kolay şekillenebilen, inert, korozyona uğramayan, mekanik özellikleri kullanım alanlarına göre çoğunlukla yeterli olması gibi özellikleri sebebiyle çok tercih edilen maddelerdir. Bu özelliklerinden dolayı makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği alanlarının yanı sıra tıp biyokimya, biyofizik, moleküler biyoloji alanlarında da tercih edilen maddelerdir [25].

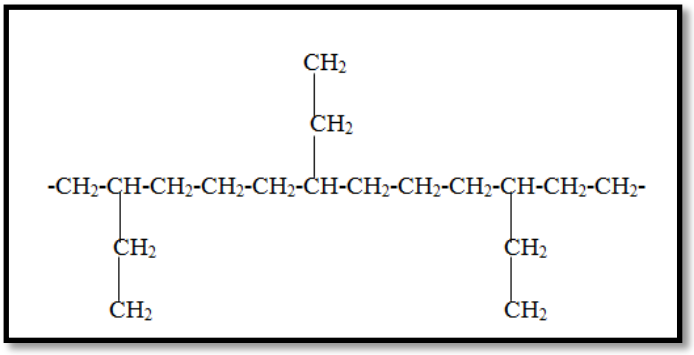
Polimerler zincir yapılarına göre düz zincirli, dallanmış zincirli, çapraz bağlı polimerler olmak üzere üç çeşittirler.

Düz zincirli polimerlerde, polimerin ana zinciri birbirine tek bağlarla bağlanmış aynı cins atomlardan oluşur (Şekil 3.1).



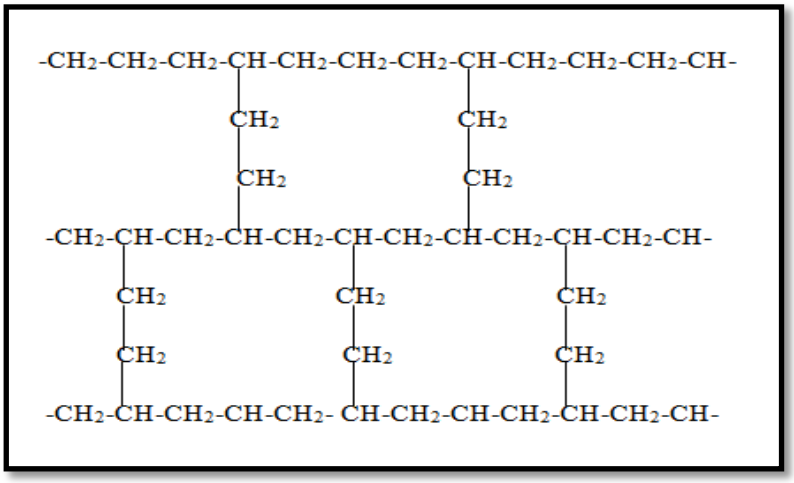
Şekil 3.1. Düz zincirli polietilen

Bu aynı cins atomlar birbirlerine kovalent bağlarla bağlanır ve her bir karbon atomu sp3 hibritleşmesi yapar. Ana zinciri oluşturan karbon atomlarının bağları arasında $109{,}5^0$ lik biraçı mevcuttur [26]. Bu tip polimerlere uygun çözücülerde çözülüp ve eritilmek suretiyle yeniden şekil vermek mümkündür [25]. Dallanmış zincirli polimerlerde ana zincirdeki esas atom aynı anda kendisiyle aynı cinsinten üç atomla kovalent bağ kurmaktadır (Şekil 3.2.).



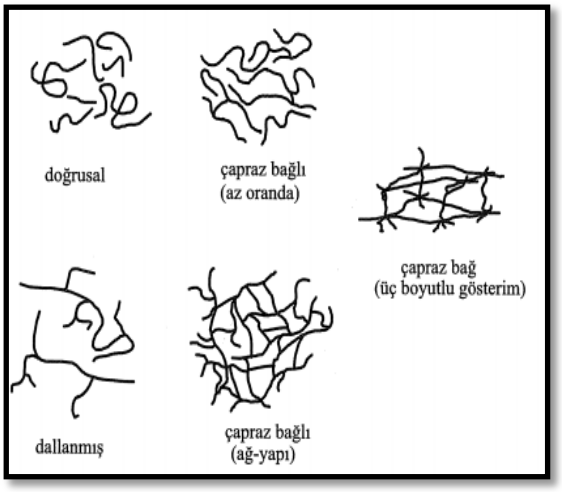
Şekil 3.2. Dallanmış polietilen

Dallanmış polimerlerin genellikle doğrusal yapılarına yakın olmalarından dolayı dallanmış polimerler doğrusal polimerlerini çözebilen çözücülerde çözebilirler. Ancak dallanmış polimerlerin ışık saçma ve çözeltilerinin vizkozitesi gibi özellikleri doğrusal polimerlerinkinden farklıdır [25]. Çapraz bağlı polimerlerde ise polimerizasyon sırasında oluşan dallar farklı iki zinciri birbirine bağlayabilir (Şekil 3.3.) [26].



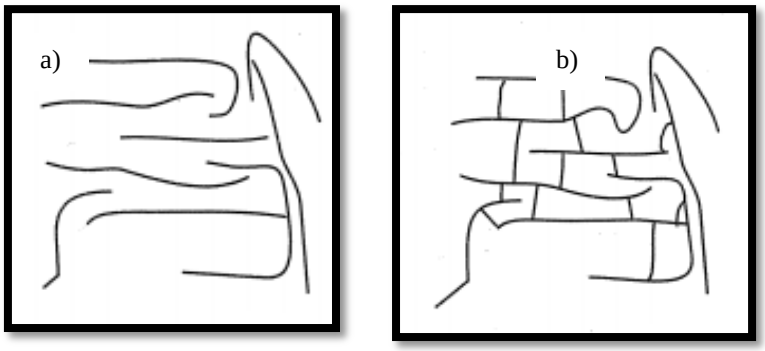
Şekil 3.3. Çapraz bağlı polietilen

Çapraz bağlı polimerler çözünmezler. Ancak uygun çözücü olması durumunda belli bir miktar şişebilirler. Bu şişme miktarı çapraz bağ yoğunluğuyla ilgilidir ve bağ yoğunluğu arttıkça şişme derecesi azalır. Bu bilgiler ışığında yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücüden etkilenmez [25]. Şekil 3.4 polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimlerini şematik olarak göstermektedir.



Şekil 3.4. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri [25]

Polimerler ısıl işleme karşı davranışları bakımından termoset plastikler ve termoplastikler olarak iki grubu ayrılırlar. Termoplastik polimerler işlemek amacıyla istenen forma getirmek için ısı ile yumuşatılabilirler. Atık termoplastikler sıcaklık ve basınç ile geri kazanılabilir ve yeniden işlenebilir [27]. Termoplastikler şekillendirme esnasında kimyasal değişime uğramazlar. Bu tür plastikler uygun çözücülerde çözülebilirler. Termoplastiklerin molekülleri doğrusal bağlıdır (Şekil 3.5 (a)). Polistiren, naylon, polietilen, viniller, selülozikler, akrilikler önemli termo plastik örnekleridir. Termoset plastikler ise yalnızca bir defa şekil alabilen tekrar ısıtılmakla şekil alamayan çapraz bağlı plastiklerdir (Şekil 3.5 (b)). Bu plastikler çözücüler içerisinde de çözünmezler [28].



Şekil 3.5. Isıl işleme karşı davranışları bakımından polimerler a) termoplastik polimer b) termoset polimer [29]

Polimerler fiziksel yapılarına göre amorf, kristalin ve yarı krsitalin olmak üzere üç grupturlar. Amorf yapıdaki polimerlerin içyapıları canlı bir solucan yığını gibi dolaşık ip veya sarım şeklindedir. Yapı içinde polimer molekülleri hareket halindedir ve zincirler gelişi güzel dönme ve bükülme hareketi yaparlar. Polistiren, polimetilmetakrilat,

akrilonitril bütadien-stiren, stiren akrilonitril, polikarbonat, polivinilklorür, polisülfon, polieter sülfon, polieterimidler amorf yapıdaki polimerlere örnek olarak verilebilirler. Kristalin yapıdaki polimerlerde atomlar hareketsiz ve belli noktalarda yerleşmişlerdir [28]. Tamamen kristal yapılı polimerler yoktur. Yarı kristalin yapılar ise kimyasal maddelere, aşınmaya dayanıklı opak veya yarı şeffaf polimerlerdir. Yarı kristalin polimerlere örnek olarak; polietilen, polipropilen, asetaller, naylonlar ve termoset poliesterlerin birçoğu verilebilir [30]. Şekil 3.6 polimer zincirinin kristal şeklini şematik olarak göstermektedir.

Şekil 3.6. Tek bir polimer molekülünün amorf ve kristal bölgeleri [26]

3.1. Polimerizasyon Reaksiyonları

Polimerizasyon reaksiyonları mekanizmalarına göre basamaklı (kondensasyon) polimerizasyon ve katılma (zincir) polimerizasyonu olarak iki grubu ayrılır.

3.1.1. Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon ile üretilen polimerlere “basamaklı polimerler” denilmektedir. Basamaklı polimerler Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, kondensasyon gibi tepkimelerle hazırlanabilmektedir. Ancak laboratuvarda ve ya endüstriyel alanda en sık kullanılanı veya en uygun kullanılanı kondensasyon tepkimeleri olduğu için basamaklı polimerizasyon yerine kondensasyon polimerizasyonu terimi de kullanılabilmektedir [25].

Basamaklı polimerizasyon iki farklı bifonksiyonel grup ihtiva eden monomerin bir araya gelerek su veya daha küçük moleküllü yan ürünler çıkararak gerçekleştirdikleri bir polimerizasyon çeşididir.

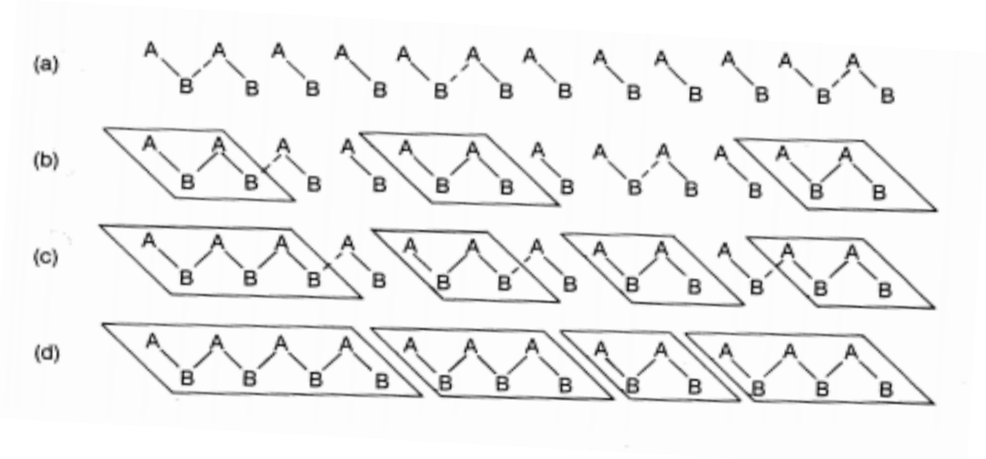
Bifonksiyonel gruplu monomerlerin X ve Y grupları içerdiklerini varsayaraksak bu gruplar XY fonksiyonel birimi oluştururlar. Basamaklı polimerizasyon için şu genel denklem yazılabilir;

$$nX - X + nY\text{-}Y \longrightarrow (\text{-}X\text{-}XY\text{-}Y\text{-})_n$$

Poliamidler, poliesterler, poliüretanlar, polisülfirler ve polisiloksanlar basamaklı reaksiyon türlerine örnek olarak verilebilir [31].

Monomerlerden birinin eşmolar orandan daha fazla olduğu basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon sonlanması zincirin her iki tarafında aynı fonksiyonel grubun bulunması ile olur, bu durumda fonksiyonel gruplar harcanmamış olsa bile zincir uzaması durur [26].

Basamaklı polimerizasyonda monomerin yarısı tükendiğinde polimerizasyon derecesi yani başlangıçtaki monomerin kalan monomer sayısına oranı 1,3' tür. Monomerlerin % 75' i tüketildiğinde polimerizasyon derecesi 1,7' dir. Monomerlerin tamamı tüketildiğinde ise 3' tür ve hala düşüktür (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Basamaklı polimerizasyon a) reaksiyona girmemiş monomer b) % 50' si reaksiyona girmiş $\overline{DP} = 1{,}3$ c) % 75 reaksiyona girmiş $\overline{DP} = 1{,}7$ d) % 100' ü reaksiyona girmiş $\overline{DP} = 3$ [32]

Basamaklı polimerizasyonda reaksiyon hızı fonksiyonel gruplar tüketildikçe azalır. Molekül ağırlığı ise yüksek monomer dönüşümlerinde bile yavaş bir şekilde artar. Bu artış reaktif uç grupların konsantrasyonun prosesin önemli bir hızda gerçekleşebileceği kadar düşük olmasına kadar devam eder.

Basamaklı polimerizasyonda monomer dönüşümü Eş. 3.1 ile hesaplanabilir [32].

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \qquad (3.1)$$

N_0 = başlangıçtaki molekül miktarı

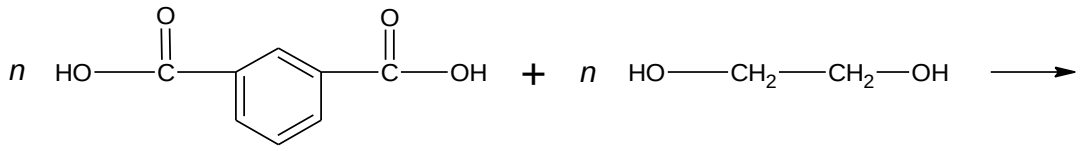
N= reaksiyon periyodu sonrasında kalan miktar,

p = reaksiyon dönüşümü

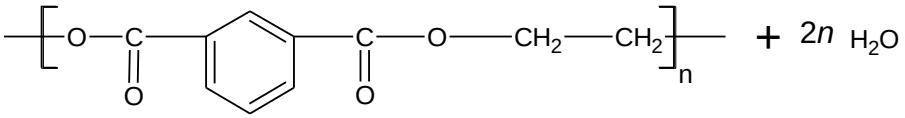
Önemli basamaklı polimerizasyon mekanizmaları

Polikondensasyon polimerizasyoları

Poliesterleştirme;

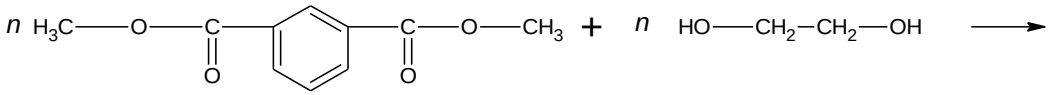


tereftalik asit etilen glikol

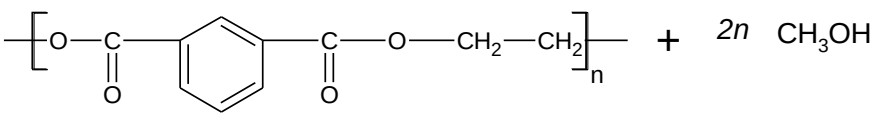


Poli(etilen tereftalat)

Ester değiştirme polimerizasyonu;

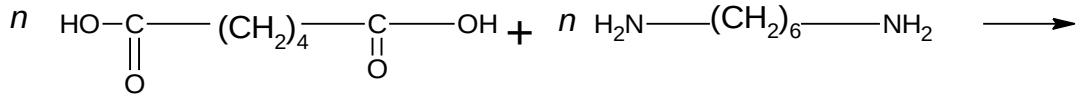


Dimetil tereftalat etilen glikol

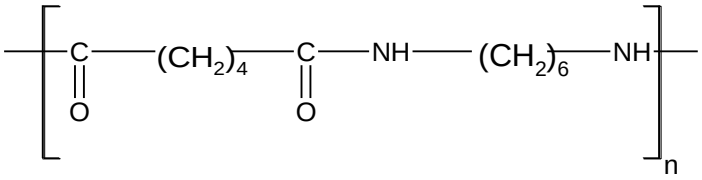


Poli(etilen tereftalat) metanol

Poliamitleştirme;

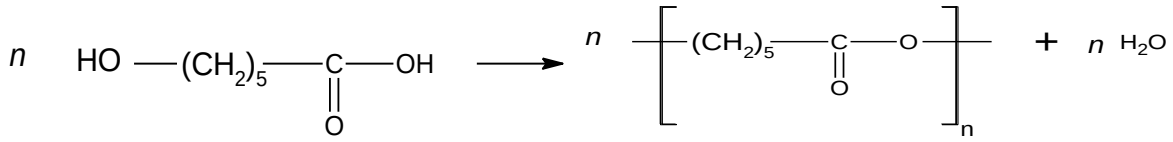


Adipik asit hekzametilendiamin



Naylon-6,6

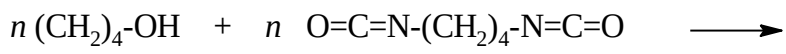
Bir A-B monomerinin kendi kendine kondenzasyonu;



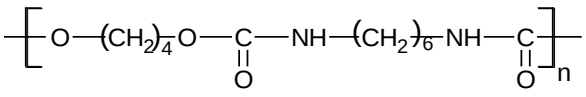
Ω-hidroksikapronik asit polikaprolakton

Kondenzasyon olmayan basamaklı polimerizasyonları

Poliüretan katılma polimerleşmesi;

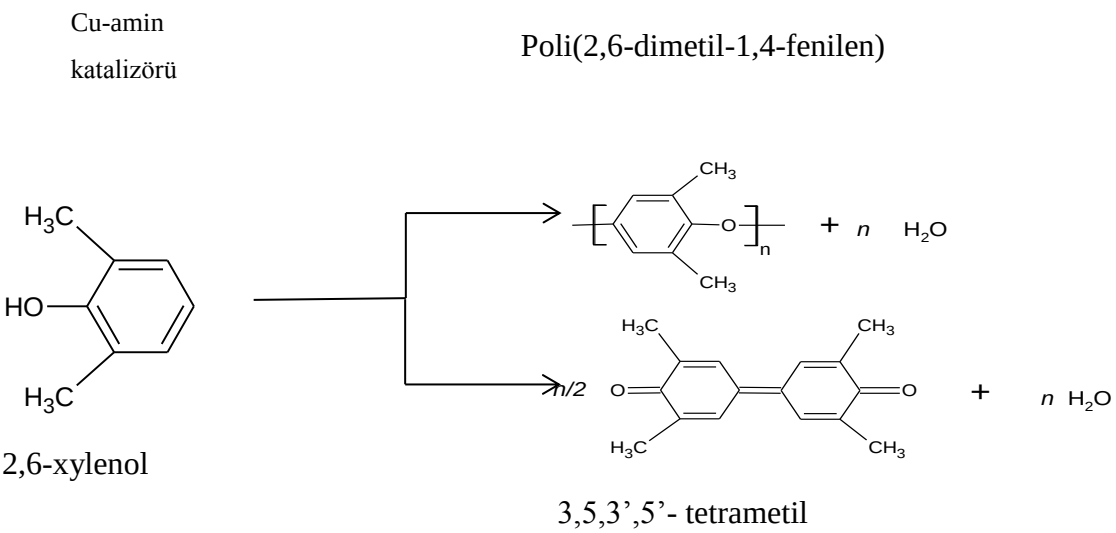


1,4-bütandiol 1,6-hexane diizosiyanat



Poliüretan

Yüksek molekül ağırlıklı polimer veya bir yan ürün olarak bir düşük molekül ağırlıklı bir kinon elde etmek için 2,6-ksilenol oksidatif-polimerizasyon bağlama; [27]



Basamaklı polimerizasyon kinetiği

Her bir fonksiyonel grup reaktantı için polimerizasyon tepkimesi birinci dereceden ise, tepkime hız ifadesi Eş. 3.2' deki gibi yazılabilir.

$$-\frac{d\,[A]}{dt} = k\,[A][B] \qquad (3.2)$$

Kesin bir stokiyometrik denge göz önüne alınacak olursa, yüksek bir molekül ağırlığının elde edilmesi için genellikle önemli bir koşuldur. [A] ve [B]' yi eşitleyebiliriz. O halde eşitlik şu şekilde yazılabilir.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k\,[A]^2 \qquad (3.3)$$

Eşitliğin integrali alınırsa;

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt \qquad (3.4)$$

Herhangi bir zamanda (t), polimerizasyon işleminde, DP (polimerizasyon sayısı) başlangıçta mevcut monomer moleküllerinin toplam sayısının oranına eşittir.

$$DP = \frac{[A_0]}{[A]} \tag{3.5}$$

Carothers eşitliği;

$$DP = \frac{1}{1-p} \quad (\text{p: monomer dönüşümü}) \tag{3.6}$$

Carothers eşitliği Eş. 3.5 ‘te yerine yazılırsa;

$$[A] = [A_0] (1-p) \tag{3.7}$$

eşitliği elde edilir ve bu eşitlik Eş. 3.4 ile düzenlenirse ikinci derece hız eşitliği elde edilir.

$$\frac{1}{[A_0](1-p)} - \frac{1}{[A_0]} = kt \tag{3.8}$$

Bu bağıntı DP ile düzenlenebilir. O halde aşağıdaki bağıntı elde edilebilir.

$$\frac{DP}{[A_0]} - \frac{1}{[A_0]} = kt \tag{3.9}$$

$$DP = [A_0]\, kt + 1 \tag{3.10}$$

Polimerizasyon tepkimesi toplamda 3. derece ise;

$-\frac{d[A]}{dt} = k\,[A^2][B]$ bağıntısı yazılabilir [32]. (3.11)

Bu tarz bir reaksiyona iki fonksiyonlu grupları bulunan glikoller ile karboksili asitler arasındaki esterleşme reaksiyonları örnek olarak verilebilir. Bu tarz reaksiyonlar asitlerle katalizlenebilir. Ortama asit ilave edilmediği takdirde esterleşmeye uğrayan asit moleküllerinden bir başkası katalizör etkisi yapar. Poliesterleşme reaksiyonunun hız eşitliği şu şekildedir;

$$-\frac{d(COOH)/dt}{dt} = k[COOH]^2\,[OH] \quad (3.12)$$

Karboksil ve hidroksil gruplarının konsatrasyonu C ile gösterelim ve C konsantrasyonları eşit ise 3.derece hız denklemi,

$$-dC/dt = k\,C^3 \quad (3.13)$$

Eş. 3.13' ün integrali alınırsa;

$$2kt = \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \quad (3.14)$$

Eş. 3.14 elde edilir ve bu bağıntıda C_0 başlangıçtaki konsantrasyon k ise reaksiyon hız sabitidir.

Reaksiyonun ilerlemesini bir p parametresi ile gösterirsek ve bu parametreyi fonksiyonlu grupların kesri olarak tanımlarsak, kondensasyon ortamında suyun ayrılması ile meydana gelen hacim küçülmesi bir yana atılırsa,

$$C = C_0\,(1-p) \quad (3.15)$$

Eş. 3.15 ile Eş. 3.14 yerine,

$$2C^2kt = 1/(1-p)^2 - 1 \quad (3.16)$$

bağıntısı yazılabilir

p değerleri polisterleşme reaksiyonlarında karboksil grupların titre edilmesi ile hesaplanabilir [33].

Bu bağıntı ; $DP = \frac{1}{1-p}$ bağıntısı ile düzenlenirse;

$$(DP)^2 = 2kt\,[C]^2 + 1 \quad (3.17)$$

elde edilir [32].

Katalizlenmemiş esterleşme reaksiyonlarında yüksek polimerizasyon dereceleri elde edilmek için polimerizasyon sürelerinin uzun tutulması gerekmektedir. Bu durum 3.derece kinetiğin gerektirdiği bir durumdur. Kinetik, polimerizasyon ortamına katalizör olarak asit ekleyerek daha yüksek polimerizasyon derecelerine çıkarılabilir. Asit konsantrasyonu polimerizasyon süresince sabit tutulur. Katalizör konsantrasyonu k' ikinci mertebe hız sabiti içine alınır.

$$-dC/dt = k' C^2 \quad (3.18)$$

$$C_0 k' t = 1/(1-p) - 1 \quad (3.19)$$

bağıntıları elde edilir. Bu bağıntıdan polimerizasyon derecesinin zamanla lineer arttığı sonucuna ulaşılır [33].

3.1.2. Zincir polimerizasyonu

Vinil monomerler yani karbon karbon çift bağı içeren doymamış monomerler (etilen, stiren vb.) uzun zincirli moleküller elde etmek için zincir polimerizasyonu reaksiyonları verirler [34].

Zincir polimerizasyonunda monomer molekülleri büyüyen polimer zincirine birer birer hızlı bir şekilde katılırlar. Bu hızlı katılma sebebiyle reaksiyonun bütün aşamalarında sadece reaksiyona girmemiş monomer ve büyük molekül kütleli polimer molekülleri bulunur [25].

Zincir polimerleşme tepkimelerinde 3 aşama mevcuttur. Bu aşamalar;

1. Aktif merkezlerin oluşması
2. Zincir büyümesi
3. Zincir sonlanmasından oluşmaktadır.

Zincir polimerizasyonunun bu aşamaları farklı farklı şekillerde gerçekleşebilir, ancak genel hali aşağıda gösterildiği şekildedir.

M monomer molekülü, M^* aktif merkez, M_1^*, M_2^*, M_3^*, Mx^*, My^* büyüyen aktif zincirler, M_x, M_y, M_{x+y} polimer moleküllerdir.

1. Aktif merkezin oluşması:

$$M \xrightarrow{k_i} M^*$$

2. Zincir büyümesi

$$M^* + M \xrightarrow{k_p} M_1^*$$
$$M_1^* + M \xrightarrow{k_p} M_2^*$$
$$M_2^* + M \xrightarrow{k_p} M_3^*$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots \quad \ldots\ldots..$$
$$M_{x-1}^* + M \xrightarrow{k_p} M_x^*$$

3. Zincir sonlanması

a) birleşme ile sonlanma

$$M_x^* + M_y^* \xrightarrow{k_{tc}} M_{x+y}$$

b) ayrı ayrı sonlanma

$$M_x^* + M_y^* \xrightarrow{k_{td}} M_x + M_y$$

Bu aşamaların özellikleri ve hızlarının oranı bu yöntemle elde edilen polimerlerin özelliklerini belirlerler. Aktif merkezlerin oluşması aşamasında hız düşüktür. Bunun sebebi aktif merkez oluşumunda daha fazla enerji gerekmesindendir. Zincir büyüme ve sonlanma aşamalarında hız çok daha büyüktür. Bunun sebebi ise aktifleşme enerjisinin küçük oluşudur. Elde edilen polimerin ortalama molekül kütlesi bu basamakların hızlarının oranları ile belirlenir ve eğer büyüme aşamasındaki hız sonlanma aşamasındaki hızdan büyük ise elde edilen polimerin ortalama molekül kütlesi büyüktür.

Zincir polimerizasyonu, oluşan aktif merkezlere göre serbest radikal zincir polimerleşmesi, iyonik zincir polimerleşmesi olarak iki grubu ayrılmaktadır [26].

Serbest radikal zincir polimerleşmesi

Bu tarz reaksiyonlar, serbest radikal olarak adlandırılan çiftleşmemiş tek birelektron ihtiva eden ara maddeler üzerinden yürür. Organik peroksitler (örneğin; benzoil peroksit), azo bileşikleri (örneğin; 2,2'- bisazoizobutironitril) ışınlandırma veya ısı yolu ile serbest radikaller verebilirler. Bu durum zayıf bağlarının moleküler homolitik ayrışması ile gerçekleşir [33].

Serbest radikal polimerizasyonu başlama, çoğalma, sonlanma ve zincir transferi olmak üzere 4 kademeden oluşur.

Başlama

Bir başlatıcıdan serbest bir radikal çıkartılır ($R_0\bullet$) çıkartılır. Bu radikale birincil radikal denir. Bu serbest radikal bir monomere bağlanır. Bu monomer aktif bir merkez ve aynı zamanda çoğalabilen serbest bir radikaldir. Monomeri M ile gösterirsek başlama denklemi şu şekilde gösterilebilir;

$$(R_0\bullet) + M \longrightarrow R_1\bullet$$

Çoğalma

Bu aşamada monomerler serbest radikallere hızla katılırlar. Bu katılma genellikle baş-kuyruk şeklinde meydana gelsede baş-baş, kuyruk-baş, kuyruk kuyruk olacak şekilde de bağlanmalar meydana gelebilir.

$$R_0 - CH_2\text{-}C\bullet XY + CH_2 = CXY \longrightarrow R_0 - CH_2\text{-}CXY\text{-}CH_2\text{-}C\bullet XY$$

$$R_0 - (CH_2 - CXY)_{r-1} - CH_2 - CX\bullet Y + CH2{=}CXY \longrightarrow R_0 - (CH_2 - CXY)_{r-1} - CH_2 - C\bullet XY$$

Serbest radikal en yakınındaki çift bağlı karbon atomu içeren uygun monomerden elektron koparır. Radikal monomerle tek bağ kurar ve yeni bir aktif merkez oluşturur. Oluşan bu

yeni aktif merkez bir monomerle reaksiyona girer ve bu işlemlerin ard arda tekrarlanmasıyla uzun polimerik aktif zincirler oluşur.

Sonlanma

Bir polimer zincirinin büyümesi radikallerin yok edilmesi ile son bulur. Eğer engelleyici maddeler mevcut değilse biomoleküler radikallerin birbiriyle etkileşimleri ile olur. Sonlanma, birleşmeyle sonlanma veya orantısız sonlanma reaksiyonlarıyla gerçekleşir.

$$R_{r-1}\text{-}CH_2\text{-}CX\bullet Y + R_{s-1}\text{–}CH_2\text{-}CX\bullet Y \longrightarrow R_{r-1}\text{-}CH_2\text{-}CXY\text{-}CXY\text{-}CH_2\text{-}R_{s-1}$$

Bu denklem birleşmeyle sonlanmayı göstermektedir. Bu sonlanmada iki aktif polimerik zincir birleşir ve kendilerinin toplamağırlığında bir uzun zincirli polimer meydana getirirler. Aktif zincirlerden biri diğerinden bir hidrojen koparır ve nötrol hale geçer. Diğer zincirçift bağ oluşmasıyla aktivitesini kaybeder. Böylece uzunlukları ve ağırlıkları başlangıç durumlarıyla aynı olan iki nötral polimerik zincir oluşur.

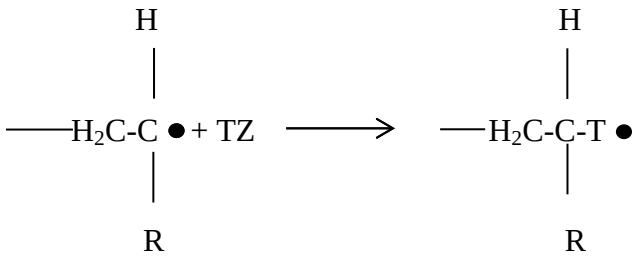
$$R_{r-1}\text{-}CH_2\text{-}CX\bullet Y + R_{s-1}\text{–}CH_2\text{-}CX\bullet Y \longrightarrow R_{r-1}\text{-}CH_2\text{-}CHXY + R_{s-1}\text{-}CH{=}CXY$$

Bu denklem ise orantısız sonlanmayı göstermektedir. Bu sonlanmada iki polimer molekülü oluşur. Bir tanesi doymuş bir taneside bir uçta çift bağ içeren polimerlerdir. Transfer edilen hidrojen atomu bir X Y sübstitüeninden alınabilir yani metilen gurubundan alınma şartı yoktur.

Aslında zincir transferi polimerizasyonunda başlama çoğalma sonlanma reaksiyon aşamaları yeterli iken polimerizasyon sırasında bir radikal bir monomer arasında meydana gelen zincir transferi, önleyici ve geciktirici reaksiyonlarda oluşmaktadır [31].

Zincir transferi

Polimerizasyon ortamındaki bir molekül (TZ) ile aktif bir polimer zinciri arasındaki zincir transfer tepkimesini genel olarak şu şekilde gösterebiliriz. TZ molekülü polimerizasyon sırasında ortamda bulunan monomer, başlatıcı, çözücü ya da dışardan katılan herhangi bir maddeye ait molekül olabilir.



Tepkime sonucunda oluşan •Z radikali monomerlerle etkileşerek yeni bir zincir başlatmaya yatkındırlar. Bu sebeple polimerizasyon hızını azaltmaz. Ancak bu radikalin monomer katma istekleri aktif polimer zincirininkinden düşük olduğunda başka moleküllerle tepkimeye girer ve polimerizasyon hızını azaltıcı etki gösterir.

Aktif zincir aktifliğini bir başka polimer zincirine aktarabildiği gibi kendi üzerinde bir yerede aktarabilir. Bu durumda polimer zinciri üzerindeki yeni aktif merkezlere monomerler katılarak yan dallar oluşur. Böylece dallanmış polimer adı verilen polimerler elde edilir.

Önleyici ve geciktiriciler

Bazı monomerler örneğin stiren ve metilmetakrilar ısı ve ışık etkisiyle kendiliğinden polimerleşebilirler. Bu polimerizasyonu engellemek için bu tarz sıvı monomerlerin içinde önleyici (inhibitör) adı verilen maddeler eklenir ve bu şekilde depolanırlar. Bu eklenen önleyici moleküller depolama sırasında oluşabilcek radikalleri yok ederlerdifenil pikril, trifenil verdazil, galvanoksil bazı önleyici örnekleridir.

Geciktiriciler ise ortamdaki radikalleri tamamen değil kısmen yok eden maddelerdir. Polimerizasyonu durdurucu etkide bulunmaz sadece hızını azaltırlar. Nitrobenzeni geciktirici örneği olarak verebiliriz [25].

<u>İyonik zincir polimerleşmesi</u>

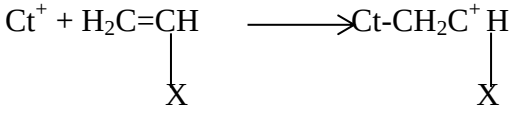
İyonik zincir polimerleşmesinde aktif merkezler birer iyondurlarçbir monomer molekülündeki π- bağının homolitik kırılması ile serbest radikal oluşur iken heterolitik kırılması ile iyon meydana gelir.

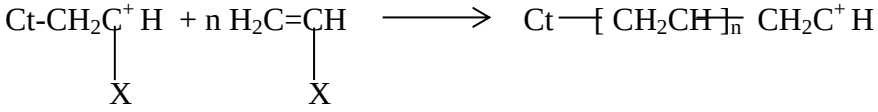
Oluşan aktif merkezlerin yüklerinin negatif ya da pozitif olmalarına göre iyonik zincir polimerizasyonu katyonik zincir polimerizasyonu ve anyonik zincir polimerizasyonu olmak üzere iki çeşittir.

Katyonik zincir polimerleşmesi

Katyonik polimerleşme tepkimeleri, pozitif yüklü karbonyum iyonlu aktif merkezlerle polimerizasyonu başlatan ve yürüten polimerizasyon tepkimeleridir [26].

Lewis asitleri ve Friedel Crafts halojenürler, Protonik asitler ve kararlı karbenyum tuzları tipik katyonik polimerizasyon katalizör örnekleridir [35].
İzobütilen, vinil eter, asenaftilen, inden, siklopentadien gibi monomerler katyonik zincir polimerizasyonunun gerçekleştirildiği monomerlere örnek olarak verilebilirler. Katyonik polimerleşmeyi aşağıdaki gibi gösterebiliriz [36].

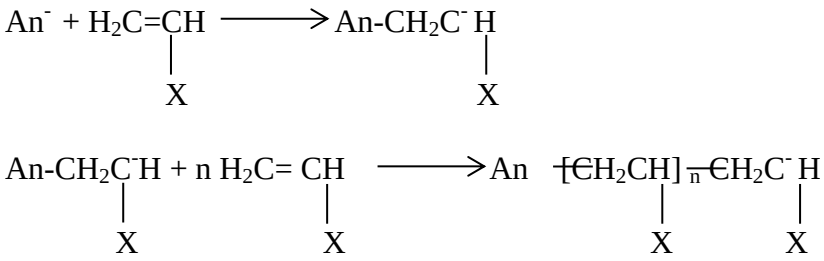




Anyonik zincir polimerleşmesi

Anyonik zincir polimerleşme tepkimeleri, polimerleşmes tepkimesini anyon aktif merkezlerle yürüten zincir polimerizasyon tepkimeleridir [26].

Li, Na ve diğer alkali metaller, bu alkali metallerin amitleri, organoalkali bileşikler, organometalik bileşikler anyonik zincir polimerizasyon tepkimesi katalizörlerine örnek olarak verilebilirler. Anyonik polimerleşmeyi aşağıdaki gibi gösterebiliriz [36].



3.2. Polimerizasyon Teknikleri

3.2.1. Blok (kütle) polimerizasyonu

Saf halde monomer ısıtılarak, ışık, radyoaktif ışık etki ettirilerek, uygun başlatıcı kullanılarak bu yöntemle blok halde saf polimer elde edilir [36].
Yüksek saflıkta polimer eldesi için basit bir yöntemdir. Sistemde monomer, monomerde çözünen bir başlatıcı ve eğer molekül ağırlığı kontrol edilmek isteniyorsa bir zincir transfer maddesi kullanılır [27].

Bu yöntemin avantajları olduğu gibi dezavantajlarıda vardır. Bunları inceleyecek olursak;

Avantajları;

* Sadece monomer, başlatıcı, zincir transfer maddesi kullanılarak oldukça saf polimer elde edilebilir. Bu elektrik ve optik uygulamalarda önem taşıyabilir.
* Reaktör hacmi başına mümkün olan en büyük polimer verimi sağlar.
* Polimer geri kazanımı kolaydır.

Dezavantajları;

* Monomerin son kalıntılarını gidermek zordur. Reaksiyona girmemiş monomerin giderilmesi zor olabilir. Bu durum toksik monomerler kullanıldığı zaman büyük bir sorundur. Ayrıca plastik kullanımında yapılan düzenlemelerde gıda paketlerinde kullanılan plastik malzemelerin içerisinde mevcut olabilecek monomer için limit konulmuştur.
* Kütle polimerizasyonunu kontrol altında tutmak için yavaş çalışmak gerekebilir bu da ekonomik açıdan bir dezavantajdır.

* Kütle polimerizasyonu oldukça ekzotermik bir yöntemdir. Isı yayılımında tehlike arz etmektedir. Monomer ve polimerlerin termal iletkenliği düşüktür ve viskozite biriktiğinde konveksiyon yoluyla ısı transferinin yeteneği büyük oranda azalır. Eğer ısı enerjisi yayılamazsa sıcaklık artar ve yüksek sıcaklıklarda reaksiyon oldukça hızlanır [29].

3.2.2. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu, sulu sistem içinde dağılmış bir faz olan monomerin polimerizasyonunu ve sonuç olarak dağılmış katı faz olan polimerle sonuçlanmasını ifade etmektedir [27]. Bu sistemdeki sulu faz içerisindeki monomerin çapı 0,01-0,5 cm aralığındadır [33].

Sistemde başlatıcı monomer içerisinde çözünür, reaksiyon su fazında gerçekleşir. Bu yöntem kütle polimerizasyonuna benzer ancak sistemde su fazı içerisinde dağılmış partiküller olmasından dolayı reaksiyon ısısı bu faz sayesinde dışarya verilerek ısı kontrolü gerçekleşmektedir. Bu özellik sayesinde kütle polimerizasyonundan farklıdır. Reaksiyon boyunca sistemin viskozitesi artar, bu sayede tanecikler kolayca yapışır bu sayede büyük partiküller oluşur. Meydana gelen yapışkanlığı engellemek için uygun stabilizatörler kullanılmalıdır [36].

Sistemde suda çözünmeyen monomer ve başlatıcı kullanılır. Molekül ağırlığı kontrolü isteniyorsa zincir transfer maddesi kullanılabilir. Damlacıkların büyümesini devam ettiren yüzek aktifleştirici bir madde olan süspansiyon maddeleri de bazen kullanılabilir.
Bu yöntemin avantajlarını ve dezavantajlarını incelenecek olursa;

Avantajları;

* Polimerizasyonun ısı kontrolü iyidir.
* Polimerin ayrılması çözelti polimerizasyonundan çok daha kolaydır.
* Çözücü maliyeti ve geri kazanım işlemleri minimum düzeydedir.
* Sadece serbest radikal prosesi için uygulanır [29].
* Düşük viskoziteye sahiptir.
* Polimer granüler halde elde edilir ve doğrudan kullanılabilir.

Dezavantajları

* Aglomerasyon oluşabilir [32].
* Reaktör hacmi başına verim düşüktür.
* Reaktör sermaye maliyeti çözelti polimerizasyonunkinden yüksektir.
* Kütle polimerizasyonunkinden biraz daha az saflıkta polimer elde edilir. Çünkü partiküller üzerinde süspansiyon madellerinin absorbe olması kaçınılmazdır [29].

3.2.3. Çözelti polimerizasyonu

Polimerizasyonda kullanılan monomeri inert bir çözücü içerisinde çözerek gerçekleştirilen bir polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntem sayesinde blok polimerizasyonunun birçok dezavantajı önlenmiş olur. Çözücü kullanımıyla ortam seyreltilir vizkozite düşer karıştırma kolaylaşır ve daha iyi bir ısı transferi sağlanır [33].

Avantajları;

* Kütle polimerizasyonuna göre daha iyi sıcaklık kontrolü yapılabilmektedir [29].
* Viskozite düşüktür [32].
* Polimerizasyon sona erdiğinde polimer çözünmüş olarak elde edilir. Bu da daha sonraki işlemler için kolaylık sağlayacaktır.
* Polimerizasyonun incelenmesi için uygun bir yöntemdir. Uygun çözücülerde monomerin konsantrasyonunda değişiklikler yapılarak polimerizasyon hızının monomer konsantrasyonu ile değişimi ve ya çözücünün zincir transferinde etkisi gibi parametreler incelenebilir [36].

Dezavantajları;

* Büyük miktarlarda pahalı yanıcı ve belki de toksik çözücüler gerektirmektedir.
* Çözücünün polimerden uzaklaştırılması da bir dezavantajdır. Distilasyon gerektirir ve bu da kayda değer bir miktarda maliyet getirir [29].
* Çözücüye zincir transferi önemli bir sorundur. Çözücü seçiminde zincir transfer sabiti küçük çözücüler seçilmelidir. Zincir transfer sabiti küçük olsa bile çözücünün polimerizasyon hızını ve elde edilen polimerin yapısını etkilediği görülmektedir [33].

3.2.4. Katı hal polimerizasyonu

Katı haldeki polimerizasyon reaksiyonları x ışınları, gamma ışınları, hızlandırılmış elektronlar çekirdek reaktörü ışınları gibi iyonlaştırıcı ışınlarla başlatılabilir. Polimerizasyon reaksiyonları serbest radikal ya da iyonik reaksiyonlarla gerçekleşebilir. [33].

Katı hal polimerizasyonu sanayide kondensasyon polimerlerinin molekül ağırlığını arttırmak amacıyla gerçekleştirilmektedir [31].

3.2.5. Yüzey arası polimerizasyon

Yüzey arası polimerizasyonda birbirinde çözünmeyen iki sıvı vardır. Bunlardan bir tanesi bir monomeri, ötekisi bir başka monomeri çözer. Polimerizasyon bu iki çözücü arasında gerçekleşir ve çözücüler arasında oluşan polimer katıdır [31].

Avantajları;

* Reaksiyon, oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında çok hızlı bir şekilde ilerler.
* Polimerin ara yüzeyden ayrılması reaksiyon sırasında bile kolaydır.

Dezavantajları;

* Çözücülerin veya reaksiyona girmemiş monomerlerin ayrılması yüksek maliyetli olabilir [29].

3.2.6. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda, monomer sabun veya deterjan gibi bir emülsiyon yapıcı bir madde ile su fazı içerisinde dağıtılmaktadır [32].

Reaksiyon başlatıcısı olarak suda çözünen (örn., potasyum persülfat) veya yağda çözünen (örn., 2-2'-azobisizobutironitril) başlatıcılar kullanılmaktadır. Bütadien, stiren, akrilonitril,

akrilat esteri ve metakrilat ester monomerleri, vinil asetat ve vinil klorür emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan monomer örnekleridir [37].
Monomer başlatıcı ve polimerin homojen karışımı ve açığa çıkan ısının reaktör yüzeyine çıkmasını sağlamak için çok yüksek bir karıştırma hızına gerek yoktur. Çünkü yüksek hızlarda karıştırma polimer taneciklerinin birleşmelerine neden olmaktadır. Bu sebeple orta derece bir karıştırma daha uygundur.

Emülsiyon polimerizasyonu ile boyalar, kağıt kaplamalar, halı altları ve çeşitli yapıştırıcılar vb. elde edilebilmektedir [31].

Avantajları;

* Yüksek reaksiyon hızı, yüksek polimerizasyon hızına sahiptir.
* Emülgatör kullanımı reaksiyon karışımının yüksek hızla karıştırılmasını gerektirmez [36].
* Düşük viskoziteye sahiptir.
* Reaksiyon ısısı kolayca dağıtılır.
* Yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilir.

Dezavantajları;

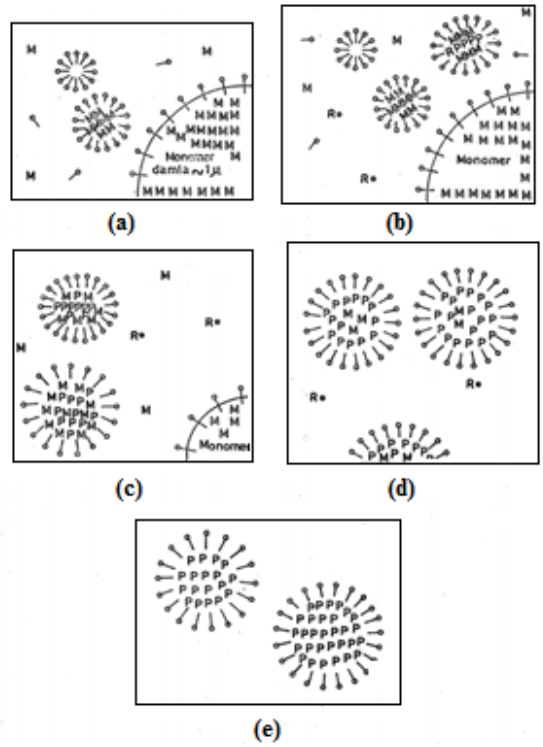
* Emülsiyon yapıcı madde ile kirlenme olabilmektedir [32].
* Katı polimeri kurtarmak için önemli bir teknoloji gerekmektedir [29].

<u>Emülsiyon sistemi</u>

Emülsiyon polimerizasyonunda, genellikle su kullanılır ve monomer emülsiyon yapıcı madde ile su fazında dağıtılır [31]. Başlatıcı olarak genellikle suda çözünen başlatıcılar kullanılır. Örnek olarak potasyumpersülfat verilebilmektedir. Su fazında oluşan radikaller miseller içerisindeki monomerle çarpışır ve reaksiyonu bu şekilde başlatırlar [36].

Emülsiyon polimerizasyonunu beş aşamadan oluşmaktadır. Bunlar; 1) reaksiyon başlamadan önce 2) polimerizasyonun başlaması 3) polimerizasyonun sürdürülmesi tüm

misellerin tükenmesi 4) monomer damlalarının tükenmesi 5) polimerizasyonun sonlanması aşamalarıdır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları a) reaksiyon başlamadan önce b) polimerizasyonun başlaması c) polimerizasyonun sürdürülmesi tüm misellerin tükenmesi d) monomer damlalarının tükenmesi e) polimerizasyonun sonlanması aşamaları [33]

Reaksiyon başlamadan önce

Emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı bir araya gelerek küçük kollodial yapıdaki tanecikler olan miselleri oluştururken bir kısmı da suda çözünürler. Suda az çözünen veya çözünmeyen monomerler sisteme eklendiğinde bir kısmı miseller içerisine girer bir kısmı sudaçözülürler. Emülsiyon polimerizasyonunun bu aşamasında Şekil 3.8 (a)' da gösterildiği gibi monomer yüzeyinde adsorplanan emülsiyon yapıcı moleküller stabilizatör ektisi yapar ve emülsiyonun bozulmasını engeller.

Polimerizasyonun başlaması

Su fazında çözünen başlatıcılar serbest radikaller oluşturur. Bir serbest radikal misel içerisine diffüzlenir böylece polimerizasyon başlar ve misel akif hale gelir. Şekil 3.8 (b)'

de de görüldüğü gibi bu aşamada ortamda monomer damlacıkları, aktiflenmemiş miseller ve polimerleşmenin devam ettiği aktif miseller bulunur.

Polimerizasyonun sürdürülmesi tüm misellerin tükenmesi

Monomer ve polimer içeren aktif miseller büyümeye devam ederken çözeltideki emülsiyon yapıcı molekülleri de yüzeylerine adsorplarlar ve böylece emülsiyon yapıcı maddelerin çözeltideki konsantrasyonları kritik misel konsantrasyonunun (KMK) altına düşer. KMK' nın korunması misel oluşumu ve sistemde sürekliliği açısından önemlidir. Emülsiyon yapıcı maddenin konsantrasyonunun bu değerin altına düşmesi halinde aktiflenmemiş miseller kararsız olurlar ve suda çözünürler. Aktif misellerin ise bir süre sonra iyice büyürler ve artık polimer taneciğihaline gelirler.
Bu aşamada Şekil 3.8 (c)' de görüldüğü gibi serbest radikallerle etkileşime uğramayan bütün miseller çözünür ve emülsiyon yapıcı maddenin ise tamamı polimer yüzeyinde adsorplanır.

Monomer damlalarının tükenmesi

Polimerizasyon polimer tanecikleri içerisinde devam eder. Damlacıklardan diffüzlenen monomer polimeri sürekli beslediği için polimer tanecikleri içerisinde monomer konsantrasyonu sabit kalır. Polimer taneciklerinin sayısı da polimerizasyon boyunca sabit kalır. Polimerleşme % 50-80' e geldiğinde monomer damlacıkları tükenir. Geri kalan monomerlerin tümü polimer tanecikleri içerisindedir Şekil 3.8 (d).

Polimerizasyonun sonlanması

Bu aşamada polimerizasyon sonlanmıştır. Genellikle %100 polimerleşmeye erişilir (Şekil 3.8 (e)) [33].

Emülsiyon polimerizasyon kinetiği

Emülsiyon polimerizasyonunun serbest radikal kinetiği Smith ve Ewartın tanımladığı kütle, çözelti, süspansiyon polimerizasyonlarındakinden farklıdır. Smith ve Ewart[1] (W.V. Smith and R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948)), şişmiş monomer misellerinin

(monomer-swollen micelles) yeterli düzeyde küçük olduğunu, yani ortalama olarak, bir partikülün içinde sadece bir yayılan zincir ya da kısıtlı zincirin her hangi bir zaman var olabildiğini varsaymışlardır. Bu şu anlama gelmektedir, radikal konsantrasyonu, $[IM_x]$, parçacık konsantrasyonunun, N (ml başına partikül sayısı) yarısına eşittir.

$$R_0 = k_p (N/2)[M] \qquad (3.20)$$

Bu ifade "$R_0 = kp\ [\ (fk_d\ /k_t)]^{1/2}\ I^{1/2}\ [M]$" ($R_0$ serbest radikal polimerizasyon hızı), kararlı durumdaki serbest radikal polimerizasyonu hız denkliği ile karşılaştırılmalıdır. Her ikisinde de hızlar monomer konsantrasyonu ile orantılıdır, emülsiyon polimerizasyon hızı artık başlatıcı konsantrasyonunun karekökü ile orantılıdır ancak N'ye bağlılığı ile başlatıcı konsantrasyona daha bir karmaşık bağlılık izler.

Monomer hidrofilik olduğu zaman emülsiyon polimerizasyonu ters emülsiyon prosesi ile devam edebilir. Bu durumda monomer (genellikle sulu çözeltiiçerisinde) yağ içinde su emülsiyon yapıcı madde ile organik çözücü içerisinde dağıtılmaktadır. Başlatıcı, su ya da yağ fazı içinde çözülebilir. Bir ters emülsiyon polimerizasyonu son ürünü organik fazda su ile şişmiş polimerin kolloidal dispersiyonudur [27].

Klasik (makro) emülsiyon polimerizasyonu

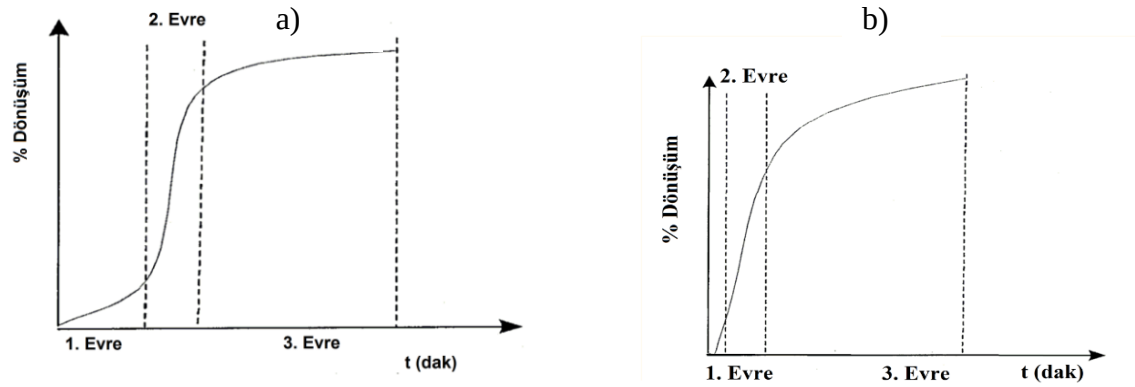
Klasik emülsiyon polimerizasyonunda bir monomer veya monomer karışımı emülgatörün sulu çözeltisinde serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilir. Bu tip polimerizasyonda su, monomer, emülgatör, başlatıcı ve zincir transfer ajanları, tampon ve bazen çekirdek bir lateks kullanılmaktadır.

Ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu

Ters emülsiyon polimerizasyonunda bir emülgatör kullanılır. Sürekli faz ortamında genellikle sulu çözelti içinde su ile karışabilir monomer emülsiyonlaştırılır. Bu tip emülsiyon polimerizasyonunda organik fazda çözünür bir başlatıcı kullanılır. Bunun sebebi suda şişen polimer partiküllerinin kolloidal dağılımını elde etmek içindir. Ters emülsiyon polimerizasyonunda suda şişen polimer partikülleri hızla transfer edilmektedir.

Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonunda elde edilen polimerlerin kullanım alanlarına göre tercih edilen boyutlara göre parçacık üretilebilmek için özel bir işlem gerektirmesi, parçacığın saflaştırılması, emülgatörün ortamdan uzaklaştırılması gibi zorlukları mevcuttur. Bazı monomerler emülgatörsüz de polimerleştirilebilirler. Emülgatörsüz olarak elde edilen kolloidaller monodispers, temiz yüzeyli ve kararlı haldedirler. Aynı zamanda emülgatör kullanılmaması çevresel açıdan avantajlı, endüstriyel açıdan pratik ve ekonomiktir. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonun yürüme mekaniması klasik emülsiyon polimerizasyon mekanizmasından farklıdır. polimerizasyonun 1. evresinde parçacık oluşumunun yavaş gerçekleşmesinden dolayı daha uzun sürmektedir. 2. Evre daha kısadır ve bu evrede birden yüksek dönüşümlere (% 80) ulaşılmaktadır. Elde edilen grafik "s" şeklinde olmaktadır (Şekil 3.9 (a))[38].



Şekil 3.9. Emülsiyon polimerizasyon aşamaları a) Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonun aşamaları b) Emülgatörlü emülsiyon polimerizasyonu aşamaları

3.3. Polimerlerin Mol Kütle Tanımları

Polimerleri diğer maddelerden farklı olan en önemli özelliklerinden bir tanesi uzun zincirli büyük molekül kütlesine sahip maddeler olmasıdır. Polimerlerin mol kütleleri oldukça büyüktür. Mol kütleleri bir polimerdeki bütün zincirlerin kütlesini değil birbirinden farklı büyüklükteki zincirlerin ortalama kütlelerini ifade eder. Bir polimerin farklı örneklerinin ortalama molekül kütleleri farklıdır. Ayrıca ayrı ayrı zincirlerinin mol kütleleri dağılımıda farklıdır. Polimerlerin bazı özellikleri örneğin; sadece polimerde görülen ısısal, optik, mekanik vb. özellikler polimerin mol kütlesine ve mol kütlesi dağılımına bağlı olarak

değişiklik göstermektedir (Şekil 3.10). Mol kütlesi arttıkça erime noktası, yumuşama noktası ve mekanik özellikleri artar. Polimer örneğinin ortalama mol kütlesi ile bir özelliği değişiyorsa ortalama mol kütlesi dağılımı ile de değişmektedir. Bu nedenle bir polimerin mol kütlesinin ve mol kütlesi dağılımının bilinmesi kullanım yerlerinin belirlenmesi açısından önemlidir [26].

Şekil 3.10. Polimerlerin kırılma indisi, yoğunluk, kopma dayanımı gibi fiziksel özelliklerinin mol kütlesi ile değişimi [25]

3.4. Polimerlerin Mol Kütlesi Türleri

Polimerlerin molekül ağırlık ortalamaları moleküler ağırlığın elde edilişine göre üç kategori altında toplanır.

3.4.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı ($\bar{M}_n$)

Sayıca ortalama molekül ağırlığı, donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçümü yöntemleriyle bulunur.

Moleküllerin toplam ağırlıkları, w
Molekül başına düşen moleküler ağırlık, n_i
M_i molekül ağırlığındaki moleküllerin mol kesri, X_i

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i X_i M_i \qquad (3.20)$$

3.4.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ($\bar{M}_w$)

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, ışık saçılması ultrasantrifüj ile sedimantasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle bulunur.

M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonu, c_i
M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık kesri, w_i
M_i ağırlıklı moleküllerin sayısı N_i
Bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonu, c

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i c_i M_i}{c} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{N_i M_i} = \sum_i w_i M_i \qquad (3.21)$$

3.4.3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı $(\overline{M_v})$

Viskozite ortalama molekül ağırlığı, polimer çözeltisinin vizkozitesi ile bulunur. Polimerin çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanır. Herbir konsantrasyonda çözünen moleküllerin vizkoziteye etkileri Eş. 3.22 ile belirlenir.

$$\frac{n-n_0}{n_0} \text{ ve ya } \frac{n}{n_0} - 1 \qquad (3.22)$$

Burada n_0 çözücünün, n ise çözeltinin viskoziteleridir. Çözünenin birim konsantrasyon başına vizkoziteye etkisi;

((n/n0)-1)/c (3.23)

Sonsuz seyreltik çözelti durumunda moleküllerin vizkoziteye etkisi;

$$[n] = \lim_{c\to 0} \frac{\frac{\eta}{\eta_0}-1}{c} \qquad (3.24)$$

η mutlak viskozite değeridir. η gerçekte bir vizkozite değildir. η_0 bağımlıdır ve viskozite birimi içermez. Bir molekülün sekli ve moleküler kütlesini belirlemek için o molekülün

çözeltisinin gerçek viskozitesi kullanılır. Mutlak viskozitenin mol kütlesi arasındaki bağıntı,

$$\eta = K\, M_v^a \qquad (3.25)$$

M, polimerin moleküler kütlesi; K ve a bilinen moleküler ağırlıktaki polimer fraksiyonlarının ölçülmesi ile elde edilir. Deneysel sabitlerdir. Viskozite ortalama molekül ağırlığı,

$$M_v = [w_i M_i^a]^{1/a} \qquad (3.26)$$

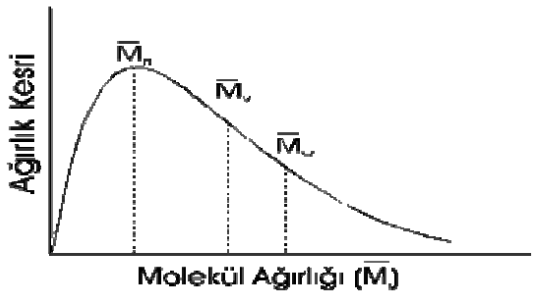
eşitliği yazılabilir [39].

3.4. Molekül Ağırlık Dağılımları

Eş. 3.25' deki a değeri genellikle a= 0,5-1,0 arasında değerler alır. Bu değerler dikkate alındığında M_v nin M_n den daima büyük olduğu sonucuna ulaşılır. Ancak a'nın en yüksek değeri aldığı a=1 durumunda M_w'ye eşit olabilceği görülür. a<1 olan polidispers yani heterojen bir polimer için;

$M_w > M_v > M_n$ olur.

Molekül ağırlığı dağılımı genişlerse, farklı molekül ağırlığı ortalamaları arasındaki farklar da büyür. Şekil 3.11' de bir polimer örneğinin molekül ağırlığı dağılımı görülmektedir.



Şekil 3.11. Bir polimer örneğinin molekül ağırlığı dağılımı

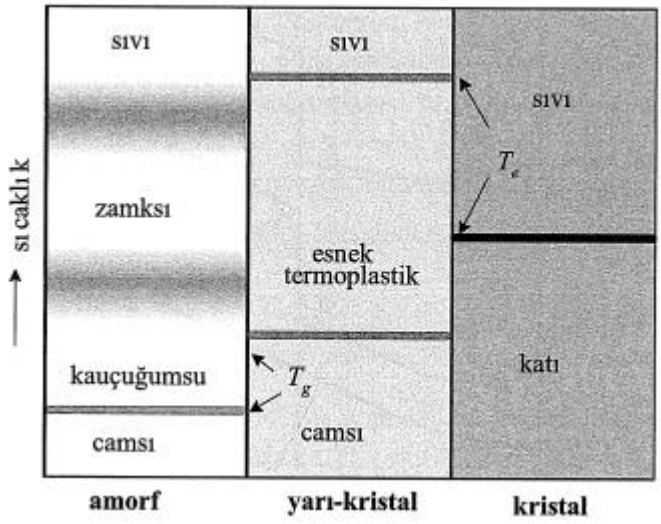
Molekül ağırlığı dağılımı eğrileri molaküler mimarinin tanınmasında oldukça önemlidir. M_w/M_n orası veya M_n ve M_w arasındaki fark (polidispersite indisi PDI'dır. PDI ~1 ise

monodispers (homojen) polimerler, PDI>1 ise polidispers yani geniş dağılımlar anlaşılmaktadır [31].

3.5. Polimerlerin Erime ve Camlaşma Sıcaklıkları (T_m Ve T_g)

Sıvı halde bulunan bir polimer soğutulduğunda ya tamamen amorf ya da kısmen kristalsi bir katı halinde gelir. Amorf yapıda malzemenin tümünde moleküller hareket halindedirler. Yarı kristal yapıda ise moleküller amorf bölgelerde hareketli iken, kristal bölgelerde hareketsizdirler. Termal enerji soğutma işleminde belli bir noktada bağlar arasında dönüş olamayacak kadar azalır ve böylece amorf bölgelerde zincirler rastgele konumlarda sabitleşir ve donarlar. Bu durumun meydana geldiği nokta camsı geçiş noktasıdır (T_g) [28]. T_m tam kristal bir polimerin erime sıcaklığıdır. Bu noktada polimer kıvamlı bir sıvıya döner. Pratikte tam kristal polimerler yoktur. Polimer kristali dendiğinde yarı kristal yapı düşünülmelidir [40]. Tamamen kristal yapıdaki polimer örnekleri uygun koşullar altında laboratuvarlarda hazırlanabilmektedir.

Bir polimerin amorf, kristali, yarı kristal oluşu ısı karşısındaki davranışını göstermektedir Şekil 3.12). Amorf polimerler, düşük sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılgan bir yapıda bulunurlar. Amorf polimerler ısıtılıp Tg sıcaklığına geldiğinde kauçuğumsu yani deri gibi yumuşarlar. Bu sıcaklığın üzerinde bir sıcaklığa kadar ısıtılırlarsa zamk görüntüsünü alır, yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı hale geçer. Yarı kristalin polimerler Tg'nin altında kırılgan bir yapıdadırlar. Bu özelliklerini Tg'ye kadar korurlar. Bu sıcaklık üzerinde ısıtıldıkları zaman belli bir miktar yumuşarlar, amorf bölgeleri tutan mikrokristal yapıları sebebiyle esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar kauçuğumsu ve zamksı yapı göstermezler. Erime sıcaklığına geldiklerinde kristal yapıları yıkılır ve viskoz bir sıvı halinde erirler. Tam kristal polimerler ise serttirler. Camsı geçiş göstermezler. Belli bir erime sıcaklığında erirler [25].



Şekil 3.12. Amorf, yarı kristalinve kristal maddelerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri

Tam kristal ve yarı kristal maddelerde davranış değişiklikleri berlirgin, amorf maddelerde camsı geçiş dışındakiler derecelidir. [25]

3.6. Polimerlerin Karakterizasyonu

Polimerlerin karakterizasyonunda birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda anlatılmaktadır.

3.6.1. Yüzey analizi

Bu alanda kullanılan teknikler maddenin yüzeyi hakkında bilgi vermektedir. Son zamanlarda kullanılan teknikler; Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Taramalı Tünelleme Mikroskopu (STM), Atomik Kuvvet Mikroskopu (ATM)'dur.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopu jeoloji, kimya, biyoloji, malzeme gibi birçok alanda katı yüzeylerinin özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntemde katı yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demeti ile taranır. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili fotonlar olmak üzere yüzeyden çeşitli sinyaller oluşturulur. Bunların içerisinde en yaygın olanları; 1) taramalı elektron

mikroskopunun temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar 2) elektron mikroskob analizinde kullanılan X-ışını emisyonudur [41].

3.6.2. Termal analizler

Maddeye kontrollü sıcaklık uygulandığında, maddenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniklerdir. Bu teknikler arasında Termogravimetrik Analiz (TGA), diferansiyel Termal analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) bulunmaktadır.

Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde, kontrol edilen bir atmosferdeki numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa karşı, zamanla doğrusal olarak kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiğine termogram veya termak bozunma eğrisi denilmektedir. Sıcalık değişiminin analitin kütlesinde bir değişim oluşturması gerektirdiği için bu yöntem DTA ve DSC ‘ye göre elde edilen bilgilerden biraz daha sınırlıdır. Bu sebeple bu yöntem büyük ölçüde bozunma ve yükseltgenme reaksiyonları ve buharlaşma, süblimleşme, desorpsiyon gibi sınırlı işlemler ile sınırlıdır. Polimerlerle ilgili çalışmalarda büyük önem kazanan bir yöntemdir. Termogramlar, polimer ürünlerinin bozunma mekanizmaları hakkında bilgi sahibi olunmasında yardımcıdır. Polimerlerin bozunma şekilleri karakteristik olması sebebiyle bu polimerlerin tanınmasında yararlanılmaktadır [41].

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri ile termal analiz, numune ve referansa kontrollü bir sıcaklık uygulayarak aralarındaki ısı akışı arasındaki farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir. DSC enerji farkının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntemdir. DTA ise sıcaklık farkının ölçüldüğü bir yöntemdir [41].

3.6.3. X-ışını difraksiyonu

X ışını difraksiyonu metotunda elektromagnetik ışınla etkileşim ile maddenin yapısı ve ışının dalga boyu ile bağlantılı girişimler incelenir. Atomların veya moleküllerin dizilişleri hakkında bilgi edilebilir ayrıca polimerlerin kristalin yapılarıda bu metotla görülebilir. Maddenin yapısı düzgün dokuda olduğunda girişim keskindir ve ışın kırılır ya da saçılır. Bu bahsedilen durum sadece özel deney koşullarında meydana gelmektedir [31].

3.6.4. Spektroskopik yöntemler

Spektroskopi elektromagnetik ışımanın madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalıdır. Elektromagnetik ışımanın organik moleküller tarafından soğurulması; moleküldeki atomların türüne, düzenlenmesine, moleküllerin şekline, büyüklüğüne v.b. bağlıdır. Bu sebeple organik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi, yapılarının aydınlatılması, spektrokimyasal özelliklerinin bulunması ve saflık kontrolünde yararlanılmaktadır [42]. İnfrared spektroskopi, NMR spektroskopi spektroskopik yöntemlerdir.

<u>İnfrared Spektroskopisi ve (IR) Fourier dönüşümlü spektrofotometre (FTIR)</u>

Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların moleküllerin titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki değişimlerinden meydana gelmesiyle açıklanabilir [41]. Günümüzde Fourier dönüşümlü cihazlar hız, güvenirlilik, kullanım kolaylığı gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir [41]. Ayrıca polimerler için kullanıldığı takdirde daha hassas ve daha sağlıklı analizler elde edilmektedir.

Polimerlerin infrared spekturumları polimerlerin tekrar birimlerinin birçok kez yinelenmesiyle oluşan uzun zincirler olması, bu uzun zincirlerdeki tekrar birimlerin normal titreşimleri tüm polimerdeki birimlerinkiyle aynı frekansta olması ve pek çok titreşimin seçim kuralları ile engellenerek absorpsiyonu gerçekleştirememesinden dolayı oldukça basittir [31].

3.6.5. Mekanik özellik testleri

Polimerlerin mekanik özelliklerini belirlemede belirli testler kullanılmaktadır. Bunlar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir;

* Statik testler
* Geçici testler (örn., kayma ve gerilme gevşemesi)
* Darbe testleri
* Yorma testleri

Statik testler, test örneği sabit oranda bir sıkıştırma ya da gerilme kuvvetine uğradığında gücü ölçmek için kullanılır. Bu testler polimer malzemenin mekanik özellikleri olan gerilme ve uzama modülleri hakkında bilgi verir.

Geçici testler, ölçümleri polimer örneğinin hızla gerilip uzatıldığında ya da strese maruz bırakıldığında malzemenin zamana karşı gücünü (ya da stresi) verir.
Darbe testleri, bir örnek için farklı yüklemeler altında bozulduğu enerjyi ölçmek için kullanılır.

Yorma testleri, uygulanan stres çevriminin sayısını belirler [29].

4. KOPOLİMERLER

Polimerlerin çeşitli kimyasal veya fiziksel işlemlerle özellikleri değiştirilebilmektedir. Bu işlemler polimerlerin kullanım alanlarına göre istenilen özelliklerin kazanılmasını sağlar. Böylece kullanım alanlarıda genişleyebilmektedir. Bu amaçla bir monomer başka bir monomerle polimerleştirilerek istenilen özellikte bir polimer elde edilebilir. Kopolimerizasyon, kimyasal bileşimi farklı iki monomerin polimerleşmesine denir. Bu yöntemle elde edilen polimere ise kopolimer denir [26].

Örneğin araç lastiklerinin üretiminde yaygın olarak kullanılan stiren bütadien kauçuğunda (SBR), kopolimer yapısında bulunan stiren yumuşak özellikteki homopolibütadiene sertlik kazandırarak daha dayanıklı hale getirmektedir [25].

A ve B iki farklı monomer olsun. A'nın polimeri PA ve B'nin polimeri PB homopolimerlerdir. A ve B'nin kopolimerleşmesinden P(A-B) kopolimeri oluşur. 4 çeşit kopolimer vardır.

Rastgele kopolimer, A ve B monomerlerinin polimer zincirinde rastgele dağılmalarından oluşur.

A—B—A—B—B—A—A—A—B—A—B—B

Blok kopolimer, monomerler uzun bölgeler halinde ayrı ayrı bloklar oluştururlar.

A—A—A—A—A—B—B—B—B—B—B—B

Ardarda kopolimer, A ve B monomerleri zincirde ard arda sıralanırlar.

B—A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—A

Graft kopolimeri, bu tip kopolimerde A polimerik zincirine B blokları aşılanır [31].

A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A
B B
B B
B B

4.1. Kopolimer Denklemleri

Bir kopolimerizasyon reaksiyonunda büyüyen kopolimer zincirinin kimyasal aktifliği zincirin uç noktasındaki monomere bağlıdır. M_1 ve M_2 monomer olsunlar. Bu monomerlerin kopolimerizasyonunda büyüyen iki tür radikal olacaktır. Bu monomerlerin son birimleri M_1 M_2 zincir radikallerinide M_1^* M_2^* ile gösterilsin. Son grubu M_1 olan polimerik zincir radikalinin M_1 monomeri ile reaksiyonundaki çoğalma hız sabiti k_{11}, M_2 monomeri ile reaksiyonundaki çoğalma hız sabiti k_{12} olsun. Bu durumda 4 türlü çoğalma reaksiyonu gerçekleşebilir.

Reaksiyon			Hız
	$\rightarrow$		
$M_1^* + M_1$		M_1^*	$k_{11}\,[M_1^*]\,[M_1]$
$M_1^* + M_2$	$\rightarrow$	M_2^*	$k_{12}\,[M_1^*]\,[M_2]$
$M_2^* + M_1$	$\rightarrow$	M_1^*	$k_{21}\,[M_2^*]\,[M_1]$
$M_2^* + M_2$	$\rightarrow$	M_2^*	$k_{22}\,[M_2^*]\,[M_2]$

Kararlı hal durumunda bu radikallerin oluşma ve yok olma hızları birbirine eşit olacağı için aşağıdaki denklemi yazılabilir.

$$k_{21}\,[M_2^*]\,[M_1] = k_{12}\,[M_1^*]\,[M_2] \qquad (4.1)$$

M_1 ve M_2 monomerlerinin harcama hızları ise;

$$-d[M1]/dt = k_{11}\,[M_1^*]\,[M_1] + k_{21}\,[M_2^*]\,[M_1] \qquad (4.2)$$

$$-d[M2]/dt = k_{12}\,[M_1^*]\,[M_2] + k_{22}\,[M_2^*]\,[M_2] \qquad (4.3)$$

Bu denklermler birbirine bölünüp radikal konsantrasyonlardan bir tanesi Eş. 4.1 ile yok edilirse;

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \left[\frac{M_1}{M_2}\right] . \frac{r_1\,[M_1+[M_2]}{r_2\,[M_2]+[M_1]} \quad (4.4)$$

Bu denklem kopolimerizasyon denklemi elde edilir.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ ve } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (4.5)$$

r_1 ve r_2 monomer reaktiflik oranlarıdır.

f_1 ve f_2 sıvı fazdaki M_1, M_2 monomerlerinin mol kesirlerini F_1, F_2 de kopolimer içindeki bileşimleri gösterilecek olursa,

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1]+[M_2]} \quad (4.6)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1]+d[M_2]} \quad (4.7)$$

Bu denklemleri kopolimerizasyon denklemi ile birleştirilirse aşağıdaki bağlantı elde edilir.

$$F_1 = r_1 f_2^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2) \quad (4.8)$$

Monomer bileşimi $f_1 = (1-f_2)$ olduğunda ve r_1 r_2 reaktiflik oranları hakkında bilgi sahibi olunursa bir an için polimere giren madde bileşimlerine Eş 4.7 ile ulaşılabilir [33].

Kopolimerizasyon denklemi yardımıyla sentezlenmek istenen kopolimerin reaktiflik oranlarına, r_1 ve r_2, başlangıçta kullanılan veya ortamdaki monomerlerin derişimlerine bağlı bir şekilde kopolimerin bileşimi hesaplanabilir [25].

Eşitlik üzerinde aşağıdaki genellemeler yapılabilir:

i) Derişim oranlarının değeri birimsiz olduğundan, kopolimerizasyon ortamının seyreltilmesi ya da değiştirilmesi bağıntıyı etkilemez (kopolimer bileşimi değişmez).
ii) Eşitlikte başlama ve sonlanma tepkimelerine ilişkin bir terim bulunmadığı için kopolimerizasyonun başlatılma ve sonlanma türü kopolimer bileşimini etkilemez.

iii) Bağıntıda ortam özelliklerine yönelik bir terim de bulunmaz, bu nedenle sisteme dışarıdan katılan maddelerin r_1 ve r_2 nin sayısal değeri üzerine etkisi önemsizdir [25].

Aşağıdaki çizelgede stiren ve metil metakrilatın bazı monomerlerle olan reaktiflik oranları görülmektedir [26].

Çizelge 4.1. Bazı monomerlerin reaktiflik oranlarının değerleri

M_1	r_1	M_2	r_2	T(^{0}C)
Metilmetakrilat	0,36	Acenaftalin	1,1	60
	0,46	Stiren	0,52	60
	9,0	Vinil klorür	0,07	68
	2,4	Viniliden klorür	0,36	60
Stiren	90	Etil vinil eter	0	80
	42	Vinil asetat	0	60
	15	Vinil klorür	0,01	60
	1,8	Viniliden klorür	0,13	60

5. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozit malzemeler, aynı veya farklı gruplardaki iki veya daha fazla sayıda malzemelerin en iyi özelliklerini bir malzemede toplamak için makro düzeyde birleştirilmsiyle elde edilen malzeme türleridir. Genel olarak bir kompozit malzeme daha düşük modül ve dayanıma sahip matriks veya reçine ana fazı ve bu fazın içine dağılmış tali fazı olan ve daha az miktarda kullanılan takviye elemanlarından meydana gelmektedir. Takviye elemanları genel yükü taşır ve matriksin rijitlik ve dayanıklılığını arttırlar. Matriks ise elyaflara yük ve gerilim transferi sağlayabilmek için elyaf-matriksi bir arada tutar ayrıca takviye elemanlarının çok gevrek ve kırılgan olmalarından dolayı yüzlerini dış ve çevresel etkilere karşı korurlar [2].

5.1. Kompozit Malzemelerin Avantajları

* Yüksek Mukavemet: Kompozit malzemelerin çekme ve eğilme mukavemeti birçok metalik malzemeden çok daha fazladır. Kompozit malzemelere istenen yönde ve bölgede gerekli mukavemet verilebilmesinden dolayı malzemeden tasarruf yapılarak, daha hafif ve ucuz ürünler elde edilir.
* Kolay Şekillendirebilme: Büyük ve kompleks parçaların tek işlemle bir parça halinde kaplanabilmesi malzeme ve işçilikten kazanç sağlanmasında önemlidir.
* Elektriksel Özellikler: Kompozit malzemenin eldesinde çok üstün elektriksel özelliklerde uygun malzemelerin kullanılmasıyla istenilen elektriksel özelliğe sahip kompozit malzeme elde edilebilir. Büyük enerji nakil hatlarında kompozitler iyi bir iletken ve ya iyi bir yalıtkan malzemesi olarak kullanılabilirler.
* Isıya ve Ateşe Dayanıklılığı: Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden elde edilen kompozitler yüksek ısı altında kullanılabilirler. Bazı özel katkı maddeleri kullanılması ile kompozitlerin ısıya dayanımı arttırılabilir.
* Kalıcı Renklendirme: Kompozit malzemeye, kalıplama esnasında reçineye ilave edilen pigmentler sayesinde istenen renk verilebilir ayrıca bu işlem ek bir masraf ve işçilik gerektirmez.
* Titreşim Sönümlendirme: Kompozit malzemelerde doğal bir titreşim sönümleme ve şok yutabilme özelliği vardır. Bu özellikle de çatlak yürümesi minimize edilir [43].

5.2. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemelerin gruplandırılmasında birçok farklı yaklaşım kullanılabilir. En yaygın olan sınıflandırmalar matris malzeme cinsine göre ve takviye elemanlarına göre yapılanıdır.

5.2.1. Matris malzeme cinsine göre sınıflandırma

Metal matrisler

Metal kompozitler; Metallerin, liflerle veya taneciklerle takviye edilmesiyle oluşmaktadır. Dış etkilere, yüksek sıcaklıklara dayanımı, modülü ve akma dayanımı olduça yüksektir. En önemli metal matrisleri alüminyum ve alaşımlarıdır. Korozyona karşı direncin olmasının istendiği durumlarda saf alimünyum birim kütle başına yüksek dayanım özelliğinin olmasının istendiği durumlarda ise alaşımları kullanılır. Metal matrislerin hazırlanmasında titanyum, magnezyum ve berilyum da kullanılmaktadır.

Seramik matrisler

Seramik kompozitler, Li_2O_2-Al_2O_3-SiO_2, SiO_2 ve BaO-SiO_2-Al_2O_3-Si_3N_4 (SiC ile) gibi seramik matrislerden hazırlanır. Takviye edici olarak daha çok Al_2O_3, SiC, Si_3N_4 vb maddeler kullanılır [44].

Plastik matrisler

Kompozit malzemelerde plastiks matriks olarak kullanılan plastikler üç çeşittir.

* Termoplastikler; Asetal, akrilik, akronitril-bütadien-stiren, politetra floretilen, poliamit, polikarbonat, polietilen, polyester, polivinilklorür, naylon 6.6, polistiren, polipropilen v.b.
* Termosetler; epoksi, fonelik, polyester, silikonlar, amino reçineler v.b.
* Elastomerler; kauçuk v.b. [2].

5.2.2. Takviye elemanlarına göre sınıflandırma

Kompozit malzemeler takviye elemanlarına göre elyaf takviyeli kompozit malzemeler, parçacık takviyeli kompozit malzemeler, tabakalı kompozit malzemeler olmak üzere üçe ayrılmaktadır.

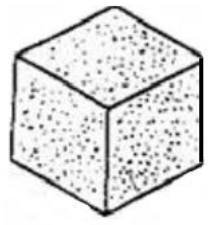
Elyaf takviyeli kompozit malzeme

Sert, dayanıklı, iyi bir elastikliğe sahip elyaflar yumuşak ve sünek matris içine katıldığında çekme dayanımı, yorulma dayanımı, özgül modül ve özgül dayanım gibi özelliklerini geliştirir. Matriks malzemesi uygulanan kuvveti elyaflara transfer eder böylece yumuşaklık ve tokluk özelliği elde edilir. Elyaf uygulanan yükün çoğunu taşır (Şekil 5.1).

Şekil 5.1. Elyaf takviyeli kompozit

Parçacık takviyeli kompozit malzeme

Parçacık takviyeli kompozit malzemeler (Şekil 5.2), tek veya iki boyutlu makroskobik partiküllerin ya da sıfır boyutlu kabul edilen mikroskobik partiküllerin matriks ile oluşturdukları kompozit malzemelerdir. Ortalama gömülen parçacık boyutu 1µm'den büyüktür. Elyaf hacim oranı % 25' ten fazla kullanılmamaktadır. Bu tarz kompozit malzemede en çok kullanılan parçacıklar Al_2O_3 ve SiC'den oluşan seramiklerdir.



Şekil 5.2. Parçacık takviyeli kompozit

Tabakalı kompozitler

Tabakalı kompozitler (Şekil 5.3), malzemenin temek eksenleri doğrultusunda değişik yönlerdeki tabaka ve katmanların üst üste konulmasıyla elde edilen bir kompozit çeşididir [2].

Şekil 5.3. Tabakalı kompozit [45]

5.3. Nanokompozit Malzemeler

5.3.1. Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları

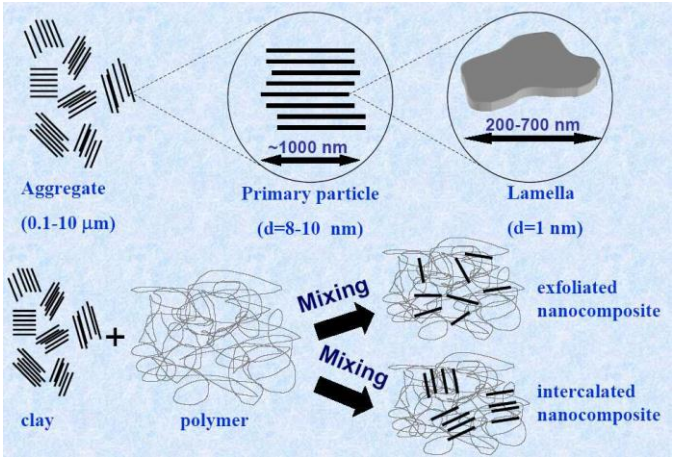
Polimerik nanokompozitlerin % 90' ı polimer esaslı matrislerle hazırlanmaktadır. Polimerlerin kullanım alanlarının giderek artmasıyla kullanım yerlerine göre mekanik, ısıl, ve elektriksel özelliklerinin geliştirilmesi ve dolayısıyla mevcut polimerlerin katkı maddeleri ile bu özellikleri sağlaması önem kazanmış ve bu yönde çalışmalar artmıştır. Polimerler genelde fiberler ve tanecikler ile takviye edilmekte ise de günümüzde polimer matrisler nanometrik boyutlardaki tanecikler ile takviye edilmeye başlanmıştır. Bu şekilde elde edilen kompozit malzemelere polimerik nanokompozitler adı verilmektedir. Polimerik nanokompozit malzemelerin çeşitli üretim yöntemleri vardır. Bunlar; eriyik harmanlama, yerinde polimrizasyon ve diğer tekniklerdir. Yöntemler üretilen kompozit malzemenin özelliklerine ve üretim verimliliğine göre seçilir. Birçok araştırmacı genel olarak, eriyik harmanlama, ekstrüzyon, basınçlı kalıplama yöntemlerinin birleşimini tercih etmektedir. Polimer nanokompozitin istenen özellikte üretilmesi için taneciklerin matris içerisinde düzenli dağılması gerekmektedir.

Polimerik nanokompozitler elektronik elemanlarda, otomotiv sanayisinde, uçak sanayisinde ve sağlık sektörlerinde kullanılmaktadır [46].

Polimer kil nanokompozitleri

Polimer kil nanokompozitleri polimer matrislerinin içine nanokil tabakalarının dağıtılması ile hazırlanan bir kompozit malzeme çeşididir. Killer hidrofilik özellikte olduklarından hidrofobik özellikteki polimerlerle karışmazlar bu sebeple karışmanın sağlanması ve tabakalar arası mesafenin arttırılması için genellikle uzun zincirli alkil amonyum tuzları ile modifiye edilmektedirler. Killerin bazı avantajları vardır bunlar; doğayla özdeş, ucuz ve büyük miktarlarda temin edilebilmelerinin mümkün olmasıdır [11].

Polimer kil nanokompoziti normal polimerlere göre daha yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek çekme gerilimi ve korozyona karşı direnç gibi özellikler göstermektedir. Bu özellikleri kütlece % 0,1-10' luk kil içeriği ile sağlamak mümkündür. Polimer kil nanokompozitlerinde polimer-kil uyumluluğunun elde edilmesi oldukça önemlidir. Son ürün tepkime ve organokilin koşullarına göre dağılmış (exfoliated) ve tabakalı (intercalated) olmak üzere iki farklı yapıya sahip olabilir. Polimerizasyon genişlemiş tabakalar arasında gerçekleşiyorsa ve kil tabakaları polimer faz içerisinde dağılmışsa bu yapı dağılmış (exfoliated) nanokompozit, eğer polimerizasyon yine tabakalar arasında da gerçekleşiyorsa ancak kil tabakaları polimer icinde dağılmıyorsa ve sadece tabakalar arası uzaklık artıyorsa bu yapı tabakalı (intercalated) yapıdır (Şekil 5.4) [47].



Şekil 5.4. Nanokompozit sentezi

5.4. Nanokompozit Malzemeler İçin Sentez Yöntemleri

Nanokompozitleri üretmek için dört farklı yöntemden yararlanılmaktadır. Bunlar; çözelti yaklaşımı, ın-situ polimerizasyonu, eriyikten hazırlama yaklaşımı, sol-jel yöntemleridir.

5.4.1. Çözelti yaklaşımı

Bu yöntemde, polimer uygun bir çözücüde çözünür. Polimer tabakaların üstünde absorplanır ve daha sonra çözücü buharlaştırılır. Tabakalar polimerin arasına yerleşerek düzgün çok katlı bir yapı oluşturmak için yeniden birleştirilir. Endüstriyel uygulamalarda çok miktarda çözücü kullanımı gerekeceğinden, uygun bir yöntem değildir.

5.4.2. In-situ polimerizasyonu

Bu yöntem, monomer moleküllerinin şişmiş olan plakaların arasına girerek polimerleşmesine dayanır. Monomer, moleküllerinin polaritesi etkisi sebebiyle kil tabakaları arasına yerleşir ve polimerizasyon gerçekleşir.

5.4.3. Eriyikten hazırlama yaklaşımı

Bu yöntemde, eriyik fazdaki termoplastik ile tabakalı silika mekanik olarak karıştırılır. Çözücüye gerek yoktur. Eğer tabakaların yüzeyleri polimerlerle yeterince uyuşabilir yapıdaysa tabakalar arasındaki bölgeye polimer zincirleri yerleşir ve nanokompozit oluşumu gerçekleşir.

5.4.4. Sol-jel yöntemi

Sol-jel, solüsyon-jelleşme kelimelerinin kısaltılışıdır. Bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içerir. Toz kaplama ve fiber üretiminde, saf ve homojen, tanecik boyutunun ise mikronun altında ve dar bir dağılım aralığı olması istenilen sistemlerde uygulanır [44].

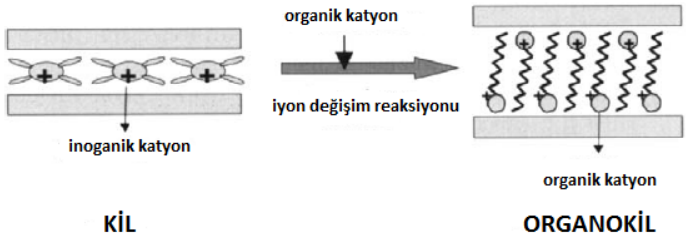
6. KİL MİNERALLERİ

Doğal olarak oluşan, ince taneli minarallerden meydana gelen yeterli miktar su eklenince genel olarak plastikleşen bunlara ek olarak kuruma veya pişmeyle sertleşebilen malzemelere kil denir. Kil mineralleri, sulu alüminyum silikat yapısındadır ancak bazı minerallerde alüminyum yerine demir veya magnezyum bulunur. Doğada bulunan killer, iki veya daha çok kil mineralinin karışımıdır. Kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller bulunmaktadır ayrıca birçok kil malzemesi, organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları içermektedir. Kilin özellikleri küçük miktardaki bir bileşenle büyük ölçüde değişebilmektedir. Killer, yüksek yüzey alanlarına sahip olması nedeniyle iyi adsorplama özelliğine sahiptirler. Killer hidrofilik karakterdedirler bu sebeple suda fazla çözünen polar ya da katyonik haldeki organik maddeler hariç, organik moleküllere karşı gösterdikleri adsorpsiyon kapasiteleri çok düşüktür. Kil parçacıkları tamamen veya kısmen kolloidal boyutlarda olmalarından dolayı su içinde uzun süre süspansiyon halinde kalabilirler. Ayrıca killer, elektrolitler tarafından yüzdürülebilirler, çözeltiden iyonları adsorplayabilirler. Bu adsorplanan iyonlar çözelti derişimindeki değişiklikten dolayı diğerleri ile yer değiştirebilirler. Killer küçük boyutlarda olmalarıyla su ve organik maddeleri absorplarlar ve bu sayede plastiklik kazanırlar. Yani ıslandıklarında biçimlendirilebilirler [48].

6.1. Organokil

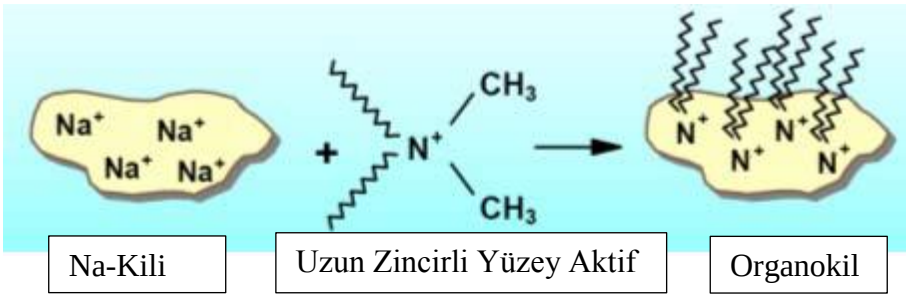
Killer, basit bir yer değiştirmesi ile organokillere dönüşürler. Bu dönüşüm sonunda kilin yüzeyi organofilik özelliktedir ve organik fazlarda dağılması mümkün hale getirilir (Şekil 6.1).

M+- B + (CH3-N-R) → (CH3-N-R) - B + M+
R: Alkil Grup
M+: Değişebilir İnorganik Katyonlar



Şekil 6.1. İyon değişim reaksiyonu ile organokil hazırlama [49].

Kil mineralinin yer değiştirme tepkimesinde bir alkil amonyum tuzu kullanılır. Organokilin adsorpsiyon kapasitesini, tabakalar arası uzaklık değerini ve hidrofobiklik derecesini uzun zincirli, kısa zincirli ya da halkalı bir yüzey aktif madde kullanılması etkilemektedir. Sodyum ve kalsiyum gibi katyonları yerine büyük organik moleküllerin yüzeylere tutunması sonucu tabakalar arası uzaklık artar ve bu tabakalar arası uzaklık değeri normal killere göre daha yüksektir. Bu durum polimer-kil nanokompozit sentezi için önem taşımaktadır. Çünkü Polimerizasyonda oluşan polimerler tabakalar arası uzaklığın fazla olmasıyla tabakalar arasında rahat ilerler ve kompozitin uygun sentezlenmesini sağlarlar (Şekil 6.2) [47].



Şekil 6.2. Organokil sentezi

6.2. Bentonit Kili

Ana kil minerali montmorillonit ya da smektit grubun bir başka elemanı olan killere özel olarak "bentonit" adı verilmiştir ve bentonit, volkanik kül veya tüf gibi, camsı volkanik gerecin kimyasal ayrışmasıyla ve bozuşmasıyla ortaya çıkan, son derece küçük kristaller halindeki kil minerallerinden (başlıca montmorillonit) oluşur. Ayrıca büyük ölçüde kollidal silisten ibaret, yumuşak, şekillendirilebilir, gözenekli ve açık renkli bir kayadır. Formülü ; (Na, Ca) (Al, Mg) 6 (Si_4O_{10}) 3 (OH) $_6$ n H_2O 'dir. Bentonit kili kolloidal özellikte ve plastisitesi yüksek bir kildir. Bentonitle birlikte kuvars, mika, feldspat, pirit ve bazı

mineraller bulunur. Bu kil çeşidinin rengi beyaz, gri, sarı, pembe ve yeşil olabilir, yoğunluğu 2,6 g/cm$^{3'}$ tür. Bunlara ek olarak İyonlaşma kapasiteleri yüksektir. Kimyasal özelliklerine göre sodyum bentonit ve kalsiyum bentonit olarak iki gruba ayrılır. Sodyum bentonit genelde sondaj bentoniti ve döküm bentoniti olarak işlenir ve kullanılır, Kalsiyum bentonit ise özellikle ağırtma toprağı olarak işlenir ve kullanılır [50].

6.2.1. Organo-bentonit

Organo-bentonit killeri doğal bentonitlere göre daha organofilik bir yapıya sahiptirler. Ayrıca polar olmayan organik çözeltileri soğurma kapasiteleri doğal bentonitlere nazaran daha fazladır. Bentonitlerin modifikasyon işlemlerinde daha çok yüzey aktif madde olarak alkil amonyum iyonları kullanılmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda ise özellikle kuvaternar alkil amonyum iyonları kullanılmaktadır. Katyonik boyalar ve katyonik komplekslerde kullanılan diğer önemli bileşik gruplarıdır. Organo bentonitler, bentonitlerle katı hal tepkimesi ya da çözeltilerle katyon değiştirme gibi yöntemlerle elde edilebilir. Katı hal tepkimesi yöntemi yaygın olarak kullanılan bir yöntem değildir. Bu yöntemde bentonit kili, herhangi bir çözücü madde kullanılmadan organik moleküllerin kuru kil minerallerinin dış yüzeyine tutunarak kompleks oluşturmalarıyla modifiye edilir. Silikat tabakaları arasında katyon geçişi olmaz. Katyon değiştirme yönteminde, iyon değiştirme metodu ile bentonit içindeki yer değiştirebilen katyonların genel olarak sulu çözeltideki kuvaterner alkil amonyum ya da farklı organik bileşik katyonları ile yer değiştirmesiyle modifiye bentonit elde edilir [51].

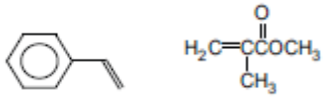
7. POLİ (STİREN-KO-METİLMETAKRİLAT)

Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın özellikleri aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir [52].

Çizelge 7.1. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın genel özellikleri

Yaygın adı	poli (stiren-ko-metil metakrilat)
ACS ismi	2-propenoik asit, 2-metil- ,metil ester polimer ile etenil benzen
Kısaltma ismi	SMMA

Çizelge 7.2. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın sentezi

Monomerlerinin yapısı	Birim -	Stiren metilmetakrilat 
Monomerlerin moleküler ağırlıkları	dalton, g/mol, amu	Stiren: 104,15 Metilmetakrilat: 100,12
Stiren içeriği	% mol	40-59
Sentez metodu	-	Stiren ve metilmetakrilatın radikal polimerizasyonu
Verim	%	98
Sayıca ortalama molekül ağırlığı, M_n	dalton, g/mol, amu	6 000-150 000
Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, M_w	dalton, g/ mol, amu	217 000-315 000
Polidispersite, M_w / M_n	-	1,9-2,3
Moleküler kesit alanı, Hesaplanmış	cm^2 $x10^{-16}$	38,0

Çizelge 7.3. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın ticari polimerleri

Bazı üreticiler	Ineos, Shin-A
Ticari isimleri	Nas, Zylar; Claradex

Çizelge 7.4. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın fiziksel özellikleri

20°C'de Yoğunluk	Birim g cm^{-3}	1,04-1,13
Renk	-	Berraktan beyaza
20°C'de Kırılma indisi	-	1,53-1,57
Geçirgenlik	%	88-91,3
Koku	-	kokusuz
Yumuşama noktası	°C	103
Ayrışma sıcaklığı	°C	260-280
Camsı geçiş sıcaklığı	°C	86-118
Isıda eğilme sıcaklığı	°C	67-94

Çizelge 7.5. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın mekanik özellikleri

Gerilme mukavemeti	Birim MPa	19-52
Gerilme modülü	MPa	2 100-3 200
Uzama	%	2-140

Çizelge 7.6. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın kimyasal direnci

Alkoller	İyi
Alifatik hidrokarbonlar	İyi
Aromatik hidrokarbonlar	Zayıf
Halojenli hidrokarbonlar	Zayıf
Ketonlar	Zayıf
İyi çözücü	DMF, THF, tolüen

Çizelge 7.7. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın tutuşma özllikleri

	Birim	
Tutuşma sıcaklığı	^{0}C	>250
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	^{0}C	430
Uçucu yanma ürünleri	-	CO, CO_2

Çizelge 7.8. Poli (Stiren-ko-Metilmetakrilat)'ın Analizleri

	Birim	
FTIR (dalga sayısı - saptama)	cm^{-1}/-	C=O 1730 fenil1493 OH - 3400
Raman (dalga sayısı-saptama)	cm^{-1}/-	vinyl 1600-1675 C=O 1675-1750

8. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada stiren-metil metakrilat kopolimerleri ve organokil kullanılarak elde edilmiş stiren-metil metakrilat nanokompozitlerinin eldesi emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Polimer-kil nanokompozitlerinin üretiminde in-situ polimerizasyon yöntemi uygulanmıştır. Deneysel çalışmanın akışı şu şekildedir; ilk olarak literatür araştırmalarının ışığında deneyler gerçekleştirilerek en uygun koşullar saptanmıştır. En uygun sıcaklık değeri, en uygun başlatıcı miktarı, en uygun karıştırıcı hızı, en uygun kil miktarı için deneyler eşit mol miktarı stiren ve metil metakrilat monomerleri, sabit miktarda emülsiyon yapıcı madde (sodyum dodesil sülfat) ile gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sistemine göre uygun değerler, kesikli prosesle belirlenmiştir. Yarı kesikli sistem için de en uygun besleme koşulları belirlenmiştir. Son olarak belirlenen en uygun koşullarla nanokompozit sentezi yapılmıştır. Elde edilen malzemelerin karakterizasyonları yapılmıştır.

8.1. Deney Düzeneği

Reaksiyon 500 ml ceketsiz dökme camdan yapılmış reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün ısıtılması için mantolu ısıtıcı kullanılmıştır. Deney düzeneğinde geri soğutucu, termometre, azot gazı girişi, karıştırıcı bulunmaktadır (Şekil 8.1).

8.1.1. Polimer reaktörü

Reaktör dökme camdan yapılmış olup hacmi 500 ml olan polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiği beş rodajlı kapağa sahip, kapalı bir karıştırma kabıdır. Kapağın ortasındaki rodaja karıştırıcı, geri kalanlara ise sırasıyla; termometre, geri soğutucu, azot gazı ve numune alma hunusi yerleştirilmiştir.

8.1.2. Geri soğutucu

Geri soğutucu olarak bol sarımlı helezonik bir elemen kullanılmıştır. Geri soğutucu sıcaklık etkisiyle buharlaşan maddelerin sisteme geri verilip madde kaybını önlemek amacıyla kullanılmıştır.

8.1.3. Karıştırıcı

Reaktör içerisindeki karışımın homojen olmasını sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Cam kelebek karıştırıcı tercih edilmiştir.

8.1.4. Azot gazı

Deney esnasında oluşan radikallerin aktifliklerinin engellenmesine sebep olan oksijenin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla azot gazı kullanılmıştır. Azot gazı, azot tüpüne bağlanan bir hortum ve hortum ucuna bağlanmış cam boru yardımıyla reaktöre karışımın dibinden verilmektedir.

Şekil 8.1. Deney düzeneği

8.2. Kullanılan Kimyasallar

Metilmetakrilat (Merck, $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$) M= 100,12 g/mol, d= 0,942-0,944 20 $^0C/4^0C$)

Stiren Merck, $C_6H_5CHCH_2$, M= 104,15 g/mol, d= 0,905 – 0,907 g/cm^3 20 $^0C/4$ ^0C)

Toluen (Merck, $C_6H_5CH_3$, M=92,14g/mol, d= 0,867 g/cm^3 20 $^0C/$ 4 ^0C **)**

Metanol (Merck, CH_3OH,M= 32,04 g/mol, 0,792 g/cm^3 (20 °C)

Sodyum klorür (Merck, NaCl M= 58,55g/mol, d= 2,17 g/cm^3 (20 °C)

Sodyum dodesil sülfat (Merck, $C_{12}H_{25}NaO_4S$, M=288,37 g/mol, d= 1,1 g/cm^3 (20 °C)

Potasyumpersülfat (Merck, $K_2O_8S_2$, M= 270,32 g/mol, d= 2,48 g/cm3)

Nanoclay (Aldrich)

Tetrahidrofuran (Merck, C_4H_8O, M=72,11 g/mol d= 0,887- 0,889 g/cm^3 20 ^{0}C/4 ^{0}C

8.3. Deneysel Çalışmada Yapılan Hazırlıklar

8.3.1. Başlatıcının saflaştırılması

Bu çalışmada başlatıcı olarak potasyum persülfat kullanılmıştır ($K_2S_2O_8$). Deneysel çalışma öncesi $K_2S_2O_8$ saflaştırılarak kullanılmıştır. Saflaştırma işlemi için 25 g potasyum persülfat 100 ml saf su içinde çözülmüştür. Oluşan çözelti süzgeç kağıdında süzülmüş ve süzülen karışım 250 ml metanol içerisine dökülerek buzlu ortamda bekletilerek kristallendirilmiştir. Oluşan kristaller süzgeç kağıdında süzülmüş ve desikatörde kurutularak metanol uzaklaştırılmıştır. Böylece % 99-99,5 saflıkta potasyum persülfat elde edilmiştir.

8.3.2. Organokilin hazırlanması

Organokil sentezi, setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) katyonik yüzey aktif maddesi ile gerçekleştirilmiştir. Bentonit kilini modifiye etmek için 1 L' lik behere 800 ml saf su ve 10 g saf nanoboyuttaki kil konulmuştur. Homojen karışım elde edilene kadar manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Ayrı bir beherde; kilin KDK (katyon değişim kapasitesi) değeriyle hesaplanan yüzey aktif madde (CTAB) miktarının kütlece % 2 fazlası, 200 ml saf su içerisinde çözülmüştür. Karıştırarak elde edilen homojen kil karışımına yüzey aktif madde çözeltisi eklenmiştir. Bu karışım da homojen karışım elde edilene kadar manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Elde edilen organokil, deiyonize su kullanılarak 3 defa yıkanmış ve vakumlu pompa ile organokil sudan tamamen ayrılmıştır. Organokiller petri kabına konulduktan sonra, etüvde 1,5 saat 110 ^{0}C' da kurutulmuştur. Kurutulan örnekler, porselen havanda dövüldükten sonra elek analizinden geçirilmiş ve desikatörde nanokompozit sentezi için saklanmıştır [53].

8.4. Kopolimer ve Nanokompozit Sentezi

Kopolimer ve nanokompozit sentez prosedüründe eşit mol oranlarında toplam 23 ml monomer kullanılmıştır. Monomere göre kütlece % 3' lük (0,63 g) sodyum dodesil sülfat kullanılmıştır. Bu miktarlar deney süresince sabit tutulmuştur (Çizelge 8.1). Yapılan

deneysel çalışmalarda, bir behere 200 ml saf su, başlatıcı (potasyum persülfat) ve emülsiyon yapıcı madde (sodyum dodesil sülfat) eklenmiş ve homojen bir karışım elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda bir süre karıştırılmıştır. Stiren (11,5 ml) ve metil metakrilat (11,5 ml) bir behere eklenmiş ve homojen karışım elde edilene kadar bir süre karıştırılmıştır. Eğer nanokompozit sentezi gerçekleştirilecekse kil stiren- metil metakrilat karışımına eklenmiştir. Karışım sağlandıktan sonra elde edilen her iki karışım manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak bu homojen karışım reaktöre alınmıştır. Deney süresi 4 saattir. Deney süresince, toplam beş numune olmak üzere deney düzeneğinden saatte bir 5 ml örnek alınmış ve 50 ml metanol içerisine konulmuştur. Daha sonra bu örnekler süzülmüş, saf su ve metanolle yıkanıp saflaştırıldıktan sonra 80 ^{0}C' de etüvde kurutulup tartılmıştır. Bu prosedür çalışmada yürütülen bütün deneyler için gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 8.1. Kullanılan reaktif miktarları

Reaktif	Miktar
Stiren	11,5ml
Metil metakrilat	11,5ml
Saf su	200 ml
Sodyum dodesil sülfat	0,63 g

8.4.1. En uygun koşulların bulunması

En uygun koşulların bulunması için yapılan deneyler aşağıda verilmiştir.

<u>En uygun sıcaklığın bulunması</u>

60, 70,80 ^{0}C' lerde toplam 23 ml monomer, $K_2S_2O_8$/monomer 1/200 mol oranlarında $K_2S_2O_8$ (0,278 g $K_2S_2O_8$), ve monomere göre kütlece % 3' lük SDS ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Monomer dönüşüm sonuçlarına göre en uygun sıcaklık değeri belirlenmiştir.

En uygun başlatıcı miktarının bulunması

Belirlenen uygun sıcaklıkta $K_2S_2O_8$/monomer 1/200, 1/100 mol oranlarında başlatıcı miktarları kullanılarak toplam 23 ml monomer ve monomere göre kütlece % 3' lük SDS ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Monomer dönüşüm sonuçlarına göre en uygun başlatıcı miktarı belirlenmiştir.

En uygun kil miktarının bulunması

Monomere göre kütlece % 3, % 5, % 7 oranlarında modifiye edilmiş bentonit kili ile belirlenen uygun sıcaklık, uygun başlatıcı miktarı ile toplam 23 ml monomer ve monomere göre kütlece % 3' lük SDS ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçlarına göre en uygun kil miktarı belirlenmiştir.

En uygun karıştırıcı hızının bulunması

200 rpm ve yalnız azotun karıştırma etkileri ile belirlenen en uygun sıcaklık, en uygun başlatıcı miktarı ve en uygun kil miktarı ile toplam 23 ml monomer ve monomere göre kütlece % 3' lük SDS ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Monomer dönüşüm sonuçlarına göre en uygun karıştırma değeri belirlenmiştir.

Yarı kesikli sistemde en uygun besleme koşullarının bulunması

İlk kısımda, başlangıçta toplamdaki 23 ml monomerin % 17' si reaktöre konulmuş, sistem 70 ^{0}C' ye geldikten yarım saat sonra geri kalan monomer 5 dk' da bir 2 ml pulslar şeklinde eklenerek deney gerçekleştirilmiştir. İkinci kısımda ise, başlangıçta toplam 23 ml monomerin % 50' si reaktöre konulmuş, 70 ^{0}C' ye geldikten yarım saat sonra geri kalan monomer 5 dk' da bir 2 ml pulslar şeklinde monomer eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda, belirlenen en uygun sıcaklık, en uygun uygun başlatıcı miktarı ile eşit mol oranlarında toplam 23 ml monomer ve monomere göre kütlece % 3' lük SDS kullanılmıştır. Monomer dönüşüm sonuçlarına göre en uygun besleme koşulları belirlenmiştir.

Yarı kesikli sistem ile nanokompozit sentezi

Belirlenen en uygun sıcaklık, başlatıcı miktarı, kil miktarı, yarı kesikli besleme koşulu, karıştırma hızı ile nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir.

8.5. Deneysel Sistemler İçin Yapılan Hesaplamalar

8.5.1. Monomer dönüşüm hesaplaması

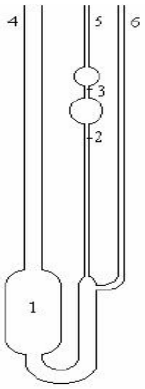
Deney süresince bir saat arayla 50 ml metanol içerisine alınan toplam 5 adet numune birkaç gün beklemeye bırakılmıştır. Çökmesi tamamlandıktan sonra süzülmüş, saf su ve metanolle yıkanıp safsızlıklarından arındırıldıktan sonra vakum altında etüvde kurutulmuş ve hassas terazi ile ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen ölçümlerle Eş 9.1 ile monomer dönüşüm hesapları yapılmıştır.

$$\%dönüşüm = \frac{P * V_T}{V_N * \rho_M * V_M} \times 100 \qquad (9.1)$$

P: Polimer ağırlığı (g)
V_T: Toplam polimerleşme reaksiyon hacmi (ml)
V_N: Alınan numune hacmi (ml)
ρ_M: Monomer yoğunluğu (g/ml)
V_M: Monomer başlangıç hacmi (ml)

8.5.2. Polimer çözeltilerinin viskozite hesaplaması -viskozite ortalama molekül ağırlık tayini

Polimerin viskozite ortalama molekül ağırlığını hesaplamak için Ubbelohde Viskozimetresinden yararlanılmıştır (Şekil 8.2).



Şekil 8.2.Ubbelohde vizkozimetresi

Elde edilen polimer numunesinden 0,2 g alınmış ve 20 ml tolüen çözücüsü içerisinde çözülerek % 1'lik çözelti elde edilmiştir. Daha sonra, gerekli miktarlarda toluen ilavesi ile % 0,8; % 0,6; % 0,5 ve % 0,4'lük seyreltik polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Bu hazırlanan çözeltilerin ve saf tolüenin Şekil 8.2' de gösterilen Ubbelohde viskozimetresinin 2 ve 3 numaralı bölgeleri arasında akması için geçen süre (t_0) kronometre ile ölçülerek viskozite ortalama molekül ağırlığı tayini yapılmıştır.

Ölçülen akış süreleri kullanılarak bağıl viskozite hesaplanmıştır;

Bağıl viskozite ηr;

$\eta_r = \frac{t}{t_0}$, t_o= tolüenin akış süresi (9.2)

Bağıl viskoziteden spesifik viskoziteye geçilmiştir;

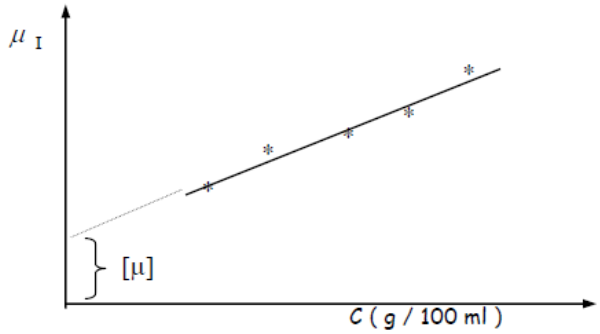
Spesifik viskozite η_{sp};

$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ (9.3)

Her bir konsantrasyona karşılık gelen indirgenmiş viskoziteler $\eta_ı$ bulunmuştur.

$\eta_ı = \eta_{sp}/C$ (9.4)

Bulunan indirgenmiş viskoziteler konsantrasyona karşı grafiğe geçirilerek mutlak viskozite bulunmuştur. [η] (Şekil 8.3).



Şekil 8.3. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

$$[\mu] = K * \bar{M}_v^{\alpha} \qquad (9.5)$$

Mark-Houwink Eşitliği yardımı ile polimer zincirlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı (Mv) hesaplanmıştır. Burada K ve α sabitler olup, polimerin cinsine, molekül ağırlığının büyüklüğüne, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlıdır [54]. 30°C'deki polistiren-metil metakrilat kopolimeri ve toluen çözücü sistemi için;

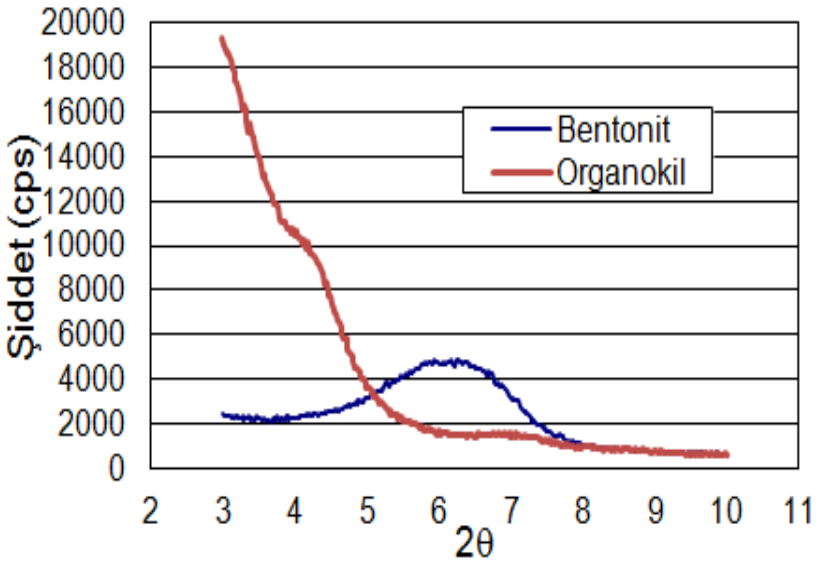
K= 13,2 x 10^{-3} ml/g, α = 0,71' dir [55].

9. SONUÇLAR

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmaların sonuçları verilmiştir.

9.1. Bentonit Ve Organokilin XRD Analizi Sonuçları

Deneyde kullanılan bentonit kili CTAB ile modifiye edilerek organokil haline getirilmiştir. Bu işlemin amacı bentonitin tabakalar arası mesafeleri açmaktır. Bu işlemin gerçekleştiğini görmek için organokilin ve bentonitin X-ışını Kırınım cihazı ile analizi gerçekleştirilmiş ve 2θ açısına karşı gelen açı değerleri okunmuş ve Bragg yasasıyla (d = n*dalga boyu/2sin θ) kilin ve organokilin tabakalar arası mesafe değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 9.1. Organokilin ve bentonitin XRD spektrumu

Tabakalar arası mesafe bentonit için 14,86 A^o ve organokil için 30,43 A^o olarak elde edilmiştir [53]. Bentonit ve organokilin tabakalar arası mesafe değerleri EK-1' de verilmiştir.

9.2. Parametrik Çalışmalar

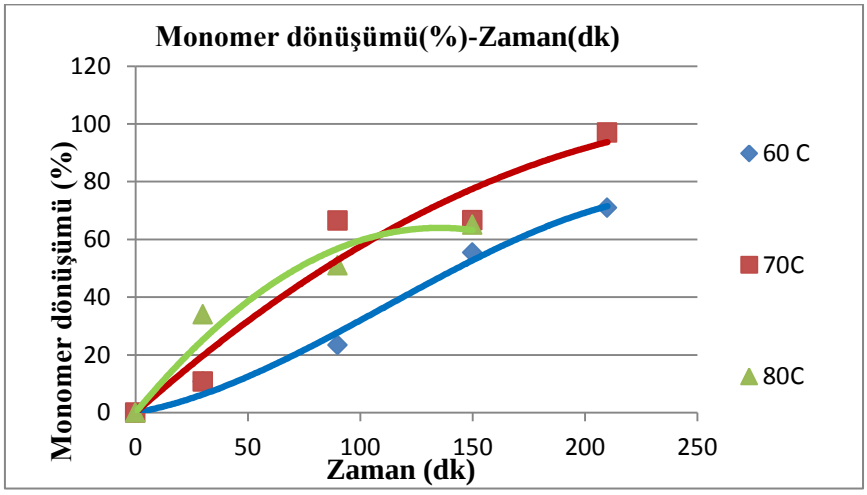
9.2.1. Monomer dönüşüm sonuçları

En uygun sıcaklık değerinin bulunması

En uygun sıcaklık değerini belirlemek için toplam 23 ml monomer, $K_2S_2O_8$/monomer 1/200 mol oranlarında $K_2S_2O_8$ (0,278 g $K_2S_2O_8$), ve monomere göre kütlece % 3' lük SDS ile deneyler 60 ^{0}C, 70^{0}C, 80 ^{0}C' lerde, kesikli reaktörle gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen bu deneylerin hesaplanan monomer dönüşüm sonuçları Çizelge 9.1 ve Şekil 9.2. de verilmiştir.

Çizelge 9.1. 60°C, 70°C, 80°C 'deki kesikli yürütülen deney için % monomer dönüşüm değerleri

	Zaman (t)	60 ^{0}C'deki % monomer dönüşümü	70 ^{0}C'deki % monomer dönüşümü	80 ^{0}C'deki % monomer dönüşümü
1.numune	30	10,7	10,7	34
2.numune	90	23,4	66,5	51
3.numune	150	55,4	66,6	65
4.numune	210	70,9	97	-
5.numune	-	-	-	-



Şekil 9.2. Sıcaklık değişiminin monomer dönüşüm(%)-zaman(dk) grafiği

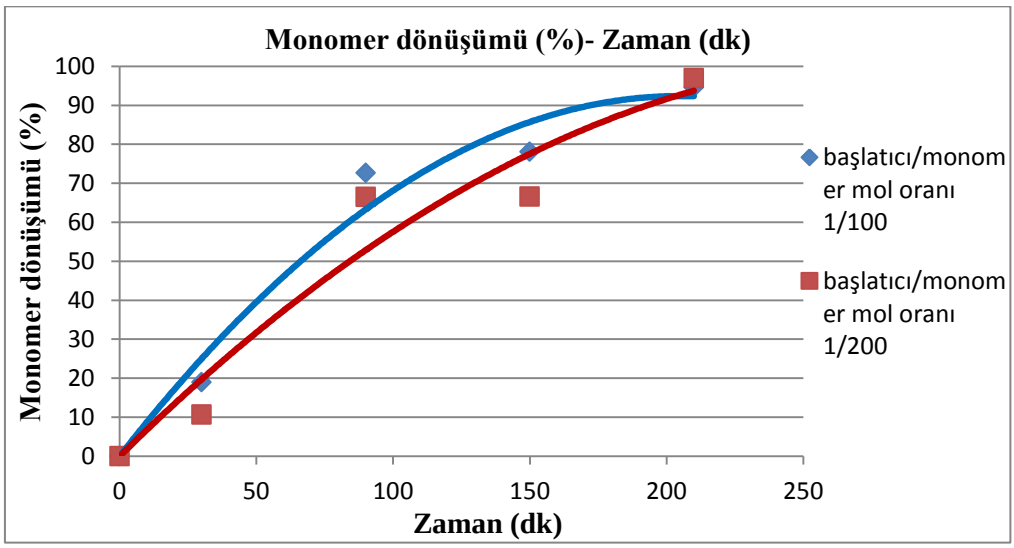
Monomer dönüşüm sonuçlarına göre en uygun sıcaklık değeri olarak 70 ^{0}C seçilmiştir.

En uygun başlatıcı miktarının bulunması

En uygun başlatıcı miktarını belirlemek için, en uygun sıcaklık değeri olan 70 ^{0}C' de $K_2S_2O_8$/monomer 1/200, 1/100 mol oranlarında başlatıcı miktarları kullanılarak eşit mol oranlarında toplam 23 ml monomer ve monomere göre kütlece % 3' lük SDS ile deneyler, kesikli rektörle gerçekleştirilmiştir. Farklı başlatıcı miktarlarında gerçekleştirilen bu deneylerin hesaplanan monomer dönüşüm sonuçları Çizelge 9.2 ve Şekil 9.3. de verilmiştir.

Çizelge 9.2. Başlatıcı/monomer = 1/100 ve 1/200 mol oranı için % monomer dönüşüm değerleri

	Zaman (t)	Başlatıcı/monomer = 1/100	Başlatıcı/monomer = 1/200
1.numune	30	19	10.7
2.numune	90	72.70	66.5
3.numune	150	78.07	66.6
4.numune	210	94.63	97
5.numune	-	-	-



Şekil 9.3. Başlatıcı değişiminin monomer dönüşüm(%)-zaman(dk) grafiği

Başlatıcı miktarı iki katına çıkarıldığında reaksiyonun daha hızlı ilerlediği, dönüşümün daha fazla olduğu görülmüştür. Burada başlatıcı/monomer mol oranı 1/100 olan değer en uygun değer olarak seçilmiştir. 1/400 mol oranında yapılan çalışmada iyi bir polimerleşme elde edilemediğinden burada yer verilmemiş, iki değer arasında seçim yapılmıştır.

En uygun kil miktarının bulunması

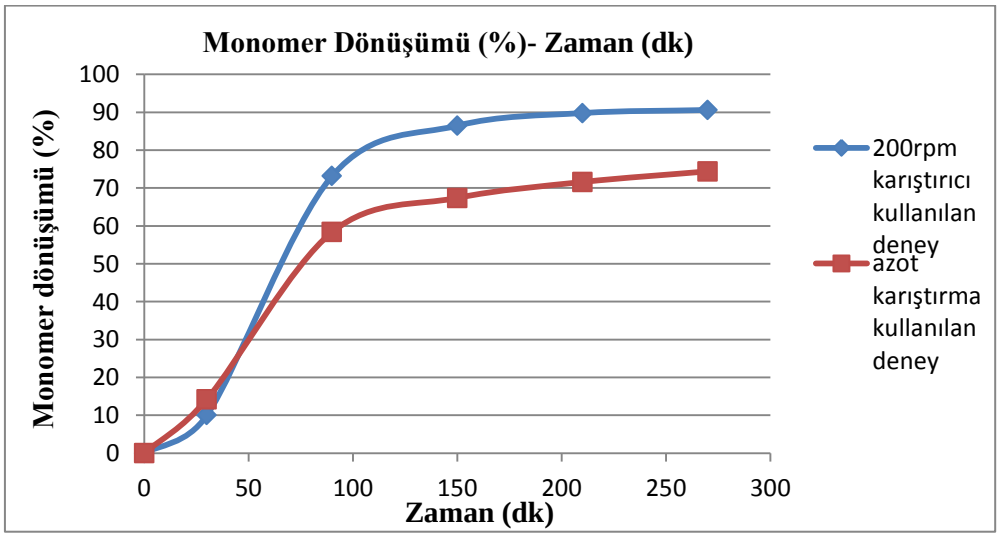
Kil miktarının en uygun değerini belirlemek için molekül ağırlığı baz alınmıştır. Kil eklenmesinin kopolimerin özelliklerini iyileştirmesi beklenir ve molekül ağırlığının polimerlerin özellikleriyle ilgili olmasından dolayı kil miktarının en uygun değerinin belirlenmesinde viskozite ortalama molekül ağırlıkları göz önünde bulundurulmuştur. Kil miktarının değişiminin molekül ağırlığı üzerine etkisi Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı sonuçlarının verildiği Bölüm 9.22’ de detaylı olarak verilmiştir.

En uygun karıştırma hızının bulunması

En uygun karıştırma hızını belirlemek için, önceki çalışmalarda bulunan en uygun sıcaklık, en uygun başlatıcı miktarı ve en uygun kil miktarı kullanılarak deneyler yapılmıştır. Kesikli reaktörde, toplam 23 ml monomer ve monomere göre kütlece % 3’ lük SDS kullanılmıştır. İlk deneyde karıştırma hızı 200 rpm olarak alınmış, ikinci deneyde ise karıştırıcı kullanılmamış, reaktöre gönderilen azot gazının karıştırma etkisi incelenmiştir. Monomer dönüşüm sonuçlarına göre en uygun karıştırma değeri belirlenmiştir. Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen bu deneylerin hesaplanan monomer dönüşüm sonuçları Çizelge 9.3 ve Şekil 9.4. de verilmiştir.

Çizelge 9.3. 200 rpm ve yalnız azot karıştırma ile gerçekleştirilen deneylerin monomer dönüşüm sonuçları

	Zaman (dk)	200 rpm karıştırmada (%) dönüşüm	Yalnız azot ile karıştırmada (%) dönüşüm
1.numune	30	10,03	14,25
2.numune	90	73,18	58,37
3.numune	150	86,46	67,39
4.numune	210	89,8	71,59
5.numune	270	90,61	74,40



Şekil 9.4. Karıştırma hızının monomer dönüşümüne etkisi

% 7 kil eklenerek kesikli reaktörde gerçekleştirilen nanokompozit üretiminde, 200 rpm karıştırma hızında ve yalnızca sisteme verilen azotun aynı zamanda karıştırıcı etkisi göstermesinden yararlanılarak yapılan deneylerde, 200 rpm karıştırıcı kullanılması ile dönüşümün ve reaksiyon hızının yalnız azotun karıştırma etkisinden yararlanılan deneye göre oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Çalışmada 200 rpm üzerine çıkılamamıştır. Mevcut deney düzeneğinde daha yüksek karıştırma hızlarında deney düzeneğinde sarsıntı ve reaksiyon karışımında köpürmeler gözlenmiştir. Optimum karıştırma hızı olarak 200 rpm seçilmiştir.

En uygun yarı kesikli koşulların bulunması

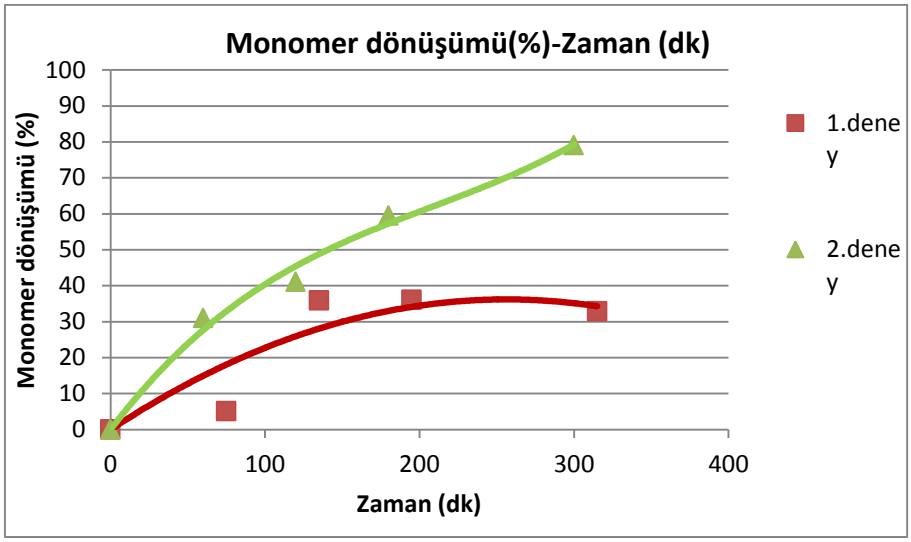
En uygun yarı kesikli besleme koşulunu belirlemek için, en uygun sıcaklık, en uygun başlatıcı miktarı, en uygun kil miktarı ve en uygun karıştırma hızı ile deneyler yarı kesikli olarak yürütülmüştür. Deneyin akışında diğer bütün deneylerde uygulanan Bölüm 8.4. Kopolimer ve Nanokompozit Sentezi'nde anlatılan prosedür uygulanmıştır. İlk kısımda, başlangıçta toplamdaki 23 ml monomerin % 17' si reaktöre konulmuş, sistem 70 ^{0}C' ye geldikten yarım saat sonra geri kalan monomer 5 dk da bir 2 ml ekleyerek deney gerçekleştirilmiştir. İkinci kısımda ise, başlangıçta toplam 23 ml monomerin % 50'si reaktöre konulmuş, 70 ^{0}C' ye geldikten yarım saat sonra geri kalan monomer 5 dk da bir 2 ml pulslar şeklinde monomer ekleyerek deneyler gerçekleştirilmiştir. . Farklı yarı kesikli koşullarda gerçekleştirilen bu deneylerin hesaplanan monomer dönüşüm sonuçları Çizelge 9.4, Çizelge 9.5 ve Şekil 9.5' de verilmiştir.

Çizelge 9.4. 1. Deney (başlangıçta % 17 monomer, geri kalanı 5 dk' da bir 2 ml'lik puls besleme) için % monomer dönüşüm değerleri

	Dönüşüm (%)	Zaman (dk)
1.numune	5,07	75
2.numune	35,88	135
3.numune	36,07	195
4.numune	-	255
5.numune	32,87	315

Çizelge 9.5. 2.deney (başlangıçta % 50 monomer, geri kalanı 5 dk' da bir 2 ml'lik puls besleme) için % monomer dönüşüm değerleri

	Dönüşüm (%)	Zaman (dk)
1.numune	31	60
2.numune	41,1	120
3.numune	59,5	180
4.numune	50,4	240
5.numune	79,1	300



Şekil 9.5. Yarı kesikli reaktörde besleme koşullarının monomer dönüşüm gafiği

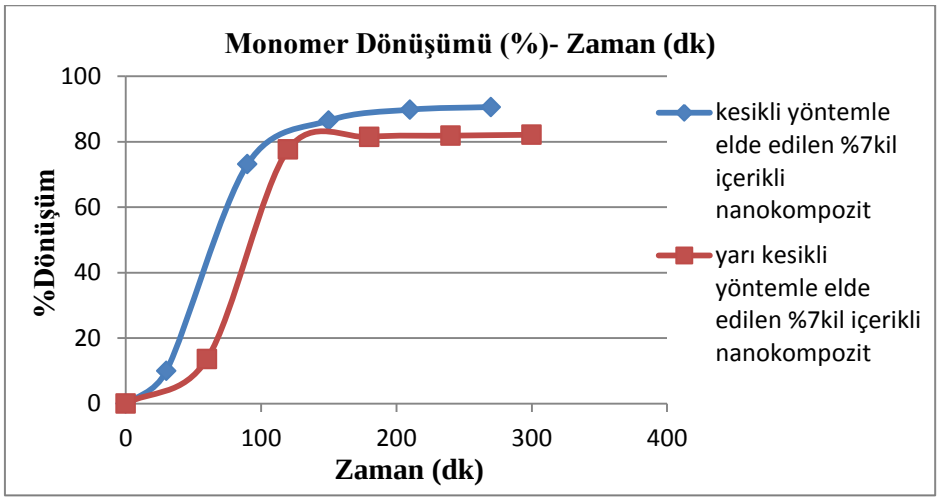
Elde edilen sonuçlara göre, 2. deneyde yani, başlangıçta toplam monomerin % 50' siyle başlanıp, geri kalanı 5 dk' da bir 2 ml'lik puls besleme ile gerçekleştirilen deneyin % monomer dönüşümünün, 1. deneye göre yani toplam monomerin % 50' siyle başlanıp, geri kalanı 5 dk' da bir 2 ml' lik puls besleme ile gerçekleştirilen deneyden daha yüksek olduğu görülmüştür. En uygun koşul olarak 2. deneydeki koşullar alınmıştır.

Belirlenen en uygun koşullarla yarı kesikli reaktörde gerçekleştirilen nanokompozitin dönüşüm sonuçları

Yarı kesikli reaktörde, elde edilen en uygun koşullar yani 70 ^{0}C, başlatıcı/monomer mol oranı 1/100, 200 rpm karıştırma hızında, % 7 kil ile, başlangıçta 23 ml monomerin % 50 si reaktöre eklenip 70 ^{0}C ye geldikten yarım saat sonra geri kalanı 5 dk' da bir 2'şer ml'lik pulslar şeklinde eklenmiştir. Emülsiyon yapıcı madde bütün deneylerde olduğu gibi burda da sabit tutulmuş ve miktarı monomere göre kütlece % 3' tür (0,63 g). Bu koşullarla sentezlenen nanokompozitin % monomer dönüşüm sonuçları Çizelge 9.6 ve Şekil 9.6' da verilmiştir.

Çizelge 9.6. Optimum koşullarla gerçekleştirilen nanokompozit eldesinde dönüşüm sonuçları

	Dönüşüm (%)	Zaman (dk)
1.numune	13,66	60
2.numune	77,66	120
3.numune	81,45	180
4.numune	81,86	240
5.numune	82,13	300



Şekil 9.6. Kesikli ve yarı kesikli reaktörde elde edilen % 7 kil içerikli nanokompozitlerin dönüşüm grafiği

Bu elde edilen % monomer dönüşüm sonuçları aynı koşullar ile gerçekleştirilen kesikli sistemle elde edilen % 7 kil içerikli nanokompozitin dönüşüm sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Deney kesikli sistemle gerçekleştirildiğinde daha yüksek dönüşümler elde edildiği görülmüştür. Daha iyi dönüşüm elde etmek için yarı kesikli yöntem yerine kesikli yöntemin seçilmesinin daha uygun olduğu görülmüştür.

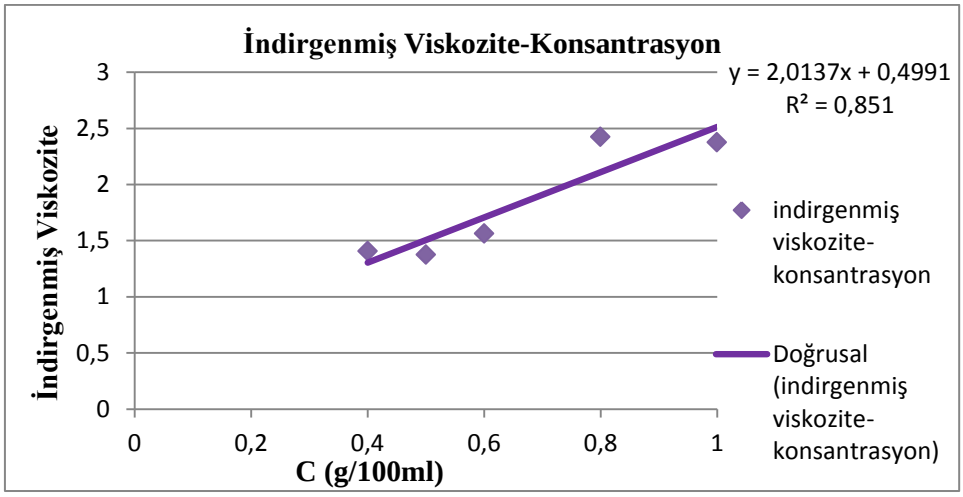
9.2.2.Viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Kesikli reaktörde elde edilen kompozitin viskozite ortalama molekül ağırlık sonuçları

Kesikli reaktörlerde elde edilen St-MMA kopolimer malzemenin viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları Çizelge 9.7 ve Şekil 9.7'de verilmiştir. Diğer kopolimer ve nanokompozit malzemelerin viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçlarına ait grafikler ve çizelgeler EK-2' de sonuçları ise Çizelge 9.8' de verilmiştir.

Çizelge 9.7. Kesikli reaktörde elde edilen kompozitin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplama sonuçları

t(sn)	t_0 (saf tolüen)	C(g/100ml)	Bağıl viskozite µr	Spesifik viskozite µsp	İndirgenmiş viskozite µı	Mutlak viskozite [µ]	$\bar{M}_v$ (g/mol)
280	83	1	3,375	2,375	2,375	0,4991	109368,5
244	83	0,8	2,9375	1,9375	2,421875		
161	83	0,6	1,9375	0,9375	1,5625		
140	83	0,5	1,6875	0,6875	1,375		
130	83	0,4	1,5625	0,5625	1,40625		



Şekil 9.7. Kesikli reaktörde elde edilen kopolimer için indirgenmiş viskozitenin konsantrasyon ile değişimi

Çizelge 9.8. Kopolimer ve nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları

Numune	Mv (g/mol)
Kesikli reaktörde elde edilen kopolimer	109368
Kesikli reaktörde elde edilen % 3 kil içerikli nanokompozit	110111,9
Kesikli reaktörde elde edilen % 5 kil içerikli nanokompozit	123403
Kesikli reaktörde elde edilen % 7 kil içerikli nanokompozit	158784,7
Yarı kesikli reaktörde elde edilen kopolimer (en uygun koşul olarak seçilen 2. deney koşullarıyla elde edilen kopolimer)	62238,15
Yarı kesikli reaktörde elde edilen %7 kil içerikli nanokompozit (belirlenen son koşullarla elde edilen nanokompozit)	87184,76

Monomer miktarının kütlece % 3, 5, 7 oranlarında kil içeren ve kesikli reaktörde elde edilen nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre kil miktarının artması nanokompozit malzemenin viskozite ortalama molekül ağırlığında artışa sebep olmuştur. En yüksek sonuca % 7 kil içerikli nanokompozitte elde edilmiştir. Bu sebeple uygun kil miktarı için, monomer miktarına göre kütlece % 7 oranında kil değeri seçilmiştir.

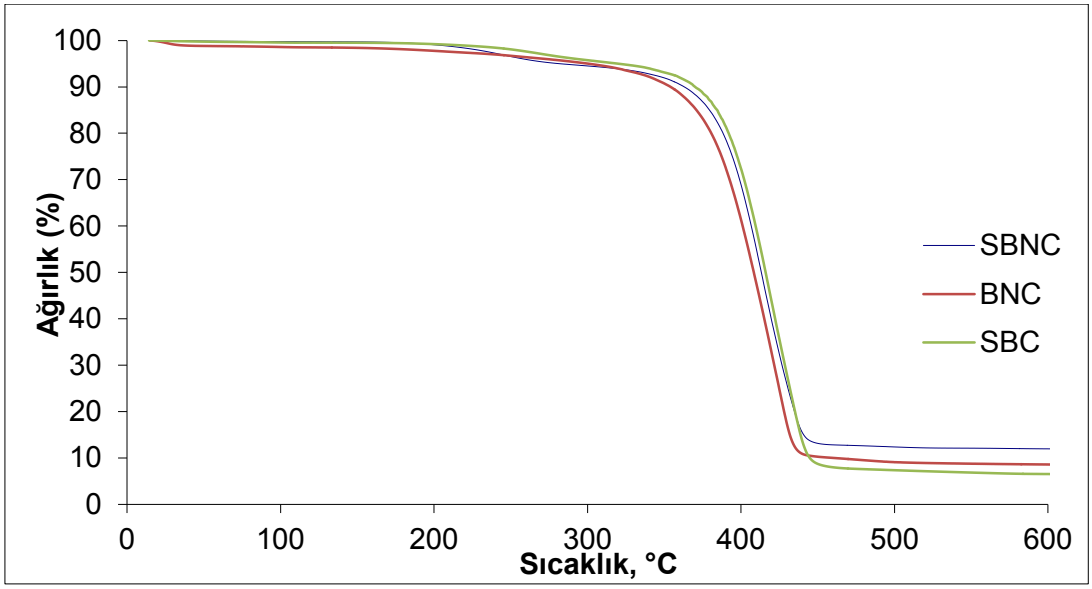
Emülsiyon polimerizasyonunun yarı kesikli yürütülmesinin molekül ağırlığında azalışa sebep olduğu görülmüştür. Aynı şartlarda kesikli yürütülerek elde edilen kopolimerin viskozite ortalama molekül ağırlığı 109368 g/mol iken yarı kesikli yürütülen deneyde 62238,15 g/mol olarak elde edilmiştir.

Optimum koşullar sağlandıktan sonra yarı kesikli reaktörde elde edilen % 7 kil içerikli nanokompozitin molekül ağırlığı hesaplanmış ve bu değer 87184,76 g/mol olarak bulunmuştur. Bu değerin yarı kesikli reaktörde elde edilen kopolimerin molekül ağırlığından (62238,15 g/mol) yüksek olduğu görülmüş, kil eklenmesinin yarı kesikli sistemle elde edilen örneklerde de viskozite ortalama molekül ağırlıklarını arttırdığı görülmüştür.

9.3. Karakterizasyon Çalışmaları

9.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

Kesikli ve yarı kesikli reaktörlerde elde edilen kopolimer ve nanokompozit örneklerinin termal bozunma sıcaklıkları ve ağırlık kaybı, Perkin Elmer Pyris 1 tipi termogravimetrik analiz cihazında, azot ortamında 25^0C-600^0C sıcaklık aralığında 10^0C/dakika ısıtma hızlarında ölçülmüştür. Sıcaklık değişimine karşı kütle kaybı değişimi grafiğe geçirilmiş ve elde edilen TGA diyagramlarından numunelerin bozunmanın başladığı ve bittiği sıcaklıklar (^{0}C), bozunmadan kalan kütle miktarları (%) belirlenmiştir (Şekil 9.8 ve Çizelge 9.9).



Şekil 9.8. Elde edilen malzemelerin TGA sonuçları (SBC: yarı kesikli reaktör ile elde edilen kopolimer, SBNC: yarı kesikli reaktör ile elde edilen nanokompozit (% 7 kil içerikli), BNC: kesikli yöntem ile elde edilen nanokompozit (% 7 kil içerikli))

Çizelge 9.9. Elde edilennumunelerin TGA termogramına göre bozunma sıcaklıkları

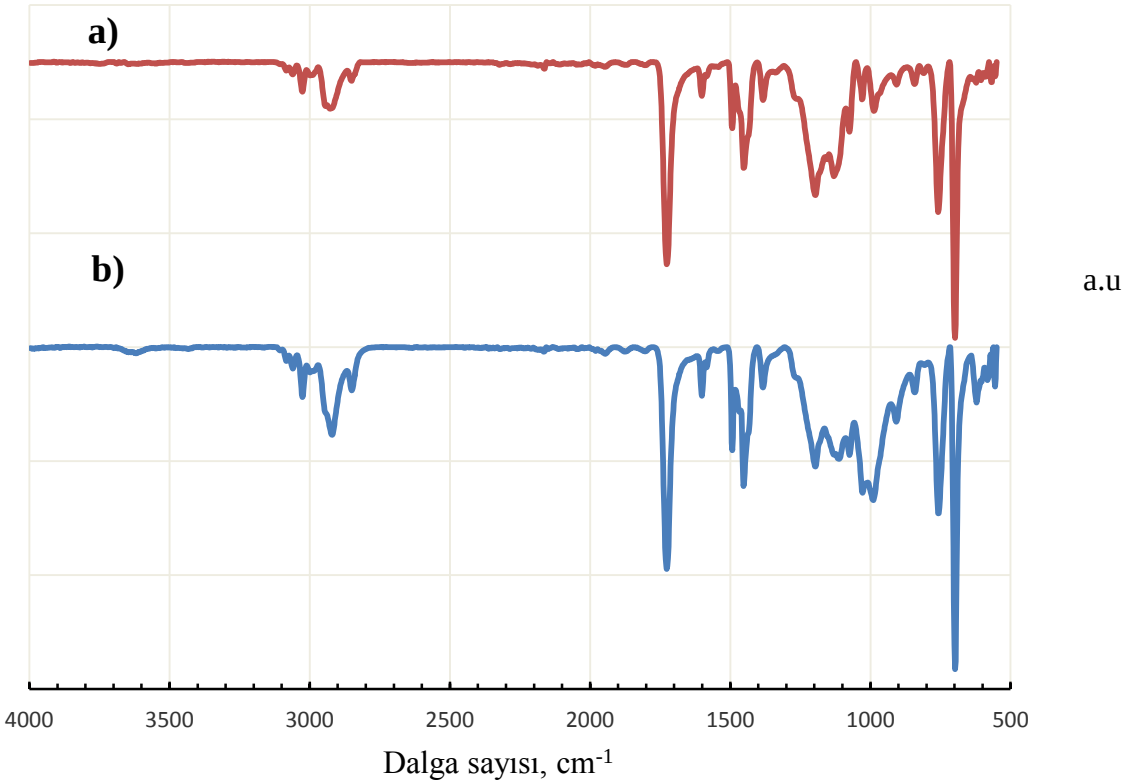
Numune adı	Bozunmanın başladığı sıcaklık, (^{0}C)	Bozunmanın bittiği sıcaklık, (^{0}C)	Bozunmadan kalan kütle miktarı (%)
SBC: yarı kesikli reaktör ile elde edilen kopolimer	374	442	7
SBNC: yarı kesikli reaktör ile elde edilen nanokompozit (% 7 kil içerikli)	377	444	12
BNC: kesikli reaktör ile elde edilen nanokompozit (% 7 kil içerikli)	360	434	9

9.3.2. Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR) sonuçları

Kesikli reaktörde elde edilen kopolimer ve nanokompozit sonuçları

1726 cm^{-1} 'deki keskin pik C=O gerilmesi, 757cm^{-1} aromatik C-H bükülmesi, 1074 ve 1116 cm^{-1} C-O gerilmesi, 3026 ve 3060 cm^{-1} aromatik C-H bükülmesi, 2850 ve 2921 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesini, 1494 cm^{-1} fenilin varlığını gösteren piklerdir. Bu pikler Poli(stiren-co-metilmetakrilat)'ın varlığından kaynaklanan piklerdir.

3625 cm^{-1} 'e karşılık gelen pik silikat tabakalarının OH gerilmelerine karşılık gelmektedir. 1027 ve 993 cm^{-1}'deki pikler silikat tabakalarının Si-O gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilmiştir. 622 cm^{-1} deki bant Al-O ve Si-O bağlarının düzlem dışı titreşimini gösterir. Bu pikler kilin varlığından kaynaklanan piklerdir. Ftır sonuçlarının geneline bakıldığında kilin polimer matriksi içerisine başarılı bir şekilde katıldığı görülmektedir (Şekil 9.9).

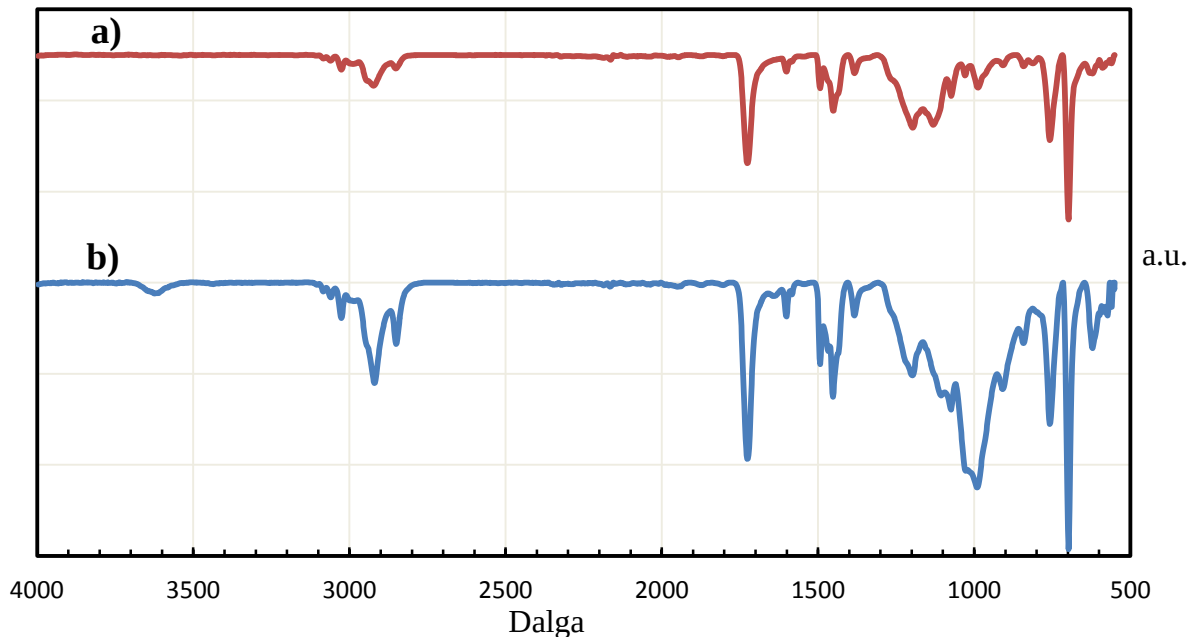


Şekil 9.9. FTIR Sonuçları: a) Kesikli reaktörde elde edilen kopolimer FTIR spektrumu b) kesikli reaktörde elde edilen nanokompozitin (% 7 kil içerikli) FTIR spektrumu

Yarı kesikli reaktörde elde edilen kopolimer ve nanokompozit sonuçları

1728 cm^{-1} 'deki keskin pik C=O gerilmesi, 757cm^{-1} aromatik C-H bükülmesi, 1074 ve 1109 cm^{-1} C-O gerilmesi, 3028 ve 3060 cm^{-1} aromatik C-H bükülmesi, 2850 ve 2920 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesini, 1492 cm^{-1} fenilin varlığını gösteren piklerdir. Bu pikler Poli(stiren-co-metilmetakrilat)'ın varlığından kaynaklanan piklerdir.

3627 ve 1643 cm^{-1} 'e karşılık gelen pik silikat tabakalarının OH gerilmelerine karşılık gelmektedir. 1031 ve 995 cm^{-1}'deki pikler silikat tabakalarının Si-O gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilmiştir. 622 cm^{-1} deki bant Al-O ve Si-O bağlarının düzlem dışı titreşimini gösterir. Bu pikler kilin varlığından kaynaklanan piklerdir. Ftır sonuçlarının geneline bakıldığında kilin polimer matriksi içerisine başarılı bir şekilde katıldığı görülmektedir (Şekil 9.10)

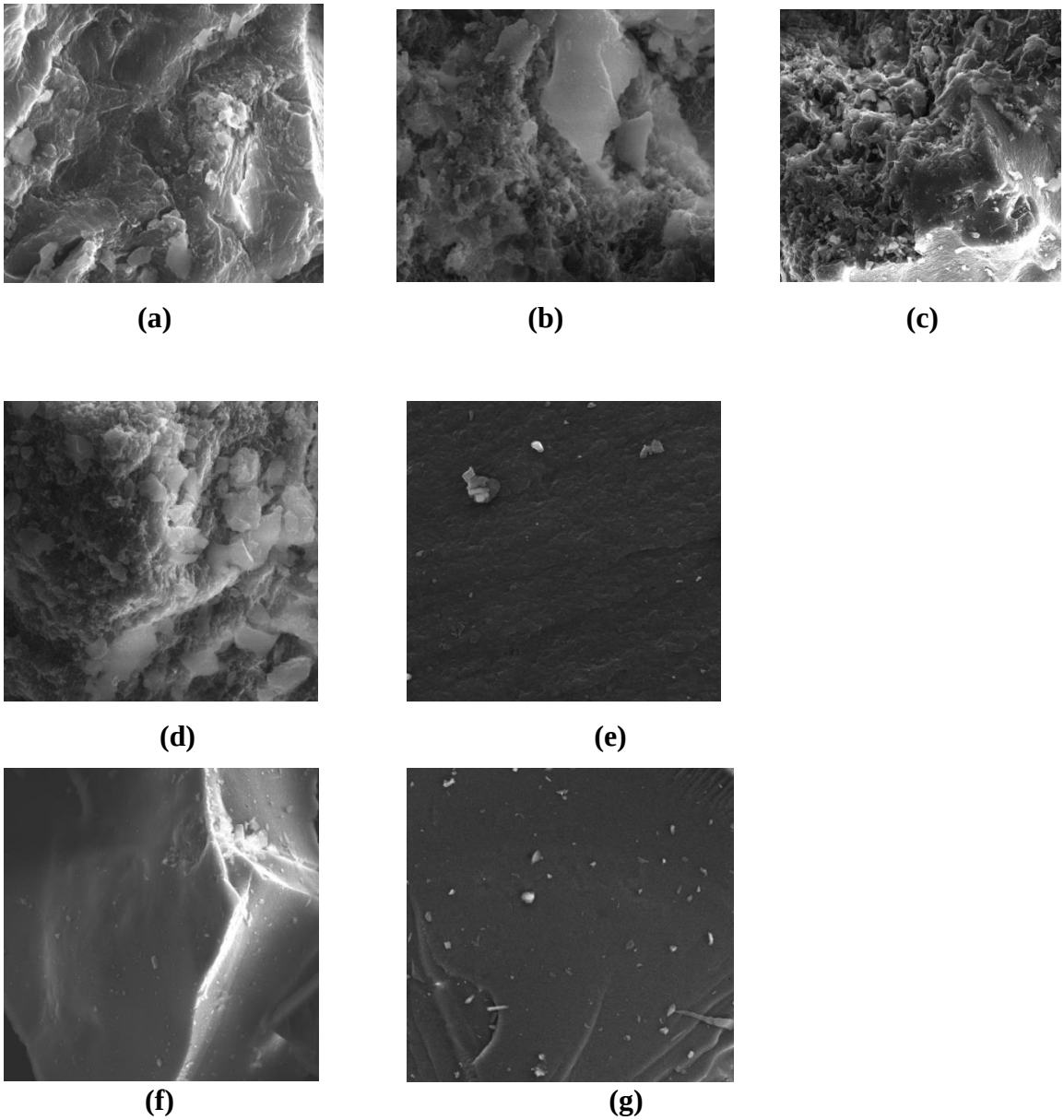


Şekil 9.10. FTIR Sonuçları: a) Yarı kesikli reaktörde elde edilen kopolimerin FTIR spektrumu b) yarı kesikli reaktörde elde edilen nanokompozitin (% 7 kil içerikli) FTIR spektrumu

9.4. Taramalı elektron mikroskopu (Sem) Analiz Sonuçları

Katı haldeki numuneden bir miktar alınarak üzeri Au-Pd kaplandıktan sonra SEM cihazında görüntüler kaydedilmiştir.

Kesikli reaktörde elde edilen malzemelerin SEM görüntüsü Resim 9.1 (a), (b), (c) ve (f)' de verilmiştir. Yarı kesikli reaktörde elde edilen malzemelerin SEM görüntüleri ise (d), (e), (g) ‘ de verilmiştir.



Resim 9.1. Elde edilen numunelerin SEM analiz sonuçları ((a) Kesikli reaktörde üretilen kopolimerin SEM mikrografı (x5000) (b) Kesikli reaktörde üretilen nanokompozitin SEM mikrografı (% 7 kil içerikli) (x5000) (c) Kesikli reaktörde elde edilen nanokompozitin SEM mikrografı (% 7 kil içerikli) (x1000) (d) Yarı kesikli reaktörde elde edilen nanokompozitin (% 7 kil içerikli) SEM mikrografı (x5000) (e) Yarı kesikli reaktörde elde edilen kopolimerin SEM mikrografı (x5000) (f) Kesikli reaktörde elde edilen kopolimerin SEM mikrografı (x1000) (g) Yarı kesikli reaktörde elde edilen kopolimerin SEM mikrografı (x1000))

SEM görüntülerinden anlaşıldığı gibi kesikli ve yarı kesikli reaktörlerde elde edilen kopolimer ve nanokompozitlerin morfolojileri farklıdır.

10. YORUM VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada kesikli ve yarı kesikli olmak üzere iki farklı çalışma koşullarında emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile nanokompozit ve kopolimer malzemelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında sıcaklık, başlatıcı miktarı, kil miktarı, karıştırma hızı ve farklı monomer başlangıç miktarları ile gerçekleştirilen yarı kesikli deneyler için optimum koşullar belirlenmiştir. Elde edilen son ürünlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları ve yüzde dönüşümleri hesaplanmış, karakterizasyonları yapılmıştır.
Killer hidrofilik yapıda olduklarından hidrofobik yapıda olan polimerler ile karışmazlar. Killerin polimerler ile karışabilmesini sağlamak ve tabakalar arası mesafeyi arttırabilmek için genellikle uzun zincirli alkilamonyum tuzları ile modifiye edilirler. Bu çalışmada bentonit kili CTAB yüzey aktif maddesi ile modifiye edilmiştir. Bu işlem sonucunda bentonit kilinin XRD sonucuna göre yapılan hesaplamada, tabakalar arası mesafenin 14,86 A^{0} ‘ dan 30,43 A^{0} ‘a çıktığı gözlenmiştir (Şekil 9.1).

Bu çalışmada monomer dönüşüm oranları deney süresince bir saat aralıklarla reaksiyon kabından alınan örneklerle hesaplanmıştır. Çeşitli çalışma şartlarında ölçülen % monomer sonuçları ile değişen parametrelerin dönüşüme olan etkileri incelenmiş ve aynı zamanda bu değerler en uygun koşulları belirlemek için yol gösterici olarak seçilmiştir. Parametrelerde seçilen değerlerin alt üst limitlerinin belirlenmesinde literatür araştırmaları örnek olarak alınmış ve sonrasında mevcut sistemimize uygun olanlar seçilmiştir.

Hesaplanan dönüşüm sonuçlarında genel olarak sıcaklık artışı ile reaksiyon hızının ve dönüşümün arttığı gözlenmiştir (Çizelge 9.1 ve Şekil 9.2). Çünkü yayılım katsayısı sıcaklık artışı ile artmakta ve dolayısıyla dönüşüm de artmaktadır [5]. 80 ^{0}C ve 70 ^{0}C derece arasında gerçekleştirilen deneylerde dönüşümde çok büyük farklar görülmemesinden dolayı enerji tasarrufu sebebiyle çalışma sıcaklığı olarak 70 ^{0}C seçilmiştir. Ayrıca genel olarak yüksek sıcaklık karıştırma esnasında oluşması muhtemel kavitasyon kabarcıklarının içinde suyun veya monomerin buharlaşmasından sorumludur. Böylece kavitasyon kabarcığı, olasılıkla daha az miktarda polimerizasyon başlatma yeteneğine sahip radikallerin üretilmesine yol açan ve daha az şiddetli kavite bölünmesine neden olacak daha çok buhar içerecektir [21]. Ayrıca yüksek dönüşümlerde köpüklenme arttığından, numunede ölçülen polimer içeriği düşmektedir.

Bir başka incelenen parametre ise başlatıcı miktarı değişimidir. Başlatıcı miktarının artmasının % monomer dönüşümünü arttırdığı gözlenmiştir. Bunun sebebi başlatıcı miktarının artmasıyla reaksiyon ortamında serbest radikallerin de artmasıdır. (Çizelge 9.2 ve Şekil 9.3).

Çalışmada karıştırma hızının % monomer dönüşümü üzerine etkisini incelemek için, 200 rpm karıştırıcı ve karıştırma kullanılmadan yalnızca sisteme verilen azot gazının, aynı zamanda karıştırıcı etkisi göstermesinden yararlanılmıştır. 200 rpm karıştırıcı kullanıldığında daha yüksek monomer dönüşümü elde edilmiştir. Çalışmada 200 rpm üzerine çıkıldığında mevcut deney düzeneğinde sarsıntı ve reaksiyon karışımında köpürmeler gözlenmiştir. Optimum karıştırma hızı olarak 200 rpm seçilmiştir. Literatür araştırmasında ise 200-400 rpm aralığında daha düşük rpm' lerde çalışıldığında daha iyi polimerizasyon hızları görülmüş ve 150 rpm de ise bunun aksine daha düşük reaksiyon hızı gözlenmiş olmasından dolayı, 200 rpm' in optimum hız olarak seçilmesi elde edilen sonucu doğrulamaktadır (Çizelge 9.3 ve Şekil 9.4).

Yarı kesikli sistemde farklı iki besleme şekli için çalışılmıştır. İlk olarak başlangıçta monomerin % 17' si ile başlanmış, sıcaklık 70 ^{0}C ye geldikten 30 dk sonra geri kalan monomer 5 dk aralıklarla 2' şer ml puls eklemelerle gerçekleştirilmiştir. 2. kısımda ise, deneye monomerin % 50' si ile başlanmış geri kalan monomer sıcaklık 70 ^{0}C' ye geldikten 30 dk sonra 5 dk aralıklarla 2'şer ml puls eklemelerle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar başlangıçta eklenen monomer miktarının dönüşüme etkisi olduğunu göstermektedir. Başlangıçta eklenen monomer miktarı % 50 olan deneyde % 17 monomer olan deneye göre daha iyi dönüşüm sonuçları elde edilmiştir. (Çizelge 9.4, Çizelge 9.5 ve Şekil 9.5). Ancak yarı kesikli yöntem ile elde edilen nanokompozit % monomer dönüşümü, kesikli yöntemle elde edilenlerle karşılaştırıldığında daha düşüktür (Çizelge 9.6 ve Şekil 9.6)

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen numunelerin ölçülen viskozite ortalama molekül ağırlık sonuçları incelendiğinde, hem yarı kesikli hem de kesikli koşullarda elde edilen nanokompozitlerde kil eklenmesiyle viskozite ortalama molekül ağırlık değerlerinin arttığı gözlenmiştir (Çizelge 9.8). Başka araştırmacılar tarafından da benzer etki görülmüştür [7]. Onlar bu artışı, kilin kenarlarında bulunan Lewis asit kümesi üzerinde başlama ve serbest radikallerin tercihli emilimi nedeniyle serbest radikal reaksiyonlarının, kil varlığında

engellenmesinden kaynaklı olabileceğini açıklamışlardır. Lewis asidi tarafından emilme gerçekleştiğinde, hem dimerizasyon ve orantısız sonlanmanın hem de radikalden Lewis kümesine elektron transferlerinin ve karbonyum iyonun oluşumunun meydana geldiği düşünülmektedir.

Kesikli ve yarı kesikli reaktörlerde alınan sonuçlar karşılaştırıldığında, yarı kesikli yöntemle elde edilen kopolimerin molekül ağırlığının kesikli yöntemle elde edilen kompozitten daha düşük olduğu gözlenmiştir (Çizelge 9.8).

Karakterizasyon aşamasında elde edilen numunelerin, termal özelliklerinin belirlenmesi için TGA, kimyasal yapısı için FTIR ve yüzeylerin karakterizasyonu için SEM uygulaması yapılmıştır.

Termogravimetrik analiz ile malzemelerin bozunmaya başlama, bozunmanın bitiş sıcaklıkları ve bozunmadan kalan madde miktarları, analizde elde edilen termogram eğrilerinden saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığı zaman, kil eklenmesiyle malzemenin termal dayanımının bir miktar arttığı gözlenmiştir. Yarı kesikli yöntem ile elde edilen nanokompozitin bozunmaya başlama sıcaklığı, yarı kesikli yöntem ile elde edilen kopolimerin bozunmaya başlama sıcaklığından daha yüksektir. Kesikli ve yarı kesikli olarak yürütülen farklı yöntemlerin etkisi incelendiği zaman, yarı kesikli yöntemle elde edilen nanokompozitin termal dayanımının kesikli yöntemle elde edilen nanokompozitten daha iyi olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Çizelge 9.9 Şekil 9.8).

FTIR spektrumları incelendiğinde, yarı kesikli yöntem ile üretilen nanokompozit ve kopolimer malzemeler ile, kesikli yöntem ile üretilen kopolimer ve nanokompozitlere ait spektrumlarda hemen hemen aynı frekanslarda ve benzer pikler elde edilmiştir. Kesikli yöntemle elde edilen nanokompozitte; 3625 cm^{-1} ‘de silikat tabakalarının OH gerilmeleri, 1027 ve 993 cm^{-1}’de silikat tabakalarının Si-O gerilme titreşimleri, 622 cm^{-1} ‘de Al-O ve Si-O bağlarının düzlem dışı titreşimleridir. FTIR sonuçlarından anlaşıldığı gibi her iki yöntemle de kil polimer matriksi içerisine başarılı bir şekilde katılmıştır (Şekil 9.9). Yarı kesikli yöntem ile elde edilen nanokompozitte ise bu durum, kile ait pikler; 3627 ve 1643 cm^{-1} ‘de silikat tabakalarının OH gerilmeleri, 1031 ve 995 cm^{-1}’de silikat tabakalarının Si-O gerilme titreşimleri, 622 cm^{-1} de Al-O ve Si-O bağlarının düzlem dışı titreşimleridir (Şekil 9.10).

Numunelerin yüzeyi hakkında bilgi edinmek için SEM analizini yapılmıştır. Resim 9.1 (a)' da gösterilen kesikli yöntemle üretilen kopolimerin SEM mikrografı, Resim 9.1 (b)' de gösterilen kesikli yöntemle üretilen nanokompozitin SEM mikrografı ve Resim 9.1 (d)'de gösterilen yarı kesikli yöntem ile elde edilen nanokompozitin SEM mikrografı, Resim 9.1 (e)' da gösterilen yarı kesikli yöntem ile elde edilen kopolimerin SEM mikrografı incelendiğinde kilin kopolimerin yapısına katıldığı söylenebilir. Kil, saf kopolimer malzemenin morfolojisinde değişikliğe neden olmuştur.

Kesikli yöntem ile elde edilen kopolimerin SEM mikrografı ve yarı kesikli yöntem ile elde edilen kopolimerin SEM mikrografı karşılaştırıldığında, yarı kesikli ve kesikli yöntemlerle elde edilen kopolimer ve nanokompozit malzemelerin morfolojilerinde çok büyük farklılıklar görülmemiştir.

Polistiren, en ucuz termoplastik maddedir. Saydam ve kolay işlenebilen bir polimerdir. 100 ^{0}C üstünde yumuşar, mekanik ve termal özellikleri oldukça iyidir. Ancak polistiren pek çok çözücüden etkilenir, havada dış etkenlere karşı pek dayanıklı değildir. Polistiren malzeme kolay kırılır ve yumuşama sıcaklığının üstünde kolaylıkla bozulur. Bu nedenle günümüzde daha iyi özellikler elde etmek için, polistirenin kopolimerleri hakkındaki çalışmalar oldukça yaygındır. Kopolimerde istenmeyen özellikler yok edilip, istenilen özellikler kazandırılabilir. Bu amaçla kullanılacak monomerler zincire polar gruplar katılacak türden olmalıdır. Çünkü polar grupların moleküller arası karşılıklı çekimi polimeri daha dayanıklı yapmaktadır. Stirenin metil metakrilat ile olan kopolimeri oldukça yaygındır. Polimetil metakrilat parlak, ışığı geçiren, yumuşama sıcaklığı yüksek, polistirenden havaya ve dış etkenlere daha dayanıklı bir polimerdir. Stirenin metil metakrilatla olan kopolimeri akrilik reçinelerden daha ucuzdur fakat havaya ve dış etkenlere karşı akrilik reçinelerden daha az dayanıklı olması ile bilinir. Kopolimere kil eklenerekte polimerin matris özellikleri değiştirilebilir ve istenilen özellikler kazandırılabilir. Bu çalışmada, beyaz renkli, sert, kırılgan kompozit malzeme elde edilmiştir. Ancak kil eklenen malzemede daha esnek ve yumuşak özellikler görülmüştür. Ayrıca kilin nanoboyutta olması sebebiyle malzemede herhangi bir renk değişikliği görülmemiştir (EK-3).

Reaktör sıcaklığı, elde edilen kopolimer ve nanokompozit malzemelerin kalitesinde oldukça önemli bir parametredir. Bu çalışmadaki gerçekleşen polimerleşme reaksiyonu

egzotermik olduğu için, sıcaklığı kontrol etmede zorluklarla karşılaşılabilir. Bu amaçla etkin bir sıcaklık kontrolünün yapılması gerekmektedir. Bu çalışmada manuel ayarlı bir mantolu ısıtıcı kullanılmıştır.

Nanokompozit malzemede önemli bir hususta, kopolimer malzemeye katılacak nano özellikteki kilin polimer matriksi içerisinde homojen dağılımını sağlamaktır. Bu amaçla organokilin ve polimerin reaksiyon öncesi etkin bir şekilde karıştırılması gerekmektedir. Bu çalışmada magnetik karıştırıcıdan yararlanılmıştır. Bu işlem için ultrasonik homojenizatör de önerilebilir.

Bentonit kilini organofilik hale getirmek için yüzey aktif madde ile modifiye edilmektedir. Bu işlem ile kilin tabakaları arası mesafe açılmaktadır. Organokilin modifikasyonu sonrası mesafeler arasının açılıp açılmadığı kontrol edilmedir. Bunun için XRD spektrumlarından yararlanılabilir.

Çalışmada karşılaşılabilen bir diğer sorun ise, elde edilen kopolimerleri süzme ve saflaştırma işlemidir. Bu işlemde madde kaybı yaşanabilir ve işlem uzun sürebilir. Bunun için vakum altında süzme gerçekleştirilebilir.
Reaksiyon süresince kesintisiz, etkin bir karıştırma gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde reaksiyon kabında topaklanmalar gözlenmektedir.

KAYNAKLAR

1. Rauf, Ç. (2006). *Polimer Reaktörlerinin Optimizasyonu ve Polimer Molekül Ağırlığının PID Kontrol İle Kontrolünün İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 11-13.

2. Şahin, Y. (2006). *Kompozit Malzemelere Giriş* (Genişletilmiş İkinci Baskı). Ankara: Seçkin Yayıncılık, 27-106.

3. Bulut, M. (2014). *Türkiyede Kompozit Malzeme Üretimi Ve Kompozit Malzeme Sektörünün Genel Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Bitirme Projesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

4. Baysal, B. (2012). *Montmorillonit/Polimer Nanokompozitlerde Fosfonyum Tuzunun Termal Stabilite ve Mekanik Özelliklere Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 42.

5. Alhamad, B., Romagnoli, J. A. and Gomes, V. G. (2005). Advanced modelling and optimal operating strategy in emulsion copolymerization: Application to styrene/MMA system. *Chemical Engineering Science*, 60, 2795-2813.

6. Bhanvase, B. A., Pinjari, D. V., Gogate, P. R., Sonawane, S. H. and Pandit, A. B. (2012). Synthesis of exfoliated poly (styrene-co-methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite using ultrasound assisted in situ emulsion copolymerization. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 770-778.

7. Nikolaidis, A. K., Achilias, D. S. and Karayannidis, G. P. (2012). Effect of the type of organic modifier on the polymerization kinetics and the properties of poly (methyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 48, 240-251.

8. Wang, D., Zhu, J., Yao, Q. and Wilkie, C. A. (2002). A comparison of various methods for the preparation of polystyrene and poly (methyl methacrylate) clay nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 14, 3837-3843.

9. Zeng, C., Lee, L. J. (2001). Poly (methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared by in-situ polymerization. *Macromolecules*, 34, 4098-4103.

10. Kurt, A., Çağlayan, Z. and Bektaş, H. S. (2014). Preparation of poly (methyl methacrylate)/clay nanocomposites and investigation of some physical propertıes. *Sigma*, 32, 71-80.

11. Kurt, A., Yavuz, R. ve Bozdağ, G. (2013). Polistiren-Kil Nanokompozitlerin Sentezi, Termal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(2), 58-70.

12. García-Chávez, K. I., Hernández-Escobar, C. A., Flores-Gallardo, S. G., Soriano Corral, F., Saucedo-Salazar, E. and Zaragoza-Contreras, E. A. (2013). Morphology and thermalproperties of clay/PMMA nanocomposites obtained by miniemulsion polymerization. *Micron*, 49, 21-27.

13. Su, S., Jiang, D. D. and Wilkie, C. A. (2004). Methacrylate modified clays and their polystyrene and poly (methyl methacrylate) nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*, 15, 225-231.

14. Chern, C. S., Lin, J. J., Lin, Y. L. and Lai, S. Z. (2006). Kinetics of styrene emulsion polymerization in the presence of montmorillonite. *European Polymer Journal*, 42, 1033-1042.

15. Yang, W. T., Ko, T. H., Wang, S. C., Shih, P. I., Chang, M. J. and Jiang, G. J. (2008). Preparation of polystyrene/clay nanocomposite by suspension and emulsion polymerization. *Polymer Composites*, 29, 409-414.

16. Mahdavian, A. R., Ashjari, M. and Makoo, A. B. (2007). Preparation of poly (styrene–methyl methacrylate)/SiO 2 composite nanoparticles via emulsion polymerization. An investigation into the compatiblization. *European Polymer Journal*, 43, 336-344.

17. Jeeju, P. P., Jayalekshmi, S., Chandrasekharan, K. and Sudheesh, P. (2013). Enhanced linear and nonlinear optical properties of thermally stable ZnO/poly (styrene)–poly (methyl methacrylate) nanocomposite films. *Thin Solid Films*, 531, 378-384.

18. Prasad, K., Sonawane, S., Zhou, M. and Ashokkumar, M. (2013). Ultrasound assisted synthesis and characterization of poly (methyl methacrylate)/$CaCO_3$ nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 219, 254-261.

19. Zeaiter, J., Romagnoli, J. A., Barton, G. W., Gomes, V. G., Hawkett, B. S. and Gilbert, R. G. (2002). Operation of semi-batch emulsion polymerisation reactors: Modelling, validation and effect of operating conditions. *Chemical Engineering Science*, 57, 2955-2969.

20. Alb, A. M., Reed, W. F. (2009). Online monitoring of molecular weight and other characteristics during semibatch emulsion polymerization under monomer starved and flooded conditions. *Macromolecules*, 42(21), 8093-8101.

21. Bhanvase, B. A., Sonawane, S. H., Pinjari, D. V., Gogate, P. R. and Pandit, A. B. (2014). Kinetic studies of semibatch emulsion copolymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of high intensity ultrasound and initiator. *Chemical Engineering and Processing*, 85, 168-177.

22. Liu, B., Zhang, M., Yu, G., Chen, D. and Zhang, H. (2014). Effect of aqueous phase composition on particle coagulation behavior in batch emulsion polymerization of styrene. Colloids and Surfaces A: *Physicochemical and Engineering Aspects*, 452, 159-164.

23. Arora, P., Jain R., Mathur, K., Sharma A. and Gupta, A., (2010). Synthesis of polymethyl methacrylate (PMMA) by batch emulsion polymerization. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 4(8),152-157.

24. Ramirez, J. C., Herrera-Ordonez, J. and Maldonado-Textle, H. (2005). Kinetics of the styrene emulsion polymerization above cmc. II. Agitation effect on molecular weight. *Polymer Bulletin*, 53, 333-337.

25. Saçak, M. (2012). *Polimer Kimyası* (Altıncı. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 2-414.

26. Basan, S. (2013*). Polimer Kimyası* (Genişletilmiş İkinci Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 32-362.

27. Fried, J. R. (2003). *Polymer SCience & Technology* (Second Edition). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall Professional Technical Reference, 4-57.

28. Gürü, M., Yalçın, H. (2006). *Malzeme Bilgisi* (Güncelleştirilmiş İkinci. Baskı). Ankara: Palme Yayıncılık, 311- 327.

29. Ahluwalia, V. K., Mishra, A.. *Polymer Science: A Textbook* (Anes's Student Edition). New Delhi: Ane Books, 24, 120-130.

30. İnternet: Beşergil, Bilsen. Genel Ticari (Commodity) Plastikler ve Mühendislik Plastikleri.. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.bayar.edu.tr%2Fbesergil%2F4_polimerler.pdf&date=2017-02-16 Son Erişim Tarihi: 16.02.2017.

31. Beşergil, B. (2012). *Polimer Kimyası* (İkinci Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 11-148.

32. Stevens, M. P. (1999). *Polymer Chemistry and Introduction* (Third Edition). New York: Oxford University Press, 12, 173, 175, 288-290.

33. Baysal, B. (1981). *Polimer Kimyası* (Birinci Baskı). İstanbul: Çağlayan Basımevi, 44-347.

34. Akay M., (2012). *Introduction to Polymer Science and Technology*. Bookboon, 32.

35. Billmeyer, F., W. (1984). *Textbook of Polymer Science* (Third Edition). Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, 85,132.

36. Tusurata, T. *Polimer Kimyası* (çev. Mustafaev, M.). İstanbul: Seç Yayınevi, (2001), 11-14,128, 129.

37. Chern, C. S. (2006). *Emulsion polymerization mechanisms and kinetics.* Progress in Polymer Science, 31, 443-486.

38. Gezgin, M.(2012). *Vinilen Karbonat Homo ve Kopolimerlerinin Kontrollü Polimerleşme Teknikleri İle Elde Edilmesi,* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 12-16.

39. Duran, F. (2008). *Yarı-Kesikli Reaktörünün Optimizasyonu ve Kontrolü*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008, 26-28.

40. Akar, A. (1989). *Polimer Kimyasına Giriş* (İkinci Baskı). İstanbul: İ.T.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, 14.

41. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A.. *Enstrümantal Analiz* (çev. Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H.). Bilim Yayıncılık: Ankara. (Eserin orjinali 1998'de yayımlandı), 381-805.

42. Erdik, E. (2005). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler* (Üçüncü Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 1

43. İnternet: Authorname. Kompozit Malzemeler. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fansys.deu.edu.tr%2Fwp-content%2Fuploads%2F2015%2F12%2F12.pdf&date=2017-02-16 Son Erişim Tarihi 16.02.2017.

44. Çamkerten, R. (2008). *Polimer Reaktörlerinde Sıcaklık Kontrolü İle Elde Edilen Polistirenin Nanosilika İle Oluşturduğu Kompozit Kalitesinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 61-65.

45. İnternet: Zor, Mehmet. Kompozit Malzemelerle İlgili Genel Bilgiler. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fkisi.deu.edu.tr%2F%2Fmehmet.zor%2Fcomposite%2520materials%2F2-Genel_bilgiler.pdf&date=2017-02-16 Son Erişim Tarihi 16.02.2017.

46. Şen, F.i Palancıoğlı, H., Aldaş, K. (2010). *Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları,* Makine Teknolojileri ve Elektronik Dergisi, 7(1), 112-114.

47. Yalçınkaya, E.S. (2008). Nanokil – *Polimer Kompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 11-22.

48. Güzel, S. (2010). *Poliinden/Montmorillonit Nanokompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektroreolojik Özelliklerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 6, 7.

49. Cornejo, J., Celis, R., Cox, L., and Hermosin, M., C., (2004). Pesticide-clay interactions and formulations, *Interface Science and Technology*, 1, 247–266.

50. Demirtaş, E. (2007). *Sodyum Bentonit İle Bazı İletken Polimerlerin Kompozitlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İyileştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 24-26.

51. Oruçoğlu, E., Hacıyakupoğlu, S. (2015). Organo-Bentonit Üretimi ve Organo-Bentonitlerin Kirlilik Giderimi Çalışmalarında Kullanımı, *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 23.

52. Wypych, G.,(2012). *Handbok of Polymers*. Toronto: ChemTec Publishing, 658-660.

53. Öney, F., (2011). *Polistiren Kil Nanokompozitin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 63-112.

54. Sezer, E., (2011). *Sıcaklık Kontrolü ile Elde Edilen Polistiren Nanokompozitlerinin Araştırılması,* Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 69-71.

55. Brandrup, J. Immergut, E. H. and Grulke E. A. (1999). *Polymer Handbook* (Fourth Edition), USA: John Wiley & Sons, Inc., VII/30.

EKLER

EK-1. Bragg yasası ile tabakalar arası uzaklık değeri hesaplanması

Bragg Yasası : d = n* dalgaboyu / 2 * sinθ

d : atomik boyutta tabakalar arası uzaklığı (A^0)

dalga boyu : Xışınlarının dalgaboyunu, (Bakır için dalga boyu 1,54 A^{0}‘ dur).

θ : gelen ışın ve yansıyan ışın arasındaki açı

n: kırınım derecesi

Saf kil: 2θ = 5,94

θ = 2,97

d = n* dalgaboyu / 2 * sinθ

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

d = 14,86 A^0

Organokil : 2θ = 2,9

θ = 1,45

d = n* dalgaboyu / 2 * sinθ

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

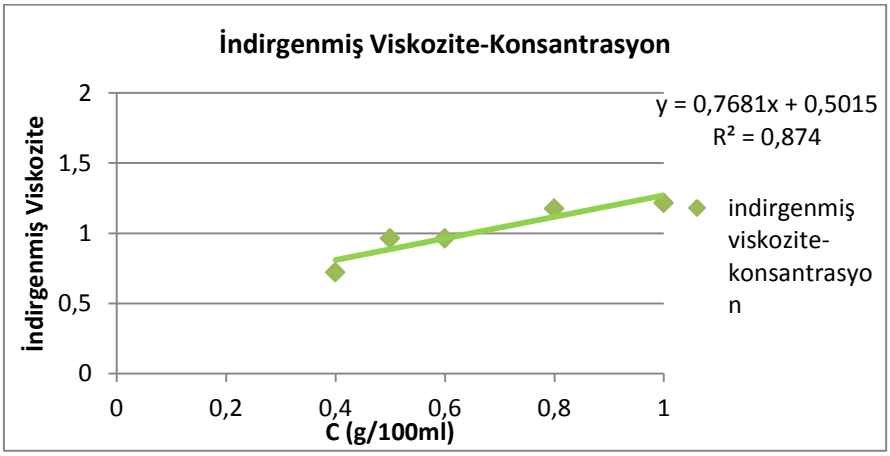
d = 30,43 A^0 [53]

EK-2. Elde edilen numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Kesikli reaktörde elde edilen % 3, % 5,% 7 kil içerikli nanokompozitin viskozite ortalama molekül ağırlık sonuçları

Çizelge 2.1. % 3 kil içerikli nanokompozitin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplama sonuçları

t(sn)	t_0 (saf toluen)	C(g/100ml)	Bağıl viskozite µr	Spesifik viskozite µsp	İndirgenmiş viskozite µı	Mutlak viskozite [µ]	$\bar{M}_v$ (g/mol)
184	83	1	2,216867	1,216867	1,216867	0,501506	110111,9
161	83	0,8	1,939759	0,939759	1,174699		
131	83	0,6	1,578313	0,578313	0,963855		
123	83	0,5	1,481928	0,481928	0,963855		
107	83	0,4	1,289157	0,289157	0,722892		

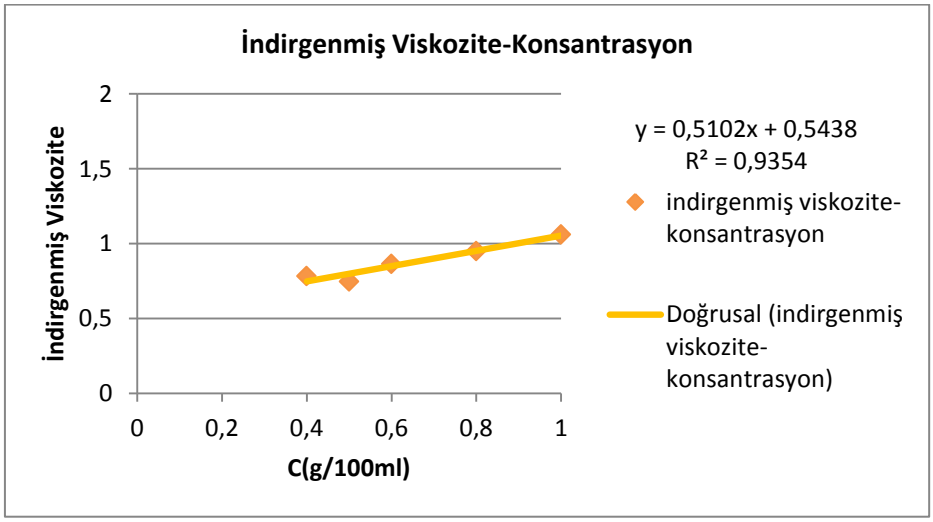


Şekil 2.1. % 3 kil içerikli nanokompozit için indirgenmiş viskozitenin konsantrasyon ile değişimi

EK-2. (Devam) Elde edilen numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Çizelge 2.2. % 5 kil içerikli nanokompozitin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplama sonuçları

t(sn)	t_0 (saf toluen)	C(g/100ml)	Bağıl viskozite μr	Spesifik viskozite μsp	İndirgenmiş viskozite μı	Mutlak viskozite [μ]	$\bar{M}_v$ (g/mol)
171	83	1	2,060241	1,060241	1,060241	0,54377	123403
146	83	0,8	1,759036	0,759036	0,948795		
126	83	0,6	1,518072	0,518072	0,863454		
114	83	0,5	1,373494	0,373494	0,746988		
109	83	0,4	1,313253	0,313253	0,783133		

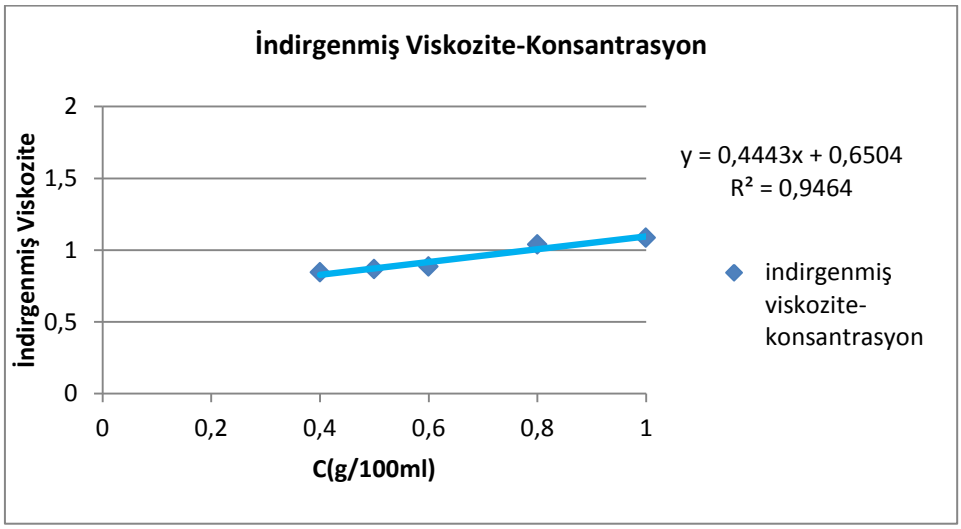


Şekil 2.2. % 5 kil içerikli nanokompozit için indirgenmiş viskozitenin konsantrasyon ile değişimi

EK-2. (Devam) Elde edilen numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Çizelge 2.3. % 7 kil içerikli nanokompozitin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplama sonuçları

t(sn)	t_0 (saf toluen)	C(g/100ml)	Bağıl viskozite µr	Spesifik viskozite µsp	İndirgenmiş viskozite µı	Mutlak viskozite [µ]	$\bar{M}_v$ (g/mol)
173	83	1	2,084337	1,084337	1,084337	0,650351	158784,7
152	83	0,8	1,831325	0,831325	1,039157		
127	83	0,6	1,53012	0,53012	0,883534		
119	83	0,5	1,433735	0,433735	0,86747		
111	83	0,4	1,337349	0,337349	0,843373		



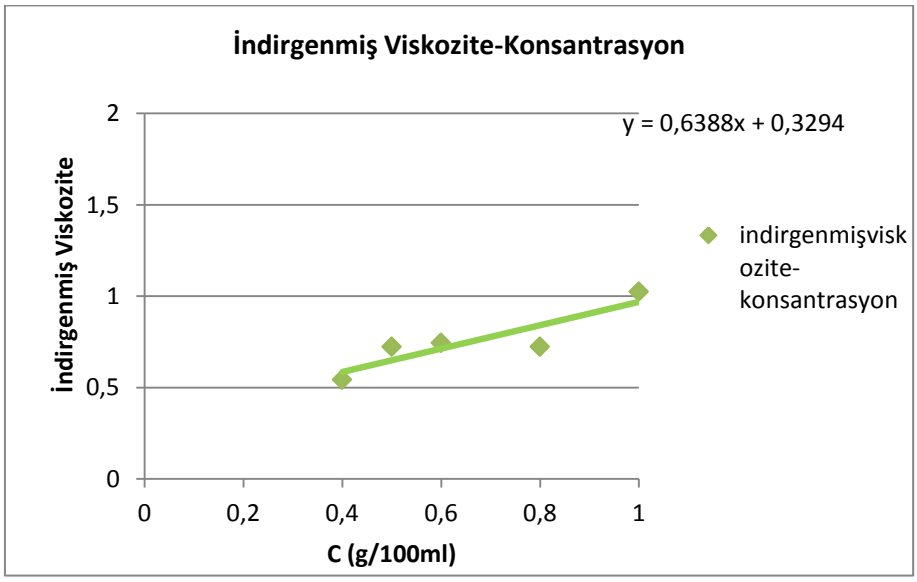
Şekil 2.3. % 7 kil içerikli nanokompozit için indirgenmiş viskozitenin konsantrasyon ile değişimi

EK-2. (Devam) Elde edilen numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Yarı kesikli reaktörde elde edilen kompozitin molekül ağırlığı sonuçları

Çizelge 2.4. Yarı kesikli reaktörde elde edilen kompozitin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplama sonuçları

t(sn)	t_0 (saf toluen)	C(g/100ml)	Bağıl viskozite μr	Spesifik viskozite μsp	İndirgenmiş viskozite $\mu ı$	Mutlak viskozite $[\mu]$	$\bar{M}_v$ (g/mol)
168	83	1	2,024096	1,024096	1,024096	0,3294	62238,15
131	83	0,8	1,578313	0,578313	0,722892		
120	83	0,6	1,445783	0,445783	0,742972		
113	83	0,5	1,361446	0,361446	0,722892		
101	83	0,4	1,216867	0,216867	0,542169		



Şekil 2.4. Yarı kesikli reaktörde elde edilmiş kompozit için indirgenmiş viskozitenin konsantrasyon ile değişimi

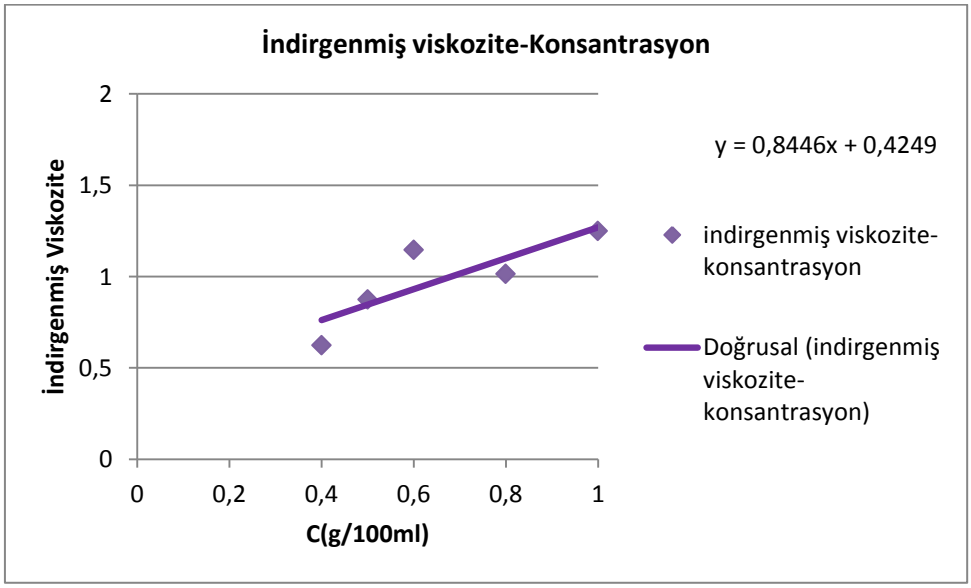
EK-2. (Devam) Elde edilen numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Yarı kesikli reaktörde elde edilen % 7 kil içerikli nanokompozit

Çizelge 10.13' te % 7 kil içeren nanokompozitin viskozite ortalama molekül ağırlığı verilmiştir.

Çizelge 2.5. Yarı kesikli reaktörde elde edilen % 7 kil içerikli nanokompozitin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplama sonuçları

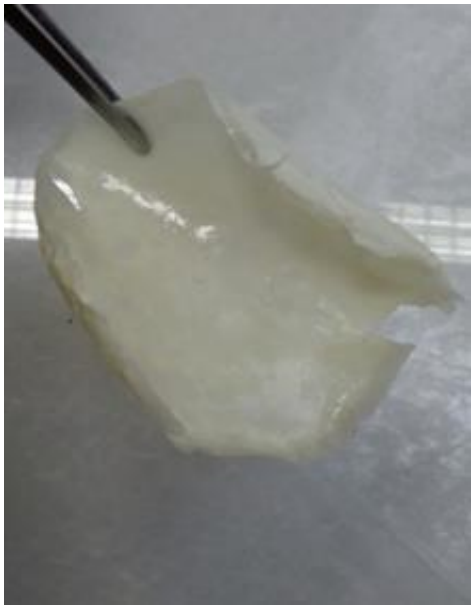
t(sn)	t_0 (saf toluen)	C(g/100ml)	Bağıl viskozite µr	Spesifik viskozite µsp	İndirgenmiş viskozite µı	Mutlak viskozite [µ]	$\bar{M}_v$ (g/mol)
187	83	1	2,25	1,25	1,25	0,4249	87184,76
150	83	0,8	1,8125	0,8125	1,015625		
140	83	0,6	1,6875	0,6875	1,145833		
119	83	0,5	1,4375	0,4375	0,875		
104	83	0,4	1,25	0,25	0,625		



Şekil 2.5. Yarı kesikli reaktörde elde edilen % 7 kil içerikli nanokompozit için indirgenmiş viskozitenin konsantrasyon ile değişimi

EK-3. Elde edilen numunelerin fotoğrafları

Resim 1. Nanokompozit malzeme



Resim 2. Kompozit malzeme

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜREL, Selin

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 03.06.1988, İskenderun/ HATAY

Telefon : 0536 319 75 85

e-mail : gurelselin@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	2017
Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	2012
Lise	İskenderun Demirçelik Anadolu Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2014-2015	Gazi Üniversitesi	Kısmi Zamanli Öğrenci Asistani
2014	Mistav Veteriner İlaç ve Tavukçuluk Ltd. Şti San. Tic	Kalite Kontrol Sorumlusu

Yabancı Dili

İngilizce

Hobiler

Puzzle, Sinema, Müzik, Kitap, Yüzme, Tiyatro

GAZİ GELECEKTİR..