



**POLİMETİL METAKRİLAT/ÇİNKO OKSİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Hamid GHADIRI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MART 2017

Hamid GHADIRI tarafından hazırlanan “POLİMETİL METAKRİLAT/ÇİNKO OKSİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ 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. Ayla ALTINTEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Başkan : Prof. Dr. Hale HAPOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

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

.....

Üye : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 10/03/2017

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 çalışmada;

- 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 çalışmada 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.

Hamid GHADIRI
10/03/2017

POLİMETİL METAKRİLAT/ÇİNKO OKSİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Hamid GHADIRI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mart 2017

ÖZET

Günümüzde enerji ve ekonomik nedenlerden dolayı polimerler gibi hafif ve dayanıklı malzemelerin ihtiyaç talebi artmaktadır. Polimerlerin işlenme kolaylığı, mekanik davranışları, esnek yapıları ve düşük yoğunluğa sahip olmaları birçok sanayide kullanılmasına sebep olmuştur. Polimerik malzemeler metaller gibi mukavemetli malzeme değiller ve bu dezavantajı aradan kaldırmak için polimerik kompozitler ortaya çıkmıştır. Nanokompozitler en son geliştirilen kompozit malzemelerden sayılır. Yaygın kullanılan nanopartiküller titanyum oksit, çinko oksit ve geniş bir şekilde kil nanopartikülleridir. Yapılan çalışmada çinko oksit (ZnO) ve kil (bentonit) nanopartikülleri takviye malzemesi olarak kullanılmış ve metilmetakrilat (MMA) monomeri içerisinde dağıtılarak nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir. Nanopartiküller sentezde kullanılmadan önce yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuşlardır. ZnO modifikasyonu stearik asit (SA) ile, bentonit modifikasyonu ise setil- trimetil amonyum bromür (CTAB) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanokompozitler emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle eş zamanlı ve çözelti harmanlama kullanılarak üretilmişlerdir. Emülsiyon yapıcı madde olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) ve başlatıcı olarak potasyum persülfat (KPS) kullanılmıştır. Değişik işletim koşullarında ve farklı yüzdelerde nanopartikül katılarak hazırlanan PMMA/ZnO ve PMMA/kil numunelerin % monomer dönüşümü, viskozite ortalama molekül ağırlıkları belirlenmiş ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapı analizi Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını Kırınımı (XRD) , termal özellikleri Termogravimetrik Analiz (TGA), optik özellikleri Morötesi ve Görünür bölge Spektroskopisi (UV-Vis.), yapısal özellikleri Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve sertliği Shore D cihazıyla karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına dayanarak PMMA/kil nanokompozitlerinde ısı kararlılığı artmıştır ve PMMA/ZnO nanokompozitlerinde nano-ZnO partiküllerinin UV emme özelliğine olumlu etkisi görülmüştür.

Bilim Kodu : 91218
Anahtar Kelimeler : Polimetil metakrilat, nanokompozit, yüzey modifikasyonu, emülsiyon polimerizasyon
Sayfa Adedi : 105
Danışman : Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMETHYLMETHACRYLATE/ ZINC OXIDE NANOCOMPOSITES

(M. Sc. Thesis)

Hamid GHADIRI

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE

March 2017

ABSTRACT

Today, due to energy and economic reasons, demand for light and durable materials such as polymers is increasing. Easy to use, mechanical behavior, flexible structure and low viscosity make the polymers applicable in many industries. Polymeric materials are not resistant materials as metals, so polymeric composites have emerged to remove this disadvantage. Nanocomposites are known as one of the last developed composite materials. Titanium oxide, zinc oxide and broadly used clay nanoparticles are commonly used nanoparticles. In this study, zinc oxide (ZnO) and clay nanoparticles were used as reinforcement material and nanocomposite synthesis was carried out by dispersing nanoparticles in methyl methacrylate (MMA) monomer. Nanoparticles have been undergone surface modification prior to synthesis. Zinc oxide modification was done by stearic acid (SA) and bentonite modification was done by cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB). Nanocomposites were produced by using emulsion polymerization method and using in-situ and solution intercalation techniques. Sodium dodecyl sulfate (SDS) was used as the emulsifying agent and potassium persulfate (KPS) was used as the initiator. The PMMA / ZnO and PMMA / clay samples were prepared by adding nanoparticles at different operating conditions and different percentages. Then the conversion percentage and viscosity average molecular weights were determined and characterization studies were carried out. Structural analysis was done by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-Ray diffraction (XRD), thermal properties were determined by Thermogravimetric analysis (TGA), optical properties were specified by Ultraviolet and visible region Spectroscopy (UV-Vis.), structural properties were characterized by Transmission electron microscopy (TEM) and samples hardness were determined by Shore D instrument. Based on the characterization results, the thermal stability of the PMMA/clay nanocomposites increased and nano-ZnO particles showed positive effect on the UV absorption property in the PMMA / ZnO nanocomposites.

Science Code : 91218

Key Words : Polymethyl methacrylate, nanocomposites, surface modification, emulsion polymerization

Page Number : 105

Supervisor : Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bana her zaman yol gösteren, engin bilgi ve tecrübelerinden faydalanma fırsatını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Aya ALTINTEN'e sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

TEM, TGA, FTIR ve UV-Vis. analizlerinin gerçekleştirildiği ODTÜ merkezi laboratuvarlarına teşekkür ederim.

En büyük destekçilerim, beni yetiştiren, hayatım boyunca yanımda olan, hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
3. POLİMERLER.....	11
3.1. Polimerlerin Sınıflandırması	12
3.1.1. Polimerlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	12
3.1.2. Polimerlerin bileşiklerin kaynağına göre sınıflandırılması	13
3.1.3. Polimerlerin zincir şekline göre sınıflandırılması	18
3.1.4. Polimerlerin mekanik özelliklerine göre sınıflandırılması.....	20
3.1.5. Polimerlerin monomer şekline göre sınıflandırılması.....	21
3.1.6. Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması.....	24
3.2. Polimerleşme Mekanizmaları.....	29
3.2.1. Polimerleşme.....	29
3.2.2. Radikalik polimerleşme	36
3.2.3. İyonik polimerleşme.....	37
3.3. Polimerin Üretim Metodları	39
3.3.1. Kütle polimerizasyonu	39

	Sayfa
3.3.2. Çözelti polimerlerizasyonu	40
3.3.3. Süspansiyon polimerlerizasyonu.....	42
3.3.4. Emülsiyon polimerizasyonu.....	43
3.3.5. Arayüzey polimerizasyonu	45
4. KOMPOZİTLER VE NANOKOMPOZİTLER.....	47
4.1. Kompozitler.....	47
4.1.1. Kompozit malzeme türleri	48
4.1.2. Kompozitlerin mekanik davranışı	49
4.1.3. Kompozit malzemelerin özellikleri.....	50
4.1.4. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması.....	51
4.1.5. Kompozit malzemelerin kullanımı.....	52
4.2. Nanokompozitler.....	53
4.2.1. Nanokompozitlerin sentez yöntemleri	53
4.2.2. Nanokompozitlerin sınıflandırılması	55
4.2.3. Nanokompozitlerin özellikleri	59
4.2.4. Nanokompozitlerin kullanım alanları	59
5. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	61
5.1. FTIR Analizi	61
5.2. XRD Analizi.....	61
5.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....	62
5.4. Termogravimetrik Analizi (TGA).....	62
5.5. Işık Geçirgenliği.....	63
5.6. Sertlik Testi	64
6. DENEYSEL	65
6.1. Materyal	65
6.2. Metodlar	65

	Sayfa
6.2.1. Çinko oksit nano partiküllerinin yüzey modifikasyonu	65
6.2.2. Bentonit kil nano partiküllerinin yüzey modifikasyonu.....	66
6.2.3. Polimetil metakrilat (PMMA) sentezi	67
6.2.4. Eş zamanlı üretim metoduyla PMMA/ZnO nanokompozit sentezi	68
6.2.5. Çözelti harmanlama metoduyla PMMA/ZnO nanokompozit sentezi	68
6.2.6. Eş zamanlı üretim meoduyla PMMA/kil nanokompozit sentezi	69
6.2.7. Çözelti harmanlama metoduyla PMMA/kil nanokompozit sentezi	69
6.2.8. Polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlık tayini.....	69
7. SONUÇLAR.....	71
7.1. İşletim Koşullarının Belirlenmesi	71
7.2. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlık Sonuçları	72
7.3. FTIR Sonuçları.....	72
7.4. XRD Sonuçları	74
7.5. TEM Sonuçları	75
7.6. TGA Sonuçları	76
7.7. UV-Vis. Sonuçları.....	80
7.8. Sertlik Analizi	81
7.9. % Monomer Dönüşümü Sonuçları.....	82
8. TARTIŞMA.....	83
9. ÖNERİLER.....	87
KAYNAKLAR	89
EKLER.....	93
Ek-1. Organokil Sentezi İçin Yüzey Aktif Madde Miktarı Belirlenmesi	94
EK-2. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Sonuçları	95
EK-3. Bragg Yasasıyla Tabakalar Arası Uzaklık Değeri Hesaplanması	104
ÖZGEÇMİŞ.....	105

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Bazı ürünler ve yapımında kullanılabilecek polimerlere örnekler	17
Çizelge 3.2. Bazı katılma polimerleri	33
Çizelge 4.1. Pekiştirici liflerin özellikleri	48
Çizelge 4.2. Lifli kompozitlerin özellikleri.....	49
Çizelge 7.1. İşletim koşulları	71
Çizelge 7.2. Deney planı	71
Çizelge 7.3. Numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlığı	72
Çizelge 7.4. Kil ve orkanokil için hesaplanmış tabakalar arası mesafe değerleri.....	74
Çizelge 7.5. PMMA ve PMMA/ZnO (ağırlıkça %5 ve %10) nanokompozitleri için TGA sonuçları.....	79
Çizelge 7.6. PMMA ve PMMA/kil (ağırlıkça %5 ve %10) nanokompozitleri için TGA sonuçları.....	80
Çizelge 7.7. Shore D sertlik sonuçları	82
Çizelge 7.8. % Monomer dönüşümü sonuçları.....	82

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi.....	2
Şekil 3.1. Politetrafloroetilen	17
Şekil 3.2. Düz zincirli polimer.....	18
Şekil 3.3. Dallanmış zincirli polimer	19
Şekil 3.4. Çapraz bağlı polimer.....	20
Şekil 3.5. Stiren molekülü polimerizasyon sonucu polistiren polimerine dönüşür	21
Şekil 3.6. Plastik elastik özelliklerin değişimi	28
Şekil 3. 7. Basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu	31
Şekil 3.8. Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi	32
Şekil 3.9. Zengin geometrilere sahip blok kopolimerler.....	37
Şekil 3.10. Kütle polimerizasyonu ile küçük boyutlarda poli (metil metakrilat) levhalar	39
Şekil 3.11. Polistiren reaksiyonu	40
Şekil 3.12. Çözelti polimerizasyonu	41
Şekil 3.13. (a) Misel yapıcı olarak kullanılan sodyum lauril sülfat (b) Misel yapıcı molekülün apolar ve polar uçları	43
Şekil 3.14. İçerisinde monomer bulunan mise.....	44
Şekil 3.15. Misel yapıcı moleküller tarafından sarılmış polimer tanecikleri.....	44
Şekil 3.16. Araç lastiği.....	45
Şekil 4.1. Eş zamanlı polimerizasyon metodunun şematik gösterimi	54
Şekil 4.2. Çözeltide polimer nüfuzu metodu şematik görünümü.....	54
Şekil 4.3. Eriyik fazda polimer nüfuzu metodu şematik görünümü	55
Şekil 4.4. Faz ayrışık mikrokompozit yapı	56
Şekil 4.5. Tabakalanmış yapı (intercalated).....	56
Şekil 4.6. Tabakalı yapı	57

Şekil	Sayfa
Şekil 4.7. Tabakalı silikatlar ve polimerler arasındaki etkileşimden açığa çıkan farklı nanokompozit yapıları.....	57
Şekil 4.8. Nanokompozitlerin boyutsal özelliklerine göre sınıflandırılması	58
Şekil 6.1. Ubbelohde viskometresi	70
Şekil 7.1. Nano-ZnO FTIR sonucu	73
Şekil 7.2. Modifiye edilmiş nano-ZnO FTIR sonucu	73
Şekil 7.3. Eş zamanlı üretim metodu ile elde edilen PMMA/ZnO 5% nanokompozitinin FTIR sonucu	73
Şekil 7.4. Bentonitin XRD spektrumu	74
Şekil 7.5. Organokilin XRD spektrumu.....	74
Şekil 7.6. Saf PMMA ve eş zamanlı (IS) üretim yöntemiyle üretilmiş PMMA/ZnO (%5 ve %10) nanokompozitleri için TGA sonuçları	78
Şekil 7.7. Saf PMMA ve çözelti harmanlama (ÇH) yöntemiyle üretilmiş PMMA/ZnO (%5 ve %10) nanokompozitleri için TGA sonuçları	78
Şekil 7.8. Saf PMMA ve eş zamanlı (IS) üretim yöntemiyle üretilmiş PMMA/kil (%5 ve %10) nanokompozitleri için TGA sonuçları	78
Şekil 7.9. Saf PMMA ve çözelti harmanlama (ÇH) yöntemiyle üretilmiş PMMA/kil (%5 ve %10) nanokompozitlerinin için TGA sonuçları	79
Şekil 7.10. PMMA ve PMMA/ZnO (ağırlıkça %2, %5, %7 ve %10) UV-Vis. sonuçları.....	81

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. (a) Hevea Brasilliensis ağacı (b) Doğal kauçuk kullanılarak yapılan araç lastikleri.....	14
Resim 3.2. (a) Saç, (b) DNA doğal polimerlerdir.....	14
Resim 3.3. Pamuk	14
Resim 3.4. Bıçak, makas gibi aletlerin sapları sentetik polimer olan bakalittir.....	15
Resim 3.5. Polistiren malzeme.....	16
Resim 3.6. Politetrafloroetilen (Teflon) kullanılarak yapılmış olan tava ve teflon bant.	16
Resim 3.7. Poliakrilonitril tekstil sanayinde kullanılır	21
Resim 3.8. Tıp alanında da kullanılan polimerler.....	24
Resim 3.9. Polyesterden yapılmış elyaf.....	24
Resim 3.10. Sağlık sektöründe kullanılan polimerler	26
Resim 3.11. Fenolik reçinelerden üretilen laminant parket	27
Resim 3.12. Melamin kase.....	27
Resim 3.13. Elyaf malzeme	29
Resim 5.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi.....	61
Resim 5.2. X-Işını difraktometresi.....	62
Resim 5.3. Geçirimli elektron mikroskobu.....	62
Resim 5.4. Termogravimetrik Analiz Cihazı	63
Resim 5.5. UV-Vis. Spektrofotometresi	63
Resim 5.6. Shore D sertlik ölçme cihazı.....	64
Resim 6.1. Çinko oksit modifikasyonu.....	66
Resim 6.2. (a) Su ortamında hidrofilik kil, (b) Su ortamında organofilik organokil.....	67
Resim 6.3. Deney sistemi.....	68
Resim 6.4. Sıcaklığı sabit tutacak su banyosu	70
Resim 7.1. Modifiye edilmiş nano-ZnO partiküllerinin TEM görüntüleri	75

Resim	Sayfa
Resim 7.2. Eş zamanlı üretim yöntemiyle elde edilen PMMA/ZnO %5 nanokompzitinin TEM görüntüleri.....	76
Resim 7.3. Eş zamanlı üretim yöntemiyle elde edilen PMMA/kil %5 nanokompzitinin TEM görüntüleri.....	76



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
μ_i	İndirgenmiş viskozite
μ_r	Bağıl viskozite
μ_{sp}	Spesifik viskozite
C	Derişim
E_f	Liflerin elastisite modülü
E_k	Birleşik elastisite modülü
E_m	Elastisite modülü
t_0	Saf kloroformun akma süresi (s)
T_f	Liflerin çekme mukavemeti
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_k	Kompozitin çekme mukavemeti
T_m	Liflerin koptuğu anda şekil değiştirmek için matrisdeki gerilme
V_f	Liflerin hacimsel oranı

Kısaltmalar	Açıklamalar
AIBN	Azobis Iso Butyro Nitrile
BPO	Benzoil Peroksit
CTAB	Setil Trimetil Amonyum Bromür
EA	Elemental Analiz
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
HNMR	Hidrojen nükleer manyetik rezonans
KPS	Potasyum Per Sülfat
MMA	Metil Metakrilat
MTAB	2-metakriloiloksietil tetradesil dimetil amonyum bromür

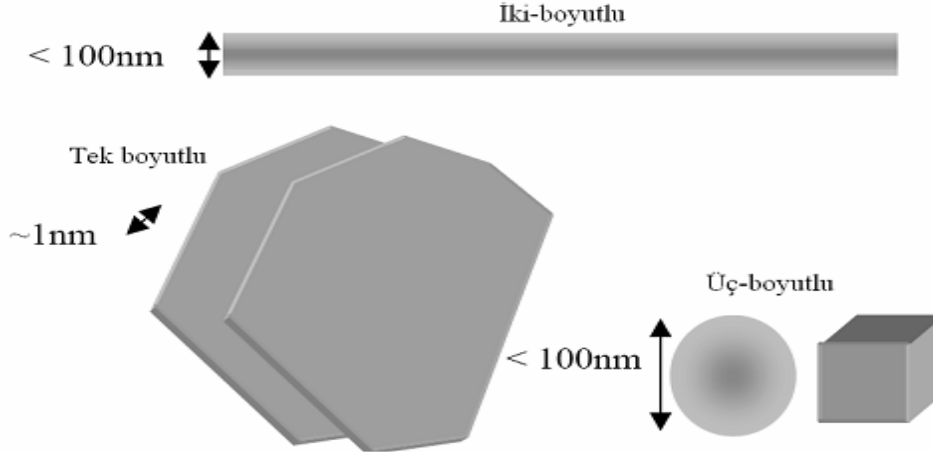
Kısaltmalar	Açıklamalar
OA	Oleik Asit
PAS	Fotoakustik absorpsiyon sektrumu
PL	Fotoluminesans
PMMA	Poli (metil Metakrilat)
PMS	Polimetil Stiren
SA	Stearik Asit
SDS	Sodyun Dodesil Sülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV-Vis.	Kızıl Ötesi ve Görünür Spektroskopisi
XPS	X-ışını fotoelektron spektrofotometresi
XRD	X ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Piyasada daha çok akrilik cam ya da pleksiglas olarak bilinen poli(metil metakrilat) (PMMA) renksiz ve şeffaf bir termoplastik polimerdir. Genelde cama alternatif malzeme olarak tercih edilir ve polikarbonatla benzer özelliklere sahip olduğu için polikarbonatın kullanıldığı ürünlere de alternatif olabilir. Ucuz olması ve kolay proses edilmesi sayesinde tercih edilse de kırılğan bir yapıya sahip olduğu için kullanım alanı biraz kısıtlıdır.

Kompozitler, genel olarak, iki veya daha fazla sayıda bileşenin bir araya gelmesiyle oluşan malzemelerdir. Kompozitler kendisini meydana getiren bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden daha farklı ve üstün özelliklere sahiptir. Kompozit malzemeler, matris olarak adlandırılan ve hacimce daha fazla olan sürekli bir faz ile bunun içinde dağılmış olan ve takviye elemanı olarak adlandırılan süreksiz bir fazdan oluşmaktadır. Fiber ve dolgu malzemeleri gibi takviye bileşenleri genellikle polimer, seramik ve metal gibi matris malzemelerden daha sert ve daha sağlamdır. Kompozit malzemelerden beklenen, bileşenlerinin en iyi özelliklerini bir arada bulundurması ve yeni bir özellik kazandırmasıdır. Kalsiyum karbonat, mika, talk ve çeşitli mineraller dolgu malzemesi olarak polimer kompozit üretiminde kullanılmışlardır. Ancak, mikron boyuttaki dolguları, güçlü parçacık etkileşime sahip olduklarına rağmen, polimer matris içinde dağıtılması zordur. Ayrıca, çok büyük dolgu parçacıkları polimer matris içinde aglomerleşmeye neden olacağından mekanik özellikleri de azaltır [1]. Son zamanlarda, bazı inorganik dolguların, polimer matris içinde nano boyutunda dağıtılması, elde edilen polimer kompozitlerin özelliklerinde önemli gelişmelere yol açmıştır [2-3]. Nanokompozitleri, bir fazın diğer ikinci bir faz içinde nanometre (100 nm altında) ölçeğinde dağıldığı en az iki fazlı malzeme grubu olarak tanımlanmak mümkündür [4]. Nanokompozitlerin içinde dağılmış olan parçacıklar nano ölçekteki boyut sayısına göre sınıflandırılabilir [5] (Şekil 1.1).

- a) Üç boyutta'da nanometrik seviyede olan 'izometrik' nano-dolgular
- b) Nanotüpler gibi iki boyutta nanometrik ve diğer boyutta daha büyük olan nano-dolgular
- c) Sadece tek boyutta nanometrik seviyede ve diğer boyutlarda bir kaç yüz veya bin nanometre boyutunda olan olan nano-dolgular (tabakasal silikatlar)



Şekil 1.1. Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi [5]

Polimer nanokompozitler; polimer matris içinde dağıtılmış en az bir boyutu nano boyutunda olan inorganik veya organik takviye malzemelerinden (amorfsilika, silika tanecikleri, selülozik lifler, metal oksitler, kil kristalleri ve tabakalı silikatlar vb.) oluşmaktadır. Nano boyuta sahip parçacıklarla takviye edilmiş polimer nanokompozitleri, saf haldeki polimerlerle veya geleneksel kompozitlerle karşılaştırıldıklarında mekanik, ısı ve optik özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir. Polimer matris içinde takviye malzemesi olarak dağıtılan tabakasal silikatlar, organik-inorganik nanokompozit oluşumunda yaygın olarak kullanılan nano-dolgulardır. Tabakasal silikatlar inorganik dolgu malzemeleridir ve burada en önemli nokta, polimer matris ile takviye malzemesinin arasında etkileşimin olabilmesi için organik polimer matris ile kullanılan inorganik dolgu malzemelerinin uyumlu olma zorunluluğudur. Genellikle kullanılan nano-boyutlu dolgular hidrofilik, polimer matrisler ise hidrofobiktir. Aralarında uyumluluğun sağlanması için dolgu malzemesinin modifikasyonu gereklidir [7].

Yapılan çalışmada iki farklı üretim metodu ve iki farklı nano partikül, nanokompozit üretiminde kullanılmıştır. PMMA şeffaf bir polimer olarak geniş bir kullanım alanına sahip olduğu için matris elemanı seçilmiştir. PMMA'nın termal, optik, mekanik özelliklerini geliştirmek için takviye elemanı olarak nano-ZnO ve bentonit kili seçilmiştir. Nano-ZnO partikülleri hidrofilik bir yapıya sahip olması için SA ile yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuştur. Bentoniti modifiye etmek için CTAB kullanılmıştır. İşletim koşullarını elde etmek için farklı oranlarda BPO ve KPS başlatıcısı kullanılmıştır. Polimerizasyon yöntemi olarak emülsiyon polimerizasyonu ve nanokompozit üretim yöntemi ise eş zamanlı üretim metodu ve çözelti harmanlama metodu tercih edilmiştir. Nanokompozitlerin karakterizasyon aşamasında yapısal, termal, optik ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Yapı analizi FTIR ve XRD, termal özellikleri TGA, optik incelemeleri UV-Vis. spektrofotometresi, yüzey karakterizasyonu TEM ve mekanik özellikleri Shore D sertlik ölçme cihazlarıyla yapılmıştır.





2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Hong ve diğerleri (2006), yaptıkları çalışmada AIBN başlatıcısı aracılığıyla radikalik polimerleşme mekanizmasından yararlanarak Poli (metil metakrilat) çinko oksit (PMMA/ZnO) nanokompozitini üretmişlerdir. ZnO nanopartiküller homojen çökeltme ile sentezlenmiştir ve ZnO nanopartikülleri arasında aglomerasyonu azaltmak için etkili bir yüzey modifikasyon yöntemi ZnO parçacıkları üzerine polimetil metakrilat (PMMA) aşılama yöntemiyle önerilmiştir. Yani, ilk ZnO yüzeyi üzerine fonksiyonel çift bağa getiren bir KH570 silan birleştirme maddesi ile işleminden geçirilmiş, sulu olmayan bir ortam içinde radikal aşılama polimerizasyonu ve ardından üretilen numuneler üzerinde Fourier dönüşümü infrared spektroskopisi (FTIR), X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve termogravimetrik analiz (TGA) analizleri yapılmıştır. FTIR ve TGA'nin sonuçları istenen polimer zincirlerinin ZnO'nun yüzeyine kovalent olarak bağlandığını göstermiştir. Ayrıca numunelerin termal özellikleri açık bir şekilde değişmiştir [8].

Liu ve Su (2006), PMMA/ZnO nanokompozitlerini çözelti radikalik kopolimerizasyon yöntemi ile hazırlamışlardır. Metil metakrilat (MMA) ve oleik asit ile modifiye edilmiş ZnO nanopartikülleri (OA-ZnO), 2,2-azobis (izobutironitril) (AIBN) başlatıcısı kullanılarak hazırlanmıştır. Numunelerin üzerinde Elemental Analiz (EA), FTIR, TEM, TGA ve UV-Vis. analizi yapılmıştır. Sonuçlar kompozitlerin ultraviyole bölgesinde yüksek absorpsiyona ve görünür bölgede düşük absorpsiyona sahip olduğunu göstermiştir. Nanokompozitlerde emilim ultraviyole bölgesinde ZnO nanopartiküllerinin miktarına bağlı olduğu gösterilmiştir ve bu sonuçlara dayanarak optik materyallerde UV filtresi olarak kullanılabilirliği önerilmiştir [9].

Tang ve diğerleri (2006), yaptıkları çalışmada PMMA/ZnO nanokompozit lateks mikrosferlerini eş zamanlı polimerleşme metodu ile üretmişlerdir. Nano-ZnO partikülleri ve PMMA yüzeyi arasındaki ara, yüzey modifikasyonu yapılarak geliştirilmiştir. Nano-ZnO partikülleri hidrofobik oldukları için metakriloksi propil tri metoksi silane (MPTMS) ile modifiye edilmiştir. FTIR sonuçları MPTMS ile nano-ZnO partiküllerinin tepkimeye girmesini kanıtlamıştır. SEM ve TEM görüntüleri modifiye edilmiş nano-ZnO partiküllerinin PMMA tarafından kapsüllenmesini göstermiştir. Ayrıca UV-Vis.

spektrofotometrisi sonuçlarına dayanarak UV emme özelliği artmıştır ve nano-ZnO miktarının artması bu kabiliyetin atmasına sebep olmuştur [10].

Naghibinasab ve diğerleri (2014), yaptıkları çalışmada, ZnO/PMMA kompozitini emülsiyon polimerizasyonu metodu ile üç adımda başarıyla hazırlamışlardır. İlk aşamada 20 ve 50 nm ZnO parçacıkları trimetoksi vinil silan (TMVS) kullanarak modifiye edilmiştir. Sonraki aşamada modifiye edilmiş nano partiküller MMA içinde dağıtılmıştır. Son olarak, üçüncü aşamada ZnO nanopartiküller yüklenen monomerin yüzey aktif madde saf su (DW) içine aktarılıp ve emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen numuneler FTIR, SEM ve XRD ile karakterize edilmiştir. Sonuç ZnO nanopartiküllerin PMMA parçacıklar içinde başarıyla kapsüllendiğini göstermiştir. Elde edilen yeni nanokompozitler çeşitli teknikler ile karakterize edilmiştir. Transmisyon elektron mikroskopisi ve zerre boyutu, dinamik ışık dağılımı ile tespit edilmiştir ve bir polimer matrisi içinde nanofillerler dağılımının incelemesi yapılmıştır [11].

Liu ve diğerleri (2008), bu çalışmada dağılılabirliği iyileştirmek için, en ince alüminyum oksit (Al_2O_3), eş zamanlı emülsiyon polimerlerizasyon yöntemini kullanarak PMMA'yı kapsüllemişlerdir. Bu bulguda, sodyum dodesil sülfat (SDS), yüksek derişimde kritik misel oluşumu yüksek aşılama oranı (PG) ile PMMA / Al_2O_3 kompozit parçacıklar hazırlanabilir. Aynı sonuçlar tris (dodesilbenzensülfonat) izopropoksit (NDZ) deneysel ve stokiyometrik miktarda NDZ ve Al_2O_3 arasında yer almıştır. Numuneler üzerinde FTIR, TEM ve XPS karakterizasyonu yapılmıştır. Sonuç olarak, çekirdek/kabuk PMMA / Al_2O_3 kompozit yapısı başarılı bir şekilde eş zamanlı emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Al_2O_3 , nano partikülleri matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmıştır ve ısı kararlılığı artmıştır [12].

Abbasian ve diğerleri (2014), bu çalışmada polimetil stiren/çinko okit (PMS/ZnO) nanokompozitleri eş zamanlı yöntemle ve radikalik polimerizasyonu ile üretilmiştir. Çinko oksit nano partikülleri (nano-ZnO) çöktürme yöntemiyle üretilmiş ve XRD ve SEM ile tespit edilmiştir. Nano-ZnO partikülleri matris içerisinde homojen dağılımı olması için MPTMS kullanarak yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuştur. AIBN radikalik başlatıcısı kullanılmıştır. Hazırlanmış numuneler UV-Vis, FTIR, TEM, SEM, XRD ve hidrojen nükleer manyetik rezonans (HNMR) cihazlarıyla karakterize edilmiştir. Nano-ZnO partiküllerin nanokompozitlerin ısı kararlılığına ve camsı geçiş sıcaklığına etkisi TGA ve

DSC analizleriyle incelenmiştir. Sonuç olarak ısı kararlılığı ve UV ışınının emilmesinde artış görülmüştür [13].

Tang ve diğerleri (2006), bu çalışmada metil metakrilat (MMA) ve metakrilik asit (MAA) kopolimerizasyonu nano-ZnO partikülleriyle aşılama araştırılmıştır. Ayrıca, hidroksil gruplarının (-OH) PMAA'nın karboksil grubu (-COO) ile ZnO'nun yüzeyi ve Poli (çinko metakrilat) kompleksinin oluşumu incelenmiştir. Polimer zincirlerinin bağlantısı nano-ZnO'nun yüzeyi üzerinde düşünülüp ve üretimde Poli (çinko metakrilat) kompleksi elde edilmiştir. Kompozit parçacıklarının aşılama yüzdesi ve verimi TGA sonuçlarıyla değerlendirilmiştir. FTIR ve karbon nükleer manyetik rezonans (¹³CNMR) sonuçları nano-ZnO ve kopolimer arasında güçlü bağların oluşumunu göstermiştir. TEM görüntüleri nano-ZnO partiküllerinin kopolimer tarafından kapsüllenmesini kanıtlamıştır [14].

Anzlovar ve diğerleri (2010), bu çalışmada nano-ZnO partikülleri poliol metoduyla üretilmiş ve PMMA/ZnO nanokompozit sentezinde kullanılmıştır. Nano-ZnO partikülleri organofilik bir yüzey gibi PMMA matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağılmıştır. Numuneler FTIR, XRD, UV-Vis., TGA ve SEM cihazlarıyla karakterize edilmiştir. Sentezlenen nano-ZnO partikülleri nanokompozitlerin UV emme kabiliyetini arttırmıştır, ayrıca ısı kararlılığının artmasına sebep olmuştur [15].

Shim ve diğerleri (2002), yaptıkları çalışmada nano-ZnO partikülleri homojen bir şekilde PMMA içerisinde dağıtılarak eş zamanlı süspansiyon yöntemiyle üretmişlerdir. Elektron mikroskobu ile nano-ZnO polimerle kapsüllenmesi tespit edilmiştir. PMMA/ZnO kompozitlerinin yüksek seviyede ışıktan koruma özelliği bir çok sanayide kullanmasını sağlamıştır [16].

Tang ve diğerleri (2006), ticari nano-ZnO'ı PMAA ile yüzey modifikasyonuna tabi tutmuşlardır. Poli(çinko metakrilat) kompleksinin oluşumu FTIR ile tespit edilmiştir. TGA sonuçları PMMA'nın nano-ZnO partiküllerinin yüzeyine emilmesi veya bağlanmasını ve topaklaşmanın engellenmesini göstermiştir. Partikül boyutu ve TEM analizleriyle PMAA'nın, nano-ZnO partikülleriyle su içerisinde homojen dağılımının sağlandığı kanıtlanmıştır [17].

Kurt ve diğerleri (2013), yaptıkları çalışmada PMMA/nanokil kompozitlerini eş zamanlı polimerizasyon yöntemi ile hazırlamışlardır. FTIR tekniği ile organo modifiye kil ve PMMA/OMTAB nanokompozitleri karakterize etmişler ve XRD yöntemi ile organokillerin ve hazırlanan polimer/ kil nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları aydınlatılmıştır. XRD eğrilerinde, test edilen 2 θ açısı bölgesinde herhangi bir pikin görülmemesi kil tabakalarının birbirinden tamamen ayrılarak polimer nanokompozitlerin exfoliye davranış sergilediğini kanıtlamıştır. Nanokompozitlerin termal davranışları TGA kullanılarak araştırılmıştır. 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 değeri 134.5 kJ/mol'den 158.2 kJ/mol'e değişti. Nanokompozit ince filmlerin kırılma indisi değerleri, artan dalgaboyu ile bir azalış sergilemiştir. 320 nm dalga boyunda %1, %3 ve %5 kil içerikli nanokompozitlerin kırılma indisi değerleri sırasıyla 2.2, 2.9 ve 3.9 olarak ölçülmüştür [18].

Meneghetti ve Qutubuddin (2006), yaptıkları çalışmada PMMA/kil nanokompozitini emülsiyon polimerleşme ve eş zamanlı üretim yöntemiyle üretmişlerdir. Kil nano partiküllerini organofilik hale getirmek için modifikasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Nanokompozitler organokilin farklı miktarlarında eklenmesiyle üretilmiştir ve saf PMMA'a göre ısı dayanıklılığında artış gözlenmiştir [19].

Zhu ve diğerleri (2002), yaptıkları çalışmada PMMA/kil nanokompozitini eş zamanlı üretim metodu ile kütle polimerizasyonu ile üretmişlerdir. Deneyde üç tip kil, modifiye işleminden sonra nanokompozit üretiminde kullanılmıştır ve termal özelliklerini TGA analizi ile saf PMMA karşı incelenmiştir. Nanokompozitlerin ısı kararlılığı saf PMMA'ya göre artmıştır [20].

Tsai ve diğerleri (2013), Çalışmalarında PMMA/Kil nanokompozitini üretmek için modifiye edilmiş kil kullanarak eş zamanlı üretim yöntemiyle radikal polimerizasyonundan yararlanmışlardır. Nano kompozit üretiminde Cl 42, Cl 120 ve Cl 88 kil tiplerini kullanmışlardır. Numunelerin termal, optik ve mekanik özelliklerini

araştırmışlardır. Araştırma sonucunda Cl 88 ve Cl 120 için daha iyi sonuçlara varmışlardır [21].

Balen ve diğerleri (2016), yaptıkları araştırmada PMMA/ZnO nanokompozit filmleri ve elyafları farklı yüzdelerde döküm ve elektrospinning ile üretilmişlerdir. Yapısal, termal ve optik özellikleri XRD, SEM, TGA, PAS ve PL ile araştırmışlardır. Nano-ZnO partikülleri, PMMA liflerinin çapını azaltmıştır. ZnO içeren PMMA filmleri, saf polimerden daha yüksek termal kararlılık sergilerken, karşılık gelen fiberler termal kararlılıkta herhangi bir değişiklik göstermemiştir. Tüm nanokompozitlerde gözlemlenen 370 nm yakınında yoğun emme bandı ile PMMA'nın optik özelliklerinin geliştirildiği sonucuna varılmıştır [22].





3. POLİMERLER

“Poli” kelimesi Yunancada “çok” anlamına gelir, “meros” kelimesi ise parça anlamında kullanılır yani bu iki kelimeyi birleştirdiğimizde “çok parçalı” gibi bir sonuca ulaşırız. Polimerlerle ilgili yapabileceğimiz en kısa tanım ise “monomer adı verilen birçok küçük parçanın bir araya gelerek uzun zincirler şeklinde yeni ve yüksek molekül ağırlıklı maddenin oluşturması’dır. Monomerler en az iki diğer monomerle birleşebilme kapasitesine sahip olan moleküllerdir. Bu birleşme işlemine polimerleşme adı verilir. Polimerleşme sırasında iki farklı ya da aynı çeşit molekül, elektron çiftleri paylaşarak birbirlerine bağlanır. Bu bağ türüne kovalent bağ denir.

Monomerler kovalent bağlar ile birbirlerine katıldıklarında daha büyük moleküllere dönüşürler. İşte bunun sonunda oluşan maddeye polimer denir. Polimer adı bilinmeyen sayıda monomerin birleşimini temsil eder, bir maddenin polimer sayılması için birden fazla monomerden oluşması gerekir. Monomerlerin birleşmesi sonucunda oluşan bağ sayısı polimerin kimyasal yapısını da belirler. Eğer bir monomer sadece iki diğer molekül ile bağ yapıyorsa oluşan polimer zincirli bir yapıya sahip olur. Eğer bağ sayısı üç veya daha fazla ise çapraz bağlı yapı da oluşabilir.

Polimerler doğada kendiliğinden bulunabilir ya da insanlar tarafından üretilirler. Doğal polimerlerin en çok bulunan iki örneği aynı zamanda Dünya’daki yaşamı da oluşturur, DNA ve RNA dır. Doğada bulunabilen diğer polimerlere ise şunlar örnek verilebilir; İpek, yün, saç, tırnak, selüloz ve proteinler.

İnsan yapımı polimerlere ise genel olarak plastikler denir. Plastikler günlük ve endüstriyel kullanım için birçok farklı şekle bürünebilirler ve birçok farklı amaç için kullanılabilirler. Çoğu sentetik polimer petrol yağından elde edilir. Plastik ve lastik eşyalar günlük hayatımızda kullandığımız, insanlar tarafından üretilen polimer çeşitleridir [23].

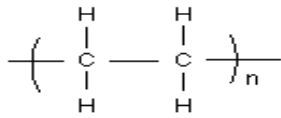
3.1. Polimerlerin Sınıflandırması

3.1.1. Polimerlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

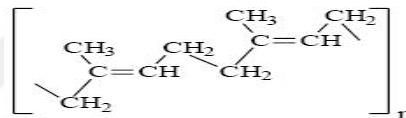
Polimerin ana zincirini oluşturan atomların türü açısından polimerler organik ve inorganik olarak sınıflandırılır.

Organik polimerler

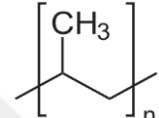
Yapılarında karbon yanında genelde hidrojen atomu bulunmaktadır. Günlük hayatta kullanılan polimerlerin çoğunun ana zincirinin temel bileşeni karbon atomudur. Sentetik ve doğal polimerlerin çok büyük bir kısmı organik polimerlerden oluşmuştur. Polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropilen, doğal kauçuk, proteinler, selüloz v.b. gibi polimerleri organik polimerlere örnek olarak verebiliriz.



Polietilen



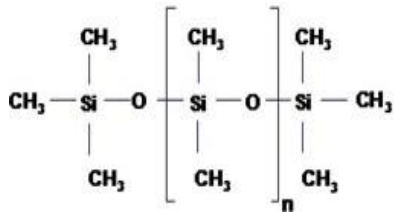
Poliizopren



polipropilen

İnorganik polimerler

Polimerlerin birçoğunun ana zincirinin temel bileşeni karbon atomudur. Ancak bazı polimerlerde ana zincirde karbon atomu yerine silisyum, fosfor, sülfür gibi başka atomlar bulunabilir. Ana zincirinde karbon atomu bulunmayan (yan grup olabilir) polimerlere inorganik polimerler denir. İnorganik polimerler yapılarında organik kısımda içerebilir. Barofan ve silikon bu polimer tipine örnektir.



Silikon polimerler

3.1.2. Polimerlerin bileşiklerin kaynağına göre sınıflandırılması

Bileşiklerin kaynağına göre polimerler sentetik ve doğal olmak üzere sınıflandırılır.



Doğal polimerler

Doğada canlı varlıkların yapılarında oluşan polimerlerdir, dolayısı ile organik yapı gösterirler. Bu polimerleri çok çeşitli alanlarda kullanılmaktayız.

Kauçuk: Eski uygarlıklardan beri çok kullanılan önemli doğal polimerlerden birisi olan ve kauçuk ağacından elde edilen doğal kauçuk *Hevea brasiliensis* ağacının bir ürünüdür. Kauçuk ağacı olarak bilinen bu ağacın kabukları bıçakla çizildiğinde Lateks denilen bir sıvı akar. Lateks sıvısı kauçuğun sudaki emülsiyonudur. Elde edilen bu emülsiyona asit katılırsa doğal kauçuk çöker. Elde edilen bu çökeltinin kapalı formülü C_5H_8 olan bir hidrokarbon kompleksidir. Bu bileşiğin adı İzopren'dir. IUPAC'a göre adı ise 2-metil-1,3-bütadien'dir. İzoprenin polimerleşmesiyle poliizopren oluşur. Bu da doğal kauçuktur. Polimerleşme trans ya da cis şeklinde olabilir. Doğal kauçuk esnekliği az olan yapışkan ve bu haliyle çok kullanışlı olmayan bir maddedir. Doğal kauçuk kükürtle ısıtılarak vulkanize edilmesiyle daha kullanışlı hale gelir. Doğal kauçuğa katılan kükürt oranına göre farklı malzemeler yapılır. % 30-50 oranında kükürtle, vulkanizasyon yapılarak sert lastik elde edilir. Sert lastik oto lastiklerinin yapımında kullanılır.



(a)



(b)

Resim 3.1. (a) Hevea Brasilliensis ağacı (b) Doğal kauçuk kullanılarak yapılan araç lastikleri

Proteinler: Doğal polimerler olmaksızın doğadaki hayatın devamı düşünülemez. Çünkü hayatın kendisini oluşturan temel elemanlar bu moleküllerdir. Yün, saç, tırnak; protein yapısındaki doğal polimerlere örnek olarak verilebilir. Canlılarda ayrıca polimerik yapıda olan karbonhidratlar, deoksiribonükleik asit (DNA), ribonükleik asit (RNA) bulunur. Canlıların hayatsal faaliyetlerinden sorumlu olan polimerlere biyopolimerler denir.



(a)



(b)

Resim 3.2. (a) Saç, (b) DNA doğal polimerlerdir

Selüloz: Bitki ve ağaçların temel yapısını oluşturan selüloz doğada en bol bulunan polimerlerdir. Pamuğun temel bileşeni de selülozdur.



Resim 3.3. Pamuk

Sentetik polimerler

Her gün gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere yenileri ilave edilmektedir. Bazı uygulamalarla doğal polimerlerin kimyasal yapıları değiştirilerek yeni özelliklere sahip polimerler hazırlanır. Ayrıca günümüzde kullanılan en önemli polimer kaynakları arasında da mutlaka petrolü saymalıyız. Dünyada işlenen petrolün %2 kadarı polimer sanayinde kullanılmaktadır. Birçok sentetik polimerin yapımında kaynak olarak petrol kullanılmaktadır. Bu polimerler monomerlerden başlayarak endüstride sentezlenir. Küçük moleküllerden yola çıkılarak hazırlanan ilk sentetik polimer fenol ve formaldehitten sentezlenen bakalittir. Bakalit ticari bir ürün haline getirilerek vana parçaları, bıçak, alet sapları, düğme gibi kalıplanarak hazırlanan parçaların yapımında kullanılmıştır.



Resim 3.4. Bıçak, makas gibi aletlerin sapları sentetik polimer olan bakalittir

Polietilen: Etilen gazının polimerizasyonu ile sentezlenen polietilen en fazla tüketilen ticari polimerdir. Etilen 1000- 3000 atm. basınç altında 250 °C ısıtıldığında yapısındaki pi bağları açılarak reaksiyon oluşur. Yoğunluğu fazla olan polietilen boru yapımında, araba yakıt depolarının yapımında kullanılır. Düşük yoğunluklu polietilen yumuşak ve esnektir. Yiyecek paketleri, selofan bant, plastik oyuncak yapımında kullanılır.

Polistiren: Kırılgan, sert, şeffaf, pahalı olmayan kokusuz, işlenmesi kolay, ucuz bir polimerdir. Stirenin polimerizasyonu ile elde edilir. Plastik oyuncak yapımında, elektrikli ev aletlerinde, mobilya kaplamacılığında, plastik bardak ve tabaklarda, televizyon, buzdolabı gibi elektrikli aletlerin taşınmasında kullanılan köpüklerin yapımında kullanılır.



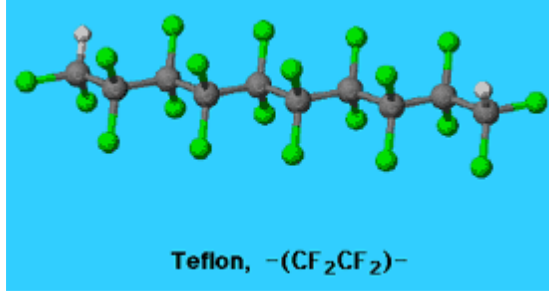
Resim 3.5. Polistiren malzeme

Polivinilklorür: Etilendeki bir hidrojen atomunun, Cl atomu ile yer değiştirmesiyle vinil klorür oluşur. Vinil klorürün polimerleşmesiyle polivinilklorür oluşur. Polivinilklorür kısaca PVC dir. PVC, kimyasal direnci iyi olan bir polimerdir. Asit bazlardan, yağlardan ve tuz çözeltilerinden etkilenmez. PVC her türlü su borularında, hortumlarda, elektrik kablolarında kullanılır. Ayrıca plastik perde, conta, yapışkan film, top, büro gereçleri, priz yapımında kullanılır.

Politetrafloroetilen (Teflon): Etilendeki Hidrojen atomlarının tamamının, Flor atomlarıyla yer değiştirmesi sonucu tetrafloroetilen oluşur. Tetrafloroetilen polimerleşerek politetrafloroetileni meydana getirir, diğer ismi teflondur (Şekil 3.1). Teflonun yapışmama özelliği vardır. Bu özelliğinden yararlanarak tava ve tencereler yapılır (Resim 3.6). Mekanik dayanımının zayıf olması dezavantajıdır. Değerli bir polimerdir. Çizelge 3.1’de bazı ürünler ve yapımında kullanılabilecek polimerler örnekler verilmiştir.



Resim 3.6. Politetrafloroetilen (Teflon) kullanılarak yapılmış olan tava ve teflon bant.



Şekil 3.1. Politetrafloroetilen

Çizelge 3.1. Bazı ürünler ve yapımında kullanılabilecek polimerlere örnekler

ÜRÜN	POLİMER
CD, CD kabı, yalıtkan malzeme, elektrik aletleri, fotoğraf filmi, emniyet baretleri	Polikarbonat
Çoraplar	Pamuk
Tekstil ve kâğıt endüstrisi, manyetik bant, kalınlaştırıcı	Selüloz
Kap ve kutular, oyun ve mutfak eşyaları, kaplamalar, boru ve kablolarda yalıtkan tabakalar, paketleme ve ambalaj filmi	Polietilen
Şişe, lastik, lif, dikiş ipliği, dişli vana, misina	Poliamid
Elektrik devreleri, yer döşemesi, yapıştırıcılar, yüzey kaplamaları	Epoksi
Göz lensleri	Poliakrilamidler
Hortumlar	Polibütadien
Mutfak tezgâhları	Melamin-formaldehit
Otomobil Lastiği	Yere değen kısımlar stirenbütadien-stiren kopolimeri, yanları poliizopren, niç kısımları poliizobüten
Saç spreyleri ve jölesi	Poli(N-vinilprolidon)
Roket yakıtı bileşeni, izolasyon, köpük ve elastomer	Poliüretan
Yapı malzemeleri, levha ve plaka, lif, dekoratif malzeme, kayak malzemesi	Poliesterler
Su saati parçaları, vana ve pompa dişlileri	Polieter
Kauçuk, su itici malzeme	Silikon
Boru ve tüp, inşaat malzemesi, su tesisat malzemesi	Polivinilklorür
İzolasyon malzemesi, ince kenarlı kaplar, soğutma kuleleri, kauçuk, otomobil parçaları ve paneller.	Polistiren

Yarı sentetik polimerler

Doğal polimerlerin yapılarının değiştirilmesiyle elde edilen polimerlere yarı-sentetik polimerler denir. Örneğin selülozun nitrolanmasıyla selüloid elde edilmiştir. Polimerler; doğal, yarı sentetik yada sentetik olmasına bakılmaksızın son ürün haline gelirken içlerine çoğu kez boya, dolgu maddeleri, antioksidan v.b. gibi katkı maddeleri karıştırılır.

3.1.3. Polimerlerin zincir şekline göre sınıflandırılması

Çok sayıda monomer molekülü yan yana gelerek polimer molekülünü oluştururlar. Monomer moleküllerini bir zincirin halkalarına benzetebiliriz. Bu halkalar bir araya gelerek bir zincir oluştururlar. Bu nedenle polimer molekülü yerine polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer molekülleri için çok büyük olmalarından dolayı makro molekül adlandırılması da yapılmaktadır. Polimer zincirinin şekline göre polimerleri, düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlanmış olarak sınıflandırabiliriz.

Düz zincirli polimerler

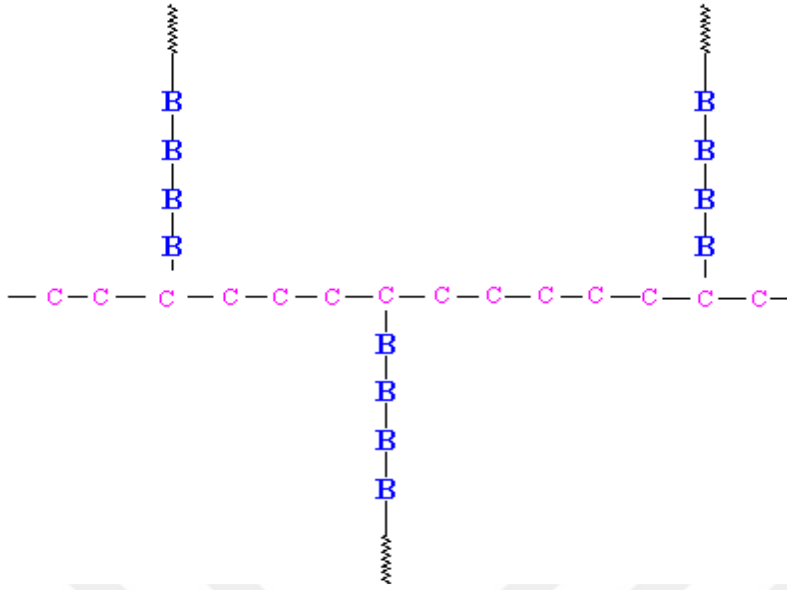
Polimerler; düz bir zincir üzerinde sıralanmıştır (şekil 3.2). Ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal olan bu polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek tekrar tekrar şekillendirilebilirler. Polivinil klorür düz zincirli polimerdir. Pencere profili, lambri, boru, ambalaj filmleri, suni deri v.b. üretiminde kullanılır.



Şekil 3.2. Düz zincirli polimer

Dallanmış polimerler

Bazı polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapısına benzer dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır (şekil 3.3). Bu polimerlere dallanmış zincirli polimerler denir. Bu polimerlerin dallanmış zincirleri polimerizasyon sırasında yan tepkime yada ikincil tepkimelerin oluşması sonucu meydana gelir. Yan dalların boyları aynı uzunlukta olmayabilir veya bu yan dalların üzerinde başka gruplarda olabilir (Yan gruplar yan dal değildir).

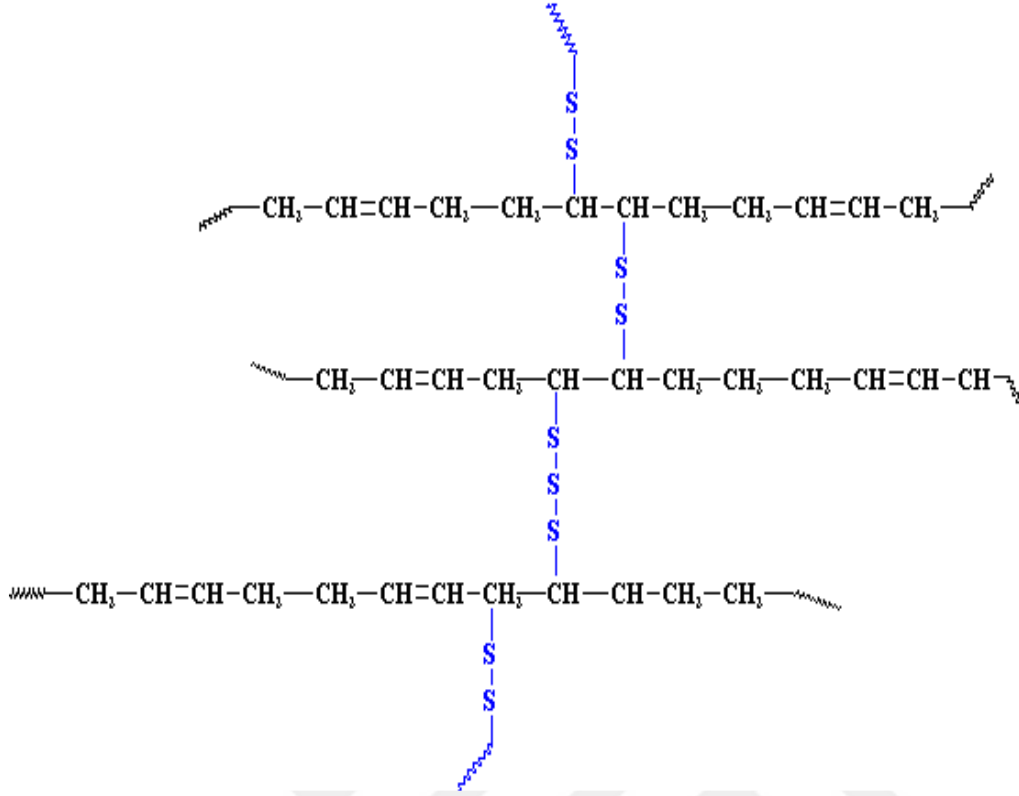


Şekil 3.3. Dallanmış zincirli polimer

Dallanmış ve düz zincirli polimerlerin özellikleri genellikle birbirine yakındır. Viskozitesi farklı olmak koşulu ile aynı çözücülerde çözünebilirler. Dallanmış polimerlerin yan dallarından dolayı kristallenme eğilimi azdır.

Çapraz bağlı polimerler

Çapraz bağlı polimerlerin bağlarında birden fazla ana zincir vardır ve bu zincirler birbirleriyle bağlı olduğundan ağ yapıda bir özellik gösterirler (şekil 3.4). Değişik uzunluktaki zincir parçalarının birbirine kovalent bağlar ile bağlı olduğu için sistem tek bir molekül gibi düşünülebilir. Bu polimer türü çözünmez, ancak uygun çözücülerde belli miktarda şişerler. Şişme yoğunluğu çapraz bağ yoğunluğu ile değişir. Çapraz bağ miktarı arttıkça polimerin çözücüdeki şişme miktarı azalır. Çok çapraz bağa sahip polimerler çözücülerden etkilenmez. Çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareketliliklerini kaybederler. Bu nedenle erimeyecekleri ya da akmayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler [24].



Şekil 3.4. Çapraz bağlı polimer

3.1.4. Polimerlerin mekanik özelliklerine göre sınıflandırılması

Akışkan polimerler

Çok küçük mekanik kuvvet altında şekil değiştirebilirler. Amorf özellik gösterirler. Düşük molekül ağırlıklı poliizobütilen, fenol-formaldehit gibi başlangıç polimerlerini örnek olarak verebiliriz.

Yüksek elastik (kauçuksu) polimerler

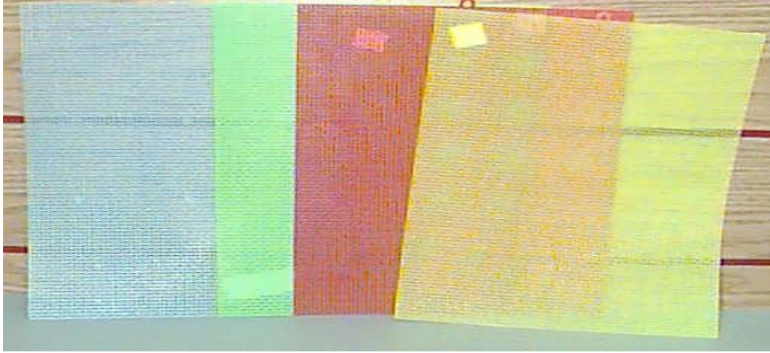
Çok küçük etkiler altında şekil değiştirebilen, kolay şekil alabilen yapıya sahiplerdir. Amorf özellik gösterirler. Elastomerleri örnek verebiliriz. Oda sıcaklığında katı olan polistiren, polivinilklorür, polivinilalkol, polivinilasetat gibi polimerler ısıtıldıklarında yüksek elastikliğe sahip olurlar.



Şekil 3.5. Stiren molekülü polimerizasyon sonucu polistiren polimerine dönüşür

Katı polimerler

Çok küçük bir şekil değişikliği için bile çok büyük kuvvet gerektiren polimerlerdir. Kuvvet ortadan kalkarsa hemen başlangıç şekline geri dönerler. Polistiren, poliakrilonitril oda sıcaklığında katı polimerlerdir.



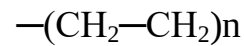
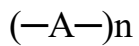
Resim 3.7. Poliakrilonitril tekstil sanayinde kullanılır

3.1.5. Polimerlerin monomer şekline göre sınıflandırılması

Monomer şekline göre homopolimer, kopolimer, terpolimer olarak sınıflandırabiliriz.

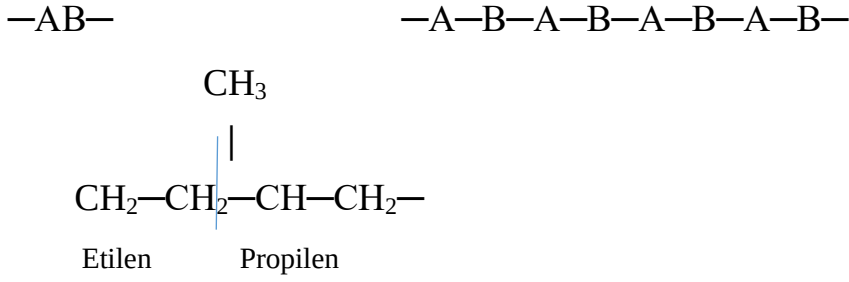
Homopolimer

Tek bir cins monomerden çıkılarak elde edilen polimerlerdir. Saf haldeki polietilen, polivinilklorür birer homopolimerdir.



Kopolimer

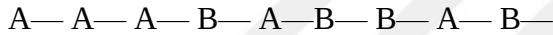
Zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunan polimerdir.



Kopolimerlerin özelliğini, yapısını oluşturan monomerlerin oranı belirler. Ayrıca kopolimer üzerindeki monomerin diziliş şekli önemlidir. Kopolimerleri gelişigüzel, ardışık, blok ve aşırı polimerleri olarak dört gruba ayırabiliriz.

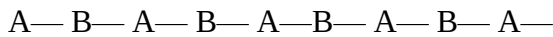
Rastgele kopolimer

Bu tip kopolimerlerde, zincirde bulunan monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmasında belli bir düzen yoktur. Kopolimerin özelliği monomerlerden farklıdır.



Ardışık kopolimer

Kopolimer zinciri üzerinde bulunan monomerler düzenli bir şekilde sıralanmıştır. Bu tür kopolimerlerin özellikleri kendisini oluşturan monomerlerin özelliklerinden farklıdır.



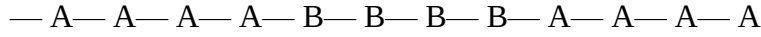
Blok kopolimer

Kimyasal yapısı farklı iki monomer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin oluşturduğu iki bloklu kopolimerde, zincirin bir bölümünü A kopolimeri bir bölümünü B kopolimeri oluşturur. Bu iki bloklu bir kopolimerdir.



Kopolimer zincirini önce A, sonra B, daha sonra tekrar A monomer zinciri oluşturuyorsa bu tip kopolimerler üç bloklu kopolimerdir. Benzer işlemlerle blok sayısı artırılabilir. Blok

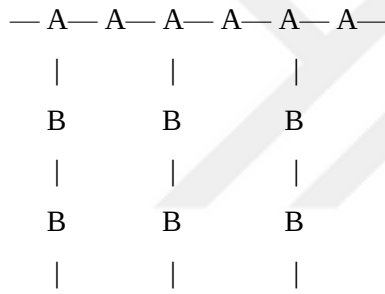
kopolimerlern çoğunun fiziksel özellikleri diğer kopolimer türlerinin tersine kendisini oluşturan monomerlerin özellikleri arasındadır.



Blok kopolimerlerin çoğunun fiziksel özellikleri diğer kopolimer türlerinin tersine kendisini oluşturan monomerlerin özellikleri arasındadır

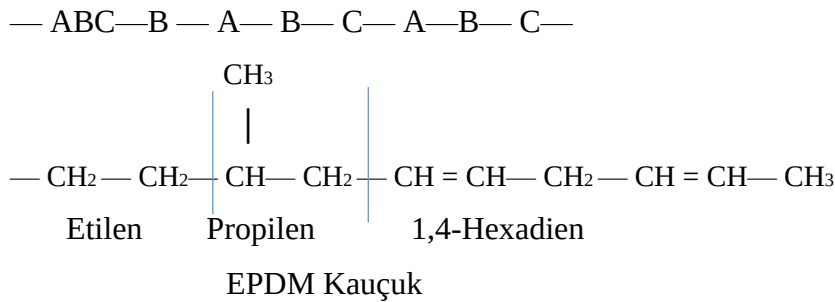
Aşı kopolimer

Kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri , zincir sonları dışında bir yerden birbirlerine bağlanmaları sonucu oluşur. Bağlanma noktalarına aşılama noktaları denir. Kopolimerin özellikleri kendisini oluşturan monomerlerin özelliği arasındadır.



Terpolimer

Kopolimer zincirinde kimyasal yapıları farklı üç monomer bulunursa bunlara terpolimer denir. Akrilonitril, bütadien ve stirenden ABS olarak adlandırılan ticari kopolimer hazırlanır.



3.1.6. Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması

Polimerler çok farklı yapı ve özellik gösterebilir. Polimerlerin elektriğe karşı gösterdikleri etki onların özellikleri ile ilgilidir. Bu tip polimerler yalıtkan, dielektrik kapasitörü, ya da mikrodalga cihazlarının parçalarında kullanılır. Bazı polimerler de üstün optik özellikler gösterebilir. Bu tip polimerler uçak camları ve güvenlik camlarında kullanılabilir. Ayrıca bazı elastomerler, insan vücudunda protez olarak yada çalışmayan organların yerine kullanılabilir. Bu da polimerin biyokimyasal özelliği ile ilgilidir. Polimer, insan vücudunda organizma ile reaksiyon vermemelidir.



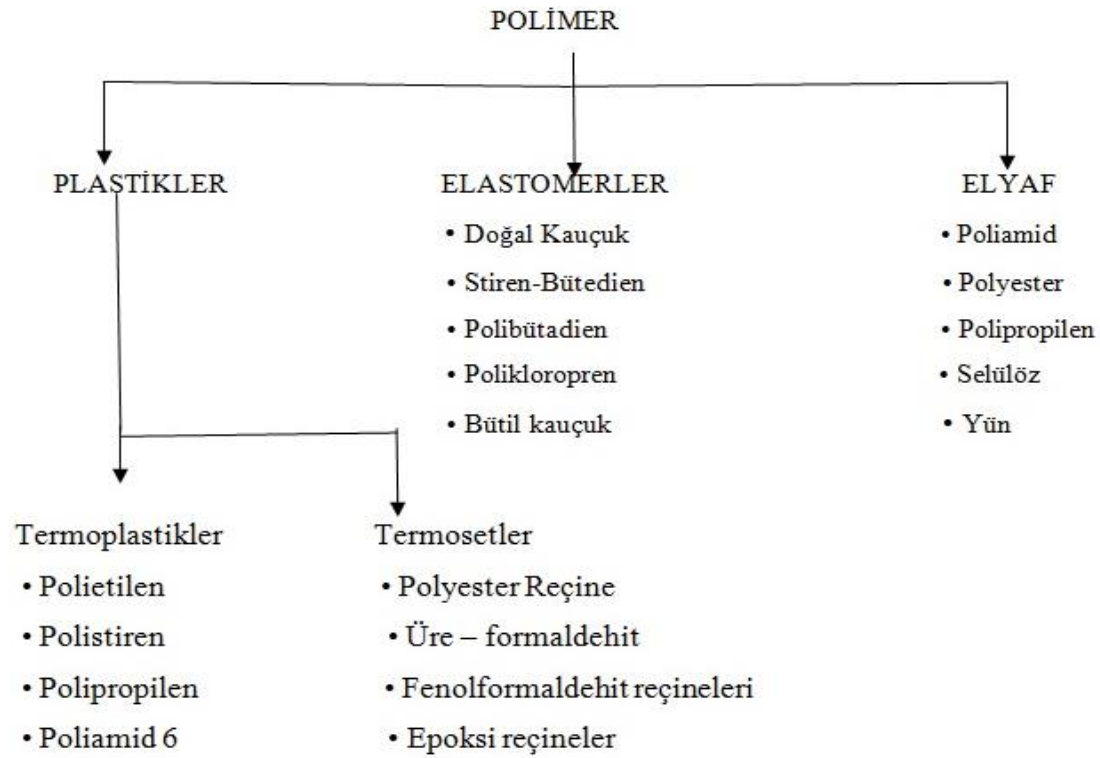
Resim 3.8. Tıp alanında da kullanılan polimerler

Polimerleri fiziksel özelliklerine göre sınıflandırırken, sınıflandırma kesin çizgilerle birbirinden ayrılmayabilir. Örneğin; aynı polimer hem elyaf hem de termoplastik sınıfı içinde yer alabilir. Ya da polyesterden hem elyaf hem de plastik malzeme yapmak mümkündür.



Resim 3.9. Polyesterden yapılmış elyaf

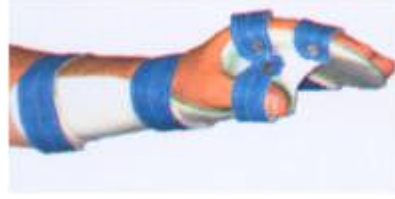
Polimerleri aşağıdaki şekilde fiziksel özelliklerine göre sınıflandırabiliriz



Plastikler

Plastikler, termoplastikler ve termosetler olmak üzere ikiye ayrılır.

Termoplastikler: Uzun zincirler halinde bulunan lineer ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine termoplastik denir. Termoplastikler ısıtıldığı zaman T_g üzerinde yumuşarlar ve şekillendirilebilirler, soğutulduğunda ise sertleşebilirler. Bu işlem birçok kez tekrarlanabilir. Toz, granül, çözelti şeklinde olabilirler. Katı maddelerin ısı ve basınç altında işlenmesi sonucu günlük yaşantımızda kullandığımız birçok ürün üretilir. Çeşitli plastikler, oyuncaktan elektrikli aletlere, tıpta kullanılan aletlerden ambalaj malzemelerine kadar çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Plastiklerin birçok avantajı vardır. Bunlar; dayanıklı, hafif, emniyetli, şekillendirilebilir ve dönüşümlü olarak ucuza kullanılabilirlerdir.



Resim 3.10. Sağlık sektöründe kullanılan polimerler

Termoplastiklere; polietilen, polistiren, polipropilen, poliamid 6,6 örnek olarak verilebilir.

Termosetler: Termosetler, ısı ve katalizör etkisiyle, mor ötesi ışıkla temas ettirildiğinde genellikle çapraz bağlı moleküller oluştururlar, sertleşirler ve tekrar ısıtıldığında yumuşamazlar. Termosetler kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Makromoleküllü organik moleküllerdir. Molekülleri arasında kuvvetli bağlar bulunmaktadır. Makromoleküller ise birbirlerine çeşitli noktalardan kovalent bağlarla bağlanarak ağ oluşturmuşlardır. Bu yapı sıcaklık ve basınç altında sertleşir ve tekrar çözünmezler. Bu nedenle kimyasal yapıyı bozmadan tekrar şekillendirmek mümkün değildir. Termosetler evde, araçlarda, fabrikalarda ve birçok büro malzemesinde kullanılan vazgeçilmez bir malzemedir. Termosetler uygun maliyetlidir, soğukta kırılgan değildir, yüzey parlaklığına ve yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Termosetlere üre- formaldehit reçineler, fenolformaldehit reçineler, epoksi reçineler v.b. örnekler verilebilir. Birkaç tanesini tanıyacak olursak;

Üre-formaldehit reçinele: En yaygın kullanılan reçineler arasındadır. Açık renk ve parlak yüzey vermesi en önemli özellikleridir. Fiş, priz ve anahtar gibi elektrik malzemelerinin yapımında kullanılmaktadır.

Fenolformaldehit reçineler: Plastik maddelerin en çok kullanılanıdır. Üretim metoduna göre bir ya da iki kademedede üretilebilir. Laminantların bir kısmı, radyo ve televizyon kabini, yatak, asit ve bazlara karşı kimyasal uygulamalarda ve elektronik cihazların parçalarının yapımında kullanılır. Yarı geçirgen özellik gösteren köpük akustik malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Fenolik reçineler ağaç ve mobilya sektöründe yapıştırıcı olarak ayrıca, odun talaşlarının sunta haline getirilmesinde yapıştırıcı ve bağlayıcı olarak kullanılmaktadır.



Resim 3.11. Fenolik reçinelerden üretilen laminant parket

Epoksi reçineler: Bu reçineler isimlerini uçlarında bulunan epoksi gruplarından almışlardır. Polimer yapılarında bulunan eterden dolayı aşınmaya karşı dirençlidir. Çok üstün elektriksel özelliklere sahiptir. Epoksi kaplanmış kaplar, meyva suyu, deterjan ve alkali temizleyicilere karşı dayanıklıdır. Evlerde radyatör kaçaklarının giderilmesinde, kırılan porselen ve metalik parçalarının yapıştırılmasında kullanılır.

Melamin formaldehit: Elektriksel ve ısı değerleri açısından özellikleri çok iyidir. Bu nedenle elektrik sektöründe ve mutfak eşyası üretiminde çok kullanılır. Klemens, kontaktör, şalter elektrik sektörü için üretilen parçalardır. Bazı alanlarda sıcaklık 250 °C'ye çıkmasına rağmen deformasyona uğramazlar. Isıya karşı duyarlı olmamaları, tat ve kokuyu bozmamaları, çeşitli renklerde üretilibilmeleri nedeniyle tabak, tepsi ve kase yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır.



Resim 3.12. Melamin kase

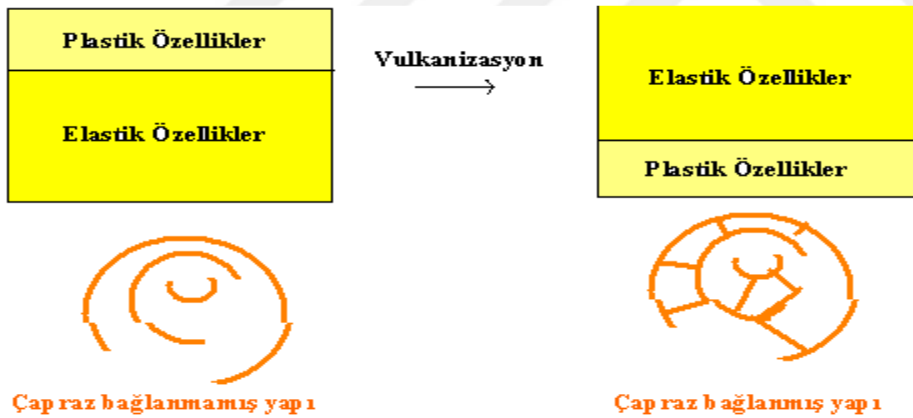
Elastomerler

Oda sıcaklığında orijinal boyunun en az iki katına uzayabilen ve bu uzamayı sağlayan kuvvet ortadan kalktığında hemen hemen orijinal boyuna dönebilen polimer yapıdaki malzemeye elastomer denir. Çok düşük sıcaklıklarda oldukça serttir. İçlerinde bulunan

makromoleküller seyrek çapraz bağlarla bağlanmışlardır (vulkanize olmuş polimerik malzemelerdir). Ağ yapısına dönüştükten sonra geçici olarak şekillendirmek mümkündür.

Fakat bu şekillendirme kalıcı değildir. Lastik, kauçuk bu grubu oluşturur. Tabii kauçuk, polibütadien, poliklorbütadien (neopren), nitril kauçuk, silikon kauçuk örnek olarak verilebilir.

Doğal kauçuk (Poliizopren) : Doğal polimerik malzemelerdir. Lastik sektörü bu ürünü çeşitli şekillerde üreterek büyümektedir. Yapılarında tekrarlanan bir düzen yoktur, kristalsi değildir. Çapraz bağlarla bağlanmamış ancak çapraz bağlarla bağlanabilme özelliğine sahip polimerlerdir. Yumuşak lastiklerin çapraz bağlantı derecesi çok düşük, sert lastiklerde ise çok yüksektir. Lastik kavramı elastomer kavramı ile eş anlamlıdır. Çapraz bağlanmayı vulkanizasyon işlemi sağlar. Çapraz bağlanabilme özelliği vulkanizasyonla açıklanır. Kauçuk kimyasal yapı değişikliğine uğrayarak geri dönüşümsüz olarak elastik hale getirilmesi ile oluşturulur.



Şekil 3.6. Plastik elastik özelliklerin değişimi

Stiren- bütadien kauçuk: Uzun süre yük altında kalabilme, çok iyi kimyasal ve mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca ısıya karşı dayanıklıdır. Doğal gaz dağıtım şebekesinde, çeşitli su ve atık boruları bu polimerden yapılmaktadır. Ayrıca telefon, ev aletleri, bavul gibi malzemelerde örnek olarak verilebilir.

Elyaf

Yüksek molekül ağırlığına sahip düzgün muntazam yapıya sahip polimerlerdir. Sentetik elyaf olarak kullanılır. Naylon 6,6'dan yapılmış dokumalar, battaniye ve astarlık kumaş, kord bezi, giyim eşyası, halı ve yer döşemesi yapımında kullanılır [25].



Resim 3.13. Elyaf malzeme

3.2. Polimerleşme Mekanizmaları

3.2.1. Polimerleşme

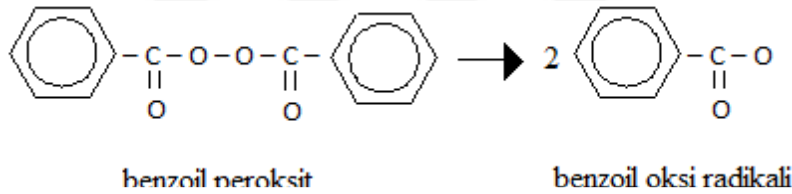
Polimerleşme; kondenzasyon polimerleşmesi (iki büyük molekülün birleşerek aradan küçük bir molekülün ayrılması ile oluşan polimer) ve katılma polimerleşmesi (çok sayıda monomerin yan yana gelmesiyle oluşan polimer) olmak üzere ikiye ayrılır.

Polimerleşmeye yatkın kimyasallar bu iki mekanizmadan birini izleyerek polimer zincirlerine katılır. Basamaklı polimerizasyon üzerinden elde edilen polimerlere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere ise katılma (zincir) polimeri denir.

Zincir polimerleşmesi

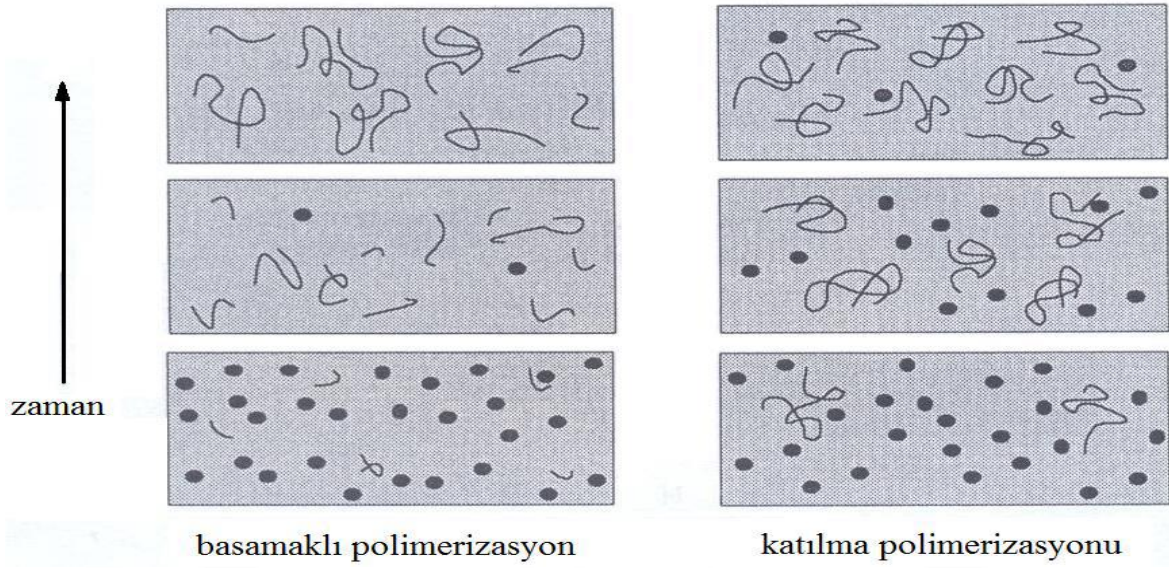
Katılma (zincir) polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılır. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanmaktır. Anyonik ya da katyonik polimerleşme kullanılarak sentezlenen polimerler istenen molekül ağırlığı ve dağılımında sonuçlar verseler bile sentezin başarılı olması için gereken koşulların zorluğu bu sentez mekanizmasının kullanımına kısıtlamalar getirmektedir. Serbest radikal polimerleşmesi çeşitli kararlı radikaller kullanılarak yaşayan polimerleşmedeki gibi monodispers molekül ağırlığına yakın sonuçlar verebilir. Bu sentez yöntemi akrilat ve stiren türevi monomerler için elverişlidir ve bu monomerlerden diblok ya da triblok kopolimerler elde edilebilir. Kimyasal maddeler kullanılarak veya fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir. Örneğin; benzoilperoksit (BPO), AIBN türü bazı organik bileşikler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunur. Ticari polimerlerden polistiren, radikalik katılma polimerizasyonuna yatkın bir monomer olan stirenin katılma polimerizasyonu ile üretilir. Stirenin toluende hazırlanan çözeltisine az miktarda benzoilperoksit katıldıktan sonra (monomere göre kütlece yaklaşık %1) karışım 70-80 °C dolayında ısıtılırsa benzoilperoksit, aşağıdaki tepkime ile parçalanır ve iki benzoiloksi radikali verir.



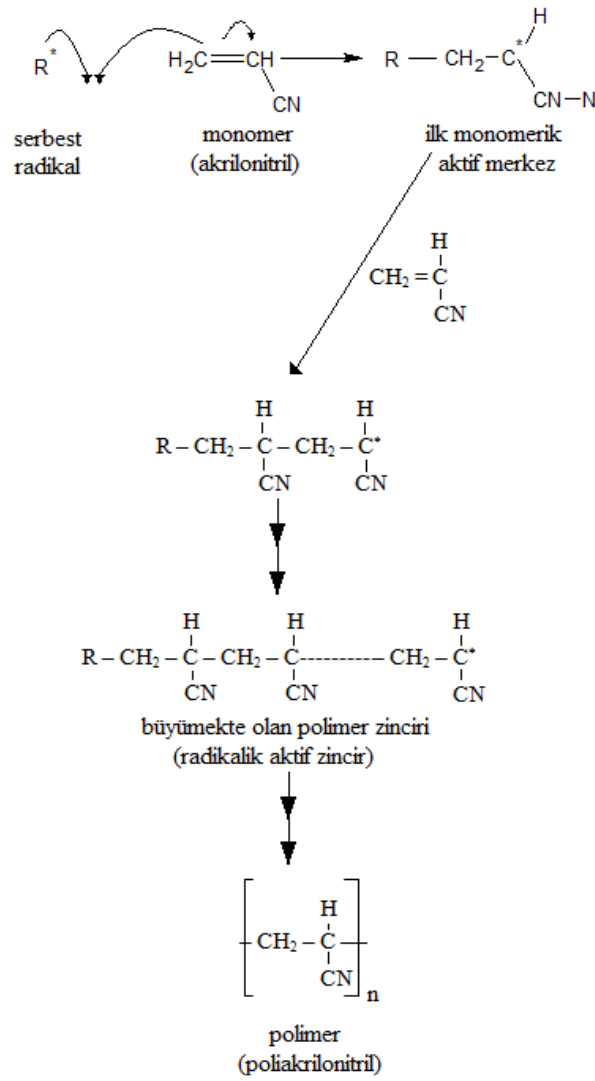
Benzoiloksi radikali (kısaca R*) daha sonra, monomerin π -elektronlarının birisi üzerinden monomerle birleşerek ilk monomerik radikali oluşturur. Bu yeni radikalik aktif merkez ikinci bir monomeri benzer şekilde katar ve polimerizasyon, monomerlerin radikalik aktif zincire ardı ardına katılmasıyla ilerler. Sözü edilen adımlar akrilonitrilin polimerizasyonu örnek alınarak aşağıdaki şekil 3.8’de gösterilmiştir.

Basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonunun herhangi bir aşamasında ortamda bulunan moleküllerin büyüklükleri açısından karşılaştırıldığında basamaklı polimerizasyon ortamında farklı büyüklükte moleküller, katılma polimerizasyonunda ise monomer molekülleri ve uzun polimer zincirleri bulunur.



Şekil 3.7. Basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu

Basamaklı polimerizasyonda, polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleriyle tepkimeye girerek zinciri büyütebilirken katılma (zincir) polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır. Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri adı verilen tepkimelerle aktifliklerini yitirir. Polimerizasyon ortamındaki değişik tepkimeler, aktif zincirlerin sonlanmasına neden olabilir. Örneğin; aktif iki zincir, uçlarındaki radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilir ve monomer katma yeteneği olmayan kendilerinden daha uzun bir ölü polimer zincirine dönüşebilir. Aktif zincirlerin birisinden diğerine bir atomun aktarılması (genelde hidrojen atomu), bir başka sonlanma türüdür. Doymuş bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşmeye yatkın kimyasallardır.



Şekil 3.8. Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi

Özellikle vinil klorür, akrilonitril gibi vinil bileşikleri ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) katılma polimerizasyonuna uygun monomerlerdir. Vinilden klorür, metil metakrilat, α -metilstiren türü vinil bileşiklerinden ($\text{CH}_2=\text{CRR}$ veya $\text{CH}_2=\text{CRR}'$) bu yöntemle polimerleşebilir. Çizelge 3.2'de bazı katılma polimerleri verilmiştir.

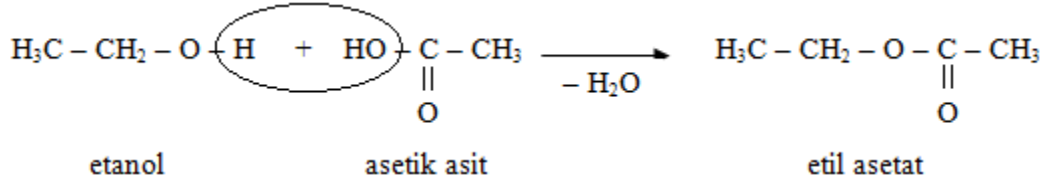
Çizelge 3.2. Bazı katılma polimerleri

MONOMER		POLİMER	
$\text{CH}_2=\text{CH}$ $ $ H	Etilen	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{CH}} \right]_n$	Polietilen
$\text{CH}_2=\text{CH}$ $ $ 	Stiren	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Benzene ring}}{\text{CH}} \right]_n$	Polistiren
$\text{CH}_2=\text{CH}$ $ $ Cl	Vinil klorür	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	Poli(vinil klorür)
$\text{CH}_2=\text{CH}$ $ $ CN	Akrilonitril	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$	Poliakrilonitril
$\text{CH}_2=\text{CH}$ $ $ CH_3	Propilen	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	Polipropilen
$\text{CH}_2=\text{CH}$ $ $ O $ $ $\text{C}=\text{O}$ $ $ CH_3	Vinil asetat	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}}} \right]_n$	Poli(vinil asetat)
CH_3 $ $ $\text{CH}_2=\text{C}$ $ $ CH_3	İzobütilen	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \right]_n$	Poliizobütilen
Cl $ $ $\text{CH}_2=\text{C}$ $ $ Cl	Vinilden klorür	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} \right]_n$	Poli(vinilden klorür)
CH_3 $ $ $\text{CH}_2=\text{C}$ $ $ $\text{C}=\text{O}$ $ $ O $ $ CH_3	Metil metakrilat	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\underset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}}} \right]_n$	Poli(metil metakrilat)

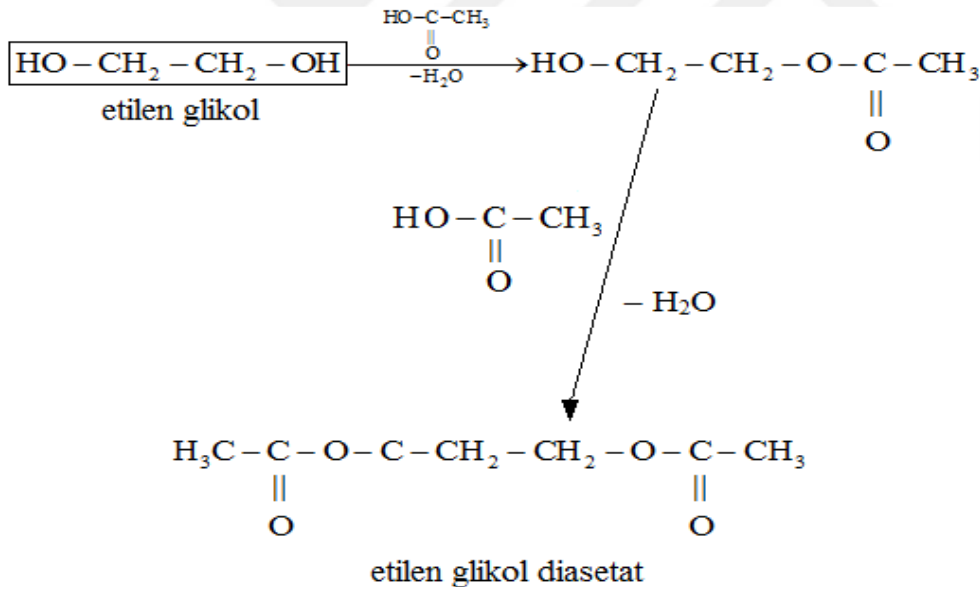
Basamaklı polimerleşme

Basamaklı polimerler, kondensasyon, Michael katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, ürean oluşumu türü organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içerisinde sık kullanılanı ve laboratuvar ya da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygunu kondensasyon tepkimeleridir. Bu nedenle, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondensasyon polimerizasyonu kavramı kullanılmaktadır. Kondensasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondensasyon tepkimelerine katılan molekülde genelde $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve

kondensasyon sırasında H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküller ayrılır. Monofonksiyonel bir alkol olan etilalkol ve monofonksiyonel bir asit olan asetik asit,



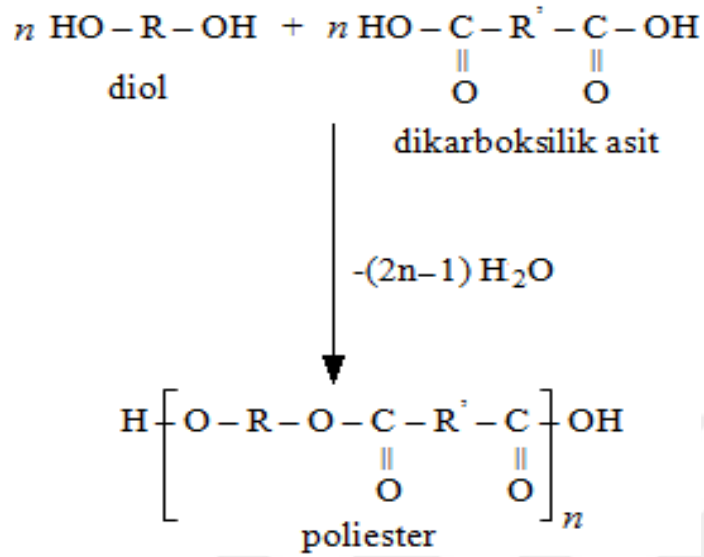
şeklinde ilerleyen kondensasyon tepkimesi ile etil asetat verir. Tepkime sırasında bir su molekülü açığa çıkar. Ürün olan etil asetatın üzerinde kondensasyon tepkimesi koşullarında yeniden tepkimeye girebilecek fonksiyonel grup kalmadığı için yeniden etanol veya asetik asitle etkileşemez. Alkol veya karboksilik asitten birisi bifonksiyonel seçilirse (etilalkol yerine etilen glikol kullanılırsa) yukarıda verilen kondensasyon tepkimesi,



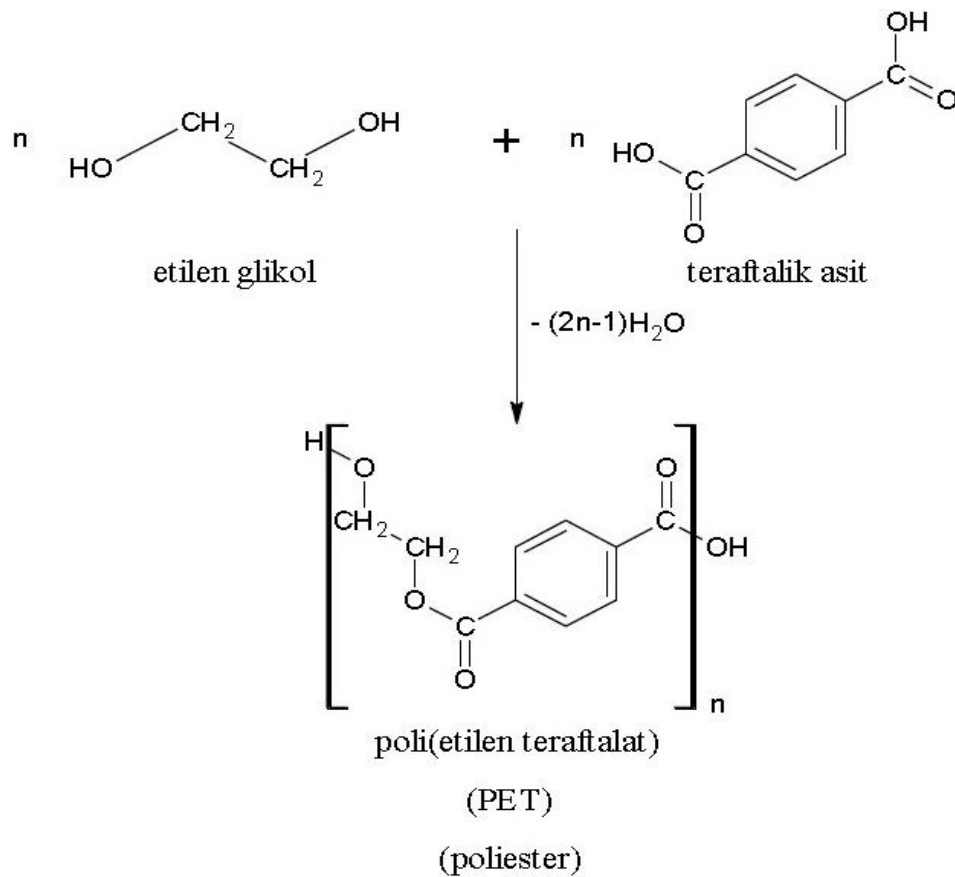
şeklinde bir adım daha ilerler. Tepkime sonucu daha yüksek mol kütleli bir ester olan etilen glikol diasetat elde edilmiştir. Ancak etilen glikol diasetat üzerinde, ileri kondensasyon tepkimesine girebilecek fonksiyonel grup kalmamıştır ve tepkime bu adımdan öteye gidemez.

Çıkış maddelerinin her ikisinin de bifonksiyonel seçilmesi halinde (diol ve dikarboksilik asit gibi) her tepkime adımında oluşan yeni molekül iki fonksiyonel grup taşıyacaktır. Bu fonksiyonel grupların her ikisi $-\text{OH}$ veya $-\text{COOH}$ olabileceği gibi, birisi $-\text{OH}$, diğeri $-\text{COOH}$ olabilir.

COOH da olabilir. Böyle bir molekül kondensasyonu sürdürebilir ve sonuçta aşağıdaki genel tepkimeye uyan yüksek mol kütleli polimer sentezlenebilir.



Önemli ticari poliester yapısındaki polimerlerden birisi olan polietilen tereftalat (PET), etilenglikol ve tereftalik asit (veya dimetil tereftalat) arasındaki polikondensasyon tepkimesiyle sentezlenir [26].



3.2.2. Radikalik polimerleşme

Yanma ürünü yanında birçok polimerizasyon reaksiyonu serbest radikaller içerir. Sonuç olarak birçok plastik, emaye ve diğer polimerler radikalik polimerleşme ile elde edilir.

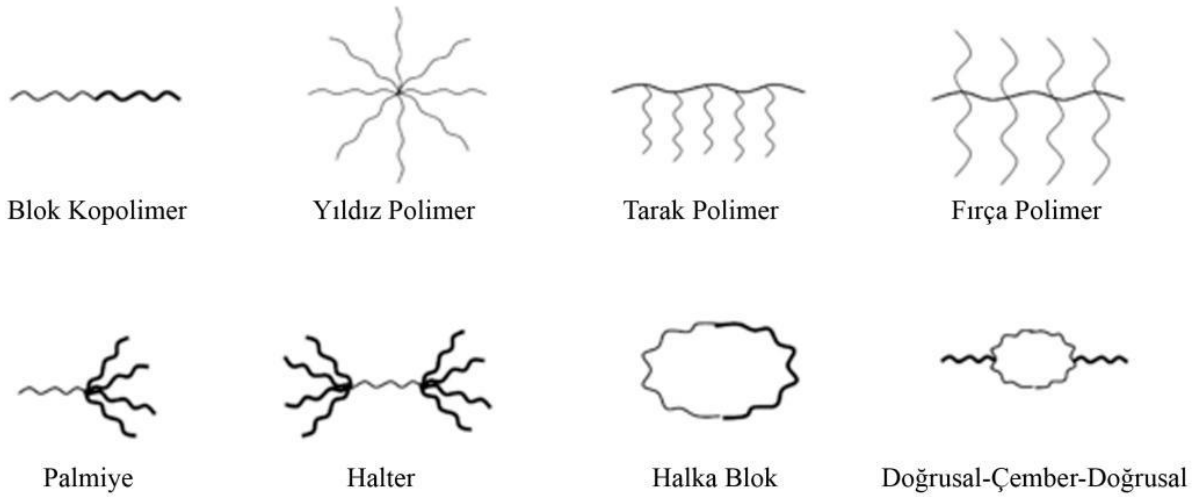
Zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen türüne radikalik polimerleşme adı verilir. Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu anda yani radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak, vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerizasyon işlemini başlatmış olur. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, diazo bileşikler ve redoks çiftleri kullanılır. Peroksit başlatıcılardan en yaygın olarak kullanılanı benzoil peroksittir. Bu başlatıcı ısı ile kolaylıkla parçalanarak serbest radikal oluşturmaktadır.

Başlama aşamasında oluşan radikaller monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerizasyonu başlatırlar. Oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerlerle reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesine neden olurlar. Polimerizasyon ilerledikçe polimer zinciri büyür ve molekül ağırlığı artar. Artık monomer sayısında azalma olmuştur. Dolayısıyla ortamdaki radikaller sönmelenmeye başlar.

Radikalik polimerleşme çeşitleri

Radikalik polimerleşme farklı çeşitlerde bulunmaktadır:

- a) Tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi (RAFT): (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer)
- b) Atom transfer radikal polimerleşmesi (ATRP)
- c) Nitroksit aracılıklı polimerleşme (NMP) [27].

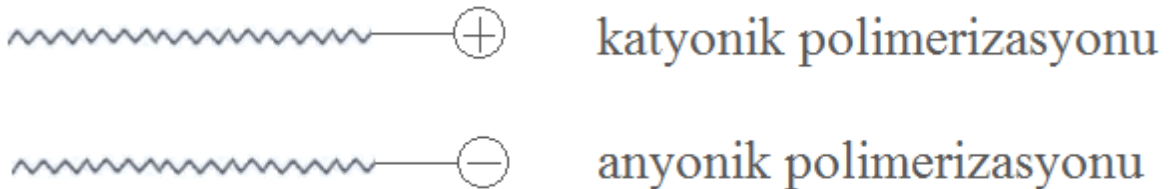


Şekil 3.9. Zengin geometrilere sahip blok kopolimerler

3.2.3. İyonik polimerleşme

Bu tip polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyonlar, radikal polimerizasyona göre daha hızlıdır. İyonik polimerizasyonda katalizörler su, alkol gibi polar çözücülerde değil metil klorür gibi apolar çözücülerde aktivite gösterir. İyonik polimerizasyon da serbest radikal polimerizasyon gibi başlama, üreme, sonlanma basamakları üzerinden yürür.

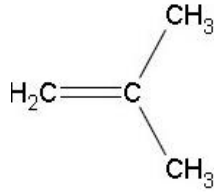
İyonik katılma polimerizasyonu veya iyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden artı ya da eksi yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu katılma polimerizasyonu türüdür. Monomer molekülleri, zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere radikalik polimerizasyona benzer şekilde katılarak polimer molekülünü büyütür. Aktif merkezin yükü eksi ise anyonik katılma polimerizasyonu, artı ise katyonik katılma polimerizasyonu terimleri kullanılır.



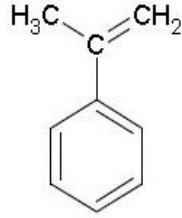
Kasyonik polimerleşme

Kasyonik polimerizasyon, artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır ve stiren, N-vinilkarbazol,

α -metilstiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemle polimerleşir.



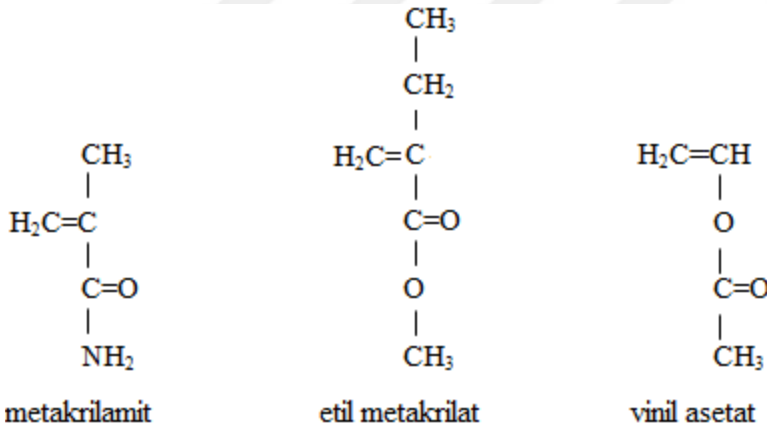
izobütilen

 α - metil stiren

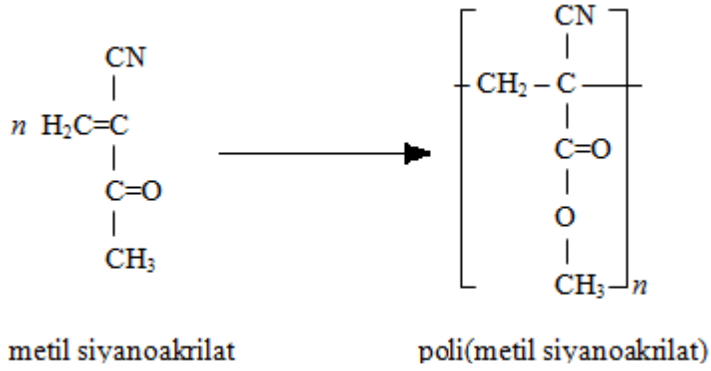
N - vinil karbazol

Anyonik polimerleşme

Anyonik polimerizasyonda büyümeyi sağlayan aktif uçlar anyonik karakterdedir ve polimerizasyon genelde karbanyonlar üzerinden ilerler. Akrilamit, metakrilamit, stiren, akrilonitril, metil metakrilat, etil akrilat, vinilden klorür, vinil asetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşir.



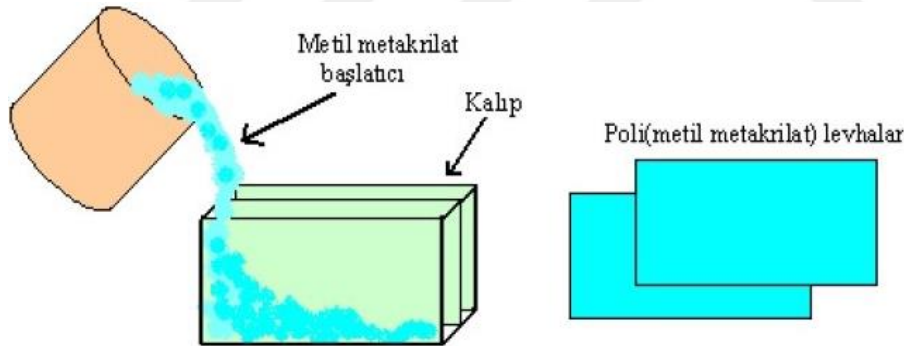
Japon yapıştırıcısı olarak bilinen yapıştırıcı, metil siyanoakrilat monomeridir. Metil siyanoakrilatta iki elektron çekici grup bulunur ve bu özelliği nedeniyle anyonik polimerizasyona oldukça yatkındır. Atmosferde veya yapıştırılacak yüzeylerde bulunan eser miktardaki su molekülleri metil siyanoakrilatın polimerizasyonunu başlatır. Polimerizasyon, yapıştırılacak yüzeyler üzerinde gerçekleştiği için her iki yüzey örgüsünü tam anlamıyla örten polimerik film oluşur ve bu film tabakası yapıştırılan parçaları sıkıca bir arada tutar.



3.3. Polimerin Üretim Metodları

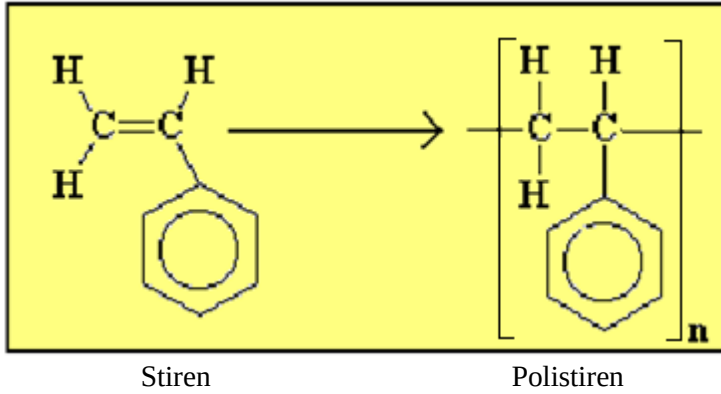
3.3.1. Kütle polimerizasyonu

Kütle polimerizasyon monomerlerinin doğrudan başlatıcı, ısı, ışın gibi polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştiği tekniktir. Sıvı, katı, gaz halindeki monomerler bu yolla polimerleştirilebilir. Ancak daha çok sıvı monomerlerin polimerleştirilmesi için tercih edilir. Ortamda pek az katkı maddesi vardır. Saf monomer ve başlatıcı bulunur.



Şekil 3.10. Kütle polimerizasyonu ile küçük boyutlarda poli (metil metakrilat) levhalar

Etilen, stiren ve metil metakrilatın polimerizasyonu bu şekilde yapılır. Naylon 6,6'da kütle polimerizasyonu ile elde edilebilir. Yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı çok az olup polimer ürünün ayrılması oldukça kolaydır.



Şekil 3.11. Polistiren reaksiyonu

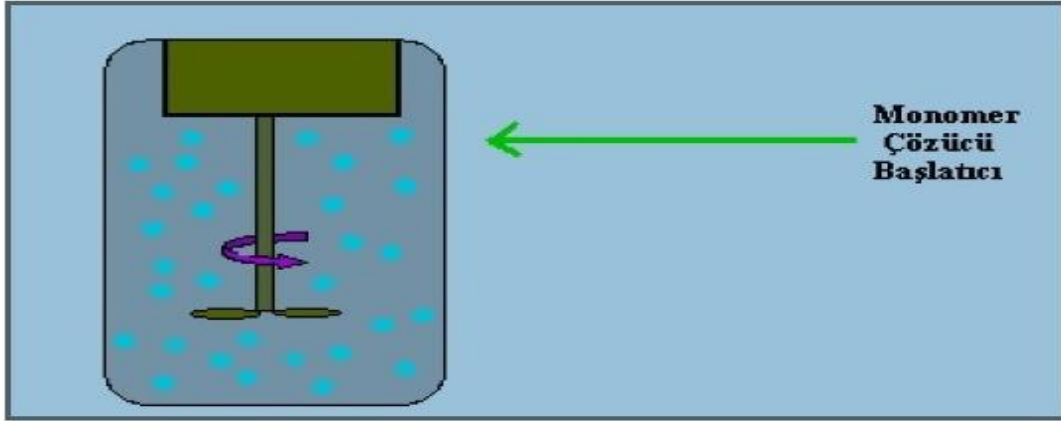
Kütle polimerizasyonunda reaksiyonlar ekzotermiktir, bu yüzden ısı transferi kolayca yapılabilir. Bu polimerizasyonun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre üstünlükleri;

- Polimerizasyon hızının yüksek olması
- Uygulama kolaylığı
- Ekonomik olması
- Temiz polimer eldesi
- Polimerin doğrudan işlenebilmesidir.

Ancak polimerizasyon sırasında artan ortam viskozitesi, ısı aktarımını ve karıştırmayı zorlaştırır. Ayrıca tepkimeye girmeyen monomerlerin temizlenmesi gerekir. Bu dezavantajlar büyük ölçeklerde üretim yapılmasını sınırlar. Özellikle laboratuvar çalışmalarında kullanılan polimerizasyon yöntemidir. Kondenzasyon polimerizasyonları için elverişlidir. Çünkü bu tür polimerizasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimer, reaksiyonun son aşamalarına kadar oluşamaz [28].

3.3.2. Çözelti polimerlerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer reaksiyona katılmayan (inert) bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözelti polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir.



Şekil 3.12. Çözelti polimerizasyonu

Polimerizasyonda kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözerse polimerizasyon homojen ortamda başlar, ilerler ve sonlanır. Buna homojen çözelti polimerizasyonu adı verilir. Çözücü monomeri çözüp polimeri çözmemesi sonucu ortamda çözünmeyen toz ve tanecik halinde polimer kalır. Ortamın homojenliğinden bahsedilemez. Bu tür çözelti polimerizasyonlarına heterojen çözelti polimerizasyonu denir. Çözelti polimerizasyonlarında çözücü seçimine çok dikkat edilmelidir. Çözücünün erime ve kaynama noktası, polimerden uzaklaştırılabilir olması, pahalı ve sağlıksız olmaması önemlidir. Daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler kullanılır. Su da bir çözücüdür, ancak monomerlerin birçoğu organik olduklarından su içerisinde çözelti polimerizasyonu yapılamaz. Ancak poliakrilamit, poliakrilik asit, polimetilmetakrilat gibi bazı polimerler su ortamında sentezlenebilir. Vinilasetat, akrilonitril ve akrilik asit esterleri çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirilir.

➤ Çözelti polimerizasyonunun avantajları;

- Viskozitenin düşük olması
- Sıcaklık kontrolünün sağlanması
- Ürünün hemen kullanılabilmesidir (boya, yapıştırıcı).

➤ Çözelti polimerizasyonunun dezavantajları;

- Karışımın mol kütlesini düşürür
- Çözücünün polimerden uzaklaştırılması gerekir ancak bunun da maliyeti yüksektir
- Çözücü dikkatli seçilmezse çevre kirliliği olabilir [29].

3.3.3. Süspansiyon polimerlerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda monomerle karışmayan bir sıvı içerisinde monomerin dağılıp asılı tutulması sırasında oluşur. Su en çok kullanılan sıvıdır. Polimer, sulu fazda 0,01-0,5 cm çapında damlalar halinde dağıtılır yani monomerin suda süspansiyonu yapılır. Süspansiyonun kararlı olması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için içine stabilizatör denilen kimyasallar katılır. Süspansiyon oluşturan bu maddeler monomerin etrafını sararak saklamaktadır. Gerekli önlemler alınmazsa tanecikler kümeleşerek bloklaşır. Stabilizatör olarak jelatin, kaolin, pudra, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, alüminyumhidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılır. Ayrıca mekanik karıştırma ile damlaların birbirine yapışması engellenir.

Polimerizasyon başlatıcısı olarak monomerde (organik fazda) çözünen başlatıcılar kullanılmaktadır. Polimerizasyon sonunda elde edilen toz polimer sudan süzülerek ayrılır ve kurutulur. Polimer granül halinde üretilir.

Stiren, metilmetakrilat, vinilklorür, vinil asetat bu yöntemlerle polimerleştirilebilir. Elde edilen en son ürüne bakılarak bu tür polimerizasyona inci veya tane polimerizasyonu da denir.

➤ Süspansiyon polimerizasyonunun avantajları;

- Isı aktarımı kolaydır,
- Sıcaklık kontrolü kolaydır,
- Ürün yapıştırıcı ve boya olarak kullanılabilir,
- Organik çözücü kullanılmaması,
- Yığın ve çözelti polimerizasyonundan daha emniyetli olmasıdır.

➤ Süspansiyon polimerizasyonunun dezavantajları;

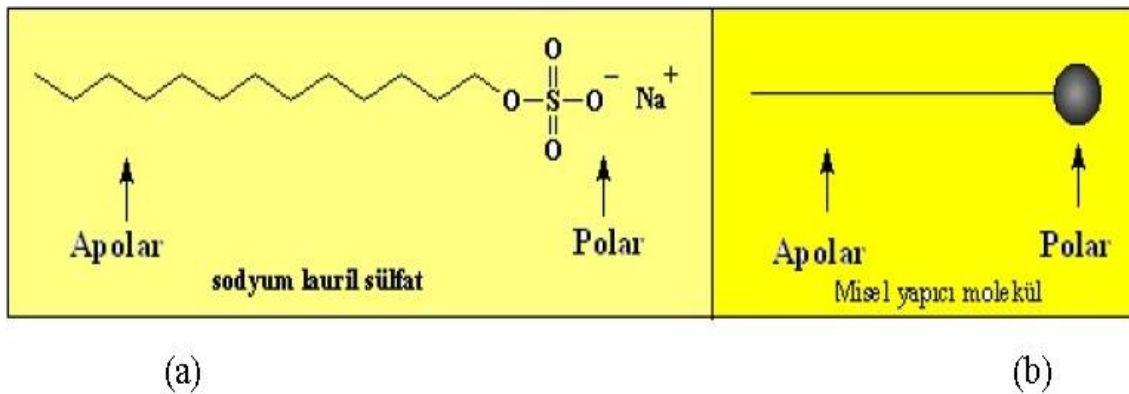
- Daha çok kesikli üretime uygunluğu,
- Ortamdaki maddelerden kaynaklanan polimer kirlenmesi,
- Suyun ve stabilizatörün polimerden uzaklaştırılması, kurutulması gibi yan işlemler gerektirmesi bunun ekonomik açıdan yük oluşturmaktadır.

Akrilik asit, metakrilik asit, metil metakrilat, stiren, vinil asetat, vinil klorür, tetraflor etilen, klortrifloretilen monomerleri bu yöntemle polimerleştirilir. Süspansiyon polimerizasyonu endüstride çok sık kullanılan bir polimerizasyon yöntemidir [30].

3.3.4. Emülsiyon polimerizasyonu

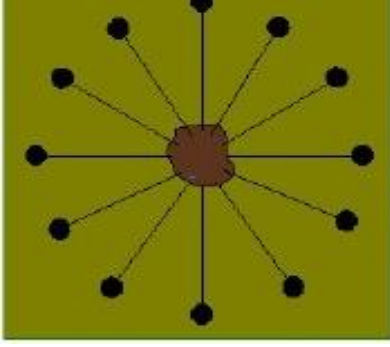
Uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile su içinde çok ince dağılmış monomerin polimerleştirilmesi yöntemidir. Su ortamında yüzey aktif bir madde ve suda çözünen bir başlatıcı bulunur. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımıyla ortama dağılmış haldedir. Polimerizasyon başlatıcısı suda çözünen bir maddedir. Ortam devamlı karıştırılarak monomerin çok küçük parçacıklar halinde dağılarak elde edilmesi sağlanır. Emülsiyon polimerizasyonunda, ortamda; su, monomer, misel yapıcı ve başlatıcılar bulunmaktadır. Monomer yüzey aktif bir madde ile (sabun gibi) kararlı hale getirilir ve bu damlacıklara misel adı verilir. Misellerin bir ucu hidrofobik ve diğer ucu hidrofiliktir.

Polimerleşme misellerde çabuk ve oldukça düşük sıcaklıklarda yapılır. Yapılan ölçümler misellerin çubuk şeklinde olduğunu göstermiştir. Her misel 50-100 emülsiyon yapıcı molekülden oluşur. Miseli oluşturan bu moleküllerin, hidrokarbon kuyrukları miselin içine, iyonik uçları ise suya doğru dönük durmaktadır.



Şekil 3.13. (a) Misel yapıcı olarak kullanılan sodyum lauril sülfat (b) Misel yapıcı molekülün apolar ve polar uçları

Emülsiyon polimerizasyonunun başlangıcında misel yapıcı ve su karıştırılır. Karışımda bulunan misellerin bir kısmı suda çözünür, bir kısmı da bir araya toplanarak küresel miseller oluşturur.

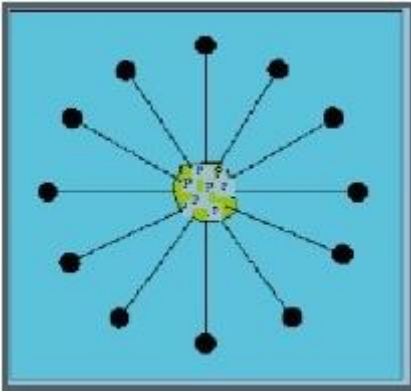


Şekil 3.14. İçerisinde monomer bulunan mise

Su içerisinde miseller çözüldükten sonra karıştırılarak ortama monomer katılır.

- Monomerin bir kısmı suda çözünür.
- Bir kısmı misellerin içine girerek onları şişirir.
- Diğerleri de monomer damlaları halinde suda dağılır.

Emülsiyon yapıcı madde ortamda bulunan monomerlere tutunur ve polimerizasyon gerçekleşir. Ortamdaki polimerlere sarılarak polimerizasyon işlemi sonlanmış olur.



Şekil 3.15. Misel yapıcı moleküller tarafından sarılmış polimer tanecikleri

Emülsiyon polimerizasyonunun tekniği özellikle sentetik kauçuğun üretiminde kolaylık sağlar. Endüstride stiren- bütadien (SBR) kauçuğun üretiminde kullanılmaktadır. SBR özellikle lastik endüstrisinde kullanılan önemli bir polimerdir.



Şekil 3.16. Araç lastiği

- Emülsiyon polimerizasyonunun avantajları şunlardır:
 - Polimerizasyon hızı yüksektir.
 - Yüksek mol kütleli polimer elde edilebilir.
 - Sıcaklık kontrolü kolaydır.
 - Viskozite düşüktür.
 - Kütle ve çözelti polimerizasyonuna göre daha emniyetlidir.
 - Organik çözücü kullanılmaz.
- Emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajı:
 - Polimerden miseli uzaklaştırmak zordur [30].

3.3.5. Arayüzey polimerizasyonu

Polimerizasyon tepkimelerinin önemli bir kısmı birden çok faz bulunan sistemlerde gerçekleştirilir. Örneğin süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyonun yürütüldüğü ortam iki fazlı sıvı sistemleridir. Arayüzey polimerizasyonu iki fazlı sistemlerde yürütülen başka bir polimerizasyon tekniğidir. Emülsiyon ve süspansiyon yöntemlerinde karıştırma yapılarak fazlar birbiri içerisinde dağıtılırken, arayüzey polimerizasyonunda karıştırma yapılmaz ve iki faz arayüzeyleri üzerinden temas ederler. Arayüzey polimerizasyon tekniği basamaklı polimer sentezine yatkındır. Poli(hekzametilen sebakamit) (nylon 6-10) , diklorür ve hekzametilen diaminden çıkılarak arayüzey polimerizasyonu ile hazırlanır. Bir beher içerisine sebakoil klorürün karbontetraklorürdeki çözeltisi konur ve üzerine yavaş yavaş hekzametilen diaminin sudaki çözeltisi eklenir. Çözeltilerin temas noktası olan iki sıvı tabakasının arayüzeyinde polimerizasyon ilerler. Polimerizasyon ortamına yan ürün olan hidroklorik asiti nötralleştirecek kadar baz

konmalıdır. Böylece asitin tepkimeye girmemiş aminle tuz vererek polimerizasyon hızını düşürmesi engellenir. Arayüzey polimerizasyonunda monomer derişimlerinde, dolayısıyla fonksiyonel grup sayılarında tam bir stokiyometrik denklik gerekliliğı yoktur. Diamin veya dikarboksilik asit klorürden birisi tükenene kadar polimerizasyon devam eder. Polimerizasyon tepkimesi difüzyon kontrollü olduğı için, çözeltilerin arayüzeyinde oluşan naylon 6-10 polimerinin sürekli sistemden uzaklaştırılması gerekir. Bu işlem yapılmadığında, polimer sıvıların arayüzeyinde bir film oluşturarak, diamin ve dikarboksilik asit klorürün birbiriyle etkileşimini engeller ve polimerizasyon ilerleyemez. Nylon 6-10, monofilament üretimien uygun bir poliamittir. Polimerizasyonun ve lif çekme sisteminin birlikte verildiğı şekilden görülebileceğı gibi arayüzeyde oluşan polimer sürekli filament halinde alınır. Arayüzey polimerizasyonu yüksek mol kütleli polimer sentezine uygun olmasına karşın dikarboksilik asit klorürün pahalı olması, organik çözücü kullanılması veya çözücünü geri kazanım gibi ekonomik dezavantajları vardır [31].

4. KOMPOZİTLER VE NANOKOMPOZİTLER

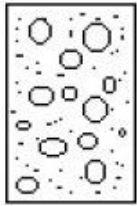
4.1. Kompozitler

Birbirlerinin zayıf yönünü düzelterek üstün özellikler elde etmek hedefiyle bir araya getirilmiş değişik malzemelerden veya fazlardan oluşan malzemeye kompozit denir. Cam elyafı polyster levhalar, çelik donatılı beton elemanlar, otomobil lastikleri ve seramik metal karışımı olan sermentler bunlara örnektir. Kompozitler çok fazlı malzeme sayılırlar. Yapılarında sürekli bir ana faz ile onun içinde dağılmış pekiştirici bir donatı fazı bulunur.

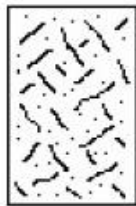
Faz; bir malzemenin iç yapı yönünden farklı olan kısımlarına denir. Bu faz iki tür bileşimle sağlanabilir; a) Mikroskobik b) Makroskobik

- a) Mikroskobik bileşim; Örneğin perlit çeliği, ferrit ve sementitin mikroskobik düzeyde homojen karışımlarından oluşur. Tek başına ferrit yumuşak ve düşük mukavemetli olup sert ve gevrek sementit ile birlikte yanyana ince tabakalar halinde dizilmek suretiyle yüksek mukavemetli ve yüksek tokluğa sahip perlit çeliğini oluştururlar.
- b) Makroskobik bileşim; Boyutları 0,1 mm'nin üzerinde gözle görülebilirler. Sonradan bir araya getirilerek üstün özelliklerdeki kütleleri oluştururlar. Kompozit malzemeler donatılı veya pekiştirilmiş türüne göre üç gruba ayrılır:

Taneli kompozitler



Lifli kompozitler



Tabakalı kompozitler



Lifli ve tabakalı kompozitlerin sağladığı özelliklerdeki artış, taneli kompozitlere göre daha yüksektir. Taneli kompozitler için en önemli örnek betondur. Sert tanelilerin sünek bir malzemeyeleştirilip aglomera haline getirilen kompozitlere diğer bir örnek de asfalt betonudur. Asfalt viskoz ve düşük mukavemetlidir. Taş ise sert ve gevrek, kütle halinde fazla şekil değiştirmeden çatlayarak kolayca kırılabilirler. Farklı boyutlardaki kırmataş ile asfaltın birleşerek hem sünek hem de yeter mukavemetli olan yol kaplaması malzemesini oluştururlar. Tungsten karbür (WC) taneciklerinin Co metali ile yüksek sıcaklıkta basınç

altında sinterlenmesi sonucu elde edilen kompozit çok sert olup yüksek hızlı kesme takımı üretimine elverişlidir. Uygulamada en önemli kompozitler lifli olanlardır. Liflerin çapları yaklaşık 0,1mm civarında olup tek başına kullanılmazlar. Kalınlıkları arttığında kusur oluşma olasılığı nedeniyle mukavemetleri çok azalır. Bu lifler uygun bir malzemeyle istenen boyutta taşıyıcı kütlelere dönüştürülür. Bu bağlayıcı malzeme polyester ve epoksidir. Uygulamada donatı malzemesi olarak kullanılan liflerin çoğu kuvvetli kovalent bağa sahiptir. Aynı amaçla kullanılan metal liflerin mukavemeti de soğuk çekme ile artırılmaktadır. Lifler yönlenmiş veya rasgele dağılmış olabilir. Yönlenmiş lifler doğrultusunda mukavemet doğal olarak yanal doğrultudan çok daha büyük olur. Pekiştirici liflerin miktarı arttıkça kompozitin mukavemeti de yükselir. Yönlenmiş liflerde bu oran hacmen %80, rasgele yönlenmişlerde ise %40-50 arasında kalır. Cam lifli polyesterlerin mukavemeti ve elastisite modülü düşüktür. Ancak diğerlerine göre daha ucuz ve kolay uygulandığından deniz tekneleri, oto, spor malzemeleri ve yapı elemanları üretiminde çok yaygın olarak kullanılır [32].

4.1.1. Kompozit malzeme türleri

- a. Polimer kompozitler
- b. Metal kompozitler
- c. Seramik kompozitler

a) Polimer kompozitler: Liflerle pekiştirilmiş polimer kompozitler endüstride çok geniş kullanıma alanına sahiptir. Pekiştirici olarak cam, karbon kevlar ve boron lifleri kullanılır. Pekiştirici liflerin özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Pekiştirici liflerin özellikleri

Malzeme	Özgül ağırlık g/ Cm ³	Çekme mukavemeti N/mm ²	Elastisite modülü N/mm ²
Cam lifi	2,54	2410	70000
Karbon lifi	1,75	3100	220000
Kevlar lifi	1,46	3600	124000

Polimer kompozitlerde kullanılan en önemli bağlayıcı malzeme polyester ve epoksidir. Pekiştirici liflerin miktarı arttıkça kompozitin mukavemeti yükselir. Polimer kompozitlerin en önemli özellikleri yüksek özgül mukavemet (mukavemet/özgül ağırlık) ve özgül elastisite modülüdür (Çizelge 4.2). Dolayısıyla bu özelliklerden dolayı diğer malzemelere

üstün durumundadırlar. Bu üstünlüklerinden dolayı polimer kompozitler uçak ve uzay endüstrisinde alüminyum alaşımlarına tercih edilir [31].

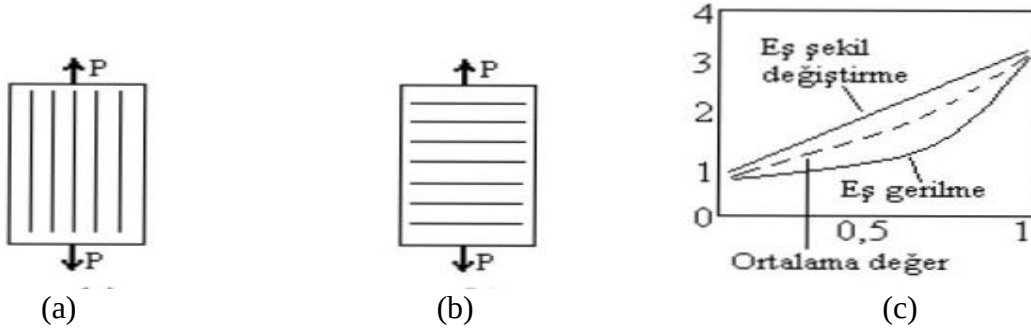
Çizelge 4.2. Lifli kompozitlerin özellikleri

Malzeme	Özgül ağırlık g/ Cm ³	Çekme mukavemeti N/mm ²	Elastisite modülü N/mm ²
Cam lifi-poliester	1,5-2,1	200-340	55000-133000
Karbon lifi-epoksi	1,45-1,8	1860	145000
Kevlar lifi-epoksi	2,36	2240	76000
Boron lifi-epoksi	1,1	12450	176000

- b) Metal kompozitler (Metal Matrisli Birleşik Malzemeler MMC); Bir metalik fazın bazı takviye malzemeleri ile eritme vakum emdirme, sıcak presleme ve difüzyon kaynağı gibi ileri teknikler uygulanarak MMC'ler elde edilirler. MMC'ler daha çok uzay ve havacılık alanlarında, mesela uzay teleskobu, platform taşıyıcı parçalar, uzay haberleşme cihazlarının reflektör ve destek parçaları vs. yerlerde kullanılır [33].
- c) Seramik kompozitler (Seramik Matrisli Birleşik Malzemeler CMC); Bu amaçla yapısal ve fonksiyonel nitelikli yüksek teknoloji seramikleri kullanılmaktadır. Başlıcaları Al₂O₃, SiC, Si₃N₄, B₄C, CbN, TiC, TiB, TiN, AlN'dir. Bu bileşikler değişik yapılarda olup amaca göre bir yada bir kaç birer kullanılarak CMC'ler elde edilir. Sandviç zırhlar, çeşitli askeri amaçlı parçalar imali ile uzay araçları bu ürünlerin başlıca kullanım yerleridir [34].

4.1.2. Kompozitlerin mekanik davranışı

Kompozitlerde lifler kuvvet yönüne paralel veya dik yönde veya rastgele dağılmış durumda bulunurlar. Lifler yönlenmiş durumda iken kompozit büyük ölçüde anizotrop olur. Lifler rastgele dağılmış ise düzlemsel boyutta izotrop olurlar. Liflerle kuvvet birbirine paralel ise liflerle matris aynı miktarda şekil değiştirir. Buna eş şekil değiştirme hali denir. Matrisin elastisite modülü E_m , liflerini elastisite modülü E_f ve liflerin hacimsel oranı V_f ise kompozitin paralel doğrultudaki birleşik elastisite modülü $E_k = E_f * V_f + V_f (1 - E_m)$ olur.



- a) Eş şekil değiştirme hali (Paralel lifler)
- b) Eş gerilme hali (Dik lifler)
- c) Elastisite modülünün kompozitin bileşim oranı ile değişimi (Rastgele lifler)

Kompozit malzemelerin çekme mukavemetleri liflerin kopmasıyla sona erer. En uygun kompozit yapısında lifler kuvvet doğrultusunda paraleldir. Liflerin kuvvet yönüne dik olduğu hallerde makro ile lifler aynı yükü taşır. Eş gerilme hali bilinen bu yükleme karşısında kompozitin elastisite modülü;

$$E_k = \frac{E_m E_f}{E_m V_f + (1 - V_f) E_f} \quad (4.1)$$

Kompozit malzemenin çekme mukavemeti liflerin kopması ile sona erer. T_f liflerin çekme mukavemeti, T_m liflerin koptuğu andaki şekil değiştirme için matristeki gerilme ve V_f liflerin hacimsel oranı ile kompozitin çekme mukavemeti $T_k = T_f V_f + (1 - V_f) T_m$ olur.

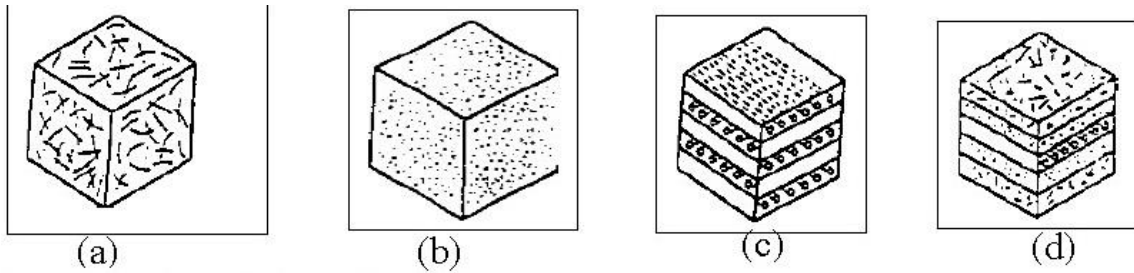
4.1.3. Kompozit malzemelerin özellikleri

- a) Hafiflik: Polimer kompozitler genelde $1,5 - 2 \text{ gr / cm}^3$ yoğunluğundadır. Metal kompozitler, $2,5 - 4,5 \text{ gr / cm}^3$ olmakla beraber özellerde sıçrama görülebilir. Seramik kompozitler ise ikisi arasındadır.
- b) Rijitlik ve Boyut Kararsızlığı: Genleşme katsayıları nispeten düşük olup sert, sağlam bir yapı ve büyük bir boyut kararlılığı gösterir.
- c) Yüksek Mekanik Özellikler: Çekme, basma, darbe, yorulma dayanımları çok yüksektir.
- d) Yüksek Kimyasal Direnç: Kompozitler birçok kimyasal maddelere, bu arada asitler, alkaliler, çözücüler ve açık hava şartlarına karşı son derece direnç gösterirler. Kimya tesisleri için çok kullanılan malzemelerdir.
- e) Yüksek Isı Dayanımı: Kompozitlerin ısı dayanımı sıradan plastiklere göre yüksektir.

- f) Elektriksel Özellikler: Elektriksel özellikler kompozitlerde isteğe göre ayarlanabilir. Metal Matrisli Birleşik Malzemeler (MMC)'ler iletkenlerdir.

4.1.4. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Yapılarında çok sayıda farklı malzeme kullanılabilen kompozitlerin gruplandırılmasında kesin sınırlar çizmek mümkün olmamakla birlikte, yapıdaki malzemelerin formuna göre bir sınıflama yapmak mümkündür. Bu sınıflama şekli aşağıda verilmektedir.



Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

- a. Elyafli kompozitler
- b. Parçacıklı kompozitler
- c. Tabakalı kompozitler
- d. Karma kompozitler

a) Elyafli kompozitler; Bu kompozit tipi ince elyafların matris yapıda yer almasıyla meydana gelmiştir. Elyafların matris içindeki yerleşimi kompozit yapının mukavemetini etkileyen önemli bir unsurdur. Uzun elyafların matris içinde birbirlerine paralel şekilde yerleştirilmeleri ile elyaflar doğrultusunda yüksek mukavemet sağlanırken, elyaflara dik doğrultuda oldukça düşük mukavemet elde edilir, iki boyutlu yerleştirilmiş elyaf takviyeleriyle her iki yönde de eşit mukavemet sağlanırken, matris yapısında homojen dağılmış kısa elyaflarla ise izotrop bir yapı oluşturmak mümkündür. Elyafların mukavemeti kompozit yapının mukavemeti açısından çok önemlidir. Ayrıca, elyafların uzunluk/çap oranı arttıkça matris tarafından elyaflara iletilen yük miktarı artmaktadır. Elyaf yapının hatasız olması da mukavemet açısından çok önemlidir. Kompozit yapının mukavemetinde önemli olan diğer bir unsur ise elyaf matris arasındaki bağın yapısıdır. Matris yapıda boşluklar söz konusu ise elyaflarla temas azalacaktır. Nem absorpsiyonu da elyaf ile matris arasındaki bağı bozan olumsuz bir özelliktir.

- b) Parçacıklı kompozitler: Bir matris malzeme içinde başka bir malzemenin parçacıklar halinde bulunması ile elde edilirler. Yapının mukavemeti parçacıkların sertliğine bağlıdır. En yaygın tip plastik matris içinde yer alan metal parçacıklardır. Metal parçacıklar ısı ve elektriksel iletkenlik sağlar. Metal matris içinde seramik parçacıklar içeren yapıların, sertlikleri ve yüksek sıcaklık dayanımları yüksektir. Uçak motor parçalarının üretiminde tercih edilmektedirler.
- c) Tabakalı kompozitler: Tabakalı kompozit yapı, en eski ve en yaygın kullanım alanına sahip olan tiptir. Farklı elyaf yönlenmelerine sahip tabakaların bileşimi ile çok yüksek mukavemet değerleri elde edilir. Isıya ve neme dayanıklı yapılardır. Metallere göre hafif ve aynı zamanda mukavemetli olmaları nedeniyle tercih edilen malzemelerdir. Sürekli elyaf takviyeli tabakalı kompozitler uçak yapılarında, kanat ve kuyruk grubunda yüzey kaplama malzemesi olarak çok yaygın bir kullanıma sahiptirler. Ayrıca, uçak yapılarında yaygın bir kullanım alanı olan sandviç yapılar da tabakalı kompozit malzeme örneğidirler. Sandviç yapılar, yük taşıyarak sadece izolasyon özelliğine sahip olan düşük yoğunluklu bir çekirdek malzemenin alt ve üst yüzeylerine mukavemetli levhaların yapıştırılması ile elde edilirler.
- d) Karma (Hibrid) kompozitler: Aynı kompozit yapıda iki yada daha fazla elyaf çeşidinin bulunması olasıdır. Bu tip kompozitlere hibrid kompozitler denir. Bu alan yeni tip kompozitlerin geliştirilmesine uygun bir alandır. Örneğin, kevlar ucuz ve tok bir elyafdır ancak basma mukavemeti düşüktür. Grafit ise düşük tokluğa sahip, pahalı ancak iyi basma mukavemeti olan bir elyafdır. Bu iki elyafın kompozit yapısında hibrid kompozitin tokluğu grafit kompozitten iyi, maliyeti düşük ve basma mukavemetide kevlar elyafı kompozitten daha yüksek olmaktadır.

4.1.5. Kompozit malzemelerin kullanımı

Günlük ve ticari hayatta kullanım: Bu amaçla, yaygın şekilde cam elyafı, cam, keçe ve cam dokuma ile polyester reçineden yapılan çeşitli ürünler kullanılmaktadır. Cam elyaf oranı % 30– 40 arasındır. Çay tepsisi, masa, sandalye, depo, küvet, tekne, bot ve otomotiv sanayi bu kompozitlerin uygulama örnekleridir. Ayrıca formika, baskılı devre plakası, elektrikçi fiberleri, spor malzemeleri, kaynak takımı, tenis raketi, yarış kanoları değişik birleşik malzemelerden yapılan ürünlerdir.

Askeri alanda kullanım, uzay ve havacılık sanayisinde: Birleşik malzemelerin uzay ve havacılık sanayinde kullanımı başta hafiflik ve sağlamlık nitelikleri sayesinde. Amaç daha az yakıt harcamak, daha yüksek hıza ulaşmak ve verimliliği sağlamaktır. Bu kullanımda sadece maddi kazanç düşünülmeyp stratejik performanslarda dikkate alınmıştır. Özellikle titreşim, yorulma ve ısı dayanımı gibi nitelikler uzay ve havacılık sanayinde birleşik malzemelerin önde gelen avantajlarıdır. Birleşik malzemeler, değerli niteliklerden dolayı uzay ve havacılık araçlarında gittikçe daha fazla kullanılmaktadır.

4.2. Nanokompozitler

Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla sayıdaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelerdir. Nanokompozit malzemeler ise 1-100 nm aralığında ultra ince inorganik taneciklerden oluşmuş yeni teknoloji malzemelerdir ve kompozitlerin yeni bir sınıfıdır. Nanokompozit oluşumların gelişmiş yanma geciktirici özellikleri, arttırılmış eğilme modülleri ve ısıl şekil değiştirme sıcaklıkları ile düşük geçirgenlik özellikleri avantaj sağlamaktadır. Bunun yanında, sisteme güçlenme, iletkenlik, sertlik gibi farklı özellikler katan materyaller de içerebilir [35].

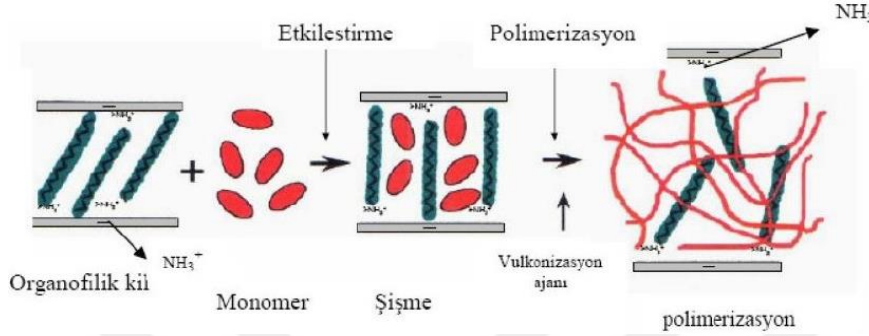
Nanokompozit üretimine yönelik olarak yapılan ilk öncül çalışmalar, 1993 yılında yayınlanmıştır. Japonya'da Toyota'nın araştırma-geliştirme merkezi tarafından yapılan bu çalışmalarda polyamid-6-nanokil hibrit materyalinden bahsedilmektedir. Araştırmacılar, polyamid-6'nın sentezlenmesinde sisteme ilave ettikleri kil minerallerinin davranışlarını incelemişlerdir ve kil minerallerinin bu organik gruplarla etkileşime girdiği ve polyamid-6'nın termal kararlılığını ve mekanik dayanımını artırdığı anlaşılmıştır. Daha sonar hızla bu alanda çalışmaların ilerlemesiyle nanokompozit terimi çalışmalarda kullanılmıştır.

4.2.1. Nanokompozitlerin sentez yöntemleri

Polimer silikat nanokompozit hazırlamak için işleme tekniğine göre kullanılan en yaygın üç metod vardır. Bu metodlar şu şekilde özetlenebilir;

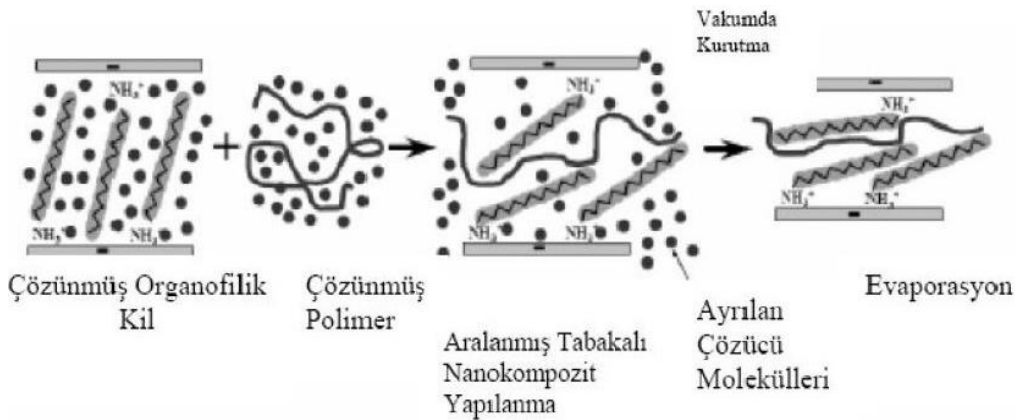
Eş zamanlı (In-situ) polimerizasyon yöntemi: Eş zamanlı polimerizasyon yönteminin esas prensibi, modifiye edilmiş silikat, monomer çözeltisi içinde veya sıvı monomer içerisinde

şişer ve monomer, silikat tabakasının boşluklarına girer. Bu kısımlarda tabakalar arasında polimer oluşumu (polimerizasyon) gerçekleştirilir. Polimerizasyon, uygun başlatıcı, maddenin eklenmesi, organik başlatıcı, ısı veya ışık ya da silikat şişirilmeden tabakalar arasına katyon değişimiyle yerleştirilen katalizör kullanılarak başlatılabilir.



Şekil 4.1. Eş zamanlı polimerizasyon metodunun şematik gösterimi

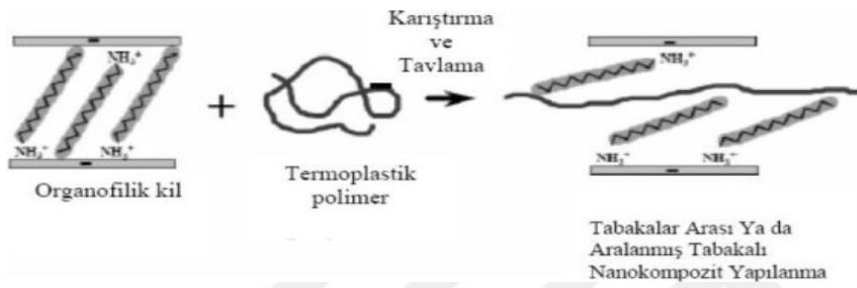
Çözeltide polimer nüfuzu metodu: Çözeltide polimer nüfuzu metodu, in situ polimerizasyon metoduna benzer. Bu yöntemde, polimerin çözünür, silikatında şişebilir olduğu sistem temel alınmıştır ve polimer-kil nanokompozit malzemeleri sentezlemek için polar çözücüler kullanılır. İlk olarak kil, metil etil keton (MEK), aseton, *N, N* dimetil formamid (DMF), toluen, kloroform veya su gibi çözücülerde şişirilir ve daha sonra polimer çözücülerde çözünerek, çözünmüş polimer karışımı şişirilen kil tabakalarına ilave edilir. Son olarak vakum altında buharlaşmayla çözücü ortamdan uzaklaştırılır. Bu metodun avantajı; düşük polarite veya hiç polar olmayan polimerlerin kullanılmasıyla nanokompozit malzemelerin sentezlenebilmesidir [36].



Şekil 4.2. Çözeltide polimer nüfuzu metodu şematik görünümü

Eriyik fazda polimer nüfuzu yöntemi: Eriyik fazda polimer nüfuzu metodunun esas prensibi, polimer ve organofillik kilin yavaş yavaş ısıtılması ve kilin, polimer malzemenin

arasına katılmasıyla nanokompozit malzemeyi elde etmektir. Bu yöntemde; silikat tabakası polimer matrisiyle karıştırılabilir. Tabaka yüzeyleri, seçilen polimerle yeterli ölçüde uygun olduğunda, polimer tabaka içi boşluğa ağır ağır ilerler ve polimer, kil tabakalarını aralanmış tabaka yapılı (intercalated) veya dağılmış tabaka yapılı (exfoliated) nanokompozit şeklinde ayırır. Son yıllarda polimer silikat tabakalı nanokompozitlerin hazırlanmasında eriyik fazda karıştırma yöntemi çok kullanılmaktadır. Eriyik faz metodunun çok kullanılmasının sebepleri arasında, hiç çözelti kullanılmaması sayılabilir. Bu yüzden, eriyik faz yöntemi endüstriyel uygulamaları daha çevreci ve daha ekonomik hale getirmektedir [37].



Şekil 4.3. Eriyik fazda polimer nüfuzu metodu şematik görünümü

Nanokompozit sentezinde genel bir yöntemin bulunmamasının başlıca nedeni sistemler arasındaki fiziksel ve kimyasal farklılıklarla yöntemlerde kullanılan ekipmanların birbirinden farklı olmasıdır. Her polimer sistemi, istenilen ürün özellikleri ve proses verimliliğine dayalı olarak farklı koşulları gereksinmektedir. Bu farklılıklardan dolayı da çalışmaların sonuçları birbirine eşdeğer olmamaktadır.

4.2.2. Nanokompozitlerin sınıflandırılması

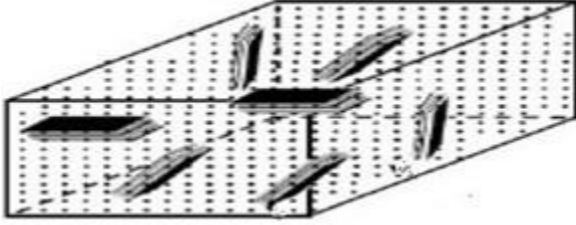
Genel olarak nanokompozitler yapılarına, matrislerine ve boyutsal özelliklerine göre üç sınıfa ayrılır.

Nanokompozitlerin yapılarına göre sınıflandırılması

Polimer/kil nanokompozitler yapısal olarak 3 sınıfta incelenmektedir:

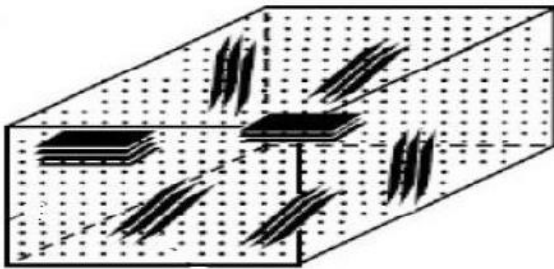
Faz ayrışık mikrokompozit yapı: Kil kümeleri içine polimerin herhangi bir yayılması yoktur. Polimer ve organik kilin birbirine karışmadığı durumda polimer zincirleri kil minareleri galerilerine nüfuz edemez ve kil minareleri yığın halde birbirine tutunarak

mikrokompozit yapı oluşur. Bu yapıda polimer zinciri silikat lamelleri arasına giremediğinden dolayı silikat tabakaları arası uzaklıklarda bir değişim gözlenmez.



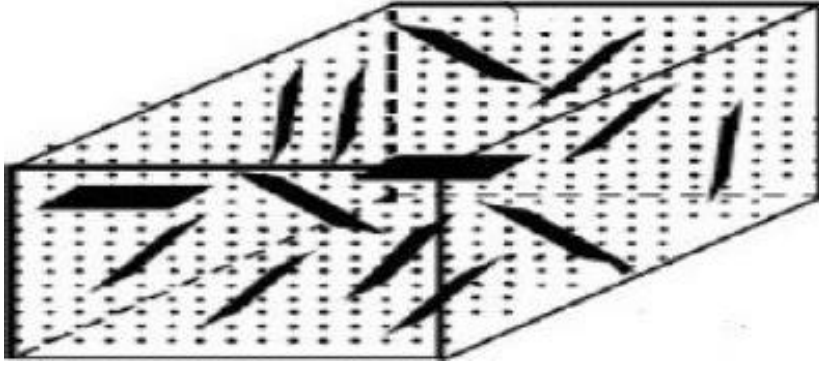
Şekil 4.4. Faz ayrışık mikrokompozit yapı

Tabakalanmış (intercalated) nanokompozit: Tabakalanmış yapıda polimer/nanodolgu tabakası oranı sabit olduğundan nanokompozitler daha çok bileşik yapısındadır. Bu yapıda; polimer zincirleri, nanokil minarelerinin galerine nüfuz eder ve tabakalar arasındaki uzaklığı artırır fakat kil minarelerinin kristal düzenleri halen tam olarak bozulmaz yani plakaların yakınlık ve sırası korunur. Tabakalanmış yapıda, başlangıçtaki nanokilin çoklu tabaka yığınının, proses koşulları ve bileşim etkilerine bağlı olarak genellikle daha küçük yığınlar (tactoid) halinde parçalandığı gözlenir. Tabakalanmış nanokompozitler, polimerlerin direk araya katılmaları ya da monomerlerinin eş zamanlı polimerizasyonu ile sentezlenirler. Bu malzemeler elektronik ve yük taşıma özelliklerine sahiptirler.

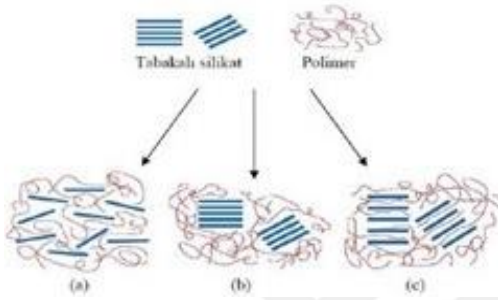


Şekil 4.5. Tabakalanmış yapı (intercalated)

Yapraklanmış (exfoliated) nanokompozit: Yapraklanmış yapıda, polimer zincirlerinin kil minarelleri galerine nüfuz etmesiyle kil tabakalarının düzenli yığın yapısı tamamen bozulur ve maksimum dağılım gösterirler. Yapraklanmış polimer/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler tabakalanmış nanokompozit yapılarına göre dahafazladır. Bu nanokompozitler, polimer ve kil arasındaki büyük ara yüzey alanı ve kilin homojen dağılımdan dolayı üstün mekaniksel özellikleriyle dikkat çekmektedirler. Yapraklanmış (exfoliated) nanokompozit yapı sentezinde en çok kullanılan yöntem eş zamanlı polimerizasyon yöntemidir [38].



Şekil 4.6. Tabakalı yapı (exfoliated)



Şekil 4.7. Tabakalı silikatlar ve polimerler arasındaki etkileşimden açığa çıkan farklı nanokompzit yapıları: (a) Faz ayrışık mikrokompzit, (b) Tabakalanmış (intercalated nanokompzit) (c)Yapraklanmış (Exfoliated) nanokompzit

Nanokompzitlerin matrisine göre sınıflandırılması

Metal matrisli kompozitler: Metal matrisli kompozitlerde, matris sağlam ve dayanıklı metal yapıdadır. Ek maddelerle kullanılan metal matrisli kompozitler daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler. Ek maddeler spesifik sertlik ve dayanıklılık, aşındırma direnci, boyutsal istikrarlığı ve termal iletkenliği güçlendirir. Metal matrisli kompozitler, yüksek sıcaklıkta kullanım imkanı, yanmama özelliği gibi avantajlara sahiptir. Bunun yanında pahalı olması kullanım olanağını kısıtlar.

Seramik matrisli kompozitler: Seramik matrisli kompozitler yüksek dayanıklılık ve gerilim özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklıktaki uygulamalarda geniş bir şekilde kullanılırlar. Fiber yapılarda gözlenebilen gerilim özellikleri, seramik matrisli kompozitler kullanılarak güçlendirilir.

Polimer matrisli kompozitler: Polimerik materyaller en çok kullanılan matris materyalleridir. Ama polimerik materyallerin mekanik özellikleri endüstriyel uygulamalar

için kuvvetlendirilmelidir. Polimerik matrisli kompozitler, tabaka, fiber veya partikül şekline sahip organik veya organik dolgu maddeleri kullanılarak oluştururlar [39].

Nanokompozitlerin boyutsal özelliklerine göre sınıflandırılması

Nano yapının boyutsal özelliklerine göre nanokompozitleri 3 sınıfa ayırabiliriz:

- a) Küresel nanokompozitler (3 boyutlu): Tüm partikül boyutlarının nanometrik ölçekte olduğu nanopartiküllerdir. Genelde izo-boyutsal küresel partiküller olarak geçerler ve üç boyutlu bir yapıya sahiptirler. Partikül-partikül etkileşimleri genellikle polimer-dolgu yapışmasından daha önemlidir. Bu sınıfta en çok kullanılanlar karbon siyahı, çöktürülmüş kalsiyum karbonat ve silikattır. Çözelti-jel ve polimerizasyon yöntemleriyle direkt olarak yüzeylerinden elde edilirler.
- b) Lif veya tüp şeklinde olan nanokompozitler (2 boyutlu): İki boyutunun nanometrik diğer boyutunun ise daha büyük olduğu yapılardır. İki boyutlu olan nanokompozitlere lifler, nanotüpler ya da kil kristalleri örnek olarak verilebilir. Nanotüp ve nanolifler ileri seviyede mekaniksel ve elektriksel özelliklere sahiptirler. Karbon nano tüpler son derece serttirler ve çok esnektirler. Ayrıca, karbon nanotüpler karbon atomlarına bağlı olarak çok düzgün bir yapıya sahiptirler. Bu özellikleri, karbon nanotüpleri nanokompozitler için ideal kılmaktadır.
- c) Silikat tabakalı nanokompozitler (1 boyutlu): Silikat tabakalı nanokompozitlerde, dolgu partiküllerinin bir boyutu nanometrik ölçekteyken diğer boyutları daha büyüktür. Silikat tabakaları; tetrahedral ve oktahedral olmak üzere iki farklı geometrik yapıdan meydana gelir. Tetrahedral silikon, oktahedral ise iki veya üç değerlikli metal katyon içerir. Bu geometrik yapılar 1:1 veya 2:1 oranında birleşirler. Bu nanopartiküller bir ya da birkaç nanometre kalınlığı ile yüzlerce ya da binlerce nanometre uzunluk ve genişliğe sahip kağıt şeklinde maddelerdir ve bu kompozit sınıfı polimer silikat tabakalı nanokompozitler olarak adlandırılırlar. Bentonit, hektorit, saponit en çok kullanılan silikat tabakalarıdır [40].



Şekil 4.8. Nanokompozitlerin boyutsal özelliklerine göre sınıflandırılması

4.2.3. Nanokompozitlerin özellikleri

Nanokompozitler, saf polimerlerle karşılaştırıldığında önemli derecede geliştirilmiş mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özellikler sergilemektedirler. Benzer şekilde, nanokompozitlerde, geleneksel kompozit sistemlerine kıyasla, elde edilen ısıl kararlılık, yanmazlık, fiziksel, mekanik ve bariyer özellik gelişimleri çok daha iyi boyutlardadır. Takviye fazının elastiklik, ısıl genleşme gibi fiziksel özellikleri kompozitin mekanik özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Ayrıca ana yapı içerisindeki parçacık büyüklüğü de kompozitin mukavemetini etkiler. Parçacık takviyeli kompozitler ana yapıya göre oldukça yüksek mukavemet özelliği gösterirler. Nanokompozitlerin önemli avantajlarından biri de nanoboyutlu inorganik katkı maddelerinin ısıl kararlılığını arttırmasıdır. Birçok uygulamada, polimerik malzemenin farklı sıcaklıklarda ve uzun zamanlı kullanımda önemli oranda boyutunu değiştirmemesi, yani ısıl kararlı olması arzu edilmektedir [41].

4.2.4. Nanokompozitlerin kullanım alanları

Nanokompozitlerde kullanılan malzemelerin fiyatlarının düşmesi, kompozitlerin azalması ve bu sebeple enerji tüketiminin düşmesi ve iyileştirilen mukavemet ve ısıl kararlılık birlikte polimerik nanokompozitlerinin kullanımı son yıllarda artmaya başlanmıştır. Nanokompozitler elektronik elemanlar, otomotiv sanayi, uçak sanayi, enerji endüstrisi, biyomedikal endüstri, sağlık sektörü gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. hazırlanmasındaki teknik zorlukların çözülmesi, üretilen yapı elemanların ağırlığının Polimerler yalıtkan malzemeler olmasına rağmen, son zamanlarda polimer matris içerisine iletken tanecikler katılarak elde edilen bazı iletken polimerik nanokompozitler geliştirilmiştir. İletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar; şarj olabilen pil yapımı, elektronik alet (transistor, kapasitor, sensor) yapımı, iyon seçici elektrot yapımı, korozyon önleme, biyokimyasal analizler, foto elektrokimyasal hücreler ve elektoreolojik çalışmalardır. Nanoteknolojinin ve polimer nanokompozitlerin en çok gelişme kaydettiği ve gelecekte daha büyük buluşlara imza atılacak sektörlerin başında biyomedikal endüstrisi geliyor [42].



5. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Bu bölümde üretilmiş numuneler üzerinde yapılmış analizler yöntemi hakkında genel bilgiler verilmiştir.

5.1. FTIR Analizi

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gereksizdir hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. FTIR, her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir ve yarıklı veya prizma kullanılmadığı için duyarlılık değişmeden yüksek ayırmalı spektrum elde edilir. Ayrıca alınan spektrumda S/N (Signal/Noise – Sinyal/Gürültü) oranı diğer spektroskopi yöntemlerine göre çok yüksek olduğundan bantlar net ve şiddetli bir şekilde gözlemlenebilir [43].



Resim 5.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi

5.2. XRD Analizi

X-Işını Difraksiyon (XRD) spektroskopisi isminden de anlaşılacağı üzere X-ışını denilen ultraviyole ışıktan daha kuvvetli olarak bilinen fakat gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır. XRD denilen aletler ile yapılan bu karakterizasyonda numune türüne göre hangi minerallerden oluştuğunu belirler. Çalışma prensibi olarak öğütülmüş numuneye X-ışını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması söylenebilir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde ve çok kısa sürede izlenebilmektedir. XRD'yi çok kullanışlı yapan şey kristal yapılarında parmakizi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir

olmasıdır. Çalışma prensibi olarak inorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun olan XRD cihazı oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir [44].



Resim 5.2. X-Işını difraktometresi

5.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu veya TEM (Transmission Electron Microscope) çok ince bir örnek içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Elektronların örnek ile etkileşimleri sonucu oluşan görüntü büyütülür ve floresans ekran, fotoğrafik film katmanı ya da CCD kamera gibi bir sensör üzerine odaklanır. Max Knoll ve Ernst Ruska tarafından 1930'larda yapılan çalışmaların sonucu ortaya çıkan geçirimli elektron mikroskobu, optik mikroskoba kıyasla çok daha küçük ayrıntıları görmeye olanak tanır [45].



Resim 5.3. Geçirimli elektron mikroskobu

5.4. Termogravimetrik Analizi (TGA)

Termogravimetrik bir analizde, örnek sıcaklığı çevre koşullarından başlayarak 1200 °C'ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken kütlesi(ağırlığı) sürekli olarak izlenir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" denir ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır. Termogravimetrik analiz cihazında, hassas bir analitik terazi, bir fırın, bir fırın

sıcaklığı kontrol edici ve programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici, örnek kütlesinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer. İnert bir atmosferde gerektiği hallerde bunu sağlayacak yardımcı sistemlere de gereksinim olur. TGA ile örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir.

Termogravimetrik yöntemlerin en önemli uygulamaları polimerlerdir. Çeşitli polimerik maddelerin bozunma mekanizmaları termogramlardan alınan bilgilerle açıklanabilir. Ayrıca her tip polimer için karakteristik olan bozunma davranışlarından polimerlerin teşhisinde yararlanılır [46].



Resim 5.4. Termogravimetrik Analiz Cihazı

5.5. Işık Geçirgenliği

Şeffaf bir malzemenin en önemli özelliği geçirgenliğidir. Geçirgenlik malzemeden geçen ışığın şiddetinin, malzemeye gelen ışığın şiddetine oranıdır. Opak yapıda bir madde ışığı geçirmeyip yansıttığından, onun da en önemli özelliği yansıtma özelliğidir. Yansıtma özelliği ise yansıyan ve gelen ışınların şiddetlerinin birbirine oranıdır. Üzerine gelen ışığı kısmen yansıtır, kısmen geçirene ise “yarı şeffaf” madde denir. Geçirgenlik ve yansıtma UV-Vis. spektrofotometre ile ölçülür.



Resim 5.5. UV-Vis. Spektrofotometresi

5.6. Sertlik Testi

Polimerlerin sertliği bir mekaniksel özellik olarak Shore D sertlik ölçme cihazıyla ölçülür. Bu cihazda elmas uçlu bir çekicinin sabit bir yükseklikten yatay konumundaki numune yüzeyine serbest olarak düşürülmesi ile bağlı Shore sertlik değeri ölçülmektedir. Polimer sertliği, elastik yüzey mukamemetinin toplam sıkışmaya karşı bir fonksiyon olduğundan, elmas uçlu çekicinin zıplama yüksekliği test edilen malzemenin sertliğinin göstergesidir.



Resim 5.6. Shore D sertlik ölçme cihazı

6. DENEYSEL

6.1. Materyal

Polimetil metakrilat/Çinko oksit ve Polimetil metakrilat/Kil üretiminde kullanılan kimyasal maddelerin tümü aşağıda verilmiştir.

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| • Nano-çinko oksit | (Aldrich, < 100 nm) |
| • Bentonit kili | (Aldrich, nanopowder) |
| • Metil metakrilat | (Merck, %99) |
| • Potasyum per sülfat | (Merck, %99) |
| • Stearik asit | (Merck, %96) |
| • Etanol | (RAZIYEAST ALCOHOL, %96) |
| • Metanol | (Kimetsan, %99,9) |
| • Sodyum dodesil sülfat | (Merck, %99) |
| • Kloroform | (Merck, %99,4) |

6.2. Metotlar

6.2.1. Çinko oksit nano partiküllerinin yüzey modifikasyonu

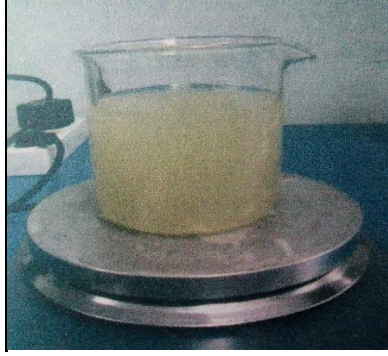
3 g nano çinko oksit ve 0,06 g stearik asit tartılıp bir erlene konuldu ve 20 ml etanol eklendi. Sonra 20 dk boyunca homojen bir dağılım elde etmek için ultrasonik homojenizatör ile karıştırıldı. Karışım 6 saat, 75 °C'de karıştırılarak (500 rpm) riflaks işlemine tabi tutuldu, Resim 6.1'de bu işlem verilmiştir. Sonuçta tepkime bittikten sonra süspansiyon süzüldü ve 3 kere etanol ile yıkandı. Elde edilen modifiye ZnO partikülleri 2 saat boyunca 75 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu.



Resim 6.1. Çinko oksitin modifikasyonu

6.2.2. Bentonit kil nano partiküllerinin yüzey modifikasyonu

1 L'lik behere 800 ml saf su koyuldu ve 10 g saf nano boyuttaki kil eklendi. Homojen karışım elde edilene kadar manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Ayrı bir beherde kilin KDK (kasyon değişim kapasitesi) değeriyle hesaplanan yüzey aktif madde (CTAB) miktarının kütlece %2 fazlası, 200 ml saf su içerisinde çözüldü. Yüzey aktif madde hesaplanması EK-1'de verilmiştir. Önceki aşamada elde edilmiş homojen kil karışımına yüzey aktif madde çözeltisi eklendi. Homojen karışım elde edilene kadar manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Elde edilen organokil, deiyonize su kullanarak 3 kere yıkanıp ve vakumlu pompa ile organokil sudan tamamen ayrıldı. Resim 6.2'de bu durum verilmiştir. Organokille petri kabına konulduktan sonra, vakumlu etüvde 1.5 saat 110 °C de kurutuldu. Kurutulmuş numune porselen havanda dövüldükten sonra elek analizinden geçirildi ve desikatörde nano kompozit üretimi için saklandı [48].



(a)



(b)

Resim 6.2. (a) Su ortamında hidrofilik kil, (b) Su ortamında organofilik organokil

6.2.3. Polimetil metakrilat (PMMA) sentezi

PMMA üretmek için, 2,4 g SDS bir beherde konulup ve 50 ml saf su içerisinde tam çözülene kadar manyetik karıştırıcıyla oda sıcaklığında karıştırıldı. 0,067 g KPS başka bir beherde 50 ml suda çözüldü. Her iki beherin içindekiler dört boyunlu balona (tepkime kabı) boşaltıldı ve daha sonra 200 ml saf su 20 g (21,3 ml) MMA tepkime kabına eklendi. Deney sistemine mekanik karıştırıcı (350 rpm), geri soğutucu ve azot gazı girişi takıldı. Deney süresince radikalleri bozucu etkideki oksijeni ortamdan uzaklaştırmak ve inert ortam sağlayabilmek için sistemden azot gazı geçirildi. Isıtıcı mantoya yerleştirilen deney düzeneği 75 °C'ye kadar ısıtıldı ve tepkime süresince (5 saat) sıcaklık sabit tutuldu. Deney sonunda monomer dönüşümü hesaplamalarında kullanılmak üzere 5 ml numune 50 ml metanol içerisinde çöktürüldü. Daha sonra kalan numunenin tamamı da ayrı bir beherde metanol içerisinde çöktürüldü. İki fazın tam ayrılması için 12 saat bekletildi sonra numune vakum pompası yardımı ile süzüldü. Numune 12 saat oda sıcaklığında kurutuldu ve nihayi kurutma için vakumlu etüvde 80 °C'de 4 saat boyunca kurutma işlemine tabi tutuldu.

Saf PMMA başlatıcı değiştirilerek, KPS yerine BPO kullanarak da üretildi. Üretim yöntemi yukarıda verildiği gibidir, sadece KPS yerine BPO, ağırlıkça monomerin 1/30'u olarak tartılıp ve su içerisinde çözünür olmadığı için tepkime kabına eklenmeden önce MMA içerisinde oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı kullanarak çözüldü. Diğer bütün işlemler aynen uygulandı. Deney sistemi Resim 6.3'de verilmiştir.



Resim 6.3. Deney sistemi

6.2.4. Eş zamanlı üretim metoduyla PMMA/ZnO nanokompozit sentezi

Belirli miktarda modifiye edilmiş çinko oksit (ağırlıkça monomerin %2, %5, %7 ve %10) behere konulup ve 200 ml saf su eklendi ve 15 dk boyunca ultrasonik homojenizatör ile nano-ZnO'ların su içerisinde dağılması sağlandı. Karışıma 2,4 g SDS eklenip ve manyetik karıştırıcıyla SDS çözülene kadar karıştırıldı. 0,67 g KPS başka bir beherde 50 ml saf suda çözüldü. Her iki beherdeki karışımlar dört boyunlu bir boyunlu (tepkime kabı) boşaltıldı, beherlerin içerisi su ile yıkanıp reaktöre eklendi. Toplam kullanılan su miktarı 300 ml olmalıdır. Reaktöre 20 g (21,3 ml) MMA eklenip ve içinden azot gazı geçirerek 75 °C'ye kadar ısıtıcı manto ile ısıtıldı. Polimerleşme süresi 5 saattir ve tepkime boyunca karışım karıştırıcıyla 350 rpm'de karıştırıldı. Tepkime bittikten sonra numunenin 5 ml'si monomer dönüşümü hesaplamaları için 50 ml metanol içerisinde çöktürüldü ve kalan numune başka bir beherde metanol içerisinde çöktürüldü. İki fazın tam ayrılması için 12 saat bekletildi sonra numune vakum pompası yardımı ile süzüldü, numune 12 saat oda sıcaklığında kurutuldu ve nihayi kurutma için vakumlu etüvde 80 °C'de 4 saat boyunca kuruma işlemine tabi tutuldu.

6.2.5. Çözelti harmanlama metoduyla PMMA/ZnO nanokompozit sentezi

Bu yöntemde önce PMMA 6.2.3'de verildiği gibi üretildi. İkinci aşamada PMMA çözücüde çözülüp (kloroform) ve ağırlıkça PMMA'nın %2, %5, %7 ve %10'u modifiye

edilmiş nano-ZnO eklendi ve ultrasonik homojenizatör ile bir homojen karışım elde etmek için 15 dk karıştırıldı. Numune oda sıcaklığında çözücü buharlaşarak kurutuldu.

6.2.6. Eş zamanlı üretim meoduyla PMMA/kil nanokompozit sentezi

6.2.4’de verildiği metod kullanıldı sadece nano-ZnO yerine organokil kullanıldı ve PMMA/kil nanokompozitleri hazırlandı.

6.2.7. Çözelti harmanlama metoduyla PMMA/kil nanokompozit sentezi

6.2.5 Metodunda verildiği gibi sentez yapıldı fakat nano-ZnO yerine organokil kullanıldı.

6.2.8. Polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlık tayini

Polimer numunelerinin viskozite molekül ağırlığını ölçmek için Ubbelohde viskometresinden yararlanmıştır. Bu metod seyreltik polimer çözeltilerinin viskozitesine dayanmaktadır. Ubbelohde viskometresi şekil 6.1’de verilmiştir. Ubbelohde viskometresi ile ölçüm yapmadan önce nanokompozitler çözücüde (kloroform) çözülüp ve santrifujlenerek polimer dokusuna giremeyen nanopartikülleri ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra nanokompozit metanol ile tekrar çöktürülüp ve kurutulmuştur. Bu yöntemde öncelikle kullanılmış çözücünün akış süres ölçülür (t_0) sonra viskozitesi ölçülecek polimerden hazırlanan %1, %0,8, %0,6, %0,5 ve %0,4 derişimdeki çözeltilerin (kolorofom çözücü olarak kullanılmış) akış süresi ölçülür (t). Viskozite sıcaklığa bağlı bir özellik olduğu için, akış süre ölçümü sabit bir sıcaklıkta yapılır ve sabit sıcaklık bir su banyosuyla (Resim 6.4) sağlanır. Ölçülen akış sürelerini kullanarak bağıl viskoziteler (μ_r) hesaplanır.

$$\mu_r = t / t_0 \quad (6.1)$$

Bağıl viskoziteden spesifik viskoziteye (μ_{sp}) geçirilir.

$$\mu_{sp} = \mu_r - 1 \quad (6.2)$$

Her derişime karşılık gelen indirgenmiş viskoziteler (μ_l) bulunur.

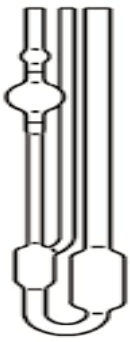
$$\mu_1 = \mu_{sp} / C \quad (6.3)$$

C : Derişim

İndirgenmiş değerler, derişime karşı grafiye geçirilir. Mark Houwik eşitliğini kullanarak viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplanır.

$$[\mu] = K \overline{M}_v^\alpha \quad (\text{Mark Houwik eşitliğı}) \quad (6.4)$$

K ve α sabitler ve polimer cinsine, sıcaklık ve çözücüye göre değışir. Kloroform çözücüsü, 25 °C sıcaklık ve PMMA polimeri için: $K = 3.4 \cdot 10^{-5}$ $\alpha = 0.83$



Şekil 6.1. Ubbelohde viskometresi



Resim 6.4. Sıcaklığı sabit tutacak su banyosu

7. SONUÇLAR

7.1. İşletim Koşullarının Belirlenmesi

Polimerlerin sanayide kullanım özelliğine sahip olmaları için yüksek molekül ağırlıklı olmaları gerekir. Bu çalışmada üretim koşullarını elde etmek için molekül ağırlığı önemli bir faktör olarak dikkate alınmıştır. Saf PMMA farklı başlatıcılar kullanarak (BPO ve KPS) ve farklı başlatıcı oranlarında (1/30 ve 1/200) üretilmiş ve en uygun prosedür oluşturulmuştur. Tüm deneylerde reaksiyon sıcaklığı 75°C ve süresi 5 saat olarak alınmıştır. Numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları Ubbelohde viskometresiyle ölçülmüştür. İşletim koşulları sonuçları Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. İşletim koşulları

Koşul	MMA (g)	Su (ml)	SDS (g)	Başlatıcı	Başlatıcı / monomer ağırlık oranı	T (°C)	Süre (saat)	M _v (g/gmol)
1	20	300	2,4	KPS	1/30	75	5	291272
2	20	300	2,4	KPS	1/200	75	5	1031820
3	20	300	2,4	BPO	1/30	75	5	124978

Çizelge 7.1’deki sonuçları değerlendirerek, başlatıcı olarak KPS kullanılmasına ve KPS/monomer ağırlık oranının 1/30 olmasına karar verilmiştir. Çalışmanın devamında Çizelge 7.1’de verilen 1. işletim koşulu kullanılmıştır.

PMMA/ZnO ve PMMA/kil nanokompozitleri emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile Çizelge 7.2’de verilen deney planına göre Çizelge 7.1’de verilen 1. işletim koşulunda sentezlenmiştir.

Çizelge 7.2. Deney planı

Nanokompozit üretim yöntemi	PMMA/ZnO nanokompozitleri	PMMA/Kil nanokompozitleri
Eş zamanlı üretim yöntemi	PMMA/ZnO %2 PMMA/ZnO %5 PMMA/ZnO %7 PMMA/ZnO %10	PMMA/kil %2 PMMA/kil %5 PMMA/kil %7 PMMA/kil %10
Çözelti harmanlama üretim yöntemi	PMMA/ZnO %5 PMMA/ZnO %10	PMMA/kil %5 PMMA/kil %10

7.2. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlık Sonuçları

Hazırlanan numuneler için viskozite ortalama molekül ağırlıkları ubbelohde viskometresi kullanılarak ölçülmüştür. Viskozite ortalama molekül ağırlık hesaplamaları Ek-2’de verilmiştir. Üretilen saf PMMA ve eş zamanlı üretim metodu ile elde edilen PMMA/ZnO ve PMMA/kil numuneleri için viskozite ortalama molekül ağırlık değerleri Çizelge 7.3’de verilmiştir.

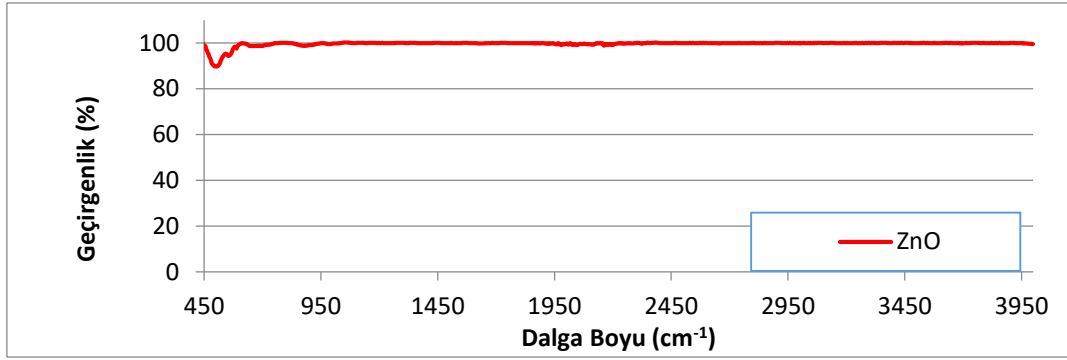
Çizelge 7.3. Numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlığı

Numune	PMMA	PMMA /Zno %2	PMMA /ZnO %5	PMMA /ZnO %7	PMMA /ZnO %10	PMMA /Kil %2	PMMA /Kil %5	PMMA /Kil %7	PMMA /Kil %10
$\overline{M}_v(g/gmol)$	295007	207459	218642	225998	264976	247870	218240	206210	221166

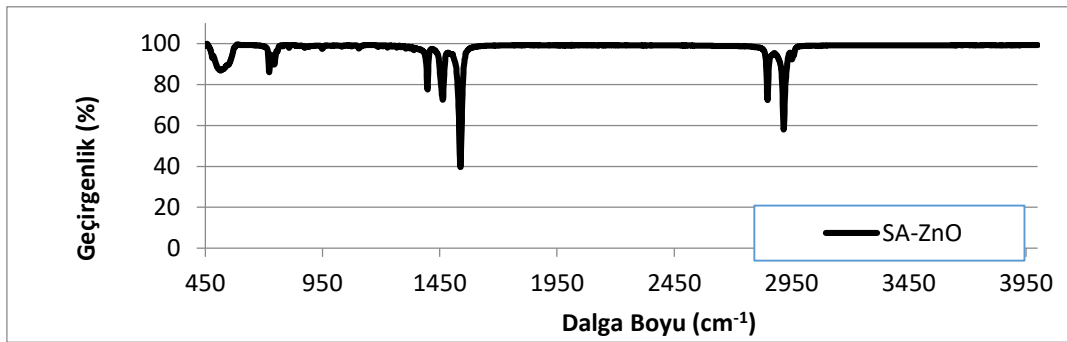
Saf PMMA uzun zincirlerden oluştuğu için yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Genel olarak nano partiküllerin ortamda bulunması uzun zincirlerin oluşumunu engeller ve saf PMMA’ya göre daha düşük molekül ağırlıklara sebep olabilir. Çizelge 7.3’den de görüldüğü gibi ortamda nano partiküllerin bulunması saf PMMA’ya göre molekül ağırlıklarında düşüşe neden olmuştur.

7.3. FTIR Sonuçları

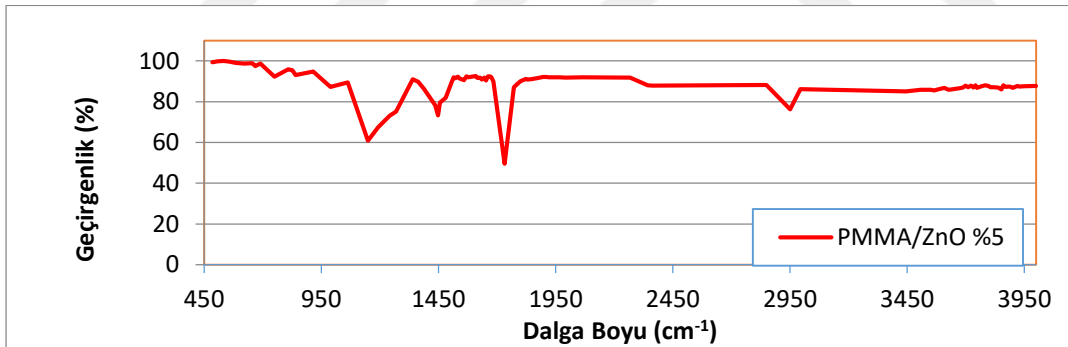
Çinko oksitin hidrofobik bir yapısı vardır ve topaklaşma eğilimi çok yüksektir. Emülsiyon polimerizasyonunda su ortamında homojen dağılım elde etmek için ZnO, stearik asit ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon sonucunda ZnO’nun hidrofilik partiküllere dönüşümü beklenir. Çinko oksit, modifiye edilmiş çinko oksit ve eş zamanlı üretim yöntemi ile elde edilen PMMA/ZnO %5 nanokompozitin FTIR analizleri Bruker IFS 66/S markalı cihaz (ODTÜ merkez lab) ile yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 7.1, 7.2 ve 7.3’de verilmiştir.



Şekil 7.1. Nano-ZnO FTIR sonucu



Şekil 7.2. Modifiye edilmiş nano-ZnO FTIR sonucu

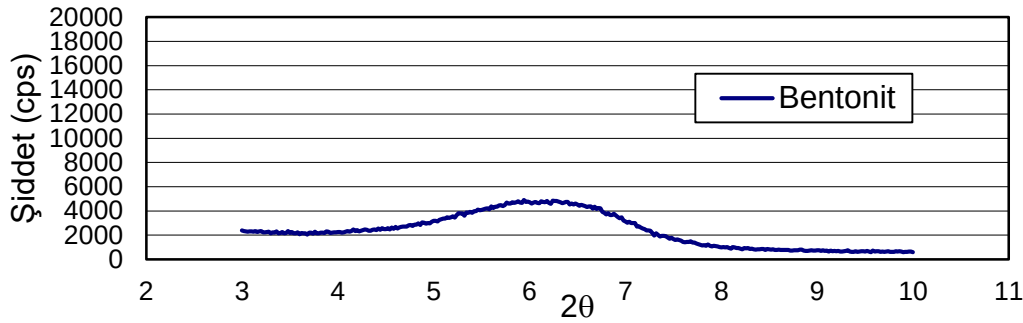


Şekil 7.3. Eş zamanlı üretim metodu ile elde edilen PMMA/ZnO 5% nanokompozitinin FTIR sonucu

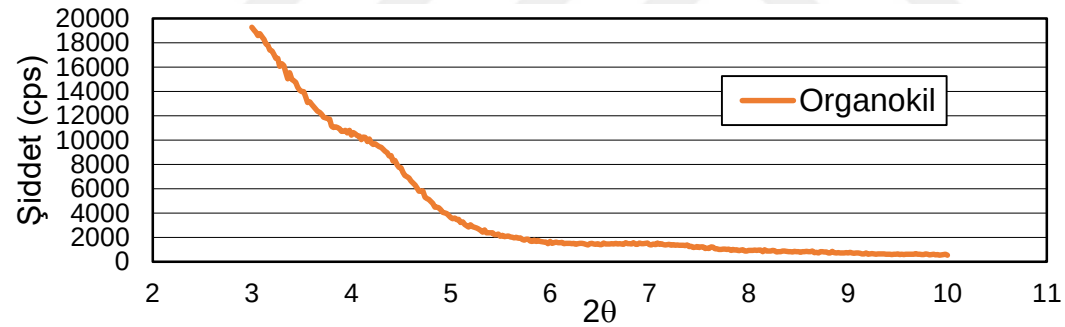
Şekil 7.1 ve 7.2'yi karşılaştırdığımızda, görüldüğü gibi 1450 cm⁻¹ ve 1550 cm⁻¹ pikler stearat grubuna aittir, ayrıca 2950 cm⁻¹ deki pik stearik asit ve çinko oksit arasındaki bağları göstermektedir. PMMA/ZnO %5 nanokompozitinin FTIR sonucu Şekil 7.3'de verilmiştir. 1450 cm⁻¹ ve 2950 cm⁻¹ pikler çinko oksitin polimerin dokusuna geçmesini gösterir, ayrıca 1731 cm⁻¹ C=O grubu ve 600 cm⁻¹ - 1500 cm⁻¹ görünen pikler C-C gruplarını gösterir [9, 47].

7.4. XRD Sonuçları

Yapılan deneylerde kullanılan bentoniti, organokil haline getirmek için modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Modifikasyondan amacımız, kilin hidrofilik bir yapıya sahip olması ve kil tabakalarının arasındaki mesafenin açılmasıdır. Bu özelliği araştırmak için XRD sonuçlarından yararlandık. Şekil 7.4 ve 7.5 bentonit ve organokilin XRD sonuçlarını gösterir [48].



Şekil 7.4. Bentonitin XRD spektrumu [48]



Şekil 7.5. Organokilin XRD spektrumu [48]

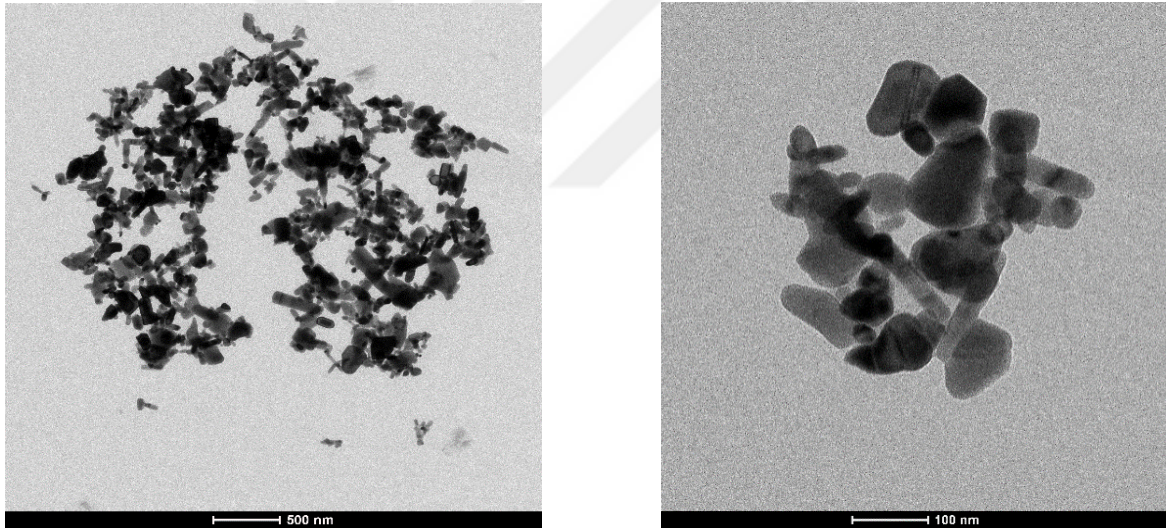
Modifikasyonun başarılı olup olmaması, XRD sonuçlarından 2θ değeri ve Bragg yasasını kullanarak hesaplanır. XRD sonuçlarına göre kil ve organokil tabakaları arasındaki uzaklık hesaplanmıştır ve modifikasyonun başarılı olduğu kanıtlanmıştır [48]. Kil ve organokil tabakaları arasındaki mesafe hesaplamaları EK-3'de verilmiştir. Kil ve organokil için hesaplanmış tabakalar arasındaki mesafe değerleri Çizelge 7.4'de verilmiştir.

Çizelge 7.4. Kil ve organokil için hesaplanmış tabakalar arasındaki mesafe değerleri [48]

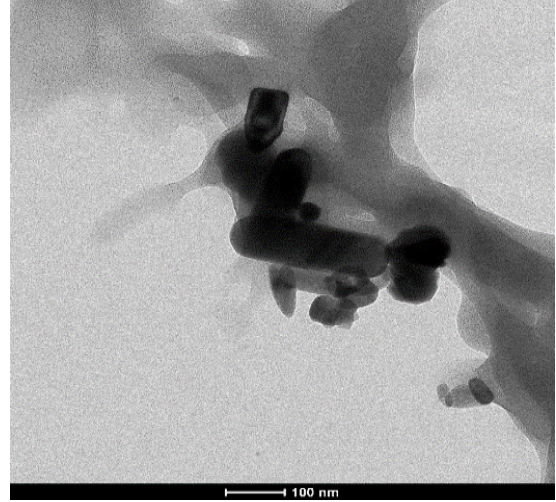
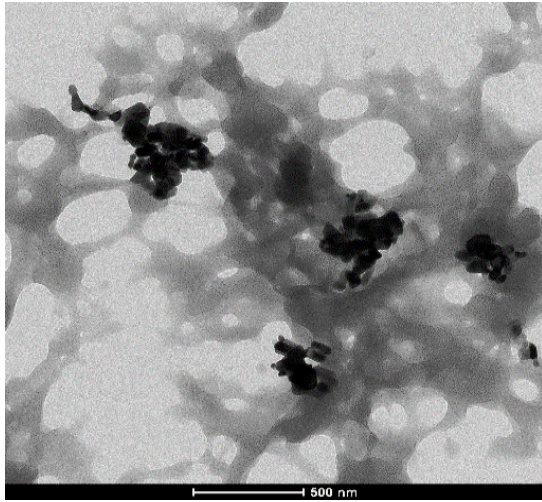
Nmune	Tabakalar arası mesafe ($\text{\AA}$)
Bentonit	14,86
Organokil	30,43

7.5. TEM Sonuçları

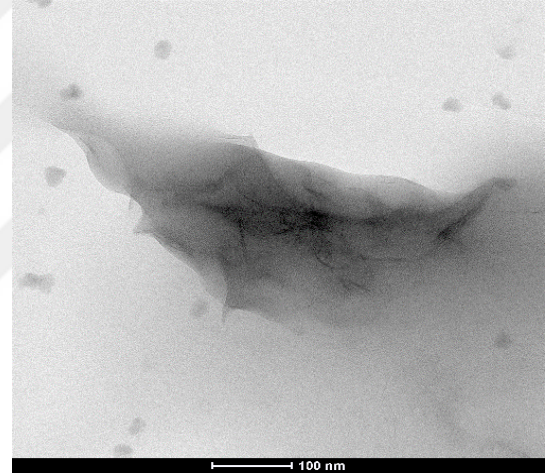
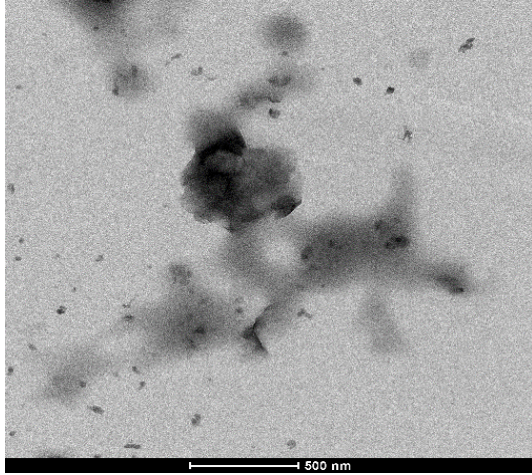
Numunelerin yüzey özelliklerini incelemek için TEM (FEI Tecnai G² Spirit Bio; TWIN markalı) cihazı (ODTÜ merkez lab) kullanılmıştır. Stearik asit ile modifiye edilmiş nano-ZnO partiküllerinin TEM görüntüsü Resim 7.1’de verilmiştir. Resim 7.2 eş zamanlı üretim yöntemi ile elde edilen PMMA/ZnO %5’in TEM görüntüsüdür. Nano partiküllerin martris içerisinde homojen bir şekilde dağılmasını etkileyen faktörlerden birisi molekül ağırlığıdır. Polimerin molekül ağırlığı yüksek olduğu takdirde aglomerasyon ve homojen bir dağılım elde edilemez [16]. Üretilmiş numunelerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları ölçülmüş (Çizelge 7.2) ve numunelerin molekül ağırlıkları yüksek olduğu için beklenen homojen dağılıma ulaşılamadığı sonucuna varılmıştır. Resim 7.3 eş zamanlı üretim yöntemi ile elde edilen PMMA/kil %5’in TEM görüntüsüdür. Bu görüntülere dayanarak kil tabakalarının açılması ve martis içerisinde dağılması sonuç olarak algılanabilir.



Resim 7.1. Modifiye edilmiş nano-ZnO partiküllerinin TEM görüntüleri



Resim 7.2. Eş zamanlı üretim yöntemiyle elde edilen PMMA/ZnO %5 nanokompzitinin TEM görüntüleri



Resim 7.3. Eş zamanlı üretim yöntemiyle elde edilen PMMA/kil %5 nanokompzitinin TEM görüntüleri

7.6. TGA Sonuçları

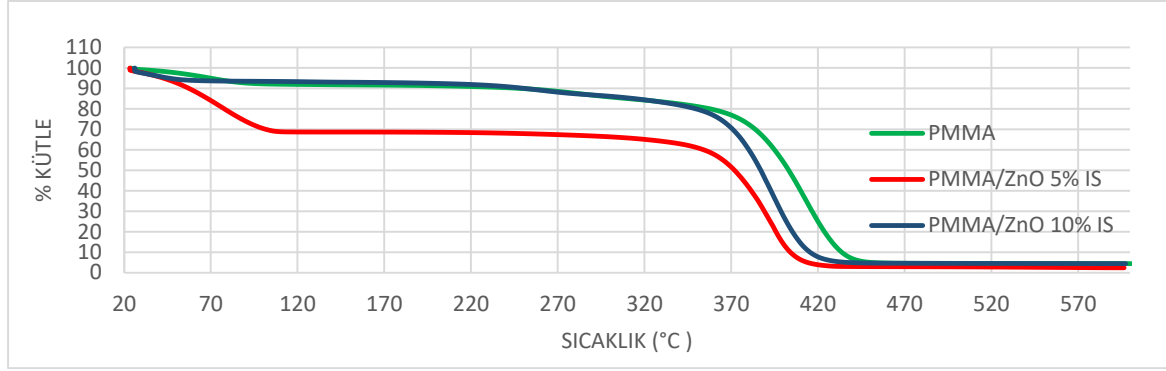
Üretilmiş nanokompozitlerin termal özelliklerini incelemek için TGA analizi Perkin Elmer PYRIS1 markalı cihaz (ODTÜ merkez lab) ile N₂ gazı ortamında, 30°C-600°C sıcaklık aralığında ve 10 °C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır ve sonuçlar grafiklerde verilmiştir. Şekil 7.6 ve 7.7'de eş zamanlı ve çözelti harmanlama üretim metodlarıyla üretilmiş PMMA/ZnO nanokompozitleri ve saf PMMA için TGA sonuçları verilmiştir. Şekil 7.8 ve 7.9'da eş zamanlı ve çözelti harmanlama metodlarıyla üretilmiş PMMA/kil nanokompozitleri ve saf PMMA için TGA sonuçları verilmiştir.

Grafiklere dikkat ederek, eş zamanlı ve çözelti harmanlama metoduyla üretilmiş PMMA/ZnO numunelerinin başlangıç bozunma sıcaklığı, bitiş bozunma sıcaklığı, bozunmadan kalan kütle miktarı ve numunenin %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık Çizelge 7.5’de verilmiştir. PMMA/Kil numuneleri için de aynı parametreler Çizelge 7.6’da verilmiştir.

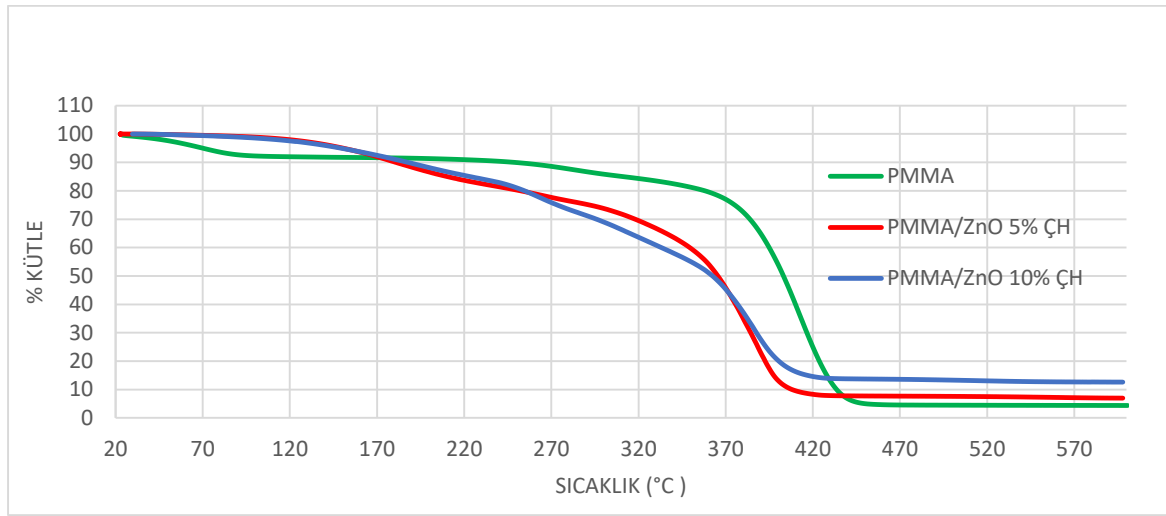
Liu ve Su [9] yaptıkları araştırmada eş zamanlı üretim metoduyla PMMA/ZnO üretmişler ve aldıkları sonuçlara göre ısı kararlılığı nano-ZnO eklenmesiyle artmıştır ve nano kompozitlerde ısı kararlılığının eklenen nano-ZnO miktarına bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Başka bir araştırmada Anzlovar ve arkadaşları [15] nano-ZnO partiküllerinin ısı kararlılığında etkisini araştırmışlar ve etkili olmadığını göstermişlerdir.

Yapılan çalışmalarda, eş zamanlı üretim yöntemiyle üretilmiş nanokompozitlerin (PMMA/ZnO ağırlıkça %5 ve %10, Şekil 7.6), ısı kararlılığında saf PMMA’ya göre hiç bir artış görülmemiş, ayrıca olumsuz etkisi de olmuştur. PMMA/ZnO %5 ve PMMA/ZnO %10 numunelerini birbiriyle karşılaştırdığımızda PMMA/ZnO %10 sıcaklığa daha dayanıklıdır. Çözelti harmanlama yöntemiyle üretilmiş numunelerin de (Şekil 7.7), saf PMMA ve eş zamanlı üretim yöntemi ile elde edilen nanokompozit numunelerine göre ısı kararlılığının az olduğu gözlemlenmiştir. Bir maddenin ısı karşısında dayanıklı olması, onun moleküllerinin arasındaki bağların güçlü olmasından kaynaklıdır. Ne kadar güçlü bağlar olursa onları bozmak için o kadar yüksek enerjiye ihtiyaç vardır. Polimerlerde de aynı yorumu yapabiliriz. Polimer büyük zincirlerden oluşan bir maddedir ve zincirler arasında kovalent bağlar vardır. Kovalent bağların gücü zincirlerin uzunluğuna, yan guruplara ve dallanmalara bağlıdır. Ne kadar molekül ağırlığı yüksek olursa zincirler arasındaki kovalent bağlar o kadar güçlü ve ısı kararlılığı fazladır . Ayrıca zincirler arasında olan yan guruplar ve dallanmalar da kovalent bağın gücünü etkiler.

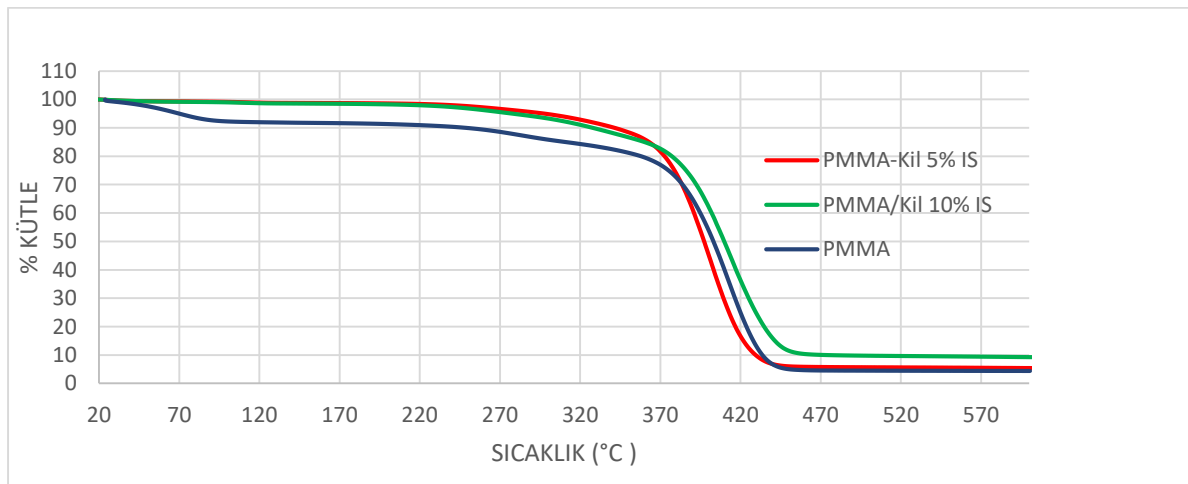
Organokilin polimere eklenmesi ısı kararlılığının artmasına sebep olur [19, 20]. Yapılan araştırmada eş zamanlı ve çözelti harmanlama üretim yöntemleriyle üretilmiş PMMA/kil (ağırlıkça %5 ve %10) nanokompozitleri ve saf PMMA üzerinde TGA analizi yapılmış ve sonuçlara göre eş zamanlı üretim metoduyla üretilen nanokompozitlerde PMMA/kil %10 numunesinde beklenen sonuç elde edilmiştir. PMMA/kil %5 numunesinin sonuçları saf PMMA’a yakın olmuştur. Yani eklenen organokil miktarı ile ısı kararlılık doğru orantılıdır.



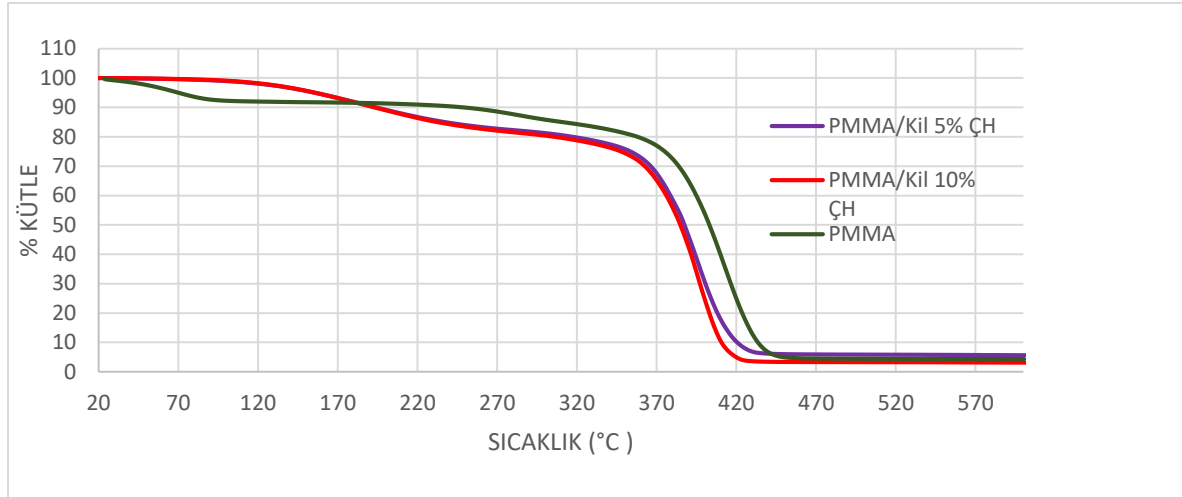
Şekil 7.6. Saf PMMA ve eş zamanlı (IS) üretim yöntemiyle üretilmiş PMMA/ZnO (%5 ve %10) nanokompozitleri için TGA sonuçları



Şekil 7.7. Saf PMMA ve çözelti harmanlama (ÇH) yöntemiyle üretilmiş PMMA/ZnO (%5 ve %10) nanokompozitleri için TGA sonuçları



Şekil 7.8. Saf PMMA ve eş zamanlı (IS) üretim yöntemiyle üretilmiş PMMA/kil (%5 ve %10) nanokompozitleri için TGA sonuçları



Şekil 7.9. Saf PMMA ve çözelti harmanlama (ÇH) yöntemiyle üretilmiş PMMA/kil (%5 ve %10) nanokompozitlerinin için TGA sonuçları

Çizelge 7.5. PMMA ve PMMA/ZnO (ağırlıkça %5 ve %10) nanokompozitleri için TGA sonuçları

Numune		Başlangıç bozunma sıcaklığı (°C)	Bitiş bozunma sıcaklığı (°C)	Bozunmadan kalan kütle miktarı (%)	%50 kütle kaybı sıcaklığı (°C)
PMMA		363	450	5	403
Eş zamanlı üretim metodu	PMMA/ZnO %5	353	418	4	376
	PMMA/ZnO %10	354	424	6	386
Çözelti harmanlama üretim metodu	PMMA/ZnO %5	319	412	9	365
	PMMA/ZnO %10	291	411	16	362

Çizelge 7.6. PMMA ve PMMA/kil (ağırlıkça %5 ve %10) nanokompozitleri için TGA sonuçları

Numune		Başlangıç bozunma sıcaklığı (°C)	Bitiş bozunma sıcaklığı (°C)	Bozunmadan kalan kütle miktarı (%)	%50 kütle kaybı sıcaklığı (°C)
PMMA		363	450	5	403
Eş zamanlı üretim metodu	PMMA/kil %5	361	444	6	397
	PMMA/kil %10	362	456	10	410
Çözelti harmanlama üretim metodu	PMMA/kil %5	324	431	7	387
	PMMA/kil %10	325	424	4	384

7.7. UV-Vis. Sonuçları

Eş zamanlı üretim metoduyla üretilmiş PMMA/ZnO nanokompozitlerinin optik özelliklerini araştırmak için UV-Vis. (Perkin Elmer LAMBDA35) spektrofotometresi (ODTÜ merkez lab) kullanılmıştır. Sonuçlar Şekil 7.10'da verilmiştir.

Liu ve Su [9], yaptıkları çalışmada eş zamanlı üretim metoduyla PMMA/ZnO üretmişler ve optik özelliklerin araştırmışlardır. Aldıkları sonuçlara göre nano-ZnO polimerin UV emme kabiliyetini artmıştır. Ayrıca eklenen nano-ZnO miktarı artıkça, UV emme özelliği de artmıştır. Başka bir araştırmada Balen ve arkadaşları [22], PMMA/ZnO fiber ve filmlerinin optik özelliklerini araştırmışlar ve UV bölgesinde nano-ZnO miktarı artıkça UV absorpsiyonunda artış görülmüştür.

Yapılan çalışmada eş zamanlı üretim yöntemiyle PMMA/ZnO (ağırlıkça %2, %5, %7 ve %10) nanokompozitleri sentezlenmiştir ve UV ışını emme özelliği UV-Vis. Spektrofotometresiyle ölçülmüştür. Numuneler katı halinde olduğu için, potasyum bromürle %20'lik (0,4g numune + 1,6g KBr) bir karışım hazırlanıp ve 1-2 cm çapında pelet haline getirilmiştir. Pelet numunelerin reflektans değerleri ölçülmüş, numunelerin absorbans değerlerini hesaplamak için Eş.7.1 ve Eş.7.2 kullanılmıştır:

$$100 = A + R + T \quad (7.1)$$

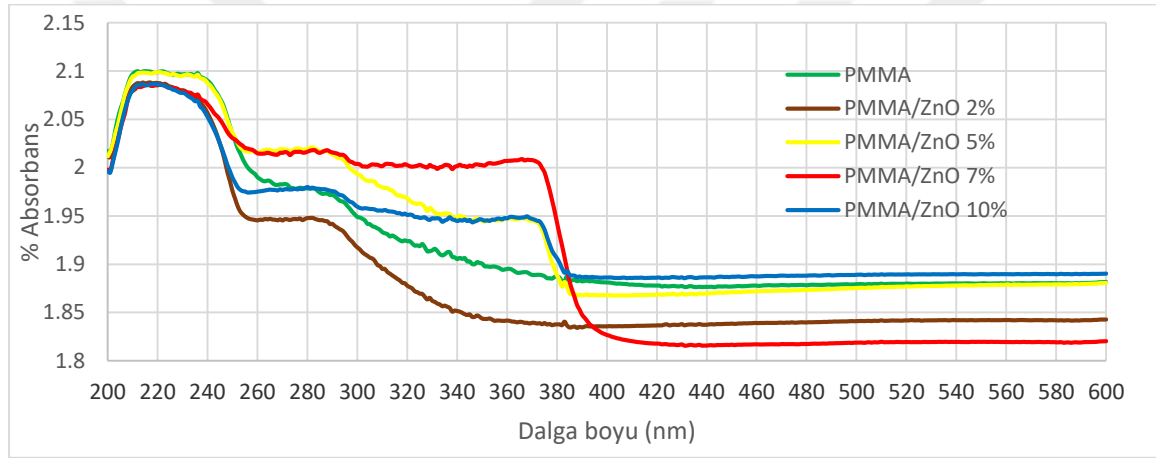
A: Absorbans

R: Reflektans

T: Transmittans

$$A = \text{Log } 1/T \quad (7.2)$$

Şekil 7.10'da görüldüğü gibi genel olarak nano-ZnO'nun UV absorplama yönünde olumlu etkisi olmuştur. Çinko oksitin UV emme özelliği vardır ve nanokompozitlere de bu özelliği katmasını bekliyoruz. Nanokompozit numunelerinde bu özelliğin artması modifiye edilmiş nano-ZnO partiküllerinin polimer içerisinde dağılmasının göstergesidir.



Şekil 7.10. PMMA ve PMMA/ZnO (ağırlıkça %2, %5, %7 ve %10) UV-Vis. sonuçları

7.8. Sertlik Analizi

Üretilen saf PMMA ve eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen PMMA/ZnO (ağırlıkça %2, %5, %7 ve %10) nanokompozitleri ve PMMA/kil (ağırlıkça %2, %5, %7 ve %10) nanokompozitlerinin Shore D sertliği, Bareiss HPE II markalı Shore D sertlik ölçme cihazıyla ölçülmüştür. Sonuçlar Çizelge 7.7'de verilmiştir. Genel olarak nano-ZnO ve organokil mekanik dayanıklılığı artırmıştır ve bu da modifiye edilmiş nano-ZnO ve organokilin martis içerisinde dağıldığı ve polimer dokusuna girdiğinin göstergesidir. PMMA/kil numunelerinde daha homojen bir dağılım elde edildiği için daha iyi shore D sonuçları elde edilmiştir. Ayrıca eklenen nano partikül miktarı ile mekanik dayanıklılık doğru orantılı olarak artmıştır.

Çizelge 7.7. Shore D sertlik sonuçları

Numue	PMMA	PMMA/ ZnO %2	PMMA/ ZnO %5	PMMA/ ZnO %7	PMMA/ ZnO %10	PMMA /Kil %2	PMMA /Kil %5	PMMA /Kil %7	PMMA /Kil %10
Sertlik	7,5	7,6	7,9	8,1	8,2	7,7	7,8	8	9

7.9. % Monomer Dönüşümü Sonuçları

Üretilen PMMA ve eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen numunelerin monomer dönüşüm yüzdeleri hesaplanmış ve Çizelge 7.8’de verilmiştir. % Monomer dönüşüm değerleri toplam kurutulmuş nanokompozit miktarını, toplam ilk kullanım madde miktarına (monomer + SDS + başlatıcı miktarı + nano partikül miktarı) bölerek ve çarpı 100 ile elde edilmiştir.

Çizelge 7.8. % Monomer dönüşümü sonuçları

Numune	PMMA	PMMA/ ZnO %2	PMMA/ ZnO %5	PMMA/ ZnO %7	PMMA/ ZnO %10	PMMA /kil %2	PMMA /kil %5	PMMA /kil %7	PMM A/kil %10
%Dönüşüm	%53	%59	%65	%71	%72	%58	%64	%61	%68

8. TARTIŞMA

Yapılan çalışma da iki farklı üretim yöntemi ve iki farklı nano takviye malzemesi kullanarak PMMA nanokompozitleri üretilmiştir. Nanokompozit üretim yöntemi olarak eş zamanlı üretim yöntemi ve çözelti harmanlama üretim yöntemi kullanılmıştır. Deneysel koşullar saf PMMA üretiminde belirlenmiş ve nanokompozit üretiminde de aynı koşullar uygulanmıştır. Polimer üretim yöntemi olarak emülsiyon polimerizasyonu ve emülsiyon yapıcı olarakda SDS kullanılmıştır. Deneyler 75 °C’de sabit sıcaklıkta ve tepkime süresi 5 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Nanotakviye malzemesi olarak seçilen ZnO ve bentonit kili kullanılmadan önce modifiye edilmiştir. Hidrofobik yapıda olan ZnO’nin kristal yapısını değiştirmeden organik madde içerisindeki dağılımını iyileştirerek topaklaşma eğiliminin engellenmesi için stearik asit ile modifiye edilmiştir. Yine hidrofobik yapıdaki bentoniti hidrofilik hale dönüştürmek için CTAB ile modifikasyon yapılmıştır.

İşletim şartlarını oluşturmak için en önemli faktör olarak, yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek seçilmiştir. Bu nedenle iki farklı başlatıcı (BPO ve KPS) farklı oranlarda (monomer ağırlığına göre) kullanılmış ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları ölçülmüştür (Çizelge 7.1). KPS başlatıcısı ile ağırlıkça 1/200 KPS/monomer oranında oldukça yüksek molekül ağırlıklı polimer (1031820 g/gmol) elde edilmiştir. Ancak bu işletim koşulu yüksek ortam viskozitesi nedeniyle seçilmemiştir. Başka bir işletim koşulda ağırlıkça 1/30 oranında KPS kullanılmış ve PMMA üretilmiştir. Elde edilen PMMA’nın viskozite ortalama molekül ağırlığı 291272 g/gmol olarak bulunmuştur. Son olarak da aynı şartlarda ağırlıkça 1/30 oranında BPO başlatıcısı polimer üretiminde kullanılmış ve 124978 g/gmol viskozite ortalama molekül ağırlığında PMMA elde edilmiştir. Ölçülen molekül ağırlıklarına göre KPS ve ağırlıkça 1/30 oranı tercih edilmiştir. Başlatıcı miktarının fazla olması uzun zincirlerin oluşmasını engeller ve sonuçta düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edilir.

Nano-ZnO, stearik asitle modifiye edilmiş nano-ZnO ve eş zamanlı üretim yöntemi ile elde edilen PMMA/ZnO %5 numuneleri FTIR analizine tabi tutulmuşlardır. Modifiye edilmiş ZnO sonucunda 2800 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1} civarında olan pikler çinko oksitin stearik asitle bağlarını ve modifiye olmasının göstergesidir. Ayrıca PMMA/ZnO %5 numunesine ait olan FTIR sonucunda aynı yerlerde pik görülmesi, nano-ZnO partiküllerinin polimer

dokusuna girdiğinin göstergesidir. 1731 cm^{-1} C=O gurubun ve $600\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında olan pikler stearik asitin metil guruplarını göstermektedir.

Bentonit ve CTAB ile modifiye edilmiş olan organokil üzerinde XRD analizi yapılmıştır ve alınan sonuçlardan ve hesaplanan tabakalar arası mesafe, organokilde tabakaların açılması ve modifikasyonun başarılı olmasının göstergesidir [48].

TEM görüntülerinde, modifiye edilmiş nano-ZnO partiküllerinin dağılması ve topaklaşmaması algılanabilir. Eş zamanlı üretim metoduyla üretilmiş PMMA/ZnO %5'in TEM görüntüleri nano-ZnO'nun polimer dokusuna girmesini gösterir ama homojen bir dağılıma ulaşamamıştır. Üretilmiş nano kompozitin molekül ağırlığının yüksek olması homojen dağılıma engel olmuştur. Eş zamanlı üretim metoduyla üretilmiş PMMA/kil %5'in TEM sonucu, organokillerin tabakaların açılması ve matris içerisinde dağılabilmesini göstermiştir.

TGA sonuçlarından, eş zamanlı üretim yöntemiyle üretilmiş PMMA/ZnO nanokompozitlerde (PMMA/ZnO %5 ve %10), ısı kararlılığında saf PMMA göre hiç bir artış görülmemiştir ve olumsuz etkisinin de olduğu gözlenmiştir. PMMA/ZnO %5 ve PMMA/ZnO %10 nanokompozitlerini bir biriyle karşılaştırdığımızda PMMA/ZnO %10 numunesinin sıcaklığa daha dayanıklı olduğu söylenebilir. Çözelti harmanlama yöntemiyle üretilmiş numunelerin de saf PMMA ve eş zamanlı üretim yöntemi ile elde edilen nanokompozit numunelerine göre ısı kararlılığının az olduğu görülmüştür. PMMA/kil nanokompozitlerinin TGA sonuçlarına göre, eş zamanlı üretim metoduyla üretilen numunelerde PMMA/kil %10 numunesinde beklenen sonuçlar elde edilmiştir ve PMMA/kil %5 sonuçları saf PMMA'ya yakın olmuştur. Ayrıca eklenen kil miktarı artıkça ısı kararlılığında artış görülmüştür. Çözelti harmanlama metoduyla üretilmiş olan PMMA/kil numunelerinde, PMMA/ZnO numunelerinde olduğu gibi nano partiküllerin ısı kararlılığında etkisi olmamıştır. Çözelti harmanlama yönteminin başarılı olmaması partiküllerin matris içerisinde iyice dağıtılamamasından kaynaklanabilir.

UV-Vis. sonuçlarında, çinko oksitin UV emme özelliği incelenmiştir. Aldığımız sonuçlara göre, eş zamanlı üretim metoduyla üretilmiş PMMA/ZnO numunelerinin, UV bölgesinde (380 nm altında) absorbandsında artış görülmüştür. Eklenen nano-ZnO miktarı artıkça bu özellik de artmıştır.

Shore D sertlik sonuçlarında, eş zamanlı üretim metoduyla üretilmiş PMMA/ZnO ve PMMA/kil numuneleri saf PMMA ile karşılaştırdığında organokilin etkisi nano-ZnO'dan fazla olmuştur. PMMA/ZnO numunelerinde yüksek molekül ağırlığından dolayı, nano-ZnO partikülleri matris içerisinde yeterince dağılmamıştır. Halbuki organokillerde tabakaların iyice açılmasından dolayı polimer dokusuna girmesi konusunda başarılı olmuş ve nanokompozitin sertliğinde daha fazla etkisinin olduğu görülmüştür.

Bütün değerlendirmeleri göz önünde bulundurarak, eş zamanlı üretim yöntemi çözelti harmanlama metoduna göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Ayrıca PMMA/ZnO nanokompozitlerinin optik özelliği ve PMMA/kil nanokompozitlerinin ısıl kararlılığı saf PMMA'ya göre gelişmiştir.



9. ÖNERİLER

Nanokompozitin kullanım alanına göre kullanılacak olan nano partikülleri seçebiliriz. Eğer ısı dayanıklılığı önemliyse organokil daha uygundur, eğer UV absorplama daha önem taşıyorsa nano-ZnO kullanılması önerilir. PMMA/ZnO sonuçlarında yüksek molekül ağırlığından dolayı nano-ZnO partikülleri homojen bir dağılım göstermemiştir, bu yüzden biraz daha düşük molekül ağırlıklı polimer elde etmek için BPO başlatıcısı veya KPS başlatıcısı oranı, yapılan deneyde kullanılan 1/30 oranından daha fazla olabilir.





KAYNAKLAR

1. Ferrigno, T. H. (1987). *Principles of filler selection and Use*, in H.S. katz and J.V.milewski. Handbook of Fillers for Plastics, New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 5-13.
2. Gleiter, H. (1992). Nanostructured materials. *Advanced Materials*, 4(7-8), 474-481.
3. Novak, B. M. (1993). Hybrid nanocomposite materials between inorganic glasses and organic polymers. *Advanced Materials*, 5(6), 422-433.
4. Kornmann, X. (2000). *Synthesis and characterisation of thermoset-clay nanocomposites*. M.Sc.Thesis, Division of Polymer Engineering, Lulea University of Technology, Lulea, Sweden, 35-42.
5. Alexandre, M. and Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28(1-2), 1-63.
6. Ajayan, P.M., Schadler, L.S. and Braun, P.V. (2003). Nanocomposite science and technology. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim*, (2), 77-153.
7. Şen, S. (2005). *A study on polymer-clay nanocomposites*. Ph.D. Thesis, Boğaziçi University, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 18-56.
8. Hong, R.Y., Qian, J.Z. and Cao, J.X. (2006). Synthesis and characterization of PMMA grafted ZnO nanoparticles. *Powder Technology*, 163(3), 160–168.
9. Liu, P. and Su, Z. (2006). Preparation and characterization of PMMA/ZnO nanocomposites via In-Situ polymerization method. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 45(1), 131–138.
10. Tang, E., Cheng, G., Pang, X., Ma, X. and Xing, F. (2006). Synthesis of nano-ZnO/poly(methyl methacrylate) composite microsphere through emulsion polymerization and its UV-shielding property. *Colloid Polym Sci*, 284(4), 422–428.
11. Naghibinasab, S., Farzi, G.A. and Tayebeel, R. (2014). Effect of surface modification on dispersion of ZnO nanoparticles and synthesis of ZnO/PMMA nanocomposite. *1.th nationalconference of chemical and petrochemical*.
12. Liu, H., Ye, H., Lin, T. and Zhou, T. (2008). Synthesis and characterization of PMMA/Al₂O₃ composite particles by in situ emulsion polymerization. *Since Direct Particuology*, 6(3), 207–213.
13. Abbasian, M., Yeganeh, S. F. and Khataei, A. (2014). Syntheses of PMS/ZnO nano composites via In-Situ polymerization. *Pajuhesh naft*, 77, 44-52.
14. Tang, E., Cheng, G. and Ma, X. (2006). Preparation of nano-ZnO/PMMA composite particles via grafting of the copolymer onto the surface of zinc oxide nanoparticles. *Powder Technology*, 161(3), 209 – 214.

15. Anzlovar, A., Orel, Z.C. and Zigon, M. (2010). Poly(methyl methacrylate) composites prepared by in situ polymerization using organophilic nano-to-submicrometer zinc oxide particles. *European Polymer Journal*, 46(6), 1216–1224.
16. Shim, J.W., Kim, J.W., Han, S.H., Chang, I.S., Kim, H.K., Kang, H.H., Lee, O.S. and Suh, K. D. (2002). Zinc oxide/polymethylmethacrylate composite microspheres by in situ suspension polymerization and their morphological study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 207(1-3), 105–111.
17. Tang, E., Cheng, G., Ma, X., Pang, X. and Zhao, Q. (2006). Surface modification of zinc oxide nanoparticle by PMAA and its dispersion in aqueous system. *Applied Surface Science*, 252(14), 5227–5232.
18. Kurt, A., Çağlayan, Z. and Bektaş, H.S. (2013). Preparation of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites and investigation of some physical properties. *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi Sigma*, 32, 71-80.
19. Paulo, M. and Syed Qutubuddin, S. (2006). Thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 442(1-2), 74–77.
20. Zhu, J., Start, P., Mauritz, K.A. and Wilkie, C.A. (2002). Thermal stability and flame retardancy of poly (methyl methacrylate)-clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 72(2), 253–258.
21. Tsai, T.Y., Lin, M.J., Chuang, Y.C. and Chou, P.C. (2013). Effects of modified clay on the morphology and thermal stability of PMMA/clay nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 138(1), 230-237.
22. Balen, R., Costa, W.V., Andrade, J.L., Piai, J.F., Muniz, E.C., Companhoni, M.V., Nakamura, T.U., Lima, S.M. and Fernandes, D.M. (2016). Structural, thermal, optical properties and cytotoxicity of PMMA/ZnO fibers and films: Potential application in tissue engineering. *Applied Surface Science*, 385, 257-267.
23. Saçak, M. (2014). *Polimer teknolojisi*. Ankara: Gazi Kitabevi, 1-11.
24. T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, (2008). *Polimer kavramları ve özellikleri 2*. Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Ankara, 10-12,
25. Gürü, M. ve Yalçın, H. (2002). *Malzeme bilgisi*. Ankara: Palme Yayıncılık, 281-319,
26. Pişkin, E. (1987). *Polimer teknolojisine giriş*. Ankara: İnkılap Kitabevi, 1-108.
27. Pişkin, E. (1999). *Polimer mühendislik esasları (II)*. İstanbul: Pagev Yayınları, 15-168.
28. Baysal, B. (1981). *Polimer kimyası*. Ankara: ODTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, 321-332.
29. Saçak, M. (2014). *Polimer teknolojisi*. Ankara: Gazi Kitabevi, 153-155.

30. Özbey, S. (2010). *Perfloro akrilat, metil metakrilat ve butin akrilitin çözelti içinde katılma polimerizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 9-12.
31. Saçak, M. (2005). *Polimer teknolojisi*. Ankara: Gazi Kitabevi, 3-397.
32. Korçak, M. (2005). *Seramik takviyeli çinko metal matrisli kompozit malzeme üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-6.
33. Şahin, Y. (2006). *Kompozit malzemelere giriş*. Ankara: Seçkin Yayıncılık, 28-230.
34. İnternet:
URL:http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.y%C4%B1ld%C4%B1z.edu.tr%2FAkdo%C4%9Fan%2Flessons%2Fimalattakompozit%2FSMK_son.pdf&date=2017-03-01, Son Erişim Tarihi: 25.11.2016.
35. Chiwada, G. (2005). *effects of additives and strucre of surfactants on fire retardancy of polymer nanocomposites*. Ph.D Thesis, The Faculty of the Graduate School, Marquette University, 1-8.
36. Akçay, A. (2006). *Polimetil metakrilat/bentonit nanokompozitinin kütle polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmesi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 28-31.
37. Ray, S.S. and Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation from processing Prog. *Polymer Science*, 28(11), 1539-1641.
38. Durmuş, A. (2006). *Poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması*. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1-41.
39. Fischer, H. (2003). Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering*, 23(6-8), 763-772.
40. Pukánszky, B. (2005). Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *European Polymer Journal*, 41(4), 645-662.
41. Pinnavaia, T.J. and Lan, T. (2000). *Hybrid organic-inorganic nanocomposites and methods of preparation*, US Patent.
42. Sen, F., Palancıoğlu, H. ve Aldas, K. (2010). Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1), 111-118.
43. İnternet: URL:
<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.biyokure.org%2FFourier-Transform-Infrared-Kizilotesi+Spektroskopisi-ftir%2F5696%2F+%2C&date=2017-03-01>, Son Erişim Tarihi:13.02.2017.
44. Işık, F. (2005). *Nanocomposietes based on blends of polyethylen*. Doktora Tezi, The Graduate School of Natural and Applied Scince of Middle East Technical University, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7-41.

45. Callister, W. (1997). *Material science and engineering, an introduction*. (4.th edition). USA: John Wiley & Sons., 56-62.
46. Skoog, D.A. and West, D.M. (1981). *Principles of instrumental analysis*. (2.th. edition), USA: Thomson Brooks, 156-187.
47. Rong, M.Z., Zhang, M.Q., Wang, H.B. and Zeng, H.M. (2002). Surface modification of magnetic metal nanoparticles through irradiation graft polymerization. *Applied Surface Science*, 200(1-4), 76-93.
48. Öney, F. (2011). *Polistiren kil nanokompozitinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara, 77-78.







EKLER

Ek-1. Organokil sentezi için yüzey aktif madde miktarı belirlenmesi

KDK (katyon değişim kapasitesi) değerin kullanarak 1 g kilin yer değiştirme tepkimesine gireceği yüzey aktif madde miktarı bulunur.

$$\text{KDK} = 145 \text{ meq}/100 \text{ g kil}$$

$$\text{CTAB } M_w = 364.46 \text{ g/mol}$$

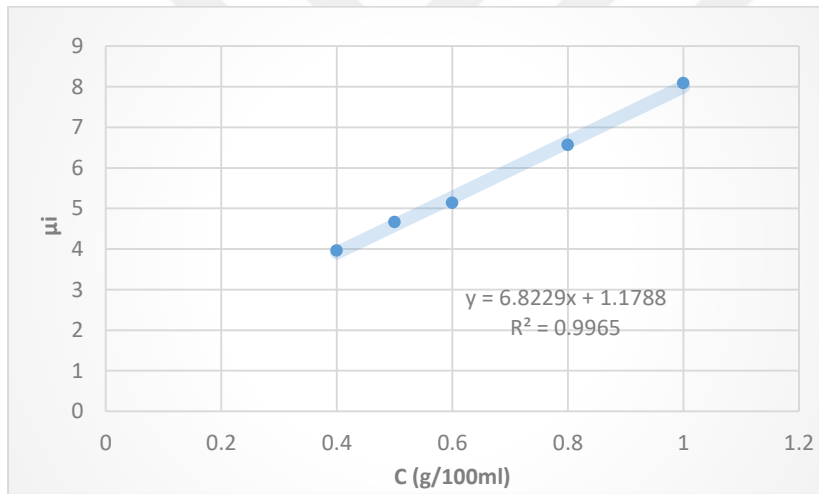
$$\text{CTAB} = (145 \text{ meq}/100 \text{ g}) * (1 \text{ eq}/100 \text{ meq}) * (364.46 \text{ g/mol CTAB}/1 \text{ eq}) * (100 \text{ mg}/1 \text{ g})$$

$$\text{CTAB} = 528.47 \text{ mg CTAB}/1 \text{ g kil}$$

EK-2. Viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Saf PMMA için viskozite ortalama molekül ağırlığı

t (s)	μ_r	μ_{sp}	μ_i	C (%)
109	9.083333	8.083333	8.083333	1
75	6.25	5.25	6.5625	0.8
49	4.083333	3.083333	5.138889	0.6
40	3.333333	2.333333	4.666667	0.5
31	2.583333	1.583333	3.958333	0.4

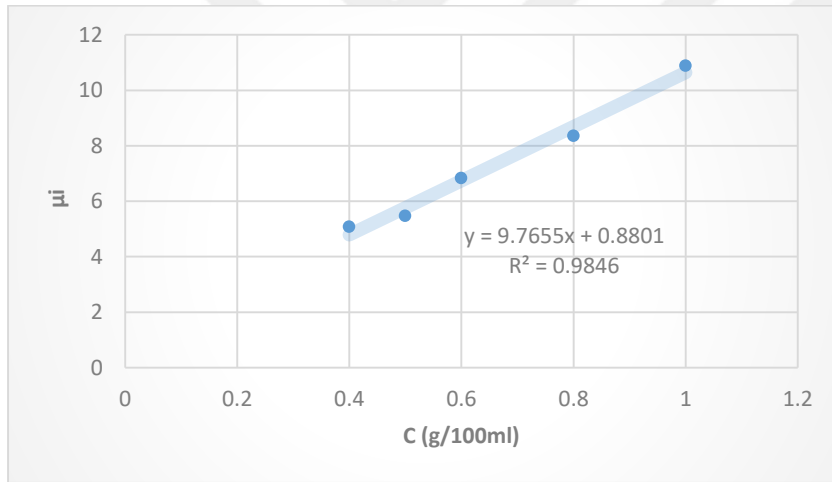


$$\bar{M}_v = 295007 \text{ g/gmol}$$

EK-2. (devamı) Viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Eş zamanlı üretim metodu ile PMMA/ZnO %2 için viskozite ortalama molekül ağırlığı

t (s)	μ_r	μ_{sp}	μ_i	C (%)
166.38	11.88429	10.88429	10.88429	1
107.62	7.687143	6.687143	8.358929	0.8
71.42	5.101429	4.101429	6.835714	0.6
52.31	3.736429	2.736429	5.472857	0.5
42.42	3.03	2.03	5.075	0.4

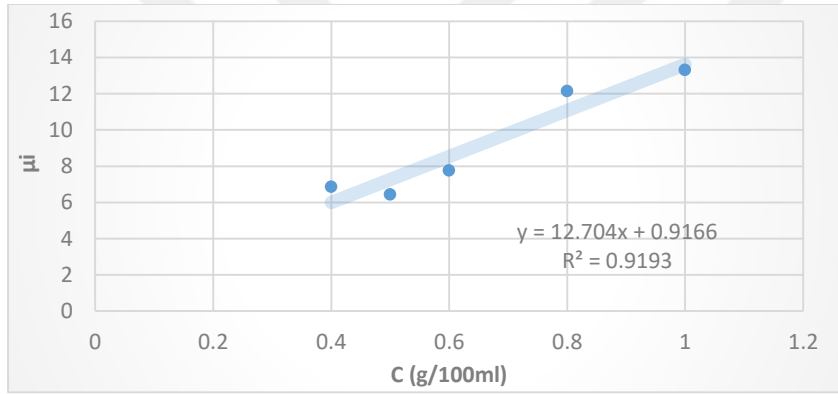


$$\bar{M}_v = 207459 \text{ g/gmol}$$

EK-2. (devamı) Viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Eş zamanlı üretim metodu ile PMMA/ZnO %5 için viskozite ortalama molekül ağırlığı

t (s)	μ_r	μ_{sp}	μ_i	C (%)
200.37	14.31214	13.31214	13.31214	1
150.01	10.715	9.715	12.14375	0.8
79.15	5.653571	4.653571	7.755952	0.6
59.03	4.216429	3.216429	6.432857	0.5
52.43	3.745	2.745	6.8625	0.4

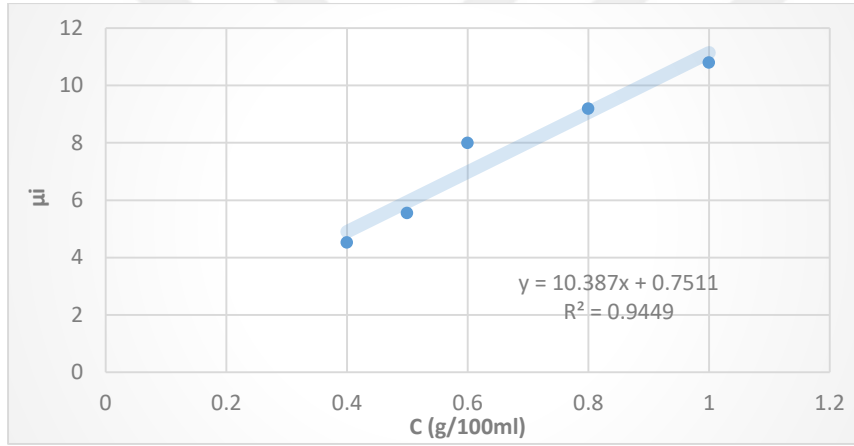


$$\bar{M}_v = 218642 \text{ g/gmol}$$

EK-2. (devamı) Viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Eş zamanlı üretim metodu ile PMMA/ZnO %7 için viskozite ortalama molekül ağırlığı

t (s)	μ_r	μ_{sp}	μ_i	C (%)
165.04	11.78857	10.78857	10.78857	1
116.83	8.345	7.345	9.18125	0.8
81.14	5.795714	4.795714	7.992857	0.6
52.81	3.772143	2.772143	5.544286	0.5
39.35	2.810714	1.810714	4.526786	0.4

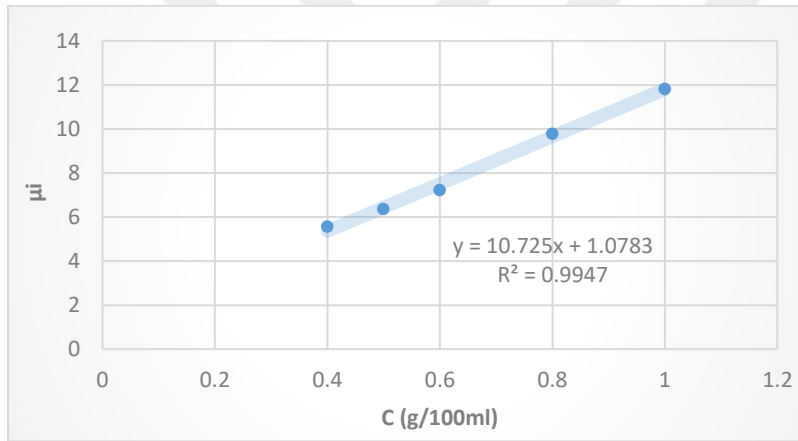


$$\overline{M}_v = 225998 \text{ g/gmol}$$

EK-2. (devamı) Viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Eş zamanlı üretim metodu ile PMMA/ZnO %10 için viskozite ortalama molekül ağırlığı

t (s)	μ_r	μ_{sp}	μ_i	C (%)
179.48	12.82	11.82	11.82	1
123.67	8.833571	7.833571	9.791964	0.8
74.74	5.338571	4.338571	7.230952	0.6
58.62	4.187143	3.187143	6.374286	0.5
45.18	3.227143	2.227143	5.567857	0.4

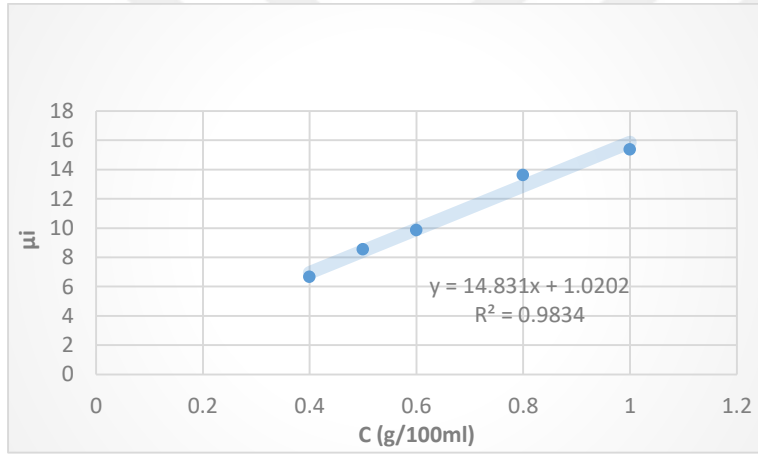


$$\overline{M}_v = 264976 \text{ g/gmol}$$

EK-2. (devamı) Viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Eş zamanlı üretim metodu ile PMMA/kil %2 için viskozite ortalama molekül ağırlığı

t (s)	μ_r	μ_{sp}	μ_i	C (%)
229.18	16.37	15.37	15.37	1
166.46	11.89	10.89	13.6125	0.8
96.79	6.913571	5.913571	9.855952	0.6
73.79	5.270714	4.270714	8.541429	0.5
51.32	3.665714	2.665714	6.664286	0.4

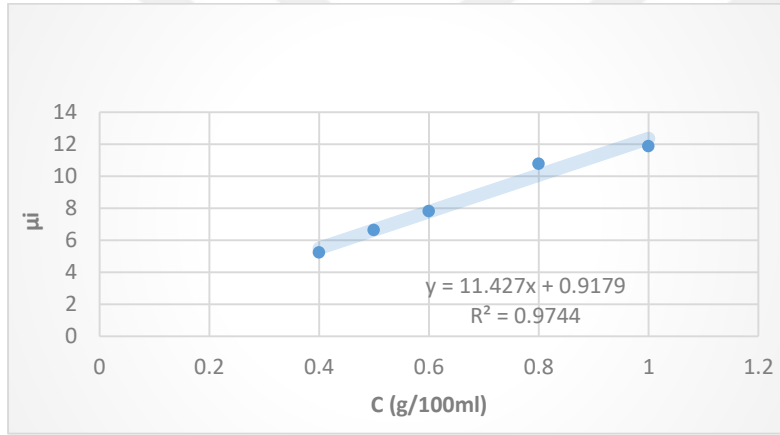


$$\overline{M}_v = 247870 \text{ g/gmol}$$

EK-2. (devamı) Viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Eş zamanlı üretim metodu ile PMMA/kil %5 için viskozite ortalama molekül ağırlığı

t (s)	μ_r	μ_{sp}	μ_i	C (%)
180.11	12.865	11.865	11.865	1
134.57	9.612143	8.612143	10.76518	0.8
79.55	5.682143	4.682143	7.803571	0.6
60.44	4.317143	3.317143	6.634286	0.5
43.3	3.092857	2.092857	5.232143	0.4

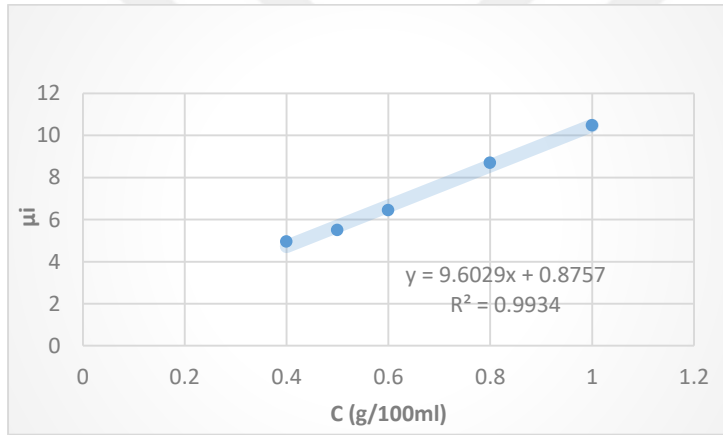


$$\bar{M}_v = 218241 \text{ g/gmol}$$

EK-2. (devamı) Viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Eş zamanlı üretim metodu ile PMMA/kil %7 için viskozite ortalama molekül ağırlığı

t (s)	μ_r	μ_{sp}	μ_i	C (%)
160.76	11.48286	10.48286	10.48286	1
111.35	7.953571	6.953571	8.691964	0.8
68.16	4.868571	3.868571	6.447619	0.6
52.47	3.747857	2.747857	5.495714	0.5
41.72	2.98	1.98	4.95	0.4

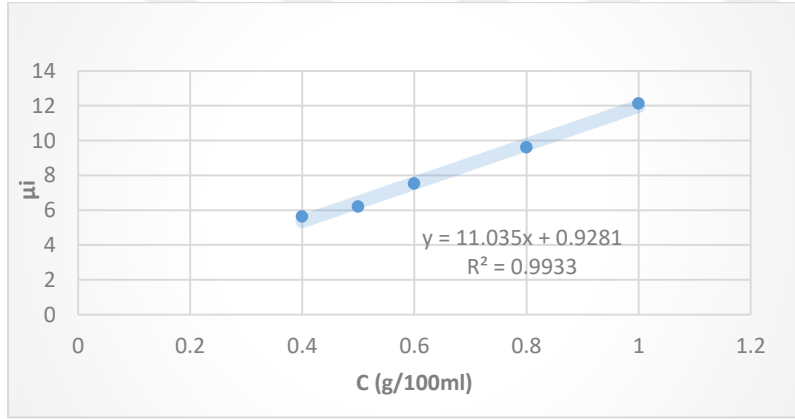


$$\bar{M}_v = 206210 \text{ g/gmol}$$

EK-2. (devamı) Viskozite ortalama molekül ağırlığı sonuçları

Eş zamanlı üretim metodu ile PMMA/kil %10 için viskozite ortalama molekül ağırlığı

t (s)	μ_r	μ_{sp}	μ_i	C (%)
183.63	13.11643	12.11643	12.11643	1
121.54	8.681429	7.681429	9.601786	0.8
77.19	5.513571	4.513571	7.522619	0.6
57.35	4.096429	3.096429	6.192857	0.5
45.48	3.248571	2.248571	5.621429	0.4



$$\bar{M}_v = 221166 \text{ g/gmol}$$

EK-3. Bragg yasasıyla tabakalar arası uzaklık değeri hesaplanması

Bragg yasası : $d = n * \text{dalgaboyu} / 2 * \sin\Theta$

d : atomik boyutta tabakalar arası uzaklığı ($\text{\AA}^\circ$)

dalgaboyu: X-ışınlarının dalgaboyu (bakır için dalgaboyu $1,54 \text{ \AA}^\circ$ dur)

Θ : gelen ışın veya yansıyanışın arasındaki açı

n : kırınım derecesi

saf kil : $2\Theta = 5,94 \rightarrow \Theta = 2,97$

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

$d = 14,86 \text{ \AA}^\circ$

organokil: $2\Theta = 2,9 \rightarrow \Theta = 1,45$

$d = 1 * 1,54 / 2 * \sin(1,45) d = 30,43 \text{ \AA}^\circ$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GHADIRI, Hamid
Uyruğu : İran
Doğum tarihi ve yeri : 03.07.1978, Sarab
Medeni hali : Bekar
Telefon : 05060683532
e-mail : hamidghadiri95@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Tebriz Üniversitesi /Kimya	2002

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005-2014	İlaç sekörü	Kalite kontrol uzmanı

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Futbol, kitap okuma



GAZİ GELECEKTİR..