

**YENİ NESİL FONKSİYONEL KOPOLİMER-RAFT
AJAN/ORGANO-SİLİKAT NANOYAPILARININ
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
NOVEL FUNCTIONAL COPOLYMER-RAFT
AGENT/ORGANO-SILICATE NANOSTRUCTURES**

A. ERNUR SÖYLEMEZ

PROF. DR. GÜNAY KİBARER
Tez Danışmanı

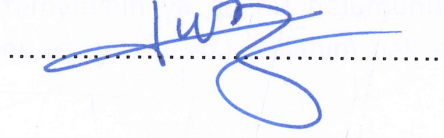
Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2017

A. Ernur Söylemez'in hazırladığı "Yeni Nesil Fonksiyonel Kopolimer-Raft Ajan/Organo-Silikat Nanoyapılarının Sentezi Ve Karakterizasyonu" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

Başkan



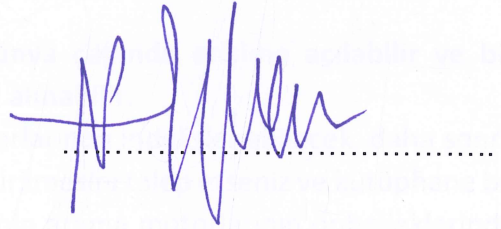
Prof. Dr. Günay KİBARER

Danışman



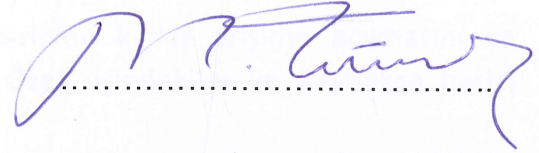
Prof. Dr. Necdet SAĞLAM

Üye



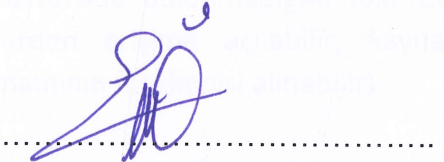
Prof. Dr. Mustafa TÜRK

Üye



Doç. Dr. Eylem GÜVEN

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından DOKTORA TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

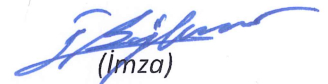
- Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

22 / 12 / 2017


(İmza)

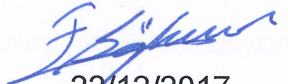
A. Ernur SÖYLEMEZ

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.


22/12/2017

A. Ernur SÖYLEMEZ

ÖZET

YENİ NESİL FONKSİYONEL KOPOLİMER-RAFT AJAN/ORGANO-SİLİKAT NANOYAPILARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

A. ERNUR SÖYLEMEZ

Doktora, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Günay KİBARER

Aralık 2017, 119 sayfa

Bu tez çalışması polimerik nanoyapıların sentezinde yeni bir yaklaşım olan; iki tip organo-modifiye montmorillonit (dimetildodesilamin ve oktadesil amin ile modifiye) kullanılarak seçilen RAFT Ajan varlığında, tabakalar arası kontrollü canlı RAFT polimerizasyonu ile elde edilen polimerik nanokompozit sentez ve karakterizasyonu aşamalarını açıklamaktadır.

Çalışma sırasıyla belirtilen aşamalardan oluşmaktadır. (1) İki farklı RAFT ajanı S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asid)trityokarbonat (RAFT-1), 2-Siyano-2-propil benzoditiyoat (RAFT-2) ile Poli(MA-BMA), kopolimerlerinin sentezi, yapı oluşumları, polidispersite davranışları ve molekül ağırlık dağılım özelliklerinin incelenmesi (2) Yüzey katları iki farklı amin grubu (dimetil dodesilamin, oktadesilamin) ile modifiye edilmiş silikat tabakaları arasına, seçilen RAFT ajan (S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)trityokarbonat) yerleştirilerek elde edilen aralanmış yapıları RAFT/Organo-Silikat komplekslerinin sentezlenmesi ve tabakalı yapıların analizi (3) Elde edilen aralanmış tabakalı RAFT Ajan/Organo-Silikat komplekslerini kullanarak kontrollü/canlı radikal polimerizasyon ile farklı monomer oranlarında yeni nesil Poli(MA-ko-BMA)/(RAFT/Organo-MMT, Poli(IA-ko-BMA)/(RAFT/Organo-MMT hibrit nanokompozitlerinin sentezlenmesi ve sentezlenen nano-yapıların, termal ve kristalinite davranışlarının X-ışını difraktometresi, FTIR, DSC-TGA termal analiz

yöntemleri kullanılarak incelenmesi, morfoloji ve yüzey özelliklerinin SEM-TEM görüntüleme yöntemleri ile incelenmesi ve nano-yapı oluşumu mekanizmasının yapısal modellenmesi ve açıklanması aşamalarından oluşmaktadır.

Alınan karşılaştırmalı analiz sonuçlarına göre, genel anlamda yüksek bir aralanmış/dağılmış tabakalı yapı değerine (%87,6-95,8) ulaşıldığı görülürken, RAFT...ODA-MMT ile hazırlanan nanokompozitlerde yüksek derecede dağılmış tabakalı yapı elde edilirken (ID/ED %92,4-95,8), yüksek kristalinite ve iyi yüzey morfolojisi izlenmiştir. RAFT...DMDA ile sentezlenen ve yüksek oranda aralanmış tabakalı yapı özellikleri (ID/ED %85,3-91,0) gösteren nanokompozitlerde ise dağılmış tabakalı RAFT...ODA nanokompozitlerine göre yüksek termal stabilite ve daha yüksek camsı geçiş/erime sıcaklık değerleri elde edilmiştir. IA-BMA nanokompozitinin, kopolimere göre kütle kayıplarının %20-25 oranında daha düşük olduğu, T_g ve T_m değerlerinin de nanokompozitlerde 18-35°C yükseldiği gözlenmiştir. Bunun yanında nanokompozit yapılarında esnek BMA birimlerinin artması, amorf ve plastikleştirici etki artışından dolayı, kristalinite değerlerinde ve termal stabilite özelliklerinde düşüşe neden olmaktadır.

Bu yöntem, geniş bir monomer/polimer ağı ve çok fonksiyonlu RAFT bileşikleri kullanılarak, yeni nesil nanomalzeme ve nanokompozit oluşumunda önemli bir metod olarak kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: tabakalar arası kopolimerizasyon, RAFT, organik silikat, nanokompozit, ısıl davranışlar, morfoloji, aralanmış/dağılmış tabakalı nanokompozitler

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL FUNCTIONAL COPOLYMER-RAFT AGENT/ORGANO-SILICATE NANOSTRUCTURES

A. ERNUR SÖYLEMEZ

Doctor of Philosophy, Nanotechnology and Nanomedicine

Department

Supervisor: Prof. Dr. Günay KİBARER

December 2017, 119 pages

This thesis presents a new approach for the synthesis of polymer nanostructures using a bifunctional reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agent, two types of modified organo-montmorillonites, such as a non-reactive dimethyldodecyl ammonium (DMDA)-MMT and a reactive octadecylamine (ODA)-MMT organoclays, and a radical initiator.

The thesis includes the following stages: (1) The synthesis of Poly(maleic anhydride-co-n-butylmethacrylate) copolymers by RAFT polymerization method with two different RAFT Agents (RAFT-1: S,S-bis(α,α' -dimethyl- α'' -acetic acid)trithiocarbonate and RAFT-2: 2-Cyano-2-Propyl benzodithioate) and selection of proper RAFT agent for the nanocomposite synthesis. (2) The synthesis of RAFT intercalated DMDA-MMT and ODA-MMT's by a physical or chemical interaction of the RAFT having two pendant carboxylic groups [S,S-bis(α,α' -dimethyl- α'' -acetic acid)trithiocarbonate] with surface alkyl amines of O-MMT containing tertiary ammonium cation or primary amine groups through strong H-bonding and complexing/amidization reactions, respectively. (3) Utilization of these well-

dispersed and intercalated RAFT...DMDA-MMT and RAFT...ODA-MMT complexes and their amide derivatives as new modified RAFT agents in radical-initiated interlamellar controlled/living copolymerization of maleic anhydride (MA)-*n*-butylmethacrylate (BMA) and itaconic acid (IA)-*n*-butyl methacrylate (BMA) monomer pair. The structure and compositions of the synthesized RAFT...O-MMT complexes and functional copolymer/O-MMT nanocomposites were confirmed by FTIR, XRD, thermal (DSC-TGA), SEM and TEM morphology analyses.

The results of the comparative analysis of the nanocomposites structure-composition-property relations show that all studied nanosystems have higher degree of exfoliation (%87,6-95,8) and the functional copolymer-organoclay hybrids prepared with reactive RAFT...ODA-MMT complex and containing a combination of predominantly exfoliated nano-structures (ID/ED %92,4-95,8), exhibit fine dispersed morphology. The nanocomposites which are prepared with RAFT...DMDA complexes with higher intercalation degree (ID/ED %85,3-91,0) show higher thermal stability, glass transition and melting temperatures than RAFT...ODA clay containing analogs with a completely exfoliated structures. IA-BMA nanocomposites show %20-25 higher thermal stability than copolymers and also nanocomposites have 18-35°C higher T_g and T_m values than copolymers. The results indicate that increasing concentration of BMA flexible linkages decrease crystallinity, glass-melt transition temperatures and provide a higher degree of exfoliation of nanocomposites due to the internal plasticizing effect of the BMA units during in-situ processing.

This simple and versatile method can be applied to a wide range of functional monomer/comonomer systems and multifunctional RAFT compounds for preparation new generation of nanomaterials.

Keywords: interlamellar copolymerization, RAFT, organo-silicate, nanocomposite, thermal behavior, morphology, intercalation, exfoliation,

TEŞEKKÜR

Çalışma boyunca bilgi birikimini ve tecrübesini benimle paylaşan, her türlü yardımını ve anlayışını esirgemeyen, güler yüzü ile her zaman yanımda olan, çok değerli tez danışmanım ve hocam Prof. Dr. Günay Kıbarer'e ;

İlk tanıştığım günden bu yana bana bilgi, tecrübe ve özgüven aşılayan, hayatımda çok önemli bir yeri olan, değerli hocam Prof. Dr. Zakir M.O. Rzayev'e ;

University at Buffalo(SUNY)'ya Visiting Scholar olarak beni davet eden ve orada görev alarak tez çalışmasının önemli bir bölümünü tamamlamama yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. Javid Rzayev'e,

Yüksek lisans dönemimden itibaren yaptığım çalışmalar boyunca her türlü bilgi, yardım ve anlayışını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Nursel Dilsiz'e;

Doktora programı sürecinde bilgi ve yardımlarını esirgemeyen her konuda bana yardımcı olan değerli hocalarım Prof.Dr. Necdet Sağlam, Prof. Dr Mustafa Türk ve Doç. Dr. Eylem Güven'e;

Bu çalışma sürecinde ve sosyal hayatımda her konuda dostluk ve arkadaşlıklarını yakından hissettiğim, her zaman yanımda olan Caner Tükel, Arif Buldanlı'ya;

Birlikte büyümenin, yaşamının, sevmenin, eğlenmenin ve kardeş olmanın adı olan, en güzel duyguların insanı kardeşim Fatih'e;

Ve tüm yaşamım boyunca maddi manevi her konuda beni sonuna kadar destekleyen, her zaman içimde sevgilerini hissettiğim ve borçlarını asla ödeyemeyeceğim sevgili Annem ve Babama;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

A. Ernur Söylemez

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER.....	ix
ÇİZELGELER.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Nanoteknoloji ve Nanobilim.....	4
2.1.1. Nanomalzeme Elde Etme Yöntemleri.....	6
2.1.2. Nanoyapıların Özellikleri ve Avantajları.....	6
2.1.3. Nanoteknolojinin Araştırma ve Uygulama Alanları.....	10
2.2. Nanokompozitler.....	16
2.2.1. Polimer Silikat Tabakalı Nanokompozitler.....	17
2.2.2. Polimer Silikat Tabakalı Nanokompozitlerin Sentez Yöntemleri.....	18
2.2.2.1. Eş-Anlı (In-Situ) Polimerizasyon.....	18
2.2.2.2. Eriyik Fazda Polimerizasyon.....	19
2.2.2.3. Çözelti Ortamında Polimerizasyon.....	20
2.2.3. Polimer Silikat Tabakalı Nanokompozitlerin Yapı ve Türleri (Lamellerarası Polimerizasyon).....	20
2.2.3.1. Faz Ayrışık Mikrokompozit Yapı.....	21
2.2.3.2. Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı.....	21
2.2.3.3. Dağılmış Tabakalı Nanokompozit Yapı.....	22
2.2.4. Polimer Silikat Tabakalı Nanokompozitlerin Kullanım Alanları.....	22
2.3. Silikatlar.....	24
2.3.1. Silikatların Genel Yapısı ve Özellikleri.....	24
2.3.2. Montmorillonit (MMT).....	26
2.3.3. Silikatlarda Yüzey Modifikasyonu – Katyonların Değişimi.....	28
2.4. Kontrollü/Canlı Radikal Polimerizasyon.....	29

2.4.1. Azot Aracılı Radikal Polimerizasyon (NMP).....	30
2.4.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP).....	30
2.4.3. Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)	33
2.4.3.1. RAFT Mekanizması.....	33
2.4.3.2. Zincir Transfer Ajanı (RAFT) Seçimi.....	35
2.4.3.3. RAFT Polimerizasyonunda Kullanılan Monomerlerin Seçimi.....	37
2.5. Fonksiyonel Kopolimer Bazında Nanokompozitler Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	38
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
3.1. Malzemeler.....	43
3.1.1. Monomerler.....	43
3.1.1.1. Maleik anhidrit.....	43
3.1.1.2. İtakonik Asit.....	43
3.1.1.3. <i>n</i> -Bütülmetakrilat	44
3.1.2. Başlatıcı ve diğer kimyasal maddeler.....	45
3.1.2.1. Azoisobütironitril (AIBN)	45
3.1.2.2. Dimetildodesilamin-Montmorillonit (DMDA-MMT).....	45
3.1.2.3. Oktadesilamin-Montmorillonit (ODA-MMT).....	46
3.1.2.4. S-Dodecyl-S'-(α,α' -dimethyl- α'' -acetic acid)trithiocarbonate(RAFT-1)	46
3.1.2.5. 2-Cyano-2-propyl benzodithioate (RAFT-2)	47
3.1.3. Çözücüler ve diğer kimyasallar.....	48
3.2. RAFT Polimerizasyonu ile Kopolimer Sentezi.....	49
3.3. Aralanmış Tabakalı RAFT...ODA-MMT Kompleksi ve RAFT...DMDA- MMT Kompleksi Sentezi.....	52
3.4. Tabakalar Arası Kontrollü/Canlı RAFT Kopolimerizasyonu.....	53
3.4.1. (MA-BMA) / (RAFT...O-MMT) Kompleks Hibrit Nanokompozit Yapıların Oluşumu.....	53
3.4.2. (IA-ko-BMA)/(RAFT...O-MMT) Kompleks Hibrit Nanoyapılarının Oluşumu.....	54
3.5. Kopolimerlerin ve Nanokompozitlerin Analiz Yöntemleri ve Karakterizasyonu.....	57
3.5.1. FTIR spektroskopisi.....	57

3.5.2. XRD analizi.....	57
3.5.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal (DTA) Analizleri	59
3.5.4. DSC analizi.....	59
3.5.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	59
3.5.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi.....	59
3.5.7. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi Ölçümleri.....	60
3.5.8. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	60
4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	61
4.1. RAFT Polimerizasyonu ile Kopolimer Eldesi ve Karakterizasyonu.....	61
4.2. RAFT...O-MMT ve Amid Türevleri Kompleks Yapı Oluşumu.....	68
4.3. Kopolimer/RAFT...O-MMT ve amid türevleri Nanoyapılarının Karakterizasyonu ve Özellikleri.....	74
4.3.1. Yapı Özellikleri (FTIR).....	74
4.3.2. Kristalik Yapı, Fiziksel İçerik Özellikleri(XRD).....	78
4.3.3. Yüzey Morfoloji Özellikleri (SEM, TEM).....	89
4.3.4. Termal Davranış ve Özellikleri (TGA-DSC).....	94
5. SONUÇLAR	106
KAYNAKLAR.....	112
ÖZGEÇMİŞ.....	119

ŞEKİLLER

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Nano ve Mikro Boyutta Malzemeler.....	5
Şekil 2.2. Nano Malzemelerin Kullanım Alanları.....	10
Şekil 2.3. Eş-anlı (In-Situ) polimerizasyon metodunun şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.4. Eriyik fazda polimerizasyon metodu şematik görünümü.....	19
Şekil 2.5. Çözeltide polimerizasyon metodu şematik görünümü.....	20
Şekil 2.6. Silikat tabakalarının durumuna farklı yapıların dağılımların gösterimi.....	21
Şekil 2.7. Tetrahedral ve oktahedral katmanlardan oluşan 2:1 tabakası	25
Şekil 2.8. Montmorillonit yapısı (Oktahedral ve Tetrahedral Tabakalar).....	26
Şekil 2.9. Silikatlarda katyon değişimi.....	28
Şekil 2.10. Azot Aracılı Radikal Polimerizasyon (NMP) tekniğinin genel mekanizması	30
Şekil 2.11. ATRP tekniğinin genel mekanizması	31
Şekil 2.12. RAFT Polimerizasyonun genel mekanizması.....	34
Şekil 2.13. RAFT polimerizasyon ajanının genel yapısı.....	36
Şekil 2.14. Kullanılan Ana RAFT Ajanları	36
Şekil 2.15. RAFT-Modifiye Silikat, Lap-graft-P(BA), PBA-Laponit NC ve Saf PBA Termal analiz	40
Şekil 3.1. Maleik anhidritin kimyasal yapısı.....	43
Şekil 3.2. İtakonik asit kimyasal yapısı.....	44
Şekil 3.3. n-Bütülmetakrilat'ın kimyasal yapısı.....	44
Şekil 3.4. AIBN kimyasal yapısı	45
Şekil 3.5. S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asid)trityokarbonat kimyasal yapısı	46
Şekil 3.6. 2-Siyano-2-propil benzoditiyoat kimyasal yapısı	47
Şekil 3.7. RAFT ajan / Monomer uyumluluk gösterimi.....	48
Şekil 3.8. Kullanılan RAFT Ajanları.....	50
Şekil 3.9. S-Dodesil-S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asid) trityokarbonat RAFT-1 ajan sentezi.....	51
Şekil 3.10. Carousel tip polimerizasyon reaktörü.....	51

Şekil 3.11. Tabakalar arası [RAFT...DMDA-MMT], [RAFT...ODA-MMT] kompleks oluşum mekanizması.....	52
Şekil 3.12. Tabakalar Arası kompleks oluşumunun şematik gösterimi; RAFT ajan (I) ve yüzey alkilamin grubu (II), ODA-MMT (III), eş anlı amidleşme reaksiyonu (IV) ve kompleks-radikal tabakalar arası kontrollü/canlı RAFT...ODA / Maleik anhidrid (MA) -n-butilmetakrilat (BMA) kopolimerizasyonu. (V,VI).....	54
Şekil 3.13. Tabakalar Arası kompleks oluşumunun şematik gösterimi; RAFT ajan (I) ve yüzey alkilamin grubu (II), ODA-MMT (III), eş anlı amidleşme reaksiyonu (IV) ve kompleks-radikal tabakalar arası kontrollü/canlı RAFT...ODA / İtakonik asit (IA)-ko-n-butilmetakrilat (BMA) kopolimerizasyonu. (V,VI).....	55
Şekil 4.1. RAFT 1-2 Ajanları varlığında A) MA-BMA/RAFT-1, B) MA-BMA /RAFT-2 kopolimerizasyon gösterimi.....	61
Şekil 4.2. Poli(MA-ko-BMA)/RAFT-1(200:200)/1 GPC Analizi.....	63
Şekil 4.3. Poli(MA-ko-BMA)/RAFT-2(200:200)/1 GPC Analizi.....	63
Şekil 4.4. Poli(MA-ko-BMA)/RAFT-1(200:400)/1 GPC Analizi.....	64
Şekil 4.5. Poli(MA-ko-BMA)/RAFT-2 (200:400)/1 GPC Analizi.....	64
Şekil 4.6. Poli(BMA)/RAFT-1 (:400) /1 GPC Analizi.....	65
Şekil 4.7. Poli(BMA)/RAFT-2 (:400)/1 GPC Analizi.....	65
Şekil 4.8. Poli(MA-ko-BMA)/S--S'-(α , α' -dimetil- α'' -asetik asid) trityokarbonat (RAFT-1) [200:200/1] ^1H NMR spektrumu.....	66
Şekil 4.9. Poli(MA-ko-BMA)/2-Siyano-2-propil benzoditiyoat [200:200/1] ^1H NMR spektrumu.....	67
Şekil 4.10. RAFT...ODA-MMT ve RAFT...DMDA-MMT kompleks oluşum mekanizması.....	68
Şekil 4.11. A) FTIR spektroskopileri Saf DMDA-MMT (1), RAFT...DMDA-MMT(2) B) Saf ODA-MMT (1), RAFT...ODA-MMT(2), RAFT...ODA-MMT (3) termal işlem sonrası 120°C 'de 1 sa.....	69
Şekil 4.12. XRD difraktogramı; (A) Saf DMDA-MMT (B) RAFT...DMDA-MMT Kompleks.....	71
Şekil 4.13 . XRD difraktogramı; (A) Saf ODA-MMT (B) RAFT...ODA-MMT..	72

Şekil 4.14. SEM Görüntüleri; (A) RAFT...DMDA-MMT (B) RAFT...ODA-MMT Kompleks (10.000X*1µ)	74
Şekil 4.15. RAFT...DMDA-MMT kompleksi varlığında farklı oranlarda MA-BMA içeren nanokompozit yapıları.....	75
Şekil 4.16. RAFT...ODA-MMT kompleksi varlığında farklı oranlarda MA-BMA içeren nanokompozit yapıları.....	75
Şekil 4.17. RAFT...DMDA-MMT kompleksi varlığında farklı oranlarda IA-BMA içeren nanokompozit yapıları.....	77
Şekil 4.18. RAFT...ODA-MMT kompleksi varlığında farklı oranlarda IA-BMA içeren nanokompozit yapıları.....	77
Şekil 4.19. (A) poli(MA-ko-BMA)(1:1)/RAFT...DMDA-MMT; (B) poli(MA-ko-BMA)(1:1)/RAFT...ODA-MMT yapılarının XRD spektrumu	79
Şekil 4.20. (A) poli(MA-ko-BMA)(1:2)/RAFT...DMDA-MMT; (B) poli(MA-ko-BMA)(1:2)/RAFT...ODA-MMT yapılarının XRD spektrumu	80
Şekil 4.21. (A) poli(MA-ko-BMA)(1:3)/RAFT...DMDA-MMT; (B) poli(MA-ko-BMA)(1:3)/RAFT...ODA-MMT yapılarının XRD spektrumu	81
Şekil 4.22. (A) Poli(IA-ko-BMA)(1:1)/RAFT...DMDA-MMT, (B) Poli(IA-ko-BMA)(1:1) /RAFT...ODA-MMT yapılarının XRD spektrumu	84
Şekil 4.23. (A) Poli(IA-ko-BMA)(1:2)/RAFT...DMDA-MMT, (B) Poli(IA-ko-BMA)(1:2) /RAFT...ODA-MMT yapılarının XRD spektrumu	85
Şekil 4.24. (A) Poli(IA-ko-BMA)(1:3)/RAFT...DMDA-MMT, (B) Poli(IA-ko-BMA)(1:3) /RAFT...ODA-MMT yapılarının XRD spektrumu	86
Şekil 4.25. Kontrollü/canlı radikal RAFT polimerizasyonu ile RAFT...DMDA ve RAFT...ODA varlığında sentezlenen farklı oranlarda MA-BMA içeren nanoyapıların SEM görüntüleri (Ölçek: 1 µm x3000 büyütme oranı).....	90
Şekil 4.26. Kontrollü/canlı radikal RAFT polimerizasyonu ile RAFT...O-MMT varlığında sentezlenen farklı oranlarda IA-BMA içeren nanoyapıların SEM görüntüleri (Ölçek: 1 µm x1000).....	91
Şekil 4.27. Kontrollü/canlı radikal RAFT polimerizasyonu ile RAFT...O-MMT varlığında sentezlenen farklı oranlarda MA-BMA içeren nanoyapıların TEM görüntüleri	92

Şekil 4.28. Kontrollü/canlı radikal RAFT polimerizasyonu ile RAFT...O-MMT varlığında sentezlenen farklı oranlarda IA-BMA içeren nanoyapıların TEM görüntüleri	94
Şekil 4.29. RAFT...DMDA-MMT kompleks, Poli(MA-BMA)–RAFT ve Poli(MA-BMA)–RAFT...DMDA-MMT nanokompozitlerinin TGA Analizleri....	95
Şekil 4.30. RAFT...ODA-MMT kompleks, Poli(MA-BMA)-RAFT ve Poli(MA-BMA)–RAFT...ODA-MMT nanokompozitlerinin TGA Analizleri.....	95
Şekil 4.31. RAFT...DMDA-MMT kompleks, Poli(IA-BMA)–RAFT ve Poli(IA-BMA)–RAFT...DMDA-MMT nanokompozitlerinin TGA Analizleri.....	97
Şekil 4.32. RAFT...DMDA-MMT kompleks, Poli(IA-BMA)-RAFT ve Poli(IA-BMA)-RAFT...DMDA-MMT nanokompozitlerinin DTA Analizleri.....	97
Şekil 4.33. RAFT...ODA-MMT kompleks, Poli(IA-BMA)-RAFT ve Poli(IA-BMA)–RAFT...ODA-MMT nanokompozitlerinin TGA Analizleri.....	99
Şekil 4.34. RAFT...ODA-MMT kompleks, Poli(IA-BMA)–RAFT ve Poli(IA-BMA)–RAFT...DMDA-MMT nanokompozitlerinin DTA Analizleri.....	100
Şekil 4.35. Poli(IA-BMA)/RAFT...DMDA-MMT, Poli(IA-BMA)/RAFT...ODA-MMT nanokompozitlerinin TGA Analizleri.....	100
Şekil 4.36. Poli(MA-BMA) (1:1), (1:2), (1:3)/RAFT...DMDA-MMT nanokompozitleri ve Poli(MA-BMA)/RAFT kopolimerinin DSC Analizleri.....	101
Şekil 4.37. Poli(MA-BMA) (1:1), (1:2), (1:3)/RAFT...ODA-MMT nanokompozitleri ve Poli(MA-BMA)/RAFT kopolimerinin DSC Analizleri.....	102
Şekil 4.38. Poli(IA-BMA) (1:1), (1:2), (1:3)/RAFT...DMDA-MMT nanokompozitleri ve Poli(IA-BMA)/RAFT kopolimerinin DSC Analizleri.....	103
Şekil 4.39. Poli(IA-BMA) (1:1), (1:2), (1:3)/RAFT...ODA-MMT nanokompozitleri ve Poli(IA-BMA)/RAFT kopolimerinin DSC Analizleri.....	104

ÇİZELGELER

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Silikat minerallerinin sınıflandırılması ve kompozisyonu ve bazı fiziksel özellikleri	24
Çizelge 2.2. RAFT ajan-Monomer uyumluluk çizelgesi.....	38
Çizelge 3.1. Maleik anhidritin fiziksel özellikleri.....	43
Çizelge 3.2. İtakonik asit fiziksel özellikleri.....	44
Çizelge 3.3. n-Bütülmetakrilat fiziksel özellikleri.....	44
Çizelge 3.4. AIBN fiziksel özellikler.....	45
Çizelge 3.5. S-Dodesil-S'-(α, α' -dimetil- α'' -asetik asid)trityokarbonat fiziksel ve kimyasal özellikler.....	46
Çizelge 3.6. 2-Siyano-2-propil benzoditiyoat fiziksel ve kimyasal özellikler...	47
Çizelge 3.7. Sentezlenen Kopolimer/RAFT...O-MMT hibrid nanokompozit yapıların içerikleri ve molar oranları.....	56
Çizelge 4.1. Farklı RAFT ajanları ile sentezlenmiş kopolimerlerin verim ve GPC analiz sonuçları.....	62
Çizelge 4.2. Saf DMDA-MMT ve [DMDA...RAFT] Kompleksleri XRD Parametreleri.....	70
Çizelge 4.3. Saf ODA-MMT ve [ODA...RAFT] Kompleksleri XRD Parametreleri.....	73
Çizelge 4.4. Nanokompozit yapıların FTIR band ve göstergeleri.....	76
Çizelge 4.5. Poli(MA-BMA)-RAFT...ODA/DMDA-MMT nanokompozitlerinin 2θ ve d-spacing değerleri.....	82
Çizelge 4.6. Poli(MA-BMA)/RAFT...O-MMT nanokompozitlerinin Kristalinite ve dağılmış tabaka dereceleri (%ID/ED)	83
Çizelge 4.7. Poli(IA-BMA)-RAFT...O-MMT nanokompozitlerinin 2θ ve d-spacing değerleri.....	87
Çizelge 4.8. Poli(IA-BMA)-RAFT...O-MMT nanokompozitlerinin kristalinite ve dağılmış tabakalı yapı dereceleri.....	88
Çizelge 4.9. Poli(MA-BMA)-RAFT...DMDA-MMT ve Poli(MA-BMA)-RAFT...ODA-MMT nanokompozitlerinin termal davranış ve özellikleri	96
Çizelge 4.10. Poli(IA-BMA)-RAFT...DMDA-MMT ve Poli(IA-BMA)-RAFT...DMDA-MMT nanokompozitlerinin termal davranış ve özellikleri	98

Çizelge 4.11. Poli(MA-BMA)/RAFT kopolimeri ve farklı oranlarda BMA içeren nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları ve erime sıcaklıkları.....	102
Çizelge 4.12. Poli(IA-BMA)/RAFT kopolimeri ve farklı oranlarda BMA içeren nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları ve erime sıcaklıkları.....	104

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

M_w	Ortalama-viskozite molekül ağırlıklığı (g/mol)
χ_c	Kristalinite derecesi
$I(s)$	Kristalik ve amorf bölgelerden saçılan X- ışınlarının yoğunlukları
$I_c(s)$	Kristalik bölgelerden saçılan X-ray ışınlarının yoğunlukları
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	Erime noktası
T_c	Kristallenme sıcaklığı
T_d	Bozunma sıcaklığı
ΔH_m	Erime entalpisi
d-spacing	Tabakalar arası mesafe

Kısaltmalar

BMA	Butilmetakrilat
MA	Maleik Anhidrit
IA	İtakonik asit
MEK	Metil etil keton
DMF	Dimetil formamid
DMDA	Dimetildodesil amin
ODA	Oktadesilamin
PS	Polistiren
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Geçişli elektron mikroskobu
XRD	X-ışını difraktometresi
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
1H NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
TGA	Termal gravimetrik analiz
DMA	Dinamik mekanik analiz

1. GİRİŞ

Polimer sentezinde katyonik, anyonik, zincir açılma, yer değiştirme, serbest radikal polimerizasyon ve kontrollü yaşayan polimerizasyon teknikleri kullanılmaktadır. Son yıllarda sağladığı avantajlar nedeniyle birçok araştırma serbest radikal polimerizasyon ve kontrollü/canlı radikal polimerizasyon üzerine yoğunlaşmıştır.

Serbest radikal polimerizasyon; endüstride bazı uygulamalarda kullanılan, vinil monomerlerin büyük bir kısmının polimerleşebildiği, basit deney koşullarında yapılabilen bir polimerizasyon yöntemi olarak bilinir. Ancak bu özelliklerin yanında reaksiyon süresince; molekül ağırlık, molekül ağırlık dağılımı ve toksisite kontrolünün olmamasından dolayı, zincir geometrisinde istenen özellikler elde edilememektedir. Seçicilik içermeyen bir reaksiyon olmasından dolayı iyi tanımlanmış, kontrol edilebilir molekül ağırlık dağılımına sahip ve istenen molekül ağırlığında sentezlenmiş polimerler eldesini zorlaştırmaktadır.

Kontrollü/canlı polimerizasyon yönteminde ise; molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımı ve zincir kontrolü sağlanabilmesi ile farklı yapılarda polimerler eldesi mümkün olmaktadır. Serbest radikal polimerizasyondaki fonksiyonel monomer kullanımı ve safsızlıkları tölere edebilmesi özellikleri ile kontrollü/canlı polimerizasyondan gelen molekül ağırlığı kontrol mekanizması ve dar polidispersite özelliklerini birleştiren kontrollü/canlı radikal polimerizasyon yöntemi yeni nesil polimer yapılarının oluşturulmasında önemli metod olarak kullanılmaktadır.

Serbest radikal prosesinin, tersinmez zincir sonlandırmasını kontrol etmek için “başlatıcı-transfer-ajan-sonlandırıcı” kullanımı içeren tersinir katılma ayrılma zincir transferi “Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer” (RAFT), etkili transfer katılma-ayrılma zincir transferi ajanı olarak işlev gören ditiyo bileşiklerinin varlığında kontrollü/canlı serbest radikal polimerizasyonun gerçekteşmesi sağlanmıştır.

Kararlı serbest radikal polimerizasyon ve atom transfer radikal polimerizasyonunda polimer zinciri büyümesi tersinir sonlanma ile kontrol edilirken, tersinir katılma-bölünme zincir transferi mekanizmasında zincir büyümesini tersinir zincir transferi reaksiyonu kontrol eder. RAFT polimerizasyonu bu özellikleri ile metakrilat, akrilamid ve vinilasetat gibi farklı monomerlerin polimerizasyonuna olanak sağlamaktadır.

RAFT mekanizmasında reaksiyon kontrolü için zincir transfer ajanlarına ihtiyaç vardır. Ditiyokarbamatlar, tritiyokarbonatlar ve ditiyoesterler gibi bileşikler kullanılarak tersinir zincir transfer mekanizması harekete geçirilir.

Son yüzyılda birçok bilimsel ve polimer endüstrisi araştırmacılarının ilgisi termoplastik ve termoset polimer silikat tabakalı nanokompozitler üzerine yoğunlaşmış olup, bu maddelerinin fiziksel, mekanik, termal ve diğer spesifik özelliklerinde büyük gelişmelerin yaşanması ile bu önemli bilimsel ve mühendislik konusuna olan ilgi artmıştır.

Polimer/Organo-Silikat tabakalı malzemelerin sentez yöntemleri;

- a) Farklı vinil monomerlerin lameller arası polimerizasyonu
- b) Polimer/silika hibrit maddeleri üretmek için organosilan ve maleik/itakonik anhidrit ve asit ve türevlerini içeren kopolimerlerin arasındaki makromolekül reaksiyonları
- c) Çeşitli reaktif polimer karışımlarının silikat bileşenleri arasına çeşitli kopolimer ve türevlerinin ilave reaksiyonları ile elde edilen eriyik haldeki oluşumun ekstrüzyon yöntemleridir.

Bazı araştırmacıların ilgisi eş anlı (in-situ) grafting reaksiyon mekanizmalarına, reaktif karışım işlemlerindeki H-bağı etkisine ve nano yapı oluşumuna yönelmiştir. Polimer/organo-silikat nanokompozitleri; yapısal durumu, az rastlanan özellikleri ve uygulama alanlar ile yeni nesil yüksek performans mühendislik maddeleri olarak bilinir. Stiren, N-vinilkarbazol 4-vinilpiridin, metil metakrilat, akrilonitril ve N-n-butilmaleimid gibi fonksiyonel monomerlerin polimerizasyonu polimer/kil nanokompozitleri üretmek için en yeni yöntemlerden biri olmasına rağmen kontrollü/canlı radikal polimerizasyonun RAFT ajan varlığındaki tabakalar arası polimerizasyonu henüz kapsamlı olarak çalışılmamıştır.

Bu çalışmada belirlenen iki RAFT ajan arasından, uygun olan kopolimerdeki molekül ağırlığı dağılımına göre seçilmiş, RAFT ajan varlığında dimetildodesilamin (DMDA) ve oktadesilamin (ODA) ile modifiye edilmiş silikat tabakaları arasına RAFT ajanı yerleştirilerek elde edilen aralanmış yapıları RAFT Ajan/Organo-Silikat kompleksleri sentezlenerek ve tabakalı yapıların analizi kimyasal oluşum mekanizması, kristal yapı, morfolojik ve termal özellikler bakımından açıklanmıştır.

Sonraki aşamada elde edilmiş olan aralanmış tabakalı RAFT Ajan/Organo-silikat komplekslerini kullanarak kontrollü/canlı radikal polimerizasyon ile yeni nesil Kopolimer-RAFT Ajan/Organo-MMT kompleks nanoyapılarının sentezlenmesi ve sentezlenen nano-yapıların, termal ve kristalinite davranışlarının X-ışını difraktometresi, FTIR, SEM, TEM, DSC-TGA termal analiz yöntemi kullanarak incelenmesi ve nano-yapı oluşumu mekanizmasının yapısal modellenmesi ve açıklanması ve sonuçları bildirilmiştir. Çalışma sırasıyla aşağıdaki aşamaları içermektedir.

1. İki farklı RAFT ajanı S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)trityokarbonat (RAFT-1), 2-Cyano-2-propyl benzodithioat (RAFT-2) ile Poli(MA-BMA), kopolimerlerinin sentezi, yapı oluşumları, polidispersite davranışları ve molekül ağırlık dağılım özelliklerinin incelenmesi
2. Yüzey katları iki farklı amin grubu (DMDA, ODA) ile modifiye edilmiş silikat tabakaları arasına, seçilen RAFT ajan (S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)trityokarbonat) yerleştirilerek elde edilen aralanmış yapı RAFT/Organo-Silikat komplekslerinin sentezlenmesi ve tabakalı yapıların analizi
3. Elde edilen aralanmış tabakalı RAFT Ajan/Organo-Silikat komplekslerini kullanarak kontrollü/canlı radikal polimerizasyon ile farklı monomer oranlarında yeni nesil Poli(MA-ko-BMA)/(RAFT/Organo-MMT, Poli(IA-ko-BMA)/(RAFT/Organo-MMT kompleks nanoyapılarının sentezlenmesi ve sentezlenen nano-yapıların, termal ve kristalinite davranışlarının X-ışını difraktometresi, FTIR, DSC-TGA termal analiz yöntemi kullanarak incelenmesi, morfoloji ve yüzey özelliklerinin SEM-TEM görüntüleme yöntemleri ile incelenmesi ve nano-yapı oluşumu mekanizmasının yapısal modellenmesi ve açıklanması

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nanoteknoloji ve Nanobilim

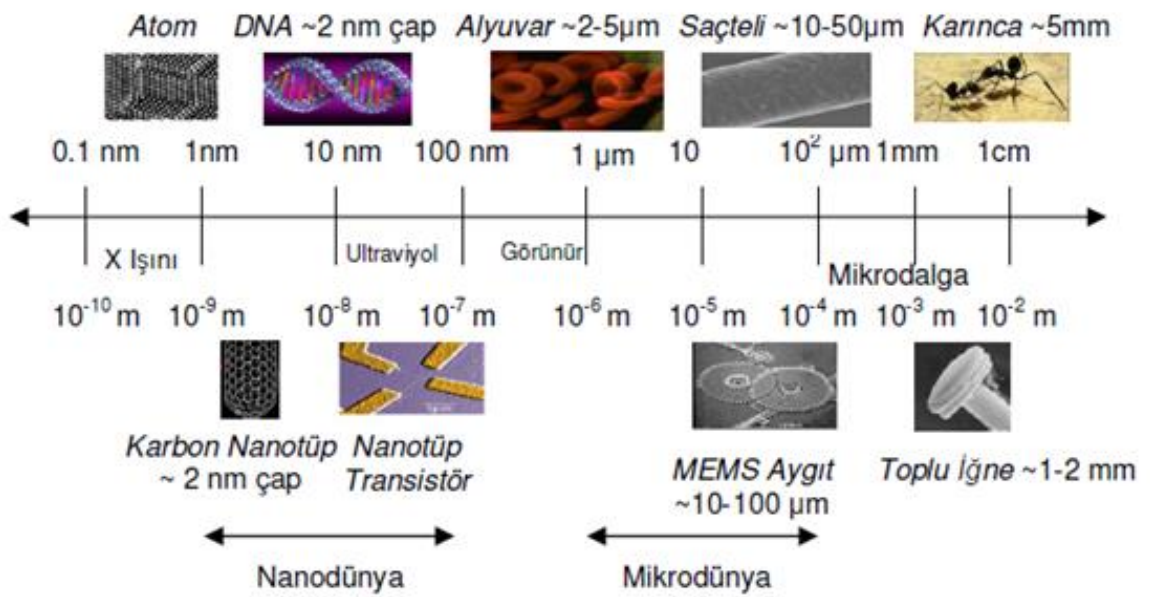
Nanoteknoloji biliminin ortaya çıkması, gelişimi ve toplum içerisinde belirli bir değer kazanması ile beraber nanobilimi, nanomühendisliği ve nanoteknolojiyi açıklamak amacıyla bazı tanımlamalar yapılmıştır. Bilim adamları ve araştırmacılar ortak fikir olarak nanoteknolojinin moleküler ve atomik düzeyde çalıştığını belirtmektedir.

Nanoteknoloji, 1-100 nm boyutlarındaki maddelerin incelenmesi ve işlenmesidir. Bu boyutlarda yapılan bu çalışmalarda gerçekleşen benzersiz fenomenler, yeni uygulamalara olanak sağlamaktadır. Nano ölçekte; mühendislik, bilim ve teknolojiyi, kapsamakta olan nanoteknoloji, malzemelerin nano boyutta görüntüleme, ölçüm, modellemesini ve etkileşimini kapsamaktadır [1]. Nanoboyutta, malzemelerde fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler; tek başına atom veya moleküllerin, ya da yığın haldeki malzemelerin özelliklerini temel baz alarak, belirli bir yönde farklı olmaktadır. Nanoteknoloji alanında araştırma-geliştirme, farklı ve benzersiz özellikleri bulunan yeni nesil malzeme, aygıt ve cihazların üretilmesi ve kullanılmasına yönelmiştir [2].

Nanobilim, "Malzemelerin atomik, moleküler ve makromoleküler ölçekte manipülasyonu ve fenomenleri hakkında yapılan çalışma" olarak tanımlanmaktadır [3]. Nano mühendislik ise, "Üç boyutlu malzeme, cihaz ve sistem mimarisi, tıp, enerji transferi ve dönüşümü, büyük ölçek atomik modelleme ve simülasyon, çevresel güvenlik ve nanoölçek düzeyinde üretim gibi konularla uğraşan mühendislik alanı" olarak açıklanmıştır [4].

Nano boyutta bir dünya olduğunu ilk defa ünlü Amerikalı fizikçi Richard Feynman (1918-1988) ortaya atmıştır. Feynman 1959 yılında bir oturumda "There is plenty of room at the bottom" ("Aşağıda daha çok yer var") konulu konuşmasında ilk defa nano boyutlardaki gizeme değinmiştir. Eğer atomik veya nano boyutta üretim veya sentez yapılabilmesi durumunda yeni buluşların ortaya çıkabileceğini belirtmiştir. Feynman bu konuşmasında; britannica ansiklopedisindeki bilgilerin toplu iğne ucuna yazılabilmesi, küçük ölçekte motor, minyatür bilgisayar, biyolojik yapılardaki benzeri olağanüstü özelliklere sahip sistemler, atomları yönetme, atom yapısını sistematik olarak düzenleme gibi sonradan keşfedilecek birçok yeni açılımlardan bahsetmiştir [5].

Maddenin yapıtaşı olan atomları örnek olarak ele almak, nanoteknoloji ve nano ölçeğin açıklanabilmesi için uygun bir yaklaşımdır. Doğal yollarla ortaya çıkmış olan hidrojen atomunda çap 0.1 nm düzeyindedir. Atomların, kendi arasında bağ oluşturması ile moleküller meydana gelmektedir. Hücreler de moleküllerin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır. Ortalama 30 atomun birleşmesi ile oluşan molekül, yaklaşık 1 nm çap büyüklüğüne sahiptir. İnsandaki hücre büyüklükleri 3.000-200.000 nm arasındadır.



Şekil 2.1. Nano ve Mikro Boyutta Malzemeler

Nanoteknoloji, eşi görülmemiş özelliklerdeki yeni malzemeleri üretmek için atom ve moleküllerin bilinen özelliklerini kullanır. Malzeme boyutları nanometre seviyesine indiği durumda, kuantum etkiler standart davranışların yerini almakta, üretilen yeni malzemeler klasik metotlar ile elde edilen makro boyutlardaki malzemelere kıyasla daha üstün fiziksel, kimyasal veya biyolojik özelliklere sahip olmaktadır. Nanometre boyutlarına inen malzeme daha işlevsel, yüksek mukavemete sahip olup, yapısal özellikleri, büyüklüğe ve atom cinsi ve bağlanma şekline göre olağanüstü özellikler göstermektedir. Nanomalzemeler yüksek iletkenlik, manyetik, optik ve mekanik özelliklere sahip olmakla beraber esneklikleri de yüksektir. Nanomalzemelerde optik ve manyetik özelliklerde seviye farkları ortaya

çıkabilmekte renklerde dahi farklılık görülebilmektedir (Altın renginde, nano boyutlara inildiğinde değişim görülmesi gibi). Nanoyapılara farklı bir atom ilavesi, ilgili yapının elektiriksel özelliklerini, ciddi bir biçimde değiştirmektedir. Geçiş elementi nanoyapıya eklenmesi durumunda farklı manyetik değişimler görülebilmektedir. Kısaca, bir nanomalzemenin kimyasal bağ yapısı, fiziksel özellikleri ve mukavemeti yapının boyutsal büyüklüğüne bağlı önemli farklar gösterebilmektedir. Böylece üretilen nanoteknolojik malzemelerin daha dayanıklı, güçlü bariyer özelliklerine sahip, daha hafif ve hassas özelliklere sahip olması günümüzde nanoteknolojiyi önemli bir konuma getirmiştir.

2.1.1. Nanomalzeme Elde Etme Yöntemleri

Nanomalzemelerin üretilmesi aşamasında iki farklı yaklaşımdan söz edilmektedir. Aşağıdan-yukarıya (bottom-up) yaklaşımında; atom ve moleküllerin en alt birimlerinden başlanarak üst üste örülerek inşaa mantığı geçerlidir. Yukarıdan-aşağıya (top-down) yaklaşımda ise; büyük molekül yapıları mekanik ve kimyasal metodlar ile daha küçük alt birimlere ayrılması olarak tanımlanmaktadır. Nanoteknoloji alanında yapılan çalışmaların birçoğu yukarıdan aşağıya (top-down) yaklaşımı ile incelenmektedir [6].

2.1.2. Nanoyapıların Özellikleri ve Avantajları

Nanomalzemeler, metal, organik moleküller, polimer veya nanokompozit malzemelerdir. Tanımlayıcı özellikleri 1-100 nanometre arasında boyutlara sahip olmalarıdır. Nanomalzemeler yalnızca minyatürizasyonda yeni bir aşama olarak düşünülmemelidir. Bu alan tamamen yeni bir alan olup, atomik ve kuantum etkiler ile farklılık yaratan nanoteknoloji dünyası hacimsel (bulk) malzeme ölçeğinin arasında yer almaktadır.

Nanomalzemelerde boyuta bağlı olan özellikler aşağıdaki gibi sıralanmaktadır;

- Yüzey alanı
- Elektiriksel ve termal iletkenlik
- Mekanik dayanım

- Optik özellikler
- Manyetik özellikler
- Elektronik ve fononik özellikler
- Kuantum boyut etkileri

Örnek olarak karbon nanotüplerde çap 1 nm ve uzunluk ise birkaç nanometre boyutu ile ifade edilmektedir. Bu boyut seviyesinde karbon nanotüplerin termal iletkenliği elmasın iki katı, nektiriksel iletkenliği ise bakırın bin katı kadardır. Esneklik özellikleri de gelişmiş olup, mekanik dayanımları ise çelikten 30 kat daha güçlüdür. Kullanım alanları; LCD ekranlarda, nano kumaş, hidrojen depolama, gaz dedektörleri ve bilgisayar belleklerinde veri depolama (10-100 kat) alanları olarak sayılabilir.

Boya ve kaplamalarda nanoteknolojik malzemeler kullanımında ise; dayanıklılık, yanma geciktirme ve bariyer etkileri, korozyon direnci, ince tabaka oluşturma, homojen ısı dağılımı, güneş ışığı depolama, yüzey özelliği kontrol ve antibakteriyel özellikler ön plana çıkmaktadır.

Biyomedikal nanoteknolojide uygulama alanları biyoseperasyon teknolojileri, biyo uyumlu implantlar, biyosensörler, kimyasal sensörler, medikal görüntüleme, filtrasyon, teşhis ve kontrollü ilaç salınımı olarak sayılabilir. Bunun yanında terapötiklerin taşınması, toksisite ve yan etki giderimi, gen terapi ve eş zamanlı görüntüleme alanlarında da kullanılmaktadır. Kullanılan nanomalzeme çeşitleri ise nanopartiküller, nanokristaller, nanokapsüller, nanotopaklar ve nanokabuklar olarak sıralanabilir.

Dendrimerler ise 15 nm'den küçük dallanmış polimerik nanoyapılar olup, molekül ağırlıkları çok yüksektir. İlaç ve gen tedavisinde fonksiyonellendirilerek kullanılabilir yüzey modifikasyonu ile farklı alanlarda da kullanılabilirler. İlaç salınım sistemleri, gen ve kanser terapi, etkin ilaç taşınımı ve antimikrobiyal uygulamalarda yer almaktadır.

Bunun yanında nanotoplar, kuantum noktalar, nanofiberler, nanoporlar, lipozomlar, nanoküre, nanokabuk, nanokapsül ve polimerik taşıyıcılar da bu alanlarda kullanılmaktadır.

Nanoboyutta malzemeler, elektronik, fotonik, termal, manyetik, reolojik, yapısal ve mekanik niteliklerinde farklılık gösterirler. Bu olağan dışı özelliklerin sebebi, yüksek yüzey alanı-hacim oranları, hacime bağlı olarak ortaya çıkan kuantum etkilerdir.

Yüzey Alanı; Nanomalzemeler düşük boyutlara indikçe, yüzey alanı-hacim oranı da artmaktadır. Yüzey alanı, nanomalzemenin yüzey pürüzlülüğü ve yığın malzemeyle ile etkileşimleri ve katalitik reaktivlik özellikleri ile yakından ilgilidir.

Polimer dolgu malzemesi kullanımında, yüzey alanının büyüklüğü, iyi bir polimer ve dolgu malzemesi etkileşimi sağlar. Daha düşük yüklemeler ile daha yüksek özellikli yapıların oluşmasına imkan verir. Böylece gelişmiş malzeme performansı sağlanır. Maliyetin de düşmesine yardımcı olunur. Silikat nanokompozitlerde, tabaka şeklindeki yapılar sayesinde, polimere oranla çok az miktarda kil ilave edilmesine rağmen büyük yüzey alanı ve özgül alan eldesi sağlanır. Cam malzemelerde düşük bariyer özellikleri görevi yapan fiziksel bir yapı oluşturabilmektedir. Bu özellik, alev geciktirici özellik olarak da uygulanabilmektedir. Nanomalzemeler yüzey alanları küçük olmalarına rağmen ciddi bir alev geciktirme özelliğine sahiptirler. Halojen bazlı alev geciktiricilerde ciddi bir alternatif olmalarını sağlamaktadır [7].

Manyetik Özellikler; Parçacıkların boyutsal olarak nano seviyesine inmesi, manyetik özelliklerde değişime neden olmaktadır. Örnek olarak, nanoboyuttaki yapılardan meydana gelen yumuşak özellikteki manyetik malzemeler (transformatör, sensör vb.) olduğu gibi, sert manyetik özellikteki malzemeler de (sıçrama mıknatısı) bulunmaktadır [7].

Optik Özellikler; Soğurma veya emilim dalgaboyu, mikro ve nano seviyede seçimle, ligand ve pertürbasyonla kontrol edillir. Örnek olarak, daha yüksek bir saydamlık elde etmek için nanoparçacığın boyutu ışık kritik dalgaboyundandaha düşük olarak seçilmelidir. Bu şekilde nanomalzemeler (metal, silikat veya metoksit seramikler), saydamlık özelliği ve diğer bazı olağan dışı özellikleri (UV, IR-soğurma, iletkenlik, mekanik güç vb.) birleştirerek, film ve kaplama sanayisi için oldukça önemli bir yer edinmiştir.

Termal Özellikler; Nanoboyutlarda polimerik malzemeler çeşitli yöntemlerle tabaklı silikat yapılar ile bazı yöntemlerde sentezlendikleri zaman ortaya termal özellik bakımından dayanıklı ve stabilitesi yüksek nanokompozit yapılar çıkmaktadır. Bu özellikleri ile daha az maliyete sahip termoplastik malzemelerin, daha pahalı olan kopolimerler miktarını oransal olarak azaltması daha ucuz ve dayanımı yüksek malzeme üretimi alanları için yaygınlaştırabilir. Örnek olarak, uygun olan polipropilen malzemeler, araç motoru alt uygulamaları için, daha yüksek maliyetli olan poliamid malzemelerin yerine kullanılabilir. Normal şartlarda silikat tabakalar çoğunlukla ayrışmayı desteklemektedir. Silikatların kullanıldığı nanokompozit yapılar polimerlerde, Camısı Geçiş Sıcaklığını (T_g) ve erime sıcaklıklarını (T_m) arttırmakta ve bunun sonucunda termal dayanıma olumlu etkide bulunmaktadır. Bu tip özellikler sayesinde inşaat, sağlık ve otomotiv sektörlerinde avantaj sağlamaktadır [7].

Kimyasal Özellikler; Reaktiflik kriteri katalizleme ve diğer uygulama alanları (sensör vs.) için önemli bir gösterge olarak kabul edilir. Reaktif ve katalitik aktifliğin birleşmesi, yakıt, yakıt pilleri ve patlayıcı madde gibi savunma sanayiinde önem taşıyan uygulama alanları için kritiktir. Katalitik reaksiyonlar, büyük yüzey alan/hacim oranı ve olası homojen nanoparçacıkların homojen dağılması ile gelişmektedir. Bunun sayesinde bu noktada en çok kullanılan platin ve diğer metallerin ihtiyaç miktarının azaltılmasında yardımcı olur. Sadece nanoparçacık halinde etkili bir katalizleme özelliğine sahip olan altın ve buna benzer az kullanılan metal katalizleyicilerin de kullanılmasını sağlar.

Polimerik kompozitleri, kompleks oksidatif nanoparçacıklar ile eşleştirmek, bu kompozitlerdeki bazı özellikleri, agresif ve reaktif ortam maruziyetine bırakma sırasında önemli ölçüde iyileştirir. Metallerdeki gibi, metoksitlerin kimyasal ve katalizleme özelliği önemli bir potansiyel ortaya çıkarmaktadır. Fotokatalitik özelliğe sahip ve geçirgenliğin kritik noktada önem taşıdığı kendisini temizleyen camlar nanoteknolojinin kimyasal özellik açısından sektöre sunduğu önemli bir ürün olarak dikkati çekmektedir [7].

Elektriksel Özellikler; Nanomalzemelerde boyut ve bazı kuantum etkilerden kaynaklı taşıma özellikleri gelişmiştir. Örnek olarak, kimyasal yapısı ve boyutu, iyonik potansiyeli veya elektron affinitesi özelliklerini kontrol eder. Kendiliğinden dizilime

uğradıklarında, parçacıklar vasıtasıyla ligand doğası, uzunluk birleştirilerek veya mekanik basıncın etkisiyle kontrol düzeyi artırılabilir.

Mekanik Özellikler; Kompozit yapılarda, nanomalzemenin kimyasal özelliği, en ve boy oranı, polimer matrisine dağılma etkileşimine bağlı olarak elde edilen nanokompozitlerin mekanik özelliklerini güçlendirmek veya dayanımını arttırmak mümkün olmaktadır. Silikat tabakalı yapıları bu özellikleri ile öne çıkmaktadır. Düşük yüzde oranlarında polimer matrisine ilave edildiklerinde bile dinamik ve mekanik açıdan güçlü malzemeler elde etmek için kullanılabilirler.

Silikalarda görülen bu etkileşim farklı parçacıklar veya malzemeler ile bu oranda sağlanamamaktadır. Bu malzemelerde etkileşim sonrası bakılan DMA analizlerinde young modülü ve elastik modülünde ciddi artışlar gözlenmiştir. Sonuç olarak, bu özellikleri ile düşük maliyete sahip olan termoplastiklerin, mevcutta daha yüksek maliyetli olan polimerler yerine kullanılabilmesi mümkün görünmektedir. Ayrıca bu özellikler paketleme teknolojisi veya enjeksiyonlu kalıp üretimlerinde kullanılacak özellikler taşımaktadır [7].

2.1.3. Nanoteknolojinin Araştırma ve Uygulama Alanları

Nanoteknoloji ve nano bilim, makro seviyede malzemelerde bulunan özelliklerden farklı olarak, yeni birtakım özelliklere sahip olan nanoölçekli malzeme kapsamında inceleme yapmaktadır. Bu yönü ile fizik, kimya, malzeme bilimi, biyoloji ve mühendislik dallarında bilimsel araştırma alanlarında kullanılmaktadır. Bunun yanında teknolojik alan olarak da tıp, çevre, elektronik, enerji, bilgisayar ve biyomühendislik gibi oldukça geniş bir sektörde kullanım alanlarına sahiptir. Bilim adamları nanoteknolojinin yakın gelecekte, bilgisayar teknolojisinde nanoçiplerinde, tıp alanında nanosensörler ve biyosensörlerde, kontrollü ilaç salınımında, nanoterapötik sistem ve ajanlarda, entegre mikro sistemler ve biyoteknoloji gibi birçok alanda ciddi bir kullanım alanı bulacağını öngörmektedir [8].

21'nci yüzyıldaki dikkat çekici teknolojik gelişimlerinden olan ve günlük hayatımızın önemli kesiminde kullanılması beklenen bir dal olan nanoteknoloji, temel mühendislik bilim dallarından başlayarak savunma, tıp ve tekstil gibi sektörel alanlara uzayan dallarda kullanım alanlarına sahip olacağı öngörülmektedir.

Nanoelektronik konusunda kuantum noktalar ile hız ve kapasite kazanmaya yönelik çalışmalar yapılmakta, enerji depolama konusunda da yüksek dirence sahip seramik ve malzemeler üretilmektedir.

İnce filmler ve yüzey kaplamaları nano seviyedeki tek boyutlu malzeme sınıfındadır. Nanotüpler ve nanoteller ise iki boyutlu nanomalzemeler sınıfında değerlendirilmektedir. Üç boyutlu nano seviyedeki malzemeler olarak, nanoküreler, Dendrimerler ve polimer silikat tabakalı nanokompozitler ise üç boyutlu nanomalzemeler sınıfındadır.

Parçacık boyutu küçüldükçe, yüzey atom sayısı ve yüzey alanı artmaktadır. Örneğin, 30 nm'lik bir parçacıkta yüzey atomlarının oransal değeri %5 iken, 10 nm'lik bir nanoparçacıkta %20'ye yükselmektedir. Buradan hareketle boyut nano seviyelere indikçe malzemeler daha yüksek yüzey alanı-hacim oranına sahip olmaktadır. Kuantum etki, malzemenin boyutu nano ölçeğe doğru yaklaştıkça, madde özelliklerini değiştirmeye başlar. Optik, elektrik, manyetik özelliklerde değişim yaratır.

Silikon entegrasyonlu devrelerde, ince filmler cihazların çalışma sistemlerinde büyük öneme sahiptir. Tek atom veya molekül ile oluşturulan tabakalar, kimyasal üretim ile elde edilmektedir. Bu tabakalar kompleks bir yapıya sahip olmakla beraber, atom seviyesinden yukarıya doğru çıkıldıkça özellik, oluşum ve yeni nesil özellikleri önemli bir yer edinmiştir.

Çift boyutlu olarak bilinen nanotel ve nanotüpler, önem arz eden ilgi alanlarından birisidir. Elektriksel ve mekanik özellik olarak üstün özellikler taşıyan bu yapılar, en çok incelenen konuların başında gelmektedir. Son dönemlerde karbon nanotüplerle ilgili birçok yayın ve makale yazılmıştır.

1985 yılında Rice Üniversitesi (Houston, TX) Kimya Bölümünde Richard Smalley, 50'den fazla karbon atomunu yuvarlak bir formda oluşturarak birleştirmiş ve "buckyballs" olarak isimlendirmiştir.

Karbon, canlı metabolizmalar açısından temel yapı malzemesi olarak nitelendirilen önemli bir maddedir. Karbon doğada yaygın olarak bulunan reaktivitesi yüksek olan ve kalaylıkla diğer elementlerle bileşik oluşturan bir ametel elementtir. Karbon atomu

güçlü bağlar oluşturabildiği için dayanıklılığı yüksek ve hafif yeni nesil malzeme üretimlerinde kullanılmaktadır. Ancak Smalley tarafından tanımlanan sentetik “buckyballs”lar, farklı ve olağanüstü özelliklere sahiptir. Bazı maddeler ile birleştiğinde yarı veya süper iletkenlik gibi oldukça farklı özellikler göstermektedir.

Amerikalı fizikçi Donald S. Bethune ve Japon fizikçi Sumio Iijima 1993'te birbirlerinden bağımsız olarak gerçekleştirdikleri çalışmalar sonucunda tek duvarlı nanotüp olarak bilinen, tek bir atom kalınlığında karbon nanotüp oluşturmuşlardır. Bu buluşun bilgisayar, elektronik, tıp dünyasına önemli katkıları olmuştur.

Karbon nanotüpler, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri ile nano seviyede birçok uygulama alanında kullanılan malzemelerdir. Tek duvarlı (single-wall) veya çok duvarlı (multi-wall) olarak iki farklı şekilde sentezlenebilirler. Bu iki tür de nanometre çapındadır ve mikrometreden santimetreye kadar uzayabilen bir esnekliğe sahiptir. Esnek ve iletken olan bu malzemeler, mekanik açıdan da sert ve dayanıklıdır. Karbon nanotüpler sahip oldukları bu özellikler sayesinde sensör, güçlendirilmiş kompozit, nanoelektronik ve görüntü cihazlarında kullanılabilir [10].

Doğada oldukça yaygın bulunan 100 nm çapından küçük nanoparçacıklar, üç boyutlu nanoölçekli malzemelerin en önemli bileşenlerindedir. Nanoparçacıklara örnek olarak, fotokimyasallar ve yanardağ ürünleri ile bitkiler ve yosunlardan meydana gelen ürünler verilebilir. Titanyum dioksit ve çinko oksit gibi nanoparçacıklar, nanoölçek seviyesinde şeffaftır ve aynı zamanda morötesi (UV) ışınlarını emme, yansıtma özelliklerine de sahiptir. Gündelik yaşamda kullanılmakta olan güneş koruması ve boya tarzı ürünlere bu malzemeler uygulanmaktadır. Nanoparçacıklar kısa vadede tekstil, kozmetik vb. malzemelerde yer alırken, son dönemlerde insan vücudunda direkt hasarlı bölgeye uygulanacak ilaçlar, gen ve kanser terapi uygulamalarına yönelik çalışmalarda da kullanılmaya başlanmıştır. Nanomalzemeler işlenmemiş ürünlere ya da mevcut malzemelerde katkı veya uygunlaştırıcı olarak kullanılabilir.

Yapılan araştırmalar sonucunda nanoparçacıkların bazı uygulamalarda, yüzeye yapışmış veya kompozit içerisinde sabit buldukları gözlenmiştir. Ancak bazı çalışmalar bu malzemelerin sıvı içinde serbest ya da asılı şekilde bulunabileceklerini

göstermektedir. Tüm bu durumlarda malzemelerin sağlık, güvenlik ve çevre alanlarında önemli katkılar vereceği değerlendirilmektedir.

Nanoölçekli malzemelere verilebilecek bir diğer örnek de dendrimerlerdir. Dendrimerler, dallanmış yapılara sahip polimerik moleküllerdir. En küçük dendrimerler birkaç nanometre ölçeğindedir. Nanoölçek seviyesinde kendi kendini düzenleme (self assembly) sürecinde oluşturulmuştur. Bu malzemeler farklı özelliklere sahip olmalarından dolayı birçok uygulama alanlarına sahiptir. Örneğin, tıpta ilaç salınımı uygulamalarında nanoboyutta moleküler taşıyıcı görevi yapabilmektedirler. Buna ilave olarak, kaplama, su filtrasyonu ve atık minimizasyonu gibi alanlarda da kullanım imkanı bulmaktadır.

1970'lerde teorisi oluşturulmuş ve 1980'lerin başında üretilmiş olan kuantum noktalar, yarıiletkenlerin nanoparçacıklarıdır. Yarıiletken malzemelerde nano seviyeye inildiğinde, parçacıklar içerisinde yer alan elektron enerjisini sınırlayan kuantum etkiler, önemli rol oynamaktadır. Bu alanda enerji seviyeleri ayarlanabilen nanoparçacıklar ve kuantum noktalar güneş pillerinde kullanılmaktadır [11].

Nanoparçacıkların ve nanotüplerin önemli kullanım alanlarından biri de bir veya birden fazla farklı bileşenden oluşan ve her bileşenin en iyi özelliklerine sahip malzemeler olan nanokompozitlerdir. Nanokompozitlerin çok işlevli nitelikleri, yalnızca mekanik nitelikler değildir. Termal, optik, elektrik ve manyetik nitelikler de işlevleri arasındadır. Çok duvarlı nanotüpler ve karbon teller, polimerlerde iletkenliği artırmak ve termal dayanımı yükseltmek ya da kontrol etmek amacıyla çeşitli alanlarda yapılan uygulamalarda kullanılmaktadır.

Silikatlar, yeni nesil yüksek dayanıma sahip mühendislik malzemeleri, inşaat malzemeleri gibi sektörler için önemi büyük olan tabakalı yapılardır. Bu nanoyapılar son yıllarda, uçak, uzay veya otomotiv endüstrisinde önemli bir kullanım alanına sahiptir.

Nanoparçacıklar, kaplama ve yüzeyler için çok kapsamlı alanlarda kullanılmaktadır. Bu konuya örnek olarak, kendi kendini temizleyen yüzeyler ve camlar verilebilir. Söz konusu malzemelerin en önemli özellikleri, yüksek aktivasyona sahip titanyum dioksit ile kaplı olmaları, su tutmamaları ve anti bakteriyel olmalarıdır.

Ülkemizde bazı firmaların geliştirdiği ürünlerde nanoparçacıkların boya sektöründeki etkileri görülmektedir. Boyaların nanoteknolojik yaklaşımla geliştirilmesi ile birlikte kullanımı sonucunda, daha fazla parlaklık, kendi kendini temizleme ve benzeri özellikler kazandırılabilen ve ürünün performansında artış gözlemlenebilmektedir. Örneğin, uçak yüzeylerinde kullanılan ince boya kaplamaları hem mevcut boya kaplamalarının solvent içeriğini düşürerek çevreye verilen zararı minimuma indirecek hem de uçağın ağırlığını azaltacaktır.

Nanoparçacıkların başka bir kullanım alanı da yakıt pilleridir. Nanomühendislik uygulamaları sonucunda yakıt pillerinin daha küçük ve daha efektif olması beklenmektedir. Dizüstü bilgisayarlar, tabletler, cep telefonları ve uzaktan kumandalı sensörler gibi mobil cihazların gelişmesi ve yaygınlaşması ile birlikte daha hafif ve uzun ömürlü pillere ihtiyaç duyulmaya başlanmıştır. Sol-jel teknikleri ile sentezlenmiş, klasik pillere kıyasla çok daha fazla enerji depolama kapasitesine sahip nanokristal malzemeler, köpük tipi yapıları ile pillerde ayırıcı bir tabaka görevi üstlenecekleri öngörülmektedir.

Artan araç sayısı, çevre kirlilik oranında da artışa neden olmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmalarda, seryum oksit nanoparçacıklarının dizel yakıtı ilavesiyle yakıt tüketiminin düşürülmesinin sağlanması amaçlanmaktadır. Böylece hem ekonomik yönden tasarruf edilmesi hem de çevrenin daha temiz tutulması yolunda önemli bir adım atılmış olacaktır.

Nanoparçacıklar sağlık sektöründe ciddi bir kullanım ve uygulama alanına sahiptir. Halihazırda kullanılmakta olan kalp valfleri, stentler, ortopedi cihazları ve paslanmaz çelik bileşimlerden üretilmekte olup zamanla aşınmakta ve kullanışsız hale gelmektedirler. Bu nedenle, aşınmaya dayanıklı, esnek, biyouyumluluk ve biyobozunurluk özelliği taşıyan nanokristal zirkonyum veya titanyum oksit daha çok tercih edilmektedir. Nanokristal silikon karpitin, hafif, sağlam ve aşınmaya karşı dirençli olması sebebiyle tıbbi uygulamalarda uygun bir malzeme olduğu değerlendirilmektedir.

Temiz su günümüz dünyasının en önemli ihtiyaçlarından biridir. Nanoteknoloji ile üretilen filtreleme zarları ile bu ihtiyacın karşılanabileceği öngörülmektedir. Nanoyapıya sahip zarların, enerji etkin su arıtma sürecine öncülük etmesi

beklenmektedir ve bu uygulamaların mevcut teknolojilerin gelişmesine katkı sağlaması hedeflenmektedir.

Askeri uygulamalar, nanoparçacıkların kullanıldığı bir başka alandır. MIT tarafından geliştirilmiş olan Amerikan ordusunda kullanılan asker üniformaları nanoparçacıklar kullanılarak geliştirilmiştir. Bu kıyafetlerde patlama ve yanmaya karşı direnç sağlayan özellikler sağlanmıştır. Gelecekte ise kıyafetlerde bulunan sensörler ile kimyasal ve biyolojik tehditlerin tespit edilmesi hedeflenmektedir [12].

2.2. Nanokompozitler

Nanokompozitler bir ya da iki bileşenden oluşan matris içinde dağılmış nanometre boyutunda partiküller içeren materyallerdir. Nanokompozitler, son yıllarda oldukça çok çalışılan ve ilgi gören nanoteknoloji konularındandır. Nanokompozit malzemeler bariyer özellikleri, yanmaya karşı geciktirme özelliği, yüksek termal analiz modülleri ve termal dayanımları ile bu alanda kullanılan diğer malzemelere göre avantajlar içerir [13].

Nanokompozit yapı özelliklerinde görülen artış karışım prensiplerinin öngördüklerinden daha fazla olabilir. Nano boyutta yapılar geniş yüzey alanı-hacim oranına sahiptir. Mikro seviyedeki malzemeler aynı kompozisyona sahip olsalar dahi nano seviyedeki yapılar ile karşılaştırıldıklarında farklı özellikler göstermektedir. Burada boyut farkından dolayı malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yüzey etkileşimleri ile kontrol edilmesi söz konusudur. Birim hacimdeki yüzey alanı, malzemenin çapıyla ters orantılıdır. Çap küçüldükçe birim hacim yüzey alanı artmaktadır.

Nanokompozit malzemelerin getirdiği bazı avantajlar; mekanik özelliklerini arttırması ve güçlendirmesi, ısı direncini arttırması, malzeme gaz geçiş bariyeri olarak kullanılabilmesi ve yanıcılığını azaltması ve termal özelliklerde iyileşme olarak sıralanabilir [14].

Bununla birlikte, nano ölçekteki yapının kontrolü zorlayıcıdır çünkü nanokompozitlerin özellikleri sadece her bir bileşenin bütünsel özellikleriyle değil, aynı zamanda yapı taşlarının birbirleri arasındaki arayüz etkileşimleriyle belirlenir

[15]. Diğer taraftan nanokompozitlerin özellikleri nanoparçacıkların matristeki dağılımına bağlıdır.

Nanokompozitler kullanılan malzemenin doğasına göre gruplara ayrılabilir: Seramik, metal ve bu bileşenlerde her ikisinin kombinasyonlarından oluşan nanokompozitler üretilmekte olup, polimer Silikat Tabakalı (PST) nanokompozitler organik/inorganik grubunda görülmektedir [16].

2.2.1. Polimer Silikat Tabakalı Nanokompozitler

Polimer silikat tabakalı nanokompozitler; polimer fazı içerisinde dağıtılmış nano boyuttaki organik veya inorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu (tanecik, tabaka, elyaf, vs.) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca “nano dolgulu polimer kompozitler” ya da “anorganik-organik hibrit malzemeler” olarak da adlandırılmaktadır [17].

PST nanokompozitlerin önemi son dönemlerde yapılan polimerik bazlı termoset ve termoplastik alanlarındaki çalışmalar ile anlaşılmıştır. Bu konuda yapılan araştırma geliştirme çalışmalarında sentez ve karakterizasyonlarda elde edilen sonuçlar tabakalı silikat yapıların avantajlarını ortaya koymaktadır. Tabakalı silikat yapıların aralarına polimerik yapının girmesi sağlanarak nanokompozit yapılar oluşturulmaktadır. Montmorillonit silikati ise bu alanda en çok kullanılan yapılardan biridir. Silikatın yapısı, polimerik yapı ile oluşturulan nanokompozitte bazı fiziksel ve yapısal özellikleri değiştirmektedir [18]. Günlük yaşamın önemli malzemelerinden, polimer bileşenli malzemelerde termal dayanım, bariyer özellikleri, mekanik özellikler ve yanmaya karşı dayanım artar. Silikat eklenmesi ile artan bu özellikler de polimerin uygulama ve kullanım alanlarını arttırmakta, yeni teknoloji olarak bazı sektörlerde uygulama alanı bulmasına yol açmaktadır. Bilimsel çalışmalar ile de yeni nesil polimer silikat tabakalı nanokompozitlerin kullanımları desteklenmektedir [19]. Ancak nanokompozit oluşturabilmek için polimer ve kil malzemelerini karıştırma yeterli değildir. Ara yüzeylerdeki silikat mineralleri ve polimer etkileşimi arttırıldıkça elde edilen nanokompozit yapısı değişmektedir. Silikat minerallerini polimer matris içerisine yerleştirebilmek amacı ile kil tabakaları bazı alkilamin yapıları ile organik olarak modifiye edilmektedir. Bu amaçla silikatlarda iyon değişimi yapılmaktadır.

Alkilamonyum veya alkilfosfonyum iyonları organosilikatlarda yüzey enerjisini azaltarak silikat tabakalarının aralarını açmaktadır.

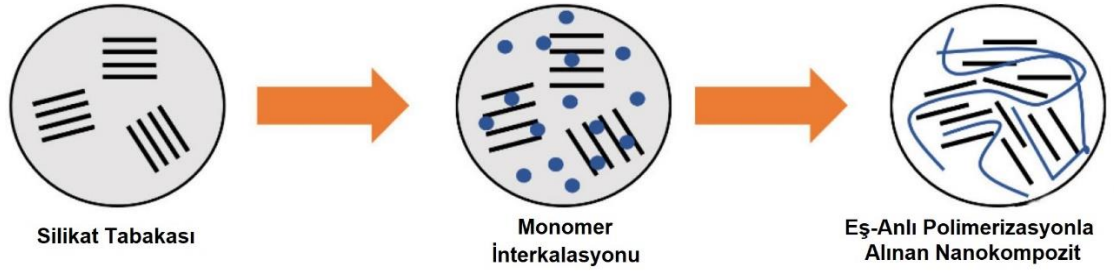
Nanoboyutlu tabakalı malzemeler ile termoplastik veya termoset polimerlerin belirli şartlarda karıştırılarak hazırlanan nanokompozit yapıları üç ana komponentten oluşmaktadır. Bunlardan ilki, malzeme matrisini oluşturan polimerdir. İkincisi nano boyutlu dolgu/katkı maddesi ($\leq 5\%$) olup, üçüncü yapı polimer ve dolgu malzemesi ara yüzey etkileşimi sağlamak amacıyla kullanılan uygunlaştırıcılardır. Polimer nanokompozitlerin bileşenleri arasındaki etkileşimler ve uyumluluk, nanokompozit ürünlerin şekillendirilmesi ve bu malzemelerin fiziksel performansları üzerinde de doğrudan etkilidir. Bu anlamda, polimer nanokompozitlerde, farklı yapıdaki bileşenler için, “polimer-dolgu”, “polimer-uygunlaştırıcı” ve “uygunlaştırıcı-dolgu” arasındaki etkileşimlerin bilinmesi, malzemenin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde oldukça önemlidir [17].

2.2.2. Polimer Silikat Tabakalı Nanokompozitlerin Sentez Yöntemleri

Kil-polimer nanokompozitlerin sentezlenmesi için; polimer ve kilin özelliklerine bağlı olarak çeşitlenen birçok metot mevcuttur. Bu yöntemler; Eş-Anlı (in-situ) polimerizasyon, eriyik fazda polimerizasyon ve çözelti ortamında polimerizasyon yöntemleridir. Nanokompozit sentezinde birçok metot olması; termoset veya termoplastik, suda veya organik çözücüde çözünen polimerlerin kullanımını mümkün kılmaktadır.

2.2.2.1. Eş-Anlı (In-Situ) Polimerizasyon

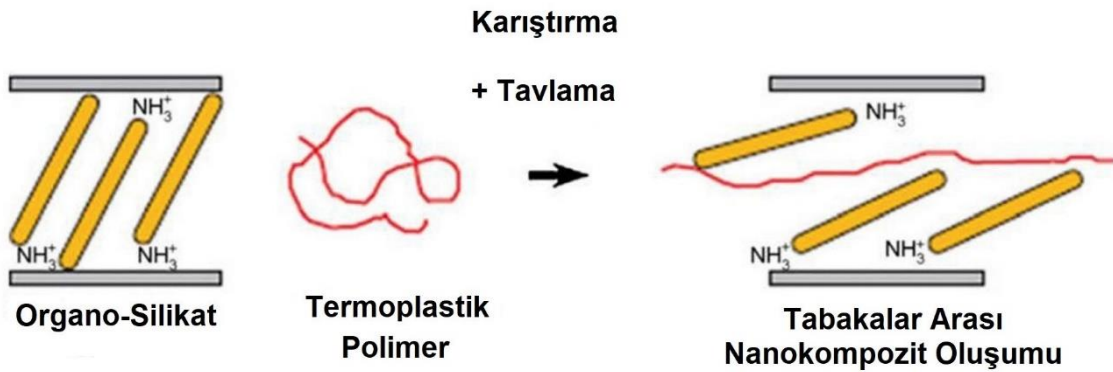
Bu yöntemde organik olarak modifiye edilmiş kil ilk önce sıvı monomer ya da monomer çözeltisi içinde şişirilir ve böylece monomer molekülleri dağılabilir ve kil galerinin içinde interkale olabilir. Bu süreci, ısı, radyasyon, kimyasal, foto (ışın) ya da redoks gibi tipik bir başlatıcı ile tetiklenen polimerizasyon takip eder.



Şekil 2.3. Eş-anlı (In-Situ) polimerizasyon yöntemi [20].

2.2.2.2. Eriyik Fazda Polimerizasyon

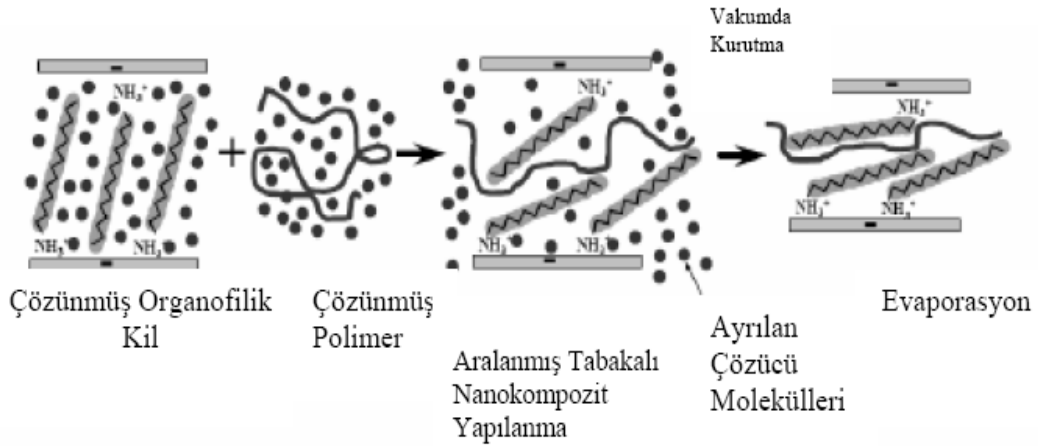
Bu polimerizasyonda eriyik hale getirilen polimerik yapı ile silikat yapısı belirli şartlarda karıştırılır. Eğer silikat yüzeyi ve polimerik yapı uyumlu ise veya organik olarak modifiye edilmiş bir organo-silikat-polimer uyumu mevcutsa, dağılmış (exfoliated) veya aralanmış (intercalated) tabakalı bir yapı eldesi mümkündür. Son yıllarda polimer silikat tabakalı nanokompozitlerin hazırlanmasında çok kullanılan eriyik fazda karıştırma yöntemi bir standart haline gelmiştir. Çözelti içinde gerçekleştirilen yöntemlerde, silikat molekülleri çok miktarda çözücü absorplamaktadır. Şekil 2.4. 'de eriyik fazda polimer nüfuzu metodu şematik görünümü verilmiştir



Şekil 2.4. Eriyik fazda polimerizasyon yöntemi [21]

2.2.2.3. Çözelti Ortamında Polimerizasyon

Çözeltide polimer nüfuzu metodunda silikatında şişebilir ve polimerin çözünür olduğu sistem temel alınmıştır. Tabakalı silikat önce metil etil keton (MEK), aseton, *N,N*- dimetil formamid (DMF), toluen, kloroform veya su gibi çözücülerde şişirilir, ardından aynı çözücüde çözünmüş polimer karışımı şişirilen silikata ilave edilir. Çözücü uzaklaştırıldığında polimer silikat tabakalı nanokompozit yapı elde edilir. Şekil 2.5. 'te çözeltide polimer nüfuzu metodu şematik olarak görülmektedir (Özden, 2004) [13].

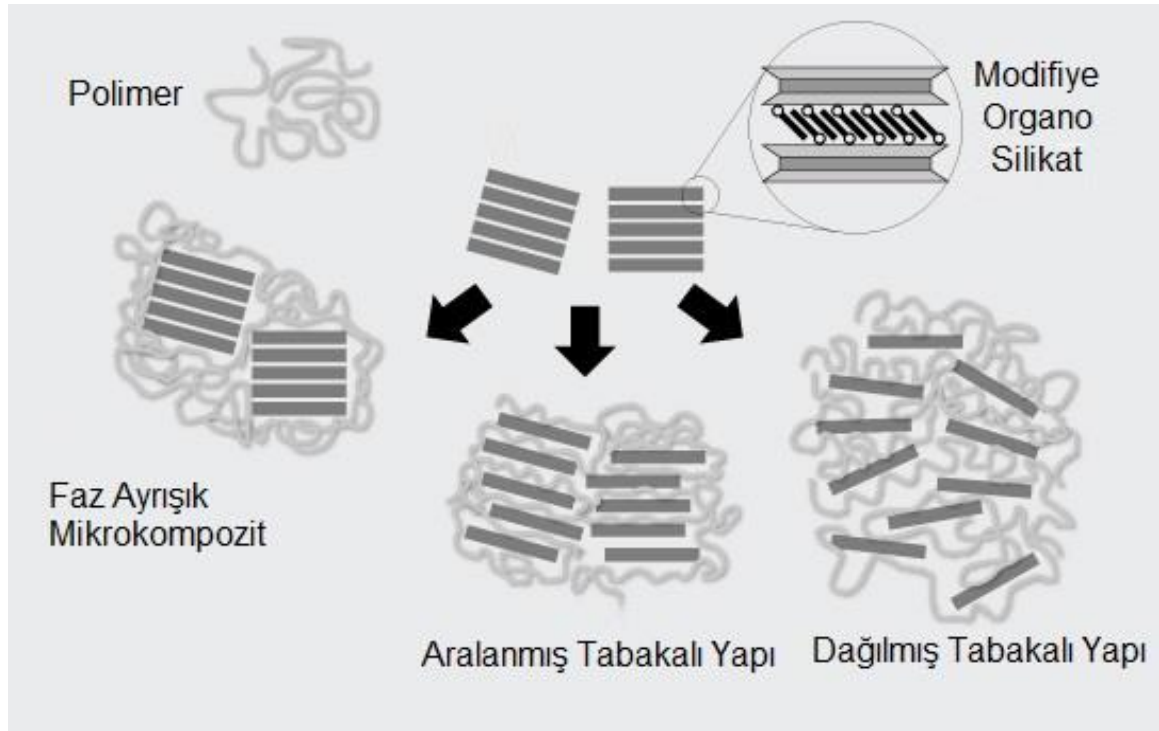


Şekil 2.5. Çözeltide polimerizasyon yöntemi [22].

Nanokompozit sentezinde genel bir yöntemin bulunmamasının başlıca nedeni sistemler arasındaki fiziksel ve kimyasal farklılıklarla, yöntemlerde kullanılan ekipmanların birbirinden farklı olmasıdır. Her polimerizasyon yöntemi, istenilen ürün özellikleri ve proses verimliliğine göre farklılıklar içermektedir. Bu farklılıklardan dolayı da çalışmaların sonuçları birbirine eşdeğer olmamaktadır.

2.2.3. Polimer Silikat Tabakalı Nanokompozitlerin Yapı ve Türleri (Lamellerarası Polimerizasyon)

Polimer silikat tabakalı nanokompozitlerde faz karışımları nano ölçekte gerçekleşmektedir. Malzemelerin nano boyuttaki özellikleri, aynı malzemenin mikro boyuttaki özelliklerinden farklıdır. Polimer silikat tabakalı nanokompozit sentezinde kullanılan bileşenlerin türüne ve hazırlama yöntemine bağlı olarak üç farklı nanokompozit yapı elde edilebilmektedir (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. Silikat tabakalarının durumuna farklı yapıların dağılımların gösterimi; Faz ayrışık mikrokompozit yapı, aralanmış tabakalı yapı (intercalated structure), dağılmış tabakalı yapı (exfoliated structure) [23].

2.2.3.1. Faz Ayrışık Mikrokompozit Yapı

Mikrokompozit yapı, polimer matrisinin silikat tabakaları arasına giremediği veya tabakalar arası mesafeyi genişletemediği, dolayısıyla yapıların arayüz entegrasyonunun en az olduğu durumu temsil etmektedir. Bunun sonucu olarak, polimer-silikat mikrokompozitlerinde kilin işlevselliği ya çok azdır ya da hiç yoktur. Genel olarak, gerilme modülüsü artırılabilir ama buna güç ve esneklik gibi diğer mekanik özelliklerde bir azalma eşlik eder [15].

2.2.3.2. Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı

Polimer matrisinin belirli şartlarda silikat tabakaları arasına nüfuz etmesi ancak tabakaların kristal yapısı tam olarak bozulmadan ara mesafenin bir miktar genişlemesi ile elde edilen yapılardır [24]. Düşük geçirgenlik ve dielektrik özelliklerine ek olarak, lineer olmayan optik özellik ve elektrik iletkenliği aralanmış yapıdaki nanokompozitlerin en önemli özelliklerindedir. Aralanmış tabakalı

nanokompozit yapılar “monomerlerinin eş-anlı polimerizasyonu” veya polimerlerin direk araya katılmaları ile sentezlenmektedir [25].

2.2.3.3. Dağılmış Tabakalı Nanokompozit Yapı

Polimer silikat tabakalı nanokompozitlerde elde edilen en kompakt yapılardan olan dağılmış tabakalı yapılar, polimer içerisinde silikat tabakalarının tamamen dağılması ve yığın tabakaların birbirinden ayrılarak ara yüzey etkileşimlerinin en yüksek olduğu durumu temsil etmektedir. İçerdiği kil oranı aynı olan polimer/silikat tabakalı nanokompozitlerde, dağılmış tabakalı yapıların birçok özelliği, aralanmış ve faz ayrışık mikrokompozit yapılara göre iyileşmeler göstermekle birlikte bu özellikler polimerin yapısına ve organo-silikatın tipine göre de farklılıklar göstermektedir. Buradan hareketle dağılmış tabakalı nanokompozit sentezi ideal durum olarak görülmekle birlikte, bazı durumlarda aralanmış tabakalı nanokompozitlerde de gelişmiş özellikler görülmektedir. XRD analizlerinde silikat tabakalarındaki düzenli yapıyı gösteren bir pik gözlenmeyebilir. Çok düşük 2θ değerlerinde veya SAXS analizlerinde tabakalar arası mesafelerin açıldığını gösteren pikler izlenmektedir. TEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntülerinde ise silikat tabakaları arasındaki mesafeler ve boyutlar net olarak anlaşılmaktadır. Dağılmış tabakalı yapıların sentezlerinde kullanılan sıcaklık ve şartların, bu hibrid yapılarda yer alan silikatlarda belirli bir yönelime yol açtığı görülebilmektedir. Bu şekilde kontrol mekanizmasının tam olarak sağlanamadığı süreçlerde mekanik ve termal özellikler bakımından bazı kayıplara yol açmaktadır [17].

Aktif dolgular, nano yapıda malzemeleri güçlendirir ancak bunun için polimerle dolgu malzemesi arasında belirli bir uyumluluk olması gerekir. Bu ise silikatlarda yüzey modifikasyonu ile sağlanmaktadır. Bentonit, montmorillonit, kaolinit, saponit gibi silikatlar dolgu malzemesi olarak kullanılan tabakalı yapılardır. Nanokompozitler hazırlanırken polimerik matrisin tabakalı yapı içerisine homojen dağılarak ara bölgelere nüfuz etmesi hedeflenmektedir [26].

2.2.4. Polimer Silikat Tabakalı Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

Polimerik malzemeler, çağımızda birçok doğal malzemenin yerine kullanılarak yaygın bir kullanım ve uygulama alanı bulmaktadır. Polimerlerde esnek yapı, mekanik davranış, işleme kolaylığı ve farklı yoğunluklarda elde edilebilmeleri bu

malzemelerin tercih edilmesinde önemli özelliklerdendir [27]. Bugün, polimer nanokompozit malzemelerin disiplinler arası doğası, polimer biliminden, kimya ve fizikten, biyolojiden, malzeme ve nanoteknoloji mühendisliğinden, araştırmacıları bir araya getirmektedir.

Polimer-Silikat Tabakalı nanokompozitlerin mevcut kullanım alanları [28]:

- Biyomedikal uygulamalar (Biyouyumluluğu ve mekanik dayanımı sebebiyle; ilaç taşıyıcı sistemler, gen terapi, yapay organ, biyosensörler, aktif ilaç salınımı, doku mühendisliği uygulamalarında, implant ve protezlerde),
- Otomotiv endüstrisi (yüksek mekanik özellikleri ile araçların kompozit aksamalarında; panellerde, koruma aksamalarında ve emniyet kemerlerinde)
- İnşaat sektöründe (boya, dış cephe, izolasyon-yalıtım ve beton güçlendirme uygulamalarında)
- Elektrik-Elektronikte (nanoçipler, transistörler, sensörlerde; termal iletkenlik ve yanmaya karşı geciktirici etkisi ile)
- Gıda sektöründe (gaz geçirgenliği ve termal dayanım, biyobozunur yapıları ile, polimerik ambalajlama, polimer film üretimi)

Silikat nanoparçacıkları sentetik ve doğal polimerlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Üretimlerde ortaya çıkan polimer nanokompozitleri yapısal, modül, dayanıklılık ve sertlik açısından önemli ilerlemeler göstermiştir. Bu özelliklerinin tek başına polimer kullanılarak elde edilmesi veya geliştirilmesi mümkün değildir [29].

Montmorillonit ile yapılan bir araştırmada ise doku mühendisliğinde alternatif bir malzeme olması planlanan nanokompozit yapısı, polilaktik asit ve polivinil alkol karışımı ile hazırlanarak silikat miktarıyla doğru orantılı bir şekilde sıkıştırma özelliklerinde ve hidrofilik özelliklerinde gelişme gözlenmiştir ayrıca termal açıdan kararlı bir yapı olduğu görülmüştür [30].

2.3. Silikatlar

2.3.1. Silikatların Genel Yapısı ve Özellikleri

Silikatlar parçacık büyüklüğü genellikle mikron seviyesinden daha küçük olan, silisyum, hidroksil grubu, oksijen, Al, Fe, Mg, Li gibi katyonik yapıları içeren sistematik mineral yapıları olarak tanımlanmaktadır. Bu yapıların tabakalı oldukları ilk olarak 1930 yılında Hendricks tarafından XRD analizleri sırasında belirlenmiştir [31].

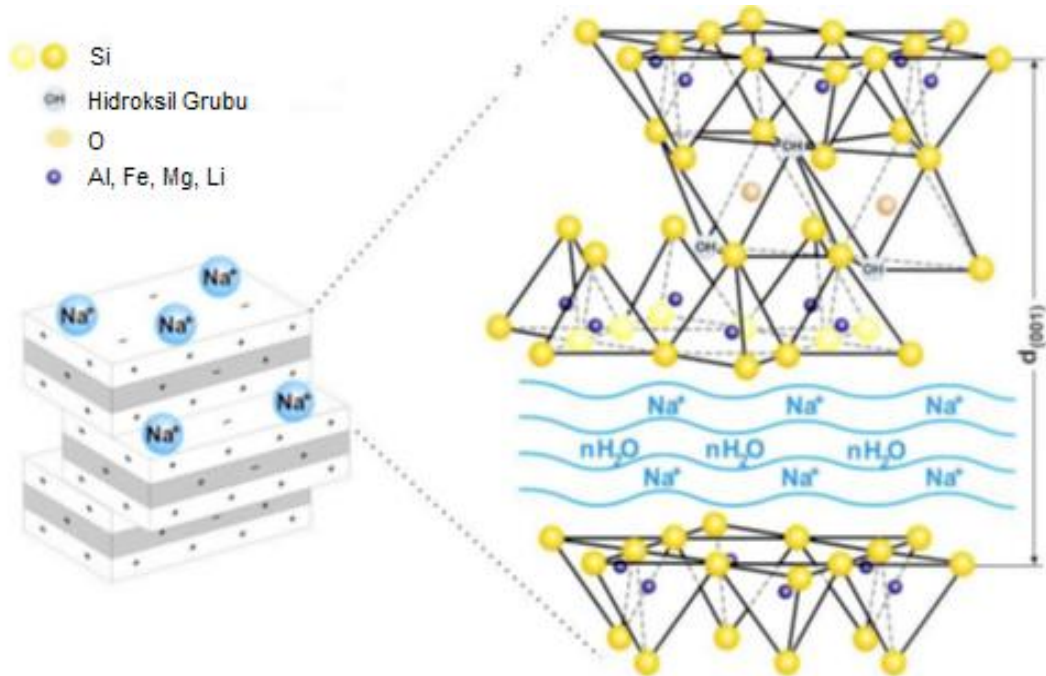
Çizelge 2.1. Silikat minerallerinin sınıflandırılması ve kompozisyonu ve bazı fiziksel özellikleri [13]

Tabaka Sayısı ve Yapı	Grup	Mineral Türü	Tabaka Kalınlığı (A ⁰)	İdeal Kompozisyon	Basal Açıklık (A ⁰)
3 2:1 Si:Al:Si	Simektit	Montmorillonit	10	$[(Al_{3.5-2.8}Mg_{0.5-0.2})(Si_8)O_{20}(OH)_4] Ex_{0.5-1.2}$	12.4-17
		Hektorit		$[(Mg_{5.5-4.8}Li_{0.5-1.2})(Si_8)O_{20}(OH)_4] Ex_{0.5-1.2}$	-
		Saponit		$[(Mg_6)(Si_{7.5-6.8}Al_{0.5-1.2})O_{20}(OH)_4] Ex_{0.5-1.2}$	-
3 2:1 Si:Al:Si	İllit	İllit	10	$[(Al_4)(Si_{7.5-6.5}Al_{0.5-1.5})O_{20}(OH)_4] K_{0.5-1.5}$	15
	Vermikalit	Vermikalit	10	$[(Al_4)(Si_{6.8-6.2}Al_{1.2-1.8})O_{20}(OH)_4] Ex_{1.2-1.8}$	10-14
2 2:1 Si:Al	Kaolin-Serpentin	Kaolinit	7.2	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	-
		Halloysit		$(Al_2[Si_2O_5(OH)_4].4H_2O)$	10.1
		Dikit, Nakrit		$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	-

Silikatlar içerisinde simektit, kaolinit, illit, klorit, paligorskit ve sepiolit gibi kil minerallerine ek olarak, karbonat, gibi bazı maddeler de belirli bir oranda bulunabilmektedir. Doğada saf bir silikat mineral yapısına ender olarak rastlanmaktadır.

Silikatlar birçok endüstri ve sektörde kullanım ve uygulama alanına sahiptir. Bunlardan başlıca olanları, inşaat ilaç, temizlik, imento üretimi, petrokimya, gıda, plastik, ambalaj ve paketleme, otomotiv ve elektronik olarak sıralanabilir. Silikatların doğada bulunabilmesi ve kullanıldığı sektörlerde ortaya çıkan ürün özelliklerini geliştirmesi, uygun maliyetli ve üstün özellikli yeni nesil malzemelerin ortaya çıkmasında büyük katkı sağlamaktadır [32].

En önemli silikat türü olarak kabul edilen smektit silikatlarda, katyon değişim kapasitesi yüksek olup, güçlü adsorpsiyon-absorpsiyon, hacim artışı, büyük yüzey alanı gibi özellikleri ile uygulama alanı olarak geniş bir kesimde kullanılmaktadır. Bu yapılar yüzey alanı $750 \text{ m}^2/\text{g}$, uzunluğu 50-100 nm arasında ve 1 nm kalınlığında olan düzenli olarak hazırlanmış tabakalardan oluşmaktadır. Simektitler iki tetrahedral tabakası arasında oksijen iyonlarının paylaşıldığı bir oktahedral tabakasından oluşmaktadır. Bütün simektit killer temel olarak farklı elemental kompozisyon, iyon değişim kapasitesi, partikül boyutu ve boyut (aspect ratio) oranına sahiptir [33].

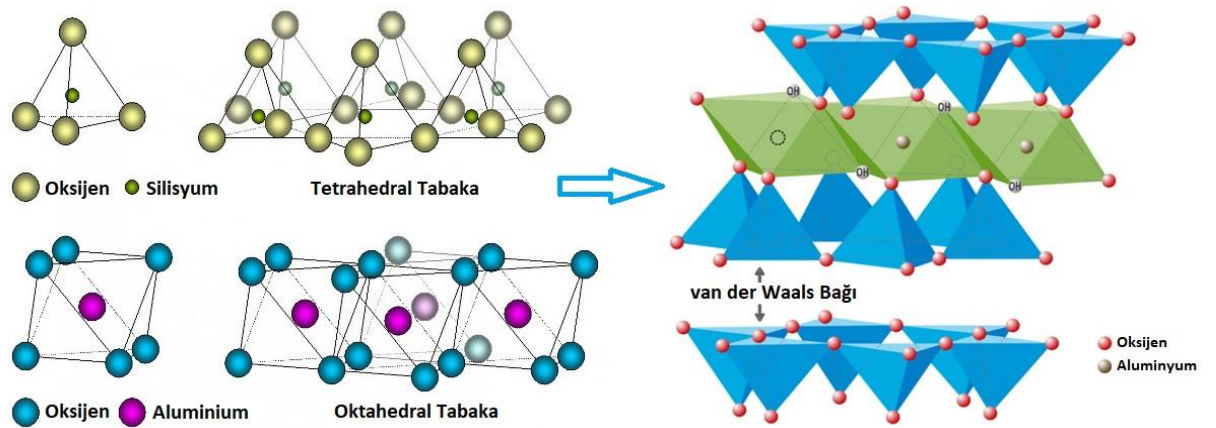


şekil 2.7. Oktahedral ve tetrahedral tabakalardan meydana gelen 2:1 (TOT) simektit silikatu

Smektitler, tabakalar arası genişleme ve yüksek katyon değiştirme kapasitesi, büyük yüzey alanı-hacim oranı ve güçlü absorpsiyon ve adsorpsiyon özellikleri ile, uygulama ve kullanımda oldukça geniş alan bulmaktadır. Montmorillonit bu tip silikatlarda en çok kullanıma sahip olan kil mineralidir.

2.3.2. Montmorillonit (MMT)

İlk olarak Amerika'nın Wyoming eyaletinde Benton şehri civarında bulunmuştur. Asıl keşfi ise, 1847'de Fransa Montmorillon bölgesi yakınlarında bulunması ile gerçeleşmiş olup, bu bölgenin adını alarak montmorillonit (MMT) olarak anılmıştır. Constedt 1788 yılında semetit adıyla bir silikat minerali bulmuştur ancak bunun MMT ile aynı silikat olduğu 1932'de Kerr tarafından kanıtlanmıştır. Montmorillonitte yapılar van-der waals ile kimyasal olarak bağlıdırlar. Bu da yapıya esneklik özelliği katmaktadır. İki tetrahedral ve bir oktahedral tabakadan oluşan MMT silikatı tabakalarının kalınlığı yaklaşık 1 nm civarındadır. Silikat tabakaları arası Na^+ , Ca^{+2} , benzeri iyonlar bulunmaktadır.



şekil 2.8. Montmorillonit yapısı (Oktahedral ve Tetrahedral Tabakalar)

Montmorillonit parçacıkları yaklaşık 1 mikrometre boyutundadır. Silikat içeriğine göre MMT'nin rengi kiremit kırmızısından soluk sarıya ya da mavi-yeşil bir renge dönüşebilir. Spesifik yüzey alanları 750-800 m^2/g arasında değişmektedir (teorik değer: 834 m^2/g) [31]. Montmorillonit silikatı yapısında iki silisyum tetrahedral arasında bir adet aliminyum oktahedral tabakası mevcuttur (şekil 2.8)

Tetrahedral yapı, merkezinde silisyum atomu, köşelerde de merkez atomdan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksil iyonlarının yer aldığı, geometrik olarak düzgün dört yüzlü şekline sahip birimdir. Tetrahedral dizilim sonucunda oksijen atomlarının ortasında 0.55 \AA çapında bir boşluk oluşur. Çapı 0.5 \AA olan silisyum atomu için bu boşluk uygun bir büyüklüktür. Tetrahedral oksijen atomlarının diğer tetrahedral birimlerce paylaşılması ile silikat tabakaları oluşur.

Oktahedral yapı ise, merkezde alüminyum iyonları, köşelerde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunduran bir birimdir. Oktahedral yapıların, birimler tarafından paylaşılması sonucu alümina tabakaları oluşur. Bir alüminyum oktahedral yapısının iki silisyum tetrahedrali arasına girmesi ile simektit silikatının birim tabakası oluşur.

Silikat galerileride meydana gelen izomorfik değişimlerden dolayı (Al^{3+} 'ün Mg^{2+} ya da Mg^{2+} 'nin Li^+ ile) galeri içinde negatif yük açığa çıkmakta ve bu negatif yük yine galerilerde yer alan alkali ya da toprak alkali metallere dengelenmektedir [34].

Montmorillonit silikatının başlıca özellikleri aşağıda belirtilmiştir [35].

Adsorplama Özelliği: Spesifik yüzey alanı $750\text{-}800 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında olan montmorillonit silikatının bu yüzey alanına bağlı olarak adsorplama kapasitesi çok yüksektir.

Reolojik Özelliği: MMT yapısında bulunan su miktarına bağlı viskozitesi değişmektedir. Bu özelliği ile petrol ve maden sektörlerinde soğutma sıvısı olarak kullanılmaktadır.

Katyon Değişim Kapasitesi: Montmorillonit mineralinin ve diğer kil minerallerinin 100 gramında bulunan değişebilir inorganik katyonların mili eşdeğer molar kütle sayısına "Katyon Değişim Kapasitesi" denir. Bu değer tabakadan tabakaya değişen ortalama bir değer olarak kabul edilir. Yük yoğunluğu ve yük yoğunluk dağılımı tabakadan tabakaya farklı olup en çok kullanılan silikatların katyon değişim kapasiteleri: Örnek olarak montmorillonit ($\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) $110 \text{ meq}/100 \text{ g}$, hektorit ($\text{M}_x(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) $120 \text{ meq}/100\text{g}$, saponit ($\text{M}_x\text{Mg}_6(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) $86.6 \text{ meq}/100 \text{ g}$ 'dır.

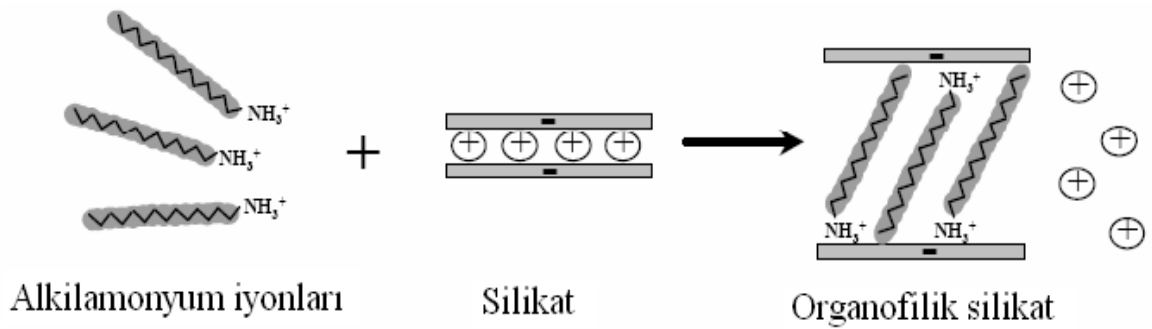
Şişme Özelliği: MMT silikatı yapısındaki su miktarına göre şişme özelliği göstermekte olup, kütlelerinin birkaç katına kadar hacmi artabilmektedir.

Plastiklik Özeliği: Silikat yapısı gereği su ile karıştırıldığı durumda işlenebilme veya şekillendirilme özelliklerini göstermektedir. Bunun yanında polimer matris yapısı ile oluşturulan nanokompozitlerde de plastiklik özellikleri kazanarak birçok alanda kullanım alanı bulmaktadır.

Renk: Doğada bulunduğu mevcut durumda metal oksitler nedeniyle renkli durumda olan silikatları etkisi ile farklı renkler alabilir veya beyaz renkte de bulunabilirler.

2.3.3. Silikalarda Yüzey Modifikasyonu – Katyonların Değişimi

Silikat tabakaları hidrofilik yapılardır. Polimer ve silikat etkileşimini arttırmak için; silikalara inorganik katyonların iyon değişimi ile organofilik özellik kazandırılır. Katyonik yüzey aktif maddelerin (alkilamonyum gibi organik katyonlar) silikat tabakaları arasındaki değiştirilebilir katyonlarla yer değiştirmeleri sağlanır. Bu şekilde inorganik katyonlar kendilerine göre büyük hacme sahip organik katyonlarla yer değişimine uğrar. 2:1 TOT yapısına sahip olan montmorillonit silikatı tabakaları arasında yer alan iyonlardan dolayı genişleme özelliğine sahiptir. Bu özellik sayesinde hem katyon değişimi hem de büyük moleküllerin tabakalar arasına yerleştirilebilmesi mümkündür. Bunun sonucunda organik katyonlar veya alkilamonyum zincirleri tabakalar arasını genişleterek yüzey enerjilerini azaltırlar. Bunun yanında hidrofilik olan yapı organofilik veya hidrofobik olmaktadır. [36].



Şekil 2.9. Silikalarda katyon değişimi

Polimer silikat etkileşimini arttırmak için eş-anlı (in-situ) blok veya aşırı kopolimer şekillendirmesi yeni bir yöntem olarak bulunmuştur. Bu blok polimerler veya rastgele kopolimerler; yüzey aktif maddelerin alkil iyonları ve polimer matris bileşimine ait

fonksiyonel gruplar arasındaki kimyasal reaksiyon sonucu çeşitli blok uzunluklarında şekillendirilir. Alkilamonyum iyonları, tabakalar arasında bulunan iyonlar ile kolay yer değiştirdikleri için yaygın olarak kullanılmaktadır [37].

Organo-silikatlarda tabakalar arası d-spacing değeri, doğal killere göre daha yüksektir. Katyon değişim özelliği polimer silikat tabakalı nanokompozitlerin sentezlenmesi için büyük önem taşımaktadır. Tabakalar arası mesafenin genişlemesi, reaksiyon sürecinde polimer matrisinin arayüzlere girmesini ve tabakaları homojen olarak açması ile uygun ve üstün özelliklere sahip nanokompozit sentezi yapılmasını sağlamaktadır.

2.4. Kontrollü/Canlı Radikal Polimerizasyon

Polimer sentezinde katyonik, anyonik, halka açılma, yer değiştirme, klasik serbest radikal polimerizasyonu ve kontrollü yaşayan polimerizasyon teknikleri kullanılır. Son yıllarda sağladığı avantajlar sayesinde polimer sentezinde birçok araştırma kontrollü yaşayan serbest radikal polimerizasyonu yöntemi üzerinde yoğunlaşmıştır.

Kontrollü/canlı radikal polimerizasyon teknikleri ile düşük polidispersite indeks değerine sahip, molekül ağırlık kontrolü sağlanabilen polimerik yapılar elde edilebilmektedir [38].

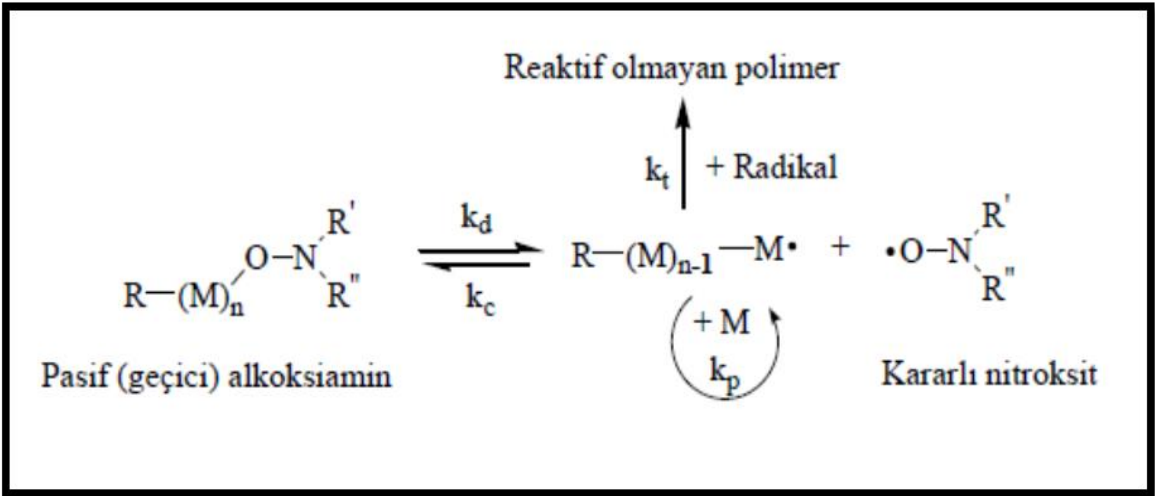
Yaşayan polimerizasyonun ilk tanıtımı ve yöntemin mevcut tanımı Swarc'a aittir. Canlı polimerizasyon tekniğinde, monomer tükenene kadar polimerleşme devam etmektedir. Bunun yanında kontrollü/canlı polimerizasyonda reaksiyonun devamında farklı monomer eklemeleri yapılarak fonksiyonel, dallanmış veya blok kopolimer veya terpolimer sentezleri de yapılabilmektedir. Kontrollü/canlı radikal polimerizasyonunun önemli iki özelliği ise başlangıç basamağının hızlı gerçekleşmesi ve aktif olan atom ve moleküllerdeki hızlı değişimdir. Bu özellikler sayesinde polimerizasyon derecesi önceden belirlenebilir. PDI değeri (M_w/M_n) küçük olan polimer yapıları elde edilebilir [39]. Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme sahiptirler. Kontrollü yaşayan polimerizasyonların sahip olduğu özellikler aşağıda sıralandığı gibidir [40].

- Tüm monomerler tükense bile üretilen polimer zincirleri aktif uçlar içerir ve monomer ilavesiyle polimerleşme yeniden başlar,

- Molekül ağırlığı (M_n), dönüşüm ile doğrusal olarak artar,
- Polimerlerin molekül ağırlığı kontrol edilebilir,
- Dar molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilebilir,
- İkinci monomer ilavesi ile blok kopolimerler hazırlanabilir.

2.4.1. Azot Aracılı Radikal Polimerizasyon (NMP)

Nitroksitler, havada, belirli sıcaklıklara kadar elektron yapısı ve sterik kombinasyonlarından dolayı kararlı bileşiklerdir. Polimer yapıdaki alkoksi-aminler deaktivasyon (k_d) hız sabitiyle kararlı nitroksitlere ve çoğalabilen radikallere ayrılır. Sonrasında nitroksit ile tekrar birleşerek k_c denge reaksiyonu oluştururlar. Büyüyen nitroksit ve azalan/çoğalan radikal derişim ile karakterize edilebilir. Monomer ilavesi ile çoğalma adımı olan k_p gerçekleşir. Alkoksiaminin büyük kısmı deaktif ürünlere ve nitroksite dönüştüğünde ise sonlanma basamağı k_t meydana gelir. Reaksiyon başlangıcında kullanılan alkoksi amin derişimi ile orantılı molekül ağırlığa sahip polimer eldesi sağlanır [41].

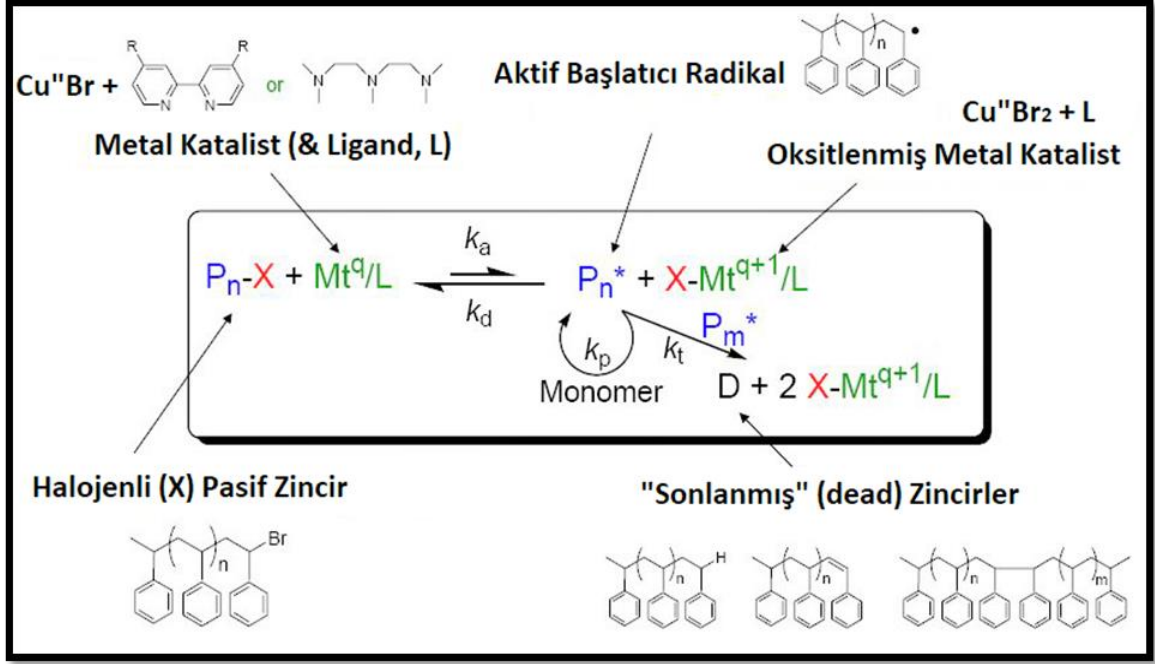


Şekil 2.10. Azot Aracılı Radikal Polimerizasyon (NMP) tekniğinin genel mekanizması

2.4.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) Matyjaszewski ve grubu ile Sawamoto ve grubu tarafından geliştirilmiş yeni bir canlı-kontrollü radikal polimerizasyon tekniğidir. ATRP polimerizasyonunda amaç, dar molekül ağırlık

dağılımı ile hedeflenen molekül ağırlığında, geniş yelpazede monomerlerden oda şartlarında ve safsızlıklara toleranslı olarak polimerlerin üretilebilmesidir. Yöntemde sentezi yapılan polimerin aynı zamanda bir "makrobaşlatıcı" olarak hareket etmesi nedeni ile; yöntem bir "canlı polimerizasyon" özelliği taşımaktadır [42].



Şekil 2.11. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) tekniğinin genel mekanizması

ATRP bileşenlerine bakıldığında (Şekil 2.11); Mt^{q} bir geçiş metalidir. Görevi koordinasyon küresini genişletmek ve oksidasyon numarasını arttırmaktır. L ise ligandı temsil eder. Geçiş metalinin çözünürlüğünü artırırken başlatıcıdan kopan Br gibi halojenlerle metal kompleksi oluşumunu sağlar. Brom ve klor gibi halojen başlatıcılar kullanılarak fonksiyonellik kazandırılmış aktif olmayan polimerler, CuBr/L varlığında aktive olur. Yapılarında yer alan halojen, CuBr/ligand kompleksi yapısına katılarak aktif polimer radikali oluşturur. Monomerler buna eklenerek, polimer zincirlerini kontrollü bir şekilde büyütür. ATRP reaksiyonlarında k_{deact} sabiti k_{act} sabitinden daha büyük olduğundan aktif polimer radikallerine monomerler eklendikten sonra sonlanma işlemine geçmeden bu aktif polimer radikaller tekrar pasif hale geçer. Reaksiyon ortamdaki tüm monomerler bitince sonlanır ve bu

tersinir aktivasyon/deaktivasyon sayesinde kontrollü bir zincir büyümesi gerçekleşir [43].

ATRP'nin Genel Özellikleri;

- I. Başlama aşamasının hızlı olması (özellikle başlatıcı aktifleşmesi) polimer zincirlerinde eş zamanlı büyümeyi sağlar.
- II. Alkilhalojenür ve geçiş metal kompleksi arasındaki denge büyük oranda uyuyan tarafa kayar. Bu denge durumu, büyüyen polimer zincirlerinin uyuyan tür olmasına ve dolayısıyla düşük radikal konsantrasyonuna neden olur. Sonuç olarak polimerizasyonun tümünde radikal sonlanma reaksiyonlarının katkısı en aza indirgenir.
- III. Halojen transferiyle aktif radikallerin deaktivasyonu polimer zincirlerinin yaklaşık olarak aynı hızda büyümesine neden olur. Dolayısıyla dar molekül ağırlığına sahip polimer eldesi sağlanır.
- IV. Uyuyan polimer zincirlerinin oransal olarak hızlı aktivasyona uğraması uygun bir polimerizasyon hızı sağlar.
- V. Radikallerde indirgenme veya yükseltgenme gibi yan reaksiyonlardan kaçınılması için β -hidrojen koparılması uygulanabilir.

ATRP, polimer zincirlerinde eş zamanlı bağlanmayı ve hızlı büyümeyi sağlamaktadır. Bu nedenle radikal sonlanma reaksiyonlarının, polimerizasyonun tümüne olan katkısı en azdır. Halojen transferiyle aktif radikallerin deaktivasyonu polimer zincirlerinde aynı hızda büyümeye neden olur. Dar molekül ağırlık dağılımını sağlar. Yukarıda belirtildiği gibi aktivasyon hız sabiti (k_{act}), deaktivasyon hız sabitinden (k_{deact}) küçük olduğundan dolayı, sonlanma reaksiyonları ve benzeri yan reaksiyonların gerçekleşme ihtimali azalır [44]. Polimerizasyon denge sabitinin (K_{deact}) çok küçük olması durumunda ATRP ya gerçekleşmez ya da oldukça yavaş gerçekleşir. Deaktivasyon sabitinin büyük olması durumunda ise, yüksek radikal konsantrasyonu nedeniyle sonlanma reaksiyonları artar [45]. Radikal konsantrasyonunun artması hedeflenen molekül yapı yerine, yüksek PDI değerine ve düşük molekül ağırlığa sahip polimer eldesine neden olur.

2.4.3. Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

RAFT, tersinir katılma-parçalanma zincir transfer polimerizasyonunda reaksiyona giren tiyokarboniltiyo bileşiklerinin varlığında gerçekleşen serbest radikal polimerizasyonu aynı anlama gelmektedir.

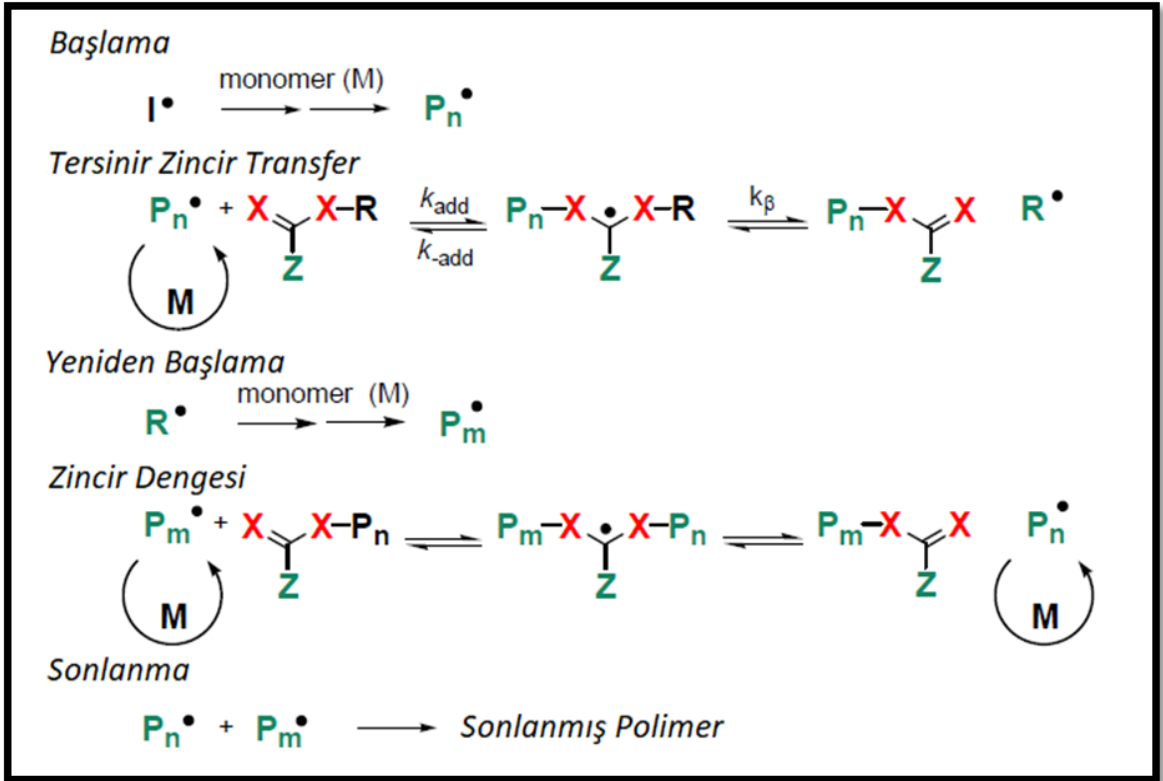
Tiyokarboniltiyo RAFT ajanlarının kullanıldığı yaşayan radikal polimerizasyonu ilk kez 1998 yılında Rizzardo ve arkadaşlarından oluşan Avusturalyalı Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) grubu tarafından rapor edilmiştir. Ayrıca yöntemin tanımlandığı ilk rapor ve konferans raporları da 1998 yılında ortaya çıkmış ve daha sonra bunu patentler ve yayınlar takip etmiştir. Günümüzde NMP ve ATRP ile RAFT yöntemi yaşayan radikal polimerizasyonu ve radikal polimerizasyonunda literatürde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [46].

Son yıllarda RAFT teknolojisinin diğer yöntemlere göre tercih edilmesi mevcutta getirdiği bazı avantajlarından kaynaklıdır. Örneğin, azot aracılı radikal polimerizasyonda gereken olan yüksek sıcaklık kriteri, ATRP polimerizasyonunda ise elde edilen polimerde yer alan metal katalizörün, sonraki aşamalarda bu polimerlerin kullanımlarını kısıtlaması nedeniyle, RAFT polimerizasyonunun son yıllarda daha yaygın olarak tercih edilmesine etken olmuştur [47]. ATRP sonunda alınan polimerlerin metal katalizörden ayrıştırılarak saflaştırılması uzun süreli bir işlemdir. Ayrıca vinil esterler NMP ve ATRP yöntemleri ile polimerleştirilemezken RAFT ile başarılı bir şekilde polimerleştirilebilmektedir. Kontrollü radikal polimerizasyonlarının önemli avantajlarından olan polimer mimarisi ve molekül ağırlığının hedeflenerek ayarlanabilmesi ile dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin üretilmesi için RAFT yöntemi en önemli yöntem olarak kullanılmaktadır [48].

2.4.3.1. RAFT Mekanizması

Tersinir katılma-parçalanma zincir transferi, bozulma eğilimli transfer mekanizması üzerinden yürür. Genellikle ditiyobenzoat veya tritiyokarbonat olan zincir transfer ajanı, ayrılabilen son fonksiyonel grubunu büyümekte olan zincire tersinir olarak transfer eder. Radikal katılma – parçalanma transferi genellikle bir zincir transfer ajanının varlığında genel olarak kullanılan azobisisobütironitril (AIBN) ve benzoil peroksit (BP) başlatıcıları aracılığıyla gerçekleşir. RAFT mekanizmasını kontrol

etmenin yöntemi zincir transfer ajanını seçmede saklıdır. Bu transfer reaksiyonu, ayrılabilen grubun transferi ile oluşan tek bir adımda gerçekleşmez, aynı zamanda ara radikali oluşturmak için ditiyoesterlerintiyokarbonil gruplarına radikal eklenmesini de içerir [49]. Ara radikal daha sonra yeni bir ditiyoester ve radikal oluşturmak için parçalanmaya uğrar. RAFT'ın genel mekanizması aşağıda verildiği gibidir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. RAFT Polimerizasyonun genel mekanizması

- I. Başlama; Bu aşamada, monomer ve başlatıcı reaksiyona girerek radikal grup oluşturur ve aktif polimer zincirinin başlaması sağlanır. Başlatıcılar gibi kullanılan zincir transfer ajanlarının da konsantrasyonları düşüktür. RAFT polimerizasyonunda kullanılan başlatıcı derişimi radikal polimerizasyonda kullanılan başlatıcı derişimine göre daha düşüktür.
- II. Tersinir zincir transfer; ditiyoesterdeki -Z grubunun işlevi radikal grupların, tiyokarbonil (C=S) bağına kolayca bağlanmasını sağlamaktır. İyi bir homolitik ayrılma grubu olması gereken -R grubu ise, S-R bağı arasına yeni monomerler

ekleyip, yeni polimer zincirlerinin başlatılmasını sağlar. Her iki grubun optimum aktivitesi ile tersinir zincir transferi gerçekleşir.

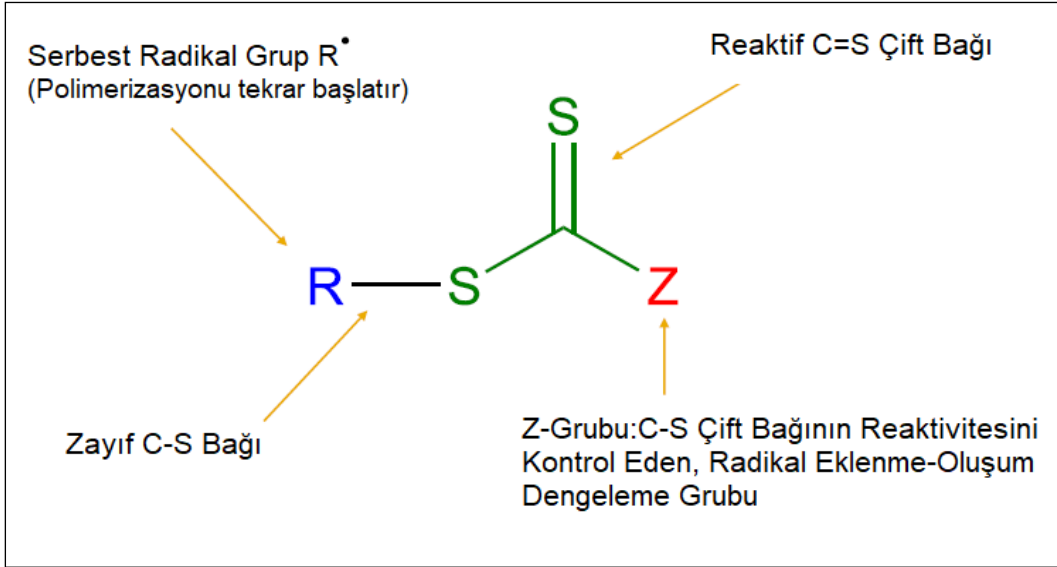
- III. Yeniden başlama; Katılma adımının sonunda açığa çıkan ayrılma grubu (-R·), ortamda bulunan monomerlerle reaksiyona girer. Böylece yeni bir aktif polimer zinciri oluşması sağlanır.
- IV. Zincir dengesi; Bölünme ve tersinir zincir transfer aşamalarında gösterildiği gibi yeni büyüyen polimer zincirleri aktif olmayan tiyokarbonil bileşikler tarafından yakalanır. Böylece bir polimer zinciri hareketsiz olarak RAFT ajanına bağlı dururken, diğer polimer zinciri aktif olarak polimerizasyon reaksiyonu verir. P_M ve P_N olarak gösterilen polimer zincirleri, aktif ve aktif olmayan adımlar arasında dengede bulunurlar. Sistemdeki bu denge aracılığı ile polimerizasyon canlı kalır.
- V. Sonlanma; Radikal değişiminin azalması veya dışardan kontrolü ile RAFT polimerizasyonda sonlanma aşaması gerçekleşir.

RAFT tekniği ile dar polidispersite aralığı ve düzgün molekül ağırlığı dağılımı elde etmek için başlatıcı reaktif değişiminin veya başlatıcı reaktif ile başlatılmış zincir değişiminin minimize edilmesi gerekir. Bu yöntemde göre başlatıcı değişimine bağlı olarak yüksek değişimde RAFT ajanının kullanılması gerekir. Bu yöntemin avantajları, birçok monomerle uyumlu olması ve istenmeyen yan ürünlerin oluşmamasıdır.

Sentezi ve üretilmesi zor olan RAFT ajanlarına ticari olarak ulaşabilsek bile, yine de polimer sentezi sırasında kullanım sırasında malzeme kötü kokuludur. Ek olarak, sentezlenen polimerlerin rengi ditiyoester gruplarına bağlı olarak sarı veya pembe olarak gözlenebilir [49].

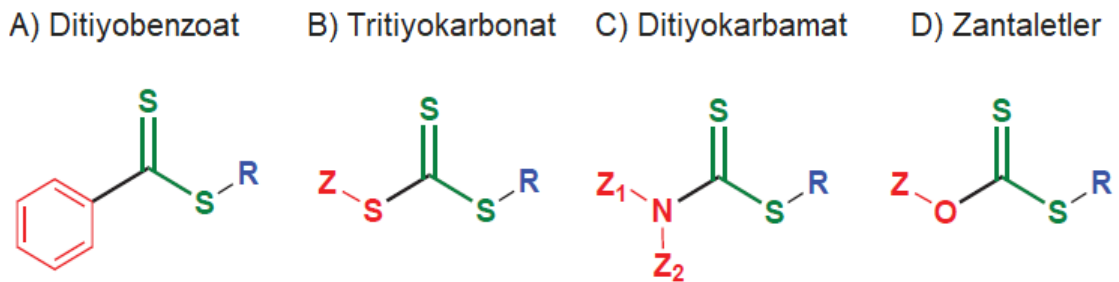
2.4.3.2. Zincir Transfer Ajanı (RAFT) Seçimi

RAFT polimerizasyonunu başarılı bir şekilde gerçekleştirebilmenin en önemli kısmı doğru RAFT ajanını seçmekten geçer. RAFT ajanları tritiyokarbonatlar, zantaletler, ditiyokarbonatlar gibi tiyokarboniltiyobileşiklerini içeren geniş bir yelpazeye sahiptir [50]. Bir RAFT ajanının genel yapısı aşağıda görülen şekildeki gibidir (Şekil 2.13.).



Şekil 2.13. RAFT polimerizasyon ajanının genel yapısı

Zincir transfer ajanının etkinliği reaksiyona giren monomerin ve zincir transfer ajanının R ve Z gruplarının kimyasal özelliklerine bağlıdır. R grubu, S atomundan hiçbir yan reaksiyon gerçekleştirmeden koptuğu için aynı zamanda serbest-radikal şeklinde ayrılan grup olarak da bilinir. Ayrılan radikalik R grubu polimerizasyonu başlatacak yetkinliğe sahiptir. Z grubu aktiveleştirici grup olarak tanımlanır ve C-S çift bağının reaktivliğini kontrol eder. Ara radikalın oluşması sırasında Z grubu dengeleyici grup olarak davranır. Yapılan araştırmalar reaksiyon ortamında, radikal katılma hızını belirleyen grubun Z grubu olduğunu göstermiştir. Z grubu; ariller, ditiyoesterler ya da tritiyokarbonatlardan oluşuyorsa transfer hızı yüksek buna karşın zantaletler ya da ditiyokarbamatlardan oluşuyorsa transfer hızının yavaş olduğu gözlenmiştir.



Şekil 2.14. Kullanılan Ana RAFT Ajanları

Kullanılan ana RAFT ajanları ve özellikleri aşağıda sıralanmıştır [46].

A. Ditiyobenzoat

- Yüksek transfer geçişi
- Hidroliz eğilimli
- Yüksek konsantrasyonlarda gecikmeye neden olan,

B. Tritiyokarbonat

- Yüksek transfer geçişi
- Hidrolitik açıdan stabil
- Daha az gecikmeye neden olan

C. Ditiyokarbamat

- Nitrojen ile ajan değişimi
- Elektron bakımından zengin monomerlerle etkili

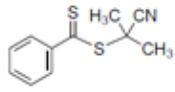
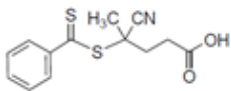
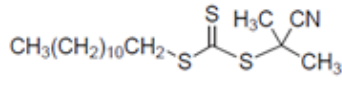
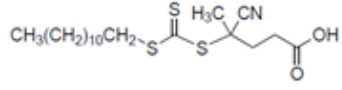
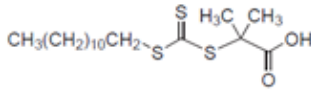
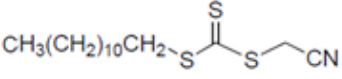
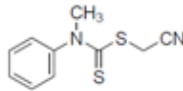
D. Zantaletler

- Düşük transfer geçişi
- Düşük aktivitedeki monomerlerle daha etkili
- Elektron alan ajanlarla daha aktif

2.4.3.3. RAFT Polimerizasyonunda Kullanılan Monomerlerin Seçimi

Kopolimer veya terpolimer oluştururken monomerlerin seçimi, elde edilen ürünün son halinin genel performansında etkilidir. Her monomerin kendine özgü kimyasal özellikleri sayesinde ürün çeşitliliği sağlanır. Belirli monomerler, kaplama malzemesi olarak da kullanılabilen ürünün son haline yüzey dayanaklılığı, sertlik, esneklik, çizilmeye karşı dayanıklılık, suya karşı dayanıklılık, etkin uzama, yapışma ve çözücüye karşı dayanıklılık gibi üstün özellikler katar [51]. Monomerlerin polimere kattığı özellikler polimer zincirinin iskelet uzunluğuna (iskelettteki karbon sayısı) ve monomerin kimyasal yapısına bağlıdır. Monomer-RAFT ajan uyumu aşağıdaki Çizelge 2.2'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 2.2. RAFT ajan-Monomer uyumluluk çizelgesi [52]

İsim	Yapı	Açıklama
2-Siyano-2-propil benzoditiyoat		Kontrollü radikal polimerizasyonu için kullanılan Raft ajanlarıdır. Özellikle metakrilat ve metakrilamit monomerleriyle uyumludurlar.
4-Siyano-4-(fenilkarbano-tiyolitiyo)pentanoik asit		Kontrollü radikal polimerizasyonu için kullanılan Raft ajanlarıdır. Özellikle metakrilat, metakrilamit ve stiren monomerleriyle uyumludurlar.
2-Siyano-2-propil dodesiltrityokarbonat		Kontrollü radikal polimerizasyonu için kullanılan Raft ajanlarıdır. Özellikle metakrilat, metakrilamit ve stiren monomerleriyle uyumludurlar.
4-Siyano-4-[(dodesilsülfonitriyokarbonil)sülfonil]pentanoik asit		Kontrollü radikal polimerizasyonu için kullanılan Raft ajanlarıdır. Özellikle stiren, akrilat, metakrilat ve akrilamit monomerleriyle uyumludurlar.
S-1-dodesil-S'-(α, α'-dimetil-α"-asetikasit) trityokarbonat		Kontrollü radikal polimerizasyonu için kullanılan Raft ajanlarıdır. Özellikle stiren, akrilat, metakrilat ve akrilamit monomerleriyle uyumludurlar.
Siyanometil dodesiltrityokarbonat		Kontrollü radikal polimerizasyonu için kullanılan Raft ajanlarıdır. Özellikle vinil ester ve vinil amit monomerleriyle uyumludurlar.
Siyanometil metil(fenil) karbomoditiyoat		Kontrollü radikal polimerizasyonu için kullanılan Raft ajanlarıdır. Özellikle vinil ester ve vinil amit monomerleriyle uyumludurlar.

2.5. Fonsiyonel Kopolimer Bazında Nanokompozitler Üzerine Yapılan Çalışmalar

Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ve bunların polimer silikat tabakalı nanokompozit uygulamalarında bugüne kadar genellikle serbest radikal polimerizasyon çalışmaları mevcuttur. İyonik polimerizasyon, ATRP, RAFT gibi teknikler PST nanokompozit hazırlamada nadiren kullanılmıştır. [53], [54]. Katyonik RAFT ajanlarını sentezleyerek bunların iyon değişimi prosesi ile silikat modifikasyonunda kullanılması önemli bir gelişim olarak öne çıkmaktadır. Katyonik RAFT ajanlarının sentezi zor olmasına rağmen, bu tekniğinin diğer radikal polimerizasyon tekniklerine göre sağladığı avantajlar polimer silikat tabakalı yapıların yüzey morfolojisinde ve yapısında gözlenmektedir [53].

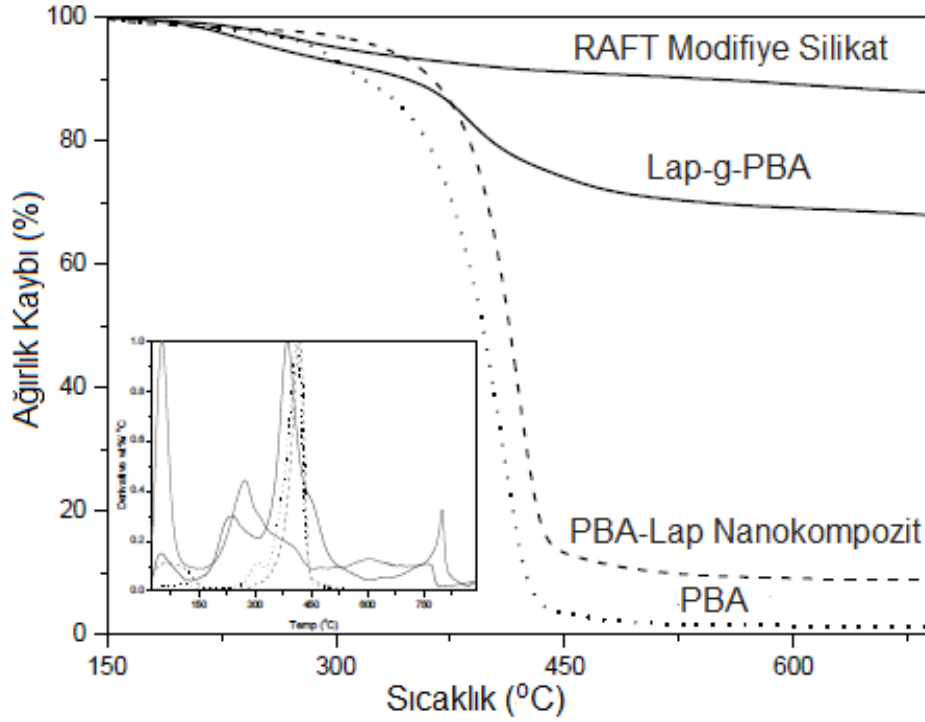
Salem ve Shipp (2005) çalışmasında serbest RAFT ajanlarının PS, PMMA, ve PBA/Silikat sistemlerinde polimerizasyonu kontrol ettiğini eş anlı interkalasyon

metodu ile göstermişlerdir [55]. Ayrıca polimerize olabilen yüzey aktif maddelerle modifiye silikat üreterek bunları RAFT ajan varlığında nanokompozit sentezinde kullanmış, nanoyapıda RAFT ajan varlığında herhangi bir değişim gözlenmemiştir [56]. Di ve Sogah ditiyokarbamat ile modifiye edilmiş silikat ile PS bazlı nanokompozit üretmişlerdir. Ancak ditiyokarbamatlar zayıf polimerizasyon kontrol özellikleriyle bu çalışmada öne çıkmıştır.

Fallahi, Koohmareh, 2012'deki çalışmasında, Polistiren/MMT nanokompozitleri Bifenol-A RAFT ajanı ve modifiye MMT silikatları varlığında RAFT polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. GPC ile analiz edilen polimer yapılarında düşük PDI ve belirli bir aralıkta molekül ağırlığı elde edilmiştir. XRD ve TEM sonuçları incelendiğinde tabakalı yapının eksfoliyasyon gösterdiği, termal analizlerde ise saf polistirene göre PS/MMT yapısının termal stabilitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür [57].

Zhang ve Pan, 2005 tarafından yapılan bir çalışmada yeni nesil RAFT ajan (10-karboksilik asit-10-ditiyobenzoat-desiltrimetil amin bromid(CDDA)) sentezleyerek MMT tabakaları arasına interkale olarak yerleştirilmiştir. Polistiren-RAFT nanokompozitleri eş-anlı(yerinde) RAFT polimerizasyonu metoduyla CDDA modifiye MMT RAFT ajan olarak kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. MMT ayrıştırılması sonucu bakılan analizlerde önceden belirlenmiş olan molekül ağırlığı ve düşük PDI değerleri gözlenmiştir. XRD ve TEM analizlerinden dağılmış tabakalı yapı elde edildiği görülmüştür. Sentezlenen nanokompozitlerin termal stabilitelerinin de geliştiği belirlenmiştir [58].

Chirowodza, 2005 doktora çalışmasında yeni katyonik RAFT ajan hem Laponit yüzeyinde modifiye hem de polimerizasyonu kontrol etmek amacıyla tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Laponit yüzeyi zincir transfer ajanı (CTA) ile iyon değişimi metoduyla modifiye edilmiştir. Polibutilakrilat (PBA) yapılarına laponit graft edilerek ve PBA/RAFT modifiye laponit ile nanokompozitler sentezlenmiştir. TGA analizleri %2-3 kil eklenmiş yapıların yüksek bir termal stabilite gösterdiğini belirtmektedir [59].



Şekil 2.15. RAFT-Modifiye Silikat, Lap-graft-P(BA), PBA-Laponit NC ve Saf PBA Termal analiz [59]

Termal analiz grafiğinde (Şekil 2.15) %2 laponit nanokompozit içeren yapının PBA yapısına göre termal stabilitesinin önemli oranda artış gösterdiği ve bunun da silikat tabakalarının polimer yüzeylerinde bariyer etki oluşturmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Graft edilmiş aralanmış (interkale) yapılarda ise dayanım daha fazla olabilmektedir [59].

Baskaran ve arkadaşları (2004), stiren ve metilmetakrilat monomer karışımını başlatıcı modifiye CNT' le etkileştirerek ATRP yöntemiyle CNT polistiren-kometilmetakrilat kompozit malzemesini sentezlemişlerdir. Cui ve arkadaşları stiren ve MWCNT'ü RAFT polimerizasyonuna tabi tutmuşlardır. Bu amaçla ilk olarak okside edilmiş CNT üzerine tiyokarbonitio RAFT ajanını bağlamışlardır. Daha sonra 2, 2'-azoizobütüronitril ve RAFT ajanı varlığında stireni polimerleştirerek kompozit malzeme tasarlamışlardır. Ayrıca RAFT polimerizasyon yöntemi ile suda çözünebilir farklı türdeki iyonik polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Poli[2-(dimetil amino)etil metakrilat], poli (akrilik asit) ve poli-[3-(N-(3-metilmetakrilatamilpropil)-N,N'-dimetil) aminoproponat sulfat] polimerleri MWCNT yüzeyine bağlanmıştır [60].

Jawahar (2006) ve arkadaşları PE-MMT sentezi ile ilgili çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada yığın polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. %1-3-5 oranlarında silikat içeriği kullanılmış olup hem organik hem de inorganik silikatlarla nanokompozitler sentezlenmiştir. Silikatlarda tabakaları arası d-spacing değerleri mekanik ve fraksiyon özellikleri incelenmiştir. XRD ve SEM, sertlik ve sürtünme analizleri ile yapılar karakterize edilmiştir. %5 organik silikat içeren yapılarda aralanmış tabakalı yapı elde edilirken, %1 ve %3 organo-silikat içeren yapılarda dağılmış tabakalı nanokompozitler elde edilmiştir. İnorganik silikat ile sentezlenen nanokompozitlerde ise tabakalı yapının aynı durumda kaldığı gözlenmiştir. Saf polyesterin sertliğinin nanokompozitlere göre yüksek olduğu görülmüştür. Sürtünme dayanımında ise nanokompozit yapılarda %85'lik bir iyileşme gözlenmiştir [61].

Jang ve arkadaşları (2005) çalışmalarında PS-MMT nanokompoziti in-situ polimerizasyonu metoduyla sentezlemişlerdir. Montmorillonit ve hektorit silikatları alkilamonyum yapıları ile modifiye edilmiştir. X-ışını analizlerine göre aralanmış tabakalı nano yapılar elde edilmiştir. PS bozunma mekanizması termal analiz sonuçlarına göre incelenmiş, nanokompozit yapıdaki PS'in daha yüksek dayanıma sahip olduğu ve bozunma mekanizmasının değiştiği görülmüştür. DSC sonucuna göre ise kil tabakalarının bariyer özellikleri ile ısı salınımını düşürdüğü belirtilmiştir [62].

Qi ve arkadaşları (2005) yatışkın koşulda, silikat içeren stirenin serbest radikalik polimerizasyonu ile PS/MMT nanokompoziti hazırlamışlardır. Sentezlenen nanokompozitin yapısı, termal kararlılığı, ortalama molekül ağırlığı, reolojik davranışları ve camsı geçiş sıcaklığı üzerinde belirli analizler yapılmıştır. PS/MMT nanokompozitinin MMT yüzdesi arttıkça saf polistirene göre ortalama molekül ağırlığının arttığını gözlemlemişlerdir. Nanokompozitlerin, PS'den daha yüksek ortalama molekül ağırlığına, daha iyi termal kararlılığa sahip olduğunu ve daha düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [63].

Zeng ve arkadaşları tarafından 2002 yılında yapılan çalışmada, PS/MMT ve PAN/MMT nanokompozitleri sentezlemiştir. Çalışmada organo modifiye silikat kullanılmış ve başlatıcı 2,2-azobis(izobutironitril) varlığında tabakalar arası polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçlarına göre eksfoliye dağılmış

tabakalı bir yapı olduğu görülmüştür. FTIR spektrumuyla da polimer silikat tabakalı nanokompozitlerin yapısı doğrulanmıştır [64].

2004 yılında Çelik ve Önal yaptıkları çalışmada, serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile poli(g-metakrilat/MMT) nanokompozit sentezi gerçekleştirmişlerdir. Polimer konsantrasyonu değiştirilerek çok sayıda nano yapı sentezlenmiş ve XRD, FTIR, TGA ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Termal analizlere göre nanokompozit yapılarda bozunma sıcaklıklarının arttığı, bozunma hızının ise azaldığı görülmüştür. Nanokompozitlerin bozunma sıcaklığının saf polimerden daha yüksek olduğu ve termal bozunma hızının azaldığını ortaya çıkmıştır. SEM görüntülerine göre polimer matrisi içerisinde homojen dağılmış silikat tabakalarının gözlemlendiği ve yapının intercalated yapıya uygun olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon, nem tutuculuk özellikleri de nanokompozitlerde incelenmiştir [65].

Gopakumar ve arkadaşları (2002) eriyik fazda polimerizasyon yöntemini kullanarak PE-MMT kompozitlerini ve eksfoliyeli MMT tabakaları arasında dağılmış (PE-g-MAN) matris yapıları nanokompozitleri sentezlemişlerdir. Tamamıyla dağılım tabakalı silikatlarda Nanoboyutta dağılmış tabakalar nükleasyon ajanı gibi davranırken, polimer kristalizasyon oranı ve kristalizasyon sıcaklığı artarken, yapılarda kristalinite derecesi düşer. PE-Kil kompozitleri geleneksel makrokompozit gibi davranarak reolojik özellik ve Young modülü değerlerini artırır. Nanoboyutta dağılmış tabakalar içeren nanokompozitler ise yüksek viskozite, elastik özellikler ve sertlikte artış göstermektedir. Bu sonuç polimer matris ve silikat tabakaları arasındaki geniş yüzey alanından dolayı meydana gelen güçlü faz adezyonundan kaynaklanmaktadır [66].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Malzemeler

Sentezlerde kullanılan kimyasal malzemeler, monomer, silikat, ajan ve diğer yardımcı kimyasalların özellikleri ve menşei hakkında kısa bilgiler bu bölümde sunulmuştur. Yapılan deneysel çalışmalar ve karakterizasyonların büyük kısmı University at Buffalo (State University of New York) Kimya Bölümünde yapılmıştır.

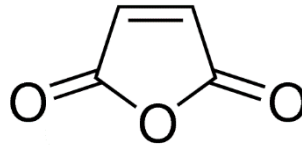
3.1.1. Monomerler

3.1.1.1. Maleik anhidrit

Maleik anhidrit monomeri (MA) Fluka (İsviçre) firmasından “yığın” formda temin edilmiştir. MA monomeri homojen yapıda kolay çözünebilmesi için toz halinde kullanılmıştır. MA, kolayca asit formuna geçebilme özelliğine sahip olduğundan dolayı, önce saf benzen çözeltisinden tekrar kristallendirme ve süblimasyon yöntemleriyle saflaştırılarak kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Maleik anhidritin fiziksel özellikleri

Molekül Ağırlığı (g/mol)	98.06
Erime Noktası (°C)	52-54 °C
Kaynama noktası (°C)	199



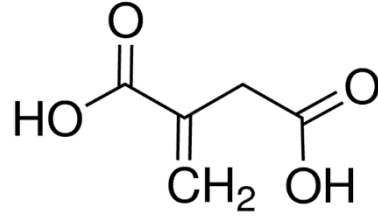
Şekil 3.1. Maleik anhidritin kimyasal yapısı

3.1.1.2. İtakonik Asit

İtakonik asit monomeri (IA) Fluka (İsviçre) firmasından beyaz kristal formda temin edilmiş olup, 60°C`deki sulu çözeltisinden tekrar kristallendirme yöntemiyle saflaştırılarak kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. İtakonik asit fiziksel özellikleri

Molekül Ağırlığı (g/mol)	130.1
Özgül ağırlığı (g/cm ³)	1.573 (25 °C)
Erime noktası (°C)	165-168 °C



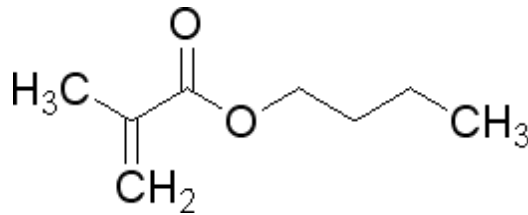
Şekil 3.2. İtakonik asit kimyasal yapısı

3.1.1.3. N-Bütülmetakrilat

N-Bütülmetakrilat monomeri Sigma-Aldrich-Merck (Almanya) firmasından sıvı formda alınmış olup, kopolimer ve nanokompozitlerde kullanılmıştır. N-bütülmetakrilat monomeri kullanılmadan önce vakum altında distilasyon yoluyla saflaştırılmıştır.

Çizelge 3.3. N-Bütülmetakrilat fiziksel özellikleri

Molekül Ağırlığı (g/mol)	142.19
Özgül ağırlığı (g/cm ³)	0.894
Kaynama noktası (°C)	163



Şekil 3.3. N-Bütülmetakrilat'ın kimyasal yapısı

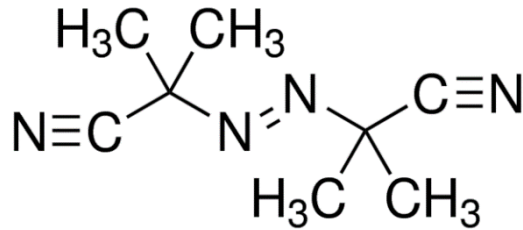
3.1.2. Başlatıcı, Silikat ve RAFT ajanları

3.1.2.1. Azoisobütironitril (AIBN)

α , α' -Azobisisobutyronitrile (AIBN) Fluka (İsviçre) firmasından temin edilmiştir. AIBN radikal polimerizasyonda başlatıcı olarak kullanılan ve endüstride plastik sanayiinde kullanım alanı bulan toksisitesi yüksek bir maddedir. Bu çalışmada çözültideki MA, IA ve BMA monomerlerinin oluşturduğu kopolimerleşmede başlatıcı olarak kullanılmıştır. AIBN kullanımı diğer bir radikal başlatıcı olan benzoil perokside göre parlama riski daha az olduğundan daha güvenlidir. AIBN metanol, etanol ve metil etil keton (MEK) gibi çözücülerde çözünürken, suda çözünmez. Çalışmada AIBN kullanılmadan önce metanolde tekrar kristallendirme yöntemiyle saflaştırılmıştır.

Çizelge 3.4. AIBN fiziksel özellikler

Molekül Ağırlığı (g/mol)	164.21
Erime noktası (°C)	104



Şekil 3.4. AIBN kimyasal yapısı

3.1.2.2. Dimetildodesilamin-Montmorillonit (DMDA-MMT)

Dimetildodesilamin(DMDA)-Montmorillonit(MMT) (Viskobent SB-1), Bensan (Enez, Türkiye) firmasından temin edilmiş olup, aşağıdaki karakteristik özelliklere sahiptir: Spesifik yüzey alanı $43.6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, spesifik mezopor hacmi $0.14 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, %N içeriği 1.12 % ve %C içeriği 32.56 %, kristalinite derecesi 58.2 % (XRD), Erime noktası (T_m) 158.4°C (DSC ile yüzey alkilamin kompleksi), bozunma sıcaklığı $T_{d(\text{onset})}$ 238°C ve $T_{d(\text{max})}$ 361°C (TGA)'dir.

3.1.2.3. Oktadesilamin-Montmorillonit (ODA-MMT)

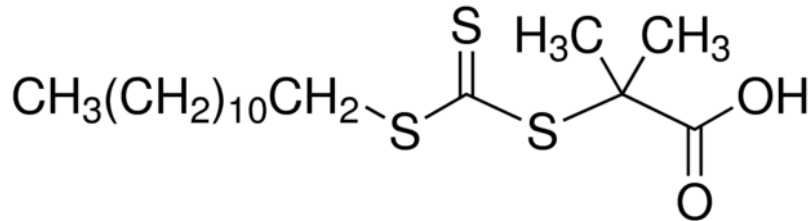
Oktadesilamin(ODA)-Montmorillonit(MMT) Sigma Aldrich-Merck (1.30E. Nanocor Corporation, Almanya) firmasından temin edilmiş olup, aşağıdaki karakteristik özelliklere sahiptir: 25-30 % oktadesil amin; partikül büyüklüğü 8-10 µm, yığın yoğunluk 0.41 g/cm³, kristalinite 52.8 % (XRD), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 108.4°C (DSC, yüzey alkil (C₁₂) amin grubu), bozunma sıcaklığı $T_{d(onset)}$ 275°C ve $T_{d(max)}$ 380°C (TGA) 'dir.

3.1.2.4. S-Dodecyl-S'-(α,α' -dimethyl- α'' -acetic acid)trithiocarbonat (RAFT-1)

Çalışmalarda RAFT ajanı olarak kullanılan S,S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asid) tritiyokarbonat (C₁₇H₃₂O₂S₃) malzemesi Sigma-Aldrich-Merck (Almanya) firmasından katı kristalik formda temin edilmiştir. Daha sonra S-Dodesil-S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asid) tritiyokarbonat ajanı Lai ve arkadaşları tarafından belirtilen yöntemle de sentezlenmiştir. (49, Lai, 2002).

Çizelge 3.5. S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asid)tritiyokarbonat fiziksel ve kimyasal özellikler

Molekül Ağırlığı (g/mol)	364.63 g/mol
Erime noktası (°C)	57-63 °C
Safılık (Titrasyon NaOH)	97.5- 102.5 %
Karbon	54.6- 57.4 %
Sülfür	25.7- 27.0 %



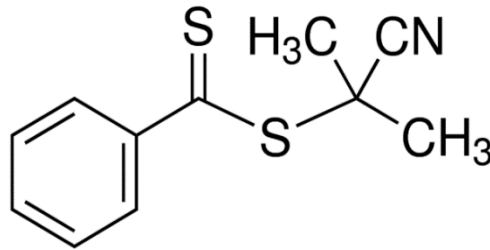
Şekil 3.5. S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asid)tritiyokarbonat kimyasal yapısı

3.1.2.5. 2-Cyano-2-propyl benzodithioate (RAFT-2)

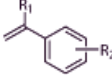






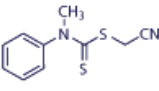
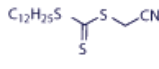
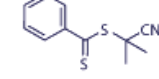
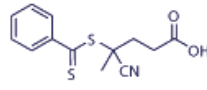
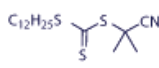
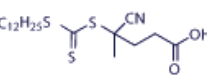
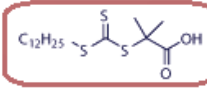
RAFT ajanı olan 2-Siyano-2-propil benzoditiyoat ise Sigma-Aldrich/Merck (Almanya) firmasından sıvı formda temin edilmiştir.

Çizelge 3.6. 2-Siyano-2-propil benzoditiyoat fiziksel ve kimyasal özellikler

Molekül Ağırlığı (g/mol)	221.34 g/mol
Erime noktası (°C)	28-31 °C
Yoğunluk	1.146 g/mL
Safılık (Titrasyon NaOH)	≥97 %
Karbon	52.52 - 66.85 %
Sülfür	25.49 - 32.44 %



Şekil 3.6. 2-Siyano-2-propil benzoditiyoat kimyasal yapısı

							
	stiren	akrilat	akrilamid	metakrilat	metakrilamid	vinilester	vinilamid
	—	—	—	—	—	+++	+++
	+++	+++	+++	—	—	—	—
	++	+	—	+++	+++	—	—
	++	+	+	+++	+++	—	—
	+++	++	++	+++	+++	—	—
	+++	++	++	+++	+++	—	—
	+++	+++	+++	+	+	—	—

Şekil 3.7. RAFT ajan / Monomer uyumluluk gösterimi

3.1.3. Çözücüler ve diğer kimyasallar

Kopolimer ve nanokompozit sentezlerinde çözücü olarak metil etil keton (MEK) ve dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 72,11 g/mol, özgül ağırlığı 0,805 g/cm³ ve kaynama noktası 80°C olan MEK büyük çapta üretilen, akrilik, reçine, selüloz, asetat içeren proseslerde ve plastik ve tekstil endüstrilerinde kullanılan ve kolay buharlaşabilen bir çözücüdür.

Diğer kullanılan solvent olan DMF; (CH₃)₂NC(O)H formülüne sahip olup, molekül ağırlığı 73,10 g/mol, özgül ağırlığı 0.944 g/mL ve kaynama noktası 153°C olan organik bir bileşiktir. Metanol, yapılan çalışmada reaksiyon sonlandırıldıktan sonra alınan sıvı karışımın çöktürülmesi işleminde kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 32,04 g/mol, özgül ağırlığı 0,791 g/cm³ ve kaynama noktası 64,7°C'dir. Diethyl eter ise çalışmada polimer veya nanokompozitlerin diğer safsızlıklardan ayrılması için yıkama işlemlerinde kullanılmıştır. Şeffaf, yüksek derecede yanıcı, düşük kaynama

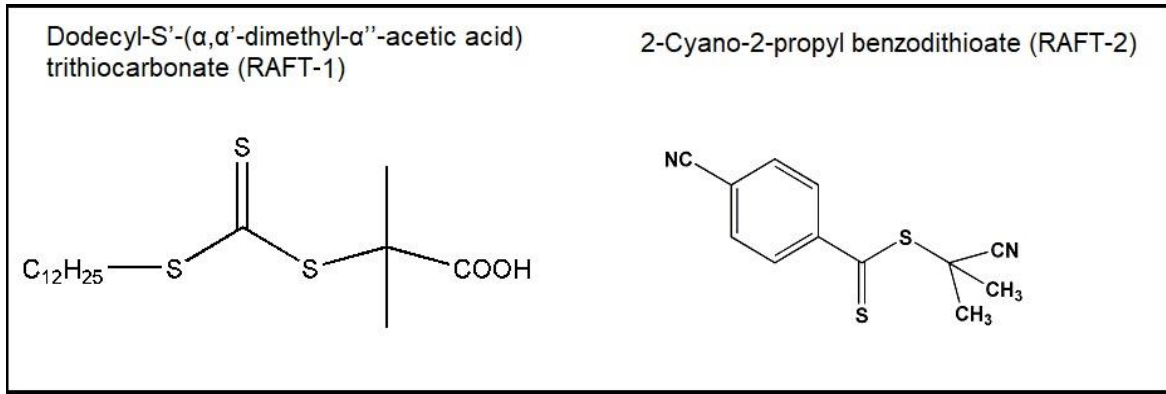
noktasına sahip, suda çözünebilen bir bileşendir. Molekül ağırlığı 74,12 g/mol, özgül ağırlığı 0,713 g/cm³ ve kaynama noktası 34,6°C'dir.

3.2. RAFT Polimerizasyonu ile Kopolimer Sentezi

Fonksiyonel olarak elektron alıcı monomerler olan maleik anhidrit ve onun türevleri (fumarik asit, amidleri ve esterleri, maleimidler, sitrakonik ve itakonik asit/anhidritler, ester yapıları ve bunların fonksiyonel türevleri) zor homopolimerleşme gösteren ancak donör alıcı tip olan vinil, allil, akrilik monomerlerle kolaylıkla kopolimerleşme gösteren sistemler olup, radikal polimerizasyon, kontrollü/canlı polimerizasyon, siklopolimerizasyon yöntemleriyle dallanmış, çapraz ve kendiliğinden oluşan yapılar ile yüksek performanslı mühendislik ve biyomühendislik malzemeleri oluşturmada geniş bir kullanım alanına sahiptir. İtakonik asit-anhidrit yapısı da serbest radikal polimerizasyon ile homopolimerleşme gösterebilen ve MA yerine kullanılabilen bir monomerdur. Kopolimer yapılarda kullanılmasının avantajı zincirlerde daha homojen ve rastgele dağılım göstermesidir.

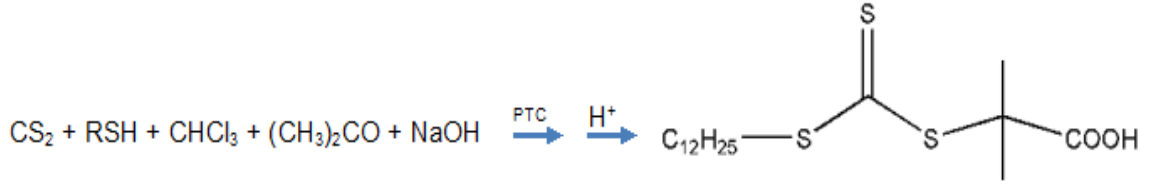
RAFT polimerizasyonu bu çalışma için kullanılacak en uygun yöntem olarak seçilmiştir. Bu yöntemde konvansiyonel serbest radikal polimerizasyon gibi zorlayıcı gereksinimlere ihtiyaç duyulmamaktadır. Ayrıca bu uygulama çeşitli fonksiyonel gruplar içeren monomerlerin kontrollü polimerizasyonu ile ürün eldesine olanak sağlar. Bu proseste, büyüyen serbest radikal zincirler ve dormant zincirler arasındaki etkileşimlerin transfer reaksiyonları ditiyoester/tritiyokarbonik ajanları ile sağlanmaktadır.

MA ve BMA monomerleri arasındaki konvansiyonel radikal teknik ile sağlanan kopolimerizasyon ile rastgele (random) kopolimer elde edildiği bilinmektedir. Ancak kopolimerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı detaylı olarak incelenmemiştir. Çalışmanın bu aşamasında Poli(maleik anhidrit-ko-n-butylmetakrilat) yapıları farklı miktarlarda BMA içerecek şekilde RAFT polimerizasyonu metoduyla sentezlenmiştir. Çalışmada iki farklı RAFT ajanı (Şekil 3.8.) S-Dodecyl-S'-(α,α' -dimethyl- α'' -acetic acid)trithiocarbonate (RAFT-1), 2-Cyano-2-propyl benzodithioate (RAFT-2) kullanılmış olup, alınan sonuçlarda kopolimer oluşumları polidispersite davranışları ve molekül ağırlık dağılımları incelenmiştir.



Şekil 3.8. Kullanılan RAFT Ajanları

Katı kristalik yapıya sahip ve pembe renkli olan S-Dodesil-S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asid) tritiyokarbonat sentezi Lai ve arkadaşları tarafından belirtilen yöntemle yapılmıştır (49, Lai, 2002). Bu yöntemde 80,76 g (0,4 mol) dodesan etiol, 192,4 g (3,31 mol) aseton ve 6,49 g (0,016 mol) aliquot 336 kimyasalları ceketli reaktörde nitrojen atmosferinde 10°C'de 20 dakika karıştırılmıştır. Aynı bir karışım olarak %50'lik NaOH (33,54 g, 0,42 mol) ve H₂O karışımı yapılmış ve diğer karışıma 20. dakikadan sonra damla damla 20 dakikada ilave edilmiştir. 15 dk karışımdan sonra üzerine 40,36 g (0,69 mol) asetonda çözülmüş 30,42 g (0,4 mol) karbon disülfid yine damla damla ilave edilmiştir. Bu ilave sonrası karışım rengi kırmızıya dönmektedir. Kloroform (71,25 g., 0,6 mol) ve %50'lik NaOH (160 g., 2 mol) ve H₂O çözeltisi tek seferde eklenmiştir ve gece boyunca (yaklaşık 16 saat) karışmaya bırakılmıştır. 16 saat sonrasında su ve konsantre hidroklorik asit, solüsyonu asitleştirmek için ilave edilmiştir. Fazla asetonun uzaklaştırılması için reaktör N₂ ile süpürülmüştür. Katı madde buhner hunisi kullanılarak süzülümüş, alınan kısım fazla miktarda 2-propanol ile yıkanmıştır. Çözünmeyen kısım alınarak S-Dodesil-S'-(1-dodesil) tritiyokarbonat olarak adlandırılmıştır. Diğer 2-propanolde çözülmüş olan kısım alınarak evaporatörde propanol uzaklaştırılmıştır. Üzerine hekzan eklenerek yüksek sıcaklıkta malzeme çözülmüş ve kristallendirmeye bırakılmıştır. 3 defa tekrar kristallendirme işlemi yapıldıktan sonra malzeme alınarak kurutulmuş ve S-Dodesil-S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asid) tritiyokarbonat olarak sentez tamamlanmıştır. Reaksiyon şeması Şekil 3.9.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.9. S-Dodesil-S'-Bis(α,α'-dimetil-α''-asetik asid) tritiyokarbonat RAFT-1 ajan sentezi

Diğer RAFT ajanı olan 2-Siyano-2-propil benzoditiyoat ise Sigma-Aldrich-Merck (Almanya) firmasından sıvı formda alınmıştır.

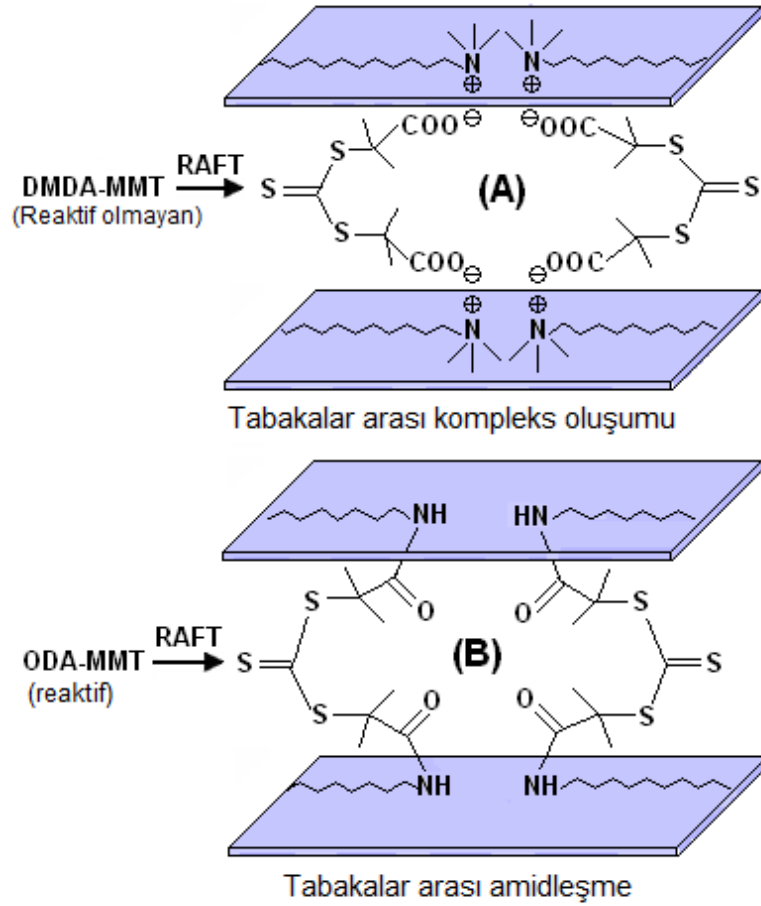
Kopolimer sentezinde kullanılan yöntem RAFT polimerizasyonu yöntemidir. Bu yöntemde seçilen monomerlerin (MA ve BMA) çözünebilmesi için metil etil keton (MEK) uygun çözücü olarak seçilmiştir. Örnek olarak Poli(MA-ko-BMA)(200:200/1)/RAFT-1 kopolimeri sentezinde, 0,02 mol (1.96 g) MA, 0.02 mol (2.84 g, 3.2 ml) BMA, $1 \cdot 10^{-4}$ mol, (0,036 g) RAFT-1 ve 15 ml MEK (toplam monomer miktarının hacmen 3 katı) kullanılmıştır. Tüm reaksiyonlar 60°C sıcaklıkta, 300 rpm karıştırıcı hızında ve 24 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Başlatıcı olarak AIBN kullanılmıştır. Sıcaklık kontrolü kolay olan tekli "carousel" tip reaktör polimer sentezlerinde kullanılmıştır (Şekil 3.10). İnert ortamı sağlamak için reaksiyon boyunca reaktörden azot veya argon gazı geçirilmiştir.



Şekil 3.10. Carousel tip polimerizasyon reaktörü.

3.3. Aralanmış Tabakalı RAFT...ODA-MMT Kompleksi ve RAFT...DMDA-MMT Kompleksi Sentezi

Bu aşamada iki farklı amin grubu olan dimetil-dodesilamin ve oktadesil amin ile modifiye edilmiş olan montmorillonit silikatının tabakaları arasında RAFT ajanı olan S-Dodesil-S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asid) tritiyokarbonat ($C_{17}H_{32}O_2S_3$) yerleştirilmiştir. RAFT ajan/O-MMT karışımı; RAFT...ODA/DMDA-MMT (1:2) molar oranında ayarlanarak metil etil keton (MEK) içerisinde $50^\circ C$ 'de 3 saat karıştırılır. Hazırlanan karışım oda sıcaklığında fazla metanol içerisinde yüksek hızda karıştırılarak, toz halindeki ürünün çöktürülerek eldesi sağlanır. Toz halindeki kompleks filtre edilir ve vakum altında kurutmaya tabi tutulur. RAFT...ODA-MMT kompleksinde amid türevlerinin eldesi için $120^\circ C$ 'de 1 saat termal işleme tabi tutulur. Amid türev oluşum mekanizması FTIR ile kontrol edilmiş olup XRD ve SEM analiz yöntemleri ile doğrulanmıştır.



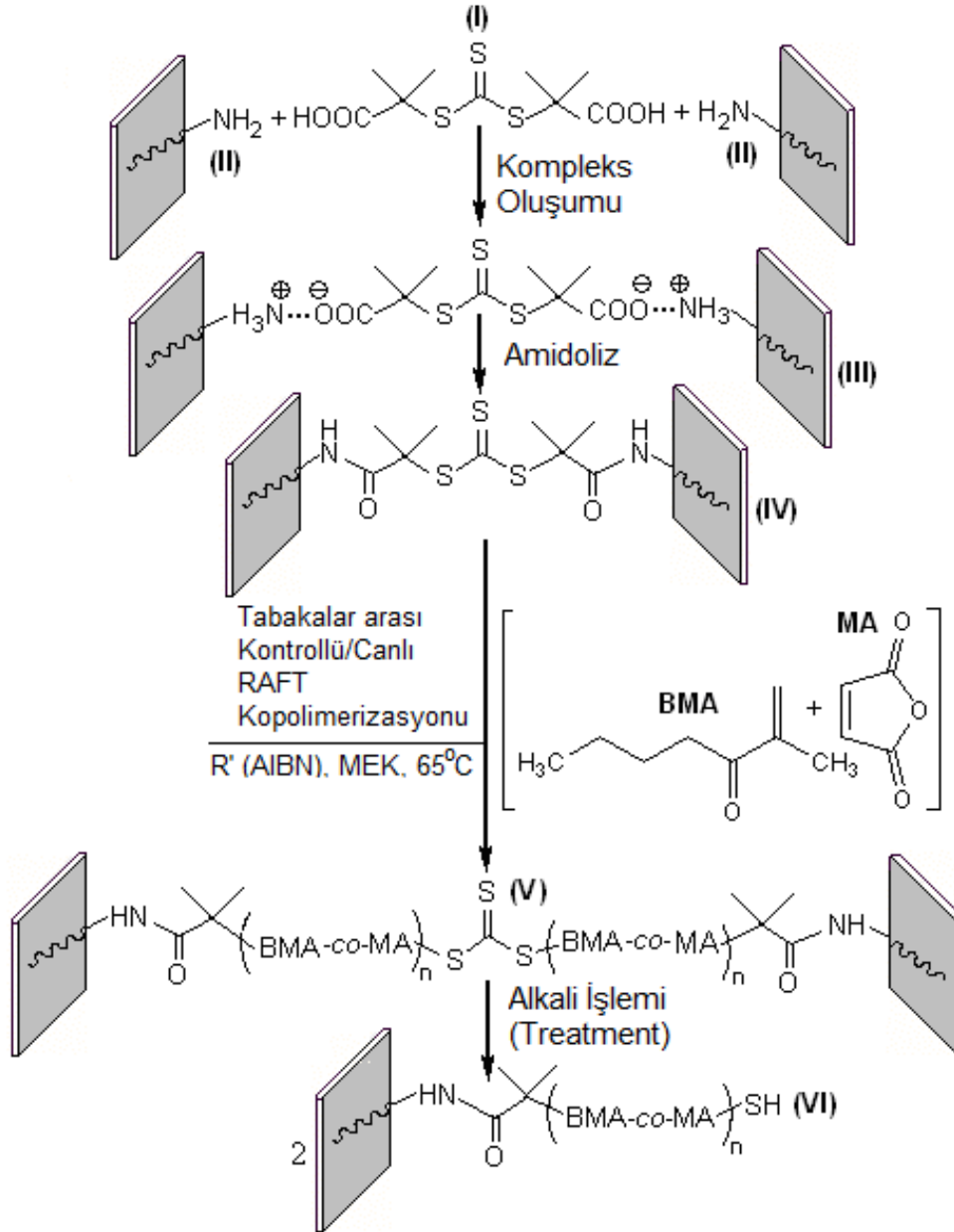
Şekil 3.11. Tabakalar arası [RAFT...DMDA-MMT], [RAFT...ODA-MMT] kompleks oluşum mekanizması

İki serbest pendant karboksilik grup içeren RAFT ajanı, RAFT...DMDA kompleksinde dimetildodesil amonyum katyonu içeren O-MMT ile güçlü hidrojen bağı oluştururken, RAFT...ODA kompleksinde ise oktadesil amin ile amidleşme etkileşimi sonucu kompleks oluşumu sağlar.

3.4. Tabakalar Arası Kontrollü/Canlı RAFT Kopolimerizasyonu

3.4.1. (MA-BMA) / (RAFT...O-MMT) Kompleks Hibrit Nanokompozit Yapıların Oluşumu

Poli(MA-BMA)/(RAFT...O-MMT) kompleks hibrit nanoyapılarının sentezi için kompleks-radikal tabakalar arası kontrollü/canlı RAFT kopolimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır. Çizelge 3.7'de belirtilen molar miktarlarda MA ve BMA monomerleri (MA:BMA-1:1, 1:2, 1:3 molar oranlarında), çözücü (MEK) ve başlatıcı (AIBN) reaktör içerisine eklenir. Çizelge 3.7'de belirtilen oranlarda RAFT...O-MMT kompleksi (RAFT...DMDA veya RAFT...ODA) \leq %5 ilave edilir. Örnek olarak Poli(MA-ko-BMA)(1:1)/RAFT..DMDA; (200/200/1/2) nanokompoziti sentezinde, 0.02 mol MA, 0.02 mol (3.2 ml) BMA, $2.4 \cdot 10^{-4}$ mol RAFT, $4.8 \cdot 10^{-4}$ mol DMDA-MMT, $2.4 \cdot 10^{-5}$ mol AIBN ve 15 ml MEK (toplam monomer miktarının hacmen 3 katı) kullanılmış, 300 rpm karıştırma hızı ve azot gazı ortamında reaksiyon 65 °C sıcaklıkta başlatılır ve 24 saat sonra sonlandırılır. Alınan ürün metanolde çöktürülerek, fazla dietileter ile birkaç kez yıkanır. Daha sonra 60 °C'de vakumlu etüvde 24 saat kurutulur.

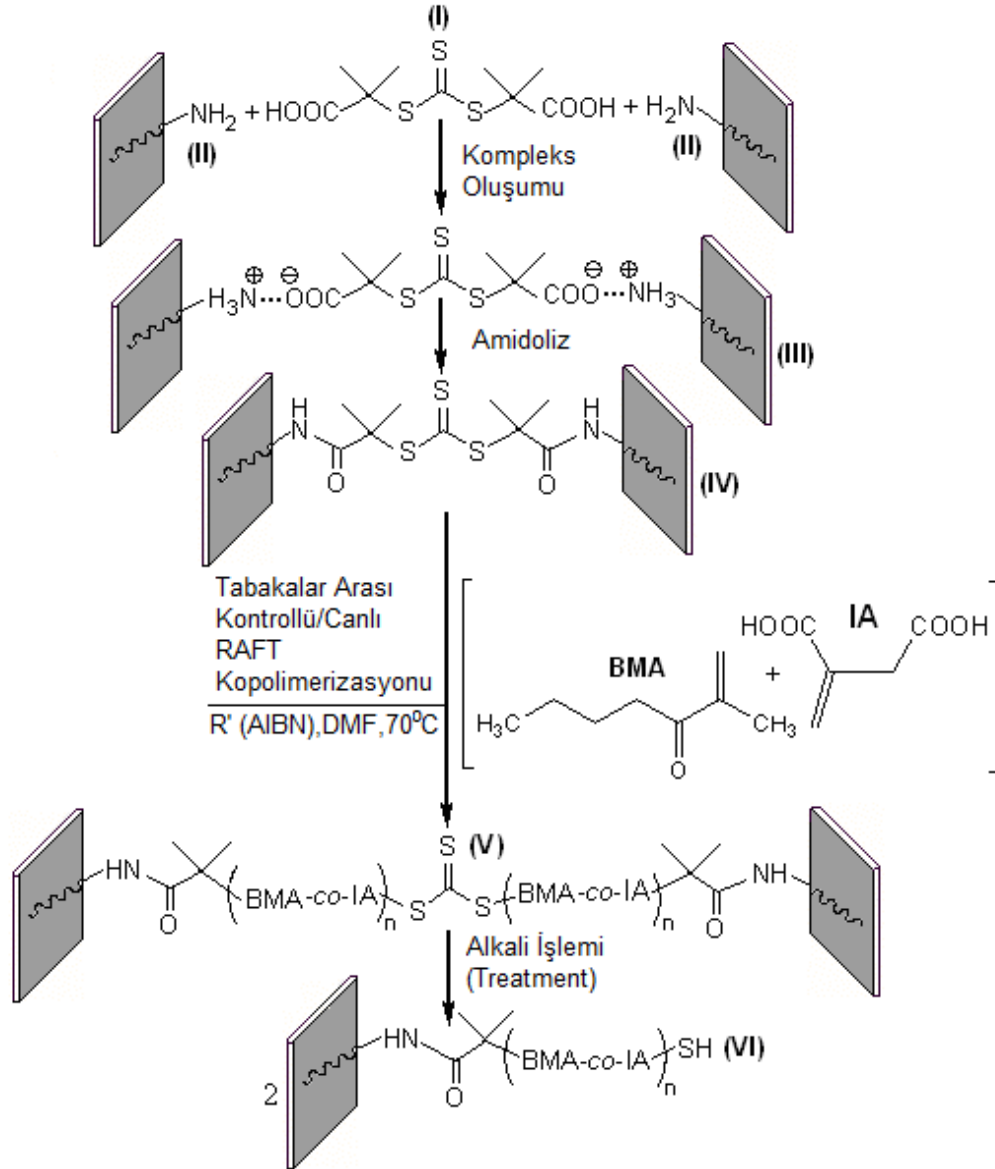


Şekil 3.12. Tabakalar Arası kompleks oluşumunun şematik gösterimi; RAFT ajan (I) ve yüzey alkilamin grubu (II), ODA-MMT (III), eş anlı amidleşme reaksiyonu (IV) ve kompleks-radikal tabakalar arası kontrollü/canlı RAFT...ODA / Maleik anhidrid (MA) -n-butilmetakrilat (BMA) kopolimerizasyonu. (V,VI)

3.4.2. (IA-ko-BMA)/(RAFT...O-MMT) Kompleks Hibrit Nanoyapılarının Oluşumu

Poli(IA-ko-BMA)/(RAFT...O-MMT) hibrit nanoyapılarının sentezi için kompleks-radikal tabakalar arası kontrollü/canlı RAFT kopolimerizasyonu yöntemi

kullanılmıştır. Çizelge 3.7’de belirtilen miktarlarda IA ve BMA monomerleri (IA: BMA -1:1, 1:2, 1:3 molar oranlarında), çözücü (DMF) ve başlatıcı (AIBN) reaktör içerisine eklenir. Çizelge 3.7’de belirtilen oranlarda RAFT...O-MMT kompleksi (RAFT...DMDA veya RAFT...ODA) \leq %5 ilave edilir.



Şekil 3.13. Tabakalar Arası kompleks oluşumunun şematik gösterimi; RAFT ajan (I) ve yüzey alkilamin grubu (II), ODA-MMT (III), eş anlı amidleşme reaksiyonu (IV) ve kompleks-radikal tabakalar arası kontrollü/canlı RAFT...ODA / İtakonik asit (IA)-ko-n-butilmetakrilat (BMA) kopolimerizasyonu. (V,VI)

300 rpm karıştırma hızı ve azot gazı ortamında reaksiyon 65°C sıcaklıkta başlatılır ve 24 saat sonra sonlandırılır. Alınan ürün metanolde çöktürülerek, fazla dietileter ile iki defa yıkanır. Daha sonra 60 °C'de vakumlu etüvde 24 saat kurutulur.

Sıcaklık kontrolü kolay olan tekli "carousel" tip reaktör sentezlerde kullanılmıştır. Hazırlanan nanokompozitlerdeki monomer, başlatıcı ve RAFT...DMDA-MMT ve RAFT...ODA-MMT komplekslerinin molar oranları Çizelge 3.7'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.7. Sentezlenen Kopolimer/RAFT...O-MMT hibrid nanokompozit yapıların içerikleri ve molar oranları

Hibrid Nanokompozit	Monomerler		RAFT-Kompleks		Başlatıcı
	MA	BMA	RAFT	DMDA-ODA	AIBN
	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)
Poli(Maleik anhidrit-ko-BMA) (1:1), (1:2), (1:3)/RAFT..DMDA	0.02	0.02	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$
	0.01	0.02	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$
	0.01	0.03	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
Poli(İtakonik asit-BMA) (1:1), (1:2), (1:3)/RAFT..DMDA	0.02	0.02	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$
	0.01	0.02	$2.07 \cdot 10^{-4}$	$4.14 \cdot 10^{-4}$	$2.07 \cdot 10^{-5}$
	0.01	0.03	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$
Poli(Maleik anhidrit-ko-BMA) (1:1), (1:2), (1:3)/RAFT..ODA	0.02	0.02	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$
	0.01	0.02	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$
	0.01	0.03	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
Poli(İtakonik asit-BMA) (1:1), (1:2), (1:3)/RAFT..ODA	0.02	0.02	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$
	0.01	0.02	$2.07 \cdot 10^{-4}$	$4.14 \cdot 10^{-4}$	$2.07 \cdot 10^{-5}$
	0.01	0.03	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$

Hibrid nanokompozitlerin sentezinde, Çizelge 3.7'de belirtilen mol oranları referans alınarak aşağıdaki formül [3.1] ile molekül ağırlıkları hesaplanmıştır.

$$M_n = \frac{[M]_0 M_{MW} x}{[RAFT]_0} + RAFT_{MW} \quad (3.1)$$

M_n = Hedeflenen Molekül Ağırlığı, $[M]_0$ =Monomer başlangıç konsantrasyonu M_{MW} = Monomer Molekül Ağırlığı, x =verim, $RAFT_{MW}$ = RAFT molekül ağırlığı, $[RAFT]_0$ = RAFT Başlangıç konsantrasyonu [67].

Örnek olarak yapılan nanokompozit sentezlerinden biri için hesaplama yapılacak olursa; Poli(Maleik anhidrit-ko-BMA) (1:1) / RAFT..DMDA sentezi için 0,02 mol MA (1.96 g.) ve 0,02 mol BMA (2.84 g.) kullanıldığı durumda hedeflenen molekül ağırlığı için gerekli RAFT molar oranı $2.4 \cdot 10^{-4}$ (0,087 g.) olarak hesaplanmıştır. Buna bağlı olarak belirtilen miktarda ajanı içeren RAFT/DMDA-MMT kompleksi (kompleks yapıdaki molar oranları 1:2) ilave edilmiştir. Tüm reaksiyonlarda kullanılan başlatıcı (AIBN) miktarları ise RAFT mol miktarının 1/10'u kadar belirlenerek (örnek sentez için; $2.4 \cdot 10^{-5}$ mol) kullanılmıştır. Solvent olarak kullanılan MEK veya DMF miktarı ise toplam monomer miktarının yaklaşık 3 katı olacak şekilde ayarlanmıştır.

3.5. Kopolimerlerin ve Nanokompozitlerin Analiz Yöntemleri ve Karakterizasyonu

3.5.1. FTIR spektroskopisi

FT-IR analizleri FT-IR Nikolet 510 Spektrometresi (Thermo Scientific, ABD) ile Her bir spektrum, $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} ayırıcılığında elde edilmiştir.

3.5.2. XRD analizi

Çalışmada yapılan analizlerde XRD Rigaku D/MAX/2200-PC (Japonya) cihazı kullanılmıştır. XRD difraktogramları 2θ ve $1-50^\circ$ aralığında, $\text{CuK}\alpha$ ışın demeti ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) kullanılarak çekilmiştir.

X-ışını kırınımı yöntemi, polimer-kil nanokompozitlerin hassas bir şekilde yapılarını aydınlatmada çok sık kullanılan ve belirsizliği en az olan yöntemlerden biridir. X-ışını kırınım analizi, silikat tabakalarının dağılımı hakkında kantitatif bilgiler verir. Aralanmış tabaka yapılı (intercalated) sistemlerde, tabakalar periyodik olarak düzenlenmiştir. Bu nedenle silikat tabakaların yansıması (reflection) x-ışını kırınımı difraksiyon modelinde incelenir. Silikat galerisine polimer girişi artarsa, kil tabakaların temel açıklığı (d-açıklığı) artar ve silikat piki yön değiştirir. Bundan dolayı tabakaların ayırımında periyodiklik azalır ve bu da silikat piki yoğunluğunu düşürür. Dağılmış tabakalı (exfoliated) sistemlerde, silikat tabakaları, polimer matrisinde rasgele dağılmıştır ve x-ışını kırınımı modelinde silikat piki izlenemez [68].

Tabakalar arası mesafe, d-spacing değerinin hesaplanmasında $n\lambda=2d\sin\theta$ Bragg eşitliği kullanılmıştır. Elde edilen nanokompozitlerin kristalinite dereceleri belirtilen 3.2 ve 3.3 nolu eşitliklere göre hesaplanmıştır [69]. Burada karşit latice vektör büyüklüğünü gösteren s değeri $s = (2\sin\theta)/\lambda$, bu eşitlikte; s karşılıklı örgü vektör çekimidir. θ , dışarıdan (yandan) gelen X-ışınlarının dağılan ışınlarının sapma açısının yarısıyken; λ , dalga boyudur;

$$\chi_c = \int_0^\infty s^2 I_c(s) ds / \int_0^\infty s^2 I(s) ds \quad [3.2]$$

Kristalinite derecesi (χ_c); kristalin bölgelerin, toplam amorf ve kristalin bölgelere oranının yüzdesi olarak ifade edilmektedir. $I(s)$ tüm (kristalik ve amorf bölgelerden saçılan) ve $I_c(s)$ yalnızca kristalik bölgelerden saçılan X-ray ışınlarının yoğunluklarını ifade ederken d değeri ise tabakalar arası mesafeyi belirtmektedir.

$$\chi_c (\%) = W_c / (W_c + W_a) \cdot 10^{-2} \quad [3.3]$$

Burada, W_c ve W_a ; X-ray difraktogramında kristalik ve amorf bölgelerin alanlarını sırasıyla göstermektedir.

Aralanmış/Dağılmış tabakalı yapı dereceleri (ID/ED) aşağıda belirtilen denkleme göre hesaplanmıştır.

$$ID/ED (\%) = I_c / (I_c + I_o) \cdot 10^{-2} \quad [3.4]$$

l_e (veya l_c) ve l_o ; dağılmış (veya aralanmış) ve dağılmamış yapıların 2θ değerlerine bağlı kırınım piklerinin yoğunluk değerlerini belirtmektedir. Nanokompozitlerde elde edilen bu değerlere göre %ID/ED hesaplanmıştır [70].

3.5.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)

TGA ve DTA analizlerinde, poli(MA-ko-BMA)/RAFT...DMDA, poli(MA-ko-BMA)RAFT...ODA, poli(IA-ko-BMA)/RAFT...DMDA, poli(IA-ko-BMA)RAFT...ODA nanokompozitlerinin ve bunların kopolimerlerinin termal-yapı özelliklerinin incelenmesi amacıyla; Shimadzu DTG 60H (Kyoto, Japonya) cihazıyla, 10 °C/dk. sıcaklık artış hızında, azot ortamında 2-5 mg ağırlıklarında örnekler kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

3.5.4. DSC analizi

Çalışmada poli(MA-ko-BMA)/RAFT...DMDA, poli(MA-ko-BMA)RAFT...ODA, poli(IA-ko-BMA)/RAFT...DMDA, poli(IA-ko-BMA)RAFT...ODA nanokompozitlerinin ve bunların kopolimerlerinin DSC analizleri Shimadzu DSC-60 Analyzer (Kyoto, Japan) ile azot atmosferinde, 10°C/dk. ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

3.5.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Çalışmada kopolimer ve nanokompozitler için alınan SEM görüntülerinde JEOL JSM-6400 model (Tokyo, Japonya), 1-10 μm x 10^4 ölçekli, akselerasyon voltajı 20 kV olan taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Görüntüleme öncesi tüm örnekler dondurularak ince altın kaplanmıştır. Kaplama işleminde plakalar arasında 6 pa basınçta argon bulunur. Yüksek gerilimin etkisiyle katottan çıkan elektronlar, argon atomlarına çarpar ve iyonlaştırır. Pozitif yüklü argon iyonları, hedef plakasına doğru hızlanarak çarpar. argon Böylece katottan yeni elektronlar yayılır ve anoda doğru hızlanırlar, bu atomlar numune üzerinde kaplama tabakasını oluştururlar.

3.5.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi

TEM görüntülemeleri Jeol JEM-2100F, akselerasyon voltajı 200 kV ve emisyon akımı 146 mA özellikli cihaz ile yapılmıştır. Bu yöntem dalga boyundaki düşüşe rağmen yüksek çözünürlükte görüntüleme sağlamaktadır. Bu çalışmada poli(MA-

ko-BMA(1:2)–DMDA...RAFT/ODA...RAFT ve poli(IA-*ko*-BMA(1:2)–DMDA...RAFT/ODA...RAFT nanokompozitlerinin TEM görüntüleri incelenmiştir.

3.5.7. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi Ölçümleri

NMR analizleri Varian Inova-500 (500 MHz) spektrometresinde (ABD) yapılmış olup, poli(MA-BMA)/RAFT-1 ve poli(MA-BMA)/RAFT-2 kopolimerlerinin örnekleri CDCl₃ triklorometan içerisinde çözülerek 25°C sıcaklıkta ölçümler alınmıştır.

3.5.8. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

GPC analizi çift olexis kolonlu Viscotek's GPCMax (Polymer Laboratories, Varian Inc.) ve Refraktif indeks, UV, viskozite, kırınım modülleri içeren TDA302 Tetradelector Array (İngiltere) sistemlerinde yapılmıştır. Sistem 1.2×10⁶'dan 500 g/mol'e kadar 10 polistiren standardıyla kalibre edilmiştir.

4-5 mg örnek tüpe konarak, tartıldıktan sonra, 1 ml tetrahidrofuran (THF, anhydrous, ≥99.9%) ile çözülür. Konsantrasyon analiz programına girildikten sonra çözelti GPC analiz tüpüne yerleştirilerek ölçümler yapılmıştır.

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

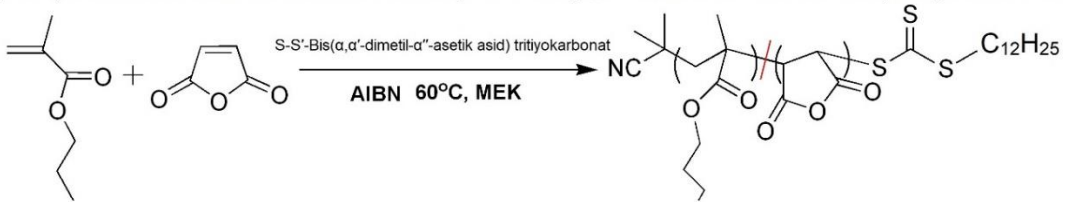
4.1. RAFT Polimerizasyonu ile Kopolimer Eldesi ve Karakterizasyonu

Çalışmanın ilk aşamasında iki farklı RAFT ajanı S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asid)tritiyokarbonat (RAFT-1), 2-Cyano-2-propyl benzodithioate (RAFT-2) kullanılmış olup, alınan sonuçlarda kopolimer oluşumları polidispersite davranışları ve molekül ağırlık dağılımları incelenmiştir.

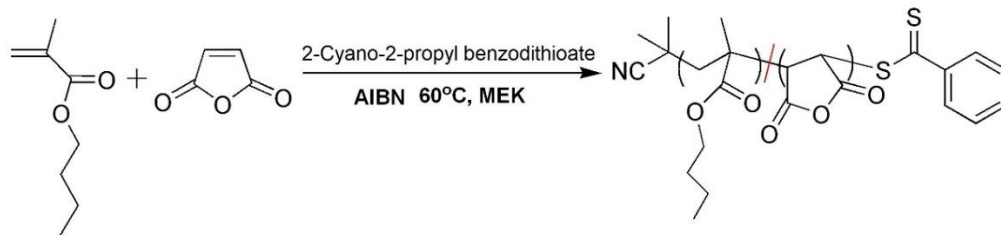
Kopolimer sentezinde kullanılan yöntem RAFT polimerizasyonu yöntemidir. Bu yöntemde seçilen monomerlerin (MA ve BMA) çözünebilmesi için metil etil keton (MEK) uygun çözücü olarak belirlenmiştir. Tüm reaksiyonlar 60°C sıcaklıkta, 300 rpm karıştırıcı hızında ve 24 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Başlatıcı olarak AIBN kullanılmıştır. Sıcaklık kontrolü kolay olan tekli "carousel" tip reaktör sentezlerde kullanılmıştır. İnert ortamı sağlamak için reaksiyon boyunca reaktörden azot veya argon gazı geçirilmiştir.

Poli(MA-ko-BMA) kopolimer sentezleri belirtilen iki farklı RAFT ajan varlığında MA-BMA(1:1, 1:2)/RAFT 1-2 ve Poli(BMA)/RAFT 1-2 sentezleri gerçekleştirilmiştir. Örnek olarak Poli(MA-ko-BMA) (200:200/1)/RAFT-1 kopolimer sentezinde, 0,02 mol (1.96 g) MA, 0.02 mol (2.84 g, 3.2 ml) BMA, $1 \cdot 10^{-4}$ mol, (0,036 g) RAFT-1 ve 15 ml MEK kullanılmıştır. Kopolimer sentezi Bölüm 3.2'de açıklanmıştır.

A) Poli(Maleik Anhidrit-ko-Butilmetakrilat)/S-S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asid) tritiyokarbonat



B) Poli(Maleik Anhidrit-ko-Butilmetakrilat)/2-Siyano-2-propil benzoditiyoat



Şekil 4.1. RAFT 1-2 Ajanları varlığında A) MA-BMA/RAFT-1, B) MA-BMA/RAFT-2 kopolimerizasyon gösterimi

Kullanılan strateji kopolimerlerde kontrol edilebilir molekül ağırlık, dar polidispersite indeksi sağlarken, nanoyapıdaki malzemelerin blok kopolimerlerinin fabrikasyonunu kolaylaştırmaktadır. Diğer canlı radikal polimerizasyonlar gibi RAFT polimerizasyonu da blok kopolimer ürün sentezlenebilirken, aynı zamanda molekül ağırlık dağılımı ve büyüklüğü kontrolünü de sağlamaktadır. Farklı RAFT ajanları ile sentezlenmiş olan kopolimer yapılarının karşılaştırmalı GPC sonuçları Çizelge 4.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı RAFT ajanları ile sentezlenmiş kopolimerlerin verim ve GPC analiz sonuçları

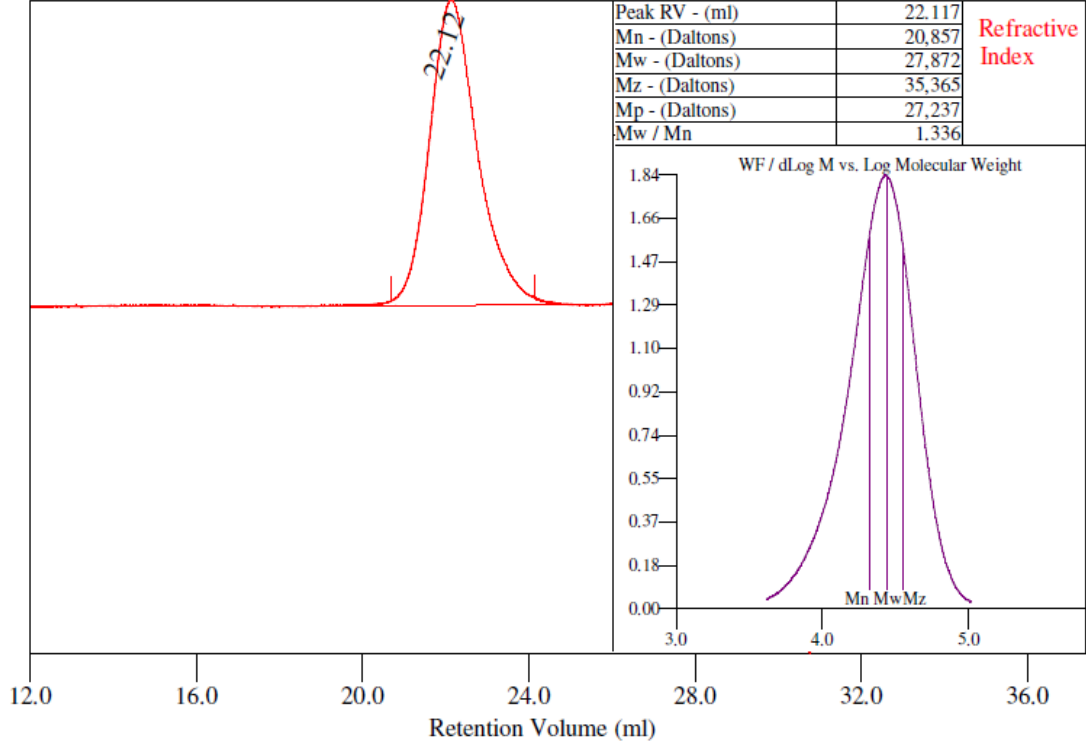
Kopolimerler	Molar Oran	Verim(%)	M_w/M_n
Poly(MA-ko-BMA)/RAFT-1	(200:200)/1	48.90	1.336
Poly(MA-ko-BMA)/RAFT-2	(200:200)/1	33.80	1.386

Kopolimerler	Molar Oran	Verim(%)	M_w/M_n
Poly(MA-ko-BMA)/RAFT-1	(200:400)/1	51.90	1.440
Poly(MA-ko-BMA)/RAFT-2	(200:400)/1	36.08	1.588

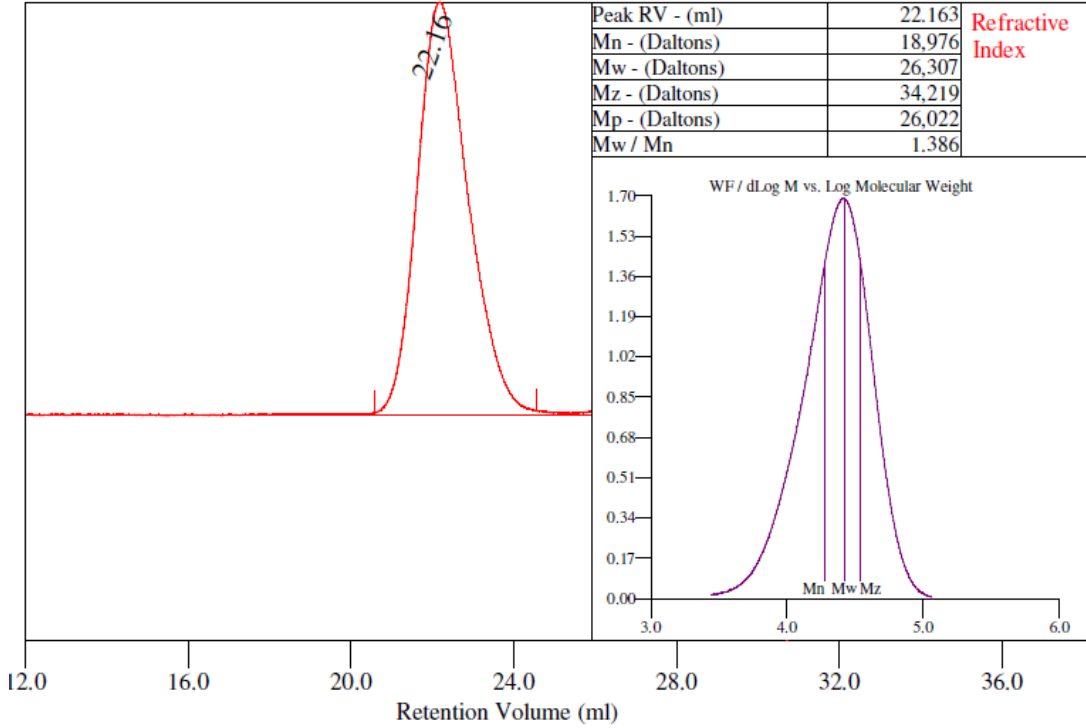
Polimerler	Molar Oran	Verim(%)	M_w/M_n
Poly(BMA)/RAFT-1	(400)/1	48.40	1.144
Poly(BMA)/RAFT-2	(400)/1	25.66	1.205

Çizelge 4.1. incelendiğinde RAFT-1 ajanı ile sentezlenen kopolimerlerin RAFT-2 ile sentezlenen yapılara göre polidispersite indeksinin daha düşük olduğu (RAFT-1 kopolimerlerinde 1.33-1.44, RAFT-2 kopolimerlerinde 1.38-1.58), dar bir molekül ağırlığı dağılım sonucunun ortaya çıktığı görülmektedir. Örneğin aynı oranlarda sentezlenen Poli(MA-ko-BMA)/(200:200)/1 yapılarında RAFT-1 kullanılan durumda PDI değeri 1.336 iken, RAFT-2 ajanı kullanılan örnekte 1.386 olarak gözlenmektedir. Verimlerde ise yaklaşık (% η) %15 oranında yüksek değerler

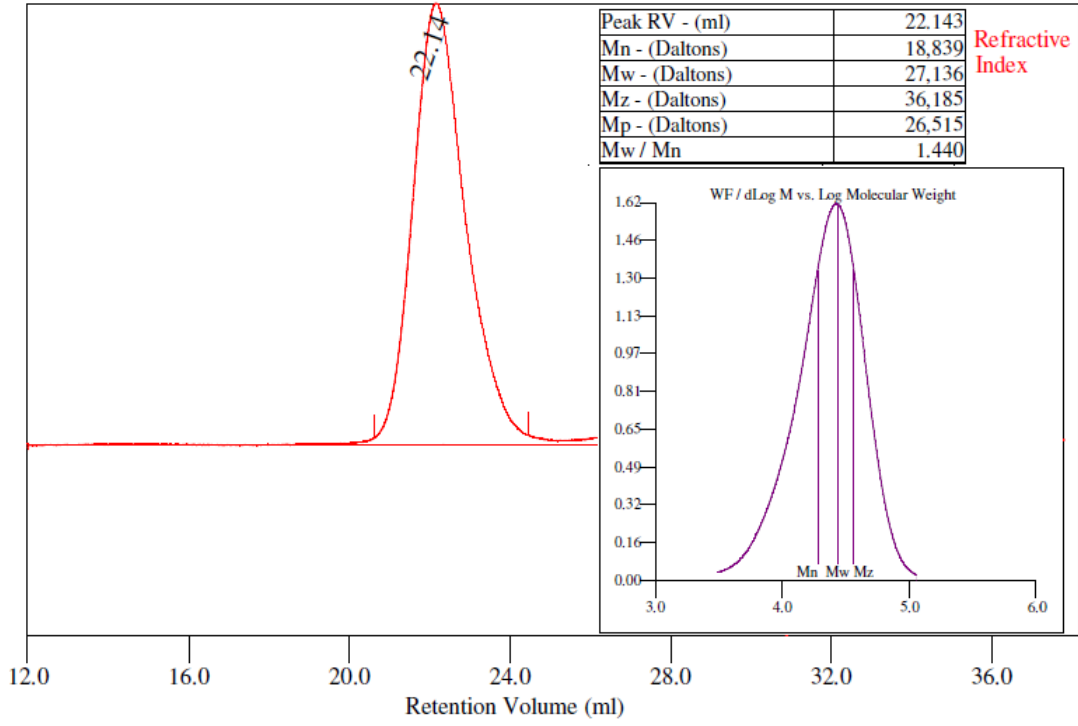
alınmıştır. Bu sonuçlar kıyaslandığında MA-ko-BMA kopolimerlerinde RAFT-1 ajanı ile daha iyi sonuçlar alındığı görülmektedir.



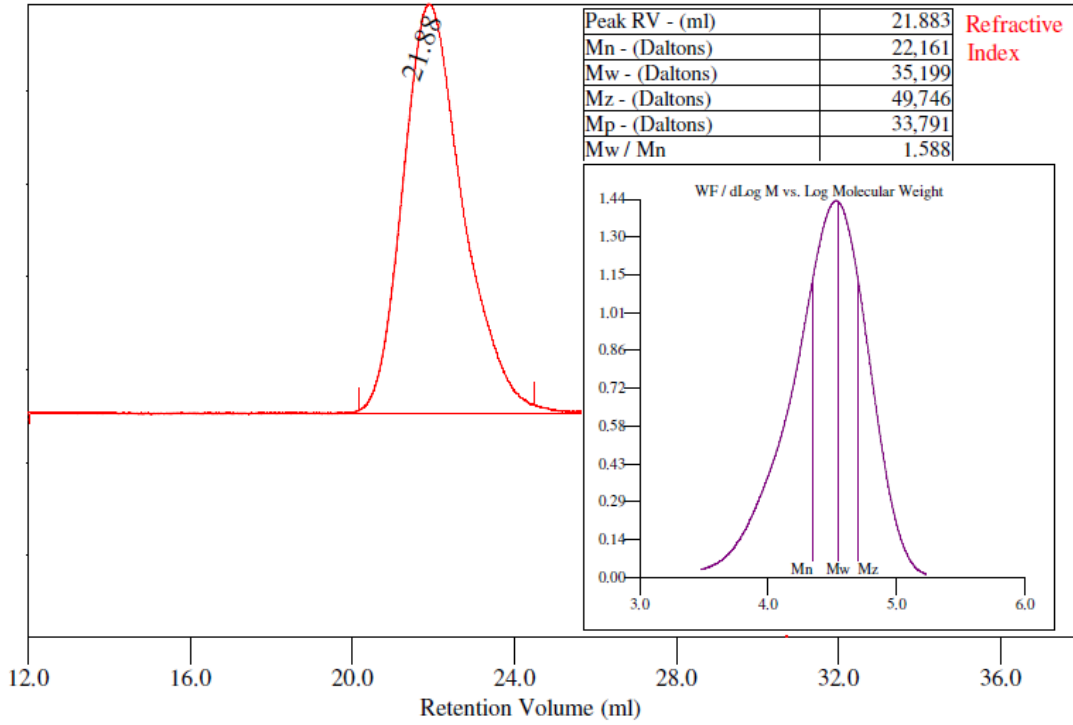
Şekil 4.2. Poli(MA-ko-BMA)/RAFT-1(200:200)/1 GPC Analizi



Şekil 4.3. Poli(MA-ko-BMA)/RAFT-2(200:200)/1 GPC Analizi



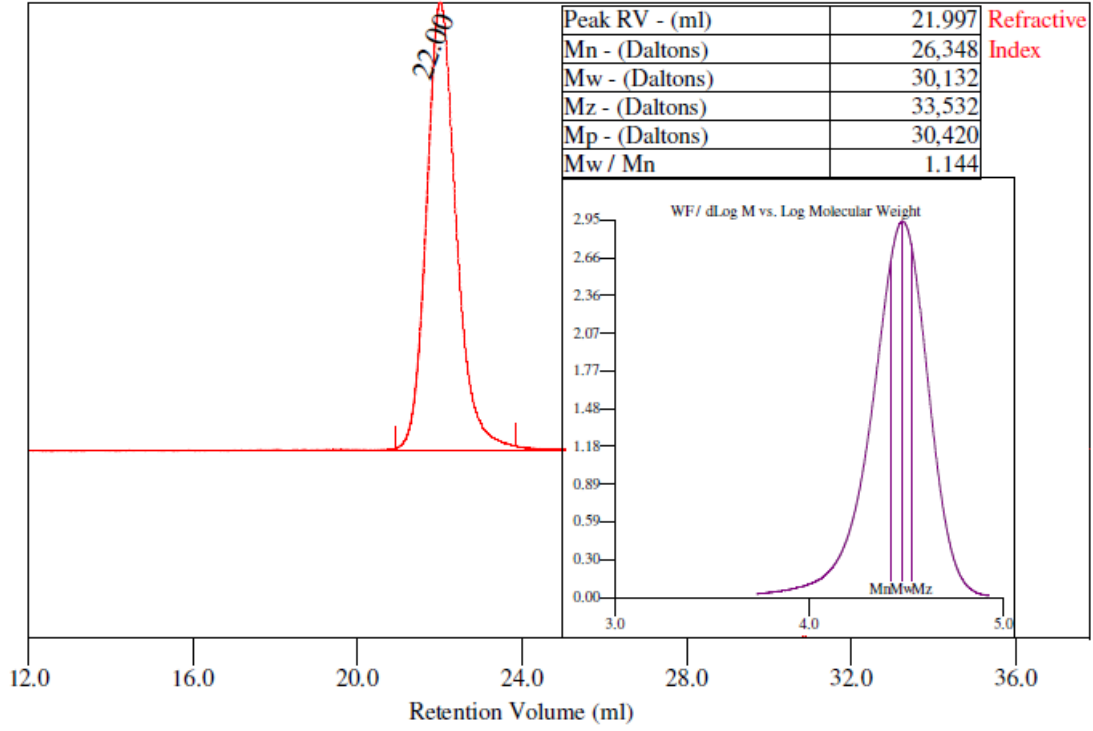
Şekil 4.4. Poli(MA-ko-BMA)/RAFT-1(200:400)/1 GPC Analizi



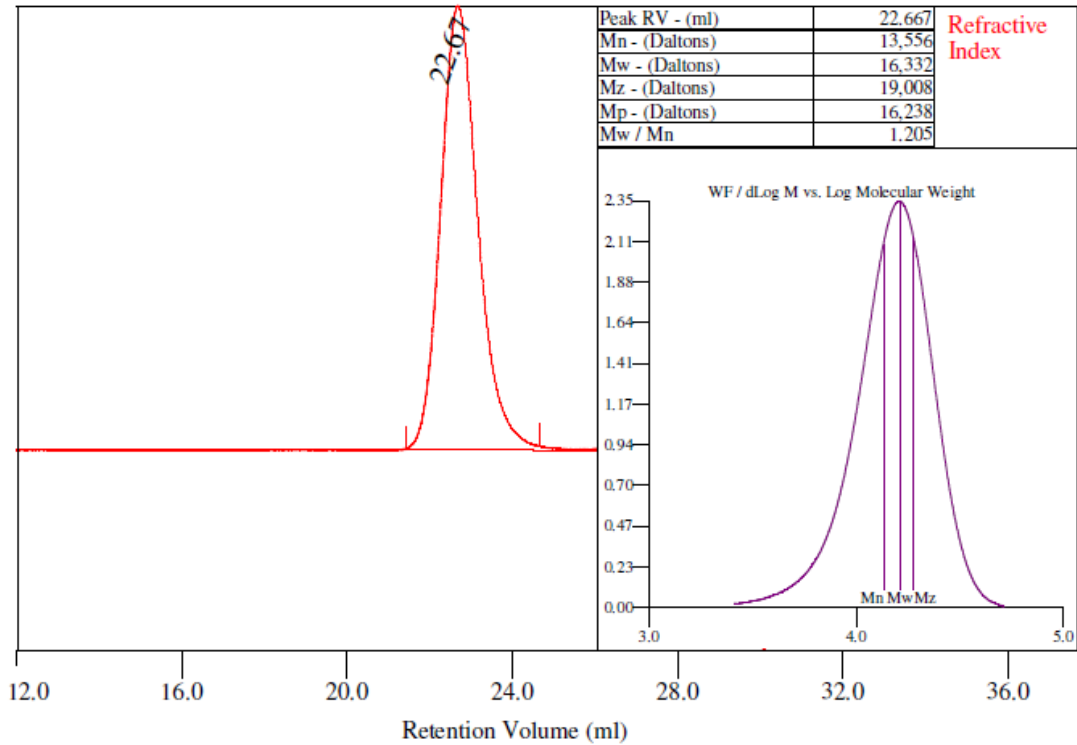
Şekil 4.5. Poli(MA-ko-BMA)/RAFT-2 (200:400)/1 GPC Analizi

Poli(MA-ko-BMA)/(200:400)/1 kopolimerlerinde ise, RAFT-1 ve RAFT-2 ajanlarında sırasıyla 1,440 ve 1,588 M_w/M_n değerleri alınmıştır. Ayrıca RAFT-1 ile sentezlenen kopolimerde verim (% η) %51,9 elde edilirken RAFT-2 ajanı ile sentezlenen

kopolimerde verim (% η) %36,8 olarak elde edilmiştir. Aynı durum P(BMA) için de geçerlidir. RAFT-1 ve RAFT-2 ajanları ile sentezlenen yapılar sırasıyla 1.14 ve 1.20 M_w/M_n değerleri vermiş olup, polimerizasyon verimleri arasında da %23 oranında bir fark gözlenmiştir.



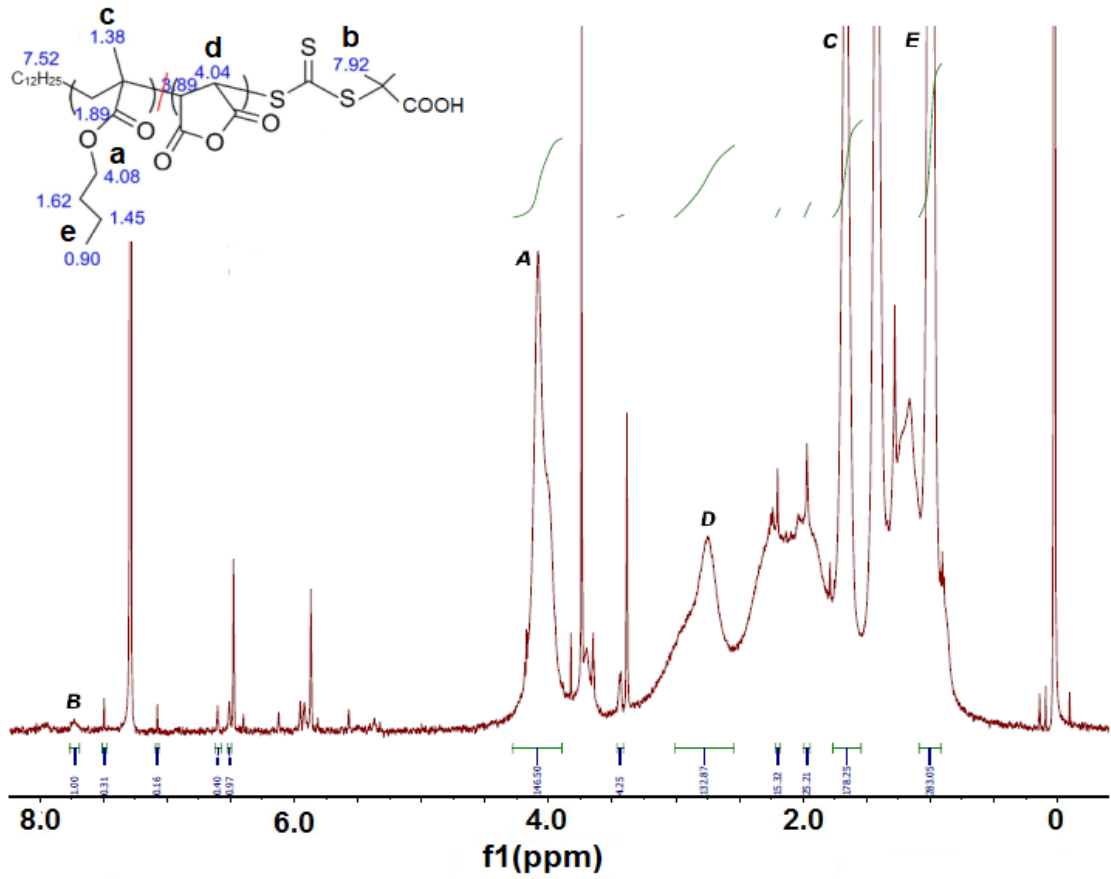
Şekil 4.6. Poli(BMA)/RAFT-1 (:400) /1 GPC Analizi



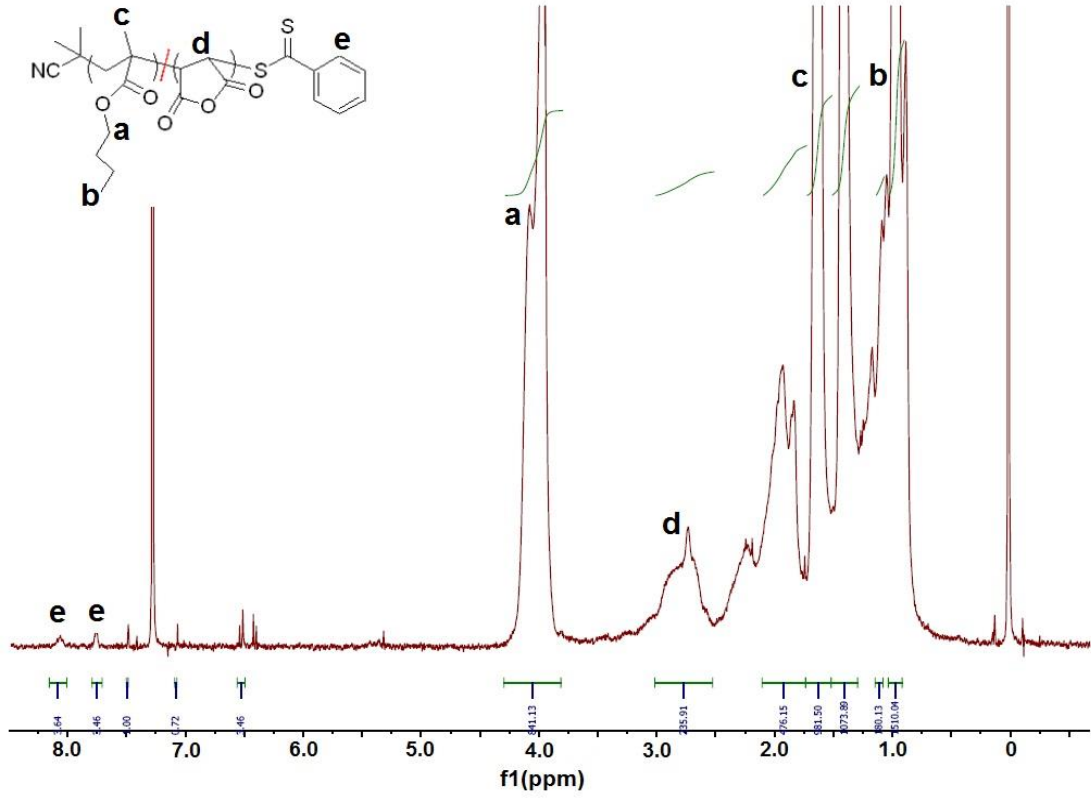
Şekil 4.7. Poli(BMA)/RAFT-2 (:400)/1 GPC Analizi

Buna göre S-S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asid) tritiyokarbonat RAFT ajanı mono dispers yapıya daha yakın bir molekül ağırlığı dağılımı sağlamakta, kopolimerizasyonu verimleri daha yüksek elde edilmekte ve istenen molekül ağırlığında ürün elde edilebilmektedir. Buradaki sonuçlara dayanarak polidispersite indeks değeri düşük olan RAFT-1 ajanı nanokompozit sentezinde kullanılmak üzere seçilmiştir.

Hazırlanan ürünlerin kimyasal yapı karakterizasyonları ise ^1H NMR ile Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Poli(MA-ko-BMA)/S--S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asid) tritiyokarbonat (RAFT-1) [200:200/1] ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.9. Poli(MA-ko-BMA)/2-Siyano-2-propil benzoditiyoat [200:200/1] ¹H NMR spektrumu

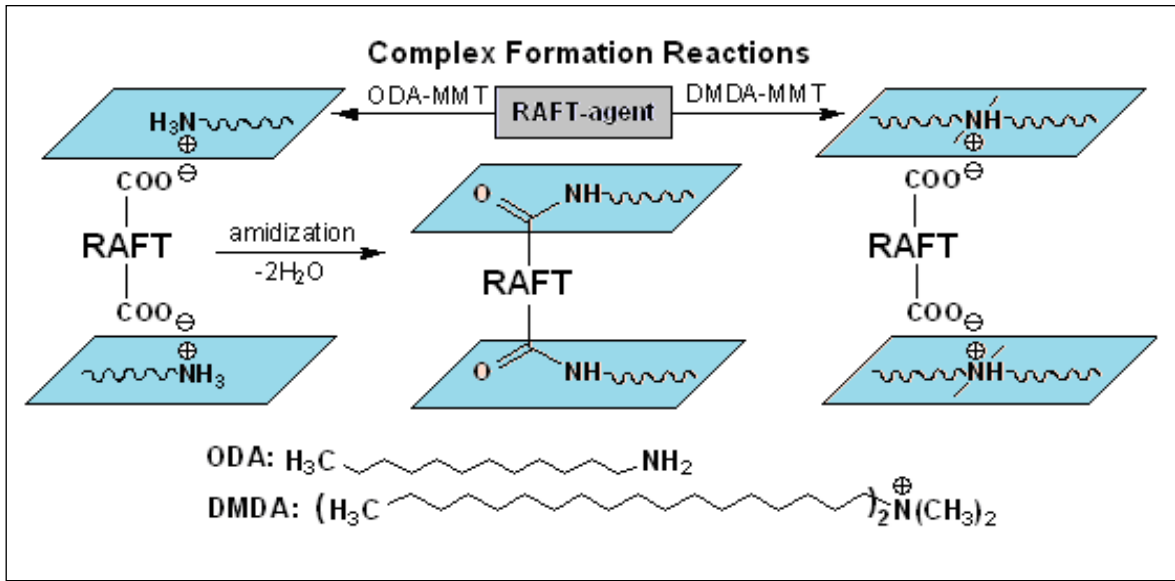
Poli(MA-ko-BMA)/2-Siyano-2-propil benzoditiyoat yapısının NMR spektrumu incelendiğinde şu pikler gözlenmektedir. (a) 4.14 [–C–CH₂–OC], (b) 0.96 [3H, –CH₃], (c) 1.46 [–CH₃–C–CO], (d) 2.85 ve 2.96 Maleik anhidrit protonları, (e) 7.78 ve 8.13 [2H-2H] 2-Siyano-2-propil benzoditiyoat protonları, 7.303 triklorometan (kloroform).

Çalışmanın bu kısmında yapılan karakterizasyon ile, nanokompozit sentezinde kullanılacak olan monomerlerin kopolimerizasyonu farklı RAFT ajanlar varlığında denenmiş olup, Poli(MA-BMA) kopolimerleri RAFT polimerizasyonu ile başarıyla sentezlenmiştir. Bundan sonraki aşamanın önemli bir altyapısını oluşturan bu kısım, RAFT...O-MMT yapılarında tabakalar arasına yerleştirilecek olan RAFT ajanlarının monomer etkileşimlerini göstermektedir. Tabakalar arasına yeterince nüfuz etmesi sağlanabilecek olan komonomerler RAFT ajan ile etkileşerek uygun bir molekül ağırlığı aralığında sentezlenme ve tabakalar arası aralanma veya dağılma sağlaması beklenmektedir. Çalışmanın bundan sonraki kısımlarında RAFT ajan

olarak belirtilecek olan malzeme S,S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik acid) tritiyokarbonat'dır.

4.2. RAFT...O-MMT ve Amid Türevleri Kompleks Yapı Oluşumu

Çalışmanın bu aşamasında RAFT...O-MMT kompleks yapıları hazırlanarak bu yapıların FTIR, XRD ve termal analiz yöntemleri ile karakterizasyonu incelenmiştir. RAFT ajanı olarak birinci kısımdaki (4.1) çalışmaya istinaden seçilen S,S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik acid) tritiyokarbonat; tabakalar arası eş anlı kompleks oluşumu ile Dimetildodesilamin(DMDA) ve Oktadesilamin(ODA) ile yüzey katları modifiye edilmiş silikat tabakaları arasına DMDA-MMT'de güçlü -H-bağı ve ODA-MMT'de amidleşme reaksiyonu ile yerleştirilir. RAFT ajanının pendant karboksilik grupları ile MMT uçlarındaki amin gruplarının amidleşme reaksiyonu ile bağlanan ODA-MMT kovalent olarak fonksiyonellendirilir. (Şekil 4.10)

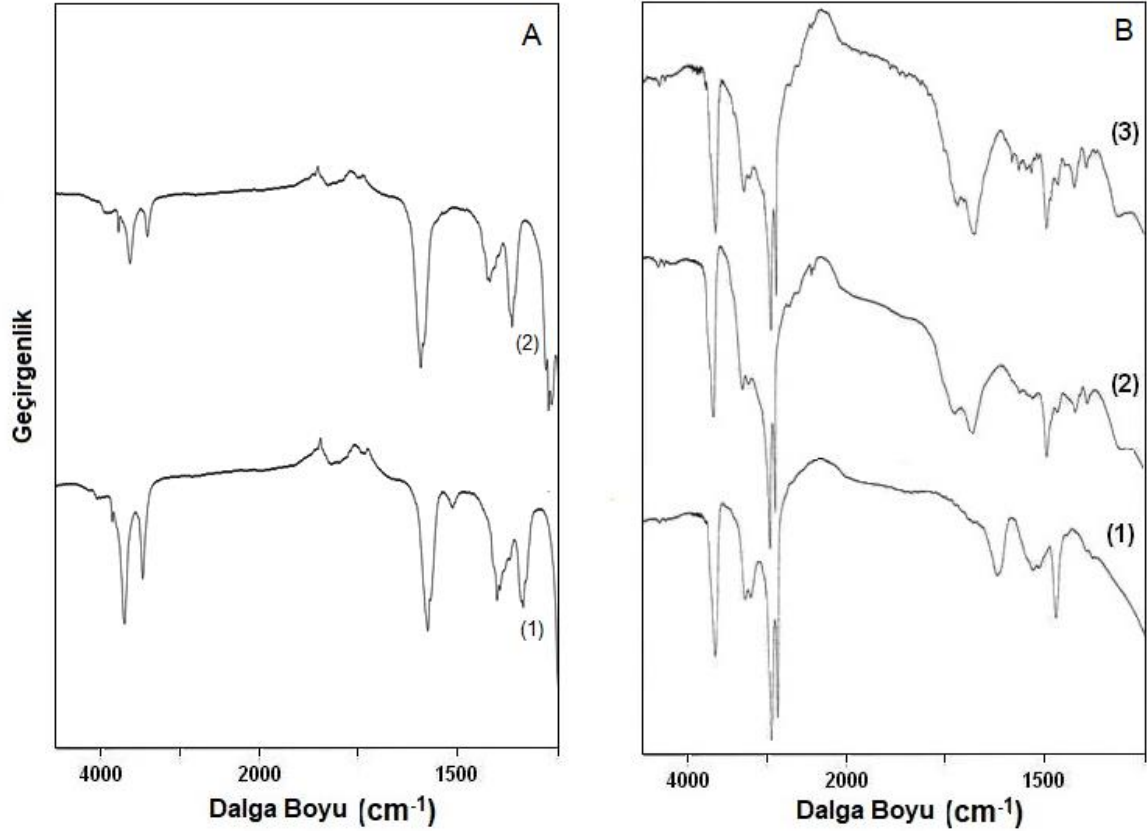


Şekil 4.10. RAFT...ODA-MMT ve RAFT...DMDA-MMT kompleks oluşum mekanizması

Kontrollü/canlı radikal kopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılacak olan bu kompleksin sistemdeki nanoyapı oluşumunu ve aralanmış/dağılmış tabakalı yapı etkisini arttırmak için, RAFT ajanı S,S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik acid) tritiyokarbonat, iki tip yüzey katları modifiye Organo-MMT'nin silikat galerileri arasında dağıtılır. Bu aşamada RAFT ajanının iki serbest karboksilik grubu ile iki

komşu silikat tetrahedral yüzeylerdeki birincil ve tersinir alkil amin yüzey aktif madde etkileşimi gözlenir.

Sentezlenen aralanmış tabakalı RAFT...ODA-MMT ve RAFT...DMDA-MMT kompleks yapıları FTIR spektroskopisi ile doğrulanmıştır.



Şekil 4.11. A) FTIR spektroskopileri Saf DMDA-MMT (1), RAFT...DMDA-MMT(2)
B) Saf ODA-MMT (1), RAFT...ODA-MMT(2), RAFT...ODA-MMT (3) termal işlem sonrası 120°C 'de 1 sa

RAFT...DMDA-MMT kompleks yapıları, saf ODA-MMT, RAFT...ODA-MMT, RAFT...ODA-MMT termal işlem sonrası 120°C'de 1 saat FTIR spektroskopileri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde;

(1) tabakalar arası moleküler kompleks oluşumunu gösteren yeni karakteristik bandlar 2649 ve 2542 cm^{-1} kompleksteki (COOH uzaması), 2144 ve 2075 cm^{-1} 'de (NH₂ uzaması- H₃N⁺ kompleksindeki), 1703 cm^{-1} (oldukça geniş asit -COO⁻ yapısında C=O uzaması), 1619 cm^{-1} (NH₂ deformasyonundan dolayı yüksek

bölgeye kayma), $-\text{COO}^- \cdot \text{NH}_3^+$ kompleks bağları etkileşiminden kaynaklı, 1507 ve 1408 cm^{-1} ($-\text{H}_3\text{N}^+$ torsiyon ve $-\text{H}_3\text{N}^+$ antisimetrik deformasyon birleşimi)

(2) absorpsiyon bantları 3247 ve 3180 cm^{-1} (NH_2 asimetric ve simetric uzama), 2926 ve 2853 cm^{-1} (CH_2 uzama), 847 ve 800 cm^{-1} (NH_2 salınımı), 1468 cm^{-1} (CH_2 bozunma ve CH_2 salınımı $-(\text{CH}_2)_n-$ metilen uzun zincir) alkilamin grubuna bağlı $-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+ \cdot \text{OOC}-$ kompleks,

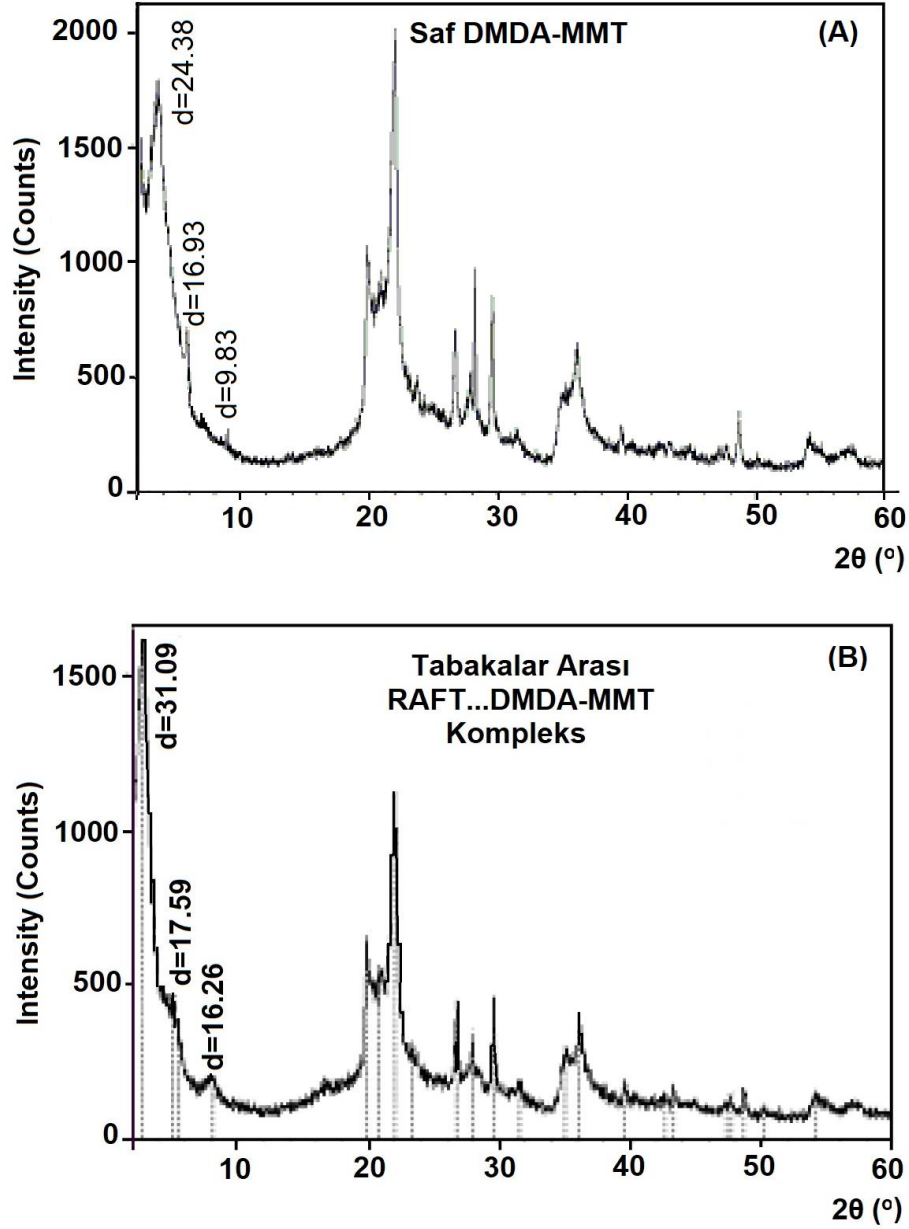
(3) 1445 cm^{-1} (OH esneme), 1378 ve 1366 cm^{-1} (CH_3 bozunma $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$) ve 1287 cm^{-1} ($\text{C}=\text{S}$ uzama $\text{S}-(\text{C}=\text{S})-\text{S}$ grup) RAFT ajanı fragman kompleksi, karakteristik bantlar 3634 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{OH}$ veya OH su moleküllerinden).

Yeni karakteristik amid II band oluşumları 1655 cm^{-1} , ve geniş karboksilik bandındaki önemli düşüş 1700 cm^{-1} , 2649 ve 2542 cm^{-1} $-\text{NH}_3^+ \cdot \text{OOC}-$ komplekslerindeki karboksilik grup bandlarıdır. $1507 \text{ cm}^{-1}-\text{COO}^-$ grubunun termal işlem sonrası simetric uzamasını (120°C , 1 sa) dağılmış tabakalı RAFT...ODA-MMT kompleks yapısındaki amidleşme reaksiyonunu işaret etmektedir.

XRD analizleri MMT- NH_2 ...HOOC-RAFT-COOH... H_2N -MMT ve MMT- $\text{HN}^+ \cdot \text{OOC}-$ RAFT-COO $^- \cdot \text{NH}$ -MMT kompleksleri (MMT- NH_2 oktadesil amin ile modifiye edilmiş silikat ve MMT-N< dimetildodesil amin ile modifiye edilmiş silikat) yapılarında incelenmiştir. Alınan XRD parametreleri ile aralanmış ve dağılmış tabakalı yapı oranı (ID/ED), kristalinite dereceleri ve tabakalar arası açıklık mesafeleri Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Saf DMDA-MMT ve [DMDA...RAFT] Kompleksleri XRD Parametreleri

Kompleks ve saf Organo silikat	2θ (°)	d -spacing (Å)	Pik Şiddeti	ID (%)
Saf DMDA-MMT (Non-reaktif Organo silikat)	2.78	24,38	2769	36,9
	4.92	16,93	1475	
	7.38	9,83	750	
RAFT...(DMDA-MMT)	2.57	31.09	1625	37,7
	4.64	17.59	450	
	8.20	16.26	175	

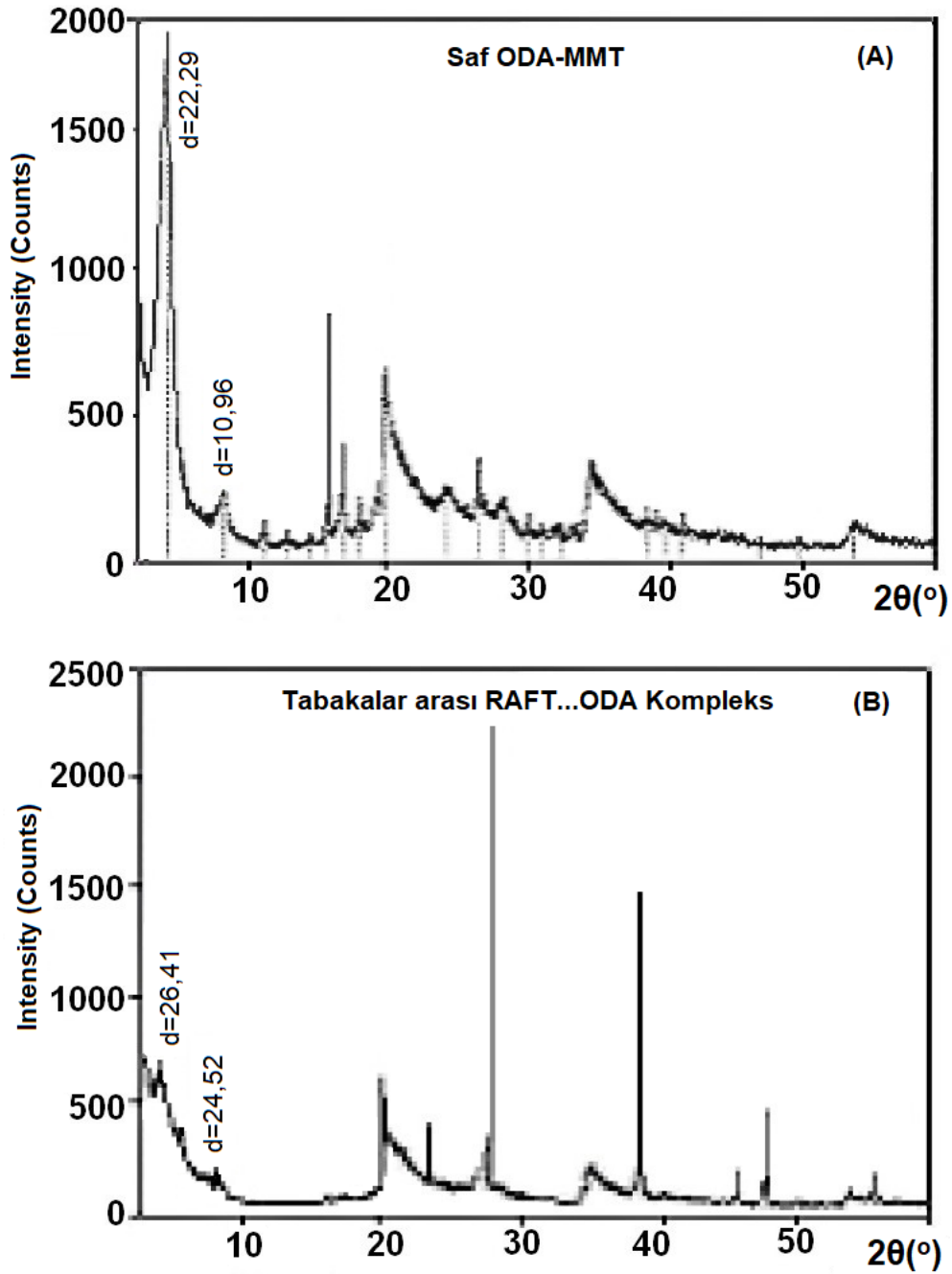


Şekil 4.12. XRD difraktogramı; (A) Saf DMDA-MMT (B) RAFT...DMDA-MMT Kompleks

DMDA ile modifiye edilmiş saf organo-silikat yapıları ve RAFT ajan ile oluşturduğu kompleksler incelendiğinde (Şekil 4.12);

(1) saf DMDA-MMT'de iki $d_{(001)}$ spacing değeri (tabakalar arası mesafe) 24.38 Å ve 16.93 Å iken, tabakalar arası etkileşimden dolayı RAFT...DMDA-MMT kompleksinde 31.09 Å ve $17,59$ Å değerine genişlemektedir. (2) 2θ değerlerinde de düşük açılı bölgelere kayma gözlenmektedir. Örneğin Çizelge 4.2.'den de görülebileceği üzere; Saf DMDA-MMT için $d_{(001)}$ 31.09 olan tabakalar arası mesafe,

2,78 2 θ değerlerinde gözlenirken, RAFT...(DMDA-MMT) kompleksinde bu açı 2,57 2 θ değerine kaymıştır. (3) DMDA-MMT için gözlenen $d_{003}=9.83$ basal açıklık değeri organo-MMT yapısında tabakalar arası açılmamış saf silikat durumunu temsil ederken, kompleks yapıda bu değer 16.26'ya yükselmesi tabakalar arasına nüfuz eden ve aralanmış tabakalı yapıya kanıt olarak gösterilebilecek olan RAFT ajanı entegrasyonunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.13 . XRD difraktogramı; (A) Saf ODA-MMT (B) RAFT...ODA-MMT

Çizelge 4.3. Saf ODA-MMT ve [ODA...RAFT] Kompleksleri XRD Parametreleri

Kompleks ve saf Organo silikat	2 θ (°)	d-spacing (Å)	Pik Şiddeti	ID (%)
Saf ODA-MMT (reaktif Organo silikat)	3.96	22.29	1630	35,5
	8.20	10.96	350	
RAFT...(ODA-MMT) 120°C (1 sa tt)	2.95	26.41	587	41.4
	5.39	24.52	283	

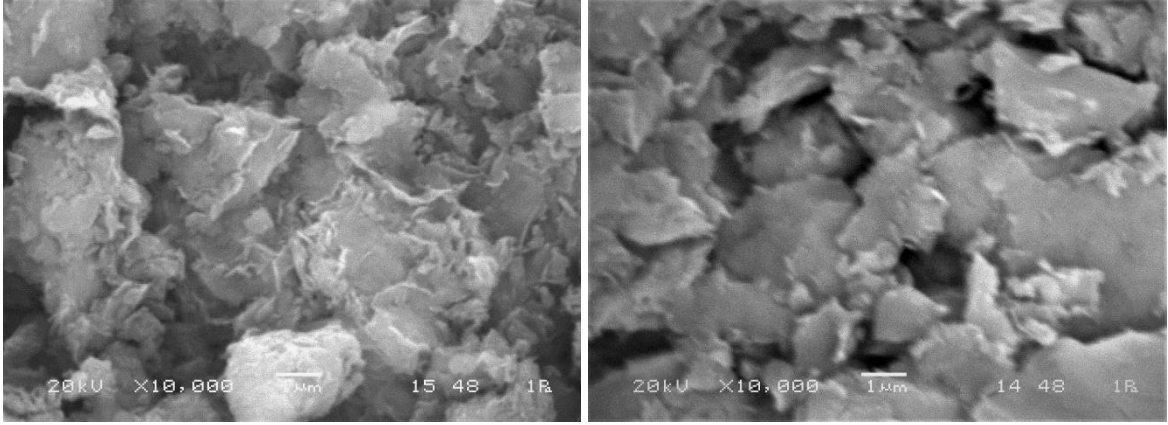
ODA içeren kompleks yapı sistemlerinin XRD davranışlarında ise;

(1) Saf ODA-MMT basal açıklık değeri $d_{(001)}$ 22.29 Å iken RAFT...(ODA-MMT) kompleksinde $d_{(001)}$ basal açıklık değeri (tabakalar arası mesafe) 26.41 Å olarak izlenmiştir.

(2) $d_{(002)}$ - basal açıklık değerlerinde 10,77 Å iken, RAFT...(ODA)-H bağı kompleksinde 24.52 Å seviyesine kadar açıldığı görülmektedir.

(3) Şekil 4.13. B'de 46° ve 48° de görülen yeni pikler ise RAFT ve ODA-MMT arasında kimyasal reaksiyonda oluşan amid/imid birimlerini RAFT...(ODA-MMT) kompleksi grafiğinde belirtmektedir.

(4) Saf ODA-MMT grafiğinde 15° ve 17° 2 θ değerlerinde görülen serbest alifatik amin piklerinin RAFT...ODA-MMT kompleksinde kaybolduğu görülmektedir. Saf organo-silikat yapılarıdaki $d_{(001)}$ ve $d_{(002)}$ piklerinin RAFT...O-MMT komplekslerinde daha düşük açı değerlerine kaydığı görülmektedir. Saf ODA-MMT için $d_{(001)}$ 22 Å olan tabakalar arası mesafe 3,96 2 θ değerlerinde gözlenirken, termal işlem görmüş nanoyapı RAFT...(ODA-MMT) kompleksinde bu açıklık 2.95 2 θ değerine kaymıştır. Amid/imid oluşumlarına bağlı olarak da RAFT...ODA-MMT grafiğinde 23.6 °, 28.2 ° ve 37.1° 2 θ değerlerinin şiddetleri artış göstermiştir.



Şekil 4.14. SEM Görüntüleri; (A) RAFT...DMDA-MMT (B) RAFT...ODA-MMT Kompleks (10.000X*1 μ)

SEM görüntüleri incelendiğinde ise silikat tabakaları arası açıklıkların kompleks yapılarda görülebildiği, RAFT...ODA yapısındaki tabakaların dağılım ve açıklıklarının daha net gözlenebildiği; bunun nedeni olarak da reaktif ODA yapısı ile MMT arasında gerçekleşen amidleşme reaksiyonu görülmektedir.

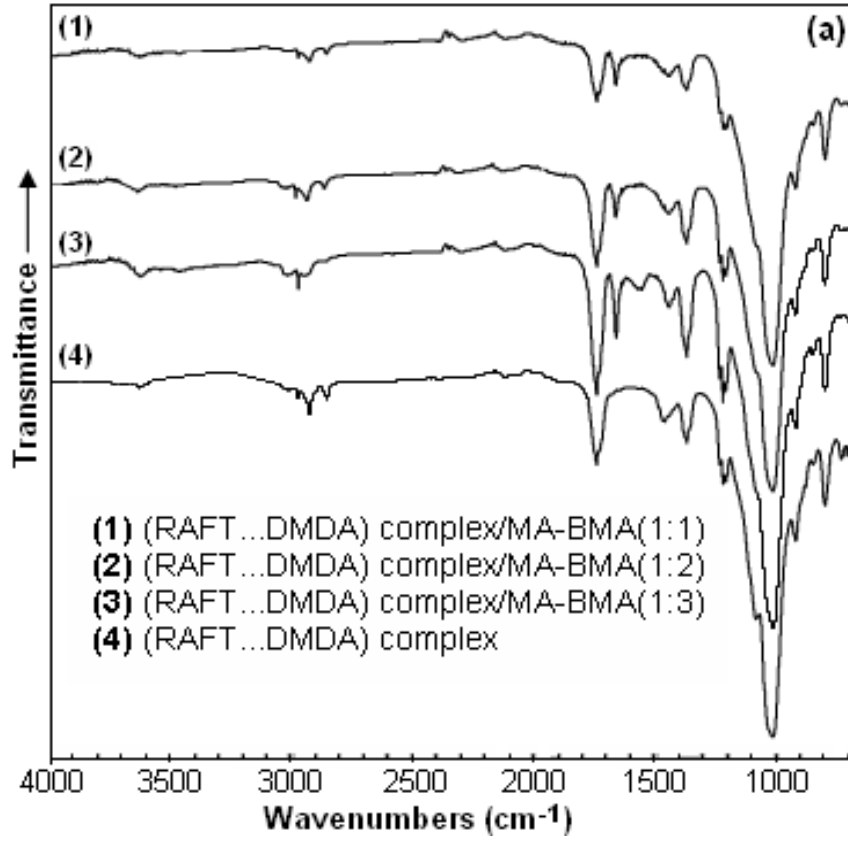
4.3. Kopolimer/RAFT...O-MMT ve amid türevleri Nanoyapılarının Karakterizasyonu ve Özellikleri

Sentezlenen aralanmış tabakalı RAFT...ODA ve RAFT...DMDA kompleksleri varlığında MA:BMA (1:1, 1:2 ve 1:3) ve IA:BMA (1:1, 1:2 ve 1:3) kopolimerlerinin RAFT polimerizasyonu yöntemiyle nanokompozit yapılar elde edilmiştir. Tüm sistemlerde RAFT...organo-silikat kompleksi miktarı toplam monomer ağırlığının yaklaşık $\geq 5\%$ 'i oranında kullanılmıştır. Nanokompozit sentezi Bölüm 3.4.1'de açıklanmıştır.

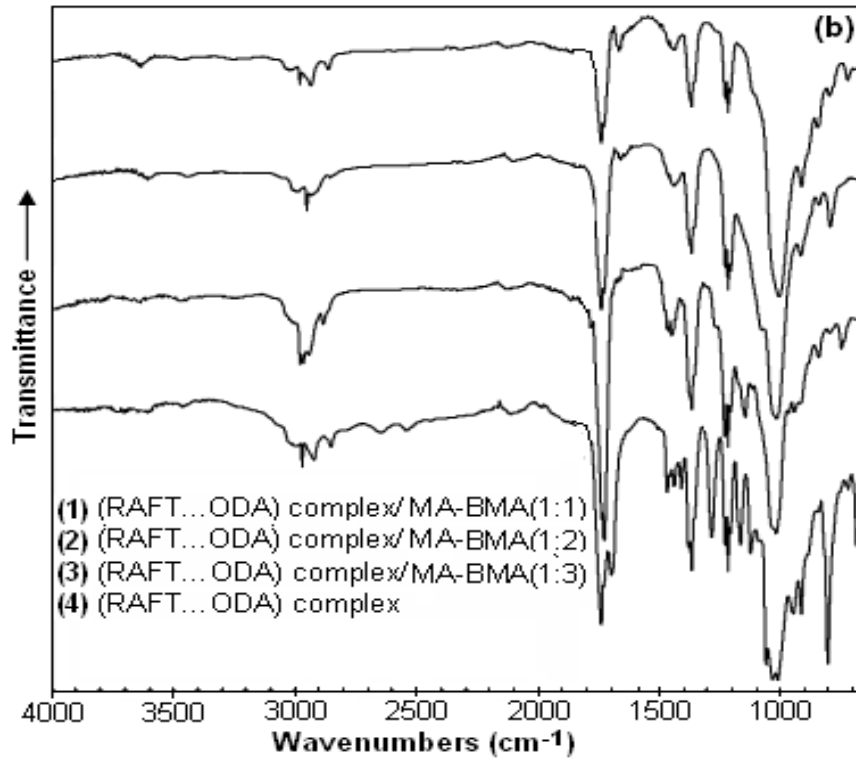
Sentezlenen nanoyapıların fiziksel, kimyasal yapıları ve morfoloji özellikleri FTIR, XRD, SEM, TEM, TGA ve DSC yöntemleri ile incelenerek karakterize edilmiştir.

4.3.1. Yapı Özellikleri (FTIR)

Farklı oranlarda MA-BMA içeren nanokompozit yapılarının FTIR spektroskopisi Şekil 4.15 ve 4.16'da görülmektedir.



Şekil 4.15. RAFT...DMDA-MMT kompleksi varlığında farklı oranlarda MA-BMA içeren nanokompozit yapıları



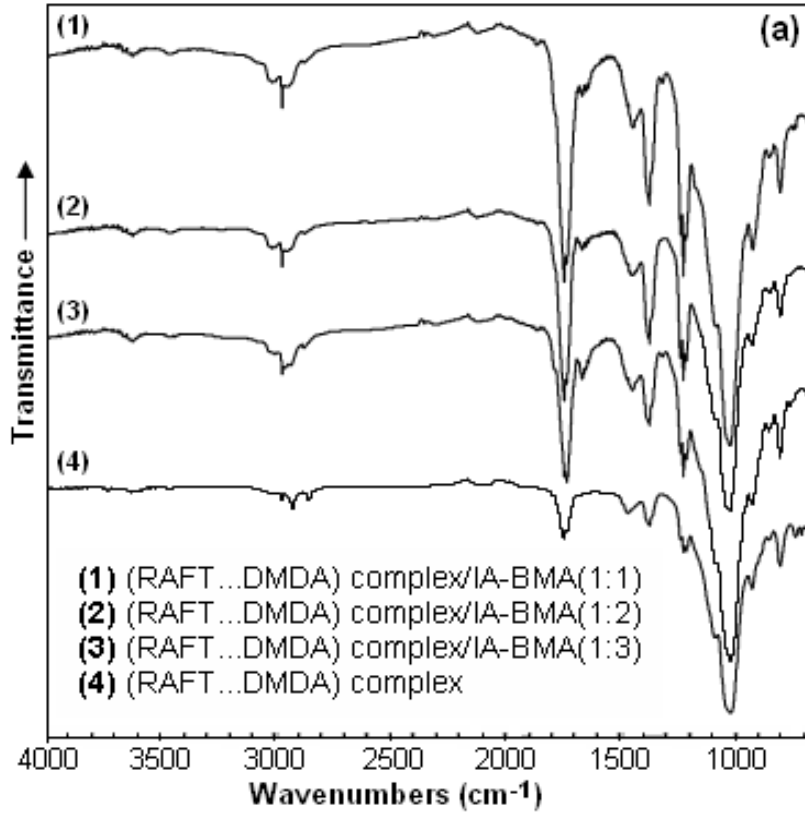
Şekil 4.16. RAFT...ODA-MMT kompleksi varlığında farklı oranlarda MA-BMA içeren nanokompozit yapıları

DMDA/ODA-MMT(cm^{-1}): 3650 (silikat tabakalarının yüzey Si–OH bandı), 3400 ve 3100 (yüzey alkilamindeki iyonize olmuş amin grubu), 2920, 2875, 1420, 1460, 1375, 730 ve 700 (tabakalar yüzeyindeki dodesilamin zincirindeki $-(\text{CH}_2)_n-$ ve uç CH_3 grupları), 2300, 2000 ve 1648 (C–N bandı), 1250-920, 630, 520 ve 465 (Si–O–Si ve Si–O silikat bandları).

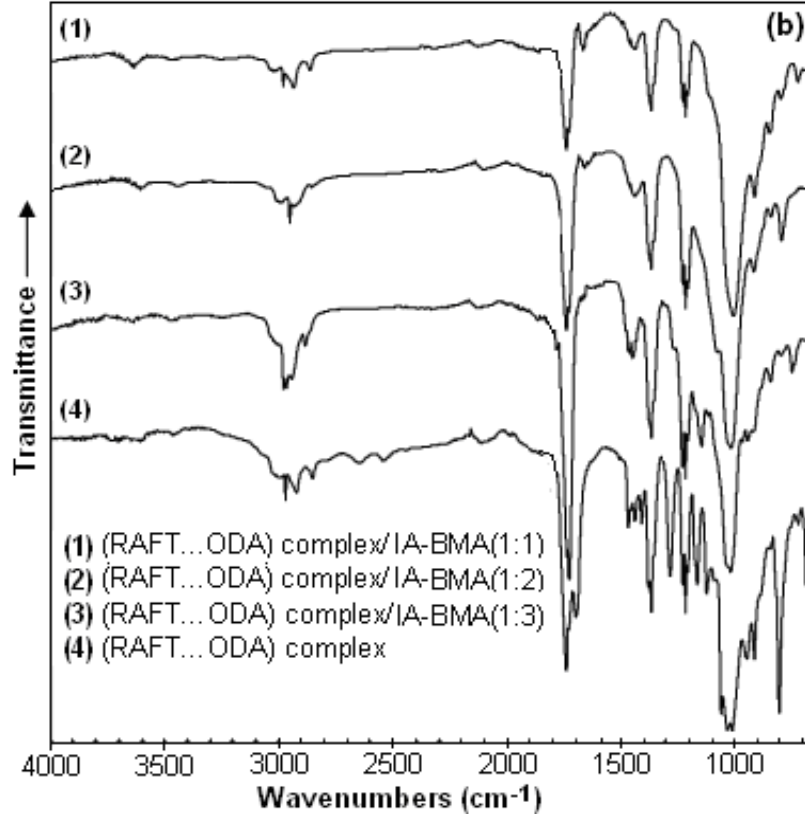
Poli(MA-BMA)/DMDA-MMT(cm^{-1}): 2963-2876, 1475, 1395 ve 750 (silikat tabakaların yüzey katlarındaki dodesilamin ve bütül grubunun karakteristik CH_2 ve CH_3 bandları), 1860 ve 1788 (anhidrit biriminin C=O bandları), 1732 (ester grubunun karakteristik C=O bandı), 1255-1020 (anhidrit ve ester gruplarının C–O–C bandı ve Si–O–Si silikat bandları), 519, 467 ve 421 (Si–O bandları), 3671 (yüzey Si–OH bandı veya iyonize olmuş amin grubu).

Çizelge 4.4. Nanokompozit yapıların FTIR band ve göstergeleri

Absorpsiyon Bandı(cm^{-1})	Yapıdaki Kimyasal Gösterge
Anhidrid/akrilat birim 1850 1778, 1725 1220, 1040 627	C=O antisimetrik uzaması C=O simetrik uzaması C–O–C ve C–O bandı CH–CH geri bağlanma
ODA-MMT yapısı 3623 3420 1095-1015 2921, 2851 1470 914, 521, 465	OH (geniş H-bağı veya O-H uzaması) OH uzaması Si-OH silikatında Si-O-Si (silikat bandı) CH nin CH_2 ve CH_3 gruplarındaki uzaması CH_2 titreşim bandı CH_3 iskelet yapıdaki sallantı
RAFT 3300 1665 1645, 1625 1515 1380, 1360 1110	NH uzaması ikincil amid NH uzaması (amid I bandı) NH uzaması (amid II bandı) C–N uzaması (amid III bandı) CH_3 deformasyon C-(CH_3) ₂ , C=S tiyokarbonil bandı



Şekil 4.17. RAFT...DMDA-MMT kompleksi varlığında farklı oranlarda IA-BMA içeren nanokompozit yapıları



Şekil 4.18. RAFT...ODA-MMT kompleksi varlığında farklı oranlarda IA-BMA içeren nanokompozit yapıları

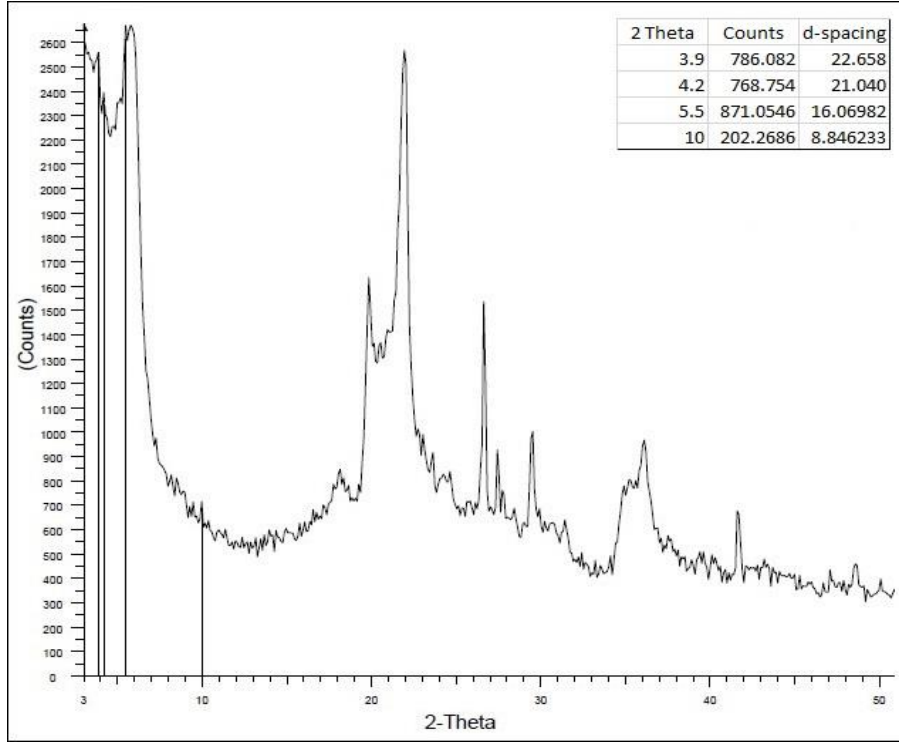
Buna göre MA-IA/BMA içeren yapılarda;

1. 1703 cm^{-1} 'deki $-\text{COOH}$ bandının kaybolarak, 1645 cm^{-1} 'de karakteristik yeni amid-II bandı oluşumu
2. S-(C=S)-S fragmanı sonunda yer alan esnek C=S bandı (1285 cm^{-1})
3. Kopolimer-RAFT...Organo silikat nanokompozit yapının oluşumunu açıklayan (2555, 2665, 1495 ve 1468 cm^{-1}) kompleks bağ yapıları

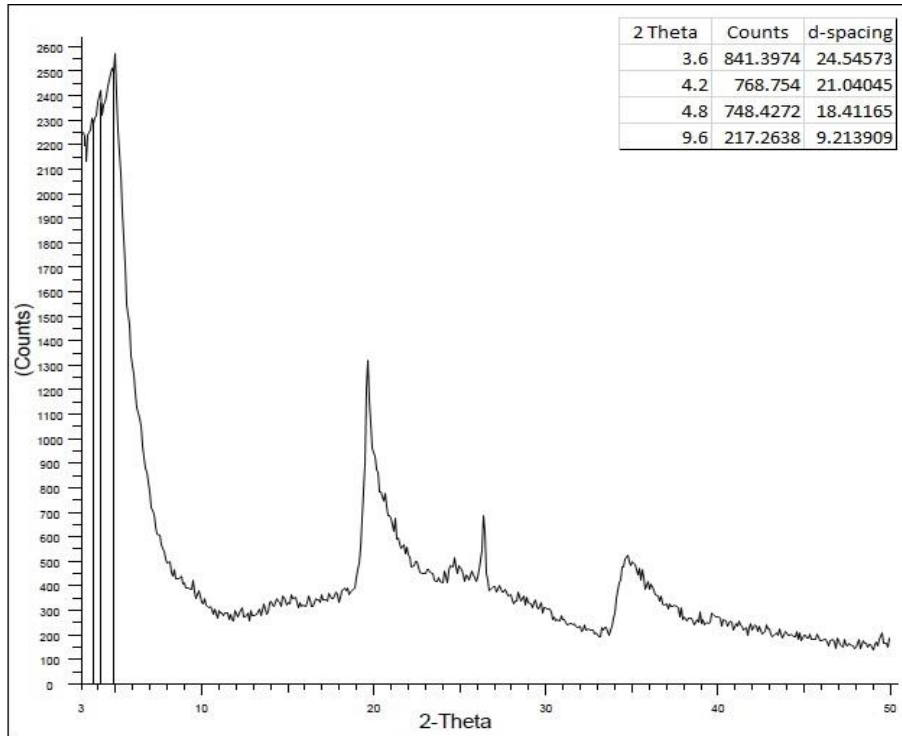
Farklı IA/BMA molar oranlarında (1:1,1:2,1:3) iki farklı RAFT...O-MMT($\leq 5\%$) kompleksleri varlığında AIBN başlatıcı olarak kullanılmıştır. Alınan sonuçlara göre ODA içeren yapılarda amid/imid etkileşimlerinde dolayı ortaya çıkan bandlar ve aralanmış/dağılmış tabakalı yapı oluşumunu açıklayan bazı uzamalar belirlenmiştir.

4.3.2. Kristalite Yapı, Fiziksel İçerik Özellikleri (XRD)

Poli(MA-BMA)/RAFT...DMDA-MMT ve poli(MA-BMA)/RAFT...ODA-MMT nanokompozit yapılarının XRD spektrumları incelendiğinde RAFT kopolimerizasyonu ile elde edilen nanokompozitlerin yarı kristalite yapı ve daha iyi aralanmış/dağılmış tabakalı yapı özellikleri gösterdiği dikkat çekmektedir. Bu durum saf kopolimer yapılarında gözlenen amorf yapının ve RAFT polimerizasyonu ile elde edilen kopolimer yapılarındaki düşük kristalinite durumunun tam tersidir [21,22]. Bu çalışmada kristal/amorf yapı oluşumunun nanokompozitteki esnek n-bütül ester bağlarının miktarına bağlı olduğu belirtilmiştir. Esnek hidrofobik fragman artışı, silikat tabakaları arasındaki kopolimer zincirlerinde daha iyi aralanmış/dağılmış tabakalı yapı oluşumunu sağlamaktadır. Bu gözlemler, fiziksel yapı oluşum derecesinin esnek n-bütül ester bağ sayısı ile orantılı olduğunu ortaya koymaktadır. Aralanmış tabakalı RAFT...O-MMT yapıları ile sentezlenen kopolimerlerdeki BMA birim miktarının artması nanokompozit yapıda plastikleştirme etkisini artırırken, lameller arası kopolimerizasyonda dağılmış tabakalı (eksfoliye) proses oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Diğer taraftan BMA monomeri ve aralanmış Organo-MMT kompleks yapısının uyumluluğu sayesinde silikat yığın tabakaları serbest kalma eğilimine geçerek, kopolimer-RAFT...O-MMT hibrid sistemlerinde yarı kristalite davranış, rahat bir dağılım ve tabakalar arası yüksek d-spacing değerleri sağlamaktadır.



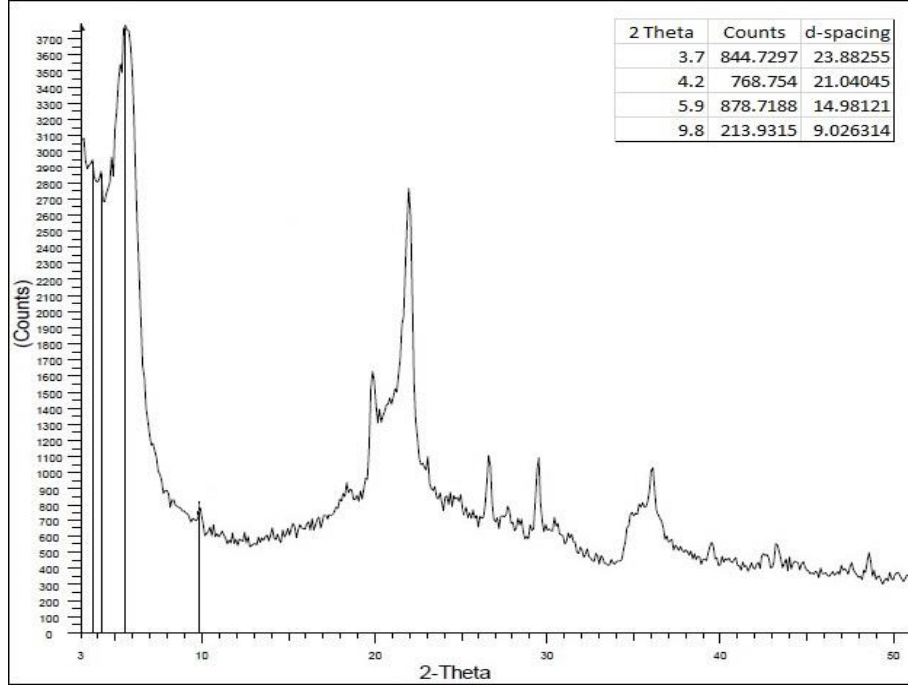
(A)



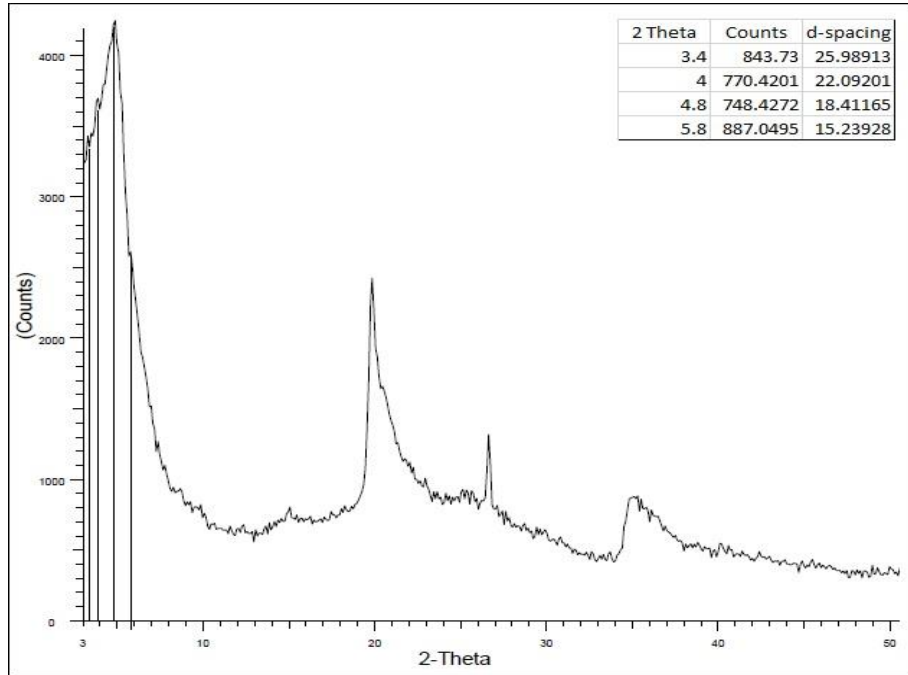
(B)

Şekil 4.19. (A) poli(MA-ko-BMA)(1:1)/RAFT...DMDA-MMT; (B) poli(MA-ko-BMA)(1:1)/RAFT...ODA-MMT yapılarının XRD spektrumu

Şekil 4.19' da yer alan poli(MA-ko-BMA)(1:1)/RAFT...DMDA-MMT ve poli(MA-ko-BMA)(1:1)/RAFT...ODA-MMT incelendiğinde ODA-MMT ile sentezlenen nanokompozitte tabakalar arası mesafelerin, 22.6 dan 24.4 değerine, d_{003} için de 16.07'den 18.4 değerlerine açıldığı görülmektedir.



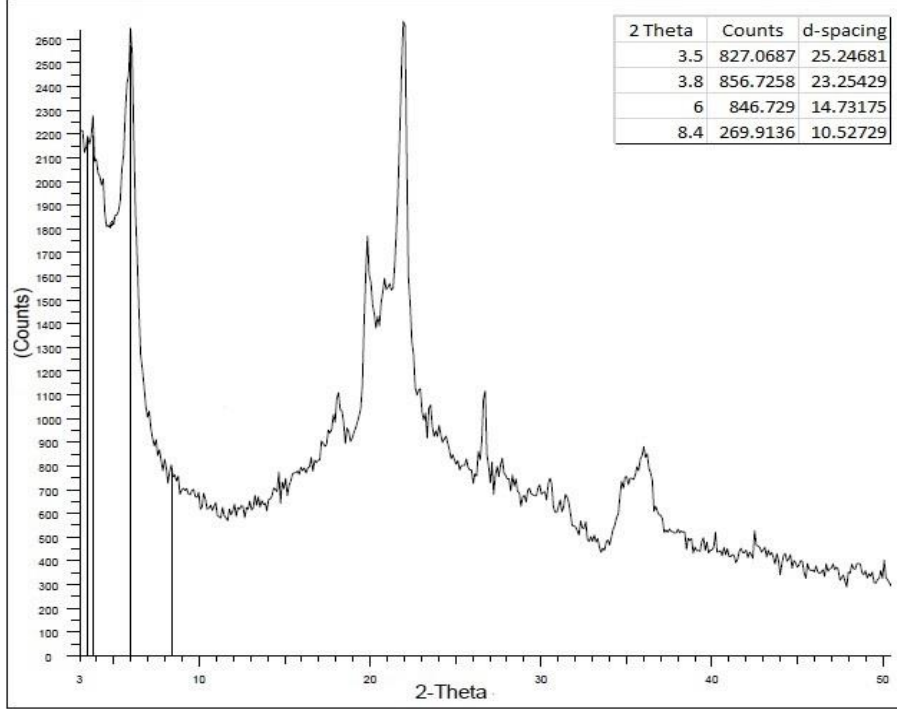
(A)



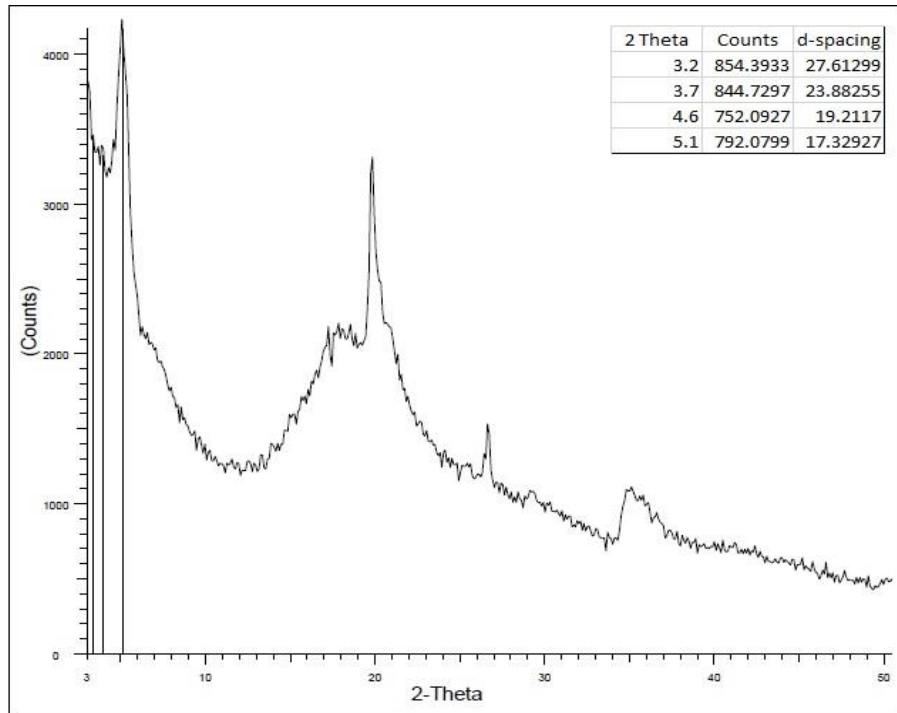
(B)

Şekil 4.20. (A) poli(MA-ko-BMA)(1:2)/RAFT...DMDA-MMT; (B) poli(MA-ko-BMA)(1:2)/RAFT...ODA-MMT yapılarının XRD spektrumu

BMA birim miktarının arttığı Poli(MA-BMA)(1:2) yapılarında da aynı şekilde DMDA içeren yapılarda 23.88, 21.04, 15.5 olan değerler ODA içeren yapılarda sırasıyla 25.98, 22.1 ve 18.4 Å değerlerine açılmıştır.



(A)



(B)

Şekil 4.21. (A) poli(MA-ko-BMA)(1:3)/RAFT...DMDA-MMT; (B) poli(MA-ko-BMA)(1:3)/RAFT...ODA-MMT yapılarının XRD spektrumu

Çizelge 4.5. Poli(MA-BMA)–RAFT...ODA/DMDA-MMT nanokompozitlerinin 2 θ ve d-spacing değerleri

Nanokompozitler	2 θ	d-spacing	Nanokompozitler	2 θ	d-spacing
Poli(MA-ko-BMA(1:1)-RAFT...DMDA-MMT	3.9	22.66	Poli(MA-ko-BMA(1:1)-RAFT...ODA-MMT	3.6	24.55
	4.2	21.04		4.2	21.04
	5.5	16.07		4.8	18.41
	10	8.85		9.6	9.21
Poli(MA-ko-BMA(1:2)-RAFT...DMDA-MMT	3.7	23.88	Poli(MA-ko-BMA(1:2)-RAFT...ODA-MMT	3.4	25.99
	4.2	21.04		4	22.09
	5.7	15.51		4.8	18.41
	9.8	9.03		5.8	15.24
Poli(MA-ko-BMA(1:3)-RAFT...DMDA-MMT	3.5	25.25	Poli(MA-ko-BMA(1:3)-RAFT...ODA-MMT	3.2	27.61
	3.8	23.25		3.7	23.88
	6	14.73		4.6	19.21
	8.4	10.53		5.1	17.33

Poli(MA-BMA)–RAFT...O-MMT nanokompozitlerinin kristalinite ve ID/ED değerleri incelendiğinde tüm nanosistemlerde genel anlamda yüksek bir ID/ED değerine (87.6-95.8 %) ulaşıldığı görülmektedir (Çizelge 4.6.) Reaktif RAFT...ODA-MMT ile hazırlanan nanokompozitlerde aralanmış yapı derecesinin, reaktif olmayan RAFT...DMDA-MMT nanokompozitlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum; oluşan kovalent amid bağlarının yüzeyler arası güçlü reaktif etkileşimlere sebep olması ile açıklanmaktadır. Ayrıca BMA birimlerinin nanokompozit yapıdaki artışı ile kristalinite derecesi azalmaktadır. Örneğin Poli(MA-ko-BMA) (1:1) oranında hazırlanan nanokompozitte 33.9 olan kristalinite değeri, BMA biriminin 3 kat artması sonrasında 31.6 değerine düşmektedir. ID/ED değeri ise silikat tabakaları arasındaki BMA zincirinin genişlemesinden dolayı %87.6 dan, %91 değerine yükselmektedir.

Çizelge 4.6. Poli(MA-BMA)/RAFT...O-MMT nanokompozitlerinin Kristalinite ve dağılmış tabaka dereceleri (%ID/ED)

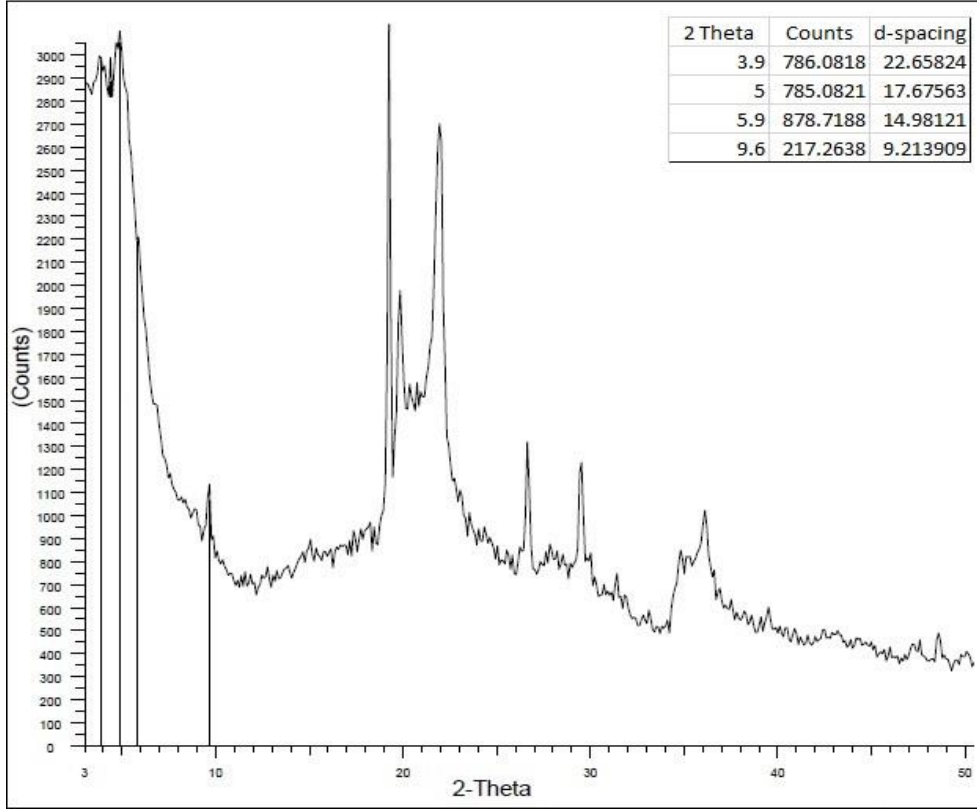
Nanokompozitler	Molar Oran [MA]:[BMA]	XRD-Analizi	
		Kristalinite cc (%)	ID/ED (%)
Poli(MA- <i>ko</i> -BMA)/ RAFT...DMDA-MMT	1:1	33.9	87.6
Poli(MA- <i>ko</i> -BMA)/ RAFT...ODA-MMT	1:1	34.4	94.4

Poli(MA- <i>ko</i> -BMA)/ RAFT...DMDA-MMT	1:2	32.5	87.7
Poli(MA- <i>ko</i> -BMA)/ RAFT...ODA-MMT	1:2	33.9	94.4

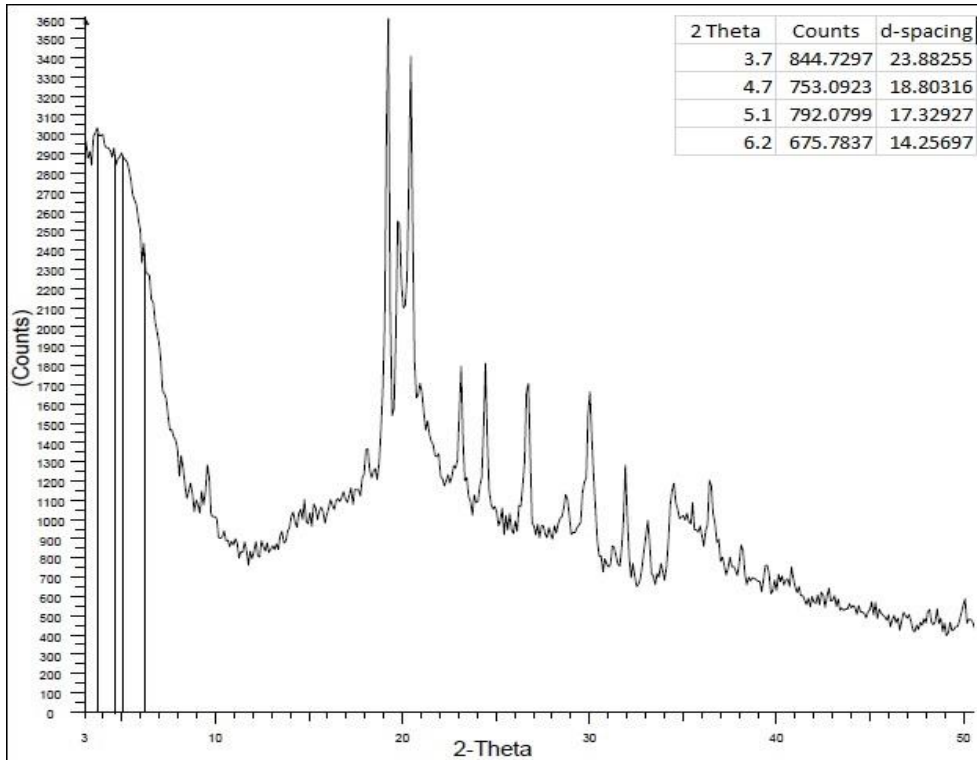
Poli(MA- <i>ko</i> -BMA)/ RAFT...DMDA-MMT	1:3	31.6	91.0
Poli(MA- <i>ko</i> -BMA)/ RAFT...ODA-MMT	1:3	32.7	95.8

Buradan hareketle kopolimer/RAFT...DMDA nanokompozitlerinin karışık bir nanomorfolojisi olmakla beraber, baskın dağılmış tabakalı ve kısmen aralanmış tabakalı yapıya sahip olduğu söylenebilir.

J. Gilman, Polipropilen ve polistiren [70], Cai, poli(stiren-*ko*-akrilonitril) [71], J. Lee poli(eterimid) [72] ile ilgili silikat tabakalı nanokompozit çalışmalarında da benzer etkiler araştırmacılar tarafından bulunmuştur.

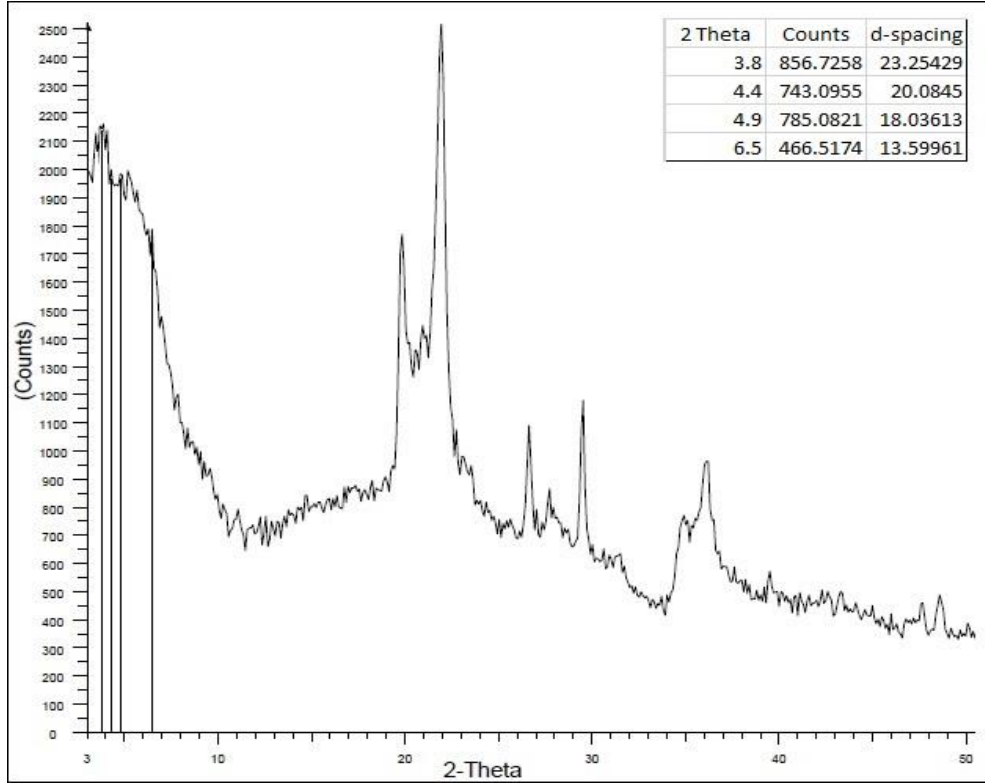


(A)

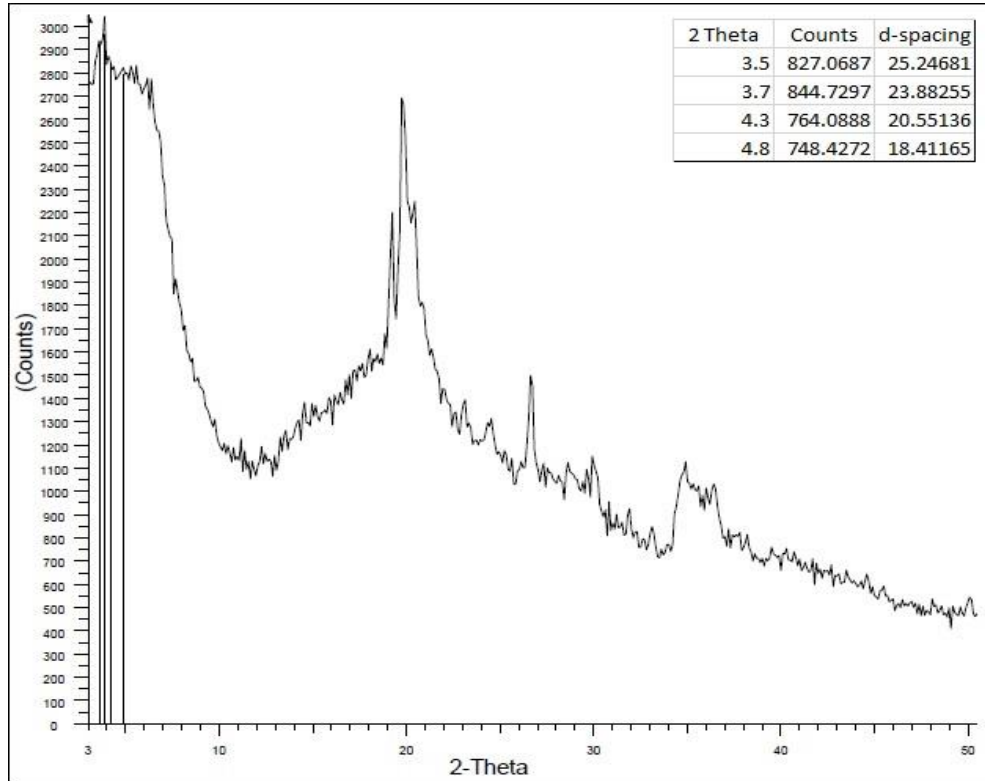


(B)

Şekil 4.22. (A) Poli(IA-ko-BMA)(1:1)/RAFT...DMDA-MMT, (B) Poli(IA-ko-BMA)(1:1) /RAFT...ODA-MMT yapılarının XRD spektrumu

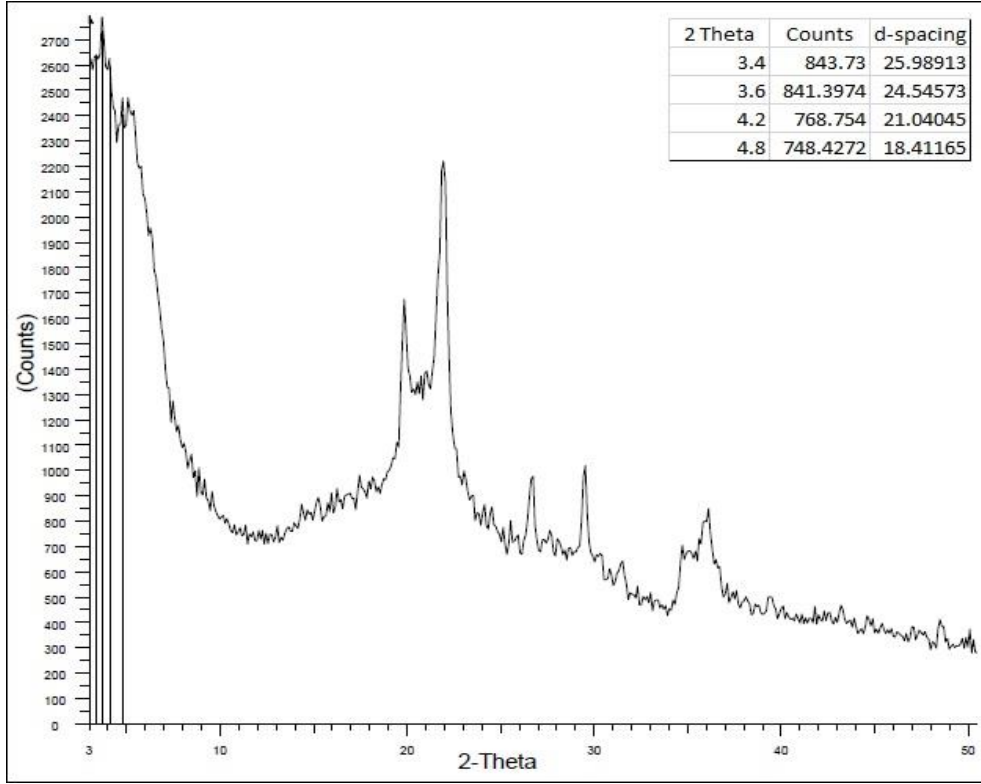


(A)

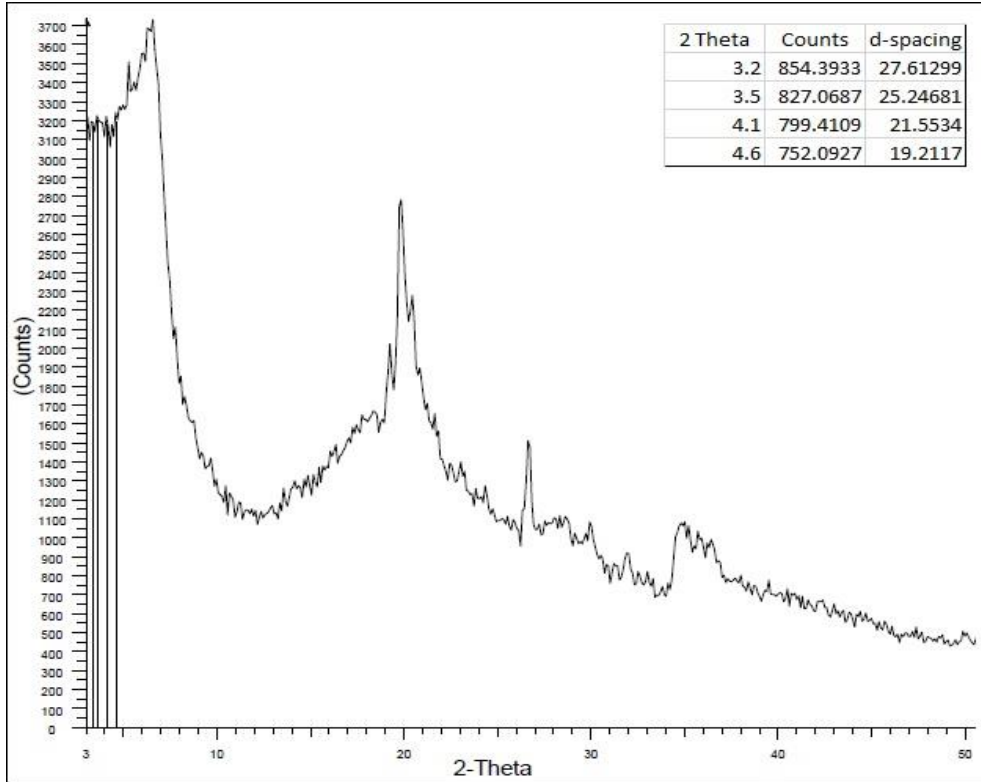


(B)

Şekil 4.23. (A) Poli(IA-ko-BMA)(1:2)/RAFT...DMDA-MMT, (B) Poli(IA-ko-BMA)(1:2)/RAFT...ODA-MMT yapılarının XRD spektrumu



(A)



(B)

Şekil 4.24. (A) Poli(IA-ko-BMA)(1:3)/RAFT...DMDA-MMT, (B) Poli(IA-ko-BMA)(1:3)/RAFT...ODA-MMT yapılarının XRD spektrumu

Farklı oranlarda Poli(IA-ko-BMA)/RAFT..O-MMT içeren yapıların tabakalar arası mesafe değerleri incelendiğinde tüm yapılarda kristalite davranış etkilerinin genel olarak gözlemlenirken, RAFT...ODA ile sentezlenen nanokompozitlerde diğerlerine göre ortalama 1-3 Å değerleri seviyesinde tabakalar arası mesafelerde artış gözlenmiştir.

Çizelge 4.7. Poli(IA-BMA)–RAFT...O-MMT nanokompozitlerinin 2θ ve d-spacing değerleri

Nanokompozitler	2θ	d-spacing	Nanokompozitler	2θ	d-spacing
Poli(IA-ko-BMA(1:1)-RAFT...DMDA-MMT	3.9	22.66	Poli(IA-ko-BMA(1:1)-RAFT...ODA-MMT	3.7	23.88
	5.0	17.68		4.7	18.80
	5.9	14.98		5.1	17.33
	9.6	9.21		6.2	14.6
Poli(IA-ko-BMA(1:2)-RAFT...DMDA-MMT	3.8	23.25	Poli(IA-ko-BMA(1:2)-RAFT...ODA-MMT	3.5	25.25
	4.4	20.09		3.7	23.88
	4.9	18.04		4.3	20.55
	6.5	13.60		4.8	18.41
Poli(IA-ko-BMA(1:3)-RAFT...DMDA-MMT	3.4	25.99	Poli(IA-ko-BMA(1:3)-RAFT...ODA-MMT	3.2	27.61
	3.6	24.55		3.5	25.25
	4.2	21.04		4.1	21.55
	4.8	18.41		4.6	19.21

Çizelge 4.8. Poli(IA-BMA)–RAFT...O-MMT nanokompozitlerinin kristalinite ve dağılmış tabakalı yapı dereceleri

Nanokompozitler	Molar Oran [MA]:[BMA]	XRD-Analizi	
		Kristalinite χ_c (%)	ED (%)
Poli(IA- <i>ko</i> -BMA)/ RAFT...DMDA-MMT	1:1	32.0	85.3
Poli(IA- <i>ko</i> -BMA)/ RAFT...ODA-MMT	1:1	33.3	92.4
Poli(IA- <i>ko</i> -BMA)/ RAFT...DMDA-MMT	1:2	29.7	88.1
Poli(IA- <i>ko</i> -BMA)/ RAFT...ODA-MMT	1:2	30.5	93.7
Poli(IA- <i>ko</i> -BMA)/ RAFT...DMDA-MMT	1:3	27.3	89.2
Poli(IA- <i>ko</i> -BMA)/ RAFT...ODA-MMT	1:3	28.9	95.6

IA içeren nanokompozitlerin kristalinite ve dağılmış tabakalı yapı dereceleri (ID/ED) Çizelge 4.8’de verilmiştir. Buna göre;

- I. Yapılardaki BMA miktarı arttıkça tabakalar arasında BMA zincirlerinin uzaması, yüzeyler arası kompleks oluşum etkisi ve mesafelerin açılması sonucunda ID/ED değerleri artış göstermekte olduğu,
- II. ODA-MMT ile sentezlenen nanoyapılarda, reaktif olmayan DMDA ile sentezlenen yapılara göre ED % değerinin daha yüksek olduğu, bunun nedeninin ise reaktif RAFT...ODA-MMT yapılarındaki kovalent bağlı amid oluşumundan dolayı yüzeyler arası etkileşim kuvvetinin tabakalar arasını açması olduğu,
- III. Nanokompozitlerdeki BMA miktarının artışı ile kristalinite derecelerinin azaldığı, bunun nedeninin ise esnek BMA yapısının nanokompozite plastikleştirici iç etki kattığı,
- IV. Bu nanokompozitlerin genel itibarıyla yarı kristalik yapı özellik ve yüksek ID/ED \geq %80 değerlerine sahip olduğu.

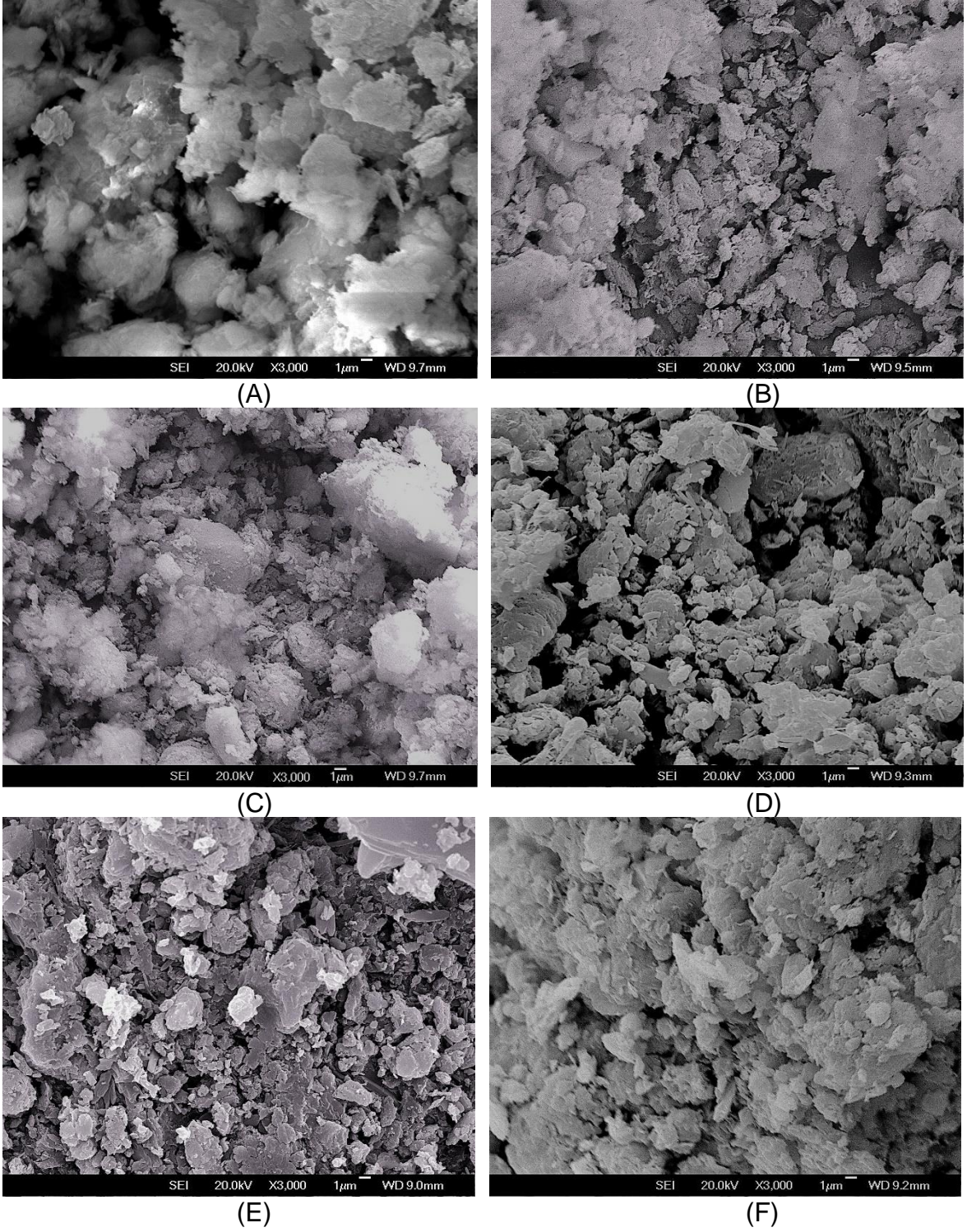
- V. Nanoboyutta silikat yapılarına sahip olan reaktif RAFT/ODA-MMT yapısına sahip nanokompozitlerde, polimer matrisi ve silikat arayüzlerindeki geniş yüzey alanı güçlü bir faz adezyonu oluşturarak kristalik özelliklerde düşüş ve buna bağlı olarak elastik özelliklerde artış göstermektedir [66].

4.3.3. Yüzey Morfoloji Özellikleri (SEM, TEM)

SEM metodu polimer kompozit ve polimer/organo-silikat yapılarda yüzey morfolojisi-yapısı ve özellik ilişkilerini incelemede önemli bir yöntem olarak kullanılmakta olup, silikat galerileri arasında polimer zincirlerinin aralanmış veya dağılmış tabakalı yapılarının açıklanmasında direk kanıt olarak kullanılmaktadır. [26]

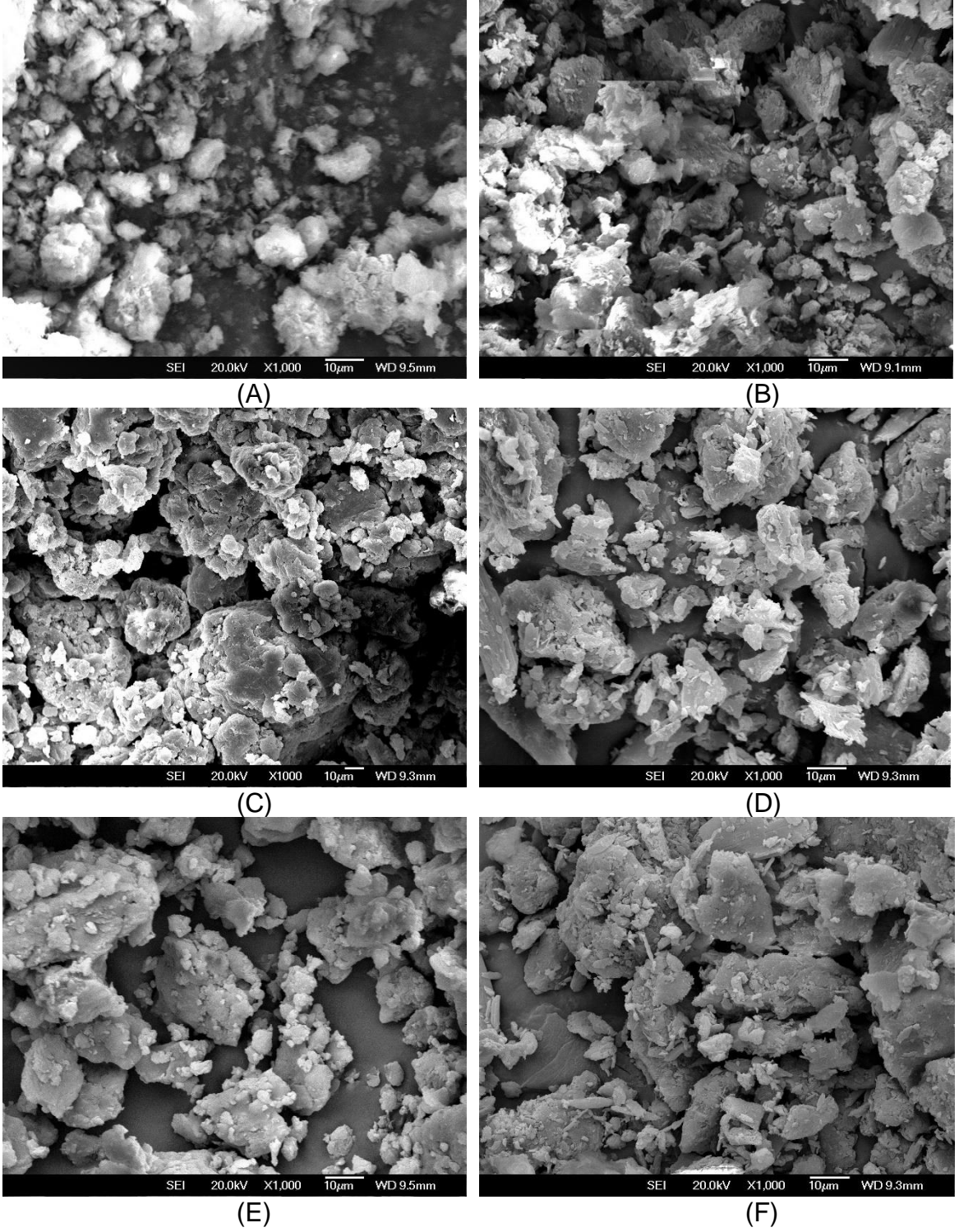
SEM analiz sonuçları kopolimer/RAFT...O-MMT nanokompozitlerinin yüzey morfolojisinin, kullanılan organo-silikat tipine ve kopolimerdeki esnek BMA birimlerinin miktarına ve kullanılan modifiye silikat tipine bağlı olduğunu ortaya koymuştur.

Buna göre reaktif organo-silikat olan ODA-MMT nanokompozitlerinde diğer DMDA-MMT içeren nanokompozitlere oranla daha düzenli dağılım morfolojisi gözlenmiştir. Görüntüler incelendiğinde tüm nanokompozitlerde iyi dağılım ve morfoloji özellikleri gözlenmekle birlikte, RAFT...ODA-MMT kompleksi ile sentezlenen nanokompozitlerde (Şekil 4.25. B, D, F) RAFT...DMDA-MMT ile sentezlenenlere (Şekil 4.25. A, C, E) göre tabaka yapılarının daha geniş ve düzgün dağılım gösterdiği (daha iyi dağılım gösteren yüzey morfolojisi) görüntülenmektedir. Bu gözlem kimyasal in-situ (eş anlı) proses ile gerçekleşen amin/anhidrit reaksiyonlarının silikat galerileri arasında nanoboyutta gerçekleştiği ile açıklanmaktadır.



Şekil 4.25. Kontrollü/canlı radikal RAFT polimerizasyonu ile RAFT...DMDA ve RAFT...ODA varlığında sentezlenen farklı oranlarda MA-BMA içeren nanoyapıların SEM görüntüleri (Ölçek: 1 µm x3000 büyütme oranı)

- A. Poli(MA-*ko*-BMA(1:1)-DMDA...RAFT
- B. Poli(MA-*ko*-BMA(1:1)-ODA...RAFT
- C. Poli(MA-*ko*-BMA(1:2)-DMDA...RAFT
- D. Poli(MA-*ko*-BMA(1:2)-ODA...RAFT
- E. Poli(MA-*ko*-BMA(1:3)-DMDA...RAFT
- F. Poli(MA-*ko*-BMA(1:3)-ODA...RAFT

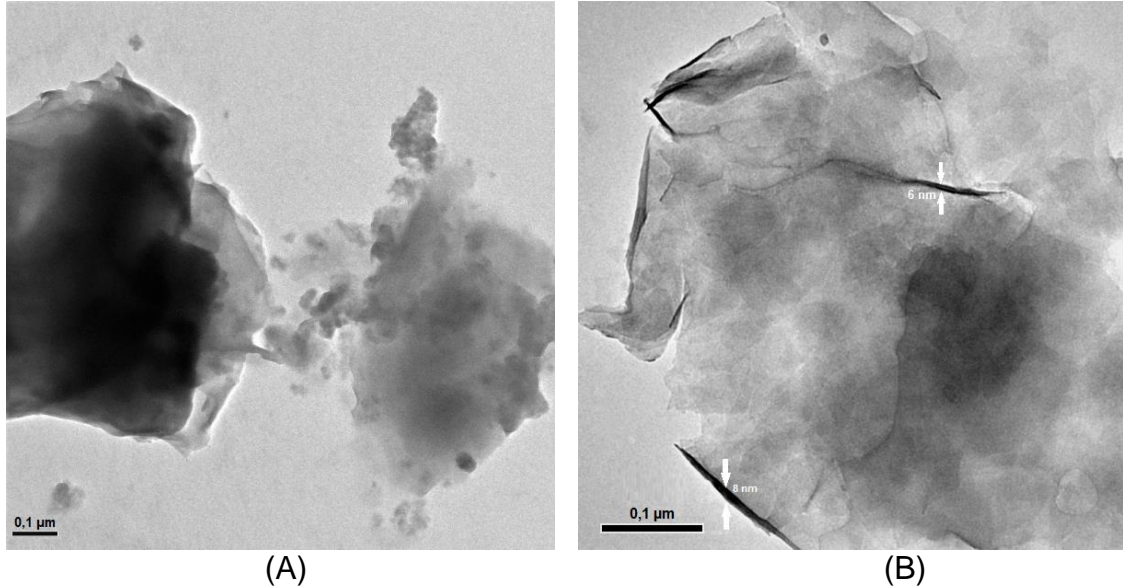


Şekil 4.26. Kontrollü/canlı radikal RAFT polimerizasyonu ile RAFT...O-MMT varlığında sentezlenen farklı oranlarda IA-BMA içeren nanoyapıların SEM görüntüleri (Ölçek: 1 µm x1000)

- A. Poli(IA-ko-BMA(1:1)-DMDA...RAFT
- B. Poli(IA-ko-BMA(1:1)-ODA...RAFT
- C. Poli(IA-ko-BMA(1:2)-DMDA...RAFT
- D. Poli(IA-ko-BMA(1:2)-ODA...RAFT
- E. Poli(IA-ko-BMA(1:3)-DMDA...RAFT
- F. Poli(IA-ko-BMA(1:3)-ODA...RAFT

Şekil 4.26'daki görüntüler incelendiğinde ise IA içeren sistemlerin ve RAFT...ODA-MMT kompleksi ile üretilen nanokompozitlerin daha iyi bir dağılım morfolojisi gösterdiği gözlenmiştir. RAFT...DMDA içeren nanosistemlerde gözlenen kil tabakalarının topaklaşarak agrega olması düşük bir exfoliation olduğunu açıklamaktadır. RAFT...ODA-MMT kompleks yapısının nanokompozitte daha iyi dağılması ve silikat tabakalarının ara mesafelerinin açıldığı SEM görüntüleri ile doğrulanmaktadır. Tekli silikat tabakaları ve homojen faz dağılımı Şekil. 4.26 B/D/F grafiklerinde görülmektedir. Bu da XRD incelemelerinde elde edilen; nanokompozitteki ODA varlığı ve BMA miktarı artışı ile dağılmış tabakalı yapı (ED) yüzdesinin artışı tezini desteklemektedir. Hem XRD hem de SEM sonuçları ile desteklenen bu gözlem kimyasal in-situ (eş anlı) proses ile gerçekleşen amin/asit reaksiyonlarının silikat galerileri arasında nanoboyutta gerçekleştiği ile açıklanmaktadır.

TEM metodu kil tabaka yapılarını görüntüleme, nanokompozit tiplerinin açıklanmasında ve organo-silikat fragmanlarının matris kopolimer içerisinde dağılımını gösteren önemli bir yöntemdir. Polimer/organo-kil TEM örneklerinin hazırlanmasında odaklanmış iyon demeti (Focused ion beam) tekniği belirli sürelerde (10-20 s.) kullanılmıştır.



Şekil 4.27. Kontrollü/canlı radikal RAFT polimerizasyonu ile RAFT...O-MMT varlığında sentezlenen farklı oranlarda MA-BMA içeren nanoyapıların TEM görüntüleri

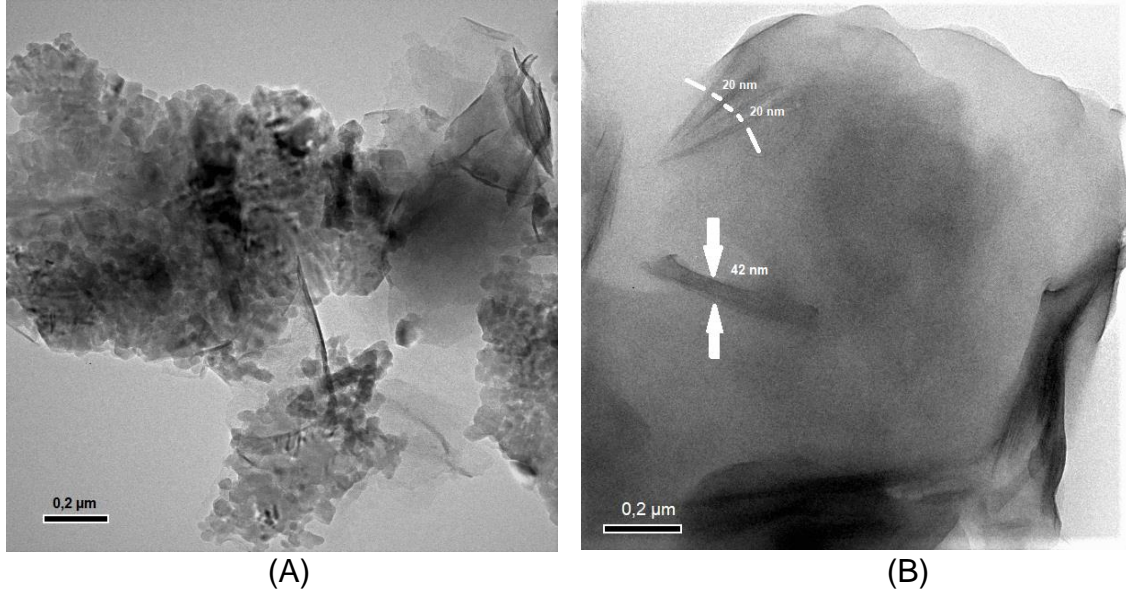
A. Poli(MA-ko-BMA(1:2)-DMDA...RAFT (Ölçek: 0,1 µm x40.000 büyütme oranı)

B. Poli(MA-ko-BMA(1:2)-ODA...RAFT(Ölçek: 0,1 µm x40.000 büyütme oranı)

PoliMA-BMA(1:2)/DMDA...RAFT ve poli MA-BMA(1:2)/ODA...RAFT nanokompozitlerinin TEM mikrografları Şekil 4.27'de verilmiştir. Buna göre; RAFT...ODA-MMT kompleksi ile hazırlanan ve 4.27.B'de görülen nanokompozitlerde kil tabakalarının birbirinden uzaklaşarak dağıldığı ve dağılmış tabakalı (exfoliated) yapı oluşturduğu gözlenmektedir. RAFT...DMDA ile sentezlenen 4.27.A'daki yapıda ise silikat tabakalarının aralandığı ancak birbirinden tam olarak ayrılmadığı gözlenmiş olup, bu yapı diğer yapıya göre yüksek oranda aralanmış tabakalı bir yapı (intercalated) olarak değerlendirilmiştir. Polimer zincirleri silikat tabakaları arasına nüfuz etmiş ancak tabakaları dağıtmaktan ziyade aralıklarını genişletmiştir.

MA-BMA/RAFT...ODA yapısında silikat tabakalarının tek başına ayrılmış ve kopolimer matris içine dağılmış olduğu gözlenmiştir. Silikat plakalarındaki tabakaların bireysel olarak ayrılıp yüksek oranda dağılmış (exfoliated) yapı oluşturması, yüzeyler arası kimyasal amidleşme ve imidleşme reaksiyonu oluşmasından ve yapılarda BMA zincirlerinin tabakalar arası mesafeleri genişletmesinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuç RAFT...ODA kompleksi içeren nanokompozitlerin XRD ve SEM analiz sonuçları ile de desteklenmektedir.

Benzer şekilde IA içeren nanokompozit yapılarında da IA-ko-BMA/RAFT...ODA (4.28.B) dağılmış tabakalı bir oluşum göstermekte olup, silikat galerilerindeki tabakaların ayrılarak tam dağılmış (fully exfoliated) yapı oluşturduğu görülmektedir. Silikat tabakaları polimer yapının köşelerine doğru yerleşerek birbirinden ayrıldığı görülmektedir. IA-ko-BMA/RAFT...DMDA nanokompozitlerinde ise (4.28.A) yığın hale silikat tabakaları ve polimer matris yapısı gözlenmekte olup, mikrokompozit aralanmış tabakalı yapı oluşumu ile benzerlik görülmektedir.



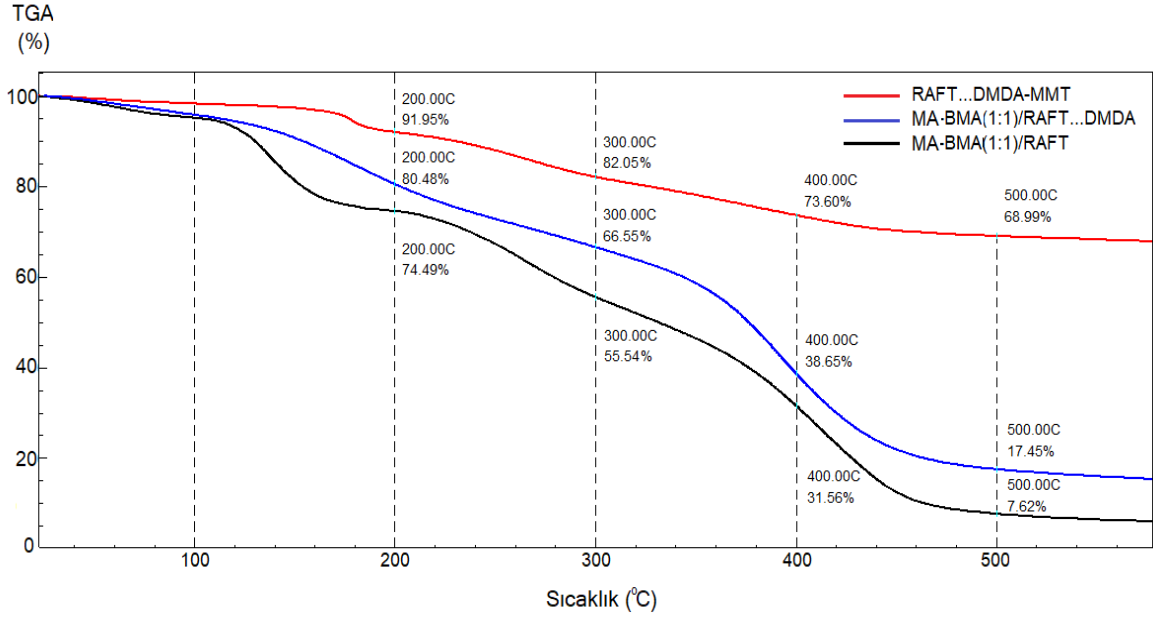
Şekil 4.28. Kontrollü/canlı radikal RAFT polimerizasyonu ile RAFT...O-MMT varlığında sentezlenen farklı oranlarda IA-BMA içeren nanoyapıların TEM görüntüleri

- A. poli(IA-ko-BMA(1:2)-DMDA...RAFT (Ölçek: 0,2 μm x40.000 büyütme oranı)
B. poli(IA-ko-BMA(1:2)-ODA...RAFT(Ölçek: 0,2 μm x40.000 büyütme oranı)

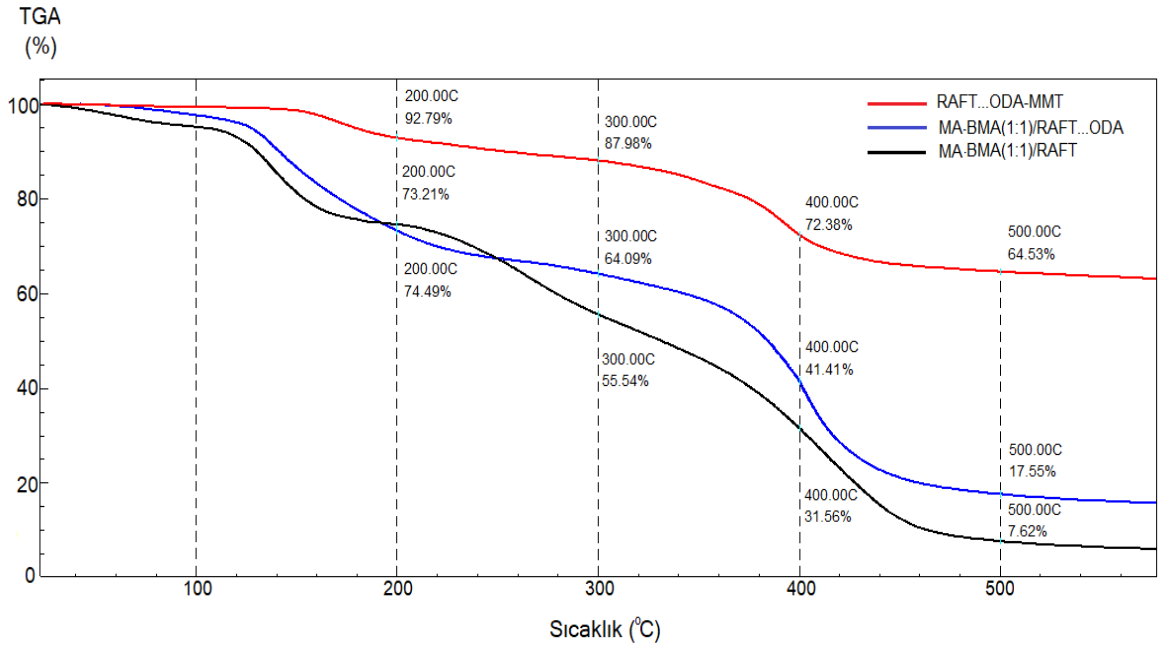
4.3.4. Termal Davranış ve Özellikleri (TGA-DSC)

Polimer nanokompozitlerin termal stabilitesi nanokompozit kristal yapı ve morfolojisine bağlıdır. Silikat kil tabakaları üst düzey termal yalıtkan özellik ve uçucu ürün eliminasyonunda kütle transfer bariyeri özelliği göstermektedir. Bu faktörler termal kararlılığı ve yanmaya karşı bariyer özelliklerini arttırmaktadır.

Sentezlenen nanokompozitlerin termal özellikleri kullanılan organo-silikat tipine, asit ve anhidrit bazlı monomer miktarına ve BMA biriminin polimer matriks içindeki oranına bağlı olarak önemli oranda değişiklik göstermektedir. Sentezlenen nanokompozitlerin TGA-DSC eğrileri ve önemli parametreleri şekil ve çizelgelerde verilmiştir. Kopolimer matris yapısı içeren nanokompozitlerde yarı-kristalik davranış ve yüksek termal kararlılık gözlenmektedir. Çizelge 4.9 ve 4.10'da görülen karşılaştırmalı termal davranış analizinde nanosistem termal fonksiyonlarının kullanılan silikat çeşidi ve kopolimer birimleri ile önemli derecede ilgili olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.29. RAFT...DMDA-MMT kompleks, Poli(MA-BMA)-RAFT ve Poli(MA-BMA)-RAFT...DMDA-MMT nanokompozitlerinin TGA Analizleri

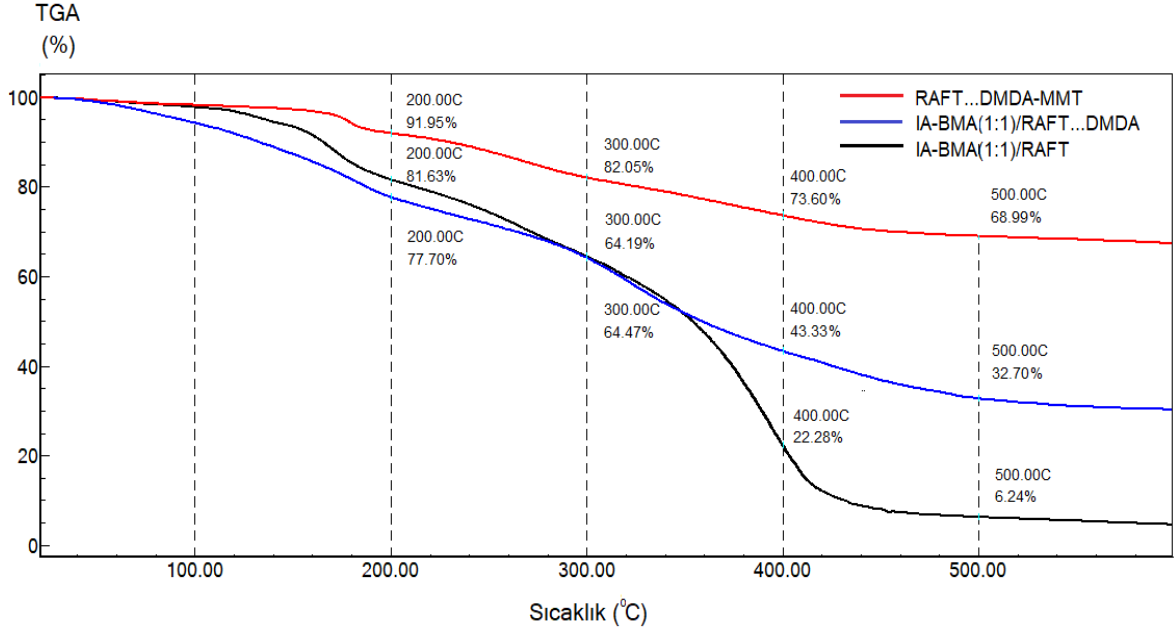


Şekil 4.30. RAFT...ODA-MMT kompleks, Poli(MA-BMA)-RAFT ve Poli(MA-BMA)-RAFT...ODA-MMT nanokompozitlerinin TGA Analizleri

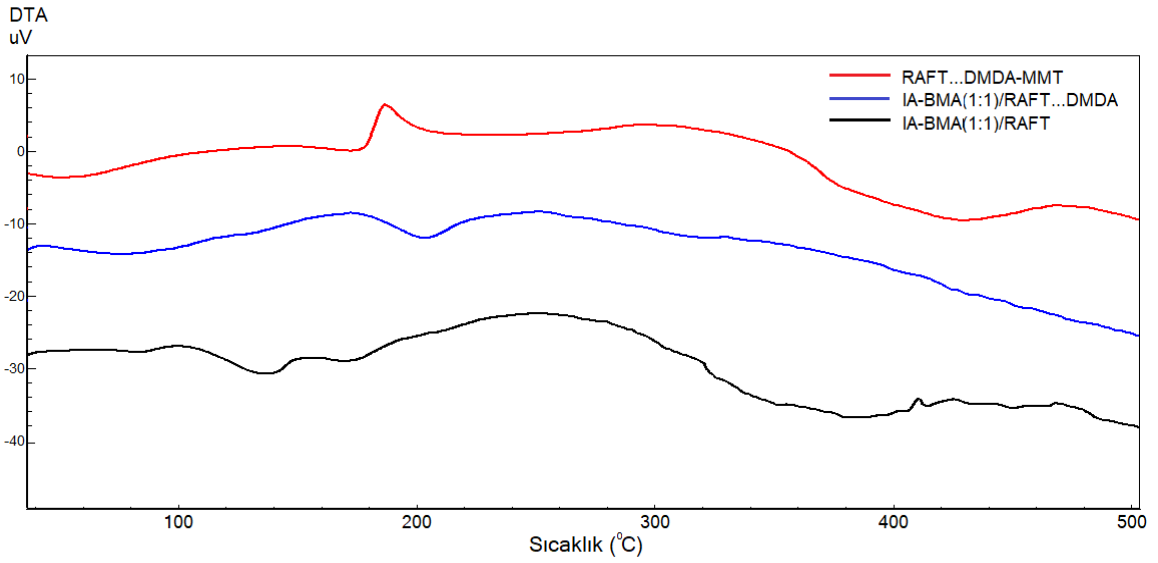
Çizelge 4.9. Poli(MA-BMA)-RAFT...DMDA-MMT ve Poli(MA-BMA)-RAFT...ODA-MMT nanokompozitlerinin termal davranış ve özellikleri

Termal Analiz	TGA-DTA Analizi (%) Kütle Kaybı			
	200°C	300°C	400°C	500°C
RAFT...DMDA-MMT	8,05	17,95	26,40	31,01
Poli(MA-ko-BMA)[1:1]/ RAFT...DMDA	19,52	33,45	62,35	82,55
Poli(MA-ko-BMA)[1:1]	25,51	44,46	68,44	92,38
RAFT...ODA-MMT	7,21	12,02	27,62	35,47
Poli(MA-ko-BMA)[1:1]/ RAFT...ODA-MMT	26,79	35,91	58,59	82,45
Poli(MA-ko-BMA)[1:1]	25,51	44,46	68,44	92,38

- I. 200°C-500°C arasındaki kütle kayıpları incelendiğinde Poli(MA-ko-BMA)[1:1]/RAFT...DMDA nanokompoziti saf MA-BMA kopolimerine göre %10 civarında daha yüksek termal dayanıma sahip olduğu gözlenmiştir. Benzer etkiler Poli(MA-ko-BMA)[1:1]/RAFT...ODA nanokompozit ve kopolimeri için de gözlenmiştir.
- II. MA-BMA/RAFT...DMDA-MMT yapılarında ID/ED oranı %87,6-91,0 aralığında olup, 200°C'de %19,5 300°C'de %33,4 kütle kaybı gözlenirken, IA-BMA/RAFT...ODA-MMT nanokompozitlerinde ID/ED oranı %94,4-95,8 aralığında iken daha düşük termal kararlılığa sahip olduğu gözlenmekte ve 200°C'de %26,8 300°C'de %35,9 arasında kütle kaybı görülmektedir.
- III. RAFT...DMDA ve RAFT...ODA kompleks yapısı kullanılarak sentezlenen nanokompozitlerde kopolimere göre, termal kararlılığın yükseldiği ve tek bir kompakt yapı olarak davrandığı görülmüştür.



Şekil 4.31. RAFT...DMDA-MMT kompleks, Poli(IA-BMA)-RAFT ve Poli(IA-BMA)-RAFT...DMDA-MMT nanokompozitlerinin TGA Analizleri



Şekil 4.32. RAFT...DMDA-MMT kompleks, Poli(IA-BMA)-RAFT ve Poli(IA-BMA)-RAFT...DMDA-MMT nanokompozitlerinin DTA Analizleri

RAFT...DMDA-MMT'nin TGA-DTA eğrileri bu maddenin ısıl bozunur prosesinin iki basamakta gerçekleştiğini göstermektedir. (Şekil 4.32.) Birinci zayıf basamak silikat tabakaları yüzeyinde bulunan organik dimetildodesilamonyum zincirinin

bozunma ve galerilerden ayrılma prosesine uygunluk gösterir. İkinci hızlı basamak ise organo-MMT'nin kristal yapılarının bozunması ve metal oksitlerin oluşumu proseslerine uygundur.

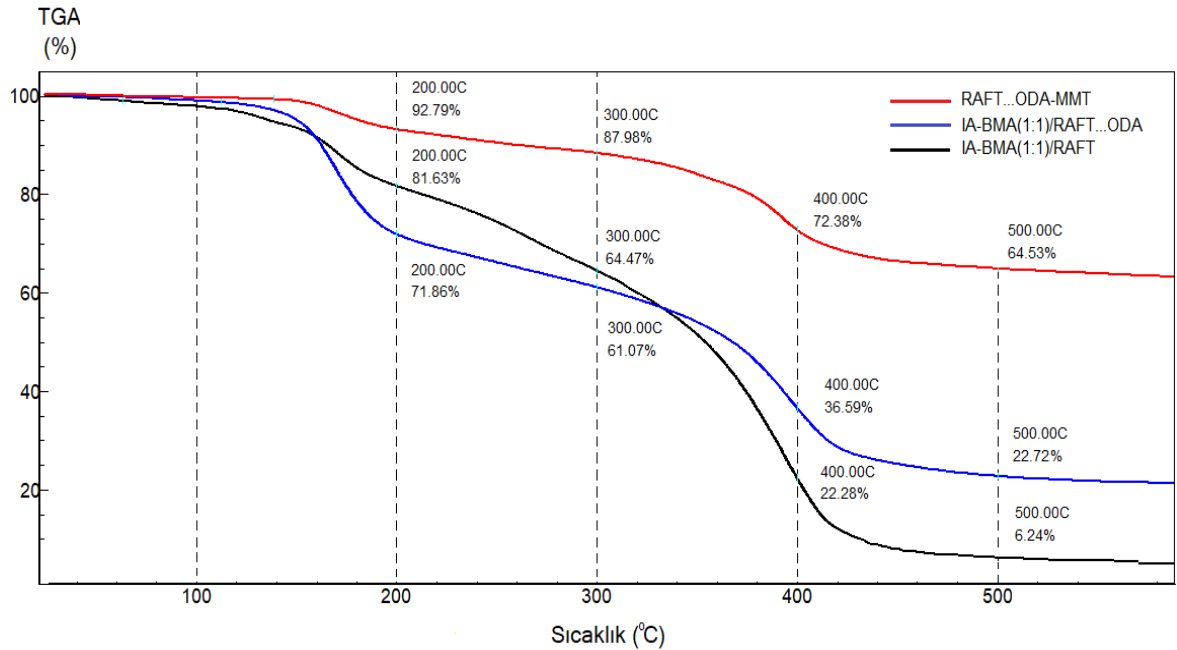
Nanokompozitin kopolimere göre daha kompakt yapısı (kontrol edilebilen esnekliği, RAFT...DMDA-MMT ile karışma uyumluluğu ve fiziksel etkileşimi) nedeniyle daha düzenli ve çok basamaklı bozunma prosesine maruz kalan kopolimerden farklı olarak, tek basamaklı bozunur proseslerine uğramaktadırlar.

Çizelge 4.10. Poli(IA-BMA)-RAFT...DMDA-MMT ve Poli(IA-BMA)-RAFT...DMDA-MMT nanokompozitlerinin termal davranış ve özellikleri

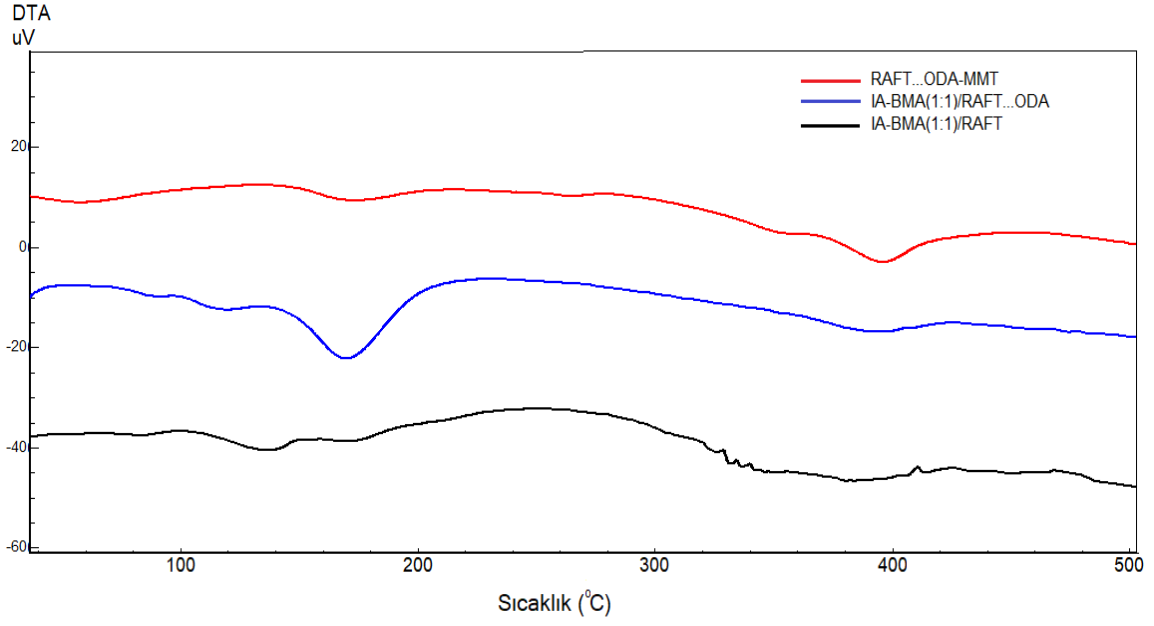
Termal Analiz	TGA-DTA Analizi (%) Kütle Kaybı			
	200°C	300°C	400°C	500°C
RAFT...DMDA-MMT	8,05	17,95	26,40	31,01
Poli(IA-ko-BMA)[1:1]/ RAFT...DMDA	22,30	35,81	56,67	67,30
Poli(IA-ko-BMA)[1:1]	18,37	35,53	77,72	93,76
RAFT...ODA-MMT	7,21	12,02	27,62	35,47
Poli(IA-ko-BMA)[1:1]/ RAFT...ODA-MMT	28,14	38,93	63,41	77,28
Poli(IA-ko-BMA)[1:1]	18,37	35,53	77,72	93,76

- I. RAFT...DMDA kompleks yapısının termal kararlılığı kopolimer ve nanokompozit yapıya göre yüksektir.
- II. Saf IA-BMA kopolimeri ve nanokompozit yapısı termal özellik olarak 300°C'den sonra birbirinden farklılık göstermekte olup, kopolimerin nanokompozite göre kütle kayıpları 400°C'de %20, 500°C'de %25 civarında daha fazla olduğu gözlenmiştir.

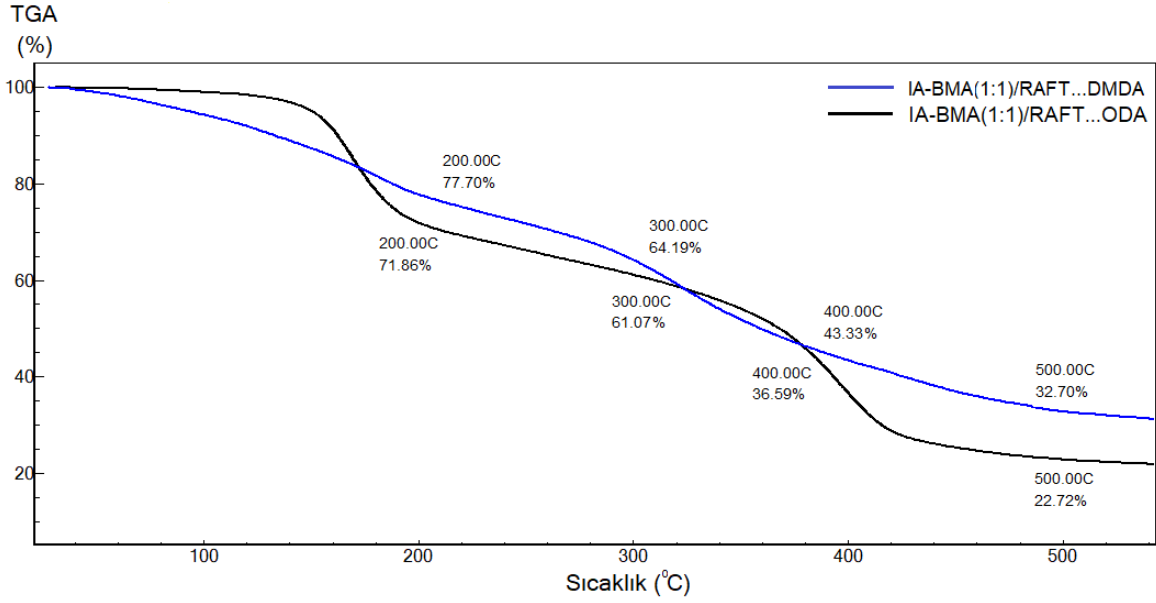
- III. Termal bozunma eğrilerinde nanokompozit IA-BMA/RAFT...DMDA tek aşamada kompakt bir yapı sergilemekte iken, kopolimer daha düşük sıcaklıklarda iki farklı kırılım göstermektedir.
- IV. IA-BMA/RAFT...DMDA-MMT yapılarında ED oranı %85,3-89,2 aralığında olup, 400°C'de %56,7 500°C'de %67,3 kütle kaybı gözlenirken, IA-BMA/RAFT...ODA-MMT nanokompozitlerinde ED oranı %92,4-95,6 aralığında iken daha düşük termal kararlılığa sahip olduğu gözlenmekte ve 400°C'de %63,4 500°C'de %77,2 arasında kütle kaybı görülmektedir. Diğer araştırmacıların çalışmalarında polipropilen/polistiren [70], poli(stiren-akrilonitril) [71], poli(eterimid) [72], aralanmış/dağılmış silikat tabakalı nanokompozit yapılarında benzer etkiler gözlenmiştir.
- V. RAFT...DMDA kompleks yapısı kullanılarak sentezlenen nanokompozitlerde kopolimere göre, termal kararlılığın yükseldiği ve tek bir kompakt yapı olarak davrandığı, T_g ve T_m değerlerinin de DSC grafiklerinde buna bağlı olarak arttığı görülmüştür.



Şekil 4.33. RAFT...ODA-MMT kompleks, Poli(IA-BMA)-RAFT ve Poli(IA-BMA)-RAFT...ODA-MMT nanokompozitlerinin TGA Analizleri



Şekil 4.34. RAFT...ODA-MMT kompleks, Poli(IA-BMA)–RAFT ve Poli(IA-BMA)–RAFT...ODA-MMT nanokompozitlerinin DTA Analizleri

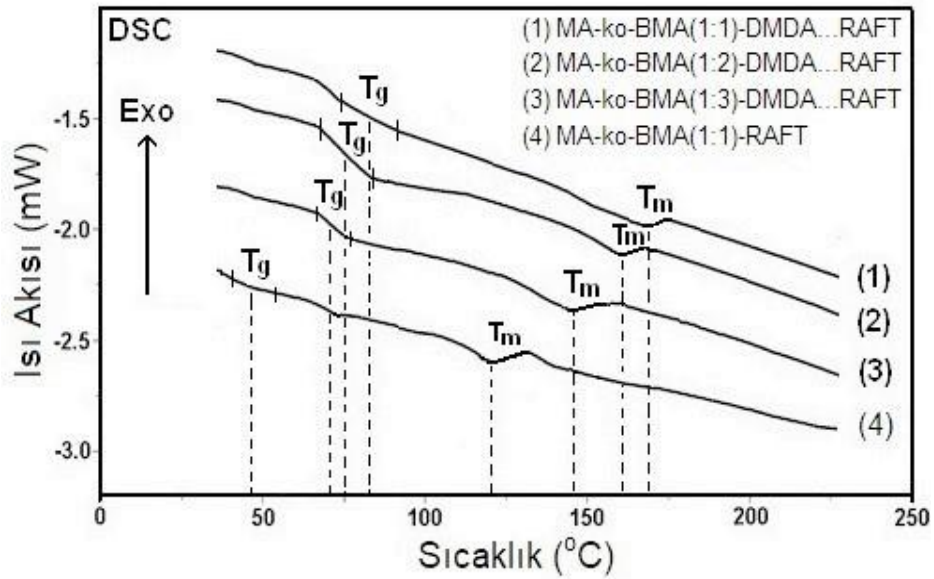


Şekil 4.35. Poli(IA-BMA)/RAFT...DMDA-MMT, Poli(IA-BMA)/RAFT...ODA-MMT nanokompozitlerinin TGA Analizleri

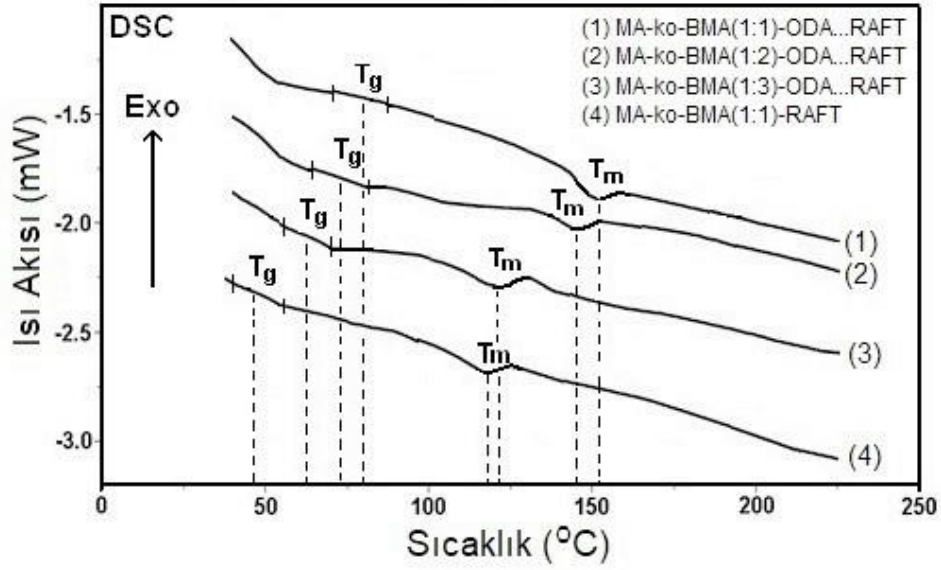
Ayrıca DMDA ve ODA içeren nanokompozitler için yapılan karşılaştırmalı analizde Şekil 4.35 verileri değerlendirilecek olursa, DMDA içeren yapıların termal kararlılığının daha yüksek seviyede olduğu görülmüştür. TGA analizinde (IA-

BMA(1:1)/ RAFT...DMDA-MMT) nanokompozitinde 200°C, 300°C, 400°C ve 500°C'de kütle kayıpları sırasıyla % 22,30, %35,81, %56,67, %67,30 iken; (IA-BMA(1:1)/ RAFT...ODA-MMT)'de %28,14, %38,93, %63,41, %77,28'dir. Buradan hareketle DMDA ile sentezlenen nanokompozitlerde termal dayanım olarak %5-10 seviyesinde yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise aralanmış tabakalı yapının eksfoliye yapıya göre daha yüksek bir termal stabiliteye sahip olduğu ile açıklanmaktadır. Tabakalar arası mesafenin açılarak silikat tabakalarının bağımsız olarak dağıldığı durumda termal bariyer geçiş özellikleri zayıflamakta olup, tabakaların birbirine daha yakın ancak aralanmış olduğu intercalated durumlarda, silikat yapılarının güçlü ısı duvar özellikleri oluşturarak, nanokompozit yapının ısıl dayanımını arttırdığı değerlendirilmiştir.

Sentezlenen kopolimer ve nanokompozit sistemlerin ısıl davranışlarında gözlenen farklılıklar; (1) bu sistemlerin farklı kimyasal ve fiziksel yapıya sahip olması, (2) nano-yapıların oluşumunda kopolimerlerin etkin fonksiyonel gruplarının silikat tabakalarının yüzeyindeki alkilamonyum fragmenleriyle iletişimi ve bu nedenle de polimer zincirinin galeriler içi nüfuzunun daha hızla gerçekleşmesi ve (3) düzenli ve yarı-kristalik nano-yapının oluşumu gibi önemli faktörlerin etkisiyle açıklanmaktadır.



Şekil 4.36. Poli(MA-BMA) (1:1), (1:2), (1:3)/RAFT...DMDA-MMT nanokompozitleri ve Poli(MA-BMA)/RAFT kopolimerinin DSC Analizleri

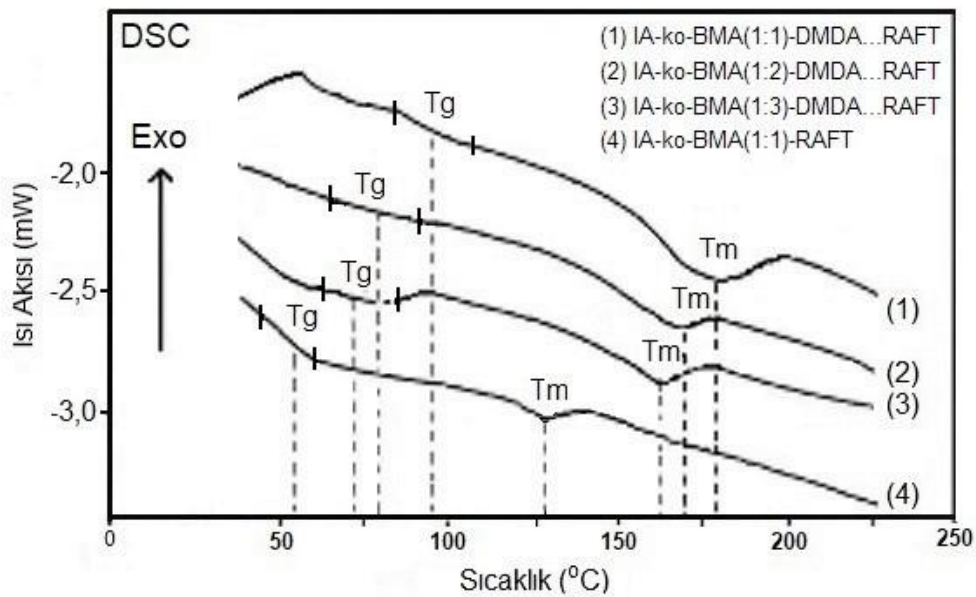


Şekil 4.37. Poli(MA-BMA) (1:1), (1:2), (1:3)/RAFT...ODA-MMT nanokompozitleri ve Poli(MA-BMA)/RAFT kopolimerinin DSC Analizleri

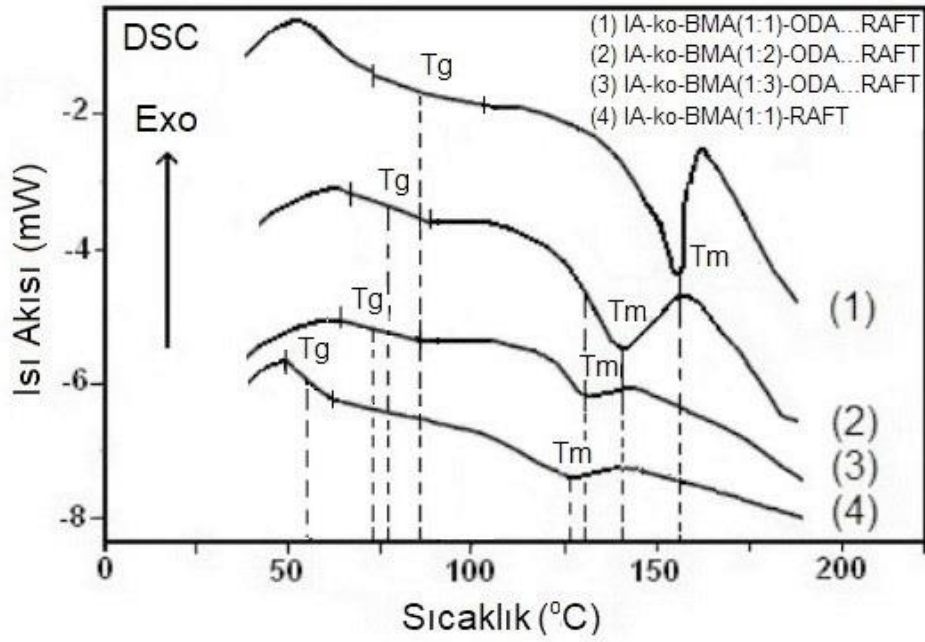
Çizelge 4.11. Poli(MA-BMA)/RAFT kopolimeri ve farklı oranlarda BMA içeren nanokompozitlerinin camı geçiş sıcaklıkları ve erime sıcaklıkları

Nanokompozitler	T _g (°C)	T _m (°C)
Poli(MA-ko-BMA(1:1)-DMDA-MMT...RAFT	82.1	169.7
Poli(MA-ko-BMA(1:2)-DMDA-MMT...RAFT	75.2	161.6
Poli(MA-ko-BMA(1:3)-DMDA-MMT...RAFT	69.8	145.9
Poli(MA-ko-BMA(1:1)-RAFT	46.1	118.2
Poli(MA-ko-BMA(1:1)-ODA-MMT...RAFT	79.6	152.3
Poli(MA-ko-BMA(1:2)-ODA-MMT...RAFT	72.7	145.4
Poli(MA-ko-BMA(1:3)-ODA-MMT...RAFT	62.8	121.7
Poli(MA-ko-BMA(1:1)-RAFT	46.1	118.2

- I. DSC grafikleri analizinde %88 intercalated/exfoliated nanokompleks yapı içeren (MA-ko-BMA/RAFT...DMDA-MMT), %95 civarı exfoliated yapı içeren (MA-ko-BMA/RAFT...ODA-MMT) yapılarına göre daha yüksek termal stabilite göstermektedir. MA-BMA(1:1)/RAFT...DMDA-MMT için T_g 82,1°C iken; MA-BMA(1:1)/RAFT...ODA-MMT için T_g 79,6°C'dir.
- II. Nanokompozit yapılarıdaki birim BMA miktarının artması, esnek plastikleştirici ekişinden dolayı T_g değerlerinde düşüşe neden olmaktadır. MA-BMA/RAFT...DMDA (1:1) için T_g 82,1°C iken MA-BMA/RAFT...DMDA (1:2) ve (1:3) oranlarında sırasıyla 75,2°C ve 69,8°C 'dir.
- III. Aynı şekilde Çizelge 4.11'e göre BMA artışı ile T_m değerlerinde de düşüş gözlenmektedir. Buna göre termal olarak en dayanıklı yapının MA-BMA/RAFT...DMDA (1:1) olduğu gözlenmektedir.
- IV. DMDA-MMT ile sentezlenen MA ve IA içeren yapılar incelendiğinde IA-BMA(1:1)/RAFT...DMDA-MMT için T_g 89,8°C iken; MA-BMA(1:1)/RAFT...DMDA-MMT için T_g 82,1°C'dir. Bu özellik asit/amin etkileşiminin, anhidrid/amin arayüz etkileşimine göre daha yüksek bir faz geçiş bariyeri sağladığına işaretir.



Şekil 4.38. Poli(IA-BMA) (1:1), (1:2), (1:3)/RAFT...DMDA-MMT nanokompozitleri ve Poli(IA-BMA)/RAFT kopolimerinin DSC Analizleri



Şekil 4.39. Poli(IA-BMA) (1:1), (1:2), (1:3)/RAFT...ODA-MMT nanokompozitleri ve Poli(IA-BMA)/RAFT kopolimerinin DSC Analizleri

Çizelge 4.12. Poli(IA-BMA)/RAFT kopolimeri ve farklı oranlarda BMA içeren nanokompozitlerinin camı geçiş sıcaklıkları ve erime sıcaklıkları

Nanokompozitler	T _g (°C)	T _m (°C)
Poli(IA-ko-BMA(1:1)-DMDA-MMT...RAFT	89.8	179.1
Poli(IA-ko-BMA(1:2)-DMDA-MMT...RAFT	78.3	170.5
Poli(IA-ko-BMA(1:3)-DMDA-MMT...RAFT	73.8	162.8
Poli(IA-ko-BMA(1:1)-RAFT	55.7	126.3
Poli(IA-ko-BMA(1:1)-ODA-MMT...RAFT	86.2	157.5
Poli(IA-ko-BMA(1:2)-ODA-MMT...RAFT	76.9	140.2
Poli(IA-ko-BMA(1:3)-ODA-MMT...RAFT	72.3	130.4
Poli(IA-ko-BMA(1:1)-RAFT	55.7	126.3

- I. Yapılardaki esnek BMA bağlarının artışı ile camsı geçiş sıcaklıklarında (T_g), erime noktası sıcaklıklarında (T_m) ve kristalinite değerlerinde düşüş gözlenmektedir. In-situ (eş anlı) proses ile BMA monomerlerinin oluşturduğu plastikleştirici etki buna neden olarak görülmektedir.
- II. IA içeren nanokompozit yapılarında ise yarı kristalik özellik ve termal kararlılığın yüksek olduğu görülmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı 72,3-89,8 °C aralığında olup bu değer BMA içeriğine bağlı olarak değişmektedir.
- III. RAFT ajan varlığında sentezlenen IA-BMA kopolimerinde T_g değeri 55,7°C değerlerinde iken nanokompozit yapılarda bu değerlerde 18-35 °C yükselme gözlenmektedir.
- IV. IA-BMA kopolimerinde T_m değeri 126,3 °C iken; DMDA-MMT ile sentezlenen nanokompozit yapılarda bu değer 162,8-179,1 aralığında, ODA-MMT ile sentezlenen nanokompozit yapılarda bu değer 130,4-157,5°C aralığında izlenmektedir.
- V. Tamamen dağılmış tabakalı oluşum gösteren (exfoliated) yapılar, kopolimer/RAFT...DMDA gibi yarı aralanmış/dağılmış (intercalated) yapılara göre daha T_g ve T_m değerleri göstermektedir. %85-89 aralığında ID/ED değerine sahip olan intercalated yapılarda alınan T_g değerleri, %92-95 ID/ED değerine sahip exfoliated yapılara sahip nanokompozitlerdeki değerlere göre ciddi oranda daha yüksektir. Bu durum aralanmış silikat tabakalarının termal kararlılığının yüksek olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇLAR

A. RAFT Polimerizasyonu ile Kopolimer Karakterizasyonu

RAFT ajan seçimi için sentezlenen Poli(MA-ko-BMA)/(1:1)(1:2) ve Poli(BMA) yapılarında RAFT-1 (S,S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik acid) tritiyokarbonat) kullanılan durumda PDI değerleri sırasıyla 1.33, 1.44, 1.14 iken, RAFT-2 (2-Cyano-2-propyl benzodithioate) ajanı kullanılan örneklerde 1.39, 1.59 ve 1,20 olarak ölçülmüştür. RAFT-1 ajanı kullanılan kopolimerlerde de RAFT-2 ile sentezlenenlere göre verimlerde ise yaklaşık (% η) %15 oranında yüksek değerler alınmıştır.

Buna göre S-S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asid) tritiyokarbonat RAFT ajanı mono dispers yapıya daha yakın bir molekül ağırlığı dağılımı sağlamakta, kopolimerizasyonu verimleri daha yüksek elde edilmekte ve istenen molekül ağırlığında ürün elde edilebilmektedir.

B. RAFT...O-MMT ve Amid Türevleri Kompleks Yapı Karakterizasyonu

S,S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik acid) tritiyokarbonat; tabakalar arası eş anlı kompleks oluşumu ile Dimetildodesilamin(DMDA) ve Oktadesilamin(ODA) ile yüzey katları modifiye edilmiş silikat tabakaları arasında DMDA-MMTsilikatında güçlü -H-bağı ve ODA-MMT'de ise amidleşme reaksiyonu ile yerleştirilir. RAFT ajanın pendant karboksilik grupları ile MMT uçlarındaki amin gruplarının amidleşme reaksiyonu ile bağlanan ODA-MMT kovalent olarak fonksiyonellendirilir.

1) RAFT ajanı S,S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik acid) tritiyokarbonat, iki tip yüzey katları modifiye Organo-MMT'nin silikat galerileri arasında dağıtılır. Bu aşamada RAFT ajanın iki serbest karboksilik grubu ile iki komşu silikat tetrahedral yüzeylerdeki birincil ve tersinir alkil amin yüzey aktif madde etkileşimi gözlenmiştir.

2) RAFT...O-MMT oluşum mekanizmasında FTIR spektroskopisinde görülen farklar yeni karakteristik amid II band oluşumları 1655 cm^{-1} , ve geniş karboksilik bandındaki önemli düşüş 1700 cm^{-1} , 2649 ve 2542 cm^{-1} -NH₃⁺. -

OOC– komplekslerindeki karboksilik grup bandlarıdır. 1507 cm^{-1} –COO– grubunun termal işlem sonrası simetrik uzamasını (120°C, 1 sa) dağılmış tabakalı RAFT...ODA-MMT kompleks yapısındaki amidleşme reaksiyonunu işaret etmektedir.

3) Organo modifiye-MMT’de düşük olan tabakalar arası mesafe kompleks oluşumundaki etkileşimden dolayı RAFT...DMDA-MMT ve RAFT...ODA komplekslerinde genişlemektedir.

4) Kompleks yapılarda 2θ değerlerinde düşük açılı bölgelere kayma gözlenmektedir. Saf DMDA-MMT için $d_{(001)}$ tabakalar arası mesafe piki, 2,78 2θ değerlerinde gözlenirken, RAFT...(DMDA-MMT) kompleksinde bu açı 2,57 2θ değerine kaymıştır. Bu da tabakalar arası mesafenin arttığını göstermektedir.

5) DMDA-MMT için gözlenen $d_{003}=9.83$ basal açıklık değeri organo-MMT yapısında tabakalar arası açılmamış saf silikat durumunu temsil ederken, kompleks yapıda bu değer 16.26’ya yükselmesi tabakalar arasına nüfuz eden ve aralanmış tabakalı yapıya kanıt olarak gösterilebilecek olan RAFT ajanı entegrasyonunu kanıtlamaktadır.

6) XRD analizinde ODA ile sentezlenen kompleks yapıda 46° ve 48° 2θ değerlerinde görülen yeni pikler RAFT ve ODA-MMT arasında kimyasal reaksiyonda oluşan amid/imid birimlerini belirtmektedir.

7) Saf ODA-MMT grafiğinde 15° ve 17° 2θ değerlerinde görülen serbest alifatik amin piklerinin RAFT...ODA-MMT kompleksinde kaybolduğu görülmektedir. Saf organo-silikat yapılardaki $d_{(001)}$ ve $d_{(002)}$ piklerinin RAFT...O-MMT komplekslerinde daha düşük açı değerlerine kaydığı görülmektedir.

8) SEM görüntüleri incelendiğinde ise silikat tabakaları arası açıklıkların kompleks yapılarda görülebildiği, RAFT...ODA yapısındaki tabakaların dağılım ve açıklıklarının daha net gözlenebildiği; bunun nedeni olarak da reaktif ODA yapısı ile MMT arasında gerçekleşen amidleşme reaksiyonu görülmektedir.

C. Kopolimer/RAFT...O-MMT Nanoyapılarının Karakterizasyonu

(1) 1703 cm^{-1} 'deki $-\text{COOH}$ bandının kaybolarak, 1645 cm^{-1} 'de karakteristik yeni amid-II bandı oluşumu, S-(C=S)-S fragmanı sonunda yer alan esnek C=S bandı (1285 cm^{-1}), kopolimer-RAFT...Organo silikat nanokompozit yapısının oluşumunu açıklayan (2555, 2665, 1495 ve 1468 cm^{-1}) kompleks bağ yapıları amid/imid etkileşimlerinden dolayı ortaya çıkan bantlar ve aralanmış/dağılmış tabakalı yapı oluşumunu açıklayan uzamalar belirlenmiştir.

(2) XRD grafiklerinde nanokompozitlerinin kristalinite ve ID/ED değerleri incelendiğinde tüm nanosistemlerde genel anlamda yüksek bir ID/ED değerine (%87.6-95.8) ulaşıldığı görülmektedir.

(3) IA/BMA nanokompozitlerdeki esnek BMA birim miktarının artışı ile kristalinite derecelerinin %32'den %27,3'e düştüğü, bunun nedeninin ise esnek BMA yapısının nanokompozite plastikleştirici etki kattığı belirlenmiştir.

(4) Yapılardaki BMA miktarı arttıkça tabakalar arasında BMA zincirlerinin uzaması, yüzeyler arası kompleks oluşum etkisi ve mesafelerin açılması sonucunda ID/ED değerleri %85'ten %95'e artış göstermektedir.

(5) Poli(MA-ko-BMA)RAFT...DMDA nanokompozitte BMA biriminin 3 kat artması sonrasında ID/ED değeri silikat tabakaları arasındaki BMA zincirinin genişlemesinden dolayı %87.6 dan, %91 değerine yükselmektedir.

(6) ODA-MMT ile sentezlenen nanoyapılarda, reaktif olmayan DMDA ile sentezlenen yapılara göre ID/ED % değerinin daha yüksek olduğu, bunun nedeninin ise reaktif RAFT...ODA-MMT yapılarındaki kovalent bağlı amid oluşumundan dolayı yüzeyler arası etkileşim kuvvetinin tabakalar arasını açması olduğu değerlendirilmiştir.

(7) SEM görüntülerine göre, reaktif organo-silikat olan ODA-MMT nanokompozitlerinde diğer DMDA-MMT içeren nanokompozitlere oranla daha düzenli dağılım morfolojisi gözlenmiştir. Bu gözlem kimyasal in-situ (eş anlı) proses ile gerçekleşen amin/anhidrit reaksiyonlarının silikat galerileri arasında nanoboyutta gerçekleştiği ile açıklanmaktadır.

(8) Aynı şekilde IA içeren sistemlerin ve RAFT...ODA-MMT kompleksi ile üretilen nanokompozitlerin daha iyi bir dağılım morfolojisi gösterdiği

gözlenmiştir. RAFT...DMDA içeren nanosistemlerde gözlenen kil tabakalarının topaklaşarak agrega olması düşük bir exfoliation olduğunu belirtmektedir. RAFT...ODA-MMT kompleks yapısının nanokompozitte daha iyi dağılması ve silikat tabakalarının ara mesafelerinin açıldığı SEM görüntüleri ile doğrulanmaktadır. XRD incelemelerinde elde edilen; nanokompozitteki ODA varlığı ve BMA miktarı artışı ile dağılmış tabakalı yapı (ED) yüzdesinin artışı tezini desteklemektedir. Hem XRD hem de SEM sonuçları ile desteklenen bu gözlem kimyasal in-situ (eş anlı) proses ile gerçekleşen amin/asit reaksiyonlarının silikat galerileri arasında nanoboyutta gerçekleştiği ile açıklanmaktadır.

(9) Nanokompozitlerin TEM mikrograflarına göre; RAFT...ODA-MMT kompleksi ile hazırlanan yapılarda kil tabakalarının birbirinden uzaklaşarak dağıldığı ve exfoliated yapı oluşturduğu gözlenmektedir. Silikat plakalarındaki tabakaların bireysel olarak ayrılıp yüksek oranda dağılmış (exfoliated) yapı oluşturması, yüzeyler arası kimyasal amidleşme ve imidleşme reaksiyonu oluşmasından ve yapılarda BMA zincirlerinin tabakalar arası mesafeleri genişletmesinden kaynaklanmaktadır. RAFT...DMDA ile sentezlenen yapıda ise silikat tabakalarının aralandığı ancak birbirinden tam olarak ayrılmadığı gözlenmiş olup, bu yapı diğer yapıya göre yüksek oranda aralanmış tabakalı bir yapı (intercalated) olarak değerlendirilmiştir.

(10) RAFT...DMDA kompleks yapısının termal kararlılığı kopolimer ve nanokompozit yapıya göre daha yüksektir.

(11) Saf IA-BMA kopolimeri ve nanokompozit yapısı termal özellik olarak 300°C'den sonra değişim göstermekte olup, kopolimerin nanokompozite göre kütle kayıpları %20-25 oranında daha fazla olduğu gözlenmiştir.

(12) Termal bozunma eğrilerinde kopolimerde daha düşük sıcaklıklarda iki farklı kırılım gösteren pikin nanokompozitte tek geniş bir pike dönüşümü gözlenmiştir.

(13) RAFT...DMDA kompleks yapısı kullanılarak sentezlenen nanokompozitlerde kopolimere göre, termal kararlılığın yükseldiği, tek bir kompakt yapı olarak davrandığı, T_g ve T_m değerlerinin de buna bağlı olarak arttığı görülmüştür.

(14) DMDA ve ODA içeren nanokompozitler için yapılan karşılaştırmalı analizde DMDA ile sentezlenen nanokompozitlerin termal dayanım olarak %5-10 seviyesinde yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise aralanmış tabakalı yapının dağılmış tabakalı yapıya göre daha yüksek bir termal stabiliteye sahip olduğu ile açıklanmaktadır. Tabakalar arası mesafenin açılarak silikat tabakalarının bağımsız olarak dağıldığı durumda termal bariyer geçiş özellikleri zayıflamakta olup, tabakaların birbirine daha yakın ancak aralanmış olduğu intercalated durumlarda, silikat yapılarının güçlü ısı duvar özellikleri oluşturarak, nanokompozit yapının ısıl dayanımını arttırdığı değerlendirilmiştir.

(15) DSC grafikleri analizinde %88 intercalated/exfoliated nanokompleks yapı içeren (MA-ko-BMA/RAFT...DMDA-MMT), %95 civarı exfoliated yapı içeren (MA-ko-BMA/RAFT...ODA-MMT) yapılarına göre daha yüksek termal stabilite göstermektedir.

(16) Nanokompozit yapılarıdaki esnek BMA bağlarının artışı ile camsı geçiş sıcaklıklarında (T_g), erime noktası sıcaklıklarında (T_m) düşüş gözlenmektedir. In-situ (eş anlı) proses ile BMA monomerlerinin oluşturduğu plastikleştirici etki buna neden olarak görülmektedir.

(17) BMA birimi artışı ile T_m değerlerinde düşüş gözlenmektedir. Buna göre termal olarak en dayanıklı yapıların MA-BMA/RAFT...DMDA, IA-BMA/RAFT...DMDA (1:1) olduğu gözlenmektedir.

(18) DMDA-MMT ile sentezlenen yapılarda IA-BMA(1:1)/RAFT...DMDA-MMT için T_g 89,8°C iken; MA-BMA(1:1)/RAFT...DMDA-MMT için T_g 82,1°C'dir. Bu özellik asit/amin etkileşiminin, anhidrid/amin arayüz etkileşimine göre daha yüksek bir faz geçiş bariyeri sağladığını göstermektedir.

(19) RAFT ajan varlığında sentezlenen IA-BMA kopolimerinde T_g değeri 55,7°C değerlerinde iken nanokompozit yapılarda 72,3-89,8 °C aralığındadır. Buna göre değerlerde 18-35 °C yükselme gözlenmektedir.

(20) IA-BMA kopolimerinde T_m değeri 126,3 °C iken; DMDA-MMT ile sentezlenen nanokompozit yapılarda bu değer 162,8-179,1 aralığında, ODA-MMT ile sentezlenen nanokompozit yapılarda bu değer 130,4-157,5°C

aralığında izlenmektedir. Bu da RAFT...ODA/DMDA-MMT kompleksinin nanokompozit yapıya güçlü bir termal stabilite kazandırdığını ortaya koymaktadır.

(21) Tamamen dağılmış tabakalı oluşum gösteren (exfoliated) yapılar, kopolimer/RAFT...DMDA gibi yarı aralanmış/dağılmış (intercalated) yapılara göre daha düşük T_g ve T_m değerleri göstermektedir. %85-89 aralığında ID/ED değerine sahip olan intercalated yapılarda alınan T_g değerleri, %92-95 ID/ED değerine sahip exfoliated yapılara sahip nanokompozitlerdeki değerlere göre ciddi oranda daha yüksektir. Bu durum aralanmış silikat tabakalarının termal kararlılığının yüksek olduğunu göstermektedir.

Genel olarak sonuçlar incelendiğinde, RAFT...ODA-MMT ile hazırlanan nanokompozitlerde yüksek derecede dağılmış tabakalı yapı elde edilirken, iyi dağılım ve yüzey morfolojisi izlenmiştir. RAFT...DMDA ile sentezlenen ve aralanmış tabakalı yapı özellikleri gösteren nanokompozitlerde ise dağılmış tabakalı RAFT...ODA nanokompozitlerine göre yüksek termal stabilite ve daha yüksek camsı geçiş/erime sıcaklık değerleri elde edilmiştir. Bunun yanında nanokompozit yapılarında esnek BMA birimlerinin artması, amorf ve plastikleştirici etki artışından dolayı, kristalinite değerlerinde ve termal stabilite özelliklerinde düşüşe neden olmaktadır.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar, tabakalar arası RAFT polimerizasyonu yönteminin endüstriyel üretim ve yeni yüksek performans mühendislik polimer nanomalzemelerin hazırlanması, işlenmesi ve geliştirilmesi bakımından önemli metot olduğu ve geniş bir ağıdaki fonksiyonel monomerlerin de bu amaçla kullanma imkanı olacağını, nano-yapıya sahip kontrol edilebilir molekül yapıdaki nanokompozitlerin ticari termoplastik polimerlerle uyumlu ve tepkimeli karışımların hazırlanmasında ve işlenmesinde önemli rol oynayacağı ve yeni bilimsel ve teknolojik araştırmaların geliştirilmesine vesile olacağı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] National Science and Technology Council, *The National Nanotechnology Initiative Strategic Plan*, Washington DC., **2004**
- [2] Sharifzadeh, M. *Nanotechnology Sector Report*, Cronus Capital Markets, **2006**.
- [3] The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, *Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties*, London, **2004**,
- [4] Roco Mihail C., "International Strategy For Nanotechnology Research And Development", *Journal of Nanoparticle Research*, Volume:3, 353-360, **2005**.
- [5] Feynman, Richard P., There's Plenty of Room at the Bottom, *Engineering and Science*, 23 (5), 22-36, 1960
- [6] Whitesides G. M., "Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry," *Small*, 1(2), 172–179, **2005**.
- [7] Willems ve van der Willenberg (W&W), *NRM Nanoroadmap Project: Roadmap Report on Nanoparticles*, **2005**.
- [8] Miyazaki, Kumiko ve Islam, Nazrul. "Nanotechnology Systems of Innovation- An Analysis of Industry and Academia Research Activities" *Technovation*, 661-675, **2007**.
- [9] Ayhan Ahmet. "*Yeni Bir Teknolojik Çağın Kapısı Aralanırken: Nanoteknoloji*", Konya Ticaret Odası, Sayı:194, 14-20, Nisan **2004**.
- [10] Lekas, D. Analysis of nanotechnology from an industrial ecology perspective part I: Inventory and evaluation of life cycle assessments of nanotechnologies. Revised draft. New Haven, CT: Yale School of Forestry & Environmental Studies, **2005**.
- [11] Arnall, Alexander Huw., *Future Technologies, Today 's Choices: Nanotechnology, Artificial Intelligence and Robotics; a Technical, Political and Institutional Map of Emerging Technologies*, Greenpeace Environmental Trust, London, England, **2003**.
- [12] Özer, Yusuf, *Nanobilim Ve Nanoteknoloji: Ülke Güvenliği / Etkinliği Açısından Doğru Modelin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, 35-38, Kara Harp Okulu Savunma Bilimleri Enstitüsü Ankara, **2008**.

- [13] Chiwada, G., "Effects of Additives and Structure of Surfactants on Fire Retardancy of Polymer Nanocomposites", Doktora Tezi, 1-8, The Faculty of The Graduate School, Marquette University, **2005**.
- [14] Noid D. W., Tüzün R. E., Sumpter B. G., "On the Importance of Quantum Mechanics for Nanotechnology," *Nanotechnology*, 8, 119–125, **1997**.
- [15] Yoonessi, M., "Experimental and modeling studies of clay /polydicyclopentadiene resin nanocomposites", Doktora Tezi, Mississippi State University, Starkville, Mississippi **2004**.
- [16] Lan, T., Pinnavaia, T.J., Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, Vol:6, 2216-2219. **1994**
- [17] Durmuş, A., "Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması", Doktora Tezi, 1-41, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2006**.
- [18] Ray, S.S. ve Okamoto, M. "Polymer/Layer silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Progress in Polymer Science*, Volume 28,1540-1641. **2003**.
- [19] Mandalia, T. ve Bergaya, F. Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites effect of surfactant/CEC ratio, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol.67, 836-845. **2006**.
- [20] Ren, C., Du, X., Ma, L., Wang, Y., Zheng, J., Tang, T., Preparation of multifunctional supported metallocene catalyst using organic multifunctional modifier for synthesizing polyethylene/clay nanocomposites via in situ intercalative polymerization, *Polymer*, 51, 3416, **2010**.
- [21] Ogata, N., Kawakage, S., Ogihara, T., Poly (vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide) clay blends prepared using water as solvent, *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 573, **1997**.
- [22] Özden, G., *Synthesis and Characterization of Polystyrene Clay Nanocomposites*, Yüksek Lisans Tezi, The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, 1-12. **2004**
- [23] İndibay E, *Flame Retardants Additives For Polymers*, **2016**
- [24] Tekin, V. O. Eş-anlı Polimerizasyon ile kil modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2007**.
- [25] Rodlert, M., Plummer, C., "Hyperbranched Polymer/Montmorillonite Clay Nanocomposites", *Polymer*, 45:3, 949-960, **2003**.

- [26] Shonaike, G.O. ve Advani, A.G., *Advanced Polymeric Materials: Structure Property Relationships*, CRC Pres, USA, ISBN: 1-58716-047-1, **2003**.
- [27] İşçi, S., *Kil/PVA ve Organokil/PVA nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2007**.
- [28] Galimberti M., Cipolletti V. R., Coombs M., *Applications of Clay–Polymer Nanocomposites*, Chapter 4.4., 2. Baskı, Elsevier **2013**.
- [29] Okada, A., Usuki, A., Twenty years of polymer-clay nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 1449-1476. **2006**.
- [30] Fukushima Y. Inagaki S., “Synthesis of an Intercalated Compound of Montmorillonite and 6-Polyamide,” *Journal of Inclusion Phenomena*, Vol:5(4), 473–482, 1987.
- [31] Güngör, N., *Bentonitik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonların etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul, **1981**.
- [32] Murray, H.H., Applied clay mineralogy today and tomorrow, *Clay Minerals*, 34, 39-49. **1999**.
- [33] Kim, Y., *A Study of Polymer/Clay Nanocomposite Formation By Melt Intercalation Process*, Doktora Tezi, The Graduate Faculty of the University of Akron, 1-23, **2004**.
- [34] Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto Polymer-layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* 28:1539-1641, **1996**.
- [35] Köroğlu, F.N., *Nitrofenollerin İyonik ve İyonik Olmayan Organobentonitlerle Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, **2004**.
- [36] Laird, D.A., Evaluation of Structural Formula and Alkyammonium Methods of Determining Layer Charge, *The Clay Mineral Society*, Walker, J.R., Ed. 79-103, **1994**.
- [37] Zheng X., *Applications of Polymer-Layered Clay Nanocomposites*, Doktora Tezi, Marquette Üniversitesi Milwaukee, Wisconsin, 1-7. **2005**.
- [38] Zhu, J., Zhou, J., Zhu, X., Chen, G., Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of glycidyl methacrylate with 2-cyanoprop-2-yl 1-

- ditionaphthalate as a chain transfer agent, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42: 2558-2565, **2004**.
- [39] Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J. ve Gaynor, S. G., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199, 2289-2292, **1998**.
- [40] Quirk, R.P., Lee, B., Experimental criteria for living polymerizations, *Polymer International*, 27: 359-360, **1992**.
- [41] Matyjaszewski, K., Advances in controlled/living radical polymerization, *American Chemical Society*, Washington D.C., Vol.854, **2003**.
- [42] Wang J., Matyjaszewski K., Living"/Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator, *Macromolecules*, 28, 7572, **1995**.
- [43] Sawamoto M Kato M., Kamigaito M., Higashimura T., Polymer Preprints Japan, 43, 1792. **1994**.
- [44] Patent, T. E., Xia, T. Abernathy ve K. Matyjaszewski, Polymers with very Low Polydispersities from Atom Radical Transfer Polymerizations, *Science*, Vol. 272, 866-868, **1996**.
- [45] Kurt A., Thermal Decomposition Kinetics of Poly(nButMA-b-St) Diblock Copolymer Synthesized by ATRP, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 624-629, **2009**.
- [46] Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H., Living radical polymerization by the RAFT process, *Australian Journal of Chemistry*, 58: 379-410, **2005**.
- [47] Chiefari, J., Chong, Y.K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T.P.T., Mayadunne, R.T.A., Meijs, G.F., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H., Living Free-Radical Polymerization By Reversible Addition- Fragmentation Chain Transfer: The Raft Process", *Macromolecules*, Vol:31, 5559-5562, **1998**.
- [48] Biasutti, J., Davis, T., Lucien, F., Heuts, J., Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate in suspension, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43: 2001-2012, **2005**.

- [49] Odian, George, *Principles of Polymerization*, Fourth Edition, John Wiley&Sons, NJ, 313-330, **2004**.
- [50] Lai, J. T., Filla, D., Shea, R., Functional Polymers from Novel Carboxyl-Terminated Trithiocarbonates as Highly Efficient RAFT Agents, *Macromolecules*, 18, 6754-6756. **2002**.
- [51] Wicks Z. W. Jr., Jones, N. F., Pappas, S. P. Wicks D. A., *Organic Coatings Science and Technology*, 2'nd Edition, Wiley, New York, 53-85, **1999**.
- [52] McCormick C.L., Lowe A.B., Aqueous RAFT polymerization: recent developments in synthesis of functional water-soluble (co)polymers with controlled structures, *Accounts of Chemical Research* Vol:37 (5), 312-325, **2004**.
- [53] Di Jianbo ve Sogah Dotsevi Y. , Intergallery Living Polymerization Using Silicate-Anchored Photoiniferter. A Versatile Preparatory Method for Exfoliated Silicate Nanocomposites, *Macromolecules*, 39, 1020-1028, **2006**.
- [54] Moad, G., Rizzardo G. Li, E., Thang S. H., Pfaendner R., Wermter H., *Polymer Preprints*, 46, 376, **2005**.
- [55] Salem N., Shipp D. A., *Polymer-Layered Silicate Nanocomposites using RAFT Polymerization*, American Chemical Society, *Polymer Preprints*, 46(2), 339-340, **2005**.
- [56] Zeng C., Lee L. J., Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared by in-Situ Polymerization, *Macromolecules* 34, 4098-4103, **2001**.
- [57] Fallahi H., Koohmarch G. Ali, Preparation of Polystyrene/MMT Nanocomposite Through In Situ RAFT Polymerization by New Chain Transfer Agent Derived from Bisphenol A, *Journal Of Applied Polymer Science*, Volume 127, Issue 1, 523–529, **2012**.
- [58] Zhang B. Q., Pan C. Y., Hong C. Y., Luan B., P. J. Shi, Reversible addition-fragmentation transfer polymerization in the presence of MMT immobilized amphoteric RAFT agent, *Macromolecular Rapid Communications*, Vol: 27, 97-102, **2006**.

- [59] Chirowodza Helen, *Polymer-Clay Nanocomposites Prepared By Raft-Supported Grafting*, Doktora Tezi, Stellenbosch University, Güney Afrika, **2012**.
- [60] Baskaran, D., Mays, J. W. and Bratcher, M. S., Polymer-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes through Surface-Initiated, *Angewandte Chemie International Edition*, 43: 2138–2142, **2004**.
- [61] Jawahar, P., Gnanamoorthy, R. ve Balasubramanian, M., Tribological behaviour of clay thermoset polyester nanocomposites, *Wear*, Vol: 261 835-840, **2006**.
- [62] Jang, B. and Wilkie, C., The thermal degradation of polystyrene nanocomposite, *Polymer*, Vol:46 (2005) 2933–2942, **2005**.
- [63] Qi R., Jin X., Nie J., Yu W., Zhou C., Synthesis and properties of polystyrene clay nanocomposites via in situ intercalative polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 97 (1), 201-207, **2005**.
- [64] Zeng, Q. H., Wang, D. Z., Yu, A. B. and Lu, G. Q., Synthesis of polymer/montmorillonite nanocomposites by in situ intercalative polymerization, *Nanotechnology*, Vol:13 (5): 549-553, **2002**.
- [65] Önal, M. ve Çelik, M., Polymethacrylamide/Na-montmorillonite nanocomposites synthesized by free-radical polymerization, *Materials Letters*, Vol:60, 48-52, **2006**.
- [66] Gopakumar T.G., Lee J.A., Kontopoulou M., Parent J.S., “Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites” *Polymer*, Vol: 43(20), 5483-5491, **2002**.
- [67] Postma A, Davis T.P., Evans R.A., Li G.X., Moad G., O’Shea. M. S., Synthesis of well-defined polystyrene with primary amine end groups through the use of phthalimidofunctional RAFT agents, *Macromolecules*, Vol:39, 5293–5306, **2006**.
- [68] Işık, F., *Nanocomposites Based On Blends of Polyethylene*, Yüksek Lisans Tezi, The Graduate School of Natural and Applied Sciences Of Middle East Technical University, 7-41, **2005**.

- [69] Rabek J. F., *Experimental Methods in Polymer Chemistry: Physical Principles and Application*, John Wiley & Sons Ltd, **1980**.
- [70] Gilman, J. W., Jackson, C. L., Morgan, A. B., Harris, R. H., Jr., Manias, E., Giannelis, E. P., Wuthenow, M., Hilton, D., Phillips, S. H., *Chemistry of Materials*, Vol. 12, No. 7, 1866-1873, **2000**.
- [71] Cai Y.B., Hu Y., Xiao J.F., Song L., Fan W.C., Morphology, thermal and mechanical properties of poly (styrene-acrylonitrile) (SAN)/clay nanocomposites from organic-modified montmorillonite, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 46(5), 541-548, **2007**.
- [72] Lee J., Takekoshi T., Giannelis E.P., Fire Retardant Polyetherimide Nanocomposites, *Materials Research Society*. Vol. 457, 513. **1997**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Abdullah Ernur Söylemez

Doğum Yeri : Ankara

Medeni Hali : Bekar

E-posta : esoylemez@gmail.com

Adres : Ankara/Türkiye

Eğitim

Lise : İzmir İnönü Lisesi 1997–2001

Lisans : Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü 2001–2005

Y. Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü 2005–2007

Doktora : Hacettepe Üniversitesi, Nanoteknoloji ve Nanotıp A.B.D. 2008-2017

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : İleri Düzey

İş Deneyimi

Visiting Scientist-Scholar: 01.03.10-24.08.10 State University of New York at Buffalo, New York, USA, Chemistry Department SUNY at Buffalo,

Kimya Mühendisi: 10.01.2012-Devam- Roketsan Roket Sanayii ve Ticaret. A.Ş.

Deneyim Alanları

Mühendislik, Laboratuvar, Nanokompozit, Savunma Sanayii

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu İle Katıldığı Toplantılar

-



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 26/12/17

Tez Başlığı / Konusu: YENİ NESİL FONKSİYONEL KOPOLİMER-RAFT AJAN/ORGANO-SİLİKAT NANOYAPILARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam ...112... sayfalık kısmına ilişkin, 26/12/17 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 5. tür.tır.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: ABDULLAH ERNUR SÖYLEMEZ

Öğrenci No: N08142513

Anabilim Dalı: NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP

Programı: DOKTORA

Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

26/12/2017

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

PROF. DR GÜNAY KİBARER

(Unvan, Ad Soyad, İmza)