

T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KONTROLLÜ POLİMERİZASYON YÖNTEMİYLE  
ORGANİK / ANORGANİK POLİMERİK KOMPOZİT MALZEMELERİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Semra YANATMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA-2011

Tezin Başlığı : Kontrollü Polimerizasyon Yöntemiyle Organik / Anorganik Polimerik  
Kompozit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Tezi Hazırlayan : Semra YANATMA

Sınav Tarihi : 01.07.2011

Yukarıda adı geçen tez, jürimizce değerlendirilerek KİMYA Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Turgay SEÇKİN (Jüri Başkanı) .....

Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK (Danışman) .....

Prof. Dr. Bülent ALICI (Jüri Üyesi) .....

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Kontrollü Polimerizasyon Yöntemiyle Organik/Anorganik Polimerik Kompozit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Semra YANATMA

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KONTROLLÜ POLİMERİZASYON YÖNTEMİYLE ORGANİK / ANORGANİK POLİMERİK KOMPOZİT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Semra YANATMA

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

70+xi Sayfa

Danışman : Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK

Kontrollü polimerizasyon yöntemleri son ürünün özelliklerinin istenildiği şekilde ayarlanmasına imkan vermektedir. Bunlar, polimer zincirlerinin boyu , molekül ağırlığı ve polidispersisine bağlı olarak değişen termal, mekanik, optik vs özelliklerdir.

Bu çalışmada anorganik matriks olarak bentonit seçilmiştir. (3-trimetoksilil) propilmetakrilat (A-174) monomeri kullanılarak sol-jel yöntemiyle bentonit ve organofilik bentonite ayrı ayrı kovalent bağlarla bağlanmış ve monomerin metakrilat fonksiyonel uç grubuyla klasik radikalik ve kontrollü radikalik Terisindir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) polimerizasyon yöntemleriyle ayrı ayrı polimerleştirilerek yapılan kompozit malzemelerin termal ve yapısal özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Organofilik bentonitle yapılan kompozitlerdeki polimer miktarı organofilik olmayanlara göre daha fazla olduğu görülmüştür. Her iki durumda da bağlanmanın

killerin hidroksil gruplarıyla A-174'ün silika fonksiyonel grubu üzerinden bağlandığı bulundu.

RAFT polimerizasyon yöntemiyle yapılan kompozitlerin termal özelliklerinin klasik radikalik polimerizasyon yöntemine göre yapılanlardan daha iyi olduğu özellikle camsı geçiş sıcaklığının daha yüksek olduğu bulundu.

ANAHTAR KELİMELELER: Kontrollü Polimerizasyon, RAFT, Bentonit, Kompozit Malzeme

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION  
OF ORGANIC- INORGANIC POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS  
BY CONTROLLED POLYMERIZATION METHODS

Semra YANATMA

Inonu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

70 + xi Pages

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK

Controlled polymerization techniques were used for the adjustment of the final product properties as desired, such as thermal, mechanical, optical peoperties etc. That are depending on the length of polymer chains, was molecular weight and polydispertiy.

In this study, bentonite choosen as the inorganic matrix. ( 3-trimethoxysilyl) prophyilmethacrylate (A-174) monomer covalently linked to bentonite and organophilic bentonite by using the sol-gel method. Methacrylate functional end group of the

monomer was polymerised by the classical radical polymerization methods and Reversible Addition- Fragmentation Chain Transfer polymerization (RAFT) method. Thermal and structural properties were investigated and compared in terms of the classical polymerization method and RAFT method.

The monomer of polymer in the final composite material that is using organophilic bentonite are much more than non-organophilic bentonite was found. In both cases amount of bounding with A-174 to bentonite was found via hidroxy groups of bentonite.

It was found that thermal properties of final composite materials, especially glass transition temperatuare by prepared RAFT methods was better than conventional radicalic polymerization methods.

**KEYWORDS:** Controlled Polymerization, RAFT, Bentonite, Composite Material.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde çalıőmalarım süresince benden her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK' e sonsuz saygı ve Őukranlarımı sunarım.

Çalıőmalarımın her aşamasında fikirlerinden istifade ettiğim, ilgi ve desteğini her zaman yanımda hissettiğim çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Turgay SEÇKİN' e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalıőmalarım sırasında maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan çok değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Tuncay KAN' a ve Arő. Grv. Dr. Nilüfer KİĞILI KIVILCIM' a teőekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalıőmalarım boyunca her türlü yardımı benden esirgemeyen grup arkadaşım sevgili Ayber YILDIRIM'a;

Malzemelerin sentezinde yardımlarından yararlandığım Arő. Grv. Mert Olgun KARATAŐ' a ;

Ayrıca çalıőmalarım süresince benden destek ve hoşgörüsünü asla esirgemeyen ev arkadaşım Esra ŐEKER' e ;

Bu alıőmayı İ.Ü.A.F.S-2010/10 nolu projeye destekleyen İnönü Üniversitesi Araştırma Fonu Saymanlığı' na

Teőekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

Sayfa No

|          |   |      |
|----------|---|------|
|          | ÖZET.....   | i    |
|          | ABSTRACT.....   | iii  |
|          | TEŞEKKÜR.....   | v    |
|          | İÇİNDEKİLER.....  | vi   |
|          | ŞEKİLLER DİZİNİ.....  | viii |
|          | TABLolar DİZİNİ.....  | x    |
|          | SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                    | xi   |
| 1.       | GİRİŞ.....  | 1    |
| 2.       | KURAMSAL TEMELLER.....  | 4    |
| 2.1.     | Polimer.....  | 4    |
| 2.1.1.   | Polimerleşme Tepkimeleri.....                                   | 5    |
| 2.1.1.A  | Zincir Polimerizasyonu.....                                     | 5    |
| 2.1.1.B  | Kondenzasyon Polimerizasyonu.....                               | 6    |
| 2.1.2.   | Polimerlerde Molekül Ağırlığı.....                              | 6    |
| 2.1.3.   | Polimerlerin Termal Özelliği.....                               | 7    |
| 2.2.     | Kontrollü Radikalik Polimerizasyon.....                         | 8    |
| 2.2.1.   | Nitroksit Aracılıklı Polimerizasyon.....                        | 9    |
| 2.2.2.   | Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu.....                      | 12   |
| 2.2.3.   | Tersinir Katılma – Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyonu..... | 15   |
| 2.2.3.1. | Monomerler.....   | 17   |
| 2.2.3.2. | Başlatıcılar.....   | 18   |
| 2.2.3.3. | Reaksiyon Koşulları.....  | 18   |
| 2.2.3.4. | RAFT Ajanları.....  | 18   |
| 2.2.3.5. | RAFT Polimerizasyonunun Tepkime Mekanizması.....                | 21   |
| 2.3.     | Kil Mineralleri.....  | 24   |
| 2.3.1.   | Kil Minerallerinin Yapısı.....                                  | 24   |
| 2.3.2.   | Kaolinit.....   | 26   |
| 2.3.3.   | Montmorillonit.....   | 26   |
| 2.3.4.   | İllit.....  | 27   |
| 2.4.     | Kompozit Malzemeler ve Sol-jel Yöntemi.....                     | 27   |
| 2.4.1.   | Kompozit Malzemeler.....  | 27   |
| 2.4.2.   | Sol-jel Yöntemi.....  | 29   |
| 2.5.     | Karakterizasyon Yöntemleri.....                                 | 35   |
| 2.5.1.   | Termal Analiz Yöntemleri.....                                   | 35   |
| 2.5.1.1. | Termogravimetrik Analiz (TGA).....                              | 36   |
| 2.5.1.2. | Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....                           | 37   |
| 2.5.1.3. | Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....                    | 38   |
| 2.5.2.   | Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR).....      | 39   |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 2.5.3. | X-ışını Kırınımı Yöntemi (X-Ray).....   | 40 |
| 2.5.4. | Taramalı Elektron mikroskobu (SEM).....   | 41 |
| 2.6.   | Tezin Amacı.....  | 42 |
| 3.     | MATERYAL VE YÖNTEM.....   | 47 |
| 3.1.   | Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Kullanım Amaçları.....                            | 47 |
| 3.2.   | Organofilik Kil Yapımı ve Modifikasyonları.....                                     | 48 |
| 3.2.1. | Organofilik Kil Yapımı.....   | 48 |
| 3.2.2. | Organofilik Bentonit/A-174 Modifikasyonu.....                                       | 48 |
| 3.3.   | Organofilik Bentonit/A-174 Kompozit Malzemesinin Polimerizasyonu                    |    |
| 3.3.a. | Klasik Radikalik Yöntem.....  | 48 |
| 3.3.b. | RAFT Yöntemi.....   | 49 |
| 3.4.   | Organofilik Bentonit/A-174 Kompozit Malzemesinin Polimerizasyonu                    |    |
| 3.4.1. | Metilmetakrilatın Klasik Radikalik Yöntemle Polimerizasyonu....                     | 49 |
| 3.4.2. | Metilmetakrilatın RAFT Yöntemiyle Polimerizasyonu.....                              | 49 |
| 3.4.3. | Farklı Oranlarda Kil İçeren Kompozit Malzemelerin Polimerizasyonu                   |    |
| 3.5.   | RAFT Ajanının Sentezi.....  | 50 |
| 4.     | ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....  | 53 |
| 4.1.   | Organofilik bentonitin Karakterizasyonu.....  | 53 |
| 4.1.1. | FT-IR Sonuçları.....  | 53 |
| 4.1.2. | XRD Sonuçları.....  | 54 |
| 4.1.3. | SEM Sonuçları.....  | 54 |
| 4.1.4. | Termal Analiz Sonuçları.....  | 55 |
| 4.2.   | Organofilik Bentonit/A-174 Hibrit Malzemesinin Karakterizasyonu                     |    |
| 4.2.1. | FT-IR Sonuçları.....  | 56 |
| 4.2.2. | XRD Sonuçları.....  | 57 |
| 4.2.3. | SEM Sonuçları.....  | 57 |
| 4.2.4. | Termal Analiz Sonuçları.....  | 58 |
| 4.3.   | Organofilik Bentonit/A-174 Polimerik Kompozit Malzemesinin<br>Karakterizasyonu..... | 58 |
| 4.3.1. | FT-IR Sonuçları.....  | 58 |
| 4.3.2. | XRD Sonuçları.....  | 59 |
| 4.3.3. | SEM Sonuçları.....  | 60 |
| 4.4.   | PMMA-1A ve PMMA-1B'nin Karakterizasyonu.....  | 61 |
| 4.4.1. | FT-IR Sonuçları.....  | 61 |
| 4.4.2. | XRD Sonuçları.....  | 61 |
| 4.4.3. | SEM Sonuçları.....  | 62 |
| 4.4.4. | Termal Analiz Sonuçları.....  | 62 |
| 4.5.   | Farklı Oranlarda Kil İçeren Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu                  |    |
| 4.5.1. | FT-IR Sonuçları.....  | 63 |
| 4.5.2. | XRD Sonuçları.....  | 64 |
| 4.5.3. | SEM Sonuçları.....  | 64 |
| 4.5.4. | Termal Analiz Sonuçları.....  | 65 |
| 5      | SONUÇ VE ÖNERİLER.....  | 66 |
| 6      | KAYNAKLAR.....  | 68 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Şekil 2.1  | TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksil) bileşiği.....  | 10 |
| Şekil 2.2  | Nitroksit aracılıklı polimerizasyonun genel mekanizması.....   | 11 |
| Şekil 2.3  | Atom transfer radikal polimerizasyonu genel tepkime mekanizması                                      |    |
| Şekil 2.4  | ATRP' de aktivasyon ve deaktivasyon basamakları.....   | 13 |
| Şekil 2.5  | RAFT polimerizasyonunun genel tepkime mekanizması.....   | 15 |
| Şekil 2.6  | RAFT polimerizasyonunun tepkime basamakları.....   | 17 |
| Şekil 2.7  | RAFT ajanının yapısı.....  | 18 |
| Şekil 2.8  | RAFT ve geleneksel polimerizasyonda molekül ağırlığı dağılımı  | 20 |
| Şekil 2.9  | RAFT polimerizasyonunun başlama basamağı.....  | 21 |
| Şekil 2.10 | RAFT polimerizasyonunun büyüme-ayırılma basamağı.....  | 22 |
| Şekil 2.11 | RAFT polimerizasyonunun yeniden başlama basamağı.....  | 22 |
| Şekil 2.12 | RAFT polimerizasyonunun dengelenme basamağı.....   | 23 |
| Şekil 2.13 | RAFT polimerizasyonunun sonlanma basamağı.....   | 23 |
| Şekil 2.14 | Alümina.....   | 25 |
| Şekil 2.15 | Silika.....  | 25 |
| Şekil 2.16 | Kaolinit.....  | 26 |
| Şekil 2.17 | Montmorillonit.....  | 27 |
| Şekil 2.18 | Sol-jel işlemi.....  | 29 |
| Şekil 2.19 | Sol-jel mekanizmasının basamakları.....  | 31 |
| Şekil 2.20 | Kil yüzeyine A-174' ün bağlanma mekanizması.....   | 44 |
| Şekil 3.1  | RAFT ajanı sentezinin ilk basamağı.....  | 51 |
| Şekil 3.2  | RAFT ajanı sentezinin ikinci basamağı.....   | 51 |
| Şekil 3.3  | RAFT ajanı sentezinin son basamağı.....  | 52 |
| Şekil 4.1  | (a) Standart organofilik bentonit, (b) hazırlanan organofilik Bentonite ait FT-IR spektrumu.....     | 53 |
| Şekil 4.2  | (a) Standart organofilik bentonit ve (b) hazırlanan organofilik Bentonite ait XRD difraktogramı..... | 54 |
| Şekil 4.3  | (a) Standart organofilik bentonit ve (b) hazırlanan organofilik Bentonite ait SEM görüntüleri.....   | 54 |
| Şekil 4.4  | (a) Standart organofilik bentonit ve (b) hazırlanan organofilik Bentonite ait DTA termogramı.....    | 55 |
| Şekil 4.5  | (a) Standart organofilik bentonit ve (b) hazırlanan organofilik Bentonite ait TGA termogramı.....    | 55 |
| Şekil 4.6  | (a) Organofilik bentonit, (b) A-174 ve (c) hibrit malzemeye ait FT-IR spektrumları.....              | 56 |
| Şekil 4.7  | (a) Organofilik bentonit (b) A-174 ve (c) hibrit malzemeye ait XRD difraktogramı.....                | 57 |

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Şekil 4.8  | (a) Organofilik bentonit/A-174 hibrit malzemesi ve<br>(b) P(A-174)'e ait SEM görüntüleri.....  | 57 |
| Şekil 4.9  | (a) Organofilik bentonit (b) A-174 ve (c) hibrit malzemeye ait<br>DTA termogramı.....  | 58 |
| Şekil 4.10 | (a) Organofilik bentonit (b) A-174 ve (c) hibrit malzemeye ait<br>TGA termogramı.....  | 58 |
| Şekil 4.11 | (a) Klasik radikalik yöntemle sentezlenen kil-P(A-174)<br>(b) RAFT yöntemiyle sentezlenen kil-P(A-174 )'e ait FT-IR<br>Spektrumları.....             | 58 |
| Şekil 4.12 | (a) Klasik radikalik yöntemle sentezlenen kil-P(A-174)<br>(b) RAFT yöntemiyle sentezlenen kil-P(A-174 )'e ait XRD<br>Difraktogramı.....              | 59 |
| Şekil 4.13 | (a) Klasik radikalik yöntemle sentezlenen kil-P(A-174)<br>(b) RAFT yöntemiyle sentezlenen kil-P(A-174) hibrit<br>malzemelerinin SEM görüntüleri..... | 60 |
| Şekil 4.14 | (a) PMMA-1A ve (b) PMMA-1B'e ait FT-IR spektrumları  | 61 |
| Şekil 4.15 | (a) PMMA-1A ve (b) PMMA-1B'e ait XRD difraktogramları  | 61 |
| Şekil 4.16 | (a) PMMA-1A ve (b) PMMA-1B SEM görüntüleri.....  | 62 |
| Şekil 4.17 | (a) PMMA-1A ve (b)PMMA-1B DTA termogramları.....   | 62 |
| Şekil 4.18 | (a) %2, (b) %4, (c) %6, (d) %8 oranında kil içeren kompozit<br>malzemelere ait FT-IR spektrumu.....  | 63 |
| Şekil 4.19 | (a)%2, (b)%4, (c)%6, (d)%8 oranında kil içeren kompozit<br>malzemelere ait XRD difraktogramı.....  | 64 |
| Şekil 4.20 | (a)%2, (b)%4, (c)%6, (d)%8 oranında kil içeren kompozit<br>malzemelere ait SEM görüntüleri.....  | 64 |
| Şekil 4.21 | (a)%2, (b)%4, (c)%6, (d)%8 oranında kil içeren kompozit<br>malzemelere ait DTA termogramı.....   | 65 |

## TABLULAR DİZİNİ

|           |  |
|-----------|--|
| Tablo 2.1 | Nitroksit amaçlı kullanılan bazı bileşikler  |
| Tablo 2.2 | RAFT ajanı olarak kullanılan bileşik grupları  |
| Tablo 2.3 | Termal analiz metodları ve ölçülen nicelikler  |
| Tablo 3.1 | Organofilik bentonit – MMA kompozit malzemesinde kullanılan<br>kimyasal madde (%) oranları |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|          |   |
|----------|---|
| Tg       | Polimerin camsı geçiş sıcaklığı                           |
| Tm       | Polimerin erime sıcaklığı                                 |
| NMP      | Nitroksit aracılıklı polimerizasyon                       |
| ATRP     | Atom transfer radikal polimerizasyonu                     |
| RAFT     | Tersinir katılma-ayrılma zincir transferi                 |
| TEMPO    | (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksil)                   |
| TIPNO    | (2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azoheksan)                      |
| DEPN     | (N-Ter-Bütil-1-dietilfosfon-2,2- dimetilpropil nitroksit) |
| BPO      | Benzoil peroksit  |
| AIBN     | Azoizobütironitril  |
| A-174    | $\gamma$ -metakriloksipropil tri metoksi silan            |
| MMA      | Metilmetakrilat   |
| P(A-174) | A-174'ün polimeri   |
| PMMA     | Polimetilmetakrilat                                       |
| B-%2     | %2 organobentonit içeren kompozit malzeme                 |
| B-%4     | %4 organobentonit içeren kompozit malzeme                 |
| B-%6     | %6 organobentonit içeren kompozit malzeme                 |
| B-%8     | %8 organobentonit içeren kompozit malzeme                 |
| BTB      | Benziltiyobenzoat   |
| PMMA     | Polimetilmetakrilat                                       |
| PMMA-1A  | Klasik radikalik yöntemle sentezlenen polimetilmetakrilat |
| PMMA-1B  | RAFT yöntemiyle sentezlenen polimetilmetakrilat           |

## 1.GİRİŞ

Kompozit kelimesi genellikle birden fazla bileşenden meydana gelen herhangi bir malzemeyi tanımlamak için kullanılır. Ticari olarak kullanılabilen kompozit malzemelerin çoğunda dağılan fazın yapısal birimi mikrometre ( $10^{-6}$  m) düzeyindedir. Bu, matris malzemesinin mekanik özelliklerini iyileştirmek için kullanılır. Eğer disperse fazın yapısal boyutları ( $10^{-9}$  m) nanometre mertebesine indirilirse bu malzemeler nanokompozit olarak kullanılır [1].

Nanokompozitlerin hazırlanmasında genel olarak matrisin özelliklerini iyileştirmek veya maliyeti düşürmek amacıyla anorganik bir matrise polimerik bir malzemenin katılması tercih edilir. Her ne kadar nanokompozitlerin hazırlanmasında polimerik malzemelerin veya anorganik matrisin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlansa da elde edilecek nihai ürünün parlaklık, opaklık, kimyasal maddelere karşı dayanıklılık, termal kararlılık, yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığı gibi özellikler elde etmede de sıklıkla kullanılmaktadır [2].

Son yıllarda montmorillonit, kaolinit ve paligorskit gibi kil mineralleri ve polimerik malzemeler kullanılarak katalizör, adsorban, sensör, elektrot, antibakteriyel madde, nükleer atık depolama, pestisit taşıyıcısı gibi birçok alanda kullanılan nanokompozitler hazırlanmaktadır. Kil-polimer nanokompozitleri ya fiziksel adsorbsiyon ya da fonksiyonel polimerlerin kil yüzeyine kovalent bağlarla bağlanmasıyla yapılmaktadır [3].

Fonksiyonel polimerler kil yüzeyine, yüzeyde bulunan Si-OH grupları vasıtasıyla organosilanlarla sol-jel prosesiyle kovalent bağlarla bağlanmaktadır [4].

Özellikleri iyileştirilmiş yeni malzemelerin sentezlenmesi malzeme kimyasında önemli bir yer tutmaktadır. Nanokompozit malzemelerin moleküler yapılarının atomik düzeyde kontrol edilmesi onların makroskobik özelliklerinin istenildiği gibi düzenlenmesinde anahtar rolü içermektedir. Bu amaçla son zamanlarda kontrollü-yaşayan polimerizasyon yöntemleri olan tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT), Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP) yöntemleri sıklıkla kullanılmaktadır [5-9].

Radikal polimerizasyon yöntemi, endüstride oldukça yüksek düzeylerde kullanılan bir polimerizasyon yöntemidir. Yöntem, yüksek molekül ağırlıklı

polimerlerin hazırlanmasında ve çok sayıda vinil monomerlerinin ılımlı reaksiyon koşullarında polimerleştirilmesini sağlamasından dolayı oldukça önemli bir metottur. Geleneksel radikal polimerizasyonun dezavantajı; polimerizasyon derecesinin, polidispersitenin, sonlanmış grubun, zincir yapısının ve oluşan yapının kontrollü olmamasıdır. İyonik polimerizasyon yöntemi radikalik polimerizasyon yönteminin birçok dezavantajını ortadan kaldırırsa da reaksiyon koşullarının zorluğu ve az sayıda monomere uygulanabilmesinden dolayı kullanım alanı sınırlıdır. Kontrollü radikalik polimerizasyon yöntemleri ise bu iki grup polimerizasyon yöntemlerinin dezavantajlarını büyük ölçüde ortadan kaldırarak aşı ve blok kopolimer, yıldız polimer, fonksiyonel uç gruplu polimer hazırlamaya imkan sağlamaktadır.

Anorganik matris olarak modifiye kil kullanılarak, polimetametakrilat-kil nanokompozitlerin sojel tekniği ve kontrollü radikalik polimerizasyonu ile sentezlenmesi bu çalışmada esas olan hedefdir. Yeni monomerler veya yeni teknikler kullanılarak hazırlanacak olan star, lineer veya dendritik polimerler ile yeni metotlarla saflaştırılmış kil kullanılarak in situ veya kompozit hazırlama teknikleriyle nano bileşikler hazırlanmıştır. Çalışmada kompozitlerin bileşimlerinin tasarımı ve üretilen malzemelerin yapı, optik, termal ve mekanik özellik ilişkileri Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-ışını Kırınımı Yöntemi (XRD) ve NMR analiz yöntemleriyle araştırılmıştır.

Bu çalışmaya başlamadan önce yapılan literatür taramalarında, killerin polimer ve organik maddelerle olan kompozit malzemelerine çokça rastlanmış ancak bunlar ya interkalasyon ya da serbest radikalik polimerizasyon yöntemleriyle hazırlandıkları görülmüştür.

Bu çalışmada ısı kararlı ve fonksiyonel polimerler ile kil bileşenleri uygun kompozisyonlarla etkileştirilerek nanometrik boyutta hibrit malzemeler hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan nanokompozitlerin termal dayanım özellikleri araştırılmıştır.

Bu çalışmada kil-polimer kompozit malzemeleri sol-jel yöntemi ve kontrollü polimerizasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu nedenle, doğal materyal olan kil minerallerinden başlanarak sol-jel yöntemi kullanılarak  $\gamma$ -metakriloksipropil tri metoksi silan (A-174) bileşiği kile

kovalent bağ ile bağlanmış, metilmetakrilat ile kontrollü polimerizasyon tekniği kullanılarak kopolimerizasyonu yapılmış ve polimetilmetakrilatın camsı geçiş sıcaklığının istenilen oranda arttırılmasına çalışılmıştır.

## **2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1. Polimer**

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

Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir.

Polimerleri sınıflandırmak istersek, bu sınıflandırmayı farklı şekillerde yapabiliriz. Bunlar;

1. Fiziksel zelliklerine göre
2. Kimyasal zelliklerine göre
3. Fizikokimyasal zelliklerine göre
4. Termal zelliklerine göre
5. Elektrik / Magnetik zelliklerine göre
6. Akustik zelliklerine göre
7. Optik zelliklerine göre
8. Mekanik zelliklerine göre [9]



### 2.1.1. Polimerleşme Tepkimeleri

Polimer sentez tepkimelerini iki temel başlık altında sınıflandırabiliriz:

- A) Zincir Polimerizasyonu ( Katılma Polimerizasyonu)
- B) Kondenzasyon Polimerizasyonu ( Basamaklı Polimerizasyon)

#### 2.1.1.A. Zincir Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Bu polimerizasyon tepkimesinde genellikle doymamış bağlar içeren stiren, etilen, vinil klorür gibi dien veya vinil monomerleri kullanılır.

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller, iyonlar veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği polimer zincirinin ( 0,1 sn gibi) çok kısa bir sürede yüksek molekül ağırlığına (  $10^5$ -  $10^7$  ) ulaşmasıdır.

i.Radikalik Polimerizasyon: Zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Monomer moleküllerinin fiziksel ya da kimyasal yollarla aktive edilerek radikal haline dönüştürüldüğü basamak radikalik polimerizasyonun başlama basamağıdır. Bu basamakta radikal oluşumunu sağlamak ve polimerizasyonu başlatmak amacıyla kullanılan kimyasal maddelere başlatıcı denir.

Monomer radikalinin çok sayıda çarpışmalarla diğer monomere katılarak polimer zincirinin oluşup hızla büyüdüğü basamağa büyüme basamağı denir.

Büyüme basamağından sonra, oluşan aktif polimer zincirinin aktifliğini kaybederek ölü polimer haline geçtiği basamağa ise sonlanma basamağı denir.

ii. İyonik Polimerizasyon: İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Tepkimeler radikal polimerizasyonuna göre son derece hızlı ve seçicidir. Tepkime hızlarının kontrol edilebilmesi ve tepkimenin polimer tarafına kaydırılabilmesi için -100 C veya daha düşük sıcaklıklarda çalışılır. İyonik polimerizasyon, anyonik ve katyonik olarak iki farklı mekanizma üzerinden yürüyebilir.

### 2.1.1.B. Kondenzasyon Polimerizasyonu:

Kondenzasyon polimerleri, benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin genellikle aradan küçük bir molekül çıkararak tepkimeye girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin polifonksiyonel oluşudur. OH, COOH, NH<sub>2</sub> gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme gibi tepkimelerle genellikle H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. [10]

Bütün bu polimerleşme tepkimelerine baktığımızda, asıl amacın polimerin molekül ağırlığını ve belli özelliklerini istenen şekilde kontrol edebilmek olduğunu görüyoruz. Fakat bu yöntemlerle istenen özellikleri kontrol etmek çok kolay değildir. Polimerin zincir uzunluğunun kontrol edilebilmesi, tüm polimer zincirlerinin aynı uzunlukta olması, termal özelliklerin istenen şekilde değiştirilebilmesi için kontrollü polimerizasyon yöntemleri geliştirilmiştir.

### 2.1.2. Polimerlerde Molekül Ağırlığı

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerin elde edilmesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem taşır. Molekül ağırlığı 5000-10000 'in altında ise mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Bu büyüklüklerin üstünde, polimerin mekanik dayanıklılığı molekül ağırlığı ile hızla artar. Bu nedenle, pratik uygulamalarda polimerizasyon sırasında molekül ağırlığının denetlenmesi gerekir.

Polimerik maddelerde, makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından heterojen ya da polidisperstir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle, polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bir polimeri tam anlamıyla tanımlayabilmek için, ortalama molekül ağırlığı ile molekül ağırlığı dağılımını belirtmek gerekir.

Polimerin molekül ağırlığını ölçmek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Her yöntem aynı molekül ağırlığı ortalama değerlerini vermez. Çeşitli ortalama molekül ağırlığı tanımları vardır [9].

-Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M<sub>n</sub>), uç grup analizi ve kolligatif özelliklerin ölçülmesi ile bulunur. Sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$M_n = (\sum N_x \cdot M_x) / \sum N_x$$

$N_x$  : Ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin sayısı

$M_x$  : Her bir molekülün molekül ağırlığı

-Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ), ışık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığı olup

$$M_w = (\sum N_x \cdot M_x^2) / \sum (N_x \cdot M_x)$$

Şeklinde ifade edilir.

-Viskozite ortalama molekül ağırlığı ( $M_v$ ), polimerin uygun bir çözücüdeki çözeltisinde viskozite sayısı ile molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi gösteren ve aşağıda gösterilen eşitlikten yararlanılarak bulunur:

$$[\eta] = KM_v^a$$

$[\eta]$  : Viskozite sayısı

$M_v$  : Polimerin molekül ağırlığı

$K$  ve  $a$  : Sıcaklığa ve çözücüye bağlı sabitler [9]

### 2.1.3. Polimerlerin Termal Özellikleri

Katı haldeki polimerik yapılarda moleküller arası düzenin iki türüne yaygın olarak rastlanmaktadır. Bunlar amorf ve yarı kristalim yapılardır.

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) ve erime sıcaklıkları ( $T_m$ ) bu maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen önemli parametrelerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem  $T_g$  hem de  $T_m$ ' nin altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima  $T_g$ ' nin üzerine  $T_m$ ' nin altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır.

Polimer zincirlerinin yapı içinde gelişigüzel bir düzende bulunduğu amorf bir polimer sıcaklığa bağlı olarak camsı, kauçuğumsu veya akıcı hallerde bulunabilir.

Termal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin, spesifik hacim, kırma indisi ve dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek T<sub>g</sub> gerekse T<sub>m</sub>' nin belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan termal yöntemler ( DTA, DSC) kullanılmaktadır [9] .

## 2.2.Kontrollü Radikalik Polimerizasyon

Yaşayan polimerizasyon reaksiyonları olarak da bilinen kontrollü radikal polimerizasyonu mekanizmaları, polimer zinciri molekülünün kontrollü büyümesini sağlayan ve istenilen molekül ağırlığını elde etmeye yarayan farklı polimerizasyon mekanizmalarından oluşur. Bir nevi katılma polimerizasyon mekanizmasına sahip yaşayan polimerizasyon mekanizmalarında sonlanma ve başlama basamakları dış etmenlerle kontrollü bir şekilde yapılır. Bu sayede elde edilecek polimerin molekül ağırlığı ve polimer zincirlerinin zincir sonu grupları kontrol edilir. Bununla birlikte zincir sonuna eklenecek olan farklı fonksiyonellikteki gruplar ile polimerin fiziksel özelliklerinin istenilen şartlara uyumluluğu sağlanabilir.

Yaşayan polimerizasyon mekanizması, transfer ve sonlanma gibi istenmeyen yan reaksiyonların olmadığı, tüm polimer zincirlerinin eş zamanlı olarak polimerleşmeye başladığı bir polimerizasyon reaksiyonudur. Polimer zincirini büyüme hızı hemen hemen sabittir ve reaksiyon sonunda elde edilen polimer moleküllerinin zincir büyüklükleri birbirine çok yakındır; yani monodisperse yakın molekül ağırlığı dağılımı vardır[11].

Kontrollü radikal polimerizasyonu mekanizmasına baktığımız zaman, bütün monomerler tükenene kadar polimerizasyon reaksiyonunun devam ettiğini görmekteyiz. Ayrıca molekül ağırlığı polimer dönüşümü ile doğrusal bir bağıntı içindedir.

Geleneksel serbest radikal polimerizasyonunda polimer zincirleri ilk adımlarda hızla büyüdükleri halde, kontrollü radikal polimerizasyonda polimer zincirlerinin büyümesi doğrusal bir yol izler.

Kontrollü radikalik polimerizasyonun diğer polimerleşme mekanizmalarına göre bazı avantajları vardır. Bu avantajları şu şekilde sıralayabiliriz:

- Molekül ağırlığı polimer dönüşümüyle doğrusal bir bağıntı içindedir. Dolayısıyla istenilen molekül ağırlığı elde edilebilir.
- Monodisperse yakın dar bir molekül ağırlığı elde edilir.
- Zincir sonunda istenilen fonksiyonel gruplara sahip polimerler elde edilebilir.
- Polimerin moleküler mimari yapısı kontrol edilebilir.
- Polimerizasyonun derecesi başlatıcı oranı ve ilk monomer miktarı ile doğru orantılıdır.

Bu tür polimerizasyon reaksiyonlarının kullanımı özellikle blok kopolimerlerin sentezinde yaygındır. Reaksiyonun istenilen adımında farklı monomerler eklenerek di-ya da tri- blok kopolimerler elde edilebilir.

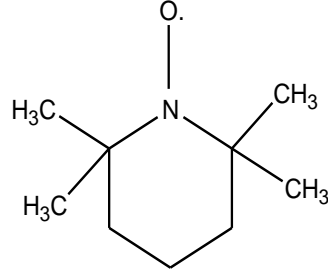
Kontrollü radikalik polimerizasyon mekanizmaları genel olarak

- Nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP)
  - Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)
  - Tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)
- olmak üzere üç başlık altında toplanabilir.

### 2.2.1. Nitroksit Aracılıklı Polimerizasyon (NMP)

Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (KSRP) olarak da bilinen Nitroksit Aracılıklı Polimerizasyon (NMP), eşleşme ile tersinir deaktivasyon mekanizmasını takip eden bir sentez yöntemidir.

Nitroksit aracılıklı polimerizasyonu farklı kılan, başlatıcının yanında kararlı nitroksit radikallerinin kullanılmasıdır. Bu kararlı nitroksit radikali, genel olarak kısaca TEMPO olarak adlandırılan 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksil bileşiğidir[12].



Şekil 2.1 : TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxil) bileşiği

TEMPO, polimer zincirinin büyüme adımını kontrol altına alan bileşiktir. Bu amaçla kullanılan nitroksitlerden bazıları aşağıda gösterilmiştir.

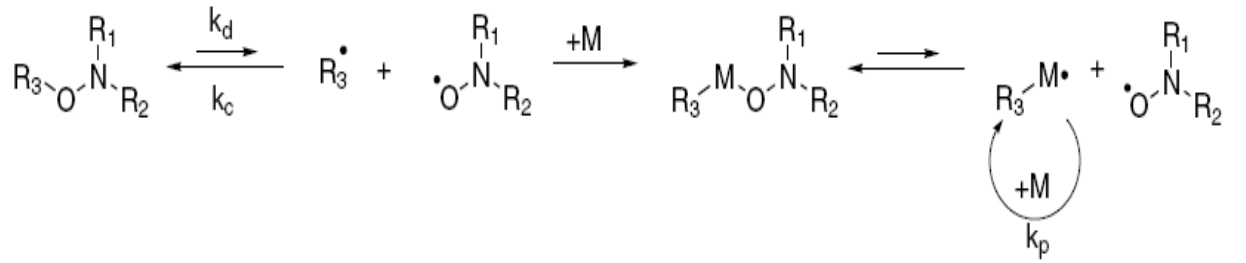
Tablo 2.1 : Nitroksit amaçlı kullanılan bazı bileşikler

|       |  |  |
|-------|--|--|
| TIPNO | (2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azoheksan)                     |  |
| DEPN  | (N-Ter-Bütül-1-dietilfosfon-2,2-dimetilpropil nitroksit) |  |

TEMPO, nitroksit aracılıklı polimerizasyon reaksiyonlarında aracı bir bileşik olarak kullanılmaktadır. TEMPO tek başına kullanılırsa monomeri tetikleyemez, polimerizasyonu başlatamaz. Reaksiyonun başlayabilmesi için bir başlatıcıya ihtiyaç duyulur.

NMP reaksiyonlarında genel olarak iki çeşit başlama basamağı rol almaktadır. Bunlardan birincisi benzoil peroksit (BPO) , azoizobütironitril (AIBN) ve nitroksit gibi bilinen radikal başlatıcıların kullanıldığı biyomoleküler sistemlerdir. Bu tür başlatıcılar, serbest radikal polimerizasyonu başlatmak için uygun bir sıcaklıkta bozunurlar.

NMP reaksiyonları boyunca polimer zincirlerinin büyümesi, tüm zincirlerin eşit şekilde büyümesini sağlayan bir tersinir sonlanma reaksiyonu tarafından kontrol altında tutulmaktadır



Şekil 2.2 : Nitroksit aracılıklı polimerizasyonun genel mekanizması

Nitroksit aracılıklı polimerizasyonda TEMPO tip nitroksitler başlıca sitrenik monomerler için kullanılmaktadır. Yeni tip nitroksitlerin sentezlenmesi ile bu polimerizasyon türü akrilatlar, akrilamidler, 1,3-dienler ve akrilonitril monomerlerin polimerizasyonunda da kullanılmaktadır [13].

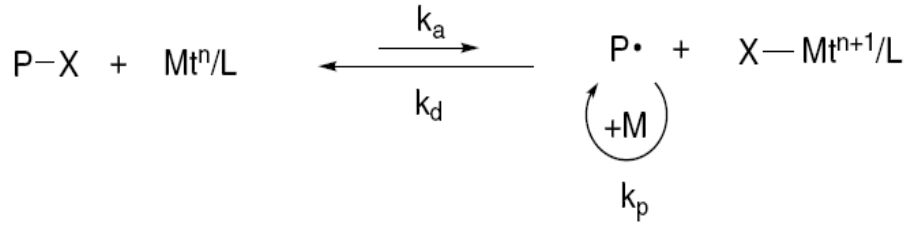
Nitroksit aracılıklı polimerizasyonda reaksiyon yavaş ilerler. Bu da TEMPO bileşiğinin sisteme kattığı kontrollü büyüme adımından kaynaklanır. İstenilen molekül ağırlığına bağlı olarak reaksiyon 30 ile 70 saat arası sürebilir. Reaksiyon daha çok 100 °C nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

NMP reaksiyonlarında, ortam sıcaklığı düşürülerek TEMPO ile birleşmiş radikal zinciri hareketsiz halde dondurulabilir ve böylece polimerleşme durdurulmuş olur. Bu mekanizma ile büyüyen polimer zincirleri dışarıdan kontrol edilerek istenildiği zaman durdurulabilir ve istenirse yeniden başlatılabilir [14].

### 2.2.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Atom transfer radikal polimerizasyonu, yaşayan kontrollü radikal polimerleşme mekanizmalarından biridir. Kullanılan özel katalizör bileşikleri sayesinde farklı monomerler büyüyen polimer zincirine eklenebilir ve farklı kopolimerler elde edilebilir.

ATRP reaksiyonlarında aromatik ligantlar ile birleştirilmiş katalizörler kullanılır. Bu mekanizma ile polimerlerde iyi kontrol edilmiş bir yapı ve sınırlı molekül ağırlığı dağılımı elde edilir. ATRP mekanizmasında, aktif metal katalizör aktif olmayan polimer zincirinden bir halojeni transfer ederek reaksiyonu gerçekleştirir.



Şekil 2.3: Atom transfer radikal polimerizasyonu genel tepkime mekanizması

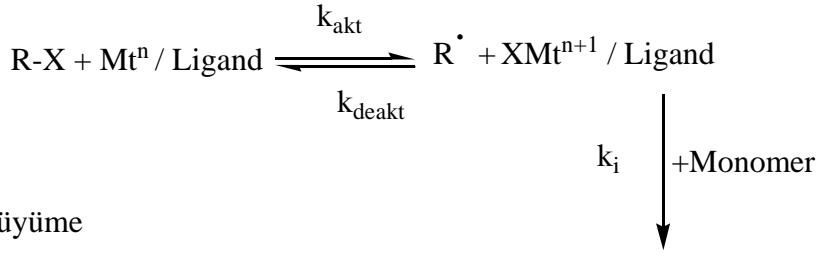
ATRP mekanizması, kararlı üreyen radikal bir gruba sahip monomerler ile yürümektedir. ATRP'den önce ortaya çıkan kontrollü polimerizasyon yöntemlerinde her türlü monomer kullanılamamasına karşı ATRP mekanizması ile geniş bir monomer grubu polimerleşme için kullanılabilir.

ATRP reaksiyonlarında başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç mekanizma ile polimerleşme gerçekleşir.

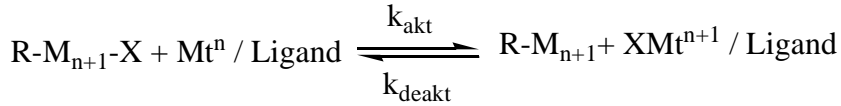
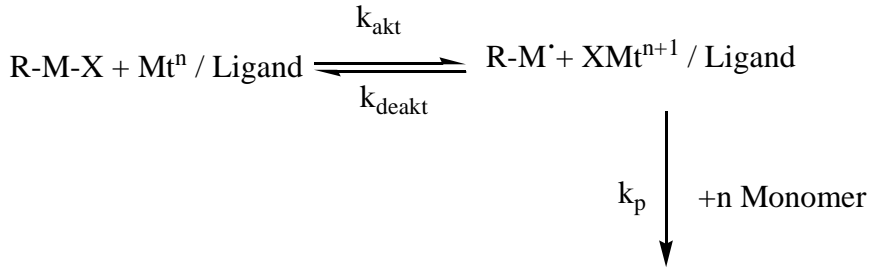
ATRP polimerleşmesi aktivasyon ve deaktivasyon basamaklarının ardı ardına tekrarlanması ile gerçekleşir ve reaksiyonun başarısı sürekli olarak dengenin deaktivasyon tarafına itilmesine bağlıdır. Bu şekilde durağan polimer zincirlerinin oranı, aktif zincirlere oranla çok daha yüksek olacaktır ve kontrollü büyüme sağlanacaktır [11].



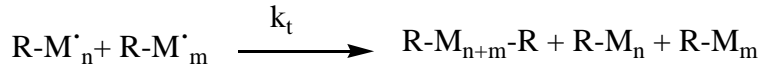
Baslama



Büyüme



Sonlanma



Mt: Cu, Ru, Ni, Fe, Rh, Pd

Şekil 2.4: ATRP' de aktivasyon ve deaktivasyon basamakları

Deaktivasyon ve aktivasyon oranları her monomer için tektir. Polimerizasyonun oranını büyüme basamağının oranı belirler ( $K_p$ )[15].

ATRP başlama basamağında ortama eklenen halojenli başlatıcı ve düşük oksidasyon basamağındaki bakır metal kompleksi reaksiyona girer ve başlatıcı aktif hale geçer. Ortama eklenen ligant metal bazlı katalizörü dengede tutmaya yarar.

Aktif hale geçen başlatıcı ortamdaki monomerlerle reaksiyona girmeye başlar. Bir süre sonra büyümekte olan zincir halojenli bakır kompleksi ile reaksiyona girerek durağan hale geçer. Aktivasyon ve deaktivasyon hız sabitlerinin oranına bağlı

olarak bir süre sonra büyüyen zincir yine aktif hale gelir ve büyüme devam eder. Bu basamaklar tekrarlanarak kontrollü zincir büyümesi sağlanmış olur.

ATRP reaksiyonu ortamdaki monomer bitene kadar ya da reaksiyon koşulları bozulana kadar devam eden bir yaşayan polimerizasyon yöntemidir. Reaksiyonu durdurmak için dışarıdan müdahale etmek gerekir. Örneğin ortama metanol eklenerek aktif zincirlerin sonlanması sağlanabilir.

ATRP için kullanılacak başlatıcılar Br, Cl gibi bir halojen veya karbonil, siyano, fenil gibi fonksiyonel gruplar içeren bir radikal olmalıdır. Başlatıcı, polimerleşmenin eşit başlama ve ilerleme oranını elde etmek için monomerin yapısına göre seçilir[16].

ATRP reaksiyonlarında polimerleştirilen monomere baktığımız zaman sitren, metakrilatlar, metakrilamidler ve akrilonitrillerin yaygın olarak kullanıldığını görmekteyiz. Monomerler; epoksidler, laktonlar, dienler gibi fonksiyonel gruplar içeriyorsa ATRP mekanizmasıyla polimerleştirilebilir[17].

ATRP reaksiyonlarında farklı fonksiyonel gruplar başlatıcı olarak kullanılabilir. Fakat bunların başlatıcı olarak kullanılabilmesi için epoksid, hidroksil, siyano, lakton gibi grupları içermesi gerekir. Multifonksiyonel başlatıcılar star polimerler gibi daha yüksek yapı polimerlerin sentezi için kullanılabilir.

Polimerizasyonun oranı başlatıcının konsantrasyonu ile doğrudan orantılıdır. Ayrıca ATRP reaksiyonlarında molekül ağırlığı ilk başlatıcı konsantrasyonu ile değişmektedir. [19] Molekül ağırlığının kontrolü, başlatıcının yapısındaki klor ve brom atomları ile sağlanabilmektedir [19].

ATRP reaksiyonlarında kullanılan katalizörler bakır, nikel, ruthenyum, paladyum, rodyum, demir gibi geçiş metalleri ve bir halojen içerir. Katalizörün yapısında bulunan metal, halojen için bir affiniteye sahip olmalı ve ligand ile güçlü bir kompleks oluşturmalıdır. Halojen ise katalizör ile büyüyen polimer zinciri arasında hızlı bir şekilde göç edebiliyor olmalıdır.

ATRP mekanizmasında görev alan bir diğer faktör ise liganttır. Ligant ATRP'de kullanılan katalizör sisteminin en önemli bileşenidir. Ligantın ilk fonksiyonu, solvent içinde metal katalizörün çözünebilmesini sağlamaktır. ATRP'de metal merkezin değiştirilmesiyle redoks potansiyeli değişir ve aktif tür ile kararlı tür arasındaki denge bu şekilde sağlanmış olur [20].

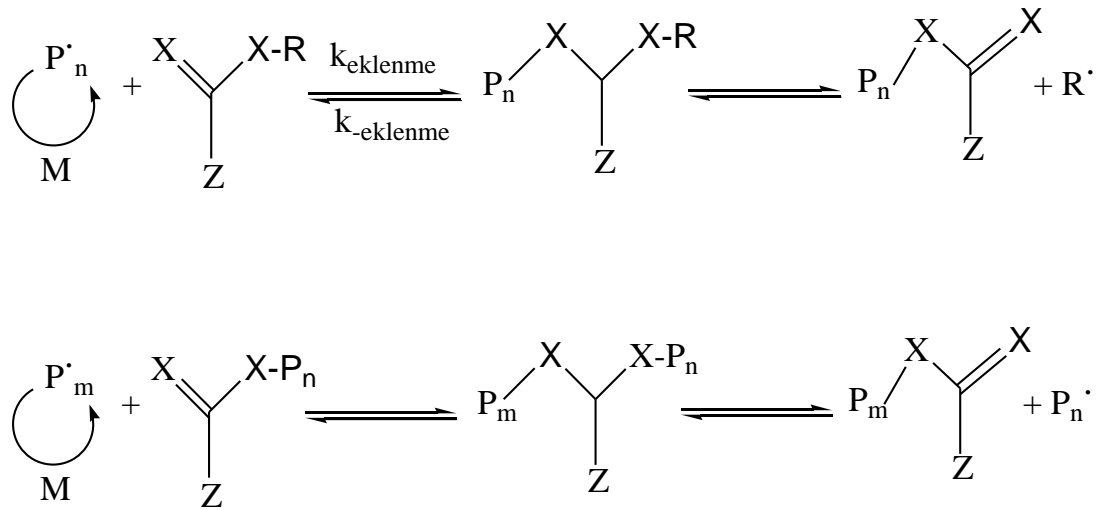
Ligantın siterik ve elektronik özellikleri metal katalizörün reaktivitesini fazlasıyla etkilemektedir. Ligant üzerindeki hacimli gruplar halojen ile bağ oluşumunu engellemektedir.

ATRP reaksiyonlarında kullanılabilen ligantlardan nitrojen ligantlar daha çok bakır temelli ATRP için , fosfor temelli ligantlar ise çoğu geçiş metali için kullanılabilir.

ATRP reaksiyonları bulk içinde yürüyebilmektedir. Fakat katalizör/ligant kompleksinin bozulmasını engellemek için solventler kullanılır. Ayrıca solventin kullanılmasıyla yüksek dönüşümlerde viskozite azaltılabilir. Çoğunlukla kullanılan solventler; toluen, ksilen, aseton,difenil eter, dimetilformamid ve çeşitli alkollerdir.

### 2.2.3. Tersinir Katılma- Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

Kontrollü radikalik polimerizasyon mekanizmalarının en yenilerinden birisi RAFT polimerizasyonudur. RAFT prosesi ilk kez 1998 tarihinde Rizzardo tarafından ortaya atılmıştır. [23] Polimerizasyon, RAFT ajanı olarak tanımlanan bir ditiyo bileşiği vasıtasıyla kontrol edilmektedir. Bu ajan, aktif ve aktif olmayan polimer zincirleri arasında transfer edilerek polimerizasyonu kontrol altında tutar.



Şekil 2.5 : RAFT polimerizasyonunun genel tepkime mekanizması

NMP ve ATRP mekanizmalarında polimer zincirinin büyümesi tersinir sonlanma ile kontrol edilirken RAFT mekanizmasında ise tersinir zincir transferi reaksiyonu zincirin büyümesini kontrol eden faktördür. RAFT mekanizmasının NMP ve ATRP' ye göre en büyük avantajı birçok farklı monomerin polimerizasyonunda kullanılabilmesidir.

Kullanılacak monomer için RAFT ajanının seçimi iyi bir şekilde yapılmalıdır. Transfer reaksiyonu büyüme reaksiyonundan çok daha hızlı meydana gelmelidir. Bu yüzden başlatıcının RAFT ajanının oranı ile orantılı olması, sınırlı bir molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerin elde edilmesini sağlar. Reaksiyon tamamlandığı zaman polimer ürünü fonksiyonel RAFT ajanı içerir.

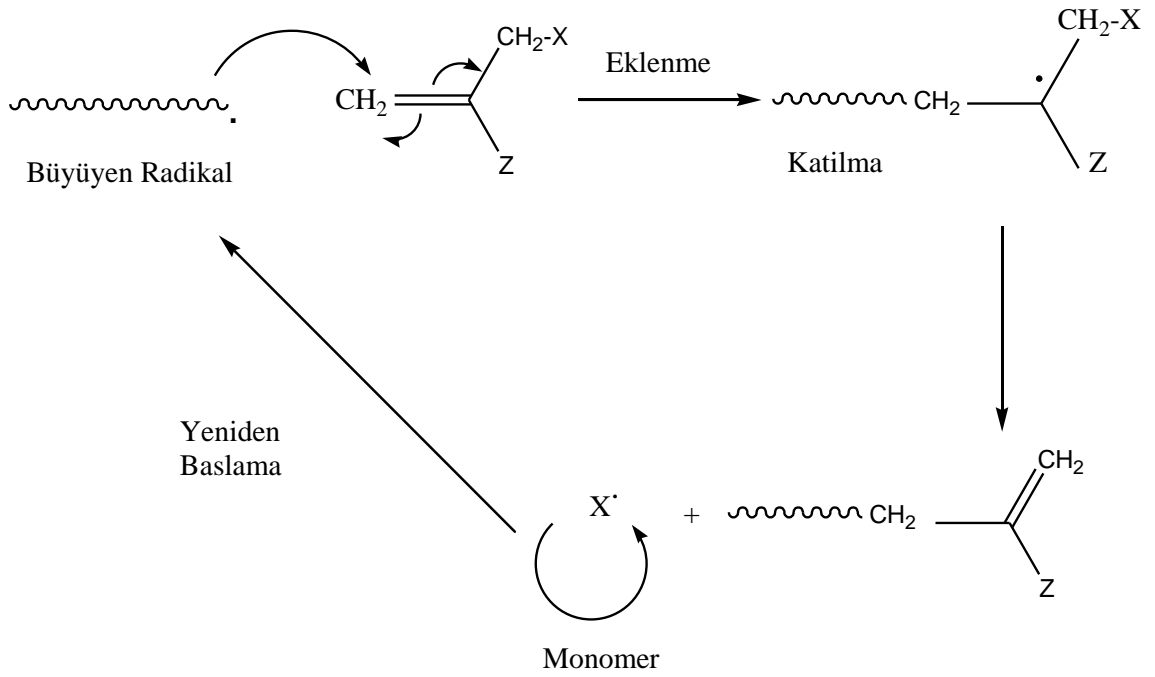
RAFT prosesi ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının oldukça dar olduğu gözlemlenmiştir. Düşük molekül ağırlığı ve kullanılacak zengin monomer çeşidine ek olarak RAFT ile sentezlenen polimerlerin mimarisi ile oynamak mümkündür. Çok zengin geometrilere sahip blok kopolimerler, hiper dallanmış zincirler, dendrimerler ve ağsı kopolimerler elde edilebilir. Her bir zincir mimarisin sağladığı farklı fiziksel özellikler sayesinde RAFT ile sentezlenen polimerler birçok uygulamada kullanılabilir.

RAFT mekanizmasıyla elde edilen polimerlerin bir diğer önemli kullanım alanı da ilaç taşıyıcı malzeme olarak kullanılmasıdır. RAFT ile sentezlenen değişik mimariye sahip polimerler, pH veya sıcaklık gibi dış etmenlere bağlı olarak malzeme özelliklerini değiştirebilirler. Böylece enzim aktivitesini kontrol edebilen ya da moleküllerin biyolojik ortamda tanınmasını sağlayan polimer bazlı yapılar elde edilebilir. Bütün bu kullanım avantajlarının yanında, RAFT' in bazı dezavantajları da vardır. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz:

1. İçinde bakır ya da diğer metallerin bulunduğu polimerlerin sentezinde kullanılamaz.
2. RAFT sentezinde kullanılan kimyasallar, özellikle RAFT ajanı ticari olarak bulunmaz. Bu nedenle RAFT prosesi kullanılacağı zaman transfer ajanı sentezlenmelidir.

3. ATRP ile elde edilen polimerlerin yeşil renge sahip olması gibi, RAFT ile sentezlenen polimerlerde de ditiyoester grupları bulunduğu için koku ve sarı renk gözlemlenir.

RAFT polimerizasyonunda, ditiyoesterler, ditiyokarbamatlar, ditiyokarbonatlar ve ksantat gibi tiyokarboniltiyo bileşikleri kullanılarak zincir transferi mekanizması harekete geçirilir.



Şekil 2.6 : RAFT polimerizasyonunun tepkime basamakları

RAFT prosesi farklı fonksiyonel gruplara sahip monomerlere ve çözücülere karşı toleranslıdır ve geniş bir sıcaklık aralığında reaksiyonu yürütmek mümkündür.

### 2.2.3.1. Monomerler

RAFT polimerizasyonu için çoğunlukla tersiyer aminler, amidler, karboksilik asitler ve karboksilik asit tuzları içeren monomerler kullanılmaktadır [24].

### 2.2.3.2.Başlatıcılar

Tersinir zincir transferinde serbest radikal oluşumu olmadığı için bir serbest radikal kaynağı kullanılmalıdır.RAFT prosesinde serbest radikal başlatıcısı olarak genellikle azobisizobütironitril (AIBN) ve dibenzoil peroksit türevleri kullanılır.

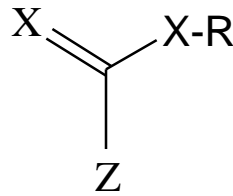
### 2.2.3.3.Reaksiyon Koşulları

RAFT polimerizasyonu için yığın, çözelti, emülsiyon, mini-emülsiyon, süspansiyon gibi birçok reaksiyon koşulları kullanılabilir. Reaksiyon geniş bir sıcaklık aralığında devam edebilir. RAFT reaksiyonları alkol ve su gibi protik çözücülerde yürüyebileceği gibi bilinen birçok çözücüde de gerçekleşebilir. Süper kritik karbondioksit ve iyonik sıvılar da polimerizasyon ortamı olarak başarıyla kullanılabilir[ 25].

Birçok RAFT reaksiyonları yüksek basınç altında gerçekleşir. Bu durum radikal-radikal sonlanmasını yavaşlatacağı için daha yüksek molekül ağırlığına sahip ve moleküler mimari olarak daha güzel düzenlenmiş polimerlerin oluşumuna olanak sağlamaktadır.

### 2.2.3.4.RAFT Ajanları

RAFT prosesinde zincir transferini sağlamak için kullanılan kimyasallara RAFT ajanı denir.



Şekil 2. 7 : RAFT ajanının yapısı

RAFT ajanının yapısı yukarıda gösterilmiştir. Bir RAFT ajanında X,Z ve R olmak üzere üç fonksiyonel grup vardır. X çoğunlukla sülfür olur. R ise serbest ayrılabilen bir gruptur. Z ise RAFT ajanının aktivitesini belirleyen en önemli modifiye gruptur.

Bu yapıya baktığımız zaman Z ve R olmak üzere iki fonksiyonel grup görmekteyiz. RAFT polimerizasyonunda kopolimer zinciri hem R fonksiyonel grubundan hem de Z fonksiyonel grubundan eklenebilir. Diğer kontrollü polimerizasyon mekanizmaları NMP ve ATRP' de benzer kimyasal ajanların üzerindeki sadece R fonksiyonel grubu kullanılabilir. RAFT prosesinde ise Z fonksiyonel grubunun da kullanılabilmesi RAFT mekanizmasını benzersiz kılar.

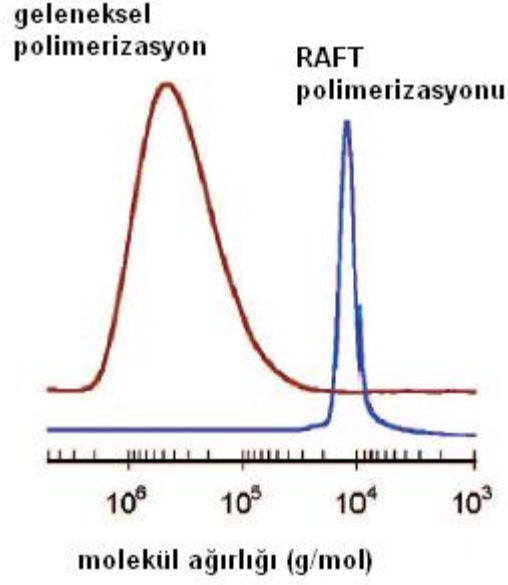
RAFT ajanının transfer kararlılığı, kullanılan monomere, Z ve R gruplarına bağlıdır. Bu proseste RAFT ajanının transfer kararlılığı büyüme ve sonlanma basamaklarına bağlı olarak ifade edilir.

$$\text{Transfer Kararlılığı} = C_{tr} = k_{tr} / k_p \quad [26].$$

Molekül ağırlığı dağılımının düşük olması için bu oranının 2' den yüksek olması gerekir.

Polimerizasyon sonunda elde edilecek polimerin molekül ağırlığı kullanılan monomere bağlı olarak, RAFT ajanının oranına bağlıdır[ 24].

Geleneksel radikalik polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimerlerin molakül ağırlıkları geniş bir aralıktayken, RAFT yöntemiyle elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı daha dar bir aralıktadır. Bunun nedeni; kontrollü radikalik polimerizasyonda zincir uzunluğunun kontrol edilebiliyor durumda olmasıdır.



Şekil 2.8: RAFT ve geleneksel polimerizasyonda molekül ağırlığı dağılımı [32]

RAFT ajanları ditiyoesterler, ditiyokarbamatlar, tritiyokarbonatlar ve ksantatlar olmak üzere 4 grupta toplanabilir.

Tablo 2. 2 : RAFT ajanı olarak kullanılan bileşik grupları

| Ditiyoesterler | Ditiyokarbamat | Tritiyokarbonat | Ksantat |
|----------------|----------------|-----------------|---------|
|                |                |                 |         |



### 2.2.3.5. RAFT Polimerizasyonun Tepkime Mekanizması

RAFT polimerizasyonu 5 temel basamakta gerçekleşir [ 28].

1.Başlama

2.Katılma-Ayrılma Yolu ile Zincir Transferi

3.Yeniden Başlama

4.Dengeleme

5.Sonlanma

1.Başlama: RAFT polimerizasyonunun başlama adımı diğer radikal polimerizasyon mekanizmalarına benzer şekilde başlatıcılar kullanılarak hareket geçirilir. Peroksitler, Azobisisobütironitril (AIBN) ve 4,4'-azobis(4-siyanovalerikasit) (ACVA) en sık kullanılan başlatıcılardır. Polimerizasyon sırasında kullanılan zincir transfer ajanlarının konsantrasyonu düşük olduğu için, RAFT reaksiyonunda kullanılan başlatıcı konsantrasyonu da normal radikal polimerizasyonuna göre daha düşüktür.

Başlama adımında başlatıcı ile monomer reaksiyona girerek radikal grup oluşturur ve aktif polimer zincirinin başlaması sağlanır.

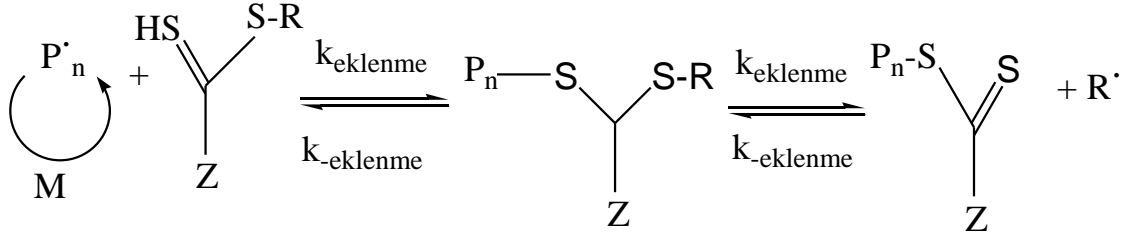
Başlama basamağının mekanizması şu şekilde gösterilir:



Şekil 2.9 : RAFT polimerizasyonunun başlama basamağı

Bu mekanizmada radikalik bir başlatıcı, ortamdaki monomerlerle etkileşerek polimer zincirini oluşturmaya başlamıştır.

2.Büyüme-Ayrılma Yolu ile Zincir Transferi: Bu tepkime basamağı tersinir bir tepkimedir. Bu basamakta transfer ajanı olarak kullanılan RAFT ajanları görev alır.

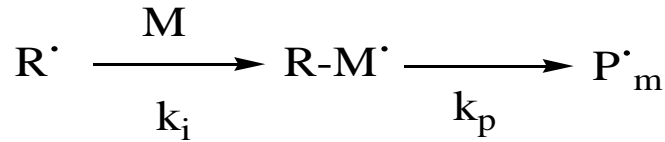


Şekil2.10 : RAFT polimerizasyonunun büyüme-ayrılma basamağı

Bu tepkimede görev alan RAFT ajanı üzerinde bulunan Z ve R fonksiyonel grupları üzerinden polimer zincirleri oluşmaya başlar. Z grubunun işlevi, radikal grupların tiyokarbonil (C=S) bağına kolayca bağlanmasını sağlamaktır. İyi bir homolitik radikal ayrılma grubu olan R fonksiyonel grubu sayesinde de S-R bağı arasına yeni polimerler eklenebilir ve yeni polimer zincirlerinin başlatılması sağlanır. Tersinir zincir transferi mekanizması, ancak bu iki grubun optimum aktifliği sayesinde ilerleyebilir.

Tepkime sonunda oluşan polimer zinciri R grubundan kolaylıkla ayrılabilir. Ayrılan R radikal grubu da tekrar başka bir monomerle tepkimeye girmeye yatkındır.

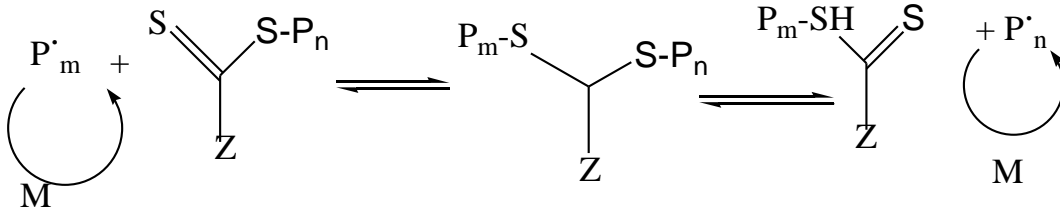
3.Yeniden Başlama Basamağı: Bir önceki basamakta açığa çıkan R· Ayrılma grubu ortamda bulunan monomerlerden biriyle tepkimeye girerek ayrı bir aktif polimer zincirinin oluşmasını sağlar.



Şekil 2.11: RAFT polimerizasyonunun yeniden başlama basamağı

Bu basamakta elde edilen aktif zincir, büyüme-fragmentasyon ve dengelenme basamaklarına kendi aşına maruz kalacaktır.

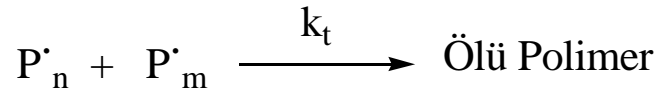
4.Dengelenme Basamağı: Büyümekte olan aktif radikal gruplarının etkin olmayan ya da durağan tiyokarbonil bileşikler tarafından yakalanması, RAFT polimerizasyonunun en temel basamağı olan dengelenmeyi oluşturur. Böylece geleneksel radikal polimerizasyonda gerçekleşen zincir sonlanma basamağı bu sistemde görülmez.



Şekil 2.12 : RAFT polimerizasyonunun dengelenme basamağı

$P_m$  ve  $P_n$  olarak gösterilen polimer zincirleri aktif ve durağan adımlar arasında dengede bulunmaktadır. Bir polimer zinciri hareketsiz olarak RAFT ajanına bağlı dururken , diğer polimer zinciri aktif olarak polimerizasyon tepkimesi içindedir. İşte, sistemin sahip olduğu bu denge , yaşayan polimerizasyon elde edilmesini sağlamaktadır.

5.Sonlanma Basamağı: RAFT polimerizasyonunun sonlanma adımı radikal konsantrasyonunun azalması ile bastırılır.



Şekil 2.13: RAFT polimerizasyonunun sonlanma basamağı

### 2.3.Kil Mineralleri

Killer, feldspatlı volkanik kayaların fiziksel ve kimyasal bozunmalarıyla, basit bir kimyasal formülle gösterilemeyen hidratize alüminyum silikatlardan meydana gelmiştir.

Killeri tanımlarken mineroloji kitaplarında üç ayrı tanımı yan yana görebiliriz:

- Yarıçapı 1 / 256 mm' den daha küçük olan minerallerin kesri
- Kil boyutunda olan sediment parçacıklarının tümü
- Fillosilikat gruplarını içeren mineraller

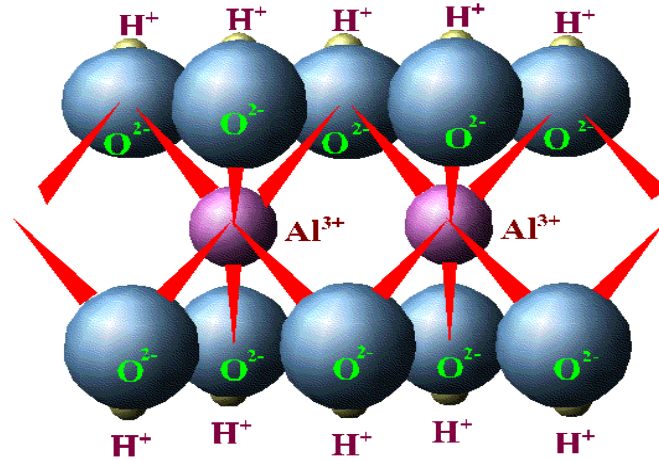
Genelde kil terimi, toprağa benzer, ince taneli ve belirli miktarda su ile karıştırıldığında plastikleşebilen malzemeleri anlatmak için kullanılır.

Kil minerallerinin yeryüzünde çok geniş bir dağılıma sebep olması, kolay ve ucuz yoldan doğal olarak ulaşılabilir olması ve kullanım alanlarındaki olağanüstü çeşitlilikten dolayı kiler, bugüne karda birçok araştırmacının ilgi alanına girmiş ve üzerinde çok fazla çalışmalar yapılmıştır.

### 2.3.1.Kil Minerallerinin Yapısı

Killerin özellikleri, büyük oranda kristal yapılarına bağlıdır. Kristal yapı üzerindeki çalışmalar birbirinden farklı iki yapısal birim ortaya çıkarmıştır.

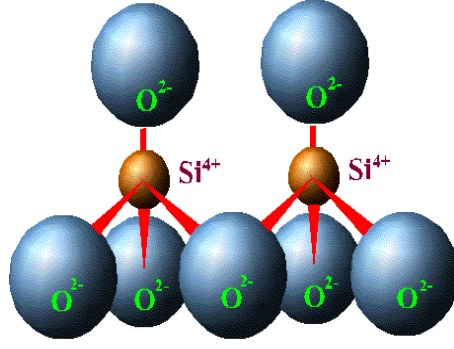
Yapı birimlerinden birincisi; merkezde Al, Fe veya Mg atomlarından biri , köşelerde ise merkez atomdan eşit uzaklıkta O veya OH iyonlarını içeren düzgün sekizyüzlü oktahedral yapıdır. Bu düzgün sekizyüzlüler birleşerek bir tabaka oluştururlar. Böylece oluşan tabaka içerisindeki atomlar eğer Al ise  $Al_2(OH)_6$  formülü ile gösterilen gibsit veya alümina, Mg ise  $Mg(OH)_6$  formülü ile gösterilen brusit ortaya çıkar.



Şekil 2.14 : Alümina

Diğer yapı birimi, merkezde Si atomu köşelerde ise O veya OH iyonlarını içeren düzgün dörtyüzlü yani tetrakedral yapıdır.

Bu düzgün dört yüzlüler altıgen biçimi sıralanarak silika adı verilen ve bileşimi  $Si_4O_6(OH)_4$  olan bir tabaka oluştururlar.

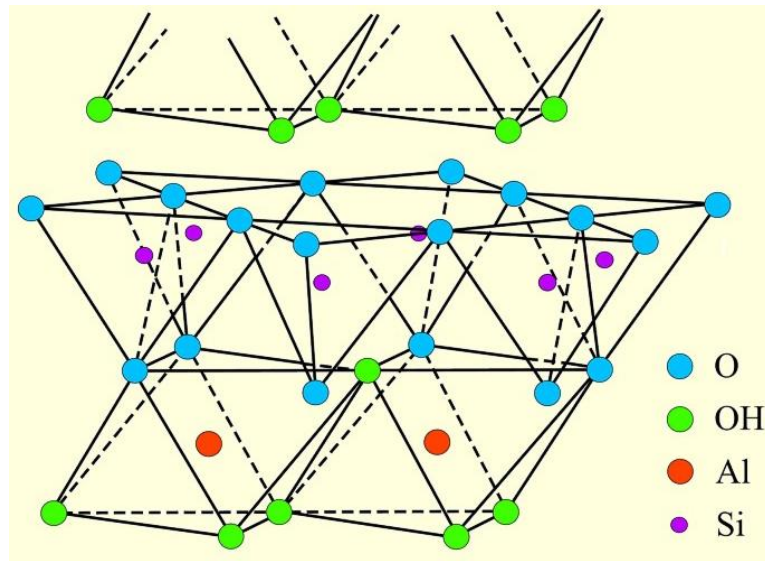


Şekil 2.15 : Silika

Doğal halde, farklı özellikteki pek çok kil minerali genellikle birbiriyle karışmış halde bulunur. Bunlardan montmorillonit ve illit karışık halde bulunursa bentonit adını alır.

### 2.3.2.Kaolinit

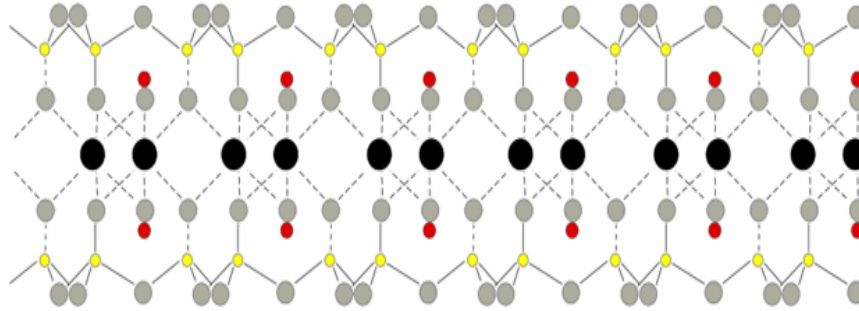
Bir silika tetrahedral tabakası ile bir alümina oktahedral tabakasının üst üste gelmesiyle “kaolinit” mineralinin birim katmanı oluşur. Kaolinit mineralinde tetrahedrallerin tepeleri ile oktahedrallerin bir yüzündeki iyonlar yeni bir düzlem oluştururlar. Bu katmanın kalınlığı yaklaşık silika ve alümina tabakalarının kalınlıklarının toplamına eşittir. Kaolin şeritlerinin arasına büyük oranda su girmediğinden şişme gözlenmez.



Şekil 2.16 : Kaolinit

### 2.3.3.Montmorillonit

Bir alümina oktahedral tabakasının iki silika tetrahedral tabakasının arasına girmesiyle montmorillonit mineralinin birim katmanı oluşur. Oktahedral ve tetrahedral tabakalarının oluşturduğu katmanlarda oksijenler değil hidroksil iyonları ortak kullanılır. Bu nedenle yüksek bir iyon değiştirme ve absorblama yeteneği vardır. Montmorillonit katmanları birbirlerine katmanlar arası su ile zayıfça bağlandıklarından bunlar genleşebilen kil türleridir.



Şekil 2.17 : Montmorillonit

### 2.3.4.İllit

Silika tabakasındaki bazı  $Si^{4+}$  iyonları yerine  $Al^{3+}$  iyonlarının geçmesiyle montmorillonit mineraline çok benzeyen hidratize mika veya illit oluşur. Montmorillonit iyonlarından en önemli farkı  $Si^{4+}$  iyonlarının %15' inin yerini  $Al^{3+}$  iyonlarının almasıdır. Bozulan yük denkliliği  $K^+$  iyonları tarafından karşılanır. İllit katmanları arasındaki bu  $K^+$  iyonları kilin genleşmesini önlemektedir. [9]

## 2.4.Kompozit Malzemeler ve Sol-jel Yöntemi

### 2.4.1.Kompozit Malzemeler

İki veya daha fazla sayıdaki aynı veya farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak yada ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelere “Kompozit Malzeme” denir. Başka bir deyişle birbirlerinin zayıf yönünü düzelterek üstün özellikler elde etmek amacı ile bir araya getirilmiş değişik tür malzemelerden veya fazlardan oluşan malzemeler olarak da adlandırılabilir. Kompozit malzeme türleri şunlardır:

- Polimer Kompozitler,
- Metal Kompozitler,
- Seramik Kompozitler.

Kompozit malzemelerin üç ana elemanı bulunmaktadır. Bunlar:

a) Matris Elemanı: Kompozit malzemelerde matrisin üç temel fonksiyonu vardır. Bunlar, elyafları bir arada tutmak, yükü elyaflara dağıtmak ve elyafları çevresel etkilerden korumaktır. İdeal bir matris malzemesi başlangıçta düşük viskoziteli bir yapıda iken daha sonra elyafları sağlam ve uygun bir şekilde çevreleyebilecek katı forma kolaylıkla geçebilmelidir. Matris malzemesi, termoset veya termoplastik polimer malzeme olarak sürekli fazı oluşturur. Termosetler grubunda ağırlıklı olarak polyesterler kullanılır. Bunun yanı sıra vinil ester/bisfenol, epoksi reçine ve fenolik reçinelerin kullanımı da giderek yaygınlaşmaktadır. Termoplastik grubunda yaygın olarak poliamid ve polipropilen kullanımını görmekteyiz (yaklaşık % 68.3), bunların yanı sıra hibrid formda polietilen ve polibutilen tereftalat, polietereterketon ve polietersulfon kullanımını da dikkat çekmektedir.

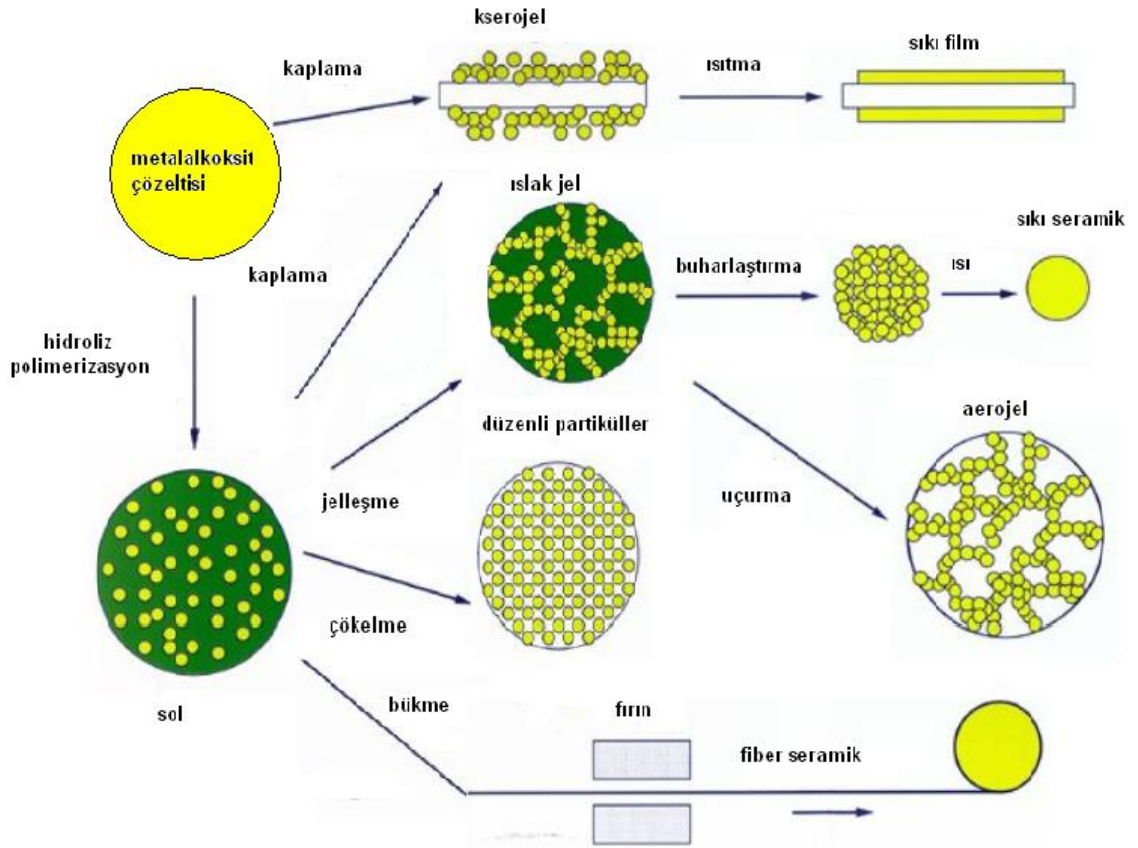
b) Takviye Elemanı: Matris malzeme içinde yer alan takviye elemanı kompozit yapının temel mukavemet elemanlarıdır. Düşük yoğunluklarının yanı sıra yüksek elastite modülüne ve sertliğe sahip olan elyaflar kimyasal korozyona da dirençlidir. Günümüzde kompozit yapılarda kullanılan en önemli takviye malzemeleri sürekli elyaflardır. Bu elyaflar özellikle modern kompozitlerin oluşturulmasında önemli bir yer tutarlar.

Aramid, karbon, grafit, boron, silisyum karbür (SiC), alümina, cam ve polietilen malzemelerin kısa veya uzun süreklili elyaf formunda kullanıldığı ve matrisi yaklaşık % 60 hacim oranında pekiştirici işlevi olan malzemelerdir.

c) Katkı Maddeleri: Dolgular, kimyasallar ve diğer katkıları, matrise niteliklerine göre özelliklerin geliştirilmesi amacıyla ilave edilirler.

#### 2.4.2. Sol-Jel İşlemi

Sol-jel kimyası, fonksiyonel grup içeren metal alkoksit bileşiklerinin yapısına bağlı olarak izah edilmektedir. Katı partiküllerin sıvı içerisindeki koloidal süspansiyonu “sol” olarak bilinmektedir. Koloidal süspansiyon ve emülsiyon metodu, polimerler veya polimer partikülleri seramik malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

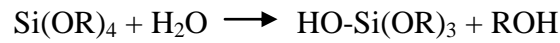


Şekil 2.18 : Sol-jel İşlemi [29]

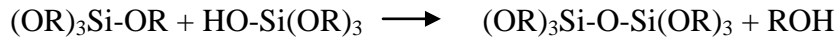
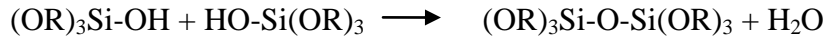


Sol-jel prosesinde değişik fonksiyonel grup içeren metal veya ametal kolloidleri metal-organik bileşikleri ile hazırlanmaktadır. Tetraetoksi silan, tetraetil ortosilikat, bu prosesde kullanılan başlangıç malzemelerine verilebilecek en iyi örnektir. Metal alkoksi bileşikleri organo metalik bileşik değildir çünkü, metal-karbon bağını direkt olarak içermemektedir. Metal alkoksitler su ile çok iyi reaksiyon verdiklerinden sol-jel prosesinde sol hazırlamada yaygın olarak kullanılmaktadır.

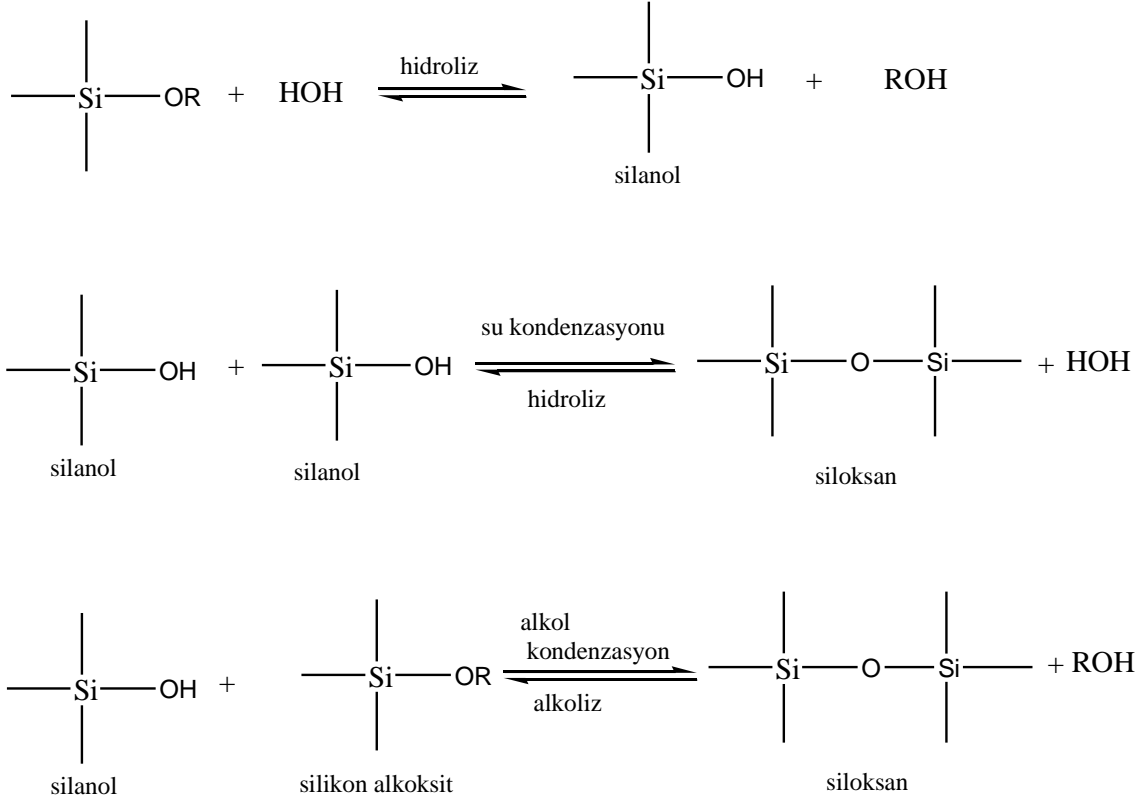
Metal alkoksi bileşiği su ile kısmen ya da tamamen hidroliz olmaktadır. Metal alkoksi bileşiğinin hidrolizi aşağıda gösterilmiştir:



Kısmen hidroliz olan iki molekül kondense olarak aşağıdaki yapıyı oluşturmaktadır.



Kondensasyon sonucunda su veya alkol gibi ürünler açığa çıkmaktadır. Bu tür reaksiyonlar alkol veya su eliminasyonuna devam ederek polimerizasyon ile daha büyük silikon yapılarını oluşturmaktadır [29]



Şekil 2.19 : Sol-jel mekanizmasının basamakları

Bu reaksiyonlar en son bağ oluşana kadar devam eder ve oluşan makro yapı jel olarak bilinir. Jel, katı iskelet yapı içerisinde sürekli bir sıvı faz içermektedir.

Polimerizasyon sonucunda elde edilen bu yapıların sol olabilmesi için, katı fazın 1 nm' den büyük oksit partikülleri içermemesi gerekir.

Monomer ikiden fazla bağ yaparsa, oluşabilecek molekülün büyüklüğü, molekülün makroskobik boyuta ulaşmasına kadar sürer. Jel noktası ve reaksiyon derecesi en son bağ oluşana kadar devam eder ve oluşan dev yapı "jel" olarak bilinir. Jel, katı iskelet yapı içerisinde sürekli sıvı faz içermektedir. Katı yapının sürekliliği jele elastikiyet vermektedir. Ağ yapıyı oluşturabilecek çekim kuvvetleri belirli bir düzeyde olduğunda, jel partikül sollerden de oluşabilmektedir.

Jel oluşumunda moleküller arası etkileşimler kovalent bağlarla olabildiği gibi Vander Waals etkileşimleri ile de olabilir. Jel yapısındaki süreklilik, katı veya sıvı fazda birbirinden bağımsız hareketliliği belirtmektedir [30].

Proseste kullanılan metal alkoksii bileşiiği herhangi bir fonksiyonel grup içeriyorsa hidroliz ve jelasyondan sonra jelin ısıtılmasıyla fonksiyonel gruba sahip seramik malzemeler elde edilir.

Sol-jel prosesi, polimer sanayi ve endüstride çok geniş bir kullanım alanına sahiptir [31]. Bunlar:

- Termal dayanımın artırılması
- Kimyasal ve çözücünün oluşturduğu aşınmalara karşı dayanım
- Mekanik dayanım, darbeye, kırılmaya, çizilmeye karşı dayanım
- Polimerin camsı geçiş sıcaklığında artış
- Çok fazlı polimerlerin eldesi
- Camsı polimerlerin eldesi
- Yüksek performanslı polimerlerin eldesi
- Optik ve elektriksel özelliklerin iyileştirilmesi
- Gaz ve sıvı seçiciliği

Sol-jel teknolojisinin tarihsel gelişimine baktığımız zaman, 1800'den 1950'ye kadar olan çalışmaların büyük çoğunluğunu seramik malzemelerin hazırlanması, yüzey kaplamaları ile katalitik uygulamaları oluşturmaktadır. Organik-anorganik hibrid malzemelerin hazırlanması ise son yıllarda çalışılan konular arasındadır.

Sol-jel teknolojisi;

- a. Yeni malzemelerin sentezlenmesi
- b. Bilinen malzemelerin özelliklerinin istenilen şekilde değiştirilerek güçlendirilmesi şeklinde, araştırma konularını içermektedir.

Organik polimerleşen grupların seramik malzemeler ile beraber ORMOCER hazırlamada kullanımları ise sol-jel teknolojisinin son çalışmaları arasında yer almaktadır.

Gözenekli jeller organik polimerlerle etkileştirilerek renkli ve şeffaf, yoğun kompozitler elde edilebilmiştir. Bu kompozitler çok özel mekanik ve optik özelliklere sahiptirler. Bu yeni kompozitler, optik data bankalarının, renkli lazerlerin yapımında, fotoiletkenlik alanlarında kullanılmaktadırlar [29].

Yüksek sıcaklık uygulamasından sonra, oksit jellerin gözenekli bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. Dolayısıyla bu jeller, filtre ve membranların yapımında kullanılabilirler. Şimdiye kadar kullanılan filtreler organik kökenlidir. Ancak kimyasal dayanıklılık bakımından yüksek sıcaklık uygulaması dolayısıyla oksit membranlar daha üstündürler. Alüminadan yapılan filtreler, birçok çözeltilerin hatta küçük gözenekleri sayesinde bazı gazların ayrılmasında bile kullanılmaktadırlar.

Sol-jel işleminin en çok kullanıldığı alanlardan birisi de kaplamacılıktır. Sol-jel işlemi kaplamayı çok kolay hale getirmekle kalmayıp, çok az saf madde sarf edildiğinden aynı zamanda ekonomik hale de getirmektedir. Cam ve aynalar, çift görüntüleri ve yansımaları yok etmek amacıyla silikat ve borosilikat kökenli kaplamalarla kaplanmaktadır. Bunun yanında geçirgenliği arttırıcı veya sertliği arttırıcı kırılma gücü önleyici gibi kaplamalar geliştirilmiştir.

Sol-jel işlemini diğer yöntemlerden üstün kılan bazı özellikler vardır. Bu özellikleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- Reaktantların saflığı, başlangıç ve yardımcı malzemelerin karışımlarının homojenliği kontrol edilebilir.
- Faz oluşumu denetlenebilir.
- Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle homojenleşmenin moleküler seviyede sağlanması başarılmaktadır.
- Organik çözücüler kullanılabilir.
- Çalışma işlemi için basit kalıplar ve atmosfer ortamı yeterli olabilmektedir.
- Sollerin viskozitesinin düşük olması nedeni ile ince kaplama filmleri hazırlamak oldukça kolaydır.

- Değişik şekiller ( elyaf, ince film, köpük, işlenmiş yüzeyler vb.) verebilme kolaylığı vardır.

Sol-jel işleminin bu avantajları yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar;

- Jelleşme ve jellerin kurutulması sırasında büyük büzölmeler meydana gelmektedir.
- Oksit ağında çok miktarda gözeneğin bulunması bunların kontrol edilmediği durumlarda problemlere sebep olabilir.
- Ortamda oluşabilen fakat istenmeyen hidroksil ve organik kalıntıların uzaklaştırılmasında zorluklar yaşanabilir.
- Çıkış maddeleri genellikle pahalıdır.

Sol-jel işlemini kısaca; monomerlerin parçacıklar oluşturmak üzere polimerleşmesi, parçacıkların büyümesi, parçacıkların bir zincir ve daha sonra bir ağ olarak birbirine bağlanması ve jelin kıvamının artması şeklinde üç aşamada gerçekleşir [29].

## 2.5.Karakterizasyon Yöntemleri

### 2.5.1.Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz yöntemleri, bir örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemlerdir. Termal analiz cihazlarının ölçüm temeli, analiz edilecek maddenin belirli bir program altında ısıtılması ya da soğutulması ile maddeye verilen bu sıcaklığa bağlı olarak maddedeki değişimlerin ölçülmesi ve bu değişimin sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmesi işlemine dayanmaktadır. Maddelere ısıtma veya soğutma işlemi uygulandığında maddede çeşitli değişiklikler gözlenebilir. Maddenin hal değiştirmesi, maddenin entalpisindeki değişimler, yapıdaki uçucu bileşenlerin belirli sıcaklıklarda yapıdan uzaklaşması sonucu ağırlık kayıpları, belirli sıcaklıklarda maddenin ortamdaki gazlarla reaksiyon vermesi ve bunun sonucu olarak ağırlık artışları, genleşme ve büzölme gibi maddenin boyutundaki değişimler ve aynı şekilde sıcaklığa bağlı olarak maddenin elektriksel direncindeki değişimler sıcaklığın etkisi ile maddede meydana gelen değişikliklere örnek olarak verilebilir. Bütün bu değişimler termal analiz yöntemleriyle ölçülebilir [ 29].

Tablo 2.3: Termal analiz metodları ve ölçülen nicelikler

| Termal Metod | Ölçülen Nicelik                                      |
|--------------|--|
| TGA          | Örneğin Ağırlığındaki Değişme Miktarı                |
| DTA          | Isı Alış-verişi                                      |
| DSC          | Kalorimetrik Ölçüm                                   |
| TMA          | Örnek Boyutundaki Değişim                            |
| ETA          | Sıcaklık ve Direnç Değişimlerinin Ölçülmesi          |
| TCA          | Sıcaklık ile Isıl İletkenliğin Değişiminin Ölçülmesi |
| EGA          | Örnekten Uzaklaşan Gazların Analizi                  |

Termal analiz yöntemlerinde, analizden önce numune üzerinde herhangi bir ek işlem yapılmamaktadır. Bu nedenle termal analiz yöntemleri diğer analiz yöntemlerine göre zahmetsizdir. Termal analiz yöntemleri günümüzde oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Kalite kontrol, kirlenmeyi önleme, işlem kontrolü, maddelerin uygunluk tetkikleri termal analiz yöntemlerinin kullanım alanlarına örnek olarak verilebilir. Gıda, yarı iletkenler, patlayıcılar, metal, seramik, cam, polimer ve ilaç sektörleri bu yöntemlerin kullanıldığı sektörlerdir.

#### 2.5.1.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetri yönteminde sıcaklık artışına karşın örneğin kütlede meydana gelen değişim ölçülür. Bu değişim sıcaklık-kütle eğrisi veya sıcaklık-% kütle kaybı eğrisi ile görülmektedir. Bu eğrilere termogram denir.

Sıcaklık artışı ile maddede meydana gelen kütle değişimlerinin nedenlerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- Su, etanol gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması
- Maddenin belirli bir sıcaklıkta ayrışması
- Maddenin belirli bir sıcaklıkta ortamdeki gazlarla tepkime vermesi

#### d. Maddenin yüksek sıcaklıklarda bozunması

Hal değişimleri maddede kütle kaybına neden olmadığı için TGA ile incelenemez.

Termogravimetrik analiz cihazları, terazi, ısıtma cihazı, sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi, kütle ve sıcaklık değişimlerini kaydeden sistem ve atmosfer kontrol düzeneği olmak üzere beş ana kısımdan oluşmaktadır. Analiz sırasında madde ısıtılırken örneğin kütledeki değişim bir mikro terazi ile sürekli ölçülür. Analiz işlemi hava atmosferinde yapılabileceği gibi herhangi bir özel atmosfer ( azot, argon,..vb.) koşulunda da yapılabilir.

TGA cihazının kullanım alanlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

1.Maddelerin Bozunma Sıcaklıklarının Belirlenmesi: Bütün organik maddeler belirli bir sıcaklığa kadar dayanıklılık gösterip, bu değerin üzerindeki sıcaklıklarda bozunurlar. Bu sıcaklıkta termogram üzerinde bir pik düşüşü görülür ve bu şekilde maddenin bozunma sıcaklığı belirlenir.

2. Metallerin Oksidasyonu: Suyun adsorpsiyonu, suyun yoğunlaşması, oksidasyon, gazların adsorpsiyonu, metallerin korozyonu gibi ağırlık kaybının olduğu ölçümler yapılabilmektedir. Termogravimetrik yöntemle sadece ağırlık kaybı değil aynı zamanda ağırlık artışıda hesaplanabilir.

3. Aktivasyon Enerjisi Ölçümü: Aktivasyon enerjisi bir maddenin karalılığını belirlemede kullanılmaktadır. Aktivasyon enerjisini bu yöntemle belirlemek için önce örneğin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri elde edilir. Daha sonra numunenin aynı oranda bozulduğu sıcaklıklar ( $T_1$ ,  $T_2$ ..) elde edilir. Aşağıdaki formülden yararlanarak da aktivasyon enerjisi hesaplanır:

$$\text{Log} (\Phi_1/\Phi_2) = 0.4567 E/R (1/T_2-1/T_1)$$

4. Maddedeki Suyun Hesaplanması: Bileşiklerin bünyesinde bulunan suyun miktarının bilinmesi çok önemlidir. Diğer yöntemlerle suyun miktarının belirlenmesi zaman alıcı ve zahmetli bir işlemken termogravimetri ile kolay bir şekilde su miktarı belirlenebilmektedir [29].

#### 2.5.1.2.Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu analiz yönteminde örnek ve termal olarak inert bir referansa aynı sıcaklık programı uygulanarak bu iki madde arasındaki sıcaklık farkı ölçülür. Eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. Örnek ile numune arasında aşağıdaki durumlarda sıcaklık farkı söz konusudur:

- Örnekte belirli sıcaklıkta bir kimyasal tepkime varsa
- Bir faz değişimi söz konusu ise
- Madde bozuluyorsa
- Maddeden ısı etkisi ile çözgen veya küçük parçalar uzaklaşıyorsa

Bu olaylarda  $\Delta H$  değeri pozitifse tepkime endotermik;  $\Delta H$  değeri negatifse tepkime ekzotermiktir.

DTA'nın kullanımı termogravimetriden daha yaygındır. TGA sadece kütle değişimini ölçmekle sınırlıyken, DTA'da ısının absorplandığı veya ısının verildiği her türlü tepkime görülebilmektedir. Erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon ve desorpsiyon endotermik olaylar iken, adsorpsiyon genellikle ekzotermik bir olaydır. Kristal faz değişimleri veya kimyasal tepkimeler endotermik olabileceği gibi ekzotermik de olabilir.

DTA eğrileri hem nicel hem de nitel analizlere uygundur. Piklerin hangi sıcaklıklarda görüldüğü veya şekli örneğin bileşimi hakkında bilgi verebilir. Pikin alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı fırının sıcaklığı, ısıtma hızı, örneğin tanecik boyutu gibi parametrelerden etkilenir. Bu nedenle örnek analizden önce iyice öğütülmeli ve madde miktarı hassas olarak tartılmalıdır. Eğer analiz süresince çok yüksek sıcaklıklara çıkılmayacaksa alümina kap, çok yüksek sıcaklıklarda çalışılacaksa platin kap kullanılmalıdır. Yapılan analizde doğru sonuç alabilmek için örnek miktarı ile referans miktarı aynı olmalıdır [29].

### 2.5.1.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel tarama kalorimetresi yönteminde, örnek ve referans maddesine aynı sıcaklık programı uygulanırken, örnekte bir değişiklik olması halinde, örneğe veya referansa bir elektrik devre yardımıyla dışarıdan ısı eklenerek her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri, eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilen grafikleridir.



DSC eğrilerinde pikin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile, pik yükseklikleri de tepkime hızı ile doğrudan orantılıdır.  $\Delta H$  pozitif ise (endotermik tepkime) örnek ısıtıcısına ısı eklenir ve pozitif bir sinyal elde edilir.  $\Delta H$  negatif ise, referans ısıtıcısına ısı eklenir ve bir negatif sinyal elde edilir. Bu piklerin integrali örneğin aldığı veya verdiği ısı miktarına eşittir.

DSC' nin kullanım alanlarını aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

- 1- Erime Noktası ve Erime Enerjisinin Ölçümü: Erime noktasının ölçümü DTA yöntemi ile de yapılabilmektedir, fakat bu yöntemle sadece kalori bazında ölçümler alınabilmektedir. DSC yöntemiyle ise hem kalori hem de sıcaklık bazında ölçümler yapılabilmektedir.
- 2- Kristalizasyon Ölçümleri: Bazı polimerler kısmen kristalize olurlar ve bu kristalizasyon termal analiz ile kolayca belirlenebilir.
- 3- Isı Kapasitesinin Ölçülmesi: DSC de taban çizgilerinin durumu maddenin ısı kapasitesi ile orantılı olduğu için maddenin ısı kapasitesi, ısı kapasitesi bilinen standart bir maddenin taban çizgileri ile karşılaştırılarak bulunabilir.

#### 2.5.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)

Moleküller üzerine belirli dalga boyunda bir ışın düşürüldüğü zaman molekülde titreşim, dönme veya elektronik özelliklerinde değişimler meydana gelebilir. Elektronik geçişleri UV spektroskopisi incelerken titreşim ve dönme seviyelerindeki değişimleri FT-IR inceler. Dönme ve titreşim geçişlerinin enerjileri elektronik geçiş enerjilerinden daha düşüktür. Bu nedenle bu geçişlere neden olan ışınlar IR ışınlarıdır. IR spektrofotometreleri dalga boyuna veya dalga sayısına karşılık absorpsiyon veya geçirgenliği kaydeder. Standart spektrofotometreler 2,5-25  $\mu\text{m}$  aralığını kapsar. 400-4000 nm aralığında bir spektrum elde edilir. Bu spektrumun 400-1200 nm arasına parmak izi bölgesi denir ve bu bölgede molekülün kendine has titreşimleri gözlenir. 1200-4000 nm arasında moleküldeki grupların ayrı ayrı titreşimleri gözlenir. IR ışını üç kısma ayrılır: 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine yakın IR, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine orta IR, 400-40  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine de uzak IR adı verilir. Madde IR ışınlarını absorpladıkça iki tür moleküler titreşim hareketi gözlenir:

- 1- Gerilme Titreşimi
- 2- Eğilme Titreşimi

Gerilme titreşmesinden molekülde eksenleri boyunca uzama ve kısalmaların olduğu anlaşılır. Simetrik ve asimetrik olmak üzere iki çeşit gerilme vardır. Eğilme titreşimleri, aynı atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içerisindeki hareketleri ile anlaşılır. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki çeşittir [29].

IR nin kullanım alanlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

1-Yapı Tayini: IR spektrumu söz konusu madde için karakteristik pikler verir. Böylece maddenin IR spektrumu maddede hangi grupların olduğunu dolayısıyla maddenin yapısını anlamamızı sağlar. Ayrıca maddenin yapısı değişince karakteristik piklerin yeri de değişir.

2-Kalitatif Analiz: Toplam IR spektrumu her bir madde için karakteristiktir ve şimdiye kadar binlerce maddenin spektrumu alınarak kataloglar hazırlanmıştır. Maddenin spektrumu bu katalogdaki pik değerleri ile karşılaştırılarak tanımlanabilir.

3-Hidrojen Bağının Bulunması: Karakteristik grup pikleri eğer molekülde hidrojen bağları mevcut ise daha yüksek dalga boylarına kayar ve pikin kalınlığı da artar.

4-Atomlar Arasındaki Bağ Açısı ve Uzunluklarının Belirlenmesi: IR teorisinde titreşim hareketinin frekansı kuvvet sabitleri ile orantılıdır. Kuvvet sabitlerinden ise bağ uzunlukları hesaplanabilir.

5-Saflık Kontrolü: Madde safsızlık içerdiği zaman saf maddenin spektrumundan farklı bir spektrum verir. Bazı piklerin sivriliği kaybolurken bazı yeni pikler gözlenebilir. Aradaki faklara bakılarak maddenin safsızlığı üzerine yorum yapılabilir.

### 2.5.3.X-ışını Kırınımı Yöntemi (X-Ray)

Bir kristalin yapısının tanınması için kullanılan çok değerli bir tekniktir. Kristallerin üzerine gönderilen X-ışınlarının Bragg Yasasına göre kırıldığı görülmüştür.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Bragg Yasası})$$

Eğer belirlenmemiş bir örneğin küçük bir kristali X ışın demetine yerleştirilirse, X ışınları numunenin arkasına yerleştirilmiş bir fotoğraf film üzerine madde tarafından kırılarak yansır. Film üzerindeki çizgilerin pozisyonu kristal kafes yapısı ile ilgilidir ve standart X ışını kırılma verisine bir referanstır. Böylece yapı aydınlatılır.

Katı maddelerin çoğu kristaldir. Kristaller ise düzlem düzlem yüzeylerinin sınırladığı üç boyutlu şekillerdir. Yüzeylerin kesiştiği yerlerdeki açılar, belli bir madde için hep aynı olup, o maddenin karakteristik bir özelliği olarak sayılabilir. İdeal bir kristal, özdeş yapı taşlarının uzayda dizilişi ile oluşturulur. Basit kristallerde en küçük yapısal birimler atomlardır. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bu bazın tekrarlanması ile kristal oluşur. Bir örgü  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  gibi üç temel öteleme vektöründen oluşur. Düzlemi belirten noktaların koordinatları  $a$ ,  $b$ ,  $c$  gibi örgü sabitleri ile verilir.

X-ışınları ile yapılan kristalografi çalışmalarında tek kristal ve toz kırınım yöntemi kullanılır. Tek kristal yönteminde, X-ışınları bir kolimatör yardımı ile filtre edilerek dönen bir eksen üzerine takılı olan örnek kristalinin üzerine düşürülür. Kırınımına uğrayarak örnekten çıkan demet kristali saran fotoğraf filmi üzerine kaydedilir. Bu metoda dikkat edilecek önemli noktalardan bir tanesi, kristalin belirli düzlemlerinden birisinin dönme eksenine paralel olarak yerleştirilmesidir.

Toz kırınım yöntemi, kristal yapı hakkında bilgi edinmek için en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemin en büyük avantajı tek kristal kullanmadan kristalin desenini bulmayı mümkün kılmasıdır. Bu yöntemde, toz hale getirilmiş kristal örneklerin üzerine belirli doğrultuda tek dalga boylu X-ışını gönderilir. Kristaller bu ışının geliş doğrultusuna göre yönelimlerini değiştirir. Bu şekilde yönelen kristallerden pek çokları da uygun doğrultuda olacak ve birbirlerinden çıkan kırınımına uğramış ışın demetlerini de kuvvetlendirmektedir [29].

#### 2.5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, bir elektrotik kolon, vakum sistemi ve elektronik devrelerden meydana gelmektedir. Elektrotik kolonun tepesindeki elektron tabancasından elde edilen elektron demeti örnek yüzeyinde 4 nm den daha küçük yarıçaplı bir bölgeye odaklanabilir. Örnek üzerine odaklanan bu elektron demeti, yüzeyi tarar ve bu tarama esansında elektron bombardımanı ile örnek arasında bir takım etkileşimler olabilir. Bu etkileşimleri genel olarak şöyle özetleyebiliriz:

- a) Örneğin kendisi ikincil elektronlar yayar
- b) Birincil elektronların bazıları geri saçılır
- c) Elektronlar örnek tarafından absorplanır

d) Örnek X-ışınları yayar

Diğer etkileşimlerden ayrı olarak, örnekten yayılan ikincil elektronlar uygun bir dedektör yardımıyla kaydedilir ve elde edilen sinyaller güçlendirilir. Tarama esnasında birincil elektronlarla eş zamanlı olarak elde edilen bu ikincil elektronlar katot ışınları tüpünde parlaklığın oluşturulmasında kullanılır. Bu yüzden, örnekten yayılan ikincil elektronların sayısı ile ekranda oluşan görüntünün parlaklığı arasında doğrudan bir ilişki vardır.

SEM’de büyütme ve çözünürlük tamamen, örneği tarayan ışın demetini kontrol eden elektronik devreler yardımı ile belirlenir. En fazla büyütme genellikle 300 000-600 000X’dir.

İlke olarak, bir SEM’de çözünürlük örnek üzerine gönderilen ışın demetinin yarıçapına bağlı olmakla beraber örneğe ve örneğin hazırlanma yöntemlerine de bağlıdır. Ayrıca ışık yoğunluğu, voltaj, tarama hızı, örneğin son lense olan uzaklığı ve örnek yüzeyinin dedektöre göre açısı gibi enstrümental parametreler de çözünürlük üzerinde etkilidir.

Herhangi bir örneğin yüzeyi hakkında bilgi edinilmek istendiğinde SEM kullanılabilir. Hatta elektronlar örneğe çarptığında örnekten X-ışınları yayıldığından, uygun bir dedektör yardımıyla kantitatif analiz bile yapılabilir. Bunun için gerekli olan tek şart örneğin vakum altında elektron bombardımanına dayanabilmesidir.

Birçok örnek, sadece yüzey parlatma veya temizleme işlemine tabi tutulur. Ancak su gibi buharlaşıcı bileşen içeren örnekler önce vakumda kurutulmalı ve çok iyi iletken olmayan , örneğin, polimerik malzemelerin yüzeyi altın veya karbon gibi iletken bir madde ile kaplanmalıdır. Altın çok ince kaplandığından ve çok iyi ikincil elektronlar ürettiğinden iyi bir görüntü oluşmasını sağlar. Altın veya daha ucuz bir yöntem olan karbon kaplama işlemi, örnek üzerine gelen elektron demeti ile örneğin elektriksel kontağının sağlanması, dolayısıyla tarama işlemi sırasında ekranda görüntünün elde edilmesi için kullanılır [9].

## 2.6. Tezin amacı

Bu çalışmaya başlamadan önce yapılan literatür taramalarında, killerin polimer ve organik maddelerle olan kompozit malzemelerine çokça rastlanmış, ancak bunların ya interkalasyon ya da serbest radikalik polimerizasyon yöntemleriyle hazırlandıkları görülmüştür.

Bu çalışmada kil-polimer kompozit malzemeleri, sol-jel yöntemi ve kontrollü polimerizasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu nedenle, doğal materyal olan kil minerallerinden başlanarak sol-jel yöntemi kullanılarak  $\alpha$ -metakriloksipropil tri metoksi silan (A-174) bileşiği kile kovalent bağ ile bağlanmıştır. Daha sonra metilmetakrilat kil yüzeyine A-174 aracılığı ile bağlanarak kontrollü olarak polimerleştirilmiştir. Bu aşamada kontrollü radikalik polimerizasyon mekanizmalarından RAFT yöntemi polimerleşme tepkimesinde kullanılmıştır. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında farklı kil oranları kullanılarak elde edilen malzemelerin ısıl kararlılığının artırıldığı termal yöntemlerle açıklanmıştır.

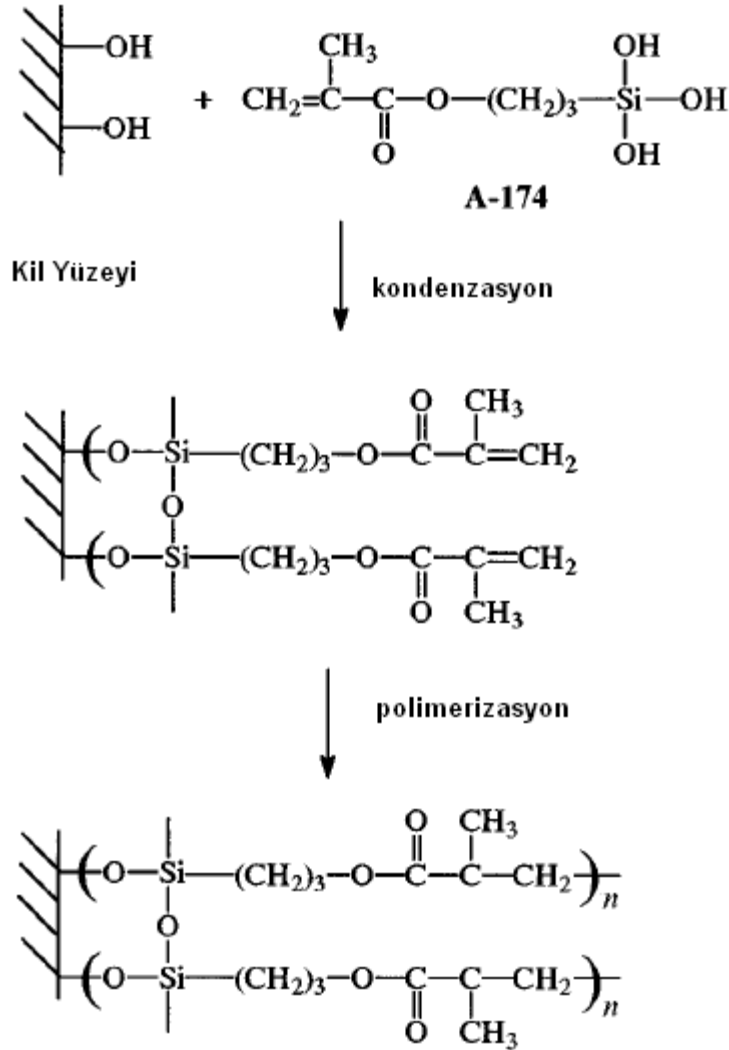
Kil-polimer kompozit malzemeleri sentezlenirken karşılaşılabilecek olumsuz reaksiyon koşullarını yenmek için sol-jel metodu seçilmiş ve yeni malzemeler bu şekilde sentezlenmiştir.

Silanlar su ile katalizör yanında hidroliz reaksiyonlarını kolaylıkla vermektedir. Hidroliz hızı aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- Derişim
- pH değeri
- Katalizör miktarı ve türü
- Organofonksiyonel grup türü
- Silikofonksiyonel grup türü

## Kil Yüzeyine Bağlanma

Bir silanol olan A-174 ile kil yüzeyindeki –OH gruplarının kimyasal bağlarla birbirine bağlanması aşağıdaki mekanizmaya göre gerçekleşmektedir [9] :



Şekil 2.20 : Kil yüzeyine A-174'ün bağlanma mekanizması

Bu mekanizmada A-174'ün anorganik substrat (kil) yüzeyine bağlanmasını etkileyen parametreleri aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür:

1. Silikofonksiyonel grup: Silikofonksiyonel grup reaksiyon hızı ve nemlendirme özelliğini önemli oranda etkilemektedir.
2. Organofonksiyonel grup: Nemlendirme ve film özellikleri üzerinde etkilidir.

3. Katkı maddeleri: Çözücüler, asit ve baz katalizörleri silanollerin anorganik yüzeye bağlanmasını önemli ölçüde etkilemektedir.
4. Kurutma: Ön işlemden sonra ortamdaki suyu uzaklaştırmak için ve kondenzasyonu tamamlamak için kurutma işlemi önemlidir.
5. Anorganik substrat: Silanlar ile demir, bakır, alüminyum, doğal taşlar, beton, kireç gibi çok sayıda anorganik substrat etkileştirilebilmektedir. Ancak silanların kimyasal bağlarla yapıya doğrudan bağlanabilmesi için anorganik substrata kondense olabilir –OH gruplarının bulunması şarttır.

Bu amaç için denenen anorganik substratlar aşağıda verilmektedir. Yukarıdan aşağıya inildikçe silanolün bağlanması güçleşmektedir[9]:

- Silika
- Kuartz
- Bentonit
- Kaolin
- Diğer killer

Doğal kaynak olan kil minerallerinin sol-jel yöntemi kullanılarak polimerlere bağlanması, aşağıdaki nedenlerden ötürü önem kazanmaktadır:

- a. İşlem özelliklerinin iyileştirilmesi
- b. Ürün özelliklerinin geliştirilmesi

Organik-anorganik kompozit malzemelerin sol-jel yöntemi ile hazırlanmasıyla, organik ve anorganik fazın fiziksel ve kimyasal özellikleri yeni bir üründe bir arada toplanmıştır.

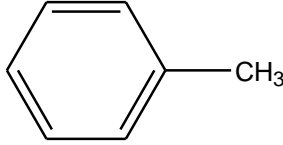
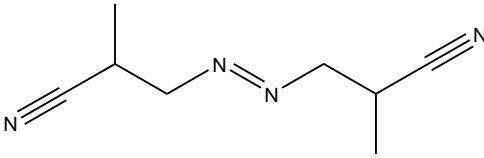
Tek bir malzeme içerisinde özellikleri kontrol edilebilir şekilde bir arada tutmak için anorganik yapıyla birlikte organik yapının da özelliklerinden yararlanılmaktadır. Polimerlerin özelliklerinin kil yapıları ile değiştirilmesi iki türlü olmaktadır:

1. Kil ve polimerlerin interkalasyonu ile hazırlanan sistemler
2. Polimerlerin doğrudan kile bağlandığı sistemler [9]

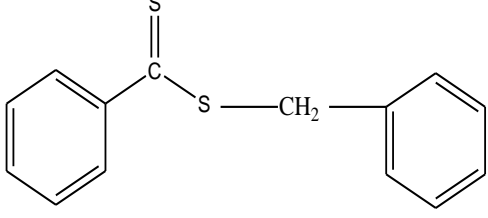
Bu tezin amacı, termal kararlılığı fazla olan polimerik kompozit malzemeleri yeni yöntemler kullanarak sentezlemektir. Bu amaçla öncelikli olarak, bentonitin yüzey işlevlendirilmesi A-174 malzemesi ve sol-jel yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen bu işlevsel malzeme üzerinden kil yüzeyinde metilmetakrilatın polimerizasyonu, kontrollü radikalik polimerizasyon yöntemi olan RAFT yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. RAFT yöntemiyle sentezlenen polimerlerin ısı kararlılığının geleneksel yöntemle sentezlenen polimerlere göre daha fazla olduğu görülmüştür. Isıl dayanımları daha fazla olan RAFT yöntemiyle sentezlenmiş bu polimerler, ısıya dayanıklı malzeme yapımında kullanılabilir.

### 3.MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Kullanım Amaçları

|  |  |                     |
|--|--|---------------------|
| Metilmetakrilat<br>$d = 0.936 \text{ g/cm}^3$<br>$M = 100.12 \text{ g/mol}$                                |  | Monomer             |
| Toluen<br>$d = 0.867 \text{ g/cm}^3$<br>$M = 92.142 \text{ g/mol}$   |   | Çözücü              |
| 3-trimetoksilil<br>Propilmetakrilat<br>(A-174)<br>$M = 248.35 \text{ g/mol}$<br>$d = 1.045 \text{ g/cm}^3$ |  | Adezyon<br>promotör |
| Azobisisobütironitril<br>$M = 164.21 \text{ g/mol}$<br>$EN = 102 \text{ }^\circ\text{C}$                   |  | Başlatıcı           |
| Metanol<br>$d = 0.79 \text{ g/cm}^3$<br>$M = 32.04 \text{ g/mol}$  |  | Çöktürücü           |



|                               |  |  |
|-------------------------------|--|--|
| Benziltiyobenzoat             |  | Zincir<br>Transfer<br>(RAFT)<br>Ajantı |
| Bentonit<br>(Doğal-Tokat)     |  | Anorganik<br>matris                    |
| Organofilik Bentonit<br>Fluka |  | Anorganik<br>matris                    |

### 3.2.Organofilik Kil Yapımı ve Modifikasyonları

#### 3.2.1.Organofilik Kil Yapımı

Çalışma kapsamında kullanılan Bentonit, Tokat-Reşadiye bölgesinden temin edildi. 10 g bentonit 500 ml saf su içerisinde mekanik karıştırıcı kullanılarak iyice dağıtıldı. Bir behere alınan kil-su karışımının sıcaklığı 65 °C olacak şekilde ayarlandı. Daha sonra üzerine karıştırılarak oktadesiltrimetilamonyum bromür (ODTABr) damla damla eklendi. Bu işlem, kilin pamuk görüntüsü alıncaya kadar uygulandı. Sonra karışım süzgeç kağıdından süzüldü ve elde edilen organofilik kil 90 °C sıcaklıktaki etüvde kurutuldu ve standart organofilik bentonit ile karşılaştırmalı olarak karakterize edildi.

#### 3.2.2.Organofilik Bentonit/A-174 Modifikasyonu

Organofilik bentonit/A-174 ön hibrit malzemesi shlenk tüp içerisinde gerçekleştirildi. Shlenk tüp içerisindeki nem ve oksijen vakum ve inert argon atmosferi altında giderildikten sonra inert ortamda 20 ml tetrahidrofuran (THF), 0.5 g organofilik bentonit ve 0.5 ml A-174 ileve edilerek azot gazı atmosferinde üç gün boyunca reflux edildi. Reaksiyon bittikten sonra elde edilen ön hibrit malzeme 3 defa THF ile yıkandı ve 90 °C sıcaklıktaki etüvde 24 saat kurutuldu ve karakterizasyonu yapıldı.

### 3.3. Organofilik Bentonit/A-174 Kompozit Malzemesinin Polimerizasyonu

#### 3.3.a. Klasik Radikalik Yöntem

Çalışmanın bu kısmında ise organofilik bentonit kullanılmıştır. 1 g organofilik bentonit ve 1 ml A-174 100 ml'lik şilenk içerisine konuldu. Üzerine 20 ml tolüen ve 0.02 g AIBN ilave edilerek 48 saat manyetik karışmaya bırakıldı. Daha sonrasında 100°C'lik su banyosuna koyularak reaksiyon başlatıldı. Polimerizasyon reaksiyonu 8 saat devam etti. Reaksiyon tamamlandıktan sonra metanol eklenerek polimer çöktürüldü ve kurutuldu.

#### 3.3.b. RAFT Yöntemi

1 g organofilik bentonit ve 1 ml A-174 100 ml'lik bir şilenk içine konuldu. Üzerine 20 ml tolüen ilave edildi. 0.02 g AIBN ve 0.06 g benziltiyobenzoat şilenk içine ilave edildikten sonra 48 saat manyetik karıştırıldı. İyice karıştıktan sonra 100°C sıcaklıktaki su banyosunda 12 saat reaksiyon devam etti. Reaksiyon bittikten sonra metanol ilavesi ile polimer çöktürüldü ve vakum etüvünde kurutuldu.

### 3.4. Organofilik Bentonit / Metilmetakrilat Kompozit Malzemesinin Polimerizasyonu

#### 3.4.1. Metilmetakrilatın Klasik Radikalik Yöntemle Polimerizasyonu

10 ml metilmetakrilat ve 10 ml tolüen 100 ml'lik bir şilenk içine konuldu. Üzerine 0.01 g AIBN ilave edilerek manyetik karışmaya bırakıldı. Bir süre karıştıktan sonra 100°C'lik su banyosunun içinde polimerizasyon başlatıldı. Reaksiyon 6 saat devam etti. Reaksiyon bittikten sonra sisteme metanol ilave edilerek oluşan polimer çöktürüldü. Elde edilen polimer 90°C'lik vakum etüvünde kurutuldu.

#### 3.4.2. Metilmetakrilatın RAFT yöntemiyle Polimerizasyonu

10 ml metilmetakrilat monomeri, 10 ml tolüen ve 0.01 g AIBN 100 ml'lik bir şilenk içine konuldu. Üzerine 0.03 g RAFT ajanı ilave edildi. Manyetik olarak iyice karıştırdıktan sonra 100°C'lik su banyosunda polimerizasyon başlatıldı. Reaksiyon 6 saat devam etti. Reaksiyon bittikten sonra sisteme metanol ilavesi ile polimer

çöktürüldü. Elde edilen polimerin renk ve kokusunu gidermek için tekrar toluende çözülüp, tekrar metanolde çöktürüldü. Bu işlem üç kez tekrar edildi. En son aşamada elde edilen polimer 90 °C'lik vakum etüvünde kurutuldu.

### 3.4.3. Farklı Oranlarda Kil İçeren Kompozit Malzemelerin Polimerizasyonu

Bu çalışmada kompozit malzeme içerisindeki kil oranı değiştirilerek RAFT yöntemiyle polimerizasyonu yapılmıştır.

Tablo 3.1: Organofilik bentonit – MMA kompozit malzemesinde kullanılan kimyasal madde (%) oranları

| KOD  | Organofilik Bentonit Oranı (%) | Metilmetakrilat oranı (%) | A-174 Miktarı(ml) |
|------|--------------------------------|---------------------------|-------------------|
| B-%2 | 2                              | 98                        | 1                 |
| B-%4 | 4                              | 96                        | 1                 |
| B-%6 | 6                              | 94                        | 1                 |
| B-%8 | 8                              | 92                        | 1                 |

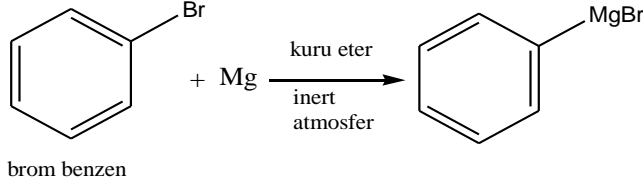
100 ml'lik shlenk içerisine her bir aşama için belirtilen oranlarda organofilik bentonit, metilmetakrilat (MMA), 10 ml toluen konuldu. Üzerine 0.01 g AIBN ve 0.03 g RAFT ajanı ilave edildi. 48 saat manyetik olarak karışmaya bırakıldı. İyiye karıştıktan sonra 100 °C'lik su banyosunda ve geri soğutucu altında polimerleşme reaksiyonu başlatıldı. Reaksiyon 24 saat devam etti. Reaksiyon bittikten sonra metanol ile çöktürme yapıldı ve elde edilen polimerler toluenle 3 defa yıkandı. Sonrasında polimerler 90 °C'lik vakum etüvünde kurutuldu.

### 3.5. RAFT Ajanının Sentezi

RAFT ajanı olarak kullanılan benziltiyobenzoat laboratuvar ortamında sentezlendi. Sentezin reaksiyon şeması basamak basamak aşağıda verilmiştir.

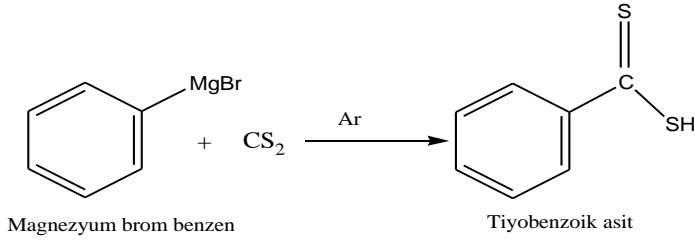
1. Öncelikli olarak 5 g brom benzen ve 0,76 g Mg yaklaşık 20 ml kuru eter ile inert atmosfer ortamında etkileştirildi. Bu karışım oda sıcaklığında yaklaşık bir gün

boyunca karıştırıldı. Sonuçta yeşil renkli bir çözelti olan magnezyum brom benzen elde edildi.



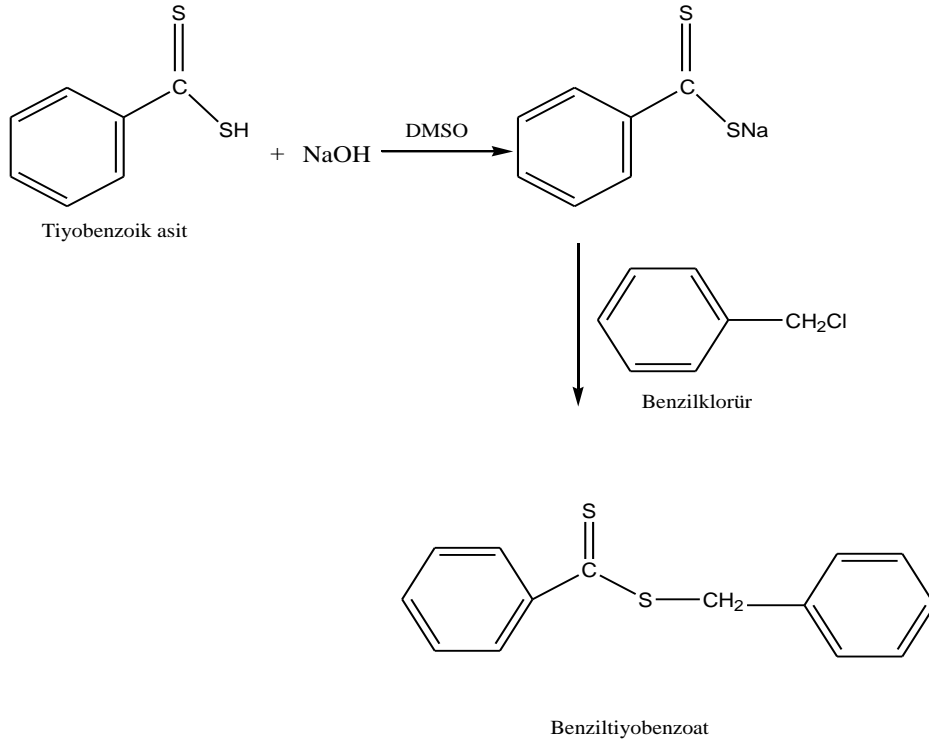
Şekil 3.1: RAFT ajanı sentezinin ilk basamağı

2. Yeşil renkli çözelti üzerine 2,43 g CS<sub>2</sub> eklendi. CS<sub>2</sub> eklendiği zaman renk koyu kırmızı oldu. Oda sıcaklığında bir gün boyunca karıştırıldı. Bir gün sonra su ile çöktürme yapıldı ve tiyobenzoik asit elde edildi.



Şekil 3.2: RAFT ajanı sentezinin ikinci basamağı

3.1,5 g tiyobenzoik asit ile 0,39 g NaOH yaklaşık 20 ml DMSO ile oda sıcaklığında 1 gün boyunca karıştırıldı. Daha sonra üzerine Benzil klorür ve 20 ml DMSO eklendi ve oda sıcaklığında iki gün daha karıştırıldı. Su ile çöktürme yapılarak benziltiyobenzoat (BTB) elde edildi.

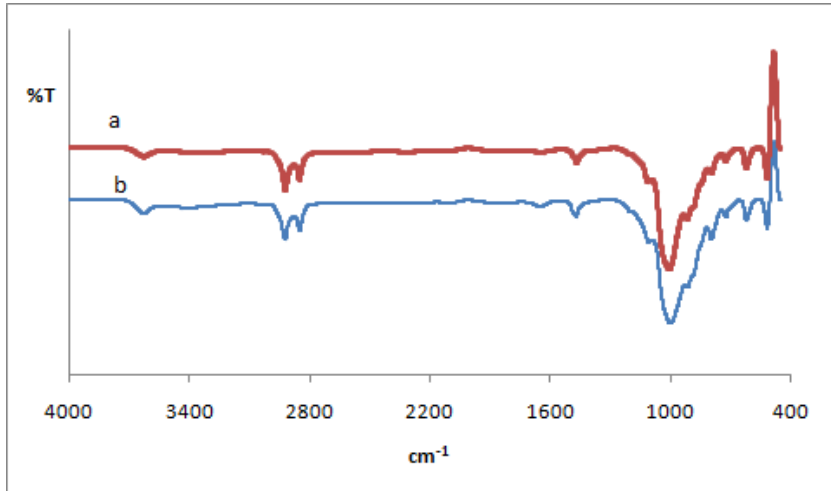


Şekil 3.3: RAFT ajanı sentezinin son basamağı

#### 4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

##### 4.1. Organofilik Bentonitin Karakterizasyonu

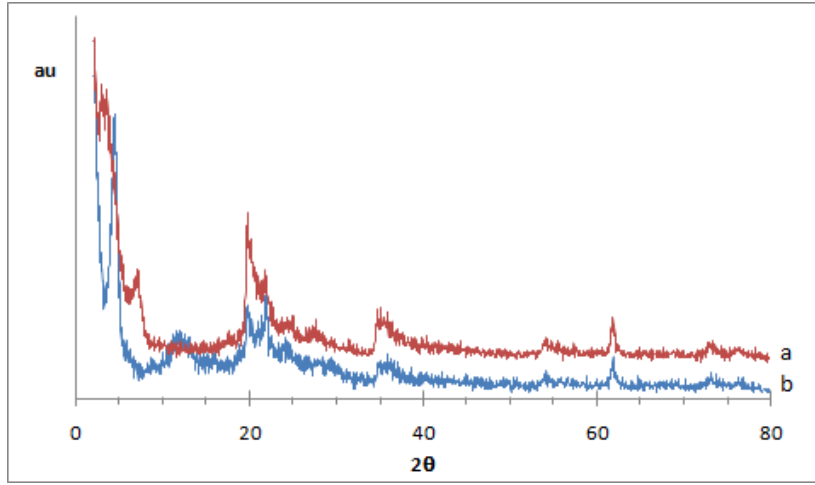
##### 4.1.1. FT-IR Sonuçları



Şekil 4.1: (a) Standart organofilik bentonit ve  
(b) hazırlanan organofilik bentonite ait FT-IR spektrumu

Doğal bentonitten organofilik bentonit elde etmek için laboratuvar ortamında çalışmalar yapılmıştır. Sentezlenen organofilik bentonitin ve mevcut standart organofilik bentonitin FT-IR karakterizasyonu yapılmış ve şekil 4.1’ de görüldüğü gibi, iki spektrumun da birbiriyle tamamen aynı olduğu görülmüştür. Bu bulgu bize, organofilik bentonit sentezinin başarılı olduğunu göstermektedir.

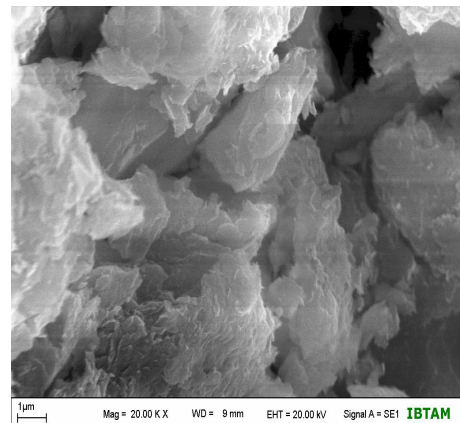
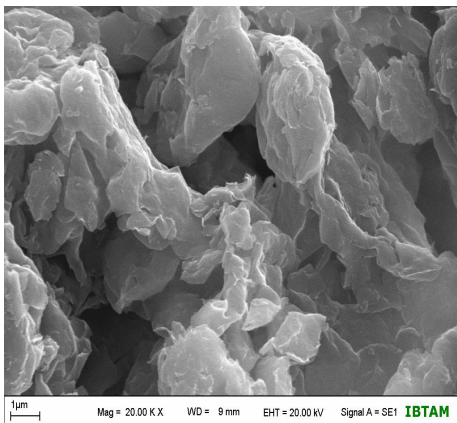
#### 4.1.2. XRD Sonuçları



Şekil 4.2: (a) Standart organofilik bentonit ve  
(b) hazırlanan organofilik bentonite ait XRD difraktogramı

Sentezlenen organofilik bentonit ve standart organofilik bentonitin XRD karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 4.2’ de görüldüğü gibi her iki malzemeye ait XRD difraktogramlarının birbiriyle aynı olduğu görülmüştür.

#### 4.1.3. SEM Sonuçları

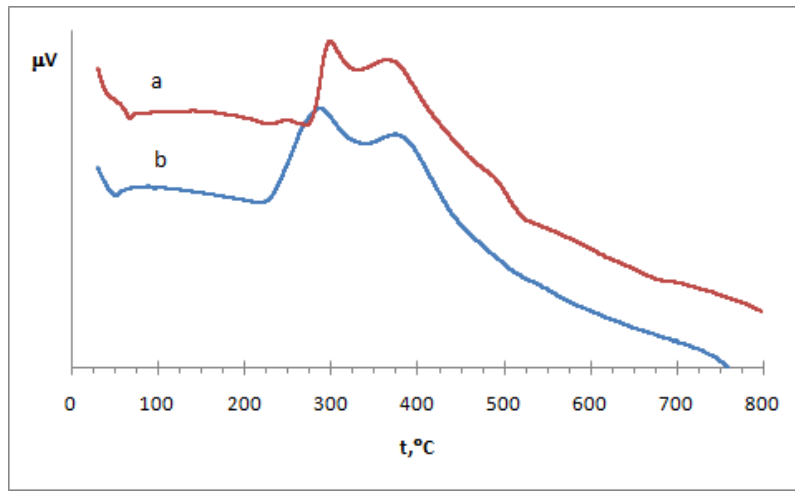


Şekil 4.3: (a) Standart organofilik bentonitin SEM görüntüsü

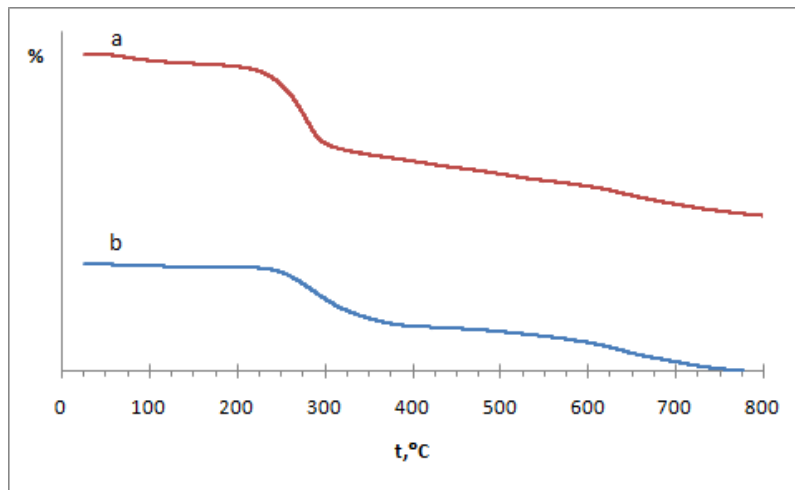
(b) Hazırlanan organofilik bentonitin SEM görüntüsü

Standart organofilik bentonit ve sentezlenen organofilik bentonitin yüzey fotoğrafları elektron mikroskopuyla görüntülenmiştir. Şekil 4.3 ve şekil 4.4' de görüldüğü gibi sentezlenen organofilik bentonitin SEM görüntüsünün standart organofilik bentonitin SEM görüntüsüne oldukça yakın olduğunu görmekteyiz.

#### 4.1.4: Termal Analiz Sonuçları



Şekil 4.4: (a) Standart organofilik bentonit ve (b) Hazırlanan organofilik bentonite ait DTA termogramları



Şekil 4.5: (a) Standart organofilik bentonit ve

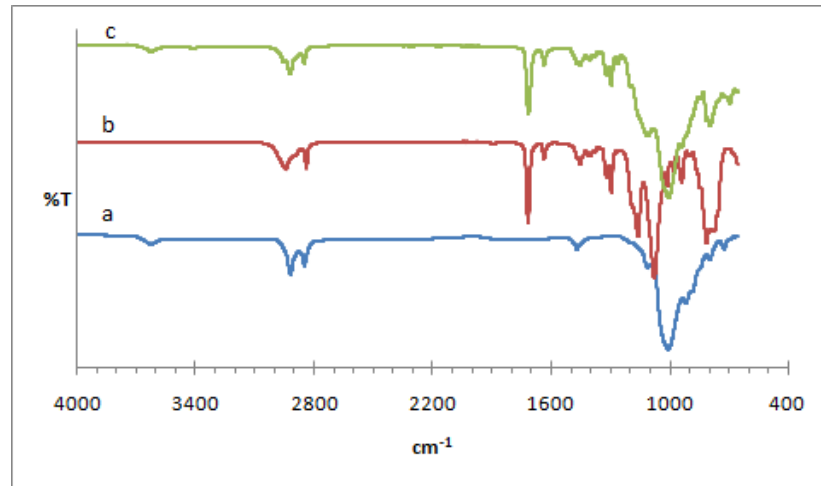
## (b) hazırlanan organofilik bentonite ait TGA termogramları

Çalışmamızda Yurdumuzun Orta ve Batı Anadolu Bölümlerinde oldukça bol bulunan doğal bentonitin kullanılması hedeflendiğinden, laboratuvarında hazırlanan organofilik bentonitlerin kullanılabilir olduğunu göstermek açısından standart organofilik bentonit ile karşılaştırıldı. Karşılaştırılma işlemi FT-IR, XRD, SEM, DTA ve TGA analiz yöntemleri kullanılarak yapıldı.

Şekil 4.1-2-3-4-5 ve 6'da görüldüğü gibi doğal bentonitten hazırlanan organofilik bentonitin özellikleri standart bentonitin özellikleri ile tamamen aynıdır.

## 4.2.Organofilik Bentonit/A-174 Hibrit Malzemesinin Karakterizasyonu

### 4.2.1.FT-IR Sonuçları



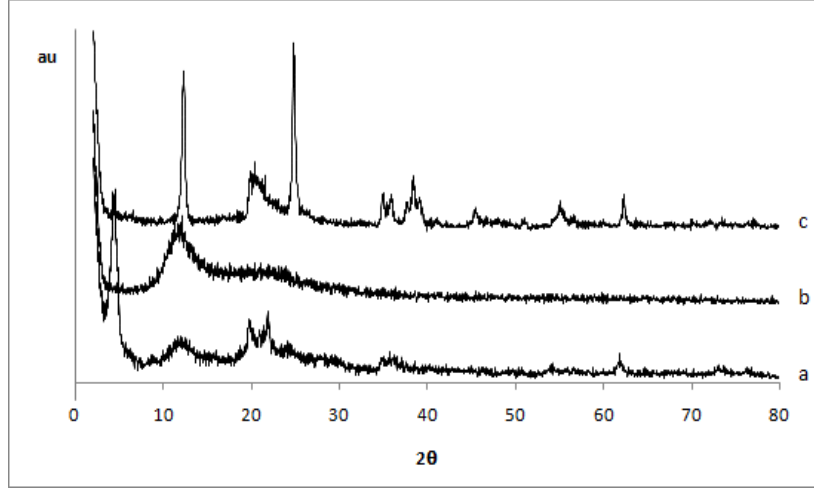
Şekil 4.6 : (a) Organofilik bentonit (b) A-174 ve (c) Hibrit malzemeye ait FT-IR spektrumları

Şekil 2.20' de görüldüğü gibi A-174'ü kile kovalent bağla bağlayabilmek için kilin OH grupları hedef alınmıştır. Kil minerallerine ait en karakteristik OH pikleri 3620  $\text{cm}^{-1}$  ve 3700  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki OH gerilme pikleridir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi sentezlenen hibrit malzemede OH pikleri tamamen kaybolmamakla birlikte şiddetinin oldukça düştüğünü görmekteyiz. Bu da, bizim A-174'ün kile kovalent bağla bağlandığı fikrimizi desteklemektedir. Ayrıca, şekil 4.7' de görülen 1720  $\text{cm}^{-1}$  deki karbonil pikleri ile 2800  $\text{cm}^{-1}$  deki C-H piklerinin tüm yıkamalara rağmen uzaklaşmamış olması ve 1000



$\text{cm}^{-1}$ 'deki Si-O-Si gerilme titreşimlerine ait piklerin karakterlerinin değişmiş olması kimyasal bağlanmanın olduğuna dair bir diğer delildir.

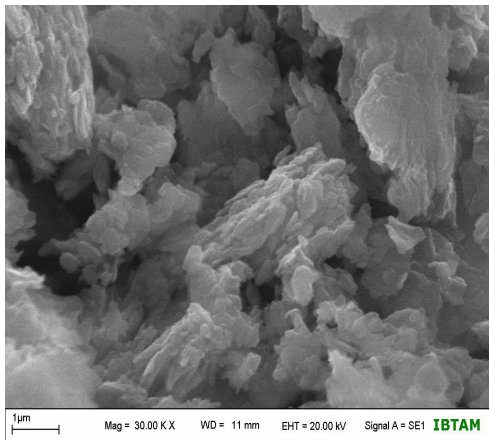
#### 4.2.2.XRD Sonuçları



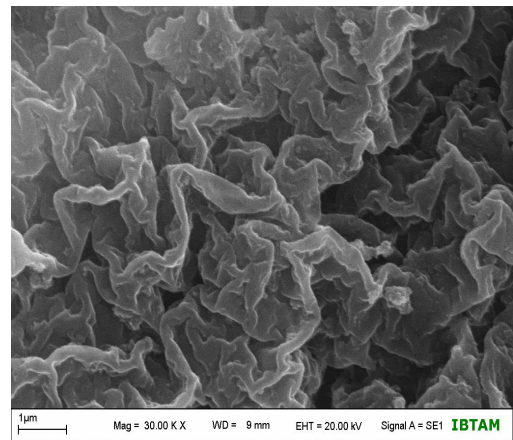
Şekil4.7: (a) Organofilik Bentonit, (b) A-174  
(c) Hibrit malzemenin XRD difraktogramı

XRD sonuçlarından da anlaşılacağı gibi A-174 amorf özelliktedir. Pik şiddetlerinin değişimi Si-O-Si matrikse bağlanan A-174'ten kaynaklanmaktadır. Kil tabakaları arasına giren A-174, tabakalar arası mesafenin artmasına neden olmuş ve pik şiddetlerinin buna bağlı olarak değiştiği şekil 4.8'de açık bir şekilde görülmüştür.

#### 4.2.3.SEM Sonuçları

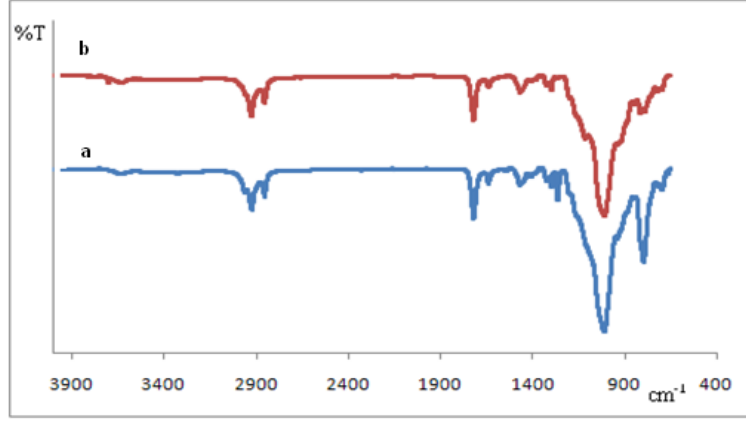


Şekil4.8: (a)Organofilik bentonit / A-174



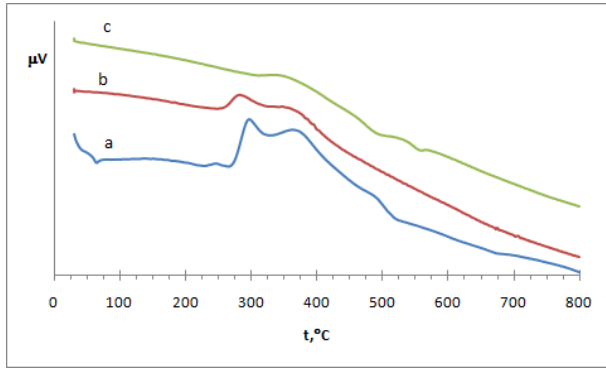
(b) P(A-174)'ün SEM görüntüsü

fotoğrafları  
Şekil 4.11  
verilmiştir.  
malzemenin  
görülmesi

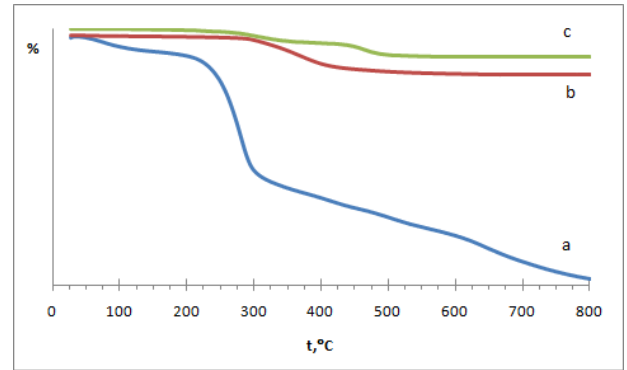


rülmektedir.SEM  
zlenebilmektedir.  
SEM görüntüsü  
la verilen hibrit  
üsünün değiştiği

#### 4.2.4.Termal Analiz Sonuçları



Şekil 4.9: (a) Organofilik bentonit, (b) A-174 ve (c) hibrit malzemenin DTA termogramı



Şekil 4.10: (a) Organofilik bentonit, (b) A-174 ve (c) hibrit malzemenin TGA termogramı

### 4.3.Organofilik Bentonit / A-174 Polimerik Kompozit Malzemesinin Karakterizasyonu

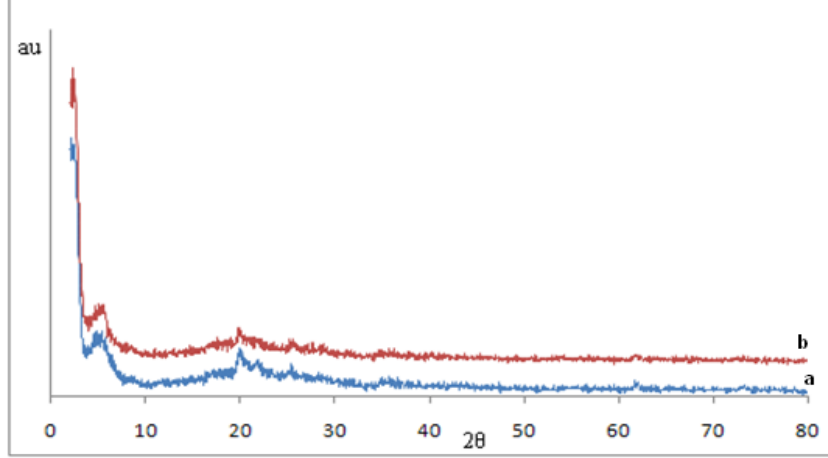
#### 4.3.1. FT-IR Sonuçları

Şekil 4.11: (a) Klasik radikalik yöntemle sentezlenen kil-P(A-174)  
(b) RAFT yöntemiyle sentezlenen kil-P(A-174)'e ait  
FT-IR spektrumları

Çalışmanın bu bölümünde, kil yüzeyine bağlanmış olan A-174, yapısındaki çift bağ üzerinden polimerleştirilmiştir.vPolimerleşme işlemi klasik radikalik ve RAFT yöntemleriyle yapılmıştır. Şekil 4.11.(a) ve (b)' de görüldüğü gibi  $3600\text{ cm}^{-1}$  ve  $900\text{ cm}^{-1}$  deki bentonite ait OH gerilme ve deformasyon piklerinin şiddetinin azalması

bağlanmanın olduğunu bize net bir şekilde göstermektedir. Ayrıca  $1100\text{cm}^{-1}$ 'deki Si-O-Si bağlarının karakteri değişmiştir.

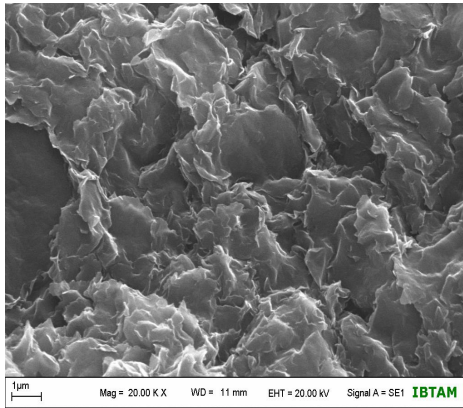
#### 4.3.2. XRD Sonuçları



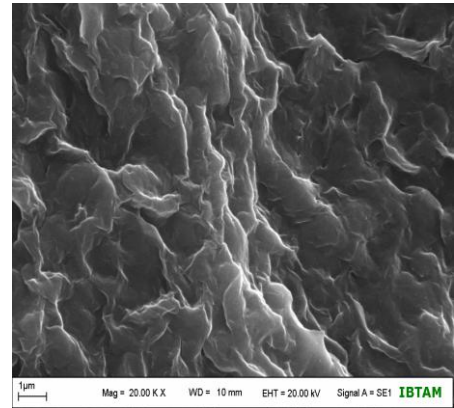
Şekil 4.12: (a) Klasik radikalik yöntemle sentezlenen kil-P(A-174)  
(b) RAFT yöntemiyle sentezlenen kil-P(A-174) XRD difraktogramı

XRD sonuçlarına baktığımız zaman piklerin şekil4.2'de gösterilen organofilik bentonite göre şiddetlerinin oldukça azaldığı ve yayvanlaştığı görülmektedir. Bu durum bize kristal yapının değiştiğini göstermektedir.

#### 4.3.3. SEM Sonuçları



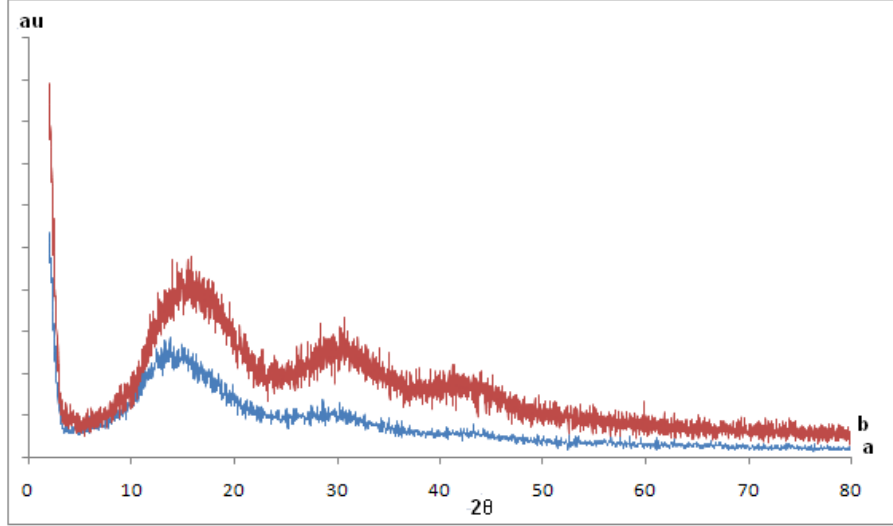
(a)



(b)

Şekil 4.13: (a) Klasik radikalik yöntemle sentezlenen kil-P(A-174)  
(b) RAFT yöntemiyle sentezlenen kil-P(A-174)

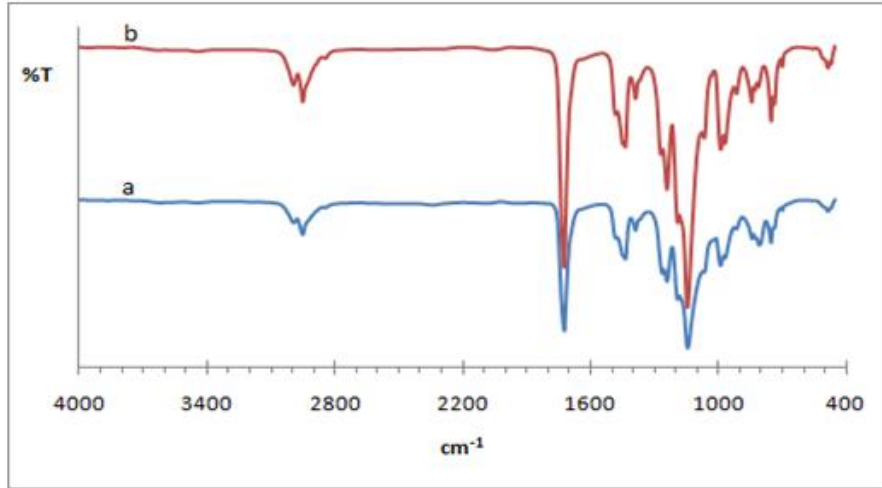
kil-A-1  
yöntem  
polimer  
'de ise  
görmek  
polimer



iş olan  
dikalik  
sindeki  
.13 (b)  
tüsünü  
zerinde  
tedir.

#### 4.4. PM

##### 4.4.1.FT-IR Sonuçları

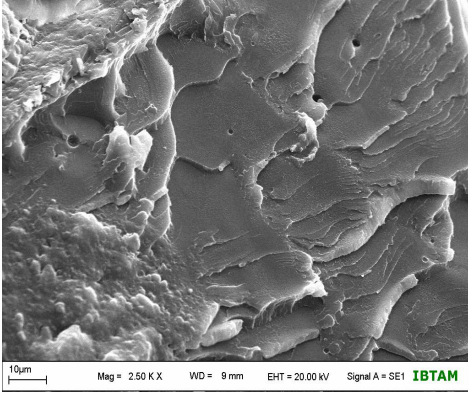


Şekil 4.14: (a)PMMA-1A ve (b) PMMA-1B'ye ait FT-IR spektrumu

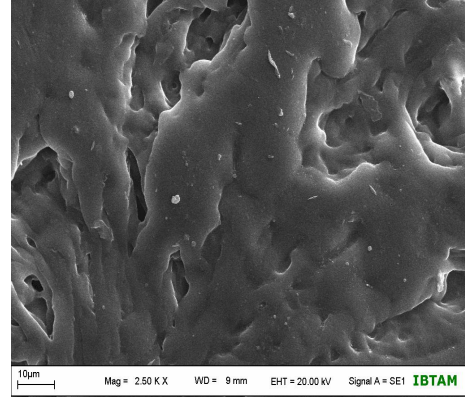
##### 4.4.2.XRD Sonuçları

Şekil 4.15: (a) PMMA-1A ve (b) PMMA-1B'ye ait XRD difraktogramı

##### 4.4.3.SEM Sonuçları



(a)

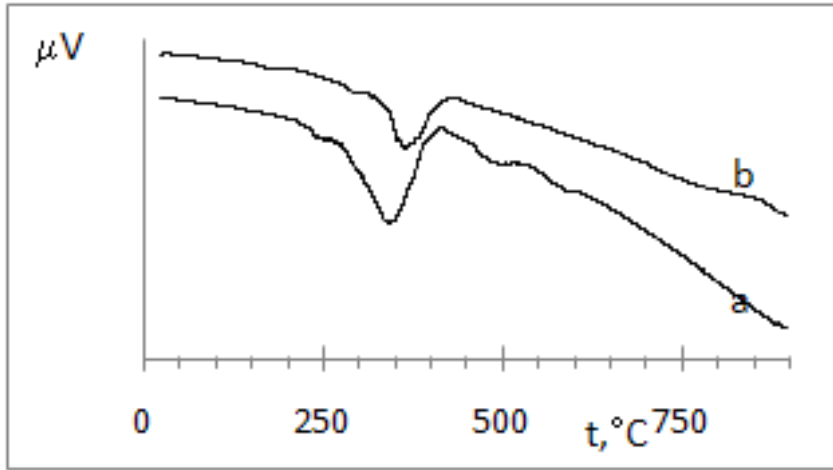


(b)

Şekil 4.16: (a)PMMA-1A SEM görüntüsü

(b)PMMA-1B SEM görüntüsü

#### 4.4.4. Termal Analiz Sonuçları



Şekil 4.17: (a) PMMA-1A ve (b) PMMA-1B DTA termogramları

Çalışmanın bu aşamasında metilmetakrilat klasik radikail ve RAFT yöntemleri ile polimerleştirilmiştir. FT-IR spektrumlarına baktığımız zaman şekil4.14(b)'deki piklerin şiddetinin artmış olması RAFT yönteminin daha iyi çalıştığını göstermektedir.

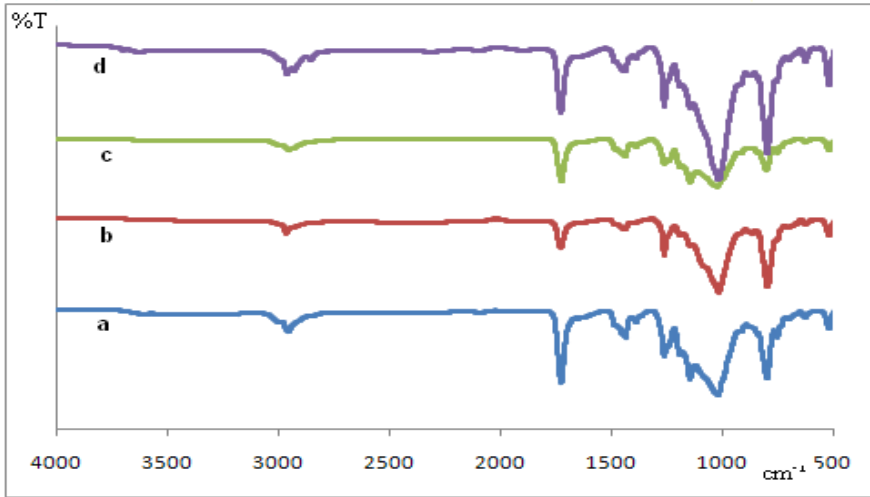
Şekil 4.17 (a) ve (b)'de DTA termogramlarına bakıldığında RAFT yöntemi ile sentezlenen PMMA'ın termal kararlılığının arttığı görülmüştür. Bu da bizim amacımıza ulaştığımızı desteklemektedir. RAFT yöntemiyle sentezlenen PMMA'ın molekül

ağırlığı daha dar bir aralıkta ve zincir uzunlukları daha homojen olduğu için termal kararlılığı daha yüksektir. Klasik radikalik yöntemde, polimerin zincir uzunluğu ve molekül ağırlığı üzerinde herhangi bir kontrol sağlanamadığı için termal dayanımının daha az olduğu görülmektedir.

#### 4.5. Farklı Oranlarda Kil İçeren Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

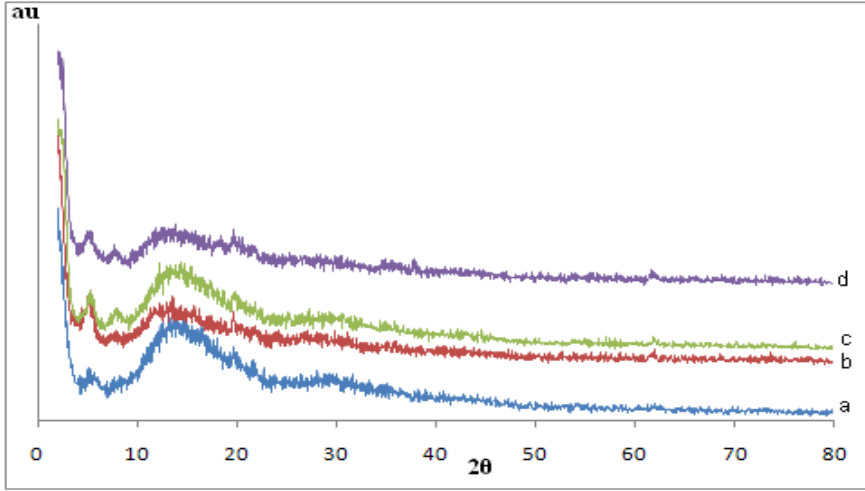
Çalışmanın bu kısmında, farklı oranlarda kil içeren kompozit malzemeler hazırlanmış ve karakterizasyonu yapılmıştır. %2-4-6-8 oranlarında organofilik bentonit içeren kompozit malzemeler RAFT yöntemiyle hazırlanmış ve termal davranışları incelenmiştir.

##### 4.5.1. FT-IR Sonuçları



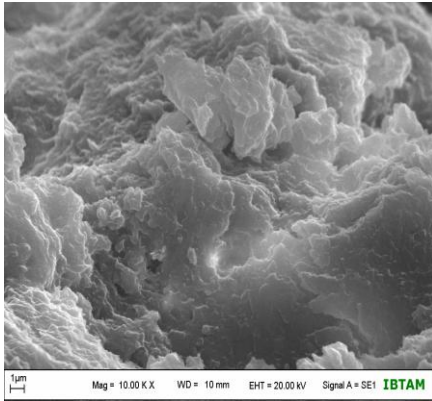
Şekil 4.18: (a) %2, (b) %4, (c) %6, (d) %8 oranında kil içeren kompozit malzemelere ait FT-IR spektrumu

#### 4.5.2. XRD Sonuçları

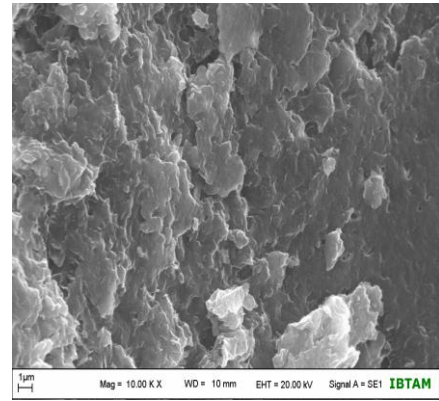


Şekil4.19: (a) %2, (b) %4, (c) %6, (d) %8 oranında kil içeren kompozit malzemelere ait XRD difraktogramı

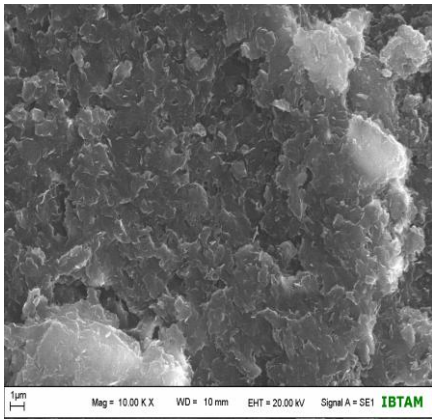
#### 4.5.3.SEM Sonuçları



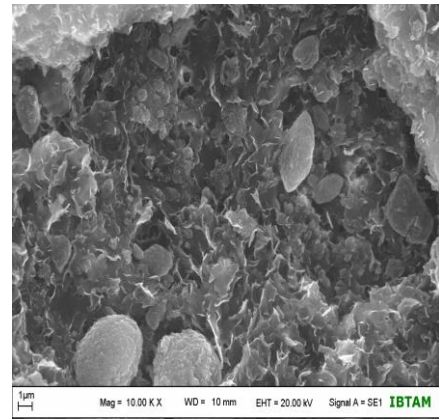
(a)



(b)



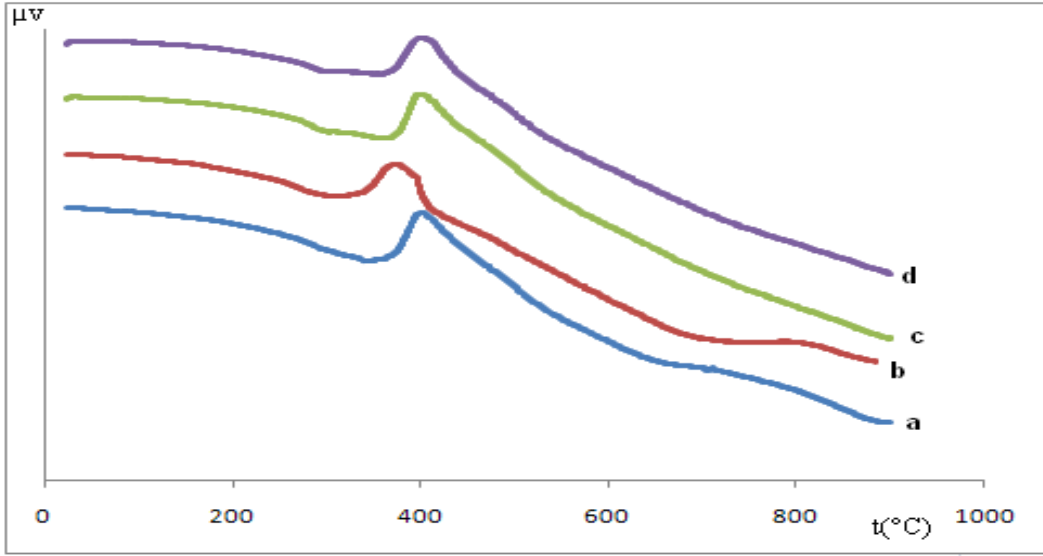
(c)



(d)

Şekil 4.20: (a) %2, (b) %4, (c) %6, (d) %8 oranında kil içeren kompozit malzemelerin SEM görüntüleri

#### 4.5.4. Termal Analiz Sonuçları



Şekil 4.21: (a) %2, (b)%4, (c) %6, (d) %8 oranında kil içeren kompozit malzemelere ait DTA termogramları

RAFT yöntemiyle sentezlenen, %2-4-6-8 oranlarında organofilik bentonit içeren kil-metilmetakrilat polimerik kompozit malzemesinin şekil 4.21’de DTA termogramı görülmektedir. Kompozit malzemedeki organofilik bentonit oranı arttıkça DTA pikinin sağa doğru kaydığı ve malzemenin termal dayanımının arttığı görülmektedir. Bu durum kontrollü polimerizasyon yöntemi kullanılarak kompozit malzemenin termal dayanımının arttığını göstermektedir.

Termal dayanımın artmasında kompozit malzeme içerisindeki kil oranının ve polimerizasyon türünün etkili olduğu görülmektedir. RAFT yöntemi ile hazırlanan polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının dar bir aralıkta olması ve zincir uzunluklarının kontrol edilebilir olması termal dayanımın artmasını sağlamaktadır.

#### 5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada asıl amaç kil-polimer kompozit malzemelerin sentezlenmesi ve karakterizasyonunun yapılmasıdır.

1. Öncelikli olarak kil yüzeyine -OH grupları üzerinden A-174 bağlanmıştır. Bu aşama iki farklı denemeye yapılmıştır. İlk olarak bentonit ile denenmiş diğer denemede ise organofilik bentonit kullanılmıştır. Deneyler bittikten sonra yapılan



analiz sonuçlarına baktığımızda en iyi bağlanmanın organofilik bentonit ile gerçekleştiği görülmüştür.

2. Daha sonraki aşamada, kil yüzeyine bağlanmış olan A-174 polimerleştirilmiştir. Bu aşamada bilinen geleneksel yöntemle polimerleşme sağlanmıştır ve analizler ile polimerleşmenin gerçekleştiği gözlemlenmiştir.
3. Kil-A-174 kompozit malzemesinin polimerleşme reaksiyonu için bu aşamada kontrollü radikalik polimerizasyon olan RAFT yöntemi kullanılmıştır. Geleneksel yöntemle sentezlenen polimer ile RAFT yöntemiyle sentezlenen polimer molekül ağırlığı açısından karşılaştırılmıştır. RAFT yöntemiyle sentezlenen polimerin termal dayanımının daha yüksek olduğu yapılan analizlerle doğrulanmıştır.
4. Polimetilmetakrilat radikalik polimerizasyon yöntemiyle ve RAFT yöntemiyle ayrı ayrı sentezlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda RAFT yöntemiyle sentezlenen PMMA'nın daha yüksek termal dayanıma sahip olduğu görülmüştür.
5. Kil yüzeyine MMA bağlanmış ve bu kompozit malzemenin polimerizasyonu radikalik polimerizasyonla ve RAFT yöntemiyle yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda kil-MMA kompozit malzemesinin camsı geçiş sıcaklığının PMMA' a göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Kil-MMA kompozit malzemesinin RAFT yöntemiyle elde edilen polimerinin termal özelliklerine baktığımız zaman ise termal özelliklerinin diğer iki polimere göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.
6. Daha sonraki aşamada ise kompozit malzeme içerisindeki kil oranları %2, %4, %6 ve %8 oranlarında değiştirilmiştir. Bu kompozit malzemeler RAFT yöntemiyle polimerleştirildikten sonra kil oranının artmasıyla termal özelliklerin daha da iyileştiği gözlemlenmiştir.
7. Yapılan bu çalışma farklı kil türleri, farklı monomerler ve farklı RAFT ajanları kullanılarak geliştirilebilir. Elde edilen polimerler ısıya dayanıklı malzeme üretiminde, uzay ve uçak sanayisinde kullanılabilir.

## 6.KAYNAKLAR

- [ 1].Yeh.M.J;Chang.K.C.; **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 14 (2008) 275-291.
- [ 2]. Pavlidou.S; *Papaspyrides.C.D*;**Progress in Polymer Science** 33 (2008) 119-1198.
- [ 3].Liu.P; *Applied Clay Science* 38(2007) 64-76
- [ 4].Seçkin T.;Gültek A.; and et al ; **J.Mater. Chem.** 7 (2) (1997) 265-269.
- [ 5]. Moad.G.;Chong.Y.K.and et al; **Polymer** 46 (2005) 8458-8468.
- [ 6]. Pyun J. And Matyjaszewski.K.;*Chem Mater* 13 (2001) 3436-3448.
- [ 7].Samakande.A.;Sanderson.R.D.Hartman.P.C; **European Polymer Journal**.45 (2009) 649-657.
- [ 8]. Zhang.W.; Zhuang.X. And et al **Reactive and Functional Polymers** 69 (2009) 124-129
- [ 9]. Gültek .A.; *Kil-Polimer Sol-Jel Hibrit Materyallerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*.Doktora Tezi (1998) İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [10]. E.Pişkin, *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkılap Kitapevi, Ankara,1987,83-98.
- [ 11]. W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski ; **Prog. Polym. Sci.** 32 (2007) 93–146
- [ 12]. Darling TR, Davis TP, Fryd M, Gridnev AA, Haddleton DM, Ittel SD, et al. *Living polymerization: rationale for uniform terminology.* **J Polym Sci, Part A: Polym Chem** 2000;38(10):1706.
- [ 13]. Hawker CJ, Bosman AW, Harth E. *New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations.* *Chem Rev* 2001;101(12):3661.
- [ 14]. Harth E, Van Horn B, Hawker CJ. *Acceleration in nitroxide mediated 'living' free radical polymerizations.* **Chem Commun** 2001;1(9):823.
- [ 15]. Matyjaszewski, K., Xia, J. H. *Chemical Reviews* 2001, 101, 2921–2990.
- [ 16]. Matyjaszewski K, Xia JH. *Atom transfer radical polymerization.* *Chem Rev* 2001;101(9):2921.
- [ 17]. Kamigaito, M., Ando, T., Sawamoto, M. *Chemical Reviews* 2001, 101, 3689–3745.
- [ 18]. Matyjaszewski, K. *in Controlled Radical Polymerization, K. Matyjaszewski, ed.ACS Symposium Series 685; American chemical Society: Washington, DC, 1997,111, p 258.*

- [ 19]. Davis, K., OMalley, J., Paik, H. J., Matyjaszewski, K. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society** 1997, 213, 320-POLY.
- [ 20]. Xia, J. H., Zhang, X., Matyjaszewski, K. *in Transition Metal Catalysis in Macromolecular Design*; L. S. Boffa, B. Novak, M., Eds., *ACS Symposium Series 760*; **American Chemical Society: Washington, DC**, 2000, 768, Chapter 13, pp 207–223.
- [ 21]. Granel, C., Dubois, P., Jerome, R., Teyssie, P. **Macromolecules** 1996, 29, 8576–8582.
- [ 22]. Xia, J. H. , Matyjaszewski, K. **Macromolecules** 1997, 30, 7697–7700.
- [ 23]. Chiefari J, Chong YK, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, et al. *Living free-radical polymerization by reversible addition–fragmentation chain transfer: the RAFT process*. **Macromolecules** 1998;31(16):5559.
- [ 24]. Moad G, Mayadunne RTA, Rizzardo E, Skidmore M, Thang SH. *Synthesis of novel architectures by radical polymerization with reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT polymerization)*. **Macromol Symp** 2003;192:1.
- [ 25]. Moad G, Rizzardo E, Thang SH. *Living radical polymerization by the RAFT process*. **Aust J Chem** 2005;58(6):379.
- [ 26]. Muller, A. H. E., Zhuang, R. G., Yan, D. Y., Litvinenko, G. **Macromolecules** 1995, 28, 4326–4333.
- [ 27]. Krstina, J., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Berge, C. T. **Macromolecular Symposia** 1996, 111, 13–23.
- [ 28]. Christopher Barner Kowollik, *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley;New York; 51-56
- [29]. Yıldırım.A.;*Fonksiyonel Hibrit Malzemeler*.Yüksek Lisans Tezi Tezi (2008) İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [30].Brinker C.J.,Scherer G.W.*Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*.Academic Press.Inc.1990 USA
- [31].Shraboni Das, Tapan Kumar Jain, and Amarnath Maitra, *Inorganic-Organic Hybrid Nanoparticle from n-Octyl Triethoxy Silane*, **Journal of Colloid and Interface Science**,252, (2002), 82-88.
- [32]. Graeme Moad, Ezio Rizzardo, and San H. Thang, *Toward Living Radical Polymerization*, **Accounts of Chemical Research**,2008, 41 (9),1133-1142.

## **ÖZGEÇMİŞ**

**Semra Yanatma;**

10.04.1987 tarihinde Muğla- Fethiye’de doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini Fethiye’de tamamladı. 2008 yılında İnönü Üniversitesi Fen-edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun oldu. 2009 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı.