

**T.C.
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
KESİN RAPORU**

**POLİ(GLİSİDİL METAKRİLAT)/Na-MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Proje Yürütücüsünün İsmi: Dr. Meltem ÇELİK

Proje Numarası: 20040705087

Başlama Tarihi: 16/04/2004

Bitiş Tarihi: 16/10/2006

Rapor Tarihi: 26/01/2007

Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Ankara - "2007"

İÇİNDEKİLER

Sayfa

I. Projenin Türkçe ve İngilizce Adı ve Özetleri.....	1
- Projenin Türkçe Adı ve Özeti.....	1
- Projenin İngilizce Adı ve Özeti.....	1
II. Amaç ve Kapsam.....	2
III. Materyal ve Yöntem.....	3
- Kilin Saflaştırılması.....	4
- Katyon Değişirme Kapasitesinin (KDK) Belirlenmesi.....	4
- Poli(glisidil metakrilat)/Na-Montmorillonit Nanokompozitlerin Sentezi.....	4
IV. Analiz ve Bulgular.....	5
- FTIR Spektroskopisi.....	5
- Termogravimetrik Analiz.....	6
- Taramalı Elektron Mikroskobu.....	6
- X-ışını Diffraksiyonu.....	6
- Adsorpsiyon Özellikleri.....	6
- Nem Tutuculuk.....	6
- Su Kapsamı.....	6
- Sonuçlar ve Tartışma.....	6
- PGMA/Na-MMT Nanokompozitin Özellikleri.....	12
- <i>Adsorpsiyon özellikleri</i>	12
- <i>Nem tutuculuk ve su kapsamı ölçümleri</i>	12
V. Sonuç ve Öneriler.....	13
VI. Kaynaklar.....	14
VII. Ekler.....	15

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 1.** (a) saf Na-MMT (b) saf PGMA ve (c) PGMA/Na-MMT5 (%61.72 GMA) nanokompozitin FTIR spektrumu 7
- Şekil 2.** Saf Na-MMT ve PGMA/Na-MMT nanokompozitlerin XRD desenleri: (a) saf Na-MMT (b) PGMA/Na-MMT1 (%21.18 GMA) (c) PGMA/Na-MMT2 (%34.96 GMA) (d) PGMA/Na-MMT5 (%61.72 GMA) (e) PGMA/Na-MMT6 (%68.25 GMA) (f) PGMA/Na-MMT7 (% 72.88 GMA) ve (g) PGMA/Na-MMT10 (%81.13 GMA) 8
- Şekil 3.** Saf Na-MMT ve PGMA/Na-MMT nanokompozitlerin $d_{(001)}$ değerleri 9
- Şekil 4.** Saf Na-MMT ve PGMA/Na-MMT nanokompozitlerin termogramları: (a) saf Na-MMT (b) saf PGMA (c) PGMA/Na-MMT2 (%34.96 GMA) ve (d) PGMA/Na-MMT5 (%61.72 GMA) 10
- Şekil 5.** (a) Saf Na-MMT x5000 ve (b) PGMA/Na-MMT5 (%61.72 GMA) nanokompozitlerin x1500 büyütmedeki SEM görüntüleri 11

I. Projenin Türkçe ve İngilizce Adı ve Özetleri

-Projenin Türkçe Adı ve Özeti

Poli(glisidil metakrilat)/Na-Montmorillonit Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

ÖZET

Bu çalışmada, sulu ortamda radikalik bir başlatıcı olan benzoil peroksit kullanılarak poli(glisidil metakrilat)/Na-Montmorillonit nanokompozitler serbest- radikalik polimerizasyonla sentezlendi. Glisidil metakrilat derişimi değiştirilerek çok sayıda polimer/kil nanokompozitleri hazırlandı ve elde edilen nanokompozitler, X-Işını Difraksiyonu (XRD), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemleriyle karakterize edildi. Sonuçlar, kompozit özelliklerinin önemli ölçüde geliştiğini gösterdi. TGA termogramları, nanokompozitlerin bozunma sıcaklıklarının saf polimerden daha yüksek olduğunu ve termal bozunma hızının azaldığını gösterdi. SEM mikrograflarının incelenmesinden, kil tabakalarının homojen bir şekilde dağıldığını ve interkelatlaşmış nanokompozit oluştuğu gözlemlendi. Ayrıca, nanokompozitlerin adsorpsiyon, nem tutuculuk ve su kapsamı özellikleri de incelendi.

Anahtar kelimeler: poli(glisidil metakrilat); montmorillonit; polimer/kil nanokompozit; serbest-radikal polimerizasyon

- Projenin İngilizce Adı ve Özeti

Synthesis and Characterization of Poly(glycidyl methacrylate)/Na-Montmorillonite Nanocomposites

ABSTRACT

Poly(glycidyl methacrylate)/Na-Montmorillonite nanocomposites were synthesized by free-radical polymerization of glycidyl methacrylate containing dispersed montmorillonite. By changing the concentration of glycidyl methacrylate several polymer/clay nanocomposites were prepared and the resulting nanocomposites were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), and

Thermogravimetric Analysis (TGA). The results indicated that the properties of the composite were significantly improved. The thermogravimetric analysis results revealed that the degradation temperature of nanocomposites were higher than that of pure polymer and the thermal degradation rate decreased. Examination of these materials by scanning electron microscopy showed that the clay layers are dispersed homogenously and the formation of intercalation nanostructure. Furthermore, adsorptive, moisture regain and water uptake properties of nanocomposites were also investigated.

Keywords: poly(glycidyl methacrylate); montmorillonite; polymer/clay nanocomposite; free-radical polymerization

II. Amaç ve Kapsam

Daha iyi özelliklere sahip olan yeni malzemelerin geliştirilmesine duyulan ihtiyaç gün geçtikçe daha çok artmaktadır. İnorganik-organik sol-gel malzemelerin uygulamalarında kovalent bağlar yardımı ile bir inorganik matriks içine polimerlerin sokulması ile ilgili çalışmalar özellikle ilgi çekmektedir. Bu ilginin nedeni, hem organik polimerin hem de inorganik matriksin özelliklerinin kontrol edilebilir bir bileşimine sahip bir hibrit malzemenin elde edilebilmesidir. Son yıllarda, polimer/kil nanokompozitleri, kil ve polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini birarada bulundurabildikleri için artan bir öneme sahiptir. Az miktarda kil ilavesiyle, polimerin adsorpsiyon, iyon değiştirme kapasitesi, termal ve çözücü direnci gibi birçok özelliği modifiye edilebilmektedir.¹ Bu tür kompozitler; inşaat, elektronik, taşıma ve tüketim malzemeleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.² Nanokompozitler iki şekilde oluşur. Birinci şekilde polimer zincirleri kil tabakaları içerisine girerek interkatlaşır, ikincisinde ise kil tabakaları polimer matriksi içerisinde dağılarak eksfoliye olur.³

Projemizde radikal bir başlatıcı yardımıyla Na-montmorillonitin, glisidil metakrilat ile serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmeye çalışıldı. Montmorillonit'in (MMT), tabakalı silikat yapısı bu amaç için oldukça uygundur. Üstelik kil yüzeyinin hidrofilik doğası, organik polimer fazı içinde homojen bir dispersiyon sağlar. Bu tür kompozitlerin dolayısıyla polimerlerin fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi, çalışmanın ana amaçlarından birisini oluşturmaktadır. Kompozitlerin şişme, nem tutuculuk ve adsorpsiyon özellikleri ile yüzey morfolojisi ve termal davranışlarındaki değişim de ayrıca incelendi.

Mineral karışımları ya da toprakların partikül boyutu kendiliğinden 2 µm'nin altında olan kesimleri yer ve toprak bilimcileri tarafından kil olarak tanımlanmıştır. Seramikçiler için kil,

ısıtıldığında şekillendirilebilecek ölçüde plastik özellik gösteren, kurutulduğunda veya kızdırıldığında ise sertleşen doğal bir katı maddedir. Killerin kullanıldığı alanlardan bazılarını, seramik, cam, kağıt, çimento, tuğla, kiremit, boru, izolatör, refrakter, baraj inşaatlarında dolgu malzemesi, demir ve krom filizlerinin pelletlenmesi, atık suların temizlenmesi, ilaç, boya, döküm kumu bağlayıcısı, kozmetik, lastik, plastik, diyafram, elektrot, parlatma malzemesi, deterjan, katalizör, katalizör desteği, yemeklik yağların rafinasyonu, meyve suları ve şarabın berraklaştırılması, kömürden kükürdün giderilmesi, petrokimya, petrol sondajı, hayvan yemi katkı maddesi şeklinde sıralayabiliriz.

Günümüzde, polimer/kil nanokompozitlerinin hem endüstride hem de günlük yaşamımızda önemli bir yeri vardır. Son zamanlarda çok sayıda polimer/kil nanokompozitleri sentezlenmiştir. Bunlara örnek olarak polimer olarak naylon 6,⁴⁻⁸ naylon 10,10,⁹ polistiren,¹⁰⁻¹⁵ polipiyrol,¹⁶ poliimid,^{17,18} poliakrilat,¹⁹ poliakrilonitril,²⁰ in kullanıldığı nanokompozitleri örnek verebiliriz. Bununla birlikte literatür araştırmamızda glisidil metakrilat monomeriyle sentezlenmiş nanokompozitle ilgili bir sonuca rastlanılmamıştır.

Kil, tabakalı yapısı nedeniyle bu tür hibrit materyellerin eldesi için uygundur. Ayrıca, kil ucuz ve bol bulunan bir madde olduğundan inorganik matriks olarak kullanılması oldukça ekonomik bir yaklaşımdır ve teknik uygulamalarda geniş bir uygulama alanı bulur. Nanokompozitler, iki farklı materyalin belirli oranlarda karıştırılması ile elde edilir. Kompozitlerin termal ve mekanik özellikleri saf polimere göre üstündür. Kompozitlerde, polimerlerin kullanılması ise esneklik, hafiflik ve kolay işlenebilirlik açısından avantaj sağlar.

Glisidil metakrilat, diğer vinil monomerlerine göre polar, daha az zehirli ve ucuz olmasının yanında bazı fiziksel özelliklerinin (termal kararsızlık, kopma dayanımı, elastiklik modülü) zayıf oluşu gibi istenmeyen özellikler gösterir. Bu yöntemle, poli(glisidil metakrilat)'ın bu özelliklerinin iyileştirilmesi ve yeni özelliklerin kazandırılması mümkündür.

Bu çalışmadaki amacımız, doğal, bol, ucuz ve termal dayanıklılığı iyi olan kil (Na-Montmorillonit) ile poli(glisidil metakrilat)'ı birbiri içerisinde dağıtarak termal ve mekanik dayanıklılığı iyi olan yeni malzemeler elde etmektir.

III. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada Reşadiye (Tokat/Türkiye) bentonitinin saflaştırılmasıyla elde edilen özgül yüzey alanı (S_{BET}) 43 m²/g, katyon değiştirme kapasitesi (KDK) 108 meq/100 g ve tabaka kalınlığı 1.21

nm olan Na-Montmorillonit kullanıldı. Montmorillonitin kimyasal bileşimi %61.97 SiO₂, %19.73 Al₂O₃, %4.74 Fe₂O₃, %0.91 CaO, %2.40 MgO, %2.58 Na₂O, %0.38 K₂O ve %0.22 TiO₂ olarak atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile belirlendi. Glisidil metakrilat (GMA) (Merck) kullanılmadan önce destillendi. Benzoil peroksit (Bz₂O₂) (Merck) metanol ve kloroform karışımından iki kere yeniden kristallendirildi. Diğer bütün kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Kilin Saflaştırılması

Orijinal bentonit göz açıklığı 0.074 mm lik elekten geçirildi ve 105 °C de 4 saat süreyle kurutuldu. Na-MMT, orijinal bentonitin sulu çözeltisinden çöktürme ve dekantasyon işlemleriyle saflaştırıldı.²¹ Buradan oldukça saf Na-MMT elde edildi.

Katyon Değişirme Kapasitesinin (KDK) Belirlenmesi

Na-Montmorillonitin katyon değişirme kapasiteleri metilen mavisi adsorpsiyonu ölçümüne dayanılarak yapıldı. Katyon değişirme kapasitesi kil veya kil minerallerinin 100 gramı başına değişebilen katyonların eşdeğer kütle miktarı şeklinde tanımlanır.²²⁻²⁴ Na-MMT'in katyon değişirme kapasitesi 108 meq/100 g olarak belirlendi.

Poli(glisidil metakrilat)/Na-Montmorillonit Nanokompozitlerin Sentezi

Kompozitlerin elde edilmesi radikalik polimerizasyonla gerçekleştirildi. Bu amaçla polimerizasyon tüpü içerisine 1.00±0.01 g saf Na-Montmorillonit (sedimentasyon yöntemi ile saflaştırılmış) ve 30 mL su ilave edildi. Na-Montmorillonitin 30 mL sudaki çözeltisi bir gece bekletildikten sonra üzerine uygun derişimde monomer ve başlatıcı (1 mL asetonda çözülmüş) ilave edilip karıştırıldı. Karışım, sıcaklığı polimerizasyon sıcaklığına ayarlanmış su banyosunda belli bir süre tutularak sentez gerçekleştirildi.

Polimerizasyonun sonunda tüp su banyosundan alınarak santrifüjle ürün ayrıldı. Ham ürün, üzerinden monomerin homopolimerini uzaklaştırmak için uygun çözücülerle ekstrakte edildi. 40 °C de kurutulup, kütlesi belirlendi. Örnekler aynı yöntemle farklı GMA derişimleri

kullanılarak elde edildi. Tablo 1 örneklerin karıştırılma oranlarını ve polimerizasyon koşullarını göstermektedir.

Tablo 1. PGMA/Na-MMT Nanokompozitler

<i>Örnek No</i>	<i>% Monomer (GMA)^a</i>	<i>Na-MMT^b</i>
PGMA/Na-MMT1	21.18	78.82
PGMA/Na-MMT2	34.96	65.04
PGMA/Na-MMT3	44.64	55.36
PGMA/Na-MMT4	51.81	48.18
PGMA/Na-MMT5	61.72	38.28
PGMA/Na-MMT6	68.25	31.75
PGMA/Na-MMT7	72.88	27.12
PGMA/Na-MMT8	76.33	23.67
PGMA/Na-MMT9	79.00	21.00
PGMA/Na-MMT10	81.13	18.87

[Bz₂O₂] = 3.0x10⁻³ mol/L, sıcaklık=85 °C, süre=2 saat.

^a Monomer kütlesinin (kil+monomer) kütlesine oranı x100.

^b Kil kütlesinin (kil+monomer) kütlesine oranı x100.

Polimer/kil kompozitlerin nem tutuculukları ve su kapsamı değerleri belirlenip, yüzey morfolojisi ve termal davranışları; element analizi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve XRD analizi, termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlendi.

IV. Analiz ve Bulgular

FTIR Spektroskopisi

Örneklerin infrared spektrumları KBr ile pellet yapılarak MATTSON 1000 Model FTIR spektrofotometresiyle alındı.

Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz, azot atmosferi altında A Perkin Elmer Pyris1 Model termal analiz cihazı kullanılarak yapıldı. Örnekler oda sıcaklığından başlayarak 600 °C ye kadar 10 °C/dak hızla analiz edildi.

Taramalı Elektron Mikroskobu

Mikrograflar LEO-435 Model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alındı. Çekimden önce örnekler altınla kaplandı.

X-ışını Diffraksiyonu

XRD analizi Philips PW 1730 toz diffraktomer kullanılarak yapıldı. (X-ışını dalga boyu 1,5418 nm, Ni filtre)

Adsorpsiyon Özellikleri

Örneklerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri sıvı azot sıcaklığında belirlendi. Deneylede tamamen Pyrex camdan oluşmuş ve yüksek vakumla birleştirilmiş volumetrik adsorpsiyon cihazı kullanıldı.²⁵

Nem Tutuculuk

Kütleleri belirlenmiş kuru örnekler su dolu bir desikatörde (%100 bağıl nem) ağzı kapalı olarak 25 °C de 72 saat bekletildi. Nem tutuculuk değerleri, örneklerin kuru ve nemli kütlelerinden hesaplandı.²⁶

Su Kapsamı

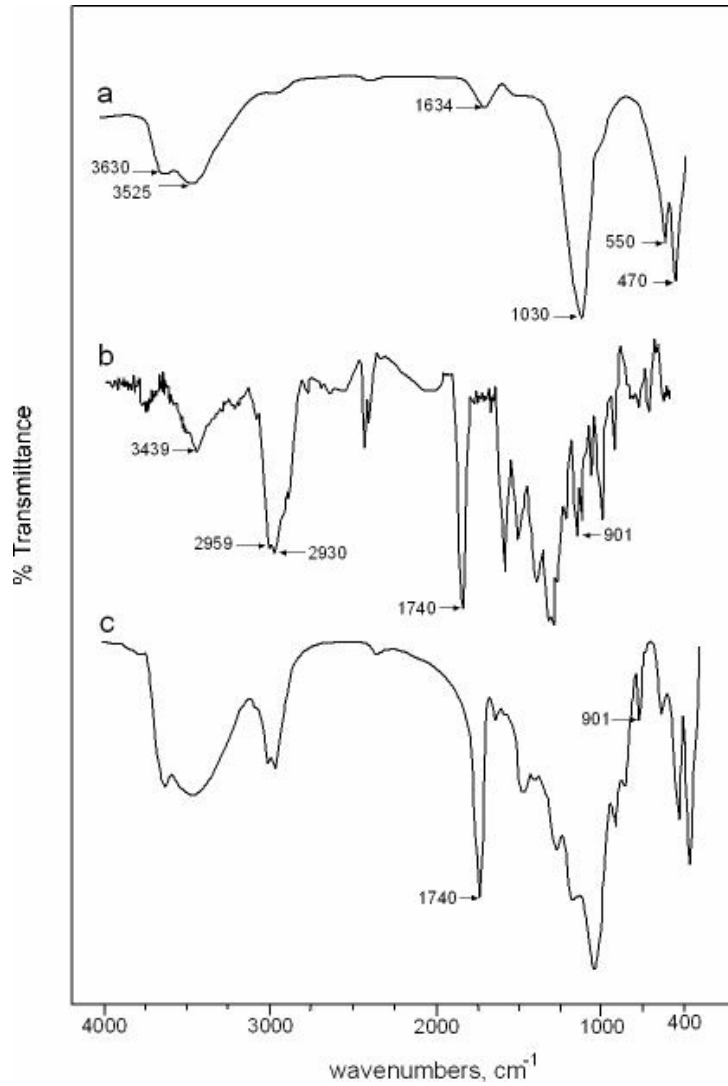
Kütleleri belirlenmiş kuru örnekler, oda sıcaklığında 2 saat suda bekletildi. Sudan çıkarılan örnekler süzgeç kağıtları arasında hafifçe bastırılarak kurulandı ve örneklerin su kapsamı değerleri, kuru ve yaş kütlelerden hesaplandı.²⁶

Sonuçlar ve Tartışma

Nanokompozitler Fourier transform infrared spektroskopisi, X-ışınları difraksiyonu, taramalı elektron mikroskopisi ve termogravimetrik analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edildi.

Şekil 1(a-c) de saf Na-MMT, saf PGMA ve %61.72 GMA monomer içeren PGMA/Na-MMT nanokompozit birlikte görülmektedir. Saf Na-MMT'in spektrumunda 470 cm⁻¹ deki band

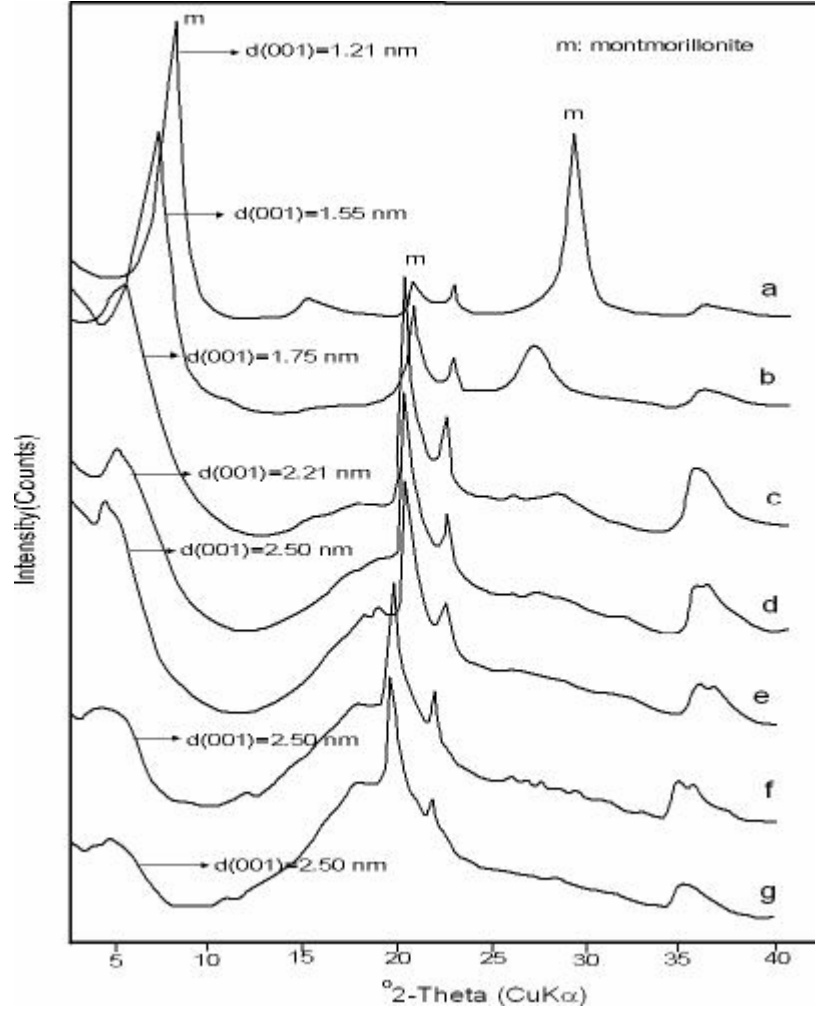
Si-O-Si deformasyon bandı, 550 cm^{-1} deki band Si-O-Al deformasyon bandı, 1030 cm^{-1} deki band Si-O gerilme bandı ve 3525-3630 cm^{-1} O-H gerilme bandına ait karakteristik titreşimler görülebilir. PGMA'nın spektrumunda hidrojene ait 3439 cm^{-1} titreşim bandı ve 2959 ve 2930 cm^{-1} deki pikler PGMA'nın metilen ve metil gruplarına ait C-H gerilmeleridir. PGMA/Na-MMT nanokompozit spektrumunda ise 1740 ve 901 cm^{-1} deki pikler PGMA'nın karbonil ve epoksi gruplarından gelmektedir ve bu pikler saf Na-MMT'in spektrumunda görülmemektedir. Bu durum PGMA'nın Na-MMT tabakaları arasında interklatlaştığının bir göstergesidir.



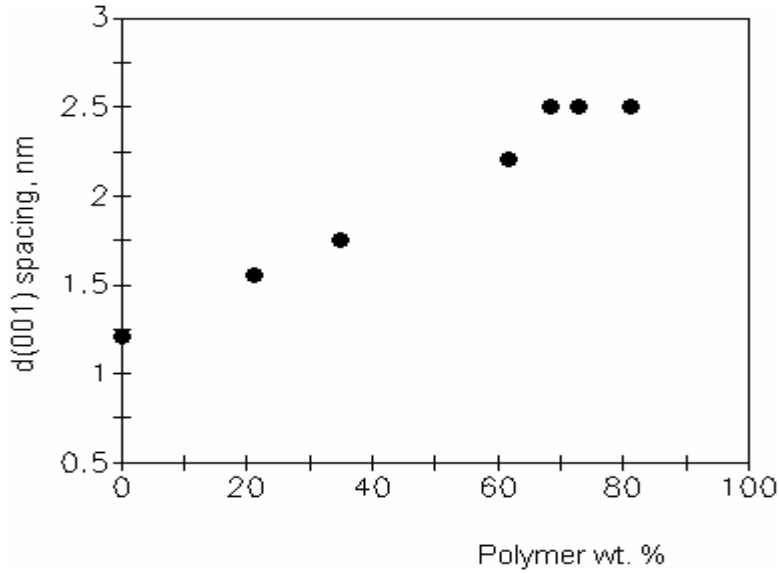
Şekil 1. (a) saf Na-MMT (b) saf PGMA ve (c) PGMA/Na-MMT5 (%61.72 GMA) nanokompozitin FTIR spektrumu

İnterelatlaşmanın bir başka göstergesi X-ışını difraksiyonu (XRD) ile elde edilmiştir. Şekil 2 (a-g) de saf Na-MMT ve değişik oranlarda GMA monomer derişimleri içeren

nanokompozitlerin XRD desenleri görülmektedir. Saf Na-MMT ve örneklerin tabakalar arası uzaklık (d_{001}) değerleri Bragg' denkleminde ($d=\lambda/2\sin\theta$) göre hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3 de verilmiştir. Şekil 2 ve 3 saf Na-MMT'in (d_{001}) değerinin 1.21 nm olduğu ve polimerizasyondan sonra PGMA/Na-MMT nanokompozitlerin (d_{001}) değerlerinin GMA monomer derişiminin artmasıyla (%21.18 den %68.25'e) arttığı ve daha yüksek monomer derişimlerinde herhangi bir artış olmadığı gözlenmiştir. %68.25 GMA monomer içeren PGMA/Na-MMT nanokompozit için (d_{001}) değerleri 2.50 nm olarak gözlenmiştir. Bu durum, PGMA moleküllerinin tabakalar arasına girerek tabakalar arasını açtığını göstermiştir. Diğer bir deyişle GMA monomeri polimerleşerek interkelatlaşmış ve kısmen eksfoliye olmuş nanokompozitler oluşturmuştur.



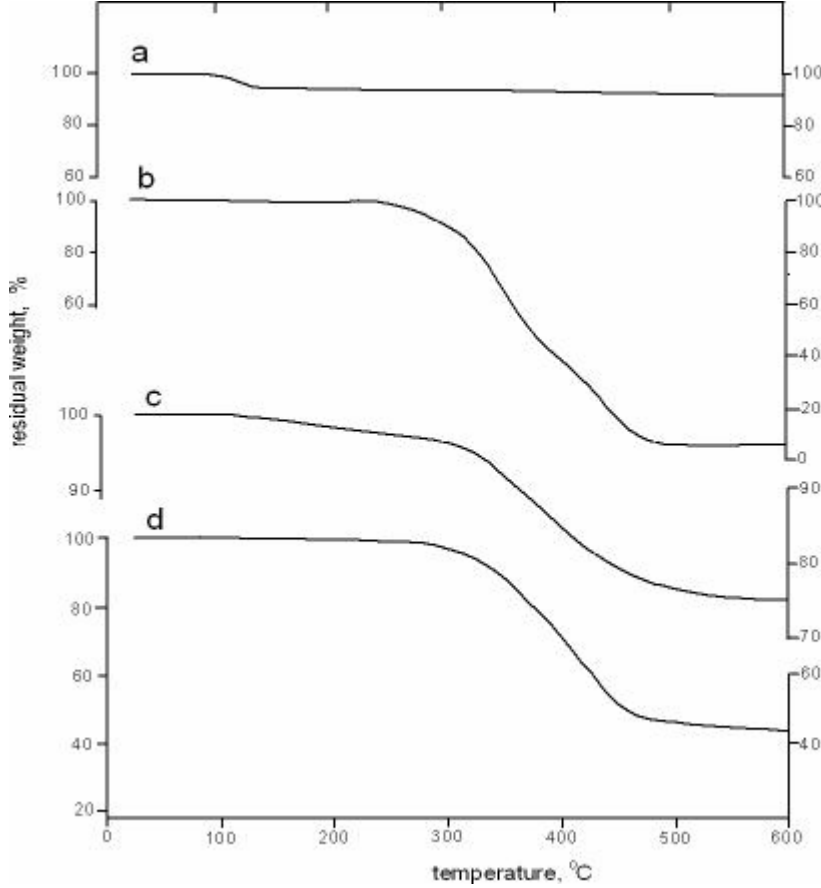
Şekil 2. Saf Na-MMT ve PGMA/Na-MMT nanokompozitlerin XRD desenleri: (a) saf Na-MMT (b) PGMA/Na-MMT1 (%21.18 GMA) (c) PGMA/Na-MMT2 (%34.96 GMA) (d) PGMA/Na-MMT5 (%61.72 GMA) (e) PGMA/Na-MMT6 (%68.25 GMA) (f) PGMA/Na-MMT7 (% 72.88 GMA) ve (g) PGMA/Na-MMT10 (%81.13 GMA)



Şekil 3. Saf Na-MMT ve PGMA/Na-MMT nanokompozitlerin $d_{(001)}$ değerleri

Saf Na-MMT, saf PGMA ve PGMA/Na-MMT nanokompozitlerin TGA termogramları Şekil 4 de verilmiştir. Açıkça görülüyor ki %34.96 GMA monomeri içeren nanokompozit saf PGMA dan daha yüksek bozunma sıcaklığına sahiptir ve bu durum PGMA matrisine montmorillonit ilavesiyle gerçekleşmiştir. Bir başka neden, Na-MMT yüksek termal kararlılığa sahip ve ısının hızlı bir şekilde iletilmesini önleyen ve nanokompozitlerin bozunmasını limite indiren, büyük bariyer özelliklerine sahip inorganik bir materyaldir. Bu durum nanokompozitlerin bozunmalarını sınırlandırır.²⁸ Fakat GMA monomer miktarı %61.72 olursa, daha düşük bozunma sıcaklığı elde edilir. Çünkü bu nanokompozitte daha düşük oranda kil bulunmaktadır. Saf Na-MMT'in TGA eğrisinde iki ayrı kütle kaybı gözlenmektedir. Birincisi küçük ve absorbe edilmiş suyun uzaklaşmasına bağlı olarak sıcaklık 250 °C den daha düşük olduğu zaman gözlenir. 600 °C de, Na-MMT'in kütle kaybı yaklaşık 6.76% ya ulaşır. Şekil 4 den de görüldüğü gibi, 600 °C saf PGMA'nın bozunma sıcaklığı 260.55 °C, ve kütle kaybı %94.33 dir. Buna karşın, % 34.96 GMA monomer içeren PGMA/Na-MMT nanokompozitin kütle kaybı 297.06 °C başlamış ve 600 °C de %25 değerine ulaşmıştır. Bu sonuç PGMA/Na-MMT nanokompozitlerin termal kararlılığının oldukça iyi olduğunu göstermektedir. Kompozitin termal kararlılığının iyi olması tamamen Na-MMT'in termal direncinin iyi olmasına ve PGMA

matriksi içinde Na-MMT tabakalarının nanodispersiyonuna bağlıdır. Sonuç olarak, interkelatlaşma PGMA'nın termal kararlılığını önemli ölçüde artırmıştır.



Şekil 4. Saf Na-MMT ve PGMA/Na-MMT nanokompozitlerin termogramları:(a) saf Na-MMT (b) saf PGMA (c) PGMA/Na-MMT2 (%34.96 GMA) ve (d) PGMA/Na-MMT5 (%61.72 GMA)

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) polimer/kil nanokompozitlerin karakterizasyonu için oldukça faydalı bir tekniktir. Şekil 5 (a,b) de saf Na-MMT ve %61.72 GMA içeren PGMA/Na-MMT nanokompozitin SEM görüntüleri birlikte verilmiştir. PGMA/Na-MMT nanokompozitin taramalı elektron mikroskopisi incelemelerinden PGMA bileşiminin MMT morfolojisi üzerine etkisi olduğu ve Na-MMT'in tabakalar arasını açtığı gözlenmiştir (Şekil 5b). Şekil 5(b) den interkelatlaşmış morfoloji görülebilir.



Şekil 5. (a) Saf Na-MMT x5000 ve (b) PGMA/Na-MMT5 (%61.72 GMA) nanokompozitlerin x1500 büyütmedeki SEM görüntüleri

PGMA/Na-MMT Nanokompozitin Özellikleri

Adsorpsiyon özellikleri

Saf Na-MMT ve nanokompozitlerin özgül yüzey alanları (S_{BET}) Brunauer-Emmett-Teller yöntemi ile N_2 adsorpsiyon verileri kullanılarak belirlenmiştir.²⁷ Özgül mikro-mezogözenek hacimleri (V) desorpsiyon verileri kullanılarak hesaplandı.²⁸ Saf Na-MMT'in özgül yüzey alanı ve mikro-mezogözenek hacimleri sırasıyla $43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,065 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuş ve bu değerler, belirgin bir şekilde % 51.81 GMA içeren nanokompozit için $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,006 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 'e düşmüştür. Daha yüksek PGMA derişimlerinde, özgül yüzey alanı ve mikro-mezogözenek hacimleri dikkate değer bir şekilde azalmış ve neredeyse sıfır olmuştur. Bu durum gözenekli kısımların PGMA tarafından doldurulması veya kaplanmasıyla açıklanabilir.

Nem tutuculuk ve su kapsamı ölçümleri

Saf Na-MMT ve PGMA/Na-MMT'nin nem tutuculuk ve su kapsamı değerleri Tablo 2 de verilmiştir. Tablo 2 den görüldüğü gibi nanokompozitlerin nem tutuculuk ve su kapsamı değerleri azalmıştır.

Tablo 2. PGMA/Na-MMT nanokompozitlerin nem tutuculuk ve su kapsamı değerleri

<i>Örnek No</i>	<i>% Nem tutuculuk</i>	<i>% Su kapsamı</i>
Pure Na-MMT	23.38	297.34
PGMA/Na-MMT1	22.20	274.54
PGMA/Na-MMT2	18.93	133.20
PGMA/Na-MMT3	15.70	64.48
PGMA/Na-MMT4	14.70	43.93
PGMA/Na-MMT5	10.32	35.27
PGMA/Na-MMT6	10.00	33.08
PGMA/Na-MMT7	9.84	32.16
PGMA/Na-MMT8	9.80	25.82
PGMA/Na-MMT9	9.00	23.06
PGMA/Na-MMT10	8.48	22.82

$[Bz_2O_2]=3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, sıcaklık=85 °C, süre=2 saat.

Nem tutuculuktaki azalma bazı durumlarda istenilen bir özelliktir. PGMA'nın hidrofobik karakteri Na-MMT'in hidrofilik yapısını organofilik doğaya dönüştürmüştür. Su kapsamındaki azalma, kompozit içerisindeki kil yüzdesinin sınırlı kalması²⁹ ve su moleküllerinin yapıya girmesini engelleyen çapraz bağlı bir formasyon oluşmasıyla açıklanabilir.²⁶ Sonuç olarak, kompozitlerin su direnci önemli derecede gelişerek, pratik uygulamalar için daha kararlı özelliklere sahip bir materyal elde edilmiştir.³⁰

V. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, sulu ortamda radikalik bir başlatıcı olan benzoil peroksit kullanılarak poli(glisidil metakrilat)/Na-Montmorillonit nanokompozitler serbest-radikalik polimerizasyonla sentezlenerek bu kompozitlerin termal ve fiziksel özellikleri incelendi.

Glisidil metakrilat derişimi değiştirilerek çok sayıda polimer/ kil nanokompozitleri hazırlandı ve elde edilen nanokompozitler, X-Işını Difraksiyonu, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskopisi ve Termogravimetrik Analiz yöntemleriyle karakterize edildi.

XRD sonuçları, interketlaşmış veya kısmen eksfoliye olmuş nanokompozitlerinin oluştuğunu gösterdi ve interkelatlaşmanın monomer derişimiyle arttığı gözlemlendi. Kompozitlerin tabakalar arası açıklığının %68.25 glisidil metakrilat derişimine kadar arttı, daha yüksek monomer derişimlerinde ise herhangi bir artış görülmedi.

Termogravimetrik analiz sonuçları nanokompozitlerin saf polimere göre çok daha iyi termal kararlılığa sahip olduğunu ve termal bozunma hızının azaldığını gösterdi.

SEM mikrograflarının incelenmesinden, kil tabakalarının polimer matriksi içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını ve interkelatlaşmış nanokompozit oluştuğu gözlemlendi.

Nanokompozitlerin fiziksel özellikleri de ayrıca incelendi. Kompozitlerin adsorpsiyon, nem tutuculuk ve su kapsamı özellikleri saf Na-MMT'e göre azaldı. Bu parametrelerde monomer derişimiyle önemli ölçüde azalma gözlemlendi.

Ayrıca, bu proje kapsamında aynı yöntemle polimetakrilamit (PMAA)/Na-MMT nanokompozitleri de sentezlenmiş olup, bu çalışma ile ilgili yayınlar ekte verilmiştir.

VI. Kaynaklar

1. Li, Y.; Zhao, B.; Xie, S.; Zhang, S. *Polym Int* 2003, 52, 892.
2. Salahuddin, N.; Akelah, A. *Polym Adv Technol* 2002,13, 339.
3. Zhu, J.; Wilkie, C.A. *Polym Int* 2000, 49, 1158.
4. Liu, X.; Wu, Q.; Berglund, L.A.; Qi, Z. *Macromol Mater Eng* 2002, 287, 515.
5. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1993, 31, 983.
6. Ma, C. M.; Kuo, C.; Kuan, H.; Chiang, C. *J Appl Polym Sci* 2003, 88, 1686.
7. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J Appl Polym Sci* 1993, 49, 1259.
8. Kyu, T.; Zhou, Z.L.; Zhu, G.C.; Tajuddin, Y.; Qutubuddin, S. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1996, 34, 1761.
9. Zhang, G.; Yan, D. *J Appl Polym Sci* 2003, 88, 2181.
10. Hasegawa, N.; Okamoto, H.; Kawasumi, M.; Usuki A. *J Appl Polym Sci* 1999, 74, 3359.
11. Moet, A.; Akelah, A. *Mater Lett* 1993, 18, 97.
12. Chen, G.; Liu, S.; Chen S.; Qi, Z. *Macromol Chem Phys* 2001, 202, 1189.
13. Tseng, C.; Wu, J.; Lee, H.; Chang F. *J Appl Polym Sci* 2002, 85, 1370.
14. Kato, C.; Kuroda, K.; Takahara, H. *Clays Clay Miner* 1981, 29, 294.
15. Moet, A.; Akelah, A. *J Mater Sci* 1996, 28, 3589.
16. Yeh, J.; Chin, C.; Chang S. *J Appl Polym Sci* 2003, 88, 3264.
17. Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1993, 31, 2493.
18. Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1997, 35, 2289.
19. Chen, Z.; Huang, C.; Liu, S.; Zhang, Y.; Gong, K. *J Appl Polym Sci* 2000, 75, 796.
20. Seçkin, T.; Gültek, A.; İçduygu, M.G.; Önal, Y. *J Appl Polym Sci* 2002, 84, 164.
21. Önal, M.; Sarıkaya, Y.; Alemdaroğlu, T.; Bozdoğan, İ. *Turk J Chem* 2003, 27, 683.
22. Hang, P.T; Brindley, G.W. *Clays Clay Miner* 1970, 18, 203.
23. Rytwo, G.; Serben, C.; Nir, S.; Margulies, L. *Clays Clay Miner* 1991, 39, 551.
24. Sarıkaya, Y.; Önal, M.; Baran, B.; Alemdaroğlu, T. *Clays Clay Miner* 2000, 48(5), 557.
25. Önal, M.; Sarıkaya, Y.; Alemdaroğlu, T. *Turk J Chem* 2001, 25, 241.
26. Keleş, H.; Çelik, M.; Saçak, M.; Aksu, L. *J Appl Polym Sci* 1999, 74, 1547.
27. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.J. *J Am Chem Soc* 1938, 60, 309.
28. Sarıkaya, Y.; Alemdaroğlu, T.; Önal, M. *J Eur Ceram Soc* 2002, 22, 305.

29. Salahuddin, N.; Rehab, A. Polym Int 2003, 52, 241.

30. Han, B.; Cheng, A.; Ji, G.; Wu, S.; Shen, J. J Appl Polym Sci 2004, 91, 2536.

VII. Ekler

a) Aşağıda, bu proje kapsamında yapılan harcamalar tarih sırasına göre verilmiş olup, ayrıca Mali Bilanço Tablo 3 de verilmiştir.

26.11.2004 (0-03-7) : 1 adet Hassas Terazi, 1 adet Etüv, 2 adet Magnetik karıştırıcılı ısıtıcı, 1 adet pH metre ve 1 adet Dewar kabı.

20.12.2004 (0-06-2) : 22 Kalem Kimyasal Malzeme.

14.03.2005, 20.05.2005, 05.07.2006, 18.09.2006 (2-03-2) : Kırtasiye malzemeleri (Toner, Klasör, CD, vb.) ve Cam malzeme (Balonjoje, beher, mezür, pipet, büret, petri kabı, vb.)

22.06.2005, 05.05.2006 (6-03-5) : TGA ve SEM analizi.

Tablo 3. Projenin Mali Bilançosu

Bütçe Kodu	Ödenek Adı	Hareket Tarihi	Gider Miktarı
0-03-7	Menkul Mal,Gayrimaddi Hak Alımları,Bakım ve Onarım Giderleri	26/11/2004	10,148.000
0-06-2	Menkul Sermaye Üretim Giderleri	20/12/2004	1,610.700
2-03-2	Tüketime Yönelik Mal ve Hizmet Alımları	14/03/2005	47.200
2-03-2	Tüketime Yönelik Mal ve Hizmet Alımları	20/05/2005	382.320
6-03-5	Hizmet Alımları	22/06/2005	247.800
2-03-2	Tüketime Yönelik Mal ve Hizmet Alımları	05/07/2005	496.780
6-03-5	Hizmet Alımları	05/05/2006	3,540.000
2-03-2	Tüketime Yönelik Mal ve Hizmet Alımları	18/09/2006	240.720
Toplam Gider:			16,713.520
Toplam Ödenek:			20,645.000
Kalan:			3,931.480

b) Makine ve Teçhizatın Konumu ve İlerideki Kullanımına Dair Açıklamalar (BAP Demirbaş numaraları dahil)

Bu projeden alınan Hassas Terazi, Etüv, Magnetik karıştırıcılı ısıtıcı, pH metre ve Dewar kabı halen devam eden araştırmalarda kullanılmaktadır. Bundan sonraki projeler için de kullanılabilir durumdadır.

c) Sunumlar (bildiriler ve teknik raporlar)

Çelik, M. ve Önal M., “Serbest Radikal Polimerizasyonuyla Sentezlenmiş Poli(glisidil Metakrilat)/Na-Montmorillonit Nanokompozitler”, *1. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi*, 93, Ankara, 2006.

d) Yayınlar (hakemli bilimsel dergiler) ve tezler

Bu projeden SCI kapsamına giren dergilerde dört adet yurt dışı yayın yapılmıştır.

1. Çelik M. ve Önal M., “Synthesis and Characterization of Poly(glycidyl methacrylate)/Na-Montmorillonite Nanocomposites,” *J Appl Polym Sci*, 94, 1532-1538 (2004).
2. Önal M. ve Çelik M., “Polymethacrylamide/Na-Montmorillonite Nanocomposites Synthesized by Free-Radical Polymerization,” *Mater Lett*, 60(1), 48-52 (2006).
3. Çelik M. ve Önal M., “Preparation and Characterization of Intercalated Polymethacrylamide/Na-Montmorillonite Nanocomposites,” *JMS Pure Appl Chem*, A43(6), 933-943 (2006).
4. Çelik M. ve Önal M., "Intercalated polyaniline/Na-montmorillonite nanocomposites via oxidative polymerization", *J Polym Res*, baskıda (2007).

- 2 ve 3 nolu yayınların teşekkür yazısında proje numarası yanlışlıkla 2004 070 50 87 yerine 2004 070 50 40 olarak yazılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışmayı 20040705087 nolu proje ile destekleyen A.Ü Bilimsel Araştırma Projeleri Müdürlüğüne ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.