

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

77920

**KİL-POLİMER SOL-JEL HİBRİT MATERYALLERİNİN
SENTEZİ VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ahmet GÜLTEK

77920

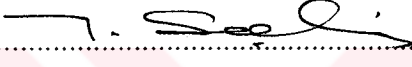
T.C. İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
1998

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA-1998

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan  Doç.Dr. Turgay SEÇKİN.....

Üye  Doç.Dr. Dursun SARAYDIN.....

Üye  Yrd.Doc.Dr. Yunus ÖNAL.....

ONAY

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

24.12.1998.


Prof.Dr. Esref YÜKSEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Kızım ığdem'e



ÖZET

Kil ve organik grupları içeren yeni sol-jel materyallerin; $(RO')_nE-X-A$ metal alkoksitleri, (A fonksiyonel grup, X kararlı grup ve $(RO')_nE$ ise $Si(OR)_4$ 'ü göstermektedir.) kullanılarak hazırlanması izah edilmektedir.

Polimerler kil materyalleri ile sol-jel teknolojisi kullanılarak etkileştirilmiş ve bağlanma özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmada A-174 ve kil kullanılarak farklı sayıda polimer yapıya bağlanmıştır. İki değişik yol denenmiştir. A-174'ün ön koşullandırılması ile kile bağlanması sağlanmış ve ara yüzeyde veya yüzeyde polimer ile etkileştirilmiştir.

Organofonksiyonel grubun seçiminin bağlanmada etkili olduğu bulunmuştur. Polimerler için en iyi sonuç A-174 ile elde edilmiştir.

Materyallerin yapıları, Fourier Transform Infrared, Diferansiyel Termal Analiz, Termogravimetrik Analiz, X-ışınları Kırınımı Yöntemi ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile karakterize edilmiştir.

A-174'ün bifonksiyonel olmasından dolayı kaolin, bentonit, kuartz ve silika denenmiş ve farklı sayıda polimer ile etkileştirilebilirmatriks hazırlanmıştır.

Kil-poli(vinil piridin) matriksleri hazırlanarak bakteri hücrelerinin tutuklanması kimyasal yapıya bağlı kalarak çalışılmıştır.

Katmanlı silikatlarada kovalent bağ oluşum mekanizmasının killein ya yüzey hidroksil grupları ya da iç tabakalardaki OH grupları ile olduğu ve bu bağlanmanın polimer, kil ve metodolojiye bağlı olduğu ispatlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kil, hibrit materyal, sol-jel, γ -metakriloksipropil trimetoksisilan

ABSTRACT

Metal alkoxide of the type $(RO')_nE-X-A$, where A represents a functional group, and X is a hydrolytically stable spacer linking and the metal alkoxide moiety $Si(OR)_4$, used for the preparation of novel sol-gel hybrid materials composed of both clay and organic entities is described.

This was constructed by the entrapment of polymers in clay materials by sol-gel process. The binding properties of polymers were evaluated.

In the study, γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane and clay were used to prepare novel precursor to bind different type of polymers. Two different routes were tested. The pretreatment of γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane enables the clay to bond covalently to the interphase or surface of inorganic substrate and polymer. It was found that the proper selection of the organofunctional group of the silane was decisive for strong bonding to the resin. The best results for polymers have been achieved with γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane. The structure of the materials was characterized by Fourier Transform Infrared, Differential Thermal Analysis, Thermo Gravimetric Analysis, X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscope techniques.

Owing to bifunctionality of A-174, kaolinite, bentonite, quartz, and silica were tested to prepare series immobilized hybrid matrix that had enabled to bind polymers.

The clay-polyvinylpyridinium matrix was prepared and the ability of the matrix to capture bacterial cells depends on the chemical structure was rationalized. The mechanism of covalent bond formation in layered silicates, either interaction with surface hydroxy groups or interlayer hydroxy groups of the clay was proved and it depends upon the polymer and the methodology has been chosen.

Key words: Clay, Hybrid materials, sol-gel, γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Hocam Sayın Doç.Dr. Turgay SEÇKİN'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Yunus Önal'a, Doç.Dr. Eyüphan Yakıncı'ya, Doç.Dr.İlhan Aksoy'a ve Yrd.Doç.Dr. Bülent Alıcı'ya sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Arş.Grv.Dr. Sema Erdemoğlu'na, Arş.Grv. M.Ali Aksan'a Arş.Grv. Süleyman Köytepe'ye ve Yük.Lisans Öğrencisi Nilüfer Kığılı'ya çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında benden hiçbir zaman desteğini, sabır ve hoşgörüsünü esirgemeyen, eşim Kimya Öğretmeni Gülay GÜLTEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım

Bu çalışmayı, DPT-97K121461 nolu projeye destekleyen Devlet Planlama Teşkilatı'na ve İ.Ü.A.F.S-97/18 nolu projeye destekleyen İnönü Üniversitesi Araştırma Fonu Saymanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
	No
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
ŞEMALAR LİSTESİ.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Polimer.....	2
1.1.1 Polimerlerin sınıflandırılması.....	2
1.1.2 Polimerizasyon prosesleri.....	2
1.1.2.1 Kütle veya yığın polimerizasyonu.....	3
1.1.2.2 Çözelti polimerizasyonu.....	3
1.1.2.3 Süspansiyon polimerizasyonu.....	3
1.1.2.4 Emülsiyon polimerizasyonu.....	4
1.1.3 Polimerleşme Reaksiyonları.....	4
1.1.3.1 Kondenzasyon polimerizasyonu.....	4
1.1.3.2 Katılma polimerizasyonu.....	4
1.1.4 Polimerlerde molekül ağırlığı.....	5
1.1.5 Polimerlerin termal özellikleri.....	6
1.2 Sol-Jel.....	8
1.2.1 Fonksiyonel silanların yapıları.....	13
1.3 Kil.....	14
1.3.1 Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	15
1.3.2 Kil minerallerinin yapıları.....	17
1.3.3 Kaolinit.....	18
1.3.4 Montmorillonit.....	19
1.3.5 İllit.....	20

1.4	Kil Minerallerinin Karakterizasyonu.....	21
1.5	Termal Analiz Yöntemleri.....	23
1.5.1	Termogravimetri.....	24
1.5.2	Diferansiyel termal analiz.....	24
1.5.3	Diferansiyel taramalı kalorimetri.....	26
1.6	Elektron Mikroskopisi.....	27
1.6.1	Geçirimsiz (Transmission) elektron mikroskobu (TEM).....	29
1.6.2.	Taramalı (Scanning) elektron mikroskobu (SEM)	30
1.7	X-Işınları kırınımı yöntemi.....	33
1.8	Fourier transform infrared (FTIR) spektrofotometresi.....	36
1.9	Amaç.....	38
2.	MATERYAL VE METOD.....	50
2.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler (Formülleri ve kullanım amaçları)...	50
2.2.	Kullanılan Cihazlar.....	52
2.3.	Kil Minerallerinin Saflaştırılması ve Çözünürleştirilmesi.....	53
2.4	Kil- γ -metakriloksipropiltrimetoksisilan Hibrit Materyalinin Sentezi	57
2.5.	Hibrit Materyallerinin Sentezi.....	58
3.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	69
3.1.	Kaolin Mineralinin Karakterizasyonu.....	56
3.2.	Bentonit Mineralinin Karakterizasyonu.....	63
3.3.	Kil- γ -metakriloksipropil trimetoksi silan Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu.....	66
3.3.1.	Kil- γ -metakriloksipropil trimetoksi silan hibrit materyalinin termal özellikleri.....	67
3.4.	Kaolin-Polistiren Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu	70
3.5.	Bentonit-Polistiren Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu.....	73
3.6.	Kaolin-Poli(akrilo nitril) Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu.....	76
3.7.	Bentonit-Poli(akrilo nitril) Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu....	80
3.8.	Kaolin- Poli(vinil piridin) Hibrit Materyalinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	83
3.9.	Kaolin-Poli(akrilik asit) Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu.....	89
3.10.	Kaolin-Poli(metakrilik asit) Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu..	92

3.11.	Bentonit-poli(N-vinil pirolidon) Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu.....	95
3.12.	Kaolin-poli(N-vinil pirolidon) Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu.....	99
3.13.	Bentonit/Kaolin-poli(1-vinil imidazol) Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu.....	101
4.	SONUÇ.....	106
5.	ÖNERİLER.....	108
6.	KAYNAKLAR.....	109



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
	No
Şekil 1.1. Amorf polimerlerde ısı geçişler.....	7
Şekil 1.2. Sol-jel prosesi.....	8
Şekil 1.3. Oktahedral birim hücresi ve birim katmanı.....	17
Şekil 1.4. Tetrahedral birim hücresi ve birim katmanı.....	17
Şekil 1.5. Silika tetrahedral zincirinin yandan ve üstten görünüşü.....	18
Şekil 1.6. Kaolinit mineralinin birim katmanı.....	18
Şekil 1.7. Montmorillonit mineralinin birim katmanı.....	19
Şekil 1.8. TG cihazının şematik gösterimi.....	24
Şekil 1.9. DTA cihazının şematik gösterimi.....	25
Şekil 1.10. DSC cihazının şematik gösterimi.....	26
Şekil 1.11. Işık mikroskobunun (a)geçirimli (b) taramalı (c)elektron mikroskobu. ile karşılaştırılması.....	28
Şekil 1.12. Işın mikroskobu(LM) ve geçirimli elektron mikroskobunda (TEM) ışın ve elektroların izlediği yol.....	29
Şekil 1.13. SEM'in şematik gösterimi.....	31
Şekil 1.14. X-ışınları difraktometresinin şematik gösterimi (a), X-ışınları tüpü(b)	35
Şekil 3.1. Kaolin mineralinin (a)birim katmanı ve kimyasal formülü,(b) kimyasal analiz sonuçları,(c) FTIR spektrumu,(d) DTA termogramı,(e)X-Ray difraktogramı ,(f) SEM fotoğrafı	60
Şekil 3.2. Bentonit mineralinin (a)birim katmanı ve kimyasal formülü,(b) kimyasal analiz sonuçları,(c) FTIR spektrumu,(d) DTA termogramı,(e)X-Ray difraktogramı ,(f) SEM fotoğrafı	63
Şekil 3.3. Kil-A-174 (I)hibrit materyalinin ve (II)kil (bentonit) mineralinin FTIR spekturumu	66
Şekil 3.4. (II) Bentonitin, (I) bentonit-A-174 hibrit materyalinin DSC termogramı.....	67
Şekil 3.5. (A) Bentonit-A-174 hibrit materyalinin ve (B) bentonitin, (a) ısı işlem görmemiş FTIR spekturumları; (b) 100, (c) 200, (d) 300, (e)	

	400, (f) 500 ve (g) 600°C sıcaklıklarındaki FTIR spektrumları.....	68
Şekil 3.6.	(A) Bentonit-A-174 hibrit materyalinin ve (B) bentonitin, (a) 100, (b) 200, (c) 400, (d) 500 ve (e) 600°C sıcaklıklarındaki XRD difraktogramları.....	69
Şekil 3.7.	Kaolin-Poli(stiren) hibrit materyalinin (TAG12) (a) X-Ray difraktogramı, (b) SEM fotoğrafı, (c) FTIR Spektrumu, (e) TGA termogramı.....	71
Şekil 3.8.	Bentonit-Poli(stiren) hibrit materyalinin (TAG25) (a) X-Ray difraktogramı, (b) SEM fotoğrafı, (c) FTIR Spektrumu, (d) DTA termogramı, (e) TGA termogramı.....	74
Şekil 3.9.	(a)Poliakrilonitrilin (TAG56) SEM fotoğrafı; Kaolin-Poli(akrilo nitril) hibrit materyalinin (TAG57) (b)SEM fotoğrafı, (c) FTIR spektrumu, (d) DTA termogramı, (e) X-ray difraktogramı ve (f) TGA termogramı.....	77
Şekil 3.10.	Bentonit-Poli(akrilo nitril) hibrit materyalinin (TAG64) (a) X-Ray difraktogramı, (b) SEM fotoğrafı, (c) FTIR Spektrumu, (d)DTA termogramı, (e) TGA termogramı.....	81
Şekil 3.11.	Kaolin-Polivinil piridin hibrit materyalinin (TAÖ1) (a) FTIR Spektrumu, (b) DTA termogramı ve (c) X-ray difraktogramı.....	85
Şekil 3.12.	Hibrit materyal tarafından tutulan (◇) <i>E. coli</i> , (▽) <i>P. aeruginosa</i> ve (+) <i>S. aureus</i> bakterilerinin zamana göre yaşayan miktarları. Hibrit materyalin bulunmadığı ortamdaki (O) <i>E.Coli</i> , (□) <i>P. Aeruginosa</i> ve (Δ) <i>S. Aurus</i> bakterilerinin zamana göre yaşayan miktarları.....	87
Şekil 3.13.	Kaolin-Poli(akriklik asit) hibrit materyalinin (TAG53) (a) X-ray difraktogramı, (b) SEM fotoğrafı, (c) FTIR Spektrumu, (d) DTA termogramı, (e) TGA termogramı.....	90
Şekil 3.14.	Poli(metakrilik asit)in (a) SEM fotoğrafı; Kaolin-Poli(metakrilik asit) hibrit materyalinin (TAG39) (b) SEM fotoğrafı, (c) FTIR Spektrumu, (d) DTA termogramı, (e) X-ray difraktogramı ve (f) TGA termogramı.....	93
Şekil 3.15.	Poli(N-vinil pirolidon)un (TAG83) (a) SEM fotoğrafı, Bentonit-poli(N-vinil pirolidon) hibrit materyalinin (TAG80) (b) SEM	

	fotoğrafi, (c) FTIR spekturumu, (d) DTA termogramı (e) XRD difraktogramı ve (f) TGA termogramı.....	96
Şekil 3.16	Kaolin-poli(N-vinil pirolidon) hibrit materyalinin (TAG84) (a) SEM fotoğrafı, (b) XRD difraktogramı, (c) FTIR spekturumu ve (d) DTA termogramı.....	99
Şekil 3.17	Bentonit-poli(1-vinil imidazol) hibrit materyalinin (TAG86) (a) SEM fotoğrafı, (b) XRD difraktogramı, (c) FTIR spekturumu ve (d) DTA termogramı.....	102
Şekil 3.18	Kaolin-poli(1-vinil imidazol) (TAG90) hibrit materyalinin (a)FTIR spekturumu, (b) DTA termogramı, (c) XRD difraktogramı ve (d) SEM fotoğrafı.....	104



ŞEMALAR LİSTESİ

	Sayfa
	No
Şema 1.1 Metal alkoksi bileşiklerinin polimerizasyonu.....	9
Şema 1.2 Organofonksiyonel silanların sentezi.....	13
Şema 1.3 Katı örneklerin karakterizasyonunda kullanılan analiz yöntemleri.....	22
Şema 1.4 Silanolün anorganik yüzeye bağlanması.....	39
Şema 1.5 Silanollerin kendi kendilerine kondenzasyonları.....	41
Şema 1.6 Fonksiyonel silanların sentez ve hidrolizi.....	42
Şema 1.7 Vinil türevli organofonksiyonel silanların kopolimerizasyonu.....	43
Şema 1.8 Organofonksiyonel grup içeren silisyum alkoksit bileşikleri ile hibrit materyal sentezi.....	44
Şema 1.9 γ -metakriloksipropil trimetoksi silanın vinil türevli monomerlerle kopolimerizasyonu	46
Şema 2.1 Kaolin ve bentonit mineralinin saflaştırılması ve karakterizasyon yöntemleri.....	53
Şema 2.2 Kaolin ve bentonit minerallerine uygulanan çözünürleştirme işlemi...	55
Şema 2.3 A-174'ün kile kovalent bağla bağlanması ve polimerizasyonu.....	62
Şema 2.4 Hibrit materyallerin genel sentez şeması.....	68
Şema 3.1 Kaolin-poli(vinil piridin) benzil klorür tuzu'nun (TAÖ1)sentez şeması.....	83

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
	No
Tablo 1.1 Kil minerallerinin kullanıldığı bazı endüstri dalları ve kullanım amacı....	15
Tablo 1.2 AIPEA tarafından fillosilikatlardan tabakalı yapıda olan kil mineralleri için önerilen sınıflandırma.....	16
Tablo 1.3 Termal metodlar ve ölçülen nicelikler.....	23
Tablo 1.4 Hibrit materyallerde kullanılan fonksiyonel gruplar ve metal alkoksi bileşikleri.....	43
Tablo 3.1 Kaolin-poli(stiren) hibrit materyalinde kullanılan kimyasal maddelerin (w/w) oranları.....	70
Tablo 3.2 Bentonit-poli(stiren) hibrit materyalinde kullanılan kimyasal maddelerin (w/w) oranları.....	73
Tablo 3.3 Kaolin-poli(akrilo nitril) hibrit materyalinde kullanılan kimyasal maddelerin (w/w) oranları.....	76
Tablo 3.4 Bentonit-poli(akrilo nitril) hibrit materyalinde kullanılan kimyasal maddelerin (w/w) oranları.....	80
Tablo 3.5 Hibrit materyal tarafından uzaklaştırılan bakterilerin uzaklaştırma katsayıları ve uzaklaştırılan yüzdeleri.....	88
Tablo 3.6 Kaolin-poli(akrilik asit) hibrit materyalinde kullanılan kimyasal maddelerin (w/w) oranları.....	89
Tablo 3.7 Kaolin-poli(metakrilik asit) hibrit materyalinde kullanılan kimyasal maddelerin (w/w) oranları.....	92
Tablo 3.8 Bentonit/Kaolin-poli(N-vinil piroidon) hibrit materyallerinin sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin (w/w) oranları.....	95
Tablo 3.9 Bentonit/Kaolin-poli(1-vinil imidazol) hibrit materyallerinin sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin (w/w) oranları.....	101

1. GİRİŞ

Gelişen teknolojinin ihtiyacına cevap verecek materyaller son yıllarda önem kazanan araştırmaların arasında önemli yer tutmaktadır. Bu amaçla çok sayıda polimer ve kompozit materyaller hazırlanmıştır. Ancak organik polimerlerin özellikleri ile anorganik maddelerin özelliklerini birleştirme fikri sol-jel teknolojisinin gelişmesi ile ivme kazanmıştır¹⁻⁵.

Sol-jel prosesinde genel olarak sıvı haldeki silikat esterleri ve türevleri kullanılmaktadır⁶. $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Zr}(\text{OR})_4$ vb. Bu tür bileşiklerin bir veya birkaçının sol-jel yöntemiyle hidrolizi ve ardından polikondenzasyonu ile polimerleşebilir grupların polimerleştirilmesi ile anorganik-organik kompozit materyaller elde edilmiştir⁷.

İki farklı malzemenin bir araya gelmesiyle “kompozit” malzemeler oluşur. Kompozit malzemeler, iki farklı malzemenin avantajlı yanlarını daha da artırmak amacıyla hazırlanır. Bir kompozitin hazırlanması için: *i.* Karıştırılan malzemelerden birinin oranı en az %5 olmalıdır. *ii.* Yeni oluşan kompozit malzemenin özelliği, onu oluşturan malzemenin özelliklerinden farklı olması gerekir. *iii.* En az iki malzemenin karıştırılması veya birleştirilmesi gerekir⁸.

Kompoziti oluşturan parçalar: Matriks ve katkı malzemesi olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Matriks kompoziti oluşturan ana malzeme, katkı maddesi ise, matriksi güçlendirecek bir malzeme olması gerekir.

Organofilik yapıya sahip olan killerin doğrudan organik gruplar ile etkileştirilmesi mümkün değildir. Sol-jel prosesi ile bu problem çok kompleks olmayan reaksiyon koşulları ile önlenebilmektedir⁹.

Bu tür hibrit materyaller üç ana grupta incelenecektir. Polimer, sol-jel, kil ve karakterizasyon

1.1. Polimer

Polimerler, monomer denilen maddelerin uygun şartlarda birbiriyle reaksiyonu sonucu oluşurlar. Monomerin polimer içindeki haline mer denir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı genellikle 10^2 - 10^6 civarındadır. Bu sayının küçük olduğu alt sınırdaki yer alan (küçük molekül ağırlıklı) polimerlere oligomer denir. Bu sayının çok yüksek olduğu üst sınır bölgesinde yer alan polimerler için ise, genellikle makromolekül deyiimi kullanılmaktadır. O halde polimerler, büyüklük düşünöldüğünde, oligomerden makromoleküle kadar olan bölge için bir adlandırma şekli olmaktadır¹⁰⁻¹⁵.

1.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerlerin sınıflandırılması farklı şekillerde yapılmaktadır. Bunlar:

- a) Fiziksel özelliklerine göre
- b) Kimyasal özelliklerine göre
- c) Fizikokimyasal özelliklerine göre
- d) Termal özelliklerine göre
- e) Elektrik/magnetik özelliklerine göre
- f) Akustik özelliklerine göre
- g) Optik özelliklerine göre
- h) Mekanik özelliklerine göre

1.1.2. Polimerizasyon prosesleri

Monomerlerden polimer molekülleri elde edilmesi reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerlerin hazırlanmasında çeşitli prosesler kullanılır. Bu proseslerin başlıcaları şu şekildedir.

1.1.2.1. Kütle veya yığın polimerizasyonu

Bu proseste reaksiyon kabına saf monomer ve başlatıcı konulur. Başlatıcı etkin hale getirilerek polimerizasyon başlatılır. Yığın polimerizasyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan ortamın devamlı olarak karıştırılması gerekir. Bu sistemde polimerleşme ile beraber ortamın viskozitesi artar ve karıştırma imkansız hale gelir. Bu yüzden homojen bir ısı yalıtımı sağlanamaz ve sıcaklık kontrolü zorlaşır. Reaksiyon ortamının sıcaklığının değişmesi, elde edilen polimerin molekül ağırlığının azalmasına sebep olur.

1.1.2.2. Çözelti polimerizasyonu

Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme şeklidir. Çözelti polimerizasyonunda hem monomeri hem de oluşmuş polimerleri iyi çözen bir çözücü seçilmelidir. Çözelti polimerleşmesinde çözücünün hareketi nedeniyle ısı transferi kolaydır ve polimerizasyon ortamının sıcaklığı her zaman sabit tutulabilir. Fakat kullanılan çözücü, polimerik radikal ile transfere giriyorsa, ortalama molekül ağırlığı küçüleceğinden bu yönden bir sakınca ortaya çıkar. O halde çözücüyü seğerken dikkat edilmesi gereken durumlardan bir tanesi de zincir transfer sabitinin küçük olmasıdır.

1.1.2.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilir. Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılır. Başlatıcı, suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içinde çözünür. Ortam sürekli karıştırılarak monomer süspansiyonunun devamı sağlanır. Sisteme uygun bir ısıtma programı uygulanarak monomer damlacıklarının küresel polimer tanecikleri haline dönüşmesi sağlanır. Bu proseste, sistem parametrelerinin ayarlanmasıyla 10µ'dan 10 mm'ye kadar istenilen boyutta polimer tanecikleri gerçekleştirebilmektedir.

1.1.2.4. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı olarak genellikle su seçilir. Monomer, emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağılır. Başlatıcısı olarak suda çözünen bir madde kullanılır. Emülsiyon yapıcı, yüzey aktif bir madde olup molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Emülsiyon yapıcı maddenin molekülünün büyük bir kısmı, misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Küçük bir kesri ise, suda moleküler halde çözünür. Çözeltideki emülsiyon yapıcı moleküller ile miseller arasında dinamik bir denge bulunur. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre artırılırsa, daha küçük boyutlarda, ama çok daha büyük sayıda misel tanecikleri oluşur.

1.1.3. Polimerleşme Reaksiyonları

1.1.3.1. Kondenzasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonunda, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak makromolekülleri oluştururlar. Ancak, bu sırada başka bazı küçük moleküller de oluşur. Örneğin, dikarboksilli asitler ile diaminlerden poliamidlerin oluşmasında yan ürün olarak su çıkar. Kondenzasyon polimerizasyonunda, polimerin molekül ağırlığı yavaş yavaş ilerleyerek artar. Bu polimerizasyon yöntemiyle, reaksiyon süresi denetlenerek istenilen molekül ağırlığındaki polimerik malzemeler elde edilebilir.

1.1.3.2. Katılma polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Bir polimeri oluşturmak için birleşen birimler, birbirlerinin aynısı olan moleküller olabilecekleri gibi, iki veya daha çok çeşitli moleküller de olabilir. Bu polimerizasyon türü ile polimerleşen monomerler başlıca vinil ve dien monomerleri olup, etilen ve bütadien türevleri olarak incelenebilir.

Vinil momomerleri, termal veya fotokimyasal yollarla, radikal üreten katalizörler, iyonik katalizörler ya da sodyum ile polimerleştirilebilirler.

1.1.4. 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 dayanaklılığı, 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 polidispersdir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle, polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bir polimeri tam anlamı ile karakterize edebilmek için, ortalama molekül ağırlığı ile, molekül ağırlığı dağılımını belirtmek gerekir.

Polimerlerin molekül ağırlığını ölçmek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Her yöntem aynı molekül ağırlığı ortalama değerlerini vermez. Çeşitli ortalama molekül ağırlığı tanımları vardır.

-Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), uç grup analizi ve kolligatif özelliklerin ölçülmesi ile bulunur. N_x =Ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısı, M_x =Her bir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir.

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

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

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

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 Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada eşitliğinden yararlanılarak bulunur.

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

$[\eta]$: Viskozite sayısı

M_v : Polimerin molekül ağırlığı

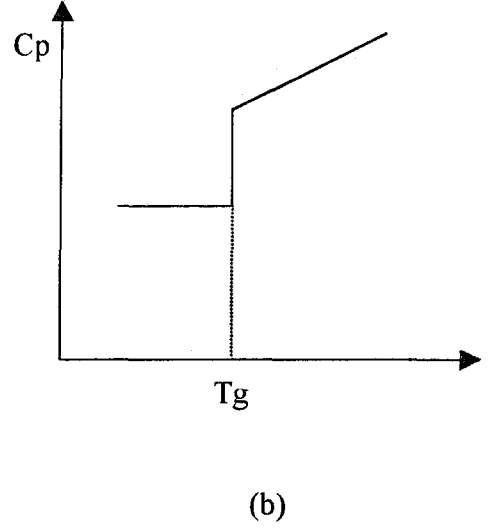
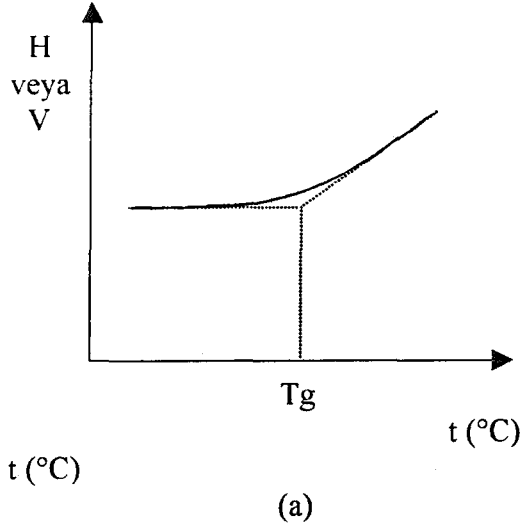
K ve a: Çözücü ve sıcaklığa bağlı sabitler

1.1.5. Polimerlerin termal özellikleri

Katı haldeki polimerik yapılarda moleküller arası düzenin iki türüne yaygın olarak rastlanmaktadır. Bunlar, amorf ve yarı kristalin 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 üzerinde T_m 'nin altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır.

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



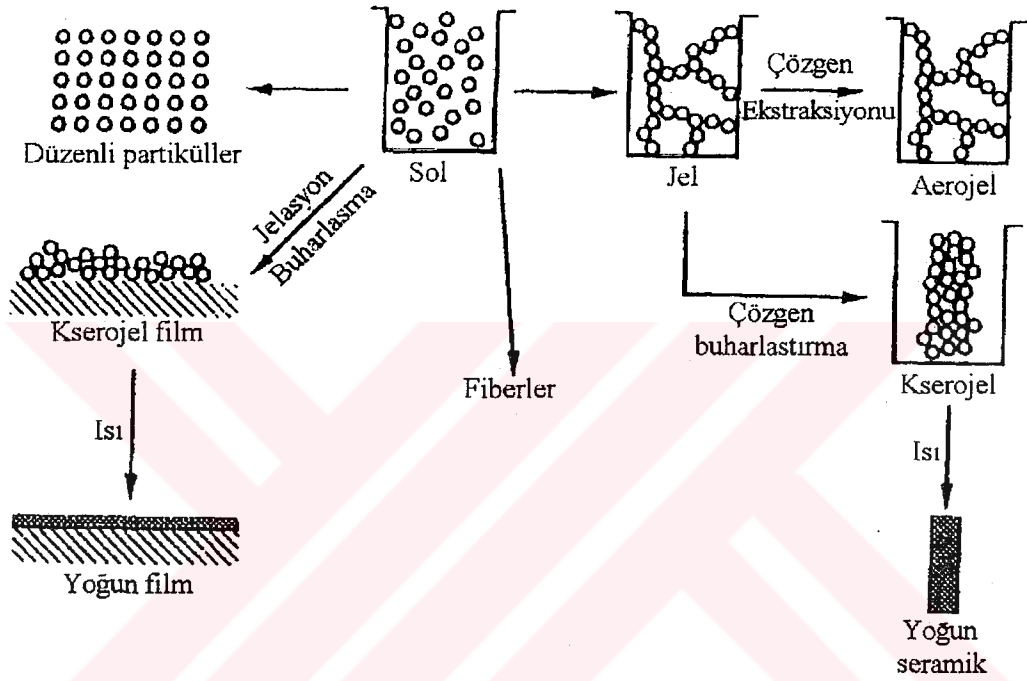
Şekil 1.1: Amorf polimerlerde ısıl geçişler

Düşük sıcaklıklarda camsı halde bulunan amorf yapıdaki bir polimerin serbest hacim oranı çok düşüktür ve polimer molekülünde ısıl Brownian hareketler tamamen kısıtlanmıştır. Böyle bir yapı ısıtıldığında şekil 1.1'de entalpi (H) veya spesifik hacim (V)-sıcaklık (t) grafiklerinde görüldüğü gibi önce entalpi veya spesifik hacimde çok az bir artma gözlenir. Belli bir sıcaklıkta eğriler dönüm noktasına ulaşır ve eğrilerin eğimleri önemli oranda artar. İşte bu değişimin gözlemlendiği sıcaklık camsı geçiş sıcaklığıdır.

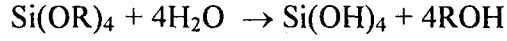
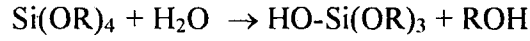
Termal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacim, kırma indisi ve dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek Tg gerekse Tm'nin belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan termal yöntemler (genellikle DTA ve DSC) kullanılmaktadır.

1.2. Sol-Jel

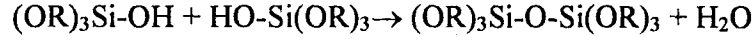
Sol-jel kimyası, fonksiyonel grup içeren metal alkoksit bileşiklerinin yapısına bağlı kalarak izah edilmektedir¹⁶. Değişik özelliklere sahip malzemelerin uygun reaksiyon ortamlarında çözelti içerisinde hazırlanmasında kullanılan sol-jel prosesi, son yıllarda ivme kazanan araştırmalar içerisinde yer almaktadır. Aşağıdaki şekilde sol-jel prosesi kısaca özetlenmektedir.



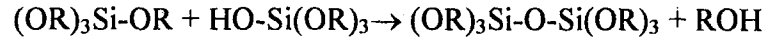
Katı partiküllerin sıvı içerisindeki kolloidal süspansiyonu "sol" olarak bilinmektedir. Kolloidal süspansiyon veya emülsiyon metodu polimerler veya polimer partikülleri seramik malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Sol-jel prosesinde değişik fonksiyonel grup içeren metal veya ametal kolloidleri metal-organik bileşikleriyle hazırlanmaktadır. Tetraetoksi silan, tetraetil ortosilikat, (TEOS), bu prosede kullanılan başlangıç malzemelerine verilebilecek en iyi örnektir. Metal alkoksit bileşikleri organometalik bileşik değildir çünkü, metal-karbon bağına direkt olarak içermemektedir. Metal alkoksitler su ile çok iyi reaksiyon verdiklerinden sol-jel prosesinde sol hazırlamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşağıda gösterildiği gibi metal alkoksit bileşiği kısmen veya tamamen su ile hidroliz olmaktadır.



Kısmen hidrolize olan iki molekül kondense olarak aşağıdaki yapıyı oluşturmaktadır.



veya

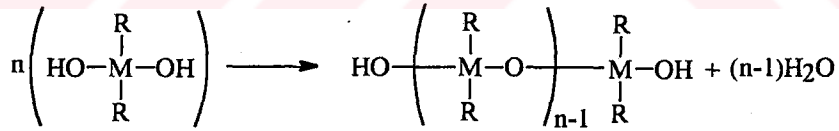


Kondensasyon sonucunda su veya alkol gibi ürünler elimine olmaktadır. Bu tür reaksiyonlar alkol veya su eliminasyonuna devam ederek polimerizasyon ile daha büyük silikon yapılarını oluşturmaktadır.

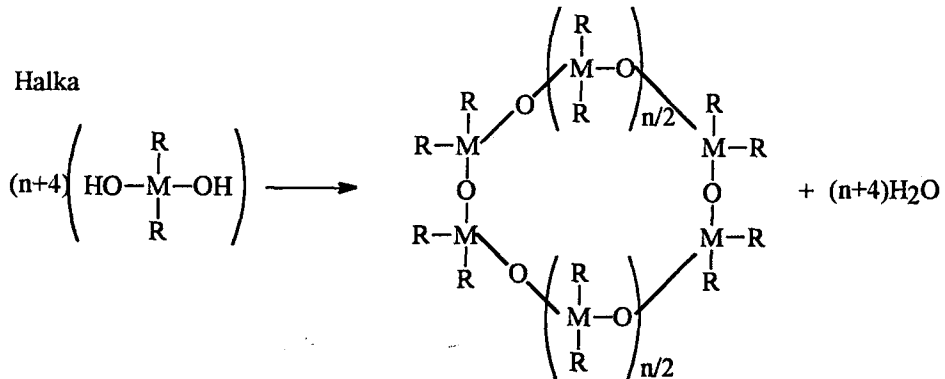
Dimer



Zincir



Halka



Şema 1.1 Metal-alkoksi bileşiklerinin polimerizasyonu

Monomerin oluşturduğu bağ sayısı fonksiyonalite “f” olarak bilinmektedir. Normal oksit monomerleri için $f=2$, bifonksiyonel, $f=3$, trifonksiyonel, $f=4$ tetrafonksiyonel v.b. $f>2$ olduğu durumlarda, zincir çapraz bağlanarak üç boyutlu yapıyı oluşturmaktadır. Silikon alkoksit polimerleştiği zaman dallanmış yapıda polimerler elde edilmektedir. TEOS ise tetra fonksiyonel olduğundan , belirli koşullarda dörtten az ligand kondense olurken çok az dallanma gözlenir.

Polimerizasyon sonucunda elde edilen bu yapıların sol olabilmesi için , katı fazın 1nm den büyük oksit partikülleri içermemesi gerekir. $f>2$ ise bağ oluşumları rastgele olabildiği gibi sol aglomere olabilir.

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

Jel oluşumunda moleküller arası etkileşimler kovalent bağlarla olabildiği gibi van der Waals etkileşimleri ile de olabilir. Jel yapısındaki süreklilik, katı veya sıvı fazda birbirinden bağımsız hareketliliği belirtmektedir¹⁷.

Yukarıda tanımları yapılan sol ve jel kavramları genel tanım olarak verilmektedir. Değişik fakat anlam olarak aynı izahlar değişik çalışmalarda verilmektedir. Brinker ve Scherer ise sol-jel kavramını, seramik materyallerin sol ile hazırlanması, solün jelasyonu ve çözücünün ortamdan uzaklaştırılması şeklinde ifade etmektedir¹⁸. Sol bir akışkan olup sıvı fazda katı partiküllerin Brownian hareketleri ile dispersiyonu, jel ise, en az iki faz içeren katı ağ yapı içerisinde sıvı faz bulunduran sistem olduğuna göre, sol-jel tanımı ara hali belirtmektedir.

Sol-jel prosesinde, çözelti haldeki metal alkoksitler, metal tuz çözeltileri ve metal kompleks çözeltileri kullanılmaktadır. Metal alkoksitler su ile reaksiyon vermesinin kolay olması ve saf olmasından daha yaygın kullanılmaktadır. Hidroliz olduktan sonra yukarıda gösterildiği gibi amorf metal oksit veya oksihidroksi jeline

kondenzasyon ile dönüşmektedir. Bu reaksiyondan faydalanılarak kaplamalar, fiberler elde edilmektedir. Reaksiyon sonucu oluşan alkol kolaylıkla ortamdan uzaklaştırılmakta ve proses kolaylığı sağlamaktadır¹⁹.

Kolloid içerisindeki katı madde, metal , metal oksit, metal oksit-hidroksit veya diğer çözünmeyen bileşikler olabilir. Reaksiyon parametreleri ayarlanarak istenilen gözenek ve kuruma özelliği verilen madde daha sonra, dehidrasyon, jelasyon, kimyasal çapraz bağlama işlemlerine tabi tutulabilmektedir²⁰.

Bu metodun avantajı, reaktanların saflığını, başlangıç ve yardımcı malzemelerin karışımlarının homojenliğinin kontrol edilebilmesi, faz oluşumunun denetlenebilmesi ve değişik şekiller verilebilme kolaylığıdır (Elyaf, ince film, köpük, optik elementler, işlenmiş yüzeyler v.b.) .

Sol-jel teknolojisinin tarihsel gelişimine kısaca göz atıldığında, son yıllarda bu konu ile ilgili çalışmaların yoğunluğu dikkat çekmektedir. Woodhead ve Dislich ise tarihsel gelişimi süresince bu konu ile ilgili çalışmaların dikkate alınmadığını vurgulamaktadır²¹⁻²².

Metal oksit ve oksit-hidroksi jelleri , oksit materyallerinin karakterizasyonu için L.N. Vauquelin tarafından 1797 yılında çalışılmıştır²³. Berthier ise zirkonyum hidroksitin kolloidal olarak elde edilmesi ve yakılması ile çok sert ürün elde etmişlerdir²⁴. 1892 yılında metal hidroksit jelleri oksit bileşiklerinin sentezinde kullanılmıştır. Chraustschoff zirkonyum hidroksit, silika ve alumina jelinden zirkonopiroilit sentezlemiştir²⁵. S.Kistler, 1932 yılında silika jel içerisinde su-alkol yer değiştirmesinden faydalanarak ve daha sonra alkolü ortamdan uzaklaştırarak aerojel elde etmiştir²⁶. Elde edilen jel ise aynı kişi tarafından karakterize edilmiştir. Silikon alkoksit bileşikleri J.J. Ebelmen tarafından ilk defa 1846 yılında sentezlenmiştir²⁷. Bu maddelerin hidrolizi yine o yıllarda çalışılmıştır. Grimeaux demir alkoksit bileşiklerinin kolloidal demir oksitleri hazırlanmasında kullanılabileceğini göstermiştir²⁸⁻²⁹.

1927 yılında, King ve Threlfall hidrolize edilmiş alkoksit silan ile kaplama yaparak eski eserleri koruma altına almışlardır³⁰. 1931 yılında, hidrolize alkoksit silan

kullanılarak, diş, imento, tuğla ve beton katkı maddeleri geliřtirilmiřtir³¹. 1941 yılına kadar değişik bilimsel araştırmalar yapılarak özellikle alkoksi silanlar endüstriye kazandırılmıştır. 1949 yılında Bole, jel-forming metodunu kullanarak seramik elde etmiřtir³². Hidrolize alkoksi silanlar, titan alkoksiklorr, kalay klorürü ve değişik kolloidler cam kaplamada antirefleksif özelliklerinden ötürü kullanılmıřtır³³. Kolloidal silika içerisine çinko, bakır, demir, titan, kalay, kurşun, mangan ve krom katarak kaplamada kullanmak yine o yıllarda çalışılan konular arasındadır³⁴. 1940 lı yıllarda, değişik katalizörler titan, alüminyum ve silikadan sentezlenmiřtir³⁵. Daha sonraki yıllarda, malzemelerin termal dayanıklılığının artırılması için çalışmalar yapılmış ve değişik kombinasyonlar kolloidal sistemler içerisinde denenerek yeni özellikte malzemeler sentezlenmiştir. 1953 yılında, Kimberlein alüminyum alkoksitler ile 0.05-0.10 mikrometre çapında partiküller elde etmeyi bařarmıřtır³⁶. 1960 yılında ise, sol-jel yaklaşımı nükleer endüstri için toryum ve uranyum mikropartikllerini hazırlamada kullanılmıřtır³⁷. H.Schoder ve H.Dislich silikon ve titandan yola çıkararak antirefleksif ince film oluřturmuřlardır³⁸⁻³⁹. TiO₂-SiO₂-TiO₂ ile otomobil camlarının kaplanması, cam-seramik malzemelerin geliştirilmesi, kristal seramiklerin eldesi ile değişik kombinasyonlardaki camlar sol-jel teknolojisi ile hazırlanmıřlardır⁴⁰. 1985 yıllarda ise Schott, elli adet farklı optik malzemeyi sol-jel kaplama ile hazırlamayı başarmıştır.

1950 yılına kadar olan sol-jel çalışmalarının büyük çoğunluğunu seramik malzemelerin hazırlanması, yüzey kaplamaları ile katalitik uygulamalar oluşturmuştur. Organik-anorganik hibrit materyallerin hazırlanması ise son yıllarda çalışılan konular arasında yer almaktadır. Sol-jel teknolojisi;

- a. Yeni materyallerin sentezi
- b. Bilinen materyallerin özelliklerinin istenilen şekilde değiştirilerek gclendirilmesi

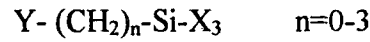
şeklinde araştırmaların konularını oluşurmaktadır.

Organik polimerleşen grupların seramik malzemeler ile beraber ormacer hazırlamada kullanımları ise sol-jel teknolojisinin son çalışmaları arasında yer almaktadır. Seramik malzemelerin ve organik polimerlerin özelliklerini kontrol

edilebilir biçimde birleştirerek değişik özelliklerdeki malzemelerin sentezlenmesi ile çok sayıda yeni materyaller hazırlanabilmektedir⁴¹⁻⁵⁰.

1.2.1. Fonksiyonel silanların yapıları

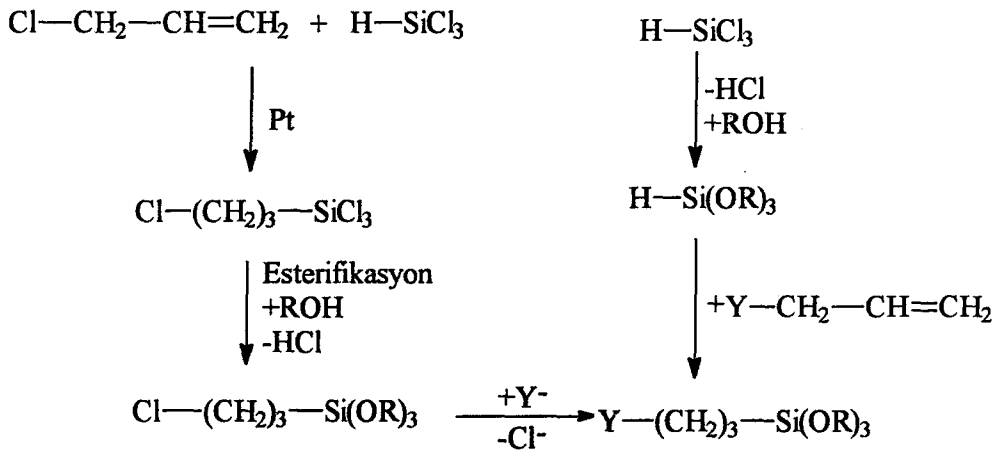
Organofonksiyonel silanların özellikleri moleküler yapı ve verdiği reaksiyonlardan ileri gelmektedir. Organofonksiyonel silanların genel yapıları,



Y= Organofonksiyonel grup (H₂N-, CH₂=CH-, CH₂=C(CH₃)-COO-, HS-, Cl-)

X= Silikofonksiyonel grup (-OCH₃, -OC₂H₅, -Cl, -O-CCO-CH₃)

Organofonksiyonel grup karbon zinciri ile kuvvetlice silisyuma bağlıdır. Silikofonksiyonel grup ise, çoğunlukla alkoksi grupları olup doğrudan silisyuma bağlıdır. Bu gruplar değiştirilerek sentezlenecek malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilmektedir⁵¹.



Şema 1.2 : Organofonksiyonel silanların sentezi

1.3. Kil

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

Killer için bugün bile kesin bir tanım verilmiş değildir. Yaygın olarak birçok meslek grubu tarafından farklı anlamlarda kullanılabilmektedir. Mineroloji kitaplarında üç ayrı tanımı yan yana görebiliriz.

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

Bu tanımlardan üçüncüsü fizikçiler ve kimyacılar tarafından benimsenip kullanılmaktadır.

Genelde kil terimi doğal, toprağa benzer, ince taneli ve belirli miktarda su ile karıştırıldığında plastikleşebilen materyalleri anlatmak için kullanılır⁵².

Gerek dağılımındaki bolluk, gerekse kullanım alanlarındaki olağanüstü boyutlardaki çeşitlilik nedeni ile killer, bugüne kadar binlerce araştırmacı tarafından incelenmiş ve bir o kadar da patente konu olmuştur. Kil mineralleri seramik, petrol arama ve arıtma, kağıt, kauçuk ve organik pek çok kimyasal maddenin gerek üretim ve gerekse arıtımında ham ve yardımcı madde olarak kullanılırlar⁵³⁻⁶¹. Tablo 1.1'de kil minerallerinin bazı kullanım alanları ve amaçları verilmiştir.

Kil Minerali	Endüstri Dalı	Kullanım Amacı
Bentonit, Kaolinit	Seramik	Hammadde
Ca-Smektit, Kaolinit	Petrol	Katalizör, Adsorban
Na-Smektit	Nükleer	Adsorban
Bentonit	Şarap, şıra	Adsorban
Bentonit	Çimento	Katkı maddesi
Bentonit	Tekstil	Adsorban
Na-Smektit	Sabun	Adsorban
Na-Smektit	Kozmetik	Adsorban
Kaolinit, Bentonit	Kağıt	Katkı maddesi
Bentonit	İlaç	Katkı ve koruyucu madde
Na-Smektit	Şeker	Adsorban
Organik kaplı smektit	Boya	Adsorban katkı maddesi
Bentonit	Deri	Adsorban
Bentonit	Mineral	Peletleme
Bentonit	Refrakter	Hammadde

Tablo 1.1: Kil minerallerinin kullanıldığı bazı endüstri dalları ve kullanım amacı

1.3.1.. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Kil minerallerinin sınıflandırılması ve terminolojisi yıllarca gerek ulusal gerekse uluslararası düzeyde tartışılmıştır. İngiltere Mineroloji Topluluğunun Kil Mineralleri Grubu'nun yaptığı bir tanıma göre kristalin kil mineralleri, zincir ve tabakalı yapı olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Tabakalı yapıda olanlar ise 2:1 ve 1:1 grubu olmak üzere ikiye bölünmüştür.

Association Internationale pour L'Etude des Argiles (A.I.P.E.A.) adlı terminoloji ve sınıflandırma alt komitesinin 1963 yılında Stockholm'de yapılan International Clay Conference'ında sunduğu ve 31 ülkenin bilim adamları tarafından kabul edilen sınıflandırma şu şekildedir⁵².

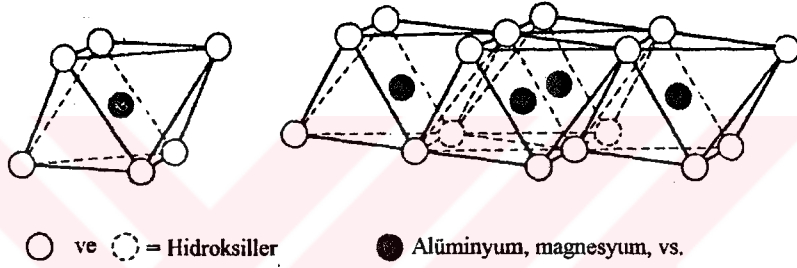
Tip	Grup (x=tabaka yükü)	Alt grup	Örnek
2:1	Pirofillit-talk $x \approx 0$	Pirofillitler	Pirofillit
		Talklar	Talk
	Smektit veya Montmorillonit- sapionit $x \approx 0.5-1$	Dioktahedral smektitler veya montmorillonitler	Montmorillonit, beidellit, nontronit
		Trioktahedral smektitler veya sapionitler	Sapionit, hektorit
	Vermikulit $x \approx 1-1,5$	Dioktahedral vermikulit	Dioktahedral vermikulit
		Trioktahedral vermikulit	Trioktahedral vermikulit
	Mika $x \approx 2$	Dioktahedral mikalar	Muskovit, paragonit
		Trioktahedral mikalar	Biotit, filogopit
	Gevrek mika $x \approx 4$	Dioktahedral gevrek mikalar	Margarit
		Trioktahedral gevrek mikalar	Sibertit, brandisit
2:1:1	Clorit X değişken	Dioktahedral kloritler	
		Trioktahedral kloritler	Penin, proklorit
1:1	Kaolinit-serpentin $x \approx 0$	Kaolinitler	Kaolinit, halloysit
		Serpentinler	Krizolit, lizarid, antigorit

Tablo 1.2: AIPEA tarafından fillosilikatlardan tabakalı yapıda olan kil mineralleri için önerilen sınıflandırma

1.3.2. Kil minerallerinin yapıları

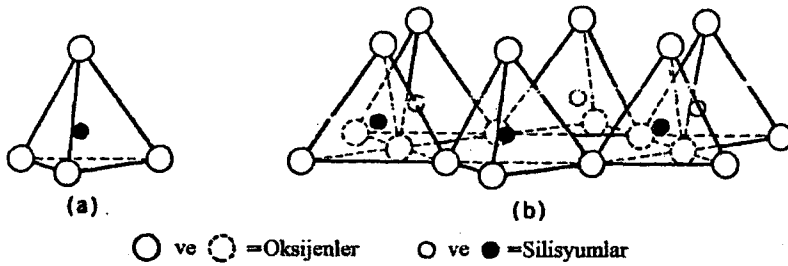
Killerin özellikleri, büyük oranda kristal yapılarına bağlıdır. Kristal yapı üzerindeki çalışmalar birbirinden farklı iki yapısal birim ortaya çıkarmıştır.

Yapı birimlerinden birincisi; merkezde Al, Fe veya Mg atomlarında 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 $Mg_3(OH)_6$ formülü ile gösterilen brusit ortaya çıkar.



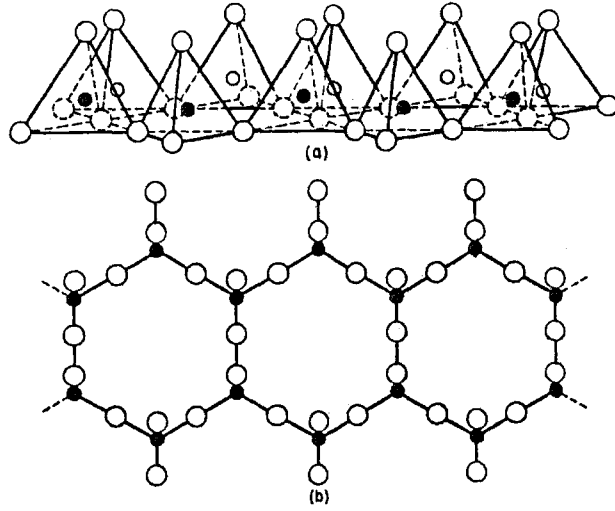
Şekil 1.3: Oktahedral birim hücresi ve birim katmanı

Diğer yapı birimi, merkezde Si atomu köşelerde ise O veya OH iyonlarını içeren düzgün dört yüzlü yani tetrahedral yapıdır.



Şekil 1.4: (a) Tetrahedral birim hücresi ve (b) birim katmanı

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

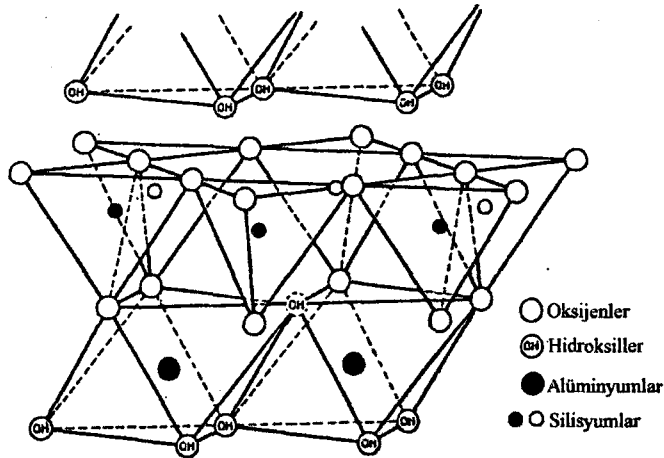


Şekil 1.5: Silika tetrahedral zincirinin (a) yandan (b) üstten görünüşü

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

1.3.3. Kaolinit

Bir silika tetrahedral tabakası ile bir alümina oktahedral tabakasının üst üste gelmesiyle “kaolinit” mineralinin birim katmanı oluşur.

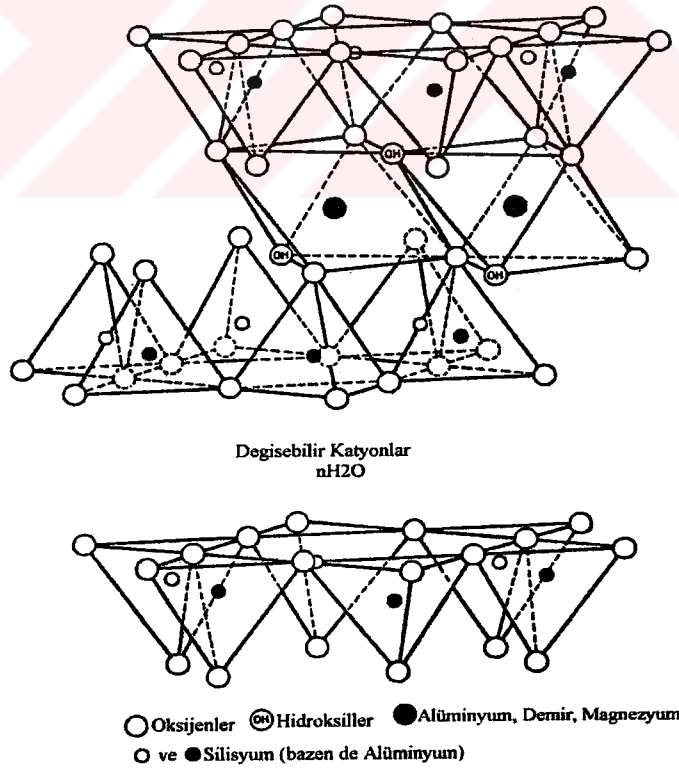


Şekil 1.6: Kaolinit mineralinin birim katmanı

Şekil 1.6'da görüldüğü gibi tetrahedrallerin tepeleri ile oktahedrallerin bir yüzündeki iyonlar yeni bir düzlem oluştururlar. Bu katmanın kalınlığı yaklaşık silika (4.65Å) ve alümina (5.05Å) tabakalarının kalınlıklarının toplamına eşittir. Kaolin şeritlerinin arasına büyük oranda su girmediğinden şişme gözlenmez.

1.3.4. 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 absorplama yeteneği gösterir. Montmorillonit katmanları birbirlerine katmanlar arası su ile zayıfça bağlandıklarından bunlar genleşebilen kil türleridir.



Şekil 1.7: Montmorillonit mineralinin birim katmanı

Büyük ölçüde montmorillonit ve montmorillonitten izomorf iyon değişimleri ile türemiş olan baydelit, saponit, haktorit ve nontronit gibi kil minerallerini içeren maddelere bentonit adı verilir. Bentonitler %75 veya daha fazla montmorillonit içermektedir. Bentonitler içinde kaolin ve illit gibi diğer kil mineralleri ile jips, kuars, rutil, kalsit ve dolomit gibi kil minerali olmayan maddeler de bulunabilir.

Ana minerali montmorillonit olan killere bentonit adı verilmesine rağmen , ana minerali kaolinit olanlara doğrudan kaolinit; ana minerali illit olanlara ise doğrudan illit adı verilmektedir.

Oktahedral tabaka içinde Al^{3+} ve Si^{4+} iyonları yerine Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Li^+ gibi iyonların girmesiyle, tabakaların birbiriyle olan bağlanma niteliği değişir. Böylece daha az yada hiç genişmeyen killer oluşur. Şişen montmorillonit katmanları birbirine daha zayıf, şişmeyen montmorillonitler ise daha kuvvetli bağlanmıştır. Şişenlerin katmanları arasındaki su içinde Na^+ iyonları, şişmeyenlerin katmanları arasında ise Ca^{2+} iyonları vardır. Kısaca, sodyum montmorillonitler şiştiği halde, kalsiyum montmorillonitler çok az şişer. İyon değişimi ile şişen ve şişmeyen montmorillonitler birbirine dönüştürülebilir.

Tabaka merkezindeki Al^{3+} ve Si^{4+} un daha düşük yükseltgenme basamağında bulunan iyonlarla yer değiştirmesi, yük denkleğinin bozulmasına yol açar. Bu denklik, tabakalar arasına giren Na^+ , K^+ ve Ca^{2+} iyonlarıyla yeniden kurulur.

1.3.5. İllit

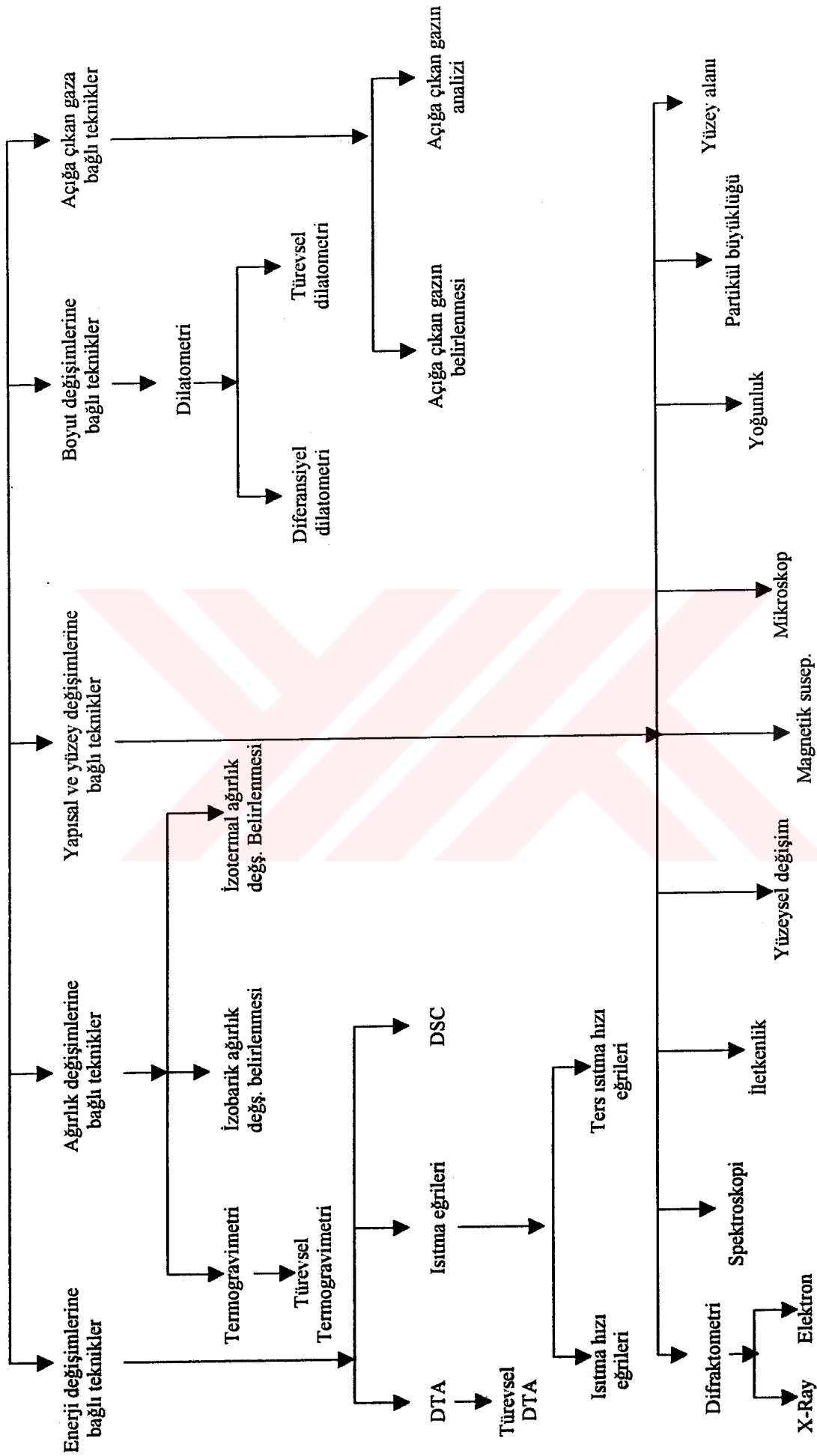
Silika tabakasındaki bazı Si^{4+} iyonları yerine Al^{3+} iyonlarının geçmesiyle montmorillonit mineraline çok benzeyen hidratize mika veya illit oluşur. Montmorillonit mineralinden en önemli farkı Si^{4+} iyonlarının %15'inin yerini Al^{3+} iyonlarının almasıdır. Muskovit içerisinde bu oran %25 kadardır. Bozulan yük denkleği K^+ iyonları tarafından karşılanır. İllit katmanları arasındaki bu K^+ iyonları kilin genişmesini önlemektedir. İllit mineralinin birim katmanı a ve b eksenleri boyunca büyüyerek "hidratize mika" adı verilen yapıyı oluşturmaktadır^{52, 62-65}.

1.4. Kil Minerallerinin Karakterizasyonu

Kil minerallerinin karakterizasyonu için, çok sayıda teknik geliştirilmiştir. Bu tekniklerden Termal analiz ve X-ışınları kırınımı sonuçlarının birleştirilmesiyle mineraller ayırt edilebilir. Ancak ayrıntılı bir çalışmada kimyasal analiz, Elektron mikroskopisi, UV ve IR absorpsiyonu yöntemleri kullanılır. Bunun yanı sıra yüzey alanları, ortalama gözenek yarıçapı ve gözenek boyutları dağılımlarının belirlenmesi kilin kullanılabilirliği hakkında kesin bilgiler verir⁶⁶.

Katı bir örneğe uygulanabilecek analiz yöntemlerini aşağıda tablo halinde gösterebiliriz.





Şema 1.3 Katı örneklerin karakterizasyonunda kullanılan analiz yöntemleri

1.5. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz, bir örneğe ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik yöntemleri ifade eder. Termal analiz cihazlarının ölçüm temeli, analiz edilmek istenen madde üzerine sıcaklığın (ısıtma veya soğutma şeklinde) belli bir program altında verilmesi, verilen sıcaklığa bağlı olarak madde üzerindeki değişimlerin belli tayin sistemleri ile ölçülmesi ve sıcaklığa karşı bu değişimin grafiğe geçirilmesidir⁶⁷⁻⁷⁰.

Maddeler ısıtıldıklarında veya soğutulduklarında çeşitli değişimlere maruz kalırlar. Bu değişimler maddenin hal değişimleri, maddenin entalpisindeki değişimler, yapıdaki uçucu bileşenlerin belli sıcaklıkta sistemden uzaklaşmasından dolayı maddenin ağırlığındaki azalmalar, belli sıcaklıkta maddenin ortam gazları ile reaksiyonu sonucu (oksitlenme gibi) oluşan ağırlık değişimleri, belli sıcaklıklarda maddenin boyutlarındaki değişimler (genişleme, büzülme, vb), yine sıcaklığa bağlı olarak maddenin elektriksel direncindeki değişimler olarak belirtilebilir.

Yaygın olarak kullanılan termal metodları ve bu metodlarla ölçülen niceliklerden bazılarını aşağıdaki tabloda görebiliriz.

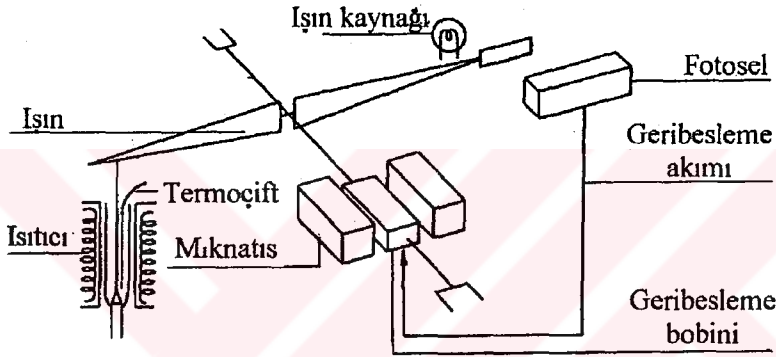
Termal Metod	Ölçülen Nicelik
TG	Örneğin ağırlığındaki değişme hızı
DTA	Örnekte oluşan ısı alış verişi
DSC	Kalorimetrik ölçüm
TMA	Örneğin boyutundaki değişme
EGA	Örnekten uzaklaşan gazların analizi

Tablo 1.3: Termal metodlar ve ölçülen nicelikler

1.5.1. Termogravimetri

Termogravimetri (TG) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülür. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay TG ile incelenebilir. Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin sıcaklık arttıkça uzaklaşması veya maddenin yüksek sıcaklıklarda ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenemez.

Bir termogravimetrik alet başlıca şu bileşenleri içermelidir⁷¹.



Şekil 1.8: TG cihazının şematik gösterimi

1.5.2. Diferansiyel termal analiz

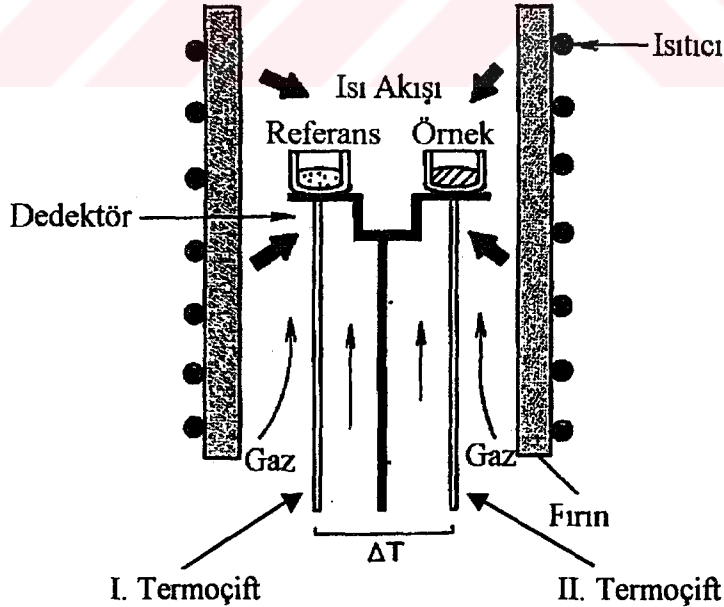
Diferansiyel termal analiz (DTA), bir örnek ile inert bir referans maddesinin aynı koşullar altında ısıtılması sırasında, örnekteki ısı alışverişi nedeniyle, örnek ile referans maddesi arasında meydana gelen sıcaklık farkını kaydeden bir tekniktir.

Örnek ile referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, örnekte bir kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlenecektir. Eğer bu olaylarda örnek maddesinden bir ısı açığa çıkıyorsa, örneğin sıcaklığı referans maddesine göre geçici olarak yükselecek ve bu da DTA eğrisinde ekzotermik pik meydana gelecektir; eğer örnek maddesi ısı soğuruyorsa, örneğin sıcaklığı geçici olarak referans maddesinin sıcaklığının gerisinde kalacak ve bu da endotermik bir pikin oluşmasına yol açacaktır.

DTA'nın kullanımı TG'de daha yaygındır çünkü sadece kütle değişimini içeren tepkimelerle sınırlı değildir. Isının absorplandığı veya verildiği her olaya uygulanabilir. Endotermik olaylara örnek olarak erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon ve desorpsiyon sayılabilir. Adsorpsiyon olayı genellikle ekzotermik bir değişimdir, buna karşılık kristal faz değişimleri ekzotermik veya endotermik olabilir. Kimyasal tepkimeler ise hem endotermik hem de ekzotermik pikler oluşturur.

DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analize uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlemlendiği ve şekli, örneğin bileşiminin tayininde kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı, fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı, örneğin tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenir. Ayrıca eğrinin şekli, tepkime kinetiğinin değerlendirilmesine de yardımcı olur.

Örnek ve referans maddeleri aynı fırın içinde ayrı kaplara konur. Kaplar, çoğunlukla platinden yapılmıştır ve birbirine mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilir. Sıcaklıklar, örnek kaplarına yakın yerleştirilmiş termočiftler ile izlenir ⁷².

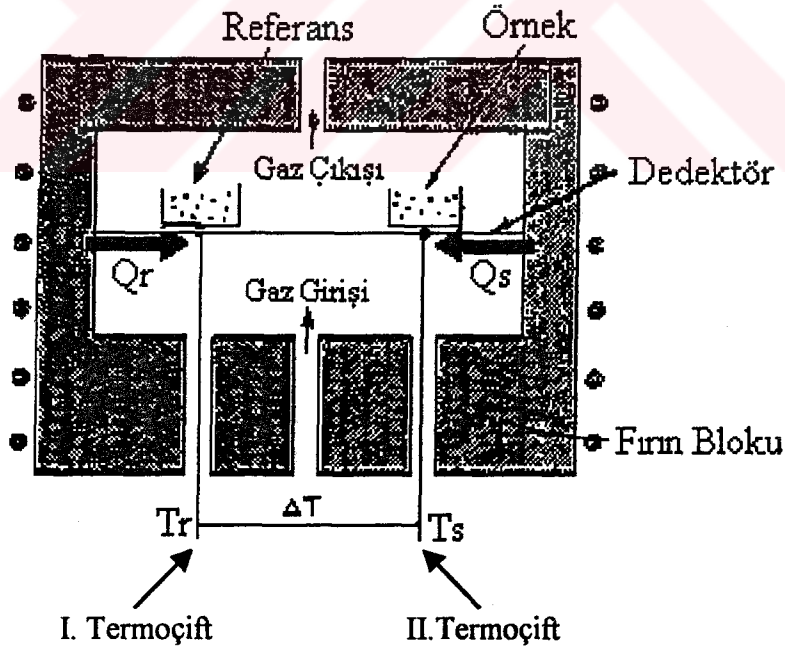


Şekil 1-9: DTA cihazının şematik gösterimi

1.5.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri

Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) 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 sağlanır⁷². DSC eğrileri, eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilen grafiklerdir.

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



Şekil 1-10: DSC Cihazının şematik gösterimi

DSC ile yalnız entalpi değişiminin olduğu olayları değil aynı zamanda örnek ile referansın ısı kapasiteleri arasındaki farka karşı da çok duyarlıdır. Örnek maddesinin veya referansın ısı kapasitesindeki bir değişim taban çizgisinin yer değiştirilmesi şeklinde görülecektir. Gerçek taban çizgisi ile aletin sıfır çizgisi arasındaki farkın (cal/s), ısıtma hızına (°C/s) bölümü, örnek ile referansın ısı kapasiteleri arasındaki farka, ΔC_p (cal/°C) eşittir. Birçok büyük polimerlerin yapılarındaki değişmeler için ΔH çok küçükken, ΔC_p DSC ile nicel olarak ölçülebilir büyüklüktedir.

DTA eğrilerini etkileyen faktörlerin (ısıtma hızı, ısı iletkenliği, örnek boyutları gibi), DSC eğrileri üzerindeki etkileri azdır.

Termal yöntemler, doğal ve üretilmiş maddelerin bileşimlerinin tayin edilmesinde çok yaygın olarak kullanılırlar. Diferansiyel termal ölçümler silikatlar, ferritler, oksitler, seramikler ve camlar gibi inorganik maddelerin termal davranışlarının incelenmesinde kullanılır. Yöntemin en önemli uygulamalarında biri ise faz diyagramlarının oluşturulması ve faz geçişlerinin incelenmesidir. Ayrıca organik bileşiklerin erime, kaynama ve ayrışma noktalarının kolay ve kesin olarak saptanmasını sağlar.

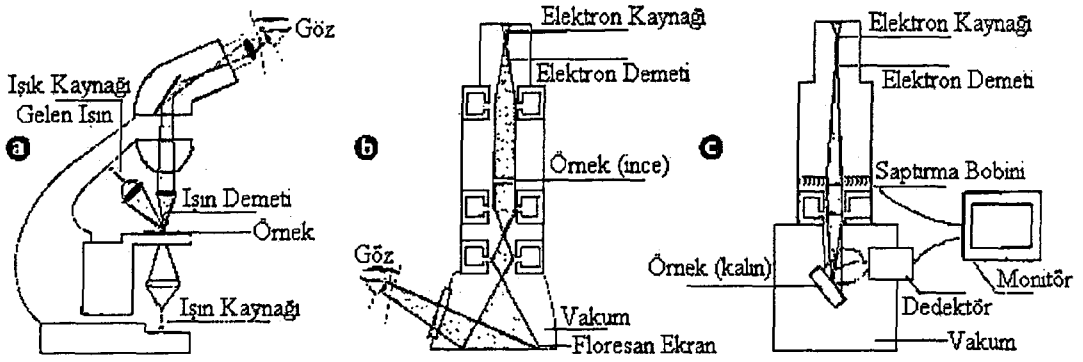
1.6. Elektron Mikroskopisi

Malzeme bilimlerinde giderek önem kazanan konuların başında yüzey karakterizasyonu ve analizi gelmektedir.

Polimerlerin yüzey özellikleri yapışma, kaplama, boyama, sürtünme ve biyoyumluluk gibi birçok uygulama alanları için oldukça önemlidir. Yüzeylerin karakterizasyonunda uzun yıllardır kullanılan ve ayırıcılığı atomik örgü boyutlarında olan taramalı elektron mikroskopisi (SEM) gelmektedir.

Günümüzde kullanılan modern bir ışık mikroskobu, esas olarak bir objektif mercek ve bir de göz merceğin(okü)den oluşmaktadır. Böyle bir ışık mikroskobunun

büyütme gücü 1000X kadar çıkabilir. Bu da gözün 0,0002 mm (0,2 mikron) büyüklüğündeki bir cismi görmesi demektir (çıplak insan gözü yeterli bir ışık kaynağı altında ancak birbirinden 0,2 mm uzaklıktaki iki noktayı ayırt edebilmektedir. 0,2 mm'den daha yakın olan cisimleri tek bir nokta gibi görür).



Şekil 1-11: Işık mikroskobunun (a) geçirimli (b) taramalı (c) elektron mikroskobu ile karşılaştırılması

Elektron mikroskobu optik mikroskoplarla benzer ilkeyle çalışır (şekil 1-11). Ancak, burada farklı olarak ışık yerine elektron demetleri kullanılır ve bu demetler cam mercekler tarafından değil elektromagnetik mercekler (mıknatıslar) tarafından odaklanır. Elektron mikroskoplarının en önemli avantajı çok iyi çözünürlük sağlaması ve optik mikroskoplardan çok daha fazla büyütebilme özelliği olmasıdır.

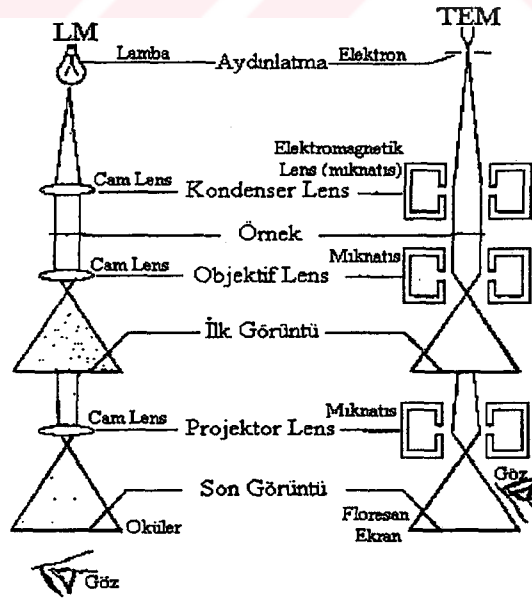
En gelişmiş bir ışık mikroskobu, görünür ışık demeti içerisinde dalga boyu en küçük olan, mavi veya mor ışık kullansa bile ancak yaklaşık 100 nm'lik bir çözümüleme yapabilirken; elektronun dalga boyu ışığınkinden 100 000 defa daha küçük olduğundan bir elektron mikroskobu 0,1 nm'lik bir çözümüleme yapabilir. Bu da 1 000 000 defadan daha fazla bir büyüme gücü demektir.

Elektron mikroskopları; geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) olmak üzere iki farklı şekilde yapılmaktadır.

1.6.1. Geçirimli (Transmission) Elektron Mikroskobu (TEM):

TEM'i bir slayt projektörüyle mukayese edebiliriz. Slayt projektöründe bir ışık kaynağından elde edilen beyaz ışık, bir kondenser mercekten geçirilerek paralel ışın demeti elde edilir. Elde edilen bu demet slaytın (nesnenin) içerisinde geçirdikten sonra objektif lens tarafından ekran üzerine odaklanır ve büyük bir görüntü oluşur. Elektron mikroskobunda ise ışın kaynağı, bir elektron kaynağıyla, cam mercekler ise mıknatıslarla (elektromagnetik lens), projeksiyon ekranı ise elektron çarptığı zaman ışıma yapan bir floresan ekran ile yer değiştirmiştir. Elektron mikroskobunda, elektron kaynağından ekrana kadar olan bütün sistemler vakum altındadır ve örnekler, içerisinde elektron geçecek kadar ince olmak zorundadır.

TEM için hazırlanan örneklerin yeterince ince olması yeterli değildir. Örneğin yalnız iç yapısı değil yüzeyi de oldukça fazla (hatta daha detaylı) bilgi içermektedir. TEM'de bir örneğin yüzeyinden görüntü elde edebilmek için yapılan ilk denemelerde örnek, neredeyse elektron demeti ile paralel durumda (çok küçük bir açıyla) yerleştirilmiştir. Bu durumda elektronlar yüzeye çok küçük bir açıyla çarpar, bu da örneğin çok dar bir bölgesinin odaklanmasına ve görüntünün çarpılmasına neden olur. Bu yüzden TEM tekniği yüzey çalışmalarında daha az kullanılır.



Şekil 1-12: Işın mikroskobu (LM) ve geçirimli elektron mikroskobunda (TEM) ışın ve elektronların izlediği yol

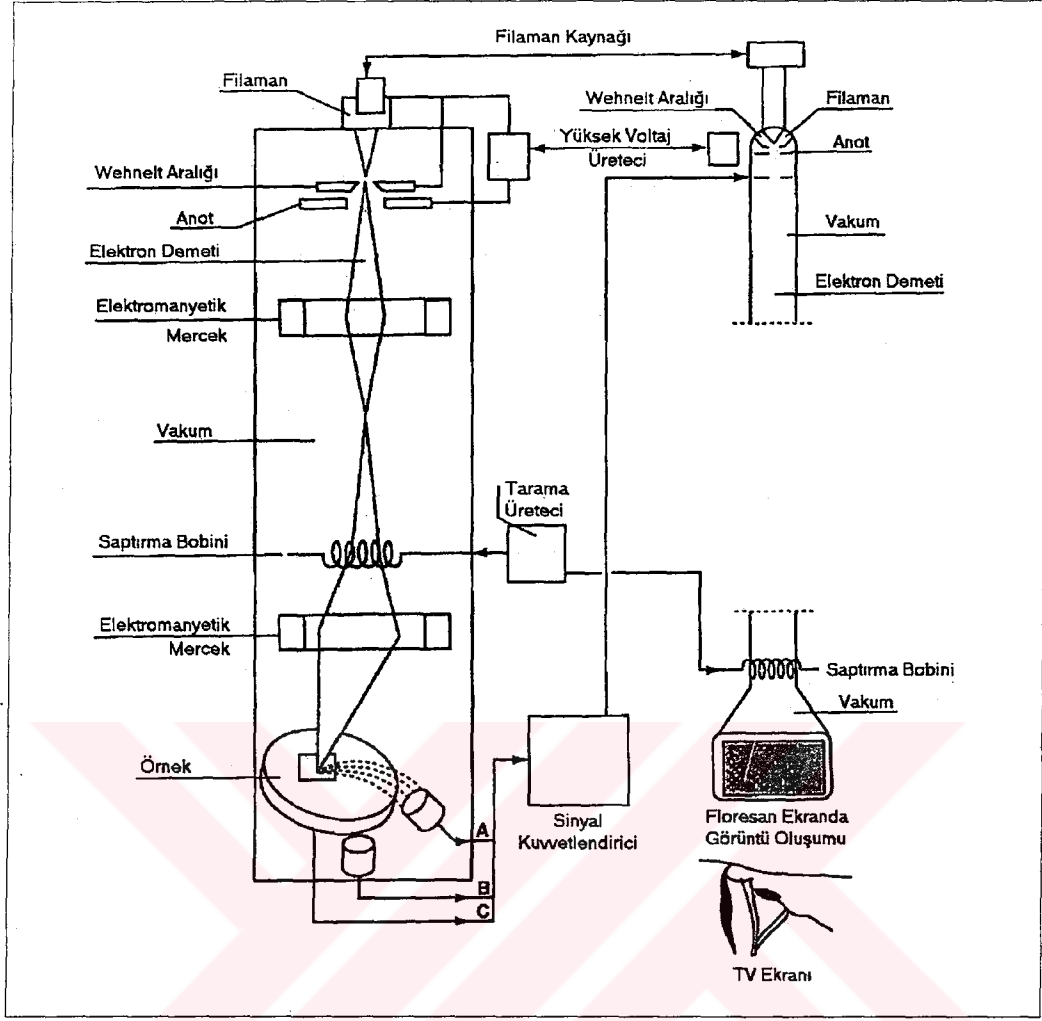
Bir TEM’de dört ana bileşen vardır: Bunlar; elektron optik kolonu, vakum sistemi, elektronik devreler ve bilgisayar programı. Kolon en önemli parçadır. Kolon şekil 1-12’de görüldüğü gibi ışık mikroskobunda bulunan aynı elemanları kapsar. Işık mikroskobunun ışık kaynağı TEM’de bir elektron tabancasıyla, cam mercekler mıknatıslarla ve oküler ise bir floresan ekran ile yer değiştirmiştir. Tabancadan ekrana kadar olan tüm elektron yolu vakum altındadır (aksi halde elektronlar hava molekülleriyle çarpışır ve absorplanır). Böylece son görüntü, yansıtma odası içerisindeki bir pencereden gözlenebilir.

1.6.2. Taramalı (scanning) elektron mikroskobu (SEM):

Taramalı elektron mikroskobu, TEM’de olduğu gibi, bir elektronoptik kolonu, vakum sistemi ve elektronik devrelerden meydana gelmektedir. SEM’de sadece üç adet mercek bulunduğundan kolonun boyu TEM’e göre daha kısa ve örneğin altında mercek bulunmadığından örnek yeri daha geniş yapılmıştır. SEM’de örneklerin yüzeyi incelendiğinden, örnek kalınlığı önemli değildir. Örneğin boyutunu sınırlayan tek parametre, örnek yerinin büyüklüğüdür. Bu da üretici firma tarafından belirlenir. SEM’de, TEM’de bulunmayan tarama ve gösterge devreleri bulunduğundan elektronik sistemi oldukça karmaşıktır (Şekil 1-13).

Elektronoptik kolonunun 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 esnasında elektron bombardımanı ile örnek arasında bir takım etkileşimler olabilir. Bu etkileşimleri genel olarak şöyle özetleyebiliriz:

- a) Örneğin kendisi ikincil elektronlar yayar
- b) Primer elektronların bazıları geri saçılır
- c) Elektronlar örnek tarafından absorblanır
- d) Örnek X-ışınları yayar



Şekil 1-13: SEM'in şematik gösterimi

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

Monitördeki görüntünün büyüklüğü ile örnek üzerinde taranan alanın büyüklüğü arasındaki oran büyütme miktarını verir.

Elektron demeti tarafından ekrana düşürülen bir çizginin uzunluğu
SEM Büyütme Oranı = -----
Örnek üzerinde elektron demetinin bir izinin boyu

SEM'de büyütme ve çözünürlük tamamen, örneği tarayan ışın demetini kontrol eden elektronik devreler yardımı ile belirlenir. Maksimum büyütme genellikle 300 000-600 000X'dır.

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 entrümantal parametreler de rezolüsyon üzerinde etkilidir. Optimum koşullar altında 1 nm 'lik rezolüsyona ulaşmak mümkündür.

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 ve 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 yöntem olan karbon kaplama işlemi, örnek üzerine gelen elektron demeti ile örneğin elektriksel kontağının sağlanması, dolayısıyla tarama işlemi sırasında ekranda görüntünün (örnek yüzeyinin elektronlarla haritasının çıkarılma işleminin) elde edilmesi için kullanılır⁷³⁻⁷⁶.

1.7. X-Işınları Kırınımı Yöntemi

Katı maddelerin çoğu kristaldir. Kristaller ise düzlem yüzeylerin sınırlandığı 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 yapıtaşlarının uzayda dizilişiyle oluşturulur. Basit kristallerde (bakır, gümüş, altın, demir, alüminyum ve alkali metaller) en küçük yapısal birimler tek atomlardır. Ancak, en küçük yapısal birim birkaç atom veya molekül olabilir.

Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bu bazın uzayda tekrarlanmasıyla kristal oluşur. Bir örgü a_1 , a_2 , a_3 gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Bu durumda, örgü, uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisidir (Bunun iki boyutlu karşılığı "ağ" adını alır.). Örgü ve baz kavramları arasındaki bağıntı şöyle ifade edilebilir: Örgü+Baz=Kristal Yapı.

Uzayda bir kristal düzlemi, aynı doğru düzlemi üzerinde olmayan üç nokta ile belirlenir. Eğer bu noktalar farklı birer kristal eksenini üzerinde yer alıyorsa, düzlemi belirten noktaların koordinatları a , b , c gibi örgü sabitleri cinsinden verilebilirler.

Ancak, kristal yapı analizleri için daha kullanışlı bir yöntem, her bir düzlem için indisler tanımlanmalıdır. Bu indisleri belirleyen kurallar şunlardır.

- Belirtmek istenen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalar örgü sabitleri a , b , c cinsinden bulunur.
- Bu sayıların tersleri alınır ve aynı orana sahip en küçük üç tamsayı elde edilecek şekilde indirgenir. Bir parantez içinde (hkl) gösterilen bu sayı kümesi o düzlemin indisi olur.

(hkl) indisleri bir düzlemi veya birbirine paralel tüm düzlemleri belirtebilir. Bir düzlem, eksenlerden birini negatif tarafta keserse buna karşılık gelen indis negatif olur ve indisin üzerinde bir “-“ işaretiyle gösterilir.

Kristal yapı foton, nötron ve elektronların kırınımı yoluyla incelenir. Kırınım dalga boyuna ve kristal yapısına bağlıdır.

Bir kristalden kırınım olayının basit bir açıklaması W.L.Bragg tarafından yapılmıştır. Gelen bir dalganın kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalardan yansımalarının bir düzlem aynadaki gibi (yani, yansıma açısı=geliş açısı) olduğunu varsayalım. Kırınım olayı farklı tabakalardan yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur. Burada yansıma sırasında X-ışınlarının elastik olarak saçıldığı, yani enerjilerinin değişmediği varsayılır.

Paralel örgü düzlemlerinin d aralıklarla sıralandığını varsayalım. Gelen ışın kağıt düzlemi içindedir. Komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d \sin\theta$ olur ve θ düzlemlerle olan açıdır. Yapıcı girişim olayı için, ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki bu yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekir: $2d \sin\theta = n\lambda$. Bu, Bragg yasasıdır. Bragg yansımalarının gerçekleşebilmesi için $\lambda < 2d$ olması gerekir.

Bir tek düzlemden yansımanın düzlem ayna gibi olmasına rağmen, ancak belirli θ açılarında tüm paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar yapıcı girişim sonucu kuvvetli bir yansımaya yol açarlar. Her düzlem ideal bir yansıtıcı olsaydı sadece birinci düzlemden yansıma olur ve her dalga boyunda yansıma gerçekleşirdi. Fakat, her düzlem gelen ışının sadece 10^{-3} - 10^{-5} oranlarında yansıtır ve ideal bir kristalde Bragg yansımalarının oluşması için 10^3 - 10^5 sayıda düzlem gerekebilir.

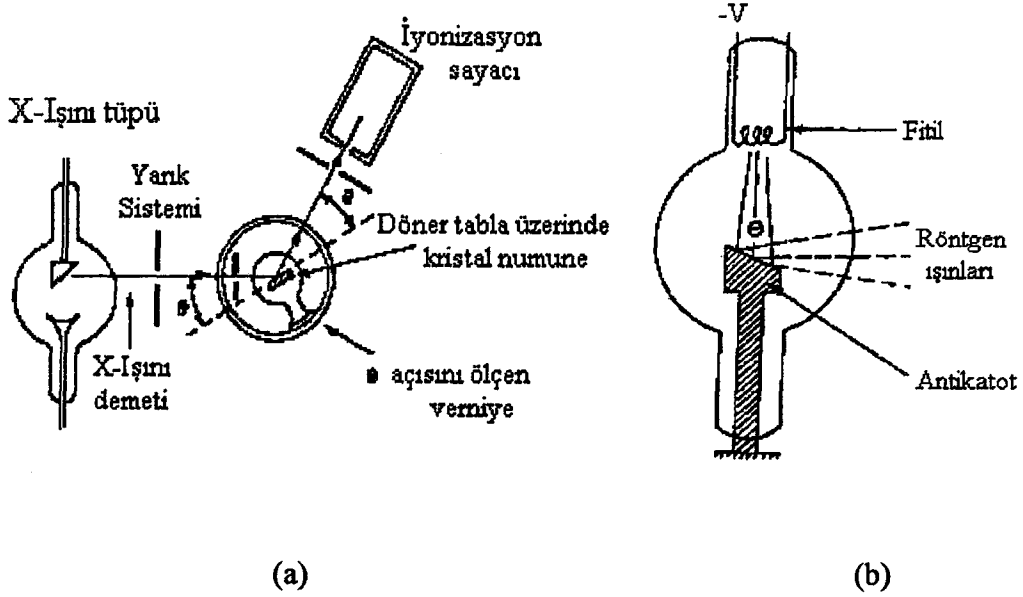
X-ışınları ile yapılan kristalografi çalışmalarında tek kristal ve toz kırınım yöntemi kullanılır.

Tek kristal yönteminde, X-ışınları bir kolimatör yardımı ile filtre edilerek, döner bir eksen üzerine takılı olan örnek kristalin üzerine düşürülür ve kırınım

uğrayarak kristalden çıkan demet, kristali saran bir fotoğraf filmi üzerine kaydedilir. Bu metotta dikkat edilecek önemli noktalardan bir tanesi, kristalin belirli düzlemlerinden birisinin dönme eksenine paralel olarak yerleştirilmesidir. Bunu sağlamak amacı ile kristal bir gonyometre üzerine yerleştirilir. Bu metodun sağladığı en büyük avantaj, ortaya çıkan yansımada kristalin ayrı düzlemler takımına ait yansımaların birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilmesidir.

Toz kırınım yöntemi, kristal yapı hakkında bilgi edinmek amacı ile en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu yöntemin en büyük avantajı tek kristal kullanılmadan kristal desenini bulmayı mümkün kılmasıdır. Bu yöntemde, toz haline getirilmiş kristal örneklerinin üzerlerine belirli bir doğrultudan tek dalga boyulu X-ışınları düşürülür. Örnek üzerine düşen X-ışınları tek dalga boyulu olmakla birlikte, kristallerin bu ışının geliş doğrultusuna göre yönelmeleri değişik olacaktır.

Bu şekilde yönelen kristallerden pek çokları kırınım için uygun yönelimlere sahip olmayabilirler, ancak pek çokları da uygun doğrultuda olacak ve hatta birbirlerinden çıkan kırınıma uğramış ışın demetlerini de kuvvetlendireceklerdir. Öyleyse toz örneğin kütlesi, olası tüm eksenler üzerinde bir kez çevrilen tek kristal gibi düşünülebilir ve bu kristalin verebileceği tüm parıldamaları verebilir ⁷⁶⁻⁷⁹.



Şekil 1.14: X-ışınları difraktometresinin şematik gösterimi (a), X-ışınları tüpü (b)

1.8. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometresi

İnfrared absorpsiyon spektroskopisi, yapısal analizlere evrensel olarak uygulanan hızlı, ekonomik ve örnek tüketmeyen fiziksel bir yöntemdir. Teknik o kadar çok yönlüdür ki hem kristal yapı çalışmalarının fiziksel parametrelerinin incelenmesinde hem de iki madde arasındaki ilişkiyi ve saflığını kontrol etmede oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. IR tekniği kil mineralojisi ve toprak bilimlerinde oldukça yaygın olarak kullanılan basit bir tekniktir⁸⁰.

İnfrared ışınması, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunur ve dalga boyu 0,8-500 μm (dalga sayısı 12500-20 cm^{-1}) olan ışımalardır. 12500-4000 cm^{-1} bölgesine yakın infrared bölgesi, 4000-400 cm^{-1} bölgesine infrared ve 400-20 cm^{-1} bölgesine uzak infrared bölgesi denir. Yakın ve uzak infrared bölgeleri organik maddelerin yapı analizinde pek yararlı değilken infrared bölgesi oldukça yararlıdır.

İnfrared spektrumları iki türlü bilgi verir: (a) Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur. (b) İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır.

İnfrared bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. İnfrared ışınmasının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapmaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak titreşme genliklerini artırır. İnfrared soğurma bandları olarak görülen titreşimler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşimlerdir.

Moleküllerdeki titreşim hareketi iki türdür: (a) Gerilme titreşmesi ve (b) Eğilme titreşmesi. Gerilme titreşmesinden bağ eksenine doğrultusunda ritmik hareketlerin olması anlaşılır. Eğilme titreşmesinden ise aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketleri anlaşılır. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türdür. Organik bileşiklerde, fonksiyonlu gruplar için belli gerilme ve eğilme titreşmeleri vardır ve infrared bölgesi spektrumlarında, fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bandlarının görüldüğü 4000-1500 cm^{-1} bölgesine fonksiyonlu grup bölgesi denir.

1500-400 cm^{-1} bölgesindeki soğurma bandları ise tek tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine aittir ve iki bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak için incelenir. Bu bölgeye infraredte parmak izi bölgesi denir¹²⁸.

İnfrared spektrofotometrelerinin spektrum kayıt hızının düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı sorunların olduğu bilinir. Spektrum kaydı dakikalar aldığı için hızlı işlemlere, örneğin kromatografi kolonu çıkışındaki maddelere uygulanamaz. Günümüzde, infrared spektrumlarının kaydı için yeni bir yöntem olan Michelson interferometresi kullanılır. İnterferogramın Fourier dönüşümünü yapmak amacıyla spektrofotometreye bağlanmış bir bilgisayardan faydalanılır. Fourier Transform İnfrared (FTIR) spektrofotometresinin eski yöntemle göre pekçok üstünlükleri vardır. Her dalga boyunu tek tek taramadığı için spektrum birkaç saniyede alınır. Yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir. Spektrum dijital şekilde kaydedildiğinden bir karışımın analizinde bileşenlerden birinin spektrum verileri karışımın spektrum verilerinden çıkarılarak diğer bileşenlerin spektrum verileri elde edilir⁸².

1.9 Amaç

Bu çalışmaya başlamadan önce yapılan literatür taramalarında, killerin, polimerik ve organik maddelerle olan kompozit materyallerine sıkça rastlanmıştır⁸³⁻⁹². Ancak, bu tür kompozitlerde organik moleküller ve polimerik malzemeler kil tarafından ya adsorplanmakta ya da tabakaları arasına giren bu moleküllerle zayıf hidrojen bağları yapmaktadır. Killerin kovalent bağlar ile polimere bağlandığı çalışmalara literatürde rastlanmamıştır.

Bu çalışmada kil-polimer hibrit materyalleri sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanacak ve fizikokimyasal özellikleri incelenecektir. Bu nedenle, doğal materyal olan kil minerallerinden başlayarak sol-jel yöntemi ile kil-polimer kompozit materyalleri kaolin ve bentonit grubu mineraller kullanılarak hazırlanacak ve yapısal karakterizasyonu yapıldıktan sonra teknolojik kullanımları araştırılacaktır.

Kil-polimer hibrit materyalleri sentezlenirken meydana gelebilecek olası reaksiyon koşullarını yenmek için sol-jel metodu seçilmiş ve çok sayıda yeni materyaller hazırlanmıştır. Özellikle çevre ve su teknolojisi alanında endüstriyel ve evsel atık sularıyla içme suyunun temizlenmesi, yüksek bir yatırım gerektirdiğinden elde edilecek olan materyaller arıtım teknolojisinde su için şu ana kadar kullanılan klorlama ve ozonlama sistemlerine bir alternatif olarak denenecektir. Ayrıca bentonit minerali bakımından oldukça zengin olan Malatya yöresinin⁹³, bu kaynaklarını teknolojik olarak kullanma imkanları araştırılacaktır.

Silanlar su ile katalizör yanında hidroliz reaksiyonlarını kolaylıkla vermektedir. Hidroliz hızı aşağıdaki faktörlere bağlıdır⁹⁴.

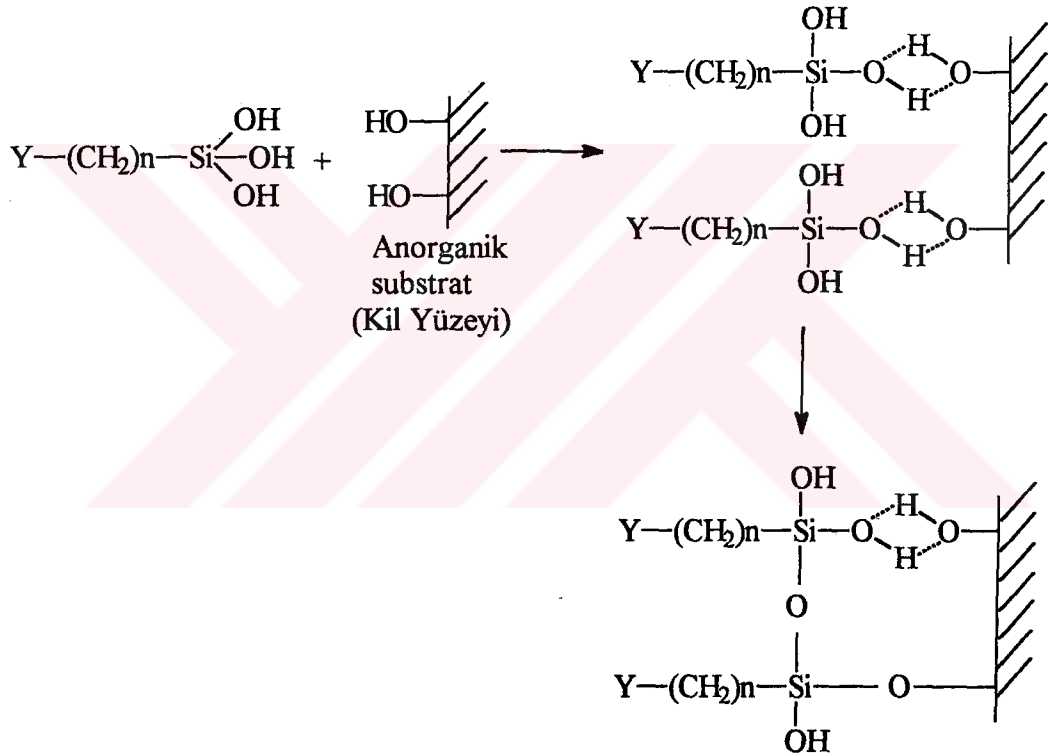
- Derişim,
- pH değeri
- Katalizör miktarı ve türü
- Organofonksiyonel grup türü
- Silikofonksiyonel grup türü

Aminosilanlar katalizör gerektirmeksizin hidrolize uğradığı halde diğerleri için uygun ortamların sağlanması gerekir. Hidroliz olma kolaylığı,

-Cl> -OC(CH₃)> -OCH₃> -OC₂H₅> OC₃H₇ şeklindedir⁹⁵.

Kil yüzeyine bağlanma:

Silanol ile anorganik yüzeydeki -OH gruplarının kimyasal bağlarla birbirlerine bağlanması



Şema 1.4: Silanolün anorganik yüzeye bağlanması

şeklinde olmaktadır⁹⁶. Ve silanol gruplarının anorganik substrata bağlanması etkileyen parametreler ise⁹⁷;

1. Silikofonksiyonel grup : Silikofonksiyonel grup reaksiyon hızı ve wetting (nemlendirme) özelliğini önemli oranda etkilemektedir.

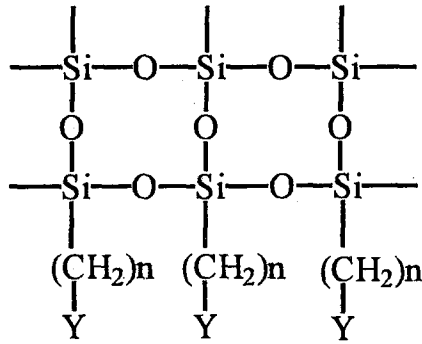
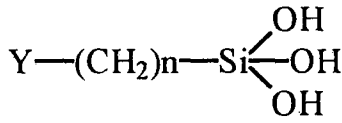
2. Organofonksiyonel grup: Nemlendirme ve film özelliklerini önemli oranda etkilemektedir.
3. Katkı maddeleri: Çözücüler, asit ve baz katalizörleri silanolün inorganik yüzeye bağlanmasını önemli ölçüde etkilemektedir.
4. Kurutma: Ön işlemden sonra ortamdaki suyu uzaklaştırmak için ve kondensasyonu tamamlamak için kurutma işlemi uygulanacağından önemlidir.
5. Anorganik Substrat: Silanlar ile çok sayıda anorganik substrat etkileştirilebilmektedir. Örneğin demir, alüminyum, çinko ve bakır v.b. veya doğal taşlar, beton, kireç taşı, tuğla v.b. ancak silanların kimyasal bağlarla yapıya doğrudan bağlanabilmesi için anorganik substrata kondense olabilir -OH gruplarının bulunması şarttır.

Bu amaç için denenen inorganik substratlar aşağıda verilmektedir. Yukarıdan aşağıya inildikçe silanolün bağlanması güçleşmektedir.

- Silika
- Kuartz
- Bentonit
- Kaolin
- Diğer killler

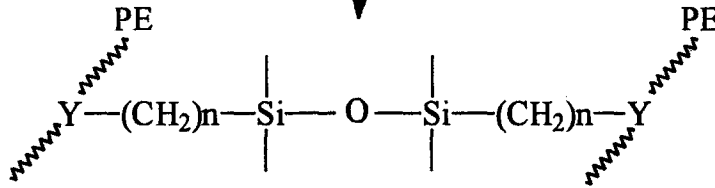
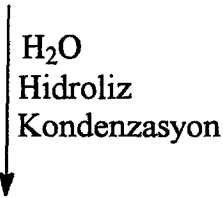
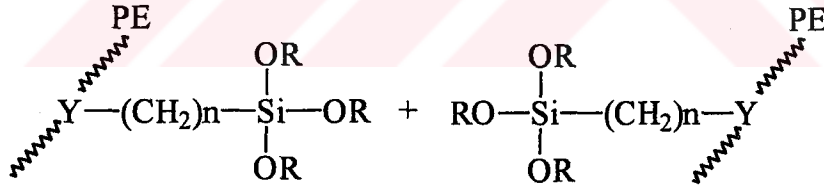
Kondenzasyon:

Silanoller kendi kendilerine uygun ortamlarda kondense olabilirler. Reaksiyon hızı, silan derişimine, katalizör türü ve miktarına, ortamın pH' ına ve ilave edilen katkı maddelerine bağlıdır. Sulu çözeltideki silanların raf ömrü sınırlı olduğundan amino silanların dışında olanların uzun süre bekletilmesi imkansız olup kendi kendilerine kondense olurlar⁹⁸.



(a)

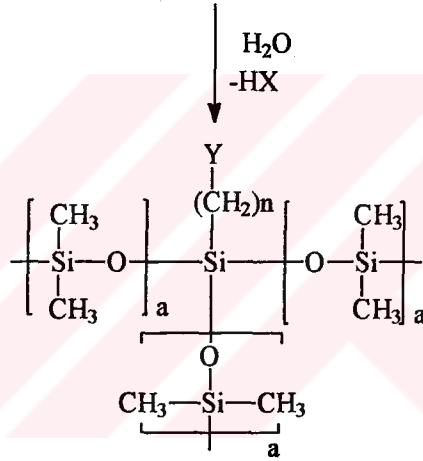
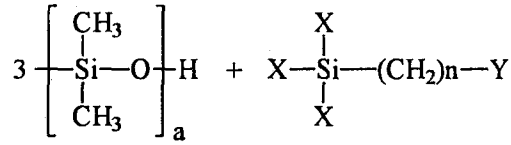
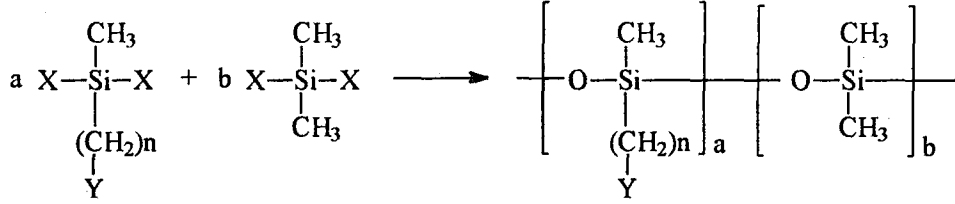
Silanollerin kendi kendilerine kondense olmalarından faydalanılarak değişik sayıda farklı özellikte materyaller hazırlanmıştır.



(b)

Şema 1.5: Silanollerin kendi kendilerine kondenzasyonu

Fonksiyonel silanların hazırlanması ve hidroliz edilmesi ile aşağıda gösterildiği şekilde yeni malzemeler hazırlanabilmektedir.



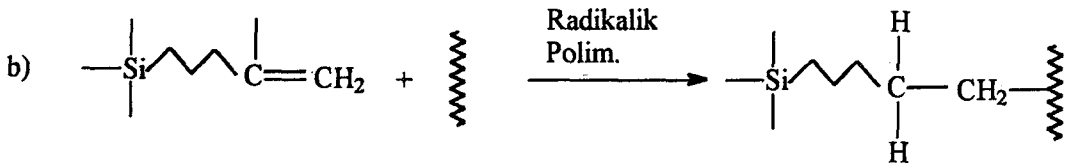
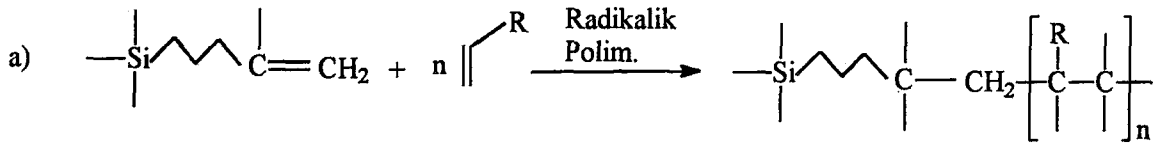
Şema 1.6: Fonksiyonel silanların sentez ve hidrolizi

Organofonksiyonel silan gruplarının polimerlerin fonksiyonel grupları ile etkileştirilmesi ile anorganik sübat , silan köprüsü ile çok sayıda polimerlere bağlanmıştır⁹⁹.

Değişik silanlar denenerek optimum bağlanma koşulları araştırılmıştır. Termoplastik ve termoset polimerler için seçilecek silan tipinin önemi büyük olduğundan çok sayıda polimer denenmiştir. Aşağıdaki tabloda polimerler, fonksiyonel grup tipi ve kullanılan sol-jel materyalleri gösterilmektedir.

Polimer	Organo-fonksiyonel Grup	Tercih Edilen Silan
Poliester	Metakrilik	MEMO
Poliakrilat	Metakrilik	MEMO, VTMO, VTEO
	Epoksi	GLYMO
	Amino	AMEO
	Vinil	DAMO
Polistiren	Epoksi	GLYMO
	Vinil	VTMO
	Metakrilik	MEMO
Poliakrilonitril	Glisidil	GLYMO
	Metakrilik	MEMO
Polivinilimidazol	Metakrilik	MEMO

Tablo 1.4: Hibrit materyallerde kullanılan fonksiyonel gruplar ve metal alkoksi bileşikleri



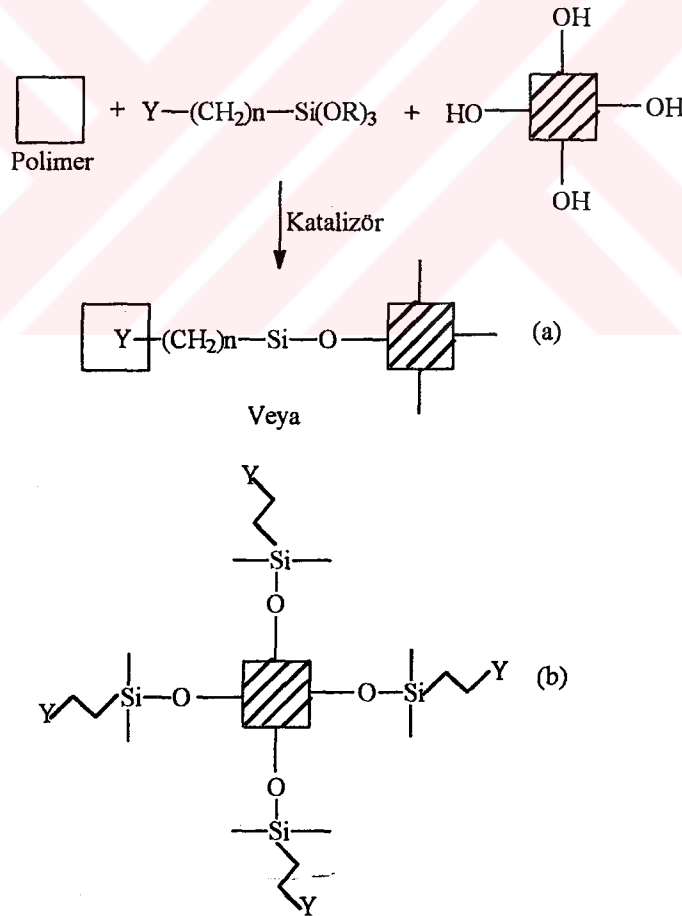
Şema 1.7: Vinil türevli organofonksiyonel silanların kopolimerizasyonu

Gerek polimerin doğrudan kullanılması, gerekse monomer ile başlatılan polimerik sol-jel materyallerin, oramacerlerin, eldesinde kullanılan silan tipinin ve organofonksiyonel grubun çeşitliliği örnek hazırlamayı etkileyen en önemli parametreler arasında görülmektedir¹⁰⁰⁻¹⁰².

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

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

Mekanik özellikler, nem ve korozyon dayanıklılığı, elektriksel özellikler bu yöntemle kontrol altına alınmakta ve proses koşullarında viskozite ve newtonian akışkanlık özellikleri geliştirilebilmektedir¹⁰³.



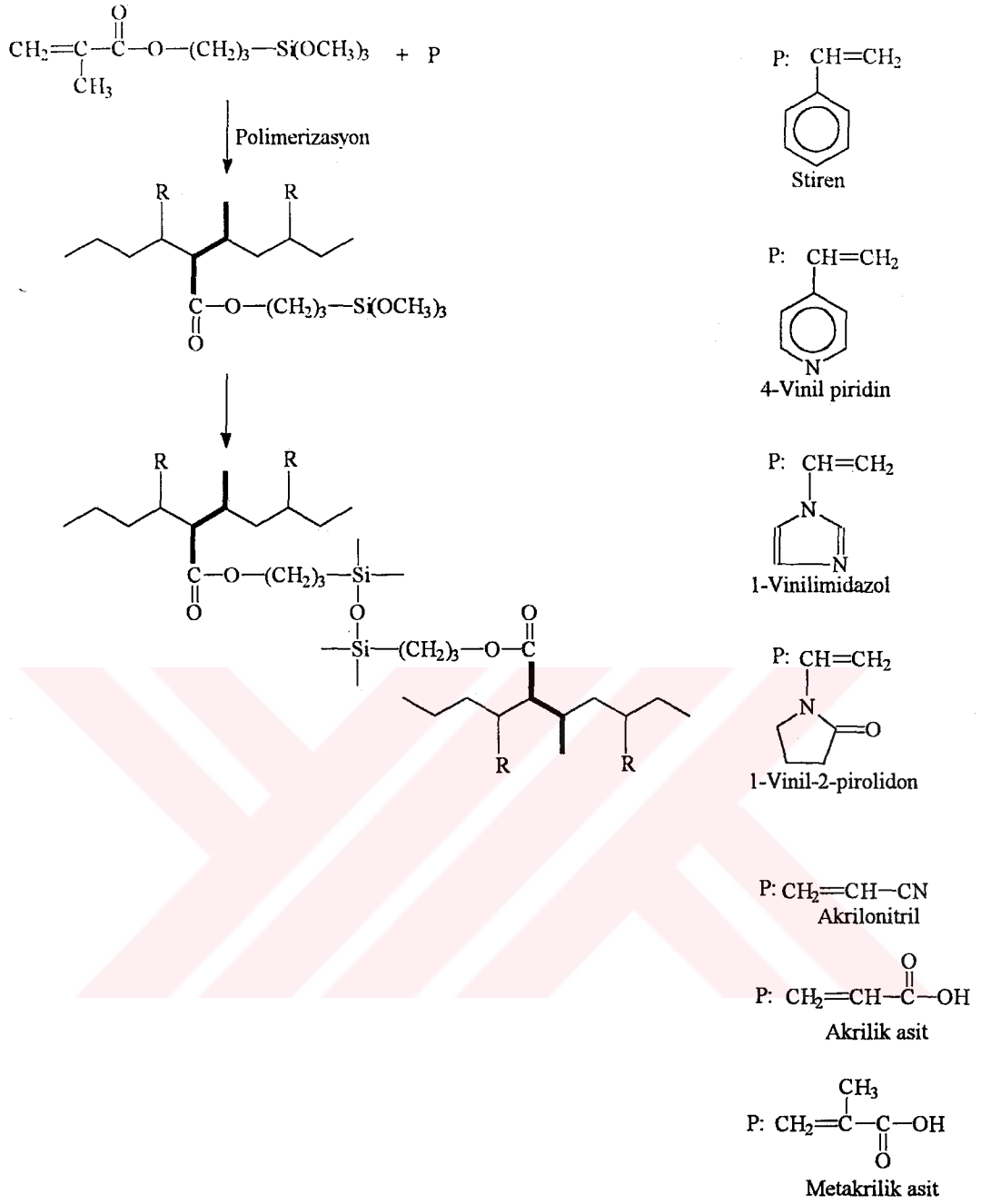
Şema 1.8: Organofonksiyonel grup içeren silisyum alkoksit bileşikleriyle hibrit materyal sentezi

Yukarıdaki şemada (1.8) gösterildiği gibi, polimerik yapı anorganik yapı ile kimyasal bağla bağlanarak özellikleri geliştirilmiş yeni materyallere dönüşmektedir (a), diğer taraftan yüzey modifikasyonu yine silan türevleri ile sağlanabilmektedir (b). Bu etki, anorganik yapıların yüzey özelliklerinin değişmesiyle izah edilebilmektedir¹⁰⁴. Organofilik formülasyon ile daha iyi proses koşulları sağlanabilmektedir, adezyon köprüleri ile de neme karşı kararlılık sağlanmakta bu da ürün özelliklerini iyileştirmektedir¹⁰⁵.

Polimerik organofonksiyonel silanlar yeni organofonksiyonel silanların sentezlenmesi açısından önemlidir. Bu şekilde elde edilen materyaller özellikle minerallerle etkileştirilebildiğinden endüstriyel açıdan önemlidir¹⁰⁶⁻¹⁰⁷.

Bu tür yapıların sentezlenebilmesi silikofonksiyonel grup, uygun organofonksiyonel grup, polimer ile uyum, akışkanlık aktivitesi, adezyon özellikleri ve iyi film oluşturabilecek yapıların tercih edilmesi gerekmektedir.

Akrilat sistemlerinde organofonksiyonel silanların kullanımı aşağıdaki şekilde verilmektedir. γ -metakriloksi propil trimetoksisilan kullanılarak hazırlanabilecek polimer örnekleri ve reaksiyon şeması ise,



Şema 1.9: γ -metakriloksipropil trimetoksi silan'ın vinil türevli momomerlerle kopolimerizasyonu

şeklindedir.

Organik-anorganik kompozit materyallerin sol-jel yöntemi ile hazırlanması bilimsel olduğu kadar endüstri uygulamaları açısından oldukça önemlidir. Organik

ve anorganik fazın kimyasal ve fiziksel özelliklerinin yeni ürünlerde bir arada olması ile hazırlanan materyaller için "hibrit" terimi kullanılmaktadır¹⁰⁸. Her iki fazın özellikleri ile hibrit materyallerin özellikleri tam olarak izah edilemez, çünkü yeni materyalde her iki fazın özelliklerinden daha iyi özellikler söz konusudur.

Tek bir materyal içerisinde özellikleri kontrol edilebilir şekilde bir arada tutmak için anorganik yapının yanısıra organik yapının da özelliklerinden faydalanılmaktadır. Killer bu konuda doğal kaynak olarak seçilmiştir. Polimerlerin özelliklerinin kil yapıları ile değiştirilmesi iki türlü olmaktadır.

1. Kil ve polimerlerin interkalasyonu ile hazırlanan sistemler
2. Polimerin doğrudan kile bağlandığı sistemler

Toluenin Cu(II) montmorillonit üzerindeki transalkilasyon reaksiyonları ve polimerizasyonu yapılmış ve ESR, NMR ve X-ray difraksiyon teknikleri ile yapı karakterize edilmiştir¹⁰⁹. Bu çalışmada oligomer düzeyinde malzemeler elde edilebilmiştir. Etkileşim sadece kilin polimerizasyon üzerine katalitik etkisi ile izah edilmiştir.

Polimetilmetakrilatın alümina üzerinde yüzey hidroksit gruplarına bağlanması ile ilgili Papirer ve arkadaşlarının çalışmasında ise polimetilmetakrilat alümina ile etkileştirilmiş ve iyonik olarak polimer yüzeye tutturulmuştur¹¹⁰. Akelah ve arkadaşları ise polistiren kullanarak montmorillonit ara tabakalarına polistiren yerleştirmek suretiyle nanokompozitleri interkalasyon ile hazırlamışlardır¹¹¹. Metilmetakrilatın anorganik parçacıkların yüzeyine titanat kompleksleri kullanarak polimerleştirilmesi sonucu kapsülasyon ile polimer-kil sistemlerine ulaşılmıştır¹¹².

İnterkalasyon ile naylon-6-kil hibrit materyallerinin hazırlanması ile polimer kil sistemler hazırlanabilmiştir¹¹³. Poliimit-kil hibrit materyaller ise montmorillonit, piromellitik anhidrit ve 4,4-diaminofenil eter kullanılarak interkalasyon ile sentezlenmiştir. Na⁺ tipi montmorillonit su içerisinde disperse edilerek poliimit ile etkileştirilmiş ve ara katmanlara polimerik gruplar yerleştirilmiştir¹¹⁴.

Sol-jel metodu kullanılarak poli(tetraetilenglikolmalonat) ve titanizopropoksit asidik ortamda etkileştirilmiş ve poli(tetraetilenglikolmalonat)-titanoksit hibrit materyalleri sentezlenmiştir¹¹⁵⁻¹¹⁶. Polietilen glikol hibrit jelleri tetraetoksi silan ve polietilen glikol ile hazırlanmış ve yapısal çözümlene TEM ile yapılmıştır¹¹⁷.

Azobenzen türevlerinin montmorillonit ile etkileştirilmesi ile amfifilik katyonik azobenzen-montmorillonit interkalasyon bileşikler sentezlenmiş ve mikroyapısal olarak karakterizasyon X-ray ile yapılmıştır¹¹⁸.

Eu^{2+} içeren hibrit organik-anorganik nano kompozitler oda koşullarında Cordocillo ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve luminesent özellikleri incelenmiştir¹¹⁹. Killerin katalizör olarak kullanıldığı veya absorban yüzey olarak kullanıldığı çalışmalar ise literatürde geniş şekilde yer almaktadır¹²⁰⁻¹²⁷.

Killerin organik bileşiklerle olan reaksiyonları:

Kil mineralleri için yıllardan beri birçok alanda yapılan çalışmalar, kil mineralleri ile organik moleküller arasında bir tür reaksiyonun olduğunu göstermiştir. Örneğin, kil ile yağın rengininin giderilmesi işleminde, sadece yağın renginin değil niteliğinin de değiştiği bulunmuştur. Bu olay adsorpsiyon ile açıklanmaya çalışılmıştır¹²⁸.

Kil minerallerinin yapılarının aydınlatılmasıyla, killerin organik maddelerle olan reaksiyonlarıyla ilgili çalışmalarda yeni gelişmeler olmuştur. 1930'lu yıllarda organik bazlar ve bu bazların tuzlarıyla montmorillonit arasında bir iyon değiştirme reaksiyonlarının olduğu gözlenmiştir. Amino grubu içeren bir çok organik molekülün kil mineralleriyle olan reaksiyonları detaylı olarak çalışılmış ve anorganik katyonlarla bir yer değiştirme reaksiyonunun olduğu bulunmuştur.

1930'lu yılların sonlarına doğru montmorillonitin alkol, aseton ve eterle muamele edilmelerinden sonra c-ekseninin kalınlığının değiştiği bulunmuştur. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda ise montmorillonit ile polar grup içeren organik bileşikler, iyonik olmayan polar karakterli organik moleküller ve iyonik olmayan organik moleküller arasında bir adsorpsiyonun olduğu bulunmuştur.

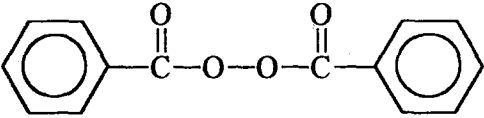
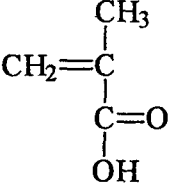
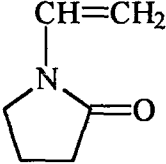
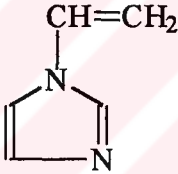
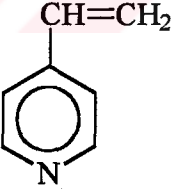
Daha sonraki yıllarda, bu alanda yapılan çalışmalar göstermiştir ki organik moleküller ile kil mineralleri arasında sadece iyon değişimi ve absorpsiyon olayları değil, kil ile organik molekül arasında van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağlarının olduğu bulunmuştur. Ve yine ilerleyen araştırmalar göstermiştir ki organik moleküller kil tabakaları arasında rastgele değil, belirli bir yönelime sahiptirler¹²⁹.



2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler (Formülleri ve kullanım amaçları):

Kullanılan kimyasal maddenin		
Adı	Formülü	Kullanım amacı
<p>γ-Metakriloksipropil trimetoksi silan Merck 107673 d=1.04g/ml M=248.35 g/mol k.n=255°C</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Adezyon promotör
<p>Akrilonitril Merck 800834 d=0.81 g/ml M=53.06 g/mol k.n=77°C</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Monomer
<p>Akrilik asit Merck 800181 d=1.05g/ml M=72.06g/mol k.n=141°C</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Monomer
<p>Stiren Merck 807679 D=0.91 g/ml M=104.15 g/mol k.n=145°C</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Monomer
<p>Benzil klorür Merck 801809 d=1.1 g/ml M=126.59 g/mol k.n=179°C</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Reaktif

<p>Benzoil peroksit Merck801641 (%25H₂O) M=242.23 g/mol</p>		<p>Radikalik başlatıcı</p>
<p>Metakrilik asit Merck 800578 d=1.01 g/ml M=86.09g/mol k.n=163°C</p>		<p>Monomer</p>
<p>1-Vinil-2-pirolidon Merck 808518 d=1.04 g/ml M=111.14 g/mol k.n= 113hPa 148°C e.n=13°C</p>		<p>Monomer</p>
<p>1-Vinylimidazol Fluka 95005 D=1.04 g/ml M=94.12 g/mol k.n=194°C</p>		<p>Monomer</p>
<p>4-Vinilpiridin Fluka 95050 d=0.98 g/ml M=105.14 g/mol k.n=61°C</p>		<p>Monomer</p>
<p>Kaolin (Çanakkale)</p>		<p>Anorganik matriks</p>
<p>Kaolin Sigma K-7375</p>		<p>Anorganik matriks</p>
<p>Bentonit (Eskişehir)</p>		<p>Anorganik matriks</p>
<p>Bentonit Fluka 11957</p>		<p>Anorganik matriks</p>

Moleküler elek (Fluka), Çözücüler: Toluen , Metanol , Dietil eter, Dimetil formamid, Tetrahidrofuran ve Karbon tetraklorür olup merck kalitededir.

Kullanılan çözücüler metalik sodyum ve moleküler elek ile kurutulduktan sonra, Kaolin (Çanakkale) ve Bentonit (Eskişehir) sedimentasyon yöntemiyle saflaştırıldıktan sonra , standart Kaolin (Sigma) ve standart Bentonit (Fluka) ise doğrudan kullanıldı. A-174 doğrudan, vinil türevli monomerler ise saflaştırıldıktan (%10'luk NaOH ile çalkanarak olası inhibitörler ortamdan uzaklaştırıldı. İnhibitörleri uzaklaştırılan monomerler üzerine susuz MgSO₄ eklenerek kurutuldu ve vakum altında fraksiyonel olarak distillendi) sonra kullanıldı.

2.2. Kullanılan Cihazlar

Mattson 1000 FTIR Spektrofotometre

Shimadzu DTA 50 Diferansiyel Termal Analiz Cihazı

Shimadzu DSC 50 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Cihazı

Shimadzu TGA 50 Termogravimetri Cihazı

Rigaku Geigerflex D/Max B X-Ray Difraktometresi

JEOL Taramalı Elektron Mikroskopu(SEM)

Philips PU 9100 X Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)

Elektronik terazi (GEC AVERY)

Magnetik karıştırıcı (CHILTERN HS31)

Çalkalayıcı (HETOFRIG)

Vortex (Nüve NM 110)

Vakum Etüvü (Nüve)

Sabit sıcaklık banyosu (Clifton)

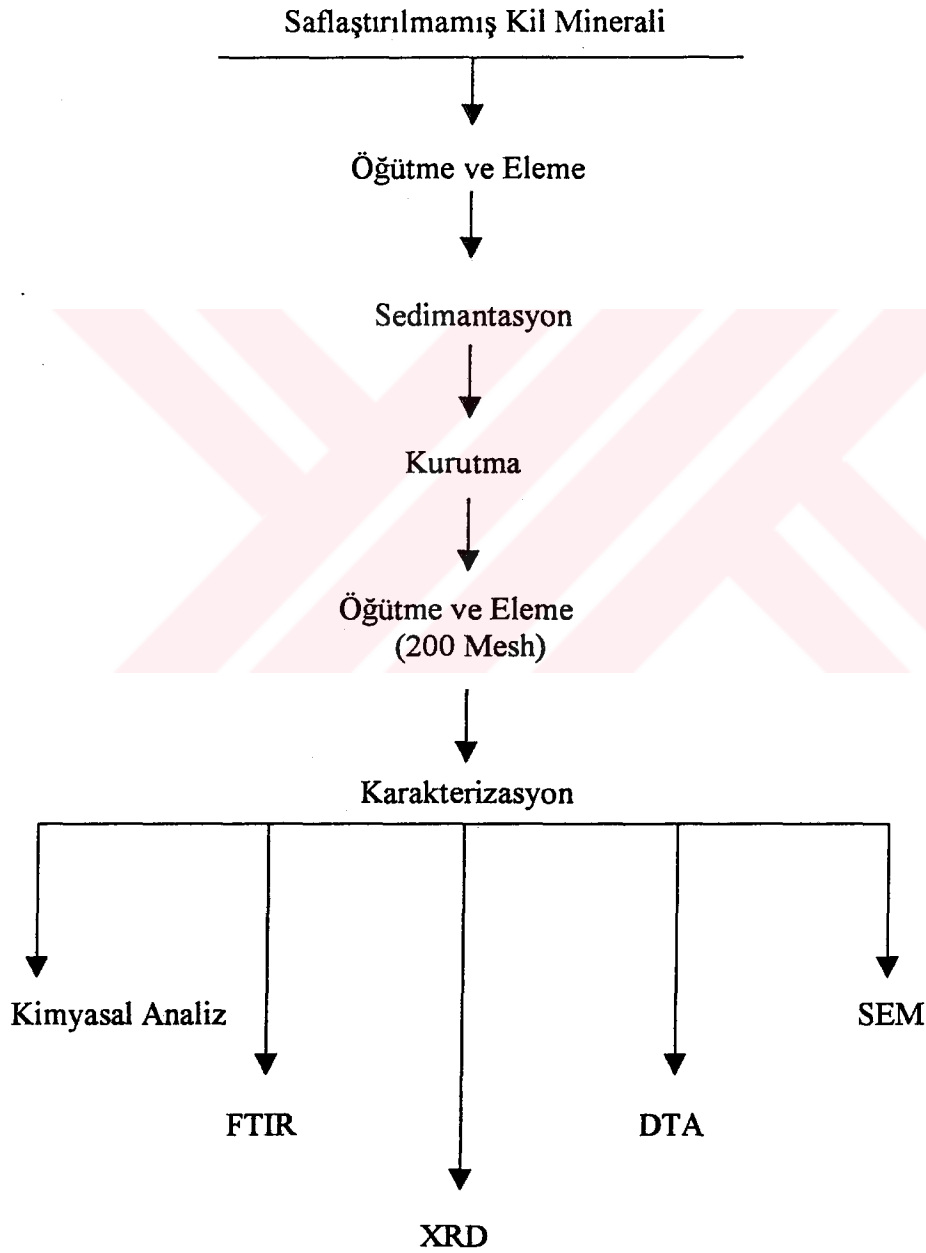
Sirkülator (Grant)

İnert atmosfer düzeneği

Cam malzeme (üç boyunlu polimerizasyon balonu, mikropipet, termometre, erlen, beher, deney tüpü, baget, vs.)

2.3. Kil Minerallerinin Safılaştırılması ve Çözünürleştirilmesi

Kaynaktan doğrudan alınan kil örnekleri aşığıdaki şemada anlatıldığı şekilde sedimantasyon yöntemiyle¹³⁰ safılaştırıldıktan sonra kimyasal analiz, İnfrared (FTIR), X-ışınları kırınımı (XRD), Diferansiyel termal analiz (DTA) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleriyle karakterize edilmiştir.



Şema 2.1: Kaolin ve bentonit mineralinin safılaştırılması ve karakterizasyon yöntemleri

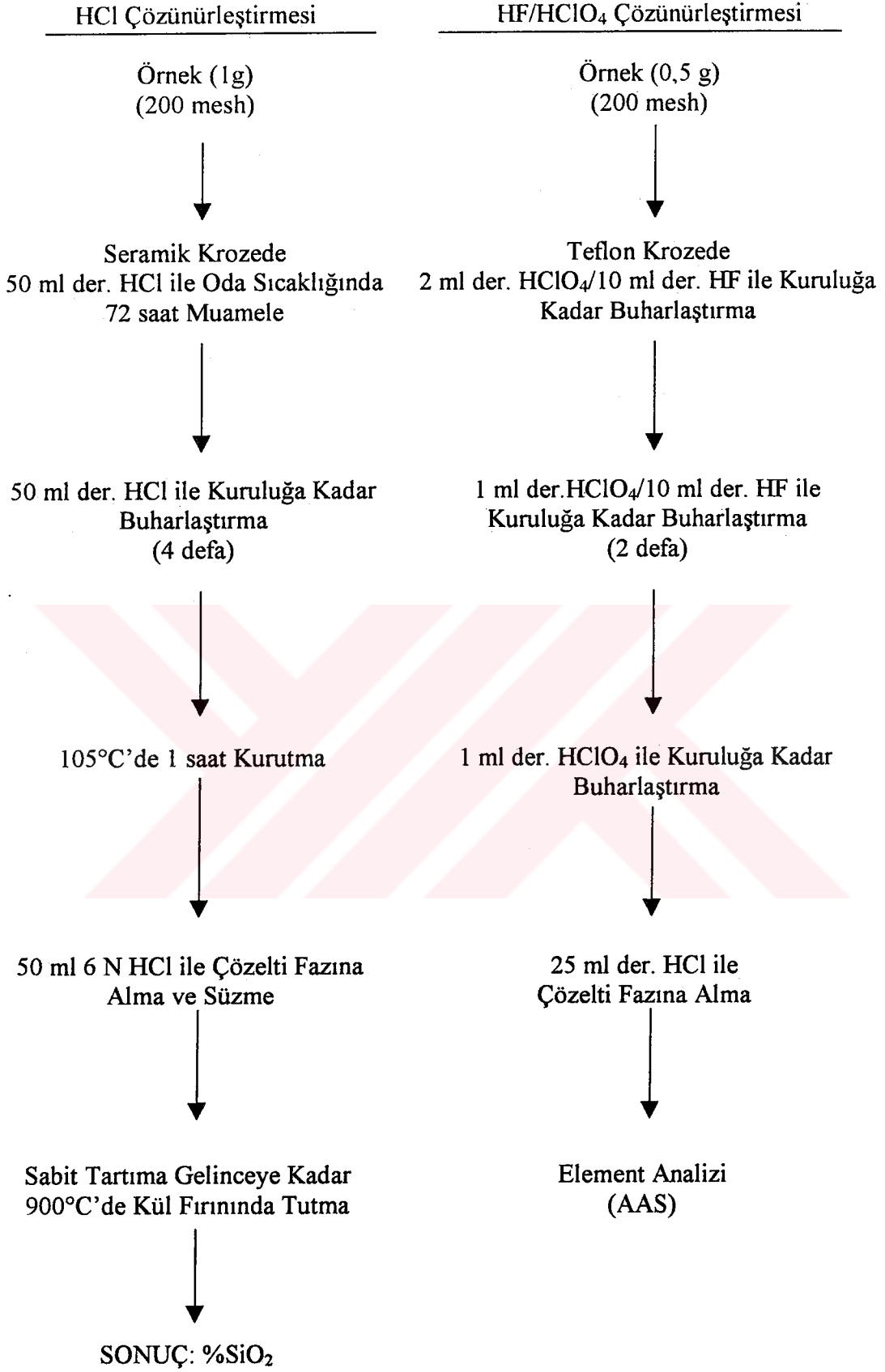
Mineral örneklerindeki toplam element miktarının tayini için örneğin genellikle tam olarak çözeltiye alınması gerekir. Tam olarak çözeltiye alma ancak çözünürleştirme ile mümkündür. Çözünürleştirme işlemleri başlıca iki grupta incelenebilir.

- a) Asitlerle çözünürleştirme
- b) Eritişle çözünürleştirme

Mineral örneğinin çözünürleştirmesinde hangi yöntemin uygulanacağı, büyük ölçüde uygulanacak analitik tekniğe bağlıdır¹³¹⁻¹³².

Asitlerle çözünürleştirme, yükseltgen ve yükseltgen olmayan asitler kullanılarak iki grupta yapılabilmektedir. Mineral örneklerinin tam olarak çözünürleştirilmesinde asitlerin tek tek kullanılması yerine genelde iki veya daha fazla asit karışımları kullanılır.

Bu çalışmada özellikle kil ve benzeri minerallerin tam çözünürleştirmesine yönelik olarak en çok kullanılan HF/HClO₄ ve HCl çözünürleştirmesi kullanılmıştır. HF silikatlarla uçucu SiF₄ bileşiğini oluşturur. Eğer kuvvetli asitli ortamda ısıtılırsa organik maddeler HClO₄ ile parçalanır.



Şema 2.2: Kaolin ve bentonit minerallerine uygulanan çözünürleştirme işlemi

Katı örneklerin FTIR spektrumları, örnekler öğütölüp 200 meshlik elekten elendikten sonra 0.001g örnek/0.099g KBr oranında olacak şekilde pelet yapılarak alındı. Sıvı örneklerin (monomerlerin) FTIR spektrumları ise NaCl diskleri arasında alındı.

Örneklerin SEM fotoğrafları, toz formunda (200 mesh) ve pelet yapıldıktan sonra alümina ile parlatıldı ve yüzeyleri 1A° altın ile kaplanarak vakum altında alındı

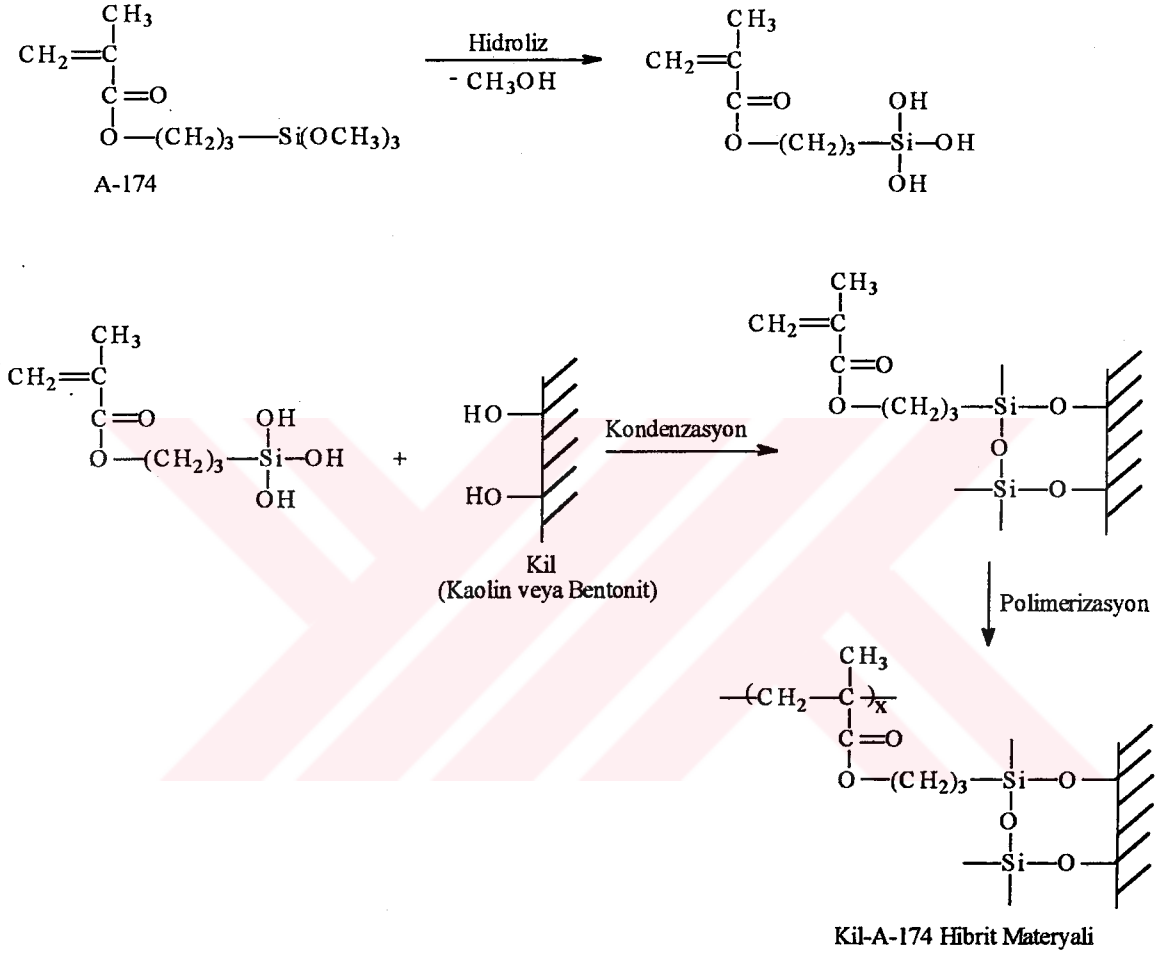
Örneklerin XRD difraktogramları toz formunda (200 mesh) (toz kırınım yöntemi ile) alındı.

Örneklerin DTA, DSC ve TGA termogramları ise yine toz formunda (200 mesh) platin kroze kullanılarak 10°C/dakika ısıtma hızıyla alındı.



2.4. Kil- γ -metakriloksi propil trimetoksisilan Hibrit Materyalinin Sentezi

A-174'ün kile (kaolin veya bentonit) kovalent bağ ile modifikasyonu sol-jel yöntemi kullanılarak aşağıdaki şemada gösterildiği gibi yapılmıştır⁹.



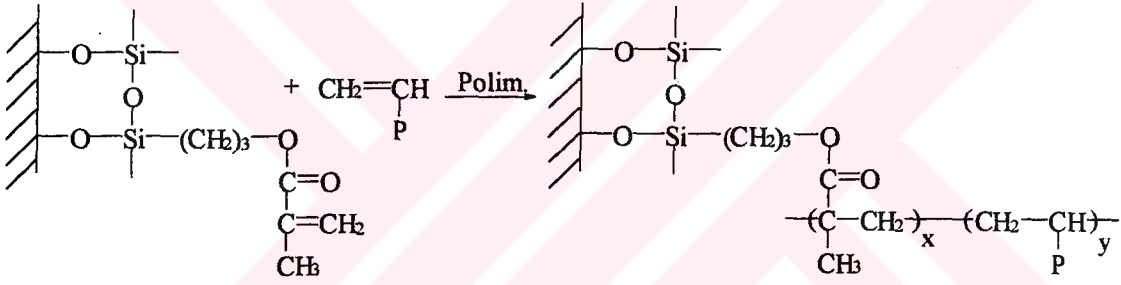
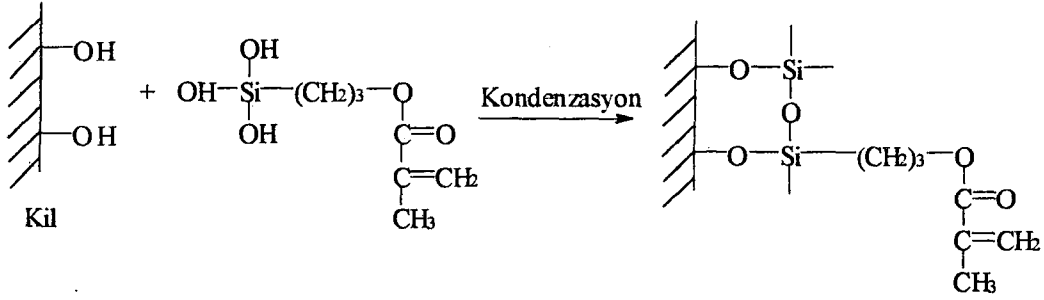
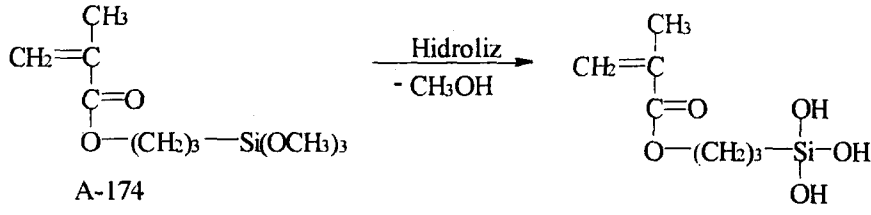
Şema 2.3: A-174'ün kile kovalent bağla bağlanması ve polimerizasyonu

Hibrit materyalin sentezi çözücülü ve çözücüsüz ortamlarda olmak üzere ve her ikisinde de iki aşamada gerçekleştirildi, birinci aşamasında; çözücülü ortamda 10 mmol A-174, 440 mmol kuru izopropanol içerisinde konularak 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH'sı 0.15M asetik asit ile 4'e ayarlandıktan sonra su ile hidroliz edildi. İkinci aşamasında; hidroliz edilmiş A-174 kuru toluenli ortamda ve kapalı bir kap

içerisinde değişik oranlarda kil (kaolin veya bentonit) ile karıştırıldıktan sonra ortamdan CO₂ geçirilerek pH:5'e ayarlandı ve oda sıcaklığında 24 saat çalkalandı. Daha sonra ortama 0.1g radikalik başlatıcı (benzoil peroksit) ilave edilerek 80°C'de 8 saat boyunca polimerleşmeye ve jelleşmeye bırakıldı. Polimerizasyon sonunda ortamda bulunan çözgen vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra ele geçen katı ürün öğütüldü ve NaF ve %25'lik asetik asit varlığında 5 ml su eklenerek A-174'ün hidroliz olmadan kalan kısımları hidroliz edildi ve DMF, Toluen ve THF gibi farklı çözücüler kullanılarak soxlet cihazında yıkanarak ortamda kalan safsızlıklar uzaklaştırıldı. Ele geçen saf ürün vakum etüvünde 12 saat 75°C'de ve 24 saat 100°'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu ve gerekli analizlerin yapılması için kısımlara ayrılarak saklandı.

2.5. Hibrit Materyallerin Sentezi

Bölüm 2.4'ün birinci aşamasında anlatıldığı gibi hazırlanan silan-kil materyaline, ikinci aşamaya geçmeden önce değişik oranlarda vinil türevli bileşiklerden ilave edildi ve ikinci aşamada anlatılan işlemler gerçekleştirilerek hibrit materyaller sentezlendi¹³⁷⁻¹⁴⁰. Deneyleerde kullanılan kil ve A-174 miktarları $g(A-174)=[g(kil)*S]/S_w$ formülüne göre hesaplanmıştır. (S= Kilin spesifik yüzey alanı (m²g⁻¹) S_w= A-174'ün spesifik ıslatma alanı (m²g⁻¹)) Monomer miktarları ise kil ile orantılı olarak değiştirilerek hibrit materyalin malzeme özellikleri incelenmeye çalışılmıştır. İşlemler aşağıdaki şekilde özet olarak ifade edilmiştir.



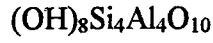
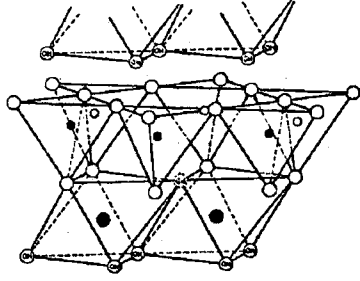
$\text{CH}_2=\text{CH}$
 $|$
 P

- Stiren
- 4-Vinil piridin
- 1-Vinylimidazol
- 1-Vinil-2-pirolidon
- Metakrilik asit
- Akrilik asit
- Akrilonitril

Şema 2.4 :Hibrit materyallerin genel sentez şeması

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

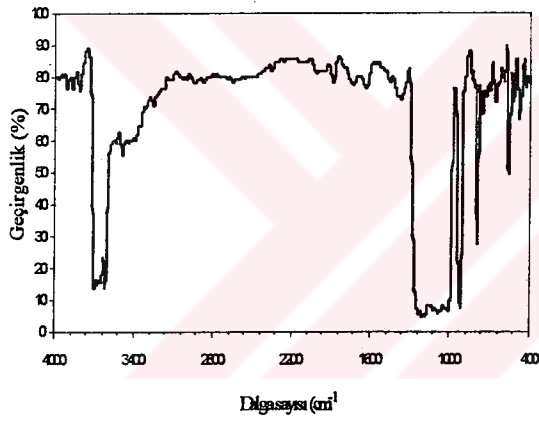
3.1. Kaolin Mineralinin Karakterizasyonu



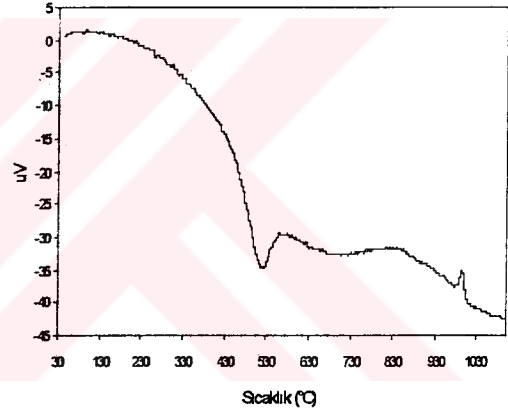
(a)

Si % 50.04
Al % 48.83
Fe % 0.82
K % 0.31
Na % 0.00
Ca % 0.00
Mg % 0.00
Mn % 0.00

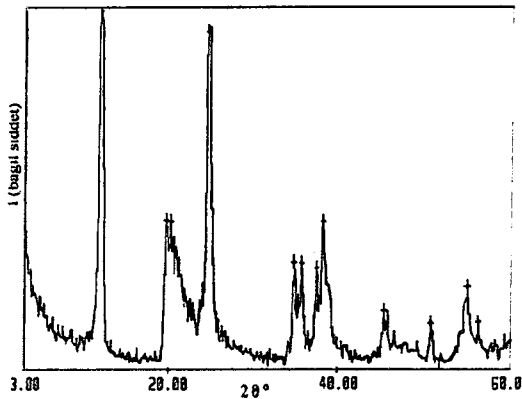
(b)



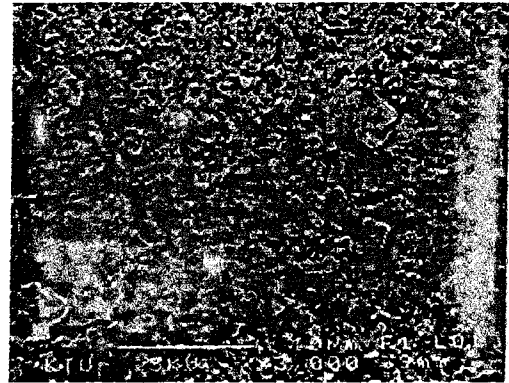
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 3.1: Kaolin mineralinin, (a) birim katmanı ve kimyasal formülü, (b) kimyasal analiz sonuçları, (c) FTIR spektrumu, (d) DTA termogramı, (e) X-Ray difraktogramı, (f) SEM fotoğrafı

FTIR Karakterizasyonu:

Kaolin, kil mineralleri arasında en yaygın olarak bulunan kil mineralidir. Kaolinin değişik formu ve kristal yapısında olan halloysite doğada sık rastlanmasına rağmen dicit mineraline nadiren rastlanmaktadır. Kaolin grubu minerallerin en karakteristik pikleri 3620-3700 cm^{-1} aralığındaki OH-gerilme bantlarıdır. Saf kaolinin en karakteristik piki 3700 cm^{-1} 'deki OH-gerilme ve 938-916 cm^{-1} 'deki OH-deformasyon pikleridir. 460-450 cm^{-1} Si-O-Metal; 440-430 cm^{-1} Si-O-Si düzlem titreşimleri, 500-490 cm^{-1} Si-O-Si simetrik gerilme ve 1100-1000 cm^{-1} pikleri asimetrik gerilme titreşimlerine aittir. 920-910 cm^{-1} ve 985-970 cm^{-1} 'deki titreşimler ise iç ve yüzey silanollere aittir (şekil 3.1 c) ^{52, 127, 133}.

<u>Pik cm^{-1}</u>	<u>Geçirgenlik (%)</u>	<u>Açıklama</u>
558	33.68	Si-O-Si simetrik gerilme
793	32.75	OH-eğilme
918 ve 999	6.28 ve 2.67	OH-deformasyon
1030-1222	2.43-1.36	Si-O-Si asimetrik gerilme
3433-3458	39.23-39.73	Absorblanmış su
3620-3693	11.06-7.08	OH-gerilme

DTA Karakterizasyonu:

DTA ile yapılan kil karakterizasyonlarında $\cong 120^\circ\text{C}$ ve 530°C 'de iki endotermik pik ve 970°C 'de ise bir ekzotermik pik görölmektedir. 120°C 'deki pik, kilde absorblanmış olarak bulunan suyun uzaklaşmasına ve 530°C 'deki pik ise kilin dehidroksilasyonuna aittir. Kil örneği kurutulduktan sonra DTA termogramı alınırsa 120°C 'deki absorbe suya ait olan endotermik pikler görölmeyecektir. 970°C 'deki ekzotermik pik ise faz geçişlerine aittir. Şekil 3.1.d'de görölen kaolin mineraline ait termogramda vakumda kurutulmuş kaolin kullanıldığından su pikini görememekte fakat kil örneklerine ait en karakteristik dehidroksilasyon ve faz geçişi piklerini net olarak görmekteyiz ^{52, 134}.

XRD Karakterizasyonu:

Kil minerallerinin karakterizasyonunda XRD ile yapılan çalışmalar göstermiştir ki, farklı kil mineralleri için karakteristik pikler elde edilmektedir. Hatta XRD verileri belirli kil mineralleri için parmak izi olarak alınabilir. Kaolin minerali için en karakteristik olan 001 pikinin ve diğer piklerin literatürden alınan hesaplanmış değerlerle deneysel olarak bulunan (şekil 3.1.e) değerlerinin karşılaştırılması aşağıda verilmektedir^{52, 135}.

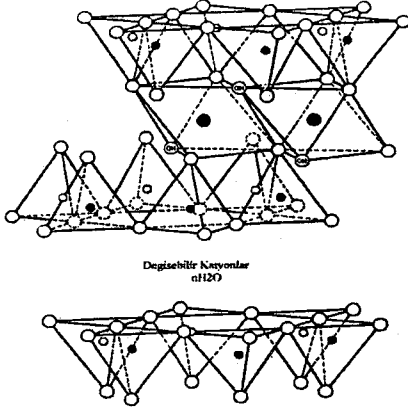
<u>d(A°) hesaplanan</u>	<u>d(A°) deneysel</u>	<u>hkl</u>
7.16	7.24	001
4.46	4.48	020
4.36	4.35	110
3.84	3.59	021
2.56	2.57	201
2.49	2.50	200
2.38	2.39	003
2.34	2.35	131

SEM Karakterizasyonu:

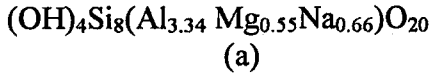
Elektron mikroskobunun gelişmesiyle farklı türdeki kil minerallerinin şekilleri ve partikül boyutlarının belirlenmesi mümkün olmuştur. Literatürlerde, elektron mikroskobuyla yapılan çalışmalarda görülmektedir ki kil mineralin kaynağı, türü ve zayıf ya da iyi kristalli oluşuna göre mikroskoptan elde edilen görüntüler değişmektedir. Çalışmamızda kullanmış olduğumuz kaolin mineralinin görüntüsü, literatürlerde verilen iyi kristalli kaolinit mineraline oldukça benzemektedir Şekil 3.1. f'de görüldüğü gibi kaolin kristalleri yaprakçıklar halinde ve tabakalı bir biçimde bulunmaktadır^{52, 136}.

Şekil 3.1.b'de verilen kimyasal analiz sonuçları, standart kaolin bileşimine oldukça yakındır^{52, 62}.

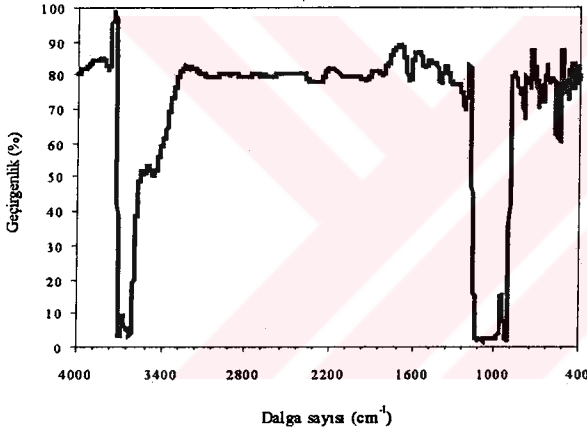
3.2. Bentonit Mineralinin Karakterizasyonu



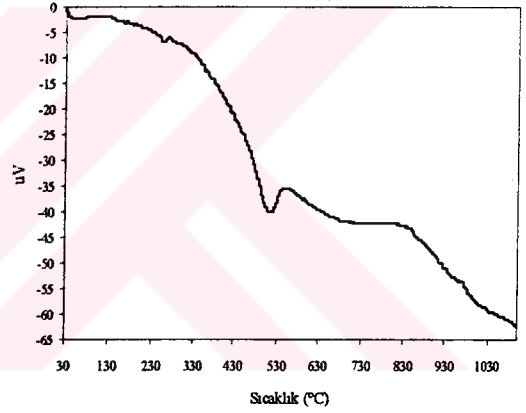
Si % 34.70
Al % 12.51
Fe % 1.61
K % 5.05
Na % 0.09
Ca % 0.00
Mg % 0.11
Mn % 0.03



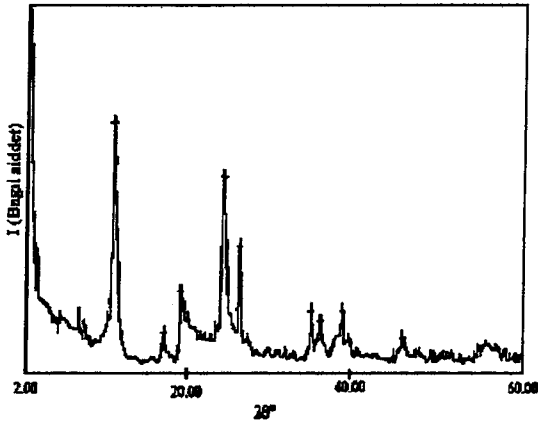
(b)



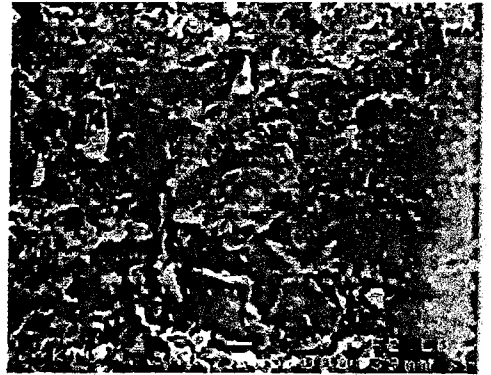
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 3.2 : Bentonit mineralinin, (a) birim katmanı ve formülü, (b) kimyasal bileşimi, (c) FTIR spektrumu, (d) DTA termogramı, (e) X-Ray difraktogramı, (f) SEM fotoğrafı

FTIR Karakterizasyonu:

Montmorillonitler hem tetrahedral hem de oktahedral yapı birimlerini içerirler. Yapıda silisyumun yerini alüminyumun ve alüminyumun yerini de demir ve magnezyumun aldığı durumlarda farklı kristal düzlemleri ortaya çıkar ve kristal yapıdaki kusurlar artar. Bunun sonucu olarak da IR absorpsiyon bantlarında farklılıklar ortaya çıkar.

Standart bir montmorillonit için en karakteristik IR absorpsiyon pikleri şöyle sıralanabilir: 3622 cm^{-1} OH-gerilme, 915 cm^{-1} ve 841 cm^{-1} OH-deformasyon, 818 cm^{-1} Al-O düzlemdışı ve 770 cm^{-1} Al-O-Si düzlem içi gerilme titreşimleridir. 1100-1000 cm^{-1} Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimleridir^{52, 133}.

<u>Pik cm^{-1}</u>	<u>Geçirgenlik (%)</u>	<u>Açıklama</u>
544	56.35	Si-O-Si simetrik gerilme
775	65.34	Al-O-Si düzlemiçi gerilme
820	61.27	Al-O düzlem dışı gerilme
914 ve 989	1.33 ve 2.02	OH-deformasyon
1012 –1128	2.30-1.39	Si-O-Si asimetrik gerilme
3458-3625	50.06-50.389	absorplanmış su
3622; 3649; 3697	3.00; 4.97; 3.07	OH-gerilme

DTA Karakterizasyonu:

Bentonit için verilen DTA eğrileri, mineralin su, değişebilir katyon ve organik madde içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Mineral içerisinde bulunan su 100-200°C arasında uzaklaşırken endotermik pikin yeri ve şiddeti içerdiği su ve organik madde miktarına bağlı olarak değişmektedir. Dehidroksilasyon pikleri ise 500°C'de başlayıp 800°C'de tamamlanan endotermik piklerdir. 930°C'de ise faz geçişine ait bir ekzotermik pik görülmektedir.

Şekil 3.2 d'de görülen bentonit mineraline ait termogramda absorbe su piki hariç diğer pikleri belirtilen yerlerde açıkça görmekteyiz^{52, 134}.

XRD Karakterizasyonu:

Bentonitlerin X-ışınları difraktogramları iki grupta incelenebilir. Bunlardan birincisi, silikat tabakaları arasındaki yansımalarıdır. Bu yansımalar (*l*) mineralin su içeriğine, tabakaların düzlemlerine, absorplanmış organik moleküllere ve değişebilir katyon miktarına bağlı olarak mineralden minerale değişmektedir. İkinci sınıf yansımalar ise, tabakalar arası suya bağlı olmayan (*hk*) yansımalarıdır. Ki bu yansımalar hemen hemen bütün bentonitler için aynıdır^{52, 135}.

Bentonit minerali için bulunan deneysel sonuçlar şekil 3.2.e’de ve aşağıda gösterilmiştir.

<u>2θ</u>	<u>d(A°)</u>	<u>hkl</u>
12.00	12.98	001
19.75	4.51	013
24.64	4.47	002
26.44	4.30	012
34.84	4.27	131

SEM Karakterizasyonu:

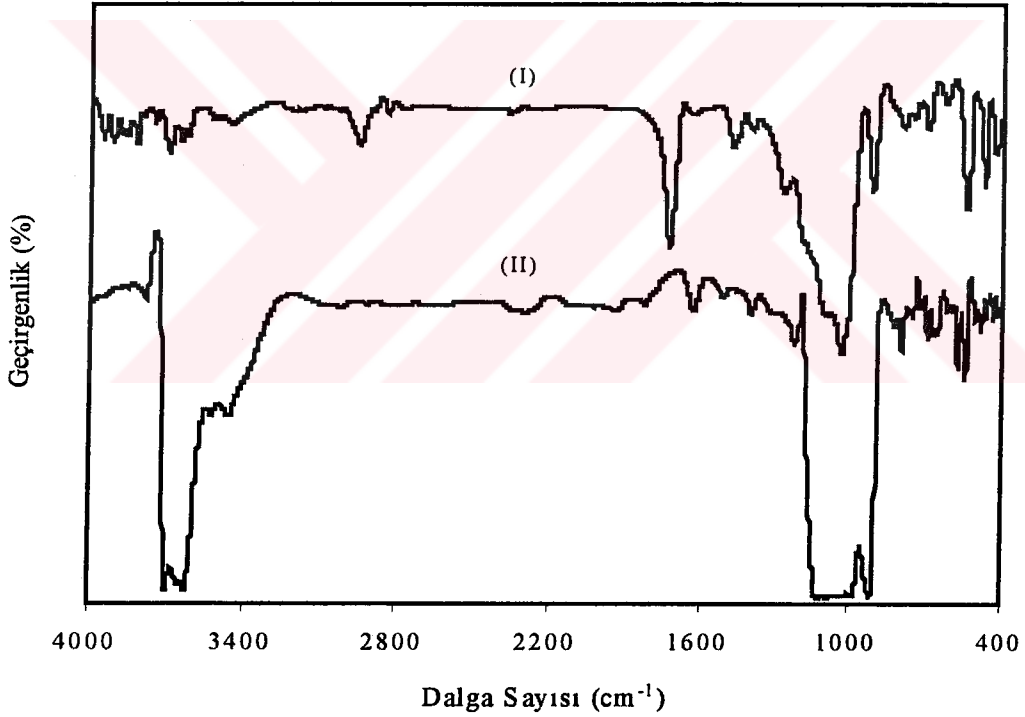
Montmorillonit mineralinin elektron mikroskopuyla elde edilen görüntüleri, genellikle geniş dalgalı bir mozaik tabakasını andıran düzensiz tüyler gibi son derece küçük partiküllerden oluşmaktadır. Saf bir montmorillonitten elde edilen görüntüler bu şekilde olmasına rağmen, mineralin içerdiği değişebilir katyonların türleri ve farklı miktarları, bentonit yüzeyinden olan yansımaların karakterini değiştireceğinden görüntüleri de farklı olacaktır.

Şekil 3.2.f’de görülen bentonit mineraline ait SEM fotoğrafında dalgalı mozaik tabakasını andıran görüntüler görülmektedir¹³⁶.

Şekil 3.2.b’de görülen kimyasal analiz sonuçları ise literatürlerde⁶² bentonit için verilen değerlere oldukça yakındır.

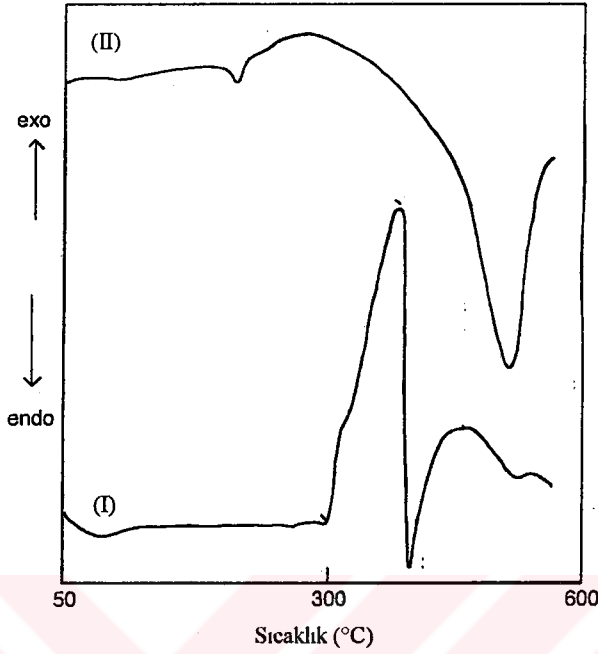
3.3. Kil-γ-metakriloksiyopril trimetoksisilan Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu

Şema 2.3'te görüldüğü gibi silanolü kile kovalent bağla bağlayabilmek için kilin OH grupları hedef alınmıştır. Şekil 3.1 c ve şekil 3.2. c'de görüldüğü gibi kil minerallerine ait en karakteristik OH pikleri 3620 ve 3700 cm^{-1} aralığındaki OH gerilme pikleri ile 938 ve 916 cm^{-1} 'deki OH deformasyon pikleridir. Şekil 3.3.(I)'de görüldüğü gibi OH pikleri tamamen kaybolmamakla birlikte şiddetinin oldukça düştüğünü görmekteyiz. Bu da, bizim A-174'ün kile kovalent bağla bağlandığı fikrimizi desteklemektedir. Yine, şekil 3.3.(I)'de görülen 1720 cm^{-1} 'deki karbonil pikleri ile 2800 cm^{-1} 'deki C-H piklerinin tüm yıkamalara rağmen uzaklaşmaması ve 1000 cm^{-1} 'deki Si-O-Si gerilme titreşimlerine ait piklerin karakterinin değişmiş olması kimyasal bağlanmanın olduğuna dair bir diğer delil olmaktadır.



Şekil 3.3: (I) Kil-A174 hibritmateryalinin ve (II) kil (bentonit) mineralinin FTIR spekturumu

Kil ile A-174 arasında kovalent bağlanmanın olduğunu gösteren bir diğer delil ise şekil 3.4'te görülen DSC termogramıdır.



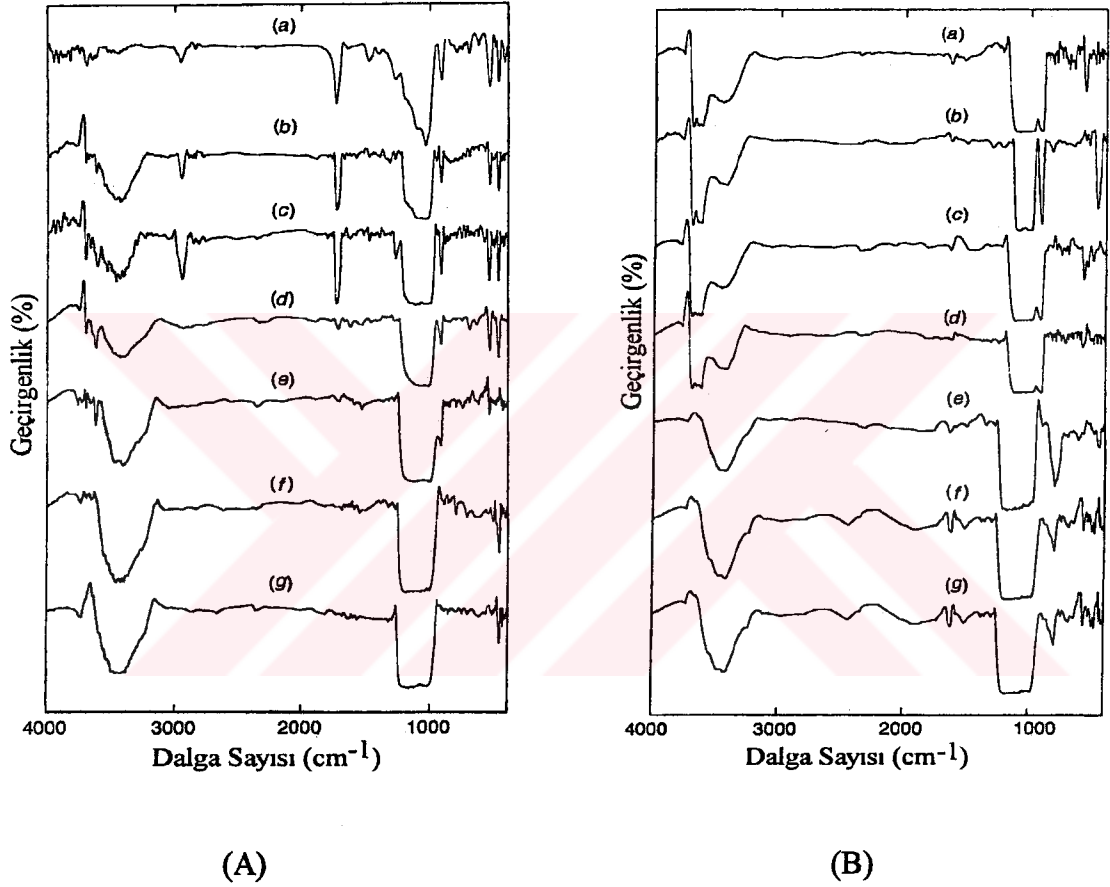
Şekil 3.4: (II) bentonitin, (I) bentonit-A-174 hibrit materyalinin DSC termogramı

Şekil 3.4 (II)'de görüldüğü gibi, 267 ve 511°C'de iki adet endotermik pik görülmektedir. 267°C'deki endotermik pik, yapıdaki suyun, 511°C'deki endotermik pik ise tabakalar arası -OH gruplarının uzaklaştığını yani dehidroksilasyonu göstermektedir. (I)'de görülen (hibrit materyale ait) termogramdaki 383°C'deki ekzotermik pik polimerin kristallenme sıcaklığını ve 460°C'deki ekzotermik pik ise polimerin bozunduğunu göstermektedir. (II)'de görülen ve (I)'de görülmeyen 511°C'deki bentonitin dehidroksilasyon pikinin olmayışı bentonit ile A-174 arasında kovalent bağlanmanın olduğunu göstermektedir.

3.3.1.. Kil- γ -metakriloksipropil trimetoksi silan hibrit materyalinin termal özellikleri

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan bentonit-A-174 hibrit materyalinin kovalent bağla bağlandığı, yukarıda anlatıldığı şekilde açıkladıktan sonra, hibrit materyalin ve bentonitin termal davranışı incendi ve sonuçlar şekil 3.5 ve 3.6'da gösterildi.

Bentonit karakterize edildikten sonra, gerekli olan A-174 miktarı hesaplanarak yukarıda anlatıldığı şekilde iki basamaklı prosesle hazırlanan bentonit-A-174 hibrit materyalinde kovalent bağlanma mekanizmasının yüzeyde veya ara yüzeyde veya her ikisinde olup olmadığını göstermek için termal özellikleri araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, bentonit ve örnek 100, 200, 300, 400, 500 ve 600°C sıcaklıklara kadar belirli periyotlarda ısıtıldı ve her sıcaklıktaki bentonitin ve örneklerin XRD ve FTIR sonuçları karşılaştırıldı.

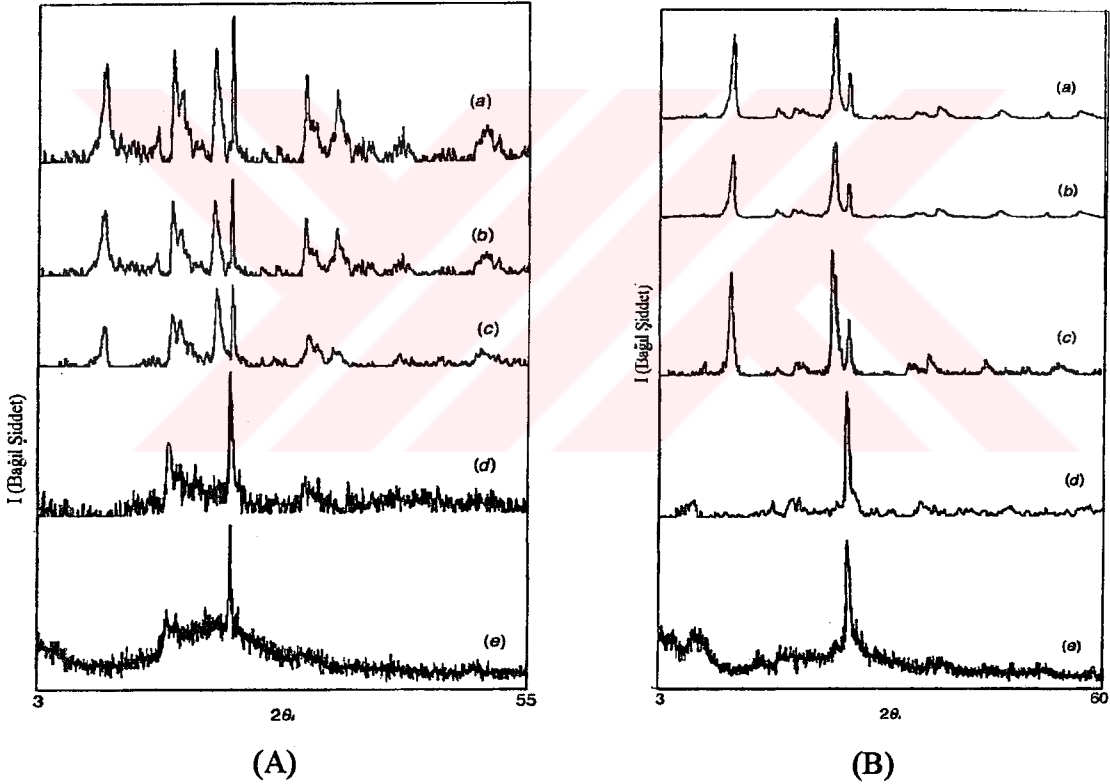


Şekil 3.5: (A) bentonit-A-174 hibrit materyalinin ve (B) bentonitin, (a) ısıl işlem görmemiş FTIR spektrumları; (b)100, (c)200, (d)300, (e)400, (f)500 ve (g)600°C sıcaklıklardaki FTIR spektrumları

Şekil 3.5.(A)'daki FTIR spektrumları sırasıyla, a hibrit materyali, b-g spektrumları ise hibrit materyalin 100-600°C aralığındaki spektrumları göstermektedir. (B)'deki FTIR spektrumları ise sırasıyla, a bentoniti, b-g spektrumları ise bentonitin 100-600°C aralığındaki spektrumları göstermektedir. (A) a'dan anlaşılacağı üzere OH piklerindeki hızlı düşüş, A-174'ün kovalent bağla

bağlandığını göstermektedir. Polimerik kısmın 300°C sıcaklıkta ((A)d) bozunduğunu 1720 cm⁻¹ deki C=O piklerinin ve 2980 cm⁻¹ deki vinilik C-H piklerinin kaybolmasından anlıyoruz. Ancak bu sıcaklıkta bentonite ait OH piklerinin geri gelmeyişi, ki ((B)d) bu sıcaklıkta bentonite ait OH pikleri mevcuttur, kovalent bağlanmanın olduğunu göstermektedir. Bu düşünce şekil 3.4'deki DSC termogramı ile de doğrulanmaktadır.

XRD sonuçlarından da anlaşılacağı gibi A-174 amorf özelliktedir⁹. Pik şiddetlerinin değişimi Si-O-Si matrikse bağlanan A-174'ten ötürüdür. Isıl işlem görmüş bentonit ve hibrit materyalin XRD pikleri karşılaştırıldığında (Şekil 3.6 A ve B) aynı pik davranışlarının tekrar ettiği gözlenmektedir.



Şekil 3.6: (A) Bentonit-A-174 hibrit materyalinin ve (B) bentonitin, (a)100, (b)200, (c)400, (d) 500 ve (e) 600°C'lerdeki XRD difraktogramları

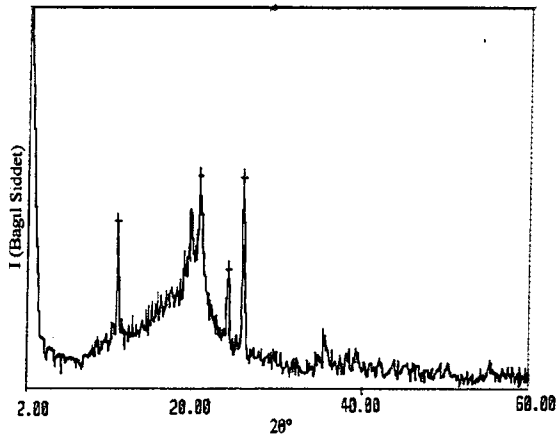
Yüksek sıcaklıklarda oluşan pik, yapısal dönüşümden ötürü meydana gelen kuartz olarak belirlenmiştir. 600°C'de 5 saat ısıtma ile tabakalar arası mesafenin 14.8Å olduğu gözlenmiştir. Bu da bentonit içerisinde oluşan poliakrilatın eliminasyonu sonucu Si-O-Si bağlarının varlığını göstermektedir.

3.4. Kaolin-Polistiren Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu

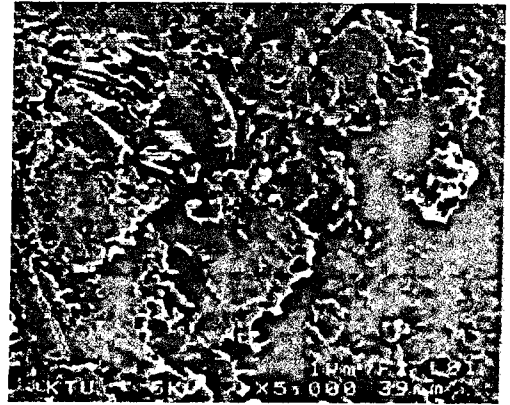
Kaolin-Polistiren hibrit materyali bölüm 2.4 ve şema 2.3 'te anlatıldığı gibi ve tablo 3.1'de verilen oranlarda sentezlendikten sonra numune, bölüm 2.4'te ifade edildiği şekilde safsızlıklardan arındırıldı ve analize hazırlandı. Analiz sonunda bulunan sonuçlar şekil 3.7'de gösterilmiştir.

Kod	Kaolin	A-174	Stiren	Çözgen
TAG5	1	1	1	Toluen
TAG6	2	1	1	Toluen
TAG7	3	1	1	Toluen
TAG8	4	1	1	Toluen
TAG9	-	1	1	-
TAG10	-	-	1	-
TAG11	2	1	2	Toluen
TAG12	2	1	3	-
TAG13	2	1	4	-

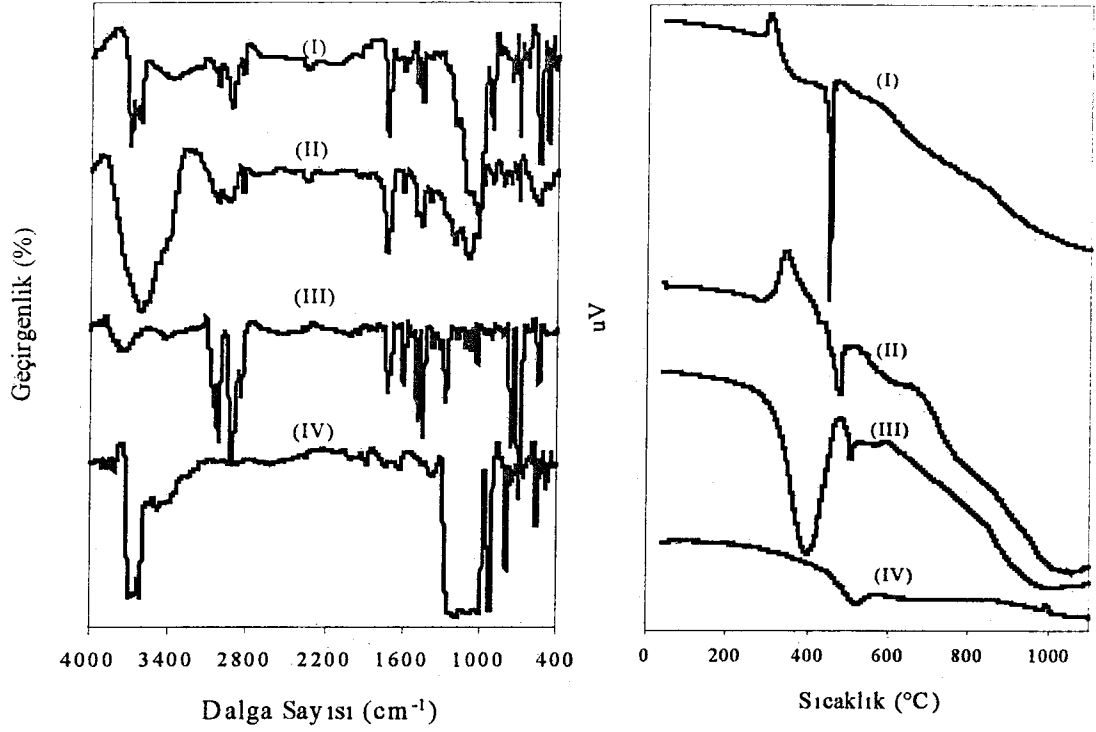
Tablo 3.1: Kaolin-Polistiren hibrit materyalinde kullanılan kimyasal maddelerin (w/w) oranları



(a)

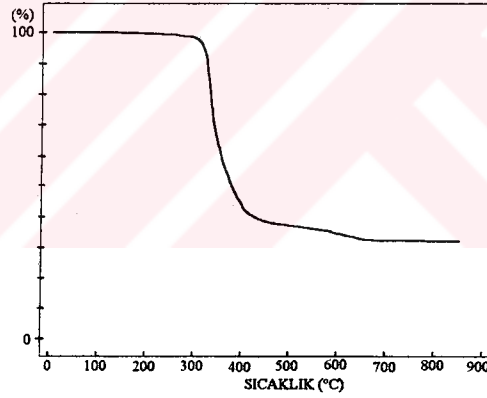


(b)



(c)

(d)



(e)

Şekil 3.7: Kaolin-polistiren hibrit materyalinin (TAG12) (a) X-ray difraktogramı, (b) SEM fotoğrafı, (c) FTIR spektrumu , (d) DTA termogramı ve (e) TGA termogramı

Kaolin-Poli(stiren) hibrit materyalinin (TAG12) karakterizasyonuna ait veriler şekil 3.7. a, b, c, d ve e'de gösterilmiştir. Bu verilere göre a'da görülen XRD difraktogramı şekil 3.1.e'deki saf kaolin pikleri ile karşılaştırıldığında 001 piklerinde

bir düşüşün olduğu görülmektedir. Ayrıca, XRD piklerinin analizinde, yeni bir kristalin bölgenin oluştuğu açıkça görülmektedir. Saf kaolinde olmayan ancak 2θ 'da gözlenen bu pikin Si-O-Si oluşumuna ait olduğu görülmektedir. Saf kuartz alınarak pik karşılaştırılması yapıldığında bu pikin muhtemelen kuartz yapısında olabileceği düşünülmektedir. Şekil 3.7.b'deki SEM fotoğrafında ise bazı bölgelerin homojen bir dağılım göstermesine rağmen heterojen bir dağılımın hakim olduğu dikkat çekmektedir. Şekil 3.3. c'deki I, II, III ve IV ile gösterilen FTIR spektrumları sırasıyla; hibrit materyal (TAG12), A-174-PS (TAG9), PS (TAG10) ve saf kaoline ait pikleri göstermektedir. Bu verilere göre c (I)'de polistiren ve A-174'e ait 3035 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2980 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi, 1720 cm^{-1} C=O, 1650 cm^{-1} aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi ve 1500 cm^{-1} aromatik C=C gerilme pikleri görülmektedir. $3693\text{-}3620$ ve $999\text{-}918\text{ cm}^{-1}$ 'deki kaoline ait OH gerilme ve deformasyon piklerinin şiddetlerinin düşmüş olması ve 1100 cm^{-1} 'deki Si-O-Si piklerinin karakterinin değişmiş olması kovalent bağlanmanın olduğunu göstermektedir.

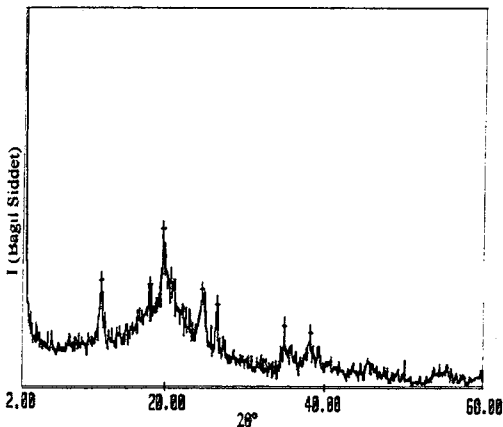
Şekil 3.7. d. I, II, III ve IV ile gösterilen DTA termogramları sırasıyla hibrit materyali, A-174-PS, PS ve kaoline ait bulunmaktadır. I'de görülen 350°C 'deki ekzotermik pik II'de de mevcut olup, bu sıcaklıkta polimerik kısmın bozunduğunu göstermektedir. Şekil 3.7.e'deki TGA termogramında ise $313\text{-}397^\circ\text{C}$ arasında %22'lik kütle kaybı olduğu görülmektedir.

3.5. Bentonit-Polistiren Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu

Bentonit-polistiren hibrit materyallerinin hazırlanmasında ve karakterizasyonunda , kaolin-polistiren hibrit materyaline uygulanan tüm işlemler uygulanmıştır. Kullanılan kimyasal maddeler ve birbirlerine göre (w/w) oranları tablo 3.2’de ve bulunan sonuçlar ise şekil 3.8’de gösterilmiştir.

Kod	Bentonit	A-174	Stiren	Çözücü
TAG14	1	1	1	Toluen
TAG15	2	1	1	Toluen
TAG16	3	1	1	Toluen
TAG17	4	1	1	Toluen
TAG22	0.5	1	1	-
TAG23	1	1	2	-
TAG24	2	1	2	-
TAG25	2	1	3	-
TAG26	2	1	4	-
TAG27	2	1	5	-
TAG28	2	1	6	-

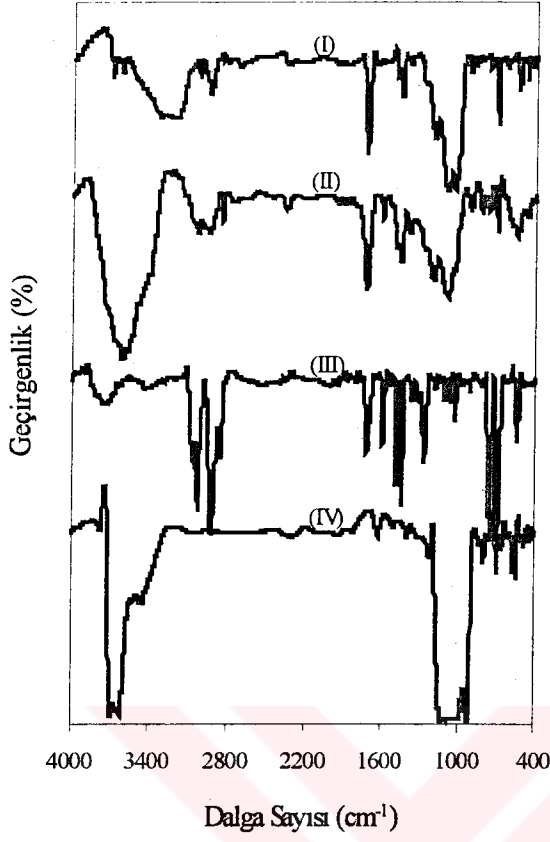
Tablo 3.2 : Bentonit-Polistiren hibrit materyalinde kullanılan kimyasal maddelerin (w/w) oranları



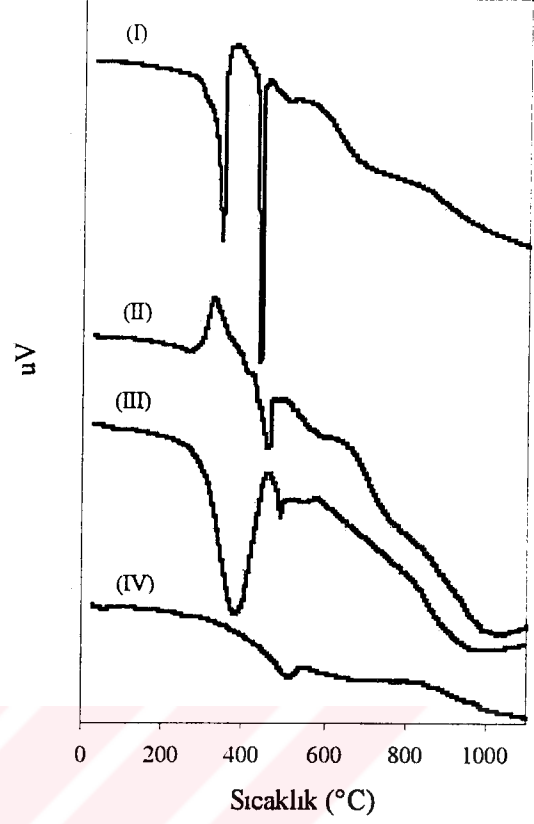
(a)



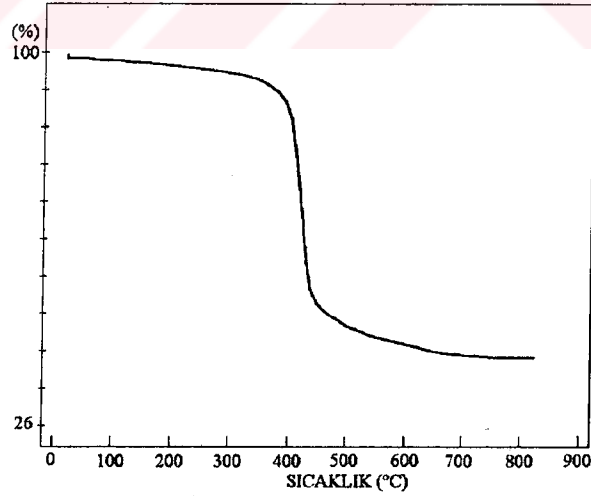
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 3.8: Bentonit-Polistiren Hibrit materyalinin (TAG25) (a) X-ray difraktogramı, (b) SEM fotoğrafı, (c) FTIR spektrumu , (d) DTA termogramı ve (e) TGA termogramı

Bentonit-Poli(stiren) hibrit materyalinin karakterizasyonuna ait veriler şekil 3.8. a, b, c, d ve e'de gösterilmiştir. Bu verilere göre a'da görülen XRD difraktogramı şekil 3.2.e'deki saf bentonit pikleri ile karşılaştırıldığında 001 piklerinde oldukça önemli oranlarda bir düşüşün olduğu görülmektedir. Şekil 3.8.b'deki SEM fotoğrafında ise hibrit materyalin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Şekil 3.8. c ve d'deki I, II, III ve IV ile gösterilen FTIR spektrumları ve DTA termogramları sırasıyla; hibrit materyal (TAG25), A-174-PS (TAG9), PS (TAG10) ve saf bentonite ait pikleri göstermektedir. Bu verilere göre c (I)'de polistiren ve A-174'e ait 3035 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2980 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi, 1720 cm^{-1} C=O, 1650 cm^{-1} aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi ve 1500 cm^{-1} aromatik C=C gerilme pikleri görülmektedir. $3693\text{-}3620$ ve $999\text{-}918\text{ cm}^{-1}$ 'deki bentonite ait OH gerilme ve deformasyon piklerinin şiddetlerinin oldukça büyük bir oranda düşmüş olması, 1100 cm^{-1} 'deki Si-O-Si piklerinin karakterinin değişmiş olması ve bölüm 2.4'te anlatıldığı şekilde yapılan çözücü muamelelerine rağmen polimerik kısma ait olan piklerin kaybolmayışı kimyasal bağlanmanın olduğunu göstermektedir.

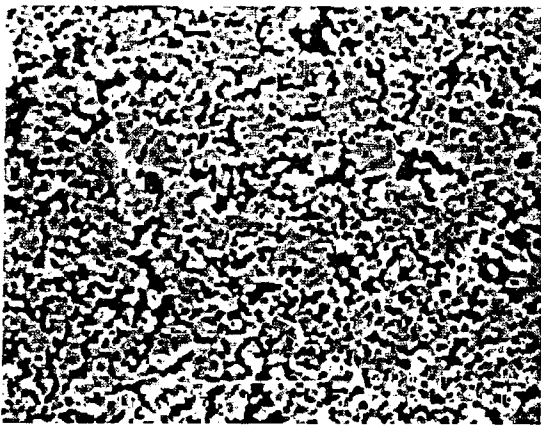
Şekil 3.8. d. I, II, III ve IV ile gösterilen DTA termogramları sırasıyla hibrit materyali, A-174-PS, PS ve bentonite ait bulunmaktadır. Şekil 3.8.d.I'de görülen termogramda 380 ve 530°C 'de iki adet endotermik pik görülmektedir. Birinci endotermik pik muhtemelen yapıda bulunan suyun uzaklaşmasına ikinci endotermik pik ise erimeyi göstermektedir. Şekil 3.8.e' deki TGA termogramına baktığımızda $347.7\text{-}446.5^{\circ}\text{C}$ aralığında %44.26'lık bir kütle kaybının olduğu görülmektedir. Bu bölge aynı zamanda A-174-PS'e ait (II) DTA termogramında ekzotermik pik olarak görülmektedir. Şekil 3.8.d.(IV)'deki (530°C) dehidroksilasyon piklerini (I)'de görmeyişimiz kovalent bağlanmanın olduğuna dair bir başka delil olmaktadır.

3.6. Kaolin-Poli (akrilonitril) Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu

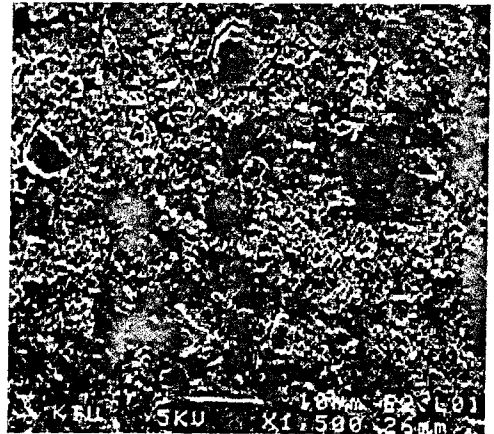
Kaolin-poliakrilonitril hibrit materyali bölüm 2.4 ve şema 2.3'te ifade edildiği gibi ve tablo 3.3'te gösterilen oranlarda kimyasal madde kullanılarak sentezlendi. Elde edilen numuneler bölüm 2.4'te ifade edildiği gibi safsızlıklardan arındırılarak analize hazırlandı. Yapılan analizlerin sonuçları şekil 3.9'da görülmektedir.

Kod	Kaolin	A-174	Akrilonitril	Çözgen
TAG56	-	-	1	Toluen
TAG57	1	1	1	-
TAG58	2	1	1	-
TAG59	3	1	1	Toluen
TAG60	4	1	1	Toluen
TAG61	2	1	2	-
TAG62	2	1	3	-
TAG63	2	1	4	-

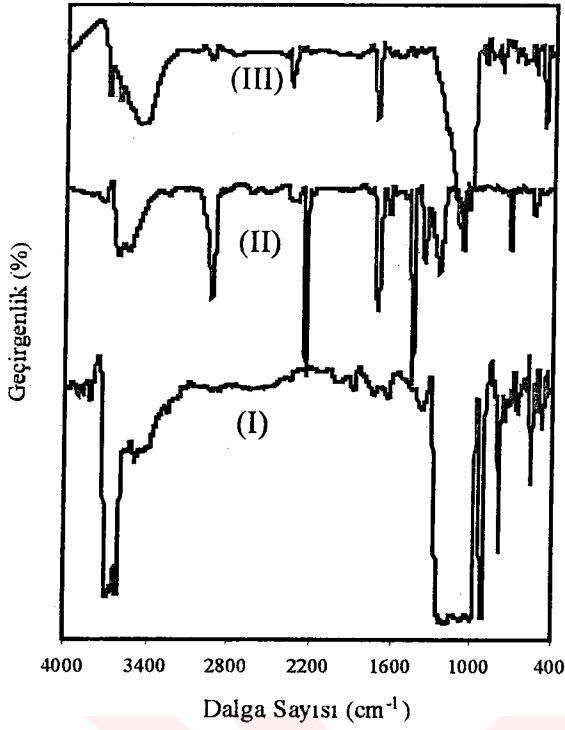
Tablo 3.3: Kaolin-Poliakrilonitril hibrit materyalinde kullanılan kimyasal madde (w/w) oranları



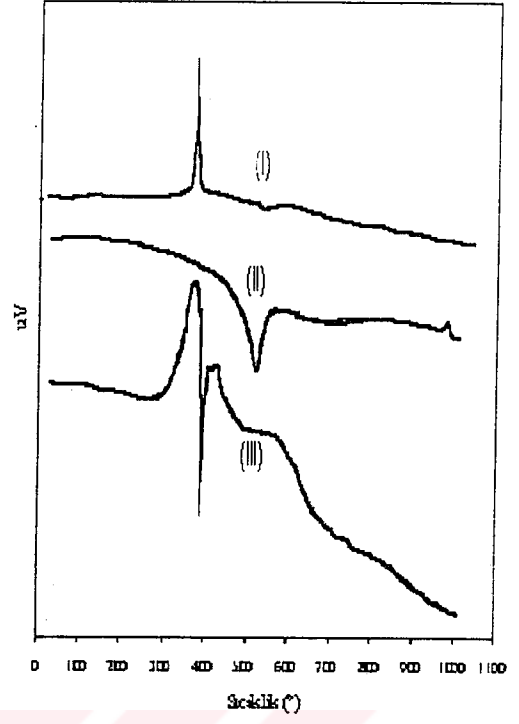
(a)



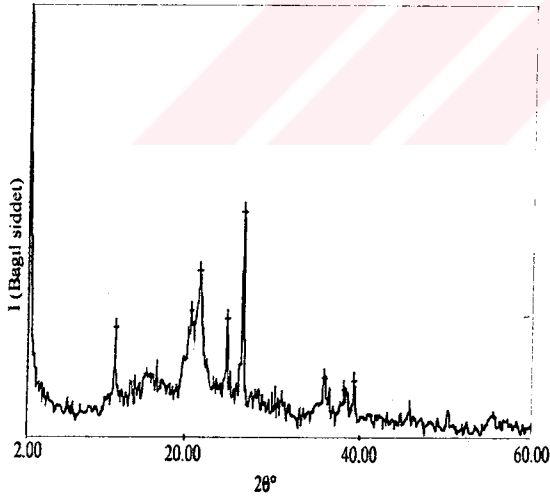
(b)



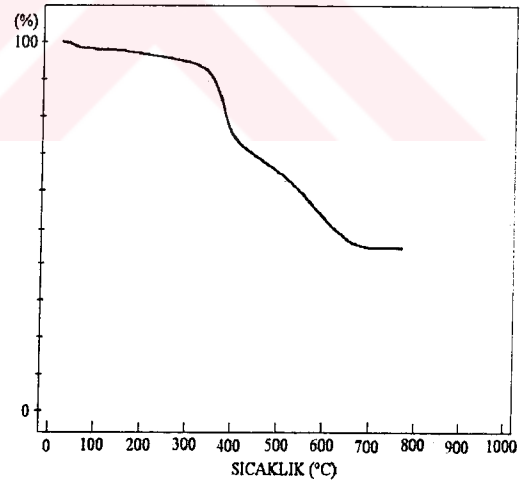
(c)



(d)



(e)



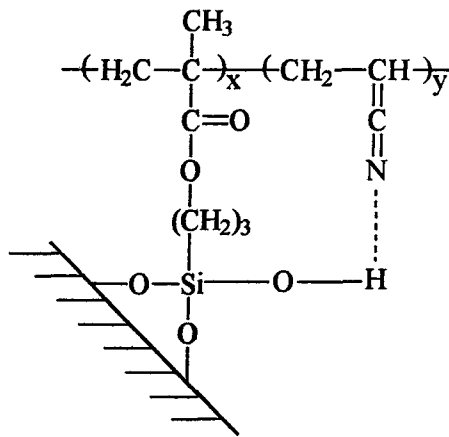
(f)

Şekil 3.9 : (a) poliakrilonitrilin (TAG56) SEM fotoğrafı; Kaolin-poliakrilonitril hibrit materyalinin (TAG57) (b) SEM fotoğrafı, (c) FTIR spekturumu, (d) DTA termogramı, (e) X-Ray difrakrogramı ve (f) TGA termogramı

Şekil 3.9 a'daki poli(akrilonitril) (PAN)'in SEM fotoğrafında görüldüğü gibi PAN gözenekli ve amorf bir yapıya sahip bulunmaktadır. Şekil 3.9 b'deki hibrit materyalin SEM fotoğrafında ise kaolin kristalleri PAN tarafından sarılmış ve homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.

Kaolin-PAN hibrit materyaline ait olan şekil 3.9 c (I)'deki FTIR spekturumunda, kaolinin OH gerilme ve deformasyon piklerinin (3620-3693; 918-999 cm^{-1}) şiddetlerinde oldukça büyük oranlarda bir düşüşün olduğu ve 3620-3400 cm^{-1} N-H; 3200 cm^{-1} vinilik C-H; 22500 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{N}$; cm^{-1} ve 1720 cm^{-1} dalga sayısında karbonil pikleri görülmektedir.

3.9.c (II)'de görülen (TAG56) PAN'e ait FTIR spektrumunda 2250 cm^{-1} 'de açıkça görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ pikleri (II)'de net bir şekilde görülmemektedir. Bu durumda PAN'in, hibrit materyale katılmadan ortamdaki uzaklaşmış olabileceği düşünülebilir. Ancak materyaldeki kütle artışı ve şekil 3.9.d (III)'de görülen (TAG57) DTA pikinin 350°C'deki ekzotermik piki PAN'e (TAG56) ait olan 3.9 d(I)'deki ekzotermik pik ile aynı sıcaklıkta olması ve TAG57'e ait TGA termogramında (şekil 3.9.f) 326-392°C arasında %17'lik bir kütle kaybının olması ortamda PAN'in var olduğunu göstermektedir. Bu durumda şekil 3.9.c(II)'de $\text{C}\equiv\text{N}$ piklerinin görülmeşi, $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarının serbest olmadığını, azot üzerinden de ($-\text{C}=\text{C}=\text{N}$) bağlanmanın olabileceğini göstermektedir. Azot üzerinden olan bağlanmayı



şeklinde gösterebiliriz.

Şekil 3.9 d (III)'deki hibrit materyale ait olan DTA termogramında ise 300°C'ye kadar yavaş azalan bir endotermik pik görülmektedir. Bu pik yapıda bulunan suyun uzaklaşmasından veya amorf polimerik malzemenin yumuşamasından kaynaklanabilir. Şekil 3.9 f'deki hibrit materyale ait olan TGA termogramında 326°C'ye kadar %6.67'lik bir kütle kaybı olmaktadır. Dolayısıyla şekil 3.9 d (III)'deki 300°C'ye kadar olan endotermik pik için yumuşama ve su kaybını birlikte düşünmek mümkündür. 300-400°C ve 390-500°C arasında iki ekzotermik pik ve 400°C'de ise bir endotermik pik görülmektedir. Hibrit materyalin şekil 3.9. f'deki TGA termogramına baktığımızda 326-392°C arasında %17, 392-694°C arasında ise %31'lik bir kütle kaybı olduğu görülmektedir. Dolayısıyla şekil 3.9 d (III)'deki ekzotermik pikler polimerik kısmın bozunduğunu, ki birinci ekzotermik pik (I) de görülen PAN'e ait olan pike karşılık gelmektedir, endotermik pik ise bir erimenin olduğunu göstermektedir. Ayrıca kaoline ait (şekil 3.9.d(I)) dehidroksilasyon pikinin (III)'de görülmeşi kovalent bağlanmanın delili olmaktadır.

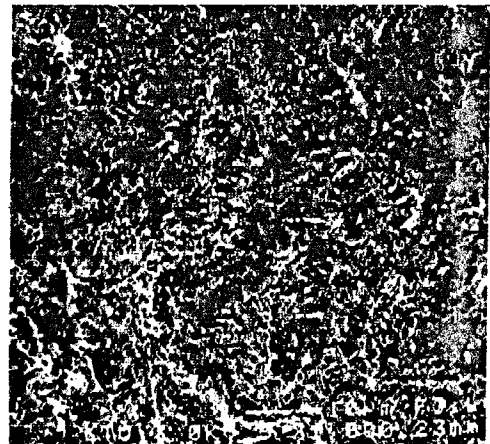
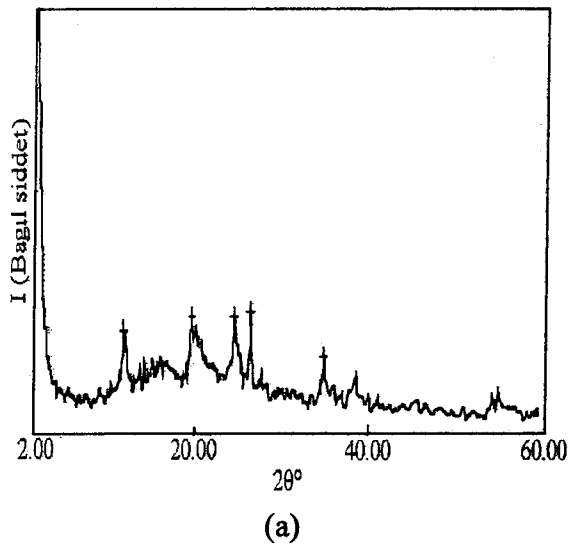
Şekil 3.9 e'deki XRD difraktogramında görüldüğü gibi kaoline ait 001 pikinin şiddetinin düşmesi kaolin-PAN hibrit materyalinin önerilen oluşum mekanizması ile gerçekleştiğini göstermektedir.

3.7. Bentonit-Poli(akrilonitril) Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu

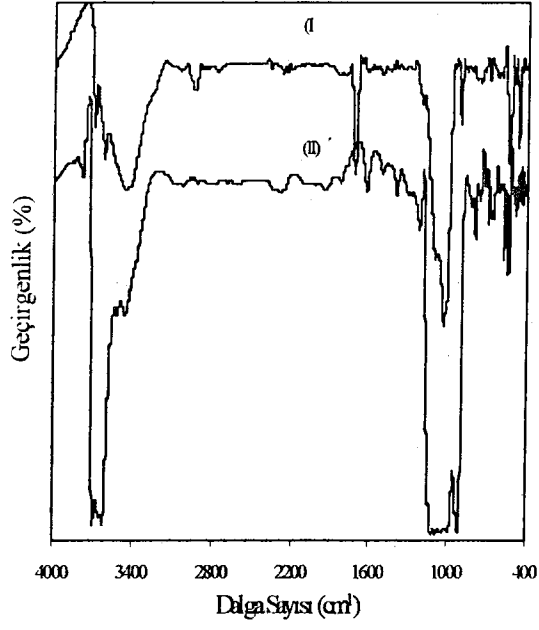
Bentonit–poliakrilonitril hibrit materyalinin sentezinde de bölüm 2.4 ve şema 2.3'te önerilen yöntemler ve tablo 3.4'te gösterilen oranlarda kimyasal madde kullanıldı. Elde edilen numuneler bölüm 2.4'te ifade edildiği gibi safsızlıklardan arındırılarak analize hazırlandı. Yapılan analiz sonuçları şekil 3.10'da gösterildi.

Kod	Bentonit	A-174	Akrilonitril	Çözgen
TAG64	1	1	1	-
TAG65	2	1	1	Toluen
TAG66	3	1	1	Toluen
TAG67	4	1	1	Toluen
TAG68	2	1	2	-
TAG69	2	1	3	-
TAG70	2	1	4	-

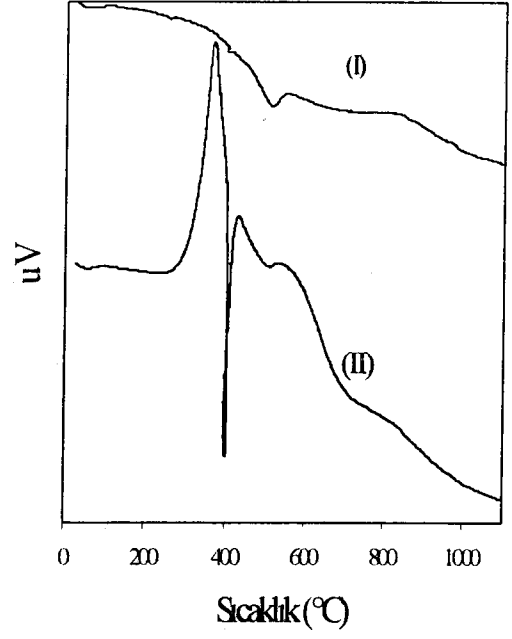
Tablo 3.4: Bentonit-Poliakrilonitril hibrit materyalinde kullanılan kimyasal maddelerin (w/w) oranları



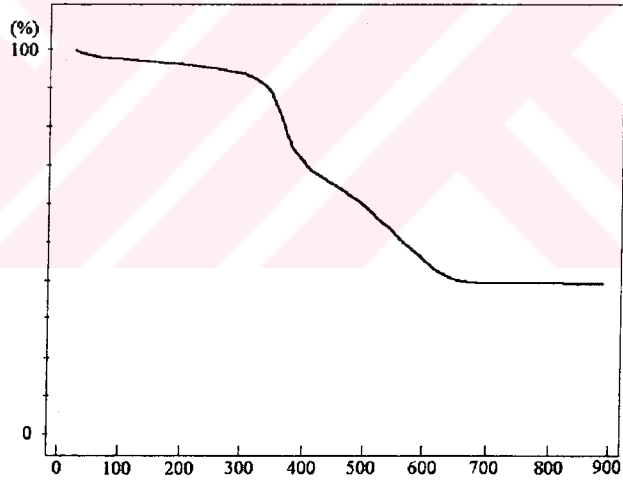
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 3.10: Bentonit-poliakrilonitril hibrit materyalinin (TAG64) (a) X-ray difraktogramı (b) SEM fotoğrafı, (c) FTIR spektrumu, (d) DTA termogramı ve (e) TGA termogramı

Şekil 3.10 a'da görülen Bentonit-poli(akrilonitril) hibrit materyalinin XRD difraktogramındaki bentonite ait 001; 013 ve 002 piklerinin şiddetinin düşmesi bentonit-PAN hibrit materyalinin olduğunu göstermektedir.

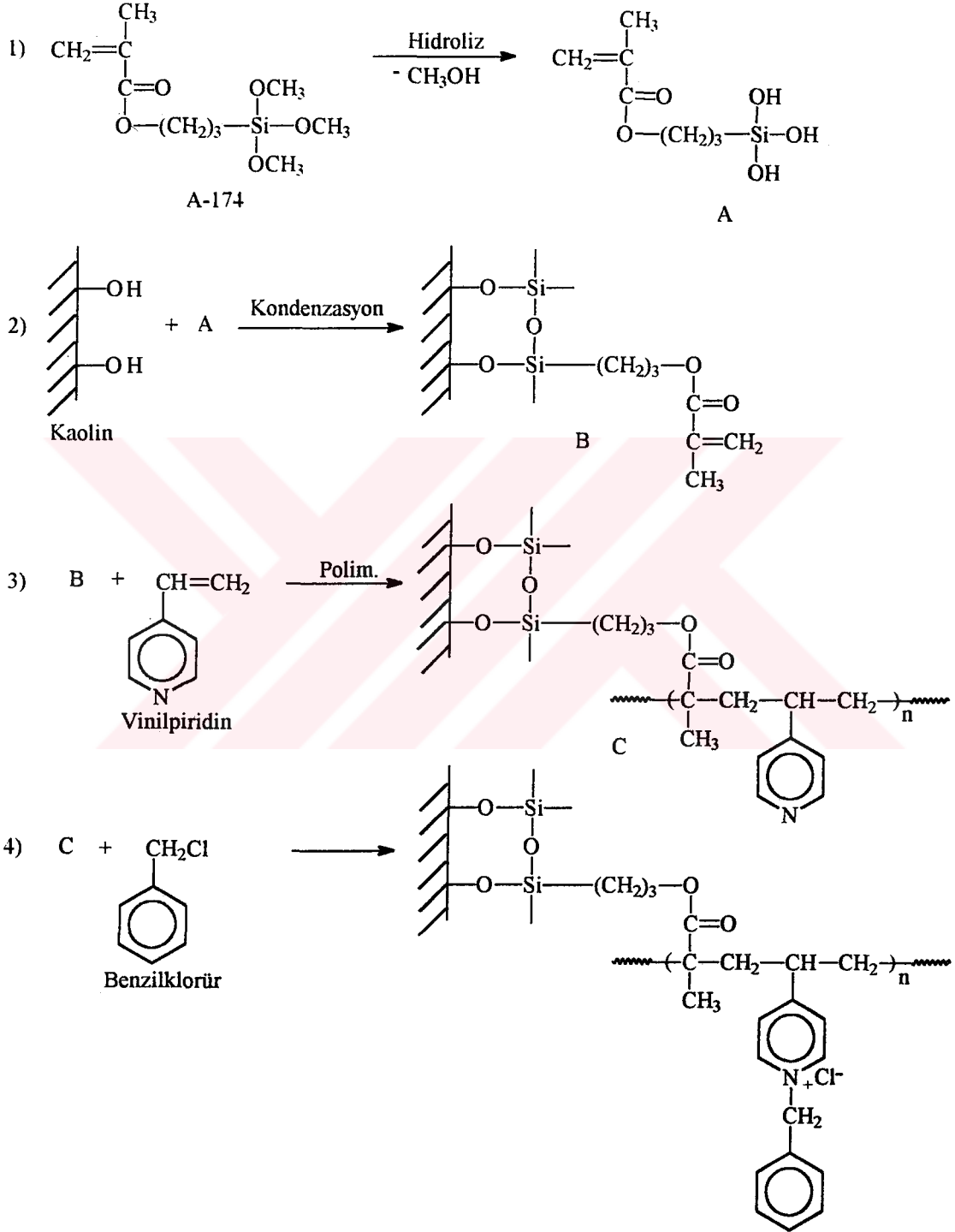
Şekil 3.10.b'deki bentonit-PAN hibrit materyalin SEM fotoğrafında ise bentonitin PAN tarafından sarılmış olduğu ve homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.

Bentonit-PAN hibrit materyaline ait olan şekil 3.10 c (I)'deki FTIR spekturumunda, bentonitin OH gerilme ve deformasyon piklerinin şiddetlerinde bir düşüşün olduğunu ve $3620-3400\text{ cm}^{-1}$ N-H; 3200 cm^{-1} vinilik C-H; 2500 cm^{-1} C≡N; cm^{-1} ve 1720 cm^{-1} dalga sayısında karbonil piklerini görmekteyiz. Ancak, OH piklerinin şiddetlerindeki düşüş miktarlarının ve C≡N grubuna ait 2250 cm^{-1} 'deki piklerin şiddetlerinin az olması ve şekil 3.10.d(II)'deki hibrit materyale ait DTA termogramında 530°C 'deki az da olsa dehidroksilasyon piklerinin varlığı bağlanmanın tam olmadığını, ancak, şekil 3.10.c (I)'deki C-H, C=O, N-H ve C≡N piklerinin varlığı ve kütle artışı bağlanmanın az da olsa olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.10.e'deki TGA termogramında, $22.5-314^{\circ}\text{C}$ arasında %7.2'lik, $314-397^{\circ}\text{C}$ arasında %21.83 ve $397-648.5^{\circ}\text{C}$ arasında ise %31.81'lik bir kütle kaybı olduğu görülmektedir. Bu da şekil 3.10.d (II)'deki DTA termogramıyla karşılaştırıldığında, kütle kaybının olduğu bölgelerde ekzotermik pikler görülmektedir. Bu da polimerin bu sıcaklıklarda bozulduğunu göstermektedir.

3.8. Kaolin-Poli(vinil piridin) Hibrit Materyalinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Kaolin-Poli(vinil piridin) hibrit materyalinin sentezi aşağıdaki şemada gösterildiği gibi dört aşamada gerçekleştirilmiştir¹³⁸.



Şema 3.1: Kaolin-Poli(vinil piridin) benzil klorür tuzu'nun (TAÖ1) sentez şeması

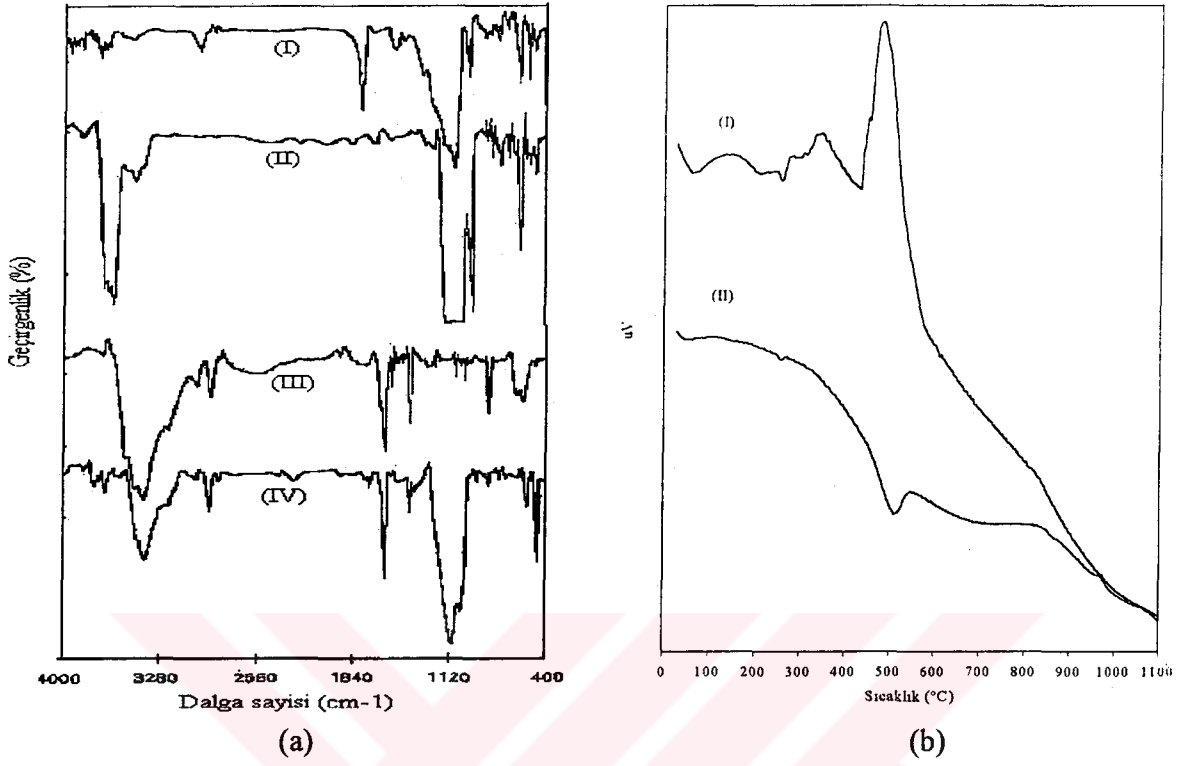
Kaolin-PVP hibrit materyalinin (TAÖ1) sentezi, sırasıyla Kaolin:A-174:Vinil piridin, kütlece 1:1:4 oranında ve şema 3.1'de gösterilen 3. Basamağa kadar olan kısmı bölüm 2.4'te anlatıldığı şekilde yapıldı ve saflaştırıldı. Ele geçen hibrit materyal şema 3.1'in 4. basamağında gösterildiği şekilde DMSO içerisinde 4 ml benzilklorür ile etkileştirildi ve hibrit materyalin PVP tuzu oluşturuldu. Elde edilen numune öğütüldü ve soxhlet cihazında DMSO ile defalarca yıkanarak ortamda reaksiyona girmeden kalabilecek benzilklorür uzaklaştırıldı ve vakum etüvünde 12 saat 75°C'de kurutulduktan sonra %75'lik bir kütle artışının olduğu görüldü.

Hibrit materyal içerisindeki PVP miktarının belirlenmesi için, hibrit materyalden (TAÖ1) bir kolon hazırlandı ve kolondan 1N NaNO₃ geçirilerek, eluant 0.1N AgNO₃ çözeltisi ile (eosin indikatörlüğünde) titre edildi ve matriksteki PVP miktarının %48 olduğu bulundu. Daha sonra ürünün karakterizasyonunu yapılarak atık sulardaki *escherichia coli*, *pseudomonas aeruginosa* ve *staphylococcus aureus* bakterilerini uzaklaştırma testleri yapıldı.

İmmobilize enzimlerin yerine biokatalitik özellik gösterebilecek sistemlerin tercih edilmesi ekonomik açıdan avantajlar sağlamaktadır. Enzimlerin saflaştırılmasının, immobilize edilmesinin ve geri kazanımının güçlüğü göz önüne alındığında kil sistemlerin matriks olarak kullanıldığı, doğal sistemlerin tercih edilmesi gerektiği açıkça görülmektedir.

Poli(N-benzil-4-vinilpiridinyum) tuzlarının bakteri hücrelerini yüzeyinde yakaladığı bilinmektedir. Polimerin geri kazanımı ve yeniden kullanımı için çapraz bağlayıcı sistem olarak çoğunlukla Merrified resin (polistiren-divinilbenzen matriksi) seçilmiştir. Resinin dayanıklılığının artırımı için yapılan çalışmalarda literatürde sıkça rastlamak mümkündür.¹⁴¹⁻¹⁴³

Killere hidrofobik özellik kazandırılarak PVP tuzları ile kullanımı ise hem ekonomik hem de sonuçlar açısından önemlidir.



Şekil 3.11: Kaolin-Poli(vinilpiridin) hibrit materyalinin (TAÖ1) (a) FTIR spekturumu, (b) DTA termogramı ve (c) X-ray difraktogramı

Şekil 3.11. a, b ve c'de görüldüğü gibi PVP, A-174 yardımıyla kaoline kovalent bağla bağlanmıştır. Şekil 3.11. a. I, II, III ve IV'teki FTIR spektrumları sırasıyla kaolin-A-174e, saf kaoline, poli(vinil piridin)e ve PVP-A-174-Kaolin kopolimerine ait bulunmaktadır. Şekil 3.11.a.I'e ve a IV'e baktığımızda kaolinin OH piklerinin (3693 cm^{-1}) nerdeyse tamamen kaybolduğu, Si-O-Si (1100 cm^{-1}) piklerindeki karakterinin değiştiği görülmektedir. Yine aynı spekturumda kaolinin IR spekturumunda bulunmayan 3400 cm^{-1} N-H pikleri, 3000 cm^{-1} aromatik C-H gerilme pikleri 1650 cm^{-1} C=O ve 1500 cm^{-1} 'deki aromatik C=C gerilme pikleri görülmektedir (3.11.a4).

Şekil 3.11.b.I ve II'de hibrit materyalin ve kaolinin DTA termogramları görülmektedir. II'de 230°C ve 513°C 'de iki endotermik pik görülmektedir. Bu piklerden birinci endotermik pik, kaolinde bulunan suyun uzaklaştığını ikincisi ise dehidroksilasyonu göstermektedir. I'de ise 280 ve 450°C 'de iki endotermik ve $300-400^{\circ}\text{C}$ aralığı ile 500°C 'de iki ekzotermik pik görülmektedir. 280°C 'deki endotermik pik polimerin camsı geçiş sıcaklığını 450°C 'deki endotermik pik ise eridiğini göstermektedir. $300-400^{\circ}\text{C}$ aralığındaki ekzotermik pik, hibrit materyalin yeniden kristallendiğini ve 500°C 'de ekzotermik pik ise polimerik kısmın bozunduğunu göstermektedir. b(II)'de (kaolin) 513°C 'de olan ekzotermik pikin (dehidroksilasyon pikinin) b(I)'de (TAÖ1) olmayışı kompozit materyalde OH gruplarının bulunmadığını yani polimerik kısmın kaoline A-174 sayesinde kovalent bağ ile bağlandığını göstermektedir.

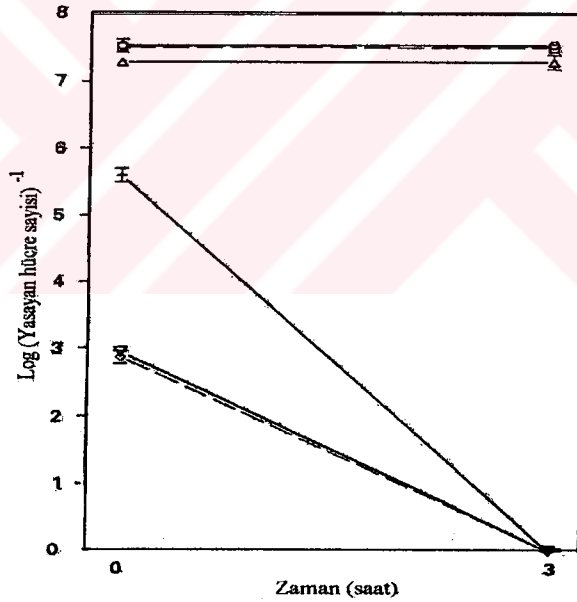
Şekil 3.11.c'deki XRD piklerinde I. Difraktogramda görülen kaoline ait 001 pikinin, hibrit materyale ait olan II. difraktogramda şiddetinin çok düşmüş olduğu görülmektedir. Bütün bu açıklamalara göre, PVP'nin kile kovalent bağla bağlandığını ve şema 3.1'in 4. Basamağında yapılan klorürleme reaksiyonundaki kütle artışından ise benzilchlorürün yapıya girdiğini söyleyebiliriz.

Yukarıda sentezi ve karakterizasyonu anlatılan Kaolin-A-174-Poli(vinil piridin) hibrit materyalinin benzil klorür tuzu (TAÖ1), aşağıda anlatıldığı şekilde bakteri tutma testlerine tabii tutuldu ve sonuçlar şekil 3.12 ve tablo 3.5'te gösterildi.

Bakteri hücreleri, tampon çözelti halinde PVP-kaolin içeren cam kolon sistemlerinden geçirilerek tutuklandı. Bakterilerin PVP-kaolin yüzeyinde tutuklanmasında; 12 mm çapında ve 27 cm uzunluğunda cam kolona, oda koşullarında PVP-kaolin tuzu matriksi dolduruldu ve *E. coli*, *P. aeruginosa* ve *S. aureus* süspansiyonları 0.1M tampon çözeltilerde hazırlanarak kolondan döngülü olarak 4 saat süreyle geçirildi.

Süspansiyon miktarı değiştirilerek kolon ve matriksin optimizasyonu saptandı. Akış hızı olarak 0.8 ml/dak. optimal koşul olarak belirlendi. Resin yatağı, tampon çözelti ile yıkanarak bakteriler uzaklaştırıldı.

Escherichia coli ATCC 35218, *pseudomonas aeruginosa* USDA B771 ve *staphylococcus aureus* ATTC 25923 deney esnasında organizma olarak kullanıldı.



Şekil 3.12 : Hibrit materyal tarafından tutulan (○) *E. coli*, (▽) *P. aeruginosa* ve (+) *S. aureus* bakterilerinin zamana göre yaşayan miktarları. Hibrit materyalin bulunmadığı ortamdaki (○) *E.Coli*, (□) *P. Aeruginosa* ve (Δ) *S. Aurus* bakterilerinin zamana göre yaşayan miktarları

Bakteri	Başlangıçta yaşayan hücreler (ml'de)	Uzaklaştırma katsayısı (ml g ⁻¹ h)	3 saat sonra uzaklaştırma yüzdesi (%)
<i>E.Coli</i>	3.43x10 ⁷	47 684	100
<i>S. Aereus</i>	1.9x10 ⁷	106 310	100
<i>P.Aeruginosa</i>	3.26x10 ⁷	109 452	100

Tablo 3.5: Hibrit materyal tarafından uzaklaştırılan bakterilerin, uzaklaştırma katsayıları ve uzaklaştırılan yüzdeleri

Uzaklaştırma katsayısı;

$$\text{Uzaklaştırma Katsayısı: } V/Wt \log[N_0/N_t]$$

formülü ile verilmektedir. Formülde;

V : Sayılabilir hücre süspansiyonunun hacmi

W : Matriksin ağırlığı

t : Temas zamanı

N₀: Başlangıçtaki hücre sayısı

N_t: t zaman sonraki hücre sayısı

Bu deneyler sonucunda, özellikle içme sularının arıtılmasında PVP-kil sistemlerinin kullanımının avantajları aşağıdaki gibidir.

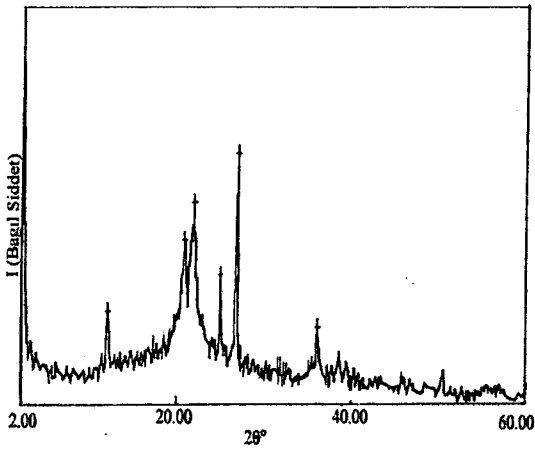
- Klasik çapraz bağlayıcıların yerine kilin kullanımı daha ekonomiktir.
- Kilin yapısından kaynaklanan fiziksel özelliği PVPnin özellikleri ile birleştiğinde tüm bakterilerin tutulması daha kolaydır.
- Matriksin geri kazanımı daha kolay olup, defalarca kullanılabilir veya kolaylıkla modifiye edilebilmektedir.

3.9. Kaolin-Poli(akrilik asit) Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu

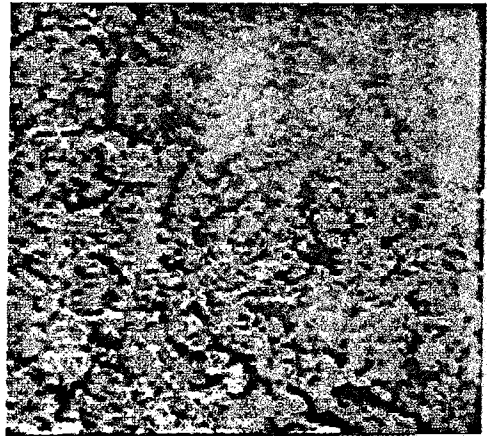
Kaolin-Poli(akrilik asit) hibrit materyali bölüm 2.4 ve şema 2.4 'te anlatıldığı gibi ve tablo 3.6'te verilen oranlarda sentezlendikten sonra numune, bölüm 2.4'e ifade edildiği şekilde safsızlıklardan arındırılmış ve analize hazırlanmıştır. Analiz sonunda bulunan sonuçlar şekil 3.13'te gösterilmiştir.

Kod	Kaolin	A-174	Akrilik asit	Çözgen
TAG43	1	1	1	-
TAG44	2	1	1	Toluen
TAG45	3	1	1	Toluen
TAG46	4	1	1	Toluen
TAG51	2	1	2	-
TAG52	2	1	3	-
TAG53	2	1	4	-

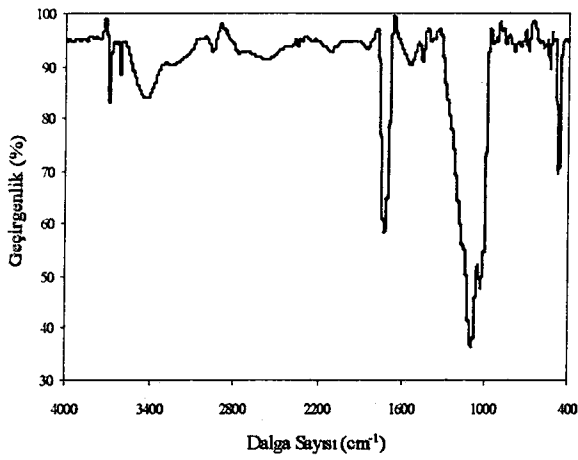
Tablo 3.6 : Kaolin-Poli(akrilik asit) hibrit materyalinde kullanılan kimyasal maddelerin (w/w) oranları



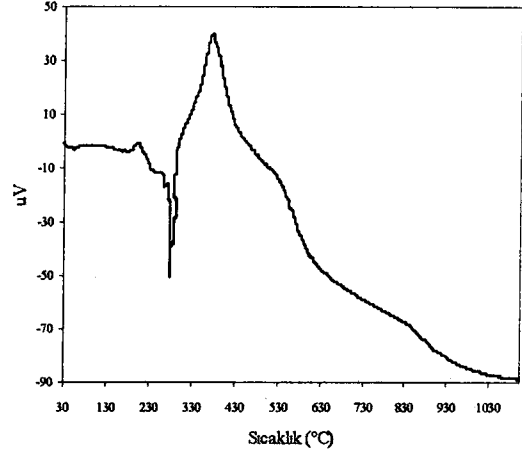
(a)



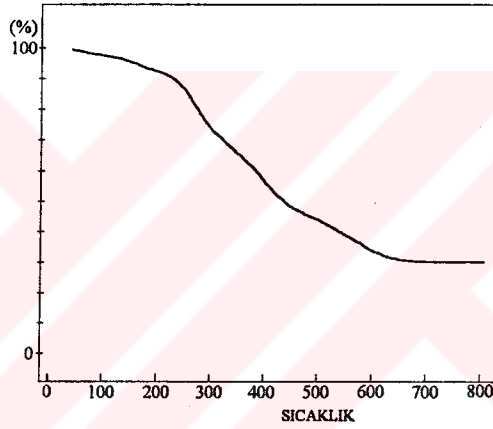
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 3.13 : Kaolin-Poli(akrilik asit) hibrit materyalinin (TAG53) (a) XRD difraktogramı, (b) SEM fotoğrafı, (c) FTIR spektrumu, (d) DTA termogramı ve (e) TGA termogramı

Şekil 3.13. a, b, c, d ve e'de Kaolin-Poli(akrilik asit) hibrit materyaline (TAG53) ait, sırasıyla, XRD difraktogramı, SEM fotoğrafı, FTIR spektrumu, DTA termogramı ve TGA termogramı verilmektedir. Bu verilere göre a'daki XRD difraktogramında görüldüğü gibi kaolinin 001 pikinin şiddeti azalmış olarak görülmektedir. b'deki SEM fotoğrafında ise kompozit materyalin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. c'de görülen FTIR spektrumunda ise kaolinin

OH piklerinin şiddetleri oldukça düşmüştür (3693-3620 ve 999-918 cm^{-1}). Si-O-Si (1222-1030 cm^{-1}) piklerinin karakteri değişmiş, kendine özgü geniş band keskin bir pike dönüşmüştür. Ayrıca c'de 3600-3400 cm^{-1} aralığında akrilik asite ait OH pikleri, 2980 cm^{-1} 'de vinilik C-H pikleri, 1720 cm^{-1} 'de C=O pikleri ve 1320-1280 cm^{-1} aralığında ise asite ait C-O bağlarına ait titreşimler görülmektedir. d'de görülen DTA termogramında ise 200°C ve 400°C'de iki ekzotermik pik ve 280°C'de ise bir endotermik pik görülmektedir. Birinci ekzotermik pikin görüldüğü sıcaklık aralığına karşılık gelen ve e'de görülen TGA termogramında ise %13.59'luk bir kütle kaybı görülmektedir; ikinci ekzotermik pikin görüldüğü bölgeye karşılık gelen TGA termogramında ise %45.8'lik bir kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu da bize, hibrit materyalin polimerik kısmının bu sıcaklıklarda bozunduğunu göstermektedir. d'de görülen DTA termogramında ise 280°C'de polimerin eridiği ve kaolinin 530°C'deki dehidroksilasyon piklerinin olmadığı görülmektedir.

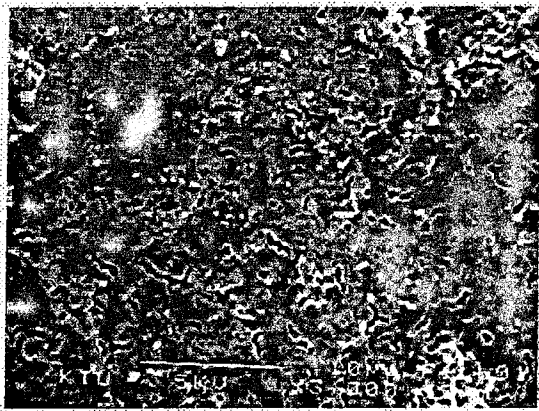
Hibrit materyale ait (TAG53) DTA termogramında dehidroksilasyon piklerinin olmayışı, XRD'de 001 pikinin ve IR'de de -OH piklerinin şiddetlerinin oldukça düşmüş olması, hibrit materyalin kovalent bağlanma ile meydana geldiğini göstermektedir.

3.10. Kaolin-Poli(metakrilik asit) Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu

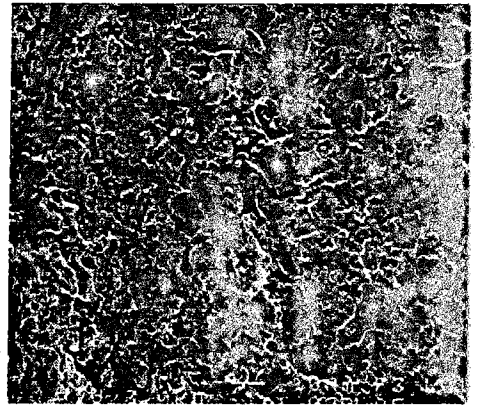
Kaolin-poli(metakrilik asit) hibrit materyali bölüm 2.4'te ve şema 2.4'te ifade edildiği şekilde ve tablo 3.7'da gösterilen oranlardaki kimyasal madde kullanılarak sentezlendi. Elde edilen numuneler bölüm 2.4'te ifade edildiği gibi saflaştırılmış ve analiz sonuçları şekil 3.14'te gösterilmiştir.

Kod	Kaolin	A-174	Metakrilik Asit	Çözgen
TAG29	1	1	1	-
TAG30	2	1	1	Toluen
TAG31	3	1	1	Toluen
TAG32	4	1	1	Toluen
TAG37	2	1	2	-
TAG38	2	1	3	-
TAG39	2	1	4	-

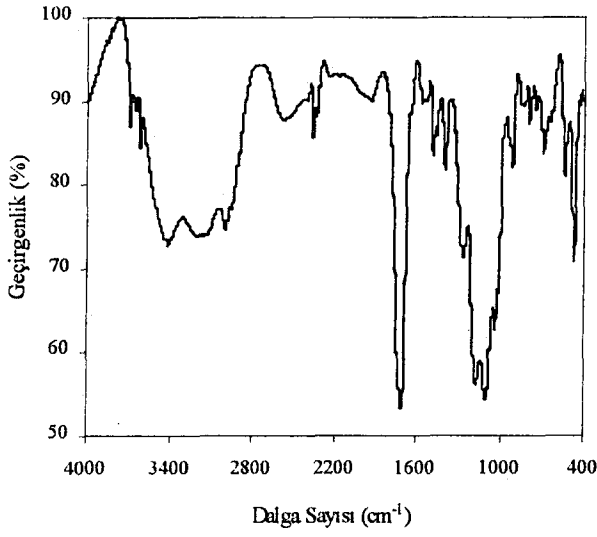
Tablo 3.7: Kaolin-poli(metakrilik asit) hibrit materyalinde kullanılan kimyasal maddelerin (w/w) oranları



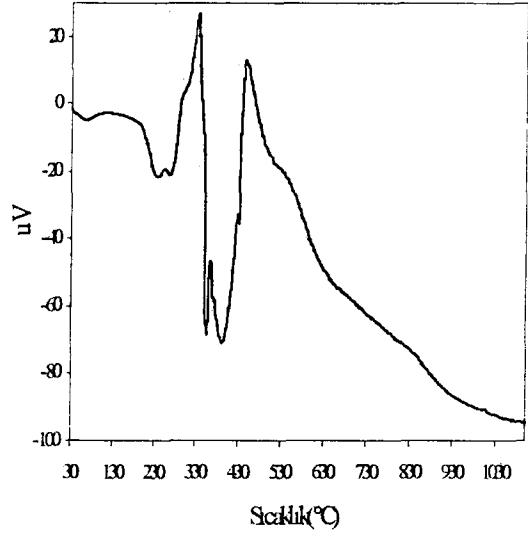
(a)



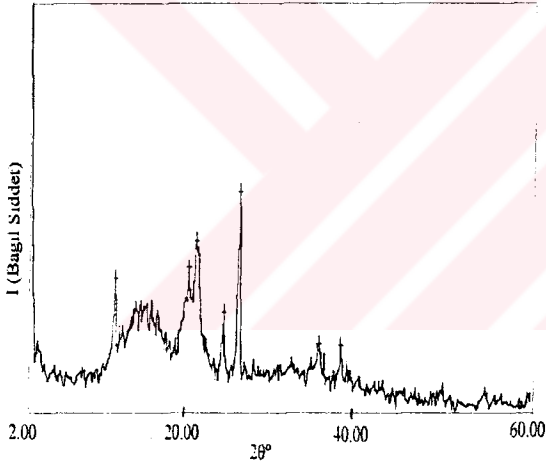
(b)



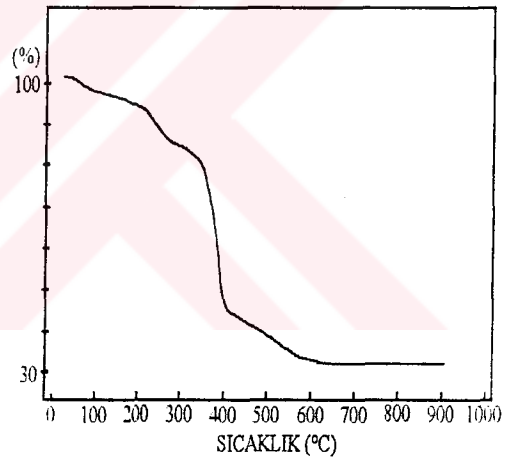
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 3.14: Poli(metakrilik asit)'in (a) SEM fotoğrafı; Kaolin-Poli(metakrilik asit) hibrit materyalinin (TAG39) (b) SEM fotoğrafı, (c) FTIR spektrumu, (d) DTA termogramı, (e) XRD difraktogramı ve (f) TGA termogramı

Şekil 3.14.a'da poli(metil metakrilat)'ın SEM fotoğrafı görülmektedir. b'de ise hibrit materyalin (TAG39) SEM fotoğrafı görülmektedir. b'de görüldüğü gibi fotoğraf ne kaolinin ne de polimerin fotoğrafına benzememektedir. Polimer ile kaolin

homojen bir dağılıma sahip bulunmaktadır. Fotoğraftaki açık renkli kısımlar polimer zincirlerini karanlık kısımlar ise kili göstermektedir.

c'deki FTIR spekturumundaki piklere göre (3693-3620 ve 999-918 cm^{-1}) OH piklerinin şiddeti oldukça düşmüş ve Si-O-Si piklerinin (1220-1030 cm^{-1}) karakteri değişmiştir. 3500-3000 cm^{-1} aralığında görülen geniş ve yayvan pikler metakrilik asitin hidrojen bağlı -OH piklerine aittir. 2980 cm^{-1} deki vinilik C-H pikleri ve 1720 cm^{-1} deki C=O pikleri bütün yıkamalara rağmen uzaklaşmadan kalmaları poli(metakrilik asit)in A-174 yardımıyla kaoline kovalent bağlanma ile bağlandığını göstermektedir.

d'deki DTA termogramında ise 90, 230-240, 330 ve 350-450°C de dört endotermik ve 250-300, 340 ve 350-450°C de ise üç adet ekzotermik pik görülmektedir. 90°C'deki endotermik pik ortamdaki suyun uzaklaştığını göstermektedir ki bu pik f'de görülen TGA termogramında %3.57 lik bir kütle kaybına karşılık gelmektedir. 230-240°C aralığında hibrit materyalin eridiğini ve 250-300°C aralığında ise bozunduğunu görmekteyiz. Hibrit materyalin TGA termogramında 250-300°C aralığında %12.59 luk, 350-450°C aralığında ise %54.72 lik kütle kaybı olduğu görülmektedir. Saf kaoline ait şekil 3.1.d'de ki DTA termogramında görülen kaolin için karakteristik 500°C'deki dehidroksilasyon piki şekil 3.14.d'de görülmemektedir.

Şekil 3.14.e'de görülen ve hibrit materyale (TAG39) ait olan XRD difraktogramında kaolinin 001 pikinin şiddetinin düştüğü görülmektedir. Şekil 3.14.e'de, şekil 3.1.e'de olmayan 12-19 2θ aralığında hibrit materyalin polimerik kısmına ait pikler görülmektedir.

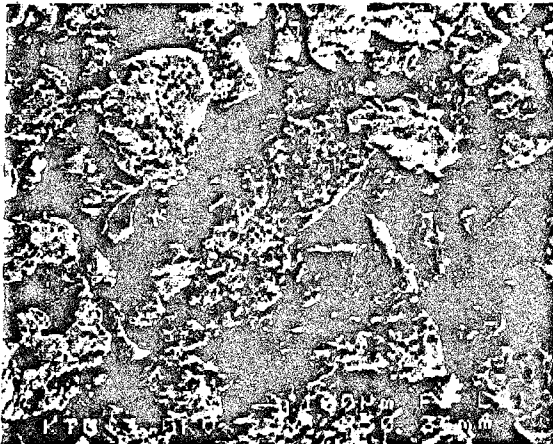
Bu verilere göre polimerin kaoline kovalent bağ ile bağlanarak hibrit materyalin oluştuğunu ve ayrıca hibrit materyalin kristalin yapıda olduğunu söyleyebiliriz.

3.11. Bentonit- Poli(N-Vinil pirolidon) Hibrit Materyalinin Karakterizasyonu

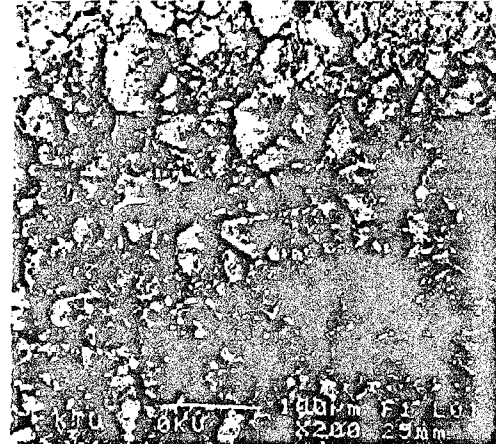
Bentonit/kaolin-poli(N-Vinil pirolidon) hibrit materyalleri bölüm 2.4 ve şema 2.4'te anlatıldığı şekilde ve tablo 3.8'de verilen oranlarda sentezlendikten sonra örnekler, bölüm 2.4'te anlatıldığı şekilde safsızlıklardan arındırılmış ve farklı kısımlara ayrılarak analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçları şekil 3.15 ve 3.16'da gösterildiği gibidir.

Kod	Bentonit	Kaolin	A-174	N-vinil pirolidon	Çözücü
TAG80	1	-	1	1	-
TAG81	1	-	1	2	-
TAG82	-	-	1	1	-
TAG83	-	-	-	1	-
TAG84	-	1	1	1	-
TAG85	-	1	1	2	-

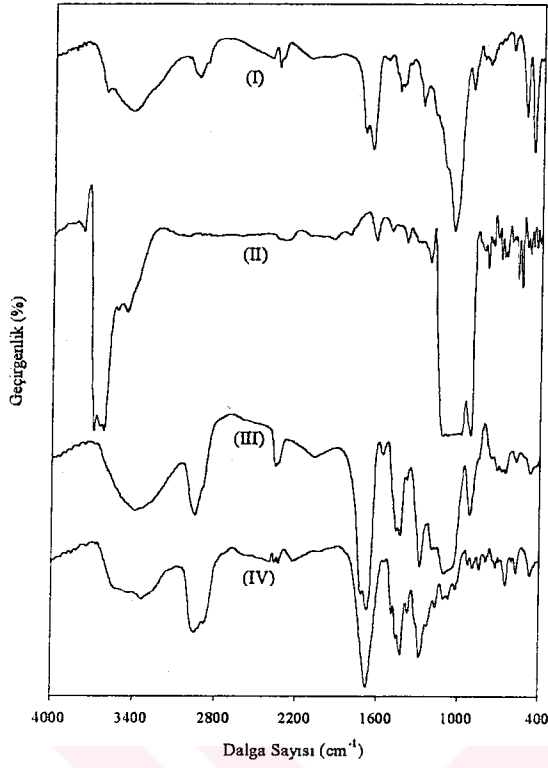
Tablo 3.8: Bentonit/Kaolin-poli(N-Vinil pirolidon) hibrit materyallerinin sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin (w/w) oranları



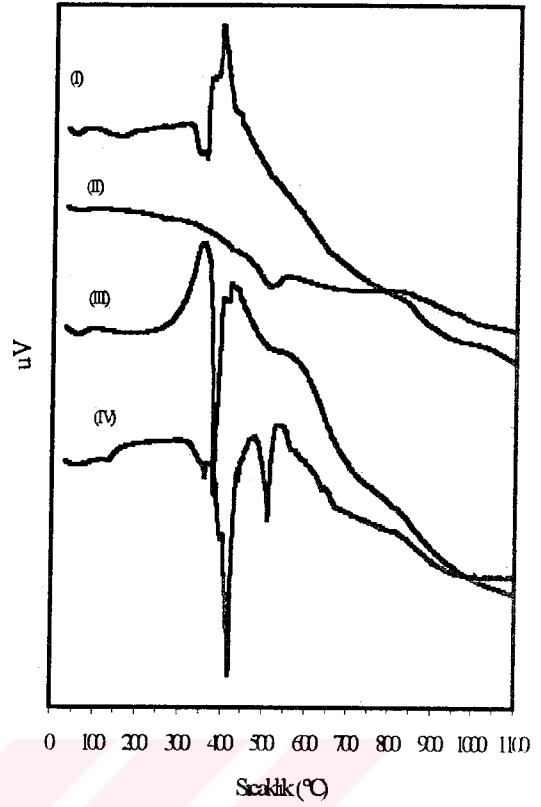
(a)



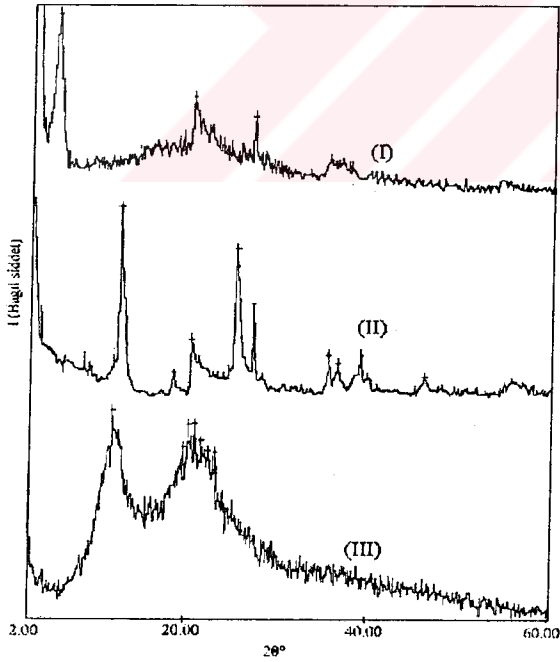
(b)



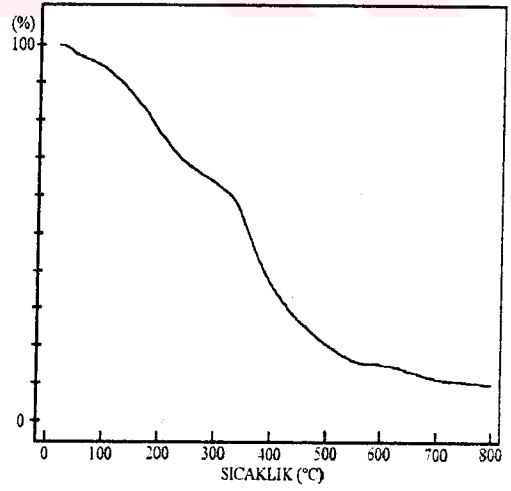
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 3.15: Poli(N-vinil piroolidon)un (TAG83) (a) SEM fotoğrafı, Bentonit-Poli(N-vinil piroolidon) hibrit materyalinin (TAG80) (b) SEM fotoğrafı, (c) FTIR spektrumu, (d) DTA termogramı, (e) XRD difraktogramı ve (f) TGA termogramı.

Şekil 3.15.a'da poli(N-vinil pirolidon)nun SEM fotoğrafı görülmektedir. Fotoğrafta açıkça görüldüğü gibi, polimer kristalin yapıdadır. Polimerin kristalin yapıda olduğunu, şekil 3.15 d(IV) ve e(III)te görülen (TAG83) DTA termogramından ve XRD difraktogramından da anlayabiliriz. d(IV)te 350°C'de camı geçiş sıcaklığı ve 400°C'de erime sıcaklığı görülmektedir. 450-500°C aralığında polimer yeniden kristallenmekte ve 550°C'de tekrar erimektedir. 600°C'den sonra da bozunduğu görülmektedir. e(III)te görülen XRD difraktogramında ise polimerin 10 ve 20 2θ 'larda pik verdiğini görmekteyiz. Amorf maddelerin XRD'de pik vermediği bilindiğine göre, polimerimizin kristalin yapıda olduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 3.15.b'de TAG80 kodlu bentonit-poli(N-vinil pirolidon) hibrit materyaline ait olan SEM fotoğrafı görülmektedir. Bu fotoğrafa göre hibrit materyal homojen bir yapıya sahiptir. Hatta polimer ve bentonitin kristal yapısından farklı bir yapıda kristallenmiştir. Şekil 3.15.e(I)deki XRD difraktogramına baktığımızda bentonitin 12 2θ 'daki 001 pikinin tamamen kaybolduğunu 3 2θ 'da ise yeni bir pikin açığa çıktığını görmekteyiz.

Şekil 3.15.c'de sırasıyla, (I) hibrit materyalin (TAG80), (II) bentonitin, (III)A-174-poli(N-vinil pirolidon)un (TAG82) ve (IV) poli(N-vinil pirolidon)nun (TAG83) FTIR spektrumları görülmektedir. (IV)te yani polimere ait olan FTIR spektrumlarında görülen pikler şu şekildedir: 3600-3200 cm^{-1} hidrojen bağlı N-H pikleri; 3000 cm^{-1} ve 2500-2400 cm^{-1} C-H pikleri; 1720 cm^{-1} C=O pikleri ve 1300, 1500 cm^{-1} C-N pikleridir. Aynı pikler şiddeti değişik de olsa, (I)de ve (III)de yani hibrit materyalde (TAG80) ve A-174 ile olan kopolimerizasyonunda (TAG82) aynı yerlerde görülmektedir. Hibrit materyaldeki bu pikler bütün yıkamalara rağmen uzaklaşmadan ortamda kalmaları, polimerik kısmın bentonite bağlanmış olduğunun bir delilidir. Ancak, (II)deki yani bentonite ait olan FTIR spektrumlarındaki 3693-3620 cm^{-1} deki OH piklerinin (I)de olmayışı bağlanmanın kovalent bağ ile olduğunu göstermektedir.

Kovalent bağlanmanın olduğuna dair diğer deliller ise şekil 3.15 d(I) ve e(I)de görülen DTA ve XRD pikleridir. d(II)de 530°C'de görülen dehidroksilasyon piklerinin d(I)de olmayışı ortamada OH gruplarının kalmadığını göstermektedir.

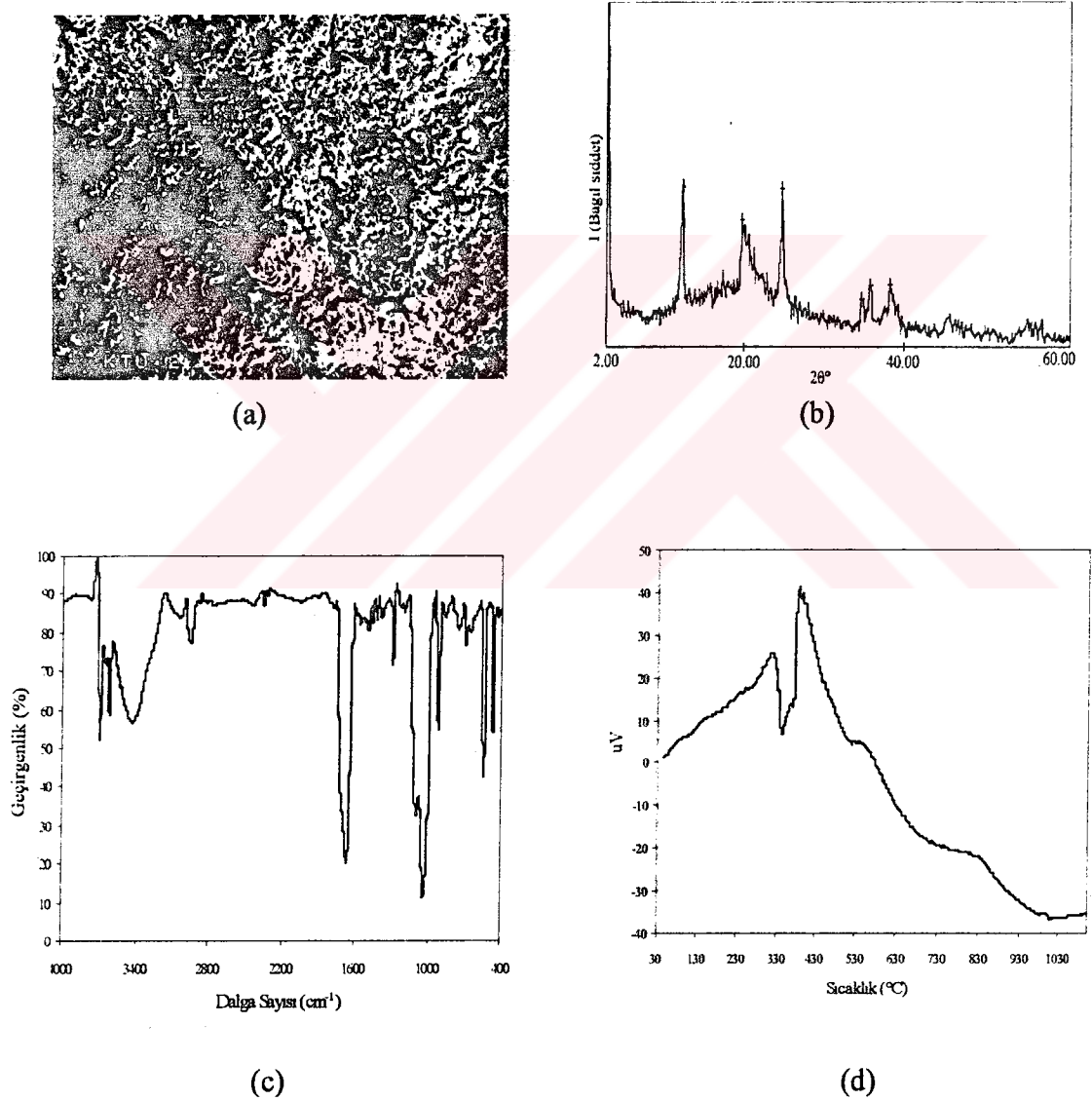
e(II)de görülen 001 pikinin ise e(I)de görülmeysi ve 002 ile 012 piklerinin şiddetlerinin değişmiş olması, kilin tabakalı yapısının değiştiiğini yani kovalent bağlanmanın olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.15.d'deki TAG80'e ait termogramdaki 200°C civarlarındaki endotermik pike karşılık gelen ve 3.15.f'de görülen TGA termogramında, ortamdaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanan %40'lık bir kütle kaybı vardır. Hibrit materyalin polimerik kısmı 300-350°C arasında erimekte ve 350-500°C arasında bozunmaktadır. Bu da DTA termogramında önce, bir endotermik sonra da bir ekzotermik pikin meydana gelmesine yol açar. Bu olaylar, TGA termogramında 350-500°C aralığında %50'lik bir kütle kaybıyla kendini gösterir.



3.12. Kaolin-poli(N-Vinil piroolidon) hibrit materyalinin karakterizasyonu

Kaolin-Poli(N-vinil piroolidon) hibrit materyalleri (TAG84 ve 85) bölüm 3.11'de ifade edildiği gibi sentezlenmiş ve analizlenmiştir. Sonuçlar ise şekil 3.16'da gösterilmiştir.



Şekil 3.16: Kaolin-Poli(N-vinil piroolidon) hibrit materyalinin (TAG84) (a) SEM fotoğrafı, (b) X-Ray difraktogramı, (c) FTIR spektrumu ve (e) DTA termogramı

Şekil 3.16. a'da görülen hibrit materyalin SEM fotoğrafında homojen bir dağılım görülmektedir. Bu fotoğraf şekil 3.15.a'da görülen poli(N-vinil pirolidon) (TAG83) ve 3.1.f'de görülen kaolinin SEM fotoğraflarından ayrı bir görünüme sahiptir. Ancak kaolinin fotoğrafına daha çok benzemektedir.

3.16.b'de görülen XRD difraktogramında 001 pikinin ve c'de görülen FTIR spekturumunda OH piklerinin şiddetlerinin şekil 3.15'dekilere kıyasla çok az düşmüş olması ve e'deki DTA termogramında 530°C'de kilin dehidroksilasyon pikinin az da olsa var olması kovalent bağlanmanın tam olmadığını göstermektedir. Ancak , şekil 3.15.c(IV)de görülen polimere ait karakteristik piklerin c'de görülmesi polimerik kısmın kilin tabakaları arasına da girmiş olabileceğini göstermektedir.

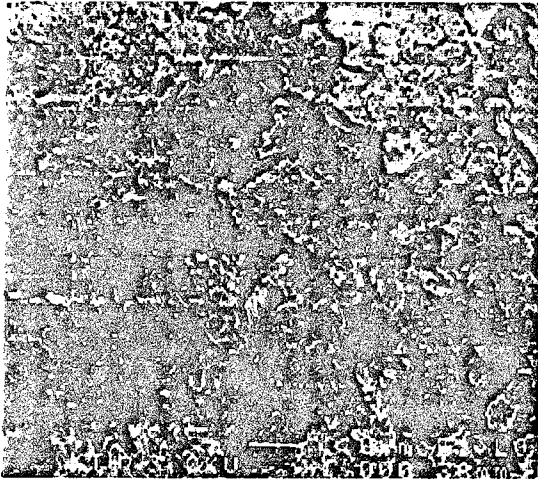


3.13. Bentonit/Kaolin-Poli(1-Vinil imidazol) Hibrit Materyallerinin Karakterizasyonu

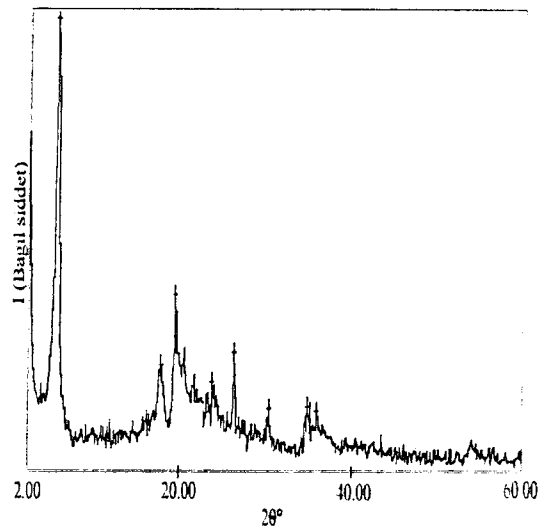
Bentonit/Kaolin–poli(1-vinil imidazol) hibrit materyalleri, bölüm 2.4 ve şema 2.4’te ifade edildiği şekilde ve tablo 3.9’da verilen oranlarda sentezlendikten sonra örnekler, bölüm 2.4’te anlatıldığı gibi ortamdaki olası safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra farklı kısımlara ayrılarak analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçları şekil 3.17 ve 3.18’de gösterildiği gibidir.

Kod	Bentonit	Kaolin	A-174	1-vinil imidazol	Çözücü
TAG86	1	-	1	1	-
TAG87	1	-	1	2	-
TAG88	-	-	1	1	-
TAG89	-	-	-	1	-
TAG90	-	1	1	1	-
TAG91	-	1	1	2	-

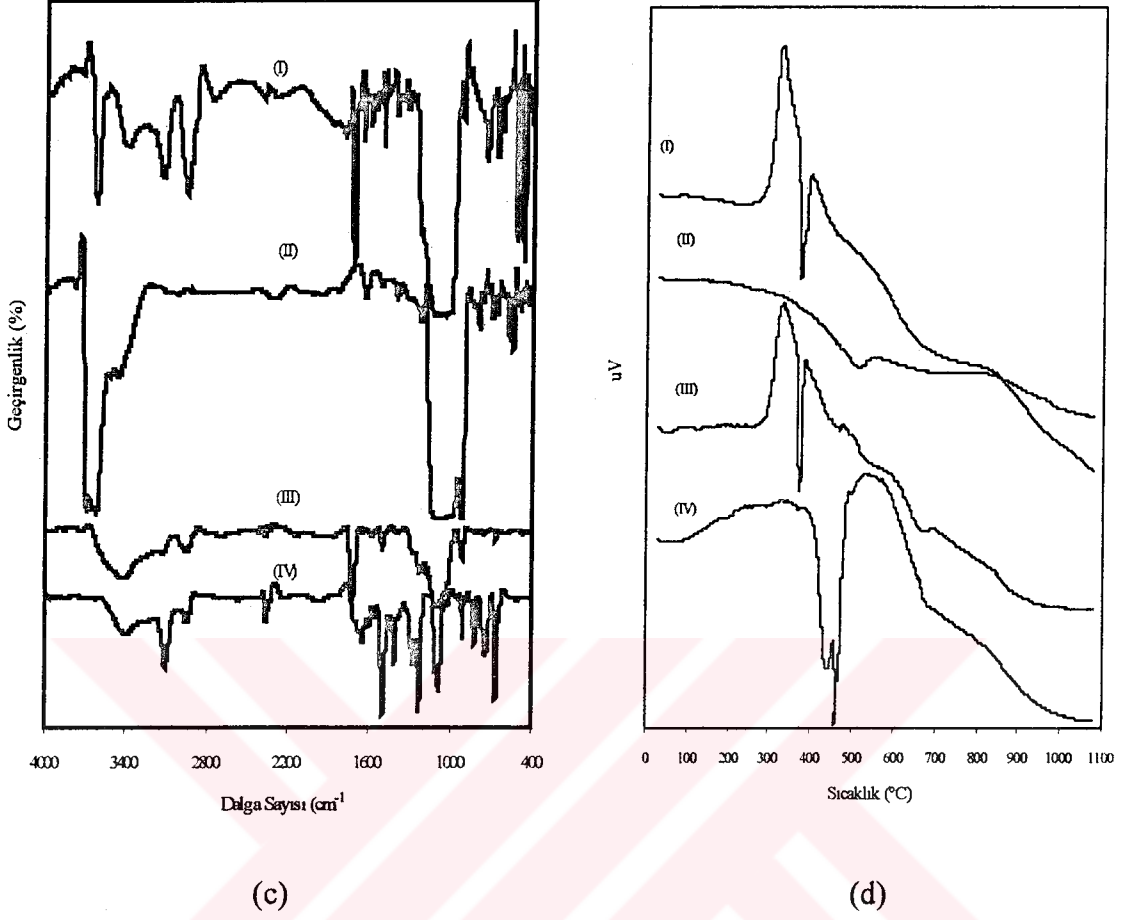
Tablo 3.9: Bentonit/Kaolin-Poli(1-Vinil imidazol) Hibrit Materyallerinin sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin (w/w) oranları



(a)



(b)



Şekil 3.17: Bentonit-poli(1-vinil imidazol) hibrit materyalinin (TAG86) (a) SEM fotoğrafı, (b) XRD difraktogramı, (c) FTIR spektrumu ve (d) DTA termogramı

Şekil 3.17.a'da görülen SEM fotoğrafından görüldüğü gibi hibrit materyal (TAG86), homojen ve kristalin bir yapıya sahiptir. Materyalin kristalin olduğunu ve bentonite kovalent bağ ile bağlanmış olduğunu b'de görülen XRD difraktogramından anlayabiliriz. XRD difraktogramında, bentonite ait olan 001 pikinin şiddeti oldukça düşmüş ve saf bentonitte olmayan ancak hibrit materyalde mevcut olan 5 2θ'daki pik, hibrit materyalin yeni ve farklı bir kristal yapıya dönüştüğünü göstermektedir.

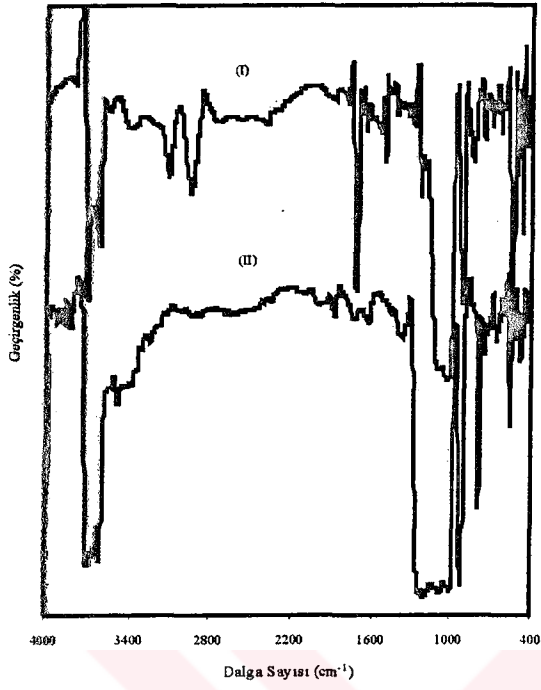
3.17.c'deki FTIR spektrumları ve d'deki DTA termogramları sırasıyla (I) hibrit materyale (TAG86), (II) saf bentonite, (III) poli(1-vinil imidazol)-A-174

kopolimerine (TAG88) ve (IV) ise poli(1-vinil imidazol)e (TAG89) ait bulunmaktadır.

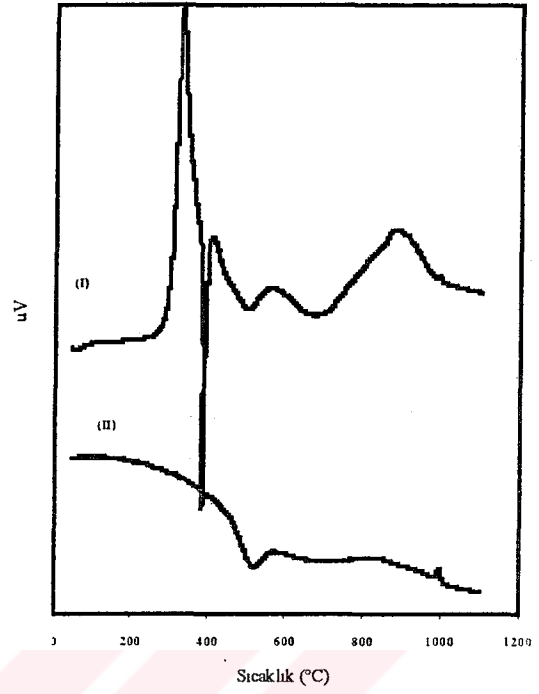
3.17.c.(IV)'te görülen ve poli(1-vinil imidazol)e (TAG89) ait olan FTIR spekturumundaki 3040 cm^{-1} 'de imidazol halkasındaki C-H ve 2980 cm^{-1} 'deki pikler ise vinilik C-H titreşimlerine aittir. $1620-1670\text{ cm}^{-1}$ aralığında gelen pikler C=N gerilmesi ve $1590-1100\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler ise imidazol halkasındaki R-C=N gerilme pikleridir. Ayrıca 3400 cm^{-1} 'de gelen geniş band ise ya ortamda kalan sudan ya da hidrojen bağlı N-H titreşimlerinden veya her ikisinden de kaynaklanabilir.

Aynı pikler, şiddetleri değişik de olsa c(III)'te de (TAG88) görülmektedir. Ayrıca c(III)'te, 1720 cm^{-1} 'de C=O titreşimlerinden kaynaklanan pikler de görülmektedir. Anlatılan bu pikler, c(I)'de de (TAG86) görülmektedir. Ancak c(II)'de olup ta c(I)'de olmayan bentonite ait OH pikleri $3693-3620$ ve $999-918\text{ cm}^{-1}$ hibrit materyalin kovalent bağlanmayla olduğunu göstermektedir.

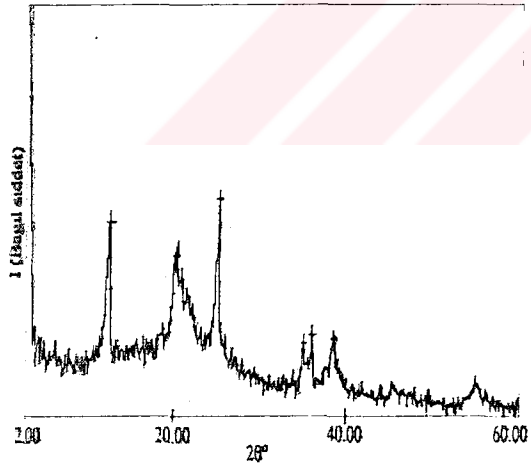
d(IV)'te görülen DTA termogramında, poli(1-vinil imidazol) polimerinin (TAG89) 430°C 'de camsı geçiş ve 460°C 'de ise erime sıcaklığı görülmektedir. 500°C 'nin üzerinde ise polimerin bozunduğu görülmektedir. d(III)'te görülen kopolimere ait (TAG88) DTA termogramında ise, homopolimerden çok farklı bir yapı görülmektedir. Kopolimerin 350°C 'de kristallendiği, 400°C 'de eridiği ve sonra da bozunduğu görülmektedir. Kopolimerin (TAG88) termal özellikleri, hibrit materyalde de (TAG86) görülmektedir. Ancak, bentonitin termogramında görülen ve hibrit materyalin termogramında görülmeyen dehidroksilasyon pikleri ise kovalent bağlanmanın olduğunu göstermektedir.



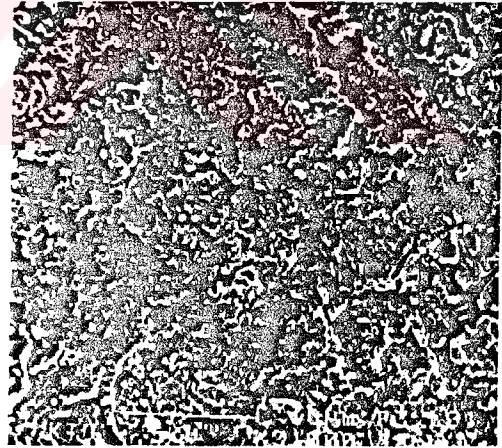
(a)



(b)



(b)



(d)

Şekil 3.18: Kaolin-poli(1-vinil imidazol) (TAG90) hibrit materyalinin, (a) FTIR spektrumu, (b) DTA termogramı, (c) XRD difraktogramı ve (d) SEM fotoğrafı

Şekil 3.18.a(I)'de görülen FTIR spekturumlarından anlaşıldığı üzere, bağlanmanın tam olmadığı görülmektedir. Çünkü, OH pikleri TAG86'da olduğu gibi büyük bir düşüşe sahip değildir. Ancak yukarıda anlatıldığı gibi ve poli(1-vinil imidazol)e ait olan piklerin hibrit materyalde mevcut olması, polimerin kovalent bağlanmadan ziyade kaolinin tabakaları arasına girmiş olabileceğini düşünebiliriz.

b(I)'de görülen hibrit materyalin (TAG90) DTA termogramı yukarıda anlatılan TAG88 piklerine benzemekte ancak burada kaoline ait olan 530°C'deki dehidroksilasyon pikinin mevcut olması, polimerin kovalent bağlanmadan ziyade tabakalar arasına girdiğini göstermektedir. c'de görülen XRD difraktogramından da görüleceği gibi pik şiddetlerinde diğer örneklerdeki gibi önemli bir düşüş mevcut değildir. SEM fotoğrafı ise kaolin ile polimer arasında homojen bir dağılımın olduğunu göstermektedir.

Polimer-kil hibrit materyallerinin değişik sayıda uygulamaları söz konusudur. Polimer ve kil, özellikleri aynı materyalde birleştirildiğinde kompleks fiziksel özellikler bir arada olabilmektedir. Bu özelliklerin optimize edilmesi için moleküler yapının ve özelliklerin kontrollü olarak hazırlanması gerekmektedir.

Polimerler yapısal özelliklerinden dolayı, farklı alanlarda kullanılmakta ve özellikle fonksiyonel grup içeren polimerler, moleküler özellik ve fiziksel özelliklerinden ötürü tercih edilmektedir. Poli(1-vinil imidazol) (PVI) ters ozmoz membranlarından test edilmiştir. Homopolimerik poli(1-vinil imidazol), sudaki çözünürlüğü, hazırlanma kolaylığı ve polimer yan zincirindeki fonksiyonellikten ötürü potansiyel fonksiyonel polimer olarak seçilmiştir.

Yapısal karakterizasyonu yapılan poli(1-vinil imidazol)-kil örnekleri membran çalışmalarında kullanılabilir düzeydedir. Kilin hidrofilik yapısının A-174 ile hidrofobik yapılması ile PVI-kil örneklerinin membran olarak kullanılabilmesi için tuz formuna çevrilmesi gerektiği yapılan çalışmalarla belirtilmiştir. Kil-PVI sistemlerinin membran özelliklerinin olduğu açıkça görülmekte, ancak optimum koşulların belirlenmesi için ileri denemelerin yapılması gerekmektedir.

4. SONUÇ

Sol-jel prosesi kullanılarak sentezlenen kil-polimer hibrit materyallerinin hazırlanmasında aşağıdaki aşamalar gerçekleştirilmiştir:

1.) Kil örnekleri olarak yurdumuzda mevcut kaolin, bentonit, vb. mineraller seçilmiş ve standart örneklerle karşılaştırılmalı şekilde saflaştırma ve karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Bu amaçla XRD, DTA, DSC, TGA, FTIR ve SEM analizleri ve elementel analizleri yapılarak, mineraller sınıflandırılmıştır.

2.) Dolgu maddesi olarak kullanılan silan A-174 yapıya doğrudan kovalent olarak bağlanmış ve bağlanma mekanizması XRD, DTA ve FTIR ile gösterilmiştir. Ayrıca killerin yüzey ve tabakalar arası hidroksil grupları ile etkileşimleri, kaolin ve bentonit için yukarıda bahsedilen teknikler ile ayrı ayrı karakterize edilmiştir.

3.) Sol-jel prosesi kullanılarak (deneysel koşulların uygunluğundan dolayı tercih edilmiştir) çok sayıda kil-polimer hibrit materyali (polistiren, poli(akrilik asit), poli(metakrilik asit), poli(vinil imidazol), poli(vinil piridin), poli(vinil pirolidon)) hazırlanmıştır.

4.) Hazırlanan kil-polimer hibrit materyalleri yukarıda bahsedilen teknikler ile karakterize edilmiş olup, kil-A-174'e polimerlerin de bağlandığını ve bunun sonucu olarak hibrit materyallerin oluştuğunu göstermiştir.

5.) Kil-polimer hibrit materyallerinin hazırlanmasında çözücülü ve çözücüsüz olmak üzere iki farklı yöntem uygulanmış ve elde edilen materyallerin karakterizasyonlarından çözücüsüz ortamlardaki reaksiyonların daha ılımlı gerçekleştiği saptanmıştır.

6.) Hazırlanan bu materyallerden Poli(vinil piridin), poli(vinil pirolidon) ve poli(vinil imidazol) hibrit materyalleri çevre, endüstri ve evsel atıkların temizlenmesinde denenmiştir. PVP-kil hibrit materyalinin bakterilere karşı davranışları araştırılmış ve çevre kirliliği açısından önemli olan *Escherichia coli*,

pseudomonas aeruginosa ve *staphylococcus aureus* bakterilerinin uzaklaştırılmasında denenmiştir. Membran olarak denen polimerler için ön çalışmalar tamamlanmıştır. Fenol ve türevlerinin atıklardan temizlenmesi için denen materyal olumlu sonuç vermiştir. Yapılan çalışmalardan, literatürlerdeki benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlardan daha olumlu sonuçlar elde edilmiştir.



5. ÖNERİLER

- 1.) Bu çalışma, proje kapsamında devam edecek olup tıp ve çevre uygulamaları için yapılacak araştırmalar daha sonra tamamlanacaktır.
- 2.) Gelişen teknolojik koşullarda hızla ivme kazanan sol-jel materyallerinin önemi büyüktür. Bu sebeple poliimit-kil, polibenzimidazol-kil, poliamid-kil sistemleri üzerinde planlanan çalışmalar ise devam etmektedir.
- 3.) Elde edilen bu materyallerin endüstride kullanım alanları açısından tam karakterizasyonları (organik çözücüler ile etkileşimleri ve mekanizması, mekanik dayanım testleri) yapılabilir.
- 4.) Bu gerçekleştirildikten sonra, kimya mühendisliği ile ortak olacak şekilde bu materyallerin kütle ve ısı transferi deneyleri ve kullanım alanlarına yönelik çalışmalar gerçekleştirilebilir.
- 5.) Tezde çalışılan kaolinit ve bentonit dışındaki diğer kil mineralleri ile (özellikle asbest) yeni kil-polimer hibrit materyallerin sentezi gerek çevre gerekse endüstri açısından önemli olabilir.

6. KAYNAKLAR

1. Low I.M., Suherman P.M., Phillips P.N., J. Mater. Sci. Letter 16 (1997) 982-984
2. Pal D., Chakraborty K., Sen S., Sen S.K., J. Mater. Sci. 31 (1996) 3995-4005
3. Schmidt H., Phillip G., J. Non-Cryt. Solids 63 (1984) 283
4. Makita K., Nogami M., Abe Y., J. Mater. Sci. Letters 16 (1997) 550-552
5. Kron J., Schwab S.A. Schottner G., J. Sol-Gel Sci. Tech. 2 (1994) 189-192
6. Schwertfwger F., Husing N., Schubert U., J. Sol-Gel Sci. Tech.2(1994)103-108
7. Schwertfwger F., Glaubitt W., Schubert U., J. Non-Cryst. Solids 145 (1992) 82
8. Yaz Okulu Ders Notları ODTÜ 1998 Ankara
9. Seçkin T., Önal Y., Aksoy İ., Yakıncı M.E., J. Mater. Sci. 31 (1996) 3123
10. Pişkin E., Polimer Teknolojisine Giriş. İnkılap Kitapevi 1987 İstanbul
11. Hazer B. Polimer Teknolojisi. Karadeniz Teknik Üniv. Basımevi 1993 Trabzon
12. Baysal B. Polimer Kimyası, Orta Doğu Teknik Üniv. Basımevi 1994 Ankara
13. Akovalı G. Temel ve Uygulamalı Polimer Yaz Okulu Ders Notları 1984 Ankara
14. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell, Ithaca New York 1953
15. İltter Z. Doktora Tezi, Fıra Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü 1997 Elazığ
16. Mackenzie J.D., Non-Cryst. Solids. 100 (1988) 162
17. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc. 1990 USA
18. Schroder H. Phys. Thin Films 5 (1969) 87-141
19. Walter H., Rose. K., Glaubitt W., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 271(1992)731-736
20. Schmidt H. ACS Symp. Ser. No: 360 Inorganic and Organometallic Polymers (1988) 333
21. Woodhead J.C., Silicate Ind. 37 (1972) 191-194
22. Dislich H. Angewandt Chemie 10,6 (1971) 363-370
23. Vaquelin L.N., Ann. Chim. Phys. 22, 1, 179 In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science and Tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.
24. Berthier P. Ann. Chim. Phys. 50,2, 362 In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science and Tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.

25. Chroustchhoff K.V. Bull. Acad. St. Petersburg 35,3, 343 In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science and Tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.
26. Kistler S.S., J. Phys. Chem. 36, (1932) 52-94
27. Ebelman J.J. Ann. Chim. Phys. 16, 3, 129 In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science and Tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.
28. Grimaux E. Compt. Rend. 98, 105 In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science and Tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.
29. Grimaux E. Bull. Soc. Chim. 42, 2, 50 In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science and Tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.
30. King G., Threlfull R. "Material For Forming Coatings, For Use As Impregnating Agents of For Like Purposes" U.S. Patent 1, 809, 755 In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science and Tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.
31. King G. Paint Man 1, 16-20, 52-55 In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science and Tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.
32. Bole G.A. "Ceramic Process" U.S. Patent 2, 603, 570 In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science and Tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.
33. McLachlan D. "Method of Preparing Finely Comminuted Oxides" U.S. Patent 2, 269, 054 In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science and Tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.
34. McLean S. " Method of Forming A Transparent Reflection reducing Coating On Glass and The Article Resulting Thereform" U.S. Patent 2, 639, 999 In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science And tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.
35. Kirk J.S. " Chemical Process And Products" U.S. Patent 2, 395, 880 In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science and Tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.

36. Kimberlin C.N. "Preparation of Alumina By Burning" U.S. Patent 2, 754, 176 In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science and Tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.
37. Fitch F.T., Sanchez M.G., Vanik M.C. "Improvements Relating To Hydrous Oxide Sols" British Patent 905, 919, In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science and Tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.
38. Schroder H. " Transperant, Conductive, Reflection-Reducing Coatings On Non-Conductive Objects And Method" U.S. Patent 3, 094, 436 In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science and Tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.
39. Dislish H., Hinz P., Kaufmann R. FRG Patent 19, 41 191 In: Pope E.J.A., Sakka S., Klein L.C. Sol-Gel Science and Tech. Ceramic Transactions Vol.55 American Ceramic Soc. 1994 U.S.A.
40. Dislish H., Hinz P., J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 11
41. Phillip G., Schmidt H., Patzelt H. DP 3636 716, 15.10.1998
42. Treadway G.D. U.S. 4 378 250, Mar. 1983
43. Sanchez G.C., Alonso B. J. Sol-Gel Sci. Tech. 2 (1994) 189-192
44. Sanchez C. And In M.J. H. J. Non-Cryst. Solids 1 (1992)147-148
45. Mackenzie J.D. J. Non-Cryst. Solids. 100 (1988) 162
46. Augusta S., Gruber H.F., Streicher F. J. Appl. Polym. Sci. 53(1994)1149
47. Ohta O., Nakazawa H. Appl. Clay Sci. 9(1995)177
48. Akelah A., Moet A. Apply. Polym. Symp. 55(1994)153
49. Novak B.M., Grubbs R.H. J. Am. Chem. Soc. 110(1988)7542
50. Wang S.B., Mark J.E. Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 32(1991)523
51. Schmidt H. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 32(1984)327
52. Grim R.E. Clay Mineralogy 2nd Ed. McGrawHill Book Company U.S.A. 1953
53. Assemi S., Erten N. J. Radioanalytical and Nuclear Chem. Articles 178, 1 (1994) 193-204
54. Anngeles E., Ramirez A., Martinez I., Moreno E. J. Chem. Ed. 71,6(1994)533
55. Comets J.M., Kevan L. J. Phys. Chem. 97(1993)12004-12007
56. Shah N.F., Sharma M.M. Reactive Polymers 20(1993)47-56

57. Charlet L., Mancean A. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 58, 11 (1994) 2577-2582
58. Putyera K., Bandosz T.J., Jaigello J., Schwarz J.A. *Clay And Clays Minerals* 42, 1 (1994) 1-6
59. Anderson J.A., Rodrigo M.T., Daza L., Mendiroz S. *Langmiur* 9 (1993) 2485-2490
60. Rosa M.F., Brussin D. *Catal. Rev. Sci. Eng* 37,1(1995)1-100
61. Ceylan H., Yıldız A., Sarıkaya Y. *Doğa-Tr. J. Chemistry* 17(1993)267-272
62. Weaver C.E., Pollard L.D. *The Chemistry Of Clay Minerals.* Elsevier Sci. Publishing Company, Amsterdam 1973
63. Newman A.C.D. *Chemistry Of Clays And Clay Minerals.* Longman Sci. And Tech. New York 1990
64. Grimshaw R.W. *The Chemistry And Physics Of Clays And Allied Ceramic Materials* 4th Ed. Halsted Press, Great Britain 1980
65. Eitel W: *Silicate Science (Vol. 1. Silicate Structure)* Academic Press 1964 London
66. Theng B.K.G. *Clay-Activated Organic Reactions* In: *International Clay Conference* 1981
67. Keattch C.J., Dollimore D. *An Introduction To Thermogravimetry* 2nd Ed. Whitefriars press Ltd. U.K. 1975
68. İncekara Grubu Termal Analiz Seminer Notları 23-24 Mart 1995 TSE/Ankara
69. Dodd J.W., Tonge K.H., Currell B.R. *Thermal Methods.* John Willey and Sons 1987 Great Britain
70. Pope M.I., Judd M.D. *Differential Thermal Analysis* Heyden & Son Ltd. 1980 Great Britain
71. Shimadzu Stand Alone Thermal Analysis System Application Into Polymeric Materials (1)
72. Shimadzu Stand Alone Thermal Analysis Instruments (Katalog)
73. *All You Wanted To Know About Electron Microscopy.* Phillips Electron Optics ISBN No: 90-907755-3
74. Ögel B., Bor Ş. *Elektron Mikroskopik Teknikleri* ODTÜ Yaz Okulu Ders Notları 1998 Ankara
75. *Observation Of Water Containing Specimens SEM Method.* JEOL Application Note Scanning Microscope

76. Cullity B.D. Element Of X-RAY Difrraction Addison-Wesley Pub. Company, Inc. U.S.A. (1978)
77. Kittel C., Introduction To Solid State Phycs. John Wiley and Sons, Inc. 6th Ed. (1986)
78. Durlu T.N. Katihal Fizigine Giriş. Se Ofset Ltd. Ankara (1992)
79. Gediklioglu A. Atom ve Çekirdek Fizigine Giriş. T.C. İnönü Üniv. Temel Bilimler Fak. Yayınları No:1 Malatya (1981)
80. Wilson M.J. Clay Mineralogy: Spectroscopic And Chemical Determinative Methods. Chapman &Hall Great Britain (1995)
81. Williams D.H., Fleming I. Spectroscopic Methods In Organic Chemistry 4th Ed. McGraw (1987)
82. Erdik E. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler Gazi Büro Kitapevi Ankara (1993)
83. Kojima Y., Usuki A. and et al J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys. 32(1994)625-630
84. Kojimata T., Matsuoka T., Takahashi H., Kurauchi T. J. Materials Sci. Letters 12(1993) 1714-1715
85. Ariga K., Okahata Y. J. Am. Chem. Soc. 111(1989)5618-5622
86. Fitch A., Krzysik R.J. J. Electroanalytical Chem. 379(1993)129-134
87. Labbe P., Brahim B., and et al J. Electroanalytical Chem. 379(1994) 103-110
88. Kuo P.L., Wey B.S. J. Applied Polymer Sci. 50(1993)95-105
89. Michot L.J., Barres O., Hegg E.L., Pinnavaia T.J. Langmuir 9(1993)1794-1800
90. Ohashi H., Nakazawa H. Clay Minerals 31(1996) 347-354
91. Szabo A., Gournis D., Karakassides M.A., Petridis D. Chem. Mater. 10 (1998) 639-645
92. Chen J., Anandaraojah A. Clay and Clay Minerals 46,2(1998)145-152
93. Yücel A. Malatya İlindeki Bentonit Kaynaklarının Ön Teknik Raporu M.T.A. Bölge Müdürlüğü (1973) Malatya
94. Novak B.M., Ellsworth M., Davies C. Extended Abstracts. Joint Seminar On Inorganic And Organometallic Polymers, Japan-US (1991) 160
95. Messermith P.B., Stupp S.I. Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) 32(1991)536

96. Scheafer D.W., Keefer K.D. Mater. Res. Symp. Proc. 32(1984) 1
97. Schmidt H. J. Non-Cryst. Solids. 100(1988)51-64
98. Voronkov M.G., Laurentiyev V.I. Top. Curr. Chem. 102(1982)199
99. Raman N.K., Brinker C.J., Membr. Sci. 105(1995)273
100. Schmidt H., In: Mat.res. Soc. Symp. Proc. 32(1984)327-335
101. Schmidt H. J. Sol-Gel Sci. Tech. 1(194)217-231
102. Wilkes G.L., Wang B. And et al Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 171(1990)15
103. Schmidt H., Scholze H., Türker G. J. Non-Cryst. Solids 80(1989)557
104. Mark J.E., Pan S.I. Makromol. Chem. Rapid Commun. 3;(1982)681
105. Mehrota V., Kiddie J.L., Miller J.M., Giannelis E.P. J. Non-Cryst. Solids 97(1991)136
106. Zarzycki J. J. Non-Cryst. Solids 82(1986)
107. Nass R., Arpaç E., Glaubitt W., Schmidt H. J. Non-Cryst. Solids 121 (1990) 370-374
108. Sanchez C., Alonso B., Chapusot F., Ribot F. J.Sol-Gel Sci. And Tech. 2(1994)161-166
109. Tipton T., Gerdom L.E. Clay and Clay Minerals 40(1992)429
110. Papier E., Perrin J.M., Nanse G., Fioux P. Eur. Polym. Journal 30(1994)985
111. Akelah A., Moet A. Appl. Polym. Symp. 55(1994)153
112. Carola H., Caris M., and et al British Polymer Journal 21(1989)133
113. Kojima Y., Matsuoka T., Takahashi H., Kurauchi T. J.Mat. Sci. Letters. 12(1993)1714-1715
114. Yano K., Usuki A., Okada A. J.Poym. Sci A: Polym. Chem. 35(1997)2289-2294
115. Deng C., James P.F., and et al J.Mater. Chem. 8(1998)153
116. Popall M., Kappel J. and et al J. Sol-Jel Sci. Tech. 2(1994)157-160
117. Lesot P., Chapinus C., and et al J. Mat. Chem. 8,1(1998)147
118. Ogaura M., Ishikawa A. J.Mat.Chem. 8,2(1998)463
119. Cordoncilla E., Eseribono P., Sanchez C. J. Mat. Chem. 8,3(1998)507
120. Verburg K. Baveye P. Clay and Clay Minerals 42,2(1994)207-220
121. Zhao D., Yang Y., Guo X. Mat. Res. Bull. 28(1993)939-949
122. Mokaya R., Jones W. J.Chem. Soc. Chem. Com. (1994) 929-930
123. Cativiela C., Figureas F., and et al Applied Cat. A: General 101 (1993) 253- 267

- 124.Sharma G.V.M., Ventuta K.C. and et al Tetrahedron: Assymetry 5,10(1994)1905-1908
- 125.Angeles E., Ramirez A. J.Chem. Education 71,6(1994)533
- 126.Assemi S., Erten H.N. J. Radioanalytical and Nuclear Chem. Articles, 178,1(1994)193-204
- 127.Keldson G.L., Nicholas J.B. And et al J.Phys. Chem. 98(1994)279-284
- 128.Theng B.K.G. The Chemistry of Clay-Organic Reakctions John Willey&Sons U.S.A. 1974
- 129.Nemecz E. Clay Minerals Akademiai Kiado, Budapest 1981
- 130.Jackson M.L. Soil Chemical Analysis-Advanced Course. University Of Wisconsin, U.S.A. (1956)
- 131.Hey M.H. Mineralogy Mag. 46(1982)111-118
- 132.Wiegmann J., Horte C.H., Kranz G. International Clay Conference (1981) 365-372
- 133.Marel H.W., Beutelspacher H. Atlas Of Infrared Spectroscopy Of Clay Minerals And Their Admixtures. Elseiver Sci. Publishing Company. New York 1976
- 134.Van Der Gaost S.J., Frakema W. International Laboratory News August(1996)8
- 135.Moore D.M., Reynolds R.C. X-ray Diffraction Identification and Analysis Of Clay Minerals Oxford Univ. Press (1989) Oxford
- 136.Zbik M., Smart R.S.C. Clay And Clay Minerals 46,2(1998)153-160
- 137.Seçkin T., Gültek A., Önal Y., Yakıncı E., Aksoy İ. J. Mater. Chem. 7,2(1997)265-269
- 138.Seçkin T., Önal Y., Yeşilada Ö., Gültek A. J.Mater. Sci. 32(1997)5993-5999
- 139.Seçkin T., Önal Y., Gültek A., Yakıncı M.E. J. Mater. Sci. (Baskıda)
- 140.Önal Y., Seçkin T., Gültek A., Yakıncı M.E. J. Mater. Chem. (Baskıda)
- 141.Kawabata N., Hayashi T., Matsumoto T. Appl. Env. Mikrobiol. 46(1983)203
- 142.Kawabata N., Nakagawa K. J. Mikrobiol. Methods. 9(1986)337
- 143.Kawabata N., Ueno Y., Torii K., Matsumoto T. Agric. Biol. Chem. 51(1987)1085