

T.C  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL HİBRİT MALZEMELER

AYBER YILDIRIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA  
TEMMUZ 2008

Tezin Başlığı : Fonksiyonel Hibrit Malzemeler

Tezi Hazırlayan : Ayber YILDIRIM

Sınav Tarihi : 23.07.2008

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

Sınav Jürisi Üyeleri (ilk isim jüri başkanı, ikinci isim tez danışmanı)

Doç. Dr. Bülent ALICI.....

Prof. Dr. Turgay SEÇKİN.....

Doç. Dr. İsmet YILMAZ.....

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof.Dr.Ali ŞAHİN  
Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “ FONKSİYONEL HİBRİT MALZEMELER” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlâk ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve bütün kaynakların hem metin içinde hemde kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bnu onurumla doğrularım.

Ayber YILDIRIM

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### FONKSİYONEL HİBRİT MALZEMELER

XVI+139

Ayber YILDIRIM

İnönü Üniversitesi

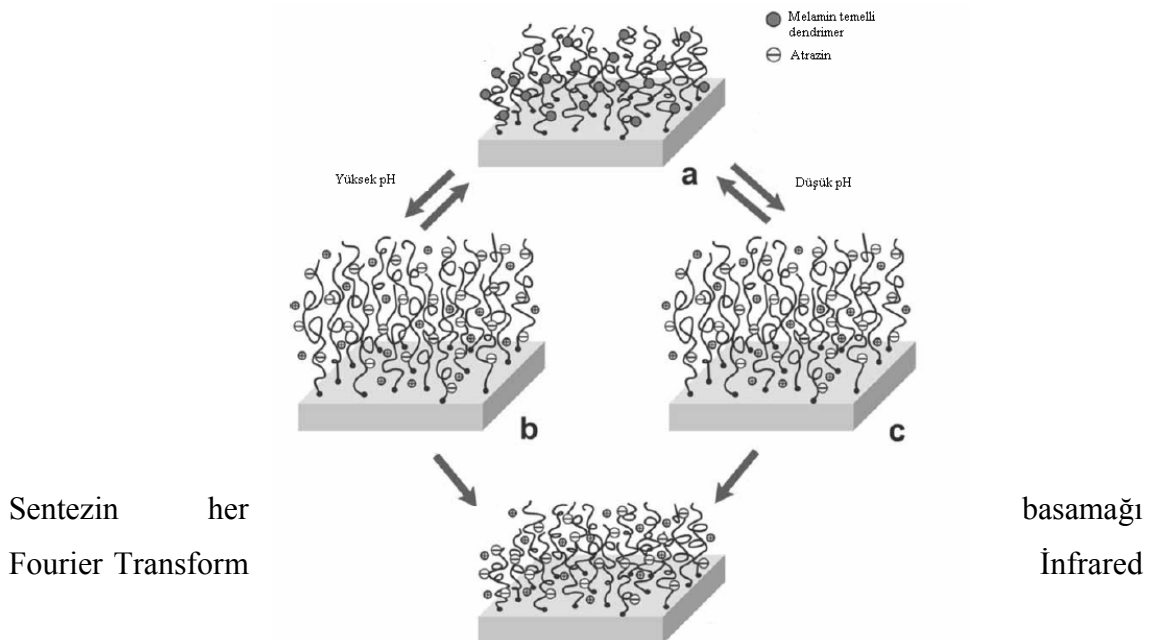
Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

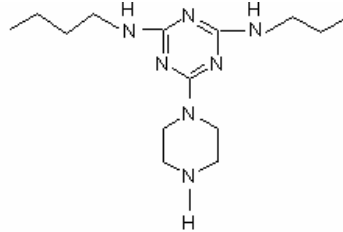
2008

Danışman: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

Bu tezin amacı fonksiyonel hibrit malzemeler hazırlamak için yeni metotlar geliştirmek ve değişik ölçeklerle multifonksiyonel malzemeler hazırlamaktır. Bu amaçla ilk olarak krizotil, silika-jel ve cam elyaf anorganik matrislerin yüzey işlevlendirilmesi sol-jel tekniği kullanılarak yapıldı. Yüzey işlevlendirilmesi farklı silanlı bileşikler kullanılarak gerçekleştirildi. Melamin temelli dendrimerler sol- jel tekniği kullanılarak convergent ve divetgent yöntemleriyle modifiye materyallere kovalent bağlarla bağlandı. Bu yaklaşımlarla yeni ürünler elde edildi.



Spektrofotometresi (FT-IR), Termal Gravimetrik Analiz(TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz(DTA) ile kaydedildi. Sentezlenen malzemeler Kolon Kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı ve malzemelerin saflığı TLC yöntemi ile kontrol edildi. Materyallerin yapısı  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR ile açıklandı.



Convergent yöntemi, dendrimerin silika- jel üzerine bağlanmadan önce çözelti fazında sentezlenmesine dayanmaktadır. Dendrimer yapısında kusurlar olmaksızın farklı jenerasyondaki dendrimerler kullanılarak kompozit materyaller hazırlanabilir Divergen yöntemi ile sentezlenen kompozitlerde organik kısım yüzdesi artmaktadır. Bu yöntemde eksik dallanmalardan kaynaklanan yapısal bozukluklar meydana gelmektedir. Divergent yöntemi ile sentezlenen malzemeler convergent yöntemi ile sentezlenen homojen bir yapıya sahip olan malzemelere göre sudan atrazin uzaklaştırmada daha etkindir

Anahtar Kelimeler: Dendrimer, melamin, atrazin uzaklaştırma, sol- jel, yüzey modifikasyonu

## ABSTRACT

M. Sc. Thesis

### FUNCTİONALİZE HİYBRİTE MATERİAL

Ayber YILDIRIM

İnönü Üniversty

Graduate School of Natural and Applied Sciences

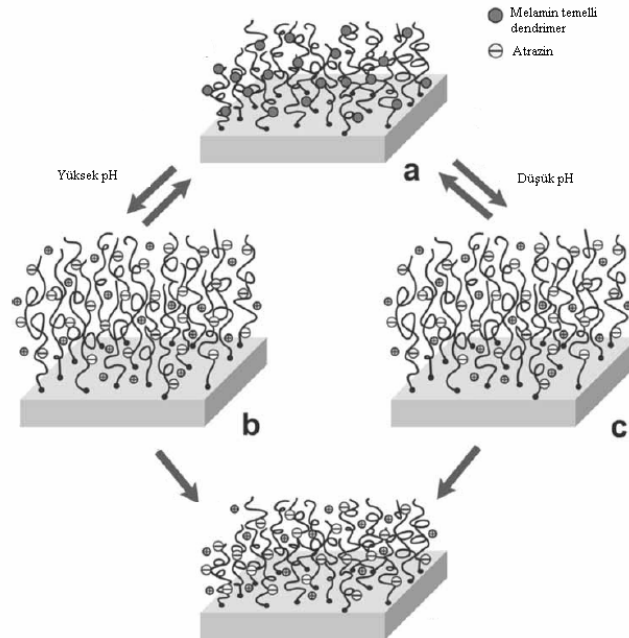
Chemistry Department

XVI+139

2008

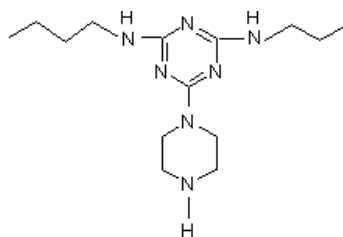
Mentor: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

The main goal of this research is to develop new nanomanufacturing techniques capable of linking a wide range of materials of different scales and properties to yield various multifunctional materials. More specifically, the proposal describes synthesis and hierarchical assembly of dendrimers based on melamine have been covalently attached to the sol-gel surface modified silica, chrysotile, and glass fiber with convergent and divergent approaches. These approaches yield different products.



Each step of the synthesis can be monitored with Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermal gravimetric analysis (TGA), and differential thermal

analysis (DTA). The purity of the materials were checked by TLC and purified with column chromatography and the structures were elucidated with  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR.



The convergent approach, which relies on the solution-phase synthesis of the dendrimer before its attachment onto silica gel. Different generation of the dendrimer used in the preparation of these composites and without apparent defects in the dendrimer structure. Materials prepared with the divergent approach show increasing percentages of organic material with each generation, but the dendrimers show structural defects including incomplete branching. In a survey of sequestration potential, materials obtained with the divergent approach removed more atrazine from solution than the more homogeneous materials obtained from the convergent approach.

**Key words:** dendrimer, melamine, atrazine removal, sol-gel, surface modification

## TEŐEKKÜR

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesi, planlanması ve yurütulmesinde her türlü konuda bana destek olan, ilgi ve hoşgörüsünü esirgemeyen, eşiz bilgisi ve tecrübeleri ile yol gösteren hocam Sayın Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım sırasında yardımlarını benden esirgemeyen Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR, Doç. Dr. Bülent ALICI, Yrd. Doç. Dr. Saliha BEGE, Doç. Dr. Nevin Gürbüz, Arő. Grv. Dr. Serpil DEMİR, Arő. Grv. Gökhan DURMAZ, Sümeyye ALATAŐ, Sedat YAŐAR, Gökhan DURMAZ'a

Çalıőmalarım boyunca bana destek olan laboratuvar arkadaşlarım Arő. Grv. Dr. Nülüfer KIVILCIM, Arő. Grv. Dr. Süleyman KÖYTEPE, Sema VURAL, Tuncay KAN, Ali ÖZER ve Aylin ÖZKAN'a

Ayrıca her zaman yanımda olan ve sabırla beni destekleyen anne ve babam'a

Teőekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜRLER	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SEMBOLLER ve KISALTMALAR	xv
1.GİRİŞ.....	1
1.1. KİL MİNERALLERİ.....	1
1.1.1 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	1
1.1.1.1. Kaolin Grubu.....	4
1.1.1.2. Asbest.....	7
1.1.1.2.1 Amfibol Grubu Asbest.....	9
1.1.1.2.1.1 Amosit Asbest.....	9
1.1.1.2.1.2 Krosidolit Asbest.....	9
1.1.1.2.1.3 Tremolit Asbest.....	10
1.1.1.2.1.4 Anthofilit Asbest.....	11
1.1.1.2.1.5 Aktinolit Asbest.....	12
1.1.1.2.2 Serpentin Grubu Asbest.....	12
1.1.1.2.3 Asbest'in Kullanım Alanları.....	14
1.1.1.2.4 Asbest'in İnsan Sağlığı Üzerine etkileri .....	14
1.1.1.2.4.1 Asbestosis.....	15
1.1.1.2.4.2 Akciğer Kanseri.....	15
1.1.1.2.4.3 Asbest'in Sebep Olduğu Diğer Hastalıklar.....	15
1.1.1.3. Bentonit.....	15
1.1.1.3.1 Bentonit'in Kullanım Alanları.....	17
1.1.1.4 Simektit ( Montmorillonit).....	19
1.1.1.5 Pirofillit.....	21
1.1.1.5.1 Pirofillit'in Kullanım Alanları.....	24
1.1.1.6 İllit .....	26
1.1.1.7 Sepiolit .....	27
1.1.1.7.1 Sepiolitin Kullanım Alanları.....	28
1.1.1.8 Atapulgit( Paligorskit) .....	28
1.1.1.9 Klorit.....	29
1.2. DENDRİMERLER.....	30
1.2.1. Dendrimerlerin Uygulama Alanları.....	32
1.2.1.1. Tıbbi Alanda Uygulamalar .....	32
1.2.1.2. Işık Toplayıcı Olarak Kullanımları.....	34
1.2.1.3. Kataliz Amaçlı Kullanımları.....	34
1.3 HİBRİT MATERYALLER.....	35
1.3.1 Sol-Jel İşlemi.....	37
1.4 KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ .....	43
1.4.1 Termal Analiz Yöntemleri.....	43
1.4.1.1 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	44

1.4.1.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	46
1.4.1.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) .....	47
1.4.2 Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FT-IR).....	48
1.4.3 X-ışını Kırınımı Yöntemi (X-Ray).....	50
1.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	51
1.4.5 NMR .....	52
1.5 TEZİN AMACI.....	53
2.MATERYAL-METOT.....	56
2.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	56
2.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	57
2.3.ÖnÇalışmalar.....	58
2.3.1.Krizotil'in Saflaştırılması.....	58
2.3.2. Pirofilit ve Bentonit' in Saflaştırılması.....	58
2.3.3. Krizotil'den Silika Eldesi.....	59
2.4. Modifikasyon İşlemleri.....	59
2.4.1. Krizotil Modifikasyonu.....	59
2.4.1.1. APS ile Krizotil Modifikasyonu.....	59
2.4.1.2. DAMO ile Krizotil Modifikasyonu.....	60
2.4.1.3. GLYMO ile Krizotil Modifikasyon.....	61
2.4.1.4. Klorosilan ile Krizotil Modifikasyonu.....	62
2.4.1.5. A-174 ile Krizotil Modifikasyonu.....	63
2.4.2. Krizotil'den Elde Edilen Silika'nın(KS) Modifikasyonu.....	63
2.4.2.1. APS ile Silika Modifikasyonu.....	63
2.4.2.2. DAMO ile Silika Modifikasyonu.....	64
2.4.2.3. GLYMO ile Silika Modifikasyonu.....	64
2.4.2.4. Klorosilan ile Silika Modifikasyonu.....	64
2.4.2.5. A-174 ile Silika Modifikasyonu.....	65
2.4.3. Cam Elyaf Modifikasyonu.....	65
2.4.3.1. APS ile Cam Elyaf Modifikasyonu.....	65
2.4.3.2. DAMO ile Cam Elyaf Modifikasyonu.....	65
2.4.3.3. GLYMO ile Cam Elyaf Modifikasyonu.....	65
2.4.3.4. Klorosilan ile Krizotil Modifikasyonu.....	66
2.4.3.5. A-174 ile Silika Modifikasyonu.....	66
2.4.4. Bentonit Modifikasyonu.....	66
2.4.4.1. APS ile Bentonit Modifikasyonu.....	66
2.4.4.2. DAMO ile Bentonit Modifikasyonu.....	66
2.4.4.3. GLYMO ile Bentonit Modifikasyonu.....	67
2.4.4.4. Kloro Silan ile Bentonit Modifikasyonu.....	67
2.4.4.5. A-174 ile Bentonit Modifikasyonu.....	67
2.4.5. Profillit Modifikasyonu.....	67
2.4.5.1. APS ile Profillit Modifikasyonu.....	67
2.4.5.2. DAMO ile Profillit Modifikasyonu.....	68
2.4.5.3. GLYMO ile Profillit Modifikasyonu.....	68
2.4.5.4. Kloro Silan ile Profillit Modifikasyonu.....	68
2.4.5.5. A-174 ile Profillit Modifikasyonu.....	68
2.5. Krizotil'den Etil Alkol Sentezi.....	69
2.5.1. Besi Yerinin Hazırlanması.....	69
2.4.6. Melamin Dendrimer Sentezi.....	70
2.4.6.1. Dendron 1'in Sentezi.....	70
2.4.6.2. Dendron 2'nin Sentezi .....	72

2.4.6.3. Dendron3'ün Sentezi.....	75
2.4.7. Surfaktan Dendrimer Sentezi.....	77
2.4.7.1 Öncül Surfaktan Sentezi.....	77
2.4.7.2. Surfaktan Dendrimer1 Sentezi.....	78
2.4.7.3 Surfaktan Dendrimer2'nin Sentezi.....	80
2.4.8 Hibrit Materyaller'in Sentezi.....	82
2.4.8.1. Melamin Dendrimer Hibrit Materyaller'in Sentezi.....	82
2.4.8.1.1 Krizotil- Melamin Dendrimer Hibrit Materyalinin Sentezi...	82
2.4.8.1.1.1 Krizotil-Dendron1 Sentezi.....	82
2.4.8.1.1.2 Krizotil- Dendron3.....	83
2.4.8.1.2 Silika Jel- Melamin Dendrimer Hibrit Materyalinin Sentezi..	84
2.4.8.1.2.1. Silika Jel- Dendron1 Sentezi.....	84
2.4.8.1.2.2. Silika Jel- Dendron3 Sentezi.....	85
3. SONUÇ .....	86
3.1 APS Modifiye Kizotile Ait Analiz Sonuçları.....	86
3.1.1 SEM Sonuçları .....	86
3.1.2 FT-IR Sonuçları.....	87
3.1.3 XRD Sonuçları.....	88
3.1.4 Termal Analiz Sonuçlar.....	89
3.2 Krizotilden Elde Edilen Silikaya Ait Analiz Sonuçları.....	91
3.2.1 SEM Sonuçları.....	91
3.1.2 FT-IR Sonuçları.....	92
3.1.3 XRD Sonuçları.....	93
3.1.4 Termal Analiz Sonuçları.....	94
3.3 Cam Elyafa Ait Analiz Sonuçları.....	96
3.3.1 SEM Sonuçları.....	96
3.3.2. FT-IR Sonuçları.....	97
3.3.3. XRD Sonuçları.....	98
3.3.4 Termal Analiz Sonuçları.....	99
3.4 Bentonite Ait Analiz Sonuçları.....	101
3.4.1.SEM Sonuçları.....	101
3.4.2 FT-IR Sonuçları.....	102
3.4.3 XRD Sonuçları.....	103
3.4.4 Termal Analiz Sonuçları.....	104
3.5. Pirofillite Ait Analiz Sonuçları.....	106
3.5.1 SEM Sonuçları.....	106
3.5.2 FT-IR Sonuçları.....	107
3.5.3 XRD Sonuçları.....	108
3.5.4 Termal Analiz Sonuçları.....	109
3.6 Krizotil- Etil alkol Sentezine Ait Sonuçlar.....	111
3.7 Melamin Dendrimerlere Ait Analiz Sonuçları.....	113
3.7.1 FT-IR Sonuçları.....	113
3.8 Surfaktan Dendrimerlere Ait Analiz Sonuçları.....	115
3.8.1 FT-IR Sonuçları.....	115
3.9 Hibrit Materyallere Ait Analiz Sonuçları.....	116
3.9.1 Melamin endrimer- Krizotil Hibrit Materyaline Ait Analiz Sonuçları..	116
3.9.1.1 SEM Sonuçları.....	116
3.9.1.2 FT-IR Sonuçları .....	117
3.9.1.3 XRD Sonuçları.....	118
3.9.1.4 Termal Analiz Sonuçları.....	119

3.9.2 Melamin Dendrimer- Silika-Jel Materyaline Ait Analiz Sonuçları....	121
3.9.2.1 SEM Sonuçları.....	121
3.9.2.2 FT-IR Sonuçları.....	122
3.9.2.3 XRD Sonuçları.....	123
3.9.2.4 Termal Analiz Sonuçları.....	124
4. TARTIŞMA.....	126
5. KAYNAKLAR.....	135

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 a, b, c ve d Tetrahedral yapının gösterimi.....	3
Şekil 1.2 a, b Oktahedral yapının gösterimi.....	4
Şekil 1.3 Kaolinin Tabaka Yapısı.....	5
Şekil 1.4 Krosidolit asbestin doğadaki görünümü.....	10
Şekil 1.5 Tremolit asbestin doğadaki görüntüsü .....	10
Şekil 1.6 Tremolit asbestin yapısal düzenlenmesi.....	11
Şekil 1.7 Anthofilit asbestin doğadaki görünümü.....	11
Şekil 1.8 Aktinolit asbest'in doğadaki görünümü.....	12
Şekil 1.9 Krizotil asbestin yapısal düzenlenmesi.....	13
Şekil 1.10 Krizotil'in Tabakalı Yapısı.....	13
Şekil 1.11 Bentonitin tabaka yapısı .....	16
Şekil 1.12 Simektit'in tabakalı yapısı.....	19
Şekil 1.13 Simektit'in şematik gösterimi.....	20
Şekil 1.14 Simektitin şematik gösterimi.....	21
Şekil 1.15 Pirofillit'in tabakalı yapısı.....	22
Şekil 1.16 Pirofillit'in şematik gösterimi.....	22
Şekil 1.17 Pirofillit'in doğadaki görünümü.....	23
Şekil 1.18 Dünya pirofillit rezervleri.....	24
Şekil 1.19 İllit'in şematik gösterimi.....	26
Şekil 1.20 Sepiolitin şematik gösterimi.....	27
Şekil 1.21 Kloritin şematik gösterimi.....	29
Şekil 1.22 Klorit'in doğadaki görünümü.....	29
Şekil 1.23 Dendrimerlerin şematik gösterimi .....	30
Şekil 1.24 Dendrimerler de dallanmanın gösterimi.....	30
Şekil 1.25 Dendrimerlerin sentez yöntemlerinin gösterimi.....	31
Şekil 1.26 Dendrimerlerin ilaç salınım sistemlerinde kullanımının şematik Gösterimi.....	33
Şekil 1.27 Dendrimerlerin ışık toplayıcı olarak kullanımlarının şematik Gösterimi.....	34
Şekil 1.28 Dendrimerlerin katalitik amaçlı kullanımlarının şematik gösterimi...	35
Şekil 1.29 Kompozit malzemelerin düzenlenme şekli.....	36
Şekil 1.30 Sol-jel prosesi.....	37
Şekil 1.31 Sol-Jel basamakları.....	39
Şekil 1.32. Seramik malzeme eldesi.....	39
Şekil 1.33 Sol-Jel Prosesinin kullanım alanları.....	40
Şekil 1.34 Bir numunedeki nemin TGA yöntemi ile belirlenmesi.....	45
Şekil 1.35 Endotermik ve ekzo termik piklerin DTA da gösterimi.....	46
Şekil 1.36 Atrazinin sudan uzaklaştırılmasının şematik gösterimi.....	54
Şekil 1.37 <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> bakterisinin SEM görüntüsü.....	55
Şekil 2.1.APS ile Modifiye Krizotil Eldesi.....	60
Şekil 2.2 DAMO ile modifiye krizotil eldesi.....	61
Şekil 2.3 GLYMO ile modifiye krizotil eldesi.....	62
Şekil 2.4 Klorosilan ile modifiye krizotileldesi.....	62
Şekil 2.5 A-174 ile modifiye krizotil eldesi.....	63
Şekil 2.6 <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> görüntüsü.....	69
Şekil 2.7 Melamin dendron1 in gösterimi.....	70
Şekil 2.8 Melamin dendron1 in 1H NMR spektrumu.....	71
Şekil 2.9 TLC görüntüsü.....	72

Şekil 2.10 Melamin dendron 2nin gösterimi.....	73
Şekil 2.11 Melamin dendron2 ye ait 1H NMR spektrumu.....	74
Şekil 2.12 Melamin dendron3 ün şematik gösterimi.....	75
Şekil 2.13 Melamin dendron3 1H NMR spektrumları.....	76
Şekil 2.14 Öncül surfaktan'ın gösterimi.....	77
Şekil 2.15 Öncül surfaktana ait <sup>1</sup> H NMR görüntüleri.....	78
Şekil 2.16 Surfaktan dendronin gösterimi.....	79
Şekil 2.17 Surfaktan dendrimere ait 1H NMR spektrumu.....	80
Şekil 2.18 Surfaktan dendron2'nin gösterimi.....	81
Şekil 2.19 Krizotil- dendron1 hibrit materyalinin gösterimi.....	82
Şekil 2.20 Krizotil- denron3 hibrit materyalinin gösterimi.....	83
Şekil 2.21 Silika jel- dendron1 hibrit materyalinin gösterimi.....	84
Şekil 2.22 Silika jel- dendron3 hibrit materyalinin gösterimi.....	85
Şekil 3. 1 Modifiye Krizotil SEM görüntüleri.....	86
Şekil 3.2 Ham krizotil ve modifiye krizotile ait FT-IR spektrumları.....	87
Şekil 3.3 Ham krizotil ve modifiye krizotile ait XRD spektrumları.....	88
Şekil 3.4 Krizotile ait TGA termogramları.....	89
Şekil 3.5 Krizotile ait DTA termogramları.....	90
Şekil 3.6 KS ait SEM Görüntüleri.....	91
Şekil 3.7 KS ait FT-IR spektrumları.....	92
Şekil 3.8 KS ait XRD spektrumları.....	93
Şekil 3.9 KS ait TGA termogramları.....	94
Şekil 3.10 KS ait DTA termogramları.....	95
Şekil 3.11 Cam elyafa ait SEM görüntüleri.....	96
Şekil 3.12 Cam elyafa ait FT-IR spektrumları.....	97
Şekil 3.13 Cam elyafa ait XRD spektrumları.....	98
Şekil 3.14 Cam elyafa ait TGA termogramları.....	99
Şekil 3.15 Cam elyafa ait DTA termogramları.....	100
Şekil 3.16 Bentonite ait SEM görüntüleri.....	101
Şekil 3.17 Bentonite ait FT-IR spektrumları.....	102
Şekil 3.18 Bentonite ait XRD spektrumları.....	103
Şekil 3.19 Bentonite ait TGA termogramları.....	104
Şekil 3.20 Bentonite ait DTA termogramları.....	105
Şekil 3.21 Pirofillite ait SEM görüntüleri.....	106
Şekil 3.22 Pirofillite ait FT-IR spektrumları.....	107
Şekil 3.23 Pirofillite ait XRD görüntüleri.....	108
Şekil 3.24 Pirofillite ait TGA termaogramları.....	109
Şekil 3.25 Pirofillite ait DTA termogramları.....	110
Şekil 3.26 İnorganik matriks- <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> ait SEM görüntüleri...	111
Şekil 3.27 Etil alkol üretim miktarı grafiği.....	112
Şekil 3.28 Melamin dendrimer1 in sentezine ait FT-IR spektrumu.....	113
Şekil 3.29 Melamin dendrimere ait FT-IR spektrumu.....	114
Şekil 3.30 Surfaktan dendrimerlere ait FT-IR spektrumu.....	115
Şekil 3.31 Melamin dendrimer- krizotil hibrit materyalinin SEM görüntüleri...	116
Şekil 3.32 Melamin dendrimer- krizotil hibrit materyalinin FT-IR spektrumu...	117
Şekil 3.33 Melamin dendrimer- krizotil hibrit materyalinin XRD spektrumu....	118
Şekil 3.34 Melamin dendrimer- krizotil hibrit materyalinin TGA termogramları	119
Şekil 3.35 Melamin dendrimer- krizotil hibrit materyalinin DTA termogramları	120
Şekil 3.36 Melamin dendrimer- silika-jel hibrit materyaline ait SEM görüntüleri.....	121

Şekil 3.37 Melamin dendrimer- silika- Jel hibrit materyaline ait FT-IR spektrumu	122
Şekil 3.38 Melamin dendrimer- silika-Jel hibrit materyaline ait XRD spektrumu	123
Şekil 3.39 Melamin dendrimer- silika-Jel hibrit materyaline ait TGA termogramları.....	124
Şekil 3.40 Melamin dendrimer- silika-Jel hibrit materyaline ait DTA termogramları.....	125
Şekil 4.1 Modifiye killerin genel sentez yöntemi.....	126
Şekil 4.2 Melamin dendrimer1'e ait NMR spektrumu.....	128
Şekil 4.3 Melamin dendrimer2'ye ait NMR spektrumu.....	129
Şekil 4.4 Melamin dendrimer3'e ait NMR spektrumu.....	130
Şekil 4.5 Öncül surfaktan'a ait NMR spektrumu.....	131
Şekil 4.6 Surfaktan dendrimer1'e ait NMR spektrumu.....	132
Şekil 4.7 <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> ' nın SEM görüntüsü.....	133

## TABLO ve ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 1 : Kristal Yapılı Killerin Sınıflandırılması.....	2
Tablo 2: Asbestin Sınıflandırılması.....	9
Tablo 3: NMR da Farklı Gruplara Ait Piklerin Gösterimi.....	53
Çizelge 1: Dünya kaolin rezervleri.....	5
Çizelge 2 : Türkiye Kaolin Yatakları, Tenör, kullanım Alanları ve Rezervleri.....	6
Çizelge 3 : Dünya Asbest Üretimi (ton).....	8
Çizelge 4 : Türkiye Asbest Rezervleri ( ton ).....	8
Çizelge 5 : Dünya Bentonit Rezervleri.....	17
Çizelge 6: Termal Analiz Metotları ve Ölçülen Nicelikler.....	43



## KISALTMALAR

APS	3-aminopropiltrioksi silan modifiye krizotil
DAMO	N-[3-(Trimetoksipropil)]etilendiamin silan
Klorosilan	(3-kloropropil)trimetoksisilan
A-174	3-(Trimetoksipropil) Metakrilatsilan
GLYMO	(3-Glisidopropil)trimetoksisilan
A5FA	3-aminopropiltrioksi silan modifiye krizotil
A5FAMD1	Melamin dendrimer1- krizotil hibrit malzeme
A5FAMD3	Melamin dendrimer3- krizotil hibrit malzeme
A5FB	N-[3-(Trimetoksipropil)]etilendiamin silan modifiye krizotil
A5FC	(3-kloropropil)trimetoksisilan modifiye krizotil
A5FD	3-(Trimetoksipropil) Metakrilatsilan modifiye krizotil
A5FG	(3-Glisidopropil)trimetoksisilan modifiye krizotil
AP	Piperazin
ATB	1- Boc piperazin
B5FA	3-aminopropiltrioksi silan modifiye krizotilden elde edilen silika
B5FB	N-[3-(Trimetoksipropil)]etilendiamin silan modifiye krizotilden elde edilen silika
B5FC	(3-kloropropil)trimetoksisilan modifiye krizotilden elde edilen silika
B5FD	3-(Trimetoksipropil) Metakrilatsilan modifiye krizotilden elde edilen silika
B5FG	(3-Glisidopropil)trimetoksisilan modifiye krizotilden elde edilen silika
C	Cam elyaf
C5FA	3-aminopropiltrioksi silan modifiye cam elyaf
C5FB	N-[3-(Trimetoksipropil)]etilendiamin silan modifiye cam elyaf
C5FC	(3-kloropropil)trimetoksisilan modifiye cam elyaf
C5FD	3-(Trimetoksipropil) Metakrilatsilan modifiye cam elyaf
C5FG	(3-Glisidopropil)trimetoksisilan modifiye cam elyaf
CNC	Siyanürüklorit
D	Bentonit
D5FA	3-aminopropiltrioksi silan modifiye bentonit
D5FB	N-[3-(Trimetoksipropil)]etilendiamin silan modifiye bentonit
D5FC	(3-kloropropil)trimetoksisilan modifiye bentonit
D5FD	3-(Trimetoksipropil) Metakrilatsilan modifiye bentonit
D5FG	(3-Glisidopropil)trimetoksisilan modifiye bentonit
KS	Krizotilden elde edilen silika
MD1	Melamin dendrimer1
MD2	Melamin dendrimer2
MD3	Melamin dendrimer3
P	Pirofillit
P5FA	3-aminopropiltrioksi silan modifiye pirofillit
P5FB	N-[3-(Trimetoksipropil)]etilendiamin silan modifiye pirofillit
P5FC	(3-kloropropil)trimetoksisilan modifiye pirofillit
P5FD	3-(Trimetoksipropil) Metakrilatsilan modifiye pirofillit
P5FG	(3-Glisidopropil)trimetoksisilan modifiye pirofillit
PSA	Öncül [ 6- piperazin-1 yl- N,N'- bis-(1,1,3,3-tetrametil-bütül)-(1,3,5)triazin-2,4-diamin] surfaktant
PS	[ 6- piperazin-1 yl- N,N'- bis-(1,1,3,3-tetrametil-bütül)-(1,3,5)triazin-2,4-diamin] surfaktant

PS2	[ 6- piperazin-1 yl- N,N' - bis-(1,1,3,3-tetrametil-bütil)-(1,3,5)triazin-2,4-diamin] surfaktant2
S.C	<i>Saccharomyces Cerevisiae</i>
SJ	Silika- jel
SJMD1	Silika-jel- melamin dendrimer1 hibrit malzemesi
SLMD3	Silika-Jel- melamin dendrimer3 hibrit malzemesi

# 1. GİRİŞ

## 1.1. KİL MİNERALLERİ

İlk zamanlardan beri kullanıldığı düşünülen killer, bilinen en eski hammaddelerdir. Güçlü hava akımının etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan killer ya oluştukları yerde ya da rüzgar ve su gibi etkenlerle başka yerlerde büyük yataklar halinde depolanmıştır. Killere ait birçok tanımlama yapılmıştır.

- 1- Çapı 1/256 mm'den daha küçük silikat mineralleridir.
- 2- Tabakalı sediment taneciklerin tümüdür.
- 3- Filo silikat gruplarını içeren minerallerdir
- 4- Kolayca kırılabilen ve toz haline getirilebilen, ıslatılınca plastikleşebilen kuruyunca sertleşebilen çok ince taneli silikatlardır

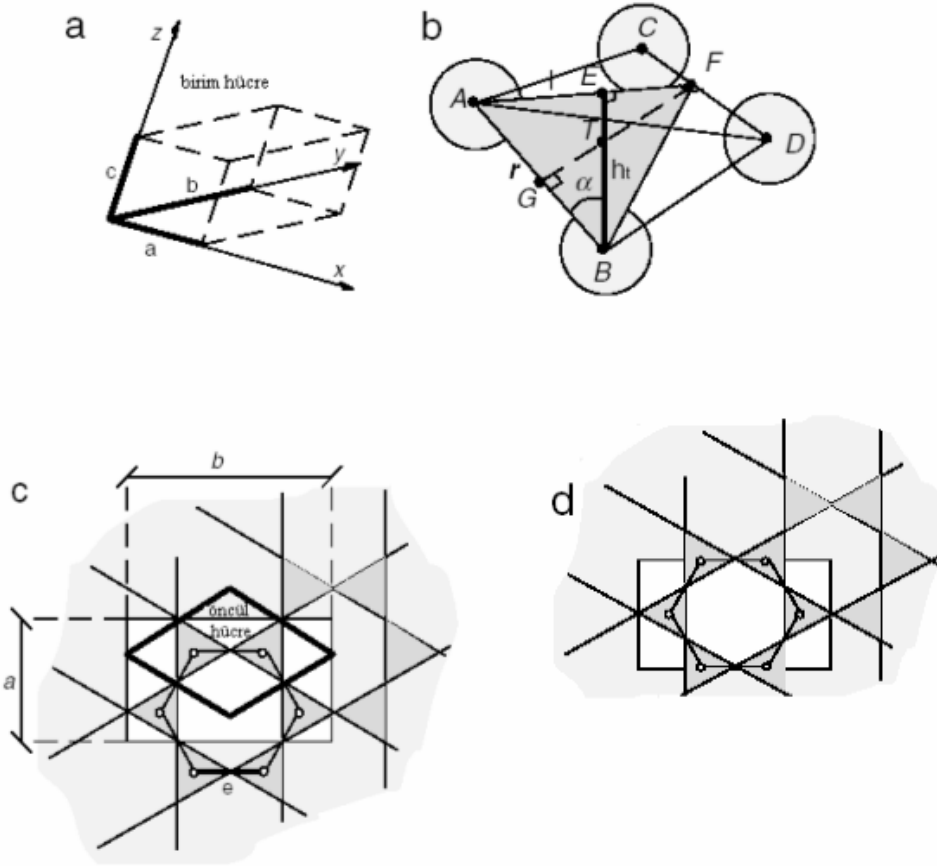
### 1.1.1 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Literatürde kil minerallerinin sınıflandırılmasına dair bir birliktelik yoktur. Bir çok araştırmacı tarafından farklı sınıflandırmalar yapılmıştır. Genel olarak killeri kristal yapılı ve amorf yapılı olmak üzere 2 ana gruba ayırabiliriz. Amorf olanlar allofan grubudur. Allofan grubunun kimyasal bileşimi  $Al_2O_3SiO_2 \cdot 2H_2O$  ( $Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$ ).  $SiO_2/Al_2O_3$  oranı 0,5 ile 1.8 arasında değişmektedir. Bu oran diğer kil minerallerinkinden daha düşüktür. Saf halde bulduklarında saydam ve renksizken safsızlık içerdiklerinde sarı, yeşil veya kahverengi renkte olabilirler. Kristal yapılı killer de tabaka yapılarına göre 4 sınıfta toplanırlar.

Kristal yapılı killer tetrahedral ve oktahedral tabakaların birbirine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşmaktadır. Tetrahedral tabaka;  $SiO_4^{-4}$  veya  $AlO_4^{-5}$  düzgün dörtyüzlülerinde bulunan 4 köşeden üçü bağlı durumdadır.  $O^{-2}$  anyonu  $Si^{+4} - Si^{+4}$  veya  $Si^{+4} - Al^{+3}$  katyon çiftlerine bağlı bulunmaktadır. 4. köşeye serbest oksijen bağlanmıştır. Serbest oksijenlerle bağlı oksijenler aynı düzlemde bulunurlar. İki boyutlu tetrahedral kafesler hegzagonal boşluk meydana getirecek şekilde bir araya gelmektedir [1]. Şekil 1 de bu yapının şematik gösterimi görülmektedir

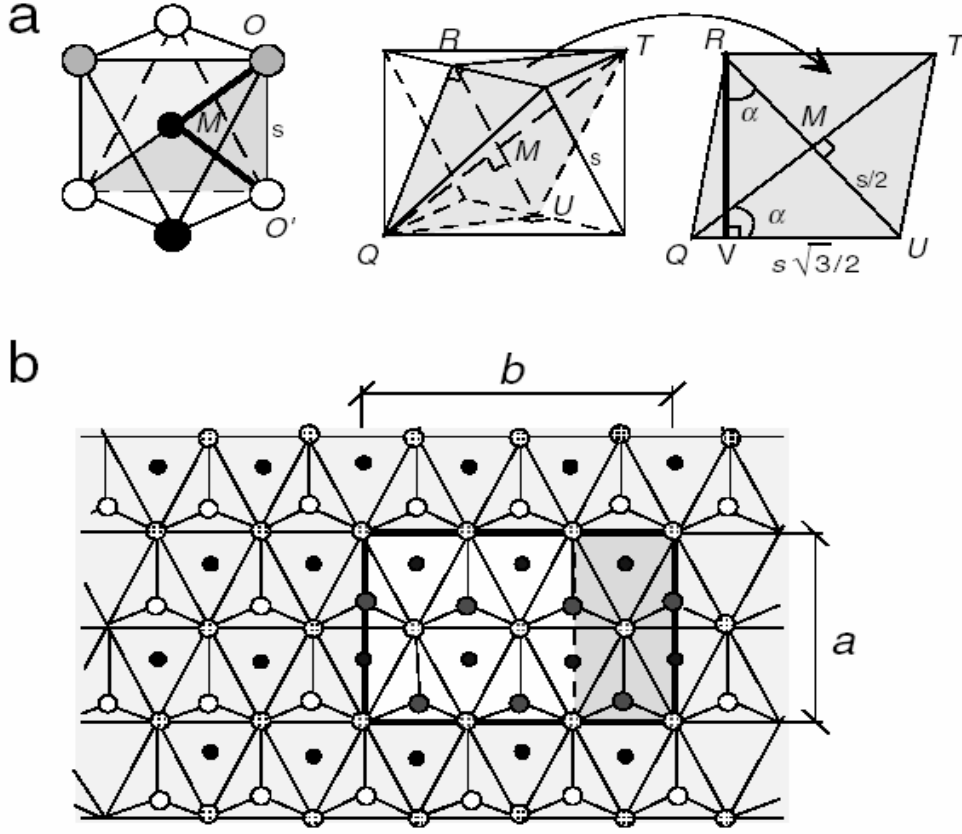
Tablo 1 : Kristal Yapılı Killerin Sınıflandırılması

Yapı	Grup	Cins
2 Tabakalı Olanlar 1:1 (T:O)	Kaolin Grubu Serpantin Grubu	Kaolinit Dikit Amfibol Krizotil
3 Tabakalı Olanlar 2:1 (T:O:T)	Simektit Grubu İllit Grubu Vermikullit Grubu	Montmorillonit İllit Vermikullit Pirofillit
4 Tabakalı Olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir Yapısına Sahip Olanlar	Sepiolit Grubu	Sepiolit Atapulgit Paligorskit



Şekil 1.1 a) birim hücredeki yönelmeler, b)  $\text{SiO}_4$  'ün tetrahedral yapısı, c ve d tetrahedral tabakanın gösterimi[1]

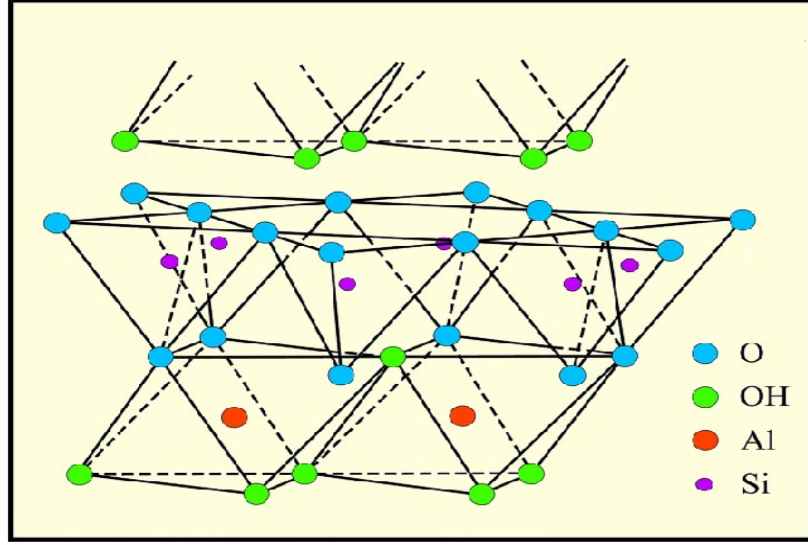
Oktahedral tabaka; üçgen yüzlerle düzenlenmektedir. Bunlar 6 köşenin bağlanması ile meydana gelir. Burada her anyon trioktahedral kısımda 3 katyon ile dioktahedral kısımda 2 katyonla bağlanır ve 3. yer boşta kalır. Bu bağlanmalar hegzagonal biçimdeki oktahedral katmanın çatısını oluşturmaktadır. Şekil1.2 de oktahedral tabakanın düzenlemesine ait şematik gösterim görülmektedir [1].



Şekil 1. 2 . a, b Oktahedral yapının gösterimi[1]

### 1.1.1.1. Kaolin Grubu

Genellikle feldspatların bozunması ile oluşan kaolin 1:1 tabaka yapısına sahip olup tetrahedral silikat ve oktahedral alüminyumhidroksit takalarından meydana gelen alümina silikattır(Şekil 1.3). Kimyasal formülü  $Al_2 Si_2O_5(OH)_4$  dir. Tetrahedral silikat tabaka ile oktahedral alüminyum tabaka birbirine kovalent bağlarla bağlanmıştır. Alüminyum atomları oktahedral merkezde ve oktahedral zirvede hidroksil iyonları ile birlikte bulunmaktadır[2,3]. Kaolin'in tabakaları arasında katyon olmayıp yüksüz bir kil mineralidir. Kaolin kaolinit, nakrit ve dikit den oluşmaktadır. Her üçü de aynı bazal mesafeye sahiptir. Kaolinde tabakalar arası mesafe  $d(001) = 7.15 \text{ \AA}$  dur [1]. Kaolin genişleyebilen kil minerallerinden değildir. Ancak tabakalar arasına formamid, hidrazin, dimetil sülfoksit gibi küçük moleküllerin sokulmasıyla kısmen de olsa genişletilebilir.



Şekil 1.3 Kaolinin tabaka yapısı[2]

Kaolin'in birçok kullanım alanı vardır. Kağıt sanayinde, seramik sanayine, boya sanayinde, plastik sanayisinde güçlendirici olarak, mürekkep yapımında, lastik sanayisinde maliyet düşürücü ve güçlendirici katkı maddesi olarak, cam elyaf sentezinde, izolasyon işlemlerinde, özellikle petrol rafinelerinde petrol ürünlerinin dönüşümü sırasında katalizör olarak kullanımı, ilaç sanayinde ve seramik yapımında kullanımları örnek olarak verilebilir. Çizelge 1 ve Çizelge 2 de dünya ve Türkiye'de ki kaolin rezervleri gösterilmiştir. Türkiye için kaolin rezervleri yaklaşık olarak 36 milyon ton olup bu miktar Türkiye için yeterlidir[4].

Çizelge 1: Dünya kaolin rezervleri

	Milyon Ton
ABD	3900
Güney Amerika	500
Toplam Amerika	4000
İngiltere	2500
Rusya	2000
Avrupa Toplam	6000
Afrika	800
Asya	1500
Avusturya	500
Diğerleri	500
Dünya Toplamı	14000

Çizelge 2 : Türkiye Kaolin Yatakları, Tenör, kullanım Alanları ve Rezervleri[4]

Bulunduğu Yer	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kullanım Alanı	Rezerv (Gör + Muh ) (Ton)	İşletilebilir R.Görülür (Ton )
Balıkesir- Sındırgı	3-33	İnce seramik, karo, refrakter, kağıt	70.000.000	25.000.000
Balıkesir-Ayvalık	15-32	Seramik ve karo fayans	1.000.000	500.000
Balıkesir- İvrindi	20- 31	İnce ser. Ve karo fay.	970.000	500.000
Balıkesir- Gönen	23-38	Seramik	150.000	50.000
Çanakkale- Çan	17- 35	Seramik ve refrakter	5.000.000	2.000.000
Bursa- Kemalpaşa	20-24	kağıt	1.000.000	1.000.000
İstanbul- Arnavutköy	15- 35	refrakter	800.000	—
			78.920.000	29.050.000
Eskişehir-Mihalıççık	20-33	Seramik ve karo fayans	3.330.380	1.000.000
Bilecik- Söğüt	15- 23	Seramik	1.000.000	500.00
Kütahya- Gevrekseydi	20- 24	kağıt	724.924	200.000
Kütahya- Altıntaş	20- 31	Seramik, karo, fayans, kağıt	1.206.000	500.000
Kütahya- Emet	20- 30	Seramik, karo, fayans, kağıt	1.070.286	500.000
Kütahya- Simav	20- 24	Seramik, karo, fayans, kağıt	370.000	50.000
Uşak- Karacayır	11- 21	Seramik, karo, fayans, kağıt	800.000	500.000
			8.501.590	2.850.000
Kayseri- Felahiye	23- 34	Seramik ve refrakter	450.000	20.000
Konya –Sağlık	15- 30	Seramik, karo fayans	607.000	100.000
Nevşehir- Avanos	18- 33	Ser. Elektro pors, karo	1.277.000	1.000.000
Niğde- Aksaray	15- 32	Karo, fayans ve kağıt	1.500.000	1.000.000
			3.834.000	1.220.000
Trabzon- Araklı, Arsin	14- 23	Karo, fayans	200.000	50.000
Rize- Ardeşen, Fındıklı	14- 23	Karo, fayans	275.000	50.000
Giresun- Bulancak	12- 24	Karo, fayans	7.785.000	2.000.000
Ordu- Ulubey	17- 23	Kağıt	730.000	100.000
Diğerleri				700.000
			8.990.000	2.900.000
Genel Toplam			100.245.590	36.020.00



### 1.1.1.2. Asbest

Lifli kristal yapıdaki magnezyum silikat, kalsiyum magnezyum silikat, alüminyum magnezyum silikat yapısındaki bir grup minerale verilen genel addır. Bu madde piyasada amyant olarak da bilinmektedir. Asbest magmatik sıvının bazik veya ultra bazik kayalarda ilerlemesi sonucunda meydana gelmiştir. Asbest piyasada 7 grup şeklinde satışa sunulmaktadır. 1., 2. ve 3. grup asbest lif uzunluğu en fazla olan asbest olup tekstil asbest olarak da bilinir. İzolasyon işlemlerinde de kullanılmaktadır. 4. grup asbest basınca dayanıklı asbestli çimento, 5. grup asbest asbestli çimento levhalarının üretiminde, 6. grup asbest asbestli çimento üretiminde, 7. grup asbest ise fren balataları gibi malzemelerin imalatında kullanılır[4]. Asbest liflerinin ısıya karşı direnci, kolay tutuşmama özelliği, fiziksel ve kimyasal etkilere dayanma gibi üstün özelliklere sahiptir. Asbest genel olarak 2 gruba ayrılır. Bunlardan birincisi amfibol grubu diğeri serpentin grubudur. Serpentin grubu krizotil asbest olarak da bilinmektedir. Asbest mineraller arasında en çok tartışmaya yol açan mineraldir. Krizotil asbest diğeri asbest minerallerinden daha yaygındır. Serpentin grubuna dahil olan krizotil amfibol grubunda ki asbestlerle kıyaslandığı zaman minerolojisinde çok belirgin farklılıklar vardır. Amfibol grubu çubuk şeklinde fiberlerden oluşurken krizotil iplik şeklinde liflerden meydana gelmiştir. Amosit ve krokodolit gibi amfibol grubu asbest ağırlıkça %25-%36 demir içerirken bu oran krizotil de %1- % 5 tir. Hem krizotil grubu asbest de hem de amfibol grubu asbest de magnezyum önemli bir kısmı oluşturmaktadır. Krizotilde % 33 magnezyum bulunurken amfibol grubunda %6 ile %25 arasında değişmektedir. Krizotil de magnezyum molekülü krizotil kıvrımlarının dış kısmında bulunur. Bu nedenle krizotildeki magnezyum kısımları akciğer de kolayca çözünebilir ve yüzeyden kolayca geçebilir. Amfibol grubundaki magnezyum tetrahedral  $SiO_4$  ve  $Ca_2Mg$  tabakaları arasında bulunmaktadır. Krizotil asbest amfibol grubunun aksine asitte çözünebilir. Krizotil asit ile etkileştirildiği zaman yapısındaki magnezyumların tamamı uzaklaştırılabilir[5,16,19,20]. Bu durumda orijinal krizotilin esnekliğini tamamen kaybeder ve amorf veya camsı maddeler gibi X-ray analizinde geniş ve yayvan 2 bant verir[20]. Krizotil su içerisinde dağılabilmektedir. Su ile muamele süresi arttıkça dağılma miktarı da artmaktadır[5]. Amfibol grubu asbestin ticari olarak önemi yokken krizotil asbest ticari açıdan oldukça önemlidir. Krizotil asbestin işletme tenör'ü %3 iken bu oran amfibol asbest de %25'ler e ulaşmaktadır. Kanada, Rusya+ Kazakistan, Yunanistan, Güney Afrika, Hindistan ve Türkiye de önemli asbest yatakları

bulunmaktadır. Türkiye asbest rezervlerinin kalitesi ve büyüklüğü bakımından dünya sıralamasında ilk 10 da yer almaktadır[4].

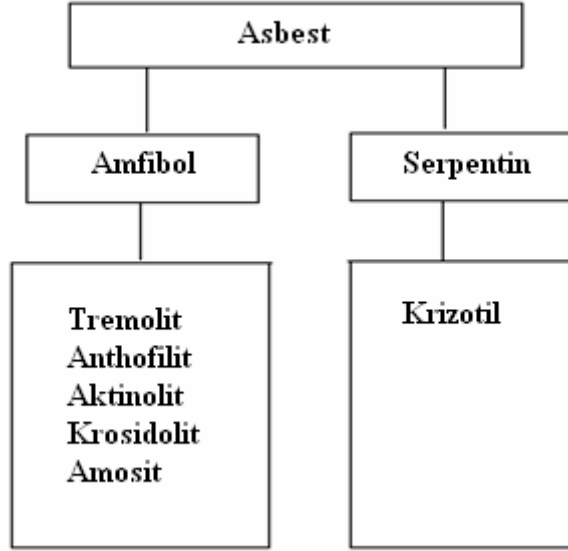
Çizelge 3 : Dünya Asbest Üretimi (ton)[4]

	1995	1996	1997	1998
Kanada	515.000	506.000	—	—
Rusya+ Kazakistan	845.000	759.000	860.000	—
Yunanistan	—	80.000	72.000	50.000
G.Afrika	—	—	50.000	—
Zimbave	—	165.000	165.000	165.000
Hindistan	25.000	25.000	25.000	25.000
Çin	—	450.000	450.000	450.000
Dünya Toplam	—	—	2.300.000	—

Çizelge 4 : Türkiye Asbest Rezervleri ( ton )[4]

Yer	Rezervi	Miktarı	Kalite
Mihalıççık Amfibl asbest	Gör+ Muh.	511.000	4- 18 uzun lif
Amasya- Şeyhzadi	Gör. Muh.	1.406.000 310.000	1- 4 (5- 7 grup)
Bitlis Destani	Görünür	517.660	3, 5 lif:1- 10
Tokat- Çamlıbel- Dodurga yatağı	Mümkün	500.000	5
Hatay- Kızıldağ (Gökyar vd.)	Görünür Muhtemel Mümkün	1.637.700 2.566.075 3.543.500	4- 15 Lif boyu 1- 5 mm
Bursa- Orhaneli	Görünür Muhtemel	187.000 213.000	2- 5 Lif:2- 15 mm
Uşak- Gökçebel	Muhtemel	100.000	Lif: 7 mm
Erzincan- ılıç	Görünür Muhtemel Mümkün	53.000 5.300 213.800	1- 40 Lif:1- 20 mm
Sivas- Divriği	Gör+ Muh	2.151.750	4- 5
Sivas- Zera	Gör+ Muh	6.513.000	2- 4
Sivas- Hafik	Gör+ Muh	11.086.000	2- 7
TÜRKİYE Toplam	Gör+ Muh	29.646.000	> % 4

Tablo 2: Asbestin Sınıflandırılması



#### 1.1.1.2.1 Amfibol Grubu Asbest

##### 1.1.1.2.1.1 Amosit Asbest

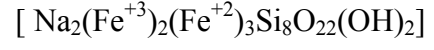
Amosit kahverengi asbest olarak da bilinmektedir. Lif yapısı krizotile göre daha kısa ve daha dayanıklıdır. Amosit asbest düz prizma veya uzun zincirler halinde bulunabilir[6].

##### 1.1.1.2.1.2 Krosidolit Asbest

Krosidolit asbest mavi asbest olarak bilinir. Bu grup asbest de amosit gibi çok dayanıklıdır. Krosidolit uzun lif zincirlerine sahip olup yüksek hacim özelliği göstermektedir. Bu özelliğinden dolayı yalıtım spreyi olarak da kullanılmaktadır. Krosidolit asbest amfibol grubunda bulunan asbestlerin en dayanıklı olanıdır. Krosidolit asbest doğada ince ince dokunmuş lif veya saç benzeri yığınlar halinde bulunur. Amfibol grubunda bulunan en tehlikeli asbesttir. Mesatolima hastalığına neden olur[7].



Krosidolit asbestin genel formülü



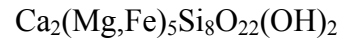
Şekil 1.4 Krosidolit asbestin doğadaki görünümü[7]

#### 1.1.1.2.1.3 Tremolit Asbest

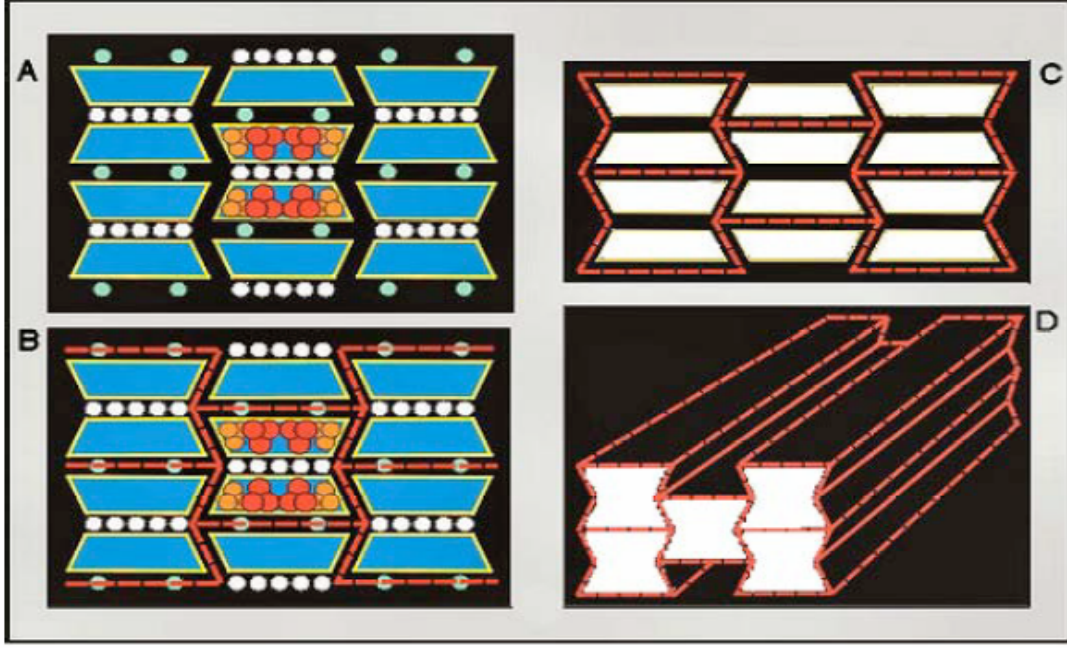
Tremolit sıcaklığın hakim olduğu sisli dolomit ve kuarzça zengin kalkerlerin metamorfizminden meydana gelmiştir[7].



Tremolit'in Genel Formülü



Şekil 1.5 Tremolit asbestin doğadaki görüntüsü[7]



Şekil 1.6 Tremolit asbestin yapısal düzenlenmesi[5]

#### 1.1.1.2.1.4 Anthofilit Asbest

Bu asbest magnezyumca zengin kayaların özellikle ultrabazik kayaların metamorfizmden meydana gelir. Özellikle talkın bozulmasından oluşur[8].

Anthofilitin Genel Formülü



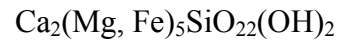
Şekil 1.7 Anthofilit asbestin doğadaki görünümü[8]

### 1.1.1.2.1.5 Aktinolit Asbest

Magnezyumca zengin kayaların metamorfizimin den meydana gelmiştir[9].



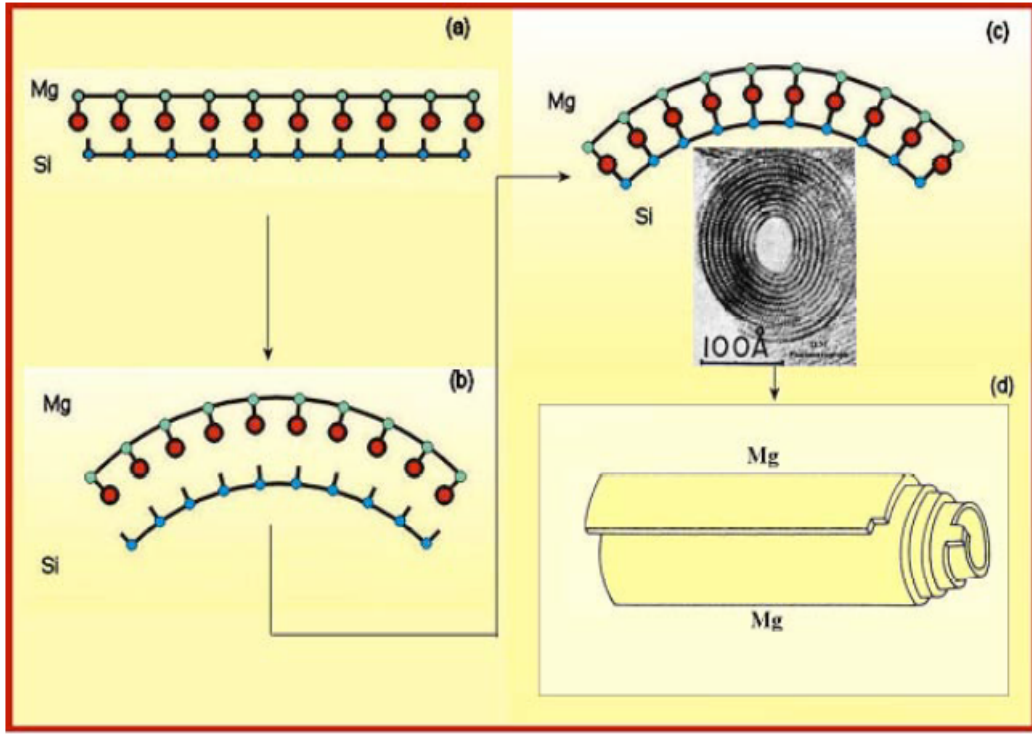
Aktinolit'in Genel Formülü



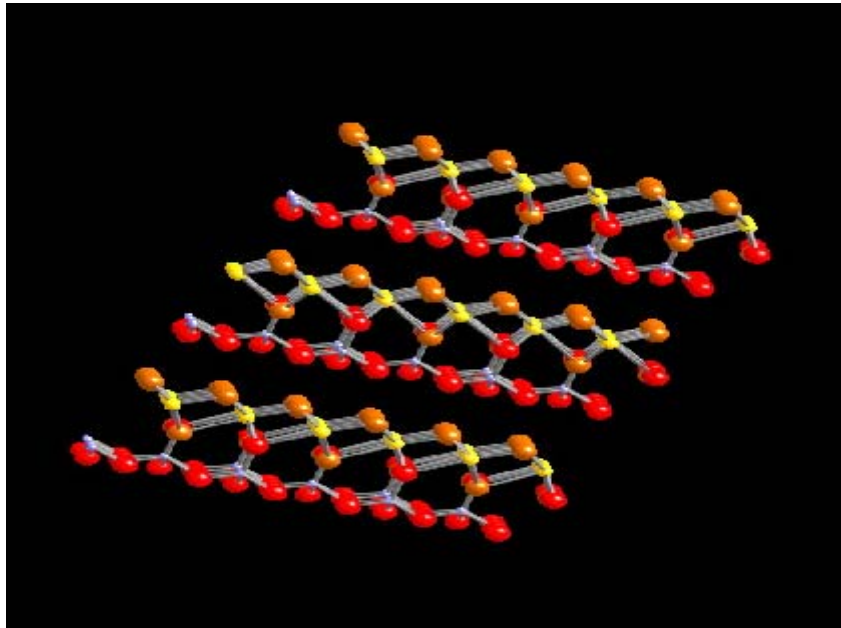
Şekil 1.8 Aktinolit asbest'in doğadaki görünümü[9]

### 1.1.1.2.2 Serpentin Grubu Asbest

Genel formülü  $X_{2-3} \text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  tür. Burada X= Mg, Mn, Al olabilir. Krizotil asbeste X= Mg olup Krizotil'in formülü  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  tür[10,11,12,13,15]. Krizotil hegzagonal ağ içerisinde Si merkezli tetrahedral yapı ve oktahedral magnezyum hidroksit tabakalarının bir birine kovalent bağlarla bağlanması sonucu meydana gelmiştir. Krizotil T:O yapısına sahiptir[16]. Krizotil magmatik sıvının bazik ve ultra bazik kayalardaki çatlaklardan ilerlemesi sonucu meydana gelmiştir. Bu sırada basınç, koloidal parçaların durumu ve sıcaklık gibi dış etkenler krizotil liflerinin şekillenmesine etkide bulunmaktadır. Krizotil 3 farklı şekilde isimlendirilebilir. Tabakalar eğri merkezli birleşirse *silino* krizotil, hegzagonal şekil alarak birleşirse *orto* krizotil ve y ekseninde birleşirse *para* krizotil adını alır[5].



Şekil 1.9 Krizotil asbestin yapısal düzenlenmesi[5]



Şekil 1.10 Krizotil'in Tabakalı Yapısı[11]

Krizotil de kafes parametrelerinin uyumsuzluğundan dolayı bükülmeler meydana gelmektedir ve krizotil tüp şeklini almaktadır. Tübüler yapı 22-27 nm olup bunun içerisinde 5-8çapında boşluklar bulunmaktadır. Tübüler haldeki krizotil nano tel ve karbon nanotüplere alternatif olarak gösterilebilir. Krizotil karbon nanotüp den daha dayanıklıdır. Krizotil asbest de safsızlık nedeni demirdir. Krizotil asbest su ile muamele edildiğinde lifler dağıldığından bu yöntem kullanılarak bu kirlilik ortadan kaldırılabılır[5].

### **1.1.1.2.3 Asbest'in Kullanım Alanları**

Asbest gerilme direncinin yüksek oluşu, ısıyı çok az iletmesi, kimyasal ve fiziksel etkilere karşı çok dayanıklı olmasından dolayı 3000 den fazla kullanım alanı vardır. Özellikle gemi, uçak, otomobil sanayinde makine konstruksiyonlarında yağlayıcı madde ve sızdırmazlık elemanı olarak, asbestli çimento, inşaat malzemeleri, boru, levha, fren balataların da, conta, elektrikli aletler, iplik ve dokuma sanayinde, iç-dış cephe ve tavan kaplama malzemeleri ve levhaları, yalıtım malzemelerin de, özel filtreler, kağıt ürünleri, ilaç, lastik-plastik, boya, şeker, kağıt ve uzay sanayinde de asbestin çeşitli ürünleri kullanımları örnek olarak verilebilir.

### **1.1.1.2.4 Asbest'in İnsan Sağlığı Üzerine etkileri**

Asbest'in insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri uzun yıllar tartışılmış olup çoğu ülkede asbest üretimi yasaklanmıştır. Ülkemiz de asbest üretimi yasak olup kullanılmak ta olan asbest Yunanistan'dan ithal edilmektedir. Asbest'in insan sağlığı için tehlike oluşturması için çapı 0,5 mikrondan küçük, boyu 8 mikrondan büyük asbest liflerinin 8 saatlik solunan bir havadaki ortalama yoğunluğu 1 cm<sup>3</sup> havada 1-2 taneden fazla asbest lifinin olması ve bu havanın solunması durumunda sağlık açısından zararlı olabileceği savunulmaktadır. Krizotil asbest bu tanımlamanın dışında kalmaktadır[4]. Asbest'in yol açtığı sağlık problemlerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz[17].



#### **1.1.1.2.4.1 Asbestosis**

Asbestosis solunum yolu ile yüksek konsantrasyonda asbeste maruz kalma sonucu ortaya çıkmaktadır. Akciğer dokusunda bu liflerin uzaklaştırılması sırasında yaralar meydana gelmektedir. Bu nedenle akciğer dokusu sertleşir buda öksürük semptomlarına, zor nefes almaya, kilo kaybına ve sonunda ölüme sebep olur[17].

#### **1.1.1.2.4.2 Akciğer Kanseri**

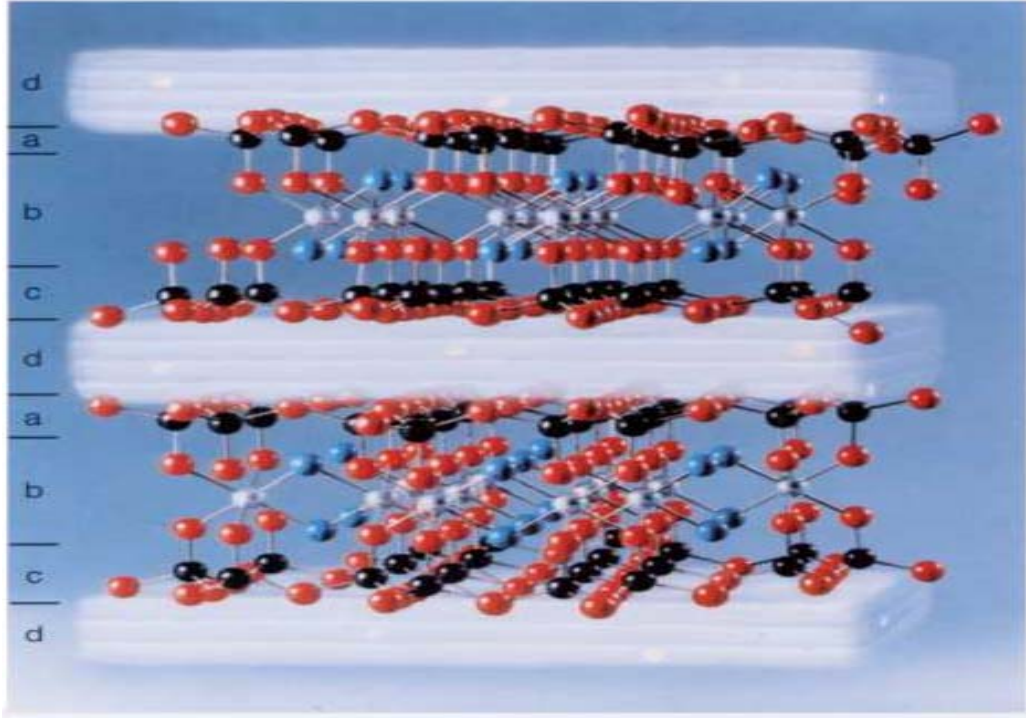
Akciğer kanseri yaklaşık olarak 15- 25 yılda gelişir. Asbeste uzun süre maruz kalma sonucunda meydana gelir. Bu hastalık sadece asbeste maruz kalındığında %5 ölüm riski taşır, yalnız sigara kullanıldığında %12, asbest ile sigaraya birlikte maruz kalındığında ölüm riski %70'lere çıkmaktadır[17].

#### **1.1.1.2.4.3 Asbest'in Sebep Olduğu Diğer Hastalıklar**

Asbest asbestosis ve akciğer kanserinin dışında göğüs zarı hastalıkları, gırtlak, nefes borusu, mide, ince bağırsak ve kalın bağırsak kanserine sebep olmaktadır[17].

#### **1.1.1. 3 Bentonit**

Volkanik küf yada tuf gibi camsı maddelerin hava ve su akımı ile aşınması sonucu meydana gelmiştir. Bentonit 2:1 (T:O:T) yapısındaki alüminyum silikatlarıdır. Genel formülü  $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ [4,21]. Doğada saf bentonit bulmak oldukça zordur. Bentonitlerin ana kil minerali montmorillonit (simektit) tir. Bunun yanı sıra bidellit, saponit gibi kil mineralleri de içerebilirler. Bir kil minerali olan illit bentonit mineralinde safsızlık meydana getirmektedir. Ayrıca bentonitin içerisinde de feldspat, zeolit, karbonat, sülfür, sülfat, oksit gibi kil dışı minerallerde bulunur



Şekil 1.11 Bentonitin tabaka yapısı[21]

Bentonit Na- bentonit, Ca- bentonit, Na-Ca bentonit olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Ülkemizde en çok Ca- bentonit bulunmaktadır. Mekanik dayanım, şişme, plastiklik, kohezyon, sıkışabilme, partikül boyut dağılımı, katyon değişim kapasitesi, gözeneklilik, yüzey alanı, yüzey asitliği bentonitlerin kullanım alanını belirleyen bazı fizikokimyasal özellikleridir. Bentonitlerin kimyasal bileşimi, asit aktivasyonu, iyon değişimi gibi özellikleri termal veya hidrotermal yollarla değiştirilebilir[4].

Çizelge 5 : Dünya Bentonit Rezervleri

AMERİKA	950
K. Amerika	900
ABD	800
Diğer	100
G. Amerika	50
AVRUPA	720
RUSYA	250
TÜRKİYE	370
Diğer	100
AVUSTRALYA	50
Diğer	1500

Ülkemizde bentonit Çanakkale, Balıkesir, Kütahya, Eskişehir, Bilecik, Ankara, Kırıkkale, Çankırı, Çorum, Yozgat, Sivas, Tokat, Ordu ve Giresun şehirlerin de bulunmaktadı[4].

#### 1.1.1.3.1 Bentonit'in Kullanım Alanları

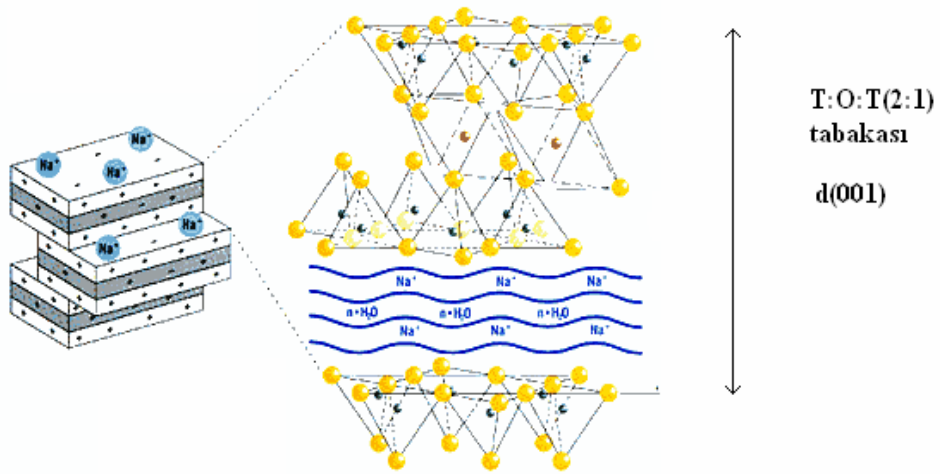
Bentonitler doğrudan veya bazı işlemlerden geçirildikten sonra bir çok alanda kullanılabilirler. Bentonit'in kullanım alanlarına aşağıda örnekler verilmiştir[4].

- Döküm kalıplarının yapımında döküm kumunun birbirine bağlanmasını sağlamak amacı ile kullanılmaktadır. Refrakter karakterli ve üretim esnasında çıkan çeşitli gazları geçirgen özelliğinden dolayı gazların ortamdaki uzaklaşmasını sağlar.
- Kağıt hamuruna katılırsa ince bünyeli dayanıklı ve temiz yüzeyli kağıdın elde edilmesi sağlanır. Bunun için bentonitin topraksız, sabun kayganlığında ve beyaz olması gerekir.

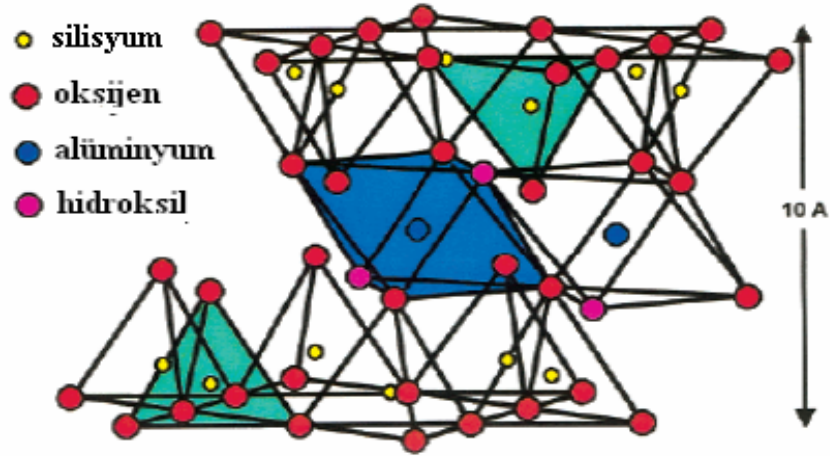
- Seramikçilikte ek hammadde olarak yararlanılarak üretilecek seramik malzemelere plastikte ve mukavemet kazandırır.
- Refrakter killere karıştırılarak refrakter malzeme üretiminde kullanıldıklarında üretim cihazların birkaç on misli dayanıklılık kazandırır. Portland çimentosunu teşkil edecek karışıma % 1 oranında bentonit eklendiğinde, üretim çimentosunun mekanik mukavemetinin arttığı ve donma süresinin kısaldığı belirlenmiştir.
- Arıtma tesislerinde geniş şekilde yararlanır.
- Sondajcılık sektöründe çok önemli bir maddedir. Bentonit matkap tarafından parçalanmış parçacıklarını sirkülasyon yoluyla yüzeye taşınmasını sağlar. Sondaj esnasında delinen kuyunun civarında sızdırmaz bir tabaka oluşturularak sondaj suyunun kaçmasını önler. Sondajın durması esnasında jel oluşturularak kırılan parçaların tabana çökerek kuyunun tıkanmasını ve tijlerin sıkışmasını önler.
- Bentonit ayrıca kurşun kalem, renkli kalem, pastel boya, camcı macunu, macun tutkal yapımında dolgu veya ara madde olarak kullanılır.
- Alçıda donma süresini kısaltıcı madde olarak yararlanır.
- Bentonit doğrudan temizleyici bir madde olup saf haliyle sabunun % 20-50'si kadar etkilidir. Bu bakımdan sabun veya diğer temizleyicilerin yapımında da geniş şekilde yararlanır.
- İnşaat sektöründe geçirimsiz tabaka ve zemin stabilizasyonunda yararlanır.
- Meyve suyu, şarap, biranın berraklaştırılmasında.
- Gıda sanayisinde hayvan yemine katkı olarak.
- Yağ üretiminde ağartma amacıyla kullanılmaktadır.
- Kedi kumu üretiminde kullanılır.
- Demir çelik sektöründe demirin peletlenmesi amacıyla kullanılır.
- Yangın söndürücüler, boya sanayii ve birçok kimya sanayisinde katalizör olarak kullanılabilir.

#### 1.1.1.4 Simektit ( Montmorillonit)

2:1 tabaka yapısına sahip olup merkezde silisyum köşelerinde ise oksijen bulunan tetra hedral yapının (SiO<sub>4</sub>) tabanları aynı düzlemde olmak üzere köşelerinden 6'lı halkalar vererek oluşturdukları yapıya tetrahedron katmanı(T) yada silika katmanı denir. Merkezde alüminyum köşelerde ise oksijen ve hidroksil bulunduran oktahedron yapı şeklinde ki 2. yapı AlO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>-6</sup> olarak gösterilebilir[22].Düzgün oktahedronun birer yüzeyleri aynı düzlemde kalacak şekilde köşelerinden birleşerek oluşturdukları yapıya oktahedron katman yada alümina (gibsit) katmanı denir. Elektro nötralliğin korunumu için bu katmandaki oktahedronlardan yalnızca 2/3'ünün merkezinde Al<sup>+3</sup> iyonu vardır. 1/3'ü boştur. Bu yapıya dioktahedral yapı denir. Merkezdeki Al<sup>+3</sup> yerine izomorfik iyon değişimi ile Mg<sup>+2</sup> de geçebilir. Bu durumda 2:1 tabakasinda negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup> gibi hidratize katyonların araya girmesi ile simektit minerali nötralliği sağlamaktadır.



Şekil 1.12 Simektit'in tabakalı yapısı[22]

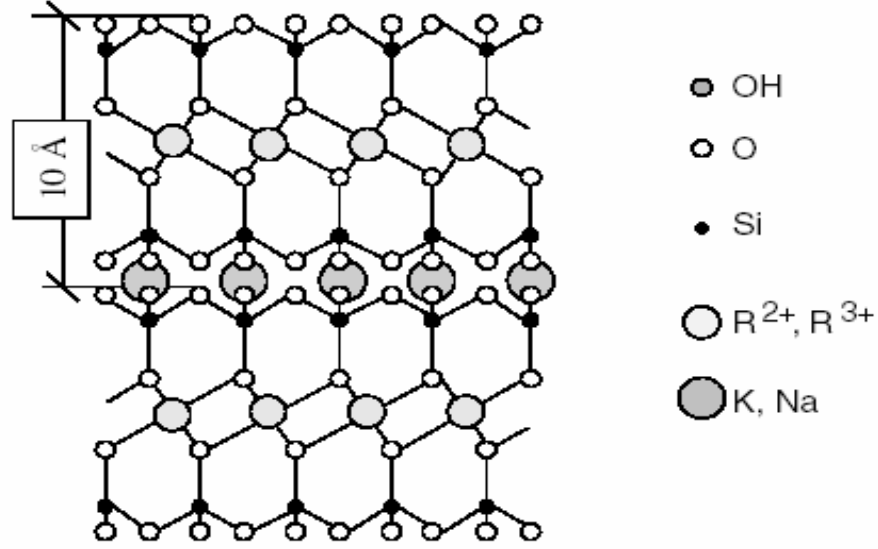


Şekil 1. 13 Simektit'in şematik gösterimi[21]

Bentonit yada simektitin fiziksel hali içerisindeki su miktarı arttıkça; susuz katı hal, hidratlaşmış, yarı- katı plastik, jel, süspansiyon hallerini alır. Simektit- su sistemleri tarımsal, endüstriyel, çevresel ve teknolojik alanda çok büyük öneme sahiptir. Baraj inşaatı, nükleer atıkların tutulması, sızdırmazlık, seramik üretimi, döküm kalıbı hazırlanması ve petrol aramada kullanılan sondaj sıvılarının hazırlanmasında önemli yer tutar. Simektit de şişme mikroskobik ve makroskobik olmak üzere ikiye ayrılır.

Mikroskobik şişme; değişebilen katyonların hidratasyonu için 2:1 tabakaları arasına giren su moleküllerinin 2:1 tabakasının arasını açmasından kaynaklanır. Havada nem olarak bulunan suyun 2:1 tabakaları arasında çok tabakalı olarak adsorplanmasından kaynaklanır ve şişme elektrostatik itme- çekme kuvvetleri dengeye ulaşmaya kadar devam eder.

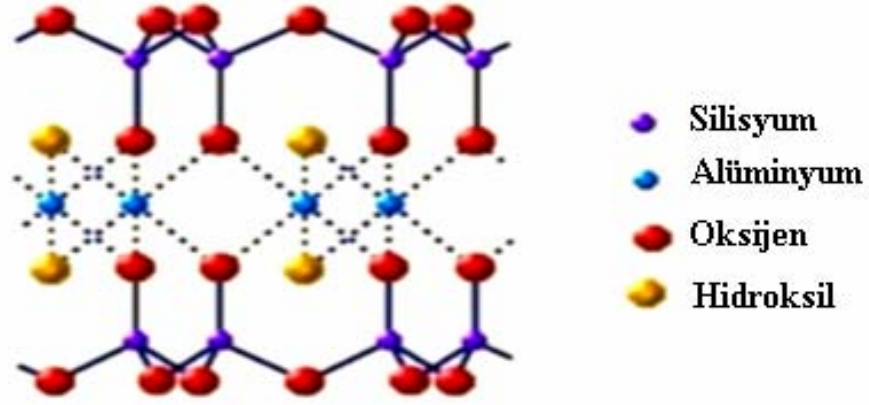
Makroskobik şişme; 2:1 tabakaları arasındaki su ile saf suyun kimyasal potansiyelleri eşit olana kadar devam eder. Tabaka kalınlığı birkaç yüz nm ye kadar çıkmaktadır. Simektit de tabakalar arası mesafe  $10 \text{ \AA}$  dur [1].



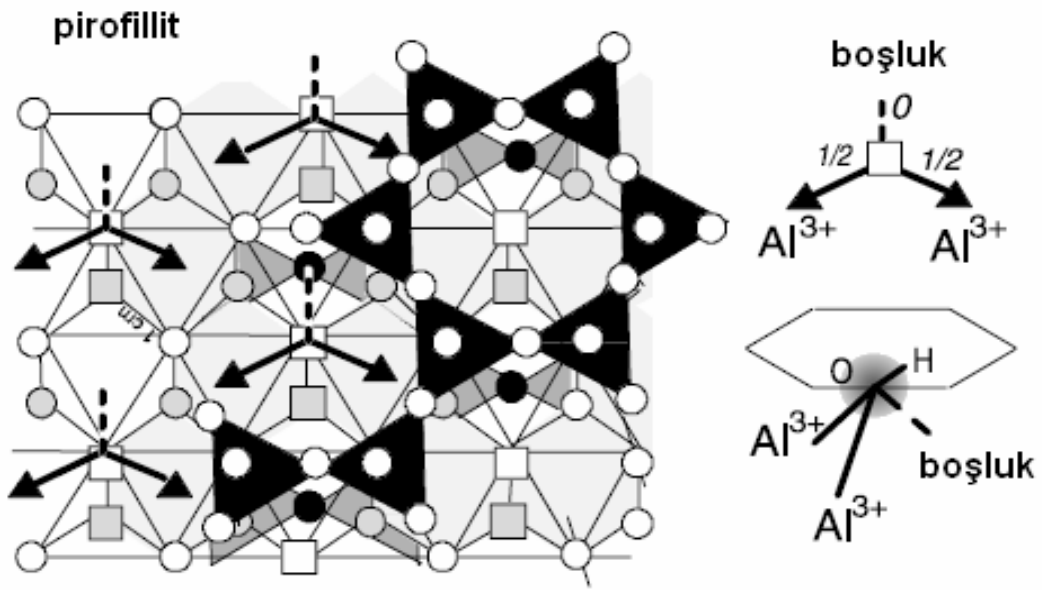
Şekil 1.14 Simektitin şematik gösterimi[1]

#### 1.1.1.5 Pirofillit

Pirofillit ismi 1829 yılında R. Harmen tarafından Yunanca kelimeler olan "pyro" ateş ve "Phyllite" kaya veya taş anlamındaki kelimelerden türetilmiştir. Pirofillit bir polisilikat minerali olup 2:1 tabakalı yapıya sahip alüminyum silikattır. Genel formülü  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  dir[23,24]. İki tetrahedral tabaka arasında oktahedral alüminyum hidroksit silikat tabakasının girmesi ile oluşmuştur. Oktahedral tabakada her bir alüminyum bitişik  $SiO_4$  deki 4 oksijenle ve  $[AlO_4(OH)_2]$  grubundaki OH ile 2 bağ yapmaktadır. Buradaki OH grubu 600-900°C'de yok olmakta ve mullit ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) ve 1200°C'de kristabolit ( $SiO_2$ ) düzenlenmektedir. Pirofillit de tetrahedral silika ve oktahedral alüminyum hidroksit tabakası birbirine Van-Der Wals bağları ile bağlanmıştır. Pirofillit oldukça yumuşak silika tabakalara sahiptir ve elastik olmayıp kırılğan bir özellik gösterir. Şeffaftan opak'a kadar çeşitli görünimleri vardır. Pirofillit'e MgO yerine  $Al_2O_3$ 'ün geçtiği bir tür talk denilebilir. Birçok fiziksel özellikleri açısından talka çok benzemekle birlikte ondan daha sert olup yüksek sıcaklıklarda akışkan bir durum almaz[1]. Bu nedenle yüksek kaliteli seramik ve refrakter ürünleri üretiminde önemli bir yer tutar. Mika gibi, yada yapraksı kristallere sahip ve monoklinal yapıdadır.



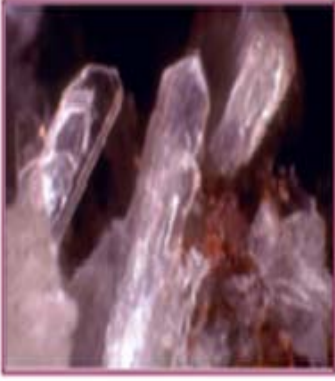
Şekil 1. 15 Pirofillit'in tabakalı yapısı[22]



Şekil 1.16 Pirofillit'in şematik gösterimi[1]

Pirofillit doğada ışığı yayan iğne şeklindeki kristaller, yıldız veya çiçek şeklindeki kristaller ve ince yapraksı katmanlar şeklinde bulunur.





Işığ yayan iğne şeklinde kristaller



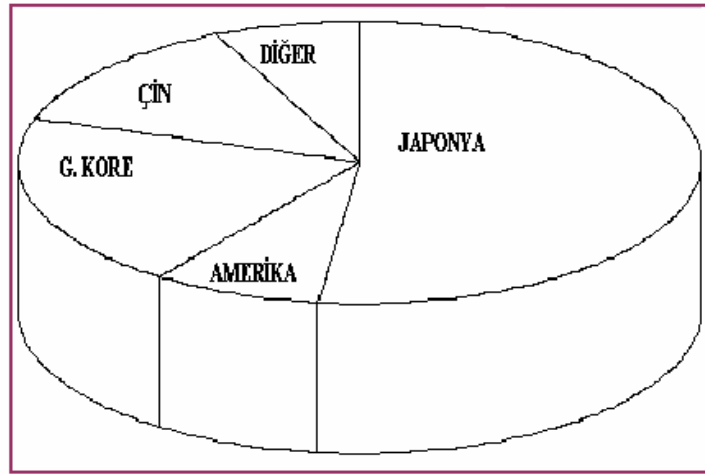
Çiçek ve yıldız şeklinde kristaller



İnce tabakalı katmanlar

Şekil 1. 17 Pirofillit'in doğadaki görünümü[22]

Dünyada en büyük pirofillit yataklarına sahip ülke Japonya'dır. Japonya dünya üretiminin % 50'den fazlasını sağlamaktadır. Bu ülkedeki yatakların tahmini rezervi 100 milyon tondan fazla olarak belirtilmektedir. Daha sonra Güney Kore ve Avustralya uzak doğudaki diğer büyük rezervlere sahip ülkelerdir. Amerika'daki rezervlerin de en az 12 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 1. 18 Dünya pirofillit rezervleri[4]

Diğer pirofillit rezervlerine sahip ülkeler ise Brezilya, Hindistan, Kanada, Pakistan, Avustralya, G. Afrika, Kolombiya, Arjantin, Peru ve Türkiye'dir. Türkiye'de şu anda bulunan pirofillit yatakları Malatya ilinin Pötürge ilçesinin 4 km güneyindeki Babik (Taşmış) Köyü çevresindedir. Ön çalışmalara göre muhtemel rezerv 20 milyon civarındadır. Belirtilen bu alan için seramik-refrakter kalitesinde 2 344 562 ton ve çimento-yer karosu kalitesinde 3 644 430 ton görünür pirofillit rezervi ortaya çıkarılmıştır[4].

#### **1.1.1.5.1 Pirofillit'in Kullanım Alanları**

Pirofillitin çeşitli alanlarda refrakter ve seramik ürünlerin imalinde, lastik, boya, kozmetik, sabun vb. ürünlerde dolgu maddesi olarak kullanıldığı gibi DDT ve benzeri insektisitler için bir dağılım ve dolgu elemanı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca beyaz çimento üretiminde de kullanılmaktadır[4].

Seramik Ürünleri:

Elektrik izolatörlerinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Pirofillit içeren ürünler mekanik ve fiziksel özellikler açısından normal porselen ile benzer özellikler göstermekle beraber sifıra yakın porozite ve yüksek "puncture" değerlerinin önemli olduğu durumlarda uygun olmaktadır. Pirofillit ve talk karışımı fayans ve yarı vitroz sofrta takımları imalinde kullanılmaktadır. Pirofillit karışımıyla yapılan sofrta eşyaları yüksek mekanik dayanıklılık ile beraber mamul madde yüzeyinde zamanla meydana gelebilecek kılcal çatlakları tamamen ortadan kaldırmaktadır. Öte yandan fayans yapımında feldispat yerine pirofillit kullanımı ile termal şok, ateşte pişirme, küçültme ile oluşabilecek kılcal çatlaklar ortadan kalkar ve kolay pişirim imkanı sağlar.

Refrakter Ürünleri:

Pirofillit kalsinasyona gerek duymaksızın refrakter hammadde olarak kullanılabilir. Bu nedenle çekicidir. Mullitleşme reaksiyonları 1400-1450 °C civarında da sürdüğü için çelik potalardaki genleşme özelliği tuğla derzlerini kapadığı için eşdeğeri (Şamot v.b) hammaddelere oranla daha iyi performans verir. Ancak Demir-Çelik sanayiinde potalarda şu anda kısıtlı kullanım imkanı vardır. İkincil Metalurji proseslerinde, pota ocağı bulunan demir-çelik potalarında kesinlikle yetersizdir.

Pirofillit'in genel hizmet malzemesi olarak üretilen seramik ve refrakter ürünlerin imalinde kullanılmasının önemli avantajları şunlardır:

- Düşük sıcaklıkta pişirme olanağı,
- Düşük rutubetle hazırlanabilen çatlama riski az olan karışımları yapabilme olanağı,
- Çekme, büzülme v.b özellikleri kontrol olanağı,
- Pirofillitin yüksek ısı iletim özelliği ve düşük ısıl genleşme katsayısı, termal şok direnci arttırması,
- Vitröz malzemelerin mukavemetini arttırması.

İnsektisitler :

İnce öğütülmüş (-230 mesh) pirofillit DDT gibi insektisitler veya rotenone gibi fungusidler için taşıyıcı olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Akıcılığı çok iyi olduğundan ve insektisitlerin fonksiyonel maddesi ile bir etkileşmeye girmediğinden bu alanda kullanılan en ideal malzemelerden biridir.

Beyaz Çimento Üretimi:

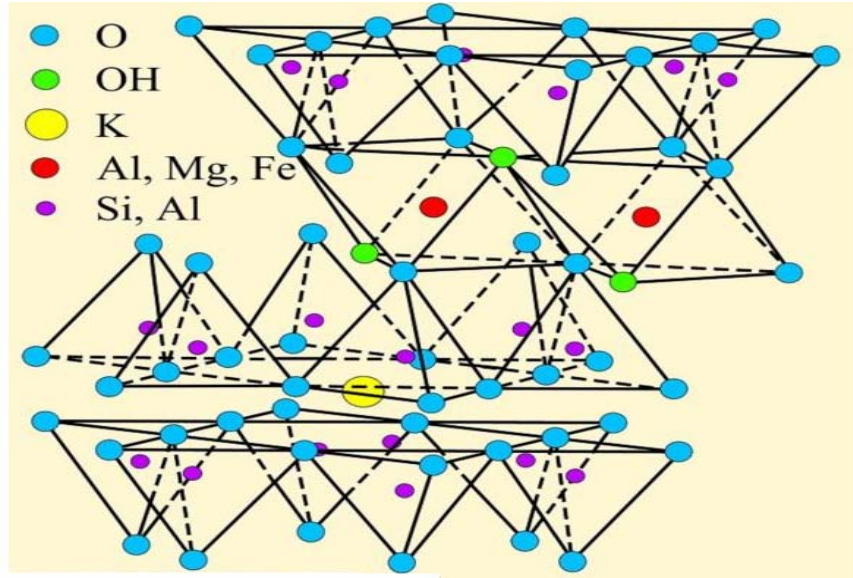
Pirofillit beyaz çimento üretiminde de tercih edilen hammaddelerden biridir. Bu tür kullanımda pirofillitin fiziksel ve kimyasal özellikleri itibari ile en düşük niteliklisi bile yeterli olması fiyat avantajı getirmektedir.

Dolgu Malzemesi Olarak Diğer Kullanım Alanları:

Kaliteli kağıt imalinde yüzey düzgünleştirme amacı ile kullanılmaktadır. Krem, deterjan, sert ve yumuşak lastik, temizlik malzemelerinde, tekstil ve kord finisajında, melamin, fenol formaldehid ve üre-formaldehid reçine bağlayıcı kalıp tozlarında, boya sanayiinde önemli oranlarda kullanılmaktadır.

### 1.1.1.6. İllit

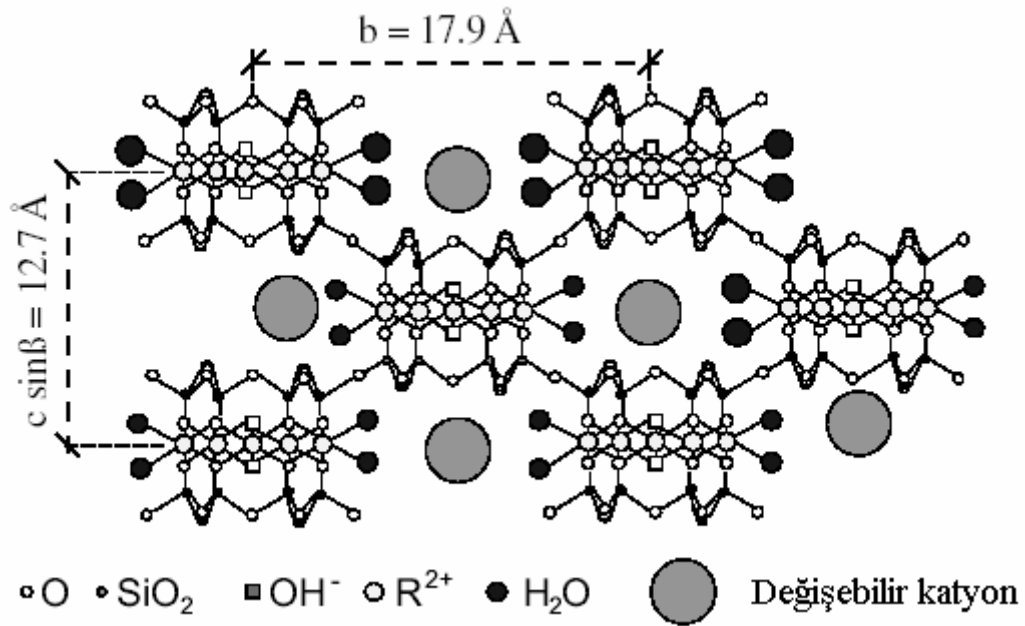
İllit 2:1 (T:O:T) yapısındaki kil grubundan olup genel formülleri  $K,Al(Si,Al)O_{20}(OH)_4$  tür. İllit minerallerinin yapı özellikleri mika mineralinin yapısına benzemektedir. Bu yapılar simektit de olduğu gibi 2 tetrahedral silikat tabakası arasında 1 oktahedral alüminyum hidoksit tabakasının girmesi ile oluşmaktadır. İllit yapı olarak mika ve simektit'e benzese de bazı farklılıklar vardır. İllit mikadan daha az miktarda K içerir, mika iri boyutlu ve kristal yapıdayken illit kristallerinin tane boyutu 0,1- 0,3 mm dir. İllit simektit'e göre şişmez ve K içerir[25].



Şekil 1.19 İllit'in şematik gösterimi[25]

### 1.1.1.7 Sepiolit

Sepiolit 2:1 tabaka yapısına sahip olan filossiliktir. İki yönlü sürekli tetrahedral silika tabakadan oluşmaktadır. Diğer 2:1 tabaka yapısına sahip olan killerden farklı olarak süresiz oktahedral tabakaya sahiptir. Sepiolit'in genel formülü  $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$  dur[26,27]. Sepiolit ve palygorskit mineralleri benzer yapıya sahip olup uygulamalarında exfoliyeye yapı gösterirler[1,26].



Şekil 1.20 Sepiolitin şematik gösterimi[1]

Yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüzey aktivitesi ve düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli duyarlı süspansiyon oluşturması sepiolit'in kullanım alanını belirleyen başlıca teknolojik özelliklerdir. Dünya sepiolit üretiminin hemen hemen tamamı İspanya tarafından karşılanmaktadır. Ülkemizde en önemli sepiolit yatakları Eskişehir de olup Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta'da da bulunmaktadır. Ülkemizde sepiolit genellikle lüle taşı formundadır.

### 1.1.1.7.1 Sepiolitin Kullanım Alanları

Sepiolit'in birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Bu kullanım alanları sepiolit'in en belirgin özelliklerine bağlı olarak sıralanacak olursa[4];

#### 1-Absorpsiyon Özelliğinden Yararlanılarak

- Koku giderici olarak çiftlik ve ahırlarda, evcil hayvan ve ahır hayvanlarının atıklarının emilmesi ve koku giderilmesi için zeminlerde
- Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak
- Madeni esaslı yağlar, nebati yağlar ve parafinlerin rafinasyonunda
- Atık su arıtma sistemlerinde
- Karbonsuz kopya kağıtları ve sigara filtrelerinde
- Gastrointestinal sistemle ilgili ilaçlarda toksin ve bakteri emici formülasyonlarda
- Deterjan ve temizlik maddelerinde

#### 2- Katalitik Uygulamalarında

- Olefinlerde doymun olmayan C=C bağlarının hidrojenasyonunda
- Otomobil egzozları ve fabrika bacaları için katalitik seramik filtre imali
- Etanolden bütadien eldesi
- Metanolden hidrokarbon üretimi
- Sıvı yakıtların hidrojenasyonu

#### 3- Reolojik Özelliklerinden Yararlanılarak

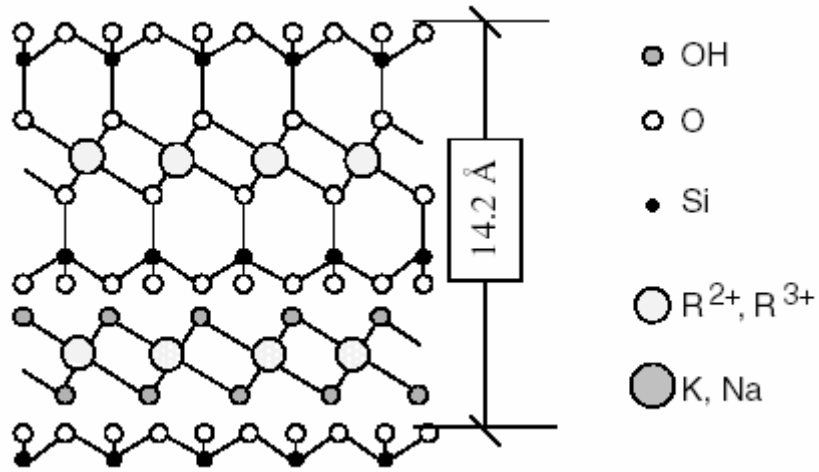
- Boya, asfalt kaplamalar, gres yapımı ve kozmetik ürünlerinde
- Yüksek elektrolit konsantrasyonu ve sıcaklığa sahip sondajlarda çamur malzemesi olarak
- Tarımda toprak düzenleyicisi olarak, tohum kaplama, gübre süspansiyonlarında kullanılmaktadır.

### 1.1.1.8 Atapulgit( Paligorskit)

Bu kil minerali de sepiolit gibi 2:1 tabaka yapısına sahip olan filosilikattır. İki yönlü sürekli tetrahedral silika tabakadan ve süresiz oktahedral tabakaya sahiptir. Genel formülü  $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH).4H_2O$  dur[1,26]. ABD de üretilmekle birlikte İspanya, Senegal, Güney Afrika, Hindistan, Avustralya, Ukrayna ve Türkiye de rezervleri bulunmaktadır. Ülkemizde hala üretimi yapılmamaktadır.

### 1.1.1.9 Klorit

4 tabakalı killer grubunda olan kloritin kimyasal formülü  $(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_4$  tür. Kristal yapısıdır. Kristaller levhamsı, pseudo-hegzagonal, bazen prizmatik, toprağımsı şekillerde olabilirler. Klorit magmatik kayalarda piroksen, amfibol ve mika minerallerinin alterasyonu ile oluşmaktadır. Kahverengi, yeşil ve sarı renkte olabilirler. Kloritin tabakalar arası uzaklığı  $14.2 \text{ \AA}$  dur[1].



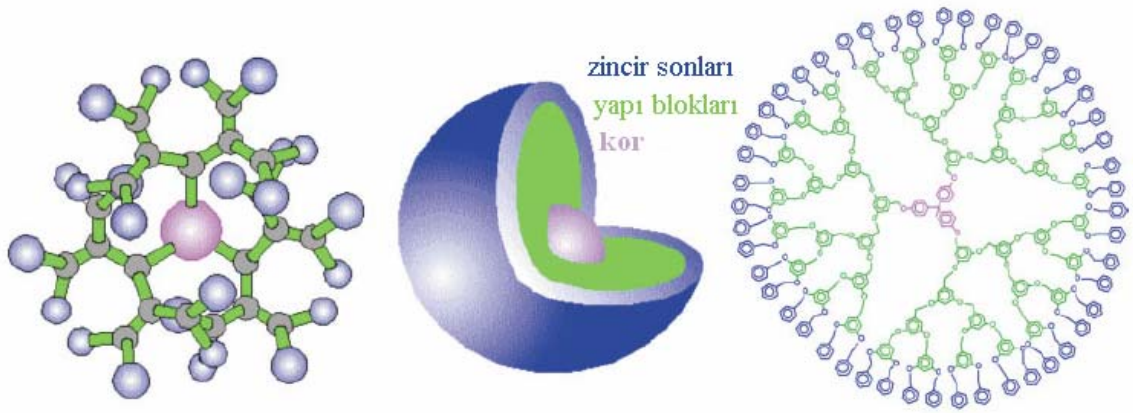
Şekil 1.21 Kloritin şematik gösterimi[1]



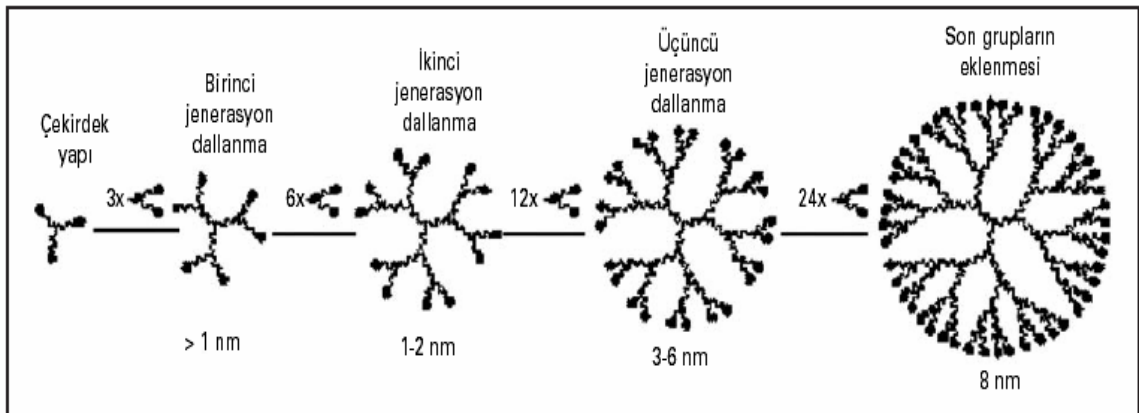
Şekil 1.22 Klorit'in doğadaki görünümü[1]

## 1.2. DENDRİMERLER

Dendrimerler monodispers yüksek dallı, düzenli ve yoğun şekilde bulunan küresel makromoleküller olup boyutları 1- 10 nm civarındadır ve çeşitli fonksiyonel gruplar içermektedir. Dendrimerler içte merkezi bir kor ve buna bağlı düzenli tabakalar veya dallardan meydana gelir. Tomalia tarafından ortaya konulan dendrimer terimi Yunanca “ Dendro “ ağaç kelimesinden gelme olup , istenilen fonksiyonlara sahip, çeşitli moleküler büyüklükte bir çok dendrimer günümüzde sentezlenmektedir[27].



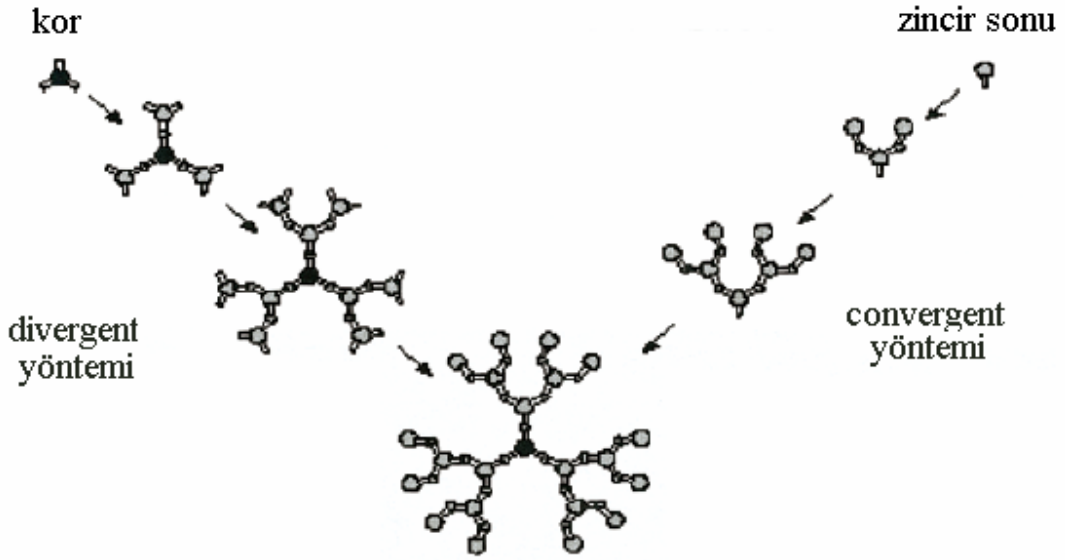
Şekil 1.23 Dendrimerlerin şematik gösterimi[35]



Şekil 1.24 Dendrimerler de dallanmanın gösterimi[35]



Dendrimerler iki şekilde sentezlenebilir. İlk yöntem “divergent” yöntemi diğeri ise “convergent” yöntemidir. Divergent yönteminde bir kordan başlayarak ard arda reaksiyonların tekrar etmesi ile yeni jenerasyonlar yaratılarak sentezlenir. Divergent yönteminde dendrimer merkezden başlayarak dışarı doğru kademe kademe büyür. Bu yüzden takip edilen reaksiyonun son ürünün doğruluğunu arttıracak şekilde seçimli olması gerekir. Bu yöntemle sentezlenen dendrimerlere en iyi örnek PAMAM dendrimerdir. 10. jenerasyona kadar sentezlene bilmektedir. 2. yöntem olan convergent yöntemi Fréchet tarafından ortaya konulmuştur[35]. Senteze uçlardan başlanır ve içeri doğru devam edilir. Bu yöntemde bir molekül üzerinde birçok reaksiyon gerçekleştirilmektedir. Bu şekilde her basamakta sabit ve düşük sayıdaki reaksiyon merkezlerinde reaksiyon yürütülür. Teker teker uç grupların birbirine eklenmesi ile gerçekleştirildiğinden çok zaman alıcı bir yöntemdir. Çok az sayıda yan ürün olduğundan dolayı daha saf ürün sentezlenebilmesi bakımından diğeri yöntemden daha avantajlıdır[35].



Şekil 1.25 Dendrimerlerin sentez yöntemlerinin gösterimi[35]

Büyük makro moleküller dendrimerlerin çoğu özelliğine sahip olmakla beraber dendrimerleri diğer makromoleküllerden ayıran özellikleri de vardır. Dendrimerlerin çözelti içerisindeki hacimleri jenerasyon sayısının küpü ile, kütlesi ise jenerasyon sayısı ile eşpotansiyel olarak değişir. Dendrimerlerin bu özellikleri onları lineer moleküllerden ayırmaktadır. Lineer moleküllerde viskozite molekül kütlesi ile doğru orantılı olarak artarken dendrimerlerde viskozite maksimum değere erişir. Bu küresel yapıya geçişin bir sonucudur[27]. Dendrimerlerin şekillerinin küresel olması ve uç grupların daha kolay ulaşılabilir durumda olmasından dolayı lineer moleküllere göre daha kolay çözünürler. Dendrimerleri star şeklinde dallanmış polimerlerle kıyaslayacak olursak; her iki yapıda bir başlangıç korunmuş olması ve dairesel olarak dallanmaların gibi özellikleri birbirine benzerdir. Aralarındaki en büyük fark dendrimerler de dalların oluşturduğu segment yoğunluğu kenarlardan uzaklaştıkça artarken star şeklinde dallanmış moleküllerde yoğunluk kor yakınlarında daha fazladır[27]. Misellerle kıyaslandığında her iki yapıda hem model hem de kullanımları amaçları bakımından birbirine çok benzemektedir. Teorik olarak misel 2 kısımdan oluşmaktadır. Bunlar çözücü ile uyumlu olmayan ve sıkı bir şekilde istiflenmiş kor kısmı ve çözücü ile uyumlu olan kabuk kısmıdır. Bu bakımdan yüzeyleri hidrofilik veya hidrofobik olarak modifiye edilmiş dendrimerlerin misel gibi davrandığı söylenebilir[27].

### **1.2.1. Dendrimerlerin Uygulama Alanları**

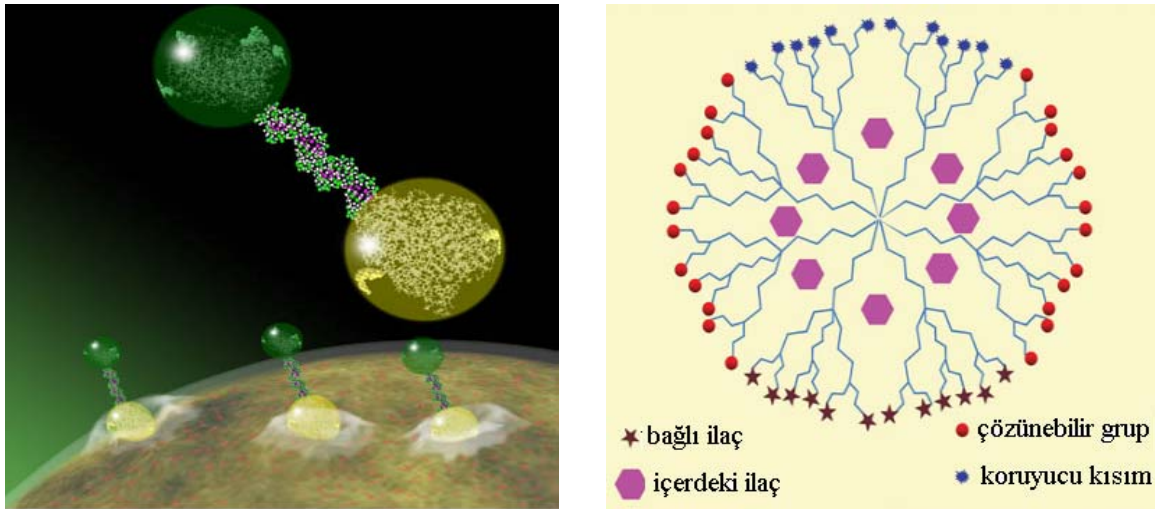
Dendrimerlerin eşsiz mimarisi, yapısal ve fonksiyonel özelliklerinden dolayı biyoloji, mühendislik, tıp gibi birçok alanda uygulamaları söz konusudur. İlaç taşınımı, iyon belirlenmesi, kataliz, bilgi saklama gibi uygulamalar örnek olarak verilebilir. Dendrimerler ilk ortaya çıktığı andan itibaren özel uygulamalara yönelik özel fonksiyonlar taşıyan dendrimerlerin hazırlanması konusunda yoğun çalışmalar vardır.

#### **1.2.1.1. Tıbbi Alanda Uygulamalar**

Dendrimerlerin tıbbi alanda bir çok uygulaması vardır. Bunlara örnek verecek olursak; MRI'da kontrast ajanı olarak kullanılmak üzere Gd(III) ile şelat oluşturan dietilen tri amin penta asetat uç grupları içeren PAMAM dendrimerler sentezlenmiştir[27,28]. Tek bir moleküle bağlı Gd(III) sayısının fazla oluşundan dolayı Gd(III)'ün vücutta bulunma süresinin monofonksiyonel analoglarla taşınım yapıldığı

durumdan daha uzun olduğu görülmüştür. Kullanımdan sonrada bu ağır metal vücuttan tamamen atılabilmektedir.

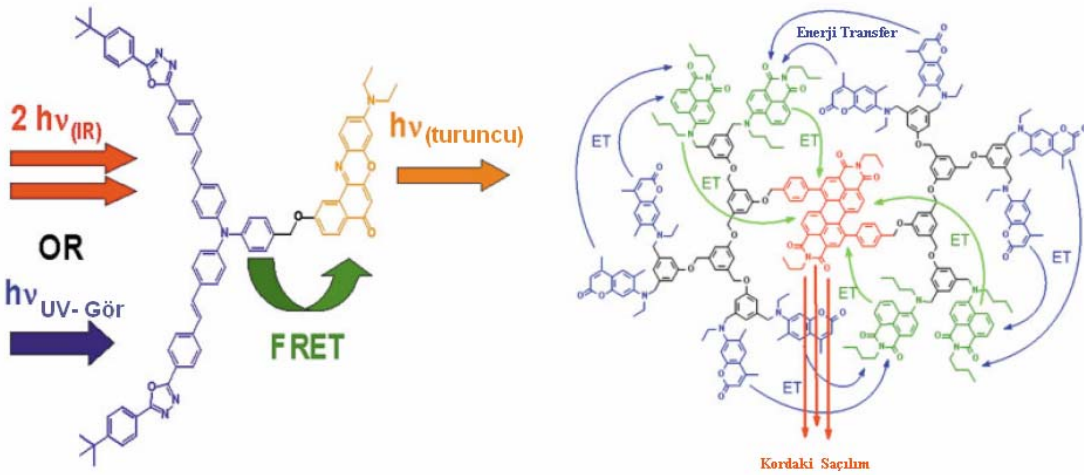
Kanser tedavisinde kullanılan Boron Nötron Yakalama terapisinde tedavinin etkili olması için suda çözünebilir ve yüksek lokal yoğunluktaki Boron yumaklarına ihtiyaç vardır. Tedavi sırasında kanserli hücreleri yok etmek için  $^{10}\text{B}$ 'un düşük enerjili füzyon ürünleri kullanılır. Boron içeren antibadi bağlı dendrimerler antijenlere karşı daha yüksek duyarlılık göstermektedir. Yapının daha büyük taşıyıcı moleküllere kıyasla daha kompakt olması penetre etmesini kolaylaştırmakta ve tedavinin verimini arttırmaktadır. Ayrıca kemoterapide kullanılan ilaçların hedeflenen bölgeye taşınması için bu ilaçlar dendrimere kırılabilen bağlarla bağlanır, yüzeye çözünürlük sağlayacak ve istenilen organa direk taşınmasını sağlayacak gruplar eklenerek tedavinin yan etkileri azaltılmaktadır. Yapılan çalışmalar dendrimerlerin toksik olmadığını ve vücuttan tamamen atıldığını göstermektedir[27].



Şekil 1.26 Dendrimerlerin ilaç salınım sistemlerinde kullanımının şematik gösterimi[36]

### 1.2.1.2. Işık Toplayıcı Olarak Kullanımları

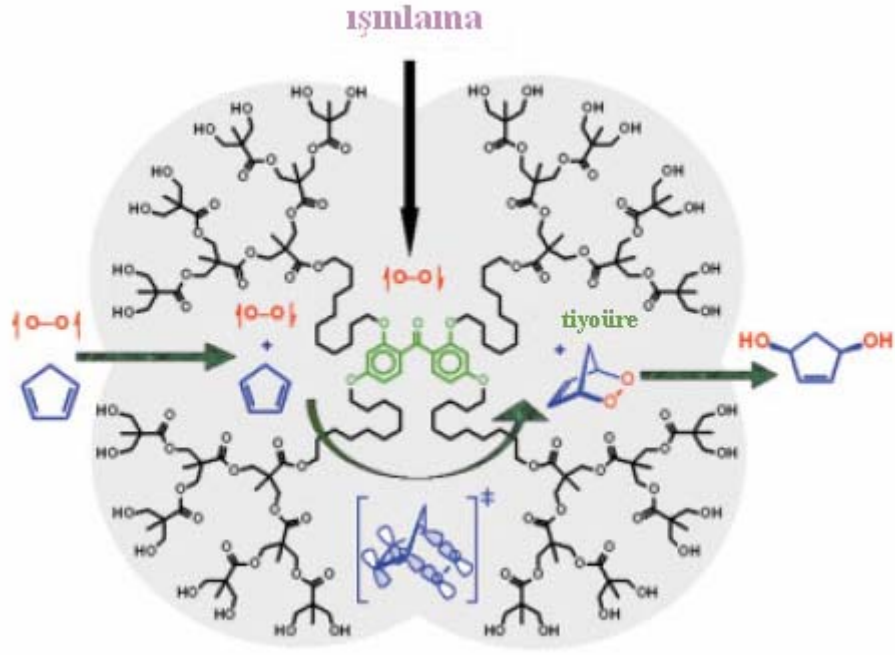
Fréchet ve arkadaşları dendrimerleri kullanarak geniş spektrumlu ışığı monokromatik ışığa ve çeşitli dönüşümlerle kimyasal enerjiye dönüştürmeyi amaçlamışlardır. Dendrimerlerin üzerinde kumarin gibi laser boya kromoforları ve merkezde ise oligotiyofen bulunmaktadır. Işık yüzeyde kromoforlar tarafından soğurulmakta ve dipol dipol etkileşimleri ile enerjinin gerçekleşeceği kora aktarılmaktadır. Yapılan çalışmalar toplanan ışığın miktarının jenerasyon sayısını arttırarak iki katına çıkarabileceğini göstermektedir. Balzani ve arkadaşları geçiş metalli komplekslerinin fotokimyasal, fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini kullanarak elektron ve protona duyarlı rezervuarlarını sentezlemeye çalışmışlardır[27].



Şekil 1.27 Dendrimerlerin ışık toplayıcı olarak kullanımlarının şematik gösterimi[27]

### 1.2.1.3. Kataliz Amaçlı Kullanımları

Son yıllarda homojen katalizörleri çözünür olmayan destek maddelerinin üzerine bağlayarak heterojen katalizörlerin pratik avantajlarını, homojen katalizörlerin verimliliği ile birleştirmeyi amaçlayan bir çok çalışma vardır. Katalizörlerin küçük küreler içerisine hapsedilmesi katalizörün küçük parçalar halinde ortama verilmesini sağlayacak ve yüzey alanını arttıracaktır. Yüzey de meydana gelebilecek kirlenmeler koruyucu kısım ile ortadan kaldırılmaktadır[27].



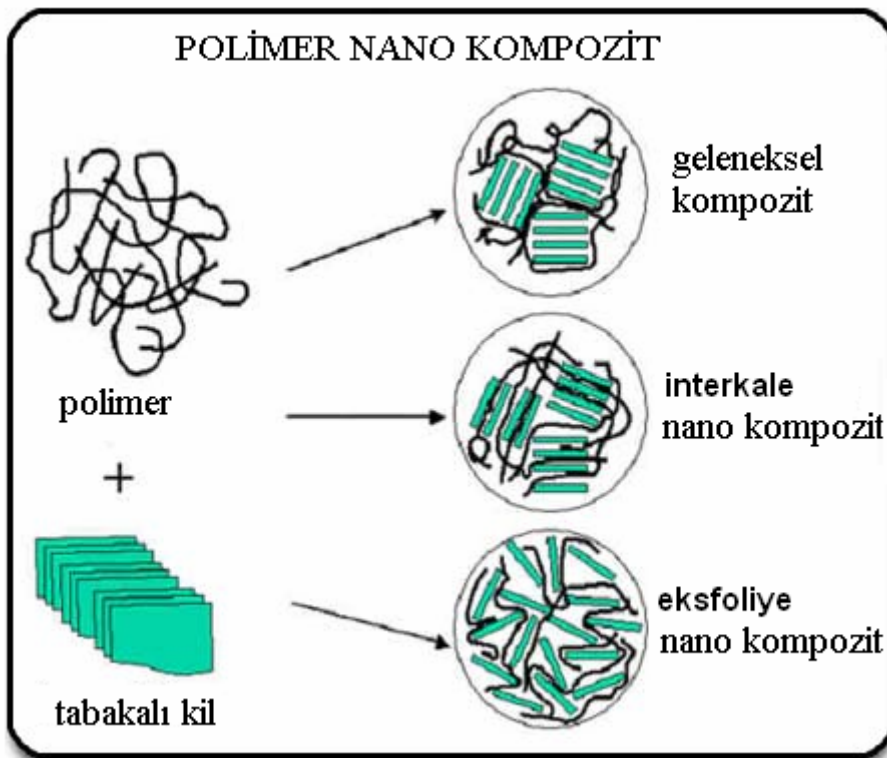
Şekil 1.28 Dendrimerlerin katalitik amaçlı kullanımlarının şematik gösterimi[27]

### 1.3 HİBRİT MATERYALLER

Hibrit malzemeler organik ve anorganik maddelerin birbirlerine kovalent bağlarla veya kuvvetli hidrojen bağları ile bağlanması sonucu oluşan organik-anorganik sistemlerdir. Bu etkileşimde amaç her iki malzemenin üstün özelliklerini birleştirerek daha üstün özelliklere sahip yeni malzemeler elde etmektir. Hibrit malzemeler aşağıda belirtilen yöntemlerle sentezlenebilmektedir

- 1- Polimer Sentez Yaklaşımı
- 2- Sol- Jel Yaklaşımı
- 3- Öncül Anorganik Jel Yaklaşımı
- 4- Heterofonsiyonel Metal Alkoksit Yaklaşımı
- 5- Fonksiyonel Nano Yapı Yaklaşımı
- 6- Template Yaklaşımı

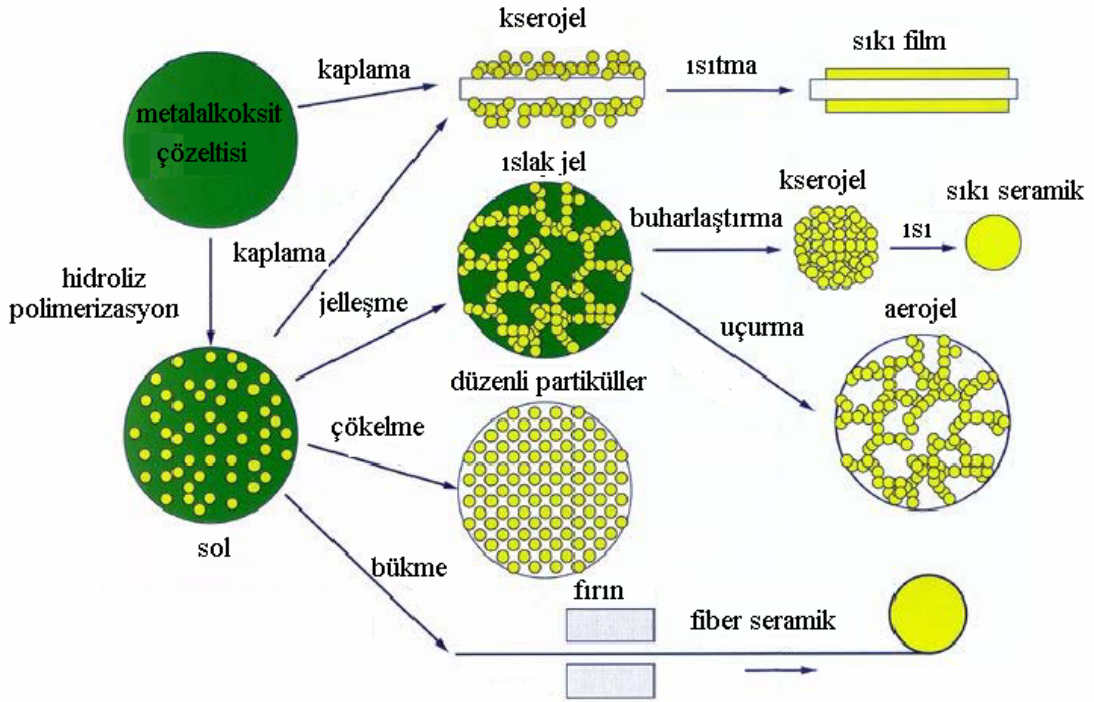
Hibrit bileşenleri moleküler, oligomer veya polimer olabilir. Hibrit malzemelerde bağlanma şekli bağlanan türlerden birisi 1- 100 nm boyutunda olduğundan bu malzemeler nano kompozit olarak da bilinmektedir. Bu nanokompozitler ormoser, nanomer, anorganik nanokompozitler ve polimerik nanokompozitler olarak bilinir. Polimer- kil nano kompozitleri Şekil 1.22 deki gibi düzenlenebilirler. Sepiolit polimer içerisinde eksfoliye yapı gösterirken diğer kil türleri geleneksel kompozit yada interkale yapıda bulunurlar.



Şekil 1.29 Kompozit malzemelerin düzenlenme şekli[37]

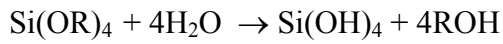
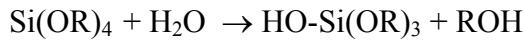
### 1.3.1 Sol-Jel İşlemi

Sol-jel prosesinin tam bir tanımını yapmak oldukça zordur. İşlem, nanometre büyüklüğündeki makromoleküller veya parçacıkları içeren kolloidal çözelti yani sol üzerinden jel konumuna dönüşmeyi içerir. Sol-jel prosesinin temeli anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur. Bu proses bir çözücüde bulunan metal okso polimerlerin büyüüp gelişmesinden faydalanarak makromoleküller elde edilebilen bir yöntemdir. Moleküler bir öncülden başlayarak, bu öncülün kimyasal yapısı ile kontrol edilebilen hidrosilasyon-kondenzasyon reaksiyonları üzerinden makromoleküler bir oksit ağı elde edilebilmektedir. Böylelikle, saydam metaloksit sol ve jelleri hazırlanabilmektedir[41]. Aşağıdaki şekilde sol-jel prosesi kısaca özetlenmektedir.

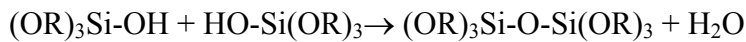


Katı partiküllerin sıvı içerisindeki kolloidal süspansiyonu “sol” olarak bilinmektedir. Sol-jel prosesinde değişik fonksiyonel grup içeren metal veya ametal kolloidleri, metal organik bileşikler ile hazırlanmaktadır. Metal alkoksi bileşikleri organometalik bileşik değildir. Çünkü metal-karbon bağına direk olarak içermemektedir. Genel olarak (RO)<sub>n</sub> E-X-A şeklinde gösterilen metal alkoksitler su ile çok iyi reaksiyon verdiklerinden sol-jel işleminde sol hazırlamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Sol-jel işleminde önemli olan, tepkimeleri olan reaktiflerin çözeltilerinin hazırlanabilmesidir. Eğer çözeltisi hazırlanabilirse, bu işlemde çıkış maddesi olarak asetatlar, nitratlar/formiyatlar gibi kolay iyonlaşabilen tuzlar ile ZrO(NO)<sub>3</sub> gibi ağ oluşturan tuzlar, ağı modifiye edebilen oksitler (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O), kelat yapıcı ligantlar (diketonlar), aminler, açılmatlar ve metal alkoksi bileşikleridir. Bunlardan en önemlileri metal alkoksi bileşikleridir[41].

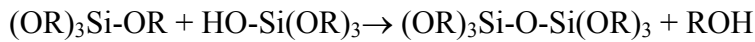
Sol-jel işlemi metal alkoksi bileşiği kullanılarak uygulandığında önce metal alkoksi bileşiği kısmen veya tamamen su ile hidroliz olmaktadır,



daha sonra hidroliz olan iki molekül kondense olarak aşağıdaki yapıyı oluşturmaktadır.

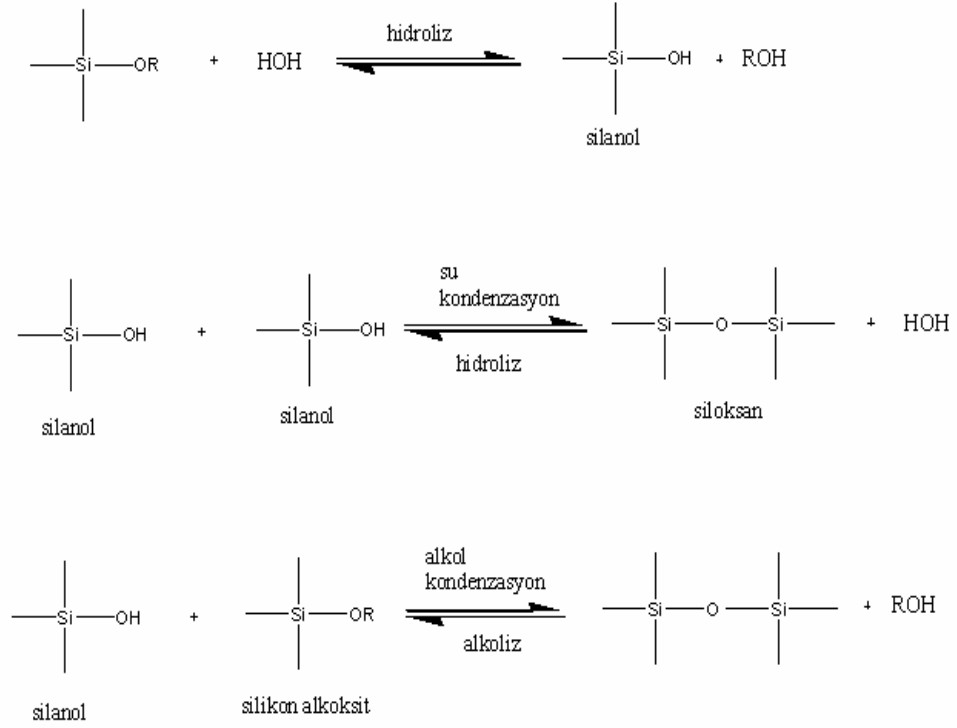


veya



Kondensasyon sonucunda su veya alkol gibi ürünler açığa çıkmaktadır. Bu tür reaksiyonlar alkol veya su eliminasyonuna devam ederek polimerizasyon ile daha büyük ağ yapılarını oluşturmaktadır[41].

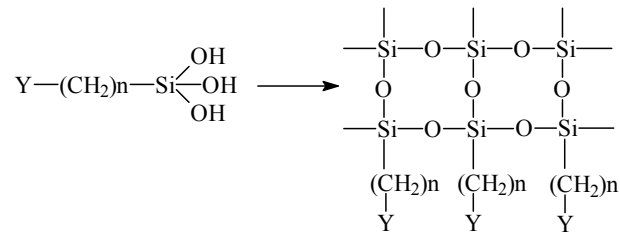




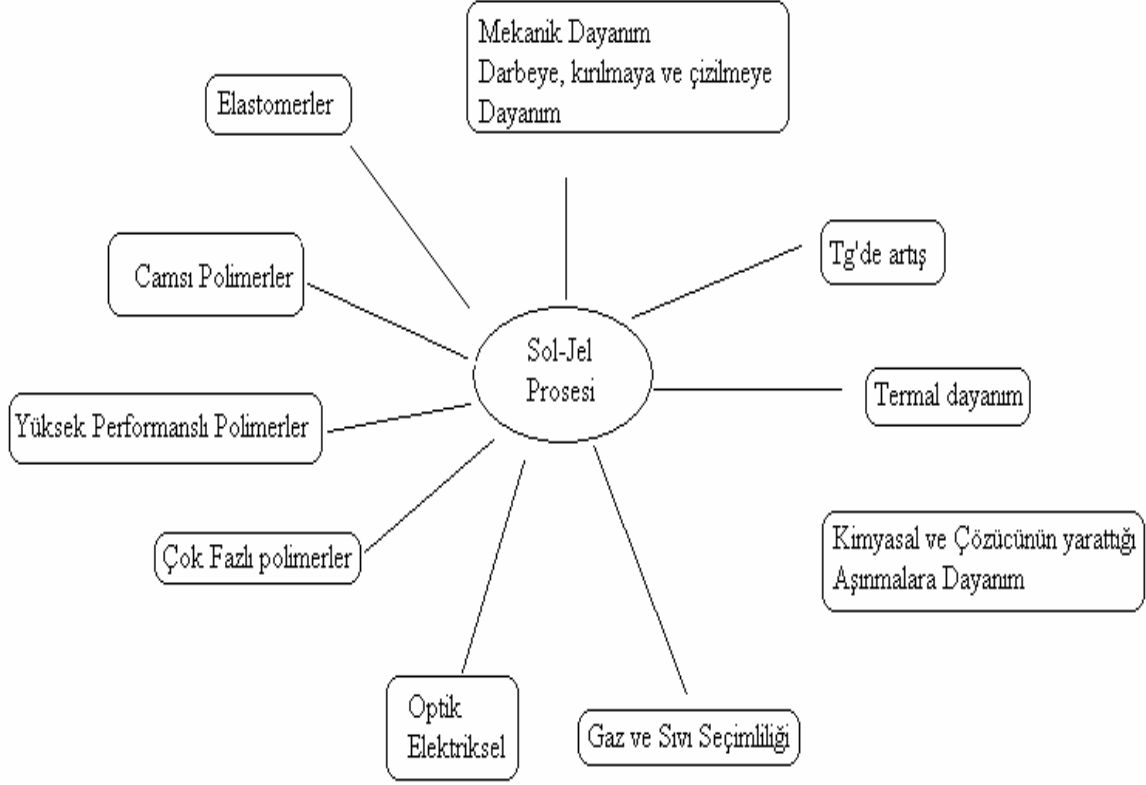
Şekil 1.31 Sol-Jel basamakları

Bu reaksiyonlar en son bağ oluşana kadar devam eder ve oluşan makro yapı jel olarak bilinir. Jel katı iskelet yapısı içerisinde sürekli bir sıvı faz içermektedir[41].

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



Şekil 1.32. Seramik malzeme eldesi



Şekil 1. 33 Sol-Jel Prosesinin kullanım alanları[37]

Sol-jel teknolojisinin tarihsel gelişimine kısaca göz atıldığında, 1800'den 1950'ye kadar olan çalışmalarının büyük çoğunluğunu seramik malzemelerin hazırlanması, yüzey kaplamaları ile katalitik uygulamalar oluşturmaktadır. Organik-anorganik hibrit malzemelerin hazırlanması ise son yıllarda çalışılan konular arasında yer almaktadır[41].

Sol-jel teknolojisi;

- a. Yeni malzemelerin sentezi
- b. Bilinen malzemelerin özelliklerinin istenilen şekilde değiştirilerek güçlendirilmesi

şeklinde, araştırma konularını oluşturmaktadır.

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

Gözenekli jeller organik polimerlerle etkileştirilerek renkli ve şeffaf, yoğun kompozitler elde edilebilmiştir. Bu kompozitler çok özel mekanik ve optik özelliklere sahiptirler. Organik boyalar, bu özel optik özellikler sahip kompozitler elde edilirken, jel çözeltileri içinde dispersiyeye edilmektedir. Bu yeni kompozitler optik data banklarının renkli lazerlerin yapımında, foto iletkenlik alanlarında kullanılmaktadırlar[41].

Yüksek sıcaklık uygulamasından sonra, oksit jellerinin gözenekli bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. Bu jeller, dolayısıyla filtre ve membranların yapımında kullanılabilirler. Şimdiye kadar kullanılan filtreler organik kökenlidirler. Ancak kimyasal dayanıklılık bakımında yüksek sıcaklık uygulaması dolayısıyla oksit membranlar daha üstündürler. Alüminadan yapılan filtreler, bir çok çözeltinin hatta küçük gözenekleri sayesinde bazı gazların ayrılmasında bile kullanılabilirler. ZrO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> gibi oksitlerinde membranları yapılmış olup kullanıma sunulmuştur.

Sol-jel prosesinin en çok kullanıldığı alanlardan birisi de kaplamacılıktır. Sol-jel prosesi kaplamayı çok kolay hale getirmekle kalmayıp, çok az saf madde sarf edildiğinden aynı zamanda ekonomik hale de getirmektedir. Cam ve aynalar, çift görüntüleri ve yansımaları yok etmek amacıyla silikat ve borosilikat kökenli kaplamalarla kaplanmaktadır. Bunun yanında geçirgenliği artırıcı veya sertliği artırıcı kırılma gücü önleyici gibi kaplamalar geliştirilmiştir. Diğer sayabileceğimiz uygulama alanlarından bazıları şunlardır; resimleme teknikleri, elektrokromik aygıtların yapımı, katıhal lazerler, luminesent solar yoğunlaştırıcılar, optik hafıza için fotokromikler, lineer olmayan camlar, optik sensörler, optik nanokompozitler, aerogeller, geri dönüşümlü katotlar, ferroelektrik seramiklerin yapımı, elektrik ve magnetik malzemelerin üretimi[41].

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

- Kimyayı temel esas alması, düşük sıcaklıkta çalışabilmesi
- Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle homojenleşmenin moleküler seviyede sağlanması başarılmaktadır.

- Faz oluşumunun denetlenebilmesi
- Çalışma prosesi için basit kalıplar ve atmosferik ortam yeterli olmaktadır
- Organik çözücüler kullanılabilir
- Sollerin viskozitesinin düşük olması nedeni ile ince kaplama filmleri hazırlamak oldukça kolaydır
- Değişik şekiller verilebilme kolaylığı.(elyaf, ince film, köpük, optik malzemeler, işlenmiş yüzeler vb.).
- Reaktanların saflığıdır.

Soj- jel prosesinin bu avantajları yanında dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar;

- Jelleşme veya jellerin kurutulması sırasında büyük büzölmeler meydana gelmektedir
- Oksit ağında çok fazla miktarda gözeneğin bulunması bunların kontrol edilemediği durumlarda problemlere sebep olabilir
- Ortamda oluşabilen fakat istenmeyen hidroksil ve organik kalıntıların uzaklaştırılmasındaki zorluklar
- Çıkış maddelerinin pahalılığı olarak sıralanabilir.

Sol-jel prosesi kısaca; monomerlerin parçacıklar oluşturmak üzere polimerleşmesi, parçacıkların büyümesi, parçacıkların bir zincir ve daha sonra bir network olarak birbirine bağlanması ve jelin kıvamının artması şeklinde üç aşamada gerçekleşir[41].

## 1.4 KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

### 1.4.1 Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz yöntemleri, bir örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemlerdir. Termal analiz cihazlarının ölçüm temeli, analiz edilecek maddenin belirli bir program altında ısıtılması yada soğutulması ile verilen sıcaklığa bağlı olarak maddedeki değişimlerin ölçülmesi ve bu değişimin sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmesi işlemine dayanmaktadır. Maddelere ısıtma veya soğutma işlemi uygulandığında maddede çeşitli değişiklikler gözlenebilir. Maddenin hal değiştirmesi, maddenin entalpisindeki değişimler, yapıdaki uçucu bileşenlerin belli sıcaklıklarda yapıdan uzaklaşması sonucu ağırlık kayıpları, belirli sıcaklıklarda maddenin ortamdaki gazlarla reaksiyon vermeleri ve bunun sonucu olarak ağırlık artışları, genleşme ve büzülme gibi maddenin boyutundaki değişimler ve aynı şekilde sıcaklığa bağlı olarak maddenin elektriksel direncindeki değişimler sıcaklığın etkisi ile madde de meydana gelen değişikliklere örnek olarak verilebilir. Bütün bu değişimlerin ölçüm yöntemleri termal analiz yöntemleridir[32].

Çizelge 6: Termal Analiz Metotları ve Ölçülen Nicelikler

Termal Metod	Simgesi	Ölçülen Nicelik
Termogravimetrik Analiz	TGA	Örneğin Ağırlığındaki Değişme Miktarı
Diferansiyel Termal Analiz	DTA	Isı Alış-Verişi
Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	DSC	Kalorimetrik Ölçüm
Termal Mekanik Analizör	TMA	Örnek Boyutundaki Değişim
Elektrotermal Analiz	ETA	Sıcaklık ve Direnç Değişimlerinin Ölçülmesi
Isıl İletkenlik Analizi	TCA	Sıcaklık ile Isıl İletkenliğin Değişiminin Ölçümü
Evolved Gaz Analizör	EGA	Örnekten Uzaklaşan Gazların Analizi

Bu tip termal analiz yönteminin diğer analiz yöntemlerinden farklılığı numune üzerinde analizden önce herhangi bir ek işlem yapılmamasıdır. Bu nedenle termal analiz yöntemi diğer analiz yöntemlerine göre zahmetsizdir. Termal analiz yöntemleri günümüzde oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Kalite kontrol, kirlenmeyi önleme, Proses kontrolü, maddelerin uygunluk tetkikleri termal analiz yöntemlerinin kullanım alanlarına örnek olarak verilebilir. Gıda, yarı iletkenler, patlayıcılar, metal, seramik, cam, polimer ve ilaç sektörleri bu yöntemin kullanıldığı sektörlerdendir. Maddenin uygulanan ısı ile nasıl değiştiğini, hangi sıcaklıklara kadar bozulmadan kaldığını, kavurma, kurutma, buharlaştırma işlemi için hangi sıcaklıkların elverişli olduğunun bilinmesi bu sektörler için önem taşımaktadır[32].

#### **1.4.1.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Termogravimetri yönteminde sıcaklık artışına karşın örneğin kütlesindeki değişim ölçülmektedir. Bu değişim sıcaklık- kütle eğrisi veya sıcaklık- % kütle kaybı eğrisi ile görülmektedir. Bu eğrilere termogram adı verilir. Madde de meydana gelen kütle değişimlerinin nedenlerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz[32].

- 1- Su, etanol gibi uçucu bileşiklerin maddenin yapısından uzaklaşması
- 2- Maddenin belirli bir sıcaklıkta ayrışması
- 3- Maddenin belirli bir sıcaklıkta ortamdaki gazlarla tepkime vermesi
- 4- Maddenin yüksek sıcaklıklarda bozunması

Hal değişimleri maddede kütle kaybına sebep olmadığından dolayı TGA ile incelenmez. Termogravimetrik analiz cihazları beş ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; terazi, ısıtma cihazı, sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi, kütle ve sıcaklık değişimlerini kaydeden sistem ve atmosfer kontrol düzeneğidir. Analiz sırasında madde ısıtılırken örneğin kütlesindeki değişim bir mikro terazi ile sürekli ölçülür. Analiz işlemi hava atmosferinde yapılabileceği gibi herhangi bir özel atmosfer (azot, argon... vb.) koşulunda da yapılabilir. Isıtma işlemi 1250 °C ye kadar yapılabilir. TGA cihazının kullanım alanlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz

- 1- Maddelerin Bozunma Sıcaklıklarının Belirlenmesinde: Bütün organik maddeler belirli sıcaklığa kadar dayanıklılık gösterip bu sıcaklığın üstündeki değerlerde

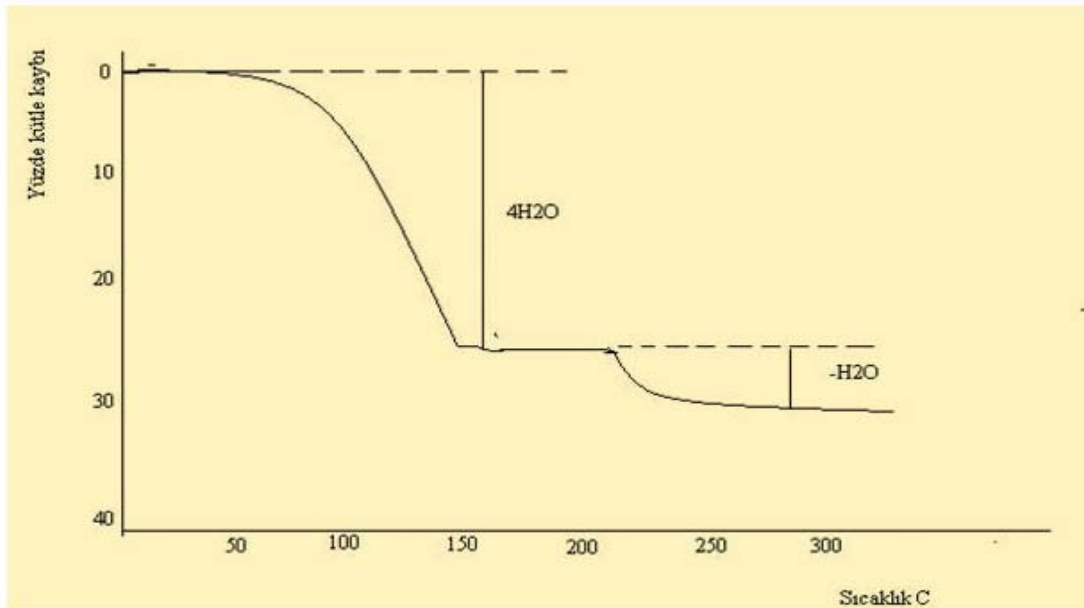
bozunurlar. Bu sıcaklıkta büyük bir pik düşüşü görülür bu şekilde maddenin bozulma sıcaklığı belirlenebilir.

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

3- Aktivasyon Enerjisi Ölçümü: Aktivasyon enerjisi maddenin kararlılığını belirlemede kullanılmaktadır. Önce örneğin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri elde edilir. Daha sonra numunenin aynı oranda bozulduğu sıcaklıklar ( $T_1$ ,  $T_2$ ...) elde edilir. Aşağıdaki formülden yararlanılarak da aktivasyon enerjisi bulunur

$$\text{Log} (\Phi_1 / \Phi_2) = 0.4567 E/R (1/T_2 - 1/T_1) [32]$$

4- Maddedeki Suyun Hesaplanması: Bileşiklerdeki suyun miktarının bilinmesi çok önemlidir. Diğer yöntemlerle su miktarının belirlenmesi zaman alıcı ve çok zahmetli bir işlemken bu analiz yönteminde su miktarının belirlenmesi çok kolay bir şekilde yapılmaktadır.



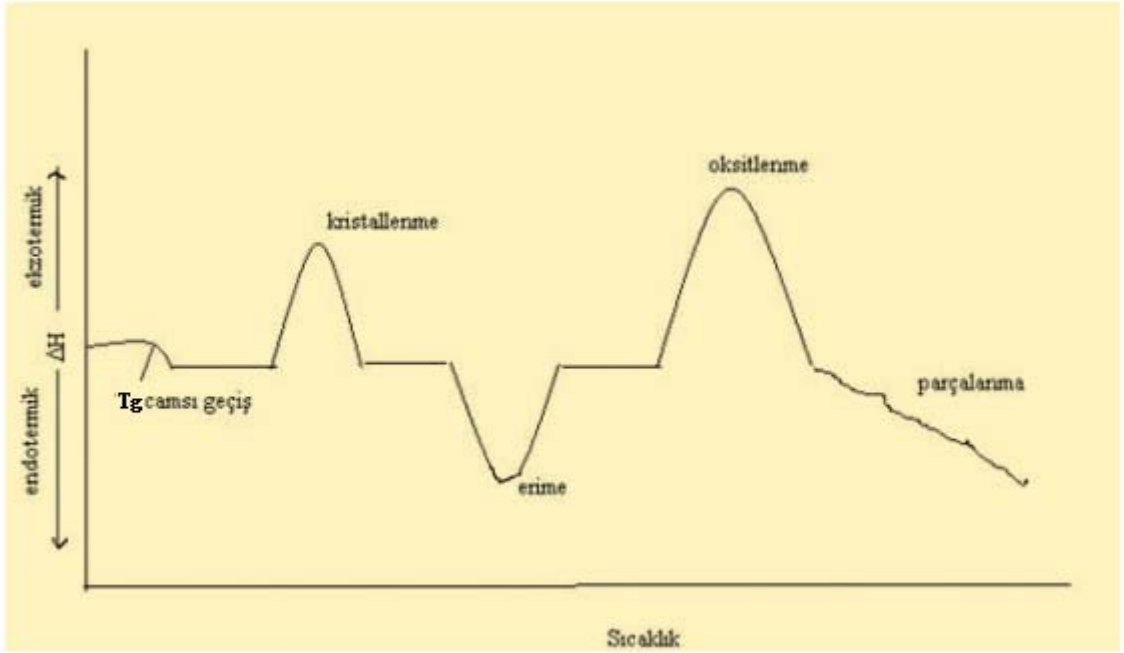
Şekil 1.34 Bir numunedeki nemin TGA yöntemi ile belirlenmesi[38]

### 1.4.1.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu analiz yönteminde örnek ile termal olarak inert bir referansa aynı sıcaklık programı uygulanarak bu iki madde arasındaki sıcaklık farkı ölçülür. Eğri sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. Örnek ile numune arasında aşağıdaki durumlarda sıcaklık farkı söz konusudur[32].

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

Bu olaylarda  $\Delta H$  değeri pozitifse reaksiyon endotermik,  $\Delta H$  değeri negatifse reaksiyon ekzotermiktir.



Şekil 1.35 Endotermik ve ekzo termik piklerin DTA da gösterimi[38]

DTA'nın kullanımı TG'den kullanımından daha yaygındır. Bunun nedeni DTA'nın sadece kütle değişimini ölçme ile sınırlı olmamasıdır. Isının absorplandığı veya verdiği her türlü tepkime DTA da görülebilir. Endotermik olaylara erime, buharlaşma,



süblümleşme, absorpsiyon ve desorpsiyon örnek olarak verilebilir. Adsorpsiyon genellikle ekzotermik bir olaydır. Kristal faz değişimleri veya kimyasal tepkimeler endotermik olabileceği gibi ekzotermik de olabilir. DTA eğrileri hem nicel hem de nitel analizlere uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta görüldüğü veya şekli örneğin bileşimi hakkında fikir verebilir. Pikin alanı tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı fırının sıcaklığı, ısıtma hızı, örneğin tanecik boyutu gibi parametrelerden etkilenir. Bu nedenle örnek analizden önce iyice öğütülmeli ve madde miktarı hassas olarak tartılmalıdır. Örnek alümina veya platin kaplara konulabilir. Eğer çok yüksek sıcaklıklara çıkılmayacaksa alümina eğer yüksek sıcaklıklara çıkılacaksa platin kap kullanılmalıdır. Örnek miktarı ile referans miktarı aynı olmalıdır[32]

#### **1.4.1.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)**

Bu analiz yönteminde örnek ile referansa aynı sıcaklık programı uygulanırken örnekte ve referansta bir değişiklik olması durumunda örneğe veya referansa dışardan sıcaklık eklenerek her iki maddenin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri ilave edilen bu ısının sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilir. Bu egride oluşan piklerin altında kalan alan tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile doğru orantılıdır. Pik yüksekliği tepkime hızı ile doğru orantılıdır. Örnek madde ile referans arasındaki ısı kapasitesi farkı taban çizgisinin yer değiştirmesi şeklinde görülecektir. Isıtma hızı, ısı iletkenliği, örnek boyutu, örnek miktarı gibi etmenler DSC eğrileri üzerinde çok az etkilidir. Bu nedenle DSC eğrileri daha hassas ve daha net bir sonuç verir. DSC de bir maddenin camsı geçiş, kristallenme, erime, oksitlenme, bozunma vb. olaylarının tamamı görülebilir. Ayrıca maddenin saflığının belirlenmesi gibi özel analizlerde çok rahatlıkla yapılabilir. Bu analizde örnek ile referans maddesi birbirinden yalıtılmış ayrı kaplara konulur. Isıtıcılar örnek ile referans hücrelerine mümkün olduğunca yakın konulmuştur. Bu kısımlar arasında bir sıcaklık farkı gözlemlendiğinde soğuk olan tarafa sıcaklık farkı eşitlenene kadar ısı verilir. DSC'nin kullanım alanlarını aşağıdaki gibi özetleyebiliriz[32].

1-Erime Noktası ve Erime Enerjisinin Ölçümü: Sadece erime noktasının ölçümünde DTA yöntemi ile de yapılmakla birlikte burada sadece kalori bazında ölçümler yapılmaktadır. Buda yeterli olmamaktadır. DSC de hem kalori hem de sıcaklık bazında ölçümler yapılmaktadır.

2-Kristalizasyon Ölçümleri: Bazı polimerler kısmen kristalize olurlar ve bu kristalizasyon termal analiz ile kolayca belirlenebilir.

3- Isı Kapasitesinin Ölçülmesi: DSC de taban çizgilerinin durumu maddenin ısı kapasitesi ile orantılı olduğu için maddenin ısı kapasitesi, ısı kapasitesi bilinen standart bir maddenin taban çizgileri ile karşılaştırılarak bulunabilir.

#### 1.4.2 Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FT-IR)

Moleküller üzerine belirli dalga boyunda bir ışın düşürüldüğü zaman molekülde titreşim, dönme veya elektronik özelliklerinde değişimler meydana gelebilir. Elektronik geçişleri UV spektroskopisi incelerken titreşim ve dönme seviyelerindeki değişimleri FT-IR inceler. Dönme ve titreşim geçişlerinin enerjileri elektronik geçiş enerjilerinden daha düşüktür. Bu nedenle bu geçişlere neden olan ışınlar IR ışınlarıdır. IR spektrofotometreleri dalga boyuna veya dalga sayısına karşı absorpsiyon veya geçirgenliği kaydeder. Standart spektrofotometreler 2,5-25  $\mu\text{m}$  aralığını kapsar. 400-4000 nm aralığında bir spektrum elde edilir. Bu spektrumun 400- 1200 nm arasına parmak izi bölgesi denir ve bu bölgede molekülün kendisine has titreşimleri gözlenir. 1200- 4000 arasında moleküldeki grupların ayrı ayrı titreşimi gözlenir. IR ışını üç kısma ayırılır. 12500- 4000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine yakın IR, 4000- 400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine orta IR, 400-40  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine uzak IR adı verilir. Madde IR ışınlarını absorpladıkça iki tür moleküler titreşim hareketi gözlenir. Bunlar[32]

1- Gerilme Titreşimi

2- Eğilme Titreşimi

Gerilme titreşmesinden molekülde eksenleri boyunca uzama ve kısalmaların olduğu anlaşılır. Simetrik ve asimetrik gerilme olmak üzere iki çeşit gerilme vardır. Eğilme titreşimlerinde aynı atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içerisindeki hareketleri ile anlaşılır. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türdür. Bunlardan düzlem içi eğilme titreşimleri eğilme ve makaslamadır. Düzlem dışı eğilme titreşimleri dalgalanma ve burulmadır. İnfrared absorpsiyon spektroskopisi, yapısal analizde evrensel olarak uygulanan hızlı, ekonomik ve fazla örnek gerektirmeyen bir yöntemdir. Bu teknik çok yönlü olup hem kristal yapı çalışmalarının fiziksel parametrelerinin incelenmesinde hem de iki madde arasındaki

ilişkiyi ve maddenin saflığını kontrol etmede oldukça sık kullanılmaktadır. Her maddenin IR spektrumu o madde için karakteristiktir. IR nin kullanım alanlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

1- Yapı Tayini: IR spektrumu o madde için karakteristik pikler verir. Böylece spektrumu maddede hangi grupların olduğunu dolayısıyla maddenin yapısını anlamamızı sağlar. Ayrıca madde yapısının değişmesi ile karakteristik piklerin yerinin değişmesi de önemlidir.

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

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

4- Atomlar Arasındaki Bağ Açısı ve Uzunluklarının Belirlenmesi: IR teorisinde olduğu gibi titreşim hareketinin frekansı kuvvet sabitleri ile orantılıdır. Kuvvet sabitlerinden ise bağ uzunluklarını ve bağ hesaplama olanağı vardır.

5- Saflık Kontrolünde: Madde safsızlık içerdiği zaman saf maddenin spektrumundan farklı bir spektrum verir. Bazı piklerin sivriliği kaybolur ve bazı yeni pikler gözlenir.

Infrared spektrofotometrelerinin kayıt hızı düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı dezavantajları vardır. Spektrum kaydı dakikalar aldığı için hızlı işlemlere, örneğin kromatografi kolonu çıkışındaki maddelere uygulanamaz. Günümüzde infrared spektrum kaydı için yeni bir yöntem olan Michelson interferometresi kullanılmaktadır. İnterferogramın fourier dönüşümünü yapmak için bilgisayardan yararlanır. Fourier transform infrared spektrofotometrelerinin eski yöntemlere göre birçok faydası vardır. Her dalga boyunu tek tek taramadığı için spektrum saniyelerde alınır. Yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir. Spektrumlar dijital olarak kaydedildiğinden spektrumlar karşılaştırılarak kıyaslama yapılabilir.

### 1.4.3 X-ışını Kırınımı Yöntemi (X-Ray)

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

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Eğer belirlenmemiş bir örneğin küçük bir kristali X ışın demetine yerleştirilirse, X ışınları numunenin arkasına yerleştirilmiş bir fotoğraf film üzerine madde tarafından kırılarak yansır. Film üzerindeki çizgilerin pozisyonu kristal kafes yapısı ile ilgilidir ve standart X ışını kırılma verisine bir referanstır. Böylece yapı aydınlatılır. Katı maddelerin çoğu kristaldir. Kristaller ise düzlem yüzeylerinin 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 yapı taşlarının uzayda dizilişi ile oluşturulur. Basit kristallerde en küçük yapısal birimler tek atomlardır. Ancak en küçük yapısal birimi birkaç atom veya molekül olabilir. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bu bazın tekrarlanması ile kristal oluşur. Bir örgü  $a_1, a_2, a_3$  gibi üç temel öteleme vektöründen oluşur. Uzayda bir kristal düzlemi, aynı doğru düzlemi üzerinde olmayan üç nokta ile belirlenir. Eğer bu noktalar farklı birer kristal ekseninde yer alıyorsa düzlemi belirten noktaların koordinatları  $a, b, c$  gibi örgü sabitleri ile verilir. Ancak kristal analizleri için daha kullanışlı bir yöntem, her bir düzlem indisleri tanımlanmasıdır. Bu indisleri belirleyen kurallar şunlardır.

- Belirtilmek istenen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalar örgü sabitleri  $a, b, c$  cinsinden bulunur
- Bu sayıların tersleri ve aynı orana sahip en küçük tam sayı elde edilecek şekilde indirgenir. Bir parantez içerisinde  $(hkl)$  gösterilen bu sayı kümesi o düzlemin indisi olur.
- $(hkl)$  indisleri bir düzlemi veya birbirine paralel tüm düzlemleri belirtir. Bir düzlem eksenlerden birini negatif tarafta keserse buna karşılık gelen indis negatif olur ve indisin üzerinde  $-$  işareti olur.

X –ışınları ile yapılan kristalografi çalışmalarında tek kristal ve toz kırınım yöntemi kullanılır. Tek kristal yönteminde, X-ışınları bir kolimatör yardımı ile filtre edilerek

dönen bir eksen üzerine takılı olan örnek kristalin üzerine düşürülür ve kırınımına uğrayarak kristalden çıkan demet kristali saran fotoğraf filmi üzerine kaydedilir. Bu metot da 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 önemli avantaj ortaya çıkan yansımada kristalin ayrı düzlemler takımına ait yansımaların birbirinden kolayca ayrılabilmesidir. Toz kırınım yöntemi kristal yapı hakkında bilgi edinmek için en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu yöntemin en büyük avantajı tek kristal kullanmadan kristalin desenini bulmayı mümkün kılmasıdır. Bu yöntemde toz haline getirilmiş kristal örneklerin üzerine belirli doğrultuda tek dalga boylu X- ışını gönderilir. Kristaller bu ışının geliş doğrultusuna göre yönelimleri değişik olmalıdır. Bu şekilde yönelen kristallerden pek çokları da uygun doğrultuda olacak ve hatta birbirlerinden çıkan kırınımına uğramış ışın demetlerini de kuvvetlendirmektedir. Toz örneğin kütlesi olası tüm eksenler üzerinde bir kez çevrilen tek kristal gibi düşünülebilir ve kristalin verileceği tüm parıldamaları verebilir[32].

#### **1.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

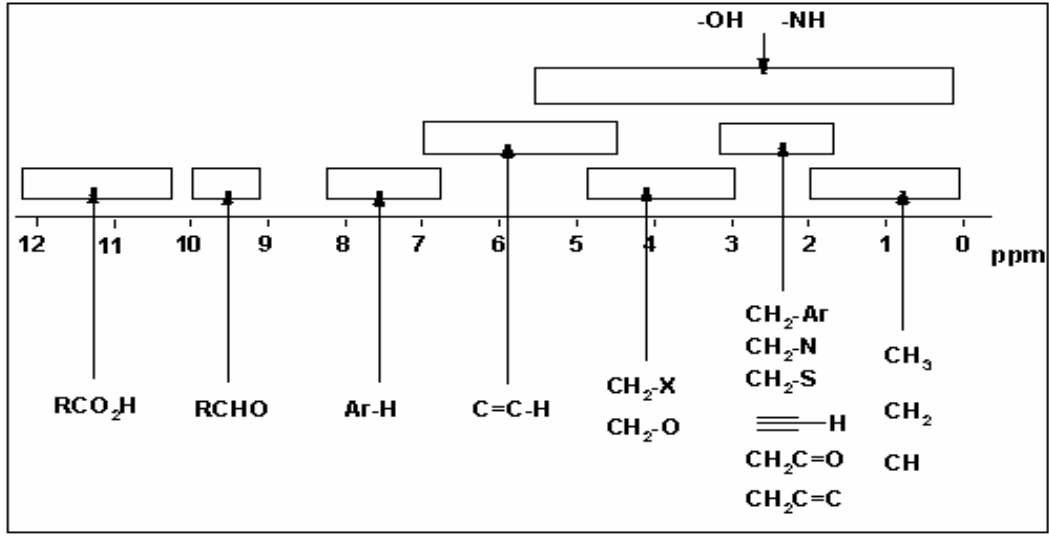
Optik bir mikroskop da bir ışık kaynağı, lenslerden geçirilen ışınları örneğe yansıtır ve örnekte yansıyan ve kırılan ışınlar farklı dalga boylarında gözümüze gelir ve beynimizde bir desen oluştururlar. Elektron mikroskopları da benzer bir mantıkla çalışır. Elektronlar kaynaktan örneğe yollanır ve bazı değişimlere uğradıktan sonra bir dedektör de toplanır ve görebileceğimiz bir hal alır. Taramalı elektron mikroskobun da en üst kısımda üzerinden akım geçirildiğinde etrafa elektron yayan tungsten bir filament bulunmaktadır. Filamentin hemen altında uygulanan potansiyel farka göre aşağıya inecek elektronların hızına karar veren ve ortalarında birer delik içeren anot ve katot levhalar yer almaktadır. Burada hızlanan elektronlar mikroskobun gövdesini oluşturan ve elektromanyetik lensler içeren kolon bölgesine aktarılır. Kolon bölgesinde yukarıdan dağınık gelen elektronlar lensler yardımı ile odaklanarak ince bir spot haline getirilir ve ne kadar miktarın alta geçtiğine karar verilir. Son aşamada yer alan tarama sarımları ise numunenin bir uçtan bir uca sırayla taranmasını sağlar. Yüksek hızda gelen elektronlarla bombardıman edilen numune çarpışmalar sonucu ikincil elektronlar( SE), geri saçılım elektronlar (BSE) ve karakteristik X ışınları yayar. Numunenin hemen üzerinde konumlanmış olan SE dedektör ve BSE dedektör kendilerine uygun sinyalleri

algılayıp bir takım işlemlerden geçirdikten sonra ekranda gri seviye farkına dayalı bir görüntü farkı oluşturur. X- flash dedektör ise algıladığı karakteristik X ışınlarının enerjilerini değerlendirerek periyodik tabloda bor ile uranyum arasındaki elementleri tespit eder. Elektron mikroskopları, numune üzerine gönderilen elektronların ve yayılan sinyallerin havada bulunan atomlarla etkileşimini engellemek amacıyla yüksek vakum ortamında çalışılmaktadır. Elektron mikroskobun da incelenecek numunelerin vakum altında bozunmayan, katı halde, nemden ve tozdan arındırılmış, iletken yüzeyli olması gerekir. Yüzeyi iletken olmayan örnekler mikroskoba konulmadan önce görüntüyü engellemeyen çok ince iletken bir tabaka(Au, Pd veya Cu) ile kaplanarak incelenmelidir[32]

#### 1.4.5 NMR

Çekirdeklerin 4-9000 MHz(75m- 0.33m) aralığındaki Radyo frekansı aralığındaki elektromanyetik ışınların absorpsiyonuyla dönme enerjisi seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. NMR spektroskopisi kovalent bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılır.  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  gibi NMR lar bulunmaktadır. NMR atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı fiziksel bir olgudur. Tek sayılı nükleon içeren tüm çekirdekler ve çift sayılı olan bazı çekirdeklerin manyetik momenti vardır. NMR bir manyetik çekirdeği incelemek için onun manyetik momentini dışardan uygulanan kuvvetli bir manyetik alan ile aynı doğrultuya sokar, sonra momentlerin yönlenmesi ile bir elektromanyetik dalğanın etkisi ile bozulur. Manyetik alan tarafından yönlendirilmiş olan çekirdeğin momentinin yer alabileceği iki enerji seviyesi vardır. Bunlardan biri manyetik alanla aynı yönde olan düşük enerjili bir seviye, diğeri manyetik alana ters yönde olan yüksek enerjili bir seviyedir. Bu iki seviye arasındaki enerji farkına karşılık gelen frekansta bir foton soğurulursa moment bir an yön değiştirir dolayısıyla o frekansta bir rezonans gözlenir. NMR spektroskopisi bir molekül hakkında fiziksel, kimyasal ve yapısal bilgi edinmek için kullanılan başlıca tekniklerden biridir. Biyolojik moleküllerin çözelti içinde üç boyutlu yapıları hakkında ayrıntılı bilgi veren tek tekniktir[39].

Tablo 3: NMR da Farklı Gruplara Ait Piklerin Gösterimi

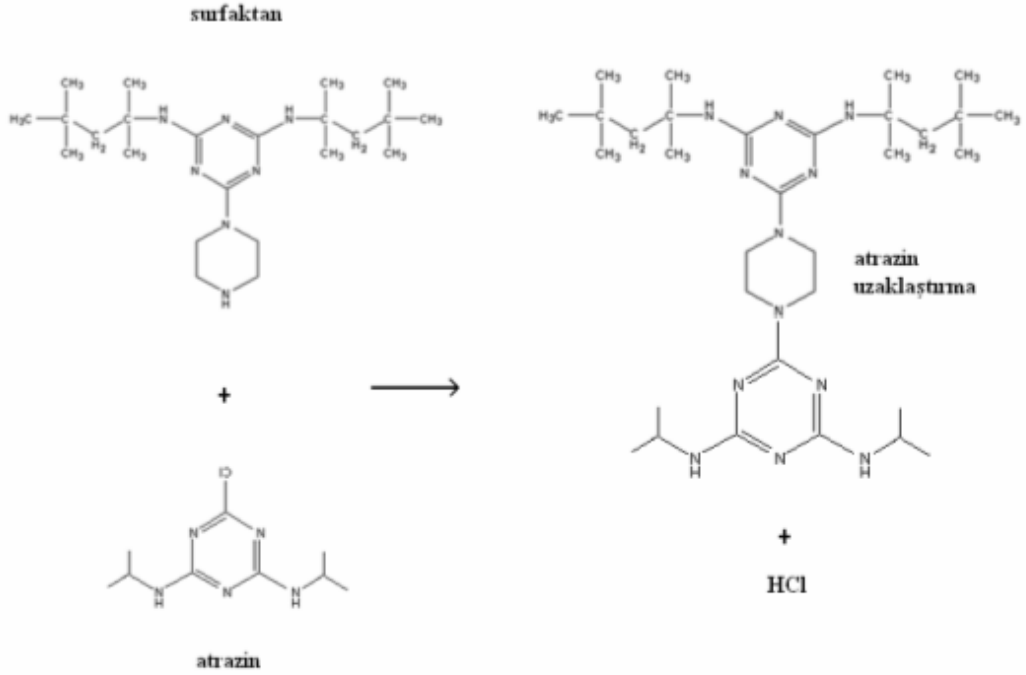


## 1.5 TEZİN AMACI

Bu tez kapsamında çalışılan melamin dendrimerin killerle oluşturmuş olduğu hibrit materyal sudaki organik atıkların ve ağır metallerin sudan uzaklaştırılmasında daha önce kullanılan geleneksel yöntemlere göre daha etkili olmuştur[32]. Sol- jel yöntemi ile melamin dendrimerin kil yüzeyine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşturulan hibrit malzeme atrazin gibi herbisitlerin sudan uzaklaştırılmasında geleneksel bir yöntem olarak kullanılan aktif karbona göre daha iyi sonuçlar vermektedir. Aktif karbon organik maddelere karşı yeterince seçici olmayıp su içerisinde bulunan zararsız organik maddeleride adsorpladığından atrazinin bağlanacağı merkez sayısı azalmaktadır. Fakat melamin dendrimer organik maddeleri adsorplarken seçici davrandığından atrazinin uzaklaştırılmasında daha etkili bir metod olmaktadır. Sudaki ağır metallerin uzaklaştırılmasında kimyasal çöktürme, iyon değiştirme ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılmaktadır. Melamin dendrimerde şelet oluşturma bölgesi hazırlanarak ağır metallerin sudan uzaklaştırılması daha kolay bir şekilde yapılmaktadır.

Bu tezin amacı fonksiyonel hibrit malzemeler hazırlamak için yeni metotlar geliştirmek ve değişik ölçeklerle multifonksiyonel malzemeler hazırlamaktır. Bu amaçla ilk olarak anorganik nano yapıları killerin yüzey işlevlendirilmesi çeşitli silanli bileşiklerle etkileştirilmesi ve sol-jel tekniğinin kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu işlevsel inorganik hibrit malzemeler kullanılarak su içerisinde bulunabilecek pestisitler uzaklaştırılacaktır. Bu amaçla kullanılacak hibrit malzemeler

çift işlevsel olarak hazırlanmıştır. Bu malzeme organik kirleticileri sudan alabilecek ve bağlı kirleticileri kolloit içerisinde süspanse ederek tutuklayacak ve uzaklaştırmada kullanılacaktır. Bu şekilde temizlenen su deşarj edilebilecek seviyeye ulaşacaktır.

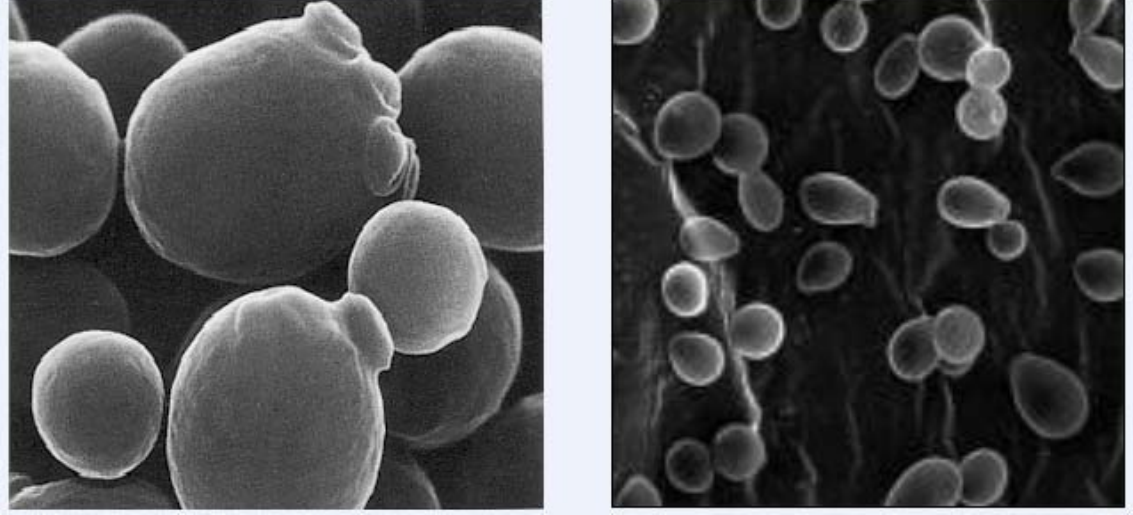


Şekil 1.36 Atrazinin sudan uzaklaştırılmasının şematik gösterimi[35]

Ayrıca tez kapsamında krizotilden ve krizotilden elde edilen sikiladan yararlanılarak etilalkol sentezi de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan *Saccharomyces Cerevisiae* bakterisi tomurcuklanarak üremektedir. Bu bakteri türü çoğaldıkça yığınlar şeklinde bulunmaktadır. Belirli bir süreden sonra bakteriler birbirlerini yemeye başlamaktadır. Bu durumda üretilen etil alkol miktarında azalma meydana gelmektedir. Besi yerine ilave edilen krizotil ve diğer inorganik matriks bakterilerin tutunabileceği bir alan oluşturmuştur. Bu şekilde *Saccharomyces Cerevisiae* bakterisinin yığınlar halinde bulunmasını engellemiştir[18]. Bu durum belirli bir süreden sonra bakterilerin birbirini yemelerini engemiştir. Bakteriler birbirini



yemediğinden ve uygun tomurcuklanma ortamı yaratıldığından dolayı bu inorganik matrikslerin besi ortamına ilavesi ile etil alkol üretimi miktarı artmaktadır.

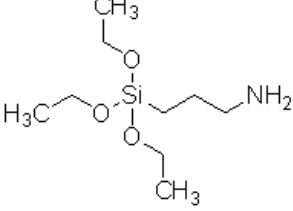
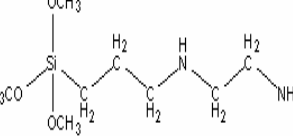
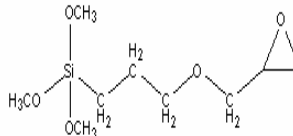
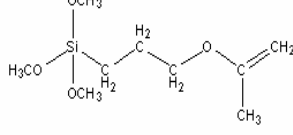
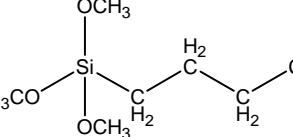
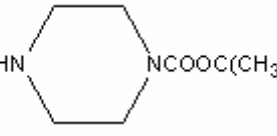



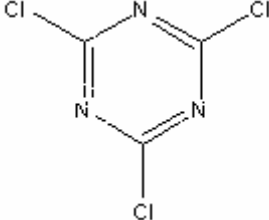
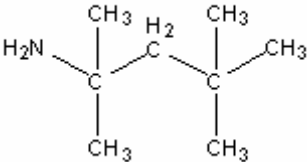
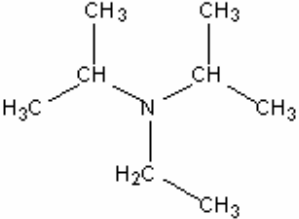
Şekil 1.37 *Saccharomyces Cerevisiae* bakterisinin SEM görüntüsü[40]

## 2. MALZEME VE METOD

### 2.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tablo 2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Adı	Formülü
3-aminopropiltrioksi silan (APS) %98, $M_A$ :221,37 k.n:217 <sup>0</sup> C d: 0,946g/mL	
N-[3-(Trimetoksipropil)]etilendiamin silan (DAMO) %97, $M_A$ : 222,36 k.n: 146 <sup>0</sup> C d= 1,028 g/mL	
(3-Glisidopropil)trimetoksisilan (GLYMO) % 97, $M_A$ : 236.34 k.n: 120 <sup>0</sup> C d: 1.070 g/mL	
3-(Trimetoksipropil) Metakrilatsilan (A174) %98, $M_A$ : 248,35 k.n: 190 <sup>0</sup> C d: 1,045 g/mL	
(3-kloropropil)trimetoksisilan > %95, $M_A$ : 198,72 k.n: 195 <sup>0</sup> C d: 1,09 g/mL	
1-Boc-piperazin (TBOC) %99, $M_A$ :186,26 e.n:42-44 <sup>0</sup> C	
Piperazin %99, $M_A$ :86,14 e.n:108-110 <sup>0</sup> C, k.n: 147 <sup>0</sup> C d:1,100g/mL	

<p>Siyanurik klorür (CNC)  %98, <math>M_A</math>: 184,41  e.n: 146-148<sup>0</sup>C, k.n:193<sup>0</sup>C  d:1,920g/mL</p>	
<p>Ter-oktilamin  %99, <math>M_A</math>:129,25  e.n: -5<sup>0</sup>C, k.n: 175-177<sup>0</sup>C  d:0,782 g/mL</p>	
<p>N-Etildiizopropil amin  %99, <math>M_A</math>: 129,25  e.n: -46<sup>0</sup>C, k.n: 126-127<sup>0</sup>C  d:0,747 g/mL</p>	

## 2.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Modifiye malzemelerin yapısal karakterizasyonu için Matson 1000 ve Perkin Elmer 283 model FTIR, Leo EV40 SEM, Rigaku Geigerflex D/Max B X-ray Difraktometresi kullanılmıştır. Sentezlenen dendrimerlerin karakterizasyonu için ..NMR kullanılmıştır. Hibrit malzemelerin karakterizasyonu için Perkin Elmer 283 model FTIR, yüzey özellikleri için Leo EV40 SEM kullanılmıştır. Çalışma kapsamında termal analiz yöntemlerinden de yararlanılmıştır ve analizler Shimadzu 50 Diferansiyel Termal Analizör, Shimadzu 60 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Shimadzu 50 Termogravimetrik Analizör ile gerçekleştirildi. Bu analizler sırasında FTIR ve çekimleri  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında ATR ve KBr peletler ile gerçekleştirildi. Termal analizler  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızı ile hava atmosferinde gerçekleştirildi. Sentezlenen bütün malzemelerdeki kütle kaybı değerleri ve  $900^{\circ}\text{C}$ ' de kalıntı değerleri TGA ile belirlendi. Ayrıca bozulma sıcaklıkları başlangıç değerleri ve termal bozulma sıcaklıkları DTA ile saptandı.

## 2.3. Ön Çalışmalar

### 2.3.1. Krizotil'in Saflaştırılması

Çalışma kapsamında kullanılan krizotil Sivas'ın Kangal ilçesinden temin edildi. Krizotil  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta 24 saat sodyum asetat tamponu(pH= 5.0) ile karıştırıldı. Bu işlem sonunda krizotil süzüldü. 30 dakika sodyum asetat tamponu ile parçalayıcı da öğütüldü. Krizotil metal safsızlıkların uzaklaştırılması için saf su ve magnet yardımıyla karıştırıldı. Metal safsızlıklar magnet üzerinde toplandı. Daha sonra 1 N NaCl çözeltisi ile yıkamp süzüldü.  $\text{AgNO}_3$  ile  $\text{Cl}^-$  testi negatif çıkana kadar saf su ile yıkandı. 2 kez etil alkol ile yıkandıktan sonra  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  de etüv de kurutuldu. Kurutulan krizotil parçalayıcı da parçalandıktan sonra cam şişelerde saklandı.

### 2.3.2. Pirofilit ve Bentonit' in Saflaştırılması

Çalışmada kullanılacak olan killer sedimentasyon yöntemi ile saflaştırıldı. Bu yöntemde, öncelikle 0,5 L saf su içerisinde 10 g ham kil örneği ile bir süspansiyon hazırlandı. Bu süspansiyon iki saat boyunca sürekli mekanik karıştırıcı ile yüksek

çevirme hızında karıştırıldı. Bu işlem tamamlanınca 15 dakika içinde çöken turuncu renkli kısmın (F1) üzerindeki koloidal çözelti başka bir kaba dekante edildi. F1 katısı tekrar su ile yıkandı ve buradan elde edilen çözelti dekante edilen çözeltiliye eklendi. Dekantasyon çözeltilisinin hacmi 0,5 L' ye tamamlandı ve 2 saat mekanik karıştırıcı ile yüksek karıştırma hızında karıştırıldı. Bu çözelti üç gün boyunca bekletildi. Bu süre sonunda çöken beyaz renkli çökeleğin (F2) üzerindeki çözelti dekante edildi ve bir önceki basamakta olduğu gibi 0,5 L' ye tamamlanıp 2 saat mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. 1 hafta beklenerek üçüncü kısım (F3) çöktürüldü. Daha sonra benzer işlemler tekrarlandı ve saf su tamamen uzaklaşana kadar beklenildi. Sonuç olarak sarı-yeşil renkte (F4) saf bentonit ve beyaz rente (F4) pirofilit elde edildi. İleriki çalışmalar için cam şişelerde saklandı.

### **2.3.3. Krizotil'den Silika Eldesi**

5 g krizotil iki boyunlu bir cam balon içerisinde hava atmosferinde 170 mL HCl ile etkileştirildi. Tepkime 80 °C'de mekanik karıştırıcı yardımı ile 48 saat'te gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzülerek 7 kez saf su ve 2 kez etil alkol ile yıkandı. 80 °C etüvde kurutuldu. Daha sonra sentezlenen madde havanda öğütüldü. Beyaz renkli madde elde edildi ve daha sonraki deneylerde kullanılmak için cam şişelerde saklandı.

## **2.4. Modifikasyon İşlemleri**

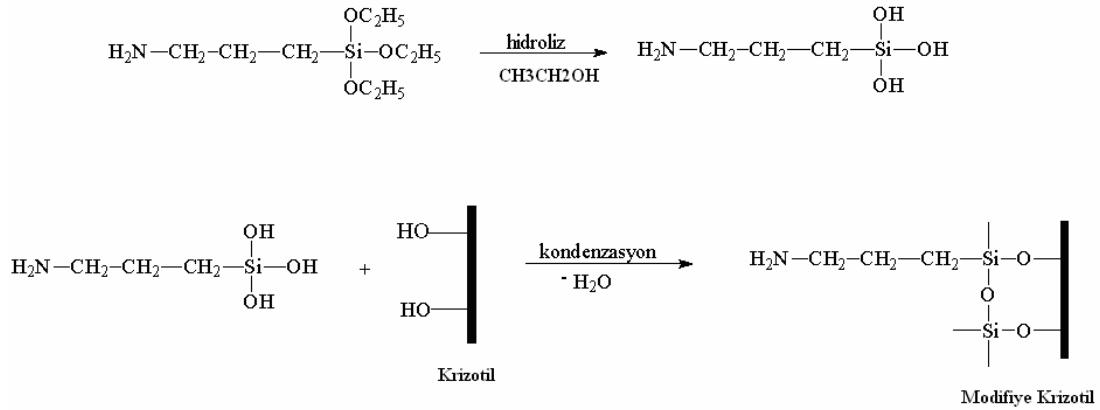
### **2.4.1. Krizotil Modifikasyonu**

#### **2.4.1.1. APS ile Krizotil Modifikasyonu**

2 g krizotil 100 mL'lik şilenk içerisine konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. Daha sonra 1.4 mL 3-(aminopropil)trioksilan (APS) ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. İlave edilecek APS miktarı aşağıda gösterilen formüle göre hesaplandı. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu. (eşitlik 2.1)

$$g \text{ silan} = \frac{x(g) \cdot \text{spesifik yüzey alanı (kil)}}{\text{spesifik ıslatma alanı } m^2/g}$$

Burada x alınan krizotil miktarını göstermektedir. Krizotil için spesifik yüzey alanı 232,15 m<sup>2</sup> ve APS için ıslatma yüzey alanı 353 m<sup>2</sup>/ g dır. Bu değerler formülde yerine yazıldığında modifikasyon için gerekli optimum APS miktarı 1,31 g hesaplandı. Elde edilen bu kütle APS'nin yoğunluğuna bölünerek kaç mL APS alınması gerektiği hesaplandı. Bu hesaplama göre 1.4 mL APS alındı. APS krizotil'e sol-jel yöntemi kullanılarak alkoksisilan bileşiklerinin krizotil'in yüzey hidroksilleri ile hidroliz özelliğinden yararlanılarak kovalent bağ ile bağlandı.

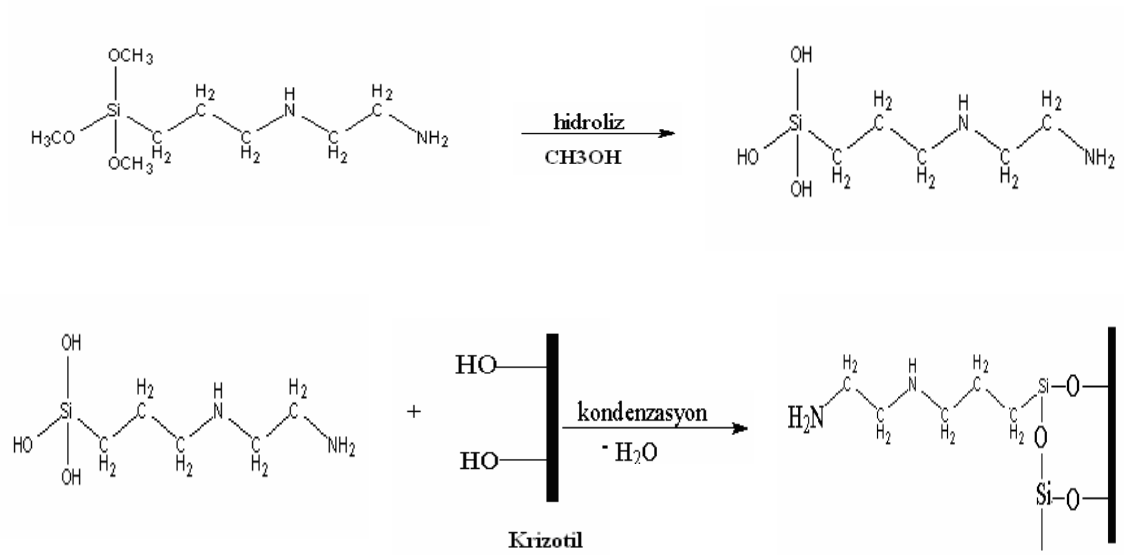


Şekil 2.1. APS ile Modifiye Krizotil Eldesi

#### 2.4.1.2. DAMO ile Krizotil Modifikasyonu

2 g krizotil 100 mL'lik şilenk içerisine konuldu. Üzerine 50 mL tetrahidrofur an ilave edildi. İlave edilecek N-[3-(Trimetokspropil)] etilendiamin silan miktarı eşitlik 2.1'e göre hesaplandı ve 1.3 mL DAMO ilave edildi.( DAMO için ıslatma yüzey alanı 350 m<sup>2</sup>/ g). Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile refluks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile

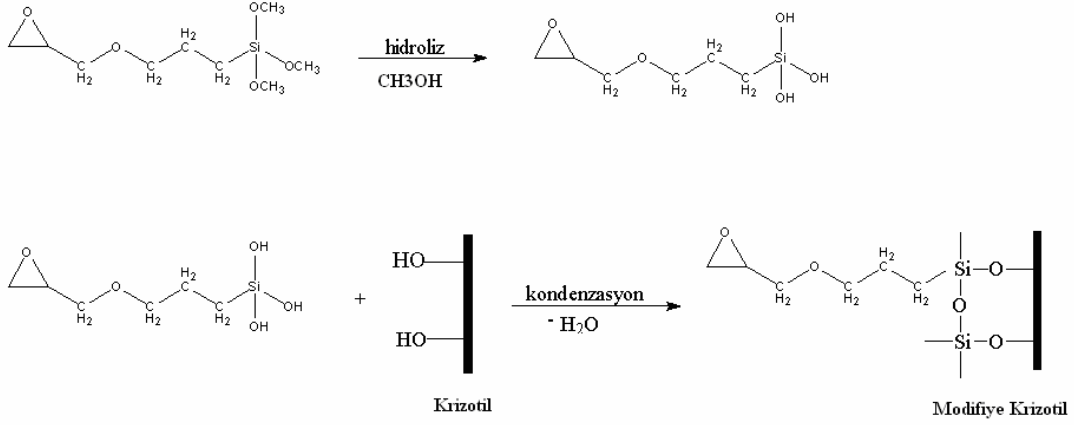
karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu.



Şekil 2.2 DAMO ile modifiye krezitol eldesi

### 2.4.1.3. GLYMO ile Krezitol Modifikasyonu

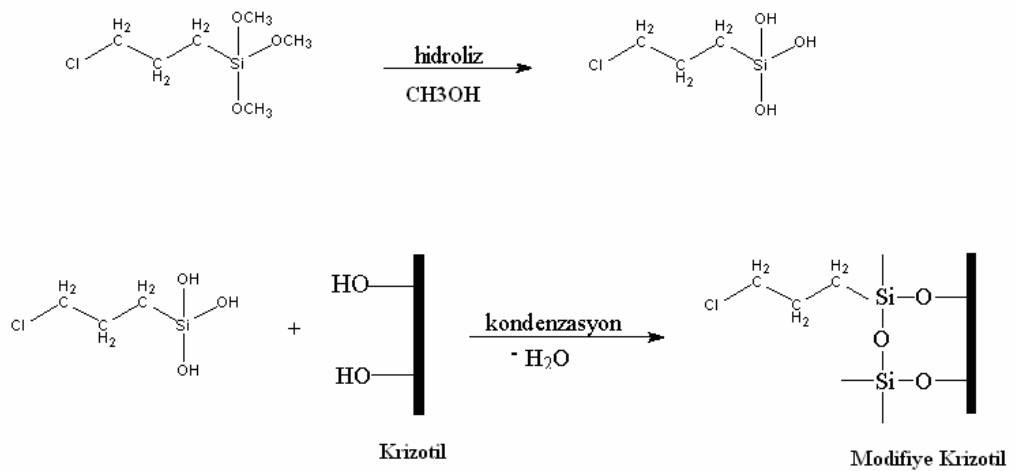
2 g krezitol 100 mL'lik şilenk içerisine konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofuran ilave edildi. Eklenecek (3-Glisidopropil)trimetoksisilan miktarı eşitlik 2.1 eşitliğine göre hesaplandı ve 1.3 mL GLYMO ilave edildi. (GLYMO için spesifik ıslatma yüzey alanı 330 m<sup>2</sup>/ g ) Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile refluks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu.



Şekil 2.3 GLYMO ile modifiye krizotil eldesi

#### 2.4.1.4. Klorosilan ile Krizotil Modifikasyonu

2 g krizotil 100 mL’lil şilenk içerisine konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofuran ilave edildi. İlave edilecek (3-kloropropil)trimetoksisilan miktarı 2.1 eşitliğine göre hesaplandı ve 1.4 ml klorosilan ilave edildi. (Klorosilan için ıslatma yüzey alanı 351 m<sup>2</sup>/g). Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C’de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzüldükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C’ de etüvde kurutuldu.

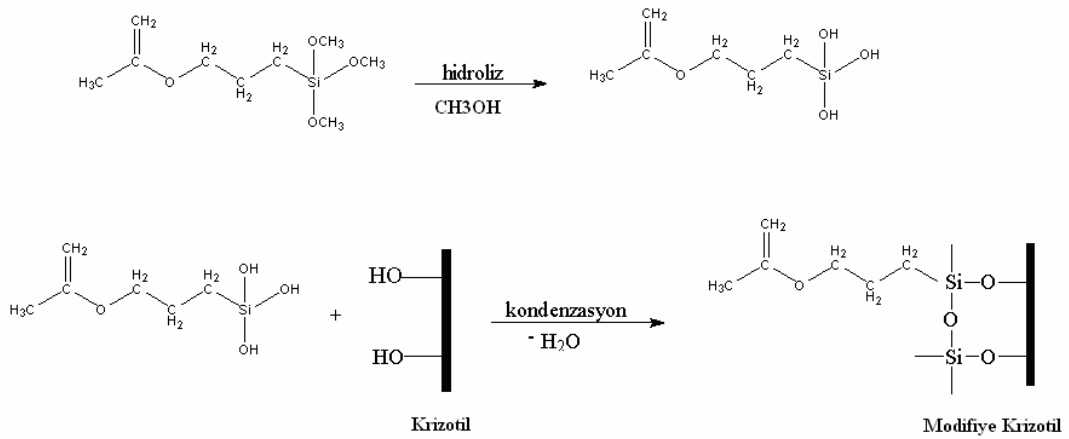


Şekil 2.4 Klorosilan ile modifiye krizotileldesi



### 2.4.1.5. A-174 ile Krizotil Modifikasyonu

2 g krizotil 100 mL’lik şilenk içerisinde konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. İlave edilecek 3-(Trimetokpropil)metakrilat silan miktarı eşitlik 2.1’e göre hesaplandı ve 1.45 mL A174 ilave edildi.(A174 için ıslatma yüzey alanı 314 m<sup>2</sup>/ g). Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C’de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzöldükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C’ de etüvde kurutuldu.



Şekil 2.5 A-174 ile modifiye krizotil eldesi

### 2.4.2. Krizotil’den Elde Edilen Silika’nın(KS) Modifikasyonu

#### 2.4.2.1. APS ile Silika Modifikasyonu

2 g silika 100 mL’lik şilenk içerisinde konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. Daha sonra 1.4 mL 3-(aminopropil)trioksi silan (APS) ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C’de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. İlave edilecek APS miktarı aşağıda gösterilen formüle göre hesaplandı. Elde edilen ürün süzöldükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C’ de etüvde kurutuldu.

#### **2.4.2.2. DAMO ile Silika Modifikasyonu**

2 g silika 100 mL'lik şilenk içerisinde konuldu. Üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. İlave edilecek N-[3-(Trimetoksipropil)] etilendiamin silan miktarı eşitlik 2.1'e göre hesaplandı ve 1.3 mL DAMO ilave edildi. ( DAMO için ıslatma yüzey alanı 350 m<sup>2</sup>/ g). Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu.

#### **2.4.2.3. GLYMO ile Silika Modifikasyonu**

2 g krizotil 100 mL'lik şilenk içerisinde konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. Eklenilecek (3-Glisidopropil)trimetoksisisilan miktarı eşitlik 2.1 eşitliğine göre hesaplandı ve 1.3 mL GLYMO ilave edildi. (GLYMO için spesifik ıslatma yüzey alanı 330 m<sup>2</sup>/ g ) Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu.

#### **2.4.2.4. Klorosilan ile Silika Modifikasyonu**

2 g silika 100 mL'lil şilenk içerisinde konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. İlave edilecek (3-kloropropil)trimetoksisisilan. miktarı 2.1 eşitliğine göre hesaplandı ve ıslatma yüzey alanı 351 m<sup>2</sup>/ g olan klorosilandan 1.4 mL ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu

#### **2.4.2.5. A-174 ile Silika Modifikasyonu**

2 g silika 100 mL'lik şilenk içerisinde konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. İlave edilecek 3-(Trimetokpropil)metakrilat silan miktarı eşitlik 2.1'e göre hesaplandı ve 1.45 mL A174 ilave edildi.(A174 için ıslatma yüzey alanı 314 m<sup>2</sup>/ g). Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu.

#### **2.4.3. Cam Elyaf Modifikasyonu**

##### **2.4.3.1. APS ile Cam Elyaf Modifikasyonu**

2 g cam elyaf 100 mL'lik şilenk içerisinde konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. Daha sonra 1.5 mL 3-(aminopropil)trioksosilan (APS) ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu.

##### **2.4.3.2. DAMO ile Cam Elyaf Modifikasyonu**

2 g cam elyaf 100 mL'lik şilenk içerisinde konuldu. Üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. 1,5 mL N-[3-(Trimetokspropil)] etilendiamin silan ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu.

##### **2.4.3.3. GLYMO ile Cam Elyaf Modifikasyonu**

2 g cam elyaf 100 mL'lik şilenk içerisinde konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. 1.5 mL (3-Glisidopropil)trimetoksosilan ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu

#### **2.4.3.4. Klorosilan ile Krizotil Modifikasyonu**

2 g cam elyaf 100 mL'lil şilenk içerisine konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. 1,5 mL(3-kloropropil)trimetoksisilan ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzöldükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu

#### **2.4.3.5. A-174 ile Silika Modifikasyonu**

2 g cam elyaf 100 mL'lil şilenk içerisine konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. 1,5 mL 3-(Trimetokpropil)metakrilat silan ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzöldükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu

#### **2.4.4. Bentonit Modifikasyonu**

##### **2.4.4.1. APS ile Bentonit Modifikasyonu**

2 g bentonit 100 mL'lik şilenk içerisine konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. Daha sonra 1.4 mL 3-(aminopropil)trietoksi silan (APS) ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzöldükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu.

##### **2.4.4.2. DAMO ile Bentonit Modifikasyonu**

2 g bentonit 100 mL'lik şilenk içerisine konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. Daha sonra 1.4 mL N-[3-(Trimetokspropil)] etilendiamin silan ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzöldükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu

#### **2.4.4.3. GLYMO ile Bentonit Modifikasyonu**

2 g bentonit 100 mL'lik şilenk içerisinde konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. 1.4 mL (3-Glisidopropil)trimetoksisilan ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu

#### **2.4.4.4. Kloro Silan ile Bentonit Modifikasyonu**

2 g bentonit 100 mL'lil şilenk içerisinde konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. 1,5 mL(3-kloropropil)trimetoksisilan ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu

#### **2.4.4.5. A-174 ile Bentonit Modifikasyonu**

2 g bentonit 100 mL'lil şilenk içerisinde konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. 1,5 mL 3-(Trimetokpropil)metakrilat silan ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu

#### **2.4.5. Profilit Modifikasyonu**

##### **2.4.5.1. APS ile Profilit Modifikasyonu**

2 g profilit 100 mL'lik şilenk içerisinde konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofurana ilave edildi. Daha sonra 1.5 mL 3-(aminopropil)trietoksi silan (APS) ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu.

#### **2.4.5.2. DAMO ile Profillit Modifikasyonu**

2 g profillit 100 mL'lik şilenk içerisinde konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofuran ilave edildi. Daha sonra 1.5 mL N-[3-(Trimetokspropil)] etilendiamin silan ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu

#### **2.4.5.3. GLYMO ile Profillit Modifikasyonu**

2 g profillit 100 mL'lik şilenk içerisinde konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofuran ilave edildi. 1.4 mL (3-Glisidopropil)trimetoksisilan ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu

#### **2.4.5.4. Kloro Silan ile Profillit Modifikasyonu**

2 g profillit 100 mL'lil şilenk içerisinde konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofuran ilave edildi. 1,5 mL(3-kloropropil)trimetoksisilan ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu

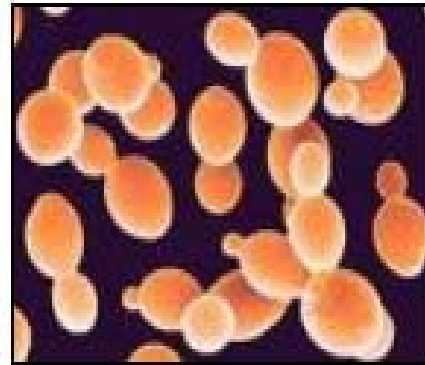
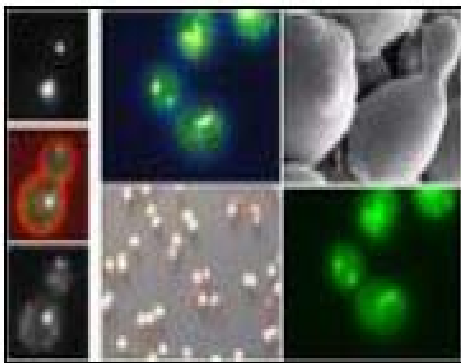
#### **2.4.5.5. A-174 ile Profillit Modifikasyonu**

2 g profillit 100 mL'lil şilenk içerisinde konuldu ve üzerine 50 mL tetrahidrofuran ilave edildi. 1,5 mL 3-(Trimetokpropil)metakrilat silan ilave edildi. Reaksiyon 72 saat geri soğutucu ile reflüks edilerek 65 °C'de magnet yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzildükten sonra 100 mL THF ve 100 mL etil alkol ile yıkandı ve 110 °C' de etüvde kurutuldu

## 2.5. Krizotil'den Etil Alkol Sentezi

### 2.5.1. Besi Yerinin Hazırlanması

%30'luk glukoz çözeltisi hazırlandı. Bunun için 1 L erlen de 500 mL saf suya 150 g glukoz ilave edildi. Daha sonra bu çözelti üzerine 1.5 g üre ilave edildi. Aynı bir erlene 6 g D-glukoz, 3 g pepton, 3 g yeast extract, 1,8 g malt extract konuldu ve üzerine 300 mL saf su ilave edildi. Sterilizasyon için 121 0C'da otoklav da bekletildi. Daha sonra piyasadan satın alınan bir paket ekmek mayası (*Saccharomyces Cerevisiae*) ilave edildi. Hazırlanan şuruptan 100 mL alınarak 250 mL lik erlenlere konuldu. Hazırlanan bakteri çözeltisi ve 0,2 g krizotil, 0,2 g krizotilden elde edilmiş silika, 0,2 g APS modifiye krizotil ilave edildi. Ayrıca kontrol amaçlı sadece şurup ve bakteriden oluşan çözeltide hazırlandı. 4 ayrı numune elde edildi. Daha sonra her bir çözeltiden 200 mL alındı ve ependorf tüpüne konuldu. Ağızı parafilmlelenerek -40 0C de dolapta saklandı. 31 0C de çalkalamalı etüvde 5 gün boyunca bekletildi. Her gün aynı saat de erlenlerden 200 mL'lik örnekler alınarak ependorf tüpüne konuldu. Ağızları parafilmle iyice kapatılarak -40 0C de dolapta saklandı. SEM görüntülerini alabilmek için Krizotil, modifiye krizotil ve krizotilden elde edilmiş silika çözelti ortamından alındı ve %5 lik guluteraldehit çözeltisinde 1 gün bekletildi. Daha sonra bu maddeler birer gün süreyle :%20 lik, %50 lik ve %80 lil etil alkol çözeltisinde bekletildi. İşlem sonunda maddeler süzüldü ve 40 0C sıcaklıkta etüvde kurutuldu.

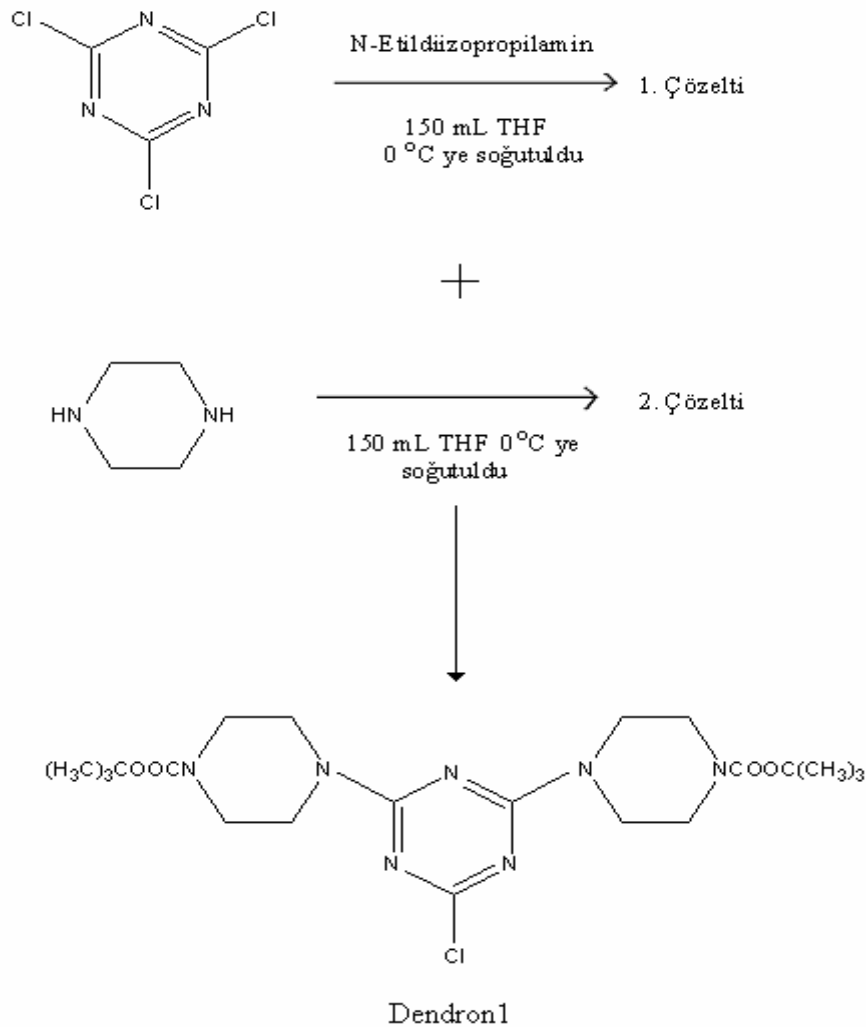


Şekil 2.6 *Saccharomyces Cerevisiae* görüntüsü

## 2.4.6. Melamin Dendrimer Sentezi

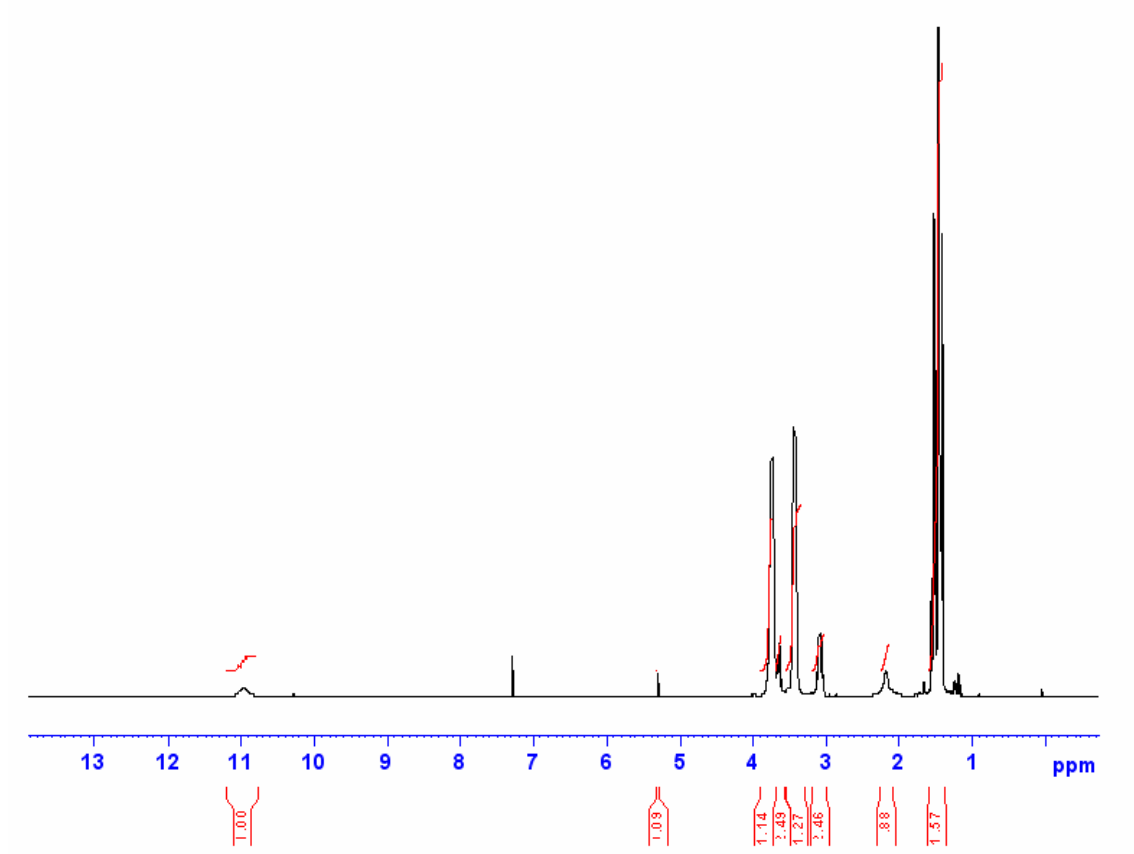
### 2.4.6.1. Dendron 1'in Sentezi

5,4 g siyanürik klorür 150 mL THF de çözüldü. 0 °C'ye soğutuldu. Daha sonra üzerine 13 mL N-Etilidüizopropilamin yarım saat içerisinde yavaşça ilave edildi. Böylece 1. çözelti elde edildi. 11 g 1-Boc-piperazin 150 mL THF de çözüldü 0 °C ye soğutuldu. Elde edilen bu 2. çözelti yavaşça ilave edildi. İlave işlemine başlandığı andan itibaren beyaz renkli tanecikler görülmeye başlandı. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözgen evaporatör ile çekildi. Beyaz katı elde edildi. Elde edilen ürün DCM ve Hegzan ile geri kristallendirildi. Böylece saf dendron1 elde edildi.



Şekil 2.7 Melamin dendron1 in gösterimi





Şekil 2.8 Melamin dendron1 in  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

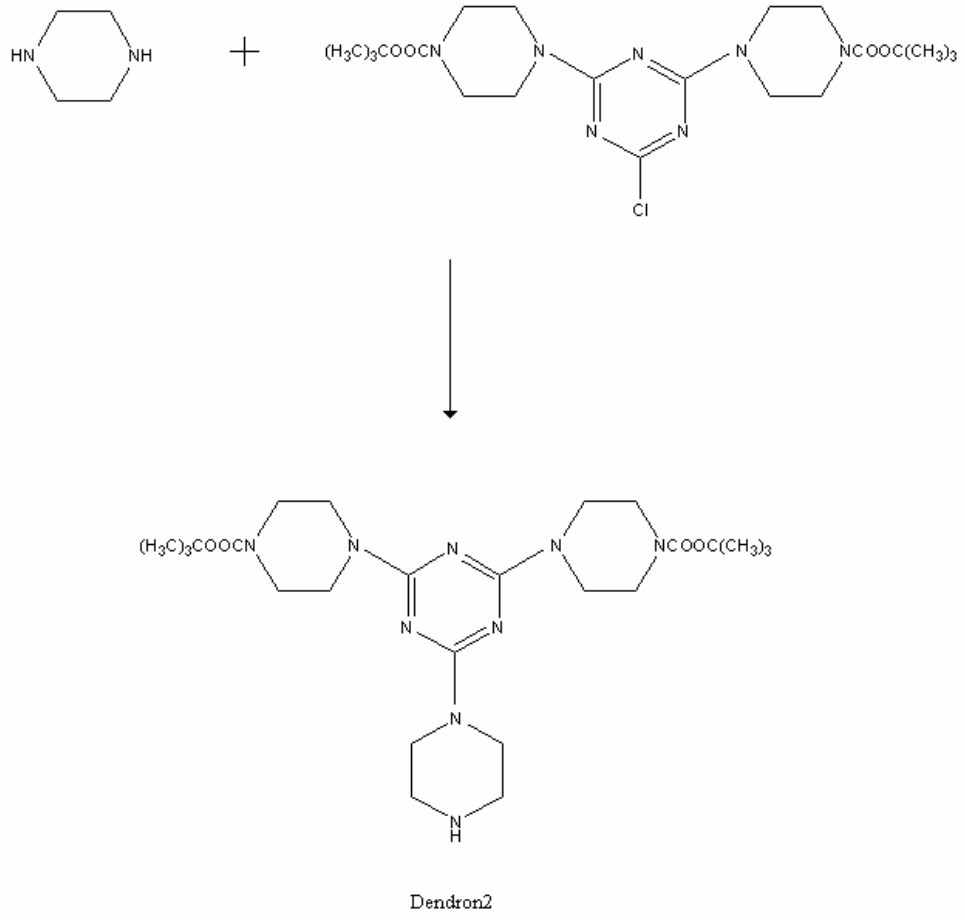
MD1  $\text{CDCl}_3$  içerisinde çözüldü ve NMR görüntüsü alındı. 3.75 (8H, bs), 3.44 (8H, bs), 1.46 (18H, s); bantlarının görülmesi sentezin gerçekleştiğini gösterdi

#### 2.4.6.2. Dendron 2'nin Sentezi

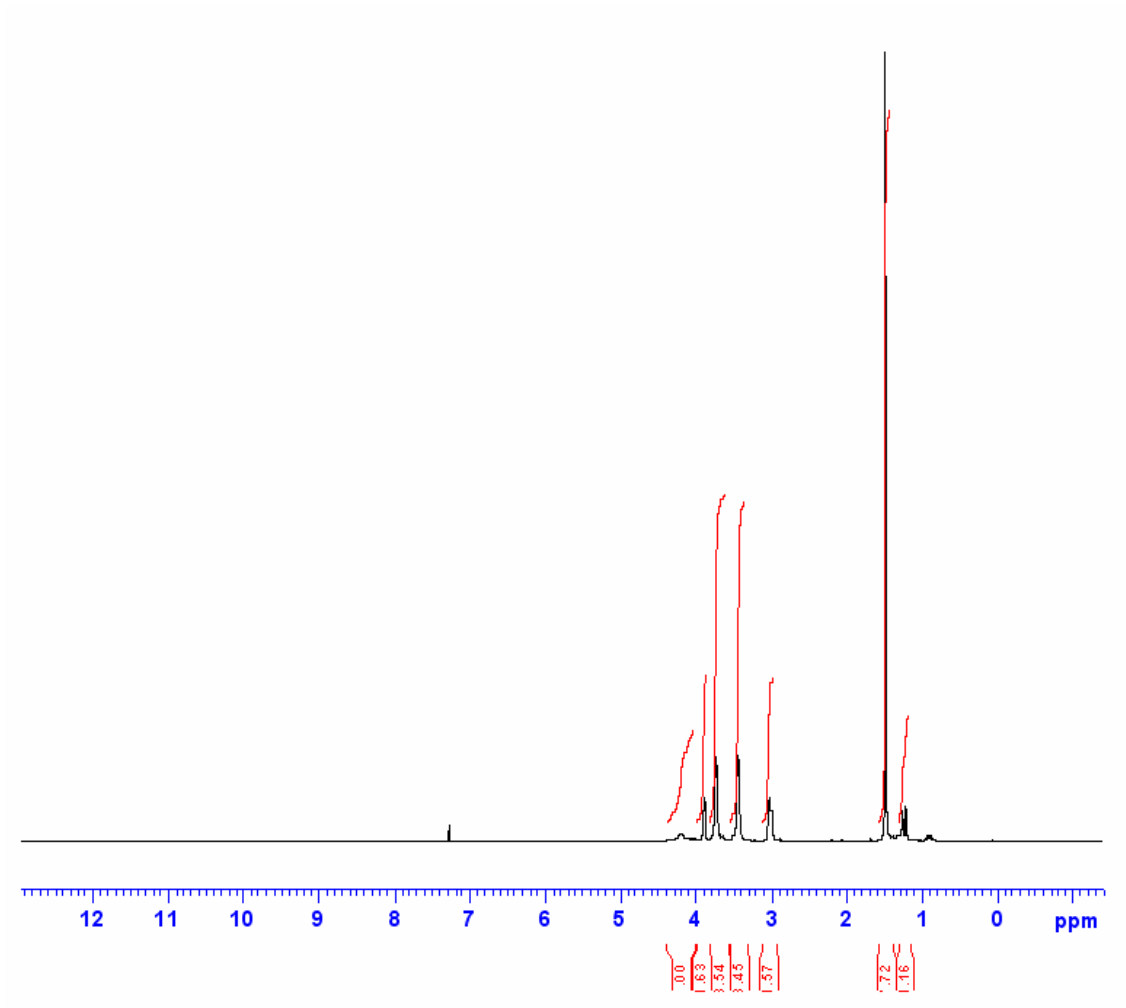
2,6 g dendron1 125 mL THF de çözülerek 1. çözelti elde edildi. Daha sonra 2,3 g piperazin 75 mL THF de çözüldü elde edilen bu 2. çözelti 1. çözelti üzerine yavaşça ilave edildi. Tepkime 24 saat gerçekleştirildi. Reaksiyon sonun da çözgen evaporatör de uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün kolan kromotoğrafisi yöntemiyle saflaştırıldı. Saflaştırma işleminin gerçekleştirilebilmesi için uygun çözücü sistemi belirlendi. 3:1 DCM: Metanol, 5:2 DCM: Meanol, 10:1 DCM: Metanol, 5:3 DCM: Metanol, 3:2 DCM: Metanol, 5:3 Metanol: DCM, 5:2 Metanol: DCM, 3:2 Metanol: DCM ve 3:1 Metanol: DCM sistemleri denendi ve en uygun sistemin 3:1 Metanol: DCM sistemi olduğu belirlendi. Bu sistemle silika jel kolonu hazırlandı. Aynı çözgen sisteminden 5 mL alınarak sentezlenen maddenin 1 g mı çözüldü ve kolana verildi. Madde kolonda belirli süre yürütüldük den sonra tüplere toplandı. Yaklaşık olarak 60 tüp sıvı toplandı. Daha sonra ince tabaka kromotoğrafisi (TLC) yöntemiyle aynı olanlar belirlendi. Bu amaçla tüplerden alınan örnekler alüminyum silika tabaka üzerine damlatıldı ve aynı çözgen sisteminde yürütüldü. Ninhidrin ile maddelerin ayrımı yapıldı. Aynı sonucu veren tüpler aynı balona toplandı. Daha sonra evaporatör de çözgen çekildi. Beyaz renkte kristaller elde edildi.



Şekil 2.9 TLC görüntüsü



Şekil 2.10 Melamin dendron 2nin gösterimi

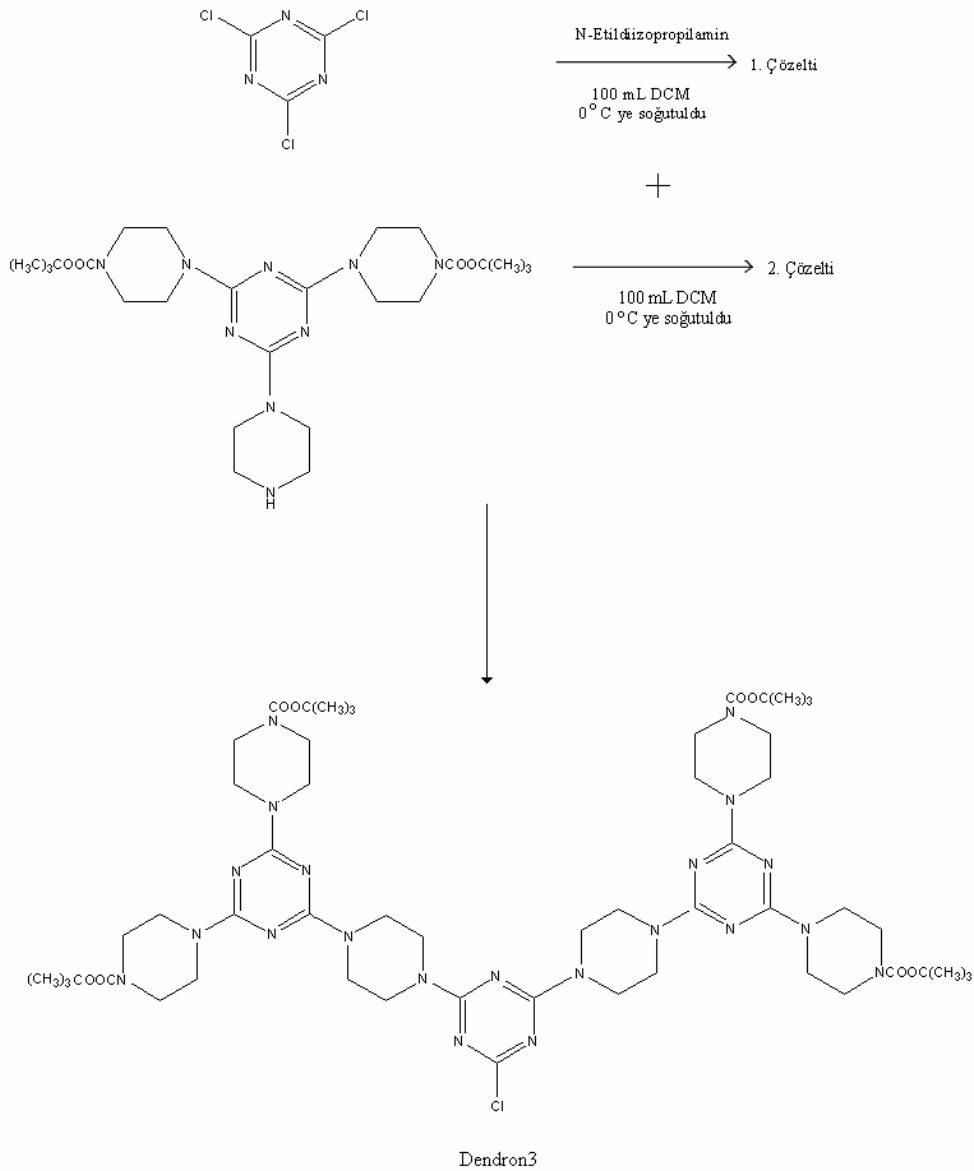


Şekil 2.11 Melamin dendron2 ye ait 1H NMR spektrumu

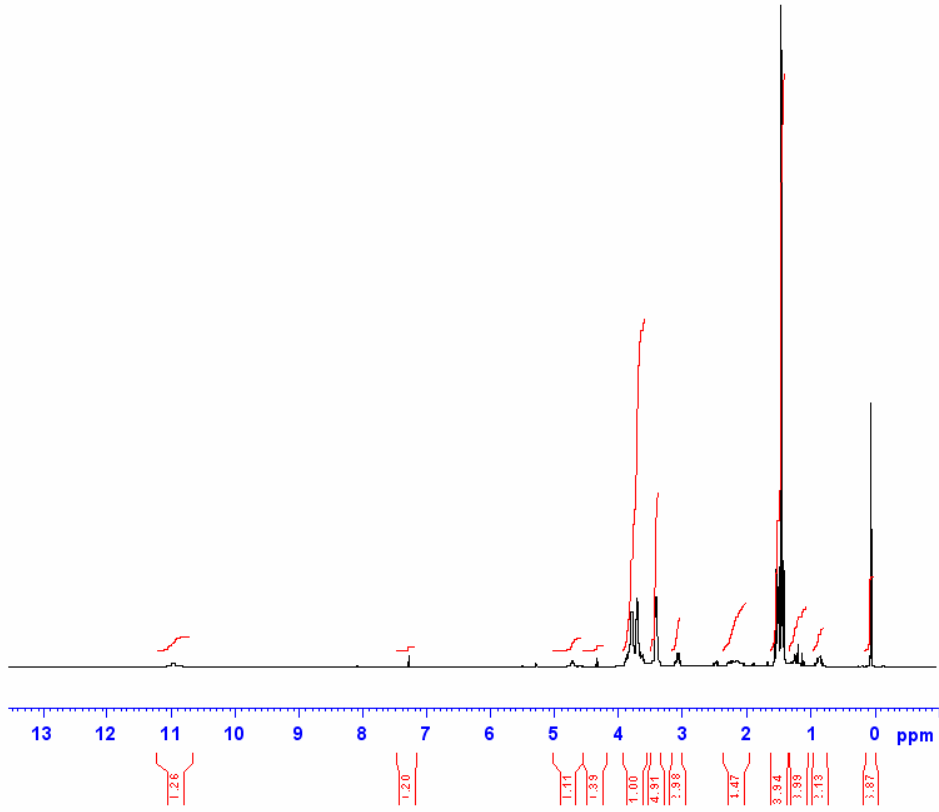
3.76 (12H, m), 3.43 (8H, m), 2.88 (4H, t,  $J$  \_ 5 Hz), 1.46 (18H, s); piklerinin görülmesi MD2 nin sentezlendiğini gösterdi.

### 2.4.6.3. Dendron3'ün Sentezi

Balon içerisinde 0,93 g siyanürik klorür 100 mL DCM da çözüldü 0 °C ye soğutuldu. Daha sonra üzerine damla damla yarım saat süre içerisinde 2 mL N-Etilidizopropilamin ilave edildi. Böylece 1. çözelti elde edildi. Başka bir balon içerisinde 5,4 g dendron2 çözüldü ve 0 °C ye soğutuldu. Bu 2. çözelti yavaşça 1.çözelti üzerine ilave edildi. Sentez 24 saat gerçekleştirildi. Çözgen evaporatör ile uzaklaştırıldı. Sentezlenen maddeyi saflaştırmak için geri kristallendirme yöntemi kullanıldı. Geri kristallendirme işleminde DCM ve hegzan kullanıldı. Beyaz renkte kristal elde edildi.



Şekil 2.12 Melamin dendron3 ün şematik gösterimi



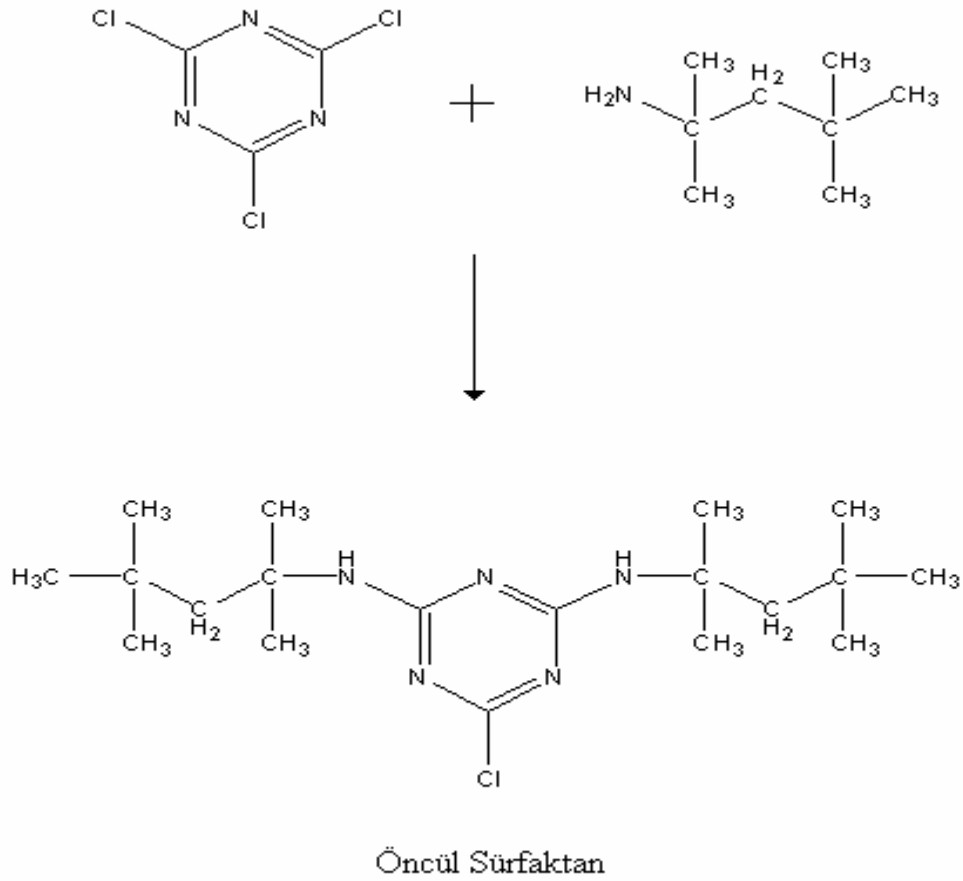
Şekil 2.13 Melamin dendron3 1H NMR spektrumları

3.80 (16H, bs), 3.72 (16H, m), 3.42 (16H, m), 1.46 (36H, s); piklerinin varlığı yapıyı doğrulamaktadır.

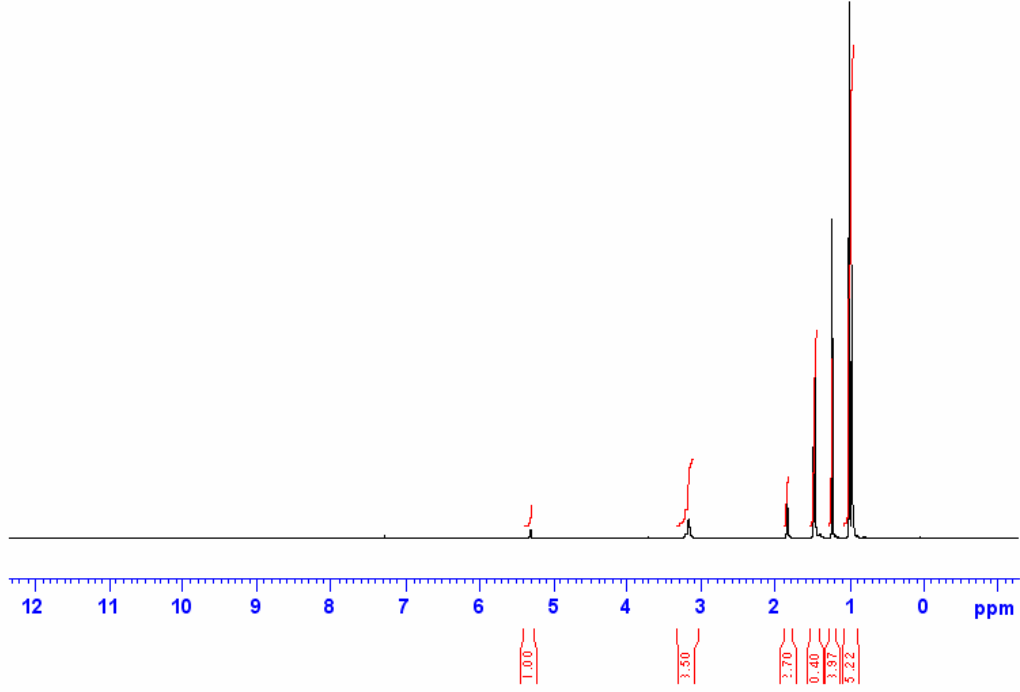
## 2.4.7. Sürfaktan Dendrimer Sentezi

### 2.4.7.1 Öncül Sürfaktan [ 6- piperazin-1 yl- N,N'- bis-(1,1,3,3-tetrametil-bütül)- (1,3,5)triazin-2,4-diamin] Sentezi

1,0015 g siyanürik klorür 2 boyunlu balon içerisinde 100 mL THF de çözüldü. 0 0C ye soğutuldu. Daha sonra 5 mL ter- oktil amin yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon 24 saat sürdürüldü. Çözgen evaporatörde uzaklaştırıldı. Beyaz renkte kristaller elde edildi.



Şekil 2.14 Öncül surfaktan'ın gösterimi

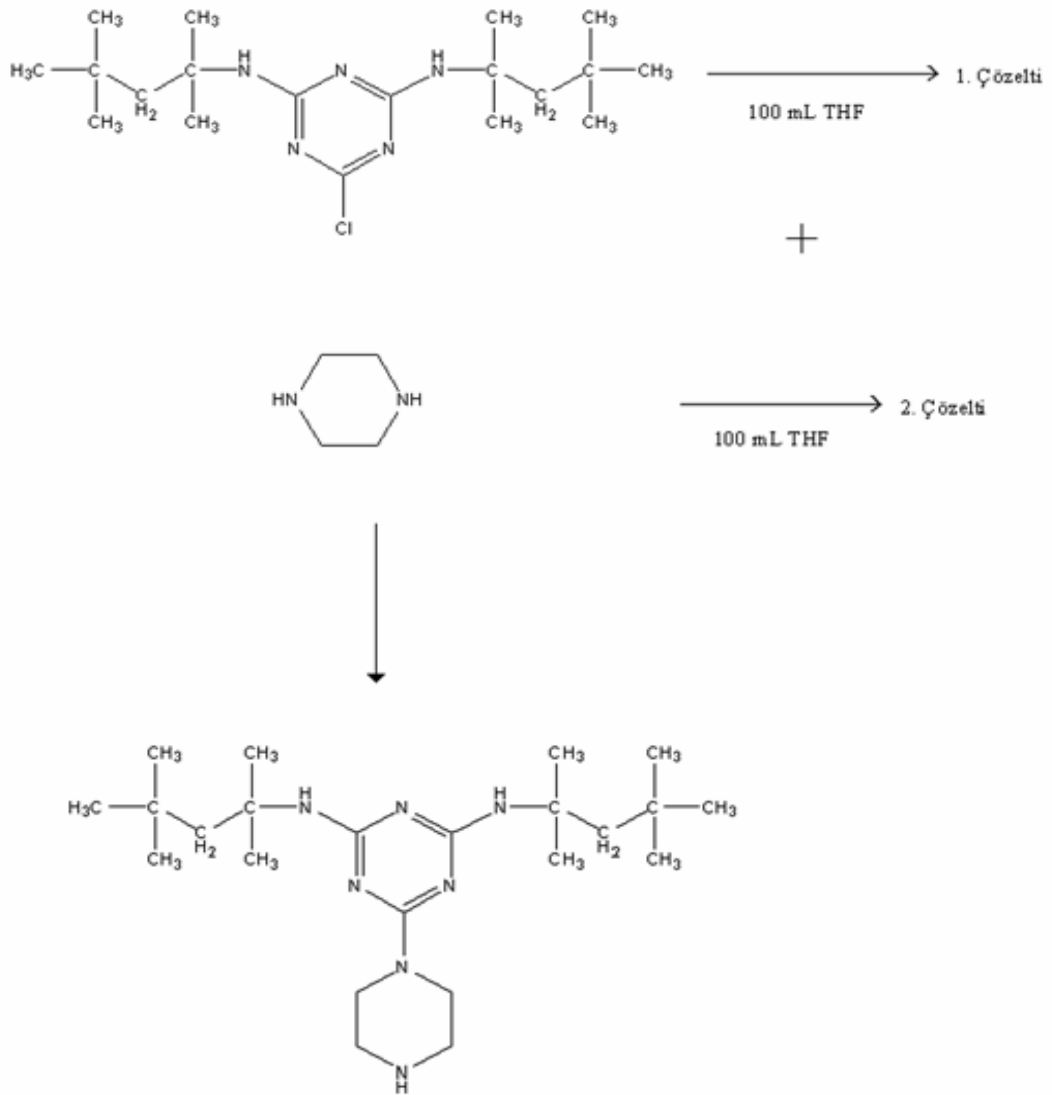


Şekil 2.15 Öncül surfaktana ait  $^1\text{H}$  NMR görüntüleri

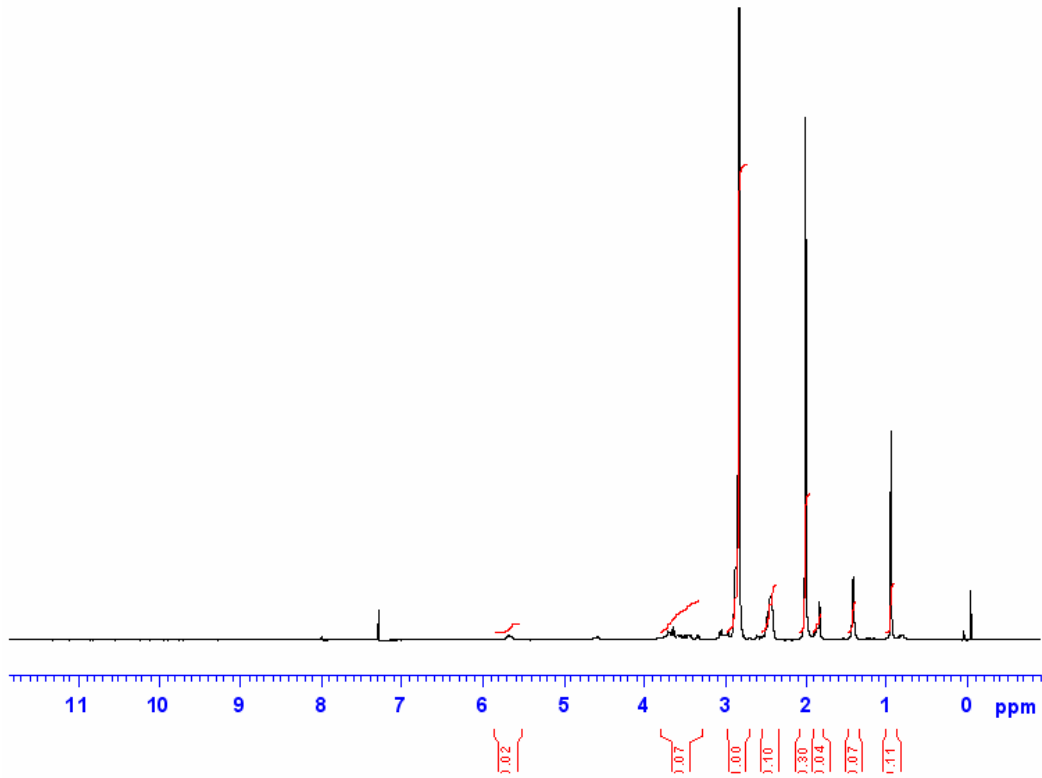
#### 2.4.7.2. Surfaktan Dendrimer1 Sentezi

Öncül surfaktan'dan 0.5 g alınarak 2 boyunlu balon içerisinde 100 mL THF içerisinde çözülür. Böylece 1. çözelti elde edildi. Daha sonra 3.4 g piperazin 100 mL THF de çözülerek 2. çözelti elde edildi. Daha sonra 2. çözelti yavaş yavaş 1. çözelti üzerine ilave edildi. Çözgen evaporatörde uzaklaştırıldı. Beyaz renkte kristaller elde edildi. Bu kristaller geri kristallendirme yöntemi ile saflaştırıldı.





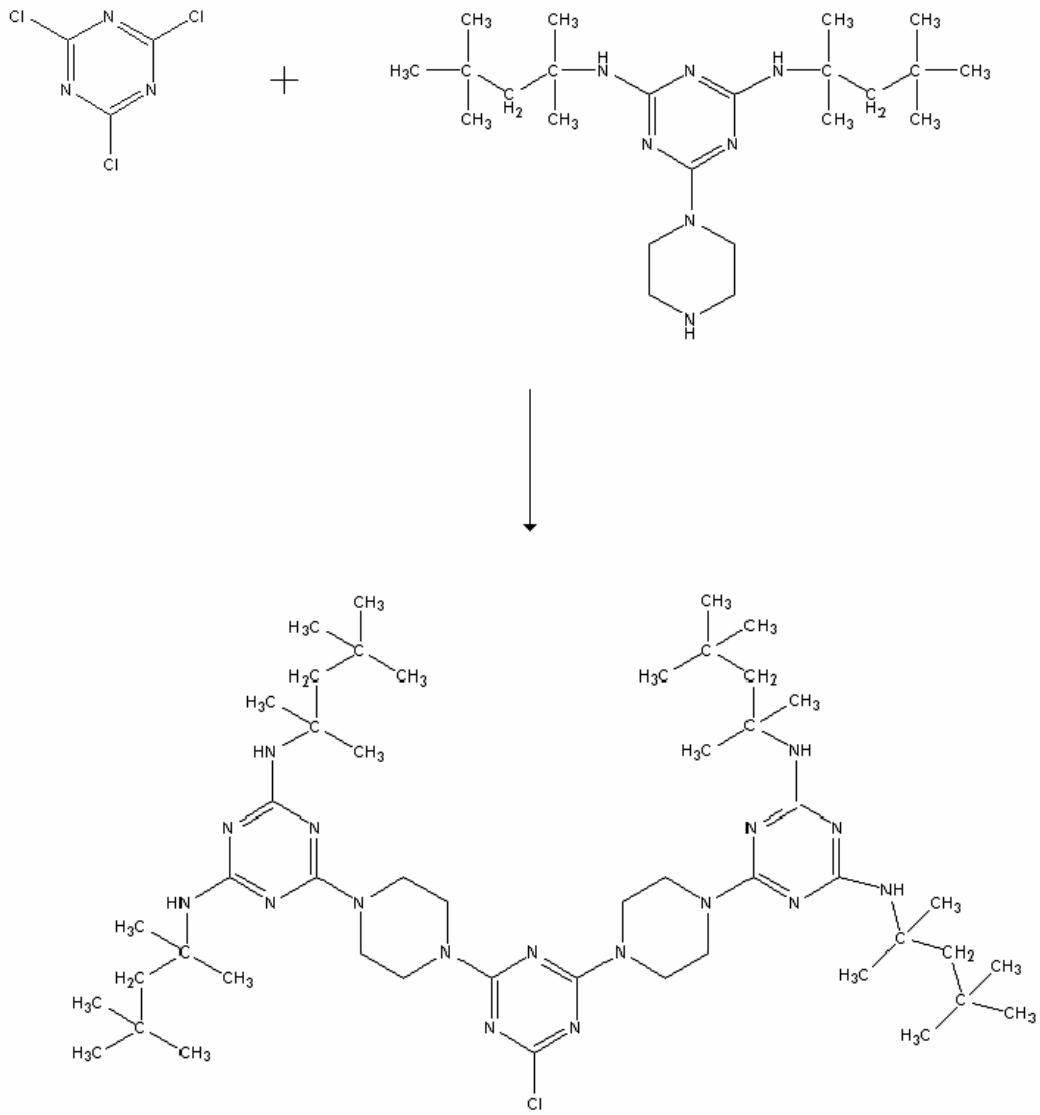
Şekil 2.16 Surfaktan dendronun gösterimi



Şekil 2.17 Surfaktan dendrimere ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu

### 2.4.7.3. Surfaktan Dendrimer2'nin Sentezi

2 boyunlu balon içerisinde 100 mL THF de 0.93 g siyanürik klorür çözüldü. 0 0C ye soğutuldu ve üzerine damla damla 2 mL N-Etilidizopropil amin ilave edilerek 1. çözelti ilave edildi. Başka bir beher içerisinde 5.4 g surfaktan dendrimer1 çözüldü ve 0 0C ye soğutuldu elde edilen bu 2. çözelti yavaşça 1. çözelti üzerine ilave edildi. Reaksiyon 24 saat de gerçekleştirildi. Çözgen evaporatörde uzaklaştırıldı.



Şekil 2.18 Surfaktan dendron2'nin gösterimi

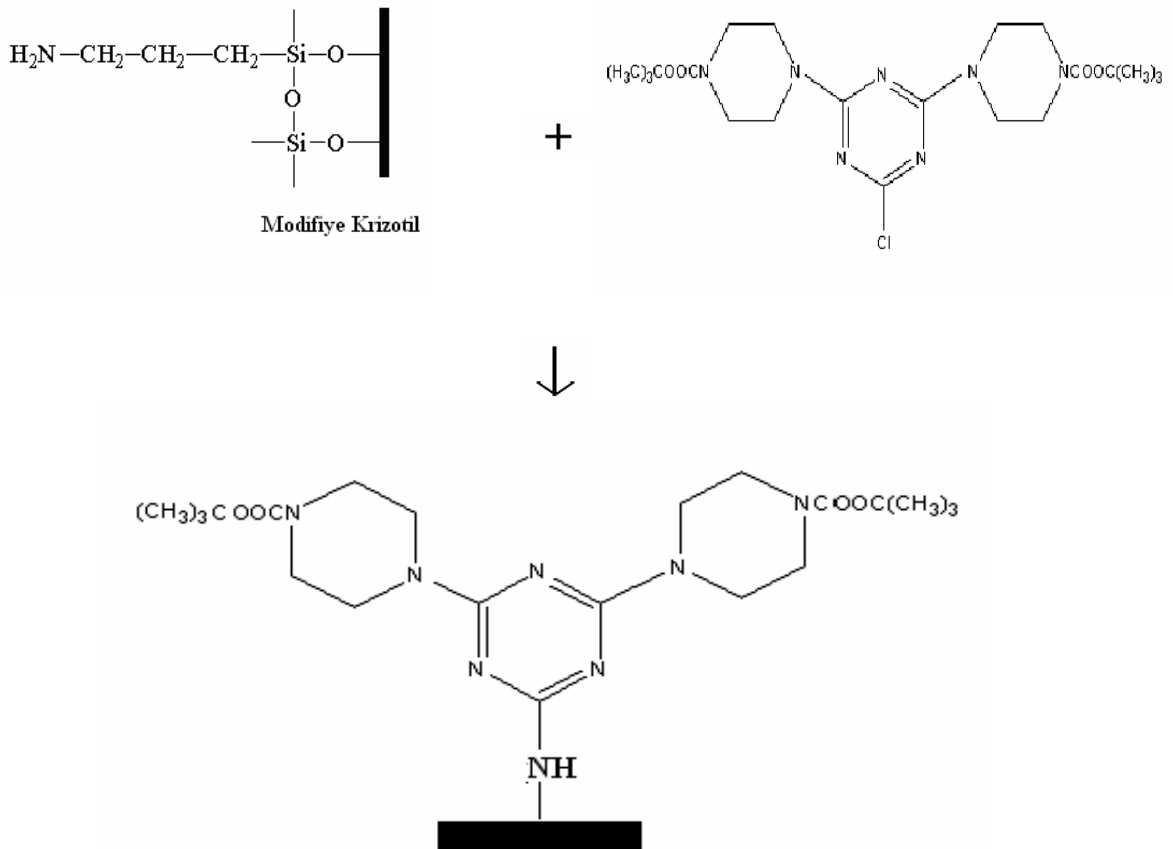
## 2.4.8 Hibrit Materyaller'in Sentezi

### 2.4.8.1. Melamin Dendrimer Hibrit Materyaller'in Sentezi

#### 2.4.8.1.1 Krizotil- Melamin Dendrimer Hibrit Materyalinin Sentezi

##### 2.4.8.1.1.1 Krizotil-Dendron1 Sentezi

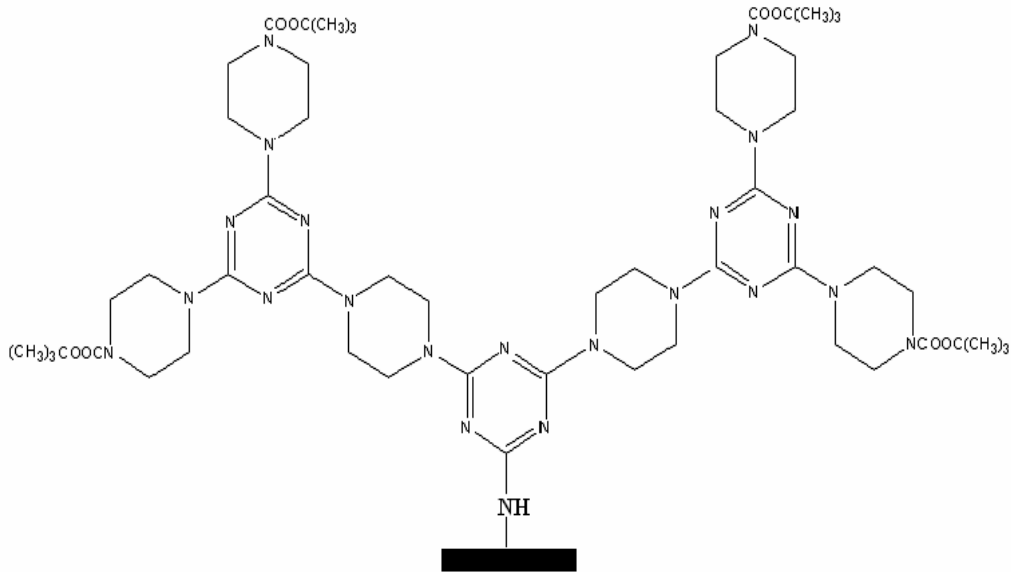
Şilek içerisine APS ile modifiye edilmiş krizotilden 1 g konularak vakumda havası çekildi. Daha sonra azot atmosferi altında 75 mL kuru THF ilave edildi. Azot atmosferi altında birkaç parça metalik sodyum ilave edildi. Şilek sıkıca kapatılarak hava ile ilişkisi kesildi. APS modifiye krizotil 3 gün metalik sodyumla etkileştirildi. Reaksiyon sonunda metalik sodyumlar tepkime ortamından uzaklaştırıldı ve daha önce sentezlenmiş olan melamin dendrimer1 den 0.5 g ilave edildi. Reaksiyon 3 gün devam ettirildi. Tepkime sonunda ürün süzgeç kağıdı yardımı ile süzöldü. Oluşan NaCl tuzunu uzaklaştırmak için birkaç kez saf su ile yıkandı. Daha sonra 50 mL THF, 50 mL DCM ve eter ile yıkandıktan sonra etüvde 40 0C de kurutuldu.



Şekil 2.19 Krizotil- dendron1 hibrit materyalinin gösterimi

### 2.4.8.1.1.2 Krizotil- Dendron3

Şilenk içerisine APS ile modifiye edilmiş krizotilden 1 g konularak vakumda havası çekildi. Daha sonra azot atmosferi altında 75 mL kuru THF ilave edildi. Azot atmosferi altında birkaç parça metalik sodyum ilave edildi. Şilek sıkıca kapatılarak hava ile ilişkisi kesildi. APS modifiye krizotil 3 gün metalik sodyumla etkileştirildi. Reaksiyon sonunda metalik sodyumlar tepkime ortamından uzaklaştırıldı ve daha önce sentezlenmiş olan melamin dendrimer1 den 0.5 g ilave edildi. Reaksiyon 3 gün devam ettirildi. Tepkime sonunda ürün süzgeç kağıdı yardımı ile süzöldü. Oluşan NaCl tuzunu uzaklaştırmak için birkaç kez saf su ile yıkandı. Daha sonra 50 mL THF, 50 mL DCM ve eter ile yıkandıktan sonra etüvde 40 0C de kurutuldu

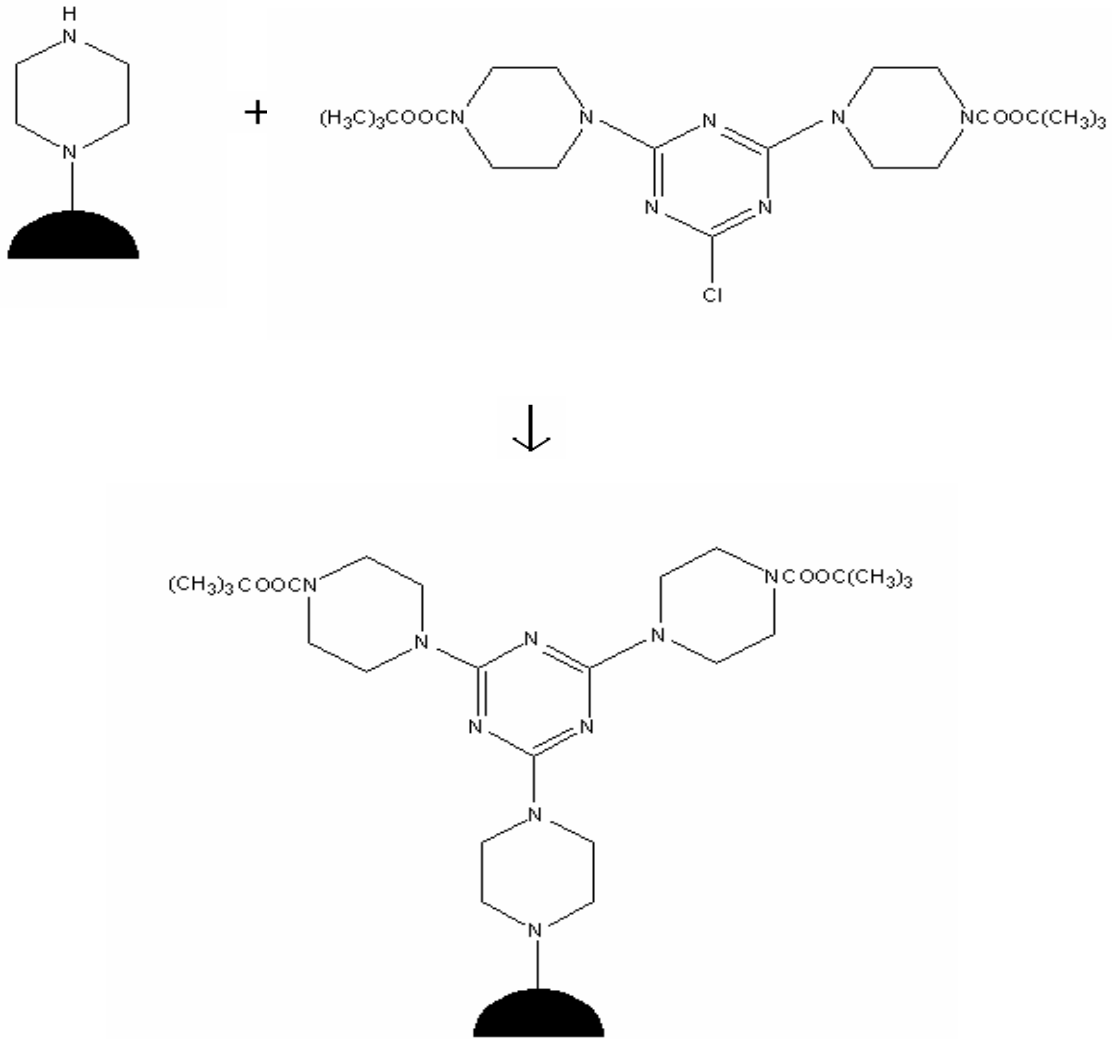


Şekil 2.20 Krizotil- dendron3 hibrit materyalinin gösterimi

## 2.4.8.1.2 Silika Jel- Melamin Dendrimer Hibrit Materyalinin Sentezi

### 2.4.8.1.2.1. Silika Jel- Dendron1 Sentezi

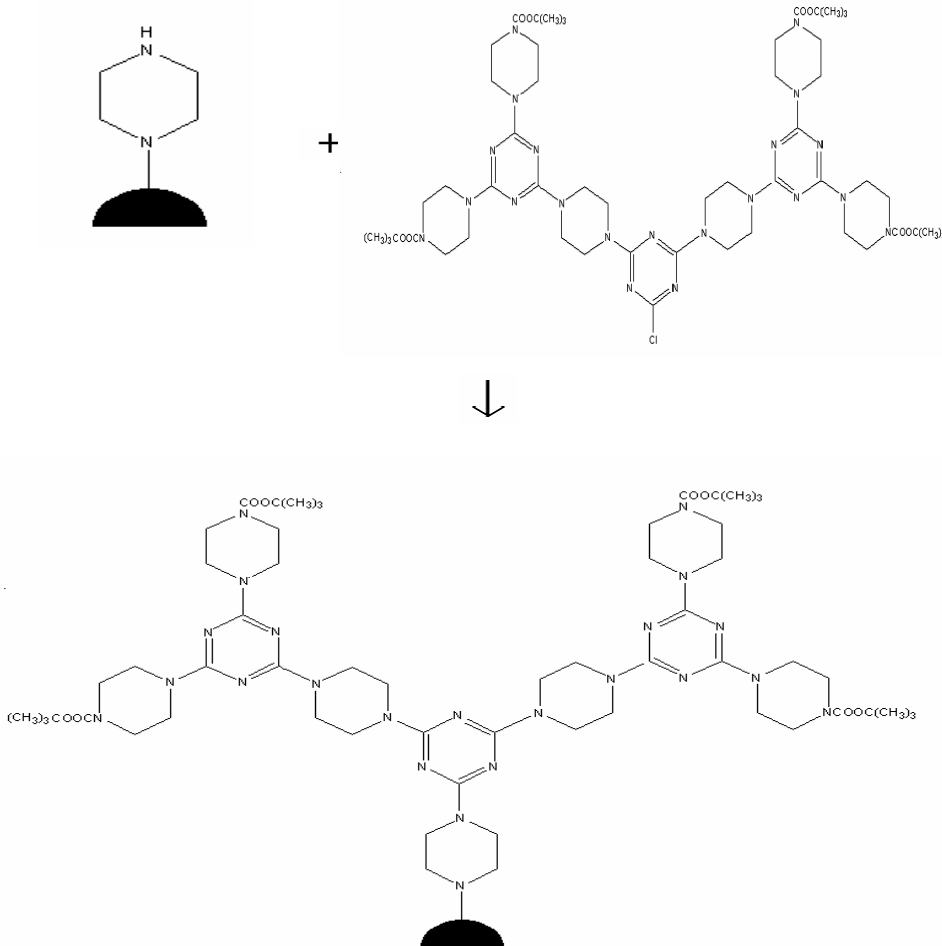
Şilenk içerisine satın alınan piperazin modifiye silika jelden 1 g alındı ve vakumda havası çekildi. Azot atmosferinde şilenke 75 ml kuru THF ilave edildi. Metalik sodyum dan birkaç parça şilen içerisine konularak azot atmosferinde 3 gün bekletildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra metalik sodyumlar tepkime ortamından uzaklaştırıldı ve azot atmosferinde üzerine daha önceden sentezlenmiş olan dendron1 den 1 g ilave edildi. Tepkime 3 gün devam ettirildi. Daha sonra ürün süzgeç kağıdı ile süzüldü. Ortamdaki NaCl ü uzaklaştırmak için saf su ile birkaç kez yıkama işlemi yapıldı. Daha sonra 50 mL THF, 50 mL DCM ve eter ile yıkandıktan sonra 40 0C de etüvde kurutuldu.



Şekil 2.21 Silika jel- dendron1 hibrit materyalinin gösterimi

#### 2.4.8.1.2.2. Silika Jel- Dendron3 Sentezi

Şilenk içerisine satın alınan piperazin modifiye silika jelden 1 g alındı ve vakumda havası çekildi. Azot atmosferinde şilenke 75 ml kuru THF ilave edildi. Metalik sodyum dan birkaç parça şilenk içerisine konularak azot atmosferinde 3 gün bekletildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra metalik sodyumlar tepkime ortamından uzaklaştırıldı ve azot atmosferinde üzerine daha önceden sentezlenmiş olan dendron3 den 1 g ilave edildi. Tepkime 3 gün devam ettirildi. Daha sonra ürün süzgeç kağıdı ile süzüldü. Ortamdaki NaCl ü uzaklaştırmak için saf su ile birkaç kez yıkama işlemi yapıldı. Daha sonra 50 mL THF, 50 mL DCM ve eter ile yıkandıktan sonra 40 0C de etüvde kurutuldu.

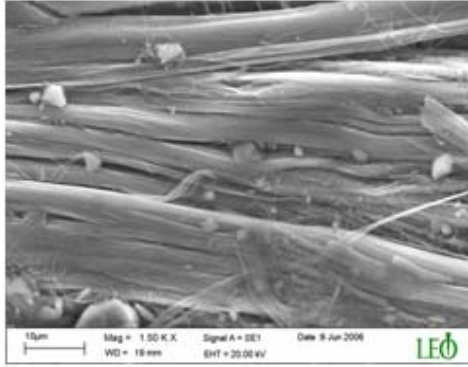


Şekil 2.22 Silika jel- dendron3 hibrit materyalinin gösterimi

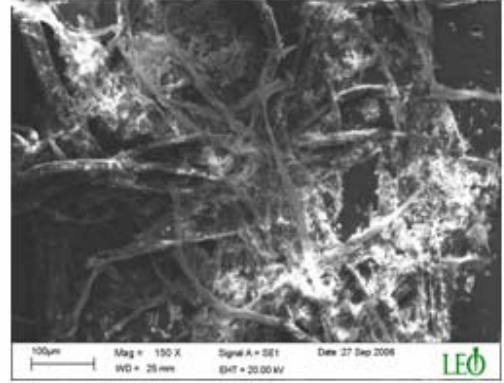
### 3. SONUÇLAR

#### 3.1 APS Modifiye Krizotile Ait Analiz Sonuçları

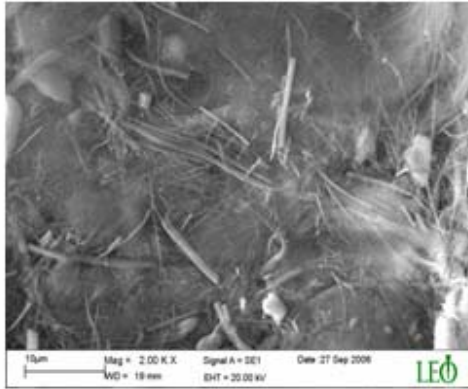
##### 3.1.1 SEM Sonuçları



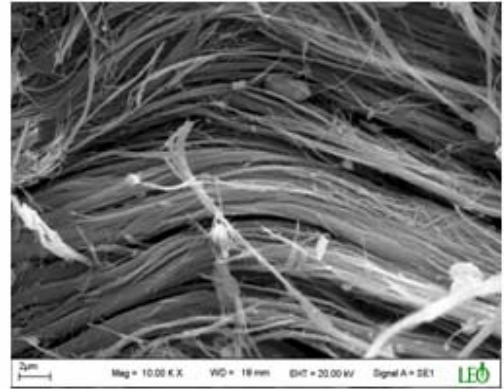
a) Ham Krizotil



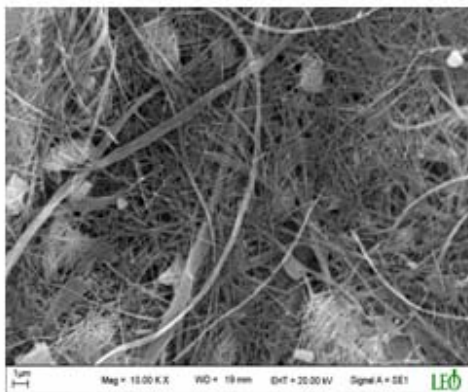
b) APS Modifiye Krizotil



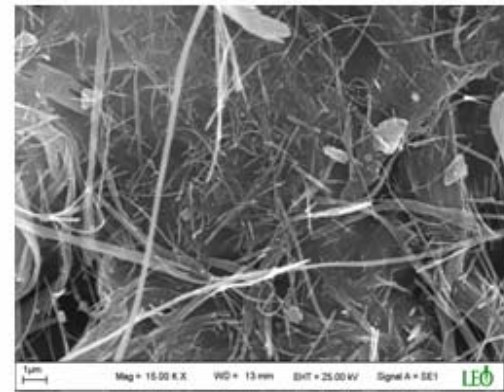
c) DAMO Modifiye Krizotil



d) Klorosilan Modifiye Krizotil



e) GLYMO Modifiye Krizotil



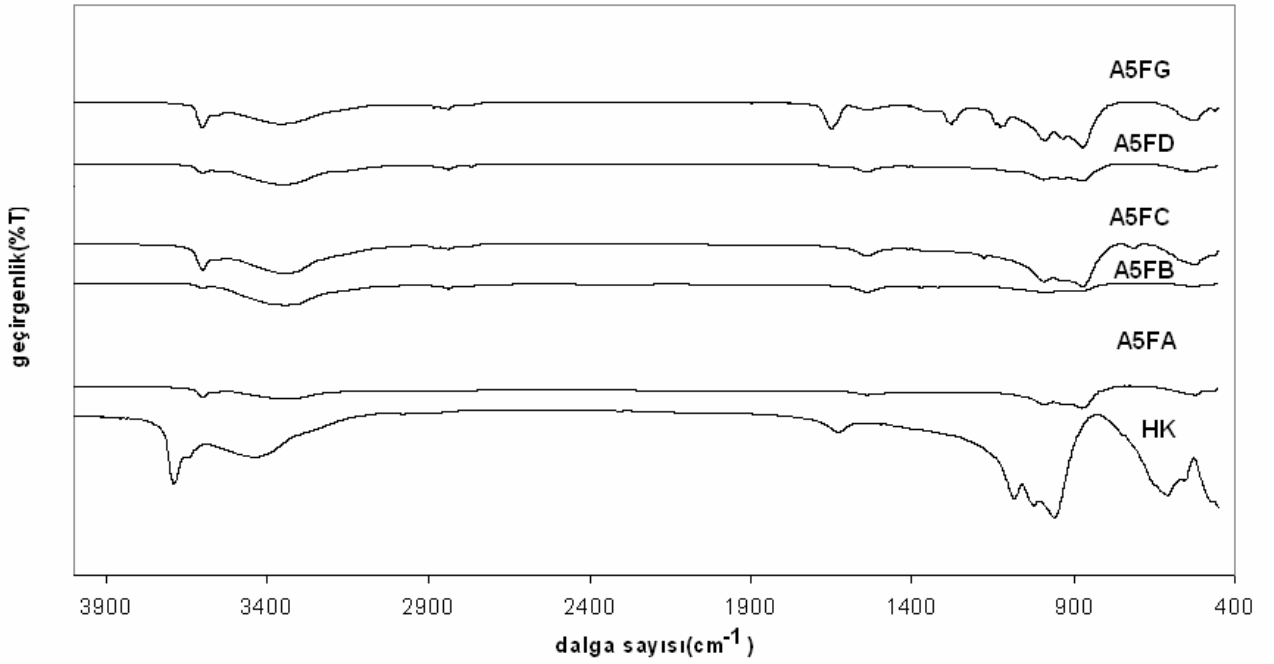
f) A-174 Modifiye Krizotil

Şekil 3. 1 Modifiye Krizotil SEM görüntüleri



Şekil 3.1 a) da krizotilin lifli yapıya sahip olduğu görülmektedir. Modifikasyon işleminin sonunda krizotil liflerinin yüzeyinde topaklanmalar meydana gelmiştir. SEM sonuçlarına göre modifikasyon sonucunda silanlı bileşiklerin kovalent bağlarla krizotil yüzeyine bağlandığı söylenebilir. En iyi sonuç APS ile muamele edilen üründe görülmüştür.

### 3.1.2 FT-IR Sonuçları

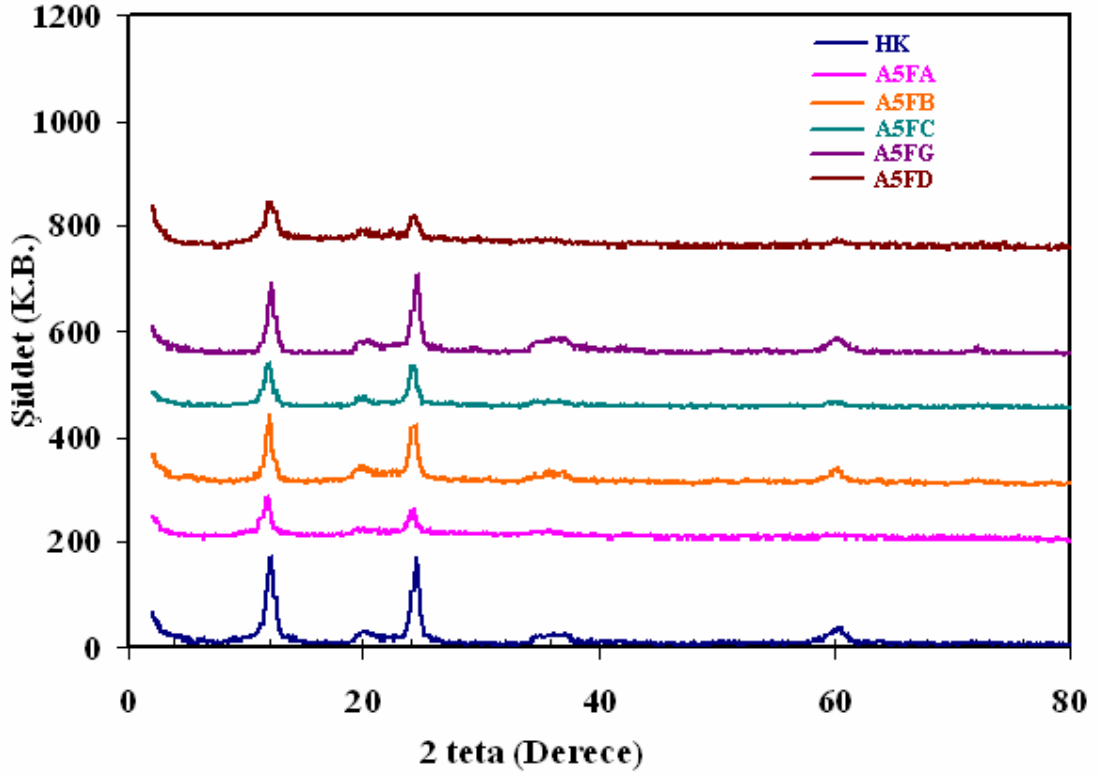


Şekil 3.2 Ham krizotil ve modifiye krizotile ait FT-IR spektrumları

Ham krizotilde 3692- 3645  $\text{cm}^{-1}$  Mg-OH piki, 3410- 1640  $\text{cm}^{-1}$  de nemden kaynaklanan pik, 1082  $\text{cm}^{-1}$  de Si- O- Si piki, 958  $\text{cm}^{-1}$  de Si- O, 604  $\text{cm}^{-1}$  de Mg-OH ve 435  $\text{cm}^{-1}$  de krizotil için karakteristik bir pik olan Si- O- Mg pikleri görülmektedir. APS modifiye krizotile(A5FA) bakıldığında 3692- 3645  $\text{cm}^{-1}$  deki Mg-OH ve 604  $\text{cm}^{-1}$  deki Mg- OH piklerinin şiddetinin azalması ve 950- 1080  $\text{cm}^{-1}$  deki piklerin neredeyse yok olması, ham krizotilden farklı olarak A5FA'da  $\sim 850$   $\text{cm}^{-1}$  de -CH gerilme titreşim pikinin var olması silanlı bileşiğin kovalent bağlarla bağlandığını ve modifikasyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. GLYMO modifiye(A5FG) ve A-174 modifiye(A5FD) krizotillerde 2800  $\text{cm}^{-1}$  de -CH piki görülmektedir. FT-IR

sonuçlarına bakıldığında GLYMO ile yapılan modifikasyon işlemi daha iyi sonuçlar vermiştir(A5FG).

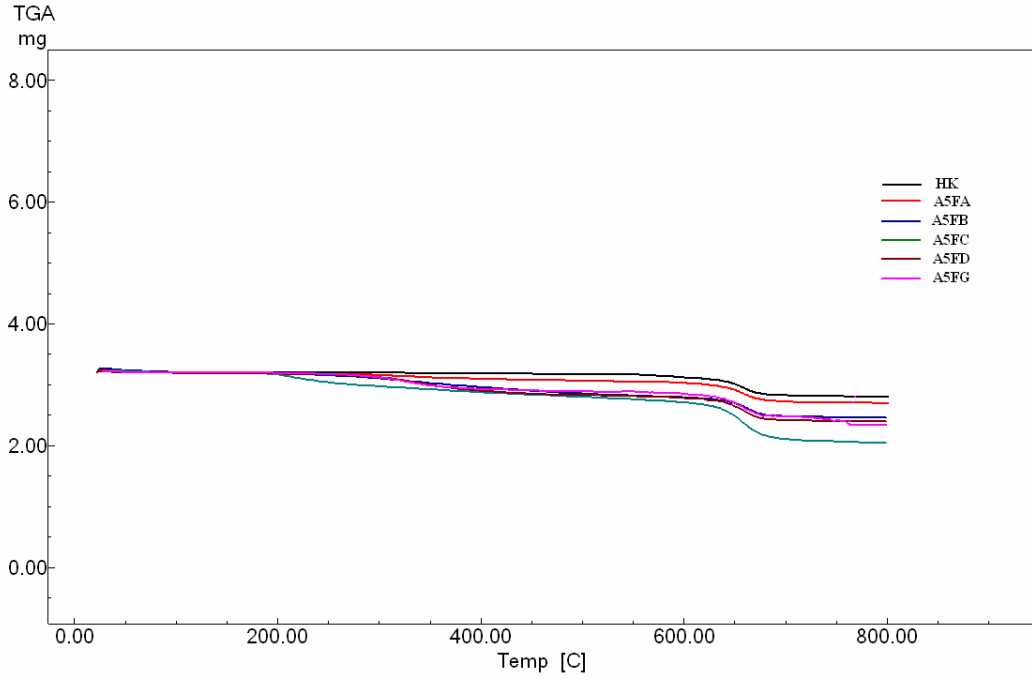
### 3.1.3 XRD Sonuçları



Şekil 3.3 Ham krizotil ve modifiye krizotile ait XRD spektrumları

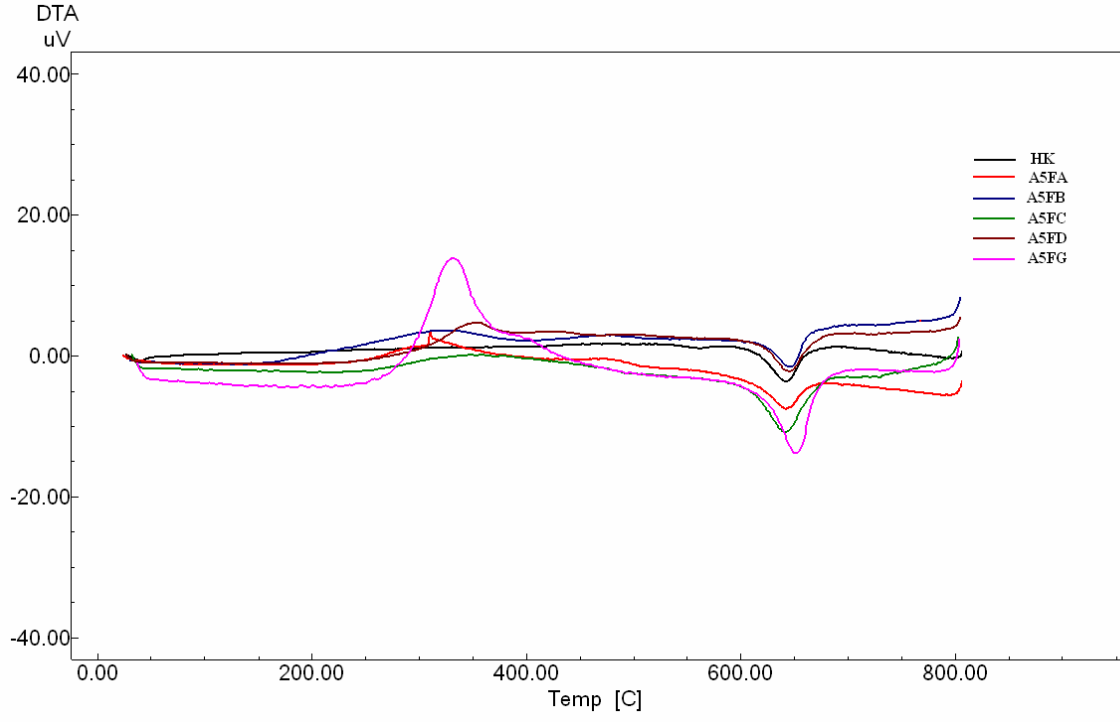
XRD sonuçlarına göre ham krizotilde keskin pikler görülürken, modifiye olmuş krizotillerde pik şiddetinin azalmaktadır. Buda krizotilin kristal yapısının bozulduğunu göstermektedir. Bu etki APS, Klorosilan ve A-174 le modifiye edilmiş krizotilde daha fazla görülmektedir.

### 3.1.4 Termal Analiz Sonuçları



Şekil 3.4 Krizotile ait TGA termogramları

Şekil 3.4 krizotile ait TGA termogramlarından HK için kütle kaybı %20,49 iken A5FA da % 21,91olarak hesaplanmaktadır. Bu oran diğer modifiye malzemelerde giderek artmaktadır. TGA sonuçlarına göre en fazla kütle kaybı A5FC de görülmekte olup bu miktar %31.2 olarak hesaplanmıştır. TGA termogram sonuçları krizotil üzerine silanli bileşiklerin modifiye olduğunu göstermektedir. 200 °C civarındaki kütle kaybı yapıdaki neman kaynaklanmaktadır. 650 °C civarındaki kütle kaybı modifiye malzemelerdeki organik kısımlardan kaynaklanmaktadır

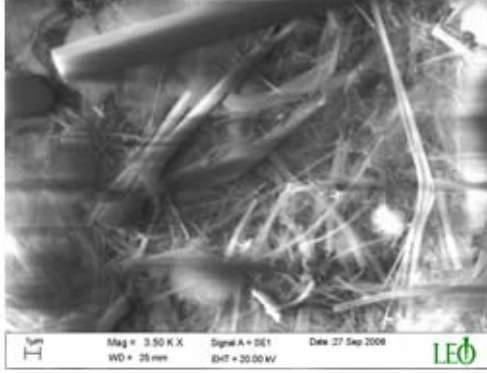


Şekil 3.5 Krizotile ait DTA termogramları

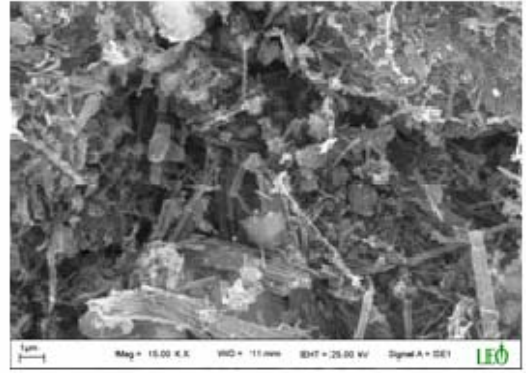
Şekil 3.5 deki DTA termogramlarında yaklaşık olarak 300  $^{\circ}C$  de endotermik pikler görülmektedir. Bu yapıdaki nemin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 700  $^{\circ}C$  deki ekzotermik pikler modifiye malzemelerin dehidroksilasyonundan kaynaklanmaktadır.

## 3.2 Krizotilden Elde Edilen Silikaya Ait Analiz Sonuçları

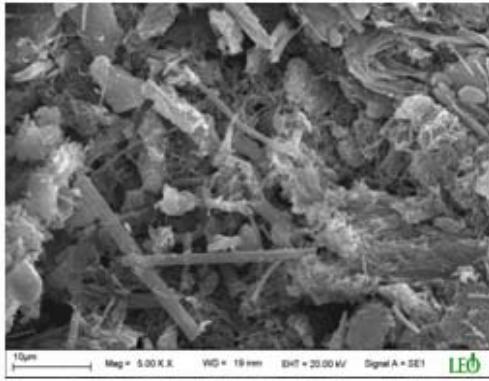
### 3.2.1 SEM Sonuçları



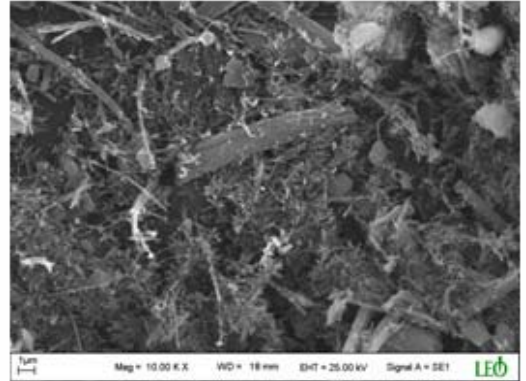
a) KS



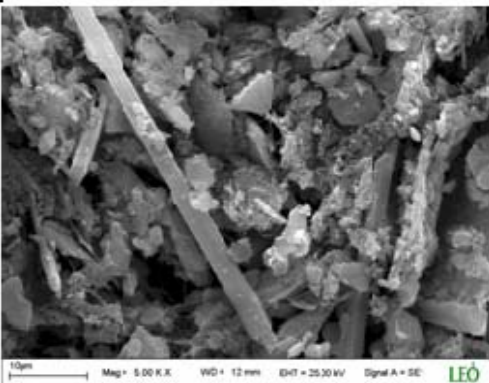
b) APS Modifiye KS



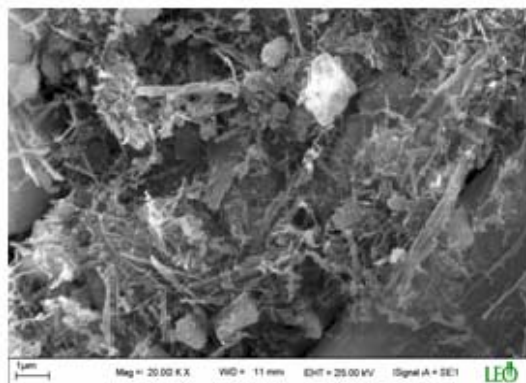
c) DAMO Modifiye KS



d) Klorosilan Modifiye KS



e) GLYMO Modifiye KS

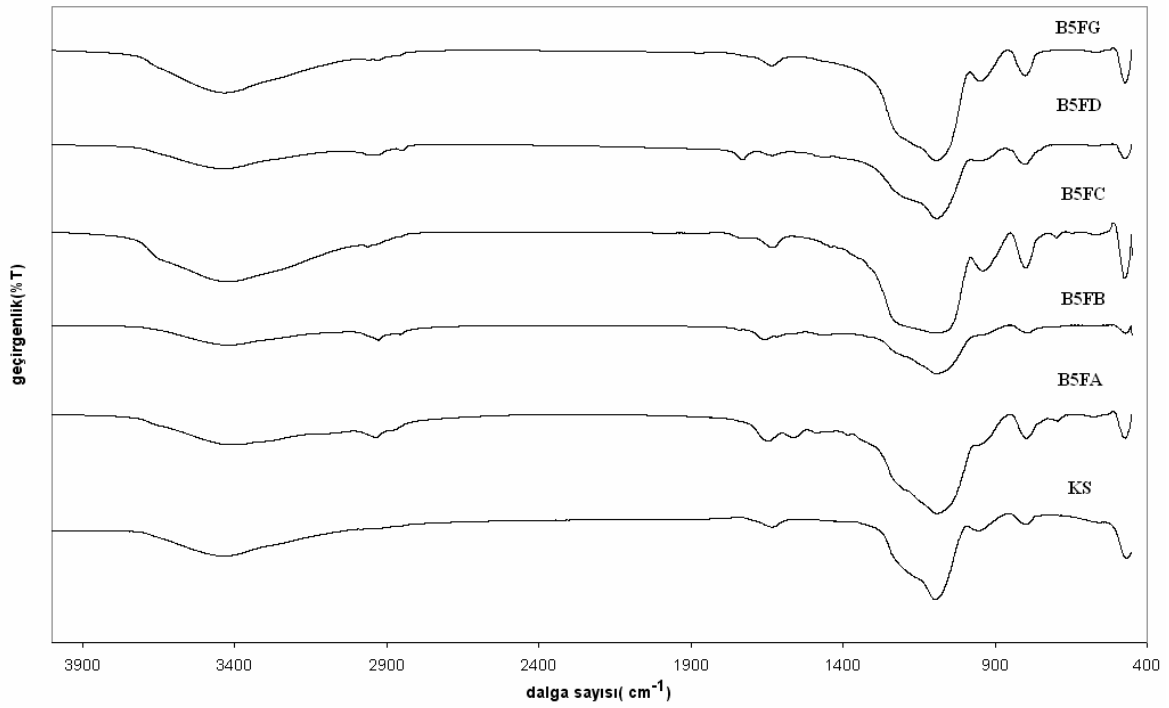


f) A-174 Modifiye KS

Şekil 3.6 KS ait SEM Görüntüleri

Şekil 3.6 a) daki SEM görüntülerinden Krizotilin asit ile muamelesi sonucunda lifli yapının kısmen bozulduğu görülmektedir. Krizotil asbest asit de tamamen çözünebilir ve Mg'lar yapıdan tamamen uzaklaşabilir. Krizotil elde edilen ürüne (KS) göre daha esnek ve darbelere karşı daha dayanıklıdır. Krizotil asbest rondo ile çok zor parçalanırken KS havanda çok rahat bir şekilde öğütülebilmektedir. Buda yapıdan Mg ayrılması sonucu krizotilin esnekliğini kaybetmesinden kaynaklanabilir. Krizotilden elde edilen sikada modifikasyon işleminin ham krizotile göre daha verimli gerçekleştiğini şekil 3.2 deki görüntülerde görmekteyiz.

### 3.2.2 FT-IR Sonuçları

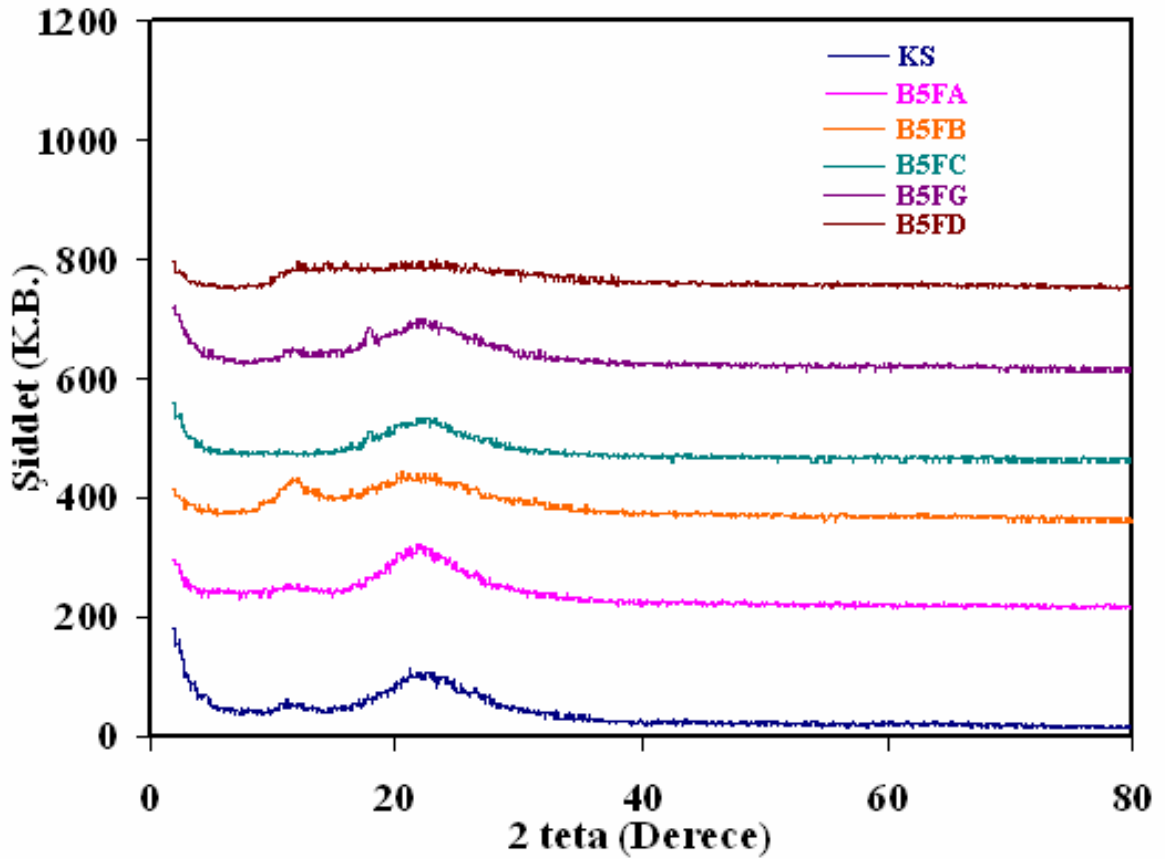


Şekil 3.7 KS ait FT-IR spektrumları

3692 cm<sup>-1</sup> deki Mg- OH pikinin yok olması kizotil asbestin asit ile modifikasyonu sonucunda yapıdaki Mg'un uzaklaştığını söyleyebiliriz. 1082 cm<sup>-1</sup> deki pik şiddetinin azalması krizotil asbestin asit ile modifikasyonu sonucunda yapısının değiştiğinin diğer bir kanıtıdır. Çeşitli silanlı bileşiklerle KS nın modifikasyonu sonucunda ~ 850 cm<sup>-1</sup> deki -CH gerilme titreşim piki, 1500-1625 cm<sup>-1</sup> APS(A5FA) modifiye KS de -NH piki görülmektedir. Klorosilan modifiye KS(B5FC) de 1082 deki pik şiddeti çok

azalmıştır. Bu sonuçlar modifikasyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. B5FA, B5FC ve B5FG de yeni piklerin görülmesinden dolayı bu silanli bileşiklerle yapılan modifikasyon işleminin daha etkili olduğunu söyleyebiliriz.

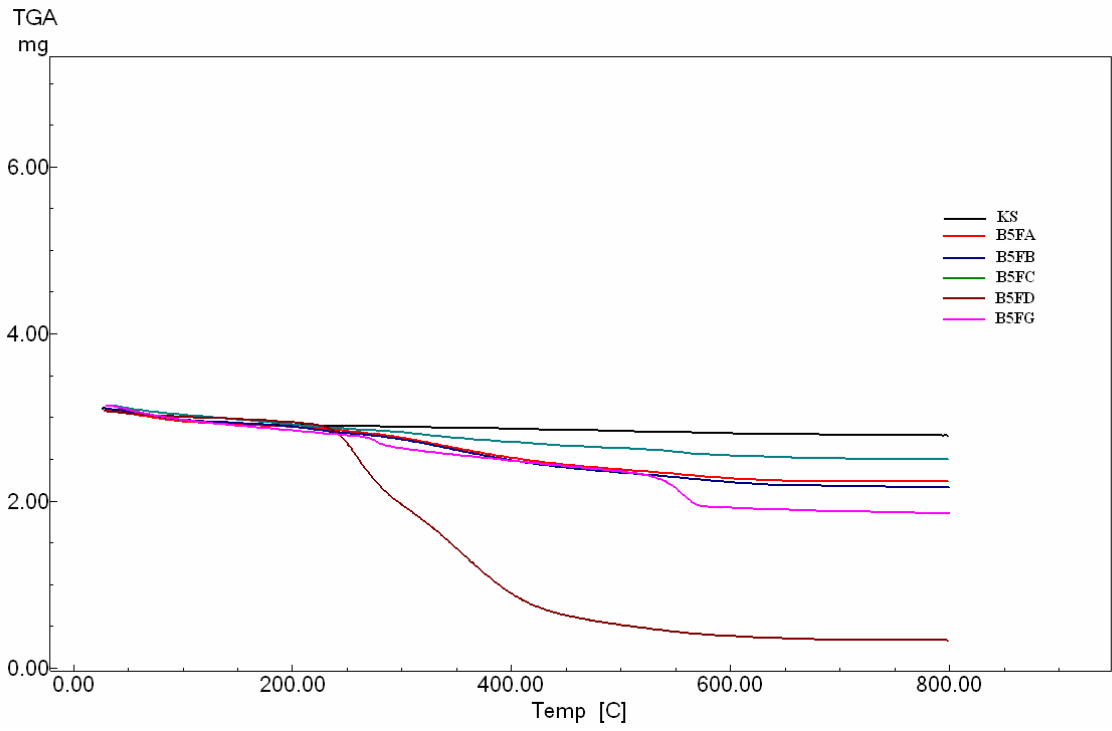
### 3.2.3 XRD Sonuçları



Şekil 3.8 KS ait XRD spektrumları

XRD sonuçlarına göre asitle muamele edilmeden önce kristal yapıya sahip olan krizotilin bu işlem sonucunda amorf bir yapıya döndüğü görülmektedir. APS ile yapılan modifikasyon sonucu elde edilen ürün (B5FA) daha amorf bir yapı göstermiştir. DAMO ile modifiye edilen KS (B5FB)  $2\theta = 10^\circ$  de hafif bir kristallenme göstermektedir. Aynı şekilde GLYMO ile yapılan modifikasyonda (B5FG)  $2\theta = 18^\circ$  de bir kristallenme meydana gelmiştir. A-174 işlem yapılmış KS (B5FD) de yapı tamamen değişmektedir. Polimerlerde görülen bir durum ortaya çıkmıştır.

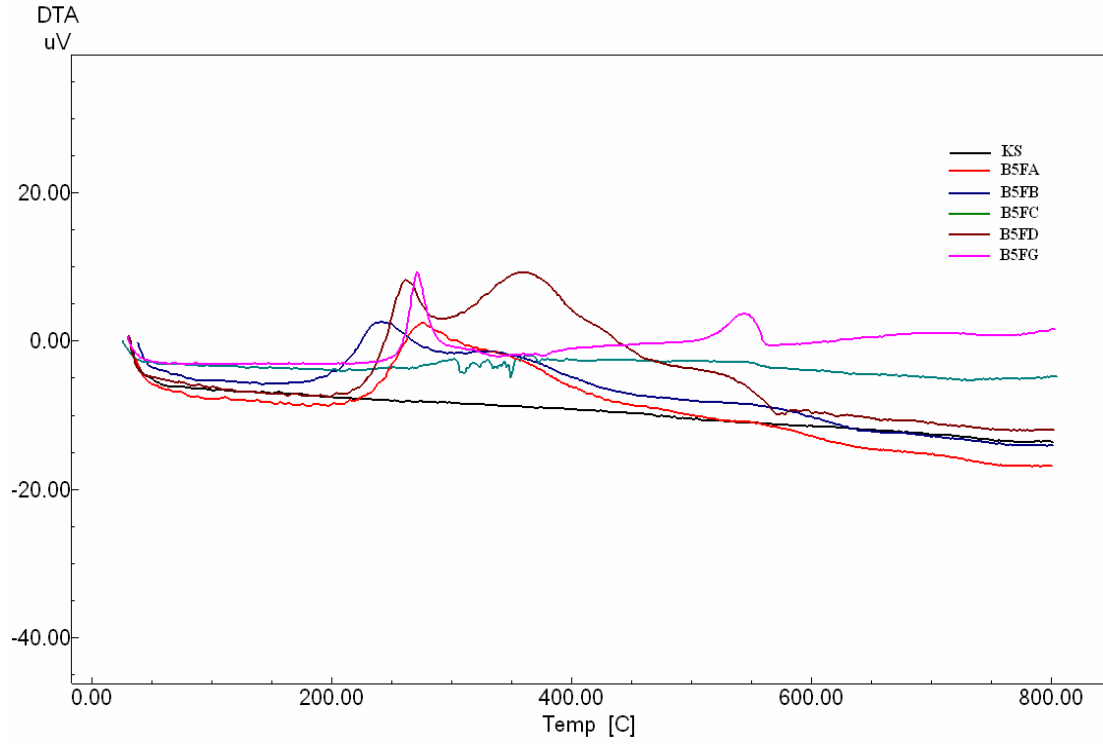
### 3.2.4 Termal Analiz Sonuçları



Şekil 3.9 KS ait TGA termogramları

Şekil 3.9 daki krizotilden elde edilen silikaya ait TGA termogramları görülmektedir. TGA sonuçlarına göre KS de kütle kaybı %10 iken bu oran modifiye KS artmaktadır. En fazla kütle kaybı B5FD de görülmektedir. B5FD de kütle kaybı %21 dir. KS daki kütle kaybı yapıdaki nemin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Modifiye KS lardaki kütle kaybı yapıdaki nemin uzaklaşmasından ve organik kısımların yanmasından kaynaklanmaktadır.



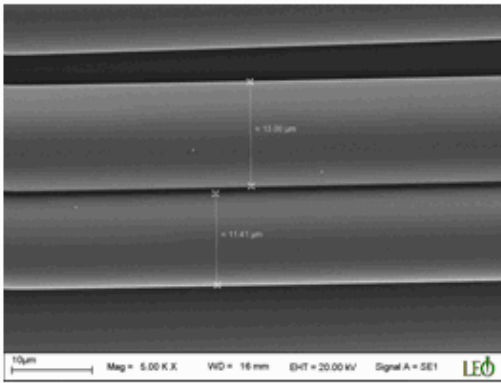


Şekil 3.10 KS ait DTA termogramları

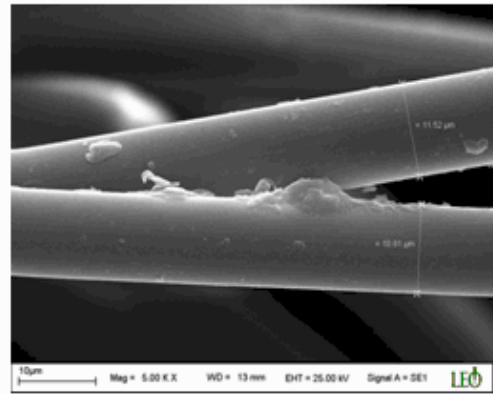
Şekil 3.10 da KS ait DTA termogramları görülmektedir. KS da endotermik ve ekzotermik pikler görülmezken modifiye malzemelerde endotermik pikler görülmektedir. Endotermik pikler malzemedeki nemin uzaklaşmasından, ekzotermik pikler organik kısımların yanmasından kaynaklanmaktadır.

### 3.3 Cam Elyafa Ait Analiz Sonuçları

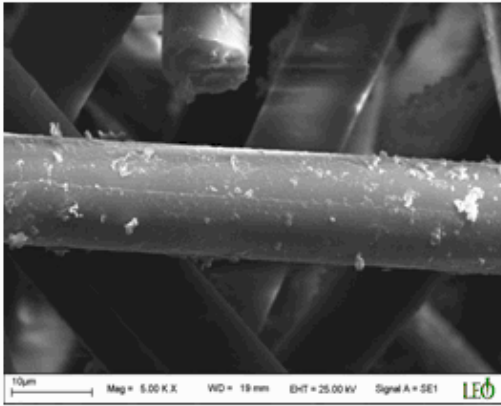
#### 3.3.1 SEM Sonuçları



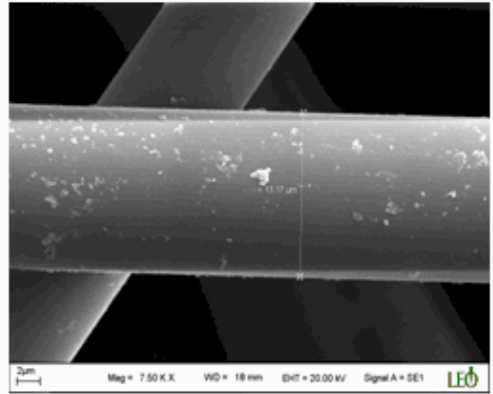
a) Cam elyaf



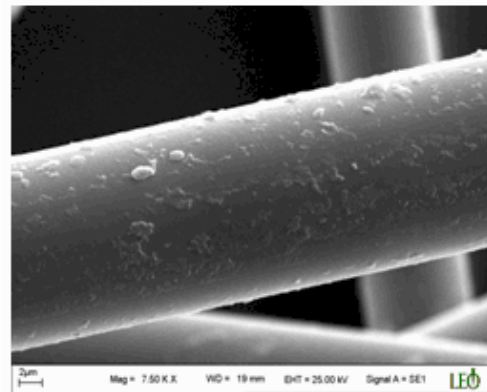
b) APS Modifiye  
Cam elyaf



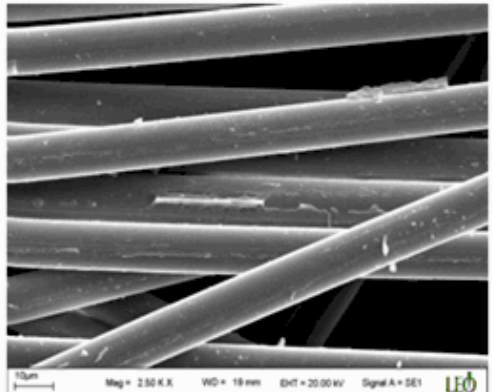
c) DAMO Modifiye  
Cam elyaf



d) Klorosilan Modifiye  
Cam elyaf



e) GLYMO Modifiye  
Cam elyaf

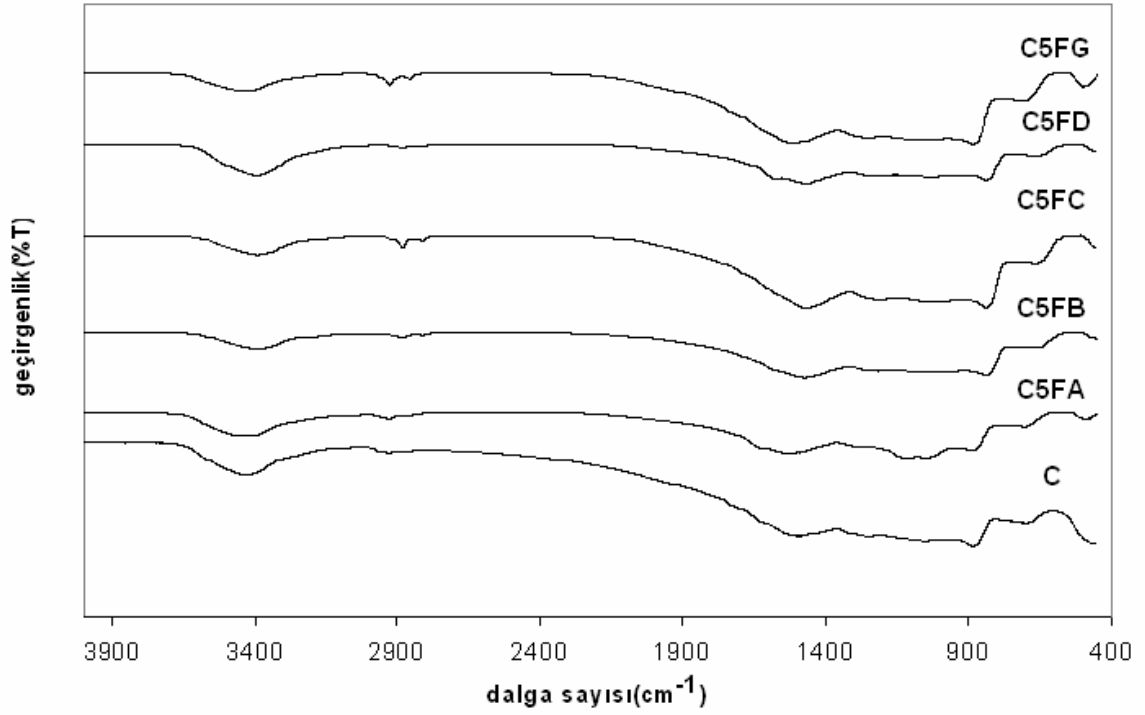


f) A-174 Modifiye  
Cam elyaf

Şekil 3.11 Cam elyafa ait SEM görüntüleri

Şekil 3.11 a) da görüldüğü gibi cam elyaf tel tel lifler halinde bulunmaktadır. Diğer SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi silanlı bileşikler cam elyafa kovalent bağlarla bağlanmıştır. Cam elyafın modifikasyonu oldukça zor olup bağlanma oranı %1-4 arasında değişmektedir.

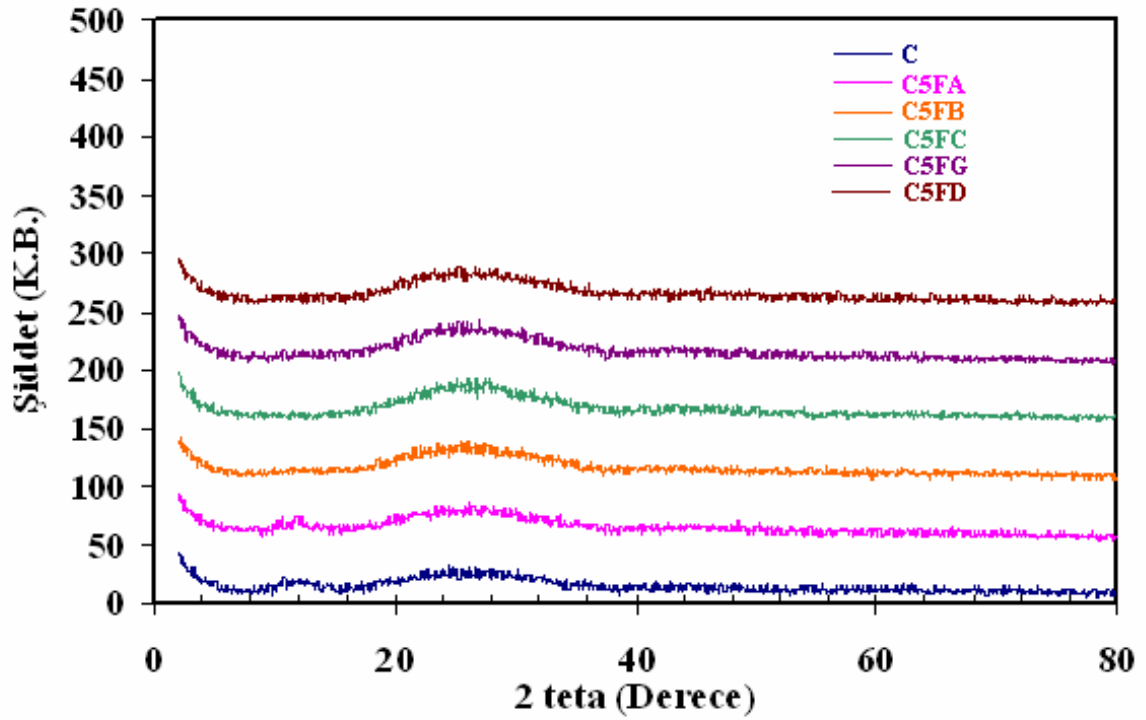
### 3.3.2. FT-IR Sonuçları



Şekil 3.12 Cam elyafa ait FT-IR spektrumları

Cam elyafa olmayan pikler modifiye cam elyaflarda görülmektedir. Buda bize cam elyafın yüzeyinin değiştiğini göstermektedir.

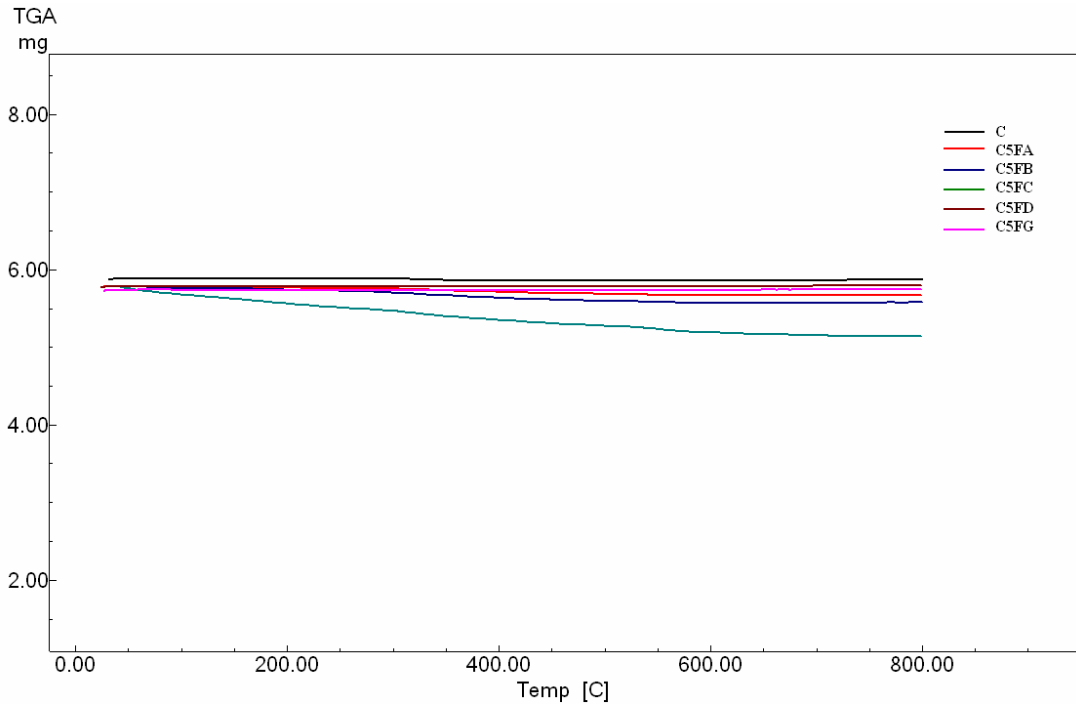
### 3.3.3. XRD Sonuçları



Şekil 3.13 Cam elyafa ait XRD spektrumları

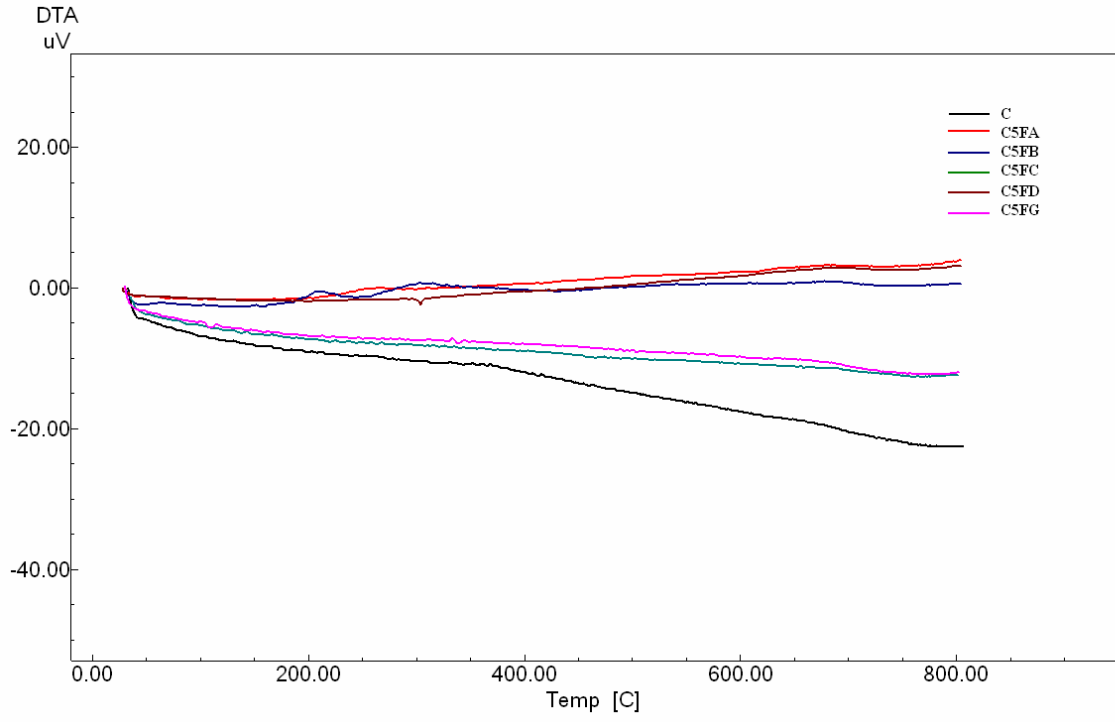
XRD sonuçlarına bakıldığında cam elyafın amorf bir yapıya sahip olduğunu görmekteyiz. Cam elyaf temel cam maddesi olan kum ve soda karışımına alüminyum oksit, borik asit ve kalsiyum oksit eklenir. Daha sonra bu karışım çok yüksek sıcaklıktaki fırınlarda eritilir ve kovan adı verilen elyaf çekme fırınına gönderilir. Bu şekilde cam elyaf elde edilir. Cam elyaf yüksek mekanik dayanımı, korozyona karşı gösterdiği direnç ve hafif olması gibi özelliklerinden dolayı pek çok kullanım alanı vardır. Yalıtım malzemesi olarak kullanımı, takviye elamanı olarak kullanımları örnek olarak verilebilir. XRD sonuçlarında APS modifiye cam elyafta(C5FA)  $2\theta=15$  civarında hafif bir kristallenmenin başladığını görmekteyiz. SEM sonuçlarına bakıldığında bu kristallenme yapıya bağlanan APS kristallerine ait olduğu söylenebilir.

### 3.3.4 Termal Analiz Sonuçları



Şekil 3.14 Cam elyafa ait TGA termogramları

Şekil 3.14 deki TGA sonuçlarına göre cam elyaf da ki kütle kaybı .... İken bu oran modifiye malzemelerde artmaktadır. C5FC de kütle kaybı %4 dür. En iyi modifikasyon C5FC de görülmektedir. Cam elyafın modifikasyonu oldukça zor olup bağlanma %4 ü geçmemektedir.

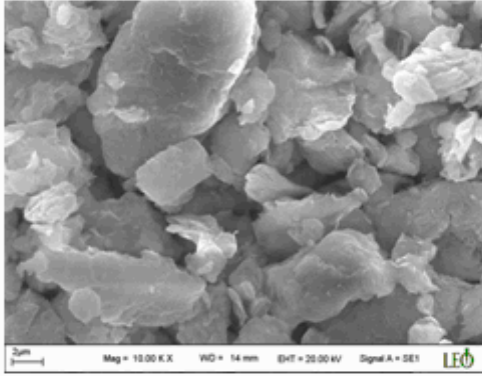


Şekil 3.15 Cam elyafa ait DTA termogramları

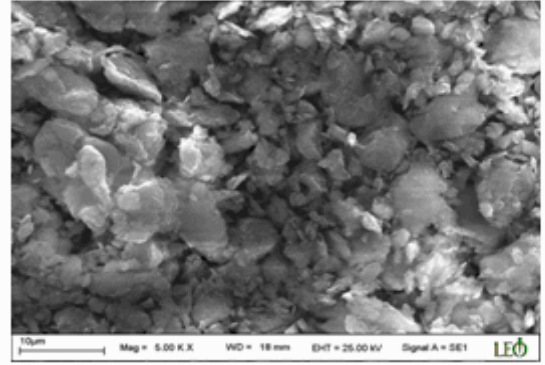
Cam elyafın DTA'sında görülen endotermik pikler yapıdaki nemin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Cam elyafa bağlanan organik kısımların yanmasından dolayı ekzotermik pikler görülmektedir.

### 3.4 Bentonite Ait Analiz Sonuçları

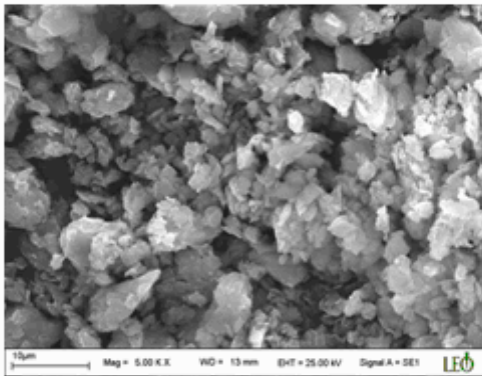
#### 3.4.1.SEM Sonuçları



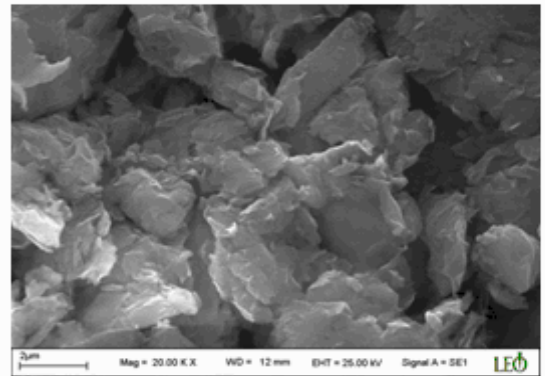
**a) Bentonit**



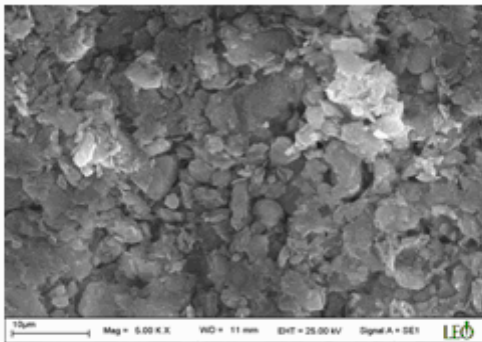
**b) APS Modifiye  
bentonit**



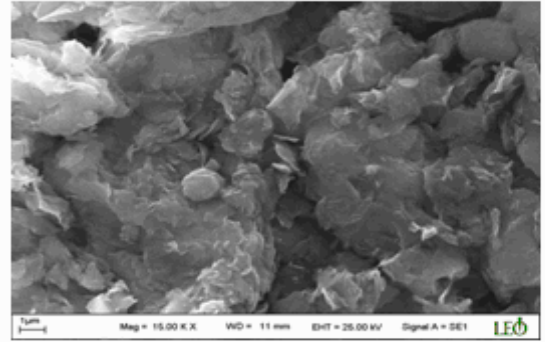
**c) DAMO Modifiye  
bentonit**



**d) Klorosilan Modifiye  
bentonit**



**e) GLYMO Modifiye  
bentonit**

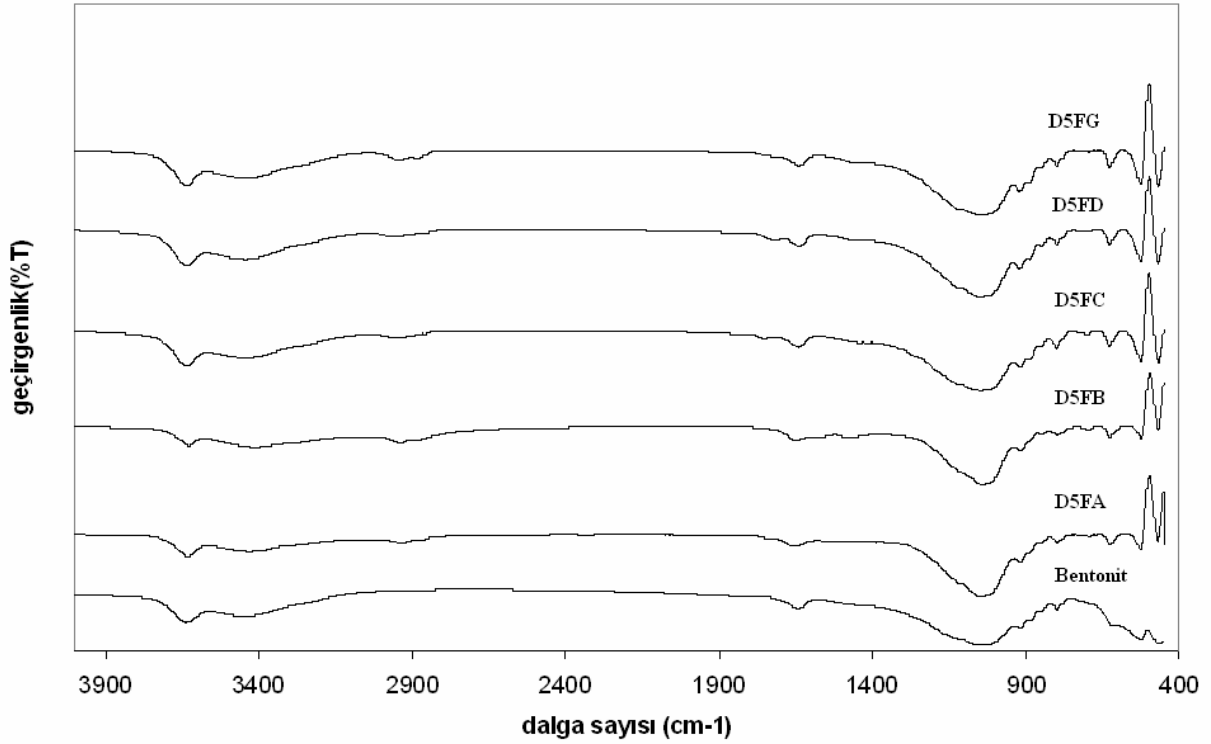


**f) A-174 Modifiye  
bentonit**

Şekil 3.16 Bentonite ait SEM görüntüleri

SEM sonuçlarından da görüldüğü gibi bentonit karışık tabakalara sahip bir kil mineralidir. Modifikasyon işleminden önce daha iri yapılı olan bentonitin işlemten sonra daha küçük parçalar haline dönüştüğü görülmektedir. Buna dayanarak bentonit tabakalarının kısmen de olsa dağıldığını söyleyebiliriz.

### 3.4.2 FT-IR Sonuçları

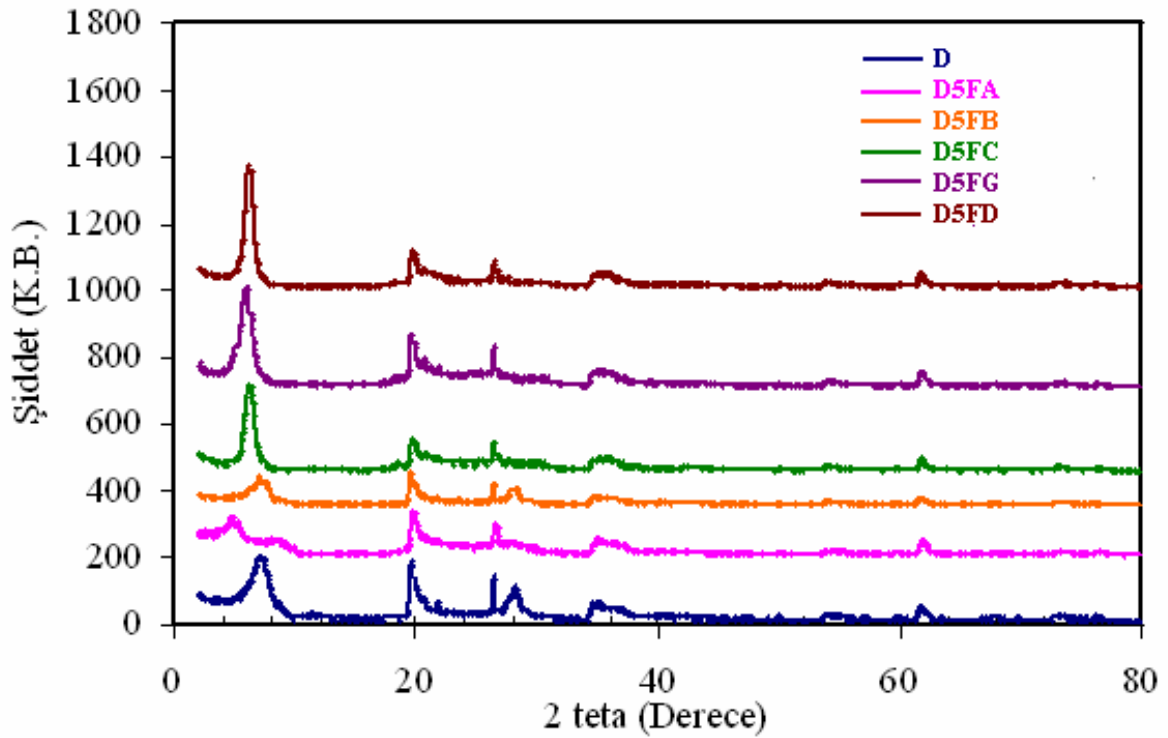


Şekil 3.17 Bentonite ait FT-IR spektrumları

Bentonit de 470 cm<sup>-1</sup> Si-O-Si , 524 cm<sup>-1</sup> Al-O Si , 1036 cm<sup>-1</sup> Si- O gruplarına ait, ~ 1600 cm<sup>-1</sup> ve 3600 de -OH pikleri görülmektedir. Modifiye bentonitler de 1450 cm<sup>-1</sup> ve 2850 cm<sup>-1</sup> -CH piklerinin görülmesi ve ~500 cm<sup>-1</sup> deki piklerde meydana gelen değişim silanlı bileşiklerin bentonite bağlandığını göstermektedir.



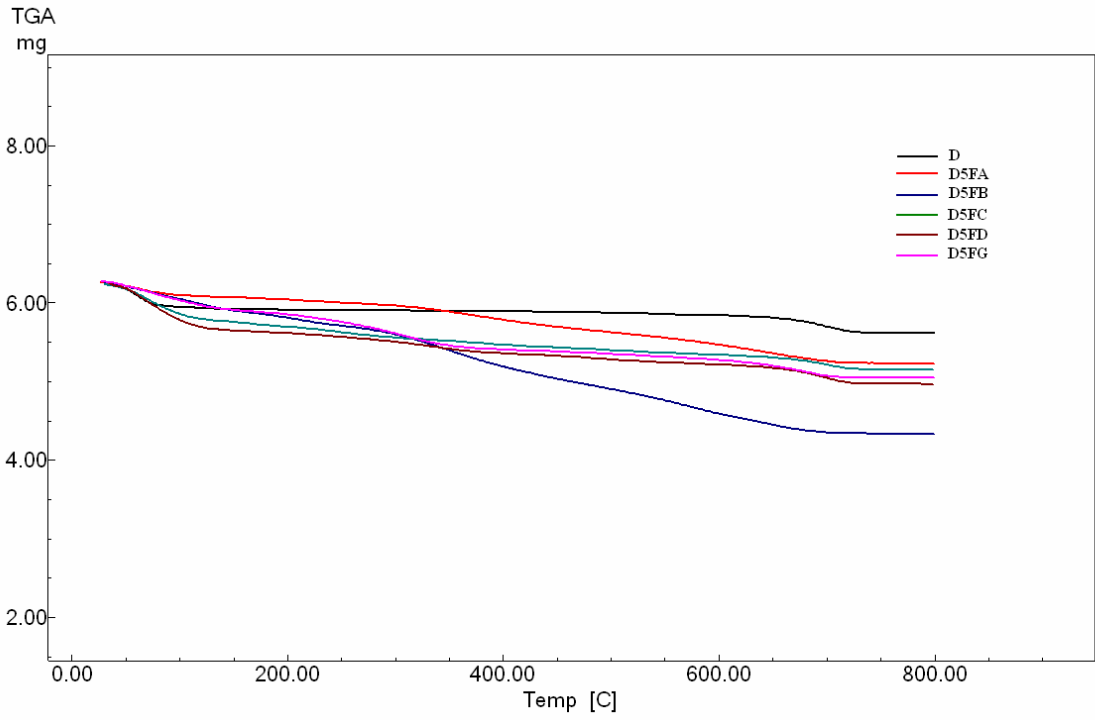
### 3.4.3 XRD Sonuçları



Şekil 3.18 Bentonite ait XRD spektrumları

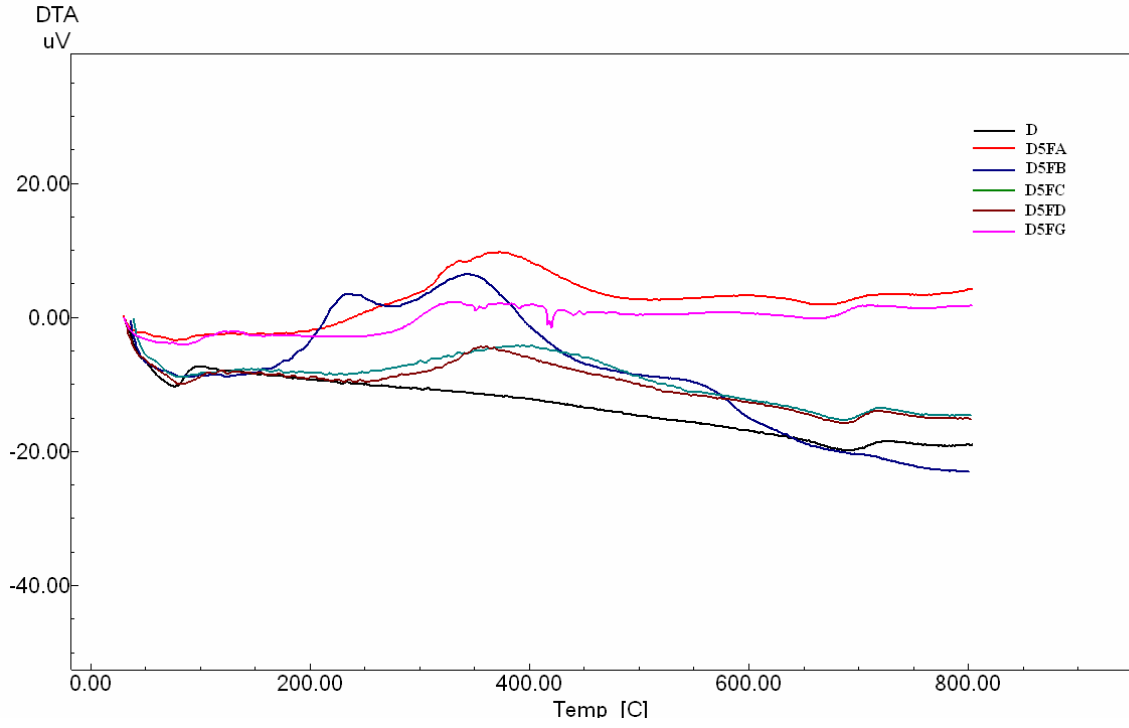
Bentonit için  $d(001)$  değeri 1,31 nm dir. XRD sonuçlarına göre bentonitin APS ile modifikasyonu sonucu oluşan ürün( D5FA) de pik şiddetinin azaldığını görmekteyiz. Ayrıca  $d(001)$  pikide yayvanlaşmıştır. Bu durum bentonitin kristal yapısının değiştiğini göstermektedir. DAMO ile modifiye edilen bentonit de pik şiddetleri dahada azalmıştır. Klorosilan, GLYMO ve A-174 ile yapılan modifikasyon işlemlerinde  $d(001)$  pik şiddeti artmış ve sola doğru kaymıştır. Bu durum bentonitin tabakaları arasına silanli bileşiklerin adsorbe olduğunu göstermektedir. Bentonit deki  $2\theta = 20-30$  arasındaki piklerin şiddeti bütün modifiye ürünlerde azalmıştır. GLYMO ve A-174 ile yapılan modifikasyonlarda kilin kristal yapısı diğer modifiye ürünlere nazaran korunmuştur

### 3.4.4 Termal Analiz Sonuçları



Şekil 3.19 Bentonite ait TGA termogramları

Şekil 3.19 daki TGA sonuçlarına göre bentonit de kütle kaybı  $\sim 170$  °C ve  $700$  °C de meydana gelmiştir. İlk kütle kaybı yapıdaki nemin uzaklaşması ve tabaklar arasındaki suyun dehidratasyonu sonucu meydana gelmektedir. İkinci kütle kaybı dehidroksilasyondan kaynaklanmaktadır. Bentonit de toplam kütle kaybı %15.70 iken bu oran modifiye bentonitlerde artmaktadır. En fazla kütle kaybı B5FB de görülmekte olup %28, 80 civarındadır.

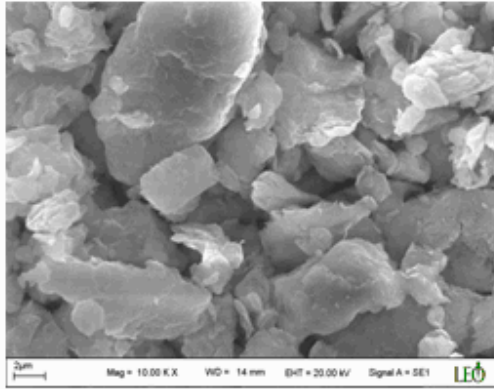


Şekil 3.20 Bentonite ait DTA termogramları

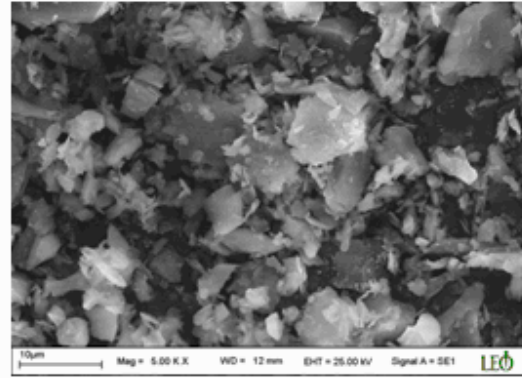
Şekil 3.20 deki DTA sonuçlarına göre endotermik pikler yapıdaki nemin ve tabakalar arasındaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Kile bağlanan organik kısımların yanmasından ve kilin dehidroksilasyonundan kaynaklanan ekzotermik pikler görülmektedir.

### 3.5. Pirofillite Ait Analiz Sonuçları

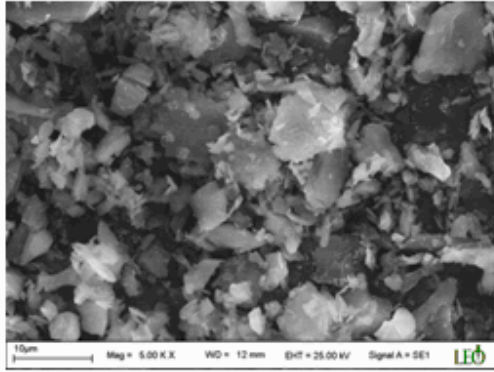
#### 3.5.1 SEM Sonuçları



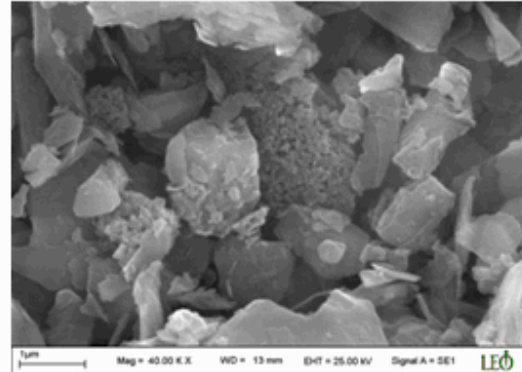
**a) Pirofillit**



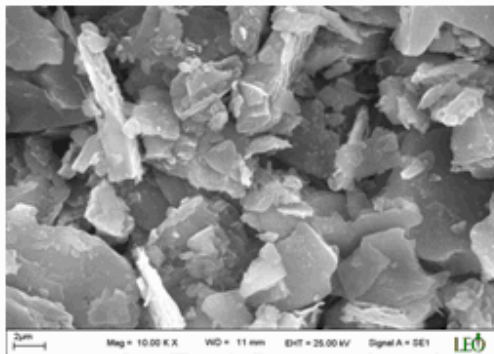
**b) APS Modifiye  
Pirofillit**



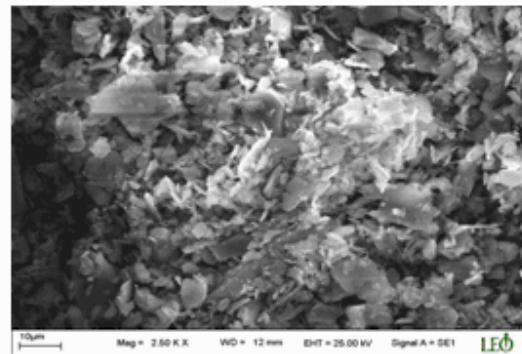
**c) DAMO Modifiye  
Pirofillit**



**d) Klorosilan Modifiye  
Pirofillit**



**e) GLYMO Modifiye  
Pirofillit**

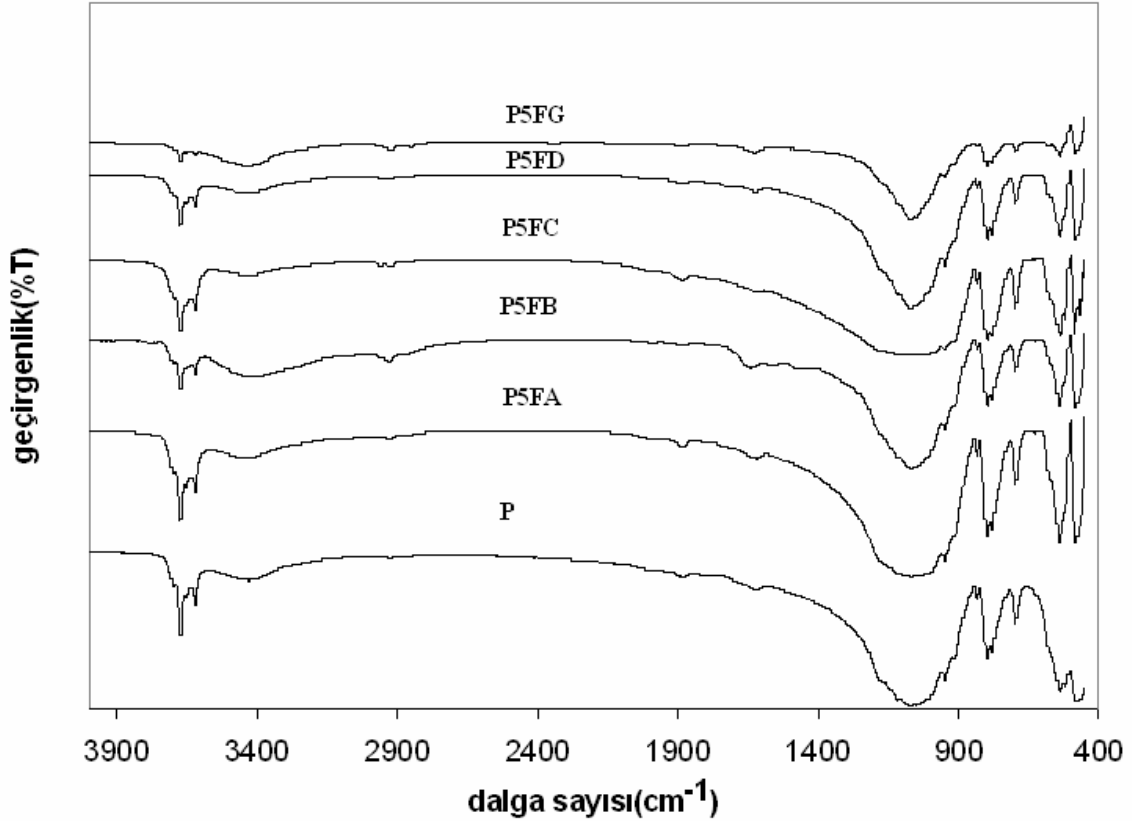


**f) A-174 Modifiye  
Pirofillit**

Şekil 3.21 Pirofillite ait SEM görüntüleri

SEM sonuçların dan pirofillitin tabakalarının düzenli olmadığını ve homojen bir boyut dağılımına sahip olmadığını görmektedir. Silanlı bileşiklerle muamele edilen pirofillitin yüzey özellikleri değişmiştir. Özellikle APS, DAMO, Klorosilan ve A-174 ile modifiye edilen pirofillitin yüzeyinde yeni kristal taneciklerinin oluştuğu görülmektedir.

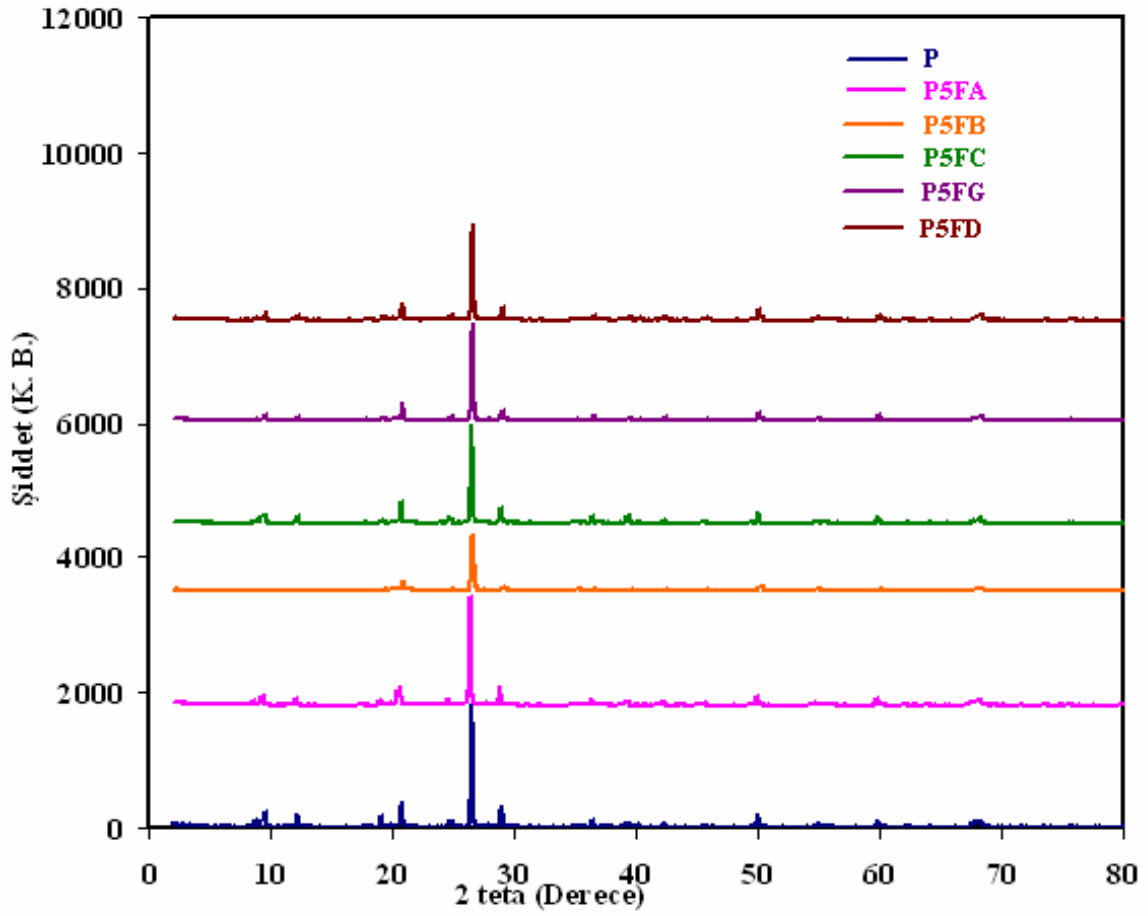
### 3.5.2 FT-IR Sonuçları



Şekil 3.22 Pirofillite ait FT-IR spektrumları

Pirofillit de 3650-3750  $\text{cm}^{-1}$   $\text{-OH}$  bandının şiddeti modifiye pirofillitlerde giderek azalmaktadır. GLYMO modifiye pirofillit (P5FG)de neredeyse tamamen kaybolmaktadır. 625- 850  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki Si-O grubunda da değişiklikler meydana gelmiştir. Bu veriler pirofillitin silanlı bileşiklerle yüzeyinin modifiye olduğunu göstermektedir.

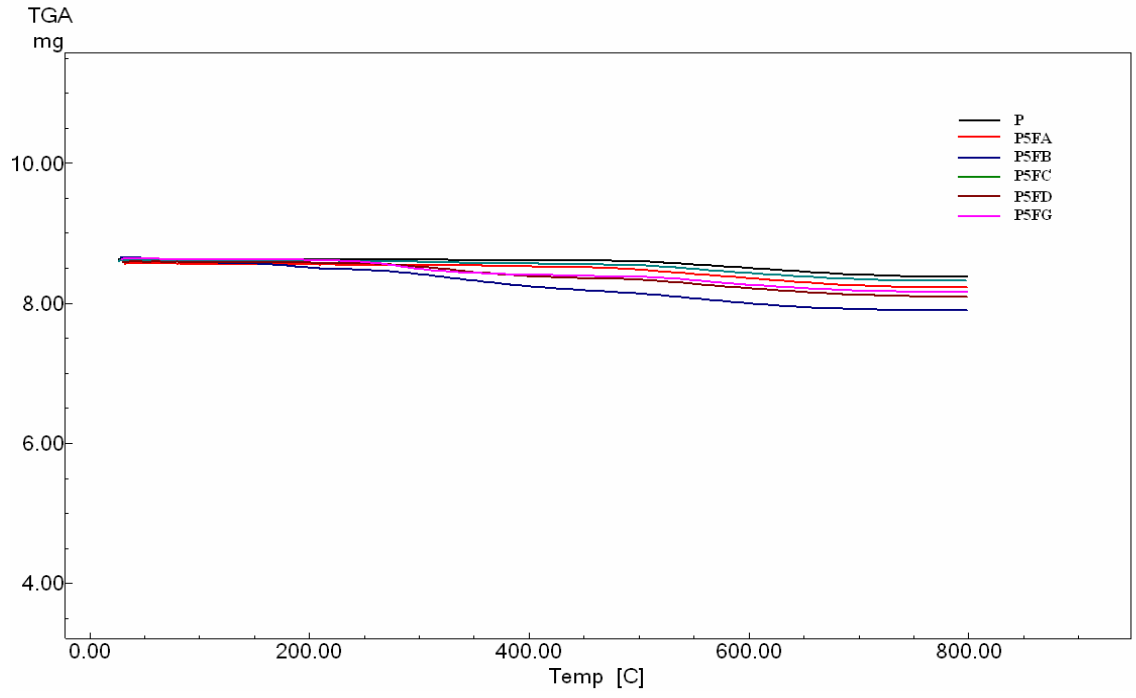
### 3.5.3 XRD Sonuçları



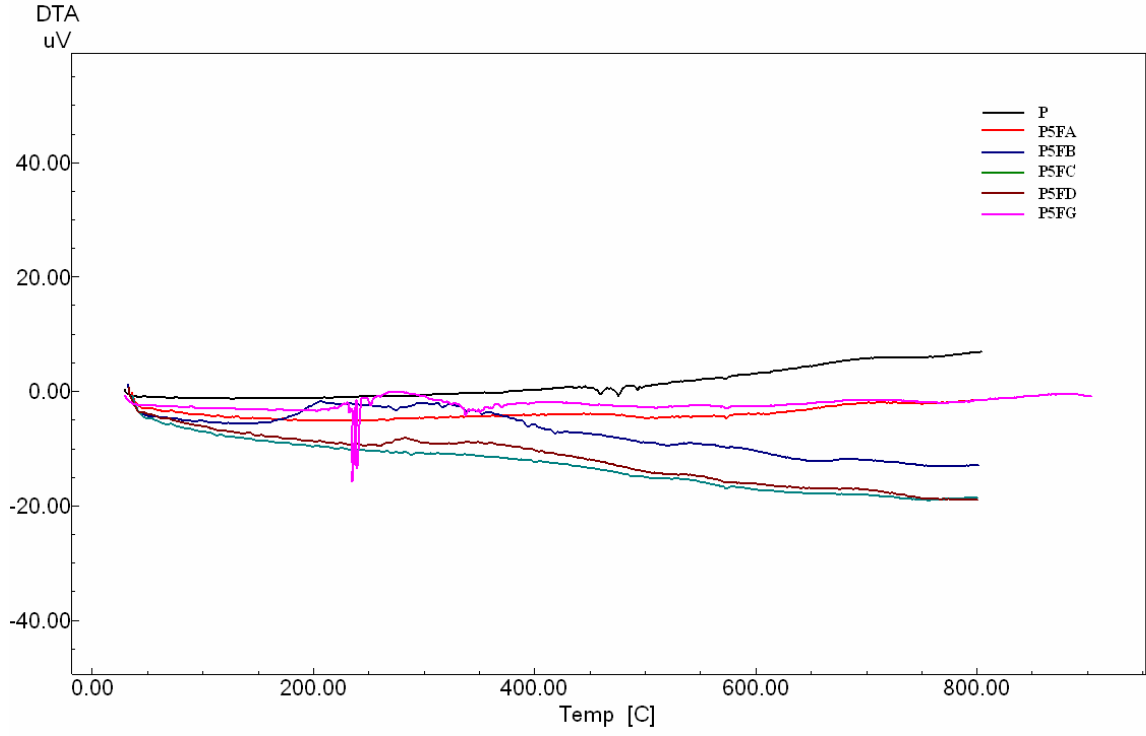
Şekil 3.23 Pirofillite ait XRD görüntüleri

XRD sonuçlarından da anlaşıldığı gibi pirofillit çok güzel kristal yapısına sahip bir kil mineralidir.  $2\theta = 20$  deki pik şiddetinde modifiye ürünlerde azalma görülmektedir. Bu durum pirofillitin kristal yapısında bozulmaların olduğunu göstermektedir.

### 3.5.4 Termal Analiz Sonuçları



Şekil 3.24 Pirofillite ait TGA termaogramları

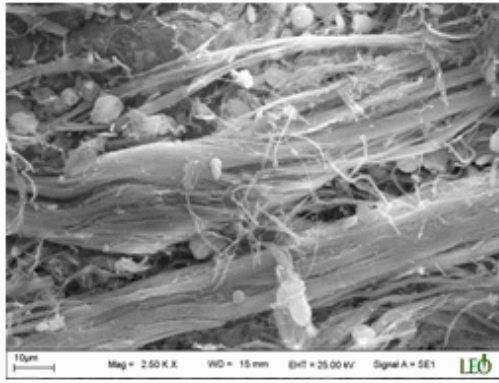


Şekil 3.25 Pirofillite ait DTA termogramları

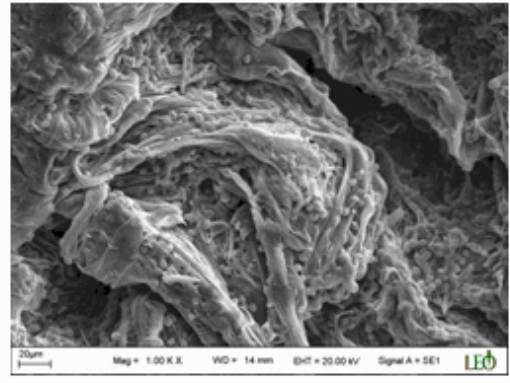
Şekil 3.25'deki DTA termogramlarında endotermik ve ekzotermik pikler görülmektedir. Endotermik pikler yapıdaki nemin uzaklaşmasından, Ekzotermik pikler yapıya bağlanan organik kısımların yanmasından kaynaklanmaktadır.



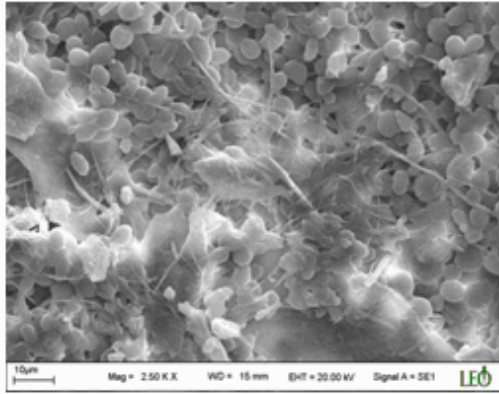
### 3.6 Krizotil- Etil alkol Sentezine Ait Sonuçlar



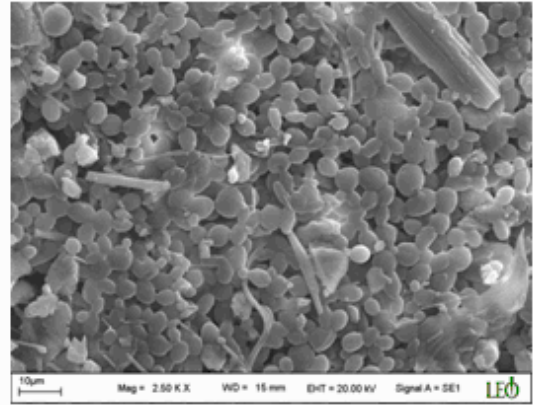
a) HK- S.C



b) A5FA- S.C



c) KS- S.C

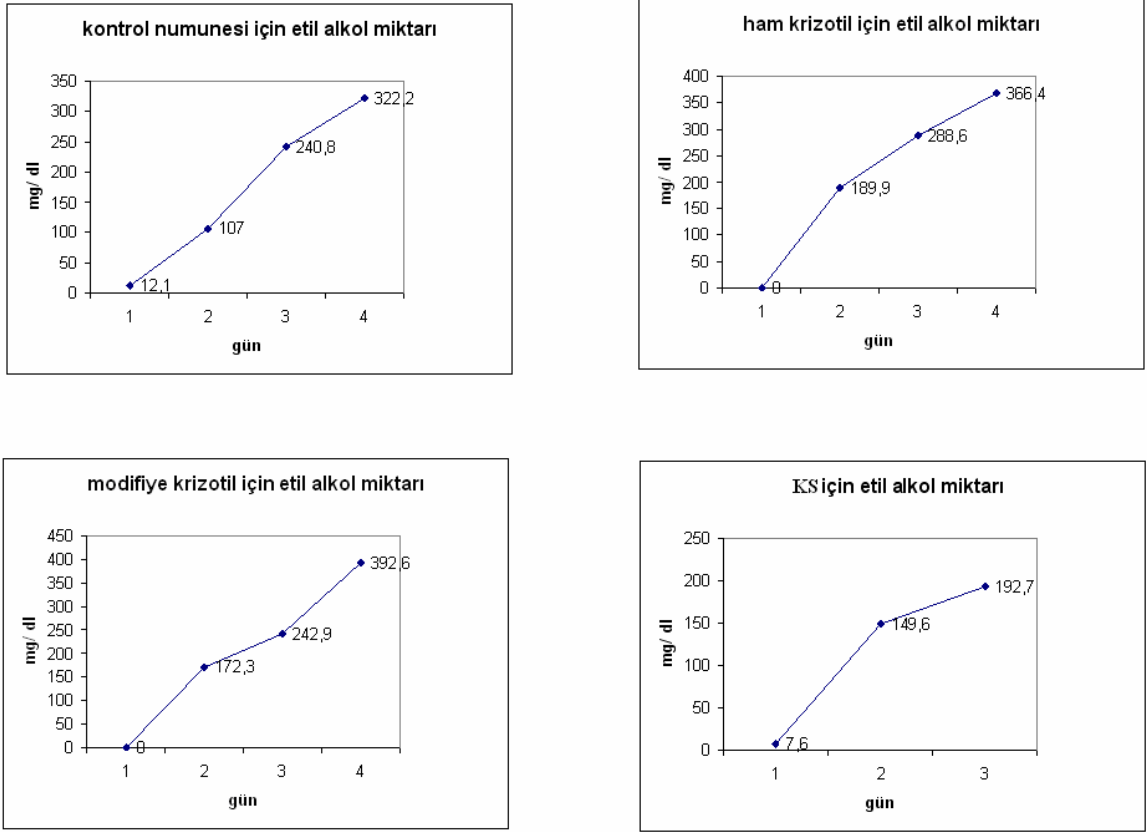


d) KS-S.C

Şekil 3.26 İnoerjik matriks- *Saccharomyces Cerevisiae* ait SEM görüntüleri

Bu tez kapsamında kullanılan *Saccharomyces Cerevisiae* tomurcuklanarak çoğalan bir maya türüdür. Eski aėlardan beri ekmek, Şarap ve biranın yapımında kullanılmakla beraber önemli bir maya türüdür. Şekil 3. ...a) ham krizotilin b) modifiye krizotilin, c) ve d) krizotilden elde edilen silika(KS) zerindeki bakteri geliŐimini göstermektedir. Görüntülerde de anlaŐılacaėı gibi bakteriler bu matriksler arasına immobilize olmuŐlardır. Buda onların yığınlar halinde bulunmasını engellemiştir. Yığınlar Şeklinde bulunan *Saccharomyces Cerevisiae*'lar belirli bir süreden sonra birbirlerini yemeye başlamaktadır. Buda üretilen etil alkol miktarını azaltmaktadır. Krizotil ve KS kullanılması ile yıėınlaŐma engellenmiŐtir. Böylece etil alkol üretiminde artış meydana

gelmiştir. Dade Behring Vida E cihazı ile ölçümler alınmıştır. Ölçümler Emit 2000 enzim- immunoassay yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 3... de ölçüm sonuçları görülmektedir.

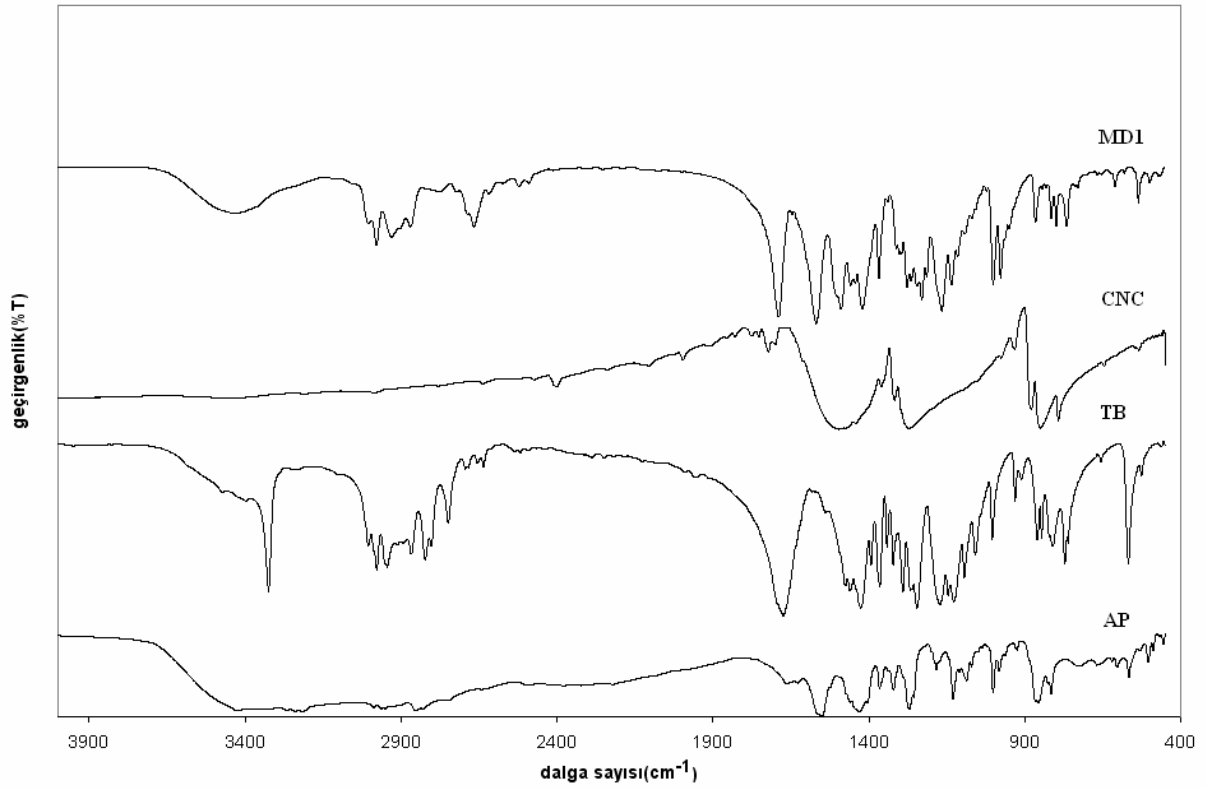


Şekil 3.27 Etil alkol üretim miktarı grafiği

Kontrol numunesi sadece şurup ve bakteriden oluşmaktadır. Diğerlerinde besi yerine sırayla krizotil, modifiye krizotil ve KS ilave edilerek yapılan etil alkol üretimi görülmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere bu matrikslerin besi ortamına ilavesi ile etil alkol üretiminde artış görülmüştür. En fazla üretim modifiye krizotilin kullanıldığı besi ortamında gerçekleştirilmiştir.

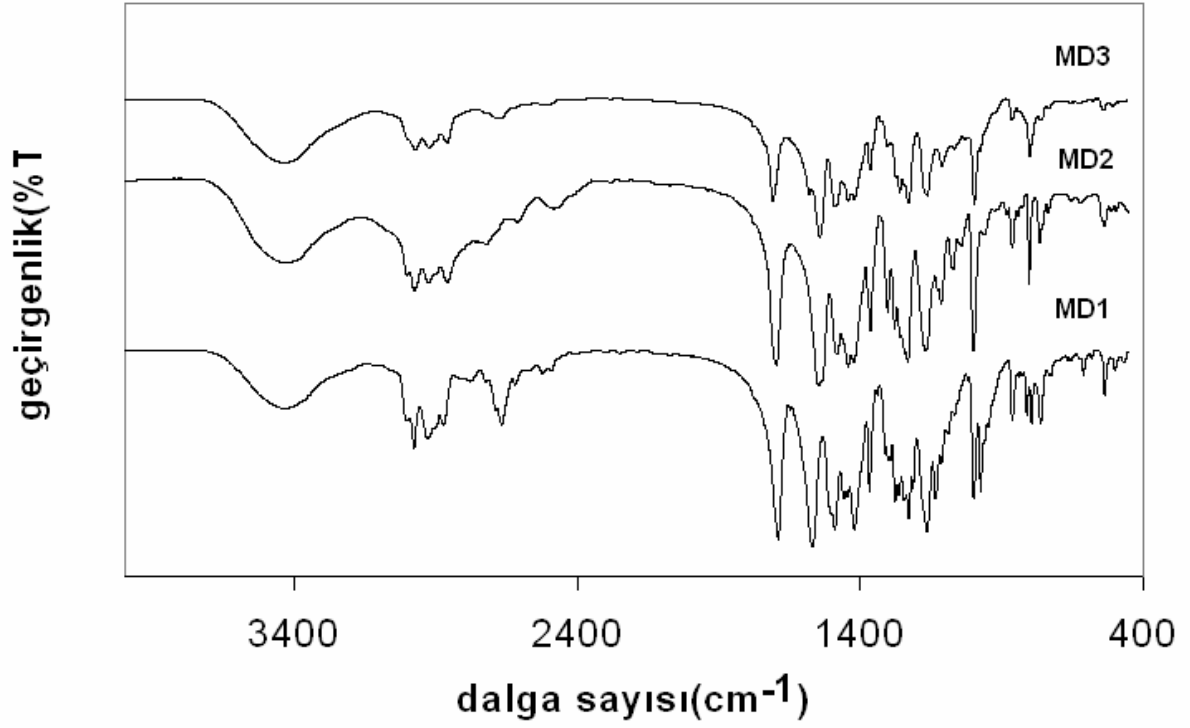
### 3.7 Melamin Dendrimerlere Ait Analiz Sonuçları

#### 3.7.1 FT-IR Sonuçları



Şekil 3.28 Melamin dendrimer1 in sentezine ait FT-IR spektrumu

Melamin dendrimer1 de  $1690\text{ cm}^{-1}$  karbonil bağına ait pik görülmektedir. Piperazin(AP), 1-boc piperazin( TB) ve siyanüriklorit(CNC) nin reaksiyonu sonucu sentezlenen melamin dendrimer1 de  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  de AP den gelen pikler,  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  ve  $\sim 17000\text{ cm}^{-1}$  de CNC den ,  $\sim 800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  TB daki piklerin melamin dendrimer1 de görülmesi malzemenin yapısını doğrulamaktadır. Ayrıca  $\sim 2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  de TB da görülen piklerin dendrimerde de görülüyor olması TB daki koruyucu grupların hala var olduğunu göstermektedir. TB koruyucu gruplar HCl asit ile muamele edildiğinde yapıdan uzaklaştırılabilmektedir.

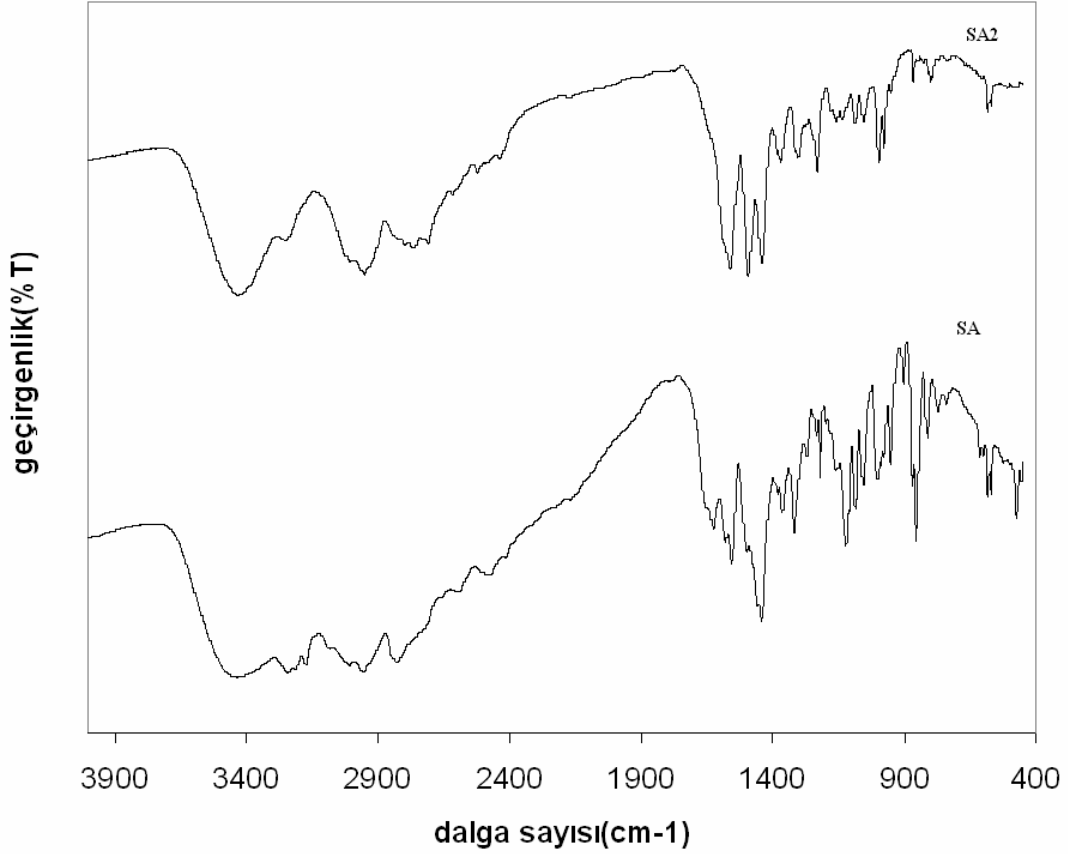


Şekil 3.29 Melamin dendrimere ait FT-IR spektrumu

Melamin dendrimer1(MD) ~ 2600- 3000 de görülen  $\text{cm}^{-1}$  bazı piklerin melamin dendrimer2 (MD2) ve melamin dendrimer3(MD3) görülmemesi, ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ - 1700  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki piklerin yapısının ve şiddetinin değişmesi yapının değiştiğini göstermektedir

### 3.8 Surfaktan Dendrimere Ait Analiz Sonuçları

#### 3.8.1 FT-IR Sonuçları



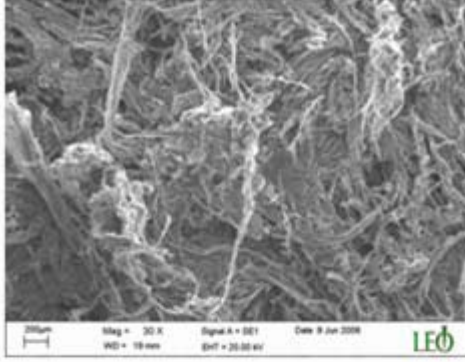
Şekil 3.30 Surfaktan dendrimerlere ait FT-IR spektrumu

Surfaktan dendrimerde  $3200\text{ cm}^{-1}$  deki piklerin surfaktan dendrimer2 de daha geniş ve şiddetli bir pik haline gelmesi,  $400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  arasındaki piklerin değişmesi yapının değiştiğini göstermektedir.

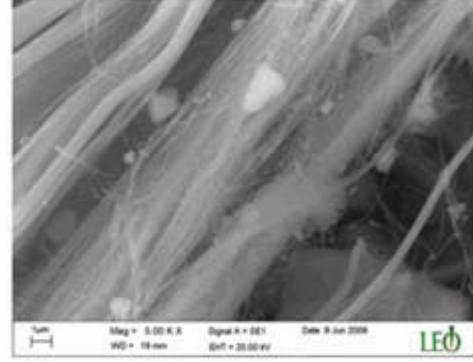
### 3.9 Hibrit Materyallere Ait Analiz Sonuçları

#### 3.9.1 Melamin Dendrimer- Krizotil Hibrit Materyaline Ait Analiz Sonuçları

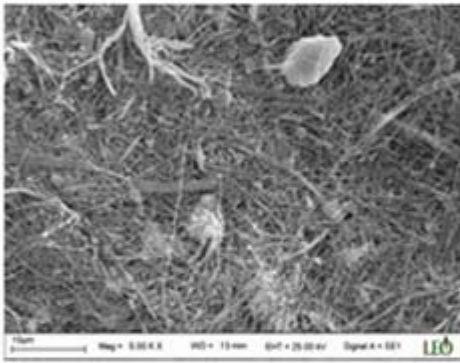
##### 3.9.1.1 SEM Sonuçları



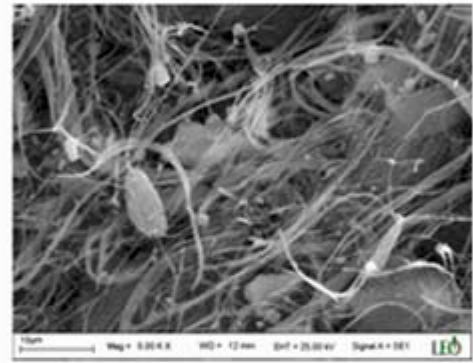
a) Kırzotil



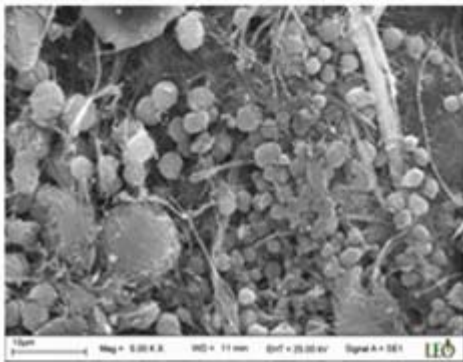
b) Kırzotil



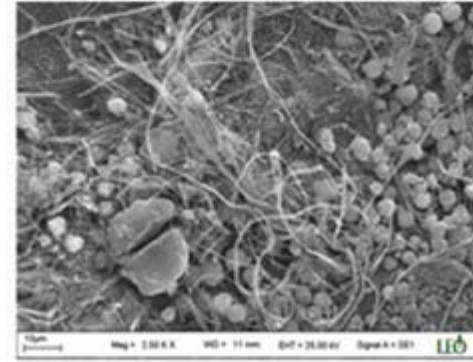
c) A5FAMD1



d) A5FAMD1



e) A5FAMD3

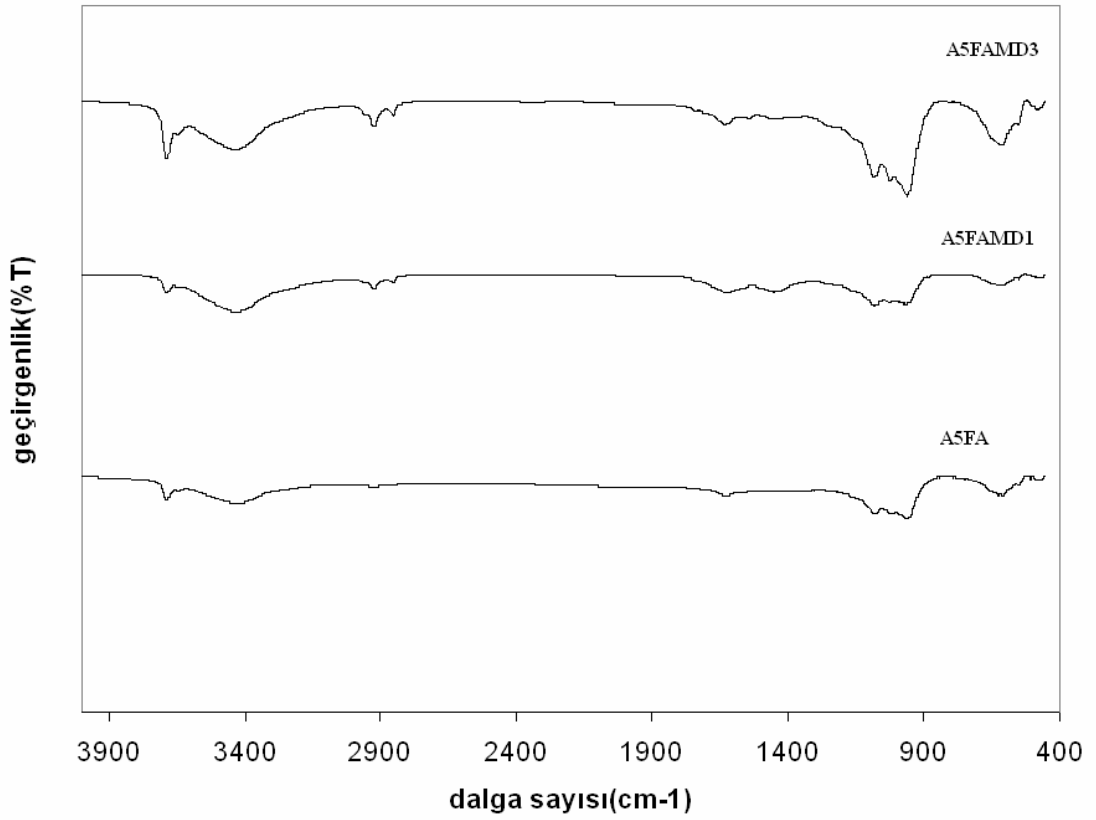


f) A5FAMD3

Şekil 3.31 Melamin dendrimer- krizotil hibrit materyalinin SEM görüntüleri

Melamin dendrimer- krizotil hibrit malzemesinin SEM görüntüleri a ve b krizotile, c ve d melamin dendrimer1 – krizotil , e ve f melamin dendrimer3- krizotile ait sem görüntüleridir. C ve d de dendrimerin krizotil üzerine kovalent bağlarla bağlandığını görmekteyiz. Aynı şekilde e ve f deki görüntülerden bağlanmanı gerçekleştirdiği görülmektedir. Görüntülere göre dendrimer3 ün yapıya daha fazla bağlandığı görülmektedir.

### 3.9.1.2 FT-IR Sonuçları

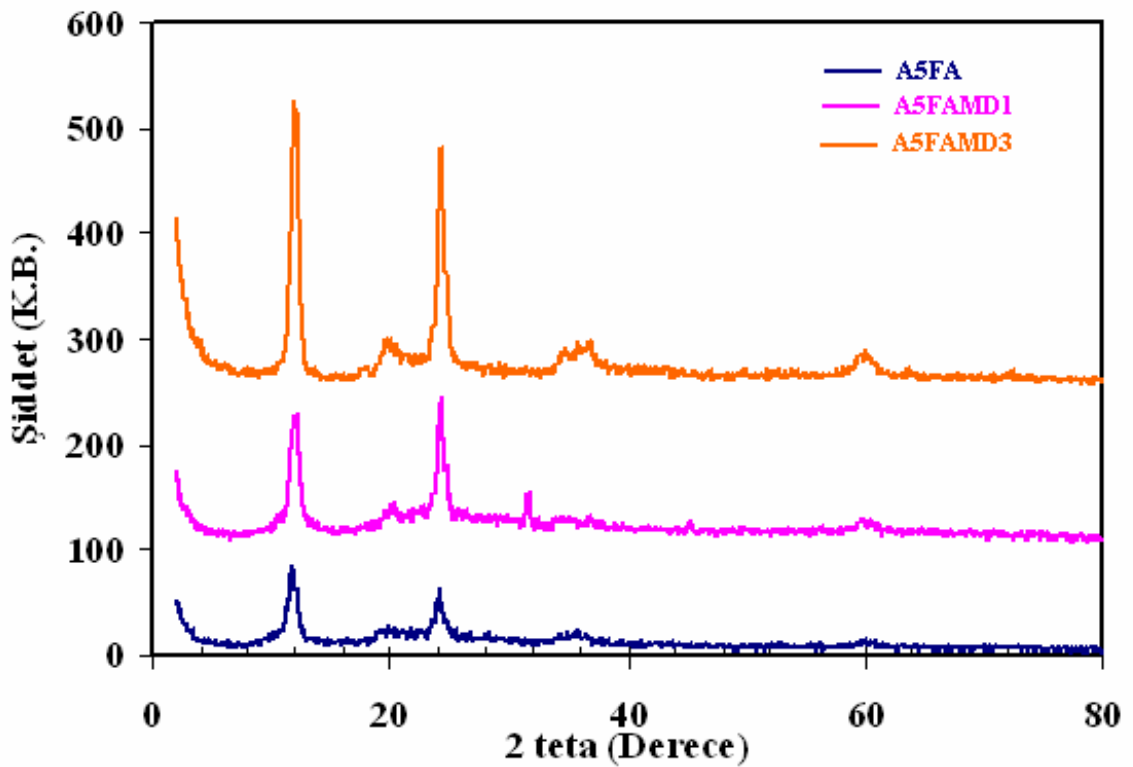


Şekil 3.32 Melamin dendrimer- krizotil hibrit materyalinin FT-IR spektrumu

Modifiye krizotil metalik sodyumla etkileştirilmesinden sonra yüzeyi melamin dendrimer1 ve melamin dendrimer3 ile modifiye edilmiştir. FTIR analizinde A5FAMD1 bakıldığında ~1450- 1700 cm<sup>-1</sup> piklerin farklılaşmaktadır. 2900 cm<sup>-1</sup> yeni pikler oluşmuştur. Bu verilere dayanarak melamin dendrimer1 in yapıya bağlandığını

söyleyebiliriz. Melamin dendrimer3 ün krizotile bağlanması ile elde edilen ürün(A5FMD3) de  $\sim 400-1250 \text{ cm}^{-1}$  pikler A5FA ve A5FAMD1 dekinden farklı olup  $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  pikin şiddeti artmıştır. Bu sonuçlardan melamin dendrimer3ün modifiye krizotile kovalent bağlarla bağlandığı görülmektedir. A5FAMD3 de yapının daha fazla farklılaşmasına ve SEM görüntülerine dayanarak melamin dendrimer3 ile yapılan modifikasyon işleminin daha etkili bir şekilde gerçekleştirildiği söylenebilir.

### 3.9.1.3 XRD Sonuçları

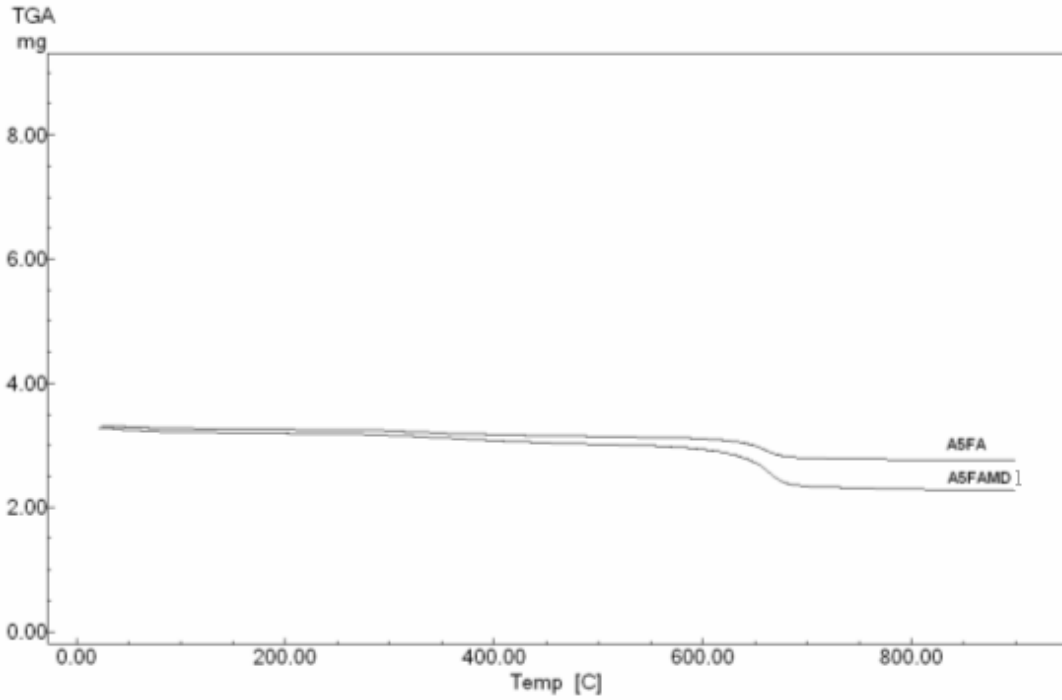


Şekil 3.33 Melamin dendrimer- krizotil hibrit materyalinin XRD spektrumu

XRD sonuçlarına göre dendrimerlerle yapılan modifikasyon işlemi sonucunda elde edilen hibrit materyalde ki pik şiddetlerinin artması yapının kristalliğinin arttığı görülmektedir. Özellikle melamin dendrimer3 de pik şiddeti daha fazla artmıştır. Hibrit malzemelerde  $2\theta=30$  da yeni pikler meydana gelmiştir. Bu yeni pikin şiddeti melamin dendrimer3 ile elde edilen hibrit materyalde artmıştır

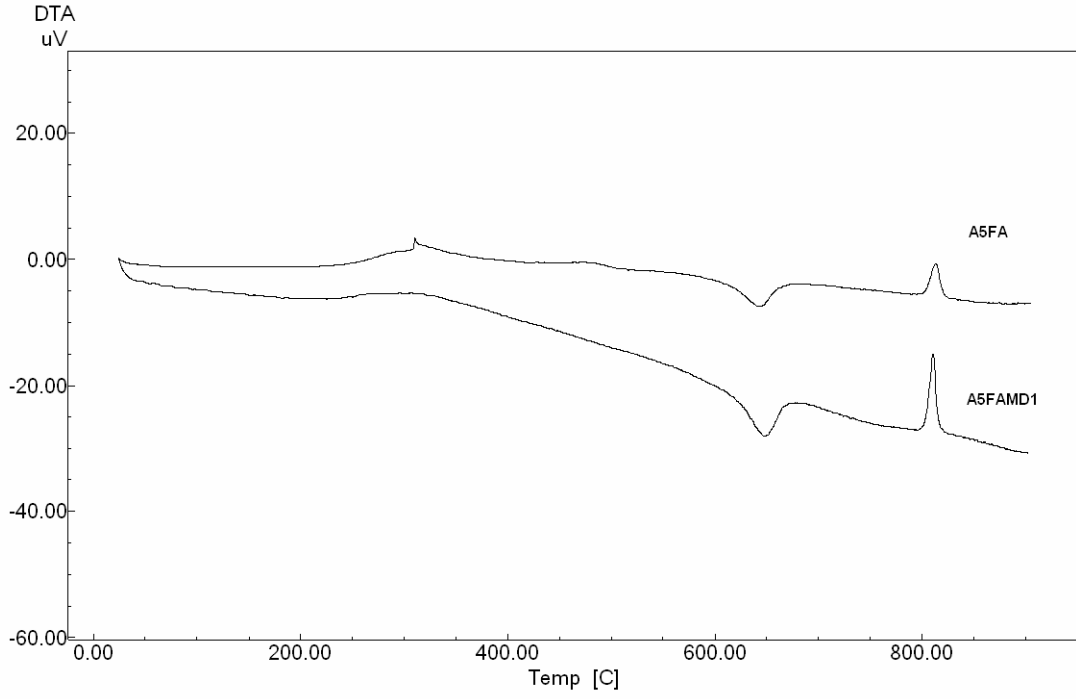


### 3.9.1.4 Termal Analiz Sonuçları



Şekil 3.34 Melamin dendrimer-krizotil hibrit materyalinin TGA termogramları

TGA termogramlarında A5FA için kütle kaybı %21,91 iken A5FAMD için bu miktar %24 tür. Hibrit materyalde kütle kaybı daha fazla olup bu artış MD1 in A5FA ya kovalent bağlarla bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Analize göre %2 oranında bağlanmanın olduğu söylenebilir.

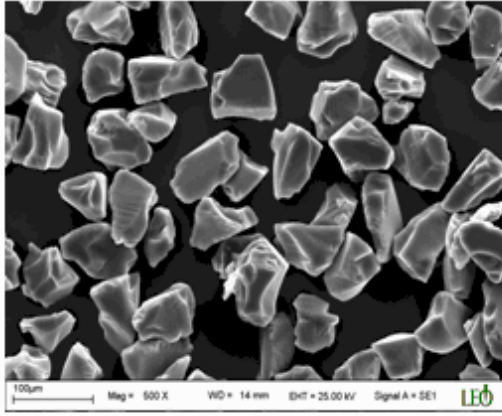


Şekil 3.35 Melamin dendrimer- krizotil hibrit materyalinin DTA termogramları

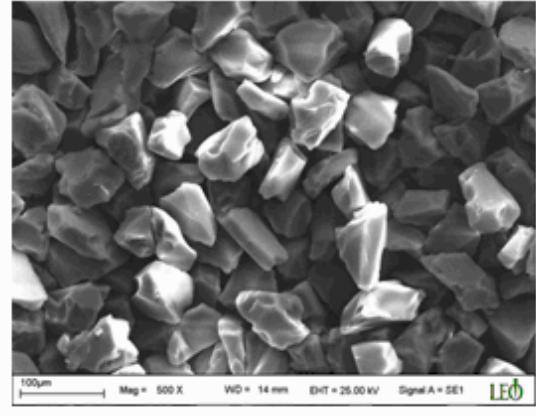
Şekil 3.35 deki DTA termogramlarına göre A5FA da 300 °C deki endotermik pik modifiye materyalde görülmemektedir. Endotermik pik yapıdaki nemin uzaklaşmasından, ekzotermik pik organik kısımların yanmasından kaynaklanmaktadır.

### 3.9.2 Melamin Dendrimer- Silika-Jel Materyaline Ait Analiz Sonuçları

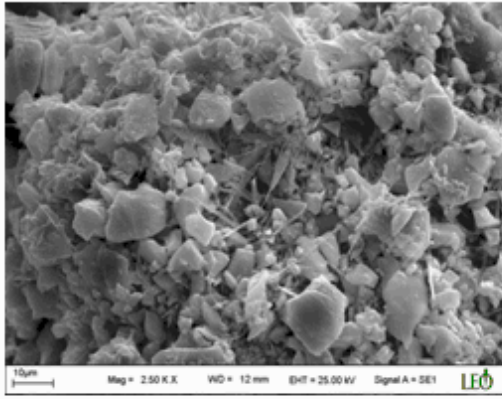
#### 3.9.2.1 SEM Sonuçları



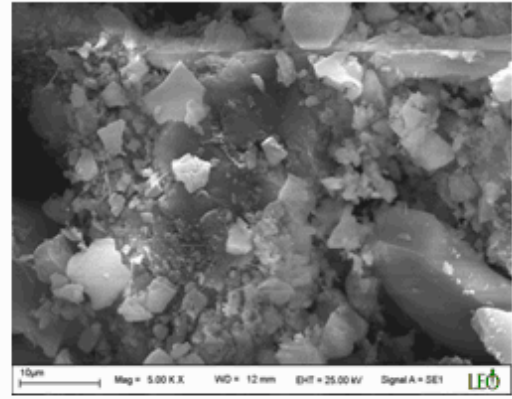
a) Silika jel



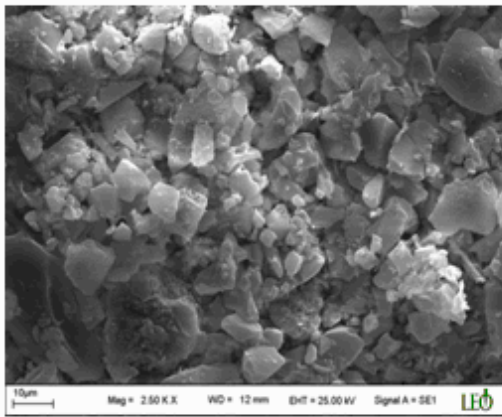
b) Silika jel



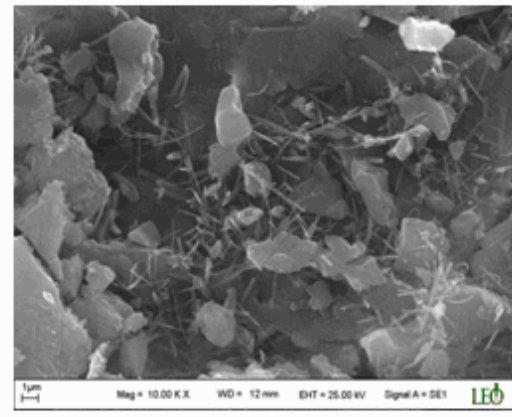
c) SJMD1



d) SJMD1



e) SJMD3

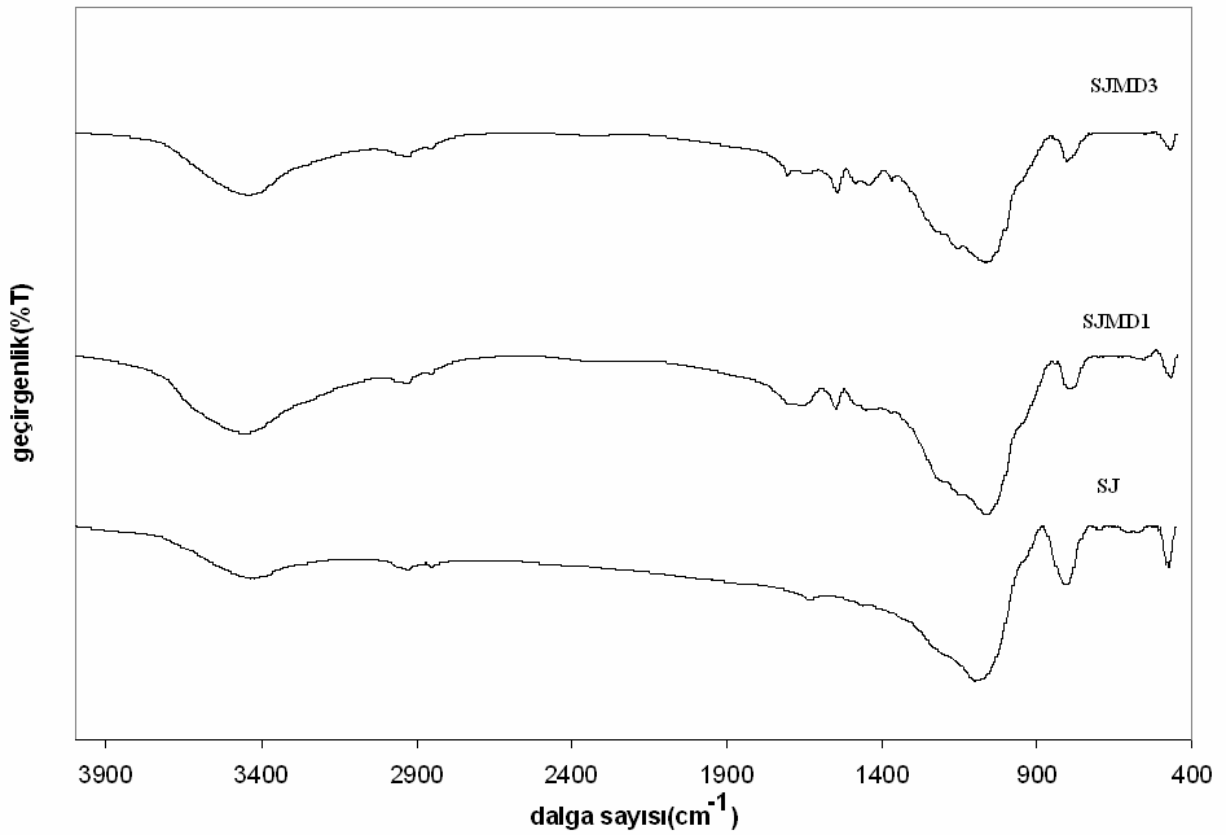


f) SJMD3

Şekil 3.36 Melamin dendrimer- silika-jel hibrit materyaline ait SEM görüntüleri

SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi silika-jel pürüzsüz taneciklerden oluşmuştur. Melamin dendrimer1 ve melamin dendrimer3 ün bağlanması ile silika-jelin yüzeyinde meydana gelen değişiklik açıkça görülmektedir. Bu durum bize dendrimerin kovalent bağlarla silika-jel yüzeyine bağlandığını göstermektedir. Bağlanma oranı melamin dendrimer3 de artmaktadır. Şekil 3.36 f) de yüzeyde kristallerin meydana geldiğini görülmektedir.

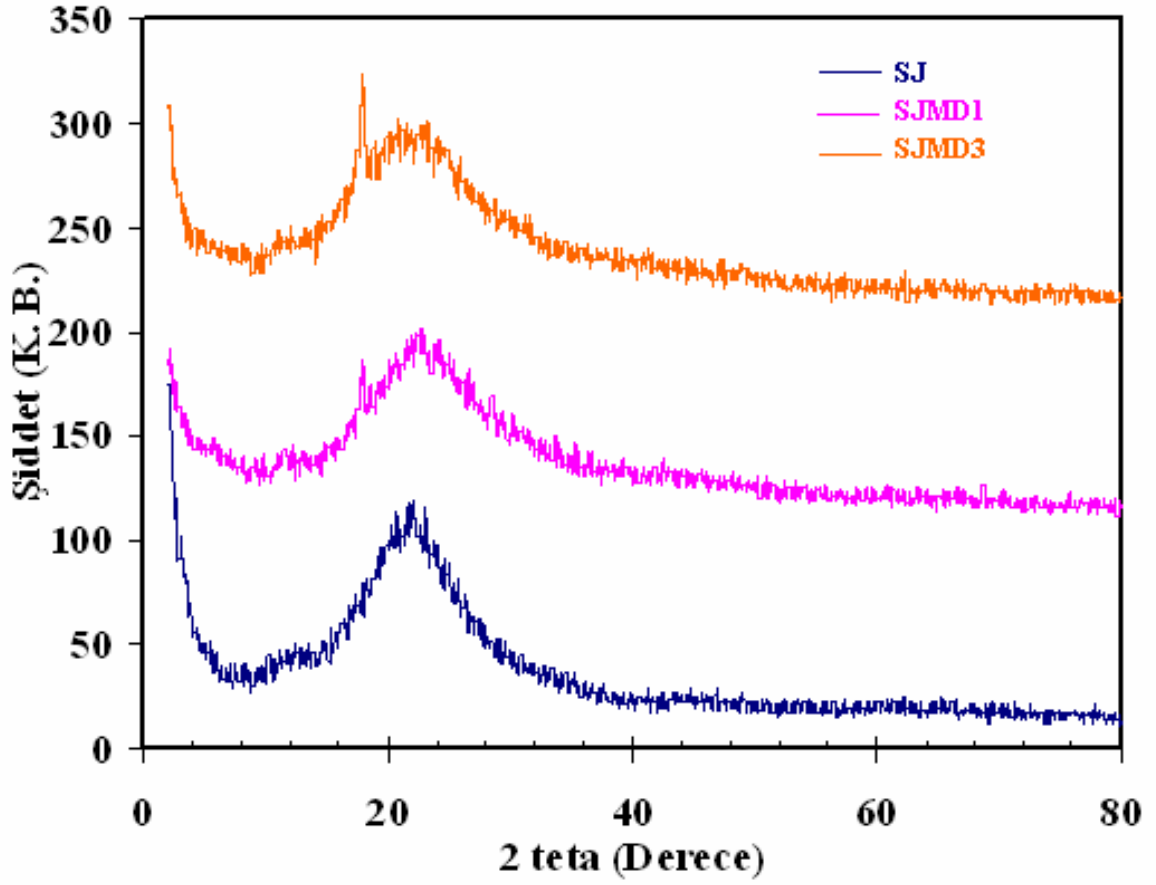
### 3.9.2.2 FT-IR Sonuçları



Şekil 3.37 Melamin dendrimer- silika- Jel hibrit materyaline ait FT-IR spektrumu

FT-IR sonuçlarına bakıldığında  $470\text{ cm}^{-1}$  de Si- O- Si grubuna ait pik görülmektedir.  $1100\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$  de C-N grubuna ait pikler görülmektedir. Hibrit materyallerde  $\sim 1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  -NH grubuna ait pikler görülmektedir. Bu pik melamin dendrimer3 ile yapılan modifikasyon ürünüde şiddetlenmiştir.

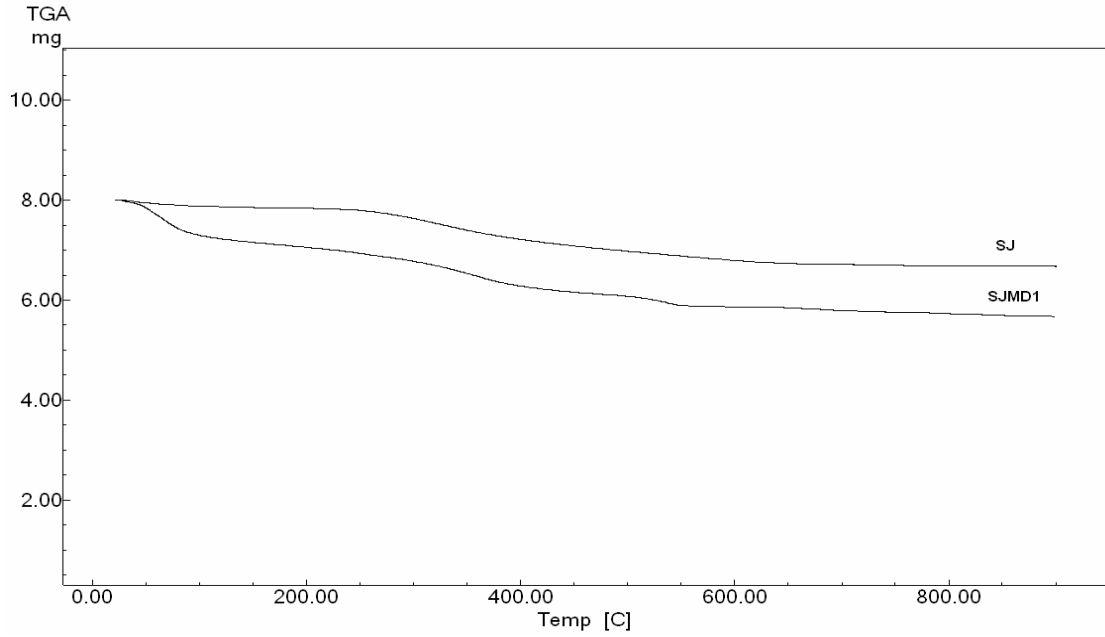
### 3.9.2.3 XRD Sonuçları



Şekil 3.38 Melamin dendrimer- silika-Jel hibrit materyaline ait XRD spektrumu

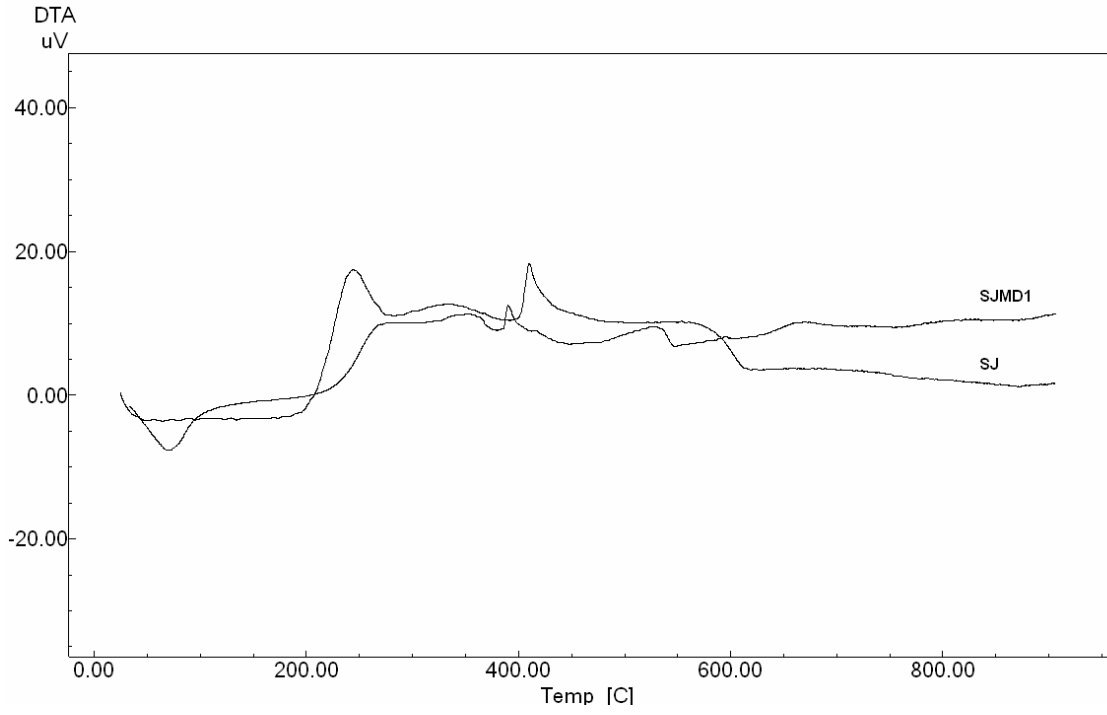
XRD sonuçlarına bakıldığında silika-jelin amorf bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Melamin dendrimer1 ve melamin dendrimer3 ile gerçekleştirilen modifikasyon işlemi sonucunda yapıda kristallenmelerin başladığı görülmektedir. Özellikle Melamin dendrimer3 ile elde edilen hibrit materyalde pik şiddeti artmıştır.

### 3.9.2.4 Termal Analiz Sonuçları



Şekil 3.39 Melamin dendrimer- silika-Jel hibrit materyaline ait TGA termogramları

TGA termogramında modifiye SJ için kütle kaybı %21.78 iken bu miktar SJMD1 de %30,17 ye çıkmaktadır. Modifiye SJ de piperazin grupları olup kütle kaybı bu gruplardan ve yapıdaki nemden kaynaklanmaktadır. SJMD1 de yaklaşık olarak %10 luk daha fazla kütle kaybı olup bu yapıya bağlanan MD1 den kaynaklanmaktadır.

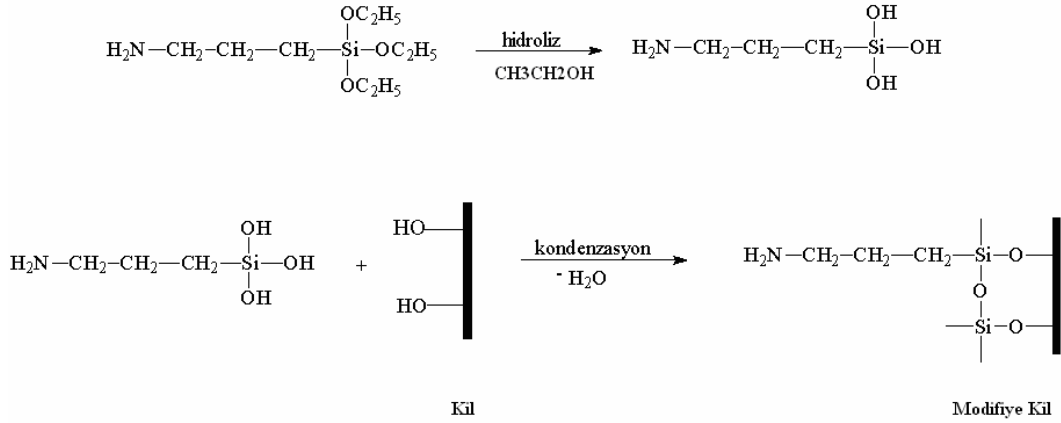


Şekil 3.40 Melamin dendrimer- silika-Jel hibrit materyaline ait DTA termogramları

Şekil 3.40 daki DTA termogramlarında görülen endotermik pikler yapıdaki nemden, ekzotermik pikler organik kısımların yanmasından kaynaklanmaktadır.

#### 4. TARTIŞMA

Organik ve anorganik malzemelerin etkileştirilmesi ile elde edilen kompozit malzemelerin bir çok kullanım alanı bulunmaktadır. Bu tez kapsamında killerin modifiye işleminin şematik gösterimi şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Modifiye killerin genel sentez yöntemi

Bu çalışmada melamin dendrimerler ve surfaktan dendrimerler sentezlenmiştir. Melamin dendrimerler modifiye krizotil ve silika jel üzerine kovalent bağlarla bağlanmıştır.

Şekil 3.1’de ki SEM görüntülerinden krizotilin lifli yapısının modifikasyonlar sonucunda bariz bir şekilde değiştiği görülmektedir. Şekil 3.2 de verilen FT-IR spektrumlarından krizotilin karakteristik  $450 \text{ cm}^{-1}$ ’deki Mg-O-Si pikinin değişmesi ve  $3689 \text{ cm}^{-1}$ ’deki -OH pikinin şiddetinin azalması modifikasyon işleminin gerçekleştiğinin kanıtıdır. Şekil 3.3’de çeşitli silanli bileşiklerle modifiye edilen krizotilin XRD spektrumları görülmektedir. Modifiye ürünlerde pik şiddetlerinin azalmaktadır. XRD sonuçlarına dayanarak krizotilin kristal yapısının değiştiği söylenebilir. Şekil 3.4 ve 3.5’deki termal analiz sonuçlarından da modifikasyon işleminin gerçekleştiği görülmektedir.



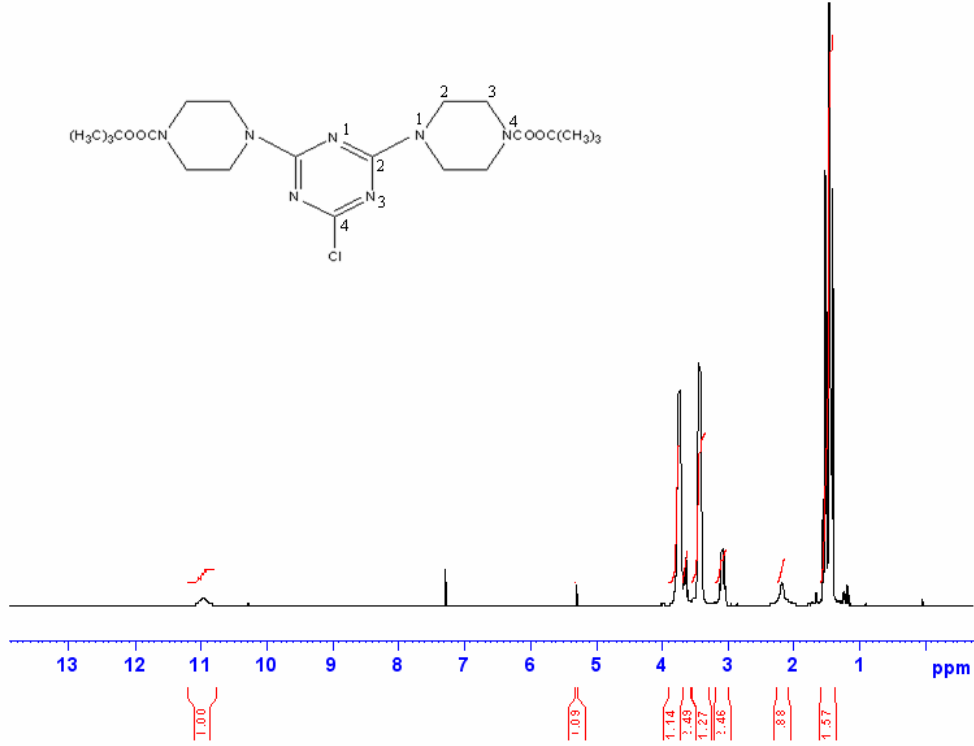
Şekil 3.6' da KS ait SEM görüntülerinden yararlanarak silanlı bileşiklerin KS üzerine kovalent bağlarla bağlandığını söyleyebiliriz. Şekil 3.7'deki FT-IR spektrumlarında piklerin şiddetinin değiştiği görülmektedir. Şekil 3.8'deki XRD spektrumlarından KS'nın amorf bir yapıya sahip olduğunu modifiye ürünlerde kristallenmelerin başladığı görülmektedir. Şekil 3.9 ve 3.10'daki termal analiz sonuçlarına dayanarak modifikasyon işleminin gerçekleştiği söylenebilir.

Şekil 3.11'deki cam elyafa ait SEM sonuçlarından, silanlı bileşiklerin cam elyafa çok az miktarda bağlandığı görülmektedir. FT-IR spektrumlarında piklerde görülen değişimler modifikasyon işleminin gerçekleştiğinin kanıtıdır. XRD spektrumlarında cam elyafın amorf yapıya sahipken modifiye ürünlerde hafif kristallenmelerin başladığı görülmektedir. Termal analiz sonuçları da aynı şekilde modifikasyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 3.16'da bentonite ait SEM görüntülerinden bentonitin yüzey morfolojisinin değiştiği görülmektedir. 3.17'de FT-IR spektrumlarında bentonite ait karakteristik  $524\text{ cm}^{-1}$ 'deki Al-O-Si pikinin modifiye ürünlerde değişmesi modifikasyon işleminin gerçekleştiğinin bariz kanıtıdır. XRD spektrumlarında modifiye ürünlerde pik şiddetinin azaldığı görülmektedir. Bu durum bentonitin modifiye olmasından kaynaklanmaktadır. Termal analiz sonuçlarından da bağlanmanın gerçekleştiği görülmektedir.

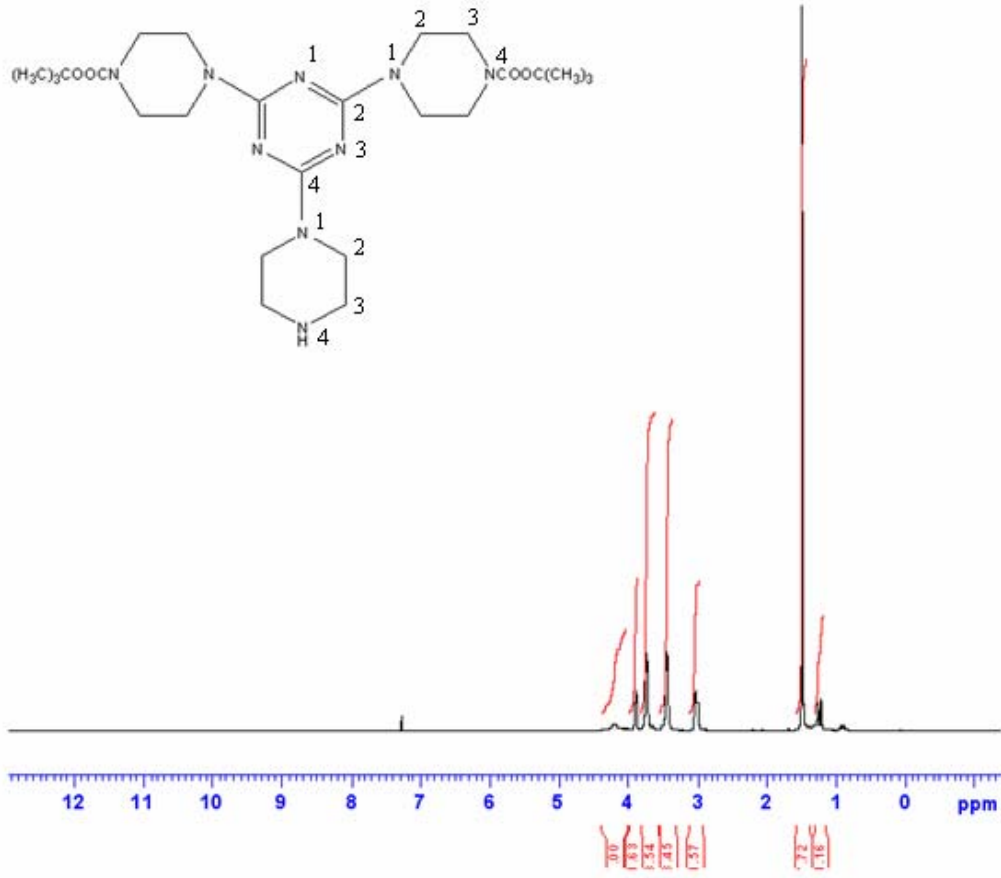
Şekil 3.21'de pirofillite ait SEM görüntülerine dayanarak pirofillitin yüzey morfolojisinin değiştiği söylenebilir. FT-IR spektrumlarında  $625-850\text{ cm}^{-1}$  arasındaki Si-O grubunda meydana gelen değişiklikler modifikasyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. XRD spektrumları pirofillitin kristal yapısının çok düzenli olduğu görülmektedir. Modifiye ürünlerde piklerin şiddeti azalmaktadır. Termal analiz termogramlarında silanlı bileşiklerin pirofillit üzerine kovalent bağlarla bağlandığının kanıtıdır.

Sentezlenen dendrimerlerin yapı tayini NMR yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2’de melamin dendrimer1’e ait NMR spektrumu görülmektedir.



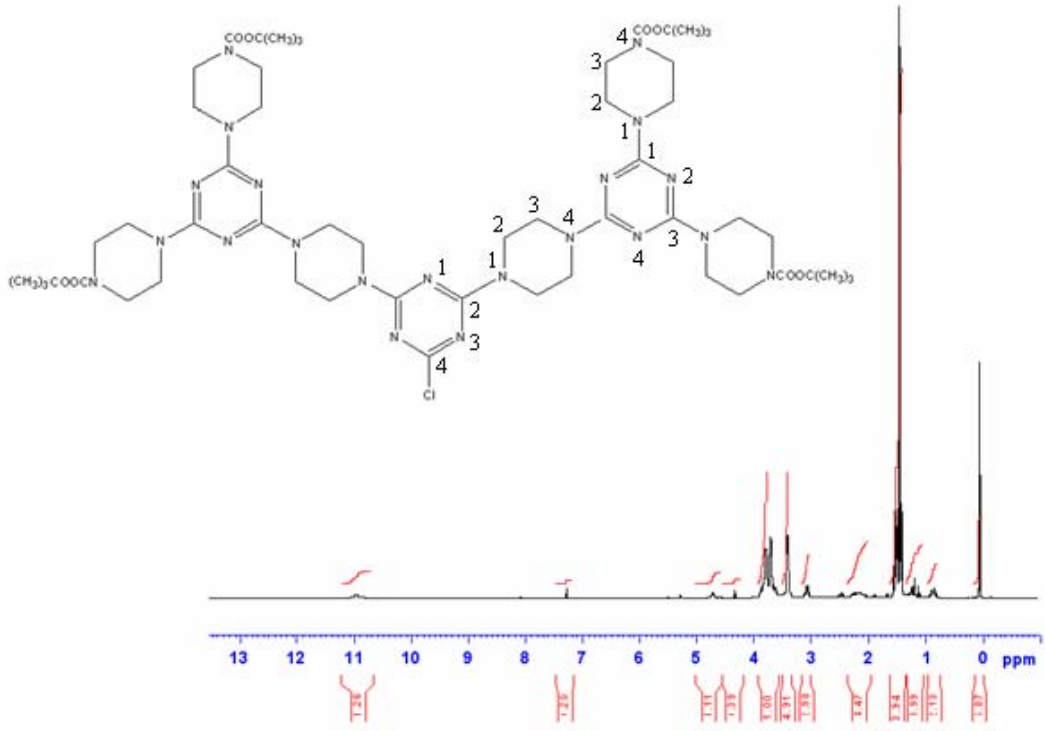
Şekil 4.2 Melamin dendrimer1’e ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu

Şekil 4.2’de aromatik halkanın 1, 2, 3 ve 4 konumlarında hidrojen bulunmadığından dolayı bu gruptan kaynaklanan pik bulunmamaktadır. 1-Boc-piperazinin 1 konumunda hidrojeni bulunmamaktadır. 2 ve 3 konumunda hidrojen bulunmakta ve triplet yarılmaya neden olmaktadır. 4. konumdaki gruptan kaynaklanan singlet bulunmaktadır. Alanlar uyum içerisinde olup NMR spektrumları belirtilen yapıyı doğrulamaktadır. Şekil 3.28’de melamin dendrimer1’e ait FT-IR spektrumlarında dendrimerin sentezinde kullanılan kimyasallara ait piklerin görülmesi dendrimerin sentezlendiğinin kanıtıdır.



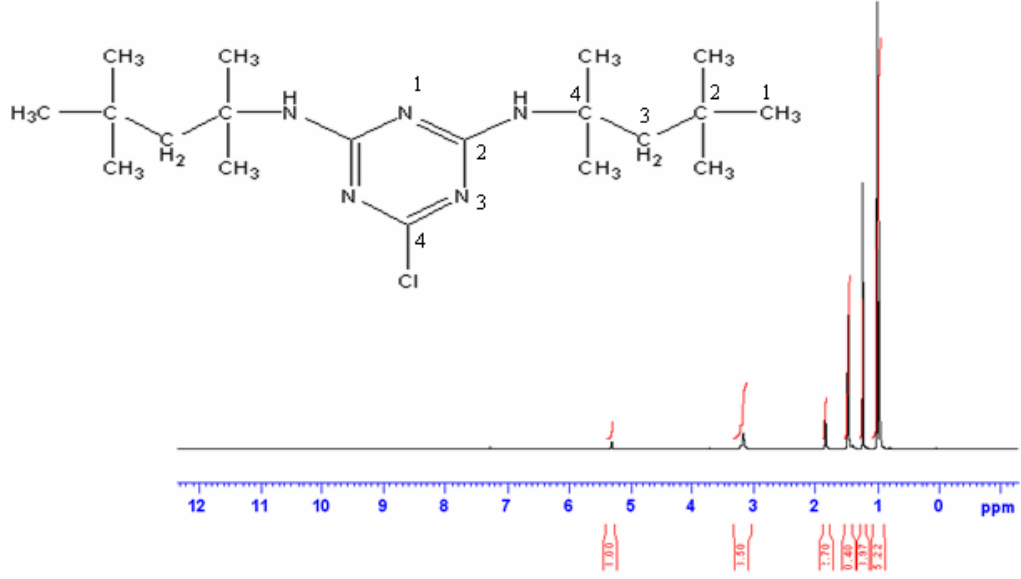
Şekil 4.3 Melamin dendrimer2'ye ait NMR spektrumu

Şekil 4.3'de aromatik halkanın 1, 2, 3 ve 4 konumlarında hidrojen bulunmadığından bu gruptan kaynaklanan pik yoktur. 1-Boc- piperazinin 1 konumunda hidrojen bulunmamaktadır. 2 ve 3 konumunda hidrojen bulunmakta ve triplet yarılmaya neden olmaktadır. 4. konumdaki gruptan kaynaklanan singlet bulunmaktadır. Piperazinin 1 konumunda hidrojen yoktur. 2 ve 3 konumundaki hidrojenler triplet yarılmaya neden olmaktadır. –NH ve –OH gruplarından kaynaklanan piklerin yerleri tam olarak bilinmemektedir. Alanlar uyum içerisinde olup NMR spektrumları belirtilen yapıyı doğrulamaktadır. Şekil 3.29'daki FT-IR spektrumlarındaki değişimler melamin dendrimer2'nin sentezlendiğini göstermektedir.



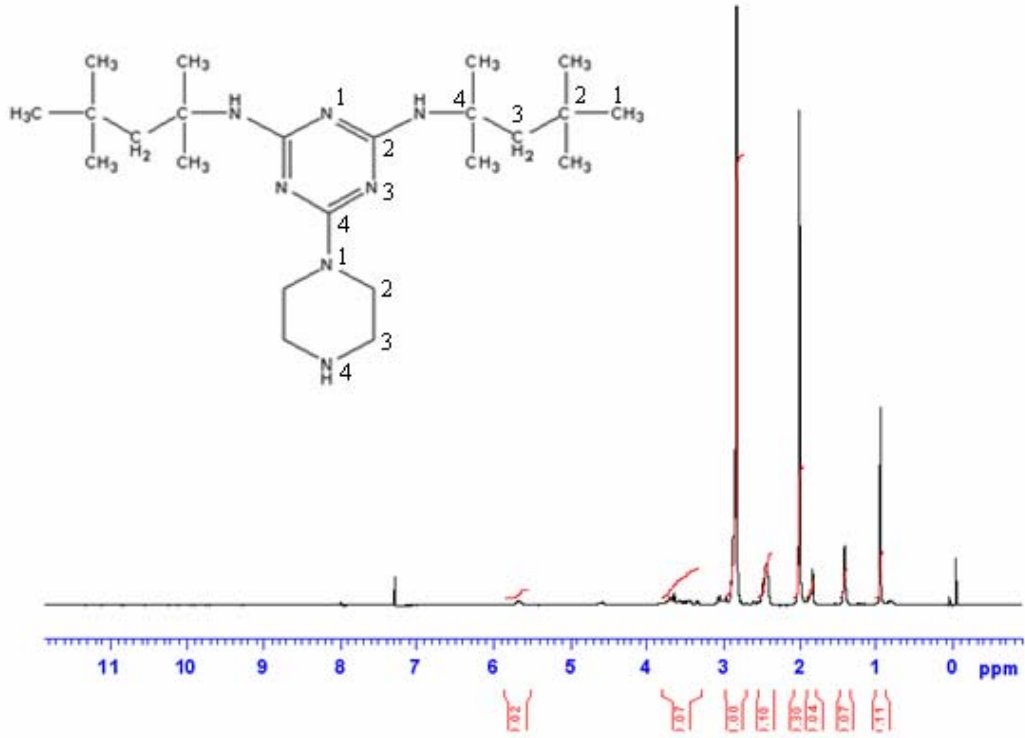
Şekil 4.4 Melamin dendrimer3'e ait NMR spektrumu

Şekil 4.4'de aromatik halkanın 1, 2, 3 ve 4 konumlarında hidrojen bulunmadığından bu gruptan kaynaklanan pik yoktur. Piperazinin 1 konumunda hidrojen yoktur. 2 ve 3 konumundaki hidrojenler triplet yarılmaya neden olmaktadır. 4 konumunda da hidrojen bulunmamaktadır. 1-Boc- piperazinin 1 konumunda hidrojen bulunmamaktadır. 2 ve 3 konumunda hidrojen bulunmakta ve triplet yarılmaya neden olmaktadır. 4. konumdaki gruptan kaynaklanan singlet bulunmaktadır. Alanlar uyum içerisinde olup NMR spektrumları belirtilen yapıyı doğrulamaktadır. Şekil 3.29'daki FT-IR spektrumlarındaki değişimler melamin dendrimer3'ün sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.5 Öncül surfaktana ait NMR spektrumu

Şekil 4.5’de aromatik halkada hidrojen olmadığından spektrumda yarılmaya neden olmamaktadır. Burada oktil aminin 1, 2, 3 ve 4 konumlarından gelen 4 ayrı singlet piki görülmektedir. Alanlar uyum içinde olup belirtilen yapı elde edilmiştir. Piperazinin 1 konumunda hidrojen yoktur. 2 ve 3 konumundaki hidrojenler triplet yarılmaya neden olmaktadır. Alanlar uyum içerisinde olup NMR spektrumları belirtilen yapıyı doğrulamaktadır.



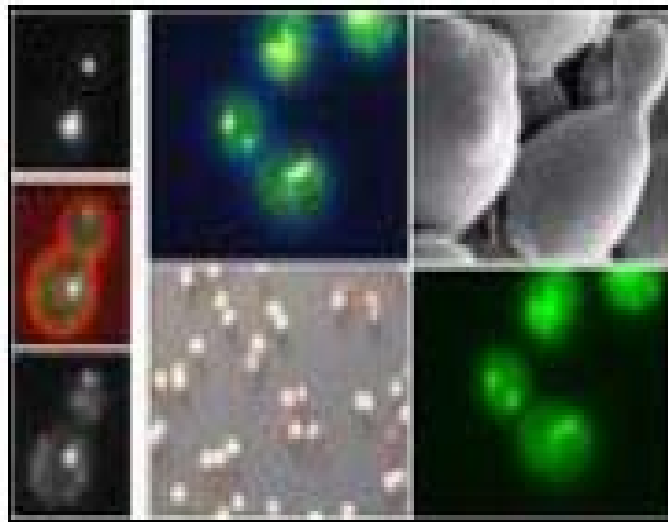
Şekil 4.6 Sürfaktan dendrimer1'e ait NMR spektrumu

Şekil 4.6'da aromatik grupta hidrojen olmadığından dolayı yarılmaya sebep olmamaktadır. Oktan aminin 1, 2, 3 ve 4 konumlarından gelen 4 ayrı singlet piki görülmektedir.

Sürfaktan dendrimer2 organik çözümlerde çözülmediğinden dolayı <sup>1</sup>H NMR'ı alınamamıştır. Şekil 3.30'daki FT-IR spektrumlarındaki farklılıklar surfaktan dendrimer1 ve surfaktan dendrimer2'nin sentezlendiğinin kanıtıdır.

Sentezlenen melamin dendrimer1 ve melamin dendrimer3, modifiye krizotil ve silika-jel üzerine kovalen bağlarla bağlanmıştır. Elde edilen hibrit malzemenin bir çok kullanım alanı vardır. Sudan organik atıkların ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında, erozyon önlemede ve katalizör olarak kullanımları örnek olarak verilebilir. Şekil 3.31'deki modifiye krizotil-melamin dendrimer1 ve krizotil- melamin dendrimer3 hibrit malzemelerine ait SEM görüntülerinde krizotilin yüzey morfolojisinin değiştiği söylenebilir. Krizotil lifleri üzerinde kristallerin oluştuğu görülmektedir. Şekil 3.32'deki FT-IR spektrumlarında piklerin farklılaşması dendrimerlerinin modifiye krizotile bağlandığını kanıtlamaktadır. XRD ve Termal Analiz sonuçları da hibrit malzemenin elde edildiğini göstermektedir. Şekil 3.36'da melamin dendrimer1- silika-jel ve melamin dendrimer3- silika- jel hibrit malzemelerine ait SEM görüntülerinde silika-jelin taneler halinde bulunduğu ve yüzeyinin pürüzsüz olduğu görülmektedir. Hibrit malzemelerde silika- jelin yüzey morfolajisinin değişmiş olması dendrimerlerin bağlandığının kanıtıdır. FT-IR spektrumlarındaki farklılıklar görülmektedir. Şekil 3.38'deki XRD spektrumlarında silika- jelin amorf yapı gösterirken hibrit malzemelerde kristallenmelerin başladığı görülmektedir. Termal Analiz sonuçları da hibrit malzemenin elde edildiğini kanıtlamaktadır.

Ayrıca bu tez kapsamında modifiye killerin uygulama alanlarına örnek teşkil etmesi açısından krizotil, KS'dan yararlanılarak etil alkol üretiminde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla bir maya türü olan *Saccharomyces Cerevisiae* kullanılmıştır.



Şekil 4.7 *Saccharomyces Cerevisiae*' nın SEM görüntüsü

Bu maya türü bira, şarap, ekmek gibi malzemelerin mayalanmasında sıkça kullanılmaktadır. Glikozu kullanarak etil alkol üretmektedir. Şekil 3.26'da SEM görüntülerinde mayanın krizotil liflerine ve KS üzerine tutunduğu görülmektedir. Maya yığınlar halinde biriktiğinde içeride kalan kısımları glikoza daha az ulaşmakta ve iç kısımlarda üretilen etil alkol belirli bir düzeyi geçtikten sonra maya hücrelerinin ölümüne neden olmaktadır. *Saccharomyces Cerevisiae*'nın bu anorganik matriksler üzerine tutunması bu etkileri ortadan kaldırmakta ve üretilen etil alkol miktarını arttırmaktadır. Şekil 3.27'deki grafik bunu doğrulamaktadır.



## 5. KAYNAKLAR

- [1] Alain Meunier, *Clays*, Springer
- [2] Megan M. Angelini, Robert j. Garrard, Sarah j. Rosen, and Ryan z. Hinrichs, *Heterogeneous Reactions of Gaseous HNO<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> on Clay Minerals Kaolinite and Pyrophyllite*, **J.Phys. Chem. A** 111( 2007) 3326-3335
- [3] Ignas K. Tonlé, Thomas diaco, Emmanuel Ngameni, and Christian Detellier, *Nanohybrid Kaolinite- Based Materials Obtained from the Interlayer Grafting of 3- Aminopropyltrimethoxysilane and Their Potential Use as Electrochemical Sensors*, **Chem. Mater** ,11/27/2007
- [4] DPT Raporu
- [5] D.M. Bernstein, *Understanding chrysotile Asbestos: A New Perspective Based Upon Current Data*, **IOHA, 2005, PILANESBERG: Paper 13**
- [6] <http://en.wikipedia.org/wiki/Riebeckite>
- [7] <http://www.maacenter.org/asbestos/crocidolite.php>
- [8] <http://en.wikipedia.org/wiki/Anthophyllite>
- [9] <http://www.cografyam.net/index.php?showtopic=953>
- [10] Renate Petry, Remigius Mastalerz, Stefan Zahn, Thomas G. Mayerhöfer, Günther Völksch, Lothar Viereck-Götte, Birgit Kreher- Hartmann, Lothar Holz, Markus Lankers, and Jürgen Popp, *Abestos Mineral analysis by UV Raman and Energy- Dispersive X-ray Spectroscopy*, **Chem.PhysChem**,7, (2006), 414-420
- [11] Fernando Wypych, Wido H. Schreiner, and Emerson Richard Jr., *Grafting of phenylarsonic and 2- nitrophenol-4- arsonic acid onto disordered silica obtained by selective leaching of brucite- like sheet from chrysotile structure*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 276, (2004), 167-173
- [12] Giuseppe Falini, Elisabetta Foresti, Massimo Gazzano, Alessandro F. Gualtieri, Matteo Leoni, Isidoro G. Lesci, and Norberto Roveri, *Tubular- Shaped Stoichiometric Chrysotile Nanocrystals*, **Chem. Eur. J.** ,10, (2004), 3043-3049
- [13] E.N. Korytkova ,A.V. Maslov, L.N. Pivovava, I.A. Drozdova, and V.V.Gusarov, *Formation of Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> Nanotubes under Hydrothermal Conditions*, **Glass Physics and Chemistry**, Vol.30 no.1 (2004), 51-55
- [14] Naoto Yoshida, Tadahumi Naka, Takahumi Sengoku, Kihachiro Ogawa, *Toxicity and Mutagenesis of Chrysotile Asbestos to Agrobacterium radiobacter*, **Current Microbiology** ,Vol.42, (2001), 398-402

- [15] Lijan Wang, Anhuai Lu, Changqiu Wang, Xishen Zheng, Donglun Zhao, Rui Liu, *Nano-fibriform production of silica from natural chrysotile*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 295, (2006), 436-439
- [16] Piera Sabatino, Luigi Casella, Alessandro Granata, Michele Iafisco, Isidoro Giorgio Lesci, Enrico Monzani, Norberto Roveri, *Synthetic chrysotile nanocrystals as a reference Standard to investigate surface- induced serum albumin structural modification*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 314, (2007), 389-397
- [17] ALBERTA, **Asbestos Abatement Manual**, May 2005
- [18] R. Wendhausen, M. Frigato, P.Fernandes, C.C.C. R. Carvalho, A. Cruz, H.M. Pinheiro, J.M.S. Cabral, *Chrysotile as a support for the immobilisation of maycobacterium sp. NRRL B-3805 cells for the bioconversion of  $\beta$ - sitosterol in an organic- aqueous two- liquid phase system*, **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, 32, (2005), 61-65
- [19] Maria G. Fonseca, Andrea S. Oliveria, and Claudio Airoidi, *Silylating Agents Grafted onto Silica Derived from Leached Chrysolite*, **Journal of Colloid and Interface Science** 240, (2001), 533-538
- [20] Sofia Catarino, M. Madeira, F. Monteiro, F. Rocha, A.S. Curvelo-Garcia, and R. Bruno De Sousa , *Effect of Bentonite Characteristics on the Elemental Composition of Wine*, **J. Agric. Food Chem.** 56,( 2008) , 158–165
- [21] Robert Adam Horch, Teresa Diane Golden, Nandika Anne D’Souza, and Laura Riester, *Electrodeposition of Nickel/Montmorillonite Layered Silicate Nanocomposite Thin Films*, **Chem. Mater.**, 14,( 2002), 3531-3538
- [22] John J. Fitzgerald and Abdullatef I. Hamza, Steven F. Dec and Charles E. Bronnimann, *Solid-State  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR and  $^1\text{H}$  CRAMPS Studies of the Thermal Transformations of the 2:1 Phyllosilicate Pyrophyllite*, **J. Phys. Chem.**,100, (1996), 17351-17360
- [23] James P. Larentzos, Jeffery A. Greathouse, and Randall T. Cygan, *An ab Initio and Classical Molecular Dynamics Investigation of the Structural and Vibrational Properties of Talc and Pyrophyllite*, **J. Phys. Chem. C**,111,( 2007), 12752-12759
- [24] <http://pubs.usgs.gov/.../htmldocs/clays/illite.htm>
- [25] Glenn A. Facey, Wenxing Kuang, and Christian Detellier, *Multinuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Studies of the Structuration of the Tunnels of Sepiolite in*

- the Presence of Intracrystalline Pyridine Molecules*. **J. Phys. Chem. B** 2005, 109, 22359-22365
- [26] Wenxing Kuang, Glenn A. Facey, Christian Detellier, Blanca Casal, Jose' M. Serratos, and Eduardo Ruiz-Hitzky, *Nanostructured Hybrid Materials Formed by Sequestration of Pyridine Molecules in the Tunnels of Sepiolite*. **Chem. Mater.** 2003, 15, 4956-4967
- [27] Donald A. Tomalia, Jean M. J. Fréchet, *Discovery of Dendrimers and Dendritic Polymers: A Brief Historical Perspective*, **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, Vol. 40, (2002), 2719–2728
- [28] Jean M. J. Fréchet, *Dendrimers and Other Dendritic Macromolecules: From Building Blocks to Functional Assemblies in Nanoscience and Nanotechnology*, **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, Vol. 41, (2003), 3713–3725
- [29] Barbara Klajnert, and Maria Bryszewska, *Dendrimers: properties and applications*, **Acta Biochimica Polonica**, Vol.48, ( NO.1/2001), 199-208
- [30] Eric J. Acosta, Sergio O. Gonzalez, Eric E. Simanek, *Synthesis, Characterization, and Application of Melamine- Based Dendrimers Supported on Silica Gel*, **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, Vol. 43, (2005), 168–177
- [31] Erick J. Acosta, Youjun Deng, G. Norman White, Joe B. Dixon, Kevin J. McInnes, Scott A. Senseman, Alyx S. Frantzen, and Eric E. Simanek, *Dendritic Surfactants Show Evidence for Frustrated Intercalation: A New Organoclay Morphology*, **Chem. Mater.** 15,(2003), 2903-2909
- [32] S. Köytepe, *Poliimit- Kil Hibrit Materyallerinin Sentezi Ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*, MSc Thesis, İnönü Üniversitesi Malatya, 2000
- [33] Quang T. Nguyen, Donald G. Baird, *Preparation of Polymer–Clay Nanocomposites and Their Properties*, **Advances in Polymer Technology**, Vol. 25, No. 4, (2006), 270–285
- [34] Shraboni Das, Tapan Kumar Jain, and Amarnath Maitra, *Inorganic–Organic Hybrid Nanoparticles from n-Octyl Triethoxy Silane*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 252, (2002),82–88
- [35] Susan L. Neitsch, Kevin j. McInnes, Scott A. Senseman, G. Norman White, Eric.E. Simanek, *Melamine- Based Organoclay to Sequester Atrazine*, **Chemosphere**, 64, (2006), 704-710

- [36] By Eric J. Acosta, C.Shane Carr, Eric. E. Simanek and Daniel F.Shantz, *Engineering Nanospaces: Iterative Synthesis of Melamine- Based Dendrimers on Amine Functionalized SBA-15 Leading to complex Hybrids with Controllable and Porosity*, **Adv. Mater**, (2004), 16,NO.12, June
- [37] Shraboni Das, Tapan Kumar Jain, and Amarnath Maitra, Inorganic–Organic Hybrid Nanoparticles from *n*-Octyl Triethoxy Silane, *Journal of Colloid and Interface Science*, 252, (2002),82–88
- [38][http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/~f10501/j560200001\\_3.jpg&imgrefurl](http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/~f10501/j560200001_3.jpg&imgrefurl)
- [39] <http://stuaff.ucdavis.edu/lsc/Chem./118A/Jim/C4H8O2no1NMR.GIF&imgrefur>
- [40] <http://images.google.com.tr/imgres?imgurl>
- [41] <http://www.google.com.tr/search?q=sol-+jel+&ie=utf-8&oe=utf>

## ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Kayseri’de doğdu. İlk ve orta öğretimini Kayseri’ de tamamladı. Üniversite eğitimine 2000 yılında İnönü Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Bölümü’nde devam etti. 2005 yılında mezun oldu. 2006 yılında Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek Lisans eğitimine başladı.