Zeolit ve Perlit Katkılı Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

Bengi Bozkır

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs 2019

Preparation of Nanocomposites with Zeolite and Perlite and Determination of Surface Properties

Bengi Bozkır

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

May 2019

Zeolit ve Perlit Katkılı Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

Bengi Bozkır

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Ceyda Bilgiç

Mayıs 2019

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Bengi Bozkır'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Zeolit ve Perlit Katkılı Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ceyda Bilgiç

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Ceyda Bilgiç

Üye : Doç. Dr. İlker Kıpçak

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre Şimşek

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Ceyda Bilgiç danışmanlığında hazırlamış olduğum "Zeolit ve Perlit Katkılı Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 14/05/2019

Bengi Bozkır

İmza

ÖZET

Bu çalışmada, kütlece %5 organozeolit içeren polimer/dolgu malzemesi nanokompozitler çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çalışmanın amacı, dolgu malzemesi tabakalarının polimer matris içinde homojen dağılımının sağlandığı, geleneksel kompozitlere göre üstün özelliklere sahip yeni malzemeler elde etmektir. Bu nedenle hazırlanan malzemelerin ve bileşenlerin yüzey enerjisinin dağılım bileşenleri sonsuz seyrelme bölgesinde ters gaz kromatografisi (TGK) ile belirlenmiştir. Diğer yaygın yöntemlerle karakterize edilmesi çok zor hatta imkansız olan bu yüzey özellikleri polimerlerin, polimer kompozitlerin ve onun farklı bileşenlerinin etkileşim potansiyellerinin değerlendirilmesi için önemlidir. Daha sonra nanokompozit malzemelerin ve bileşenlerinin yapısındaki değişimler Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisinden (FTIR) elde edilen spektrumlardan yorumlanmıştır. Destek (dolgu) malzemesinin nanokompozitler içindeki dağılımı x-ışını kırınım dağılımı (XRD) desenlerinden ve termogravimetrik analiz (TGA) sonuçlarından belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polimer; Zeolit; Organozeolit; Perlit; CBV 28014; Ters gaz kromatografisi; Yüzey karakterizasyonu

SUMMARY

In this study, 5 wt % organozeolite containing polymer/filler nanocomposites prepared via solution bending method. The purpose of this study to obtain new materials which has a homogeneous distribution of filler layers in the polymer matrix and with superior properties compared to conventional composites. Therefore, the dispersive component of the surface energy of materials and components were determined by inverse gas chromatography (IGC) at the infinite dilution region. The experimental results indicate that dispersive component of the surface energy values of studied materials gradually decreased with increasing column temperature which is consistent with the fundamental concept of Gibbs free energy. Those surface properties which are very difficult or even impossible to characterize with other common methods are important for the evaluation of potential interactions of polymers, polymer composites, and its different components. Then changes in the structure of the nanocomposite materials and its components were interpreted from the spectrums obtained from Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy. Support (filler) material distribution in nanocomposites was determined from x-ray diffraction diffraction (XRD) pattern and thermogravimetric analysis (TGA) pattern.

Keywords: Polymer; Zeolite; Organozeolite; Perlite; CBV 28014; Inverse gas chromatography; Surface characterization

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ve tezimdeki çalışmam sırasında yardım ve bilgilerini esirgemeyen, tecrübeleriyle bana yol gösteren değerli danışmanım Doç. Dr. Ceyda Bilgiç'e,

Tez çalışmam sırasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Dr. Öğretim Üyesi Naile Karakehya'ya,

Lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tüm Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü hocalarına,

"Polimer Zeolit nanokompozitlerin hazırlanması ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi" isimli ESOGÜ Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında yapılan analizler için ESOGÜ Bilimsel Araştırma Proje Birimi'ne,

Erasmus kapsamında geçirdiğim süre içerisinde çalışmalarımda beni destekleyen Timişoara Politeknik Üniversitesi'nin değerli hocalarına,

FTIR analizleri için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (ARUM) ve çalışanlarına,

Tez çalışmalarım ve yazım süreci boyunca zorlu zamanları atlatmamda emeği geçen ve beni yalnız bırakmayan canım arkadaşlarıma,

Tüm hayatım boyunca aldığım kararların arkasında duran, maddi ve manevi tüm desteği bana sağlayan mesleğini severek yapan, eğitime gönül vermiş canım annem Seval Bozkır'a, mesleğimde ilerlememde büyük katkısı olan meslektaşım olarak da örnek aldığım canım babam Seyit Mehmet Bozkır'a, adaletin tecellisi için gece-gündüz çalışan canım ablam Burcu Bozkır Arslan ve eşi canım abim Burak Arslan'a, doğduğum andan beri her anlamda yanımda olan eğitime gönül vermiş canım ikizim Begüm Bozkır'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....vi
SUMMARY.....vii
TEŞEKKÜR.....viii
İÇİNDEKİLER.....ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ..... 1
2. KOMPOZİT MALZEMELER..... 3
2.1. Polimer Matrisli Nanokompozitler..... 4
2.2. Polimer Matrisli Nanokompozitlerin Hazırlanması..... 6
2.2.1. Yerinde (in situ) polimerleşme yöntemi..... 7
2.2.2. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi..... 8
2.2.3. Eriyik araya katılma yöntemi..... 10
3. ZEOLİT..... 12
3.1. Doğal Zeolitler..... 13
3.2. Yapay Zeolitler..... 14
3.3. Ters Gaz Kromatografisi..... 16
3.3.1. Ters gaz kromatografisi çalışma prensibi ve cihaz özellikleri..... 16
3.3.2 Yüzey özelliklerinin ters gaz kromatografisi ile incelenmesi..... 19
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI..... 22
5. MATERYAL VE YÖNTEM..... 27
5.1. Maddeler..... 27
5.2. Cihazlar ve Çalışma Şartları..... 28
5.2.1. Gaz kromatografi cihazı..... 28
5.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)..... 28
5.2.3. X-ışını difraktometresi (XRD)..... 29
5.2.4. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı..... 29
5.3. Deneysel Yöntemler..... 29
5.3.1. Organozeolitin hazırlanması..... 29

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.3.2. Organozeolit/PVC nanokompozitin hazırlanması ... 29
5.3.3. Organozeolit/PMMA nanokompozitin hazırlanması ... 30
5.3.4. Organozeolit/PVA nanokompozitin hazırlanması ... 30
5.3.5. PVC/Perlit nanokompozitin hazırlanması ... 31
5.3.6. CBV 28014/PMMA nanokompozitin hazırlanması ... 31
5.3.7. Kolon hazırlanması ... 31
5.3.8. Ters gaz kromatografisi analizleri ... 32
6. DENEY VERİLERİ VE HESAPLAMALAR ... 33
6.1. Ters Gaz Kromatografisi ile Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşenin Hesaplanması ... 33
6.1.1. Organozeolit ... 33
6.1.2. Organozeolit/PVC nanokompozit ... 36
6.1.3. Organozeolit/PVA nanokompozit ... 39
6.1.4. PVC/Perlit nanokompozit ... 42
6.1.5. CBV 28014/PMMA nanokompozit ... 45
6.1.6. Organozeolit/PMMA nanokompozit ... 48
6.2. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) Hesaplanması ... 51
7. BULGULAR VE TARTIŞMA ... 53
7.1. Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni ... 53
7.2. FTIR Analizi ... 54
7.3. XRD (X-ışını kırınım dağılımı) Difraktogramları ... 61
7.4. Termogravimetrik Analiz ... 63
7.5. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) ... 66
8. SONUÇ VE ÖNERİLER ... 67
KAYNAKLAR DİZİNİ ... 69

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Polimer/dolgu malzemesi kompozitlerin çeşitleri 5
2.2. İyon değiştirme yöntemiyle alkil amonyum katyonları kullanılarak dolgu……....
maddesi tabakalarının organik olarak modifikasyonu 6
2.3. Polimer/dolgu malzemesi nanokompozitinin yerinde (in situ) polimerleşme……..
yöntemi ile hazırlanmasının şematik gösterimi 7
2.4. Yerinde (in-situ) polimerleşme yönteminin şematize hali 8
2.5. Polimer/dolgu malzemesi nanokompozitinin çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile…..
hazırlanmasının şematik gösterimi…….....9
2.6. Çözeltilerin birleştirilmesi yönteminin şematize hali 10
2.7. Polimer/dolgu malzemesi nanokompozitinin eriyik araya katılma yöntemi ile…….
hazırlanmasının şematik gösterimi..... 10
2.8. Eriyik araya katılma yönteminin şematize hali 11
3.1. Zeolitin yapısı 12
5.1. Agilent 7890A gaz kromatografi cihazı 28
6.1. n-Alkan–Organozeolit için (1/T)−(lnV_N) grafikleri 35
6.2. Organozeolit için $RTlnV_N$–a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 36
6.3. n-Alkan–Organozeolit/PVC nanokompozit için (1/T)−(lnV_N) grafikleri 38
6.4. Organozeolit/PVC nanokompozit için $RTlnV_N$–a. $(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 39
6.5. n-Alkan–Organozeolit/PVA nanokompozit için (1/T)−(lnV_N) grafikleri 41
6.6. Organozeolit/PVA nanokompozit için $RTlnV_N$–a. $(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği..... 42
6.7. n-Alkan–PVC/Perlit nanokompozit için (1/T)−(lnV_N) grafikleri..... 44
6.8. PVC/Perlit nanokompozit için $RTlnV_N$–a. $(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 45
6.9 n-Alkan–CBV 28014/PMMA nanokompozit için (1/T)−(lnV_N) grafikleri..... 47
6.10. CBV 28014/PMMA nanokompozit için $RTlnV_N$–a. $(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 48
6.11. n-Alkan–Organozeolit/PMMA nanokompozit için (1/T)−(lnV_N) grafikleri 50
6.12. Organozeolit/PMMA nanokompozit için $RTlnV_N$–a. $(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 51
6.13 Metilen mavisi formülü 52
7.1. Organozeolit, Organozeolit/PVC ve PVC'nin FTIR spektrumları……..55

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

7.2. Organozeolit, Organozeolit/PMMA ve PMMA'nın FTIR spektrumları……...55
7.3. Perlit, PVC/Perlit ve PVC'nin FTIR spektrumları 56
7.4. CBV28014, CBV28014/PMMA nanokompozit ve PMMA'nın FTIR spektrumları ... 56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

3.1. Bazı önemli doğal zeolitlerin kimyasal formülleri ve yapıları 14
3.2. Zeolitlerin sınıflandırılması 14
3.3. Doğal zeolitlerin yapay zeolitlerle mukayesesi 15
4.1. Farklı polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerin üretim yöntemleri ve……. karakterizasyonları 26
5.1. Kullanılan test bileşikleri ve özellikleri 27
5.2. Organozeolit, Organozeolit/PVC, Organozeolit/PVA, Organozeolit/PMMA, CBV/PMMA, PVC/Perlit nanokompozitlerinin ters gaz kromatografisindeki çalışma... şartları 32
6.1. Organozeolit için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve……. net alıkonma hacmi verileri (90-120^{o}C) 34
6.2. Organozeolit için *n*-alkanların RTlnV_N değerleri 35
6.3. Organozeolit/PVC nanokompozit için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma…… zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (40-70ºC) 37
6.4. Organozeolit/PVC nanokompozit için n-alkanların RTlnV_N değerleri 38
6.5. Organozeolit/PVA nanokompozit için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma….. zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (40-55ºC) 40
6.6. Organozeolit/PVA nanokompozit için *n*-alkanların RTlnV_N değerleri 41
6.7. PVC/Perlit nankompozit için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı…….. ve net alıkonma hacmi verileri (40-55^{o}C) 43
6.8. PVC/Perlit nanokompozit için *n*-alkanların RTlnV_N değerleri 44
6.9. CBV 28014/PMMA nanokompozit için *n*-alkanların elüsyon pik şartları,……. alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (40-70^{o}C) 46
6.10. CBV 28014/PMMA nanokompozit için *n*-alkanların RTlnV_N değerleri 47
6.11. Organozeolit/PMMA nanokompozit için *n*-alkanların elüsyon pik şartları,……. alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (40-55^{o}C) 49
6.12. Organozeolit/PMMA nanokompozit için *n*-alkanların RTlnV_N değerleri 50
7.1. Organozeolitin sıcaklıkla γ_s^d değerlerinin değişimi 53

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

7.2. Organozeolit/PVC nanokompozitin ve CBV/PMMA nanokompozitinin……. sıcaklıkla γ_s^d değerlerinin değişimi 53
7.3. Organozeolit/PVA nanokompozitin, PVC/Perlit nanokompozitin ve…….. Organozeolit/PMMA nanokompozitinin sıcaklıkla γ_s^d değerlerinin değişimi 54

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Doğal çevrenin geri dönüşümü olmayan zararlar görmeye başladığı, doğal enerji kaynaklarının tükenme alarmlarının çaldığı ve ekonomik krizlerin gelişmiş ülkelerde bile her gün yaşanmaya başladığı günümüzde, endüstrideki kimyasal süreçlerin maliyetinin, çevresel zararlarının ve enerji tüketiminin mümkün olduğunca azaltılması gerektiği, günümüz dünyasında kabul gören yaygın bir görüş olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda, bu politika çerçevesinde yapılan araştırmalar bilim dünyasının ilgi odağı olup büyük hız kazanmıştır. Bu çerçevede değerlendirilebilecek araştırmaların önemli bir kısmı da kompozit hazırlanması üzerinedir. Günümüzde polimer konusunda çalışan bilim adamlarının ilgi alanı, yeni polimer madde sentezinden ziyade polimerin mekanik, termal dayanıklılığı, çözücülere karşı direncin arttırılması ve endüstride işlenebilme kolaylığının sağlanabilmesi gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi yönündedir (Salt, 2002; Tjong ve Chen, 2004; Erçevik, 2010; Bastani vd., 2013; Goh vd., 2011).

Nanokompozitler polimerin içinde dağılmış dolgu parçacıkların en az bir boyutunun nanometrik ölçekte olduğu yeni bir kompozit sınıfıdır. Nanokompozitler, metaller ve dolgu kompozitlerden daha parlaktır ve maliyeti de düşüktür. Taşımada büyük enerji kazanımları sağlarlar. Ayrıca otomobillerin iç ve dış parçalarında kullanılarak parçaların mekanik dayanımını arttırırlar. Organik ve inorganik nanokompozit malzemeler üstün özelliklerinden dolayı akademik ve endüstriyel araştırmacıların dikkatini çekmekte olup hızla büyüyen bir araştırma alanıdır (Bilgiç ve Karakehya, 2014; Bilgiç vd., 2014; Hasanoğlu, 2003; Hilmioğlu ve Tülbentçi, 2004; Pavlidou ve Papaspyrides, 2008; Caro ve Noack, 2008; Veerapur vd., 2008; Ray ve Okamoto, 2003).

Bu çalışmada, poli(vinil klorür) (PVC), poli(vinil alkol) PVA, poli(metilmetakrilat) (PMMA) polimeri matris olarak kullanılmıştır. Polimer matrislere %5 oranında destek malzemesi organozeolit ve perlit, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile eklenerek kompozit malzemeler hazırlanmıştır.

Bu çalışmanın genel amacı; geleneksel kompozitlere göre, kuvvet, sertlik, ısıl ve oksidatif kararlılık, bariyer özellikler ve güç tutuşurluk gibi birçok konuda üstünlük

sağlayan polimer nanokompozitlerini, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemiyle elde etmek ve yüzey özelliklerini incelemektir. Kompozit malzeme hazırlamada etkin bir yöntem olan çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi kullanılarak, dolgu (destek) malzemelerinin polimer matris içerisine homojen bir şekilde dağılımı sağlanmıştır. Ters gaz kromatografisi yöntemi ile elde edilen nanokompozitlerin yüzey enerjisinin dağılım bileşenleri belirlenmiştir. Nanokompozit malzemelerin ve bileşenlerinin yapısındaki değişimler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisinden (FTIR) elde edilen spektrumlardan yorumlanmıştır. Dolgu maddelerinin katyon değişim kapasitesiteleri (KDK) metilen mavisi yöntemiyle hesaplanmıştır.

2. KOMPOZİT MALZEMELER

Gelişen sanayileşme ile birlikte hammadde kaynaklarının sınırlı olmasından dolayı malzeme bilimindeki gelişmeler artmıştır. Dolayısıyla daha ekonomik ve daha dayanıklı malzemelerin oluşturulması için çalışmalar yoğunlaştırılmış, farklı özellikli bileşenlerden oluşan kompozit malzemeler büyük önem kazanmıştır (Onat, 2015).

Kompozit malzeme genel olarak bir dolgu malzemesi ve bir de takviye elemanından oluşur. Takviye yük taşıyıcı eleman yani matris, dolgu malzemesi ise takviye malzemesini birbirine bağlayan ve yükü dağıtan malzemedir. Hem matris hem de takviye malzemesi farklı özelliklere sahiptir, ancak bir araya getirildiğinde ana malzemeden daha üstün özelliklere sahip bir malzeme verir (Sharath Shekar ve Ramachandra, 2016).

Kompozit malzeme üretiminde genelde kullanım alanına göre uygun mekanik dayanım, korozyon direnci, yüksek sıcaklığa dayanıklılık, ısıl iletkenlik veya ısıl direnç, elektrik iletkenliği veya elektriksel direnç, rijitlik, hafiflik ve görünüm gibi özelliklerinin biri veya birkaçının geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

İstenen amaçlara yönelik kompozit malzeme üretiminde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Fakat bütün yöntemlerde değişmeyen temel ilke, bileşenlerin zayıf yönlerinin amaca yönelik iyileştirilerek daha nitelikli bir yapı elde edilmesidir (Selçuk, 2010).

Yapılarında birçok malzeme barındıran kompozit malzemelerin sınıflandırılması değişik şekillerde yapılabilir. Fakat en yaygın sınıflandırma şekli, yapısında bulunan matris ve takviye malzemeye göre yapılmaktadır.

Metal matrisli kompozit malzemeler; ana malzemeleri çeşitli metal ve metal alaşımı olan kompozitlerdir. Bu kompozitlerde metal esaslı yapı içine gömülen ikinci faz (takviye), değişik geometrik şekilde olabilir. Seramiklerin yüksek elastiklik modülü ile metallerin plastik şekil değiştirme özellikleri bir araya getirilerek aşınmaya dayanıklı ve gerilme mukavemeti yüksek malzemeler elde edilebilir.

Seramik matrisli kompozit malzemeler; seramik malzemeler, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve hafif oldukları (d= 1,5 - 3,0 gr/cm^3) için oldukça kullanışlıdırlar. Seramik esaslı kompozit malzemeler genellikle yüksek sıcaklıkta çalışılması gereken parçalarda kullanılırlar. Sert ve kırılgan olduklarından çok düşük süneklik ve tokluğa sahiptirler. Ayrıca termal şoklara karşı dayanıksızdırlar. Bu nedenle çoğunlukla liflerle takviye edilirler. Seramik kompozitler, yüksek sıcaklıklara karşı çok iyi dayanım göstermekle birlikte rijit ve gevrek bir yapıya sahiptirler. Elektriksel olarak iyi yalıtkan özellik gösterirler.

Polimer matrisli kompozit malzemeler; çoğunlukla petrokimya esaslı ürünlerdir ve günümüzde en yaygın kullanım alanı olan malzemelerdir. Polimerik kompozitler korozyona dirençli, uzun süreli kullanıma uygun, işlenmesi kolay, şekillendirilebilen, birim kütle başına yük kapasitesi yüksek malzemelerdir. Polimer matrisli kompozitler, termoset ve termoplastik matrisli kompozitler olmak üzere ikiye ayrılır. Termoset matrisler; lif takviyeli kompozit yapımında daha fazla kullanılır ve sıvı halde bulunurlar, katılaştırıcı ilavesi ile önce jel haline gelir ve sonra da katılaşırlar. Termoset reçineler izotropiktirler. Lif takviyeli kompozit yapımında genellikle düşük viskozitede olmaları tercih edilir. Termoplastik matrisler; genellikle sünektir ve ısı ile eritilebilir, soğutma ile katılaştırılırlar. Bu da onlara tekrar şekil verilebilme özelliği sağlar. Termoplastikler amorf veya yarı kristalin yapıda olabilirler. Amorf termoplastiklerde moleküller gelişigüzel düzenlenmiş bir yapıdadır (Kaya, 2016).

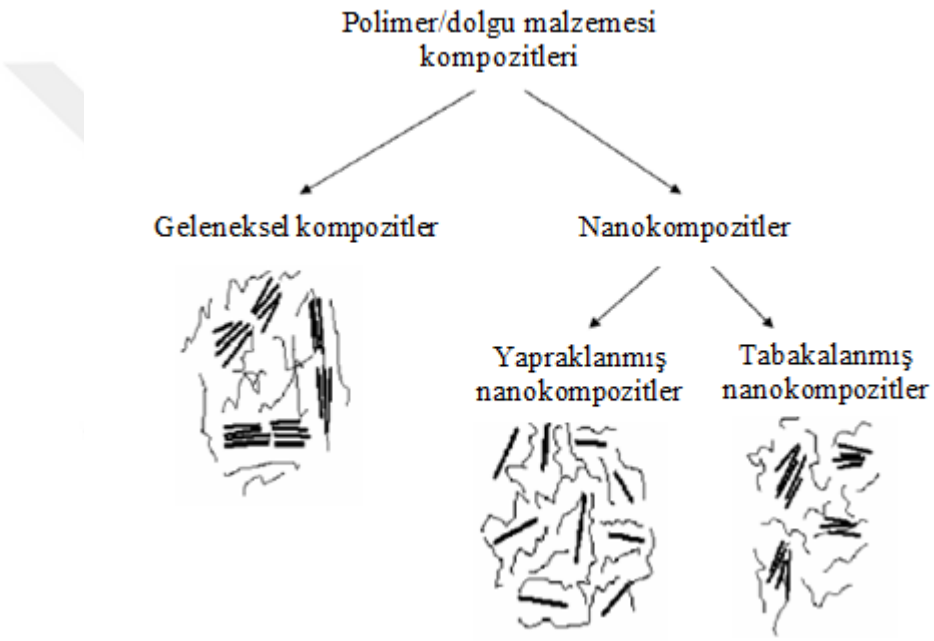
2.1 Polimer Matrisli Nanokompozitler

Nanokompozitlerin tabakalanmış nanokompozitler (intercalated) ve yapraklanmış (exfoliated) nanokompozitler olarak tanımlanan iki çeşidi vardır (Şekil 2.1.).

Tabakalanmış nanokompozitlerde polimer matrisi içine eklenen dolgu maddeleri kristalografik olarak görülür. Bu tür nanokompozitlerde polimerin bir veya birkaç moleküler tabakası dolgu maddesinin bazal aralığına girer. Bu tür nanokompozitlerin özellikleri seramik malzemelerin özellikleri ile benzerlik gösterir.

Yapraklanmış nanokompozitlerde silikat tabakaları, polimer matrisinde tek tek dağılmıştır. Dolgu maddesinin kristal tabakaları tamamen polimer matrisi içinde dağılır. Dolgu maddeleri tanecikleri arasındaki ortalama yol, dolgu maddesi derişimine bağlı olarak değişir.

Genellikle yapraklanmış nanokompozitlerde dolgu maddesi yoğunluğu tabakalanmış nanokompozitlere oranla daha azdır. Sentezlenen kompozitlerde her iki yapının da bir arada oluşması mümkündür (İşçi, 2015).

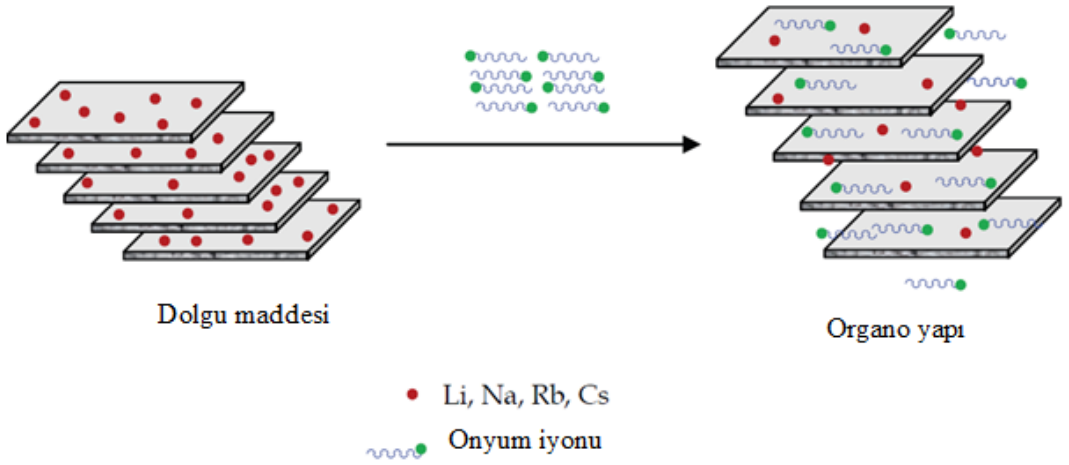


Şekil 2.1. Polimer/dolgu malzemesi kompozitlerin çeşitleri(İşçi, 2015)

Dolgu malzemelerinin polimer zincirleriyle daha uyumlu hale getirilmesi için hidrofobik maddelerle dolgu maddesi katmanlarının değiştirilmesi gereklidir. Bu işlem, dolgu maddesi katmanlarının yüzey enerjisinin azalmasına neden olan ve yüzey polaritelerini polimer polaritesiyle eşleştiren bir yüzey modifikasyonudur. İndirgenmiş yüzey enerjisine sahip organokiller, polimerler ile daha uyumludur ve polimer moleküllerinin galerileri arasına yerleşir.

Dolgu malzemesi katmanlarının yüzey modifikasyonu, katmanlar arası boşlukta veya dolgu maddesi galerilerinde bulunan sodyum ve kalsiyum katyonlarının alkil amonyum veya alkil fosfonyum (onyum) katyonları ile değiştirilmesiyle bir katyon

değişim prosesi yoluyla gerçekleştirilebilir. Alkil amonyum veya alkil fosfonyum katyonları, polimer zincirleriyle etkileşime giren veya polimerizasyonu başlatan ve dolayısıyla ara yüzey etkileşimlerini artıran fonksiyonel gruplar sağlayabilir. Şekil 2.2.'de, iyon değiştirme yöntemiyle alkil amonyum katyonları kullanılarak dolgu maddesi tabakalarının organik olarak modifikasyonu şematik olarak gösterilmektedir (Olad, 2011).



Şekil 2.2. İyon değiştirme yöntemiyle alkil amonyum katyonları kullanılarak dolgu maddesi tabakalarının organik olarak modifikasyonu (Olad, 2011)

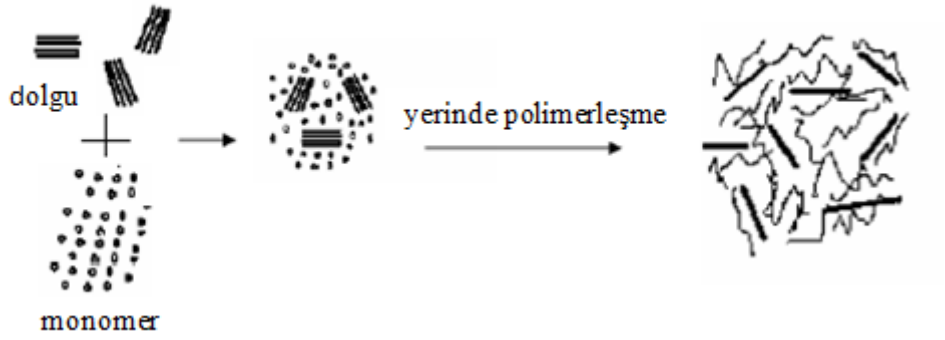
2.2 Polimer Matrisli Nanokompozitlerin Hazırlanması

Polimer/dolgu malzemesi nanokompozitlerin hazırlanmasında üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi, yerinde (in situ) polimerleşme yöntemi ve eriyik araya katılma yöntemleridir.

Polimer/dolgu malzemesi kompozitlerin hazırlanmasında en önemli amaç, polimer matrisinde homojen bir kil dağılımı elde etmektir. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi, eriyik araya katılma yöntemine kıyasla, polimer matrisinde kil tabakalarının iyi bir şekilde dağılımını sağlar. Öte yandan, eriyik araya katılma yönteminin endüstriyel olarak uygulanabilir ve çevre dostu olduğu düşünülmektedir. Yerinde polimerizasyon yöntemi, eşit dağılım sağlayan ve polimerizasyon koşullarının değiştirilmesi kolay, yaygın olarak uygulanan bir sentez tekniğidir (Guo vd., 2018).

2.2.1 Yerinde (in situ) polimerleşme yöntemi

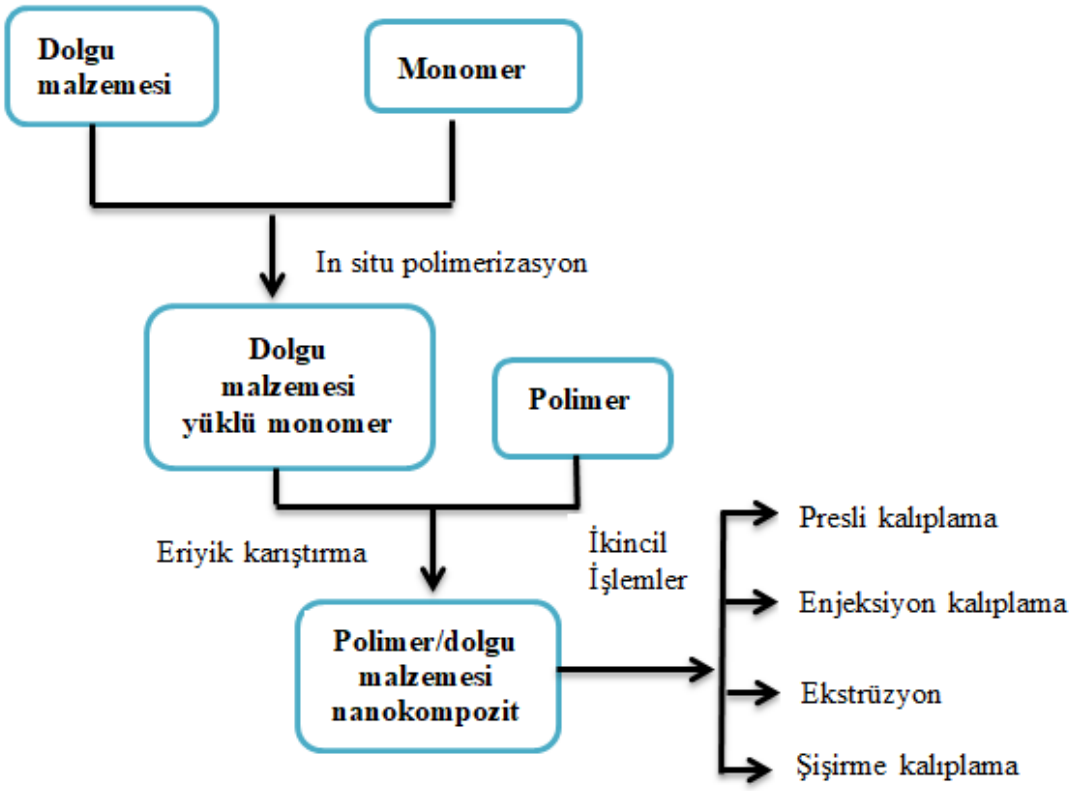
Yerinde (in situ) polimerleşme, polimer-kil nanokompozit sentezlemede kullanılan ilk yöntemdir. Bu yöntemde değiştirilmiş tabakalı silikat bir sıvı monomer veya monomer çözeltisi ile şişirilir. Şekil 2.3.'te görüldüğü gibi monomer tabakalı silikatın galerileri içine yerleşir ve burada polimerleşme reaksiyonu meydana gelir (Karakehya, 2013).



Şekil 2.3. Polimer/dolgu malzemesi nanokompozitinin yerinde (in situ) polimerleşme yöntemi ile hazırlanmasının şematik gösterimi (İşçi, 2015)

Reaksiyon ısı, radyasyon, uygun bir başlatıcının difüzyonu veya şişme basamağından önce tabakalar arasına katyon değişimi ile organik başlatıcı veya katalizör eklenmesi ile başlatılabilir. Polimerleşme ile kil galerilerinde uzun zincirli polimerler oluşur. Galeri içi ve galeri dışı polimerleşme hızları dengededir ve kil tabakalar halinde dağılır, elde edilen madde düzensiz yapıdadır (Karakehya, 2013).

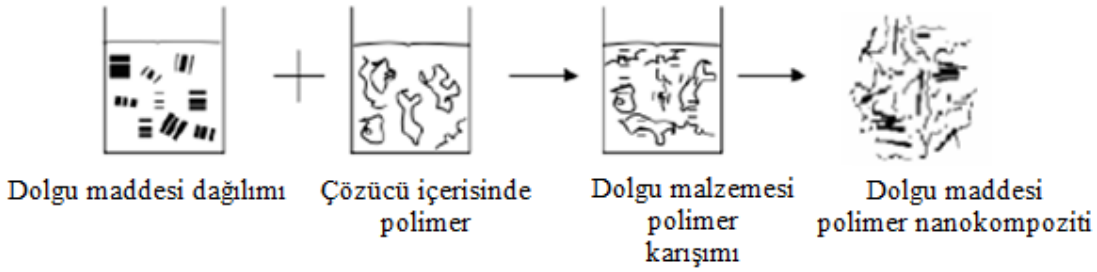
Şekil 2.4.'te yerinde (in situ) polimerleşme yönteminin ana basamakları verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere elde edilen polimer/dolgu malzemesi nanokompozit elde edildikten sonra ikincil işlemlere tabii tutulabilir.



Şekil 2.4. Yerinde (in-situ) polimerleşme yönteminin şematize hali

2.2.2 Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi

Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi, polimer ve ön-polimerin çözünür olduğu, kil tabakalarının şişmesine neden olan çözücü bazlı bir işlemdir. Bu teknikte, katmanlı silikat, polimerin çözünür olduğu su, kloroform, toluen gibi bir çözücü kullanılarak tek katmanlar halinde dökülür. Polimer ve tabakalı kil bir çözelti içinde karıştırıldığında, polimer kilin ara katmanlarına yerleşir. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra (buharlaşma veya çöktürme yoluyla), bir araya getirilmiş tabakalar yeniden birleştirilerek polimer / dolgu malzemesi kompozitleri elde edilir. Çözeltilerin birleştirilmesinde birleştirmenin itici gücü, çözücü moleküllerin desorpsiyonundan kazanılan entropidir. Tüm süreç Şekil 2.5.'te görüldüğü üzere olarak üç aşamadan oluşur; kilin bir polimer çözeltisi içinde dağılması, çözücünün kontrollü uzaklaştırılması ve son olarak kompozit film dökümü.



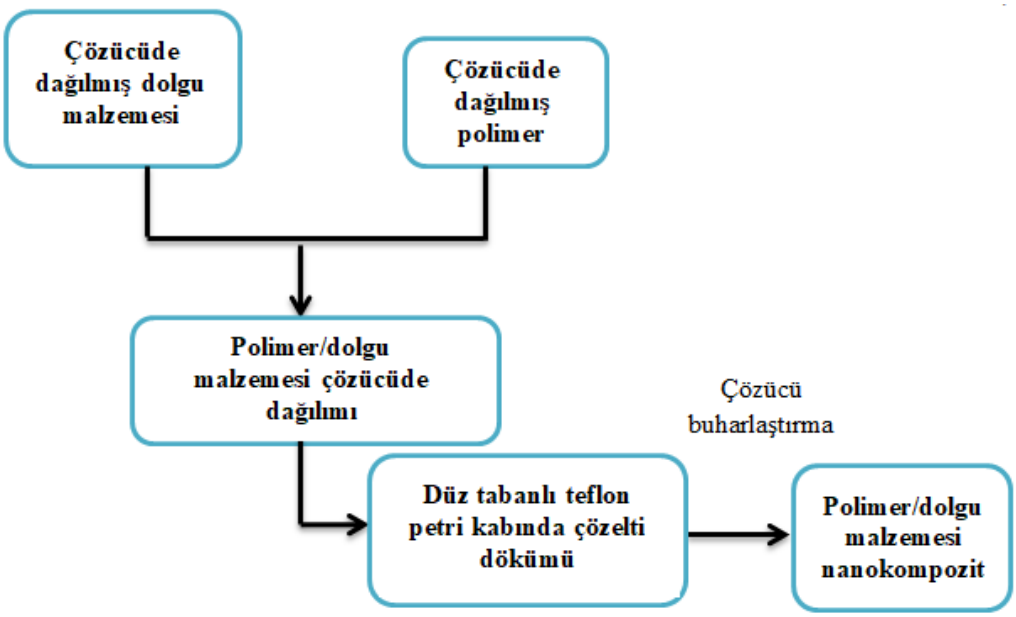
Şekil 2.5. Polimer/dolgu malzemesi nanokompozitinin çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmasının şematik gösterimi (İşçi, 2015)

Nano kil içeriği, sonikleme türü, çözücü türü ve sonikleme süresi polimer çözeltisi içinde nano killerin dağılım kalitesini etkiler. Ultrasonikasyon, hem termoplastik hem de termoset polimerlerinin işlenmesi için uygulanabilir. Ultrasonikasyon reaksiyon süresi, kil dağılımı ve polimer/nano kil kompozit verimi açısından çeşitli avantajlar sunar.

Çözücünün uzaklaştırılması, polimer/nano tabaka kompozitlerinin fiziksel özelliklerinde kritik bir rol oynar; çözücünün yavaş buharlaşması, yüksek polimer kristalliğine sahip bir kompozit verebilir.

Çözeltilerin birleştirilmesi metodu, genellikle kolay işletimi, mükemmel parçacık dağılımı ve eşleşme reaksiyonları nedeniyle laboratuvar ölçeğinde termoplastik ve termoset kompozitler (epoksi kompozitler) hazırlamak için kullanılır.

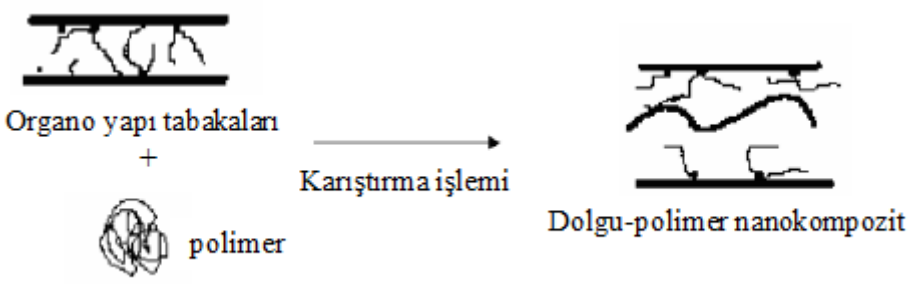
Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi nispeten tek biçimli nano tabaka dağılımları üretmektedir. Bu yöntemin birkaç dezavantajı vardır: (1) birleşme işlemi sadece belirli polimer/kil/çözücü kombinasyonları için uygulanır; (2) tipik olarak çevre dostu ve ekonomik olarak yasaklayıcı olabilecek çok miktarda organik çözücü gereklidir. Ticari ölçeklerde, termoplastik/nano kil kompozitlerin hazırlanması için çözelti karışımı yerine eriyik araya katılma yöntemi tercih edilir (Guo vd., 2018). Şekil 2.6.'da çözeltilerin birleştirilmesi yönteminin ana basamakları verilmiştir.



Şekil 2.6. Çözeltilerin birleştirilmesi yönteminin şematize hali

2.2.3 Eriyik araya katılma yöntemi

Bu yöntem ergimiş halde olan polimer matris içine tabakalı silikatların harmanlanmasını kapsar. Organokilin tabakalarının dağılması, mekanik karıştırma esnasında ergimiş polimerin, galerilere girmesi ile olur. İşlem sonucunda Şekil 2.7.'de görüldüğü üzere tek tabaka olarak dağılmış veya araya eklenmiş yapıda nanokompozitler elde edilir (Karakehya, 2013).



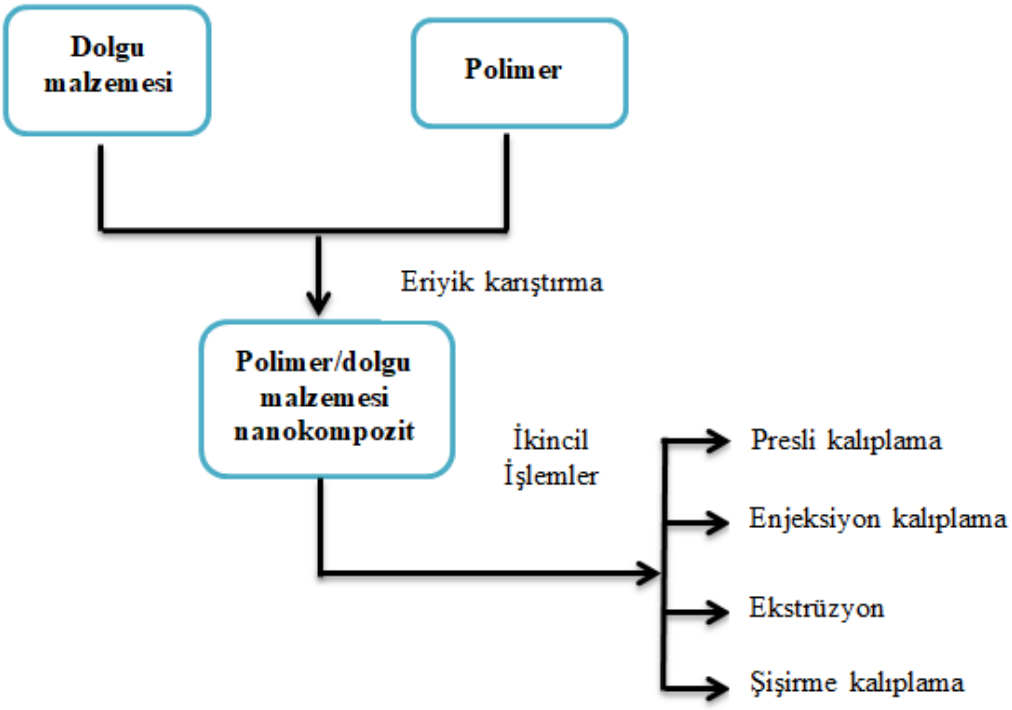
Şekil 2.7. Polimer/dolgu malzemesi nanokompozitinin eriyik araya katılma yöntemi ile hazırlanmasının şematik gösterimi (İşçi, 2015)

Eriyik araya katılma yönteminde, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemine kıyasla polimer ve kil daha iyi karışır. Solventlerin yokluğu çevresel etkiyi azaltır ve çoğu

durumda kil dağılımını sınırlayan konakçı ve polimer çözücüler arasındaki potansiyel etkileşimleri en aza indirir. Besleme hızı, karıştırma süresi ve malzeme içerikleri kompozitin sentezi için önemli parametrelerdir.

Eriyik araya katılma yöntemi statik veya dinamik olabilir. Statik eriyik araya katılma yöntemi, bir karışım olmadığında geçiş sıcaklıklarının yaklaşık 50^{o}C üzerindeki sıcaklıklarda bir vakum altında gerçekleştirilir. Dinamik eriyik araya katılmada ise erime, inert bir gaz varlığında eriyik karıştırıcıda gerçekleştirilir (Guo vd., 2018).

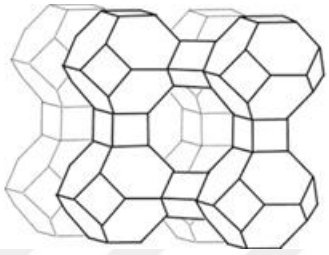
Bu yöntemde iki zorunluluk vardır; nanokompozit formasyonu için optimum tabaka aralığı ve yüzey aktif zinciri kullanılmalıdır, diğer zorunluluk ise, polimer dağılımı için polimer ile organokil arasında polar etkileşme olmalıdır (İşçi, 2015). Şekil 2.8.'de eriyik araya katılma yönteminin ana basamakları verilmiştir.



Şekil 2.8. Eriyik araya katılma yönteminin şematize hali

3. ZEOLİT

Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silis ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral olarak bağlanmışlardır. Şekil 3.1.'de zeolitin tetrahedral yapısı görülmektedir.



Şekil 3.1. Zeolitin yapısı (Jha ve Singh, 2016)

Zeolit kelime olarak "kaynayan taş" anlamına gelmektedir. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeni ile bu isim verilmiştir (Gülen vd., 2012).

Mineral türü olarak 1750'lerden bu yana bilinmekle beraber kristal yapıları, x-ışınları kırınımı, I.R. absorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans gibi yöntemlerin geliştirilmesi sayesinde, ancak 1930'larda çözümlenebilmiştir. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen Eşitlik 3.1'de verilmiştir (Gülen vd., 2012);

$$xM_{2/n}\,O.Al_2O_3.\,ySiO_2.\,zH_2O \qquad (3.1)$$

M- değiştirilebilir iyon

n- metal iyonunun atomik değeri

x,y- sırasıyla metal oksit ve silika katsayıları

z- kristalizasyon suyu katsayısı (Pehlivan, 2001).

genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M bir alkali katyon olarak Na^{+} veya K^{+}, nadiren de Li^{+} olur. M bir toprak alkali katyon olarak ise genellikle Mg^{+2}, Ca^{+2}, Fe^{+2} nadiren de Sr^{+2},Ba^{+2} olur (Gülen vd., 2012).

Zeolitlerin birçok avantajlı özellikleri vardır: düzenli yapı, geniş iç özgül yüzey alanı, düzgün boyutlu gözenekler, iyi termal stabilite bunlardan bazılarıdır. Ayrıca zeolitler birçok endüstriyel, zirai, ev tipi ve çevresel uygulamaya uygun, temiz, inert ve toksik olmayan malzemelerdir (Nagrockiene ve Girskas, 2016).

3.1 Doğal Zeolitler

Doğal zeolitler, doğal koşullar altında, nispeten düşük sıcaklıktaki alkali çöller, göl çökeltileri, kül havuzları ve deniz çökeltileri gibi çeşitli jeolojik ortamlarda oluşur.

Doğal zeolitler, bol ve düşük maliyetli kaynaklardır. Moleküler elek özelliklerinin yanı sıra yüksek katyon değişim kabiliyetleri nedeniyle, doğal zeolitler, son yıllarda ayırma ve saflaştırma işlemlerinde adsorban olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar.

Dünyada tanımlanmış birçok doğal zeolit vardır. Bunlardan bazıları Çizelge 3.1.'de kimyasal formül ve yapıları ile birlikte verilmiştir. Klinoptilolit, mordenit, filipsit, şabazit, stilbit, analsim ve lamontit yaygınken, ofretit, paulingit, barrerit ve mazit daha nadir görülür. Zeolitler arasında, klinoptilolit en bol bulunan doğal zeolit olup dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Zeolit yapısında, üç bileşen bulunur: alüminosilikat iskelet, değiştirilebilir katyonlar ve zeolitik su (Wang ve Peng, 2010).

Doğal zeolitler spesifik özelliklerinin sınırlı olması ve daha düşük adsorblama kapasitelerine sahip olmaları nedeniyle yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler. Ancak doğal zeolitler yapaylara göre daha ucuz olmaları nedeni ile birim malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda kullanılmaktadır (Nagrockiene ve Girskas, 2016).

Çizelge 3.1. Bazı önemli doğal zeolitlerin kimyasal formülleri ve yapıları (Wang ve Peng, 2010)

Zeolit	Kimyasal Formül	Yapı
Klinoptilolit	$(K_2,Na_2,Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72}.21H_2O$	HEU
Modernit	$(Na_2,Ca)_4Al_8Si_{40}O_{96}.28H_2O$	MOR
Şabazit	$(Ca,Na_2,K_2)_2Al_4Si_8O_{24}.12H_2O$	CHA
Filipsit	$K_2(Ca,Na_2)_2Al_8Si_{10}O_{32}.12H_2O$	PHI
Skolesit	$Ca_4Al_8Si_{12}O_{40}.12H_2O$	NAT
Stilbit	$Na_2Ca_4Al_{10}Si_{26}O_{72}.30H_2O$	STI
Analsim	$Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96}.16H_2O$	ANA
Lamontit	$Ca_4Al_8S_{16}O_{48}.16H_2O$	LAU
Eriyonit	$(Na_2K_2MgCa_{1,5})_4Al_8Si_{28}O_{72}.28H_2O$	ERI
Ferierit	$(Na_2,K_2,Ca,Mg)_3Al_6Si_{30}O_{72}.20H_2O$	FER

3.2 Yapay Zeolitler

Yapay zeolitler, kimyasal süreçler ile üretilirler. Doğal zeolitlerle kıyaslandığında daha saf ve düzgün formlar elde edilir. Yapay zeolitlerin üretiminde hammadde olarak zengin silis ve alümin içeren kimyasallar kullanılır (Jha ve Singh, 2016). Zeolitlerin sınıflandırılması ise Çizelge 3.2.'de görüldüğü gibi yapılarındaki silisyum ve alüminyum oranlarına göre yapılabilir.

Çizelge 3.2. Zeolitlerin sınıflandırılması (Jha ve Singh, 2016)

Zeolit sınıflandırması	Si/Al oranı	Bilinen bazı mineraller
Düşük silikat	≤2	Analsim, Filipsit, Na-X, Sodalit
Orta düzey silikat	2-5	Şabazit, Fojasit, Modernit, Na-Y
Yüksek silikat	>5	ZSM-5, Zeolit β

Endüstriyel önemi olan doğal zeolit sayısının sınırlı olması sonucu, endüstride kullanılan yaklaşık 150 tür zeolit yapay yolla elde edilmektedir. İyon değişimi, adsorblama, moleküler elek, silis yönünden zengin kimyasal bileşim, kristal yapısı gibi özellikler doğal ve yapay zeolitlerde ortaktır (Köktürk, 1995). Çizelge 3.3.'te doğal ve yapay zeolitlerin bazı özellikler yönünden mukayesesi görülmektedir.

Çizelge 3.3. Doğal zeolitlerin yapay zeolitlerle mukayesesi (Köktürk, 1995)

Özellik	**Zeolit Minerali**	**Yapay Zeolit**
Elde edilebilirlik	8-9 çeşitle sınırlıdır. Başlıcaları; analsim klinoptilolit, modernit, filipsit, enonit, şabazit.	Birçok çeşit elde edilebilir (150'den fazla).
Saflık	Genellikle saf değildir. Yüksek saflıktaki zeolit rezervleri sınılıdır. Katyon içeriği karmaşıktır. İstenmeyen safsızlıklar (örn. Fe) çok yaygındır.	Saf çeşitler olarak üretilebilir. Diğer katyonik şekiller katyon değiştirmeyle elde edilir.
Gözenek boyutu	Sınırlı, şabazit ve enonitte en geniş boşluk boyutu.	3 Å'dan 8 Å'ya kadar elde edilebilir. Katalizörde ve adsorplamada geniş molekülleri adsorbe eder ya da adsorptif ayırmada küçük molekülleri reddeder.
Boşluk, gözenek hacmi (adsorplama kapasitesi)	Kısıtlı, sadece şabazit ve enonit iyi gözenek hacmine sahiptir.	Hacmin %50'sine kadar.
Katalitik aktivite	Küçük gözenek boyutu ve safsızlıklar yüzünden kısıtlı.	Geniş uygulanabilirlik.

Şu anda, zeolit araştırmalarındaki temel sorun, özellikle silika kaynağının hammadde mevcudiyeti ve maliyetidir. Silika ve alümina kimyasal kaynaklarından yapay zeolitlerin hazırlanması pahalıdır. Ancak, kil mineralleri, doğal zeolitler, kömür külleri, belediye katı atık külleri ve endüstriyel cüruflar gibi daha ucuz hammaddeler, zeolit sentezi için başlangıç malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Atık malzemelerin zeolit sentezinde kullanılması, genellikle su arıtma, ağır metalleri veya amonyumları uzaklaştırmak, çevre sorunlarının azaltılmasına katkıda bulunur (Georgiev vd., 2009).

3.3 Ters Gaz Kromatografisi

Ters gaz kromatografisi, toz, lif veya film gibi bilinmeyen bir katı malzemenin karakterize edilebildiği klasik bir kromatografik yöntemin gelişmiş halini temsil eder. Ters gaz kromatografisi, bir katı hal malzemesinin doğal haliyle karakterize edilebildiği tek kromatografik tekniktir (Butler ve Williams, 2000). Ters gaz kromatografisi, malzemelerin karakterizasyonu için kullanışlı ve oldukça çok yönlü bir tekniktir, çünkü geniş bir sıcaklık aralığında termodinamik özellikler hakkında bilgi sağlayabilir. Ters gaz kromatografisi geleneksel bir gaz kromatografisinin tersidir. Kromatografik kolon, çalışılan malzemeyi içerir. Bu yöntem basit, hızlı ve verimlidir (Voelkel vd., 2009).

3.3.1 Ters gaz kromatografisi çalışma prensibi ve cihaz özellikleri

Ters gaz kromatografisinde, ilgilenilen örnek (durağan faz), kolona yerleştirilir. Durağan faz, kristalimsi bir toz, amorf bir bileşik, elyaflı bir kompozit veya viskoz bir sıvı olabilir. Bu yöntemin en büyük avantajlarından biri, özel bir numune hazırlama gerektirmemesidir. Aslında, ters gaz kromatografisi diğer yüzey enerjisi analiz tekniklerine kıyasla minimum numune hazırlamayı gerektirir. Bu nedenle, çeşitli katı formlar ve hatta yarı katı maddeler hızlı ve verimli bir şekilde tanımlanabilir.

Durağan fazı analiz etmek için, iyi karakterize edilmiş tek bir gaz veya uçucu bir maddenin buharının düşük bir derişimi, durağan faz boyunca etkisiz bir taşıyıcı gaz yoluyla enjekte edilir. Enjekte edilen bu bileşiklere uçucu test bileşikleri (problar) denir. Polarite, asitlik, moleküler alan ve elektron verici/alıcı numarası gibi bilinen özelliklere

sahip farklı uçucu test bileşikleri kullanılır. Durağan fazın ilgili özellikleri, iyi tanımlanmış bir uçucu test bileşiğinin durağan faz ile etkileşiminin alıkonma zamanı verilerinin analiz edilmesiyle belirlenebilir.

Uçucu test bileşikleri, kolon boyunca, ayarlanmış bir akış hızında yüksek saflıkta bir taşıyıcı gazın sürekli akışıyla taşınır. En yaygın taşıyıcı gazlar; helyum, argon ve azottur.

Ters gaz kromatografi deneylerinde paslanmaz çelik, bakır, cam, polimerik malzemelerden oluşan farklı kolonlar kullanılabilir. Kolonun iç duvarının malzemesi, test çözeltilerinin istenmeyen şekilde adsorpsiyonunu azaltmak için mümkün olduğu kadar inert olmalıdır. Kolonun boyutu incelenen malzemenin özelliklerine bağlıdır. Uzunluk 10 cm ile yaklaşık 400 cm arasında değişir. Sütun iç çapı ise 2 ile 7 mm arasında değişir. Kolon çapı, gaz fazı difüzyon etkilerini en aza indirmek için mümkün olduğunca küçük olmalıdır. Kolonun daha geniş çapları, küçük partikül boyutlarındaki malzemeyi yüklerken kolaylık sağlar (Santos ve Guthrie, 2015).

Seçicilik ve hassasiyet, dedektör seçimi için iki önemli faktördür. Termal iletkenlik dedektörü (TCD), bir karışımın farklı bileşenleri arasındaki termal iletkenlik farkları temelinde çalışır. Bu nedenle, çok çeşitli malzemeleri tespit etme yeteneğine sahiptir. Alev iyonizasyon dedektörü (FID) organikler için kullanılır. Çoğu hidrokarbona karşı yüksek bir duyarlılığa sahiptir fakat su FID tarafından tespit edilemez. Her iki algılama yönteminin avantajlarından yararlanmak için, ters gaz kromatografi kurulumu birden fazla dedektörün bir kombinasyonu ile donatılabilir. Örneğin, Newell ve Buckton, laktoz deneylerinin yüzey enerjisindeki nem seviyesini ölçmenin yanı sıra, bir organik çözücü tutma analizinde yüksek hassasiyetten faydalanmak için seri olarak TCD ve FID dedektörlerini çalıştırmıştır. Son araştırmalarda, TCD ve FID dedektörleri, çok bileşenli çözücüleri analiz etmek için birlikte kullanılmıştır. FID, göreceli ölü zamanı ölçmek için ve TCD ise aynı anda alıkonma zamanını ölçmek için kullanılmıştır. İki dedektör arasındaki zamansal fark, ayarlanan alıkonma süresini vermiştir.

Ters gaz kromatografisi deneyleri iki kromatografik koşul altında gerçekleştirilebilir: sonsuz seyrelme ve sonlu derişim. Sonsuz seyrelme, çok düşük çözücü

derişimleri anlamına gelir ve sisteme çok küçük bir miktarda çözücü molekülü verilir. Çözücü molekülü miktarı sınırlı olduğu için, etkileşimlerin sadece yüzeydeki yüksek enerji bölgeleriyle gerçekleştiği ve bu nedenle düşük enerji bölgeleriyle etkileşimlerin önemsiz olduğu varsayılmaktadır. Ters gaz kromatografisi dedektörlerinin yüksek duyarlılığı, sonsuz seyrelme deneyleri için idealdir. Bu yöntem, termodinamik parametreleri belirlemek için mükemmel bir yöntem haline getiren yüksek hassasiyet avantajına sahiptir ve ters gaz kromatografisi deneylerinin çoğu bu koşul altında gerçekleştirilir. İdeal koşullarda, çözücüler arası etkileşim göz önünde bulundurulmaz ve Henry Yasasına uyulur.

Sonlu derişimde ters gaz kromatografisinin adsorpsiyon izotermlerinin elde edilmesi için uygun bir yöntem olduğu bulunmuştur. Volumetrik ölçümler kullanarak adsorpsiyon çalışmalarının dezavantajı, çok miktarda adsorban kullanmanın (duvarın adsorpsiyon etkilerini en aza indirmek için) daha fazla boşluk ile sonuçlanmasının ve sonuç olarak ölü alanın en aza indirilmesinde belirsizliğin ortaya çıkmasıdır. Sonsuz seyrelme ters gaz kromatografisi sonuçlarına tamamlayıcı bilgi sağlar. Yöntem, katıların aşılması zor olan yüzey enerjisi heterojenliğini tahmin etmek için uygulanabilir. Sonlu derişimde ters gaz kromatografisi, adsorpsiyon entalpileri ve entropileri gibi malzeme özelliklerini ve ayrıca adsorpsiyon izotermlerini ölçerek yüzey alanı ve gözenekliliğini incelemek için uygulanır. Ters gaz kromatografisinin avantajı volumetrik ve gravimetrik yöntemlere kıyasla, çok çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesidir (Jam, 2016).

Polimer malzemeler için genellikle iki parametre grubu ters gaz kromatografisi ile tanımlanır. Birinci grup, yüzey enerjisi, yüzey asitliği/bazlığı gibi yüzey parametreleri ile ilgilidir. Diğeri toplu parametrelerle ilgilidir. Yarı kristalli polimerler için alıkonma diyagramlarında, erime sıcaklığının altında faz geçişi de gözlenir. Polimer karışımları ve polimer kompozitler gibi polimerik sistemlerin katı yüzeyleri ve ara yüzleri üzerine yapılan araştırmalar ters gaz kromatografisi tekniğinin gelişimini hızlandırmıştır. Ters gaz kromatografisi ölçümlerinin yüzey veya kütle özellikleri ile olan ilişkisi, çözücü moleküllerinin deney sırasında kütle içine yayılıp dağılmamasına bağlıdır (Voelkel vd., 2009).

3.3.2 Yüzey özelliklerinin ters gaz kromatografisi ile incelenmesi

Yüzey özellikleri, katıların yüzeyleri aktifliğine, asit-baz özelliklerine, yüzey alanlarına ve gözenekliliklerine göre karakterize edilir. Bu özelliklerin hemen hemen hepsi ters gaz kromatografisi ile ölçülebilir (Voelkel vd., 2009).

Ters gaz kromatografisi, katıların yüzey enerjileri çalışılması için kullanıldığında genellikle sonsuz seyrelme bölgesinde çalışılır. Böylece çözücü-çözücü etkileşimleri ihmal edilebilir, çünkü çözücü tarafından katı yüzeyin kaplanması çok düşük düzeydedir. Sadece katı-çözücü etkileşimi hesaba katılır.

Ters gaz kromatografisindeki en temel değer, net alıkonma hacmidir. Sonsuz seyrelmede net alıkonma hacmi, enjekte edilen çözücü buharının kolondan çıkması için gereken taşıyıcı gaz miktarıdır (Sun ve Berg, 2003). Net alıkonma hacmi (V_N) aşağıdaki Eşitlik 3.1'den hesaplanır.

$$V_N = F_0 \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{3}{2} \left[\frac{(P_g/P_ç)^2 - 1}{(P_g/P_ç)^3 - 1} \right] \cdot (t_A - t_0) \qquad (3.1)$$

Burada, t_A çözücünün kolondaki kalış süresi, t_0 ise kolondaki katı ile etkileşimi olmayan maddenin (marker) kalış süresidir. Pg ve Pç, sırasıyla kolon giriş ve çıkış basınçlarıdır, T/T_0 oranı ise akış hızı oda sıcaklığında (T_0) ölçüldüğünden, kolon sıcaklığındaki (T) akış hızı değerine geçmek için kullanılır. Taşıyıcı gazın kolon çıkışında ve oda sıcaklığında ölçülen akış hızı ise F_0 ile ifade edilmiştir (Aşkın ve Bilgiç, 2005).

Katıların yüzey serbest enerjileri, endüstrideki çeşitli uygulama ve süreçler için anahtar rol oynamaktadır. Örneğin, kompozitlerde ve kaplamalarda bileşenlerin birbiriyle uyumunda ve yapışmasında katıların yüzey serbest enerjileri önemli bir etkendir. Katalizör ve adsorbanların yüzey etkileşimleri onların katalitik ve adsorpsiyon özelliklerini etkiler. Yüzey enerjisi, tanecik aglomerasyonu, ıslanabilirlik ve taneciklerin yapıştırıcılarla etkileşimi gibi olayları aynı zamanda taneciklerin sıvılardaki dağılım davranışını etkilemesi açışından oldukça önemlidir. Katıların yüzey enerjilerinin karakterizasyonu, onların yüzey özelliklerinin geliştirilebilmesi, bilhassa yüzey modifikasyonu yapılabilmesi

için önemli bilgilere ulaşılmasını sağlar. Ayrıca yüzey biliminin temellerinin anlaşılmasına yardımcı olur (Ylä-Mäihäniemi vd., 2008). Bir katının yüzey serbest enerjisinin (γ_s), dağılım bileşeni (γ_s^d) ve spesifik bileşeni (γ_s^{sp}) olmak üzere iki bileşeni vardır. Bir başka deyişle, katının yüzey serbest enerjisi apolar dağılım bileşeni ile polar spesifik bileşenin toplamıdır (Eşitlik 3.2). Dağılım bileşeni, nispeten zayıf olan Van der Waals dağılım kuvvetlerine (London kuvvetleri, Debye kuvvetleri ve Keesom kuvvetleri) dayanır. Spesifik bileşen ise polar kuvvetlerin (dipol kuvvetler ve asit-baz kuvvetleri) tümünü içerir (Santos ve Guthrie, 2005).

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \tag{3.2}$$

Ters gaz kromatografisi ile yüzey dağılım serbest enerjisinin hesaplanmasında çeşitli yöntemler vardır. Fakat bunlardan iki tanesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar, Dorris-Gray ve Schultz yöntemleridir (Shi vd., 2011). Bu iki yöntemde de γ_s^d hesaplanırken bir homolog alkan serisi buharı çok küçük derişimlerde (sonsuz seyrelme) ve izotermal koşullarda sırayla kolona gönderilir. Her bir alkan için elde edilen alıkonma zamanı verisinden çalışılan kolon sıcaklığı için tek bir sayısal γ_s^d değeri hesaplanır (Ylä-Mäihäniemi vd., 2008).

Schultz metoduna göre bir sıvı *n*-alkan serisi çözücü olarak kullanılır. Karbon sayısı n olan bir çözücünün adsorpsiyon dağılım serbest enerjisi (ΔG^{ads}) onun net alıkonma hacmi ile ilişkilidir. ΔG^{ads} Eşitlik 3.3'te verilmiştir.

$$\Delta G^{ads} = -R.Tln\left(V_{N,n}\right) + C \tag{3.3}$$

Burada, $V_{N,n}$, karbon sayısı n olan n-alkan çözücünün net alıkonma hacmi, R, gaz sabiti, T, mutlak kolon sıcaklığı (K) ve C ise referans hale bağlı bir sabittir. Fowkes yaklaşımına göre iki apolar tür arasındaki adhezyon işi (W_a) Eşitlik 3.4'teki gibi tanımlanmıştır.

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_s^d.\gamma_L^d} \tag{3.4}$$

Bu denklemde, γ_s^d sabit katı fazın yüzey dağılım serbest enerjisi, γ_L^d ise sıvı alkanın (prob) yüzey dağılım serbest enerjisidir. Adsorpsiyon serbest enerjisinin adhezyon işi ile ilişkisi Eşitlik 3.5'te verilmiştir.

$$-\Delta G^{ads} = N.a.W_a \tag{3.5}$$

Eşitlik 3.5'teki adsorpsiyon molar serbest enerjisi bir mol molekül tarafından işgal edilen yüzey alanı için toplam adhezyon işine eşittir. Burada a, adsorplanan alkan türünün kapladığı moleküler yüzey alanı, N ise Avogadro sayısıdır. Eşitlik 3.3 ve 3.4'ün eşitlik 3.5 ile birleştirilmesiyle Eşitlik 3.6 elde edilmiştir,

$$RT.\ln(V_{N,n}) = 2N.a.\sqrt{\gamma_s^d}.\sqrt{\gamma_L^d} + C' \tag{3.6}$$

eşitliği elde edilir. Sıvı n-alkan serisi için $RT.\ln(V_{N,n})$'e karşı $a.\sqrt{\gamma_s^d}$ değerleri çizilirse bir doğru elde edilebilir. Böylece katı sabit fazın dağılım serbest enerjisi doğrunun eğiminden hesaplanabilir. Hesaplamalar için gereken $a.\sqrt{\gamma_L^d}$ değerleri literatürden bulunabilir (Voelkel vd., 2009).

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Organozeolit, zeolitin saflaştırılması yoluyla elde edilmiş ve belirli yüzey aktif madde derişimine sahip heksadesiltrimetil amonyum bromür (HTAB) ile modifiye edilmiştir. Poli (vinil klorür)/O-zeolit kompozitler, ultrason uygulamasıyla çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile çözücü olarak triklorometan kullanılarak hazırlanmıştır. Kütlece %5 Organozeolit (OZ) içeren bir poli (vinil klorür) (PVC) matrisinin polimer kompoziti, XRD, SEM ve TEM kullanılarak incelenmiştir. Kütlece %5 organozeolit (OZ) içeren bir PVC matrisin polimer nanokompozitleri, ters gaz kromatografisi (TGK) kullanılarak incelenmiştir (Bilgiç, 2018).

Kütlece %2 ve %5 OMt içeren poli (metil metakrilat)/organo-montmorillonit (PMMA/OMt) nanokompozitler, sonikasyon ile çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin karakterizasyonu için XRD, TGA, TEM ve ters gaz kromatografisi (TGK) kullanılmıştır. Ters gaz kromatografisi çalışmaları, sonsuz seyrelmede, 40 ile 70°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. PMMA ve PMMA/OMt nanokompozitin serbest yüzey enerjilerinin dağılım bileşeni Lavielle-Schultz yöntemi kullanılarak hesaplanmış, yüzey enerjilerinin artan sıcaklıkla azaldığı gözlemlenmiştir (Karakehya ve Bilgiç, 2016).

Poli (vinil alkol) (PVA) nanokompozitler, saf sepiyolit ve ısıl işlem görmüş (HT) sepiyolitler, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin karakterizasyonu için XRD, FTIR, TEM ve AFM ölçümleri kullanılmıştır. Ayrıca, termal ve optik özellikler sırasıyla TG/DTG/DTA ve UV-görünür iletim spektrumları ile incelenmiştir. Hem sepiyolit/polimer oranının hem de sepiyolit içerisindeki yapısal değişikliklerin ısınma üzerindeki etkileri incelenmiştir. TG/DTG çalışmalarına göre, PVA matrisine sepiyolit/HT sepiyolitlerin eklenmesi, nanokompozitlerin termal ayrışma sıcaklıklarında bir düşüşe yol açmıştır, çünkü sepiyolit ve HT sepiyolitleri, su ve asetat gruplarının, PVA'dan ayrılmasını kolaylaştırmıştır (Benlikaya vd., 2008).

Kumar ve arkadaşlarının temel amacı, Co–Al katmanlı çift hidroksit (LDH) derişiminin, poli (metil metakrilat) (PMMA) nanokompozitlerin yapısal, termal ve reolojik

özellikleri üzerindeki etkisini incelemektir. PMMA/Co-Al LDH nanokompozitler, modifiye edilmiş Co-Al LDH' nin PMMA matrisinde çözücü olarak metilen klorit kullanılarak, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmıştır. Elde edilen örnekler, FTIR, XRD, TEM, DSC ve TGA ile analiz edilmiştir. PMMA/LDH nanokompozitler, saf PMMA' ya kıyasla daha yüksek termal stabilite göstermiştir. Ağırlıkça %7 Co-Al LDH içeren PMMA/LDH nanokompozitlerin bozunma sıcaklığı, saf PMMA' nınkinden 25^{o}C daha yüksektir. PMMA nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığı (Tg), saf PMMA'dan yaklaşık 2 ile 4^{o}C daha fazladır (Kumar vd., 2015).

Poli (metil metakrilat) (PMMA)/organokil nanokompozitlerin çözücü harmanlama yöntemiyle geliştirilmesiyle ilgilidir. Çeşitli organokil içeriğine sahip (ağırlıkça %3-7) sentezlenmiş PMMA nanokompozitleri, XRD, TEM, FTIR, TGA ve DSC ile karakterize edilmiştir. TGA sonucu, nanokompozitlerin, kil içeriğinde bir artış ile ısıl kararlılıkta belirgin bir artış sergilediklerini göstermektedir. Tüm nanokompozitler, saf PMMA'ya göre üstün camsı geçiş sıcaklığına (Tg) sahiptir. Kissinger ve Friedman modeli gibi kinetik modeller, ayrıca, organokil içeriğinde bir artış ile nanokompozitler için gelişmiş aktivasyon enerjisini göstermektedir (Kumar, 2014).

Polistiren (PS)/organomontmorillonit (OMMT) nanokompoziti, OMMT'in inorganik nano tabakalarının, organik PS matrisinde, çözücü olarak ksilen kullanılarak çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmıştır. Elde edilen örnekler, XRD, SEM, TEM, FTIR, TGA ve DSC kullanılarak karakterize edilmiştir. TGA verileri, PS/OMMT nanokompozitlerin önemli derecede gelişmiş termal stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir. Bir karşılaştırma noktası olarak %50 ağırlık kaybı seçildiğinde, ağırlıkça %7 OMMT içeren PS/OMMT nano-kompozitin termal ayrışma sıcaklığı, saf PS'den 15°C daha yüksektir. PS/OMMT nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg), saf PS'den yaklaşık 5,0-6,2°C daha yüksektir. PS/OMMT nanokompozitlerin su alma kapasitesi, saf PS ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir düzeydedir (Krishna ve Pugazhenthi, 2011).

İşçi, kil parçacıklarının birbirleri ile etkileşimlerini, reolojik ve elektrokinetik ölçümlerle araştırmıştır. Montmorillonit, sepiyolit ve vermiküler killeri araştırılarak killerin birbirleri ile olan etkileşimleri ve özellikleri incelendikten sonra, PVA polimeri ile

çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi kullanılarak nanokompozitler hazırlanmış ve bu nanokompozitler film haline getirilmiştir. Hazırlanan bu nanokompozitlerin karakterizasyonu yapılarak nanokompozit oldukları anlaşılmış, daha sonra nanokompozit filmlerin özelliklerinin incelenmesiyle PVA polimerine vermiküler kilinin katkısıyla mekanik özelliklerinin, montmorillonit kili katkısıyla da termal özelliklerinin geliştiğini görülmüştür. Hazırlanan nanokompozitler XRD, FTIR, TEM ile karakterize edilmiştir. Ayrıca bu nanokompozitlerin termal ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Hazırlanan bu nanokompozitlerin XRD sonuçlarına bakıldığında, her iki yöntemde de tabakaların dağıldığı, TEM resimlerine bakıldığında ise kil parçacıklarının 100 nm boyutundan daha küçük oldukları ve kil parçacıklarının tabakalarının hem dağılmış hem de tabakalı yapılarının bir arada oldukları görülmüştür (İşçi, 2015).

Atakul, çinko stearat ($ZnSt_2$) ve doğal zeolitin PVC'nin ısıl kararlılığına sinerjistik etkisini incelemiştir. Bu amaçla PVC ve DOP'un karşılaştırılmasıyla PVC plastisolleri hazırlanmış ve bu karışımlara farklı miktarlarda metal sabunları ve doğal zeolit eklenmiştir. Zeolit tek başına ısıl kararlı kılıcısı olarak kullandığı için filmin erken sürede kararmasını önlemiştir. Zeolit PVC plastisole eklendiğinde indüksiyon süresinde artış olmuş ve bu artış PVC'nin bozunmasıyla ortaya çıkan HCl gazının zeolit tarafından absorblanmasıyla açıklanmıştır. Böylece oluşan HCl gazının tekrar PVC'nin bozunma reaksiyonuna girip, bozunmayı katalizlemesi engellenmiştir. %0,53 $ZnSt_2$ ve %0,53 zeolit içeren PVC plastijellenin indüksiyon süresi (1,25 s) sadece $ZnSt_2$ ve sadece zeolit içeren örneklerin indüksiyon zamanlarından daha yüksek olduğu için $ZnSt_2$ ve zeolitin PVC'nin ısıl kararlılığına sinerjistik etkisi bu malzemelerden düşük oranlarda kullanıldığında gözlemlenmiştir (Atakul, 2004).

Kamışoğlu, farklı gözenek boyutu ve SiO_2/Al_2O_3 oranına sahip üç çeşit zeolit (zeolit Beta, X ve A) hidrotermal yöntemle sentezlemiş ve iyon değişimi için gümüş iyonu içeren çözeltilerle işleme tabi tutmuştur. Kompozitler iyon değiştirilmiş zeolitlerin elendikten sonra ince tabaka ya da köpük seklinde hazırlanmış poliüretan prepolimerinin içine katılmasıyla hazırlanmıştır. Elastomerik ince tabaka halindeki kompozitler kalıplara dökülerek; köpük seklindeki kompozitler ise kabartıcı olarak su kullanılarak hazırlanmıştır. Sıvı ortamda yapılan mikrobiyoloji deneyleri gümüş iyonu yüklü zeolitlerin 500 ppm'lik derişimdeki E. coli bakterisine karşı etkin antibakteriyel özelliğe sahip olduğunu

gözlemlenmiştir. Kompozitlerin antibakteriyel etkisinin gözlemlenebilmesi için disk difüzyon testi kullanılmıştır. Kompozit örneklerinin etrafında oluşan bakteriyel büyümenin engellendiği alanlar, kompozitlerin antibakteriyel etkiye sahip olduklarını göstermiştir. Üç çeşit zeolit de istenen antibakteriyel özelliği hem elastomerik tabaka halindeki kompozitlere hem de köpük yapıdaki kompozitlere kazandırmıştır. Kompozitlerin mekanik karakterizasyonunda saf PU örneğine göre daha yüksek kopma kuvveti, esneklik modülü ve kopma uzaması değerleri elde edilmiştir. Böylece zeolitlerin polimerin mekanik yapısını güçlendirdiği ve ısıl özelliklerde bir kötüleşmeye sebep olmadığı kompozitlerin mekanik ve ısıl karakterizasyonuyla gösterilmiştir (Kamışoğlu, 2007).

Yapılan çalışmalar, kullanılan polimer, dolgu malzemesi, üretim yöntemi ve karakterizasyonlarına göre Çizelge 4.1.'de verilmiştir. FT-IR, SEM, TEM ve XRD analizleri kompozit yapısını anlamak için birbirini destekler niteliktedir.

Çizelge 4.1. Farklı polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerin üretim yöntemleri ve karakterizasyonları

Polimer	**Dolgu Malzemesi**	**Üretim Yöntemi**	**Karakterizasyon**	**Referans**
PVC	Organo zeolit	Çözeltilerin birleştirilmesi	XRD, SEM, TEM, IGC	Bilgiç, 2018
PMMA	Organo Montmorillonit	Çözeltilerin birleştirilmesi	XRD, TEM, TGA, IGC	Karakehya ve Bilgiç, 2016.
PVA	Modifiye sepiyolit	Çözeltilerin birleştirilmesi	FT-IR-ATR, XRD, TEM, TG/DTG, SEM	Benlikaya vd., 2009
PMMA	Modifiye edilmiş SDS-Co-Al-LDH	Çözeltilerin birleştirilmesi	FT-IR, XRD, TEM DSC, TGA	Kumar vd., 2015
PMMA	Modifiye edilmiş Montmorillonit ile %15-%35 oktadesil amin ve %0,5-%5 APTES	Çözeltilerin birleştirilmesi	FT-IR, XRD, TEM, TGA, DSC	Kumar vd., 2014
PS	Modifiye edilmiş organo Montmorillonit	Çözeltilerin birleştirilmesi	FT-IR, XRD, SEM, TEM, TGA, DSC	Krishna ve Pugazhenthi, 2011
PVA	Sepiyolit	Çözeltilerin birleştirilmesi	XRD, FT-IR, TEM, DMA	İşçi, 2015

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1 Maddeler

Poli(vinil klorür) (PVC), Tetrahidrofuran (THF, Saflık %99,8) ve poli(vinil alkol) (PVA, 85 g/mol, Saflık %99), kloroform ve poli(metilmetakrilat) (PMMA) Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Heksadesiltrimetilamonyum bromür (HTAB, $C_{19}H_{42}BrN$, saflık % 98) ve sodyum klorür (NaCl, saflık %99,5) Merck'ten temin edilmiş ve olduğu gibi kullanılmıştır. CBV 28014, Zeolyst International'dan temin edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan doğal zeolit (klinoptilolit) Manisa-Gördes'te bulunan Rota Madencilik'ten alınmıştır. Hiçbir işlem görmeden topraktan çıkarıldığı şekilde alındığı için, birçok kirlilik içermekteydi. Arındırmak ve zeolit içeriğini arttırmak için, bir dekantasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlemin ardından zeolit, 90°C'de fırında kurutulup, öğütülmüştür. Perlit, Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilmiştir. Ters gaz kromatografisinde kullanılan bileşiklerin özellikleri Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Kullanılan test bileşikleri ve özellikleri (Santos vd., 2002; Shi vd., 2011)

	Molekül Ağırlığı (g/mol)	**Saflık (%)**	**a $(Å)^2$**	**γ_L^d (mJ/m^2)**
n-Heptan	100,21	99,0	57,0	20,3
n-Oktan	114,23	99,0	62,8	21,3
n-Nonan	128,6	99,0	68,9	22,7
n-Dekan	142,29	99,0	75,0	23,4

5.2 Cihazlar ve Çalışma Şartları

5.2.1 Gaz kromatografi cihazı

Agilent 7890A gaz kromatografi cihazı kullanılarak elüsyon pikleri elde edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak 40 mL/dk akış hızında azot kullanılmıştır. Analizlerde, iç çapı 5,35 mm olan 2 m uzunluğunda paslanmaz çelik kolon kullanılmıştır. Verileri kaydetmek için Fujitsu Siemens bilgisayar kullanılmıştır. Agilent 7890A gaz kromatografi cihazı Şekil 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Agilent 7890A gaz kromatografi cihazı

5.2.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Maddelerin FTIR spektrumları ESOGÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarlarında Perkin Elmer marka FTIR cihazında, toz halde (Dp < 90 μm), PIKE Gladi ATR Elmas ve Germanyum Kristaller, 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

5.2.3 X-ışını difraktometresi (XRD)

Maddelerin XRD analizleri ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarlarında Rigaku Ultima-IV marka XRD cihazında, toz halde (Dp < 90 μm), 2Θ tarama yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.4 Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

Maddelerin TGA analizleri ESOGÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında Perkin Elmer STA 8000 marka TGA cihazında, toz halde (Dp < 90 μm), 25^{o}C-725^{o}C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

5.3 Deneysel Yöntemler

5.3.1 Organozeolitin hazırlanması

Organozeolitin hazırlanması için, saflaştırılmış 20 g zeolite üzerine 1 litre 2M NaCl çözeltisi ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 24 saat bir Heidolph manyetik karıştırıcı ile 500 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra karışım santrifüjlenmiş ve üç kez saf suyla durulanmıştır. Elde edilen Na-zeolit, 110°C'de kurutulmuştur. Na-zeolit sulu süspansiyon ve belirli bir miktar HTAB [$CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$], ısıtılan saf su ilave edilerek 60°C'de 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra, karışım santrifüjlenmiş ve elde edilen beyaz katı, saf suyla durulandıktan sonra fırında kurutulmuştur. Öğütüldükten sonra, 90 μm'lik bir elekten geçirilmiştir (Bilgiç, 2018).

5.3.2 Organozeolit/PVC nanokompozitin hazırlanması

Organozeolit/PVC nanokompozitler, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmıştır. Organozeolit/PVC nanokompozitlerin hazırlanması için gerekli miktarda organozeolit 200 mL tetrahidrofuran (THF) içinde çözüldükten sonra 50^{o}C'de 24 saat manyetik karıştırıcıda dağılana kadar karıştırılmıştır. Karıştırmadan sonra 1 saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Belirli miktardaki PVC 300 mL THF'de oda sıcaklığında çözülmüştür. Bu çözelti zeolit çözeltisi ile birleştirildikten sonra oda sıcaklığında 10 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve 1 saat ultrasonik banyoda

bekletilmiştir. Kompozit madde bir gece açıkta bırakıldıktan sonra vakumlu etüvde 2 saat bekletilmiştir. Elde edilen numuneler, sıvı azot ile dondurularak (Retsch Cryomill cihazında) öğütülmüştür. Bu çalışmada ağırlıkça %5 Organozeolit kullanılmıştır.

5.3.3 Organozeolit/PMMA nanokompozitin hazırlanması

Organozeolit/PMMA nanokompozitler, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmıştır. Organozeolit/PMMA nanokompozitlerin hazırlanması için gerekli miktarda organozeolit 200 mL tetrahidrofuran (THF) içinde çözüldükten sonra 50^{o}C'de 24 saat manyetik karıştırıcıda dağılana kadar karıştırılmıştır. Karıştırmadan sonra 1 saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Belirli miktardaki PMMA 300 mL kloroformda oda sıcaklığında çözülmüştür. Bu çözelti zeolit çözeltisi ile birleştirildikten sonra oda sıcaklığında 10 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve 1 saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Kompozit madde bir gece açıkta bırakıldıktan sonra vakumlu etüvde 2 saat bekletilmiştir. Elde edilen numuneler, sıvı azot ile dondurularak (Retsch Cryomill cihazında) öğütülmüştür. Bu çalışmada ağırlıkça %5 Organozeolit kullanılmıştır.

5.3.4 Organozeolit/PVA nanokompozitin hazırlanması

Organozeolit/PVA nanokompozitler, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmıştır. Organozeolit/PVA nanokompozitlerin hazırlanması için gerekli miktarda organozeolit 200 mL tetrahidrofuran (THF) içinde çözüldükten sonra 50^{o}C'de 24 saat manyetik karıştırıcıda dağılana kadar karıştırılmıştır. Karıştırmadan sonra 1 saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Belirli miktardaki PVA 300 mL saf suda oda sıcaklığında çözülmüştür. Bu çözelti zeolit çözeltisi ile birleştirildikten sonra oda sıcaklığında 10 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve 1 saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Kompozit madde bir gece açıkta bırakıldıktan sonra vakumlu etüvde 2 saat bekletilmiştir. Elde edilen numuneler, sıvı azot ile dondurularak (Retsch Cryomill cihazında) öğütülmüştür. Bu çalışmada ağırlıkça %5 Organozeolit kullanılmıştır.

5.3.5 PVC/Perlit nanokompozitin hazırlanması

PVC/Perlit nanokompozitler, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmıştır. PVC/Perlit nanokompozitlerin hazırlanması için gerekli miktarda Perlit 200 mL saf su içinde çözüldükten sonra 50^{o}C'de 24 saat manyetik karıştırıcıda dağılana kadar karıştırılmıştır. Karıştırmadan sonra 1 saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Belirli miktardaki PVC 300 mL THF'de oda sıcaklığında çözülmüştür. Bu çözelti perlit çözeltisi ile birleştirildikten sonra oda sıcaklığında 10 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve 1 saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Kompozit madde bir gece açıkta bırakıldıktan sonra vakumlu etüvde 2 saat bekletilmiştir. Elde edilen numuneler, sıvı azot ile dondurularak (Retsch Cryomill cihazında) öğütülmüştür. Bu çalışmada ağırlıkça %5 perlit kullanılmıştır.

5.3.6 CBV 28014/PMMA nanokompozitin hazırlanması

CBV 28014/PVA nanokompozitler, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile hazırlanmıştır. CBV 28014/PVA nanokompozitlerin hazırlanması için gerekli miktarda CBV 28014 200 mL saf su içinde çözüldükten sonra 50^{o}C'de 24 saat manyetik karıştırıcıda dağılana kadar karıştırılmıştır. Karıştırmadan sonra 1 saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Belirli miktardaki PMMA 300 mL kloroformda oda sıcaklığında çözülmüştür. Bu çözelti CBV 28014 çözeltisi ile birleştirildikten sonra oda sıcaklığında 10 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve 1 saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Kompozit madde bir gece açıkta bırakıldıktan sonra vakumlu etüvde 2 saat bekletilmiştir. Elde edilen numuneler, sıvı azot ile dondurularak (Retsch Cryomill cihazında) öğütülmüştür. Bu çalışmada ağırlıkça %5 CBV 28014 kullanılmıştır.

5.3.7 Kolon hazırlanması

Kolonda incelenecek tüm numuneler 150< Dp <300 μm tanecik boyutuna getirilmiştir. Kolon önce su, sonra da asetonla temizlendikten sonra, etüvde 100 ºC'de bir gece bekletilerek kurutulmuştur. Dolgu maddesi kolona vakum yardımıyla doldurulmuş, iki ucu cam yünü ile kapatılmıştır. Dedektör bağlantısı yapılmadan, analizdeki maksimum çalışma sıcaklığında 4 saat süreyle kolondan taşıyıcı azot gazı geçirilerek dolgu maddesi şartlandırılmıştır.

5.3.8 Ters gaz kromatografisi analizleri

Analizlere başlamadan önce uygun kolon sıcaklığı ve taşıyıcı gaz akış hızı ön denemelerle belirlenmiştir. Ayrıca sonsuz seyrelme bölgesine ulaşıldığından emin olmak için elüsyon pikinin organik bileşik enjeksiyon miktarı (0,02 µL, 0,1 µL, 0,2 µL vs.) ile değişip değişmediği kontrol edilmiştir. Tüm analizler 0.1 µL enjeksiyon hacminde, Hamilton gaz geçirmez şırınga kullanılarak otomatik enjektörde yapılmıştır. Kolondaki ölü zaman metan gazı kullanılarak belirlenmiştir. Her bir net alıkonma hacmi en az üç kez tekrarlanan analizlerin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Tüm analizlerde alev iyonlaşma dedektörü (FID) kullanılmıştır. İncelenen maddeler için ters gaz kromatografisindeki çalışma şartları Çizelge 5.2.'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Organozeolit, Organozeolit/PVC, Organozeolit/PVA, Organozeolit/PMMA, CBV/PMMA, PVC/Perlit nanokompozitlerinin ters gaz kromatografisindeki çalışma şartları

	Organo zeolit	**Organo zeolit/ PVC**	**Organo zeolit/ PVA**	**Organo zeolit/ PMMA**	**CBV 28014/ PMMA**	**PVC/ Perlit**
Dolgu maddesi miktarı (g)	3	3	3	3	3	3
Dedektör sıcaklığı (^oC)	200	200	200	200	200	200
Enjektör sıcaklığı (^oC)	150	150	150	150	150	150
Kolon sıcaklığı (^oC)	90-120	40-70	40-55	40-55	40-70	40-55

6. DENEY VERİLERİ VE HESAPLAMALAR

Ters gaz kromatografisi ile incelenen maddelerin verileri, bu verilerden yüzey enerjisinin dağılım bileşeni ve asitlik/bazlık parametrelerinin belirlenmesi için yapılan hesaplamalar bu bölümde verilmiştir. Tüm Ters gaz kromatografisi deneylerinde taşıyıcı gaz olarak azot (N_2) akış hızı 666,7 mm^3/s değerindedir.

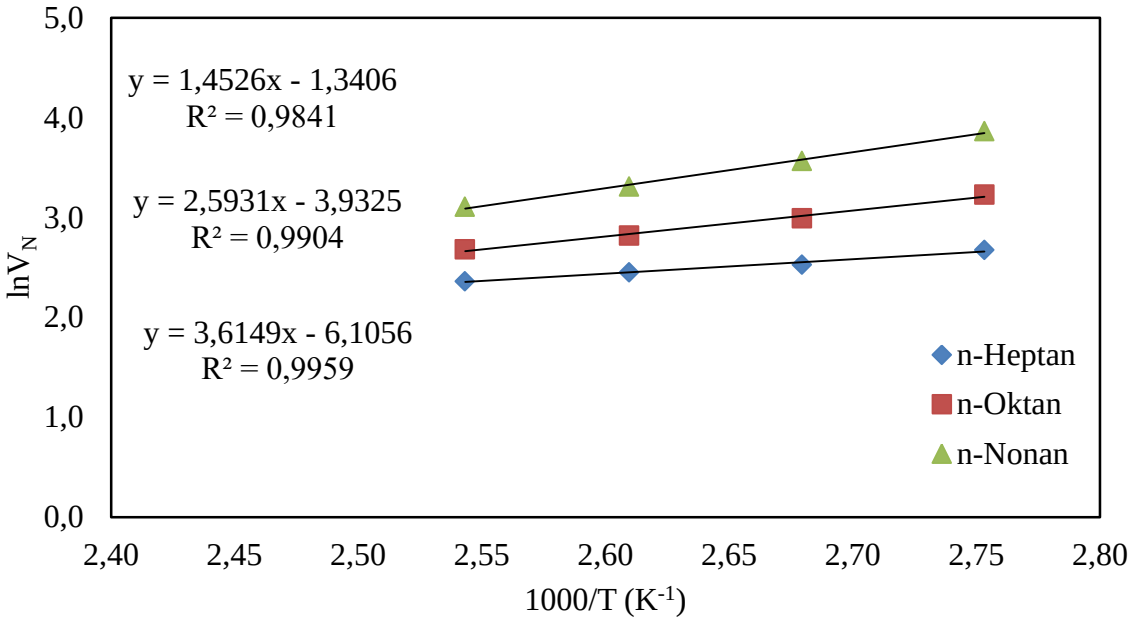
6.1 Ters Gaz Kromatografisi ile Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşenin Hesaplanması

6.1.1 Organozeolit

Organozeolit için *n*-alkanların, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.1.'de verilmiştir. Çizelge 6.1.'deki değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 6.1. çizilmiştir.

Çizelge 6.1. Organozeolit için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (90-120^{o}C)

n-Alkanlar	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
n-Heptan	90	22,8	1957,303	1264,687	1,289	1,671	14,495
	100	22,8	1980,678	1289,769	1,276	1,596	12,532
	110	22,8	2005,966	1313,557	1,26	1,547	11,594
	120	22,8	2026,342	1334,243	1,244	1,499	10,608
n-Oktan	90	22,8	1944,891	1252,534	1,289	1,955	25,216
	100	23	1981,195	1288,993	1,276	1,785	19,925
	110	23	2005,656	1313,557	1,26	1,675	16,755
	120	23	2031,410	1339,415	1,244	1,595	14,606
n-Nonan	90	23,2	1955,803	1263,911	1,289	2,547	47,676
	100	23,2	1981,609	1289,769	1,276	2,178	35,295
	110	23,3	2005,242	1313,557	1,26	1,938	27,349
	120	23,2	2025,928	1334,243	1,244	1,782	22,356

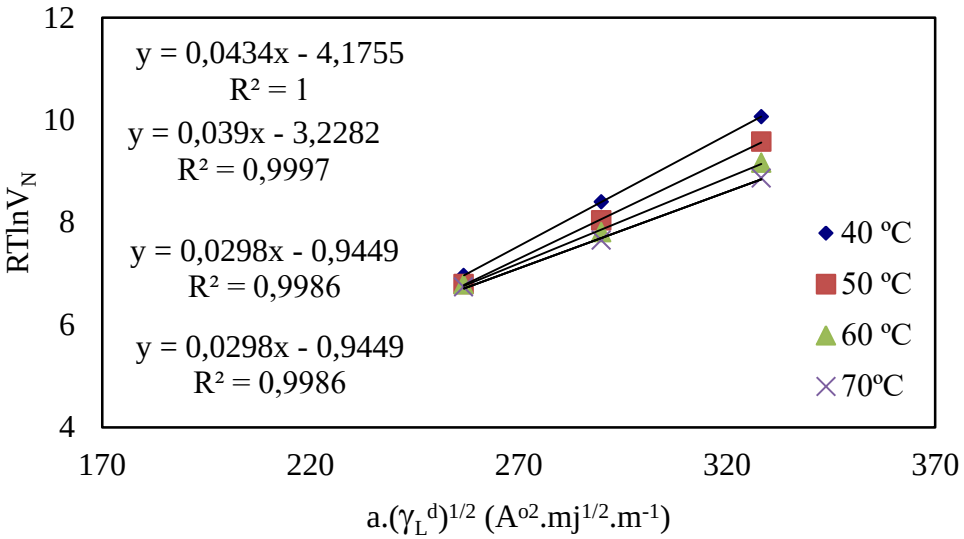


Şekil 6.1. n-Alkan–Organozeolit için (1/T)−(lnV_N) grafikleri

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının yöntemine göre hesaplanmıştır. 90-120ºC sıcaklık aralıkları için hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 6.2.'de verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 5.1.'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 6.2.'deki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.2.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.2. Organozeolit için *n*-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	90 °C	**100 °C**	**110 °C**	**120 °C**
n-Heptan	6,962	6,794	6,788	6,738
n-Oktan	8,404	8,040	7,808	7,651
n-Nonan	10,063	9,576	9,166	8,866



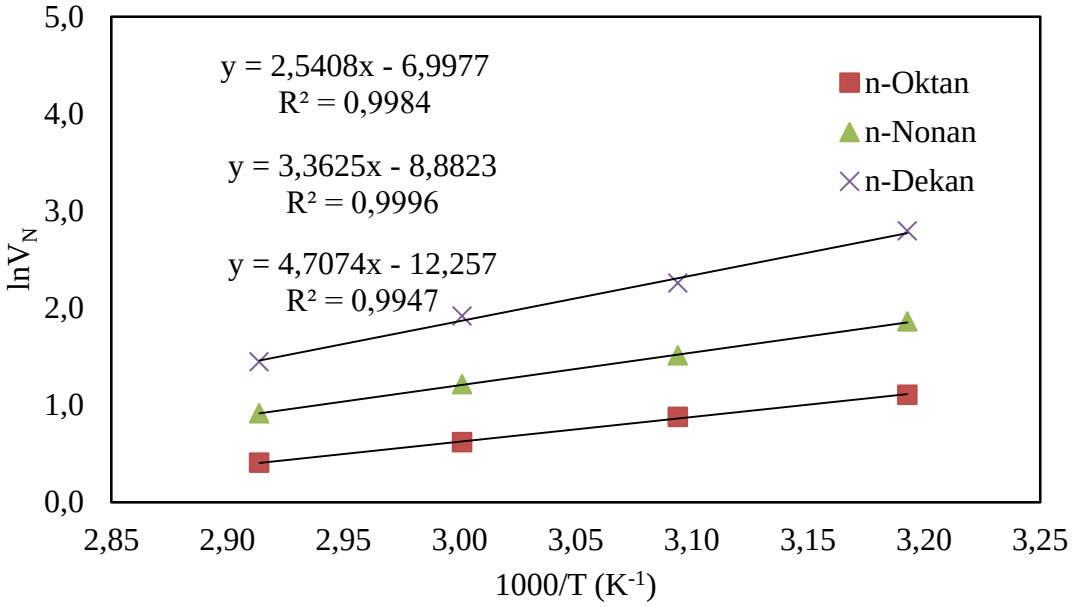
Şekil 6.2. Organozeolit için $RTlnV_N$–$a.(\boldsymbol{\gamma_L^d})^{1/2}$ grafiği

6.1.2 Organozeolit/PVC nanokompozit

Organozeolit/PVC nanokompozit için *n*-alkanların, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.3.'te verilmiştir. Çizelge 6.3.'teki değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 6.3. çizilmiştir.

Çizelge 6.3. Organozeolit/PVC nanokompozit için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (40-70ºC)

n-Alkanlar	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**VN (cm^3)**
n-Oktan	40	24,2	691,479	1288,681	0,957	1,063	3,027
	50	24,4	691,583	1291,474	0,929	1,011	2,411
	60	24,2	691,428	1288,112	0,902	0,963	1,854
	70	24,2	691,428	1287,906	0,882	0,93	1,502
n-Nonan	40	24,4	691,531	1289,354	0,957	1,182	6,418
	50	24,4	691,583	1291,577	0,929	1,083	4,528
	60	24,4	691,635	1290,647	0,902	1,013	3,366
	70	24,4	691,635	1291,060	0,882	0,962	2,499
n-Dekan	40	24,6	691,635	1291,371	0,957	1,53	16,317
	50	24,4	691,738	1291,164	0,929	1,254	9,559
	60	24,2	691,686	1291,681	0,902	1,126	6,795
	70	24,2	691,686	1291,474	0,882	1,018	4,250



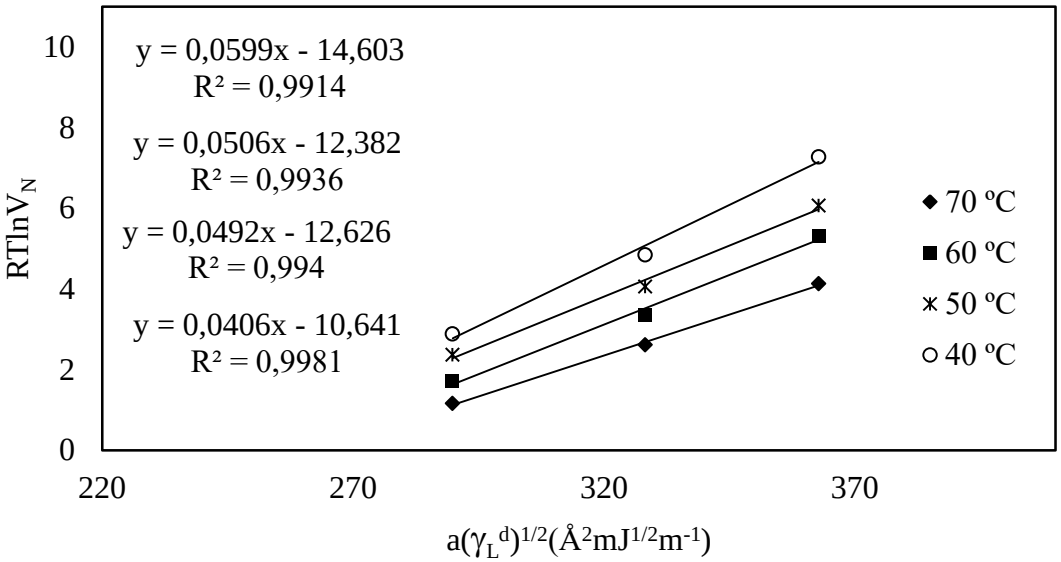
Şekil 6.3. n-Alkan–Organozeolit/PVC nanokompozit için (1/T)−(lnV_N) grafikleri

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının yöntemine göre hesaplanmıştır. 40-70ºC sıcaklık aralıkları için hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 6.4.'te verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 5.1'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 6.4.'teki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.4.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.4. Organozeolit/PVC nanokompozit için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	40 °C	**50 °C**	**60 °C**	**70 °C**
n-Oktan	2,884	2,365	1,710	1,162
n-Nonan	4,841	4,058	3,363	2,613
n-Dekan	7,271	6,066	5,308	4,128

Çizelge 6.4. $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.2. ve 6.3.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.



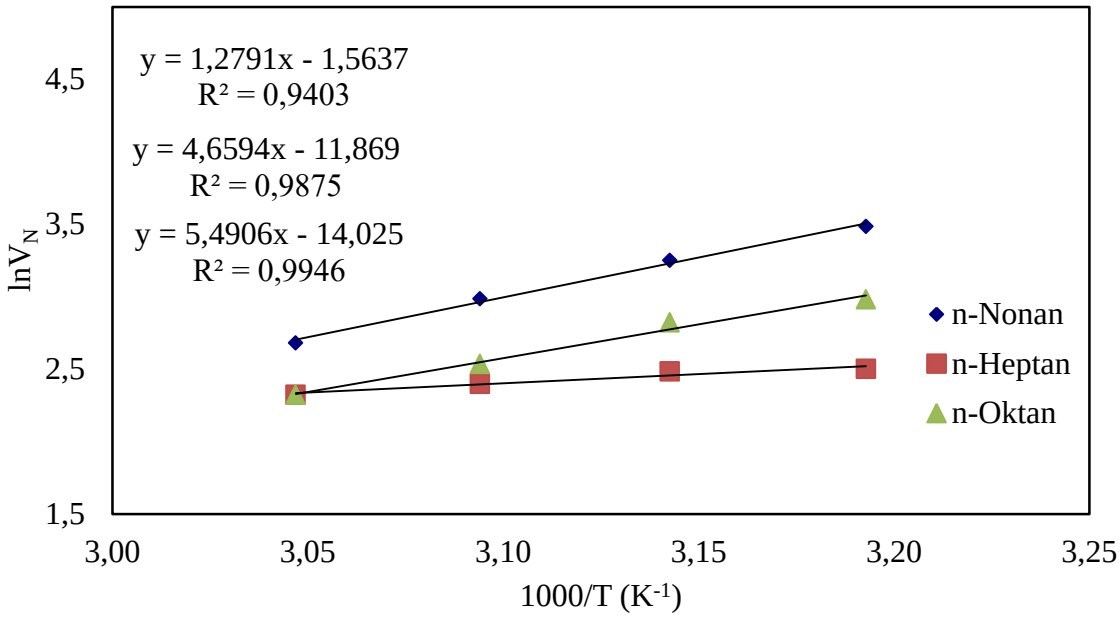
Şekil 6.4. Organozeolit/PVC nanokompozit için $RTlnV_N$–a.$(\boldsymbol{\gamma_L^d})^{1/2}$ grafiği

6.1.3 Organozeolit/PVA nanokompozit

Organozeolit/PVA nanokompozit için *n*-alkanların, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.5.'te verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 6.5. çizilmiştir.

Çizelge 6.5. Organozeolit/PVA nanokompozit için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (40-55ºC)

n-Alkanlar	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**VN (cm^3)**
n-Heptan	40	26,4	682,222	1297,628	2,753	3,19	12,201
	45	26,4	683,722	1299,490	2,734	3,156	11,977
	50	26,2	683,619	1297,887	2,713	3,094	10,999
	55	26,4	683,308	1297,421	2,691	3,039	10,194
n-Oktan	40	26,6	683,670	1293,905	2,753	3,457	19,715
	45	26,6	683,515	1296,490	2,734	3,326	16,815
	50	26,6	683,464	1297,007	2,713	3,15	12,603
	55	26,6	683,464	1297,421	2,691	3,039	10,189
n-Nonan	40	26,8	683,464	1295,766	0,957	2,753	32,589
	45	26,8	683,257	1296,749	0,929	2,734	25,819
	50	26,8	683,153	1296,283	0,902	2,713	19,802
	55	26,8	683,102	1296,335	0,882	2,691	14,604

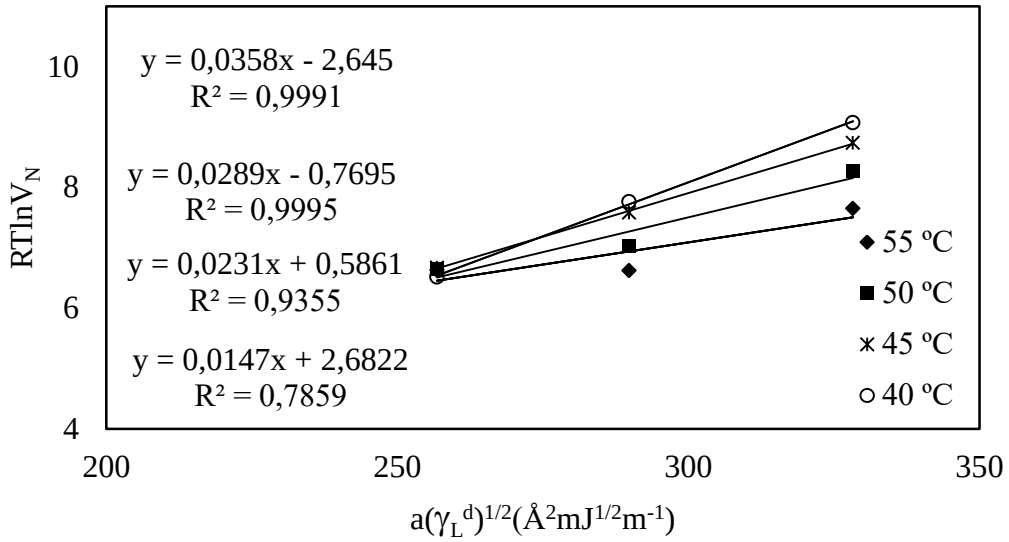


Şekil 6.5. n-Alkan–Organozeolit/PVA nanokompozit için (1/T)−(lnV_N) grafikleri

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının yöntemine göre hesaplanmıştır. 40-55°C sıcaklık aralıkları için hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 6.6.'da verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 5.1.'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 6.6.'daki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.6.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.6. Organozeolit/PVA nanokompozit için *n*-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	40 °C	**45 °C**	**50 °C**	**55 °C**
n-Heptan	6,514	6,672	6,642	6,625
n-Oktan	7,763	7,584	7,020	6,624
n-Nonan	9,072	8,736	8,271	7,651



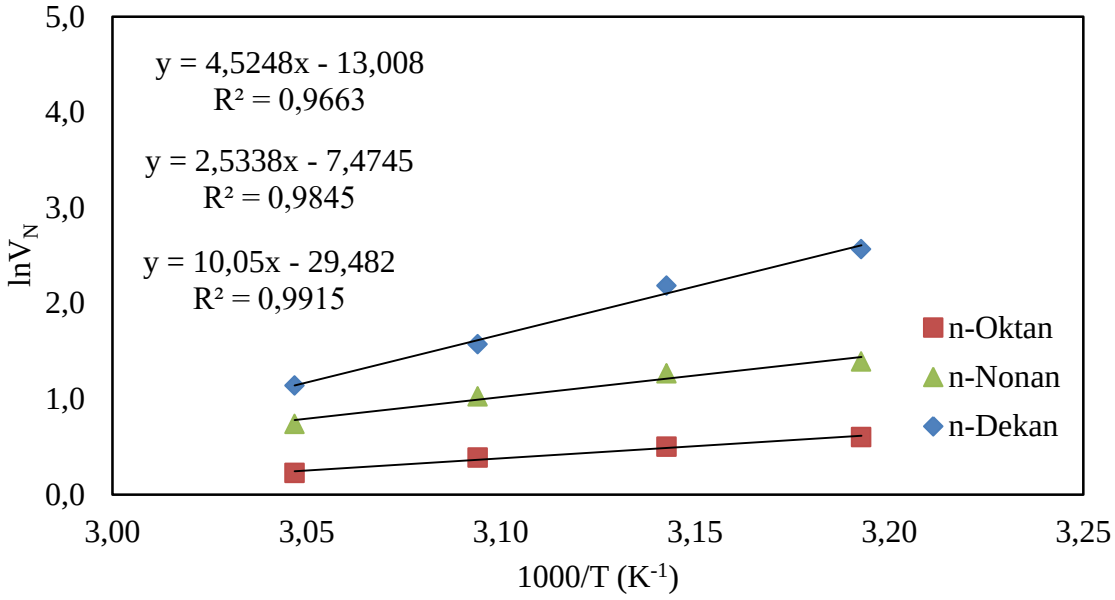
Şekil 6.6. Organozeolit/PVA nanokompozit için $RTlnV_N$–a.$(\boldsymbol{\gamma_L^d})^{1/2}$ grafiği

6.1.4 PVC/Perlit nanokompozit

PVC/Perlit nanokompozit için *n*-alkanların, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.7.'de verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 6.7. çizilmiştir.

Çizelge 6.7. PVC/Perlit nankompozit için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (40-55^{o}C)

n-Alkanlar	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**VN(cm^3)**
n-Oktan	40	22	1305,851	691,066	1,023	1,087	1,822
	45	22	1303,368	690,859	1,02	1,077	1,651
	50	22	1303,317	690,807	1,013	1,063	1,471
	55	22	1303,420	690,755	1	1,042	1,255
n-Nonan	40	22,2	1301,817	690,962	1,023	1,164	4,021
	45	22,4	1303,782	690,911	1,02	1,143	3,557
	50	22,2	1304,558	690,962	1,013	1,108	2,791
	55	22,2	1303,834	690,911	1	1,07	2,089
n-Dekan	40	22,4	1301,558	690,859	1,023	1,48	13,024
	45	22,6	1305,023	690,859	1,02	1,328	8,894
	50	22,4	1304,196	690,807	1,013	1,177	4,815
	55	22,4	1304,609	690,755	1	1,105	3,130

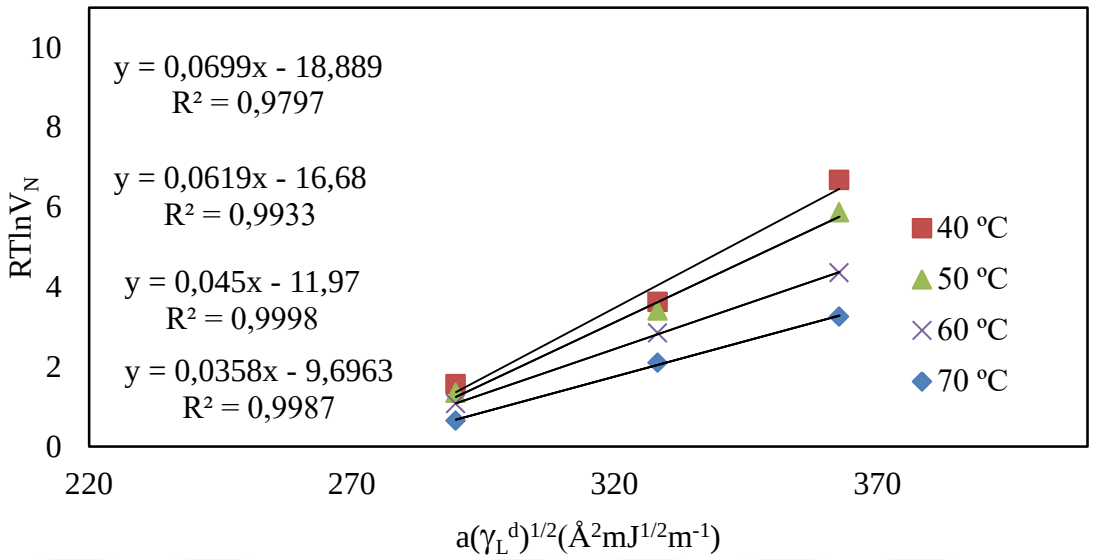


Şekil 6.7. n-Alkan–PVC/Perlit nanokompozit için (1/T)−(lnV_N) grafikleri

Hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 6.7.'de verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 5.1.'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 6.8.'deki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.8.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.8. PVC/Perlit nanokompozit için *n*-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	40 °C	**45 °C**	**50 °C**	**55 °C**
n-Oktan	1,563	1,348	1,070	0,648
n-Nonan	3,623	3,410	2,844	2,102
n-Dekan	6,684	5,872	4,354	3,256



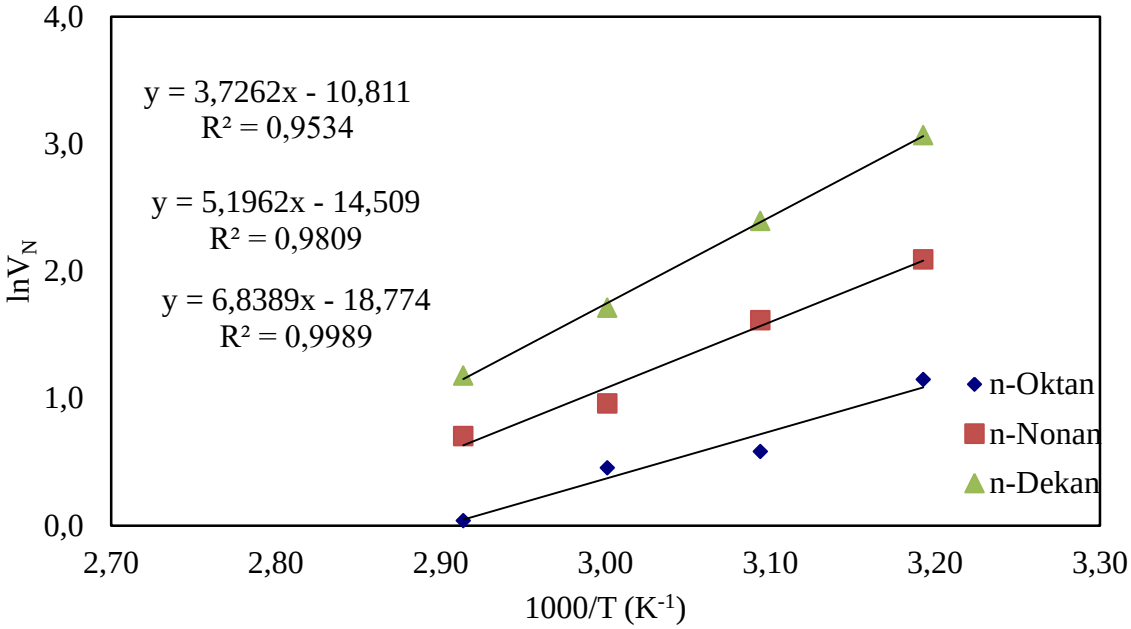
Şekil 6.8. PVC/Perlit nanokompozit için $RTlnV_N$–a.$(\boldsymbol{\gamma_L^d})^{1/2}$ grafiği

6.1.5 CBV 28014/PMMA nanokompozit

CBV 28014/PMMA nanokompozit için *n*-alkanların, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.9.'da verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 6.9. çizilmiştir.

Çizelge 6.9. CBV 28014/PMMA nanokompozit için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (40-70^{o}C)

n-Alkanlar	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**VN(cm^3)**
n-Oktan	40	27,4	1303,885	688,066	0,729	0,842	3,153
	50	27,4	1300,886	687,963	0,707	0,769	1,788
	60	27,4	1302,437	687,963	0,696	0,749	1,574
	70	27,4	1305,282	687,911	0,676	0,71	1,039
n-Nonan	40	27,6	1300,162	687,963	0,729	1,019	8,103
	50	27,6	1301,300	687,963	0,707	0,881	5,014
	60	27,6	1302,851	687,963	0,696	0,784	2,612
	70	27,6	1303,317	688,014	0,676	0,742	2,017
n-Dekan	40	27,8	1297,628	690,704	0,729	1,496	21,511
	50	27,8	1299,955	690,704	0,707	1,086	10,954
	60	27,8	1302,644	690,755	0,696	0,882	5,534
	70	27,8	1304,661	690,755	0,676	0,782	3,245

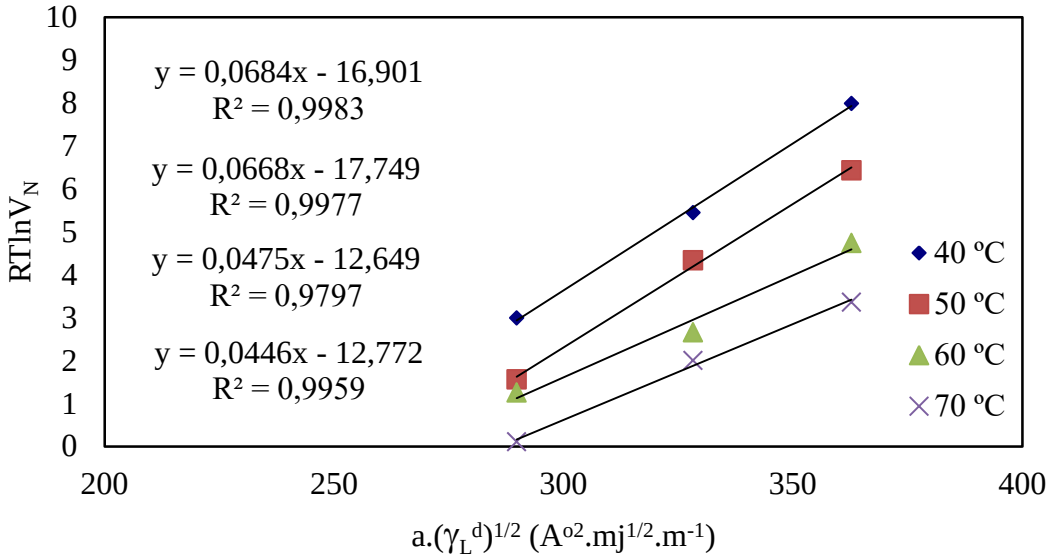


Şekil 6.9 n-Alkan–CBV 28014/PMMA nanokompozit için (1/T)−(lnV_N) grafikleri

Hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 6.10.'da verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 5.1.'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 6.10.'daki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.10.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.10. CBV 28014/PMMA nanokompozit için *n*-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	40 °C	**50 °C**	**60 °C**	**70 °C**
n-Oktan	2,990	1,562	1,257	0,108
n-Nonan	5,448	4,332	2,660	2,002
n-Dekan	7,990	6,432	4,740	3,358



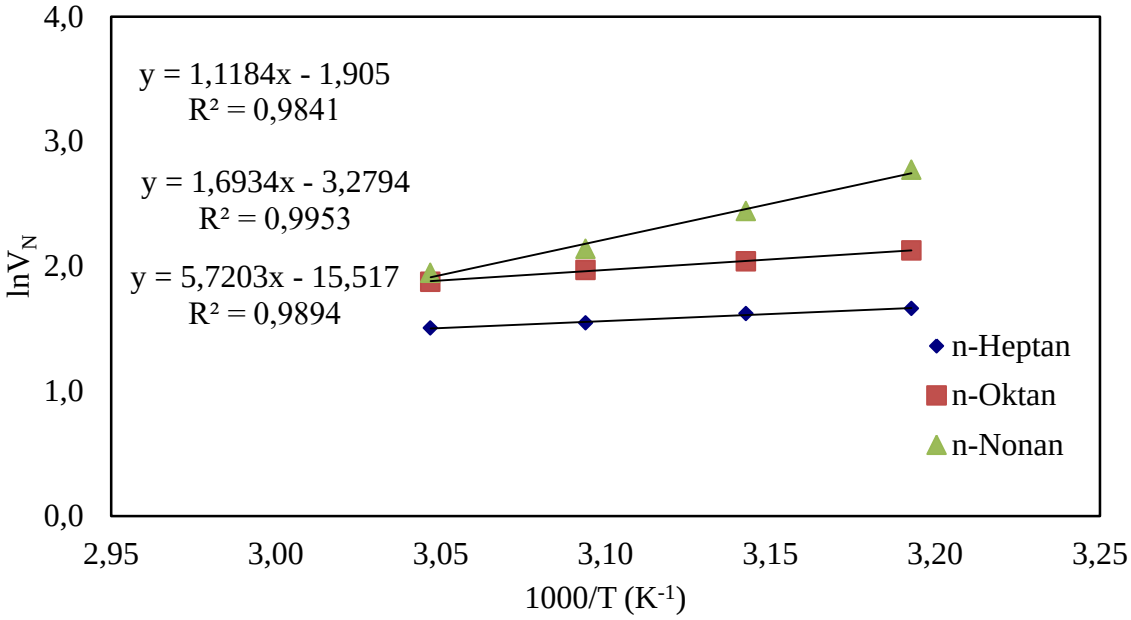
Şekil 6.10. CBV 28014/PMMA nanokompozit için $RTlnV_N$–$a.(\boldsymbol{\gamma_L^d})^{1/2}$ grafiği

6.1.6 Organozeolit/PMMA nanokompozit

Organozeolit/PMMA nanokompozit için *n*-alkanların, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.11.'de verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 6.11. çizilmiştir.

Çizelge 6.11. Organozeolit/PMMA nanokompozit için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (40-55^{o}C)

n-Alkanlar	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**VN (cm^3)**
n-Heptan	40	23	1318,728	690,393	0,982	1,169	5,264
	45	23	1319,245	690,393	0,971	1,148	5,061
	50	23	1322,399	690,445	0,957	1,119	4,696
	55	23	1323,434	690,445	0,947	1,1	4,502
n-Oktan	40	24,8	1321,262	690,342	0,982	1,282	8,382
	45	25,2	1321,262	690,342	0,971	1,242	7,682
	50	25	1321,210	690,290	0,957	1,206	7,174
	55	25	1324,003	690,497	0,947	1,17	6,515
n-Nonan	40	22,2	1309,574	690,549	0,982	1,546	16,005
	45	22,2	1313,194	690,549	0,971	1,37	11,480
	50	22,2	1316,711	690,549	0,957	1,248	8,487
	55	22,2	1318,831	690,549	0,947	1,184	7,011

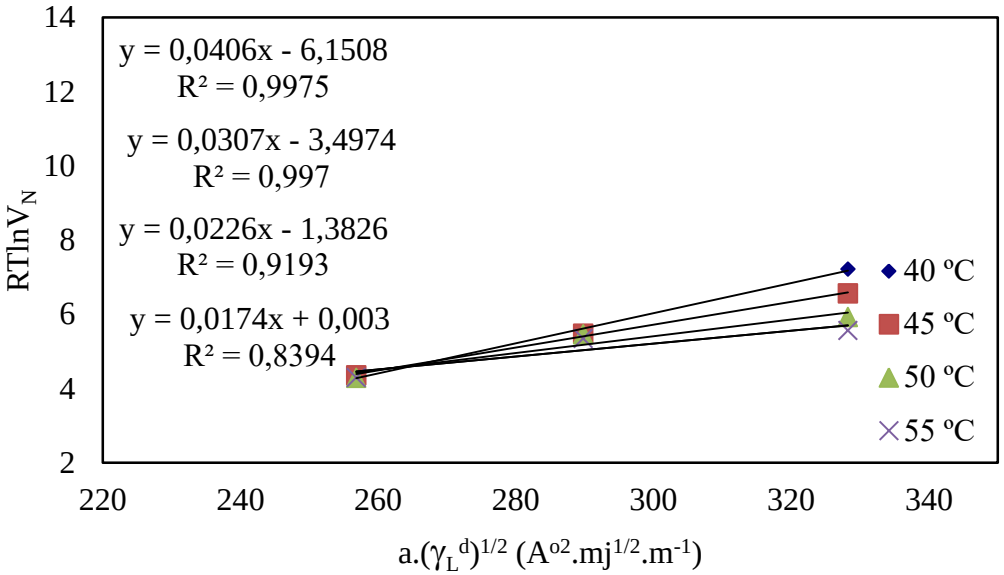


Şekil 6.11. n-Alkan–Organozeolit/PMMA nanokompozit için (1/T)−(lnV_N) grafikleri

Hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 6.12.'de verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 5.1.'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 6.12.'deki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.12.) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.12. Organozeolit/PMMA nanokompozit için *n*-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	40 °C	**45 °C**	**50 °C**	**55 °C**
n-Heptan	4,325	4,357	4,285	4,293
n-Oktan	5,536	5,479	5,459	5,348
n-Nonan	7,221	6,558	5,924	5,557



Şekil 6.12. Organozeolit/PMMA nanokompozit için $RTlnV_N$–$a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği

6.2 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) Hesaplanması

Zeolit örneğinden 2 g alınmış 300 mL su ile süspansiyon haline getirildikten sonra 1 gece bekletilmiştir. Süspansiyonun pH'ı 2,5-3,8 arasında kalacak şekilde 0,1 N H_2SO_4 çözeltisi ilave edilmiştir. Süspansiyon 10-15 dakika daha manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra pH'ı yeniden ölçülmüştür. Eğer değişim gözlenmiş ise yeniden pH ayarlaması yapılmıştır. Oluşan süspansiyon 0,01 N metilen mavisi çözeltisi ile iyon değişimi tamamlanana kadar sürekli karıştırılarak titre edilmiştir. İyon değişiminin tamamlandığı süspansiyondaki suyun maviye boyanmasından anlaşılmıştır. KDK, Eşitlik 6.1'e göre hesaplanmıştır:

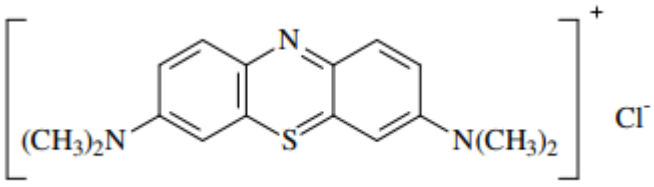
KDK (meq/100g) = (NV/m) 100 = (0,01V/2) 100 = 0,5 V (6.1)

N = metilen mavisinin normalitesi

V = titrasyonda harcanan metilen mavisinin hacmi

M = alınan kuru madde miktarı

Metilen mavisinin formülü ve mol kütlesi aşağıda verilmiştir (Noyan, 2007).



Şekil 6.13 Metilen mavisi formülü

Mol kütlesi = 319,86 g mol^{-1}

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1 Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni

Ters gaz kromatografisi ile incelenen Organozeolit, Organozeolit/PVC, Organozeolit/PVA, Organozeolit/PMMA, CBV 28014/PMMA ve PVC/Perlit'in çeşitli sıcaklıklarda hesaplanan γ_s^d değerleri Çizelge 7.1., Çizelge 7.2. ve Çizelge 7.3.'te verilmiştir.

Çizelge 7.1. Organozeolitin sıcaklıkla $\boldsymbol{\gamma_s^d}$ değerlerinin değişimi

	Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni, γ_s^d (mJ/m^2)			
	90 ºC	**100 ºC**	**110 ºC**	**120 ºC**
Organozeolit	12,983	10,475	7,662	6,134

Çizelge 7.2. Organozeolit/PVC nanokompozitin ve CBV/PMMA nanokompozitinin sıcaklıkla $\boldsymbol{\gamma_s^d}$ değerlerinin değişimi

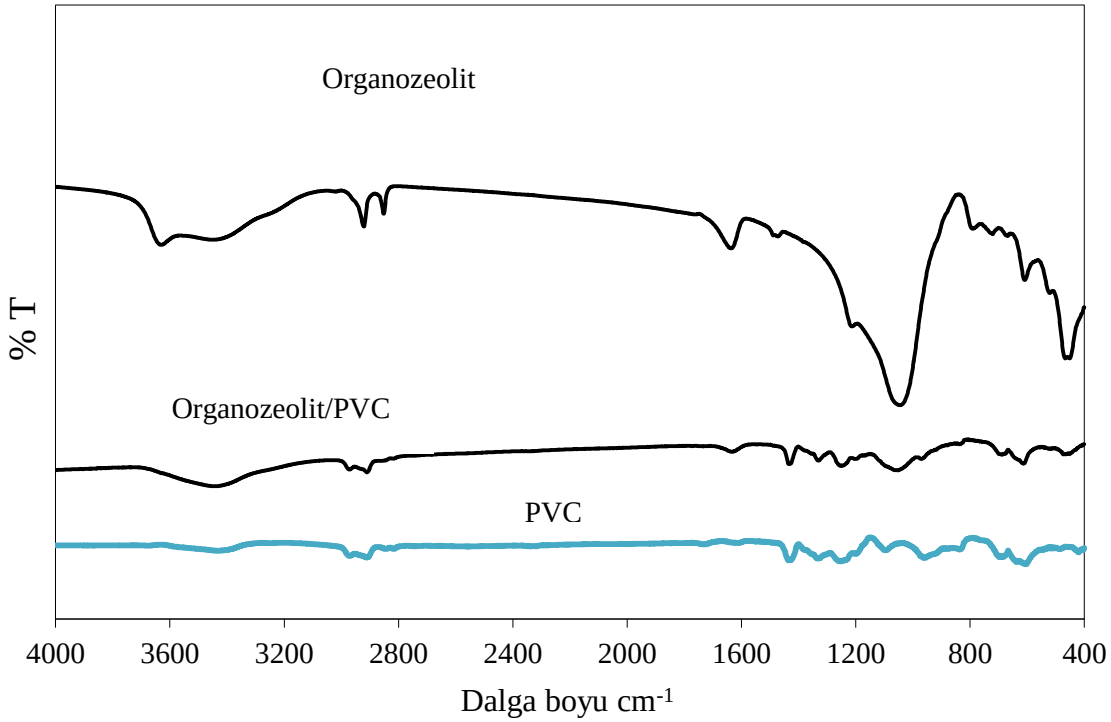
	Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni, γ_s^d (mJ/m^2)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
Organozeolit/ PVC	24,792	17,663	16,697	11,372
CBV28014/ PMMA	32,311	30,827	15,572	13,744

Çizelge 7.3. Organozeolit/PVA nanokompozitin, PVC/Perlit nanokompozitin ve Organozeolit/PMMA nanokompozitinin sıcaklıkla $\boldsymbol{\gamma_s^d}$ değerlerinin değişimi

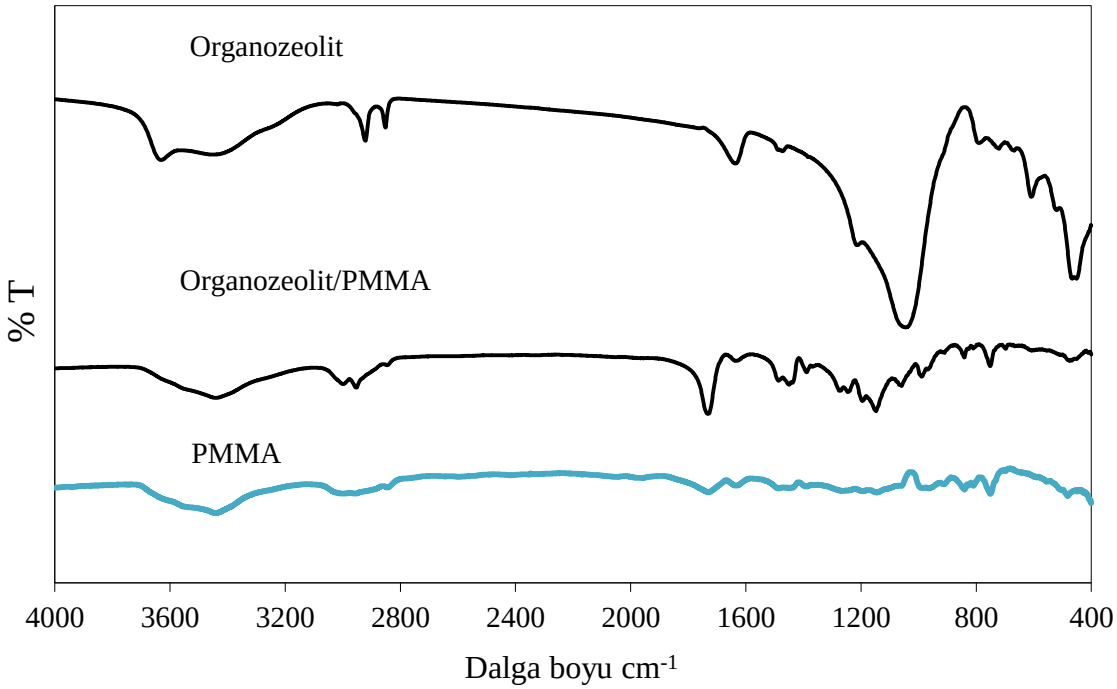
	Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni, $\boldsymbol{\gamma_s^d}$ (mJ/m^2)			
	40 ºC	**45 ºC**	**50 ºC**	**55 ºC**
Organozeolit/ PVA	8,820	5,768	3,668	1,489
PVC/Perlit	33,679	26,391	13,992	8,830
Organozeolit/ PMMA	11,379	6,514	3,539	2,079

7.2 FTIR Analizi

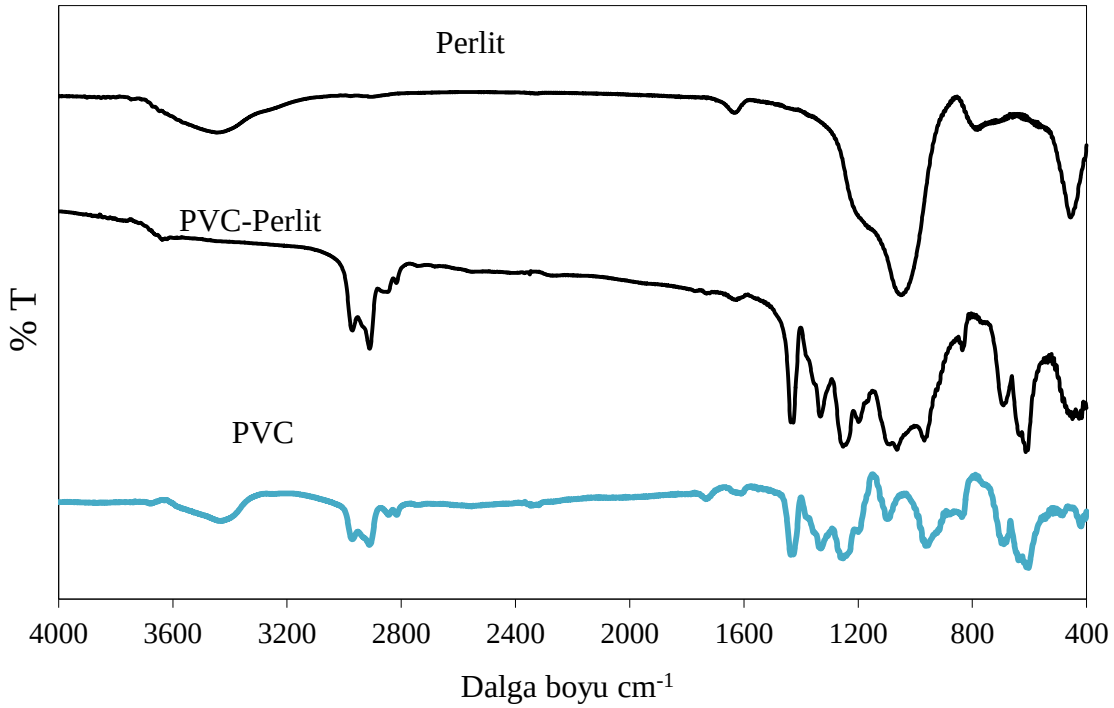
Organozeolit, Organozeolit/PVC nanokompozit ve PVC'nin FTIR spektrumları Şekil 7.1'de verilmiştir. Organozeolit, Organozeolit/PMMA nanokompozit ve PMMA'nın FTIR spektrumları Şekil 7.2'de verilmiştir. Perlit, PVC/Perlit nanokompozit ve PVC'nin FTIR spektrumları Şekil 7.3'te verilmiştir. CBV 28014, CBV 28014/PMMA nanokompozit ve PMMA'nın FTIR spektrumları Şekil 7.4'te verilmiştir.



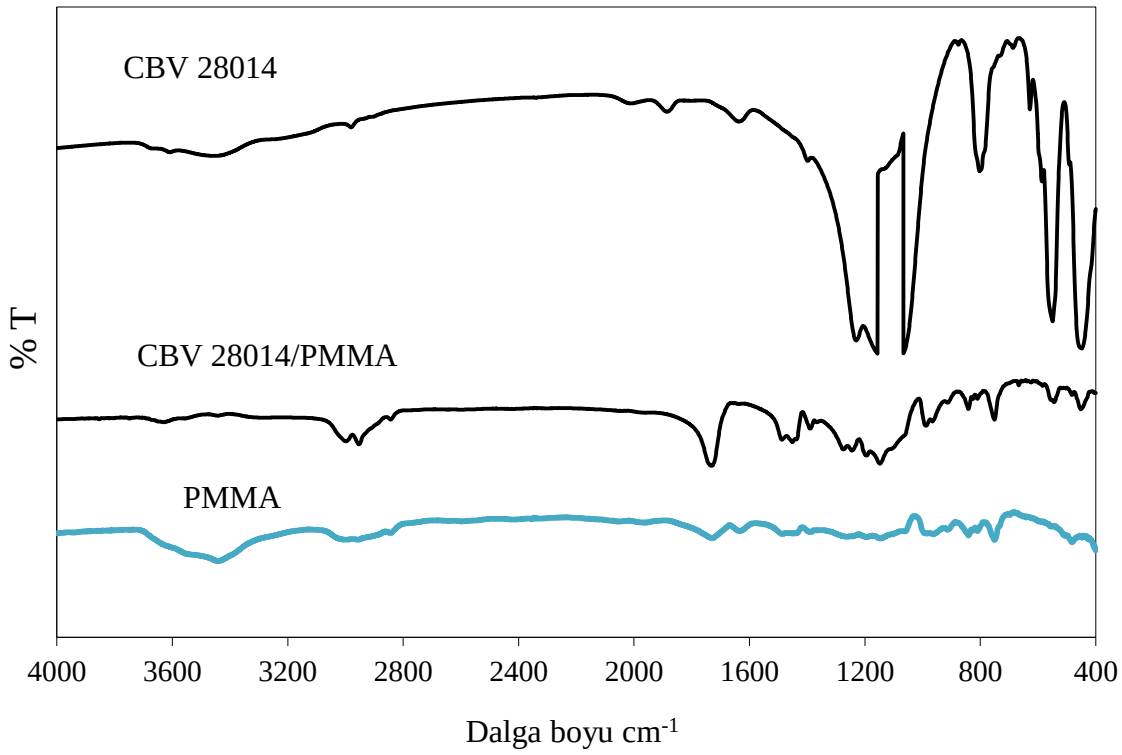
Şekil 7.1. Organozeolit, Organozeolit/PVC ve PVC'nin FTIR spektrumları



Şekil 7.2. Organozeolit, Organozeolit/PMMA ve PMMA'nın FTIR spektrumları



Şekil 7.3. Perlit, PVC/Perlit ve PVC'nin FTIR spektrumları



Şekil 7.4. CBV 28014, CBV 28014/PMMA ve PMMA'nın FTIR spektrumları

Nanokompozitleri oluşturan silikatların karakteristik Si-O grupları 1420-1470 cm^{-1} pik aralıklarında varlığını göstermektedir. 1000-1100 cm^{-1} pik aralığındaki belirgin pikler Si-OH gruplarının varlığından dolayıdır. 800-900 cm^{-1} pik aralığında ise Si-O-Si grupları yer almaktadır. Si-O gruplarının gerilme pikleri (1020 ile 1050 cm^{-1}), Si-O bükülme pikleri (520 cm^{-1} ile 470 cm^{-1}) çok küçük pikler olarak SiO_2'lerin konsantrasyonu arttıkça belirmektedir. Pikler polimer ve silikatın etkileşmesinden dolayı 530 ve 520 cm^{-1} ile 470 ve 460 cm^{-1} arasında farklı dalga boylarında belirmiştir. 3400 ve 3600 cm^{-1} aralığında silikatların yapısal OH gerilme pikleri görülmektedir. 3400 cm^{-1} civarında görülen pikler ise silikat tarafından adsorblanan serbest su moleküllerine aittir (Mandalia ve Bergaya, 2005).

Bu tez çalışmasında kullanılan dolgu (destek) maddelerinin FT-IR spektrumunda, O–H gerilme bandı; organo eolit için 3640-3420 cm^{-1}, yapay zeolit (CBV28014) için 3440 cm^{-1}, perlit için 3430 cm^{-1} bölgesinde oldukça geniş bir absorpsiyon bandı şeklinde yer almıştır. Zeolit ve perlit partikülleri bu bölgede hidroksil gruplarının gerilmesine bağlı olarak yaklaşık 3440 cm^{-1} civarında bir karakteristik geniş pik göstermiştir. Bu pik silikat yapısında bulunan kristal suyundan veya silikat partikülleri yüzeyinde adsorplanan sudan kaynaklanmaktadır.

Yaklaşık 1400 cm^{-1}'deki geniş ve güçlü orijinal pik ile 1000 cm^{-1}'deki keskin ve güçlü orijinal pik yanında, 1300 ve 1200 cm^{-1}'deki güçlü ve orta şiddetteki pikler silikat yapısındaki Silikat-O band titreşimleri ve/veya gerilmeleri sonucu meydana gelmiştir. Yaklaşık 700-800 cm^{-1}'deki güçlü pik silikat yapısında bulunan SiO_2 bileşiğindeki Si-O band titreşimleri ve/veya gerilmeleri sonucu meydana gelmiştir. Yaklaşık 800 cm^{-1} civarındaki keskin pik silikat içerisinde bulunan Na-O bağlarındaki bağ eğilmeleri ve/veya gerilmeleri sonuçlarının toplamından kaynaklanıyor olabilir. Spektrumlardaki 870-740 cm^{-1} aralığı, silikat yapısında bulunan O–H bağlarının düzlem dışı eğilmeleri ile ilgili bölgeyi göstermektedir. Bu bölgede 820 cm^{-1} civarında oluşan güçlü pik O–H bağlarının düzlem dışı bükülmelerini ifade etmektedir. Ayrıca, 700 cm^{-1} civarında oluşan orta şiddetteki pikin O–H bağı gerilme frekansına ait olduğu atfedilmektedir (Doğan ve Alkan, 2004; Innocenzi, 2003). Ayrıca organozeolitte, 2920 ve 2850 cm^{-1} dalga boylarındaki CH asimetrik ve CH simetrik pikleri bu numunelere ilave edilen yüzey aktif maddenin (HTAB) zeolite tutunduğunu ve organik olarak modifiye edildiğini göstermektedir.

Polimerler (PVC, PMMA ve PVA) için FTIR verileri; 3650-3000 cm^{-1} de geniş band O-H bağını (gerilme titreşimi), 3050-2750 cm^{-1} de güçlü band C-H bağını (-CH_2- alifatik, alkan) (gerilme titreşimi), 1790-1540 cm^{-1} de güçlü band C=O bağını (Karbonil grubu), 1450-1360 cm^{-1} de güçlü band C-H bağını (Alifatik, alkil veya alkan) (eğilme titreşimi), 1410-1110 cm^{-1} de orta güçlü band O-H bağını (eğilme titreşimi), 1190-940 cm-1 de güçlü band C-O bağını (asimetrik gerilme titreşimi), 960-670 cm^{-1} de güçlü band O-H bağını (düzlem dışı eğilme titreşimi) göstermektedir. (Erdik, 2005; Pavia vd., 2009) Polimerlerin FTIR spektrumundan; genel olarak, hidroksil grubu taşıyan bileşikler için 3650-3000 cm^{-1} aralığında, çoğu zaman maksimum pik değeri 3400 cm^{-1} civarında olan, genişliği oldukça büyük ve şiddetli O–H gerilme titreşimleri ile ilgili absorpsiyon bandı meydana gelmektedir. Alifatik yapılarda bulunan daha düşük C–H gerilme titreşimleri ise geniş O–H bandının altındaki bölgede kalmaktadır.

Bu tez çalışmasında kullanılan poli(vinil klorür) (PVC) polimerinin FTIR spektrumunda, O–H gerilme bandı 3570-3370 cm^{-1} bölgesinde geniş bir absorpsiyon bandı şeklinde yer almıştır. 2900 cm^{-1} civarında alifatik C-H düzlem içi gerilmesi, 1400 cm^{-1} civarında alifatik C-H düzlem içi eğilmesi, 950 cm^{-1} civarında vinil grubu, 800-600 cm^{-1} de C-Cl gerilmesi bulunmaktadır. Saf PVC polimeri bu bölgede hidroksil gruplarının gerilmesine bağlı olarak 3420 cm^{-1} civarında bir karakteristik geniş pik göstermiştir. PVC polimerin alifatik düz zincirlerinde bulunan -CH_2- grubundaki C–H bağı gerilme titreşimleri 2950-2850 cm^{-1} aralığında oluşmuştur. Bu bölgede PVC polimerinin kimyasal yapısı ile ilgili diğer karakteristik absorpsiyon pikleri, 2970 cm^{-1} ve 2845 cm^{-1}'de sırasıyla asimetrik ve simetrik C-H bağı gerilme pikleridir. PVC polimerinin yapısında C=O fonksiyonel grubuna ait, C=O çift bağa ait gerilme titreşimleri 2970-2907 cm^{-1} aralığında ve 2845- 2812 cm^{-1} aralığında meydana gelmiştir. PVC polimerin yapısındaki alifatik zincirde yer alan C–H bağı eğilme modunu gösteren güçlü bir pik 1425 cm^{-1}'de meydana gelmiştir. PVC polimerin yapısındaki O–H bağı eğilme bandı 1300-1250 cm^{-1} aralığında oluşmuştur ve bu bölgedeki spesifik O–H bağı eğilme titreşimine ait orta şiddetteki ve güçlü pikler 1325 ve 1245 cm^{-1}'de meydana gelmiştir. PVA polimerin yapısındaki C–O bağı asimetrik gerilme titreşim modları 1195-950 cm-1aralığında ortaya çıkmıştır. Spektrumlardaki 835-680 cm^{-1} aralığı, PVC polimerin yapısında bulunan O–H bağlarının düzlem dışı eğilmeleri ile ilgili bölgeyi göstermektedir. Bu bölgede 835 cm^{-1}'de oluşan

güçlü pik O–H bağlarının düzlem dışı bükülmelerini ifade etmektedir. Ayrıca, 625 ve 600 cm^{-1} arasındaki bandlar O–H bağı gerilme frekansına ait olduğu atfedilmektedir. İlaveten, 480 ve 418 cm^{-1}'de ortaya çıkan piklerin PVC zincirlerinde bulunan -CH_2- yapılarındaki C–H bağı gerilme veya eğilme modlarından kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Soudais vd., 2007; Ramesh vd., 2007).

Bu tez çalışmasında kullanılan poli(metil metakrilat) (PMMA) polimerinin FT-IR spektrumunda, O–H gerilme bandı 3400-3300 cm^{-1} bölgesinde geniş bir absorpsiyon bandı şeklinde yer almıştır. 2900-1450 cm-1 civarlarında alifatik C–H düzlem içi gerilmeleri, 1200 cm^{-1}-1080 cm^{-1} civarlarında ester C–O gerilmeleri, 1600 cm^{-1} de C=O gerilmesi yer almaktadır. 1600 cm^{-1} civarlarındaki pik PMMA nın karbonil (-C=O) grubuna ait gerilme pikidir. 1100 cm^{-1} civarlarındaki pik ester grubundaki -C-O gerilme titreşimine aittir. 1630 cm-1 'deki küçük pik C=C pikidir. 3430 cm-1'deki pik PMMA içerisindeki sudan gelen OH pikidir, 1450 cm^{-1} ve 1255 cm^{-1} deki pikler C-H eğilme pikleridir. Spektrumlardaki 835-485 cm^{-1} aralığı, PMMA polimerin yapısında bulunan O–H bağlarının düzlem dışı eğilmeleri ile ilgili bölgeyi göstermektedir. Bu bölgede 835 cm^{-1}'de oluşan güçlü pik O–H bağlarının düzlem dışı bükülmelerini ifade etmektedir. Ayrıca, 750 cm^{-1}'deki band O–H bağı gerilme frekansına ait 485 cm^{-1}'de ortaya çıkan pik PMMA zincirlerinde bulunan -CH_2- yapılarındaki C–H bağı gerilme veya eğilme modlarından kaynaklanmaktadır (Kumar vd., 2005; Ali vd., 2007)

Bu tez çalışmasında kullanılan poli(vinil alkol) (PVA) polimerinin FT-IR spektrumunda, O–H gerilme bandı 3600-3050 cm^{-1} bölgesinde oldukça geniş ve kuvvetli bir absorpsiyon bandı şeklinde yer almıştır. Saf PVA polimeri bu bölgede hidroksil gruplarının gerilmesine bağlı olarak 3430 cm^{-1} civarında bir karakteristik geniş pik göstermiştir. Spektrumda, 3750-3545 cm^{-1} aralığında bulunan ve yaklaşık olarak 3700 ve 3600 cm^{-1}'de ortaya çıkan orta şiddetteki piklerin hidroksil grupları tarafından meydana gelen hidrojen bağları neticesinde kaynaklandığı düşünülmektedir. PVA polimerin alifatik düz zincirlerinde bulunan -CH_2- grubundaki C–H bağı gerilme titreşimleri 3000-2745 cm^{-1} aralığında oluşmuştur. Bu bölgede PVA polimerinin kimyasal yapısı ile ilgili diğer karakteristik absorpsiyon pikleri, 2990 cm^{-1} ve 2800 cm^{-1}'de sırasıyla asimetrik ve simetrik C-H bağı gerilme pikleridir. PVA polimerinin yapısında C=O fonksiyonel grubu olmamasına rağmen C=O çift bağa ait gerilme titreşimleri 2943-2904 cm^{-1}aralığında yine

de meydana gelmiştir. Dahası, 1140 ve 1100 cm^{-1}'de ortaya çıkan ve sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini gösteren güçlü ve zayıf pikler, poli(vinil alkol) (PVA) polimeri içerisinde kalıntı olarak bulunan polivinil asetatın (PVA) asetat gruplarında yer alan C=O çift bağı grubundan kaynaklanmaktadır. PVA polimerin yapısındaki alifatik zincirde yer alan C–H bağı eğilme modunu gösteren güçlü bir pik 1450 cm^{-1}'de meydana gelmiştir. PVA polimerin yapısındaki O–H bağı eğilme bandı 1330-1170 cm-1 aralığında oluşmuştur ve bu bölgedeki spesifik O–H bağı eğilme titreşimine ait orta şiddetteki ve güçlü pikler 1280 ve 1230 cm^{-1}'de meydana gelmiştir. PVA polimerin yapısındaki C–O bağı asimetrik gerilme titreşim modları 1150-910 cm^{-1}aralığında ortaya çıkmıştır. Bu bölgedeki spesifik C–O bağı asimetrik gerilme titreşimine ait 1050 ve 1015 cm^{-1}'deki güçlü ve keskin absorpsiyon pikleri bir eter gerilme bandı (C–O) olarak bilinmekte ve PVA yapısını değerlendirmek için kullanılan PVA'nın kristallenmesine atfedilmektedir. Spektrumlardaki 870-740 cm^{-1} aralığı, PVA polimerin yapısında bulunan O–H bağlarının düzlem dışı eğilmeleri ile ilgili bölgeyi göstermektedir. Bu bölgede 848 cm^{-1}'de oluşan güçlü pik O–H bağlarının düzlem dışı bükülmelerini ifade etmektedir. Ayrıca, 633 ve 629 cm^{-1} arasındaki bandlar O–H bağı gerilme frekansına ait olduğu atfedilmektedir. İlaveten, 549 ve 441 cm^{-1}'de ortaya çıkan piklerin PVA zincirlerinde bulunan -CH_2- yapılarındaki C–H bağı gerilme veya eğilme modlarından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. PVA polimerinin FT-IR spektrumunun aydınlatılmasında değişik literatür kaynakları kullanılmıştır (Hai ve Sugimoto, 2018; Mohammed vd., 2018; Ye vd., 2017) [79-81].

Hazırlanan nanokompozitlerde OH gerilme pikleri; PVC için 3420 cm^{-1}, PMMA için 3430 cm^{-1} ve PVA için 3415 cm^{-1}, pik, silikat ve polimer arasında hidrojen bağları oluşması nedeniyle birkaç cm^{-1} kadar kaymaktadır (PVC için 3635 cm^{-1}; PMMA için 3625 cm^{-1}; PVA için 3445 cm^{-1}). 2800-2900 cm^{-1} aralığındaki pikler asimetrik ve simetrik C-H, -CH_2 bağlarını göstermektedir. Ayrıca 1700-1750 cm^{-1} aralığındaki pik C=O gruplarının varlığını temsil etmektedir. Polimerin yapısındaki OH bağlarının varlığını gösteren pik 3350-3450 cm^{-1} aralığında bulunmaktadır. Polimerin ve silikanın kompozit bir yapı oluşturduğunu gösteren ve Si-CH_2 bağlarının varlığını temsil eden pik 1200-1250 cm^{-1} aralığında yer almaktadır.

Nanokompozitlerde (PVC, PMMA ve PLA için) alkil CH gerilme pikleri sırasıyla 2970, 2990 ve 2940 cm^{-1}'de, CH bükülme pikleri 1425, 1450 ve 1450 cm^{-1} de ve C-O

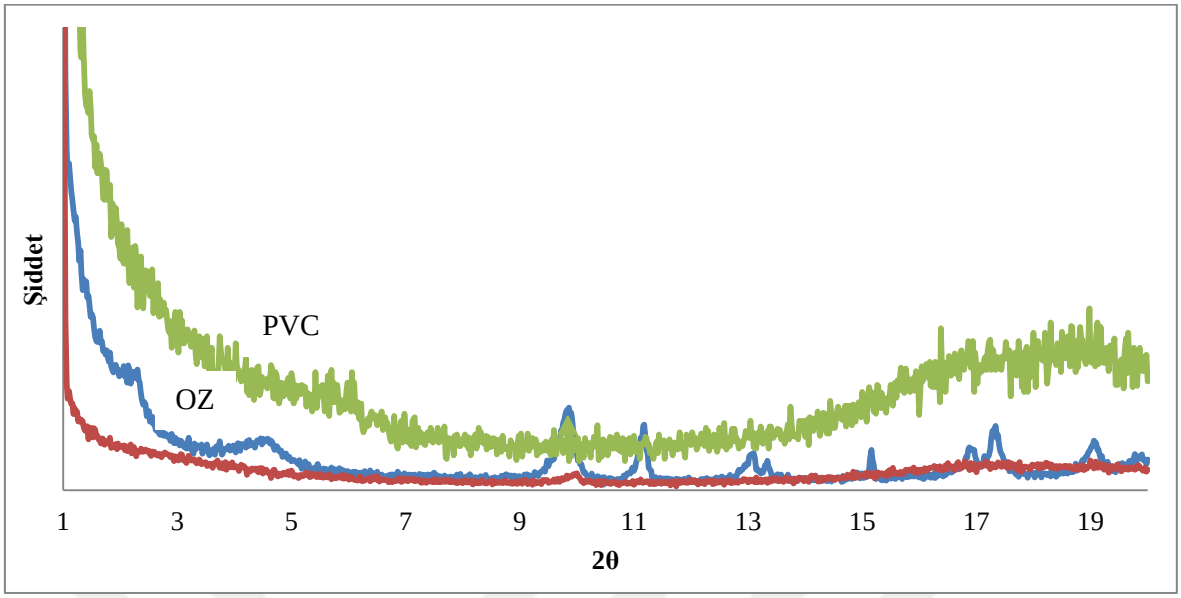
gerilme pikleri 1090, 1080 ve 1100 cm^{-1}'de gözlenmiş ve küçük kaymaların olduğu tespit edilmiştir. Polimerlerde 1600-1650 cm^{-1} civarında, silikatlarda 1630 cm^{-1} lerde belirlenen HOH deformasyon pikleri, ortamdaki serbest su moleküllerine aittir. Nanokompozitlerde bu pikler 1657 ile 1650 cm^{-1} arasında değerler almışlardır. Bu tüm nanokompozitlerin hem silikatlardan hem de polimerlerden dolayı su içerdiklerini göstermektedir (Yürüdü vd., 2006).

7.3 XRD (X-ışını kırınım dağılımı) Difraktogramları

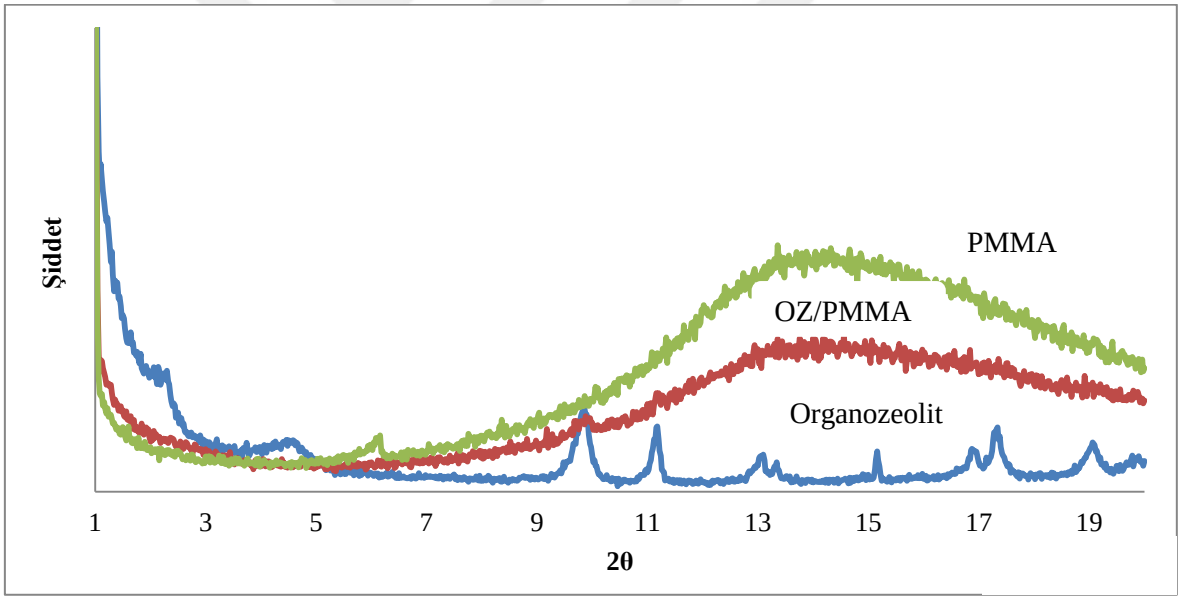
Saf haldeki polimerlerin (PVC, PMMA, PVA), saf haldeki dolgu maddelerinin (organozeolit, CBV 28014 ve perlit) ve bunlardan elde edilen nanokompozitlerin (PVC-Organozeolit, PMMA-Organozeolit, PVA-Organozeolit, PVC-Perlit ve PMMA-CBV 28014) XRD difraktogramları sırasıyla Şekil 7.5, 7.6 ve 7.7'de verilmiştir.

Zeolitin XRD difraktogramından 2θ = 9,84°'de gözlenen pik zeolitin karakteristik pikidir ve 8,98 Å tabakalar arası boşluk değerine denk gelmektedir. CBV28014 ün XRD difraktogramından 2θ = 7,96°'de gözlenen pik yapay zeolitin karakteristik pikidir ve 11,1 Å tabakalar arası boşluk değerine denk gelmektedir. Perlitin XRD difraktogramından 2θ =22,4°'de gözlenen pik perlitin karakteristik pikidir ve 3,96 Å tabakalar arası boşluk değerine denk gelmektedir. O-zeolit örneğinde ise tabaklar arası uzaklık 19,6 Å'a (2θ = 4,5°) çıkmıştır. Bu sonuç uzun zincirli alkil amonyum katyonlarının kilin tabakaları arasına yerleştiği ve tabaklar arasındaki mesafeyi artırdığını göstermektedir.

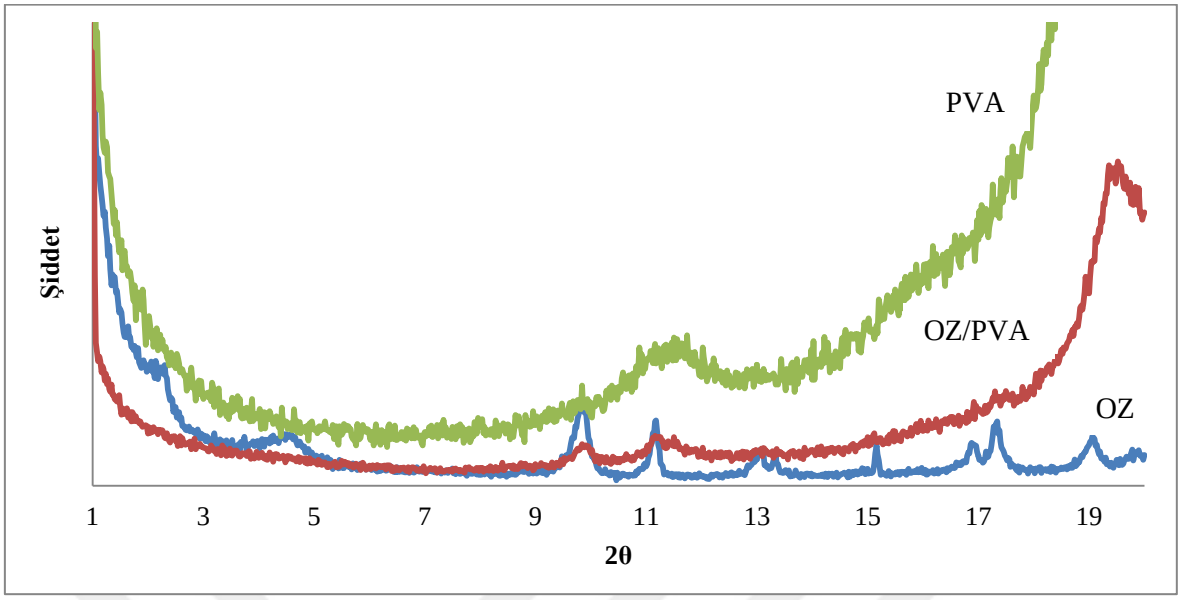
Nanakompozitlerin XRD lerine bakıldığında; PVC-OZ, PMMA-OZ ve PVA-OZ için zeolit ve organo zeolitin karakteristik pikleri görülmemektedir. Bu durum bağımsız tabakalar şeklinde bir dağılmanın sağlandığı şeklinde açıklanabilir. PMMA-CBV28014 ise, CBV28014 ün 2θ = 7,96°'de (11,1 Å) gözlenen pik yapay zeolitin karakteristik pikidir ve nanokompozitte de daha düşük şiddette gözlenmiştir. PVC-perlit için perlitin 2θ =22,4°'de gözlenen ve 3,96 Å tabakalar arası boşluk değerine denk gelen karakteristik piki yoktur.



Şekil 7.5 Organozeolit, Organozeolit-PVC ve PVC'nin XRD difraktogramları

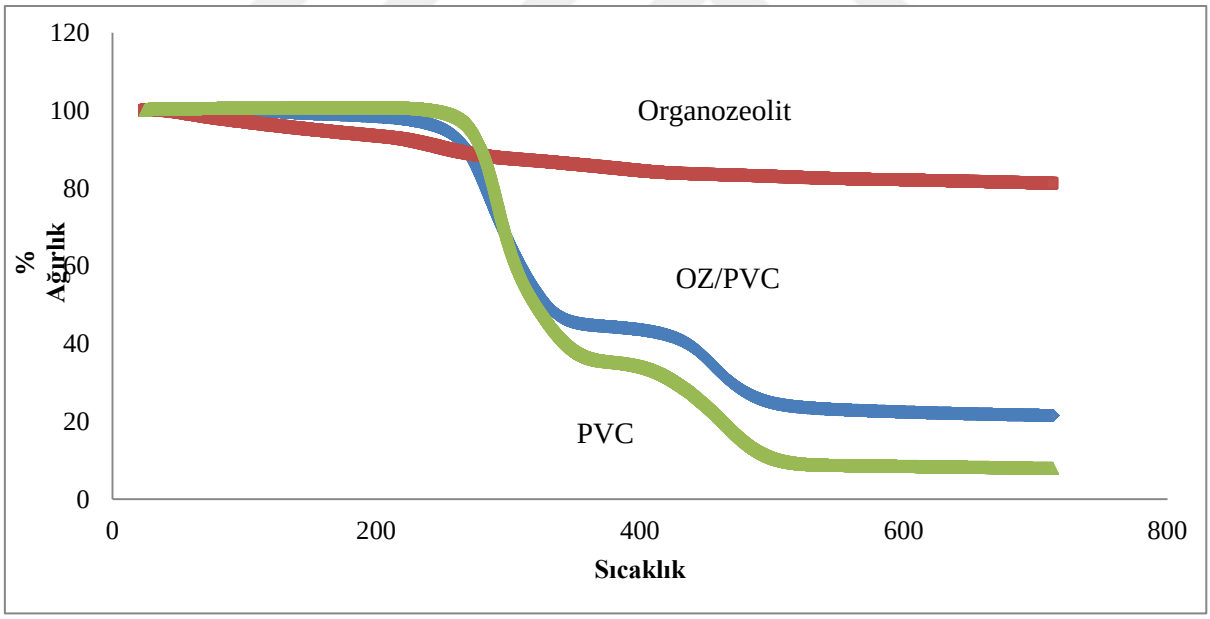


Şekil 7.6 Organozeolit, Organozeolit-PMMA ve PMMA'nın XRD difraktogramları

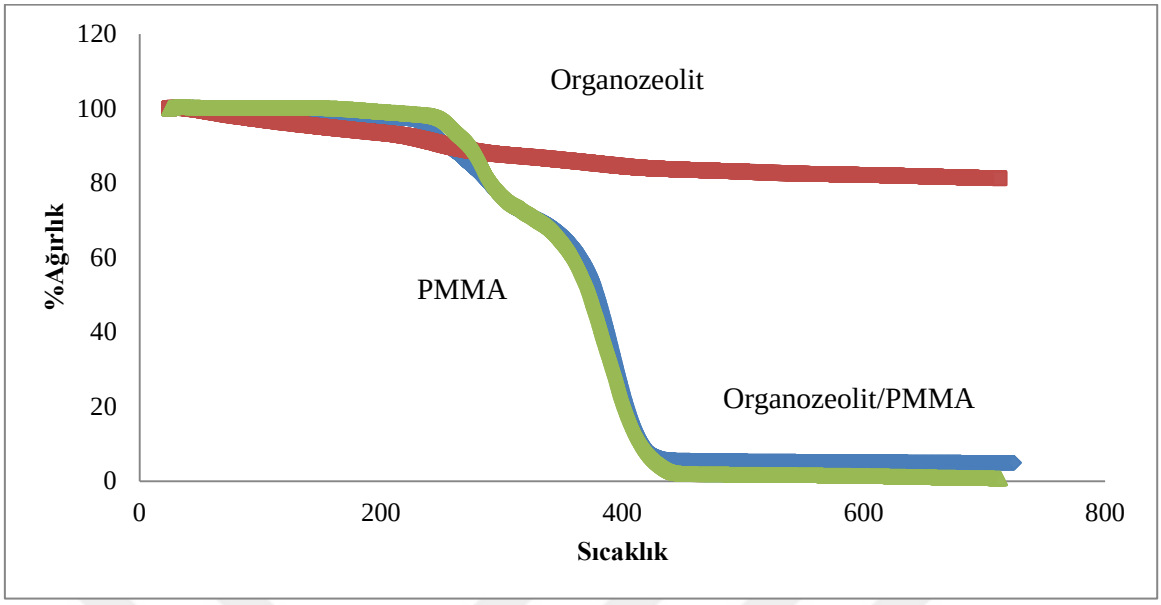


Şekil 7.7 Organozeolit, Organozeolit-PVA ve PVA'nın XRD difrafktogramları

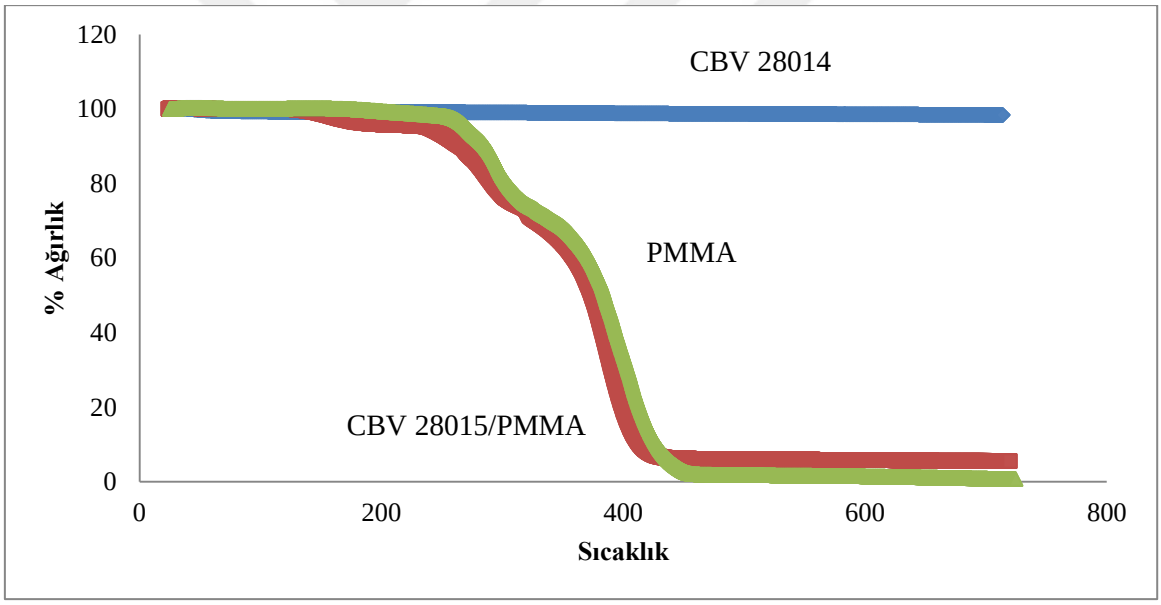
7.4 Termogravimetrik Analiz



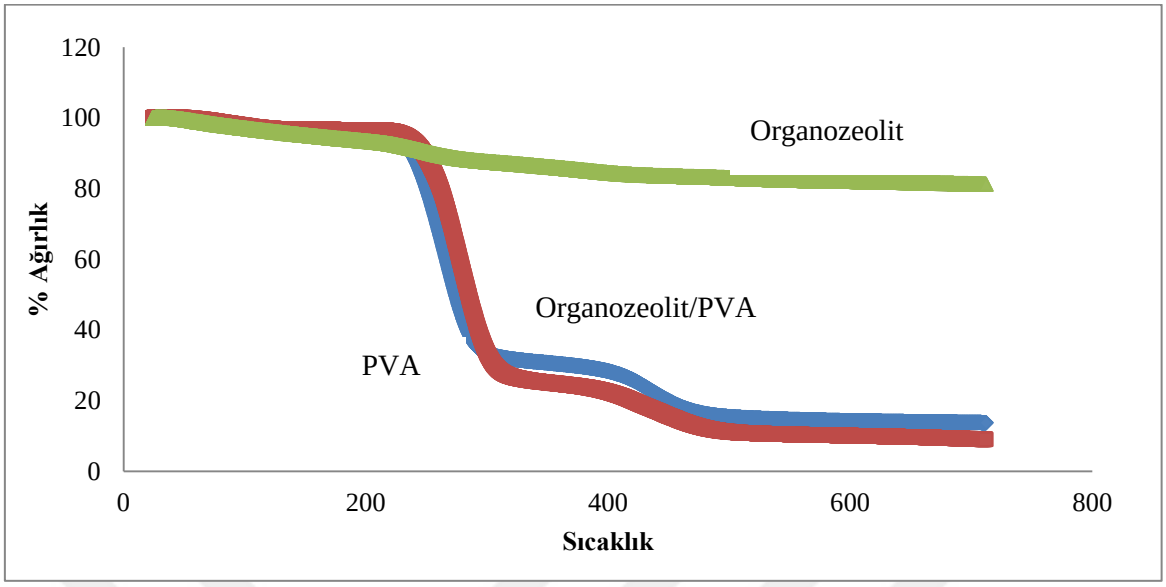
Şekil 7.8 Organozeolit, Organozeolit-PVC ve PVC'nin TGA eğrileri



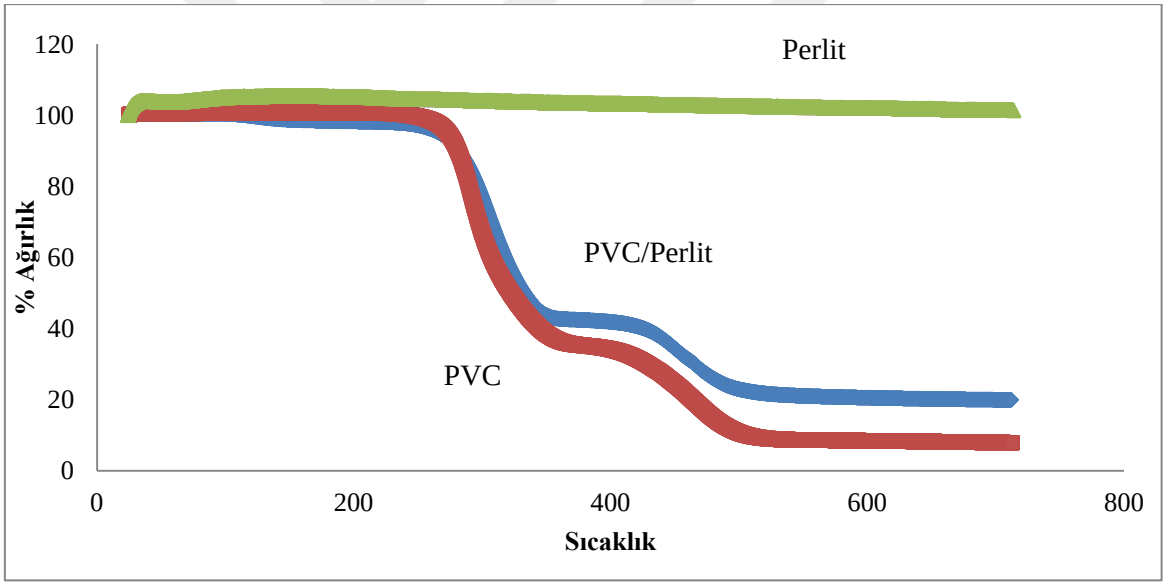
Şekil 7.9 Organozeolit, Organozeolit-PMMA ve PMMA'nın TGA eğrileri



Şekil 7.10 CBV, CBV-PMMA ve PMMA'nın TGA eğrileri



Şekil 7.11 Organozeolit, Organozeolit-PVA ve PVA'nın TGA eğrileri



Şekil 7.12 Perlit, Perlit-PVC ve PVC'nin TGA eğrileri

Polimerlerin termal stabilitesi genellikle termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenir. Yüksek sıcaklıklardaki buharlaşmalardan sonra kütle kaybı sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanır. TGA cihazı kontrollü bir atmosferde, ısıtılan çok hassas bir terazi üzerindeki numunenin sıcaklıkla ısı kaybını belirleyen cihazdır. Polimer içine konulan dolgu maddeleri gaz uçuculuğunu azalttıkları için termal stabiliteyi arttırırlar. Numunelerin sıcaklıkla termal termal stabilitesini belirlemek için termogravimetrik analizleri yapıldı. Saf polimerlerin (PVC, PMMA ve PVA), dolgu maddelerinin

(organozeolit, CBV28014 ve perlit) ve hazırlanan nanokompozitlerin, oksidatif bozunmasını incelemek için yapılan termogravimetrik analizler azot atmosferi altında, 25-700 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk. ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin TGA analizleri Perkin Elmer cihazında yapılmıştır.

Şekiller 7.8, 7.9, 7.10, 7.11 ve 7.12 incelendiğinde ağırlık kaybının genel olarak 170-250 °C arasında başladığı görülmektedir. Örneklere ait eğriler incelendiğinde %5 dolgu maddesi (organozeolit, CBV28014 ve perlit) içeren ürünlerde ağırlık kaybının farklı sıcaklıklarda başladığı görülmektedir. Dolgu maddesi yüzdesinin %5'e çıkmasıyla bozunma başlangıç sıcaklığının yaklaşık 15 derece arttığı görülmektedir.

7.5 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)

Organozeolit içeren süspansiyonun 0,1 N metilen mavisi ile titrasyonundan sonra titre edilen metilen mavisi miktarı 0,15 ml olarak kaydedilmiştir. Elde edilen bu verilere göre organozeolitin katyon değişim kapasitesi değeri Eşitlik 6.1'e göre 7,5 meq/g olarak hesaplanmıştır. Literatür araştırmasında ise saf zeolitin KDK değeri, zeolitin türüne göre 2,16 meq/g ile 5,25 meq/g değerleri arasındadır (Doğan, 2003).

Perlit içeren süspansiyonun 0,1 N metilen mavisi ile titrasyonundan sonra titre edilen metilen mavisi miktarı 0,1 ml olarak kaydedilmiştir. Elde edilen bu verilere göre perlitin katyon değişim kapasitesi değeri Eşitlik 6.1'e göre 5 meq/g olarak hesaplanmıştır.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada doğal zeolit (organozeolit), yapay zeolit (CBV28014) ve perlit destek malzemesi olarak ve farklı özelliklerdeki polimerler (PVC, PMMA ve PVA), matris malzemesi olarak kullanılarak çözeltilerin birleştirilmesi yöntemiyle polimer kompozitler hazırlandı. Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, γ_s^d değerleri Schultz yöntemine göre hesaplanmıştır. Ters gaz kromatografisi ile incelenen tüm maddelerde γ_s^d değerleri artan sıcaklıkla azalmaktadır. Ayrıca $RTlnV_N$–a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafikleri tüm maddeler için iyi bir lineerlik göstermiştir.

Günümüzde polimerik malzemeler; boru, pencere profili, yer karosu, içme suyu şişesi, şeffaf gıda ambalaj filmi, mutfak eşyaları, oyuncak, ayakkabı tabanı, suni deri, sıvı yağ şişesi yapımı gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. Kimyasallara ve dış hava koşullarına karşı yüksek dayanımlı, yüksek elektriksel özelliklere sahip düşük maliyetli malzemelerdir. Ancak ısıya karşı hassas, kolay tutuşabilen, çatlaklara karşı sınırlı dayanımları olan, düşük aşınma direncine ve mekanik dayanıma sahip malzemelerdir. Polimerik malzemelere destek (dolgu) malzemeleri eklenerek hazırlanan nanokompozitler daha üstün özelliklere sahiptir.

Nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan destek malzemelerinin katyon değişim kapasitesi (KDK) metilen mavisi yöntemiyle belirlenmiştir. FTIR spektrumlarından yapısal özellikleri incelenmiş ve bulgular değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak, ülkemizde oldukça bol bulunan zeolitler ve perlitler dolgu (destek) malzemesi olarak ve farklı polimerler matris olarak kullanılarak yeni malzemeler hazırlanabilir. Nanokompozitler, polimerlerin tek başına sahip olduğu özellikler veya geleneksel kompozitler ile mukayese edildiğinde benzeri olmayan özelliklere sahiptirler. Uygulama alanlarındaki farklı ihtiyaçlara göre, farklı karakterizasyon çalışmaları ile hazırlanan malzemelerin başka özellikleri araştırılabilir.

Son yıllarda pek çok alanda kullanımı ve önemi hızla artan üstün özelliklere sahip polimer/dolgu malzemesi nanokompozitlerin hazırlanması, ülkemiz zeolit ve perlit kaynaklarından iyi bir şekilde faydalanılmasını sağlayacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Ali, A.M.M., Yahya, M.Z.A., Bahron H, Subban, R.H.Y., Harun, M.K., Atan, I., 2007, Impedance studies on plasticized PMMA-LiX [X: $CF_3SO_3^-$, N $(CF_3SO_2)_2^-$] polymer electrolytes, Materials Letters, 61, p. 2026–2029.

Aşkın, A. and Bilgiç, C., 2005, Thermodynamics of adsorption of hydrocarbons on molecular sieves NaY and CaY by inverse gas chromatography, Chemical Engineering Journal 112, p. 159-165.

Atakul, S., 2004, Synergistic effect of zinc stearate and natural zeolite on PVC thermal stability, Yüksek lisans tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, s. 118.

Bastani, D., Esmaeili, N., Asadollahi, M., 2013, Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review, Journal of Industries and Engineering Chemistry, 19, p. 375-393.

Benlikaya, R., Alkan, M. 2009, Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with sepiolite and heat-treated sepiolites, Department of Chemistry, Balikesir University, Department of Secondary Science and Mathematics Education, Balikesir University, Journal of Applied Polymer Science, p. 3764-3774.

Bilgiç, C., Yazıcı, D.T., Karakehya, N., Çetinkaya, H., Singh, A., Chehimi, M.M., 2014, Surface and ınterface physicochemical aspects of ıntercalated organo-bentonite, International Journal of Adhesion and Adhesives, 50, p. 204-210.

Bilgiç, C., 2018, Analyzing the surface properties of organozeolite /Poly(vinyl chloride) composite, France International Conference on Innovations in "Engineering and Technology" (PIET-18), p. 28-32.

Butler, D., Williams, D. R., 2000, Particulate characterization: inverse gas chromatography, Surface Measurement Systems, London, UK, p. 3609-3614.

Caro, J., Noack, M., 2008, Zeolite membranes—recent developments and progress, Microporous and Mesoporous Materials, 115, p. 215-233.

Demir, P., Polat, E., 2003, Zeolit ve tarımda kullanımı, Hasad Dergisi, 221, s. 54-59.

Doğan, M., Alkan, M., 2004, Some physicochemical properties of perlite as an adsorbent. Fresenius Environmental Bulletin, 13, 252–257.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Erçevik, E., 2010, Dehidrasyona yönelik zeolit dolgulu membranların saf çözücülerdeki sorpsiyon davranışın ve pervaporasyon performansının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 87.

Erdik, E., 2005, Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Gazi Kitapevi, Ankara, s. 1-531.

Georgiev, D., Bogdanov, B., Angelova, K., Markovska, I., Hristov, Y., 2009, Synthetic zeolites - structure, clasification, current trends in zeolite synthesis review, Prof. Dr. Assen Zlatarov University, International Science Conference , p. 1-5.

Goh, P.S., Ismail, A.F., Sanip, S.M., Ng, B.C., Aziz, M., 2011, Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation, Seperation and Purification Technology Journal, 81, p. 243-264.

Guo, F., Aryana, S., Han, Y., Jiao, Y., 2018, A review of the synthesis and applications of polymer–nanoclay composites, Department of Chemical Engineering, University of Wyoming, Laramie, Department of Mathematics and Physics, North China Electric Power University, Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), Journal of Applied Sciences, p. 8-29.

Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S., 2012, Zeolitler ve kullanım alanları, Karaelmas Science and Engineering Journal, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, s. 63-68.

Hai, T.A.P., Sugimoto, R., 2018, Fabrication of multicolor fluorescent polyvinyl alcohol through surface modification with conjugated polymers by oxidative polymerization, Applied Surface Science, 443, p. 1–10.

Hasanoğlu, A., 2003, PDMS membran ile sorpsiyon ve pervaporasyon, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 55.

Hilmioğlu, N. D., Tülbentçi, S., 2004, Seperation of IPA/water mixtures by pervaporation: sorption and pervaporation result, Vacuum, 72, p. 35-40.

Innocenzi, P., 2003, Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview, Journal of Non-Crystalline Solids 316, 309–319.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

İşçi, Y., 2015, Farklı kil minerallerinin nanokompozitlere etkisi ve vermiküler/polimer nanokompozitlerinin özellikleri, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, s. 81.

Jam, S. M., 2016, An ınvestigation into the applicability of ınverse gas chromatography to mineral flotation, Doctor of Philosophy, Department of Mining and Materials Engineering McGill University Montreal, p. 184.

Jha, B., Singh, D.N., Fly Ash Zeolites, Advanced Structured Materials, Springer Science+Business Media Singapore, p. 6-9.

Kamışoğlu, K., 2007, Synthesis of zeolite - polymer composites for biological applications, Yüksek lisans tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, s. 69.

Karakehya, N., 2013, Kil/polivinil klorür ve kil/poliimid nanokompozitlerin hazırlanması ve bazı özelliklerinin belirlenmesi, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 150.

Karakehya, N., Bilgiç, C., 2014, Surface characterisation of montmorillonite/pvc nanocomposites by ınverse gas chromatography, International Journal of Adhesion and Adhesives, 51, p. 140-147.

Karakehya, N., Bilgiç, C., 2016, Inverse gas chromatographic determination of the surface energy of PMMA and PMMA/organophilic montmorillonite nanocomposites, Surface Interface Analysis, 48, p. 519–521.

Kaya, A.İ., 2016, Kompozit malzemeler ve özellikleri, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Putech & Composites Dergisi, s. 38-45.

Köktürk, U., 1995, Zeolit madenciliği ve çevre sağlığına etkileri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İzmir, s. 293-301.

Krishna, S.V., Pugazhenthi, G., 2011, Properties and thermal degradation kinetics of polystyrene/organoclay nanocomposites synthesized by solvent blending method: effect of processing conditions and organoclay loading, Journal of Applied Polymer Science, 1332-1336 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kumar, M., Chaudhary, V., Suresh, K., Pugazhenthi, G., 2015, Synthesis and characterization of exfoliated PMMA/Co-Al LDH nanocomposites via solvent blending technique, Royal Society of Chemistry Journal, p. 39810–39820 .

Kumar, R., Sharma, J.P., Sekhon, S.S., 2005, FTIR study of ion dissociation in PMMA based gel electrolytes containing ammonium triflate: Role of dielectric constant of solvent, European Polymer Journal, 41, p. 2718–2725.

Mandalia, T., Bergaya, F., 2005, Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites effect of surfactant/CEC ratio, Journal of Physics and Chemisty of Solids, 67, 836-845.

Mohammed, Gh., El Sayed A.M., Morsi W.M., 2018, Spectroscopic, thermal, and electrical properties of MgO/polyvinyl pyrrolidone/polyvinyl alcohol nanocomposites.Journal of Physics and Chemistry of Solids, 115, p. 238–247.

Nagrockiene, D., Girskas, G., 2016, Research into the properties of concrete modified with natural zeolite, Addition, a Department of Building Materials, Vilnius Gediminas Technical University, Lithuania, Research Institute of Buildings Materials and Products, Vilnius Gediminas Technical University, Construction and Building Materials 113, p. 964-969.

Noyan, H., 2007, Sütunlanmış killerin hazırlanması ve bazı fizikokimyasal özeliklerinin belirlenmesi, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, s. 154.

Olad, A., 2011, Polymer/clay nanocomposites, University of Tabriz, p. 113-138.

Onat, A., 2015, Kompozit Malzemeler Ders Notu, https://docplayer.biz.tr/12475078-Sakarya-meslek-yuksekokulu-makina-ve-metal-teknolojileri-bolumu-metalurji-programi-kompozit-malzemeler-ders-notu.html, erişim tarihi: 10.12.2018.

Sharath Shekar, H. S., Ramachandra, M., 2016, Green composites: a review, Department of Mechanical Engineering, International Conference on Advanced Materials and Applications (ICAMA), p. 2518-2526.

Selçuk, S., 2010, İletken zeolit/polipirol kompozitinin hazırlanması, karakterizasyonu ve nem ile sıcaklığa karşı sensör özelliğinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 88.

Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Vyvyan, J.A., 2009, Introduction to Spectroscopy, Brooks/Cole Publishing Company, Belmont, CA,USA, p. 656.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D., 2008, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, Progress in Polymer Science, 33, p. 1119-1198.

Pehlivan, H., 2001, Preparation and characterization of polypropylene based composite films, Yüksek lisans tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, s. 138.

Ramesh, A., Leen, K.H., Kumutha, K., Arof, A.K., 2007, FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes, Spectrochimica Acta Part A, p. 1237-1242.

Ray, S., Okamoto, M., 2003, Polymer□layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing, Progress in Polymer Science, 28, p. 1539-1641.

Santos, J.M.R.C.A., Guthrie, J.T., 2005, Analysis of interactions in multicomponent polymeric systems: the key-role of inverse gas chromatography, Materials Science and Engineering R 50, p. 79-107.

Santos, J.M.R.C.A., Guthrie, J., 2015, Lewis acid/base character and crystallisation properties of poly(butylene terephthalate), Department of Colour and Polymer Science, School of Chemistry, The University of Leeds, Journal of Chromatography A, 1379, p. 92–99.

Santos, J.M.R.C.A., Fagelman, K. and Guthrie, J.T., 2002, Characterisation of the surface Lewis acid–base properties of poly(butyleneterephthalate) by inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, 969, p. 111-118.

Salt, Y., 2002, İki bileşenli sıvı karışımların pervaporasyonla ayrılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 62.

Shi, B., Wang, Y. and Jia, L., 2011, Comparison of Dorris–Gray and Schultz methods for the calculation of surfacedispersive free energy by inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, 1218, p. 860-862.

Soudais, Y., Moga, L., Blazek, J., Lemort, F., 2007, Coupled DTA-TGA-FT-IR investigation of pyrolytic decomposition of EVA, PVC and cellulose, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, p. 46-57.

Sun, C. and Berg, J.C., 2003, A review of the different techniques for solidsurface acid–base characterization, Advances in Colloid and Interface Science, 105, 151-175 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tjong, S. C., Chen, H., 2004, Nanocrystalline materials and coatings, Materials Science and Engineering, 45 , p. 1-88.

Veerapur, R.S., Patil, M.B., Gudasi, K.B., Aminabhovi, T.M., 2008, poly(vinyl alcohol)-zeolite t mixed matrix composite membranes for pervapoation seperation of water 1,4-dioxane mixtures, Seperation and Purification Technology, 58, p. 377-385.

Voelkel, A., Strzemiecka, B., Adamska, K., Milczewska, K., 2009, Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data, Poznan University of Technology, Institute of Chemical Technology and Engineering, p. 1551-1566.

Wang, S., Peng, Y., 2010, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, Department of Chemical Engineering, Curtin University of Technology, Australia, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Chemical Engineering Journal, p. 11-24.

Ye, B., Li, Y., Chen, Z., Wu, Q. Y., Wang, W.L., Wangc, T., Hu, H.Y., 2017, Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by UV/chlorine oxidation: Radical roles, influencing factors, and degradation pathway, Water Research.124, p. 381-387.

Ylä-Mäihäniemi, P.P., Heng. J.Y.Y., Thielmann, F. and Williams, D.R., 2008, Inverse gas chromatographic method for measuring the dispersivesurface energy distribution for particulates, Langmuir, American Chemical Society Journal 24, p. 9551-9557.

Yürüdü, C., İşçi, S., Ünlü, C., Atıcı, O., Ece, Ö. I., Güngör, N., 2006, Preparation and characterization of PVA/OMMT composites, Journal Of Applied Science, 102, s. 2315-2323.