Kil/Polivinil Klorür ve Kil/Poliimid Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi

Naile Karakehya

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık 2013

Preparation and Determination of Some Properties of Clay/Polyvinyl Chloride and Clay/Polyimide Nanocomposites

Naile Karakehya

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemical Engineering

December 2013

Kil/Polivinil Klorür ve Kil/Poliimid Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi

Naile Karakehya

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ceyda Bilgiç

Aralık 2013

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Naile Karakehya'nın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Kil/polivinil klorür ve kil/poliimid nanokompozitlerinin hazırlanması ve bazı özelliklerinin belirlenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ceyda BİLGİÇ

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Hürriyet ERSAHAN

Üye : Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK

Üye : Yrd. Doç. Dr. H. Levent HOŞGÜN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ceyda BİLGİÇ

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, kütlece %1, %5 ve %10 organo montmorillonit ve %5 montmorillonit içeren polivinil klorür/kil nanokompozitler çözeltilerin birleştirilmesi, kütlece %1, %5 ve %10 organo montmorillonit içeren poliimid/kil nanokompozitler yerinde (in situ) polimerizasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çalışmanın amacı, kil 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 ve yüzey asit-baz özellikleri sonsuz seyrelme bölgesinde ters gaz kromatografisi (TGK) ile belirlenmiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda polivinil klorür ve poliimid içindeki organo montmorillonit miktarı arttıkça yüzey enerjisinin dağılım bileşeni (γ_s^d) değerinin ve yüzey asit-baz sabiti oranının (K_D/K_A) arttığı gözlenmiştir. 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. TGK'da çalışma aralığını belirlemek amacıyla DSC analizleriyle hazırlanan malzemelerin ısıl değişimleri incelenmiştir. Daha sonra nanokompozit malzemelerin ve bileşenlerinin yapısındaki değişimler Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisinden (FTIR) elde edilen spektrumlardan yorumlanmıştır. Destek (dolgu) malzemesinin nanokompozitler içindeki dağılımı geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntülerinden ve x-ışını kırınım dağılımı (XRD) desenlerinden belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polivinil klorür; Poliimid; Montmorillonit; Nanokompozit; Ters gaz kromatografisi; Yüzey karakterizasyonu

SUMMARY

In this study, 1, 5 and 10 wt% organo montmorillonite, 5 wt% montmorillonite containing polyvinyl chloride/clay nanocomposites prepared via solution bending method and 1, 5 and 10 wt% organo montmorillonite containing polyimide/clay nanocomposites prepared via in situ polymerization. The purpose of this study to obtain new materials which has a homogeneous distribution of clay layers in the polymer matrix and with superior properties compared to conventional composites. Therefore, the dispersive component of the surface energy and surface acid-base properties of materials and components were determined by inverse gas chromatography (IGC) at the infinite dilution region. At all the temperatures studied, it was observed that as the amount of organo montmorillonite in the polyvinyl chloride and polyimide nanocomposite increase, there is an increase in the dispersive component of the surface energy and K_D/K_A value. Those surface properties which are 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. In order to determine the IGC operating temperature range, thermal changes of prepared materials were examined with DSC analysis. 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 the transmission electron microscopy (TEM) imaging, and x-ray diffraction diffraction (XRD) pattern.

Keywords: Polyvinyl chloride; Polyimide; Montmorillonite; Nanocomposites; Inverse gas chromatography; Surface characterization

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, çalışmam boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen, değerli katkılarıyla bana yol gösteren, iyi bir çalışma ortamı sağlayan sayın Yrd. Doç. Dr. Ceyda BİLGİÇ'e,

Bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım sayın Doç. Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI'ya,

Killerin kimyasal yüzey bileşimini belirlememiz için Paris Diderot Üniversitesi laboratuarında çalışmamıza olanak sağlayan sayın Prof. Dr. Mohamed M. Chehimi'ye,

Poliimid kompozitlerin hazırlanması sırasında laboratuarını kullanmama izin veren sayın Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER'e ve tüm kimya mühendisliği bölümü hocalarına teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda kullandığım gaz kromatografisi ve FTIR cihazlarının alımı "Katıların yüzey asitliğinin ve bazlığının farklı teknikler kullanılarak belirlenmesi", TEM analizleri ise "Polimer ve tabakalı kil yapılarından elde edilen nanokompozitlerin yanma ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi" isimli ESOGÜ Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında yapılmıştır. Bu bağlamda ESOGÜ Bilimsel Araştırma Proje Birimine de teşekkür ederim.

Takdir edileceği üzere doktora tez yazım aşaması oldukça meşakkatli ve zorlu bir süreçtir. Bu süreç içerisinde ilgi ve sevgileriyle beni sürekli destekleyen, zorluklarla mücadele etme azmi veren aileme de en içten teşekkürlerimi sunarım. Onların desteği olmaksızın bu çalışmayı tamamlamak pek mümkün olmazdı.

Eskişehir
Aralık 2013

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **v**

SUMMARY ..... **vi**

TEŞEKKÜR ..... **vii**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xi**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xv**

1. GİRİŞ **1**

2. KİL **4**

2.1. Kil Mineralinin Yapısı 4

2.2. Killerin Organik Maddeler ile Modifikasyonu (Organokiller) 6

2.3. Bentonit 8

3. POLİMER/TABAKALI SİLİKAT NANOKOMPOZİTLER **10**

3.1. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlanması 10

3.1.1. Yerinde (*in situ*) polimerleşme yöntemi 10

3.1.2. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi 11

3.1.3. Eriyik araya katılma yöntemi 11

3.2. Polimer/Tabakalı Silikatların Sınıflandırılması 13

3.3. Polimer/Tabakalı Silikatların Özellikleri ve Karakterizasyon Yöntemleri 14

3.4. Polivinil klorür ve Poliimid Nanokompozitler 15

4. TERS GAZ KROMATOGRAFİSİ **18**

4.1. Ters Gaz Kromatografisi Çalışma Prensibi ve Cihaz Özellikleri 18

4.2. Ters Gaz Kromatografisinin Avantajları 21

4.3. Ters Gaz Kromatografisi ile Yapılan Bazı Çalışmalar 22

4.4. Katıların Yüzey Özelliklerinin Ters Gaz Kromatografisi ile İncelenmesi 23

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 28
5.1. Maddeler 28
5.2. Cihazlar ve Çalışma Şartları 29
5.2.1. Gaz Kromatografi Cihazı 29
5.2.2. FourierTransformİnfrared (FT-IR) Spektroskopi cihazı 30
5.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı 30
5.2.4. X-ışını difraktometresi (XRD) cihazı 31
5.2.5.Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) 31
5.3. Deneysel Yöntemler 31
5.3.1. Organokilin Hazırlanması 31
5.3.2. oMMT/PVC ve MMT/PVC Nanokompozitlerin Hazırlanması 32
5.3.3. PI ve oMMT/PI Nanokompozitlerin Hazırlanması 33
5.3.4. Kolon Hazırlanması 34
5.3.5. Ters Gaz Kromatografisi (TGK) Analizleri 34

6. DENEY VERİLERİ VE HESAPLAMALAR 36
6.1. Ters Gaz Kromatografisi ile Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşenin Hesaplanması 36
6.1.1. Montmorillonit 36
6.1.2. Organo-montmorillonit 42
6.1.3. OKK1 47
6.1.4. OKK5 49
6.1.5. OKK10 52
6.1.6. NKK5 55
6.1.7. PIK0 58
6.1.8. PIK1 61
6.1.9. PIK5 64
6.1.10. PIK10 67
6.2. Ters Gaz Kromatografisi ile Yüzey Asitlik-Bazlık Parametrelerinin Hesaplanması 70

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6.2.1. Montmorillonit 70
6.2.2. Organo-montmorillonit 74
6.2.3. OKK1 78
6.2.4. OKK5 82
6.2.5. OKK10 86
6.2.6. NKK5 90
6.2.7. PIK0 94
6.2.8. PIK1 98
6.2.9. PIK5 102
6.2.10. PIK10 106

7. SONUÇLAR 111
7.1. Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni 111
7.2. Yüzey Asitlik/Bazlık Parametreleri 114
7.3. FT-IR Analizi 115
7.4. XRD Difraktogramları 119
7.5. TEM Analizi 124

8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER 128

9. KAYNAKLAR DİZİNİ 131

10. EK AÇIKLAMALAR..... 144

ÖZGEÇMİŞ 150

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1 Üstte: bir alümina oktahedron ve bir alümina oktahedral tabaka, Altta: bir silika tetrahedron ve bir tetrahedral tabaka 5

2.2 Smektit mineral yapısı 7

3.1. (a) Polimer/tabakalı silikat mikrokompozit, (b) araya katılmış polimer/kil nanokompozit, (c) tek tabaka halinde dağılmış nanokompozit 13

3.2 BTDA-ODA polimidin sentez akış şeması 16

4.1 Ters gaz kromatografisi ile ilgili fizikokimyasal çalışmalar 21

4.2 $RTInV_N$'e karşı a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiğinde γ_s^d ve ΔG^{sp}'nin belirlenmesi 26

5.1 Agilent 7890A gaz kromatografi cihazı 30

6.1 n-Alkan–montmorillonit sistemi için (1/T)−(InV_N) grafikleri (190-220 ºC) 39

6.2 n-Alkan–montmorillonit sistemi için (1/T)−(InV_N) grafikleri (330-360 ºC)..... 39

6.3 Montmorillonit için 190-220 ºC sıcaklık aralığında $RTlnV_N$–a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 41

6.4 Montmorillonit için 330-360 ºC sıcaklık aralığında RTlnVN–a.(γLd)1/2 grafiği 41

6.5 n-Alkan–oMMT için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri (50-80 ºC) 44

6.6 n-Alkan–oMMT için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri (90-120 ºC) 44

6.7 oMMT için 50-80 ºC sıcaklık aralığında $RTlnV_N$–a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 46

6.8 oMMT için 90-120 ºC sıcaklık aralığında $RTlnV_N$–a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 46

6.9 n-Alkan–OKK1 için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri 48

6.10 OKK1 için $RTlnV_N$–a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 49

6.11 n-Alkan–OKK5 için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri 51

6.12 OKK5 için $RTlnV_N$–a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 52

6.13 n-Alkan–OKK10 için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri 54

6.14 OKK10 için $RTlnV_N$–a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 55

6.15 n-Alkan–NKK5 için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri 57

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Şekil **Sayfa**

6.16 NKK5 için $RTlnV_N–a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 58
6.17 n-Alkan–PIK0 için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri 60
6.18 PIK0 için $RTlnV_N–a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 61
6.19 n-Alkan–PIK1 için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri 63
6.20 PIK1 için $RTlnV_N–a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 64
6.21 n-Alkan–PIK5 için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri 66
6.22 PIK5 için $RTlnV_N–a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 67
6.23 n-Alkan–PIK10 için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri 69
6.24 PIK10 için $RTlnV_N–a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği 70
6.25 Asidik/bazik bileşikler-montmorillonit için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri 72
6.26 Montmorillonit için $(-\Delta G^{sp}/T)–(1/T)$ grafiği 73
6.27 Montmorillonit için $(-\Delta H^{sp}/AN^*)–(DN/AN^*)$ grafiği 74
6.28 Asidik/bazik bileşikler-oMMT için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri 76
6.29 oMMT için $(-\Delta G^{sp}/T)–(1/T)$ grafiği 77
6.30 oMMT için $(-\Delta H^{sp}/AN^*)–(DN/AN^*)$ grafiği 78
6.31 Asidik/bazik bileşikler-OKK1 için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri 80
6.32 OKK1 için $(-\Delta G^{sp}/T)–(1/T)$ grafiği 81
6.33 OKK1 için $(-\Delta H^{sp}/AN^*)–(DN/AN^*)$ grafiği 82
6.34 Asidik/bazik bileşikler-OKK5 için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri 84
6.35 OKK5 için $(-\Delta G^{sp}/T)–(1/T)$ grafiği 85
6.36 OKK5 için $(-\Delta H^{sp}/AN^*)–(DN/AN^*)$ grafiği 86
6.37 Asidik/bazik bileşikler-OKK10 için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri 88
6.38 OKK10 için $(-\Delta G^{sp}/T)–(1/T)$ grafiği 89

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Şekil **Sayfa**

6.39 OKK10 için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği 90
6.40 Asidik/bazik bileşikler-NKK5 için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri 92
6.41 NKK5 için ($-\Delta G^{sp}/T$)–(1/T) grafiği 93
6.42 NKK5 için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği 94
6.43 Asidik/bazik bileşikler-PIK0 için 1/T'ye karşı InVN grafikleri 96
6.44 PIK0 için ($-\Delta G^{sp}/T$)–(1/T) grafiği 97
6.45 PIK0 için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği 98
6.46 Asidik/bazik bileşikler-PIK1 için 1/T'ye karşı InVN grafikleri 100
6.47 PIK1 için ($-\Delta G^{sp}/T$)–(1/T) grafiği 101
6.48 PIK1 için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği 102
6.49 Asidik/bazik bileşikler-PIK5 için 1/T'ye karşı InVN grafikleri 104
6.50 PIK5 için ($-\Delta G^{sp}/T$)–(1/T) grafiği 105
6.51 PIK5 için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği 106
6.52 Asidik/bazik bileşikler-PIK10 için 1/T'ye karşı InVN grafikleri 108
6.53 PIK10 için ($-\Delta G^{sp}/T$)–(1/T) grafiği 109
6.54 PIK10 için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği 110
7.1 MMT, Na-MMT ve oMMT'in FTIR spektrumları 116
7.2 PVC, OKK1, OKK5, OKK10 ve NKK5'in FTIR spektrumları 117
7.3 PIK0, PIK1, PIK5 ve PIK10'un FTIR spektrumları 118
7.4 MMT'in XRD difraktogramı 119
7.5 oMMT'in XRD difraktogramı 119
7.6 OKK1'in XRD difraktogramı 120
7.7 OKK5'in XRD difraktogramı 120
7.8 OKK10'un XRD difraktogramı 121

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Şekil		Sayfa
7.9	NKK5'in XRD difraktogramı	121
7.10	PIK0'ın XRD difraktogramı	122
7.11	PIK1'in XRD difraktogramı	122
7.12	PIK5'in XRD difraktogramı	123
7.13	PIK10'un XRD difraktogramı	123
7.14	OKK1'in 50 nm (a) 20 nm (b) ve OKK10'un 50 nm (c) 20 nm (d) büyütmede TEM görüntüleri	124
7.15	PIK1'in 100 nm (a) 50 nm (b) ve PIK5'in 50 nm (c) 20 nm (d) büyütmede TEM görüntüleri	125
7.16	PIK10'un 200 nm (üst solda), 50 nm (alt solda) ve 20 nm (üst sağda ve alt sağda) büyütmede TEM görüntüleri	126
10.1	OKK1'in DSC termogramı	144
10.2	OKK5'in DSC termogramı	144
10.3	OKK10'un DSC termogramı	145
10.4	NKK5'in DSC termogramı	145
10.5	PIK0'ın DSC termogramı	146
10.6	PIK1'in DSC termogramı	146
10.7	PIK5'in DSC termogramı	147
10.8	PIK10'un DSC termogramı	147
10.9	OKK1 için 50 °C'de n-heptan enjeksiyon hacminin pik şekilleri üzerindeki etkisi	148
10.10	OKK1 için çalışılan sıcaklıklarda n-heptan elüsyon pik şekilleri	148
10.11	PIK10 için 50 °C'de n-heptan enjeksiyon hacminin pik şekilleri üzerindeki etkisi	149
10.12	PIK10 için çalışılan sıcaklıklarda n-heptan elüsyon pik şekilleri	149

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

3.1 Farklı polimer/kil nanokompozitler, hazırlama yöntemleri ve karakterizasyonları 12

5.1 Kullanılan test bileşikleri ve özellikleri 29

5.2 MMT ve oMMT'in kimyasal yüzey bileşimi 32

5.3 MMT, oMMT, PI ve nanokompozitlerin ters gaz kromatografisindeki çalışma şartları 35

6.1 Montmorillonit için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (190-220 ºC)..... 37

6.2 Montmorillonit için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (330-360 ºC)..... 38

6.3 190-220 ºC sıcaklık aralığında montmorillonit için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri 40

6.4 330-360 ºC sıcaklık aralığında montmorillonit için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri 40

6.5 oMMT için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (50-80 ºC) 42

6.6 oMMT için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (90-120 ºC) 43

6.7 50-80 ºC sıcaklık aralığında oMMT için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri..... 45

6.8 90-120 ºC sıcaklık aralığında oMMT için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri..... 45

6.9 OKK1 için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri..... 47

6.10 OKK1 için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri 48

6.11 OKK5 için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 50

6.12 OKK5 için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri 51

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

Çizelge **Sayfa**

6.13 OKK10 için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 53

6.14 OKK10 için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri 54

6.15 NKK5 için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 56

6.16 NKK5 için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri 57

6.17 PIK0 için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 59

6.18 PIK0 için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri 60

6.19 PIK1 için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 62

6.20 PIK1 için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri 63

6.21 PIK5 için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 65

6.22 PIK5 için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri 66

6.23 PIK10 için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 68

6.24 PIK10 için n-alkanların $RTlnV_N$ değerleri 69

6.25 Montmorillonit için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 71

6.26 Montmorillonit için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri 72

6.27 Montmorillonit için hesaplanan $-\Delta H^{sp}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri 73

6.28 oMMT için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 75

6.29 oMMT için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri 76

6.30 oMMT için hesaplanan $-\Delta H^{sp}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri 77

6.31 OKK1 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 79

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

Çizelge **Sayfa**

6.32 OKK1 için hesaplanan -ΔG^{sp} değerleri 80
6.33 OKK1 için hesaplanan -ΔH^{sp} değerleri asitlik/bazlık parametreleri 81
6.34 OKK5 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 83
6.35 OKK5 için hesaplanan -ΔG^{sp} değerleri 84
6.36 OKK5 için hesaplanan -ΔH^{sp} değerleri asitlik/bazlık parametreleri 85
6.37 OKK10 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 87
6.38 OKK10 için hesaplanan -ΔG^{sp} değerleri 88
6.39 OKK10 için hesaplanan -ΔH^{sp} değerleri asitlik/bazlık parametreleri 89
6.40 NKK5 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 91
6.41 NKK5 için hesaplanan -ΔG^{sp} değerleri 92
6.42 NKK5 için hesaplanan -ΔH^{sp} değerleri asitlik/bazlık parametreleri 93
6.43 PIK0 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 95
6.44 PIK0 için hesaplanan -ΔG^{sp} değerleri 96
6.45 PIK0 için hesaplanan -ΔH^{sp} değerleri asitlik/bazlık parametreleri 97
6.46 PIK1 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 99
6.47 PIK1 için hesaplanan -ΔG^{sp} değerleri 100
6.48 PIK1 için hesaplanan -ΔH^{sp} değerleri asitlik/bazlık parametreleri 101
6.49 PIK5 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 103
6.50 PIK5 için hesaplanan -ΔG^{sp} değerleri 104

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

Çizelge **Sayfa**

6.44 PIK0 için hesaplanan -ΔG^{sp} değerleri 96
6.45 PIK0 için hesaplanan -ΔH^{sp} değerleri asitlik/bazlık parametreleri 97
6.46 PIK1 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 99
6.47 PIK1 için hesaplanan -ΔG^{sp} değerleri 100
6.48 PIK1 için hesaplanan -ΔH^{sp} değerleri asitlik/bazlık parametreleri 101
6.49 PIK5 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 103
6.50 PIK5 için hesaplanan -ΔG^{sp} değerleri 104
6.51 PIK5 için hesaplanan -ΔH^{sp} değerleri asitlik/bazlık parametreleri 105
6.52 PIK10 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 107
6.53 PIK10 için hesaplanan -ΔG^{sp} değerleri 108
6.54 PIK10 için hesaplanan -ΔH^{sp} değerleri asitlik/bazlık parametreleri 109
7.1 MMT ve oMMT'in sıcaklıkla γsd değerlerinin değişimi 111
7.2 oMMT/PVC, MMT/PVC ve oMMT/PI kompozitlerin sıcaklıkla γ_s^d değerlerinin değişimi 112
7.3 İncelenen katıların yüzey asitlik bazlık parametreleri 114

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimer/kil nanokompozitler geleneksel kompozitlere göre kuvvet, dayanıklılık, ısıl ve oksidatif kararlılık, gaz geçirmezlik ve alev almazlık gibi birçok konuda üstünlük sağlamaktadır. Bu gelişmiş özellikler geleneksel kompozitlerle karşılaştırıldığında, daha düşük dolgu malzemesi içeriği ile sağlanabilmektedir.

Killere gerekli işlemler yeterli miktarda yapıldıktan sonra bile fiyatları dolgusuz polimerin özelliklerinin geliştirilmesi ile veya diğer geleneksel maddelerle doldurulan polimer nanokompozitlerle karşılaştırıldığında kabul edilebilir düzeydedir. Kirletici olmayan kil, tam tersine kirletici maddeleri gidermede de kullanılır. Kil mineralleri tabaka yapılı silikat (fillosilikat) mineral ailesinin bir parçasıdır, ama katmanların yerleşimi, kristal oluşumu ve sübstitüsyonlardaki farklılıklardan dolayı özellikleri çok geniş bir aralıkta değişmektedir.

Montmorillonit (MMT), smektit grubuna ait bir kil mineralidir. Bu kil minerali, alüminyumca zengin minerallerin aşınması veya hidrotermal olarak değişmesiyle oluşur ve özellikle bentonit adı verilen değişmiş volkanik küllerde bolca bulunur. Türkiye coğrafyasında bentonite sıkça rastlanır. Tabakalı silikatlar saf hallerinde sadece polietilen oksit veya polivinil alkol gibi hidrofilik polimerler ile karışabilirler. Bunları diğer polimerlerle karıştırmak için alkali iyonları, katyonik organik yüzey aktif madde ile değiştirmek gerekir. İyon değişim reaksiyonları ile kil kolaylıkla organofilik yapılabilir. Kil minerali-polimer etkileşimi, kil mineralinin dokusal, yapısal ve fizikokimyasal arayüzey özelliklerine bağlıdır (Annabi-Bergaya, 2008). Kompozit bir malzemenin mekanik performansı dolgu-matris arayüzeyinin özelliklerine ve özellikle de güçlendirici (reinforcing) dolgu ile matris arasındaki yapışmanın derecesine sıkı sıkıya bağlıdır. Yapışmanın derecesi bu iki maddenin yüzey enerjileri ile belirlenebilir (Yang and Yoon, 2007).

Farklı yüzey özelliklerindeki organokil ve polimer matrisleri, arayüzey etkileşimlerine bağlı olarak farklı kompozit morfolojileri ve özellikleri sağlarlar. Sonuç olarak, hem dolgu maddesinin hem de polimerin yüzey özelliklerinin karakterizasyonu elde edilen sistemin performansını tahmin etmede iyi bir yoldur.

Ters gaz kromatografisi (TGK) yöntemi, hem polimerlerin hem de killerin yüzeyini karakterize etmekte kullanılabilir. TGK, toz halindeki katıların ve polimerlerin serbest yüzey enerjilerini araştırmada yaygın olarak kullanılır (Cava et al., 2007; Ma et al., 2008). Son 50 yılda TGK iyice oturmuş bir yöntem haline gelmiştir ve birçok katı madde (pigmentler, aktif karbonlar, silikalar, zeolitler, karbon nanotüpler, farmakolojik maddeler gibi) için fizikokimyasal veri kaynağı olarak kabul görmüştür (Voelkel et al., 2009).

TGK uygulanması basit, ucuz ve hızlı bir yöntemdir. Bu teknikte, kromatografi kolonu araştırılan madde (durağan faz) ile doldurulur ve özellikleri iyi bilinen uçucu test bileşikleri çok küçük derişimlerde kolona enjekte edilir ve inert bir gaz akışı ile kolon boyunca taşınırlar. Seçilen test bileşiklerinin kalış sürelerinden durağan fazın yüzey enerjisi belirlenebilir. Çok değişik özelliklerde test bileşikleri kullanılarak yüzeyin doğası iyi bir kesinlikle tanımlanabilir (Ansari and Price, 2004).

Bu çalışmada, polivinil klorür (PVC) ve poliimid (PI), polimer matris olarak kullanılmıştır. İçlerine farklı oranlarda (kütlece %1, %5 ve %10) destek malzemesi organo montmorillonit (oMMT), çözeltilerin birleştirilmesi ve yerinde (*in situ*) polimerizasyon yöntemleri ile eklenerek kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Ayrıca, PVC içerisine kütlece %5 oranında montmorillonit (MMT) eklenmesi ile bir başka kompozit daha hazırlanmıştır. Hazırlanan malzemelerin yüzey enerjisinin dağılım bileşenleri ve yüzey asitlik ve bazlık sabitleri ters gaz kromatografisi ile sonsuz seyrelme bölgesinde çalışılarak belirlenmiştir. Polimer matrislerin ve kompozit malzemelerin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleriyle belirlenerek ters gaz kromatografisinde bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda çalışılmıştır. Kompozit malzemelerin ve bileşenlerin yapısal analizleri FTIR, XRD ve TEM ile incelenmiştir.

Çalışmanın amacı, polimerlere az miktarda kil ilavesiyle birçok üstün özelliklere sahip, düşük maliyetli yeni malzemeler elde etmektir. Kil minerallerinin kolay elde edilebilmesi ve düşük maliyetleri onları nanokompozit üretimi için önemli malzemeler haline getirmektedir. Türkiye'nin birçok bölgesinde zengin bentonit yatakları bulunmaktadır (Alver and Alver, 2012). Bu bentonit kaynaklarının daha etkin bir şekilde kullanılabilmesi için, bentonitin yapısal özelliklerinin ve önemli kullanım alanlarının araştırılmasına ihtiyaç vardır.

BÖLÜM 2

KİL

Kil, doğal olarak meydana gelmiş, çoğunluğunu ince taneli minerallerin oluşturduğu, uygun miktarda su ihtiva ettiğinde genellikle plastik olan, kuruduğunda veya yakıldığında ise sertleşen maddeleri tanımlar (Bergaya and Lagaly, 2013). Tüm kil tanımlarında tanecik boyutu anahtar bir parametredir. Farklı bilim disiplinlerindeki kil tanımları arasında küçük farklılıklar gözlenir. Örneğin kili, jeoloji mühendisleri ve sedimantolojistler (tortulbilimciler) 4 μm'den küçük boyuttaki jeolojik maddeler olarak tanımlarken, kil toprak bilimcilere göre 2 μm'den, kolloid bilimcilere göre ise 1 μm'den küçük boyuttaki tanecikleri içeren toprak kısmıdır. Killer, ince tanecik boyutundaki kil mineralleri ile kil boyutundaki kuvars, karbonat ve metal oksitler gibi diğer minerallerin bir karışımıdır (Zhou and Keeling, 2013). Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanırlar.

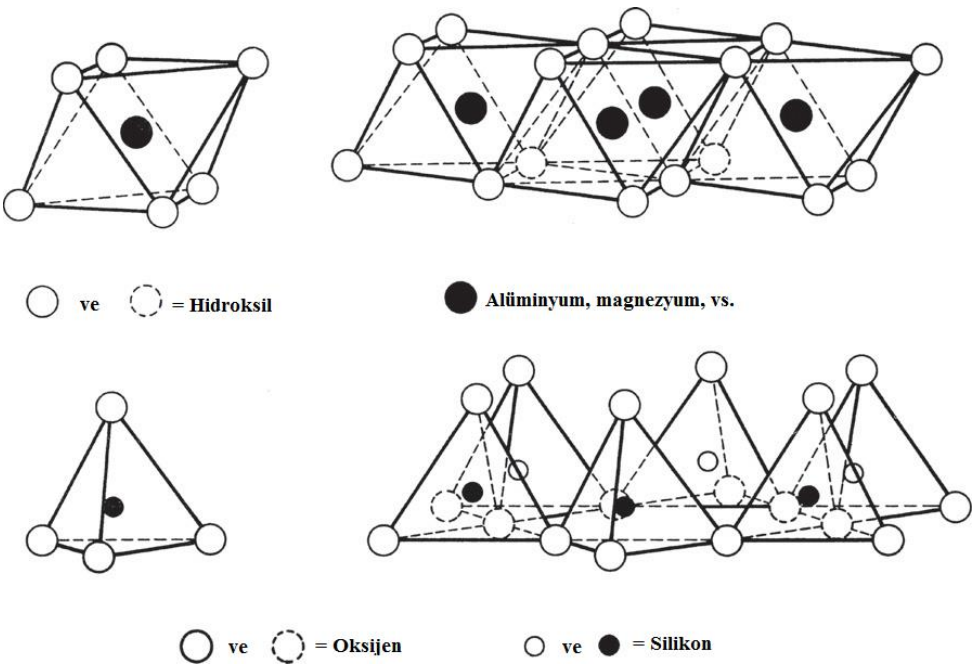
Kil bilimi, fizik, kimya, mineraloji ve ayni zamanda biyoloji gibi çok çeşitli disiplinleri kapsar. Killerin çok uzun bir zamandan beri kullanılmasına rağmen kil bilimi nispeten genç bir disiplindir (Annabi-Bergaya, 2008). Killer günümüzde önemli maddeler olarak değerlendirilmektedir ve killer hakkındaki bilgi sürekli gelişmektedir. Killer; seramik, petrol, metal ve kâğıt endüstrisindeki çok çeşitli kullanım alanlarıyla önemli maddelerdir. Ayrıca killer adsorban, renk giderme aracı, iyon değiştirici ve moleküler elek katalizör olarak da kullanılır (Kloprogge, 1998).

2.1. Kil Mineralinin Yapısı

Tüm mineraller içinde silikatlar, yeryüzünde bulunan en büyük, en ilginç ve en karmaşık mineral sınıfıdır. Tüm minerallerin yaklaşık %30'u silikatlardır ve bazı jeologlar yerkabuğunun %90 oranında silikatlardan oluştuğunu hesaplamıştır. Oksijen ve silisyumun yerkabuğunda bulunan en yaygın elementler olduğu düşünülürse, silikatların çokluğu sürpriz değildir. Silikatlar temel olarak üç sınıfa ayrılabilir; *i*) kafes yapılı silikatlar (tektosilikatlar), *ii*) tabaka (levha) yapılı silikatlar (fillosilikatlar) ve *iii*)

diğer silikatlar (nesosilikatlar, sorosilikatlar, siklosilikatlar gibi). Killer, tabakalı silikat ailesinin en önemli üyeleridir (Ray, 2013).

Kil minerallerinin yapısı iki temel birimden meydana gelir. Bunlar, tetrahedral tabaka ve oktahedral tabakadır (Şekil 2.1). Oktahedral tabaka, içinde alüminyum, demir ve magnezyum atomlarının oktahedral koordinasyonda sıralandığı yakın aralıkta istiflenmiş oksijen ve hidroksillerden oluşmuştur. İkinci yapısal birim olan silika tetrahedral tabaka (SiO_4), dört oksijen veya hidroksil iyonlarına eşit mesafede bulunan silikon atomunun merkezde olduğu tetrahedron biçimde sıralanma ile oluşur (Murray, 2009). Tetrahedron halkaları iki-boyutlu tabaka üzerinde, ortak kullanılan oksijen atomları sayesinde diğer halkalara bağlanır, böylece levha şeklindeki silika tetrahedral tabaka ortaya çıkar (Ray, 2013).



Şekil 2.1. Üstte: bir alümina oktahedron ve bir alümina oktahedral tabaka. Altta: bir silika tetrahedron ve bir tetrahedral tabaka (Theng, 2012).

Silika tetrahedral tabaka (T) ve oktahedral tabaka(O) tepedeki oksijen veya hidroksil atomlarını ortak kullanarak birleşir. Tabakalar arasındaki birleşme zayıf elektrostatik ve van der Waals etkileşimleri yoluyla araya giren katyonlar ve su

molekülleri ile sağlanır. Bir tetrahedral tabakanın bir oktahedral tabaka ile birleşmesiyle oluşan killer, 1:1 kil mineralleri (T-O) olarak isimlendirilirler. Kaolen bu tip killerdendir. İki tetrahedral tabaka arasına bir oktahedral tabakanın yerleşmesiyle oluşan killer, 2:1 kil mineralleri (T-O-T) olarak isimlendirilirler. Smektitler (Şekil 2.2) bu tip yapıda killerdir (Boulet et al., 2006).

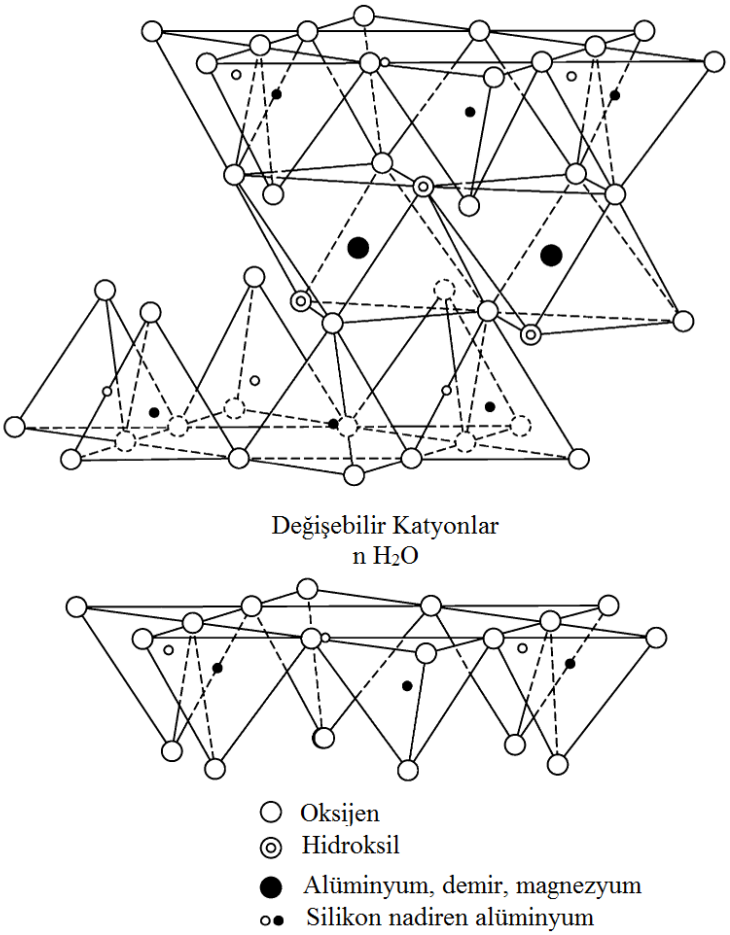
Oktahedral ve tetrahedral katyonlar, diğer bazı elementlerle değişebilir ancak bu yeni katyonların yapıya sığabilmesi için uygun boyutta olması gerekir. Örneğin Si^{4+} ile Al^{3+}, Al^{3+} ile Mg^{2+} ve Mg^{2+} ile Li^{+} değişebilir. Bu olay, "izomorfik sübstitüsyon" olarak adlandırılır ve kil minerallerinin bazı çok önemli özelliklerinin sorumlusudur. Çünkü değişen katyonlar farklı bir yüke sahip olabilir (genellikle daha düşük değerlikte olurlar) ve başlangıçta nötr olan kil tabakası sonrasında net bir negatif yük kazanabilir. Bu fazlalık negatif tabaka yükü, tabaka yüzeylerine katyonların (Na^{+}, Ca^{2+} gibi) adsorpsiyonu ile dengelenir. Ancak katyonlar kristalin iç kısımlarına yerleşemeyecek kadar büyüktür (Hrachová et al., 2007; Szabó, 2004). Sulu ortamda, tabaka yüzeyinde bulunan ve yük dengesini sağlayan bu katyonlar başka katyonların ortamda var olması durumunda onlarla kolayca değişebilir. Bu özelliklerinden dolayı onlara değişebilir katyonlar denir.

Bir kildeki değişebilir katyonların miktarı analitik olarak belirlenebilir. Bu miktar, 100 gram (veya 1 gram) kuru kilin adsorpladığı katyonun miliekivalent değeri (meq/100g) olarak ifade edilir ve "katyon değişim kapasitesi (KDK)" olarak adlandırılır (Yener et al., 2012; Szabó, 2004). Katyon değiştirme kapasitesi, kil minerallerinin endüstriyel kullanımları ile ilgili en önemli parametrelerden birisidir (İpekoğlu vd., 1997). Katyon değişim kapasitesinin belirlenmesi için çeşitli yöntemler vardır, metilen mavisi adsorpsiyonu da bu yöntemlerden bir tanesidir (Yukselen and Kaya, 2008; Yener et al., 2012).

2.2. Killerin Organik Maddeler ile Modifikasyonu (Organokiller)

Kil minerallerinin değiştirilmesi (modifikasyonu) ilgi çeken bir konudur çünkü yeni malzemelerin oluşturulmasına ve yeni uygulamalara olanak sağlar. Killeri ve kil minerallerini değiştirmek için, adsorpsiyon, inorganik ve organik katyonlarla iyon

değişimi, organik ve inorganik anyonların bağlanması (özellikle kenarlara), asitlerle reaksiyon, değişik türde poli(hidrokso metal) katyonları ile sütunlama, tanecik-içi veya tanecikler-arası polimerizasyon, dehidroksilasyon ve kalsinasyon gibi birçok yöntem kullanılabilir (de Paiva et al., 2008).



Şekil 2.2. Smektit mineral yapısı (Murray, 2009).

Kil mineralinin tabakaları arasına organik moleküllerin eklenmesi konusundaki araştırmalar 1920'li yıllarda (1913 yılında X-ışını kırınımının (XRD) kullanılmaya başlanmasından sonra) başlamıştır (de Paiva et al., 2008). İyon değişimi işleminde, sulu çözelti içinde kilin tabakaları arasında bulunan orjinal katyonlar organo-katyonlarla değiştirilir (Annabi-Bergaya, 2008). Bu işlem yüzey kimyasını değiştirmek ve tabakalar arasındaki boşluğu artırmak amacıyla yapılır. İyon değişimi için en çok kullanılan

katyonlar alkilamonyum iyonlarıdır. Ancak sülfonyum ve fosfonyum gibi "onyum" tuzları da kullanılmaktadır (Pavlidou and Papaspyrides, 2008).

Tabakaların arasındaki boşluklarda (galeri), "onyum" iyonlarının katyonlarla değişebilmesi için silikatın sulu çözelti içinde şişmesi gerekir. Bu nedenle galerilerde alkali katyonların olması tercih edilir. Çünkü iki veya daha fazla değerlikli katyonlar suyun kili şişirmesini engeller. Doğal killer, kalsiyum (Ca^{2+}) gibi iki değerlikli katyonlar içerebilir ve bu yüzden "onyum" tuzları ile katyon değişimi yapmadan önce, sodyum (Na^{+}) gibi tek değerlikli iyonlarla değiştirme işlemi yapmak gerekir (Pavlidou and Papaspyrides, 2008).

Orjinal tabakalı silikatlar sulu Na^{+} veya K^{+} iyonları içerir ve hidrofiliktir. Bu nedenle tabakalı silikatlar saf hallerinde sadece poli(etilen oksit) veya poli(vinil alkol) gibi hidrofilik polimerler ile karışabilir. Tabakalı silikatların diğer polimerlerle karıştırılabilmesi için normalde hidrofilik olan silikat yüzeyi organofilik yapılmalıdır (Ray and Okamoto, 2003). Organik katyonlar silikat yüzeyinin yüzey enerjisini düşürürler ve polimerlerle ıslanabilirliğini geliştirirler.

Organokiller, atık su arıtımında da kullanılabilir. Organo bentonitler, organofilik yüzey özeliği kazandığından, su içerisindeki polar ve iyonik olmayan organik kirleticilerin adsorpsiyonunda doğal bentonitlere göre daha etkilidir (Yıldız vd., 2006).

Organokillerin birçok çeşidi ticari olarak bulunabilmektedir (Cloisite®, Nanofil®, Nanomer® vs.). Başlıca üretici firmalar arasında; Laviosa Chemica Mineraria, Nanocor, Southern Clay Products, Süd Chemie ve Elementis Specialites bulunmaktadır (de Paiva et al., 2008).

2.3. Bentonit

Bentonit, esas minerali montmorillonit olan killer için yaygın ve ticari olarak kullanılan bir terim olup en az %85 montmorillonit (MMT) içeren yumuşak koloidal özellikli bir alüminyum hidrosilikattır (İpekoğlu vd., 1997). Bentonitler yapısındaki ana mineral olan montmorillonitin yanında kuvars, mika, feldispat, pirit, kireçtaşı gibi safsızlıklar içerirler.

Dünya toplam bentonit üretiminin büyük bir kısmı ABD gerçekleştirmektedir. ABD'nın yanısıra Yunanistan, İspanya, İtalya, Japonya, Güney Afrika, Romanya ve Türkiye'de de küçük miktarlarda üretim yapılmaktadır. Ülkemizin, bentonit ve sepiyolit bakımından büyük yataklara sahip olduğu bilinmekle beraber bunların birkaçı fiilen işletilmektedir. Bu minerallerin çokluğu, kolay elde edilebilir olması ve düşük maliyetleri onların gelecekte de kullanılacağını garantilemektedir (Bilgiç, 2005). Bentonit; demir cevheri peletlenmesi, döküm kumu bağlayıcısı, seramik, deterjan, gübre ve boya üretimi, kedi altlığı yapımı, yağ rafinasyonu, sondaj çamuru eldesi, baraj ve çöp depolama alanlarının sızdırmazlığının sağlanması, şarap ve meyve sularının berraklaştırılması, kompozit malzeme uygulamalarında kullanılan organik killerin eldesi, nem tutucu, nükleer atıkların depolanması ve atık sudan çeşitli zararlı bileşiklerin adsorpsiyonu gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Demirel vd., 1995; Çinku vd., 2010).

Viskozite, jelleşme, şişme ve yüksek katyon değiştirme özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan bentonitler, yüksek şişme ve viskozite sergileyen Na-bentonit, ara bentonit (Na-Ca bentonit) ve düşük şişme ve viskoziteli Ca-bentonit olarak sınıflandırılmaktadırlar (Çinku vd., 2010).

Bentonitlerin zenginleştirilmesi genellikle sulu ortamlarda, daha çok boyut farkından yararlanılarak yapılan, bentonitlerin ve ona eşlik eden ekonomik değeri olmayan minerallerin birbirinden ayrılması işlemlerini ifade etmektedir. Su içerisinde dağıtıldıklarında, 2 mikron ve çok daha küçük boyutlara geçen bentonit tanecikleri askıda kalırken, iri boyutlarda kalan; kuvars, feldspat, kalsit, manyetit vs. gibi safsızlıklar ise çökerler ve süspansiyonun alt kısmından toplanırlar. Bu işlem dekantasyon olarak adlandırılmakta olup, hidrosiklon ve santrifüjlü ayırıcılarla çöktürme işlemine göre daha basit yapıdadır (Çinku vd., 2010).

BÖLÜM 3

POLİMER/TABAKALI SİLİKAT NANOKOMPOZİTLER

Uluslar arası standardizasyon kurumuna göre kompozit maddeler, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iki veya daha fazla maddenin birleşiminden oluşan çok fazlı katılardır. Kompozit maddelerde genellikle, bir faz devamlıdır ve matris olarak adlandırılır. Diğer faz ise güçlendirici maddedir ve dağılmış faz olarak isimlendirilir (Ke and Stroeve, 2005).

Geleneksel olarak polimerik maddelere, nihai ürünün özelliklerini geliştirmek veya basitçe maliyeti düşürmek için sentetik veya doğal inorganik bileşikler katılır. En bilinen dolgu maddeleri tanecik (örn. $CaCO_3$), lif (örn. fiberglas) veya tabaka-şekilli (örn. mika) yapıda olurlar. Ancak dolgulanmış veya güçlendirilmiş polimerik maddeler birçok alanda yaygın olarak kullanılmasına rağmen, bu dolguların eklenmesinin elde edilen malzeme üzerinde ağırlık artışı, kırılganlık ve matlık gibi bazı kötü etkilerinin olduğu sıklıkla bildirilmiştir (Pavlidou and Papaspyrides, 2008). Geleneksel dolgulu polimerlerde organik ve inorganik bileşenler arasındaki güçsüz fiziksel çekim ve mikrometre boyutundaki tanecikler, daha zayıf malzemelerin elde edilmesine neden olmaktadır (Pan et al., 2004). Diğer taraftan yeni bir kompozit sınıfı olan nanokompozitlerde, dağılmış taneciklerinin en az bir boyutu nanometre ölçüsünde olmalıdır (Alexandre and Dubois, 2000).

3.1. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlanması

Günümüzde polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerin hazırlanmasında üç metot kullanılmaktadır. Bunlar yerinde (in situ) polimerleşme yöntemi, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ve eriyik araya katılma yöntemidir.

3.1.1. Yerinde (*in situ*) polimerleşme yöntemi

Yerinde (*in situ*) polimerleşme, polimer-kil nanokompozit sentezlemede kullanılan ilk metottur. Bu yöntemde değiştirilmiş tabakalı silikat bir sıvı monomer veya monomer çözeltisi ile şişirilir. Monomer tabakalı silikatın galerileri içine yerleşir ve burada polimerleşme reaksiyonu meydana gelir. 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 tabaka tabaka dağılır, elde edilen madde düzensiz yapıdadır (Pavlidou and Papaspyrides, 2008).

Kompozitlerin yerinde (*in situ*) polimerleşmesinde, nano taneciklerin oluşumu ve polimerleşme reaksiyonu aynı sistem içinde ve aynı zamanda meydana gelir (Ke and Stroeve, 2005).

3.1.2. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi

Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi iyi derecede moleküler karışma sağlayan ve madde hazırlama ve işlemede yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Eriyik araya katılmada karşılaşılan bazı problemler, eğer nanotanecikler ve polimer çözeltide çözülebiliyorsa, bu yöntem sayesinde aşılır. Ancak çözücü kullanımı ve çözücünün geri kazanımı maliyeti artırır (Kango et al., 2013). Tabakalı silikatlarda, tabakaları bir arada tutan kuvvetler oldukça zayıf olduğundan uygun bir çözücüde kolaylıkla dağıtılabilirler. Bu yöntemde organokil veya kil, polimeri de çözebilen uygun bir çözücü (su, toluen veya kloroform gibi) içinde tabakaları tek tek ayrılacak şekilde dağıtılır. Daha sonra bu çözeltiye eklenen polimer, kil tabakaları arasına yerleşir. En son aşamada genellikle vakum altında veya çöktürme ile çözücü uzaklaştırılır ve kil tabakaları polimer matriste dağılarak nanokompozit yapıyı oluşturur (Pavlidou and Papaspyrides, 2008).

3.1.3. 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 (Lee and Lee, 2004). Bu işlem

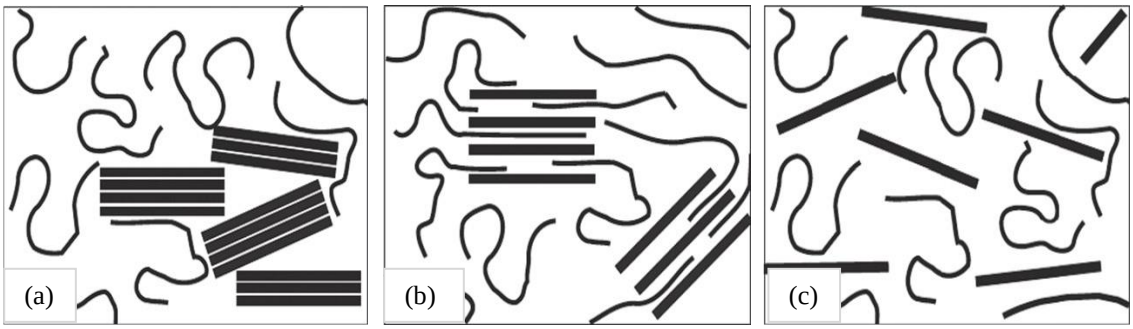
sonucunda tek tabaka olarak dağılmış veya araya eklenmiş yapıda nanokompozitler elde edilir. Yerinde polimerleşme ve eriyik araya katılma yöntemleri ticari olarak daha çok tercih edilen polimer/kil nanokompozit hazırlama yöntemleridir. Atık açısından bakıldığında eriyik araya katılma yönteminde çözücü kullanılmaması endüstriler için daha çevre dostu ve daha ekonomik bir seçenektir (Ray and Bousmina, 2005). Bazı çalışmalarda üretilen nanokompozitlerin hazırlanma yöntemleri ve karakterizasyon teknikleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Farklı polimer/kil nanokompozitler, hazırlama yöntemleri ve karakterizasyonları.

Nanokompozit	**Yöntem**	**Karakterizasyon**	**Referans**
PVC/ organo-mmt	Eriyik araya katılma yöntemi	XRD, TEM, TGA, ^{1}H-NMR, konik kalorimetri	Liang et al., 2003
Naylon 6/Nanofil 804 (ticari organo-mmt)	Eriyik araya katılma yöntemi	XRD, TEM, TGA, DSC	Picard et al., 2007
PVC/mmt ve PVC/ organo-mmt	Çözeltilerin birleştirilmesi (çözücü: THF)	XRD, TEM, TGA	Wang and Wilkie, 2002
Polietilen oksit/Cloisite® 25A ve Polimetil metakrilat/ Cloisite® 25A (ticari organo-mmt)	Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi (çözücü: metilen klorür)	XRD, TEM	Kim et al., 2005
Polimetil metakrilat/smektit kil ve Polistiren/smektit kil	Yerinde (*in situ*) polimerleşme yöntemi	XRD, TEM	Okamoto et al., 2000
Poliüretan/organo-mmt	Yerinde (*in situ*) polimerleşme yöntemi	SEM, XRD, TGA	Rehab and Salahuddin, 2005

3.2. Polimer/Tabakalı Silikatların Sınıflandırılması

Her polimer ve tabakalı silikat karışımı bir nanokompozit oluşturmaz. Eğer polimer silikat yapraklarının arasına girmez ise faz-ayrılmış bir kompozit oluşur ve bu kompozitin özellikleri geleneksel mikrokompozitlerle aynı seviyede olur. Geleneksel polimer-dolgu sınıfının ötesinde, hazırlama metoduna, bileşenlerin (polimer matris, tabakalı silikat ve organik katyon) doğasına bağlı olarak üç tip kompozit elde edilebilir (Şekil 3.1.); (*i*) faz-ayrılmış mikrokompozit, (*ii*) araya katılmış (intercalated) nanokompozit ve (*iii*) tek tabaka halinde dağılmış (exfoliated veya delaminated) nanokompozit (Alexandre and Dubois, 2000).



Şekil 3.1. (a) Polimer/tabakalı silikat mikrokompozit, (b) araya katılmış polimer/kil nanokompozit, (c) tek tabaka halinde dağılmış nanokompozit (Bergaya et al., 2013).

Araya katılmış yapılar bir veya daha fazla polimer zincirinin silikat tabakaları arasında uzanması ile oluşur. Tabakalar arasındaki uzaklık 20–30 Å'dan daha azdır. Tek tabaka halinde dağılmış yapılarda ise kil tabakaları birbirinden iyi bir şekilde ayrılmıştır ve bağımsız olarak sürekli polimer matrisinde dağılmıştır. Bu durumda polimer kil tabakalarını 80–100 Å veya daha fazla ayırır. Tek tabaka olarak dağılmış (exfoliated veya delaminated) yapılar özel ilgi çekmektedir çünkü bu yapılar tüm tabakaları polimer için ulaşılabilir yaparak polimer-kil etkileşimini maksimuma çıkarırlar (Pavlidou and Papaspyrides, 2008; Alexandre and Dubois, 2000).

3.3. Polimer/Tabakalı Silikatların Özellikleri ve Karakterizasyon Yöntemleri

Farklı araştırmacılar nanokompozitlerin karakterizasyonunda, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı tünel mikroskobu (STM), Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), küçük açı x-ışını saçınımı (SAXS), nükleer manyetik rezonans (NMR), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu (SEM/TEM) ve X-ışını difraktometresi (XRD) gibi çok çeşitli ekipman ve teknikler kullanmıştır (Raman et al., 2012). Bunlar arasında nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonunda en yaygın kullanılanları, birbirlerini tamamlayıcı nitelikte olan XRD ve TEM'dir.

XRD, basitliği ve kolay ulaşılabilirliği nedeniyle nanokompozit yapısını ve bazen de polimer eriyik araya katılma kinetiğini araştırmada en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu teknik Bragg yasasını ($\sin\theta=n\lambda/2d$; burada λ, dalga boyu, d, tabakalar arasındaki bazal boşluk ve θ, difraksiyonel açıdır) kullanarak silikatın yapısal tabakaları arasındaki boşluğu belirlemeye olanak sağlar. Dağıtılmış silikat tabakalardan gelen bazal yansımaların pozisyonu, şekli ve şiddeti izlenerek nanokompozit yapısı tanımlanabilir (Pavlidou and Papaspyrides, 2008).

TEM, nanokompozitlerin iç yapısı hakkında kalitatif bir bilgi edinmemizi sağlar ve gerçek boşluk içinde ve sınırlandırılmış bir alanda morfoloji ve yapısal hatalar hakkında doğrudan fikir sahibi olmamızı sağlar. Silikat tabakaları, onları çevreleyen matrise (C, H ve N) göre daha ağır elementlerden (Al, Si ve O gibi) oluştuğundan, TEM görüntüsünde aydınlık alan üzerinde koyu bölgeler olarak görünürler (Pavlidou and Papaspyrides, 2008).

FTIR, çeşitli maddelerin yapısı ve farklı işlemlerden sonra oluşan kimyasal değişimler hakkında hızlı bilgi veren bir yöntem olduğundan oldukça kullanışlıdır (Pandey, 1999). Kil ve organokillerin (Xue et al., 2007; Madejová, 2003), kil/polimer nanokompozitlerin (Darder et al., 2003; Davis et al., 2003) karakterizasyonunda FTIR metodu kullanılmaktadır. FTIR, hızlı, ucuz, basit ve örneğe zarar vermeyen bir metotdur.

3.3. Polivinil klorür ve Poliimid Nanokompozitler

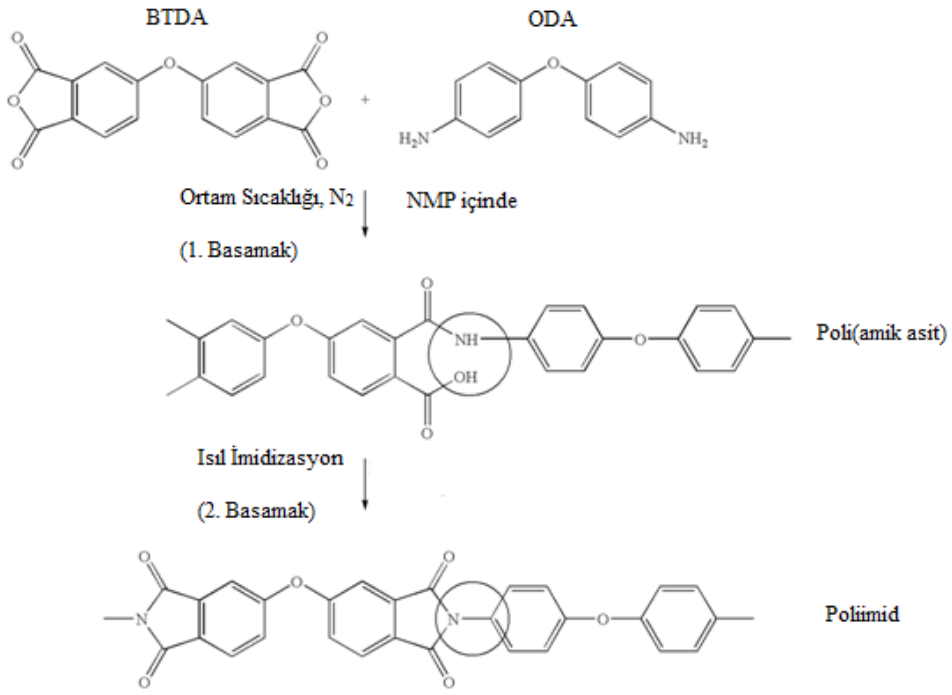
Polivinil klorür (PVC) günümüzde en çok kullanılan polimerlerden biridir. Özellikle inşaat yapı malzemeleri (atıksu boruları, pencereler vs.), ambalajlama, tıbbi aletler, elektrik kablolarının üretimi, otomotiv endüstrisi gibi alanda PVC vazgeçilmez malzemelerden biri haline gelmiştir. Nispeten düşük maliyetli olması, üretim sürecinin zaman içinde oldukça geliştirilmiş olması, bazı özelliklerinin (mekanik özellikler, çevre direnci vs.) değiştirilebilme olanağı PVC'nin en önemli avantajlarıdır (Sterzyński et al., 2010).

MMT/PVC nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu konusunda birçok çalışma yapılmıştır. MMT/PVC nanokompozitlerin hazırlanmasında, yerinde (*in situ*) polimerleşme (Yang et al., 2006; Gong et al., 2004), eriyik araya katılma (Ren et al., 2005; Sterky et al., 2009; Wan et al., 2003) ve çözeltilerin birleştirilmesi (Madaleno et al., 2010) gibi yöntemler kullanılmıştır.

Poliimidler, en önemli süper mühendislik malzemelerinden biri olarak değerlendirilmektedir. Isıl kararlılıktan dolayı yüksek sıcaklıklarda sahip olduğu üstün mekanik özellikler, kimyasal inertlik, yüksek aşınma ve radyasyon direnci, mükemmel elektrik yalıtım özellikleri poliimidleri, birçok alanda kullanılmaya uygun hale getirir (Agag et al., 2001; Demian et al., 2013). Ancak yaygın olarak kullanılan çözücülerde düşük çözünürlüğe ve yüksek yumuşama sıcaklığına sahip olmaları poliimidlerin işlenmesini zorlaştırır veya ticari anlamda varlığını sürdürebilmeleri için çok pahalıya malolmalarına neden olur (Liaw et al., 2012).

Poliimidler, birçok değişik sentez yöntemi kullanılarak elde edilebilirler. Bu yöntemlerden genellikle en yaygın kullanılanı iki basamaklı metotdur. Bu metoda göre öncelikle ortam koşullarında polar aprotik çözücü (n-metilpirolidon (NMP), n,n-dimetilformamid (DMF) veya n,n-dimetilasetamid (DMAc) gibi) içinde bir dianhidritle bir diaminin reaksiyonu sonucunda poli(amik asit) ürünü oluşur. İkinci adımda poli(amik asit), halka kapanması reaksiyonu (imidizasyon) ile dehidrasyona uğrayarak

poliimide dönüşür. İmidizasyon reaksiyonu, ısıl işlem uygulanmasıyla, kimyasal dehidrasyon ajanları eklenmesiyle veya azeotropik çözücüler kullanılmasıyla gerçekleştirilir (Kahraman, 2012; Gardner, 1998). Benzofenon-3,3',4,4'-tetrakarboksilik dianhidrit (BTDA) ve 4,4'-oksidianilin (ODA) monomerlerinin reaksiyonu ile NMP çözücüsü ortamında elde edilen, poli(amik asit) çözeltisinden ısıl imidizasyon yoluyla üretilen poliimidinin sentez akış şeması Şekil 3.2'te verilmiştir.



Şekil 3.2. BTDA-ODA polimidin sentez akış şeması

Isıl imidizasyon yönteminde poli(amik asit) bir yüzeye ince film olarak dökülür ve imidleşme sıcaklığına ısıtılır. Bu işlem hava veya inert gaz atmosferinde yapılabilir. İnert bir atmosfer ısıl oksidasyonu azaltır. Genellikle ısıl imidizasyon için çok adımlı bir ısıtma ve sabit sıcaklıkta bekletme programı uygulanır. Örneğin 1 saat 100 °C'de, ardından 1 saat 200 °C'de ve 1 saat 300 °C'de bekletmek, artakalan çözücünün uzaklaştırılması ve imidleşmenin tamamlanması için etkin bir ısıl yöntemdir (Gardner, 1998).

Daha önce MMT/PI nanokompozitlerin hazırlanmasında, yerinde (*in situ*) polimerleşme (Zhang et al., 2004; Liang et al., 2004), eriyik araya katılma ve poli(amik asit)'in MMT ile karıştırılması (Agag et al., 2001) gibi yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemlerden eriyik araya katılma yönteminde, MMT'in organofilik olarak değiştirilmesinde kullanılan organik bileşikler, poliimidin erime sıcaklığında ısıl kararlılıklarını koruyamadıklarından genellikle tercih edilmemektedir (Yudin et al., 2005). oMMT/poli(amik asit)'in ısıl imidizasyonunda da benzer sınırlamalar ile karşılaşılmaktadır.

BÖLÜM 4

TERS GAZ KROMATOGRAFİSİ

Ters gaz kromatografisi (TGK), dinamik bir sorpsiyon tekniği olarak değerlendirilebilir. Ters gaz kromatografisinin gaz kromatografisinden farkı, birincil ilgilenilen türlerin kolona enjekte edilen uçucu bileşiklerin (prob) değil, durağan faz olarak davranan ve kolona genellikle toz, lif veya film olarak doldurulan katı maddelerin olmasıdır. Yani analitik kromatografinin tersine ters gaz kromatografisinde incelenen, durağan faz olan katıdır. Bu yöntemde fazların rolleri değişmiştir ve ters gaz kromatografisi ismi de buradan gelmektedir (Thielmann, 2004; Santos and Guthrie, 2005).

4.1. Ters Gaz Kromatografisi Çalışma Prensibi ve Cihaz Özellikleri

Ters gaz kromatografisinde, kromatografi kolonu araştırılan madde (durağan faz) ile doldurulur ve özellikleri iyi bilinen uçucu test bileşikleri (problar) çok küçük derişimlerde kolona enjekte edilerek inert bir gaz akışı ile kolon boyunca taşınır (Ansari and Price, 2004). Tipik taşıyıcı gazlar helyum ve azottur. Gaz kaynağının yeterli saflıkta ve kurulukta olması önemlidir çünkü bazı adsorpsiyon süreçleri eser miktarda safsızlığa, özellikle de neme karşı son derece hassastır. Ters gaz kromatografisinde taşıyıcı gazın akış hızı da önemlidir. Akış hızının azaltılması ile genel olarak sistemin daha dengeye yakın olduğu söylenebilir. Ancak düşük akış hızları, daha uzun deney süreleri ve yayvan pikler elde edilmesi anlamına gelir. Buda alıkonma zamanı verilerinin doğruluğunu azaltabilir. Bu nedenle, deneylerin farklı akış hızlarında tekrarlanması ve optimum akış hızının kullanılması önerilir.

Enjeksiyonun ardından, prob molekülünün incelenen numune üzerinde adsorpsiyonu, ardından desorpsiyonu meydana gelir. Bu etkileşimler prob moleküllerinin kolonda bir müddet alıkonulmasına neden olur. Alıkonma zamanı, alev iyonlaşma (FID) veya ısıl iletkenlik (TCD) dedektörleri gibi tipik kromatografi dedektörleri ile ölçülür. FID, daha yüksek bir hassaslık avantajına sahiptir ama temel

olarak organiklerle sınırlıdır. TCD ise daha esnek ve çok yönlüdür ama hassasiyeti çok sınırlıdır (Thielmann, 2004).

Ters gaz kromatografisinde kolona doldurulan katı maddenin hangi özellikleri bilinmek isteniyorsa ona göre problar kullanılır. Problar kimyasal bileşimlerine bakılarak seçilir. Örneğin apolar molekül yapısındaki problar yüzeyin dağılım etkileşimlerini, asidik veya bazik polar problar ise yüzeyin spesifik etkileşimlerini incelemede kullanılırlar (Calhoun et al., 2006). Verilen deney koşullarında her probun alıkonma zamanı farklıdır. Alıkonma zamanı, probun kolondan çıkması için gereken süredir ve prob ile incelenen katı arasındaki etkileşimin kuvvetine bağlıdır. Belirlenmesi gereken bir diğer özellik çalışılan deney koşullarında sistemin ölü zamanıdır. Ölü zaman, prob molekülünün hiç bir etkileşime girmeksizin, kolon boyunca seyahati için gereken süredir. Bu zaman direk olarak ölçülemediğinden benzer yapıya sahip bir başka prob kullanılarak belirlenir. Ölü zaman belirlemede kullanılan probun deney koşullarında kolonla hiç etkileşime girmemesi veya ihmal edilebilecek kadar az etkileşime girmesi ve taşıyıcı gazla birlikte kolondan hızla çıkması gerekmektedir. Ölü zaman ölçümünde en yaygın kullanılan prob molekülü metandır ama dedektör ve adsorban sistemine bağlı olarak argon, azot veya hidrojen de kullanılabilir. Alıkonma zamanından, ölü zamanın çıkarılması ile net alıkonma zamanı verileri elde edilir.

Ters gaz kromatografisinde dolgulu veya kapiler kolonlar kullanılabilir. Polimerik durağan faz kolona üç şekilde konulabilir; (*i*) Kromatografik kapiler kolonun iç kısmı ince bir polimer filmle kaplanabilir. Bu yöntemin avantajı oldukça tekdüze bir polimer kaplama elde edilebilmesidir. (*ii*) İncelenecek polimer, uygun bir çözücüde çözüldükten sonra, çözücünün yavaş buharlaştırılmasıyla inert destek tanecikleri üzerine çökelir. Kuruma işleminden sonra üzerinde polimer kaplı olan destek tanecikleri kolona yerleştirilir, böylece paket kolon hazırlanmış olur. En yaygın kullanılan destek katıları Chromosorb, Teflon, silikat tozu ve cam boncuklardır. Ancak kaplama kalınlığı her zaman tekdüze değildir, bu da çeşitli sorunlara neden olur. (*iii*) Polimer toz haline getirilerek belirli bir tanecik boyut aralığında doğrudan da kolona doldurulabilir.

Paslanmaz çelik, bakır, cam ve polimer gibi çeşitli malzemelerden yapılmış kolonlar kullanılabilir. Ancak probların istenmeyen adsorpsiyonunu azaltmak için kolonun iç duvarının olabildiğince inert olması gerekir. Kullanılan kolonun boyutları

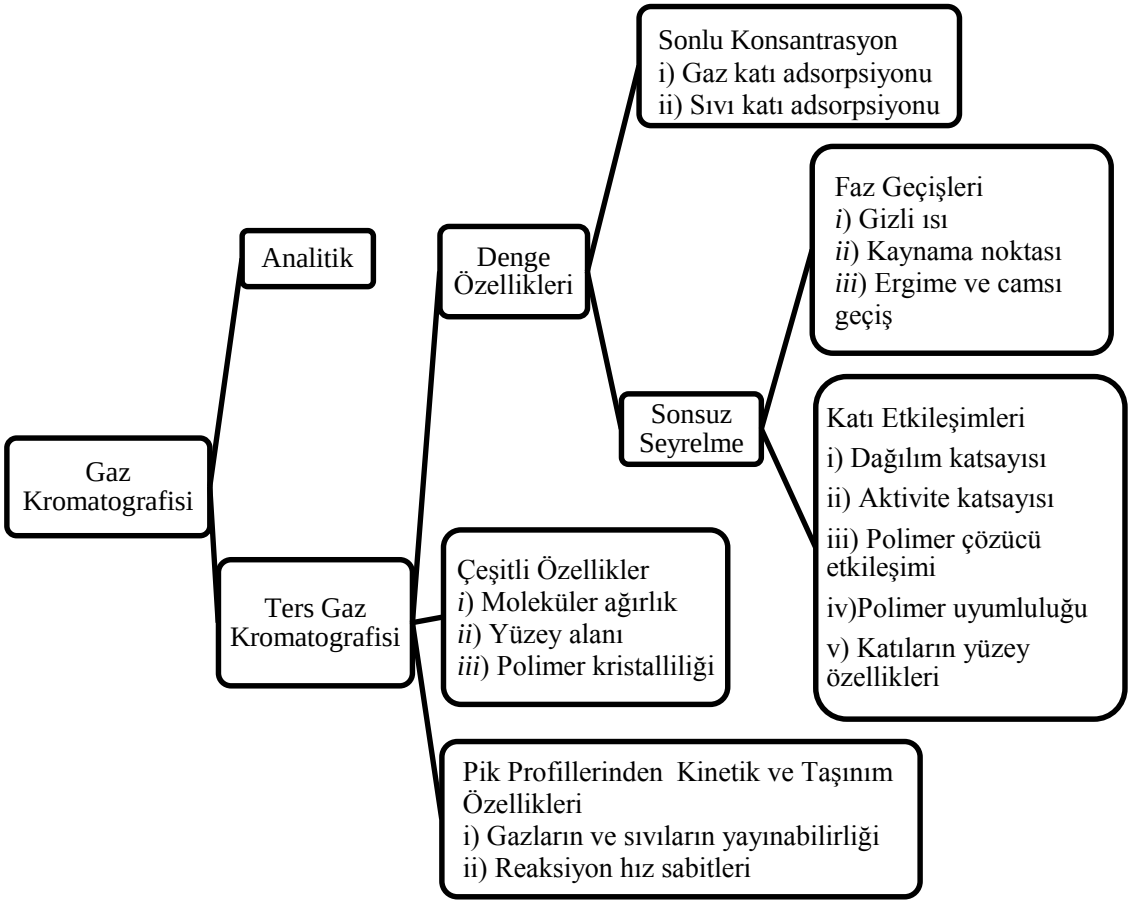
çalışılan maddenin özelliklerine bağlıdır. Kolon uzunluğu 10 cm'den, aşağı yukarı 400 cm'e kadar değişebilir. Kolonun iç çapı ise 2 ile 7 mm arasında değişebilir. Gaz faz difüzyon etkilerini minimuma indirmek için genellikle küçük kolon çapları tercih edilir. Ancak kolona küçük tanecik boyutunda maddeler doldurulacaksa, büyük bir basınç düşüşünden kaçınmak için daha geniş çaplı kolonların kullanılması faydalı olacaktır (Voelkel et al., 2009; Thielmann, 2004)

Ters gaz kromatografisinden elde edilen verilerin kalitesi, kullanılan cihazın teknik inceliklerine son derece bağlıdır. Kolon fırın sıcaklığının ve taşıyıcı gaz akış hızının istenilen değerde ve sabit tutulabilmesi, enjekte edilen prob miktarının tekrarlanabilir olması ve probun doğru şekilde buharlaştırılarak kolona verilmesi ve dedektörün hassasiyeti çok önemlidir.

Ters gaz kromatografisi ile bir maddenin özelliklerinin incelenmesi için izlenilen yol: (*i*) ekipmanın temin edilmesi; (*ii*) numune hazırlanması; (*iii*) verilerin düzeltilmesi; (*iv*) fizikokimyasal parametre ile alıkonma verilerini birbirine bağlayan fizikokimyasal model ve (*v*) çalışılan maddenin ilgilenilen özelliğini tanımlayan parametrelerin hesaplanmasıdır (Voelkel et al., 2009).

Ters gaz kromatografisi, sonsuz seyrelmede ve sonlu derişimde olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilebilir. Sonsuz seyrelmede, çok küçük miktarda prob buharı kolona enjekte edilir. Enjekte edilen miktar o denli küçüktür ki prob moleküllerinin birbirleriyle olan etkileşimi ihmal edilir ve tek tabakalı adsorpsiyonda sadece katı ile prob molekülleri arasındaki etkileşim hesaba katılır. Bu koşullar altında Henry yasası uygulanabilir ve adsorplanan prob oranı dolayısıyla alıkonma hacmi, prob konsantrasyonundan bağımsızdır (Gutierrez et al., 1999). Sonsuz seyrelmede çalışıldığında elde edilen verilerden incelen maddenin yüzey karakteristiği (yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeni, adsorpsiyon entalpisi ve entropisi, asit/baz sabitleri) aynı zamanda polimerlerin etkileşim parametreleri ve ısıl hal değişiklikleri hesaplanabilir (Nastasović and Onjia, 2008; Sun and Berg, 2003). Sonlu derişim deneylerinde ise, bilinen miktarda prob katı yüzeyini kaplayacak şekilde kolona enjekte edilir ve eğri kromatografik pikler elde edilir. Bu yöntem pik şekillerinden, adsorsiyon izotermleri, izosterik adsorpsiyon ısısı ve adsorpsiyon enerjisinin belirlenmesine olanak

sağlar (Nastasović and Onjia, 2008; Voelkel et al., 2009).Ters gaz kromatografisinde ile çalışılabilecek parametre ve olaylar Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Ters gaz kromatografisi ile fizikokimyasal çalışmalar (Sen, 2005)

4.2. Ters Gaz Kromatografisinin Avantajları

Ters gaz kromatografisi,katıların yüzey özelliklerinin çalışılmasında 50 yılı aşkın bir süredir başarıyla uygulanmaktadır (Ylä-Mäihäniemi et al., 2008). Polimerik sistemlerin yararlı özelliklerinin belirlenmesinde, katı yüzeyleri, arayüzeyleri ve ara fazlarının öneminin giderek daha fazla anlaşılması, ters gaz kromatografisinin daha da gelişmesine olanak sağlamıştır. TGK, polimer harmanların, kompozitlerin ve çok

bileşenli polimerik sistemlerin farklı bileşenlerinin etkileşim potansiyelinin değerlendirilmesi için önemli bir tekniktir. TGK deneylerinden elde edilen veriler, elverişli maddelerde, renk gelişimi, parlaklık, mekanik ve ısıl özellikler, reolojik özellikler ve yapışma gibi gözlemlenebilen performans kıstaslarıyla doğrudan ilişkilidir.

Katıların yüzey özelliklerinin belirlenmesinde birçok yöntem mevcuttur. Ters gaz kromatografisi de en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. TGK'nın diğer yöntemlere göre avantajları aşağıda verilmiştir.

1. Sıcaklık etkilerini çalışmak kolaydır (TGK deneyleri fark edilebilir sıcaklık aralıklarında yürütüldüğünden, termodinamiksel etkileşimlerin sıcaklığa bağlılığı belirsiz olmaktan çıkar);
2. Hem kimyasal adsorpsiyon hem de fiziksel adsorpsiyon çalışılabilir;
3. Katı ile prob arasında meydana gelen güçlü etkileşimler ölçülebilir (kuvvetli etkileşimler temas açısı ölçümleriyle karakterize edilemez);
4. Temas açısı ölçümlerinde sorun yaratan nano-pürüzlülük ve yüzey heterojenliği, TGK için sorun teşkil etmez;
5. Diğer metotlara göre daha az zaman gerektirir;
6. TGK'nın, güvenilir ve çok yönlü bir metot olmasının yanında, örnek hazırlama diğer metotlara nispeten daha kolaydır. Numunenin incelenmeden önce vakum altında degaz yapılmasına ihtiyaç yoktur;
7. TGK'da pahalı ekipmanlara ihtiyaç yoktur. Ticari olarak elde edilebilen gaz kromatografi cihazları kullanarak ölçümler yapmak mümkündür (Santos and Guthrie, 2005; Charmas and Leboda, 2000).

4.3. Ters Gaz Kromatografisi ile Yapılan Bazı Çalışmalar

Ters gaz kromatografisi ile daha önce, kaolen (Saada et al., 1995), smektit (Bilgiç et al., 2010; Tamayo et al., 2012), illit (Saada et al., 1995), attapulgit (Boudriche et al., 2012; Boudriche et al., 2011), sepiyolit (Lazarević et al., 2009) gibi çeşitli kil türlerinin yüzey özellikleri incelenmiştir.

Son yıllarda, polieter imid (Çakar and Cankurtaran, 2005), polietilen (Uhlmann and Schneider, 2002), polibütilen tereftalat (Santos et al., 2002), polietilen oksit (Al-

Saigh, 1999) tersiyer amin metakrilatlara dayalı suda çözünebilen diblok kopolimerler (Topaloğlu-Yazıcı et al., 2008) gibi polimerlerin ve silika/polipirol (Perruchot et al., 1997), rektorit/termoplastik poliüretan (Ma et al., 2008), montmorillonit/polietilen (Picard et al., 2007), montmorillonit/polipirol (Boukerma et al., 2006; Mravčáková et al., 2006) gibi çeşitli polimer nanokompozitlerin ve organik kil bileşenlerinin özelliklerinin incelenmesinde de ters gaz kromatografisi sıklıkla kullanılmaktadır.

4.4. Katıların Bazı Yüzey Özelliklerinin Ters Gaz Kromatografisi ile İncelenmesi

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

TGK, katıların yüzey enerjileri ve asit-baz özelliklerinin çalışılmasında kullanıldığında genellikle sonsuz seyrelme bölgesinde çalışılır. Böylece prob-prob etkileşimleri ihmal edilebilir çünkü prob tarafından katı yüzeyin kaplanması çok düşük düzeydedir. Sadece katı-prob etkileşimi hesaba katılır.

Ters gaz kromatografisindeki en temel değer net alıkonma hacmidir. Sonsuz seyrelmede net alıkonma hacmi, enjekte edilen prob buharının kolondan çıkması için gereken taşıyıcı gaz miktarıdır (Sun and Berg, 2003). Net alıkonma hacmi (V_N) aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$V_N = F_o \cdot \frac{T}{T_o} \cdot \frac{3}{2} \left[\frac{\left(P_g / P_ç\right)^2 - 1}{\left(P_g / P_ç\right)^3 - 1} \right] \cdot \left(t_A - t_0\right) \qquad (4.1)$$

Burada, t_A probun kolondaki kalış süresi, t_o ise kolondaki katı ile etkileşimi olmayan maddenin (marker) kalış süresidir. P_g ve $P_ç$, sırasıyla kolon giriş ve çıkış basınçlarıdır, T/T_o oranı ise akış hızı oda sıcaklığında (T_o) ölçüldüğünden, kolon sıcaklığındaki (T) akış hızı değerine geçmek için kullanılır. Taşıyıcı gazın kolon çıkışında ve oda sıcaklığında ölçülen akış hızı ise F_o ile ifade edilmiştir (Aşkın and Bilgiç, 2005).

Katıların yüzey serbest enerjileri, endüstrideki çeşitli uygulama ve süreçler için anahtar rol oynamaktadır. Örneğin, kompozitlerde ve kaplamalarda bileşenlerin birbiriyle uyumluluğunda 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 yapışıcılarla 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 et al., 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. 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 and Guthrie, 2005).

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{sp} \qquad (4.2)$$

Ters gaz kromatografisi ile yüzey dağılım serbest enerjisinin hesaplanmasında çeşitli metotlar vardır ama bunlardan iki tanesi çok yaygın olarak kullanılır. Bunlar, Dorris-Gray ve Schultz metotlarıdır (Shi et al., 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 et al., 2008).

Schultz metoduna göre bir sıvı *n*-alkan serisi prob olarak kullanılır. Karbon sayısı n olan bir probun adsorpsiyon dağılım serbest enerjisi (ΔG^{ads}) onun net alıkonma hacmi ile ilişkilidir.

$$\Delta G^{ads} = -RT.\ln (V_{N,n}) + C \qquad (4.3)$$

Burada, $V_{N,n}$, karbon sayısı n olan n-alkan probunun 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) aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_S^d . \gamma_L^d} \qquad (4.4)$$

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 enerjisi adhezyon işi ile ilişkisi aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$-\Delta G^{ads} = N \,.\, a.\, W_a \qquad (4.5)$$

Eşitlik 4.5'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 4.3 ve 4.4'ün eşitlik 4.5 ile birleştirilmesiyle,

$$RT \,.\, \ln(V_{N,n}) = 2N.\, a \,.\, \sqrt{\gamma_S^d} \,.\, \sqrt{\gamma_L^d} + C' \qquad (4.6)$$

eşitliği elde edilir. Sıvı n-alkan serisi için $RT.\ln(V_{N,n})$'e karşı $a.\sqrt{\gamma_L^d}$ 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.

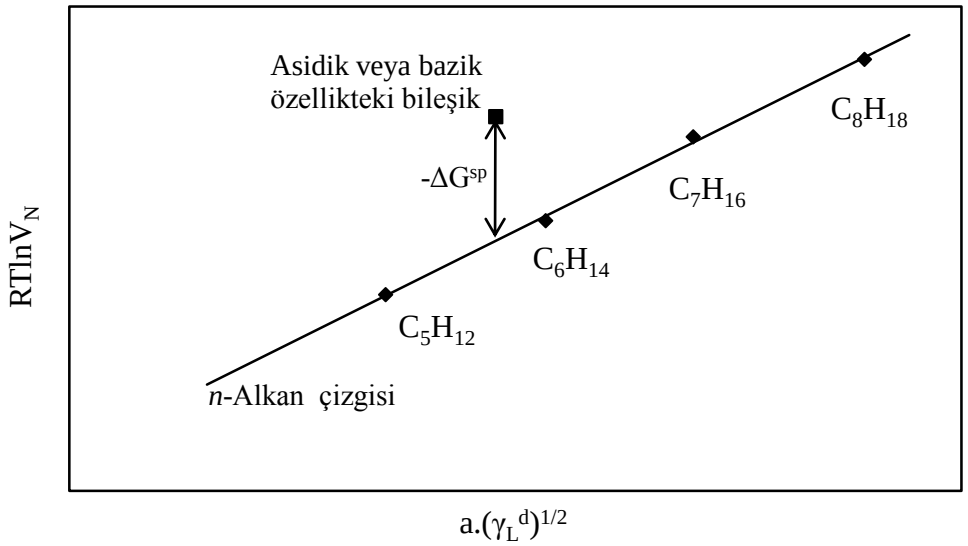
Herhangi bir prob için adsorpsiyon serbest enerjisi, dağılım bileşeni (ΔG^d) ve asit-baz bileşeninden (ΔG^{sp}) oluşur.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^d + \Delta G^{sp} \qquad (4.7)$$

$$\Delta G^{sp} = -\, RT.\ln\left(\frac{V_N}{V_{N_{ref}}}\right) \qquad (4.8)$$

Alkan problarda, $\Delta G^{\circ} = \Delta G^d$'dir. Çünkü polar etkileşim olmadığından $\Delta G^{sp}=0$'dır. Adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik bileşeni (ΔG^{sp}), probun elektron

verme/kabul etme yeteneği ile ilişkilidir (Lindsay et al., 2007). Polar bileşiklerin ΔG^{sp} değerlerini elde etmek için her probun (*n*-alkanlar da dahil) $a.\sqrt{\gamma_L^d}$ değerine karşı $RT.\ln(V_N)$ değeri grafiğe geçirilir. *n*-Alkanlar nötr olduğundan ve sadece dağılım etkileşimine sahip olduklarından doğrusal bir ilişki elde edilir. Eşitlik 4.8'de V_N, asidik veya bazik özellikteki organik bileşiğin net alıkonma hacmi, $V_{N_{ref}}$ ise, n-alkan doğrusundaki varsayımsal net alıkonma hacmidir. Şekil 4.2'de *n*-alkan çizgisi ile asidik ya da bazik özellikteki organik bileşiğin bulunduğu nokta arasındaki dikey uzaklık, o organik bileşiğin $-\Delta G^{sp}$ değerini verir. Adsorpsiyon entalpisinin spesifik bileşeni (ΔH^{sp}), ΔG^{sp}'nin sıcaklıkla ilişkisinden belirlenebilir (eşitlik 4.9).



Şekil 4.2. $RTInV_N$'e karşı $a.\sqrt{\gamma_L^d}$ grafiğinde γ_s^d ve ΔG^{sp}'nin belirlenmesi.

$$\Delta G^{sp} = \Delta H^{sp} - T.\Delta S^{sp} \qquad (4.9)$$

Yukarıdaki eşitliğe göre $\Delta G^{sp}/T$ değerlerine karşı 1/T değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^{sp}, kesme noktasından adsorpsiyon entropisinin spesifik bileşeni (ΔS^{sp}) elde edilir. ΔG^{sp} en az üç sıcaklıkta, ΔH^{sp} ise en az dört test bileşiği için belirlenmelidir (Voelkel et al., 2009).

Adsorban-adsorplanan arasındaki spesifik ekileşim entalpileri, asit-baz özellikleri ile ilişkilidir.

$$-\Delta H^{sp} = K_A.DN + K_D.AN^* \quad (4.10)$$

Burada K_A ve K_D parametreleri incelenen yüzeyin elektron alabilme (acceptor) ve verebilme (donor) kabiliyetini tanımlar. AN*, ilk kez Riddle ve Fowkes (1990) tarafından önerilen, adsorplanan test maddesinin alıcı sayısını (acceptor number) ve DN ise Gutmann tarafından elde edilen (1978) verici sayısını (donor number) gösterir. Eşitlik 4.10'un tekrar düzenlenmesi ile aşağıdaki eşitlik 4.11 elde edilir.

$$-\frac{\Delta H^{sp}}{AN^*} = K_A.\left(\frac{DN}{AN^*}\right) + K_D \quad (4.11)$$

Asidik, bazik ve amfoterik özelliklere sahip dikkatlice seçilmiş test bileşikleri yardımıyla K_A ve K_D değerleri hesaplanabilir. Yukarıdaki eşitliğe göre ($-\Delta H^{sp}/AN^*$) ve (DN/AN^*) değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi K_A'yı, kesim noktası K_D'yi verir.

Son olarak katı yüzeyin doğasının genel ama kullanışlı bir tanımlaması, K_D/K_A olarak bilinen S_C parametresinin belirlenmesiyle elde edilebilir. Bu parametreden elde edilen değerlere göre $S_C \leq 0.9$ ise yüzey asidik, $S_C \geq 1.1$ ise yüzey bazik, eğer 0.9 ile 1.1 arasında ise yüzey amfoterik olarak kabul edilmektedir (Cava et al., 2007).

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Maddeler

Polimer matris olarak kullanılan düşük molekül ağırlıklı PVC, Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir (M_r=48000; K değeri 55-57). Hekzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB, $C_{19}H_{42}BrN$) Merck'den temin edilmiştir (Saflık ≥%97, M_n=364,45 g/mol). Sodyum Klorür (NaCl) Merck'den temin edilmiştir (Saflık ≥%99,5, M_n=58,44 g/mol). Benzofenon-3,3',4,4'-tetrakarboksilik dianhidrit (BTDA, $C_{17}H_6O_7$, Saflık =%96, M_n=322,23 g/mol) Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. N-metilpirolidon (NMP, C_5H_9NO, Saflık ≥%99.5, M_n=99,13 g/mol) ve 4,4'-oksidianilin (ODA, $C_{12}H_{12}N_2O$, Saflık ≥%98, M_n=200,23 g/mol) ve metilen mavisi ($C_{16}H_{18}CIN_3S$, Saflık ≥%99,5, M_n=319,8 g/mol) Merck'den temin edilmiştir. Ters gaz kromatografisi deneylerinde kullanılan uçucu bileşikler ve bunların özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Bentonit Tokat Reşadiye bölgesinden alınmıştır. Hiçbir işlem görmeden topraktan çıkarıldığı gibi alındığından içerisinde birçok safsızlık bulunmaktadır. Hem çamurundan arındırmak hem de içerisindeki MMT miktarını artırmak için dekantasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlemden sonra sarı-beyaz renkteki kil etüvde kurutulduktan sonra öğütülmüştür. Katyon değişim kapasitesinin hesaplanması metilen mavisi adsorpsiyonu yöntemiyle yapılmıştır ve 110 mmol/100 g kil olarak hesaplanmıştır. Ters gaz kromatografisinde kullanılan bileşiklerin özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

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

	Molekül Ağırlığı (g/mol)	**Saflık (%)**	**a (Å)^2**	**γ_L^d (mJ/m^2)**	**DN (kJ/mol)**	**AN* (kJ/mol)**
***n*-Pentan**	72,15	99,0	45,0	16,1	-	-
***n*-Hekzan**	86,18	95,0	51,5	18,4	-	-
***n*-Heptan**	100,21	99,0	57,0	20,3	-	-
***n*-Oktan**	114,23	99,0	62,8	21,3	-	-
***n*-Nonan**	128,26	99,0	68,9	22,7	-	-
***n*-Dekan**	142,29	99,0	75,0	23,4	-	-
Aseton	58,08	99,5	42,5	16,5	71,40	10,46
DEE	74,12	99,5	47,0	15,0	80,64	5,88
DKM	119,38	100,0	44,0	26,5	0,00	22,68
Etilasetat	88,11	99,0	48,0	19,6	71,82	6,28
THF	72,11	99,5	45,0	22,5	84,42	2,09

5.2. Cihazlar ve Çalışma Şartları

5.2.1. Gaz kromatografi cihazı

Elüsyon pikleri Agilent 7890A gaz kromatografi cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak 40 mL/dk akış hızında, yüksek saflıkta azot kullanılmıştır. Analizlerde, iç çapı 5,35 mm olan 2 m uzunluğunda paslanmaz çelik kolon kullanılmıştır. Veriler cihaza bağlı Fujitsu Siemens bilgisayara kaydedilmiştir. Agilent 7890A gaz kromatografi cihazı Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Agilent 7890A gaz kromatografi cihazı

5.2.2. Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopi cihazı

Numunelerin FTIR spektrumları Perkin Elmer marka Spektrum 100 model Fourier Transform Infrared spektrometre (FTIR) cihazında, toz halde (Dp < 90 μm) ATR (Attenuated Total Reflectance) aparatının üzerinde 4000-655 cm^{-1} dalga boyu aralığında absorbans modunda 8 tarama ile alınmıştır.

5.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı

Numunelerin DSC analizleri Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında Perkin Elmer/Pyris-1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler PVC nanokompozitler için 0-140 °C, PI nanokompozitler için 0-350 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızında ve N_2 atmosferinde yapılmıştır.

5.2.3. X-ışını difraktometresi (XRD) cihazı

Numunelerin XRD analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarlarında Rigaku Ultima IV, x-ışını kırınım cihazı ile yapılmıştır. MMT, oMMT ve PVC numuneleri 2θ=2-12°, PI ve PIK numuneleri 2θ=2-50° çekim aralığında incelenmiştir.

5.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Numunelerin TEM analizleri Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM/Bilkent Üniversitesi) Laboratuvarlarında yapılmıştır. TEM için numuneler Leica EMUC6 + EMFC6 cryo-ultramicrotome kullanılarak sıvı azot ortamında elmas bıçak yardımıyla hazırlanmıştır. Kesilen çok küçük örnekler bakır TEM ızgarası üzerinde toplanmıştır. Numunelerin TEM analizleri FEI Tecnai G2 F30, geçirimli elektron mikroskobunda yapılmıştır.

5.3. Deneysel Yöntemler

5.3.1. Organokilin hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan bentonit SAMAŞ AŞ'den (Türkiye) temin edilmiştir. Kil çamurunu daha saf hale getirerek içindeki MMT miktarını artırmak için dekantasyon ve santrifüj işlemi uygulanmıştır. Yaklaşık 500 gram kil bir kaba konulduktan sonra üzerine 10 L distile su eklemiştir ve kil tamamen çözülene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım üzeri kapatılarak 2 gün bekletilmiştir. Su ile şişen montmorillonit kabın üst ve orta kısmında koloidal çözelti oluştururken, ham haldeki bentonit içinde bulunan safsızlıklar dibe çökmüştür. Kabın üst ve orta kısmındaki koloidal çözelti başka bir behere aktarılmış ve üzeri kapatılarak safsızlıkların çökmesi için 2 gün daha bekletilmiştir. Bu arada kabın dibine çöken kısım atık olarak işlemden çıkarılmıştır. Bu işlem 10 kez daha tekrarlanmıştır. En son işlemlemden elde edilen koloidal çözelti içindeki kil, 50 mL'lik falkon tüpler içinde 20 dakika santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Tüplerin dibine çöken kil spatül yardımıyla alınarak temiz bir petri

kabında toplandıktan sonra etüvde 80 °C'de 1 gün boyunca kurutulmuş ve daha sonra öğütülmüştür.

Organo montmorillonitin (oMMT) hazırlanması için saflaştırılmış 20 g kil (MMT) üzerine 1 L, 2 M NaCl çözeltisi eklenerek 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra karışım süzülüp defalarca distile su ile yıkanmıştır. Elde edilen Na-bentonit (Na-MMT) 110 °C'de etüvde kurutulmuştur. 70 °C'deki 500 mL distile suya 20 g Na-bentonit ve katyon değişim kapasitesinin 1,5 katı kadar hekzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB) [$CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$] eklenerek 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonra karışım süzülerek elde edilen beyaz katı, distile su ile yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuştur (Özcan et al., 2006). Öğütüldükten sonra elenerek istenilen tanecik boyut aralığına getirilmiştir. MMT ve oMMT'in kimyasal yüzey bileşimi Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. MMT ve oMMT'in kimyasal yüzey bileşimi (ağırlıkça yüzde)

	Yüzey bileşimi (atomik %)										
Maddeler	**C**	**O**	**Si**	**Al**	**Na**	**N**	**Fe**	**Mg**	**K**	**Ca**	**Br**
MMT	7,41	54,4	24,6	9,20	1,30	0	0,74	1,34	0,09	0,98	–
oMMT	46,7	30,5	13,7	5,10	–	1,75	0,37	0,46	0	0,6	0,80

5.3.2. oMMT/PVC ve MMT/PVC nanokompozitlerin hazırlanması

Nanokompozitlerin hazırlanması için gerekli miktarda oMMT veya Na-MMT 200 mL THF'de çözüldükten sonra 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra yarım saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Belirli miktardaki PVC 300 mL

THF'de oda sıcaklığında çözülmüştür. Bu çözelti kil 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 vakum etüvde camsı geçiş sıcaklığının altında 2 saat bekletilmiştir. Elde edilen numuneler, sıvı azot ile dondurularak (Retsch Cryomill cihazında) öğütülmüştür.

Bu çalışma kapsamında ağırlıkça %1, %5, ve %10 organo bentonit içeren PVC nanokompozitler (sırasıyla OKK1, OKK5 ve OKK10 olarak isimlendirilmiştir) ve ağırlıkça %5 Na-MMT içeren PVC kompozit (NKK5) hazırlanmıştır. Her nanokompozitten toplam 20 gram hazırlanmıştır (örn. OKK5'in hazırlanması için 19 gram PVC ve 1 gram oMMT kullanılmıştır).

5.3.2. PI ve oMMT/PI nanokompozitlerin hazırlanması

Poliimid sentezi için, 250 mL üç boyunlu dibi yuvarlak balon, manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve azot gazı bağlantıları yapılmıştır. Balona gereken miktarda ODA ve NMP eklenmiş ve azot altında "diamin" tamamen çözülene dek karıştırılmıştır. Sonra BTDA ve NMP eklenerek ortam sıcaklığında azot altında 24 saat karıştırılmıştır. Toplam katı miktarı çözeltinin ağırlıkça yaklaşık %18'i olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen açık kahverengi poli(amik asit) çözeltisi berrak ve viskozdur.

oMMT/polimid kompozitlerin sentezi için bir erlene oMMT ve NMP konularak oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra kil çözeltisinde gözle görülür topaklanma bulunmamaktadır. Yine, 250 mL üç boyunlu dibi yuvarlak balon, manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve azot gazı bağlantıları yapılmıştır. Kil çözeltisi, ODA ve NMP azot altında "diamin" tamamen çözülene dek karıştırılmıştır. Sonra BTDA ve NMP eklenerek ortam sıcaklığında azot altında 24 saat karıştırılmıştır. Toplam katı miktarı çözeltinin ağırlıkça yaklaşık %18'i olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen kahverengi oMMT/poli(amik asit) çözeltisi berrak ve viskozdur.

Hazırlanan poli(amik asit) ve oMMT/poli(amik asit) çözeltileri, temiz, kuru ve ısıya dayanıklı ayrı cam yüzeylere dökülmüştür. Cam kapların üzerindeki ince filmler bir gece açıkta bırakıldıktan sonra etüvde kademeli ısıl imidizasyon yapılmıştır. Filmler

ısıl imidizasyon için 100 ºC'de 1 saat, 200 ºC'de 1 saat ve 250 ºC'de bir saat bekletilmiştir. Elde edilen numuneler, sıvı azot ile dondurularak (Retsch Cryomill cihazında) öğütülmüştür.

Bu çalışmada ağırlıkça %0, %1, %5, ve %10 oMMT içeren PI örnekleri hazırlanmıştır (sırasıyla PIK0, PIK1, PIK5 ve PIK10 olarak isimlendirilmiştir) hazırlanmıştır.

5.3.3. 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 ve titreştirici yardımıyla doldurulmuş, iki ucu cam yünü ile kapatılmıştır. Dedektör bağlantısı yapılmadan, analizdeki maksimum çalışma sıcaklığında 8 saat süreyle kolondan taşıyıcı azot gazı geçirilerek dolgu maddesi şartlandırılmıştır.

5.3.4. 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. Alıkonma zamanının enjeksiyon hacmi ile değişmediği Şekil 10.9. ve Şekil 10.11.'de görülmektedir. 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 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. MMT, oMMT, PI ve nanokompozitlerin ters gaz kromatografisindeki çalışma şartları

	MMT	**oMMT**	**oMMT/PVC**	**MMT/PVC**	**oMMT/PI**	**PI**
Dolgu Maddesi Miktarı (g)	3	3	1,5	1,5	1,5	1,5
Dedektör Sıcaklığı (ºC)	350 410	200	200	200	200	200
Enjektör Sıcaklığı (ºC)	270	150	150	150	150	150
Kolon Sıcaklığı (ºC)	190-220 330-360	50-80 90-120	40-70	30-60	40-70	40-70

BÖLÜM 6

DENEY VERİLERİ VE HESAPLAMALAR

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

6.1. Ters Gaz Kromatografisi ile Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşenin Hesaplanması

6.1.1. Montmorillonit

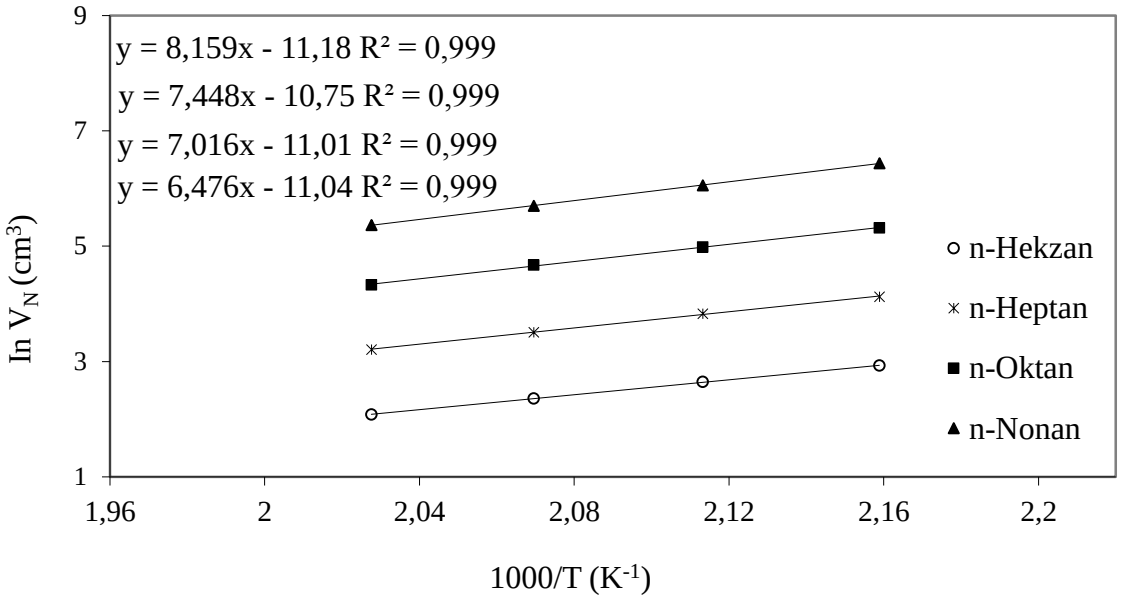
Çizelge 6.1. Montmorillonit için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (190-220 ºC)

***n*-Alkanlar**	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Hekzan**	190	25,6	1350,5	689,1	0,908	1,370	18,70
	200	25,6	1364,5	689,1	0,901	1,245	14,12
	210	25,6	1379,6	689,2	0,896	1,151	10,60
	220	25,4	1395,2	689,3	0,889	1,079	8,00
***n*-Heptan**	190	26,0	1350,7	691,3	0,908	2,437	61,96
	200	25,6	1366,4	691,5	0,901	2,019	45,95
	210	25,6	1379,9	691,6	0,896	1,697	33,37
	220	25,6	1394,9	691,6	0,889	1,476	24,75
***n*-Oktan**	190	25,8	1351,4	691,5	0,908	5,925	203,40
	200	25,8	1366,2	691,3	0,901	4,456	145,99
	210	26,0	1381,5	691,1	0,896	3,470	106,94
	220	26,0	1396,4	691,0	0,889	2,698	76,08
***n*-Nonan**	190	25,2	1350,9	691,6	0,908	16,282	624,73
	200	25,5	1364,8	691,4	0,901	11,277	426,94
	210	25,6	1381,3	691,4	0,896	8,096	299,65
	220	25,4	1396,0	691,7	0,889	5,958	213,80

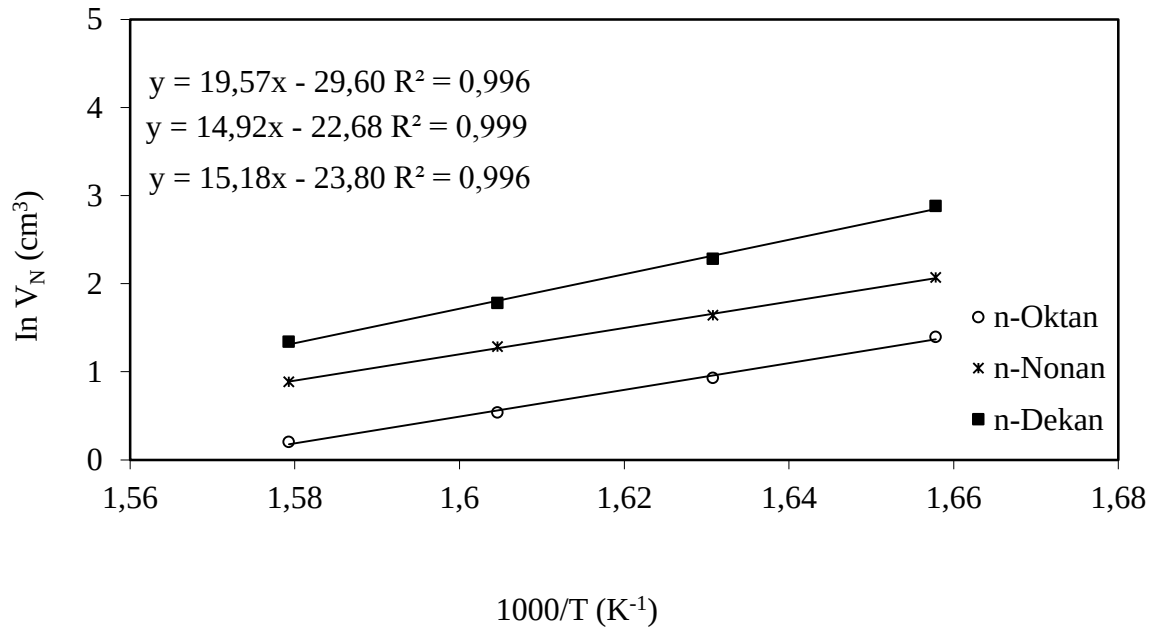
Montmorillonit için *n*-alkanların, elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler 190-220 ºC için Çizelge 6.1'de ve 330-360 ºC için Çizelge 6.2'de verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 6.1 ve 6.2 çizilmiştir.

Çizelge 6.2. Montmorillonit için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (330-360 ºC)

***n*-Alkanlar**	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Oktan**	330	20,8	2749,6	688,8	1,886	2,027	4,03
	340	20,8	2779,0	688,6	1,878	1,966	2,53
	350	20,8	2803,8	688,6	1,871	1,930	1,71
	360	21,0	2839,9	688,5	1,865	1,907	1,22
***n*-Nonan**	330	22,6	2764,4	690,6	1,886	2,166	7,91
	340	22,4	2792,5	690,3	1,878	2,059	5,15
	350	22,4	2823,2	690,0	1,871	1,997	3,61
	360	22,4	2851,7	690,1	1,865	1,949	2,42
***n*-Dekan**	330	20,8	2749,3	688,5	1,886	2,512	17,83
	340	21,0	2778,4	688,1	1,878	2,219	9,78
	350	21,0	2808,9	688,6	1,871	2,076	5,93
	360	20,8	2837,5	688,7	1,865	1,996	3,82



Şekil 6.1. n-Alkan–montmorillonit için (1/T)−(lnV_N) grafikleri (190-220 ºC)



Şekil 6.2. *n*-Alkan–montmorillonit için (1/T)−(lnV_N) grafikleri (330-360 ºC)

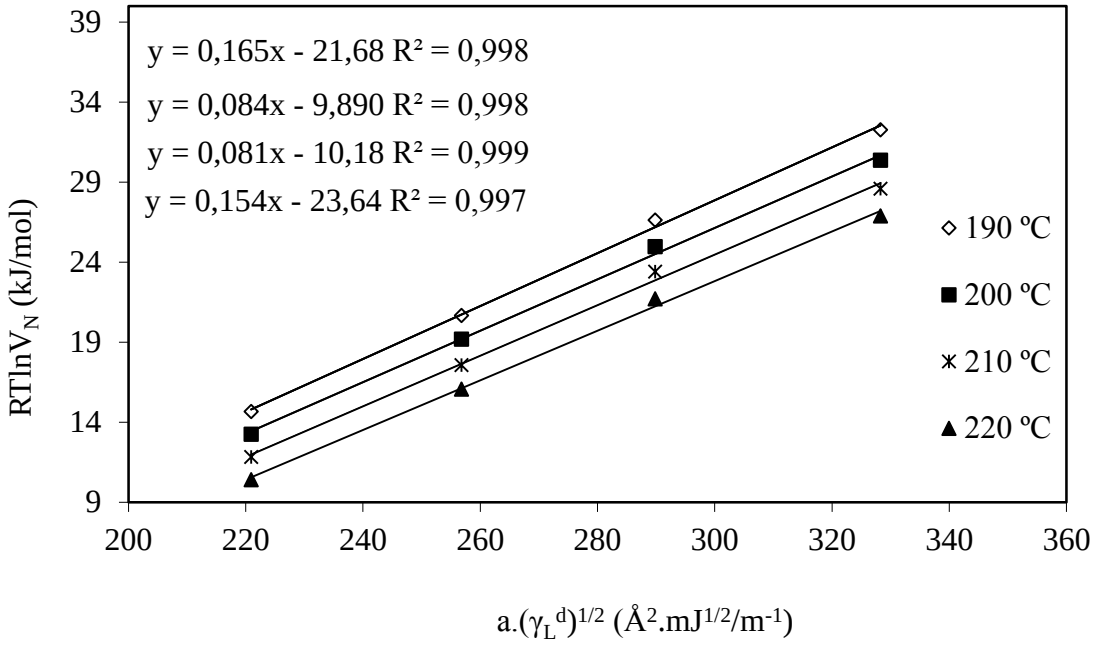
Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının yöntemine göre hesaplanmıştır. 190-220 ºC ve 330-360 ºC sıcaklık aralıkları için hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 6.3 ve 6.4'te verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 5.1'deki verilere göre hesaplanan a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 6.3 ve 6.4'teki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.3 ve 6.4) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.3. 190-220 ºC sıcaklık aralığında montmorillonit için *n*-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

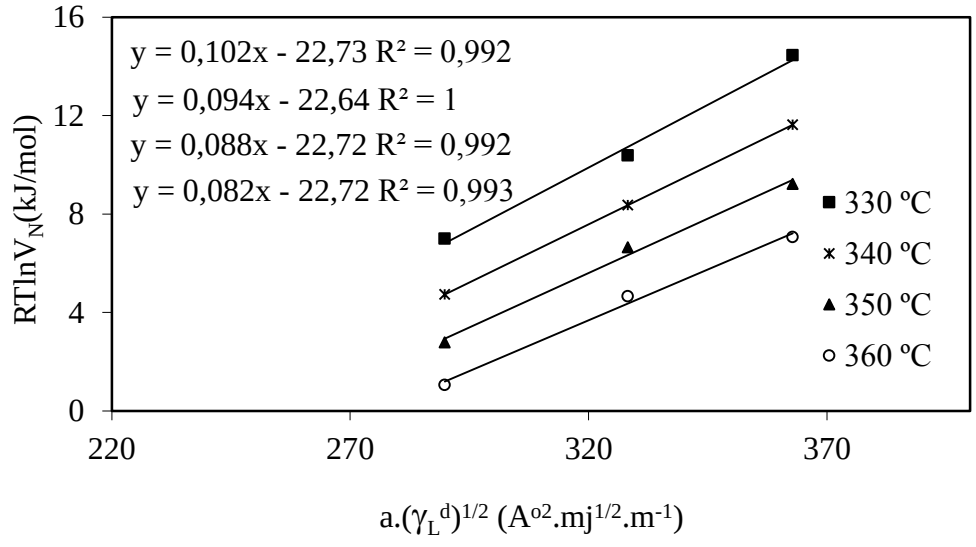
	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	190 ºC	**200 ºC**	**210 ºC**	**220 ºC**
***n*-Hekzan**	14,689	13,275	11,840	10,426
***n*-Heptan**	20,692	19,197	17,593	16,093
***n*-Oktan**	26,655	24,995	23,430	21,725
***n*-Nonan**	32,282	30,376	28,601	26,906

Çizelge 6.4. 330-360 ºC sıcaklık aralığında montmorillonit için *n*-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	330 ºC	**340 ºC**	**350 ºC**	**360 ºC**
***n*-Oktan**	6,989	4,735	2,728	1,054
***n*-Nonan**	10,371	8,358	6,648	4,655
***n*-Dekan**	14,449	11,627	9,225	7,060



Şekil 6.3. Montmorillonit için 190-220 ºC sıcaklık aralığında $RTlnV_N$–$a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği



Şekil 6.4. Montmorillonit için 330-360 ºC sıcaklık aralığında $RTlnV_N$–$a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği

6.1.2. Organo-montmorillonit

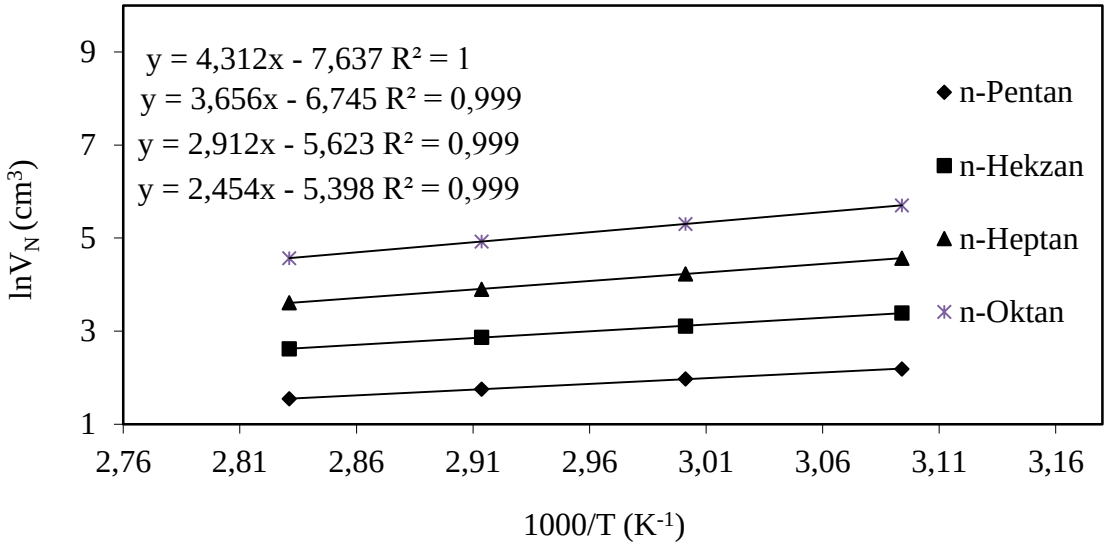
oMMT için *n*-alkanların. 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler (50-80 ºC) ve (90-120 ºC) için sırasıyla Çizelge 6.5 ve 6.6'da verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 6.5 ve 6.6 çizilmiştir.

Çizelge 6.5. oMMT için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (50-80 ºC)

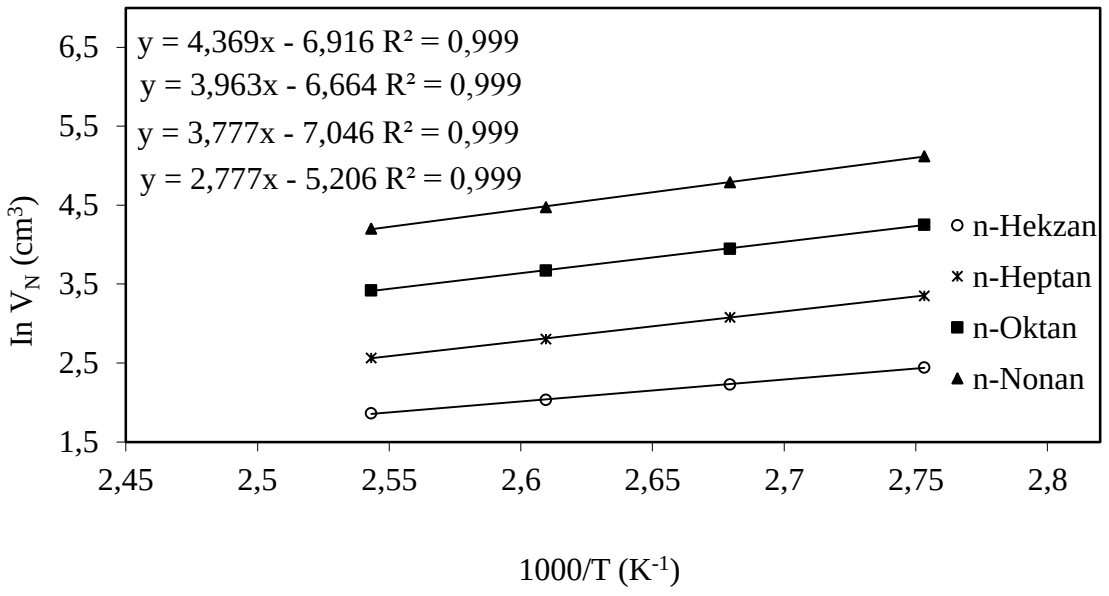
***n*-Alkanlar**	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Pentan**	50	24,4	913,6	685,5	0,877	1,127	8,94
	60	24,4	923,8	685,4	0,862	1,059	7,21
	70	24,8	932,3	684,6	0,846	1,001	5,79
	80	25,0	942,2	684,4	0,834	0,957	4,69
***n*-Hekzan**	50	25,0	913,3	684,2	0,877	1,71	29,66
	60	25,0	922,7	684,3	0,862	1,476	22,39
	70	25,0	932,0	684,3	0,846	1,318	17,62
	80	24,8	940,8	684,2	0,834	1,193	13,73
***n*-Heptan**	50	24,2	912,8	684,2	0,877	3,573	96,44
	60	24,2	922,3	683,9	0,862	2,738	68,72
	70	24,2	932,5	683,5	0,846	2,168	49,52
	80	24,2	941,8	683,2	0,834	1,8	37,00
***n*-Oktan**	50	24,4	912,1	682,0	0,877	9,305	300,6
	60	24,4	921,3	681,9	0,862	6,36	200,9
	70	24,2	931,6	682,4	0,846	4,542	138,37
	80	24,4	941,8	682,7	0,834	3,362	96,66

Çizelge 6.6. oMMT için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (90-120 ºC)

***n*-Alkanlar**	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Hekzan**	90	24,8	949,6	684,3	0,817	1,112	11,53
	100	24,8	960,3	684,2	0,806	1,039	9,29
	110	24,6	970,8	684,3	0,791	0,979	7,65
	120	24,6	980,1	684,3	0,774	0,929	6,43
***n*-Heptan**	90	24,4	951,5	683,1	0,817	1,548	28,57
	100	24,6	961,5	683,0	0,806	1,353	21,80
	110	24,6	976,6	688,0	0,791	1,196	16,49
	120	24,8	981,7	682,6	0,774	1,088	12,99
***n*-Oktan**	90	24,6	951,7	682,8	0,817	2,618	70,28
	100	24,6	962,2	683,2	0,806	2,108	51,86
	110	24,4	972,8	683,7	0,791	1,759	39,38
	120	24,4	983,1	684,0	0,774	1,511	30,56
***n*-Nonan**	90	24,4	955,2	686,8	0,817	5,091	167,23
	100	24,2	965,2	686,9	0,806	3,816	120,35
	110	24,2	975,6	687,0	0,791	2,943	87,76
	120	24,2	986,1	687,2	0,774	2,387	67,04



Şekil 6.5. n-Alkan–oMMT için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri (50-80 ºC)



Şekil 6.6. n-Alkan–oMMT için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri (90-120 ºC)

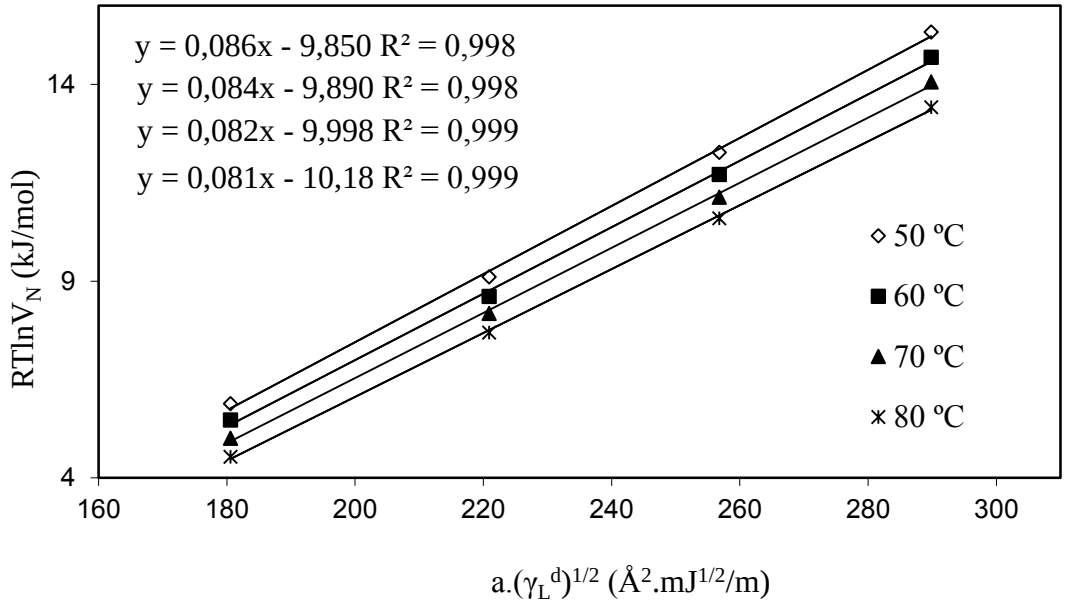
50-80 ºC ve 90-120 ºC sıcaklık aralıkları için hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 6.7 ve 6.8'de verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 5.1'deki verilere göre hesaplanan $a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 6.7 ve 6.8'deki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.7 ve 6.8) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.7. 50-80 ºC sıcaklık aralığında oMMT için *n*-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

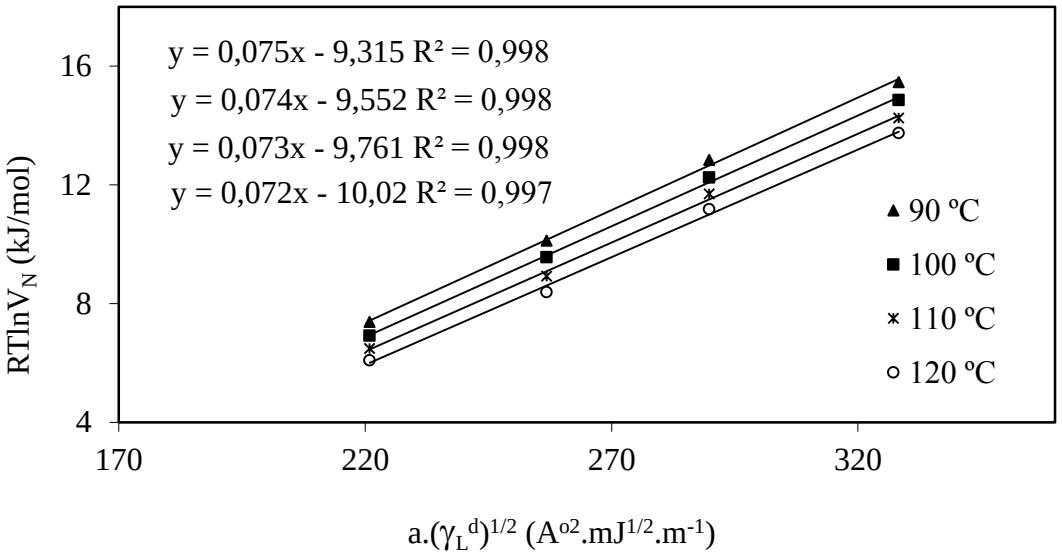
	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	50 ºC	**60 ºC**	**70 ºC**	**80 ºC**
***n*-Pentan**	5,886	5,473	5,013	4,541
***n*-Hekzan**	9,108	8,612	8,187	7,692
***n*-Heptan**	12,277	11,718	11,135	10,603
***n*-Oktan**	15,332	14,690	14,067	13,423

Çizelge 6.8. 90-120 ºC sıcaklık aralığında oMMT için *n*-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	90 ºC	**100 ºC**	**110 ºC**	**120 ºC**
***n*-Hekzan**	7,383	6,916	6,484	6,086
***n*-Heptan**	10,123	9,562	8,929	8,381
***n*-Oktan**	12,841	12,252	11,702	11,179
***n*-Nonan**	15,459	14,864	14,256	13,748



Şekil 6.7. oMMT için 50-80 ºC sıcaklık aralığında $RTlnV_N$–$a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği



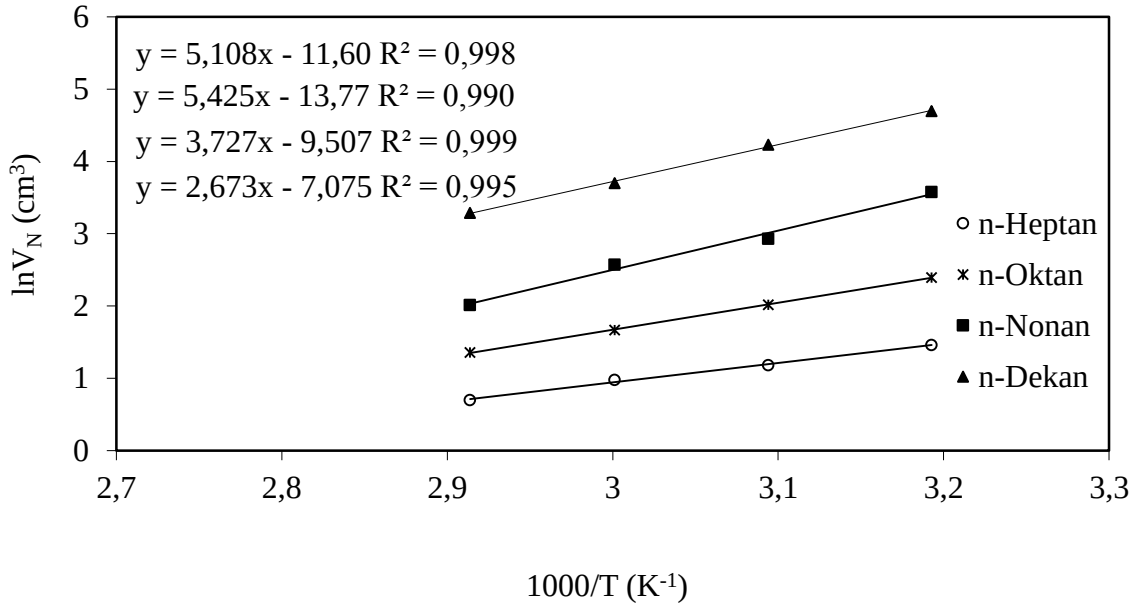
Şekil 6.8. oMMT için 90-120 ºC sıcaklık aralığında $RTlnV_N$–$a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği

6.1.3. OKK1

OKK1 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. OKK1 için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

***n*-Alkanlar**	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Heptan**	40	24,4	1743,7	693,9	2,836	3,027	4,31
	50	24,2	1759,3	694,0	2,785	2,926	3,26
	60	24,4	1786,8	694,1	2,761	2,874	2,66
	70	24,4	1811,7	694,1	2,743	2,827	2,01
***n*-Oktan**	40	25,2	1732,9	692,4	2,836	3,323	11,00
	50	24,8	1760,6	692,7	2,785	3,112	7,53
	60	25,2	1785,2	693,0	2,761	2,987	5,30
	70	24,4	1815,7	693,4	2,743	2,906	3,90
***n*-Nonan**	40	23,8	1732,0	692,0	2,836	4,41	35,72
	50	24,2	1761,6	692,1	2,785	3,598	18,75
	60	24,6	1789,5	692,2	2,761	3,32	13,10
	70	25,2	1818,1	692,2	2,743	3,058	7,49
***n*-Dekan**	40	22,4	1730,4	690,4	2,836	7,65	109,63
	50	21,6	1757,5	690,7	2,785	5,743	68,83
	60	20,6	1786,2	690,8	2,761	4,468	40,55
	70	20,0	1810,8	690,7	2,743	3,85	26,83

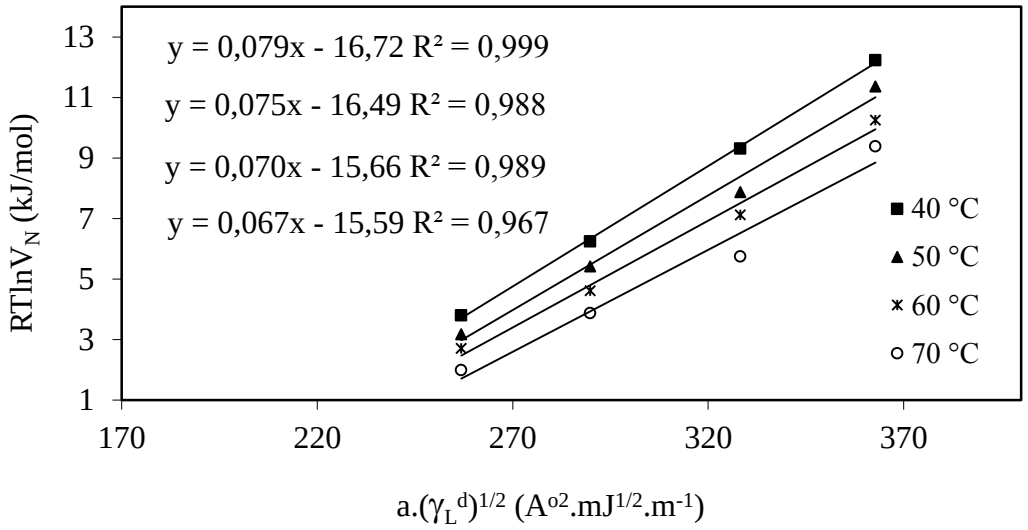


Şekil 6.9. n-Alkan–OKK1 için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri

Hesaplanan $RT\ln V_N$ 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 $RT\ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.10) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.10. OKK1 için *n*-alkanların $RT\ln V_N$ değerleri

	$RT\ln V_N$ (kJ/mol)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
***n*-Heptan**	3,805	3,178	2,710	1,997
***n*-Oktan**	6,244	5,427	4,621	3,881
***n*-Nonan**	9,311	7,876	7,127	5,746
***n*-Dekan**	12,231	11,371	10,257	9,386



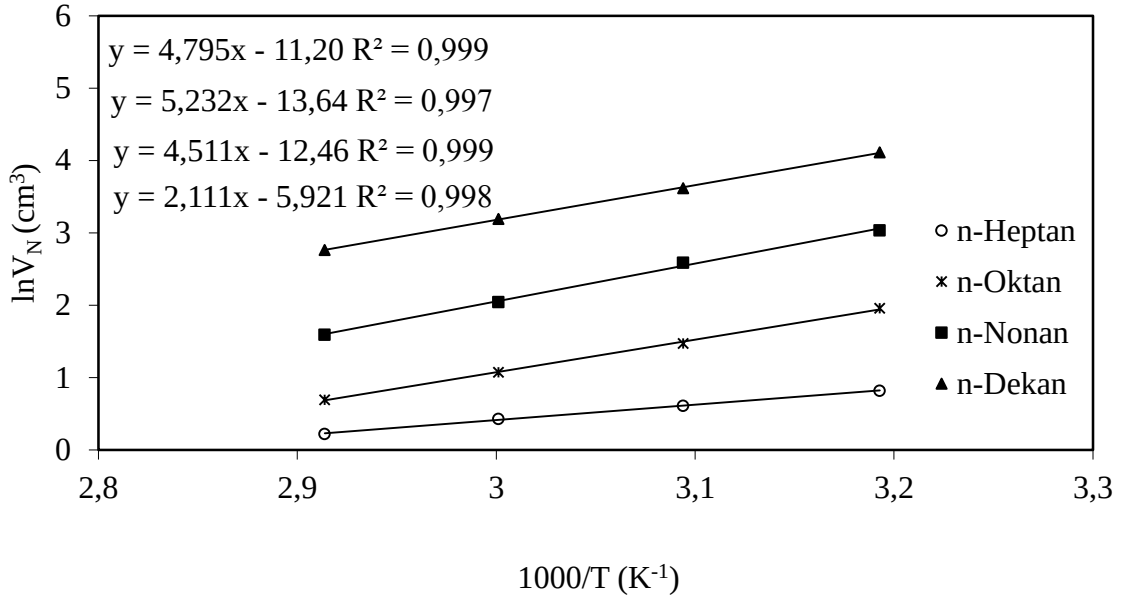
Şekil 6.10. OKK1 için $RTlnV_N$–$a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği

6.1.4. OKK5

OKK5 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. OKK5 için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

***n*-Alkanlar**	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Heptan**	40	22,6	2073,3	696,6	2,769	2,884	2,26-
	50	22,6	2101,8	695,1	2,718	2,81	1,84
	60	22,6	2123,8	694,4	2,670	2,745	1,53
	70	22,6	2146,0	692,8	2,625	2,685	1,25
***n*-Oktan**	40	22,4	2073,8	697,1	2,769	3,129	7,09
	50	22,4	2101,8	695,2	2,718	2,936	4,37
	60	22,4	2123,0	694,7	2,670	2,813	2,93
	70	22,2	2145,1	692,9	2,625	2,721	2,00
***n*-Nonan**	40	21,8	2074,0	697,4	2,769	3,824	20,83
	50	21,8	2102,1	695,5	2,718	3,379	13,28
	60	22,0	2123,2	694,9	2,670	3,047	7,73
	70	22,0	2150,7	693,4	2,625	2,861	4,92
***n*-Dekan**	40	21,8	2074,1	697,5	2,769	5,861	61,07
	50	21,8	2102,5	695,8	2,718	4,569	37,21
	60	21,8	2123,3	694,9	2,670	3,856	24,34
	70	21,4	2151,3	694,0	2,625	3,386	15,91

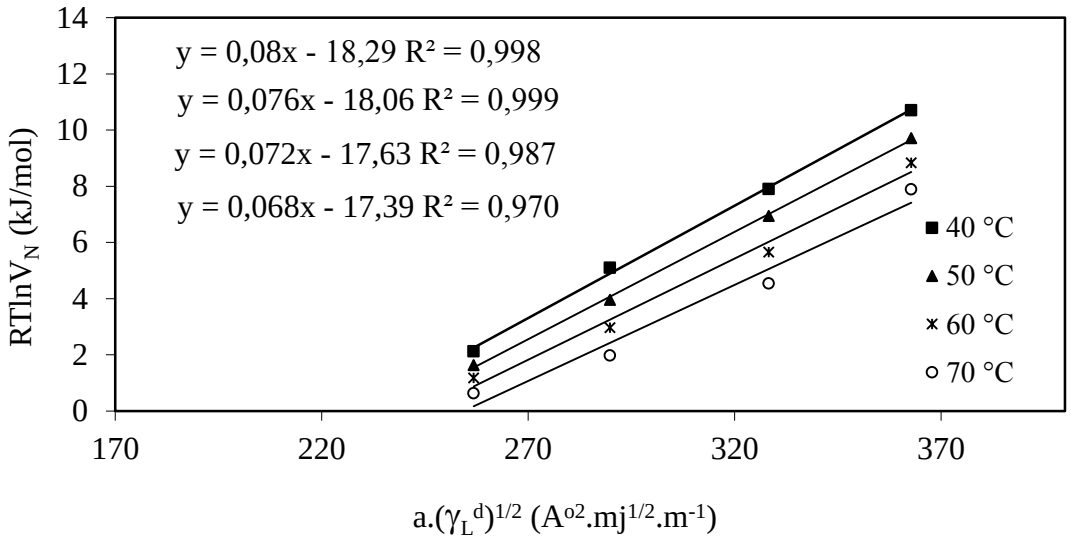


Şekil 6.11. n-Alkan–OKK5 için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri

Hesaplanan $RT\ln V_N$ 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 $RT\ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.12) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.12. OKK5 için *n*-alkanların $RT\ln V_N$ değerleri

	$RT\ln V_N$ (kJ/mol)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
***n*-Heptan**	2,127	1,643	1,185	0,637
***n*-Oktan**	5,102	3,963	2,976	1,983
***n*-Nonan**	7,907	6,950	5,666	4,547
***n*-Dekan**	10,707	9,718	8,843	7,895



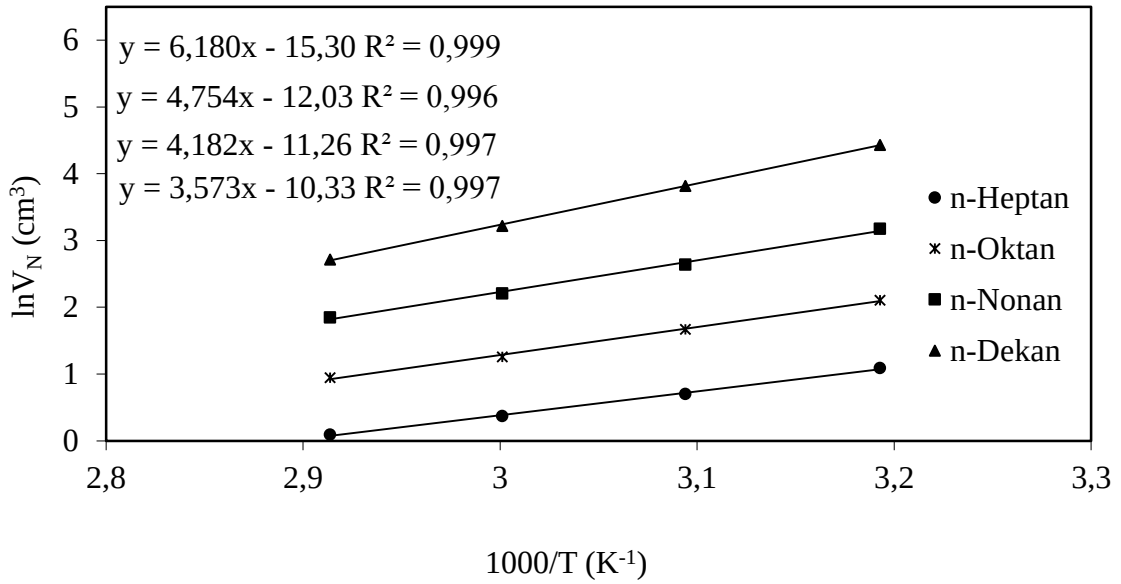
Şekil 6.12. OKK5 için $RTlnV_N$–$a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği

6.1.5. OKK10

OKK10 için *n*-alkanların, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.13'te verilmiştir. Çizelge 6.13'teki değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 6.13 çizilmiştir.

Çizelge 6.13. OKK10 için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

***n*-Alkanlar**	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Heptan**	40	22,0	2318,1	694,2	3,095	3,262	2,98
	50	22,0	2350,0	695,1	3,044	3,155	2,02
	60	22,0	2375,2	694,5	2,991	3,069	1,45
	70	22,0	2402,7	696,2	2,940	2,998	1,10
***n*-Oktan**	40	22,0	2318,0	694,1	3,095	3,556	8,22
	50	22,0	2349,8	694,9	3,044	3,336	5,31
	60	22,0	2375,3	694,5	2,991	3,181	3,53
	70	22,0	2402,5	695,9	2,940	3,076	2,58
***n*-Nonan**	40	22,0	2317,9	694,1	3,095	4,435	23,91
	50	22,0	2349,7	694,8	3,044	3,814	14,02
	60	22,0	2375,5	694,8	2,991	3,481	9,11
	70	22,0	2401,9	695,3	2,940	3,274	6,34
***n*-Dekan**	40	22,0	2321,3	697,5	3,095	7,807	84,28
	50	22,0	2350,7	695,8	3,044	5,54	45,46
	60	22,0	2375,7	694,9	2,991	4,337	25,01
	70	22,0	2400,5	694,0	2,94	3,74	15,15

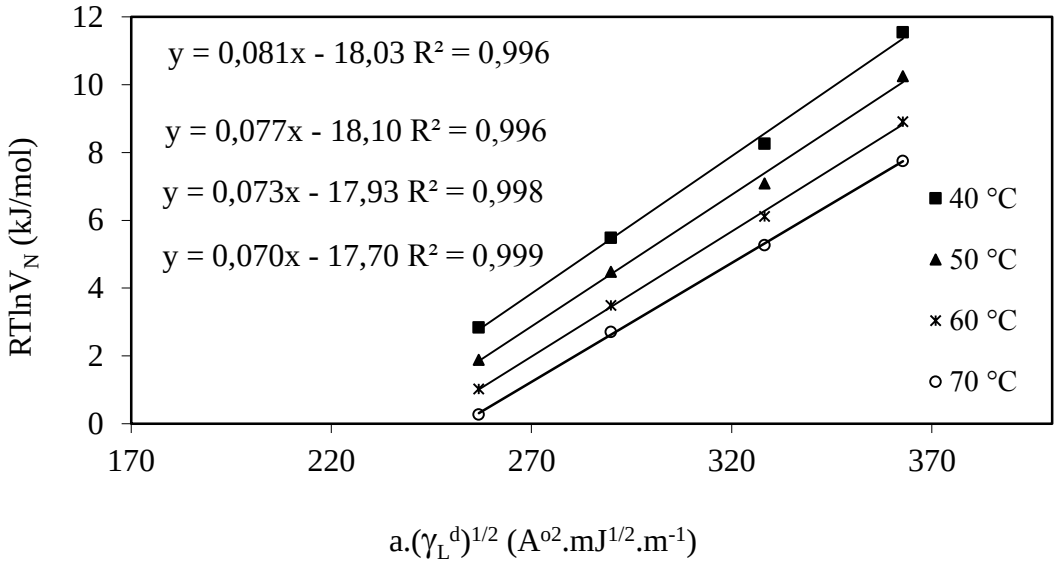


Şekil 6.13. n-Alkan–OKK10 için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri

Hesaplanan $RT\ln V_N$ değerleri Çizelge 6.14'te verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 5.1'deki verilere göre hesaplanan $a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 6.14'teki $RT\ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.14) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.14. OKK10 için *n*-alkanların $RT\ln V_N$ değerleri

	$RT\ln V_N$ (kJ/mol)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
***n*-Heptan**	2,842	1,890	1,027	0,273
***n*-Oktan**	5,486	4,488	3,493	2,704
***n*-Nonan**	8,266	7,095	6,120	5,269
***n*-Dekan**	11,546	10,256	8,918	7,755



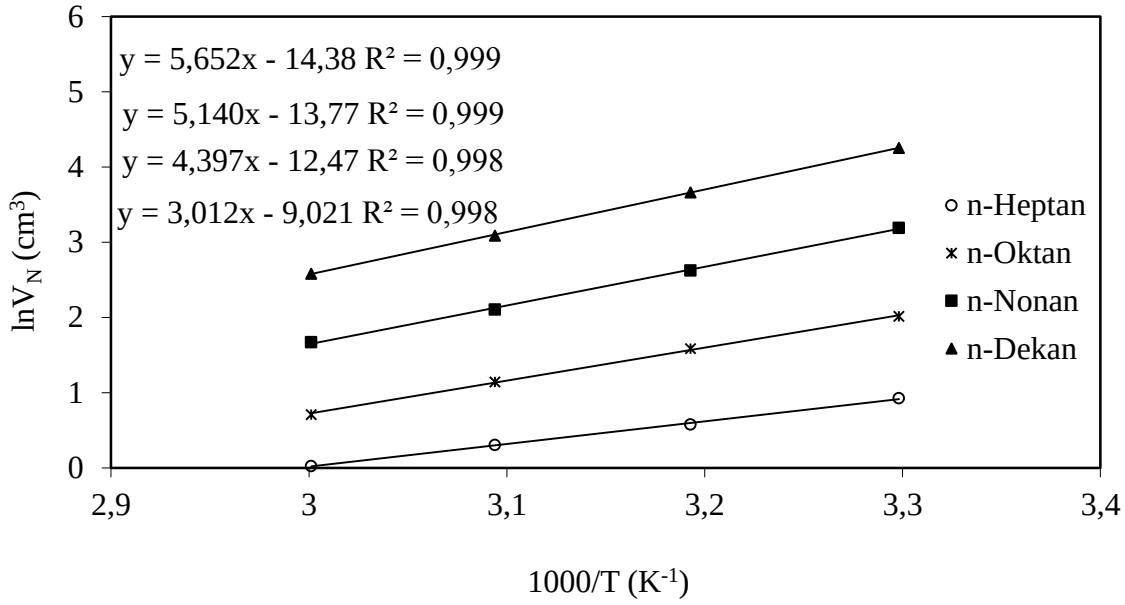
Şekil 6.14. OKK10 için $RTlnV_N$–$a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği

6.1.6. NKK5

NKK5 için *n*-alkanların, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.15'te verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 6.15 çizilmiştir.

Çizelge 6.15. NKK5 için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

***n*-Alkanlar**	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Heptan**	30	22,4	2661,4	693,6	2,774	2,940	2,53
	40	22,2	2691,1	694,9	2,720	2,834	1,78
	50	22,2	2721,8	694,6	2,666	2,751	1,35
	60	22,0	2746,5	693,4	2,615	2,678	1,02
***n*-Oktan**	30	22,0	2664,0	693,7	2,774	3,266	7,49
	40	22,0	2691,1	694,9	2,720	3,033	4,89
	50	22,0	2722,1	694,8	2,666	2,863	3,14
	60	22,2	2746,6	693,5	2,615	2,740	2,03
***n*-Nonan**	30	22,2	2664,1	693,8	2,774	4,373	24,33
	40	22,4	2691,0	694,8	2,720	3,605	13,79
	50	22,2	2721,7	694,5	2,666	3,181	8,20
	60	22,0	2749,3	693,6	2,615	2,942	5,32
***n*-Dekan**	40	21,8	2664,5	694,2	2,774	7,391	70,39
	50	21,8	2691,0	694,8	2,720	5,222	39,08
	60	21,8	2721,6	694,4	2,666	4,043	21,96
	70	21,4	2749,9	694,3	2,615	3,426	13,22

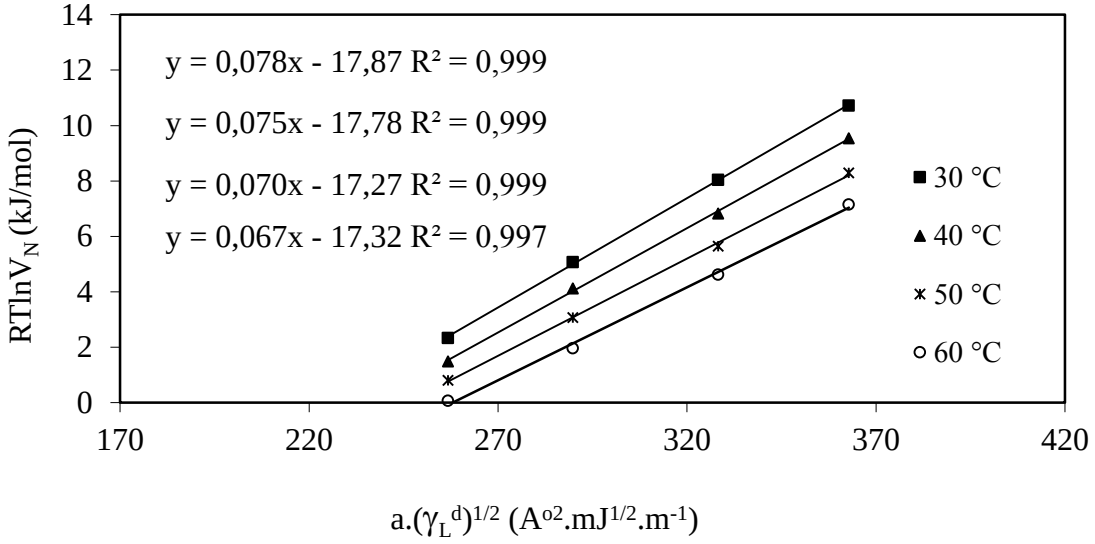


Şekil 6.15. n-Alkan–NKK5 için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri

Hesaplanan $RT\ln V_N$ değerleri Çizelge 6.16'da verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 5.1'deki verilere göre hesaplanan $a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 6.16'daki $RT\ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.16) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.16. NKK5 için *n*-alkanların $RT\ln V_N$ değerleri

	$RT\ln V_N$ (kJ/mol)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
***n*-Heptan**	2,336	1,499	0,814	0,069
***n*-Oktan**	5,077	4,131	3,075	1,965
***n*-Nonan**	8,046	6,834	5,655	4,629
***n*-Dekan**	10,724	9,545	8,300	7,152



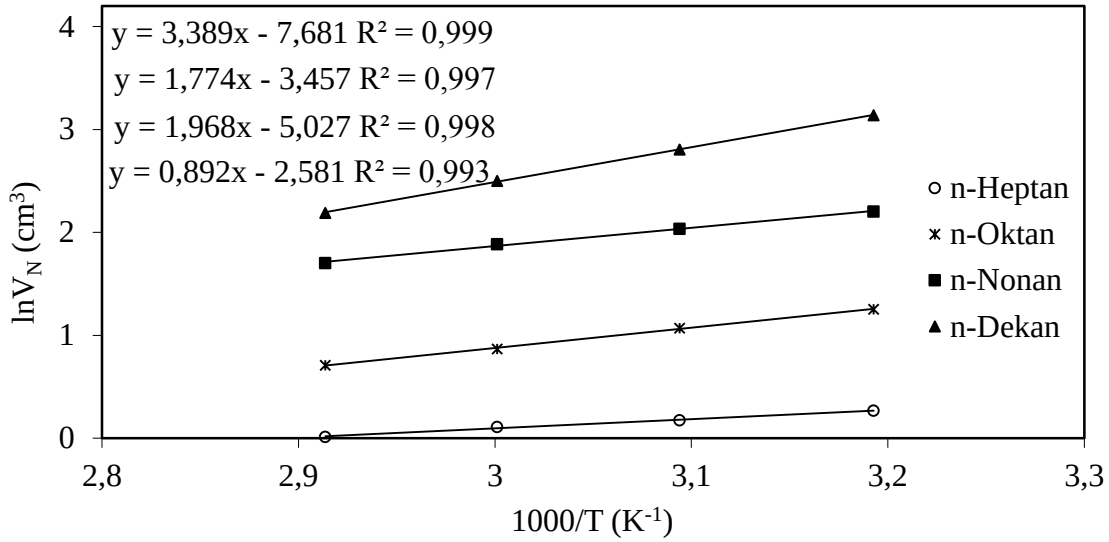
Şekil 6.16. NKK5 için $RTlnV_N$–$a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği

6.1.7. PIK0

PIK0 için *n*-alkanların, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.17'de verilmiştir. Çizelge 6.17'deki değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 6.17 çizilmiştir.

Çizelge 6.17. PIK0 için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

***n*-Alkanlar**	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Heptan**	40	28,8	3088,3	688,7	3,125	3,223	1,31
	50	28,8	3103,9	688,8	3,064	3,151	1,19
	60	28,8	3145,3	688,9	3,002	3,082	1,12
	70	28,8	3171,3	689,0	2,952	3,023	1,01
***n*-Oktan**	40	28,8	3104,1	689,0	3,125	3,389	3,50
	50	28,8	3119,7	689,1	3,064	3,278	2,92
	60	28,8	3150,9	689,3	3,002	3,173	2,38
	70	28,8	3177,0	689,5	2,952	3,095	2,04
***n*-Nonan**	40	28,8	3104,8	689,8	3,125	3,807	9,06
	50	28,8	3120,6	690,0	3,064	3,624	7,64
	60	28,8	3151,9	690,2	3,002	3,474	6,58
	70	28,8	3177,9	690,4	2,952	3,337	5,49
***n*-Dekan**	40	28,8	3110,7	690,4	3,125	4,863	23,07
	50	28,8	3121,1	690,5	3,064	4,277	16,57
	60	28,8	3157,5	690,7	3,002	3,877	12,19
	70	28,8	3193,6	690,6	2,952	3,581	8,93

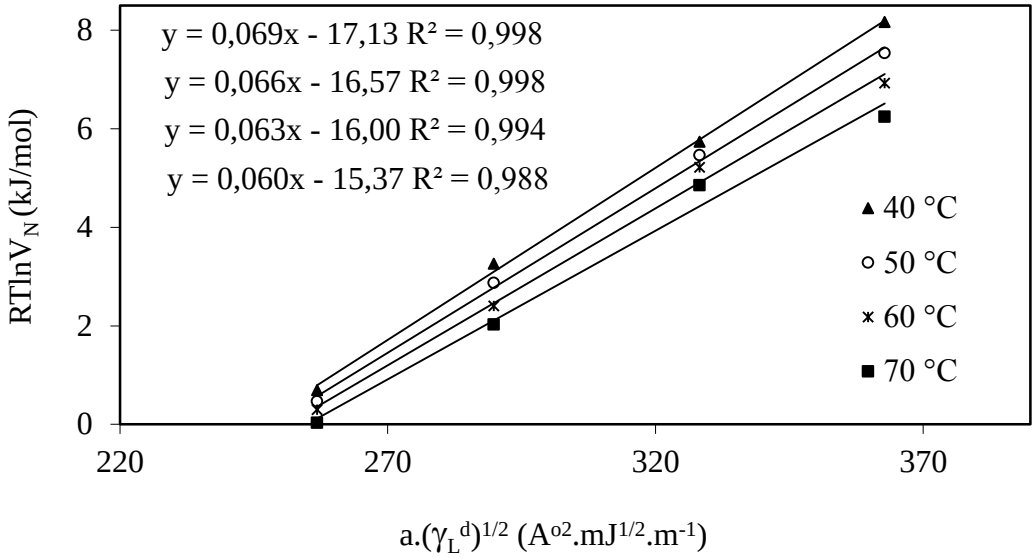


Şekil 6.17. n-Alkan–PIK0 için 1/T'ye karşı lnV_N grafikleri

Hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 6.18'de verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 5.1'deki verilere göre hesaplanan $a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 6.18'deki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.18) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.18. PIK0 için *n*-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
***n*-Heptan**	0,697	0,471	0,304	0,035
***n*-Oktan**	3,266	2,878	2,405	2,031
***n*-Nonan**	5,739	5,466	5,221	4,859
***n*-Dekan**	8,173	7,544	6,928	6,248



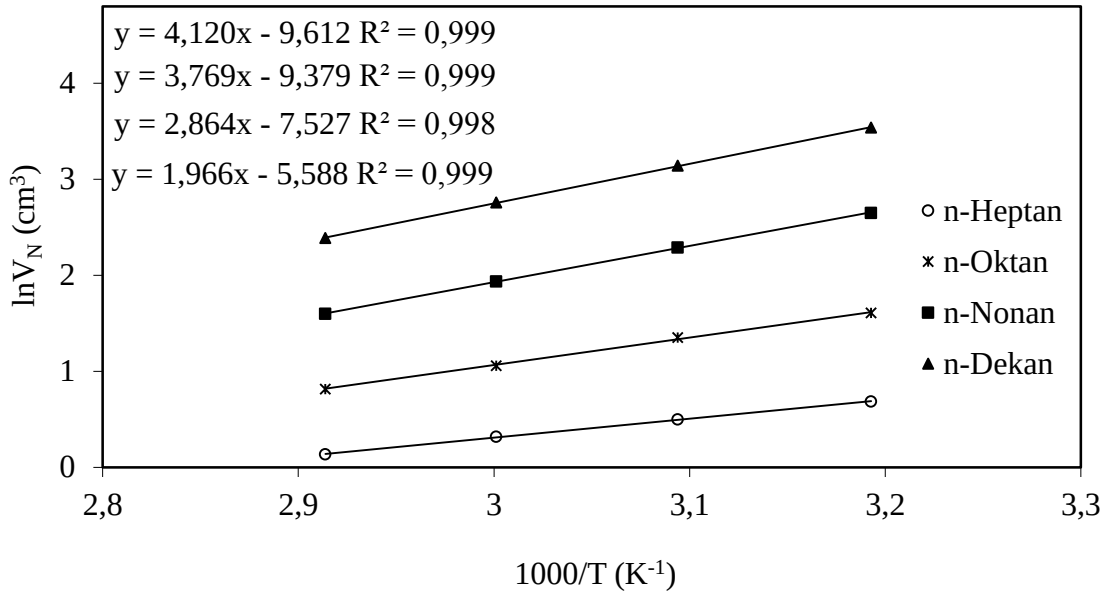
Şekil 6.18. PIK0 için $RTlnV_N$–$a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği

6.1.8. PIK1

PIK1 için *n*-alkanların, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.19'da verilmiştir. Çizelge 6.19'daki değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 6.19 çizilmiştir.

Çizelge 6.19. PIK1 için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

***n*-Alkanlar**	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Heptan**	40	25,8	3132,2	691,3	3,139	3,288	1,99
	50	26,0	3168,0	690,9	3,067	3,188	1,65
	60	26,0	3199,0	690,8	3,011	3,11	1,38
	70	26,2	3235,1	690,7	2,958	3,039	1,15
***n*-Oktan**	40	26,2	3136,5	690,4	3,139	3,515	5,00
	50	26,4	3167,6	690,4	3,067	3,352	3,87
	60	26,4	3198,7	690,5	3,011	3,219	2,89
	70	26,4	3229,8	690,6	2,958	3,118	2,27
***n*-Nonan**	40	26,4	3136,8	690,7	3,139	4,205	14,16
	50	26,4	3167,9	690,8	3,067	3,793	9,86
	60	26,8	3204,3	691,0	3,011	3,512	6,93
	70	26,8	3235,7	691,4	2,958	3,308	4,95
***n*-Dekan**	40	26,8	3137,7	691,6	3,139	5,731	34,42
	50	26,8	3168,7	691,6	3,067	4,776	23,20
	60	26,8	3204,9	691,6	3,011	4,151	15,79
	70	26,8	3235,9	691,6	2,958	3,729	10,90

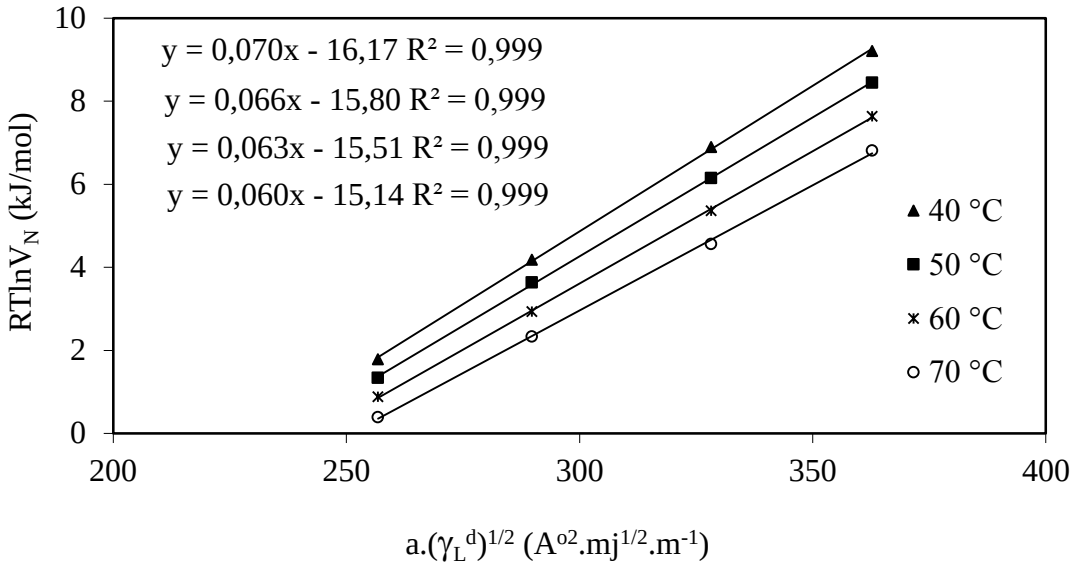


Şekil 6.19. n-Alkan–PIK1 için 1/T'ye karşı lnV_N grafikleri

Hesaplanan $RTlnV_N$ değerleri Çizelge 6.20'de verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 5.1'deki verilere göre hesaplanan $a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 6.20'deki $RTlnV_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.20) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.20. PIK1 için *n*-alkanların $RTlnV_N$ değerleri

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
***n*-Heptan**	1,789	1,339	0,884	0,390
***n*-Oktan**	4,189	3,636	2,936	2,334
***n*-Nonan**	6,902	6,150	5,365	4,562
***n*-Dekan**	9,214	8,449	7,644	6,816



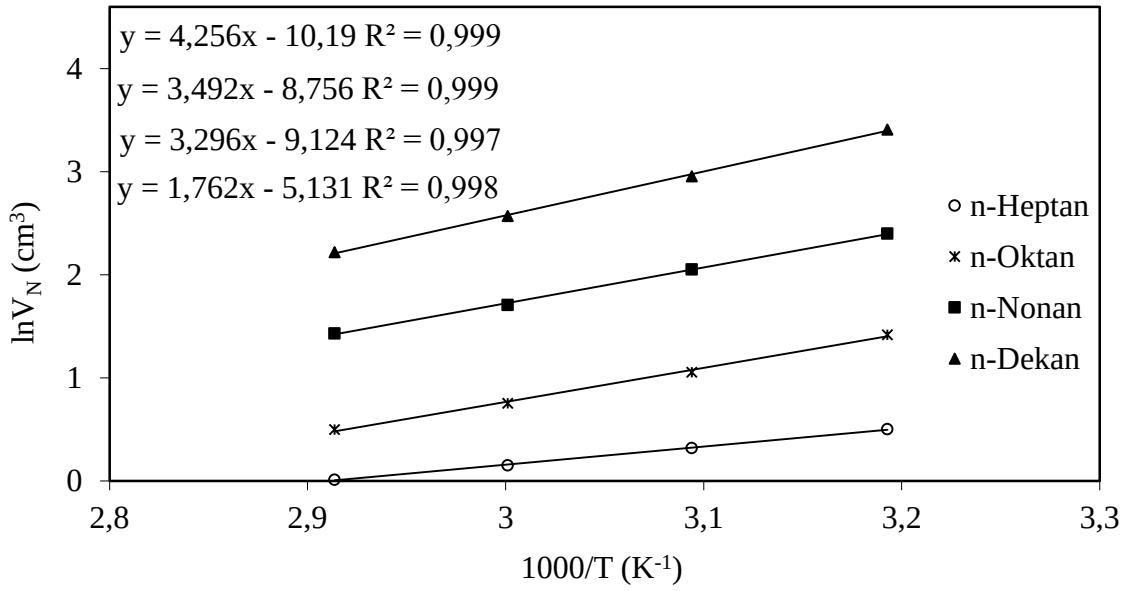
Şekil 6.20. PIK1 için $RTlnV_N$–$a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği

6.1.9. PIK5

PIK5 için *n*-alkanların, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.21'de verilmiştir. Çizelge 6.21'deki değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 6.21 çizilmiştir.

Çizelge 6.21. PIK5 için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

***n*-Alkanlar**	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Heptan**	40	22,4	3141,7	695,6	3,127	3,249	1,65
	50	22,4	3162,1	695,4	3,064	3,163	1,37
	60	22,6	3193,2	695,4	3,008	3,09	1,16
	70	22,4	3229,3	695,3	2,947	3,017	1,01
***n*-Oktan**	40	22,2	3136,3	695,4	3,127	3,432	4,14
	50	22,2	3162,3	695,5	3,064	3,271	2,87
	60	22,2	3198,7	695,7	3,008	3,158	2,12
	70	22,4	3229,9	695,9	2,947	3,061	1,65
***n*-Nonan**	40	22,6	3136,3	695,4	3,127	3,941	11,02
	50	22,4	3167,5	695,5	3,064	3,625	7,77
	60	22,6	3198,7	695,7	3,008	3,398	5,52
	70	22,8	3229,9	695,9	2,947	3,237	4,19
***n*-Dekan**	40	22,6	3137,6	696,7	3,127	5,359	30,26
	50	22,6	3168,5	696,5	3,064	4,451	19,23
	60	22,6	3199,4	696,4	3,008	3,932	13,08
	70	22,6	3230,2	696,2	2,947	3,584	9,20

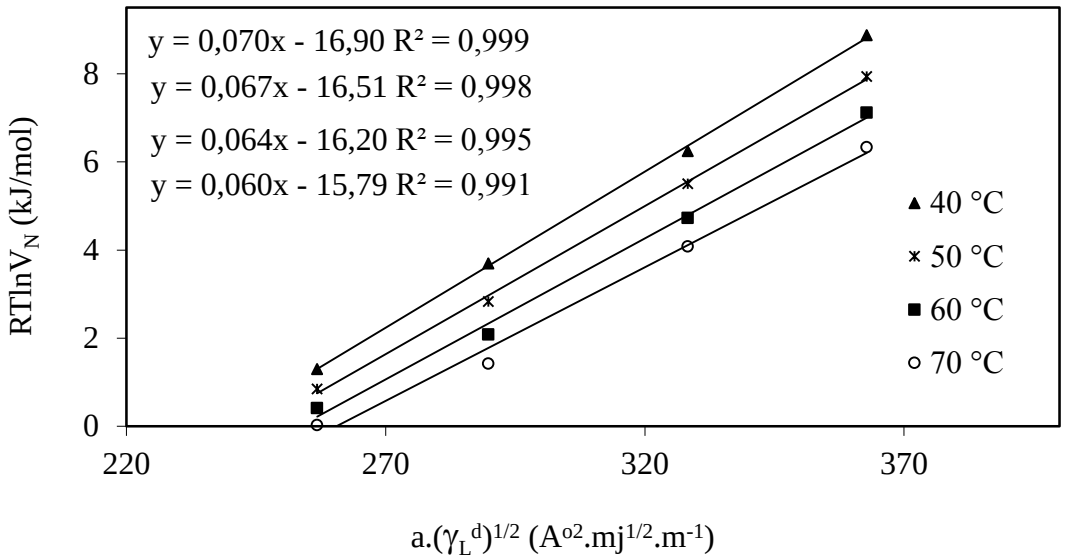


Şekil 6.21. n-Alkan–PIK5 için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri

Hesaplanan $RT\ln V_N$ değerleri Çizelge 6.22'de verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 5.1'deki verilere göre hesaplanan $a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 6.22'deki $RT\ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.22) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.22. PIK5 için *n*-alkanların $RT\ln V_N$ değerleri

	$RT\ln V_N$ (kJ/mol)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
***n*-Heptan**	1,305	0,853	0,415	0,032
***n*-Oktan**	3,697	2,837	2,089	1,425
***n*-Nonan**	6,249	5,511	4,732	4,086
***n*-Dekan**	8,879	7,944	7,123	6,334



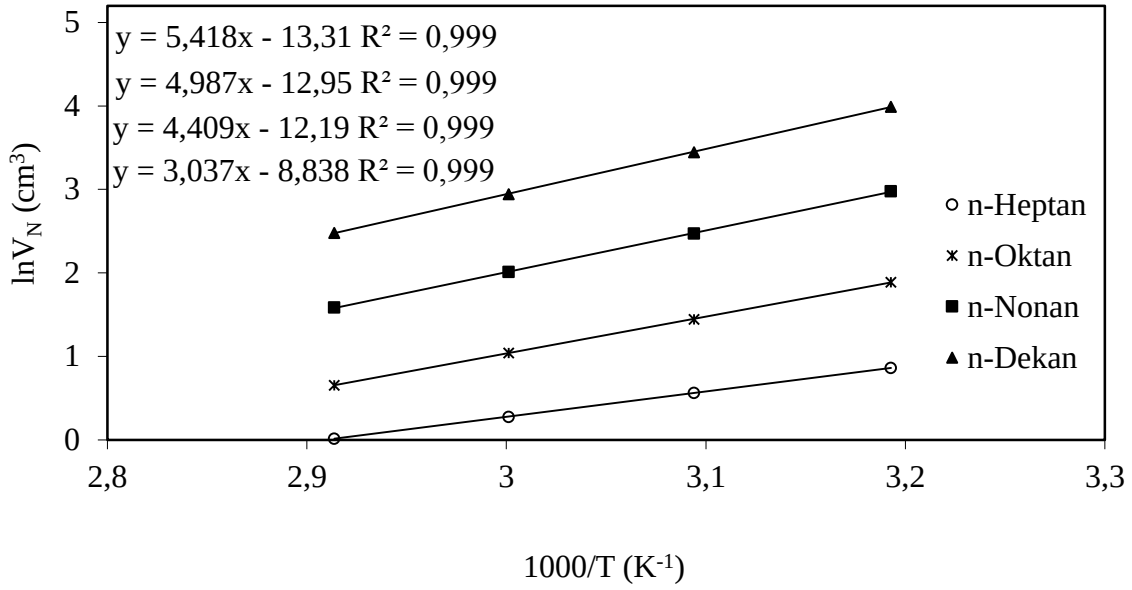
Şekil 6.22. PIK5 için $RTlnV_N$–$a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği

6.1.10. PIK10

PIK10 için *n*-alkanların, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.23'te verilmiştir. Çizelge 6.23'teki değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 6.23 çizilmiştir.

Çizelge 6.23. PIK10 için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

***n*-Alkanlar**	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
***n*-Heptan**	40	24,4	3120,5	689,9	3,145	3,321	2,36
	50	24,4	3153,6	689,4	3,079	3,207	1,75
	60	24,4	3187,2	689,4	3,029	3,123	1,31
	70	24,6	3215,6	689,4	2,964	3,035	1,01
***n*-Oktan**	40	24,6	3125,1	689,4	3,145	3,639	6,61
	50	24,8	3156,1	689,4	3,079	3,389	4,24
	60	24,8	3187,7	689,9	3,029	3,232	2,84
	70	24,8	3218,7	689,9	2,964	3,099	1,93
***n*-Nonan**	40	24,8	3126,2	690,4	3,145	4,611	19,63
	50	24,8	3157,2	690,4	3,079	3,945	11,86
	60	24,8	3188,2	690,4	3,029	3,563	7,47
	70	24,8	3218,7	689,9	2,964	3,306	4,88
***n*-Dekan**	40	24,8	3125,6	689,9	3,145	7,191	54,15
	50	24,8	3156,7	689,9	3,079	5,368	31,32
	60	24,8	3187,7	689,9	3,029	4,388	19,00
	70	24,8	3223,9	689,9	2,964	3,801	11,93

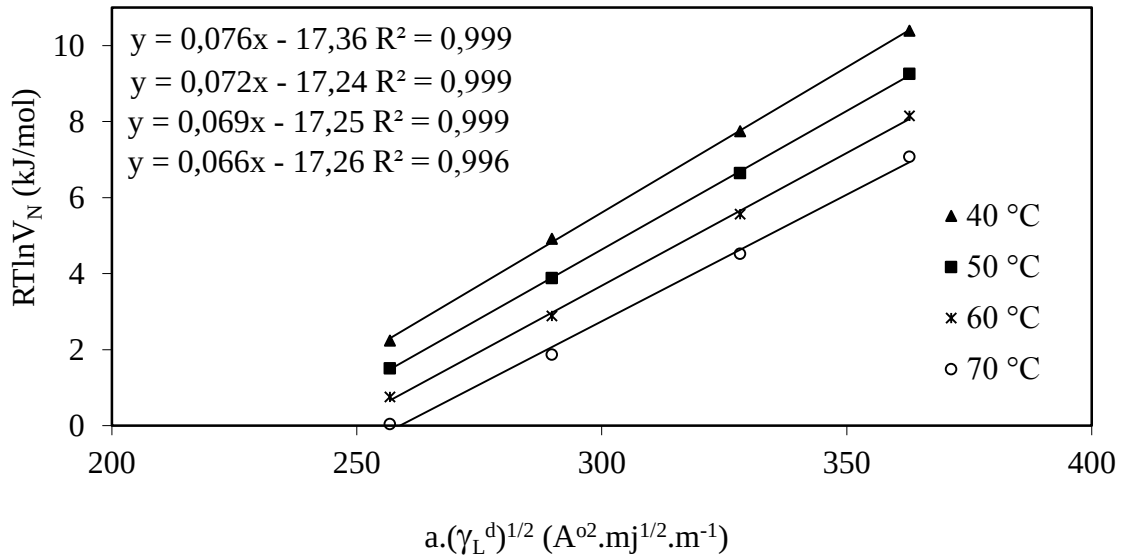


Şekil 6.23. n-Alkan–PIK10 için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri

Hesaplanan $RT\ln V_N$ değerleri Çizelge 6.24'te verilmiştir. *n*-Alkan serisi için Çizelge 5.1'deki verilere göre hesaplanan $a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 6.24'teki $RT\ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 6.24) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.24. PIK10 için *n*-alkanların $RT\ln V_N$ değerleri

	$RT\ln V_N$ (kJ/mol)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
***n*-Heptan**	2,239	1,511	0,759	0,040
***n*-Oktan**	4,919	3,882	2,890	1,871
***n*-Nonan**	7,752	6,645	5,571	4,523
***n*-Dekan**	10,394	9,255	8,157	7,073



Şekil 6.24. PIK10 için $RTlnV_N$–$a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği

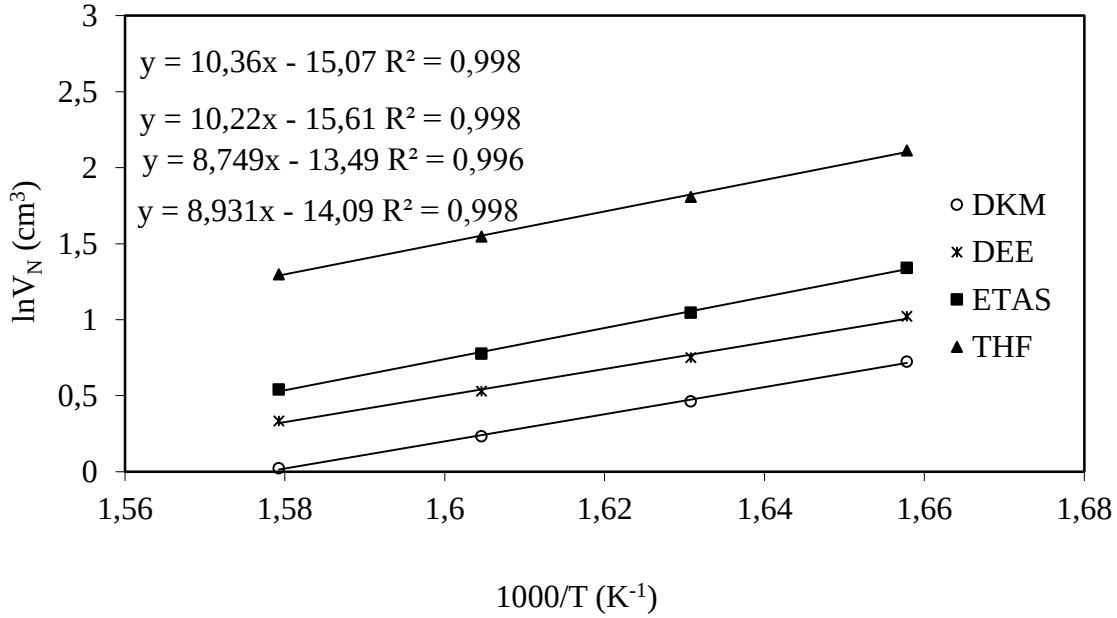
6.2. Ters Gaz Kromatografisi ile Yüzey Asitlik-Bazlık Parametrelerinin Hesaplanması

6.2.1. Montmorillonit

Montmorillonit için asidik/bazik bileşiklerin, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.25'te verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.25 çizilmiştir.

Çizelge 6.25. Montmorillonit için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T_0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
DEE	330	23,2	2772,8	699,0	1,886	1,984	2,78
	340	23,0	2801,7	699,5	1,878	1,952	2,12
	350	22,8	2828,9	698,2	1,871	1,930	1,70
	360	22,6	2858,3	699,2	1,865	1,913	1,40
DKM	330	20,0	2766,1	692,4	1,886	1,958	2,06
	340	20,0	2797,3	692,5	1,878	1,933	1,59
	350	20,0	2828,3	692,5	1,871	1,914	1,26
	360	20,0	2859,5	692,62	1,865	1,900	1,02
Etilasetat	330	20,8	2749,602	688,770	1,886	2,02	3,83
	340	20,8	2778,951	688,640	1,878	1,977	2,85
	350	20,8	2803,758	688,625	1,871	1,946	2,17
	360	21,0	2839,881	688,547	1,865	1,924	1,72
THF	330	22,6	2790,328	688,123	1,886	2,183	8,29
	340	22,2	2821,191	687,958	1,878	2,095	6,11
	350	21,6	2860,060	688,040	1,871	2,037	4,70
	360	21,6	2881,341	688,635	1,865	1,993	3,66



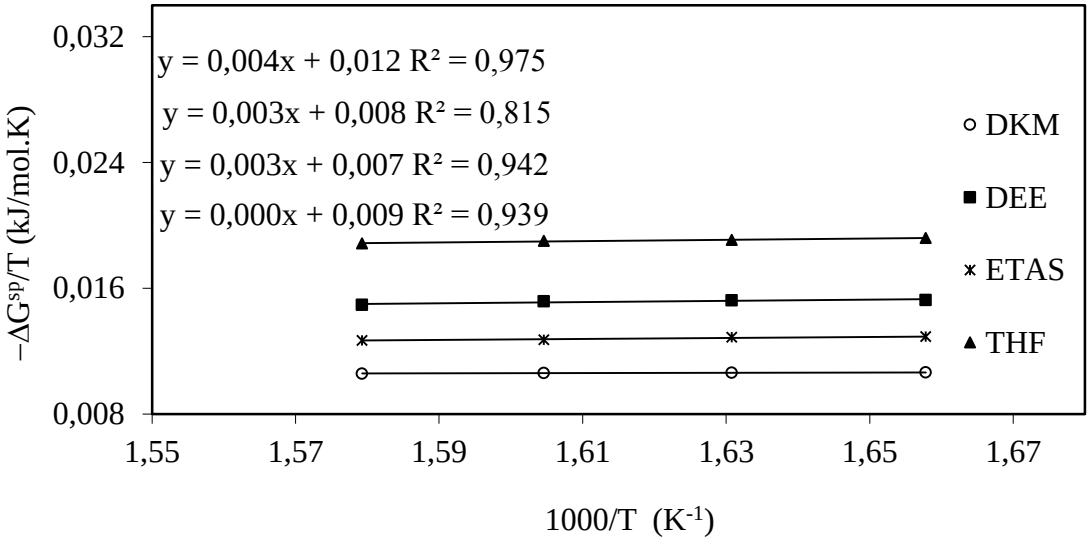
Şekil 6.25. Asidik/bazik bileşikler-montmorillonit için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri

İncelenen sıcaklık aralığında *n*-alkanların ve asidik/bazik bileşiklerin a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ değerine karşılık $RT\ln V_N$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bu grafikte, *n*-alkan doğrusu ile asidik veya bazik özellikteki organik bileşiğin bulunduğu nokta arasındaki dikey uzaklıktan, o bileşiğe ait $-\Delta G^{sp}$ değerleri bulunmuştur. Bu değerler Çizelge 6.26'da verilmiştir.

Çizelge 6.26. Montmorillonit için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	330 ºC	**340 ºC**	**350 ºC**	**360 ºC**
DEE	9,2043	9,3470	9,4515	9,4618
DKM	6,4264	6,5217	6,6192	6,7005
Etilasetat	7,7988	7,9031	7,9381	8,0348
THF	11,5783	11,7059	11,8524	11,9462

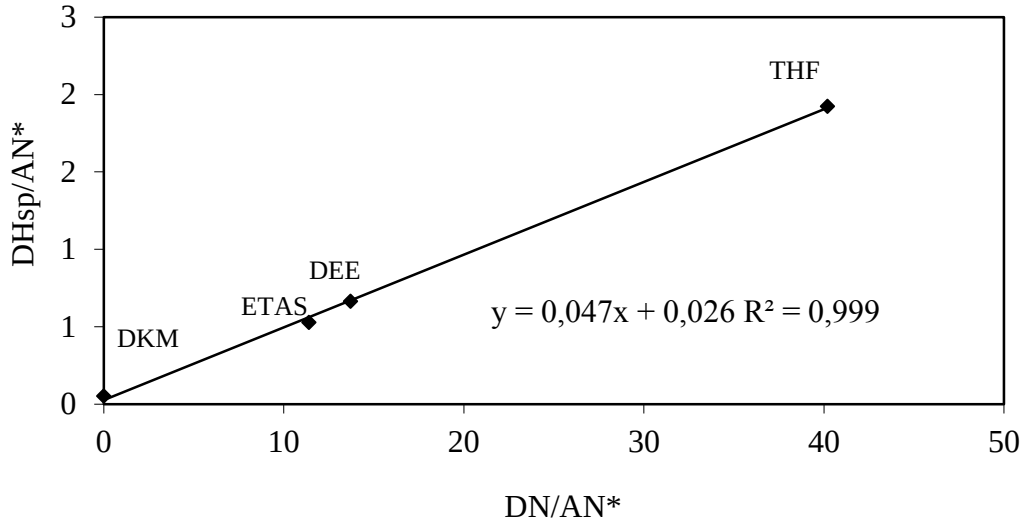
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin hesaplanması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine karşı 1000/T değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.26). Elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta H^{sp}$ değerleri (Çizelge 6.27) hesaplanmıştır. $-\Delta H^{sp}/AN^*$ değerlerine karşılık DN/AN* değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil. 6.27 çizilmiştir.



Şekil 6.26. Montmorillonit için $(-\Delta G^{sp}/T)–(1/T)$ grafiği

Çizelge 6.27. Montmorillonit için hesaplanan $-\Delta H^{sp}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri

Organik Bileşikler	**$-\Delta H^{sp}$ (kJ/mol)**	**$-\Delta H^{sp}$/ AN***	**DN/AN***
DKM	0,00088	0,053631	0,00
DEE	0,00389	0,664341	13,71
THF	0,00403	1,925420	40,20
Etilasetat	0,00332	0,529406	11,40



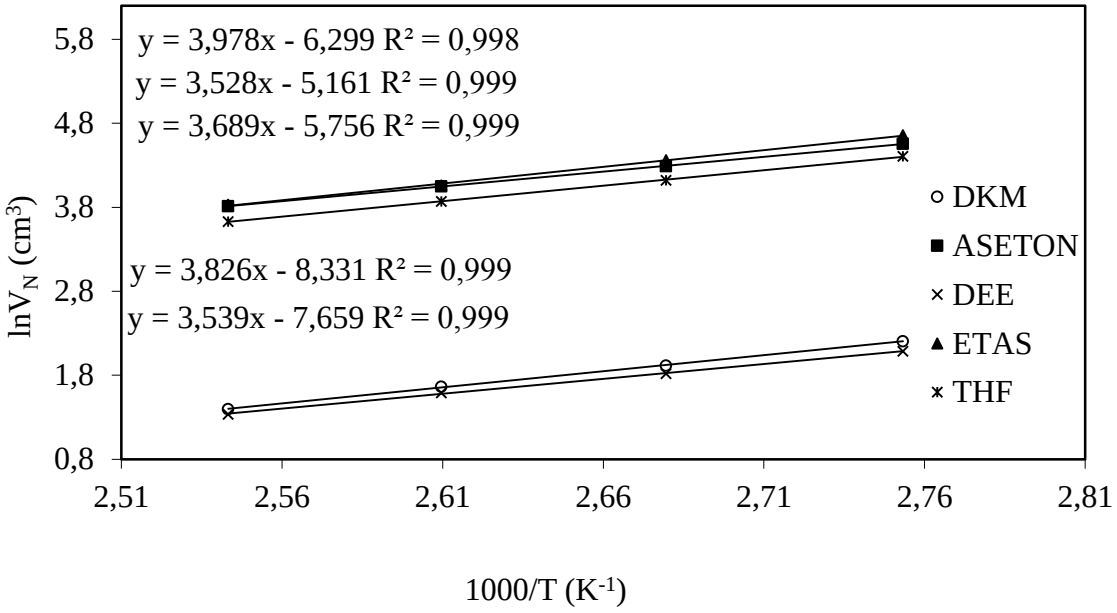
Şekil 6.27. Montmorillonit için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği

6.2.2. Organo-montmorillonit

oMMT için asidik/bazik bileşiklerin, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.28'de verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.28 çizilmiştir.

Çizelge 6.28. oMMT için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T_0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
DKM	90	21,2	2075,6	698,9	0,817	1,223	9,077
	100	21,4	2106,2	699,5	0,806	1,105	6,781
	110	21,4	2126,7	698,3	0,791	1,020	5,279
	120	21,2	2149,0	698,9	0,774	0,946	4,039
Aseton	90	22,6	957,0	690,3	0,817	3,225	95,34
	100	22,6	968,2	690,7	0,806	2,610	72,88
	110	22,8	978,4	690,8	0,791	2,186	57,42
	120	23,0	988,7	690,8	0,774	1,855	45,30
DEE	90	25,2	955,5	686,6	0,817	1,024	8,06
	100	25,2	965,5	686,6	0,806	0,961	6,16
	110	25,2	975,7	686,6	0,791	0,912	4,90
	120	25,0	985,6	686,7	0,774	0,866	3,81
Etilasetat	90	23,8	956,6	688,2	0,817	3,508	105,68
	100	23,6	966,8	688,5	0,806	2,758	78,34
	110	23,8	976,9	688,9	0,791	2,211	58,09
	120	23,8	986,9	689,0	0,774	1,881	46,17
THF	90	23,4	957,1	689,7	0,817	2,899	82,03
	100	23,2	967,2	689,7	0,806	2,339	61,71
	110	23,2	977,5	690,0	0,791	1,960	48,01
	120	23,2	987,7	689,9	0,774	1,675	37,71

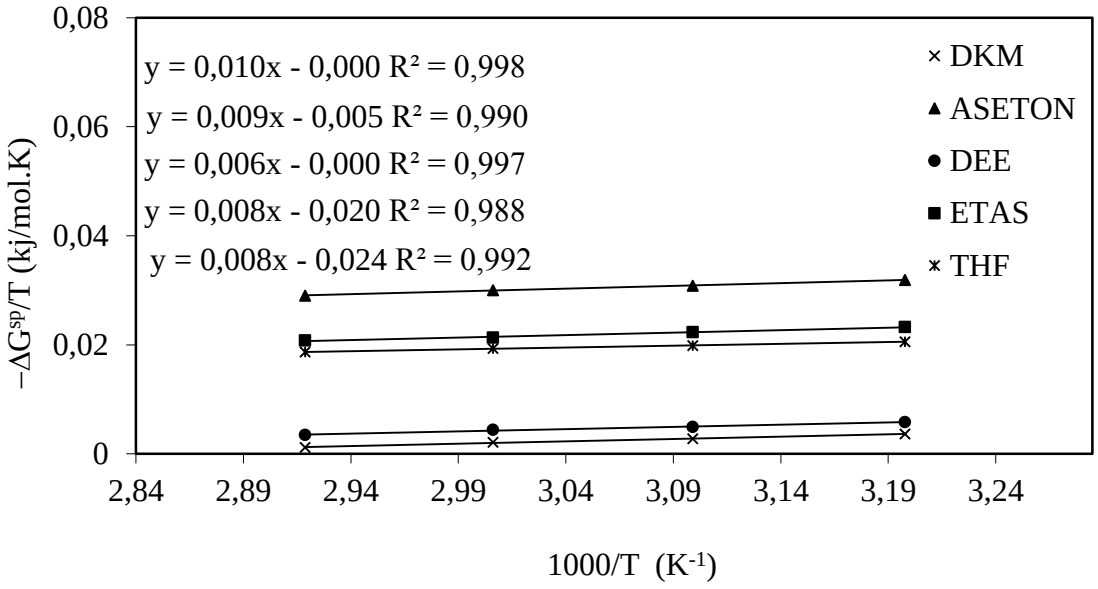


Şekil 6.28. Asidik/bazik bileşikler-oMMT için 1/T'ye karşı lnV_N grafikleri

Çizelge 6.29. oMMT için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	90 ºC	**100 ºC**	**110 ºC**	**120 ºC**
DKM	1,1476	0,8888	0,7072	0,3966
Aseton	9,9910	9,9725	9,9973	9,9659
DEE	1,8191	1,6059	1,4701	1,1882
Etilasetat	7,2797	7,2207	7,1082	7,1363
THF	6,4428	6,4097	6,4313	6,4060

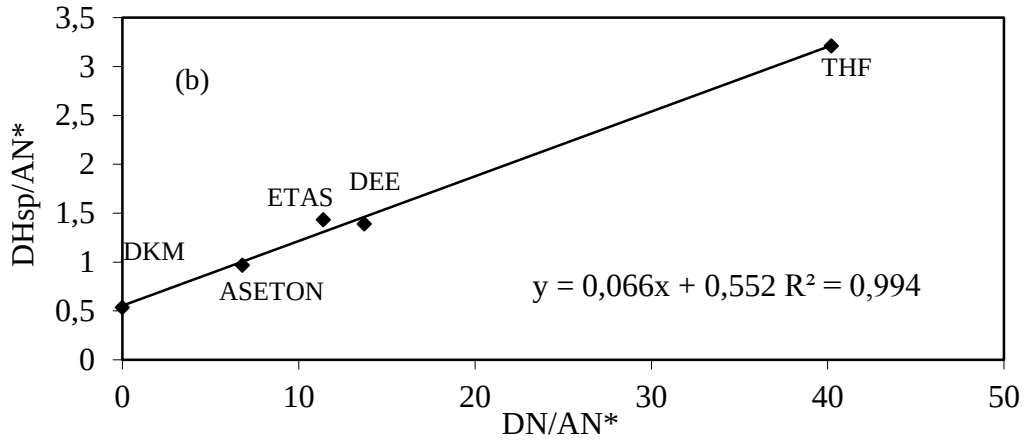
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin hesaplanması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine karşı 1000/T değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.29). Elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta H^{sp}$ değerleri (Çizelge 6.30) hesaplanmıştır. $-\Delta H^{sp}/AN^*$ değerlerine karşılık DN/AN* değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil. 6.30 çizilmiştir.



Şekil 6.29. oMMT için $(-\Delta G^{sp}/T)$–$(1/T)$ grafiği

Çizelge 6.30. oMMT için hesaplanan $-\Delta H^{sp}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri

Organik Bileşikler	**$-\Delta H^{sp}$ (kJ/mol)**	**$-\Delta H^{sp}$/ AN***	**DN/AN***
DKM	0,00876	0,536602	0,00
Aseton	0,01014	0,969721	6,80
DEE	0,00815	1,391677	13,71
Etilasetat	0,00900	1,434273	11,40
THF	0,00672	3,210809	40,20



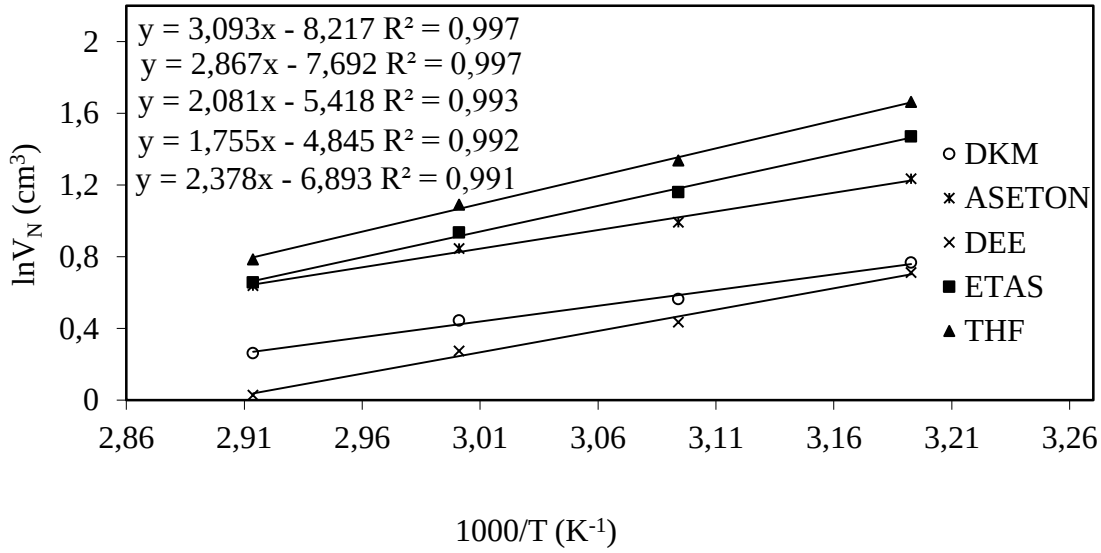
Şekil 6.30. oMMT için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği

6.2.3. OKK1

OKK1 için asidik/bazik bileşiklerin, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.31'de verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.31 çizilmiştir.

Çizelge 6.31. OKK1 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T_0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
Aseton	40	21,6	1730,6	678,2	2,836	2,989	3,44
	50	21,8	1757,9	678,1	2,785	2,903	2,70
	60	21,6	1787,6	678,3	2,761	2,861	2,33
	70	21,6	1813,84	678,7	2,743	2,823	1,90
DEE	40	23,4	1732,4	689,8	2,836	2,926	2,04
	50	23,2	1761,3	689,8	2,785	2,852	1,55
	60	23,0	1788,7	689,8	2,761	2,817	1,32
	70	22,8	1814,5	689,7	2,743	2,786	1,03
DKM	40	22,6	1733,3	688,6	2,836	2,931	2,15
	50	22,2	1762,5	689,4	2,785	2,861	1,76
	60	21,4	1789,2	690,3	2,761	2,827	1,56
	70	20,8	1818,1	690,7	2,743	2,797	1,30
Etilasetat	40	21,2	1729,8	679,0	2,836	3,029	4,35
	50	21,2	1759,5	679,7	2,785	2,924	3,19
	60	21,0	1787,8	680,0	2,761	2,870	2,55
	70	20,8	1815,2	680,1	2,743	2,824	1,93
THF	40	22,2	1732,8	687,1	2,836	3,069	5,28
	50	22,2	1760,8	687,2	2,785	2,950	3,81
	60	22,4	1790,6	687,5	2,761	2,888	2,98
	70	22,6	1816,8	687,9	2,743	2,835	2,20

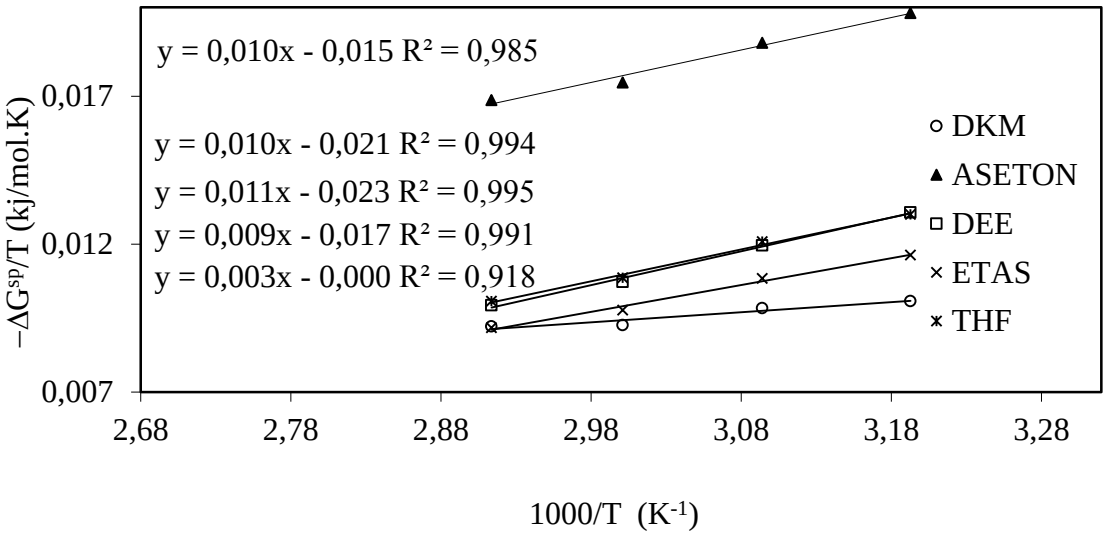


Şekil 6.31. Asidik/bazik bileşikler-OKK1 için 1/T'ye karşı lnV_N grafikleri

Çizelge 6.32. OKK1 için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
Aseton	6,2043	6,0765	5,8192	5,7895
DEE	4,0937	3,8648	3,5741	3,4114
DKM	3,1557	3,1800	3,0864	3,1643
Etilasetat	3,6441	3,5034	3,2554	3,1504
THF	4,0723	3,9061	3,6204	3,4575

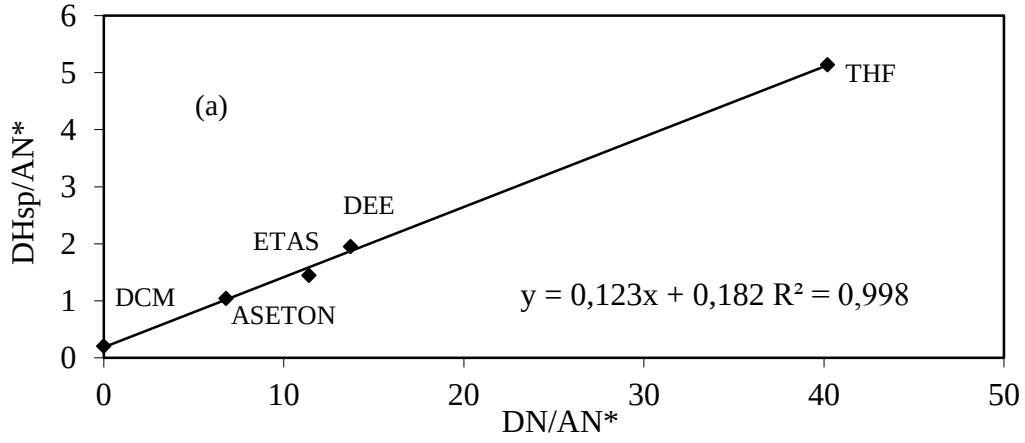
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin hesaplanması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine karşı 1000/T değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.32). Elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta H^{sp}$ değerleri (Çizelge 6.33) hesaplanmıştır. $-\Delta H^{sp}/AN^*$ değerlerine karşılık DN/AN* değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil. 6.33 çizilmiştir.



Şekil 6.32. OKK1 için $(-\Delta G^{sp}/T)$–$(1/T)$ grafiği

Çizelge 6.33. OKK1 için hesaplanan $-\Delta H^{sp}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri

Organik Bileşikler	**$-\Delta H^{sp}$ (kJ/mol)**	**$-\Delta H^{sp}$/ AN***	**DN/AN***
Aseton	0,01094	1,045708	6,80
DEE	0,01143	1,951760	13,71
DKM	0,00339	0,207706	0,00
Etilasetat	0,00908	1,446130	11,40
THF	0,01075	5,140800	40,20



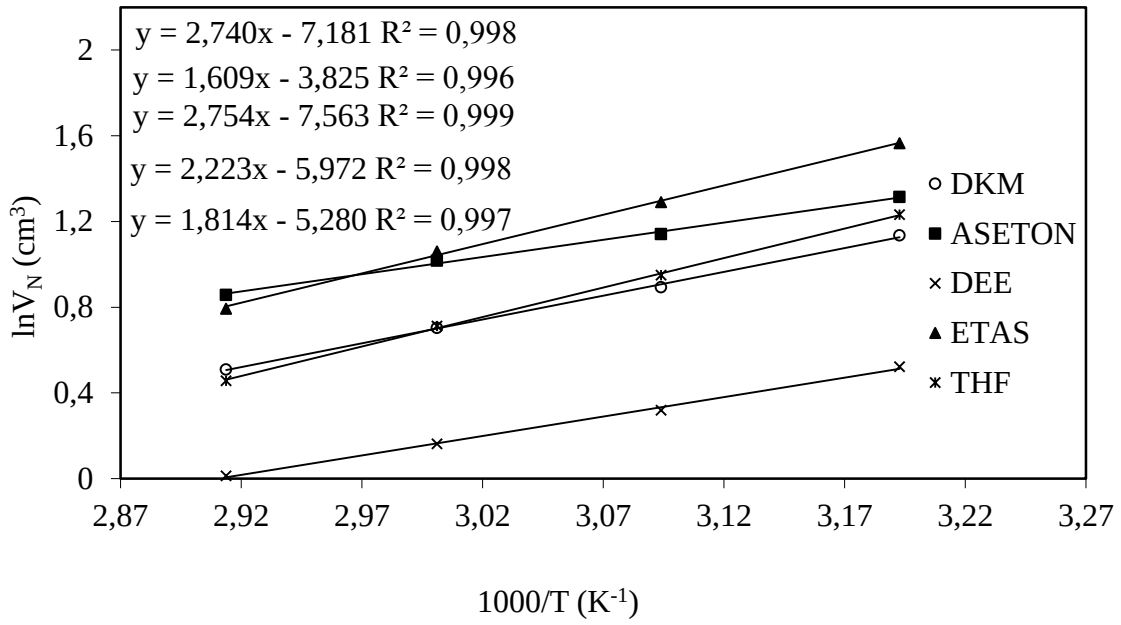
Şekil 6.33. OKK1 için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği

6.2.4. OKK5

OKK5 için asidik/bazik bileşiklerin, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.34'te verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.34 çizilmiştir.

Çizelge 6.34. OKK5 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T_0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
Aseton	40	21,2	2075,6	698,9	2,769	2,957	3,72
	50	21,2	2106,4	699,7	2,718	2,873	3,13
	60	21,0	2127,6	699,2	2,670	2,804	2,77
	70	21,2	2152,3	699,1	2,625	2,737	2,36
DEE	40	20,8	2075,7	699,0	2,769	2,854	1,69
	50	20,8	2106,1	699,5	2,718	2,786	1,37
	60	20,8	2126,6	698,2	2,670	2,727	1,18
	70	20,8	2149,3	699,2	2,625	2,673	0,99
DKM	40	21,2	2075,573	698,9	2,769	2,926	3,11
	50	21,4	2106,188	699,5	2,718	2,839	2,44
	60	21,4	2126,667	698,30	2,670	2,768	2,02
	70	21,2	2148,956	698,9	2,625	2,704	1,66
Etilasetat	40	21,4	2076,297	698,6	2,769	3,011	4,79
	50	21,2	2106,395	699,7	2,718	2,898	3,64
	60	21,2	2127,727	699,4	2,670	2,810	2,89
	70	21,2	2152,173	699,0	2,625	2,730	2,21
THF	40	21,2	2075,770	699,1	2,769	2,942	3,43
	50	21,2	2105,816	699,2	2,718	2,846	2,58
	60	21,4	2126,564	698,2	2,670	2,769	2,04
	70	21,4	2149,292	699,2	2,625	2,700	1,58

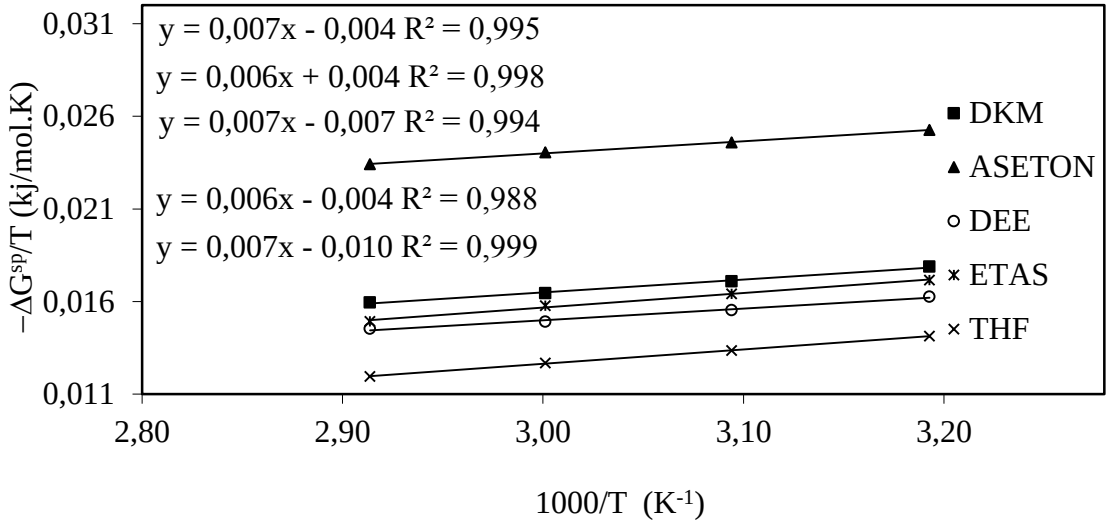


Şekil 6.34. Asidik/bazik bileşikler-OKK5 için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri

Çizelge 6.35. OKK5 için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
Aseton	7,9088	7,9482	8,0110	8,0362
DEE	5,0939	5,0197	4,9656	4,9838
DKM	5,6008	5,5251	5,4821	5,4716
Etilasetat	5,3727	5,3046	5,2574	5,1252
THF	4,4268	4,3148	4,2245	4,1024

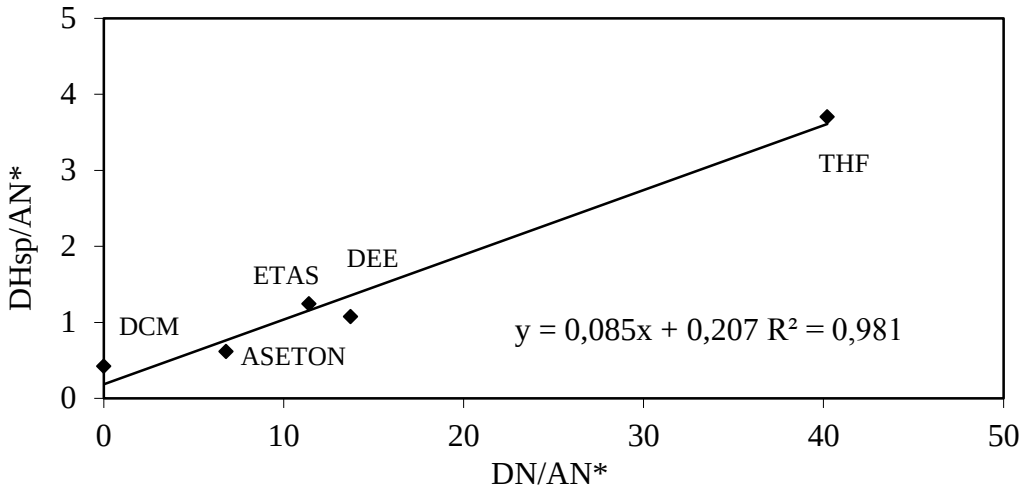
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin hesaplanması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine karşı 1000/T değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.35). Elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta H^{sp}$ değerleri (Çizelge 6.36) hesaplanmıştır. $-\Delta H^{sp}/AN^*$ değerlerine karşılık DN/AN* değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.36 çizilmiştir.



Şekil 6.35. OKK5 için $(-\Delta G^{sp}/T)$–$(1/T)$ grafiği

Çizelge 6.36. OKK5 için hesaplanan $-\Delta H^{sp}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri

Organik Bileşikler	**$-\Delta H^{sp}$ (kJ/mol)**	**$-\Delta H^{sp}$/ AN***	**DN/AN***
Aseton	0,00651	0,622386	6,80
DEE	0,00631	1,077916	13,71
DKM	0,00696	0,426486	0,00
Etilasetat	0,00783	1,247942	11,40
THF	0,00775	3,706175	40,20



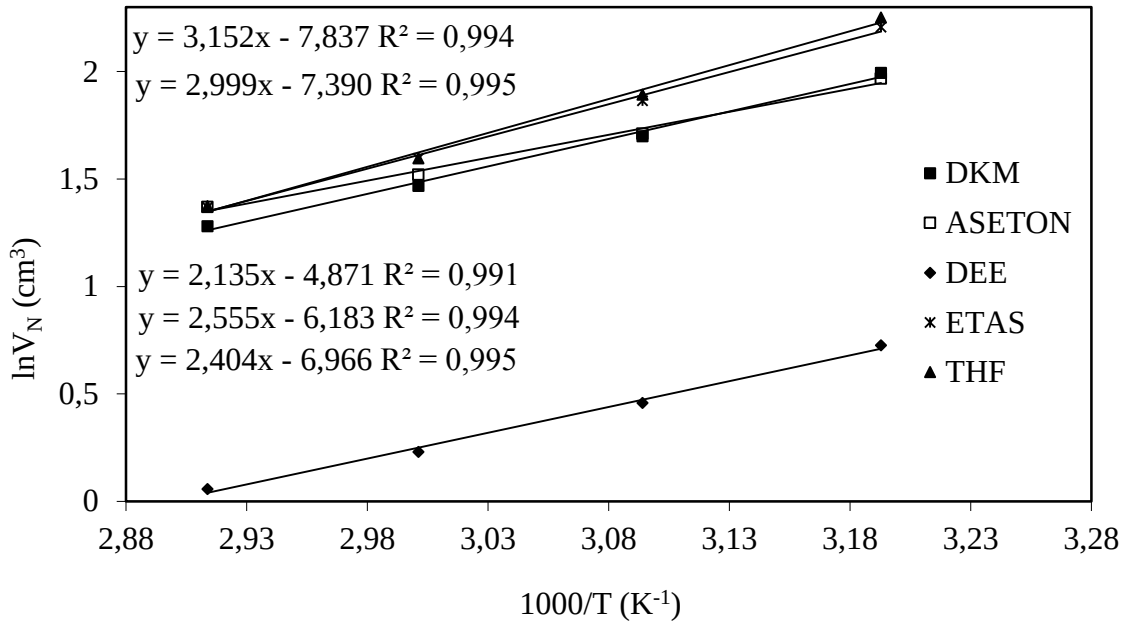
Şekil 6.36. OKK5 için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği

6.2.5. OKK10

OKK10 için asidik/bazik bileşiklerin, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.37'de verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.37 çizilmiştir.

Çizelge 6.37. OKK10 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T_0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
Aseton	40	21,6	2316,5	692,7	3,095	3,496	7,15
	50	21,6	2346,3	691,4	3,044	3,349	5,54
	60	21,8	2371,4	690,7	2,991	3,238	4,57
	70	21,6	2398,8	692,2	2,940	3,148	3,94
DEE	40	21,8	2316,5	692,6	3,095	3,211	2,07
	50	21,8	2347,5	692,6	3,044	3,131	1,58
	60	21,8	2372,1	691,4	2,991	3,059	1,26
	70	21,8	2398,6	6912,0	2,940	2,996	1,06
DKM	40	21,8	2322,8	698,9	3,095	3,505	7,35
	50	21,8	2354,4	699,5	3,044	3,343	5,47
	60	21,8	2379,0	698,3	2,991	3,224	4,34
	70	21,8	2405,5	698,9	2,940	3,129	3,60
Etilasetat	40	21,4	2322,5	698,6	3,095	3,602	9,10
	50	21,2	2354,6	699,7	3,044	3,396	6,45
	60	21,2	2380,1	699,4	2,991	3,255	4,94
	70	21,2	2405,6	699,0	2,940	3,146	3,93
THF	40	21,6	2069,3	692,7	3,095	3,578	9,51
	50	21,6	2099,1	692,5	3,044	3,375	6,64
	60	21,4	2119,8	691,4	2,991	3,232	4,94
	70	21,4	2142,4	692,3	2,940	3,129	3,96

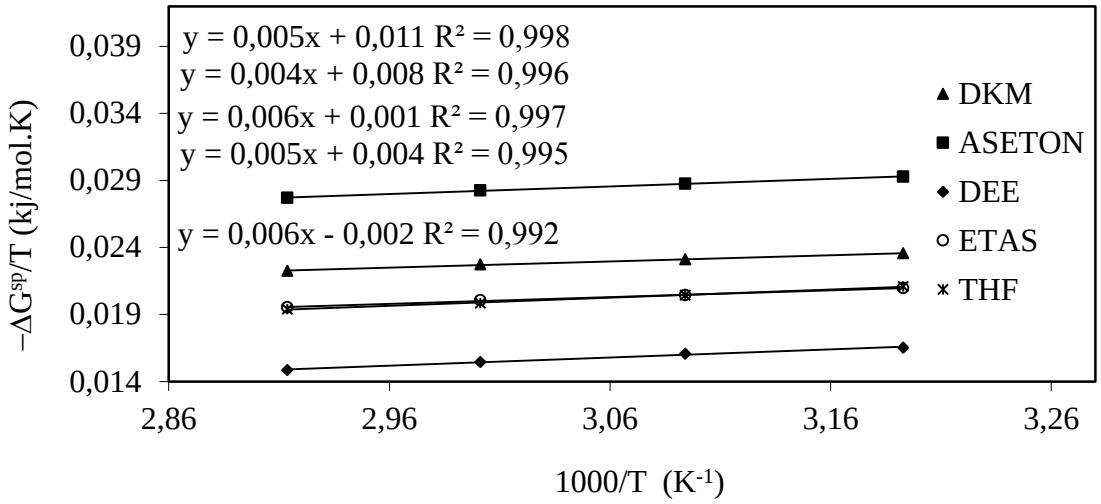


Şekil 6.37. Asidik/bazik bileşikler-OKK10 için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri

Çizelge 6.38. OKK10 için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
Aseton	9,1710	9,2935	9,4126	9,5055
DEE	5,1781	5,1941	5,1481	5,0999
DKM	7,3796	7,4729	7,5750	7,6356
Etilasetat	6,0488	5,9463	6,0598	6,0242
THF	6,6056	6,6092	6,6136	6,6559

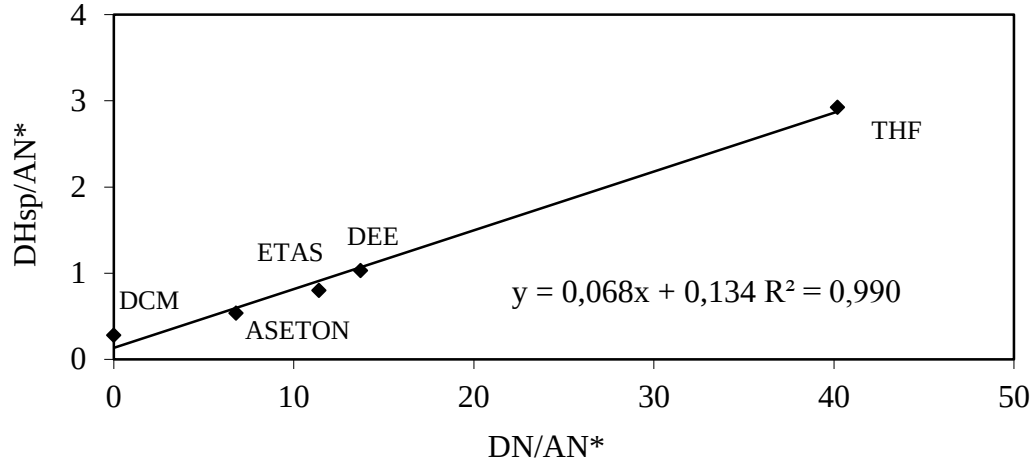
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin hesaplanması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine karşı 1000/T değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.38). Elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta H^{sp}$ değerleri (Çizelge 6.39) hesaplanmıştır. $-\Delta H^{sp}/AN^*$ değerlerine karşılık DN/AN* değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.39 çizilmiştir.



Şekil 6.38. OKK10 için $(-\Delta G^{sp}/T)$–$(1/T)$ grafiği

Çizelge 6.39. OKK10 için hesaplanan $-\Delta H^{sp}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri

Organik Bileşikler	**$-\Delta H^{sp}$ (kJ/mol)**	**$-\Delta H^{sp}$/ AN***	**DN/AN***
Aseton	0,00565	0,540155	6,80
DEE	0,00605	1,032884	13,71
DKM	0,00465	0,284788	0,00
Etilasetat	0,00504	0,802888	11,40
THF	0,00613	2,928459	40,20



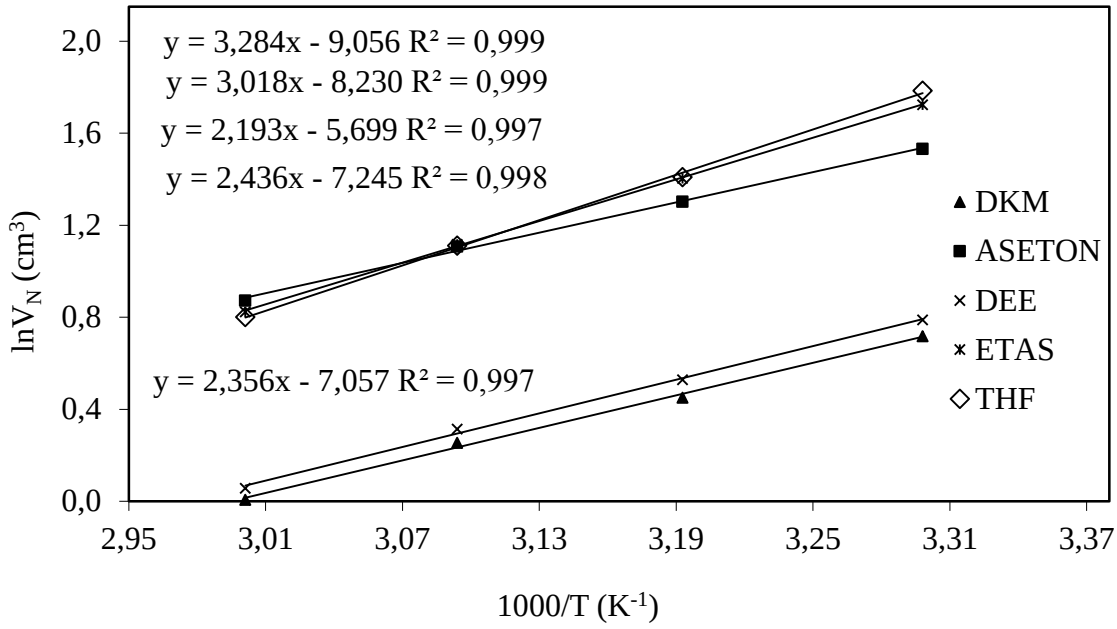
Şekil 6.39. OKK10 için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği

6.2.6. NKK5

NKK5 için asidik/bazik bileşiklerin, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.40'ta verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.40 çizilmiştir.

Çizelge 6.40. NKK5 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T_0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
Aseton	30	23,4	2665,6	695,3	2,774	3,079	4,63-
	40	23,6	2697,6	696,2	2,72	2,957	3,68
	50	23,4	2712,6	695,8	2,666	2,856	3,03
	60	23,4	2738,4	695,7	2,615	2,762	2,39
DEE	30	23,2	2666,2	695,8	2,774	2,919	2,20
	40	23,6	26867,0	696,0	2,72	2,829	1,70
	50	23,4	2712,5	695,6	2,666	2,752	1,37
	60	23,4	2738,5	695,8	2,615	2,68	1,06
DKM	30	23,6	2661,1	696,0	2,774	2,909	2,05
	40	23,6	2692,0	695,8	2,72	2,821	1,57
	50	23,4	2712,0	695,1	2,666	2,747	1,29
	60	23,4	2746,2	695,7	2,615	2,677	1,01
Etilasetat	30	23,6	2665,6	695,3	2,774	3,144	5,61
	40	23,6	2692,2	696,0	2,72	2,982	4,07
	50	23,4	2712,8	695,9	2,666	2,858	3,06
	60	23,4	2738,5	695,8	2,615	2,755	2,28
THF	30	23,8	2666,1	695,8	2,774	3,167	5,96
	40	23,6	2687,0	696,0	2,72	2,983	4,09
	50	23,6	2712,5	695,6	2,666	2,857	3,04
	60	23,6	2738,0	695,3	2,615	2,752	2,23

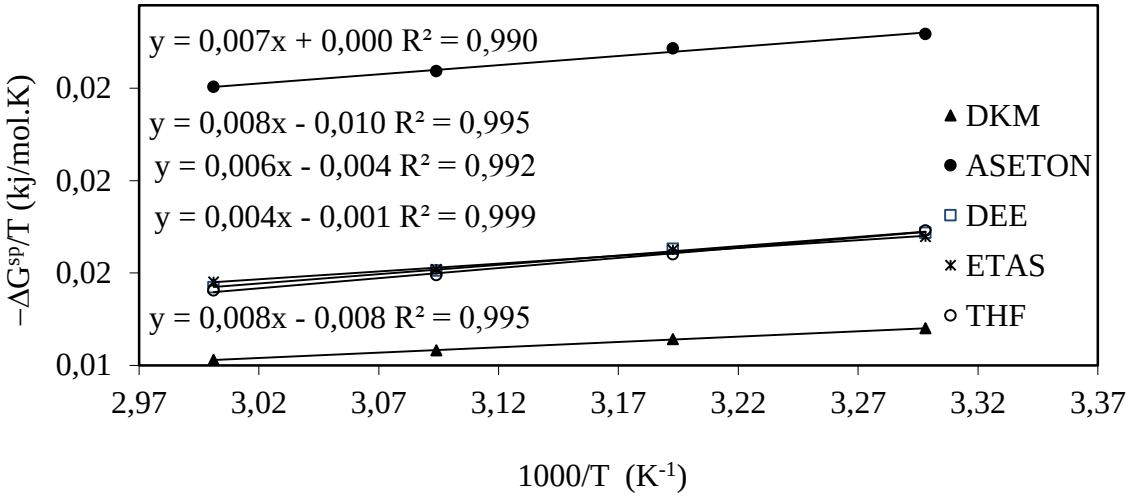


Şekil 6.40. Asidik/bazik bileşikler NKK5 için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri

Çizelge 6.41. NKK5 için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	30 ºC	**40 ºC**	**50 ºC**	**60 ºC**
Aseton	8,1116	8,1847	8,1249	8,1512
DEE	5,4989	5,4636	5,3346	5,2598
DKM	4,2480	4,2376	4,2179	4,2091
Etilasetat	5,4509	5,4491	5,3529	5,3387
THF	5,5275	5,3922	5,2696	5,2118

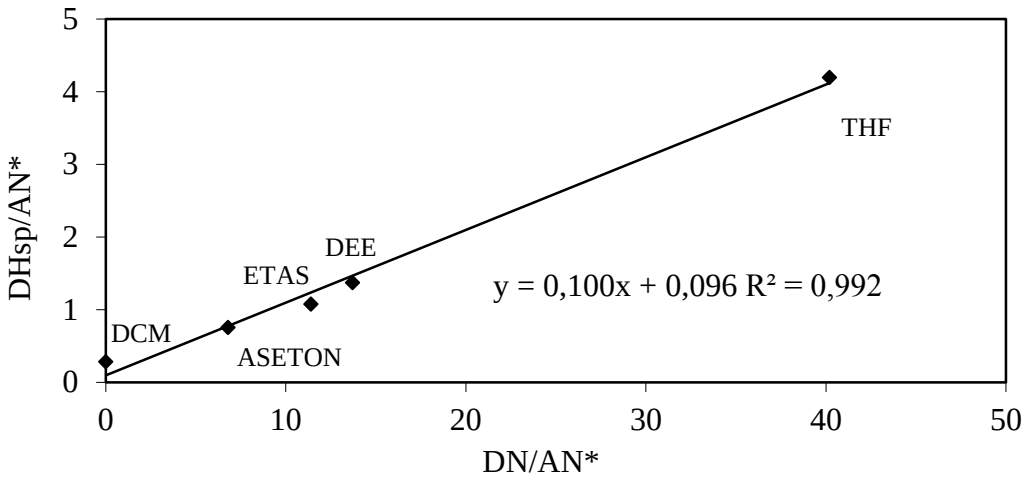
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin hesaplanması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine karşı 1000/T değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.41). Elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta H^{sp}$ değerleri (Çizelge 6.42) hesaplanmıştır. $-\Delta H^{sp}/AN^*$ değerlerine karşılık DN/AN* değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil. 6.42 çizilmiştir.



Şekil 6.41. NKK5 için $(-\Delta G^{sp}/T)–(1/T)$ grafiği

Çizelge 6.42. NKK5 için hesaplanan $-\Delta H^{sp}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri

Organik Bileşikler	**$-\Delta H^{sp}$ (kJ/mol)**	**$-\Delta H^{sp}/AN^*$**	**DN/AN***
Aseton	0,00794	0,758651	6,80
DEE	0,00806	1,376818	13,71
DKM	0,00466	0,285789	0,00
Etilasetat	0,00677	1,078554	11,40
THF	0,00879	4,199458	40,20



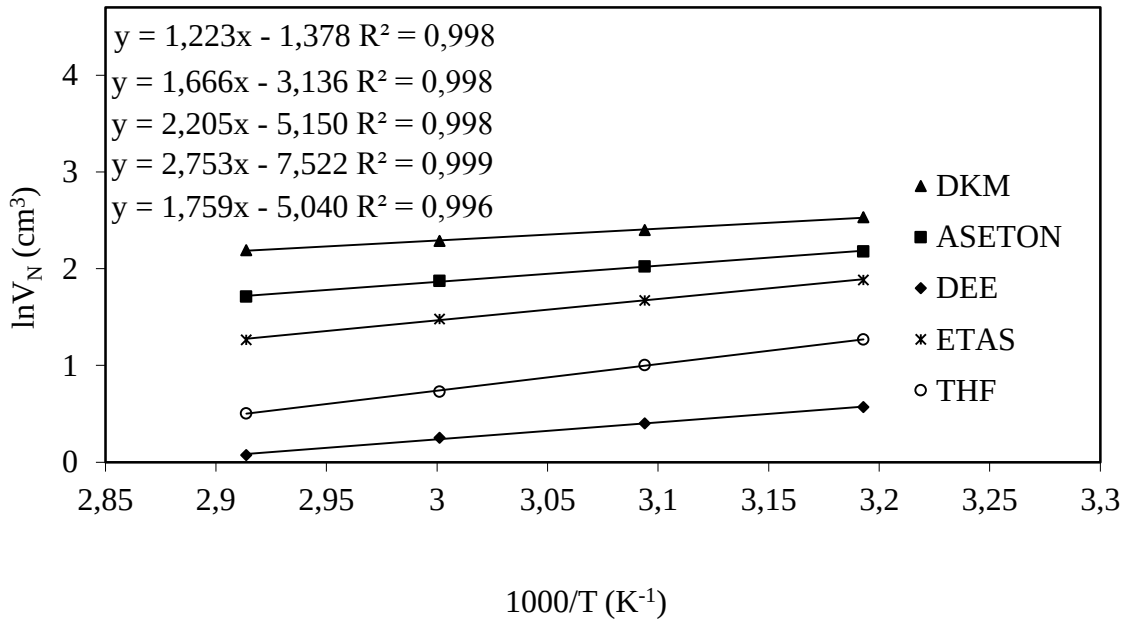
Şekil 6.42. NKK5 için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği

6.2.7. PIK0

PIK0 için asidik/bazik bileşiklerin, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.43'te verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.43 çizilmiştir.

Çizelge 6.43. PIK0 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T_0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
Aseton	40	28,8	3099,8	689,8	3,125	3,789	8,84
	50	28,8	3120,6	690,0	3,064	3,619	7,58
	60	28,8	3146,6	690,2	3,002	3,469	6,52
	70	28,8	3182,8	690,1	2,952	3,341	5,54
DEE	40	28,8	3093,3	688,5	3,125	3,258	1,77
	50	28,8	3129,4	688,5	3,064	3,174	1,49
	60	28,8	3160,5	688,5	3,002	3,095	1,29
	70	28,8	3191,6	688,6	2,952	3,028	1,08
DKM	40	28,8	3063,9	690,2	3,125	4,06	12,58
	50	28,8	3094,8	690,1	3,064	3,867	11,05
	60	28,8	3130,8	689,9	3,002	3,705	9,86
	70	28,8	3182,2	689,6	2,952	3,581	8,95
Etilasetat	40	22,8	1729,8	679,0	3,125	3,419	6,60
	50	22,8	1759,5	679,7	3,064	3,297	5,32
	60	22,8	1787,8	680,0	3,002	3,191	4,39
	70	22,8	1815,2	680,1	2,952	3,102	3,55
THF	40	22,8	3072,8	688,7	3,125	3,385	3,55
	50	22,8	3099,1	689,2	3,064	3,259	2,73
	60	22,8	3145,9	689,4	3,002	3,148	2,08
	70	22,8	3177,1	689,7	2,952	3,066	1,66

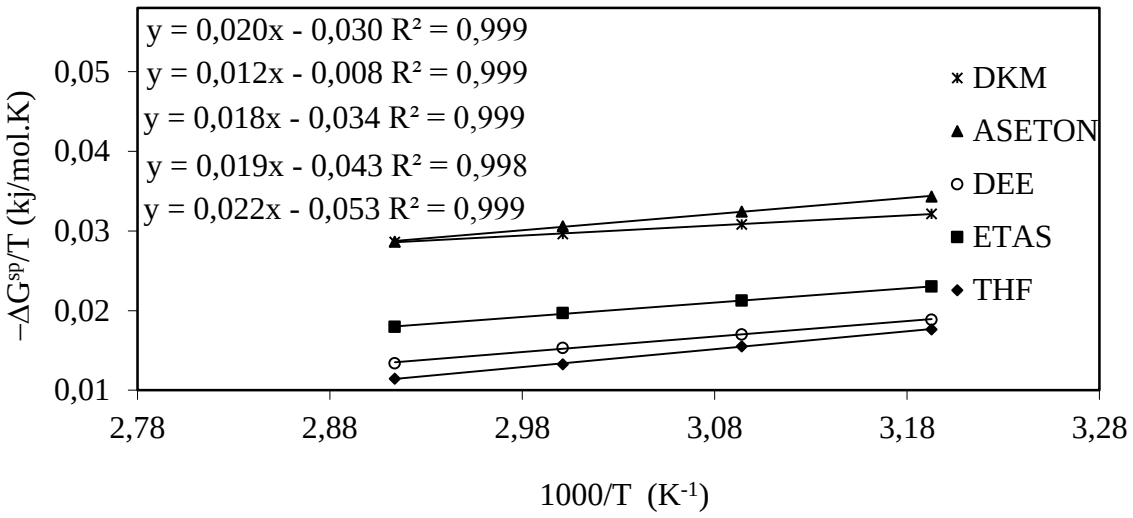


Şekil 6.43. Asidik/bazik bileşikler-PIK0 için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri

Çizelge 6.44. PIK0 için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
Aseton	10,7544	10,4862	10,1970	9,8410
DEE	5,9121	5,4974	5,1104	4,6020
DKM	10,0709	9,9652	9,8777	9,8244
Etilasetat	7,2097	6,8757	6,5626	6,1657
THF	5,5331	5,0183	4,4286	3,9371

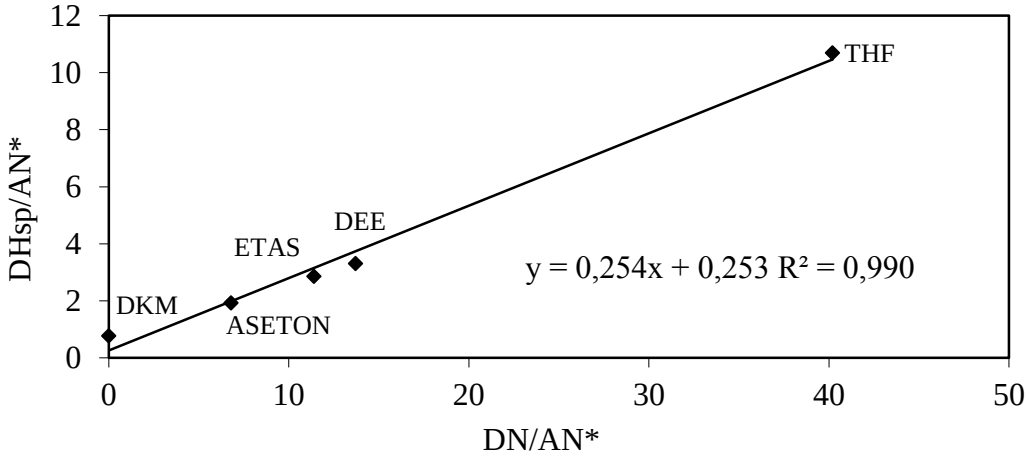
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin hesaplanması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine karşı 1000/T değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.44). Elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta H^{sp}$ değerleri (Çizelge 6.45) hesaplanmıştır. $-\Delta H^{sp}/AN^*$ değerlerine karşılık DN/AN* değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.45 çizilmiştir.



Şekil 6.44. PIK0 için $(-\Delta G^{sp}/T)$–(1/T) grafiği

Çizelge 6.45. PIK0 için hesaplanan $-\Delta H^{sp}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri

Organik Bileşikler	**$-\Delta H^{sp}$ (kJ/mol)**	**$-\Delta H^{sp}$/ AN***	**DN/AN***
Aseton	0,02023	1,933755	6,80
DEE	0,01941	3,314184	13,71
DKM	0,01267	0,776430	0,00
Etilasetat	0,01799	2,865809	11,40
THF	0,02239	10,701146	40,20



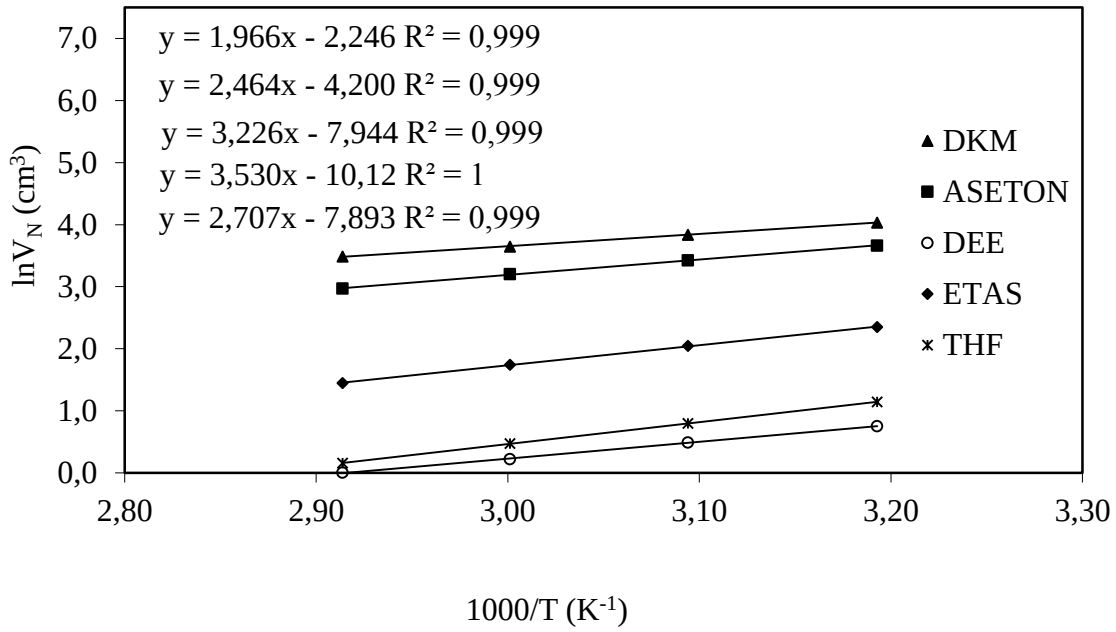
Şekil 6.45. PIK0 için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği

6.2.8. PIK1

PIK1 için asidik/bazik bileşiklerin, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.46'da verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.46 çizilmiştir.

Çizelge 6.46. PIK1 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T_0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
Aseton	40	26,8	3135,7	689,6	3,139	6,073	38,87
	50	27,0	3172,0	689,7	3,067	5,345	30,80
	60	27,0	3203,2	689,8	3,011	4,792	24,60
	70	27,0	3234,3	690,0	2,958	4,341	19,51
DEE	40	26,8	3137,4	691,3	3,139	3,299	2,12
	50	26,8	3168,6	691,5	3,067	3,187	1,63
	60	26,8	3204,7	691,4	3,011	3,101	1,25
	70	26,8	3235,6	691,3	2,958	3,029	1,00
DKM	40	27,0	3135,9	689,8	3,139	7,413	56,60
	50	27,0	3171,9	689,6	3,067	6,501	46,42
	60	27,0	3202,8	689,5	3,011	5,793	38,42
	70	27,0	3233,9	689,6	2,958	5,283	32,78
Etilasetat	40	26,8	3137,5	691,4	3,139	3,929	10,49
	50	26,8	3168,5	691,3	3,067	3,637	7,74
	60	26,8	3204,7	691,4	3,011	3,423	5,70
	70	26,8	3235,5	691,1	2,958	3,26	4,27
THF	40	26,8	3137,4	691,3	3,139	3,376	3,15
	50	26,8	3168,7	691,5	3,067	3,231	2,23
	60	26,8	3204,9	691,6	3,011	3,127	1,61
	70	26,8	3236,1	691,7	2,958	3,041	1,17

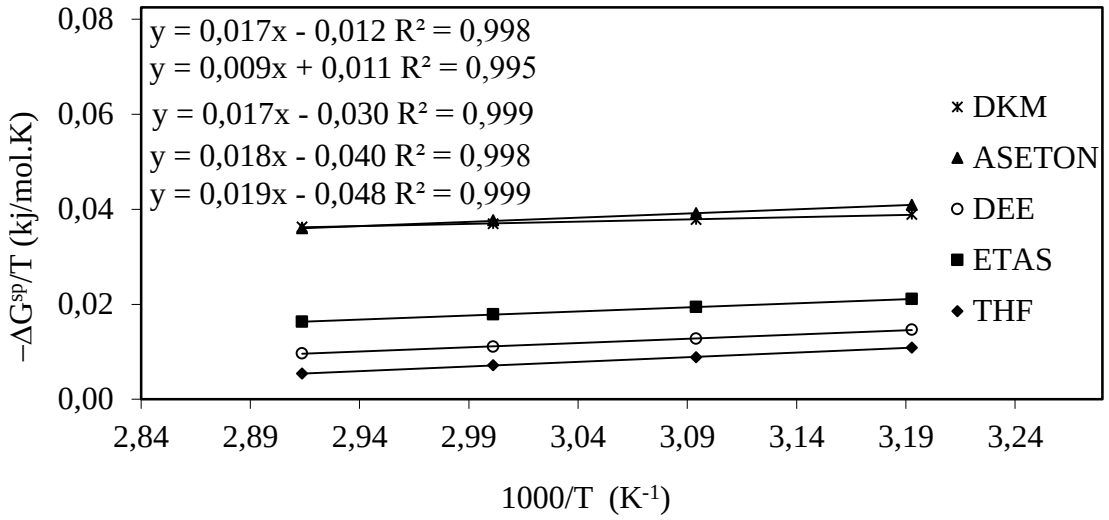


Şekil 6.46. Asidik/bazik bileşikler-PIK1 için 1/T'ye karşı InV_N grafikleri

Çizelge 6.47. PIK1 için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
Aseton	13,5989	13,4654	13,3828	13,2044
DEE	5,3703	4,9384	4,5212	4,1708
DKM	12,9660	13,0309	13,1530	13,2988
Etilasetat	7,3920	7,0866	6,7933	6,4626
THF	4,1902	3,6763	3,2224	2,7219

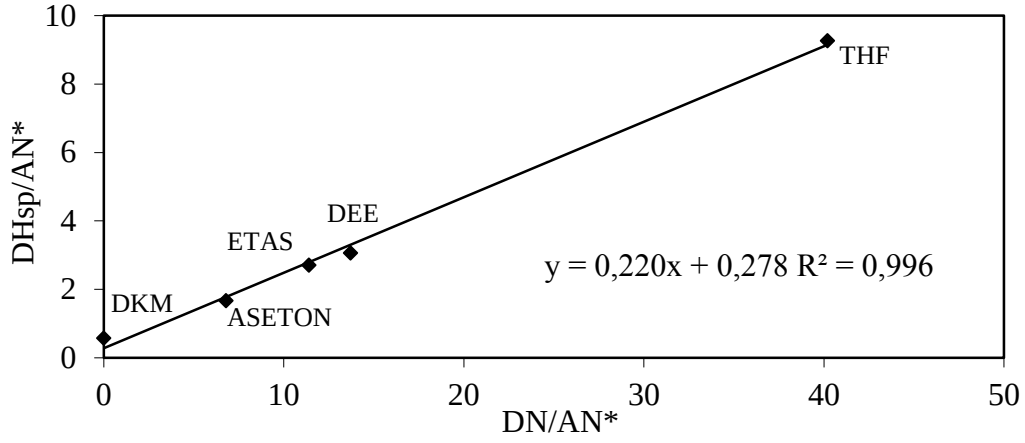
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin hesaplanması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine karşı 1000/T değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.47). Elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta H^{sp}$ değerleri (Çizelge 6.48) hesaplanmıştır. $-\Delta H^{sp}/AN^*$ değerlerine karşılık DN/AN* değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.48 çizilmiştir.



Şekil 6.47. PIK1 için $(-\Delta G^{sp}/T)$–$(1/T)$ grafiği

Çizelge 6.48. PIK1 için hesaplanan $-\Delta H^{sp}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri

Organik Bileşikler	**$-\Delta H^{sp}$ (kJ/mol)**	**$-\Delta H^{sp}$/ AN***	**DN/AN***
Aseton	0,01755	1,677907	6,80
DEE	0,01796	3,066425	13,71
DKM	0,00947	0,580196	0,00
Etilasetat	0,01704	2,714558	11,40
THF	0,01941	9,275988	40,20



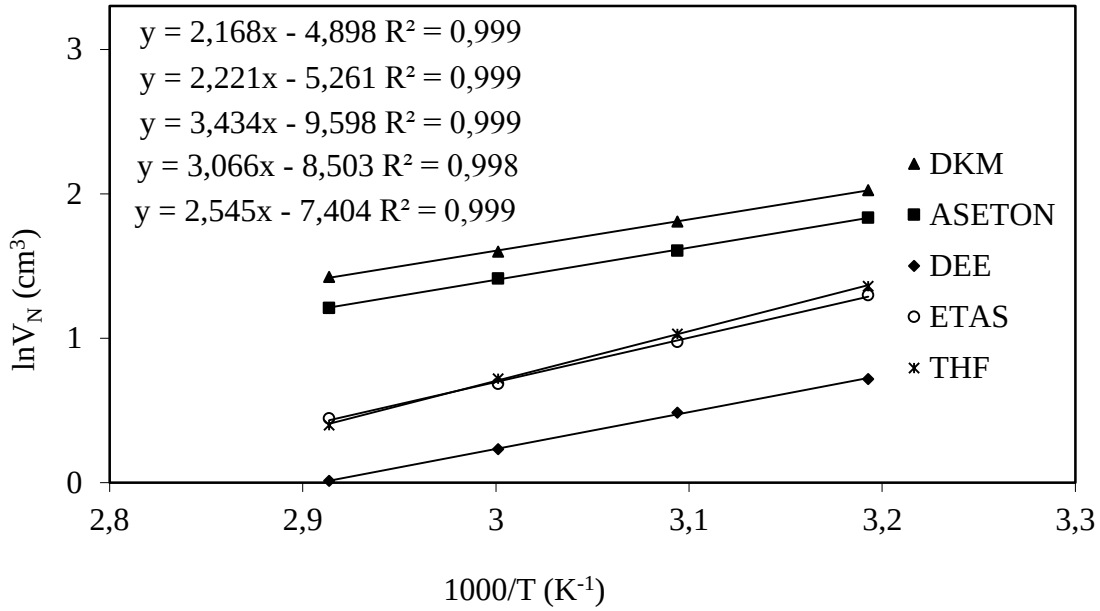
Şekil 6.48. PIK1 için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği

6.2.9. PIK5

PIK5 için asidik/bazik bileşiklerin, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.49'da verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.49 çizilmiştir.

Çizelge 6.49. PIK5 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T_0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
Aseton	40	22,6	3132,7	696,9	3,127	3,588	6,26
	50	22,6	3163,6	696,9	3,064	3,423	4,99
	60	22,6	3194,6	696,7	3,008	3,298	4,11
	70	22,8	3230,7	696,7	2,947	3,179	3,35
DEE	40	22,4	3131,2	695,5	3,127	3,278	2,05
	50	22,6	3162,3	695,5	3,064	3,181	1,62
	60	22,6	3193,7	695,9	3,008	3,097	1,26
	70	22,6	3230,4	696,4	2,947	3,017	1,01
DKM	40	22,4	3136,8	695,8	3,127	3,687	7,59
	50	22,6	3162,4	695,6	3,064	3,504	6,10
	60	22,6	3193,3	695,5	3,008	3,358	4,96
	70	22,8	3229,3	695,2	2,947	3,235	4,15
Etilasetat	40	22,6	3130,9	695,1	3,127	3,397	3,66
	50	22,6	3162,0	695,2	3,064	3,255	2,65
	60	22,6	3193,1	695,3	3,008	3,148	1,98
	70	22,6	3229,4	695,4	2,947	3,055	1,56
THF	40	22,8	3143,4	696,7	3,127	3,415	3,90
	50	22,8	3163,7	697,0	3,064	3,266	2,80
	60	22,8	3194,8	697,0	3,008	3,153	2,06
	70	22,8	3231,0	697,0	2,947	3,05	1,49

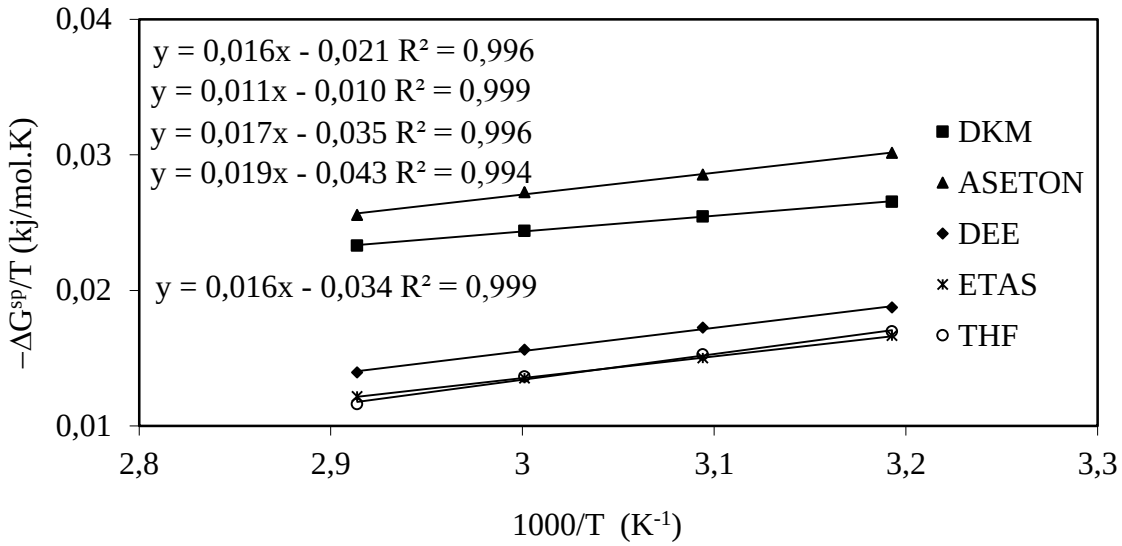


Şekil 6.49. Asidik/bazik bileşikler-PIK5 için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri

Çizelge 6.50. PIK5 için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
Aseton	9,4407	9,2275	9,0791	8,7771
DEE	5,8663	5,5796	5,2034	4,7894
DKM	8,3131	8,2257	8,1262	7,9962
Etilasetat	5,2167	4,8470	4,5072	4,1759
THF	5,3118	4,9366	4,5466	3,9860

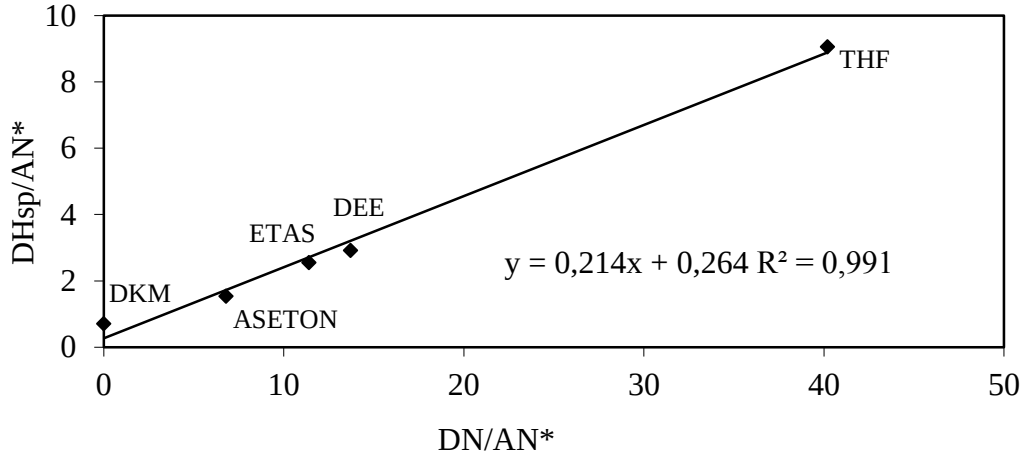
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin hesaplanması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine karşı 1000/T değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.50). Elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta H^{sp}$ değerleri (Çizelge 6.51) hesaplanmıştır. $-\Delta H^{sp}/AN^*$ değerlerine karşılık DN/AN* değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil. 6.51 çizilmiştir.



Şekil 6.50. PIK5 için $(-\Delta G^{sp}/T)$–$(1/T)$ grafiği

Çizelge 6.51. PIK5 için hesaplanan $-\Delta H^{sp}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri

Organik Bileşikler	**$-\Delta H^{sp}$ (kJ/mol)**	**$-\Delta H^{sp}/AN^*$**	**DN/AN***
Aseton	0,01612	1,540870	6,80
DEE	0,01715	2,927118	13,71
DKM	0,01160	0,215670	0,00
Etilasetat	0,01606	0,710583	11,40
THF	0,01896	9,061208	40,20



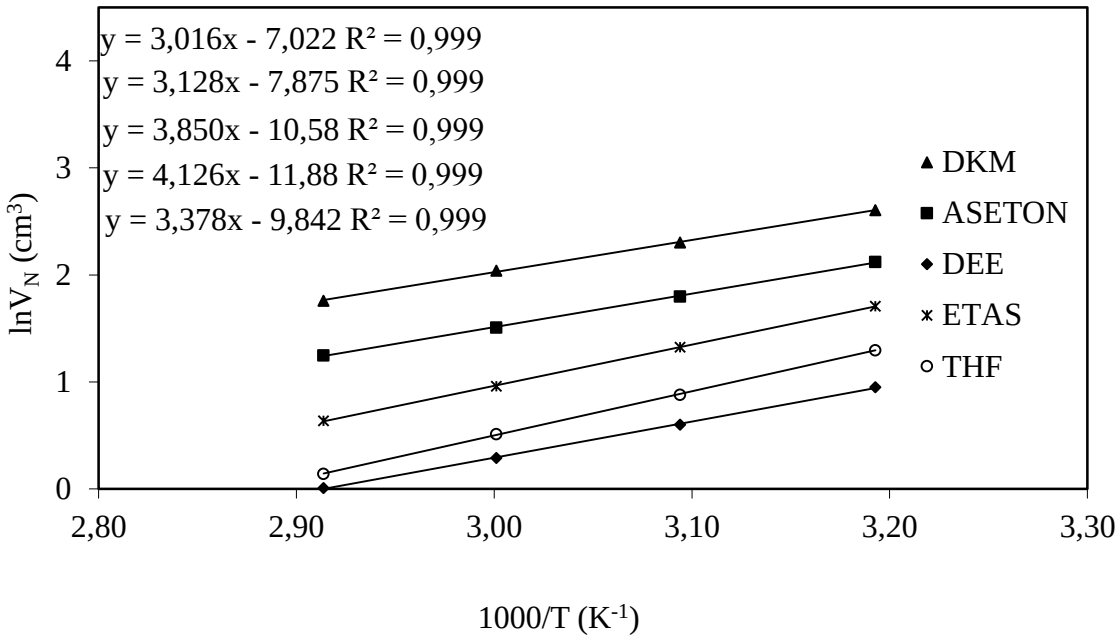
Şekil 6.51. PIK5 için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği

6.2.10. PIK10

PIK10 için asidik/bazik bileşiklerin, 666,667 mm^3/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 6.52'de verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.52 çizilmiştir.

Çizelge 6.52. PIK10 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T_0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
Aseton	40	28,8	3099,8	689,9	3,145	3,772	8,34
	50	28,8	3120,6	690,0	3,079	3,521	6,03
	60	28,8	3146,6	690,2	3,029	3,352	4,51
	70	28,8	3182,8	690,1	2,964	3,209	3,49
DEE	40	25,4	3124,1	688,3	3,145	3,339	2,59
	50	25,4	3160,3	688,3	3,079	3,213	1,82
	60	25,4	3191,3	688,3	3,029	3,125	1,33
	70	25,6	3222,9	688,8	2,964	3,035	1,01
DKM	40	24,8	3120,5	689,9	3,145	4,156	13,55
	50	24,8	3161,3	689,4	3,079	3,813	10,02
	60	24,8	3187,2	689,4	3,029	3,58	7,70
	70	24,8	3222,9	688,8	2,964	3,372	5,81
Etilasetat	40	25,2	3119,4	688,8	3,145	3,558	5,52
	50	25,2	3160,3	688,3	3,079	3,355	3,76
	60	25,2	3191,3	688,3	3,029	3,217	2,62
	70	25,2	3222,3	688,3	2,964	3,097	1,89
THF	40	25,8	3129,7	688,7	3,145	3,42	3,66
	50	25,8	3161,2	689,2	3,079	3,256	2,41
	60	25,8	3192,4	689,4	3,029	3,149	1,67
	70	25,8	3223,7	689,7	2,964	3,045	1,15

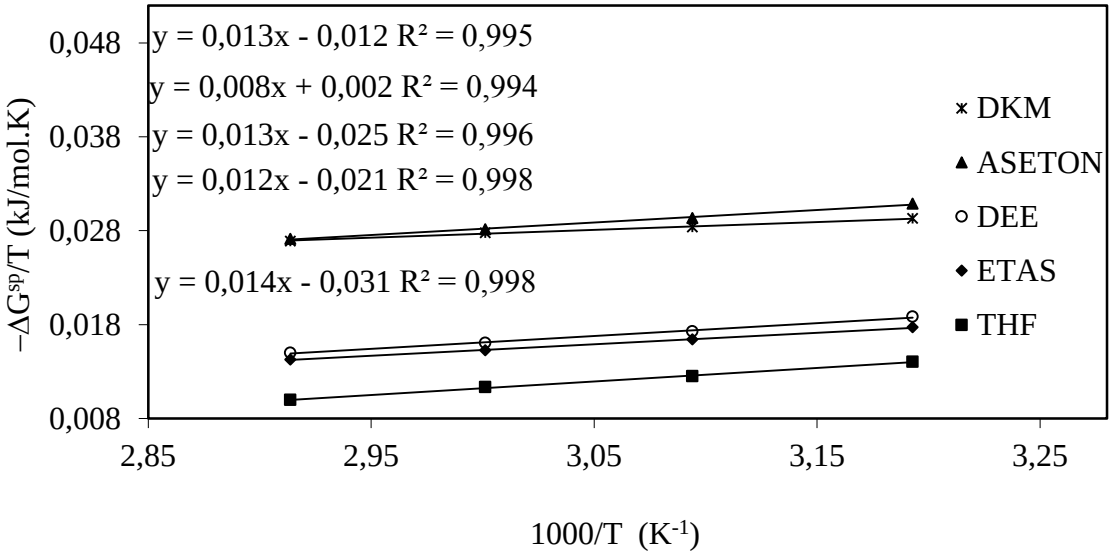


Şekil 6.52. Asidik/bazik bileşikler-PIK10 için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri

Çizelge 6.53. PIK10 için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	40 ºC	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
Aseton	9,6729	9,4853	9,3802	9,3121
DEE	5,9039	5,5857	5,3512	5,1435
DKM	9,1758	9,1728	9,2561	9,2342
Etilasetat	5,5452	5,3060	5,0873	4,9039
THF	4,4000	4,0402	3,7750	3,4240

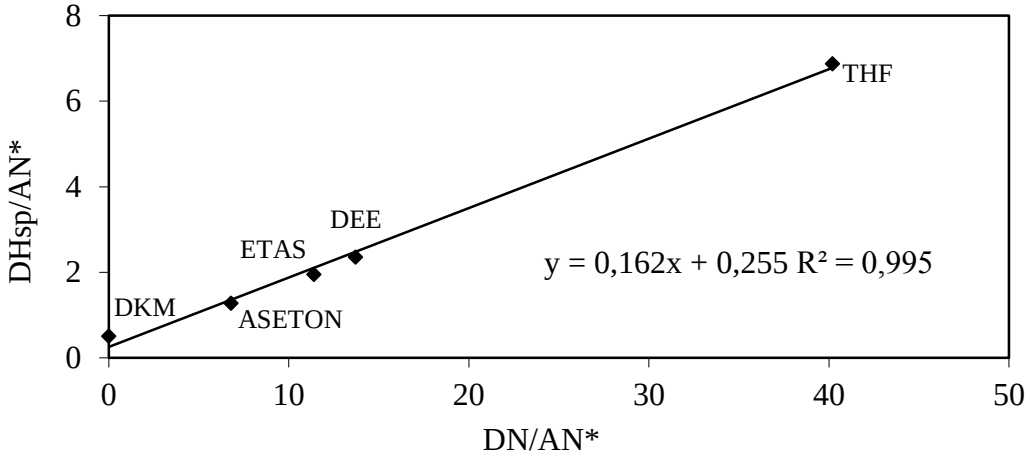
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin hesaplanması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine karşı 1000/T değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.53). Elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta H^{sp}$ değerleri (Çizelge 6.54) hesaplanmıştır. $-\Delta H^{sp}/AN^*$ değerlerine karşılık DN/AN* değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.54 çizilmiştir.



Şekil 6.53. PIK10 için $(-\Delta G^{sp}/T)$–$(1/T)$ grafiği

Çizelge 6.54. PIK10 için hesaplanan $-\Delta H^{sp}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri

Organik Bileşikler	**$-\Delta H^{sp}$ (kJ/mol)**	**$-\Delta H^{sp}$/ AN***	**DN/AN***
Aseton	0,01341	1,281809	6,80
DEE	0,01380	2,355463	13,71
DKM	0,00835	0,511984	0,00
Etilasetat	0,01226	1,954154	11,40
THF	0,01439	6,880691	40,20



Şekil 6.54. PIK10 için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

7.1. Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni

TGK ile incelen MMT, oMMT, OKK1, OKK5, OKK10, NKK5, PIK0, PIK1, PIK5 ve PIK10'un çeşitli sıcaklıklarda hesaplanan γ_s^d değerleri MMT ve oMMT için Çizelge 7.1'de, diğerleri için Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. MMT ve oMMT'in sıcaklıkla γ_s^d değerlerinin değişimi

	Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni, γ_s^d (mJ/m^2)			
	190 ºC	**200 ºC**	**210 ºC**	**220 ºC**
MMT	188,335	177,927	171,776	165,483
	330 ºC	**340 ºC**	**350 ºC**	**360 ºC**
MMT	71,723	61,542	54,056	46,983
	50 ºC	**60 ºC**	**70 ºC**	**80 ºC**
oMMT	51,608	49,180	47,162	45,479
	90 ºC	**100 ºC**	**110 ºC**	**120 ºC**
oMMT	39,639	38,442	37,151	36,284

MMT için yüzey enerjisin dağılım bileşeni, 190-220 °C sıcaklık aralığında 188,3 ile 165,5 mJ/m^2 arasında, 330-360 °C sıcaklık aralığında 71,7 ile 47,0 mJ/m^2 arasında değiştiği belirlenmiştir. MMT'in γ_s^d değeri, diğer maddelerle karşılaştırma yapabilmek için 190-220 °C sıcaklık aralığındaki doğrusal γ_s^d-sıcaklık ilişkisinden ekstrapole edilmiştir. Buna göre 150 °C'de bentonitin yüzey enerjisinin dağılım bileşeni 216,965

mJ/m^2 olarak hesaplanmıştır. Boukerma ve ark. (2006), TGK ile Wyoming (ABD) tipi montmorillonitin γ_s^d değerlerini, 150 ve 180 °C'de sırasıyla 114 mJ/m^2 ve 134 mJ/m^2 olarak belirlemiştir. Bir başka çalışmada (Mravčáková ve ark., 2006), Kunipia (Japonya) tipi montmorillonitin γ_s^d değeri TGK ile 150 °C'de 216 mJ/m^2 olarak hesaplamıştır. Cordeiro ve ark. (2010), TGK ile Fonte de Areia (Portekiz) tipi montmorillonitin γ_s^d değerlerini, 120 °C'de 235,2 mJ/m^2 olarak belirlemiştir. Naveau ve ark. (2011), TGK ile Na-montmorillonitin (Cloisite Na^+, Southern Clay Products) γ_s^d değerini 100 °C'de 292 mJ/m^2 olarak hesaplamıştır.

oMMT için yüzey enerjisin dağılım bileşeni, 90-120 °C sıcaklık aralığında 39,6 ile 36,3 mJ/m^2 arasında değişmektedir. Naveau ve ark. (2011), ticari bir organo montmorillonit olan Cloisite 20A'nın γ_s^d değerini TGK ile 100 °C'de 32,9 mJ/m^2 olarak hesaplamıştır. Mravčáková ve ark. (2006), dodesilbenzensülfonik asit ile organik olarak değiştirilmiş Kunipia (Japonya) tipi montmorillonitin γ_s^d değerini TGK ile 150 °C'de 34 mJ/m^2 olarak hesaplamıştır.

Çizelge 7.2. oMMT/PVC, MMT/PVC ve oMMT/PI kompozitlerin sıcaklıkla γ_s^d değerlerinin değişimi

	Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni, γ_s^d (mJ/m^2)				
	30 ºC	**40 ºC**	**50 ºC**	**60 ºC**	**70 ºC**
OKK1	-	43,663	39,631	34,361	31,297
OKK5	-	44,163	40,248	35,829	32,263
OKK10	-	45,283	41,620	37,530	33,938
NKK5	42,952	39,076	34,039	31,111	-
PIK0	-	33,616	30,760	28,007	25,095
PIK1	-	33,909	30,857	28,012	25,111
PIK5	-	34,661	31,180	28,227	25,365
PIK10	-	40,443	36,707	33,622	30,692

OKK1, OKK5, OKK10 ve NKK5 için yüzey enerjisin dağılım bileşeni, 50 °C'de sırasıyla 39,63, 40,24, 41,62 and 34,36 mJ/m^2 olarak hesaplanmıştır. Liang ve ark. (1999), TGK ile PVC'nin γ_s^d değerini 50 °C'de 33,4 mJ/m^2 olarak hesaplamıştır. Chehimi ve ark. (1999), TGK ile PVC'nin γ_s^d değerini 48 °C'de 31 mJ/m^2 olarak hesaplamıştır. Ben Slimane ve ark. (2004), TGK ile PVC'nin γ_s^d değerini 50 °C'de 32,4 mJ/m^2 olarak hesaplamıştır. Sonuçlara bakıldığında OKK1, OKK5 ve OKK10'un 50 °C'deki γ_s^d değerleri içerdiği kile bağlı olarak, diğer araştırmacılar tarafından saf PVC için hesaplanan γ_s^d değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Tüm sıcaklıklarda, PVC içindeki oMMT miktarı arttıkça γ_s^d değerinde bir artış olduğu görülmektedir. Ayrıca NKK5 için heasplanan γ_s^d değerinde oMMT içeren örneklere göre önemli bir azalma görülmüştür. Bunun nedeni MMT'in PVC içinde oMMT kadar iyi dağılmamış olması olabilir.

PIK0, PIK1, PIK5 ve PIK10 için yüzey enerjisin dağılım bileşeni, 50 °C'de sırasıyla 30,8, 30,9, 31,2 and 36,7 mJ/m^2 olarak hesaplanmıştır. PVC ile elde edilenlere benzer sonuçlar PI örneklerinde de görülmüştür. Tüm sıcaklıklarda, PI içindeki oMMT miktarı arttıkça γ_s^d değerinde bir artış olduğu görülmektedir. Ancak PIK0, PIK1 ve PIK5 örneklerinde γ_s^d değeri birbirine oldukça yakın bulunurken PIK10 örneğinde γ_s^d değerlerinde önemli bir artış olmuştur. Genel olarak PI örneklerinin γ_s^d değerleri PVC'ye göre daha düşük çıkmıştır. Yang ve ark. (2007), poliimidin (HQDPA-DMMDA) γ_s^d değerini 50 °C'de 34,4 mJ/m^2 olarak hesaplamıştır.

7.2. Yüzey Asitlik/Bazlık Parametreleri

MMT, oMMT, OKK1, OKK5, OKK10, NKK5, PIK0, PIK1, PIK5 ve PIK10 için yüzey asitlik bazlık parametrleri Çizelge 7.3'te verilmiştir.

Çizelge 7.3. İncelenen katıların yüzey asitlik bazlık parametreleri

	K_A	K_D	$S_C=K_D/K_A$
MMT	0,047	0,042	0,89
oMMT	0,066	0,513	7,75
OKK1	0,123	0,226	1,83
OKK5	0,085	0,185	2,18
OKK10	0,068	0,168	2,47
NKK5	0,100	0,146	1,46
PIK0	0,254	0,342	1,35
PIK1	0,221	0,304	1,38
PIK5	0,215	0,312	1,45
PIK10	0,162	0,303	1,86

Bu çalışmada MMT'in K_A ve K_D değerleri sırasıyla 0,047 ve 0,042 olarak hesaplanmıştır. Montmorillonitin yüzeyinin asidik karaktere sahip olduğu bulunmuştur (K_D/K_A=0,89). Benzer bir çalışmada Bilgiç ve ark. (2010) tarafından, Karakaya (Türkiye) tipi bentonitin K_D/K_A oranı 0,22 bulunmuştur. Buda yüzeyin asidik olduğunu göstermektedir.

Yapılan çalışmada HTAB ile hazırlanan oMMT'in K_A ve K_D değerleri sırasıyla 0,066 ve 0,513 olarak hesaplanmıştır. Organo bentonitin yüzeyinin bazik karaktere

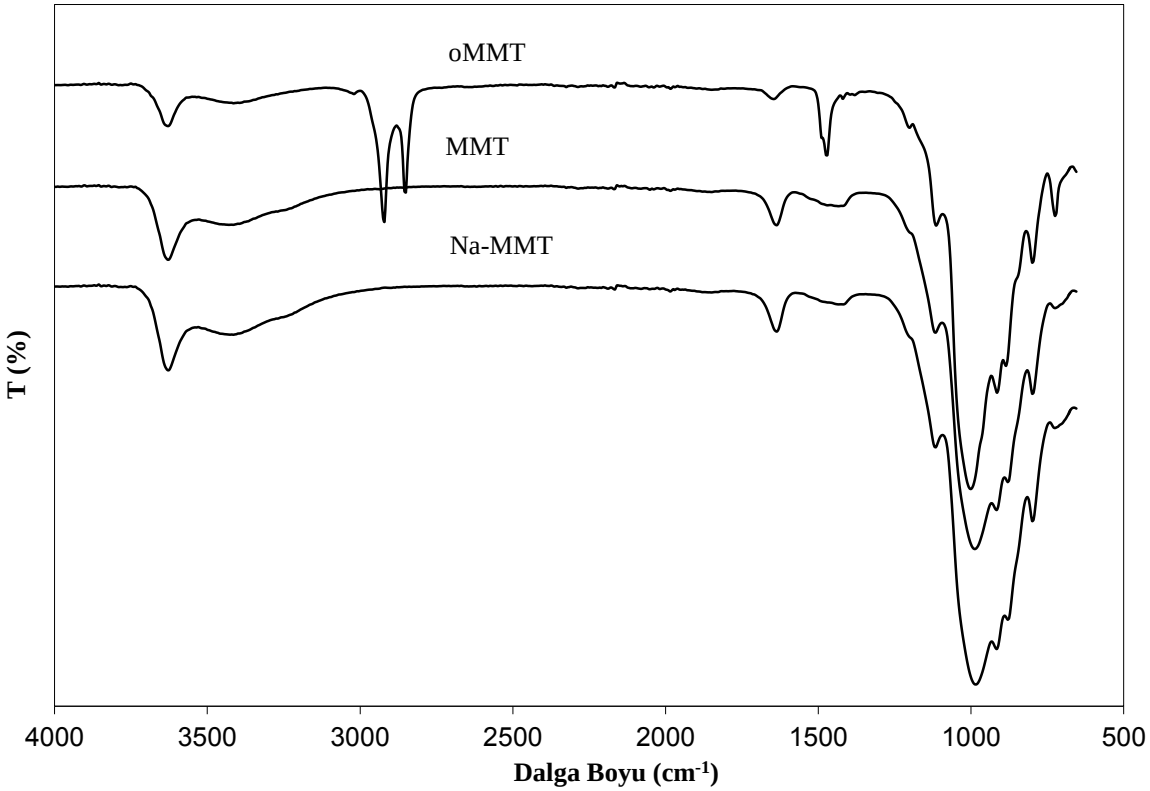
sahip olduğu bulunmuştur (K_D/K_A=7,75). Ma ve ark. (2008), HTAB ile organik olarak değiştirilmiş Wuhan (Çin) tipi rektoritin K_A ve K_D değerlerini sırasıyla 0,08 ve 0,71 olarak hesaplamıştır ve K_D/K_A oranı 8,88 bulunmuştur. Bu da yüzeyin bazik olduğunu göstermektedir.

OKK1, OKK5 ve OKK10'un K_D/K_A değerleri sırasıyla 1,83, 2,18 ve 2,47'dir. PVC içindeki organo bentonit miktarı arttıkça K_D/K_A değerinde artma olduğu ve daha fazla bazik karakter sergilediği görülmektedir. Chehimi ve ark. (1999), TGK ile PVC'nin K_A ve K_D değerleri sırasıyla 0,149 ve 0,218 olarak hesaplamıştır ve K_D/K_A oranı 1,5 bulunmuştur. Yani yüzey baziktir. Liang ve ark. (1999), TGK ile PVC'nin K_A ve K_D değerleri sırasıyla 0,36 ve 0,27 olarak hesaplamıştır ve K_D/K_A oranı 1,33 bulunmuştur ve çalışma yüzeyin bazik karakterde olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada saf poliimidin K_A ve K_D değerleri sırasıyla 0,254 ve 0,342 olarak hesaplanmıştır (Sc=1,35). PVC nenokompozitlere benzer şekilde poliimid nanokompozitler içindeki oMMT miktarı arttıkça K_D/K_A değerinde artma olduğu ve daha fazla bazik karakter sergilediği görülmektedir. Yang ve ark. (2007), poliimidin (HQDPA-DMMDA) K_A ve K_D değerini 0,41 ve 0.58 olarak hesaplamıştır, bu da Lewis bazik polimer olduğunu göstermiştir (Sc=1,41).

7.3. FTIR Analizi

MMT, Na-MMT ve oMMT'in FTIR spektrumları Şekil 7.1'de verilmiştir. PVC, OKK1, OKK5, OKK10 ve NKK5'in FTIR spektrumları Şekil 7.2'de verilmiştir. PIK0, PIK1, PIK5 ve PIK10'un FTIR spektrumları Şekil 7.3'te verilmiştir.

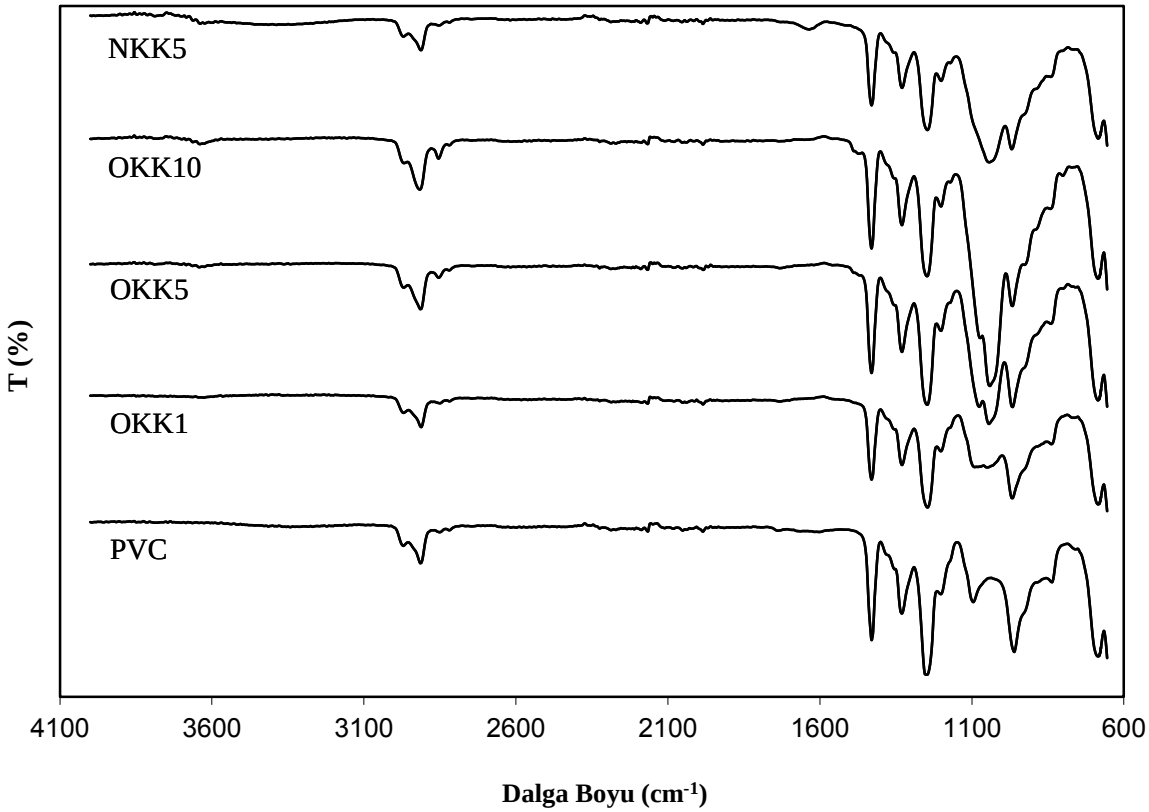


Şekil 7.1. MMT, Na-MMT ve oMMT'in FTIR spektrumları

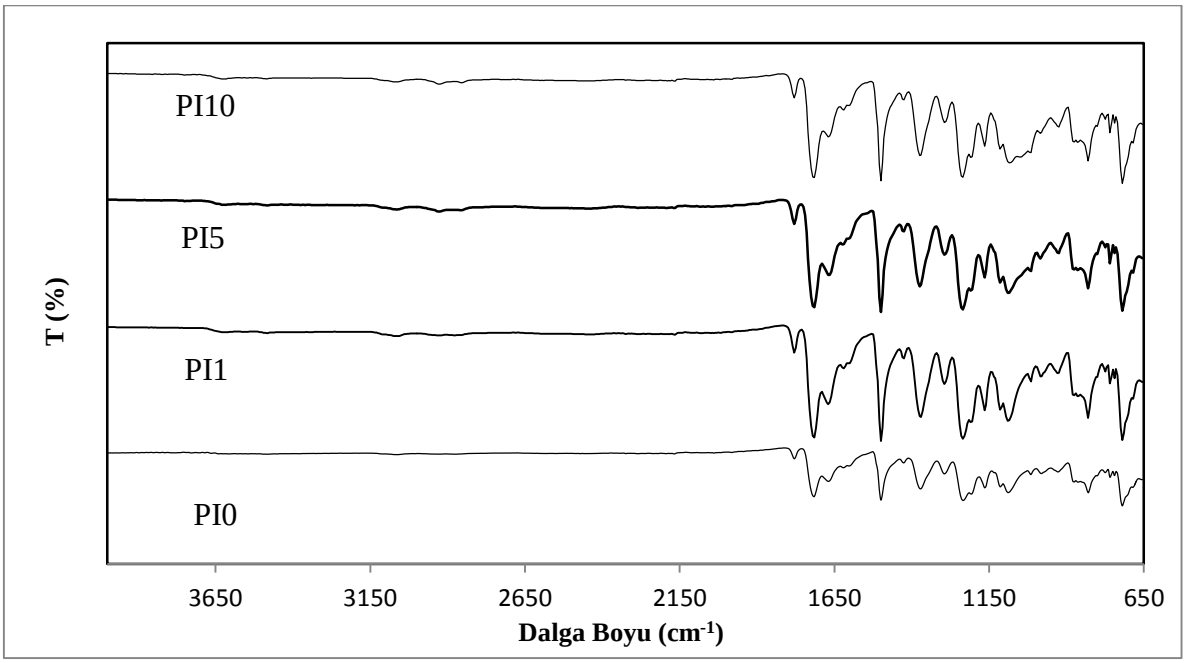
MMT ve Na-MMT'in FTIR spektrumlarında 1630 cm^{-1} civarında görülen bant, bentonit üzerine sorplanan su moleküllerinin H-O-H bükülme titreşimidir. Bu bandın şiddetinin organo montmorillonit çok daha düşük olması, montmorillonitin organik sürfaktan ile muamele edilmesi sonucunda hidrofobik karaktere kayması nedeniyledir (Xue et al., 2007).

Saflaştırılmış montmorillonit ve Na-montmorillonitte, 3620 cm^{-1}'de görülen bant yapısal O-H gruplarının, O-H gerilme titreşimine aittir. Yine saflaştırılmış montmorillonit ve Na- montmorillonitte, 3450 cm^{-1}'de görülen bant simetrik O-H gerilme titreşimine aittir. Bu iki bandın şiddeti organo montmorillonitte azalmaktadır. Saflaştırılmış montmorillonit ve Na- montmorillonitte, 1040 cm^{-1}'de görülen ve düzlem dışı Si-O gerilme modundan kaynaklanan absorpsiyon bandı, organo montmorillonitte biraz daralmıştır. Bu pikin daralması yüzey aktif maddenin araya eklenmesi ile ilişkilidir (Lin et al., 2011).

Organo montmorillonitte, 2920 ve 2850 cm^{-1}'de görülen kuvvetli absorpsiyon bantları $–CH_2$ gerilme titreşiminden, 1470 cm^{-1}'de görülen bant ise $–CH_2$ bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu bantlar, alkil kuaternar amonyum iyonlarının silikat tabakalarının arasında tutunduğunu göstermektedir (Wan ve ark., 2004; Wang ve Wang, 2008).



Şekil 7.2. PVC, OKK1, OKK5, OKK10 ve NKK5'in FTIR spektrumları



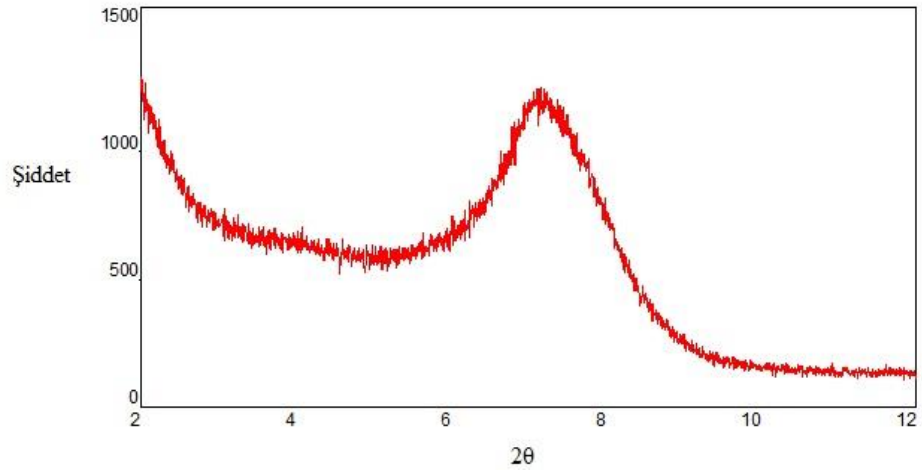
Şekil 7.3. PIK0, PIK1, PIK5 ve PIK10'un FTIR spektrumları

OKK1, OKK5, OKK10 ve NKK5'in FTIR spektrumları PVC'ye oldukça benzemektedir. Ancak 1040 cm^{-1}'de görülen ve düzlem dışı Si-O gerilme modundan kaynaklanan bant OKK10'da kuvvetli bir pik verirken, OKK5 ve NKK5'de şiddeti azalmıştır. Bu bant OKK1'de ise görülmemektedir. NKK5'de 1630 cm^{-1} civarında görülen bant, bentonit üzerine sorplanan su moleküllerinin H-O-H bükülme titreşimidir. Kompozit içindeki Na-MMT'den kaynaklanmaktadır.

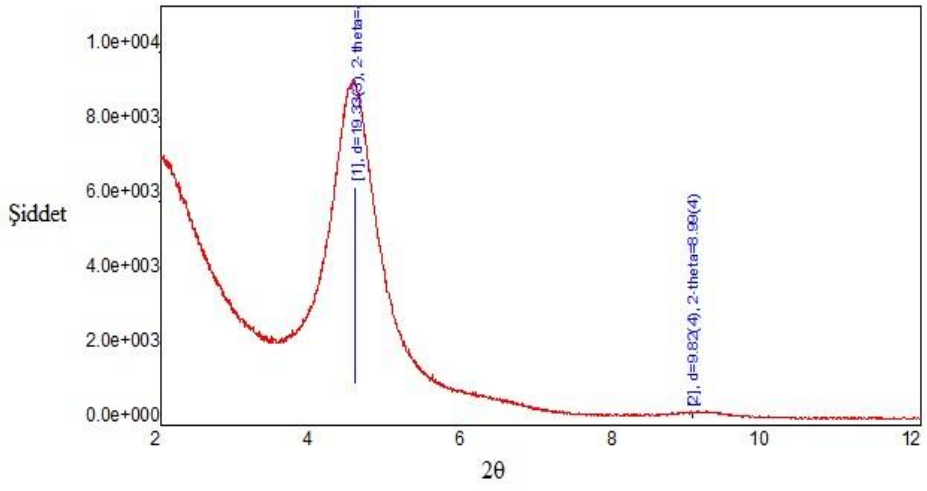
Saf poliimid ve oMMT/PI nanokompozitlerin FTIR spektrumlarında imid gruplarının karakteristik bantları 730, 1380, 1720 ve 1780 cm^{-1}'de görülmektedir. Saf PI ile oMMT/PI nanokompozitlerin arasındaki en büyük fark 1000-1050'de görülen ve Si-O gerilme modundan kaynaklanan absorpsiyon bantlarıdır. Bu bantlar oMMT içeriği arttıkça kademeli olarak şiddetini artırmaktadır (Zhang et al., 2004).

7.4. XRD Difraktogramları

MMT ve oMMT'in XRD difraktogramları sırasıyla Şekil 7.4, ve 7.5'te verilmiştir. Şekil 7.4'te 2θ = 7,4°'de gözlenen pik montmorillonitin karakteristik pikidir ve 11,6 Å tabakalar arası boşluk değerine denk gelmektedir. oMMT örneğinde ise (Şekil 7.5) tabaklar arası uzaklık 19,3 Å'a (2θ = 4,6°) çıkmıştır. Bu sonuç uzun zincirli alkil amonyum katyonlarının kilin tabkaları arasına yerleştiği ve tabaklar arasındaki mesafeyi artırdığını göstermektedir.

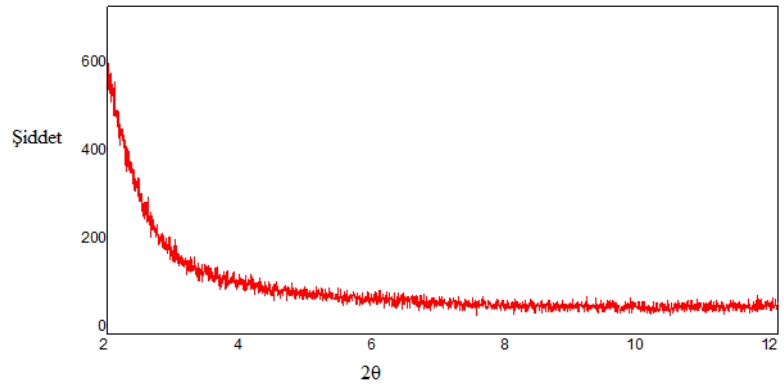


Şekil 7.4. MMT'in XRD difraktogramı

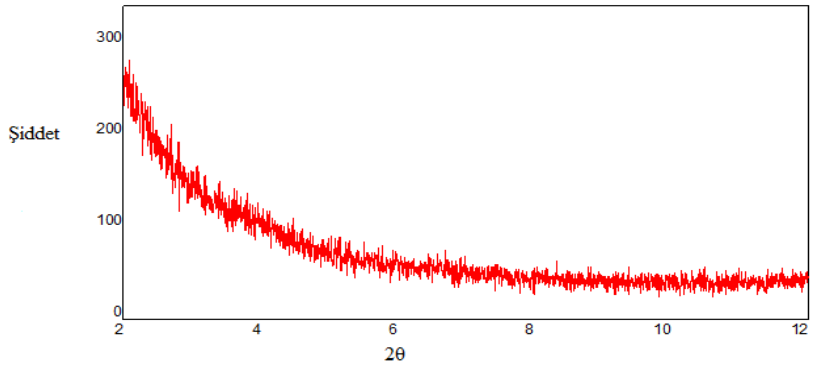


Şekil 7.5. oMMT'in XRD difraktogramı

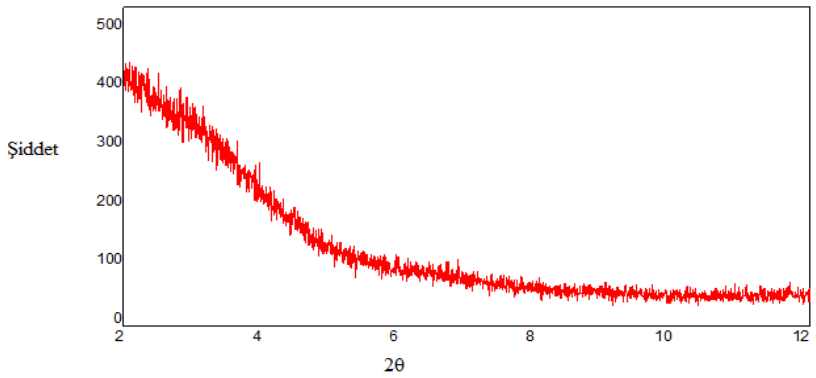
oMMT/PVC ve MMT/PVC nanokompozitlerin XRD difraktogramları sırasıyla şekil 7.6, 7.7, 7.8 ve 7.9'da verilmiştir. oMMT/PVC ve MMT/PVC nanokompozitlerin XRD difraktogramlarında MMT veya oMMT pikleri görülmemektedir. Bu durum bağımsız tabakalar şeklinde bir dağılmanın sağlandığı şeklinde açıklanabilir.



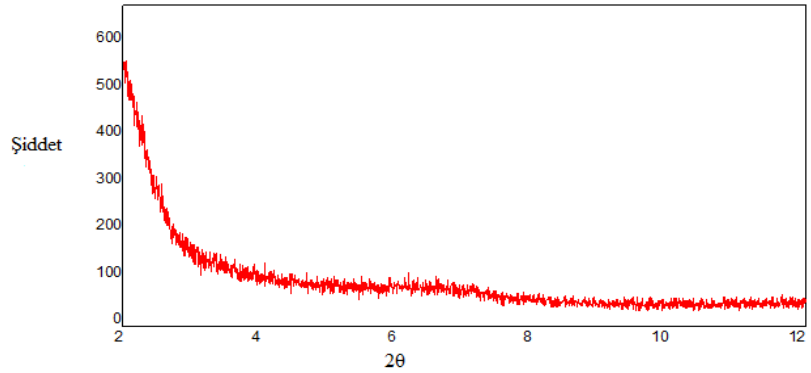
Şekil 7.6. OKK1'in XRD difraktogramı



Şekil 7.7. OKK5'in XRD difraktogramı

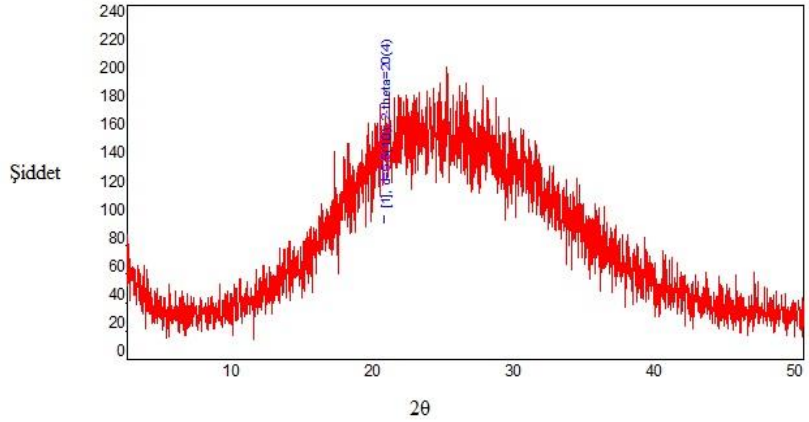


Şekil 7.8. OKK10'un XRD difraktogramı

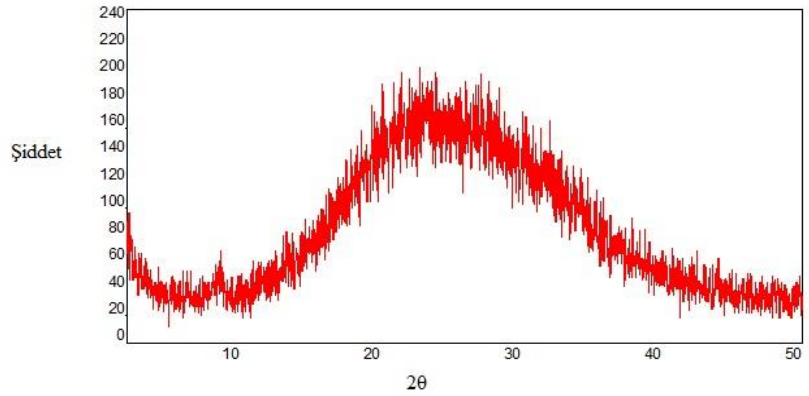


Şekil 7.9. NKK5'in XRD difraktogramı

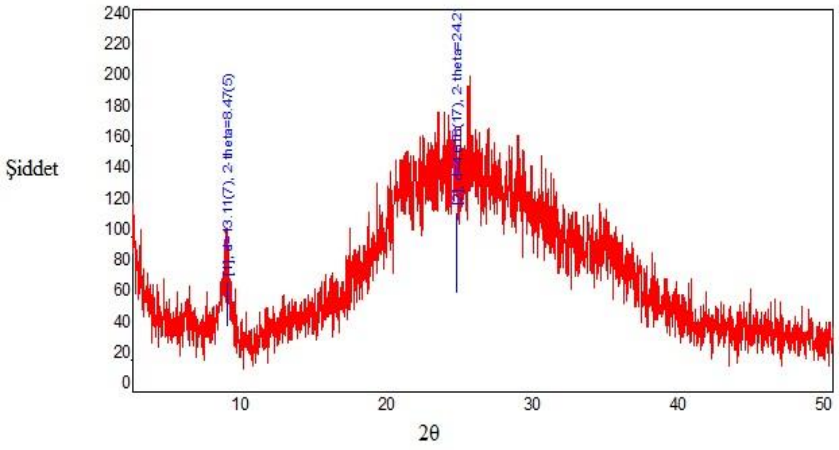
PI ve oMMT/PI örneklerinin XRD difraktogramları şekil 7.10, 7.11, 7.12 ve 7.13'te verilmiştir. Şekil 7.12 ve 7.13'te sırasıyla 2θ = 8,47° ve 8,50°'de görülen pikler 13,11 Å ve 13,06 Å tabakalar arası boşluk değerine denk gelmektedir. Saf haldeki oMMT'in bazal boşluğu 19,3 Å değerindeyken PIK5 ve PIK10 içinde yaklaşık 13,1 Å değerine düşmüştür. Bunun nedeni ısıl imidizasyondur. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl imidizasyon işlemi esnasında oMMT tabakaları arasındaki organik katyon ısıl bozunmaya uğramıştır. Bu durum ise galerilerin çökmesine ve tabakalar arasındaki uzaklığın azalmasına neden olmuştur (Delozier et al., 2002).



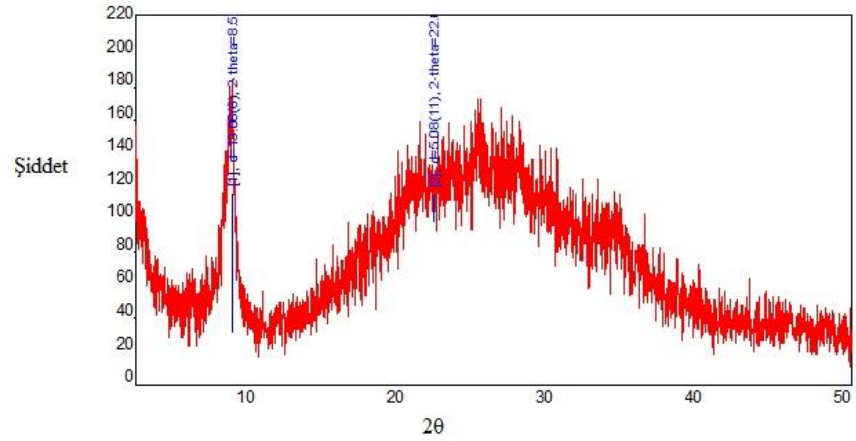
Şekil 7.10. PIK0'ın XRD difraktogramı



Şekil 7.11. PIK1'in XRD difraktogramı



Şekil 7.12. PIK5'in XRD difraktogramı



Şekil 7.13. PIK10'un XRD difraktogramı

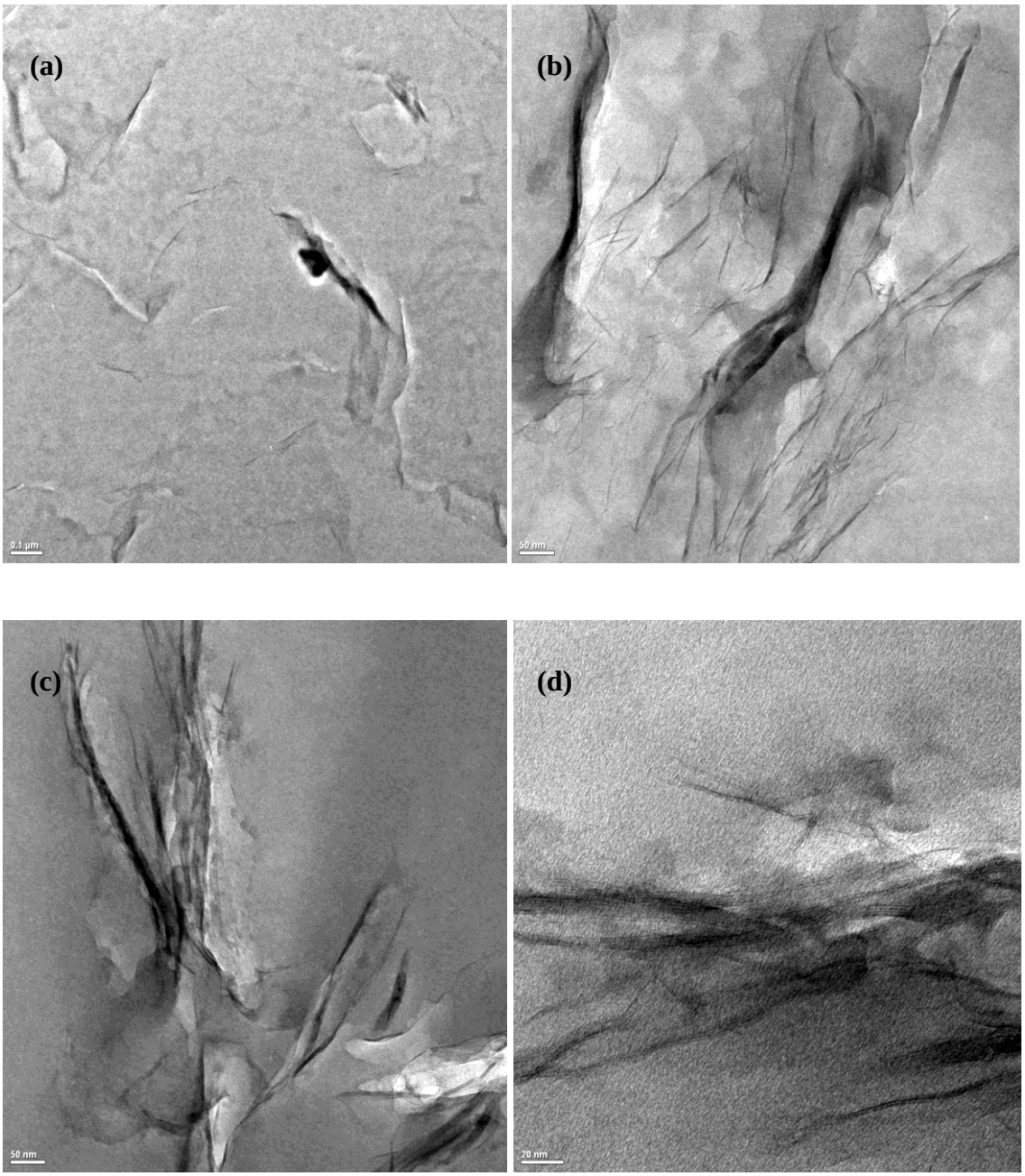
7.5. TEM Analizi

oMMT/PVC nanokompozitlerin TEM görüntüleri Şekil 7.14'te verilmiştir. Açık renk bölgeler polimer matrisi, ince koyu çizgiler ise oMMT'i göstermekedir. Bazı koyu alanlar safsızlıklardan ve polimer kesitlerin üst üste gelmesinden kaynaklanmaktadır.

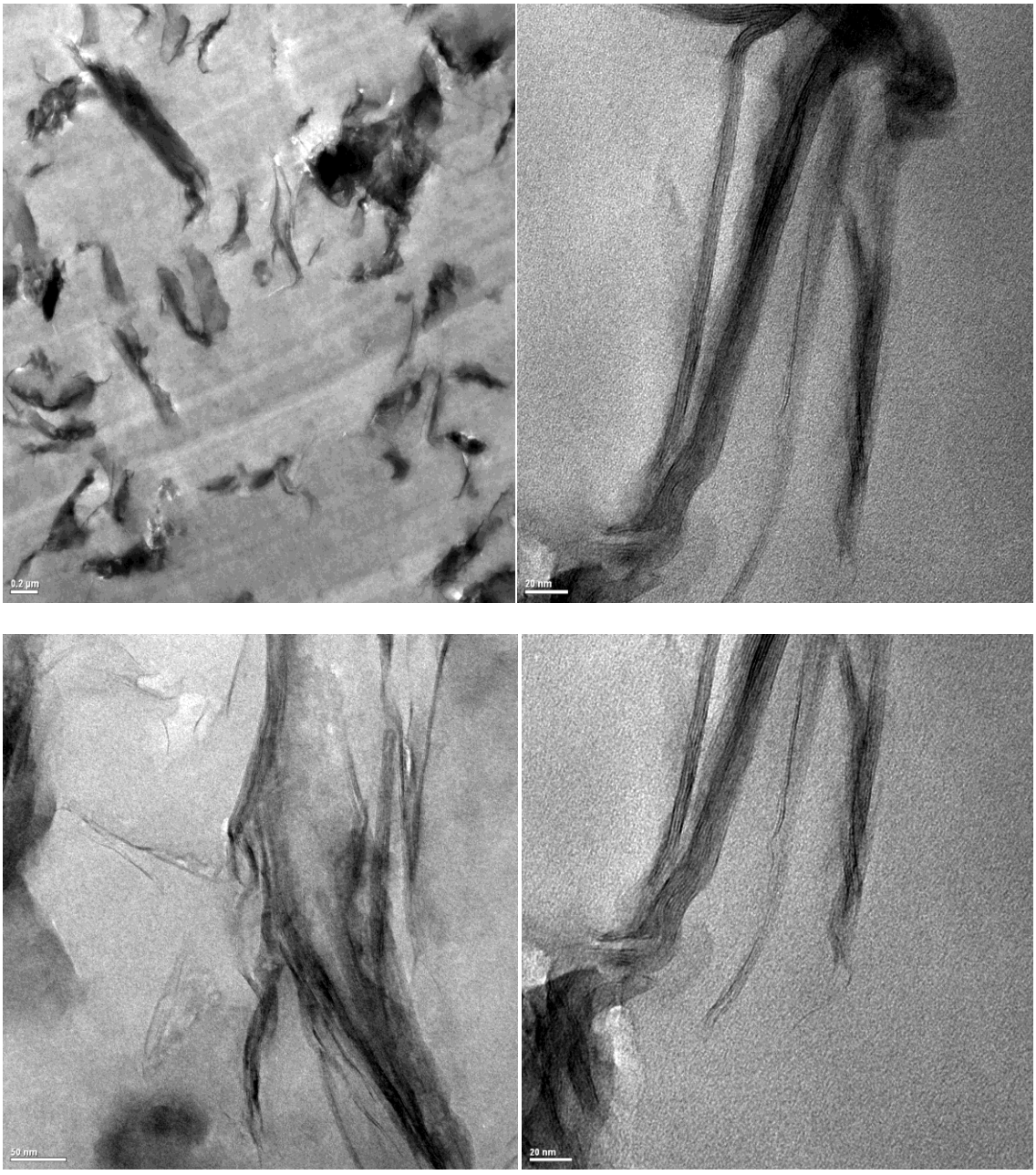


Şekil 7.14. OKK1'in 50 nm (a) 20 nm (b) ve OKK10'un 50 nm (c) 20 nm (d) büyütmede TEM görüntüleri

Şekil 7.14 (a)'da oMMT polimer içinde bağımsız tabakalar olarak dağılmıştır. Yüksek kil yüklemesinde (OKK10) PVC, birbirine paralel kil tabakaları arasına girerek tabakaları şişirmiştir. Ayrıca, araya katılmış yapı oluştuğu görülmektedir. TEM sonucuna göre oMMT'in PVC içinde nano ölçekte iyi bir dağılım gösterdiği söylenebilir.



Şekil 7.15. PIK1'in 100 nm (a) 50 nm (b) ve PIK5'in 50 nm (c) 20 nm (d) büyütmede TEM görüntüleri



Şekil 7.16. PIK10'un 200 nm (üst solda), 50 nm (alt solda) ve 20 nm (üst sağda ve alt sağda) büyütmede TEM görüntüleri

PIK1 ve PIK5 nanokompozitlerin TEM görüntüleri Şekil 7.15'de verilmiştir. Düşük kil yüklemesinde (PIK1), oMMT'in polimer matris içinde bağımsız tabakalar halinde dağıldığı görülmektedir. Kil tabakalarını birbirine çok yakın paralel istiflendiği durum PIK1 örneğinde gözlenmemektedir. Ancak kil yüzdesinin artmasıyla oMMT'in

dağılımı daha çok (Şekil 7.15 (c) ve (d), ve Şekil 7.16) yakın paralel istiflenmeler şeklinde olmaktadır. PVC örneklerine göre daha kalın ve daha uzun paralel kil yığınları oluşmuştur ve bu bölgelerde kil tabakaları polimer tarafından tamamen ıslatılmamıştır. Isıl bozunma neticesinde tabakalar arasındaki galeriler çökmüştür ve PIK5 ve PIK10 örneklerinin XRD difraktogramlarında gözlenen keskin pikler bu tür sıkı paralel istiflenmelerden kaynaklanmaktadır.

BÖLÜM 8

TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Dolgu maddelerinin ve matrisin serbest yüzey enerjisi, hem matris/dolgu hem de dolgu/dolgu etkileşimlerini belirler. İlkinin kompozitin mekanik özellikleri üzerinde etkisi olduğu, ikincisinin ise topaklanmayı belirlediği bilinmektedir. Bu nedenle nanokompozitlerin ve onu oluşturan bileşenlerin yüzey enerjilerinin belirlenmesi başarılı nanokompozitler üretebilmek için önemlidir.

Bu çalışmada, γ_s^d değerleri Schultz yöntemine göre hesaplanmıştır. Tüm maddelerde γ_s^d değerleri artan sıcaklıkla doğrusal olarak azalmaktadır. Ayrıca RTlnVN–$a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafikleri tüm maddeler için iyi bir lineerlik göstermiştir. Tüm nanokompozitlerde kil yüklemesi arttıkça γ_s^d değerlerinin de arttığı görülmüştür. oMMT/PVC nanokompozitlerin yüzey enerjisi tüm sıcaklıklarda ve tüm kil yükleme oranlarında oMMT/PI numunelerine göre daha yüksek çıkmıştır.

Yüzeylerin üzerindeki asit veya baz aktif merkezler, çözücülerle veya diğer bileşiklerle olan spesifik moleküller arası etkileşim olasılığını arttırır. Bu nedenle polimerlerin yüzey asit/baz özellikleri büyük önem taşır.

Bu çalışmada saflaştırılmış montmorillonitin yüzeyinin asidik, organo montmorillonitin yüzeyinin ise bazik olduğu belirlenmiştir. Yüzey enerjilerindeki gibi artan kil yüklemesiyle birlikte nanokompozitlerin yüzeyinin bazik karakteri de artmıştır.

X-ışını kırınımı, polimer/kil nanokompozitlerin karakterizasyonu için faydalı bir tekniktir. Silikat tabakaları arasındaki boşluğun tam olarak ölçülebilmesine ve polimer zincirlerinin araya eklenme davranışının gözlenebilmesine olanak sağlar (Pan et al., 2004). MMT'in karakteristik kırınım piki 11,6 Å görülmektedir. oMMT için bu pik değerinin 19,3 Å yükseldiği görülmektedir. Bu sonuç, büyük molekül yapılı alkil kuaternar amonyum iyonlarının silikat tabakalarının arasında tutunduğunu ve tabakalar arasındaki bazal boşluğu artırdığını göstermektedir. MMT/PVC ve oMMT/PVC nanokompozitlerde orijinal saf MMT ve oMMT pikleri kaybolmaktadır. Bu da MMT ve

oMMT'in nano ölçekteki tabakalar olarak polimer içinde dağılmış olabileceğini gösterir.

XRD sonuçlarından yola çıkılarak kilin tabaka dizilişinin kaybolduğu ve araya eklenmiş veya tamamen dağılmış bir yapı oluştuğu söylenebilir. Ancak, XRD nanokompozitin yapısı hakkında kesin bir bilgi sağlayamaz. Gerçekte, bazı yayınlarda polimer tabakalı silikat nanokompozitlerin araya eklenmiş veya tamamen dağılmış bir yapı sergilediğinde veya bazı çok az dağılmış örneklerde, ölü XRD desenleri verdiği belirtilmiştir (Pan et al., 2004). Bu nedenle, sadece XRD sonuçlarına bakarak nanokompozit oluşumu üzerinde yorum yapmak doğru olmaz (Pavlidou and Papaspyrides, 2008).

XRD'nin tam güvenilir olmamasına karşın, geleneksel TEM birçok fazın uzaysal dağılımı ve morfolojisi hakkında gerçek bilgiler sağlar. XRD ölü pikler verdiği zaman nanokompozitlerin yapısının belirlenmesi için TEM kullanılması gerekir.

PVC nanokompozitlerin TEM görüntüleri incelendiğinde oMMT'in PVC içinde nano ölçekte iyi bir dağılım gösterdiği söylenebilir.

PI örneklerinin XRD desenlerinde özellikle yüksek oMMT oranlarında (PIK5 ve PIK10), oMMT'den kaynaklanan pikler görülmektedir. Saf haldeki oMMT'in bazal boşluğu 19,3 Å değerindeyken PIK5 ve PIK10 içinde yaklaşık 13,1 Å değerine düşmüştür. TEM analizinde görülen kil tabakalarının birbirine yakın paralel istiflenmeleri bu sonucu doğrulamaktadır.

Ters gaz kromatografisi sonuçlarında incelenen parametrelerin (γ_s^d ve K_A ve K_D) değeri özellikle PVC nanokompozitlerde, PI nanokompozitlere kıyasla daha fazladır. Bu durum oMMT'in katyonik gruplarının PVC içinde PI gibi bir ısıl bozunmaya uğramamış olması olabilir.

Sonuç olarak, ülkemizde oldukça bol bulunan farklı kil mineralleri dolgu (destek) malzemesi olarak veya farklı polimerler matris olarak kullanılarak yeni malzemeler hazırlanabilir. Nanokompozitler polimerlerin tek başına sahip olduğu özellikler veya geleneksel kompozitler ile kıyaslandığında eşi benzeri olmayan düşük alev alabilirlik avantajının yanı sıra gelişmiş mekanik özelliklere de sahiptir. Ayrıca

burada kullanılan farklı iki kompozit hazırlama yönteminden farklı yöntemler kullanılarak özelliklerde değişim olup olmadığı incelenebilir. Uygulama alanındaki ihtiyaçlara göre, farklı karakterizasyon çalışmaları ile hazırlanan malzemelerin başka özellikleri araştırılabilir.

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

KAYNAKLAR DİZİNİ

Agag, T., Koga, T. and Takeichi, T., 2001, Studies on thermal and mechanical properties of polyimide-clay nanocomposites, Polymer, 42, 3399-3408.

Al-Saigh, Z.Y., 1999, Inverse gas chromatographic characterization of poly(ethyleneoxide), Polymer, 40, 3479-3485.

Alexandre, M. and Dubois, P., 2000, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, Materials Science and Engineering, 28, 1-63.

Annabi-Bergaya, F., 2008, Layered clay minerals, Basic research and innovative composite applications, Microporous and Mesoporous Materials, 107, 141–148.

Ansari, D.M. and Price, G.J., 2004, Chromatographic estimation of filler surface energies and correlation with photodegradation of kaolin filled polyethylene, Polymer, 45, 1823–1831.

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

Ben Slimane, A., Boukerma, K., Chabut, M. and Chehimi, M.M., 2004, An inverse gas chromatographic characterization of polypyrrole-coated poly(vinyl chloride) powder particles, Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects, 240, 45-53.

Bergaya, F. and Lagaly, G., 2013, General introduction: clays, clay minerals, and clay science, Developments in Clay Science, 5, 1–19.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Bilgiç, C., 2005, Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals, Journal of Colloid and Interface Science, 281, 33-38.

Bilgiç, C., Topaloğlu-Yazıcı, D. and Vural, N., 2010, Characterizing the surface acidity of bentonite by various methods, Surface and Interface Analysis, 42, 1000-1004.

Boudriche, L., Calvet, R., Hamdi, B. and Balard, H., 2011, Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: anapplication of inverse gas chromatography, Colloids and Surfaces A: Physicochemical andEngineering Aspects, 392, 45-54.

Boudriche, L., Calvet, R., Hamdi, B. and Balard, H., 2012, Surface properties evolution of attapulgite by IGCanalysis as a function ofthermal treatment, Colloids and Surfaces A: Physicochemical andEngineering Aspects, 399, 1-10.

Boulet, P., Greenwell, H.C., Stackhouse, S. and Coveney, P.V., 2006, Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations, Journal of Molecular Structure: Theochem, 762, 33-48.

Boukerma, K., Piquemal, J.Y., Chehimi, M.M., Mravčáková, M., Omastova, M. and Beaunier, P., 2006, Synthesis and interfacial properties of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites, Polymer, 569-576.

Calhoun, A.A., Nicholson, P.D. and Barnes, A.B., 2006, The use of inverse gas chromatography to study surface thermal oxidation of polypropylene, Polymer Degradation andStability, 91, 1964-1971.

Cava, D., Gavara, R., Lagarón, J.M. and Voelkel, A., 2007, Surface characterization of poly(lactic acid) and polycaprolactone by inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, 1148, 86–9.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Charmas, B, and Leboda, R., 2000, Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surfaces Application of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents, Journal of Chromatography A, 886, 133-152.

Chehimi, M.M., Abel, M.L., Perruchot, C., Delamar, M., Lascelles, S.F., Armes, S.P., 1999, The determination of the surface energy of conducting polymers by inverse gas chromatography at infinite dilution, Synthetic Metals, 104, 51-59.

Çakar, F. and Cankurtaran, O., 2005, Determination of secondary transitions and thermodynamic interaction parameters of poly(etherimide) by inverse gas chromatography, Polymer Bulletin, 55, 95-104.

Çinku. K., Boylu, F., Duman, F. ve Çelik, M.S., 2010, Bentonitlerin zenginleştirme ve soda ile aktivasyonunda sudaki iyon varlığı ve miktarının ürün özellikleri üzerindeki etkisi, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 1, 9-18.

de Pavia, L.B., Morales, A.R. and Díaz, F.R.V., 2008, Organoclays: Properties, preparation and applications. Applied Clay Science, 42, 8-24.

Darder, M., Colilla, M. and Ruiz-Hitzky, E., 2003, Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite, Chemistry of Materials, 15, 3774-3780.

Davis, R.D., Gilman, J.W. and VanderHart, D.L., 2003, Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier, Polymer Degradation and Stability, 79, 111-121.

Delozier, D.M., Orwoll, R.A., Cahoon, J.F., Johnston, N.J., Smith, J.G. and Connell, J.W., 2002, Preparation and characterization of polyimide/organoclay nanocomposites, Polymer, 43, 813-822.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Demian, C., Liao, H., Lachat, R. and Costil, S., 2013, Investigation of surface properties and mechanical and tribological behaviors of polyimide based composite coatings, Surface & Coatings Technology, 235, 603–610.

Demirel, H., Karapınar, N. ve Akça, K., 1995, Bentonit ve diğer killerin absorbant olarak kullanımı, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 21-31.

Gardner, S.H., 1998, An investigation of the structure-property relationships for high performance thermoplastic matrix, carbon fiber composites with a tailored polyimide interphase, Ph.D. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University.

Gong, F., Feng, M., Zhao, C., Zhang, S. and Yang, M., 2004, Particle configuration and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites via in situ suspension polymerization, Polymer Testing, 23, 847-853.

Gong, F., Feng, M., Zhao, C., Zhang, S. and Yang, M., 2004, Thermal properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites, Polymer Degradation and Stability, 84, 289-294.

Gutierrez, M.C., Rubio, J., Rubio, F. and Oteo, J.L., 1999, Inverse gas chromatography: a new approach to the estimation of specific interactions, Journal of Chromatography A, 845, 53-66.

Hrachová, J., Komadel, P. and Fajnor, V.Š., 2007, The effect of mechanical treatment on the structure of montmorillonite, Materials Letters, 61, 3361-3365.

İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y. ve Barut, A., 1997, Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 51-69.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Jeon, H.S., Rameshwaram, J.K., Kim, G. and Weinkauf, D.H., 2003, Characterization of polyisoprene–clay nanocomposites prepared by solution blending, Polymer, 44, 5749-5758.

Kahraman, D., 2012, 6FDA-DAM poliimid membranların CO_2 ayırma özellikleri üzerine ısıl işlem sıcaklığı ve kalıntı çözücü etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.

Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y. and Kumar, R., 2013, Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review, Progress in Polymer Science, 38, 1232–1261.

Ke, Y.C. and Stroeve, P., 2005, Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites, Elsevier, 398 p.

Kim, H.B., Choi, J.S., Lee, C.H., Lim, S.T., Jhon, M.S. and Choi, H.J., 2005, Polymer blend/organoclay nanocomposite with poly(ethylene oxide) and poly(methyl methacrylate), European Polymer Journal, 41, 679-685.

Kloprogge, J.T., 1998, Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review, Journal of Porous Materials, 5, 5–41.

Lazarević, S.. Radovanović, Ž., Veljović, Dj., Onjia, A., Janaćković, Dj. and Petrović, R., 2009, Characterization of sepiolite by inverse gas chromatography at infinite and finite surface coverage, Applied Clay Science, 43, 41-48.

Lee, J.Y. and Lee, H.K., 2004, Characterization of organo bentonite used for polymer nanocomposites, Materials Chemistry and Physics, 85, 410-415.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Lepoittevin, B., Pantoustier, N., Devalckenaere, M., Alexandre, M., Kubies, D., Calber, C., Jérôme, R. and Dubois, P., 2002, Poly(ε-caprolactone)/clay nanocomposites by in-situ intercalative polymerization catalyzed by dibutyltin dimethoxide. Macromolecules, 35, 8385-8390.

Liang, H., Ruijian, X., Favis, B.D. and Schreiber, H.P., 1999, Surface modification strategies for multicomponent polymer systems.vı: acid–base interactions as a strategy for ınterfacial modification in ımmiscible polymer blends. Polymer, 40, 4419-4423.

Liang, Z.-M., Yin, J., Wu, J.-H., Qiu, Z.-X. and He, F.-F., 2004, Polyimide/montmorillonite nanocomposites with photolithographic properties, European Polymer Journal, 40, 307–314.

Liaw, D.-J., Wang, K.-L., Huang, Y.-C., Lee, K.-R., 2012, Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications, Progress in Polymer Science, 37, 907– 974.

Lin, K.-J., Jeng, U.-S. and Lin, K.-F., 2011, Adsorption and intercalation processes of ionic surfactants on montmorillonite associated with their ionic charge, Materials Chemistry and Physics, 131, 120-126.

Lindsay, B., Abel, M.-L., Watts, J.F., 2007, A Study of Electrochemically Treated PAN Based Carbon Fibres by IGC and XPS, Carbon, 45, 2433-2444.

Ma. X., Qu, X., Zhang, Q. and Chen, F., 2008, Analysis of interfacial action of rectorite/thermoplastic polyurethane nanocomposites by inverse gas chromatography and molecular simulation, Polymer, 49, 3590–3600.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Madaleno, L., Schjødt-Thomsen, J. and Pinto, J.C., 2010, Morphology, thermal and mechanical properties of PVC/MMT nanocomposites prepared by solution blending and solution blending + melt compounding, Composites Science and Technology, 70, 804–814.

Madejová, J., 2003, FTIR techniques in clay mineral studies, Vibrational Spectroscopy, 31, 1-10.

Mravčáková, M., Boukerma, K., Omastová, M. and Chehimi, M.M., 2006, Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organicmodification of clay on the chemical and electrical properties, Materials Science and Engineering C, 26, 306-313.

Murray, H.H., 2009, Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties, Developments in Clay Science, 2, 7-31.

Nastasović, A.B. and Onjia, A.E., 2008. Determination of glass temperature of polymers by inversegas chromatography, Journal of Chromatography A, 1195, 1-15.

Naveau, E., Dominkovics, Z., Detrembleur, C., Jérôme, C., Hári, J., Renner, K., Alexandre, M. and Pulánszky, B., 2011, Effect of clay modification on the structure and mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites, Macromolecular Nanotechnology, 47. 5-15.

Okamoto, M., Morita, S., Taguchi, H., Kim, Y.H., Kotaka, T. and Tateyama, H., 2000, Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization. Polymer, 41, 3887-3890.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Oriakhi, C.O., Farr, I.V. and Lerner, M.M., 1997, Thermal characterization of poly(styrene sulfonate)/layered double hydroxide nanocomposıtes, Clays and Clay Minerals, 45, 194-202.

Özcan, A., Öncü, E.M. and Özcan, A.S., 2006, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite, Journal of Hazardous Materials, 129, 244–252

Pan, M., Shi, X., Li, X., Hu, H. and Zhang, L., 2004, Morphology and properties of pvc/clay nanocomposites via *in situ* emulsion polymerization, Journal of Applied Polymer Science, 94, 277-286.

Pandey, K.K., 1999, A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy, Lournal of Applied Polymer Science, 71, 1969–1975.

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

Perruchot, C., Chehimi, M.M., Delamar, M., Lascelles, S.F. and Armes, S.P., 1997, A physicochemical study of polypyrrole–silica nanocomposites by inverse gas chromatography, Journal of Colloid and Interface Science, 193, 190-199.

Picard, E., Vermogen, A., Gérard, J.-F. and Espuche, E., 2007, Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state consequences on modelling. Journal of Membrane Science, 292, 133-144.

Raman, N., Sudharsan, S. and Pothiraj, K., 2012, Synthesis and structural reactivity of inorganic–organic hybrid nanocomposites, Journal of Saudi Chemical Society, 16, 339-352.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

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

Ray, S.S. and Bousmina, M., 2005, Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. Progress in Materials Science, 50, 962-1079.

Ray, S.S., 2013, An overview of pure and organically modified clays, Clay-containing Polymer Nanocomposites From Fundamentals to Real Applications, 1-24.

Rehab, A. and Salahuddin, N., 2005, Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay, Materials Science and Engineering A, 399, 368-376.

Ren, J., Huang, Y., Liu, Y. and Tang, X., 2005, Preparation, characterization and properties of poly(vinyl chloride)/compatibilizer/organophilic- montmorillonite nanocomposites by melt intercalation, Polymer Testing, 24, 316–323.

Saada, A., Papirer, E., Balard, H. and Siffert, B., 1995, Determination of the surface properties of illites and kaolinites by inverse gas chromatography, Journal of Colloid and Interface Science, 175, 212-218.

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, 111-118.

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

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Sen, A.K., 2005, Inverse gas chromatography, New Delhi : Defence Research & Development Organisation, Ministry of Defence, 223 p.

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, 860-862.

Sterky, K., Hjertberg, T. and Jacobsen, H., 2009, Effect of montmorillonite treatment on the thermal stability of poly(vinyl chloride) nanocomposites, Polymer Degradation and Stability, 94, 1564–1570.

Sterzyński, T., Tomaszewska, J., Piszczek, K., Skórczewska, K., 2010, The influence of carbon nanotubes on the PVC glass transition temperature, Composites Science and Technology, 70, 966–969.

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.

Szabó, A., 2004, Preparation and investigation of pillared layered clays, Ph.D. thesis, University of Veszprém, 126 p.

Tamayo, A., Kyziol-Komosinska, J., Sánchez, M.J., Calejas, P., Rubio, J. and Barba, M.F., 2012, characterization and properties of treated smectites, Journal of the European Ceramic Society, 32, 2831-2841.

Theng, B.K.G., 2012, Formation and properties of clay-polymer complexes, Developments in Clay Science, Elsevier, 4, 511 p.

Thielmann, F., 2004, Introduction into the characterisation of porous materials by inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, 1037, 115-123.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Topaloğlu-Yazıcı, D., Aşkın, A. and Bütün, B., 2008, GC investigation of the solubility parameters of water-soluble homopolymers and double-hydrophilic diblock copolymers, Chromatographia, 67, 741-747.

Uhlmann, P. and Schneider, S., 2002, Acid–base and surface energy characterization of grafted polyethylene using inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, 969, 73-80.

Wan, C., Qiao, X., Zhang, Y., Zhang, Y., 2003, Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites, Polymer Testing, 22, 453–461.

Wan, C., Zhang, Y., Zhang, Y., 2004, Effect of Alkyl quaternary ammonium on processing discoloration of melt-intercalated PVC-montmorillonite composites, Polymer Testing, 23, 299-306.

Wang, L. and Wang, A., 2008, Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite, Journal of Hazardous Materials, 160, 173-180.

Xu, W.B., Zhou, Z.F., Ge, M.L. and Pan, W.-P., 2004, Polyvinyl chloride/montmorillonite nanocomposites glass transition temperature and mechanical properties, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 78, 91-99.

Xue, W., He, H., Zhu, J. and Yuan, P., 2007, FTIR investigation of CTAB-Al-Montmorillonite complexes. Spectrochimica Acta Part A, 67, 1030-1036.

Voelkel, A., Strzemiecka, B., Adamska, K. and Milczewska, K., 2009, Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data, Journal of Chromatography A, 1216, 1551–1566.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Yang, D.-Y., Liu, Q.-X., Xie, X.-L. and Zeng, F.-D., 2006, Structure and thermal properties of exfoliated PVC/layered silicate nanocomposites via in-situ polimerization, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2, 355-359.

Yang, Y.C. and Yoon, P.R., 2007, Examination of the surface properties of kaolinites by inverse gas chromatography: dispersive properties, Korean Journal of Chemical Engineering, 24, 1, 165–169.

Yang, L., Qianru, Z., Hongfeng, Z., Yonglie, W. and Baoli, S., 2007, Surface characterization of soluble polyimide by inverse gas chromatography, Acta Polymerica Sinica, 6, 509-513.

Yener, N., Biçer, C., Önal, M. and Sarıkaya, Y., 2012, Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption, Applied Surface Science, 258, 2534-2539.

Yıldız, N., Köroğlu, F. ve Çalımlı, A., 2006, HDTMA-bentonitinin sentez ve karakterizasyonu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 19, 21-33.

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, 24, 9551-9557.

Yudin, V.E., Divoux, G.M., Otaigbe, J.U. and Svetlichnyi, V.M., 2005, Synthesis and rheological properties of oligoimide/montmorillonite nanocomposites, Polymer, 46, 10866–10872.

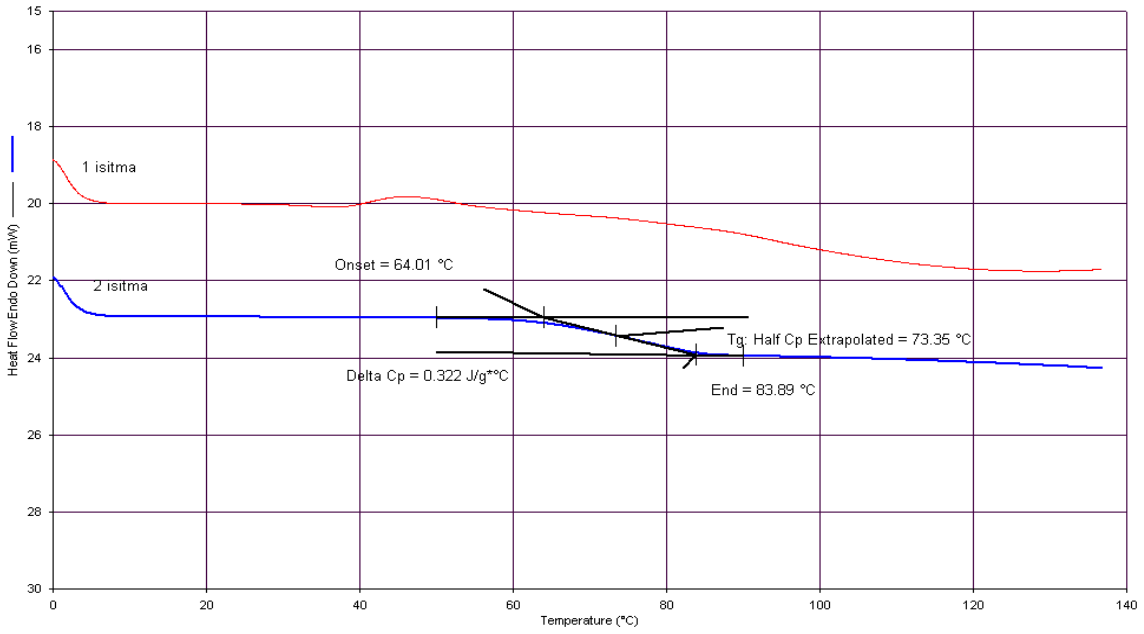
Yukselen, Y. and Kaya, A., 2008, Suitability of the methylene blue test for surface area. cation exchange capacity andswell potential determination of clayey soils. Engineering Geology, 102, 38-45.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

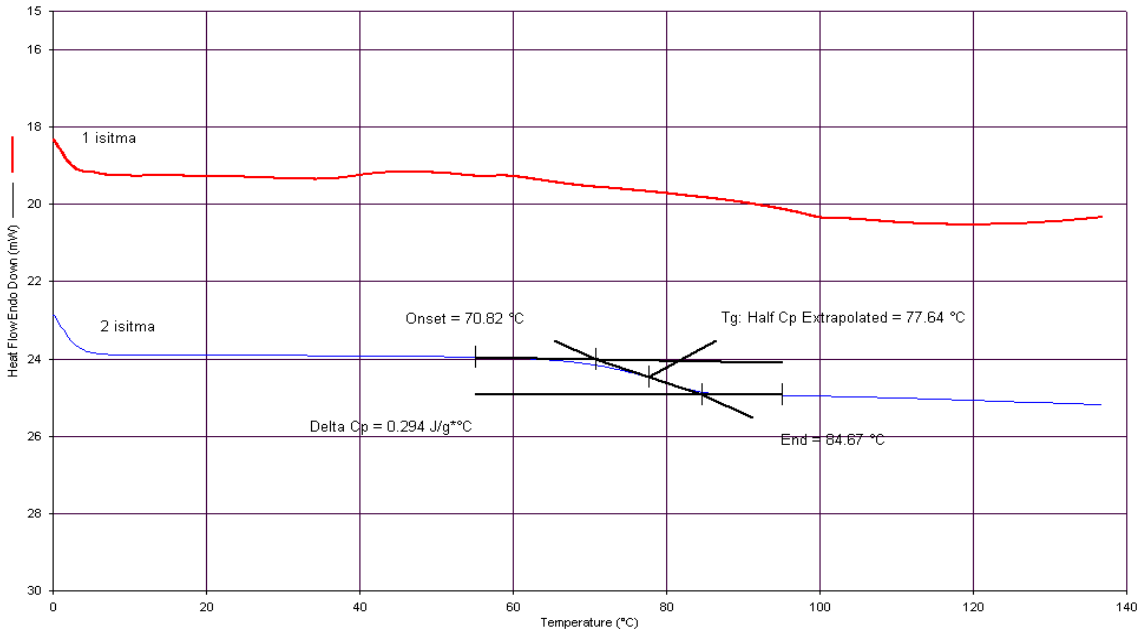
Zhang, Y.-H., Wu, J.-T., Fu, S.-Y., Yang, S.-Y., Li, Y., Fan, L., Li, R.K.-Y, Li, L.-F., Yan, Q., 2004, Studies on characterization and cryogenic mechanical properties of polyimide-layered silicate nanocomposite films, Polymer, 45, 7579–7587.

Zhou, C.H. and Keeling, J., 2013, Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology, Applied Clay Science, 74, 3–9.

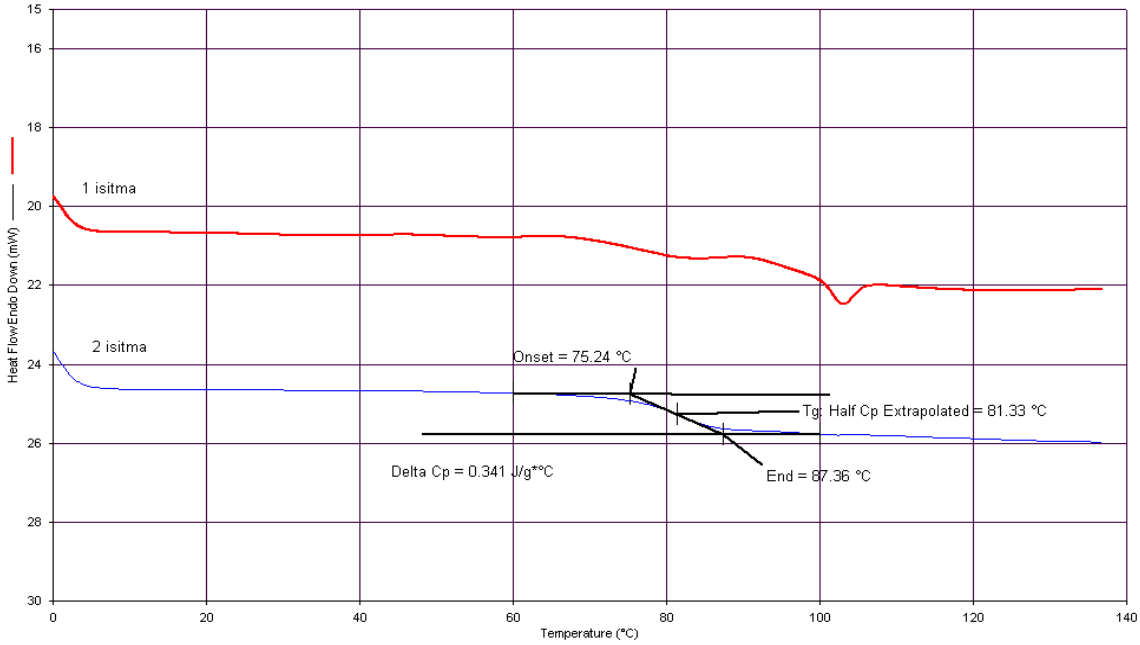
EK AÇIKLAMALAR



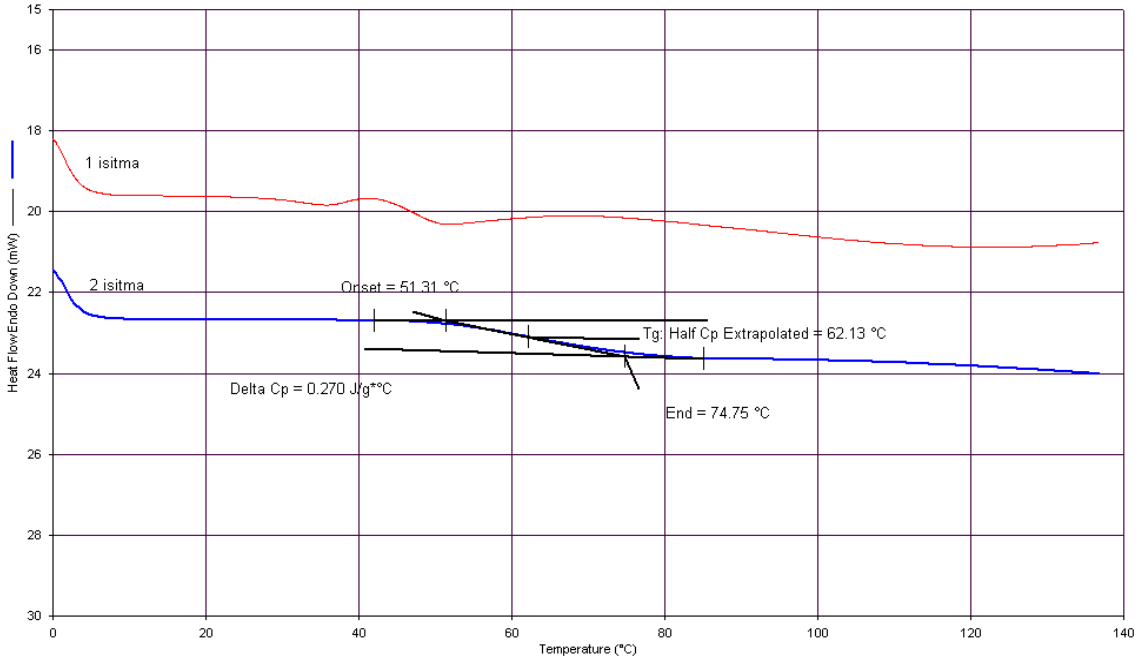
Şekil 10.1. OKK1'in DSC termogramı



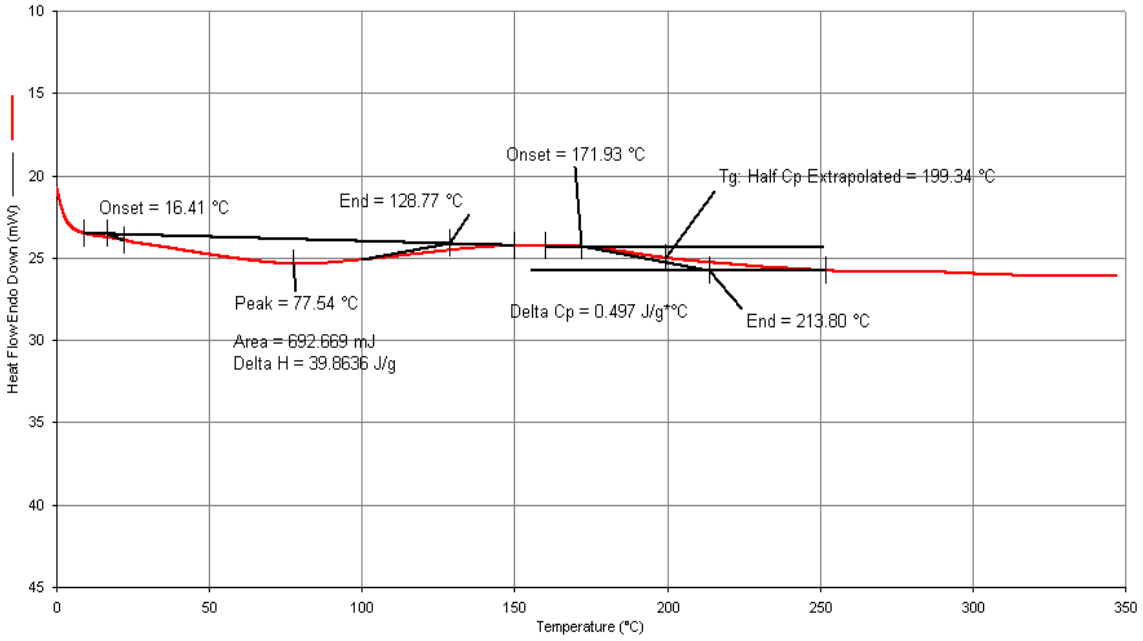
Şekil 10.2. OKK5'in DSC termogramı



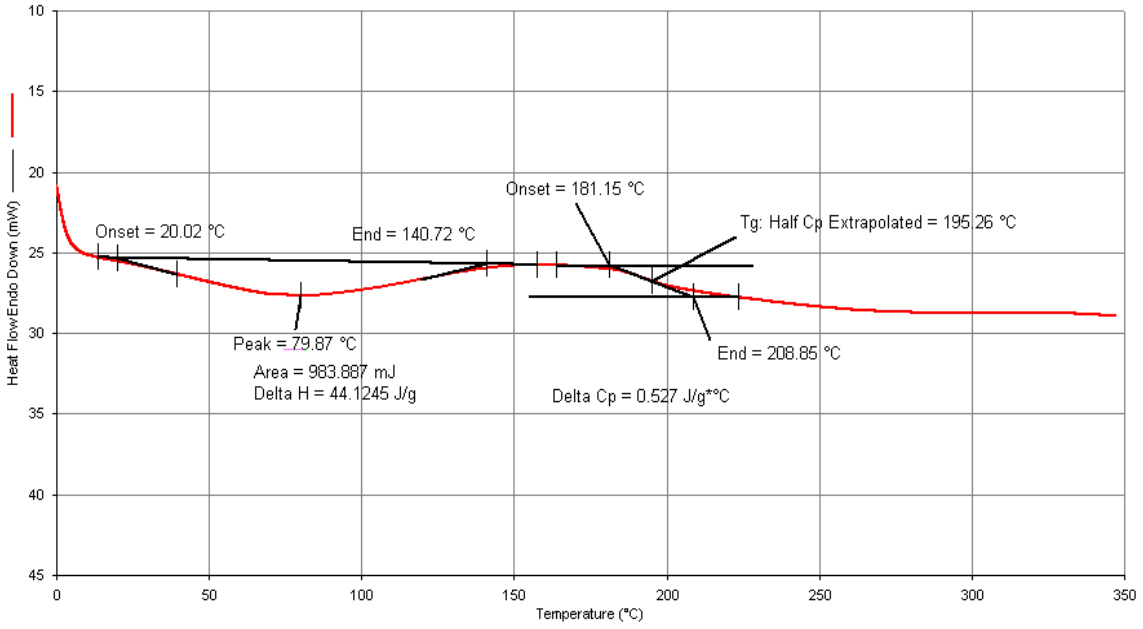
Şekil 10.3. OKK10'un DSC termogramı



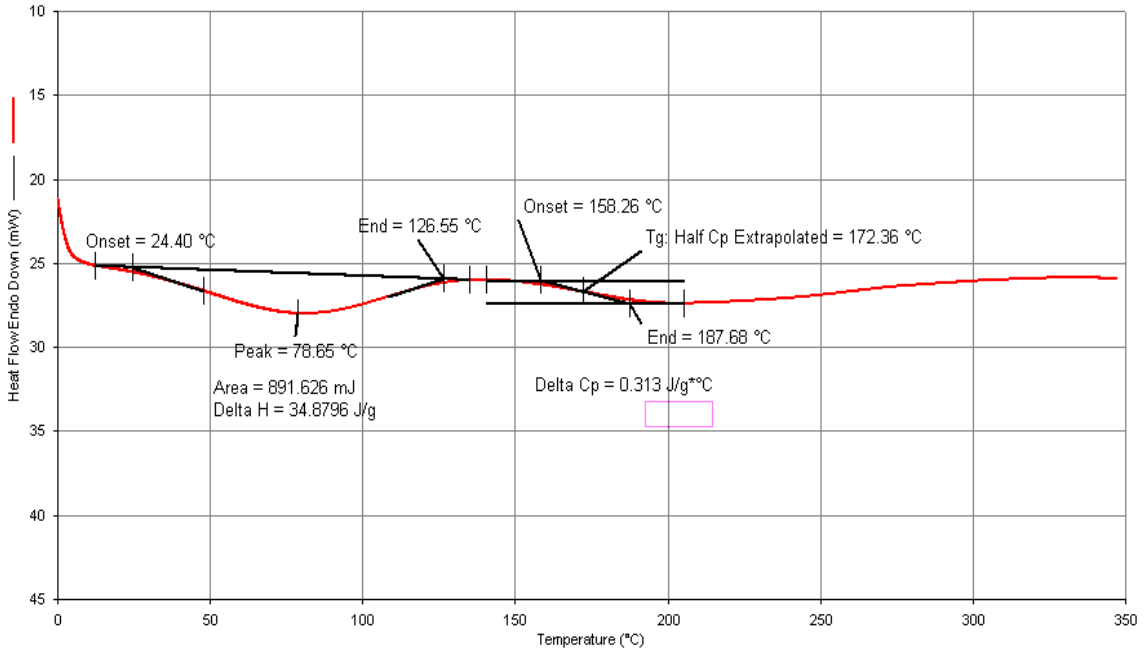
Şekil 10.4. NKK5'in DSC termogramı



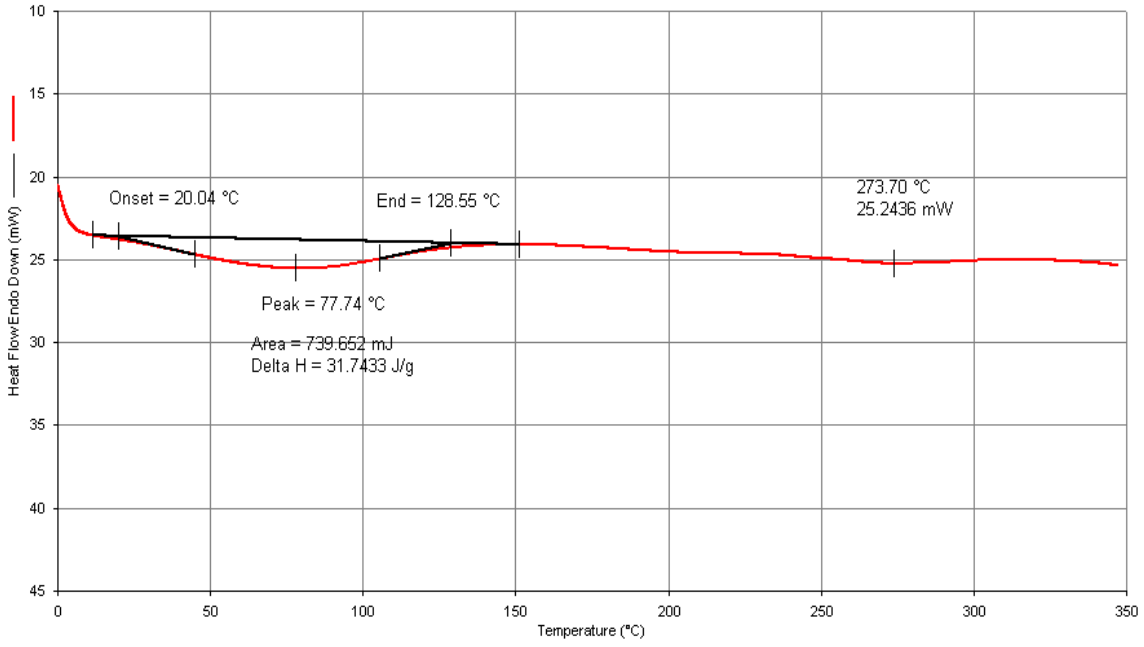
Şekil 10.5. PIK0'ın DSC termogramı



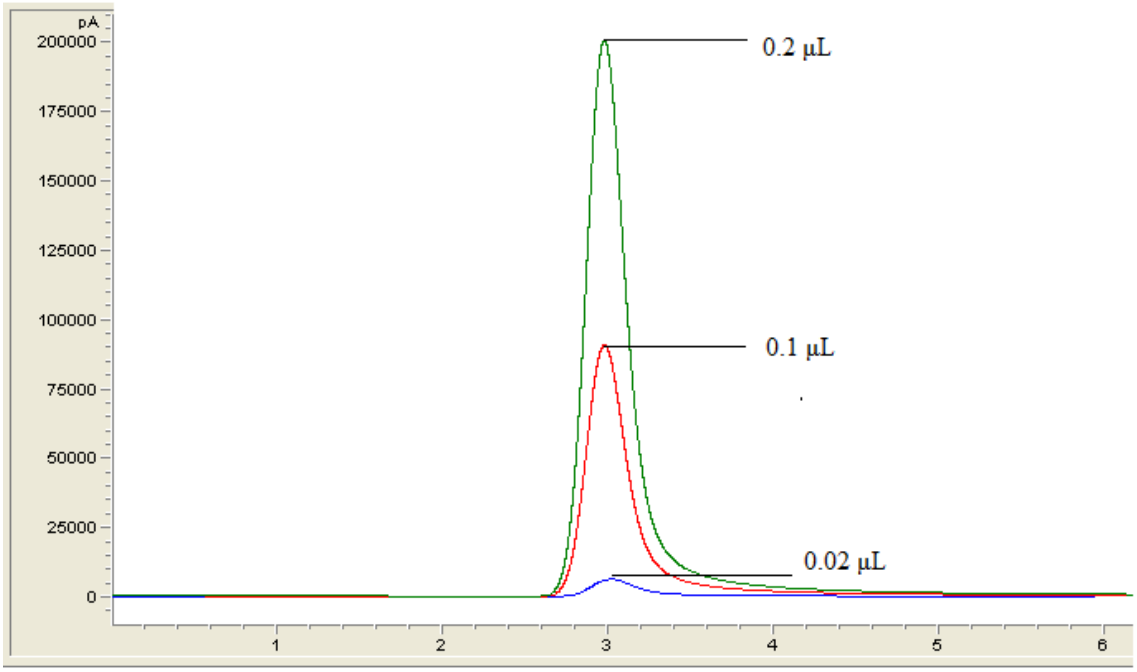
Şekil 10.6. PIK1'in DSC termogramı



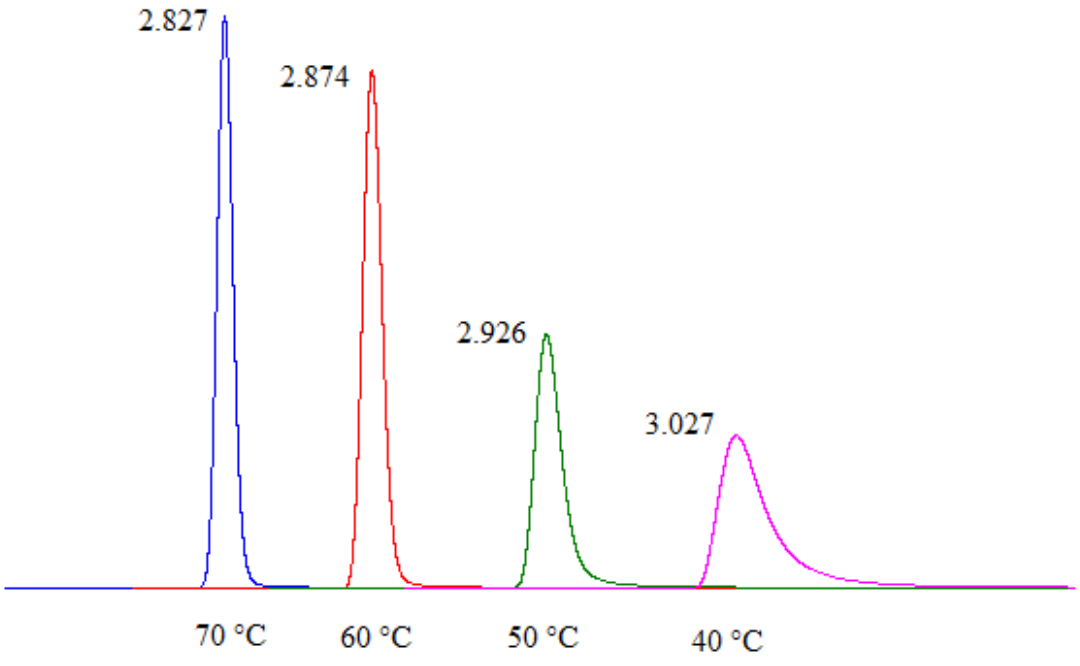
Şekil 10.7. PIK5'in DSC termogramı



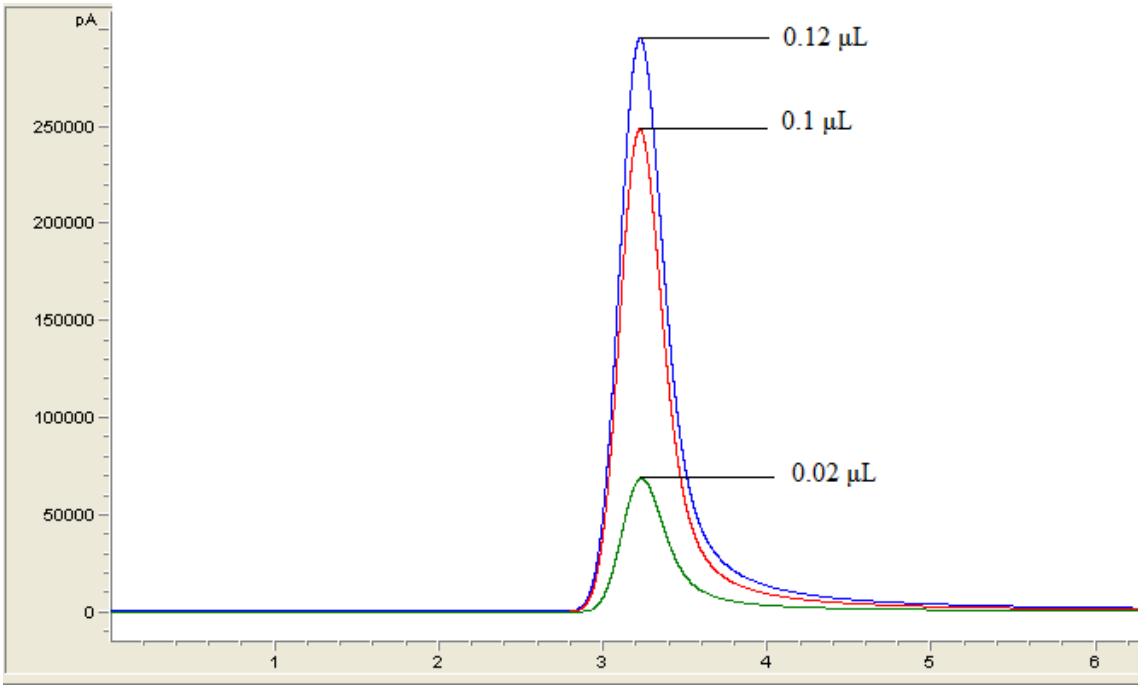
Şekil 10.8. PIK10'un DSC termogramı



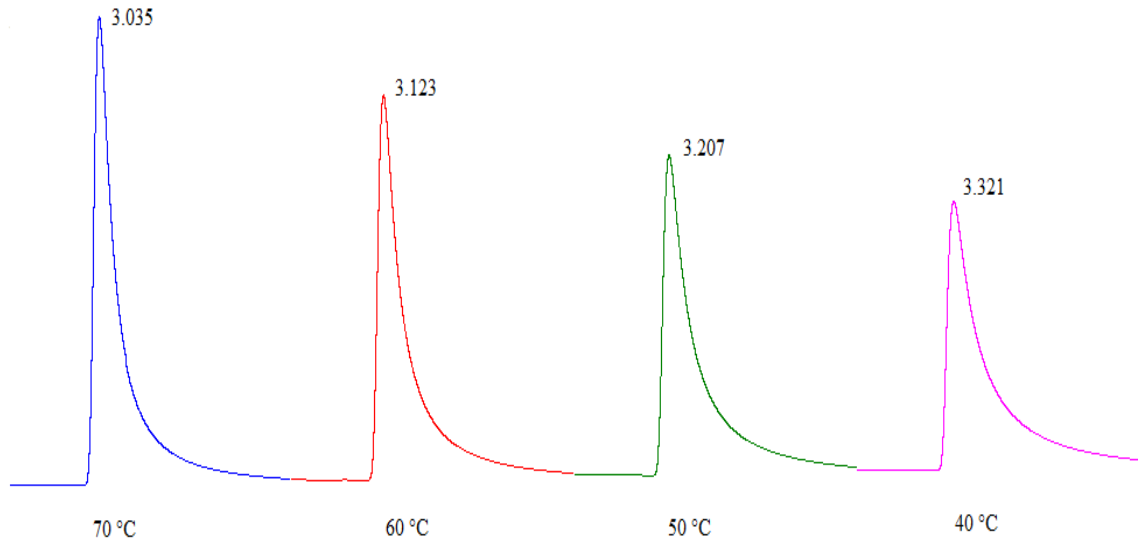
Şekil 10.9. OKK1 için 50 °C'de n-heptan enjeksiyon hacminin pik şekilleri üzerindeki etkisi



Şekil 10.10. OKK1 için çalışılan sıcaklıklarda n-heptan elüsyon pik şekilleri



Şekil 10.11. PIK10 için 50 °C'de n-heptan enjeksiyon hacminin pik şekilleri üzerindeki etkisi



Şekil 10.12. PIK10 için çalışılan sıcaklıklarda n-heptan elüsyon pik şekilleri

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Doğum Yılı ve Yeri: 1983, Gaziantep

Yabancı Dil: İngilizce

E-mail; nkarakehya@ogu.edu.tr

nailekarakehya@gmail.com

Eğitim

Lise: (1994-2001) OPET Anadolu Lisesi

Lisans: (2001-2005) Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

Y.Lisans: (2005-2007) Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği ABD, Temel İşlemler ve Termodinamik BD

Doktora: (2007-2013) Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği ABD, Kimyasal Teknolojiler BD