

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**POLİBENZİMİDAZOL/SİLİKA
NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZ VE
KARAKTERİZASYONLARI**

**Reyhan GÜMÜŞ
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Erdal EREN**

BİLECİK, 2013

 <p>BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ</p> <p>BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ</p>	<p>YÜKSEK LİSANS</p> <p><u>JÜRİ ONAY FORMU</u></p>
--	--

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 09/05/2013 tarih ve 11 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 29/05/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Reyhan GÜMÜŞ'ün "Polibenzimidazol/Silika Nanokompozitlerin Sentez ve Karakterizasyonları" başlıklı tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Erdal EREN

ÜYE: Doç. Dr. Murat ERDEM

ÜYE: Yrd. Doç. Dr. Arslan ÜNAL

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada öncelikle montmorillonit polibenzimidazol kompozitlerinin (MMT/ABPBI) morfolojik özellikleri araştırılmıştır. MMT/ABPBI kompozitlerinin morfolojisi ve yapılarının karakterizasyonu Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR), X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve termogravimetrik analiz (TGA-DTG) teknikleri ile incelenmiştir. MMT miktarının az olduğu durumlarda MMT'nin dağılımında pulcuklanmış yapı mekanizması hakim olmuştur. MMT miktarının fazla olduğu durumlarda ise aralanmış tabakalı yapı olmayan mikrokompozit morfolojisi, aralanmış tabakalı olan nanokompozite rağmen tercih edilmiştir. Nanokompozitin termal bozunmasında çeşitli kütle kayıp yüzdeleri üç aşamada gerçekleşmiştir. Termal bozunmanın ikinci basamağında MMT/ABPBI için gözlemlenen başlangıç sıcaklığı ABPBI'dan daha düşüktür. Son aşamada MMT'nin ABPBI'da yer almasıyla kazandığı termal kararlılık ikinci aşamadakinden daha farklıdır. ABPBI'ya kütlece % 5 mMMT katıldıktan sonra aktivasyon enerjisi hava ortamında 62,6 kJ/mol'den 77,7 kJ/mol'e çıkmıştır.

Adsorban olarak poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI) kullanılarak batch yöntemiyle sulu çözeltiden fosfat türlerinin giderimi çalışılmıştır. Adsorbanın fizikokimyasal özellikleri FT-IR, TGA ve SEM yöntemleri ile incelenmiştir. ABPBI'nın bozunması için statik hava atmosferinde Kissinger yöntemi ile hesaplanan aktivasyon enerjisi yaklaşık 29 kJ/mol olarak bulunmuştur. Sulu çözeltilerden fosfat türlerinin adsorpsiyonuna başlangıç fosfat derişimi, pH ve temas süresi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. ABPBI için Langmuir tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi 87,90 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik verileri ve hız sabitlerini tanımlamak için yalancı-birinci derece, yalancı-ikinci derece kinetiği ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler: Poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI), polimer adsorban, fosfat giderimi, proton iletkenlik, membran, termal oksidasyon, Kissinger yöntemi.

ABSTRACT

In this study, thermal and morphological properties of montmorillonite polybenzimidazole composite (MMT/ABPBI) were primarily investigated. The morphology and structure of MMT/ABPBI composites were characterized by Fourier transformed infrared spectrometer (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA-DTG) techniques. At low MMT loading, exfoliation was the predominant mechanism of MMT dispersion. At high MMT loading, non-intercalated microcomposite morphology was partially favoured in expense of the intercalated nanocomposite. Thermal degradation of nanocomposite occurred in three stages with various mass percent losses. In the second stage of thermal degradation, the onset temperature of degradation for the MMT/ABPBI nanocomposites was lower than that of ABPBI polymer. In the last stage, the improvement in thermal stability by the introduction of MMT into the ABPBI was different from the second stage. The activation energy for degradation of ABPBI increased from 62,6 kJ/mol to 77,7 kJ/mol after loading of 5 % modified montmorillonite (mMMT) content into ABPBI matrix under air atmosphere.

Batch adsorption experiments were carried out for the removal of phosphate species from aqueous solution using poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) as adsorbent. The physicochemical properties of adsorbent were investigated by FT-IR, TGA and SEM methods. The activation energy for degradation estimated by Kissinger method for ABPBI was found to be 29 kJ/mol in static air atmosphere. The effects of initial phosphate concentration, pH and contact time parameters onto the adsorption of phosphate species from aqueous solutions were investigated. The Langmuir monolayer adsorption capacity of ABPBI was calculated as 87,90 mg/g. The Pseudo-first-order, Pseudo-second-order kinetic and the intra-particle diffusion models were used to describe the kinetic data and rate constants were evaluated.

Key Words: Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI), polymer adsorbent, phosphate removal, proton conductive, membrane, thermal oxidation, Kissinger method.

TEŞEKKÜR

Bilimsel çalışmalara başlangıç adımım olan bu tez çalışmamın planlanması, uygulanması ve kontrol aşamalarını titizlikle yürüten danışman hocam Sayın Doç. Dr. Erdal EREN'e teşekkürlerimi sunarım.

Polimer sentezlerinde birikimlerini severek paylaşan Yrd. Doç. Dr. Bilge EREN, laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan Arş. Gör. Hüseyin GÜMÜŞ ve yüksek lisans öğrencisi Gülcan ERDOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca maddi, manevi desteklerini esirgemeyen ve bana olan güvenleriyle hep yanımda olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	2
2.1. Kompozitin Tanımı	2
2.1.1. Kompozitin Avantaj ve Dezavantajları	3
2.1.2. Kompozit Malzemelerin Uygulama Alanları.....	3
2.2. Kompozit Yapı Eleman Tipleri.....	5
2.2.1. Takviye Elemanları	5
2.2.2. Matriks Elemanları.....	6
2.2.2.1. Metal matriksler	6
2.2.2.2. Seramik matriksler	7
2.2.2.3. Termoplastikler	7
2.2.2.4. Termosetler	8
2.2.2.5. Elastomerler	9
2.3. Silikatlar (Kayaç Yapan Mineraller).....	9
2.3.1. Ada Silikatlar (Nezosilikatlar)	9
2.3.2. Çiftli Silikatlar (Sorosilikatlar)	10
2.3.3. Halka Silikatlar (Siklosilikatlar)	10
2.3.4. Zincir Silikatlar (İnosilikatlar)	10
2.3.5. Çerçeve Silikatlar (Tektosilikatlar).....	11
2.3.6. Tabaka Silikatlar (Fillosilikatlar)	11
2.4. Kil Mineralleri.....	14
2.4.1. Montmorillonit Grubu	18

2.4.2. Kil Minerallerinde İyon Değişirme Özellikleri.....	20
2.4.3. Kil Minerallerinde Bulunan Su Türleri	21
2.5. Nanomalzemeler	22
2.6. Nanokompozitler.....	22
2.7. Nanokompozit Malzemelerin Özellikleri.....	23
2.7.1. Mekanik Özellikler.....	24
2.7.2. Dinamik Mekanik Özellikler.....	24
2.7.3. Bariyer Özelliği	24
2.7.4. Termal Kararlılık.....	25
2.7.5. Alev Geciktiricilik.....	26
2.7.6. Isıl Bozunma Sıcaklığı	26
2.7.7. Reolojik Özellikler	27
2.7.8. Kristallik.....	27
2.8. Nanokompozitlerin Sınıflandırılması.....	28
2.8.1. Mikrokompozitler	28
2.8.2. Pulcuklanmış Nanokompozitler	29
2.8.3. Aralanmış Tabakalı Nanokompozitler	29
2.9. Nanokompozit Sentez Yöntemleri	30
2.9.1. Çözeltide Polimer Nüfuzu Yöntemi.....	31
2.9.2. İn-Situ Polimerizasyon Yöntemi.....	31
2.9.3. Eriyik Fazda Polimer Nüfuzu Yöntemi.....	31
2.9.4. Sol-Jel Yöntemi.....	32
2.10. Polibenzimidazoller.....	33
2.10.1. Polibenzimidazol/Silika Nanokompozitlerin Kullanım Alanları	34
2.10.2. Yakıt Hücresi	34
2.11. Adsorpsiyon Derecesi	35
2.11.1. Fizisorpsiyon	35
2.11.2. Kemisorpsiyon	35
2.11.3. Adsorpsiyon Eş-Sıcaklık Denklemleri.....	36
2.11.3.1. Langmuir Eş-Sıcaklık Denklemi.....	36
2.11.3.2. Freundlich Eş-Sıcaklık Denklemi	37
3. MATERYAL VE METOT	39

3.1. Materyal	39
3.2. Metot	40
3.2.1. ABPBI'nin Hazırlanması	40
3.2.2. Adsorpsiyon/Desorpsiyon Deneyleri	42
3.2.3. Organik Modifiye Montmorillonit Sentezi	42
3.2.4. mMMT/ABPBI Nanokompozit Hazırlama.....	42
3.2.5. Karakterizasyon Çalışmaları	43
4. DENEYSEL BULGULAR	44
4.1. Karakterizasyon Çalışmaları	44
4.2. Adsorpsiyon Eş-Sıcaklık Denklemleri ve Parametreleri	53
4.3. Fosfat Adsorpsiyon Kinetiği	55
4.4. Fosfatın ABPBI Üzerinde Adsorpsiyon Mekanizması	57
4.5. ABPBI'nin Termal Davranışı Üzerinde PA Etkisi	60
4.6. ABPBI'nin Yeniden Kullanılabilirliği	63
4.7. mMMT/ABPBI Nanokompozit Termal Bozunma Davranışı	64
5. SONUÇLAR	66
6. ÖZGEÇMİŞ.....	68
7. KAYNAKLAR	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1: Kompozit malzemelerin uygulama alanları.....	4
Çizelge 2.2: Yaygın olarak kullanılan 2:1 fillosilikatların kimyasal formülleri ve karakteristik parametreleri.....	14
Çizelge 2.3: Bazı kil minerali türleri.....	18
Çizelge 3.1: Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.....	39
Çizelge 4.1: ABPBI üzerine fosfat adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich eş-sıcaklık denklemleri parametreleri.....	54
Çizelge 4.2: ABPBI üzerine fosfat adsorpsiyonu için kinetik parametreler.....	56
Çizelge 4.3: ABPBI'nın TG/DTA özellikleri ve çeşitli miktarlarda fosforik asit katkı ABPBI.....	62
Çizelge 4.4: ABPBI ve mMMT/ABPBI numunelerinin T_{max} ve aktivasyon enerji değerleri.....	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil.2.1:	Tabaka silikatların kristal yapısı..... 12
Şekil 2.2:	Bazı tabaka silikatların kristal yapılarının şematik görünümü..... 13
Şekil 2.3:	(a) Tetrahedral yapı , (b) Silikat tabakası..... 15
Şekil 2.4:	(a) Oktahedral yapı , (b) Alümina tabakası..... 16
Şekil 2.5:	2:1 tabakalı fillosilikatların TOT yapısı..... 17
Şekil 2.6:	Montmorillonit minerali..... 19
Şekil 2.7:	Alümina silikat tabakalarının yüzeyinde bulunan katyonların uzun zincirli alkil amonyum iyonlarıyla yer değiştirmesiyle yapılan yüzey modifikasyonu..... 21
Şekil 2.8:	Nanoskobik ebatların gösterimleri..... 22
Şekil 2.9:	Polimer/tabakalı silikat nanokompozitler için dolambaçlı yol oluşumu..... 25
Şekil 2.10:	a) Mikrokompozit b) Pulcuklanmış c) Aralanmış tabakalı polimer-kil nanokompozitleri morfolojileri gösterimi..... 28
Şekil 2.11:	Kil yapısına göre nanokompozitlerin morfolojisi..... 29
Şekil 2.12:	Mikrokompozit, aralanmış tabakalı ve pulcuklanmış nanokompozitlerden beklenen XRD görüntüleri..... 30
Şekil 2.13:	İn-Situ polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi..... 31
Şekil 2.14:	Polimer ile organik silikat arasında gerçekleşen eriyik fazda polimer nüfuzu yönteminin şematik gösterimi..... 32
Şekil 3.1:	Poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI) eldesinin şematik gösterimi.... 40
Şekil 3.2:	ABPBI sentezi aşamaları, (a) PPA içinde DABA monomerlerinin kondenzasyon reaksiyonu, (b) ABPBI'nın su ile yıkanması, (c) ABPBI'nın NaOH ile muamele edilmesi, (d) Kurutulmuş ham ABPBI..... 41
Şekil 3.3:	mMMT/ABPBI nanokompozitin ilk döküldüğü andan itibaren çözücüsünün buharlaşması ile pul pul elde edilmesi, a) ilk döküldüğü an, (b,c,d) 80 °C'de aşama aşama çözücünün buharlaşması..... 43
Şekil 4.1:	ABPBI numunesinin X-ışını toz kırınım eğrisi..... 44

Şekil 4.2:	ABPBI'nin termal analiz eğrileri.....	45
Şekil 4.3:	ABPBI'nin $\ln(\beta/T_{max}^2)$ 'ye karşı $1/T_{max}$ eğrisi.....	46
Şekil 4.4:	Numunelerin XRD eğrileri (a) ham MMT, (b) ABPBI, (c) % 5 mMMT/ABPBI,(d)%10 mMMT/ABPBI(e)%15mMMT/ABPBI ve (f) % 25 mMMT/ABPBI.....	48
Şekil 4.5:	Numunelerin SEM görüntüleri, (a) ham ABPBI, (b) mMMT, (c, d, e, f) % 10 mMMT içeren aralanmış tabakalı nanokompozit....	50
Şekil 4.6:	FTIR spektrumları, (a) ham ABPBI, (b) %10 mMMT içeren aralanmış tabakalı nanokompozit.....	52
Şekil 4.7:	ABPBI'nin DMSO'daki 1H NMR Spektrumu (300MHz).....	53
Şekil 4.8:	ABPBI IR spektrumu (a) ham ABPBI, (b) ABPBI üzerinde fosfat adsorpsiyonu.....	58
Şekil 4.9:	Fosfatın (25 mg/L) ABPBI (1 g/L) üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi.....	59
Şekil 4.10:	ABPBI üzerinde fosfat adsorpsiyonuna ait olası mekanizma.....	60
Şekil 4.11:	DTG eğrileri, (a) ham ABPBI, (b) % 5'lik PA/ABPBI, (c) % 10'luk PA/ABPBI, (d) % 15'lik PA/ABPBI ve (e) % 20'lik PA/ABPBI.....	61
Şekil 4.12:	ABPBI üzerinde fosfat iyonlarının adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü.....	63
Şekil 4.13:	ABPBI ve nanokompozitlerin DTG eğrileri, (a) ham ABPBI, (b) %5 mMMT/ABPBI, (c) %10 mMMT/ABPBI, (d) %15 mMMT/ABPBI, (e) % 25 mMMT/ABPBI.....	64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Å	Angström
C	Denge derişimi
E _a	Bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi
h	Adsorpsiyonun başlangıç hızı
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
q _m	Adsorpsiyon kapasitesi
R	Evrensel gaz sabiti

Kısaltmalar	Açıklama
ABPBI	Poli(2,5-benzimidazol)
DABA	3,4-Diaminobenzoik asit
DMAc	N,N-Dimetilasetamid
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
EVA	Etil-vinil-asetat
HDTMA	Hekzadesitrimetilamonyum bromür
IR	İnfrared (Kızılötesi)
KDK	Katyon Değişirme Kapasitesi
MMT	Montmorillonit
mMMT	Modifiye Montmorillonit
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OKao	Organokaolinit
OMMT	Organomontmorillonit
PA	Fosforik asit
PBI	Polibenzimidazol
PCI	Polikaprolakton
PE	Polietilen
PEM	Proton Değişim Membran
PPA	Polifosforik asit

PP-MA	Polipropilen-maleik anhidrit
PVC	Polivinil klorür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
TOT	Tetrahedral-oktahedral-tetrahedral tabakaları
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
UV	Ultraviyole Spektroskopisi
XRD	X-Işınları Difraktometrisi

1.GİRİŞ

1996 yılında Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tatlı su ötrofikasyonunun % 50'sinden fazlasının fosfor gibi tarımsal besin olarak nitelendirildiğini bildirmiştir. Ötrofikasyonun yanı sıra endüstriyel ve içme sularındaki fosforun aşırısından dolayı siyano bakterilerdeki aşırı çoğalma insan ve çevre sağlığını büyük çapta tehdit etmektedir. Nihai ürün olarak oluşan fosfatların ürünlerden ve atık sularından su kaynaklarına dağılmadan ve seyrelmeden önce bertaraf edilmesi önem arz etmektedir. Çözünmüş fosfatların atık suların giderimi için, adsorpsiyon veya iyon değişimi (Zhao vd., 2011; Choi vd., 2011), koagülasyon (Katz ve Dosoretz, 2008) çökme-mikrofiltrasyon (Lu ve Liu, 2010) ve aerobik-anaerobik-anoksik sistem (Sommariva vd., 1997; Fan vd., 2009) gibi çeşitli teknikler uygulanmıştır. Bu giderim teknikleri arasında adsorpsiyonun daha kullanışlı ve ekonomik olduğu bilinmektedir.

Adsorban yüksek seçimli, yüksek kapasiteli ve uzun ömürlü olmalıdır. Hidrofobiklik, suda çözünebilirlik ve molekül ağırlığı adsorbanın özelliğini etkilerken; adsorban yapısı, yüzey yükü ve parçacık büyüklüğü adsorbanın karakterini etkileyen etmenlerdendir. Fosfat negatif yüklüdür dolayısıyla adsorban kuvvetli pozitif yüke sahip olmalıdır.

Polibenzimidazol (PBI) ve onun organik-inorganik kompozitleri sahip oldukları yüksek ısıl kararlılık, mükemmel mekanik özellik, düşük gaz geçirgenliği, sıfır su, elektro-osmotik itme ve yüksek karbonmonoksit (CO) dayanım gibi özelliklerinden dolayı çok ilgilenilmiştir (Wang vd., 2012; Bai ve Ho, 2009).

Poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI) ısıl kararlılığı ve iletkenlik özellikleri PBI kadar iyi olan alternatif bir benzimidazol türü polimerdir. Yüksek molekül ağırlığına sahip ABPBI, PBI'dan daha basit ve daha ucuz bir yöntemle sentezlenebilir (Asensio vd., 2004a; Zheng ve Mathe, 2011). PEM'lerin (Proton değişim membran) kullanımı açısından ümit vaadeden kompozit sistemlerden biri de ABPBI nanokompozitlerdir (Linlin vd., 2012; Plackett vd., 2011).

Daha önceki çalışmalarda benzimidazol esaslı polimer kullanılarak fosfat adsorpsiyonu çalışmasının kaydedilmediği bilgilerimiz dahilindedir. Poli(2,5-benzimidazol) sahip olduğu amfoterik davranışı, kuvvetli pozitif yükü ve çok yönlü ve moleküller arası hidrojen bağı oluşturabilme özelliklerinden dolayı fosfat giderimi için

umut verici bileşenlerden biridir. Tüm bu etkenler göz önünde bulundurularak ABPBI polifosforik asit içerisinde (PPA) 3,4-diaminobenzoik asit (DABA) monomerlerinin kondenzasyonu ile hazırlanmıştır.

Bu çalışmanın amacı ABPBI'nın adsorpsiyon kapasitesinin, kinetiğinin, eş-sıcaklık denklemi ve tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Polimerin karakterizasyonu Fourier dönüşümlü infrared (kızılötesi) spektroskopisi (FT-IR), termal analiz (TG-DTG), nükleer manyetik rezonans (NMR), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) teknikleri ile yapılmıştır. Bu çalışmada aralanmış tabakalı yapı çözeltisiyle hazırlanan organo montmorillonit OMMT/ABPBI nanokompozitlerinin termal davranışları ve morfolojik yapılarının karakterizasyonunun sistematik olarak incelenmesi sunulmuştur. Isısal oksidasyon ve ısısal oksidatif bozunma sırasında polimerin kimyasal geçişlerini ve bozunma süreçlerini daha iyi anlayabilmek ve yapısal değişiklikleri, aktivasyon enerjisini belirlemek için ise SEM, XRD, FT-IR ve eş çevrimli kinetik analizler kullanılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Kompozitin Tanımı

Kompozit malzeme; iki veya daha fazla sayıdaki, aynı veya farklı gruptaki malzemelerin en iyi özelliklerini, yeni ve tek bir malzemede toplamak amacıyla, makro-düzeyde birleştirilmesiyle oluşturulan malzemeler olarak adlandırılırlar. Karbon elyafli plastikler, otomobil lastikleri ve sermetler bunlara örnek olarak gösterilebilir. Bir kompozit malzeme, genelde düşük modül ve dayanıma sahip reçine veya metalik matriks ana fazı ile bunun içinde dağılmış daha az oranda kullanılan tali fazı olan takviye elemanından oluşmaktadır. Ancak, molekül ve atomsal düzeyde birleştirilen malzemeler veya alaşımlar mikroskopik olarak homojen olduklarından kompozit malzeme olarak sınıflandırılmaz.

Bir kompozit malzeme bünyesinde, çekirdek olarak adlandırılan takviye elemanı ve bunun etrafını çevreleyen matriks malzemesinin bulunduğu bilinmektedir. Takviye elemanı olarak değişik morfolojiye sahip kısa ve uzun elyaflar, whiskerler (kılcal kristaller), kırılmış veya parçacıklı seramikler kullanılmaktadır. Bunların temel fonksiyonu, gelen yükü taşımak ve matriksin rijitlik ve dayanımını artırmaktır.

Matriksin fonksiyonu ise elyaflara yük ve gerilim transferi sağlayabilmek için elyaf-matriksi bir arada tutmak yanında çoğu takviye elemanları çok gevrek ve kırılğan olduğundan onların yüzeylerini dış ve çevresel etkilere karşı korumaktır.

Kompozit malzemeler matriks malzemesine göre; plastik, metal ve seramik matriksli kompozitler olmak üzere de üç ana gruba ayrılırlar. Kompozit malzeme ince tek bir tabaka oluşturan matriks malzemesi içine elyaflar, kılsı yapılar, parçacıklardan veya değişik tabaka katmanlarından oluşan tabakalı kompozitler de oluşabilir.

2.1.1. Kompozitin Avantaj ve Dezavantajları

Kompozit malzemelerde; genellikle kendi başlarına elde edilemeyen, bileşenlerinin en iyi özelliklerinin bir malzemede toplanması önemli avantaj meydana getirir. Kompozit malzeme üretilmesi ile aşağıdaki bazı özellikler sağlanabilmektedir.

Bunlar genel olarak şöyle sıralanabilir:

- a. Yüksek dayanım,
- b. Yüksek rijitlik,
- c. Yüksek yorulma dayanımı,
- d. Mükemmel aşınma direnci,
- e. Yüksek sıcaklık kapasitesi,
- f. İyi korozyon direnci,
- g. İyi termal ve ısı iletkenliği,
- h. Düşük ağırlık,
- i. Çekicilik ve estetik görünümü

Bu avantajlar yanında bazı dezavantajları da mevcut olup bunlarda;

- a. Üretim güçlüğü,
- b. Pahalı olması,
- c. İşlenmesinin güç olması yanında maliyetin yüksek oluşu ve gerekli yüzey kalitesinin elde edilemeyişi,
- d. Diğer malzemeler gibi geri dönüşümün olmayışı,
- e. Kırılma uzamasının az oluşu, gibi faktörler sayılabilir.

2.1.2. Kompozit Malzemelerin Uygulama Alanları

Kompozit malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı otomobil ve uzay sanayisinde, özellikle de aşınma ve sürtünmeye maruz kalan makina parçalarının imalatında ve hafif olması gereken yerlerde bu malzemeler uygulama alanı bulmaktadır.

Ancak bu malzemelerin kullanımının istenilen seviyeye ulaştığı söylenemez. Bunun sebebi ise maliyetinin yüksek olması, üretiminin hala zor olması ve işlenmesinin güç olmasıdır. Değişik takviye elemanları kullanılarak yapılmış olan plastik ve metal esaslı kompozit malzemeler ve bunların bazı uygulama alanları Çizelge 2.1.'de gösterilmiştir (Şahin, 2006).

Çizelge 2.1. Kompozit malzemelerin uygulama alanları.

Endüstrisi	Uygulama Alanları	Kullanılan Kompozit Malzemeler
Uçak	Uçak kanatları ve gövdesi, Helikopter pervaneleri, İniş ve çıkış kapıları, Payandalar döşeme kirişleri, Çerçeveler, Vantilatör ve türbin kanatları	B/Al, SiC _w /Al, Gr/Al, B/Al, Cam/epoksi, C/epoksi, B/epoksi, Kevlar/epoksi, Süper alaşımlar
Helikopter	Transmisyon kutusu, Kiriş destek yapıtları, İtici çubuklar, İniş takımları, Rotor kanatları arkası	Al ₂ O ₃ /Mg, Gr/Al, Gr/Mg B/Al, Al ₂ O ₃ /Al, SiC _w /Al SiC _w /Al, B/A, Al ₂ O ₃ /Al Gr/Al, SiC/Al
Uzay	Uzay yapıtları, Antenleri, Robot kolları	B/Al, B/Mg, Gr/Mg
Otomotiv	Gövde parçaları, Tampon ve çamurluklar, Ön ve arka paneller, Aks mili, Yaylar, İtme çubukları ve piston kolları	Kevlar/epoksi, SiC _p /Al, SiC _w /Al SiC _w /Al, B/Al
Gemi	Gemi teknesi, Gemi güvertesi	Kevlar/epoksi, Cam/epoksi
Kimya	Borular, Basınçlı kaplar ve Tanklar	Cam/epoksi, Karbon/epoksi
Spor	Oltalar, Golf kulüpleri, Yüzme havuzları, Tenis raketleri ve Oltalar, Bisiklet ve Motorsiklet gövdesi	B/epoksi, C/epoksi B/Al, Gr/Al, SiC _w /Al B/Al, Gr/Al, SiC/Al
Elektrik	Motor fırçaları, Kablo ve akü plakaları	Gr/Cu, Gr/Pb, Al ₂ O ₃ /Pb
Tekstil	Mekikler	B/Al, C/Al, SiC/Al
Tıp	Röntgen masaları, Protezler ve tekerlekli sandalye	SiC/Al, B/Al B/Al, SiC/Al
Uçak-Uzay	Uçak frenleri, Roket memeleri, Turbin pervaneleri, Roket çıkış sistemleri	Karbon/ karbon kompozit
Diğer alanlar	Makina yatakları	C/Pb, Al ₂ O ₃ /Pb

2.2. Kompozit Yapı Eleman Tipleri

Kompozit malzemeler temel olarak iki çeşit yapıdan oluşurlar. Bunlar takviye ve matriks elemanları olarak adlandırılır.

2.2.1. Takviye Elemanları

Kompozit malzemelerde takviye elemanı olarak seramik elyaflar veya parçacıklar kullanılmakta olup, bunlar plastik ve metal esaslı malzemelerle elde edilemeyen yüksek özgül dayanımlı malzemelere olan talep nedeniyle son yıllarda yaygın olarak tercih edilmeye başlanmıştır. Birkaç yıl önce kompozitler için cam elyaf kullanılırdı. Bugün özellikle çok değişik elyaflar bulunmaktadır. Organik sentetik elyaflardan çok farklı türde olan bu takviye elemanı seramiklerin başlıcaları; cam, karbon, boron, alüminyum oksit ve silisyum karbür olup değişik morfolojik şekilde olabilmektedir. Ancak kompozitlerde takviye elemanı olarak elyaf veya kılcal kristalli formu kullanıldığı zaman optimum özellikleri elde edilebilmektedir. Fakat bunlar ekonomik olarak diğer türlerinden daha pahalıdır. Bir kompozit malzemede takviye elemanının esas fonksiyonu; yükü taşıyarak matriksin rijitliği ve dayanımını artırmaktır. Teorik olarak malzemelerde aranan özellikler; yüksek dayanım ve düşük yoğunluk, kovalent veya kovalent-iyonik bağların karışımına sahip yapı olmasıdır. Arzulanan ise cam, karbon, bor ve silisyum karbür ile alüminyum oksit, bor nitrür ve silisyum nitrür bileşikleri yarış halindeki elyaf malzemelerdir. Bunların hepsi de düşük yoğunluklu ve kütleli formdaki gevreklikleri nedeniyle, çok güvenilir değildir. Fakat bunlar ince elyaflar halinde üretildiği zaman yüzeylerde daha az kusurlar oluşur ki, pratikte elyaf boyunca daha yüksek dayanım ve modülün elde edildiğini göstermiştir. Takviye elemanı, kompoziti oluşturan en önemli elemanlardan biri olup kompozit üzerine gelen yükün büyük bir kısmını taşımaktadır. Yükün elyaflara iletilebilmesi için fazlar arasında fiziksel ve kimyasal uyumun iyi olması ve arayüzey bağının güçlü olması gerekir. Takviye elemanı ile matriksin ısıl genleşme katsayıları arasındaki uyum, kalıcı yapısal gerilmelerin oluşması yönünden önemlidir.

Kompozit üretilirken; takviye elemanı seçimi, üretim tekniği, üretim esnasında elyafların matriks tarafından ıslatılabilmesi, yönlendirilmeleri ve elyaf içeriği kompozitin fiziksel ve mekanik özelliklerini belirler. Bu nedenle takviye elemanı seçimi ve özelliklerinin iyi bilinmesi gerekir. Takviye elemanında aranan temel özellikler;

- a. Yüksek elastik modülü,

- b. Yüksek dayanım,
- c. Düşük yoğunluk,
- d. Kimyasal uyumluluk,
- e. Üretim kolaylığı,
- f. Isıl direnç gibi kriterlere göre incelenip seçilmektedir.

2.2.2. Matriks Elemanları

Yüksek performanslı kompozit malzeme üretimi için matriks malzemesi; elyaflar arasına emdirilmeli, elyafları ıslatabilmeli, kimyasal veya belli şartlarda yapışma için bağ oluşturmalı, mümkün olan düşük basınç ve sıcaklıkta hızlı şekilde katılma yapabilmelidir. Bağdan ayrı olarak da üretim esnasında veya bundan sonraki işlemler sırasında matriks ve elyaf arasında diğer kimyasal etkileşimler olmamalı ve matriks zamanla kararlı kalmalıdır. Üretim sırasında matriksin kimyası nedeniyle elyaflar da herhangi bir fiziksel hasara maruz kalmamalıdır. Kompozitin sıcaklığa, kimyasal etkileşime ve neme karşı direnci öncelikle matriks tarafından belirlenir, ardından takviye elemanı da sıcaklığa karşı kararlı olmalıdır.

Matriks malzemesi, parçacıkları bir arada tutarken elyaf takviyeli kompozitlerde ise matriksin yerine getirmesi gereken başlıca fonksiyonları şöyle sıralanabilir;

- a. Düzenlenmiş elyafları bir arada tutarak kuvvetleri elyafa iletmek,
- b. Elyafları çevresel etkilerden ve darbelerden korumak,
- c. Çatlakları durdurma.

Cam-elyaf takviyeli kompozitlerde kullanılan çoğu matriksler suya ve korozyona karşı çok hassastırlar. Bazı matriks malzemeler üretim sırasında elyaflarla reaksiyona girerler. Bu yüzden matriks seçimi kadar elyaf seçimi de önemlidir.

Kompozit malzemeler seçilen matris malzemelerine göre; metal, seramik, termoplastik, termoset ve elastomer plastik matriks kompozitler olarak gruplandırılabilir.

2.2.2.1. Metal matriksler

Kompozitler için matriks malzemesi olarak hafif metaller, çok cazip gelmektedir. Bunlar plastiklerden daha yüksek elastik modül, dayanım ve tokluğa sahip olup yüksek sıcaklıklarda özellikleri de daha iyidir. Ancak metal matriksli kompozit üretimi daha zordur. Bunlar her elyafı iyi ara yüzey bağı oluşturmazlar. Atmosfere karşı korozyon dayanımının da çok yüksek olması diğer karakteristik özelliklerinden

biridir. Genellikle; Al, Ti, Mg, Ni, Cu ve Zn matris malzemesi olarak kullanılır fakat Al ve alaşımları, Ti ve Mg yaygın olarak kullanılırken; silisyum karbür, boron, grafit, alüminyum oksit, tungsten ve molibden gibi değişik süreklilik, kılcal kristalli veya parçacıklı elyaflar takviye elemanı olarak seçilmektedir.

2.2.2.2. Seramik matrisler

Seramikler, metal ve metal olmayan elemanlardan meydana gelen inorganik bileşikler olup doğada kayaların dış etkilere karşı parçalanması sonucu oluşan kaolen, kil vb. maddelerin yüksek sıcaklıkta pişirilmesi ile elde edilen malzemelerdir. Bunlar farklı şekilde silikatlar, alüminatlar ile birlikte metal oksitlerinden oluşurlar. Genelde bunlar ya iyonik veya iyonik ve kovalent bağ karışımına sahip oldukları için çok kararlıdır. Bu nedenle çok sert, gevrek ve yüksek sıcaklığa dayanıklıdır. Çekme dayanımları düşük, basma dayanımları ise çok yüksektir.

Kompozit malzemelerde plastik matris olarak ise kullanılan genelde üç tip plastikler mevcut olup bunlar; termoplastikler, termosetler ve elastomer matrisleridir.

2.2.2.3. Termoplastikler

Termoplastikler, oda sıcaklığında katı malzeme olarak adlandırılır. Bunlarda çizgisel molekül zincirleri birbirine zayıf metallar arasında Van der Waals bağları ile bağlanır. Rijit bir yapıya sahip değildir. Isıtılırsa yumuşar, sıcaklık arttıkça viskozitesi düşer. Bu özellik bunlardan yapılan ürünleri daha ekonomik yapar ve kolaylıkla şekillenmesini sağlar. Bu tekrar soğutulduğunda yeniden sertleşir. Sıvı halde bulunduğu sıcaklıklarda viskozite hali yüksektir. Bu nedenle, ara yüzey bağı termosete göre daha zordur. Ancak şekillendirme kapasitesi iyi olduğundan bunların kullanımı yaygınlaşmaktadır. Termoplastiklerin özellikleri şöyle özetlenebilir:

- a. Çok düşük rijitliğe sahip olması,
- b. Çok düşük çekme dayanımı ve düşük sertliğe sahip olduklarından aynı zorlama için daha büyük hacimler gerektirdiğinden dolayı her zaman tercih edilmemesi,
- c. Daha büyük süneklik, yaklaşık % 1 ile 500 arasında değişiyor olması,
- d. Kuvvet etkisinde oda sıcaklığında bile sünme ve zamana bağlı şekil değiştirmelerin oluşması,

Fiziksel özellikleride şöyle özetlenebilir:

- a. Metaller ve seramiklerden daha düşük yoğunluğa sahiptir. Polimerlerin tipik özgül ağırlıkları $1,2 \text{ g/cm}^3$ iken seramiklerin yoğunlukları $2,5 \text{ g/cm}^3$ ve metallerin yoğunlukları ise 7 g/cm^3 civarındadır.
- b. Çok yüksek termal uzama katsayılarına sahiptirler. Kaba olarak bu metallerin yaklaşık 5 katı seramiklerin yaklaşık 10 katıdır.
- c. Düşük ergime sıcaklığına sahiptir.
- d. Özgül ısıları metallerin 2 katı yüksek olup seramiklerin 4 katıdır.
- e. Termal iletkenlikleri metallerden yaklaşık 3 kat daha düşüktür.
- f. Yalıtıcı elektriksel özelliklere sahiptirler.

Tipik olarak kullanılan termoplastikler asetal, akrilik, akronitril-bütadien-stiren, selüloz, poliamid, polikarbonat, polietilen, poliester, polivinil klorür, naylon 6.6 ve polipropilendir.

2.2.2.4. Termosetler

Termosetler, polimerizasyonla iki kademedede elde edilir. Birincisi malzemeyi ihtiva eden monomerler lineer zincirlerin bir araya getirdiği reaktörde başlarken ikinci polimerizasyon işlemi kalıplama işlemi esnasında sıcaklık ve basınçla reaksiyona girmeyen kısımlar sıvılaşarak molekül zincirleri üç boyutlu yapıya sahip olurlar ve rijittirler. Bunlar tekrar ısıtılarak yumuşatılmaz. Epoksi ve poliesterler; elyaf takviyeli kompozitlerde yaygın olarak kullanılan matriks malzemeleridir. Bunların fiziksel ve mekaniksel özellikleri, moleküllerin büyüklüğüne, yoğunluğuna ve çapraz bağın uzunluğuna bağlıdır. Termosetlerin dayanımları termoplastiklere göre yüksektir. Termoplastiklerin özelliklerinde farklar, termal olarak kararlı oluşan yapı, çapraz bağ, moleküller içindeki yapının kovalent bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. Çapraz bağda üç yolla elde edilir. Bunlar;

- a. Sıcaklıkla aktive edilmiş sistem,
- b. Katalitik aktive edilmiş sistem,
- c. Karıştırma ile aktive edilmiş sistemden sağlanmış olabilir.

Ancak bunların dezavantajları ise; yüksek sıcaklıklarda nispeten düşük dirence sahip olması, kısa ömür ve düşük mekanik özellikler göstermesi, düşük ısıl genleşme ve elektrik iletkenliğine sahip olmasıdır.

Yaygın olarak kullanılan termosetler ise; epoksi, fonelik, poliester, silikon, amino reçineler ve katkı maddeleridir.

2.2.2.5. Elastomerler

Elastomerler, termoset polimerler gibi çapraz bağlı olan uzun zincir moleküllerinden oluşur. Bunlar, çok düşük gerilmelere maruz kaldığı zaman büyük elastik deformasyon yapma yeteneği olan polimerlerdir. Bazı polimerler % 500 ve daha fazla uzama yaparlar ve tekrar orijinal şekline dönerler. Çok meşhur olan polimerler ise elbette kauçuktur. Kauçuk iki kategoriye ayrılabilir.

- a. Doğal kauçuk: Belli biyolojik bitkilerde çıkartılan kauçuktur.
- b. Sentetik polimerler: Termoset ve termoplastik polimerler için kullanılır ve benzer polimerizasyon işlemleri ile üretilir.

Daha fazla çapraz bağlanma sağlanması halinde elastomerler daha rijit olur ve elastik modülü daha lineerdir (Şahin, 2006).

2.3. Silikatlar (Kayaç Yapan Mineraller)

Silikat mineralleri bütün mineraller içinde gerek doğada bulunuş şekilleri ve oluşumları, gerekse ekonomik değerleri yönünden özel bir yer tutarlar. Silikat mineralleri doğada bulunan bütün minerallerin üçte birini, yer kabuğu bileşiminin ise % 90'ını teşkil eder.

Silikatların esas elementi silisyumdur. Silisyum, doğada her zaman oksijen ile bileşik yapmış halde bulunur. Silikatların bileşimine giren esas elementlerin sayısı nispeten az olduğu halde, çok çeşitli bileşim ve karmaşık yapılar sergilerler. Günümüzde silikatlar kristal yapılarına göre başlıca altı gruba ayrılmaktadırlar;

1. Ada silikatlar (nezosilikatlar)
2. Çiftli silikatlar (sorosilikatlar)
3. Halka silikatlar (siklosilikatlar)
4. Zincir silikatlar (inosilikatlar)
5. Çerçeve silikatlar (tektosilikatlar)
6. Tabaka silikatlar (fillosilikatlar).

2.3.1. Ada Silikatlar (Nezosilikatlar)

Bu grup silikatlarda tetrahedronlar birbirleriyle doğrudan temas etmemektedir. Tetrahedronların köşelerindeki O^{2-} iyonlarının biri merkezdeki Si katyonu, diğeri dışarıdaki bir katyon ile bağlanmıştır. Dışarıda bulunan iki değerli bir katyon, diğeriyle ikinci bir tetrahedrondaki oksijen ile bağ yapar. Böylece tetrahedronlar birbirleri ile temas etmeden aradaki katyonlarla birbirlerine bağlanmış olurlar. SiO_2

tetrahedronu birbiri ile ve aralarındaki bir katyonla iyonik bağ yapar. Bu silikatların yapısı, tetrahedronun arasında yer alan katyonun yükü ve büyüklüğüne önemli ölçüde bağlıdır.

Ada silikatların en yaygın üyeleri yüksek sıcaklıklı magmatik kayalarda yaygın olarak bulunan olivindir. Ayrıca granatlar, disten, sillimanit ve andaluzit bu grup silikatların önemli üyeleridir.

2.3.2. Çiftli Silikatlar (Sorosilikatlar)

Bu silikatlar birbirinden ayrı iki SiO_4 tetrahedronun tepe noktalarındaki oksijenin paylaşılması ile oluşan ikili tetrahedron gruplarla karakterize edilir. Dolayısıyla iki tetrahedron bir oksijen paylaşarak birleşmişlerdir. Genel formülleri Si_2O_7 'dir. Böyle oluşan grupta $\text{SiO}=27$ 'dir. Bu grupta başlıca epidot grubu, melilit dizisi ile diğer bazı mineraller yer alır.

2.3.3. Halka Silikatlar (Siklosilikatlar)

Tetrahedronlar iki uçlarıyla birleşerek kapalı poligonlar veya diğer bir deyimle halkalar oluştururlar. Üç ($[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$), dört ($[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$) ve altı ($[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$) tetrahedronlu halkalar bilinmektedir. Siklosilikatlar $\text{SiO}=13$ olan SiO_4 tetrahedronun halka oluşturacak şekilde birleşmesi ile gelişirler. Beril, aksinit, turmalin, diopraz ve kordiyerit en çok kullanılanlarıdır.

2.3.4. Zincir Silikatlar (İnosilikatlar)

SiO_4 tetrahedronları oksijenleri ortaklaşa kullanarak bir zincir oluşturabilirler. Yan yana basit iki zincir, oksijenleri ortak kullanıp değişimli olarak bant veya ikili zincir oluşturabilir.

Bu silikatlara basit zincir yapılı piroksenler ve ikili (çift) zincirli amfiboller olan iki önemli mineral grubu dahildir. Piroksenlerde olduğu gibi zincir tek sıralıdır. En basit halde kök formül (Si_2O_6) 'dır. Amfibollerde olduğu gibi iki sıra tetrahedron, tepe noktalarıyla bağlanarak çift sıralı bir zincir meydana getirirler. Burada en basit motifin formülü $(\text{Si}_4\text{O}_{11})$ 'dir.

İki grup arasında birçok yönden benzerlik vardır. Her iki grupta aynı katyonlar bulunur, fakat amfiboller piroksenlerde olmayan OH iyonunun olmasıyla ayırt edilir. Bunun yanında renk, parlaklık, sertlik benzerdir. Amfibollerde OH bulunması piroksenlere oranla yoğunluk ve kırılma indisinin düşmesine neden olur. Piroksenler

daha çok kısa prizmalar halinde görülürken, amfiboller uzamış kristaller halinde çoğunlukla da iğnemsidir.

Piroksenler amfibollere oranla daha yüksek sıcaklıklarda kristalleşirler. Böylece soğuyan magmadan ilk aşamalarda oluşurlar ve aynı zamanda da Mg ve Fe'ce zengin yüksek sıcaklıklı metamorfik kayalarda oluşurlar. Eriyikte su bulunuyorsa veya metamorfik bir akışkan söz konusu ise, erken oluşmuş piroksen düşük sıcaklıkta amfibol oluşturmak üzere sıvı ile tepkimeye girebilir.

2.3.5. Çerçeve Silikatlar (Tektosilikatlar)

Bu grup mineralleri SiO_4 veya SiO_4 ve AlO_4 tetrahedronlarının bütün oksijenlerini diğer tetrahedronlarla paylaşarak üç boyutlu düzende bir çerçeve meydana getirirler. Yapıda Al bulunduğu zaman Si/Al oranları 3/1 veya 1/1'dir.

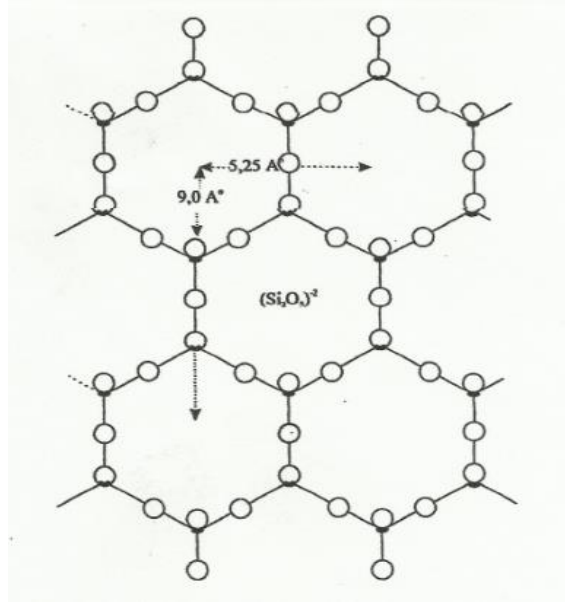
Bunlarda elementer tetrahedron her bir köşesiyle diğer tetrahedrona bağlanmış olarak bulunur. Dolayısıyla köşelerdeki dört oksijen de aynı zamanda diğer dört tetrahedronla paylaşıldığından, bunların genel formülünü SiO_2 şeklinde yazmak mümkündür. Bu formül aynı zamanda kuvars, kristobalit ve tridimit minerallerinin formülüdür. Teorik olarak formül bu haliyle değerlik bakımından dengede olduğundan herhangi bir katyonun içeri girmesine imkan vermez ve dolayısıyla sadece saf silis için geçerli gibi gözükür. Oysa elementer tetrahedronda merkezdeki Si atomunun yerine iyonik yerine-geçme yoluyla bazen Al geçebilir. Si^{4+} yerine Al^{3+} ün geçmesiyle denge için ilave katyon gerekir. İşte bu durumda örneğin Na^{1+} , K^{1+} , Ca^{2+} gibi katyonlar girerler ve böylece tektosilikatlar grubunda bulunan feldispatlar meydana gelirler.

Bu grup mineraller yer kabuğunun % 60'ını oluşturur. Bütün oksijenlerini komşu tetrahedronla paylaştıklarından dolayı, birbirine kuvvetle tutunmuş Si:O oranı 1:2 olan bir yapı meydana getirir.

2.3.6. Tabaka Silikatlar (Fillosilikatlar)

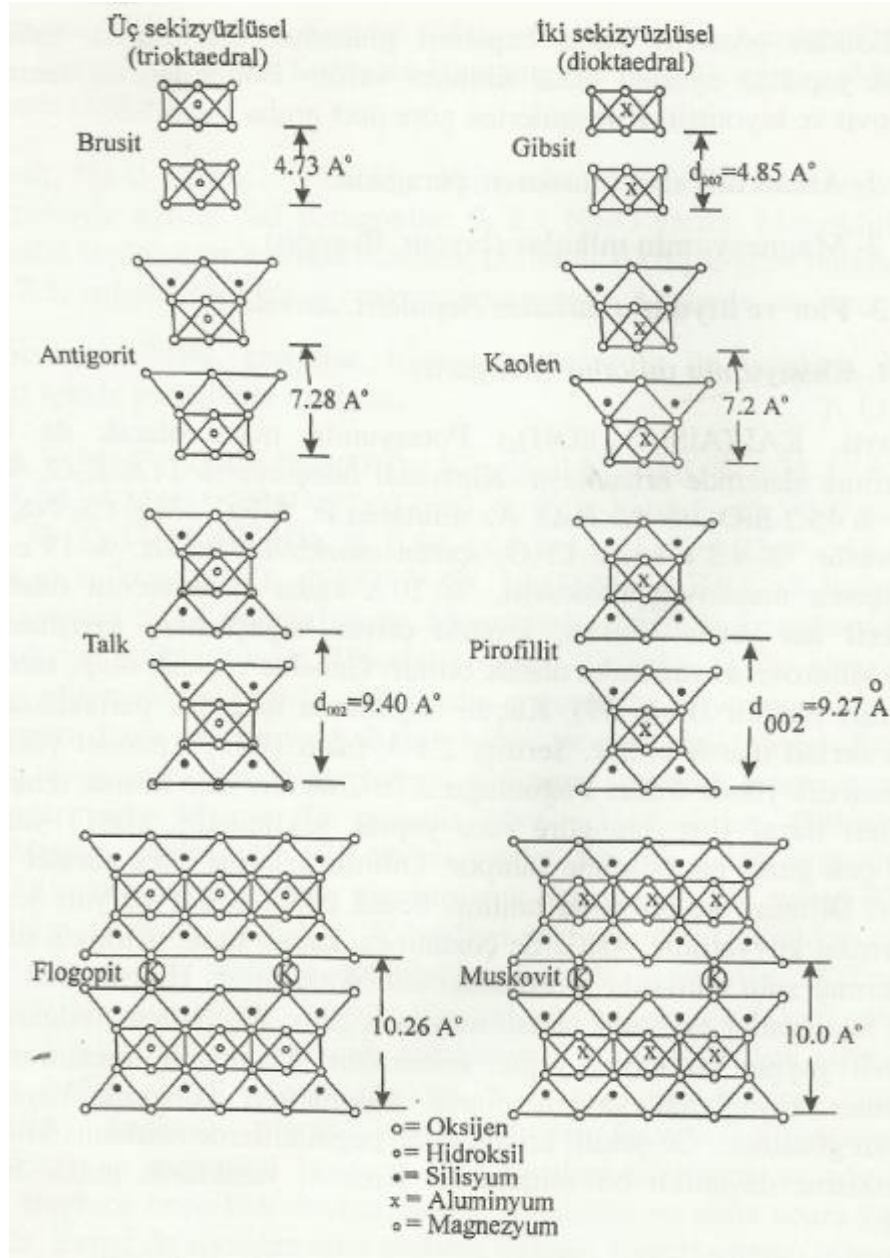
Bu gruptaki minerallerin kristal yapıları (SiO_4) tetrahedronun oluşturduğu tabakalar üzerine kurulur. Bunlarda tetrahedronlar bir düzlemdeki üç noktalarıyla birbirlerine kenetlenmişlerdir. Dolayısıyla bu düzlemde altıgen halkalar oluştururlar. Genel formüllerindeki silikat kökü (Si_4O_{10}) ile ifade edilir. Fillosilikatlarda tetrahedronların üç köşeleriyle buldukları düzlemler birbirlerine tetrahedronların dördüncü köşeleriyle bağlanmışlardır. Şekil 2.1.'de gösterilmektedir. Bu bağlanma

oldukça zayıf olduğundan fillosilikatlar çok kolay ayrılabilen yapraksı dilinim gösterirler.



Şekil 2.1. Tabaka silikatların kristal yapısı (Kurt ve Arık, 2003).

Tetrahedronların tabanları bir düzlem içindedir ve üç oksijen paylaşarak birleşir. Tepe noktaları bir yöndedir. Şekil 2.2.'de görünümü bulunmaktadır.



Şekil 2.2. Bazı tabaka silikatların kristal yapılarının şematik görünümü (Kurt ve Arık, 2003).

Buradaki oksijenler negatif yüklüdürler ve tetrahedron tabakalarının dışındaki katyonlarla birleşirler. Her tabaka, bir bütün olarak altı dönümlü simetriye sahiptir. Tabakalar oktahedral oksijen ve OH grupları ile çevrelenir ve bir tabaka meydana getirirler. Bu tabakaya oktahedral tabaka veya brusit tabakası denir. Tabakalı silikatlar bu iki cins tabakanın çeşitli kombinasyonları ile oluşur. Bu gruptaki minerallerin büyük bir çoğunluğu hidroksil iyonu (OH⁻) bulundururlar. Fillosilikatların önemi, bu gruptaki minerallerin kayaç ayrışım ürünleri olmasından ve toprakların çok büyük bir kısmının

bunlardan meydana gelmiş olmasındandır. Toprakta bitkilerin ihtiyacı olan besinlerin tutulması veya serbest bırakılması ve su muhafazası killerin özelliğine bağlıdır (Kurt ve Arık, 2003).

Montmorillonit, hektorit ve saponit nanokompozit sentezinde en çok kullanılan fillosilikatlardandır. Tabakalı silikatlar tetrahedral sübstitüye ve oktahedral sübstitüye olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Tetrahedral sübstitüye tabakalı silikatlarda negatif yük silikat tabakaların yüzeyinde bulunmakta ve böylece polimerler ile kimyasal etkileşimi oktahedral sübstitüye silikatlara göre daha etkili olmaktadır (Ray ve Okamoto, 2003). Bu silikatların genel kimyasal yapı ve özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Yaygın olarak kullanılan 2:1 fillosilikatların kimyasal formülleri ve karakteristik parametreleri (Ray ve Okamoto, 2003).

2:1 Fillosilikatlar	Kimyasal formülü	KDK (meq/100 g)	Partikül boyu(nm)
Montmorillonit	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100-150
Hektorit	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200-300
Saponit	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50-60

Mika, muskovit, paragonit, biyotit, flogopit, lepidolit, zinvaldit, margarit, pirofillit-talk grubu, serpantin, klorit ve kil mineralleri de fillosilikatlar grubunun üyeleridir.

2.4. Kil Mineralleri

Yeryüzünün en yaygın materyallerinden biri olmasına rağmen kili bütünü ile tanımlamak kolay değildir. Kil;

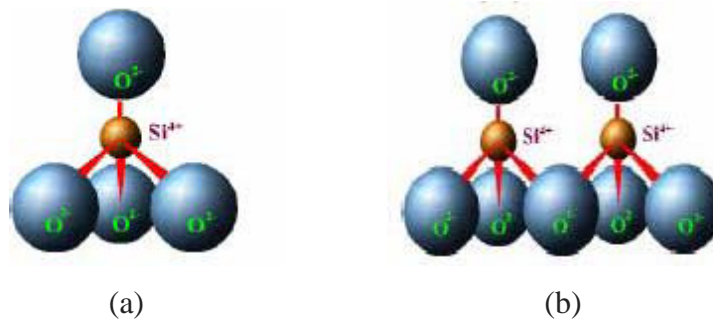
1. Kolloidal veya koloidal partikül boyutuna yakın bir boyuta,
2. Kil minerali için gerekli bir bileşime; başlıca sulu alüminyum silikatlar,
3. Nemli olduğu zaman da hemen hemen bir plastisiteye sahiptir (Kuşcu, 2001).

Kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiolit ve attapulgit gibi kil minerallerinden biri veya birkaçı yanında kuars, α -kristobalit, amfibol, feldspat, kalsit, magnezit, dolomit, jibs, alunit ve korendum gibi kil dışı minerallerden bir veya birkaçını içeren doğal heterojen karışımlara genel olarak ‘kil’ adı verilmektedir. Mineral içerikleri ve kimyasal bileşimine bağlı olarak killerin rengi beyaz, pembe, gri, yeşil, sarı, mavi ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir.

Hidratlaşmış alüminyum yada magnezyum silikatlar olan tüm kil mineralleri silika tetrahedronları (T) ile alumina (yada magnezya) oktahedronlarının (O) tabakalı yada zincir şeklinde istiflenmesiyle oluştuğu X-ışınları difraksiyonu ile anlaşılmıştır (Önal ve Sarıkaya, 1993).

Kil minerallerinin çoğunda tabakalar iki tiptedir. Birincisi çok yakın şekilde paketlenmiş oksijen ve hidroksillerden meydana gelmiştir ve onlar içinde Al, Mg, Fe atomları gömülüdür. Alüminyumun varlığı halinde, muhtemel pozisyonlardan sadece 2/3'si yapıdaki dengeyi sağlar ve $Al_2(OH)_6$ formülüne sahiptir ve gipsit yapısı olarak bilinir. Magnezyum mevcudiyetinde bütün pozisyonlar doldurulur ve formül $Mg_3(OH)_6$ (Brusit yapısı)'dır. İkinci temel tabaka silis, oksijen ve hidroksil tarafından oluşturulur ve $Si_4O_6(OH)_4$ genel formülüne sahiptir. Bu silis tetrahedral tabaka olarak isimlendirilebilir (Kuşcu, 2001).

Tetrahedronlarda, silisyum ve oksijenlerden oluşan atom grupları mükemmel bir şekil ve belli bir düzende bir araya getirilmiştir. Bu minerallerin tetrahedron tabakaları, dört oksijen atomunun her biri bir köşeyi oluşturacak şekilde dört yüzlü geometrik bir yapıdadır (Şekil 2.3a) (Ezel Kozmetik, 2006) ve tetrahedral oksijenlerinin diğer tetrahedral birimler tarafından paylaşılmasından ile silikat yapıları oluşur (Şekil 2.3b) (Ezel Kozmetik, 2006).



Şekil 2.3. (a) Tetrahedral yapı , (b) Silikat tabakası.

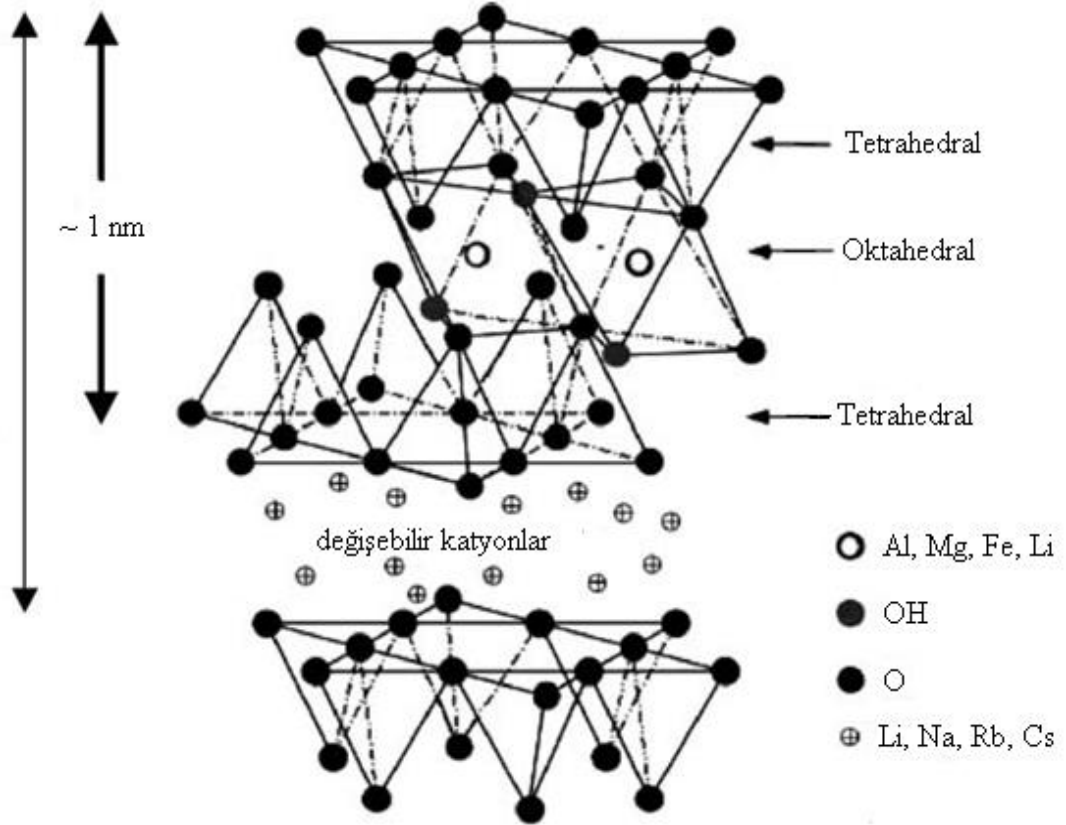
Oktahedron tabakaları ise, alüminyum, demir ve magnezyum gibi iyonların etrafında 6 oksijen ve hidroksil (OH-) iyonları olacak şekilde sekiz yüzlü geometrik bir yapıdadır (Şekil 2.4a) (Ezel Kozmetik, 2006) yine oktahedral oksijenlerinin diğer oktahedral birimler ile paylaşılmasından alümina tabakaları oluşur (Şekil 2.4b) (Ezel Kozmetik, 2006).



Şekil 2.4. (a) Oktahedral yapı , (b) Alümina tabakası.

Kil mineralleri, tetrahedron ve oktahedron tabakalarının üst üste ve yan yana paket şeklinde bir araya getirilmesi ve ortak konumdaki oksijen iyonları vasıtasıyla birbirine bağlanmasıyla oluşturulur. Bu tabakalaşmada, tetrahedron-oktahedron düzeninde periyodik bir tekrarlanmayla iki tabakalı kil mineralleri; tetrahedron-oktahedron-tetrahedron düzeninde periyodik bir tekrarlanmayla da üç tabakalı kil mineralleri meydana gelir. İki silisyum tetrahedralin arasına bir alüminyum oktahedralinin girmesi sonucu montmorillonit minerali birim katmanı oluşur ve bu yapı kısaca Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral (TOT) şeklinde simgelenir. Çok sayıda montmorillonit birim katmanlarının üst üste yerleşmesi sonucunda ise montmorillonit tanecikleri oluşur (Ezel Kozmetik, 2006).

Tabaka yapısına sahip olan fillosilikatlar 2:1 tabakalı silikat olarak da adlandırılabilir ve polimer nanokompozitlerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. 2:1 fillosilikatların, hem alüminyum hem de magnezyum oktahedral tabakasına bağlanmış iki adet tetrahedral silika tabakasından oluştuğu Şekil 2.5.'de TOT görülmektedir.


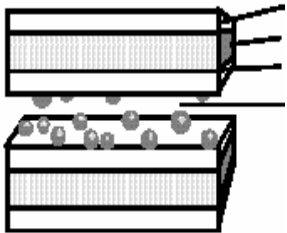


Şekil 2.5. 2:1 tabakalı fillosilikatların TOT yapısı (Ray ve Okamoto, 2003).

Kil, önemli bir endüstriyel hammaddedir. Dünyadaki çeşitli büyüklükteki yataklar tuğla, boru, çanak, çömlek yapımında, seramik, kimya, kozmetik, kâğıt, kauçuk sanayiinde, özellikle sondaj çamuru, petrol işlenmesinde katalizör olarak kullanılır.

X-ışınlarıyla yapılan analizlerin sonucunda değişik özellik gösteren kil mineralleri ortaya çıkmıştır. Bu mineraller sulu alüminyum silikat olup, zaman zaman Mg ve Fe alüminyum yerini alırlar. Önemli kil mineral grubu kaolinit, illit, smektit, montmorillonit ve vermikülittir (Kurt ve Arık, 2003). Çizelge 2.3.'de (Ezel Kozmetik, 2006) bu minerallerden en yaygın olanları kaolinit ve montmorillonit mineralleri hakkında kısa özellikler sunulmuştur.

Çizelge 2.3. Bazı kil minerali türleri.

Kil Türleri	Özellikleri
<p data-bbox="331 344 443 376">Kaolinit</p>  <p data-bbox="635 376 869 517">Silika tabakası Alümina tabakası $Al_2[(OH_2)(Si_2O_5)]$</p>	<p data-bbox="943 398 1433 539">Kaolinit partikülleri yaklaşık 1µm çapında ve 0,1 µm kalınlığında, Çok az şişme özeliği gösterir.</p>
<p data-bbox="331 629 539 660">Montmorillonit</p>  <p data-bbox="660 674 890 853">Silika tabakası Alümina tabakası Silika tabakası Değişebilir katyon ve su</p> <p data-bbox="331 1003 900 1144">$Si_8(Al_{3,31}Mg_{0,66})O_{20}(OH)_4M^{+0,66}nH_2O$ M^{+} değişebilir katyonlar, n katmanlar arası suyun mol olarak miktarı.</p>	<p data-bbox="943 591 1433 846">Na-montmorillonit partikülleri oldukça küçük taneciklerdir ve genellikle tek kristal tabakası şeklindedir ve kalınlığı yaklaşık 1nm'dir.</p> <p data-bbox="943 869 1433 1124">Ca-montmorillonit partikülleri Na-montmorillonite göre daha büyüktür ve 8-10 kristal tabakası şeklindedir ve kalınlığı yaklaşık 20-30 nm'dir.</p> <p data-bbox="943 1146 1433 1227">Na-montmorillonit şişme özeliği gösterir.</p> <p data-bbox="943 1249 1433 1330">Ca-montmorillonit az şişme özeliği gösterir.</p>

2.4.1. Montmorillonit Grubu

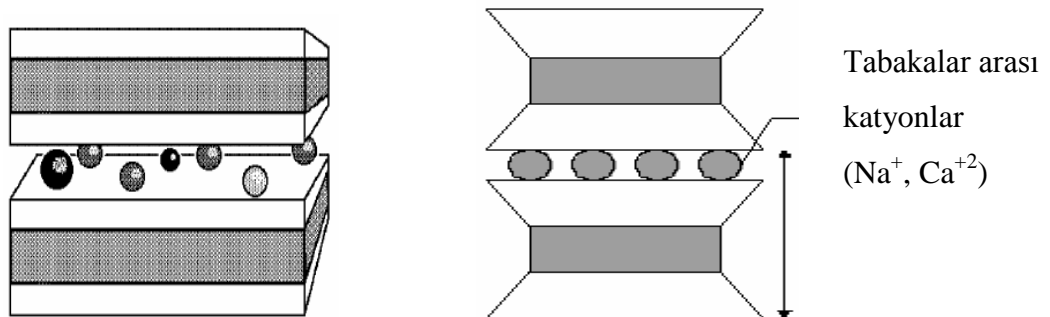
Smektit grubu içerisinde yer alır. Monoklinik sistemde kristalleşir. Bu grupta çok sayıda kil minerali vardır. Bu gruptaki mineraller su alarak fazlaca şişer ve ilk hacminin 10 misli kadar genişler. Sertlik 1-2, yoğunluk değişken 2-3'dür. Renkleri, kahverengi, sarı, beyaz veya yeşildir. Benzidin ile maviye boyanabilmesi ile tanınır (Kurt ve Arık, 2003).

Montmorillonit grubu mineralleri düzensiz şekilli veya çubuğumsu şekilli partiküller halinde bulunmaya eğilimlidirler. Montmorillonitin herhangi bir kil mineralinden daha çok iyon değişimi gösterdiği bilinir. Montmorillonitin genel formülü $Al_4Si_8O_{20}O_nH_2O(OH)_4$ 'dür.

Montmorillonit paleozoyik kil ve şeyllerinde yoktur, fakat mesozoyik ve daha genç sedimanlarda bulunur. Başlıca bileşeni bentonitin kabaran tipidir ve belirgin adsorban kildir. Montmorillonit radyoaktif artıkların depolanmasında tutucu bir ajan olarak gösterilir (Kuşcu, 2001).

Montmorillonitler alkali çözeltilerden oluşurlar. Genellikle kalsiyum veya sodyumca zengin kayaçların ayrışması ile ortaya çıkarlar. Volkanik küllerin ve tüflerin ayrışması veya bozunması ile meydana gelen montmorillonitlerin oluşturduğu kayaç tipine bentonit denir. Montmorillonit ve beydellit bentonitik kil yataklarının ana bileşenidir. Nontronit, ultrabazik kayaçlarda demirli minerallerin ayrışması sonucu oluşan sarı, sarımsı yeşil, mavimsi yeşil bir montmorillonit türüdür. Saponit (sabuntaşı), kuru iken sabunumsu, yağ iken kil gibi plastik ve yarı saydam bir montmorillonit türüdür. Serpantin ve amfibollü kayaçların ayrışma ürünüdür; kayaç boşluklarında lifsi veya yaprağımsı agregatlar halinde bulunur. Vermikülit, bazik veya ultrabazik kayaçlarla ve karbonatitlerle beraber bulunan sarı, yeşil, kahvemsi montmorillonit çeşididir (Kurt ve Arık, 2003).

İki Si tetrahedralinin arasına Al oktahedralinin girmesiyle oluşan üç tabakalı bir mineraldir. Birim hücreler birbirlerini Van der Waals bağlarıyla tutarlar. Bu bağların çok zayıf olması sonucu kolay ayrılabilir ve elde sabun gibi kaygan bir his bırakırlar. Montmorillonit içeren killer yüksek plastiklik özeliği taşır. Montmorillonit mineralinin diğer önemli bir özeliği de su ile şişmesidir. Şişme, suyun tabakalar arasında adsorplanmasından ileri gelir. Montmorillonit grubu mineralleri, 0,05 μm 'den daha küçük tane büyüklüğüne sahiptir. Şekil 2.6.'da (Ezel Kozmetik, 2006) görülmektedir.

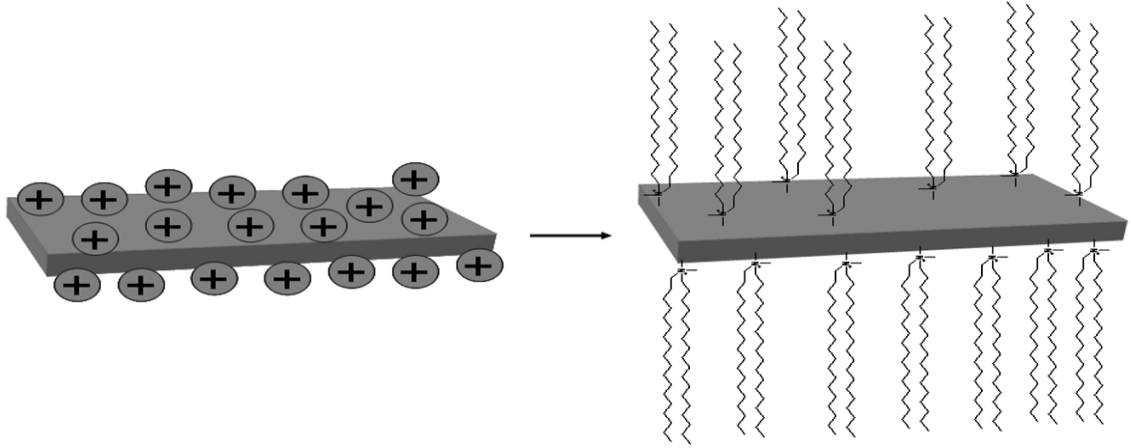


Şekil 2.6. Montmorillonit minerali.

Nanokompozitlerde en çok kullanılan montmorillonit tipi kil yapıları 1 nm kalınlık ve birkaç yüz nm'den birkaç μm 'ye kadar yatay uzunluğa sahip silikat tabakalardan oluşmaktadır. Bu tabakalar yığın halde bulunurlar ve galeri adı verilen düzenli boşluklara sahiptirler. Nanokompozit yapının oluşabilmesi için, silikat yüzeyinin polimer matrisi ile uyumlu olması ve silikat tabakalarına zincir nüfuzunun sağlanması gereklidir. Bunun için kil galerilerinde yer alan Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} gibi katyonlar alkilamonyum iyonları ile yerdeğiştirme reaksiyonuna tabi tutularak modifiye edilirler. Oluşan ürüne organik silikat yada silikatın MMT olduğu durumda organik MMT veya kısaca OMMT adı verilir (Yılmazbayhan, 2006).

2.4.2. Kil Minerallerinde İyon Değiştirme Özellikleri

Kil minerallerinin kimyasal formülleri incelendiğinde görülecektir ki; silika tabakalarındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezine Si^{4+} yerine Al^{3+} gibi, alumina tabakalarındaki oktahedronlardan bazılarının merkezine ise Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Li^{2+} gibi yükseltgenme basamağı daha düşük iyonların geçmesiyle mineral içinde negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu negatif yük fazlalığı katmanları arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek mineral içinde elektronötrallik sağlanmaktadır. Katmanlar arasına giren Na^+ , K^+ , Ca^{++} ve Mg^{++} gibi katyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebildiklerinden dolayı “değişebilen katyonlar” olarak adlandırılmıştır. Bu kil ya da kil mineralinin 100 gramı içinde bulunan değişebilen katyonların eşdeğer kütle sayısı “katyon değiştirme kapasitesi (KDK)” olarak tanımlanmıştır. KDK değiştirilen inorganik iyon miktarı ya da organik iyon miktarı ve özellikle metilen mavisinin kimyasal adsorpsiyonu ölçülerek belirlenir (Sarıkaya, 1991) Şekil 2.7.'de silikat tabakalarının yüzeyinde bulunan katyonların uzun zincirli alkil amonyum iyonlarıyla yer değiştirmesiyle yapılan yüzey modifikasyonu sunulmuştur.



Şekil 2.7. Alümina silikat tabakalarının yüzeyinde bulunan katyonların uzun zincirli alkil amonyum iyonlarıyla yer değiştirmesiyle yapılan yüzey modifikasyonu (Mittal, 2010).

2.4.3. Kil Minerallerinde Bulunan Su Türleri

Başlıca yedi çeşit sudan söz edilebilir (Grimshaw, 1971).

- 1) Birleşik su: Birleşik su kil kristal kafesinin bir parçasıdır ve sadece yüksek sıcaklıklarda mineral bozduğunda uzaklaşır.
- 2) Kristal suyu: Birleşik sudan daha düşük sıcaklıklarda kristal yapıdan uzaklaşır ve madde tekrar hidrate edildiğinde yapıya dahil olabilir. Çoğu hidratlarda katyonlarla iyonik etkileşime girer ve miktarı katyonun koordinasyon sayısına bağlıdır.
- 3) Kırık-bağ suyu: Aluminosilikatların öğütülmesi esnasında meydana gelen kristalin kırık köşelerindeki yük denksizliği sebebiyle tutunan sudur. Havadan kuvvetlice tutunan su molekülleri ile köşeler arasında yer alır ve yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılabilir.
- 4) Kolloidal su: Kırık-bağ suyunun aşırısı olarak düşünülebilir.
- 5) Absorbe su: Nemli havaya maruz bırakılmış kilin kristal kafesi içerisine emilen sudur. Kafes boşluklarına yerleşen su molekülleri tabakalar arasını açarlar. Basit bir yüzey suyundan daha yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılırlar ve mineralde herhangi bir bozulma olmaz.
- 6) Tutunmuş su: Kristal kafesi içine nüfuz eden sudur ve miktarı mineralin yüzey alanı ile orantılıdır.
- 7) Serbest su: Çoğu zaman bu suya gözenek suyu da denir. Gözenek suyu miktarı bazen nem kapasitesi olarak ifade edilir.

2.5. Nanomalzemeler

“Nano” kelimesi; herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelir. Bir nanometre ise metrenin bir milyarda birine eşit olan bir uzunluk birimini gösterir. Nano ölçek seviyesindeki malzemelerin özellikleri makroskobik ölçekten tamamen farklı olup nano-ölçeğe yaklaştıkça birçok özel ve yararlı olay ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Şekil 2.8.’de nanoskobik ebatlar gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Nanoskobik ebatların gösterimleri (Karakuş, 2006).

Nanomalzemeler; metal, seramik, organik moleküler topluluk, polimerik ya da kompozit olabilir. Bu malzemelerin tanımlayıcı nitelikleri 1-100 nm arasındaki boyutlarıdır. Bunların çok değişik türleri mevcuttur. Bunlar; karbon nanotüpler, melez organik ve inorganik nanoparçacıklar yanında inorganik, metalik nanoparçacıklar ve nanotozlar olabilir. Bu teknoloji ile atom, molekül ve nanoküme boyutlarında, malzemenin şeklinin kontrol edilmesi, nanoyapıların organize edilmesi, aygıtlara dönüştürülmesi, malzemenin ve yüzeylerin tasarlanması-işlenmesi üzerine inşa edileceği öngörülmektedir.

Bu malzemelerin boyutları nedeniyle de; elektronik, manyetik, fotonik, yapısal ve mekanik niteliklerinde, yüksek yüzey hacim oranları ve nano boyutlu yapılarda ortaya çıkan kuantum etkileri yüzünden farklılık gösterirler (Şahin, 2006).

2.6. Nanokompozitler

Nanoteknoloji ile moleküller yeniden tasarlanarak pek çok fonksiyon üründe bir araya getirebilir. Nanoteknolojik bariyer film ve kaplamalar sert ve elastik ambalaj sektöründe önemli avantajlar sağlamaktadır. Nanokompozit filmlerin tekrar

üretilebilirliği bir diğer önemli avantajıdır. Bariyer amaçlı kullanılan nano selülozik fibriller, nanokil ve silikalar en yaygın araştırma ve geliştirme yapılan malzemelerdir.

Nanokompozitler; mineral dolgulu ve % 10'dan daha az miktarda nanoboyutlu mineral içeren yeni bir tür kompozit malzemelerdir. Kullanılan nano boyutlu parçacıkların boy-en oranı ve yüzey alanının çok yüksek olmasından dolayı polimerlerin mekanik, yanmazlık, ısı ve bariyer özellikleri çok iyi yönde gelişmeler göstermektedir.

Plastik veya film içinde disperse edilen nanoparçacıklar oksijen, karbondioksit ve nemin gıdaya geçmesini önleyecek önemli bir bariyer oluştururlar. Bu amaçla kullanılan nanokil aynı zamanda malzemenin hafif, yırtılmaz ve yüksek ısı dirençli olmasını sağlar. Örneğin, nanoboyuttaki çok az miktardaki kil parçacıklarının yüzeyi polimer ile sarıldığı zaman oksijen ve neme karşı kuvvetli bariyer özelliği ile, yüksek ısı direnç özelliğine sahip olur. Bu yeni teknoloji hafif, koku ve hava geçirmeyen uzun süre tazeliğin korunduğu gıda ambalajlarının gelişimini sağlamaktadır.

Otomotiv endüstrisinde ve paketleme sanayinde nanokompozitlerin ticari olarak uygulanma alanı bulduğu, bulacağı ve fayda sağlayacağı alanlar şöyle özetlenebilir.

Bunlar;

- a. Film,
- b. Kaplamalar,
- c. Boyama,
- d. Tekstil,
- e. Elektronik alanlar.

Yüksek performanslı bu kompozitler üzerindeki gelişmeler aşağıdaki özellikleri kapsar.

Bu özellikler;

- a. Engel olma / Bariyer sağlama,
- b. Tokluk,
- c. Elastiklik,
- d. Şeffaflık,
- e. Yanmayı geciktirme,
- f. Yeniden üretilebilir olması (Şahin, 2006).

2.7. Nanokompozit Malzemelerin Özellikleri

Çok düşük oranda (kütlece % 5 oranında) tabakalı silikat içeren polimer ve tabakalı silikatlardan (modifiye edilmiş veya edilmemiş) oluşan nanokompozitler ham

polimer ile karşılaştırıldığında genellikle hissedilir derecede daha üstün mekanik ve malzeme özelliği sergilerler. Gelişmiş özellik olarak yüksek genlik, artan ısı ve mekanik dayanıklılık, azalan gaz geçirgenliği, yanıcılık ve bakterilerle ayrışan polimerlerin bu özelliklerinin artması sayılabilir. Nanokompozitlerde bu gelişmiş özelliklerin esas sebebi ticari dolgu destek malzelerle karşılaştırıldığında daha güçlü matris ve tabakalı silikatlar arası arayüzey etkileşimleridir (Ray ve Okamoto, 2003).

Polimer/kil nanokompozitlerini diğer kompozitlerden ayıran özellikler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.7.1. Mekanik Özellikler

Rijid destek malzemeleri geometrilerinden dolayı mekanik etkilere karşı doğal olarak dirençlidirler. Yumuşak bir matris belirli özellikteki bir destek malzemesiyle güçlendirilirse mekanik olarak dayanıklı hale gelir. Polimer yapısına bağlanacak dolgu malzemesinin yüzeyi ne kadar geniş olursa güçlendirme etkisi o kadar artacaktır.

Genel olarak organik modifikasyonu yapılmış tabakalı silikatlara ilave edildiğinde polimerin Young modülüne göre ölçülmüş sertlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Gorrasi ve arkadaşları polimer örneğine % 10 amonyum muamelesi edilmiş montmorillonitin eklenmesi ile elde edilen PCI (Polikaprolakton) nanokompozitinin Young modülü sertlik değeri 216'dan 390 Mpa'ya arttığını kaydetmişlerdir (Pavlidou ve Papaspyrides, 2008; Gorrasi vd., 2003).

2.7.2. Dinamik Mekanik Özellikler

Dinamik mekanik analizler malzemenin istif yapısının bozunmasının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenir (genellikle gerilme veya üçlü nokta eğilme türü). Dinamik mekanik analizler sonuçları başlıca aşağıda belirtilen üç parametreyi izah etmede kullanılır.

- i. Deformasyon durumunda elastik etkiye karşılık gelen depo modülünü,
- ii. Deformasyon durumundaki plastik etkiye karşılık gelen kayıp modülünü,
- iii. Ve camsı geçiş sıcaklığı gibi moleküler geçiş sıcaklığının tanımlanmasında kullanılan G'/G'' olarak ifade edilen $\tan \delta$ bulunmasını sağlar (Pavlidou ve Papaspyrides, 2008).

2.7.3. Bariyer Özelliği

Genellikle polimer/tabakalı silikat nanokompozitleri bariyer özelliklerinin önemiyle tanınırlar. Bariyer özelliğinin hissedilir bir şekilde artması kırımlı ve

kompleksleşme kavramlarıyla açıklanabilir. Bu, geçirimsiz moleküllerin polimer içerisine girmesi ve geçirimli moleküllerin onların etrafında kıvrılması sonucu dolambaçlı-kıvrımlı bir yolun oluşmasına dayanır.

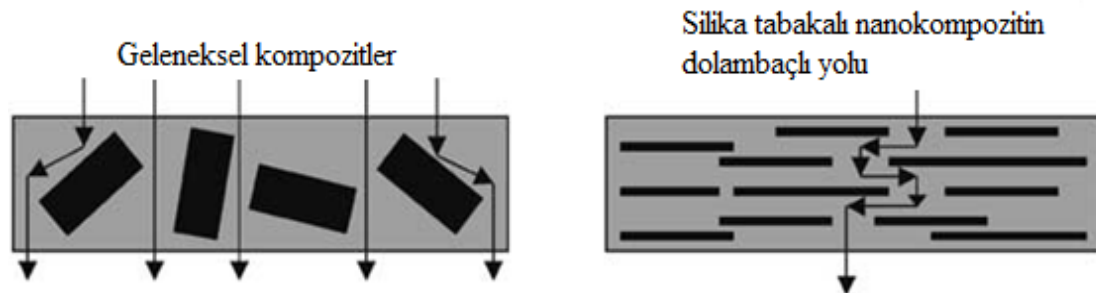
Gaz Dolambaç Teorisi;

Bu teoriye göre geçirimsiz inorganik dolgu malzemeleri geçirimli polimer matrislerinde difüzlendi moleküller için geçirimli yollar oluştururlar. Sonuç olarak dolgulu polimerin gaz geçirgenliği azalmış olur. Geçirgenlik E.2.1'de,

$$\frac{P_f}{P_u} = \frac{\Phi_p}{\{1 + (\frac{L}{2W})\Phi_f\}} \quad (E.2.1)$$

eşitliğiyle verilir. P_f ve P_u destekli ve ham polimerin geçirgenliği, Φ polimer ve dolgunun hacim kesri, L/W dolgunun en/boy oranıdır.

Dolgunun en boy oranındaki artış dolgulu polimerin geçirgenliğinde düşüşe sebep olmuştur (Pannirselvam vd., 2008). Şekil 2.9.'da kompozitler ve silika tabakalı kompozitlerin bariyer özelliği incelendiğinde, silika tabakalı nanokompozitlerin geçirgenliğinin daha az olduğu görülmektedir.



Şekil 2.9. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitler için dolambaçlı yol oluşumu (Ray ve Okamoto, 2003).

2.7.4. Termal Kararlılık

Polimerik malzemelerin ısısal kararlılıkları genellikle termogravimetrik analizlerle (TGA) araştırılır. Yüksek sıcaklıklardaki bozunma sonucu meydana gelen uçucu bileşiklerin sebep olduğu kütle kaybı sıcaklık değişimine karşı incelenir.

İnert gaz akışında oksidatif olmayan bozunma, oksijenli ortamda oksidatif bozunma meydana getirir. Genel olarak polimerle etkileştirilen killer ısısal bozunma sonrası oluşan karbon kalıntılarının yanı sıra sahip oldukları üstün izolasyon özellikleri

ve bozunma esnasında oluşan uçucu ürünlerin aktarılmasına karşı gösterdikleri bariyer özellikleriyle önem kazanırlar.

Bu konuda çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Zanetti ve arkadaşları PE/EVA/o-MMT (Polietilen/etil-vinil-asetat) ve PE/EVA numunelerinin azot atmosferinde herhangi bir değişiklik göstermediğini fakat hava atmosferinde % 5'lik kil eklenmiş numunenin 350 °C'deki kütle kaybı değerinin 450 °C'ye değiştiğini dolayısıyla oksidatif şartlarda killerin polimere oksijen girişini engellediği ve ısıl kararlılığı arttırdığını kaydetmişlerdir (Pavlidou ve Papaspyrides, 2008; Zanetti vd., 2004).

2.7.5. Alev Geciktiricilik

Polimerlerin alev geciktirme özelliklerinin önemi gittikçe artmaktadır. Ticari olarak alevlenmeyi geciktirme ya floropolimer veya PVC (polivinil klorür) gibi aslen geciktirici polimerler kullanılarak veya alüminyumtrihidrat, magnezyum hidroksit, organik reaksiyonlarla bromlanmış alev geciktiriciler eklenerek yapılır.

Fakat alüminyumtrihidrat gibi geciktiricilerin etkili olabilmeleri için çok fazla miktarlarda eklenmeleri gerekir. Bu da mekanik özelliklerdeki problemlerin yanında yoğunluğun artmasına, esnekliğin azalmasına sebep olur. Ayrıca alev geciktiricilerin eklenmesi yanma esnasında duman ve karbon monoksit miktarını arttırmaktadır.

Cone kalorimetre ile alev gecikme ölçümü yapılabilmektedir. Oksijen tüketimi burada ASTM ve ISO 5660 standartlarına göre yapılmaktadır. Numune 50 kW/m² gibi bir değerde istenilen ısı akışına maruz bırakılır. Isı salma hızı, salınan ısının piki, ateşleme süresi, salınan toplam ısı, kütle kaybı oranı, net CO ürünü ve net olarak yok olan alan eş zamanlı olarak ölçülebilir.

Isı salınım hızı hızlı yanmaya sebep olan etmenlerden olduğundan çok önemlidir. Bu konuda yapılmış çeşitli çalışmalar mevcuttur. Duquesne ve arkadaşları Cloisit Na⁺ ve Cloisit 30B Montmorillonit kullanarak hazırladıkları nanokompozitlerde ısı salma hızlarını sırasıyla % 25 ve % 50 oranında azaldığını bulmuşlardır (Pavlidou ve Papaspyrides, 2008; Duquesne vd., 2003).

2.7.6. Isıl Bozunma Sıcaklığı

Isıl bozunma sıcaklığı belirli miktarda yükleme yapıldığında polimerde bozunmanın meydana geldiği sıcaklıktır. Bu uygulanan yükleme karşısında polimerin sahip olduğu ısı direncinin bir ölçü indeksidir ve ASTM D-648 standardına göre düzenlenmiştir.

Genellikle nanokompozit eldesiyle ısıl bozunma sıcaklığının iyileştirilmesi çalışmaları kaydedilmiştir. Kil içeriği yaklaşık % 5 olduğu durumlarda ısıl bozunma sıcaklığının değeri için kaydadeğer bulgulara rastlanmıştır. Fakat daha fazla miktarlarda ekleme yapıldığında artış sabitlenmiştir.

Örneğin Kojima ve arkadaşları PA (poliamid) ile hazırlanan nanokompozitin ısıl bozunma sıcaklığının 90 °C daha fazla olduğunu ve böylece ısıl bozunmanın kil içeriği ile ilişkisini incelemiştir (Pavlidou ve Papaspyrides, 2008; Kojima vd., 1993).

2.7.7. Reolojik Özellikler

Herhangi bir polimerin reolojik özelliklerinin ölçülmesi o malzemenin işlenebilirliğinin anlaşılabilmesi açısından büyük önem arz etmektedir ve dinamik oskilatörle veya sabit zorlayıcı ölçümleriyle yapılır.

Olaya tabakalı silikatlar açısından bakıldığında reolojik özellikleri hakkındaki çalışmalar iki sebepten dolayı öğretici niteliktedir. Bu özellikler injekte döküm süreci gibi birim uygulamalarındaki erime aşamasının davranışlarıyla ilgili bir göstergedir. İkinci olarak, doldurulmuş malzeme yapılarının reolojik özellikleri dağılan fazın parçacık boyutuna, şekline, yüzey özelliğine karşı hassas olduğundan reoloji erime halinde nanokompozitteki dağılım hali hakkında bir açıklama sunar (Pavlidou ve Papaspyrides, 2008).

2.7.8. Kristallik

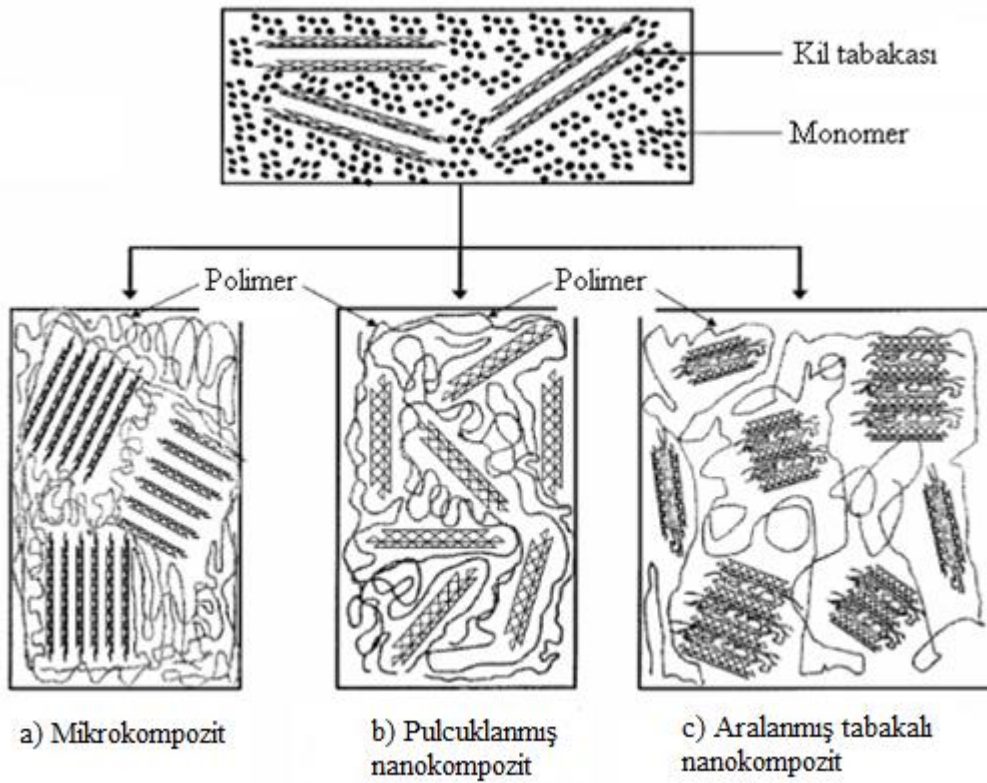
Kristal oluşumu çekirdeklenme ve kristal büyümesi olarak adlandırılan iki aşamada meydana gelir. İyi konumlanmış nanometre boyutundaki kil katmanlarının etkin çekirdekletirici ajanlar olduğu bilinmesine rağmen polimer çeşidine bağlı olarak toplam kristallenme hızı ve doğrusal büyüme üzerine farklı etkiler kaydedilmiştir.

Maiti ve arkadaşları polipropilen-maleik anhidrit (PP-MA) matrikslerinin kristallenmesinde kil parçacıklarının çekirdekletirici ajan gibi görev aldıklarını bulmalarına rağmen; killerin varlığının artan büyüme hızına ve net kristallenmeye etkilerinin olmadığını kaydetmişlerdir.

Kil içeriğinin artması ile erime noktasında düşüş gözlenmiştir. Bu kristal düzeninin ve kristalliğin azaldığını göstermektedir. Kil varlığında polimer zincirlerinin ve bölümlerinin kapanması, kristallenme sırasında bölümsel düzenlenmelerin engellenmesi ve mükemmel kristal oluşumunun kısıtlanması olarak ifade edilebilir (Pavlidou ve Papaspyrides, 2008; Maiti vd., 2002).

2.8. Nanokompozitlerin Sınıflandırılması

Genelde nanokompozit türleri 1 nm uzunlukta tabaka genişliğine ve çok yüksek boyut oranına sahiptir (örneğin 10-1000). Tabakalı silikatların muhtemelen çok az bir yüzdeleri olimer matriks arasında dağılmıştır ve böylece bilenen ticari kompozitlerle karşılaştırıldığında polimer/tamamlayıcılar arasında daha büyük yüzey alanı oluşturur. Polimer matriksleri ve tabakalı silikatlar (modifiye edilmiş ve edilmemiş) arayüzeyleri arasındaki etkileşimlere bağlı olarak, termodinamik olarak üç farklı tipte silika tabakalı polimer nanokompozitleri elde edilebilir (Ray ve Okamoto, 2003). Şekil 2.10.'da nanokompozitlerin morfolojik gösterimleri sunulmuştur.



Şekil 2.10. a) Mikrokompozit b) Pulcuklanmış c) Aralanmış tabakalı polimer-kil nanokompozitleri morfolojileri gösterimi (Bourbigot vd., 2003).

2.8.1. Mikrokompozitler

Polimer ve kil taktoidlerinin birbirine karışmadığı durumlarda polimer zincirleri kil lamelleri aralarına iyi nüfuz edemez ve silikat tabakaları yığın halde birbirine tutunur bu şekilde mikrokompozit yapı oluşur (Bourbigot vd., 2003).

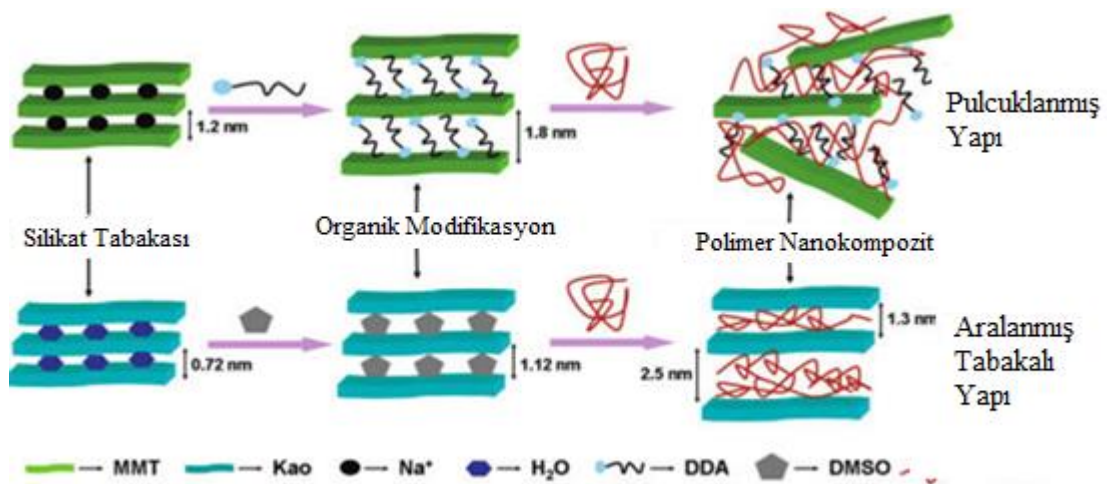
2.8.2. Pulcuklanmış Nanokompozitler

Bu tür nanokompozitlerde özgün kil tabakası eklenilen kil miktarına bağlı olarak sürekli polimer tabakasında sınır mesafesine kadar dağılır. Genellikle ince tabakalar halinde dökülmeyele elde edilen nanokompozitin kil içeriği araya katılmayla elde edilen nanokompozite göre daha düşüktür. Polimer/kil nanokompozitler polimer ve kil arasındaki büyük ara yüzey alanı ve kilin homojen dispersiyonundan dolayı performans iyileştirmesinde özellikle istenir. Bu nanokompozitler daha çok üstün mekaniksel özellikleriyle dikkat çekmektedirler. Birçok farklı sentez yöntemiyle elde edilebilir.

2.8.3. Aralanmış Tabakalı Nanokompozitler

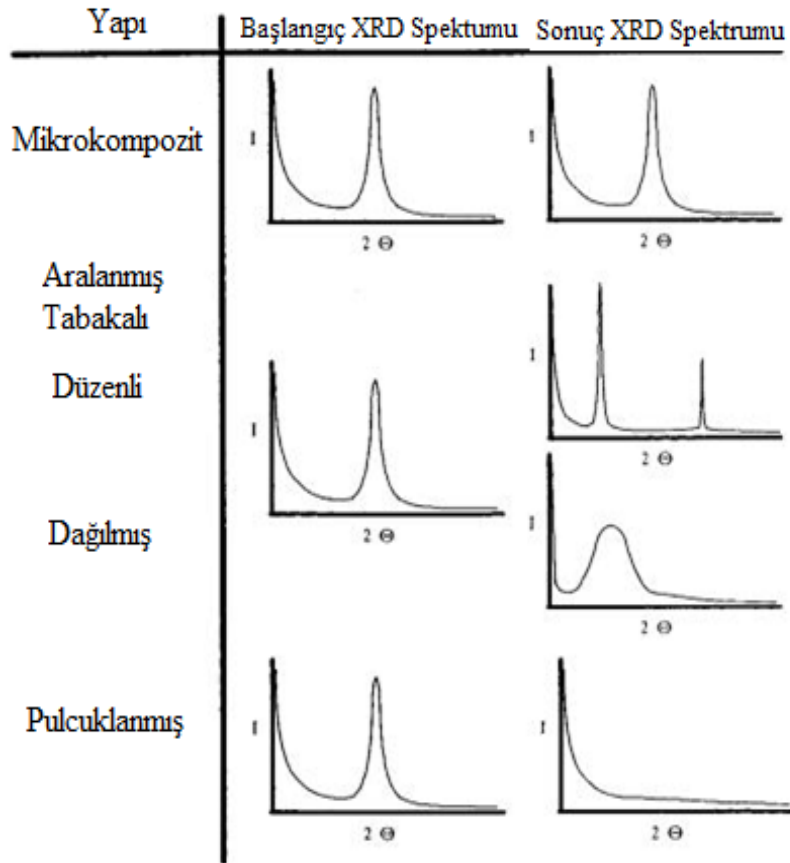
Araya katılmayla elde edilen nanokompozitler daha çok bileşik yapısındadır çünkü polimer/silika tabakası oranı sabittir. Bu tür nanokompozitlerde, polimer matrisin tabakalı silikat yapıya yerleşmesi kil-polimer oranı ne olursa olsun düzgün kristal yapıda gerçekleşir. Aralanmış tabakalı nanokompozitler normalde polimerin birkaç molekül tabakası ile tabakalanmışlardır. Kompozitlerin tipik özellikleri seramik malzemeleri akla getirmektedir. Bu malzemeler elektronik ve yük taşıma özelliklerine sahiptirler (Ray ve Okamoto, 2003).

Kil yapısına göre farklı türde nanokompozitler elde edilebilir. Polimer-kil nanokompozitleri iki farklı organokil yani montmorillonit (OMMT) ve kaolinit (OKao) kullanılarak hazırlandığında pulcuklanmış ve aralanmış tabakalı yapısındaki nanokompozitleri elde edildiği görülmüştür. Şekil 2.11.'de morfolojisi gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Kil yapısına göre nanokompozitlerin morfolojisi (Ghosh vd., 2011).

Şekil 2.12.'de çeşitli nanokompozit yapılarının XRD analizi sonucundan farklı grafikler elde edildiği görülmektedir. Buna göre mikrokompzitolarda yani silika tabakası hiç açılmamış ve tabakalar arasına polimer matriksi girmemiş olduğundan XRD analizinde sadece dik ve bir tane pik gözlenir. Aralanmış tabakalı nanokompzitolarda, tabakalar aralanmış olduğundan iki farklı grafik görülme olasılığı vardır. Tabakalar aralanmış ancak, tabakalar arasındaki sıralı diziliş düzeni bozulmuş yani, pulcuklanmış yapıya daha yakın bir tabaka düzeni var ise dik olmayan bir pik görülür. Düzenli sıralı diziliş varsa oldukça keskin pikler gözlenir. Eğer pulcuklanmış nanokompzitolarda ise tabakalar polimer matriks içinde dağılmıştır ve hiç pik gözlenmez.



Şekil 2.12. Mikrokompzitolarda, aralanmış tabakalı ve pulcuklanmış nanokompzitolardan beklenen XRD görüntüleri (Vaia ve Giannelis; 1997b).

2.9. Nanokompzitolarda Sentez Yöntemleri

Polimer-kil nanokompzitolarda elde edilmesi için temelde dört farklı yöntem kullanılmaktadır.

1. Çözeltide polimer nüfuzu yöntemi
2. İn-situ Polimerizasyon yöntemi

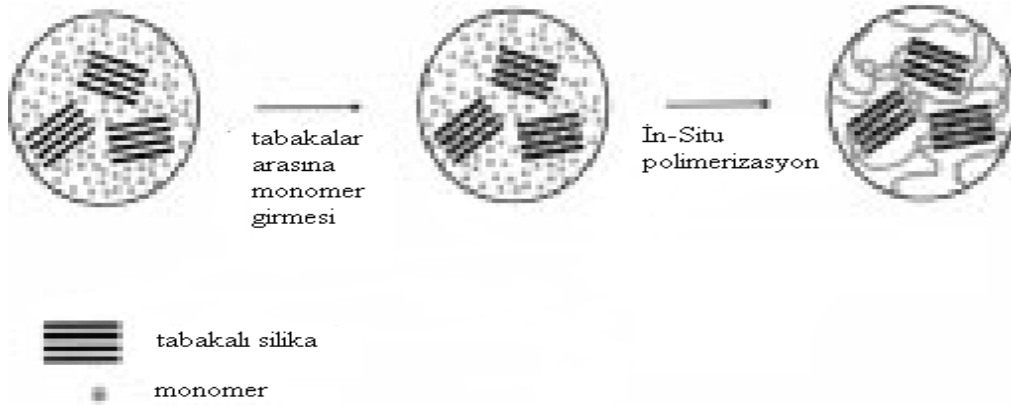
3. Eriyik fazda polimer nüfuzu yöntemi
4. Sol-Jel Tekniği

2.9.1. Çözeltide Polimer Nüfuzu Yöntemi

Bu yöntem polimerin çözünebildiği çözelti ortamına ve silikat tabakasının şişebilir özelliğine bağlıdır. Çözücü sisteminin temel alındığı yöntemdir. Tabakalı silikat ilk önce su, kloroform veya toluen gibi çözücülerle şişirilir. Ardından polimer ve tabakalı silikat çözeltileri karıştırıldığında polimer zincirleri çözeltiden ayrılarak silikat ara yüzeyleri içerisinde sıralanırlar. Çözücüsü buharlaştırıldığında sıralı yapılar kalır ve polimer silikat nanokompozit yapısı elde edilmiş olur (Ray ve Okamoto, 2003).

2.9.2. İn-Situ Polimerizasyon Yöntemi

Bu yöntemde tabakalı silikatlar sıvı monomer içerisinde veya bir monomer çözeltisi ile şişirilir ve böylece sıralı tabakalar arasında polimer oluşumu gerçekleşir. Polimerizasyon ısıtarak, radyasyonla, uygun bir başlatıcı veya organik başlatıcının difüzyonu ile veya silikat şişirme adımından önce tabakalar arasına iyon değişimi yöntemiyle yerleştirilen bir katalizör ile veya organik başlatıcı kullanılarak başlatılabilir (Ray ve Okamoto, 2003). Şekil 2.13'de İn-situ polimerizasyonunun şematik gösterimi sunulmuştur.



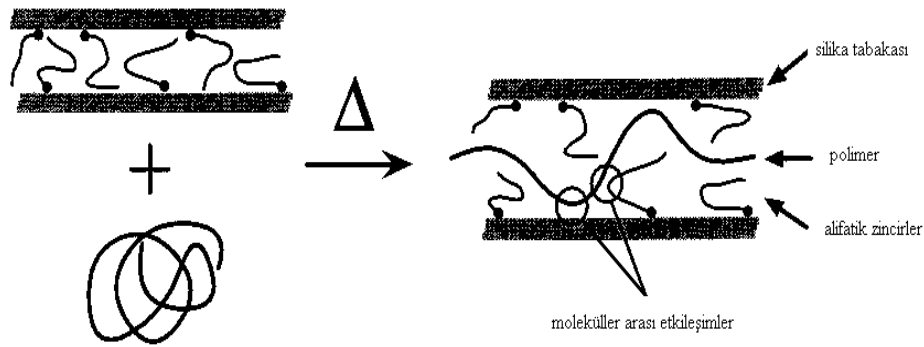
Şekil 2.13. İn-Situ polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi (Zanetti vd., 2000).

2.9.3. Eriyik Fazda Polimer Nüfuzu Yöntemi

Bu yöntem, polimer ve tabakalı silika karışımının polimerin erime sıcaklığının üstünde (eriyik halde) bir değere kadar fiziksel veya baskı kuvveti ile yumuşatılmasını içerir. Bu yöntem in-situ polimerizasyon veya çözeltide polimer nüfuzu yöntemine göre çok avantajlıdır. Son yıllarda polimer/silikat nanokompozitlerin hazırlanmasında en çok

kullanılan yöntem halini almıştır. Çözelti içinde yapılan yöntemlerde silikat molekülleri çok miktarda çözücü absorblamak zorunda kalmaktadır. Öncelikle, bu yöntem organik çözücü kullanılmamasından dolayı çevre açısından zararsızdır hemde daha ekonomiktir. Nanokompozit sentezinde genel bir yöntemin bulunmamasının başlıca sebebi her polimer sisteminin, istenilen proses verimliliğine ve ürün özelliklerine bağlı olarak farklı proses koşulları gerektirmektedir. Bu farklılıklardan dolayı da çalışmaların sonuçları birbirine eşdeğer olmamaktadır. Eriyik fazda karıştırma yönteminin en önemli avantajlarından biri de sanayide çok yaygın kullanılmakta olan ekstrüzyon ve injeksiyon gibi çalışır sistemlere kolayca uygulanabilir olmasıdır (Ray ve Okamoto, 2003).

Şekil 2.14'de eriyik fazda nanokompozit oluşumunun şematik gösterimi bulunmaktadır. Karıştırma esnasında, polimer zincirleri, eriyik halde bulunan polimer fazdan, silikat tabakaları arasında bulunan galerilere nüfuz eder.



Şekil 2.14. Polimer ile organik silikat arasında gerçekleşen eriyik fazda polimer nüfuzu yönteminin şematik gösterimi (Vaia ve Giannelis, 1997a).

2.9.4. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yaklaşımı inorganik polimer ve organik-inorganik hibrit malzemeler sentezlemek için becerikli bir yaklaşım sağlar. Tarihsel sol-jel yöntemi kullanımı 1800'lerin ortasında ele alınmıştır. Bu yöntem Schott Cam Şirketi (Jena, Almanya) tarafından ise neredeyse bir yüzyıl sonra kullanılmıştır. Sol-jel işlemi olağanüstü ılımlı koşullar altında meydana gelmektedir. Bu nedenle çeşitli boyutlarda ve şekillerde (örneğin, lifler, filmler, monolit (tek parça) ve tek boyutlu parçacık) ürünleri elde etmek için de kullanılabilir. Sol-jel teknolojinin, kataliz, kimyasal sensörler, membranlar, elyaflar, görsel kazanç ortamı, fotokromik ve doğrusal olmayan uygulamaları, katı hal elektrokimyasal cihazlar, seramik sanayi gibi bilimsel ve mühendislik alanlarında,

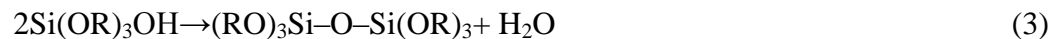
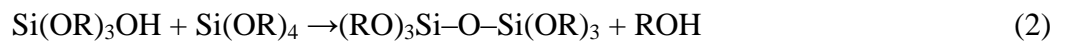
nükleer sanayi alanında ve elektronik sanayi için yeni malzemelerin geliştirilmesi içinde giderek artan uygulamaları olmuştur. Sol-jel yönteminin doğal avantajları aşağıda özetlenmiştir.

1. Kullanılan malzemelerin sistem içinde daha iyi homojenlik sağlaması,
2. Düşük sıcaklıkta hazırlanması,
3. Partikül büyüklüğü, şekli ve özellikleri kontrolü,
4. Jel özelliklerinden dolayı daha iyi ürünler,
5. Film gibi ince özel ürünler,
6. Hibrid organik-inorganik malzemeleri oluşturma olasılığı,
7. Organik çözücüler kullanılabilmesi gibi avantajlar sayılabilir (Kumar vd., 2008).

Sol-jel metodunda, başlangıç maddesi olarak metal alkoksitlerin $M(OR)_n$ belli oranlarda su ve asit ile bir araya getirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belli sıcaklıkta ($90\text{ }^\circ\text{C}$ civarında) karıştırılması sonucunda solüsyon, içinde birbirini takip eden hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla bir jel meydana gelmesidir. Bu alkoksitlerin hidrolizi ve kondenzasyon reaksiyonları metal okso-polimerlerin oluşmasına yol açar (Sanchez vd., 1999). Bu inorganik polimerleri oluşturmak için sulu ya da organik çözücüler içinde gerçekleştirilen hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla bu bileşiklerin M-O-M bağları oluşur. Bir hidroksil ($M-OH$) ya da okso ($M=O$) ligandı oluşturmak üzere, $[MO_NH_{2N}]^{2+}$ dan bir proton çıkarılması ile hidroliz ilerler. En yaygın olarak kullanılan metal alkoksitlerdeki $M(OR)$ deki R bir alkil grubudur ve C_xH_{2x+1} ' dir. Normalde alkoksit alkol içinde çözülür ve bir asidik, nötr veya bazik koşullar altında su ilave edilmesi ile hidroliz edilir. Bir hidroksil ligand ile bir alkoksit değiştirilmesi ile hidroliz reaksiyonu sonuçları (Brinker vd., 1991)



Hidroksil ligandlar içeren silikatlardan kondenzasyon reaksiyonlarıyla $M-O-M$ ya da $M-OH-M$ bağı oluşturulması aşağıdaki gibidir



2.10. Polibenzimidazoller

Polibenzimidazoller ilk 1950'lerde Brinker ve Robinson tarafından amin bazlı alifatik polimerler olarak sentezlenmiştir. 1961 yılında termal özellikleri belirlenerek aromatik polibenzimidazoller olarak H. Vogel ve C.S. Marvel tarafından

sentezlenmiştir. O zamandan bu yana, yüksek performanslı polibenzimidazoller, akademik çevre tarafından büyük bir ilgi görmüştür. Çeşitli yeni polibenzimidazoller gözden geçirilip türevleri elde edilmiştir.

Hoechst Celanese 1983'te polibenzimidazolü ısıdan koruyucu ve yangın önleyici olarak kullanımını ticari boyuta taşımıştır. 1980'lerin ortalarında hem Hoechst Celanese hemde Alpha Per. Şirketi benzimidazolü şekillendirme yöntemini geliştirdiler. 1995'de Alpha Celazole'in teknolojisini tamamen devraldı ve yüksek sıcaklıkta ve korrozif ortamlarda kaplama ürünü olan şekil verilmiş benzimidazollerin üretimine devam etti. Polibenzimidazol sunduğu eşsiz ısıl özelliklerinden dolayı 1960 ve 1970'lerde büyük ilgi görmüştür. Polibenzimidazoller, bu gelişme sayesinde polimer bilimi ve mühendislik alanında önemli katkılar sağlamıştır (Chung, 1997; Özyaytekin ve Karataş, 2007).

2.10.1. Polibenzimidazol/Silika Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

Çok işlevli nanokompozit olarak; sensör, yakıt hücreleri, elektrotlar, polimerik nanokompozitler, veri depolama sistemleri için manyetik nanokompozitler; otomotiv, cam ambalaj ve beyaz eşya sanayi için nanokaplamalar, boyalar ve akıllı tekstil ürünleri örnek olarak verilebilir (Şahin, 2006).

2.10.2. Yakıt Hücresi

Enerji üretimi ve kullanımı ne kadar önemli ise enerjinin depolanması da o derece önemlidir. Fosil yakıtlarının gün geçtikçe artan fiyatları, petrole bağımlılıktan kurtulma, çevreye verdikleri büyük zarar, temiz ve yenilebilir enerji kaynaklarına yönelme gereksinimini ortaya çıkarmıştır. Nükleer enerji, hidrolik enerji, rüzgâr enerjisi gibi enerji kaynakları olmasına rağmen bunlar arasında en uygun olanı, yakıldığında atık olarak su verecek olan hidrojen molekülü, en ideal ve temiz enerji kaynağı olarak gözükmektedir.

Hidrojen;

- a. Suyun elektroliz edilmesi,
- b. Elde edilen hidrojen gazının depolanması,
- c. Depolanan gazdan yakıt hücrelerinde elektrik enerjisi elde edilmesi

Hidrojen gazı doğrudan yakılarak ısı enerjisi veya yakıt hücrelerinde okside edilerek elektrik enerjisi elde edilir. Yakıt hücrelerinde elektrik elde edilmesi Carnot çevriminin sınırlarına tabi olmadığından dolayı süreç zarfında çok yüksek verim elde edilmektedir.

Bu yüzden otomotiv endüstrisi yakıt hücresi ile çalışan araba yapma konusunda yoğun çalışmalar sürdürmektedir.

Değişik nanoyapılarda verimli bir şekilde gazın depolanması ve küçük ölçekli yakıt hücrelerinde elektrik enerjisine çevrilebilmesi ile daha uzun süre çalışabilen enerji kaynaklarının yapımı gerçekleşecektir. Bunlara örnek vermek gerekirse taşınabilir bilgisayarlar, telsiz telefonlar ya da CD'ler gösterilebilir (Şahin, 2006).

2.11. Adsorpsiyon Derecesi

Yüzey kaplamasının ölçüsü normal olarak kaplanma kesri, (θ) olarak ifade edilir.

$$\theta = \frac{\text{İşgal edilen adsorpsiyon yeri sayısı}}{\text{Toplam adsorpsiyon yeri sayısı}} \quad (\text{E.2.2})$$

Kaplanma kesri genellikle adsorbe edilen adsorbat hacmi cinsinden verilir, $\theta = V/V_{\infty}$. Burada V_{∞} , tamamen tek tabaka ile kaplanma için gerekli adsorbat hacmidir. Adsorpsiyon hızı ($d\theta/dt$) yüzey kaplama kesrinin değişme hızı olup, kısmi kaplanmanın zamanla değişimi gözlenerek tayin edilir.

2.11.1. Fizisorpsiyon

Moleküller ve atomlar yüzeylere iki yolla tutunabilirler. Fiziksel adsorpsiyonun kısaltılmışı anlamındaki fizisorpsiyonda, tutunan ile tutan arasında bir Van der Waals etkileşimi vardır (örneğin, bir dispersiyon veya dipolar etkileşim gibi). Van der Waals etkileşimleri uzaktan etkilidir fakat zayıf etkileşimlerdir ve bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisiyle aynı mertebededir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler ve termik hareket şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır. Fizisorpsiyon entalpisi, ısı sığası bilinen bir numunenin sıcaklığındaki artış ile ölçülebilir ve tipik değerler 20 kJ.mol^{-1} civarındadır.

2.11.2. Kemisorpsiyon

Kemisorpsiyonda, moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye yapışırlar ve substrat yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar. Kemisorpsiyon entalpisi fizisorpsiyonunkinden çok daha büyüktür ve tipik değerler 200 kJ.mol^{-1} civarındadır. Yüzeyle en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık, kemisorpsiyon için tipik olarak fizisorpsiyondan daha kısadır.

Özel durumlar dışında kemisorpsiyon ekzotermik olmalıdır. Kendiliğinden yürüyen bir olay ,Gibbs enerjisi, $\Delta G < 0$ olmayı gerektirir. Substratın dönme serbestliği adsorplandığında azaldığı için entropi (ΔS) negatiftir. Bundan dolayı $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ değerinin negatif olması için entalpi (ΔH) negatif olmalıdır yani bu olay ekzotermiktir. Adsorplanan molekül yüzeyde parçalanıp yüzeyde yüksek bir dönme serbestliğine sahip olursa, istisna durumlar çıkabilir. Örneğin, H_2 cam üzerine endotermik olarak adsorplanır, çünkü moleküllerin yüzey üzerinde oldukça serbest hareket eden atomlara parçalanmasından kaynaklanan büyük bir dönme entropisi artışı vardır. Bu durumda $H_2(g) \rightarrow H_2$ (cam) olayındaki entropi değişimi, küçük miktardaki pozitif entalpi değişimini karşılamak üzere, yeterince pozitifdir.

2.11.3. Adsorpsiyon Eş-sıcaklık Denklemleri

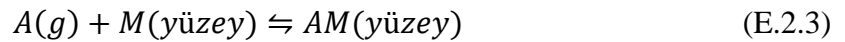
Serbest ve adsorplanmış gaz molekülleri dinamik dengededir ve yüzeyin kaplanan kesri, yüzeyindeki gazın basıncına bağlıdır. Seçilen bir sıcaklıkta basıçla θ 'nın değişimi adsorpsiyon eş-sıcaklık denklemi olarak adlandırılır.

2.11.3.1. Langmuir Eş-sıcaklık Denklemi

En basit ve mantıklı fiziksel eş-sıcaklık denklemi üç varsayıma dayanır:

1. Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçmez.
2. Bütün adsorpsiyon yöreleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskopik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
3. Belli bir yörede adsorblanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu yörelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır.

Dinamik denge, adsorpsiyon için hız sabiti k_a ve desorpsiyon için k_d olmak üzere



dengesidir. Adsorpsiyona bağlı yüzey kaplama kesrinin değişim hızı, A'nın kısmi basıncı p ve boş yerlerin sayısı $N(1-\theta)$ (burada N , yüzeyde adsorbe olacak yerlerin toplam sayısıdır) ile orantılıdır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N (1 - \theta) \quad (\text{E.2.4})$$

Desorpsiyona bağlı θ 'nin değişim hızı, adsorplanan türlerin sayısı ($N\theta$) ile orantılıdır.

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta \quad (\text{E.2.5})$$

Dengede net bir değişim yoktur, yani bu iki hızın toplamı sıfırdır ve θ için çözüm Langmuir denklemini verir.

$$\theta = \frac{K_p}{1+K_p} \quad K = \frac{k_a}{k_d} \quad (\text{E.2.6})$$

E.2.6'dan, $K_p\theta + \theta = K_p$ yazılabilir. Burada $\theta = V/V_\infty$ dur ve V_∞ tam kaplama ile ilişkili hacimdir. Bu ifade aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilir,

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_\infty} + \frac{1}{KV_\infty} \quad (\text{E.2.7})$$

O halde, p/V 'nin p 'ye karşı grafiği, eğimi $1/V_\infty$ ve başlangıç ordinatı $1/KV_\infty$ olan düz bir doğru verir.

Ayrışmalı adsorpsiyon için adsorpsiyon hızı, basınç ile ve ayrışma da oluşacak her iki gaz atomunun tutunacak nokta bulması olasılığıyla orantılıdır. Bu olasılık ise boş tutunma noktaları sayısının kareleri ile orantılıdır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p \{N(1 - \theta)\}^2 \quad (\text{E.2.8})$$

Desorpsiyon hızı, yüzeydeki atomların çarpışma sıklığıyla orantılıdır ve bu yüzden mevcut atomların sayısına göre ikinci mertebededir.

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d(N\theta)^2 \quad (\text{E.2.9})$$

Dengede net bir değişim olmaması gerçeği aşağıdaki bağıntıyı verir.

$$\theta = \frac{(K_p)^{1/2}}{1+(K_p)^{1/2}} \quad (\text{E.2.10})$$

Yüzey kaplanma kesri, ayrışmalı adsorpsiyonda ayrışma olmayan adsorpsiyona göre basınca daha az bağlıdır (Atkins, 2005).

2.11.3.2. Freundlich Eş-sıcaklık Denklemi

Freundlich eş-sıcaklık denklemi, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Moon ve Lee, 1983; Al-Duri ve McKay, 1988; McKay vd., 1980). Freundlich denkleminde ana fikir olarak Langmuir denkleminde yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak bu eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlik Langmuir eşitliğinden farklı olarak düşük konsantrasyonlarda Henry kanununu uygulamaz ve dengeden sonra tam sabit bir adsorplanan değeri elde edilemez. Bu eş-sıcaklık denkleminin en büyük dezavantajı bunlardır. Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için E.2.11'i türetmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{E.2.11})$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

Freundlich denkleminde E.2.11'in her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilir (E.2.12).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{E.2.12})$$

$\log q_e$ ' nin $\log C_e$ ' ye karşı değişimi grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu bağıntının doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir bağıntısına göre daha iyidir. Ortalama derişim aralığında Freundlich ifadesi Langmuir'le oldukça iyi uyum içerisindedir ancak Langmuir'den farklı olarak tek tabaka sorpsiyonu için doğrusal eşitliğe (Henry yasası) dönüşmez.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

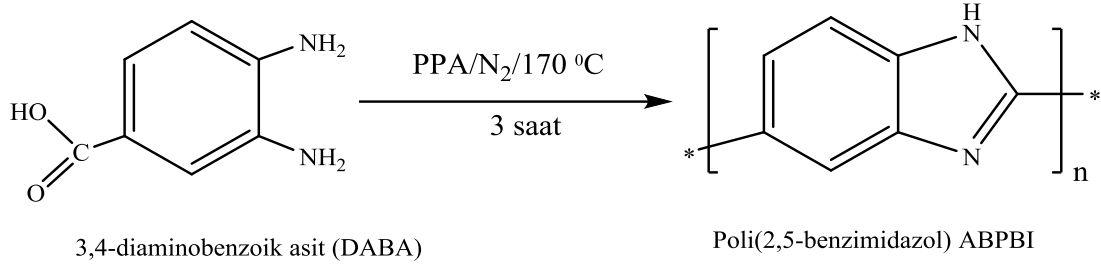
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.

Materyal Adı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı, g/mol	Erime Noktası, °C	Kaynama Noktası, °C	Yoğunluk, g/ml
3,4-Diaminobenzoik asit (%97)	$C_7H_8N_2O_2$	152,2	208-210	354	1,544
Polifosforik asit ($\geq 83\% P_2O_5$)	$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$	337,9	16-30	310	1,92
Lityum klorür (%99)	LiCl	42,4	605	1382	2,068
N,N-dimetilasetamid (%99)	C_4H_9NO	87,1	-20	165	0,937
Amonyum heptamolibdat tetrahidrat	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	1235,9	90	-	2,498
Amonyum metavanadat	NH_4VO_3	116,9	200	-	2,326
Hekzadesiltrimetil amonyum bromür	$C_{19}H_{42}NBr$	364,5	237-243	-	-
Gümüş nitrat	$AgNO_3$	169,9	212	444	5,35
Montmorillonit	$(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$	549,1	-	-	2,35

3.2. Metot

3.2.1. ABPBI'nın Hazırlanması

Poli(2,5-benzimidazol), polifosforik asit içerisinde 3,4-diaminobenzoik asit monomerlerinin kondenzasyonu ile hazırlanmıştır (Şekil 3.1.)

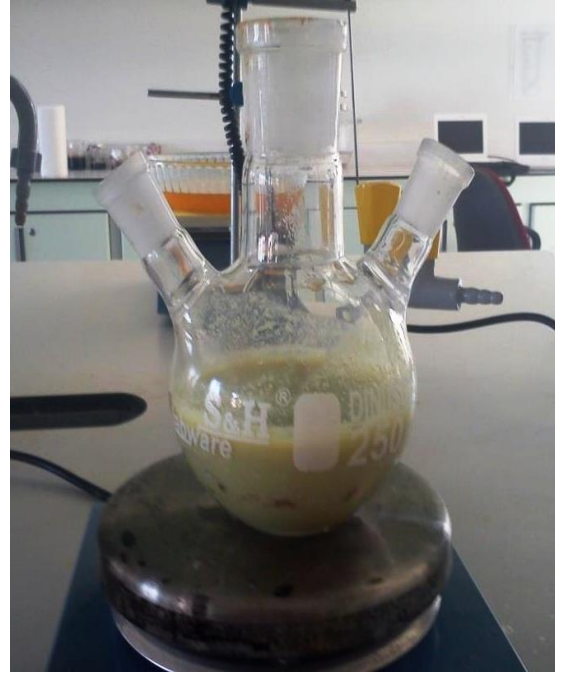


Şekil 3.1. Poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI) eldesinin şematik gösterimi.

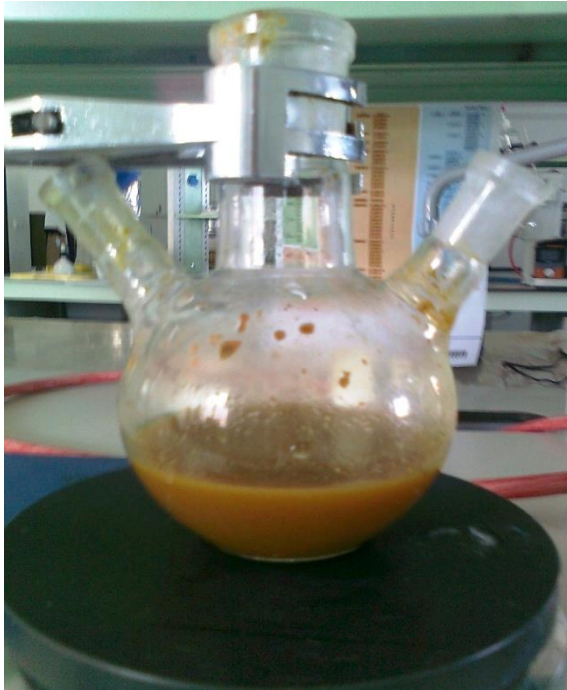
Polimerizasyon azot atmosferinde 3,040 g (20 mmol) 3,4-diaminobenzoik asitin 50 g PPA içerisinde (% 85 P₂O₅) 170 °C'de 3 saat kondenzasyonu şeklinde yürütülmüştür (Şekil 3.2a). Polimer suda çöktürülerek izole edilmiş, süzölmüş ve birkaç defa suyla yıkanmıştır (Şekil 3.2b). Kalıntı fosforik asiti uzaklaştırmak için % 10'luk NaOH çözeltisi ile gece boyunca karıştırılarak yıkanmıştır. NaOH ekledikten sonra koyu yeşil renkli polimer kahverengini almıştır (Şekil 3.2c). Polimer nötr oluncaya kadar saf su ile yıkanarak NaOH aşırısı uzaklaştırılmış, polimer üzerine 80 ml saf su ilave edildikten sonra elde edilen karışım 6 saat süreyle kaynatılmıştır. Kaynatma üç defa tekrarlanmıştır. Daha sonra polimer süzölerek ayrılmıştır. Saf polimer 100 °C'de 24 saat ve daha sonra 200 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Kahve renkli lifli polimer elde edilmiştir (Şekil 3.2d).



(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 3.2. ABPBI sentezi aşamaları, (a) PPA içinde DABA monomerlerinin kondenzasyon reaksiyonu, (b) ABPBI'nın su ile yıkanması, (c) ABPBI'nın NaOH ile muamele edilmesi, (d) Kurutulmuş ham ABPBI.

3.2.2. Adsorpsiyon/Desorpsiyon Deneyleri

Tüm reaktifler analitik düzeydedir ve çift distile su ile hazırlanmıştır. Örneklerden fosfat giderimi deneyleri batch yöntemiyle yapılmıştır. Çözelti pH'ları adsorpsiyon öncesinde ölçülerek 1,0 M'lık HCl ve NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. 0,05 g örnek tartılmış ve farklı derişimlerde fosfat çözeltileri ile ($1,5 \times 10^{-5}$ - $1,5 \times 10^{-4}$ M NaH_2PO_4) tamamlanarak oda sıcaklığında 4 saat bekletilmiştir. Tüplerin kapakları kapatılarak 120 devir/dk dönme hızında sürekli olarak çalkalanmıştır. Çözeltinin üst kısmı süzölmüş ve fosfat derişimi analiz edilmiştir (vanadomolibdofosforik asit kolorimetrik metoduna göre). Başlangıç ve ölçölen derişim arasındaki farktan adsorbe olan fosfat miktarı hesaplanmıştır.

Kullanılan adsorbandan fosfatın geri salınımı Na_2CO_3 (0,1-1 M)'ın sulu çözeltisi kullanılarak çalışılmıştır. Fosfat tutmuş olan ABPBI (0,05 g) 30 °C'de 4 saat çalkalanmıştır. Desorpsiyon miktarı adsorban üzerinde tutunmuş olan fosfat miktarı ile desorpsiyon ortamındaki nihai fosfat miktarından hesaplanmıştır.

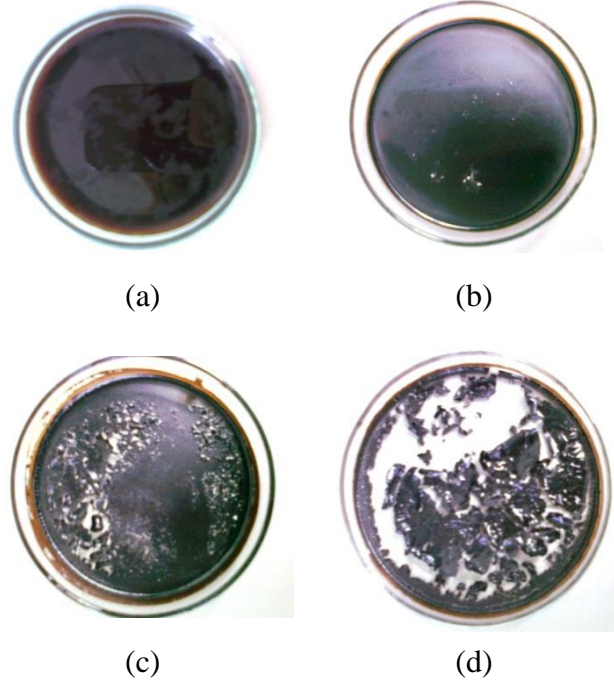
3.2.3. Organik Modifiye Montmorillonit Sentezi

ABPBI matriks içerisinde daha iyi dağılabilen organik modifiye montmorillonit (mMMT) sentezi için 2 g MMT 80 °C'de 100 ml distile su içerisinde eklenmiş ve 4 saat boyunca manyetik olarak hızlı şekilde karıştırılmıştır. Hekzadesitrimetilamonyum bromürün sulu çözeltisi için (katyon değişim kapasitesi kilin 1,5 katıdır) 80 °C'de ayrıca saf suda çözülmüştür. Daha sonra bu çözelti sulu MMT karışımına eklenmiş ve 80 °C'de 6 saat karıştırılmıştır. mMMT 0,1 N AgNO_3 ile AgBr vermeyinceye kadar titre edilmiştir. Daha sonra ürün süzölmüş, 80 °C'de 24 saat boyunca vakum etüvünde kurutulmuştur.

3.2.4. mMMT/ABPBI Nanokompozit Hazırlama

ABPBI, kütlece % 1,5'luk LiCl içeren DMAc içerisinde çözülmüştür. Nanokompozit, DMAc içerisinde çözünmüş ABPBI ve mMMT'nin uygun miktarlarda balonda manyetik olarak karıştırılması ile elde edilmiştir. Çözelti 80 °C'de 2 saat ve daha sonra 40 °C'de 20 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Farklı miktarlarda mMMT ile ABPBI çözeltileri karıştırılarak çeşitli derişimlerde (% 5, 10, 15 ve 25) mMMT/ABPBI'lar hazırlanmıştır. Şekil 3.3a'da gösterildiği gibi karışım petri kabına homojen dağılacak biçimde dökölmüş ve ardından yüksek sıcaklıkta çözücünün

buharlaştırılmasıyla ince film nanokompozit elde edilmiştir. Bu filmler, ayrıca 80°C basınç altında sabit ağırlığa ulaşınca kadar kurutulmuştur. Şekil (3.3b, 3.3c, 3.3d).



Şekil 3.3. mMMT/ABPBI nanokompozitin ilk döküldüğü andan itibaren çözücüsünün buharlaşması ile pul pul elde edilmesi, a) ilk döküldüğü an, (b,c,d) 80 °C’de aşama aşama çözücünün buharlaşması.

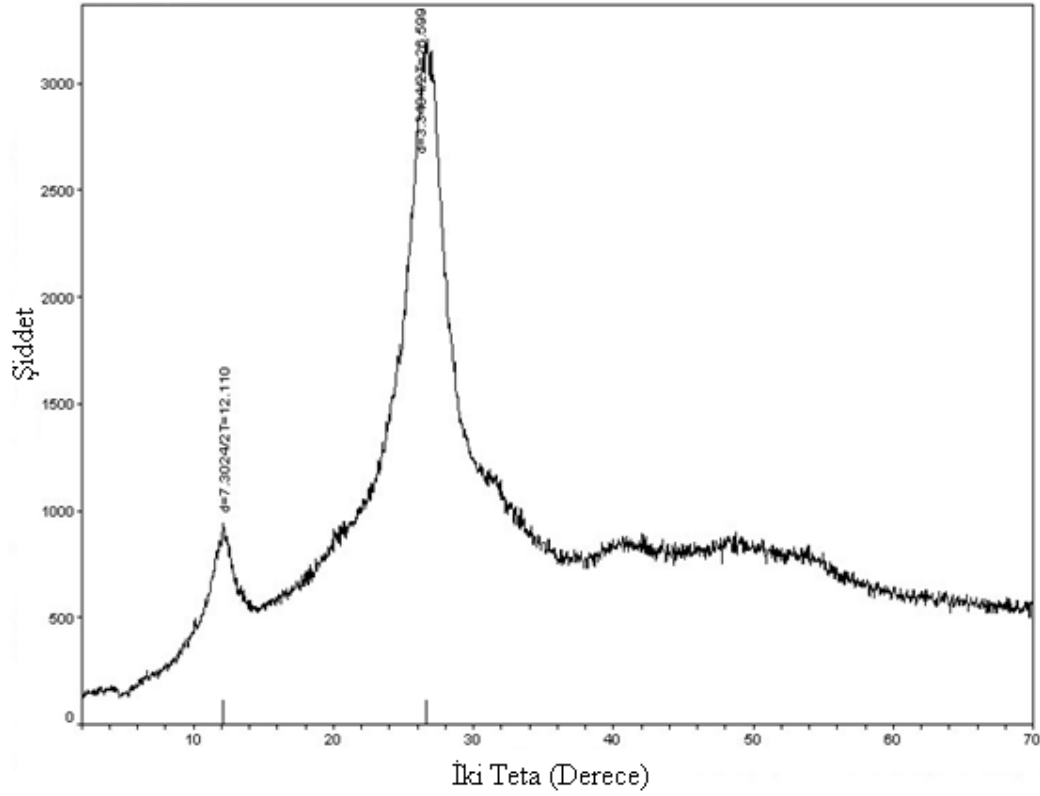
3.2.5. Karakterizasyon Çalışmaları

Numunelerin İnfrared kızılötesi (IR) spektumları 4000-450 cm^{-1} aralığında Spectrum-100 FTIR spektrometre ile kaydedilmiştir. Termogravimetrik (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) verileri PRIS Diamond TG/DTG cihazında hava atmosferinde elde edilmiştir. Yüzey morfolojisi ZEISS Ultraplus model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile çalışılmıştır. XRD analiz verileri Cu K α radyasyonlu (Ni filtreli) Rigaku Miniflex ZD 13113 cihazından elde edilmiştir. Elektronik spektrumlar $22 \pm 1,0$ °C’de Unicam-2 UV-vis spektrometrede 1 cm kuartz hücrede alınmıştır. ABPBI’nin nükleer manyetik rezonans spektrumu (NMR) ise ^1H -NMR Varian Mercury 300 MHz Nükleer manyetik rezonans spektrometresinde alınmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Karakterizasyon Çalışmaları

ABPBI'nın kristal yapısının aydınlatılması için XRD analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada hazırlanan ABPBI'nın XRD eğrisi Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.

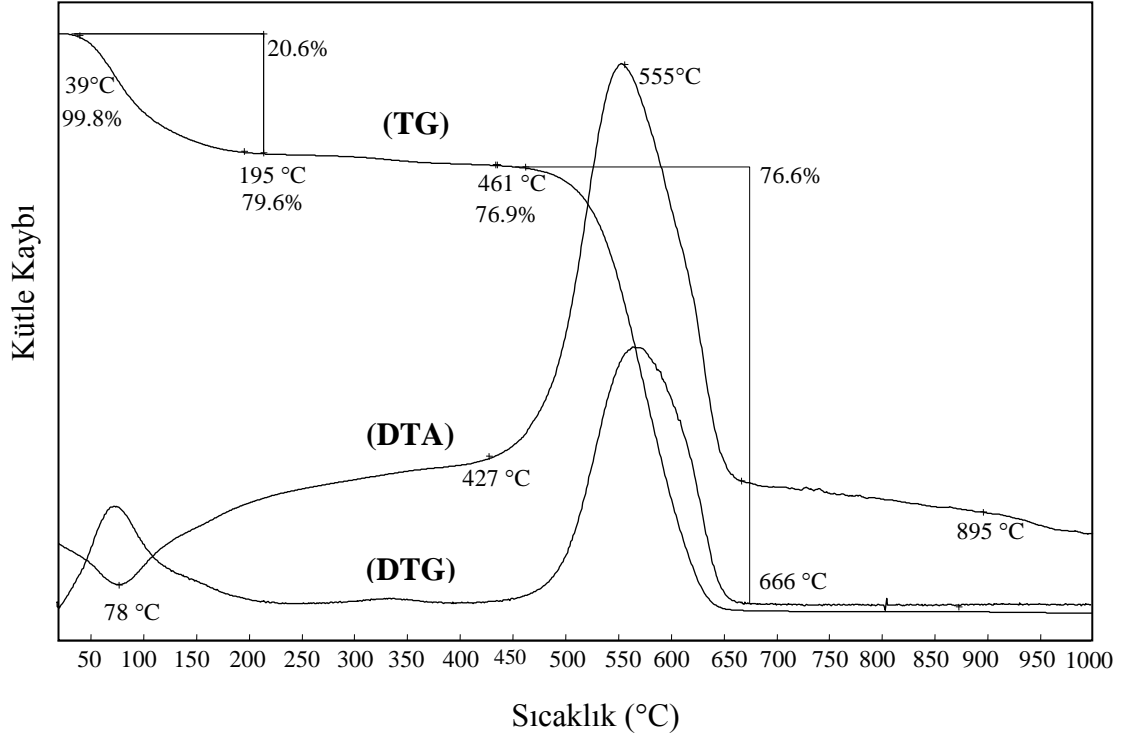


Şekil 4.1. ABPBI numunesinin X-ışını toz kırınım eğrisi.

Analizler ABPBI'nın kristal yapısının amorf olduğunu göstermiştir (Kumbharkar vd., 2009; Kumbharkar ve Kharul, 2010). ABPBI numunesinde iki tip etkin zincir grubu olduğunu gösteren iki amorf pik gözlenmiştir. Yüksek d-alanına karşılık gelen 4,69 Å'daki pik büyük yapıların yer değiştirmesi ile açıklanan geniş zincir grubuna atfedilirken; 3,40 Å'da düşük d-alanına (d_{sp}) karşılık gelen pikin ise hidrojen bağı bölgesine ait olduğu gözlenmiştir. ABPBI polisülfon (Dai vd., 2004) ve polietersülfon (Khayet ve Garcia-Payo, 2009) gibi bilinen polimerlerden daha düşük d_{sp} 'ye sahiptir. Bu özellik, ABPBI'da bulunan ve etkin zincir gruplarını meydana getiren hidrojen bağlarının zincir yapılarını birbirine yaklaştırmasının sonucudur. SEM

görüntüleri (Şekil 4.5.) ABPBI'nın bağlı ve yüksek gözenekli yapıda olduğunu göstermiştir.

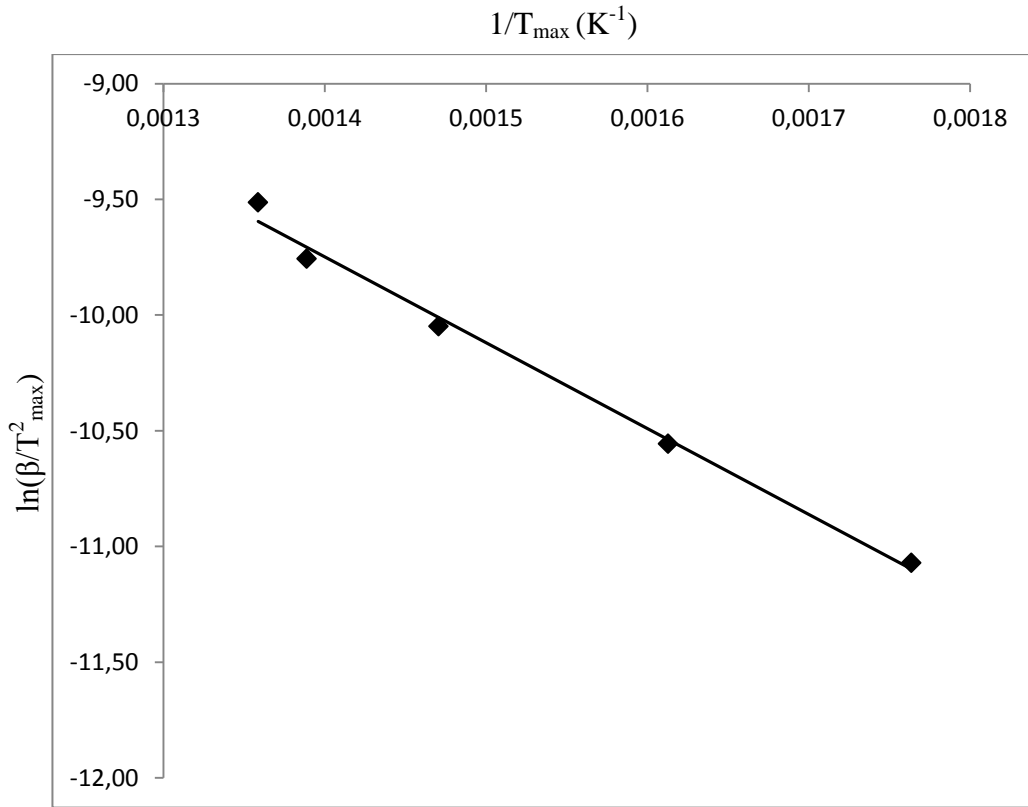
Şekil 4.2.'de hava ortamında ABPBI'ya ait TGA ve DTG grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.2. ABPBI'nın termal analiz eğrileri.

Diğer araştırmacıların ABPBI çalışmalarından elde ettikleri sonuçlarla uyumlu olarak ABPBI'nın indirgenmesinin iki evrede gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Asensio vd., 2004b; Zheng vd., 2012a). 461 °C ve 666 °C'deki diğer genişlemeler organik maddelerin değişimini temsil etmekteyken, 195 °C'nin altında gözlemlenen ilk safha adsorbe suyun uzaklaşmasına atfedilmiştir. 195 °C'ye kadar ABPBI için kütle kaybı yaklaşık olarak % 20,6'sı, 461 °C ve 666 °C arasında ise % 76,6 olduğu görülmüştür.

Örneklerin termo-oksidasyon indirgenme aktivasyon enerjileri hava ortamında farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 20, 30 ve 40 °C/dk) elde edilen TGA verileri kullanılarak Kissinger yöntemiyle hesaplanmıştır. Kissinger yöntemi, ısıl bozunma mekanizması hakkında herhangi bir ön tahminden bağımsız olduğundan TGA verilerinin analizinde kullanılmıştır (Kissinger, 1957). ABPBI için aktivasyon enejişi farklı ısıtma hızlarında $\ln(\beta/T_{max}^2)$ 'ye karşı $1/T_{max}$ eğrisinden (Şekil 4.3.) "E.4.1" kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.3. ABPBI'nın $\ln(\beta/T_{max}^2)$ 'ye karşı $1/T_{max}$ eğrisi

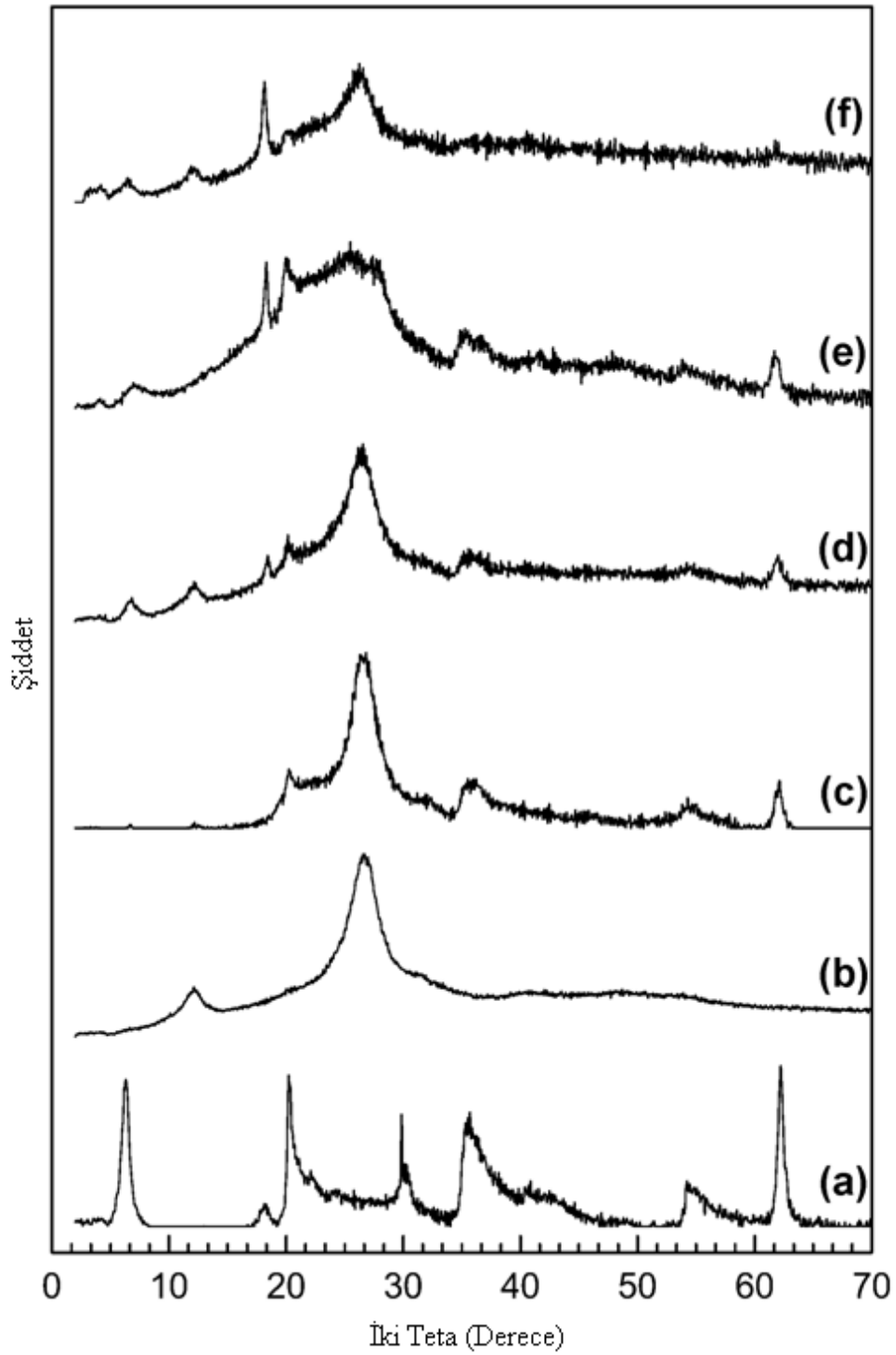
$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \left\{\ln\frac{AR}{E_a}\right\} - \frac{E_a}{RT_{max}} \quad (E.4.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte, A frekans faktörü, E_a bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi, R evrensel gaz sabiti, β ısıtma hızıdır. Aktivasyon enerjisi, farklı ısıtma hızlarında en fazla bozunmanın gerçekleştiği ve kütle kaybı yüzdesinin sabit kabul edildiği T_{max} 'da hesaplanmıştır. Durgun hava atmosferinde ABPBI'nın bozunma reaksiyonu için E_a 29 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer ABPBI için daha önce kaydedilmiş olan aktivasyon enerjisi aralığı ile uyum içerisindedir (Asensio vd., 2004b ; Asensio vd., 2004a).

XRD analizi, bazal yansıma kırınım piklerinin pozisyonunu, şeklini ve yoğunluğunu gözlemleyerek nanokompozitin morfolojisini belirlemek için uygun bir tekniktir. İnterkalasyon nanokompozit yapısında, polimer zincirleri sıralanır ve kırınım piki genellikle daha düşük açığa kayar. Pulcuklanmış nanokompozit yapısında silikat

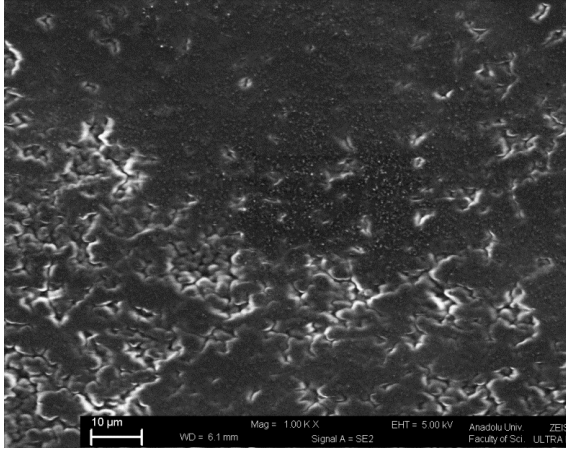
tabakalarının kırınım pikleri XRD spektrumunda kaybolmuştur. Mikrokompozit yapısında ise silikatın iç bazal alanları aynı değerde kalmıştır.

İncelenen örneklerin XRD sonuçları Şekil 4.4.'de gösterilmiştir. Hazırlanan kompozitin yapısını tanımlamak için kompozitin spektrumu MMT ve ABPBI referans alınarak karşılaştırılmıştır. Ham MMT'ye ait XRD spektrumunda $2^\circ < 2\theta < 8^\circ$ bölgesinde bir yansıma gözlemlenmiştir (Şekil 4.4a). Bu tabakalar arası mesafenin $15,33 \text{ \AA}$ olduğu $5.76^\circ = 2\theta$ değerine karşılık gelmektedir. ABPBI'nın XRD analizleri, polimerin amorf yapıda olduğunu göstermiştir (Şekil 4.4b). ABPBI'nın spektumunda gözlemlenen iki pik, amorf polimerik yapıda iki farklı tipte baskın zincir grubu olduğuna işaret etmektedir (Kumbharkar vd., 2009; Kumbharkar ve Kharul, 2010). $3,40 \text{ \AA}$ 'da düşük d alanına (d_{sp}) karşılık gelen pik hidrojen bağı bölgesine işaret ederken $4,69 \text{ \AA}$ daha yüksek (d_{sp}) alan piki daha zayıf zincire hakim ve büyük yerdeğiştirme yapısına karşılık gelmektedir. ABPBI polisülfon (Dai vd., 2004) ve polietersülfon (Khayet ve Garcia-Payo, 2009) gibi bilinen polimerlerden daha düşük d_{sp} alanına sahiptir. Bu davranışlar ABPBI yapısında bulunan ve zincirleri birbirine yaklaştırarak etkin bir zincir paketi oluşturan hidrojen bağlarına atfedilmiştir. % 5 mMMT eklendikten sonra MMT'ye ait karakteristik kırınım piki ($2\theta = 5.76^\circ$) kaybolmuştur (Şekil 4.4c). Bu mMMT/ABPBI nanokompozitinin yapısındaki düzensiz sıralanma veya pulcuklanmış yapıyı göstermektedir. % 10 mMMT içeren örnek 4.86° (Şekil 4.4d) küçük ve geniş bir pik sergilemiştir. Artan mMMT miktarıyla orantılı olarak bu yeni pikin şiddeti ve genişliği de artmıştır (Şekil 4.4e). Bu sonuç artan mMMT miktarının, ABPBI'nın yapısında bulunan sınırlanmış alanlardan dolayı, yüksek açılı oranına sahip silikat tabakasının pulcuklanmış yapıyı durdurduğunu ve böylece aralanmış tabakalı yapı derecesinin arttığını göstermiştir. Ayrıca bu pikin genişlemesi farklı tabakalar arası mesafelere karşılık gelen yansımaların üst üste binmesinin bir sonucudur. Yoğun mMMT durumunda mMMT/ABPBI'ya ait $2\theta = 5.21^\circ$ 'deki geniş pik ham MMT'nin birinci derece (001) yansımasına karşılık gelmektedir. Ekleme sırasında ABPBI içerisinde dağılmamış mMMT aralanmış yüzey aktif maddenin gevşemesine sebep olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.4f).

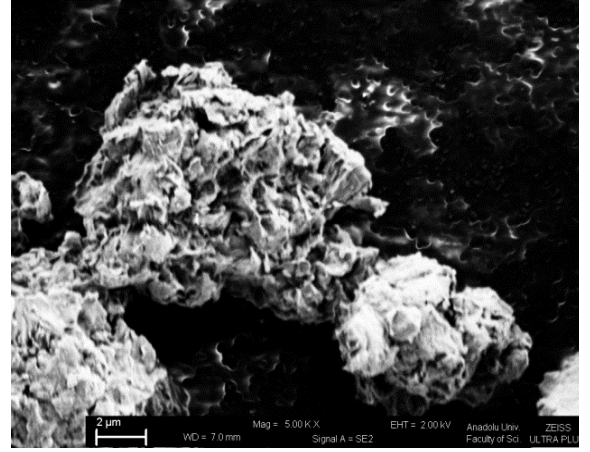


Şekil 4.4. Numunelerin XRD eğrileri (a) ham MMT, (b) ABPBI, (c) % 5 mMMT/ABPBI, (d) % 10 mMMT/ABPBI, (e) % 15 mMMT/ABPBI ve (f) % 25 mMMT/ABPBI.

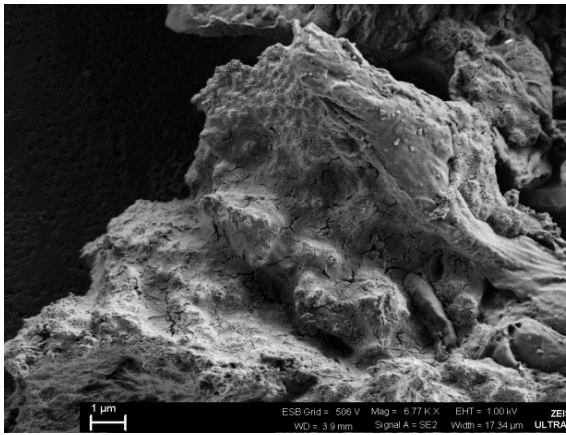
ABPBI'ya ait SEM görüntülerinden polimerin gözenekli ve içiçe bağlantılı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.5a). Modifiye edilmiş MMT'nin SEM fotoğrafı ise Şekil 4.5b'de gösterilmiştir. % 10'luk mMMT/ABPBI'nın SEM fotoğraflarından kompozit yapısında düzensiz şekilli ve mMMT ile bağlı kısmı daha gevşek ve ayrık tabakaları olan katman tipinde parçacıkların varlığı açıkça görülmektedir (Şekil 4.5c-f). mMMT parçacıklarının ABPBI matrisi içerisinde rastgele dağıldığı gözlenmiştir. Kırık yüzey mMMT parçacıkları matrisle yüksek karışabilirlik ve ABPBI'ya yapışma özelliğini göstermiştir. Yüzeydeki geniş oyuklar, dağılmamış ABPBI ve mMMT arasında eksik bağlanmayı göstermektedir. Ayrıca mMMT'nin boyutlarında başlangıç boyutuyla kıyaslandığında meydana gelen küçülme mMMT/ABPBI nanokompozit yapısında ki düzensiz aralanmış tabakalı yapıya işaret etmektedir.



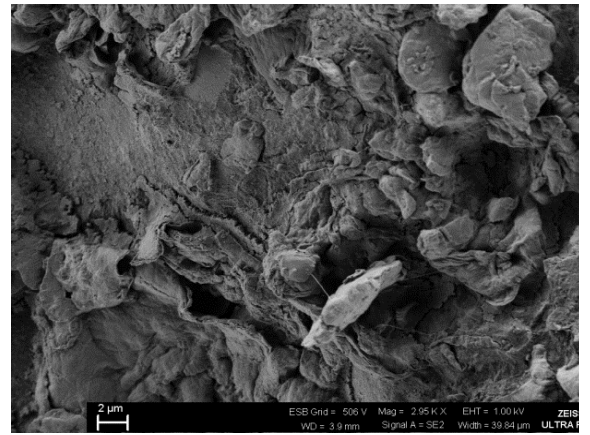
(a)



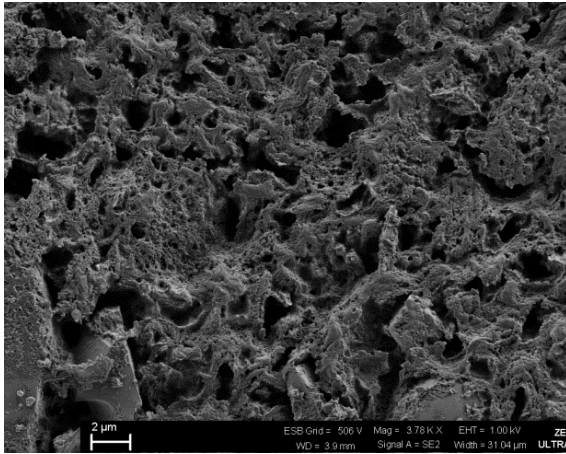
(b)



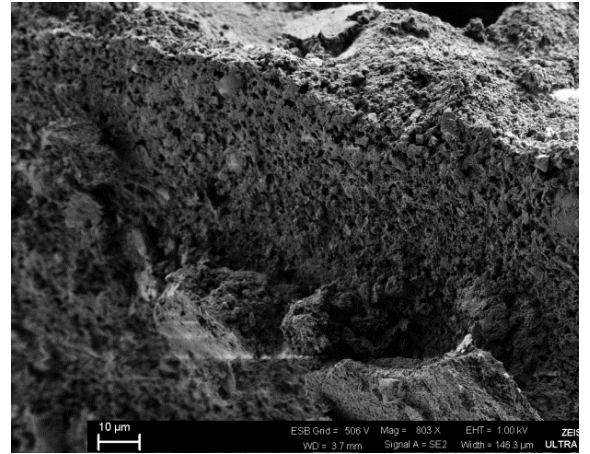
(c)



(d)



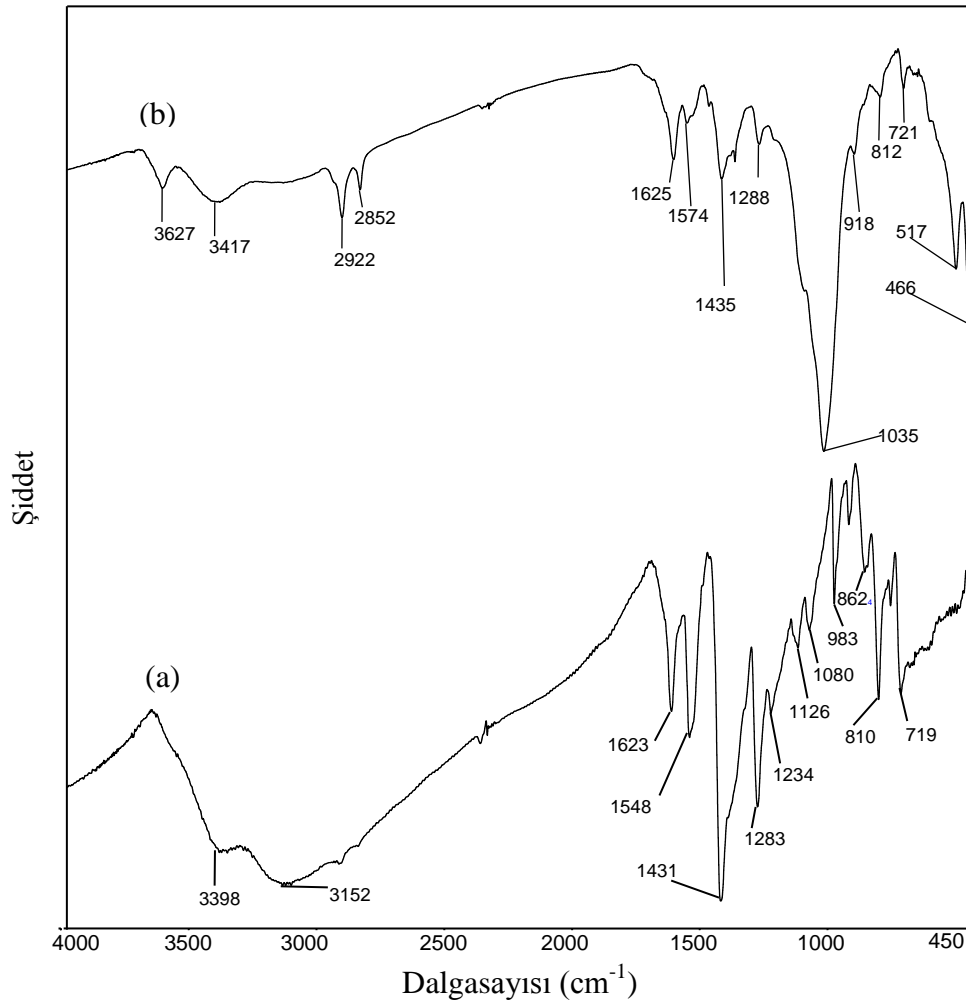
(e)



(f)

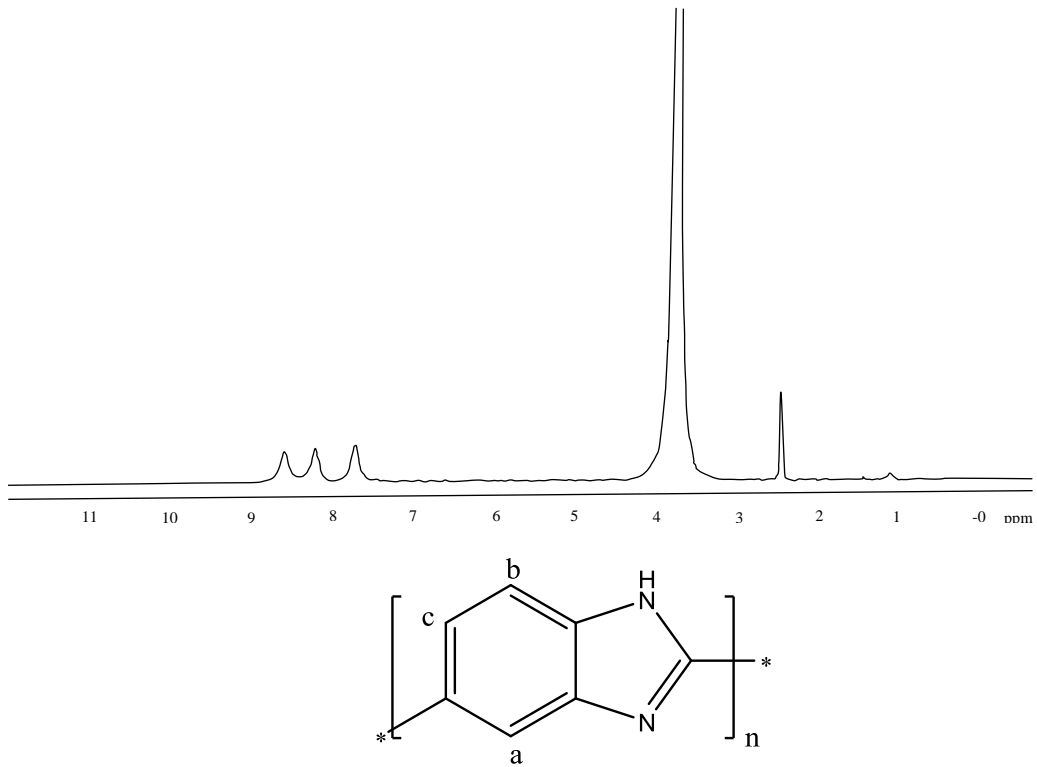
Şekil 4.5. Numunelerin SEM görüntüleri, (a) ham ABPBI, (b) mMMT, (c, d, e, f) % 10 mMMT içeren aralanmış tabakalı nanokompozit.

Şekil 4.6.'da numunelerin IR spektrometresi görülmektedir. N-H, C=N ve C=C gruplarının gerilme titreşimlerinden dolayı ABPBI filmi sırasıyla 3398 cm^{-1} , 1623 cm^{-1} ve 1548 cm^{-1} 'de karakteristik absorpsiyon pikleri vermiştir. Benzimidazol gruplarının varlığı 1431 cm^{-1} 'de benzimidazol halkasında meydana gelen alan dışı deformasyona ait pikle kesinleşmiştir. 1283 cm^{-1} 'de görülen pik ABPBI yapısındaki imidazol halkasının genişleme modundan kaynaklanmıştır. mMMT/ABPBI'nın FT-IR spektrumunda 3627 cm^{-1} 'deki bant Al-OH'daki -OH'dan kaynaklanan absorpsiyon pikidir. 2922 cm^{-1} 'deki pik HDTMA'da bulunan C-H alifatik gruplarının gerilme titreşim pikidir. 1035 cm^{-1} 'deki pik karakteristik SiO titreşimine aittir. Ayrıca $400-600\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ki kompozite ait pikler, Si-O ve Al-O'nun eğilme titreşimlerini temsil etmektedir. 3417 cm^{-1} 'deki pik imidazole ait izole N-H grubunun gerilme titreşimini göstermektedir. 1625 ve 1574 cm^{-1} 'deki iki absorpsiyon piki N-H parçalanmasının ispatı niteliğindedir.



Şekil 4.6. FTIR spektrumları, (a) ham ABPBI, (b) % 10 mMMT içeren aralanmış tabakalı nanokompozit.

ABPBI'daki fonksiyonel grupların varlığı ve kimyasal yapısı, proton NMR spektrumu incelenerek tespit edilmiştir. Sentezlenmiş ABPBI'nın, ^1H NMR spektrumunda (Şekil 4.7.) her bir protonda gözlenen kimyasal kayma (δ ,ppm) ve integral alan değerleri verilmiştir. Bu değerler kullanılarak yapıda ki fonksiyonel grupların varlığı tespit edilmiş ve birim oranları hesaplanmıştır.



Şekil 4.7. ABPBI'nin DMSO'daki ^1H NMR Spektrumu (300MHz).

ABPBI'nin ^1H NMR spektrumu (δ ,ppm); benzimidazol halkasındaki, Hc 7.7 ppm 1H değerinde geniş bir singlet, Hb 8.2 ppm ve Ha 8.6 ppm 1H değerinde geniş bir singlet şeklinde gözlenmiştir. Spektroskopik veriler ABPBI yapısını desteklemiştir.

4.2. Adsorpsiyon Eş-sıcaklık Denklemleri ve Parametreleri

Langmuir ve Freundlich eş-sıcaklık denklemleri kullanılarak denge verileri analizlenmiş ve her bir denkleme ait karakteristik katsayılar tanımlanmıştır (Langmuir, 1918; Freundlich, 1906). Langmuir modelinin doğrusal haline uyan veri aşağıda ifade edilmektedir (Langmuir, 1918) "E.4.2".

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/K_L q_m \quad (\text{E.4.2})$$

Burada C_e , fosfatın mg/L cinsinden denge derişimi ve q_e , mg cinsinden fosfat tutan ABPBI'nin (g) birim başına miktarıdır. q_m ve K_L sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve denge sabiti (L/g) ile ilgili Langmuir sabitleridir. C_e/q_e karşılık çizilen C_e doğrusal grafiği q_m (mg/g) ve K_L (L/mg) değerlerini tespit etmek için kullanılmıştır.

Langmuir ve Freundlich eş-sıcaklık denklemlerinden elde edilen katsayılar Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Denklemlerden elde edilen regresyon katsayıları (R^2)

0,94'den daha büyüktür. Polimer üzerinde fosfat adsorpsiyonu ile ilgili sadece birkaç çalışma mevcuttur (Akkas-Kavaklı, 2010).

Çizelge 4.1. ABPBI üzerine fosfat adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich eş-sıcaklık denklemi parametreleri.

Langmuir sabitleri			Freundlich sabitleri		
q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
(mg/g)	(L/mg)			(mg/g)	
87,90	0,025	0,986	2,13	7,05	0,945

25 °C'de ABPBI üzerine fosfat adsorpsiyonu için 87,90 mg/g olarak hesaplanan Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi önceki çalışmalarda kaydedilenlerle kıyaslanmıştır. Örneğin, Kavaklı ve arkadaşları fosfatın dimetilaminoetilmetakrilat aşılması yapılmış polietilen/polipropilen örneğinde tutunmasına ait q_m değerini 63 mg/g olarak bulmuşlardır (Akkas-Kavaklı, 2010). Bu çalışmada Langmuir denkleminde hesaplanan en yüksek adsorpsiyon kapasitesi, literatürde farklı adsorbanlar için kaydedilen değerlerden oldukça yüksektir. Örnek olarak $ZnCl_2$ -aktif karbonun Langmuir denklemine göre fosfat tutma kapasitesi 5,1 mg/g'dır (Namasivayam ve Sangeetha, 2004). Hamdi ve Srasra tarafından 70 °C'de kaolinit kili, smektit kili ve zeolitinin Langmuir adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 38,46, 42,19 ve 52,91 mg/g olarak gözlemlenmiştir (Hamdi ve Srasra, 2012). Rodrigues ve Silva (Rodrigues ve Caetano Pinto da Silva, 2010) niyobyum oksitin tek tabaka fosfat adsorpsiyon kapasitesini 15 mg/g olarak bulmuşlardır. Al-bentonit, Fe-bentonit ve Fe-Al-bentonit tarafından fosfatın alıkonulmasına ait tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 12,7, 11,2 ve 10,5 mg/g olarak bulunmuştur (Yan vd., 2010). Ye ve arkadaşları doğal paligorskitin Langmuir denklemine göre fosfat alıkoyma kapasitesini 3,7 mg/g olarak bulmuşlardır (Ye, 2006).

Adsorpsiyon denge verileri aşağıda denklemi verilen Freundlich denklemine de uygulanmıştır. Burada K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddeti ile ilgili Freundlich sabitleridir. $\log q_e$ 'ye karşı çizilen $\log C_e$ grafiği, n ve K_F (mg/g) değerlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Bu izoterm modelinde K_F adsorpsiyon

modeli ile ilgili olup, n adsorpsiyon şiddetinin bir ölçüsüdür (Al-Degs vd., 2006 ; Hameed vd., 2007). $n > 1$ durumu adsorpsiyonun yüksek derişimlerde verimli olduğunu ifade ederken; $n \gg 1$ olması adsorpsiyon şiddetinin çalışılan tüm derişim aralıklarında elverişli olduğu anlamına gelmektedir (Eren vd., 2011; Hameed vd., 2007). ABPBI için 2,13 olarak bulunan n değeri adsorpsiyon şiddetinin yüksek derişimlerde elverişli olduğunu ifade etmektedir.

4.3. Fosfat Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorban davranışını anlayıp adsorpsiyon sürecine ait kontrol mekanizması geliştirebilmek ve deneysel verileri test etmek için çeşitli kinetik modeller mevcuttur. Bu çalışmada adsorpsiyon verileri yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modeli olmak üzere üç kinetik model kullanılarak analiz edilmiştir.

Yalancı-birinci derece kinetik modeli Lagergren tarafından önerilmiştir (Lagergren, 1898). Lagergrenin birinci derece modeli şu şekilde ifade edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303)t \quad (\text{E.4.3})$$

Burada q_e ve q_t , sırasıyla denge ve t anında ABPBI üzerinde adsorplanan fosfat miktarı (mmol/g), k_1 hız sabitidir (dk^{-1}). Hız sabiti k_1 , $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen doğrusal grafiğın eğiminden elde edilmiştir.

Adsorpsiyon verileri de Ho ve McKay tarafından (Ho ve McKay, 1999) tanımlanan yalancı ikinci derece eşitliğine göre analiz edilmiştir.

$$t/q_t = (1/h) + (1/q_e)t \quad (\text{E.4.4})$$

ve adsorpsiyonun başlangıç hızı olan h

$$h = k_2 q_e^2 \quad (\text{E.4.5})$$

Burada k_2 yalancı ikinci derece adsorpsiyonun hız sabiti, h adsorpsiyonun başlangıç hızıdır (mmol/g dk). İkinci derece kinetik kullanılabilir olursa; t/q_t 'nin t 'ye karşı grafiği "E.4.4" q_e , h ve k_2 sabitlerinin hesaplanabileceği doğrusal bir sonuç vermelidir.

Farklı başlangıç fosfat derişimlerinde 25 °C'de, yalancı-birinci ve yalancı ikinci derece denklemlerine göre elde edilen kinetik parametreler Çizelge 4.2'de listelenmiştir. Birinci derece denklemin korelasyon sabitinin ikinci derecede hesaplanan sabitten daha küçük olduğu görülmüştür. Bu bulgular ABPBI tarafından fosfat tutunma kinetiğinin ikinci derece eşitlikle daha iyi açıklandığını göstermiştir. Çizelge 4.2.'de gösterildiği gibi başlangıç fosfat derişiminin 25 mg/L'den 500 mg/L'ye artmasıyla polimer üzerine

fosfat adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece hız sabitinin $3,6 \times 10^{-2}$ g/mg.dk'dan $0,60 \times 10^{-2}$ g/mg.dk'ya gerilediği görülmüştür. Düşük derişimlerde, adsorpsiyon ortamında yer alan fosfat iyonları bağlanma noktaları ile etkileşebilir ve bu durum daha yüksek hız sabitine sebep olur. Yüksek derişimlerde adsorpsiyon alanlarının fazla dolgunluğundan dolayı polimerin fosfat adsorbe etme hızı azalma eğilimindedir.

Çizelge 4.2. ABPBI üzerine fosfat adsorpsiyonu için kinetik parametreler. Deney koşulları: Temas süresi 240 dk, başlangıç pH=5, [Adsorban]=1 g/L.

Yalancı-birinci derece			Yalancı-ikinci derece			Partikül içi difüzyon		
model			model			model		
C_0	k_1	R_1^2	R_2^2	$q_{e,cal}$	$k_2 \times 10^{-2}$	k_i	C	R_i^2
(mg/L)	(dk ⁻¹)			(mg/g)	(g/mg dk)	(mg/g dk ^{1/2})	(mg/g)	
25	0,005	0,719	0,999	20	3,6	0,18	17,5	0,946
500	0,001	0,919	0,999	471,6	0,6	0,60	461,7	0,841

Adsorpsiyon sistemlerinde hız azaltan basamak olan ve Weber ve Morris tarafından açıklanan partikül içi difüzyon olasılığı yaklaşımı kullanılmıştır (Weber ve Morris, 1963). Bu eşitlik şu şekilde tanımlanabilir “E.4.6”

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (E.4.6)$$

q_t , t anında adsorplanan fosfat miktarı (mg/g) ve k_i (mg/g dk^{1/2}) partikül içi difüzyon hız sabiti ve C doğrunun y eksenini kestiği nokta.

q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ eğrisinin eğiminden hesaplanan k_i ve C değerleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Partikül içi difüzyon modelinin korelasyon sabitinin yalancı-ikinci derecede hesaplanan sabitten daha küçük olduğu görülmüştür. Çizelge 4.2.'de verildiği gibi başlangıç fosfat derişimi 25 mg/L'den 500 mg/L'ye arttığında k_i değerinin 0,18'den 0,60 mg/gdk^{1/2}'ye arttığı anlaşılmıştır. q_t 'ye karşı çizilen $t^{1/2}$ grafiği doğrusal olduğunda ve sıfır noktasından geçtiğinde partikül içi difüzyon tek hız azaltan basamaktır (Al-Ghouti vd., 2005; Eren ve Afsin, 2009).

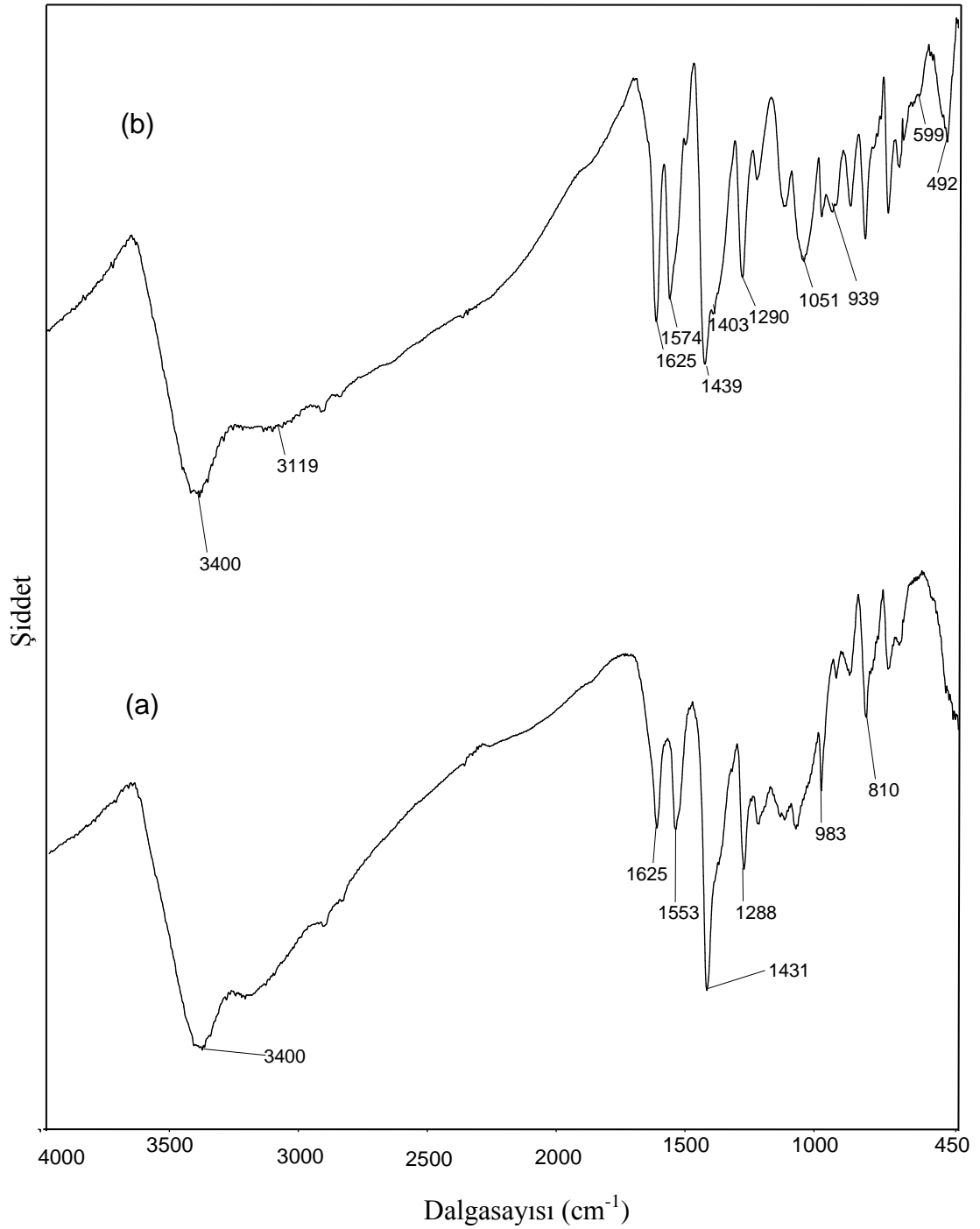
Regresyon doğrusal fakat doğru $y, x=0$ noktasından geçmemektedir (Çizelge 4.2.'deki doğrunun y eksenini kestiği nokta değerleri gereğince). Bu, adsorpsiyonun partikül içi difüzyonu sağladığını fakat bunun kendi başına hız kontrol basamağı olmadığını ortaya koymuştur. Başka kinetik modeller de adsorpsiyon hızını kontrol edebilir. Doğrunun y eksenini kestiği noktanın 17,52'den 461,72 mg/g'a artması, başlangıç fosfat derişimiyle birlikte sınır tabaka kalınlığında hissedilir bir şekilde arttığını göstermiştir. Doğrunun y eksenini kestiği nokta değerleri (Çizelge 4.2.'deki C değerleridir) çeper tabaka kalınlığı hakkında fikir vermektedir. Buna göre kesim noktası ne kadar büyük olursa, çeper tabaka kalınlığı etkisi de o kadar etkili olmaktadır. C değerindeki herhangi bir artış çeper tabakasına tutunmuş çözeltinin uzaklaşmasını göstermiştir. Çizelge 4.2.'deki değerlerden artan derişim ile C değerlerinin arttığı anlaşılmıştır. Partikül içi difüzyon kinetik modelinden sapmalar esasında yüksek başlangıç fosfat derişiminde gözlemlenmiştir (Çizelge 4.2.).

Bu sapmaların derişimin yoğun olmasından dolayı fosfat-fosfat ve/veya adsorplanan-adsorplayan çiftleri arasındaki hareketlenmelerden kaynaklandığı söylenebilir.

4.4. Fosfatın ABPBI Üzerinde Adsorpsiyon Mekanizması

ABPBI 3400 cm^{-1} (N-H gerilme), 1625 cm^{-1} (C=N gerilme), 1553 cm^{-1} (C=C halka gerilmesi) karakteristik absorpsiyon pikleri göstermiştir (Şekil 4.8.).

Benzimidazol gruplarının varlığı 1431 cm^{-1} 'deki benzimidazol halkalarının bozunmasından kaynaklanan piklerden anlaşılmıştır. 1431 cm^{-1} 'deki pik düzlemsel halka bozulmasına atfedilmiştir. 1288 cm^{-1} piki ABPBI'daki imidazol halkalarının genişleme modunu belirtmiştir. ABPBI'nın fosfat adsorplamış spektrumunda (Şekil 4.8.) ek olarak $1051, 939, 599, 492\text{ cm}^{-1}$ 'de fosfat gruplarının farklı biçimlenmelerine karşılık gelen dört farklı titreşim piki gözlemlenmiştir. 983 cm^{-1} 'deki pik genişlemiş ve 1051 cm^{-1} olarak gözlemlenmiştir. 1051 cm^{-1} 'deki genişlemiş pik fosfat grupları ve polimer arasındaki etkileşime işaret etmiştir (Zheng vd., 2012b; Arai ve Sparks, 2001).

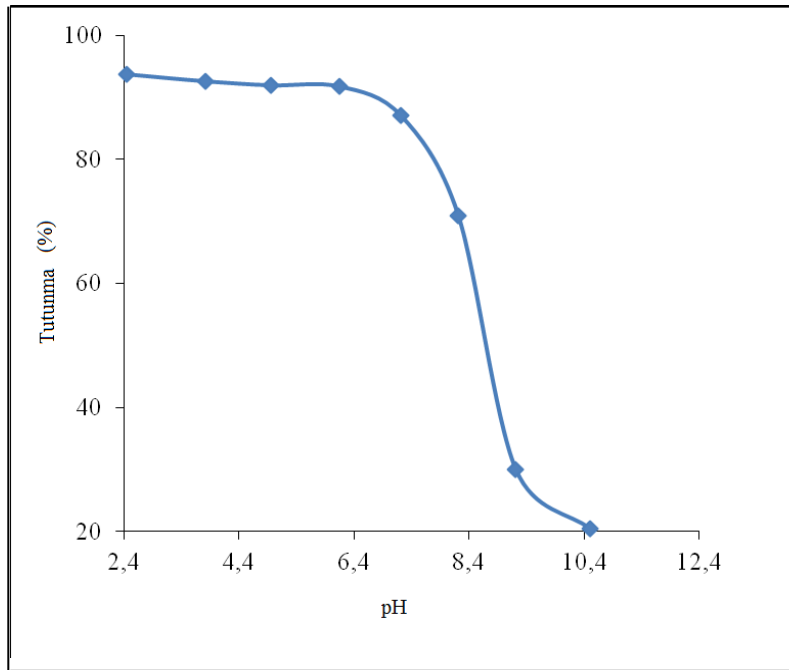


Şekil 4.8. ABPBI IR spektrumu (a) ham ABPBI (b) ABPBI üzerinde fosfat adsorpsiyonu.

Fosfat adsorplamış ABPBI'nın 1403 cm^{-1} 'deki omuz pikinin yanında $3300\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ 'de verdiği geniş absorpsiyon pikleri, protonlanmış $\text{C}=\text{N}^+\text{H}$ grubuna ait sırasıyla N^+H ve $\text{C}=\text{N}$ genişleme titreşimlerine atfedilmiştir. Üstelik fosfat adsorplamış ABPBI 1625 ve 1439 cm^{-1} 'de ABPBI'dan daha şiddetli pik sergilemiştir. Bu sonuçlar fosfat

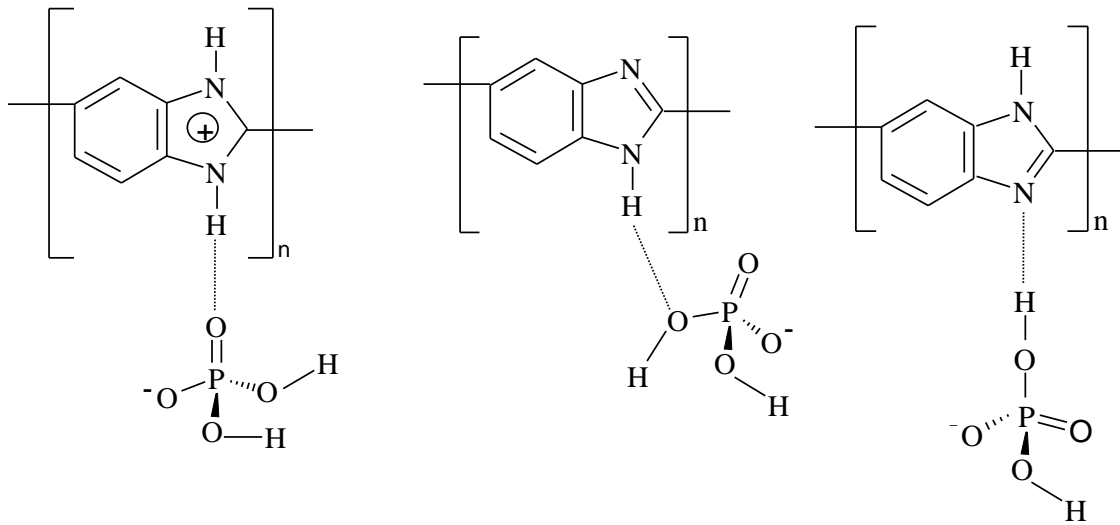
adsorplamış ABPBI'nın yukarıda belirtildiği üzere polimerin tüm adsorpsiyon sürecinde önemli bir rolü olan güçlü hidrojen bağlarına sahip olduğunu kanıtlamıştır.

Fosfat çözeltisinin pH'sına bağlı olarak tek dişli $H_2PO_4^-$, iki dişli HPO_4^{2-} ve üç dişli PO_4^{3-} gibi farklı iyonik türler oluşturabilir ($pK_1=2,15$, $pK_2=7,20$, $pK_3=12,33$). Şekil 4.9.'da farklı pH değerlerinde ABPBI üzerine tutunan toplam fosfat miktarı gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Fosfatın (25 mg/L) ABPBI (1 g/L) üzerindeki adsorpsiyonuna pH etkisi.

pH 3,0'da adsorpsiyon kapasitesi kaydadeğer bir şekilde pH 4,5-6,0 aralığından yüksektir. Takip eden fosfat adsorpsiyon çalışmalarında çözelti pH'sı 3,1'e ayarlanmıştır. Polibenzimidazoldeki imidazol halkasındaki oynak protona ait pK_a değeri 5,5'e yakındır (Asensio vd., 2010). pH artışıyla beraber ABPBI'nın fosfat alıkoyması azalmıştır. Bu durum imidazol halkasındaki protonlanmış alanların etkisinin azalmasına atfedilmiştir. Fosfat adsorpsiyonu, imidazol halkalarının $H_2PO_4^-$ ve HPO_4^{2-} türlerinden proton alarak protonlanması sonucu gerçekleşmiştir. pH 6,5'in üzerinde öncelikli fosfat türleri imidazol halkasına proton sağlayamayan HPO_4^{2-} şekline dönüşmüştür. Yukarıdaki analizler doğrultusunda ABPBI'nın fosfat tutma mekanizmasında güçlü hidrojen bağlarının baskın olduğu sonucuna ulaşılmıştır. ABPBI üzerinde fosfat tutmasına ait olası mekanizma Şekil 4.10.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. ABPBI üzerinde fosfat adsorpsiyonuna ait olası mekanizma.

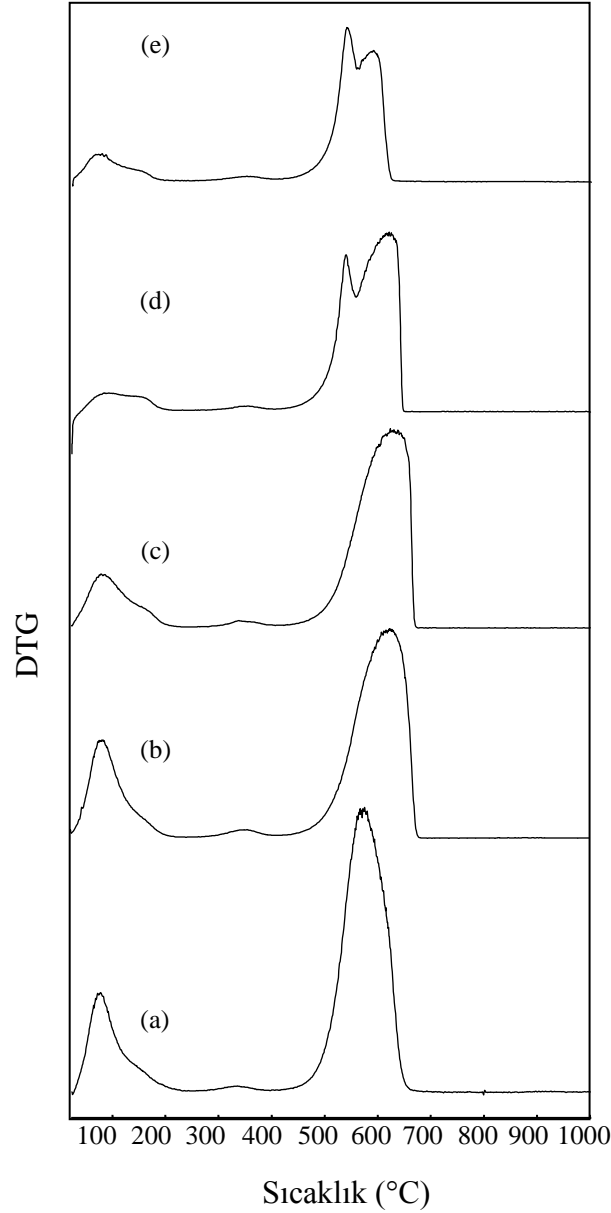
4.5. ABPBI'nın Termal Davranışı Üzerinde PA Etkisi

ABPBI'nın termal kararlılığına fosfat etkisini daha iyi anlamak için ham ABPBI ve farklı oranlarda (kütlece % 5-20) fosforik asit katkılanmış ABPBI (PA-ABPBI) kompozitleri de DTG ile analiz edilmiştir. Hava atmosferinde ve 10 °C/dk ısıtma hızında ABPBI ve PA-ABPBI'ya ait DTG eğrileri Şekil 4.11.'de gösterilmiş ve ilgili veriler Çizelge 4.3.'de verilmiştir. Isısal bozunmanın farklı kütle kaybı yüzdeleri iki veya üç aşamada oluştuğu görülmüştür (Çizelge 4.3.).

Ham ABPBI'nın (Şekil 4.11a) ısısal oksidasyon bozunma süreci iki basamaktır. İlk olarak 50-200 °C arasında meydana gelen kütle kaybı ABPBI'da adsorplanan sudan kaynaklanmıştır. 200-700 °C arasındaki kütle kaybı ise ABPBI'nın ısısal bozunmasına karşılık gelmiştir (Asensio vd., 2004a; Di vd., 2012).

Şekil 4.11.'de görüldüğü gibi PA-ABPBI'nın ısısal davranışı ABPBI'dan farklıdır. 110 °C civarındaki kütle kaybı adsorbe olmuş suyun uzaklaşmasına karşılık gelmiştir. 400 °C'den 700 °C'e doğru gözlemlenen ikinci kütle kaybı fosforik asitin pirofosforik oluşturduğu kondenzasyon reaksiyonu olarak yorumlanmıştır (Bozkurt ve Meyer, 2001). 600 °C'de başlayan son adım pirofosforik asitin polifosforik asit oluşturması için devam eden su çıkışı ve ABPBI ana zincirinin indirgenmesi ile bağdaştırılmıştır. % 10 miktarındaki doyum sonucunda tüm termogramlar yaklaşık olarak benzerlik sergilemiştir. % 10'dan daha yüksek doyum oranlarında 410 ve 570 °C aralığında yeni kütle kaybı adımları gözlemlenmiştir. Bu kütle kaybıyla beraber yaklaşık

540 °C’de DTG’de bir pik gözlenmiştir. Katkılama miktarının % 15’den % 20’ye artış göstermesi ile 540 °C’deki bu pikin şiddeti de artmıştır. % 5 PA eklemesi ile ABPBI’nın T_{max} değeri 555 °C’den 568 °C’ye çıkmıştır (Şekil 4.11b). ABPBI matriksine % 10, 15 ve 20 oranında PA eklendiğinde ölçülen T_{max} değerleri sırasıyla 599, 575 ve 569 °C olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.11c-e).



Şekil 4.11. DTG eğrileri, (a) ham ABPBI, (b) % 5’lik PA/ABPBI, (c) % 10’luk PA/ABPBI, (d) % 15’lik PA/ABPBI ve (e) % 20’lik PA/ABPBI.

Isısal geçişlerin oluşumu hakkında daha fazla bilgi edinmek için DTA yöntemi durgun hava atmosferinde çalışılmıştır. DTA verileri Çizelge 4.3.'de sunulmaktadır. ABPBI'ya fosfat eklendiğinde spektrumunda 60 ve 230 °C sıcaklık değerlerinde görülen geniş endotermik pikler ABPBI'nın yüzeyinde adsorplanan suyun uzaklaşması, ABPBI matriksinden bağ suyunun ayrılması ve daha sonra fosfat gruplarının sırasıyla önce pirofosforik asit ve daha sonra polifosforik asit vermek üzere kondenzasyonu olarak tanımlanabilir. ABPBI'da 555 °C'de gözlemlenen ekzotermik pik % 5, 10, 15, 20 ağırlığında PA eklenmesi sonucunda sırasıyla 568, 599, 575 ve 569 °C'de gözlemlenmiştir.

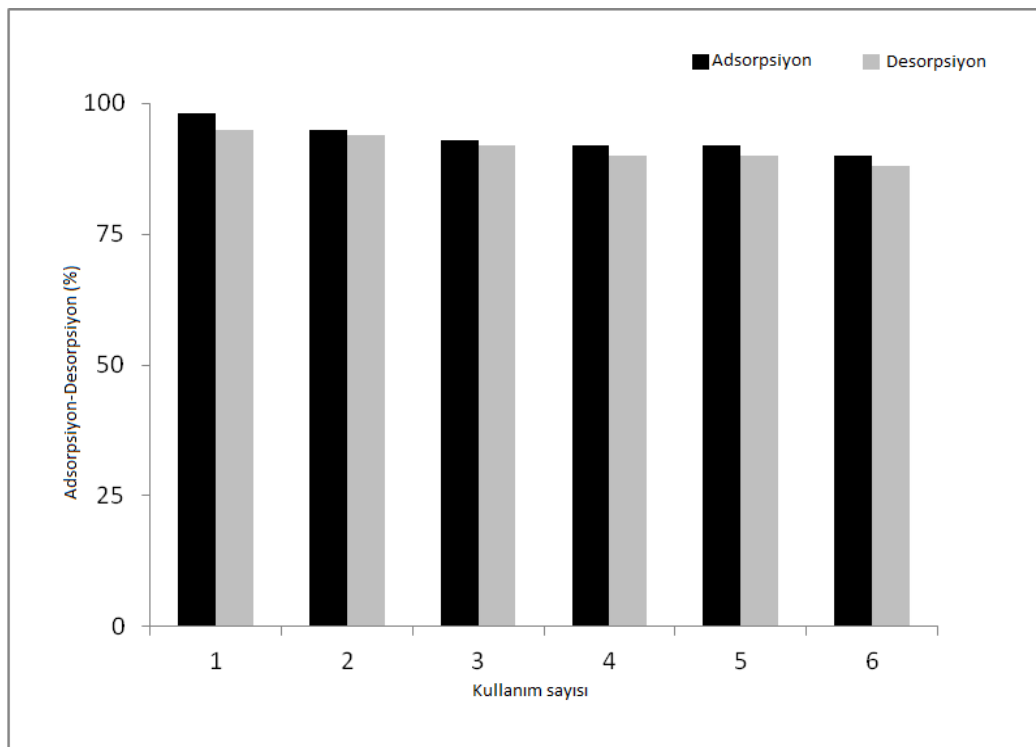
Çizelge 4.3. ABPBI'nın TG/DTA özellikleri ve çeşitli miktarlarda fosforik asit katkılı ABPBI.

Materyal	Termal Bozunma Adımı	T _{başlangıç} (°C)	T _{bitiş} (°C)	Kütle (%)	DTA Özellikleri	Artık ^a
Ham ABPBI	I	61	140	14,69	Endotermik	1,6
	II	410	670	77,04	Ekzotermik	
Kütlece % 5 PA/ABPBI	I	69	180	17,2	Endotermik	2,1
	II	410	690	69,2	Ekzotermik	
Kütlece % 10 PA/ABPBI	I	64	230	13,3	Endotermik	2,3
	II	430	690	31	Ekzotermik	
Kütlece % 15 PA/ABPBI	I	64	230	6,0	Endotermik	2,4
	II	410	581	28,8	Ekzotermik	
	III	590	655	28,5	Ekzotermik	
Kütlece % 20 PA/ABPBI	I	59	180	6,7	Endotermik	2,6
	II	410	570	25,6	Ekzotermik	
	III	570	630	17,5	Ekzotermik	

^ayüklenen PA kütlesi çıkartıldı.

4.6. ABPBI'nın Yeniden Kullanılabilirliği

Adsorpsiyon sürecinin ekonomik boyutu düşünüldüğünde adsorpsiyon çalışmalarında desorpsiyon süreci önemli bir aşamadır. Bu çalışmada adsorbanın desorpsiyon verimliliği farklı derişimlerde Na_2CO_3 (0,1-1 M) çözeltileri kullanılarak kontrol edilmiştir. 1 M Na_2CO_3 ile adsorplanan fosfatın yaklaşık olarak % 99,2'si desorbe olmuştur ve böylece yenilenen ABPBI tekrar kullanılmıştır. 1M Na_2CO_3 kullanılarak adsorpsiyon desorpsiyon döngüsü 6 defa tekrarlanmış ve sonuçlar Şekil 4.12.'de sunulmuştur.

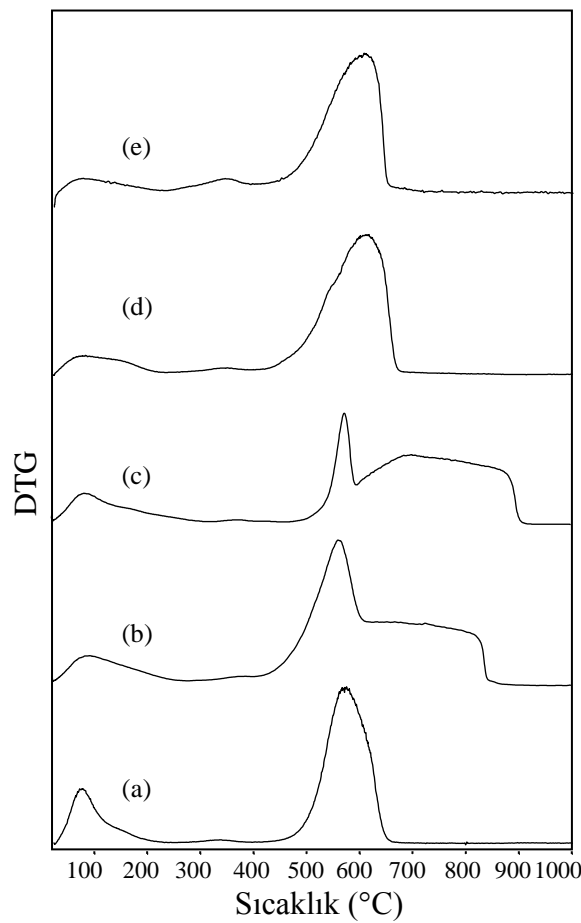


Şekil 4.12. ABPBI üzerinde fosfat iyonlarının adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü. Deneş koşulları: Adsorban miktarı 1 g/L, fosfat derişimi= 10^{-3} M, temas süresi 2 saat, T = 25 °C.

Tekrar kullanımla beraber adsorpsiyon kapasitesinde hafif bir düşüş olmasına rağmen (% 99,6'dan % 90,2' ye) kullanılan adsorban yine de yüksek tutma kapasitesini korumuştur. Bu nedenle adsorban çoklu döngülerde kullanılabilir. Adsorbanın 1 M Na_2CO_3 ile yeniden kullanılabilir hale getirilmesi ABPBI kullanılarak yürütölen adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün geri dönüşümlü bir süreç olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlar fosfat giderimi için ABPBI'nın yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

4.7. mMMT/ABPBI Nanokompozit Termal Bozunma Davranışı

Ham ABPBI ve kütlece % 5, 10, 15 ve 25 mMMT içeren örneklerin ısısal özellikleri hava atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızında DTG kullanılarak incelenmiştir (Şekil 4.13.). ABPBI'nın bozunması diğer araştırmacıların ABPBI için bulduğu sonuçlarla uyumlu olarak iki aşamada gerçekleşmiştir (Asensio vd., 2004b; Zheng vd., 2012a). 195 °C'nin altında gözlemlenen ilk ısısal bozunma basamağı adsorbe suyun serbest kalması olarak yorumlanırken 461-666 °C arasında oluşan ikinci basamak ise organik maddenin yapısal değişimini göstermektedir.



Şekil 4.13. ABPBI ve nanokompozitlerin DTG eğrileri, (a) ham ABPBI, (b) % 5 mMMT/ABPBI, (c) % 10 mMMT/ABPBI, (d) % 15 mMMT/ABPBI, (e) % 25 mMMT/ABPBI.

mMMT/ABPBI nanokompozitinde ilk kütle kaybı yaklaşık 60-300 °C aralığında tabakalar arası fiziksel adsorbe suyun buharlaşması, montmorillonit tabakasının hidroksit kaybetmesi ve HDTMA'nın alkil zincirlerinin bozunması sonucu

gözlemlenmiştir (Bozkurt ve Meyer, 2001). İkinci aşama kütle kaybı ABPBI zincir yapısının bozunması ve karbon atıklarının olduğu aşama olan 300-700 °C aralığıdır.

ABPBI'nın $T_{başlangıç}$ değeri 465 °C olarak bulunmuştur. Nanokompozitteki mMMT oranı % 5, 10, 15, 25 oranında arttığında $T_{başlangıç}$ değerleri de beklenmedik bir şekilde sırasıyla 400, 407, 412, 431 °C'ye düşmüştür. Buradan HDTMA'nın Hofmann eliminasyonuna göre veya amonyumdaki karşıt iyonlarının atağı sonucu bozunmaya başladığı sonucuna varılmıştır (Zhao vd., 2005).

Aminler veya asidik protonlar gibi bozunma ürünleri ABPBI'nın rastgele zincir kesme reaksiyonunu hızlandırmıştır. Ayrıca bu sonuç Mg ve/veya Al gibi tabakalar arası katyonların ABPBI'nın ısıl bozunmasını kolaylaştırdığına da atfedilebilir. Ham ABPBI ve % 5, 10, 15, 25 mMMT/ABPBI nanokompozitlerinin maksimum bozunma sıcaklıkları, T_{max} , sırasıyla 567, 571, 549, 603 ve 598 °C olarak tespit edilmiştir. 900 °C'de mMMT/ABPBI için karbon kalıntı ürünü ABPBI için % 1,5'den % 5,6'ya artmıştır (mMMT için karbon kalıntısı 900 °C'de toplanmıştır). Karbon kalıntı artışı, mMMT tabakalarının kütle transfer engeli gibi davrandığı için ısıl bozunma sırasında oluşan ve buharlaşabilen bozunma ürünlerinin azaldığını göstermiştir.

Ham ABPBI, % 5'lik ve % 10'luk mMMT içeren nanokompozitin (pulcuklanmış ve aralanmış tabakalı örneklerin) termooksidatif bozunmalarına ait aktivasyon enerjileri hava ortamında 5, 10, 20, 30 ve 40 °C/dk farklı ısıtma hızlarındaki TG verileri kullanılarak Kissinger yöntemiyle hesaplanmıştır (Kissinger, 1957). ABPBI ve mMMT/ABPBI kompozitlerinin aktivasyon enerjileri farklı ısıtma hızlarında E.4.7'ye göre çizilen $\ln(\beta/T_{max}^2)$ 'ye $1/T_{max}$ grafiğinden bulunmuştur.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \left\{\ln\frac{AR}{E_a}\right\} - \frac{E_a}{RT_{max}} \quad (E.4.7.)$$

Yukarıdaki eşitlikte A frekans faktörü, E_a indirgenme reaksiyonunda gözlemlenen aktivasyon enerjisi, R evrensel gaz sabiti, β ısıtma hızıdır. Aktivasyon enerjisi farklı ısıtma hızları için en yüksek bozunmanın olduğu sıcaklık değeri olan T_{max} 'da kütle kaybı yüzdesi sabit varsayılarak hesaplanmıştır. Bu yöntemle hesaplanan E_a değerleri Çizelge 4.4.'de verilmiştir. Bu değerler ABPBI için önceki çalışmalarda hesaplanan aktivasyon enerjisi aralığıyla paraleldir (Asensio vd., 2004a; Asensio vd., 2002). Hava atmosferinde kütlece % 5 ve % 10 oranında mMMT eklenmesi ile ABPBI'nın E_a değeri 77,7'den 287,4 kJ/mol'e artmıştır.

Çizelge 4.4. ABPBI ve mMMT/ABPBI numunelerinin T_{max} ve aktivasyon enerji değerleri.

mMMT içeriği (% kütlece)	T_{max} (°C)	β (°C/min)					E_a (kJ/mol)	R^2
		5	10	20	30	40		
-	T_{max} (°C)	567	620	680	720	736	62,6	0,995
5	T_{max} (°C)	455	471	522	540	556	77,7	0,936
10	T_{max} (°C)	549	561	572	576	592	287,7	0,955

5. SONUÇLAR

Günümüzde fosfatın sudan ve atık sulardan kazanımı kadar giderimi de önemli bir konudur. Fosfatın ABPBI üzerinde adsorpsiyon davranışının incelenmesi için adsorpsiyon deneyleri batch yöntemiyle yapılmıştır. H_3PO_4 ve $H_2PO_4^-$ gibi fosfat türleri içeren sulu ortamlardan fosfat giderimi için ABPBI'nın umut vaat eden adsorban olabileceği sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları ABPBI üzerine fosfat adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich eş-sıcaklık denklemlerine uyduğunu göstermiştir. Kinetik veriler yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik eşitliklerine göre düzenlenmiştir. Yalancı ikinci derece kinetik modelin, adsorpsiyon hızının kontrolünde film difüzyonunun yanında kemisorpsiyon ve fizisorpsiyonun esas etmen olduğunu göstermek sureti ile kinetik hızı açıkladığı görülmüştür. -N grupları ve fosfat türleri arasındaki güçlü hidrojen bağları ve iyonik etkileşim fosfat gideriminin en belirgin sürecidir. Fizikokimyasal adsorpsiyon, Coulomb çekimi ve hidrojen bağı sayesinde fosfat gideriminde baskın bir metottur.

Hazırlanan nanokompozitlerin yapısını aydınlatmak için ABPBI'nın ve ham MMT'nin XRD spektrumları karşılaştırılmıştır. Nanokompozitlerin XRD verilerinde artan mMMT miktarıyla doğru orantılı olarak mMMT'nin bazal piki genişlemiş ve şiddeti azalarak daha düşük 2θ değerinde gözlenmiştir. Bu sonuç nanokompozit yapısının ABPBI zincirleri ile mMMT'nin silika tabakasındaki alanlarla aralanmış tabakalı yapı oluştuğunu göstermektedir.

Nanokompozitlerin XRD eğrileri, ABPBI'nın mMMT tabakalarının içine girmesinden dolayı mMMT tabakalarının paralel sıralanmasını kaybettiğini ve düşük mMMT miktarlarında kısmen düzensiz hale geldiğini göstermiştir. Az miktarda mMMT eklenmesi durumunda mMMT'nin dağılımında pulcuklanmış yapının baskın mekanizma olduğu gözlenmiştir. mMMT miktarının fazla olduğu durumlarda ABPBI matriksinde mMMT'nin dağılımı bozulmuştur. Çok miktarda mMMT yüklemesinde aralanmış tabakalı yapıya uğramamış mikrokompozit morfolojisi, aralanmış tabakalı nanokompozite rağmen kısmen tercih edilir. Taneli yapının tersine pulsu morfoloji sergileyen nanokompozitin SEM verileri aslında ABPBI'nın mMMT tabakaları arasında aralanmış tabakalı yapıya işaret etmektedir. SEM sonuçlarında görüldüğü üzere mMMT ekleme aşamasında dağılmamış mMMT parçacıkları ABPBI üzerinde aglomerasyon (sıvı içindeki kolloidal parçacıkların küre biçiminde kümeleşmesi şeklinde) olmuşlardır. Nanokompozitin ısısal bozunması üç aşamada ve farklı kütle kaybı yüzdelerinde meydana gelmiştir. Bozunmanın ikinci aşamasında mMMT/ABPBI'nın başlangıç bozunma sıcaklığı ABPBI'nın sıcaklığından daha düşüktür.

Bu sonuçlar organofilik düzenleyici olarak kullanılan HDTMA'nın ABPBI'nın bozunmasını hızlandırdığını ortaya çıkartmıştır. Nanokompozitin TGA eğrilerinin ikinci aşamadaki başlangıç ve bitiş noktası sıcaklıkları yaklaşık 15-20 °C azalmıştır. 800-1000 °C aralığındaki son aşamada mMMT'nin ABPBI'ya ilavesi ile kazanılan termal kararlılık farklıdır.

900 °C'de elde edilen kalıntılarla kompozitin mMMT içeriği arasında doğrudan bir bağlantı vardır. % olarak 5, 10, 15 ve 25'lik mMMT/ABPBI için 900 °C'de karbon kalıntı ürün miktarı % olarak sırasıyla 1,5, 6,6, 16, 17,3 ve 31,6'dır. ABPBI nanokompozitin artan ısısal kararlılığı, düşük oksijen geçirgenliğinden ve kompozitte mMMT'nin pulcuklanmış yapı sonucu oluşan indirgenme ürünlerinin polimer şişmesinin geçirgenliğinden kaynaklanmaktadır.

6. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Reyhan GÜMÜŞ
Doğum Yeri ve Tarih : Eskişehir/20.05.1987

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Uludağ Üniversitesi
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İş Deneyimi

Stajlar : Polikor Boya ve Polyester Macun (BURSA),
Manisa Anadolu Öğretmen Lisesi-Öğretmenlik
Uygulaması
Sertifika : Pedagojik Formasyon Sertifikası

İletişim

Adres : Bahçeli evler mah. Ondokuz mayıs cad. No:45
BİLECİK
Tel : 0538 462 48 48
E-Posta Adresi : reyyhn87@hotmail.com

7. KAYNAKLAR

Akkas-Kavaklı, P., Kavaklı, C. and Guven, O., “Dimethylaminoethylmethacrylate (DMAEMA) grafted polyethylene/polypropylene (PE/PP)”, Preparation of quaternized dimethylaminoethylmethacrylate grafted nonwoven fabric for the removal of phosphate, *Radiation Physics and Chemistry*, 79: 233–237 (2010).

Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., Issa, A.A., Khraisheh, M.A. and Walker, G.M., “Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies”, *Water Research*, 40: 2645-2658 (2006).

Al-Duri, B. and McKay, G., “Basic dye adsorption on carbon using a solid-phase diffusion model”, *The Chemical Engineering Journal*, 38: 23-31 (1988).

Al-Ghouti, M., Khraisheh, M.A.M., Ahmad, M.N.M. and Allen, S., “Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287: 6-13 (2005).

Arai, Y. and Sparks, D.L., “ATR–FTIR Spectroscopic Investigation on Phosphate Adsorption Mechanisms at the Ferrihydrite–Water Interface”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 241: 317–326(2001).

Asensio, J.A., Borrós, S. and Gómez-Romero, P., “Proton-Conducting Polymers Based on Benzimidazoles and Sulfonated Benzimidazoles”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 40: 3703–3710, (2002).

Asensio, J.A., Borrós, S. and Gómez-Romero, P., “Proton-conducting membranes based on poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and phosphoric acid prepared by direct acid casting”, *Journal of Membrane Science*, 241: 89–93 (2004a).

Asensio, J.A., Borrós, S. and Gómez-Romero, P., “Sulfonated poly(2,5-benzimidazole) (SABPBI) impregnated with phosphoric acid as proton conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells”, *Electrochimica Acta*, 49: 4461–4466 (2004b).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Asensio, J.A., Sánchez, E.M. and Gómez-Romero, P., “Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest”, *Chemical Society Reviews*, 39: 3210-3239 (2010).

Atkins P.W., “Adsorpsiyon Derecesi”, Fizikokimya, Yıldız, S., Yılmaz, H. ve Kılıç, E., *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 857-860 (2005)

Bai, H. and Ho, W.S.W., “New sulfonated polybenzimidazole (SPBI) copolymer-based proton-exchange membranes for fuel cells”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40: 260-267 (2009).

Bourbigot, S., Vanderhart, D. L., Gilman, J.W ., Awad, W.H., Davis, R.D., Morgan, A.B. and Wilkie, C.A., “Investigation of Nanodispersion in Polystyrene–Montmorillonite Nanocomposites by Solid-State NMR” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41: 3188-3213 (2003).

Bozkurt, A. and Meyer, W.H. “Proton conducting blends of poly(4-vinylimidazole) with phosphoric acid” , *Solid State Ionics*, 138: 259-265 (2001).

Brinker, C. J., Frye, G.C., Hurd, A.J., and Ashley, C.S., “Fundamentals Of Sol-Gel Dip Coating”, *Thin Solid Films*, 201: 97-108 (1991).

Choi, J., Lee, S., Park, K., Lee, K., Kim, D. and Lee, S., “Investigation of phosphorous removal from wastewater through ion exchange of mesostructure based on inorganic material”, *Desalination*, 266: 281-285 (2011).

Chung, T.S., “A Critical Review of Polybenzimidazoles”, *Journal of Macromolecular Science*, C37(2): 277-301 (1997).

Dai, Y., Guiver, M.D., Robertson, G.P., Kang, Y.S., Lee, K.J. and Jho, J.Y., “Preparation and Characterization of Polysulfones Containing Both Hexafluoroisopropylidene and Trimethylsilyl Groups as Gas Separation Membrane Materials”, *Macromolecules*, 37: 1403-1410 (2004).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Di, S., Yan, L., Han, S., Yue, B., Feng, Q., Xie, L., Chen, J., Zhang, D. and Sun, C., “Enhancing the high-temperature proton conductivity of phosphoric acid doped poly(2,5-benzimidazole) by preblending boron phosphate nanoparticles to the raw materials”, *Journal of Power Sources*, 211: 161-168 (2012).

Diaz, L.A., Abuin, G.C. and Corti, H.R., “Methanol sorption and permeability in Nafion and acid-doped PBI and ABPBI membranes”, *Journal of Membrane Science*, 411–412: 35-44 (2012).

Elzinga, E.J. and Sparks, D.L., “Phosphate adsorption onto hematite: An in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 308: 53–70 (2007).

Eren, E. and Afsin, B., “Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples”, *Journal of Hazardous Materials*, 166: 830-835 (2009).

Eren, E., Gumus, H. and Sarihan, A., “Synthesis, structural characterization and Pb(II) adsorption behavior of K- and H-birnessite samples”, *Desalination*, 279: 75-85 (2011).

Ezel Kozmetik İthalat ve İhracat Sanayi Ticaret Limited Şirketi Dermo Kil, “Kilin Yapısı”, <http://www.edermokil.com/download/KilinYapisi.pdf>, 2006.

Duquesne, S., Jama, C., Le Bras, M., Delobel, R., Recourt, P. and Gloaguen, JM. “Elaboration of EVA-nanoclay systems—characterization, thermal behavior and fire performance”, *Composites Science and Technology*, 63: 1141–1148 (2003).

Fan, J., Tao, T., Zhang, J. and You, G., “Performance evaluation of a modified anaerobic/anoxic/oxic (A2/O) process treating low strength wastewater”, *Desalination*, 249: 822-827 (2009).

Freundlich, H., “Über die adsorption in losungen”, *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, 57: 385-470 (1906).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Ghosh, S., Sannigrahi, A., Maity, S., and Jana, T., “Role of Clays Structures on the Polybenzimidazole Nanocomposites: Potential Membranes for the Use in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell”, *American Chemical Society The Journal of Physical chemistry*, 115: 11474–11483 (2011).

Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., Pollet, E., Lepoittevin, B., Alexandre, M., et al. “Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion”, *Polymer*, 44: 2271–2279 (2003).

Grimshaw, R.W., “The chemistry and physics of clays”, *Tech Books*, 4012: 232-257, 446-449, 968-979 (1971).

Hamdi, N. and Srasra, E., “Removal of phosphate ions from aqueous solution using Tunisian clays minerals and synthetic zeolite”, *Journal of Environmental Sciences*, 24(4): 617–623 (2012).

Hameed, B.H., Ahmad, A.L. and Latif, K.N.A., “Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust”, *Dyes Pigments*, 75: 143-149 (2007).

Ho, Y.S. and McKay, G., “Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash”, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 34: 1179–1204 (1999).

Karakuş, S., “Polivinil Klorid/Bentonit Nanokompozitin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” Yüksek lisans tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2006.

Katz, I. and Dosoretz, C.G., “Desalination of domestic wastewater effluents: phosphate removal as pretreatment”, *Desalination*, 222: 230-242 (2008).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Khayet, M. and Garcia-Payo, M.C., “X-Ray diffraction study of polyethersulfone polymer, flat-sheet and hollow fibers prepared from the same under different gas-gaps”, *Desalination*, 246: 121–127 (2009).

Kissinger, H.E., *Analytical Chemistry*, 29 (11): 1702–1706 (1957).

Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O., “Synthesis of nylon-6 hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam”, *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry*, 31: 983–986 (1993).

Kumar, A., Gaurav, Malik, A.K., Tewary, D.K. and Singh, B., “A review on development of solid phase microextraction fibers by sol–gel methods and their applications”, *Analytica Chimica Acta*, 610: 1-14 (2008).

Kumbharkar, S.C. and Kharul, U.K., “New N-substituted ABPBI: Synthesis and evaluation of gas permeation properties”, *Journal of Membrane Science*, 360: 418–425 (2010).

Kumbharkar, S.C., Islam, M.N., Potrekar, R.A. and Kharul, U.K., “Variation in acid moiety of polybenzimidazoles: Investigation of physico-chemical properties towards their applicability as proton exchange and gas separation membrane materials”, *Polymer*, 50: 1403–1413 (2009).

Kurt, H. ve Arık, F., “Silikatlar (Kayaç Yapan Mineraller)”, Mineraloji, *Atlas Yayın Dağıtım*, İstanbul, 113-176 (2003).

Kuşcu, M., “Kil”, Endüstriyel Kayaçlar ve Mineraller, *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basımevi*, Isparta, 122-128 (2001).

Lagergren, S., “Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe”, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24: 1-39 (1898).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Langmuir, I., “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”, *Journal of the American Chemical Society*, 40: 1361-1403 (1918).

Linlin, M., Mishra, A.K., Kim, N.H. and Lee, J.H., “Poly(2,5-benzimidazole)–silica nanocomposite membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell”, *Journal of Membrane Science*, 411–412: 91-98 (2012).

Lu, N.C. and Liu, J.C., “Removal of phosphate and fluoride from wastewater by a hybrid precipitation–microfiltration process”, *Separation and Purification Technology*, 74: 329-335 (2010).

Maiti, P., Nam, P.H., Okamoto, M., Kotaka, T., Hasegawa, N. and Usuki A., “Influence of crystallization on intercalation, morphology, and mechanical properties of propylene/clay nanocomposites”, *Macromolecules*, 35:2042–2049 (2002).

Mall, I.D., Srivastava, V.C., Kumar, G.V.A. and Mishra, I.M., “Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution”, *Colloids and Surfaces A*, 278: 175-187 (2006).

McKay, G., Otterburn, M.S. and Sweeney, A.G., “The Removal of Clour From Effluent Using Various Adsorbents–Silica Rate Processes”, *Water Research*, 14: 15-20 (1980).

Mishra, A.K., Bose, S., Kuila, T., Kim, N.H. and Lee, J.H., “Silicate-based polymer-nanocomposite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells”, *Progress in Polymer Science*, 7: 842-869 (2012).

Mittal, V., “Polymer Nanocomposites: Synthesis, Microstructure, and Properties”, Optimization of Polymer Nanocomposite Properties, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, 1-19 (2010).

Moon, H. and Lee, W.K., “Intraparticle diffusion in liquid-phase adsorption of phenols with activated carbon in finite batch adsorber”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 96: 162-171 (1983).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Namasivayam, C. and Sangeetha, D., “Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl₂ activated coir pith carbon”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280: 359–365 (2004).

Önal, M. ve Sarıkaya, Y., “Bentonitik bir kilin adsorplama özelliklerinin değiştirilmesi”, *Altıncı Ulusal Kil Sempozyumu*, İstanbul, 491-499 (1993).

Özaytekin, İ., Karataş, İ., “Adhesive And Anticorrosive Polymeric Coatings Obtained From Polybenzazoles (PBI and PBO)”, *SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi (E-Dergi)*, 2(2): 188-196 (2007).

Pannirselvam, M., Genovese, A., Jollands, M.C., Bhattacharya, S.N. and Shanks, R.A., “Oxygen barrier property of polypropylene-polyether treated clay nanocomposite”, *eXPRESS Polymer Letters*, 2(6): 429–439 (2008).

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

Plackett, D., Siu, A., Li, Q., Pan, C., Jensen, J.O., Nielsen S.F., Permyakova, A.A. and Bjerrum, N.J., “High-temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazole and clay composites for fuel cells”, *Journal of Membrane Science*, 383: 78-87 (2011).

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

Rodrigues, L.A. and Caetano Pinto da Silva, M.L., “Thermodynamic and kinetic investigations of phosphate adsorption onto hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method”, *Desalination*, 263: 29–35 (2010).

Sanchez, C., Ribot, F. and Lebeau, B., “Molecular design of hybrid organic–inorganic nanocomposites synthesized *via* sol–gel chemistry”, *Journal of Materials Chemistry*, 9: 35-44 (1999).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Sarıkaya, Y., “Killerin Fizikokimyasal İncelenmesi”, *Kil Mineralleri Sempozyumu*, Adana, 178-188 (1991).

Sommariva, C., Converti, A. and Borghi M.D., “Increase in phosphate removal from wastewater by alternating aerobic and anaerobic conditions”, *Desalination*, 108: 255-260 (1997).

Suryani, Chang, Y-N., Lai, J-Y. and Liu, Y-L., “Polybenzimidazole (PBI)-functionalized silica nanoparticles modified PBI nanocomposite membranes for proton exchange membranes fuel cells”, *Journal of Membrane Science*, 403–404: 1-7 (2012).

Şahin, Y., “Kompozit Malzemelere Giriş 2. Baskı”, *Seçkin Yayıncılık Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi*, Ankara, 2006

Vaia, R.A. and Giannelis E.P., “Lattice of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates”, *Macromolecules*, 30(25): 7990–7999 (1997a).

Vaia, R.A. and Giannelis E.P., “Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment”, *Macromolecules*, 30(25): 8000-8009 (1997b).

Wang, S., Zhao, C., Ma, W., Zhang, G., Liu, Z., Ni, J., Li, M., Zhang, N. and Na, H., “Preparation and properties of epoxy-cross-linked porous polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane fuel cells”, *Journal of Membrane Science*, 411–412: 54-63 (2012).

Weber, W.J. and Morris, J.C., “Kinetics of adsorption on carbon from solution”, *Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineers*, 89: 31-60 (1963).

Yan, L., Xu, Y., Yu, H., Xin, X., Wei, Q. and Du, B., “Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron–aluminum pillared bentonites”, *Journal of Hazardous Materials*, 179: 244–250 (2010).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Ye, H., Chen, F., Sheng, Y., Sheng, G. and Fu, J., “Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites”, *Separation and Purification Technology*, 50: 283–290 (2006).

Yılmazbayhan, A., “Maleik anhidritle graflanmış oligomerlerin ve *i*-pp/silikat nanokompozitlerin tepkimeli ekstrüzyon yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara, 2006.

Zanetti, M., Bracco, P. and Costa, L., “Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, 85: 657–665 (2004).

Zanetti, M., Lomakin, S. and Camino, G., “Polymer Layered Silicate Nanocomposites”, *Macromolecular, Materials and Engineering*, 279: 1-9 (2000).

Zhang, J., Shen, Z., Mei, Z., Li, S. and Wang, W., “Removal of phosphate by Fe-coordinated amino-functionalized 3D mesoporous silicates hybrid materials”, *Journal of Environmental Sciences*, 23 8: 199–205 (2011).

Zhao, C., Lin, H., Han, M. and Na, H., “Covalently cross-linked proton exchange membranes based on sulfonated poly(arylene ether ketone) and polybenzimidazole oligomer”, *Journal of Membrane Science*, 353: 10-16 (2010).

Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S. and Yang, M., “Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, 87: 183-189 (2005).

Zhao, Y., Zhang, L., Ni, F., Xi, B., Xia, X., Peng, X. and Luan, Z., “Evaluation of a novel composite inorganic coagulant prepared by red mud for phosphate removal”, *Desalination*, 273: 414-420 (2011).

Zheng, H. and Mathe, M., “Enhanced conductivity and stability of composite membranes based on poly (2,5-benzimidazole) and zirconium oxide nanoparticles for fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 196: 894–898 (2011).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Zheng, H., Luo, H. and Mathe, M., “Proton exchange membranes based on poly(2,5-benzimidazole) and sulfonated poly(ether ether ketone) for fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 208: 176–179 (2012a).

Zheng, T., Sun, Z., Yang, X. and Holmgren, A., “Sorption of phosphate onto mesoporous γ -alumina studied with in-situ ATR-FTIR spectroscopy”, *Chemistry Central Journal*, 6: 26 (2012b).

Zheng, H., Petrik, L. and Mathe, M., “Preparation and characterisation of porous poly(2,5benzimidazole) (ABPBI) membranes using surfactants as templates for polymer electrolyte membrane fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 3745–3750 (2010).