

**ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FENOL-ÜRE-FORMALDEHİT REÇİNE/ORGANOKİL
NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Sevda KÖKTEPE

Doç. Dr. Çetin DOĞAR

KİMYA ANABİLİM DALI

**ERZİNCAN
2014**

Her Hakkı Saklıdır

Doç. Dr. Çetin DOĞAR danışmanlığında, Sevda KÖKTEPE tarafından hazırlanan bu çalışma 10/01/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından İlköğretim Anabilim Dalı Fen Bilgisi Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans / Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ahmet GÜRSES İmza: 

Üye : Prof. Dr. Semra KARACA İmza: 

Üye : Doç. Dr. Çetin DOĞAR İmza: 

Üye : İmza:

Üye : İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım.


.....
Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Ali SÜLÜN
Enstitü Müdürü

10/01/2014

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****FENOL-ÜRE-FORMALDEHİT REÇİNE/ORGANOKİL
NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU****Sevda KÖKTEPE**Erzincan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**Danışman: Doç. Dr. Çetin DOĞAR**

Son zamanlarda fenol-formaldehit (PF) reçine içerisine üre ilave edilmesiyle, serbest formaldehit içeriği azalmış, üretim maliyeti düşürülmüş ve reçine aktivitesi artmıştır. Fenol-üre- formaldehit olarak adlandırılan reçineler, üre –formaldehit reçinelerinin ve alkali tip fenol-üre reçinelerinin mekaniksel karıştırılmasıyla genellikle elde edilmekte ve ağaç ürünleri üretimi için yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Ahşap ürünlerin üretim ihtiyaçlarını karşılamak için PUF reçinenin farklı formülasyonları geliştirilmiştir. Bu çalışmamızda, in situ polimerizasyon metoduyla fenol (%18,20), üre (%36,30), formaldehit (%45,50) karışımına çeşitli oranlarda organokil (%7,69–45,45) eklenmesiyle fenol-üre-formaldehit/organokil kompozitleri hazırlanmıştır. PUF reçinelerinin karakteristik yapısal özellikleri ve bileşimleri; sentez metodu, sıcaklık, pH, reaksiyon süresi ve sentez yöntemi de dahil olmak üzere sentez operasyonel değişkenlerden önemli ölçüde etkilenmiştir. Sentezlenen kompozitlerin, yapısal ve termal karakterizasyonu, *Fourier-Infrared Spectroscopy* (FT-IR), *High Resolution–Transmittance Electron Microscopy* (HRTEM), *X-Ray Diffractometer* (XRD) ve *Differential Scanning Calorimeter* (DSC) teknikleri kullanılarak yapılmıştır. FT-IR analizleri, OPUF 6 kodlu kompozitin dışında tüm diğer kompozitlerin pik şiddetlerinin organokil içeriğinin artmasıyla arttığını göstermiştir. HRTEM analizleri; düşük organokil oranlarında, polimer zincirlerinin kristalizasyon davranışının olumsuz yönde etkilendiği ve polimer matriksinde organokilin eksfoliye olmuş tabakalarının homojen olarak dağıldığı ortaya koymuştur. DSC eğrilerinin karakteristik sıcaklık aralığı reçinenin kristalizasyon reaksiyonlarıyla ilgili önemli bilgiler vermiştir.

2014, 95 sayfa**Anahtar kelimeler:** Fenol-üre-formaldehit reçinesi (PUF), organokil, PUF/organokil kompozitleri, in situ polimerizasyon ve nanokompozit.

ABSTRACT**Master Thesis****SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHENOL-UREA-FORMALDEHYDE (PUF) RESIN / ORGANOCLAY NANOCOMPOSITES****Sevda KÖKTEPE****Erzincan University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Department of Chemistry****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Çetin DOĞAR**

Recently, urea has been introduced into PF resins to improve their curing, to lower the content of free formaldehyde, and to reduce the cost of the resin. so-called phenol-formaldehyde-urea cocondensed resins, which are generally made only by mechanical blending of UF resin and alkaline-type PF resins (resol), have been used as adhesives for the manufacture of wood products. PUF resins with different formulations have been developed to meet production requirements of these wood products. In this study, resin/clay composites were prepared by in situ polymerization of phenol (18.20%) –urea (36.30%) –formaldehyde (45.50%) (PUF) and using the various ratios of organoclay (7.69–45.45%). In general, the structure, composition, and characteristics of PUF resins are significantly influenced by synthesis condition including reaction temperature, pH value, reaction time, and synthesis method. The objective of our work is the investigation of the effect of addition of organoclay and at different ratios on the textural characteristics. The composites are characterized by XRD, FT- IR spectroscopy techniques, DSC thermograms and using HRTEM images of the samples. In FT-IR analysis, the peak intensities of all composites, except for OPUF6 increase with increased organoclays content. HRTEM analysis shows that the presence of organoclay at the low ratio of organoclay affected negatively the crystallization of polymer and the exfoliated layers of the organoclay homogeneously dispersed in the polymeric matrix. The characteristic temperature range of the DSC curves yielded valuable information on the cure reaction of resins.

2014, 95 pages

Keywords: Phenol-urea-formaldehyde resins (PUF), organo-clay, PUF/organo-clay composite, in situ polymerization and nano- composite.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmaya beni yönlendiren ve bu araştırmanın her aşamasında desteğini hiç esirgemeyen eksik kaldığım noktalarda yardımcı olan ve araştırmam konusunda beni cesaretlendiren, hocam Sayın Doç Dr. Çetin DOĞAR'a, laboratuvar çalışmalarım süresince sağladığı imkânlar ve çalışmanın sonuçlarına yaptığı değerli katkılarından dolayı Atatürk Üniversitesi, K.K. Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi ABD öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜRSES'e ve bölüm öğretim elemanlarına teşekkürü bir borç bilerek en içten şükranlarımı sunarım.

Çalışmayı destekleyen **Erzincan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (Proje No: 11.02.04)**, değerli fikirlerinden öğrenciliğim boyunca faydalandığım Erzincan Üniversitesi akademik ve idari personellerine çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve yardımını hiç esirgemediğim çalışmalarım sırasında büyük bir sabır ve anlayış ile bana destek olan, benim bugünlere gelmemde desteğini hiç esirgemeyen sevgili Anneme ve Babama çok teşekkür ediyorum.

Sevda KÖKTEPE

Ocak , 2014

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimerler.....	4
1.1.1. Polimerlere Yönelik Bazı Kavramlar.....	5
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	6
1.3. Polimerizasyon Reaksiyonları.....	7
1.3.1. Basamaklı (kondenzasyon) Polimerizasyon.....	7
1.3.2. Radikalik Zincir (katılma) Polimerizasyonu.....	8
1.3.3. İyonik Polimerizasyon.....	9
1.4. Polimerlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	10
1.4.1. Polimerlerin Isıl Özellikleri.....	10
1.4.2. Polimerlerin Isısal Bozunma Sıcaklıkları.....	13
1.4.3. Çevresel Faktörlerin Polimerler üzerindeki Etkileri.....	13
1.4.3.a. Polimerlerde Şişme ve Çözünürlük.....	14
1.4.3.b. Polimerlerin Çözünürlüğüne Etki Eden Faktörler.....	14
1.5. Polimerizasyon Sistemleri.....	15
1.5.1. Yığın Polimerizasyonu.....	15
1.5.2. Çözelti Polimerizasyonu.....	15
1.5.3. Süspansiyon Polimerizasyonu.....	16
1.5.4. Emülsiyon Polimerizasyonu.....	17
1.6. Polimer – Kil Nanokompozitleri.....	18
1.6.1. Killer.....	18
1.6.1.a. Kil Minerallerinin sınıflandırılması ve Kristal Yapısı.....	19
1.6.1.b. Kil Modifikasyonu ve Organokiller.....	20
1.6.2. Nanokompozit.....	23
1.6.2.a. Nanokompozitin Malzemeye Getirdiği Üstünlükler.....	25

1.6.3. Polimer/Kil Nanokompozitleri.....	25
1.6.3.a. Polimer/Kil Nanokompozit Üretimi	27
1.6.3.b. Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri.....	29
1.6.3.c. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	31
1.6.3.d. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Kullanım Alanları.....	32
1.7. Reçineler.....	33
1.7.1. Fenol-formaldehit (PF) Reçinesi	34
1.7.1.a. Fenol-Formaldehit (PF) Reçinelerinin Sentezi	36
1.7.1.b. Novalak	38
1.7.1.c. Resol.....	39
1.7.2. Amino Reçineler.....	40
1.7.2.a. Üre-Formaldehit (UF) Reçinesi.....	40
1.7.2.b. Üre-Formaldehit (UF) Reçinelerinin Sentezi.....	42
1.7.3. Fenol-Üre-Formaldehit (PUF) Reçinesi.....	43
1.7.3.a. Fenol-Üre-Formaldehit (PUF) Reçinelerinin Sentezi.....	44
2.KAYNAK ÖZETLERİ.....	47
3.MATERYAL VE METOT.....	54
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	54
3.2. Deneysel Kısım.....	54
3.2.1.Fenol-üre formaldehit (PUF) reçinelerinin hazırlanması.....	54
3.2.2 Organokil-Fenol-Üre-Formaldehit (OPUF) Kompozitlerinin Hazırlanması ...	55
3.3. Spektroskopik Analizler.....	56
3.3.1. X-ışınları Difraksiyonu (XRD) Analizi.....	56
3.3.2. Forier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi Analizi.....	57
3.3.3. Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) Analizi	57
3.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi.....	57
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	58
4.1. PUF Reçinesinin ve OPUF Kompozitlerinin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi Analizi.....	58
4.2. PUF Reçinesinin ve OPUF Kompozitlerinin X-ışınları Difraksiyonu (XRD) ve Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) Analizleri.....	60

4.3. PUF Reçinesinin ve OPUF Kompozitlerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi.....	64
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	68
6. KAYNAKLAR.....	70
7. ÖZGEÇMİŞ.....	83

SİMGELER VE KISALTMALAR**Kısaltmalar**

IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliđi
PUF	Fenol-üre-formaldehit
PF	Fenol-formaldehit
UF	Üre- formaldehit
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
XRD	X-ışınları Difraksiyonu
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
HCl	Hidroklorik Asit
NaOH	Sodyum Hidroksit
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)
T _e	Kristal Erime Noktası (°C)

TABLULAR LİSTESİ**Sayfa**

Tablo 1. PUF ve organokil içeren OPUF kompozitlerin bileşimleri.....	56
Tablo 2. PUF reçinesi ve OPUF kompozitlerinin DSC analizinden elde edilen bazı parametreler.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Monomer molekülleri polimerizasyon reaksiyonu ile birbirine bağlanarak büyük polimer moleküllerini oluştururlar.....	5
Şekil 1.2. Polimerlerin yapısal şekilleri.....	7
Şekil 1.3. Amorf, yarı kristal ve kristal maddelerde ısı geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri.....	12
Şekil 1.4. Tam kristal, yarı-kristal ve amorf polimerlerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim.....	13
Şekil 1.5. Kil boyutları ve yüzey alanları.....	18
Şekil 1.6. (a) Tek bir oktehdral yapı (b) Oktahedral tabakadaki yapı.....	19
Şekil 1.7. (a) Tek bir silika tetrahedral yapı, (b) Tetrahedral tabakadaki yapı.....	20
Şekil 1.8. T:O:T killerinin yapısı.....	21
Şekil 1.9. Alkil amonyum iyonunun tabakalı killerde farklı tabakalar halinde yönlenmesi.....	23
Şekil 1.10. Organik olarak modifiye killerin polimerik öncül gruplar ile etkileşimi.....	23
Şekil 1.11. İn-situ(eş-anlı) polimerizasyon.....	28
Şekil 1.12. Eriyikle harmanlama yöntemi.....	28
Şekil 1.13. Çözeltide harmanlama yöntemi.....	29
Şekil 1.14. Polimer ve tabakalı killerin etkileşimi sonucu olabilecek kompozit yapı.....	30
Şekil 1.15. Fenol kimyasal formülü.....	35
Şekil 1.16. Formaldehit kimyasal formülü.....	36
Şekil 1.17. İkinci ilave reaksiyonu için olası reaksiyon bölgeleri.....	37
Şekil 1.18. Asidik şartlar altında gerçekleşen reaksiyon.....	38
Şekil 1.19. Bazik ortamda fenol üzerine formaldehit ilavesi reaksiyon mekanizması.....	39
Şekil 1.20. Üre kimyasal formülü.....	41

Şekil 1.21. Üreye formaldehitin eklenmesiyle (a) mono-, (b) di-, ve (c) trimetilölüre oluşumu	42
Şekil 1.22. a) metilölüre oluşturmak için yoğunlaştırma reaksiyonları, b) Amido nitrojen arasındaki metilen köprüsü c) metilen eter bağları ve d) metilen bağları....	43
Şekil 1.23. PUF reçinesinin öne sürülen yapıları.....	45
Şekil 1.24. Üre ve 2,4,6-trimetilolfenölün ikinci alternatif kopolimeri arasında ileri sürülen yapı.....	46
Şekil 3.1. Ticari organokiller için XRD difraktogramları	54
Şekil 3.2. Deneysel düzenek.....	55
Şekil 4.1. PUF reçinesi ve OPUF kompozitlerinin FT-IR spektrumu.....	58
Şekil 4.2. OPUF2(a), OPUF3(b), OPUF4(c), OPUF5(d), OPUF6(e), OPUF7(f), OPUF8(g), OPUF9(h), OPUF10(i), ve OPUF11(j) HRTEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.3. OPUF3 (a), OPUF4 (b), OPUF5(c), OPUF8 (d), OPUF9 (e), OPUF10 (f), and OPUF11 (g) XRD difraktogramları.....	62
Şekil 4.4. PUF ve Organokilli PUF reçinelerinin termogramları.....	66

1. GİRİŞ

Bilim ve teknoloji tarihi çok eskilere dayanan ve aslında yaşanan koşullarda insan ihtiyaçlarına göre şekillenen bilgi birikimleridir. Bu bilgi birikimleri, ihtiyaç, merak ve gereksinimler doğrultusunda her geçen gün gelişerek günümüzde çok farklı boyutlarda malzemeler üretilmiştir. Bu malzemeler doğal maddelere kıyasla hafif ve ekonomik ve çevreyi koruyan veya en az düzeyde zarar verme gibi çeşitli özelliklere sahiptir.

Hızla gelişen dünyanın vazgeçilmez malzemelerinden biride polimerlerdir. Yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin, yani polimerlerin varlığı ilk 20'li yıllarda Herman Staundinger tarafından öne sürülmüştür. Geçen süre içerisinde yaşamımızın hemen hemen her aşamasında kullanılır hale gelmiştir. Tekstil, ev ürünleri, otomotiv sanayi, sağlık, yiyecek-ıçecek endüstrisi, spor eşyaları ve yapı malzemeleri gibi sektörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu gibi daha birçok alanda polimerlerin tercih edilme sebepleri arasında, hafif oluşları, ucuz, mekanik özellikleri çoğunlukla yeterli olan, kolay şekillendirilebilen, kimyasal acıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerin hazırlanabilmesidir.

Polimerlerin yaşamımızdaki kolaylaştırıcı etkilerini artırmak için yapıya nano dolgu maddeleri ilave ederek daha iyi polimerler elde edilmeye çalışılmıştır. Bu dolgu maddelerinden en çok tercih edilen killer, yüksek yüzey alanları, kimyasal ve mekaniksel kararlılıkları, yüzey ve yapısal özellikleri ve çeşitlilikleri nedeniyle uygulama alanları çok fazladır (Öncü, 2006). Nano dolgu ilaveli polimerler, saf polimerlere ve klasik makro kompozitlere göre daha iyi üstün özellikler kazanmaktadır.

Polimerler nanokompozitlerin, ortaya çıkmasıyla, bu malzemelerin plastik endüstrisindeki önemi ve kullanımı daha hızlı bir şekilde artmıştır. Sentetik reçineler çoğunlukla bir, iki veya üç basit bileşiğin kondenzasyonu veya polimerizasyonu ile üretilen amorf organik maddeler olarak tanımlanmaktadır. Bu tanımlama, aynı zamanda kimyasal olarak modifiye edilmiş doğal reçineler içinde geçerli bir tanımlamadır. Sentetik reçinelerin özellikleri, imalat şartlarına ve temel

hammadde miktarına bağlı olarak geniş ölçüde değişebilir. Tüm sentetik reçineler, genel olarak termoplastik ve termosetting olarak iki sınıfa ayrılmaktadır(Çavuş, 2008). Termoset polimerler arasında, fenol-üre reçineleri, formaldehit ile fenolün reaksiyonundan oluşan ilk tam sentetik polimerlerdir ve yaygın olarak birçok alanda kullanılmaktadır(He and Yan, 2004).

İnsanlar, günlük hayatlarında formaldehitin içinde yer aldığı ürünleri kullanmakta ancak farkına varamamaktadır. Örneğin, konut-inşaat sektörü, otomotiv sanayi, uçak sanayi ve hatta sağlık sektörü gibi çeşitli sektörlerde geniş bir uygulama alanında kullanılmaktadır. Formaldehit içeren ürünler dünya ekonomisinde hayati bir rol almaktadır. Hem fenolik reçineler hem de formaldehit içeren reçineler küresel dünyada tüketimi temsil eder.

Fenolik kimya alanında da birçok yeni ve çarpıcı gelişmeler meydana gelmiştir. Nanoteknolojiyle siyanat esterleri ve benzoksazin gibi fenolik maddelerle yakından ilgili reçineler de yapılabilmektedir (Pilato, 2010). Fenol-formaldehit ve üre-formaldehit reçineleri yıllardır ahşap yapıştırıcılar ve döküm plastik gibi alanlara hâkim olmuştur. Fenol-formaldehit (PF) reçineler dış kalite kompozisyonları üretiminde kanıtlanmış bir performans gösterirken, düşük maliyete sahip üre-formaldehit (UF) reçineleri iç uygulamada daha iyi performans göstermiştir. Son zamanlarda fenol-üre-formaldehit olarak adlandırılan reçineler, üre-formaldehit reçinelerinin ve alkali tip fenol-üre reçinelerinin mekaniksel karıştırılmasıyla genellikle elde edilir ve ağaç ürünleri üretimi için yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır (Tomita and Hse, 1997).

Fenol-formaldehit reçinelerinin dezavantajı, üre-formaldehit reçinelerine göre düşük polimerleşme durumudur. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak ve fenol-formaldehit reçinelerinin reaksiyonunun daha hızlı gerçekleşmesi için üre katılır. Fenol-formaldehit reçinesine ürenin katılması ve ortaya çıkan, fenol-üre-formaldehit (PUF) reçinelerinin tercih edilme sebebi, hem maliyeti düşürmek hem de dayanıklılık performansını artırmaktır. Ayrıca PUF reçineleri farklı katalizörler ile düşük sıcaklıklarda reçinenin çekirdeklenmesini sağlamıştır (Fan *et al.*, 2009).

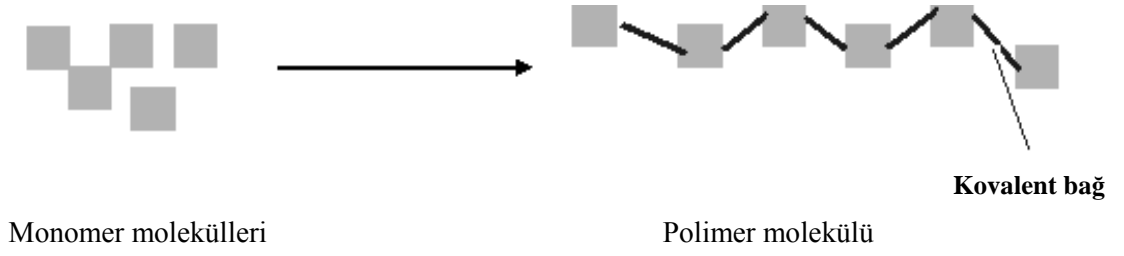
Bu ek reaksiyonlar, PUF reçinelerinin daha karmaşık kompozisyonlarıyla sonuçlanmasını sağlamaktadır. Bu farklı reaksiyon koşulları altında kompozisyon ve yapıdaki değişimler reçinenin çekirdeklenme ve davranışları üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermektedir. Bu nedenle bileşimlerinin, deneysel koşullarla ilişkisi ve reçinelerin kompozisyonlarının ve yapılarının, reaksiyonların daha ayrıntılı öğrenilmesi önemlidir (He and Yan, 2004). Bu çalışmanın amacı İn situ polimerizasyon metoduyla fenol, üre, formaldehit içeriğine çeşitli oranlarda organokil eklenmesiyle fenol-üre-formaldehit reçineleri hazırlamak ve elde edilen kompozitleri XRD ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemlerle, DSC termogramları ve yüksek çözünürlüklü HRTEM görüntüleri alınarak karakterize ederek özelliklerini incelemektir.

1.1. POLİMERLER

Çok sayıda aynı veya farklı molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül kütleli bileşiklerdir (Akçay, 2006). Polimer kelimesi Latince çok anlamına gelen “poli” ve parça anlamına gelen “meros” kelimelerinden türetilmiş olup “çok parça” anlamına gelen bir kelimedir (Tekin, 2007). Polimerler, monomer adı verilen birbirlerine kovalent bağlarla bağlı pek çok basit molekül (tanecik) içerir (Şekil 1.1). Bir polimer molekülünün yapısında onlarca, yüzlerce, hatta binlerce adet monomerden gelen birim bulunabilir (Saçak, 2008).

Çok sayıda doğal ve yapay polimerlerin farklı özelliklerinin ve onların meydana getirdikleri kimyasal reaksiyonları inceleme ihtiyacı, yeni bir bilim dalının doğmasına yol açmıştır. Başlangıçta, organik kimyanın bir parçası olarak şekillenen polimer kimyası XX. yüzyılın 20’li ve 30’lu yıllarında kendisi bir kimya bilimi olarak ortaya çıkmıştır. Bu gelişme ışığında 1920 yılında Alman kimyacı H.Staudinger, bazı madde (polimerlerin) moleküllerinin alışla gelmiş kimyasal maddelerin moleküllerinden çok daha büyük olacağı yönünde ilk görüşü ortaya koymuştur (Seven, 2006). H.Staudingerin ortaya koymuş olduğu bu öneri 10 yıl sonra 1930 yılında kabul görmüş ve böylece polimer kelimeside 1930’larda başlamak üzere bilimsel alanda yer almaya başlamıştır. Bu tarihten itibaren polimer kimyası çok büyük bir hızla gelişme kat etmiş ve kimyanın çok önemli bir kolu haline gelmiştir (Çalıklı, 2008).

Kimyasal, açıdan inert ve korozyona uğramayan polimerler, hafif olup, ucuz ve mekanik özellikleri çoğunlukla yeterli, kolay şekillendirilebilen maddelerdir. Bu üstün özellikleri sayesinde yalnızca kimyacıların değil, endüstri, makine, tekstil ve fizik mühendisliği gibi birçok alanda çalışan insanların ilgisini çeken materyaller olmuşlardır. Ayrıca, tıp, biyokimya, moleküler biyoloji ve biyofizik gibi alanlarda da polimer önemli bir yere sahiptir (Yalçınkaya, 2008).



Şekil 1.1. Monomer molekülleri polimerizasyon reaksiyonu ile birbirine bağlanarak büyük polimer moleküllerini oluştururlar (Saçak, 2008)

1.1.1. POLİMERLERE YÖNELİK BAZI KAVRAMLAR

Polimerizasyonun iyi anlaşılabilmesi için bazı temel kavramların iyi bilinmesi gerekmektedir.

Homopolimer; Polimer zincirinde yer alan tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere verilen addır. En basit polimer tipi tek tür monomerden oluşan homopolimerdir.

$x(y)_iz$

y; yinelenen birimi

x ve z; zincir başı ve sonu grupları

i; birim sayısını gösterir.

Kopolimer; Üç boyutlu bir yapıya ulaşmak için monomerin yapısında ikiden fazla fonksiyonel grubun bulunması gerekir. Polimer zincirinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer var ise buna “kopolimer” denir. Kimyasal yapıları farklı üç monomer var ise bu yapı için “ter polimer” tanımlaması da kullanılır. Kopolimer basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu metotlarıyla sentezlene bilse de, katılma polimerizasyonu kopolimer sentezinde daha uygundur (Saçaklı, 2008) .

Kopolimer türleri;

Kopolimerleri rastgele, ardışık, blok ve aşırı kopolimerleri olarak dört gruba ayırabiliriz (Saçaklı, 2008).

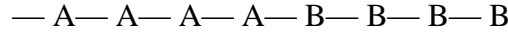
1) Rastgele kopolimer; Bu tür kopolimerlerde A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmasında belli bir düzen yoktur.



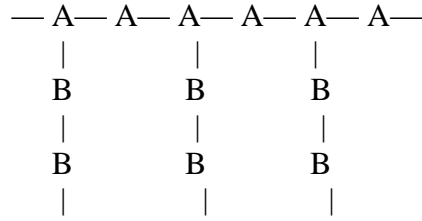
2) Ardışık kopolimer; Bu tür kopolimerlerde, polimer zincirinde A ve B monomer birimleri bir A bir B olacak şekilde sıralanmıştır.



3) Blok kopolimer; Kimyasal yapıları farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur.



4) Aşı kopolimeri; Kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında herhangi bir yerden birbirlerine bağlanmasıyla oluşan kopolimerlerdir.

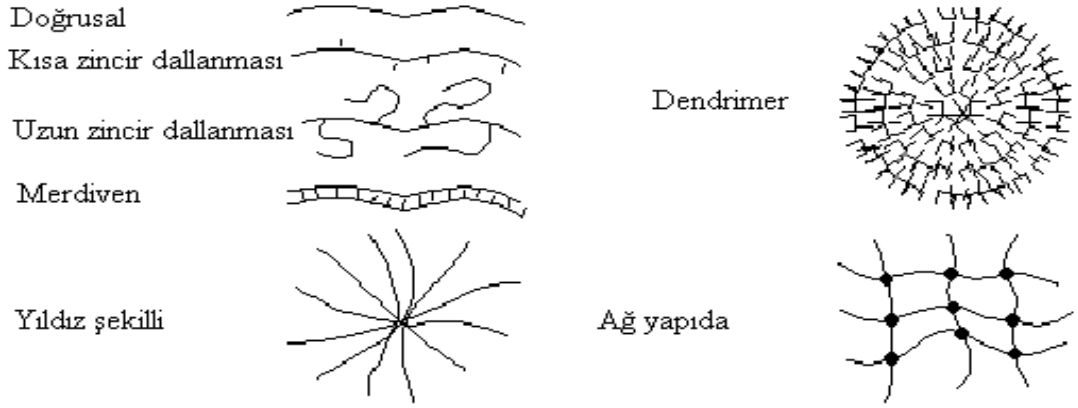


1.2. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırmak önemlidir. Amaca uygun olarak polimerlerin sınıflandırılması aşağıdaki gibi yapılmıştır (Seven, 2006).

- Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre; doğal ve yapay
- Organik ya da inorganik olmalarına göre; organik ve inorganik
- Molekül ağırlıklarına göre; oligomer ve makromolekül
- Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre; termosetting ve termoplastik
- Sentezlenme şekillerine göre; basamaklı ve zincir
- Zincirin fiziksel ve kimyasal yapılarına göre; düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristal ve amorf polimerler (Şekil 1.2)
- Zincirin yapısına göre; homopolimer ve kopolimer

Polimerler, doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimer olmak üzere üçe ayrılırlar (Çalıklı, 2008). Ana zincirde bulunan atomlarda yalnız yan grupların yer aldığı polimerlere “doğrusal polimer” denir. Bazı polimerlerin ana zincirleri üzerindeki çeşitli merkez noktalarında, kendi kimyasal yapısıyla aynı dal görünümünde farklı zincirlerin kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan polimerlere “dallanmış polimerler” adı verilir. Bazı polimerlerin ana zincirleri birbirlerine farklı uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan polimerlere “çapraz bağlı polimer” denir (Saçak, 2005).



Şekil 1.2. Polimerlerin yapısal şekilleri (Kışmır,2007)

1.3. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI

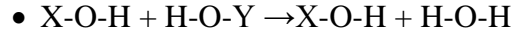
Monomer birimlerinde başlayarak polimer molekülleri elde edilmesi reaksiyonlarına “polimerizasyon reaksiyonları” adı verilir. Basamaklı (reaktif son grup kondenzasyon) polimerizasyon, radikal zincir polimerizasyon ve iyonik polimerizasyon olmak üzere üç grupta incelenebilir (Karakuş, 2006).

1.3.1. Basamaklı (kondenzasyon) Polimerizasyon

1929’da W.H. Carothers’in yaptığı sınıflandırmaya göre bu reaksiyonlar kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu olmak üzere iki kısımda incelenebilir (Seven, 2006).

Basamaklı polimerizasyon reaksiyonları olarak da adlandırılan kondenzasyon reaksiyonları endüstride en çok kullanılan reaksiyonlardır. Polimerizasyon reaksiyonlarının meydana gelmesinde iki veya daha fazla fonksiyonlu grup içeren moleküllerin, kovalent bağlarla birbirine bağlanarak daha büyük moleküller oluşturmasıdır (Akçay, 2006). Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelere katılan kısmıdır. Kondenzasyon reaksiyonlarında yer alan moleküllerde genelde -OH, -COOH, -NH₂ türü fonksiyonel grup içerir ve reaksiyon sırasında tepkimeye giren maddelerin yapısına göre de NH₃, HCl, H₂O gibi küçük moleküller ayrılır (Ay, 2007).

Basamaklı polimerizasyonda polimer zincirlerinin büyümesi adım adım ve yavaş ilerlemektedir. Başlangıçta iki monomer tepkimeye girerek dimer oluşturur. Dimer diğer bir monomerle tepkimeye girerek trimer yapı oluşur ve böylece benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür (Saçak, 2008). Reaksiyonun polimerizasyon derecesi, süre ile orantılı bir şekilde ilerler ve istenilen molekül ağırlığına ulaşıncaya kadar kondenzasyon reaksiyonu durdurulabilir (Karakuş, 2006). Kondenzasyon reaksiyonunun mekanizması aşağıdaki gibidir;



1.3.2. Radikalik Zincir (katılma) Polimerizasyonu

1920 lerde Staundiger tarafından radikal zincir (katılma) polimerizasyonuna yönelik ilk bilgiler bulunmuştur. 1937'de de Flory radikalik polimerizasyonun küçük molekülü maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden yürüdüğünü ileri sürmüştür (Saçak, 2008). Radikal zincir polimerizasyonu ortaklanmamış elektron içeren elektriksiz olarak nötral serbest radikallerle başlatılan polimerizasyondur (Karakuş, 2006).

Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanarak veya bazı fiziksel etkenlerden faydalanılarak elde edilir (Saçak, 2008). Radikal tanecikleri yüksek enerjili olup, kısa ömürlü ve izole olmayan ara ürünlerdir (Seven, 2006). Polimerizasyonda doymamış monomerler tipik zincir reaksiyonu verirler. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve ortamdaki monomerler ile reaksiyona

girererek polimer zincirinin büyümesine sebep olurlar (Karakuş, 2006). Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok miktarda monomer vardır (Tekin, 2007).

1.3.3. İyonik Polimerizasyon

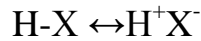
İyonik polimerizasyon radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler ve koordinasyon kompleks yapıcı eleman üzerinden de gerçekleştirilebilir. Monomerinin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, süstitüye grubun yapısına bağlıdır (Karakuş, 2006). İyonik polimerizasyonun zincir büyümesini sağlayan aktif merkezlerin, karbokasyon veya karboanyon olmasına göre katyonik polimerizasyon ve anyonik polimerizasyon olmak üzere iki gruba ayrılır (Seven, 2006). Katyonik polimerizasyon, zincir büyümesinde katyonik merkezlerin (genellikle karbonyum) monomer molekülüne katılması yoluyla meydana gelen iyonik polimerizasyon türüdür (Saçak, 2005).

Katyonik polimerizasyonda kullanılan katalizörlerden başlıcaları:

- Halojenli asitler (perklorik asit-HClO₄ vb.)
- Friedel-Crafts katalizörleri (AlCl₃, BF₃, SnCl₃, TiB₄)
- Lewis asitleri vb.

Reaksiyonlar genelde aşağıdaki gibi verilir;

- Katalizörün parçalanması ile iyon çifti oluşturması:



- İyon çiftinin monomerle etkileşmesi:



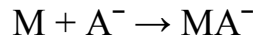
- M⁺X⁻'de diğer monomer molekülleri ile etkileşerek polimerizasyonu sağlar.

Anyonik polimerizasyon da hem ilk meydana gelen aktif merkezler, hem de büyümekte olan zincirler negatif yüklü taneciklerdir. Zincir büyümesi anyonik merkezler üzerinde ilerler (genellikle karboanyon) (Saçak, 2005). Aktif merkezlerin karboanyon olması, birleşme esnasında monomer molekülüne elektron geçmesini gerektirir. Bunun için anyonik polimerleşmede elektron verici olan bazik metaller, onların amidleri, organometalik bileşikler vb. katalizör görevi oynarlar (Seven, 2006). İyonik polimerizasyon da, serbest radikal polimerizasyonu gibi, başlama,

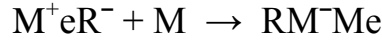
üreme, sonlanma basamakları gösterir. Ancak bazı anyonik polimerizasyonlarda sonlanma gözlenmez (canlı polimerler) (Saçak,2005). Anyonik polimerizasyonda genellikle monomerin aktifleşmesi, kullanılan katalizörün ve ortamın karakterine bağlı olarak farklı mekanizmalara göre gerçekleşebilir.

Bununla ilgili üç tip aktifleşme şekli vardır (Seven, 2006):

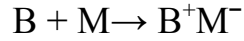
1. Serbest anyonlar katılımı ile aktifleşme



2. Baz karakterli polar bileşiklerin etkisi ile aktifleşme:



3. Elektron verici maddelerin etkisi ile aktifleşme:



1.4. Polimerlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Polimerler büyük molekülü maddeler oldukları için fiziksel ve kimyasal özellikleri monomerlerine göre oldukça farklılık göstermektedir. Polimerler yüksek molekülü maddeler olduğu için uçucu değildirler. Polimerler katı, sıvı veya çözelti halinde bulunabilirler. Ancak genelde katı haldedirler.

Polimerler amorf ve yarı kristal yapıdadırlar ve %100 kristal halde polimerlere çok az rastlanır. Polimer zincirlerinin uzunluğu hep aynı olmadığı ve tamamen kristal yapıda olmadığı için belli bir erime noktaları yoktur. Polimerler önce yumuşarlar (camsı geçiş hali) sonra geniş bir aralıkta erirler. Polimerlerin kimyasal reaksiyonları küçük molekülü maddelere benzer ise de, genel olarak yavaş reaksiyon verirler. Yüksek molekül ağırlıklarına sahip olan polimerler yüksek viskozite, elastikiyet, kolay şekil alabilme, kaplanabilme özellikleri gösterirler (Ünlü, 2007).

1.4.1. Polimerlerin ısı özellikleri

Polimer zincirleri polimer örgüsü içerisinde düzenli bir şekilde üst üste yığılarak kristal yapıda bölgeler meydana gelebilmektedir. Büyük polimerler şekillendirme işlemleri esnasında moleküllerinin tamamının bir düzen içerisinde

istiflenememesinden tam kristal yapı vermesi beklenemez. % 100 tam kristal polimerlere çok nadir rastlanır. Bu nedenle polimerler genellikle amorf ve yarı kristal yapıdadır. Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı, kristal, yarı-kristal ya da amorf yapıda olmasına yakından bağlıdır (Şekil 1.3) (Saçak, 2008). Polimerik malzemeleri ayırt etmek için kullanılan iki ana geçiş sıcaklığı vardır. Kristal erime sıcaklığı (T_e) ve camsı geçiş sıcaklığıdır (T_g).

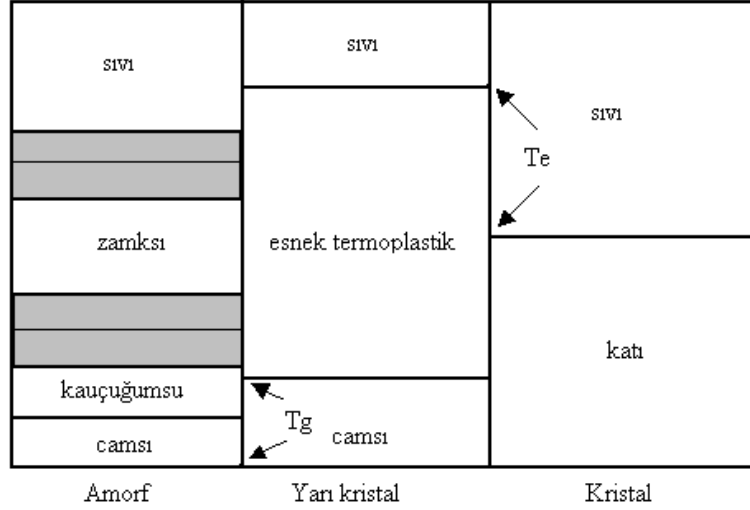
Amorf yapıda olan polimerler, yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılındırlar. Bu polimerler camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen bir sıcaklığa kadar ısıtıldıklarında yumuşar ve kauçuğumsu özellik sergilerler. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtmaya devam edilirse, polimer kauçuğumsu davranışı bırakarak zamk görüntüsü ve yeterince yüksek sıcaklıklara ulaşıncaya da sıvı hal alır (Kışmir, 2007). Ancak polimerin bu değişen davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir.

Yarı-kristal polimerlerin örgüsünde amorf ve tam kristal bölgelerin ikisi de yer alır. Bu polimerler camsı geçiş sıcaklıkları altında amorf polimerler gibi kırılğan bir yapıdadır. Kırılğanlık özelliklerini camsı geçiş sıcaklıklarına ulaşınca kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde ise belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapıları nedeniyle esnek termoplastik davranış gösterirler. Erime sıcaklığına (T_e) kadar ise esnek termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığına ulaşınca kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvıya dönüşürler (Saçak, 2005).

Tam kristal polimerler sert yapıdadırlar, camsı geçiş göstermezler ve erime sıcaklıklarına erişildiğinde kristal yapı yıkılır ve erir (Kışmir, 2007).

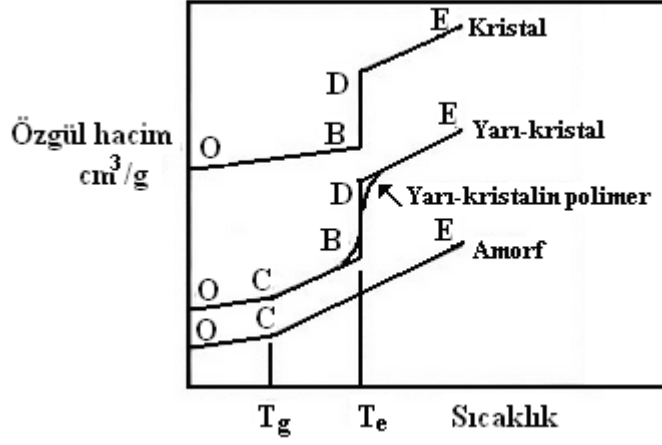
Amorf ve yarı-kristal polimerler doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluştuklarından camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılmaları sürdürülürse yarı- kristal polimer belli bir sıcaklıkta erir, amorf polimerler ise kağucumsu, zamksı davranış üzerinden sıvılaşırlar. Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan polimerlerin ise amorf ya da kristal bölgelerindeki zincirlerde yer alan atomlar ötelenme (translational), dönel (rotational) ve titreşim (vibrational) gibi

küçük moleküler içinde geçerli olan atom hareketlerine devam ederler (Saçak, 2005). Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında ise, polimer zincirlerinin uzun-mesafeli hareketleri diğer bir deyişle segmental hareketleri durur. Artık bu noktadan sonra polimer sert ve camsı davranışa geçer.



Şekil 1.3. Amorf, yarı kristal ve kristal maddelerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri. Tam kristal ve yarı kristal maddelerde davranış değişiklikleri belirgin, amorf maddelerde camsı geçiş dışındakiler derecelidir (Saçak, 2008).

Camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı gibi kesin olarak anlaşılmış bir ısıl geçiş değildir. Yalnızca termodinamik etkenler değil, kinetik etkenlere de bağlıdır. Örneğin bir polimeri hızlı soğuturken ulaşılan camsı geçiş sıcaklığı, yavaş soğuturken ulaşılan camsı geçiş sıcaklığından daha yüksektir. Bazı polimerlerde camsı geçiş ve erime sıcaklıkları yanında diğer ısıl geçişlerde gözlemlenebilir. Herbir ısıl geçiş sırasında polimerin özgül hacmi ve ısı kapasitesi değişime uğrar. Tam kristal, yarı-kristal ve amorf, polimerlerin sıcaklıkla özgül hacmi (cm^3/g), özgül ısınma ısısı (J/kg K) değişiklikleri Şekil 1.4'de verilmiştir. Bunlar bir kristal formundan, diğer bir kristal formuna geçişin olduğu kristal-kristal geçişleri ve kristal- sıvı geçişleri şeklinde görülebilir (Saçak, 2008).



Şekil 1.4. Tam kristal, yarı-kristal ve amorf polimerlerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişimi (Saçak, 2008)

1.4. 2. Polimerlerin Isısal Bozunma Sıcaklıkları

Polimerler yeterince yüksek sıcaklıklarda ısıtıldıklarında, ısı etkisi ile fiziksel veya kimyasal olarak birçok değişikliklere uğrarlar. Katı halde bulunan termoplastik polimerler önce yumuşarlar daha sonra erirler. Termoset polimerler ise doğrudan ısısal bozunmaya uğrarlar. Polimerlerin bozunmaya başladığı sıcaklığa ısısal bozunma sıcaklığı denir.

Isısal bozunma tepkimesi ise ısı etkisiyle polimerlerde meydana gelen kimyasal değişimlerin tümüne verilen addır. Isısal bozunma tepkimesi esnasında polimerlerde genellikle kütle kaybı ve ısı alış veriş gerçekleşir.

Meydana gelen bu kütle kayıpları Termogravimetri (TG) ile ısısal değişimleri ise Diferansiyel Termal Analiz (DTA) veya Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile izlenir. TG ile ısı etkisi sonucu polimerlerde meydana gelen kimyasal değişimleri gözlemleyebilirken, DTA-DSC ile ise hem kimyasal bozunmaları hem de fiziksel değişimleri incelenmektedir (Seven, 2006).

1.4.3. Çevresel Faktörlerin Polimerler üzerindeki Etkileri

Günümüzde polimerler ve kompozitler mükemmel spesifik özelliklerinden dolayı endüstride pek çok alanda yapısal malzeme olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Polimerlerden elde edilen bu ürünler yaşamımızda değişik yerlerde kullanılırlar ve buldukları çevre şartlarına bağlı olarak kimyasal maddelerin etkisine maruz kalabilirler. Örneğin; plastik kaplar içinde bulunan sıvı temizlik malzemeler, içecekler, boyalar, tutkallar vb. ürünler içlerindeki kimyasallarla devamlı bir etkileşim içerisinde. Bunun dışında çevresel faktörler nem, ozon vb. maddeler ve rüzgâr, UV-ışınları gibi etkiler ise daha çok atmosfere açık dış ortamlarda bulunan polimerik malzemeler için daha önemlidir (Saçak, 2005) .

1.4.3.a. Polimerlerde Şişme ve Çözünürlük

Polimerlerin çözünmesi iki aşamada gerçekleşebilen yavaş bir süreçtir. Çözücü molekülleri polimer örgüsü içerisine yavaş yavaş girerek onu şişirir bir jel oluşturur. Polimer molekülleri ile çözücü arasında gerçekleşen karşılıklı etkileşimler yeterince kuvvetli ise, ikinci aşamada polimer çözücü içerisinde moleküller düzeyde dağılarak çözünebilir (Seven, 2006).

Polimer molekülleri arasındaki çapraz bağlar polimerin çözünmesini önler ve sıvılar içerisinde çapraz bağ oranına bağlı olarak belli düzeyde şişer. Polimer yoğun çapraz bağ içeriyorsa çözücünden hiç etkilenmezler (Saçak, 2005) .

Benzer benzeri çözer kuralı ile genelde polimerlerde, fiziksel ve kimyasal özellikleri kendine yakın olan çözücülerde çözünürler.

1.4.3.b Polimerlerin Çözünürlüğüne Etki eden Faktörler

Polimerlerin çözünürlüğünü etkileyen faktörlerin başında, zincir dallanmaları, zincir arası çapraz bağlar, kristallik ve kristalliğin derecesi, ana zincir veya yan grupların polarlığı, mol kütlesi gelmektedir (Saçak, 2005).

Kristal yapısı ve kristal oranı çözünürlüğü etkileyen diğer bir faktördür. Polimer yapısında bulunan kristal bölgelerin oranı arttıkça polimerin çözünmesi zorlaşır. Zincirler arası ikincil etkileşim kuvveti arttıkça polimerin çözünmesi güçleşir. Polimerlerin mol kütlesinin artması, zincirlerin uzaması anlamına gelir. Zincir boyunun uzaması ise, polimerin zincir dolaşımını ve ikincil etkileşimlerini arttırarak çözünürlüğünü azaltır (Kışmır, 2007).

1.5. Polimerizasyon Sistemleri

Polimerlerin üretiminde kullanılan endüstriyel teknikler, polimerin elde edilmesine göre kendi aralarında dört grupta incelenebilir.

1.5.1.Yığın polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonunda monomer, içine doğrudan bir başlatıcı ve zincir transfer elemanları gibi katkı maddelerinin ilavesinden sonra, ısı, basınç vb. polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştirildiği yöntemdir. Sıvı, katı, gaz halindeki monomerler bu yolla polimerleştirilse de, daha çok sıvı monomerlerin polimerleştirilmesinde daha verimlidir (Saçak, 2005). Yığın polimerizasyonun da reaksiyonlar hafif ekzotermiktir, böylece ısı transferi kolayca yapılabilir (Akçay,2006).

Yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı çok az olduğundan polimerizasyon sonucu meydana gelen ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma, vb. gibi yöntemleri gerektirmez, doğrudan satışa sunulabilir (Saçak,2005). Ayrıca, diğer yöntemlere göre, basit ve ekonomik bir yöntem olarak değerlendirilir. Polimerizasyon hızı ve dönüşümün yüksekliği gibi noktalarda da diğer polimerizasyon yöntemlerinden üstündür. Bu yöntemin en önemli dezavantajı polimerizasyon sırasında artan ortam viskozitesinin, ısı aktarımını ve karıştırmayı zorlaştırmasıdır.

1.5.2.Çözelti polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonun pek çok dezavantajını önlemek için, polimerizasyona uğratılan monomer, reaksiyona katılmayan (inert) bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Böylece çözücü polimerizasyon ortamını seyreltiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha iyi bir ısı transferi yapılabilir (Seven, 2006). Kullanılan çözücü hem monomeri, hem de polimerizasyon esnasında polimeride çözerse buna homojen polimerizasyon adı verilir. Eğer çözücü monomeri çözer, polimeri çözmez ise ortamda oluşan polimer toz veya tanecikler halinde çökerek ayrılır. Bu polimerizasyona da heterojen çözelti polimerizasyonu adı verilir.

Çözelti polimerizasyonunda tercih edilen çözücü, pahalı ve sağlık açısından zararlı olmamalıdır. Çözücülerden ayrıca polimerizasyon koşullarına uygun olarak erime ve kaynama noktasına, düşük alevlenme noktası, polimerden kolay uzaklaştırma ve transfer tepkimelerine girmeme gibi özelliklere sahip olması istenir. Çözelti polimerizasyonun avantajları yanında dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar:

- Çözücüye zincir transferi
- Çözücünün polimerden uzaklaştırılması
- Çözücü dikkatli seçilmezse bundan dolayı çevre kirliliği oluşabilir (Saçak, 2005).

1.5.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunda monomer organik karakterde olduğundan çözücülerde organik kimyasallardır. Bu polimerizasyon reaksiyonun sonunda çözücünün ortamdan alınması ve kalan çözücünün polimerden uzaklaştırılması zorlu bir basamaktır. Bu işlemler polimer maliyetini yükseltmesi ve çözücüden kaynaklanan atmosfer kirliliğine sebep olurlar.

Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için polimerizasyonu organik bir ortam yerine su içerisinde yapılması çoğu açıdan avantaj sağlamıştır ve bu konuya yönelik çalışmalar sonucunda süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon yöntemleri geliştirilmiştir.

Süspansiyon polimerizasyonunda suda çözünmeyen monomer sulu ortamda karıştırılarak monomer ve dağıtıcı olmak üzere iki faza ayrılır. Süspansiyon polimerizasyonunda monomerin su içerisinde damlalar halinde dağılması ve faz ayrılmasının önüne geçilmesi için iyi bir karıştırma yapılır. Damla yüzeyindeki ara yüzey gerilimini azaltmak ve damlalar ya da taneciklerin bileşimlerini engellemek için damla ya da taneciğin etrafında koruyucu bir tabaka oluşturmak için ortama stabilizatör denilen kimyasallar katılır. Böylece başlatıcı, organik fazda (monomer) çözünür ve polimerizasyon başlatılmış olur.

Süspansiyon polimerizasyonu ısı iletimi ve sıcaklık kolaylığı, viskozitenin düşük olması, ürünün doğrudan kullanılması, organik çözücü kullanılmaması gibi avantajları vardır. Sürekli karıştırma, camsı geçiş sıcaklığı polimerizasyon sıcaklığının altında olan polimer üretiminde yığılma gözlemlendiğinden kullanılmayışı, suyun ve stabilizatörün polimerden uzaklaştırılmasında maliyetin artması ve ortamdaki maddelerden dolayı polimerin kirlenmesi gibi dezavantajları vardır (Saçak, 2005).

1.5.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu, su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon yöntemi olsada, süspansiyon polimerizasyonundan farklı olarak organik değil su fazında çözünen bir başlatıcının kullanılmasıdır (Saçak, 2005).

Emülsiyon polimerizasyonunda monomer (ya da monomerler) emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağılmıştır. Başlatıcıda suda çözünen bir maddedir. Emülsiyon yapıcı, yüzey aktif bir maddedir ve molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içerir (Akçay, 2006). Emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük çoğunluğu misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmaktadır. Küçük bir kısmı ise, suda moleküller halde çözünür.

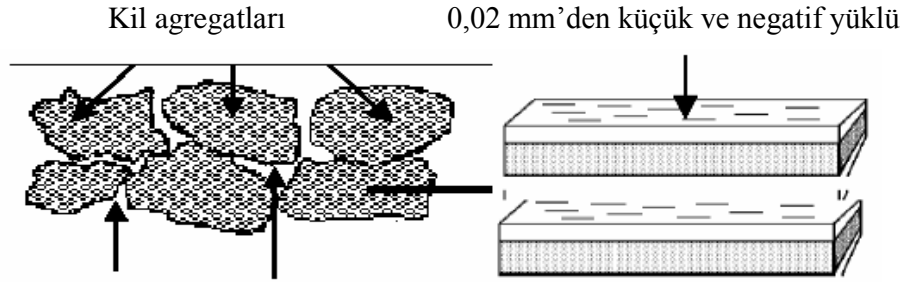
Emülsiyon sisteminde polimerizasyon misellerin içinde ilerledikçe kolloidal olarak dağılmış polimer taneciklerinden polimer yapılar meydana gelir (Karakuş, 2006).

Emülsiyon polimerizasyonun diğer polimerizasyonlarından ayıran en üstün iki özelliği polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesidir. Ayrıca polimerizasyonda kullanılan misel yapıcıların ortamdaki uzaklaştırılması zordur ve bu özellik polimerizasyon için önemli dezavantajdır (Saçak, 2005).

1.6. Polimer – Kil Nanokompozitleri

1.6.1. Killer

İnsanlık tarihi kadar eski olan kil, vazgeçilmez malzemelerden biri olarak devamlı kendine yeni kullanım alanları bulmaktadır. Killin bu kadar vazgeçilmez olmasını sağlayan özelliklerin başında şekli ve boyutu gelmektedir (Benli, 2008). Killer, doğal olarak meydana gelmiş, tabiatta bol miktarda bulunan hidrofilik minerallerdir. Genellikle topraktaki parçacık boyutu $2\mu\text{m}$ 'den küçük tanecikler, koloidal özellik gösterebilen yüklü partiküllerden meydana gelen kristal yapılar olarak tanımlanır(Şekil 1.5) (İşçi, 2007).



Şekil 1.5.Kil boyutları ve yüzey alanları (Erkan,2008)

Kil sulu ortam içerisinde plastik özellik sergileyen, kuruma veya pişirilmeye sürekli sert kalan hidrate alüminyum silikatların oluşturduğu karışımlardır. Killer tabakalı yapıda minerallerdir ve kil minerallerinin çoğunda ortak olan iki temel kristal yapı birimi vardır. Bunlar Si-O_4 (silika) tetrahedral dizilisi ve Al-O-OH (gibsit) oktahedral dizilisidir(Erkan, 2008). Kilin genel kimyasal bileşim formülü $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ ile ifade edilir (Karakuş, 2006).

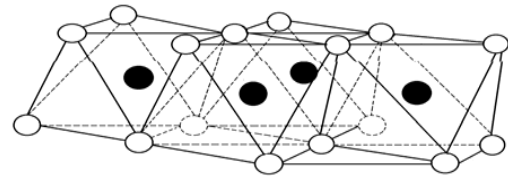
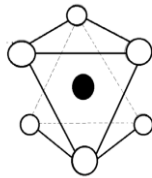
Kimyasal analizler sonucunda killerin içerisinde, silika, alumina, su ve bununla birlikte demir, alkali ve toprak alkaliler bulunduğu görülmektedir (Toprakezer, 2009). Bunun dışında kil içerisinde “kil olmayan malzeme” diğer bir ifadeyle safsızlıklarda bulunur. Bu safsızlıklar, kuartz, kalsit, feldispat ve pirit gibi minerallerdir (Karakuş, 2006).

Bir kilin kalitesini içerdiği kil mineralinin türü, kimyasal bileşimi ve oranı belirler. Ayrıca kilin kalitesini, kil dışı minerallerin yani safsızlıkların türü ve kil içerisindeki oranında önemli ölçüde değiştirmektedir. Killer jeolojik oluşumlarına, fiziksel özelliklerine, kimyasal özelliklerine ve uygulama alanlarına göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır (Baysal, 2010).

Killeri kayalardan ayıran en önemli özellikleri, killerin çok küçük kristallerden oluşmasıdır. En az bir boyutta çok küçük boyutlu olmasına karşın geniş yüzey alanlarına sahiptirler. Killer fiziksel olarak yüksek adsorpsiyon özelliğine ve çok küçük boyutlu olmasına rağmen geniş bir yüzey alanına sahiptirler. Bazı killerin yüzeylerinde negatif yüklerde bulunmaktadır (İşçi, 2007).

1.6.1.a. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması ve Kristal Yapısı

En eski hammaddelerden biri olarak da bilinen kilin tarihine baktığımızda ilk çalışmaların kilin mineralojik, kimyasal olarak tanımı, farklı yapısal özellikteki killerin sınıflandırılması, iç yapısının aydınlatılması ve su içerisinde şişme özelliğinin belirlenmesi ile ilgilidir (Grim, 1953, Searle and Grimshaw, 1960). Killin kimyasal analiz sonuçlarının L. Pauling tarafından 1930'lu yıllarda başlatılan X-ışınları kırınım çalışmaları ile birleştirilmesinden kil minerallerinin yapısal olarak iki tip atomik kristal yapıdan oluştuğu ortaya çıkmıştır (Baysal, 2010). Kilin yapısını teşkil eden bu tabakalar oktahedral (O) ve tetrahedral (T) olarak adlandırılmıştır. Oktahedral birim, merkezde alüminyum iyonları, köşelerde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan yapı birimidir (Şekil 1.6).



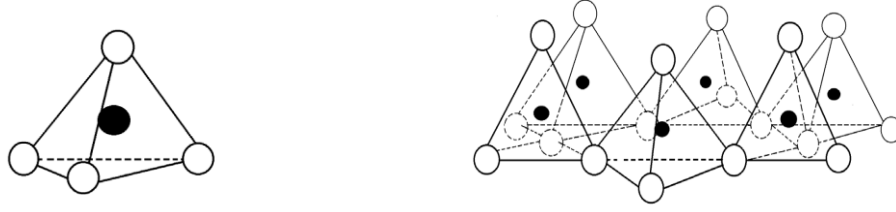
Şekil 1.6 (a) Tek bir oktahedral yapı

(b) Oktahedral tabakalı yapı

O:hidroksil

● : Alüminyum,magnezyum

Tetrahedral birimin yapısında, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksil iyonlarının yer alması ile oluşan yapı birimidir (Şekil 1.7). Kil minerallerinin kristal yapıları; bu temel birimlerin meydana getirdikleri örgü tabakalarının farklı kombinasyonlarla üst üste gelmeleriyle oluşur. Bu oluşumlara göre de kil mineralleri sınıflandırılmaktadır (İşçi, 2007).



Şekil 1.7.(a) Tek bir silika tetrahedral yapısı,

(b) Tetrahedral tabakadaki yapı

O= Oksijen

● = silisyum

1.6.1.b. Kil Modifikasyonu ve Organokiller

İnsanoğlunun vazgeçilmez malzemelerinden biri olan kil çeşitli modifikasyonlarla teknolojik gelişimlere ayak uydurabilmektedir. Modifikasyon, çeşitli yöntemlerle adsorbent yüzeyinin özelliklerinin değiştirilmesi olarak tanımlanabilir. Yüzey modifikasyonu termal (ısı işlem), hidrotermal ve kimyasal yolla olmak üzere üç grupta incelenebilir.

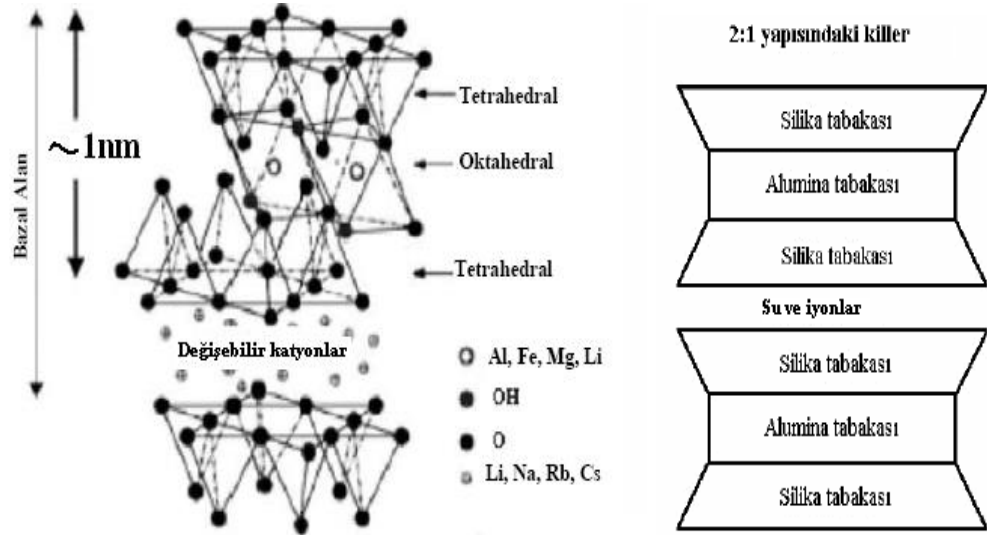
Polimerler ve polimer kompozitlerin özelliklerini iyileştirmesi çalışmalarında polimer-tabakalı silikat nanokompozit yapıların öneminin anlaşılması sonucu bu konuda yapılan sentez ve karakterizasyon çalışmaları bilim ve endüstriyel alanda büyük önem kazanmıştır (Canbaz ve Güngör, 2009).

Polimerik nanokompozit malzemeler ise en son geliştirilen kompozit malzemelerdir. Nano boyutta takviye taneciklerine sahip bu tür kompozitlerin geliştirilmesi, üretilmesi, malzeme özelliklerinin belirlenmesi ve farklı alanlara uygulanabilirliği sebebiyle son dönemlerde oldukça önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir.

Kil mineralleri farklı türlerdeki polimerlere, plastiklere ve reçine matrisine gelişmiş yapısal güçlülüğe sahip yeni nanokompozit malzemeler elde etmek amacı ile katılır (Tekin, 2007).

Kil, polimerin birçok fiziksel ve kimyasal yapısını değiştirebildiğinden, kil katkısıyla polimerik malzemelere, mekanik ve termal dayanım üstünlükleri sağlanabilir, gaz geçirgenliğini ve su duyarlılığını azaltabilir, ateşe karşı dayanıklılığı geliştirilebilir.

Polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında T:O:T ya da 2:1 yapısındaki smektit ailesine ait killer, en çok kullanılan gruptur ve yapıları Şekil 1.8'de gösterilmiştir. Bu killerin kristal yapıları, merkezinde silisyum atomlarının olduğu iki tetrahedral tabakası arasına yerleşmiş oktahedral tabakası alimünyum ya da magnezyum hidroksit tabaka içeren tabakalardan oluşmaktadır (Benlikaya, 2009). Tabaka kalınlığı 1 nm düzeyindedir ve bu tabakaların yan dal boyutları tabakalı silikat türüne bağlı olarak 30 nm'den yaklaşık birkaç mikron ya da daha fazla değişiklik gösterebilir. Montmorillonit, saponit ve hektorit en yaygın olarak kullanılan tabakalı silikatlardır (Taşan, 2005).



Şekil 1.8. T:O:T killerinin yapısı (Benlikaya, 2009)

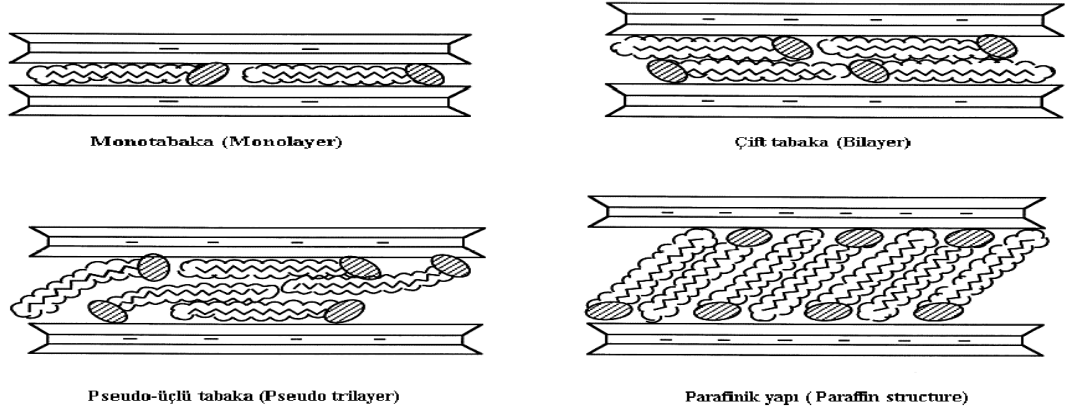
Polimer ve 2:1 yapısındaki kilin fiziksel olarak her karışımı sonucunda nanokompozit oluşmayabilir (İşçi ve Güngör, 2007).

İyi bir polimer-kil nanokompozit sentezi için kilin, polimer içerisinde homojen ve birim hücre bazında dağılmış olması gerekir. Pek çok hidrofobik polimer ve hidrofilik yapıdaki kil partiküllerinin etkileşimleri uyumlu değildir. Kil ve polimerin etkileşimlerini artırmak için katyon değişimi yapılır. Bu amaçla yaygın bir yöntem olarak kil yüzey aktif malzemelerle modifiye edilir. Modifiye edilen kilin polaritesi ve yüzey yükü değişmekte, kil tabakaları arasındaki uzaklık artmakta ve organik fazlarda dağılması sağlanmaktadır (Köytepe ve Seçkin, 2006).

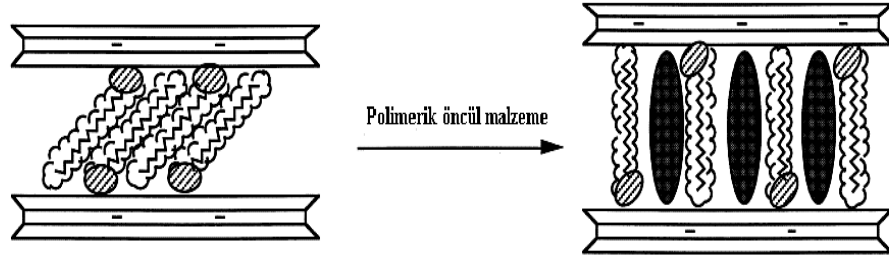
Organik katyon içeren kimyasallarla muamele edildiğinde, kilin ara tabakalarındaki metal katyonlar (Na^+ , Ca^{2+} gibi), organik katyonlarla (organik amonyum tuzları, amino asitler vb) yer değiştirir ve elde edilen kile organokil adı verilir (Canbaz ve Güngör, 2009). Organokillerin oluşumunda kullanılan organik katyonların farklı alkil ya da aromatik hidrokarbon gruplarını ihtiva etmesi sonucu farklı reolojik ve yüzey özelliklerine sahip organokillerin farklı özelliklerde ortaya çıkmasına sebep olmaktadır (Toprakezer, 2009).

Alkilamonyum tuzları ve killerin etkileşimlerini tespit ederek optimum özelliklere sahip organokil üretmek mümkündür (İşçi ve Güngör, 2007). Modifiye edilmesi sonucunda kilin sahip olduğu yük yoğunluğuna ve kullanılan yüzey aktif maddelerin özelliklerine göre, polimer molekülleri tabakalar içerisinde farklı şekillerde yönlenmektedirler (Şekil 1.9 ve Şekil 1.10) (Köytepe ve Seçkin, 2006).

- Düşük yük yoğunluklarında, polimer molekülleri kil tabakaları içerisinde tek tabaka olarak yer alırlar (monolayer).
- Yük yoğunluğu artıkça, çift tabaka ve üçlü tabaka şeklinde yer alırlar (bilayer-pseudotrilayer).
- Daha yüksek katyon değişim kapasitesi değerlerinde ve uzun zincirli yüzey aktif madde kullanıldığında (>15 karbon), polimer molekülleri tabakalar içerisinde parafin yapı oluşturacak şekilde yer alırlar(Tanoğlu ve Okur, 2006).



Şekil 1.9. Alkil amonyum iyonunun tabakalı killerde farklı tabakalar halinde yönelmesi (Lagaly, 1986)



Şekil 1.10.Organik olarak modifiye killerin polimerik öncül gruplar ile etkileşimi (Lagaly, 1986)

Organokillerin kullanım alanları, yeraltı sularında organik kirliliklerin gideriminde absorban olarak, kaplamalarda ve boyada, adsorban, reoloji düzenleyici olarak boya, kozmetik, kişisel bakım ürünleri, sondaj sıvıları gibi pek çok alanda kullanılmaktadır, ancak bu alanların %70'den fazlasının polimer-kil nanokompozitlerinde kullanıldığı görülmektedir (Benli, 2008).

1.6.2. Nanokompozit

İki ya da daha fazla sayıdaki aynı ya da farklı gruptaki malzemelerin, en üstün özelliklerini bir araya getirmek veya ortaya yeni bir özellik çıkarmak için bu malzemelerin birleştirilmesiyle meydana gelen malzemelere “kompozit malzeme” denir (Yalçınkaya, 2008).

Kompozit malzemelerin hazırlanmasındaki temel amaç, farklı maddelerin iyi özelliklerini sadece bir üründe bir araya getirmektir. Kompozitler farklı yaklaşımlarla kendi aralarında gruplandırılabilirler ve bunlardan en yaygını, takviye malzemesi ve matris türüne göre yapılandır (Baysal, 2010). Diğer matrislerin kullanılmasına rağmen kompozit malzemelerin üretiminde % 90'ı polimer esaslı matrisler tercih edilmektedir (Şen vd., 2010).

Nanokompozitler ise polimer matrisi ve nano derecedeki takviye malzemesinden meydana gelen polimer matris kompozitlerinin özel bir çeşididirler. Nanokompozit dağılan fazın en az bir boyutunun nanometre derecesinde olduğu malzemedir (Baysal, 2010).

Nanokil ile güçlendirilen polimerlerin mekanik ve termal dayanımlarını, darbelere karşı direncini artırma, gazların geçirgenliğini düşürülmesine yardımcı olma, elektrik iletkenliğini artırma, şeffaflık ve yanmazlık gibi özellikleri iyileştirerek, modifiye edilmemiş polimerlere kıyasla daha çeşitli alanlarda polimer bazlı malzemelerin kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Bu etkin iyileştirme %5 ten daha düşük oranda katılan ($L/h > 300$) nanoboyutlu parçacıklarla sağlanırken, bu da killerin emsalsiz özelliklerinden biri olan izotrop olmama özelliğini gözler önüne sermektedir. Unutulmamalıdır ki geleneksel dolgularla bu üstün özellikleri sağlamak mümkün değildir (Benli, 2008).

Nanokompozit üretimi için, smektit tipi killerden montmorillonite, seponit ve sentetik mika en fazla tercih edilen tabaka yapıllı killerdir. Kilin, tabakalı silikatlarının, örneğin büyüme (şişme) davranışı ve katyon değişimi performansı gibi eşsiz özellikleri onları birçok alanda uygulanabilir kılmaktadır (Anaklı, 2008).

Nanokompozit üretimindeki en önemli nokta polimer-kil uyumluluğunun sağlanmasıdır (Çalımlı, 2008). Kil nanotabakalarının polimer içinde dağılması ve nanokompozitin görünümü çeşitli faktörlere bağlıdır. Kullanılan kilin iyon değiştirme kapasitesi ve iyon değiştirme esnasında kullanılan yüzey aktif maddenin özellikleri, polimerin hangi çözücüde ve hangi konsantrasyon da çözülebildiği,

polimer veya monomerin boyutları, polimer ile kilin etkileştirilme; yöntemi, süresi ve sıcaklığı bu faktörlerden birkaçıdır (Canbaz, 2008).

1.6.2.a. Nanokompozitin Malzemeye Getirdiği Üstünlükler

Polimer–kil nanokompozitler, saf polimerlerle kıyaslandığında önemli derecede geliştirilmiş termal, optik, mekanik ve fizikokimyasal özellikler göstermektedirler (Bağcı, 2006). Aynı şekilde nanokompozitler, geleneksel kompozit sistemlerle karşılaştırıldığında, elde edilen ürünün fiziksel, mekanik, ısı kararlılık, yanmazlık ve bariyer özellik gelişimleri çok daha iyi boyutlardadır (Yılmazbayhan, 2006).

Toyota araştırma geliştirilme gurubu ilk kez, poliamid-6 ve montmorillonit kullanarak meydana getirdiği polimer nanokompozit malzemenin mekanik ve bariyer özelliklerinde çok önemli gelişmeler elde edilmiştir (Bağcı, 2006).

Kompozitin fiziksel özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden biri takviye fazının elastiklik, ısı genleşme gibi fiziksel özellikleridir. Bunun yanı sıra temel yapının içerisindeki mevcut parçacık büyüklüğü de kompozitin mukavemetini etkiler. Parçacık takviyeli kompozitler temel yapıya göre çok daha fazla mukavemet özellik gösterirler (Bedir vd, 2006).

Nanokompozitlerin önemli faydalarından biri de nanoboyutlu inorganik katkı maddelerinin ısı kararlılığını artırmaktadır.

Birçok uygulamada arzu edilen bu özellik, polimerik malzemenin farklı sıcaklıklarda ve uzun zamanlı kullanımda önemli oranda boyutunu değiştirmemesi yani ısı kararlılığı olmasıdır (Yılmazbayhan, 2006).

1.6.3. Polimer/Kil Nanokompozitleri

Son yıllarda organik polimer ve montmorillonitle hazırlanan polimer-kil nanokompozitler üstün mühendislik özellikleri nedeniyle saf polimerlerle karşılaştırıldığında malzeme biliminin büyük ilgisini çekmektedir (Giannelis 1996, Ray and Okamoto, 2003).

Polimer/kil bazlı nanokompozitlerle ilgili ilk öncül çalışmalar 1980'lerde Japonya'da Toyota araştırma-geliştirme grubu tarafından poliamid-6 ve smektit türü kil olan montmorilloniti kullanılmasıyla polimer nanokompozit malzeme sentezlenmiştir (İşçi, 2007). Vaia ve arkadaşları da organik çözücü kullanmadan tabakalı silikatlarla polimerleri eritip karıştırmanın mümkün olabildiğini gösteren gözlemleri elde etmişlerdir (Benlikaya, 2009).

Takip eden yıllarda kilin polimer içerisine ilavesi azaltılarak yapılan çalışmalar daha da önem kazanmıştır. İstenilen özellikte polimer matrisli nanokompozit numune elde edebilmenin şartı taneciklerin matris içerisinde düzenli dağılmış olmalarıdır (Durmuş vd, 2006).

Polimer matris nano boyuttaki çeşitli malzemeler ile takviye edilebilmektedir. Örneğin doğal olarak tabakalı yapıda olan killin polimer içinde dağıtılabilmesiyle çok iyi katkı maddesi olabileceği anlaşılmıştır. Böylece polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonları ve özelliklerin belirlenmesi ile ilgili çalışmalara başlanmıştır (İşçi, 2007).

Polimer-kil nanokompozitleri, 1–100 nm boyut aralığına sahip olup üstün termal ve mekanik özellik sergileyen yeni bir malzeme grubudur (Balıcı, 2007). Polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik ya da anorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu (tanecik, elyaf, tabaka vs.) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca “ nano dolgulu polimer kompozitler ” ya da “anorganik-organik hibrit malzemeler” olarak adlandırılmaktadır (Baysal, 2010). Bu tür nanokompozitlerin hazırlanmasında organik yapı (polimer) ve anorganik yapının (kil) bağlanılmasını sağlayacak olan organo-modifiye edici elemanlar kullanılarak en uygun sentez koşulları belirlenmiştir.

Polimerik kompozitler, özellikle nano boyutlu kil, silika veya bazı metal oksit katkı maddeleri ile polimerin etkileştirilmesinden elde edilmektedir. Sentez metotları başlangıç maddeleri ve hazırlanma tekniklerine bağlı olarak; çözeltiliye dağılma, eriyik halde karıştırma ve eş-anlı (In-Situ) polimerizasyon metodu olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır (Alexandre ve Dubois, 2000). Çalışma kapsamında kullanılan

her bir organo-modifiye edici bileşik reaksiyon verimi, ürün saflığı, ürün kalitesi, ürünün termal özellikleri ve tabakalar arası mesafe gibi pek çok açıdan kıyaslanmıştır.

Bu yapıların karakterize edilmesinde en sık kullanılan yöntemlerden birisi kolaylığı ve yaygınlığı nedeniyle X ışını kırınımı (XRD) yöntemidir. XRD yöntemiyle yalnızca periyodik olarak dizilmiş nano kil tabakaları gösterilebilir, bir arada bulunan ancak paralellik içermeyen veya dağılmış tabakalar belirlenemez. Bu nedenle analizi daha güvenilir kılmak için XRD yanında her zaman geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri ile de desteklenebilir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve TEM cihazlarıyla yapılan karakterizasyon özellikleri, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile de termal özellikleri belirlenebilir (Erkan, 2008).

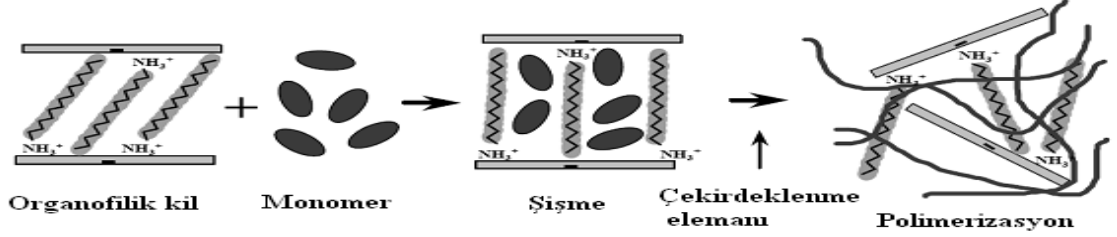
1.6.3.a. Polimer/Kil Nanokompozit Üretimi

Nano boyutlarda olan kil parçacıkları içeren (%<10) mineral dolgu maddeli plastikler olan nanokompozit malzemeleri elde etmek için üretim yöntemleri üzerinde süre gelen çalışmalar mevcuttur. İstenilen ürünün özelliklerine ve üretim verimliliğine göre, nanokompozit üretim yöntemleri tercih edilmelidir. Bunlar;

- İn-situ (eşzamanlı) polimerizasyonu
- Eriyikle harmanlama yöntemi
- Çözeltide harmanlama yöntemi
- **İN- situ (eşzamanlı) polimerizasyon**

Bu yöntem uygun ortam ve şartlarda (çözelt fazı vs) monomer veya monomerlerin uygun reaksiyon şartlarının sağlanmasıyla (sıcaklık, radyasyon vs. ve/ veya başlatıcı sistemleri gibi kimyasalların etkisiyle) polimerizasyon gerçekleştirilir (Tekin, 2007). Böylece kil tabakaları içerisinde organik moleküllerin tabakalar halinde ayrışması sonucunda polimerizasyon gerçekleşir (Şekil 1.11) (Abdallah, 2010).

Bu polimerizasyon yöntemi kil tabakalarının polimer matrisi monomer veya monomerlerin içerisinde en fazla dağıldığı yöntem olarak bilinir (İşçi, 2007).



Şekil 1.11. İn-situ (eşzamanlı) polimerizasyon (Abdallah, 2010)

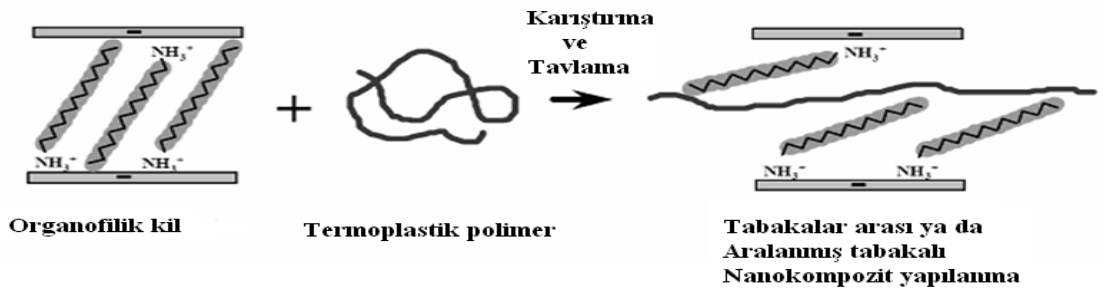
• Eriyikle Harmanlama Yöntemi

Eriyikle harmanlama yöntemi, çözücü olmaksızın erimiş durumdaki polimer matrisi ile tabakalı silikatın karıştırılmasına dayanır. Tabaka yüzeyi, seçilen polimer ile yeteri kadar uyumluysa polimer, tabaka içi boşluğa ağır ağır girer ve kil tabakalarını aralanmış tabaka yapılı (interkale) veya dağılmış tabaka yapılı (eksfoliyeye) nanokompozit şeklinde ayırır (Anaklı, 2008) (Şekil 1.12).

Eriyik araya katma prosesine endüstriyel uygulamalardaki büyük potansiyelinden dolayı ilgi gittikçe artmıştır. Polimer-kil nanokompozitler ekstrüzyonla başarılı bir şekilde üretilebilmektedir (Abdallah, 2010). Yalnız bu yöntemde iki zorluk söz konusudur. Bunlar ;

1) Nanokompozit oluşumu için uygun değer tabaka aralığı ve yüzey aktif zinciri kullanılmalıdır.

2) Polimer dağılımı için ise polimer ile organo-kil arasında polar etkileşme olmasıdır (İşçi, 2007).

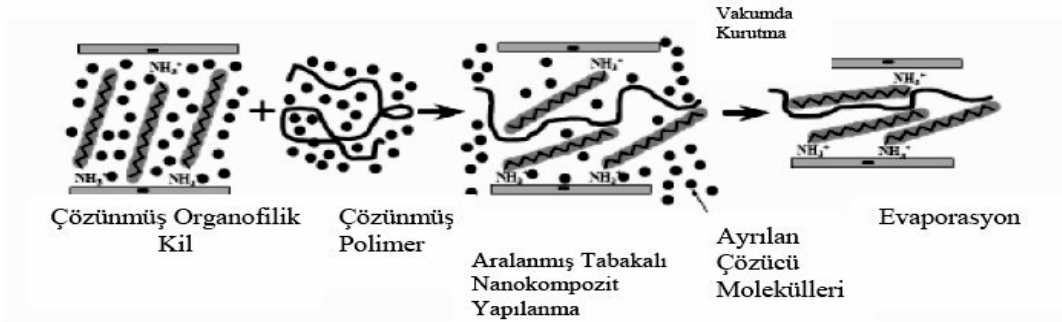


Şekil 1.12. Eriyikle harmanlama yöntemi (Abdallah, 2010)

• Çözeltide Harmanlama Yöntemi

Polimerin çözünebilir olduğu ve de silikat tabakalarının şişebilir olduğu bir çözücü sisteminin temel alındığı yöntemdir (Anaklı, 2008). Öncelikle organo-kil bir çözücü içinde (su, kloroform, toluen vb.) şişirilir ve daha sonra polimerde aynı cins çözücü içerisinde çözülür. Ardından bu iki sistem karıştırılır ve son olarakta çözücü ortamdan uzaklaştırılarak polimer/kil nanokompozit elde edilir (Şekil 1.13).

Polimer çözeltisinin vizkozitesi, konsantrasyonu, karıştırma şartları ve kil ya da organo kilin çözücüye karşı gösterdikleri davranışı gibi faktörler kilin dispersiyonu ve elde edilen nanokompozitin fiziksel özellikleri üzerinde etkilidir. Çözeltide harmanlama yöntemi polimer/kil nanokompozit üretimi için termodinamik açıdan en önemli yöntem olsada, çok miktarda çözücü kullanımından dolayı ekonomik açıdan pek fazla tercih edilmemektedir(Tekin, 2007).



Şekil 1.13. Çözeltide harmanlama yöntemi (Abdallah, 2010)

1.6.3.b. Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri

Polimer matriksi ve tabakalı silikat arasındaki ara yüzey etkileşimlerinin şiddetine bağlı olarak termodinamik olarak ulaşılabilen üç farklı kompozit türünden bahsedilebilir (Ray ve Okamoto, 2003). Bunlar;

- **Faz-ayrışık (Mikrokompozitler) Nanokompozitler**

Kil tabakalarının yeterince genişlemediği ve aralarına polimer matriksin kolay giremediği faz-ayrışık nanokompozit yapılar ortaya çıkmaktadır (Faz-ayrışık nanokompozit) (Şekil 1.14).

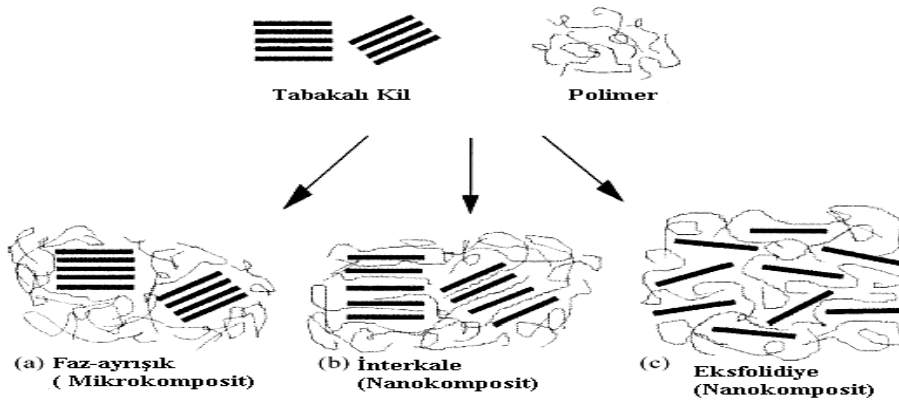
Faz-ayrışık yapılar, polimer zincirleri kil tabakaları arasına giremediğinden bazal mesafe değişmez ve kil tabakaları geleneksel dolgular gibi davranmaktadır (Alexander and Dubois, 2000).

- **Tabakalanmış (interkale) Nanokompozitler**

Kil tabakalarının iyice genişlediği ve aralarına polimer matriksin kolayca girebildiği, ancak tabakaların kristal düzenlerinin tam olarak bozulmadığı aralanmış tabakalı nanokompozit yapılarıdır (interkale nanokompozit) (Şekil 1.14). Aralanmış tabakalı nanokompozit yapılar polimerin doğrudan araya grimesiyle elde edilmektedir (Ray and Okamoto, 2003).

- **Dağılmış (Eksfoliye) Nanokompozitler**

Polimer/kil etkileşiminin yüksek olduğu ve tabakalı yapının parçalanarak polimer matris içerisinde homojen olarak tamamen dağılmış ya da dağıtılmış eksfoliye nanokompozit yapılarıdır (Eksfoliye nanokompozit) (Şekil 1.14). Eksfoliye olmuş nanokompozitlerin kil yoğunluğu tabakalanmış nanokompozitlerine göre daha azdır (Ray and Okamoto, 2003). Kil tabakalarının dağılım oranına göre gözlenen bu yapıların şematik gösterimi Şekil 1.14’de görülmektedir (Tekin, 2007).



Şekil 1.14. Polimer ve tabakalı killerin etkileşimi sonucu olabilecek kompozit yapıları(Tekin, 2007).

1.6.3.c. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

a) X-Işını Difraksiyonu (XRD):

XRD, özellikle de geniş açılı XRD (WAXRD), polimer/kil nanokompozitlerin genellikle yapısının belirlenmesinde çalışmalarında kullanılır . Nanokompozitlerin aralanmış ya da dağılmış yapıları konum, şekil ve dağılan kil tabakalarının bazal yansımasının yoğunluğunun izlenmesiyle incelenebilir ve böylece nanokompozit yapının türü belirlenebilmektedir (Turhan, 2010). XRD kil tabakalarının dağılımı hakkında kantitatif bilgi verir. Kil galerisine polimer girişi artarsa tabakalar arası mesafe artar ve pik yön değiştirir. Buda kil pik yoğunluğunu azaltır. Kil tabakalarının tamamen dağıldığı nanokompozitlerde kil mineralleri polimer matriks içerisinde çok iyi dispers olduklarından silikatlerin karakteristik pikleri kaybolmaktadır (Korucu, 2010).

b) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron mikroskobuyla (SEM) sıvı olmayan ve sıvı özellik taşımayan her türlü iletken olan olmayan örnek incelenebilmektedir. Işık yerine elektronların kullanıldığı bir yöntemdir. Bir örnek parçasının yüzeyini ya da içini elektronlar yardımı ile gösterir. Killerin dispersiyon derecesi, yüzey morfolojisi(geleneksel, aralanmış, dağılmış veya karışık) ve sertliği hakkında bilgi vermektedir (Turhan, 2010).

c) Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), nanometre düzeyinde kullanılan güçlü bir yöntemdir. Bu sebeple XRD'den elde edilen kil tabakalarının dağılımına ait sonuçların doğrulanmasında kullanılır. TEM çeşitli bileşikler ve kusurlu yapılar için yapı, morfoloji ve uzaysal dağılım hakkında doğrudan doğruya kalitatif bilgi sağlamaktadır. Bu nedenden dolayı bu teknik polimer/ kil nanokompozit karakterizasyonunda geniş bir kullanım alanına sahiptir. İç tabaka boşluklarında araya girme/ dökülme boyutlarını belirler (Turhan, 2010).

d) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre aynı sıcaklık etkisinde bulunan numune ve referans maddeye enerji girişi farkının ölçümüne dayanmaktadır. Diferansiyel taramalı kalorimetrelerden camsı geçiş sıcaklığı, faz dönüşümü ve reaksiyonların entalpisi, erime ve kaynama noktaları, kristalizasyon ve kristalleşme yüzdesi, oksidasyon kararlılığı, safiyet, kürleşme reaksiyonları, kürleşme derecesi ve kürleşme oranı, reaksiyon kinetiği, termal kararlılık ve spesifik ısı gibi bilgiler elde dileyebilir (Turhan, 2010).

e) Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

1964'ten beri FT-IR bentonitin hidrasyonu ve tabakalar arasındaki elektriksel çift tabakalı yapıların düzenlenmesi çerçevesinde kullanılmıştır. Kil-polimerik nanokompozitlerde FT-IR'in kullanımı daha yaygındır. Avantaj olarak X-ışınlarının yetersiz olduğu araya giren sistemlere uygulanabilirliği ve dökümlü sistemlere karşı olan esnekliği gösterilebilir.

1.6.3.d. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

Günümüzde kaynakları gün geçtikçe biraz daha azalan doğal malzemelere alternatif olan polimerler yaygın bir uygulama alanına sahiptirler. Polimerlerin önemli avantajları; işleme kolaylığı, mekanik davranışları, esnek yapıları ve düşük yoğunluğa sahip olmalarıdır (Şen, 2010).

Üretilen polimerik nanokompozitlerin kullanıldığı çeşitli alanların başında otomotiv, havacılık ve paketleme endüstrisi yer almaktadır. Diğer kullanım alanları ise savunma sanayi, ilaç sanayi, biomühendislik, enerji sanayi ve elektronik elemanlar gibi alanlarda kullanılmaktadır (Canbaz, 2008):

- Otomotiv alanında, geleneksel talk dolgulu kompozitlere göre 10 kat daha hafif ve 10 kat daha mukavemetli durumda olması nedeniyle bu alanda (yakıt tankları, iç ve dış panellerde, tamponlarda vs gibi) kullanılmaktadır.

- İnşaat sektöründe mekanik ve termal dayanım nedeniyle (panellerde, dış cephede, borularda vs) tercih edilmektedir.
- Elektronik ve elektrik elemanları alanında ise, yalıtkan malzemeler olan polimerlere, son zamanlarda polimer matris içerisine iletken taneciklerin katılmasıyla elde edilen iletken polimerik malzemeler, iletkenlik, termal ve ateşe dayanım nedeniyle, devrelerde, elektrik bileşenleri gibi elektronik ve elektrik elemanları alanında kullanılmaktadır.
- Düşük gaz geçirgenliği özellikleri, termal ve mekanik dayanım nedeniyle (kutu, şişe vs kaplarda, filmlerde) gıda paketlemede polimerik nanokompozitler kullanılmaktadır.
- Sağlık alanında da süre gelen polimerik nanokompozitler geliştirme çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmekte ve kullanımı üzerine araştırmalar devam etmektedir

Polimer/kil nanokompozitlerin kullanım alanlarına ilişkin yapılan çalışmaların giderek artması ve birçok alanda da tercih edilmesi, bu malzemelerin gelecekte daha çok ucuz ve yaygın olacağını göstermektedir (Canbaz, 2008).

1.7. Reçineler

Polimer grubu malzemeler kendi aralarında, plastikler, elastomerler, işlenmiş kauçuk ve fiberler olarak dört ana gruba ayrılırlar. Plastikler, termoplastikler ve termosetler olarak, elastomerler ise doğal ve yapay kauçuk olarak iki alt dala ayrılmaktadır (Ahmedzade vd., 2006).

Termosetler, molekül zincirleri arasında yoğun çapraz bağlar bulunan polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları sebebiyle serttiller, çözücülerde çözünmezler. Ayrıca termosetler ısı ile eritilemezler ve yeterince yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında bozunurlar (Saçak, 2005). Ticari önemi bulunan termoset malzemeler, üre-formaldehit, fenol-formaldehit, melamin formaldehit, epoksi ve doymamış polyester reçineler olarak sınıflandırılmaktadır (Ahmedzade vd., 2008).

Termoset polimerler genellikle düşük mol kütleli ön polimer içerisine çapraz bağlayıcılar ve katkı maddelerinin karıştırılmasıyla viskoz bir sıvı elde edilerek birinci aşama tamamlanır. İkinci aşamada ise katalizör, sıcaklık ve basınç etkisi ile çapraz bağlı yapıya dönüştürülür. Termoset polimerlerle birlikte diğer katkı maddelerinin karışımına termoset reçine (kısaca reçine) adı verilir (Saçak, 2005). Bunun yanısıra reçine tanımlaması, daha sonra eritilerek şekillendirilecek olan termoplastik granüller içinde kullanılmaktadır (Saçak, 2008).

Sentetik reçineler uygun monomer veya çıkış maddelerinden yola çıkılarak çoğunlukla bir, iki veya üç basit bileşiğin kondenzasyonu veya polimerizasyonu ile üretilen amorf organik maddelerdir (Çavuş, 2008). Sentetik reçinelerin özellikleri imalat koşullarına ve temel hammadde miktarına bağlı olarak büyük ölçüde değişebilir.

1.7.1. Fenol-formaldehit (PF) Reçinesi

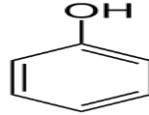
Fenol ile aldehit arasında meydana gelen reaksiyon Von Bayer tarafından ilk kez 1872'de gerçekleştirilmiştir. Fenol-formaldehit (PF) reçinesi fenol ve formaldehitin, bir katalizör yardımı ile yaptıkları bir kondenzasyon ürünü olarak elde edilmektedir. Genellikle PF reçineleri, kullanılan katalizörün çeşidi ve tepkimeye giren maddelerin mol oranlarına göre "resol" ve "novalak" adı verilen iki grupta toplanmaktadır (Şahin, 2006). Bu farklı iki grup sayesinde malzemelerin hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerinin geliştirilmesinde önemli değişiklikler sağlanabilmektedir. Fenolik reçinelere farklı özellikler kazandırmak için, fenol yerine metil ve dimetil fenol, kresoller, para-alkil fenoller veya diğer fenol bileşikleri, formaldehit yerine para formaldehit ve diğer yüksek aldehitler veya bunların karışımlarını kullanılmasıyla elde etmek mümkündür (Altuntaş vd., 2011).

Fenol-aldehit reaksiyon ürünleri, üretim tipine göre, suda çözünebilen düşük molekül ağırlıklı reçineler, organik çözücülerde çözünebilen orta molekül ağırlıklı reçineler ve katı haldeki yüksek molekül ağırlıklı reçineler olabilirler (Balcı, 2007).

Fenol

Eski adıyla “karbolik asit” olarak bilinen fenol, 1834 yılında ilk defa kömür katranından elde edilmiştir. Fenoller bir aromatik halkaya bağlı bir veya daha fazla hidroksil gruplarını içeren aromatik bileşenlerdir. Fenolün kimyasal özellikleri benzersizdir. Kimyasal formülü C_6H_6O şeklindedir ve zayıf asidik özelliğe sahiptir. Fenol ortam sıcaklıklarında, katı ve beyaz bir amorf malzeme olarak görünür. Fenol $40,9\text{ }^{\circ}C$ erime noktasına sahiptir ve sudaki çözünürlüğü $8,3\text{ g}/100\text{ ml}$ miktarı ile sınırlıdır. Fenolün erime noktası, su içeriği ile değişir. $65,3^{\circ}C$ sıcaklığın üzerinde fenol ve su her oranda birbirine karışabilir. Fenol, etil eter, metil alkol, karbon tetra klorür, asetik asit, gliserol, sıvı kükürt ve benzende çözünür. Erimiş durumda saf fenol, berrak, renksiz bir sıvıdır. Havaya maruz kaldığında, belli bir üretim süreci veya depolama sırasında mevcut olan demir ve bakır gibi yabancı maddelerin izleri nedeniyle, fenol hızla bir pembe renge döner. % 6 civarında ağırlıkça su eklendiğinde fenol oda sıcaklığında sıvı hale gelir (Pilato, 2010).

Fenolik reçinelerin üretimi için, çoğunlukla mono-hidroksi benzenler, özellikle fenol büyük önem taşımaktadır. Alifatik alkoller ile karşılaştırıldığında, fenoller sulu sodyum hidroksitle organik çözeltiler elde edilebilir.



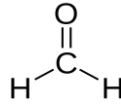
Şekil 1.15. Fenolün kimyasal yapısı

Formaldehit

Formaldehitin IUPAC adı metanal'dır ve $H_2C=O$ şeklinde formülüne edilir. Formaldehit pratik olarak endüstriyel fenolik reçinelerin sentezinde kullanılan ve alifatik aldehytlerin ilki olan bir malzemedir. 1859 yılında Butlerou tarafından bulunmuş olan formaldehit, kimyasal reaksiyonlarının çeşitliliği ve nispeten düşük maliyetli olması nedeniyle dünyanın en önemli endüstriyel kimyasallarından biri haline gelmiştir. Normal sıcaklıklarda, formaldehit keskin kokulu ve renksiz bir gazdır.

Kimyasal reaksiyonların çeşitliliği ve nispeten düşük maliyetli olması nedeniyle en önemli endüstriyel kimyasallardan biri haline gelmiştir. Formaldehit % 50-37'lik şeklinde değişen oranlarda hazırlanılabilen bir çözelti olarak, fenolik reçinelerin hazırlanmasında fenol ile aldehitin reaksiyonu için tercih edilmektedir. Bir dizi ürünler ve yanı sıra fenolik reçineler için 30 milyon metrik ton üzerinde kullanılan formaldehit küresel dünyada tüketimi temsil eder. Bu ürünler üre-formaldehit reçineleri, melamin formaldehit reçineleri, poliasetal reçineleri, metilen bis (4-fenil-izosiyanat), bütandiol, pentaeritritol ve diğerlerini içerir (Pilato, 2010).

Formaldehitin sağlık açısından en önemli dezavantajlarından birisi, formaldehitin oda sıcaklığında kolaylıkla gaz fazına geçebilir veya buharlaşabilir olmasıdır. Zehirli olan formaldehit, hissedilebilir ve aşındırıcı bir maddedir (Şahin, 2006).



Şekil 1.16. Formaldehitin kimyasal yapısı

1.7.1.a. Fenol-Formaldehit (PF) Reçinelerinin Sentezi

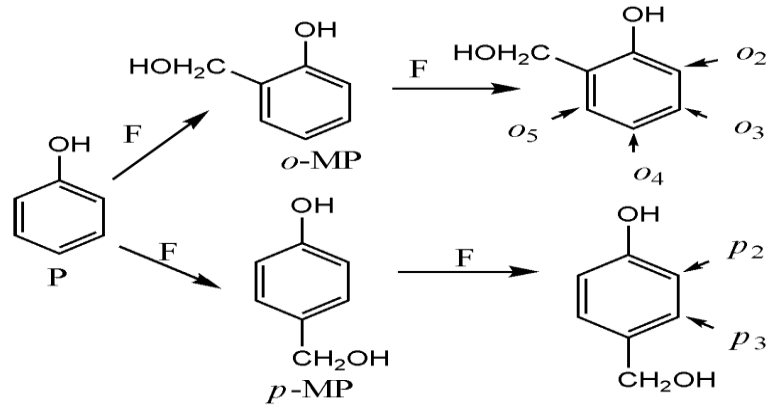
Fenolik reçine bileşimi monomer oranı, katalizör, reaksiyon koşulları ve serbest monomer kalıntılarına bağlıdır. Formaldehid ile fenolün reaksiyonlarının gerçekleştirildiği sıcaklık ve pH koşullarının elde edilen ürünlerin özellikleri üzerinde büyük bir etkisi vardır (Poljanšek ve Krajnc, 2005).

Fenol ile formaldehitin polikondenzasyonun ilk basamağı karbonil bileşiğinin (formaldehitin) sırasıyla fenol molekülünün (asit katalizli durumda) veya fenolik anyonun (baz katalizli durumda) para ve/veya orto konumuna yaptığı elektrofilik atak ile başlamaktadır. Bu reaksiyon, fenol ile formaldehitin substitüsyonu sonucu meydana gelir (Şahin, 2006).

Fenol ile formaldehit arasındaki reaksiyonlar Kienle'nin ortaya koyduğu üç esasa göre oluşmaktadır:

1. Reaksiyona giren moleküller birden fazla reaktif grup içerdiğinde yüksek molekül ağırlıklı organik bileşikler meydana gelir.
2. Moleküller arası bağlanma herhangi iki serbest reaktif ucun teması ihtimaline göre ilerlemektedir.
3. Reaksiyona giren moleküllerin boyut, şekil ve reaktif uçların pozisyonu oluşan polimerin sertlik ve esneklik gibi fiziksel özelliklerini belirlemektedir.

Formaldehitin fonksiyonlitesi 2, fenolün ise 3 olup, hidroksil grubuna göre bir para, iki orto pozisyonunda reaksiyona girmektedir. İki meta pozisyonuna ise reçine reaksiyonları genellikle meydana gelmemektedir, sadece etkin şartlar sağlanırsa reaksiyona girdiği görülmüştür. Bu pozisyonlar bu nedenle aktif olmayan pozisyonlar olarak kabul edilmektedirler. Böylece fenol ve formaldehit üç boyutlu, çapraz bağlanmış yapı meydana oluşturacak şekilde reaksiyona girerler (Balcı, 2007). Şekil 1.17’de gösterildiği gibi olası reaksiyon bölgeleri şunlardır (Feng *et al.*, 2012);



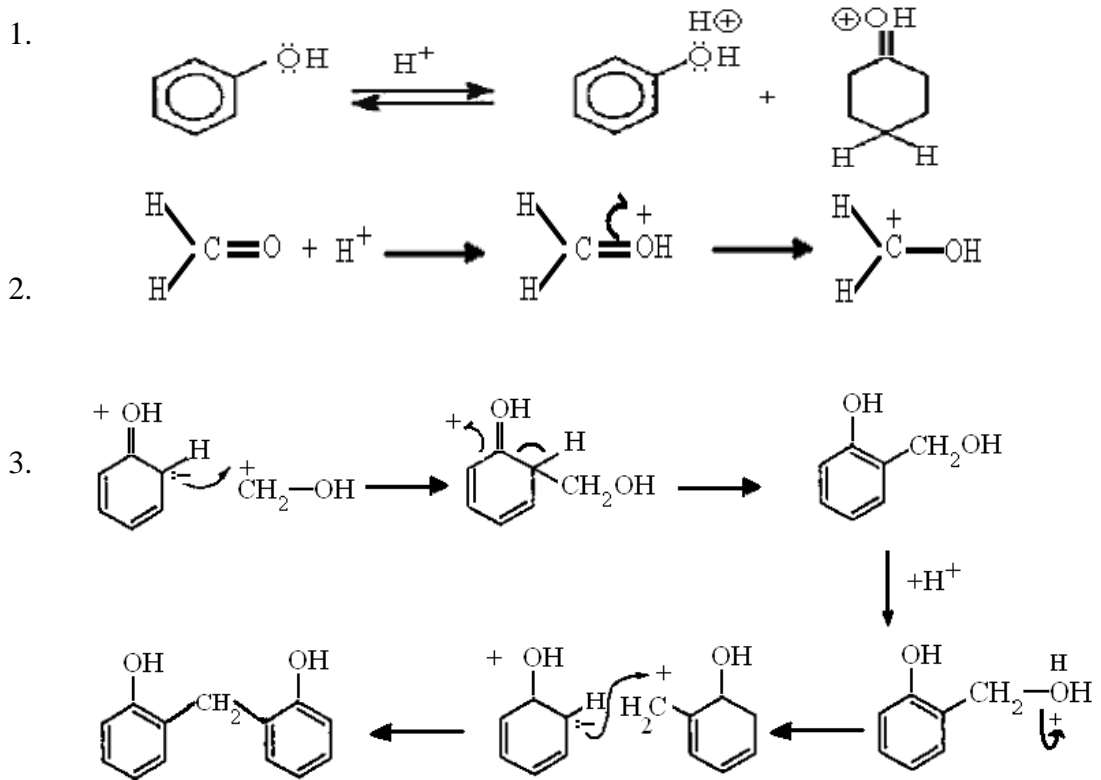
Şekil 1.17. İkinci ilave reaksiyonu için olası reaksiyon bölgeleri (Feng *et al.*, 2012)

Fenolik reçinelerden istenilen özelliklerde malzeme üretmek için, resol ve novalak reçinelerinin içerisine, partikül formunda cam ve diğer inorganik maddeler veya fiber formunda yine cam ve selülozik elyaf dolgu maddeleri ilave edilir ve kür edilerek çapraz bağlı polimerlere geçilir (Altuntaş vd., 2011). Fenolik reçinelerin ürün fiyatı ile reçinenin mekanik özelliklerinin dengesi korunacak şekilde, boyutsal ve ısı

kararlılıklarını artırmak, ısı genleşmeyi azaltmak, su absorpsiyonunu düşürmek, elektiriksel özelliklerini değiştirmek vb. amaçlar için çeşitli dolgu maddeleri kullanılmaktadır.

1.7.1.b. Novalak

Güçlü asidik koşullar altında fenol ve formaldehitin reaksiyonu sonucu meydana gelen fenol reçinesine Novalak adı verilmekte olup, bir elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu gibi kabul edilebilir. Şekil 1.18’de de asidik şartlar altındaki reaksiyon, aromatik halka üzerindeki bir pozisyonun karbonyum iyonu tarafından işgal edilmesi sonucu ilerleyen bir mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir (Balcı, 2007).



Şekil 1.18. Asidik şartlar altında gerçekleşen reaksiyon (Pizzi, 2003)

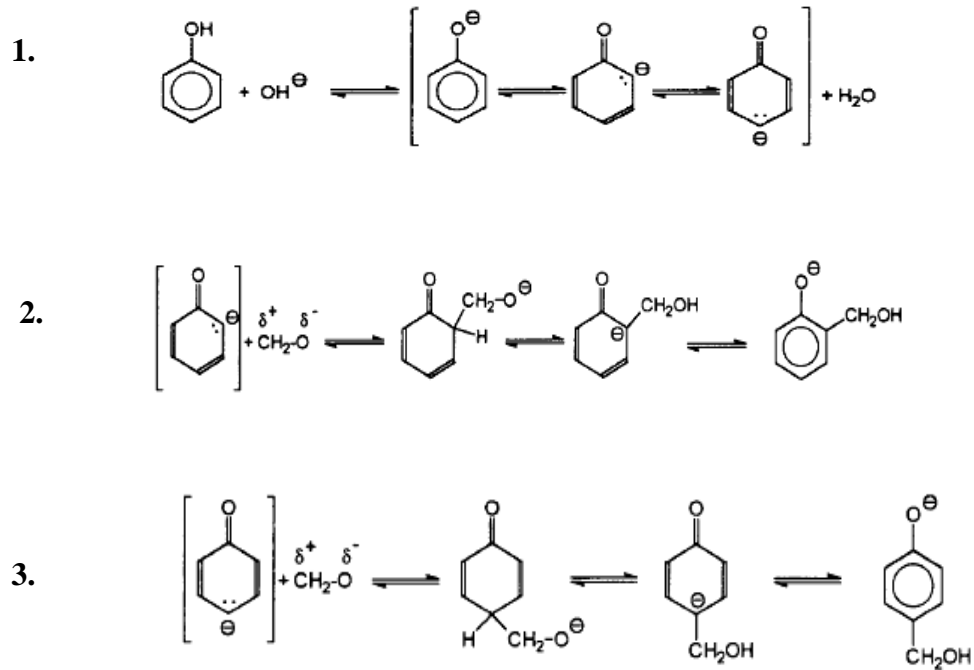
Novalak reçinesinde her bir mol fenole karşı bir molden az formaldehit kullanılır, (formaldehit/ fenol<1) ve tercih edilen pH 4 ve 5 arasındadır(Altuntaş vd., 2011). Asidik koşullarda metilolfenollerin kondenzasyonu sadece metilen köprüleri içeren

yapıların meydana gelmesini sağlar. Bu şekilde oluşan reçine alkol grupları ihtiva etmediğinden kendiliğinden çapraz bağlanıp sertleşemez. Son aşamada sertleştiricilerin ilave edilmesi gerekir. Reaksiyonun hızlandırılması için, çoğu kez kullanılan katalizörler sülfirik asit, okzalik asit veya p-toluen sülfonik asittir. Novalak reçineleri, çözünebilir ve eriyebilirler (İyim,1996).

Plastik sertleşme de çekirdeklenme elemanlarının (örneğin: heksametilentetraamin gibi) ilavesiyle çekirdeklenme kalıcı bir şekilde meydana gelir (Altuntaş vd., 2011).

1.7.1.c. Resol

Alkali koşullar altında fenol ile formaldehitin reaksiyonu sonucu resol reçineler oluşmaktadır (İyim,1996). Bu tür reçinelerde fenol : formaldehit mol oranı 1:0,8- 1:1 arasında değişmektedir. Yürütülen reaksiyonda, alkali metal hidroksitleri, kalsiyum hidroksit ve amonyak gibi maddeler varlığında, metilol türevleri oluşur (Şekil1.19).



Şekil 1.19. Bazik ortamda fenol üzerine formaldehit ilavesi reaksiyon mekanizması (Loustalot *et al.*, 1995)

Metilol türevlerin karışımı, resoller veya resol ön polimeri olarak tanımlanmaktadır. Resol reçinelerinin meydana gelmesi sırasında, ortama çekirdeklenme elemanları katılmaksızın, sıcaklıkla reaktif resol molekülleri yoğunlaşarak, büyük moleküllere dönüşürler (Pizzi, 2003).

Çapraz bağlı fenolik reçineler oldukça dayanıklı malzemeler olup çözünmez ve eritilemezler, fakat sadece organik çözücülerde şişebilirler. Moleküler yapılarına bağlı olarak bozunma reaksiyonları 120- 150 °C aralığında başlamaktadır. Ancak 300 °C kadar kararlılık gösteren fenolik reçine türleride vardır (Altuntaş vd., 2011).

1.7.2. Amino Reçineler

Amino reçineleri kavramı, aminlerin aldehitlere verdikleri tepkimeler sonucu meydana gelen polimerler için kullanılan genel bir tanımlamadır. Amino reçinesi sentezinde, melamin, üre, tiyoüre ve diğer aminler formaldehit ile kolaylıkla polimerleşerek amino reçinelerini oluşturabilmektedir. Aminoplast olarak da isimlendirilen ve birçok reçineyi kapsayan amino reçinelerinin içerisinde yalnızca ikisi ticari öneme sahiptir. Bunlar, üre-formaldehit ve melamin-formaldehit reçineleridir (Şahin, 2005).

Amino reçinelerin meydana gelme reaksiyonları iki basamaklı olarak düşünülebilir. Bunlar, birinci adım hidrosimetilasyon ve ikinci adım olarakta kondenzasyon reaksiyonlarıdır (Ertan, 2008).

1.7.2.a. Üre-Formaldehit (UF) Reçinesi

Üre-formaldehit (UF) reçineleri ile ilgili ilk çalışma 1880 yılında başlamıştır ve ilk reaksiyon ürünleri de 1884'te B. Tollens tarafından sentezlenmiştir. Üre-formaldehit, üre ile formaldehitin polikondenzasyonu sonucu meydana gelen bir amin reçinesidir. Üre-formaldehit reçinesinin temel bileşenlerinden, üre karbondioksit ve amonyaktan, formaldehit ise metilol alkolden elde edilir.

Elde edilecek reçinenin özelliklerini, sıcaklık, reaksiyon süresi, pH değeri, katalizör konsantrasyonu ve üre/formaldehit molar oranı etkilemektedir (Karakuş, 2007).

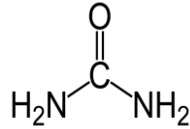
Bu nedenle reaksiyon ürünlerinin özellikleri ile düşük ve yüksek yoğunlaşma aşamaları karşılaştırıldığında özellikle çözünürlük, viskozite, su birikmesi ve tutkalın sertleşme oranı önemli ölçüde farklılık göstermektedir.

Bugün bu reçineler beyaz renkli elekirik malzemeleri (fiş, düğme, priz vb.), yapıştırıcılar, kalıplama bileşikleri için bağlayıcı olarak, laminatlar, koruyucu kaplama, tekstil ve kâğıt sanayinde kaplama malzemesi işlemlerinde kullanılmaktadır.

Bu reçinenin avantajları suda çözünürlüğü, kokusuz ve tutuşmaz olması, kısmen opak bir özellik sergilemesi, fiyatının düşük olması, çok iyi termal özelliklere sahip olması ve sertleşmiş tutkal renginin olmayışı gibi özelliklerden kaynaklanmaktadır. Ancak bunun yanında rutubet ve suya karşı dayanıksız olması ve formaldehit emisyonu gibi dezavantajları da vardır (Yeşil, 2008).

Üre

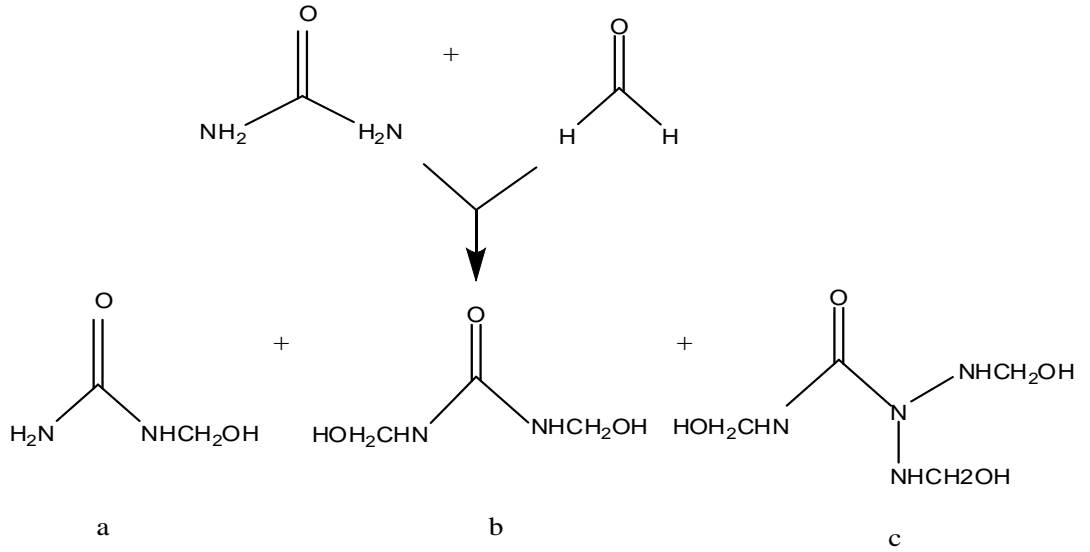
Üre, 1773 yılında ilk kez Rouelle tarafından idrarda bulunmuştur. Üre (Latince urea, pura), organik bir bileşiktir. Karbonik asidin organik türevlerinden biri olan üre, aynı zamanda karbamik asidinde amidi olduğundan karbamid adı ile de bilinir. Formülü $H_2N-CO-NH_2$ 'dir. Karbonik asidin diamidi olan üre aynı zamanda karbamik asidin de amidi olduğundan karbamid adı ile de bilinir. Bitmiş bir fenol-formaldehit içerisine üre katılması PF reçinesinin fiziksel özelliklerini değiştirmek için yapılır, esas olarak üre gibi işleyen bir çözücü katı, reçine yapısındaki hidrojen bağlarını bozarak viskoziteyi azaltır. Üstelik üre PF-serbest formaldehit içeriğini azaltır ve aynı viskozite için değiştirilmemiş PF reçinesine göre daha yüksek bir yoğunlaşma derecesi verir.



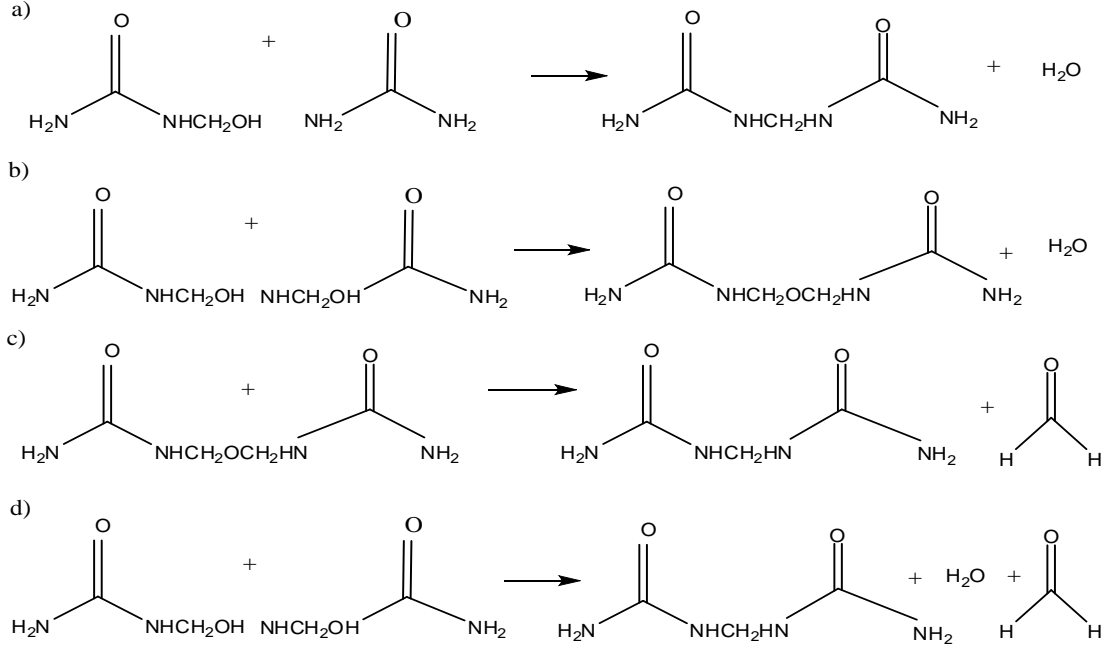
Şekil 1.20. Ürenin kimyasal yapısı

1.7.2.b. Üre-Formaldehit (UF) Reçinelerinin Sentezi

Üre-formaldehit reçineleri sentezinde üre ile formaldehit arasındaki reaksiyonun ilk aşamasında metilol türevleri oluşur (Şekil 1.21). Bu reaksiyon temel olarak iki aşamadan meydana gelir. İlk aşama nötr ve hafif bazik koşullarda gerçekleşir ve bu koşullarda mono ve dimetilol üre meydana gelir. Formaldehit/üre oranının yeterli miktarda dimetilol üre oluşumunu sağladığı koşullarda ilk aşama ürünü asitlendirilirse çözünmeyen ve erimeyen çapraz bağlı termoset bir yapı meydana gelir (Şahin, 2006) (Şekil 1.22). Polimerizasyonun son bulmasıyla üre-formaldehit reçinesi oluşur. Sertleştikten sonra UF reçineleri ısı veya kimyasal bir çözücü kullanılarak tekrardan yumuşatılamaz. UF reçinesi için en uygun sertleştirici amonyum klorürdür. Çok nadirde olsa amonyum sülfata kullanılır (Karakuş, 2007).



Şekil 1.21. Üreye formaldehitin eklenmesiyle (a) mono-, (b) di-, ve (c) trimetilölüre oluşumu (Jovanovic, 2011)



Şekil 1.22. a) metilolüre oluşturmak için kondenzasyon reaksiyonları, b) Amido nitrojen arasındaki metilen köprüsü c) Metilen eter bağları ve d) Metilen bağları (Jovanovic, 2011)

1.7.3. Fenol-Üre-Formaldehit (PUF) Reçinesi

Termoset reçinenin en önemli üyelerinden olan fenol-formaldehit (PF) reçineleri ve üre-formaldehit (UF) reçineleri, yeteneklerinin hızla tedavisiyle diğer birçok reçineden temelde farklıdır. PF ve UF reçineleri uzun süredir ahşap yapıştırıcılığı ve döküm plastik gibi alanlarda hâkim olmuştur (Tomita, 1994).

Dış kaliteli ahşap kompozit ürünlerinin üretiminde mükemmel bir performansa sahip olan PF reçinelerinin başlıca dezavantajları, formaldehit ilaveli reçineler ile karşılaştırıldığında daha yüksek maliyetli olmaları, artık serbest formaldehit varlığı ve çok daha yavaş çekirdeklenme oranına sahip olmalarıdır (Raval *et al.*, 2007).

UF reçinesi gibi amino-tipi reçinelerin düşük maliyetli ve hızlı çekirdeklenme oranına sahip olmaları gibi avantajları vardır (Fan *et al.*, 2008).

PF reçinelerinin çekirdeklenme oranlarını hızlandırmak için, farklı katalizörler, katkı maddeleri veya modifiye reçine formülasyonları ihtiva eden birçok girişim yapılmıştır. Amonyak, aminler, amidler ve anhidritler gibi farklı katalizörlerle PF reçinelerinin çekirdeklenme oranları hızlandırılabilir. Son zamanlarda geliştirilen bu formülasyonlar sonucu üre, PF reçinelerinin çekirdeklenme hızını artırmak, serbest formaldehit miktarını düşürmek ve maliyetini azaltmak için reçine içerisine girmiş durumdadır. Bunun sonucunda Fenol-Üre-Formaldehit (PUF) reçinesi olarak adlandırılan reçineler elde edilmiştir (Fan *et al.*, 2009).

Çekirdeklenme davranışlarının iyileşmesi, formaldehit kokusunun azalması tercih edilme sebebi, hem maliyetin azalması, hem de dayanıklılık performansını artmasıyla PUF reçinelerine olan ilgiyi artmıştır (He and Rield, 2003). Bu yeni tür PUF reçinesi, özellikle panel imalat sanayinde, dış-kaliteli ahşap kompozit üretiminde çok çekici bir ahşap yapıştırıcısı haline gelmiştir.

1.7.3.a. Fenol-Üre-Formaldehit (PUF) Reçinelerinin Sentezi

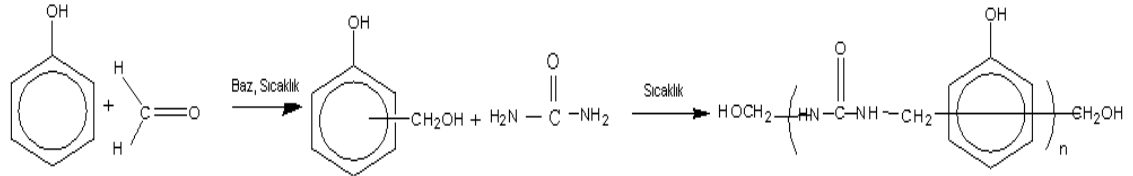
PUF reçineleri ya asidik, ya da alkali koşullar altında sentezlenebilir. Asidik koşullar altında metilen bağlarının meydana gelmesiyle fenol ve üre kopolimeri içinde üre ile metilolfenolün reaksiyonu sonucu elde edilir. P-metilol grubu, o-metilol grubundan daha fazla üreye karşı reaktiviteye sahip olduğundan reaksiyon p-metilol ve üre arasındaki yoğunlaşma sonucu oluşur (He *et al.*, 2003).

Resol PUF reçineleri ticari bir resol PF reçinesi gibi hemen hemen aynı çekirdeklenme davranışı ve ısı direnci ortaya koyar. Alkali koşullar altında resol PUF reçineleri fenol, üre ve formaldehitin direkt yoğunlaşması sonucu sentezlenebilir. Ayrıca resol tipi yoğunlaşma PUF reçineleri, önceden asidik koşullar altında hazırlanmış yoğunlaşma reçinelerinin basit alkali çekirdeklenmeleri sonucunda sentezlenebilir. Bu elde edilen resol tipi PUF reçineleri, bir ticari resol PF reçinesi gibi hemen hemen aynı çekirdeklenme davranışı ve ısı direnci gösterirler, fakat UF reçinelerinden oldukça farklıdır.

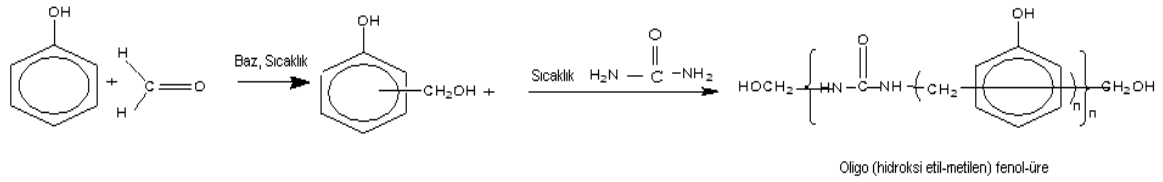
PUF reçinelerinin kompozisyonları, karakteristik özellikleri ve yapıları, sentez yöntemi, reaksiyon sıcaklığı, pH koşulları, reaksiyon zamanı, katalizör de dâhil

olmak üzere sentez koşullarından önemli ölçüde etkilenmektedir. Üre, başlangıçta, üç farklı orta evrede ve PF reçine sentezi sonunda üç farklı aşamada eklenebilir (Şekil 1.23).

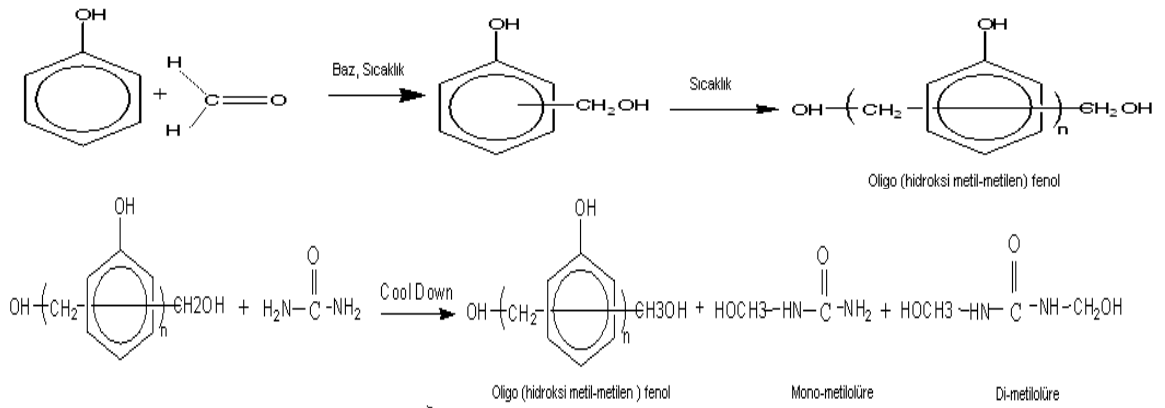
1) Reçine sentezinin başlangıcında üre ilavesi;



2) Reçine sentezinin üç farklı orta evresinde üre ilavesi;

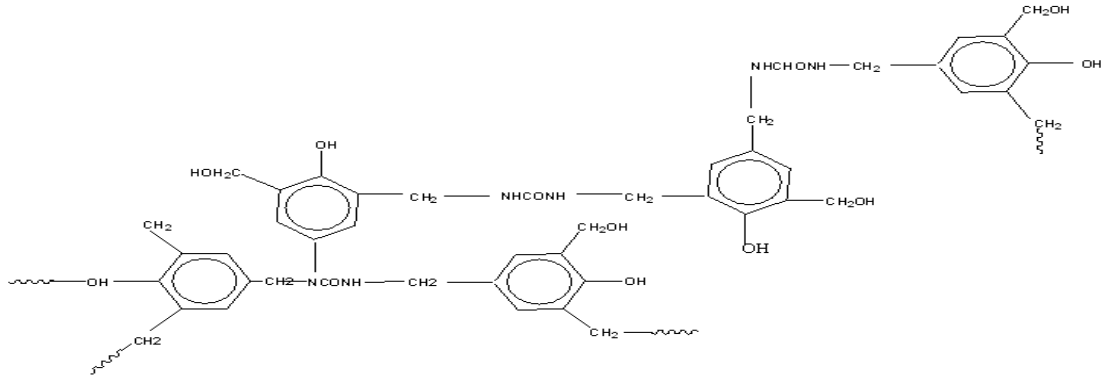


3) Reçine sentezinin sonunda üre ilavesi;



Şekil 1.23. PUF reçinesinin öne sürülen yapıları (Doğar *et al.*, 2013)

Buna ek olarak, üre ve 2,4,6-trimetilolfenolün ikinci alternatif kopolimeri arasında ileri sürülen yapı Şekil 1.24'de gösterilmiştir (Doğar *et al.*, 2013).



Şekil 1.24. Üre ve 2,4,6-trimetilolfenolün ikinci alternatif kopolimeri arasında ileri sürülen yapı (Doğar *et al.*, 2013)

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Polimer-kil nanokompozitlerinin kullanım alanlarının giderek artmasıyla özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları artmış ve yakın gelecekteki en ilgi çekici malzeme gruplarından birisi haline gelmiştir. Bu malzeme grubu üstün özellikleri ve bu özelliklerin ucuz bir güçlendirici malzemenin çok düşük miktarlarda kullanımıyla elde edilebilmesi nedeniyle çok tercih edilmekte ve nano ölçekteki katkıların, özellikleri çok geliştirdiğinin bulunmasıyla birlikte hangi katkı malzemelerinin daha etkili olduğu yönünde çalışmalar başlamıştır. Kil bazlı nanokompozitler gelişmiş mekanik, termal ve optik özellikler göstermektedir. Termoset polimer grubuna ait reçinelerin zamanla modifiye edilerek hazırlanması ve onlara farklı özellikler kazandırmak için birçok çalışma yapılmıştır. Aşağıda bu konuda yapılan literatür çalışmaları özetlenmiştir.

Tomita *et al.*,(1994), yeni bir sentez metodu geliştirerek, yaklaşık 2.5 'in üstünde formaldehit ile ürenin yüksek mol oranında hazırlanan(F/U) bir tür üre-formaldehit (UF) reçinesi (UF-konsantresi) ile fenolün reaksiyona girmesiyle, fenol-üre-formaldehit yoğunlaşma reçineleri elde edilmiştir. Ürünler C¹³ nükleer manyetik rezonans (C¹³NMR) spektroskopisi ve jel kromatografisiyle analiz edilmiştir. Konsantre -UF alkali koşullar altında hazırlandığında, yoğunlaşma oranının ve yoğunlaşma reçinesi içerisine katılan fenol miktarının arttığı bulunmuştur. Resol tipi yoğunlaşma reçineleri bir kez asidik koşullar altında hazırlanan yoğunlaşma reçineleriyle bazik iyileştirme metoduyla sentezlenebildiği bulunmuştur. UF-konsantreleri, bir yıldan daha fazla uzun bir süre boyunca kuvvetli asidik koşullar altında bekletilmiş olsa bile, oldukça stabil olduğu tespit edilmiştir. resol-tipi reçinelerin yoğunlaşması için basit bir yöntem geliştirilebilir ve pratik uygulamalarda, örneğin resol ahşap yapıştırıcı olarak kabul edildiğinden beri, daha ileri gelişmeler için teşvik edilmiştir.

Tomita *et al.*, (1994), resollerin çekirdeklenme işlemi, üre-formaldehit(UF) reçineleri, bunların mekanik karışımları, fenol-üre yoğunlaşma reçineleri ve hem de üre ile 2,4,6-trimetilolfenolün reaksiyonu burulma örgü analizi yöntemi ile incelenmiştir. Bu reçinelerin termal kararlılıklarının ardından çekirdeklenmeleri de ayrıca karşılaştırılmıştır. Söylenebilir ki resol ve UF reçinesinin mekaniksel karışımı büyük termal kararlılığa ulaşmada etkili olmamıştır bunun yanı sıra fenolik ve UF reçineler arasında yoğunlaşmayı taktim etmiştir. Yoğunlaşma reçinelerinin ısı dirençleri mekanik karışım reçinelerine göre daha üstün olduğu görülmüştür. Ayrıca alkali çekirdeklenme yoğunlaşmış reçinelerinin büyük ısı direnci ulaşılmasında asidik çekirdeklenmeden daha iyi olmuştur.

Ohyama *et al.*, (1995) Resol-tipi yoğunlaşma fenol-üre-formaldehit reçinelerinin çekirdeklenme işlemleri ve termal özellikleri ilk kez UF-konsantresi ve fenolden sentezlenen yoğunlaştırılmış reçinelerinin alkalın işlenmesi suretiyle hazırlanmıştır ve burulma örgü analizi (TBA) ile incelenmiştir. Resol tipi yoğunlaştırılmış reçineler, ticari bir resol gibi hemen hemen aynı kür davranışları ve ısı direnci göstermiştir. Onların kontrplak yapıştırıcı performansları döngüsel 4 saatlik kaynama testi ve 72 saatlik kaynama testi ile değerlendirilmiştir. Jelasyonun aktivasyon enerjileri 9,6 ve 11,1 arasındaki pH için 23-24kcal/mol olarak belirlenmiştir ve resol sistemine neredeyse eşit olduğu, ancak UF-reçinesiden oldukça farklı olduğu görülmüştür.

Aierbe *et al.*, (2000) beş resol tipi fenolik reçine öncül polimerlerin oluşum kinetikleri üzerine ilk formaldehit / fenol molar oranı (F / P) 'nın etkisi incelenmiştir. Reaktifler ve ilk oluşan ek ürünlerin gelişimi sıvı kromatografisi (HPLC) ile izlenmiştir. ¹³C-NMR spektroskopisi son öncül polimerlere uygulanmıştır. Formaldehit ve fenol konsantrasyonu başlangıç F / P oranı ve ilave edilen trietilamin miktarına bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Resol oluşumu üzerine F / P molar oranı etkisi sıvı kromatografi ve nükleer manyetik rezonans spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir. Çözelti içindeki artık serbest formaldehit miktarının, başlangıçtaki formaldehit konsantrasyonuna bağlı olduğu ¹³C NMR ve HPLC ölçümleriyle

gözlemlenmiştir. Katalizörün düşük miktarda eklenmesi diğer öncül polimere göre polimerizasyonun daha yavaş ilerlemesine yol açmıştır.

He ve Riedl, (2003) Çeşitli fenol-üre-formaldehit (PUF) yoğunlaşma resol reçineleri farklı yöntemlerle sentezlenmiştir. Çekirdeklenme işlemleri sırasında bireysel tepkileri yorumlamak ve kinetiği tanımlamak için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) kullanılmıştır. Çekirdeklenme işlemleri ve ağ özellikleri dinamik mekanik termal analiz (DMTA) tarafından ayrıca karakterize edilmiştir. PF reçinelerinin çekirdeklenme sürelerini hızlandırmak için, farklı katalizörler, katkı maddeleri veya modifiye reçine formülleri içeren birçok girişim yapılmıştır. Reaktantların ilave ediliş sırası ve katalitik koşulların sentetik süreç üzerinde önemli bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. PUF reçinesi PF reçinesiyle karşılaştırıldığında, mesela kinetik, reaksiyon mekanizması ve çekirdeklenme işlemleri sırasındaki ağ özelliklerinin farklı özelliklerde olduğu tespit edilmiştir. PUF reçinesinin aktivasyon enerjisi değeri saf PF reçinesine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. PUF reçinesinin hız sabitleri, özellikle daha yüksek sıcaklıkta saf PF reçinesine göre yüksek olduğu bulunmuştur. Çekirdeklenen PUF reçine ağının rijiditesi çekirdeklenen PF reçinesine göre biraz daha düşük olmuştur. Jelleşme noktası ve $T_{\tan \delta 2}$ geçişi DSC verilerinden elde edilen kinetik sonuçlarla uyumlu bulunmuştur, fakat ağın mekaniksel özellikleri, özellikle $T_{\tan \delta 2}$ göre aynı zamanda ilişkili olduğu teyit edilmiştir.

Schrod *et al.*, (2003) araştırmalarında, fenolik resoller, fenol ve formaldehitin kopolimerleri olarak kabul edilmiştir. Diğer spektroskopik yöntemler gibi FT-IR ve NMR, yalnızca ortalama yapıları verirken, MALDI-TOF kütle spektrometrisiyle fenolik resollerin oligomer dağılımını çözmenin mümkün olabileceği gözlemlenmiştir. 2,5-dihidroksi-benzoik asit ya da 2,4,6-trihidroksiasetofenon gibi matrisleri kullanarak, her bir oligomer pikinin nerede elde edildiği, özellikle kimyasal yapıları MALDI-TOF spekturumuyla tayin edilmiştir. Oligomer pikleri moleküler iyonlar(Na^+) gibi görünmüştür. Oligomeri kütleleri, polimerizasyon derecesi ve fenolik çekirdek başına reaktif metilol grupların sayısı tespit edilebilmiştir. Üre-modifiye fenolik resollerin MALDI-MS spektrumlarının çok daha

karmaşık olduğu gözlemlenmiştir. Fenol-formaldehit yapılarına ek olarak, üre-formaldehit oligomerlerinin kütle pikleride spektrum sergilemiştir.

Doğrudan atanabilen yoğunlaşmış PUF için ilk kez, kütle pikleri tespit edilmiştir. $P_xU_yF_z$, gibi bu yapıların bileşimleri MALDI kütle piklerinden belirlenmiştir.

He ve Yan, (2004) çalışmalarında fenol –üre-formaldehit(PUF) resol reçineleri sentezlenmişlerdir ve PUF reçinesinin çekirdeklenme davranışı ve reaksiyon mekanizmasını daha iyi anlamak için, hem sıvı, hem de katı ^{13}C -NMR kullanılmıştır. Reçinelerin farklı koşullar altında (ör; sıcaklık, pH, stokiyometri) yapıları, kompozisyonları ve tepkimeleri bakımından büyük farklılıklar bulunmuştur. Alkali koşullar altında sentezlenen PUF reçinelerinin, hem fenol hem de üre bileşenlerinin kendi kendine yoğunlaşma reaksiyonlarının aynı anda yürütülmüş olmasına rağmen yoğunlaşma reaksiyonları fenolik halka ve üre ünitesi arasında meydana geldiği bulunmuştur. Ayrıca çekirdeklenme ağının sertliği ve süreci tamamlanması için daha uzun çekirdeklenme süresi ve daha yüksek çekirdeklenme sıcaklığının avantajlı olduğu tespit edilmiştir.

He and Yan (2004) araştırmalarında, farklı fenol /üre/ formaldehit oranları kullanılarak sentezlenen PUF resol reçinesinin çekirdeklenme davranışı DSC ve DMA ile incelenmiştir. Sonuç olarak, üre içeriği dâhil olmak üzere, formaldehit / fenol oranı ve pH-değerini içeren sentez parametrelerinin, kür davranışı üzerine birleşik bir etkiye sahip oldukları görülmüştür. PH değeri DSC kür eğrilerinin şekli, aktivasyon enerjisi ve reaksiyon oranı sabitini etkileyen önemli bir rol oynamıştır. DMA hem jel noktası hemde sıcaklık $\tan \delta$ pikinin, Puf reçinesi için orta-pH aralığında düşük değerlerde olduklarını göstermiştir. Çekirdek ağının sertliği üzerine sentez koşullarının etkileri, PUF reçine açısından karmaşık olduğu görülmüştür.

Osman *et al.*, (2005) araştırmalarında ticari fenol-üre-formaldehit reçinesinin, ahşap panel ürünler de dış ahşap yapıştırıcı olarak iyi performans göstermesi ve nispeten yüksek üre içeriği için daha fazla ürenin ilave edilmesiyle maliyeti düşürülmüştür. Performansı artırmak ve hızlandırmada pMDI gibi kullanılan izosiyonatlar, PF reçinelerinde de iyi bir etki sağlamak için kullanılmıştır. Çok küçük miktarlarda

pMDI ile daha fazla üre ilavesi sonucunda PUF'un yapıştırıcı ve tahta performansı üzerindeki karşılıklı etkisini göstermiştir ve sınırlar dahilinde gelişmiş performansları ile böyle bir uzlaşma sistemi elde edilmiştir.

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Young modülünün artanTMA sonuçları göstermiştirki, PMDI en uygun oranı aralığının belirtmek ve ticari PUF reçinenin ahşap ekleminin bağlanmasında maksimum mekanik performans elde etmek için gereklidir.

Polijansek *et al.*, (2005) farklı PUF reçinelerinin özelliklerini incelemişler ve PUF reçineleri iki aşamalı polimerizasyon prosesi ile sentezlemişlerdir. Bu çalışmada, FT-IR-ATR spektroskopisinin fenol- formaldehit-üre dönüşümlerinin yanı sıra, ara ve son ürün bileşiminin belirlenmesi için başarılı ve bilgilendirici bir analitik araç olduğu tespit edilmiştir. Ürenin ve fenolün düşük molar oranlarıyla, methylol gruplarının kendi aralarında ki tepkimelerinin de devam ettiği gözlemlenmiştir ve oluşan köprülerin varlığı ¹³CNMR spektroskopisiyle tespit edilmiştir. NMR ve FT-IR – ATR teknikleri kullanılarak reçine içerisindeki mevcut tüm serbest formaldehit miktarı da teyit edilmiştir.

Schmidt *et al.*, (2005) üç adıma dayalı PUF kopolimerleri için yeni bir sentetik strateji geliştirmişlerdir ve izlenen adımlarda heterojen katalizör kullanılmıştır. PF yapıştırıcılarının özelliklerini değiştirmek için üre ilave edilmiştir ve yapıştırıcıların karakteristik özelliklerini değiştirdiği gözlemlenmiştir. Polikondensasyon için heterojen katalizörlerin kullanımı genellikle literatürde tarif edilmiştir, fakat şimdilik teknik uygulamaları çok nadir olmuştur. Kopolimerler GPC, C NMR spektroskopisi ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada gösterilmiştir ki, küçük ölçekli heterojen katalizör kullanımı mümkün olmuştur ve gerçek bir kopolimeri oluşturmuştur.

Yasmin *et al.*, (2006), çalışmalarında farklı kimyasallar ile modifiye edilmiş killeri farklı oranlarda kullanarak epoksi reçinenin mekanik özelliklerinin iyileştirilip, iyileştirilmediği incelenmiştir. Çalışma sonucunda kil oranları arttıkça elastik modülünün artışı gösterdiği ve iki modifiye kil karşılaştırıldığında ise metil, tallow,

bis-2-hidroksietil, quaterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş kilin oktadesil trimetil amonyum tuzu ile modifiye edilmiş kile göre daha yüksek değerler sergilediği görülmüştür.

Fan *et al.*, (2009), PUF reçineleri çekirdeklenmelerini hızlandırmak için düşük sıcaklıkta farklı katalizörler (kalsiyum oksit (CaO), sodyum karbonat (Na₂CO₃), çinko oksit (ZnO) ve magnezyum oksit (MgO)) kullanarak hazırlanmıştır. PUF reçinelerinin kimyasal yapısı ve çekirdeklenme karakteristikleri üzerine katalizörlerin çekirdeklenme-hızlandırma etkileri hem sıvı C¹³NMR hemde DSC kullanılarak incelenmiştir. CaO' nun üre birimleri ile fenolik bileşenlerin poli-yoğunlaşma reaksiyon üzerine geçikmeli etki ortaya koyduğu görülmüştür. PUF reçine içerisindeki Na₂CO₃, PUF reçinesinin para-para metilen bağlantı oluşumu yönünde para pozisyonunda fenolik metilol gruplarının kendi kendine yoğunlaşma reaksiyonunda reaksiyon yollarını değiştirmeye teşvik ettiği ortaya çıkmıştır. PUF reçinesinde hem ZnO hemde MgO para metilol grupları ile orto metilol gruplarının yoğunlaşma reaksiyonu ve para metilol grupların kendi kendine yoğunlaşma reaksiyonunu geliştirmiştir.

Fan *et al.*, (2009), Yüksek üre içerikli fenol-üre-formaldehit yoğunlaşma (PUF) reçinesi, reaksiyon sistemine ürenin farklı şekillerde ilave edilmesiyle hazırlanmıştır. PUF reçinesinin yapısı, sertleşme davranışı ve su direnci incelenmiştir ve ilişkileri de sıvı C¹³ nükleer manyetik rezonans (C¹³NMR) spektroskopisi ve farklı taramalı kalorimetre (DSC) tarafından ele alınmıştır. C¹³-NMR spektrumu gösterdi ki, hemiasetaller hemiformals veya oksimetilenler gibi herhangi bir formda bulunmayan serbest formaldehit tüm PUF reçineler saptanmıştır. PUF reçinesinin üre içeriği arttıkça, pik sıcaklığı, çekirdeklenme süresi ve çekirdeklenme entalpisi(H) değeri giderek artmıştır.

Fan *et al.*, (2009) Fenol-üre-formaldehit (PUF) reçineleri, fenol ve formaldehit, metilol üre(MMU) karışımının tepkimeye girmesiyle sentezlenmiştir. PUFA ve PUFB yoğunlaştırılmış reçinelerin hem fenol ve üre birimleri bol miktarda metilol grupları içerdiği, hemde yoğunlaştırılmış reçineler daha iyi su çözünürlüğüne sahip oluşu ve kimyasal bağ oluşturmak için ahşap aktif grupları ile tepkimeye

girebildikleri gözlemlenmiştir. Sıvı C^{13} NMR, PUF yoğunlaşma reçinelerinin kimyasal kayma atamaları, kompozisyonu, yapısının detaylı analizi ve araştırılması için kullanılmıştır.

Özellikle fenolik halka ve üre birimleri arasında yoğunlaşma gruplarının kimyasal değişimleri son çalışmalarda C^{13} NMR tarafından tam olarak tespit edilmiştir.

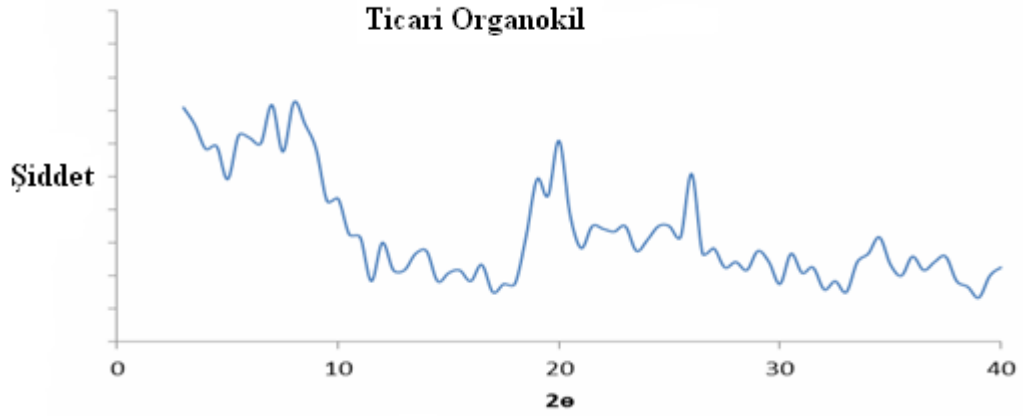
Lei *et al.*, (2010), ahşap yapıştırıcı uygulamalarında fenol-formaldehit (PF) veya fenol-üre-formaldehit (PUF) reçineleri üzerine nonokilin etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada düşük miktarlarda Na^+ -montmorillonit (NaMMT) nonokil ilave edilmesiyle, kontrplak veya ahşap sunta için yapıştırıcı olarak kullanılan termoset PF veya PUF reçinelerinin performansını çok fazla iyileştirmediği gözlenmiştir. XRD sonuçlarına göre asitliği ayarlayan UF reçineleri için gözlenenin tersine PF reçinelerine düşük miktarda NaMMT karıştırıldığında kilin yapıda tamamen eksfoliyeye olmadığı belirlenmiştir. UF reçineleri için gözlenenin tersine bazik PF reçinelerinin ısı işleminde MMT'in hızlandırıcı etkiye sahip olmadığını DSC analizi ile ispat edilmiştir.

Fan *et al.*, (2011) çalışmalarında, farklı katalizörler (kalsiyum oksit (CaO), sodyum karbonat (Na_2CO_3), çinko oksit (ZnO) ve magnezyum oksit (MgO)) kullanarak çekirdeklenme-hızlandırılmış PUF reçinelerinin çekirdeklenme özellikleri, jelleşme testi ve diferansiyel taramalı kalorimetre tarafından (DSC) analizi incelenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, Na_2CO_3 , ZnO ve MgO gibi katalizörler PUF reçinesinin çekirdeklenme hızını artırmıştır, ancak CaO çekirdeklenme reaksiyonunu engellemiştir. PUF reçine yapıştırıcı performansı üzerine katalizörler ve sıcak pres sıcaklığının etkileri kontrplak testiyle değerlendirilmiştir. Bütün katalizörler arasında, MgO, hem çekirdeklenme işlemi hem de PUF reçinesinin ıslaklık mukavemetini önemli ölçüde geliştirdiği tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Fenol-üre-formaldehit reçinelerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallardan, % 90' lık fenol, %37'lik sulu formaldehit çözeltisi, katı üre ve %40'lık sulu NaOH çözeltisi, % 98lik HCl Merck firmasından temin edilmiş olup tümü analitik saflıktadır. Ayrıca, ticari organokil Sigma Aldrich (kat. No:682624) satın alınmıştır. Ticari organokillerin difraktogramları şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Ticari organokilin XRD difraktogramı

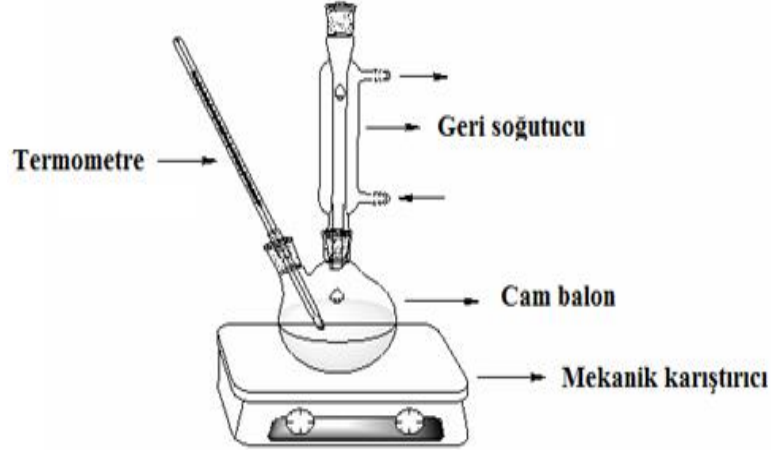
3.2. Deneysel Kısım

3.2.1. Fenol- Üre- Formaldehit (PUF) Reçinelerinin Hazırlanması

Bu çalışmada reçine, fenol, üre ve formaldehit kullanılarak hazırlanan karışım manyetik bar içeren iki boyunlu cam balona konuldu ve reaksiyonun homojen olarak gerçekleşmesi için cam balon termometre kontrolünde su banyosuna konuldu. Manyetik karıştırıcı yardımıyla hazırlanan karışımın 70°C de sabit sıcaklıkta 120 dakika boyunca homojen olarak karışması sağlandı (Şekil 3.2). Sürenin bitimine 5–10 dk kala sentezlenen ürün üzerine 7–8 damla derişik HCl ilave edilir. Elde edilen karışım 2,0 ton/cm² mekanik olarak tanelenmiştir, daha sonrasında ileri karakterizasyon için etüv içerisinde 40 dk süreyle 100 °C de kurutmaya bırakıldı.

3.2.2 Organokil-Fenol-Üre-Formaldehit (OPUF) Kompozitlerinin Hazırlanması

Bu çalışmada, reçine/kil kompozitleri, fenol (%18,20)-üre (%36,30)-formaldehit (%45,50) (PUF) ve organokilin farklı oranları (%7,69 – 45,45) kullanılarak in-situ polimerizasyonu ile hazırlandı. Ticari organokil-PUF kompozit sırasıyla OPUF2–11 olarak kodlanmıştır. Kompozitleri hazırlarken fenol, formaldehit, üre ve ticari organokil karışımı manyetik bar içeren iki boyunlu cam balona konuldu ve reaksiyonun homojen olarak gerçekleşmesi için cam balon termometre kontrolünde su banyosuna konuldu. Manyetik karıştırıcı yardımıyla hazırlanan karışımın 70°C de sabit sıcaklıkta 120 dakika boyunca homojen olarak karışması sağlandı (Şekil 3.2). Sürenin bitimine 5–10 dk kala sentezlenen ürün üzerine 7–8 damla derişik HCl ilave edildi. Elde edilen karışım 2,0 ton/cm² mekanik olarak tanelenmiştir, daha sonrasında ileri karakterizasyon için etüv içerisinde 40 dk süreyle 100 °C de kurutmaya bırakıldı. Organo kil içeren PUF kompozitlerin bileşimleri Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Deneysel düzenek

Tablo 1. PUF ve Organokil içeren OPUF kompozitlerinin bileşimleri

PUF kompozit	Fenol (wt.%)	Üre (wt.%)	Formaldehit (wt.%)	Organo Kil (wt.%)
PUF	18,2	36,3	45,5	---
OPUF2	18,2	36,3	45,5	7,69
OPUF3	18,2	36,3	45,5	14,3
OPUF4	18,2	36,3	45,5	20,0
OPUF5	18,2	36,3	45,5	25,0
OPUF6	18,2	36,3	45,5	29,4
OPUF7	18,2	36,3	45,5	33,3
OPUF8	18,2	36,3	45,5	36,8
OPUF9	18,2	36,3	45,5	40,0
OPUF10	18,2	36,3	45,5	42,85
OPUF11	18,2	36,3	45,5	45,45

3.3. Spektroskopik Analizler

PUF reçinelerinin ve OPUF/organokil kompozitlerinin karakterizasyonunda; X-ışınları Difraksiyonu (XRD), Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) gibi spektroskopik yöntemler kullanılmıştır.

3.3.1. X-ışınları Difraksiyonu (XRD) Analizi

Nanokompozitlerin XRD difraktogramları için Cu K α (λ :1,5404) radyasyon kaynaklı Bruker D8 Advance difraktometre(Lynxeye dedector) kullanılmıştır.

Ölçüm değerleri, 2 °/dk tarama hızıyla, 2. değerleri 1,5° ile 40° aralığında olacak şekilde, 40 kV ve 30 mA de çalışılarak belirlendi.

3.3.2. Forier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi Analizi

Organokil ve nanokompozit FT-IR spektrumları 4000–400 cm^{-1} spektral sınırlarda, KBr peletleme yöntemi ile Perkin-Elmer Spectrum-one Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) alınmıştır.

3.3.3.Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) Analizi

Örnekler, 200 Kv çalıştırılan bir JEOL 2100 Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (LaB6 filament) kullanılarak incelenmiştir.

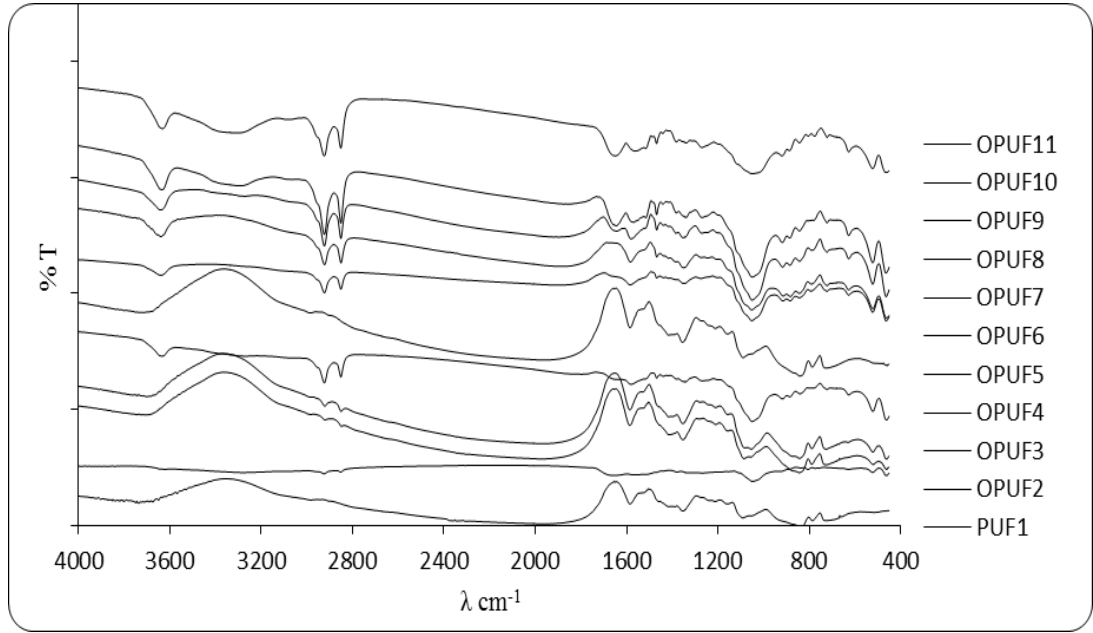
3.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi

Fenolik reçineler ile reçine/organokil kompozitlerin termal davranışı SIINT (S2 Nanotechnology Inc.) marka DSC7020 ile çalışıldı. Yaklaşık 0,7 mg ağırlığındaki örnekler alimünyum numune kabı (pan) içerisine yerleştirildi ve oda sıcaklığından yaklaşık 350°C'ye kadar sıcaklık dakikada 20°C arttırılarak ısıtıldı. Referans olarak boş bir alüminyum numune kabı (pan) kullanılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. PUF Reçinesinin ve OPUF Kompozitlerinin Fourier Dönüştümlü Kızılötesi FT-IR Spektroskopisi Analizi

Titreşim spektroskopisiyle moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir. PUF ve organokilli PUF örneklerinin FT-IR spektrumları alınmıştır. PUF ve PUF/organokil ait FT-IR spektrumu Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. PUF reçinesi ve OPUF kompozitlerinin FT-IR spektrumları

880 – 760 cm^{-1} aralığında fenole orto ve para kısımlarından linkajları gösteren pik ve bu linkajların bir parçası olarak N-H düzlem dışı gerilme titreşimleri ve C-H düzlem dışı titreşimleri göstermektedir. Bu pik kil üzerine N-H düzlem dışı gerilme titreşimlerini göstermektedir.

1110-1050 cm^{-1} bant aralığında sırasıyla $-\text{CH}_2\text{OH}$ grubunun tek bağ C-O gerilme titreşimini ve C-O-C asimetrik gerilme titreşimlerini göstermektedir. Şekil 4.1’de C-

O-C ve C-O bantlarının pikleri sırasıyla 1110 cm^{-1} dan 1120 cm^{-1} ve 1050 cm^{-1} dan 1080 cm^{-1} kaymıştır. Bu kaymanın sebebi C-O titreşimlerinin orto, para bağlantılarından dolayıdır. Bu titreşimler organokil miktarı artıkça azalmaktadır, yani bu titreşim enerjisiyle orantılı olarak artmıştır.

$1375\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ bandından metilasyon veya metilol şeklindeki yapılarda yer alan –CH bağlarının düzlem içi eğilme titreşimleri spektrumu gözlenmiştir. Organokil oranının artmasıyla $1375\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki CH_2OH veya $\text{N-CH}_2\text{-N}$ yapısındaki C-H düzlem içi eğilme titreşimleri azalmaktadır. Başka bir ifadeyle bu titreşime karşılık gelen enerjiler artmaktadır. Bu durum kil partiküllerinin matrikste iyi bir şekilde dispers olmaları veya kil miktarındaki artışın bu tarz etkileşimlerin (ya da bağlanmaların) ortaya çıkışının engellenmesiyle açıklanabilir.

$1610\text{--}1594\text{ cm}^{-1}$ de -C=C- aromatic çift halka titreşimlerinin artan kil oranıyla daha yüksek enerji bantlarına kaymıştır. Bu durumda fenol halkalarının üç pozisyonda bağlanma ihtimaline yani rijitide artışına işaret eder.

1680 cm^{-1} bandındaki amino grubuna (-CONH_2) bağlı -C=O- geriliminin özellikle yüksek kil konsantrasyonlarında ortaya çıktığı ve bu durumda artan kil miktarıyla, bir miktar ürenin monomer olarak kaldığı söylenebilir.

$2970\text{--}2874\text{ cm}^{-1}$ bant aralığındaki düzlem dışı ve düzlem içi -CH_2 titreşimleri saf reçinede gözlenmezken, OPUF 6 nolu örnek dışında tüm diğer killi kompozitlerde ortaya çıktığı, bu da kil varlığında metilol köprülerinin arttığı ve daha sert bir yapının ortaya çıktığı şeklinde yorumlanabilir.

$3799\text{--}3648\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen -OH piklerinin daha yüksek frekansa kaydığı, bu da tersiyer etkileşimlerin, yani reçine matriksinin oluştuğunun acık işareti olarak düşünülebilir. $3799\text{--}3648\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında –OH gruplarının OPUF 3,4 ve 6 dışında belirgin şekilde gözleendiği bu kondenzasyonun yavaşta olsa devam ettiği veya tersiyer yapının stabilitesine işaret eder.

OPUF 3,4,6 dışındaki kompozitlerde NH piklerinin belirgin şekilde ortaya çıktığı gözlenmekte ve özellikle OPUF 9,10,11 nolu kompozitlerde O-H gerilimlerinde

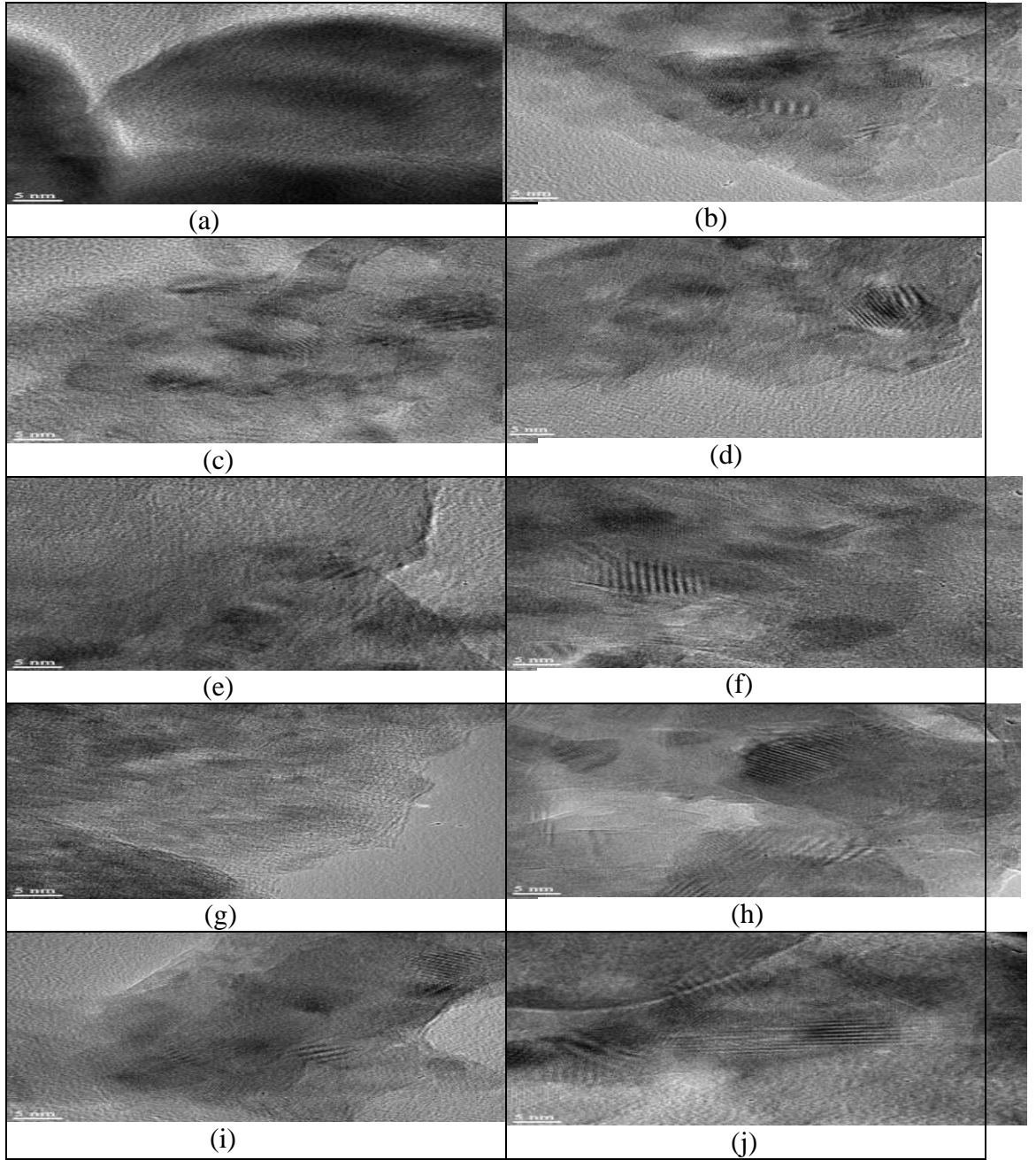
sağa doğru kaydığı, bu durum kilin tabakalar arası bölgesinde (kil payetlerindeki) Si-OH gruplarıyla amino grupları arasındaki üreden kaynaklanan etkileşimlere atfedilebilir.

OH pikinin gözlenmediği kompozit örneklerinde NH grubuyla ilgili pikin daha geniş ve sağa doğru kayması daha az kil oranıyla-OH gerilimlerinin perdelenmesi şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca diğer alternatif bir açıklama olarakta OPUF 9, 10, 11 deki yaygın -OH piklerinin kil-üre etkileşmesi sonucunda fenolik -OH pikinin olma ihtimalide akla gelmektedir.

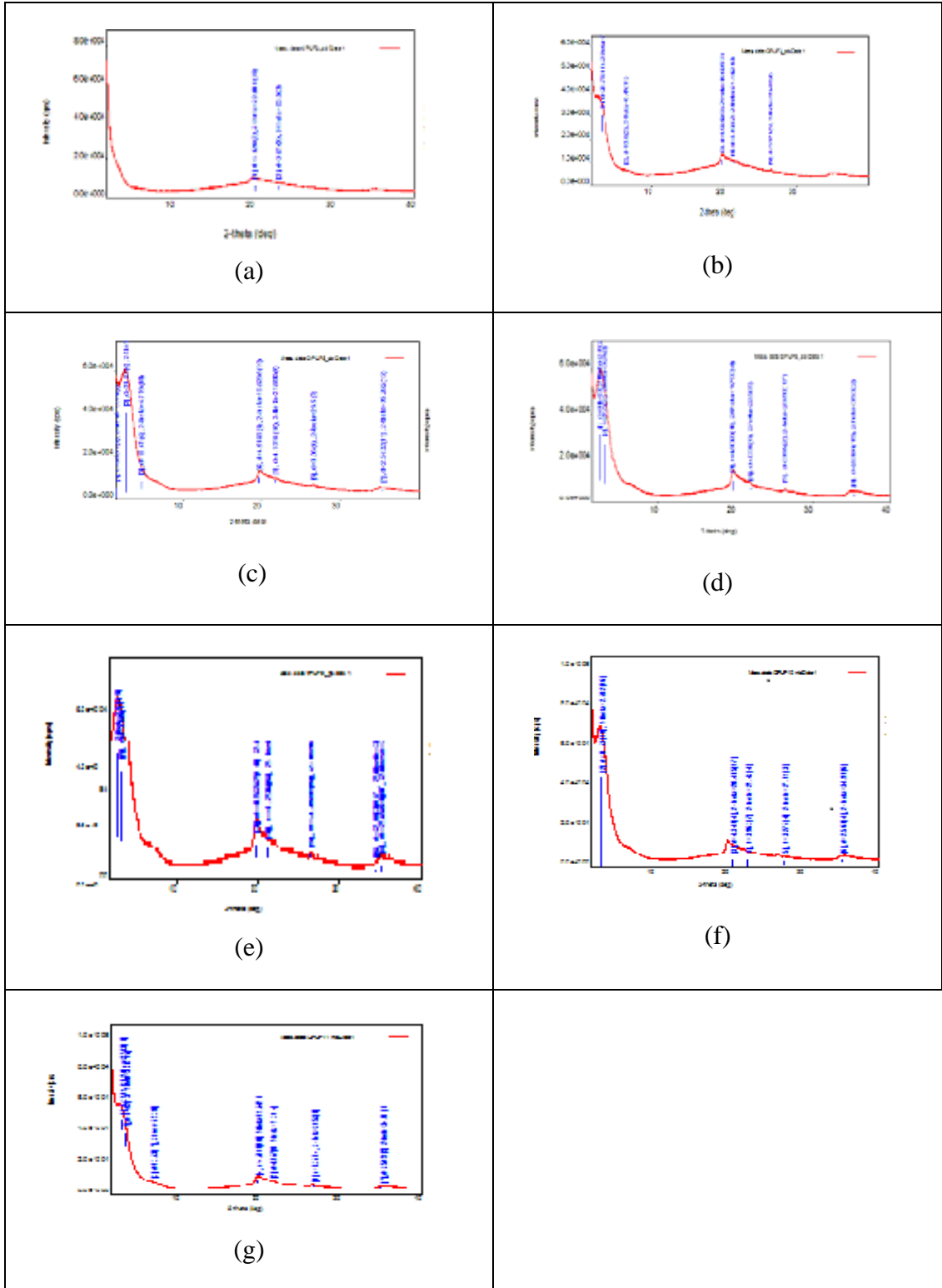
4.2. PUF Reçinesinin ve OPUF Kompozitlerinin X-ışınları Difraksiyonu (XRD) ve Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) Analizleri

Nanokompozit yapısı tipik X-ışınları Difraksiyonu(XRD) ve Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) kullanılarak aydınlatılmıştır. XRD analizi, nanokompozit silikat katmanlarının tabaka aralığını belirlemek için kolay bir yol sunar, ancak bu teknikle ikinci kesin sonuçlar elde etmek mümkün değildir. Şekil 4.3'de OPUF kompozitlerinin organokil oranlarına bağlı olarak X ışını difraktogramı sonuçlarını göstermektedir.

OPUF kompozitlerinin mikro yapıları HRTEM 'le de incelenmiştir. Mikroskobik olarak şekil 4.2 (a-j) de ki, resimlerde koyu çizgiler kil katmanlarını ve gri bulutlar reçine matrisini temsil eder (Wang *et al.*, 2008). XRD ve HRTEM genellikle ayrı olarak elde edilen analizlerden sonuç almak için birleştirilmektedir (Rivero *et al.*, 2009).



Şekil 4.2. OPUF2(a), OPUF3(b), OPUF4(c), OPUF5(d), OPUF6(e), OPUF7(f), OPUF8(g), OPUF9(h), OPUF10(i), ve OPUF11(j) kodlu örneklerin HRTEM görüntüleri



Şekil 4.3. OPUF3 (a), OPUF4 (b), OPUF5(c), OPUF8 (d), OPUF9 (e), OPUF10 (f), and OPUF11 (g) kodlu örneklerin XRD difraktogramları

HRTEM analizleri düşük oranlarda organokilin mevcudiyetinde polimerin kristalizasyonu olumsuz yönde etkilediği ve polimer matriksinde organokilin eksfoliyasyon tabakalarının homojen olarak dağıldığını gösterir. Düşük kil oranında muhtemelen kil varlığının polimer kristalizasyonu üzerindeki olumsuz etkisi ile birlikte tamamen eksfoliyasyon olmuş kil tabakalarından dolayı XRD sinyali alınmamıştır. Aynı örnek için alınan HRTEM görüntülerinde polimer kesiti oldukça homojen sayılabilecek bir dağılım sergilemektedir.

OPUF3 nin X-ışını difraktogramında 20° civarında belirgin bir pik gözlenmekte bu çapraz bağlı reçinenin muhtemelen sentezlendiğini ve organo kil varlığında kristalizasyona pozitif yönde etki ettiğini işaret etmektedir. Söz konusu kompozite ait HRTEM görüntülerinde kil tabakalarının reçine matriksinde heterojen bir şekilde dispers olduğu taktoidal yapıların polimer interkalasyonu sonucunda gözlemlendiği 4° civarındaki hafif ve yaygın pik varlığında tahmin edilebilir.

OPUF4 de reçinelere ait 20° civarındaki pikin daha belirginleştiği ve buna bağlı organokilde interkalasyon ve taktoidal yapıları daha belirgin şekilde yansıtan 4° civarında yaygın düşük şiddette pik gözlenmektedir. Aynı kompozitin HRTEM görüntülerinde de heterojen dağılmış interkale taktoidal yapılar gözlenmektedir. Tabakalar arası mesafenin 28 nm kadar genişlediği difraktogramdan görünmekte olup kil pikinin belirgin şekilde sola kaydılda anlaşılmaktadır.

OPUF5 'de tabakalar arası mesafenin 31nm kadar genişlediği ve bu durumda daha küçük kil oranındaki kompozite kıyasla polimerik yapının muhtemelen daha fazla çapraz bağlarla geliştiğini işaret eder. Ayrıca iri polimerik zincir oluşumunun kil tabakalarının taktoidal kırılmalarında pozitif yönde etki ettiği düşünülebilir. HRTEM görüntülerinden daha az ve daha geniş aralıklı tabakalı taktoidler açıkça görülmektedir.

OPUF6 ilginç bir şekilde hem polimer, hem de kil için kristal yapıyla ilgili XRD difrogramı elde edilmemiş, bu örneğin HRTEM görüntülerinde de interkale ancak sıralı düzlemde kil tabakaları görülmektedir.

Nispeten düz zincirli polimerin sentezlendiği ve bu orandaki kilin çapraz bağ oluşumunda negatif yönde etki yaptığı tahmin edilmektedir. Ancak kilin interlayer bölgesi dışında çapraz bağlanmaların daha etkin ve düzenli bir şekilde ortaya çıktığı OPUF 8, 9, 10 ve 11 nolu kompozitlere ait XRD difraktogramlara artan kil oranıyla daha belirginleşen kristalin polimerik yapıyı ki muhtemelen çapraz bağlı ve artan kil oranıyla önemli ölçüde sola kaymış interkalasyon derecesinin büyüklüğünü yansıtan montmorillonit piki gözlenmekte olup OPUF2 nolu örnekte önceki örneklere kıyasla daha düşük oranda kil içeren örneklerde ise interkalasyonun yanında muhtemelen çapraz bağlı komplekslerin oluşumu kil tabakalarının daha düzenli bir şekilde sıralanmaya ve interkalasyona katılan polimerik yapılarında daha düzenli yapıda olma eğiliminde oldukları söylenebilir.

OPUF2 ait HRTEM görüntüsünde küçük taktoidal yapılar yanında, aralarına kil tabakalarının bulunduğu, düşünülen düz zincirli polimerik yapılar açıkça gözlenmektedir. Yani OPUF2 'de kısmen eksfoliye olmuş kil tabakalarının varlığı da gözlenmektedir.

4.3. PUF Reçinesinin ve OPUF Kompozitlerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi

DSC eğrilerinin karakteristik sıcaklık aralığı reçinenin çekirdeklenme reaksiyonlarıyla ilgili önemli bilgiler verir (Fan *et al.*, 2009). Organokil ekli olan veya olmayan PUF reçinelerinin DSC eğrileri Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

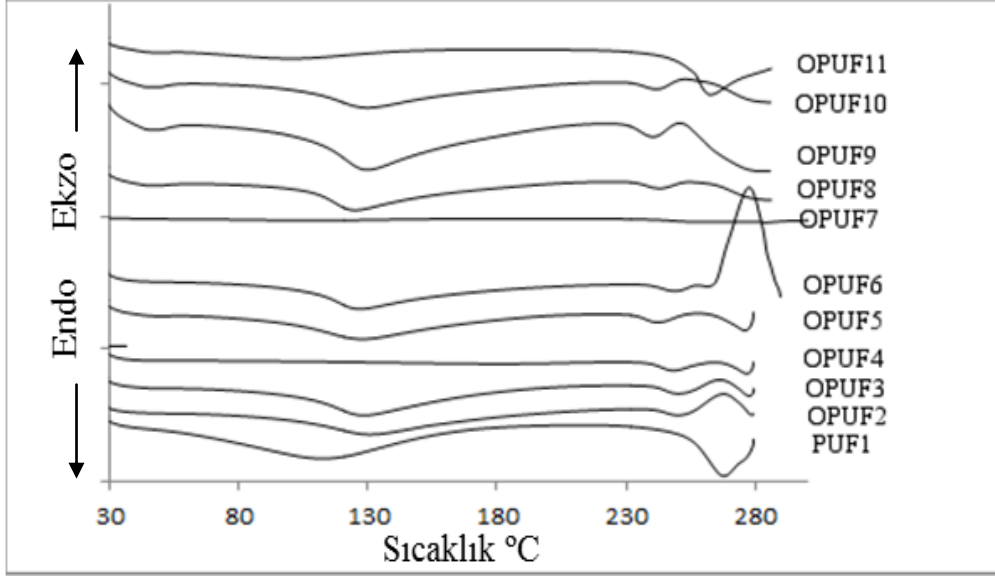
PUF reçinesinin termogramında, 20 ile 280°C kadar olan sıcaklık aralığında çekirdeklenme reaksiyonunu gösteren iki pik oluşmaktadır. Bu alanda, birinci olarak katılma reaksiyonu ve daha sonra yoğunlaşma reaksiyonu olmak üzere, iki baskın reaksiyonun var olduğu düşünülmektedir. İlki aromatik halka veya ürenin formaldehit ile arasındaki katılma reaksiyonunu gösterirken, ikincisi metilol fenol ve metilol üre grupları arasında ki yoğunlaşma reaksiyonunu göstermektedir. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi yalnızca yoğunlaşma reaksiyonunun varlığını gösteren tek pik mevcuttur.

Bu durum ürenin serbest formaldehitle başarılı bir şekilde reaksiyona girdiğini ve katılma reaksiyonunun tamamlandığını, bu reçinenin ısı işlemi sırasında asıl reaksiyonun yoğunlaşma reaksiyonu olduğunu göstermektedir (Poljansek *et al.*, 2006).

PUF reçine ve OPUF kompozit örnekleri (bkz. Tablo 2) için termal (T_m) ve kinetik Parametre (ΔH) DSC Tarama ile değerlendirilmiştir.

Tablo 2. PUF reçinesi ve OPUF kompozitlerinin DSC analizinden elde edilen bazı parametreler.

Örnekler	T_{m1} (°C)	ΔH_1 (mj/mg)	T_{m2} (°C)	ΔH_2 (mj/mg)
PUF	112.9	229.0		
OPUF2	130.7	163.0	250.0	31.0
OPUF3	128.3	175.0	250.3	22.2
OPUF4	181.1	18.7	248.4	12.4
OPUF5	127.8	161.0	242.3	13.1
OPUF6	126.4	159.0	248.6	7.08
OPUF7	108.7	104.0	258.9	256.0
OPUF8	125.0	152.0	242.8	8.54
OPUF9	129.5	280.0	240.5	17.3
OPUF10	129.8	158.0	241.9	11.9
OPUF11	99.9	39.3	262.6	207.0



Şekil 4.4. PUF reçinesi ve OPUF kompozitlerinin termogramı

OPUF2, OPUF3, OPUF4, OPUF5, OPUF6 and OPUF9, OPUF10, OPUF11 kompozitlerinin DSC termogramları kristalizasyon ve erimeyi gösteren iki ayrı endotermik pik vermişlerdir. Ayrıca bu kompozitler polimer matrisin bozunmasını gösteren geniş ve düzensiz endotermilere de sahiptirler. İlk pik üre-formaldehit düz polimer zincirlerinin oluşum reaksiyonunu göstermektedir. Bu reaksiyon OPUF3, OPUF5, OPUF6, OPUF9, OPUF10 ve OPUF11 kodlu kompozitlerde baskındır. İkinci pik ise çapraz bağlı yapının oluşumunu göstermektedir.

PUF reçinesinin 250 – 260°C’de görülen ilk piki organokil varlığında 230 °C’ye kaymıştır. Şekil 4.4’den de görüldüğü gibi pik sıcaklığı organokil miktarı arttıkça azalmıştır. Bu reaksiyon polimerizasyon reaksiyonuyla karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Bu durum kil tabakalarının daha heterojen dağılımını göstermektedir (Xu Y. *et al.*, 2011).

Yüksek kil miktarı içeren kompozitlerde (OPUF7, OPUF9, OPUF10 ve OPUF11) camsı geçiş sıcaklıklarında yüksek olduğu termogramlardan görülmektedir. Bunun sebebi kil miktarının artmasının moleküler zincirlerin ve ağ yapının hareketini kısıtlamasına atfedilmiştir.

OPUF7'nin camsı geçiş sıcaklığı OPUF9, OPUF10 ve OPUF11 kodlu kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarıyla karşılaştırıldığında açıkça görülen azalma reçine matriksinde gerçekleşen yoğun çapraz bağlanmaya atfedilmiştir. Polimerin omurgasının rijitliği çapraz bağ yoğunluğuyla artmıştır(Ghosh *et al.*, 2007).

Kompozitlerin FT-IR analiz sonuçları da daha rijit bir yapının oluşumunu desteklemektedir (Şekil 4.1). Zhou *et al.* hem uzun fiberler hemde nanokiller kullanılarak yüksek performanslı termoset kompozitler sentezlenmesi amaçladığı çalışmada silikat nanotabakalarıyla fenolik matriks arasındaki arayüzey etkileşimlerinin güçlü olması ve matriks moleküllerinin moleküler hareketliliklerinin azalmasından dolayı camsı geçiş sıcaklıklarında artış gözlemlemiştir (Zhou *et al.*, 2008).

Şekil 4.4'den görüldüğü gibi OPUF2, OPUF3 ve OPUF4 kodlu kompozitlerde kristalizasyon ve erime pikleri aynı sıcaklıklarda görülmüştür. OPUF5 ve OPUF6 kodlu kompozitlerin kristalizasyon piklerinin yoğunluğu azalmıştır. OPUF2, OPUF3 ve OPUF4 kodlu kompozitlerin erime pikleri ise daha düşük sıcaklığa kaymıştır. Erime piklerinin yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkması daha zayıf ve daha az mükemmel kristallerin oluşumuna atfedilmiştir (Cai *et al.*, 2007).

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, organokil-fenol-üre-formaldehit (OPUF) kompozitleri in-situ polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir.

- FT-IR analizleri sonucunda $1610\text{--}1594\text{ cm}^{-1}$ bandında -C=C- aromatik çift halka titreşimlerinin artan kil oranıyla daha yüksek enerji bantlarına kaydığı gözlemlenmiştir. Bu durumda fenol halkalarının üç pozisyonda bağlanma ihtimaline yani rijitide artışına işaret etmektedir. OPUF 6 hariç tüm kompozitlerin pik yoğunluğu artan organokil içeriğiyle arttığı ve bu durum matris içindeki kil partiküllerinin daha iyi disperse olduğu veya kil miktarındaki artıştan dolayı bu tür etkileşimlerin sterik bir engelle maruz kaldığı anlaşılmaktadır. $3799\text{--}3649\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen -OH piklerinin daha yüksek frekansa kaydığı, bu da tersiyer etkileşimlerin, yani reçine matriksinin oluştuğunun açık işareti olarak düşünülebilir. -OH pikinin gözlenmediği kompozit örneklerinde NH grubuyla ilgili pikin daha geniş ve sağa doğru kayması daha az kil oranıyla -OH gerilimlerinin perdelenmesi şeklinde yorumlanabilir.
- PUF kompozitlerinin mikro yapıları HRTEM ile incelenmiştir. Mikroskobik olarak Şekil 4.2 (a-j) deki, resimlerde koyu çizgiler kil katmanlarını ve gri bulutlar reçine matrisini temsil eder. HRTEM analizleri düşük oranlı organokilin mevcudiyetinde polimerin kristalizasyonunu negatif yönde etkilediğini ve polimer matriksinde organokilin eksfoliyasyon tabakalarının homojen olarak dağıldığını gösterir.
- PUF kompozitlerinin organokil oranlarına bağlı olarak Şekil 4.3'de XRD sonuçları görülmektedir. Ayrıca 20° de görülen kompozitteki tipik kristal pikinde görüldüğü gibi muhtemelen reçinedeki çapraz bağlı kafes oluşumundan dolayı kristalizasyon konusunda organokili uyarıcı bir etkiyle sonuçlanmıştır. Tüm kompozitlerde yaklaşık 4° de görülen geniş piklerde OPUF 3 ve 11 hariç kilin ara yüzey bölgesine ve polimer zincirinin bazı paletlerin interkalasyonun taktoidal dispersiyonuna atfedilebilir. Bununla birlikte difraktogramın sağındaki küçük 2.pik

organokilin miktarındaki artışla bu pikler farklı büyüklüklere sahip çapraz bağlı polimerik zincirlere veya lineer bir yapının oluşmasıyla ilişkili olabilir.

- DSC termogramı sonuçları OPUF kompozitlerinin kristalizasyon ve erimeyi gösteren iki ayrı endotermik pik verdiklerini göstermektedir. PUF reçinesinin 250-260⁰C de görülen ilk piki organokil varlığında 230⁰C'ye kaymıştır. Pik sıcaklığı organokil miktarı arttıkça azalmıştır. Bu reaksiyon polimerizasyon reaksiyonuyla karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Bu durum kil tabakalarının daha heterojen dağılımını göstermektedir. Yüksek kil miktarı içeren kompozitlerde camsı geçiş sıcaklıklarında yüksek olduğu termogramlardan görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Akçay, D., (2006). Poli(Metil Metakrilat)/Bentonit Nanokompozitin Kütle Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi . **İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul.
- Altuntaş, E., Ertaş , M., Karaoğul, E., Alma, M. H., Şamil, A., ve Acemioğlu, B., (2011). Borlu Fenol Formaldehit-Reçinesi. *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Special issue, 38-44.
- Anaklı, D., (2008). Poli(2-etil anilin)-kaolinit Malzemelerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. **Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü**, Sivas.
- Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1), 1-63.
- Akyüz, K. C., Nemli, G., Baharoğlu, M., & Zekoviç, E. , (2010). Effects of acidity of the particles and amount of hardener on the physical and mechanical properties of particleboard composite bonded with urea formaldehyde. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30(3), 166-169.
- Ahmedzade, P., Yılmaz, M., ve Yılmaz, M. (2007). Epoksi Reçine İle Modifiye Edilen Bitümlerin Fiziksel Özellikleri Üzerinde Yaşlanmanın Etkisi. *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Der.* 19(2),147-154.
- Aierbe, A. G., Echeverrı, J.M., Martin, M.D., Etxeberria, A.M., Mondragon, I., (2000). Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the formation of a phenolic resol resin catalyzed with amine. *Polymer*, 41 6797–6802.

- Ay, B., (2007).Organik polimerler ve kullanım alanları. Yayınlanmamış Bitirme Tezi. **Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Denizli.
- Benli, B., (2008). Nanoteknoloji ve Antik Çağlara Uzanan Killi Nanoyapılar. *Kil Bilimi Ve Teknolojisi Dergisi*, Kibited, 1(3) 143 – 162.
- Benlikaya, R., (2010). Bazı Polimetakrilat Türevi/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yayınlanmamış Doktora Tezi. **Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Balıkesir.
- Baysal, G., (2010). İyonik sıvılarla modifiye edilmiş montmorillonitle polimer nanokompozitlerin hazırlanması. Yayınlanmamış Doktora Tezi. **Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Diyarbakır.
- Bağcı, İ., (2006). Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezi. YayınlanmamışYüksek Lisans Tezi. **Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara.
- Bedir, F., Senthilvelan, T. (2006). Parçacık takviyeli kompozitlerde takviye fazının kompozitin mekanik özellikleri üzerine etkisi. Proceedings of 11th International Materials Symposium, April 19-21, Denizli, 590-594.
- Byun, H. Y., Choi M. H., and Chung I. J. (2001). Synthesis and characterization of resol type phenolic resin/layered silicate nanocomposite. *Chem. Mater.*, 13, 4221-4226.
- Balcı, O. M., (2007). Fenolik esaslı nanokompozitlerin üretimi, uygulamaları ve karakterizasyonu. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. **İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul.
- Billes, F. and Mohammed-Ziegler, I., (2007). Vibrational spectroscopy of phenols and phenolic polymers. *Theory, Experiment, and Applications Spectroscopy Reviews*, 42: 369–441.

- Canbaz, E. ve Güngör, N., (2009). Kil/kitosan ve organokil/kitosan nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu. *İtüdergisi/c*, Fen Bilimleri, 7(1), 45-53.
- Canbaz, E., (2008). Biyopolimer/kil nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu. Yayınlanmamış Doktora Tezi. *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Choi, M. H., Byun, H. Y., & Chung, I. J. (2002). The effect of chain length of flexible diacid on morphology and mechanical property of modified phenolic resin. *Polymer*, 43(16), 4437-4444.
- Cai, J., Yu, Q., Han, Y., Zhang, X., & Jiang, L. (2007). Thermal stability, crystallization, structure and morphology of syndiotactic 1, 2-polybutadiene/organoclay nanocomposite. *European polymer journal*, 43(7), 2866-2881.
- Çalımlı, A., (2008). Nanokil-polimer kompozitlerinin sentez ve karakterizasyonu. *Ankara Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri*, Ankara.
- Çavuş, V., (2008). I-214 (populus x euramericana) Melez kavak klonundan fenol formaldehit ve üre formaldehit tutkalı kullanılarak üretilmiş paralel şerit kerestelerinin (pşk) bazı fiziksel ve mekanik özellikleri. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi . *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş.
- Durmuş, A., Kaşgöz, A., Macosko, C.W., (2006) Eriyik harmanlama ile hazırlanmış lineer düşük yoğunluklu polietilen (Udpe) / org-kil nanokompozitleri, proceedings of 11th international materials symposium, April 19-21, Denizli, Türkiye, 295-300.
- Dalir, H., Farahani, R.F., Lévesque, M., and Therriault, D., (2011). Polymer nanoclay composites. *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites* (Book edited by: B. Reddy), InTech.

- Dunky, M. (1998). Urea–formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. *International journal of adhesion and adhesives*, 18(2), 95-107.
- Du, G., Lei, H., Pizzi, A., & Pasch, H. (2008). Synthesis–structure–performance relationship of cocondensed phenol–urea–formaldehyde resins by MALDI-ToF and ¹³C NMR. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(2), 1182-1194.
- Doğar, Ç., Gürses, A., Karaca, S., Köktepe., S., Mindivan, F., & Güneş, K. (2013). Investigation of thermal properties of PUF/clay nanocomposites. *Applied Surface Science*.
- Doğar, Ç., Gürses, A., Köktepe., S., Mindivan, F., Güneş, K., & Aktürk, S. (2014). Synthesis and Characterization of Phenol/Urea/Formaldehyde (PUF) and Clay Composites. *Acta Physica Polonica A*, 125(2), 374-378.
- Erkan, İ., (2008). Reşadiye Bentonitinin Amin İle Modifikasyonu Ve Epoksi Bazlı Nanokompozit Malzeme Üretimi. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. **Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Entitüsü**, Trabzon.
- Ertan, E., (2008). Tiyoüre- Ve Üre-Formaldehyt Reçineleri İle Altın (Iıı) İyonlarının Geri Kazanılması. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. **Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Sakarya.
- Fan, D. B., Li, J. Z., & Chang, J. M. (2009). On the structure and cure acceleration of phenol–urea–formaldehyde resins with different catalysts. *European Polymer Journal*, 45(10), 2849-2857.
- Fan, D., Chang, J., Li, J., Mao, A., & Zhang, L. (2009). ¹³C-NMR study on the structure of phenol-urea-formaldehyde resins prepared by methylolureas and phenol. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(4), 2195-2202.

- Fan, D., Li J., Chang, J., Gou, J., and Jiang, J., (2009). Chemical Structure and Curing Behavior of Phenol–Urea–Formaldehyde Cocondensed Resins of High Urea Content. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 23 1787–1797.
- Fan, D., Chang, J., Li, J., Xia, B-H., Sang, Z., (2011). Cure properties and adhesive performances of cure-accelerated phenol-urea-formaldehyde resins, *Eur. J. Wood Prod.*, 69: 213–220
- Grenier-Loustalot, M., Larroque, S., Grande, D. and Grenier, P., (1996). Phenolic resins: 2. Influence of catalyst type on reaction mechanisms and kinetics, *Polymer*,37(8), 1363 1369.
- Güngör, N., (1981). Bentonik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonlarının etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi. Yayınlanmamış Doktora Tezi. *İ.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi*, İstanbul.
- Gramstad, T., and Sandstroem, J., (1969). Hydrogen bonding. XVIII. Thioamides and nitriles acceptors in hydrogen bond formation and a discussion of solvent shifts in electronic spectra. *Journal Spectrochimia Acta Part A*, 25(1):31–38
- Grim, R. E., (1953). *Clay Minerology*, McGraw-Hill book, New York.
- Giannelis, E.P., (1996). Polymer layerd silicate nanocomposites *Adv Mater*; 8 29-35.
- Gürses, A., Yalcin, M., & Dogar, C. (2003). Removal of remazol red RB by using Al (III) as coagulant-flocculant: effect of some variables on settling velocity. *Water, Air, and Soil Pollution*, 146(1-4), 297-318.
- Golebiewski, J., & Galeski, A. (2007). Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA. *Composites Science and Technology*, 67(15), 3442-3447.

- Gao, F., (2004). Clay/ Polymer Composites: The Story, *Materials Today*, 7/11, p 50-55. Nottingham, UK.
- Ghosh, N. N., Kiskan, B., & Yagci, Y., (2007). Polybenzoxazines—new high performance thermosetting resins: synthesis and properties. *Progress in Polymer Science*, 32(11), 1344-1391.
- He, G., & Riedl, B., (2003). Phenol-urea-formaldehyde cocondensed resol resins: Their synthesis, curing kinetics, and network properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(16), 1929-1938.
- Hirano, K., Asami, M., (2013), Phenolic resins—100 years of progress and their future. *Reactive and Functional Polymers*, 73(2) February Pages 256-269
- He, G., Yan, N., (2004). ¹³C NMR study on structure, composition and curing behavior of phenol–urea–formaldehyde resole resins. *Polymer*, 45 6813–6822
- He, G., Yan, N., (2005). Polymer science, influence of the synthesis conditions on the curing behavior of phenol–urea–formaldehyde resol resins, Vol. 95, 1368–1375.
- İşçi, S., (2007). Kil/PVA ve organokil/PVA nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yayınlanmamış Doktora Tezi. **İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul.
- İşçi, S. ve Güngör N., (2007). Saflaştırılmış kil ve onun organokili ile hazırlanan Kil-PVA nanokompozitlerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu. *İtüdergisi/c*, Fen Bilimleri, 5(56-66).
- İyim, B.T., (1996). Polietilen tereftalat atıkların veya ara ürünlerinin fenolik reçinelerde ve poliüretanlarda kullanımı. Yayınlanmamış Doktora Tezi. **İstanbul Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi**, İstanbul.

- Kişmir, Y., (2007). Poli(Fenilen Oksit)'in fraksiyonlandırılması ve molekül ağırlığı dağılımının incelenmesi. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. **İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi**, İstanbul.
- Karakuş, S., (2006). Polivinil klorid / bentonit nanokompozitin hazırlanması ve karakterizasyonu. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. **İstanbul Üniversitesi**, İstanbul.
- Kissounko, D. A., Deitzel, J. M., Doherty, S. P., Shah, A., & Gillespie, J. W. , (2008). Understanding the role of clay silicate nanoparticles with organic modifiers in thermal curing of cyanate ester resin. *European Polymer Journal*, 44(9), 2807-2819.
- Kaushik, A., Singh, P., Verma, G., & Rekha, (2010). Morphology, X-ray diffraction and mechanical properties of resol-montmorillonite clay composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 23(1), 79-97.
- Korucu, E. M., (2010). PEO / organokil ve pe/organokil nanokompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu. Yayınlanmamış Doktora Tezi. **Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzurum.
- Karakuş, B., (2007). Çeşitli bitkisel sera atıklarının yonga levha üretiminde değerlendirilmesi. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. **Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Isparta.
- Jiang ,W., Chen, S. H., & Chen, Y. , (2006). Nanocomposites from phenolic resin and various organo- modified montmorillonites: Preparation and thermal stability. *Journal of applied polymer science*, 102(6), 5336-5343.
- Jovanovic, S. S., Jovanovic V., Konstantinovic S., Markovic G., Cincovic M. M. , (2011). Thermal behavior of modified urea- formaldehyde resins. *J. Therm. Anal. Calorim*, 104:1159–1166.
- Lagaly, G. (1986). Interaction of alkylamines with different types of layered compounds, *Sol. State Ionics*, 22, 43-51.

- Liu, Y., Gao, J., Zhang, R., (2002) Thermal properties and stability of boron-containing phenol-formaldehyde resin formed from paraformaldehyde, *Polymer Degradation and Stability*, 77 495–501.
- Lei, H., Du, G., Pizzi, A., Celzard, A. and Fang, Q., (2010). Influence of nanoclay on phenol-formaldehyde and phenol-urea-formaldehyde resins for wood adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24 1567–1576.
- Manfredi, L. B., Puglia, D., Kenny, J. M., & Vázquez, A., (2007). Structure properties relationship in resol/montmorillonite nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 104(5), 3082-3089.
- Nair, C.P. R., (2004). Thermal characteristics of addition-cure phenolic resins. *Progress Polymer Science*, 29 401–498.
- Okamoto, M., (2006). Recent layered advances in polymer/ layered silicate nanocomposites; an Overview From Science to Technology *Mater Sci. Tech. Lond*, 22(7): 756-79.
- Osman, Z., Pizzi, A., Kantner, W., Triboulot, M. C., (2005). PUF panel adhesives doped with additional urea and reinforced by isocyanates. *Holz Roh Werks*, 63:53–56.
- Ohyama, M., Tomita, B. and Hse, C.Y., (1995). Curing property and plywood adhesive performance of resol-type phenol-urea-formaldehyde cocondensed resins. *Holzforschung*, 49 87-91.
- Öncü, E. M., (2006). Kiler Üzerine Çok halkalı organik bileşiklerin adsorpsiyonu. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi . *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Paiva, L. B., Morales A. R., Francisco R. and Diaz V., (2008). Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42, 8– 24 .

- Pizzi, A., (2003). Phenolic resin adhesives. *Handbook of adhesive technology*, 541-571.
- Pilato, L. (Ed.). (2010). Phenolic resins: a century of progress. *Springer*.
- Poljanšek, I., & Krajnc, M., (2005). Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy. *Acta Chimica Slovenica*, 52(3), 238-244.
- Poljanšek, I., Šebenik, U., & Krajnc, M., (2006). Characterization of phenol-urea-formaldehyde resin by inline FT-IR spectroscopy. *Journal of applied polymer science*, 99(5), 2016-2028.
- Pavlidou, S., Papaspyrides, C. D., (2008). Polymer-layered silicate nanocomposites. *A review progress in Polymer Science*, 33 1119–1198.
- Park, S. J., Seo, D. I., & Lee, J. R., (2002). Surface modification of montmorillonite on surface acid-base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites. *Journal of colloid and interface science*, 251(1), 160-165.
- Park, B. D., & Jeong, H. W. , (2011). Hydrolytic stability and crystallinity of cured urea-formaldehyde resin adhesives with different formaldehyde/urea mole ratios. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31(6), 524-529.
- Ray, S.S. ve Okamoto, M., (2003). Polymer/ layered silicate nanocomposites; a review from preparation to processing prog. *polym. sci.*, 28 (11):1539-1641.
- Raval, D., Narola, B., Patel, A., (2007). Synthesis, characterization, and composite properties of casein incorporated p-aminophenol-urea-formaldehyde copolymers. *Int. J of Polymeric Materials*, 54:8, 731-741.
- Rozenberg, B. A., & Tene, R. , (2008). Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. *Progress in polymer science*, 33(1), 40–112.

- Rivero, G., Va'zquez, A., Manfredi, L., (2009). Resol/montmorillonite nanocomposites obtained by in situ polymerization. *Wiley periodicals, Inc. J Appl Polym Sci*, 114 32–39.
- Rego, R., Adriaensens, P. J., Carleer, R. A., Gelan, J. M., (2004). Fully quantitative carbon-13 NMR characterization of resol phenol–formaldehyde prepolymer resins *Polymer*, 45 33–38
- Saçak, M., (2005). Giriş. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, Ankara, 2-3.
- Saçak, M., (2008). Giriş. *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitapevi, Ankara, 2-3.
- Seven, Ş., (2006). P-tolil metilmetakrilat polimerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van.
- Seçkin, T. ve Köytepe, S. (2006). Poliimit-smektit nanokompozitlerin hazırlanması ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi.
- Searle, A. B., Grimshaw, R. A., (1960). The chemistry and physics of clays and other ceramic materials, Ernest Benn limited, London.
- Samaržija-Jovanović, S., Jovanović, V., Konstantinović, S., Marković, G., & Marinović-Cincović, M. , (2011). Thermal behavior of modified urea–formaldehyde resins. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 104 (3), 1159-1166.
- Schrod, M., Rode, K., Braun, D., Pasch, H., (2003). Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of Synthetic polymers. VI. analysis of phenol–urea–formaldehyde cocondensates. *Polym Sci*, 90: 2540–2548.
- Schmidt, K., Grunwald, D., Pasch, H., (2006). Preparation of phenol–urea–formaldehyde copolymer adhesives under heterogeneous catalysis. *Polymer Science*, Vol. 102, 2946–2952.

- Şen, F., Palancıoğlu, H., Adlaş, K., (2010). Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, (7) 111-118.
- Şahin, M., (2006). Antep fıstığı kabuklarından polimer kompozit malzeme üretimi ve özelliklerinin geliştirilmesi. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. **Gazi Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü**, Ankara.
- Tekin, V. O., (2007). Eş-anlı polimerizasyon ile kil modifikasyonu. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. **İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul.
- Toprakezer, F., (2009). Nanokompozit sentezinde kullanılacak Na-bentonit kilinin saflaştırılması. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. **Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana.
- Tanoğlu, M. Ve Okur, S. (2006). Nanokompozit malzemelerin polimer ve tabakalı kil yapılardan geliştirilmesi ve karakterizasyonu. (Proje). *Temel Bilimler Araştırma Grubu*, İzmir.
- Taşan, C. C., (2005). Production and characterization of resol type phenolic resin / layered silicate nanocomposites. A thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences of Middle East Technical University.
- Tomita, B., Ohyama, M., & Hse, C. Y., (1994). Synthesis of phenol-urea-formaldehyde cocondensed resins from UF-concentrate and phenol. *Holzforchung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 48(6), 522-526.
- Tomita, B., & Hse, C. Y., (1998). Phenol-urea-formaldehyde (PUF) co-condensed wood adhesives. *International journal of adhesion and adhesives*, 18(2), 69-79.
- Tomita, B., Ohyama, M., Itoh, A., Doi, K., & Hse, C. Y., (1994). Analysis of curing process and thermal properties of phenol-urea-formaldehyde cocondensed resins. *Notes*.

- Turhan, Y., (2010). Kil/polivinil türevleri nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yayınlanmamış Doktora Tezi. **Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Balıkesir.
- Ünlü, B. G., (2007) .*P*-Fenilen Diakrilik Asit Esterleri Ve Polimerlerinin Sentezi. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. **Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Konya.
- Yasmin, A., Luo, J.J., Abot, J.L., & Daniel, I. M., (2006). Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites. *Composites Science and technology*, 66(14), 2415–2422.
- Yılmazbayhan, A., (2006). Maleik anhidritle graflanmış oligomerlerin ve *i*-pp/silikat nanokompozitlerin tepkimeli ekstruzyon yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. **Hacettepe Üniversitesi**, Ankara.
- Yeşil, H., (2008). Kontrplaklarda tutkal karışımına ilave edilen boraksın mekanik özelliklere ve formaldehit emisyonuna etkisi. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. **Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kütahya.
- Yalçınkaya, S.E., (2008). Nanokil – polimer kompozitlerinin sentez ve karakterizasyonu. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. **Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara.
- Zhou, G., Movva, S., & Lee, L. J., (2008). Nanoclay and long-fiber-reinforced composites based on epoxy and phenolic resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(6), 3720-3726.
- Zafar, A., Schjødt-Thomsen, J., Sodhi, R., Goacher, R., & de Kubber, D. (2012). Investigation of the ageing effects on phenol-urea-formaldehyde binder and alkanol amine-acid anhydride binder coated mineral fibers. *Polymer Degradation and Stability*.

- Wang, H., Zhao, T., Yan, Y., & Yu, Y. (2004). Synthesis of resol-layered silicate nanocomposites by reaction exfoliation with acid-modified montmorillonite. *Journal of applied polymer science*, 92(2), 791-797.
- Wang, D. C., Chang, G. W., & Chen, Y. (2008). Preparation and thermal stability of boron-containing phenolic resin/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 93(1), 125-133.
- Que, Z., Furuno, T., Katoh, S., & Nishino, Y. (2007). Effects of urea-formaldehyde resin mole ratio on the properties of particleboard. *Building and environment*, 42(3), 1257-1263.
- Xu, Y., Peng, H., Wang, X., & Su, S. (2011). Comparative study of different polymerically-modified clays on curing reaction and thermal properties of epoxy resin. *Thermochimica Acta*, 516(1), 13-18.
- Xu, F., Xiong, S., Shi, Y., Li, T., Du, G., Xie, X., (2012). Addition mechanisms of phenol toward formaldehyde under acidic condition: A Theoretical Investigation, Vol. 31, No. 6 821–828 .

7. ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Erzincan'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzincan'da tamamladı. 2004 yılında girdiği Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılında başladığı Erzincan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü'nde yüksek lisansını tamamladı.