

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAĞ TEMELLİ POLİMER/SİLİKA-MAGNETİT KOMPOZİT ÜRETİMİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Eser BİNGÖL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAĞ TEMELLİ POLİMER/SİLİKA-MAGNETİT KOMPOZİT ÜRETİMİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Eser BİNGÖL
(506101018)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101018 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Eser BİNGÖL**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YAĞ TEMELLİ POLİMER/SİLİKA-MAGNETİT KOMPOZİT ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Niyazi BIÇAK

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN

İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **04 Mayıs 2012**

Savunma Tarihi : **06 Haziran 2012**

Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen ve her zaman bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES'e çok teşekkür ederim. Ayrıca yardımlarından dolayı Prof. Dr. Orhan KAMER'e de teşekkür ederim.

Tez çalışmamda maddi destek sağlayan İstanbul Teknik Üniversitesi BAP birimine teşekkür ederim.

Çalışmalarında bana yardım eden Dr. Osman EKSİK, Murat ALKAN, Pelin TOZMAN, Can YILDIRIM ve özellikle desteklerinden dolayı Çiğdem TAŞDELEN YÜCEDAĞ ve PELİN YAZGAN BİRGİ'ye, ayrıca manevi destekleriyle yanımda olan tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak beni her koşulda destekleyen, her zaman yanımda olan ve olacak olan, herşeyden değerli, çok sevdiğim aileme teşekkür ederim.

Haziran 2012

Eser BİNGÖL
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1Nanoteknoloji	3
2.1.1 Tanım	3
2.1.2 Tarihçe	3
2.1.3 Kullanım alanları	5
2.1.4 Yapılan yatırımlar	6
2.2Nanoteknolojide Kullanılan Manyetik Metal Oksitler	8
2.2.1 Manyetik demir oksit partikülleri ve özellikleri	8
2.2.2 Manyetik demir oksitlerin üretim yöntemleri	13
2.2.2.1 Birlikte çöktürme (Co-precipitation)yöntemi	14
2.2.3 Manyetik demir oksitlerinin kullanım alanları	16
2.3 Trigliserid Yağlar ve Özellikleri	18
3. DENEYSEL KISIM.....	21
3.1 Kullanılan Kimyasallar	21
3.2 Karakterizasyon ve Kullanılan Ekipmanlar	21
3.3 Magnetit (Fe ₃ O ₄) Partiküllerin Elde Edilmesi	21
3.4 Magnetit (Fe ₃ O ₄) Partiküllerin Kaplanması.....	22
3.5 Kısmi Gliseridin Elde edilmesi	22
3.6 Polimerik Nanokompozit Sentezi.....	23
3.7 Klasik Üretan Yağı Sentezi.....	23
3.8 Film Özelliklerinin İncelenmesi.....	23
3.9 Korozyon Testi İçin Plakaların Hazırlanması.....	24
4.SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	25
4.1 YPK Sentezi.....	25
4.2 YPK Ürününün Film Özellikleri ve Korozyon Dayanımı.....	31
4.3 Manyetik AnalizSonuçları	34
5. GENEL SONUÇLAR	37
KAYNAKLAR.....	39
ÖZGEÇMİŞ	43

KISALTMALAR

APES	: 3-aminopropiltrioksisilan
FT-IR	: Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi
KG	: Kısmi Gliserid
KÜY	: Klasik Üretan Yağ
MP	: Magnetit Partikül
MRI	: Manyetik Rezonans Görüntüleme
SIONP	: Superparamanyetik Demir Oksit Nanopartikülleri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPM	: Süperparamanyetik
TDI	: 2,4 Toluendiizosiyanat
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-Ray Difraktometresi
VSM	: Titreşimli Örnek Magnotometresi
YPK	: Yağ Temelli Polimerik Nanokompozit

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Demir oksitlerin fiziksel ve manyetik özellikleri	9
Çizelge 4.1 : YPK ve KÜY ürünlerinin film özellikleri.....	31
Çizelge 4.2 : Tuz püskürtme (sis) testi sonunda yapılan değerlendirmeler	34

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Lycurgus Cup	4
Şekil 2.2	: Nanoteknolojiye yapılan yıllık toplam global yatırım miktarları.....	7
Şekil 2.3	: Dünya ülkelerinin, nanoteknolojiye yaptıkları yatırımların yıllara göre değişimi.....	7
Şekil 2.4	: Hematit yapısı.....	10
Şekil 2.5	: Magnetit yapısı	10
Şekil 2.6	: Farklı türdeki materyallerde, atomik manyetik momentlerin sıralanışı..	12
Şekil 2.7	: Manyetizasyon ve manyetik alan arasındaki ilişkiyi gösteren eğri	12
Şekil 2.8	: Demir oksit partikülleri üretim yöntemleri ve kullanım yüzdeleri.....	14
Şekil 2.9	: Magnetit partikül oluşumuna ait reaksiyon mekanizması	15
Şekil 2.10	: Yağ asidi ve gliserol ile bir trigliserid oluşumu	18
Şekil 4.1	: Birlikte çöktürme yöntemiyle magnetit sentezi	25
Şekil 4.2	: MP'lerin APES ile yüzey modifikasyonu.....	25
Şekil 4.3	: Kısmi gliserid eldesi	26
Şekil 4.4	: YPK sentezinin temsili gösterimi.	26
Şekil 4.5	: Fe ₃ O ₄ partiküllerinin XRD paterni	27
Şekil 4.6	: (a) MP'ye, (b) MP-APES'e ait FT-IR spektrumları	28
Şekil 4.7	: YPK sentezine ait (a) reaksiyon başlangıcındaki, (b) reaksiyon sonundaki FT-IR spektrumları	28
Şekil 4.8	: MP'ye ait TGA termogramı	29
Şekil 4.9	: YPK'ye ait TGA termogramı	30
Şekil 4.10	: MP'ye ve YPK'ye ait SEM görüntüleri	30
Şekil 4.11	: Tuz püskürtme testi uygulanan çapraz çizgili plakalar: (a) başlangıç ve (b) 60 saat sonra ki görüntüleri	32
Şekil 4.12	: Tuz püskürtme testi uygulanan düz plakalar: (a) başlangıç ve (b) 60 saat sonra ki görüntüleri.....	33
Şekil 4.13	: Magnetit partiküllerin manyetiklesme-alan egrisi.....	34
Şekil 4.14	: YPK ürününün manyetiklesme-alan egrisi	35

YAĞ TEMELLİ POLİMER/SİLİKA-MAGNETİT KOMPOZİT ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Polimerik kompozit malzemeler, hem organik ve hem de inorganik materyallerin özelliklerini ve avantajlarını barındırdıkları için günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu kompozit malzemeler havacılık, savunma, elektrik ve elektronik, ilaç ve kaplama gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Bununla birlikte son yıllarda, polimerik kompozitlerin çevreci ve yenilenebilir özelliklere sahip olması da istenmektedir. Bu durumda alternatif bir kaynak olarak yağ temelli polimerlerin üretimine ve kullanımını gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Bu tez çalışmasında yağ bazlı polimerik nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Nanopartikül olarak magnetit (Fe_3O_4) partikülleri laboratuvar ortamında birlikte çöktürme (co-precipitation) yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Nanoboyutta ki magnetit partiküllerinin yüzeyi 3-aminopropiltrioksilan (APES) ile kaplanarak yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Organik bağlayıcı sentezinde kullanılmak üzere, ayçiçek yağından gliseroliz reaksiyonu ile kısmi gliserid (KG) karışımı elde edilmiştir. Kısmi gliserid karışımı ile nanopartikül yüzeyinde oluşturulan fonksiyonel gruplar kimyasal olarak, 2,4 toluendiizosiyanat (TDI) yardımıyla birleştirilmiştir. Bu şekilde partiküllerin bağlandığı ana polimerin üretilen yağ yapısında olduğu düşünülebilir.

Elde edilen polimerik nanokompozit ve ara ürünler, FT-IR (Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi), XRD (X-Ray Difraktometresi), TGA (Termogravimetrik Analiz), SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) ve VSM (Titreşimli Örnek Magnetometresi) analizleri ile karakterize edilmiştir. FTIR analizi ile magnetit nanopartiküllerinin başarı ile üretildiği, kaplandığı ve üretilen yağ temelli polimere bağlandığı anlaşılmıştır. XRD analizi ile magnetit partiküllerinin kübik spinel kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür. TGA analizi ile kompozitin ısı dayanımı, SEM analizi ile de partikül boyutu ve morfolojik yapı incelenmiştir. VSM cihazıyla yapılan ölçümlerle, magnetit partiküllerinin ve polimerik kompozitin magnetizasyon ölçümleri yapılmıştır. Son ürün olarak elde edilen nanokompozit malzemeye, kuruma süresi, esneklik, sertlik, yapışma, su, asit ve baza dayanıklılık testleri yapılarak film özellikleri incelenmiştir. Film özellikleri klasik üretilen yağ filmleri ile mukayese edilmiş ve iyi sonuçlar elde edilmiştir. İlave olarak bu malzeme, tuz püskürtme (sis) testine tabi tutulmuş ve mukayese örneği olan klasik üretilen yağın göre daha iyi paslanmayı engelleyici özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak iyi film özelliklerine sahip, organik kaplama malzemesi olarak kullanılacak yeni bir polimerik nanokompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF OIL BASED POLYMER/SILICA-MAGNETITE COMPOSITE

SUMMARY

In present study, oil based polymer/silica-magnetite composite was synthesized. For the synthesis of composite, magnetite (Fe_3O_4) particles were synthesized in the laboratory and used. Many research were done on the magnetite particles due to their remarkable magnetic properties, unique physical and chemical properties, low toxicity, low cost and biocompatibility. However, this material has high surface energy and shows tendency to agglomeration. In order to prevent agglomeration, it should be coated and the surface be passivated with a suitable material according to the application field to give the surface either hydrophobic or hydrophilic property. The magnetite after given additional properties can be used in different area such as biomedical application, biological and environmental separations system, bioimaging, drug delivery system, magnetic fluid for hyperthermia, as a membrane and ferrofluids.

In recent decade as an important research area is to produce organic-inorganic composite material and find them new application field. Nowadays organic-inorganic composite material are widely using because of having properties and taking advantages of organic polymers such as lightweight, good impact resistance, flexibility and process ability and advantages of inorganic materials such as good chemical resistance, high thermal stability and high brittleness. Also some additional properties such as corrosion resistance, electrical conductivity, non-flammability, flexibility, biodegradability, gas permeability can be inserted to composite. These materials are most preferred in a wide variety of industrial field such as aerospace, military, electrical and electronics, medicine and coatings.

The composite can be produced from renewable materials for referring environmental advantages. Therefore, in the recent times, as an alternative source, the use of triglyceride oils based polymers were attracted more attention and the new ways of synthesis were appeared in the literature. Due to this fact, in our laboratory a number of studies on this subject were carried out especially in view of organic coating purposes. Also in this study, polymer base of the composite was synthesized by sunflower oil as triglyceride. Triglyceride can not provide the desired film properties therefore they are used after various modification. In the modification reaction of the triglyceride, various active side such as the double bond, the ester group, the allylic carbons, and the carbons α to the ester group were used. One of the easy way to generate hydroxyl groups is the glycerolysis reaction and the glycerolysis is an transesterification reaction. By this method, partial glyceride is obtained which is the mixture of mono and diglycerides. Thus, monoglycerides having hydroxyl functional group can react with comonomers such as diacids, epoxies, anhydrides, or isocyanates by polycondensation reactions.

In the study, oil based polymer/silica-magnetite composite was synthesized. For this purpose $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), dibutyltin dilaurate (%95 Aldrich), 3-aminopropyltriethoxysilane (APES, 99%, Aldrich), toluene diisocyanate (TDI, 98%, Merck), dibutyltin dilaurate (%95 Aldrich) material were used without purification and refined sunflower oil was purchased from the local market.

First, nanosize magnetite (Fe_3O_4) particles were prepared by the co-precipitation of Fe^{+2} and Fe^{+3} salts 1:2 molar ratio from their aqueous solution under inert nitrogen atmosphere at room temperature. Then the obtained particles were covered with 3-aminopropyltriethoxysilane (APES). The silane covered particles were prepared under nitrogen atmosphere with using a mechanical stirring. Reaction was carried out at 81°C under reflux condenser for 6 hour. Thus, magnetite particles having free NH_2 group on their surface were obtained. Partial glyceride was produced by glycerolysis reaction of sunflower oil and glycerol. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 0.1 % wt of the oil portion, was added as a catalyst. The reaction was conducted at 230°C for 1 hour. Hydroxyl and acid values were determined as 119 mg KOH / g and 2.48 mg KOH /g, respectively. In the next step magnetite particles were combined with partial glyceride through the reaction with toluene diisocyanate (TDI) and Pb naphthenate was used as catalyst. In this reaction we determined the amount of magnetite particles as about % 8 of the polymer. Given amount of partial glyceride and toluene diisocyanate placed in the reaction flask with toluene as solvent and heated 1 hour at 45°C . At the end of the this period covered magnetite was added and the reaction was conducted for 2 hours at 90°C , in the end, an oil based nanocomposite was obtained.

For the characterization, FT-IR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, Perkin-Elmer FT-IR spektrum One B spectrometer), XRD (X-Ray Diffractometer, PHILIPS PANalytical PW 3060/40), TGA (Termogravimetric Analysis, Perkin Elmer Diamond TGA), SEM (Scanning Electron Microscope, SEM JEOL JSM 6390 LV) and VSM (Vibrating Sample Magnetometer) analyses were applied. In XRD diffraction patterns of the Fe_3O_4 particles the peaks at (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) revealed that it has cubic spinel crystalline structure. By evaluating the FT-IR spectra of the APES covered and uncovered magnetite particles it was understood that the particles were successfully covered with APES. The band at 3412 cm^{-1} became broadened in the case of covered sample due to the overlap of the hydroxyl and $-\text{NH}_2$ peaks. The broad peak about at 3032 cm^{-1} represents the carbon hydrogen bonds. 1223 and 941 cm^{-1} peaks belongs to Si- CH_2 bond and especially respectable Si-O-Fe bond and Fe-O bond appeared at 1042 cm^{-1} , 610 - 550 cm^{-1} , respectively. This results showed that the particles were successfully covered with APES. The FT-IR analysis, which were applied the initial mixture and final product of oil based nanocomposite, showed that in the end of the reaction free isocyanate peaks of TDI at 2266 cm^{-1} was disappeared indicating. Also Si-O-Fe bond appeared at 1078 cm^{-1} . It was understood that the particles were combined to the oil based polymer. The results of TGA analysis showed that the maximum weight loss rate of the initial decomposition was found at 260°C and oil based nanocomposite lost 84,5% of its original weight at 500°C . The SEM images of magnetite particle and oil based nanocomposite showed that, although the particles were well distributed in the polymer matrix they agglomerized to a great extend with a wide range of particle size. From the VSM analysis results, the saturation magnetization of the uncovered magnetic particles and oil based nanocomposite were found as 63 emu/g, 8 emu/g, respectively.

Film properties of the nanocomposite products such as drying time, flexibility, hardness, adhesion, water resistance, alkali resistance and acid resistance were determined according to the related ASTM standards. Classical urethane oil was prepared as a comparative sample. The samples were diluted to 60 % solid content and auto film applicator was used for film application. Tin plate panels were employed as a substrate for flexibility and water resistance tests, while glass tubes were used for alkali and acid resistance tests, as explained in the related standard methods. It was clearly seen that oil based nanocomposite and classical urethane oil film samples exhibited good flexibility, adhesion, water and acid resistance. However, oil based nanocomposite film showed higher alkali resistance and short dry time than classical urethane oil film.

Additionally salt spray (fog) test was applied to oil based nanocomposite film and classical urethane oil film. Tin plate panels were employed as a substrate for the test. The samples were diluted to 60 % solid content, lead naphthenate and cobalt naphthenate were added as drier and auto film applicator was used for film application. Film samples were remained for 60 hour in the salt cabinet at 35°C. At the end of the test deformation was evaluated according to ASTM standarts. Oil based nanocomposite film has no deformation such a blistering or creepage from scribe. The result of the test showed that magnetite composite sample was slightly better than the classical urethane oil sample.

In conclusion, in this study, magnetite particles were successfully synthesized, covered with APES and combined with partial glyceride through the reaction with toluene diisocyanate. Characterization results indicated thatthe oil based nanocomposite was successfully synthesized. It was clearly seen that oil based nanocomposite showed good film properties with an anticorrosive property. It was concluded that it could be used as an organic coating material.

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında yağ bazlı polimerik nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Kompozit yapısında kullanılan partiküller manyetik özelliğe sahip olan magnetit (Fe_3O_4) partikülleridir. Manyetik partiküller manyetiklik, toksit olmama gibi kendilerine has özelliklere sahip olduklarından birçok araştırmaya konu olmuştur [1]. Bu partiküller biyomedikal alanda, manyetik rezonans görüntüleme (MRI) ve ilaç salınım sistemlerinde, hipertermi tedavisinde, çevre alanında arıtma sistemlerinde, elektronik ve enerji sektöründe, biosensör uygulamalarında ve ferrofluid olarak birçok farklı alanda kullanılmaktadır [2-9].

Son yıllarda önemli bir araştırma alanı, yeni organik-inorganik kompozitlerin üretimi ve bunlara kullanım alanları bulmak yönündedir. İnorganik-organik kompozitler, inorganik komponentin termal kararlılığı, kimyasallara karşı direnç, kırılma dayanıklılığı gibi özellikleri taşıyabilirken, organik komponentin esneklik, kolay işlenebilirlik, mekanik dayanım gibi özelliklerini de barındırabilirler. Bu nedenle, özellikle kaplama malzemesi olarak büyük ölçüde kullanım potansiyeline sahiptirler [10,11].

Organik-inorganik kompozitler kaplama malzemesi olarak, bitkisel yağ (trigliseridler) ve metal oksitler kullanılarak sentezlenebilmektedirler [10]. Ancak trigliseridler, istenilen film özelliklerini sağlayamazlar bundan dolayı çeşitli modifikasyon işlemlerine tabi tutulurlar. Trigliserid yağların yapısında bulunan C=C çift bağı, ester grubu, allilik karbonlar ve ester grubunun alfa karbonu sayesinde reaksiyon oluşumu kolaylıkla gerçekleşmektedir. Modifiye trigliserid yağ üretimi amacıyla kullanılan yöntemlerden biri gliseroliz reaksiyonudur. Bu yöntemle mono ve digliserid karışımından oluşan kısmi gliserid sentezi gerçekleştirilir. Hidroksil fonksiyonel gruplarına sahip olan bu karışım, izosiyanatlar, diasitler, anhidritler gibi komonomerler ile polikondenzasyon reaksiyonu verebilirler [11].

Laboratuvarımızda bu yönde daha önce yapılmış yağ temelli polimerik kompozit çalışmaları bulunmaktadır [12-14].

Bu tez çalışmasında silika-magnetit partikülleri içeren yağ temelli polimerik kompozit üretimi gerçekleştirilmiş ve özellikleri incelenmiştir. Kompozit malzemeyi oluşturmada kullanılacak olan magnetit (Fe_3O_4) partikülleri birlikte çöktürme (co-precipitation) yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen partiküllerin yüzey modifikasyonu 3-aminopropiltrioksilan (APES) kullanarak yapılmıştır. Organik bağlayıcı sentezinde kullanılmak üzere, ayçiçek yağından gliseroliz reaksiyonu ile kısmi gliserid (KG) karışımı elde edilmiştir. Nanopartikül yüzeyinde oluşturulan fonksiyonel gruplar kısmi gliserid karışımı ile kimyasal olarak, 2,4 toluendiizosiyanat (TDI) yardımıyla birleştirilmiştir. Magnetit partiküller ve elde edilen kompozit son ürüne FTIR, XRD, TGA, SEM, VSM analizleri uygulanmıştır. FTIR analizi ile magnetit nanopartiküllerinin başarı ile üretildiği, kaplandığı ve üretilen yağ temelli polimere bağlandığı anlaşılmıştır. Ayrıca polimerik nanokompozit malzemeden hazırlanan film numunelerine kuruma süresi [15], esneklik [16], sertlik [17], yapışma [18], su dayanımı [19], alkali dayanımı [19] ve asit dayanımı [19] testleri uygulanarak film özellikleri incelenmiştir. Son olarak polimerik nanokompozit filmlere, tuz püskürtme (sis) testi de uygulanmıştır [20].

2. TEORİK KISIM

2.1 Nanoteknoloji

2.1.1 Tanım

Nano, ufak anlamını taşıyan ve Yunanca “nannos” kelimesinden gelen bir kelimedir. Teknik bir ölçü birimi olarak kullanılan nanometre ise 10^{-9} metre veya bir mikrometreden az olan bir ölçüye eşittir. Nano boyutlarda maddelerin atomal ve moleküler düzeyde incelenmesi sağlanmış ve malzemelerin makroskopik ölçekte sahip olduğu özelliklerden daha farklı özellikler sergilediği keşfedilmiştir. Bu özellikler artık sürekli olarak değil, kesikli olarak tarif edilmektedir. Böylece optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik kuramlara göre değil kuantum fiziği özellikleriyle tanımlanmaktadır.

Nanoteknoloji, fizik, kimya, biyoloji, genetik, malzeme gibi... birçok bilim dalının uyum içinde çalışmasını kapsamaktadır ve teknolojiden de yararlanarak gelişimini daha hızlı bir şekilde sürdürmektedir. Bu nedenle interdisipliner bir bilim olan nanoteknolojiyi tanımlamak ancak sınırlandırmalarla mümkündür. Genel bir tanımlama ile nanoteknoloji; nano boyuttaki malzemelerin özelliklerinin incelenmesi, yeni malzemelerin tasarlanması ve işlevsellikler kazandırılması, yeni üretim tekniklerinin bulunması ve kullanım alanları yaratılmasını kapsayan bir teknoloji, mühendislik ve bilimdir. Ulusal Nanoteknoloji Adımı'nın (NNI) tanımına göre nanoteknoloji, yaklaşık olarak 1 ile 100 nm arasındaki nanoölçekli malzemelerin kontrolü ve anlaşılmasını sağlayan, yeni yaklaşımlara olanak sağlayacak bir teknolojidir. Nanoboyut olarak kabul edilen boyut bazı bilim insanlarına göre 1 ile 100 nm arasında iken, bazılarının göre bir mikrondan ($1\mu\text{m}=1000\text{nm}$) küçük boyutlardır [21-23].

2.1.2 Tarihçe

Günümüzdeki gelişmiş cihazlar ve teknolojiyle, aslında nanopartiküllerin kullanım tarihinin çok eskilere dayandığı fark edilmiştir. Dördüncü yüzyıla ait British

Museum'da sergilenen "Lycurgus Cup" buna bir örnektir. Bu kap opak yeşil görünümündeyken, ışık içinde bulunduğu, yarısaydam kırmızı renkte görülmektedir. Bu durum camın içinde 70 nm gümüş ve altın taneciklerinin bulunmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.1:Lycurgus Cup.

Bu duruma benzer olarak yüzyıllar önce yapılan vitray camlarda, cam boyası olarak kullanılan maddelerin çok küçük boyutlarda olmaları nedeniyle daha göz alıcı ve kalıcı renkler elde edilmiştir. Bu örnekler yüzyıllarca nanopartiküllerin kullanıldığının göstergesidir. Nanoteknolojinin gerçek anlamda bir düşünce olarak ortaya çıkışı ise 1959 yılına dayanmaktadır. Dr. Richard Feynman tarafından, Kaliforniya Teknoloji Enstitüsünde (Caltech) Amerikan Fizik Topluluğu önünde "There is Plenty of Room at the Bottom" adlı bir konuşma yapılmıştır. Bu konuşmada Feynman, çok ufak boyutta malzemeleri kontrol altına alarak ve onları yönlendirerek nasıl yeni teknolojilere ulaşılacağı hakkında konuşmuştur. Bu ufaltılmış malzemelerin nasıl üretileceği hakkında fikirler öne sürmüştür, örneğin bir toplu iğnenin başına Britannica Ansiklopedisi'nin 24 cildinin birden nasıl yazılabileceğini, yazılabildiği an bu teknolojinin okumaya da çözüm bulacağını, bunun için fiziksel bir sınırlamanın olmadığını ifade etmiştir. Nanoteknoloji terimi ise ilk defa 1974 yılında Tokyo Bilim Üniversitesi'nde Prof. Norio Taniguchi tarafından kullanılmıştır. Bu fikirlerin öne sürülmesine rağmen elektron mikroskopunun nanoboyuttaki yapıları incelemeye elverişli olmaması nedeniyle nanoteknolojide ki gelişmeler hemen gerçekleşmemiştir. Ancak 80'lerde uygun mikroskopların gelişimiyle süreç hız kazanır. İki önemli mikroskop 1981 yılında "Scanning Tunneling Microscope" (STM), 1986 yılında ise "Atomic Force Microscope" (AFM) geliştirilir. Artık gelişen teknoloji ve araçlarla 1990'larda karbon nanotüpler, nanoyapılı katalizör malzemeler bulunmuştur, 2000'ler de ise Amerika başta olmak üzere Avrupa ülkeleri, Japonya, Çin gibi ülkelerde

nanoteknoloji biliminin gelişimine önem gösterirler. Böylelikle rekabetin etkisiyle nanoteknoloji çok hızlı bir gelişim sürecine girer [24-26].

2.1.3Kullanım alanları

Nanopartiküller, makroskopik boyutlarda gösterdikleri özelliklere göre daha farklı özellikler sergilerler; örneğin sarı renkte olan altın 100 nm'nin altında kırmızı ve mavi renkte görülmektedir, manyetik demiroksit ise nanoboyutta süpermanyetik özellik göstermektedir. Bu durumda materyallerin nanoboyutta özelliklerinin incelenmesi ve istenilen özelliğe sahip yeni ya da farklı yapıların elde edilmesi, yeni üretim tekniklerinin geliştirilmesi mümkün olmaktadır. Bir sermayeci, nanoteknoloji bir endüstri değildir ancak birçok endüstriyi etkileyecek kolaylaştırıcı bir teknolojidir demıştır. Günümüzde birçok kuruluş bağlı oldukları sektörlerde araştırma ve geliştirme çalışmalarında nanoteknolojiyi kullanmaya başlamıştır. Bu da günlük hayatımıza nanoteknolojinin yer bulmasını sağlamıştır.

Nanoteknolojinin kullanıldığı potansiyel bazı uygulama alanları ve örnekler şunlardır:

- Tekstilde, daha az kirlenen giysiler, antibakteriyel, suya daha dayanıklı ve daha az kırışan kumaşlar üretmek için kullanılmaktadır.
- Sağlıkta, biyosensörler, ilaç salınım sistemleri, görüntüleme sistemleri, teşhis(tanı) ve terapilere destek amaçlı sistemlerde kullanılmaktadır.
- Kozmetik sektöründe daha etkili temizlik, antibakteriyel özellik, güneş koruyucu etkisini artırmak, losyon, krem gibi çeşitli ürünlerin kalitesini ve etkinliğini arttırmak için kullanılmaktadır.
- Elektronik sektöründe, elektronik parçaların kapasitesini arttırmak, ağırlığını ve enerji tüketimini düşürmek, depolama aygıtlarında kapasite artırımını sağlamak için kullanılmaktadır.
- Çevre kirliliğini azaltmak, su arıtma tekniklerini geliştirmek ve membran sistemlerini geliştirmek için kullanılmaktadır.
- Gıda endüstrisinde oksijen girişini, nemlenmeyi ve bakteri oluşumunu önleyerek yiyeceklerin daha taze ve uzun saklanması sağlamak için kullanılmaktadır.

- Katalizör sistemlerin daha da geliştirilmesiyle, para, kirlilik ve enerjiden tasarruf sağlamak için kullanılmaktadır.
- Otomotiv sektöründe motor parçalarını ve yakıt sistemlerini geliştirmede kullanılmaktadır.
- Nanoölçekli ince filmlerin güneş gözlükleri, camlar gibi materyallerle kullanılması ile ultraviyole ışıklara dirençli, kendini temizleyen, yarı iletken malzemelerin üretimde kullanılmaktadır.
- Enerji, özellikle yenilenebilir enerji üretim sistemlerinin geliştirilmesinde kullanılmaktadır.

Nanoteknoloji terimi çok geniş bir anlam ifade ettiğinden ve interdisipliner bir bilim olduğundan dolayı, gelişimiyle birlikte etki altına aldığı sektör sayısı artacak ve günlük hayatımızda daha çok yer edinecektir [21,22, 27,28].

2.1.4 Yapılan yatırımlar

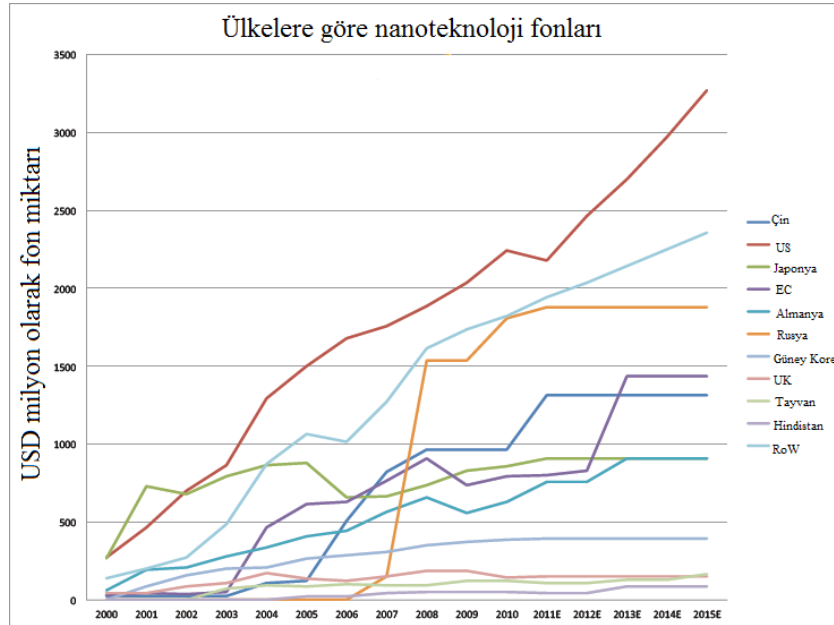
Nanoteknoloji 21. yüzyılda bir devrim olarak görülmekte, bu teknolojiyle yapılabilecek ilerlemelerin insanlığın yakın geleceğinde birçok yenilik yaratacağı öngörülmektedir. Bu öngörüyle nanoteknolojiye sahip olan ve kullanan dünya ülkeleri ekonomilerinin değişeceği, ülkelerin fark yaratmasının ise bu teknolojiye bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu durumu 2000'li yıllarda ilk fark eden ülke Amerika, Ulusal Nanoteknoloji Adımı'nı (NNI) kurmuş ve bunu bir devlet projesi haline dönüştürmüştür. Bu projeler sonucunda Amerika'da büyük araştırma merkezleri, üniversiteler ve Amerika ajanslarını içeren bir ağ kurulmuştur. Amerika Birleşik Devletleri'ni takip eden Japonya ve bu gelişmeleri izleyen Avrupa Birliği (6.Çerçeve Programında), nanobilim ve nanoteknolojiyi öncelikli alan olarak ilan etmiştir, zamanla bu yarışa Asya ülkeleri ve diğer ülkelerde dahil olmuştur. Bununla birlikte ticari şirketlerde giderek yatırımlarına ve araştırmalarına nanoteknolojiyi dahil etmişlerdir.

Cientifica Ltd. Şirketi tarafından, 2011 yılında yapılan bir araştırmaya göre dünya hükümetleri nanoteknolojiyi araştırma ve geliştirme amaçlı, her yıl \$10 milyar dolar harcamaktadırlar ve üç yıl içerisinde harcamalarda %20'lik bir artış olacağı öngörülmektedir.Şekil 2.2'de yatırım miktarları gösterilmektedir.



Şekil 2.2 : Nanoteknolojiye yapılan yıllık toplam global yatırım miktarları.

2011 yılının sonunda dünya genelinde hükümetlerce harcanan miktar toplamda 65 milyar dolara ulaşmıştır, 2014 yılında ise 100 milyar dolara ulaşması bekleniyor. Şirket, 2015 itibariyle araştırmalar için yaklaşık olarak çeyrek trilyon doların harcanacağı öngörmektedir. Dünya ülkelerinin bu teknolojiye yaptığı yatırımlar farklılık göstermektedir. Şekil 2.3'de ülkelere göre nanoteknoloji yatırımları gösterilmektedir.



Şekil 2.3 : Dünya ülkelerinin, nanoteknolojiye yaptıkları yatırımların yıllara göre değişimi.

Ülkemizde ise nanoteknoloji gelişiminin etkisi geç fark edilmiş ve özellikle bu konu hakkında bir strateji belirlenmemiştir. Avrupa Birliği 6. Çerçeve Programı kapsamında yayınlanan bir raporda ulusal bir nanoteknoloji planı bulunmayan Avrupa ülkeleri olarak sadece Malta ve Türkiye gösterilmiştir. Tübitak tarafından hazırlanan “Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri, 2023 vizyon” konulu yazıda, çeşitli başlıklar belirlenmiş ve bu yöndeki hedefler sıralanmıştır. Türkiye’de araştırmalar genellikle üniversiteler ve devlet kurumları tarafından sürdürülmekte, gerçek anlamda nanoteknolojiyi kullanan sanayici sayısı ise çok azdır. 2006 yılında ise UNAM-Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi Projesi gerçekleştirilmiştir. UNAM’ın faaliyetleri Bakanlar Kurulu kararı ile ulusal nitelikte bir enstitüye dönüştürülmüştür [29-31].

2.2 Nanoteknolojide Kullanılan Manyetik Metal Oksitler

Manyetik esaslı malzemelerin doğada bol miktarda bulunması, nanoboyutta, partikül boyutu değıştikçe fiziksel ve kimyasal özelliklerin değışmesi, bu malzemenin bir çok teknoloji alanında kullanılma olasılığını arttırmıştır. Araştırmalarda rastlanan bazı manyetik oksitler şunlardır: Fe, α -Fe, γ -Fe, Fe₂O₃(hematit ve maghemit), magnetit, amorf demir(metal cam), FeO (wustite), Fe_xCy, demir karbür, kobalt, kobalt oksit, Fe-Pt, Co₃O₄, organonikel bileşimler. Bunların yanında birçok metalin, organik ve inorganik yapılarla oluşturduğu kompozitler de yer almaktadır [32].

2.2.1 Manyetik demir oksit partikülleri ve özellikleri

Demir oksit bileşenleri farklı formlarda doğada bulunmasıyla birlikte laboratuarlarda da sentezlenebilmektedirler. Bu formlar, demir oksit-hidroksit ve demir hidroksit olarak ya da demir oksit olarak bulunmaktadır. Bunlardan bazıları şunlardır; lepidokrosit(γ -FeOOH), FeOOH, Fe(OH)₂, ferrihidrit Fe₃HO₈.4H₂O, hematite (α -Fe₂O₃), maghemit (γ - Fe₂O₃), magnetit (Fe₃O₄), β - Fe₂O₃, ϵ - Fe₂O₃.

Günümüzde genellikle araştırmalarda kullanılan demir oksitler hematit, maghemit ve magnetitdir. Hematit bilinen en eski demir oksitlerdendir, kayalarda ve topraklarda bulunur, kan kırmızısı rengindedir, siyahtan griye kadar farklı renkler alabilir. Kırmızı toprak boyası, martit, ferrik oksit adlarıyla da bilinmektedir. Dış koşullarda oldukça stabildir ve diğer demir oksitlerin transformasyonu ile son ürün olarak oluşabilir. Maghemit, toprakta magnetitin havayla temasından ya da demir oksitlerin

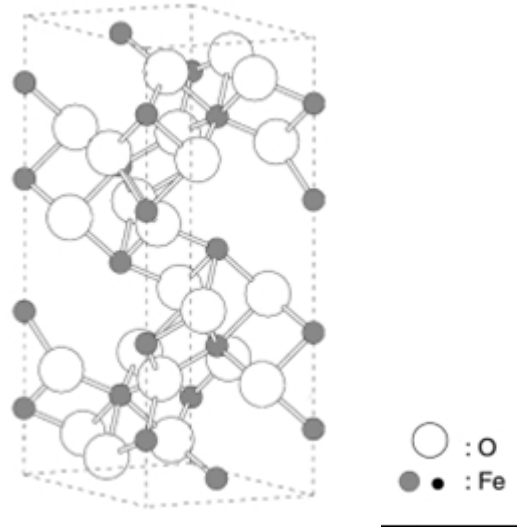
ısıtılmasıyla meydana gelebilir. Hematite nazaran daha yarı kararlıdır. Magnetit ise siyah renkli en önemli demir cevheridir, siyah demir oksit, manyetik demir cevheri, mıknatıs taşı olarak da bilinir. Geçiş metalleri içerisinde en yüksek manyetizasyonu sergiler.Çizelge 2.1’de demir oksitlere ait özellikler verilmiştir [33,34].

Çizelge 2.1 : Demir oksitlerin fiziksel ve manyetik özellikleri.

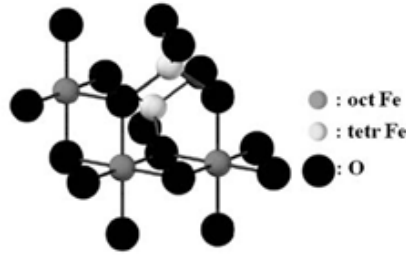
Özellikler	Hematit	Magnetit	Maghemit
Moleküler formül	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	γ - Fe ₂ O ₃
Yoğunluk (g/cm ³)	5.26	5.18	4.87
Erime sıcaklığı(°C)	1350	1583-1597	-
Sertlik	6.5	5.5	5
Manyetizma tipi	Zayıf ferromanyetik Antiferromanyetik	Ferromanyetik	Ferrimanyetik
Curie sıcaklığı (K)	956	850	820-986
300 K’ de Ms değeri (A-m ² /kg)	0.3	92-100	60-80
Stanadart serbest enerji ΔG (kJ/mol)	-742.7	-1012.6	-711.1
Kristalografik sistem	Rombohedral Hekzagonal	Kübik	Kübikveya Tetrahedral

Bu üç demir oksitin kristal yapısı, bulunan boşluklara oktohedral veya tetrahedral düzende yerleşmiş demir iyonları ile sıkı istifli düzende (close packed) yerleşmiş oksijen iyonlarından oluşur. Demir iyonları oktohedral düzende altı adet oksijenle, tetrahedral düzende ise dört adet oksijenle çevrilidir. Hematit yapıda, oksijen iyonları hekzagonal sıkı istifli düzen içindedir, Fe⁺³ iyonları oktohedral bölgededir ve düzlemler arasında antiferromanyetik olarak çiftlenmiştir. Maghemit ve magnetit benzer kristal yapıya sahiptirler, iki yapıda da oksijen iyonları kübik sıkı dizilimli düzlem içindedir, bunların manyetizasyon değerinin farklı olmasının sebebi alt örgü etkileşimlerinin varlığıdır. Maghemit malzemede Fe⁺³ katyonları, alt örgü içindeki boşluklara iki dolu bölge bir boş bölge tarafından takip edilecek şekilde, oktohedral ve tetrahedral düzende yerleşmiştir. Magnetit malzemede ise Fe⁺³ ve Fe⁺² iyonları bulunur, Fe⁺³ iyonları oktohedral ve terahedral düzenlenirken Fe⁺² iyonları sadece

oktohedral düzenlenmiştir.Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'de demir oksitlere ait kristalik yapılar gösterilmiştir [33-35].



Şekil 2.4 : Hematit yapısı.



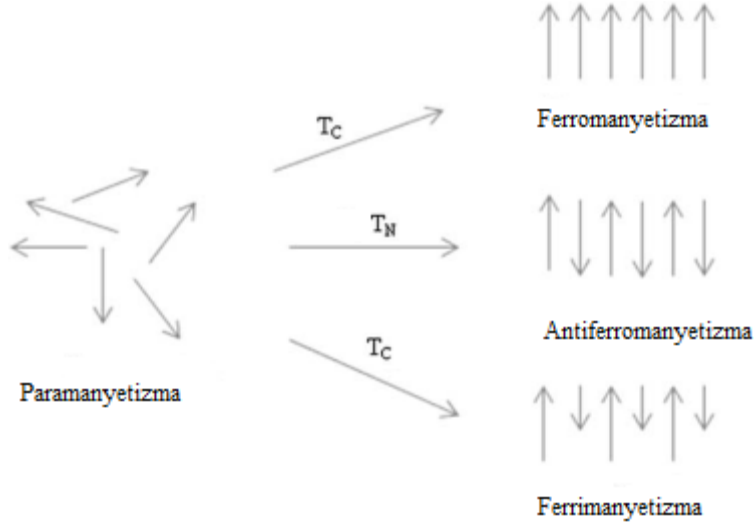
Şekil 2.5 :Magnetit yapısı.

Manyetizma, elektrik yüklerinin (elektronların) hareketleriyle meydana gelmektedir. Bütün malzemelerde bu özellik bulunmaktadır. Manyetik malzemeler bazı elektronların spin hareketinden üretilen manyetik momentin varlığından karakterize edilir. Manyetizmanın farklı türleri mevcuttur ve bu türleri sınıflandırmanın en iyi yolu malzemelerin manyetik alana karşı nasıl bir cevap verdiğini incelemektir. Malzemelerin manyetik davranışı beş gruba ayrılabilir: diamanyetizma, paramanyetizma, ferromanyetizma, antiferromanyetizma, ferrimanyetizma [35,36].

Diamanyetizma, bütün maddelerin temel özelliğidir, diamanyetik malzeme uygulanan manyetik alana karşı bir alan üretir ama bu alan çok zayıftır. Uygulanan alan kaldırıldığında indüklenme alanı da ortadan kalkar. Paramanyetizma da

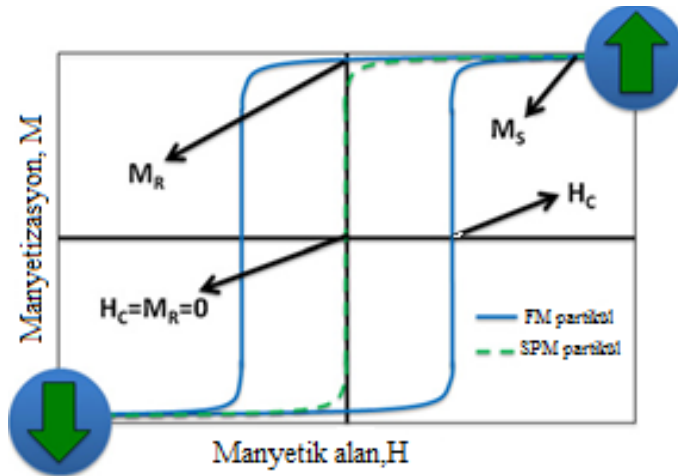
birbirlerine nazaran, atomal manyetik momentler rastgele sıralanmıştır ve net manyetik moment sıfırdır. Malzeme bir dış manyetik alana maruz bırakılırsa, bazı momentler manyetik alanla aynı yönde sıralanacak ve yapı küçük bir net manyetik moment kazanacaktır. Ferromanyetik yapılarda, atomal manyetik momentler arasında güçlü etkileşimlerin bulunmasından dolayı, bu momentlerin düzenlenmesi mümkün olur. Dış manyetik alan olmadan, atomal momentler paralel olarak sıralanır. Ferromanyetik cisimler, uygulanan alan kaldırıldıktan sonra kendiliğinden mıknatıslık kazanırlar. Bir ferrimanyetik yapı ise antiparalel biçimde sıralanmış farklı güçte momentlere sahip iki atom türünden dolayı, bir net momente sahip olur. Antiparalel sıralı manyetik momentler aynı büyüklükteyse, malzeme antiferromanyetik ve net manyetik moment olmayacaktır. Ferromanyetik, ferrimanyetik ve antiferromanyetik maddeler, domain yapısına sahiplerdir ve sadece 50-500 nm aralığındaki partiküller tek domaine sahiplerdir [33,34,36].

Demir atomu 3 d orbitalinde bulunan 4 adet paylaşılmamış elektrondan dolayı güçlü manyetik momente sahiptir. Kristal yapıdan dolayı farklı manyetik durumlar gözlenebilir. Her bir polarize olmuş elektron kristal örgü içinde komşusuna nazaran antiparalel veya paralel konumda sıralanabilir ve bu tür etkileşimler ölçülebilen manyetik momentin oluşmasını sağlar. Ferro ve antiferromanyetik malzemeler belirli sıcaklıkların üstünde paramanyetik maddelere dönüşürler, ferro ve ferrimanyetikler için bu sıcaklığa Curie Sıcaklığı (T_C), antiferromanyetikler için de Néel Sıcaklığı (T_N) adı verilir. Hematit, oda sıcaklığında zayıf ferromanyetik, Curie sıcaklığının üzerinde paramanyetikdir. Manyetik davranışı kristaniliteye, partikül boyutuna bağlıdır. Maghemit, oda sıcaklığında ferrimanyetik, belirli boyut altında oda sıcaklığında superparamanyetik (SPM) özellik gösterir. Magnetit ise ferrimanyetik, belirli bir nm altında SPM özellik gösterir. Manyetik özellikleri üretimde kullanılan yöntemle bağlıdır. Şekil 2.6'da farklı türdeki materyallere ait bireysel atomik manyetik momentlerin dizilimi gösterilmiştir [33,34].



Şekil 2.6 : Farklı türdeki materyallerde, atomik manyetik momentlerin sıralanışı.

Ferromanyetik malzemeler, uygulanan dış manyetik alanı, manyetik alan kaldırıldıktan sonra bile hemen hatırlarlar ve bu davranışa histeris denir. Şekil 2.7’de uygulanan manyetik alan ile manyetizasyon arasındaki ilişkiyi gösteren eğri bulunmaktadır. Miknatıslanma her birim hacimdeki dipol moment olarak bilinir ve “M” ile gösterilir. Manyetik alan şiddeti ise “H” ile gösterilir, dış manyetik alan negatif yönde artırılarak iç manyetizasyonun sıfır değerine ulaşması sağlanır bu değere, koersivite (H_C) denir. Malzemede bulunan en yüksek miknatıslanma değeri yani doyum miknatıslanması “ M_S ” ile gösterilir bu da laboratuvar ortamında 1-2 tesla manyetik alan uygulanarak ölçülür. Malzeme üzerine uygulanan manyetik alan sıfıra doğru azaltılırken manyetizasyon değeri sıfıra ulaşamaz ve bu kalan miktar kalıcı miknatıslanma olarak adlandırılır ve “ M_R ” ile gösterilir [35,36].



Şekil 2.7 : Manyetizasyon ve manyetik alan arasındaki ilişkiyi gösteren eğri.

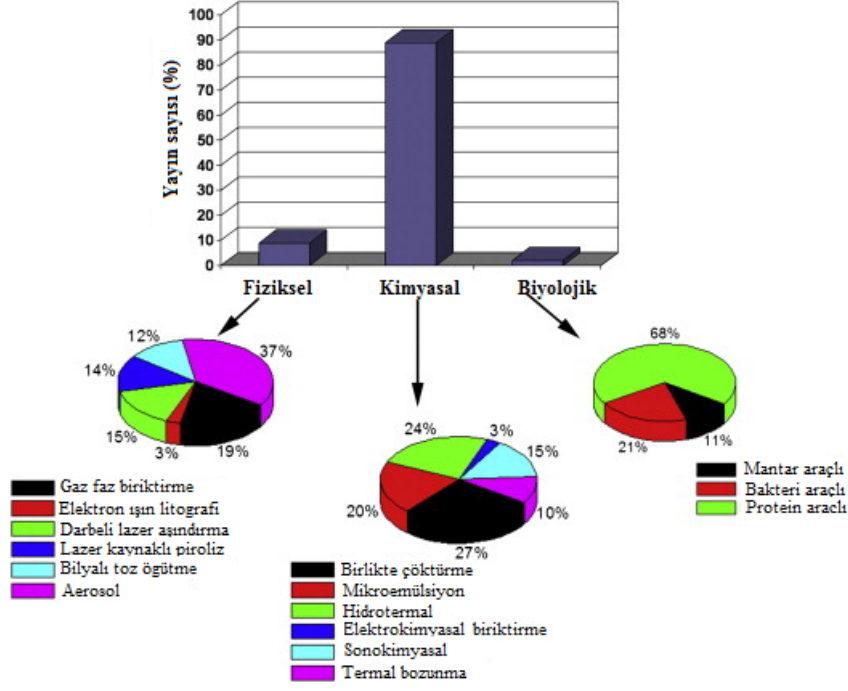
Superparamanyetizma (SPM), nanoboyuttaki manyetik yapıların bir özelliği olup, ısı enerjisinin, partikülün manyetik stabilizasyon enerjisini aştığı zaman görülür. Manyetik alan varlığında yüksek manyetik momentlerin varlığı gözlenir, ancak manyetik alan kaldırıldığında artık mıknatıslanım olmaz yani momentler tekrar rastgele dizilim halini alır ve iç manyetizasyonu sıfır yapmak için ekstra bir enerjiye gerek yoktur ve tek domain yapısına sahiptirler [36].

2.2.2 Manyetik demir oksitlerin üretim yöntemleri

Nanoüretim, nanopartiküllerin daha yeni ve gelişmiş tekniklerle, yeni ürünler elde etmek amacıyla kullanılan bir üretim yöntemidir. Nanoüretimde kullanılan, aşağıdan yukarı (bottom-up) ve yukarıdan aşağı (top-down) olmak üzere temel iki yaklaşım bulunmaktadır. Yukarıdan aşağı yaklaşımı blok malzemedan başlayarak nanoölçü düzeyinde malzeme elde etme yöntemidir. Mekanik parçalama bu amaçla kullanılan bir yöntem olmakla birlikte bazı modern araçlarla da nanometre boyutunda yapılar elde edilmektedir ki özellikle “focused ion beam system (FIBs)” bu amaçla kullanılmaktadır. Aşağıdan yukarıya yaklaşımında ise amaç atom veya moleküler düzeyde malzemedan başlayarak istenilen boyutta ve şekilde partiküllerin elde edilmesidir. Bu yaklaşımda sol-jel, kimyasal buhar yoğunlaştırma gibi yöntemler kullanılmaktadır [37,38].

Bu temel iki yaklaşımdan ayrı olarak demiroksit partikülleri üretiminde kullanılan yöntemleri kimyasal, fiziksel ve biyolojik olarak sınıflandırmak mümkündür. Şekil 2.8’de bu yöntemlerin kullanım yüzdeleri belirtilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

Kimyasal üretim yöntemlerinden biri olan hidrotermal yöntemde, otoklav gibi kapalı sistemlere sulu tepkime karışımı yerleştirilir, zamanla sıcaklık artırılır ve karışım yüksek basınç altında buhara maruz bırakılır. Dar bir boyut dağılımına, kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojiye sahip tozlar üretilebilir. Herhangi bir organik solvent veya arıtma işlemi içermediği için çevreci bir prosesdir. Yüksek kalitede ürün elde edilebilir ancak işlem sırasında partikül yüzeyleri tamamlanamadığından, proses sonrası adımlara ihtiyaç duyulmaktadır [33,39].



Şekil 2.8: Demir oksit partikülleri üretim yöntemleri ve kullanım yüzdeleri.

Mikroemülsiyon yönteminde üç bileşenden oluşan tek faz sistemi bulunur. Bu sistem su, organik faz (genellikle yağ) ve yüzey aktif maddeden (surfaktan) oluşmaktadır. İstenilen reaktanları bulunduran iki özdeş su-yağ mikroemülsiyonu karıştırılarak, mikrodamların çarpışması, birleşmesi, ayrılması en sonunda da misel içinde çökelti formun oluşması sağlanır. Bu yöntemin dezavantajları, partikül özelliklerine artakalan surfaktanın kötü etkilerinin olması ve onların arıtımındaki zorluktur. Çok verimli değildir ve üretim miktarı arttırılamaz [33,40].

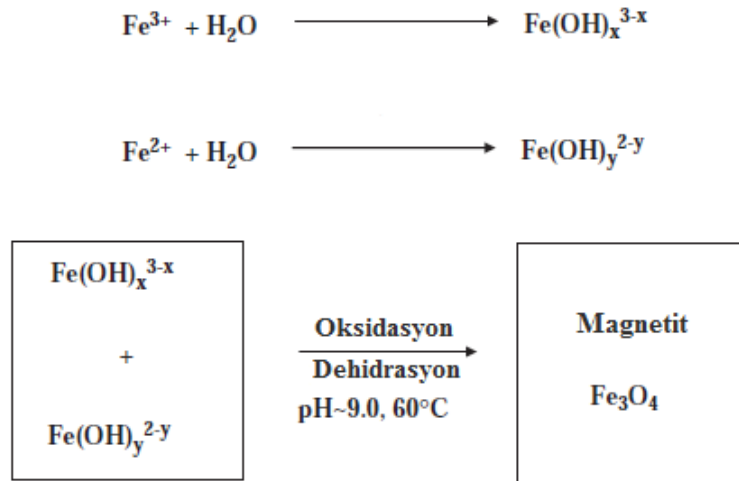
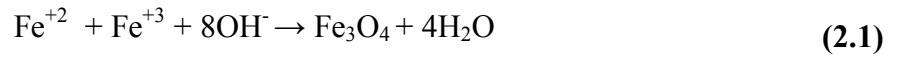
Solüsyon-jelleşme (solution-gelation) yöntemi, bir sol içerisinde oksit partiküllerinin dispersiyonuna yol açan, metal alkoksit veya alkoksit başlangıç maddelerinin hidrolizi ve kondenzasyonu olarak bilinir. Sol-jel metodu ferrit ince filmler hazırlanması için genellikle kullanılan uygun ve basit bir yöntemdir. Partikül boyutu sıcaklık, pH ve solüsyon kompozisyonuna bağlıdır [33,41].

2.2.2.1 Birlikte çöktürme (Co-precipitation) yöntemi

Manyetik nanopartikül üretiminde en çok kullanılan kimyasal yöntemlerden biridir. Oda sıcaklığında ya da değişik sıcaklıklarda, Fe^{+2} ve Fe^{+3} sulu tuz çözeltilerinin inert atmosfer altında bazik bir ortama ilave edilerek karıştırılması sonucu nanopartikül

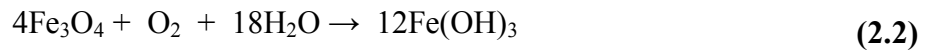
üretimi sağlanır. Manyetik nanopartiküllerin boyut, şekil ve yapı özellikleri kullanılan tuzun cinsine (klorid, sulfat, nitrat ...), Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının mol oranına, sıcaklık, pH ve ortamın iyonik gücüne bağlıdır. Bu üretim yöntemi verimli, basit ve kontrol edilebilir bir yöntemdir. Bu yöntemde uygun koşullar bir kere sağlandığında, tekrarlanabilir kalitede ürünler elde etmek mümkün olur.

Bu yöntemle magnetit ve maghemit üretilmektedir. Magnetit, 1:2 molar Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarını içeren sulu klorid çözeltilerinin inert atmosfer altında bazik bir ortamda karıştırılmasıyla elde edilir, oluşan çökelti siyah renklidir. Toplam reaksiyon 2.1 'de ki gibi yazılabilir.



Şekil 2.9 : Magnetit partikül oluşumuna ait reaksiyon mekanizması.

Bu reaksiyonun termodinamiğine bağlı olarak, reaksiyon pH 9-14 arasında olduğunda tamamlanır. Ortam oksijensiz bir ortam değilse, magnetit oksitlenerek maghemite dönüşür.



Reaksiyonun oksijensiz ortamda yapılması sadece oksitlenmeyi önlemez aynı zamanda partikül boyutunun azalmasını sağlar. Magnetit ortam koşullarında çok stabil değildir ve kolaylıkla oksitlenip maghemit oluşturur veya asidik ortamda kolaylıkla çözülür. Bu sebeple magnetit partikülleri kasıtlı olarak oksidasyonla

(örneğin Fe(III) nitrat ilavesi) maghemite dönüştürülebilir. Buradaki amaç dar bir partikül boyut dağılımına ulaşmaktır. Maghemit partikülleri bazik ve asidik ortamda kimyasal olarak kararlıdır.

Nanopartiküller, hacme bağlı yüzey alanın büyük olması nedeniyle sahip oldukları yüzey enerjilerini azaltmak için aglomerleşme eğilimi gösterirler. Bu durumda hem oksidasyonu hem de oluşabilecek aglomerasyonu önlemek için, kaplama malzemesi kullanılmalıdır. Bunun için organik ve inorganik moleküller kullanılabildiği gibi, nanopartikül süspansiyonu için anyonik yüzey aktif maddelerde kullanılabilir. Kaplama işlemi magnetitin sentezi sırasında yapılabildiği gibi daha sonrada yapılabilir [2,33,40].

2.2.3. Manyetik demir oksitlerin kullanım alanları

Manyetik demir oksit partikülleri sahip oldukları kendilerine has özelliklerinden dolayı bir çok araştırmaya konu olmuştur [2,5]. Bu partiküller biomedikal alanda, manyetik rezonans görüntüleme (MRI) ve ilaç salınım sistemlerinde, hipertermi tedavisinde, çevre alanında arıtma sistemlerinde, elektronik ve enerji sektöründe, biosensör uygulamalarında ve ferrofluid olarak kullanılmaktadır.

Biomedikal uygulamalarda manyetik demir oksit partikülleri, MRI sisteminde karışıklık geliştirme amaçlı kullanılmaktadır. MRI genellikle klinik tıpta patolojik doku ile sağlıklı dokunun farklılaştırılmasında kullanılan üç boyutlu görüntü almayı sağlayan bir cihazdır. Bu cihaz yüksek düzeyde manyetik alan kullanarak, dokulardaki protonların relaksasyonunadayanır. Farklı dokulardaki protonlar farklı tepki verir böylece anatomik yapı görünür. Dokudaki birikme ile, superparamanyetik demir oksit nanopartikülleri (SIONP) MR görüntülemede kontrast ajanı olarak, spesifik dokulardaki -etrafındaki dokularla karşılaştırıldığında- proton relaksasyonunu geliştirmektedir. Bu sistemde SIONP'lar, katı tümör görüntülemede, teşhis ve tanılarının etkinliğini arttırmak için, kan sirkülasyonunda uzun yarıömre sahiptir. SIONP'lar, fagositozlara bağlı makrofajlar veya monositler tarafından kolaylıkla kandan elimine edileceklerdir. Böylece uzun plazma yarı ömrü istenirse, sirkülasyondaki plazma proteinleri ile absorpsiyonu önlemek için SIONP yüzeyleri hidrofilik polimer ile modifiye edilmelidir [2, 3].

Kontrollü ilaç salınım sistemlerinde de manyetik demiroksit partikülleri kullanılmaktadır. İn vivo ilaç salınım uygulamaları için, birçok kriter mevcuttur;

bunlar maddenin toksik olmaması, biyoçözünürlük, hüce-hedef biomolekülleriyle biobirleşme için fonksiyonellik, boyut, şekil, hidrodinamik hacim, biyolojik bariyerleri geçebilme, yüzey özellikler, kaplama malzemesinin seçimi, fizikokimyasal koşullar, partiküllerin yönlendirilmesidir. Kontrollü ilaç salınımı için ısıya duyarlı polimer kaynaklı ferrojeller kullanılmaktadır, çünkü SIONP'lar üzerine dış manyetik alan uygulanmasıyla sıcaklık değişimi meydana gelmektedir. Manyetik alan varlığında sıcaklık artar, kritik sıcaklığın üzerinde polimerik ferrojel büzülür, ferrojeldeki ilacın salınımı arttırılmış olur. Manyetik alan var olmadığında ise sıcaklık kritik sıcaklığın altına düşerek, polimer şişer ve ilaç salınımı azalır. Ayrıca kanser tedavisinde kanser hücrelerine ilaç iletiminde de kullanılmaktadır [3, 4].

Hipertemi tedavisinde destek amaçlı olarak SIONP'lar kullanılmaktadır (Hipertemi, vücudun tamamen veya kontrollü olarak bir bölgesini ısıtılarak yapılan bir tür kanser tedavi yöntemidir). Burada sıcaklık, kanser hücreleri üzerine durdurucu veya öldürücü etki yapmak için kullanılır. SIONP üzerine dış manyetik alan uygulanarak, sıcaklığın artırılmasını sağlar. Böylece sadece kanser hücrelerinin olduğu bölgeye yoğunlaşılabilir ve gereksiz hücre ölümleri engellenmiş olur. Burada partikül boyutu sıcaklık artış hızına etki etmektedir [3, 5].

Ayrırma sistemleri geliştirmede, istenmeyen toksik, inorganik ve organik iyon, protein, diğer biyopolimerler, hücre ve mikroorganizmaların in vivo sistemden izole edilmesinde SIONP'lar kullanılmaktadır. Örneğin DNA ve RNA'nın seçimli ayrıştırılması virüs ve mikroorganizmaların klinik tanısı için önemli bir araçtır. Fonksiyonlandırılmış manyetik tutucular kullanılarak bu ayırma işlemi gerçekleştirilebilir. Bu manyetik işaretleyicilerin hücre ayırma işlemi uygulanırken mikrobiyal hücreden ayrılmasına ihtiyaç yoktur çünkü taneciklerin bağlantıları, hücrenin bölünmesine veya çoğalmasına etki etmezler [6].

Günümüzde membran sistemleri çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır özellikle su veya atık sulardan çeşitli kontaminasyonları ayırma işlemlerinde önemli bir araçtır. Ancak bu amaçla kullanılan polimer ve seramik membranların en önemli limitasyonu kolayca kirlenebilmeleridir. Elbette ki bu kirlenmeler yüksek enerji maliyetlerine, pahalı temizleme ve yerleştirme işlemlerine sebebiyet verir. Membran ve ayırma sistemlerinde nanopartiküllerin kullanılmasıyla önemli gelişmeler sağlanabilir. Kompozit yapılarla membran kirliliğinde kontrol sağlanması, istenilen yapıda membran üretimi, yeterli fonksiyonlitenin sağlanması amaçlanmaktadır. Özellikle

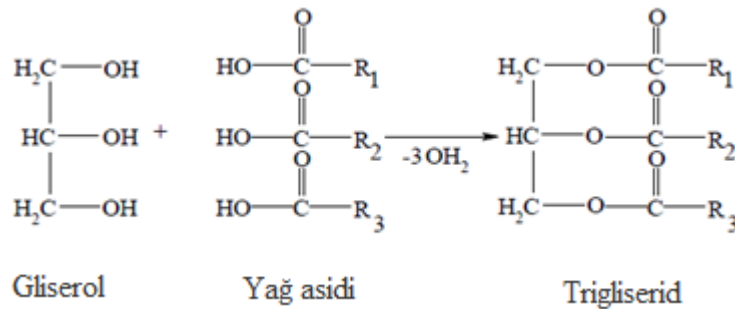
demir oksit ile kaplanan seramik mebranlara, sorbent, katalitik ve biyokirliliği önleyici özellikler kazandırılmıştır [7].

İletkenlik ve manyetik özelliklerden yararlanmak için nanopartikül içeren polimer filmlerin üretimi giderek yaygınlaşmaktadır. Manyetik film olarak kullanılan bu filmlerin yapıları araştırılarak spin-elektronik parçalar, manyetik kayıt malzemeleri, sensör, elektromanyetik koruyucu engel ve kapasitör, teknoloji uygulama sistemleri gibi alanlarda kullanımı sağlanmaktadır [8].

Ferrofluidler, taşıyıcı bir sıvı içerisinde, stabil koloidal halde ferro veya ferrit manyetik partikülleri içeren yapıdır. Bu yapı birçok teknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Teorik olarak herhangi bir sıvıda dispersiyonu sağlamak mümkündür dolayısıyla bu yapının kullanılması için viskozite, yüzey gerilimi, sıcaklık ve oksidatif stabilite, buhar basıncı, çevreye karşı stabil olma gibi gereklilikleri amaca uygun olarak değiştirilmelidir. Ferrofluidlerde dar partikül boyut dağılımı veya büyük partiküllerin bulunması performansı etkilemektedir. Ayrıca aglomerleşmenin varlığı da olumsuzluk yaratır bu nedenle partiküller kaplanmalıdır [9].

2.3 Trigliserid Yağlar ve Özellikleri

Yağlar, gliserin ile yağ asitlerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan trigliseridlerdir. Yağ asitleri, çift karbon sayılı (4-24), düz ve uzun zincirli monokarboksilli asitlerdir. Yağ asitlerinin üçünün de aynı olması durumunda, oluşan ürün basit trigliserid, farklı olmasında ise karışık trigliserid adını alır.



Şekil 2.10: Yağ asidi ve gliserol ile bir trigliserid oluşumu.

Yağlar çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Katı ve sıvı yağlar olarak sınıflandırılabilirdiği gibi, kaynaklarına göre bitkisel ve hayvansal yağlar olarak da

sınıflandırılabilir. Diğer bir sınıflandırma ise kuruma özelliklerine bağlı olarak yapılır. Bu sınıflandırma şöyledir:

1. Kuruyan yağlar
2. Yarı kuruyan yağlar
3. Kurumayan yağlar

Burada yağın bünyesinde bulunan yağ asitlerinin yapıları, yağın özelliğini belirlemektedir. Yağın yapısında çifte bağ içeren yağ asitlerinin sayısı fazla ise bu yağlar doymamış yağlardır ve sıvıdırlar. Çifte bağ içermeyen yani doymuş yağ asitlerini fazla miktarda içeren yağlar ise katıdırlar. Kuruma özelliklerine bakılarak yağların sınıflandırılması, yağın yapısında bulunan doymamış grupların miktarı ile belirlenir. Yağ asitlerindeki doymamış gruplar, iyot indisi tayini ile belirlenir. İyot indisi, 100 g yağa katılabilen halojenin, iyot cinsinden gram miktarıdır. İyot indisi yükseldikçe yağın kuruma özelliği artar; iyot indisi 130'un üzerinde olanlar kuruyan, iyot indisi 90-130 olanlar yarı kuruyan, iyot indisi 90'm altında olan yağlar ise kurumayan yağlardır. Yağın içindeki konjuge yapılı çifte bağların sayısı fazla ise kuruma hızı artar, izole çifte bağların sayısı fazla ise kuruma hızı azalır. Hint yağı kuruyan yağlara, soya ve çiçek yağı yarı kuruyan yağlara, koko ve balık yağı ise kurumayan yağlara örnek verilebilir [42].

Günümüzde yağbazlı polimerler, kaplama endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle polimerlerin sentezinde alternatif bir kaynak olarak trigliseridlerin kullanımı dikkat çekmektedir. Yenilenebilir ve doğada bol bulunan bir kaynak olarak trigliseridler, petrokimyasal kaynaklara göre ekonomik ve çevreci olması gibi bir çok avantaja sahiptir. Ancak trigliserid bazlı materyaller, istenilen film özelliklerini sergileyemediklerinden, çeşitli yollarla modifiye edilmesi ve yeni monomerlerin sentezlenmesi amaçlanır. Kullanılan yağın içeriğine ve özelliğine göre değişik fiziksel özelliklere sahip polimerler elde edilebilmektedir. Modifikasyonlar trigliseridlerde bulunan aktif kısımlar C=C çift bağı, ester grubu, ester grubunun alfa karbonu, allilik karbonlar tarafından sağlanabilmektedir. Çok sayıda yöntem kullanılarak fonksiyonlandırma işlemi gerçekleştirilebilir. Bu amaçla kullanılan yöntemlerden biri gliseroliz yöntemidir. Gliseroliz reaksiyonu bir solvent içinde veya emülgatör katalizörü varlığında gerçekleştirilir. Bu reaksiyon sonucu oluşan ürün mono- ve digliserid karışımıdır. Bu transformasyonlarla trigliserid üzerinde hidroksil

fonksiyonallitesi sağlanır. Kısmi gliseridler izosiyanat, diasit, anhidrit ve epoksi gibi komonomerler ile polikondenzasyon reaksiyonu verebilmektedirler [11, 43, 44].

Kısmi gliseridler veya hidroksil grubu içeren yağlar ile diizosiyanat arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu üretan yağlar oluşmaktadır. Diizosiyanatlar alifatik veya aromatik yapıda olabilirler. Kullanılan monomerler doğrudan ürün özelliklerine etki etmektedir. Poliüretan oluşumunda kullanılan yağlardan bazıları ayçiçeği yağı, keten yağı, soya yağıdır.

Yağ bazlı polimerler, polimerik kompozit malzeme sentezinde kullanılabilirler. Polimerik kompozit malzemeler uzay, otomotiv, savunma, spor, endüstri ve daha bir çok alanda kullanılmaktadır. Bu hafif malzemeler yüksek korozyon dayanımı ve mükemmel mekanik özellikler gösterdiklerinden dolayı teknik uygulamalar için tercih edilir hale gelmişlerdir. Elbette ki kullanım alanına uygun olarak termal dayanım, esneklik, kimyasallara karşı dayanım, yapışkanlık elektriksel iletkenlik gibi özelliklerinde yapıya kazandırılması mümkündür [11, 44].

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Ayçiçek yağı ticari olarak satın alındı ve kullanıldı. Demir(III) klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Merck), demir(II) klorür ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Merck), 3-aminopropiltrioksilan (APES,99%,Aldrich), dibutylindilaurat (%95 Aldrich), 2,4-toluen diizosiyanat (TDI) (Aldrich) alındığı gibi kullanıldı.

3.2 Karakterizasyon ve Kullanılan Ekipmanlar

Sentezlenen ürünün yapı özelliklerine KBr-pellet tekniğiyle FT-IR (Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi, Perkin-Elmer FT-IR spektrum One B spectrometer) analizi ile karakterize edilmiştir. Yapı kristalliğini incelemek için XRD (X-Ray Difraktometresi, PHILIPS PANalytical PW 3060/40), ısı dayanımı için TGA (Termogravimetrik Analiz, Perkin Elmer Diamond TGA), partikül boyutu ve morfolojisi için SEM (Scanning Electronic Microscope, SEM JEOL JSM 6390 LV) analizleri uygulanmıştır. Manyetik özelliklerin ölçümleri için VSM (Vibrating sample magnetometer) cihazı kullanılmıştır. Son olarak elde edilen ürünün film özelliklerinin tayini ve korozyon dayanımı için ASTM standartlarından yararlanılmıştır.

3.3 Magnetit (Fe_3O_4) Partiküllerin Elde Edilmesi

Magnetit partiküller birlikte çöktürme (co-precipitation) yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir [45,46]. Reaksiyon, mekanik karıştırıcı kullanarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi. 250 ml NH_4OH (0.7M) çözeltisi, 25 ml HCl (2M) çözeltisi hazırlandı. 5 ml HCl çözeltisinin içinde 1,988 gr $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1M) , 20 ml HCl çözeltisi içerisinde 5.406 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1M) çözüldü. NH_4OH çözeltisi üç boyunlu balona konuldu ve reaksiyon N_2 gazı geçirilen ortamda gerçekleştirildi. Hazırlanmış olan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi balona eklendi ardından $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon renginin turuncudan siyaha dönmesiyle magnetit oluşumunun

gerçekleştigi anlaşıldı, karışım 24 saat boyunca mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu işlem tamamlandıktan sonra magnet yardımıyla partiküller çözüldü ve iki defa distile su ile yıkandı. Magnetit partikülleri, vakum etüvünde 40 °C' de 24 saat kurumaya bırakıldı. Bir sonraki işleme kadar oksitlenmeyi önlemek amacıyla desikatöre yerleştirildi.

3.4 Magnetit (Fe₃O₄) Partiküllerin Kaplanması

Magnetit partiküllerinin kaplanması işlemi APES kimyasalı ile yapıldı. Reaksiyon üç boyunlu bir balonda gerçekleştirildi. Balona mekanik karıştırıcı, CaCl₂ tüpü takılmış bir geri soğutucu, azot gazının geçirilmesi için kapiler bir boru takıldı. Reaksiyon, azot gazı atmosferinde gerçekleştirildi. 20 ml dikloroetan içerisine 0.76 g (3x10⁻³ mol -OH) magnetit partikülleri 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı ve balona konuldu. 10 ml dikloroetanda 0.23 g APES çözüldü ve bu çözelti balona ilave edildi. Reaksiyon ortamına katalizör olarak 0.3 g dibutiltin dilaurat ilave edildi. Reaksiyon, sabitlenmiş 81°C sıcaklıkta 6 saat boyunca yürütüldü. Reaksiyon tamamlandıktan sonra balon soğumaya bırakıldı. Dikloroetan ve reaksiyon ürünü olan etanol vakum destilasyonu ile 35°C'de rotary evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Magnet yardımı ile magnetit partiküller az miktarda toluen ve aseton ile yıkandı. Burada katalizörü uzaklaştırmak için aseton ve siloksan oligomerlerini uzaklaştırmak için de toluen kullanıldı. Bu partiküller vakum etüvünde 35°C'de 24 saat boyunca kurutuldu. Bir sonraki işleme kadar oksitlenmeyi önlemek amacıyla partiküller desikatöre yerleştirildi [46].

3.5 Kısmi Gliseridin Elde Edilmesi

KG elde etmek için yağ/gliserol:0.085 (g/g) olmalıdır [47]. Bu amaçla üç boyunlu reaksiyon balonuna 200 g trigliserid yağ ve 17 g gliserol konuldu ve azot gazı geçirilmiş ortamda ısıtma işlemine başlandı. Reaksiyon sıcaklığı 218°C olunca katalizör olarak 0,2 g Ca(OH)₂ (yağın ağırlığının %0.1 kadar) ilave edildi ve sıcaklık 230 °C'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta reaksiyona 1 saat boyunca devam edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sistemden tekrar N₂ gazı geçirilerek ürün soğumaya bırakıldı. Reaksiyon ürünü yeterli miktarda dietileter ile çözülerek ayırma hunisine alındı. Ayrıca katalizörü uzaklaştırmak için de 0,2 N H₂SO₄ ile ürün yıkandı. Kalan asidi ve serbest gliserolü uzaklaştırmak için ürün çözeltisi birkaç kez

distile su ile yıkandı. Yıkama işleminden sonra susuz Na₂SO₄ ilavesiyle ürün bir gece bekletildi. Bununla birlikte kurumuş olan gliserid çözeltisi dekante edilerek Na₂SO₄'dan ayrıldı ve dieterler rotary evaporatörüyle uzaklaştırıldı. Son olarak ürünün asit ve hidroksil değerleri tayin edildi [47].

3.6 Polimerik Nanokompozit Sentezi

Yağ temelli polimerik nanokompozit (YPK) sentezi ağırlıkça %8 magnetit nanopartikül içerecek şekilde yukarıda açıklanan üç boyunlu balon içeren deney düzeneğinde gerçekleştirildi. Reaksiyonun susuz ortamda yürütülmesi için gerekli önlemler alındı. Balona, 2 g KG konuldu ve 10 ml toluen ilave edildi. Oda sıcaklığında karıştırma varlığında, balona damla damla TDI (0.391 g) ilavesi yapıldı. Katalizör olarak, yağın ağırlıkça % 0.02'si olacak şekilde kurşun naftanat çözeltisi reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon, inert ortamda, 45⁰C'ye sabitlenmiş sıcaklıkta 1 saat boyunca yürütüldü ve ultrasonik banyoda toluen içeresinde disperse edilmiş 0.2 g silan kaplı magnetit partiküller balona eklendi ve reaksiyona 90⁰C' de 2 saat boyunca devam edildi. Çözücü, vakum destilasyonu ile 70⁰C'de rotary evaporatör kullanılarak uzaklaştırıldı.

3.7 Klasik Üretan Yağı Sentezi

Klasik üretan yağı (KÜY) kıyaslama ürünü olarak sentezlendi. Balona, belirli bir miktar KG konuldu ve üzerine katalizör olarak, yağın ağırlıkça % 0.02'si olacak şekilde kurşun naftanat çözeltisi eklendi. Reaksiyon sıcaklığı 45⁰C'ye ayarlandı ve balona damla damla TDI ilave edildi. Reaksiyon, 45⁰C'lik sıcaklıkta yarım saat boyunca yürütüldü ve reaksiyona 90⁰C'de 2,5 saat boyunca devam edildi. Çözücü, vakum destilasyonu ile 70⁰C'de rotary evaporatör kullanılarak uzaklaştırıldı.

3.8 Film Özelliklerinin İncelenmesi

Film özelliklerini incelemek üzere elde edilen YPK ve KÜY'a belli miktarlarda kurutucu ve çözücü ilavesi yapıldı. Ürünler, %60 katı kısım olacak şekilde toluen ile çözüldü. Kurutucu olarak, % 0,5 miktarında kurşun naftanat (%24'lük), % 0,05 miktarında kobalt naftanat (%8'lik) ilavesi yapıldı ve çözücü olarak toluen kullanıldı. Örnekler, ASTM ve DIN prosedürlerine uygun şekilde hazırlandı, ürün cam ve metal

yüzeyle 120 µm otomatik film aplikatörü ile çekildi. Ürünün kuruma süresi (set-to-touch) [15], sertlik [17] testleri cam yüzeyde, yapışma [18] testi metal plaka ve cam yüzeyde, suya dayanıklılık [19] ve esneklik [16] testi ise metal plaka yüzeyde belirtildiği gibi yapıldı. Alkaliye dayanıklılık [19] ve asit dayanıklılık [19] testleri için standarda uygun olarak cam tüpler kullanıldı ve daldırma yöntemi uygulandı.

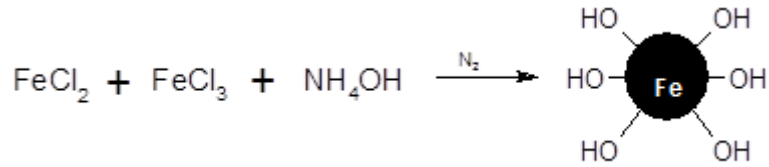
3.8 Korozyon Testi İçin Plakaların Hazırlanması

Ürün %60 katı kısım içerecek şekilde toluen de çözüldü. Korozyon testi için metal plakalar deterjan ardından da distile su ile yıkandı ve kurutuldu. Metal plakalara film çekme işlemi otomatik film aplikatörü yardımıyla yapıldı. Cihaza yerleştirmeden önce plakaların film dışında kalan boşlukları kapatıldı. Korozif ortamı yaratma amaçlı kabinde %5'lik NaCl çözeltisi kullanıldı ve kabin 35⁰C'de çalıştırıldı.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

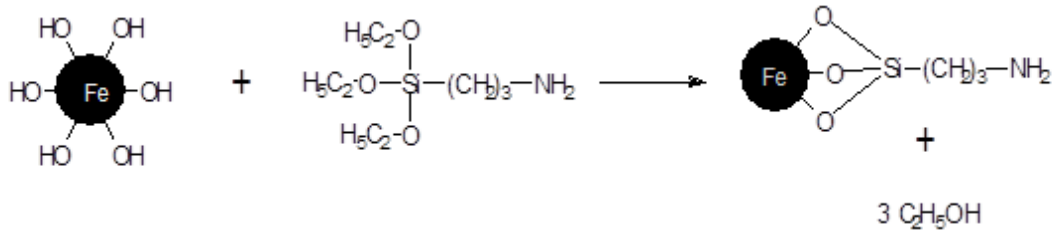
4.1 YPK Sentezi

Bu çalışmanın amacı yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş demir oksit partiküllerini, yağ temelli polimer matrikse kimyasal olarak bağlamak ve yağ temelli polimerik nanokompozit (YPK) sentezini gerçekleştirmektir. Bu amaçla çalışmanın ilk kademesinde, birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak Fe^{+3} : Fe^{+2} tuzları deneysel kısımda açıklandığı gibi bazik ortama ilave edilmiş ve magnetit partikülleri (MP) sentezlenmiştir. Şekil 4.1’de magnetit sentez reaksiyonu gösterilmektedir.



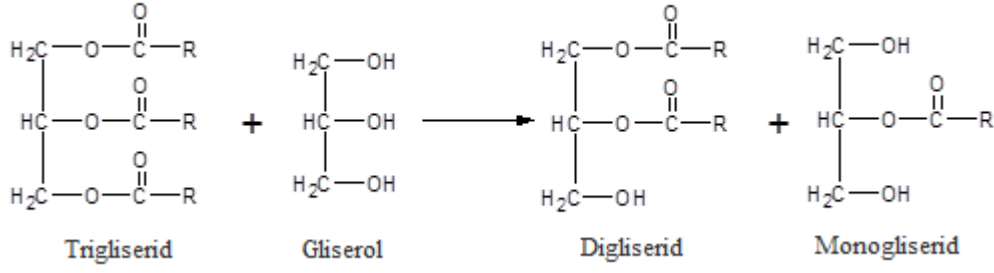
Şekil 4.1 : Birlikte çöktürme yöntemiyle magnetit sentezi.

İkinci aşamada MP, yüzey modifikasyonu için APES ile reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon Şekil 4.2’de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi modifikasyon işlemi sonucunda partikül yüzeyinde serbest NH_2 grupları oluşturulmuştur.



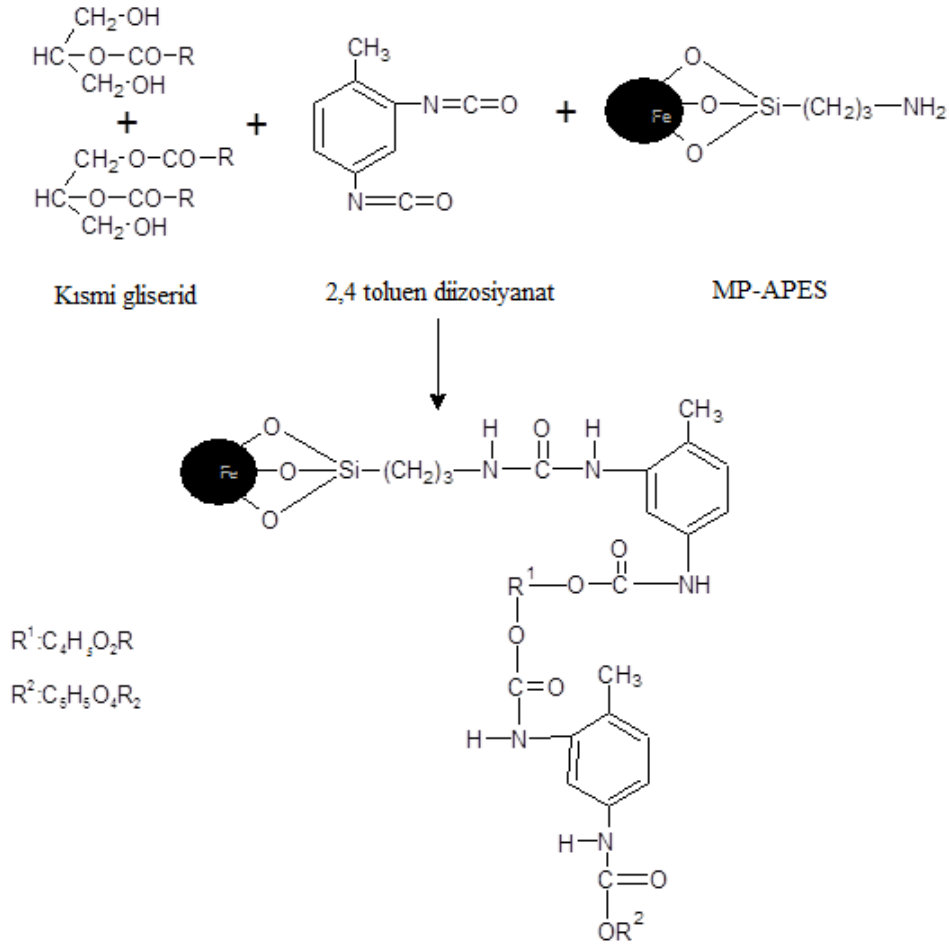
Şekil 4.2 : MP’lerin APES ile yüzey modifikasyonu.

Yağ temelli polimerik nanokompozit üretimde kullanılmak üzere, ayçiçek yağından gliseroliz yöntemi ile kısmi gliserid karışımı sentezlenmiştir. Elde edilen mono ve diğliserid karışımından oluşan KG’in hidroksil ve asit değeri tayin edilmiştir. KG ürününe ait hidroksil değeri 119 mg KOH/g ve asit değeri 2,48 mg KOH/g’dır.



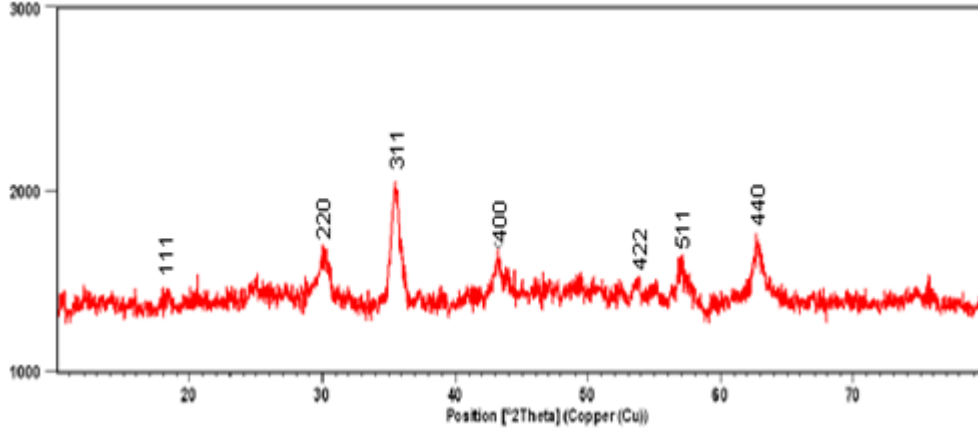
Şekil 4.3: Kısmi gliserid eldesi.

Sentez çalışmasının son aşamasında, yağ temelli polimerik nanokompozitin ağırlıkça %8'ini içerecek şekilde, MP kullanılmıştır. Öncelikle deneysel çalışmada anlatıldığı gibi KG ve TDI arasında reaksiyon gerçekleştirilmiş ve sonra reaksiyon ortamına MP-APES ilave edilmiştir. İzosiyanat pikleri tamamiyle kayboluncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. Şekil 4.4'de YPK sentezinin temsili reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 4.4 : YPK sentezinin temsili gösterimi.

Karakterizasyon analizi için öncelikle sentezlenen partiküllerin kristallik özelliğine XRD yardımıyla bakılmıştır. Şekil 4.5’de ki değerler incelendiğinde (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) difraksiyon pikleri Fe_3O_4 ’ün kübik spinel kristal yapısının karakteristik piklerini sergilemektedir [48,49].



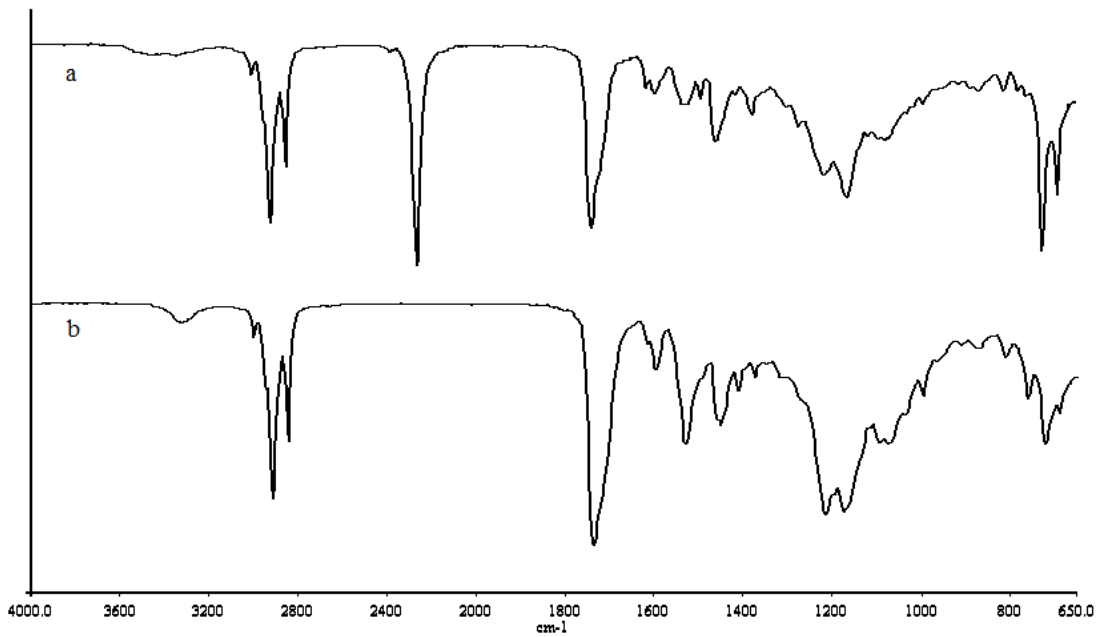
Şekil 4.5 : Fe_3O_4 partiküllerinin XRD paterni.

Şekil 4.6’da MP üretimi ve MP-APES sentezine ait FT-IR spektrarı görölmektedir. Analiz sonucunda elde edilen spektrumlar incelendiğinde, MP’ye ait $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında Fe-OH bağının varlığı, 1629 cm^{-1} ’de ise -OH bandının deformasyon titreşim piki görölmektedir. $590-550\text{ cm}^{-1}$ geniş bandında Fe_3O_4 ’e (MP) ait Fe-O bağının piki görölmektedir. MP-APES’e ait spektrumda 3412 cm^{-1} ’de -APES bileşiminin NH_2 grubuna ait pik ve 3032 cm^{-1} ’de karbon hidrojen bağlarına ait pik görölmektedir. 1223 ile 941 cm^{-1} ’de ise Si- CH_2 bağına ait pik ve 1042 cm^{-1} ’de Si-O-Fe bağı bulunmaktadır. $610-550\text{ cm}^{-1}$ arasında Fe-O bağına ait geniş bant bulunmaktadır. Bu sonuçlar magnetit partiküllerinin başarıyla sentezlendiğini ve kaplandığını göstermektedir [1,46,50].



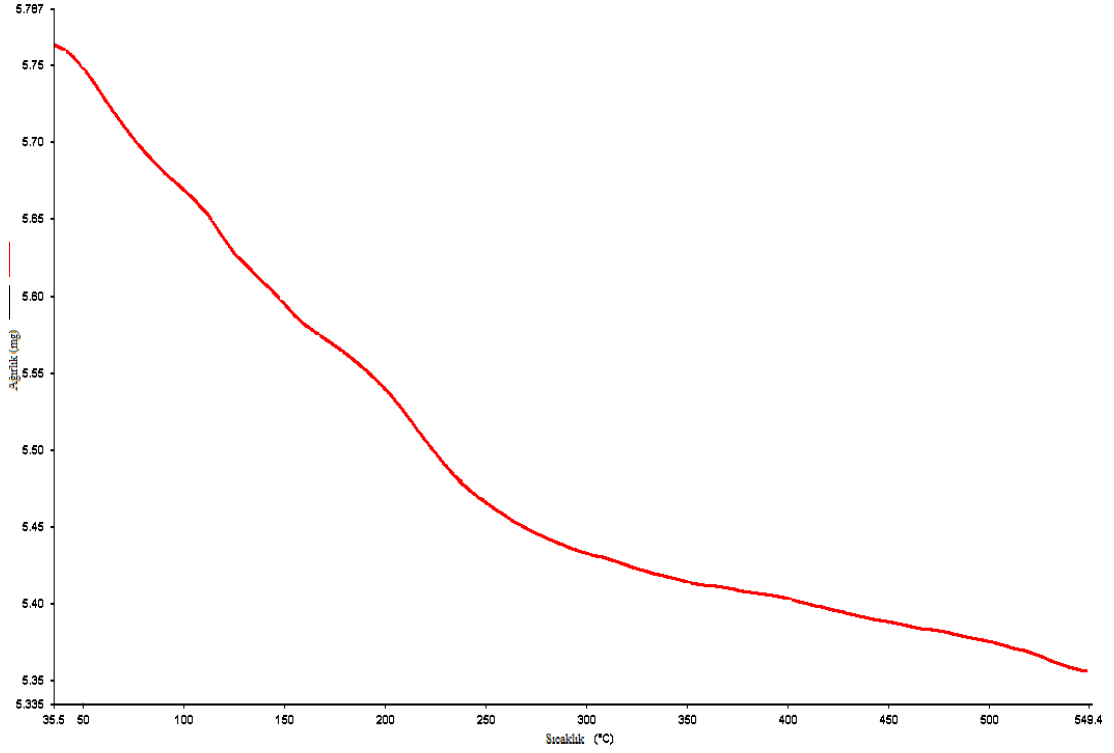
Şekil 4.6 : (a) MP'ye, (b) MP-APES'e ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.7'de polimerik nanokompozitin sentezine ait FT-IR spektrumları gösterilmektedir. Reaksiyon başlangıcındaki 2266 cm^{-1} 'de görülen izosiyanat piki reaksiyon sonunda kaybolmuştur ve 1078 cm^{-1} 'de Si-O-Fe bağına ait pik görülmektedir. Bu karakteristik piklerin varlığı reaksiyonun gerçekleştiğinin kanıtıdır.



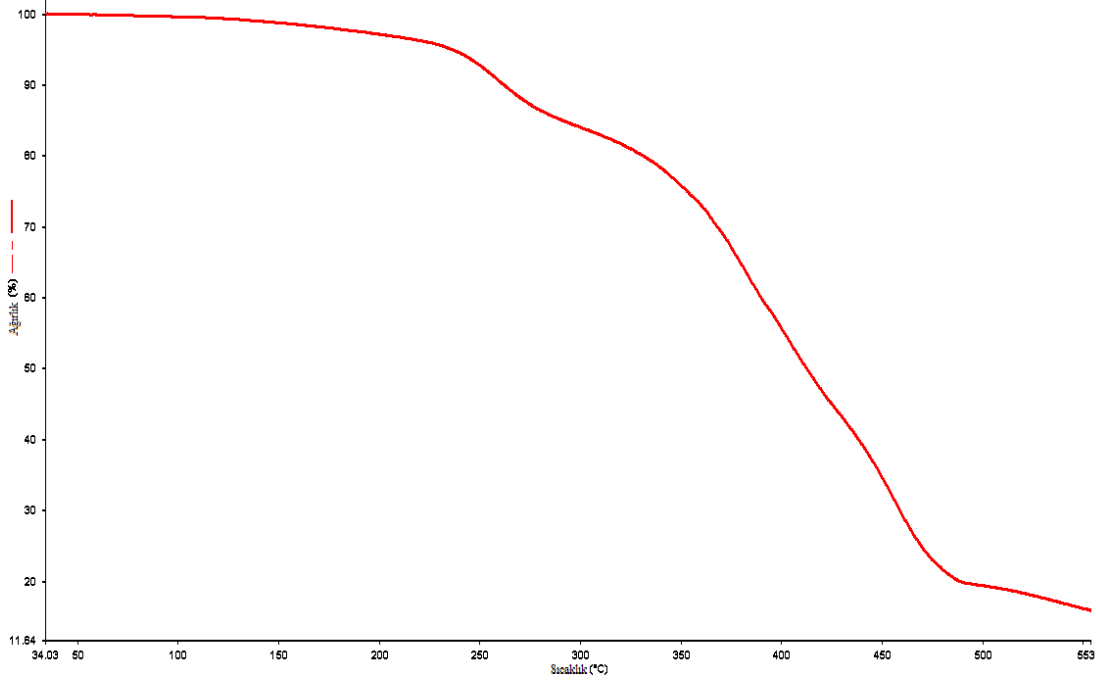
Şekil 4.7 : YPK sentezine ait (a) reaksiyon başlangıcındaki, (b) reaksiyon sonundaki FT-IR spektrumları.

MP'ye ve YPK'ye termogravimetrik analiz yapılmıştır. Şekil 4.8'de MP'ye ait analiz sonucu görülmektedir. Bu analiz yöntemiyle MP'lerin adsorplamış olduğu su miktarı belirlenmiştir. Burada ki bozunma basamakları ürünün adsorpladığı suyu kaybetmesi ve sıcaklık arttıkça ferroferrik oksitin, ferrik oksite dönüşmesinden kaynaklanmaktadır [46].



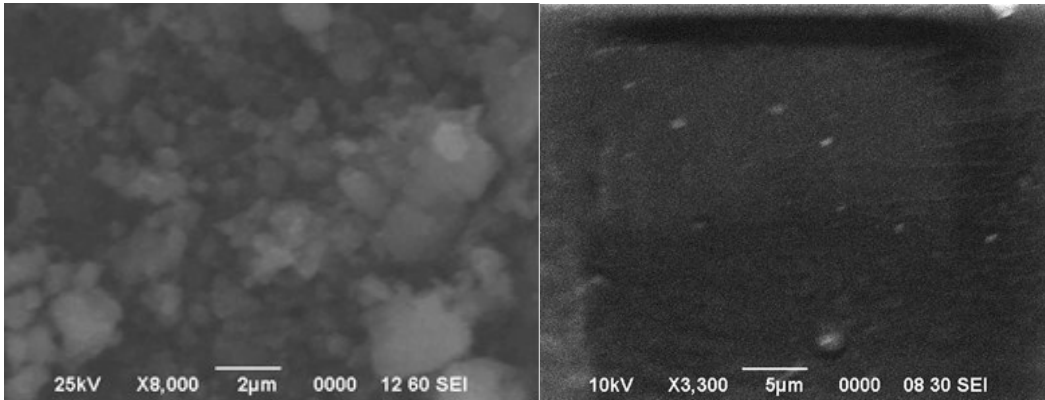
Şekil 4.8 :MP'ye ait TGA termogramı.

Şekil 4.9'da YPK'ye ait TGA analizi sonucu,ürünün dekompozisyona uğradığı görülmektedir. Analiz sonucunda, ürünündeki başlangıç dekompozisyona ait ilk maksimum ağırlık kaybı, 260°C'dedir ve 500°C'de üründe meydana gelen toplam ağırlık kaybı %84.5'dir.



Şekil 4.9 : YPK'ye ait TGA termogramı.

MP'ye ve YPK'ye yapılmış olan analizlerden biride SEM analizidir. SEM analiziyle partikül boyutu ve morfolojisi incelenmiştir. Öncelikle elde edilen MP'lerin SEM görüntüsü incelenmiştir. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi MP boyutlarının geniş bir aralıkta olması nedeniyle aglomerleşmenin varlığından sözedilebilir. YPK'e ait SEM görüntüsünde, polimerik kompozit yapı içerisinde MP'lerin iyi dağılım gösterdikleri görülmektedir.



Şekil 4.10 : MP'ye ve YPK'ye ait SEM görüntüleri.

4.2 YPK Ürününün Film Özelliklerine Korozyon Dayanımı

YPK ürününün film özellikleri ilgili standartlara göre belirlenmiştir. Elde edilen ürün %60 katı kısım içerecek şekilde toluen ile çözülmüştür. 120µm kalınlığındaki film aplikatörü ile film çekme işlemi yapılmıştır. Ürünlere ait tüm özellikler Çizelge 4.1’de bulunmaktadır.

Çizelge 4.1 : YPK ve KÜY ürünlerinin film özellikleri.

Film Özellikleri	YPK	KUY
Kuruma süresi ^a	10 dk	35 dk
Esneklik ^b	2 mm	2mm
Sertlik	4	6
Yapışma ^c	5B	5B
Alkali dayanıklılığı ^d	55dk	35 dk
Asit dayanıklılığı ^e	dy	dy
Su dayanıklılığı	dy	dy

(a) : Set to touch testi 25 °C sıcaklıkta ve %60 rölatif nemde yapıldı.

(b) : Filmde çatlamanın olmadığı silindir çapı.

(c) : Metal plaka ve cama Metot B uygulandı.

(d) : Test 25 °C sıcaklıkta %3 NaOH çözeltisi ile gerçekleştirildi. Kısmi soyulmanın gerçekleşmesi için geçen zaman belirlendi.

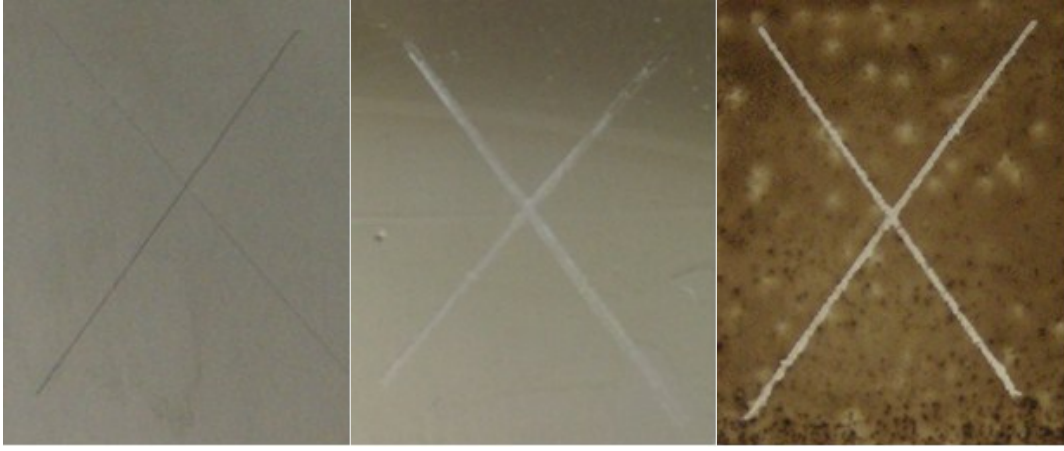
(e) : Test 25 °C sıcaklıkta % 9 H₂SO₄ çözeltisi ile 24 saat boyunca gerçekleştirildi.

dy: Değişme yok. (Üründe deformasyon gözlenmemiştir.)

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi YPK filmleri daha iyi kuruma süresi ve alkali dayanımına sahiptir.

Korozyon dayanımının incelenmesi için YPK ve KÜY ürünlerine, tuz püskürtme (sis) testi ASTM standardında belirtilen koşullarda uygulanmıştır [20]. Ürünler, %60 katı kısım içerecek şekilde toluen ile çözülmüştür ve metal plakalara 120µm kalınlığındaki film aplikatörü ile film çekme işlemi yapılmıştır. Film çekilmiş plakalar tuz kabine yerleştirilmiştir. Kabinde 60 saat boyunca bekletilen çapraz şekilde çizilmiş plakalara ait görüntüler şekil 4.11’de ve düz şekilde ki plakalara ait görüntüler ise şekil 4.12’de verilmiştir.

(a)



(b)



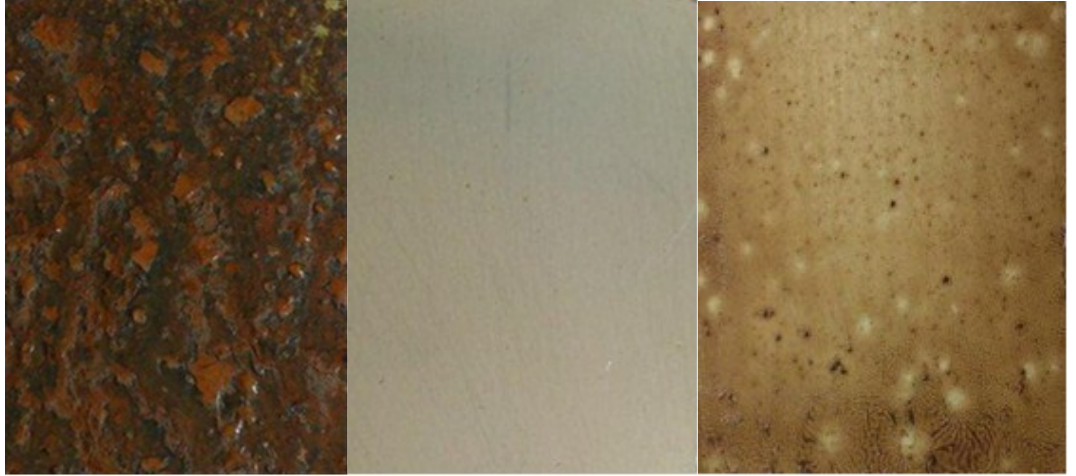
Şekil 4.11 : Tuz püskürtme testi uygulanan çapraz çizgili plakalar: (a) başlangıç ve (b) 60 saat sonra ki görüntüleri.

Şekil 4.11’ de görüntüler sırasıyla boş plaka, KÜY ile kaplanmış plaka ve YPK ile kaplanmış plakaya aittir. Çizikli plakalar 60 saat sonunda incelendiğinde KÜY ürünü ile çekilen filmin korozyona dayanımının yüksek olduğu ve YPK ürünü ile çekilen filmde bu üründen daha iyi korozyon dayanımı gösterdiği görülmektedir.

(a)



(b)



Şekil 4.12 :Tuz püskürtme testi uygulanan düz plakalar: (a) başlangıç ve (b) 60 saat sonra ki görüntüleri.

Şekil 4.12’de görüntüler sırasıyla boş plaka, KÜY ile kaplanmış plaka ve YPK ile kaplanmış plakaya aittir. Uygulama sonunda KÜY ürününe ait filmde çok az miktarda kabarma gözlenirken YPK’ye ait filmde bir değişim gözlenmemiştir.

Tuz püskürtme (sis) testinin sonucunda ilgili ASTM standartlarında göre filmler değerlendirilmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Sonuç olarak kompozit filmin belirlenen şartlarda daha iyi korozif özellik gösterdiği anlaşılmıştır.

Çizelge 4.2 : Tuz püskürtme (sis) testi sonunda yapılan değerlendirmeler.

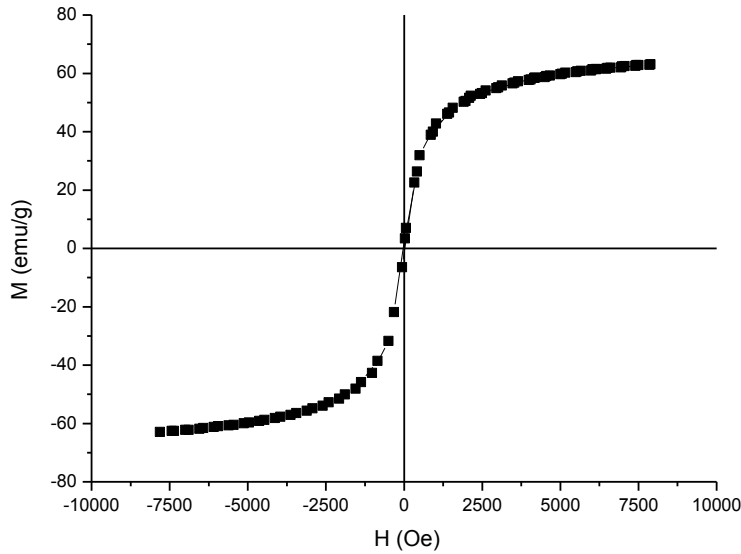
Değerlendirme	KÜY film	YPK film
Kabarcıklanma ^a	6, <i>F</i>	10
Çizikten ortalama yayılma ^b	9	10

(a): ASTM D714 uygulandı.

(b): ASTM D1654 Prosedür A uygulandı

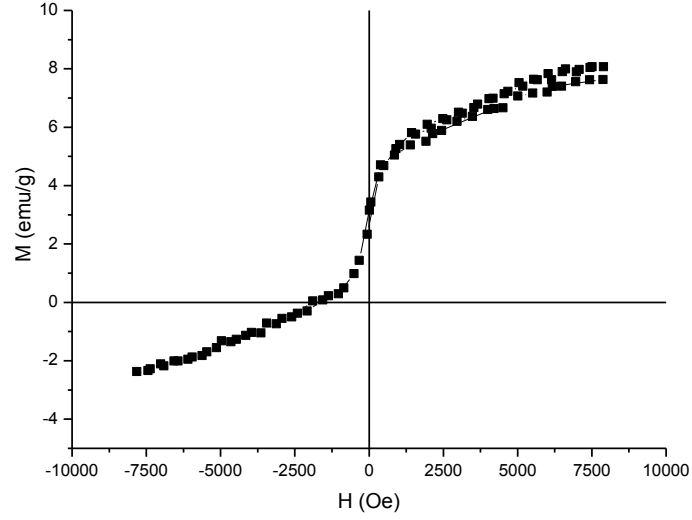
4.3 Manyetik Analiz Sonuçları

Sentezlenen demir partikülleri ve yağ bazlı polimerik kompozitin manyetik özellikleri VSM (Vibrating Sample Magnetometer) cihazıyla oda sıcaklığı koşullarında belirlenmiştir. Elde edilen eğri Şekil 4.13’de görülmektedir. Verilen grafikte demir partiküllerine ait doyum manyetizasyon değeri 7886 Oe manyetik alan değerinde 63 emu/g olarak bulunmuştur. Bu değer yığın haldeki magnetitin doyum manyetizasyonu (92 emu/g) olan değerinden düşük olması sentezlenen malzemelerin nanoboyuta indiği hakkında bilgi verebilir [50, 51].



Şekil 4.13 : Magnetit partiküllerin manyetiklesme-alan egrisi.

Polimerik kompozite ait ölçüm değerleri Şekil 4.14’de görülmektedir. Kompozitin doyum manyetizasyonu değeri yaklaşık olarak 7900 Oe değerinde 8 emu/g olarak ölçülmüştür. Bulunan değer, MP’e göre epey düşüktür. Bunun sebebi partiküllerin etrafında bulunan polimer/silanlı yapının MP’lerin doyum manyetizasyonunu düşürmesidir [1].



Şekil 4.14 :YPK ürününün manyetiklesme-alan egrisi.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında yağ temelli polimer/silika-magnetit nanokompozit sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Magnetit nanopartikülleri sentezlenmiş, APES ile kaplanmış ve KG ile, TDI vasıtasıyla birleştirilmiştir. FTIR analizleri sonucunda nanopatiküllerin kimyasal bağla polimerik yapı ile birleştirildiği anlaşılmıştır.

Yağ temelli kompozit (YPK) filmin özellikleri KÜY filmi ile kıyaslandığında, YPK filmin kuruma süresinin ve alkali dayanımının daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Korozyon dayanımı tespiti için uygulanan testin sonucunda, her iki film türünde yüksek korozyon dayanımı göstermiştir. Ancak YPK filminin, KÜY filmine göre daha yüksek korozyon dayanımına sahip olduğu anlaşılmıştır.

Sonuç olarak iyi film özelliklerine sahip, organik kaplama malzemesi olarak kullanılabilen yeni bir polimerik nanokompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Lien, Y., Wu T.,** (2008). Preparation and characterization of thermosensitive polymers grafted onto silica-coated iron oxide nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, **326**, 517–521
- [2] **Gupta, A. K., Gupta, M.,**(2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials*, **26**, 3995–4021
- [3] **Oh, K. J., Park, M. J.,**(2011). Iron oxide-based superparamagnetic polymeric nanomaterials: Design, preparation, and biomedical application, *Progress in Polymer Science*, **36**, 168–189
- [4] **Veiseh, O., Gunn, J. W., Zhang, M.,**(2010). Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **62**, 284–304
- [5] **Laurent, S., Dutz, S., Häfeli, U. O.,**(2011). Mahmoudi, M., Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Advances in Colloid and Interface Science*, **166**, 8–23
- [6] **Horák, D., Babič, M., Macková, H., Beneš, M. J.,** (2007). Preparation and properties of magnetic nano- and micro-sized particles for biological and environmental separations, *J. Sep. Sci.*, **30**, 1751 – 1772
- [7] **Kim, J., Bruggen, B. V.,**(2010). The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment, *Environmental Pollution*, **158**, 2335-2349
- [8] **Paterno, L. G., Fonseca, F. J., and et. al.**(2009). Fabrication and characterization of nanostructured conducting polymer films containing magnetic nanoparticles, *Thin Solid Films*, **517**, 1753–1758
- [9] **Charles, S. W.,**(2002). The Preparation of Magnetic Fluids, *Stefan Odenbach (Ed.): LNP 594*, pp. 3–18.
- [10] **Tsujimoto, T., Uyama, H., Kobayashi, S.,** (2010). Synthesis of high-performance green nanocomposites from renewable natural oils *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 1399-1405
- [11] **Khot, S., Lascala, J., Can, E., et. al.**(2001). Development and Application of Triglyceride-Based Polymers and Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 703–723
- [12] **Eksik, O., Erciyes, A., Yağcı, Y.,** (2008). In situ Synthesis of Oil Based Polymer Composites Containing Silver Nanoparticles, *Journal of Macromolecular Science w, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **45**, 698–704

- [13] **Eksik, O., Erciyes, A., Yağcı, Y., Tasdelen, M.,** (2010).In Situ Synthesis of Oil-Based Polymer/SilverNanocomposites by Photoinduced Electron Transfer andFree Radical Polymerization Processes*Composite Interfaces*,**17**,357–369
- [14] **Cumurcu, A., Erciyes, A.,** (2010).Synthesis and properties of alkoxy silane-functionalized urethane oil/titania hybrid films *Progress in Organic Coatings*, **67**, 317–323
- [15] **ASTM D 1640 – 03,** (1991). Standart test methods for drying, curing, or filmformation of organic coatings at room temperature, Annual book ofASTM standarts.
- [16] **DIN 53152,**(1959). Deutsche Normen, Deutscher Normenausschuss
- [17] **ASTM D 2134-93,** (1991). Annual Book of ASTM Standards, 06.01, 198–200.
- [18] **ASTM D 3359-90,** (1991). Standart Test Methods for Measuring Adhesion byTape Test, Test Method B, Annual Book of ASTM Standarts, **6**, 511-514.
- [19] **ASTM D 1647-89,** (1991). Standart Test Methods for Resistance of Dried FilmsVarnishes to Water and Alkali, Annual Book of ASTM Standarts,Vol. 6, pp. 236- 237
- [20] **ASTM B117-11**Standard Practice forOperating Salt Spray (Fog) Apparatus.
- [21] **Kayır, Y. Z., Baççıl, E. G.,**(2010).15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildirisi,Nanoteknoloji Nedir?.
- [22] **Miller, J. C., Serrato, R. M., et.al.** (2005). The Handbook of Nanotechnology. John Wiley & Sons.
- [23] National Nanotechnology Initiative, <<http://www.nano.gov/html/facts/whatIsNano.html> >Erişim 8 Şubat 2012
- [24] National Nanotechnology Initiative <<http://www.nano.gov/timeline>> Erişim 9şubat 2012
- [25] Nanoteknoloji Tarihi <http://www.nanoturk.com/NT_tarihi.htm> Erişim 9 şubat 2012
- [26] **Feynman,R. P.,** There is Plenty of Room at the Bottom <<http://calteches.library.caltech.edu/47/2/1960Bottom.pdf>>Erişim 12 Şubat 2012
- [27] Nanotechnology Applications,<<http://www.understandingnano.com/nanotech-applications.html>> Erişim 12 Şubat 2012
- [28] Nanotechnology Benifits, <<http://www.nano.gov/you/nanotechnology-benefits>> Erişim 12 Şubat 2012
- [29] **Harper, T.,** (2001). Global Funding of Nanotechnologies& Its Impact,Cientifica Ltd. ,London,UK
- [30] Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri, Ağustos 2004,Vizyon 2023 Projesi Nanoteknoloji Strateji Grubu,Ankara,Türkiye
- [31] UNAM Tarihçe, <<http://www.nano.org.tr/tr/tarihce.html>> Erişim 13 şubat 2012

- [32] **Gubin, S. P., Koksharov, Yu. A., Khomutov, et.al.** (2005). Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties, *Russian Chemical Reviews* **74** (6) 489 -520
- [33] **Teja, A. S., Koh, P.,** (2009). Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **55**, 22-45
- [34] **Cornell, R. M., Schwertmann, U.,**(2003). The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Second Edition, p.1-121, Wiley-Vch GmbH & Co.
- [35] **Moskowitz, Bruce. M.,** Hitchhiker's Guide to Magnetism
- [36] **Figuerola, A., Corato, D. R., Mana, L., Pellegrin, T.,**(2010), From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications, *Pharmacological Research* ,**62**, 126–143
- [37] National Nanotechnology Initiative, Manufacturing, <http://www.nano.gov/nanotech101/what/manufacturing>>Erişim 20 Şubat 2012
- [38] **Binns, C.,**(2010). Introduction to Nanoscience and Nanotechnology, John Wiley & Sons, New Jersey, United States of America
- [39] **Faraji, M., Yamini, Y., Rezaee, M.,**(2010), Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications *J. Iran. Chem. Soc.*, **7**, No. 1, pp. 1-37.
- [40] **Lu, A., Salabas, E. L., Schüth, F.,**(2007), Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, Reviews, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1222 – 1244 DOI: 10.1002/anie.200602866
- [41] **Tang, N. J., Zhong, W., Jiang, H. Y., et.al.** (2004). Nanostructured magnetite (Fe₃O₄) thin films prepared by sol–gel method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **282**, 92–95
- [42] Yağlar ve yağ analizleri,(2008). Kimya Teknolojisi, MEGEP(Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi projesi) ,Ankara
- [43] **Sharma, V., Kundu, P.,** (2006). Addition polymers from natural oils—A review *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 983–1008
- [44] **Guner, S., Yagci, Y., Erciyes A.,**(2006). Polymers from triglyceride oils *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 633–670
- [45] **Massart. R.,**(1981). Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media, *IEEE Transactions Magnetics*, **17** 1247-1248
- [46] **Durdureanu-Angheluta, A., Pricop, L., Stoica, I., et.al.**(2010). Synthesis and characterization of magnetite particles covered with α -triethoxysilil-polydimethylsiloxane *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **322**, 2956–2968
- [47] **Cocks, L.V. and Rede, C. V.,** (1966). Laboratory handbook for oil and fat analysts, Academic Press, London and New York

- [48] Sun, Y., Ding, X., Zheng, Z., *et.al.* (2007). Surface initiated ATRP in the synthesis of iron oxide/polystyrene core/shell nanoparticles, *European Polymer Journal* 43 762–772
- [49] Zhao Y. Qiu Z., Huang J., (2008). Preparation and Analysis of Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles Used as Targeted-drug Carriers Chinese Journal of Chemical Engineering, 16(3), 451-455
- [50] Durdureanu-Angheluta, A, Ardeleanua, R, *et.al.* (2008). Silane Covered Magnetite particles Preparation and Characterisation *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 3, 33 – 40
- [51] Oznur Karaagaç, O., Kockar H., *et.al.* (2010). A Simple Way to Synthesize Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles in Air Atmosphere: Iron Ion Concentration Effect *IEEE Transactions on Magnetics*, 46, 3978-3983

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Eser Bingöl

Doğum Yeri ve Tarihi: Muş - 1986

Lisans: İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği

Kongreler : IUPAC MACRO 2012 World Polymer Congress.