

**ÜRE/FORMALDEHİT REÇİNELERİNDEN
KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Seda KARAGÖZ

Yüksek Lisans Tezi

**Ortaöğretim Fen ve Matematik
Alanları Eğitimi Ana Bilim Dalı
Prof.Dr. Ahmet GÜRSES
2013**

(Her hakkı saklıdır)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLARI
EĞİTİMİ ANA BİLİM DALI
KİMYA EĞİTİM BİLİM DALI

ÜRE/FORMALDEHİT REÇİNELERİNDEN KOMPOZİT
MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

(Preparation and Characterization of Composites Material with
Urea/ Formaldehyde Resins)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda KARAGÖZ

Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

ERZURUM
Temmuz, 2013

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Prof.Dr. Ahmet GÜRSES danışmanlığında, Seda KARAGÖZ tarafından hazırlanan “Üre/Formaldehit Reçinelerinden Kompozit Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı çalışma 30 / 07 / 2013 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Ana Bilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Ahmet GÜRSES

İmza: 

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Nurtaç CANPOLAT

İmza: 

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Semra KARACA

İmza: 

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

.. / .. / ..

01 10 2013

Prof. Dr. H. Ahmet KIRKKILIÇ


Enstitü Müdürü

TEZ ETİK VE BİLDİRİM SAYFASI

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum "Üre/Formaldehit Reçinelerinden Kompozit Malzeme Üretim ve Karakterizasyonu" başlıklı çalışmanın, tarafımdan, bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın yazıldığını ve yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden olduğunu, bunlara atıf yapılarak yararlanılmış olduğunu belirtir ve onurumla doğrularım.

Tezimin kâğıt ve elektronik kopyalarının Atatürk Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü arşivlerinde aşağıda belirttiğim koşullarda saklanmasına izin verdiğimi onaylarım.

Lisansüstü Eğitim-Öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim.

- ☒ Tezimin tamamı her yerden erişime açılabilir.
- ☐ Tezim sadece Atatürk Üniversitesi yerleşkelerinden erişime açılabilir.
- ☐ Tezimin yıl süreyle erişime açılmasını istemiyorum. Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin tamamı her yerden erişime açılabilir.

30.10.2013

(İmza)

Ad Soyad:

Seda KARAGÖZ

ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÜRE/FORMALDEHİT REÇİNELERİNDEN KOMPOZİT
MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Seda KARAGÖZ
2013, 77 sayfa

En önemli ahşap yapıştırıcılardan biri olan Üre-formaldehit (UF) reçinesi, üre ile formaldehitin kimyasal reaksiyonundan oluşan polimerik kondenzasyon ürünü olup sunta üretimi için yapıştırıcı reçinelerin en önemli türü olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmanın amacı; üre / formaldehit / kuşburnu çekirdeği ve üre / formaldehit / kuşburnu çekirdeği / organokil kompozitlerinin in-situ polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmesi, karakterizasyonu ve sunta üretimi için düşük maliyetli bir alternatif belirlemektir. Üre /formaldehit/kuşburnu çekirdeği kompozitleri; üre-formaldehit reçinesine tipik bir tarımsal atık olan kuşburnu çekirdeğinin ağırlıkça %7,7 ile %83,3 arasında değişen oranlarda ilavesiyle sentezlenmiştir. Üre/formaldehit/kuşburnu çekirdeği/organokil kompozitleri ise üre/formaldehitin ağırlıkça 1/1 oranında, kuşburnu çekirdeğinin %66,5-63,3 ve organokil ise %0,17-3,3 arasında değişen oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Örneklerin yapısal, mekanik ve termal özellikleri XRD, FT-IR spektrumları, HRTEM görüntüleri, Shore D ve çizik sertliği ölçümleri ve DSC termogramları ile analiz edilmiştir. Bu analiz sonuçları, reçine matrisinde organokilin takdoidal ve kısmen de eksfoliye olarak dağıldığını ve organokil miktarı arttıkça örneklerin sertlik değerlerinin arttığını ortaya koymaktadır.

Anahtar Sözcükler: UF reçineleri, Organo kil, Kuşburnu çekirdekleri

ABSTRACT
MASTER'S THESIS
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITE MATERIAL
WITH
UREA/ FORMALDEHYDE RESINS

Seda KARAGÖZ
2013, 77 pages

Urea-formaldehyde (UF) resin which is one of the most important wood adhesives is a polymeric condensation product of the chemical reaction of formaldehyde with urea, and considered as the most important type of adhesive resins for the production of particleboards. The present study is aimed to preparation and characterization of urea/formaldehyde/ *rosa canina* sp seeds and urea/formaldehyde/ *rosa canina* sp seeds/ organo clay composites and also to determine the utility as an alternative and low cost material to manufacture particleboard. The synthesis of various composites was carried out using fresh *rosa canina* sp seeds, typical agricultural waste, in their changing ratios from 7,7 to 83,3 as wt. %. Also, the some of the composite mixtures were prepared by adding organo clay(0,17-3,3 wt.%) in a constant ratio of 1/1 wt. of urea and formaldehyde. The structural and mechanical characterization of samples was performed by XRD, FT-IR spectrums, HRTEM images and measurements of Shore D and scratch hardness. The analysis results conclude that organo clay platelets may have dispersed as tactoid and partly exfoliated in resin matrix and also the increased organo clay ratio led to increase in the hardness values of samples.

Keywords: UF resins, organo clay, *rosa canina* sp seeds

TEŞEKKÜR

Kimya eğitim çalışmalarımın her adımında benden desteğini esirgemeyen, anlayış gösteren, tez çalışmam süresince yapmış olduğum araştırmalarda beni yönlendiren, daima sabırla, hassasiyetle, anlayışla yaklaşan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Ahmet GÜRSES'e teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarımda fikirleri ve çabalarıyla bana her zaman sonsuz destek veren Ferda MİNDİVAN ve Arş. Gör. Kübra GÜNEŞ'e çok teşekkür ederim. Deneyisel çalışmalarımda benden yardımını esirgemeyen Metin AÇIKYILDIZ'a teşekkürlerimi borç bilirim

Aileme ve özellikle de her anımda bana hassasiyetle ve anlayışıyla yaklaşan maddi, manevi desteği ile yanımda olan eşim Murat KARAGÖZ' e çok teşekkür ederim.

Erzurum- 2013

Seda KARAGÖZ

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI	i
TEZ ETİK VE BİLDİRİM SAYFASI	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii

BİRİNCİ BÖLÜM

1. GİRİŞ

1.1. Polimer	2
1.1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	4
1.1.1.1. Homopolimerler.....	4
1.1.1.2. Kopolimerler.....	4
1.1.1.3. Amorf yapılı polimerler	5
1.1.1.4. Kristal yapılı polimerler.....	5
1.1.2. Polimer Türleri.....	5
1.1.3.1. Kondenzasyon polimerizasyonu	6
1.1.3.2. Katılma polimerizasyonu	6
1.2. Reçine.....	7
1.2.1. Reçine Türleri	7
1.2.1.1. Poliester reçineler	8
1.2.1.2. Epoksi reçineler	9
1.2.1.3. Fenolik reçineler	9
1.2.1.4. Amino reçineler	10
1.2.1.4.1. Melamin-formaldehit reçineler	10
1.2.1.4.2. Üre –Formaldehit Reçinesi	10
1.3. Kil.....	14
1.3.1. Organo Kil	15

1.4. Kuşburnu Çekirdeği	16
1.5. Polimer/Kil Nanokompozitler	18
1.5.1. Polimer Kil Nanokompozit Çeşitleri	18
1.5.1.1. Ayrılmış fazlı(mikro) nanokompozitler.....	19
1.5.1.2. Dağılmış (Eksfoliye) nanokompozitler.....	19
1.5.1.3. Aralanmış tabakalı (Interkale) nanokompozitler	19
1.5.2. Polimer/Kil Kompozitlerinin Üretimi.....	20
1.5.2.1. Eş-zamanlı (In-situ) polimerizasyon.....	20
1.5.2.2. Çözültide harmanlama	21
1.5.2.3. Eriyik harmanlama.....	21
1.5.3. Polimer/ Kil Nanokompozitlerinin Mekanik Özellikleri.....	22
1.5.4. Polimer / Kil Nanokompozitlerinin Termal Özellikleri	22
1.5.5. Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Kullanım Alanlar.....	23

İKİNCİ BÖLÜM

2. KAYNAK ÖZETLERİ	25
---------------------------------	-----------

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması	32
3.2 Analizde Kullanılan Yöntemler ve Cihazlar	33
3.2.1 Yöntemler	32
3.2.1.1. Sedimentasyon yöntemiyle kil saflaştırma	33
3.2.1.2. Amonyum asetat yöntemiyle kilin katyon değiştirme kapasitesinin belirlenmesi	33
3.2.2. Cihazlar.....	35
3.2.2.1. Çizik test cihazı.....	35
3.2.2.2. Shore D sertlik cihazı.....	35
3.2.2.3. X-ışını kırınımı (XRD).....	35
3.2.2.4. Fourier transform infrared spektrofotometri (FTIR).....	35
3.2.2.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre analiz cihazı (DSC).....	36
3.2.2.6. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM).....	36

3.3. Deneysel Yöntemler.....	36
3.3.1. Organokilin Sentezi	36
3.3.2. UF/ Kuşburnu Çekirdekleri Kompozitlerinin Hazırlanması.....	36
3.3.3. UF/Kuşburnu Çekirdekleri/ Organo kil Kompozitleinin Hazırlanması.....	37

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	39
4.1. Kompozitlerin Karakterizasyonu	39
4.1.1. Kompozitlerin FTIR Analizi.....	39
4.1.2. Kil, organokil (OC), CTAB ve Kompozit Örneklerinin XRD Analizleri ..	42
4.1.3. UF1, UF12, OC ve Kompozit Örneklerinin HRTEM Analizleri	47
4.1.4. Kompozit örneklerinin Mekanik Analizleri.....	53

BEŞİNCİ BÖLÜM

5. SONUÇLAR	55
KAYNAKÇA	57
ÖZ GEÇMİŞ.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Kuşburnu Çekirdeğinin Bileşimi	32
Çizelge 3.2. Kuşburnu Çekirdeğinin Elementel Analizi.....	32
Çizelge 3.3. Kıl Örneğinin XRF Analizi Sonuçları	34
Çizelge 3.4. Tüm Mineral Analizi	34
Çizelge 3.5. Örneklerin Sentez Şartları ve Kodları.....	38

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Polimer molekülünün oluşumu	2
Şekil 1.2. Polimer zincirinin sınıflandırılması	4
Şekil 1.3. Amorf yapı	5
Şekil 1.4. Kristal yapı polimerler	5
Şekil 1.5. Üreye formaldehitin eklenmesiyle (a) mono-, (b) di-, ve (c) trimetilolüre oluşumu	12
Şekil 1.6. a) Amin grupları arasındaki metilen köprüleri, b) metilen eter bağları ve c), d) metilen bağları	13
Şekil 1.7. (a) Bir tane tetrahedral hücre (b) tetrahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka	15
Şekil 1.8. (a) Bir tane oktahedral hücre (b) oktahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka	15
Şekil 1.9. Organokil Sentezi	16
Şekil 1.10. Kuşburnu	17
Şekil 1.11. Selülozun yapısı	18
Şekil 1.12. Polimer- kil kompozitlerinin oluşumu	20
Şekil 1.13. In-situ polimerizasyonu yöntemi	21
Şekil 1.14. Çözüm aralanma yöntemi	21
Şekil 1.15. Melt aralanma yöntemi	22
Şekil 1.16. DSC eğrisi örneği	23
Şekil 3.1. Deneysel düzenek	37
Şekil 4.1. Saf kuşburnu (UF12) ve UF/kuşburnu çekirdeği kompozit örneklerin FTIR spektrumları	40
Şekil 4.2. UF12 ve UF/kuşburnu çekirdeği/organokil kompozit örneklerin FTIR spektrumları	41
Şekil 4.3. Saf kil, organokil ve CTAB'ın XRD difraktogramları	42
Şekil 4.4. UF1 ve selülozun XRD difraktogramları	43
Şekil 4.5. UF8 ve UF9 kompozitlerinin XRD difraktogramları	43
Şekil 4.6. UF13 (a) ve UF14(b) 'in XRD difraktogramları	44
Şekil 4.7. UF15 (a), UF16(b), UF17(c) ve UF18(d)'in XRD difraktogramları	45
Şekil 4.8. UF1, UF12, UF4 ve UF5 örneklerinin HRTEM görüntüleri	47

Şekil 4. 9. UF7, UF8, UF9 kompozit örneklerinin HRTEM görüntüleri.....	48
Şekil 4.10. UF10 ve UF11 kompozit örneklerinin HRTEM görüntüleri	49
Şekil 4.11. Organokil (OC) ve UF/kuşburnu çekirdeği/organokil kompozit örneklerinin HRTEM görüntüleri.....	50
Şekil 4.12. UF12 ve UF kompozitlerine ait DSC diyagramları	52
Şekil 4.13. UF13-UF18 kompozitlerinin DSC diyagramları.....	52
Şekil 4.14. Hazırlanan kompozitlerin sertlik ve çizik sertliği arasındaki ilişki	54

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Hç	: Çizik sertliği
W	: Normal yük (N)
d	: Çizik genişliği (mm)
Ti(°C)	: Başlangıç sıcaklığı,
Tf(°C)	: Bitiş sıcaklığı,
Tg	: Geçiş sıcaklığı

Kısaltmalar

HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
OC	: Organo Kil
CEC	: Katyon Değişim Kapasitesi
CTAB	: Setil Tri Metil Amonyum Bromür
XRD	: X-Işını Kırınım Difraktometresi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV -VİS	: UV–VİS Spektrofotometresi
COFA	: Hindistan Cevizi Yağ Asidi
DPG	: Dipropilen Glikol
MOR	: Kopma Modülü
ÇB	: Elastikiyet Modülü
IB	: İç Yapıştırma Gücü
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

WA	: Su Emme
MOE	: Elastisite Modülü
XRF	: X-Ray Floresansı
UF	: Üre-Formaldehit

BİRİNCİ BÖLÜM

1. GİRİŞ

“Nano-dünya” terimi son yıllarda giderek gizemini artırmıştır. Nanometre ölçeği mikro ve moleküler boyutlar arasındaki aralıktır. Bilim adamları bu iki boyut aralıklarında malzeme bilimi ve kimya alanlarında araştırmalar yapmaktadırlar. Geçmişte iyi bilinen nanometre boyutlu teknolojiler nano teknoloji olarak kabul edilmiyordu. Nano teknolojide önemli olan nanometre ölçeğinde malzemelerde ve tasarım cihazlarında uyarlama yaparak daha iyi özellikler ve işlevler yaratmaktır. Kil/polimer nanokompozitler nano teknolojinin tipik bir örneğidir. Bu sınıf malzemeler polimerlerin özelliklerini dolgu maddeleri ilave edilerek artırmak için smektit tipi, hektorit, montmorillonit gibi killer tabakalı yapıya sahip olduklarından dolayı kullanılır (Gao, 2004). Önemli bir bitkisel kompozit materyal olan yonga levhaların standart (TS EN 309 1999)’ tanımı şöyledir: Yonga levhalar; odun parçalarından (yonga, testere talaşı, rende talaşı vb.) ve/veya lignoselülozik malzemelerden (keten, kenevir, kendir, suyu çıkarılmış şeker kamışı posası, odunsu bitkiler) elde edilen yongaların tutkalladıktan sonra, sıcak preslenmesiyle elde edilen levhalardır. Odun ve diğer lignoselülozik materyallerden elde edilen yongalar çeşitli tutkallarla (üre-formaldehit, fenol-formaldehit, melamin-formaldehit, rezorsin-formaldehit), belirli oranlarda muamele edilerek levha taslağı oluşturulmaktadır. Dünya genelinde, panel levha üretiminde en fazla kullanılan yapıştırıcı türü termoset özellikteki üre-formaldehit tutkalıdır. UF nin çok fazla tercih edilmesindeki en önemli neden, diğer sentetik tutkallara göre (fenol, melamin) maliyetinin ucuz olması ve genel kullanım amaçları için yeterli yapışma direnci sağlamasıdır (Arslan, 2008).

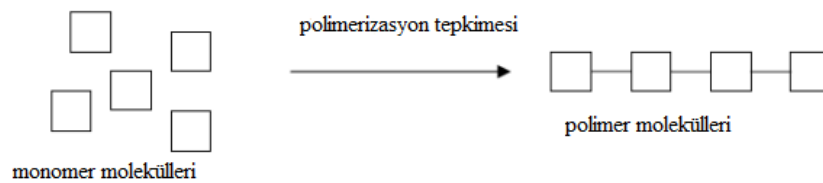
Tarımsal atıklar (kuşburnu çekirdeği, mısır, buğday ve pirinç kabuğu,yer fıstığı, bambu, çay yaprakları, küspe, pamuk ,kenevir ve ay çiçeği sapları vb.) sunta üretimi için ham madde olarak kullanılabilen yenilenebilir kaynaklardır (Nemli, 2002). Bu yenilenebilir atıklar, üre-formaldehit ve fenol-formaldehit reçinelerinde bağlayıcı olarak kullanılmasıyla oluşturulan kompozit malzemelerin daha dayanıklı olduğu

bilinmektedir. Kompozit malzemelerin %90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir. Matris, kompozit malzemelerin ana bileşenlerindendir. Polimer matrisli kompozit malzemelerde, matris malzemeyi polimerler oluşturur. Polimer matrisli kompozit malzemede polimer malzeme reçinelerdir (Yıldızhan, 2008). Reçineler, katı ya da yarı akışkan, kristallenmesi güç, suda çözünmeyen, organik çözücülerde çözünen, ısıtılınca yumuşayan ve eriyen maddelerdir. Reçineler güçlü yapıştırma, çevre ve atmosfer şartlarına yüksek dayanım ve yüksek mekanik özellikler gösterirler. Reçinelerin termoset ve termoplastik matrisler olarak iki türü bulunmaktadır. Üre-formaldehit reçinesi, amino grup reçineler aminler veya amitler ile aldehitlerin reaksiyonlarından oluşan termoset reçinelerden biridir. Üre- formaldehit reçineleri, ahşap esaslı panel endüstrisi tarafından yaygın bir şekilde 100 yıldan fazla kullanılmaktadır. Ahşap esaslı levhaların üretiminde iyi performans, yüksek reaktivite ve düşük maliyetli olmaları onların önemli özelliklerindendir. Suya olan dirençlerinin düşük olması ve amino grup- metilen bağının kararlılığının zayıf olması üre-formaldehit reçinelerinin olumsuz özellikleridir. Bu sorunun üstesinden gelmek için, reçine sentez yöntemlerinin modifiye edilmesi ve sertleştiriciler veya katkı, vb. maddelerin ilavesi gibi birçok girişimde bulunulmuştur (Roumeli ve diğerleri, 2012).

1.1. Polimer

Bir birine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelere polimerin en küçük birimi olan monomer denir. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen *poly-* ve tanecik, küçük parça anlamına gelen *-meros* kelimelerinden türemiştir.

Monomer molekülleri, Şekil1.1'de basit olarak gösterilen polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerde gelen birim bulunabilir (Saçak, 2008).



Şekil 1.1 Polimer molekülünün oluşumu (Saçak, 2008).

Çok sayıda monomerin birleşmesiyle oluşan herhangi bir polimer molekülü bir zincire, monomer molekülleri ise zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer molekülleri için büyüklüklerinden dolayı makro molekül adlandırılması da sıkça yapılmaktadır. Polimer zincirleri farklı biçimde de gösterilebilir (Ay, 2007).

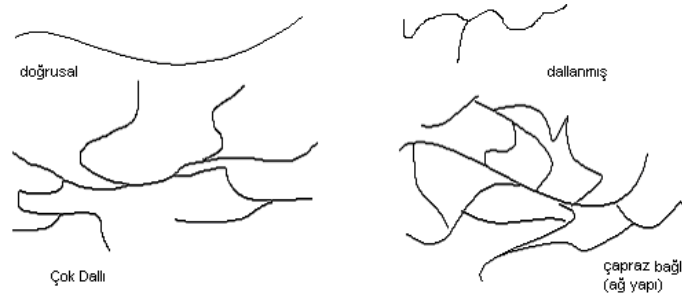
Zincir boyunca birbirine bağlanarak polimer molekülünün iskeletini oluşturan atomlar dizisine ana zincir adı verilir. Polimerlerin ana zincirlerindeki atomlara ayrıca “yan grup” denilen bazı kimyasal birimler bağlanmıştır. Genel olarak polimerlerin esasları karbon ve hidrojen atomlarıdır ancak çoğu zaman yapılarına O, Si, N, F, Cl, S, Na, K gibi atomlarda katılırlar (Metin, 2010). Örneğin, hidrojenle birlikte polistirende fenil, poliakrilonitrilde siyano, polipropilende metil yan grupları vardır. Polimerlerin ana zincirleri boyunca yüzlerce, binlerce atom bulunurken yan gruplardaki atom sayısı azdır (Yıldızhan, 2008). Polimer zincirinin şekline göre polimerleri, düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlanmış olarak sınıflandırabiliriz.

Düz zincirli polimerler; ana zincirleri üzerindeki atomlara yalnız yan grupların bağlı olduğu polimerlere, doğrusal polimerler denir. Doğrusal polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Bu polimerler, uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek tekrar tekrar yeniden işleme, kalıplama, biçimlendirme yöntemleriyle şekillendirilebilirler. Polivinil klorür düz zincirli polimerdir. Kullanım alanları ise pencere profili, lambri, boru, ambalaj filmleri, suni deri v.b. üretimidir.

Dallanmış zincirli polimerler; ana zincirler üzerinde kendi kimyasal yapısıyla özdeş, kovalent bağlarla bağlı ve dal görüntüsünde başka zincirler bulunduran polimer grubuna denir. Dallanmış polimerler polimerizasyon sırasında dallanmaya yol açan yan tepkimeler ya da ikincil tepkimeler sonucu oluşur. Kendi kimyasal yapısına benzer dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. Dallanma sonucu molekül birbine kenetlenir. Yan dalların boyları aynı uzunlukta olmayabilir (Oral, 2011).

Çapraz bağlı polimerler; bağlarında birden fazla ana zincir vardır ve bu zincirler birbirleriyle bağlı olduğundan ağ yapıda bir özellik gösterirler. Birbirine kovalent bağlar ile bağlı olan değişik uzunlukta zincir parçalarından oluşan sistem tek bir molekül gibi düşünülebilir. Bu polimer türü çözünmez, ancak uygun çözücülerde

belli miktarda şişerler. Şişme yoğunluğu çapraz bağ yoğunluğu ile değişir. Çapraz bağ miktarı arttıkça polimerin çözücüdeki şişme miktarı azalır. Çok çapraz bağa sahip polimerler çözücülerden etkilenmez. Polimer zincirleri hareketliliklerini çapraz bağlanmayla kaybederler. Bu nedenle erimeyecekleri ya da akmayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler (Saçak, 2008). Doğrusal, dallı ve çapraz bağlı polimerler şekil 1.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Doğrusal, dallanmış, çok dallı veya çapraz polimerlerin şematik gösterimi (Metin, 2010).

1.1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin fiziksel özelliklerine, kimyasal yapılarına, kaynaklarına, ve molekül yapılarına göre sınıflandırılması yapılabilir. (Hüner, 2008).

1.1.1.1 Homopolimerler

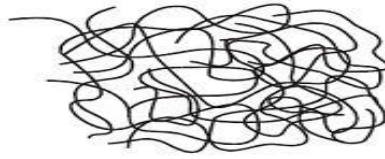
Bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna “**homopolimer**” denir. Örnek olarak, etilenden elde edilen polietilen ve strenden elde edilen polistren verilebilir (Hüner, 2008).

1.1.1.2 Kopolimerler

Eğer polimer molekülü iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “**kopolimer**” denir. Bu tür polimerler iki veya daha fazla monomerden meydana gelmektedir. Bu monomerlerin polimer zincirindeki dizilişine göre kopolimerler birkaç tipte olabilir (Akyüz Ö. F. , 1999).

1.1.1.3. Amorf yapı polimerler

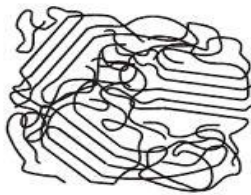
Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandırılar (cam gibi). Erime sıcaklığı çekme mukavemeti ve yoğunluğu daha düşüktür. Amorf polimerler düşük sıcaklıkta katı ve parlayan özellik gösterirler. Yüksek sıcaklıkta yumuşak ve şekil verilebilir yapıdadırlar (Metin, 2010).



Şekil 1.3. Amorf yapı (Hüner, 2008).

1.1.1.4. Kristal Yapılı Polimerler

Kristal yapı polimerlerde ise, polimer zincirlerinin bir bölümü bir araya gelerek düzenli bir biçimde dizilebilmekte, moleküller arasında tekrarlı ve düzenli boşluklar oluşabilmektedir. Böylece polimer yapı içinde üç boyutlu ve düzenli yapılar meydana gelebilmektedir.



Şekil 1.4. Kristal yapı polimerler (Hüner, 2008).

1.1.2. Polimer Türleri

Üç ana gruba ayrılır. Termoplastikler: İkincil van der waals bağlarla bağlı, lineer polimer molekülleridir. Kolaylıkla şekil verilebilir. Geri kazanılabilir. Termosetler: molekül zincirleri çapraz bağlarla bağlanmış ve rijit 3 boyutlu bir yapı ortaya çıkmıştır. Geri kazanılması zordur. Yüksek sıcaklıklarda erime olmaz. Elastomerler: Az sayıda çapraz bağlı zincirlerdir. Esneme özelliğine sahiptir (Aran, 2008).

1.1.3 Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine kadar olan reaksiyonlara “Polimerizasyon reaksiyonları” denir. Carothers’in yaptığı sınıflamaya göre polimerizasyon reaksiyonları kondenzasyon ve katılma polimerizasyonu olmak üzere iki kısımda incelenebilir (Akçay, 2006).

1.1.3.1. Kondenzasyon polimerizasyonu

Basamaklı polimerizasyon reaksiyonları olarak da adlandırılmaktadır ve endüstriyel önemleri fazladır. Basamaklı polimerleşme mekanizmasının yürümesi için tepkimeye giren monomer veya monomerlerde en az iki fonksiyonel grup bulunmalıdır. Reaksiyon sonucu, yan ürün olarak genellikle su veya reaksiyona giren maddelerin yapısına göre amonyak, karbondioksit, azot, metanol vb. küçük moleküller ayrılmaktadır. Basamaklı polimerizasyon; küçük molekülü polimerlerin birleşmesiyle daha büyük polimer molekülleri oluşturarak ilerlemektedir. Ardarda bu büyümeler devam ederek bir süre sonra molar kütlesi çok büyük olan polimer molekülleri ortaya çıkmaktadır. Bu reaksiyonlardaki zincir büyümesi adım adım ve yavaştır. Basamaklı reaksiyonlarda polimerizasyon derecesi, reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olduğundan, istenilen molekül ağırlığı, reaksiyonu uygun bir süre sonunda durdurmakla elde edilebilmektedir. Reaksiyona giren maddelerden birinin tamamen tükenmesi ve bütün zincirlerin her iki yönde aynı fonksiyonlu gruplarla sonlanması ile durdurulmuş olmaktadır. Fenol-formaldehit (bakalit) reçineleri bu yöntemle elde edilen ilk sentetik polimerlerdir (Akçay, 2006).

1.1.3.2. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerleri, serbest radikaller etkisiyle başlayarak ilerleyen zincir tepkimeleriyle sentezlenmektedir. Zincir polimerleşmesinde tepkimeyi yürüten esas unsur vinilik çift bağlarıdır. Bu nedenle tüm vinil polimerleri katılma polimerleri sınıfına girer (Oral, 2011). Zincir polimerizasyonu serbest radikaller, iyonlar (katyon veya anyon) veya koordinasyon karmaşık sistemler üzerinden yürüyebilir. Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa bir süre sonra dahi (0,1 saniye gibi) yüksek molekül ağırlığına ($10^5 - 10^7$) ulaşmasıdır. Bu nedenle çok kısa bir süre de, ortamda çok az fakat

çok yüksek moleköl ağırlıklı polimer ve çok miktarda monomer vardır. Reaksiyon süresinin artmasıyla monomer-polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin moleköl ağırlığı değişmez (Tekin, 2007).

Katılma polimerizasyonu serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanılarak başlatılabilir (radikalik katılma polimerizasyonu) . Serbest radikaller dışarıdan yapılan termal, katalitik ve fotokimyasal etkilerle ya başlatıcı olarak kullanılan organik peroksit ve azo bileşiklerinin ayrışmasından ya da doğrudan monomer moleküllerinden ortaya çıkmaktadır. Polimerleşme tepkimelerinin yürütülmesi sırasında katalizörler yanında çeşitli ışınlar da kullanılmaktadır (Sarıkaya, 2003).

1.2.Reçine

Reçine, katı ya da yarı akışkan, kristalleşmesi güç, suda çözünmeyen, organik çözücülerde çözünen, ısıtılınca yumuşayan ve eriyen maddedir. Reçineler güçlü yapıştırma, çevre ve atmosfer şartlarına yüksek dayanım ve yüksek mekanik özellikler gösterirler. Reçineler, bitkilerde bir yağ içerisinde erimiş halde veya zamlarla birlikte bulunurlar. Çamgiller, baklagiller, maydanozgiller gibi familyalarda reçine taşıyan bitkiler çoktur. Bu bitkilerde reçineler salgı kanallarında toplanır (Kibblewhite, 1973). Reçineler bitkilerden saf olarak elde edilmeyip, yağ gibi çeşitli maddelerle karışım halinde elde edilir. Reçine elde etmek için bitkinin kabuğu özel bir bıçakla çizilir. Sonra balyozla dövülerek veya alevle yakılarak yaralanır. Bazı bitkilerde ise reçine; etanol, eter gibi maddelerin yardımıyla, tüketme metodu ile elde edilir. Bugün sanayide tabii reçinelerin yerini büyük ölçüde suni reçineler almıştır. Suni reçineler, fiziksel yönden tabii reçinelere benzerse de kimyasal yönden farklılıklar gösterir. Suni reçineler en çok plastikte, ayrıca vernik, yapıştırıcı ve iyon değıştircilerin üretiminde kullanılır (Pilato, 2010).

1.2.1.Reçine Türleri

Fiber takviyeli kompozit imalatında kullanılan reçineler bazen polimer olarak anılırlar. Polimerler; Termoplastikler ve Termosetler olarak iki gruba ayrılır. Termoplastikler, metaller de olduğu gibi, yeterli ısı ile eriyen ve soğutulduğunda da katılaşabilen yapılardır. Yani geri dönüşümü olan polimer **yapılardır**. Naylon,

polipropilen, polietilen tipik termoplastik örnekleridir. Termoset kompozit malzemeler, reçineler ile sertleştiricilerin/ katalizörlerin belli oranlarda karıştırılması ve takviye malzemeye nüfuz ettirilmesi ile elde edilir. Söz konusu karışım esnasında reçine ile sertleştirici malzemeler arasında geri dönüşümü olmayan kimyasal reaksiyonlar ve bağlar meydana gelir. Katılan termosetler ısı ile bir daha sıvı hale dönüşemezler. Termoset malzemeler; epoksi reçineler, amino grup reçineler, fenol formaldehit ve doymamış poliester reçineler olarak sınıflandırılmaktadır (Pilato, 2010).

1.2.1.1. Poliester reçineler

Poliester kelimesi birleşik bir kelime olup, “çok” anlamı poli ve organik bir tuzu ifade eden kimyasal bir terim olan ” ester” den oluşur. Poliester kelimesini, “çok sayıda organik tuz” olarak da ifade edebiliriz. Poliesterin yapısal olarak en belirgin özelliği, molekül zincirinde ester gruplarının bulunmasıdır. Bu tür poliesterler, glikoller ve anhidritler (veya asitlerinden) arasındaki tepkime üzerine sentezlenebilir. İyi dielektrik özelliklerine ve yüksek yüzeysel dayanımına sahip olup kimyasal etkilere karşı dayanıklı bir malzemedir. Poliesterin hava koşullarına karşı direnci yüksektir. Poliester, doymuş ve doymamış tür olarak iki sınıfa ayrılır. Doymamış poliesterlerin kalitesi, çapraz bağ yakınlığına bağlıdır. Doymamış poliesterlerin; kolay işleme, uçucu yan ürün oluşturmama, hızlı çapraz bağlanma, açık renk, boyutsal kararlılık gibi avantajları vardır. Ayrıca fiziksel ve elektriksel özellikleri de iyidir. Kimyasal maddelerden fazla etkilenmezler. Doymamış poliester cam tabakalarında veya cam liflerinde takviye malzemesi olarak kullanılır. Bunun dışında elektriksel ve mekanik dayanımı yeterli küçük elektriksel elemanlar yapmak için yaygın olarak kullanılır. Doymamış poliesterler fiber ve film yapımında kullanılır. Poliester fiber, elektriksel amaçlı kağıt, halı ve giysi yapımında kullanılır. Film poliester ise motor, kondansatör ve transformatörlerdeki kablo ve yalıtılmış tellerde, kağıt yapımında kullanılır. Reçine karışımının bileşimi ayarlanarak alevlenmeye, kimyasallara ve yaşlanmaya karşı dirençleri ilerletilebilir. Bu nedenle denizcilik ve inşaat alanında en çok kullanılan termoset reçinedir (Metin, 2010).

1.2.1.2. Epoksi reçineler

Günümüzde mevcut termoset reçineler arasında en yüksek performansa sahip olan reçine epoksi'lerdir. Polieterlerin önemli bir grubunu oluştururlar. Epoksi reçineleri bifenol A ile epiklorhidridin reaksiyon ürünü olup sertleştirici (katalist) ile karıştırıldığında adi sıcaklıkta veya fırınlama ile (70 – 90 derece) belli bir sürede sertleşir ve bir plastik görünümü alır. Epoksi reçinenin en önemli özelliklerinden biri çeşitli katkı maddeleri ile birleşerek, çalışma sahası geniş olan bileşikler meydana getirmesidir. Katkı maddelerini kullanmak aynı zamanda en uygun ekonomik şartları yaratır. Diğer özelliklerinden biri ise, sıvı, viskoz sıvı veya katı hallerde bulunabilmeleri, elektrik, ısı, kimyasal dirençleri ile mekanik özelliklerinin yüksek olması, hava şartlarından etkilenmemeleridir. Depolanma süreleri oda sıcaklığında 24 aydır (Vatangül, 2008).

Epoksiler, epoksi gruplarının kendi aralarında homopolimerizasyonu veya anhidrid, amin, novalak gibi maddelerle reaksiyona girmesiyle elde edilirler. En sık kullanılan epoksi reçinesi diglisidileter bisfenol-A (DGEBA)' dır . DGEBA epoksi reçineleri alkali katalizör eşliğinde epiklorhidrin ile bisfenol-A'nın iki basamaklı reaksiyonu sonucunda sentezlenir (Oral, 2011)

Yapışma kabiliyetlerinin ve su dirençlerinin (su etkisi ile bozunma) yüksek olması nedeni ile de özellikle yat, tekne gibi deniz araçlarında kullanılabilecek en ideal reçinelerdir (Vatangül, 2008).

1.2.1.3. Fenolik reçineler

Bakalit olarak bilinen fenol ve formaldehit reçineleri bazik ortamda Baekeland tarafından 1872' de sentezlenmiştir. Fenolik reçineler esas olarak fenol (C_6H_5OH) ile formaldehitin (CH_2O) kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenen polimerlerdir. Farklı özellikler kazandırmak üzere fenolik reçineleri 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 kullanarak da sentezlemek mümkündür. Fenolik reçinelerin mekanik özelliklerini geliştirmek, boyutsal ve ısıl kararlılıklarını arttırmak, ısıl genleşmeyi azaltmak, su absorpsiyonunu düşürmek, elektriksel özelliklerini değiştirmek, vb. amaçlar için dolgu maddeleri ile desteklenirler. Bu amaçla partikül formunda cam ve diğer inorganik maddeler veya fiber

formunda yine cam ve selülozik elyaf dolgu maddeleri kullanılır. Fenolik reçineler çeşitli dolgu maddeleri ile birleştirilerek fenolik kalıplama bileşikleri meydana getirilir. Kontrol plakların laminesinde, izolasyonunda, tekerlerin aşınan yerlerinin onarımında, fren balatasında bağlayıcı olarak kullanılmaktadır (Altuntaş ve diğerleri, 2012).

1.2.1.4. Amino reçineleri

Endüstrileşmiş dünyada yararlı ürünler sağlamak için amino reçineler üretilmektedir. Amino reçineleri, aminlerin aldehitlerle verdikleri tepkimelerden elde edilen polimerler için kullanılan genel bir tanımlamadır. Yaygın kullanılan temel amin bileşikler melamin ve üredir. Aldehitler içerisinde ise formaldehit önemlidir. Bu nedenle amino reçineler melamin-formaldehit ve üre – formaldehit reçineleri olarak sınıflandırılabilir (Saçak, 2004). Yapıştırıcı temsil eden bileşikler, büyük tek pazar, kontrplak, sunta ve talaş kartı yapmak için kullanılır. Amino reçineler genellikle Alkid gibi diğer reçineler ısı işlemleri için kullanılır (Williams, 1998).

1.2.1.4.1. Melamin-Formaldehit reçineler

Melamin–formaldehit reçinesi bir amino reçinesidir. Formaldehit, melamindeki amin grubuna katılarak değişik sayıda metilol grupları içerir. Metilol grubunun sayısı altıya kadar çıkabilir. Suda çözünabilir özellikteki metiloller yüksek sıcaklıklarda metilen veya eter köprüleri üzerinden çapraz bağlanarak melamin-formaldehit reçinesine dönüşürler. Dekoratif amaçlı panellerin yapımında, yapıştırıcı olarak, koruyucu kaplama olarak ve masa üstü, kabin gibi değişik eşyaların yapımında kullanılırlar (Saçak,2004).

1.2.1.4.2.Üre –Formaldehit reçinesi

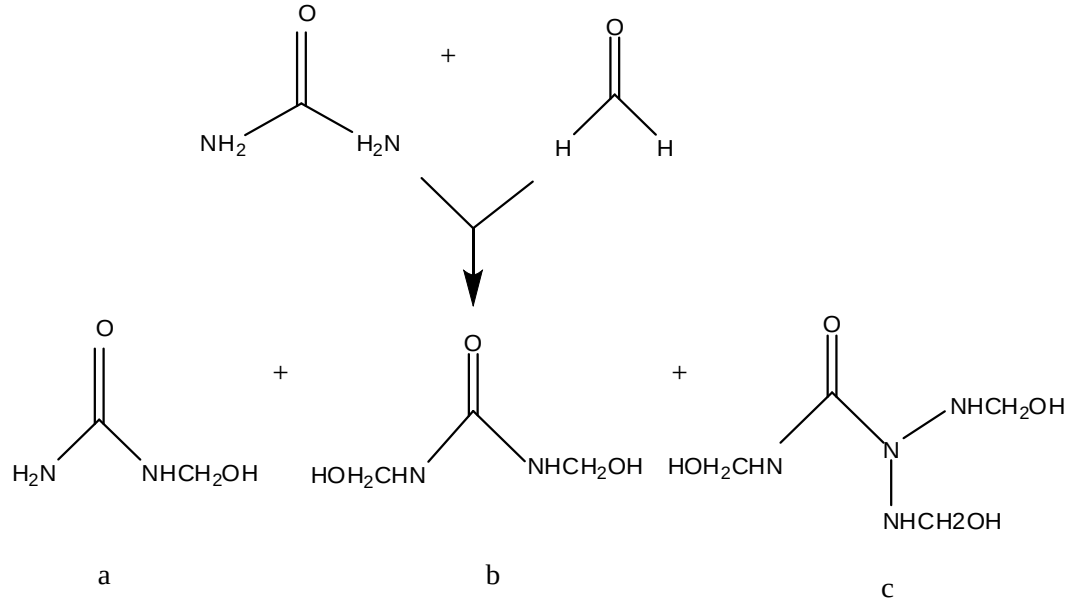
Üre, 1773 yılında Rouelle tarafından idrarda keşfedilmiştir. Daha sonra 1828 yılında F. Wöhler tarafından amonyak ve siyanik asitten elde edilen karbonik asidin organik türevlerinden biridir. Üre-formaldehit ile ilgili ilk çalışmalar 1880’de başlamıştır. İlk reaksiyon ürünleri 1884’te B. Tollens tarafından sentezlenmiştir. 1924 yılında ilk ticari ürün E. C. Rossiter tarafından İngiliz Siyanürler A.Ş. bünyesinde yapılmaya başlanmıştır. Günümüzde de hala kalıplama maddesi olarak kullanılmaktadır

(Şahin, 2006). Üre formaldehit (UF) reçineleri, ahşap esaslı panellerin üretimi için kullanılan yapışkan reçinelerin en önemli türüdür. Bu reçineler üretimde yüksek reaktivite ve iyi performanslarıyla ve de düşük fiyatlarıyla oldukça kullanışlıdır (Dunky, 1997). Üre formaldehit, üre ile formaldehit'in polikondenzasyonu sonucu oluşan bir amin reçinesidir. Üre formaldehitin temel bileşenleri, üre ve formaldehittir. Üre ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) 132 °C' de eriyen rombik prizmalar veya iğne şeklinde renksiz kristaller verir. Su ve alkolde iyi çözünür. Kloroform, eter veya etil asetatta çözünmez. 132 °C'nin üstünde amonyak, siyanür asidi vb. gibi ürünler vererek bozunur. Maliyeti düşüktür. Formaldehit (HCHO), karbonil grubunun boş olan iki bağına birer hidrojen bağlanmasıyla oluşur. Zehirli bir kimyasaldır. Kaynama noktası -15°C ve erime noktası -21°C'dir. Formaldehit, genellikle % 37'lik sulu çözeltisi şeklinde taşınır veya depo edilir. Saf formaldehitten, polimer ürünler elde edilebildiği gibi, fenol ve kazein ile de sentetik reçine ve plastikler imal edilmektedir (TÜBİTAK-BİDEB, 2010). Formaldehit renksiz bir gazdır(Çavuş, 2008). Formaldehit kanserojen etkisinden dolayı Devlet tarafından yakın büyüteç altına alınmıştır. Formaldehit emisyonu; alkit, akrilikler ve epoksi reçineler gibi diğer polimerler ile UF polimer karışımı kullanılarak azaltılabilir (Ahamad ve Alshehri, 2013). Termoset polimerlerden olan üre- formaldehit (UF) reçinesi, üre ve formaldehit monomerlerinin reaksiyonu ile hazırlanır. Bu reaksiyon temel olarak iki adımdan oluşur:

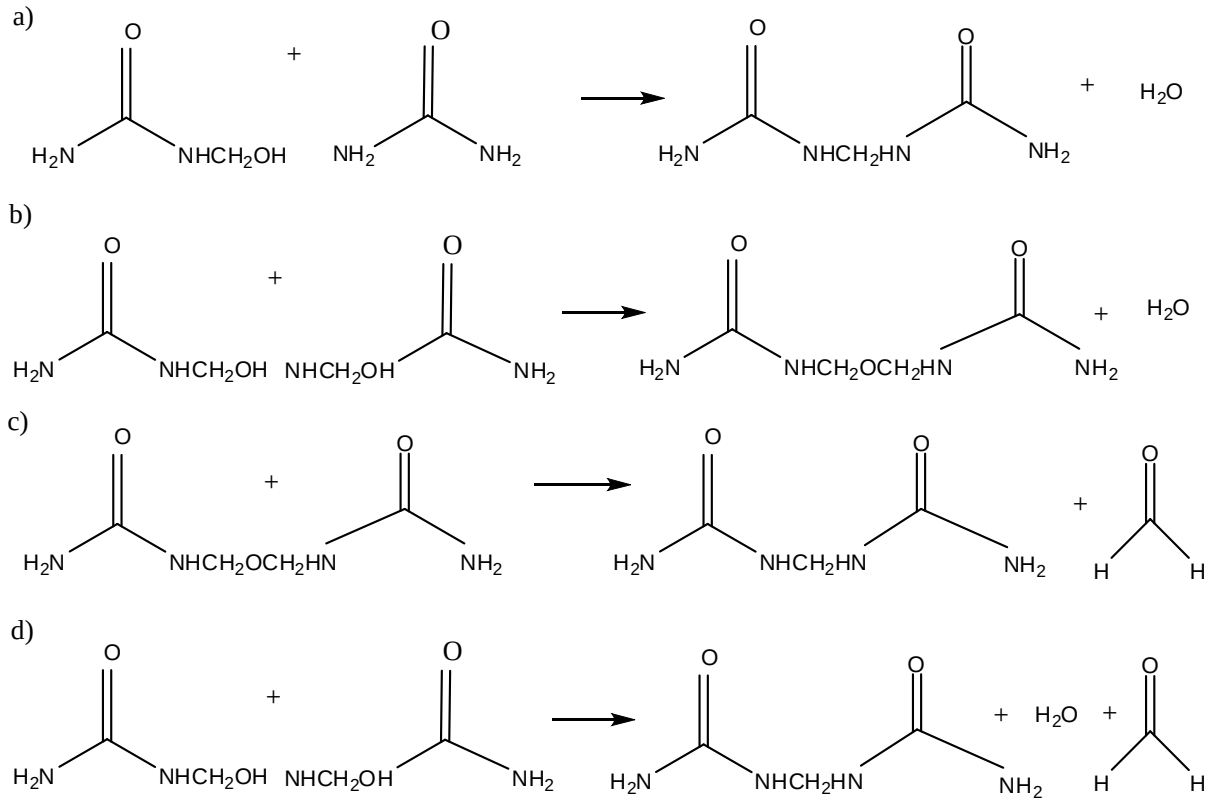
Üre ve formaldehit bir araya gelmesiyle lineer ve dallanmış yapı gösteren bir polimer oluşur ve tutkal sertleşir. Bu kondenzasyon reaksiyonu üredeki 4, formaldehitteki 2 hidrojen atomu aracılığıyla gerçekleşmekte olup elde edilen reaksiyon ürününün özellikleri; üre ile formaldehitin mol oranlarına, reaksiyon sıcaklığına ve reaksiyonun pH'ına bağlı olarak değişmektedir. Bu faktörler de tutkalın molekül ağırlığı artışını etkilemektedir. Molekül ağırlığı ise tutkalın çözünürlüğünü, viskozitesini, su tutma yeteneğini ve sertleşmesini etkilemektedir. Üre ile formaldehit arasındaki reaksiyonundaki ilk kademede mono-, di- ve tri metilenol üre meydana gelir. Bu kondenzasyon reaksiyonu alkalen ortamda da meydana gelmektedir. İkinci kademede metilenol ürenin asidik kondenzasyonu gerçekleşmekte olup önce çözünür ve daha sonra çözünmez, çapraz bağlı bir tutkal elde edilir. Alkali koşullarda ve oda sıcaklığında üre ile formaldehitin reaksiyonu metilol üre meydana getirir ve kondenzasyon gerçekleştiğinde üre molekülleri arasında metilen-eter bağları ortaya çıkar (Boran,

2010). Şekil 1.5 ve 1.6 metilol ürenin ve metilol köprülerinin oluşumunu göstermektedir.

Üre-formaldehit polimerizasyonunun kimyasal reaksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanabilir:



Şekil 1.5. Üreye formaldehitin eklenmesiyle (a) mono-, (b) di-, ve (c) trimetilölüre oluşumu (Jovanovic, 2011).



Şekil 1.6. a) Amin grupları arasındaki metilen köprüleri, b) metilen eter bağları ve c), d) metilen bağları (Jovanovic, 2011).

UF tutkalı düşük maliyeti, yanmayan, kısa sertleşme süresi ve şeffaf renkli olması nedeniyle özellikle iç uygulamalarda kullanılan kontrplak ve yonga levha endüstrisinde tercih edilen, suya dayanıksız bir tutkaldır. Ayrıca üre-formaldehit reçineleri köpüklerin üretiminde kullanılmaktadır. reçine çözeltisi bir asit katalizör ve bir yüzey-aktif madde içeren köpüklü hava ile sertleştirilmiştir (Williams, 1998). Sıcak ve soğuk olarak uygulanan çift bileşenli ve kimyasal (dönüşümsüz) sertleşen, sertleşmiş katmanı koyu renkli bir yapıştırıcıdır. Rutubete karşı dayanıklılığını artırmak için melamin reçinesi ile modifiye edilebilir. Sertleştiricisi genellikle amonyum klorür(NH_4Cl)'dür (Çavuş, 2008).

Üre formaldehit reçinelerinin başlıca uygulama alanları; yapıştırıcılar, laminatlar, koruyucu kaplama, tekstil ve kâğıt sanayinde kaplama malzemesi, kalıplama bileşikleri için bağlayıcı olarak kullanılması işlemleridir. Kullanım oranı olarak bakıldığında, üre formaldehit reçinelerinin %75'i ağaç endüstrisinde bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Üre formaldehit reçineleri kullanılarak üretilmiş olan malzemeler ısı

ve rutubete fazla dayanıklı olmadıkları için, genellikle hava şartlarından etkilenmeyecek ortamlarda kullanılır (Şahin, 2006).

1.3.Kil

İlk insanlardan bu yana kullanıldığı sanılan killer bilinen en eski ham maddelerdendir. Bir kayaç terimi olarak kullanıldığı gibi, bir zerre iriliği terimi olarak da kullanılan killer güçlü hava akımının etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşurlar. Killer, oluştukları yerde ya da rüzgâr ve su gücü ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar halinde depolanmıştır. Kimyasal analizler, killerin su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek alüminyum silikat bileşikleri olduğunu göstermiştir. Mineral içerikleri ve minerallerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak doğal killerin rengi beyaz, gri, yeşil, pembe ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilmektedir (Tektaş, 2011).

Kil, kristal yapıları birbirinden farklı olan birkaç mineralin oluşturduğu mineral karışımının genel adıdır. Doğada bol miktarda bulunmaktadırlar. Saf olarak bulunmaları son derece zordur. Genel kil formülü aşağıda verildiği gibidir.

$KİL = \text{Ana Kil Minerali} + \text{Diğer Kil Mineralleri} + \text{Eser Organik Maddeler}$

Kil minerallerinin oluşumunda ana kayacın türü, bulunduğu ortamın iyon içeriği, sıcaklık ve pH gibi faktörler etkilidir.

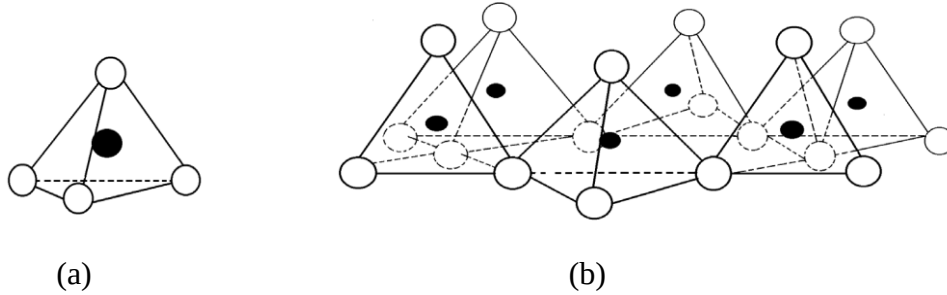
Doğal mineral olan kil, hidrate alüminyum ve magnezyum silikatlardan oluşmaktadır. Kil, uygun miktarda su ile karıştırıldığında plastisite (işlenebilme ve şekillenme) özelliği kazanır. Su ile yoğrulup şekillendikten sonra kurumaya bırakıldığında ise hacmi küçülür (rötre yapar). Belli bir süre sonra kil hamuru katılaşı; su kaybı ve hacim küçülmesi mutlak kuruma haline kadar devam eder. Kurutulmuş kil hamuru gittikçe yükselen ısıda pişirildiği takdirde, hacim azalması devam eder. Kil, düşük ısı derecesinde bir etüve koyulduğunda; önce serbest haldeki suyunu, daha sonra da emdiği suyun önemli bir kısmını kaybederek gittikçe hacmi küçülmeye başlar. Kilin kuruma ve pişme sırasında yapılmış olduğu hacim küçülmesi, toplam rötre dir (Aksakal, 2008).

Killer, tabakalı yapıya sahiptirler. Bu tabakaların kristal yapıları tetrahedral ve oktahedral olmak üzere iki temel birimden oluşmaktadır.

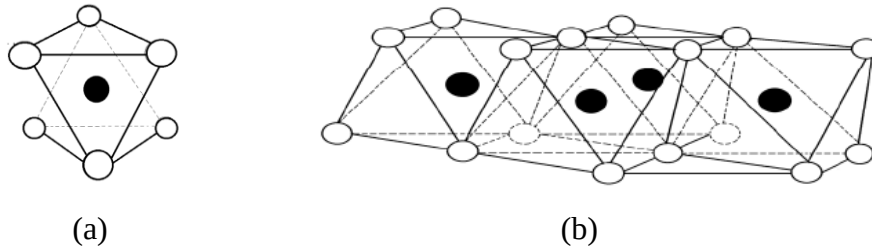
Tetrahedral birim, merkezinde bir silisyum atomu bulunan ve bu atomun dört oksijen atomuyla çevrilmesiyle oluşmuş düzgün dörtyüzlü şeklidir. Merkezde bulunan silisyum,

yükünü oksijen atomlarıyla eşit olarak paylaşarak kendisini çevreleyen atomların negatif yüklü olmalarını sağlamaktadır. Oktahedral birim, merkezinde bir alüminyum atomu bulunan ve bu atomun dört ya da altı oksijen atomuyla çevrilmesiyle oluşmuş düzgün sekizyüzlü şeklindedir. Merkez atom olan alüminyum, dört ya da altı oksijen iyonu ile bağ yapabilir; ancak silikat yapılarında alüminyum altı bağla daha kararlı haldedir. (Yalçınkaya, 2008).

Şekil 1.7 ve Şekil 1.8’de tetrahedral birim ve oktahedral birim gösterilmiştir.



Şekil 1.7 : (a) Bir tane tetrahedral hücre (b) tetrahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak Tabaka (İşçi, 2007).

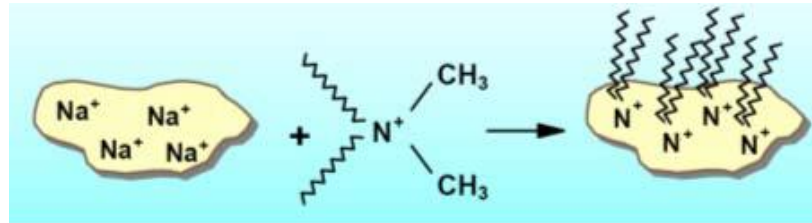


Şekil 1.8 : (a) Bir tane oktahedral hücre (b) oktahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka (İşçi, 2007).

1.3.1.Organo Kil

Killer hidrofilik yani suyu seven bir yapıdadırlar ve doğada tabakalarının arasında sodyum kalsiyum değişebilir katyonlarıyla bulunur. Su fazında oldukça iyi dağılım gösterirler; ancak endüstride kullanılmaları için organik fazlarda dağılan yani organofilik yapıya sahip olmaları gerekmektedir. Killerin organokillere dönüşmeleri, basit bir yer değiştirme tepkimesi sonrasında gerçekleşir. Tepkime sonrasında kilin yüzeyi organofilik özellik kazanır ve organik fazlarda dağılması sağlanmış olur. Uygun

şartlar altında kil mineralinin bir alkil amonyum tuzuyla yer değiştirme tepkimesi sonucunda organokil elde edilir (Yalçinkaya, 2008).Şekil 1.9’da organokil sentezi görülmektedir.



Na- kili uzun zincirli yüzey aktif organokil

Şekil 1.9. Organokil Sentezi (Großmann, 2004)

Organokil elde etmek için; kilin, katyonik yüzey aktif maddelerle iyon değiştirme reaksiyonları gerçekleştirmesi gerekir. Katyonik yüzey aktif maddelerin başlıca alkil fosfonyum veya primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner alkil amonyum katyonlarını içermeleri gerekmektedir. Kilin yüzeyinde oluşan yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu, sulu ortamlarda kullanılan yüzey aktif maddenin hidrofilik grubunun yapısına bağlıdır. Kilin adsorblamış olduğu anorganik iyonlar, (genellikle sodyum iyonu gibi küçük iyonlar) bir hayli hacimli organik onium katyonları ile (alkil amonyum veya alkil fosfonyum tuzları) yer değiştirebilirler. Dolayısıyla kilin CEC değerine bağlı olarak iyon değişimi gerçekleştiğinde, organo silikatlardaki (organokildeki) alkil amonyum veya alkil fosfonyum katyonları (tabakalar arasında yer alan) kilin yüzey enerjisini düşürürler. Bunun sonucunda hem tabakalar arası doğal mesafe yaklaşık 1 nm kadar olmak üzere bir miktar daha açılır hem yüzeylerin fizikokimyasal yapısı değişir, hem de polimer yapısı ile ıslanma karakteristikleri iyileşir. Bu genişleme daha sonraki adımlarda, organokil tabakaları arasına polimer zincirlerinin difüzyonunu kolaylaştırır. Bunlara ek olarak, fosfonyum katyonları veya alkil amonyum polimer matriks ile reaktifin etkileşebileceği fonksiyonel gruplar sağlar (Karagöz, 2009).

1.4. Kuşburnu Çekirdeği

Kuşburnu Rosacanina familyasından Rosa cinsine ait bir bitki türüdür. Anavatanı Batı Asya, Anadolu, Kuzey ve Orta Avrupa olan kuşburnu kışın yaprağını

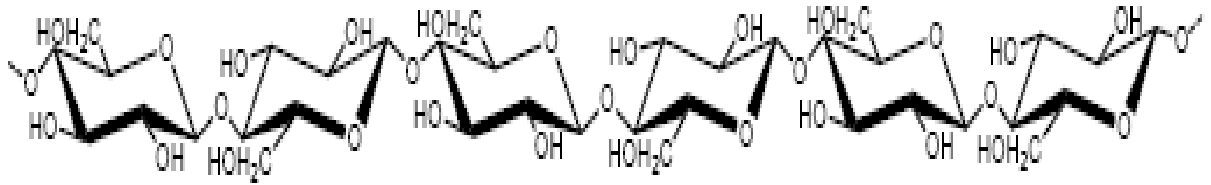
döken, çalı formunda olan bir bitkidir. Halk arasında Yabangülü, Şıllan, Deligül, Gülburnu, Gülelması olarak da bilinir.



Şekil 1.10. Kuşburnu (Koçan, 2010)

Kuşburnu, çok yönlü kullanım ve tüketim alanına sahiptir. Farklı iklim ve toprak özelliklerine karşı toleranslı olması, hastalık ve zararlılara dayanıklı olması kullanım alanını artırmıştır. Dikenli olması nedeniyle yol kenarlarının ağaçlandırılmasında, kesme çiçek olan güllere anaç olarak, derin kök yapıları nedeniyle erozyonu önlemede fonksiyonel olarak ve çalı formunda olmasından dolayı peyzaj bitkisi olarak değerlendirilirken, sürgün, yaprak ve tohumları hayvanlara yem olarak ta kullanılmaktadır. İlaç sanayinin de önemli bir hammaddesi olan kuşburnu, birçok organik madde, vitamin ve mineral madde bakımından oldukça zengindir. Marmelat, pulp, reçel, meyve suyu, çay ve bebek gıdası olarak gıda sanayisinde kullanılmaktadır. Soğuk algınlığı, nezle, grip ve ateşli hastalıklara karşı direnci artıran asit miktarı bakımından oldukça zengindir. Ayrıca tıbbi materyal özelliği arz etmesi, farklı kullanım alanları üzerinde çeşitli çalışmaların yapılmasından oluşmuştur.(Yörük, 2006). Kuşburnu çekirdekleri gibi çeşitli meyve çekirdek kabuklarının değerlendirilmesi çalışmalarında ahşap malzemelere alternatif olarak yüksek mukavemetli, aleve, suya, böceklenmeye karşı dirençli selülozik atıklardan elde edilen kompozit malzemeler elde edilmektedir (TÜBİTAK-BİDEB, 2010). Kuşburnun yapısında; %10,0 – 13,7 invent

şekeri, %0,6 – 2,4 sakkaroz, %1.7-3,0 sabit yağ, %11 pektin asidi, %2,0 – 2,7 taneli maddeler, %2,4 -4,0 kül, %11,6 – 15,6 toplam şeker, %3 elmave limon asidi, %0,038 oranında portakal sarısı renginde uçucu yağ taşır. %22,8 – 38,0 arasında değişen oranlarda su bulunmaktadır(Önal ve Oruç, 2012). Kuşburnunun yapısında pektine bağlı bulunan selüloz, bitki dünyasında en fazla bulunan ve en basit yapıya sahip olan bir polisakkarittir. Selüloz doğada hiçbir zaman tek başına bulunmaz genellikle bitkisel maddelerle beraber bulunur. Selüloz fibrilleri öncelikle hemiselüloz, pektin ve proteinlerin dahil olduğu diğer polimerlerin matriksine gömülmüş haldedir (Kurtuluş, 2010). Selülozun yapısı Şekil 1.11’de gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Selülozun yapısı (Kurtuluş, 2010).

1.5.Polimer/Kil Nanokompozitler

Polimer-kil nanokompozitleri, 1-100 nm boyut aralığına sahip olup üstün termal ve mekanik özellikler gösteren yeni bir malzeme grubudur . Nano boyutlara getirilmiş olan inorganik bir maddenin (kil) organik bir matriks (polimer) içerisinde homojen olarak dağıtılmasıyla elde edilen bu malzemeler, düşük termal genleşme özelliğine sahip olduklarından genel olarak yüksek sıcaklıklarda iyi mekanik özellikler göstermektedirler. Ayrıca diğer üstün özellikleri sayesinde son yıllarda birçok malzemeye alternatif olarak kullanılmaktadırlar (Balcı, 2007).

1.5.1 Polimer Kil Nanokompozit Çeşitleri

Nanokompozit türünün belirlenmesinde; hazırlanış methodları, kilmodifier yapısı, kil yapısı, kil yüzeyi modifikasyon prosesi ve kil kullanım miktarı gibi birçok faktör rol almaktadır. Polimer ortam da dağılımına dayanarak ve mikro yapısına bağlı olarak kil, 3 farklı nanokompozit çeşidi olabilir (Bayram, 2011).

1.5.1.1.Ayrılmış fazlı(mikro) nanokompozitler

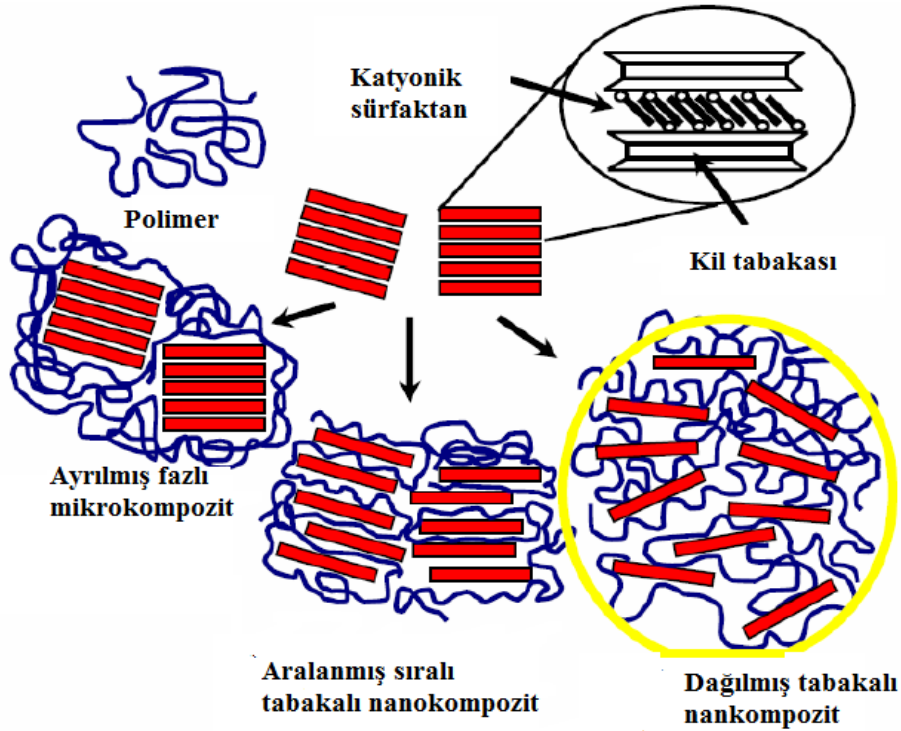
Polimer zinciri kilin silikat partikülleri arasına sızamadığı durumlar da oluşmaktadır. Konvansiyonel kil kompozitleri olan polipropilen, polietilen, etilen vinil alkol, poliester ve epoksi reçine polimer ortam ile kil parçacık kümelerinin mekaniksel karışımla çarpıştırılması sonucu sentezlenmiştir. Buna ek olarak kil ve polimerin birbirine bağlanabilirliğini arttırmak amacıyla bazı katkı maddeleri de kullanılmıştır. Çarpışma sonucundan, polimer kil nanokompozitlere kıyasla 20- 30 kat civarında düşük maruz kalma oranları elde edilmiştir. Yüksek oranlarda kil yüklemesi nedeniyle bu kompozitlerin işleme tabi tutulması genel olarak zordur (Bayram, 2011).

1.5.1.2.Dağılmış (Eksfoliye) nanokompozitler

Kil tabakalarının polimer fazı içinde, maksimum dağılım gösterdikleri ve polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu durumdur. Aynı oranda kil içeren polimer-kil nanokompozit bileşimleri için, bu nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler aralanmış tabakalı nanokompozit yapılarına göre daha fazladır. Bu sebeple dağılmış yapıli nanokompozitlerin elde edilmesi genellikle çoğu polimer-kil nanokompoziti için hedeflenen bir durumdur. Aynı zamanda homojen dağılımın en belirgin şekilde gözlemlendiği durumdur. Dağılmış tabakalı nanokompozit yapı sentezinde en çok kullanılan yöntem “eş zamanlı” polimerizasyon yöntemidir (Baysal, 2011).

1.5.1.3.Aralanmış tabakalı (Interkale) nanokompozitler

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapı aralanmış tabaka yapısına sahip nanokompozittir (Kasırğa, 2011). Şekil 1.12 de polimer kil nanokompozit oluşumu gösterilmiştir.



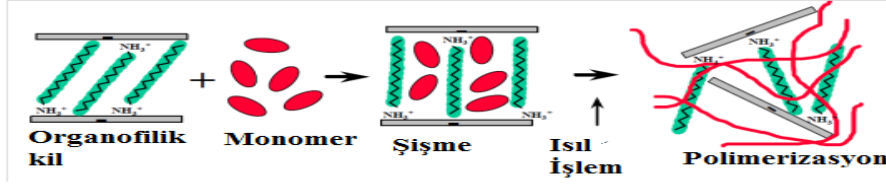
Şekil 1.12. Polimer- kil nanokompazitlerinin oluşumu (Kasırğa, 2011).

1.5.2. Polimer/Kil Nanokompzitlerinin Üretimi

Polimer/kil (tabakalı silikat) nanokompzitler üç farklı yolla hazırlanabilir. Bunlar; eş-anlı polimerizasyon, çözeltide harmanlama ve eriyik harmanlama yöntemleridir.

1.5.2.1. Eş-zamanlı (In-situ) polimerizasyon

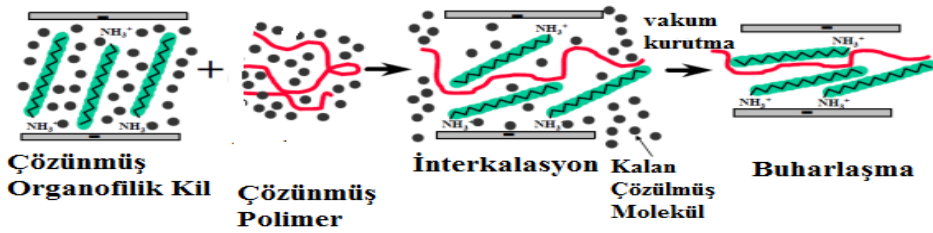
İn-situ polimerizasyon polimer/kil kompozitlerinin sentezlenmesinde kullanılan ilk yöntemdir. Bu yöntemde modifiye edilen tabakalı silikat sıvı bir monomer veya bir monomer çözeltisi ile şişirilir. Daha sonra sıcaklık, radyasyon ve/veya başlatıcı sistemleri etkisiyle reaksiyon gerçekleştirilir. Monomer, tabakalı silikatın galerileri arasına girer. Bu yüzden polimerizasyon reaksiyonu tabakalar arası olabilir (Pavlidou ve Papaspyrides, 2008). Son olarak, kil tabakaları içinde organik moleküllerin delaminasyon oluşur (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. In-situ polimerizasyonu yöntemi (Abdallah, 2010).

1.5.2.2.Çözeltilde harmanlama

Polimer ve ön polimerin çözülebildiği silikat tabakalarının şiştiği bir çözücü sistemine dayalıdır. Önce tabakalı silikat şişirilir, polimer zincirleri interkale olur ve çözücünün kaldırılmasıyla yapı oluşur (Ray ve Okamoto, 2003). Şekil 1.14' de gösterilmiştir.



Şekil 1.14. Çözüm aralanma yöntemi (Abdallah, 2010).

1.5.2.3.Eriyik harmanlama

Polimer-kil etkileşimlerini en iyi şekilde sağlayacak bir organik-kille/eriyik termoplastik karışımından oluşur. Araya katılma sırasında polimer zincirleri önemli derecede konformasyonel entropi kaybına uğrarlar. Bu mekanizmanın amaçlanan gidişinde sıcaklığı yavaş yavaş azaltma(tavlama) ve karıştırma süresinde polimer/organik kil etkileşimlerinin entalpik dağılımı önemlidir. Eriyik araya katılmada silikat tabakası polimer matriksiyle karıştırılabilir. Tabaka yüzeyleri seçilen polimerle yeterli uyumdaysa polimer tabaka içi boşluğa ağır ağır ilerler ve bir araya katılma veya bir ince tabakalar halinde ayrılan nanokompozit oluşur (Akçay, 2006). Şekil 1.15' de yöntem gösterilmiştir.



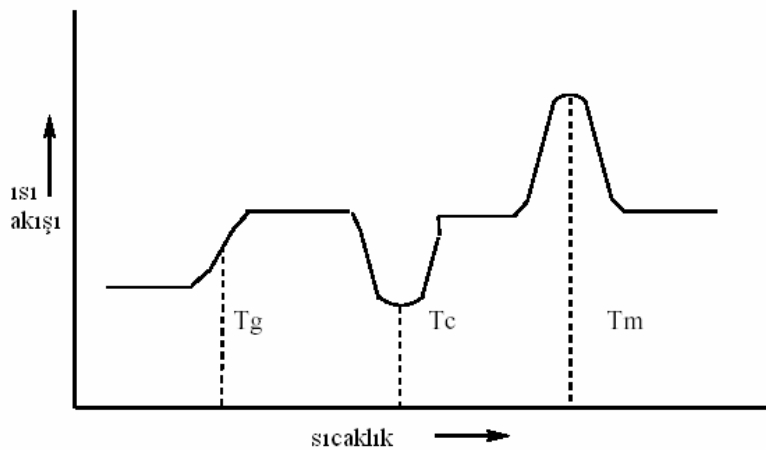
Şekil 1.15. Melt aralanma yöntemi

1.5.3. Polimer/ Kil Nanokompozitlerinin Mekanik Özellikleri

Nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde iyileşme ağırlıkça % 3-5 nano boyutlu dolgu maddesi kullanımı ile sağlanmaktadır. Nanokompozitlerde malzemelerin işlenebilme özelliklerinde, esneklik ve darbe dayanımında belirgin kayıplar olmaz. Kil tabakaları ile polimer arasındaki etkileşimlerin ve kil dağılımının iyi olduğu nanokompozitlerde malzemeye uygulanan gerilim, polimer zincirlerinden tabakalar üzerine çok daha etkin olarak aktarılabilmektedir. Çeşitli çalışmalarda, kil tabakaları ve polimer zincirleri arasında kuvvetli hidrojen köprülerinin olduğu bildirilmiştir. Ayrıca aynı bileşimdeki iki polimer/kil nanokompozit örneği için üretim yöntemi farklılaştırıldığında, kil tabakalarının in-situ polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozitdeki dağılımının, diğer yöntemlere nazaran daha iyi olduğu ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerindeki iyileşmenin de daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Durmuş, 2006).

1.5.4. Polimer / Kil Nanokompozitlerinin Termal Özellikleri

Kil-polimer nanokompozitleri orjinal polimere göre daha yüksek camsı geçiş ve erime sıcaklıklarına, termal stabiliteye ve ateşe dayanım özelliklerine sahip olurlar. Polimerlerin termal geçişleri diferansiyel taramalı kalorimetri (Differential Scanning Calorimetry, DSC) analizleriyle belirlenir. Termal geçişler polimer ısıtıldığında ortaya çıkan değişikliklerdir. Kristal özellikleri olan polimerin erimesi ya da camsı geçiş termal geçişlere örnek olabilir. DSC camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı ve kristalleşme sıcaklığı gibi termal geçişleri belirlemek için kullanılan cihazdır.



Şekil 1.16. Tipik bir DSC eğrisi (İşçi, 2007)

Her polimer örneği bütün geçişleri göstermeyebilir. Sadece kristal olmayan örnekler T_g değeri gösterirler (İşçi, 2007).

1.5.5. Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Kullanım Alanları

Günümüzde azalan doğal malzemelere alternatif olan polimerler yaygın bir uygulama alanına sahiptirler. Polimerlerin işlenme kolaylığı, esnek yapıları, mekanik davranışları ve düşük yoğunluğa sahip olmaları önemli avantajlardır. Polimerik kompozitler daha çok elektronik elemanlar, otomotiv sanayi, uçak sanayi alanlarında kullanılmaktadır. Örneğin, elektronik elemanlarda kullanılan polimerlerin yüksek ısı iletkenliğe sahip olmaları istenmektedir, bu yüzden ısı iletken olan polimerler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. İlk defa Toyota araştırma laboratuvarlarında polimerizasyon ile birleştirilen kil-polimer nanokompozitleri organik ve mineral malzemeler saf polimerlere göre çok daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermişlerdir. Polimerik nanokompozitler günümüzde otomobillerde kullanılmaya başlanmıştır (dissasi paneli, vs.). Çok düşük dolgu maddesi içerikli malzemelerde geleneksel talk dolgulu kompozitlere göre 10 kat daha hafif ve 10 kat daha mukavemetli durumdadır. Bu önemli özellik bu malzemeleri otomotiv için çok uygun kılmaktadır.

Polimerler yalıtkan malzemeler olmasına rağmen, son zamanlarda polimer matriks içerisine iletken tanecikler katılarak elde edilen bazı iletken polimerik nanokompozitler geliştirilmiştir. İletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar; şarj olabilen pil yapımı, elektronik alet (transistor, kapasitor, sensor) yapımı, iyon seçici

elektrot yapımı, korozyon önleme, biyokimyasal analizler, foto elektrokimyasal hücreler ve elektoreolojik çalışmalardır. N-İzopropilakrilamid proteinler, DNA, RNA gibi biyomoleküllerin ayrılması ve saflaştırılması, çeşitli enzimlerin immobilizasyonu amacıyla polimerik nanokompozitler kullanılmaktadır. Bazı araştırmacılar da nano tanecik şeklinde polimerleri hazırlayarak gen tedavisinde kullanılabilmesini hedeflemektedirler (Şen, 2010).

İKİNCİ BÖLÜM

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Atıkların değerlendirilmesi ve doğanın zarar görmemesi için çeşitli çalışmalar günümüzde devam etmektedir. Yapılan bu çalışmalarda zirai atıkların ve değişik selülozik malzemelerin yaygın olarak sunta üretiminde kullanıldığı gözlenmiştir. Bağlayıcı olarak ise üre-formaldehit, fenol-formaldehit, melamin-formaldehit, polietilen, poliviniliden yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlardan en ekonomik olanı üre formaldehittir. Aşağıda bu konuda yapılan bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Aydın, I. (2004), Kimyasal reaktifli bazı ön iyileştiriciler, tutkal bağlarını ahşap yüzeylere yeniden aktive etmek, ıslanılabilirliği ve bağlanma kabiliyetini geliştirmek için yaygın olarak ahşap yüzeylerde uygulanır. Bu kimyasal iyileştirmelerin yanı sıra, yapıştırma sorunlarını ortadan kaldıracak iyi bir yüzey elde etmek için zımparalama gibi bazı mekanik ön işlemler uygulanabilir ve ahşap tutkalı bağları geliştirilebilir. Bu çalışmada kayından (*Fagusorientalis*) elde edilen 2 mm kalınlığında döner kesme kaplamalar numune olarak kullanılmıştır. Hava kurutma ve fırın kurutma yöntemlerinin her ikisi de, kurutma kaplama için kullanılmıştır. Kuruduktan sonra, bazı kaplama yüzeyleri, kum taşı kâğıtları ile zımparalanmıştır. Üç katlı kontrplak panelleri, kontrplağın bazı mekanik özellikleri zımparalamanın etkilerini değerlendirmek için üre formaldehit ve fenolformaldehit tutkal reçineleri kullanılarak kumlu ve kumlanmamış kaplamalardan üretilmiştir. PH değişikliği, yüzey pürüzlülüğü ve katmanın yapışkanla ıslanılabilirliği incelenmiştir. Katmanın ıslanılabilirliği damla bırakma yöntemiyle temas açısı ölçümleri yapılarak değerlendirilmiştir. Her iki kaplama ve zımpara işleminden sonra geliştirilen kontrplak özellikleri bu çalışmada incelenmiştir. Zımparalanmış ve zımparalanmamış kaplamalardan elde edilen kontrplak panellerinin kayma ve eğilme dayanım değerleri, tutkal türleri ve kaplama kurutma yöntemlerine bağlı olarak değiştiği görülmüştür.

Que, Furuno, Katoh, Nishino (2007), Mobilya endüstrisinde serbest formaldehitin daha düşük miktarıyla üre-formaldehit(UF) reçinelerinin kullanımı formaldehitin çok düşük emisyonuyla üretilmesine imkan vermiştir. Bu çalışma, 0,97-1,27 aralığındaki üre miktarı ile formaldehitin farklı molar oranlarıyla elde edilen üre formaldehit reçineleri tahta parçalarının fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini ayrıntılı şekilde açıklamaktadır. Üretim sürecinin optimize edilmesi ile molar oranı yalnızca şişme kalınlığı (TS) ve su emmesini(WA) etkilemekle kalmamış, aynı zamanda iç bağ gerilmesi (IB) ve kopma modülünü (MOR) de etkilemiştir. Araştırma bozulan tahta parçacıklarının EI, MOR, IB, TS ve WA emisyon sınıfını formaldehitin molar oranları açıkça ortaya koymuştur. Bu bozulmanın telafisi için, reçinenin daha yüksek dozu veya UF reçinesinin modifikasyonu ile sağlanabileceği görülmüştür. Ancak her iki alternatif de ürün için daha pahalı olabileceği de belirtilmiştir.

Park ve Jeong (2011), bu çalışmada, formaldehit emisyonundan sorumlu yapıştırıcılar ısıtılma maruz bırakılan üre-formaldehit (UF) reçinelerinin hidrolizini daha iyi anlamak için farklı üre formaldehit molar oranları ile ısıtılma maruz kalan UF reçinesinin kristal bölgeleri ve hidrolitik kararlılıkları arasındaki ilişki incelemiştir. F / U molar oranı azalırken, ısıtılma uygulanan UF reçinesinin hidrolitik kararlılığı gelişmiştir fakat reçinin boyutu küçültüldüğünde azalmıştır. Düşük F / U molar oranları ile ısıtılma uygulanan UF reçinelerinin geliştirilmiş hidrolitik kararlılığının geliştirilmesinin daha iyi anlamak için, X-ışını kırınımını (XRD) F / U molar oranı, ısıtılma sıcaklığı ve zamanı, sertleştirici tipi ve miktarına bağlı olarak ısıtılma yapılmış UF reçinesinin kristal bölgelerini incelemek için yaygın olarak kullanılır. Bu yüksek molar oranındaki F / U (1,6-1,4) reçinesi amorf yapı göstermiş, Düşük F / U mol oranlarında ise (1.2-1.0) bu UF reçinesinin hidrolitik kararlılığını geliştirdiğini kısmen açıklayabilen kristal bölgeler görülmüştür. Kristal bölgenin yoğunluğu ısıtılma sıcaklığının ve zamanının, sertleştirici içeriğinin artması ile artmıştır. Fakat bunların 2θ açısındaki kristal bölgeleri ısıtılma sıcaklığına ve zamanına, sertleştirici tipi ve miktarına bağlı olarak değişmedi. Bu UF reçinesinin kristal bölgelerinin kendi yapısında olduğu öne sürülmüştür. Bu çalışma bahsedilen düşük molar oranlı UF reçinesinin kristal bölgelerinin hidrolitik kararlılığa kısmen katkıda bulunduğunu göstermiştir.

Gürü, Tekeli, Bilici, (2006), bu çalışmanın amacı, yonga levha üretimi için ucuz bir yöntem araştırmaktır. Sadece düşük dereceli yakıt ve yem olarak kullanılan başka hiçbir ekonomik değeri olmayan badem kabuğu kullanılarak deneyler yapılmıştır. Badem kabuğundan elde edilen kompozite ve üre formaldehit reçinesine etki eden parametrelerin reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon zamanı ve badem kabuğunun parçacık boyutu olduğu belirlenmiş ve sertlik ve eğilme mukavemeti üzerine bu parametrelerin etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, maksimum sertlik ve eğilme mukavemeti sırasıyla 97.5 (Shore A) ve 84.52 N/cm², üre formaldehit oranının 0.97, reaksiyon sıcaklığının 70 °C, reaksiyon zamanının 25' ve parçacık boyutunun 0.3mm olduğunu göstermiştir.

Dunky M. (1998), Üre formaldehit (UF) reçineleri, ahşap esaslı panellerin üretimi için kullanılan yapışkan reçinelerin en önemli türüdür. Bu reçineler üretimde yüksek reaktivite ve iyi performanslarıyla ve de düşük fiyatlarıyla oldukça kullanışlıdır. Ancak amino metilen bağlarının tersine çevrilebilirliğinden dolayı sertleşmiş reçinenin suya karşı direnci azdır, bu yüzden hidrolize duyarlıdır. Bu ihtiyaç, UF reçine moleküllerine melamin gibi bileşenler eklenerek giderilebilir. Formaldehit emisyonu sorunu, son yirmi yılda reçinelerdeki formaldehit miktarının azalması sayesinde çözülmüş olarak kabul edilebilir. Modern laboratuvar test yöntemleri, reçinelerin kimyasal yapısı, jelleşme ve sertleşme davranışlarını derinlemesine ortaya koydu.

Bal, Güçlü, Acar, İyim (2010), Organo kil ile modifiye edilmiş alkil reçineleri hazırlanmış ve bu modifiye alkil reçineleri, melamin formaldehit ve üre formaldehit reçinelerinin değişik oranlarıyla ısıtma maruz bırakılmıştır. Yağ içeriği % 40 olması için Formüle Alkid, Ftalik anhidrit (PA), gliserin (G), hindistan cevizi yağ asidi (COFA), dipropilen glikol (DPG) ve organo kil ile hazırlanmıştır. "Kalkid sabit sistemi" alkil reçinelerinin formülasyon hesaplamaları için kullanılmıştır. Alkil reçine,% 40 lık ticari melamin formaldehit ile harmanlanmıştır. Alkil-amino reçine filmleri 50 µm aplikatörler kullanılarak % 60 katı içeren ksilen solüsyonu ile hazırlanmıştır. Filmler 140 °C fırında 2 saat süreyle cure edildikten sonra, filmlerin özellikleri tespit edilmiştir. Kurutma derecesi, sertlik, yapışma gücü, aşınma dayanımı, su, asit, alkali, solvent

direnci, ve çevre koşullarına karşı direnç gibi alkil-amino reçinelerinin film özellikleri incelenmiştir. Ayrıca üre formaldehit reçinesinin ve organik kilin, alkil-amino reçinelerinin fiziksel ve kimyasal direnci üzerinde olumlu etkisi olduğu görülmüştür.

Akyüz, Nemli, Baharoğlu, Zekovic, (2010), Bu çalışmada, üç katmanlı yonganın bazı fiziksel ve mekanik özelliklerinin üzerine sertleştirici miktarının etkileri belirlenmiştir. Değişken faktör olarak sertleştirici kullanım miktarı yapıştırıcının katı ağırlığına dayalı oranlar: dış tabakalar için % 0,40,% 0,60,% 0,80,% 1,0 ve iç tabakalar için ise % 1.5 ,% 2,% 2.5,% 3.0 ve % 3.5'dur. Yapıştırıcının türü (üre formaldehit), hidrofobik madde (parafin), sertleştirici (amonyum sülfat), hedef tahtası yoğunluğu (0.635g/cm^3), basınç (25kg/cm^2), basınç sıcaklığı (225°C) basınç süresi (100s) gibi üretim parametreleri sabit tutulmuştur. Paneller kopma modülü (MOR), elastikiyet modülü (ÇB), iç yapıştırma gücü (IB) gibi mekanik özellikleri ve standart Avrupa Birliği (EN) tarafından belirlenen usullere göre fiziksel özellik (kalınlık şişlik (TS)) de dahil olmak üzere test edilmiştir. Örneklerin mekanik ve fiziksel özellikleri geliştirilirken sertleştirici miktarı dış tabakada %0,4' den % 1' e, iç tabakada % 1,5' dan % 3' e artırılması sertleştirici miktarının dış tabakada % 1,5 iç tabakada %3,5 olması bu özelliklerini olumsuz etkilemiştir. Dış katmanlar için %0,8 den %1 e, iç tabaka için % 2,5 dan % 3 e sertleştirici miktarının artması sunta panellerinin tüm özelliklerini önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür.

Jiang, Li, Chi, Yan, (2010), Üre formaldehit reçinesinin pirolizi ile elde edilen kalıntı TGA ve FTIR ile analiz edilmiştir. Piroliz süreci örneğin kuruması, hızlı termal ayrışma ve kırma prosesi olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Piroliz de, 195°C ile 430°C arasındaki 2. aşamada kaybedilen ağırlık % 74 iken 950°C ' de %90' lık ağırlık kaybı bulunmuştur. Karbon dioksit, izosiyanik asit, amonyak, hidrosiyanik asit ve karbon monoksit emisyonları UFR kalıntı piroliz de tespit edilmiş, ayrıca düşük ısıda yayılan izosiyanik asit UFR kalıntı piroliz de en önemli azot içeren gaz ürün olarak bulunmuş ve burada yüksek sıcaklıkta büyük miktarda asit salınması gerçekleşmiştir. Piroliz sırasında ilk iki aşama olarak benzer TG ve emisyon özellikleri, düşük ısıda yanma sonucu UFR kalıntısı bulunmuştur. Bu yanma tepkimesi süreci genellikle 600°C ' de tamamlanır ayrıca yüksek sıcaklıkta karbondioksit ve su gazlarının iki ana ürün

olarak açığa çıktığı tespit edilmiştir. Bu başlangıçtaki nitrojeni taşımak için UFR kalıntısı düşük sıcaklıkta piroliz edilmesi gerektiğini göstermektedir ve bu gaz ürünleri piroliz süresince çevre kirliliği kontrolü için yüksek sıcaklık fırınlarında oksijence zengin bileşenlerle kullanılmıştır.

Yuan, Liang, Xie, Guo, Li, (2006), Poli (üre formaldehit) ve epoksi reçine ile doldurulan bir seri mikro kapsüller *in-situ* polimerizasyonla sentezlenmiş ve bu kapsüller 2 saat 100 °C, 120 °C, 140 °C ,160°C , 180 °C ve 200 °C’de ısıtılmıştır. Mikro kapsüllerin termal kararlılığı üzerine duvar kalınlığı ve çapı yani yüzey morfolojisinin etkileri incelenmiştir. Mikro kapsüllerin kimyasal yapısı ve yüzey morfolojisi sırasıyla FTIR ve SEM ile, termal özellikleri ise TGA, DTA ve DSC ile incelenmiştir. 251° C’ den daha düşük sıcaklıklarda mikro kapsüllerin termal hasar mekanizmaları duvar kabuğunun dışındaki iç materyalin difüzyonu veya mikro kapsüllerin kabuk malzemesi ve çekirdeğin ısı genleşme uyumsuzluğundan dolayı olduğu belirlenmiştir. 251 °C’ den daha yüksek sıcaklıklarda ise mikro kapsüllerin termal hasar mekanizmaları, kabuk ve iç malzemelerde oluşan ayrışma olduğu görülmüştür. Duvar kabuk kalınlığı ve yüzey kompaktlığının artması mikro kapsüllerin özellikle ağırlık kaybı sıcaklığını (T_d) artıracağı belirlenmiştir. Ortalama $30 \pm 5 \mu\text{m}$ duvar kabuk kalınlığı ve yüksek termal kararlılık gösteren pürüzsüz yüzeyli mikro kapsüller yaklaşık 180°C’ ye kadar sağlamlılığını koruyabildiği belirlenmiştir.

Girods, Rogaume, Dufour, Rogaume, Zoulalian,(2008),Yonga levhalar gibi üre-formaldehit (UF reçine) içeren atıkların yaygınlaştırılması, termal iki adımlı sürecin ilk aşamasının bir çalışması sunulmuştur. "Arıtma" olarak bilinen sürecin ilk adımı katkı seçici desorpsiyonu için elde edilen bir düşük sıcaklık (250-300 °C) pirolizdir. İkinci adım, CO/H₂ gazlar elde etmek için, CO₂ veya su buharında termokimyasal saldırısı uygulanarak karbonlu kalıntının bir azalma / gazlaştırmasıdır. İlk deneyler, ahşap UF reçinesinin seçici desorpsiyonun fizibilitesini kontrol etmek için ısı dengesi üzerinde yapılmıştır. Üre-formaldehit reçine bozulması için elde edilen sıcaklık ahşabın bozulması ile bağlantılı aralıkları farklı görünmüştür. Bu nedenle, bu sonuçlar, selektif bir piroliz sağlar. Parçacık kurulu piroliz, CO, CO₂, CH₄, NH₃ ve HNCO gibi piroliz ürünlerinin (FTIR) spektrometresi tarafından bir yarı-sürekli analiz sağlayan bir analiz

cihazı üzerinde çalışmasıdır. Temel analiz ve Kalorimetre çalışmaları, tedavi sonrası kalıntıların karakterizasyonu etkinleştirir. Elimine azot miktarı tedavi sıcaklığından etkilenir olduğu görülmüştür. Sürecin kalitesi tedavi sıcaklığına bağlı olmadığı anlaşılmıştır. Ancak, enerji kaybı anlamına gelen, karbon, oksijen ve hidrojen ortadan kaldırılmasını, bir ivme gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar 250 ve 300 °C arasında bir tedavi sıcaklığı yaklaşık % 10 bir enerji kaybına yol açar bu da kalorimetre çalışmaları ile doğrulanmıştır.

Nemli, Kırcı, Serdar, Ay, (2003), Bu çalışmanın amacı, yonga üretimi için hammadde olarak kivi artıklarını uygunluğunu araştırmaktır. Türkiye'nin Doğu Karadeniz Bölgesi'nde kivi yetiştiriciliği yeni başlamıştır. Üç katmanlı yonganın yüzey katmanları ve çekirdek için çeşitli oranlarda kivi budama parçacıkları ve endüstriyel odun parçacıkları hammadde olarak kullanılmıştır. Ticari üre formaldehit (UF) yapışkan bir bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Anatomik açıklamaları, kimyasal özellikleri (holoselüloz, selüloz, lignin ve kül içeriği, alkol / benzen, sıcak ve soğuk su çözünürlük, seyreltilmiş alkali içinde çözünürlük (% 1 NaOH) ve kivi saplarının temel özellikleri (yoğunluğu, kabuğu ağırlık oranı, çekirdek ve ilik) fiziksel (kalınlık şişlik (TS), su emme (WA), ve mekanik (kopma modülü (MOR), elastisite modülü (MOE), iç bağ (IB)) yonganın özellikleri tespit edilmiştir. Sonuçlar, kivi saplarının sık orman türlerinin odunlarından daha yüksek lif uzunluğuna, genişliğine ve duvar kalınlığı değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Onlar diğer bitkiler dışında daha yüksek çözünürlük değerlerine, lignine ve kül içeriğine sahiptir. Çekirdek kivi budama parçacıklar kullanımı artan kurulu özelliklerini olumsuz etkilemiştir.

Bektaş, Güler, Kalaycıoğlu, (2002), üre formaldehit tutkalı ile ayçiçeği saplarını kullanarak yonga levhalar üretilmişlerdir ve bu yonga levhalarının özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmalarda, suda 24 saat bekletilen levhalardaki su alma miktarı %78–95, eğilme direnci 14,3–17,5 N/mm², elastikiyet modülü 1941–2431 N/mm², kalınlık artışı % 19–42, vida tutma gücü 447–796 N, yüzeye dik çekme direnci 0,26–0,46 N/mm² olarak tespit edilmiştir. Ayçiçeği saplarından üretilen yonga levhalarda pres basıncı ve pres süresinin arttırılması ile tutkal kullanım oranı teknolojik özelliklerinde iyileşme sağlandığı belirlenmiştir.

Özen, Kalaycıoğlu, Güler, (2001), pamuk sapları ile yonga levhaları üretmişlerdir vebunların bazı teknolojik özelliklerini incelemişlerdir. Üretimde sertleştirici olarak ise %33'lük amonyum klorür , %55'lik üre formaldehit tutkalı kullanılmıştır. Bu çalışmada pres süresi 6 dakika, pres sıcaklığı 150 °C, pres basıncı 2,4–2,6 N/mm²'dir. Üretilen üç tabakalı levhaların kalınlığı 20 mm, dış tabakalar levha kalınlığının %35'ini, orta tabaka ise %65'ini oluşturmuştur. Sonuç olarak tutkal kullanım oranının artması ile eğme direnci ve çekme direnci artmıştır. 0,60 ve 0,70 g/cm³ yoğunlukta üretilen levhalarda eğme direnci 11,6–16,7N/mm², çekme direnci değerleri 0,35–0,56 N/mm² arasında bulunmuştur.

Bu çalışmanın amacı; “üre- formaldehit / kuşburnu çekirdekleri(rosa canina Sp Seeds) “ ve “üre-formaldehit/ kuşburnu çekirdekleri (Rosa Canina sp seeds) / organokil “ kompozitlerinin hazırlanması; yapısal, termal ve mekanik karakterizasyonu ve ayrıca bu kompozitlerin ahşap kompozit malzeme üretimine ucuz ve nitelikli bir alternatif olarak kullanılabilirliklerinin belirlenmesidir.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Örneklerin sentezi için Üre, %37'lik formaldehit, %98'lik sülfirik asit, setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) Merck 'den ve bu çalışmada kullanılan kil örneği Erzurum'un Oltu ilçesinden temin edildi. Kuşburnu çekirdeği Gümüşhane, Gümüşsu bitkisel çay bitki atıklarından alındı. Kuşburnu çekirdeğinin bileşimini ve elementel analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 3.1 ve 3. 2 'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1.

Kuşburnu Çekirdeğinin Bileşimi

Ham materyal	Kül (%)	Nem (%)	Uçucu madde (%)	Sabit karbon (%)
Kuşburnu çekirdekleri	2,79	5,50	66,34	25,37

Çizelge 3. 2.

Kuşburnu Çekirdeğinin Elementel Analizi

Ham materyal	Elementel kompozisyon (%)				
	C	H	N	S	O
Kuşburnu çekirdekleri	41,36	6,03	1,20	0,10	51,31

3.2 Analizde Kullanılan Yöntemler ve Cihazlar

3.2.1 Yöntemler

3.2.1.1. Sedimentasyon yöntemiyle kil saflaştırma

Ham kil örneği 200 nolu elekten geçirildikten sonra şu şekilde safsızlığı giderildi: 1,5 kg kil üzerine 12 L saf su ilave edilerek hazırlanan kil süspansiyonu, oda sıcaklığında 1 saat mekanik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra huni yardımıyla mezürlere dolduruldu ve 24 saat beklemeye bırakıldı. Dibe çöken safsızlıklardan ayrılmasını sağlamak için üst kısımdaki faz bir başka kaba aktarıldı ve bu kısım üzerinde aynı işlemler 4 kez tekrar edildi (ilk tekrarda 2 L, diğer tekrarlar 1 L saf su ilave edilmek suretiyle). Saflaştırılan örnek oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kurutulmuş örnek öğütüldükten sonra ASTM standartlarındaki elekler kullanılarak elendi.

3.2.1.2. Amonyum asetat yöntemiyle kilin katyon değiştirme kapasitesinin belirlenmesi

Deneylerde kullanılan saflaştırılmış kil örneğinin katyon değişim kapasitesi (CEC), amonyum asetat metoduna göre (Rhoades, 1982); 100 g kilde 48,9 meq olarak tayin edildi. Metot şu şekilde uygulandı: 100 mL'lik polietilen bir kaba kil örneğinden 5 gram alındı ve üzerine konsantrasyonu 1 mol/L, pH'sı 8,2 olan sodyum asetat çözeltisinden 33 mL ilave edildi. 210 rpm'de 5 dakika çalkalandıktan sonra 4200 rpm'de 5 dakika santrifüj edildi. Bu işlem her defasında süzüntü dökülerek üç kez yapıldı. Sodyum iyonlarına doyurulan kil örneğindeki sodyum iyonu fazlası etil alkol ile giderildi. Çözeltideki Na^+ iyonlarının NH_4^+ iyonlarıyla yer değiştirmesini sağlamak için aynı işlemler 1 mol/L'lik ve pH'sı 7 olan amonyum asetat çözeltisiyle yapıldı ve süzüntüdeki Na^+ iyonu derişimi Atomik AbsorpsiyonSpektrofotometre ile ölçüldü.

Çalışmada kullanılan kilin bazı fiziksel özellikleri ve X-Ray Floresansı ile belirlenen kimyasal bileşimi Çizelge 3.3 ve 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.3.

Kil Örneğinin XRF Analizi Sonuçları

Bileşen	%
SiO ₂	56.77
Al ₂ O ₃	15.66
MgO	8.79
CaO	8.44
K ₂ O	4.04
Na ₂ O	4.20
SO ₃	0.91
TiO ₂	0.84
P ₂ O ₅	0.37

Mineral analiz sonuçları Çizelge 3.5’de verilmiştir. Bu sonuçlar, tüm kayacın %76 oranında kil minerali içerdiğini ve bu oranın %60’ını smektit ve klorit killerinin oluşturduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.4.

Tüm Mineral Analizi

Mineral	%
Smektit	25.84
Klorit	19.76
Illit	16.72
Kaolinit	13.68
Analsim	11.00
Kalsit	7.00
Kuvars	3.00
Feldspat	3.00

3.2.2. Cihazlar

3.2.2.1. Çizik test cihazı

Bu test, çizici uç olarak standart Rockwell C elmas uçun kullanıldığı çizik test cihazında yapılmıştır. Çizik testleri, her bir numune üzerinde 0,007 m/s çizme hızı, 5 N normal yük altında ve 8 mm çizik mesafesinde yapılmıştır. Çizik testi sonrasında çizik izlerinin derinliği ve genişliği Mahr yüzey profilometre cihazı yardımıyla belirlenmiştir ve Eşitlik (3.1) ile çizik sertliği hesaplanmıştır (Sinha, Song, Wan ve Tong, 2009).

$$H_C = q \frac{4W}{\pi d^2}$$

(3.1)

Hç çizik sertliği, W normal yük (N), d çizik genişliği (mm), q ise malzemenin elastik/plastik davranışını gösteren malzeme sabitidir. Kırılma olmaksızın elastik temas için q=1, yüksek plastik deformasyon durumunda ise q=2 olarak alınır. Bu çalışmada kompozitlerin çizik performansını karşılaştırmak için q değeri 1,5 olarak alınmıştır.

3.2.2.2. Shore D sertlik cihazı

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen sertlik ölçümlerinde Shore D sertlik skalası kullanıldı ve en az 10 ölçümün ortalaması alınıp sertlik değerleri tespit edilmiştir.

3.2.2.3. X-ışını kırınımı (XRD)

Kompozitlerin XRD difraktogramları Cu K α (λ :1,5404) radyasyon kaynaklı Bruker D8 Advance difraktometre kullanılmıştır. Ölçüm değerleri, 2 °/dk tarama hızıyla, 2 θ değerleri 1,5° ile 40° aralığında olacak şekilde, 40 kV ve 30 mA de çalışılarak belirlendi.

3.2.2.4. Fourier transform infrared spektrofotometri (FTIR)

Kuşburnu çekirdeğinin ve kompozitlerin FTIR spektroskopisi analizlerinde, Perkin-Elmer Spectrum-One model Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi kullanılmıştır. FTIR analizleri; ağırlıkça 1/100 oranında KBr ile seyreltilip öğütülen toz

örneklerden hazırlanan 0,2 g ağırlığındaki tabletler ile 4000-400 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre analiz cihazı (DSC)

DSC analizleri SIINT(S2 NanoTehnology Inc) marka DSC7020 cihazı ile ölçümler ise 20 °C den 350° C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında yapıldı.

3.2.2.6. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM)

Kompozitlerin morfolojileri JEOL 2100 cihazı ile 200kV altında incelendi.

3.3. Deneysel Yöntemler

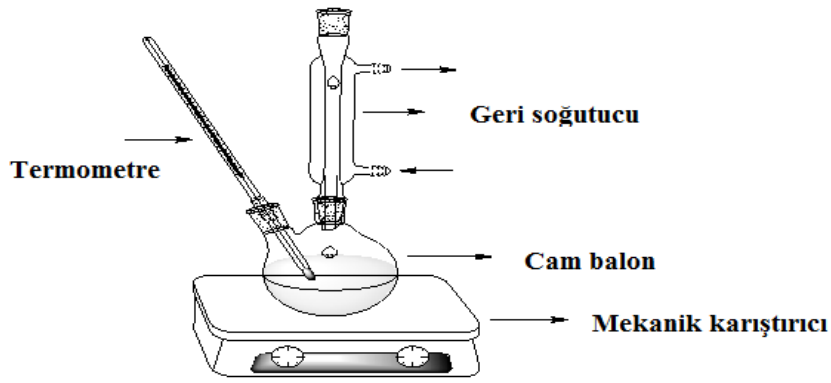
3.3.1 Organokilin Sentezi

Organokillerin sentezi organik bileşiklerle kil minerallerinin reaksiyon mekanizmasına dayanmaktadır. Organokil elde edilmesinde uygulanan başlıca işlem; kilin, katyonik yüzey aktif maddelerle iyon değiştirme reaksiyonları gerçekleştirmesidir. Saf kil örneği setiltrimetil amonyum bromürle modifiye edildi. 50g saf kil örneği 25L saf su ile 30 dakika 60rpm hızla çalkalandı. Kil süspansiyonuna 160ppm CTAB eklendi. Karışım süzüldü ve 1saat 110 °C'de vakuum altında kurutuldu ve öğütüldü.

3.3.2 UF/ Kuşburnu Çekirdekleri Kompozitlerinin Hazırlanması

Üre – formaldehit polimerizasyon reaksiyonu için deneysel düzenek; mekanik karıştırıcı, üç boyunlu cam balon, termometre ve geri soğutucudan oluşur (şekil 3.1.). Üre/ formaldehitin ağırlıkça 3/3-0.5/0.5 arasında değişen oranlarda cam balona konularak bir süre 60- 70 °C de karıştırıldı. Daha sonra öğütülmüş kuşburnu çekirdeği ağırlıkça % 7.7 ile 83.3 arasında değişen miktarlarda ilave edildi. Çizelge 3.6'da görüldüğü gibi çeşitli oranlarda hazırlanan UF/ kuşburnu çekirdeği kompozitleri UF 2-UF11 olarak kodlandı.

Son aşamada karışıma 70 °C de bir kaç damla % 98 lik sülfirik asit eklendi, 6 ton / cm^2 basınçla peletlendi.



Şekil 3.1. Deneysel düzenek

3.3.3.UF/ kuşburnu çekirdekleri/ Organo Kil Kompozitleinin Hazırlanması

Üre/ formaldehit ağırlıkça 1/1 oranında sabit tutularak öğütülmüş kuşburnu çekirdeği ağırlıkça % 66,5-63,3 arasında değişen değerlerde ve hazırlanan organokil ise ağırlıkça %0,17-3,3 oranlarında hepsi beraber cam balona konularak bir süre 60- 70 °C de karıştırıldı. Çizelge 3.6'de görüldüğü gibi hazırlanan UF/ kuşburnu çekirdeği/organokil kompozitleri UF 13- 18 olarak kodlandı. Karışıma 70 °C de bir kaç damla % 98 lik sülfirik asit eklendi, 6 ton / cm² basınçla peletlendi.

Çizelge 3.5.

Örneklerin sentez şartları ve kodları.

UF kompozitler	U/F(Üre/formaldehit)	Kuşburnu çekirdeği (%)	Organo kil (%)
UF1	3/3	-	-
UF2	3/3	7.7	-
UF3	2.5/2.5	16.6	-
UF4	2.25/2.25	29.0	-
UF5	2.0/2.0	33.3	-
UF6	1.75/1.75	41.6	-
UF7	1.5/1.5	50.0	-
UF8	1.25/1.25	58.3	-
UF9	1.0/1.0	66.6	-
UF10	0.75/0.75	75.0	-
UF11	0.5/0.5	83.3	-
UF12	-	100.0	-
UF13	1/1	66.5	0.17
UF14	1/1	66.1	0.50
UF15	1/1	65.8	0.80
UF16	1/1	65.0	1.60
UF17	1/1	64.1	2.50
UF18	1/1	63.3	3.30

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Kompozitlerin Karakterizasyonu

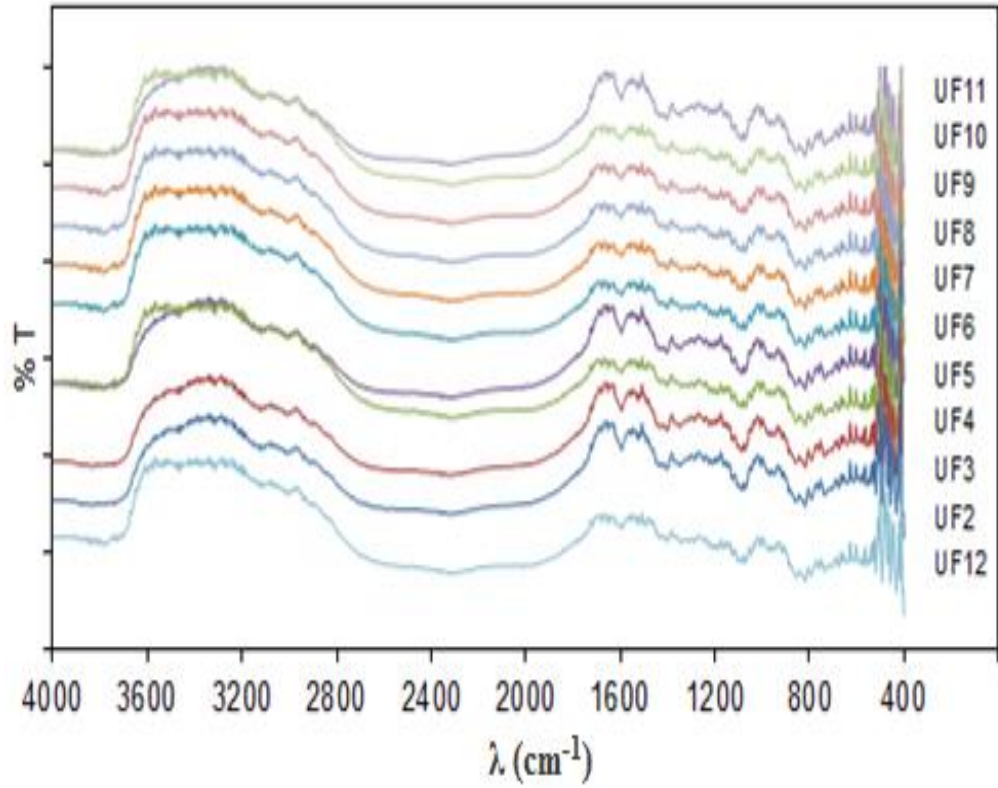
4.1.1. Kompozitlerin FTIR Analizi

Saf kuşburnu (UF12) ve UF/Kuşburnu çekirdeği kompozit örneklerin FTIR spektrumları alınmış ve Şekil 4.1’de verilmiştir.

4.1. Kompozitlerin Karakterizasyonu

4.1.1. Kompozitlerin FTIR Analizi

Saf kuşburnu (UF12) ve UF/Kuşburnu çekirdeği kompozit örneklerin FTIR spektrumları alınmış ve Şekil 4.1’de verilmiştir.



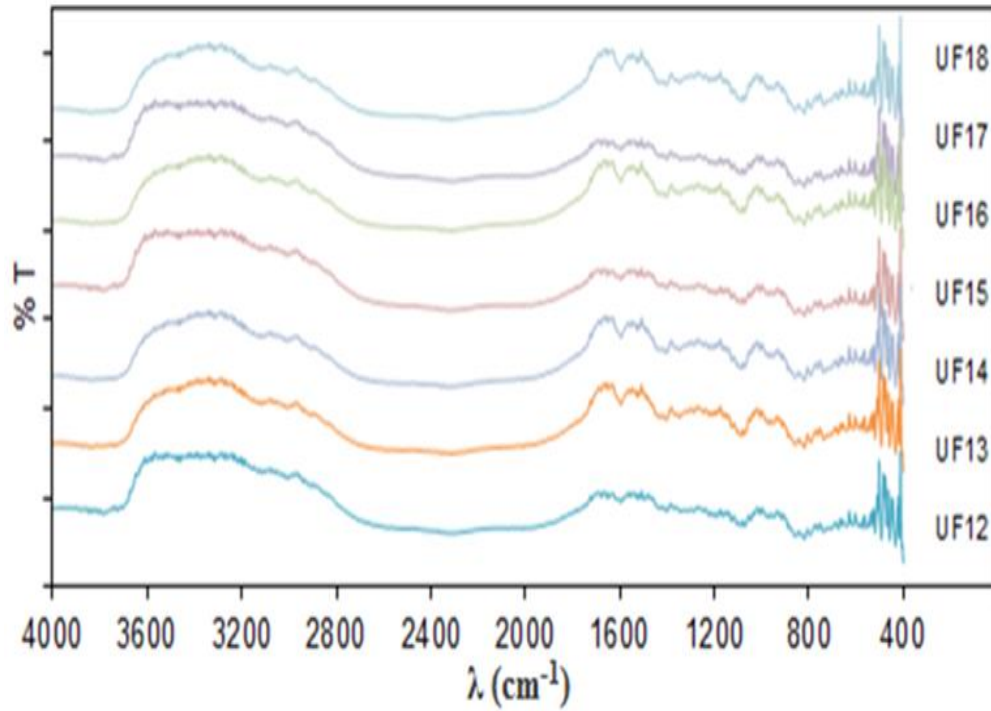
Şekil 4.1. Saf kuşburnu (UF12) ve UF/Kuşburnu çekirdeği kompozit örneklerin FTIR spektrumları.

3000-2965 cm^{-1} CH_2 'nin düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri bütün örnekler de aynı şiddette gözlenmektedir. Bu durum baskın olarak lineer polimer zincirlerini işaret etmektedir.

1650-1630 cm^{-1} amin grubunun UF2, UF3, UF5 ve UF11 kodlu örneklerde keskin N-H makaslama eğilme titreşimleri gözlenmekte , UF5 ve UF11 örnekleri dışında ki numuneler için bu titreşim bantları artan selülozik maddedeki hidroksi grubuyla amino gurubu arasındaki etkileşimlere atfedilebilir. Çok yüksek selülozik madde arasında ise yeniden şiddet artması gözlenmektedir.

3500 cm^{-1} ' de özellikle UF5 ve UF11 nolu kompozitlerde primer aminin N-H titreşimlerinin gözlenmediği yani bu kompozitler de metil köprülerinin kurulduğu ve daha kompakt bir yapının oluştuğu gözlenmektedir. 1150-1100 cm^{-1} aralığında gözlenen C- O eğilme ve gerilme titreşimleri ve yine bu aralıkta gözlenen (C-O-C) eter titreşimleri, saf reçinede polimer matriksi içerisinde daha küçük oligamerik yapılara ve

selülozik maddenin varlığına işaret etmektedir. 1540 cm^{-1} civarında görülen NH eğilme pikinin UF2, UF3, UF ve UF11 nolu kompozitler de ortaya çıkmadığı ve bu kompozitlerde metilen köprülerinin yaygın olarak oluştuğu anlaşılmaktadır. $909\text{-}666\text{ cm}^{-1}$ N-H dalgalanma titreşimlerinden kaynaklanan pikler saf kuşburnu ve diğer tüm kompozitlerde gözlenmektedir. $3000\text{-}2966\text{ cm}^{-1}$ CH_2 düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri bütün örneklerde yer almaktadır. Bu durum baskın olarak lineer polimer zincirlerini işaret etmektedir. $1150\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen C-O eğilme ve gerilme titreşimleri ve yine bu aralıkta gözlenen (C-O-C) eter titreşimleri saf reçinede polimer matriksi içerisinde daha küçük oligomerik yapılara ve selülozik maddenin varlığına işaret etmektedir. 1540 cm^{-1} civarındaki C-O eğilme pikinin UF2, UF3, UF5 ve UF11 nolu kompozitlerde ortaya çıkmadığı, bu kompozitlerden etilen köprülerinin yaygın olarak oluştuğunun işaretidir. $1150\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ bütün kompozit örneklerinde aynı karakterde metilen ve karbonil gurubuna komşu C – O eğilme ve gerilme titreşimleri gözlenmektedir.

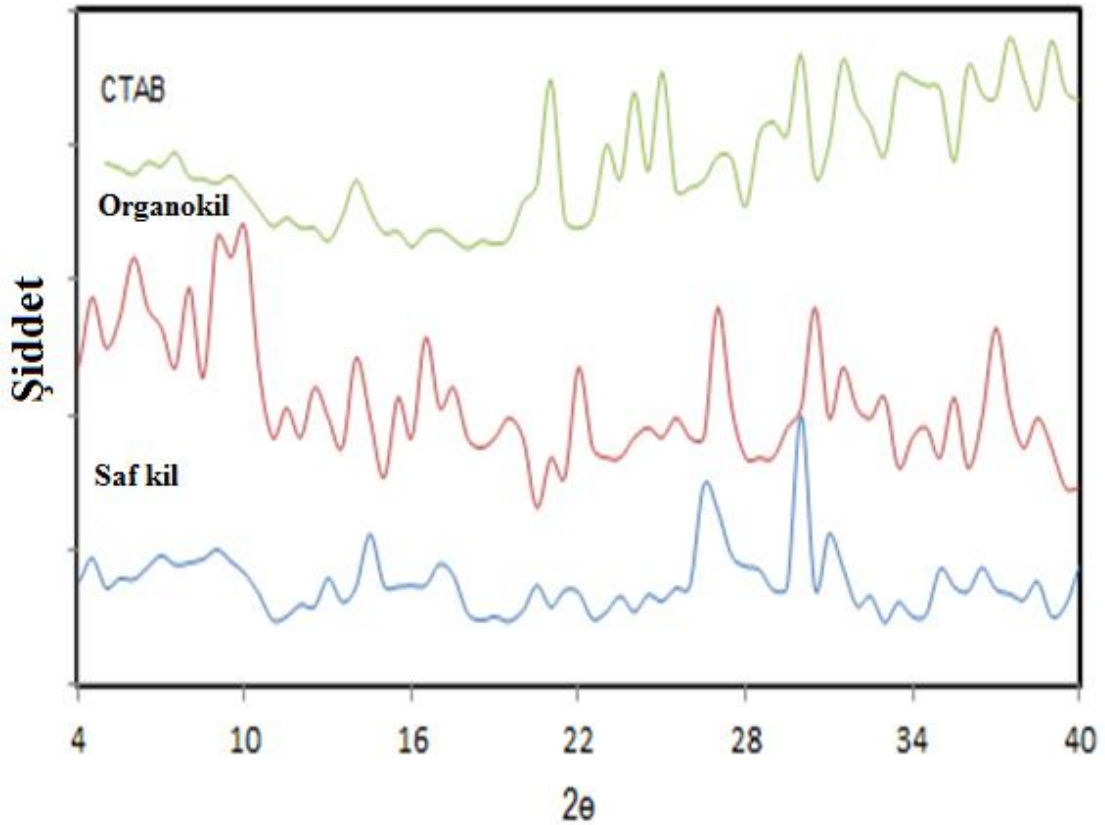


Şekil 4.2. UF12 ve UF/Kuşburnu çekirdeği/Organokil kompozit örneklerinin FTIR spektrumları.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, 1555cm^{-1} ‘de NH-bağ titreşimi UF13, UF14, UF16 ve UF18’de görüldü. 2965 cm^{-1} ‘de ortaya çıkan eterik CH_2 , CH_2OH ve N-CH_2 ’nin CH pikinin polimerizasyondan etkilenmediği sonucu çıkarılabilir. UF13, UF14 ve UF16 nolu kompozitlerde görülen bu pik trimetilol köprülerinin oluşumunu ve matriksi göstermektedir. UF15, UF17 ve UF18 kodlu kompozitlere ait pikler ise mono ve di metilol köprüleri üzerinden gerçekleşen polimerizasyonu göstermektedir (muhtemelen polimer ve selüloz arasındaki etkileşimleri de içermektedir).

4.1.2. Kil , organokil (OC), CTAB ve Kompozit Örneklerinin XRD Analizleri

Saf kil, organokil ve CTAB’ın XRD difraktogramları Şekil 4.3’de verilmiştir.

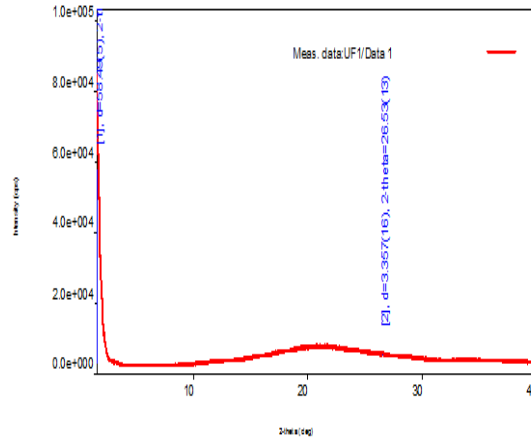


Şekil 4.3. Saf kil, Organokil ve CTAB’ın XRD difraktogramları.

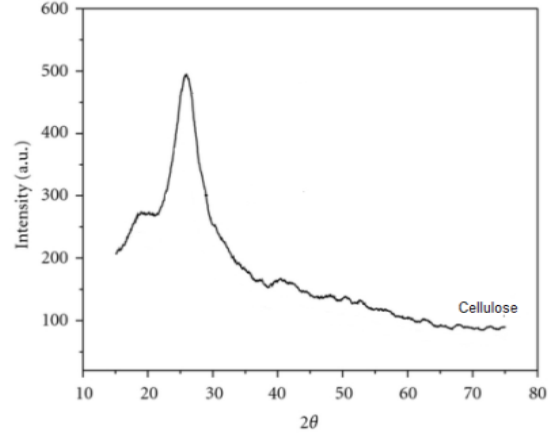
Şekil 4.3’ten organokile ait difraktogram CTAB’ın interlayer bölgeye girdiğini açıkça göstermektedir. Diğer yandan ham kilde 6° ile 8° aralığında gözlenen geniş smektit

pikinin organokilde sola doğru kaydığı görülmekte olup bu durum bazal mesafenin genişlediğinin açık işaretidir. Buna dayalı olarak CTAB interlayer bölgede interkale olduğu söylenebilir.

Saf UF(UF1) ve kuşburnu çekirdeğinin içeriğinde olan selülozun XRD difraktogramı Şekil 4.4(a) ve (b)'de sırasıyla verilmiştir.



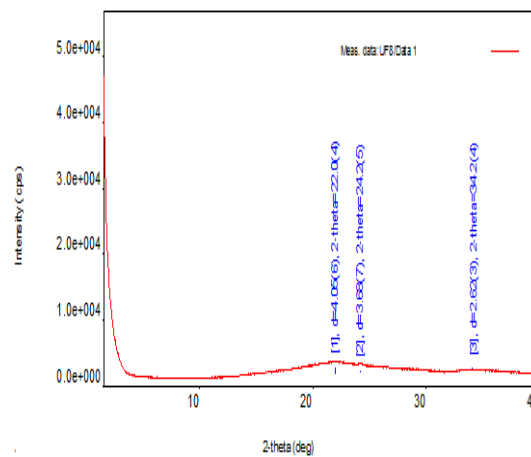
(a)



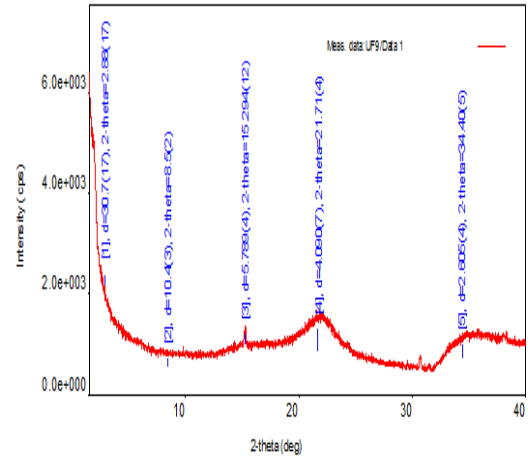
(b)

Şekil 4.4. UF1 ve selülozun XRD difraktogramları.

Şekil 4.4 (a)'dan UF1'in 15-22° derece aralığında kristal yapının olduğu anlaşılmaktadır.



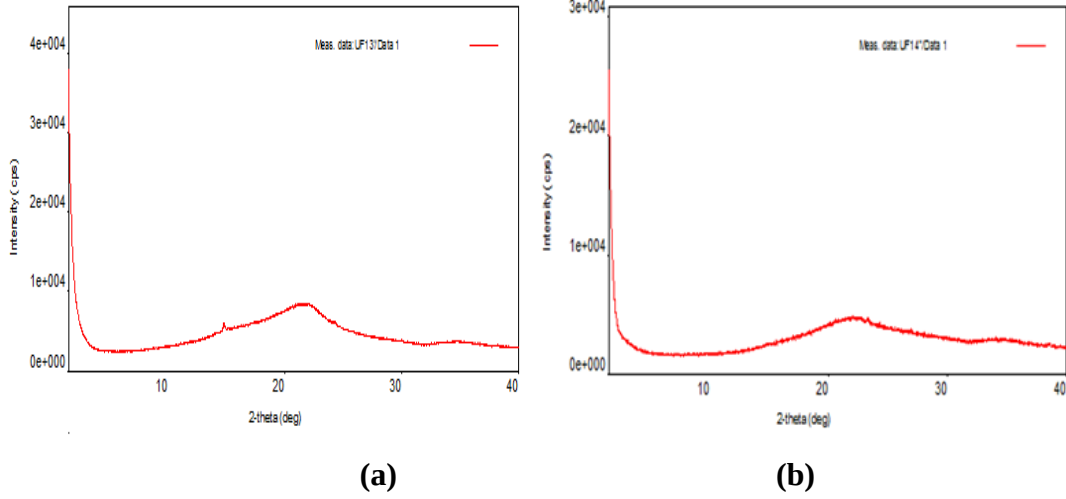
(a)



(b)

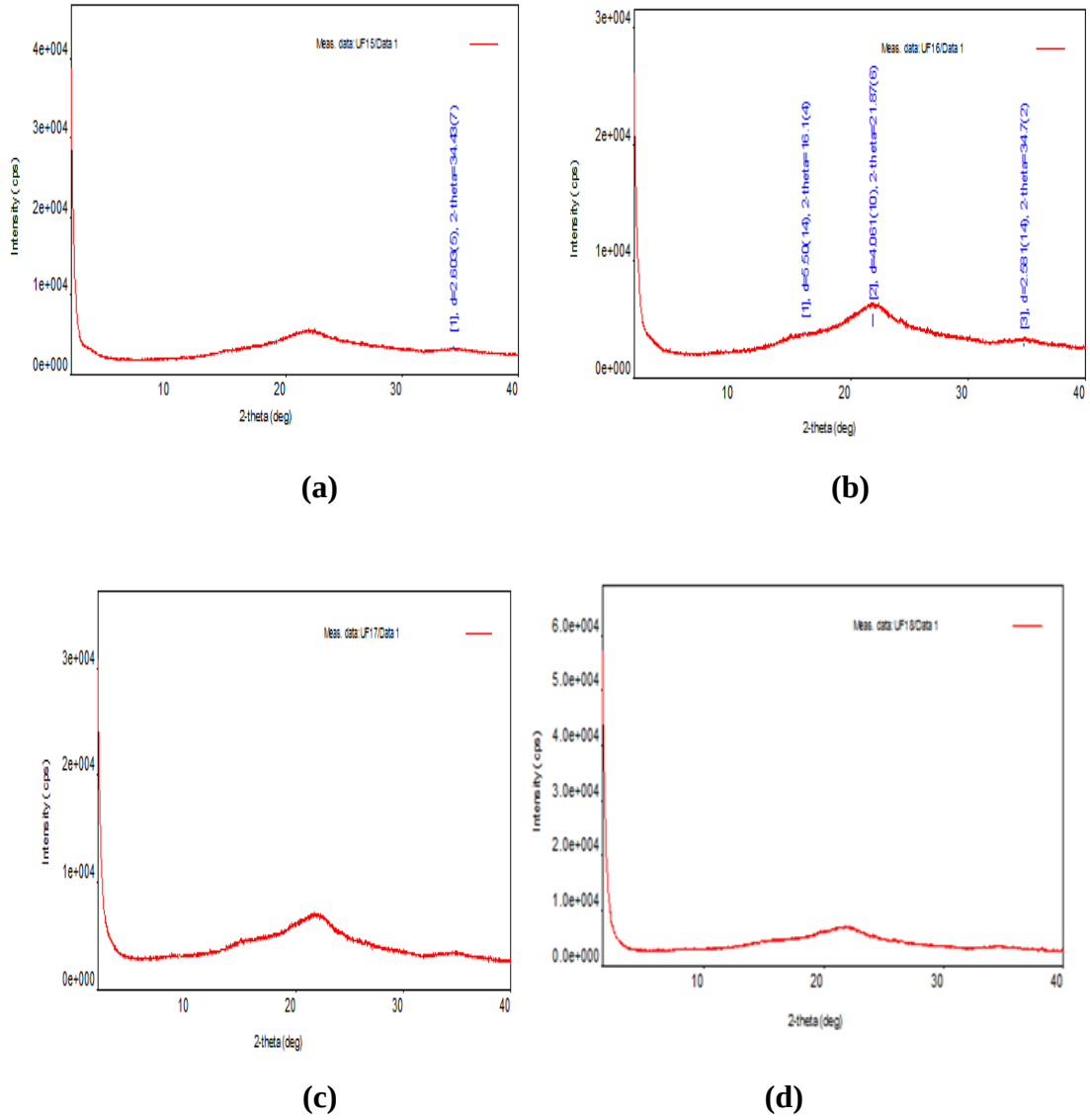
Şekil 4.5. UF8 ve UF9 kompozitlerinin XRD difraktogramları

Şekil 4.5’ den kuşburnu çekirdeği miktarı arttıkça ana polimer pikinin daha sarpladığı yani kuşburnu çekirdeği ilavesinin kristallenme de pozitif etki yaptığı görülmekte ve bu arada özellikle yüksek oranda farklı kristal yapıları ortaya çıktığı mono, di ve tri metilolüre türevlerinin oluşturduğu kristalin yapıları ortaya çıktığı söylenebilir.



Şekil 4.6. UF13 (a) ve UF14(b) ’in XRD difragtogramları

UF13 ve UF14’te 25° ve 39° derecede selülozik maddelere ait piklerin ortaya çıktığı 23° civarında UF piki ile selülozik maddenin pikinin çakıştığı diğer daha küçük piklerin selülozik maddeden kaynaklandığı organokilin ise tamamen eksfoliye olduğu söylenebilir. UF13 ve UF14’te artan ve kısmen azalan selülozik madde oranı ile hemen hemen paralel XRD difraktogramları ortaya çıkması beklenen bir sonuç olmuştur.



Şekil 4.7. UF15 (a), UF16(b), UF17(c) ve UF18(d)'in XRD difraktogramları.

UF15 nolu örnekte kil oranındaki daha fazla artma selülozik madde oranındaki kısmi azalma küçük piklerin kaybolmasının yanı sıra polimer pikinin de şiddetinin azalmasına yol açmıştır. Bu şiddet azalması muhtemelen selülozik maddenin kristal yapısındaki deformasyondan dolayı çakışması daha önceki örneklere ait difraktogramlardaki çakışma ihtimalini desteklemektedir. Bu örnekte selülozik madde ile polimerik matris arasında bağların kurulması ihtimali akla gelmektedir. Çünkü böylelikle selülozik zincirler kristal formu oluşturacak bir konformasyonu bulamamışlardır. Yani tersiyer

etkileşimler kil ve polimer zincirleri ile selülozik maddenin -OH grupları arasındaki etkileşimlerden dolayı engellenmiştir.

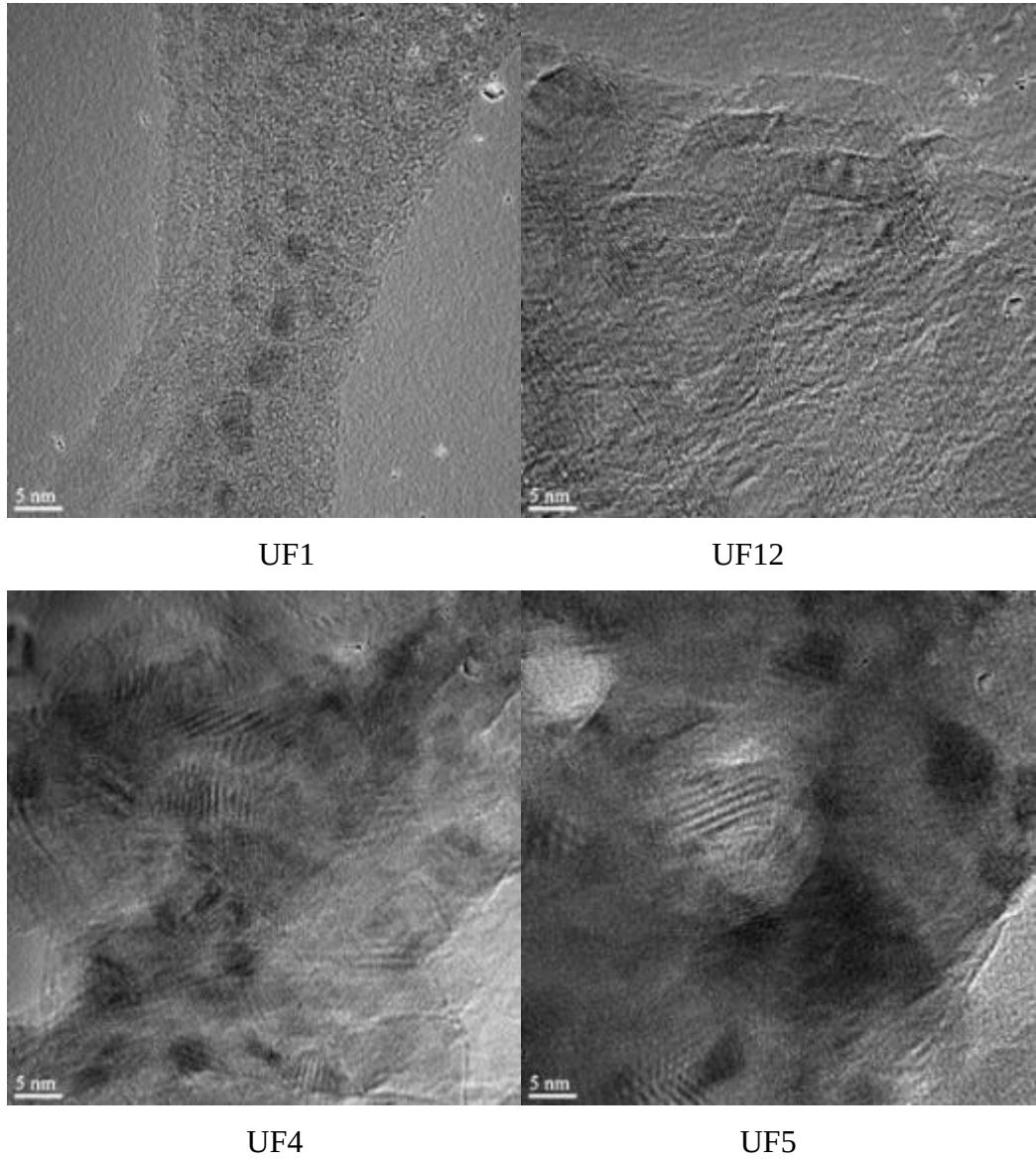
UF16 ve UF17 nolu örneklerde kil oranının daha fazla artması nispeten daha düşük selülozik madde varlığında bu kompozitlerde polimer piki belirginleşmeye başladığı bu örneklerle ait difraktogramlardan görülmektedir. Buna göre kilin artan miktarının polimer kristalizasyonuna nispeten pozitif etki yaptığı kristali oluşumunun özellikle mono metilol türevi baskın olacak şekilde ortaya çıktığı söylenebilir.

UF18 nolu kompozitte aşırı kil ilavesinin muhtemelen polimerik matrikste (azalan selülozik madde miktarı ile paralel bir şekilde) kristalizasyonun engellenmeye başladığı ve özellikle çapraz bağlanmaların azaldığı söylenebilir.

Şekil 4.7’de artan organokil ilavesi ve kısmen azalan kuşburnu çekirdeği miktarına paralel olarak UF kristalinin oluşumunun özellikle mono metilol türevi baskın olacak şekilde ortaya çıktığı ancak daha yüksek kil oranlarında kil-kuşburnu çekirdeği etkileşiminin bir sonucu olarak UF’nin kristalizasyon eğiliminin nispeten azaldığı söylenebilir.

4.1.3. UF1, UF12, OC ve Kompozit Örneklerinin HRTEM Analizleri

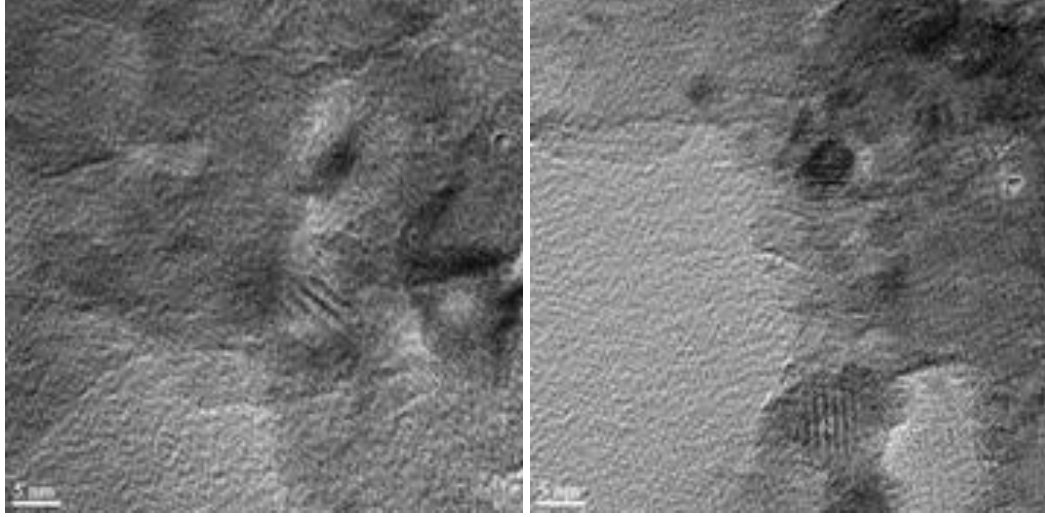
UF1 ve UF12 ‘nin kuşburnu çekirdeği takviyeli ve hem kuşburnu çekirdeği hem de organokil ilaveli kompozit örneklerinin HRTEM görüntüleri şekil 4.8, 4.9, 4.10’da verilerek karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.8. UF1, UF12, UF4 ve UF5 örneklerinin HRTEM görüntüleri.

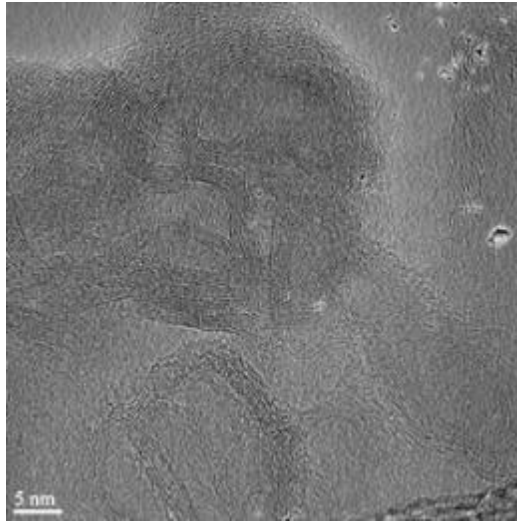
Şekil 4. 8’den görüldüğü gibi lifli materyal reçine matriksin de tamamen dağılmıştır. UF4 kompozitin de kuşburnu çekirdeğinin miktarında ki artışla, polimer zincirleri ve

lifler arasında ki etkileşimlerin yayıldığı sınırlı tabakalı yapılar ortaya çıkmıştır. Bu yapılar UF5’de daha homojen bir şekilde meydana gelmiştir.



UF7

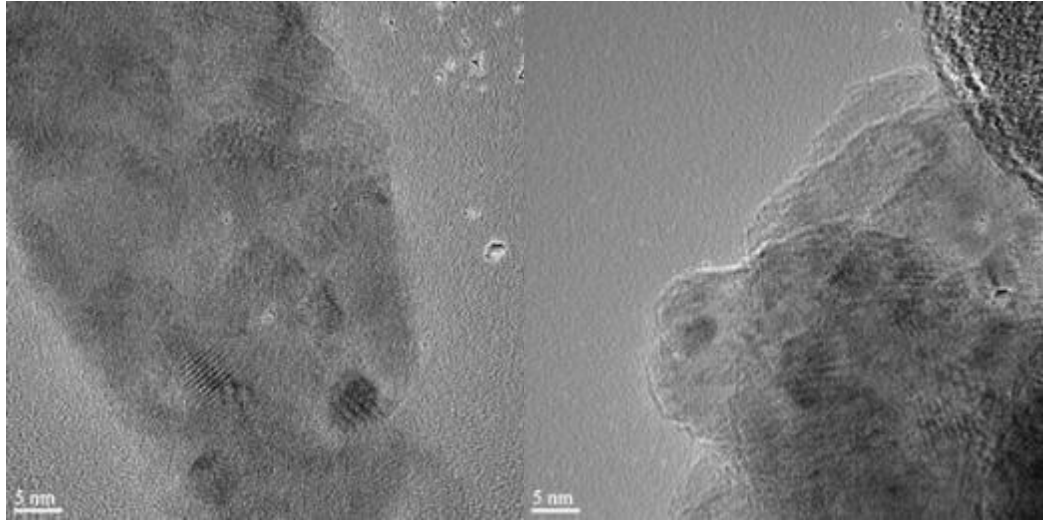
UF8



UF9

Şekil 4. 9. UF7, UF8, UF9 kompozit örneklerinin HRTEM görüntüleri.

Şekil 4. 9’den görülen kompozit görüntülerinde selülozik materyal ve reçine matriksi arasında çapraz bağlı ve paralel etkileşimler ortaya çıkmıştır.



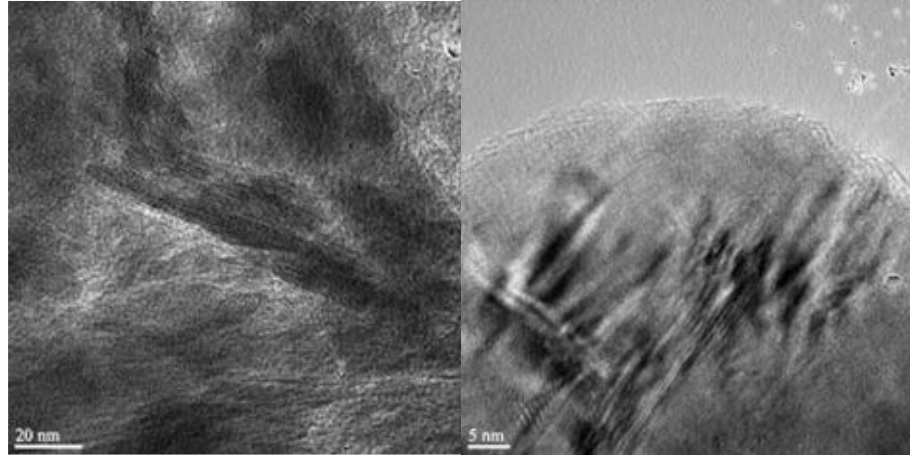
UF10

UF11

Şekil 4.10. UF10 ve UF11 kompozit örneklerinin HRTEM görüntüleri.

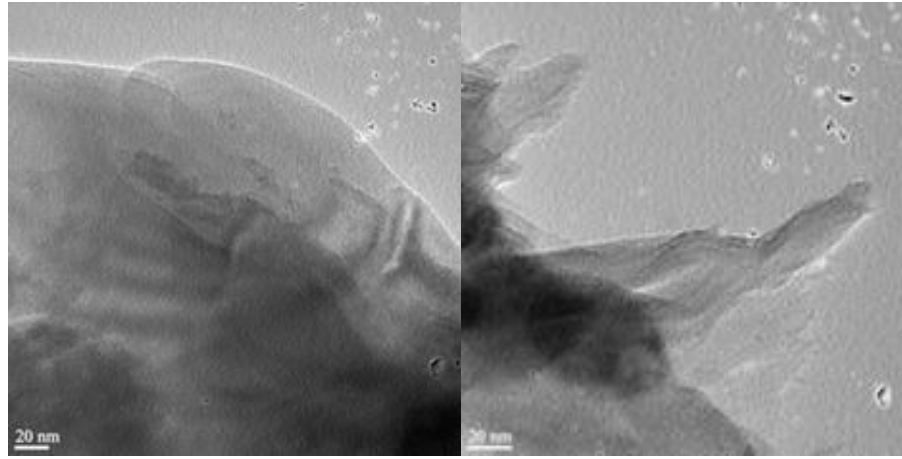
UF10 ve UF11 kompozit örneklerinin HRTEM görüntülerinden anlaşılabacağı üzere, lifli materyal reçine matriksinde tıpkı mikro kristal ya da polimer zincirinin etrafına sıralı şekilde bloklanmış gibi dağılmıştır. Bu HRTEM görüntülerinde, kuşburnu çekirdeğinin miktarının artmasıyla selülozik lifler matrikste tamamen dağılmıştır. Yüksek çekirdek içeriğinde ise selüloz yapısı açıkça görülmektedir.

Organokil (OC) ve UF/kuşburnu çekirdeği/organokil kompozit örneklerinin HRTEM görüntüleri şekil 4.11 ' de verilmiştir.



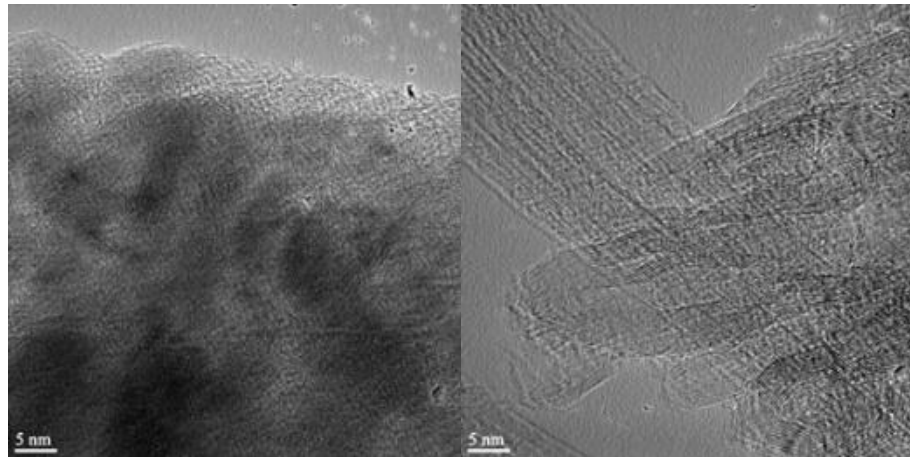
OC

UF13



UF14

UF15



UF16

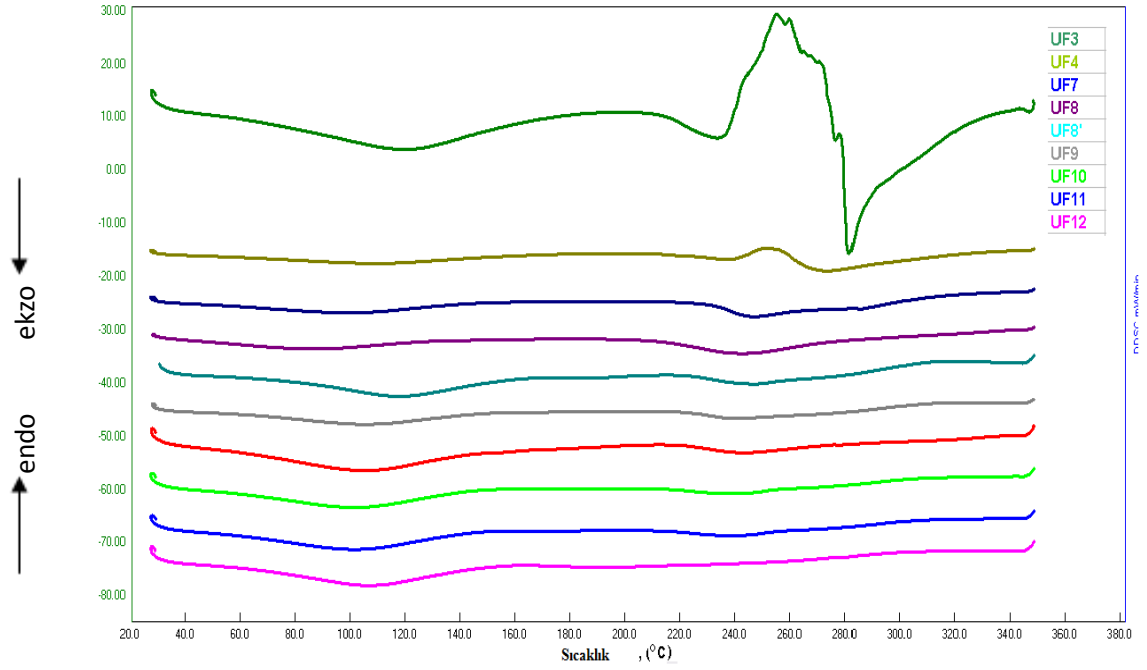
UF17

Şekil 4.11. Organokil (OC) ve UF/kuşburnu çekirdeği/organokil kompozit örneklerinin HRTEM görüntüleri.

Şekil 4.11'den görüldüğü gibi, lifli materyal ve polimer zincirleri arasındaki etkileşimler oldukça homojen olup kil tabakaları tamamen eksfoliye olmuştur.

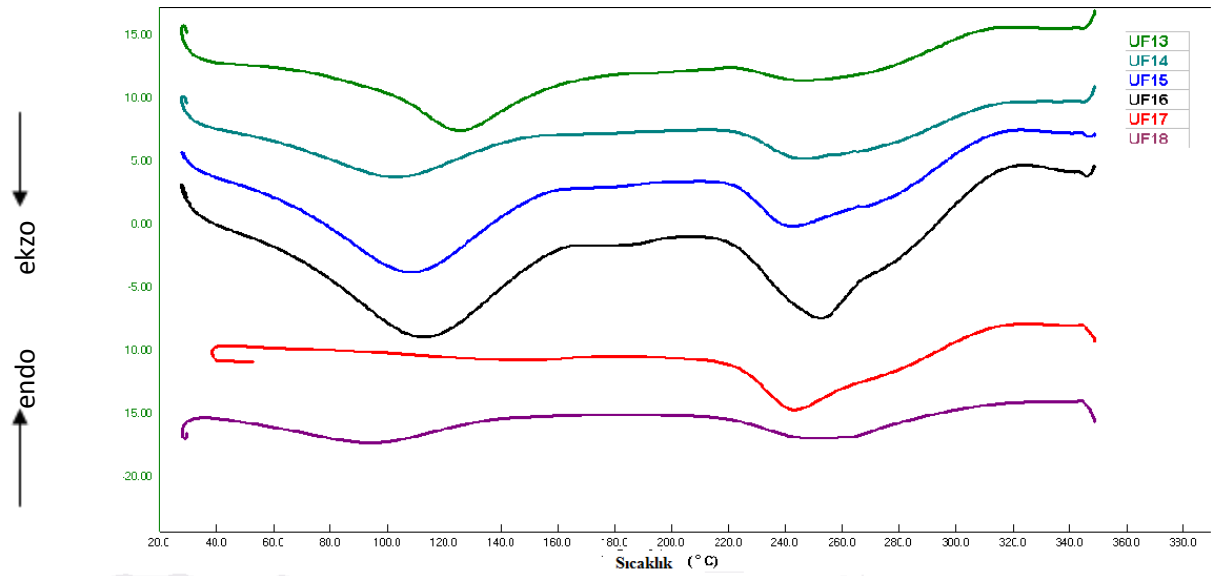
DSC Analizleri

Örneklerin DSC analizlerinde, iki baskın reaksiyonun (ilki üre ve formaldehit arasındaki katılma reaksiyonu, ikincisi ise metilolüre grupları arasındaki kondenzasyon reaksiyonu) ürünlerinin davranışı dikkate alınmıştır. Şekil 4.12, yalnızca kuşburnu çekirdeklerinden hazırlanan örneği (UF12) ve üre-formaldehit ve kuşburnu çekirdeği içeren kompozitlerin DSC diyagramlarını göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi artan selülozik madde miktarıyla polimerizasyon ve kristal oluşumu ihtimali azalmakta ,ancak UF3,UF4, UF7ve UF8 kodlu düşük oranda kuşburnu çekirdeği içeren örneklerde 240°C civarında erime piki ortaya çıkmaktadır. Bu kondenzasyon reaksiyonunun tamamlandığını ve çapraz bağlanma eğiliminin (Poljansek,2005) UF3'de ilk pik üre-formaldehit doğrusal polimer zincirinin oluştuğunu göstermektedir. Metilolüre grupları arasındaki kondenzasyon reaksiyonunu gösteren ikinci pik ise belirgin iken diğer kompozitlerde kuşburnu çekirdeğinin miktarı arttıkça düşük sıcaklığa kaydığı ve neredeyse görülmemeye başladığı diyagramından anlaşılmaktadır. UF3'den sonra kuşburnu çekirdeğinin miktarındaki artış yani yapısında bulunan selülozun artması ve numune hazırlarken preslemenin reaksiyonu hızlandırıcı etkisi (Papadopoulou ve Chrissafis, 2011) piklerin daha düşük sıcaklığa kayması ve görülmemesinin nedeni olabilir. Bu sonuçlar kompozitlerin FTIR sonuçlarıyla da uyumludur. FTIR sonuçlarında, kuşburnu çekirdeği miktarı arttıkça selülozik maddenin -OH grubuyla amino grubu arasındaki etkileşimi engellenmesi pik şiddetini azaltmış, bu durum HRTEM analizinde kuşburnu çekirdeğinin miktarının artması selülozik liflerin matriste tamamen dağıldığından ve yüksek çekirdek içeriğinde ise selülozik yapı açıkça görülebilmektedir.



Şekil 4.12. UF12 ve UF kompozitlerine ait DSC diyagramları.

Şekil 4.13'de organokil hem de kuşburnu çekirdeği içeren UF kompozitlerinin DSC diyagramları görülmektedir.



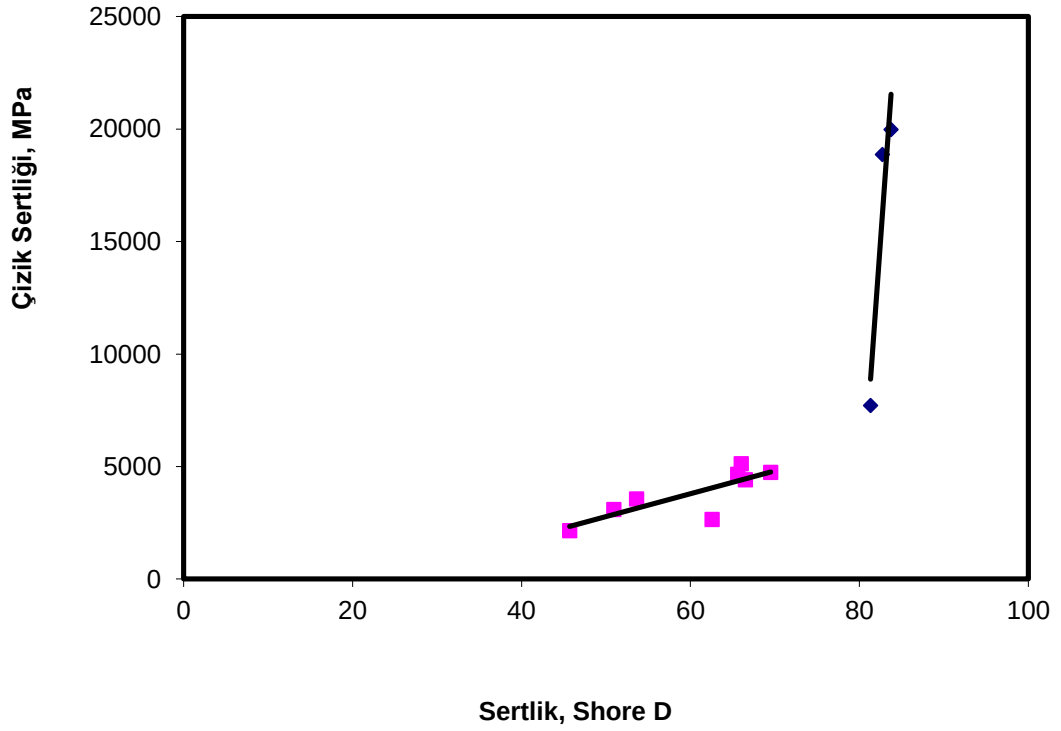
Şekil 4.13. UF13-UF18 kompozitlerinin DSC diyagramları.

UF reçinesine kuşburnu çekirdeğinin ve organokilin eklenmesiyle elde edilen kompozitlerin Şekil 4.13’de ki diyagramlarında görülen iki endotermik pikin ilki muhtemelen lineer kristal yapıya ait ikincisi de çapraz bağlı yapılara ait erime pikleridir. Birinci erime piki UF13, UF14, UF15, UF16 kompozitlerinde belirgin, UF17’de tamamen ortadan kalkmış iken UF18’de ise daha düşük sıcaklığa kaymıştır. İkinci pik ise çapraz bağ oluşumunu göstermektedir. İkinci pikin baskın olduğu UF16 kodlu kompozitte yoğun çapraz bağlanmalar olduğunu, UF15 ve UF17 kompozitlerde ise erime pikinin daha düşük sıcaklığa kaydığı açıkça görülmektedir. Bu durum kristal yapının bozulduğunu göstermekte ayrıca bahsedilen kompozitlerin XRD analizinde selülozik yapı ile polimerik matris arasında bağlanmaların olması ihtimalinden yola çıkarak, bunun selülozik zincirlerin kristal formu oluşturacak bir konformasyon bulamadıkları sonucuna yol açtığı söylenebilir. Cai ve arkadaşları sindiyotaktik 1,2 polibütadien/ organokil kompozitin termal kararlılığı, kristalizasyon, yapı ve yüzey morfolojisini incelemişler ve DSC sonuçlarında erime pikinin daha düşük sıcaklığa kaymasını daha zayıf ve daha az mükemmel kristal oluşumuna atfetmişlerdir. UF18’in erime piki ise kristal piki gibi neredeyse görülmemektedir. Buna göre organokil miktarının artması ile çapraz bağlanmaların azaldığı ve kristalizasyonun sterik olarak engellenlendiği düşünülebilir.

4.1.4. Kompozit Örneklerinin Mekanik Analizleri

Hazırlanan kompozitlerin sertlik (Shore D) ve çizik sertliği arasındaki ilişki Şekil 4.14’de gösterilmiştir.

UF11 ve UF4 dışında organokil içermeyen ve organokilin en az miktarını içeren UF13 örneklerde, kompozitlerin sertlik ve çizik sertliği değerleri selülozik materyal miktarının artmasıyla benzer bir eğilim sergilemişlerdir. Diğer taraftan, UF11 ve UF4 kompozitleri ve orta miktarda kil içeren UF15 kompoziti hem sertlik hem de çizik sertliği değerlerinde keskin bir artış sergilemişlerdir. Bu nedenle, polimerizasyon sırasında selülozik materyalin varlığı polimer zincirlerinin oluşumuna olumsuz bir etki yapmadığını söylenebilir.



Şekil 4.14. Hazırlanan kompozitlerin sertlik ve çizik sertliği arasındaki ilişki.

Dahası hem organokilsiz hemde organokilli örneklerde (UF4,UF11), selülozik materyal ve polimer zincirleri arasındaki etkileşimin etkisinin ortaya çıkması yüksek kararlı davranış gösterebilir. Bu etkileşimler polimer zincirinin çapraz bağlanmasına sebep olabilir ve bu durum daha kompakt bir matriks oluştuğunu açıklar. UF15 kompoziti de aynı davranışı sergiler çünkü polimer zincirlerin oluşumunda organo kil tabakaları olumlu rol oynamıştır.

BEŞİNCİ BÖLÜM

5. SONUÇLAR

- Üre-formaldehit kompozitleri yalnızca kuşburnu çekirdeği ile değil (UF1-UF11) aynı zamanda organokil eklenerek de (UF13-UF17) in-situ polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır.
- FT-IR sonuçlarına göre; pik yoğunlukları yüksek selülozik materyal oranıyla artmıştır. Bu yüzden metilen köprüleri kurulmuş ve bu kompozitler de daha kompakt bir yapı oluşmuştur. Saf reçine matriksin de selülozik materyalin varlığı ve daha küçük oligomerik yapılar oluşmuştur. Artan organokil miktarı selüloz ve polimer arasında ki etkileşimler daha yüksektir ve trimetilol köprüleri ve matrikslerde katkı da bulunmuştur.
- XRD sonuçları CTAB'ın tabakalar arası bölgeye girdiğini göstermiştir. Diğer taraftan saf kil geniş bir simektit piki göstermiştir. Bu durum bazal mesafenin arttığının açık bir göstergesi olmuştur. CTAB tabakalar arası bölgede interkale olmuştur. Kuşburnu çekirdeği eklendiğinde kristalizasyon üzerine pozitif bir etkiye sebep olmuştur ve özellikle bu çekirdeklerin yüksek oranında; mono, di, tri metilol üre türevleri gibi farklı kristalin yapılar oluşmuştur. Ayrıca reçineye (U/F =1.0) organokil eklendiğinde kristal yapı kırılıp, elde edilen kompozitte eksfoliye ve interkale yapılar oluşmuştur. Organokilin eklenmesiyle, selülozun kristal yapı deformasyonu sinyal yoğunluğundaki azalmadan anlaşılmıştır. UF16 ve UF17 kompozitlerinin XRD difraktogramlarına göre; polimer piki açıkça görülmektedir. Organokil miktarının artması kristalizasyon üzerine pozitif bir etki yaptığı gözlenmiştir. Kristal oluşumunda özellikle mono metilol türevlerinin baskın bir şekilde ortaya çıktığı söylenebilir. Organokilin fazlasının polimer matrikse eklenmesi (selüloz miktarındaki azalma ile) kristalizasyonu engellemeye başladığı özellikle çapraz bağlanmayı azalttığı söylenebilir.

- HRTEM görüntüleri selülozun matriks yapısına girdiğini göstermiştir. Kuşburnu çekirdeğinin miktarındaki artış ile tabakalı, lifli yapıların lokalizasyonu polimer ve selüloz arasındaki etkileşimi yansıtmaktadır. Selülozik materyal ve reçine matriksi arasındaki etkileşimler belirginleşmiş ve düşük U/F oranında yapının homojenliği artmıştır. Kuşburnu çekirdeği miktarının artması ile yüksek reçine içeriğine sahip olan örnek de mikro-kristal dağılımlar farklılaşmaya başladı. Bu çekirdeklerin yüksek oranlarında, selülozun tamamen dağıldığı görülmüştür.
- Organokilin azalan miktarı ile kompozit örneklerinin sertlik (Shore D) ve çizik sertliği değerleri selülozik materyalin miktarında ki artışla benzer bir eğilim göstermiştir. Diğer taraftan orta seviyede organokil içeren kompozitler hem sertlik değerlerinde hem de çizik sertliği değerlerinde keskin bir artış gözlenmiştir. Bu yüzden selülozik materyalin varlığı polimerizasyon sırasında polimerik zincirlerin oluşumunda olumsuz bir etki yaratmamıştır.

KAYNAKÇA

- Abdallah, W. (2010). Preparation and Characterization Of Thermally Stable Organoclays and Their Use İn Polymer Based Nanocomposites. A Thesis Submitted To The Graduate School Of Natural and Applied Sciences Of Middle East Technical University
- Ahamad, T. and Alshehri, S.M. (2013). Thermal degradation and evolved gas analysis: A polymeric blend of urea formaldehyde (UF) and epoxy (DGEBA) resin. Arabian Journal of Chemistry in-press
- Arslan, M. B. (2008). Orman ve Tarımsal Atıklardan Üretilen Kompozit Levhalarda Yüzey Kimyasal Özelliklerinin Araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi).Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Akçay, D. (2006). Poli(Metil Metakrilat)/Bentonit Nanokompozitin Kütle Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aksakal, F. (2008). CTAB'ın Kıl/Su Ara Yüzeyine Monomerik ve Miseler Adsorpsiyonu, (Yüksek lisans tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Akyüz, K. C. , Nemli, G. , Baharoğlu, M., Zekovic, 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 & Adhesives 30 (2010) 166–169.
- Altuntaş, E., Ertas, M., Karaoğlu, E., Alma, M. H., Şamil, A., Acemioğlu, B. (2012). Borlu Fenol Formaldehit-Reçinesi, KSÜ Mühendislik Bil. Der., Özel Sayı, Kahramanmaraş.
- Aran, A. (2008). Mal 201-Malzeme Bilgisi, İTÜ Makine Fakültesi, İstanbul.
- Ay, B. (2007). Organik Polimerler ve Kullanım Alanları (Bitirme Tezi). Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Aydın, İ. (2004). Activation of wood surfaces for glue bonds by mechanical pre-treatment and its effects on some properties of veneer surfaces and plywood panels. Applied Surface Science 233 (2004) 268–274.
- Bal, A., Güçlü, G., Acar, I., İyim, T.B. (2010). Effects of urea formaldehyde resin to film properties of alkyd–melamine formaldehyde resins containing organo clay. Progress in Organic Coatings 68 (2010) 363–365
- Balcı, O. M. (2007). Fenolik Esaslı Nanokompozitlerin Üretimi,Uygulamaları ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bayram, Y. (2011). In-Situ Polimerizasyon İle Yağ Bazlı Polimer–Organokil Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu.(Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Baysal, G. (2010). İyonik Sıvılarla Modifiye Edilmiş Montmorillonit ile Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması. Dicle Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Bektaş, İ., Güler, C., Kalaycıoğlu, H. (2002). ‘‘Ayçiçeği Saplarından Üre Formaldehit Tutkalı ile Yonga Üretimi’’, *K.T.Ü. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(2): 49-54
- Boran, S.(2010). Orta Yoğunlukta Lif Levha (mdf) Üretiminde Kullanılan üre-formaldehit Tutkalına Farklı Kimyasal Maddeler İlave Edilerek Serbest Formaldehit İçeriğinin Azaltılması. Fen Bilimleri Enstitüsü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Cai, J., Yu, Q., Han, Y., Zhang, X., Jiang, L., (2007). Thermal stability, crystallization, structure and morphologofsyndiotactic 1,2 polybutadiene / organoclay nanocomposite. *European Polymer Journal* 43 (2007) 2866–2881
- 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 (Yüksek Lisans Tezi). Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Dunky, M. (1998). Urea-formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 18 (1998) 95 -107
- Durmuş, A. (2006). Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması, (Doktora Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gao, F. (2004). Clay/ Polymer Composites: The Story, *Materials Today*, 7/11, p 50-55. Nottingham, UK.
- Girods, P., Rogaume, Y., Dufour, A., Rogaume, C., Zoulalian A. (2008) . Low-Temperature pyrolysis of wood waste containing urea–formaldehyde resin. *Renewable Energy* 33 648–654
- Großmann, J. (2004). New Generation of Nanocomposites for Thermoplastic Polymer Sunum. Süd-Chemie AG Moosburg, Almanya.
- Gürü, M., Tekeli, S., Bilici, İ. (2006). Manufacturing of urea–formaldehyde-based Composite particleboard from almond shell. *Materials and Design* 27 (2006) 1148–1151
- Hüner, Ü. (2008). Plastik Esaslı Kompozit Malzemelerin Sıcak Birleştirme İşlemlerinin İncelenmesi. (Yüksek lisans tezi) Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- İşçi, S. (2007). Kil/PVA ve Organokil/PVA Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Jiang, X., Li, C., Chi, Y., Yan, J. (2010). TG-FTIR study on urea-formaldehyde resin Residue during pyrolysis and combustion. *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 205–210
- 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.

- Karagöz, T. (2009). Poliolefin-Kil Nanokompozitler İçin Modifiye Organo Killerin Sentez ve Karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kasırga, Y. (2011). Kitosan/Montmorillonite Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi) Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Kibblewhite, R.P., N.S. Thompson. (1973). The ultrastructure of the middle lamella region in resin canal tissue isolated from slash pine holocellulose. Wood Sci. And Tech. 7: 112
- Kimya Sanal, 2013. www.kimyasanal.net/konugoster. 18.07.2013
- Koçan, N. (2010). Peyzaj Planlama ve Tasarım Çalışmalarında Kuşburnu (*Rosa canina* L.) Bitkisinin Değerlendirilmesi. *HR.Ü.Z.F.Dergisi*, 2010,14(4): 33-37
- Kurtuluş, M. (2010) . Lignoselülozik Materyallerden Termokatalitik İşlemle SudaÇözündürülen Polisakkaritlerin Moleküler Yapılarının İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi) Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Meslekî eğitim ve öğretim sisteminin güçlendirilmesi projesi. (2008). Kimya teknolojisi, polimer sentezi 1 , Ankara.
- Metin, N. (2010). Akrilik Asitli Poliester Reçinesi Üzerine Sulu Çözeltilerden u(vı) İyonlarının Adsorpsiyonu (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Nemli, G. , Kırıcı, H., Serdar, B., Ay, N. (2003). Suitability of kiwi (*Actinidia sinensis* Planch).prunings for particleboard manufacturing. *Industrial Crops and Products* 17 39_ 46
- Oral, İ. (2011). Çeşitli Polifonksiyonel Gruplu Modifiye Polistirenler ile Epoksi Reçinelerin Sentezi ve Bunlardaki Ultrases Hızlarının Ölçülmesi (Doktora Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Önal, A. ve Oruç, Ş. (2012). Kuşburnu(*Rosa canina*) meyvelerinden elde edilen ekstrakt ile pamuklu ve yünlü kumaşların boyanma özelliklerinin incelenmesi. *Gaziosmanpaşa Journal of Scientific Research* 1 21-26
- Özen, R., Kalaycıoğlu, H., Güler, C. (2001). ‘‘Pamuk Saplarından Üretilen Yonga Levhaların Bazı Teknolojik Özellikleri’’, *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4: 89-99 .
- 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 & Adhesives* 31 (2011) 524–529
- Papadopoulou, E., Chrissafis, K., Thermal study of phenol–formaldehyde resin modified with cashew nut shell liquid.*Thermochimica Acta* 512 (2011) 105–109
- Pavlidou, S., Papaspyrides, C. (2008). A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 33, 1119-1198.
- Pilato, L. (2010). Phenolic Resins: A Century Of Progress, Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 41-44

- Poljanšek, I. and Krajnc, M. (2005). Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins by In Line FT-IR Spectroscopy . *Acta Chim. Slov.* , 52, 238–244
- 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 , 1257–1263.
- Ray, S. S. and Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review From preparation to processing. *Progress Polymer Science* 28, 1539–1641.
- Rhoades, J.D., 1982. Cation exchange capacity. *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties*, 2nd ed., Ed: A.L. Page. Soil Science Society of America Inc., Madison, Wisconsin, 149–157.
- Roumeli, E., Papadopoulou, E., Pavlidou, E., Vourlias, G. , Bikiaris, D., Paraskevopoulos, K.M., Chrissafis, K. (2012). Synthesis, characterization and thermal analysis of urea–formaldehyde/nanoSiO₂ resins .*Thermochimica Acta* 527 (2012) 33– 39
- Saçak, M. (2004). Giriş. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara,2-3.
- Sarıkaya, Y. (2003). *Fizikokimya*. Gazi Kitabevi.
- Sinha, S.K., Song, T., Wan X.and Tong, Y. (2009). *Scratch and Normal Hardness Characteristics of Polyamide 6/Nano-Clay Composite* .*Wear*, 266 pages 814-821
- Şahin, M. (2006). Antep Fıstığı Kabuklarından Polimer Kompozit Malzeme Üretimi ve Özelliklerinin Geliştirilmesi. (Yüksek Lisans Tezi) Gazi Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Şen, F., Palancıoğlu, H., Aldaş, K. (2010). *Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları*. Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi Cilt: 7, No: 1, 2010 (111-118)
- Tekin, V. O. (2007). Eş-anlı polimerizasyon ile kil modifikasyonu (Yüksek lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tektaş, O. (2011). Çitosan/kil Kompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Cu(II) Adsorpsiyonunda Kullanımı. (Yüksek lisans Tezi). Dicle Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- TS-EN 309, 1999. Ahşap yonga levhalar tarif ve sınıflandırma, TSE, Ankara.
- TÜBİTAK-BİDEB.(2010). *Kimya Lisans Öğrencileri Kimyagerlik,Kimya öğretmenliği, Kimya mühendisliği Araştırma Projesi Eğitimi Çalıştayı*. http://maycalistaylari.comu.edu.tr/calistaykimya/sunumlar/projeraporlari//grup_recine_proje_raporu.pdf adresinden 8 temmuz 2013 tarihinde alınmıştır.
- Vatangül, E. (2008). Kompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi ve Ansys 10 Programı İle Isıl Gerilme Analizi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Yalçinkaya, E. (2008). Nano-Kil Polimer Kompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu (Yüksek lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Yıldızhan, H. (2008). Polimer Matriksli Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. (Yüksek lisans Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Yörük, B. E. (2006). Siirt Yöresinde Yetişen Kuşburnuların (*Rosa spp.*) Meyve Özelliklerinin Tanımlanması. (Yüksek lisans tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Yuan, L., Liang, G.Z., Xie, J.Q., Guo, J., Li, L. (2006). Thermal stability of Microencapsulated epoxy resins with poly(ureaformaldehyde). Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 2300e2306
- Williams, L. L. (1998). Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Copyright John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved,(Vol 1), 340-367

ÖZGEÇMİŞ

Erzurum’da 1983 yılında doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı.2003 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümü’nden 2007 yılında mezun oldu.

2008’de başlayıp halen devam eden Milli Eğitim Bakanlığına bağlı ilkokullarda Fen ve Teknoloji öğretmenliği yapıyor. 2008 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Eğitimi Anabilim Dalı’nda başladığı Yüksek Lisans öğrenimini devam etmektedir.