

**YAĞ ASİTLERİYLE İŞLEVSELLEŞTİRİLMİŞ  
BÖHMİT VE ALÜMİNA PARÇACIKLARIN  
ALKİT REÇİNELERİN ÇİZİLME DİRENCİ ÜZERİNE ETKİSİ**

**EFFECT OF BOEHMITE AND ALUMINA PARTICLES  
FUNCTIONALIZED WITH FATTY ACIDS ON  
THE SCRATCH RESISTANCE OF ALKYD RESINS**

**İDİL ÖĞRETİM**

Doç.Dr. Bora MAVİŞ

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

MAKİNE Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

**2013**



**YAĞ ASİTLERİYLE İŞLEVSELLEŞTİRİLMİŞ  
BÖHMİT VE ALÜMİNA PARÇACIKLARIN  
ALKİT REÇİNELERİN ÇİZİLME DİRENCİ ÜZERİNE ETKİSİ**

**EFFECT OF BOEHMITE AND ALUMINA PARTICLES  
FUNCTIONALIZED WITH FATTY ACIDS ON  
THE SCRATCH RESISTANCE OF ALKYD RESINS**

**İDİL ÖĞRETİM**

Doç.Dr. Bora MAVİŞ

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

MAKİNE Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

**2013**

**İDİL ÖĞRETİM**'in hazırladığı “**Yağ Asitleriyle İşlevselleştirilmiş Böhmit Ve Alümina Parçacıkların Alkit Reçinelerin Çizilme Direnci Üzerine Etkisi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....  
Prof. Dr. Necdet SAĞLAM

Üye (Danışman) :.....  
Doç. Dr. Bora MAVİŞ

Üye :.....  
Prof. Dr. Üner ÇOLAK

Üye :.....  
Dr. Özgür ÜNVER

Üye :.....  
Dr. Özgür EKİCİ

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof.Dr. ....  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

# ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

18.07.2013

İdil ÖĞRETİM

## ÖZET

# YAĞ ASİTLERİYLE İŞLEVSELLEŞTİRİLMİŞ BÖHMIT VE ALÜMİNA PARÇACIKLARIN ALKİT REÇİNELERİN ÇİZİLME DİRENCİ ÜZERİNE ETKİSİ

**İdil ÖĞRETİM**

**Yüksek lisans, Makine Mühendisliği**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bora MAVİŞ**

**Temmuz 2013, 103 sayfa**

Otomotiv, inşaat, gıda gibi birçok sektörde çizilmeye karşı dirençli malzemelere olan talep artmaktadır. Otomotiv sektöründe kullanılan boyalar ufak darbelerle bile çizilebildiğinden boya ömrü kısa olmaktadır. Boyanın ömrünü uzatmak ve bakım masraflarını azaltmak için çizilme dayanımı yüksek olan boyalara ihtiyaç doğmuştur. Bu çalışmada alüminyum hidroksit veya alüminyum tuzları kullanılarak hidrotermal ortamda üretilen sentetik böhmitin, bu böhmitlerden ısıl dönüşümle elde edilen geçiş alüminallerinin veya ticari olarak bulunabilen alfa alüminallerinin yağ asitleri ile işlevselleştirilmesi ve işlevselleştirilen parçacıkların alkit reçine içine konarak reçinelerin mekanik özelliklerinde işlevselleştirme sayesinde elde edilebilecek kazanımların belirlenmesi hedeflenmiştir. İşlevselleştirme basamağıyla temel olarak sağlanmaya çalışılan etki polimer (reçine) – seramik (böhmit) arayüzeyindeki kalıtsal uyumsuzluğu gidermek ve bu sayede çizilmezlik dayanımını arttırmak amacıyla bünyeye daha fazla sert faz (böhmit veya alümina) eklerken oluşabilecek heterojenlikleri engellemektir. Çalışmada üç farklı yöntem ile işlevselleştirme yapılmıştır. İşlevselleştirilen parçacıklar Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-Işınları Saçınımı (XRD), Termal Analiz (DTA/TGA) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yöntemleriyle analiz edilmiştir. İlk grup ön deneylerde su yerine bir çözücü ortamı ve böhmit parçacıklar kullanılmış ve kısmi olarak işlevselleşme gözlenmiştir. Kısmi olarak işlevselleştirilmiş böhmit parçacıklar uygun bir alkit reçineyle karıştırılmış ve

karışımlar alüminyum ve cam altlıklar üzerine uygulanmıştır. Kurutma sonrası filmlerin yapışma, kalem sertliği ve çizilme dayanımı özelliklerine bakılmış ve çoğu durumda işlevsel böhmit içeriği arttıkça mekanik özelliklerde parçacık içermeyen reçineye ya da işlevselleştirilmemiş böhmit katkılı reçinelere göre iyileşme gözlenmiştir. Diğer iki işlevselleştirme metodu da su ortamında gerçekleştirilmiş ve ilk metodla yapılan deneylerde ilk denemede böhmitin işlevselleştirilmesinde başarılı olunmuş ve reçinenin mekanik özelliklerinde artış görülmüştür. Fakat sonraki tekrar deneylerinde işlevselleştirmede aynı başarı elde edilememiştir. Bunun üzerine su ortamında yürütülen işlevselleştirme yönteminde değişiklikler yapılmış ve bu ikinci yöntem böhmit türevi geçiş alüminaları ve alfa alümina üzerinde tekrarlanabilir bir şekilde uygulanmıştır. Geçiş alüminaları farklı morfolojilerde ve boyut dağılımında sentezlenmiş böhmit kullanılarak üretildiğinden; bu iki değişkenin etkisiyle parçacıkların işlevselleşme davranışlarında farklılıklar elde edilebilmiştir. Bu farklılıklar sayesinde işlevsel alümina katkılı reçinelerde mekanik özelliklerde dikkat çekici artışlar gözlenmiş ve işlevselleştirme işleminin önemine dair önemli veriler elde edilmiştir. İşlevsel nano yapıları geçiş alüminası kullanıldığında, reçinelerin kalem sertliğinde işlevsel olmayan ticari alümina içeren reçinelere göre %91'a varan artışlar gözlenmiş ve kaplamaların ağırlıkça %60'a varan katkı oranlarında dahi ışığa geçirgenlikleri yeterli düzeylerde kalmıştır. Aynı kaplamaların çizilme dayanımında yine işlevsel olmayan ticari alümina içerikli reçinlere göre yaklaşık %490'a varan artış görülmüştür. Söz konusu kaplamaların parçacık içermeyen reçineye göre kalem sertliğinde %87 artış, çizilme dayanımında ise %190 gibi bir artış gözlenmektedir. Diğer bir deyişle parçacıkların yukarıdakine benzer oranlarda, fakat işlevselleştirilmeden katıldığı reçinelerin mekanik özelliklerinin, hiç parçacık içermeyen reçinelere göre daha kötü olduğu gözlenmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** hidrotermal, böhmit, alümina, işlevselleştirme, yağ asitleri, alkit, çizilme direnci

Danışman: Doç. Dr. Bora MAVİŞ, Hacettepe Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü

## **ABSTRACT**

### **EFFECT OF BOEHMITE AND ALUMINA PARTICLES FUNCTIONALIZED WITH FATTY ACIDS ON THE SCRATCH RESISTANCE OF ALKYD RESINS**

**İdil ÖĞRETİM**

**Master of Science, Department of Mechanical Engineering**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bora MAVİŞ**

**July 2013, 103 pages**

Demand on scratch resistant coatings in automotive, construction, food and other similar sectors is rising. The paints used in automotive industry can be scratched with small forces. This is a factor that decreases the lifespan of the paint. To increase the lifespan and decrease the maintenance costs, paints with better scratch resistance are needed. In this work, it is aimed to determine the possible increases that can be attained in the mechanical properties of the alkyd resins by the incorporation of fatty acid functionalized; (i) synthetic boehmites produced from aluminum trihydroxide or aluminum salts, (ii) transition aluminas produced from these boehmites, or (iii) commercially available alpha alumina in these resins. The effect that is desired to be achieved with the functionalization step is to reduce or if possible eliminate the inherent incompatibility at the polymer (resin) – ceramic (boehmite) interface and with this, decreasing the possible heterogeneities that would come into picture upon the addition of a higher amount of hard phase (boehmite or alumina) into the paint composition to increase the scratch resistance. Functionalization experiments were conducted with three different methods. The functionalized particles were characterized with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), Thermal Analysis (DTA/TGA) and Scanning Electron Microscopy (SEM) methods. In the preliminary experiments a solvent medium and boehmite particles were used instead of water



and functionalization was achieved partially. Partially functionalized boehmite particles were blended in an appropriate alkyd resin and the blend was applied on aluminium and glass substrates. After the drying step, the adhesion, pencil hardness and scratch resistance of the films were determined. In most of the cases as the boehmite content of the resin increased, an increasing trend in the mechanical properties was observed compared to the unreinforced resin or resins reinforced with the pristine boehmite particles with no organic functionality. In the two other functionalization methods water was used as the medium. When the functionalization could not be reproduced in the repeating experiments of the first method, it was modified. The modified version could be reproducibly applied on the boehmite derived transition aluminas and the alpha alumina. The transition aluminas were synthesized from boehmites with different morphologies and size distributions. Under the influence of these two parameters the functionalization behavior of the particles could be diversified. These variations lead to striking increases in the mechanical properties of the modified resins and underlined the importance of functionalization step. When functionalized nanostructured transition alumina was used in the resins, up to 91% increment on the pencil hardness was observed with respect to the resins which contain pristine (unfunctionalized) alpha alumina particles and even up to about 60 wt% alumina additions the transparencies of the coatings remained appreciable. In addition, up to 490% increase was obtained in the scratch resistance of the same coatings with respect to that of the resins with pristine alpha alumina particles. In these coatings, an 87% increment in the pencil hardness and a 190% increment in scratch resistance were observed with respect to the resins which were not reinforced with any particles. In other words, if the particles were used without any functionalization, they deteriorated the mechanical properties of the resins compared to the unreinforced resins.

**KEY WORDS:** hydrothermal, boehmite, alumina, functionalization, fatty acids, alkyd, scratch resistance

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Bora MAVİŞ, Hacettepe University, Department of Mechanical Engineering

## TEŞEKKÜR

Danışmanım Doç. Dr. Bora MAVİŞ'e çalışmalarım sırasında bana verdiği destek ve tavsiyeler için çok teşekkür ediyorum.

Ayrıca Prof. Dr. Üner ÇOLAK, Prof. Dr. Güngör GÜNDÜZ'e yol göstericiliklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Aileme her zaman yanımda olup beni destekledikleri için çok teşekkür ederim.

Aynı zamanda lab arkadaşlarım Orkun Çoruh, Ekin Karakaya, Serdar Asmaoğlu, Yasemin Sönmez, Ürün Çalışkan, Sevinç Kahya'ya arkadaşlıklarından ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca İrem Vural, Gülden Eroğlu, Anisa Coniku, Nagihan Keskin'e yardımlarından ve desteklerinden ötürü teşekkür ediyorum.

Bölüm arkadaşlarım Hande Özcan, Pınar Çangal, Vahid Attari, Onur Erdoğan'a sonsuz destekleri ve yardımları için çok teşekkür ederim.

Saymadığım daha bir çok insana destekleri ve sabırları için teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK 108M204 No'lu Çizilmeye Karşı Dirençli Yüzey Kaplamaları İçin İşlevselleştirilmiş Organik/İnorganik Alüminoksan Nanoparçacıklarının Üretimi adlı proje tarafından desteklenmiştir. TÜBİTAK'a ayrıca teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR .....	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xvi
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK TARAMASI .....	3
2.1. Böhmit Sentezi .....	4
2.2. Geçiş Alüminalarının Sentezi .....	9
2.3. Böhmit ve Alüminaların İşlevselleştirilmesi .....	11
2.3.1. Organik Çözücü İçinde veya Doğrudan Organik Asitle İşlevselleştirme .....	13
2.3.2. Suda İşlevselleştirme .....	14
2.3.3. Hidrotermal Ortamda İşlevselleştirme .....	15
2.4. İşlevsel Parçacıklarla Modifiye Edilmiş Polimerler .....	17
3. GEREÇ VE YÖNTEM .....	19
3.1. Malzemeler .....	19
3.2. Yordam .....	21
3.3. Parçacıkların Sentezi .....	23
3.3.1. Böhmit Sentezi .....	23
3.3.1.1. Öğütme .....	23
3.3.1.2. Hidrotermal Sentez .....	24
3.3.2. Geçiş Alüminalarının Sentezi .....	27
3.4. Yağ Asitlerinin Üretimi .....	28
3.5. İşlevselleştirme Yöntemleri .....	30
3.5.1. Böhmitin İşlevselleştirilmesi .....	30
3.5.1.1. Çözücü Ortamında .....	30
3.5.1.2. Su Ortamında .....	32
3.5.1.3. Hidrotermal Ortamda .....	33
3.5.2. Alüminaların İşlevselleştirilmesi .....	35

3.5.2.1.	Ön Deneyler .....	35
3.5.2.2.	Plaka, İğne ve Nano Yapılı Geçiş Alüminalarının İşlevselleştirilmesi .....	36
3.6.	İşlevsel Böhmitin Alkit İle Birleştirilmesi .....	36
3.6.1.	Ön Deneyler .....	36
3.6.2.	Ana Deney Setleri .....	38
3.7.	İşlevsel Alüminaların Alkit ile Birleştirilmesi .....	39
3.8.	Karakterizasyon Yöntemleri .....	40
3.8.1.	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	40
3.8.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	41
3.8.3.	X-Işınlari Saçınımı (XRD).....	41
3.8.4.	Isıl Analizler (DTA/TGA).....	41
3.9.	Fiziksel ve Mekanik Testler .....	42
3.9.1.	Kalem Sertliği Testi .....	42
3.9.2.	Çizilme Dayanımı Testi .....	42
3.9.3.	Yapışma Testi .....	43
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	44
4.1.	Böhmit Sentezi ve İşlevselleştirilmesi .....	44
4.1.1.	Böhmit Sentezi .....	44
4.1.2.	Böhmitin İşlevselleştirilmesi .....	47
4.1.2.1.	Çözücü Ortamında .....	47
4.1.2.2.	Su Ortamında .....	50
4.1.2.3.	Hidrotermal Ortamda.....	51
4.2.	Alüminaların Sentezi ve İşlevselleştirilmesi .....	55
4.2.1.	Geçiş Alüminalarının Sentezi .....	55
4.2.2.	Alüminaların İşlevselleştirilmesi .....	58
4.2.2.1.	Ön deneyler .....	58
4.2.2.2.	Geçiş Alüminalarının İşlevselleştirilmesi .....	59
4.3.	Fiziksel ve Mekanik Testler .....	63
4.3.1.	Kalem Sertliği Testi .....	63
4.3.1.1.	Çözücü Ortamında Üretilen FBH'lerle Hazırlanan Reçineler.....	63
4.3.1.2.	Su Ortamında Üretilen FBH'lerle Hazırlanan Reçineler.....	69
4.3.1.3.	Alüminalarla Hazırlanan Reçineler.....	69
4.3.2.	Çizilme Testi.....	72

4.3.2.1.	Böhmitlerle Hazırlanan Reçineler.....	72
4.3.2.2.	Alüminalarla Hazırlanan Reçineler.....	78
4.3.3.	Yapışma Testi .....	81
4.3.3.1.	Böhmitlerle Hazırlanan Reçineler.....	81
4.3.3.2.	Alüminalarla Hazırlanan Reçineler.....	83
5.	SONUÇLAR .....	84
6.	KAYNAKLAR.....	86
EKLER	.....	92
EK A	.....	92
EK B	.....	93
EK C	.....	95
EK D	.....	96
EK E	.....	98
ÖZGEÇMİŞ	.....	102

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Böhmitin moleküler yapısı.....	4
Şekil 2.2	Hidrotermal sentezde pH'in morfolojiye etkisi [22].....	7
Şekil 2.3	Karboksil grubunun metal oksit yüzey üzerinde bağlanma alternatifleri [45] .....	13
Şekil 3.1	Yöntem 1'in akış şeması.....	21
Şekil 3.2	Yöntem 2'nin akış şeması.....	22
Şekil 3.3	Yöntem 3'ün akış şeması; i) Başlangıç malzemesi olarak Al(OH) <sub>3</sub> kullanılması, ii) Başlangıç malzemesi olarak alüminyum tuzunun kullanılması .....	23
Şekil 3.4	ATH'ın SEM görüntüleri (a) öğütülmemiş (×3000), (b) öğütülmüş (×3000).....	24
Şekil 3.5	Öğütülmüş ve öğütülmemiş ATH parçacıklarının boyutları [61] .....	26
Şekil 3.6	Geçiş alüminası üretimlerinde uygulanan ısı işlem programı .....	27
Şekil 3.7	Yağ asidi üretiminde kullanılan düzenek .....	28
Şekil 3.8	Sabunlaşma reaksiyonu [8].....	29
Şekil 3.9	Sabunun sülfürik asit ile tepkimesi [8].....	30
Şekil 3.10	Çözücü ortamında gerçekleştirilen deneyin düzeneği [8].....	31
Şekil 3.11	Sheen Instruments- 706 Hand Scratch Tester .....	43
Şekil 3.12	Yapışma test sonuçlarının sınıflandırılması [62].....	43
Şekil 4.1	ATH (a) ve ATH'dan üretilen plaka (b), iğne (c), nano (d) yapıları böhmitleerin FTIR analizleri .....	45
Şekil 4.2	Sentezlenen böhmitleerin SEM görüntüleri. PLAKA: (a) ×50.000, (b) ×100.000; İĞNE: (c) ×50.000, (d) ×100.000; NANO: (e) ×40.000, (f) ×100.000 .....	46
Şekil 4.3	a) ATH, b) HT_1_PLAKA [44], c) HT_2_İĞNE, d) HT_3_NANO örneklerine ait XRD izleri .....	47
Şekil 4.4	FBH6 örneğine ait işlevselleştirme sonrası SEM görüntüleri: (a) ×30.000, b) ×100.000 .....	48
Şekil 4.5	Organik ortamda işlevselleştirilen böhmitleerin serbest yağ asitleri uzaklaştırılmadan önceki FTIR grafikleri; a) BH, b) YA, c) FBH1, d) FBH2, e) FBH3, f) FBH4,g) FBH5, h) FBH5 (t=0; sıcaklık arttırılmadan önce alınan örnek), i) FBH7 ,j) FBH8, k) FBH9, l) FBH10 .....	49

Şekil 4.6	Organik ortamda işlevselleştirilen böhmitlerin serbest yağ asitleri uzaklaştırıldıktan sonraki FTIR grafikleri; a) BH, b) YA, c) FBH1, d) FBH2, e) FBH3, f) FBH4, g) FBH5, h) FBH6, i) FBH7, j) FBH8, k) FBH9, l) FBH10.....	49
Şekil 4.7	Su ortamında işlevselleştirilen böhmitlere ait FTIR grafikleri: a) BH, b) YA, c) FBH11, d) FBH12 (FBH 11 tekrarı), e) FBH13 (FBH 11 tekrarı), f) FBH14 (FBH 11 tekrarı), g) FBH17 (FBH 11 tekrarı) .....	51
Şekil 4.8	Hidrotermal yöntemle yapılan böhmit işlevselleştirme deneylerinin FTIR grafikleri: a) ATH, b) BH, c) YA, d) FBH_HT_1, e) FBH_HT_2, f) FBH_HT_4, g) FBH_HT_5, h) FBH_HT_6 .....	52
Şekil 4.9	Yağ asidi ve yağ ile hidrotermal ortamda gerçekleştirilen böhmit işlevselleştirme deneyleri: (a) FBH_HT1 (×80), (b) FBH_HT1 (×7.000), (c) FBH_HT2 (×80), (d) FBH_HT2 (×4.000) .....	54
Şekil 4.10	FBH_HT2 deneyine ait XRD izleri .....	55
Şekil 4.11	Çeşitli böhmit ve onlardan üretilen alüminaların karşılaştırmalı FTIR grafikleri; a) HT_1_plaka, b) G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _1_plaka, c) HT_2_iğne, d) G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _2_iğne, e) HT_3_nano, f) G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _3_nano, g) ticari alümina .....	56
Şekil 4.12	a) HT_1_plaka, b) HT_2_iğne, c) HT_3_nano, d) G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _1_plaka, e) G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _2_iğne, f) G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _3_nano, g) ticari alüminaya ait FTIR grafikleri.....	57
Şekil 4.13	Çeşitli alüminalara ait SEM; (a) Plaka alümina (×100.000), (b) İğne alümina (×100.000), (c) Nano alümina (×100.000), (d) Ticari alümina (×2.000).....	57
Şekil 4.14	Ticari alüminanın işlevselleştirilmesiyle ilgili ön deneylere ait FTIR grafikleri: (a) yağ asidi, (b) ticari alümina, (c) toluen ortamında işlevselleştirilen ticari alümina (F1_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (d) ilk yöntemle su ortamında işlevselleştirilen ticari alümina (F2_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (e) ikinci yöntemle su ortamında işlevselleştirilen ticari alümina (F4_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ....	58
Şekil 4.15	(a) Geçiş alüminalarının işlevselleştirilmesiyle ilgili deneylere ait FTIR grafikleri: (a) yağ asidi, (b) ticari alümina, (c) işlevsel ticari alümina (F_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _ticari), (d) plaka alümina, (e) işlevsel plaka alümina (F_G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _PLAKA), (f) iğne alümina, (g) işlevsel iğne alümina (F_G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _İĞNE), (i) nano alümina ve (j) işlevsel nano alümina (F_G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _NANO), (b) Aynı spektrumun daha dar aralıkta sadece işlevselleştirilmi ürünler için gösterimi.....	60
Şekil 4.16	(a) İşlevsel nano alümina (F_G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _NANO), (b) İşlevsel iğne alümina (F_G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _İĞNE) (c) İşlevsel plaka alümina (F_G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _PLAKA), (d) İşlevsel ticari alümina (F_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _ticari)'ya ait kütle kaybı grafikleri .....	61

Şekil 4.17	İşlevsel alüminalar için ısı akışı grafikleri (aşağıdan yukarıya); işlevsel ticari alümina, işlevsel plaka alümina, işlevsel iğne alümina ve işlevsel nano alümina.....	61
Şekil 4.18	Serbest yağ asidinin uzaklaştırılmadığı durum için ortalama kalem sertliği grafiği .....	64
Şekil 4.19	Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı durum için kalem sertliğinin referans reçineye göre değişimi grafiği.....	64
Şekil 4.20	Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için kalem sertliği grafiği .....	66
Şekil 4.21	Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için kalem sertliğinin referans reçineye göre değişimi grafiği.....	66
Şekil 4.22	FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için ortalama kalem sertliği ...	68
Şekil 4.23	Böhmit ve işlevsel böhmit içeren reçinelerin referans reçinelere göre sertliklerinin değişimi.....	68
Şekil 4.24	İşlevsel alüminalarla cam üstünde hazırlanan kaplamalar (soldan sağa): nano alümina, ticari alümina, iğne alümina, plaka alümina .....	70
Şekil 4.25	Alümina (üst x ekseninde gösterilmiştir) ve işlevsel alümina (alt x ekseninde gösterilmiştir) içeren reçinelerin kalem sertliği .....	70
Şekil 4.26	Alümina (üst x ekseninde gösterilmiştir) ve işlevsel alümina (alt x ekseninde gösterilmiştir) miktarının değişimiyle kalem sertliklerinin referans reçine sertliğine göre değişimi .....	71
Şekil 4.27	TGA verilerinden elde edilen işlevselleşmeye göre kalem sertliğinin değişimi .....	72
Şekil 4.28	Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı durum için çizilme sertliğinin değişimi .....	73
Şekil 4.29	Serbest yağ asidinin uzaklaştırıldığı durum için çizilme direnci grafiği.....	75
Şekil 4.30	Serbest yağ asidinin uzaklaştırıldığı durum için çizilme direncindeki referans reçineye göre değişimlerin grafiği.....	75
Şekil 4.31	FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için çizilme direnci grafiği.....	77
Şekil 4.32	FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için çizilme direnci değişimi grafiği .....	77
Şekil 4.33	Alümina ve ticari alümina ile hazırlanan reçinelerin çizilme dayanımları .....	78
Şekil 4.34	Alümina ve ticari alümina ile hazırlanan reçinelerin çizilme dayanımları değişimi .....	79
Şekil 4.35	TGA verilerinden elde edilen işlevselleşme miktarına göre çizilme dayanımının değişimi .....	80
Şekil B 1	İşlevsel plaka yapılı alüminaya ait TGA/DTA grafiği.....	93



Şekil B 2	İşlevsel iğne yapılı alüminaya ait TGA/DTA grafiği.....	93
Şekil B.3	İşlevsel nano yapılı alüminaya ait TGA/DTA grafiği .....	94
Şekil B 4	İşlevsel ticari alüminaya ait TGA/DTA grafiği .....	94
Şekil D.1	a) BH, b) YA, c) FBH7_yıkamadan önce, d) FBH7_YA uzaklaştırıldıktan sonra, e) FBH7_DIWx1, f) FBH7_DIWx2, g) FBH7_kurutma, h) FBH7_WS ile kurutma, i) FBH7_0,001 M NaOH ile yıkama, j) 0,002 M NaOH ile yıkama, k) 0,01 M NaOH ile yıkama, l) 0,1 M NaOH ile yıkama .....	96
Şekil D.2	a) BH, b) YA, c) FBH8_SYA uzaklaştırılmadan önce, d) SYA uzaklaştırıldıktan sonra, e) 0,001 M NaOH ile yıkama, f) DIW ile yıkama, g) DIW ile yıkama, h) NaOH ile yıkama .....	97
Şekil D.3	a) BH, b) YA, c) SYA uzaklaştırılmadan önce, d) SYA uzaklaştırıldıktan sonra, e) 0,001 M NaOH ile yıkama, f) DIW ile yıkama, g) Aseton ile Yıkama x1, h) Aseton ile Yıkama x2.....	97

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Parçacık boyutu ve morfolojisini etkileyen faktörler .....	9
Çizelge 3.1	Deneylerde kullanılan malzemeler .....	19
Çizelge 3.2	Öğütülmüş ve öğütülmemiş ATH parçacıklarının boyutları .....	24
Çizelge 3.3	Farklı morfolojilerde böhmite üretiminde kullanılan kimyasalların oranları .....	26
Çizelge 3.4	Geçiş alüminası üretimlerinin deney kodları .....	27
Çizelge 3.5	Çözücü ortamında işlevselleştirme deneyi değişkenleri .....	32
Çizelge 3.6	Su ortamında gerçekleştirilen işlevselleştirme deneylerinin parametreleri .....	33
Çizelge 3.7	Hidrotermal ortamda gerçekleştirilen işlevselleştirme deneylerinin parametreleri .....	34
Çizelge 3.8	Alümina işlevselleştirme ön deneyleri <sup>(3)</sup> .....	36
Çizelge 3.9	Alüminalarla gerçekleştirilen deneyler .....	36
Çizelge 3.10	Serbest yağ asidinin uzaklaştırılmadığı durum için (A seti) deney değişkenlerinin değerleri .....	37
Çizelge 3.11	Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için deney değişkenlerinin değerleri .....	38
Çizelge 3.12	Kısa yağlı alkit ve uzun yağlı alkit kullanılarak hazırlanan reçinelerin içerikleri .....	39
Çizelge 3.13	Alüminalarla hazırlanan reçinelerin ağırlıkça alümina oranları .....	40
Çizelge 4.1	Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı durum için kalem sertliği sonuçları .....	63
Çizelge 4.2	Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için kalem sertliği sonuçları .....	65
Çizelge 4.3	FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için ortalama kalem sertliği sonuçları .....	67
Çizelge 4.4	Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı durum için çizilme testi sonuçları .....	73
Çizelge 4.5	Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için ortalama çizilme sertliği .....	74
Çizelge 4.6	FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için ortalama çizilme direnci .....	76
Çizelge 4.7	Alümina ve işlevsel alümina içeren reçinelerin mekanik özelliklerinin referans reçinelere göre değişimi .....	80
Çizelge 4.8	Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı durum için yapışma testi sonuçları .....	81
Çizelge 4.9	Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için yapışma testi sonuçları .....	81
Çizelge 4.10	FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için yapışma testi sonuçları	

Çizelge 4.11	Alümina ve işlevsel alümina ile hazırlanan reçinelerin yapışma performanları .....	83
Çizelge A 1	Keten yağının içerdiği yağ asitleri ve kütle oranları .....	92
Çizelge E.1	Serbest Yağ Asitlerinin Uzaklaştırılmadığı Durum için Kalem Sertliği .....	98
Çizelge E.2	Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için kalem sertliği sonuçları .....	99
Çizelge E.3	FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için ortalama kalem sertliği .....	99
Çizelge E.4	Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı durum için çizilme dayanımı .....	100
Çizelge E.5	Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için ortalama çizilme sertliği.....	100
Çizelge E.6	FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için ortalama çizilme direnci .....	101

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AlCl <sub>3</sub>	Alüminyum Klorür
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Alüminyum Nitrat
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Alüminyum Sülfat
ATH	Alüminyum Hidroksit
AMM	Amonyak
AA	Asetik Asit
Ac	Aseton
Azot	N
BH	Böhmit
Ce(OH) <sub>4</sub>	Seryum hidroksit
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Seryum nitrat
CTAB	setil trimetil amonyum bromür
DIW	Deiyonize Su
EtOH	Etanol
FBH	İşlevsel (Fonksiyonel) Böhmit
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl-Ötesi
IPA	İzopropil Alkol
LNA	Linolenik Asit
LA	Linoleik Asit
OA	Oleik Asit

PA	Palmitik Asit
SA	Sterik Asit
NaOH	Sodyum Hidroksit
NaCl	Sodyum Klorür
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik Asit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Tol	Tolüen
UK	Ultrasonik Karıştırma
XRD	X-Işını Saçınımı

# 1. GİRİŞ

Yüzey kaplamalarında çizilme sorunu birçok sektörde bir problem olarak görülmektedir. Örneğin, otomotiv sektöründe müşteriler için artık araçlarının her yerinde çizilmeye karşı uzun süre dayanıklı kaplamalar olması öncelikli isteklerdendir. Önde gelen problemlerden biri de araçların yıkanması sırasında oluşan çizilmeler ve buna bağlı parlaklığın yitilmesidir. Bunlar ilk başta gözle görülmeyecek kadar küçük çizikler olsa da araç yıkatılmaya devam ettikçe gözle görülür bir hale gelmektedir [1]. Bu hem estetik olarak kötü bir görüntü oluşturmakta hem de boyanın ömrünü kısaltmaktadır. Çizilmeye karşı dirençli yüzey kaplamalarına otomotiv, inşaat ve gıda gibi sektörlerde ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu tezde alkit reçine temelli yüzey kaplamalarının çizilme dirençlerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında üretilen çizilmeye dirençli kaplamalar ile otomotiv sektöründe kullanılan kimi boyaların hem ömrünün uzatılması, hem de çizilmenin olduğu yüzeylerden başlayabilecek korozyonun yavaşlatılması olasıdır.

Özelliklerinin geliştirilmesi planlanan alkit reçinelerin üretimi muadillerine göre genel olarak daha düşük maliyetli olup, bu reçineler yerli sanayide kullanım potansiyeli açısından halen önemli bir yer tutmaktadırlar. Bir diğer avantajları ise hemen her yüzey üzerindeki tutunma özelliklerinin çok iyi olmasıdır. Bütün bu yönleri düşünüldüğünde alkit reçinelerin çizilme özelliklerinin eklenecek bir sert faz aracılığıyla yükseltilmesi önemli bir hedeftir.

Çizilme dayanımı yüksek yüzey kaplamalarında genel olarak kullanılmakta olan silokzan temelli takviye fazlarının üretimi için kullanılan alkoksitlerin maliyetleri oldukça yüksektir [2] ve ülkemizde sadece ithalat yoluyla sağlanmaktadır. Oysa ülkemiz, alüminyum metali üretim süreçlerinde ara basamaklarda üretilen alüminyum trihidroksit ve bundan üretilebilecek böhmit ve böhmit türevi geçiş alüminalleri açısından dışarıya bağımlı değildir. Bu nedenle çizilme direnci kazandırmak için silokzanlar yerine böhmit ya da alümina bazlı takviye

malzemeleri kullanmak kaplama maliyetleri açısından ek avantajlar sunma potansiyeline sahiptir. Anılan nedenlerle bu çalışmada sentetik böhmit ve çeşitli alüminalar kullanılmıştır.

Organik bir yüzey kaplama malzemesine sert faz eklentisiyle çizilme direncinde belirgin artışlar gözlenebileceği basit karışım kuralına göre beklenmelidir. Ancak karışımda sert faz miktarı arttıkça, pratikte organik – inorganik arayüzlerindeki genel uyumsuzluk nedeniyle inorganikler arası topaklanma ve sonucunda faz ayrışmaları ya da büsbütün çamurlaşma gözlemlenebilmektedir. Bunun önemli bir sonucu mekanik ve estetik özelliklerde gözlenebilen düşüşlerdir. İki faz arasında tampon görevi görebilecek bir uyumlulaştırıcı molekülün varlığı ise karışımlara eklenebilecek toplam sert faz miktarının yükseltilebilmesini sağlamaktadır. Bu nedenle çalışmada alkit reçinelerin hammaddesi olarak da kullanılan yağ asitleri böhmit ve alümina yüzeyleriyle kimyasal olarak tepkimeye sokulmuş ve kullanılan sert fazlar organik ortamda dağılmaya uyumlu hale getirilerek daha yüksek oranlarda parçacık içeren karışımlar, sürülebilir kıvamlarda elde edilebilmiştir.

## 2. KAYNAK TARAMASI

Bu bölümde çalışmada kullanılan böhmit ve geçiş alüminalarının üretimi, işlevselleştirilmesi ve polimerler içinde kullanılması ile ilgili literatürde yapılmış çalışmalar anlatılacaktır.

1950'lerin sonlarına doğru birçok bilim insanı organik-inorganik kompozitlere önem vermeye başlamıştır. Özellikle kilin içindeki tabakalı yapılar ve organosilan ve silika konularında araştırmalara yönelinmiştir. 1980-1995'ler arası çöz-pel (sol-gel) yönteminin yoğun olarak çalışıldığı yıllar olmuştur. Silika ve siloksan bazlı inorganik içerikler polimerlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için yaygın olarak kullanılmışlardır [2]. Nanoparçacıklarla güçlendirilmiş polimer kompozitler de çizilme ve aşınma direnci, ısıya karşı dirençve başka mekanik özelliklerde iyileşme gösterdiğinden günümüzde çok tercih edilmektedir. Fakat bu inorganik nanoparçacıkların yol açtığı bir sorun polimer içinde iyi bir şekilde dağılmayıp, kompozitin hazırlanma aşamalarında topaklanabilmeleridir [3]. Parçacıkların polimer matrisi içinde daha homojen dağılmasını sağlamak için, parçacık yüzeylerine işlevsellik kazandıran bir organik grubun eklenmesi olasıdır. Bu amaçla yaygın olarak tetra etoksi silan kullanılarak (TEOS) üretilen silica nanoparçacıkların çeşitli organik gruplarla yüzey işlemleri sonrası siloksan haline getirilerek matris içinde kullanımları tercih edilmektedir. Alümina ve böhmit gibi parçacıklar da kompozitlerin ısıl dayanımını ve gerilme direnci gibi mekanik özelliklerini geliştirdiğinden ilgi görmektedir [4-6]. Genel olarak böhmit ve böhmit türevi geçiş alüminalarının üretiminde kullanılabilecek olan alüminyum trihidroksit veya alüminyum tuzları, TEOS'a kıyasla daha düşük maliyetli hammaddelerdir. Bu çalışmadaki temel motivasyonlardan biri, siloksan benzeri eklentilere alternatif olabilecek yerli kaynakların benzer amaçlarla kullanılıp kullanılmayacağını incelemektir.

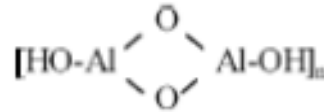
Alkit reçineleri boya, kaplama malzemeleri, yapıştırıcı, kompozitler için bağlayıcı madde gibi kullanım alanlarına sahiptir. Alkit reçineler yüksek parlaklığa sahiptirler ve görece maliyeti düşük ham maddelerden üretilbildiğinden diğer bağlayıcı



malzemelerden daha ucuza üretilirler. Bunun yanı sıra pahalı olmayan çözücülerde çözünebilirler [7]. Alkitler içlerindeki yağ asidi miktarına göre çok yağlı, orta yağlı ve az yağlı alkit olmak üzere üç gruba ayrılabilir. Çok yağlı asitler %55'ten fazla yağ asidi içerir. Orta yağlı alkitler %45-%55 arası yağ asidi içerirler. Az yağlı alkitler ise %45'ten daha az yağ asidi içerirler [8]. Alkitlerin özelliğini belirleyen bir diğer ölçüt ise içerdiği doymuş veya doymamış yağ asidinin miktarıdır. Doymamış yağ asitleri oda sıcaklığında genelde sıvı halde, doymuş yağ asitleri ise katı halde bulunurlar. Doymamış yağ asitleri çift bağa sahiptirler [9]. Doymamış yağ asidi miktarının artması vizkositeyi düşürmekle birlikte aynı zamanda kuruma hızını da arttıran bir faktördür. Kaplama uygulamaları için reçinenin sürülebilirliği önemlidir. Bu yüzden vizkositenin çok yüksek olmaması gerekir. Bu çalışma kapsamında yukarıdaki nedenlerden dolayı ticari olarak sağlanabilen bir uzun yağlı alkit tercih edilmiştir.

## 2.1. Böhmit Sentezi

Genellikle böhmit içindeki yapısal elementler çift molekül veren  $\text{AlO}_6$  oktahedralarının çift zincirlerinin katmanlar boyu tekrarından oluşur.



Şekil 2.1 Böhmitin moleküler yapısı

Bu zincirler paraleldir ve dışarıya bakan OH grupları ile tabakalar oluşturur. Çift zincirler komşu düzlemlerdeki hidroksil iyonları arasındaki hidrojen bağları ile bağlıdır. Böhmit kristalleri hidrojen bağının yönüne dik mükemmel bir ayrılma (cleavage) gösterir. Yapı ortorombik kristal yapısındadır [10].

Böhmit geleneksel madencilik yöntemlerinin yanında çeşitli yöntemlerle de sentetik olarak üretilir. Böhmit üretiminde alüminyum alkoksitlerin hidrolizi [11], alüminyum klorür, alüminyum nitrat [12] gibi alüminyum tuzlarının çöktürülmesi veya sprey pirolizi ve termal yöntemler gibi yöntemlere başvurulabilir. Termal

yöntemler glikotermal, solvotermal ve hidrotermal metot olmak üzere üçe ayrılır. Tepkime ortamı olarak glikotermal yöntemde etilen glikol, solvotermal yöntemde organik çözücüler, hidrotermal yöntemde su kullanılır [13-15]. Termal yöntemin diğer yöntemlere göre avantajları vardır [16]. Sömiya ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, hidrotermal yöntemin avantajları belirtilmiştir. Tozlar direkt olarak çözeltiden oluşur ve sıcaklığa bağlı olarak suzuz, kristal veya amorf yapıda olabilir. Sıcaklık ve süreyle parçacık boyutunu kontrol etmek mümkün olduğu gibi başlangıç malzemesi, yüzey etkin madde kullanımı ve/veya ortam pH değerinin değiştirilmesiyle de parçacık morfolojisinin etkin kontrolü mümkündür [16].

### **Süre Etkisi**

Mathieu ve arkadaşları, sentezi 160°C'de, süreyi 17'den 168 saate kadar arttırarak gerçekleştirmişlerdir. NaPa (sodyum poliakrilat) yüzey etkin madde ve başlangıç maddesi olarak AlCl<sub>3</sub> kullanılmıştır. NaPa içeren örneklerin parçacık boyutu daha küçüktür ve yüzey alanı daha büyüktür. 24 saatlik örnekler NaPa olmadığında tabakamsı yapı göstermişlerdir, NaPa içeren örnekler küresel yapıda parçacıklardan oluşur. 48 saatlik numunelerde lifsi yapılar görülebilir. 96 saat sonunda yapı uzun liflere dönüşmüştür. 168 saat sonunda liflerin uzunluğu 1000-3000 nm arasında değişmiştir [17].

Kaya ve arkadaşları, alüminyum asetat tozunu suda çözerek, amonyak veya asetik asit ekleyerek pH'ı ayarlamıştır. pH'ı 10'da, sıcaklığı 200°C 'de sabitleyip, süreyi 1-10 saat arasında değiştirdiğinde, parçacık boyunun arttığını görmüştür [18].

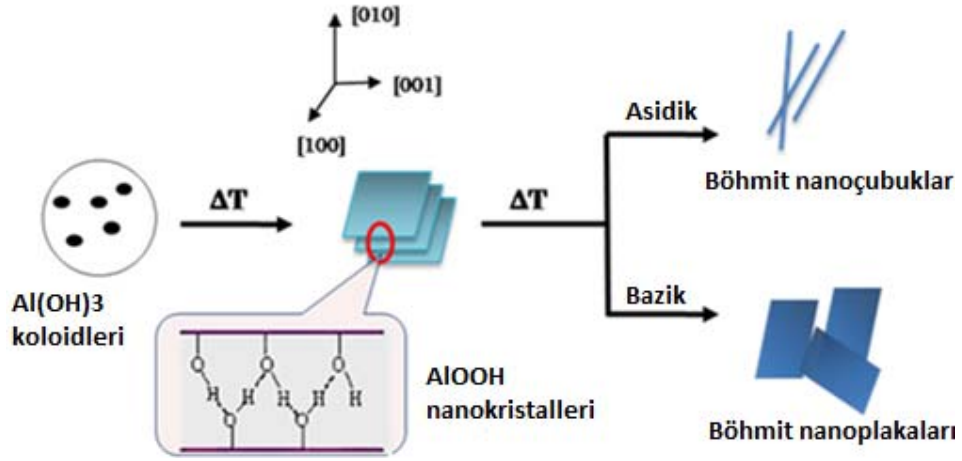
Lepot ve arkadaşları, alüminyum izopropoksit kullanmıştır. 200°C'de, 12, 24, 48 ve 96 saat boyunca deney yapılmıştır. 24 saat sonunda plaka yapılar elde edilmiştir. Sürenin artmasıyla çok büyük bir değişiklik gözlemlenmemiştir [19].

## pH Etkisi

Ying ve arkadaşları, sentezde  $Al(NO_3)_3$  kullanmıştır. pH değerini ayarlamak için de üre miktarlarını değiştirmişlerdir. pH değeri yaklaşık 5 iken, 12 saat sonunda 1 boyutlu nanoteller elde edilmiştir. Reaksiyon çözeltisinin pH değeri 10'a ayarlandığında 2 boyutlu nano plakalar elde edilmiştir [20].

Kaya ve arkadaşları, böhmiti başlangıç pH değerleri 2, 4, 6, 8, 10 olan çözeltilerden sentezlemiştir. pH değeri 2 olan çözeltilerden sentezlenen böhmitler uzundur, kesit alanı boyutu 50 nm, en-boy oranı 1:5 ve 1:35'tir. Parçacıklar düşük pH'te topaklanma göstermektedirler. İlk pH 6'ya çıktığında topaklanma azalır ve altıgen şekiller oluşmaya başlar. pH 8 ve 10 iken plaka yapısına dönüşüm gerçekleşir ve plakalar topaklanma göstermez [18].

H.Y. Zhu ve arkadaşları  $NaAlO_2$  (sodyum alüminat) ve asetik asit kullanarak sulu alüminyum çökeltisi elde etmiştir. pH ayarlamak için asetik asit (6-8'den 2-4'e düşürmek) ve amonyak çözeltisi (pH>9) kullanılmıştır. Yüzey etkin madde olarak da PEG (polietilen glikol) kullanılmıştır. 373 K'de, ortam asidik iken, ince nanolifler, 423 K'de gözenekli çubuklar elde edilmiştir, böhmit yanında alüminyum asetat kristalleri görülmüştür. 473 K'de çubuklar genişlemiştir ve sadece böhmit kristalleri vardır. Sıcaklık arttıkça en-boy oranı azalmaktadır ve 473 K'de, pH arttıkça en-boy oranı yine azalmaktadır. Asidik ortamda gözenekli çubuklar, bazik ortamda gözenekli plakalar, pH 6 iken sadece plakalar vardır. PEG kullanıldığında ipsi çubuk yapılar oluşur. PEO (polietilen oksit) varlığında çubuksu miseller gözlemlenmiştir [21]. Şekil 2.2'de pH değerinin böhmit morfolojilerini nasıl etkilediği gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Hidrotermal sentezde pH'in morfolojiye etkisi [22]

### Sıcaklık Etkisi

Kaya ve arkadaşları, alüminyum asetat tozunu suda çözdükten sonra, çözeltiliye amonyak veya asetik asit ekleyerek pH değerini ayarlamıştır. Sıcaklık  $200^\circ\text{C}$ 'den  $300^\circ\text{C}$ 'e artırılıp, 1 saat süreyle tutulduğunda parçacık boyutu artış göstermiştir [18].

Fu ve arkadaşları, alüminyum izopropoksiti su ile 1 saat  $80^\circ\text{C}$ 'de hidrolize etmiştir. Daha sonra 100, 120, 140, 160 ve  $180^\circ\text{C}$  olmak üzere farklı sıcaklıklarda 24 saat boyunca hidrotermal işlem uygulamışlardır. Sıcaklık arttıkça kristallenme artmıştır. Hidrotermal işlemle parçacık morfolojisi kübik ince plakalara dönüşmüştür. Hidrotermal işlem yapılmayan örneklerde büyük topaklanmalar görülmektedir ve parçacıklar düzgün olmayan yumağımsı pseudoböhmit (yarı kristalleşmiş) yapıdadır. Sıcaklıkla beraber kristal boyutları artmıştır [23].

### Yüzey Etkin Madde Etkisi

Liu ve arkadaşları, yüzey etkin malzeme olarak P(st)-grad-P(HEMA) kullanmıştır.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (alüminyum sülfat), asetik asit sodyum tampon çözeltisine eklenmiştir. Çözelti  $150^\circ\text{C}$ 'de 6, 24 ve 48 saat süresince tutulmuştur. 6 saatten sonra ortası boş mikroküreler oluşmuştur. 24 saat sonunda hem çiçeğımsi hem çubuksu şekilde yapılar oluşmuştur. 48 saat sonunda tamamen çubuk yapılar görülmüştür.

Tampon çözelti kullanılmayan örnekler de nanoçubuklar içermektedir fakat zaman yeterli olmadığından nanoçubukların ayrışması görülmemiştir [24].

Liu ve arkadaşları,  $AlCl_3$ 'ü başlangıç malzemesi olarak ve NaOH'ı pH ayarlamak için kullanmıştır. Daha sonra CTAB (setil trimetil amonyum bromür) çözeltisi ilave edilmiştir. Tepkime  $160^\circ C$ 'de 12 saat sürmüştür. EtOH ile yıkama yapılmış ve 12 saat boyunca oda sıcaklığında kurutma işlemi uygulanmıştır.  $600^\circ C$ 'de 4 saat kavurma sonrası yaprağımsı  $4,5 \times 9 \times 60-90$  nm boyutlarında parçacıklar elde edilmiştir. Yüksek derişimde  $AlCl_3$ 'le 3 boyutlu çiçek yapıda  $10 \mu m$  çapında parçacıklar elde edilmiştir. CTAB ilavesi düzgün dağılımlı böhmit plakaları üretimi için önemlidir [25].

### **Başlangıç Malzemesi**

Yanagisawa ve arkadaşları, başlangıç malzemesi olarak iki ayrı malzeme kullanmıştır. Tepkime  $250^\circ C$ 'de 6 saat sürdürülmüştür. Gibsit ( $Al(OH)_3$ ) ve NaOH çözeltisi kullanıldığında küçük boyutta plaka yapılar elde edilmiştir.  $200^\circ C$ 'de XRD izlerinde böhmit tepeciği oluşmaya başlamıştır,  $230^\circ C$ 'de dönüşüm tamamen sağlanmıştır.  $Al(NO_3)_3$  kullanıldığında  $150^\circ C$ 'de gibsit'e dönüşüm sağlanmıştır.  $230^\circ C$ 'de tamamen böhmit'e dönüşüm vardır ve daha büyük boyutta böhmit kristalleri elde edilmiştir [26].

Santos ve arkadaşları, gibsit, ticari gibsit, bayerit gibi farklı alüminyum hidroksitler, sulu lifsi pseudoböhmit çözeltisi, alüminyum izopropoksit gibi başlangıç kimyasalları kullanmıştır. Gibsit ile başlandığında  $200^\circ C$ 'de, 72 saatlik hidrotermal işleme,  $0,17-0,33 \mu m$  genişliğinde plakamsı eşkenar dörtgenler oluşmuştur. Potasyum asetat ve sodyum hidroksit eklendiğinde ise sırasıyla  $0,16-0,27 \mu m$  ve  $0,25-0,34 \mu m$  genişliğinde eşkenar dörtgen plakalar elde edilmiştir. Bayerit ile  $200^\circ C$ 'de 72 saatlik gerçekleşen reaksiyonla  $0,32-1,08 \mu m$  genişliğinde eşkenar dörtgen şeklinde plakamsı yapılar oluşmuştur. Alüminyum izopropoksit hidroliz edilerek alüminyum hidroksite dönüşmüş, sonra  $200^\circ C$ , 72 saat süren hidrotermal işleme  $0,05-0,12 \mu m$  altıgen plakamsı yapılar oluşmuştur. Lifsi pseudoböhmitten  $200^\circ C$ 'de, 72 saat süren işlem sonrasında  $0,17-0,43 \mu m$  uzunluğunda çubuksu kristal yapılar elde edilmiştir. Asetik asit ve yitrium asetat çözeltilerinin

eklenmesiyle 200°C'de 50-70nm arası elipsoit plakalar elde edilmiştir [27]. Böhmit parçacıklarının morfolojisini ve boyutunu etkileyen faktörler Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1 Parçacık boyutu ve morfolojisini etkileyen faktörler

Değişken	Morfoloji	Parçacık boyutu	Not	Kaynak
Düşük pH(asidik)	iğnemsiz	-		[18, 20, 21]
Yüksek pH (bazik)	plaka	-		[18, 20, 21]
Sıcaklık	-	büyüyor		[18, 23]
Süre	-	genel olarak büyüyor		[17, 18, 19]
Yüzey etkin madde		küçülüyor	parçacıkların topaklanmasını önüyor	[24, 25]

## 2.2. Geçiş Alüminalarının Sentezi

Alümina ucuz, ısıl dayanımı yüksek ve iyi mekanik özelliklere sahip olduğundan dolayı kimi uygulamalarda tercih edilmektedir [28]. Aynı zamanda diş macunu, alev geciktirme, kaplama ve dolgu maddesi gibi uygulama alanları vardır [29].

Alümina bayer prosesi, jelimsi ATH'ın hava veya kontrol edebilen atmosferde kalsinasyonu, alüminyum içeren tuzların yüksek sıcaklıkta parçalanması gibi çeşitli yöntemlerle üretilebilir. Fakat bu yöntemlerin hepsi 1100°C'nin üstünde gerçekleşmektedir ve yüksek sıcaklık alümina parçacıklarının kuvvetli bir şekilde sinterlenip birbirine yapışmasına sebep olur [30]. Alümina bunların yanı sıra gaz fazı reaksiyonu, çökeltme, çöz-pel (sol-gel), hidrotermal yaşlandırma ve yakma metodları gibi yöntemlerle de üretilebilir [31]. Gaz fazı reaksiyonu 1200°C'nin üstünde sıcaklıklar gerektirmektedir. Çökeltme yönteminde ise yıkama ve yaşlandırma süreleri uzun olabilmektedir. Yanma işleminde parçacıkların birbirine yapışarak büyümeleri riski yüksektir.

Alüminyum tuzlarının sulu çözeltilerinin pH değerinde yapılan değişimle çöktürülmesiyle veya alüminyum alkoksitlerin hidroliziyle basınçlı bir kaptaki (hidrotermal) ya da 100°C'nin altında yaşlandırılmayla elde edilebilecek gibsit veya böhmitin, hidroksillerini vermesi ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elde edilir [32, 33]. Bunun dışında geçiş alüminallerinin üretimi ya da α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ya dönüşüm çözelti ortamında da gerçekleştirilebilmektedir [31] [34]. Hidrotermal yöntemlerle üretilen böhmit ısı işlem (kavurma) ile alüminanın γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi, "geçiş alüminalleri" da denen, yarı kararlı fazlarına dönüşerek, son olarak 1100°C üstünde α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ya dönüştürülebilir [35, 36]. Bu dönüşümler büyük oranda morfolojinin korunumuyla "geri-dönüşmez – irreversible" şekilde gerçekleşir [37]. Yani örneğin hidrotermal ortamda üretilmiş "iğnemsiz" böhmit ısı işlem sonrası yine iğnemsiz yapıda alüminallara dönüştürülebilir ancak yüksek sıcaklık alüminallerinden düşük sıcaklık alüminallerine soğutmayla geri dönüşüm mümkün değildir. Bu morfolojinin herhangi bir malzeme özelliği üzerindeki etkilerini araştırmada önemli olabilecek bir özelliktir. Alümina'nın farklı yöntemlerle üretimiyle ilgili örnek literatür özetleri aşağıda verilmiştir.

Kim ve arkadaşları, başlangıç malzemesi olarak alüminyum hidroksit kullanmışlardır [31]. Metanol içinde alüminyum hidroksiti dağıtarak, karışımı 1,4-bütendiol ile karıştırmışlardır. Daha sonra pH değerini 4, 7, 9 ve 11'e ayarlamak için asetik asit veya amonyak çözeltileri kullanmışlardır. Çözelti hazırlandıktan sonra 5 saat boyunca karıştırılmış ve tepkime kabına konulmuştur. Sıcaklık 300°C'ye ayarlanmıştır ve 36 saat boyunca tepkime gerçekleştirilmiştir. pH 4 iken parçacıklar böhmite dönüşmüştür. pH 7 ve 11'de ise BH/alümina karışımı oluşmuştur. pH 9 iken sadece alümina elde edilmiştir.

Sharma ve arkadaşları alümina tohumu kullanarak böhmit ve alümina sentezlemişlerdir. 0,1 mol alüminyum klorürü su içinde çözmüşler, daha sonra Tween 80'i ve beta-alanine alümina içeren amonyum hidroksit çözeltisini eklemişlerdir. Daha sonra iki çözelti karıştırılmıştır. Karışım tepkime kabına aktarılmış ve 190°C'de 1 saat süreyle tutulmuştur [34]. Elde edilen tozlar 60°C'de 1 gün boyunca kurutulmuştur. Alümina tohumları çözeltiden alümina oluşumunu sağlarken, böhmit oluşumunu engellemiş ve yüzey modifiye edici kullanılması daha küçük boyutta parçacık boyutu oluşumunu sağlamıştır.

Bir başka çalışmada alüminyum nonahidrat ve üre kullanılmış, tepkime 170°C'de 6 saatte hidrotermal ortamda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün yıkanmış ve farklı sıcaklarda kavurma yapılmıştır. Sonuçta yaprak şeklinde alümina elde edilmiştir [38].

Bunun yanı sıra çöz-pel yöntemiyle de alümina üretimi gerçekleştirilebilir. Alüminyum izopraksit, alüminyum nitrat ve farklı yüzey etkin maddeler kullanılmıştır. Başlangıç malzemeleri farklı zaman periyotlarında karıştırılmıştır. Sonra yüzey etkin malzeme eklenmiştir ve 1 saat karıştırılmıştır. Sıcaklık 60°C'ye yükseltilerek jel oluşumu sağlanmış ve jellere 90°C'de 8 saat ısı işlem uygulanmıştır ve 1000 ile 1200°C arasında kavurma gerçekleştirilmiştir. 48 saat karıştırılmayla en küçük ve en iyi dağılımdaki parçacıklar elde edilmiştir [39].

Bir başka çalışmada sodyum alüminat alüminyum kaynağı olarak kullanılmıştır. Dietil adipat etanol ile karıştırılmıştır. İki çözelti birbirine eklenmiş ve 1 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltinin bir kısmı doğruca filtrelenmiş. Bir kısmı ise sırasıyla 100 ve 145°C'de kristallendirilmiştir. Kristallenmeden sonra ürün filtrelenmiş ve yıkanmıştır. 80°C'de kurutulmuştur. Ayrıca pH ayarlamak için ve dietil adipat ile karşılaştırmak için de adipik asit veya dietil malonat kullanılmıştır. 550°C'de 5 saat kavurma yapılmıştır. Dietil adipat ile sentezlenenler birbirine yapışmıştır. Dietil malonat ile sentezlenenler iyi dağılım göstermiştir [29].

Bu çalışma kapsamında üretilmiş olan farklı morfolojilerdeki böhmitler gibsit veya alüminyum nitrat başlangıç maddeleri kullanılarak sentezlenmiştir. Bu böhmitler sentezlendikleri gibi kullanılmalarının yanında, aynı zamanda yüksek sıcaklıkta kavurma ile geçiş alüminalarına dönüştürülerek de kullanılmıştır.

### **2.3. Böhmit ve Alüminaların İşlevselleştirilmesi**

Çalışmamızda böhmit ve alümina parçacıklarının organik fazda daha iyi dağılması ve matrisle kimyasal bir bağ kurmaları için parçacıklar işlevselleştirilmiştir [40]. Bu bölümde benzer amaçla yapılmış işlevselleştirme örnekleri incelenecektir.



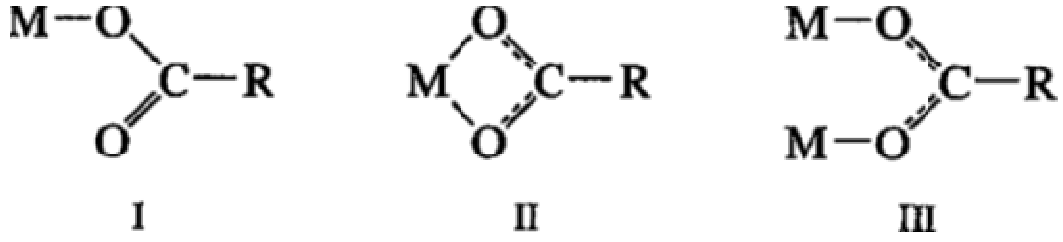
Literatürde böhmit ve alümina yüzeylerinin silan grupları ile işlevselleştirilmesine dair çalışmalar mevcuttur [6, 41, 42]. Silan ile inorganik faz yüzeyleri arasında kovalan bir bağ kurulur ki bu güçlü bir bağlıdır [43].

Grubumuzda da daha önce böhmitin HDI (1,6-hegzametilen diizosiyanat) ve MDI (4,4'-metilen difenil diizosiyanat) ile işlevselleştirilmeleri gerçekleştirilmiştir [22, 44]. MDI ile gerçekleştirilen işlevselleştirmenin daha başarılı olduğu görülmüştür. Grubumuzda bunun yanı sıra di-epoksitlerle de işlevselleştirme gerçekleştirilmiştir.

İşlevselleştirmede kullanılmış bu kimyasallar işlevselleşmiş parçacıkların içlerine konacakları matris polimerlerinin türlerine göre seçilmek zorundadır ve çoğu durumda yüksek maliyetli kimyasal gruplarındandır ve inorganik fazla aralarında bir esterleşme tepkimesi sonucu yüzeylere kovalan bağlarla eklenebilirler. Daha düşük maliyetli olabilecek işlevsel moleküller ise yağdan üretilebilecek yağ asitleridir. Bu çalışmada kullanılması hedeflenen reçinelerin alkitler olması nedeniyle yağ asitlerinin işlevselleştirici moleküller olarak kullanımı uygun düşmektedir. Yağ asitlerinin iyonlaşmış ucu olan karboksil grubunun yüzeydeki metal iyonuna hangi şekilde bağlandığı, FTIR spektrumundaki asimetrik ( $\nu_a$ :  $\text{COO}^-$ ) ve simetrik ( $\nu_s$ :  $\text{COO}^-$ ) karboksil gerilmeleri arasındaki farka ( $\Delta\nu$ ) bakılarak bulunur [45, 46]. Metal oksitler organik asitlerle Şekil 2.3'te gösterildiği gibi üç şekilde bağ kurabilir:

- (1) Tekil bağlı (unidentate) kompleksler :  $\Delta\nu$ 'nün 145'ten büyük olması veya çiftel bağlı komplekslerdeki gibi  $\Delta\nu$ 'nün 145'ten küçük olduğu durumlarda buna eşlik eden C=O tepeciğinin bulunması,
- (2) Çiftel bağlı (bidentate) kompleksler:  $\Delta\nu$ 'nün 145'ten küçük olması,
- (3) Köprüleyen (bridging) kompleksler:  $\Delta\nu$ 'nün 145'ten küçük olması.

Bu çalışmada kullanılan yağ asitleri keten yağından elde edilmiştir. Keten yağından elde edilen oleik, linoleik, linolenik asitler doymamış yağ asitleridir ve çift bağları bulunur. Sterik ve palmitik asit ise doymuş yağ asitleridir ve çift bağları bulunmaz [9]. Yağ asitlerinde bulunan -COOH gruplarının metal oksit yüzeyleriyle ester bağı yapması beklenmektedir.



Şekil 2.3 Karboksil grubunun metal oksit yüzey üzerinde bağlanma alternatifleri [45]

Böhmitin işlevselleştirilmesini bu işlem sırasında kullanılacak ortamlara göre üç grup altında inceleyebiliriz; organik bir çözücü, su veya basınçlandırılmış su (hidrotermal koşullar).

### 2.3.1. Organik Çözücü İçinde veya Doğrudan Organik Asitle İşlevselleştirme

Liascukiene ve arkadaşları alüminyum (metal) plakalarını su ve etanol karışımına yatırmıştır. Daha sonra yüzeylerin hidroksilleşmesi için kaynayan suda iki dakika bırakmıştır. Son olarak plakalar deiyonize su ile yıkanmıştır. İşlevselleştirme için oleik asit (OA), linoleik asit (LA), ve metil oleat (MO) heptane içinde dağıtılmıştır. Hidroksillenmiş alüminyumlar 1 saatten 24 saate kadar değişen sürelerde bu çözeltilere daldırılmış ve örnekler 5 dakika heptane içinde yıkanarak nitrojen altında kurutulmuştur. Yağ asitlerinin yüzeyde oluşan AlOOH'a iyi bir şekilde bağlandığı görülmüştür [47].

Lin ve arkadaşları, öncelikle  $Al(NO_3)_3$  ve amonyak kullanarak böhmit sentezi gerçekleştirmiştir. Emülsiyon oluşturmak için oleik asit/böhmit oranı hacimsel olarak 45-35:55-65 arasında değiştirilmiştir. Son olarak alümina dönüşümünü sağlamak için  $1100^\circ C$ 'de kalsinasyon gerçekleştirilmiştir.  $100^\circ C$ 'nin altında oleik asit böhmit üzerinde kimyasal olarak soğurulma tepkimesine girmiştir. Sonuç olarak  $60\text{ nm}$ 'den küçük alümina elde edilmesinde yağ asidinin dağıtım ortamı olarak kullanımına dair bir çalışma yapılmıştır [48].

Badre ve arkadaşları, ZnO filmlerini sırasıyla sterik asit, oleik asit, ve elaidik asit çözeltileri içine daldırmıştır. Yağ asidi çözeltileri etanol ile hazırlanmıştır. ZnO yüzeylerine süperhidrofobik özellik kazandırılmıştır. Su ile yüzeyin yaptığı aç

sterik asit ile kaplanan ZnO'da en fazladır. Yani en hidrofobik yüzey sterikasit ile elde edilmiştir [49].

Bu başlıkta verilmekte olan tüm çalışmalar, bu tezde amaçlanan işlevselleştirme amacından farklı amaçlarla gerçekleştirilmiştir.

### 2.3.2. Suda İşlevselleştirme

Liu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, alümina tozları ilk olarak yüzey modifikasyonu yapılmadan polar olmayan çözücülerde dağıtılmıştır. Alümina tozlarının yüzey modifikasyonu üç farklı şekilde gerçekleştirildikten sonra aynı çözücülerde tekrar dağıtılarak yüzey modifikasyon yöntemlerinin dağılma özelliklerine etkisi incelenmiştir. İlk yöntemde alümina (%5 vol) asitlerle ultrasonik karışıma (UK) yöntemi ile direl karıştırılmıştır. İkinci yöntemde organik asitlerin öncelikle suda çözünmesi için çözeltiye sulu NaOH çözeltisi eklenmiştir ve böylece pH 11 değerine yükseltilmiştir. Zayıf organik asitler suda kolay çözünmediğinden asitlerin bazik ortamda iyonlaşması çözünmeyi sağlar. 25, 50 ve 90°C'de 60 dakika boyunca uygulanan karıştırmanın etkisi incelenmiştir. Yüzeyi modifiye edilen parçacıklar filtrelenmiş ve defalarca asetonla yıkanmıştır. Üçüncü yöntemde ise tepkimeye girmemiş olan organik asitlerini nötrlemek ve ayırtırmak için ikinci yöntemde hazırlanan çözeltiye 1M HCl eklenmiştir. Bu basamakta pH 11'den 6,5'a düşürülmüştür. Kalan organik asitler filtrelenerek uzaklaştırılmış ve yüzeyi modifiye edilmiş alüminalar asetonla yıkanmıştır. Yöntem 1'de oleik asit emilimi minimum olduğundan polar olmayan çözücüdeki dağılım çok zayıf olmuştur. Yöntem 2'de NaOH'ın sudaki varlığı oleik asiti yüksek oranda iyonlaşmaya zorladığından alümina yüzeylerinde  $Al^{3+}$  ve  $COO^-$  arasında bağ oluşması beklenmelidir. Ancak pH 11 olduğundan ve bu değerde alümina yüzeyleri negatif yüklendiğinden, elektrostatik itme kuvvetinden dolayı alümina yüzeyine bağlanabilecek negatif yüklü oleik asit iyonlarının sayısı azalmıştır. Yöntem 3'te sulu çözeltideki iyonlaşmış oleik asit HCl ile bir miktar nötrale edilmiş ve karıştırma ortamının sıcaklığı arttıkça alumina yüzeyinde yağ asidi emilimi artmıştır. pH düştüğünden alümina yüzeyindeki negatif yük azalır ve oleik asit alümina arasındaki itme azalacağından, oleik asit emilimi artar. Yüzeylere

maksimum soğrulma üçüncü yöntemle elde edilmiştir. Parçacıkların yüzeyi modifiye edildikten sonra en iyi dağılım oktan içinde elde edilmiştir [46]. Konumuza en yakın çalışma Liu ve arkadaşlarının yukarıda anlatılan bu çalışmasıdır.

### 2.3.3. Hidrotermal Ortamda İşlevselleştirme

Böhmit ya da alüminanın hidrotermal ortamda işlevselleştirilmesi ile ilgili çok kaynak bulunmamaktadır, fakat diğer metal oksitlerin yağ asitleriyle işlevselleştirilmesi yanında metal oksitlerin veya böhmitin yağ asidi içeren ortamlarda sentezlenmesi çalışılmıştır.

Mousavand ve arkadaşları,  $Al(NO_3)_3$ , hexilaldehit ve n-hexilamin kullanmıştır.  $400^\circ C$ 'de 10 dakika boyunca tepkime gerçekleşmiştir Yüzey işlem görmemiş parçacıklarda parçacık şekli plakalar halindedir ve yüzlerce nanometre boyutlarındadır. Organik dağıtıcı ajan kullanıldığında, morfoloji altıgen plakalara dönmüştür ve amin grubuyla elde edilen parçacıkların boyutlarını daha küçüktür [50].

Literatürde seryum oksitin de hidrotermal ortamda işlevselleştirilmesine ilişkin makaleler bulunmaktadır. Arita ve arkadaşları, başlangıç malzemesi olarak  $Ce(OH)_4$  ve hexanoic acid kullanmıştır.  $200^\circ C$ 'de 10 dakika boyunca reaksiyon gerçekleşmiştir. Nanokristaller cyclohexane, chloroform, decalin, toluene ve THF içinde iyi dağılım göstermiştir [51].

Veriansyah ve arkadaşları, başlangıç malzemesi olarak  $Ce(NO_3)_3$ , işlevselleştirme ve dağıtma ajanı olarak için de oleik asit ve dekanolik asit kullanmış ve deney akış tipi tepkime kabında gerçekleştirilmiştir. Çözücü ortamı olarak su ve metanol seçilmiştir. Tepkime  $400^\circ C$ 'de 40 sn'de gerçekleştirmiştir. Su ortamında parçacıklar octahedron, metanol ortamında ise küresel yapıda elde edilmiştir. Yüksek molar oranlarda organik asit konulduğunda parçacık boyutunun büyümesinin engellendiği gözlenmiştir [52].

Kaneko ve arkadaşları,  $Ce(NO_3)_3$ , NaOH ve dekanolik asit kullanmıştır.  $400^\circ C$ 'de 10 dakika boyunca tepkime gerçekleşmiştir. 10 nm civarında parçacıklar elde edilmiştir [53].

Kim ve arkadaşları,  $Ce(OH)_4$ , hurma yağı veya soya fasülyesi yağı kullanarak su ortamında parçacık üretmiştir. Tepkime  $400^\circ C$ 'de 10 dakika boyunca gerçekleşmiştir. Yüzeysel işlevselleştirilen parçacıkların boyutu 7-10 nm civarındadır ve iyi dağılım göstermiştir [54].

Diğer metal oksitlerle organik asitler arasındaki tepkimeler de literatürde mevcuttur. Takami ve arkadaşları, başlangıç malzemeleri olarak  $FeSO_4$ , dekanolik asit ve n-decylamin kullanmıştır. Tepkime  $200^\circ C$ 'de 10 dakika gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda işlevselleştirilmiş demir oksit parçacıkları elde edilmiştir. Dekanolik asit ile işlevselleştirilende kübik, n-decylamin ile işlevselleştirilende ise küresel yapı elde edilmiştir. Ortalama boyutları sırasıyla 25 ve 14 nm'dir [55].

Mousavand ve arkadaşları, başlangıç malzemesi olarak ayrı ayrı  $TiO_2$  ve  $Ti(SO_4)_2$  kullanmıştır. İşlevselleştirme için de hexaldehit kullanmıştır.  $200$  ve  $400^\circ C$ 'lerde 10 dakika olarak tepkimeler gerçekleştirilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak  $TiO_2$  kullanıldığında  $200$  ve  $400^\circ C$ 'de işlevselleştirilmiş veya işlevselleştirilmemiş parçacıklar ne suda ne de izooktanda dağılmıştır. Fakat başlangıç malzemesi olarak  $Ti(SO_4)_2$  kullanıldığında  $200^\circ C$ 'de sentezlenen  $TiO_2$  parçacıkları sadece suda dağılmıştır.  $400^\circ C$ 'de hexaldehit'in eklenmesiyle gerçekleştirilen deneyde parçacıklar izooktan içinde dağılmıştır [56].

Anlatılan çalışmaların bir kısmında hedef polar bir yüzeye sahip oksit parçacıkların polar olmayan bir ortamda iyi dağılmalarını sağlamaktır. Bu çalışmada ortaya konan, alkit reçine içinde yüksek miktarlarda sert fazı homojen bir biçimde dağıtma, hedefiyle anılan çalışmaların hedefleri bu açıdan benzerdir. Tüm durumlarda metal oksit yüzeylerinin polarlığı yüzeye bağlanacak olan organik asitlerin polar olmayan kuyrukları sayesinde düşürülmekte ve bu sayede polar olmayan ortamlarda parçacıkların birbirlerine karşı oluşturacakları çekim kuvvetleri baskılanmaya çalışılmaktadır.

## 2.4. İşlevsel Parçacıklarla Modifiye Edilmiş Polimerler

Literatürde polimerlerin içine yüzeyleri çeşitli yöntemlerle modifiye edilmiş inorganik katkı maddelerinin konması sonrası, mekanik özelliklerde gerçekleşen değişimlere bakılan birçok çalışmaya rastlamak olasıdır. Bu çalışmalardan yüzey kaplamaları geliştirilmesine yönelik olanların bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

Chen ve arkadaşları nano boyuttaki silika parçacıklarını 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan (GPTMS) ile modifiye etmiş ve parçacıkları su bazlı epoksi içine koymuştur. GPTMS'in kütlece yüzdesi arttıkça mekanik özelliklerin nasıl değiştiğine bakılmıştır. GPTMS arttıkça kaplamanın çizilme dayanımı artmıştır. GPTMS yokken kaplamalar 500 grama dayanırken GPTM'yi %40 koyduğunda çizilme dayanımı 800 grama kadar çıkmıştır. Kaplamalar üzerinde aynı zamanda DMA (Dinamik Mekanik Analiz) analizi yapılmıştır. Modifiye edilmiş silika içeren kaplamada epoksinin depolama modülüsü artmıştır [57].

Bir başka çalışmada ise Patel ve arkadaşları polyesterüretan sentezleyerek kaplama malzemesi olarak kullanılmak üzere mekanik özelliklerine bakmıştır. İlk olarak polyester sentezi yapılmıştır. Daha sonra bu polyester sırasıyla etilen glikol, dietilen glikol ve propilen glikol gibi üç farklı polioller ile birleştirilerek polyester poliollerini sentezlenmiştir. Son olarak polyester poliollerini de toluen diizosiyanat (TDI), izopuron diizosiyanat (IPDI), ve hekzametilendiizosiyanat (HMDI) ile reaksiyona sokarak 9 farklı polyesterüretan üretilmiştir. Bunların çizilme dayanımı, kalem sertliği ve darbe direnci gibi mekanik özellikleri incelenmiştir. Kaplamaların çizilmeye başladıkları ağırlıklar 1650 ile 1950 gr arasında değişmektedir. Kalem sertliği ise H ve 2H arasında değişmektedir. TDI kullanılarak hazırlanan poliesterüretanın mekanik özellikleri en yüksek, IPDI ile hazırlanan numuneninkilerse en düşük çıkmıştır [58].

Yapılan bir başka çalışmada Deka ve arkadaşları çok dallı poliüretan(HBPU)/kil kompozitleri hazırlamıştır. İlk olarak HBPU hazırlanmış ve epoksi ile karıştırılmıştır. Son olarak ağırlıkça %1, 2,5 ve 5 kil içeren nanokompozitler hazırlanmıştır. Mekanik özellikleri incelenmiştir. Kil miktarı arttıkça gerilme direnci, çizilme direnci gibi mekanik özelliklerde iyileşme gözlenmiştir. Kırılma noktasındaki uzama kil miktarı arttıkça polimer zincirlerinin hareketliliğinin kısıtlanmasıyla azalmıştır.

Çizilme yükü kil miktarı arttıkça, hiç kil içermeyen kaplamalarda gözlenen 4,2 kg'dan 9,1 kg'a kadar artmıştır. Kil miktarı ağırlıkça %2,5 iken maksimum gerilme direnci ve çizilme sertliği göstermiştir [59].

Poliesteramit'e (PEA) alümina eklenmiş çizilme direncine ve darbe dayanımına bakılmıştır. PEA ve APEA'nın (alümina-PEA) neredeyse aynı çizilme dayanımını gösterdiği not edilmiştir. Fakat APEA'nın darbe dayanımının arttığı gözlenmiştir [60].

Ayrıca grubumuzda yapılan çalışmalardan birinde böhmit MDI ile işlevselleştirilmiş ve poliüretan içine konularak kaplamaların fiziksel ve mekanik özelliklerine bakılmıştır. İşlevsel böhmit arttıkça poliüretanın özelliklerinde iyileşme meydana gelmiştir [44].

Grubumuzda yapılan bir başka çalışmada ise böhmit yüzeyleri bir epoksi grubu ile işlevselleştirilip, epoksi reçine içine konulmuştur. Epoksinin özelliklerinde artma gözlenmiştir [22].

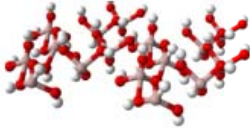
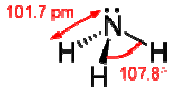
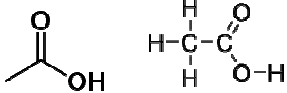

### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu kısımda böhmitin ve geçiş alüminalarının üretimi, bunların yağ asitleri ile işlevselleştirilmesi ve işlevselleştirilmiş parçacıkların alkit reçinesine konulması ve tüm aşamalarda uygulanmış analiz yöntemleri anlatılacaktır.

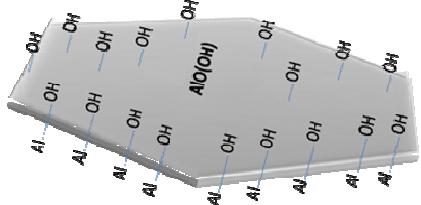

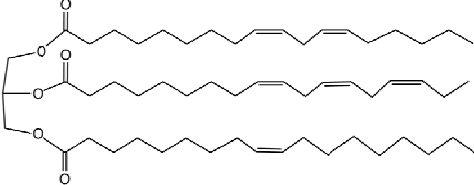

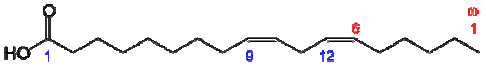
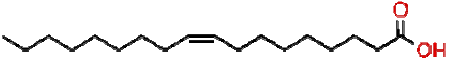
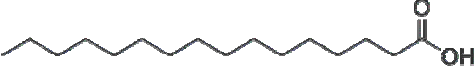

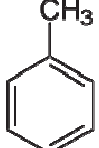
#### 3.1. Malzemeler

Deneylerde kullanılan kimyasallar, yapıları ve kullanım amaçları Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1 Deneylerde kullanılan malzemeler

Kimyasalın Adı	Kimyasalın Yapısı	Kullanım Amacı
Alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – ALDRICH ( $<10\mu$ , 99.7%, No: 265497)		Kompozit yüzey kaplamasında işlevselleştirilerek veya olduğu gibi takviye amaçlı kullanım
Alüminyum Trihidroksit (ATH) – Gibsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) – MERCK		Böhmit üretiminde hammadde
Amonyak – %32 ( $\text{NH}_3$ ) – MERCK		Hidrotermal tepkimedeki pH değerini ayarlamak
Asetik Asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) – MERCK		Hidrotermal tepkimedeki pH değerini ayarlamak
Aseton ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ) – Teknik		Parçacık üretimi sırasında yıkama basamaklarında
Azot	$\text{N}_2$	İşlevselleştirme sırasında tepkime ürünlerinin taşınması

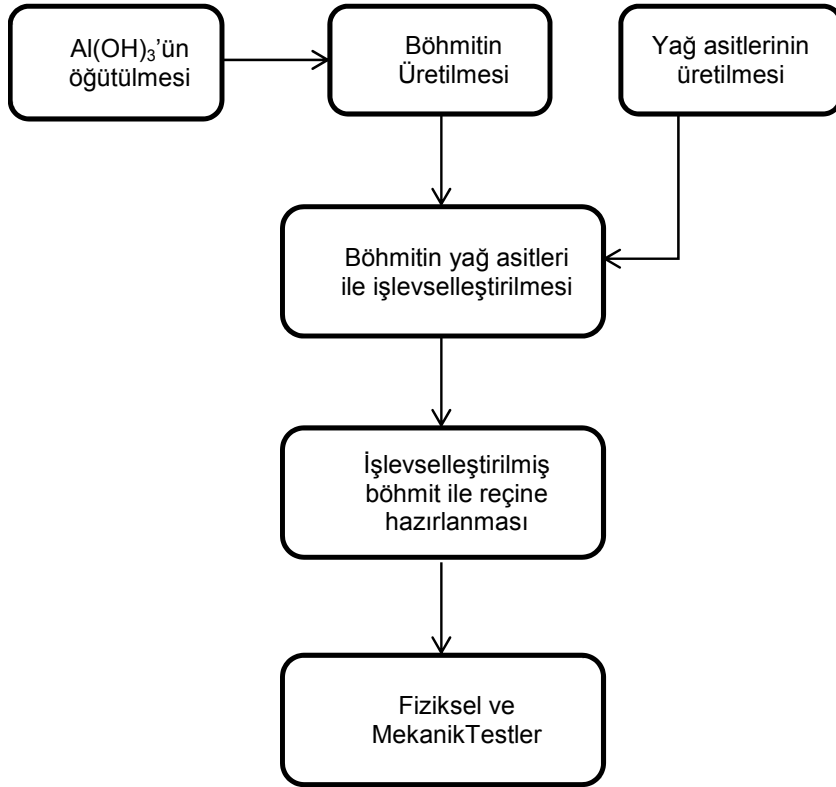


Böhmit ( $\gamma$ - $\text{AlO}(\text{OH})$ )		Kompozit yüzey kaplamasında işlevselleştirilerek veya olduğu gibi takviye amaçlı kullanım
İzopropil Alkol $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ – Teknik		Ön öğütme, asit numarası hesaplanması ve yıkama basamaklarında
Keten Yağı (İbavasan)		İşlevselleştirmede kullanılacak yağ asitlerinin üretiminde
Linolenik Asit ( $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ )		İşlevselleştirmede kullanılan yağ asidi karışımında bulunur
Linoleik Asit ( $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ )		İşlevselleştirmede kullanılan yağ asidi karışımında bulunur
Oleik Asit ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ )		İşlevselleştirmede kullanılan yağ asidi karışımında bulunur
Palmitic Asit ( $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ )		İşlevselleştirmede kullanılan yağ asidi karışımında bulunur
Stearic Asit ( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ )		İşlevselleştirmede kullanılan yağ asidi karışımında bulunur
Sodyum Hidroksit – MERCK	$\text{NaOH}$	Yağ asidi üretiminde
Sodyum Klorür – Teknik	$\text{NaCl}$	Yağ asidi üretiminde
Sülfürik Asit – MERCK	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Yağ asidi üretiminde
Tolüen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) – MERCK		Asit numarası tayini ve işlevselleştirme deneylerinde çözücü ortam

### 3.2. Yordam

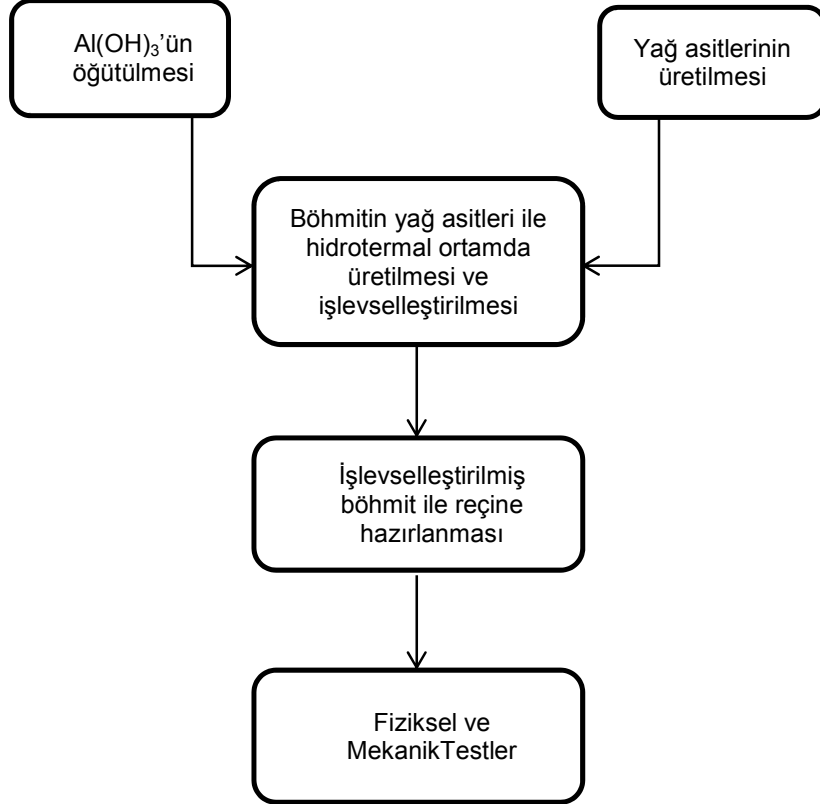
Bu çalışmada çalışılan parçacıklar ve işlevselleştirme yöntemi açısından birbirinden farklı üç ana yol izlenmiştir.

İlk yolda başlangıç malzemesi olarak kullanılan alüminyum trihidroksit parçacıklarına yüksek enerjili öğütme işlemi uygulanmış ve daha sonra bu parçacıklarla hidrotermal ortamda böhmit sentezi yapılmıştır. Daha sonra keten yağından üretilen yağ asitleriyle böhmitin kısmi olarak işlevselleştirilmesi sağlanmış ve işlevselleştirilmiş ve yalın olarak bırakılmış böhmitler reçine içine konarak, oluşturulan kaplamaların fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. İzlenen yol Şekil 3.1'de özetlenmiştir.



Şekil 3.1 Yöntem 1'in akış şeması

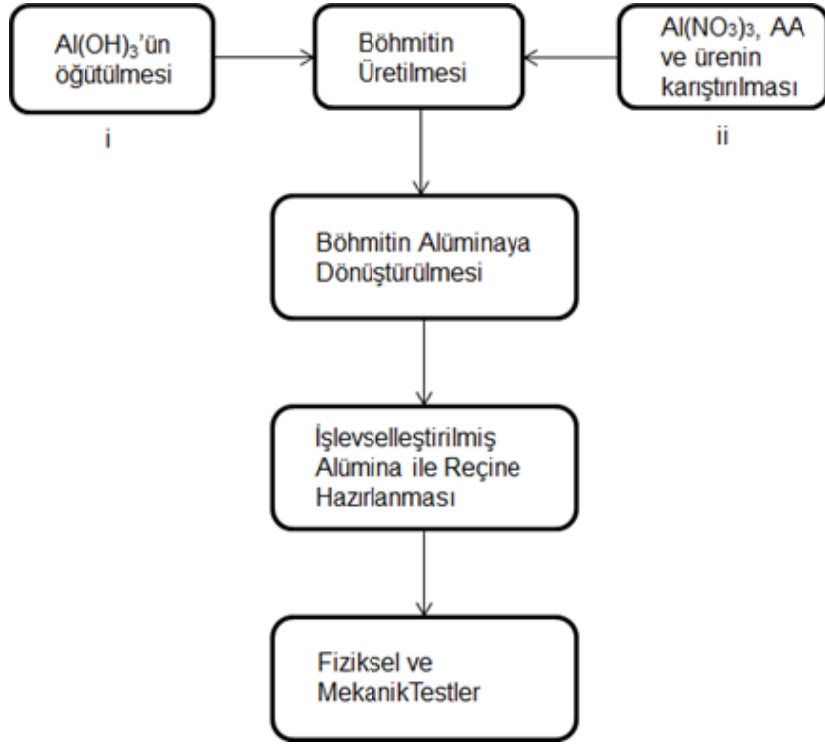
İkinci yolda öğütülmüş ATH'lar hidrotermal tepkime kabına doğrudan yağ asitleriyle beraber konup orada işlevselleştirilmiştir. İkinci yöntemin akış şeması Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2 Yöntem 2'nin akış şeması

Üçüncü yol çeşitli başlangıç malzemeleriyle sentezlenen böhmitten üretilen geçiş alüminaları için uygulanmıştır. İzlenecek yol ise Şekil 3.3'de verilmiştir.

Bundan sonraki bölümlerde; i) bu üç ana yöntemde kullanılan ve bir üretim süreci gerektiren parçacıkların ve hammaddelerin üretimi, her ana yöntemde kullanılan, ii) işlevselleştirme ve kaplama yöntemleri, iii) karakterizasyon ve test yöntemleri anlatılacaktır.



Şekil 3.3 Yöntem 3'ün akış şeması; i) Başlangıç malzemesi olarak  $Al(OH)_3$  kullanılması, ii) Başlangıç malzemesi olarak alüminyum tuzunun kullanılması

### 3.3. Parçacıkların Sentezi

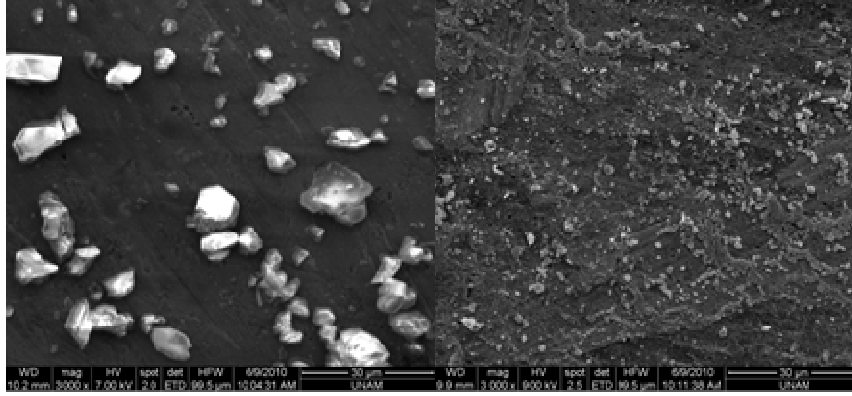
#### 3.3.1. Böhmit Sentezi

##### 3.3.1.1. Öğütme

Böhmit üretimi hidrotermal yöntemle yapılmıştır. Yöntem 1 ve 2'de kullanılan başlangıç malzemesi gipsitin ilk parçacık boyutu  $150\mu m$  civarındadır. Hidrotermal tepkime kabında bir karıştırma sistemi olmadığından tepkimenin daha etkin ve hızlı gerçekleştirilebilmesi için başlangıç parçacık boyutunun küçültmesi gerekmektedir.

Boyut küçültme işlemi yüksek enerjili değirmende öğütme ile yapılmıştır ve izopropil alkol (IPA) ortamında ıslak olarak gerçekleştirilmiştir. Öğütme işleminde uygulanan değişkenler daha önce grubumuzda yapılmış bir çalışmada optimize edilmiştir [61]. Tipik bir öğütmede 0,37 mol ATH (51,91 gr) ile 0,37 mol IPA (28,84 ml) ilk olarak manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır ve daha sonra öğütme kabına

öğütme bilyeleriyle birlikte aktarılmıştır. Boyut küçültme işlemi 400 rpm'de 40 dakika gerçekleştirilmiştir. İşlemden sonra parçacıklar deiyonize su ve IPA ile yıkanmıştır ve ayrıştırma amaçlı 10000 rpm'de 20 dakika santrifüjanmıştır. Santrifüjden çıkan ATH bir gece boyunca 60°C'de kurutulmaya bırakılmıştır. Öğütme işleminin tozların boyutları üzerindeki etkisi Şekil 3.4'te görülebilir.



(a)

(b)

Şekil 3.4 ATH'in SEM görüntüleri (a) öğütülmemiş ( $\times 3000$ ), (b) öğütülmüş ( $\times 3000$ )

Öğütülmüş ve öğütülmemiş ATH parçacıklarının boyutu SEM görüntülerinden alınan mikrografiklerden Image-J programı yardımıyla ve Photon Correlation Spectroscopy (PCS) yöntemiyle ölçülmüştür. Sonuçlar, Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Öğütülmüş ve öğütülmemiş ATH parçacıklarının boyutları

	Parçacık Boyutu (SEM) ( $\mu\text{m}$ )	Parçacık Boyutu (PCS) ( $\mu\text{m}$ )
ATH	6.04	-
Öğütülmüş ATH	0.655	0.748

### 3.3.1.2. Hidrotermal Sentez

Bu çalışmada böhmüt üç farklı morfolojide üretilmiştir: i) Bölüm 3.2'de anlatılan tüm yöntemlerde kullanılmak üzere üretilen, düzlemde yaklaşık 500 nm – 1  $\mu$  boyuna ulaşan ve kalınlıkları 100 nm'yi geçmeyen dörtgen veya altıgen plaka oluşumlar (bu noktadan sonra **PLAKA** olarak kodlanacaktır), ii) bölüm 3.2'de anlatılan 3.

yöntemde kullanılmak üzere üretilen, enleri 1-2  $\mu$  arasında olan ve boğum bölgesi 100 nm altında kalan iğne böhmit demetleri (bu noktadan sonra **İĞNE** olarak kodlanacaktır), iii) bölüm 3.2'de anlatılan 3. yöntemde kullanılmak üzere üretilen, kristal düzlem yönelimi olmayan ve 100 nm'den küçük birimlerden oluşan parçacıklar (bu noktadan sonra **NANO** olarak kodlanacaktır).

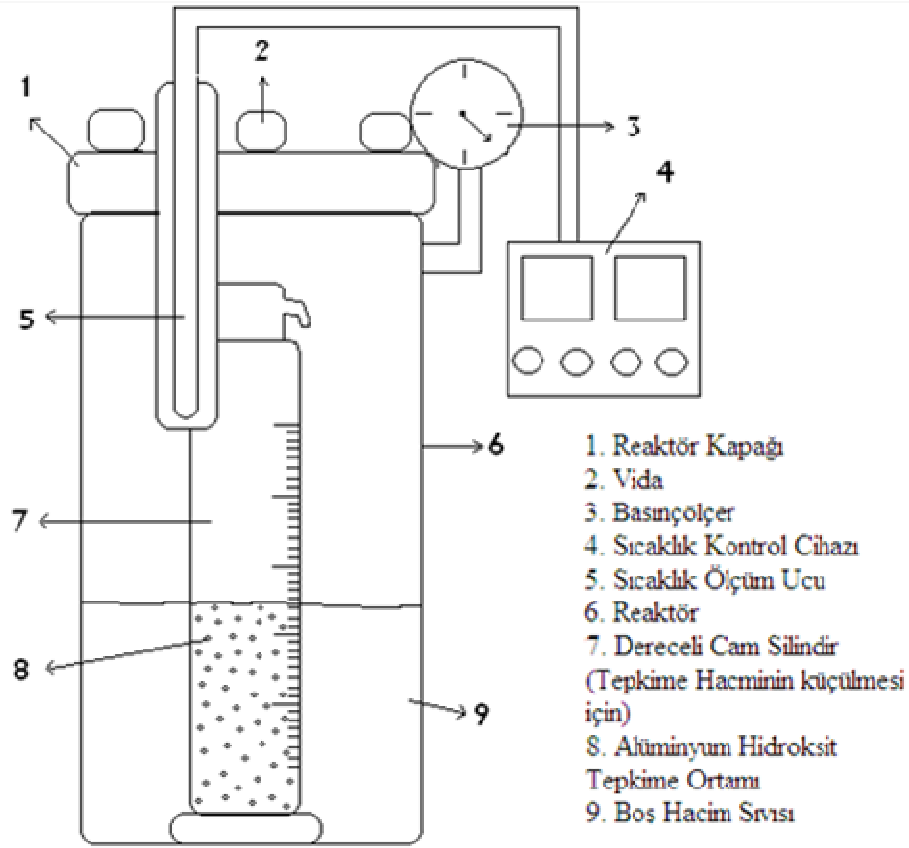
Plaka yapılı böhmit elde etmek için daha önce grubumuzda yapılan çalışmalar tekrar edilmiştir [22, 44]. Tipik bir deneyde öncelikle öğütülmüş ATH suda (13,5gr/40ml) 1-2 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışıma, karışımın pH değeri yaklaşık 2,5 olana kadar asetik asit (AA) (12 ml) eklenmiş ve ultrasonik karıştırma işlemi %35-40 güç ayarında 4 kere tekrarlanmıştır. Ardından karışım bir gece boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra pH değeri amonyak eklentisiyle (55 ml) 10-11 arasına çıkartılmıştır. Bu son karışım da ultrasonik karıştırma işlemiyle %35-40 güç ayarında 4 kere karıştırılmış ve bir gece daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir.

İğne yapılı böhmit elde etmek içinse öğütülmüş ATH su (13,8gr/70ml) ile 1 saat karıştırılmış ve bu karışıma AA eklenerek (16 ml) karışımın pH değeri 2.6 seviyesine getirilmiştir. Benzer ultrasonik karıştırma işlemi sonrası bir gece boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir.

Nano yapılı böhmit için  $Al(NO_3)_3$  su (75gr/60ml) içinde çözülmüştür. Alüminyum tuzu çözüldükten sonra çözeltiye AA (12 ml) eklenmiştir. Bunların ardından eklenen üre de (12,81 gr) çözününce, çözeltiye en son olarak  $NH_3$  (27,5 ml) eklenmiştir.

Bundan sonrası için hazırlanan üç farklı karışım için de uygulanan prosedür aynıdır. Karışım reaktör iç kabına aktarılmış, reaktör iç kabı ile reaktör arasında kalan boşluğa iç kap ile aynı seviyede ve aynı kompozisyonda olacak şekilde boşluk çözeltisi (tozlar hariç, karışımdaki asit veya baz derişimleriyle eş olacak şekilde hazırlanan sulu çözelti) konulmuştur. Amonyak, asetik asit ve suyun buhar çıkışlarını engellemek için reaktör iyice kapatılmıştır. Tepkimeler; plaka böhmit için 180°C'de 24 bar basınç altında 5 saat, iğne böhmit için 180°C'de 14 bar altında 5 saat, nano böhmit içinse 200°C'de 34 bar altında 11,5 saat boyunca

sürdürülmüştür. Tepkime düzeneğın Şekil 3.5'te verilmiştir. Yapılan deneylerde kullanılan kimyasal oranları Çizelge 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.5 Öğütülmüş ve öğütülmemiş ATH parçacıklarının boyutları [61]

Çizelge 3.3 Farklı morfolojilerde böhmit üretiminde kullanılan kimyasalların oranları

Örnek Adı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	AA (%ağ)	NH <sub>3</sub> (%ağ)	Üre (%ağ)
HT_1	180	5	10	10	-
HT_2	180	5	12	-	-
HT_3	200	11,5	9,34	5,39	19,01

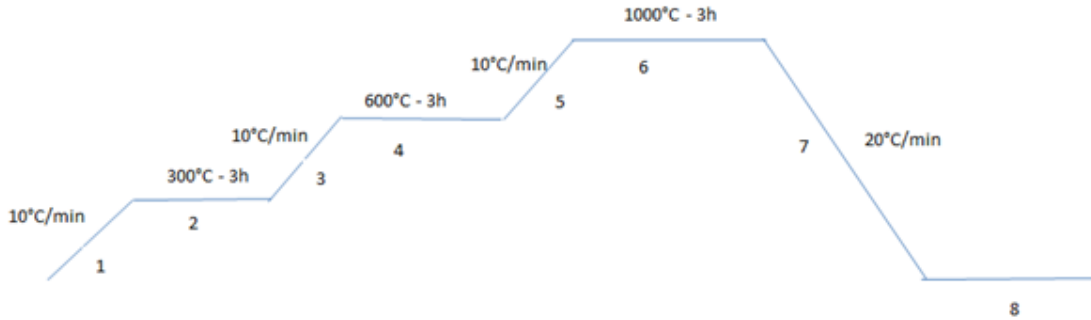
Tepkimedenden sonra böhmit parçacıkları deiyonize su, IPA ve aseton ile yıkanmış, 7500 rpm'de 15 dak boyunca santrifüjlenmiş ve 60°C'de 1 gün kurumaya bırakılmıştır.

### 3.3.2. Geçiş Alüminalarının Sentezi

Geçiş alüminaları plaka, iğne ve nano yapıları olarak üretilmiş ve öncül olarak kullanılacak böhmit tozlarının kademeli olarak sıcaklığın yükseltilmesi ile 1000°C'ye çıkartılarak yakılması ile sağlanmıştır.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üretimi için gerekli olan 1100°C'ye çıkılmamasındaki neden, bu sıcaklıklarda tozların birbirleriyle sinterlenip öncül morfolojilerini yitirmesini ve tane boylarının büyümesini önlemektir. Yürütülen deneylerin kodları Çizelge 3.4'te özetlenmiştir. Uygulanan ısıtma programı Şekil 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.4 Geçiş alüminası üretimlerinin deney kodları

Örnek Adı	Öncül Böhmit	Maksimum Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Yapı
G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _1	HT_1	1000	3	Plaka
G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _2	HT_2	1000	3	İğne
G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _3	HT_3	1000	3	Nano



Şekil 3.6 Geçiş alüminası üretimlerinde uygulanan ısıtma programı

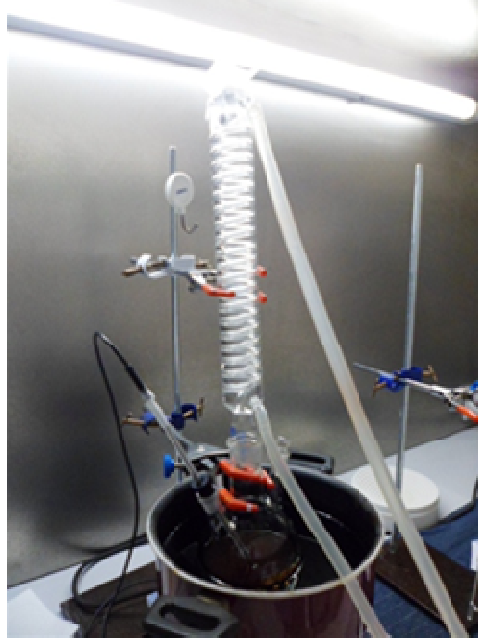


### 3.4. Yağ Asitlerinin Üretimi

Keten yağında bulunan doymamış yağ asitlerinin yüzdesi yüksektir. Bunun kuruma hızına etkisi hızı arttırmak yönünde olacağından işlevselleştirme aşamasında kullanılacak olan yağ asidi keten yağından üretilmiştir. Tipik bir deneyde uygulanan yöntem özetle şöyledir:

Sodyum hidroksit (13,74 gr) keten yağıyla tam kimyasal oranda olacak şekilde 1:1 (v/v) etanol: deiyonize su karışımı (100 ml) içinde çözülür ve bu karışım keten yağı (100 gr) ile birleştirilir. Burada mol oranları yağ asidi elde etme tepkimelerindeki oranlara göre hesaplanmıştır. Hesaplamaların ayrıntısı EK A'da verilmiştir.

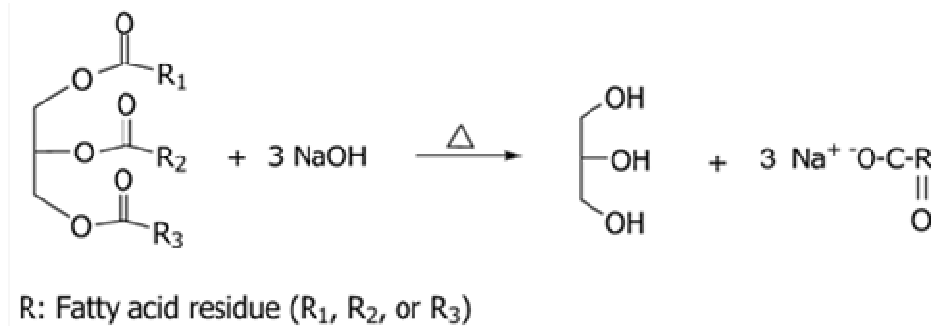
Karışım geri akış altında 80°C'de 15 dakika tutulmuştur. 3 boyunlu reaktör, yoğunlaştırıcı ve sıcaklığı ölçmek ve ayarlamak için de manyetik karıştırıcının güç ünitesini de besleyen bir sıcaklık ölçer kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7 Yağ asidi üretiminde kullanılan düzene

Daha sonra tepkime hacminin (207,5 ml) yaklaşık 8-9 katı olacak şekilde doymuş NaCl çözeltisi, karışım halen sıcakken karışıma eklenip karıştırılmış ve 4-5 saat boyunca sabun fazının oluşması için beklenmiştir. Oluşan sabun filtreleme yöntemi ile ayrılmıştır. Yaratılan vakum sayesinde sıvı kısım cam huni içinde toplanır, katı kısım ise filtre kâğıdında kalır. Elde edilen sabun yaklaşık 2 litre suda çözülmüş ve bu çözeltinin üstüne kimyasal oranlı olacak şekilde %20'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (152 ml) çözeltisi eklenmiştir. Karışım ayırma hunisine alınmış ve bir gece faz ayrımı için bekletilmiştir. Ayırma hunisi musluğuyla ayrılan yağ asitleri su ile üç kere yıkanarak kalan safsızlıklardan arındırılmıştır. Böylece keten yağının yağ asitleri olan palmitik, sterik, oleic, linoleik ve linolenik asitlerinin bir karışımı elde edilmiştir. Yağ asitleri yaklaşık % 80-85 verimle üretilmiştir.

Yapılan deneyler sırasında bazı sorunlarla karşılaşmıştır. İlk yapılan deneylerde literatüre bakılarak NaOH miktarı fazla konulmuştur. Fakat fazla miktarda NaOH koymanın çapraz bağlanmaya sebep olup reaksiyonu geriye döndürdüğü düşünülmüştür. Sonraki deneylerde NaOH keten yağı ile kimyasal oranda olacak şekilde konulmuştur. Bir başka sorun ise doymuş NaCl çözeltisinin tepkime çözeltisine, tepkime çözeltisi bir miktar soğuduktan sonra eklenmesidir. Bu da tepkime karışımını pelteleşmeye götürmüş, bir süre sonrada karışım tamamen katılaşmıştır. Faz ayrımı gözlenememiştir. Bunun için doymuş NaCl çözeltisi tepkime çözeltisi halen sıcakken eklenip hızlı bir şekilde karıştırılmıştır. Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da yağ asitlerinin elde edilme reaksiyonları verilmiştir.



Şekil 3.8 Sabunlaşma reaksiyonu [8]



R: Fatty acid residue (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, or R<sub>3</sub>)

Şekil 3.9 Sabunun sülfürik asit ile tepkimesi [8]

### 3.5. İşlevselleştirme Yöntemleri

#### 3.5.1. Böhmitin İşlevselleştirilmesi

Üç çeşit işlevselleştirme yöntemi çalışılmıştır. Organik çözücü ortamında, su ortamında ve hidrotermal ortamda işlevselleştirme işlemleri denenmiştir. Sadece hidrotermal ortamda gerçekleştirilen deneyde başlangıç malzemesi olarak böhmit yerine ATH seçilmiştir.

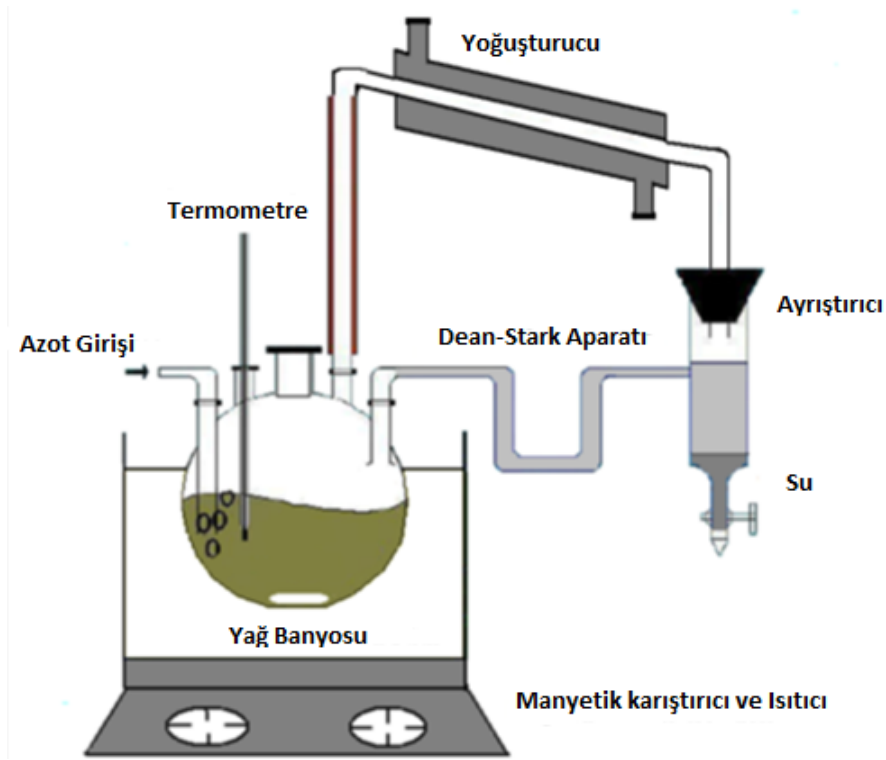
##### 3.5.1.1. Çözücü Ortamında

Çalışmanın bu aşamasında böhmit yağ asitleriyle sırasıyla, böhmitin yağ asidine göre oranı, %0,5, %1, %5, %10, %15 ve %25 ağırlıkça böhmit içerecek şekilde tepkimeye sokulmuştur. Tepkimeler toluen ve azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu bir esterleşme reaksiyonu olduğundan su çıkışı olması beklenmektedir. Toluen su ile azeotrop oluşturur ve bu karışım 84.1°C'de kaynar. Böylece ortaya çıkan suyun ortamdaki uzaklaştırılması sağlanmış olur. Deve boynu ile de toluenin sisteme geri dönüşümü sağlanır. İlk olarak toluen ve böhmit manyetik karıştırıcıda karıştırılmış, daha sonra ultrasonik karıştırıcıyla 1 dakika boyunca iki kere karıştırılmıştır. Yağ asitleri yavaş yavaş eklenerek her basamakta yine ultrasonik karıştırma uygulanmıştır. Fakat böhmit miktarı arttıkça böhmiti toluen içinde dağıtmak için toluenin yetmediği görülmüş ve toluene yağ asitleri eklenerek manyetik karıştırma uygulanmıştır. Bu karışıma daha sonra böhmit yavaş yavaş eklenmiştir. Reaksiyondan sonra elde edilen karışımdan toluen uçurulmuştur.

FBH6 ile başlayan deneylerde serbest yağ asidi santrifüj yöntemiyle (7500 dds'de 20 dak) ayrılmıştır. Daha sonra santrifüj kabının altında toplanan katı kısımda

bulunan fiziksel olarak soğurulmuş yağ asitlerinin uzaklaştırılması için bu katı su ile iki kere yıkanmıştır. FBH7 ile başlayan deneylerde ise farklı yıkama yöntemleri denenmiştir. Örneğin ilk santrifüj sonrası yıkama önce sodyum hidroksit içeren su ile iki kere yapılmış ve son basamakta aseton ile yıkama yapılmıştır. Bir başka yöntemde ise sadece su ve yine son basamakta aseton ile yıkama yapılmıştır. Ayrıntı EK D kısmında verilmiştir.

Gerçekleştirilen deneye ait deney düzeneği Şekil 3.10'da verilmiştir. Yapılan deneylere ait bilgiler Çizelge 3.5'te verilmiştir. İşlevselleştirmenin başarıyla gerçekleştirilip gerçekleştirilmediğini anlamak için yukarıda bahsedilen örneklerin fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi çekilmiştir.



Şekil 3.10 Çözücü ortamında gerçekleştirilen deneyin düzeneği [8]

Çizelge 3.5 Çözücü ortamında işlevselleştirme deneyi değişkenleri

<b>Deney Adı</b>	<b>BH (%ağ)</b>	<b>BH (%mol)</b>	<b>YA (%ağ)</b>	<b>Toluene (ml)</b>	<b>Süre (saat)</b>	<b>Sıcaklık (°C)</b>
FBH1	0,50	0,02	99,5	100	29	158
FBH2	1,00	0,04	99	100	24	140
FBH3	5,00	0,20	95	100	24	140
FBH4	10,00	0,34	90	120	6,5	140
FBH5	15,00	0,45	85	120	6,5	140
FBH6	25,00	0,61	75	120	6,5	140
FBH7	25,00	0,61	75	120	6,5	140
FBH8	25,00	0,61	75	120	6,5	124
FBH9	25,00	0,61	75	120	6,5	110
FBH10	64,00	0,89	36	160	6,5	110

### 3.5.1.2. Su Ortamında

Tipik bir deneyde uygulanan yöntem şu şekilde anlatılabilir: Yağ asitlerini iyonlaştırmak için 0.1M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılmıştır [46]. 0,3 M sulu YA (216 ml) çözeltisi hazırlanmış ve bu NaOH çözeltisi ile birleştirilmiştir. NaOH (210 ml) pH 10-11 olana dek eklenmiştir. En son BH parçacıkları da eklenmiş ve tepkime 90°C'de gerçekleştirilmiştir. Tepkime sona erdikten sonra kaba 0,1 M HCl (295 ml) eklenmiş ve pH değerinin 6-6,5 arasına inmesi sağlanmıştır. Çözelti 1 gece boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra süzme yöntemiyle işlevselleştirilmiş böhmit tozları ayrıştırılmış ve tozlar aseton ile iki kere yıkanmıştır. Tozlar 60°C'de bir gece kurumaya bırakılmıştır. Deney düzeneği yağ asidi üretimindeki gibidir. Deney parametreleri Çizelge 3.6'da verilmiştir. FBH11 deneyinin tekrarlanabilirliğinin anlaşılabilmesi amacıyla FBH13, FBH14 ve FBH17 deneyleri gerçekleştirilmiştir, fakat bu deneyler çizelgede gösterilmemektedir.

Çizelge 3.6 Su ortamında gerçekleştirilen işlevselleştirme deneylerinin parametreleri

Deneş Adı	BH (%ağ)	YA (M)	NaOH (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
FBH11	25	0,00006	0,00012	90	1
FBH12	25	0,00006	0,00012	90	6

### 3.5.1.3. Hidrotermal Ortamda

Yapılan literatür taramalarında metal oksitlerin hidrotermal ortamda da işlevselleştir benzeri tepkimelerde kullanıldığı görülmüştür. Hidrotermal ortamda işlevselleştirme üç farklı yöntemle denenmiştir. Bu yöntemlerde böhmit yerine ATH ile başlanmış ve işlevselleştirme işleminde hidrotermal ortamda gerçekleşen böhmit oluşumuna paralel olarak işlevselleşmenin gerçekleşmesi beklenmiştir. Yani böhmit sentez ve işlevselleştirme işlemlerinin tek kaptaki gerçekleştirilmesi planlanmıştır.

İlk olarak yağ ve yağ asidi ayrı ayrı hidrotermal ortama konulmuştur. Su ve yağ/yağ asidi karıştırılmış, daha sonra buna ATH eklenmiştir. ATH eklenmesi ile birlikte yağ/yağ asidi parçacıkların etrafını sarmıştır ve iki ayrı tabaka oluşmuştur. Alt kısımda su, üst kısımda ise etrafı yağ/yağ asidi ile çevrilmiş ATH vardır. Karışım böylece tepkime kabına aktarılmıştır. Tepkime kabı ile iç kabın arasında kalan alana sadece su konulmuştur, çünkü yağ asidinin yüksek sıcaklıkta buhar basıncı çok düşüktür. Tepkime 200°C'de 5 saat gerçekleştirilmiştir.

İkinci yöntemde su ortamında yapılan deneye benzer olarak yağ asitlerini iyonize etmek için NH<sub>3</sub> kullanılmıştır. Yağ asitleri su ile karıştırılmış, üstüne NH<sub>3</sub> eklenmiştir. En son olarak ATH eklenmiştir. Oluşan çok kıvamlı yoğun bir çözeltidir. Çözelti tepkime kabına aktarılmış ve 180°C'de 5 saat tutulmuştur. Hidrotermalden çıkan parçacıklara üç kere etanol ile yıkama yapılmış ve 7500 dds'de 15 dk santrifüjlenmiştir. Parçacıklar son olarak 60°C'de bir gün kurumaya bırakılmıştır.

Üçüncü yöntemde ise su ATH ve AA birleştirilmiş, 1 gece karıştırılmıştır. O arada su ve yağ asidi karıştırılıp seyreltilmiş ve bu çözeltiliye amonyak damla damla eklenip bir gece karıştırılmıştır. Ertesi gün yağ asitli amonyak çözeltisi damla damla ATH AA çözeltisine eklenmiştir. Karışım 2 saat kadar karıştırmış ve tepkime kabına aktarılıp 180°C'de 5 saat tutulmuştur. Reaktör soğuduktan sonra parçacıklar santrifüj ile ayrılmış ve etanol ile üç kere yıkanmış ve 60°C'de 1 gece kurutulmuştur. Yapılan deneyler Çizelge 3.7'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.7 Hidrotermal ortamda gerçekleştirilen işlevselleştirme deneylerinin parametreleri

Deney Adı	YA/ATH mol oranı	Yağ/ATH mol oranı	AA/ATH mol oranı	NH <sub>3</sub> /YA mol oranı	YA/AA mol oranı
FBH_HT1 <sup>(1)</sup>	2,30	-	-	-	-
FBH_HT2 <sup>(2)</sup>	2,30	0,77	-	-	-
FBH_HT4 <sup>(3)</sup>	2,30	-	-	2	-
FBH_HT5 <sup>(4)</sup>	0,75	-	1,00	2,50	0,25
FBH_HT6 <sup>(4)</sup>	0,20	-	0,84	4,59	0,25

Deney Adı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
FBH_HT1 <sup>(1)</sup>	200	5
FBH_HT2 <sup>(2)</sup>	200	5
FBH_HT4 <sup>(3)</sup>	180	5
FBH_HT5 <sup>(4)</sup>	180	5
FBH_HT6 <sup>(4)</sup>	180	5

<sup>(1)</sup> Sadece ATH ve YA kullanılmıştır.

<sup>(2)</sup> Sadece ATH ve Yağ kullanılmıştır.

<sup>(3)</sup> ATH, YA ve NH<sub>3</sub> kullanılmıştır.

<sup>(4)</sup> ATH, YA, AA ve NH<sub>3</sub> kullanılmıştır.

### 3.5.2. Alüminaların İşlevselleştirilmesi

Plaka, iğne ve nano yapıları böhmitlerden elde edilen alüminalar ve ticari alümina işlevselleştirilmiştir.

#### 3.5.2.1. Ön Deneyler

İlk olarak alüminanın literatürde anlatıldığı gibi işlevselleşip işlevselleşmediğini anlamak amacıyla ticari alümina ile su ve çözücü ortamında işlevselleştirme ön deneyleri yapılmıştır. Yapılan temel deneyler Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çözücü ortamında gerçekleştirilen deneyde, böhmitin çözücü ortamında gerçekleştirilen deneyindeki gibi bir deney düzeneği kullanılmıştır. Alümina parçacıkları toluen içine konulmuş, 5 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 2 dakika boyunca dört kere ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra yağ asitleri eklenmiştir (F1\_ $Al_2O_3$ ).

Su ortamında gerçekleştirilen alümina işlevselleştirme deneyi de yine böhmitin işlevselleştirme deneyindeki donanım ve koşullar kullanılarak yapılmıştır. Su ortamında yapılan ve ağırlıkça %5 alümina (alümina/yağ asitleri oranı) içeren deneyde (F2\_ $Al_2O_3$ ) başarı görülmüş olsa da, deneyler ağırlıkça %25 (F3\_ $Al_2O_3$ ), %10 alümina içerecek şekilde tekrarlandığında aynı başarı sağlanamamıştır. %5'lik alümina içeren deney tekrar denendiğinde yine başarı sağlanamamıştır. Bu sebeple adapte edilmiş olan yöntem tekrar incelenmiş ve toplam hacmin 200 ml, ve YA ve NaOH'ın son derişimlerinin sırasıyla 0,3 ve 0,1 M olması gerektiği sonucuna varılmıştır [46]. Önceki yöntemlerde ayrıştırma basamağında uygulanan santrifüj hızlarının, işlevselleşme basamağı nedeniyle asıltı kararlılığı artmış olan parçacıklar üzerinde yetersiz olduğu saptanmış ve ikinci yöntemde ayrıştırma ve yıkama basamaklarında da değişiklik yapılmıştır. Tozların tepkime ortamından tamamen yakın bir şekilde ayrıştırılması amacıyla ilk olarak iki santrifüjleme basamağı uygulanmıştır ve her bir santrifüjleme basamağı 12.000 dds hızında 15 dakika boyunca uygulanmıştır. Daha sonra elde edilen tozlar iki kere 100 ml aseton ile yıkanmıştır ve asetonun ayrıştırma 7500 dds hızında 20 dakika sürdürülmüştür. Elde edilen tozlar 60°C'de bir gece etüv fırınında kurutulmuştur (F4\_ $Al_2O_3$ ).



Çizelge 3.8 Alümina işlevselleştirme ön deneyleri<sup>(3)</sup>

Deney Adı	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%ağ)	NaOH (M)	YA (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	
F1_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(1)</sup>	25,0	-	-	110	6	Çözücüde
F2_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(2)</sup>	5,0	0,00006	0,00012	90	1	Yöntem 1
F3_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(2)</sup>	25,0	0,00006	0,00012	90	6	Yöntem 1
F4_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(2)</sup>	54,5	0,10000	0,30000	90	1	Yöntem 2

<sup>(1)</sup> Toluene ortamı

<sup>(2)</sup> Su ortamı

<sup>(3)</sup> Tüm deneylerde TİCARİ alümina kullanılmıştır.

### 3.5.2.2. Plaka, İğne ve Nano Yapılı Geçiş Alüminalarının İşlevselleştirilmesi

Ön deneylerden sonra F4 No'lu deneyde uygulanan işlevselleştirme yöntemi ile devam edilmesine karar verilmiştir. NaOH ve YA derişimleri sırasıyla 0,1 ve 0,3 M olacak şekilde çözeltiler (25 ml) hazırlanmış ve alüminalar 54,5 %ağ (5 gr) olacak şekilde bu çözeltilere eklenmiştir. Yapılan deneyler Çizelge 3.9'da özetlenmiştir.

Çizelge 3.9 Alüminalarla gerçekleştirilen deneyler

Deney Adı	NaOH (M)	YA (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Kullanılan Alümina
F_G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _PLAKA	0,1	0,3	90	1	G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _1
F_G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _İĞNE	0,1	0,3	90	1	G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _2
F_G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _NANO	0,1	0,3	90	1	G_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _3
F_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _ticari	0,1	0,3	90	1	ticari

## 3.6. İşlevsel Böhmitin Alkit İle Birleştirilmesi

### 3.6.1. Ön Deneyler

Ticari kaynaktan sağlanan alkit %70 alkit, %30 white spirit (WS) içeriyordu. Reçinenin bu haliyle çok kıvamlı olduğu düşüncesiyle, reçine alkit:WS oranı 50:50 olacak şekilde inceltirilmiştir. İşlevsel böhmit reçineyle iki şekilde birleştirilmiştir. İlk deney setinde (A) işlevselleştirme deneyinde tepkimeye girmemiş olabilecek

serbest yağ asitlerinin kurumaya ve sertliğe etkisini görmek için yağ asitleri uzaklaştırılmamıştır. İkinci deney setinde (B) ise serbest yağ asitleri santrifüj yoluyla ayrıştırılmış ve uzaklaştırılmıştır. Bu işlemle toplamda böhmitin organik faza oranı artmıştır.

İşlevsel böhmit ve alkit:WS oranı 50:50'ye getirilmiş olan alkit reçinesi manyetik karıştırıcıda bir gün boyunca karıştırılarak reçine hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan reçineler cam ve metal plakalar üzerine sürülmüş ve plakalar 120°C'de 1 gün boyunca kurutulmaya bırakılmıştır. Çizelge .10'da serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı durum için deneysel değişkenler verilmiştir. Reçineler FBH3 ve FBH5 isimli işlevselleştirilmiş böhmit örnekleri kullanılarak hazırlanmıştır. A seti örneklerinin parçacık içermeyen reçinelerle içerik olarak karşılaştırılabilmesi için, AFB deney setindekiler kadar serbest yağ asidi içeren AR reçineleri hazırlanmıştır.

Çizelge 3.10 Serbest yağ asidinin uzaklaştırılmadığı durum için (A seti) deney değişkenlerinin değerleri

Deney Adı	YA+BH/Toplam (%ağ)	BH/YA (%ağ)	BH (%ağ)	Alkit (%ağ)	EŞLENİK FBH (%ağ)	Serbest YA (%ağ)
AR1	-	-	-	86,92	-	13,08
AR2	-	-	-	73,91	-	26,09
AR3	-	-	-	69,49	-	30,51
AR4	-	-	-	52,67	-	47,33
AFB1	18,18	15	2,73	81,82	4,25	13,90
AFB2	33,33	15	5,00	40,00	7,78	25,50
AFB3	40,00	15	6,00	37,50	9,34	30,70
AFB4	51,85	5	2,59	48,15	4,04	47,80

AR: sadece yağ asidi ve alkitten oluşan karşılaştırma reçineleri

AFB: serbest yağ asidi içeren işlevsel böhmit ve alkit karışımları

B seti deneylerde serbest yağ asitleri santrifüj yöntemiyle uzaklaştırılmıştır. BFB1, BFB2 ve BFB3 no'lu deneyler sırasıyla başlangıçta FBH3'ten %3, %8 ve %14

içerecek şekilde hazırlanmıştır. BFB4 ve BFB5 no'lu deneyler ise başlangıçta FBH5'ten %8 ve %13 içerecek şekilde hazırlanmıştır. WS uçuktan sonraki son durum ise Çizelge 3.11'de verilmiştir. BR sadece alkit içerecek şekilde hazırlanan referans reçinedir, BB ise organik grup içermeyen yalın böhmitin olduğu reçinedir. Karşılaştırma reçinesi alkit:WS oranı 50:50 olan karışımdan herhangi ek bir işlem uygulanmadan hazırlanmıştır ve WS uçuktan sonra sadece alkit kalması beklenmektedir.

Çizelge 3.11 Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için deney değişkenlerinin değerleri

Deney Adı	FBH/Toplam (%ağ)	FBH/YA (%ağ)	EŞLENİK FBH (%ağ)	BH (%ağ)	Alkit (%ağ)
BR	-	-	-	-	100
BB1	-	-	-	3,7	96,3
BB2	-	-	-	9,5	90,5
BB3	-	-	-	14,8	85,2
BB4	-	-	-	15,8	84,2
BFB1	5,83	64,2	3,7	-	94,2
BFB2	14,81	64,2	9,5	-	85,18
BFB3	24,56	64,2	15,8	-	76,99
BFB4	14,81	64,2	9,5	-	85,18
BFB5	23,00	64,2	14,8	-	75,44

BR: sadece alkitten oluşan referans reçine

BB: organik grup içermeyen böhmit

BFB: serbest yağ asidi içermeyen işlevsel böhmit

### 3.6.2. Ana Deney Setleri

Çizilme dayanımını arttırabilmek için yukarıdaki deneylere ek deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde ağırlıkça %25 olacak şekilde işlevsel böhmit kullanılmış ve yine B setine benzer şekilde serbest yağ asitleri uzaklaştırılmıştır. B setinden farklı olarak serbest yağ asitleri uzaklaştırıldıktan sonra işlevsel tozlar ayrıca su ile iki kere

yıkanmıştır. Bu yıkama basamaklarında yüzeylere kimyasal olarak tutunmamış yağ asidi su ile karışmayarak ayrı bir faz şeklinde suyun üzerinde kalmıştır.

C seti deneyleri kısa yağlı alkitle, D seti deneyleri ise uzun yağlı alkit kullanılarak yapılmıştır. CR ve DR sadece alkit içerecek şekilde hazırlanan referans reçinedir, CB ve DB ise organik grup içermeyen yalın böhmit ile karıştırılmış reçinelerdir. CFB veya DFB son işlevsel böhmit oranı %20, 40 ve 60 olacak şekilde FBH6 kullanılarak hazırlanan reçinelerdir. Referans reçineler alkit:WS oranı 50:50 olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan reçinelerin değişken değerleri Çizelge 3.12’de verilmiştir.

Çizelge 3.12 Kısa yağlı alkit ve uzun yağlı alkit kullanılarak hazırlanan reçinelerin içerikleri

Deney Adı	FBH/Toplam (%ağ)	FBH/YA (%ağ)	EŞLENİK FBH (%ağ)	BH (%ağ)	Alkit (%ağ)
CR veya DR	-	-	-	-	100
CB1 veya DB1	-	-	-	12,7	87,3
CB2 veya DB2	-	-	-	25,7	74,3
CB3 veya DB3	-	-	-	38,6	61,4
CFB1 veya DFB1	20	64,2	12,7	-	80
CFB2 veya DFB2	40	64,2	25,7	-	60
CFB3 veya DFB3	60	64,2	38,6	-	40

CR: sadece kısa yağlı alkitten oluşan referans reçine

DR: sadece uzun yağlı alkitten oluşan referans reçine

CB veya DB: organik grup içermeyen böhmitle hazırlanan reçineler

CFB veya DFB: serbest yağ asidi içermeyen işlevsel böhmitle hazırlanan reçineler

### 3.7. İşlevsel Alüminaların Alkit ile Birleştirilmesi

Ticari alümina veya plaka, iğne ve nano yapıli geçiş alüminaları kullanılarak elde edilen işlevsel alüminalar uzun yağlı alkit ile birleştirilmiştir. Literatürde benzer yöntemlerle işlevselleştirilen alüminanın üzerinde tepkimeye giren organik miktarının yaklaşık %8 olduğu bildirilmektedir. Bu yüzden karşılaştırma amaçlı hazırlanan ve yalın alümina içeren kaplamalarda, işlevsel alüminalarla hazırlanan

kaplamalarda kullanılan miktarlardan %8 eksik alümina içeriği kullanılmıştır [46]. Hazırlanan reçinelerin değişken değerleri Çizelge 3.13'te verilmiştir.

Çizelge 3.13 Alüminalarla hazırlanan reçinelerin ağırlıkça alümina oranları

Deney Adı	Alümina (ağ%)
R1_ticari	52
R11_ticari	57
FR1_ticari	60
FR11_ticari	65
FR2_İĞNE	60
FR22_İĞNE	65
FR3_NANO	60
FR33_NANO	65
FR4_PLAKA	60

FR: işlevsel alümina içeren reçine

R: işlevsel olmayan alümina içeren reçine

### 3.8. Karakterizasyon Yöntemleri

#### 3.8.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Üretilen işlevselleştirilmiş böhmite parçacıklarının organiklerle bağ yapıp yapmadığı, işlevselleştirmenin başarılı olup olmadığı ile ilgili bilgi verir. Hacettepe Makine Mühendisliği Bölümünde bulunan cihaz (Nicolet 6700) kullanılmıştır. Ölçümler öğütülmüş potasyum bromür (KBr) ve kurutulmuş toz içeren peletlerden yapılmıştır. Ağırlıkça %1'i örnek tozu olan 200 mg karışım baskı ve vakum altında tutularak hazırlanmıştır. Yağ asidinin spektrumu alınırken ise iki tane sadece KBr içerikli pelet hazırlanmış ve yağ asidi bu iki pelet arasına damlatılmıştır. Bu örneğin arka planı yağ asidi damlatma işlemi yapılmadan önce iki peletten alınarak oluşturulmuştur.

### **3.8.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Üretilen parçacıkların morfolojisini ve parçacık boylarını tayin etmek amacı ile kullanılmıştır. Örnekler, Arçelik Çayirova Merkez ARGE laboratuvarında bulunan cihazla ve Bilkent UNAM'da bulunan FEI Nova Nanosem 430 model cihazla incelenmiştir.

### **3.8.3. X-Işınları Saçınımı (XRD)**

Malzemelerin kristal yapılarını belirlemek amacıyla kullanılır. Aynı zamanda parçacıkların boyutu, ile ilgili de bilgi verir. XRD analizi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'nde bulunan X'pert Pro MPD markalı cihaz ile yapılmıştır. Örnekler Cu K $\alpha$  kaynağıyla, 10° ve 80° 2 $\theta$  aralığında 45 kV 40 mA değerlerinde incelenmiştir.

### **3.8.4. Isıl Analizler (DTA/TGA)**

İşlevselleştirilmiş böhmitle analiz etmek amacıyla kullanılmıştır. TGA yükselen sıcaklıkla malzemedeki oksitlenme, uçucu maddelerin uçması gibi sebeplerle oluşan kütle kaybını verir. Aynı zamanda malzemedeki organik ve inorganik içerik, tepkimelerin kinetiği, sıcaklıkla malzemedeki bozulma ve ayrışma gibi konularda da bilgi verir. DTA ise malzemedeki geçişler, kristallenme, camsı geçiş sıcaklığı ile ilgili bilgi verir. TGA analizi UNAM'da bulunan TGA500 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında ısıtma 10°C/dk ile yapılmış ve 700°C'ye çıkılmış ve alümina kaplar kullanılmıştır.

### **3.9. Fiziksel ve Mekanik Testler**

Testler yapılmadan önce hazırlanan reçineler cam ve metal plakalara TQC VF1550 film çekme aparatı yardımıyla çekilmiştir. Uygulanan kalınlık 200 mikrondur.

#### **3.9.1. Kalem Sertliği Testi**

Kalem sertliği testi 2B, B, H, 3H gibi farklı sertliklere sahip kalemlerle TQC VF 2391 model cihazla yapılmıştır. Kalem 45 derecelik açıyla alete oturtulur ve sabit hızla cam plakaya uygulanmış kaplama üstünde ilerletilir. Plaka üstündeki kaplamanın delindiği kalemin sertliği kalem sertliğini değeri olarak verilir. Sertlik, değerleri 8B'den 10H'ye kadar değişen kalemlerle ölçülür. Fakat bu verileri sayısal olarak ifade etmek zor olduğundan 8B'ye 1, 10H'ye ise 20 değerleri atanarak kalem sertliği değerleri sayısallaştırılmıştır.

#### **3.9.2. Çizilme Dayanımı Testi**

Çizilme dayanımı testi Sheen Instruments – 706 Hand Scratch Tester cihazı ile yapılmıştır. Kaplamalar metal yüzeyler üzerine uygulanır ve kuruma sonrası metal plaka tutucuya yerleştirilir. Daha sonra tungsten karbür ucun üstündeki ağırlık taşıyıcı çubuğa kademe kademe ağırlıklar takılır. Her kademede uç plaka üstünde hareket ettirilir. Ucun kaplamayı delip metale dokunduğu ağırlık değerinde ışık yanar. Bu maksimum çizilme direncini gösteren yük değeridir. Çizilme dayanım test cihazının resmi Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11 Sheen Instruments- 706 Hand Scratch Tester

### 3.9.3. Yapışma Testi

Son olarak üretilen reçinelerin yapışma özelliklerine bakılmıştır. Plaka yüzeyine çizikler atılmış, sonra bu çizikler üstüne yapışkan bant yapıştırılıp, bantın iyice yapışması için banta 30 saniye kadar bastırılmıştır. Bant çekilerek malzemenin ne kadarının yüzeyde kaldığına bakılır. Yapışma test sonuçlarının sınıflandırılması Şekil 3.12'de verilmiştir.

CLASSIFICATION OF ADHESION TEST RESULTS		
CLASSIFICATION	PERCENT AREA REMOVED	SURFACE OF CROSS-CUT AREA FROM WHICH FLAKING HAS OCCURRED FOR SIX PARALLEL CUTS AND ADHESION RANGE BY PERCENT
5B	0% None	
4B	Less than 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Greater than 65%	

Şekil .3.12 Yapışma test sonuçlarının sınıflandırılması [62]



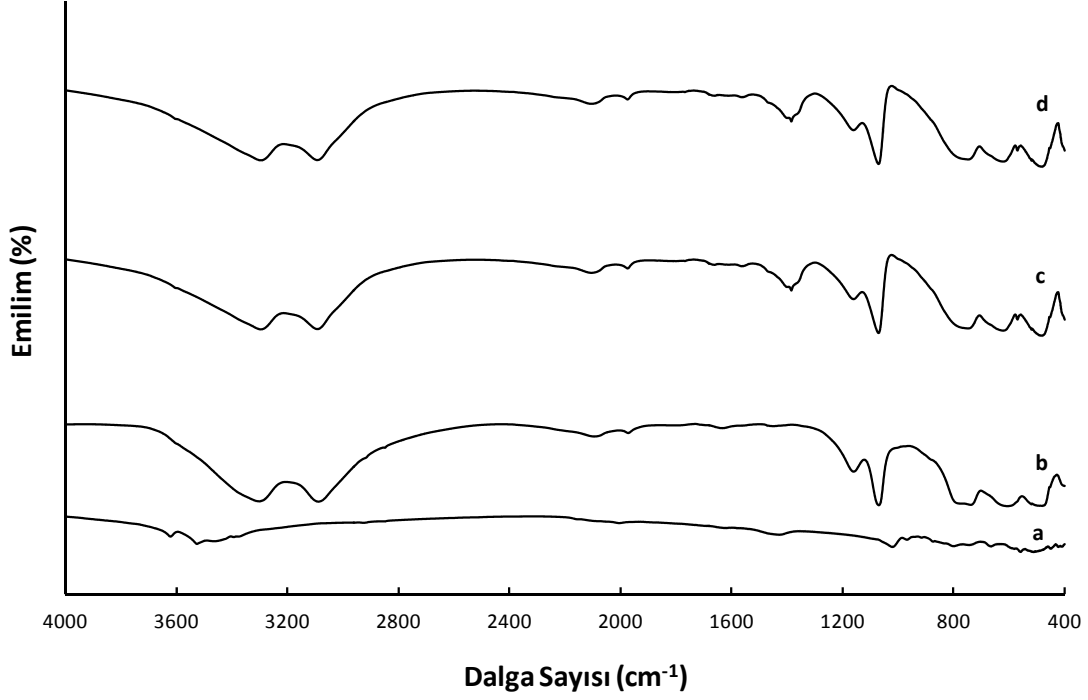
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Böhmit Sentezi ve İşlevselleştirilmesi

#### 4.1.1. Böhmit Sentezi

Böhmitin sentezinde kullanılan yöntem daha önce grubumuz bünyesinde yapılan çalışmalarda geliştirilmiştir. Bu çalışmalarda, kaplama uygulamalarında sürüm sırasında yönelim kolaylığı açısından bir avantaj sağlayabileceği öngörülen küp ve plaka yapılı parçacıkların, yüksek pH değerlerinde üretilebildiği görülmüştür. İlk olarak plaka yapılı böhmit elde etmek için ATH asetik asit kullanılmıştır ve daha sonra amonyak eklenerek pH yükseltilmiştir. İğne yapılı örnekler sadece ATH dağıntısına asetik asit eklentisiyle sentezlenirken, nano yapılı böhmitler asetik asit ve amonyak yanında üre kullanımıyla sentezlenmiş olup, bu sentezde başlangıç malzemesi olarak ATH yerine alüminyum tuzu kullanılmıştır. Elde edilen böhmitlerin FTIR grafiği Şekil 4.1'de, SEM görüntüleri Şekil 4.2'de, XRD izleri ise Şekil 4.3'te verilmiştir.

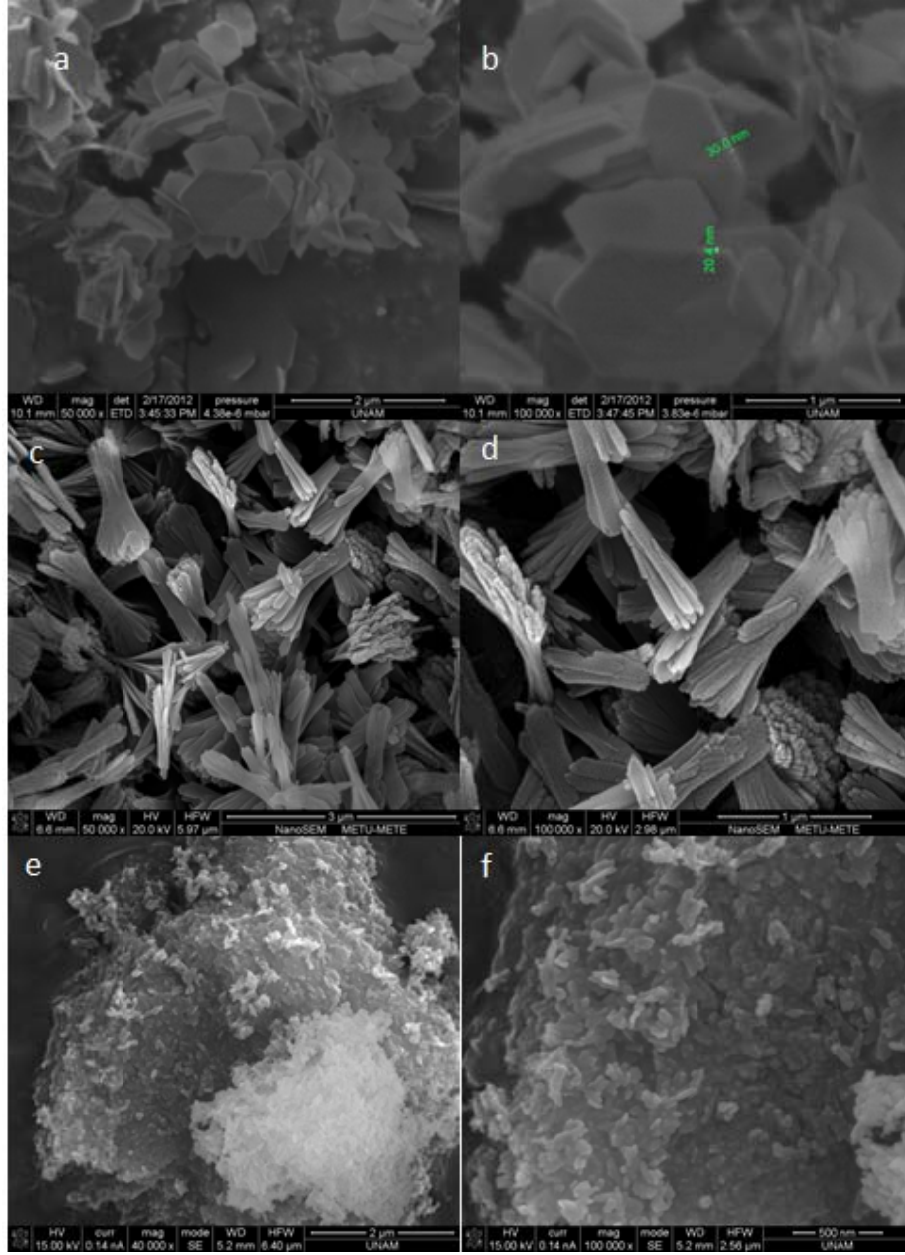
FTIR sonuçlarında böhmit için elde edilen spektrumda ATH için olandakilerden farklı emilim tepeleri görülmektedir. ATH'da olmayıp, böhmitler içeren örneklerde gözlemlenen 3300 ve 3100  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki tepecikler, böhmite ait hidroksillerin ve suların tepecikleridir ve bu tepeciklerin oluşması yapının içindeki hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Bunların dışında böhmit için beş adet güçlü emilim dalgası (486, 660, 760, 1074 ve 1163  $\text{cm}^{-1}$ ) bulunmaktadır. Bu dalgalar sırasıyla asimetric gerilmeler, aç bükülmeleri ve aç deformasyonlarından dolayı meydana gelmektedir. Ayrıca ATH'a ait belirgin emilim dalgaları, böhmit spectrumlarında kaybolmaktadır. FTIR sonuçlarına göre bu çalışmada hidrotermal ortamda uygulanan tüm koşullarda ATH-böhmit dönüşümünün tamamen gerçekleştiği görülmektedir.



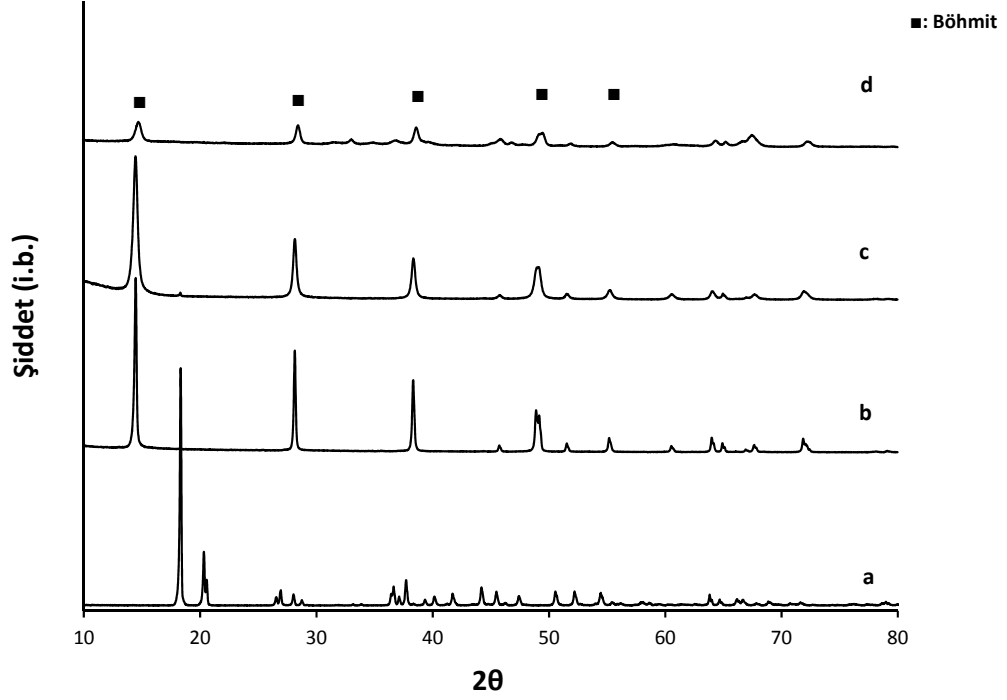
Şekil 4.1 ATH (a) ve ATH'dan üretilen plaka (b), iğne (c), nano (d) yapılı böhmütlerin FTIR analizleri

Beklendiği ve SEM görüntülerinden anlaşıldığı gibi HT\_1 örnekleri altıgen plakalar şeklinde oluşmuştur. Plakaların boyutları 500 nm ile 1 µm arasında değişmektedir. HT\_2 deneyindeki parçacıklar ise iğne demetlerinden oluşan bir yapıya sahiptir ve demetlerin boyları yaklaşık 1 µm civarındadır. HT\_3 deneyinin sonucunda ise kristal düzlem yönelimi olmayan boyutları 100 nm altında olan nano boyutta parçacıklar oluşmuştur.

Böhmüt örneklerinden alınan XRD izlerinde ise 2θ değerlerinin 14.4, 28.1, 38.2, 45.6, 48.8, 49.1, 51.4, 55.1, 60.4, 63.9, 64.8 ve 67.6 olduğu yerlerde sırasıyla, böhmütin (020), (120), (031), (131), (051), (200), (220), (151), (080), (231), (002) ve (171) düzlemlerine denk gelen tepeler gözlenmektedir. Bu sonuçlar FTIR sonuçlarını desteklemektedir. Yani bütün örneklerde böhmite %100 dönüşüm başarıyla gerçekleşmiştir [25, 63, 64].



Şekil 4.2 Sentezlenen böhmitleerin SEM görüntüleri. PLAKA: (a)  $\times 50.000$ , (b)  $\times 100.000$ ; İĞNE: (c)  $\times 50.000$ , (d)  $\times 100.000$ ; NANO: (e)  $\times 40.000$ , (f)  $\times 100.000$



Şekil 4.3 a) ATH, b) HT\_1\_PLAKA [44], c) HT\_2\_İĞNE, d) HT\_3\_NANO örneklerine ait XRD izleri

#### 4.1.2. Böhmitin İşlevselleştirilmesi

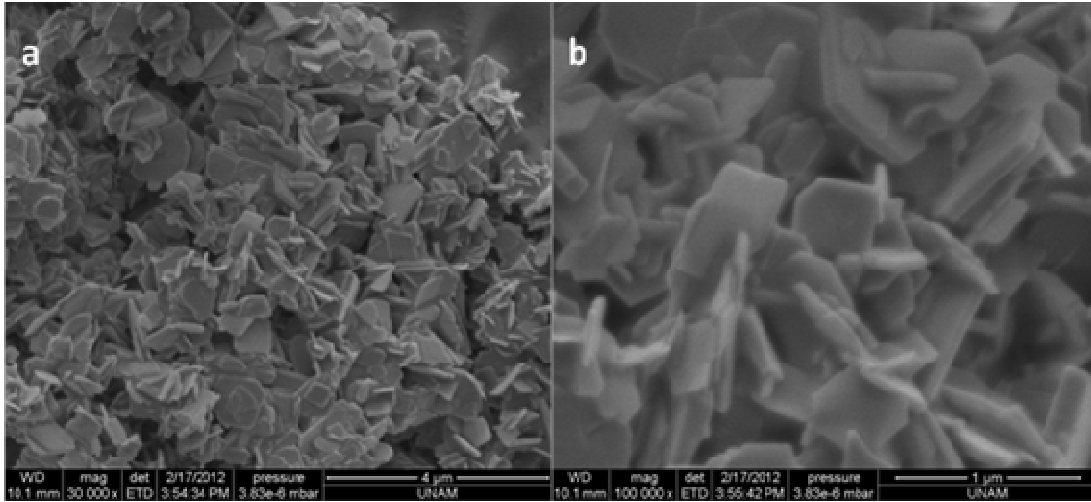
Böhmitin işlevselleştirmesiyle ilgili deneyler plaka yapılı böhmit parçacıklarla gerçekleştirilmiştir.

##### 4.1.2.1. Çözücü Ortamında

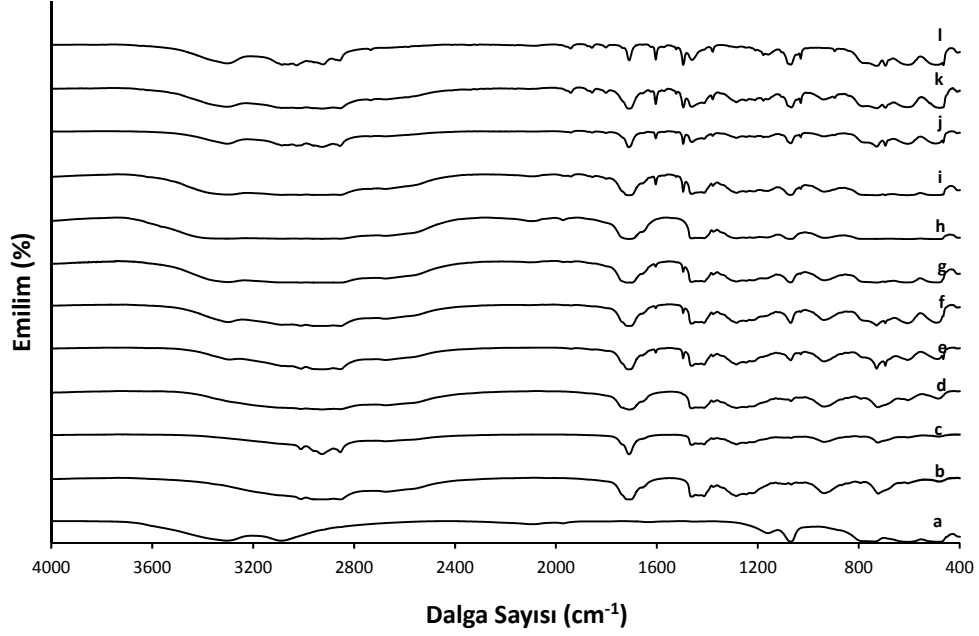
Çözücü ortamında işlevselleştirilmiş böhmitlerden birine ait SEM görüntüleri Şekil 4.4'te, tüm böhmitlere ait FTIR grafikleri ise serbest yağ asidi ayrılmadan önce ve ayrıldıktan sonra olmak üzere sırasıyla Şekil 4.5'te ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Karşılaştırma amaçlı olarak böhmit ve sadece yağ asidinden alınan spektrumlar tüm grafiklere eklenmiştir.

Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı böhmitlerde  $3300 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3080 \text{ cm}^{-1}$  civarında OH simetrik ve asimetric tepcikleri ve  $3010 \text{ cm}^{-1}$  civarında yağ asidinin

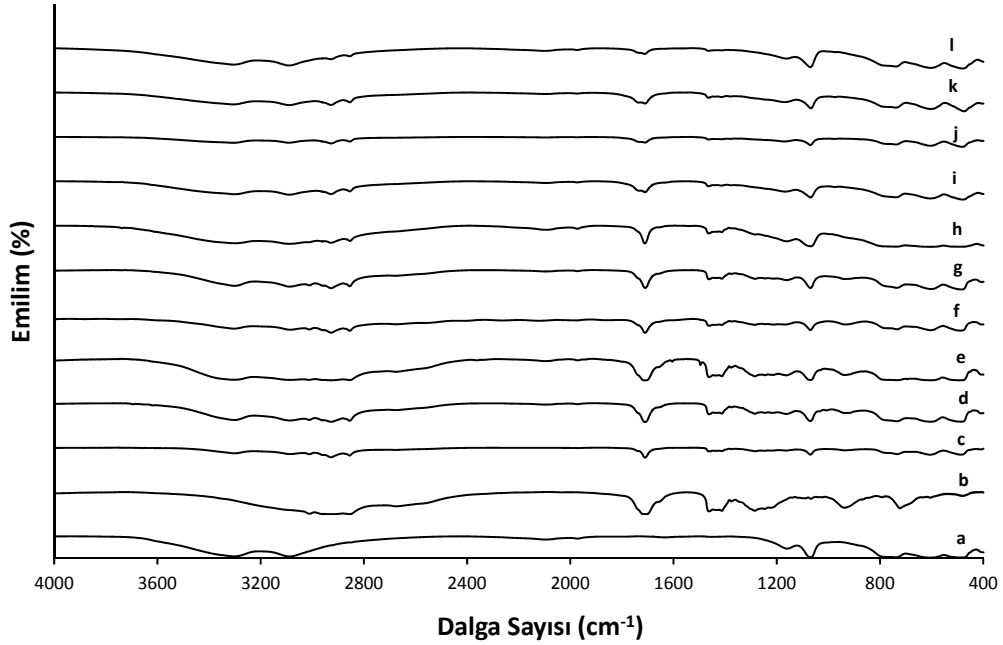
olefinik C-H gerilmesi görülmektedir.  $2920\text{ cm}^{-1}$  ve  $2850\text{ cm}^{-1}$  civarında ise sırasıyla  $\text{CH}_2$  simetrik ve asimetrik gerilmeleri görülmektedir.  $1700\text{ cm}^{-1}$  civarında ise yağ asitlerinde de bulunan C=O titreşimi mevcuttur. Kimi numunelerde ise  $1600\text{ cm}^{-1}$  ve  $1495\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni tepelikler görülmektedir [46, 47]. Bunlar yağ asidi ile böhmit arasındaki etkileşimi göstermektedir.  $1600\text{-}1495\text{ cm}^{-1}$  tepelikleri arası farkın (yani  $\Delta\nu$ 'nün) 145'ten küçük olması durumu yağ asitleri içindeki (-COOH) grubuyla ve böhmit yüzeylerindeki  $\text{Al}^{3+}$  arasında çiftel (bidentate) kompleks veya köprüleyen kompleks oluşumunu olasılıklarını göstermektedir. Ancak bu tepeliklerin yanısıra aynı zamanda  $1700\text{ cm}^{-1}$  emiliminin tüm numunelerde görülmesi tekil bağlanma olasılığının daha kuvvetli olduğuna işaret eder [49]. Bir sonraki grupta örnekler tepikmeye girmemiş olabilecek yağ asitlerinden ayrıştırma amacıyla tepikme sonrası yıkanmıştır. Ayrıca FBH7, FBH8 ve FBH9 deneylerinde yıkamanın işlevselleştirme molekülleriyle parçacık yüzeyi arasındaki etkileşimi ne yönde değiştirdiğine dair bir çalışmanın yapıldığı deneysel bölümde söylenmişti. Yıkama deneylerinin ayrıntılı sonuçları EK D kısmında anlatılmıştır. Yıkama işlemi sonrası elde edilen FTIR grafikleri Şekil D.1, Şekil D.2 ve Şekil D.3'de verilmiştir. Yapılan yıkamalardan sonra işlevselleştirme adına daha başarılı sonuçlar elde edilememiştir.



Şekil 4.4 FBH6 örneğine ait işlevselleştirme sonrası SEM görüntüleri: (a)  $\times 30.000$ , b)  $\times 100.000$



Şekil 4.5 Organik ortamda işlevselleştirilen böhmitlerin serbest yağ asitleri uzaklaştırılmadan önceki FTIR grafikleri; a) BH, b) YA, c) FBH1, d) FBH2, e) FBH3, f) FBH4, g) FBH5, h) FBH5 (t=0; sıcaklık arttırılmadan önce alınan örnek), i) FBH7 ,j) FBH8, k) FBH9, l) FBH10



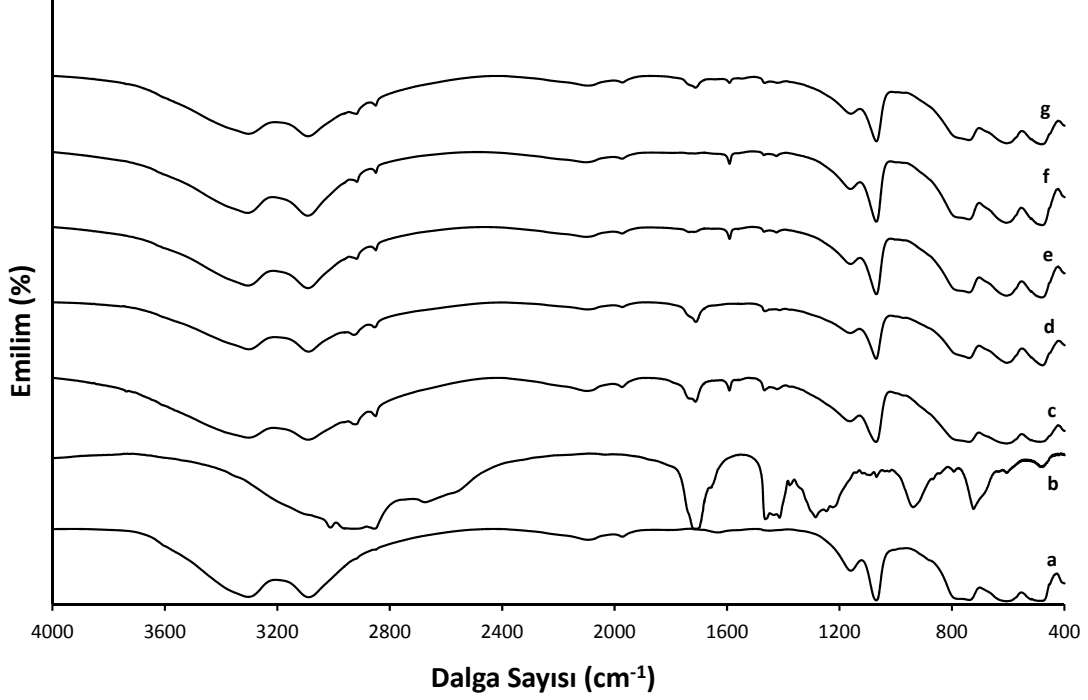
Şekil 4.6 Organik ortamda işlevselleştirilen böhmitlerin serbest yağ asitleri uzaklaştırıldıktan sonraki FTIR grafikleri; a) BH, b) YA, c) FBH1, d) FBH2, e) FBH3, f) FBH4, g) FBH5, h) FBH6, i) FBH7, j) FBH8, k) FBH9, l) FBH10

Serbest yağ asitleri uzaklaştırıldıktan sonra çekilen FT-IR spektrumunda ise 1495  $\text{cm}^{-1}$  ve 1600  $\text{cm}^{-1}$  yakınlarında daha önce görülmüş olan tepecikler kaybolmuştur. Fakat yağ asidine ait  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  ve  $\text{C}=\text{O}$  tepecikleri halen görülmektedir. Bu asitlerle yüzey arasında oluşmuş kovalan bağlantının düşük miktarlarda veya zayıf olduğunu ve yüzeylerde veya parçacıklar arasında, ince film tabakaları halinde fiziksel olarak soğurulmuş bir miktar yağ asidinin uygulanan yıkama sonrası dahi kalabileceğini göstermektedir. Bu nedenle bu yöntemle işlevselleşmenin 'kısmi' olarak gerçekleştiği söylenebilir.

Kaplama test numunelerini hazırlamak amacıyla FBH6'dan sonraki deneyler yapılmış, fakat FTIR sonuçlarından da görüleceği üzere (1700-1400  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki tepelerdeki örnekten örneğe gözlenen farklı davranımlar) deneyler tekrarlanabilir sonuçlar vermemiştir. Bu tekrar deneylerinde elde edilen FBH'ler reçinelere FBH6'nın konulduğu miktarlarda konulduğunda kaplamaların çizilme dirençleri de çok düşük çıkmıştır. Tırnakla bile çizilebilecek hale gelmişlerdir. Bu aşamada literatürde su ortamında yürütülen deneylerde alüminanın işlevselleştirilmesinin mümkün olduğuna dair yeni bilgiler fark edilmiş ve bu çalışmalardan yola çıkarak böhmitin su ortamında işlevselleştirilmesi denenmiştir.

#### 4.1.2.2. Su Ortamında

Su ortamında yürütülen deneylere ait FTIR grafikleri Şekil 4.7'de verilmiştir. 3288  $\text{cm}^{-1}$  ve 3077  $\text{cm}^{-1}$ 'de böhmitin simetrik ve asimetrik OH tepeleri görülmektedir. 2915  $\text{cm}^{-1}$  ve 2848  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen tepecikler ise sırasıyla  $\text{CH}_2$  simetrik ve asimetrik gerilmelerdir. 1710  $\text{cm}^{-1}$  civarında ise  $\text{C}=\text{O}$  titreşimi görülmektedir. 1590  $\text{cm}^{-1}$  ise tek bir tepecik elde edilmiştir. Bu seride FBH11 no'lu deney 4 kere daha tekrarlanmış, fakat aynı sonuçlar elde edilememiştir. FBH13, FBH14 ve FBH 17 no'lu tekrar deneylerinde 1710  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen serbest yağ asidine ait  $\text{C}=\text{O}$  tepeciği kaybolmuştur. FBH11 ile yapılan çizilme ve sertlik deneylerinde başarılı sonuçlar elde edilebilmiştir, fakat deney tekrarlandığında;  $\text{C}=\text{O}$  tepeciğinin kaybolmasına ve 1590  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepeciğin görülmesine rağmen, testler yapıldığında reçinede iyi bir dağılım sağlanamadığından, sonuçlar olumsuz çıkmıştır.



Şekil 4.7 Su ortamında işlevselleştirilen böhmitlere ait FTIR grafikleri: a) BH, b) YA, c) FBH11, d) FBH12 (FBH 11 tekrarı), e) FBH13 (FBH 11 tekrarı), f) FBH14 (FBH 11 tekrarı), g) FBH17 (FBH 11 tekrarı)

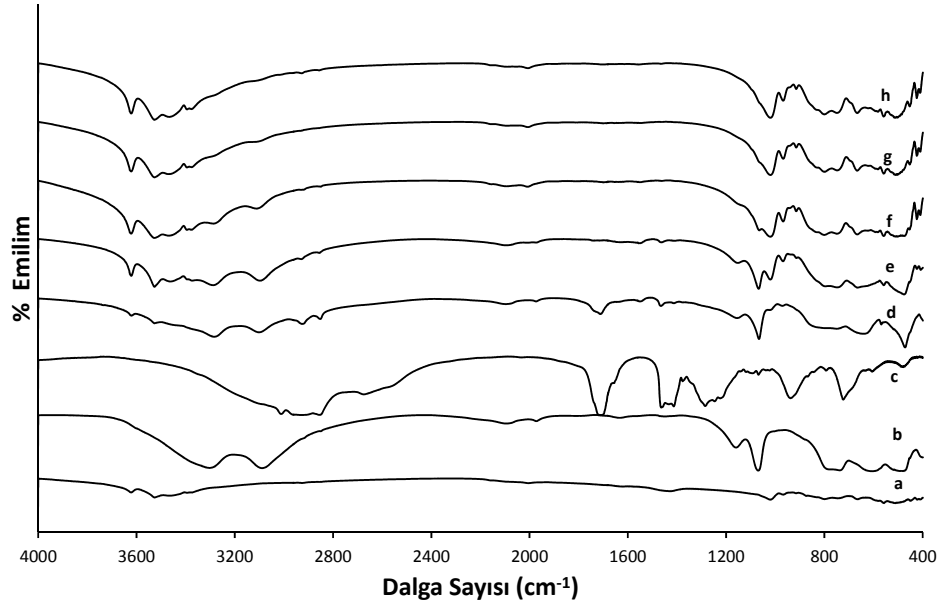
#### 4.1.2.3. Hidrotermal Ortamda

Hidrotermal ortamda uygulanan ilk yöntemle gerçekleştirilen tepkime sonrası kaptaki iki faz oluşmuştur; üst kısımda serbest yağ asitleri, alt kısımda ise parçacıklar. Hem yağ, hem de yağ asidi içeren deneyde de aynı ayrışma gözlemlenmiştir ve parçacıklar tepkime kabının dibine çökmüştür.

İkinci yöntemde ilk yapılan denemede  $\text{NH}_3$  ve su karıştırılıp üstüne yağ asidi ilave edildiğinde tepkime çok hızlı gerçekleşmiş, yoğun ve kıvamlı bir kütle oluşmuştur. Kütle karıştırılmaya çalışılmış, hatta sıcaklık artırılarak açılması sağlanmaya çalışılmış, fakat yine de homojen şeffaf bir çözelti elde edilememiştir. ATH'lar eklendiğinde parçacıkların dağılmaya başladığı görülünce, iyi bir dağılım sağlandıktan sonra çözelti hidrotermal kaba aktarılmış ve sıcaklık  $200^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmıştır. Fakat  $190^\circ\text{C}$ 'de  $\text{NH}_3$  sızıntısı olunca reaktör kapatılmıştır. Bu şekilde bir topaklanma oluşumunda, baz-asit koyma sırasının önemli olduğu düşünülüp



ikinci denemede önce su ile yağ asidi karıştırılmış, sonra NH<sub>3</sub> şırınga ile eklenmiştir. Fakat sistem yine topaklanmaya gitmiş ve ilk denemede yapılanlar bir kez daha tekrarlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı sızma olmaması için 180°C'ye çekilmiştir ve 5 saat bu sıcaklıkta tutulmuştur. Reaksiyon sonrası altta sarımtırak bir faz, üstte ise kahverengi bir faz oluşmuştur. Çözelti hazırlama aşamasındaki topaklanma NH<sub>3</sub>'ün çok derişik olması ve şırınga ile hızlı eklendiğinde yağ asidi ile bulunduğu anda çok hızlı bir tepkimenin gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Oysa NH<sub>3</sub> damla damla eklendiğinde aynı titrasyon mantığındaki gibi yağ asitleri yavaş yavaş iyonize edilebilmiştir. Hidrotermal ortamda gerçekleştirilen işlevselleştirme deneylerine ait FTIR grafikleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Sadece yağ asidi ve yağ ile gerçekleştirilen işlevselleştirme deneylerinde elde edilen parçacıkların SEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Sadece yağ ile gerçekleştirilen deneye ait XRD izleri ise Şekil 4.10'da verilmiştir.

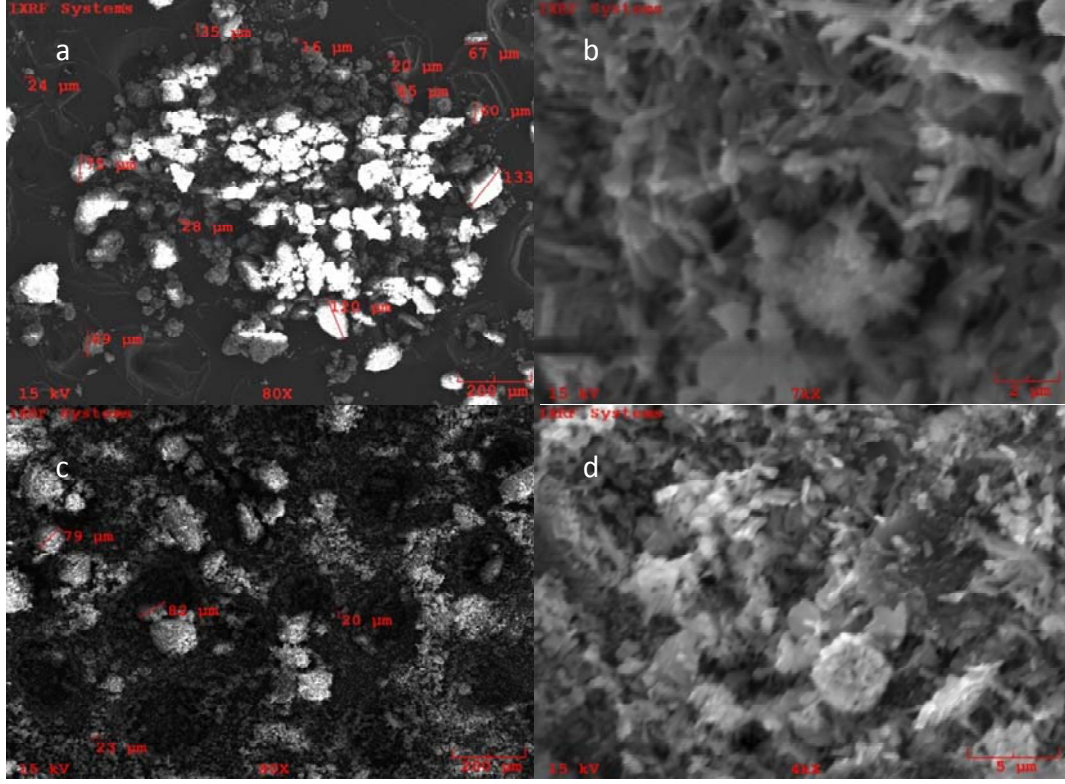


Şekil 4.8 Hidrotermal yöntemle yapılan böhmit işlevselleştirme deneylerinin FTIR grafikleri: a) ATH, b) BH, c) YA, d) FBH\_HT\_1, e) FBH\_HT\_2, f) FBH\_HT\_4, g) FBH\_HT\_5, h) FBH\_HT\_6

FBH\_HT1 ve FBH\_HT2'ye bakacak olursak 3620'de tabakalar arası hidroksil grubu ve 3526 cm<sup>-1</sup>'de OH gerilme titreşimi mevcuttur. Bunlar ATH'a ait tepciklerdir. 3283 cm<sup>-1</sup>'de ve 3102 cm<sup>-1</sup>'de böhmitin simetrik ve asimetric OH

tepeciği görülmektedir. 2926  $\text{cm}^{-1}$  ve 2852  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen tepecikler ise sırasıyla  $\text{CH}_2$  simetrik ve asimetrik gerilmelerdir. 1710  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=O tepesi görülmektedir. 1550  $\text{cm}^{-1}$ 'de zayıf  $\text{COO}^-$  tepesi görülmektedir. C=O tepeciği yağ asidi ile gerçekleştirilen deneylerde görülmekte ancak yağ ile gerçekleştirilen deneylerde görülmemektedir. FTIR sonuçlarında ATH ve böhmit tepelerinin aynı anda görülmesi ATH-böhmit dönüşümünün tamamlanmadığını göstermektedir. Dönüşümün yarıda kalmış olmasının nedenine dair şu öngörülebilir: Yağ/yağ asitlerinin su içinde güzel dağılımı sağlanamadığından amonyak eklenmediği durumda pH'ı arttıracak mekanizma ATH'ın çözünürken ortama OH iyonu vermesidir. Bu bir miktar yağ asidinin iyonlaşmasına yardımcı olur, bununla birlikte böhmite dönüşen yüzeyler iyonlaşan yağ asitleri ile tepkimeye girer. Fakat iyonlaşmamış yağ asitleri ile çevrilmiş olan ATH parçacıkları topaklandığından daha fazla çözünemezler ve böhmite dönüşümleri tamamlanamadan dibe çökerler. ATH-böhmit dönüşümü gibi işlevselleşme de kısmi olarak gerçekleştirilebilmiştir.

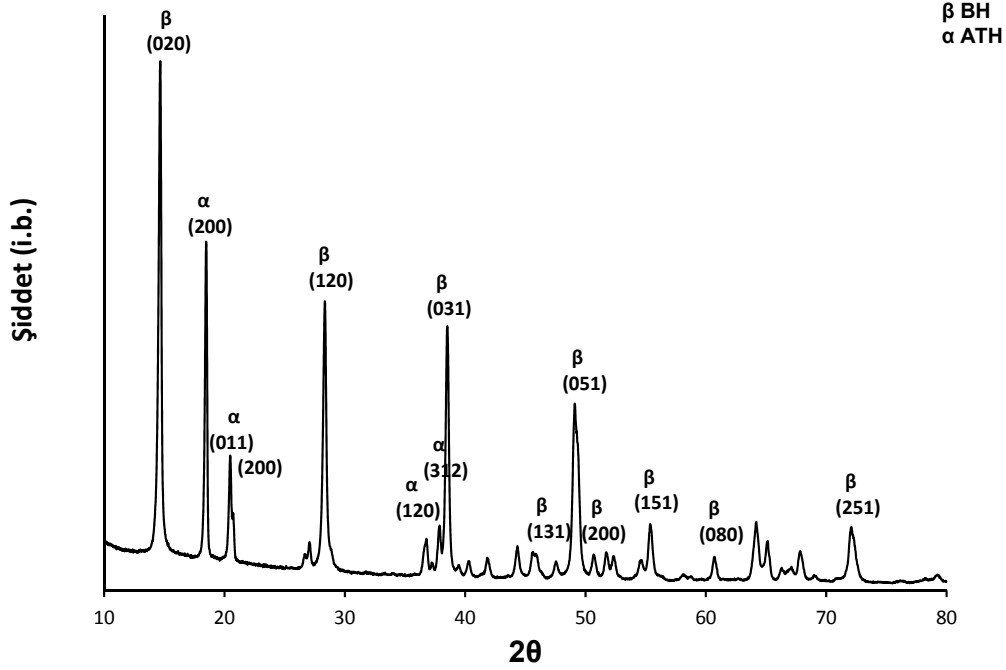
Yağ asitlerini karışım hazırlanışı sırasında iyonize etmek için ortama  $\text{NH}_3$  eklenen FBH\_HT4 deneyinde çözelti tam olarak homojen hazırlanamadığından ATH'ların bu deneyde etkin dağılımı sağlanamamıştır. Bu nedenle ATH böhmite dönüşmeye başlamıştır, fakat işlevselleşme gerçekleşmemiştir. Böhmit yüzeyleri suyu sevdiğinden, sulu çözeltide yüzeyde su tabakaları oluşabilir. Yağ asitlerinin yüzeylerle yan yana gelmesi bu nedenle zordur. FBH\_HT5 deneyinde bu tabakayı kaldırmak için ortama AA eklenmiştir. Üretilen parçacıklardan çekilen FTIR'dan da görüleceği gibi hem böhmite dönüşüm hem de işlevselleşme tam olarak gerçekleşmemiştir. FBH\_HT5 deneyinde kullanılan AA miktarı su tabakalarını kaldırmada yetersiz kalmış olabileceği için, FBH\_HT6 deneyinde AA miktarı artırılarak, YA miktarı düşürülmüştür. Fakat sonuç yine olumsuz olmuştur. ATH dönüşümü tamamlanamamıştır.



Şekil 4.9 Yağ asidi ve yağ ile hidrotermal ortamda gerçekleştirilen böhmüt işlevselleştirme deneyleri: (a) FBH\_HT1 ( $\times 80$ ), (b) FBH\_HT1 ( $\times 7.000$ ), (c) FBH\_HT2 ( $\times 80$ ), (d) FBH\_HT2 ( $\times 4.000$ )

SEM görüntüleri FTIR sonuçlarını doğrulamaktadır. Kısmi olarak dönüşme gerçekleşmiş ve dönüşen böhmüt parçacıkları iğne yapılıdır. XRD izlerinde hem ATH hem de BH'e ait karakteristik tepeler görülmektedir. Sonuçlar FTIR ve SEM görüntülerini doğrulayacak şekilde kısmi dönüşüme işaret etmektedir.

Hidrotermal ortamda bir basamakta hem ATH-böhmüt dönüşümü, hem de işlevselleştirme hedeflenmiştir. Ancak her ikisinin de kısmi olarak gerçekleşmesi nedeniyle bu şekilde üretilen parçacıklar kaplamada uygulamak amacıyla bir sonraki aşamada reçineyle beraber kullanılmamıştır.



Şekil 4.10 FBH\_HT2 deneyine ait XRD izleri

## 4.2. Alüminaların Sentezi ve İşlevselleştirilmesi

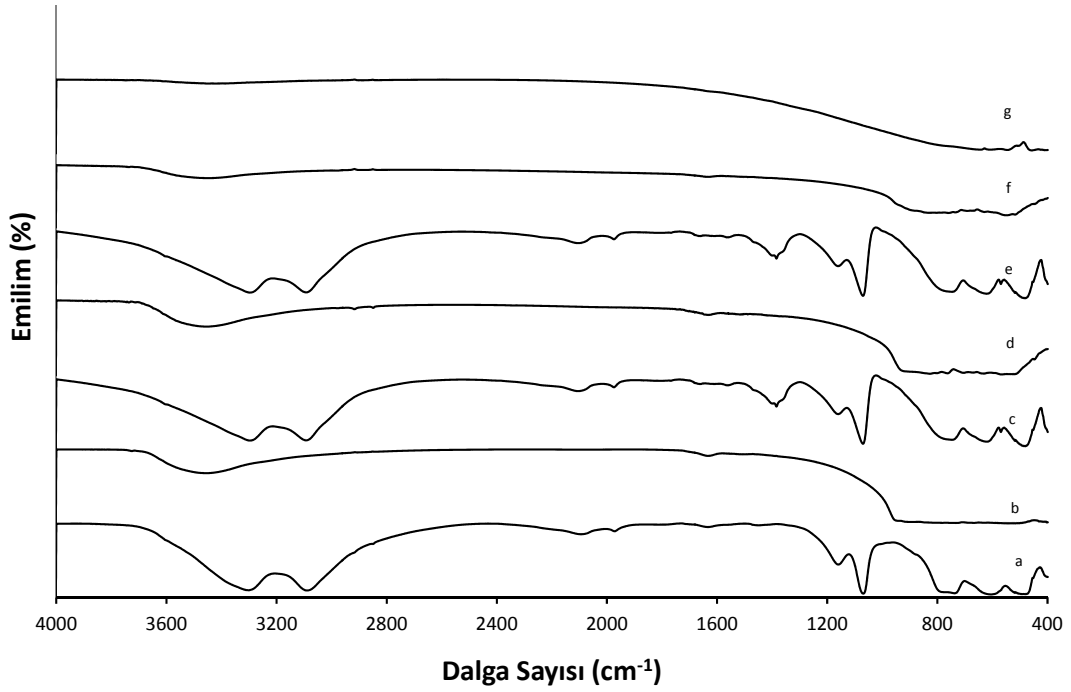
### 4.2.1. Geçiş Alüminalarının Sentezi

Farklı morfolojide üretilen geçiş alüminalarına ve ticari alüminaya ait FTIR grafikleri Şekil 4.11'de, XRD izleri ise Şekil 4.12'de verilmiştir. FTIR spektrumlarında böhmite ait olan  $3300$  ve  $3100 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki tepelikler geçiş alüminalarına ait spektrumlarında yok olmuştur. Bunların dışında böhmit için beş adet güçlü emilim de ( $486$ ,  $660$ ,  $760$ ,  $1074$  ve  $1163 \text{ cm}^{-1}$ ) buna paralel kaybolmuştur. Böhmitin alüminaya dönüşümünün başarılı olduğunu söyleyebiliriz. Ancak hangi çeşit geçiş alüminalarına dönüşümün gerçekleştiği XRD verilerinin değerlendirilmesi sonucu anlaşılabilir.

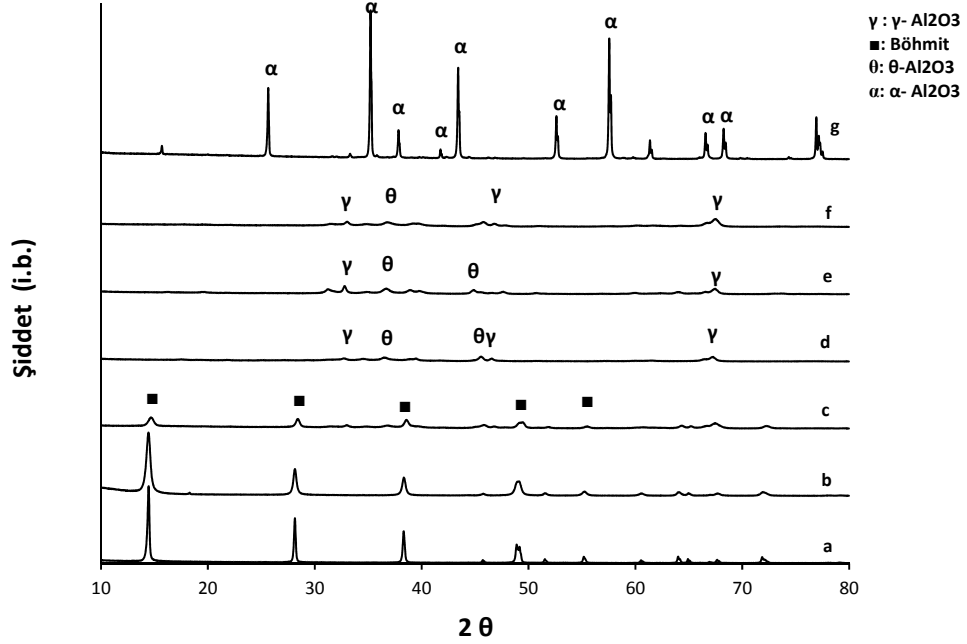
XRD izlerinde plaka, iğne ve nano yapıları böhmitlerde görülen böhmit tepeleri alüminaya dönüşümle yok olmaktadır. Bunların yerine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ya ait  $32,07^\circ$ 'de ( $112$ ) ve  $67,08^\circ$ 'de ( $224$ ) düzlemlerine;  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ya ait  $32,79^\circ$ 'de ( $002$ ),  $36,68^\circ$ 'de ( $111$ ),  $44,8^\circ$ 'de ( $112$ ) ve  $63,93^\circ$ 'te ( $020$ ) düzlemlerine karşılık gelen yeni tepeler

belirmektedir. Tüm geçiş alüminalarında  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazlarından oluşan bir karışım vardır. Çeşitli alüminalara ait ICDS kartları EK C'de verilmiştir.

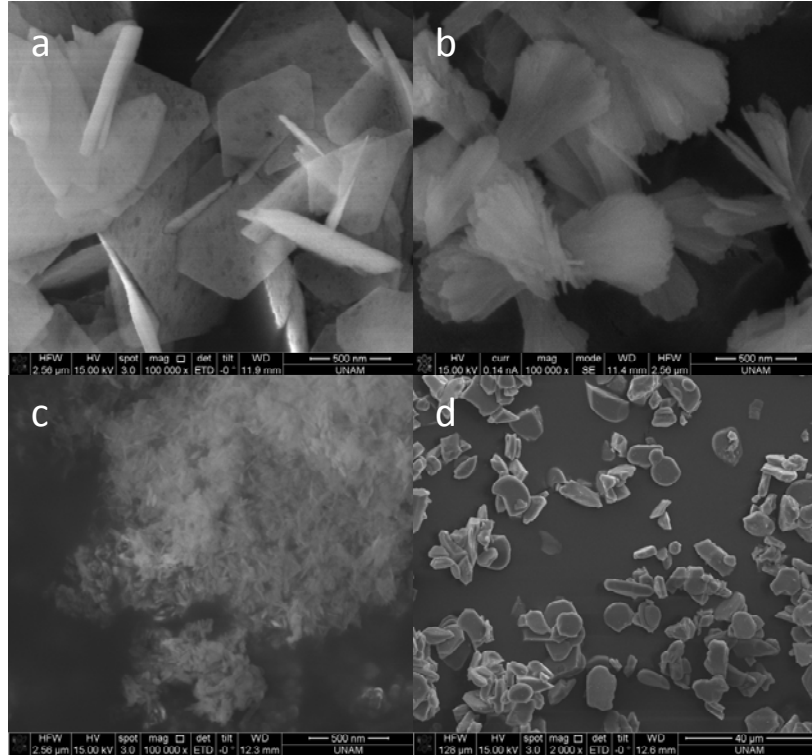
Geçiş alüminalarına ve ticari alüminaya ait SEM görüntüleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Böhmitten yakıldıktan sonra morfolojisini hemen hiç kaybetmeden alüminaya dönüştüğü SEM mikrografiklerinden görülebilir. Plaka böhmit gözenekli plaka alüminaya, iğne böhmit yine iğne demetlerinden oluşan alüminaya, nano böhmit ise nano çubuk yapılı geçiş alüminalarına dönüşmüştür. Ticari alüminanın 5-20  $\mu$  arasında boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.11 Çeşitli böhmit ve onlardan üretilen alüminaların karşılaştırmalı FTIR grafikleri; a) HT\_1\_plaka, b) G\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_1\_plaka, c) HT\_2\_iğne, d) G\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_2\_iğne, e) HT\_3\_nano, f) G\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_3\_nano, g) ticari alümina



Şekil 4.12 a) HT\_1\_plaka, b) HT\_2\_iğne, c) HT\_3\_nano, d) G\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_1\_plaka, e) G\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_2\_iğne, f) G\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_3\_nano, g) ticari alüminaya ait FTIR grafikleri

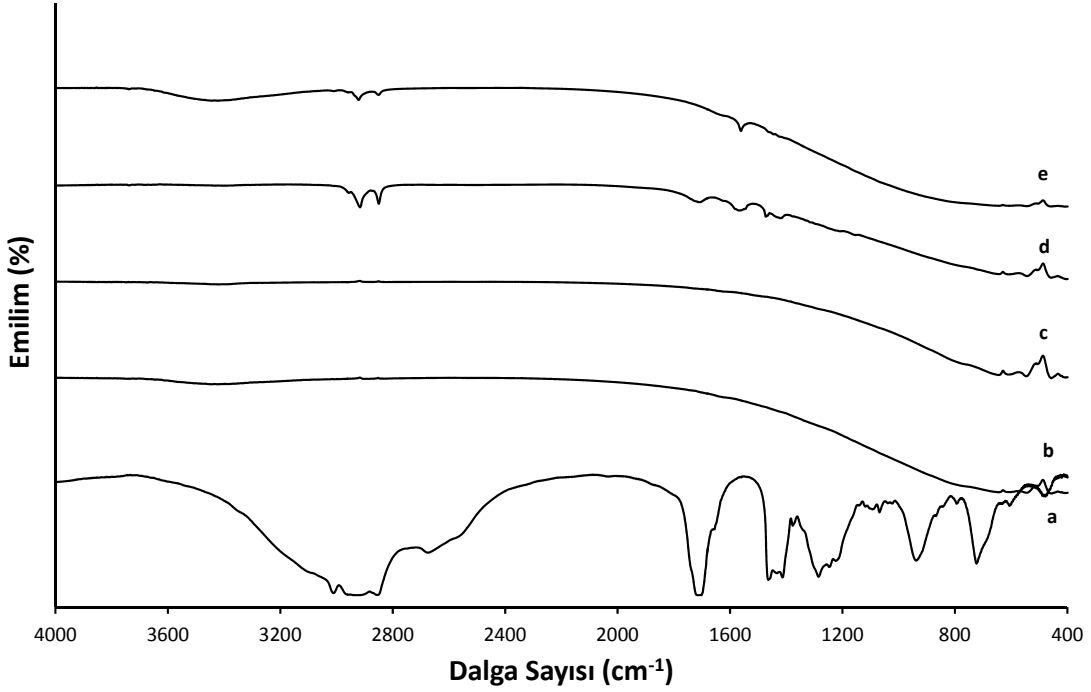


Şekil 4.13 Çeşitli alüminalara ait SEM; (a) Plaka alümina (×100.000), (b) İğne alümina (×100.000), (c) Nano alümina (×100.000), (d) Ticari alümina (×2.000)

## 4.2.2. Alüminaların İşlevselleştirilmesi

### 4.2.2.1. Ön deneyler

Yapılan işlevselleştirme ön deneylerinde üretilen örneklere ait FTIR grafikleri Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.14 Ticari alüminanın işlevselleştirilmesiyle ilgili ön deneylere ait FTIR grafikleri: (a) yağ asidi, (b) ticari alümina, (c) toluen ortamında işlevselleştirilen ticari alümina (F1\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (d) ilk yöntemle su ortamında işlevselleştirilen ticari alümina (F2\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (e) ikinci yöntemle su ortamında işlevselleştirilen ticari alümina (F4\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

FTIR sonuçlarına göre çözücü ortamında işlevselleştirilme gerçekleşmemiştir. Su ortamında yapılan deneylerde 2955 cm<sup>-1</sup>'de yağ asidine ait CH<sub>3</sub> asimetric titreşimleri görülmektedir. 2916 cm<sup>-1</sup> ve 2849 cm<sup>-1</sup>'de görülen tepecikler ise sırasıyla CH<sub>2</sub> simetrik ve asimetric gerilmelerdir. 1710 cm<sup>-1</sup> civarında ise C=O titreşimi görülmektedir. 1567 ve 1472 cm<sup>-1</sup>'de ise iki yeni tepecik görülmektedir. Bunlar simetrik ve antisimetrik karboksil (COO<sup>-</sup>) gruplarının gerilmeleridir [46]. Yeni görülen iki tepecik ve C=O bağına ait tepeciğin aynı spektrumda görülmesi yüzeylerdeki bağlanmanın tekil bağlanma şeklinde olma olasılığını kuvvetlendirmektedir. İkinci yöntemle yapılan işlevselleştirmede C=O titreşimine ait

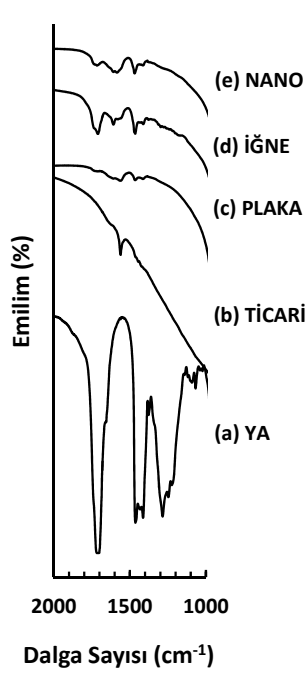
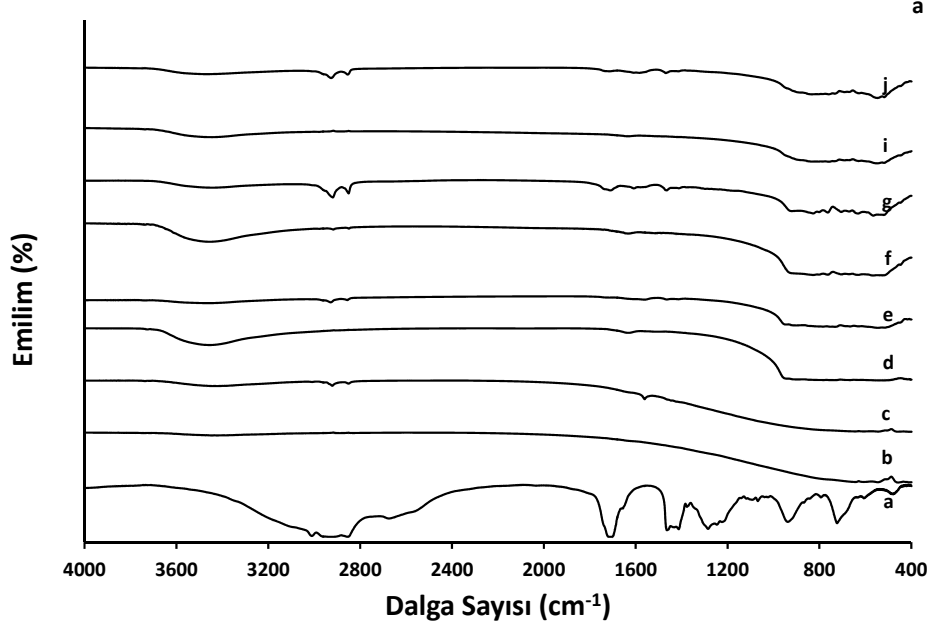
tepecik kaybolmaktadır. Yani bağlanma biçimi daha baskın biçimde çiftel ya da köprüleyen kompleks biçimine dönüşmektedir. Su ortamında ticari alüminayla gerçekleştirilen işlevselleştirme işleminde başarı sağlanmıştır, ancak ilk yöntemle yapılan işlevselleştirmede deneysel tekrarlanabilirlik sağlanamamıştır.

#### 4.2.2.2. Geçiş Alüminalarının İşlevselleştirilmesi

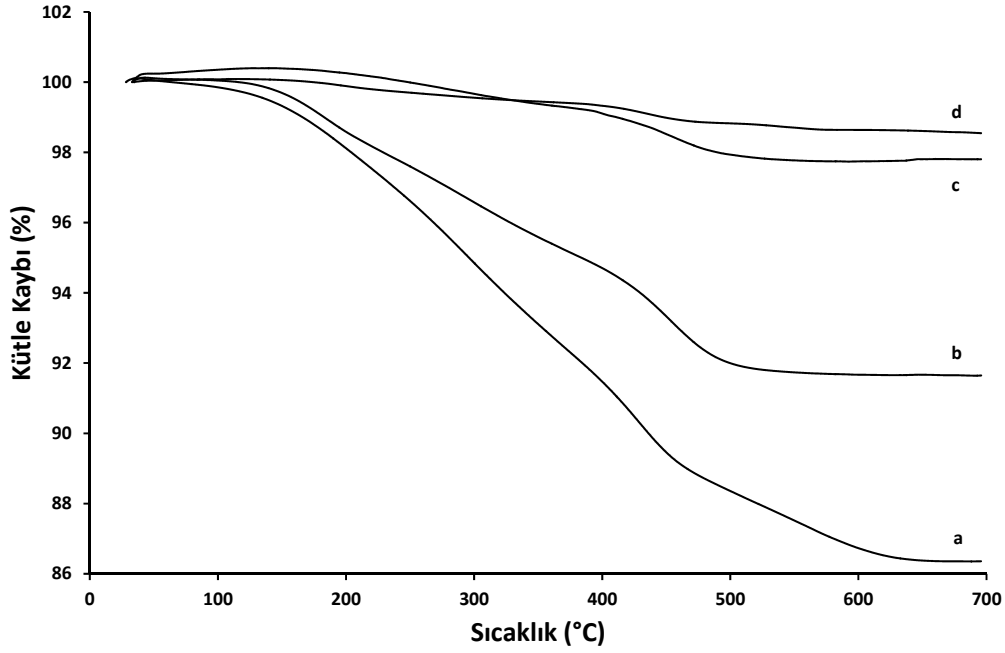
Farklı yapılardaki geçiş alüminalarının işlevselleştirme ardından elde edilen FTIR grafikleri Şekil 4.15 (a)'da verilmiştir. Bütün numunelerde  $2955\text{ cm}^{-1}$ 'de yağ asidine ait  $\text{CH}_3$  asimetric titreşimleri görülmektedir.  $2916\text{ cm}^{-1}$  ve  $2849\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen tepecikler ise sırasıyla  $\text{CH}_2$  simetrik ve asimetric gerilmelerdir. Şekil 4.15 (b)'den anlaşabileceği üzere iğne ve nano yapıları örneklerde  $1710\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen karboksilik aside ait  $\text{C=O}$  titreşimine  $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  arasındaki çeşitli titreşimler eşlik etmektedir. Plaka ve ticari alümina örneklerinde ise  $1710\text{ cm}^{-1}$  civarındaki titreşim kaybolmuş ve kabaca  $1567$  ve  $1472$ 'de iki yeni tepecik görülmektedir. Bunlar simetrik ve antisimetrik karboksil ( $\text{COO}^-$ ) gruplarının gerilmeleridir. Buna göre nano ve iğne yapıları işlevsel alümina yüzeylerine bağlanmanın baskın şekilde tekel bağlanma olduğu, plaka yapıları ve ticari işlevsel alüminalarda ise yağ asitlerinin alümina yüzeyleriyle baskın olarak çiftel veya köprüleyici kompleks oluşturduğu söylenebilir. Buna göre işlevselleşmenin başarılı olduğu ve farklı numunelerde farklı biçimlerde gerçekleşmiş olduğu söylenebilir.

FTIR sonuçlarını doğrulamak için TGA/DTA analizi yapılmıştır. Deneyler sırasında ısıtma  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ile yapılmış ve  $700^\circ\text{C}$ 'ye çıkılmıştır. İşlevselleştirilmiş plaka, iğne, nano yapıları ve ticari alüminalara ait eşzamanlı TGA/DTA grafikleri EK B'de verilmiştir. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de ise tüm alüminalara ait sırasıyla TGA ve DTA verileri beraber sunulmuştur. İşlevsel iğne alümina için toplam kütle kaybı %8,5, işlevsel nano alümina için %13,71, işlevsel plaka alümina için %2,5 ve işlevsel ticari alümina için %1,5'tir. Literatürde görülen bir sistem için bu oran %8'dir [51].

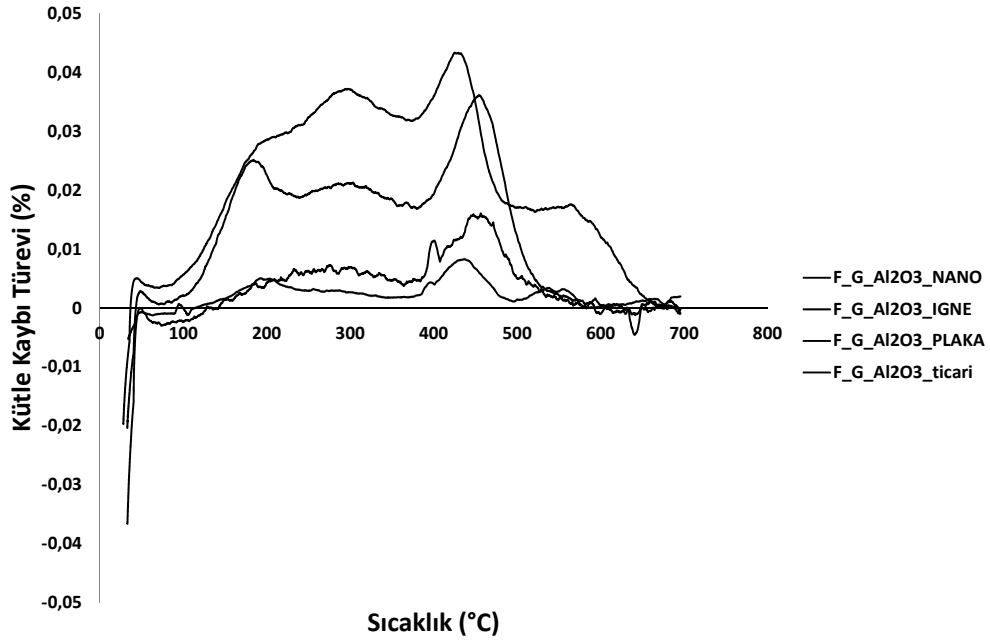




Şekil 4.15 **(a)** Geçiş alüminalarının işlevselleştirilmesiyle ilgili deneylere ait FTIR grafikleri: (a) yağ asidi, (b) ticari alümina, (c) işlevsel ticari alümina ( $F_{Al_2O_3\_ticari}$ ), (d) plaka alümina, (e) işlevsel plaka alümina ( $F_{G\_Al_2O_3\_PLAKA}$ ), (f) iğne alümina, (g) işlevsel iğne alümina ( $F_{G\_Al_2O_3\_İĞNE}$ ), (i) nano alümina ve (j) işlevsel nano alümina ( $F_{G\_Al_2O_3\_NANO}$ ), **(b)** Aynı spektrumun daha dar aralıkta sadece işlevselleştirilmi ürünler için gösterimi



Şekil 4.16 (a) İşlevsel nano alümina (F\_G\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_NANO), (b) İşlevsel iğne alümina (F\_G\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_İĞNE) (c) İşlevsel plaka alümina (F\_G\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_PLAKA), (d) İşlevsel ticari alümina (F\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_ticari)'ya ait kütle kaybı grafikleri



Şekil 4.17 İşlevsel alüminalar için ısı akışı grafikleri (aşağıdan yukarıya); işlevsel ticari alümina, işlevsel plaka alümina, işlevsel iğne alümina ve işlevsel nano alümina

Geçiş alüminaları ve ticari alümina geri dönüşümsüz biçimde buldukları fazlara dönüşmüş olduklarından; bu çalışma kapsamında, örneklerde oluşan kütle kayıplarının tamamen 'yüzeylerde soğurulan organik' miktarını temsil ettiği varsayılabilir. Bu nedenle iğne ve nano yapılı alüminalar için işlevselleşme basamağında yüzeylerle etkileşime sokulabilen organik miktarının daha yüksek olduğu söylenebilirken, ticari ve plaka alüminalarda bu miktarın oldukça düşük olduğu görülmektedir. Şekil 4.17'de bu organiklerin yüzeylerden farklı sıcaklıklarda ayrıldığı görülebilmektedir. Bu, FTIR sonuçlarında tespit edilen bağlanma biçimlerindeki çeşitlilikle uyumlu bir sonuçtur.

### 4.3. Fiziksel ve Mekanik Testler

#### 4.3.1. Kalem Sertliği Testi

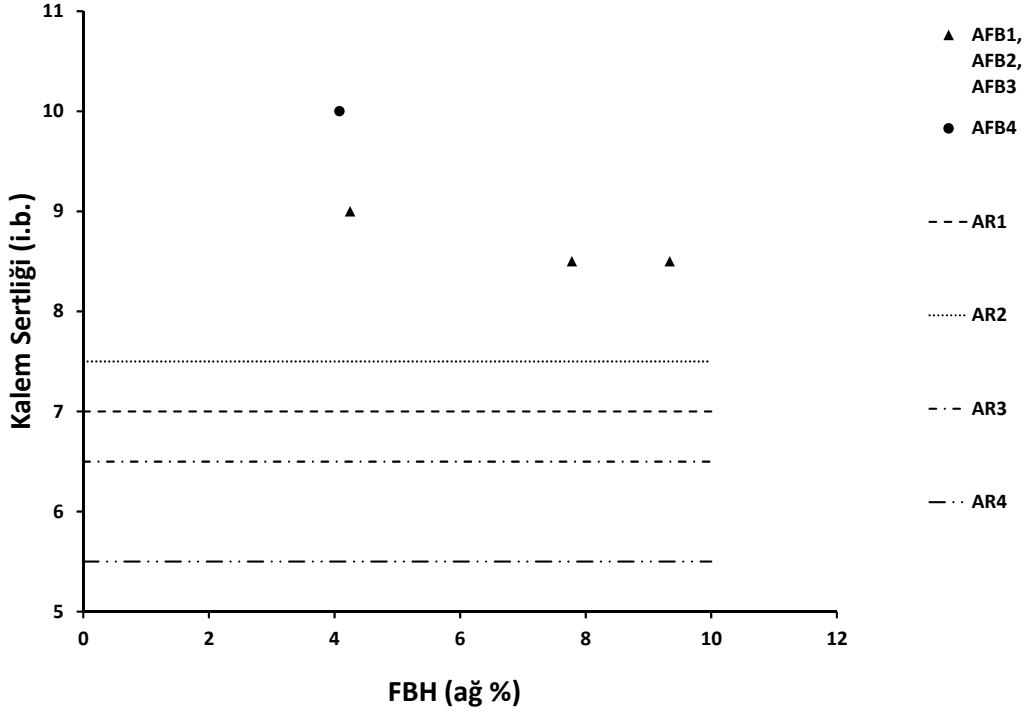
Kalem sertliğinde elde edilen sonuçlar harf cinsindedir ve deneysel kısımda da anlatıldığı gibi sertlikler sayısal değerlere dđnüşürülmüştür. Bu nedenle verilerin birimi ihtiyari birim (i.b.) olarak belirtilmiştir. Kalem sertliğine ait bütün veriler aşığıdaki tablolarda paylaşılmamıştır. Verilerin ayrıntısı EK E kısmında verilmiştir.

##### 4.3.1.1. Çözücü Ortamında Üretilen FBH'lerle Hazırlanan Reçineler

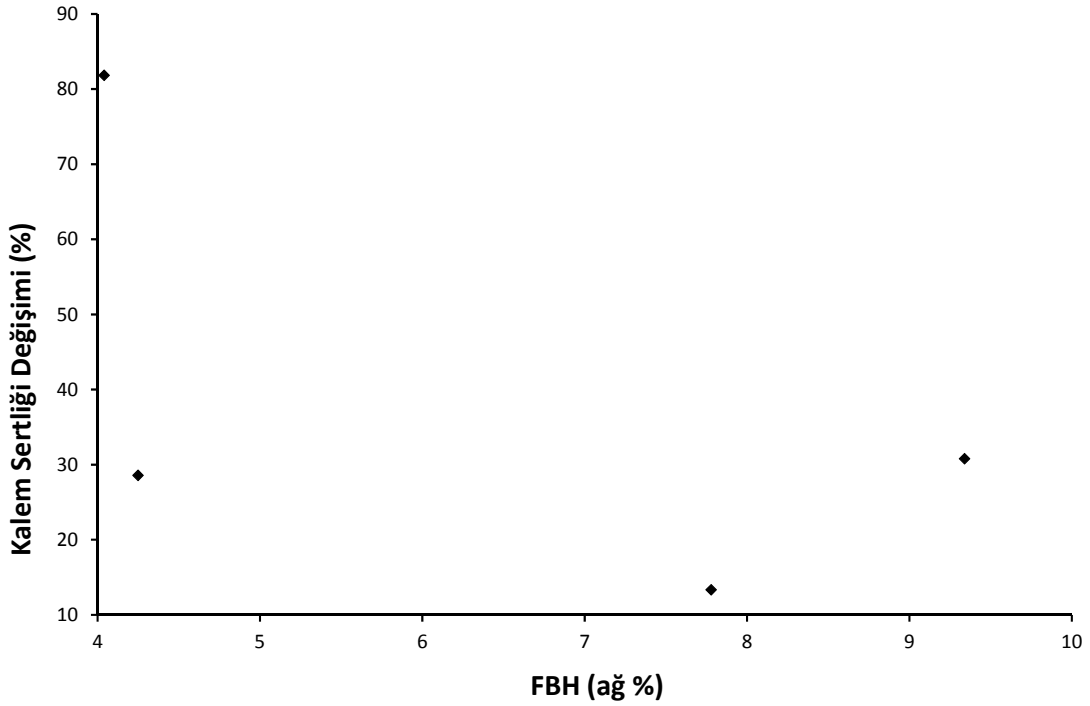
Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı durum için kalem sertliği değerleri Çizelge 4.1'de, kalem sertliğindeki referans reçineye göre değişimler ise Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.1 Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı durum için kalem sertliği sonuçları

Deney Adı	Ortalama Kalem Sertliği	Ortalama Kalem Sertliği Artışı (%)	Standart Sapma
AR1	7	Referans	0
AR2	7,5	Referans	0,5
AR3	6,5	Referans	0,5
AR4	5	Referans	0,5
AFB1	9	28,6	0
AFB2	8,5	13,3	0,5
AFB3	8,5	30,8	0,5
AFB4	10	100	0



Şekil 4.18 Serbest yağ asidinin uzaklaştırılmadığı durum için ortalama kalem sertliği grafiği



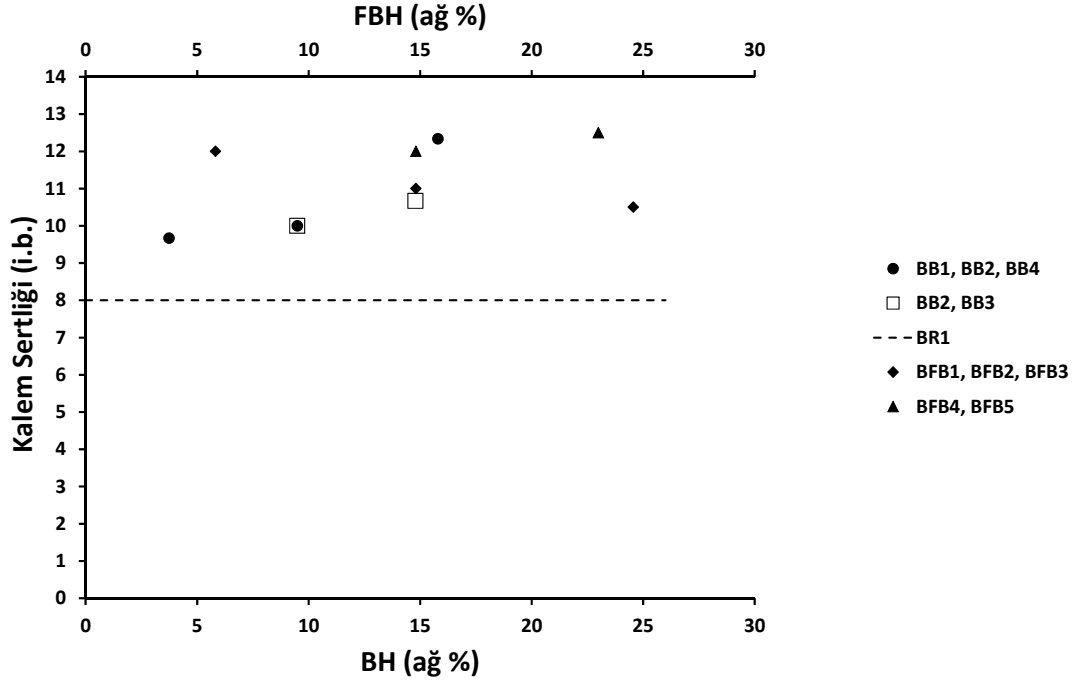
Şekil 4.19 Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı durum için kalem sertliğinin referans reçineye göre değişimi grafiği

Her bir FBH içeren reçine için referans reçinesine göre ne kadar değişim gözleendiği yukarıdaki tablolarda ve grafiklerde rapor edilmiştir. En fazla artış A4 numaralı reçinede gözlenmiştir. Bu örnekte serbest yağ asidi miktarı maksimum olduğundan, bu reçinenin kendi sertliğini en düşük seviyeye çekmiştir. Serbest yağ asitlerinin miktarı arttıkça genel olarak sertliğin düştüğü söylenebilir. Serbest yağ asitlerinin artması reçinede yumuşatıcı etki yapmaktadır. FBH koymaya başladıkça reçinelerin kalem sertliğinde de artış gözlenmeye başlanmıştır.

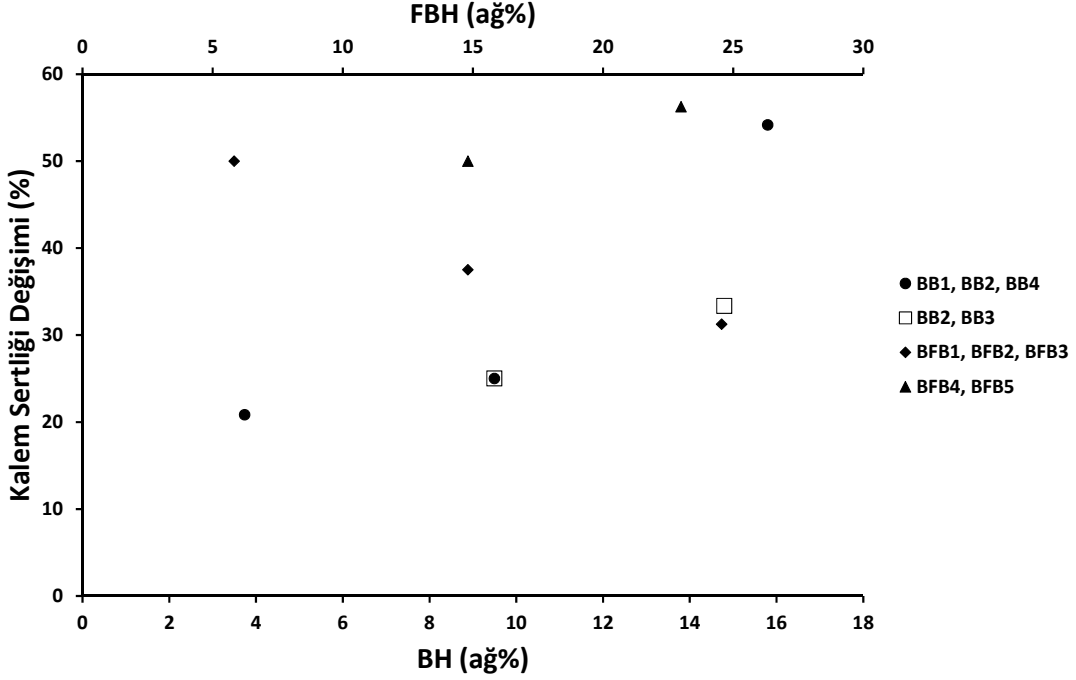
Serbest yağ asitleri uzaklaştırıldıktan sonraki kalem sertliğine ait sonuçlar Çizelge 4.2, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için kalem sertliği sonuçları

Deney Adı	Ortalama Sertlik	Kalem Sertliği Artışı (%)	Standart Sapma
BR	8,00	referans	
BB1	9,67	20,90	±0,58
BB2	10,00	25,00	±1,00
BB3	10,67	33,40	±0,58
BB4	12,33	54,00	±0,58
BFB1	12,00	50,00	±0,00
BFB2	11,00	37,50	±0,00
BFB3	10,50	31,25	±0,71
BFB4	12,00	50,00	±1,41
BFB5	12,50	56,25	±0,71



Şekil 4.20 Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için kalem sertliği grafiği



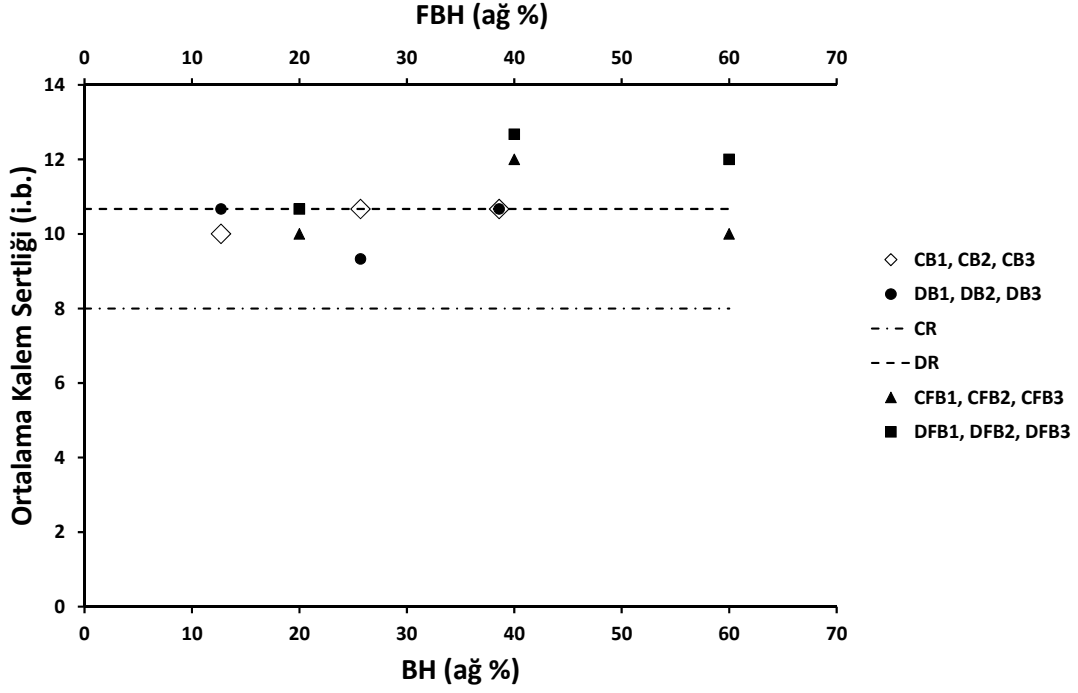
Şekil 4.21 Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için kalem sertliğinin referans reçineye göre değişimi grafiği

BFB1, BFB2 ve BFB3 no'lu deneylerde FBH miktarı arttıkça referans reçineye göre artışta azalma gerçekleşmiştir. BFB4 ve BFB5 numaralı deneylerde ise alkitin sertliğine göre %50 civarında bir artış gözlenmiştir. Dikkat çeken bir durum işlevsel olmayan böhmitin miktarında artışla, referans reçineye kıyasla monoton bir sertlik artışı meydana gelmekte ve ağırlıkça %15 seviyesinde, düşük miktarlarda işlevsel böhmitle elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmektedir. Ana set deneylerinin kalem sertliği sonuçları Çizelge 4.3'te, ortalama değer ve değişim grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'te verilmiştir.

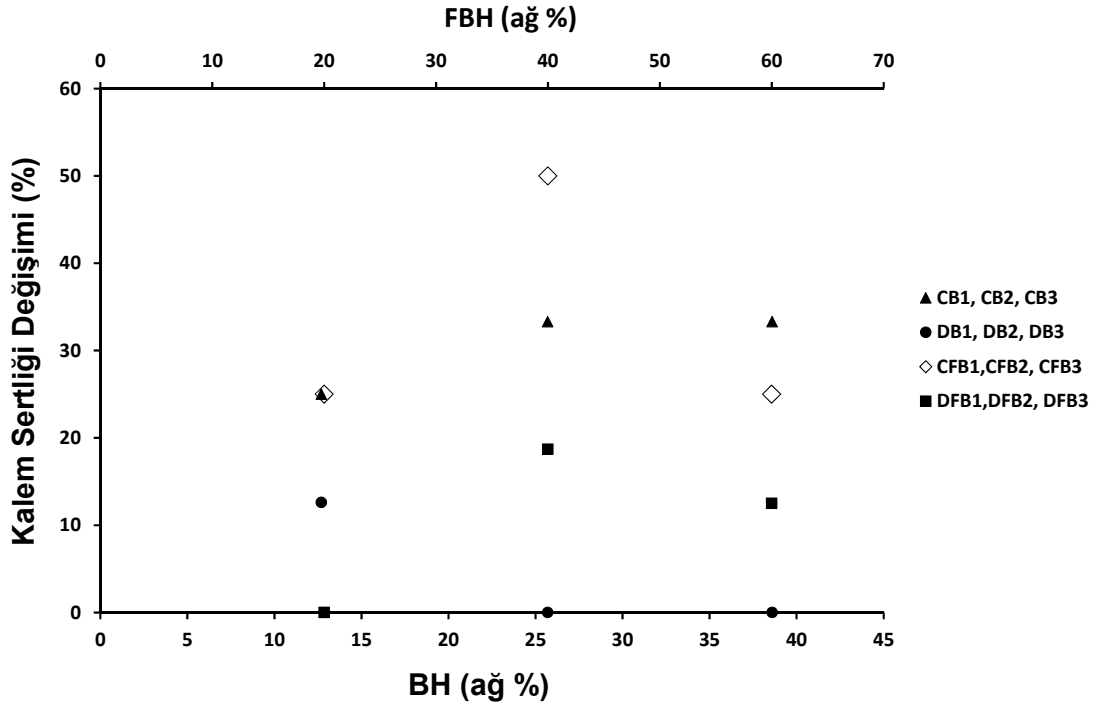
Çizelge 4.3 FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için ortalama kalem sertliği sonuçları

Deney No	Ortalama Sertlik	Kalem Sertliği Değişimi (%)	Standart Sapma
CR	8,00	referans	
DR	10,67	referans	
CB1	10,00	25 arttı	±0,82
CB2	10,67	33,3 arttı	±0,47
CB3	10,67	33,3 arttı	±0,47
DB1	10,67	0	±0,47
DB2	9,33	12,6 azaldı	±0,47
DB3	10,67	0	±0,47
CFB1	10,00	25 arttı	±0,00
CFB2	12,00	50 arttı	±0,82
CFB3	10,00	25 arttı	±0,00
DFB1	10,67	0	±0,47
DFB2	12,67	18,7 arttı	±0,47
DFB3	12,00	12,5 arttı	±1,41





Şekil 4.22 FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için ortalama kalem sertliği



Şekil 4.23 Böhmit ve işlevsel böhmit içeren reçinelerin referans reçinelere göre sertliklerinin değişimi

Kalem sertliği sonuçlarına göre, alkit ile hazırlanan reçinelerin sertliklerinin daha fazla artış gösterdiği görülmüştür. Ancak uzun yağlı alkitin kalem sertliği zaten alkitinkinden daha fazla çıkmıştır. Bu yüzden DFB1, DFB2 ve DFB3'teki referans reçineye göre artışlar daha az gibi görünmektedir. Her iki reçine tipi için de %40 FBH içeren reçinelerde maksimum kalem sertliği artışı sağlamış ve %60 içerenlerde yine bir düşüş gözlenmektedir. Bunun sebebi kaplamaların bu yüksek oranlarda homojenliklerini kaybetmesidir. Bu kısmi işlevselleşmenin bir sonucu olabilir.

#### **4.3.1.2. Su Ortamında Üretilen FBH'lerle Hazırlanan Reçineler**

Su ortamında üretilen fonksiyonel böhmitler %60 ve %65 ağırlıkça olacak şekilde reçinelere konmuştur. İkisinin de kalem sertliğinin 3H yani en sert sınıfta olduğu gözlenmiştir. Kaplamalarda %65'ten daha yukarı çıkıp çıkılmadığını görmek için deneyler tekrarlanmıştır, fakat %60 konulduğunda bile aynı sertlik değerleri elde edilememiştir. Böhmitle yürütölen bu deneylerde hem işlevselleştirmede hem de reçineyle birleştirmede tekrarlanabilirlik problemleri yaşanmıştır.

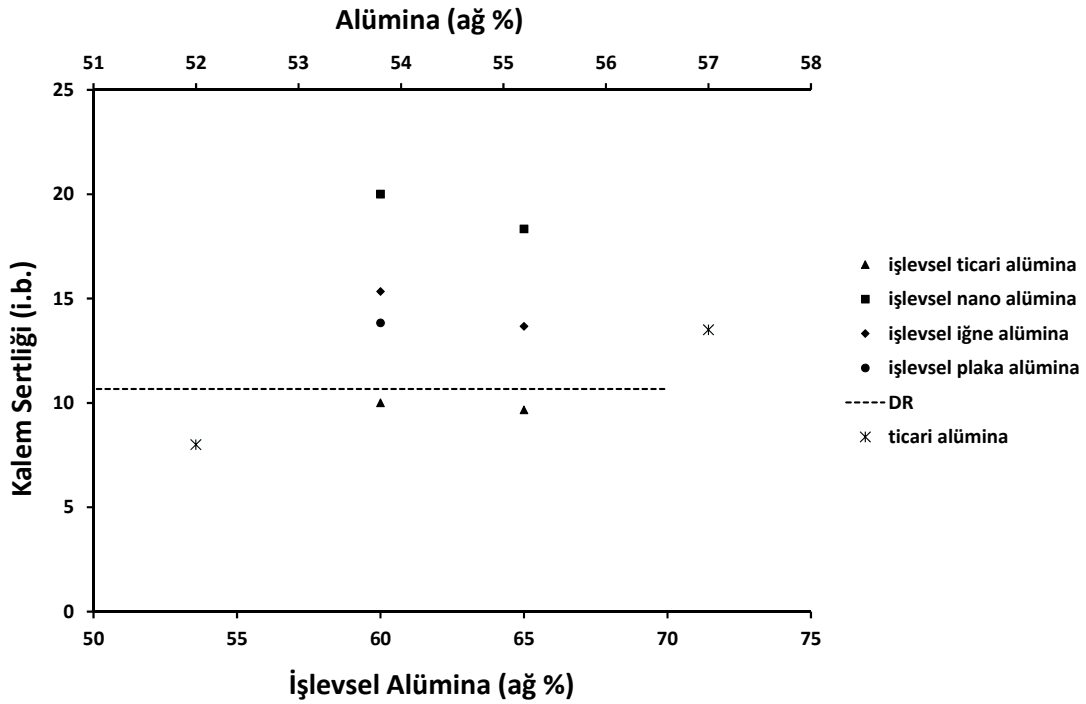
#### **4.3.1.3. Alüminalarla Hazırlanan Reçineler**

İşlevsel alüminalarla hazırlanan reçinelerin kurutma sonrası fotoğrafları Şekil 4.24'te verilmiştir. İşlevsel nano alümina ile hazırlanan kaplama ışığa geçirgenliğini ağırlıkça %60 eklentiye rağmen yeterli düzeyde korumuştur. Bundan parçacıkların matris içinde etkili bir biçimde dağılmış olduğu anlaşılmaktadır. İğne ve plaka alüminalarla hazırlanan kaplamaların ışık geçirgenlikleri yoktur.

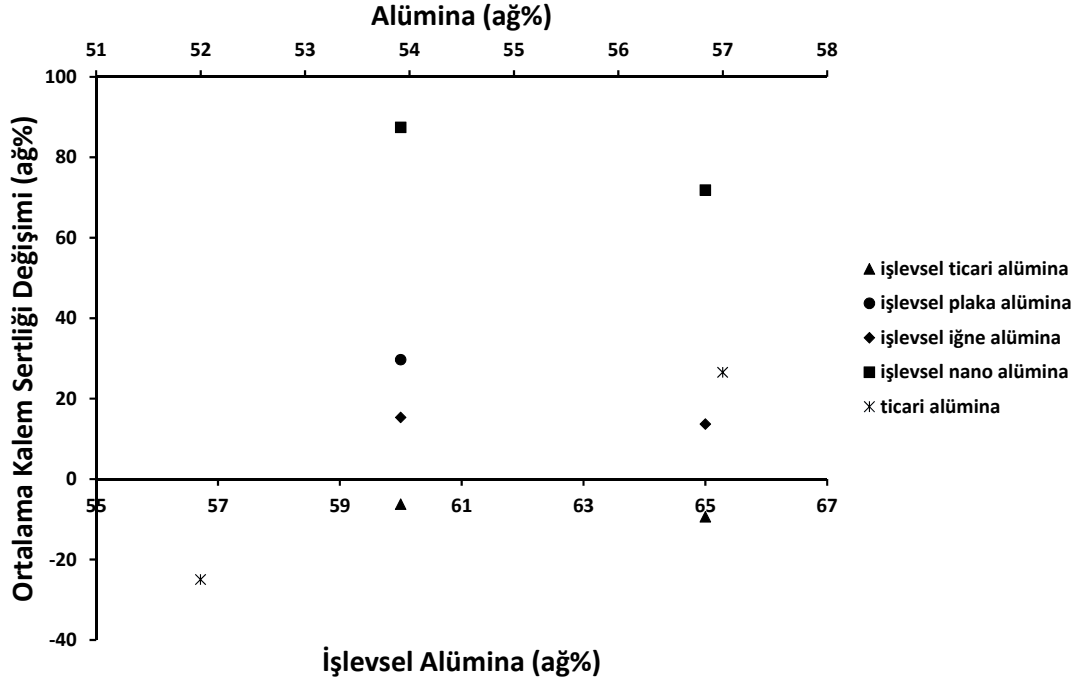


Şekil 4.24 İşlevsel alüminalarla cam üstünde hazırlanan kaplamalar (soldan sağa): nano alümina, ticari alümina, iğne alümina, plaka alümina

Ticari alümina ve işlevselleştirilmiş alüminalar ile hazırlanan reçinelerin kalem sertliklerinin referans reçineye göre değişimleri Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmiştir.



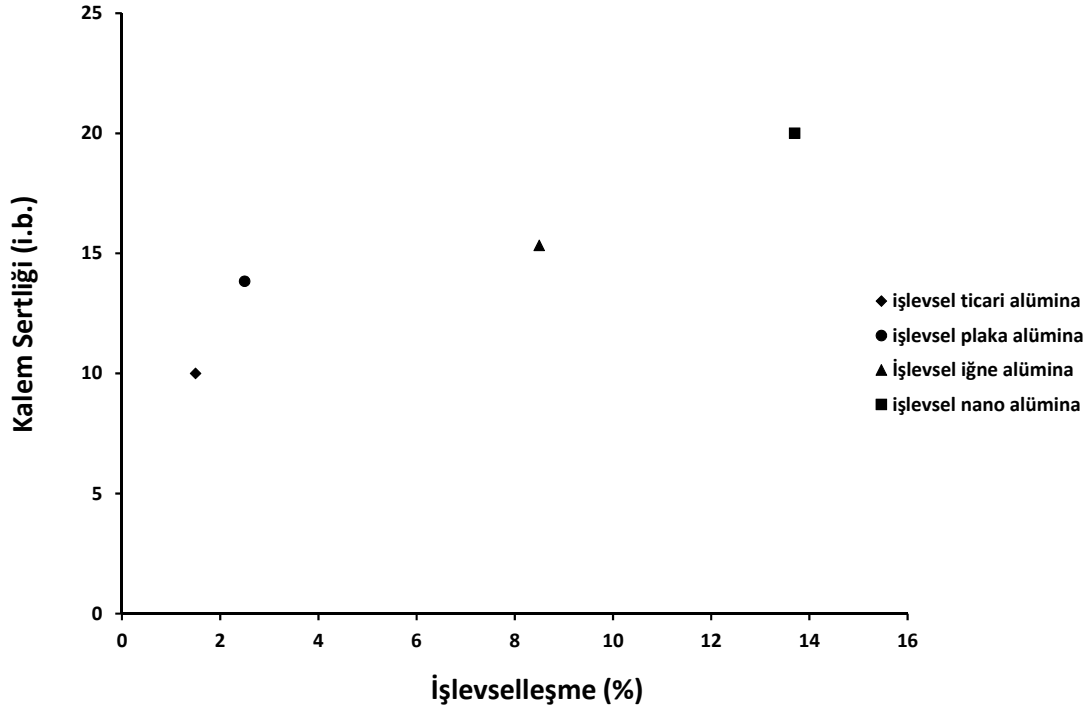
Şekil 4.25 Alümina (üst x ekseninde gösterilmiştir) ve işlevsel alümina (alt x ekseninde gösterilmiştir) içeren reçinelerin kalem sertliği



Şekil 4.26 Alümina (üst x ekseninde gösterilmiştir) ve işlevsel alümina (alt x ekseninde gösterilmiştir) miktarının değişimiyle kalem sertliklerinin referans reçine sertliğine göre değişimi

Grafiğe bakıldığında en düşük performansın işlevsel ticari alümina ile gerçekleştiği görülmektedir. En yüksek kalem sertliği ise işlevsel nano alümina ile sağlanmıştır. İşlevsel nano alüminayı sırasıyla işlevsel iğne ve plaka alüminalar izlemiştir. Bu eğilim işlevselleşme etkinliğinin saptandığı analizlerle paralellik göstermektedir. Bunun yanında genel olarak tüm karışımlarda ağırlıkça %65 sert faz eklentisine çıkıldığında sertlikte düşme gözlenmiştir. İşlevsel alüminalar böhmittlere göre reçine içinde daha rahat dağılmışlardır. %60-65'lik eklentilerde dahi rahat karışabilen karışımlar elde edilmektedir.

TGA verilerinden elde edilen kütle kaybı, işlevselleşme oranı olarak kabul edilip, çeşitli örneklerin kalem sertliği buna göre çizilmiş ve sonuçlar Şekil 4.27'de verilmiştir. İşlevselleşme miktarı arttıkça kalem sertliğinde gözle görülür bir artış olmaktadır. Parçacık yüzeylerindeki organik miktarı arttıkça reçineyle parçacıklar arasındaki uyumun arttığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.27 TGA verilerinden elde edilen işlevselleşmeye göre kalem sertliğinin değişimi

#### 4.3.2. Çizilme Testi

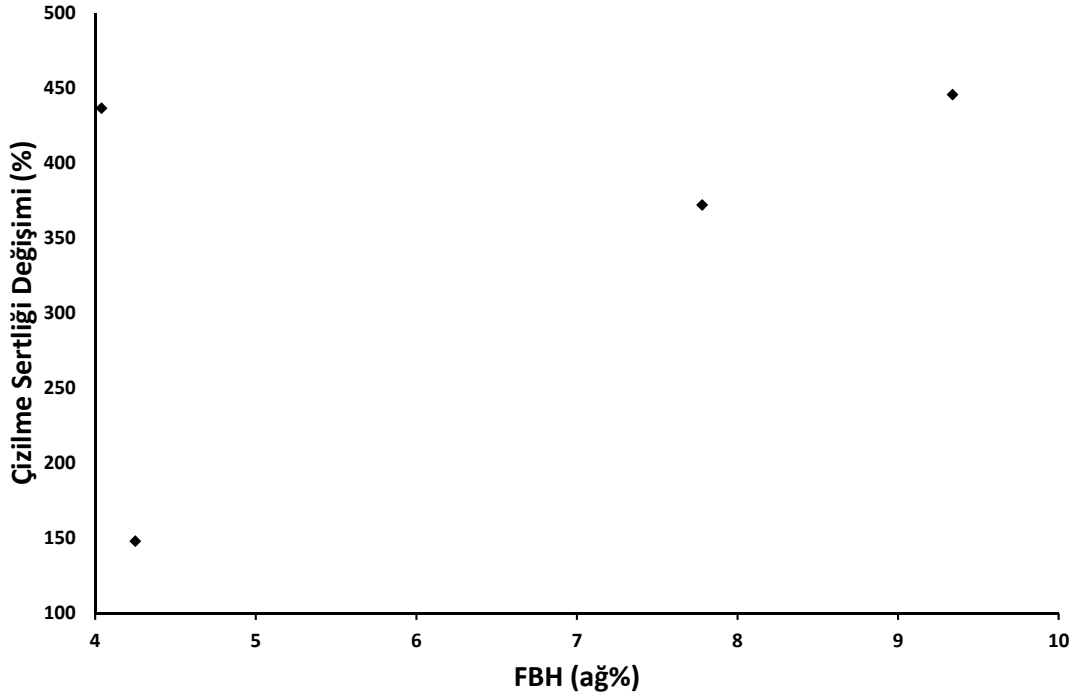
Çizilme dayanımına ait bütün veriler aşağıdaki tabloda paylaşılmamıştır. Verilerin ayrıntısı EK E kısmında verilmiştir.

##### 4.3.2.1. Böhmitlerle Hazırlanan Reçineler

Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı durum için çizilme dayanımı değerleri Çizelge 4.4'te, çizilme dayanımı ve çizilme dayanımında referans reçineye göre değişim grafiği Şekil 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı durum için çizilme testi sonuçları

Deney Adı	Ortalama Ağırlık (gr)	Yüzde Artışı (%)	Standart Sapma
AR1	1250	Referans	±0
AR2	625	Referans	±75
AR3	550	Referans	±0
AR4	550	Referans	±50
AFB1	3025	148	±0
AFB2	3100	372	±0
AFB3	2950	445	±50
AFB4	2950	436	±0



Şekil 4.28 Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı durum için çizilme sertliğinin değişimi

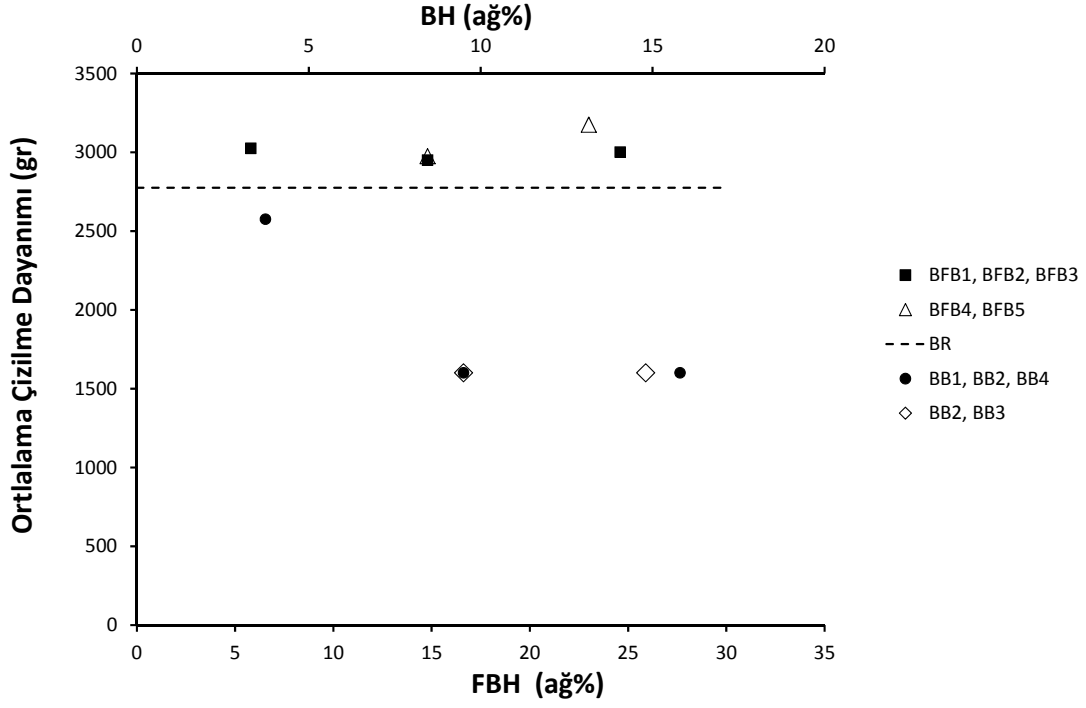
Serbest yağ asidi içeren reçinelerde, içermeyen reçineye göre çizilme dayanımında düşüş gerçekleşmektedir. Serbest yağ asidi miktarının artması yumuşatıcı bir etki yapmaktadır. Bunun yanında bu kaplamalarda FBH miktarı

artıkça çizilme dayanımında artış görülmüştür ve bunun sonucu olarak AFB4 örneğinde artış çok fazla olmuş gibi görünmektedir.

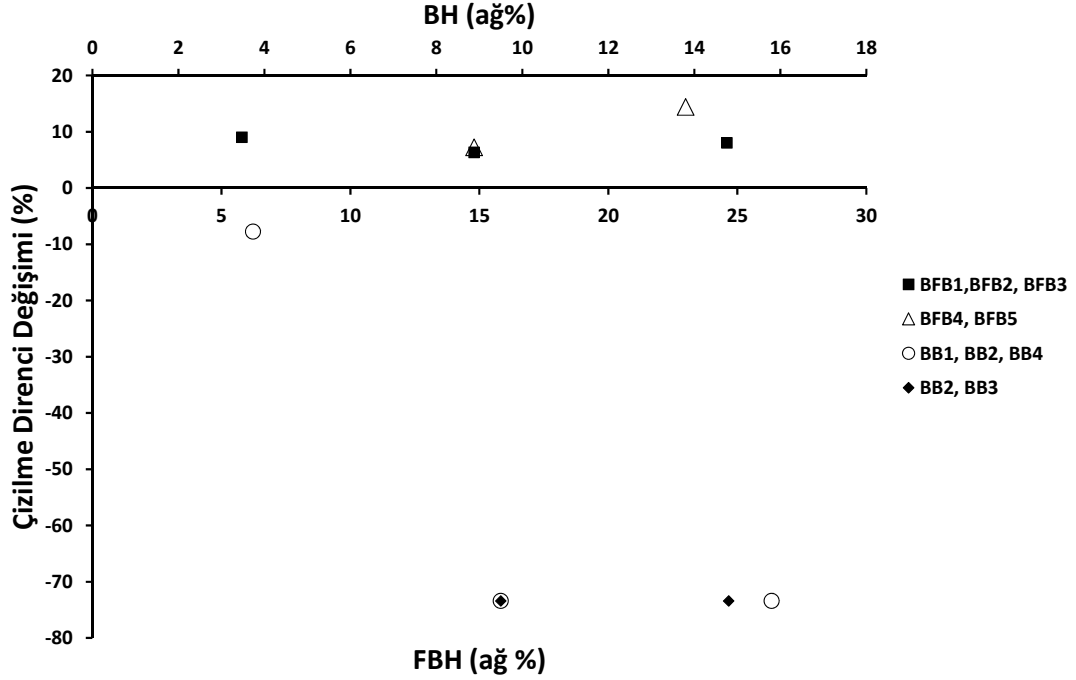
Serbest yağ asidi uzaklaştırıldıktan sonraki çizilme dayanımları ve bunlardaki referans reçineye göre değişimler sırasıyla Çizelge 4.5, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da verilmiştir.

Çizelge 4.5 Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için ortalama çizilme sertliği

Deney Adı	Ortalama Ağırlık (gr)	Ortalama ağırlık artışı (%)	Standart Sapma
BR	2775	referans	
BB1	2575	8,8 azaldı	±25
BB2	1600	42,3 azaldı	0
BB3	1600	42,3 azaldı	0
BB4	1600	42,3 azaldı	±100
BFB1	3025	9	±75
BFB2	2950	6,3	±50
BFB3	3000	8	±75
BFB4	2975	7,2	±25
BFB5	3175	14,4	±75



Şekil 4.29 Serbest yağ asidinin uzaklaştırıldığı durum için çizilme direnci grafiği



Şekil 4.30 Serbest yağ asidinin uzaklaştırıldığı durum için çizilme direncindeki referans reçineye göre değişimlerin grafiği

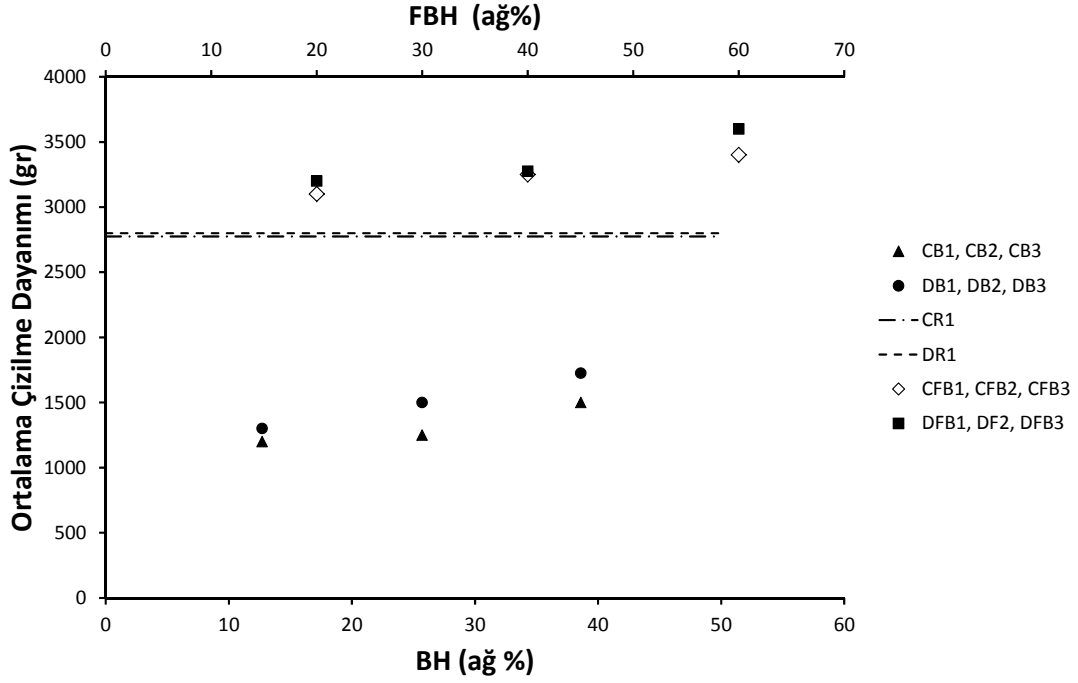


BFB1, BFB2 ve BFB3 deneylerinde referans reçineye göre en fazla %9'luk bir iyileştirme sağlanabilmiştir. BFB4 ve BFB5 deneylerinde ise %15'e kadar bir iyileştirme sağlanabilmiştir. BFB4 ve BFB5 grubundaki örnekler serbest yağ asitleri uzaklaştırılmadan önce daha az serbest yağ asidi içerdiğinden, ayrıştırılan serbest yağ asitleri ile daha az bir problem yaşandığı düşünülebilir. Ayrıştırıldıktan sonra bile az bir miktar serbest yağ asidi kalmış olabileceği ihtimali göz önünde bulundurulmalıdır.

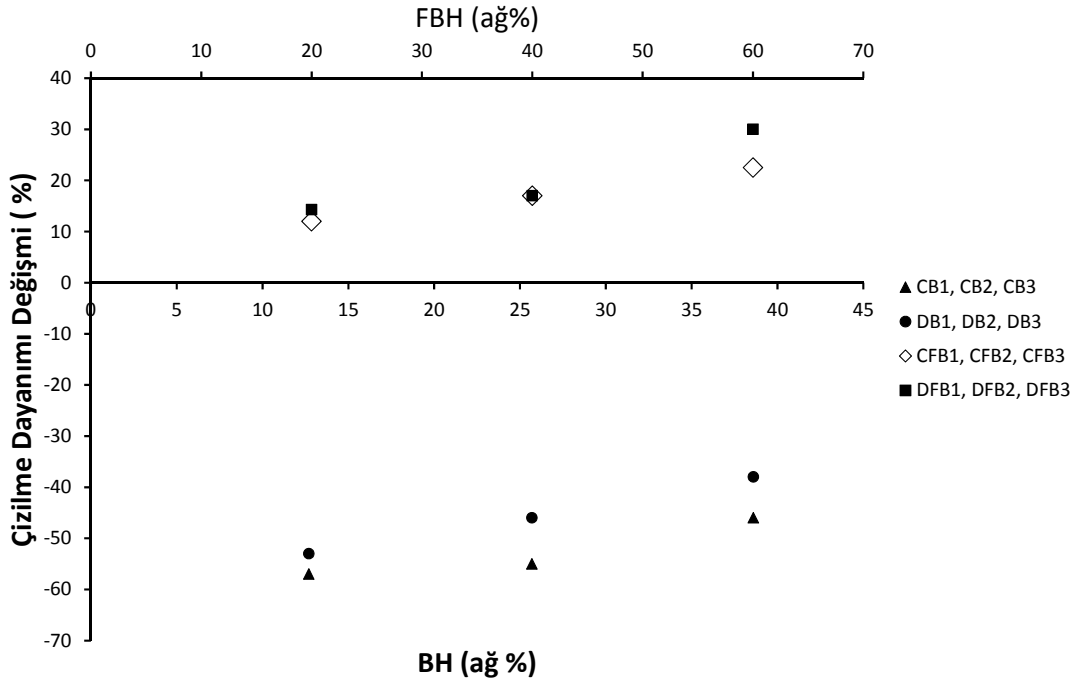
Ana set deneylerin çizilme değerleri ve değerlerin referans reçinelere göre değişimleri sırasıyla Çizelge 4.6, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de verilmiştir.

Çizelge 4.6 FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için ortalama çizilme direnci

Deney No	Ortalama Ağırlık (gr)	Yüzde değişim (%)	Standart Sapma
CR	2775	referans	
DR	2800	Referans	
CB1	1200	57 azaldı	±50
CB2	1250	55 azaldı	±50
CB3	1500	46 azaldı	0
DB1	1300	53 azaldı	0
DB2	1500	46 azaldı	±50
DB3	1725	38 azaldı	±175
CFB1	3100	12 arttı	0
CFB2	3250	17 arttı	0
CFB3	3400	22,5 arttı	±150
DFB1	3200	14,3 arttı	0
DFB2	3275	17 arttı	±25
DFB3	3600	30 arttı	±200



Şekil 4.31 FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için çizilme direnci grafiği

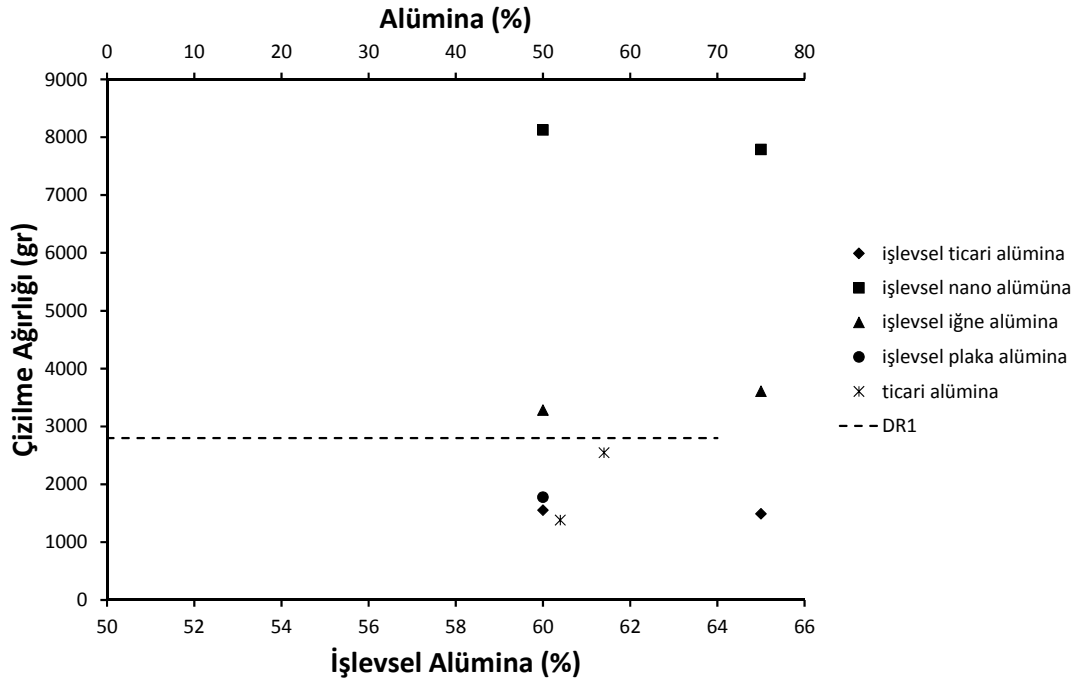


Şekil 4.32 FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için çizilme direnci değişimi grafiği

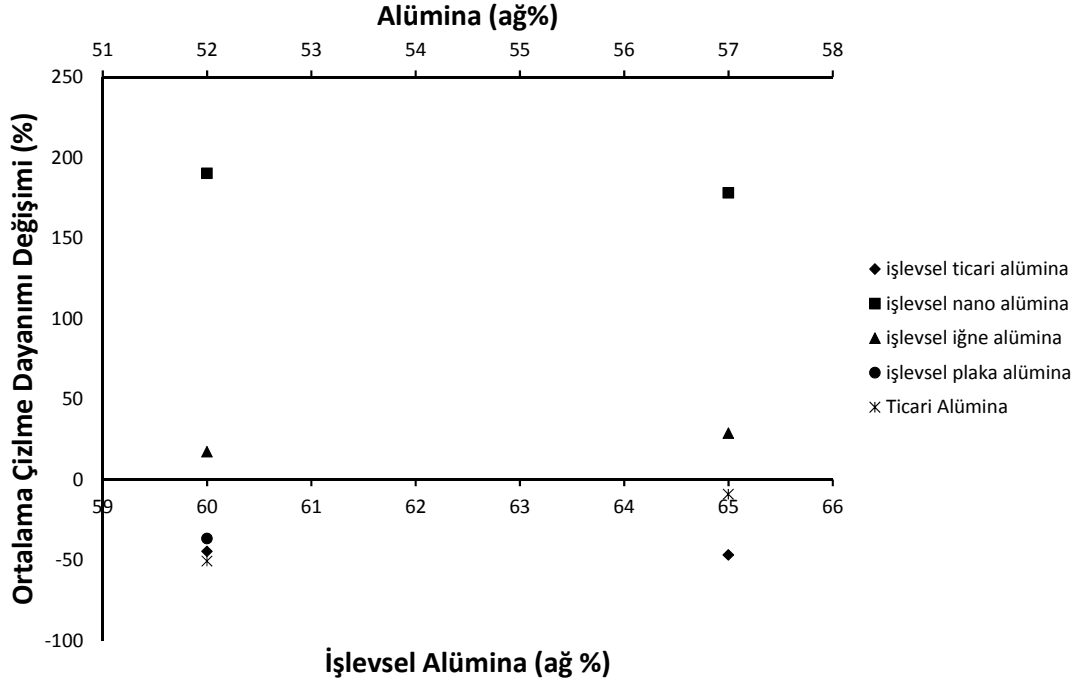
Uzun yağlı alkit ile yapılan DFB1, DFB2 ve DFB3 no'lu deneylerdeki çizilme dayanımı artışı diğerlerinden daha fazla olmuş ve %30'a varan iyileştirme sağlanmıştır. Bir önceki deney setinde FBH5 reçinesiyle en fazla %15'lik bir iyileşme sağlanmıştı ve işlevsel olmayan böhmit koyulan kaplamalarda artan miktarlarla bir artış gerçekleşse de referans alkit reçinesine göre bir artış gözlenmemektedir. Yani işlevsel olmayan böhmit reçinelerin çizilme dayanımı düşürmektedir. Bu işlevselleştirmenin olumlu etkisini ortaya koymaktadır.

#### 4.3.2.2. Alüminalarla Hazırlanan Reçineler

Ticari alümina ve işlevsel alüminalarla hazırlanan reçinelerin çizilme dayanımı grafikleri Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'te verilmiştir.



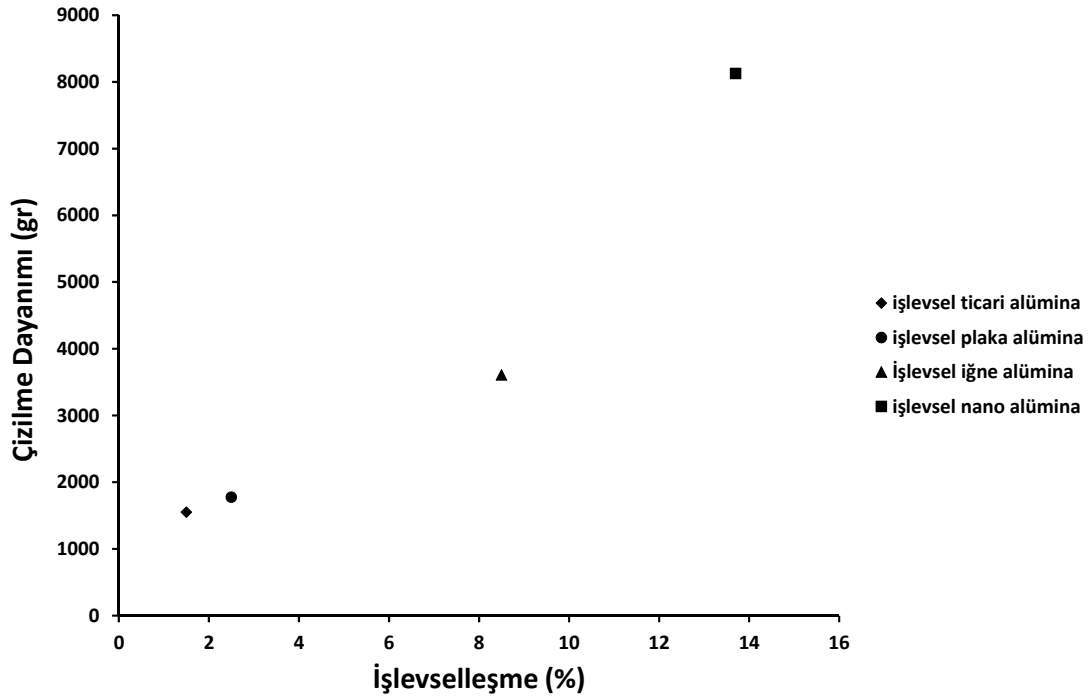
Şekil 4.33 Alümina ve ticari alümina ile hazırlanan reçinelerin çizilme dayanımları



Şekil 4.34 Alümina ve ticari alümina ile hazırlanan reçinelerin çizilme dayanımları değişimi

Çizilme dayanımları da kalem sertliğine benzer eğilim göstermektedir. İşlevsel nano alüminada en yüksek çizilme dayanımı elde edilmiştir. Nano boyutta olduğu için yüzey alanı daha geniştir ve yüzeylerinde daha çok organik grup bağlanabilir. Genel olarak işlevsel alümina ile hazırlanan reçinelerin çizilme performansları sade alümina ile hazırlananlardan daha yüksektir. Referans reçineye göre değişimler Çizelge 4.7’de özetlenmiştir.

TGA verilerinden elde edilen kütle kaybı, işlevselleşme oranı olarak kabul edilip, çeşitli örneklerin çizilme dayanımı buna göre çizilmiş ve sonuçlar Şekil 4.35’de verilmiştir. Kalem sertliğindeki benzer şekilde işlevselleşme arttıkça çizilme dayanımı da artış göstermiştir. En yüksek dayanım nano alüminada görülmektedir.



Şekil 4.35 TGA verilerinden elde edilen işlevselleşme miktarına göre çizilme dayanımının değişimi

Çizelge 4.7 Alümina ve işlevsel alümina içeren reçinelerin mekanik özelliklerinin referans reçinelere göre değişimi

Alümina Çeşidi	Ağırlıkça Yüzdesi (ağ%)	Referans Reçineye Göre Ortalama Kalem Sertliği Değişimi (%)	Referans Reçineye Göre Ortalama Çizilme Dayanımı Değişimi (%)	Kalem Sertliği İçin Ölçümlerin Standart Sapması	Çizilme Dayanımı İçin Ölçümlerin Standart Sapması
İşlevsel Plaka Alümina	60	29,65	-36,61	0,90	147,90
İşlevsel İğne Alümina	60	43,71	17,19	1,25	498,71
	65	28,08	28,79	0,47	328,29
İşlevsel Nano Alümina	60	87,44	190,18	0	1023,17
	65	71,82	178,13	0,47	1044,55
İşlevsel Ticari Alümina	60	-6,28	-44,64	0	77,46
	65	-9,40	-46,87	0,47	54,49
Ticari Alümina	52	-25,02	-50,71	1,00	40,00
	57	26,52	-9,15	0,50	498,40

### 4.3.3. Yapışma Testi

#### 4.3.3.1. Böhmitlerle Hazırlanan Reçineler

Yapılan yapışma testlerinin sonuçları Çizelge 4.8, Çizelge 4,9 ve Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.8 Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı durum için yapışma testi sonuçları

Deney Adı	Ortalama
AR1	5
AR2	5
AR3	4,5
AR4	5
AFB1	4,5
AFB2	4
AFB3	5

Çizelge 4.9 Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için yapışma testi sonuçları

Deney Adı	Ortalama
BR	5
BB1	5
BB2	4
BB3	4
BB4	4
BFB1	5
BFB2	5
BFB3	4,5
BFB4	4
BFB5	4,5

Çizelge 4.10 FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için yapışma testi sonuçları

Deney Adı	Ortalama
CR	4
DR	5
CB1	4
CB2	4
CB3	5
DB1	4
DB2	3
DB3	4
CFB1	5
CFB2	4
CFB3	5
DFB1	5
DFB2	5
DFB3	4

Uzun ve kısa yağlı alkitler kendi başlarına çok iyi yapışma özelliği göstermektedirler. İşlevsel böhmit miktarı arttıkça da reçinelerin yapışma özelliği değişmemektedir. İşlevsel olmayan böhmit konulduğunda reçinelerin yapışma özelliği düşmüştür, fakat bu kayda değer bir düşüş değildir.

#### 4.3.3.2. Alüminalarla Hazırlanan Reçineler

Alümina ve işlevsel alümina ile hazırlanan reçinelere ait yapışma testi sonuçları Çizelge 4.11’de verilmiştir. Kaplamaların hepsi mükemmel yapışma göstermiştir.

Çizelge 4.11 Alümina ve işlevsel alümina ile hazırlanan reçinelerin yapışma performanları

Deney Adı	Ortalama
FR1_ticari	5
FR11_ticari	4,5
FR2_iğne	4,5
FR22_iğne	5
FR3_nano	5
FR33_nano	4
FR4_plaka	4
R1_ticari	5
R11_ticari	5



## 5. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında plaka, iğne ve nano yapılı böhmitlerin ve bu böhmitlerin yakılmasıyla elde edilen geçiş alüminalarının yağ asitleri ile işlevselleştirilmesi çalışılmış ve işlevsel parçacıkların alkit reçinelerin mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir.

İlk denemelerde plaka yapılı böhmit parçacıklarının toluen ortamında işlevselleştirilmesi denenmiş ve yağ asitlerinin böhmit yüzeylerine tekil bağlanma biçiminde bağlandıkları tespit edilmiştir. Parçacıklar serbest yağ asitleri uzaklaştırılmadan reçineye konulduğunda parçacık miktarı arttıkça çizilme ve kalem sertliği dayanımında hiç böhmit içermeyen veya işlevsel olmayan böhmit içeren reçineye göre artışlar gözlenmiştir. Serbest yağ asitlerinin yıkama ile uzaklaştırılması sırasında yüzeye kimyasal bağlı moleküllerin de bir kısmının uzaklaştığı gözlenmiş, ancak parçacıklar reçineye bu şekilde konulduğunda dahi reçinelerin sertliğinde artış gözlenmiştir. İşlevsel böhmit içeriğinin ve çizilme dayanımının ne kadar artırılabilceğini tespit etmek amacıyla reçinelere %60 işlevsel böhmit konulduğunda çizilme dayanımının boş reçineye göre %30 artırılabilceği olduğu tespit edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda reçineye ağırlıkça %65 oranında parçacık koyulup koyulamayacağını tespit amacıyla bir dizi işlevselleştirme deneyleri gerçekleştirilmiş ancak işlevselleştirme deneylerinin tekrarlanabilirliği konusunda deneysel problemler yaşanmıştır. Su ortamında gerçekleştirilen deneylerde ise işlevselleştirme kısmi olarak gerçekleştirilebilmiş ve ilk üretimlerde parçacıklar reçinede başarılı bir şekilde dağılırken, tekrarlanan deneylerde toluen ortamındaki benzer problemlerle karşılaşmıştır. Su ortamında gerçekleştirilen deneylerin başarısız olmasının sebebi yöntem kaynaklı eden makaledeki deneysel prosedürün yanlış uygulanmış olmasıdır. Hidrotermal ortamda ATH kullanılarak böhmit senteziyle aynı anda işlevselleştirme tepkimesinin yürütülüp yürütülemeyeceği denenmiştir. Burada da ATH'dan böhmite dönüşüm sağlanamamış ve bu yöntemin işlevselleştirmede etkili olarak kullanılamayacağı sonucuna varılmıştır.

Ön deneylerden sonra, hidrotermal ortamda plaka, iğne ve nano yapıları olarak üç farklı şekilde sentezlenen böhmitlerin yakılmasıyla üretilen geçiş alüminalarının

kullanımına geçilmiştir. Alüminalar ile yapılan işlevselleştirme deneylerinde çözücü ortamında başarısız olunurken, su ortamında yürütülen deneylerde gerekli değişiklikler sonrası başarı sağlanmıştır. Nano ve iğne yapılı alüminalarda yağ asitlerinin yüzeylere tekil, plaka ve ticari alüminalarinsa çiftel veya köprüleyen bağlanma biçimleriyle bağlandığı görülmüştür. Literatürde uygulanan yöntemlere göre alümina yüzeyleri %8 oranında işlevselleştirilebilmektedir. Bu çalışmadaki değerler nano alümina için %13,7, iğne için %8, plaka için %2,5 ve ticari alümina için %1,5 civarında gerçekleşmiştir. Nano alümina için işlevselleşmenin yüksek çıkması nano boyutta parçacıkların yüzey alanlarının daha geniş olmasıyla ve bu nedenle yüzeylere daha çok organik molekülün bağlanabilmesiyle açıklanabilir.

İşlevselleştirilmiş alüminaların reçinelerin mekanik özelliklerine etkisi incelenmiş ve en iyi sonuç işlevsel nano alümina içeren reçineleden elde edilmiştir. Çizilme dayanımında 8000 gr'a kadar ulaşılırken kalem sertliği 10H'tan daha yüksek seviyededir. Kalem sertliğinde işlevsel olmayan alümina içeren reçineye göre %91'e, çizilme dayanımında ise %490'a varan artış görülmüştür. Genel olarak ele alındığında ise parçacıklar üzerinde işlevselleşme arttıkça kalem sertliğinde ve çizilme dayanımında artış gözlenmektedir. İşlevsel alümina ile hazırlanan reçinelerin çizilme dayanımları ve kalem sertlikleri böhmit ile hazırlananlardan daha iyidir. İşlevsel alüminalardan nano ve iğne yapılı olanların, plaka yapılı ve ticari alüminalara göre reçineye sağladığı olumlu özelliklerinin, yağ asitlerinin bu alüminaların yüzeylerinde baskın biçimde tekil bağlanmalarından kaynaklı olabilir. Literatürdeki benzer çalışmalarda takviyesiz reçinelerin çizilme dayanımlarının neredeyse %100'e yakın arttırılabildiği görülmektedir. Bu çalışmada ise takviyesiz reçinelere göre %200'e varan artışlar elde edilmiş ve %65'e yakın katı yüklemesinde dahi ışığa geçirgenlik kabul edilebilir seviyelerde kalmıştır. Bu yönleriyle ve düşük maliyetleriyle bu çalışma kapsamında üretilen kaplamaların inşaat ve otomotiv sektörlerinde kullanım bulabileceği öngörülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

1. Seubert, C., et al., An Overview of the Scratch Resistance of Automotive Coatings: Exterior Clearcoats and Polycarbonate Hardcoats. *Coatings* 2(4): 221-234. **(2012)**
2. Sanchez, C., et al., Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chemical Society Reviews* 40(2): 696-753. **(2011)**
3. Amerio, E., et al., Scratch resistance of nano-silica reinforced acrylic coatings. *Progress in Organic Coatings* 62(2): 129-133. **(2008)**
4. Chen, Q., et al., The effect of AIOOH boehmite nanorods on mechanical property of hybrid composite coatings. *Thin Solid Films* 517(17): 4871-4874. **(2009)**
5. Derakhshan, A.A. and L. Rajabi, Review on applications of carboxylate–alumoxane nanostructures. *Powder Technology* 226(0): 117-129. **(2012)**
6. Guo, Z., et al., Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties. *Journal of Materials Chemistry* 16(27): 2800-2808. **(2006)**
7. Bat, E, Synthesis and Characterization of Hyperbranched and Air Drying Fatty Acid Based Resins in Chemical Engineering, M.S., METU, **(2005)**
8. Keskin, N, Synthesis And Characterization of Solvent Free Alkyd Resin With Hyperbranched Melamine Core, MS Thesis, METU, **(2011)**
9. Gündüz, G., Boya Bilgisi. Ankara, *Kimya Mühendisliği Odası*, **(2005)**
10. Brostow, W. and T. Datashvili, Chemical Modification and Characterization of Boehmite Particles. *Chemistry and Chemical Technology* 2(1): 27-32. **(2008)**
11. Buining, P.A., et al., Preparation of Colloidal Boehmite Needles by Hydrothermal Treatment of Aluminum Alkoxide Precursors. *Journal of the American Ceramic Society* 74(6): 1303-1307. **(1991)**
12. Prodromou, K.P. and A.S. Pavlatou-Ve, Formation of aluminum hydroxides as influenced by aluminum salts and bases. *CLAYS AND CLAY MINERALS* 43(1): 111-115 **(1995)**

13. Inoue, M., Glycothermal synthesis of metal oxides. *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER* 16: 1291-1303. **(2004)**
14. Mekasuwandumrong, O., et al., Preparation and phase transformation behavior of  $\chi$ -alumina via solvothermal synthesis. *Materials Chemistry and Physics* 100(2-3): 445-450. **(2006)**
15. Panda, P., V. Jaleel, and S. Usha Devi, Hydrothermal synthesis of boehmite and  $\alpha$ -alumina from Bayer's alumina trihydrate. *Journal of Materials Science* 41(24): 8386-8389. **(2006)**
16. Somiya, S. and R. Roy, Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Materials Science* 23(6): 453-460. **(2000)**
17. Mathieu, Y., B. Lebeau, and V. Valtchev, Control of the Morphology and Particle Size of Boehmite Nanoparticles Synthesized under Hydrothermal Conditions. *Langmuir* 23(18): 9435-9442. **(2007)**
18. Kaya, C., et al., Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications. *Microporous and Mesoporous Materials* 54(1-2): 37-49. **(2002)**
19. Lepot, N., et al., Synthesis of platelet-shaped boehmite and  $\gamma$ -alumina nanoparticles via an aqueous route. *Ceramics International* 34(8): 1971-1974. **(2008)**
20. Xiang Ying, C., H. Hyun Sue, and W.L. Soon, Hydrothermal synthesis of boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) nanoplatelets and nanowires: pH-controlled morphologies. *Nanotechnology* 18(28): 285608. **(2007)**
21. Zhu, H.Y., et al., Manipulating the size and morphology of aluminum hydrous oxide nanoparticles by soft-chemistry approaches. *Microporous and Mesoporous Materials* 85(3): 226-233. **(2005)**
22. Coniku, A, Production of epoxide functionalized boehmite nanoparticles and their use in epoxide nanocomposites, . M.S., METU,**(2011)**
23. Fu, G.-f., et al., Influence of hydrothermal temperature on structure and microstructure of boehmite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20, Supplement 1(0): s221-s225. **(2010)**

24. Liu, Y., et al., Preparation of flower-like and rod-like boehmite via a hydrothermal route in a buffer solution. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71(3): 206-209. **(2010)**
25. Liu, Y., et al., Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina. *Materials Letters* 62(8–9): 1297-1301. **(2008)**
26. Yanagisawa, K., et al., Hydrothermal Synthesis of Boehmite Plate Crystals. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 115(1348): 894-897. **(2007)**
27. Santos, P.d.S., et al., Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes. *Materials Research* 12: 437-445. **(2009)**
28. Noguchi, T., et al., Rapid synthesis of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in supercritical water by continuous hydrothermal flow reaction system. *The Journal of Supercritical Fluids* 46(2): 129-136. **(2008)**
29. Jiao, W.Q., et al., Synthesis of morphology-controlled mesoporous transition aluminas derived from the decomposition of alumina hydrates. *Microporous and Mesoporous Materials* 147(1): 167-177. **(2012)**
30. Suchanek, W.L., Hydrothermal Synthesis of Alpha Alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Powders: Study of the Processing Variables and Growth Mechanisms. *Journal of the American Ceramic Society* 93(2): 399-412. **(2010)**
31. Kim, A.-Y., et al., Low Temperature Synthesis of Hexagonal Shaped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using a Solvothermal Method. *Journal of Nanomaterials* 2012: 7. **(2012)**
32. Hellgardt, K. and D. Chadwick, Effect of pH of Precipitation on the Preparation of High Surface Area Aluminas from Nitrate Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37(2): 405-411. **(1998)**
33. Ji, L., et al., Synthesis of High-Surface-Area Alumina Using Aluminum Tri-sec-butoxide–2,4-Pentanedione– 2-Propanol–Nitric Acid Precursors. *Chemistry of Materials* 12(4): 931-939. **(2000)**
34. Sharma, P.K., et al., Hydrothermal Synthesis of Nanosize alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Seeded Aluminum Hydroxide. *Journal of the American Ceramic Society* 81(10): 2732-2734. **(1998)**
35. Park, Y.K., et al., Size-controlled synthesis of alumina nanoparticles from aluminum alkoxides. *Materials Research Bulletin* 40(9): 1506-1512. **(2005)**

36. Tsukada, T., et al., Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina. *Journal of Materials Chemistry* 9(2): 549-553. **(1999)**
37. Santos, P.S., H.S. Santos, and S.P. Toledo, Standard transition aluminas. Electron microscopy studies. *Materials Research* 3: 104-114. **(2000)**
38. Naskar, M.K., Hydrothermal Synthesis of Petal-Like Alumina Flakes. *Journal of the American Ceramic Society* 92(10): 2392-2395. **(2009)**
39. Mirjalili, F., M. Hasmaliza, and L.C. Abdullah, Size-controlled synthesis of nano  $\alpha$ -alumina particles through the sol-gel method. *Ceramics International* 36(4): 1253-1257. **(2010)**
40. Wang, B., et al., A general procedure for surface modification of nano-alumina and its application to dendrimers. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 22(3): 453-456. **(2007)**
41. Brostow, W., et al., Tensile properties of LDPE + Boehmite composites. *Polymer Composites* 30(6): 760-767. **(2009)**
42. Lobland, H.H., et al., Improved mechanical and tribological properties of Boehmite-filled polymers.
43. Yoshinaga, K., Functionalization of Inorganic Colloidal Particles by Polymer Modification. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 75(11): 2349-2358. **(2002)**
44. Eroglu, G. MS Thesis, METU, **(2011)**
45. Stuart, B. (2000). Infrared Spectroscopy. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley & Sons, Inc.* **(2000)**
46. Liu, J.-C., J.-H. Jean, and C.-C. Li, Dispersion of Nano-Sized  $\gamma$ -Alumina Powder in Non-Polar Solvents. *Journal of the American Ceramic Society* 89(3): 882-887. **(2006)**
47. Liascukiene, I., et al., Ordered Nanostructures on a Hydroxylated Aluminum Surface through the Self-Assembly of Fatty Acids. *Langmuir* 28(11): 5116-5124. **(2012)**
48. Lin, C.-P. and S.-B. Wen, Variations in a Boehmite Gel and Oleic Acid Emulsion under Calcination. *Journal of the American Ceramic Society* 85(6): 1467-1472. **(2002)**

49. Badre, C., et al., Effects of nanorod structure and conformation of fatty acid self-assembled layers on superhydrophobicity of zinc oxide surface. *Journal of Colloid and Interface Science* 316(2): 233-237. **(2007)**
50. Mousavand, T., et al., Supercritical hydrothermal synthesis of organic-inorganic hybrid nanoparticles. *Journal of Materials Science* 41(5): 1445-1448. **(2006)**
51. Arita, T., et al., Dispersion of Fatty Acid Surface Modified Ceria Nanocrystals in Various Organic Solvents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(4): 1947-1952. **(2009)**
52. Veriansyah, B., et al., Characterization of surface-modified ceria oxide nanoparticles synthesized continuously in supercritical methanol. *The Journal of Supercritical Fluids* 50(3): 283-291. **(2009)**
53. Kaneko, K., et al., Structural and Morphological Characterization of Cerium Oxide Nanocrystals Prepared by Hydrothermal Synthesis. *Nano Letters* 7(2): 421-425. **(2007)**
54. Kim, M., et al., Vegetable oil aided hydrothermal synthesis of cerium oxide nanocrystals. *Korean Journal of Chemical Engineering*: 1-3. **(2012)**
55. Takami, S., et al., Hydrothermal synthesis of surface-modified iron oxide nanoparticles. *Materials Letters* 61(26): 4769-4772. **(2007)**
56. Mousavand, T., et al., Organic-ligand-assisted supercritical hydrothermal synthesis of titanium oxide nanocrystals leading to perfectly dispersed titanium oxide nanoparticle in organic phase. *Journal of Nanoparticle Research* 9(6): 1067-1071. **(2007)**
57. Chen, S., et al., Preparation and characterization of scratch and mar resistant waterborne epoxy/silica nanocomposite clearcoat. *Journal of Applied Polymer Science* 112(6): 3634-3639. **(2009)**
58. Patel, R.H. and K.S. Patel, Synthesis and Characterization of Polyesterurethanes and Their Applications to Flame-Retardant Coatings. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 17(1): 85-92. **(2012)**
59. Deka, H. and N. Karak, Bio-based hyperbranched polyurethane/clay nanocomposites: adhesive, mechanical, and thermal properties. *Polymers for Advanced Technologies* 22(6): 973-980. **(2011)**

60. Ahamad, S., et al., Studies on a newly developed linseed oil-based alumina-filled polyesteramide anticorrosive coating. *Journal of Applied Polymer Science* 72(13): 1679-1687. **(1999)**
61. Sezgiker, Production of Nano Alumoxane From Aluminum Hydroxide. **MS Thesis, METU,(2010)**
62. ASTM, ASTM Standard D3359. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.**(1997)**.
63. Li, G., et al., Synthesis and thermal decomposition of nitrate-free boehmite nanocrystals by supercritical hydrothermal conditions. *Materials Letters* 53(3): 175-179. **(2002)**
64. Buining, P.A., et al., Effect of Hydrothermal Conditions on the Morphology of Colloidal Boehmite Particles: Implications for Fibril Formation and Monodispersity. *Journal of the American Ceramic Society* 73(8): 2385-2390. **(1990)**

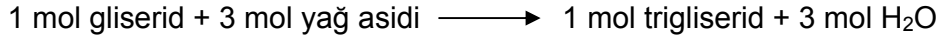


## EKLER

### EK A

#### YAĞ ASİTLERİNİN ELDE EDİLMESİ BÖLÜMÜNDEKİ HESAPLAMALAR

Yağ asidi elde etmek için kullanılacak malzemelerin miktarları deneysel bölümdeki Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da gösterilen kimyasal oranlar kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 3.8'e göre 1 mol yağa karşılık olarak 3 mol NaOH koymak gerekmektedir. Yağın moleküler ağırlığı teorik olarak aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır.



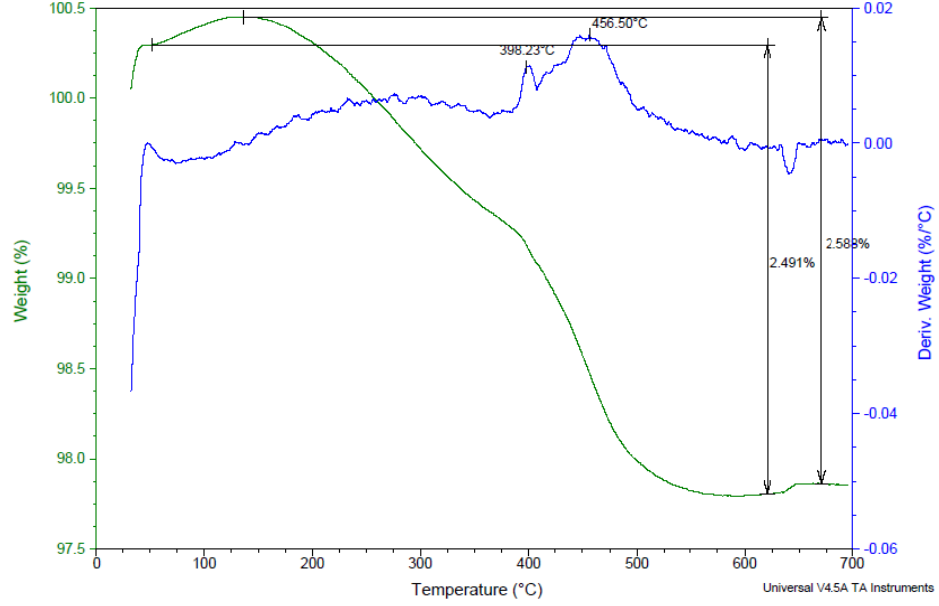
Keten yağı içindeki yağ asitlerinin kütlece ağırlıkları ve molekül ağırlıkları Çizelge A1'de verilmiştir. İlk olarak 100 gr içinde her bir yağ asidinin mol sayısının ne olacağı hesaplanmış ve her bir yağ asidinin mol sayısı toplanarak 100 gr içindeki yağ asidinin toplam kaç mole karşılık geldiği hesaplanmıştır. Daha sonra 1 mol yağ asidinin kaç gram olacağı hesaplanmıştır. Yukarıdaki denklemden de keten yağının molekül ağırlığı hesaplanmıştır. Deneyler için bu çalışmada kullanılan değer 278,9 gr/mol olarak hesaplanmıştır.

Çizelge A 1 Keten yağının içerdiği yağ asitleri ve kütle oranları

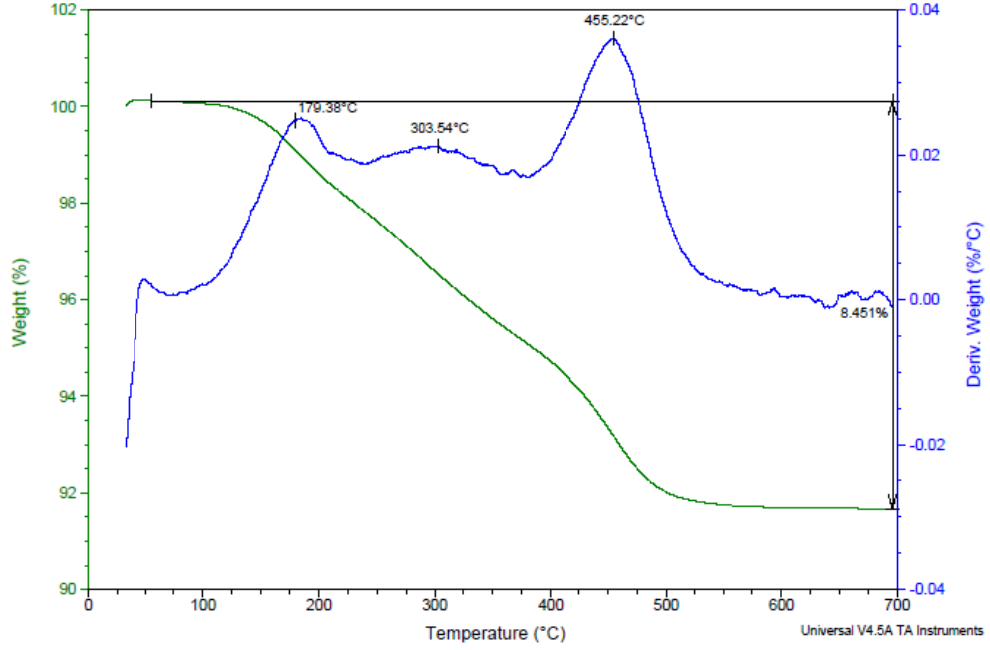
Yağ asidi çeşidi	Kütlece Yüzdesi (%ağ)	Molekül ağırlığı (gr/mol)
Palmitic	6	256,42
Stearic	4	284,48
Oleic	22	282,46
Linoleic	16	280,45
Linolenic	52	278,43

## EK B

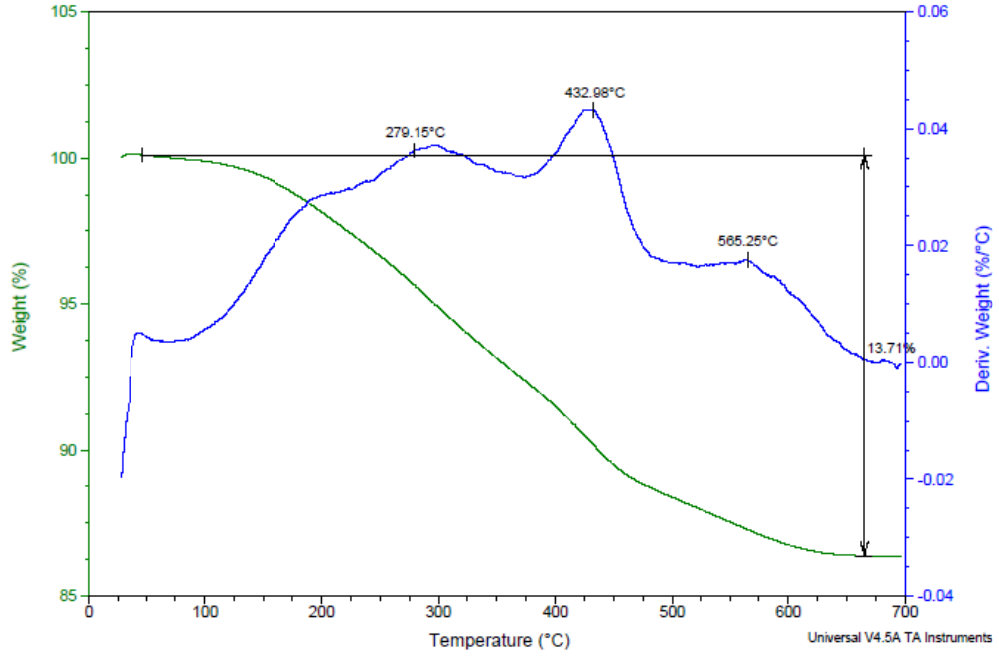
Geçiş alüminalarının ve ticari alüminanın aynı anda yürütülmüş DTATGA analizi sonuçları aşağıda sunulmuştur.



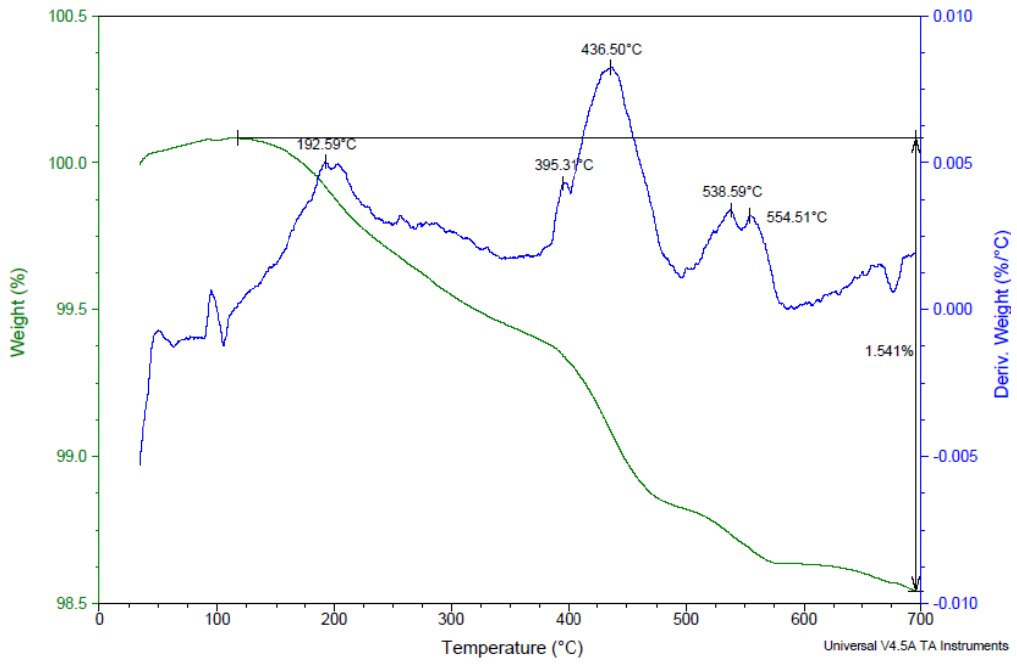
Şekil B 1 İşlevsel plaka yapıli alüminaya ait TGA/DTA grafiği



Şekil B 2 İşlevsel iğne yapıli alüminaya ait TGA/DTA grafiği



Şekil B.3 İşlevsel nano yapılı alüminaya ait TGA/DTA grafiği



Şekil B 4 İşlevsel ticari alüminaya ait TGA/DTA grafiği

## EK C

Çalışmada karşılaşılan çeşitli fazların XRD izlerine ait ICSD kartları aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

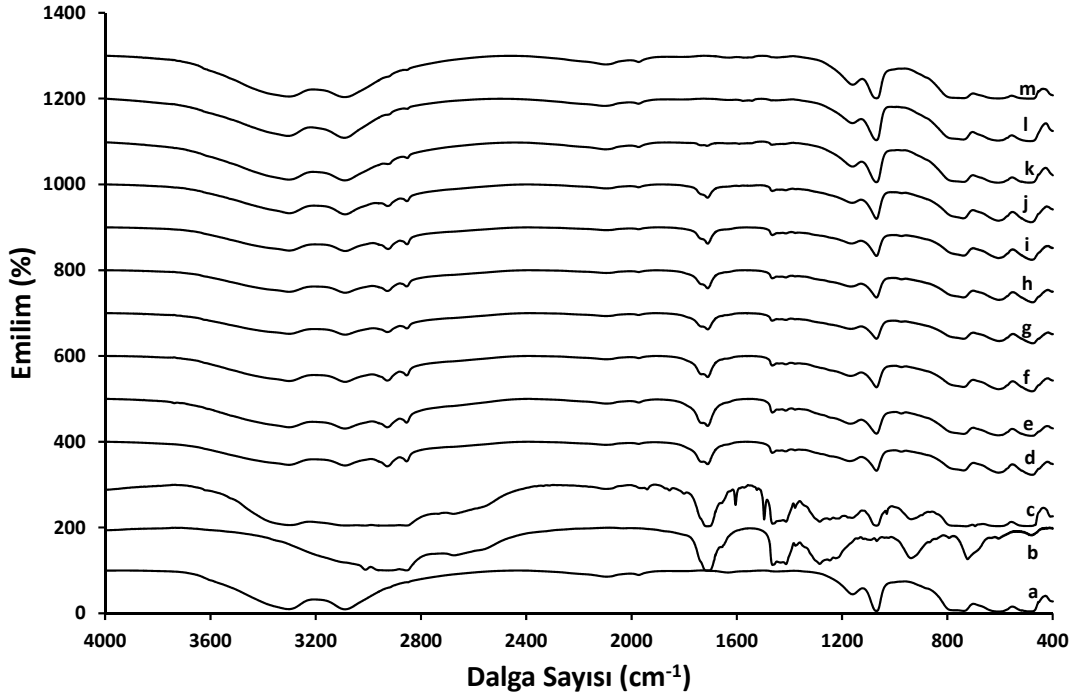
AlOOH, synt			Al(OH) <sub>3</sub> , Gibbsite			θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
2θ	Intensity	hkl	2θ	Intensity	hkl	2θ	Intensity	hkl
14.46	100	020	18.27	100	002	32.79	100	002
28.21	79.4	021	20.26	34.7	110	31.21	79.4	400
38.42	65.6	130	20.5	17.3	200	36.68	78.3	111
48.94	18.8	150	37.61	16.3	311	67.42	57.3	512
49.34	25.3	002	44.09	12.2	313	38.88	52.7	310
55.27	35.4	151	36.55	11.1	021	44.8	50.7	112
64.21	18.3	132	50.45	10.6	314	31.61	45.6	401
			37.75	9.7	213	40.02	42.5	311
			52.1	9.7	024	63.93	0	020
			26.85	9.6	112	67.57	30.4	221

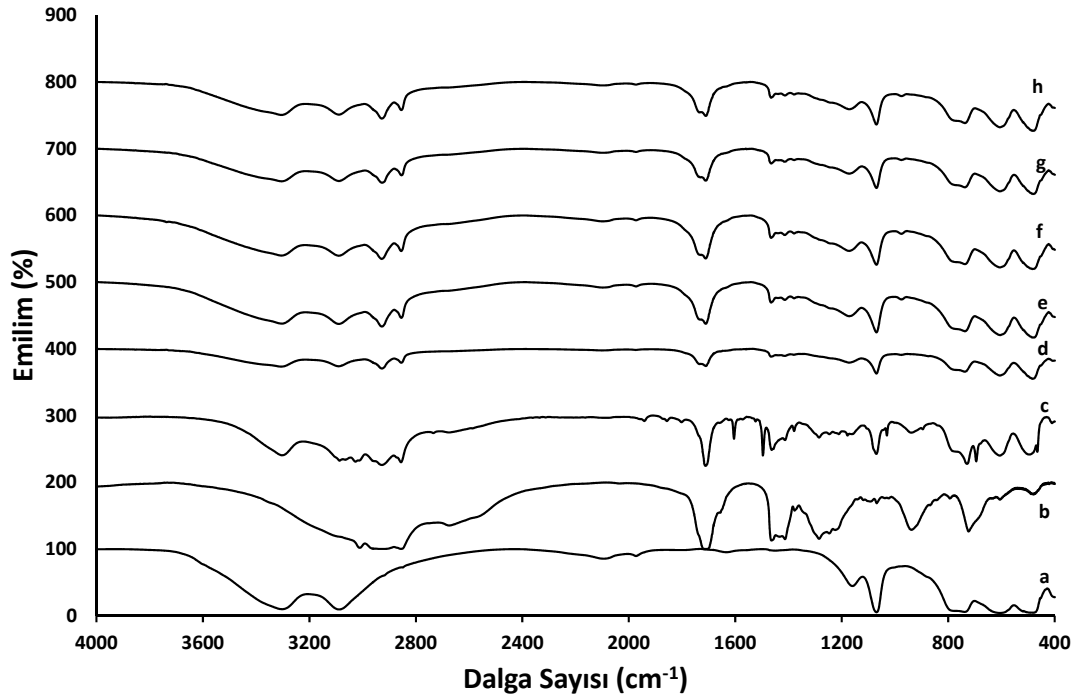
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			η-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
2θ	Intensity	hkl	2θ	Intensity	hkl	2θ	Intensity	hkl
37.67	100	211	37.71	100	311	35.15	100	104
67.08	52.6	224	66.9	52.4	440	43.35	95.6	113
37.91	52.5	103	45.88	43.1	400	57.5	91.8	116
45.78	42.9	220	32	34.2	220	25.58	68.1	012
32.07	36.7	112	60.84	21.3	511	68.21	53.1	300
66.76	26.8	400				52.55	47	024
46.20	21.2	004				37.78	46.1	110
						66.52	34.8	214

## EK D

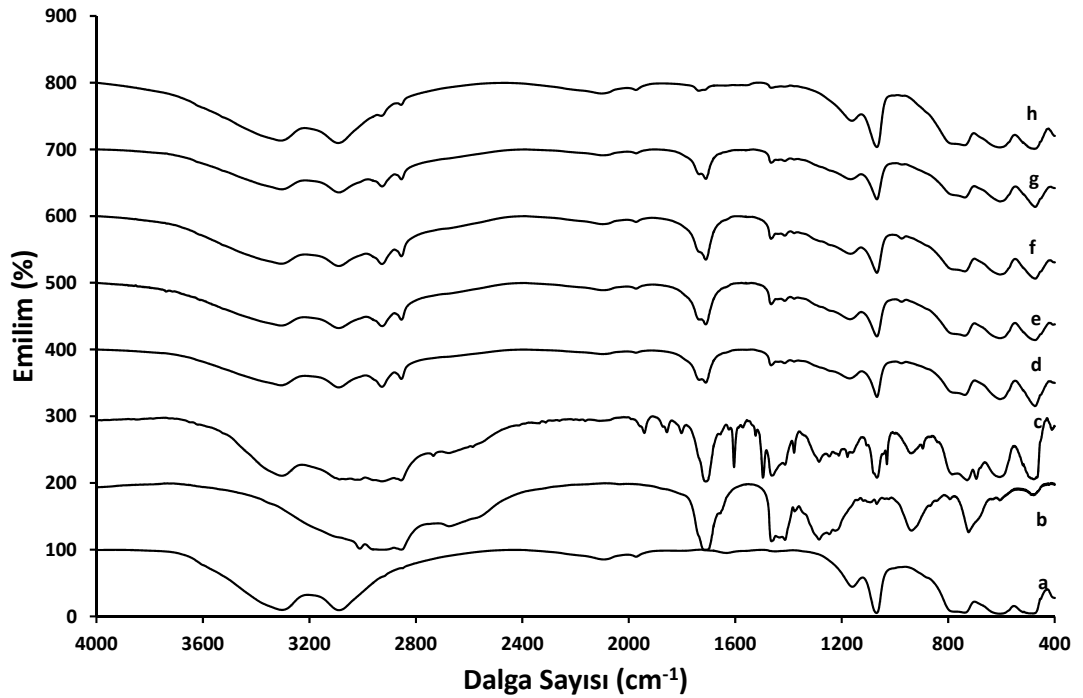
Yıkama deneyleri  $1710\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen serbest yağ asidini tepeciğini yok etmek amacıyla planlanmıştır. Yapılan yıkama deneylerine ait FTIR grafikleri sırasıyla Şekil D.1FBH7 deneyine, Şekil D.2 FBH8 ve Şekil D.3 FBH9 deneyine ait grafiklerdir. FBH7 deneyinde DIW, önce NaOH ve sonra DIW, önce DIW ve sonra NaOH ile yıkamalar yapılmıştır. NaOH kullanılmasının sebebi serbest yağ asidi ile sabunlaşmaya giderek üst katmanda kalması ve serbest yağ asidini tamamen uzaklaştırmaktır. Ayrıca NaOH çözeltisinin molar değişimi artırılmıştır. NaOH derişimi arttıkça yağ asidine ait tüm tepecikler kaybolmaya başlamıştır. FBH8 deneyinde 0,001 M NaOH ve su ile yıkamaya devam edilmiştir. Fakat bir başarı elde edilememiştir. FBH9 deneyinde ise farklı olarak aseton ile yıkama gerçekleştirilmiştir. Aseton ile gerçekleştirilen yıkamada serbest yağ asidi tepeciği kaybolmaya başlamıştır, Aynı zamanda  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  tepecikleri korunmuştur. Bu sebeple FBH10 deneyi bu yöntemle yıkanmıştır fakat başarılı olunamamıştır.



Şekil D.1 a) BH, b) YA, c) FBH7\_yıkamadan önce, d) FBH7\_YA uzaklaştırıldıktan sonra, e) FBH7\_DIWx1, f) FBH7\_DIWx2, g) FBH7\_kurutma, h) FBH7\_WS ile kurutma, i) FBH7\_0,001 M NaOH ile yıkama, j) 0,002 M NaOH ile yıkama, k) 0,01 M NaOH ile yıkama, l) 0,1 M NaOH ile yıkama



Şekil D.2 a) BH, b) YA, c) FBH8\_SYA uzaklaştırılmadan önce, d) SYA uzaklaştırıldıktan sonra, e) 0,001 M NaOH ile yıkama, f) DIW ile yıkama, g) DIW ile yıkama, h) NaOH ile yıkama



Şekil D.3 a) BH, b) YA, c) SYA uzaklaştırılmadan önce, d) SYA uzaklaştırıldıktan sonra, e) 0,001 M NaOH ile yıkama, f) DIW ile yıkama, g) Aseton ile Yıkama x1, h) Aseton ile Yıkama x2

## EK E

Kalem Sertliğine ait değerler ayrıntılı olarak Çizelge E.1, Çizelge E.2 ve Çizelge E.3, Çizilme Dayanımına ait değerler ayrıntılı olarak Çizelge E.4, Çizelge E.5 ve Çizelge E.6'da verilmiştir.

Çizelge E.1 Serbest Yağ Asitlerinin Uzaklaştırılmadığı Durum için Kalem Sertliği

Deney Adı	Kalem Sertliği (a plakası)	Kalem Sertliği (b plakası)	Kalem Sertliği (a plakası) SAYISAL DEĞER	Kalem Sertliği (b plakası) SAYISAL DEĞER
AR1	2B	2B	7	7
AR2	2B	B	7	8
AR3	2B	3B	7	6
AR4	4B	3B	5	5
AFB1	HB	HB	9	9
AFB2	B	HB	8	9
AFB3	B	HB	8	9
AFB4	F	F	10	10

Not: Kaplama haline getirilen reçinelerin tekrarlı testleri için her kaplama "a" ve "b" şeklinde adlandırılan ikişer plaka üzerinde hazırlanmıştır.

Çizelge E.2 Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için kalem sertliği sonuçları

Deney Adı	Kalem Sertliği (a plakası)	Kalem Sertliği (b plakası)	Kalem Sertliği (c plakası)	Kalem Sertliği (a plakası) SAYISAL DEĞER	Kalem Sertliği (b plakası) SAYISAL DEĞER	Kalem Sertliği (c plakası) SAYISAL DEĞER
BR	B	B		8	8	
BB1	HB	F	F	9	10	10
BB2	H	F	HB	11	10	9
BB3	F	H	H	10	11	11
BB4	2H	3H	2H	12	13	12
BFB1	2H	2H		12	12	
BFB2	H	H		11	11	
BFB3	H	F		11	10	
BFB4	H	3H		11	13	
BFB5	3H	2H		13	12	

Çizelge E.3 FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için ortalama kalem sertliği

Deney No	Kalem Sertliği (a plakası)	Kalem Sertliği (b plakası)	Kalem Sertliği (c plakası)	Kalem Sertliği (a plakası)	Kalem Sertliği (b plakası)	Kalem Sertliği (c plakası)
CR	B	B	B	8	8	8
DR	F	H	H	10	11	11
CB1	F	H	HB	10	11	9
CB2	F	H	H	10	11	11
CB3	H	F	H	11	10	11
DB1	H	H	F	11	11	10
DB2	HB	HB	F	9	9	10
DB3	H	H	F	11	11	10
CFB1	F	F	F	10	10	10
CFB2	H	3H	2H	11	13	12
CFB3	F	F	F	10	10	10



Çizelge E.4 Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmadığı durum için çizilme dayanımı

Deney no	Çizildiği ağırlık (gr) a	Çizildiği ağırlık (gr) b
AR1	1250	1250
AR2	700	550
AR3	550	550
AR4	500	600
AFB1	2950	3050
AFB2	3100	3100
AFB3	2950	2950
AFB4	2950	2950

Çizelge E.5 Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırıldığı durum için ortalama çizilme sertliği

Deney Adı	Çizildiği ağırlık (gr) a	Çizildiği ağırlık (gr) b
BR	2750	2800
BB1	2550	2600
BB2	1600	1600
BB3	1600	1600
BB4	1500	1700
BFB1	2950	3100
BFB2	2950	2950
BFB3	3100	2950
BFB4	3000	2950
BFB5	3250	3100

Çizelge E.6 FBH6 kullanılarak hazırlanan reçineler için ortalama çizilme direnci

<b>Deney No</b>	<b>Çizildiği ağırlık (gr) a</b>	<b>Çizildiği ağırlık (gr) b</b>
CR	2750	2800
DR	2800	2800
CB1	1250	1150
CB2	1200	1300
CB3	1500	1500
DB1	1300	1300
DB2	1450	1550
DB3	1550	1900
CFB1	3100	3100
CFB2	3250	3250
CFB3	3250	3550
DFB1	3200	3200
DFB2	3300	3250
DFB3	3400	3800

## ÖZGEÇMİŞ

### Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : İdil ÖĞRETİM

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Yılı : 1986

Medeni Hali : Bekar

E-posta: idil.ogretim@gmail.com

Adresi: Tabaklar Mah. Hastane Cad. 11/12 Merkez/BOLU

### Eğitim ve Akademik Durumu

Lise : Ankara Anadolu Lisesi (1997-2004)

Lisans:Hacettepe Üniversitesi Nükleer Enerji Mühendisliği (2004-2009)

### Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce, Fransızca: İyi

**İş Deneyimi:** Arçelik Bolu Pişirici Cihazlar İşletmesi (2012- )

**Deneyim Alanları:** Seramik malzemeler, kaplama malzemeleri

### Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi:

TÜBİTAK 108M204 No'lu "Çizilmeye Karşı Dirençli Yüzey Kaplamaları İçin İşlevselleştirilmiş Organik/İnorganik Alüminoksan Nanoparçacıklarının Üretimi" projesi

### Tezden Üretilmiş Yayınlar:

**Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar:**

"Functionalization of Boehmite Nanoparticles with Fatty Acids and Their Use in Scratch Resistant Coatings," NANOTR VIII – Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, 25-29 Haziran 2012, Ankara, Türkiye. Poster Sunum.