

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI BENTONİT TİPLERİ İLE STİREN BÜTİL AKRİLAT ESASLI
NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Onur GÜVEN**

Anabilim Dalı : Maden Mühendisliği

Programı : Cevher ve Kömür Hazırlama

OCAK 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI BENTONİT TİPLERİ İLE STİREN BÜTİL AKRİLAT ESASLI
NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Onur GÜVEN
(505061110)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Ocak 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)
Yrd. Doç. Dr. Feridun BOYLU (İTÜ)**

OCAK 2010

Aileme ve arkadaşlarıma,

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmalarım boyunca bana her türlü imkanı sağlayan başta danışman hocam Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölüm başkanı Prof. Dr. Fatma ARSLAN'a, Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM'a, Prof. Dr. Mehmet SOMER'e, Yard. Doç. Dr. Feridun BOYLU'ya, Araş. Gör. Mehmet Arif KAYA'ya, Post Doktorant Anna Maria MICO 'ya ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ocak 2010

Onur GÜVEN
(Maden Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1 Giriş.....	1
1.2 Kil, Montmorillonit ve Bentonit.....	2
1.2.1 Kil Minerallerinin Tanımı	2
1.3 Bentonit	6
1.3.1 Bentonitin Fiziksel Özellikleri	7
1.3.1.1 Özgül Ağırlık	7
1.3.1.2 Bentonitin Şişmesi	7
1.3.1.3 Katyon Değişirme Kapasitesi (KDK)	8
1.3.1.4 Bentonitin Süspansiyon ve Jelleri	8
1.3.1.5 Bentonitin Kimyasal Özellikleri	9
1.3.1.6 Dünya’da ve Türkiye’de Bentonit	9
1.3.2 Bentonitin Kullanım Alanları.....	10
1.3.3 Nanokompozitlerin Genel Tanımı	11
1.3.4 Nanokiller ve Nanokompozitler.....	12
1.3.5 Nanokompozitlerin Tarihsel Gelişimi ve Önemi	13
1.3.6 Polimer/ Kil Nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu	14
1.3.7 Polimerik Malzemelerin Özellikleri.....	15
1.3.7.1 Mekanik Özellikleri	15
1.3.8 Nanokompozit Malzemelerin Özellikleri.....	23
1.3.8.1 Mekanik Özellikler	23
1.3.8.2 Isıl Bozunma Sıcaklığı	23
1.3.8.3 Bariyer Özellikleri	24
1.3.8.4 Alev Geciktiricilik	24
1.3.8.5 Optik Şeffaflık	25
1.3.9 Bentonit katkılı Stiren bütül akrilat kopolimer esaslı nanokompozit çalışmaları.....	26
1.3.10 Diğer termoplastik polimerlerle tabakalı silikat katkılı nanokompozitler hakkında yapılmış çalışmalar	28
1.3.11 Çalışmanın gerekçesi ve amacı	32
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
2.1 Malzeme	33
2.1.1 Bentonit örnekleri	33

2.1.2 Kimyasal malzemeler	33
2.2 Yöntem	34
2.2.1 Bentonit karakterizasyonunda uygulanan inceleme yöntemleri.....	34
2.2.1.1 Katyon Değişirme Kapasitelerinin (K.D.K) belirlenmesi	35
2.2.1.2 Şişme İndeksi Değerlerinin Belirlenmesi	36
2.2.1.3 Kalsiyum Bentonitlerin hidrosiklonla zenginleştirilmesi	36
2.2.2 Nanokompozit Malzeme Üretimi ve karakterizasyonu.....	40
2.2.2.1 Nanokompozit Malzeme Üretimi	40
2.2.3 Nanokompozit Malzemelerin karakterizasyonu.....	42
2.2.3.1 XRD Analizleri	42
2.2.3.2 DSC Analizleri	42
2.2.3.3 Nanokompozitlerin Mekanik karakterizasyonu	43
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
3.1 Bentonitlerin karakterizasyonu.....	45
3.1.1 Şişme indislerinin belirlenmesi	45
3.1.2 Katyon Değişirme Kapasitelerinin (KDK) belirlenmesi.....	45
3.2 Nanokompozitlerin İncelenmesi.....	45
3.2.1 Nanokompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri.....	46
3.2.2 Nanokompozit Malzemelerin Morfolojik Özellikleri	53
3.2.3 Nanokompozit Malzemelerin Isıl Karakterizasyonu.....	56
4. SONUÇLAR	59
KAYNAKLAR.....	61
EKLER.....	65

KISALTMALAR

SAC	: Stiren Bütül Akrilat
MMT	: Montmorillonit
MPa	: Megapaskal
kN	: Kilonewton
cP	: Santipuz
%ağ.	: Ağırlıkça
KDK	: Katyon Değiştirme Kapasitei
A°	: Angström

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Birim Tabakadaki Elektrik Yük Dağılımı	5
Çizelge 2.1 : Farklı bentonit türlerine ait kimyasal analiz değerleri.....	33
Çizelge 2.2 : Polimer Özellikleri	34
Çizelge 3.1 : Farklı bentonit tiplerinin katyon değiştirme kapasiteleri	45
Çizelge 3.2 : Aynı polimer matrisinde farklı dolgu eklentileriyle oluşturulan filmlerin katkı miktarına göre mekanik dayanım değerleri.....	53
Çizelge 3.3 : Ham kalsiyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmlerin XRD analiz değerleri.....	54
Çizelge 3.4 : Konsantre kalsiyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmlerin XRD analiz değerleri	54
Çizelge 3.5 : Ham ara bentonit eklentisiyle oluşturulan filmlerin XRD analiz değerleri.....	54
Çizelge 3.6 : Ham sodyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmlerin XRD analiz değerleri.....	55
Çizelge 3.7 : Farklı bentonit türleri ile oluşturulan stiren bütül akrilat esaslı nanokompozitlerin DSC analiz değerleri	57

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Kil boyutları ve Yüzey Alanları (URL-1,2007)	3
Şekil 1.2 : Kil tanesi oluşturan birimler a) Tetrahedral birim, b) Silikat Tabakası, c)Oktahedral birim, d) Alümina Tabakası	4
Şekil 1.3 : Montmorillonitin Kristal Yapısı.....	4
Şekil 1.4 : Kil Tabakalarının üst üste geldiğinde üç boyutlu görünümü	6
Şekil 1.5 : Bazı ülkelere göre bentonit üretim yüzdeleri (USGS,2002)	9
Şekil 1.6 : Türkiye Bentonit Üretim Miktarları	10
Şekil 1.7 : Nanokompozit yapısı 1) Kompozit Yapı 2) İnterkale nanokompozit 3) Eksfoliyasyon Nanokompozit.....	14
Şekil 1.8 : Bir malzemeye gerilme uygulanmasının şematik gösterimi	16
Şekil 1.9 : Polimerik malzemelerin çekme dayanımı	16
Şekil 1.10 : Uzama.....	17
Şekil 1.11 : Gerilme- Uzama Eğrileri	18
Şekil 1.12 : Uzama-Gerilme grafiği.....	22
Şekil 1.13 : Polimer/Bentonit Kompozit Malzemelerin ısıl bozunma aşamaları	25
Şekil 1.14 : X-ray difraksiyon eğrileri (1) Katkısız SAC, bentonit katkı polimerler; (2) % 0.5, (3) % 3, (4) % 7, (5) % 15, (6) Saf bentonit.....	27
Şekil 1.15 : Diferansiyel taramalı kalorimetre grafiği (1) Katkısız SAC, bentonit katkılı polimerler; (2) % 3, (3) % 7, (4) % 15.....	27
Şekil 2.1 : İ.T.Ü. Pilot Tesislerinde yer alan Mozley marka Hidrosiklon ünitesi	37
Şekil 2.2 : Hidrosiklonla zenginleştirme devresi akım şeması	39
Şekil 2.3 : Nanokompozit Üretimi Akım Şeması	40
Şekil 2.4 : Y.T.Ü. Anorganik Kimya Laboratuvarında bulunan İKA RW20 Model Mekanik Karıştırıcı	41
Şekil 2.5 : Film kalıbı şablon çizim	41
Şekil 2.6 : Kesme Aparatı	42
Şekil 2.7 : Y.T.Ü Anorganik kimya laboratuvarında bulunan Davotrans Marka FU model çekme dayanımı test cihazı	43
Şekil 3.1 : Kalsiyum ve ara bentonit katkılarıyla oluşturulan filmlerin artan katkı oranlarında çekme dayanım değerlerine göre karşılaştırılması	46
Şekil 3.2 : Sodyum bentonit katkısıyla oluşturulan filmlerin artan katkı oranlarında çekme dayanım değerleri	47
Şekil 3.3 : Kalsiyum ve ara bentonit eklentileriyle oluşturulan filmlerde Katkı miktarına göre uzama katsayıları	48
Şekil 3.4 : Sodyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmlerde katkı miktarına göre uzama katsayıları.....	49
Şekil 3.5 : Kalsiyum ve ara bentonit eklentileriyle oluşturulan filmler için elastisite katsayısı ve katkı miktarı ilişkisi.....	50
Şekil 3.6 : Sodyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmler için elastisite katsayısı ve katkı miktarı ilişkisi.....	50
Şekil 3.7 : Bentonit tipine göre Maksimum katkı oranları & Şişme indek değerleri ilişkisi	51

Şekil A.1 : Ham kalsiyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmler için yapılan XRD analiz değerleri	65
Şekil A.2 : Konsantre kalsiyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmler için yapılan XRD analiz değerleri.....	66
Şekil A.3 : Ara bentonit eklentisiyle oluşturulan filmler için yapılan XRD analiz değerleri.....	66
Şekil A.4 : Sodyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmler için yapılan XRD analiz değerleri.....	66
Şekil A.5 : Farklı bentonit türleriyle oluşturulan filmler için yapılan DSC analiz değerleri.....	67

FARKLI BENTONİT TÜRLERİ İLE STİREN BÜTİL AKRİLAT ESASLI NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Nanokompozitler; matrisinde 100 nanometrenin altında katı partiküller içeren, heterojen karışım gösteren kompozit malzemelerdir. Aynı hacimde sahip oldukları çok yüksek yüzey alanları sebebiyle mekanik özellikler başta olmak üzere elektrik, optik, elektrokimyasal ve katalitik özellikler yönünden yaygın kompozit malzemelerden üstün özellikler ortaya koymaktadırlar. Tabakalı silikatlar ile latekslerden elde edilen nanokompozitler giderek artan oranda endüstriyel uygulamalarda yer almaktadır. Bu ilginin artmasının nedeni bu malzemelerin dolgu olarak katıldıkları sistemlere viskozite ayarlayıcı, akış düzenleyici, yüksek mekanik dayanım, alev geciktirici, termal dayanım gibi özellikleri kazandırmasının yanı sıra maliyeti önemli oranlarda düşürmeleridir. Son zamanlarda bu tip sistemlerin üretim yöntemleri hakkında çeşitli araştırmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada dış cephe boyalarında bağlayıcı olarak kullanılan stiren bütül akrilat kopolimer matrisi içinde farklı bentonit türleri dağıtılarak kil katkılı nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiş ve tabakalar arası mesafe ve şişme özellikleri dikkate alınarak üç bentonit türü (Na, Na-Ca ve Ca) denenmiştir. Ardından da üretilen nanokompozitlerin mekanik ve ısıl özellikleri incelenmiştir. Nanokompozitlerin ısıl davranışı DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetri) ile belirlenmiş olup lateks matris içerisinde yer alan bentonitin tabakalar arasındaki açılma mesafeleri ise XRD analizleri ile takip edilmiştir. Gerçekleştirilen analizler neticesinde stiren bütül akrilat kopolimeri/bentonit nanokompozitlerinin üretim parametreleri optimize edilmiştir.

PREPARATION AND CHARACTERISATION OF BENTONITE CONTAINING STYREN BUTYL ACRYLATE COPOLYMER BASED NANOCOMPOSITES

SUMMARY

Nanocomposites; composite materials composed of heterogeneous mixtures which contain solid particles under 100 micron meter in their matrix. The large surface area in the same volume condition provides better mechanical, electrical, optical, electrochemical and catalytic properties than common composite materials. Nanocomposite materials with layered silicate additive, have an increasing demand in industrial applications. The reason is because this filler material used as viscosity adjuster and flow regulator provides high mechanical stress, flame retardant and thermal resistance features to the system. Recently, there are many research studies about production methods for this type of systems.

The objective of this study is to produce a nanocomposite based on styren butyl acrylate with bentonite additive by distributing bentonite into the polymer matrix. Styren butile acrylate is used as a binder material for exterior paint. Bentonites with different swelling properties (Na, Na-Ca and Ca bentonites) are mixed with the polymer. After that, mechanical and thermal properties of these produced nanocomposites will be investigated.

The thermal characteristics will be studied with DSC (Differential Scanning Calorimetry) and the basal spacings of bentonite in nanocomposites will be investigated by XRD (X-ray diffraction) analysis.

1. GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

Nanoteknoloji, çok genel tanımıyla, istisnai şekilde küçük (yaklaşık atom boyutlarında) yapıların ticari bir amaca hizmet edebilecek şekilde düzenlenmesidir. Bir nanometrede yanyana dizilmiş ortalama 5-10 atom bulunur. Bir kenarı 2,5 nm boyutlu bir küp, yaklaşık 1000 atom ihtiva eder. Nanoboyutlara inildiğinde ise madde makro-boyutlardan çok daha farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler kazanmaktadır. Nano- sistemlerin üretimi, karakterizasyonu ve değişimleri ile daha önce varlığı bilinmeyen çeşitli fonksiyonlar ortaya çıkartılacak; bunların verimli bir şekilde insanlığın kullanımına sunulması ile de hayat standartlarında önemli ilerlemeler kaydedilecektir.

Nanoteknolojinin önemi, atomlar ve moleküller seviyesinde çalışarak, gelişmiş ve/veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkan sağlamasından kaynaklanmaktadır.

Gelişen teknoloji ile birlikte ortaya çıkan ihtiyaçlar bazı yenilikleri de yanında getirmektedir. Bunlardan birisi nanoteknolojide kil minerallerinin kullanılmaya başlamasıdır. Kil minerali; yüksek yüzey alanı, çok sayıda değişebilir iyon içermesi ve yüksek şişme kapasitesi ile nanoteknolojide faydalanılan bir doğal kaynak olmaya başlamıştır. Nano ölçekli kil parçacıklarının kontrolü ve düzenlenmesi mümkündür. Bunun sonucunda; enzim, protein ve polimerler gibi organik moleküllerin fonksiyonları ile kil minerallerinin yapısal desteğinin birleştirilmesiyle akıllı materyallerin oluşumu mümkün olabilecektir.

Tarihi süreç boyunca vazgeçilmez bir hammadde olan kil, günümüzde teknolojinin ilerlemesi ile yukarıda da bahsedildiği gibi daha geniş bir kullanım alanı bulmaya başlamıştır. Killer tanecik büyüklüğü 2 µm'den küçük olanların çoğunlukta olduğu, ısıtıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan hidrate alüminyum silikatların oluşturduğu karışımlardır. Bu özelliklerinden dolayı su ile çamur hale getirilerek

kolayca işlenebilmeleri ve pişirilerek gündelik eşyaların yapımında kullanılmaları, yapı malzemesi olarak ve takılarla kullanılabilmesi mümkün olmaktadır.

Kil parçacıkları, fonksiyonel organik moleküllere dönüştürülerek hibrit materyaller oluşturulabilmektedir. Bu sayede kil genelde organik yapıda olan polimerik malzemeler ile uyumlu hale getirilerek dolgu maddesi özelliğinde polimer içerisinde tam olarak dağıtılmaktadır. Polimer içerisine dolgu maddesi olarak konulan kil, polimer ile bir bütün gibi davranarak, bu maddenin özelliklerinin iyileşmesini sağlamaktadır.

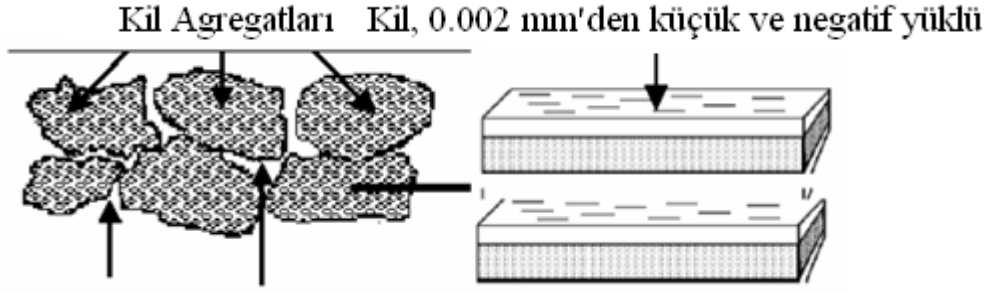
Kil mineralleri içeren plastikler içermeyenlere göre daha parlak, daha güçlü ve elastik yapı kazanmaktadır. Kil mineralleri bu plastikler içinde birçok tabaka oluştururlar. Oluşan kil/polimer matriksinin mekanik özelliklerinde bir artış gözlenirken ısı geçirgenliğinde de düşüş meydana gelmektedir. Kil tabakaları oluşan matriksin daha yüksek erime noktasına sahip olmasını da sağlamaktadır. Bu şekilde elde edilen yeni hibrit materyaller paketlemeden araba tamponu üretimine kadar geniş bir yelpazede kullanılmaktadırlar (Erkan, 2008)

Bu çalışmada bentonit türleri kullanılarak nanokompozit malzeme üretilmesi ve bu sayede çalışmaya konu olan plastik malzemenin mekanik ve ısı özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu konu ile ilgili literatürde az sayıda çalışma olması ve kil yönünden ülkemizin hatırı sayılır miktarda rezerve sahip olması bu konunun önemini arttırmaktadır. Bu doğrultuda kil hammaddesi olarak kalsiyumca zengin olan Silivri (İstanbul) bentoniti kullanılarak kalsiyum bentonitin bu kullanım alanına uygunluğu araştırılmıştır.

1.2 Kil, Montmorillonit ve Bentonit

1.2.1 Kil Minerallerinin Tanımı

Genel olarak kil minerali, tanecik büyüklüğü 2 mikrondan küçük olan taneciklerin çoğunlukta olduğu, ısıtıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan, yapısında su molekülleri bulunan alüminyum silikat minerallerinden oluşan bir sistem olarak tanımlanmaktadır. Kil genellikle silikat tabakaları arasında çok miktarda su tutabilen fillosilikat mineralleri ile kil olmayan kuvars, mika ve demiroksit gibi minerallerden oluşur. Kil mineralleri sedimanter kayaların ve suların oluşturduğu koloidal boyuttaki sulu silikat ve alümina silikatlardır (Hunter, 1982).



Şekil 1.1 : Kil boyutları ve Yüzey Alanları (URL-1,2007)

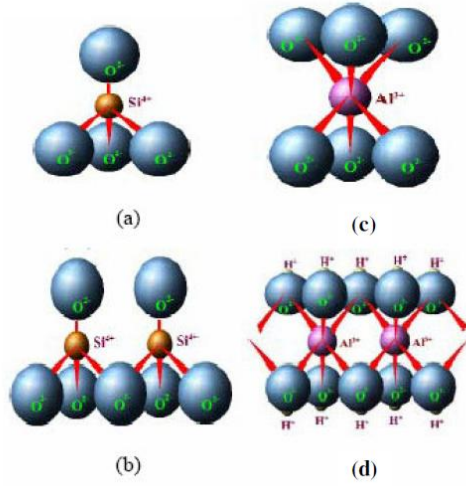
Killer tabakalı yapıda minerallerdir. Kil minerallerinin çoğunda ortak olan iki temel kristal yapı birimi vardır; SiO_4 (silika) tetrahedral dizilişi ve Al-O-OH (gibsit) oktahedral dizilişidir. Kil minerallerinin çoğu bu temel ünitelerin değişik şekilde üst üste gelmesi ile oluşmuşlardır.

Tetrahedral (Si-O) birim; geometrik şekilli düzgün dört yüzlü, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen ya da hidroksil iyonlarının yer almasıyla oluşan birimdir (Yıldız, 2004). Tetrahedral dizilim sonucunda oksijen atomlarının ortasında 0.55 \AA çapında bir boşluk oluşur. Çapı 0.5 \AA olan Si atomun için bu boşluk çok uygun bir büyüklüktedir. Her tetrahedral dizilişte dört oksijen atomundan üçü komşu tetrahedral tarafından paylaşılır. Dördüncü oksijen atomu aşağıya veya yukarıya doğru yönelmiştir. Bir yapraktaki tetrahedrallerin tabanları aynı yöne yönelmiştir. Tetrahedraller birbirine üstten bakıldığında hegzagonal bir ağ oluşturacak şekilde bağlanmışlardır. Tetrahedral oksijenlerinin diğer tetrahedral birimler tarafından paylaşılmasından silikat yapıları oluşur.

Oktahedral (Al-O-OH) birim; geometrik şekli düzgün sekiz yüzlü, merkezde alüminyum iyonları, köşelerde ise oksijen ya da hidroksil iyonları bulunan yapı birimidir. Oktahedrallerin diğer oktahedral birimler tarafından paylaşılması sonucu alümina tabakaları oluşur (Yıldız, 2004).

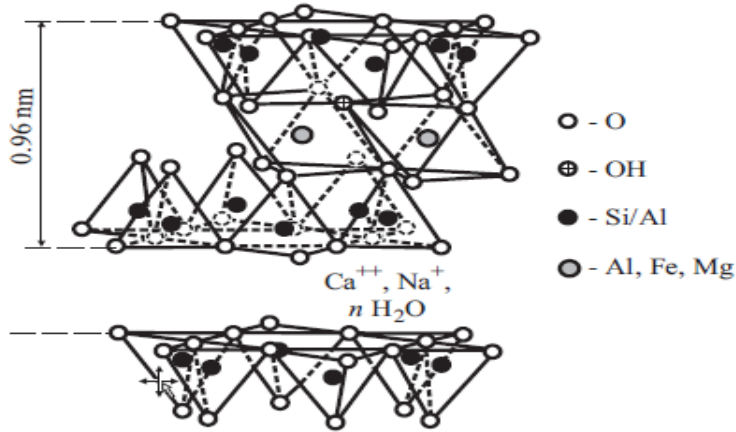
İki silisyum tetrahedralin arasına bir alüminyum oktahedralinin girmesi sonucu montmorillonit minerali birim katmanı oluşur ve bu yapı kısaca TOT şeklinde simgelenir.

Çok sayıda montmorillonit birim katmanlarının üst üste yerleşmesi sonucunda ise montmorillonit tanecikleri oluşur. (Lagaly, 1986; Worrall, 1986; Searle ve Grimshaw; 1960).



Şekil 1.2 : Kil tanesi oluşturan birimler a) Tetrahedral birim, b) Silikat Tabakası, c)Oktahedral birim, d) Alümina Tabakası

Silika ve alümina tabakaları arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın birim tabakalar birbirine zayıf Van der Waals kuvveti ile bağlanmıştır. Aralarında su molekülü ve yapılarında pozitif yük noksanlığını karşılayan değişebilen katyonlar bulunur. Su ve organik maddeler bu birim tabakalar arasına girerek yapının genişlemesine neden olurlar.



Şekil 1.3 : Montmorillonitin Kristal Yapısı

Montmorillonit mineralinin kristal yapısında bulunan iyonlar Şekil 1.3'de gösterilmiştir. Bu yapıya göre smektit grubundaki killerin teorik kimyasal formülü;

$[Al_4Si_8O_4(OH)_4].nH_2O$ seklindedir.

Formüldeki nH₂O birim tabakalar arasındaki suyu göstermektedir. Bu formüle göre teorik olarak mineraller %66,7 SiO₂, %28,3 Al₂O₃ ve % 5 H₂O'dan oluşmuştur.

.Birim tabakadaki elektrik yük dağılımı Çizelge 1.1'de gösterildiği gibidir.

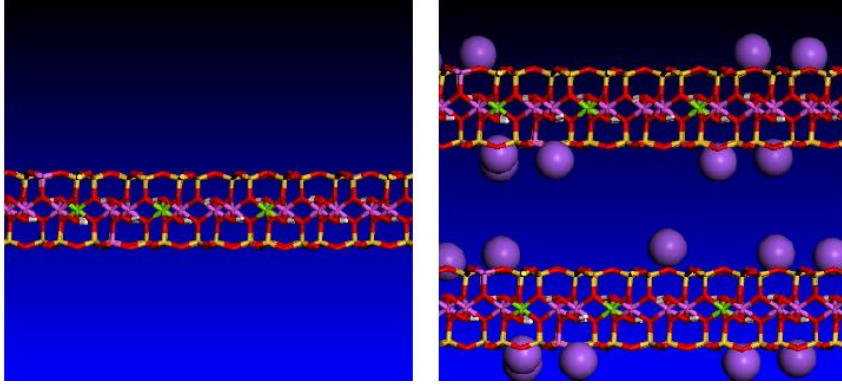
Çizelge 1.1 : Birim Tabakadaki Elektrik Yük Dağılımı

Tetrahedral Tabaka	6	O ⁻²	12 ⁻
	4	Si ⁺⁴	16 ⁺
Oktahedral Tabaka	4	O ⁻² 2(OH) ⁻	12 ⁻
	4	Al ⁺³	12 ⁺
	4	O ⁻² 2(OH) ⁻	12 ⁻
Tetrahedral Tabaka	4	Si ⁺⁴	16 ⁺
	6	O ⁻²	12 ⁻

Smektit grubundaki killeri yukarıdaki teorik yapıdan farklılık gösterirler. Jeolojik zaman içerisinde yapıdaki Si ve Al iyonları diğer iyonlarla yer değiştirmiştir. Örneğin tetrahedral yapıdaki Si yerine Al ve oktahedral yapıdaki Al yerine Mg, Fe, Zn veya Li iyonları yer almış olabilir. Bu değişim tetrahedral yapıda en fazla %15, oktahedralda ise %66,6 kadar olur.

Bu iyon değişimleri yapının elektriksel dengesinin bozulmasına ve pozitif yük noksanlığına neden olmaktadır. Günümüze kadar yapılan analizler birim hücre başına düşen yük noksanlığının 0,66 olduğunu göstermiştir. Yük noksanlığı nedeniyle yapıdaki her altı alüminyumdan biri Mg⁺² veya başka iki değerlikli iyonlarla değişmiş olmaktadır. Bu pozitif yük noksanlığı, birim tabakalar arasında alkali veya toprak alkali iyonların girmesi ile giderilmektedir (Çinku, 2000).

Birim tabakalar arasındaki bağların zayıf olması nedeni ile tabaka aralarına değişik iyonlar, organik moleküller ve su girerek bentonitlere absorpsiyon özelliği kazandırır.



Şekil 1.4 : Kil Tabakalarının üst üste geldiğinde üç boyutlu görünümü

Oluşan negatif yükler, tabakalar arasındaki o bölgeye veya kil yüzeyine giren pozitif iyonlar sayesinde dengelenmektedir. Doğal killerde yük dengeleyici katyonlar genellikle Na^+ , K^+ , Ca^{+2} dir. Bu katyonlar tabaka arasında su molekülleri ile ilişki kurmaya meyillidirler. Bu da killerin yağışlı havalarda şişmesini ve kuru havalarda ise çatlama ve çekilmesini açıklamaktadır (URL-1, 2007).

1.3 Bentonit

Bentonit, alüminyum ve magnezyum bakımından zengin volkanik kül, tüf ve lavların kimyasal ayrışması ve bozunmasıyla oluşmuş çok küçük kristallere sahip kil minerallerinden (başlıcası montmorillonit) oluşan ve ağırlıklı olarak koloidal silis yapıda, yumuşak, gözenekli ve kolayca şekil verilebilir açık renkli bir kaya olarak tanımlanır. Yumuşak, plastik, poroz, açık renkli yapıdadır. Montmorillonit $\text{Na}_{0,2}\text{Ca}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ampirik formülüne sahip bir mineraldir. Kristal yapısı monoklinik–prizmatik, beyazdan kahverengi–yeşilimsi sarıya kadar renklerde ortalama yoğunluğu $2,7 \text{ g/cm}^3$, molekül ağırlığı $549,07 \text{ g/mol}$ olan ve 1.5-2 sertlikte çok ince tozdur. Tek başına montmorillonit kristalleri son derece ince, taneli ve pek düzenli olmayan dış çizgilere sahiptir. Bir montmorillonit kristali genellikle 15-20 silikat biriminden oluşur. Montmorillonitin tiksotropi özelliği, su ile temas geçtiğinde jel, çalkalandığında sıvı hale gelebilme özelliğidir ki mühendislik çalışmalarında bundan çok yararlanır (Akbulut, 1996).

Çok geniş yüzey alanına sahip olan bentonit, suda içerisindeki üstün şişme yeteneği, asit ile aktive edilebilme özelliği ve petrol sondajlarında sondaj çamuru olarak

kullanılabilme özellikleri ile karakterize edilmektedir (Akbulut, 1996; Güngör, 1981; Çinku, 1999).

1.3.1 Bentonitin Fiziksel Özellikleri

1.3.1.1 Özgül Ağırlık

Kuru bentonitin özgül ağırlığı 2,7-2,8 gr/cm³ arasında değişmektedir. Toz haline getirilen bentonitlerde ise sıkıştırılmış yığın yoğunlukları belirgin bir düşüş göstererek 0,8-1,1 gr/cm³'e kadar inmektedir.

1.3.1.2 Bentonitin Şişmesi

Bentonitin en önemli özelliklerinden birisi, su içinde şişmesi ve jelimsi bir yapı oluşturmasıdır. Bir kilin bentonit olarak nitelendirilebilmesi için kendi hacminin en az beş katı oranında şişmesi gerekmektedir. Yüksek kalitedeki bentonitler kendi hacimlerinin 10-20, çok iyi bentonitler ise 25 hatta 30 kat şişebilmektedirler.

Bazal boşluğun genişlemesinin büyüklüğüne bağlı olarak montmorillonitlerde iki tip şişme olur: Kristalsi ve ozmotik şişme. Kristalsi şişme su moleküllerinin birim tabakalar arasına girmesi sonucunda oluşur (Van Oss ve Giese, 1995; Quirk ve Marcelja, 1997). Adsorplanan su moleküllerinin birinci tabakası hegzagonal yapıdaki oksijen atomlarına hidrojen bağların bağlanması ile oluşur (Hendricks ve Jefferson, 1938). Değişebilir katyon olarak Na⁺ ve Li⁺ gibi hidratlı katyonlara sahip olan montmorillonitler 30-40 Å'a kadar şişerler hatta bu bazen yüzler mertebesine kadar çıkabilir. Bu tip şişme ozmotik şişme olarak adlandırılır (Fukushima, 1984).

Montmorillonitler değişebilir katyon olarak çok değerlikli katyona sahip olduklarında çok fazla şişmezler. Bunun nedeni katyon ve silikat tabakaları arasındaki çekme kuvvetinin iyon hidrasyonunun itici etkisinden daha baskın olmasından kaynaklanmaktadır (Alemdar, 2001).

Montmorillonitler ayrıca polar ya da iyonik karakterdeki organik karışımların da tabakalar arasına girmesine olanak tanırırlar. Organik karışımların adsorpsiyonu organo-kompleks montmorillonitlerin oluşmasına neden olur (Meier, 1998). Kil minerallerinin özellikle tabakalar arasına büyük moleküllerin girmesi ile şişmesi X ışınları kırınımı (XRD) çalışmaları ile saptanır (Parfitt ve Greenland, 1970; Deraj ve Guy, 1981).

Kasyon olarak Na^+ içeren montmorillonit Ca^{2+} iyonu içeren montmorillonite oranla, sodyumun oldukça fazla hidrate olması ve iyon yarıçapının daha küçük olması nedeniyle çok daha fazla şişer. Şişme özelliğindeki bu farklılık bentonitin kullanım alanlarında önemli etkilere sahip bulunmaktadır.

1.3.1.3 Katyon Değişirme Kapasitesi (KDK)

Montmorillonitin tetrahedral katmanındaki Si^{+4} yerini Al^{+3} ; oktahedral katmanındaki Al^{+3} 'ün yerini Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} ve Li^{+1} iyonları alabilmektedir. Bu katyon değişimi sonucunda sistemde artı yük eksikliği ortaya çıkar. Bu yük eksikliği Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} iyonlarının su fazından kristal kafesine bağlanmalarıyla giderilir. Kil minerallerinin katmanları arasında bulunan Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi inorganik katyonlara “Değişebilir Katyonlar” denir. Montmorillonit mineralinin ve diğer kil minerallerinin 100 gramında bulunan değişebilir inorganik katyonların mili eşdeğer molar kütle sayısına “Katyon Değişirme Kapasitesi “ denir. Genel olarak montmorillonitlerin katyon değişim kapasitesi 80-150 milieşdeğer arasında değişmektedir (Czimerova vd.,2006; Baldassari vd., 2006).

1.3.1.4 Bentonitin Süspansiyon ve Jelleri

%1-2 oranında bentonit su içine konularak çalkalanırsa, süspansiyon halinde kalır. Bu solüsyon sadece elektrolitik bir etki ile dondurulabilir. Kullanılan bentonit çok iyi nitelikte ise, ortamdaki jel hemen sertleşir. 1:15 bentonit-su karışımı solüsyon, akıcı haldedir ve zamanla sertleşir. Bentonitlerin koloidal süspansiyonlarındaki denge özelliği, tamamen klasik fizik kanunlarına uygun olarak, partikül moleküllerin ince yapılarına ve negatif elektrik yüklerinin özelliklerine bağlanmaktadır. Bentonit partikülleri negatif elektrik yüküne sahip oldukları için su içinde yüzerken birbirlerini iterler ve devamlı hareket halinde kalırlar. Alkol, aseton ve benzeri sıvılarda hidratasyon ve elektrik şarjı yoktur, bentonit bu sıvılar ile temas ettiğinde süspansiyon oluşmamakta ve bentonitte şişme meydana gelmemektedir.

Bentonitler, şişen bentonit (Na-bentonit), şişmeyen bentonit (Ca-bentonit) ve karışık bentonit (hem Na hem Ca-bentonit) olarak üçe ayrılır. Bentonit su içine konunca şişer ve jelleşme özelliği gösterir. Bentonit bu davranışıyla suyu absorbe etmektedir. Şişmeyen bentonit (çamaşırcı kili) ise, suda hacimce çok az değişme gösterir.

a) Şişen bentonit: bu tip bentonit şişmeyen bentonitten daha az bilinir. Su içerisinde kendi hacminin 15 katı oranın hacim artışı gösterirken, ağırlığında da büyük bir artış görülür. Bu tüp bentonit su içerisinde sürekli süspansiyon halinde kalabilir.

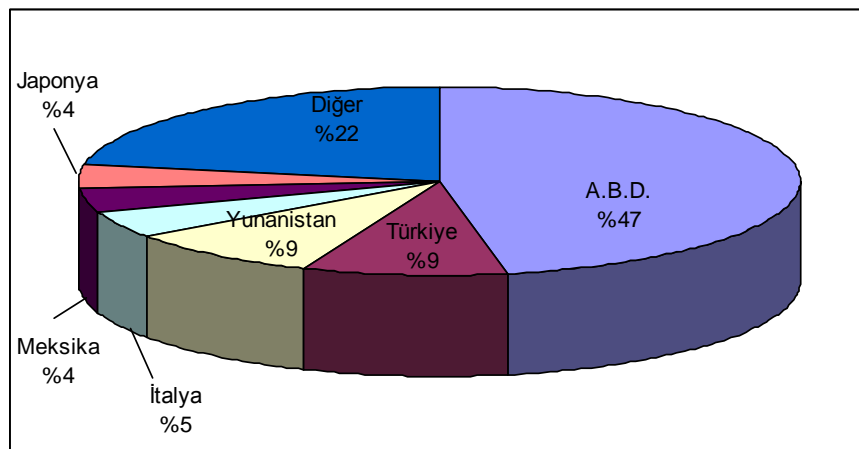
b) Şişmeyen bentonit: bu tür bentonit oluşumları, şişen bentonite oranla daha yaygın olarak bulunmaktadır. Az miktarda su absorbe ederler ve balmumu görünümündedirler (Akbulut, 1996; Çinku, 1999).

1.3.1.5 Bentonitin Kimyasal Özellikleri

Bentonitin kimyasal bileşiminde genel anlamda % 65,4 SiO₂, %23,2 Al₂O₃ ve %3,6 MgO bulunmaktadır. Bentonitin genel formülü ise Si₈Al₄O₄(OH)₄nH₂O'dur. Birim yapıda meydana gelen bazı yer değiştirmeler nedeniyle montmorillonit yapısında farklı değerli atomlar yer almaktadır. Tetrahedral katmanındaki silisyumun alüminyum tarafından ornatılma olasılığı % 15 kadardır. Dioktaedrik smektitlerde (montmorillonit-beidelit serisinde) tetrahedral silisyumu alüminyum tarafından ornatılmıştır. Bu da kristal yapıda bir artı yük eksikliği yaratmıştır. Söz konusu eksiklik ise birimler arasına girmiş değişebilir iyonlarla giderilmektedir. Bu iyonlar genellikle Na⁺ ve Ca⁺²'dur. Montmorillonit örneğinde olduğu gibi teorik formül (OH)₂Al_{1,67}Mg_{0,33})Si₄O₁₀Na_{0,33} şekline dönüşmüştür.

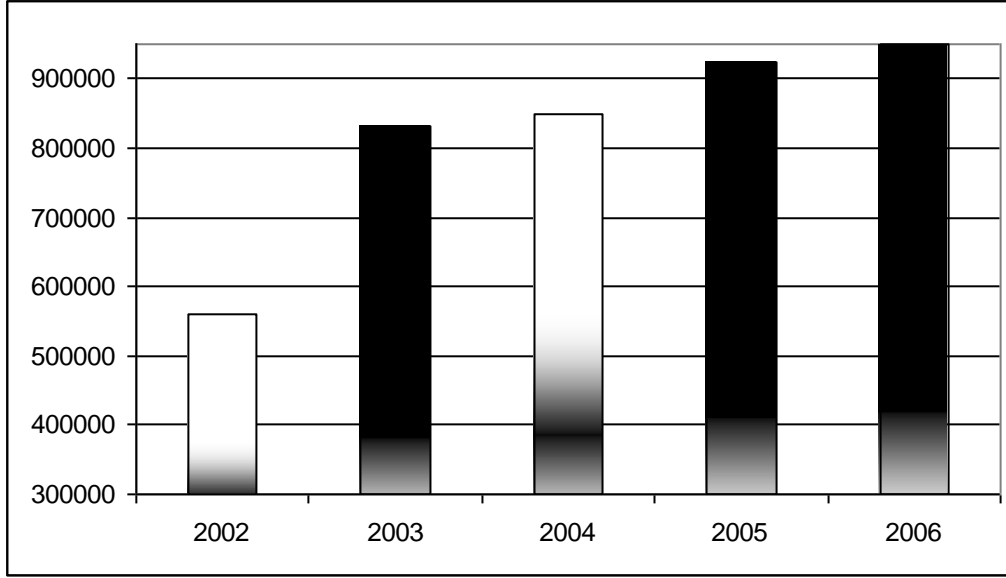
1.3.1.6 Dünya'da ve Türkiye'de Bentonit

Dünya bentonit üretiminde Amerika Birleşik Devletleri , Türkiye, Yunanistan, İtalya, Meksika ve Japonya önemli bir yere sahiptir. Dünya bentonit üretiminin bazı ülkelere göre dağılımı Şekil 1.5'de verilmiştir.



Şekil 1.5 : Bazı ülkelere göre bentonit üretim yüzdeleri (USGS,2002)

Türkiye bentonit üretiminde %9'luk dilimle önemli bir yere sahiptir. Ülkemizde bulunan bentonit yatakları, İç Anadolu, Marmara, Karadeniz ve Ege bölgelerine dağılmış durumdadır. Ülkemizde bentonit üretimindeki değerler Şekil 1.6.'da görülmektedir.



Şekil 1.6 : Türkiye Bentonit Üretim Miktarları

1.3.2 Bentonitin Kullanım Alanları

Bentonitlerin kullanım alanlarının belirlenmesinde kimyasal bileşimlerinden çok fiziksel özellikleri önem taşımaktadır. Bentonit; su ile karıştırıldığında koloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda hacimce şişmesi ve yüksek plastisiteye sahip olması gibi özellikleri nedeniyle birçok kullanım alanına sahiptir.

Bentonitin başlıca kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır;

- Sondajlarda; sondaj çamurunun yoğunlaştırılması amacıyla,
- Döküm kumu bağlayıcısı olarak kalıpların hazırlanmasında (1600 °C'ye kadar)
- Demir tozlarının peletlenmesinde,
- İnşaatlarda temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığı oluşturulması istendiğinde
- Hayvan yemi yapımında
- Yemelik sıvı yağların ağartılmasında

- Şarap ve meyve sularının berraklaştırılmasında
- İlaç, kağıt, lastik sanayinde dolgu maddesi olarak
- Çimento sanayinde , seramik sanayinde katkı maddesi olarak
- Evcil hayvanların atıklarının kolay temizlenmesini sağlayan hayvan altlığı olarak
- Petrol rafinasyonunda
- Atık sulardan modifikasyon sonrasında organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında
- Boya sanayinde ve yangın söndürücülerde
- Gübre yapımı ve toprak ıslahında

1.3.3 Nanokompozitlerin Genel Tanımı

Nanokompozitler, nanometre büyüklüğündeki parçacıkların (nanotaneciklerin) tek veya çok fazlı bir matriks içerisinde dağılmasıyla oluşan üstün özellikli malzemelerdir.

Nanokompozit üretiminde, genellikle matriks yapının dayanım özelliklerini arttırmak için tabakalı, lifsi, midye kabuksu, küresel vb. yapılardaki izometrik olmayan inorganik tanecikler kullanılır. Bu nanotaneciklerin güçlendirici etkisi, uzunluğun veya kalınlığının tanecik çapına oranı (aspect ratio, p) ve tanecik matriks arasındaki etkileşime bağlıdır. $P > 500$ olan taneciklerde güçlendirme etkisi maksimum değerine ulaşır. Dolayısıyla bu taneciklerin çok küçük miktarları bile çok büyük etki yapabilir. Yüzey enerjileri çok yüksek olan bu nanotaneciklerin boyutları çok küçük olduğundan ışığın geçirgenliğine etki etmezler. Bu şekilde ışığı geçirebilen mukavemetli yapılar ancak nanokompozitler ile sağlanabilir (Yano vd. 1997). Genellikle hacimde %2-3, kütlece %6'dan az nanotanecikler içerdiklerinden nanokompozitler tek bir madde gibi davranırlar ve başka katkı maddeleri ile de kolayca modifiye edilebilirler (Ranade vd. 1998).

Nanokompozitler matriksin yapısına bağlı olarak metalik, seramik ve polimerik nanokompozitler olmak üzere üçe ayrılırlar. Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda matriks yapısında Stiren bütül akrilat kopolimeri olan kalsiyum bentonit

katkılı nanokompozitler üretimini ve ardından mekanik ve ısı dayanımlarının incelenmesi yer almaktadır.

1.3.4 Nanokiller ve Nanokompozitler

Kil parçacıkları, fonksiyonel organik moleküllere dönüştürülerek hibrit materyaller oluşturulmaktadır. Kil parçacıkları yarı rijit yapı içerebilirler. Kil mineralleri içeren plastikler içermeyenlere göre daha parlak, daha güçlü ve elastik yapı kazanmaktadır. Kil mineralleri bu plastikler içinde birçok tabaka oluştururlar. Bu kil tabakaları plastiğin daha güçlü olmasını ve daha yüksek erime noktasına sahip olmasını sağlarlar. Bu şekilde elde edilen yeni hibrit materyaller paketlemede kullanılırlar. Örneğin bira şişelerinde kullanılan hibrit materyaller ağırlığın azalmasına neden olurlar. Böylece tasıma masrafları azalmış olur. Ayrıca bira şişelerinin raf ömürleri 120 günden 180 güne kadar çıkabilir (Mnyusiwalla vd., 2003).

Bir nanokompozit kaplama işlemi kaplanmış bir filmin yüzeyinde doğrudan antimikrobiyal ajanlar bulundurmak suretiyle gıdaların paketlenmesini geliştirmeyi amaçlar. Nanokompozitler paketleme materyallerinin gaz geçirgenliklerini düşürebilir veya arttırabilirler. Aynı zamanda mekanik ve ısı direnç özelliklerini ve daha düşük oksijen geçirgenlik oranını geliştirebilirler. Nanokompozitler nanoteknolojik uygulamalarda kimyasal ve biyolojik kaynaklardan yararlanarak gıdalardaki biyokimyasal değişikliklerin kontrolünü sağlar. Bu kontrol gelecekteki bütün gıdalar için kullanılacaktır (Dalton vd., 2003).

Yüksek bariyer yarı-aromatik naylonlar günümüzde nanokompozit formunda mevcuttur. Yeni materyaller mevcut uygulamalarda gerçekleştirilemeyen oksijen ve karbondioksit bariyerleri özelliğine sahiptirler. Bu bariyerlerin proses karakteristikleri çok tabakalı filmler, şişeler ve ısı form sistemleri için idealdir. Ultra ince film nanoteknolojisi 1-5 mm inceliğinde tekli tabakalar ve filmler üretmek için kullanılır. Bu ince filmler organik ve inorganik olabilirler. Nano ölçekli kil parçacıklarının kontrolü ve düzenlenmesi mümkündür. Bunun sonucunda; enzim, protein ve polimerler gibi organik moleküllerin fonksiyonları ile kil minerallerinin yapısal desteğinin birleştirilmesi akıllı materyallerin oluşumunu gerçekleştirir (Qin vd., 2000).

Tek tabakalı kil parçacıkları çok tabakalı kil yığınlarına göre daha değişik davranışlar gösterdiği için yeni araştırmalara uygun yapıdadırlar. Araştırmacılar tek tabakalı kil parçacıkları ile çalışarak yeni hibrit filmler ve içerisine yeni fonksiyonlar eklenmiş filmler üretmeyi amaçlamaktadırlar (Mnyusiwalla vd., 2003).

1.3.5 Nanokompozitlerin Tarihsel Gelişimi ve Önemi

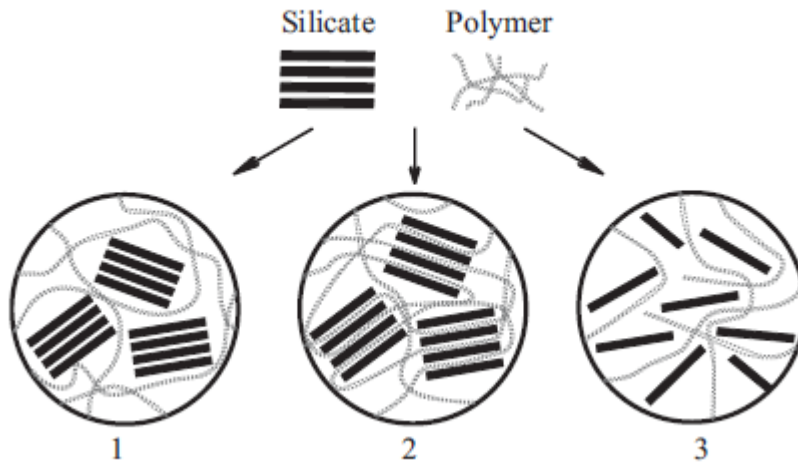
Polimerlerin büyük ticari öneminden dolayı parçacık, fiber ve tabakalı inorganik katkı ile kuvvetlendirilen polimer kompozitlerinin araştırılmasına büyük önem verilmektedir (Schmidt, 1995; Novak, 1993). Özel olarak tabakalı inorganik dolgular içerisinden talk ve mika geleneksel olarak en çok ilgiyi çekmiştir. Buna rağmen polimer/kil ve polimer tabakalı silikat nanokompozit malzeme konularında meydana gelen son gelişmeler (Mark, 1996; Okada vd., 1995) neredeyse tüm polimerler içerisinde bunların disperse edilme çabasını ortaya çıkarmıştır. Bu çalışmalarda genellikle inorganik dolgunun polimer içerisinde tamamen dağılması ile polimerin en yüksek performansına erişmesi beklenmektedir. Uzun zamandır polimerlerin uygun şekilde modifiye edilmiş mineral ve sentetik killer ile karıştırılabildiği bilinmesine rağmen, polimer/kil nanokompozitleri üzerine çalışmalar son zamanlarda büyük ivme kazanmıştır (Giannelis, 1996; Usuki vd., 1997). Bu malzemenin gelişiminde iki öncü çalışma çok büyük önem taşımaktadır. İlki Toyota Ar-Ge'sinin yayımladığı naylon-6/ montmorillonit malzemesi ile ilgili raporudur.

Burada çok az bir inorganik katkı ile malzemenin termal ve mekanik özellikleri belirgin bir şekilde iyileştirilmiştir. İkincisi, Giannelis'in (1996) organik çözücü kullanmadan inorganik maddeyi, polimerin eriyiğine karıştırma yöntemidir (Giannelis, 1996). Endüstriyel gelişim vaat eden bu çalışmalar diğer malzemeler üzerinde tabakalı inorganik dolguların disperse edilmesine yönelik sayısız yeni çalışmanın ilki olmuştur (Usuki vd., 1993; Kojima vd., 1993b).

Nanokompozit yapısından kaynaklanan bu iyileştirmeler, genellikle çok geniş bir yelpazede polimer için uygun görülmektedir (Okada vd., 1995). Ayrıca, bu yeni nano ölçekli malzemelerle elde edilen bazı özellikler, örneğin; alev geciktiricilik özelliği (Kojima vd., 1993c) ve bariyer özelliklerinde etkin bir iyileştirme (Gilman vd., 1997; Messersmith ve Giannelis, 1995) geleneksel dolgular ile elde edilememektedir.

1.3.6 Polimer/ Kil Nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu

Polimer nanokompozitler, çoğunlukla diğer nanokompozitlere kıyasla ucuz olmaları ve oldukça üstün özellikler sergilemeleri nedeniyle son yüzyılda üzerinde en çok çalışılan malzemeler olmuşlardır. Kullanılan polimer ve nano boyutlu inorganik malzemelerin cinsine göre çok farklı üretim teknikleri olmakla beraber karakterizasyon yöntemleri genelde aynıdır. (XRD, TEM, SEM, termal ve mekanik yöntemler). Termoplastik polimerlerde (Polietilen, Poli vinil akrilat, nylon grubu polimerler vs.) polimer kompozit malzemenin matriksini oluşturmakta, nano boyutlu silikat mineralleri (killer) ise dolgu maddesi olarak yer almakta ve nanokompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmektedir. (Al Malaika vd. 1999, Solomon vd. 1991). Ancak polimer matriksi içerisinde kilin dolgu maddesi olarak mı yoksa katkı maddesi olarak mı yer aldığı oluşturulan malzeme üzerinde yapılan karakterizasyon testleriyle anlaşılabilir. Polimerizasyonun başarısı ise kilin polimer içerisinde homojen olarak ne kadar dağıtılabildiğiyle ilgilidir.



Şekil 1.7 : Nanokompozit yapısı 1) Kompozit Yapı 2) İnterkale nanokompozit 3) Eksfoliyte Nanokompozit

Oluşturulan nanokompozit malzemenin karakterizasyonunda X-Ray ışınları kırınımı (XRD) tekniği uygulamadaki kolaylığı ve yaygınlığı nedeniyle kompozit yapıyı gözlemek için sıkça kullanılmaktadır. (Giannelis v.d. 1998, Alexandre vd. 2000). Ancak bu karakterizasyon tekniğiyle elde edilen bilgiler polimerin yapısı hakkında tek başına yeterli olmamaktadır. Çünkü XRD analizlerinde sadece sıralı tabakalar bir pik verebilmekte, dağılmış olan tabakalar belirlenmemektedir, bir başka durum ise XRD analizlerinde genelde tabakalı silikatların görülmemeye başladığı anda

eksfoliye olduğu kabulü yapılmaktadır ancak bu tam bir değerlendirme için yeterli olmamaktadır. XRD grafiklerinde genelde eksfoliasyon kabulünün aksine TEM görüntülerinde malzemenin interkale olduğu düşünölmektedir o açıdan her ikisinin birlikte değerlendirilmesi kompozit malzemenin morfolojik özelliklerinin doğru belirlenmesi açısından önem taşımaktadır.

Nanokompozit malzemelerin ısı karakterinin belirlenmesindeyse diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) gibi yöntemler uygulanmaktadır. Her üç yöntemde de nanokompozit malzemenin matrisini oluşturan polimerin camsı geçiş sıcaklığındaki (T_g) belirlenebilmekte, bununla birlikte malzemenin ısı iletimiyle de ilgili sonuçlara ulaşılabilmektedir.

1.3.7 Polimerik Malzemelerin Özellikleri

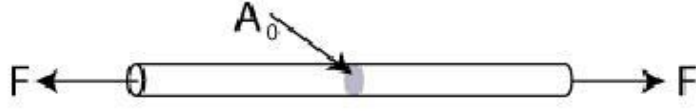
1.3.7.1 Mekanik Özellikleri

Polimerlerin ve polimerlerden üretilen nanokompozitlerin birçok alanda ikame malzeme olarak kullanılabilirliğini belirleyen özelliklerin başında mekanik özellikler gelmektedir. Bir polimerin veya nanokompozitin mekanik davranışı birçok deney yöntemi ile incelenebilirse de en çok başvurulan yöntem çekme deneyidir.

a) Gerilme ve Şekil Değiştirme; Çekme Deneyi

Çekme deneyi, mekanik özellikleri belirlemek amacıyla belirli bir standarda göre hazırlanan bir deney örneğinin genellikle kopuncaya kadar gerilmeye tabi tutulması işlemidir. Buradaki gerilme (stres) terimi, genel anlamıyla bir cismin belirli bir kesit alanına uygulanan kuvvet yüklemesini ifade eder. Burada yüklemekten kasıt, bir gövdeyi deforme etmek için uygulanan kuvvet veya kuvvetler bileşeni veya bir gövdeye uygulanan yükleri dengeleyen ve tepki gösteren iç kuvvetlerin dağılımıdır. Yükleme koşullarının doğasına bağlı olarak, gerilme dağılımı ya uniform olabilir ya da olamayabilir. Örneğin bir çubuğa çekme uygulandığında bünyesinde uniform çekme mukavemeti dağılımı oluşacaktır. Ama aynı çubuğu eğmek için bir kuvvet uygulandığında gerilme dağılımı normal eksene dik olacak şekilde mesafeye bağlı olarak değişecektir. Birçok mühendislik hesaplarında veya malzeme özelliklerinin belirlenmesinde gerilim sıklıkla bir vektör birimi olarak temsil edilmektedir. Bilindiği üzere bir vektör bir yönü ve büyüklüğü olan birimi tarif eder. Bu bakış

açısıyla gerilme en basit anlamıyla, her iki ucundan aksenal olarak yüklenen bir çubukta, uygulanan kuvvetin çubuğun kesit alanına oranı olarak ifade edilebilir (Şekil 1.8).

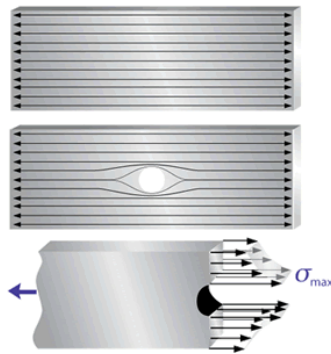


Şekil 1.8 : Bir malzemeye gerilme uygulanmasının şematik gösterimi

$$\text{Gerilme, } \sigma = \frac{\text{Kuvvet}}{\text{Kesit Alanı}} = \frac{F}{A_0} \quad (1.1)$$

Gerilmenin en yaygın kullanılan birimleri; Pa= (metre kare başına paskal veya Newton), kPa=Kilo Paskal (metrekare başına bin veya 10^3 Newton), GPa= Giga paskal / metrekare başına bir milyon ya da 10^6 Newton) şeklinde sıralanabilir.

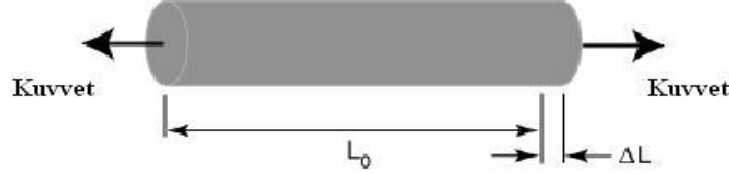
Uniform kesit alanına sahip bir parça malzemeye aksenal bir yük uygulandığında, normal gerilme bütün kesit alanına uniform olarak dağılacaktır. Şayet malzemeye bir delik açılırsa gerilme dağılımı artık uniform olmaktan çıkacaktır. Parçadan çıkarılan kısım artık yük taşıyamayacağından yük geri kalan kısma yeniden dağıtılmalıdır. Artık yük bütün kesit alanına eşit olarak dağıtılamayacağından yük eksik olan bölgelerde maksimum olacak şekilde dağılır. Bu olaya *gerilme konsantrasyonu* denir.



Şekil 1.9 : Polimerik malzemelerin çekme dayanımı

Çekme deneyinde, deneye tabi tutulan örneğin uygulanan gerilmeye gösterdiği tepki uzama veya şekil değiştirme (strain) olarak tanımlanır. Bir malzeme bir kuvvet ile yüklendiğinde bir gerilme doğar, bu da malzemede deformasyona sebep olur. Mühendislikte şekil değiştirme, uygulanan kuvvet yönünde malzemede meydana

gelen deformasyon miktarının malzemenin başlangıç uzunluğuna bölünmesi ile elde edilen oran olarak ifade edilir. Bu sonuç birimsiz bir sayı olmasına rağmen sadeleştirilmeden verilir, inç/inç ya da metre/ metre vb. Gerileme tanımlamasında olduğu gibi şekil değiştirme dağılımı da bir karmaşık yapısal elementte, yükleme koşullarının doğasına bağlı olarak uniform olur ya da olamaz.



Şekil 1.10 : Uzama

$$Uzama = \frac{Genisleme}{Orjinal.Uzunluk} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1.2)$$

Şayet gerilme küçük ise, malzeme çok az şekil değiştirir ve gerilme ortadan kaldırıldığında başlangıçtaki boyutuna geri döner. Buna elastik deformasyon denir, çünkü malzeme elastikmiş gibi gerilmemiş haline geri dönmüştür. Elastik deformasyon sadece bir malzemenin kritik gerilmesi olan akma gerilmesinden daha düşük değerlerde gerilme uygulandığına görülür. Eğer bir malzeme elastik sınırının üzerinde yüklenirse, üzerinden yük kaldırılrsa da deforme olmuş halini koruyabilir. Buna plastik deformasyon denir.

Çekme deneylerinin değerlendirilmesi işlemi, deney örneğine uygulanan yükün miktarına bağlı olarak örnekte meydana gelen uzamanın değişimi göz önüne bulundurularak gerilmeye karşın şekil değiştirme grafiğinin çizilmesiyle yapılmaktadır. Her malzemenin kendine has gerilme-şekil değiştirme grafiği vardır. Çekme deneyleri sonucunda belirlenen mekanik özellikler şunlardır;

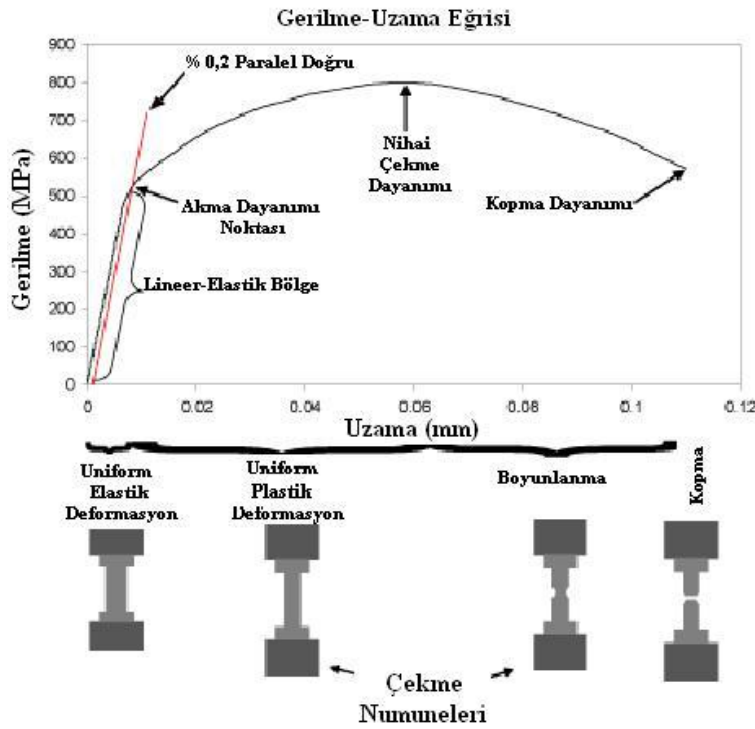
a) Elastisite Katsayısı (E): Gerilme ile şekil değiştirme veya uzama arasındaki ilişkiyi belirleyen ve malzemenin temel özelliği olan sabit bir değerdir.

$$E = \sigma / \epsilon \quad (1.3)$$

b) Elastiklik Sınırı: Elastik şekil değişiminin görüldüğü en yüksek gerilme değeridir.

- c) Akma Gerilmesi: Uygulanan çekme kuvvetinin yaklaşık olarak sabit kalmasına rağmen plastik şekil değişiminin önemli ölçüde arttığı ve çekme diyagramının düzgünlük gösterdiği gerilme değeridir.
- d) Çekme Dayanımı: Numunenin kopmadan dayanabileceği ve gerilme-uzama eğrisindeki en yüksek gerilme değeridir.
- e) Uzama (%): Gerilmeye tabi tutulan örneğin son uzunluğu (L_s) ile ilk uzunluğu arasındaki farkın ilk uzunluğa oranının yüzde olarak ifadesidir.

$$\delta(\%) = 100 \times (L_s - L_i) / L_i \quad (1.4)$$



Şekil 1.11 : Gerilme- Uzama Eğrileri

Kesit daralması (%): Gerilmeye tabi tutulan örneğin son kesit alanı (S_s) ile ilk kesit alanı (S_i) arasındaki farkın ilk kesit alanına oranının yüzde olarak ifadesidir.

$$\text{Daralma}(\%) = 100 \times (S_s - S_i) / S_i \quad (1.5)$$

b) Linear- Elastik Bölge ve Elastik Sabitleri

Çekme deneylerinde Şekil 1.11'de görülebileceği gibi başlangıçta şekil değişimi gerilme lineer bir bağıntı ile artmaktadır. Burası grafikteki linear-elastik bölgeye karşılık gelmektedir ve aynı zamanda burada hiçbir plastik deformasyonun olmadığını göstergesidir. Eğrinin bu bölgesinde gerilme azaltılırsa, malzeme ilk

şekline geri dönecektir. Yine bu lineer bölgede çizgi Hooke kanununda belirtildiği gibi davranacaktır. Gerilmenin şekil değiştirmeye oranı sabittir.

Gerilmenin şekil değiştirme ile orantılı olduğu bu bölgedeki doğrunun eğimine elastisite modülü veya Young Modülü denir. Elastisite modülü (E), bir malzemenin gerilmeye maruz kalması, şekil değiştirmesi ve gerilme ortadan kaldırıldıktan sonra eski haline dönmesini ifade eder. Ayrıca test edilen malzemenin tokluğunu (sıkılığını) ifade eder. Elastik modülünü hesaplamak için, malzemede oluşan gerilmenin, şekil değiştirmeye oranlanması gerekir. Şekil değiştirme, birimsiz olduğundan modülde kPa ya da Mpa birimleri ile ifade edilen gerilme ile aynı birimlere sahip olacaktır. Elastisite modülü spesifik olarak bir bileşenin çekme kuvvetleri altında gerildiği durumlarda ortaya çıkar. Bu mühendislik uygulamalarında bir telin ya da rotun bir germe yükünün altında ne kadar dayanabildiğini görmek için araştırılır.

Malzemeye uygulanan kuvvetin şekline göre, germe, bükme veya tersine bükülme hallerine göre birkaç farklı tipte modülü bulunabilir. Silindirik çubuk şeklinde bir cismin bükülme altındayken gösterdiği gibi yalnızca kesme kuvveti altındayken, kesme modülü lineer elastik gerilme-şekil değiştirme ilişkisini tarif edecektir.

Eksenel şekil değiştirme daima yanal şekil değiştirmeler ile birlikte dir. Bunlar eksenel şekil değiştirmeye dik olup zıt değerlere sahiptirler. Uzamadan kaynaklanan şekil değiştirmeler (+) işareti, boydaki kısalmadan meydana gelen şekil değişiklikleride (-) işareti ile ifade edilir. Poisson oranı da yanal şekil değiştirmenin eksenel şekil değiştirmeye bölümünün negatif işaretlisidir ve tek eksenli gerilme değerini gösterir.

$$V = -\frac{\mathcal{E}_{yanal}}{\mathcal{E}_{dikey}} \quad (1.6)$$

Poisson oranı ayrıca eksenel ve yanal şekil değiştirmenin mutlak değerinin oranı olarak ta tanımlanabilir. Bu oranda şekil değiştirme gibi bölünen değerlerin birimsiz olmasından dolayı birimsizdir. Elastik bölgedeki gerilmeler için bu oran yaklaşık olarak sabittir. Mükemmel izotropik elastik malzeme için poisson oranı 0,25 olurken , çoğu malzemede bu değer 0,28 ile 0,33 arasında değişir. Genellikle çelikler için bu oran yaklaşık 0,3 olur. Bu da gerilme uygulanan yönde bir inçlik bir deformasyon

varsa uygulanan kuvvete dik yanal ekseninde 0,3 inçlik deformasyon gerçekleşecek demektir.

Elastik sabitlerden sadece ikisi bağımsız olduğundan, şayet bu ikisi bilinirse üçüncüsünde aşağıdaki formülden hesaplanabilir.

$$E= 2 (1+n) G \quad (1.7)$$

Burada ; E, elastisite modülü (Young modülü) , n, Poisson oranı, G, sabitlik modülü (kesme modülü) olarak verilmektedir.

c) Esneme sınırı

Yumuşak malzemelerde, bir noktada, gerilme-şekil değiştirme eğrisi düz çizgi üzerindeki ilişkiden farklılaşmaya başlar ve önceki kuralın geçerli olmadığı bu bölgede şekil değiştirme, gerilmeden çok daha hızlı bir şekilde değişir. Çekme testinde bu noktadan sonra numunede bazı kalıcı deformasyonlar oluşmaya başlar ve malzeme üzerine uygulanacak herhangi bir yük veya gerilme artışında plastik davranış sergiler. Malzeme üzerindeki yük kaldırıldığında bir daha ilk haline dönemez. Kırılgan malzemelerde plastik deformasyon ya çok azdır ya da hiç görülmez ve malzeme eğrinin lineer-elastik bölümünün sonuna yakın bir yerde kırılır ya da çatlar.

Birçok malzemede elastikten plastik davranışa geçiş aşamalı olarak gerçekleşir ve plastik deformasyonun başladığı noktayı kesin olarak belirtmek oldukça zor olur. Bu yüzden esnemenin başlaması kriterleri, kullanılan şekil değiştirme ölçüm tekniğinin hassaslığına, üretilen verinin kullanım amacına göre farklı değerlendirilebilir. Örneğin İngiltere’de esneme mukavemeti sıklıkla gerilmenin kanıtı olarak öne sürülür. Başlangıç değeri ya % 0,1 ya da % 0,5 olarak alınır. Mühendislik tasarım ve özelliklerinin uygulamalarının çoğunda esneme mukavemeti kullanılır. Esneme mukavemeti (Yield Strength) küçük bir miktar plastik deformasyon oluşturmak için gerekli olan gerilme olarak tarif edilir. Başlangıç esneme mukavemeti (offset yield strength), gerilme-şekil değiştirme eğrisi ile özel olarak verilmiş bir şekil değiştirme değerinden (A.B.D.’de bu başlangıç tipik olarak metaller için %0,2 , plastikler için %2 olarak alınır) geçen eğrinin elastik kısmına paralel çizilen doğru ile kesiştiği nokta olarak alınır.

Bu başlangıç değerini kullanarak esneme mukavemetini belirlemek için, şekil değiştirme ekseninden (x-ekseni) 0,02 değeri bulunur, sonra gerilme şekil değiştirme eğrisine bir paralel çizilir. Bu çizgi gerilme-şekil değiştirme eğrisini keser ve hemen ardından kıvrım başlar, bu kesişmeye % 2 başlangıçla esneme mukavemeti denir. Başlangıç esneme gerilmesine bakmanın bir diğer yolu, numune malzemeye % 2 olacak şekilde bir yük uygulanır ardından bu yük kaldırılır ve numunenin ne kadar uzadığı tespit edilir. Esneme mukavemeti malzemenin kalıcı olarak deforme olduğu nokta anlamına gelsede, % 2'lik bir uzama esneme gerilimini tespit etmede sağladığı kolaylık nedeniyle tolere edilebilir diye düşünülmektedir.

d) Nihai Çekme Mukavemeti

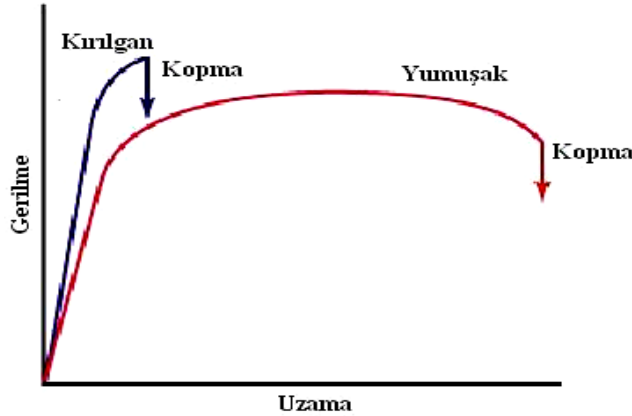
Nihai çekme mukavemeti (NÇM) veya daha basitçe çekme mukavemeti, bir çekme deneyinden elde edilen maksimum gerilim değeridir. Bir malzemenin mukavemeti dış kuvvetlere kırılmadan gösterdiği dayanımdır. Kırılgan malzemelerde, çekme mukavemeti gerilme şekil değiştirme eğrisinin lineer-elastik bölgesinin hemen sonunda veya elastik limitindedir. Yumuşak malzemelerde, çekme mukavemeti gerilme-şekil değiştirme eğrisinde, elastik bölgenin dışında, plastik kısmın içerisinde yer alır.

Gerilme-şekil değiştirme eğrisinde, çekme mukavemeti eğrinin bir anlığına düz olduğu en üst noktasındadır. Çekme mukavemeti mühendislik gerilimini temel aldığı için genellikle kopma mukavemeti ile denk değildir. Yumuşak malzemelerde şekil değiştirme sertleşmeleri meydana gelebilir ve gerilme numune kopana kadar artmaya devam eder, ama mühendislik gerilme-şekil değiştirme grafiklerinde kopmanın hemen öncesinde gerilme seviyesinde bir düşüş gözlemlenebilir. Bunun sebebi de mühendislik gerilme-şekil değiştirme eğrisi başlangıçtaki numunenin kesit alanını baz alması ve test numunesinde sıklıkla ortaya çıkan boyun verme hadisesini hesaba katmamasındandır. Çekme mukavemeti bir malzemenin taşıyabileceği maksimum gerilme değerini temsil etmese de, bu değer zaten parça tasarımlarında sıkça kullanılmaz. Çekme mukavemeti testleri uygulaması kolay ve oldukça tekrarlanabilir olduğundan bir malzemenin tanımlanması veya kalite kontrolü gibi çalışmalar için oldukça faydalıdır. Diğer yandan kırılğan malzemelerin tasarımları esnasından çekme dayanımları oldukça önem taşımaktadır.

e) Yumuşaklık Ölçütleri

Bir malzemenin yumuşaklığı malzemenin kopma anına kadar aldığı deformasyonun ölçüsüdür (Şekil 1.12). Yumuşaklığın büyüklüğü özellikle yuvarlama veyahut ekstrüzyon gibi bazı işlemler yapılacağı zaman büyük önem kazanır. Ayrıca numunenin kopmasından önce numunede ne kadar görünür aşırı yüklenme hasarı meydana geldiğini de gösterir. Yumuşaklık ayrıca empürite miktarı ve malzemenin uygun işlenip işlenmediği gibi kalite kontrol ölçümlerinde de kullanılır.

Yumuşaklığın geleneksel ölçümünde kopma anında mühendislik şekil değiştirmesi (genellikle uzama denir) ve kopma anındaki alan daralmasından faydalanılır. Her iki parametrede kopmanın ardından numunenin uç uca eklenip, boyunda ve kesit alanında meydana gelen değişiklikler ile bulunur. Uzama, eksenel yönde uzama miktarının numunenin orijinal boyuna bölünmesi ile bulunur ve yüzde olarak ifade edilir.



Şekil 1.12 : Uzama-Gerilme grafiği

Plastik deformasyonun hatırı sayılır bir miktarı numunenin boyun verdiği bölgede yoğunlaşacağından, uzama değeri ölçümün alındığı kalibrasyon değeri üzerinden hesaplanacaktır. Kalibrasyon değeri küçük alındıkça bu boyun vermiş bölgedeki büyük şekil değişikliği hesabı daha çok etkileyecektir. Bu yüzden raporlanırken uzama değeri ile birlikte kalibrasyon mesafesi de verilmelidir.

Boyunlamadan kaynaklanan karmaşıklığı gidermenin bir diğer yolu, uzama ölçümlerinde sadece uniform şekil değiştirmenin yer aldığı, boyunlamanın dışarıda kaldığı bölümleri kayda almaktır. Bu çoğunlukla işe yarasa da, bazı mühendislik gerilme-şekil değiştirme grafikleri maksimum yüklenme esnasında oldukça düz olur

ve boyunlanmanın meydana geldiği şekil değiştirme değerinin net olarak görülmesi mümkün olmayabilir.

Alanın daralması kesit alanındaki farkın başlangıçtaki kesit alanına bölünmesi ile bulunur. Bu fark numunenin boyunlanmış bölgesinin altından ölçülür. Uzama gibi, genellikle yüzde ile ifade edilir.

Germe bir malzemeye yük verme çeşitlerinden biridir. Bundan başka diğer yöntemleri sıralarsak; basma, bükme, kesme ve burma yüklemeleri ile daha birçok standart olarak kabul edilen testler vardır. Bunların her biri bir malzemenin çeşitli yük yükleme durumlarında nasıl davrandığının karakterize edilmesinde kullanılır.

1.3.8 Nanokompozit Malzemelerin Özellikleri

Mekanik ve ısı bozunma sıcaklığındaki iyileştirmelerinin haricinde, malzemenin diğer özelliklerinin beraberinde getirdiği bazı iyileştirmeler mevcuttur (Okada ve Usuki, 1995). Gerilim özellikleri diğer başka şekillerde arttırılabildiğinden, bu tür nanokompozitlerin gelecekteki uygulamalarda yer alması için en yüksek potansiyeli işte bu diğer özellikteki gelişmeler sağlayacaktır. Polimer/bentonit nanokompozitlerini diğer geleneksel kompozitlerden ayıran özelliklerinden aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

1.3.8.1 Mekanik Özellikler

Polimer/kil nanokompozit çalışmalarının çoğunda, bentonit yüzdesine karşın çekme gerilmelerine yer verilmiştir. Burada polimer ile tabakalı inorganik nanokompozit malzemelerin davranış karakteristikleri gözlenmektedir (Okada ve Usuki, 1995).

1.3.8.2 Isıl Bozunma Sıcaklığı

Nanokompozit malzemelerde polimer matrisine kil katkısının yapılması yalnızca mekanik özelliklerde değil, aynı zamanda daha yüksek bir ısı bozunma sıcaklığı (IBS) sağlamaktadır. IBS'deki kil miktarına bağlı olarak artışlar, kilin polimer içerisinde dağılımıyla ilgilidir. Kil polimer içerisine ne kadar iyi dağıtılsa IBS o kadar artar. Orijinal polimere göre katkılı polimerdeki IBS değerinin artışının sebebi polimer erime sıcaklığının artışından çok, oluşan mekanik dengedir. Kil katkılı polimerlerde ısı dayanıma yönelik ilk çalışma Blumstein vd. (1965) tarafından Polimetilmetakrilat (PMMA) için yapılmıştır. Bu çalışmada kil katkılı PMMA'nın

katkısız olan PMMA'dan 50 derece daha yüksek IBS'ye sahip olduğu gözlenmiştir. Tabakalı silikat eklentili polimerlerde ısıl bozunma sıcaklığındaki artış , eklenti oranıyla da ilişkilendirilebilir çünkü polimer matris içerisinde homojen olarak dağıtılan killi yapı dolaylı olarak ısıl bozunma sıcaklığını arttıracaktır, ancak bu durum malzemenin morfolojik sınırlarıyla denk olmayabilir. Bu konuda Maksimov vd. (2006) yaptıkları çalışmalarda % 13 kil katkısından sonra bentonit tabakalarının tamamiyle eksfoliye olduğu bu yüzden mekanik dayanımlarda iyileşmenin devam etmediği görülmüştür, buna karşın % 15 'lik bir katkıda bile ısıl dayanımın artmaya devam ettiği görülmüştür.

1.3.8.3 Bariyer Özellikleri

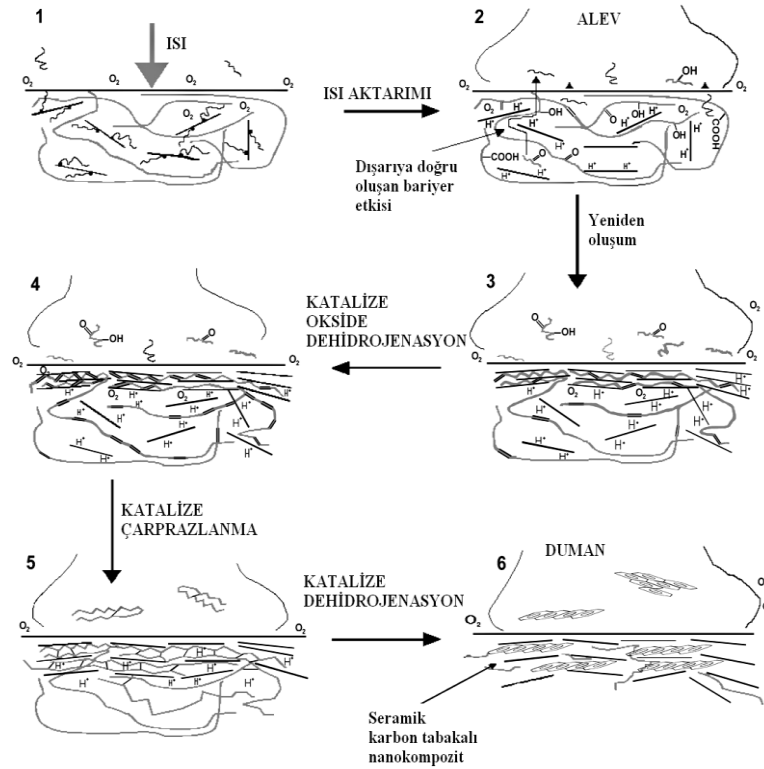
Genellikle polimer/silikat nanokompozitleri gaz ve sıvı geçirgenliğini ciddi boyutta azaltma eğilimindedirler. Termoplastik karakterli Stiren bütül akrilat kopolimerinde (Maksimov vd. 2006), termoset karakterli epoksiler gibi iyi yalıtım kabiliyeti olan siloksanlarda (Giannelis vd. 1996), çok az miktarda kil kullanımı geçirimsizlik sağlamıştır. Bu iyileştirme kullanılan inorganik katkı ile (Bentonit) polimer yapısında bulunan boşlukların oluşturduğu geçirgen kısımların dolması ile ilintilidir.

1.3.8.4 Alev Geciktiricilik

Polimerik malzemelerin alev geciktirme özelliğinin kontrol edilmesi ticari olarak kullanılan polimerler için son derece önemlidir. Polimerik malzemelerde alev geciktirici özellik başlıca yapılan katkının nano boyuttaki morfolojisine bağlıdır. Yapılan katkının polimer matris içerisinde dağılımı ne kadar iyiye, alev geciktirme oranı da o denli iyi olmaktadır. Bu durum aynı zamanda nanokompozitin hazırlama mekanizmasıyla , bir anlamda;

- Polimer, nano dolgular, yüzey aktif maddeler, iyonlar ve diğer katkılar arasındaki kimyasal etkileşim
- Sıcaklık , karıştırma hızı, çekme gerilimi gibi proses parametreleri
- Tane boyutu, molekül ağırlığı vb.

ile ilgili olup alev geciktiriciliğinin yanında diğer akışkanlığa geçiş sıcaklığı, gaz geçirgenliğinin azalması gibi özelliklerde de etkindir. Bu yüzden nano boyuttaki malzemenin karakterizasyonunda morfolojik özelliklerin yanında ısıl özelliklerinde göz önünde bulundurulması gerekir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13 : Polimer/Bentonit Kompozit Malzemelerin ısı bozunma aşamaları

Alev geciktirici özelliğin katkıları yapılarak iyileştirilmesi için geliştirilen yaklaşımlar maliyet düşürücü çözümler sağlamaktadır. Aynı zamanda geri dönüştürülebilir ve halojen içermeyen bileşiklerin kullanıldığı çevreyle uyumlu ürünler ve proseslere ilginç artmaktadır. Farklı polimerlerle yapılan birçok çalışmada kil eklentisinin polimerin alev geciktirme özelliğinde iyileşmeye sebep olduğu gözlenmiştir. Bu nedenlerden ötürü, alev geciktirici özelliklerin iyileştirildiği polimer kil nanokompozit malzemeleri, farklı malzemelerin kullanımıyla ilgili araştırmaların yapılmasında öncü olmaktadır.

1.3.8.5 Optik Şeffaflık

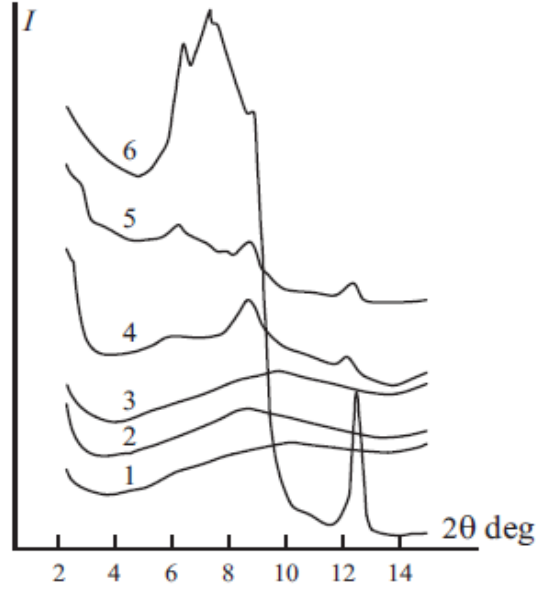
Mikron boyuttaki malzemelerin mikron boyutunda olan tabakalarının kalınlıkları killerde 1 nm boyutuna düşmektedir. Bu yüzden tekli tabakalar polimer matris içerisine disperse edilebilirse görülür bölgede optik berraklık sağlanır. Fakat bu esnada MMT parçacıklarının ışığı kırılmaları nedeniyle UV bölgesindeki (dalga boyu <250 nm) değerlerde bir miktar kayıp ortaya çıkar. % 9 MMT içeren nanokompozitlerde şimdiye kadar belirtilen bir şeffaflık kaybı görülmemiştir.

Bu genel davranış polivinil alkol (Gillman vd., 1997), poli propilen (Nagy ve Bradley, 1955) ve bazı epoksilerde 3-5 mm kalınlığındaki filmlerdeki UV geçirgenlik çalışmalarında gözlenmiştir.

1.3.9 Bentonit katkı Stiren bütül akrilat kopolimer esaslı nanokompozit çalışmaları

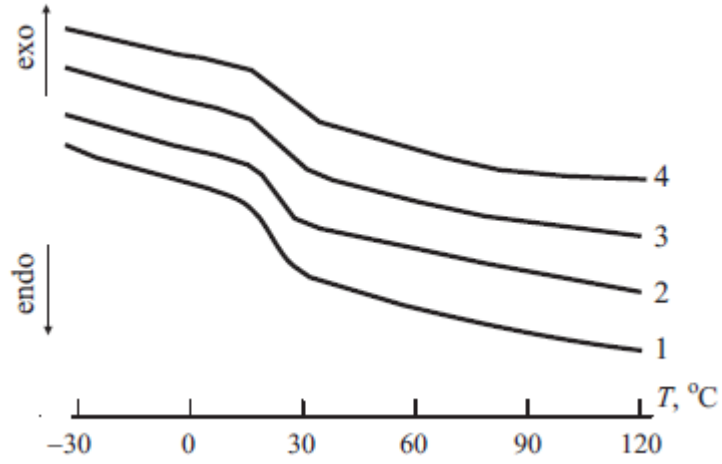
Gelişen teknolojiler, önceden kullanmakta olduğumuz malzemelerin daha iyi ve nitelikli özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır. Tabakalı silikatların katkı maddesi olarak nanokompozit malzemelere ilavesi son zamanlarda giderek artmaktadır. Bu durum bentonitlerin endüstriyel olarak kullanımında artması anlamına gelmektedir. Gerek termoset gerekse termoplastik karakterli polimerler için birçok araştırma yapılmış ve bu araştırmalarda bentonit katkısının oluşturulan nanokompozit malzemenin mekanik ve ısıl dayanım açısından iyileşmelere neden olduğu gözlenmiştir. Maksimov vd. (2006) yaptıkları çalışmalarda termoplastik karakterli bir polimer olan Stiren bütül akrilat kopolimerine bentonit ilavesi yapılarak bu katkının hangi özelliklerde iyileştirmeye sebep olduğunu araştırmıştır. Çalışmalarını iki aşamada gerçekleştirmiştir. Öncelikle bentonit safsızlıklarından uzaklaştırılmış ardından bir kuaterner amin türevi ile bentonit modifiye edilmiştir. Daha sonra bentonitin polimer matris içerisinde nasıl dağıldığını yani bir anlamda morfolojisini anlamak amacıyla XRD analizleri yapmışlardır. Stiren bütül akrilat kopolimeri amorf bir yapıya sahip olduğundan XRD analizlerinde pik vermemektedir, çalışmalarda % 0,5, 3, 7, 15 oranlarında bentonit katılmış, % 0,5 ile 3 katkı oranında net bir okuma yapılamazken, % 7 ve 15 oranlarında okumalar yapılabilmektedir. Şekil 1.14'den okunabileceği üzere sırasıyla 2,8 ve 3,0° 2θ değerleri okunmuş olup bu değerler 3,15 ve 2,94 nm 'ye eş değerdir. Saf kil örneğinin XRD analizinde ise bu değer 1,17 nm olarak okunmuştur. Buradan şu sonuçlar çıkarılmaktadır ;

- % 7 'lik katkı değerinde tabakalar arası mesafe polimerik malzemenin bu aralıkta yer alması nedeniyle giderek artmaktadır.
- % 15 'lik katkı değerindeki düşüş ise tabakalar arası mesafenin belirli bir artıştan sonra aralanmadan ziyade eksfoliyeye olduğu bir anlamda dağıldığı ve bu sebeple polimerik malzemenin büyük bir kısmının bu dağılmış kısımda yer aldığı geri kalan kısımda ise genel anlamda malzemenin polimer-bentonit karışımından çok bentonit gibi davrandığı görülmektedir.



Şekil 1.14 : X-ray difraksiyon eğrileri (1) Katkısız SAC, bentonit katkılı polimerler; (2) % 0.5, (3) % 3, (4) % 7, (5) % 15, (6) Saf bentonit

Araştırmacılar aynı zamanda bu malzemenin DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) analizlerini de yaparak, bentonit katkısının ısıl özelliklerdeki değişimlerini de değerlendirmişlerdir (Şekil 1.15).



Şekil 1.15 : Diferansiyel taramalı kalorimetre grafiği (1) Katkısız SAC, bentonit katkılı polimerler; (2) % 3, (3) % 7, (4) % 15

Şekilden de anlaşılacağı üzere bentonit eklentisi saf polimerin % 15'lik katkıda 22.9 °C olan camsı geçiş sıcaklığını 24.8 °C'ye yükseltmiştir. Tabakalı silikat eklentisinin ısıl özellikleri iyileştirdiği bilinen bir durumdur, ancak oluşan nanokompozit yapının morfolojisi yani % 13'lük eklentiden sonra tabakalı yapının tamamiyle eksfoliye olduğu düşünüldüğünde, moleküler değişimin sadece bentonit

yüzeyleriyle etkileşimde olan makromoleküllerle değil aynı zamanda bunların dışında da bir etkileşimin olduğu düşünülebilir.

1.3.10 Diğer termoplastik polimerlerle tabakalı silikat katkılı nanokompozitler hakkında yapılmış çalışmalar

Sarkar vd. (2007) yaptıkları çalışmada az miktarda kil ilavesinin polipropilen matrisli kompozit malzemelerin mekanik ve ısı dayanımlarına ne tür etkileri olduğunu araştırmıştır. Çalışmalarında polipropilen (PP) matris içerisine % 5, 7.5, 10 oranlarında tüvenan sodyum bentonit katkısı, solüsyon karıştırma yöntemiyle yapılmıştır. Kullanılacak bentonitin parça boyutunun genellikle 4-5 mikron boyutunda olduğu belirlenmiştir ardından XRD analizi yapılmış ve elde edilen piklerde genelde montmorillonit gözlenmekle beraber kaolen, illit ve kuvarsda görülmüştür. DTA ve TGA grafiklerinden elde edilen sonuçlara göre 150 °C 'de bentonit fiziksel suyunu kaybederken 540 °C'de bağlı suyun kaybettiği belirlenmiştir. Polipropilen-bentonit kompozit malzemelerinin mekanik dayanım özelliklerinde % 5 katkı miktarına kadar çekme dayanımında % 14'lük bir artış olurken bu orandan sonra herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir, çekme modülünde de aynı durum olurken , % 10'luk katkı miktarında net bir artış gözlenmiştir. Darbe dayanımıyla ilgili yapılan çalışmalarda da % 5'lik orandan sonra bir değişim gözlenmediği belirlenmiştir. Kompozit malzemenin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için yapılan XRD nalizlerinde bentonit katkısının polipropilenin kristal yapısında önemli bir değişikliğe sebep olmadığı gözlenmiştir. Çalışmada sonuç olarak % 5 bentonit katkı miktarına kadar gerek mekanik gerekse ısı özelliklerde iyileşmelerin gözlendiği ancak bu orandan sonra yapılacak olan bentonit ilavelerinde önemli bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir.

Ma vd. (2001) yaptıkları çalışmada polipropilen esaslı bentonit katkılı nanokompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Polimer- tabakalı silikat nanokompozitler genelde polar karakterli bir polimer esas alınarak yapılmaktadır. Nonpolar karakterli olan polimerlerle yapılan çalışmalar diğerlerine nazaran daha azdır. Bu çalışmada polimer matrisi olarak polipropilen, ve tabakalı silikat ilavesi olarak sodyum bentonit kullanılmıştır. Bentonit polimer matris içerisine katılmadan evvel organo hale getirilerek katılmıştır. Çalışmada özellikle bentonit ilavesinin oluşan nanokompozit malzemenin ısı özelliklerini nasıl

etkileyeceği üzerinde durulmuş ve yapılan TG analizleri neticesinde % 10'luk bir kil eklentisiyle birlikte malzemenin saf PP'ye göre 44 °C daha yüksek sıcaklıklara kadar dayanabildiği görülmüştür. Malzemenin yapısal özelliklerinin incelenmesinde WAXD kullanılmış olup tarama oranı 8°/ dk olup, 0.02° aralığında ölçüm yapılmıştır. Bu sonuçlara göre %8'in üzerinde bir kil eklentisinde kil tanelerinin belirli kısımlarda yığılma yaptığı sonucuna ulaşılmıştır.

Gaidukov vd. (2007) yaptıkları bir çalışmada polipropilen esaslı organo bentonit katkılı nanokompozit malzemeler üreterek bu malzemelerde organo bentonitin mekanik ve termal özelliklere etkisi incelenmiştir. Oluşturulan malzemenin morfolojik özellikleri ele alındığında organo bentonitin 2,9 nm olan tabakalar arası mesafesi polipropilen makromoleküllerinin tabakalar arasına girmesiyle 3,7 nm'ye çıktığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre çok az miktarda bentonit katkısında bile tabakalarda bir aralanma meydana geldiği, eksfoliasyonun ise daha yüksek katkı oranlarında gerçekleştiği belirlenmiştir. Mekanik özelliklerde en düşük katkı oranlarında iyileşmeler gözlenmiştir, termal dayanım sıcaklığı 30 °C artarken mikro sertliğin %15 oranında düştüğü gözlenmiştir.

Zhang vd. (2003) yaptıkları bir çalışmada stiren bütül akrilat kopolimer esaslı grafit oksit katkılı ve grafit oksit varlığında melamin poli(metafosfat) katkılı nanokompozitler üretilerek bunların morfolojik ve ısıl özellikleri incelenmiştir. Oluşturulan nanokompozit malzemenin morfolojik yapısı ele alındığında saf grafit oksitin $2\theta=11,3^{\circ}$ 'de , kompozit içerisinde ise $2\theta=1-10^{\circ}$ 'de pik verdiği belirlenmiştir. Isıl özellikler ele alındığında ise yapılan deneysel çalışmalar neticesinde grafit oksit katkısının ısıl iletkenlik katsayısını düşürdüğü ve dolayısıyla karbonlu tabakanın oluşumunu engellediği ve melamin poli(metafosfat)'la birlikte kullanıldıklarında alev geciktirici özelliğini iyileştirdikleri belirlenmiştir.

Moraes vd. (2006) yaptıkları bir çalışmada polistiren kobütül akrilat kopolimer esaslı kil katkılı nanokompozitler üretilerek, killerin modifikasyon şartlarının nanokompozit malzemenin mekanik ve ısıl özelliklerindeki etkilerini incelemiştir. Deneysel çalışmalarda 3 farklı sıcaklık ve karıştırma hızında hazırlanan organo killerin mekanik özelliklerindeki gelişmeler incelendiğinde oda sıcaklığında modifiye edilen bentonitte eksfoliasyon gözlenirken, diğer 60 °C'de yapılan modifikasyonlarda bu durum gözlenememiştir.

Zhang vd. (2000) yaptıkları bir çalışmada farklı polimer türlerinde yüksek inorganik içerikli oligomerik bir yüzey aktif madde ile organo hale getirilen bentonit katkıli nanokompozitler üretilmiş ve üretilen bu nanokompozitlerde yüzey aktif maddenin mekanik ve ısı özelliklerinde etkisinin yanı sıra morfolojisinde ve polimerizasyonda olan etkisi incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda oligomerden kaynaklanan plastiklik etkisi, inorganik kil içeriğini % 50'ye çıkartılarak bastırılmıştır. Bununla beraber killerin organik içeriğinin azaltılması plastikliği azaltmakta ve dolayısıyla daha iyi mekanik dayanım değerleri vermektedir. Bu durumda killerin polimer içerisinde dağılımına ters etki olmakla birlikte morfolojik özellikler yönünden kompozit malzeme olarak değerlendirilebileceği gözlenmiştir.

Pizzatto vd. (2008) yaptıkları bir çalışmada termoplastik poliüretan bazlı ve farklı kil içeriklerinde nanokompozitler üreterek kilin dağılım oranını ve bu oranın kompozit malzemelerin mekanik özelliklerindeki etkileri incelenmiştir. Kile sırasıyla %0-10 oranında katkı yaparak üretilen malzemelerin morfolojik özellikleri XRD analizleri ve SEM görüntüleriyle takip edilmiştir. Çalışmalar sonucunda mekanik özellikler çekme ve kopma dayanımlar esas alınarak değerlendirilmiş ve %3'lük katkı oranında katkısız poliüretana göre önemli ilerlemeler gözlenmiştir. Daha yüksek katkı oranlarında bentonitin kompozit matris içerisinde aglomeralar oluşturduğu ve dolayısıyla mekanik özelliklerin zayıfladığı belirlenmiştir.

Al-Malah vd. (2007) yaptıkları bir çalışmada doymamış polyester esaslı kompozit malzemelere yapılan kil dolgusunun malzemenin termal ve su tutma özelliklerine etkileri incelenmiştir. Çalışmalarında ayrıca bentonit dolgulu ve kalsiyum karbonat dolgulu kompozitlerin karşılaştırılmasını da yapılmıştır. Farklı bentonitlerle yapılan çalışmalarda termal dayanım sabitinin artan bentonit oranıyla doğru orantılı olarak arttığı ve karbonatlı kompozitlerin aksine asit gibi korozyon etkilerine karşı direncin azaldığı belirlenmiştir. Çalışmalarda sonuç olarak aynı dolgu ve polimer miktarında birbirine yakın termal sabitler bulunmasına karşın bentonit dolgulu kompozitlerin daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Awad vd. (2009) yaptıkları bir çalışmada PVC (Poli vinil klorür) esaslı bentonit ve hektorit katkıli nanokompozitler üretilerek, bunların mekanik ve ısı özelliklerine etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda sonuç olarak mekanik özelliklerde önemli bir sonuç elde edilmez iken, termal dayanımında hektoritte çok az bir iyileşme,

bentonitte ise önemli bir gelişme olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda alev geciktirme özelliğinin bentonit katkıli nanokompozitlerde iyileştiği gözlemlenmiştir.

Burmistr vd. (2005) yaptıkları bir çalışmada doğrusal bağ yapısı gösteren poliamid, polistiren ve polipropilen esaslı polimerlerle kuvaterner amin tuzlarıyla modifiye edilmiş tabakalı silikat katkıli nanokompozitler üretilerek, bunların yapısal, termal ve mekanik özelliklerin polimerin polar- nonpolar özelliklerinin etkisi incelenmiştir. Polar karakterli olan polimerlerle elde edilen nanokompozitlerde XRD analizlerine göre eksfoliasyonun daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir. Optimum katkı miktarı %2 olarak belirlenmiş daha yüksek katkı oranlarında gerek mekanik gerekse ısı dayanım değerlerinde düşüşler olduğu görülmüştür. Kuvaterner amin tuzlarının etkileri incelendiğinde ise aynı katkı oranlarında daha yüksek değerler elde edilmiştir. Bu durum kuvaterner amin tuzlarıyla yüzey özelliği değiştirilen bentonitlerin hidrofob karakterde olan polimerlerle uyumluluğunun artırılmasının tabakalar arası mesafenin açılmasına ve dolayısıyla eksfoliasyon derecesinin saf bentonitten daha yüksek olması ile açıklanmaktadır.

Sharma vd. (2008) yaptıkları bir çalışmada polipropilen esaslı bentonit katkıli nanokompozitler üretmiştir. Bentonit yüzeylerinin modifiye edilmesinin ve düşük polariteye sahip polipropilen yüzeyleriyle uyum sağlanması için katılan (PP-g-MA) ile elde edilen nanokompozitlerin fiziko-mekanik, termal ve morfolojik özelliklerindeki değişimler araştırılmıştır. Çalışmada molar katkı oranı ve karıştırma süresi farklı olan iki tür modifiye bentonit kullanılarak, modifiye yöntemlerinin de aynı zamanda karşılaştırılması yapılmıştır. %3, 5, 7 katkı oranlarında ve katkısız PP olarak nanokompozit malzemeler elde edilmiştir. Çalışmalarda fiziksel özelliklerden yoğunluk ele alındığında %3'lük katkı oranında malzemenin yoğunluğu 0,910'dan 0,918 g/cm³'e yükselmiştir. Bu durum PP-g-MA varlığında daha da yükselerek 0,923 olmuştur. Morfolojik özellikleri incelendiğinde ise daha düşük molar katkı oranındaki aminle yapılan modifikasyonda tabakalar arası mesafenin daha fazla olduğu görülmüştür, bu durum bu yöntemle hazırlanan O-MMT'lerde karıştırma süresi ve modifiye etmekte kullanılan malzemenin yüzey alanına bağlı olarak değişimine atfedilmiştir.

1.3.11 Çalışmanın gerekçesi ve amacı

Bu çalışma kapsamında literatür çalışmaları da dikkate alınarak , Stiren Bütil Akrlat esaslı polimere çeşitli şişme özellikleri gösteren bentonitler katılarak elde edilen kompozitlerin termal ve mekanik özellikleri incelenmiş ve buna göre dış cephe boyalarında kalsite alternatif malzeme kullanımı hedeflenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda matris olarak bir kopolimer ve katkı maddesi olarak da farklı türde bentonit numuneleri kullanılmıştır.

2.1 Malzeme

2.1.1 Bentonit örnekleri

Çalışmalarda kullanılan ham kalsiyum bentonit numunesi Silivri bölgesinden diğer sodyum ve arabentonit numuneleri ise sırasıyla Reşadiye Samaş ve Çankırı Bentonit Sanayi’den temin edilmiştir.

Bu numunelere ait kimyasal analiz değerleri Çizelge 2.1’de verildiği gibidir.

Çizelge 2.1 : Farklı bentonit türlerine ait kimyasal analiz değerleri

Kimyasal İçeriği	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na₂O (%)	K₂O (%)	MnO (%)	Cr₂O₃ (%)
Sodyum Bentonit	57.09	16.73	3.24	2.03	3.18	2.51	0.97	0.08	0.008
Ara Bentonit	54.74	15.53	5.06	3.11	2.51	1.7	1.51	0.04	0.019
Kalsiyum Bentonit	51.76	14.77	5.48	3.32	3.56	0.47	0.94	0.11	0.019

2.1.2 Kimyasal malzemeler

Matris olarak kullanılan polimer “Organik Kimya” firması tarafından üretilen ORGANO PST 5010 kodlu Stiren bütül akrilat kopolimeridir. Genel kimyasal

formülü $(C_{10}H_{10}.C_8H_8.C_7H_{12}O_2)_n$ şeklindedir. Çizelge 2.2’de bu polimere ait özellikler görülmektedir.

Çizelge 2.2 : Polimer Özellikleri

Katı İçeriği (%)	50
Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	22
Viskozite (cP)	2000

DeneySEL çalışmalarında kullanılan diğER kimyasal malzemeler ve özellikleri aşağıda verilmiştir;

- Amonyum Poliakrilat, kf: $(C_3H_7O_2N)_n(H_2O)$, üf: Hür Kimya,
- Köpük Kesici; Köpük oluşumunu engellemek için Penta Kimya’dan temin edilen Antifoam 1690 köpük kesici olarak kullanılmıştır
- Disülfın Mavisı, kf: $C_{54}H_{62}CaN_4O_{14}S_4$,üf: Fluka, ma:1159,45 gr/mol
- Sülfirik Asit, kf: H_2SO_4 , üf: Merck,ma:98,08 gr/mol

2.2 Yöntem

2.2.1 Bentonit karakterizasyonunda uygulanan inceleme yöntemleri

Deneylerde kullanılan ham kalsiyum, ara ve sodyum bentonit numuneleri sırasıyla İstanbul Silivri Bölgesi, Çankırı Bentonit Sanayii ve Tokat Reşadiye bölgesi bentonit yataklarından numune alma yöntemlerine uygun olarak alınmış ve numune azaltma yöntemlerine uygun olarak azaltıldıktan sonra bir kısımları ayrılarak 100 mikron altına öğütülmüş ve deneySEL çalışmalarda kullanılmıştır. DeneySEL çalışmalarda ayrıca kalsiyum bentonitin saflaştırılmasıyla elde edilecek olan ürünün nanokompozit filmlerde etkisini incelemek amacıyla kalsiyum bentonit hidrosiklonla zenginleştirilerek kullanılmıştır. Bentonit karakterizasyonu inceleme yöntemleri ve kalsiyum bentonitin hidrosiklonla zenginleştirilmesinin optimizasyonu ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

2.2.1.1 Katyon Değiştirme Kapasitelerinin (K.D.K) belirlenmesi

Metilen mavisi testi 10^{-2} M stok metilen mavisi çözeltilisi ile yapılmıştır. Metilen mavisi testi için 1,571 g bentonit numunesi 25 cc distile su içerisine konarak (PKO: %6) yaklaşık 10-20 dakika boyunca bentonit numunesi tamamen açılıncaya kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu sırada erlenmayer içerisine 15 cc %3'lük (ağırlıkça) konsantrasyona sahip H_2O_2 , 0.5 cc 5 N H_2SO_4 ve 10 cc saf su konulmuştur. Kil tamamen dağıldıktan sonra süspansiyondan enjektör vasıtasıyla 3 cc numune alınmış ve erlenmayer içerisine ilave edilmiştir. Bu karışım ıştıclı manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak kaynatılmıştır. Karışım kaynamaya başladıktan sonra yaklaşık 10 dakika kaynatılmış ve sonrasında karışım bir su banyosuna konularak oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına geldiğinde karışıma toplam hacim 50 cc olana kadar saf su ilave edilmiş ve metilen mavisi testine başlanmıştır.

Teste hazır hale getirilen karışım,manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken metilen mavisi ile titre edilmiştir. Titrasyon işlemi dijital bir büret vasıtasıyla yapılmıştır. Titrasyon işlemi sırasında süspansiyona ilave edile her 1 cc metilen mavisi için 1 dakika beklenmiştir. 1 dakika sonrasında erlenmayer içerisinden bağet (cam çubuk) yardımıyla numune alınarak filtre kağıdı üzerine bırakılmış ve damlanın rengi gözlenmiştir. Bu damla genellikle mavi bir halka ve içerisinde kümlenmiş tane görüntüsü vermektedir. Metilen mavisi ilavesi filtre kağıdı üzerine bırakılan damlanın etrafında yeşil bir hale görölünceye kadar devam ettirilmiştir. Yeşil halenin görüldüğü noktada test sonlanmıştır. Yeşil haleye ulaşıncaya kadar ilave edilen metilen mavisi miktarı 0,184 katsayısına bölünerek, meq/100 g cinsinden katyon değiştirme kapasitesi bulunmuştur.

KDK değeri 100 gr kuru numune için harcanan metilen mavisine miliequavelant (mili eşdeğer) (meq) eşit olup, 1 ml metilen maviside 0,001 meq'e eşittir. Buna göre yapılan deneyde kullanılan bentonit miktarını (0,184) ile çarparak hesaplamak gerekmektedir.

3 ml'lik numunenin alındığı karışımda 25 ml su ve 1,571 gr bentonit bulunmaktadır. Bentonitin hacmi , yaklaşık yoğunluğu olan $2,6 \text{ g/cm}^3$ 'e bölünerek 0,604 ml olarak

bulunur ve sonuç olarak toplam hacim 25,604 ml olur. 25,604 ml'de 1,571 gr bentonit olduğu bilindiğine göre 3 ml'de $(3 \times 1,571) / 25,654 = 0,184$ gr bentonite karşılık gelen miktar olduğundan elde edilen metilen mavisi tüketim miktarı bu değere bölünerek katyon değişim kapasitesi eğeri meq/100 gr cinsinden hesaplanılmış olmaktadır.

2.2.1.2 Şişme İndeksi Değerlerinin Belirlenmesi

Bir kilin bentonit olarak nitelendirilmesinde o kilin su içindeki şişme davranışının derecesi olan şişme indeksi son derece önemlidir. Bentonitlerde şişme indeks değeri aynı zamanda bentonitin yapısında hangi değişebilir katyonun çoğunlukta olduğu konusunda yani bir anlamda bentonitin türü hakkındada fikir verir. Eğer su içinde kendi kuru ağırlığının 4-5 misli bir değerde ise Ca bentonit olduğu 13-14 misli bir değer veriyorsa Na bentonit olduğu anlaşılabilir. Bentonitin şişme değeri öte yandan bentonitin atomik kafesini oluşturan tabakalar arasındaki mesafeylede ilintilidir çünkü bentonitin şişmesi beraberinde su moleküllerinin tabakalar arasına yerleşerek mesafenin artmasına sebep olduğunu gösterir. Na bentonitlerin daha çok şişmesi ise Na'un su molekülleriyle Ca'a göre daha kolay bağ yapabilmesindedir. Bu yüzden değişebilir katyon olarak Na'u bulduran bentonitlerde tabakalar arası mesafe daha yüksektir. Kilin şişme indeksinin belirlenmesinde 100 cc saf su DIN A sınıfında 100 ml'lik bir mezüre konulduktan sonra 1 gr bentonit örneği bu 100 cc saf suyun üzerine spatülle yavaş bir şekilde eklenmektedir. Ekleme işleminin bittikten 24 saat sonra şişme indeksi değeri okunmalıdır. Buna nedense besleme sırasında suda askıda kalan taneciklerin çökmesidir. Mezür üzerinden okunan değer ise o bentonitin şişme indeksi olmaktadır.

2.2.1.3 Kalsiyum Bentonitlerin hidrosiklonla zenginleştirilmesi

Kompozit üretiminde kullanılan farklı bentonit türlerinden kalsiyum bentonitinin safsızlıklarından arındırılmasında merkezkaç kuvveti uygulayarak malzemenin boyuta göre safsızlıklarından ayrılmasını sağlayan hidrosiklon ile zenginleştirme yöntemi seçilmiştir.

Seçilen zenginleştirme yönteminde malzemenin su içerisinde şişmesi de dikkate alınarak %6 katı oranında çalışılması uygun görülmüştür. Hidrosiklon zenginleştirme yöntemi düz ve ters devre olarak uygulanabildiğinden çalışmalarda kullanılacak olan devrenin seçimi de yapılmıştır. Bu doğrultuda çalışmalarda

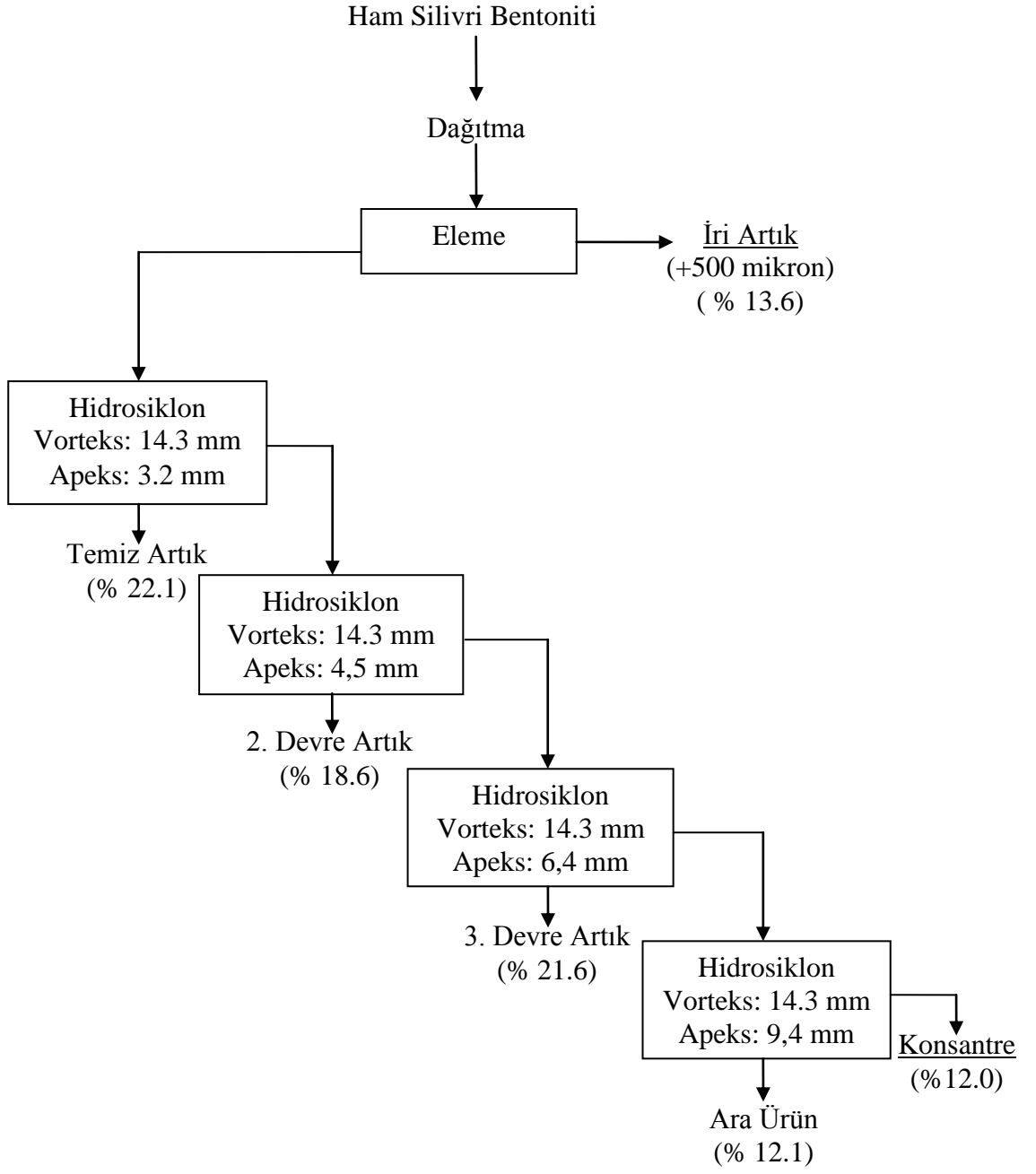
kullanılacak olan temiz ürünün olabildiğince safsızlıklarından arındırılmış olarak elde edilebilmesi için her bir aşamada safsızlıklarından uzaklaştırılabilmesi amacıyla düz devre hidrosiklon zenginleştirme seçilmiştir. Hidrosiklon zenginleştirmesinin optimizasyonunda malzemenin besleme basıncı , hidrosiklon üst ve alt çıkış çapları belirlenmiştir. Buna göre yüksek-orta ve düşük olmak üzere üç farklı besleme basıncında alt ve üst çıkış çapının her biri için tam devre zenginleştirme prosesi uygulanmıştır.

Hidrosiklon prosesinde ham Silivri numunesi pülpte katı oranı %13 'e ayarlandıktan sonra kolay dağılabilmesi için birkaç gün suda bekletilmiştir. Bunun sonrasında bir süre scrubber ile karıştırılarak dağıtılmış ve 500 µm 'den elenmiştir. -500 mikron malzeme alınıp hidrosiklona beslenmiş ve +500 µm malzeme uzaklaştırılmıştır. Malzeme için optimum ayırma koşullarının belirlenebilmesi amacıyla, hidrosiklon (50 mm çapında, Mozley tip) ile zenginleştirme devresinde yaklaşık 4 adet seri hidrosiklondan geçirilmiş ve bir önceki siklon devresinden gelen üst akım (bentonitin alındığı kısım) bir sonraki siklon devresine beslenerek üst akımlardan alınan ince boyutlu bentonit numunesi sürekli olarak temizlenmeye çalışılmıştır. Seri olarak yapılan hidrosiklon devrelerinde siklon alt akım çıkışları küçükten büyüğe doğru (3,2 mm-9,4 mm) besleme basınçları ise minimum (0,45 bar) maksimum (0,5 bar) olarak değiştirilmiştir.



Şekil 2.1 : İ.T.Ü. Pilot Tesislerinde yer alan Mozley marka Hidrosiklon ünitesi Silivri bentonitin zenginleştirilmesinde belirlenmiş olan optimum koşullarda hidrosiklon ile zenginleştirme işlemi üst çıkış çapı 9,4 mm seçilerek dört devrede yapılmıştır.

İlk devrede hidrosiklon alt çıkış çapı 3,2 mm olarak seçilmiş bu çıkış çapında besleme basıncı maksimum 0,5 bar olarak ayarlandıktan sonra temiz atık uzaklaştırılmış ve kaba bir konsantre alınmıştır. İkinci devrede ; alt çıkış çapı 4,5 mm'ye ve besleme basıncı aynı tutularak 0,5 bar olarak ayarlanmış ve ilk devreden alınan kaba konsantre tekrar hidrosiklon devresine beslenmiştir. İkinci devreden alınan alt akım atık olarak uzaklaştırılmış ve üst akım konsantre olarak alınmıştır. Üçüncü devrede ; alt çıkış çapı 6,4 mm'ye besleme basıncı 0,45 bar olarak ayarlanmış ve ikinci devreden alınan konsantre tekrar hidrosiklon devresine beslenmiştir. Üçüncü devreden alınan alt akım atık olarak uzaklaştırılmış ve üst akım konsantre olarak alınmıştır. Dördüncü devrede alt çıkış çapı 9,4 mm'ye besleme basıncı 0,45 bar olarak ayarlanmış ve üçüncü devreden alınan konsantre tekrar hidrosiklon devresine beslenmiştir. Dördüncü devreden alınan alt akım ara ürün, üst akım ise temiz konsantre olarak alınmıştır. Zenginleştirme işleminde uygulanan akım şeması Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

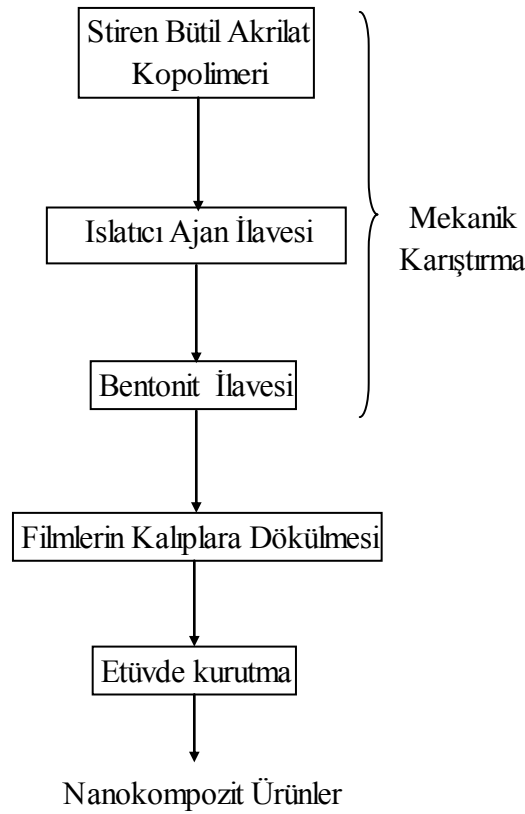


Şekil 2.2 : Hidrosiklonla zenginleştirme devresi akım şeması

2.2.2 Nanokompozit Malzeme Üretimi ve karakterizasyonu

2.2.2.1 Nanokompozit Malzeme Üretimi

Deneyel çalışmalarda literatür verileri göz önüne alınarak ham ve hidrosiklon ile zenginleştirilmiş kalsiyum bentonit ile yapılan çalışmalarda ağırlıkça % 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 ve 15 bentonit içeriğinde nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır. Diğer sodyum ve ara bentonit ile yapılan çalışmalarda ise sodyum için % 0,5 ve 1 , ara bentonit için ise % 1, 3, 5, 7, 9, 11 bentonit içeriğinde nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır. Ayrıca katkısız yani saf stiren bütül akrilat kopolimeri kullanılarak kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Nanokompozit üretim akım şeması Şekil 2.3'de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.3 : Nanokompozit Üretimi Akım Şeması

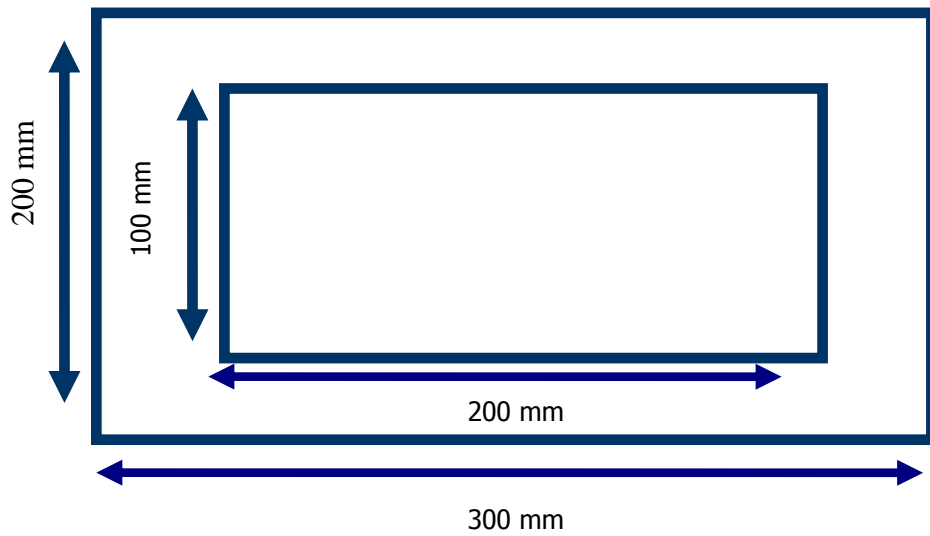
% 50 katı oranına sahip olan hidrofob karakterli stiren akrilat kopolimerinin bentonitlerle uyumlu hale getirilmesinde sulu amonyum poliakrilat kimyasal bileşimli ıslatıcı ajan kullanılmıştır. Bunun için bir mekanik karıştırıcı kullanılarak

(Şekil 2.4) stiren bütül akrilat kopolimerine 800 rpm'de 5 dak. boyunca mekanik karıştırma yöntemiyle ıslatıcı ajan ilavesi yapılmıştır.



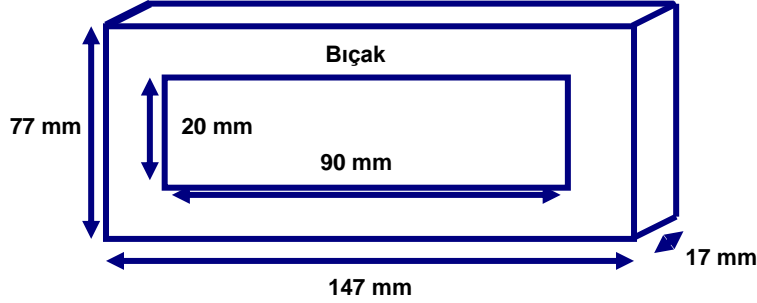
Şekil 2.4 : Y.T.Ü. Anorganik Kimya Laboratuvarında bulunan IKA RW20 Model Mekanik Karıştırıcı

Nanokompozit filmlerin yapısında kabarcıkların oluşmaması gerekmektedir bu amaçla mekanik karıştırma esnasında oluşması muhtemel kabarcıkların önlenmesi için ıslatıcı ajanla birlikte köpük kesici ilaveside yapılmıştır. Yüzey özellikleri uyumlu hale getirilen stiren bütül akrilat polimer matrisine bentonit ilavesi 1000 rpm'de 25 dakika boyunca azar azar eklenmek suretiyle yapılmıştır. Bentonit ilavesi bittikten sonra elde edilen polimer-bentonit karışımı 1 dakika boyunca 1200 rpm'de karıştırılarak homojenize edilmiştir. Mekanik karıştırma yoluyla elde edilen nanokompozit filmler teflon film kalıplarına (Şekil 2.5) dökülerek 24 saat süreyle sıcaklığı 40 dereceye ayarlanmış etüvlerde bekletilmiştir.



Şekil 2.5 : Film kalıbı şablon çizim

Bu sürenin sonunda kalıplar etüvden çıkarılarak kesilerek ASTM D638-03 standardına uygun boyutlarda hazırlanmış kesme aparatıyla (Şekil 2.6) kesilerek nanokompozit filmler elde edilmektedir.



Şekil 2.6 : Kesme Aparatı

2.2.3 Nanokompozit Malzemelerin karakterizasyonu

Nanokompozit ürünlerde bentonitin polimer matris içerisinde dağılım davranışı hakkında bir fikir edinebilmek için XRD analizleri yapılmıştır. Ayrıca üretilen filmin çekme dayanım değerleri incelenerek malzemenin mekanik özellikleri yorumlanmıştır. Filmlerin ısıl özelliklerinin belirlenmesinde ise Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizlerinden yararlanılmıştır.

2.2.3.1 XRD Analizleri

Çalışmalarda kullanılan bentonitlerin ve elde edilen filmlerin XRD (X-Ray Difraksiyon) analizleri Hummer marka X-Ray difraktometre aleti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çekimlerde 2° - 80° aralığında Cu tüp anod kullanılmış, jeneratör gerilimi 40W, jeneratör akımı 30 A ve tarama hızı 0,05 alınmıştır.

2.2.3.2 DSC Analizleri

DeneySEL çalışmalarda elde edilen filmlerin camsı geçiş sıcaklığında meydana gelen değişiklikler DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) analizleri Huber marka DSC aleti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çekimlerde literatürde -30°C ile 60°C arasında ölçüm alınmıştır.

2.2.3.3 Nanokompozitlerin Mekanik karakterizasyonu

Nanokompozit filmlerin mekanik dayanım testleri, her bir filmin çekme akma dayanımı ve elastisite modülü tespit edilecek şekilde Yıldız Teknik Üniversitesi (Y.T.Ü) Kimya Bölümü Anorganik kimya laboratuvarlarında bulunan Davotrans marka Fu model çekme dayanımı test cihazında (Şekil 2.7) test hızı ve elastisite modülü 0,2 mm/dk seçilerek oda koşullarında yapılmıştır.



Şekil 2.7 : Y.T.Ü Anorganik kimya laboratuvarında bulunan Davotrans Marka FU model çekme dayanımı test cihazı

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Bentonitlerin karakterizasyonu

3.1.1 Şişme indislerinin belirlenmesi

Bentonitin şişebilme yeteneği bentonitin tipine göre farklılık göstermektedir. Bu durum bentonitlerin değişebilir katyon cinslerine bağlı olarakta değişmektedir. Genel olarak bentonitin değişebilir katyonları Na'dan Ca'a doğru gittikçe şişme değerleri azalmaktadır. Aynı zamanda Ca bentonitlerde tabakalar arası mesafe ortalama 9.6 \AA^0 iken bu değer Na bentonitlerde 13 \AA^0 'a kadar çıkmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan bentonitler için elde edilen şişme değerleri sodyum, ara bentonit ve kalsiyum için sırasıyla 24, 14 ve 10 ml olmaktadır (Çizelge 3.1).

3.1.2 Katyon Değişirme Kapasitelerinin (KDK) belirlenmesi

Katyon değişirme kapasitelerinin belirlenmesinde Metilen Mavisi test prosedürü uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre sodyum, kalsiyum ve arabentonite ait katyon değişirme kapasiteleri Çizelge 3.1'de görülmektedir.

Çizelge 3.1 : Farklı bentonit tiplerinin katyon değişirme kapasiteleri

Bentonit Türü	Katyon Değişirme Kapasitesi (meq/100gr)	Şişme İndeksi (ml)
Silivri Kalsiyum	76,08	10
Çankırı Ara Bentonit	70,65	14
Sodyum Bentonit	70,65	24

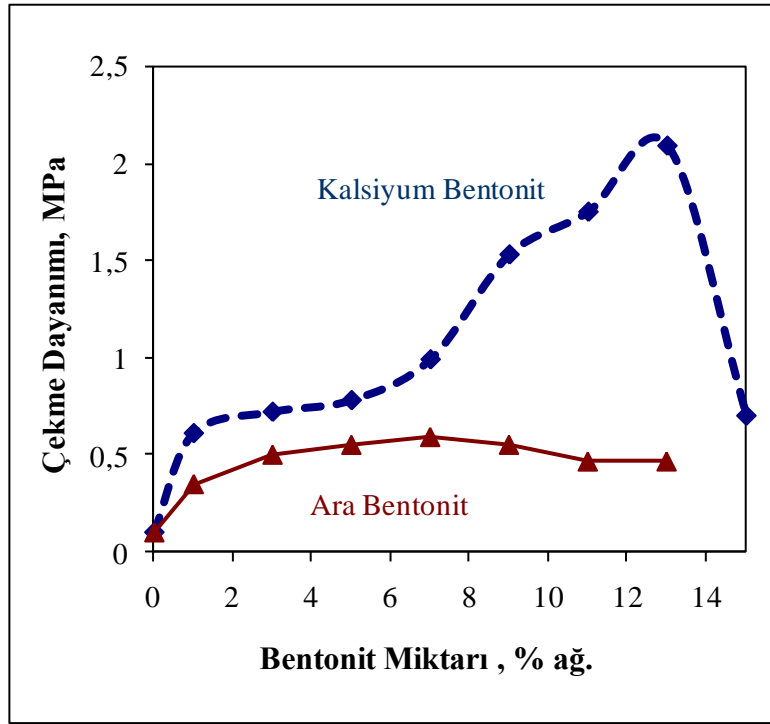
3.2 Nanokompozitlerin İncelenmesi

Nanokompozitlerin mekanik, morfolojik ve ısıl özellikleri endüstriyel uygulamalara ışık tutmaktadır. Mekanik özellikleri; çekme dayanımı, kopma dayanımı ve her iki dayanım değerlerinde ölçülen maksimum uzama değerleriyle birlikte elastisite

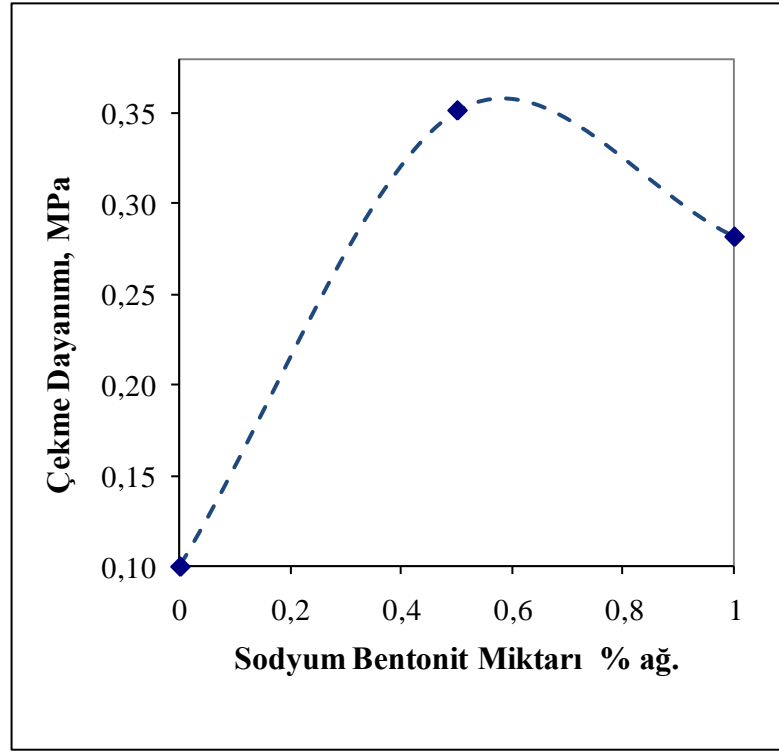
açısından da değerlendirilmiştir. Morfolojik özellikleri X-Ray Difraksiyon (XRD) yöntemiyle irdelenmiştir. Isıl özelliklerin belirlenmesinde filmlerin ısıl karakterizasyonu DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) yöntemi ile yapılmıştır.

3.2.1 Nanokompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri

Farklı bentonitler ile oluşturulan nanokompozit filmlerde gerekli katkı miktarı bentonit tipine göre değişim göstermiş, bu katkı miktarıyla birlikte elde edilen çekme dayanım değerlerinde de farklılıklar gözlenmiştir. Öncelikle kalsiyum bentonit katkısının nanokompozit filmlerin mekanik dayanımlarına etkileri saptanmış ve sonraki çalışmalarda farklı tip bentonitlerin aynı katkı oranlarında, mekanik özelliklerinde (çekme, kopma dayanımları, uzama ve elastisite değerleri) meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Deney sonuçları Şekil 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 ve 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.1 : Kalsiyum ve ara bentonit katkılarıyla oluşturulan filmlerin artan katkı oranlarında çekme dayanım değerlerine göre karşılaştırılması

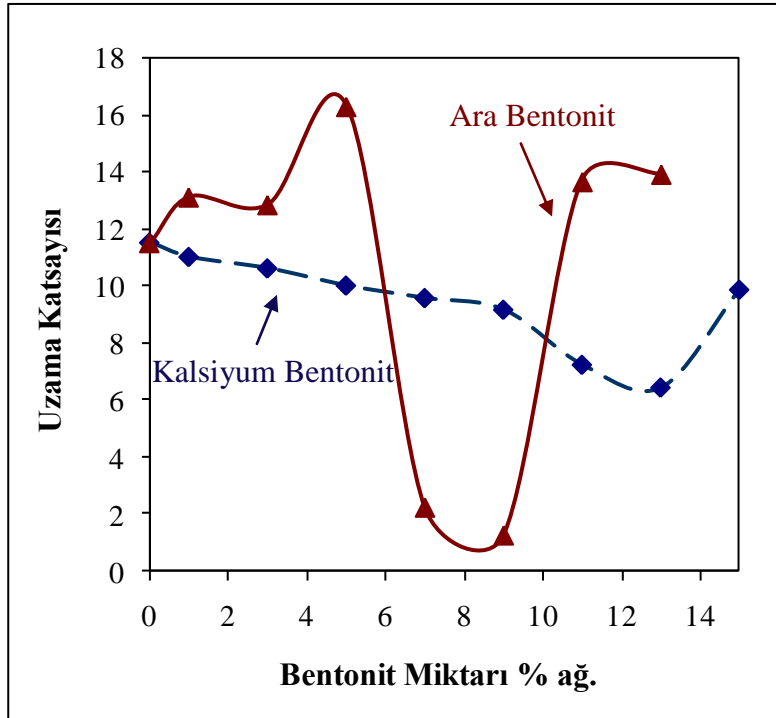


Şekil 3.2 : Sodyum bentonit katkısıyla oluşturulan filmlerin artan katkı oranlarında çekme dayanım değerleri

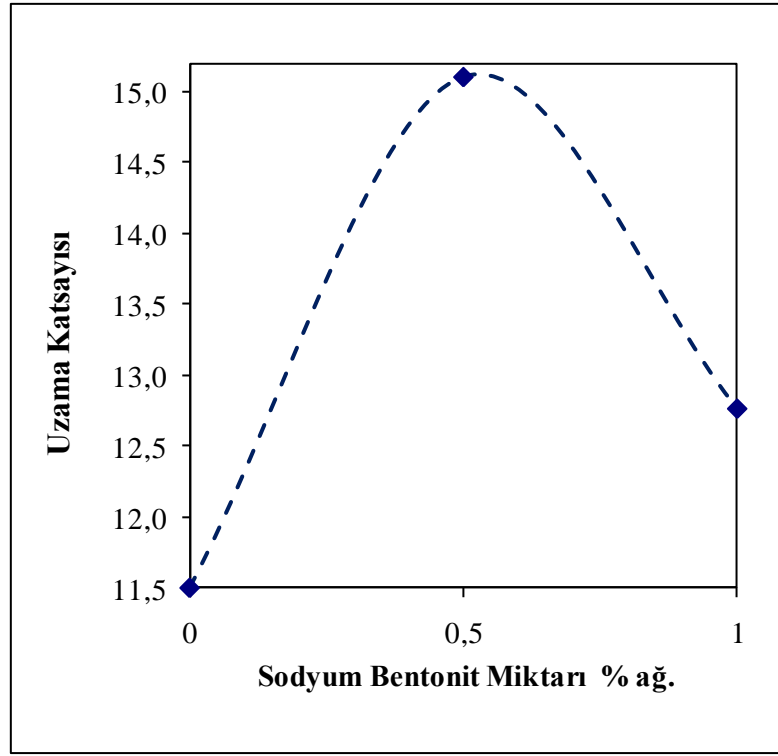
Şekil 3.1 ve 3.2’de farklı bentonit tipleri ile oluşturulan nanokompozit filmlerde, katkı miktarına göre çekme dayanımlarında meydana gelen değişiklikler gösterilmiştir. Grafiklerden de görülebileceği üzere çekme dayanım değerleri açısından kalsiyum bentonit ilavesinde % 13 katkı oranına kadar iyileşme görülürken, ara bentonit ve sodyum bentonit ilavelerinde sırasıyla %7 ve % 0.5 katkı oranlarından sonra düşüşler görülmüştür. Literatürde yer alan benzer çalışmalarda örneğin Gu vd. (2009) yaptıkları bir çalışmada stiren bütadien ve doğal lateks karışımına kuaterner amin tuzlarıyla modifiye edilmiş bentonit ilavesinin kompozit malzemenin mekanik ve ısı özelliklerine etkilerini incelemiştir. Deneysel çalışmalarda çekme dayanımı açısından ağırlıkça % 12 bentonit eklentisinde katkısız polimere göre % 200 oranında bir iyileşme gözlenmiştir. Burmistr vd. (2005) yaptıkları bir çalışmada Poliamid (PA), Polietilen (PE) ve PP esaslı polimer matrislerine ham ve organo bentonit ilaveleri sonucunda elde edilen filmlerin mekanik ve ısı özelliklerine olan etkilerini incelemiştir. Deneysel çalışmalarında PA matrisli nanokompozit filmlerde ham bentonit için ağırlıkça %1 katkı oranında en yüksek çekme dayanım değerinde % 129 oranında bir iyileşme elde edilirken , bu

durum organo bentonit için ağırlıkça % 2 katkı oranında % 152 iyileşme sağlanmıştır. Bu durum organo bentonitin polimer matrisinde ham bentonite göre daha iyi dağılım göstermesine ve polimer ile organo bentonitin polaritelerinin uyumluluğuna atfedilmiştir. Öte yandan aynı polimer matrisinde kalsitle yapılan çalışmalarda katkısız polimerle oluşturulan kompozit filmlerde 0.10 MPa çekme dayanım değeri elde edilirken, ağırlıkça %1 katkı oranında bu değer 0.40 Mpa'a yükselmiştir. Bu durum kalsitin yapısal özelliğinden ve bentonite nazaran daha ince boyutta (-40 mikron) eklenmesiyle açıklanabilir. Polimer matrisine kalsit eklentisinin incelendiği literatür çalışmalarında örneğin Basilia vd. (2007) yaptıkları bir çalışmada Polivinilklorür (PVC), PP ve PE esaslı polimer matrislerine ilave edilen kalsit dolgusunun oluşturduğu kompozit filmlerin mekanik ve ısıl özellikleri incelenmiştir. Polimer matrisine ağırlıkça % 15 katkı oranında kalsit katıldığında katkısız polimerlerle oluşturulan filmlere göre çekme dayanımı açısından % 114 oranında bir iyileşme elde edilmiştir.

Çekme dayanımları bakımından benzer oranlarda iyileşmenin sadece %1 oranında ham bentonit katılarak elde edildiği dikkate alındığında bentonitin kalsite göre üstünlüğü anlaşılmaktadır.



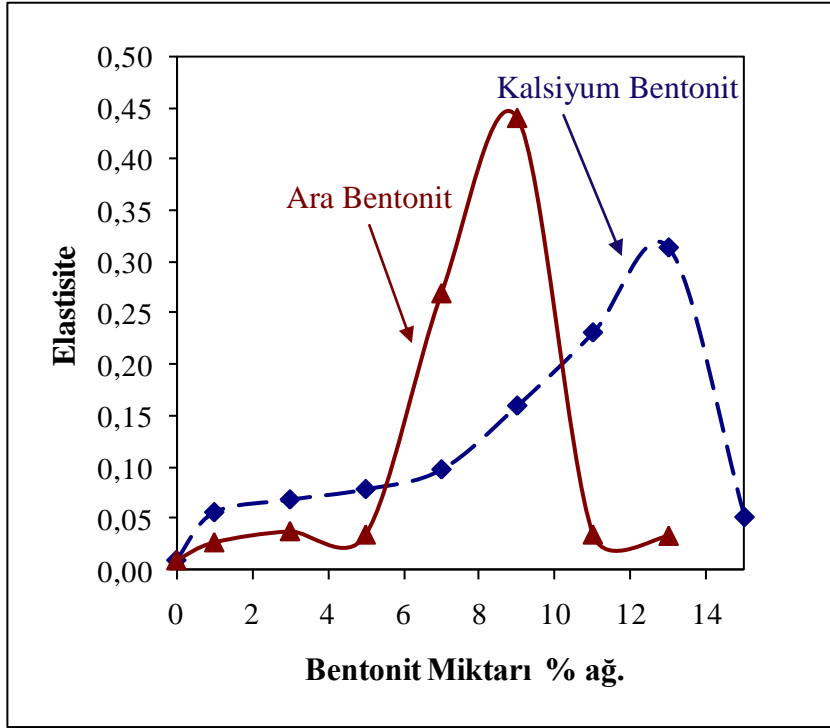
Şekil 3.3 : Kalsiyum ve ara bentonit eklentileriyle oluşturulan filmlerde katkı miktarına göre uzama katsayıları



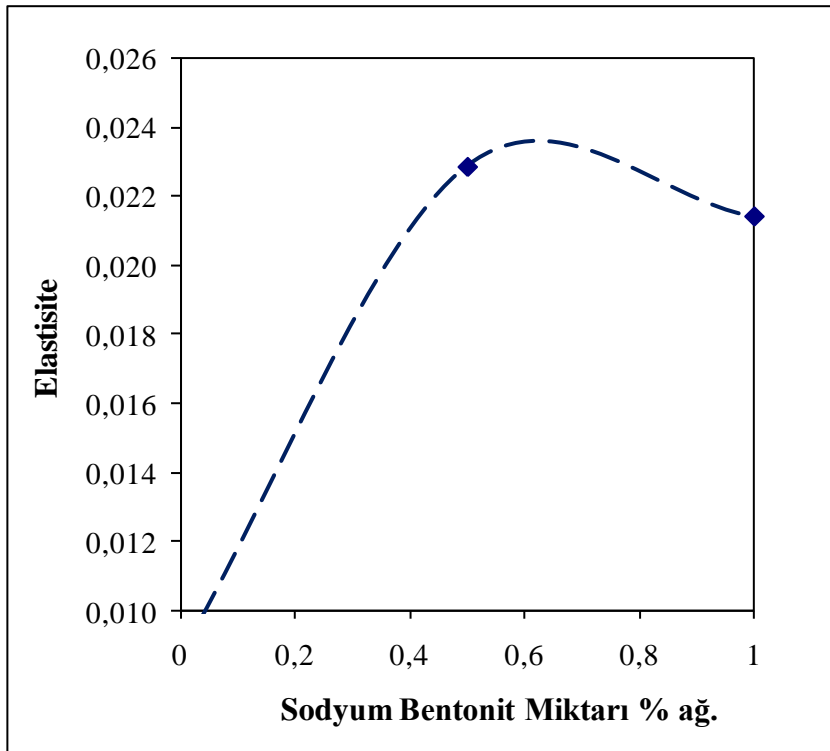
Şekil 3.4 : Sodyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmlerde katkı miktarına göre uzama katsayıları

Şekil 3.3 ve 3.4'te farklı bentonit türlerinin eklentisiyle oluşturulan filmlerin katkı miktarına göre uzama katsayıları değişimi gösterilmektedir. Elde edilen filmlerin çekme dayanımlarının değerlendirilmesinde göz önünde bulundurulacak tokluk derecesi, uzama katsayısı açısından negatif bir etki oluşturmaktadır. Bu durum polimer matrisine yapılan dolgunun belirli bir katkı oranına kadar iyi bir dağılım gösterdiğini ancak bu orandan sonra yapılan dolgunun matris içerisinde aglomereler oluşturduğunu ve bundan dolayı elde edilen filmlerde zayıf zonların meydana gelmesiyle açıklanabilir. Grafiklerden de görülebileceği üzere kalsiyum bentonit katkılı nanokompozit filmlerde uzama katsayısı % 13 katkı miktarına kadar azalırken, bu miktar ara bentonit için % 9 ve sodyum bentonit için % 1 olmaktadır. Bu durum bentonit türleri arasındaki şişme indeksi oranlarıyla da ters orantılı olmaktadır (Şekil 3.7). Bir diğer anlamda şişme indeksinin yüksek olması bentonitin daha kolay bağ yapabilmesini ve dolayısıyla daha az katkı oranında maksimum değere ulaşmasını sağlamaktadır. Literatürde yer alan benzer çalışmalarda da örneğin Maksimov vd. (2006) yaptıkları bir çalışmada stiren akrilat kopolimer esaslı polimer matrisine ara bentonit katkısının, katkı miktarına bağlı olarak elde edilen nanokompozit filmlerin mekanik ve ısıl dayanım değerlerine etkisini incelemiştir.

uzama katsayısı açısından bir değerlendirme yapıldığında, % 13 katkı oranına kadar azalma olmasını elde edilen filmlerin tokluk derecesiyle açıklanmıştır.

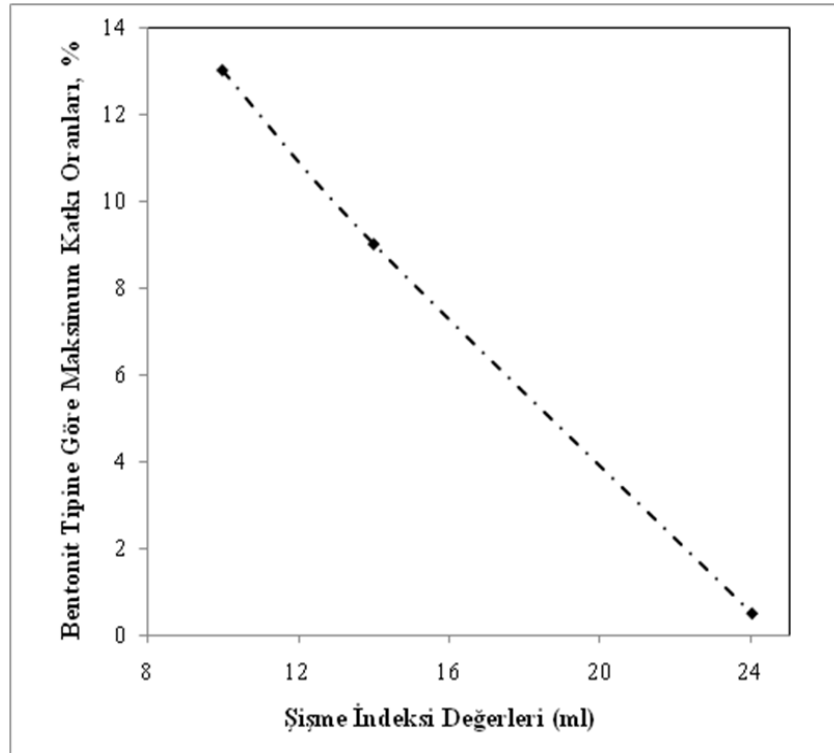


Şekil 3.5 : Kalsiyum ve ara bentonit eklentileriyle oluşturulan filmler için elastisite katsayısı ve katkı miktarı ilişkisi



Şekil 3.6 : Sodyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmler için elastisite katsayısı ve katkı miktarı ilişkisi

Bentonit katkı miktarlarına göre elastisite katsayılarında meydana gelen değişiklikler Şekil 3.5 ve 3.6'da gösterilmiştir. Grafiklerden de anlaşılacağı üzere, artan katkı miktarlarında malzemenin elastisite katsayısında da artış olmuştur, bu durum elastisite katsayısının çekme dayanım değerleriyle doğru orantılı olduğunu göstermiş ve sırasıyla kalsiyum bentonit için % 13 , ara bentonit için % 7 ve sodyum bentonit için % 0.5 katkı oranlarında maksimum değerlere ulaşılmıştır. Oluşturulan filmlerin elastisite açısından bir karşılaştırılması yapıldığında ise aynı katkı oranında kalsiyum bentonitin en yüksek elastisiteye sahip olduğu görülmüştür. Ara bentonit eklentisiyle üretilen filmlerde ise kalsiyum bentonite göre daha düşük bir elastisite değeri elde edilmiştir. Sodyum bentonit eklentisiyle üretilen filmlerde çekme dayanımı açısından en yüksek değere ulaşılmasına karşın, elastisite özelliğinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu durum sodyum bentonitlerle oluşturulacak olan filmlerin daha elastik ve dolayısıyla teorik olarak diğerlerine göre daha çok adhezif karakterde olabileceğini göstermektedir. Mekanik dayanım değerlerinde farklı türde bentonit eklentileriyle elde edilen filmlerde aynı polimer matris yapısında her bentonit türü için farklı maksimum katkı oranları elde edilmiştir. Bu durum Şekil 3.7'de görülen grafikten de görülebileceği üzere bentonitlerin şişme indeksi ve KDK değerleri ile paralellik arz etmektedir.



Şekil 3.7 : Bentonit tipine göre Maksimum katkı oranları & Şişme indek değerleri ilişkisi

Deneysel çalışmalarda elde edilen mekanik dayanım değerleri literatürde yer alan çalışmalardaki değerlerle kıyaslandığında onlara göre nispeten daha düşük değerler elde edildiği görölmektedir. Buna neden olarak literatürde yer alan çalışmaların büyük bir kısmında safsızlıklarından arındırılmış bentonit kullanılmış ve bentonit genellikle polimer sentezi sırasında eklenmektedir (Maksimov vd., 2006). Bu durum nanokompozit film eldesinde yöntemin büyük farklar oluşturacağını göstermektedir. Bir diğer önemli neden ise literatürde yer alan çalışmalarda bentonit genellikle bir tür kuarterner amin tuzu ile modifiye edildikten sonra polimer matrisine eklenmektedir. Bu durumda polimer ile bentonit dolgusu arasındaki polarite farkı büyük bir oranda giderilmekte ve dolayısıyla ilave edilen bentonit matris içerisinde daha kolay dağılarak daha az katkı oranlarında ve modifiye edilmemiş bentonitlerle oluşturulan kompozitlere göre daha yüksek mekanik dayanım değerleri sağlamaktadır (Wang vd., 2002).

Çizelge 3.2 : Aynı polimer matrisinde farklı dolgu eklentileriyle oluşturulan filmlerin katkı miktarına göre mekanik dayanım değerleri

Dolgu Türü	Katkı Miktarı (%)	Kuvvet (Mpa)	Uzama (mm)	Kopma Kuvveti (Mpa)	Uzama Katsayısı	Elastisite
Kalsiyum Bentonit	0	0,10	230,0	0,10	11,5	0,01
	1	0,61	220,0	0,61	11,0	0,06
	3	0,72	212,0	0,72	10,6	0,07
	5	0,78	200,0	0,78	10,0	0,08
	7	0,99	191,3	0,93	9,6	0,10
	9	1,53	183,1	1,46	9,2	0,16
	11	1,75	144,7	1,67	7,2	0,23
	13	2,09	128,8	2,02	6,4	0,31
	15	0,70	197,1	0,50	9,9	0,05
Ara Bentonit	0	0,10	230,0	0,10	11,5	0,01
	1	0,35	282,0	0,34	13,1	0,03
	3	0,50	256,6	0,48	12,8	0,04
	5	0,55	325,6	0,55	16,3	0,03
	7	0,60	366,3	0,60	2,2	0,27
	9	0,55	280,0	0,54	1,2	0,44
	11	0,47	292,8	0,46	13,6	0,03
	13	0,47	278,0	0,45	13,9	0,03
Sodyum Bentonit	0	0,10	230,0	0,10	11,50	0,01
	0,5	0,35	322,1	0,35	15,10	0,02
	1	0,28	255,3	0,27	12,76	0,02
Kolemanit	0	0,10	230,0	0,10	11,50	0,01
	1	0,25	256,7	0,25	25,7	0,01
	3	0,63	293,6	0,60	29,4	0,02
	5	0,28	122,3	0,28	24,5	0,01
	7	0,26	110,0	0,26	22,0	0,01
	9	0,24	89,1	0,23	17,8	0,01

3.2.2 Nanokompozit Malzemelerin Morfolojik Özellikleri

Nanokompozitlerin morfolojik özelliklerinin tespiti için Koç Üniversitesi'nde yer alan X-Işımları Difraksiyon (XRD) Analiz cihazıyla belirlenmiştir. Ölçümlere ait değerler aşağıda Çizelge 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 'de verilmektedir.

Çizelge 3.3 : Ham kalsiyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmlerin XRD analiz değerleri

Bentonit Miktarı,%	2θ	d-mesafesi (Å^o)
0	6,454	13,6839
7	6,097	14,4847
9	6,162	14,3314
11	6,146	14,3682
13	6,230	14,1745
15	6,227	14,1832

Çizelge 3.4 : Konsantre kalsiyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmlerin XRD analiz değerleri

Bentonit Miktarı,%	2θ	d-mesafesi (Å^o)
0	6,625	13,3320
7	6,058	14,5776
9	6,066	14,5573
11	6,080	14,5253
13	6,167	14,3205

Çizelge 3.5 : Ham ara bentonit eklentisiyle oluşturulan filmlerin XRD analiz değerleri

Bentonit Miktarı,%	2θ	d-mesafesi (Å^o)
1	8,152	10,8366
5	8,228	10,7374
7	8,001	11,0408
9	7,699	11,4732
13	8,454	10,4502

Çizelge 3.6 : Ham sodyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmlerin XRD analiz değerleri

Bentonit Miktarı,%	2θ	d-mesafesi (A^o)
0,5	8,077	10,9378
1	7,926	11,1458

Kompozit filmlerin morfolojik özellikleri değerlendirildiğinde, artan katkı oranlarında tabakalar arası mesafelerde de artış olduğu görülmektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda bentonitin matris içerisinde belirli bir orana kadar interkale ve ardından eksfoliye olduğu bu orandan sonra ise eksfoliye olan tabakaların aglomereler oluşturarak aralarındaki mesafeyi azalttığı bilinmektedir. İnterkale kompozitlerde polimer bentonit tabakaları arasında kısmen yer almakta ve dolayısıyla tabakalar arasında yalnızca bir aralanma oluşmaktadır. Eksfoliye kompozitlerde ise polimer bentonit tabakaları arasını tamamen doldurarak tabakaların birbirinden ayrılmasını dolayısı ile dağılmasını sağlamaktadır. Ancak yapılan birçok çalışmada oluşturulan kompozitlerin XRD analizleri incelendiğinde bentonitin matris içerisinde bir miktar interkale ve aynı zamanda eksfoliye olduğu görülmektedir (Luo vd., 2002). Örneğin Maksimov vd. (2006) yaptıkları çalışmada ham ara bentonitin tabakalar arası mesafesi 11.7 A^o olarak ölçülürken, stiren akrilat kopolimer matrisinde % 7 katkı oranında bu değer 35.4 A^o'a yükselmiştir, öte yandan % 15 katkı oranında 29.4 A^o'a gerilemiştir. Bu durum bentonit tabakaları arası mesafenin % 15 katkı oranına kadar arttığını, bir anlamda bu orana kadar eksfoliye olduğunu ancak bu orandan sonra eksfoliye olan tabakaların yaklaşarak meydana getirdiği aglomereler neticesinde bu değer düşüğü anlaşılmaktadır. Aynı araştırmacının organo bentonitlerle yaptığı çalışmada ise %1 katkı oranında tabakalar arası mesafenin 45 A^o'a yükseldiği ancak artan oranlarda giderek bu mesafenin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum polimerin modifiye edilmiş bentonitlerin tabakaları arasına daha kolay penetre olmasını ve dolayısıyla daha fazla eksfoliasyonun gerçekleştiği tezini desteklemektedir. Bu durum Aynı zamanda polimerin aynı polar özelliğe sahip modifiye bentonitlerle daha kolay etkileşime girdiği şeklinde yorumlanabilir.

Bu çalışma kapsamında ise kalsiyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmlerde saf bentonitin kristal yapısındaki tabakalar arası mesafe 13.33 \AA iken matris içerisinde % 7 bentonit oranında bu değer $14,58 \text{ \AA}$ 'a çıkmaktadır, ara bentonit ve sodyum bentonitte ise sırasıyla % 9 katkı oranında $11,47 \text{ \AA}$ ve % 1 katkı oranında $10,45 \text{ \AA}$ olmaktadır. Ancak tabakalar arası mesafe en fazla $1,3 \text{ \AA}$ oranında bir açılma göstermiştir.

Literatürde yer alan bilgiler göz önüne alındığında elde edilen filmlerin daha çok kompozit bir yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

3.2.3 Nanokompozit Malzemelerin Isıl Karakterizasyonu

Farklı bentonit türleri ile stiren bütül akrilat kopolimer esaslı kompozit malzemelerin ısıl karakterizasyonu Koç Üniversitesi Fizikokimya laboratuvarında yer alan DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) aletiyle yapılmış olup, elde edilen sonuçlar Çizelge 3.6'da gösterilmektedir. Bentonit katkılı polimer esaslı kompozit malzemelerde bentonit miktarının artmasıyla camsı geçiş sıcaklığının artması beklenen bir durumdur. Ancak bu artış bentonitlerin niteliklerine ve matris içerisinde dağılım oranına bağlı olduğu kadar polimerlere göre de farklılık göstermektedir. Literatürde yer alan birçok çalışmada örneğin Ma vd. (2001) yaptıkları bir çalışmada PP esaslı polimer matrise organo bentonit katkısı yapılarak elde edilen nanokompozit filmlerin ısıl dayanım özelliklerine etkileri incelenmiştir. Araştırmacılar sıcaklığa bağlı kütle kaybında katkısız polimer için sıcaklığı $416 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçerken bu değer %10 bentonit katkısı sonucunda $44 \text{ }^\circ\text{C}$ iyileştğini gözlemlemişlerdir. Basilia vd. (2007) yaptıkları bir çalışmada ise PVC polimer matrisine dolgu malzemesi olarak %15 kalsit katkısı yapılması durumunda katkısız polimere göre yalnızca $1.31 \text{ }^\circ\text{C}$ iyileşme sağlanabilmiştir.

Bu çalışma kapsamında Çizelge 3.6'dan da görülebileceği üzere artan farklı tipte bentonit katkı oranlarında polimerin camsı geçiş sıcaklığında da artışlar gözlenmiştir. Bu iyileşmenin nedeni olarak bentonit dolgusunun, katkısız polimerin camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda, polimer etrafında bir char (karbon) tabakası oluşturarak polimerin camsı geçiş sıcaklığını arttırdığı dolayısıyla bozunmasını engellediği tezi önerilmektedir.

Stiren bütül akrilat kopolimeri başlıca dış cephe boyalarının üretiminde kullanılan bir kopolimer olmasından ötürü camsı geçiş sıcaklığının yükselmesi boyanın atmosfer

şartlarına dayanımını arttıracığı deneysel çalışmalar neticesinde görülmektedir. Bu açıdan boya formülasyonunda yer alan kalsit miktarının azaltılarak, azalan miktarın kalsiyum bentonit ile ikame edilmesinin boyanın dış şartlara dayanımı açısından bir avantaj yaratacağı anlaşılabilir.

Çizelge 3.7 : Farklı bentonit türleri ile oluşturulan stiren bütül akrilat esaslı nanokompozitlerin DSC analiz değerleri

Malzeme	T_{g1} / °C	T_{g2} / °C
Polimer	(-23.7)	0.5
Na-Bentonit % 0.5	-10.9	3.6
Na,Ca-Bentonit % 1.0	-15.0	4.7
Na,Ca-Bentonit % 5.0	-13.9	6.2
Na,Ca-Bentonit % 7.0	-21.4	7.8
Na,Ca-Bentonit % 9.0	-11.2	8.0
Na,Ca-Bentonit % 11.0	-17.5	7.2
Ca Bentonit % 7	-5.32	8.45
Ca Bentonit % 13	-6.91	8.79

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada; ülkemiz bentonitlerinden Reşadiye (Tokat) bölgesi Na- bentonitleri, Silivri bölgesinden kalsiyum bentonitleri ve Çankırı bölgesinden temin edilen ara bentonitler şişme indeksleri ve katyon değiştirme kapasiteleri açısından karakterize edildikten sonra dış cephe boyalarında kullanılmakta olan stiren bütül akrilat kopolimerine eklenerek gerek mekanik gerekse ısıal yönden daha gelişmiş özelliklere sahip film üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen filmlerin mekanik özellikleri çekme, kopma dayanımları, uzama ve elastisite parametreleri göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Çekme dayanımları açısından kalsiyum bentonitle üretilen filmlerde diğer bentonitlere göre daha iyi değerler elde edilebildiği görülmüştür. Uzama katsayıları açısından bir değerlendirme yapıldığında ise ara bentonitlerle üretilen filmler daha yüksek uzama katsayıları sergilemiştir. Elastisite açısından bir değerlendirme yapıldığında ise kalsiyum ve ara bentonitle oluşturulan filmlerde çekme dayanımlarıyla doğru orantılı sonuçlar elde edilirken sodyum bentonitte ise bir artış gözlenmemiştir. Bentonit türlerine bağlı olarak mekanik dayanımlardaki değişiklik bentonitlerin şişme indeks değerleriyle yorumlanmıştır. Elde edilen filmlerin ısıal dayanımları Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri ile takip edilmiş ve netice olarak artan bentonit oranlarında camsı geçiş sıcaklığında artışlar gözlenmiştir. Isıl dayanımları açısından bir değerlendirme yapıldığında ise kalsiyum bentonitle üretilen filmlerde aynı katkı oranlarında diğer bentonitlere göre daha iyi değerler elde edilebildiği görülmüştür. Filmlerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde X-Ray difraksiyon analiz yöntemi takip edilmiş ve oluşturulan filmlerin kompozit karakterde olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak XRD yönteminin morfolojik yapının belirlenmesinde tek başına yeterli bir kanıtlama yöntemi olmadığı kabul edilerek stiren bütül akrilat kopolimeri içerisinde morfolojik yapının tam anlamıyla açıklanabilmesi için ileri görüntüleme analizleri olan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) ile detaylı incelemelerin de yapılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

- Akbulut, A., 1996.** “Bentonit”, *MTA Egitim Serisi*, No:32, Ankara.
- Alemdar, A., 2001.** Bentonit ve Montmorillonit Dispersiyonlarının Reolojik, Viskoelastik, Kolloidal Özellikleri Üzerine Organik ve İnorganik Tuzların Etkisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Al-Malah Kamal, Abu-Jdayil Basim, 2007,** “Clay-based heat insulator composites: Thermal and water retention properties”, *Journal of Polymer*
- Baldassari, S., Komarneni, S., Mariani, E. ve Villa, C., 2006.** Microwave versus conventional preparation of organoclays from natural and synthetic clays, *Applied Clay Science*, 31, 134-141.
- Basilia A. Blessie, Panganiban G. Elaine Marian, Collado V.C. Allen Archilles, Pesigan D. Oliver Michael, Yro De Ada Persia, 2007.** “Study on the functionality of nano-precipitated calcium carbonate as filler in thermoplastics” *Journal of solid mechanics and Materials Engineering*, Vol.1, No.4
- Blumstein A., J. Polym. Sci., Part A 3,2653 (1965).**
- Burmistr V. Michail, Sukhyy M. Kostyantyn, Shilov V. Valery, Pissis Policarpou, Spanoudaki Anna, Sukha V. Irina, Tomilo I. Vitalij, Gomza P. Yuri, 2005.**“Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes)”,
- Czimerova, A., Bujdak, J. ve Dohrmann, R., 2006.** Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites, *Applied Clay Science*, 34, 2-13.
- Çinku, K., 2000.** Yazır (Trakya) Bentonitlerinin Boya Sanayinde Kıvamlaştırıcı Olarak Kullanılmak Üzere Hazırlanması Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Dalton, A. B., Collins, S., Munoz, E., Razal, J. M., Ebron, V. h., Ferraris, J. P., Coleman, J. N., Kim, B. G. ve Baughman, R. H., 2003.** Super-tough carbon-nanotube fibres, *Nature*, 423, 703.
- Deraj, R.N., ve Guy, R.D., 1981.** Interactions of Some Large Organic Cations with Bentonite in Dilute Aqueous Systems, *Clays and Clay Minerals*, 29, 205 - 212.
- Fukushima, Y., 1984.** X-Ray Diffraction Study Of Aqueous Montmorillonite Emulsions *Clays and Clay Minerals*, 32, 320 - 326.

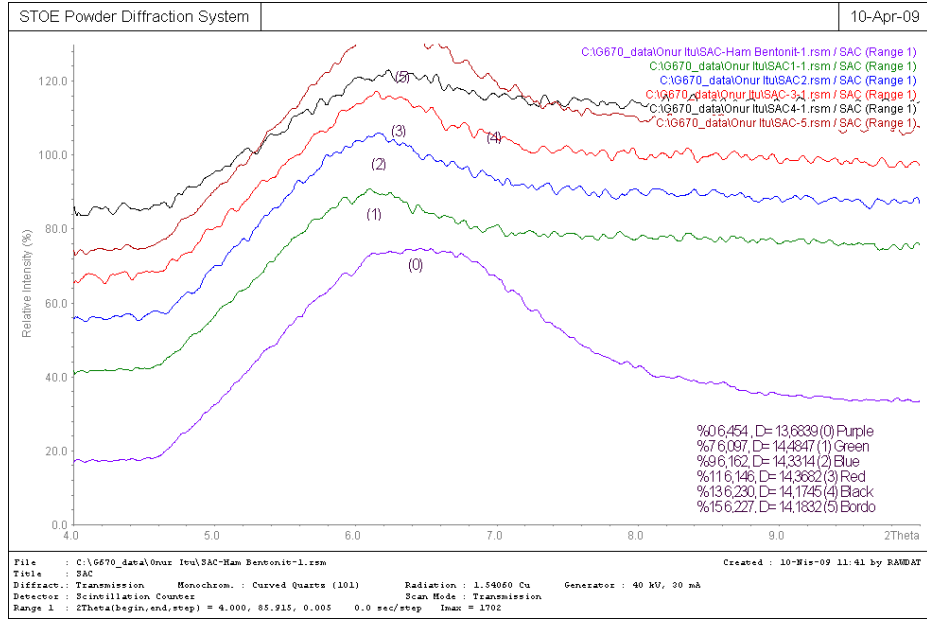
- Gaidukov S.**, Maksimov R.D., Kalnins M., Zicans J., 2007 “ Preparation and mechanical properties of intercalated PP/OMMT nanocomposites”
- Giannelis, E. P.**, 1996. Polymer layered silicate nanocomposites, *Advanced Materials*, 8,29–35.
- Gilman, J.W.**, Kashiwagi, T. ve Lichtenhan, J.D., 1997. Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach, *Journal of Advanced Materials (SAMPE)*, 33, 40–46.
- Gogotsi, Y., Welz, S., Ersoy, D. A. ve McNallan, M. J.**, 2001. Conversion of silicon carbide to crystalline diamond-structured carbon at ambient pressure, *Nature*, 411, 283.
- Goodsell, D. S.**, 2000. Biomolecules and Nanotechnology, *American Scientist*, 88, 3, 230.
- Hendricks, S. B. ve Jefferson, M.E.**, 1938. Structures of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of the clays, *American-Mineralogist*, 23, 863.
- Irifune, T.**, Kurio, A., Sakamoto, S., Inoue, T. ve Sumiya, H., 2003. Materials: Ultrahard polycrystalline diamond from graphite, *Nature*, 421, 599.
- Kojima, Y.**, Fukumori, K., Usuki, A., Okada, A. ve Kurauchi, T., 1993c. Gas permeabilities in rubber–clay hybrid, *Journal of Materials Science Letters*, 12, 889–890.
- Lagaly, G.**, 1986. Colloids, In Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, A7, 341–367, Almanya.
- Ma Jisheng**, Qui Zongneng, Hu Youliang, ”Synthesis and Characterisation of Polypropylene/ Clay Nanocomposites”, 2001.
- Maksimov R. D.**, S. Gaidukovs, M. Kalnins, J. Zicans, and E. Plume, “A nanocomposite based on a styrene-acrylate copolymer and native montmorillonite clay. 1. Preparation, testing, and properties,” *Mech. Compos. Mater.* 42, No. 1,33-44 (2006).
- Mark, J. E.**, 1996. Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics, *Polymer Engineering and Science*, 36, 2905–2920.
- Meier, L. P.**, 1998. Organic Cations - Related Adsorption Behaviour of Surface Modified Smectites, *Doktora Tezi*, İsveç Teknoloji Enstitüsü, Zürich.
- Mnyusiwalla, A.**, Daar, A. S. ve Singer, P. A., 2003. “Mind the Gap”: science and ethics in nanotechnology, *Nanotechnology*, 14, 3, R9.
- Moraes, R.**, Santos A. M., Oliveira P. C., Souza F. C. T., Amaral M., Valera T. S., Dimarquette N. R., 2006. Poly(styrene-co-butyl acrylate)-Brazilian Montmorillonite Nanocomposites, Synthesis of Hybrid Latexes via Miniemulsion Polymerization, *Macromol. Symp.*, **245-246**, 106-115
- Nagy, B. ve Bradley, W. F.**, 1955. The structural scheme of sepiolite, *American Mineralogist*, 40, 885-892
- Novak, B. M.**, 1993. Hybrid nanocomposites materials between inorganic glasses and organic polymers, *Advanced Materials*, 5, 422–433.

- Okada, A. ve Usuki, A.**, 1995. The chemistry of polymer–clay hybrids, *Materials Science and Engineering C*, 3, 109.
- Palacio, F.**, 2001. Materials science: A magnet made from carbon, *Nature*, 413, 690.
- Parfitt, R.L. ve Greenland, D.J.**, 1970. The Adsorption Of Poly(Ethylene Glycols) On Clay Minerals, *Clay Minerals*, 8, 305 - 315,
- Qin, L. C.**, Zhao, X., Hirahara, K., Miyamoto, Y. ve Ando, Y., 2000. Materials science: The smallest carbon nanotube, *Nature*, 408, 50.
- Quirk, I.P.** ve Marcelja, S., 1997. Application of Double-Layer Theories to the Extensive Crystalline Swelling of Li-Montmorillonite, *Langmuir*, 13, 6241 - 6248.
- Sarkar Madhuchhanda**, Dana Kausik, Ghatak Sankar, Banarjee Amarnath, 2007 “Polypropylene-Clay composite prepared from Indian bentonite
- Schmidt, H.**, 1985. New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73, 681–691.
- Searle, B.A. ve Grimshaw, R.W.**, 1960. *The Chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials (Review)*, Ernest Bem Ltd., London.
- Sharma S.K., Nayak S.K.**, 2008. Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties
- Tsukagoshi, K.**, Alphenaar, B. W. ve Ago, H., 1999. Coherent transport of electron spin in a ferromagnetically contacted carbon nanotube, *Nature*, 401, 572
- URL-1:** http://exclaim.org.uk/CP_Group.htm, 12 Temmuz 2007.
- Usuki, A.**, Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T. ve Kamigaito, O., 1993b. Synthesis of nylon 6-clay hybrid, *Journal of Materials Research*, 8, 1179–1184.
- Van Oss, C. J. ve Giese, R. F.**, 1995. The Hydrophilicity and Hydrophobicity of Clay Minerals, *Clays and Clay Minerals*, 43, 474 – 481
- Wang Dongyan**, Zhu Jin, Yao Qiang, Wilkie A. Charles, 2002. A Comparison of various methods for the preparation of polystyrene and poly (methyl methacrylate) clay nanocomposites, *Chem. Mater*, 14, 3837-3843
- Worrall, W. E.**, 1986. *Clays and Ceramic Raw Materials*, Elsevier Applied Science Publishers, London,
- Yano, K.**, Usuki, A. ve Okada, A., 1997. Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid Films, *Journal of Polymer Science A : Polymer Chemistry*, 35, 2289 - 2294.
- Yıldız, N.**, 2004. Süperkritik akışkan ortamında adsorbantların rejenerasyonu, Bilimsel Arastırması Projesi Kesin Raporu, Ankara Üniversitesi, 13 Temmuz, Ankara.
- Zhang Qin**, Qiang Fu, Luxia Jiang and Yong Lei, 2000. Preparation and properties of polypropylene/montmorillonite layered nanocomposites, *Polym Int* 49:1561-1564

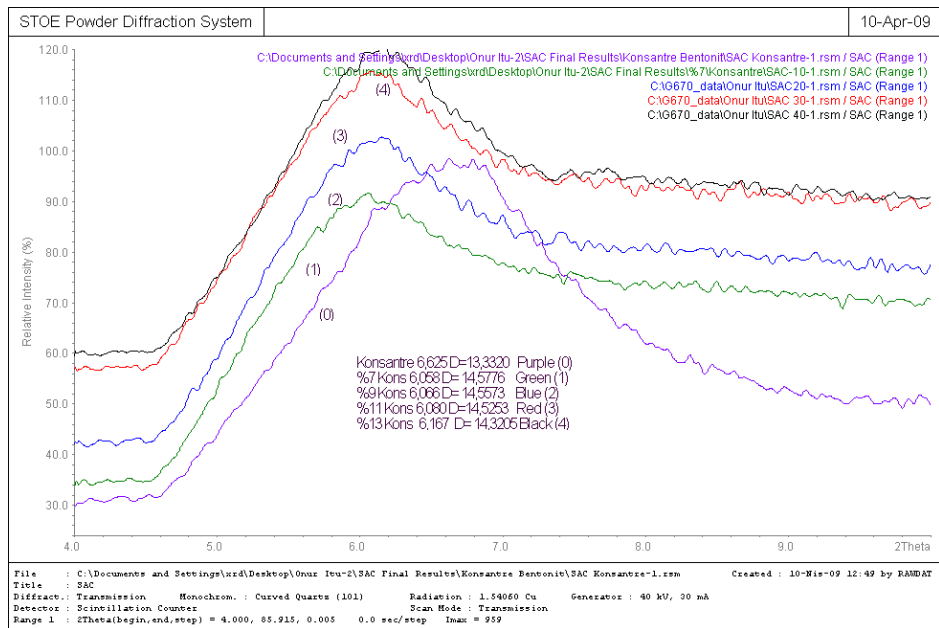
Zhang Jhingio, David D. Jiang, Dongyan Wang, Charles A. Wilkie, 2006. Styrenic polymer nanocomposites based on an oligomerically-modified clay with high inorganic content. *Polymer Degradation and Stability* 91

EKLER

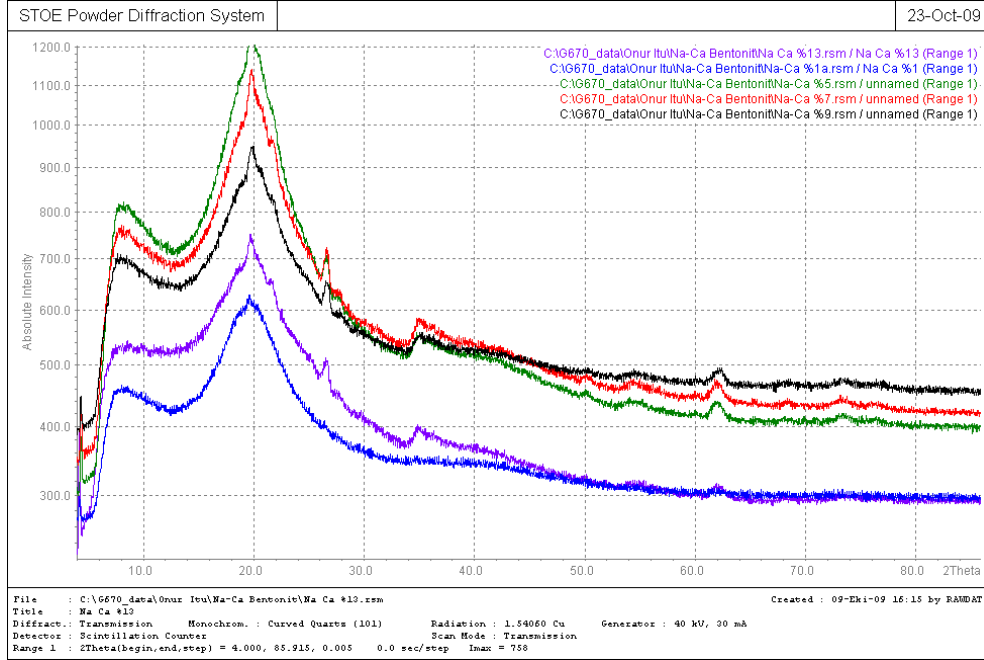
EK A.1 : XRD Analiz Değerleri



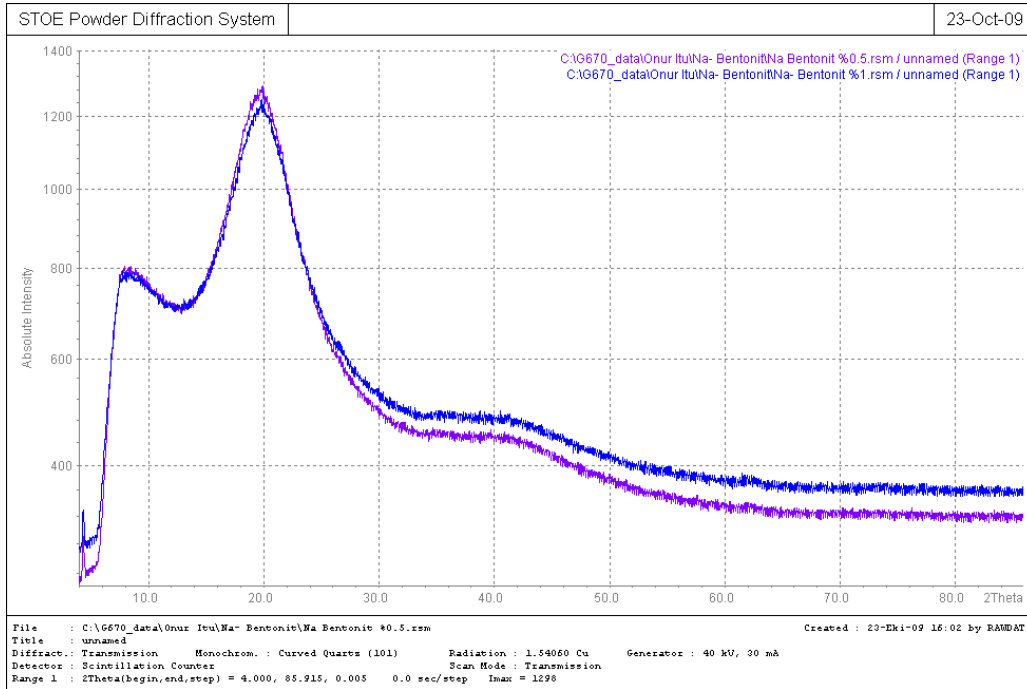
Şekil A.1 : Ham kalsiyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmler için yapılan XRD analiz değerleri



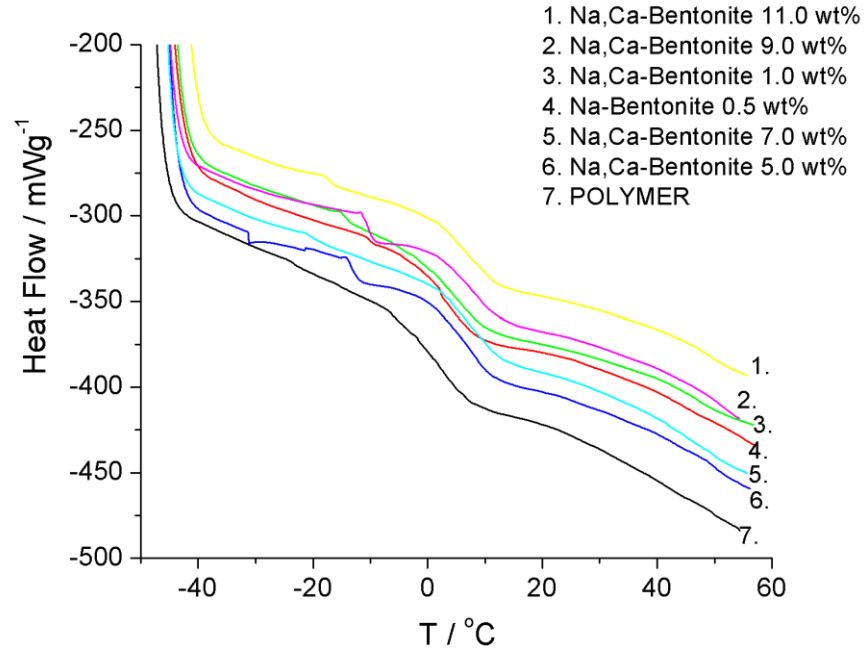
Şekil A.2 : Konsantre kalsiyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmler için yapılan XRD analiz değerleri



Şekil A.3 : Ara bentonit eklentisiyle oluşturulan filmler için yapılan XRD analiz değerleri



Şekil A.4 : Sodyum bentonit eklentisiyle oluşturulan filmler için yapılan XRD analiz değerleri



Şekil A.5 : Farklı bentonit türleriyle oluşturulan filmler için yapılan DSC analiz değerleri

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Onur GÜVEN

Doğum Yeri ve Tarihi: Mersin, 20.11.1984

Adres: İ.T.Ü Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü

Lisans Üniversitesi: Çukurova Üniversitesi

Yayın Listesi:

- O. Güven, M. Arif Kaya, H. Yıldırım, M.S. Çelik, "Kalsiyum Bentonit Katkılı Stiren Bütil Akrilat Kopolimer Esaslı Nanokompozit Üretimi ve Karakterizasyonu", 02/2009, İ.T.Ü. Nano-Bilim ve Nano-Teknoloji Çalıştayı, İstanbul, 12.02.2009 - 13.02.2009
- F. Karakaş, G. Güldan, G. Ersever, İ. Erkan, O. Güven, M.S. Çelik, "Endüstriyel Hammaddelerin Boya Üretiminde Kullanımı", 02/2009, s. 416-424, 7. Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Kuşadası, 25.02.2009 - 27.02.2009, ISBN / 978-9944-89-673-3
- O. Güven, M.A. Kaya, H. Yıldırım, M.S. Çelik, "Preparation and Characterization of Styrene Butyl Acrylate and Calcium Bentonite Nanocomposite", 06/2009, s. 306-309, XIII Balkan Mineral Processing Congress, Romania, 15.06.2009 - 18.06.2009, ISBN 978-973-677-159-0
- M.A. Kaya, O. Güven, M.S. Çelik, H. Yıldırım, "Bentonit katkılı stiren bütil akrilat esaslı nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu", 05/2009, Kimya Kongresi, Sivas- Cumhuriyet Üniversitesi, 16.05.2009 - 19.05.2009
- O. Güven, M.S. Çelik, "Composite materials based on styren butile acrylate and colemanite : Preparation and Characterisation", 02/2010, Processing of Industrial Minerals, Istanbul, 04.02.2010 - 05.02.2010
- O. Güven, G. Bulut, O. Kangal, N.Durmaz, F. Arslan, "Beneficiation of phosphate ore", 09/2010, XXV International Mineral Processing, Australia, 06.09.2010 - 10.09.2010