

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SEPIYOLİT/EPOKSİ NANOKOMPOZİT
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Muhammed Fatih CAN**

Anabilim Dalı : Maden Mühendisliği

Programı : Maden Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK

KASIM 2008

**SEPIYOLIT/EPOKSİ NANOKOMPOZİT
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Muhammed Fatih CAN
(505022008)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Ekim 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Kasım 2008**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Neşet ACARKAN (İTÜ)
Doç. Dr. Özgül ÖZCAN (İTÜ)
Prof.Dr. Mehmet SOMER (KÜ)
Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)**

KASIM 2008

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, Sivrihisar bölgesi sepiyolitlerinin nano boyutlarda serbestleştirilmesi ve yüzey aktif bir madde ile modifikasyonunun ardından nano kompozit üretimi yapılmış ve her adımda prosese etki eden parametreler araştırılmıştır. Türk sepiyolitlerinin en son teknolojik gelişmelere uygun olarak hazırlanması ile ekonomik değerinin artırılması hedeflenmiştir.

Doktora eğitimimim başından itibaren imkânlarından faydalandığım, çalışmalarında beni cesaretlendiren, çalışmalarımın başlangıcından sonuna kadar bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren ve destek veren, saygıdeğer hocam ve danışmanım Prof.Dr. Mehmet Sabri ÇELİK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın deneysel kısımlarına başladığım 2005 yılında epoksi nanokompozit üretimini bana öğreten saygıdeğer hocam Prof.Dr. Nurseli UYANIK'a, Sabancı Üniversitesi'nde çalışmama imkân tanıyan Prof.Dr. Yusuf MENCELOĞLU'na, tez izleme komitemde yer alarak çalışmalarımı takip eden ve değerlendiren sayın hocalarım Prof.Dr. Neşet ACARKAN ve Doç.Dr. Özgül ÖZCAN'a, tez çalışmam boyunca teknik imkânlarından yararlandığım, Cevher ve Kömür Hazırlama Bölüm Başkanı Prof.Dr. Ali GÜNEY'e ve bölümde görev yapan saygıdeğer bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Yüzey Kimyası Laboratuvarında ulusal ve uluslararası düzeyde araştırma, deney ve proje çalışmaları yaptığımız ve bulduğumuz sonuçları sürekli tartışarak birbirimizin fikirlerinden yararlandığımız Afyon Kocatepe Üniversitesi'nden Prof.Dr. Eyüp SABAH, Balıkesir Üniversitesi'nden Yrd.Doç.Dr. İlhan GÜLGÖNÜL, Dumlupınar Üniversitesinden Yrd.Doç.Dr. Mustafa ÇINAR ve Yrd.Doç.Dr. Cengiz KARAGÜZEL, University of Queensland'dan Dr. Orhan ÖZDEMİR, Tohoku Üniversitesi'nden Dr. Uğur MART, ve Sabancı Üniversitesi'nden Dr. Funda İnceoğlu, İ.T.Ü Cevher Hazırlama Mühendisliği çalışanlarından Dr. Olgaç KANGAL, Yük.Müh. Mustafa ÖZER, Yük.Müh. Ozan KÖKKILIÇ, Yük.Müh. Fırat BURAT, Yük.Müh. Fırat KARAKAŞ, Adnan UYSAL'a teşekkür ederim. Ayrıca TÜBİTAK projesinde birlikte çalışmaktan gurur duyduğum Dr. Feridun BOYLU, Dr. Birgül BENLİ, Dr. Kenan ÇINKU, Yük.Müh. M. Salih EYGİ, Yük.Müh. İlker ERKAN, Gafure ERSEVER, Tan ÇETİNEL, Günser GÜLDAN, Buket ÇOBANKUYU, Onur GÜVEN, Ömer KURULU'ya teşekkür ederim. Beni University of Queensland'a davet eden Prof. Anh NGUYEN'e ve oradaki çalışmalarında bilgi ve becerilerinden yararlandığım meslektaşlarım, Dr. Stoyan KARAKASHEV, Dr. Bogdan DONOSE, Dr. Elena DONOSE, ve Dr. Marc HAMPTON'a teşekkür ederim.

Bütün öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen, bana güvenen saygıdeğer aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Akademik çalışmalarım boyunca, sürekli yakında bitecek diyerek istemeden oyaladığım sevgili eşim NURCAN'a, bana katlandığı, sabırla desteklediği ve yüreklendirdiği için SONSUZ TEŞEKKÜRLER....

BİRİCİK EŞİME.....

Ekim 2008

M. Fatih CAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ.....	xxiii
ÖZET.....	xxv
SUMMARY	xxix
1. GİRİŞ	1
2. SEPIYOLİT	3
2.1 Tanımı, Oluşumu ve Kristal Yapısı	3
2.2 Mineralojik Özellikleri.....	4
2.3 Fiziksel, Kimyasal ve Fiziko-kimyasal Özellikleri	5
2.4 Reolojik Özellikleri ve Jelleşme Mekanizması.....	11
2.5 Kullanım Alanları	14
3. EPOKSİ REÇİNELER.....	15
3.1 Epoksi Reçinelerin Sentezlenmesi ve Üretimi.....	15
3.2 Epoksi Reçinelerin Sertleşmesi.....	16
3.2.1 Asit anhidrit (ftalik anhidrit) ile reaksiyon	16
3.2.2 Metilol ve metilol eter grupları ile reaksiyon.....	17
3.2.3 Primer ve sekonder aminler ile reaksiyon.....	17
3.3 Epoksi Reçine Sertleştirme Sistemleri.....	18
3.3.1 Oda sıcaklığında sertleşme.....	18
3.3.2 Isı ile sertleşme.....	19
3.3.3 Elektromanyetik ışıma (mikro dalga yayını) ile sertleşme	20
4. NANOKOMPOZİTLER	25
4.1 Polimer Nanokompozitler: Üretimi ve Karakterizasyonu.....	25
4.2 Epoksi/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu Hakkında Literatür Özetleri	27
4.3 Nanokompozit Malzemelerin Özellikleri.....	43
4.3.1 Mekanik özellikler	43
4.3.1.1 Çekme deneyi.....	43
4.3.1.2 Çekme deneylerinin nanokompozit malzemelere uygulanışı ve elde edilen sonuçların B testi ile değerlendirilmesi	52
4.3.2 Isıl dayanım.....	55
4.3.3 Diğer özellikler	55
4.4 Diğer Dolgularla İşleme ve Sinerji	56
4.5 Sepiyolit Konulu Epoksi Reçinelerle Hazırlanan Nanokompozit Çalışmaları ..	57
5. MALZEME VE YÖNTEM	59
5.1 Çalışmalara Esas Olan Malzemeler	59
5.1.1 Sepiyolit örnekleri.....	59

5.1.2 Epoksi reçinesi ve diğer kimyasallar.....	60
5.2 Çalışmalarda İzlenilen Yöntemler.....	61
5.2.1 Tuvenan Sepiyolit örneklerinin hazırlanması ve karakterizasyonu çalışmaları esnasında izlenilen yöntemler.....	65
5.2.1.1 Hazırlık çalışmaları.....	65
5.2.1.2 Karakterizasyon çalışmaları.....	65
5.2.2 Mekanik dağıtma optimizasyon çalışmaları esnasında izlenilen yöntemler.....	71
5.2.2.1 AFM ile kil boyutlarının tayini.....	72
5.2.3. Organo-Sepiyolit üretimi için yapılan modifikasyon çalışmaları.....	75
5.2.3.1 Adsorpsiyon çalışmaları.....	75
5.2.3.2 Modifikasyon çalışmaları ve Organo-sepiyolit üretimi.....	78
5.2.3.3 Modifikasyon çalışmaları ile üretilen organo-killerin karakterizasyonu	80
5.2.4 Nanokompozit üretimi.....	80
5.2.4.1 Üretilen nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin tesbiti.....	81
5.2.4.2 Üretilen nanokompozitlerin SEM ve EDS analizleri.....	84
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	85
6.1 Karakterizasyon Çalışmaları.....	85
6.1.1 Kimyasal analizler.....	85
6.1.2. Fiziksel özelliklerin tespiti çalışmalarından alınan sonuçlar.....	86
6.1.2.1 Boyut dağılımı sonuçları.....	86
6.1.2.2 Örneklerin diğer fiziksel özellikleri.....	86
6.1.3 TG ve DTA analiz sonuçları.....	87
6.1.4 Mineralojik Analizler.....	88
6.1.5 Sepiyolitlerin reolojik özellikleri.....	89
6.1.5.1 Sepiyolit süspansiyonlarının reolojik özellikleri.....	92
6.2 Mekanik Dağıtma ile Optimizasyon Çalışmalarından Elde Edilen Bulgular	99
6.2.1 AFM çalışmaları.....	106
6.2.1.1. Sepiyolit süspansiyonlarının hazırlanması ve viskozite ölçümleri	108
6.2.1.2. Karıştırma hızı ve süresine bağlı viskozite ölçümleri.....	108
6.2.1.3. AFM çalışmaları için numune hazırlama.....	109
6.2.1.4 AFM ile ölçüm testleri.....	111
6.2.1.5. AFM görüntülerinin incelenmesi.....	113
6.2.1.6. AFM görüntüleri ile nano fiber yapıli sepiyolit boyutlarının tespiti..	114
6.3 Sepiyolit Üzerine HTAB Adsorpsiyonu, Organo-kil Üretimi ve Karakterizasyonu.....	117
6.3.1 HTAB adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen sonuçlar.....	117
6.3.2 HTAB modifikasyonu ve organo-kil üretimi çalışmalarından elde edilen sonuçlar.....	118
6.3.2.1 HTAB modifikasyonu sırasında organo-kil süspansiyonlarının reolojik incelemesi.....	118
6.3.2.2 HTAB modifikasyonu sırasında organo-killerin zeta-potansiyel ölçümleri.....	122
6.3.3 HTAB modifiye organo-killerin karakterizasyonu.....	123
6.3.3.1 HTAB modifiye organo-killerin su ve toluen içerisindeki reolojik ölçümleri.....	124
6.4 Nanokompozit Üretimi ve Karakterizasyonu.....	125
6.4.1 Mekanik test çalışmalarından elde edilen sonuçlar.....	125
6.4.1.1 Modifiye edilmemiş sepiyolit katkılı nanokompozitler.....	125
6.4.1.2 Modifiye edilmiş sepiyolit katkılı nanokompozitler.....	133

6.4.2 Mekanik test çalışmalarının B testi ile değerlendirilme.....	141
6.4.3 Üretilen nanokompozitlerin karakterizasyonu	145
6.4.3.1 SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve EDS (energy dispersive spectrometer) analizleri	145
6.4.3.2 Termal gravimetrik analizler (TGA)	163
6.4.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri.....	167
6.4.3.4 Fourier transform IR (FTIR) analizleri	172
6.5 Genel Sonuçlar ve Öneriler	177
KAYNAKLAR	185
EKLER.....	203
EK A : XRD Analiz Grafikleri	203
EK B : DTA-TG Analiz Grafikleri	206
EK C: TTB 1 Dakika Mekanik Dağıtma	209
EK D: TTB 3 Dakika Mekanik Dağıtma	227
EK E: TTB 5 Dakika Mekanik Dağıtma.....	239
ÖZGEÇMİŞ.....	263

KISALTMALAR

AFM	: Atomic Force Microscopy (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
Ahiler Cat	: Ahiler bölgesi yüksek dolomit içerikli numunesi
BET	: Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, ve Edward Teller teorisi
DDM	: Diamino Difenil Metan
DDS	: Diamino Difenil Sülfon
DGEBA	: Bisfenol A bazlı epoksi reçine
DLVO	: Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek teorisi
DMA	: Dynamic Mechanic Analysis (Dinamik Mekanik Analiz)
DSC	: Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
DTA	: Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)
EDS	: Electron Dispersive Spectrometer
FTIR	: Fourier Transform-IR analysis
HTAB	: Hegzadesil Trimetil Amonyum Bromür
ICP	: Inductively Coupled Plasma Spectrometer
Kurtseyh Cat	: Kurtseyh bölgesi yüksek dolomitli sepiyolit numunesi
Kurtseyh Sep	: Kurtseyh bölgesi sepiyolit numunesi
MEK-TTB	: Mekanik dağıtılarak hazırlanmış Türk Taciri Bölgesi sepiyoliti içeren nanokompozit numunesi
mPDA	: Meta Fenilen Diamin
NÇM	: Nihai Çekme Mukavemeti
PKO	: Pülpte Katı Oranı
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
Sığircık Sep	: Sığircık bölgesi sepiyolit numunesi
TEM	: Transmission Electron Microscopy
TGA	: Thermal Gravimetric Analysis (Termal Gravimetrik Analiz)
TÜV-TTB	: Tüvenan Türk Taciri Bölgesi sepiyoliti içeren nanokompozit numunesi
TTB	: Türk Taciri Bölgesi sepiyolit numunesi
WAXD	: Wide Angle X-Ray Diffraction (Geniş Açılı X-Işını Kırınımı)
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Tabakalı sepiyolit (sanayî sepiyoliti) fiziksel özellikleri.	6
Çizelge 2.2: Bazı lületaşı ve sepiyolit çeşitlerinin kimyasal bileşimleri.	8
Çizelge 2.3: Sepiyolit değişik adsorbatlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri (Alvarez, 1984; Sabah, 1998).	10
Çizelge 3.1: Yüzey koruma malzemesi olarak üretilen epoksi reçineler.	16
Çizelge 4.1: Kil/Epoksi nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının iyileştirilmesi üzerine yapılan ve literatüre yansıyan çalışmalarda kullanılan katkı maddesi ve yüzey aktif maddelere göre karşılaştırılması.	39
Çizelge 4.2: Kil/Epoksi nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının iyileştirilmesi üzerine yapılan ve literatüre yansıyan çalışmaların, çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre karşılaştırılması.	41
Çizelge 5.1: Tüvenan örneklerin Sepiyolit içerikleri.	59
Çizelge 5.2: Test edilen numunelerin malzeme özellikleri.	83
Çizelge 5.3: Test edilen numunelerin mekanik dayanım özelliklerinin ortalamaları ve standart sapmaları.	83
Çizelge 6.1: Deneylerde kullanılan farklı sepiyolitlerin kimyasal analizleri.	85
Çizelge 6.2: Çalışmalarda kullanılan sepiyolit örneklerinin fiziksel özellikleri.	86
Çizelge 6.3: TG analizlerine göre kritik sıcaklıklarda meydana gelen toplam kütle kayıpları.	87
Çizelge 6.4: Sepiyolit örneklerinin mineralojik analiz sonuçları.	88
Çizelge 6.5: Waring ve Arçelik karıştırıcılarda hazırlanmış süspansiyonların viskozite değerleri, (30 g katı/L)	92
Çizelge 6.6: Bütün sepiyolit örneklerine uygulanan 4 farklı akış modelinin katsayıları ve R^2 değerleri.	95
Çizelge 6.7: 3 dk. boyunca mekanik dağıtılan sepiyolit örneklerinin süspansiyon içerisindeki d_{20} , d_{50} ve d_{80} değerleri. (30 g katı/L ve 21.000 dev/dak)	99
Çizelge 6.8: TTB sepiyolitinin farklı karıştırma hızı ve sürelerinde hazırlanan numunelerinin 5 dev/dak'daki görünür viskozite değerleri (Arçelik karıştırıcı ile)	104
Çizelge 6.9: Farklı hız ve sürelerde mekanik dağıtma yapılan sepiyolit örneklerine uygulanan 4 farklı akış modelinin katsayı ve R^2 değerleri.	105
Çizelge 6.10: Sepiyolit liflerinin viskoziteleri ve ortalama boyut değerlerinin mekanik dağıtma süresine göre değişimi.	117
Çizelge 6.11: HTAB ile modifiye olan ve olmayan sepiyolitlerin su ve toluen içerisinde gerçekleştirilen kayma gerilimi kayma hızı ölçümlerinin matematiksel model parametreleri.	121
Çizelge 6.12: Çekme testi uygulanan modifiye edilmemiş sepiyolit ile hazırlanan örneklerin mühendislik dayanım parametrelerinin ortalamaları ve standart sapmaları.	126
Çizelge 6.13: Çekme testi uygulanan HTAB kaplanma yüzdelere göre farklı sepiyolitler ile hazırlanan kompozit örneklerin mühendislik dayanım parametrelerinin ortalamaları ve standart sapmaları.	134

Çizelge 6.14: Çekme testi uygulanan HTAB kaplanma yüzdelere göre farklı sepiyolitler ile hazırlanan kompozit örneklerin mühendislik dayanım parametrelerinin ortalamaları ve standart sapmaları (önceki bölümden devam)	135
Çizelge 6.15: Kürlenmemiş, az kürleştirilmiş ve tam kürleştirilmiş epoksi malzemelerin Tg ve Delta Cp değerleri.....	168
Çizelge 6.16: Sepiyolit katkılı nanokompozitlerin DSC grafiklerinden elde edilen Delta Cp ve Yarı Cp değerleri.	172
Çizelge 6.17: Şekil 6.78’de yer alan FTIR analizlerinin belirgin pikleri.	175
Çizelge 6.18: Silisyum bileşiklerinin belirgin kızıl ötesi frekansları (Erdik, 1993) 176	
Çizelge C.1: 1002 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu	212
Çizelge C.2: 1007 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu	217
Çizelge C.3: 1009 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu	221
Çizelge C.4: 1016 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu	226
Çizelge D.1: 3001 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu	231
Çizelge D.2: 3002 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu	236
Çizelge D.3: 3003 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu	238
Çizelge E.1: 5001 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu	240
Çizelge E.2: 5004 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu	244
Çizelge E.3: 5005 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu	247
Çizelge E.4: 5007 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu	252
Çizelge E.5: 5008 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu	257
Çizelge E.6: 5009 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu	261

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü (Jones ve Galan, 1988).....	4
Şekil 2.2: Tüvenan sepiyolit cevheri.	6
Şekil 2.3: Sepiyolit atomik örgüsü (Brauner and Preisinger, 1956).....	8
Şekil 2.4: Sepiyolit tabakaları ve moleküler elek yapısı (Santaren, 1993).....	10
Şekil 2.5: Sepiyolit yapısını teşkil eden liflerin şematik gösterimi	11
Şekil 2.6: Açılmış bir sepiyolit demetinin SEM görüntüsü.....	13
Şekil 2.7: Sepiyolit ve paligorskit'in fiber örgü yapısı ve atomik dizilimi	13
Şekil 2.8: Sepiyolit kullanım alanları.....	14
Şekil 4.1: Tabakalı kil/polimer kompozitlerinin yapısal sınıflandırılması (Kornmann ve diğ. 1998).....	26
Şekil 4.2: Bir malzemeye gerilme uygulanmasının şematik gösterimi	44
Şekil 4.3: Malzeme üzerinde bir deliğe bağlı olarak gerilme konsantrasyonu.....	45
Şekil 4.4: Şekil değiştirmenin şematik gösterimi	45
Şekil 4.5: Gerilme-uzama eğrisi	47
Şekil 4.6: Kırılgan ve yumuşak malzemelerin Gerilme-Şekil değiştirmesindeki farklılık.....	51
Şekil 5.1: Çalışmalarda kullanılan Epoksi monomeri ve bu monomerin kurlleştirilmesi amacıyla kullanılan sertleştiricinin yapısı.....	60
Şekil 5.2: Tüvenan Sepiyolit örneklerinin hazırlanması ve karakterizasyonu çalışmalarının akım şeması.	62
Şekil 5.3: Numuneye uygulanan mekanik dağıtma çalışmalarının akım şeması.....	62
Şekil 5.4: Nanokompozit üretiminde kullanılacak olan organo kilin üretiminde izlenen adımların akım şeması.	63
Şekil 5.5: Nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu çalışmalarının akım şeması.	64
Şekil 5.6: Deneysel çalışmalarda kullanılan Fritsch marka boyut ölçüm cihazı	66
Şekil 5.7: Deneysel çalışmalarda kullanılan Precisa marka nem ölçüm cihazı.....	67
Şekil 5.8: Su emme testlerinin yapıldığı düzenek	68
Şekil 5.9: Quanto Chroma Monosorb yüzey alanı ölçüm cihazı.....	69
Şekil 5.10: Çalışmalarda kullanılan Brookfield RVDV-II+ model viskozimetre.	70
Şekil 5.11: Çalışmalarda kullanılan mekanik karıştırıcılar (Waring Co. tarafından üretilen Waring karıştırıcı (solda), Arçelik tarafından üretilen Arçelik karıştırıcı (sağda)).	71
Şekil 5.12: Taze açılmış mika yüzeyine damlatma kurutma yöntemi ile serilen sepiyolit lifleri.	73
Şekil 5.13: 1 dakikalık mekanik aktivasyona tabi tutulmuş sepiyolit numunesinin mika yüzeyindeki süspansiyonunun azot gazı ile kurutulmasıyla elde edilen numunenin AFM görüntüsü.	74
Şekil 5.14: Digital Instruments marka Nanoscope III model atomik kuvvet mikroskobu.....	75
Şekil 5.15: Adsorpsiyon işlemlerinde adsorbat olarak kullanılan HTAB'ın SDS ile titrasyonu ve kalibrasyon eğrisinin çıkarılması (Sabah, 1995)	76
Şekil 5.16: HTAB analizini yapmak için oluşturulan kalibrasyon eğrisi.....	78

Şekil 5.17: Çekme testlerinin gerçekleştirildiği Zwick/Roell Z-010 model Universal Test Cihazı ve örneklerin yerleştirildiği çeneler	81
Şekil 5.18: Test edilecek numunelerin kumpas ile alınan ölçüleri	82
Şekil 5.19: Çekme ağızlarına şekildeki gibi tutturulan numuneler kopana kadar gerilme altında tutulmaktadır.	82
Şekil 5.20: Çekme testi numunelerini dökmek için kullanılan kalıp ve üretilen örnekler.....	82
Şekil 5.21: Mekanik test sonucu elde edilen Gerilim-Uzama eğrileri	83
Şekil 5.22: SEM/EDS analizlerinin yapıldığı laboratuvar ve ekipmanları	84
Şekil 5.23: Mekanik test sonucu kırılmış numunelerin kırılma yüzlerinin altınla kaplama seti.	84
Şekil 6.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan sepiyolit örneklerinin iki kademeli kırma işlemi sonrasındaki boyut dağılım sonuçları.	86
Şekil 6.2: Newton'a göre viskozite tarifinin şematik resmi ve viskozitenin hesaplanması	89
Şekil 6.3: % 3 PKO'da hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarının görünür viskozite-kayma hızı reogramı.	93
Şekil 6.4: % 3 PKO'da hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarının zamana bağlı viskozite değişimi.....	94
Şekil 6.5: % 3 PKO'daki sepiyolit süspansiyonlarının kayma gerilimi-kayma hızı reogramı ve tiksotropiklik derecesi.	96
Şekil 6.6: Sepiyolit örneklerinin ölçülen kayma hızı-kayma gerilimi verilerinin modellenmesi.....	97
Şekil 6.7: Sepiyolit örneklerinin 30 g katı/L, 21.000 dev/dak ve 3 dk. boyunca mekanik dağıtılması sonrası süspansiyon içerisinde boyut dağılımları ..	98
Şekil 6.8: TTB sepiyoliti ile katı içeriğine bağlı olarak mekanik dağıtma sonrası elde edilen sepiyolit süspansiyonlarının görünür viskoziteleri.	100
Şekil 6.9: TTB sepiyolitinin Waring karıştırıcıda 17.500 dev/dak'da hazırlanan süspansiyonların süreye bağlı ölçülen görünür viskozite değerleri.....	101
Şekil 6.10: 10000 dev/dakikada TTB sepiyolitinin karıştırma süresine göre reolojik değişimi	101
Şekil 6.11: 12000 dev/dakikada TTB sepiyolitinin karıştırma süresine göre reolojik değişimi	102
Şekil 6.12: 21000 dev/dakikada TTB sepiyolitinin karıştırma süresine göre reolojik değişimi	102
Şekil 6.13: 10000 dev/dakikada TTB sepiyolitinin karıştırma süresine göre Kayma hızı-Görünür viskozite değişimi.....	103
Şekil 6.14: 12000 dev/dakikada TTB sepiyolitinin karıştırma süresine göre Kayma hızı-Görünür viskozite değişimi.....	103
Şekil 6.15: 21000 dev/dakikada TTB sepiyolitinin karıştırma süresine göre Kayma hızı-Görünür viskozite değişimi.....	104
Şekil 6.16: TTB sepiyolitinin farklı mekanik karıştırma hızı ve sürelerinde sergilediği viskozite değerleri.	109
Şekil 6.17: Taze açılmış mika yüzeyine damlatma-kurutma yöntemi ile serilen sepiyolit lifleri.	110
Şekil 6.18: Mekanik karıştırmaya tabi tutulmuş sepiyolit süspansiyonunun mika yüzeyine serildikten sonra azot gazı ile kurutulmasıyla elde edilen numunenin AFM görüntüsü.	110

Şekil 6.19: Farklı sürelerde mekanik dağıtmaya tabi tutulan örneklerin AFM altında elde edilen görüntüleri. (a) 1 dak., (b) 3 dak., (c) 5 dak. boyunca mekanik dağıtma	112
Şekil 6.20: 3 dakika boyunca maksimum hızda karıştırılan sepiyolit örneğinin AFM altında elde edilen görüntüsünün incelenmesi	113
Şekil 6.21: AFM görüntülerinden alınan kesitlerin incelenmesi	113
Şekil 6.22: TTB numunelerinde süreye bağlı olarak parçacık uzunluklarındaki değişim.	114
Şekil 6.23: TTB numunelerinde süreye bağlı olarak parçacık genişliklerindeki değişim.	115
Şekil 6.24: TTB numunelerinde süreye bağlı olarak parçacık yüksekliklerindeki değişim.	115
Şekil 6.25: Sepiyolit HTAB adsorpsiyon denge grafiği	118
Şekil 6.26: HTAB ile modifiye edilen sepiyolit süspansiyonunun reolojik ölçümleri.	119
Şekil 6.27: HTAB ile modifiye edilen sepiyolit süspansiyonunun reolojik ölçümleri.	119
Şekil 6.28: HTAB ile modifiye edilen sepiyolit süspansiyonunun görünür viskozitesinin değişimi.	120
Şekil 6.29: HTAB ile modifiye edilirken hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarından alınan katı örneklerinin zeta potansiyelleri.	122
Şekil 6.30: HTAB ile modifiye organo-killerin su (a) ve toluen (b) içerisindeki reolojik davranışları.	123
Şekil 6.31: HTAB ile modifiye organo-killerin su (a) ve toluen (b) içerisindeki reolojik davranışları.	124
Şekil 6.32: HTAB ile modifiye organo-killerin su ve toluen içerisindeki reolojik davranışları.	125
Şekil 6.33: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen akma dayanımı değerleri.....	127
Şekil 6.34: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen E Modülü değerleri	128
Şekil 6.35: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Nihai Çekme Dayanımı değerleri	129
Şekil 6.36: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Maksimum çekme dayanımındaki uzama değerleri (%).....	130
Şekil 6.37: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Kopmadaki % Uzama değerleri.....	131
Şekil 6.38: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Maksimum çekme dayanımındaki iş değerleri (J)	132
Şekil 6.39: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Kopmadaki iş değerleri (J).....	132
Şekil 6.40: Değişik oranlarda modifiye sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen akma dayanımı değerleri.....	133
Şekil 6.41: Değişik oranlarda modifiye sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen E Modülü değerleri.	136
Şekil 6.42: Değişik oranlarda modifiye sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Maksimum Çekme Dayanımı değerleri.	137

Şekil 6.43: Değişik oranlarda modifiye sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Maksimum çekme dayanımındaki uzama değerleri (%)	138
Şekil 6.44: Değişik oranlarda organo sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Kopmadaki Uzama değerleri (%)	139
Şekil 6.45: Değişik oranlarda modifiye sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Maksimum çekme mukavemetindeki iş değerleri (J).....	140
Şekil 6.46: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Kopmadaki iş değerleri (J).....	140
Şekil 6.47: Kauçuk ile kil arasında tespit edilen ara yüzey (Maiti ve diğ. 2006)...	141
Şekil 6.48: Hacimce kil katkısına bağlı indirgenmiş akma gerilimi değerleri.....	142
Şekil 6.49: Hacimce kil katkısına göre normalize akma dayanımı.....	143
Şekil 6.50: Modifiye olmayan killer için normalize edilmiş akma dayanımı grafiğinden alınan B değerleri.....	144
Şekil 6.51: HTAB kaplanmış Mek TTB ile hazırlanmış örneklerin normalize edilmiş akma dayanımı grafiğinden alınan B değerleri.	145
Şekil 6.52: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş sepiyolit katkılı a)%0.5 (ağ), b) %2 (ağ) ve c) %3 (ağ) nanokompozit numunesinin SEM görüntüsü....	146
Şekil 6.53: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş % 0.5 katkılı sepiyolit nanokompozit numunesinin 600 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.....	147
Şekil 6.54: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş % 0.5 sepiyolit katkılı nanokompozit numunesinin 2700 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.....	148
Şekil 6.55: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş % 0.5 sepiyolit katkılı nanokompozit numunesinin 2700 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.....	149
Şekil 6.56: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş % 2 sepiyolit katkılı nanokompozit numunesinin 900 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.....	150
Şekil 6.57: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş % 2 sepiyolit katkılı nanokompozit numunesinin 900 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.....	151
Şekil 6.58: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş % 3 sepiyolit katkılı nanokompozit numunesinin 600 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.....	152
Şekil 6.59: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş % 3 sepiyolit katkılı nanokompozit numunesinin 2700 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.....	153

Şekil 6.60: Çeşitli kaplanma oranlarında a) %0, b) %33, c) %55 d) <%200 sahip sepiyolit ile %2 (ağ) katkılı nanokompozit numunelerinin SEM görüntüsü.....	154
Şekil 6.61: %33 kaplanmış organo sepiyolit ile %2 katkılı nanokompozit numunesinin 900 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.....	155
Şekil 6.62: %33 kaplanmış organo sepiyolit ile %2 katkılı nanokompozit numunesinin 2700 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.....	156
Şekil 6.63: %55 kaplanmış organo sepiyolit ile %2 katkılı nanokompozit numunesinin (%2 katkılı) 600 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.....	157
Şekil 6.64: %55 kaplanmış organo sepiyolit ile %2 katkılı nanokompozit numunesinin 2700 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.....	158
Şekil 6.65: <%200 kaplanmış organo sepiyolit ile %2 katkılı nanokompozit örneğinin 600 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.	159
Şekil 6.66: <%200 kaplanmış organo sepiyolit ile %2 katkılı nanokompozit numunesinin 2700 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.....	160
Şekil 6.67: <%200 kaplanmış organo sepiyolit ile %2 katkılı nanokompozit örneğinin 600 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.	161
Şekil 6.68: Ultrasonik karıştırma ile hazırlanan epoksi/kil (I.30E) nanokompozitlerinin 1 saat karıştırma (US-1) ve 3 saat karıştırma (US-3) sonucunda elde edilen termogravimetrik analizleri (Wang ve Qin, 2007).	164
Şekil 6.69: Sadece epoksi ve epoksi/kil nanokompozitlerinin TGA sonuçları (Khanbabaei ve diğ., 2007)	164
Şekil 6.70: %2 sepiyolit katkılı farklı HTAB yüzey kaplama oranlarına sahip nanokompozitlerin sıcaklığa karşı kütle kayıpları.	165
Şekil 6.71: Modifiye edilmemiş sepiyolitler ile farklı katkı oranlarına sahip nanokompozitlerin sıcaklığa karşı kütle kayıpları.	166
Şekil 6.72: Elektronik devre kartlarında kullanılan termoset bir reçinenin tipik bir DSC ısıtma eğrisidir (ısı verme hızı 10 K/dakika) (Benzler, 2008).....	168
Şekil 6.73: Değişik şartlarda kürleştirilmiş epoksilerin 20K/dak altında elde edilen DSC eğrileri (Benzler, 2008).	169
Şekil 6.74: Kürleştirilmemiş L4 epoksi örneğinin DSC eğrisi (Case, 2003).	170
Şekil 6.75: 30 dakika 140 °C'de kürleştirilmiş L4 epoksi örneğinin DSC eğrisi (Case, 2003).	170
Şekil 6.76: Mikrodalga ile kürleştirilmiş epoksi ve sepiyolit katkılı nanokompozitlerin DSC grafikleri.	171

Şekil 6.77: Sepiyolit-katkılı (%0-%4) epoksi nanokompozitinin FTIR spektrumu (Zeng ve Zeng, 2006).	173
Şekil 6.78: Sepiyolit katkılı nanokompozit örneklerinin FTIR analizleri	174
Şekil 6.79: (a) Çalışmada kullanılan epoksi monomerinin şematik gösterimi ve (b) Chem 3D programında bu yapının minimum enerji için hesaplanmış geometrisi.	175
Şekil 6.80: (a) Çalışmada kullanılan sertleştiricinin şematik gösterimi ve (b) Chem 3D programında bu yapının minimum enerji için hesaplanmış geometrisi.	176
Şekil A.1: Kurtşeyh Sep örneğinin XRD analizi	203
Şekil A.2 : Kurtşeyh Cat örneğinin XRD analizi	204
Şekil A.3 : Ahiler Cat örneğinin XRD analizi	204
Şekil A.4: TTB örneğinin XRD analizi	205
Şekil A.5: Sığircık Sep örneğinin XRD analizi	205
Şekil B.1 : Kurtşeyh Sep örneğinin DTA-TG analizi	206
Şekil B.2: Kurtşeyh Cat örneğinin DTA-TG analizi	206
Şekil B.3 : Ahiler Cat örneğinin DTA-TG analizi	207
Şekil B.4: TTB örneğinin DTA-TG analizi	207
Şekil B.5: Sığircık Sep örneğinin DTA-TG analizi	208
Şekil C.1: 1 dakika dağıtma sonrası elde edilen 1002 kodlu AFM taraması	209
Şekil C.2: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 1	209
Şekil C.3: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 2	210
Şekil C.4: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 3	210
Şekil C.5: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 4	210
Şekil C.6: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 5	211
Şekil C.7: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 6	211
Şekil C.8: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 7	211
Şekil C.9: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 8	212
Şekil C.10: 1 dakika dağıtma sonrası elde edilen 1007 kodlu AFM taraması	213
Şekil C.11: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 1	213
Şekil C.12: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 2	214
Şekil C.13: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 3	214
Şekil C.14: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 4	214
Şekil C.15: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 5	215
Şekil C.16: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 6	215
Şekil C.17: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 7	215
Şekil C.18: 1007 kodlu AFM taraması. Kesit 8	216
Şekil C.19: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 9	216
Şekil C.20: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 10	216
Şekil C.21: 1007 kodlu AFM taraması. Kesit 11	217
Şekil C.22: 1 dakika dağıtma sonrası elde edilen 1009 kodlu AFM taraması	218
Şekil C.23: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 1	218
Şekil C.24: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 2	218
Şekil C.25: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 3	219
Şekil C.26: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 4	219
Şekil C.27: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 5	219
Şekil C.28: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 6	220
Şekil C.29: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 7	220
Şekil C.30: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 8	220
Şekil C.31: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 9	221

Şekil C.32: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 10	221
Şekil C.33: 1 dakika dağıtma sonrası elde edilen 1016 kodlu AFM taraması	222
Şekil C.34: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 1	222
Şekil C.35: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 2	222
Şekil C.36: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 3	223
Şekil C.37: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 4	223
Şekil C.38: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 5	223
Şekil C.39: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 6	224
Şekil C.40: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 7	224
Şekil C.41: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 8	224
Şekil C.42: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 9	225
Şekil C.43: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 10	225
Şekil C.44: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 11	225
Şekil C.45: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 12	226
Şekil D.1: 3 dakika dağıtma sonrası elde edilen 3001 kodlu AFM taraması	227
Şekil D.2: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 1	227
Şekil D.3: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 2	227
Şekil D.4: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 3	228
Şekil D.5: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 4	228
Şekil D.6: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 5	228
Şekil D.7: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 6	228
Şekil D.8: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 7	229
Şekil D.9: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 8	229
Şekil D.10: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 9	229
Şekil D.11: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 10	229
Şekil D.12: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 11	230
Şekil D.13: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 12	230
Şekil D.14: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 13	230
Şekil D.15: 3 dakika dağıtma sonrası elde edilen 3002 kodlu AFM taraması	232
Şekil D.16: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 1	232
Şekil D.17: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 2	232
Şekil D.17: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 3	233
Şekil D.18: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 4	233
Şekil D.19: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 5	233
Şekil D.20: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 6	234
Şekil D.21: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 7	234
Şekil D.22: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 8	234
Şekil D.23: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 9	235
Şekil D.24: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 10	235
Şekil D.25: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 11	235
Şekil D.26: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 12	236
Şekil D.27: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 13	236
Şekil D.28: 3 dakika dağıtma sonrası elde edilen 3003 kodlu AFM taraması	237
Şekil D.29: 3003 kodlu AFM taraması Kesit 1	237
Şekil D.30: 3003 kodlu AFM taraması Kesit 2	237
Şekil D.31: 3003 kodlu AFM taraması Kesit 3	238
Şekil E.1: 5 dakika dağıtma sonrası elde edilen 5001 kodlu AFM taraması	239
Şekil E.2: 5001 kodlu AFM taraması Kesit 1	239
Şekil E.3: 5001 kodlu AFM taraması Kesit 2	239
Şekil E.4: 5001 kodlu AFM taraması Kesit 3	240

Şekil E.5: 5001 kodlu AFM taraması Kesit 4.....	240
Şekil E.6: 5001 kodlu AFM taraması Kesit 5.....	240
Şekil E.7: 5 dakika dağıtma sonrası elde edilen 5004 kodlu AFM taraması.....	241
Şekil E.8: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 1.....	241
Şekil E.9: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 2.....	242
Şekil E.10: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 3.....	242
Şekil E.11: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 4.....	242
Şekil E.12: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 5.....	243
Şekil E.13: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 6.....	243
Şekil E.14: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 7.....	243
Şekil E.15: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 8.....	244
Şekil E.16: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 9.....	244
Şekil E.17: 5 dakika dağıtma sonrası elde edilen 5005 kodlu AFM taraması.....	245
Şekil E.18: 5005 kodlu AFM taraması Kesit 1.....	245
Şekil E.19: 5005 kodlu AFM taraması Kesit 2.....	246
Şekil E.20: 5005 kodlu AFM taraması Kesit 3.....	246
Şekil E.21: 5005 kodlu AFM taraması Kesit 4.....	246
Şekil E.22: 5005 kodlu AFM taraması Kesit 5.....	247
Şekil E.23: 5005 kodlu AFM taraması Kesit 6.....	247
Şekil E.24: 5 dakika dağıtma sonrası elde edilen 5007 kodlu AFM taraması.....	248
Şekil E.25: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 1.....	248
Şekil E.26: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 2.....	249
Şekil E.27: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 3.....	249
Şekil E.28: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 4.....	249
Şekil E.29: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 5.....	250
Şekil E.30: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 6.....	250
Şekil E.31: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 7.....	250
Şekil E.32: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 8.....	251
Şekil E.33: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 9.....	251
Şekil E.34: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 10.....	251
Şekil E.35: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 11.....	252
Şekil E.36: 5 dakika dağıtma sonrası elde edilen 5008 kodlu AFM taraması.....	253
Şekil E.37: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 1.....	253
Şekil E.38: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 2.....	254
Şekil E.39: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 3.....	254
Şekil E.40: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 4.....	254
Şekil E.41: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 5.....	255
Şekil E.42: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 6.....	255
Şekil E.43: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 7.....	255
Şekil E.44: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 8.....	256
Şekil E.45: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 9.....	256
Şekil E.46: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 10.....	256
Şekil E.47: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 11.....	257
Şekil E.48: 5 dakika dağıtma sonrası elde edilen 5009 kodlu AFM taraması.....	258
Şekil E.49: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 1.....	258
Şekil E.50: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 2.....	259
Şekil E.51: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 3.....	259
Şekil E.52: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 4.....	259
Şekil E.53: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 5.....	260
Şekil E.54: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 6.....	260

Şekil E.55: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 7	260
Şekil E.56: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 8	261
Şekil E.57: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 9	261

SEMBOL LİSTESİ

σ	: Gerilme
F	: Kuvvet
A_0	: Kesit Alanı
ΔL	: Genişleme
L_0	: Orijinal Uzunluk
E	: Elastisite Katsayısı
ϵ	: Şekil Değiştirme veya Uzama
$\delta (\%)$	: Uzama yüzdesi
L_s	: Son Uzunluk
L_i	: İlk Uzunluk
S_s	: Son Kesit Alanı
S_i	: İlk Kesit Alanı
V	: Poisson Oranı
ϵ_{yanal}	: Yanal Şekil Değiştirme
ϵ_{dikey}	: Eksenel Şekil Değiştirme
σ_y	: Kompozitin Akma Gerilimi
σ_{y0}	: Matriksin Akma Gerilimi
ϕ	: Kompozitlerdeki Dolgunun Hacimsel Oranı
B	: Disperse Edilmiş Bileşenin Taşıdığı Yük
A_f	: Dolgunun Birim Yüzey Alanı
ρ_f	: Arafazın Yoğunluğu
l	: Arafazın Kalınlığı
σ_{yred}	: İndirgenmiş Akma Gerilimi
R	: Nem Değeri
m_1	: Numunenin Kurutulmadan Önceki İlk Ağırlığı
m	: Numunenin Kurutulduktan Sonraki Ağırlığı
W_y	: Su Emme Testine Tabi Tutulan Örneğin Son Ağırlığı
W_k	: Su Emme Testine Tabi Tutulan Örneğin İlk Ağırlığı
Γ	: Adsorpsiyon Yoğunluğu
C_i	: Yüzey Aktif Maddenin İlk Konsantrasyonu
C_r	: Yüzey Aktif Maddenin Denge Konsantrasyonu
k	: Adsorban Miktarı
a	: Adsorpsiyon Çözeltisinin Hacmi
τ	: Kayma gerilimi
D	: Kayma Hızı
η	: Viskozite
η_p	: Plastik Viskozite
τ_0	: Akma Gerilimi
K	: Süreklilik İndisi
n	: Akış İndisi
ξ	: Zeta Potansiyeli
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
C_p	: Spesifik Isı Kapasitesi

SEPIYOLİT/EPOKSİ NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu doktora tezi kapsamında; boyut küçültme ve mekanik dağıtma işlemlerinin ardından yapılan bir dizi karakterizasyon çalışmasından alınan sonuçlar doğrultusunda ham bir sepiyolit numunesi seçilmiştir. Bu numune üzerinde lif dağıtma şartlarını belirlemek için bir dizi mekanik dağıtma optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Süreye, dağıtma hızına ve pülpte katı oranına (PKO) bağlı olarak gerçekleştirilen mekanik dağıtma işlemleri sonrasında elde edilen ürünler, reolojik ölçümlerle bir ön elemeye tabi tutulmuş ve ardından Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile lif boyutlarındaki değişimler incelenmiştir. Tüm bu çalışmalarda yüksek devirde dağıtma işlemi (21.000 dev/dak) uygulanan, 3 dakika süre ile hazırlanan 30 g katı/L'lu pülplerin dağıtma için optimum şartlar olduğu saptanmıştır. Ayrıca şimdiye kadar SEM görüntülerine dayanarak sepiyolit liflerinin boyutları hakkında bilgi verilmiştir, fakat tam olarak serbestleşmiş nano boyutlu sepiyolit liflerinin ayrıntılı incelemesi ilk defa bu çalışmada yer almaktadır. Optimum şartlarda hazırlanan pülpler içerisindeki lif boyutları 1100x250x30 nm (UxGxY) olarak tespit edilmiştir.

Nanokompozit üretiminde kullanılacak sepiyolit, nano boyutta serbestleşmesini teyid etmek amacıyla yapılan bu çalışmalar başarılı bir malzeme üretimi için önemlidir. Sepiyolit kümelerindeki lifler açıldıkça süspansiyonunun görünür viskozitesi artmaktadır. Bu gözlem doğru, ancak eksiktir. Bu tez çalışması, sepiyolit süspansiyonlarında viskozite oluşum mekanizması liflerin dağılma başarısının yanı sıra lif boyutuna ve bünyede mevcut bulunan safsızlıkların cinsi ve miktarına bağlı olarak da değiştiğini göstermiştir. Sepiyolit bünyesindeki safsızlıklar ne kadar az ise ölçülen görünür viskozite değeri o derece yüksek bulunmuştur. Benzer şekilde, bir lif kümesindeki lifler tekil olarak birbirlerinden ne kadar iyi ayrıştırılmış ise viskozite o derece yüksek bulunmuştur. Ancak bu ayrıştırmanın hızı ve süresi yani kinetiği önemlidir. Nitekim optimum kabul edilen 21.000 dev/dak dağıtma hızında 3 dakika süre ile elde edilen 9600 cP viskozite değeri bu süre aşıldığında (5 dakika) sepiyolit lifleri kırılarak parçalanmakta ve bu kırık lifler de viskoziteyi %50 düşürmektedir (4800 cP).

Bu tez çalışmasında, sepiyolit mekanik dağıtma sonrası lif kümesi boyutlarında meydana gelen değişimler AFM altında incelenmiş ve aynı zamanda viskozite ölçümleri ve reolojik modellerin ışığı altında liflerin dağılma davranışları irdelenmiştir. Bu bilgiler dayanarak sepiyolit hangi şartlarla mekanik dağıtmaya tabi tutulacağı netleştirilmiştir. Tez çalışmasının ikinci ana aşamasında, nanokompozit üretiminde kullanılacak sepiyolit polimerik bir matriks içerisinde dağıtılabilmesini kolaylaştırmak amacıyla sepiyolit hidrofilik (su sever) olan yapısını organofilik (organik sever) duruma getirecek modifikasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Sepiyolitten organo-kil üretimi olarak da tanımlanan bu çalışmalar öncesinde literatürdeki çeşitli aminlerin sepiyolit üzerine adsorpsiyonu çalışmaları incelenmiş

ve kationik bir reaktif olan HTAB'ın (Hegzadesiltrimetil Amonyum Bromür) amaca uygun olabileceği anlaşılmıştır. Dolayısıyla, HTAB'ın sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonu ile elde edilen denge grafiğinden gidilerek bu reaktifin sepiyolit yüzeyine kaplanma yüzdesi hesaben belirlenmiş ve bu doğrultuda bir dizi modifikasyon ve reolojik çalışmalar yapılmıştır. Hesaben tesbit edilmiş olan organo kil yüzeyindeki HTAB kaplanma yüzdeleri, aynı zamanda modifiye edilen kilin hidrofobisitesini belirlediğinden, bu değişimler hem su hem de toluen içerisinde yapılan reolojik ölçümlerle sınanmıştır. Modifiye edilerek organo-kil haline dönüştürülen sepiyolitın organofilikliğinin polimer matriks olarak seçilen epoksi reçinesi içerisinde dağılma şartları üzerinde belirleyici etkisi olduğu görülmüştür. Çeşitli oranlarda epoksi matriksine dâhil edilen ham ve organo sepiyolitlerin kompozit üzerindeki etkileri mekanik testler ışığında ortaya konmuştur.

Universal çekme cihazı kullanılarak gerçekleştirilen mekanik çekme testleri neticesinde, modifiye olan ve olmayan sepiyolitler ile %0.5, %1, %2 ve %3 katı oranlarında hazırlanan nanokompozitlerin E (Young) modulu, maksimum çekme dayanımı, kopmadaki uzama gibi malzeme özellikleri tespit edilmiştir. HTAB ile kaplanma yüzdeleri belirlenmiş organo-sepiyolit numuneleri ile üretilen nanokompozitlerin dayanımları organo-killerin viskozite ve zeta potansiyeli değerlerindeki değişime paralel bir davranış sergilemiştir. Organo killerin kaplanma dereceleri arttıkça zeta potansiyelleri artarken, viskoziteleri düşmektedir. Diğer taraftan mekanik çekme dayanımı viskozite artınca artmış, düşünce düşmüştür. Bu eğilim HTAB kaplanmasının sadece sepiyolitın epoksi içerisindeki dağılımından ziyade, oluşan yeni yüzeyin epoksi matriksi ile olan ilişkisindeki farklılığa dikkat çekmektedir. HTAB kaplanmış yüzeylerin epoksi ile etkileşimi yani bağlanma şekli ve enerjisi, modifiye olmayan sepiyolitın etkileşiminden daha zayıf olarak gerçekleşmiştir. Modifiye olmayan sepiyolitlar ile hazırlanan nanokompozitler içerisinde Türk sepiyolitleri katkılı numunenin akma dayanımı değerleri (39.6 ve 34.9 MPa), İspanyol Tolsa firmasının ürünlerinden (33.2 ve 32.7 MPa) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Mekanik karakterizasyon ardından çekme testi ile kırılan yüzeyler üzerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve (EDS) Si ve Mg için elementel dağılım tayin analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile modifiye edilmeyen sepiyolit ile yapılan testler neticesinde epoksi matriksi içerisine katılan sepiyolit miktarındaki artışların sepiyolit taneciklerinin dağılımını değiştirdiği, artan parçacık miktarı serbest haldeki lif adedini arttırırsa da, dağılamayan sepiyolit demetlerinin ebatlarının büyüdüğü tespit edilmiştir. Epoksi matriksi içerisinde yer alan sepiyolit katkısının akma dayanımını artırdığı, artan serbest liflerin malzemenin uzamasını etkilediği ve nihai çekme dayanımına da pozitif katkıda bulunduğu tespit edilmiştir. En düşük mekanik dayanımlara sahip olan nanokompozit malzemede kullanılan organo-sepiyolitın epoksi matriksi içerisindeki dağılımı izlendiğinde ortaya çıkan yoğunlaşma bölgelerinde yer alan noktalar kaplanmamış olana göre daha seyrek olduğu tesbit edilmiştir. Ancak elde edilen mekanik test sonuçları göz önüne alındığında eklenen HTAB ile sepiyolit liflerinin dağılımı artmış olsa bile bu organo kil ile epoksi matriks arasındaki yüzey kuvvetlerinin, sadece sepiyolit ile epoksi arasındaki etkileşimden daha küçük olduğu tesbit edilmiştir.

En yüksek HTAB kaplanmış organo sepiyolit ile üretilen nanokompozit, hem kopma yüzeyinin çatlak karakteristiği, hem de gösterdiği mekanik özellikler nedeniyle en yüksek dayanımı veren nanokompozite göre çok farklı özellikler sergilemektedir.

Yüksek HTAB kaplamalı organo-sepiyolit içeren örneğin çekme testi sonucunda bu örneklerin hiçbir şekilde epoksi matriksi içerisinde akma dayanımında artış oluşturmadıkları ve sistem içerine dahil edilen HTAB miktarının artışının sepiyolit yüzeyi ile epoksi arasındaki ara yüzeyde bir zayıflık yarattığı tespit edilmiştir. Epoksi matriksi içerisinde çok iyi dağıldığı tespit edilen yüksek HTAB kaplamalı organo sepiyolit içeren nanokompozitin kopma karakteristiğinin değişmesi; bu epoksi/sepiyolit sisteminde etkin parametrenin sepiyolit taneciklerinin dağılımından ziyade sepiyolit yüzeyi ile epoksi arasındaki etkileşim kuvvetlerinin de sorumlu olduğunu ortaya koymuştur. Bu bulgular ışığında organo-sepiyolitler arasında en yüksek mekanik dayanım değerlerini üreten orta kaplamalı organo kil ile elde edilen kompozitin bu çalışma için optimum olduğunu söylemek mümkündür.

Elde edilen nanokompozitlerin ısı karakterizasyonu için termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri uygulanmış, neticesinde epoksi matriksine dahil edilen sepiyolitlerin olumsuz bir etkisi gözlenmemiştir. Ayrıca bu numuneler ile gerçekleştirilen fourier transform IR (FTIR) analizleri ile bu sepiyolitlerin epoksi matriksinin çapraz bağlar ile oluşturduğu yapısının bozulmadığı tespit edilmiştir. Netice olarak sepiyolit katkısının epoksi matriksine uyumlu olduğu görülmüştür.

PRODUCTION OF SEPIOLITE/EPOXY NANOCOMPOSITE AND ITS CHARACTERIZATION

SUMMARY

In this thesis; purification tests have been performed on one of the sepiolite sample chosen out of five samples upon a series of characterization studies. The selected sepiolite was subjected to size reduction and mechanical dispersion processes to produce a sample with sufficiently liberated fibers. Conditions of fiber dispersion in water require optimization of mechanical dispersion such as stirring time and speed and percent solids by weight. Viscosity measurements were conducted to identify the level of dispersion and liberation of fibers. The extent of fiber dispersion was investigated with Atomic Force microscopy (AFM) in order to determine the dimensions of fiber. In the literature, the fiber size of sepiolite is determined by Scanning Electron Microscopy (SEM). But, to our knowledge, AFM is used for the first time to determine the nano sized sepiolite fibers in three dimensions.

The AFM studies are of critical importance for assessing the liberation of sepiolite fibers as nanocomposite production requires nano scale dimensions. Nano scale fibers are in general a prerequisite for the success of the final product. However, general comments from previous studies indicate that dispersion of sepiolite fibers is directly related to their rheological behaviors in water. This approach itself can not be accepted as plain evidence of nano-scale sepiolite preparation. Different researchers comment that the better dissociated the sepiolite piles, the higher apparent viscosity of the suspension. This observation is true but incomplete. This thesis work shows that the mechanism of viscosity development in sepiolite suspensions depends not only on the success of fibers dissociation but also on the amount and type of the associated impurities. Viscosity measurements reveal that the presence of impurities leads to lower viscosity values. Similarly, the higher liberation of fibers from the bundles without deformation formed suspensions of higher viscosity values. However since the time and speed of stirring controls the kinetics of the process and excessive fragmentation of the fibers, it is important to optimize these parameters.

In the thesis study, the changes in the dimensions of sepiolite fibers after mechanical dispersion have been investigated by a technique inspired from some literature studies involving montmorillonite and smectite type clays using AFM. Also the viscosity behavior of sepiolite suspensions was investigated through viscosity models to further understand the mechanism of viscosity development.

The second main step of the thesis work involves modification and conversion of hydrophilic sepiolite surface into organophilic (hydrophobic) surface in order to ease the dispersion of sepiolite within a polymeric matrix for the production of nanocomposite. This so called organo-clay production of sepiolite utilized the adsorption of different quaternary amines on sepiolite. HTAB (Hexadecyltrimethyl Ammonium Bromide) was found to be appropriate for the purpose. For this reason, the adsorption isotherm of HTAB on sepiolite was constructed and the percent

coverage of HTAB on the sepiolite surface calculated. A series of modification and rheological studies was performed. As calculated surface coverage of HTAB on organo clay surface also determines the degree of hydrophobicity of the clay, the variation was followed in terms of viscosity measurements performed in water and toluene. Increasing the degree coverage of organoclays resulted in an increase in zeta potential values but a decrease in viscosity values. The hydrophobicity of sepiolite in the form of organo-clay must be compatible with the polymer matrix of epoxy. The effects of modified and unmodified sepiolites added in different ratios in epoxy matrix were examined by mechanical tests.

Mechanical characteristic of nanocomposites were examined through the parameters Young modulus (E), maximum stress, strain at break etc. Nanocomposites prepared with modified and unmodified sepiolites at percent solids contents of %0.5, %1, %2 and %3 were subjected to mechanical tests performed using the universal test equipment. On the other hand, the mechanical measurements generally displayed a parallel trend with the viscosity values. This correlation draws the attention that the HTAB coverage not only modifies the distribution of sepiolite in the epoxy matrix but also regulates the interaction of the new surface with epoxy matrix. The interaction of the surfaces covered with epoxy such as adhesion forces and the resultant energy become weaker in the case of unmodified sepiolites. Turkish Sepiolites prepared with the unmodified clays were found to exhibit better features than Tolsa products.

After the mechanical characterization of nanocomposite samples, they were examined by scanning electron microscope (SEM) and EDS (Energy Dispersive spectrometer) analysis. The results with unmodified sepiolites show that increasing the percent solids changes the dispersion of sepiolite within the epoxy matrix. Increasing percent solids above a critical point the dispersion of sepiolite clusters also decreases. It is determined that the sepiolite additives in epoxy matrix increase the toughness of the material and when the numbers of free fibers increase, it effects the materials elongation. Furthermore sepiolite increases the yield strength and has positive effect on the ultimate tensile strength. When the dispersion of organo-sepiolites, on the nanocomposites of lowest mechanic strength was investigated using SEM/EDS graphs, the dots indicating the presence of Mg an Si ions were less dense than the ones on unmodified sepiolite added nanocomposites. Based on the mechanical test results, addition of HTAB regulates the interactions such that the interaction force between the organo sepiolite clay and epoxy matrix is lower than that sepiolite and epoxy.

The nanocomposites prepared with the highest HTAB coverage organo-sepiolite have quite different features on their broken surfaces and its mechanical characteristics differ from the rest. The results of mechanical tests for tensile strengths of the sample with the highest HTAB coverage rate organo sepiolite indicates that it is not causing any effect on material toughness and the excess amount of HTAB introduced to epoxy matrix with sepiolite is the reason for the failure at the interaction between sepiolite surface and the epoxy. It is clear that the higher the amount of HTAB covering the fiber, the better organo-clay could disperse in the epoxy matrix. Eventhough the literature notes that better dispersion of inorganic additives in the epoxy body produces better mechanical properties of nanocomposite. But throughout our research it was indicated that any effort for better dispersion of sepiolite in the epoxy body needs proper modified surfaces as interactions are clearly effect the overall material performance. In the light of the

foregoing discussion it is possible to say that the nanocomposite produced by the moderately covered organo sepiolite gives the highest mechanical strengths.

Within the context of this thesis, it is shown that sepiolite can be used for the production of polymer based materials which are produced from variety of organics of which decomposition properties are known. Also the scientific merits of this study along with its technological and industrial applications are hoped to be a propellant force to the Turkish economy.

1. GİRİŞ

Mevcut malzemelerin sınırlarına gelen günümüz teknolojisinde, gelişmiş fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip yeni bir malzeme neslinin geliştirilmesi için derinlemesine çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle, araştırmacılar özellikle polimer, seramik ve metal matriksleri içeren kontrollü eşleştirme (melezleme) yöntemleri üzerinde çalışmaktadırlar. Bu araştırmalar atomik ölçekte metal alaşımlarından polimer karışımlarına, mikron ölçekte katmanlı ve/veya kaplanmış malzemelere kadar çeşitlenmektedir. Bunların geçiş kesitinde ise nanometre ölçekli karışımlar, yani nanokompozitler yer almaktadır.

Nanokompozitler, en azından bir eksenin nanometre boyutunda olan parçacıkların polimer, seramik ve metal matriks içerisinde homojen olarak dağıtılmasıyla elde edilen üstün özellikli malzemelerdir. Bu malzemelerin üretiminde kullanılan nano boyutlu katkı maddeleri çoğunlukla boyut küçültme veya kristallendirme gibi oldukça pahalı yöntemlerle elde edilmektedir. Bu nedenle, kompozit bünyesinde kullanılabilecek daha ucuz ve daha etkin katkı maddesi bulmaya veya geliştirmeye yönelik araştırmalar yapılmakta ve bu araştırmaların sayısı her geçen gün artmaktadır. Günümüzde, bu araştırmalar çoğunlukla doğal halde nano ölçekli boyutlara sahip olan kil grubu mineralleri üzerine odaklanmıştır.

Polimer-kil kompozitleri veya bir başka tanımlamayla organik-inorganik polimer nanokompozitleri, en az bir eksenin nanometre boyutunda olan kil taneciklerinin bir polimer matriksi içerisinde dağılmasıyla oluşan yapılardır. Polimer matriks içerisine ilave edilen kil, matriksin mekanik ve ısı dayanımlarını artırıcı etki yaparak ona üstün nitelikler kazandırmaktadır. Örneğin tabakalı yapısı, yüksek iyon değiştirme kapasitesi, şişme özelliği ve herhangi bir öğütme işlemine gerek olmaksızın su içerisinde kolayca dağıtılabilesinden dolayı montmorillonitler nanokompozit üretiminde katkı maddesi olarak kullanılan ve en yaygın tercih edilen killerin başında gelmektedir. Bunun yanı sıra, mika, talk ve smektit grubu gibi tabakalı minerallerden oluşan diğer kil mineralleri de nanokompozit üretiminde tercih edilebilmektedir.

Bu doktora tezine konu olan sepiyolit minerali ise, şişme ve su içerisinde dağılma özelliği montmorillonite kıyasla az olmasına rağmen, iğne şekilli bir yapıya sahip olması, lif kümeleri oluşturan aglomeralar halinde bulunması ve uygun şartlar altında nano boyutlu tekil lifler halinde ayrıştırılabilecek özellikte bir malzeme olması açısından nanokompozit üretiminde kullanılabilmeye aday bir başka potansiyel kil mineralidir. Ayrıca literatürde, sepiyolit nanokompozit üretiminde katkı maddesi olarak kullanılabilirliği çerçevesinde yapılan sınırlı sayıda bilimsel araştırma bulunmaktadır. Bu nedenle tez çalışmasında nanokompozit üretiminde sepiyolit kullanımı ve üretilen malzemeler üzerindeki etkisinin araştırılması hedeflenmiştir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların temeli, Sepiyolitteki lif kümelerinin mekanik bir karıştırıcı vasıtasıyla suda veya diğer polar çözücülerde dağıtılarak açılabilmesi ve açılan liflerin ağ şeklinde bir yapı oluşturma kabiliyetinin viskozite üretmesi bilgisi üzerine inşa edilmiştir. Su içerisinde mekanik dağıtma ile liflerin ayrıştırılması sonrasında yüzeylerinin uygun bir modifikasyon kimyasalı ile kaplanması halinde, sepiyolit mineralinin, farklı polaritelere sahip polimer matriksler içerisinde homojen olarak dağıtılabileceği ve nanokompozit üretiminde kullanılabilecek bir yapıya getirilebileceği öngörülmüştür. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde, sepiyolit yataklarının değerlendirilmesinde ve niş ürün olarak organo sepiyolit üretiminde ve uç nokta olarak plastik ve boya endüstrisinde değerlendirilebilecek bilgi birikimi ortaya konmuştur.

Bu tez, sepiyolit, epoksi reçineler, nanokompozitler hakkında genel bilgileri, deneylerde kullanılan malzeme, yöntem ler ile deney sonuçlarını kapsamaktadır.

2. SEPIYOLİT

2.1 Tanımı, Oluşumu ve Kristal Yapısı

Sepiyolit, magnezyum hidrosilikat ($\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{48}\text{H}_2\text{O}$) bileşiminde (Nagy ve Bradley, 1955) doğal bir tabakalı silikat minerali olup, Grim ve Degens'e göre kristal yapısı zincir şeklinde olan kil mineralleri içerisinde, Bates ve Daer-Howie-Zussman'a göre ise Attapulgit (Paligorskit)-Sepiyolit grubu kil mineralleri içerisinde sınıflandırılır. Tetrahedral ve oktahedral düzenlenmiş oksitlerin istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir.

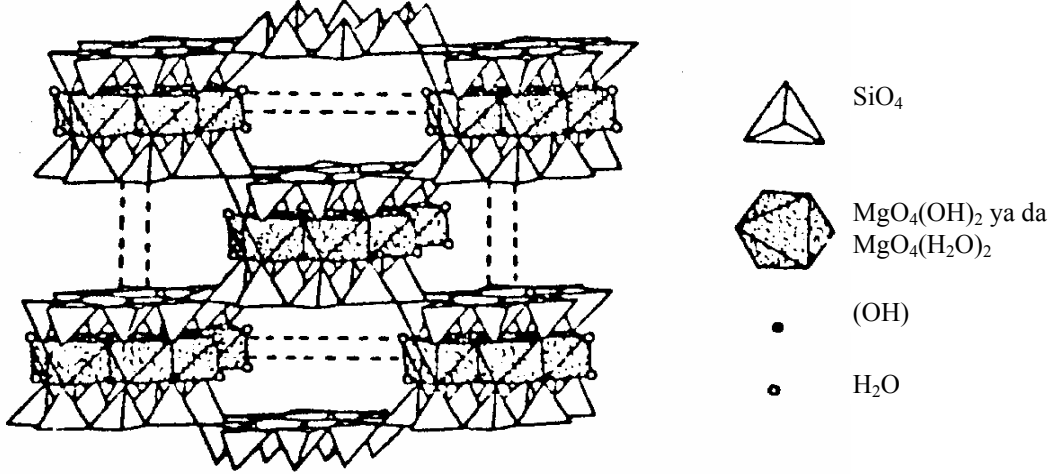
Günümüzde *sanayi sepiyoliti* olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan β -sepiyolit, tabakalı bir sepiyolit türü olarak sedimanter oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibarıyla α -sepiyolit'ten (lüle taşı) ayrılır. Bu tip sepiyolit türüne daha çok Eskişehir'in Sivrihisar ve Yunussemre yöreleri başta olmak üzere Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta yörelerinde rastlanılmaktadır. Lüle taşı ise yine Eskişehir yöresinde ve Konya-Yunak civarlarında yataklanma göstermiştir.

Sepiyolit, bir kısmı hidrotermal bir kısmı da yüzey ayrışması ile ortaya çıkan bir ayrışma ürünüdür. Daha ziyade, serpantinlerin ayrışması ile ortaya çıkan ikincil bir mineral olup oluşumu özel şartlar gerektirir.

Sepiyolit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan tabakalı silikatlar grubuna ait bir kil mineralidir. Ancak, amfibol tipi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsli yapı) nedeniyle, yine bu grup içinde yer alan, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır.

Taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelmiş şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedral (dört yüzlü) ve brusit benzeri oktahedral (sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir (Şekil 2.1). Burada, tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar X-eksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken, oksijenleri zıt yönde olan tetrahedronlar ise oktahedral katyonlara bağlanarak lif doğrultusunda X-ekseni boyunca sürekli ve Y-ekseni boyunca sınırlı boyutta (dik

doğrultuda) 2:1 katmanlı yapı oluştururlar. Şeritlerin sepiyolit'te üç piroksen zincirinin birbirine bağlanmasıyla oluşan genişlikleri vardır. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda, Ca ve Mg iyonları ile değişen miktarlarda zeolitik su bulunur. Yapı formülünde OH₂ olarak gösterilen su molekülleri ise şerit kenarlarındaki oktehdral Mg'a koordine olurlar.



Şekil 2.1: Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü (Jones ve Galan, 1988).

Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolit'in yapısında mevcut dört çeşit su molekülü tanımlanmıştır. Bunlar:

- Higroskopik su (*Kaba nem*): Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülüdür.
- Zeolitik su: Kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeyde yerleşmiş su molekülüdür.
- Bağlı su (*Kristal suyu*): Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülüdür.
- Hidroksil suyu (*Bünye suyu*): Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülüdür.

2.2 Mineralojik Özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümündedir. Bu tip kayaçlarda, bileşimdeki sepiyolit minerali oranı %90'ların üzerindedir. Sepiyolite eşlik eden aksesuar mineraller ise genelde dolomit

ve smektit grubu killeri ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir. Bunların haricinde kil dışı karbonat mineralleri, kuvars, feldspat ve fosfat içeren minerallere de sepiyolit içerisinde rastlamak mümkündür. Ayrıca, sepiyolite koyu renk veren organik maddeler de hemen her zaman çeşitli oranlarda bileşimde yer alabilmektedir. Ancak bu oran genellikle %10'un altındadır. Masif yapıli sepiyolitlerde ise gerek intraklastlar, gerekse hamur maddesi sepiyolit mineralinden meydana gelmiştir. Genellikle organik madde içermeyen bu tipteki sepiyolit içeriği %90'dan fazladır. Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir; yer yer değişik oranlarda illit, detritik kuvars ve volkanik cam da bulunur. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliğini kazanır. Ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemede sepiyolit hemen her zaman %10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer alır (Yeniyol, 1992).

2.3 Fiziksel, Kimyasal ve Fiziko-kimyasal Özellikleri

Sepiyolit, doğada genellikle beyaz, krem, gri veya pembenin yanı sıra organik madde içeriğine bağlı olarak koyu kahverengi ve siyahımsı olarak da (Sivrihisar güneyindeki Neojen havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi) bulunabilmektedir. Ampandrandawa (Madagaskar) ve Çin sepiyolitleri gibi bazı uzun lifsi formlar ise krizotil benzeri beyaz ve açık sarı renklidir.

Sedimanter oluşumlu, uzun lif demetleri şeklinde bulunan α -sepiyolit (tabakalı sepiyolit) lif uzunluğu 100 Å - 3 ile 5 μ m, genişliği 100-300 Å ve kalınlığı 50-100 Å arasında değişebilmektedir. Bununla birlikte bu liflerin uzunlukları standart olmayıp, dünyanın pek çok yerinde farklı uzunluklara sahip sepiyolitler bulunmaktadır. Örneğin Çin ve Ampandrandawa (Madagaskar) sepiyolitlerinin lif uzunluğu bir kaç milimetre hatta santimetreye varmaktadır. Vallecas (İspanya) sepiyolitinin lif boyutları ise $8000 \times 250 \times 40$ Å'dur (Jones ve Galan, 1988). Polatlı (Ankara) güneyindeki Türktaciri bölgesinden alınan orijinal kahverengi sepiyolit lif uzunluğu da 5-10 μ m olarak belirlenmiştir.



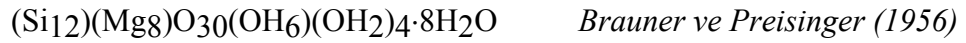
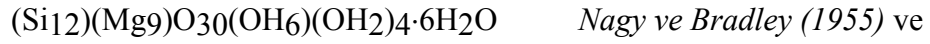
Şekil 2.2: Tüvenan sepiyolit cevheri.

Sepiyolit, gözenekli (poroz) bir yapıya sahiptir ve ortalama mikropor çapı 15 Å, mezopor yarı çapı ise 15-45 Å arasında değişmektedir. Yoğunluğu 2-2.5 g/cm³ arasında olup monoklinik veya psödorombusal sistemde kristallenir. Mohs sertliği 2-2.5 civarında ve ortalama kırılma indeksi ise 1.50'dir (negatif biaksiyal optik işaret verir). Nemli olduğunda tırnakla çizilebilmekte ve dile dokundurulduğunda yapışmaktadır (Şekil 2.2). Sepiyolitin sahip olduğu fiziksel özellikler, Çizelge 2.1' de topluca verilmiştir.

Çizelge 2.1: Tabakalı sepiyolit (sanayî sepiyoliti) fiziksel özellikleri.

Yapı	Lifsi, toprağımsı
Görünüm	Kaygan
Renk	Beyaz, krem, kahverengi, gri veya pembe, açık sarı
Lif boyutları	
Uzunluk	100 Å–3 ile 5 µm
Genişlik	100–300 Å
Kalınlık	50–100 Å
Gözenek boyutları	
Mikropor çapı	15 Å
Mezopor yarıçapı	15–45 Å
Yoğunluk	2-2.5 g/cm ³
Sertlik (Mohs'a göre)	2-2.5
Kırılma indeksi	1.50
Kuruma sıcaklığı	40°C
Erime sıcaklığı	1400–1450°C

Sepiyolit kimyasal yapısının belirlenmesi için yapılan çalışmaların kronolojisi, Wiegand (1784)'in Türkiye'den gelen ve lületaşından yapılmış olan bir pipo'nun kimyasal analizini yapmaya teşebbüs etmesiyle başlamıştır. Aynı yüzyılın sonlarına doğru Klaproth (1794), Eskişehir yöresi sepiyolitinin kimyasal analizini daha doğru bir şekilde yapmayı başarmıştır. Hücre formülü ise, 1950'li yıllarda Nagy ve Bradley (1955) ile Brauner ve Preisinger (1956) tarafından;

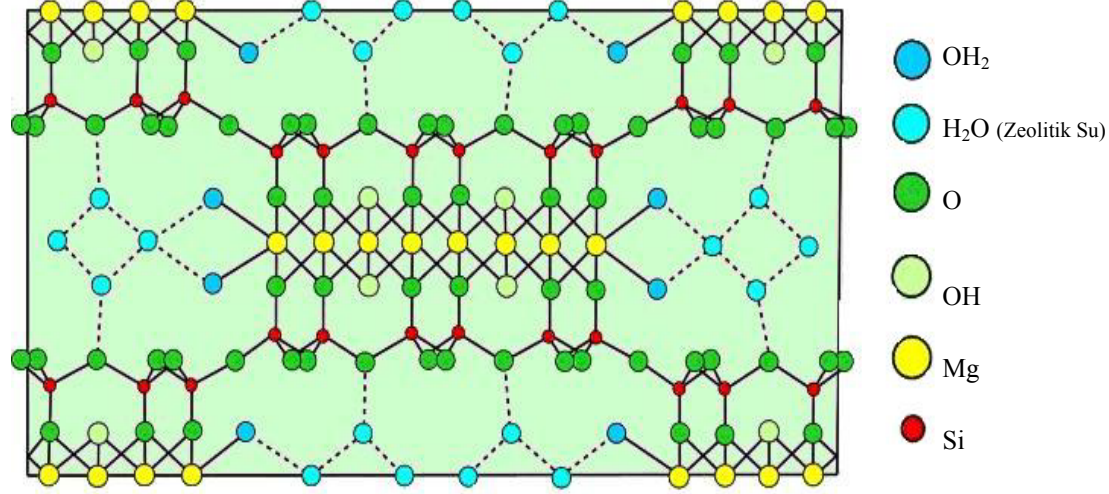


olarak tanımlanmıştır. İlgili formüllerden de anlaşılacağı üzere, Nagy ve Bradley'in analiz sonuçlarına göre Mg katyonunun yaklaşık 9'u oktahedrali doldurken, Brauner ve Preisinger modeline göre 8 pozisyon doldurulmaktadır (Weaver ve Pollard, 1973). Brauner ve Preisinger modelinde verilmemiş olan 1 pozisyonluk Mg katyonu yapıda 2 mol daha fazla kristal su olarak değerlendirilmiştir.

Çeşitli sepiyolitler için hesaplanmış kimyasal formüllerin birçoğu, tetrahedral tabakada silisyum atomunun (Si^{+4}), alüminyum (Al^{+3}) ve demir (Fe^{+3}) atomları tarafından az miktarda ornatıldığını göstermektedir. Oktahedral tabakada ise, bazı hallerde Fe^{+3} ile pozisyon değiştirirler bile magnezyum atomları (Mg^{+2}) tabakanın %90'ı ile %100'ünü doldurmaktadır.

Her ne kadar magnezyum sepiyolit en yaygın bir tür olsada bunun diğer türleri de belirlenmiştir. Rogers ve diğ. (1956), oktahedral pozisyonların %19'unun Al^{+3} ile doldurulmuş bulunduğu alüminyumlu sepiyolit tanımlamışlardır (Weaver ve Pollard, 1973). Xylotile'de (demir-sepiyolit) Si^{+4} 'ün bir kısmı Fe^{+3} ile yer değiştirmiştir. Bu esnada oluşan elektriksel yük kaybı Mg^{+2} 'nin bir kısmının tetrahedral tabakadaki Fe^{+3} ile yer değiştirmesiyle dengelenmektedir (Alvarez, 1984; Caillere ve diğ., 1948). Nikelli sepiyolit veya falkondoit ise, oktahedral tabakada %9,78 NiO_2 içermektedir. Ayrıca sodyumlu sepiyolit olan laflinit de ilk olarak Fahey ve Axelrod (1948) tarafından tanımlanmıştır. Echle (1978), laflinitte, sepiyolit yapısındaki genel Mg'nin yerini yapının kanalları içindeki suda bulunan 2 Na^+ iyonunun aldığını göstermiştir. Fahey ve diğ. (1960), yaptıkları X-Ray analizlerinde laflinitin sepiyolite çok benzediğini tesbit etmişlerdir.

Türkiye’de şimdiye kadar tanımlanmış farklı türler; Eskişehir-Mihalıççık-Killik mevkiindeki laflinit ile Ankara-Bey pazarı-Karaşar ve Uşakgöl Yaylası mevkiindeki Al-Fe sepiyolit oluşumlarıdır (İrkeç, 1995).



Şekil 2.3: Sepiyolit atomik örgüsü (Brauner and Preisinger, 1956).

Teorik olarak saf bir sepiyolitte SiO_2/MgO oranı 2,33 olup, %55,60 SiO_2 ve %24,99 MgO bulunduğu kabul edilmektedir. Ancak bu değerler, susuz bazda %61,70 SiO_2 ve %27,60 MgO , genelde ise $\%53,90 \pm 1,9$ SiO_2 ve %21–25 MgO arasında değişmektedir.

Ülkemizdeki bazı lületaşı ve sedimanter sepiyolitler ile dünyadaki bazı sepiyolitlerin kimyasal bileşimleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2: Bazı lületaşı ve sepiyolit çeşitlerinin kimyasal bileşimleri.

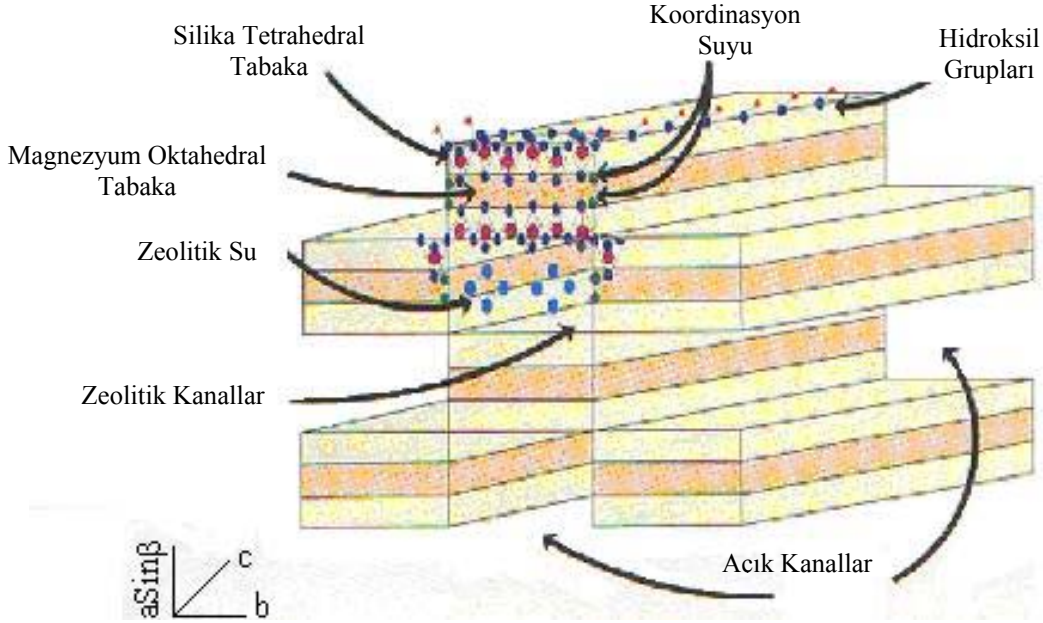
Bileşim	Lületaşı	Lületaşı	Sedimanter sepiyolit (Sanayî sepiyoliti)					Hidrotermal Sepiyolit	Aluminyumlu Sepiyolit	Laflinit
(%)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
SiO2	52.90	54.02	53.70	55.97	60.60	52.05	52.50	57.00	52.43	50.80
MgO	25.89	23.13	23.31	22.81	22.45	23.74	21.31	10.10	15.08	16.18
Al2O3	0.27	0.19	1.15	1.56	1.73	1.03	0.60	8.50	7.05	0.66
Na2O	-	0.02	0.67	0.12	0.16	-	-	3.70	-	8.16
K2O	-	0.02	0.61	0.27	0.58	-	-	1.20	-	-
Fe2O3	0.36	0.51	0.64	0.77	0.62	0.04	2.99	2.50	2.24	1.05
FeO	-	-	0.02	-	-	0.01	0.70	-	2.40	1.51
MnO	-	-	-	0.02	-	-	-	0.20	-	-
TiO2	-	-	-	0.12	-	-	-	0.30	-	-
CaO	0.01	0.06	0.03	0.57	0.40	0.51	0.47	2.00	-	0.12
A.Z.	20.55	21.63	19.59	17.75	13.22	21.71	21.27	13.35	19.97	22.60

1. Eskişehir-Sepetçi (Sarıkaya ve diğ. , 1985); 2. Konya-Yunak (Yeniyol ve Öztunalı, 1985); 3. Konya (Stoessel ve Hay, 1978); 4. Eskişehir-Sivrihisar (ITIT, 1993); 5. İspanya-Vallecas (Singer ve Gallan, 1984); 6. Japonya-Kuzuu District (İmsi ve diğ. , 1969); 7. Madagaskar (Caillere, 1951); 8. Bolu-Kıbrısık (İrkeç, 1992); 9. Avustralya-Tintinara (Rogers ve diğ. , 1956); 10. USA-Wyoming (Fahey ve diğ. , 1960).

Sorptif davranışı ve yüzey alanı gibi doğrudan mikro yapısıyla ve jeoteknik özellikleriyle ilişkili olan fiziko-kimyasal özellikler ise, sepiyolitın değişik çevre şartları altındaki davranışlarının tahmininde önemli bir rol oynamakta ve teknolojik uygulamalardaki yerini belirlemektedir. Sepiyolit, kendine has yapısı itibariyle son derece yüksek bir sorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200–250 katı kadar su tutabilir. Ancak 300°C'nin üzerine ısıtıldığında yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak sorpsiyon kapasitesi azalır. Sepiyolit ayrıca, su ve amonyum gibi polar moleküllerin yanı sıra polar olmayan bileşikler ve nispeten daha az miktarda metil ve etil alkoller de adsorplayabilmektedir. Ancak polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır.

Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri baz alınarak yapılan sınıflamaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi mevcuttur. Bunlar,

- Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları: Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır.
- Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri (her Mg^{+2} iyonu için iki H_2O -molekülü): Bunlar, sorplanan türlerle hidrojen bağları oluşturabilir.
- Lif eksenine boyunca uzanan Si-OH grupları: Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artık yük, bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak kompanse edilir. Bu gruplar, lif eksenine boyunca 5 Å aralıklarla dizilim gösterir ve bunların sıklığı, kristalin doğal yapısı ile liflerin boyutları ile ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiyolitın dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktifler ile kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir.



Şekil 2.4: Sepiyolit tabakaları ve moleküler elek yapısı (Santaren, 1993).

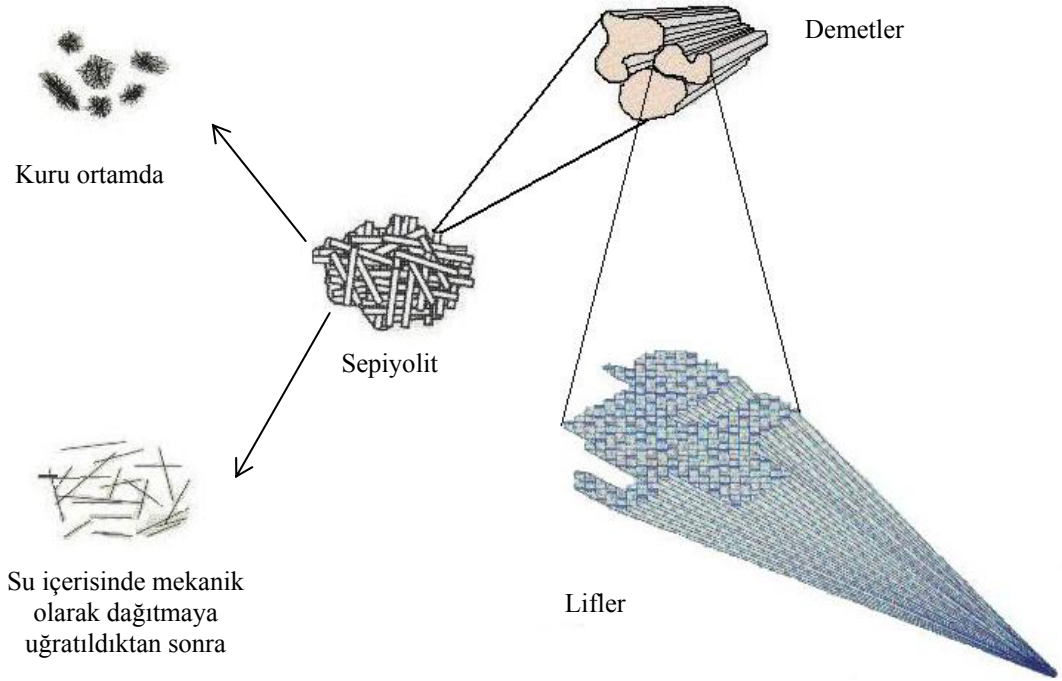
Sepiyolitin tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanalların $3,6 \times 10,6$ Å'lık bir kesiti için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak $800\text{--}900$ m²/g'dır. Teorik olarak bunun 400 m²/g'ı dış yüzey, 500 m²/g'ı da iç yüzey alanıdır. Ancak yüzey alanı ölçümleri, kullanılan adsorbatın kristal içi kanallara nüfus edebilen moleküler kapasitesine, molekül boyutuna, polaritesine ve cinsine göre ve ölçüm metoduna göre önemli farklılıklar göstermektedir. Çizelge 2.3'te, Sepiyolitin değişik adsorbatlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri bulunmaktadır.

Çizelge 2.3: Sepiyolitin değişik adsorbatlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri (Alvarez, 1984; Sabah, 1998).

Yüzey Alanı (m ² /g)	Adsorbat (gaz veya sıvı)
60	Setilpiridinyum bromür
275	Piridin
276	BET
330	Hekzan
470	Etilen glikol

2.4 Reolojik Özellikleri ve Jelleşme Mekanizması

İzometrik olmayan mineral yapısının yanı sıra bünyesindeki serbest katyonların miktarı ve yüzey özellikleri sepiyolitın reolojik davranışında önemli rol oynamaktadır. Sayısız büyüklükte iğne şekilli demetlerden oluşan sepiyolit mineralleri (Şekil 2.5) düşük katyon değişim kapasitesi ve zincir tipi yapısı nedeniyle su içerisinde şişme göstermez. Ancak, iğne şekilli olan bu demetler bir mekanik karıştırma işlemiyle suda dağıtmaya tabi tutulursa birçok tanecik bu demetlerden ayrılarak serbest hale gelir ve diğer serbest taneciklerle üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturarak ortamdaki suyu hapseder ve viskoz bir yapı kazanır. Sürekli ve daha yoğun bir mekanik karıştırma ise demetlerin boyut ve sayısını azaltarak serbest tanecik sayısının daha da artmasına ve daha karmaşık rijit ağ oluşumuna neden olur; bu da viskoziteyi daha fazla artırıcı bir etkiye neden olur. Böylece, daha fazla su tanecikler arasında ve iç ve dış yüzeylerinde adsorplanarak tutulmuş olur.



Şekil 2.5: Sepiyolit yapısını teşkil eden liflerin şematik gösterimi.

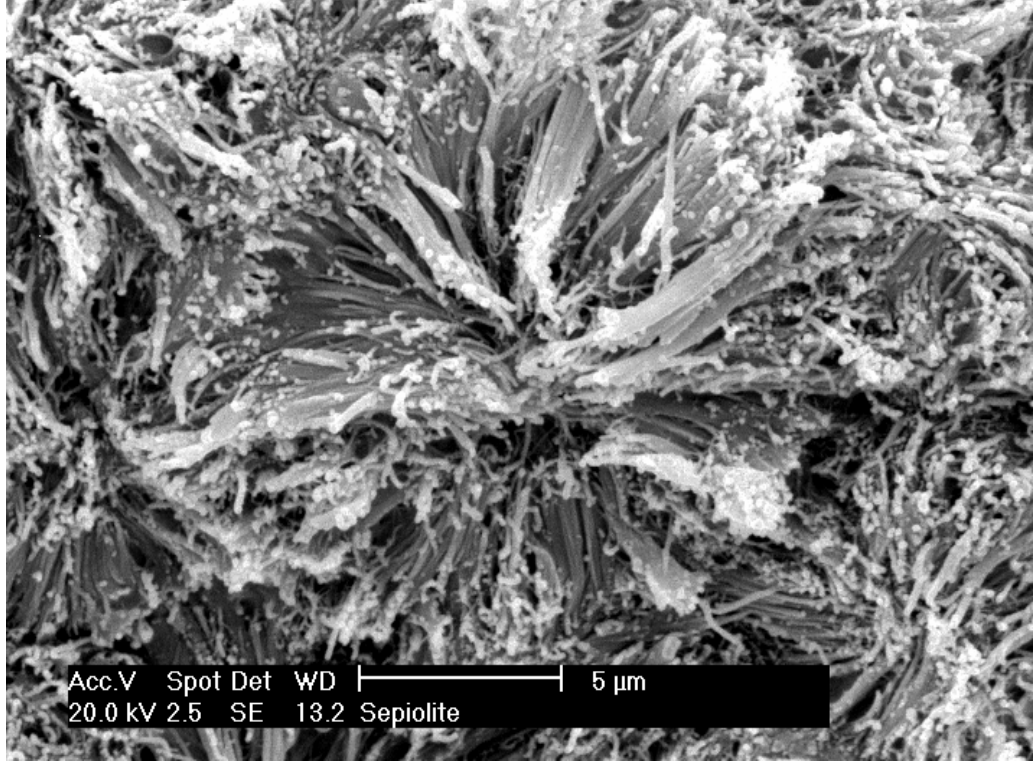
Su içerisinde mekanik olarak dağıtmaya uğratılmış olan sepiyolit partikülleri, birbirlerini desteklemek suretiyle çökmeyi engellemektedir (Santaren, 1993; Simonton ve diğ., 1988). Oluşan ağ yapısı, parçacıklar arasında farklı kuvvetlerle (silanol grupları arasında van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağı) bir arada tutulmaktadır.

Sepiyolit, bu özelliğinden dolayı süspansiyon ajanı olarak kullanılmaktadır. Eğer sepiyolitten ayrı olarak süspansiyonda başka parçacıklar varsa bu parçacıklar sepiyolit fiberlerinin oluşturduğu ağ içerisinde hapsolür. Süspansiyondaki sepiyolit harici iri taneler sepiyolit ağ yapısını koruyan parçacıklar arası güçlü kuvvetler nedeniyle askıda kalır.

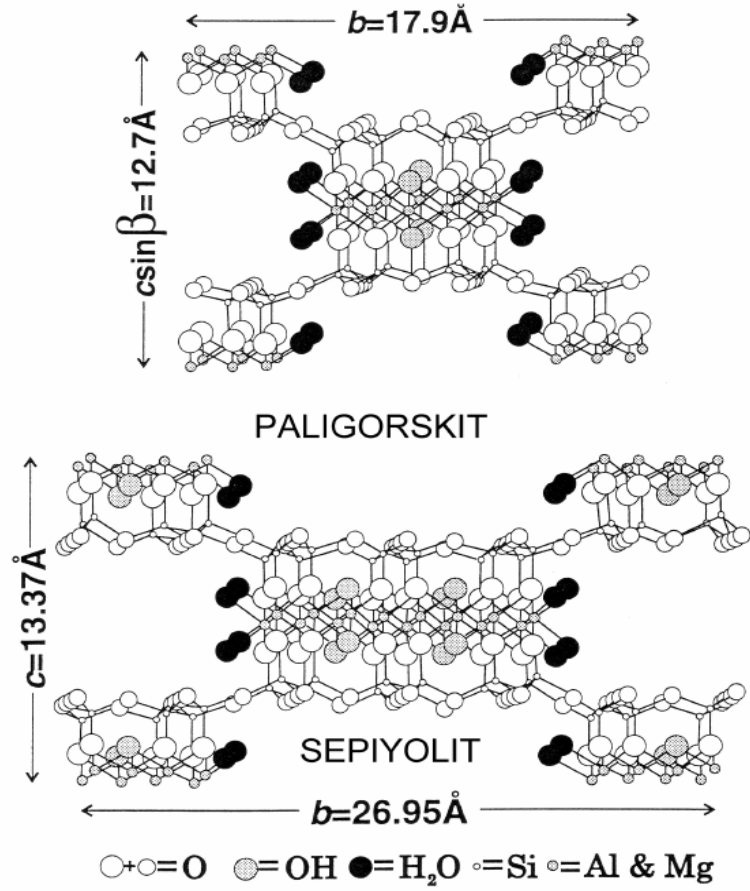
Sepiyolit süspansiyonları südoplastik ve tiksotropik bir reolojik davranış sergilerler. Bu süspansiyonlar düşük kayma hızlarında yüksek viskozite, yüksek kayma hızlarında ise düşük viskozite üretirler.

Sepiyolitın jelleşme mekanizması, fiziko-kimyasal özellik farklılıklarından dolayı montmorillonit gibi tabakalı silikatların jelleşme mekanizmasından oldukça farklıdır. Montmorillonit bir tabakalı silikattır ve kristal yapısındaki düşük değerlikli katyonik izomorfik ornatmadan dolayı tanecikleri negatif yüke sahiptir. Bu net negatif yük tabakalar arasındaki katyonların adsorplanmasıyla karşılanmaktadır. Tabakalar arasında katyon olarak Na^+ bulunduran killer elektrolit konsantrasyonu düşük çözeltiler içerisine konulduğunda ozmotik bir şişme meydana gelir. Normalde, katyonların hidrasyon enerjisi kil tabakalarının elektrostatik çekimini yenebilecek büyüklüktedir. Kil tabakaları ozmotik şişmeyle birbirinden ayrılır ayrılmaz taneciklerinin asimetrisinden dolayı düşük kil konsantrasyonlarında bile jelleşme meydana gelir. Düzlemsel yapıdaki kil tabakalarının negatif yüklü yüzeyleri, pozitif yüklenmiş kenarları çekmesiyle card-house denilen yapı oluşur ve jelleşme meydana gelir (Santaren, 1993).

Sepiyolit ise, zincir yapısı ve düşük izomorfik ornatma özelliği nedeniyle kristalen şişme göstermez (Şekil 2.6). Lif yapılı demetler, tanecikler arasındaki Van der Waals kuvveti ve hidrojen bağları ile birbirine çok güçlü bir şekilde tutunmaktadır. Sepiyolitın iyon değiştirme kapasitesi montmorillonite kıyasla oldukça azdır. Liflerin birbirlerinden ayrılması montmorillonitteki gibi yer değiştiren ara tabaka katyonlarının hidrasyonu sonucu gerçekleşmeyeceği için ancak mekanik yöntemlerle mümkün olmaktadır. Bu nedenle, demetlerin suda serbest liflere dağıtılmaları için özel mikronize yöntemlerle liflere zarar vermeden öğütülmesi gerekmektedir. Sepiyolitteki jelleşme ozmotik şişme gerektirmedığından dolayı sepiyolit jelleri suda ve diğer çözücülerde değişebilir iyonlar ve elektrolitler içermeksizin hazırlanabilir. Sepiyolitın bu özellikleri diğer killere göre büyük avantajlar sağlar (Santaren, 1993; Simonton ve diğ., 1988).



Şekil 2.6: Açılmış bir sepiyolit demetinin SEM görüntüsü.



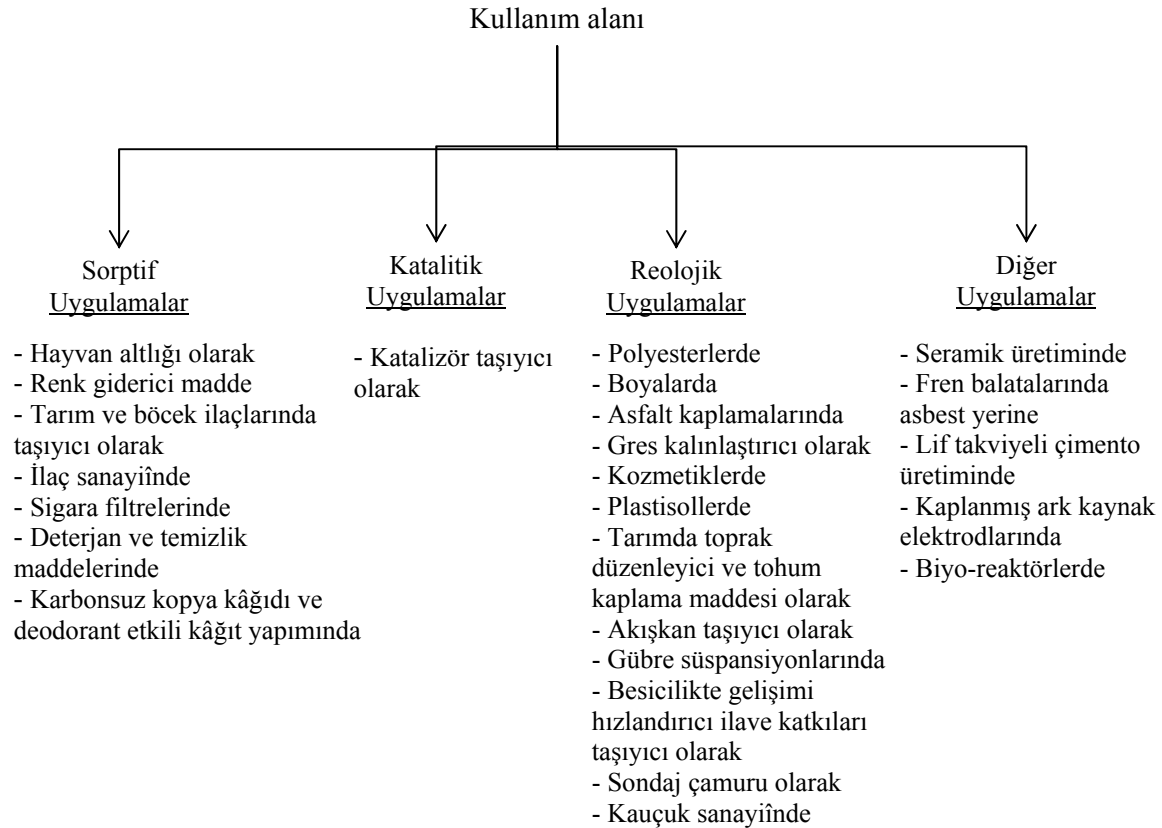
Şekil 2.7: Sepiyolit ve paligorskit'in fiber örgü yapısı ve atomik dizilimi.

Bir diğer zincir tipi kil minerali olan paligorskit (atapulgit), farklı tanecik boyutu ve farklı fiziko-kimyasal karakteristiklere sahip olmasından dolayı sepiyolite kıyasla daha düşük viskoziteli süspansiyonlar verir (Şekil 2.7). Sepiyolitın yüzey alanı ve dolayısıyla tanecikleri bir arada tutan yüzeydeki silanol gruplarının sayısı atapulgitin yüzey alanından yaklaşık iki kat daha fazladır.

Sepiyolit ve atapulgit türü killerin, partikülleri arasındaki etkileşim ve jelleşme mekanizması henüz tam olarak anlaşılamamış olmasına rağmen, yüzeylerindeki silanol gruplarının fiberlerin bir arada tutulmasında önemli bir rol oynadığı ve reolojik özelliklere etki ettiği düşünülmektedir. Ayrıca, fiber uzunluklarının da önemli bir parametre olduğu, nitekim, uzun fiberli sepiyolitlerin daha yüksek viskozite değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir (Simonton ve diğ., 1988).

2.5 Kullanım Alanları

Sepiyolit, sahip olduğu sorptif, katalitik ve reolojik özellikleri nedeniyle sanayide çok değişik amaçlarla kullanılabilir. Şekil 2.8’de sahip olduğu özelliklere göre sepiyolitın kullanım alanları özetlenmiştir.



Şekil 2.8: Sepiyolitın kullanım alanları.

3. EPOKSİ REÇİNELER

Epoksi reçineler, yapısında epoksit grupları içeren çapraz bağlı polimerlerdir. Yüksek mukavemetleri, ısı kararlılıkları, pürüzsüz bir yüzey oluşturmaları ve/veya her türlü yüzeye mükemmel yapışma kabiliyetlerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadırlar. Mekanik ve elektriksel özellikleri diğer reçinelere göre mükemmeldir ve kimyasallara karşı da iyi direnç gösterirler. Ancak kırılgenlılıkları yüksek olduğu için genellikle modifiye edilerek kullanılırlar (Ellis B, 1993).

Epoksi reçinelerin modifikasyonunda çoğunlukla silikon kullanılmaktadır. Silikonla modifiye edilen epoksi reçinelerin (polisiloksanların) modifiye öncesi durumlarına kıyasla daha esnek, düşük termal genleşme ve kararlılıkta oldukları belirlenmiştir (Yorgitis ve diğ. 1985). Bu özellikleri, epoksi reçinelere uzay teknolojisinden, elektronik sanayine hatta bilişim sektörüne kadar geniş bir yelpazede kullanım alanı yaratmıştır (Wang ve diğ. 1996).

3.1 Epoksi Reçinelerin Sentezlenmesi ve Üretimi

Epoksi reçineler, çoğunlukla polihidroksi bileşiklerin epiklorhidrin ile reaksiyonuyla sentezlenir. Bununla beraber birçok sentezleme mekanizması mevcuttur. Polihidroksi bileşiğı olarak genellikle difenil propan (bisfenol A) kullanılır. Bisfenol A'nın mol oranı epiklorhidrine göre yüksek tutulursa yüksek molekül ağırlıklı epoksi reçineler elde edilir. Epoksi reçinesindeki "epoksit" grubu lineer yapı özelliğı gösterir. Hidroksil grupları (-OH) ise polimer içinde dallanma ve çapraz bağ yapma özelliğıne sahiptir.

Epoksi reçine üretiminde (0)'dan (30)'a kadar (n) değerine sahip epoksi reçine imalatı mümkündür. Ancak yüzey koruma malzemelerinin hazırlanmasında (n) değeri 12'ye kadar olan reçineler kullanılmaktadır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1: Yüzey koruma malzemesi olarak üretilen epoksi reçineler.

n Değeri	Molekül Ağırlığı	Epoksit Eşdeğer Ağırlığı	Yumuşama Derecesi
(0-1)	350-600	170-310	<40°C
(1-2)	600-900	310-475	40-70°C
(2-4)	900-1400	475-900	70-100°C
(4-9)	1400-2900	900-1750	100-130°C
(9-12)	2900-3750	1750-3200	130-150°C

Epoksit eşdeğer ağırlığı 180-475 arasında olan epoksiler iki komponentli düşük derecede sertleşen sistemler ile solventsiz epoksi boya hazırlanmasında, 700-1000 arasında olan epoksiler epoksi-ester reçinelerinin imalatında, 1500-3200 arasında olan epoksiler de fırın boya üretiminde kullanılmaktadır. 5000 ve daha yüksek molekül ağırlıklı epoksi reçineler ise termoplastik filmler oluşturmak için yeterli molekül büyüklüğüne sahiptirler ve termoplastik özellik gösterirler. Termoplastik üretilen reçinelerde, çapraz bağ olmamasına rağmen oluşan film mükemmel yapışma performansına, kimyasal dayanıma ve esnek bir yapıya sahiptir.

3.2 Epoksi Reçinelerin Sertleşmesi

Epoksi reçineleri, sertleşmeyi sağlayan ajanlarla birlikte mükemmel özellikler verirler. Sertleşme ajanları, epoksi reçinesinin hidroksil ve epoksit grupları ile reaksiyon verirler. Kararlı karbon-karbon, karbon-oksijen, karbon-azot bağlarını oluşturarak polimer zincirinin dayanıklılığını yükseltirler. Bu kararlı bağlar, reçinenin mükemmel kimyasal ve çözücü dayanımı göstermesini sağlar. Aynı zamanda reçinenin diğer fiziksel özelliklerini artırarak geniş kullanım alanları da yaratırlar. Çapraz bağ oluşmasını sağlayan ve epoksi reçinesi ile reaksiyona girecek olan aktif gruplu materyallerin doğru seçilmesi, reçine filminin özelliklerini ve performansını yükselterek çok çeşitli yerlerde kullanma imkânı verir (Ellis, 1993).

3.2.1 Asit anhidrit (ftalik anhidrit) ile reaksiyon

Epoksi reçineleri sertleştirmek için asit anhidrit veya karboksil fonksiyonlu polimer sertleştiriciler kullanılır. Reaksiyon üç aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada asit anhidritin, anhidrit halkasını açmak için, anhidrit kökü ile epoksi reçinesindeki

hidroksil grupları reaksiyona girerek mono esterleri oluştururlar. İkinci aşamada oluşan karboksil grupları, hidroksi di esterleri oluşturmak için epoksit grupları ile tekrar reaksiyon verir. Üçüncü aşamada oluşan hidroksil grubu, başka bir asit anhidrit grubu ile reaksiyon verir ve epoksinin kürleşmesi sağlanır. Epoksi esterleri ile asit anhidrit arasındaki reaksiyon, katalizör ilave edilmezse çok yavaş bir reaksiyondur (Lee ve diğ. 1982)

3.2.2 Metilol ve metilol eter grupları ile reaksiyon

Metilol veya metilol eter gruplarını içeren reçineler, epoksi reçinelerin hidroksil ve epoksit grupları ile reaksiyon verirler. Bu nedenle epoksi reçineler, amino ve fenol formaldehit reçineler ile reaksiyona girerek performansları çok yüksek ürünler oluştururlar. Epoksi reçine ile amino veya fenol formaldehit reçine arasındaki reaksiyon asidik bir katalist eşliğinde gerçekleştirilir ya da 100°C'nin üstünde ısı verilerek reaksiyona girmeleri sağlanır. Amino ve fenol formaldehit reçineleri ısı ile kendiliğinden reaksiyon verirler. Epoksi reçine ile de oluşturdukları filmin çapraz bağ yoğunluğu çok fazla artar. Epoksi reçineler, amino ve fenolik reçineler ile oda sıcaklığında çok yavaş reaksiyon verirler ve genelde tek bileşenli epoksi sistemlerinde kullanılırlar (Lee ve diğ. 1982).

3.2.3 Primer ve sekonder aminler ile reaksiyon

Primer alifatik aminler, epoksi reçineler ile oda sıcaklığında reaksiyon verirler. Aminler epoksi reçine molekülündeki epoksit grupları arasında tersiyer amin bağlarını oluşturmak için iki epoksit grubu ile reaksiyon verirler. Bu reaksiyon sonucunda, daha sonra çapraz bağları oluşturacak hidroksil (-OH) grupları meydana gelir.

Polimer zincirinde oluşan hidroksil grupları daha sonra reaksiyona girerler. Ortamdaki primer ve sekonder aminlerin mevcudiyeti, epoksi grupları ile hidroksil (-OH) grupları arasındaki reaksiyonu durdurur. Ortamda primer ve sekonder amin kaldığı zaman tersiyer amin bir katalizör gibi hareket ederek hidroksil grupları ile epoksit grupları arasındaki reaksiyonu başlatır. Bu sebepten dolayı epoksi reçinelerin sertleşmesi iki kademededen meydana gelir. İkinci kademede çapraz bağlar oluşarak filmin performansı daha da yükselir. Her bir primer amin, epoksi reçinesine göre di fonksiyoneldir. Etilen diamin gibi primer diaminler kullanıldığı zaman, epoksi reçinesi çok fazla çapraz bağ içeren bir yapıya sahip olur.

Pratikte, primer alifatik aminler sertleştirici olarak kullanıldığı zaman çok hızlı buharlaşma özelliklerinden dolayı, epoksi reçine içerisindeki görevini yapmadan ortamı terk ederler. Bu sebepten dolayı tercih edilmezler. Bunun yerine daha yüksek molekül ağırlıklı poliamin ve poliamid gibi sertleştiriciler kullanılır. Buharlaşma hızları düşük olması nedeniyle görevlerini tam olarak yaparlar. Bu nedenden oluşan filmin performansı da yükselir. Genel olarak iki komponentli sistemlerde, poliaminlerin dimer asit ile oluşturdukları ürünler sertleştirici olarak kullanılır.

Epoksi reçinelerinde sertleştirici ajan olarak poliamin, poliamino-amid, poliamid gibi alifatik bileşikler kullanılır. Aromatik aminler, alifatik aminler kadar reaktif değildir. Genel olarak aromatik aminler epoksi reçinesi ile 200°C’de reaksiyona girerek sertleşirler. Bundan dolayı oda sıcaklığında epoksi reçine ile reaksiyona girmeyeceği için tek komponentli epoksi reçinelerin hazırlanmasında kullanılır (Lee ve diğ. 1982).

3.3 Epoksi Reçine Sertleştirme Sistemleri

3.3.1 Oda sıcaklığında sertleşme

Epoksi reçinelerin sertleşmesinde alifatik aminlerden elde edilen poliamidler veya poliamino-amidler kullanıldığında performansları oda sıcaklığındaki reaktivitelerinden dolayı mükemmeldir. Aminler epoksi reçineye ilave edildiği zaman kullanma süreleri bir kaç saatten bir kaç güne kadar değişir. Karışımın kullanım süresi, epoksi reçinenin cinsine, sertleştirici olarak kullanılan çözücünün çeşidine ve aynı zamanda depolama şartlarına bağlıdır. Karışımın kullanma süresi genelde 8-12 saat olarak düzenlenir.

Genel olarak sertleştirici olarak kullanılan alifatik aminler şunlardır.

1. Diaminler

- Etilen diamin
- Hekzametilen diamin
- Propilen diamin

2. Poli Fonksiyonel Aminler

- Dietilen triamin

- Trietilen tetraamin
- Tetraetilen pentaamin
- Pentaetilen hekzaamin

Bu alifatik aminler epoksi reçine ile düşük ısılarda çok hızlı sertleşme yapar ve mükemmel dayanıklılık sağlarlar. Diaminler ve poli fonksiyonlu aminler poliamidlerden daha hızlı reaksiyon verirler. Daha fazla toksik özellik gösterirler. Karışımın kullanma süresi daha kısadır. Buharlaşma hızı daha fazladır.

Daha az toksik özelliğe sahip sertleştiriciler elde etmek için, poli aminlerin veya di aminlerin, dimer asit ile reaksiyonu sonucu elde edilen poliamid reçineleri kullanılır. Sertleşme süresi, modifikasyona tabi tutulmamış aminlerden daha yavaştır. Buna karşılık oluşan son film, kopmaz ve esnektir. Reaktif poli amid sertleştiriciler en iyi çevresel özelliğe sahiptir. Yapısından dolayı, epoksi reçine ile birlikte uygulandıkları yüzeyde, yapışma performansı, esnekliği, çarpma dayanımı alifatik aminlerden daha zayıftır. İki bileşenli epoksi sistemlerde de sertleştirici olarak kullanılırlar. Poli aminler tek başına kullanılmazlar (Ellis, 1993).

3.3.2 Isı ile sertleşme

Isı ile sertleşme, epoksi reçinesinin epoksit ve hidroksil grupları ile reaktif gruplara sahip aromatik aminler, asit anhidritler, amino ve fenol formaldehitler arasında meydana gelir. Epoksi reçine ile aromatik sertleştiricili karışım oda sıcaklığında stabil olduğu için tek komponentli epoksi sistemlerinde kullanılır.

Genel olarak 4,4 metilen diamin veya metafenilen diamin gibi aromatik sertleştiriciler kullanılır. Tamamen sertleşmeleri için 200 °C'nin üstünde ısıya ihtiyaç duyarlar. Sertleşen filmler mükemmel fiziksel ve kimyasal dayanıma sahiptirler. Ticari olarak satılan asit anhidrit sertleştiricileri; ftalik anhidrit, trimellitik anhidrit ve hekza hidro ftalik anhidrittir. Amino ve fenol formaldehit reçineler, sertleştirici ajan olarak kullanıldığı zaman son derece sert, esnek olmayan, kimyasal ve çözücü dayanımı iyi olan, asidik ve bazik ortamlara mukavemeti mükemmel olan filmler oluştururlar.

Termal kürleşme yaygın olarak kullanılan güvenli bir yöntemdir. Ancak viskozitesi yüksek reçinelerde uzun kürleşme zamanına ve yüksek sertleşme ısılarına ihtiyaç duyulur. Fakat daha uzun raf ömrüne sahiptirler. Kimyasal dayanımları, poliamin,

poliamid ve poliamino-amid sertleştiricili sistemlere göre daha zayıftır (Marand ve diğ. 1992).

3.3.3 Elektromanyetik ısıma (mikro dalga yayını) ile sertleşme

Elektromanyetik ısmada mikrodalga frekans aralığı, ısıyı doğrudan numunenin içerisinde oluşturmaktadır. Böylece kür edilme hızlanarak çapraz bağlı moleküler yapı oluşturarak düşük kür edilme ısısına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da yüksek verimlilik, daha hızlı ürün elde etme, düşük maliyet, daha üniform yapıda kür ve geliştirilmiş fiziksel ve mekanik özellikler sağlamaktadır (Marand ve diğ. 1992). Epoksi reçinelerde mikrodalga ile kürleşmenin yapıya, dielektriksel özelliklere, bazı malzemelerle modifikasyonunun tokluğa, kürleşme oranına, camsı geçiş sıcaklığına etkisi birçok bilim adamı tarafından incelenmiştir.

Örneğin, Mijovic ve Yvijaya (1990), mikrodalgaya karşı termal enerjinin epoksi formülasyonlarındaki kür edilme kinetiğinin araştırmalarını yapmış ve formülasyonda bisfenol A bazlı epoksi reçine (DGEBA) ve diamino difenil sülfon (DDS) sertleştirici kullanılmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak örneklerin kür olma derecesi ve Tg değerleri mikrodalga ve termal yöntemlerde karşılaştırılmıştır. Termal olarak 155°C-195°C arasında kür olma çalışmalarının mikrodalgadakine göre çok az da olsa hızlı ilerlediği belirlenmiştir. Mikrodalga ile kür edilen örneklerde daha geniş camsı geçiş sıcaklığı olduğu görülmüştür. Termal ve mikrodalga ile kür olmada farklı kür mekanizmaları olduğu sonucuna varılmıştır.

Marand ve diğ. (1992) yaptıkları bir çalışmada, epoksi malzemelerin spektroskopik ve dielektrik özelliklerindeki değişiklikleri termal enerji ve mikrodalga ile kür edilen sistemlerin her ikisinde de gözlemleyebilmek için yeni metotlar geliştirilmiştir. 2.45 GHz'te kompleks dielektrik sabiti ölçümleri ile diglisidil eter bisfenol A/diamino difenil sülfon (DGEBA/DDS) sisteminin pek çok sıcaklıkta izotermal kür edilmesiyle infrared spektrumları elde edilmiştir. Sonuçlarda prosesin ilk evrelerinde mikrodalga ısıma ile kür edilmenin, reaksiyonu hızlandırmasına rağmen reaksiyona girmeyen fonksiyonel gruplar içeren hızlı bir çapraz bağ yapısı oluşumuna neden olan rijit bir yapıyı gösterdiği rapor edilmiştir. Mikrodalga ile kürleşmede kür edilen örneklerde çapraz bağlanmanın reaktivitesi primer amine benzer sekonder amin gruplarının hızlandırılmış reaksiyonundan olduğu da belirtilmiştir.

Wei ve diğ. (1993) tarafından yapılan bir çalışmada ise epoksi reçinelerin termal ve mikrodalgada kür edilmeleri karşılaştırılmaktadır. Stokiyometrik oranlarda DGEBA ile DDS ve DGEBA ile meta fenilen diamin (mPDA) izotermal olarak elektromagnetik ışıma ve klasik fırın kullanılarak kür edilmiştir. Örnekler ince filmler halinde oluşturulmuştur. FTIR ile kürleşme süreci izlenmiş, reaksiyon hızında belirgin bir farklılık olmamasına rağmen mikrodalgada kür edilen örneğin Tg değerinin daha yüksek olduğu ölçülmüştür. Mikrodalga ışımanın DGEBA/DDS sisteminde, DGEBA/mPDA sistemine göre daha etkin olduğu ifade edilmiştir.

Mikrodalganın kür hızına etkileri Boey ve diğ. (1999) yayınladıkları bir çalışmada epoksi-amin sistemlerde incelenmiştir. Bu çalışmada farklı kürleştirme maddelerinin epoksi sistemleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bisfenol A bazlı reçine kullanılarak üç farklı sertleştirici (DDS, Diamino difenil metan (DDM) ve mPDA) mikrodalga ile kür işlemi yapılmıştır. Reçinenin kullanılan sertleştiriciye göre farklı performanslar gösterdiği görülmüştür. Mikrodalgada DDM ve mPDA'nın DDS'ye nazaran daha reaktif olduğu belirtilmiştir.

Silikonun epoksi reçinede etkileri üzerine son yıllarda yapılan çalışmalardan biri olan Ochi ve Shimaoka (1999) çalışmasında silikon graft kopolimeri ilave edilerek modifiye edilen epoksi reçinelerin faz yapısı ve tokluk değerlerindeki değişimler incelenmiştir. RTV (oda sıcaklığında vulkanize olan) silikon elastomerinde bisfenol A bazlı epoksi reçine içerisinde dağılmasını sağlamak için yapıya uyuşabilirlik sağlayıcı silikon metil metakrilat graft kopolimeri eklenmiştir. Silikon fazının etrafındaki yüzey gerilim termal olarak graft kopolimerden meydana gelen ara fazın oluşmasıyla azalmıştır. Silikon fazını oluşturan taneciklerin çaplarının azalması yüzey gerilimindeki azalma ile birlikte gerçekleşmiştir. Modifiye edilmiş reçinenin kırılma tokluğunun silikon fazın çapı azaldıkça arttığı belirtilmiştir.

Wang ve diğ. (2000) yayınladıkları çalışmada ise yeni epoksi monomerlerden olan triglisidiloksi fenil silan (TGPS) sentez edilmiş ve bu silikon içeren monomerin diğer ticari monomerlerle her oranda karıştırılıp, termal olarak kür edilmesi sonucunda homojen ürünler elde edilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığının (Tg), TGPS miktarı arttıkça 140 °C' den 100 °C'ye düştüğü görülmüştür. Azot ortamında TGA kullanılarak yapıları termal karakterizasyon çalışmasında 330 °C ve 430 °C 'lerde olmak üzere iki aşamada bozunma olduğu görülmüştür. İlk aşamada TGPS'deki

silikon içeren grubun koptuğu, ikinci aşamada ise karbonizasyonun başladığı belirtilmiştir.

Sheng-Shu Hou ve diğ. (2000) yaptığı bir çalışmada polisiloksan ana zincirine bağlanmış epoksit halkaları asılı bir yan zinciri olan ve poli metil hidroksi siloksanın alil glisid eter ile reaksiyonundan elde edilmiş bir siloksan tipli epoksi reçinesi (SG kopolimeri) kullanılmıştır. Polimerin yapısı NMR ile karakterize edilmiş ve ticari epoksi reçine olan diglisidil eter bisfenol A (DGEBA), sertleştirici olarak da (değişik oranlarda) disiyanamid (DICY) kullanılmak suretiyle DSC'de kürleşme davranışları incelenmiş ve epoksi reçineye SG kopolimerinin ilave edilmesiyle başlangıç kürleşme sıcaklığı (T_i) ve maksimum kürleşme sıcaklığı (T_p)'nin yükseldiği bulunmuştur. Örneklerin morfolojisi SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile mekanik özellikleri DMA (dinamik mekanik analiz cihazı) ile termal kararlılıkları TGA (termal gravimetrik analiz cihazı) ile belirlenmiştir. Sonuçlar SG kopolimerinin ilavesinin çapraz bağlı yapının hareket yeteneğini ve ısı kararlılığını arttırdığını göstermiştir.

Matejka ve diğ. (2000) yaptığı bir çalışmada, diglisidil eter bisfenol Amin polioksi propilen diamin bileşiği ile kür edilmesiyle hazırlanan kauçuksu çapraz bağlı epoksi tetra etoksi silan'ın "sol-jel" prosesi ile silika-silikon yapısının oluşturulması suretiyle kuvvetlendirildiği belirtilmiştir. Hacimsel olarak % 10 kadar düşük silika miktarlarında bile modül iki katı kadar artmıştır. Heterojen sistemin yapısı ve morfolojisi elektron mikroskobu ve dar açılı x-ışını saçılması yöntemi ile analiz edilmiştir. Kuvvetlendirmenin verimin, reaksiyon koşullarına bağlı olduğu ve ara faz oluşumunun belirgin bir etkisi olduğu gösterilmiştir.

Tai ve diğ. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada elektronik enkapsülasyonda kullanılan vinil siloksanla modifiye edilmiş krezol novalak epoksilerin sentezi ve özellikleri üzerine yapılan bir araştırma verilmiştir. Krezol novalak sertleştirici kullanılan bu çalışmada reaksiyon kinetiği incelenmiş, reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu gözlemlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklıkları ölçülerek camsı geçiş noktaları ile çapraz bağ yoğunluğu arasındaki ilişki şişme deneyleri ile açıklanmıştır. Vinil siloksan ile modifiye edilmiş reçinenin modifiye edilmemiş olanına göre düşük Young modülü ve yüksek kopma dayanımı olduğu belirtilmiştir.

Punchaipetch ve diğ. (2001) yayınladıkları sıvı kristalli epoksi polimerlerle yapılan bu çalışmada ticari bir epoksi (DGEBP-F) ile sıvı kristal geçişi gösteren diglisid

eterin 4,4 dihidroksi bifenol (DGE-DHBP)'nin kür edilmesi kürleşme tekniği açısından detaylı olarak incelenmiştir. Verilerin saf ve karışımın bileşenleri için oto katalitik kürleşme modeline uyduğu belirtilmiştir.

4. NANOKOMPOZİTLER

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

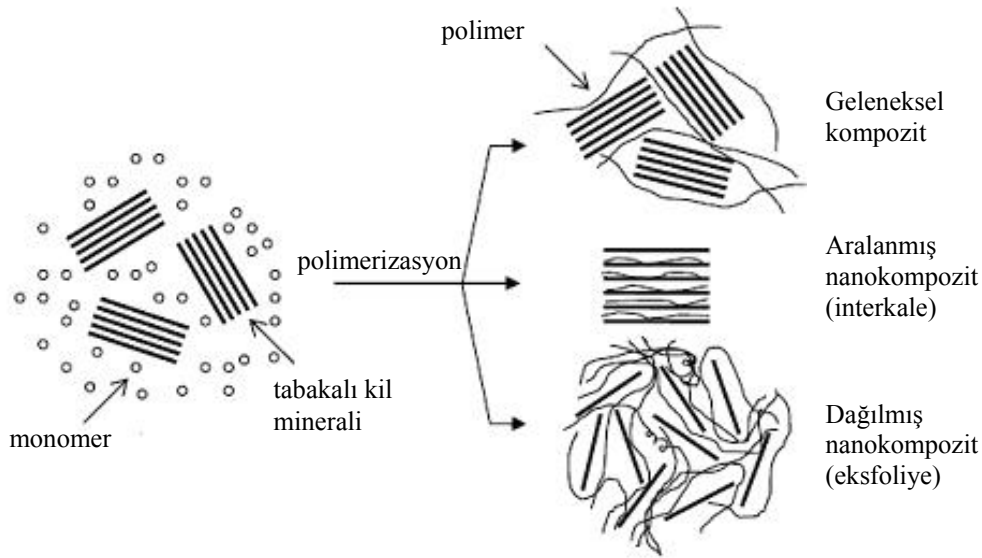
Nanokompozit üretiminde, genellikle matriks yapının performansını artırmak için tabakalı, lifsi, midye kabuksu, küresel vb. yapılardaki izometrik olmayan inorganik nanotanecikler kullanılır. Bu nanotaneciklerin güçlendirici etkisi, uzunluğun veya kalınlığının tanecik çapına oranı (aspect ratio, p) ve 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 ve diğ., 1997). Genellikle hacimce %2-3, kütlece %6'dan az nanotanecikler içerdiklerinden, nanokompozitler tek bir madde gibi davranırlar ve başka katkı maddeleri ile de kolayca modifiye edilebilirler (Ranade ve diğ., 1998).

Nanokompozitler, matriksin yapısına bağlı olarak metalik, seramik ve polimerik nanokompozitler şeklinde üç gruba ayrılırlar. Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar bir kil minerali olan Sepiyolit'in bir çeşit polimer olan Epoksi ile nanokompozit üretiminde kullanılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışma olduğu için bundan sonraki bölümlerde yalnızca polimer nanokompozitler hakkında bilgiler verilmiştir.

4.1 Polimer Nanokompozitler: 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). Çoğunlukla

polistiren ve polietilen gibi termoplastik veya epoksi gibi termoset polimerlerin polimerizasyonu sırasında matriks içerisinde nano boyutlu silikat mineralleri (killer) dolgu maddesi olarak katılmakta ve nanokompozit üretimi gerçekleştirilmektedir (Al-Malaika ve diğ., 1999, Solomon ve diğ., 1991). Polimerizasyonun başarısı ise kilin polimer matriks içerisinde homojen olarak dağıtılmasına bağlıdır. Dünyada ilk sentezlenen polimer nanakompozit, Nylon-6/Montmorillonit kompozit malzemesi olup, Toyota'nın Ar-Ge laboratuvarlarında üretilmiştir (Vaia ve diğ. 1993).



Şekil 4.1: Tabakalı kil/polimer kompozitlerinin yapısal sınıflandırılması (Kornmann ve diğ. 1998).

X-ışınları kırınımı (XRD) tekniği ile nanokompozit karakterizasyonu, uygulamadaki kolaylığı ve yaygınlığı nedeniyle kompozit yapıyı gözlemek için sıkça kullanılmaktadır (Giannelis ve diğ. 1998, Alexandre ve diğ. 2000). Ancak bu karakterizasyon tekniğiyle elde edilen bulgular hiç bir zaman tek başına anlamlı değildir. XRD tekniği ile sadece periyodik olarak sıralanmış kil tabakaları gözlenebilir; sırasız yani bir arada bulunan ancak paralellik içermeyen veya dağılmış tabakalar belirlenememektedir. Çünkü XRD analizinde sadece sıralı tabakalar bir pik oluşturmaktadır. Dolayısıyla tekrarlanan tabakalar ortadan kalktığında belirgin bir pik görülmemektedir. Genelde, doğal kil dolgulu polimer nanokompozitleri, yapılarındaki dağılmış, aralanmış ve sırasız katmanların bir arada bulunması ile karakterize edilirler. Kil mineralinin tane büyüklüğüne bağlı olarak daha küçük tabakalar dağılma eğilimi gösterirken daha iri tabakalar aralanmaktadır. Bu davranış, iki kolloid yüzeyini birbirinden ayırmak için gerekli olan kuvvetler göz önüne

alındığında, yüzey artışının birim alandaki çekim kuvveti olarak ifade edilebilen non-DLVO kuvvetleri ile tanımlanmaktadır. Hem sırasız hem aralanmış tabakalar içeren bir kil-nanokompozit oluşumu, kilin kimyasal ve boyutsal olarak heterojen olmasından kaynaklanmaktadır. Sadece çok yüksek tabaka genişliğine sahip yapılarda (>3 mikron), (vermikülit, florahektorit gibi) tüm taktoidlerde bir tek aralanmış yapı sergilerler (Manias ve diğ., 2000).

Yapılan çalışmaları daha güvenilir kılmak için XRD tekniği ile nanokompozit karakterizasyonunun yanı sıra çoğunlukla TEM tekniği’de uygulanmaktadır. Matriks içerisinde her tür yapı bir arada bulunabildiğinden, piksiz bir XRD içerisinde büyük miktarda sırasız taktoidler saklı kalabilir veya bir aralanma piki geniş anlamda bir dağılmayı göstermeyebilir (Manias ve diğ., 2001). Her iki durumda da nanokompozit özellikleri XRD’de görünmeyen yapılar yüzünden ciddi boyutta etkilenebilir.

Şayet gerekliyse, kilin polimer matriks içerisindeki dağılma yüzdesini belirlemek için TEM görüntülerinden sayısal analizler de yapılabilir. Bunun için, öncelikle her bir nanokompozit malzemesi için 20 ile 40 adet arası 50K büyütme (yaklaşık olarak 4×5 mikronluk bir alan) TEM görüntüleri alınır ve ardından bir analiz programı kullanılarak gerekli sayısal analizler yapılır (Manias ve diğ., 2001).

4.2 Epoksi/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu Hakkında Literatür Özetleri

Epoksi/kil nanokompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu konularında bugüne kadar yapılmış olan çalışmalardan alınan sonuçlar ve literatürden derlenen bilgiler aşağıda Çizelge 1 ve 2’de verilmiştir.

Lan ve Pinnavaia (1994) tarafından yapılan bir çalışmada epoksi-kil nanokompoziti, bisfenol A bazlı epoksi reçinesi, meta-fenilen diamin çapraz bağlayıcısı ve uzun zincirli muhtelif alkil amonyumlarla modifiye edilmiş smektit kil kullanılarak hazırlanmıştır. "Eksfoliye" (pulsu yapıda dağılmış) yapılı nanokompozitin oluşumu alkil amonyumlar ile yerdeğiştirmiş killerin tabiatına bağlı olduğundan uzun lineer alkil zincirler nanokompozitin oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Bu çalışmada iki kademedeki ısıtma yapılması ile eksfoliye yapıda nanokompozit oluşumu sağlanmıştır. Çünkü 75°C ’de ısıtma epoksi ve aminin kil tabakaları arasında ortaya çıkan boşluklara göç etmesine ve kil tabakalarının arasındaki uzaklığın $54 \text{ \AA}$ gibi ortalama bir değere

ulaşmasını sağlamıştır. İkinci kademe ısıtma daha ileri polimerleşme ile daha fazla epoksi ve aminin galeriler arasına girmesine ve bu da eksfoliye yapıda nanokompozit oluşumuna neden olmuştur. Bilindiği gibi kilin eksfoliye yapıda dağılması galeriler içi polimer oluşumu ile sağlanmaktadır. % 15 kil ilavesinin mukavemeti ve E modülü 10 mislinden daha fazla arttırdığı belirlenmiştir. Hazırlanan epoksi-kil nanokompozitlerinde kopma anındaki uzama miktarı, orijinal polimerde olduğu kadardır. Bu da matriksin sürekliliğinin "eksfoliye" kil taneciklerinin katılmasıyla bozulmadığı yorumunu getirmiştir.

Wang ve Pinnavaia'nın (1994) yaptıkları bir çalışmada yeni bir tür kil-polimer nanokompoziti, epoksi reçinenin kendiliğinden polimerleşme prosesi ile bisfenol A bazlı reçine kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda montmorillonitin asidik formlarının yapı içerisinde "eksfoliye" şekilde dağılması ile hazırlanmıştır. Epoksi polimerin kilde dağılma sıcaklığı (PDT) ısınma hızına ve kilin katyon değiştirme özelliğine bağlıdır. H^+ , NH_4^+ iyonları ile $[H_3N(CH_2)_n-COOH]^+$, $[H_3N(CH_2)_nNH_2]^+$, $[H_3N(CH_2)_nNH_3]^{2+}$ ve $[H_3N(CH_2)_n-CH_3]^+$ ($n=6$ ve 12) gibi asidik onyum iyonları polimerleşme ve kilde dağılma işlemlerinin $197-287\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında gerçekleşmesini mümkün kılar. Genellikle, katyon asilliği ve kilin bazal boşluğunun azalması ile PDT artmaktadır. Nanokompozit oluşumu kil—epoksi karışımının sıvıdan toz hale belirgin bir şekilde dönüşümü ile kanıtlanır. Montmorillonitin $9,6\text{ \AA}$ tabakalara dağılımı, TEM ile ispatlanıp, kil tabakaları arasındaki mesafelerin $2000\text{ \AA}$ civarında olduğu X ışınları kırınımı ile gösterilmiştir. Kütlece % 5 $[H_3N(CH_2)_nCOOH]^+$ - montmorillonit içeren polieter nanokompozitler üzerinde yapılan differansiyel taramalı kalorimetre ölçümleri organokil ile katalizlenmiş polimerleşme reaksiyon ısısının 228 kJ/mol , aktifleşme enerjisinin ise 108 kJ/mol olduğunu göstermiştir.

Giannelis ve Messersmith'in (1994) yaptıkları bir çalışmada epoksi silikat nanokompozitlerini organik olarak modifiye edilmiş mika tipi silikat kullanılarak hazırlamıştır. Burada sıcakta ($100-200\text{ }^\circ\text{C}$) kürleşme prosesinde kürleştirici olarak nadik metil anhidrit, benzildimetilamin veya bor triflorür mono etil amin kullanılmıştır. Kürleşme reaksiyonunun, çapraz bağlanmaya katılan organik modifiye silikatın galerilerine yerleşen alkil amonyum iyonlarının hidroksi etil grupları içerdiği görülmüştür. Bu da polimerik ağ yapısının moleküler açıdan silikat tabakalarına yayıldığını göstermektedir. Nanokompozitin camsı geçiş sıcaklığının (TG) modifiye olmamış polimere nazaran biraz yükseldiği ve TG aralığının genişlediği

anlaşılmıştır. Nanokompozitin dinamik depolama modülünün modifiye olmamış epoksiye nazaran hacimce % 4 silikat içeren örnekte camsı bölgede yaklaşık % 58, kauçuksu plato geçişinde yaklaşık % 450 daha yüksek olduğu ölçülmüştür.

Lan, Kaviratna ve Pinnavaia (1995) tarafından yapılan bir çalışmada bisfenol A bazlı epoksi ile alkilamonyum ile tepkimeye sokulan smektit kil mineralleri ile eksfoliye yapıda nanokompozit hazırlanmıştır. Kürleştirici madde olarak meta-fenildiamin kullanılmıştır. Polimer matrikste kil tabakalarının eksfoliye yapıda düzenlenmesi epoksi ve diamin monomerlerinin kil galerilerine ulaşabilmesi ve galeriler içi ve dışı çapraz bağ oluşum hızlarının birbiri ile olan ilişkisine bağlı olduğu belirtilmiştir. Düşük yük yoğunluklu, hektorit ve montmorillonit killerin, yüksek yük yoğunluklu flurohektorit ve vermikülit killere nazaran galeriler içi polimerizasyona daha yatkın oldukları ifade edilmiştir. Buna göre düşük yük yoğunluklu killer kullanıldığında yapının yüksek oranda eksfoliye nanokompozit yapısında olduğu XRD ile de ispatlanmıştır. Mekanik ölçümler, eksfoliye epoksi-kil nanokompozitlerinin aralanmış nanokompozitlere nazaran daha yüksek E modüllü olduklarını da göstermiştir.

Termoset poliüretan kil nanokompozitlerin ilk örneklerinden biri montmorillonitin alkilamonyum ile iyon değişirmesi sonucu oluşan organokilin çapraz bağlı poliüretanın hazırlanmasında kullanılması Wang ve Pinnavia (1998) tarafından geliştirilmiştir. Elastomerik nanokompozitler için ilginç bir çekme-gerilme davranışı gözlenmiştir. Silikat nanotabakalarının güçlendirici etkisi sadece matriksin çekme gerilme özelliğini geliştirmekle kalmamış, kopma anındaki uzama miktarının da kil miktarının artmasıyla arttığı göstermiştir. Böylece nanokompozit oluşumunun başlangıçtaki polimer matriksin mukavemet ve tokluk özelliklerinde artışa sebep olduğu gözlenmiştir.

Wang, Lan ve Pinnavaia (1996) yaptıkları bir çalışmada tabakalı silisilik asit (Magadiite) organik katyon değiştirici eşliğinde epoksi polymer ile kürleştirilerek nanokompozit hazırlanmıştır. Hazırlanan eksfoliye yapıdaki magadiite hibritin ışığı geçirme özelliğinin kayda değer olduğu belirtilmiştir.

Epoksi-kil nanokompozitler, epoksi termoset prosesi ile Pinnavaia ve diğ. (1996) tarafından yapılan bir çalışmada sentezlenmiştir. Silikat tabakalarının ayrımının genişletilmesi galeri katyonlarının zincir uzunluğu, kil tabakalarının yük yoğunluğu ve galeri katyonlarının asitliğinden etkilenir. Farklı kürleştiricilerin kullanılmasıyla camsı ve kauçuksu epoksi matriksler elde edilmiştir. Güçlendirme kauçuksu olan epoksi

matrikste oldukça büyük olup, çekme gerilmesi ve modülün, kil miktarı arttıkça, arttığı gösterilmiştir. Silikat tabakaları tarafından güçlendirme, ağırlıkça % 15 kil içeren örnekte, çekme gerilmesinin 10 misli artmasını sağlamıştır. Kauçuksu matrikste, uygulanan gerilme eksfoliye silikat tabakalarının düzgün dizilmesini sağladığından güçlendirmenin arttığı ifade edilmiştir.

Lan ve diğ. (1996) tarafından yapılan bir çalışmada bisfenol A'nın diglisid eteri (epoksi reçinesi), asidik onyum iyonu ile yer değiştirilmiş montmorillonit ile ısıtıldığında polieter-kil nanokompozitleri kendi kendine polimerleştirilerek elde edilmiştir. Nanokompozit oluşumu jel halden kuru toz haline çok düşük blok yoğunlukta hızlı bir geçişle sağlanmıştır. XRD ve TEM çalışmaları, 10 Å kalınlıkta homojen dağılmış kalın kil tabakalarının polieter polimerde birkaç nanometreye ayrıldığını ve bu yapının da nanokompozit yapısını sağladığını göstermiştir. DSC çalışmaları reaksiyon sırasında iki ekzotermik prosesin oluştuğunu göstermiştir. Düşük sıcaklık prosesi aralanma öncesi epoksi polimerizasyonun galeri yüzeyleri içinde olduğunu ve kil taneciklerinin iç ve dış yüzeylerinde monomerlerin, galeri dışı polimerizasyonun yüksek sıcaklıkta gerçekleştiği anlaşılmıştır. Bu şekilde, kildeki yer değiştirilen katyonun asitliği epoksinin kendi kendine polimerizasyonunda, özellikle galeri içi polimerizasyonda, en önemli rolü oynadığı belirlenmiştir. DSC ile galeri içi ve galeri dışı monomer polimerizasyonun aktivasyon enerjisinin sıra ile 84 ve 130 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.

Termoset poliüretan kil nanokompozitlerin ilk örneklerinden biri montmorillonitin alkilamonyum ile iyon değiştirmesi sonucu oluşan organokilin çapraz bağlı poliüretanın hazırlanmasında kullanılması Wang ve Pinnavia tarafından 1998 de çalışılmıştır. Elastomerik nanokompozitler için ilginç bir çekme-gerilme davranışı gözlenmiştir. Silikat nanotabakalarının güçlendirici etkisi sadece matriksin çekme gerilme özelliğini geliştirmekle kalmamış kopma anındaki uzama miktarı da kil miktarının artmasıyla artış göstermiştir. Böylece nanokompozit oluşumunun başlangıçtaki polimer matriksin mukavemet ve tokluk özelliklerinde artışa sebep olduğu gözlenmiştir.

Wang ve Pinnavaia (1998) modifiye edilmiş tabakalı silisilik asit (organo-magadiite) kullanarak, aralanmış elastomerik polymer-tabakalı silikat nanokompozitler termoset prosesle, in-situ polimerizasyonla elde etmişlerdir. Burada kullanılan organomagadiite tabakalarının ayrılması primer, sekonder, tersiyer ve

kuvataner onyum tuzları ile sağlanmıştır. Onyum tuzlarının tabiatına göre aralanmış ve eksfoliye magadiite nanokompozitler elde edilmiştir. Silikat nanotabakalarının varlığı polimer matriksin çekme gerilmesi özelliğinin güçlendirilmesine çok etki ettiği ve eksfoliye olanların aralanmış olanlardan daha da etkin olduğu belirtilmiştir. Klasik kompozit davranışından farklı olarak organo-magadiite eksfoliye kauçuksu epoksi matrikste, birbirlerine ters davranışlar olan çekme gerilmesiyle kopmada uzama birlikte artış göstermişlerdir.

Kornmann, Lindberg ve Berglund (2000) tarafından yapılan bir çalışmada bisfenol A bazlı epoksi reçinenin ticari organofilik montmorillonit ile şişirilmesi sonucu epoksi-kil nanokompozit hazırlanmıştır. Biri alifatik diamin diğer ikisi sikloalifatik diamin olmak üzere üç farklı krleştirici kullanılmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak örneklerin kürleşme kinetikleri, X ışınları kırınımı ve transmission elektron mikroskobu (TEM) ile nanokompozitlerin yapısı incelenmiştir. Başarılı bir nanokompozit sentezinin sadece epoksi sistemin kürleşme kinetiğine değil ayrıca krleştirici maddenin galeriler içerisine dağılma hızına da bağlı olduğu belirlenmiştir. Krleştirici maddenin yapısının galeriler içi kürleşme kinetiğini etkilediği ve bunun sonucu oluşan nanokompozit yapısının da etkilendiği gözlenmiştir. Ayrıca kürleşme sıcaklığının epoksi sistemin reaksiyon hızının galeriler arasındaki dengesini ve krleştirici maddenin galeriler içine dağılma hızını kontrol ettiği ifade edilmiştir. Bu nedenle krleştirici madde ve kürleşme koşullarının seçiminin polimer matrix içerisine kilin ne oranda eksfoliye yapıda olacağını belirlediği ifade edilmiştir.

Epoksi reçine içerisinde organik kilin dağılma davranışı Jiankun ve diğer. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada XRD ve DSC kullanılarak incelenmiştir. Organik kilin epoksi reçine içerisinde "intercalated" dağılmasının kolay olduğu tespit edilmiştir. Uygun şartlar sağlandığında ise kil tabakalarının polimer matrikste aralarında hep aynı mesafe olacak şekilde (eksfoliye) dağılması ile nanokompozit oluşumu sağlanmıştır. Organokilin dağılmasında kullanılan kilin tabiatı ile krleştirici maddenin yapısının etkili olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada dağılma mekanizması üzerine de yorumlar yapılmıştır. Buna göre kilin dağılması epoksinin jel noktasına erişmesinden önce krleşmenin başlangıcında gerçekleşir. Gerçekte epoksinin galeriler arası ve galeriler dışı krleşmesi birbiriyle rekabet halindedir. Galeriler arası kürleşme diğerinden hızlı olursa galeriler dışı epoksinin jelleşmesinden önce galeriler arası epoksinin krleşmesi tamamlanabilir. Aslında kürleşme ısısı silika

galerileri arasındaki çekim kuvvetlerini yenebilecek kuvvettir. Bu durumda kil eksfoliye yapıya ulaşır. Aksi olduğu zaman kilin tamamen eksfoliye olması mümkün değildir. Bu durum galeriler arası epoksi kürleşme hızının kilin eksfoliye yapıya ulaşmasında en önemli faktör olduğunu göstermiştir.

Chin ve diğ. (2000) yaptıkları bir çalışmada epoksi montmorillonit nanokompozitlerin oluşumunu dar açılı X ışını kırınımı (XRD) yöntemi ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelemiştir. Yapılan çalışmada bisfenol A bazlı epoksi reçine eşit mol ve daha yüksek miktarlarda metafenil diamin (MPDA) ile kürleştirildiğinde galeriler dışı kürleşme baskın olduğundan sadece aralanmış; daha az MPDA kullanıldığında ise galeriler arası kürleşme baskın olduğundan eksfoliye nanokompozitlerin oluştuğu gözlenmiştir. DSC ile yapılan incelemeler DGBA/montmorillonit karışımının eksfoliye yapıya ulaşması için reaksiyonun tamamlanmasının gerekli olmadığını göstermiştir.

Salahuddin ve diğ. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada yüksek miktarda kil içeren epoksi-montmorillonit nanokompozit hazırlanmasında yeni bir teknik geliştirilmiştir. Kütlece % 70 oranına kadar kil içeren kompozitlerin kil minerallerinin dağılımıyla ilgili olarak sıradışı bir ışık geçirgenliği gösterdiği gözlenmiştir. XRD ile çapraz bağlı epoksi matriks içerisinde tabakalar arası 30 ile 70 Å olacak şekilde silikat tabakalarının dağıldığı kanıtlanmıştır. SEM ve TEM ile yapılan incelemeler kil taneciklerinin tabakalar halinde yüzeye paralel bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Silikat katmanlarının epoksi reçine içerisinde kalınlığı 50–120 nm olan kümelerde toplandığı bu kümelerin de ortalama kalınlığı 300 nm olan başka üst kümeleri oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Vickers sertlik ölçümünde % 60 kil içeren epoksi-montmorillonit nanokompozitlerin 10–29 kg/mm² gibi çok yüksek bir sertlik derecesine sahip olduğunu göstermiştir.

Chen ve diğ. (2002) tarafından yüzey aktif madde kullanılarak hazırlanmış epoksi nanokompozitlerin eksfoliye yapılarının mekanizması ile termal ve mekanik özellikleri çalışılmıştır. Yüksek sıcaklık XRD, DSC ve izotermal reolojik analiz yöntemleri tabakalar arasının genleşme mekanizmasının 3 basamağa ayrıldığını göstermiştir. Bu basamaklar başlangıç, kararlı durum ve genleşmenin durması basamaklarını kapsar. Tabakalar arasındaki genleşmenin ve kürleşmenin aktivasyon enerjilerindeki farkların malzemenin son nano yapısını etkilediği anlaşılmıştır. Nanokompozitin termal ve mekanik özellikleri dinamik - mekanik - termal analiz yöntemiyle çalışılmıştır.

Son özelliklerdeki değişim yüzey aktif zincirlerinin plastikleştirdiği epoksi matriks olarak varsayılan ara fazın oluşumuna atfedilmiştir.

Lepoittevin ve diğ. (2002) poli e-kaprolakton (PCL) nanokompoziti, PCL polimerine modifiye sodyum montmorillonitin eriyik halde karıştırmış ve hazırlanan nanokompozitin yapısı XRD ve TEM ile belirlenmiştir. Mekanik ve termal özellikleri katkı maddesi miktarının bu özelliklere etkisi açısından incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada kil %5'e kadar eklendiğinde katkının etkisi ile nanokompozitin bükülmezlik ve termal kararlılığının iyileştiği daha çok katkı kullanıldığında ise bu durumun özelliklerde daha fazla bir artışa neden olmadığını ortaya çıkarmıştır.

Işık ve diğ. (2003) bisfenol A tipi epoksi reçinesi-polieter poliol-organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit üçlü nanokompoziti sentezlemiştir. Polieter poliolün darbe dayanım özelliğini iyileştirici olarak etkisi morfolojik, termal ve mekanik özellikleri açısından XRD, SEM, DSC, ve darbe ve gerilme testleri ile incelenmiştir. Sentezlenen nanokompozitte tabakalar arası uzaklık 1.83 Å den 3.82 Å e kadar genişlemiş ve sonuç örneğin aralanmış yapıda Epoksi nanokompozit olduğu gösterilmiştir. % 7 polieter poliol eklenmesinin nanokompozitin darbe dayanımını % 160'a kadar çıkardığı, nanokompozitin young modülünün ise montmorillonit katılması ile önemli bir artış gösterdiği ve young modülünün her bir kil miktarına göre bir maksimum sergilediği belirlenmiştir.

Lan ve Pinnavaia (1994), yaptıkları bir çalışmada epoksi reçine ve farklı zincir uzunluklarına sahip alkil amonyum tuzları kullanarak modifiye edilmiş Na montmorillonit kil ile nanokompozit malzeme üretmiş ve bu malzemelerin çekme dayanımı parametrelerini incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda alkil amonyum tuzları için zincir uzunluğu arttıkça ve seçilen bir alkil amonyum tuzu ile modifiye edilmiş kil için de nanokompozit içerisinde bulunan kil miktarı arttırıldıkça nanokompozit ürünlerin killerin reçine içerisinde tamamen dağılması ile oluşturduğu dolgu etkisinden dolayı çekme dayanımlarında artış olduğunu gözlemlemişlerdir.

Yang ve diğ. (2007), epoksi-kil nanokompozitlerinin mekanik dayanımlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimlerini incelemiş bu doğrultuda numunelerin oda sıcaklığında ve 77K sıcaklığında mekanik özelliklerini irdelenmişlerdir. Sonuç olarak 77K de yapılan mekanik dayanım değerlerinin oda sıcaklığına göre yüksek sonuçlar verdiği çekme dayanımı değerlerinin her iki sıcaklık için de %1 kil ilavesinde en

yüksek değere ulaştıktan sonra kil ilavesinin artışına bağlı olarak düşüş gösterdiği ancak çekme modülü değerlerinin her iki sıcaklık için de kil ilavesinin artışı ile birlikte lineer bir şekilde arttığı gözlenmiştir.

Pluart ve diğ. (2005), modifiye edilmiş kil ilavesinin epoksi sistemler üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada biri benzil dimetil tallow alkil amonyum ile modifiye edilmiş Tixogel isimli ticari bir ürün ve diğeri de laboratuvar şartlarında okta-desilamonyum iyonları ile modifiye edilmiş montmorillonit olmak üzere iki modifiye ürün ile çalışılmıştır. Çalışma neticesinde her iki kil için %5 ilave değerinde ticari ürünün çok daha yüksek bir elastisite modülü gösterdiği ve bu değeri sağlarken de saf epoksiye ait olan camsı geçiş sıcaklığının düşmesine neden olmamıştır.

Hussain ve diğ. (2007), organik olarak modifiye edilmiş tabakalı kil ile epoksi reçine kullanarak farklı kil içeriklerinde nanokompozit malzeme üretmiş ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Çalışmanın sonucunda nanokompozit ürünlerin çekme dayanımlarında sadece %1 kil ilavesinde bir artış görüldüğü bunun da çok düşük oranlarda olduğu artan kil miktarı ile çekme dayanımı değerlerinin, istiflenmiş tabakalı yapının gerilme konsantrasyonu etkisi nedeni ile kil tanesi reçine arayüzündeki adhezyon etkisinin düşmesinden dolayı düştüğü belirtilmiştir. Ancak nanokompozit ürünlerin çekme modüllerinde kil miktarı artışı ile birlikte bir artış olduğu da gözlenmiştir.

Işık ve diğ. (2003), yaptıkları çalışmada, polyeter poliol darbe düzenleyici de kullanarak epoksi kil nanokompozitleri üretmiş ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda polyeter poliol ilavesinin artması ile artan kil miktarlarında çekme dayanımını arttırmadığı hatta düşmesine neden olduğu ancak polyeter poliol kullanılmadan yapılmış olan nanokompozit ürünlerin çekme dayanım değerlerinin kil artışı ile birlikte artış gösterdiği görülmüştür. Elastisite modülü değerlerinde ise polyeter poliol ilavesinin olumlu etki gösterdiği hatta en yüksek elastisite modülü değerine %3 polyeter poliol ilavesinde %5 kil katkısında ulaşıldığı bildirilmiştir.

Zerda ve Lesser (2001), epoksi-kil nanokompozitlerin mekanik dayanımlarını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda nanokompozit ürün içerisindeki kil miktarı arttırıldıkça çekme modülünde artış meydana gelirken kil taneciklerinin dağılmamış olup sadece aralanmış olmalarından kaynaklanan olumsuz etki, çekme dayanımında

düşüşe neden olmuş ve ürünlerin süneklik özelliklerini etkilemiştir. Ancak aralanmış yapının basma dayanımı üzerine önemli etkisi görülmemiştir.

Miyagawa ve diğ. (2005), iki farklı epoksi reçineyi birbirine karıştırdıktan sonra organik modifiye edilmiş kil ile destekleyerek elde edilen nanokompozit ürünlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda artan kil miktarı ile elastisite modülü değerlerinin artış gösterdiği %10 kil ilavesinde saf epoksiye göre elastisite modülü değerlerini %50 artış sağladığı ancak çekme dayanımı ve birim uzama değerlerinin geniş plastik davranışlarından dolayı %2,5 kil ilavesine kadar arttıktan sonra düşen plastiklik özelliği artan kırılmalık özelliğinden dolayı düşmeye başladığı belirtilmiştir.

Chakraborty ve Banthia (2006), farklı molekül ağırlıklarına sahip epoksi reçineler kullanarak modifiye kil ile nanokompozit malzeme üretmiş ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada epoksi reçinelerin kendi içlerinde molekül ağırlıkları azaldıkça çekme dayanım değerlerinin artış gösterdiği bulunmuştur. Düşük molekül ağırlıklı epoksi nanokompozit malzeme üretildiğinde, modifiye edilmemiş kil ilavesinde kil ile epoksini matrixin bir etkileşimde bulunamamasından dolayı mekanik dayanım özelliklerinde bir iyileştirme etkisi olmamıştır. Bunun yanında artan modifiye edilmiş kil miktarı ile birlikte çekme dayanımı değerlerinin de kilin epoksi matriks ile olumlu bir etkileşim kurmasından dolayı arttığı ancak birim uzama miktarının düştüğü gözlenmiştir.

Wang ve diğ. (2006), epoksi-kil nanokompozitlerinin mekanik özelliklerini inceledikleri bir çalışmada epoksi matrix içerisine modifiye kil ilavesinin çekme modülünü arttırdığı ancak çekme dayanımını %2 kil ilavesine kadar arttırdıktan sonra artan viskozite etkisi ve numunenin hazırlanması esnasında meydana gelen kusurlu yüzeyler nedeni ile çekme dayanımı değerini düşürdüğü görülmüştür.

Basara ve diğ. (2005), epoksi bazlı nanokompozit malzeme üretimi ile ilgili yaptıkları bir çalışmada epoksi matrix içerisine ticari bir kili ve bis-2-hydroxyethyl, kuvaterner amonyum tuzu ile modifiye edildikten sonra farklı miktarlarda yerleştirip mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak modifiye edilmemiş kil ilavesinde çekme dayanımı değerlerinde hiç iyileştirme sağlanamazken artan miktar ile birlikte bir düşüş gözlenmiş, modifiye edilmiş kil ilavesinde ise katkısız epoksiye göre yüksek değerler elde edilmiş olsa da artan kil miktarı ile çekme dayanımı değerlerinde düşüş eğilimi görülmüştür. Çekme modülü değerlerinde ise her iki kil

ilavesinde de artan miktarlarda çekme modülü değerlerinde bir iyileştirme gözlenmiştir.

Bu çalışmalara ilaveten literatürde özellikle kil-epoksi nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının iyileştirilmesi üzerine de birçok çalışma bulunmaktadır.

Nigam ve diğ. (2004), ticari bir montmorillonit kilini ve bu kili oktadesilamin amonyum tuzu ile modifiye ederek epoksi reçine içerisinde dağıtma yöntemi ile nanokompozit üretmişler ve nanokompozit malzemelerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarda % 6 kil ilavesinde ürünlerin mekanik dayanımlarının en üst seviyeye ulaştığı bu kil miktarından fazla kil oranlarında uygun olmayan kil dağılımdan dolayı nanokompozit ürünlerin mekanik özelliklerinin bozulduğunu belirtmişlerdir.

Qi ve diğ. (2006), epoksi reçine içerisine kil ilavesinin reçinenin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Bu doğrultuda bir tanesi modifiye edilmemiş diğerleri modifiye edilmiş olan dört farklı kil farklı katı oranlarında kullanılmış ve en yüksek elastik modülü değeri modifiye edilmemiş kil ile %10 katı oranında elde edilirken her bir kil için artan kil miktarı ile birlikte bu değerde bir artış görülmüştür. Ancak çekme dayanımı değerlerinde modifiye ve modifiye edilmemiş kil ilavesi ile düşüş gözlenmiştir.

Ho ve diğ. (2006), ticari bir modifiye edilmiş kili farklı oranlarda epoksi reçine içerisine yerleştirerek nanokompozit malzemeler üretmiş ve bu malzemelerin mekanik özelliklerini incelemiştir. Çalışma sonucunda kil miktarı arttıkça nanokompozit malzemelerin çekme dayanımlarının arttığı ve %5 katı oranında en yüksek değere ulaştığı kil miktarı daha da arttırıldığında çekme dayanım değerlerinin tekrar düştüğü gözlenmiştir.

Uhl ve diğ. (2006), UV ile kürlenebilir epoksi akrilat-kil nanokompozitleri üzerine yaptıkları bir çalışmada epoksi reçineyi iki adet modifiye edilmiş ve bir adet modifiye edilmemiş kil ile destekleyerek nanokompozit ürünler üretmiş ve bu ürünlerin mekanik özelliklerini incelemiştir. Çalışmanın sonucunda her türlü kil ilavesinin elastisite modülü ve çekme dayanımı değerlerini iyileştirdiği, modifiye edilmemiş kilin modifiye edilmiş killere göre daha yüksek dayanım değerleri sağladığı bunun nedeninin ise her ne kadar epoksi içerisinde dağılmanın organik olarak modifiye edilmiş killerden beklense de bu durumda modifiye edilmemiş kilin

de uygun şekilde aralandığı ve bu sayede mekanik özelliklerde iyileşme görüldüğü belirtilmiştir.

Lan ve diğ. (1995), epoksi-kil nanokompozitleri üzerine yaptıkları bir çalışmalarında epoksi reçine içerisine hektorit, montmorillonit, florohektorit ve vermikülit gibi farklı tiplerde killeri farklı zincir uzunluklarına sahip alkil amonyum tuzları ile modifiye edildikten sonra üretilen nanokompozit malzemelerin mekanik dayanımlarını incelemişlerdir. Sonuçta alkil amonyum tuzlarının zincir uzunluklarının artması ile nanokompozit malzemelerin çekme dayanımlarında bir artış olduğu ve 16 karbon zincir uzunluğundaki alkil amonyum tuzu ile yapılan modifikasyon sonucunda montmorillonit tipi kilin en yüksek dayanım değerlerini verdiği gözlenmiştir.

Haa ve diğ. (2007), modifiye edilmemiş Na montmorilloniti ve 3-aminopropiltrietoksilan ile modifiye edilmiş Na montmorilloniti epoksi reçine içerisinde farklı oranlarda dağıtmaya çalışarak nanokompozit ürünlerde meydana gelen çekme dayanımı değişimlerini incelemişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda modifiye edilmiş olan kilin modifiye edilmemiş kile göre kil miktarı arttıkça daha yüksek çekme dayanımı gösterdiği gözlenmiş bunun da modifiye edilmiş kilin epoksi reçine içerisinde modifikasyonun etkisi sonucu daha iyi dağılmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Yasmin ve diğ. (2006), farklı kimyasallar ile modifiye edilmiş killeri değişik oranlarda kullanarak epoksi reçinenin mekanik özelliklerinin iyileştirilip iyileştirilmediği incelenmiştir. Çalışma neticesinde kil oranları arttıkça elastik modulün artış gösterdiği ve iki modifiye kil karşılaştırıldığında ise metil, tallow, bis-2-hidroksietil, kuvaterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş kilin oktadesil trimetil amonyum tuzu ile modifiye edilmiş kile göre daha yüksek değerler verdiği görülmüştür.

Bozkurt ve diğ. (2007), Na montmorillonit kilini ve bu kilin hegzadesiltrimetil amonyum klorür ile modifiye edilmiş ürününü farklı oranlarda epoksi reçine içerisinde kullanarak nanokompozit malzeme üretmişler ve mekanik özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir. Sonuç olarak modifiye ürünler daha yüksek çekme dayanımı değerleri vermiş ancak kil oranının artışına bağlı olarak düşme eğilimi göstermişlerdir. Elastiklik modülü değerlerinde ise modifiye edilmiş kil ilavesi ile bariz bir değişim görülmezken modifiye edilmemiş kil ilavesinde kil miktarının artışı ile değerlerde düşme eğilimi görülmüştür.

Jia ve diğ. (2006), poliüretan epoksi karışımına kil ilavesi ile üretilen nanokompozitlerin mekanik özelliklerini incelemiştir. Çalışmalarda kullanılan modifiye kil hegzadesiltrimetil amonyum bromür tuzu kullanılarak modifiye edilmiş ve modifiye kil farklı katı oranlarında kullanılmıştır. Mekanik özelliklere bakıldığında saf poliüretan baz alındığında epoksi ilavesinin çekme dayanımını bir miktar arttırdığı ve kil ilavesi ile de bu artışın daha fazla olduğu ve kil miktarının artması ile de devam ettiği görülmüştür.

Park ve Jana (2003), polimetilmetakrilat-epoksi-kil nanokompozitlerinin mekanik özelliklerini değişen kil oranlarında incelemiştir. Çalışmada nanokompozit üretiminde kullanılan epoksi faz biri aromatik diğeri alifatik özellikteki iki ayrı epoksi reçinenin karıştırılması ile oluşturulmuştur. Kullanılan kil metil, tallow, bis-2-hidroksietil kuvaterner amonyum iyonları ile modifiye edilmiştir. Çalışmanın sonucunda kil miktarının artışı ile elastiklik modulünün de arttığı, darbe dayanım değerinin ise % 4 katı oranına kadar arttıktan sonra daha fazla kil ilavesinde düştüğü tespit edilmiştir.

Samandari ve diğ. (2007), santrifüj cihazı kullanarak ürettikleri epoksi-kil nanokompozitlerinin mekanik özelliklerine uygulama çeşitliliğinin etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada, üç tanesi sırasıyla 125, 95, 90 meq/100gr katyon değiştirme kapasitesine sahip kuaterner amonyum tuzu ile ve bir tanesi 90 meq/100 gr katyon değiştirme kapasitesine sahip ternar amonyum tuzu ile modifiye edilmiş toplamda dört kil kullanılmıştır. Çalışma neticesinde epoksi reçine içerisine kil ilavesinin artması ile birlikte çekme dayanımlarının elastisite modülü değerlerinin arttığı, killer arasında ise bu değerlerin en yüksek elastisite modülü için 90 meq/100 gr katyon değiştirme kapasitesine sahip ternar amonyum tuzu ile modifiye edilmiş kil gösterirken çekme dayanımı için en yüksek değeri %10 katı ilavesinde 95 meq/100gr katyon değiştirme kapasitesine sahip kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş kil göstermiştir. Prosesin uygulaması ile değiştirilen parametreler sonucunda görülen ise artan santrifüj hızının çekme dayanımı ve elastisite modülü değerlerinde bariz bir değişikliğe neden olmaması ile birlikte değerlerin düşme eğiliminde olduğu ve kütleme sıcaklığının artışı ise elastisite modülünü olumlu etkilerken çekme dayanımı değerlerinin düşmesine neden olmuştur.

Çizelge 4.1: Kil/Epoksi nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının iyileştirilmesi üzerine yapılan ve literatüre yansıyan çalışmalarda kullanılan katkı maddesi ve yüzey aktif maddelere göre karşılaştırılması.

Sıra No ¹	Katkı Maddesi	Yüzey Aktif Madde	Kaynak	Sıra ²
1	-	-		
2	K-10*	-		
3	K-10*	oktadesilamonyum klorür	Nigam ve diğ., 2004	A
4	K-10*	oktadesilamonyum klorür		
5	K-10*	oktadesilamonyum klorür		
6	K-10*	oktadesilamonyum klorür		
7	-	-		
8	MMT-Na	-		
9	MMT-Na	-	Qi ve diğ., 2006	B
10	MMT-Na	-		
11	MMT-I.30E*	oktadesilamonyum		
12	MMT-I.30E*	oktadesilamonyum		
13	MMT-I.30E*	oktadesilamonyum		
14	-	-		
15	Garamite 1958*	alkil kuaterner amonyum tuzu	Ho ve diğ., 2006	C
16	Garamite 1958*	alkil kuaterner amonyum tuzu		
17	Garamite 1958*	alkil kuaterner amonyum tuzu		
18	Garamite 1958*	alkil kuaterner amonyum tuzu		
19	Garamite 1958*	alkil kuaterner amonyum tuzu		
20	Garamite 1958*	alkil kuaterner amonyum tuzu		
21	Garamite 1958*	alkil kuaterner amonyum tuzu		
22	Garamite 1958*	alkil kuaterner amonyum tuzu		
23	Garamite 1958*	alkil kuaterner amonyum tuzu		
24	-	-		
25	Na ⁺ Cloisite*	-	Uhl ve diğ., 2006	Ç
26	Na ⁺ Cloisite*	-		
27	Na ⁺ Cloisite*	-		
28	15 A Cloisite*	dimetil, benzil, hidrojene tallov		
29	15 A Cloisite*	dimetil, benzil, hidrojene tallov		
30	15 A Cloisite*	dimetil, benzil, hidrojene tallov		
31	Na-Mont	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ NH ₃ ⁺	Lan ve Pinnavaia, 1994	D
32	Na-Mont	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ NH ₃ ⁺		
33	Na-Mont	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ NH ₃ ⁺		
34	Na-Mont	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ NH ₃ ⁺		
35	Na-Mont	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ NH ₃ ⁺		
36	Na-Mont	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ NH ₃ ⁺		
37	Cloisite Na*	-		
38	Cloisite Na*	-		
39	Cloisite Na*	-	Haa ve diğ., 2007	E
40	Cloisite Na*	3-Aminopropiltriethoksi silan		
41	Cloisite Na*	3-Aminopropiltriethoksi silan		
42	Cloisite Na*	3-Aminopropiltriethoksi silan		
43	-	-		
44	NanomerI.28E*	octadesiltrimetilamonyum	Yasmin ve diğ., 2006	F
45	NanomerI.28E*	octadesiltrimetilamonyum		
46	NanomerI.28E*	octadesiltrimetilamonyum		
47	NanomerI.28E*	octadesiltrimetilamonyum		
48	NanomerI.28E*	octadesiltrimetilamonyum		
49	NanomerI.28E*	octadesiltrimetilamonyum		

Çizelge 4.1: (Devam)

Sıra No ¹	Katkı Maddesi	Yüzey Aktif Madde	Kaynak	Sıra ²
50	-	-		
51	K-10*	-		
52	K-10*	-		
53	K-10*	-		
54	K-10*	-	Bozkurt ve diğ., 2007	G
55	K-10*	HTAC, HCl		
56	K-10*	HTAC, HCl		
57	K-10*	HTAC, HCl		
58	K-10*	HTAC, HCl		
59	-	-		
60	oMMT	HTAB	Jia ve diğ., 2006	H
61	oMMT	HTAB		
62	oMMT	HTAB		
63	-	-		
64	Coisite 30B*	metil, tallov, bis-2-hidroksietil	Park ve Jana, 2003	I
65	Coisite 30B*	metil, tallov, bis-2-hidroksietil		
66	-	-		
67	Cloisite 95*	QUAT	Samandari ve diğ., 2007	İ
68	Cloisite 95*	QUAT		
69	Cloisite 95*	QUAT		
70	Cloisite 95*	QUAT		
71	-	-		
72	-	SiO ₂	Jia ve diğ., 2006	J
73	Na-MMT	TEOS + 3-Aminopropiltrimetoksil silane (KH550)		
74	Na-MMT	(KH550) + SiO ₂		
75	-	-		
76	(K-10)*	octadesil amonyum klorür		
77	(K-10)*	octadesil amonyum klorür		
78	(K-10)*	octadesil amonyum klorür	Ratna ve diğ., 2006	K
79	(K-10)*	octadesil amonyum klorür		
80	(K-10)*	octadesil amonyum klorür		
81	(K-10)*	octadesil amonyum klorür		
82	-	-		
83	Cloisite 30 B*	metil, tallov, bis-2-hidroksietil, QUAT		
84	Cloisite 30 B*	metil, tallov, bis-2-hidroksietil, QUAT		
85	Cloisite 30 B*	metil, tallov, bis-2-hidroksietil, QUAT	Yasmin ve diğ., 2003	L
86	Cloisite 30 B*	metil, tallov, bis-2-hidroksietil, QUAT		
87	Cloisite 30 B*	metil, tallov, bis-2-hidroksietil, QUAT		
88	Cloisite 30 B*	metil, tallov, bis-2-hidroksietil, QUAT		

¹Mekanik test uygulanmış kompozit kodları, ²Nanokompozit çalışmalarının yer aldığı makale kodlarıdır. *Ticari ürünlerdir, ayrıntıları ilgili makalelerde mevcuttur.

Jia ve diğ. (2006), yaptıkları çalışmada epoksi reçine içerisine farklı tür ilaveler katarak mekanik özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir. Çalışmada ilave olarak SiO₂, TEOS + 3-Amino propyltrimethoxysilane (KH550) modifiye edilmiş ve TEOS+3-Amino propyltrimethoxysilane (KH550) + SiO₂ modifiye edilmiş Na-montmorillonit kullanılmıştır. Çalışma sonucunda her türlü katkı ilavesinde çekme

dayanımı değerlerinde artış gözlenmiş ancak en yüksek çekme dayanımı değeri sadece modifiye edilmiş montmorillonit ilavesinde elde edilmiştir.

Yasmin ve diğ. (2003), bir çalışmalarında üç milli bir değirmen kullanarak epoksi matriks içerisinde kili dağıtıp nanokompozit malzeme üretmiş ve bu ürünlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan kil ticari bir ürün olup bis-2-hydroxyethyl, kuvarterner ammonium tuzu ile modifiye edilmiştir. Çalışma sonucunda üretilen nanokompozit ürünlerin elastisite modüllerinde kil ilavesi ile birlikte bir artış gözlenirken çekme dayanımı değerlerinde nanokompozitlerin üretimi aşamasında oluşan kusurlardan ve artan viskozite nedeniyle tam olarak gelişemeyen etkileşimden dolayı kil ilavesi ile çekme dayanımı değerlerinde düşüş gözlenmiştir.

Çizelge 4.2: Kil/Epoksi nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının iyileştirilmesi üzerine yapılan ve literatüre yansıyan çalışmaların, çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre karşılaştırılması.

Sıra No ¹	Epoksi Matriks	Katkı Miktarı wt, %	Çekme Dayanımları İyileşme Etkisi Miktarsal, MPa	Oransal, %	Elastik Modülü, MPa	Kopma Anında Uzama	Sıra ²
1	Cresol novolac	0	55	-	-	% 55	A
2	Cresol novolac	6	62	12,72	-	% 25	
3	Cresol novolac	1,5	62	12,72	-	% 35	
4	Cresol novolac	3	65	18,18	-	% 30	
5	Cresol novolac	4,5	66	20	-	% 20	
6	Cresol novolac	6	70	27,27	-	% 12	
7	Epoxy (DER 331)	0	72,06	-	2710	% 4,21	B
8	Epoxy (DER 331)	2	68,04	-5,57	2790	% 3,83	
9	Epoxy (DER 331)	5	57,2	-20,62	2920	% 2,9	
10	Epoxy (DER 331)	10	57,68	-19,95	3440	% 2,61	
11	Epoxy (DER 331)	2	64,58	-10,38	2680	% 4,02	
12	Epoxy (DER 331)	5	59,94	-16,82	2820	% 2,67	
13	Epoxy (DER 331)	10	58,23	-19,19	3040	% 2,51	
14	Araldite GY 251	0	43,7	-	-	6,3 mm	C
15	Araldite GY 251	0,5	44,9	2,74	-	6,28 mm	
16	Araldite GY 251	1	45,9	5,03	-	4,4 mm	
17	Araldite GY 251	2	43,8	0,22	-	3 mm	
18	Araldite GY 251	3	45,2	3,43	-	2,25 mm	
19	Araldite GY 251	4	46	5,26	-	2,6 mm	
20	Araldite GY 251	5	46	5,26	-	2,1 mm	
21	Araldite GY 251	6	46	5,26	-	2,2 mm	
22	Araldite GY 251	7	43,8	0,22	-	1,9 mm	
23	Araldite GY 251	8	42,6	-2,51	-	1,75 mm	

Çizelge 4.2: (Devam)

Sıra No ¹	Epoksi Matris	Katkı Miktarı	Çekme Dayanımları İyileşme Etkisi		Elastik Modülü, MPa	Kopma Anında Uzama	Sıra ²
		wt, %	Miktarsal, MPa	Oransal, %			
24	Epoksi (CN121)	0	32	-	1508	0,5 mm	Ç
25	Epoksi (CN121)	1	44	37,5	2247	0,46 mm	
26	Epoksi (CN121)	3	49	53,12	2263	0,65 mm	
27	Epoksi (CN121)	5	49	53,12	2271	0,74 mm	
28	Epoksi (CN121)	1	35	9,37	1631	0,63 mm	
29	Epoksi (CN121)	3	37	15,62	1877	0,65 mm	
30	Epoksi (CN121)	5	36	12,5	1763	0,79 mm	
31	Epon 828	0	0,5	-	-	-	D
32	Epon 828	2	1	100	-	-	
33	Epon 828	5	1,5	200	-	-	
34	Epon 828	10	3,5	600	-	-	
35	Epon 828	15	7,5	1400	-	-	
36	Epon 828	25	9	1700	-	-	
37	Epoksi (YD-115)	2	32	-	1350	-	E
38	Epoksi (YD-115)	6	30	-	1800	-	
39	Epoksi (YD-115)	10	33	-	1900	-	
40	Epoksi (YD-115)	2	29	-	1500	-	
41	Epoksi (YD-115)	6	34	-	2000	-	
42	Epoksi (YD-115)	10	43	-	2100	-	
43	DGEBA	0	64	-	3500	% 2,6	F
44	DGEBA	1	29,5	-53,90	3700	% 0,9	
45	DGEBA	2	32,5	-49,21	3800	% 0,9	
46	DGEBA	3	31,5	-50,78	3850	% 0,8	
47	DGEBA	5	30	-53,12	4100	% 0,75	
48	DGEBA	7	36	-43,75	4200	% 1	
49	DGEBA	10	32,5	-49,21	4250	% 0,8	
50	DGEBA	0	372	-	19700	-	G
51	DGEBA	1	390	4,83	19700	-	
52	DGEBA	3	375	0,80	19750	-	
53	DGEBA	6	385	3,49	19750	-	
54	DGEBA	10	350	-5,91	20000	-	
55	DGEBA	1	365	-1,88	19750	-	
56	DGEBA	3	360	-3,22	19750	-	
57	DGEBA	6	370	-0,53	19750	-	
58	DGEBA	10	320	-13,97	18000	-	
59	DGEBA	-	96,2	-	-	% 39,5	H
60	DGEBA	1	136,4	41,78	-	% 80	
61	DGEBA	3	151,3	57,27	-	% 71,2	
62	DGEBA	5	164,1	70,58	-	% 43,5	
63	EPON 828+Araldite	0	27,2	-	-	0,05 mm	I
64	EPON 828+Araldite	7,7	69,1	154,04	-	0,06 mm	
65	EPON 828+Araldite	15,5	49,6	82,36	-	0,04 mm	
66	Araldite K3600	0	37	-	900	-	İ
67	Araldite K3600	1	38	2,70	1015	-	
68	Araldite K3600	3	44	18,92	1125	-	
69	Araldite K3600	6	63	70,27	1236	-	
70	Araldite K3600	10	73	97,29	1216	-	

Çizelge 4.2: (Devam)

Sıra No*	Epoksi Matris	Katkı Miktarı	Çekme Dayanımları İyileşme Etkisi		Elastik Modülü, MPa	Kopma Anında Uzama	Sıra**
		wt, %	Miktarsal, MPa	Oransal, %			
71	(EP-44)	0	57	-	-	% 0,5	J
72	(EP-44)	3	61,2	7,37	-	% 2,5	
73	(EP-44)	3	93,4	63,86	-	% 3	
74	(EP-44)	3	105,8	85,61	-	% 1,5	
75	DGEBA (LY 556)	0	0,5	-	-	% 210	K
76	DGEBA (LY 556)	2,5	0,275	-45	-	% 219,6	
77	DGEBA (LY 556)	5	0,875	75	-	% 217,6	
78	DGEBA (LY 556)	7,5	1,375	175	-	% 216,4	
79	DGEBA (LY 556)	10	2,2	340	-	% 205,2	
80	DGEBA (LY 556)	12,5	3,275	555	-	% 204,4	
81	DGEBA (LY 556)	15	3,775	655	-	% 194	L
82	GY6010	0	63	-	2996	-	
83	GY6010	1	31	-50,79	3714	-	
84	GY6010	2	36	-42,85	3806	-	
85	GY6010	3	39	-38,09	4064	-	
86	GY6010	5	32	-49,20	4414	-	
87	GY6010	7	33	-47,62	4708	-	
88	GY6010	10	24	-61,9	5021	-	

*Mekanik test uygulanmış kompozit kodları, **Nanokompozit çalışmalarının yer aldığı makale kodlarıdır.

4.3 Nanokompozit Malzemelerin Özellikleri

4.3.1 Mekanik özellikler

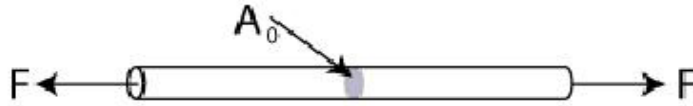
Polimerlerin ve polimerlerden üretilen nanokompozitlerin birçok alanda ikame malzeme olarak kullanılabilirliğini belirleyen özelliklerin başında mekanik özellikler gelir. Bir polimerin veya nanokompozitin mekanik davranışı birçok deney yöntemi ile incelenebilirse de en çok başvurulan yöntem çekme deneyidir.

Çekme deneyi, malzemelerin statik yük altındaki mekanik özelliklerini belirlemek ve malzemelerin özelliklerine göre sınıflandırılmasını sağlamak amacıyla uygulanan, mühendislik açısından çok önemli bir mekanik deneydir.

4.3.1.1 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 (stress) terimi, genel anlamıyla bir cismin belirli bir kesit alanına uygulanan kuvvet yüklemesini ifade eder. Burada yüklemekten kasıt,

bir göve diğeyi deforme etmek için uygulanan kuvvet veya kuvvetler bileşeni veya bir göve diğeye 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 4.2, Eşitlik 4.1).

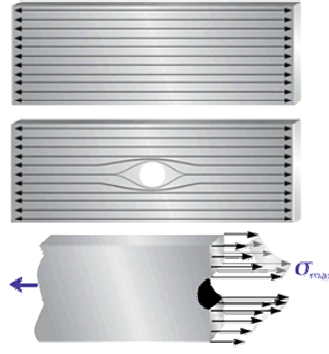


Şekil 4.2: Bir malzemeye gerilme uygulanmasının şematik gösterimi

$$\text{Gerilme, } \sigma = \frac{\text{Kuvvet}}{\text{Kesit Alanı}} = \frac{F}{A_0} \quad (4.1)$$

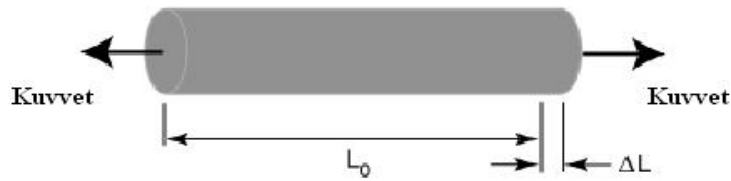
Gerilmenin en yaygın kullanılan birimleri; Pa= Paskal (1 m² yüzey üzerine düşen 1 Newtonluk dik kuvvetin oluşturduğu basınçtır), kPa= Kilo paskal (m² başına 10³ Newton), GPa= Giga paskal (m² başına 10⁶ Newton) şeklinde sıralanabilir.

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, Şekil 4.3'te görüleceği üzere yük eksik alana en yakın olan bölgelerde maksimum olacak şekilde dağılır. Bu olaya gerilme konsantrasyonu denir.



Şekil 4.3: Malzeme üzerinde bir deliğe bağlı olarak gerilme konsantrasyonu

Çekme deneyinde, deneye tabi tutulan örneğin uygulanan gerilmeye gösterdiği tepki uzama veya şekil değiştirme (strain) olarak tanımlanır (Şekil 4.4). 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 gibi. Örneğin çekilen bir çubuktaki şekil değiştirme, çubuk boyunda meydana gelen uzama veya uzunluktaki farkın başlangıç uzunluğuna bölünmesi ile elde edilir (Eşitlik 4.2). Gerileme tanımlamasında olduğu gibi şekil değiştirme dağılımı da bir karmaşık yapısal elementte, yükleme koşullarının doğasına bağlı olarak uniform olur ya da olamaz.



Şekil 4.4: Şekil değiştirmenin şematik gösterimi

$$Uzama = \frac{\text{Genisleme}}{\text{Orijinal Uzunluk}} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (4.2)$$

Şayet gerilme küçük ise, malzeme çok az şekil değiştirir ve gerilme ortadan kaldırıldığında başlangıçtaki boyutuna geri döner. Buna elastik deformasyon deriz, çünkü malzeme elastikmiş gibi gerilmesiz haline geri dönmüştür. Elastik deformasyon sadece bir malzemenin kritik gerilmesi olan akma gerilmesinden daha

düşük değerlerde gerilme uygulandığında 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 önünde 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 modülü veya katsayısı (E)
- b) Elastiklik sınırı
- c) Akma gerilmesi
- d) Çekme dayanımı (Maksimum gerilme)
- e) Uzama (%)
- f) Kesit daralması (%)

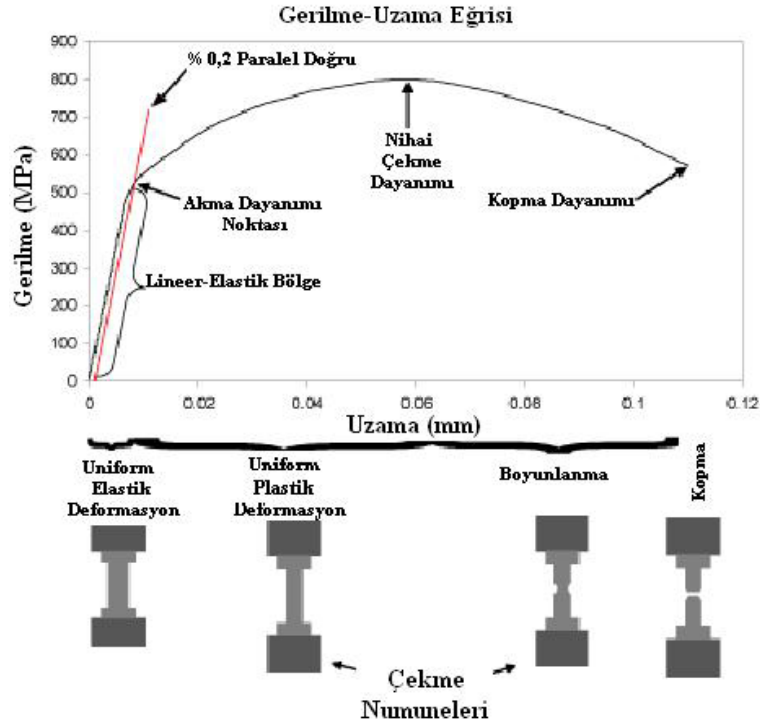
a) Elastisite katsayısı (E): Gerilme (σ) ile şekil değiştirme veya uzama (ϵ) arasındaki ilişkiyi belirleyen ve malzemenin temel özelliği olan sabit bir değerdir.

$$E = \sigma / \epsilon \quad (4.3)$$

formülüyle hesaplanmaktadır.

- 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 düzgünsüzlük gösterdiği gerilme değeridir. Akma gerilmesi, Şekil 4.5'teki yöntem uygulanarak bulunur. Bu yöntemle göre %0,2 paralel doğrunun gerilme uzama eğrisini kestiği nokta akma gerilmesi değerini verir.
- d) Çekme Dayanımı (Maksimum gerilme): Numunenin kopmadan dayanabileceği ve gerilme-uzama eğrisindeki en yüksek gerilme değeridir.
- e) Uzama (%): Gerilmeye tabi tutulan örneğin son uzunluğu (L_s) ile ilk uzunluğu (L_i) arasındaki farkın ilk uzunluğa oranının yüzde olarak ifadesidir.

$$\delta (\%) = 100 \times (L_s - L_i) / L_i \quad (4.4)$$



Şekil 4.5: Gerilme-uzama eğrisi

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.

$$\text{Daralma (\%)} = 100 \times (S_s - S_i) / S_i \quad (4.5)$$

Lineer-Elastik Bölge ve Elastik Sabitleri

Çekme deneylerinde, Şekil 4.5'ten de görülebildiği gibi başlangıçta şekil değiştirme ve gerilme lineer bir bağıntı ile artmaktadır. Burası grafikteki lineer-elastik bölgeye karşılık gelir ve burada hiçbir plastik deformasyon olmadığının 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, malzemedeki gerilmenin şekil değiştirmeye bölümüyle elde edilir. 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 saf 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 bir birine zıt değerlere sahiptir. Uzamadan kaynaklanan şekil değiştirmeler (+) ile gösterilir ve boydaki kısalmadan meydana gelen şekil değişiklikleri de (-) işareti ile ifade edilir. Poisson oranı da yanal şekil değiştirmenin eksenel şekil değiştirmeye bölümünün negatif işaretlisidir ve tek eksenli gerilme değerini gösterir.

$$\nu = - \frac{\epsilon_{yanal}}{\epsilon_{dikey}} \quad (4.6)$$

Poisson oranı ayrıca eksenel ve yanal şekil değiştirmenin mutlak değerlerinin 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 uygulanılan 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 üçüncüsü aşağıdaki formülden hesaplanabilir;

$$E = 2 (1 + \nu) G \quad (4.7)$$

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

Elastik sabitlere birkaç ilave yapmak gerekirse, yığın modülü (K), Lamé sabitleri (m ve l) sayılabilir. Yığın modülü bir parçanın bütün kenarlarından basınca maruz kaldığında konu olur. Basıncıdaki değişim ile sonuç olan şekil değiştirme arasındaki

ilişki yığın modülüdür. Lamé sabitleri elastisite modülü ve Poisson oranından türetilir.

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) 0,002 değeri bulunur, sonra gerilme şekil değiştirme eğrisine bir paralel çizilir. Bu çizgi gerilme-şekil değiştirme eğrisini keser hemen ardından kıvrım başlar, bu kesişime % 0,2 başlangıçla esneme mukavemeti denir. Başlangıç esneme gerilmesine bakmanın bir diğer yolu, numune malzemenin % 0,2 esneme gerilimine kadar yüklenir, sonra üzerindeki yük kaldırılır, numunenin %0,2 kadar uzadığı tespit edilir. Esneme mukavemeti malzemenin kalıcı olarak

deforme olduğu nokta anlamına gelse de, %0,2'lik bir uzama esneme gerilimini tespit etmede sağladığı kolaylık nedeniyle tolere edilebilir diye düşünülmektedir.

Nihai Çekme Mukavemeti

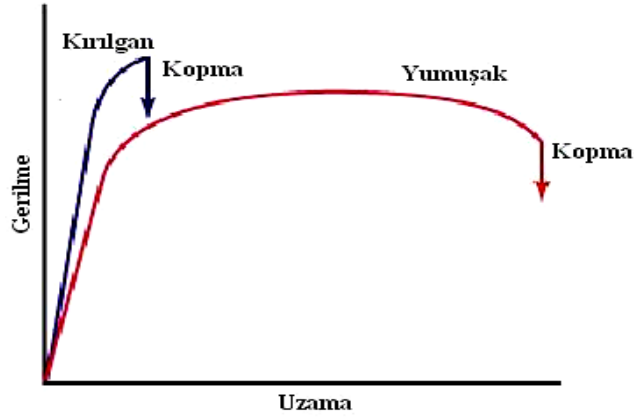
Nihai çekme mukavemeti (NÇM) veya daha basitçe çekme mukavemeti, bir çekme deneyinde elde edilen maksimum gerilme değeridir. Bir malzemenin mukavemeti dış kuvvetlere kırılmadan gösterdiği dayanımdır. Kırılgan malzemelerde, çekme mukavemeti gerilme-şekil değiştirme eğrisinin lineer-elastik bölgesinin hemen sonunda veya elastik limittedir. 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 esnasında çekme dayanımları oldukça önem taşımaktadır.

Yumuşaklık Ölçütleri (Uzamanın ve alanın daralması)

Bir malzemenin yumuşaklığı malzemenin kopma anına kadar aldığı deformasyonun ölçüsüdür. Yumuşaklığın büyüklüğü özellikle yuvarlama veyahut ekstrüzyon gibi bazı işlemler yapılacağı zaman büyük önem kazanır. Ayrıca numunenin kopmasından önce numunede ne kadar görünür aşırı yükleme hasarı meydana geldiğini de gösterir. Yumuşaklık ayrıca safsızlık 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 4.6: Kırılma ve yumuşak malzemelerin Gerilme-Şekil değişimindeki farklılık

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.

Boyunlanmadan kaynaklanan karmaşıklığı gidermenin bir diğer yolu, uzama ölçümlerinde sadece uniform şekil değiştirmenin yer aldığı, boyunlanmanın dışarıda kaldığı bölümleri kayda almaktır. Bu çoğunlukla işe yarasa da, bazı mühendislik gerilme-şekil değiştirme grafikleri maksimum yükleme 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 testler vardır. Bunların hepsi bir malzemenin çeşitli yük yükleme şekillerinde nasıl davrandığını karakterize eder.

4.3.1.2 Çekme deneylerinin nanokompozit malzemelere uygulanışı ve elde edilen sonuçların B testi ile değerlendirilmesi

Literatüre yansıyan polimer/kil nanokompozit çalışmalarının çoğunda, kompozit bünyesindeki kil yüzdesine karşın çekme gerilmelerindeki değişimlerin incelenmesi konusuna ağırlık verildiği gözlenmektedir. Burada amaç, polimere ilave edilen tabakalı inorganik katkının (kilin) kompozit malzemenin mekanik davranış karakteristikleri üzerindeki etkisinin gözlenmesidir (Alexandre ve diğ. 2000). Elde edilen bulgular, genelde bir polimere %4'ten daha az miktarlarda nanometre boyutlu inorganik katkılar eklenmesiyle malzemenin elastisite modülünde katkısız haldeki duruma kıyasla ciddi artışlar gözlenirken, %5 ve daha üzeri miktarlarda nanometre boyutlu inorganik katkı ilavesi durumunda çok daha sınırlı artışların gözlemlendiği yönündedir. Oysaki nanometre ölçeğinde olmayan geleneksel dolgular ile hazırlanan kompozitlerin çekme modülünde büyük artışlar gözlenmemiştir (Karian, 1999).

Mekanik özelliklerde esas değişim akma geriliminde gözlenmektedir. Kompozit tokluk kazandıkça akma gerilimi ötelenmektedir. Bunların yanı sıra incelenebilecek başka konular da vardır;

Polimer ile inorganik adhezyonu artırılınca, gerilimler polimer matriksinden inorganik dolgulara çok daha iyi aktarılabilir ve bu sayede Young modülünde belirgin bir artış sağlanabilir.

Termodinamik olarak dengeli hibritlerde gerçekleştirilen çekme sonuçları proses koşullarından etkilenmediğinden nanokompozitin yapısı aynı kalmaktadır. Uygunsuz polimer/o-kil termodinamik koşulları mevcut ise yapı ve gerilim özellikleri proses şartlarına göre çok değişir.

Mekanik özelliklerde gerçekleştirilebilecek benzer iyileştirmeler için çok daha yüksek oranlarda diğer tabakalı dolgulara ihtiyaç duyulabilir; örneğin %30-60 kadar talk veya mika (Karian, 1999).

B Testi

Szazdi ve diğ. (a,b) yaptıkları çalışmalarda tabakalı killerin dolgu olarak eklendikleri polimer matrikslerine yaptığı güçlendirme etkisini sayısal olarak değerlendirebilmek

için, mekanik test sonuçlarından yola çıkarak bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Bu yaklaşım temeli, matrikse katılan killerin tamamen homojen olarak dağılması ve büyük yükseklik uzunluk oranları sayesinde çok geniş yüzey alanı oluşturması üzerine kurulmuştur. Silikatlar ve matriks arasında kurulacak en ufak bağın bile bu geniş yüzey alanı sayesinde toplam dayanımları etkileyecek değere ulaşması beklenmektedir. Katkı olarak kullanılan killer polimer bünyesi içinde kısmen dağılmaları, polimer ile kil yüzeyi arasında bir adhezyon oluşmasına ve tabakaların yükün uygulanacağı yönde sıralanmasına neden olmaktadır. Buda malzemenin toplam dayanımında bir artış sağlamaktadır. Birçok makalede kil ile polimer arasında yüksek adhezyon kuvvetlerinden bahsedilse bile bunu ispatlayan deneysel çalışma azdır.

Genellikle ilave edilen kil ile malzemenin tokluğunda meydana gelen artış bir güçlendirme olarak sunulmaktadır. Halbuki, pratikte kilin ilavesi ile mukavemet değeri ya sabit kalmakta veya çoğunlukla düşmektedir. Ayrıca polimer içerisine ilave edilen inorganik katkılar E modülü artabilir bu yüzden tokluktaki artış malzemenin güçlendiğine dair yegâne kanıt olarak kabul edilmemelidir. Bu durumda polimerin güçlendirilmesi hem tokluğunun artması hem de dayanım değerinin artışı ifade etmektedir.artmasını kabul ediyoruz.

Ayrıca kompozit eldesinde kullanılan kilin etkisi üretilen malzemenin dayanımlarındaki değişimlere denk tutulmaktadır. Fakat polimerizasyonda kullanılan kimyasallar ve proses koşullarının da nihai ürün üzerinde etkisi büyüktür. Bu yüzden bir polimerde kullanılan kilin başarısını, bir başka polimerdeki ile karşılaştırmak için pek anlamlı değildir. Bu yüzden geleneksel kompozitlerden esinlenerek matriks özellikleri, temas alanı ve aradaki ilişkinin dayanım faktörlerini dikkate alarak kompozitlerdeki güçlendirme etkisi hesaplanmaya çalışılmıştır.

Daha önce Szazdi ve ekibi tarafından yayımlanmış bir makalede tariflenen model ve yaklaşım burada tartışılan konuları anlamak için gerekli altyapıyı oluşturacaktır. Bu modele göre kompozit içerisinde arafazlar spontane olarak gerçekleşir ve akma gerilimi (yield stress), kompozisyona bağlı bir fonksiyon gibi gerçek değerine oransal olarak değişir. Akma geriliminin kompozisyona bağlı değişimi aşağıdaki denklemle tarif edilebilir:

$$\sigma_y = \sigma_{y0} \frac{1-\varphi}{1+2.5\varphi} \exp(B\varphi) \quad (4.8)$$

Burada σ_y ve σ_{y0} , sırasıyla kompozitin ve matriksin akma gerilimidir. φ kompozitlerdeki dolgunun hacimsel yüzdesi, B ise disperse edilmiş bileşenin taşıdığı yüke yani bileşenler arası ilişkiye bağlıdır. $(1-\varphi)/(1+2.5\varphi)$ terimi matriksin efektif olarak yük taşıyan kısmını ifade etmektedir. Bileşenler arası ilişkinin sıfır olduğu durumda bütün yük polimer tarafından taşındığından yükü taşıyan kesit alanı artan kil miktarı ile azalacaktır. Şayet nihai uzama küçük, yani %100'ün altında ise, aynı yaklaşım çekme geriliminin (tensile strength) kompozisyona bağlı olarak ifade edilmektedir.

B parametresinin değeri dolgunun yük taşıma kapasitesini etkileyen bütün faktörlere bağlıdır. B üzerine etki eden bu faktörler aşağıdaki gibi tanımlanabilir;

$$B = (1 + A_f \rho_f l) \ln \frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{y0}} \quad (4.9)$$

Burada A_f dolgunun birim yüzey alanı (temas yüzeyi), ρ_f yoğunluğunda arafazın l kalınlığı, σ_{yi} ise akma gerilimidir. Son iki parametre matriks/dolgu arayüzeyi ilişkisinin büyüklüğü ile tanımlanmaktadır. Bu faktör ayrıca farklı matriksler ile hazırlanan kompozitlerin birbiri ile mukayesesinde dikkate alınmalıdır.

Şayet model geçerli ise, indirgenmiş akma geriliminin doğal logaritması, dolgu miktarına bağlı olarak çizildiğinde lineer bir ilişki elde edilecektir.

$$\ln \sigma_{yred} = \ln \sigma_y \frac{1+2.5\varphi}{1-\varphi} = \ln \sigma_{y0} + B\varphi \quad (4.10)$$

Lineerlik gerekli bir koşul ise de modelin doğruluğunu kanıtlamak için tek başına yeterli değildir. İçerisinde matriks özelliklerini değiştirebilecek; anizometrik parçacıkların oryantasyonu, agregasyon, polimer karışımları arasında faz değişimleri gibi etkenlerin yer almadığı çeşitli kompozisyonlar ile yapılan çalışmalarda indirgenmiş akma geriliminin disperse edilmiş fazın hacimsel oranı ile ilişkisi lineer bulunmuştur. Ayrıca modelin geçerliliği deneysel çalışmalar ve oradan elde edilen öngörüler ile desteklenmektedir, örneğin B'nin, parçacık boyutunun azalması (dolgunun birim yüzey alanı artışı) ile artması veya arayüzey ilişkisini güçlendirmek (yüzey modifikasyonu), artan çekme kuvvetleri ile artan arayüzey kalınlığı. Farklı

matrikslerdeki kompozitleri mukayesesinde indirgenmiş dayanımı matriks değeri ile normalize etmek gerekecektir;

$$\ln \sigma_{yrel} = \ln \frac{\sigma_y}{\sigma_{y0}} \frac{1 + 2.5\varphi}{1 - \varphi} = B\varphi \quad (4.11)$$

Denklem 4.9’da belirtildiği üzere, güçlendirmenin büyüklüğü B parametresinde yeralan matriksin akma gerilimine bağlıdır. Denklem 4.11’deki gösterimde bütün kompozitlerin akma gerilimi sıfırdan geçen düz bir çizgi ile ve güçlendirmenin büyüklüğüne bağlı (B) olan bir eğim ile tanımlanmaktadır.

4.3.2 Isıl dayanım

Polimerin nanokompozit bünyesinde sağlanan iyileştirme sadece mekanik iyileştirme ile sınırlı değildir. Ayrıca polimer içerisine dağıtılan kil aynı zamanda daha yüksek ısıl bozunma sıcaklığı (IBS) sağlar. İnorganik malzemenin dağılma şartları IBS artışı ile doğrudan ilişkilidir. Kil polimer içerisine ne kadar iyi dağıtılsa IBS o kadar artar. Polimer içerisinde kil katkısı ile artırılan IBS değerini, aynı polimer için bu seviyeye çıkaracak kimyasal modifikasyon veya daha başka dolgu malzemeleri kolay bulunmaz. Bu yüzden, içerisine dağıtılan kil ile oluşturulan nanokompozitlerin uygulanmasının endüstriyel anlamda önemidir (Karian, 1999).

Orjinal polimere göre katkılı polimerdeki IBS değerinin artışının sebebi, polimer erime sıcaklığının artışından çok, oluşan mekanik dengedir. Çalışılan polimer sistemlerinin büyük çoğunluğunda erime sıcaklıklarında çok belirgin bir iyileştirme görülmemiştir. Ancak nylon-6 gibi istisna polimerlerde vardır. Burada bentonit tabakaları, orjinal polimerden farklı bir kristal fazı ile stabilizasyon sağlayarak daha yüksek bir erime noktası ve IBS sergilemektedir.

4.3.3 Diğer özellikler

İnorganik katkılar, mekanik ve ısıl dayanımları iyileştirmelerinin yanı sıra malzemenin diğer özelliklerinde de başka iyileştirmeler gerçekleştirir. Çekme mukavemeti özellikleri diğer başka şekillerde artırılabilceğinden, bu tür nanokompozitlerde daha yüksek potansiyeli olan özelliklerin geliştirilmesi hedeflenmektedir (Alexandre ve diğ. 2000). Polimer/kil nanokompozitlerinin diğer geleneksel kompozitlerden ayıracak bu ek özellikleri aşağıda sunulmaktadır;

Bariyer Özellikleri: Genellikle polimer/silikat nanokompozitleri gaz ve sıvı geçirgenliğini ciddi boyutta azaltmaları ile tanınmaktadırlar. Epoksiler gibi iyi yalıtım kabiliyeti olduğu bilinen siloksanlar (Giannelis ve diğ. 1996), yarı geçirgen poli üretanlar (Xu ve diğ. 2001) ve çok hidrofilik PVA (Strawhecker ve diğ. 2000) gibi çok geniş bir yelpazedeki polimer çeşitlerinde, %5-7 kil kullanımı geçirimsizlik sağlamıştır. Bu iyileştirme kullanılan inorganik katkı ile polimer yapısında bulunan boşlıkların oluşturduğu geçirgen patikalarının tıkanması ile ilgilidir. Ayrıca inorganik dolgularla sağlanan daha yüksek modülüsle neticesinde dayanımlarının artırılmış olmasındandır.

Alev Geciktiricilik: Kil bazlı dolgular aynı zamanda birbirinden çok farklı kimyasal yapıya sahip polimerlerin alev geciktiricilik özelliğini de geliştirir (Gilman ve diğ. 2000). Gilman ve diğ. tarafından yapılan koni kalorimetre çalışmalarında polipropilen, PS, naylon-6 ve epoksilerde gerçekleştirdikleri çalışmalarda ciddi iyileşmeler gözlemişlerdir. Bu alev geciktiricilik özelliği; yanma esnasında en dış yüzey katmanında ortaya çıkan karbonlu-kor katmanının tepkimeleri ile oluşmaktadır. Bu yüzey korunda yüksek oranda kil tabakası mükemmel yalıtkanlık özelliği sağlayarak bozuşma sırasında ortaya çıkan yanma ürünlerinin çıkışını engellemektedir.

Optik Şeffaflık: Mikron boyuttaki malzemeler yerine 1-10 nm boyutundaki tekli tabakalar polimer matriks içerisine dağıtıldığında görünür bölgede optik berraklık sağlanmaktadır. Fakat bu esnada kil parçacıklarının ışığı kırmaları nedeniyle UV bölgesinde (dalga boyu <250 nm) bir miktar kayıp görülmüştür. %9 bentonit içeren bazı nanokompozitlerde şimdiye kadar belirtilen bir şeffaflık kaybı görülmemiştir. Bu genel davranış poli vinil alkol (Strawhecker ve diğ. 2000), poli propilen (Manias ve diğ. 2001) ve bazı epoksilerde 3-5 mm kalınlığındaki filmlerdeki UV geçirgenlik çalışmalarında gözlenmiştir.

4.4 Diğer Dolgularla İşleme ve Sinerji

Polimer içerisinde kilin dağılması için uygun termodinamik ortam mevcutsa, nanokompozit hibritlerinin üretimi için organo-kil/polimer prosesi (örneğin ekstrüzyon, enjeksiyon/basınçlı döküm) sonuna kadar uygulanması mümkündür. Bu çerçeveden nanokompozit hibritlerinin ticarileşmesi karşısındaki engeller

azalmaktadır. Bunlara ek olarak organo-kil dolguları lifsi malzemeler ile birlikte kullanılarak, güçlü kompozit malzemelerin üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

4.5 Sepiyolit Konulu Epoksi Reçinelerle Hazırlanan Nanokompozit Çalışmaları

Yeni gelişen teknolojik alanlarda mevcut malzemelerin iyileştirilme ihtiyacı nedeniyle birçok çalışma gerçekleştirilmektedir. Termoset plastikler arasında yaygın yeri olan epoksi reçineler genişçe incelenmiştir. Yüksek modulus değeri, mükemmel kimyasal ve korozyon dayanımı, olumlu uzunluk genişlik oranı ve yüksek sıcaklıklara dayanma kabiliyetleri de epoksilerin bu araştırmalarda tercih edilmesine neden olmuştur. Kaplama, yapıştırma, laminat ve kompozit malzeme ve yapısal bileşen olarak kendine kullanım alanı bulmaktadır. Fakat yüksek derecede çapraz bağlar içeren bu yapı oldukça kırılgan olmakla birlikte yüksek yapı dayanımı gereken işlerde kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ya da aleve maruz kaldıklarında organik malzemeler uçucu yanıcı ürünler çıkararak bozuşmaya uğrarlar. Çeşitli kürleştirme yöntemleri arasında aminle kürleştirilen epoksiler, güçlendirilmiş polimerik bünye kompoziti olarak mühendislik araştırmalarında en sık kullanılan malzemelerdir. Sepiyolitler katıldıkları polimerler içerisinde kürleştirme ajanının kimyasal yapısına bağlı olarak, malzemenin mekanik özelliklerinden, yüksek sertlik ve akma dayanımını ve fiziksel özelliklerinden yapıştırma dayanımı, kimyasal direnci, ısı ve elektrik dirençlerini değiştirebilmektedir. Farklı kimyasal kompozisyonlarda ve geniş sıcaklık aralığında işlenmesine ve farklı çapraz bağ uzunluklarında kürleşmesine imkan sağlamaktadır (Pascault ve diğ. 2002, Mimura ve diğ. 2000).

Tokluğu ve ısı direnci artırmak için yaygın olarak mikro veya nano boyutlarda dolgu malzemesi katılması polimerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinin yanı sıra proses maliyetlerinde de belirgin bir düşüş sağlamaktadır (Lai ve diğ. 2005, Zammarano ve diğ. 2005). Bu iyileştirme ciddi şekilde parçacık içeriği, parçacık boyutu ve şekli, yüzey karakteristiği ve dağılılabile derecesine bağlıdır (Vaia ve diğ. 2000, Kornmann ve diğ. 2001, Pervin ve diğ. 2005). Daha önce yapılan çalışmalarda nanometre boyutlu aynı malzemenin mikron boyutlusuna göre daha iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur. (Sumita ve diğ. 1983). Bu konuda öncü çalışma olan Toyota araştırmalarında düşük kil içeriğinde bile hafif malzemelerine özellikleri iyileştirilmiştir (Okada ve diğ. 1990, Usuki ve diğ. 1993). Buna ek olarak, geleneksel

mikron boyutlu dolgu katkıları ile yüzey pürüzsüzlüğü ve geçirgenlik gibi fiziksel özelliklerde bir iyileşme sağlanamamaktadır. Bu yüzden son yıllarda nano parçacık katkılı malzemeler ile yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir (Giannelis 1996, Wang ve diğ. 2000, Yasmin ve diğ. 2003, Liu ve diğ. 2001, Becker ve diğ. 2002). Kil nanokompozitleri gibi nanoparçacık ile modifiye edilen malzemeler, matriksin nihai yoğunluğu değiştirilmeden geleneksel yöntemler kullanılarak üretilmektedir. Bu nanokompozitler şimdilerde, paketlenme, kaplama, elektronik, otomotiv ve uzay çalışmaları gibi birçok alanda kendilerine kullanım alanı bulabilmektedir. Genellikle nanokompozitlerin başarısı içerlerinde bulunan katkıların çok iyi derecede bünnyede dağılması (eksfoliye) ile elde edildiğine inanılmaktadır. Polimer matriksinin yüksek viskozitesi ve kil parçacıklarının aglomera olma eğilimleri nedeniyle, tam anlamıyla bir dağıtma tekniğinin bulunması ise halen araştırılmaktadır. Bu yüzden termoplastik malzemeler üzerinde sıklıkla durulmasına rağmen, termosetlere olan ilgi daha günceldir (Lan ve diğ. 2000, Kornmann ve diğ. 2001a ve 2001b, Pervin ve diğ. 2005, Dean ve diğ. 2005, Jiankun ve diğ. 2000). Termoset plastiklerde kullanılan silikatların dağılma şartlarının, kilin yapısı ve katkı yüzdesine, kürleştirme sıcaklığına ve kürleştirme ajanına bağlı olduğu belirtilmiştir.

5. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölüm içerisinde tez kapsamında değerlendirilen sepiyolitlerin ve diğer kimyasalların tanımlanmasının ardından tez içerisinde yer alan her bir yöntem önce akım şemaları ile ardından ayrıntılı anlatımlarla açıklanmıştır.

5.1 Çalışmalara Esas Olan Malzemeler

Kullanılan sepiyolit örneklerinin ardından, nanokompozit matriksini oluşturan epoksi ve sertleştiricisi tanımlanmıştır. Ayrıca bu kısımda sepiyolitleri modifiye etmek için kullanılan HTAB ve bu yüzey aktif maddeyi analiz etmek için kullanılan kimyasallarda belirtilmiştir.

5.1.1 Sepiyolit örnekleri

Deneysel çalışmalarda, Eskişehir'in Sivrihisar ilçesi yakınlarında faaliyet gösteren Anadolu Endüstri Mineraller A.Ş. (AEM) firması tarafından üretilen sepiyolit örnekleri kullanılmıştır. Örnekler, üretici firma tarafından gönderilen numuneler Kurtşeyh, Sığircık, Ahiler ve Türk Taciri Bölgelerinden gelmiştir. Bu numuneler içerisinde dolomit safsızlıkları yüksek olan ve kedi altlığı olarak pazarlanan numunelere “cat” eki ile kodlanmışlardır. Numuneler buradan sonra Kurtşeyh sep., Sığircık sep., Kurtşeyh cat, Ahiler cat. ve Türk Taciri Bölgesi (TTB) kodları ile anılacaktır. Numunelerin bünyesindeki sepiyolit içeriği %40 ila %90 (± 5) arasında değişmektedir. Tez kapsamında gerçekleştirilen analizler neticesinde yapılan hesaplamalar ile elde edilen sepiyolit içerikleri Çizelge 5.1’de listelenmiştir.

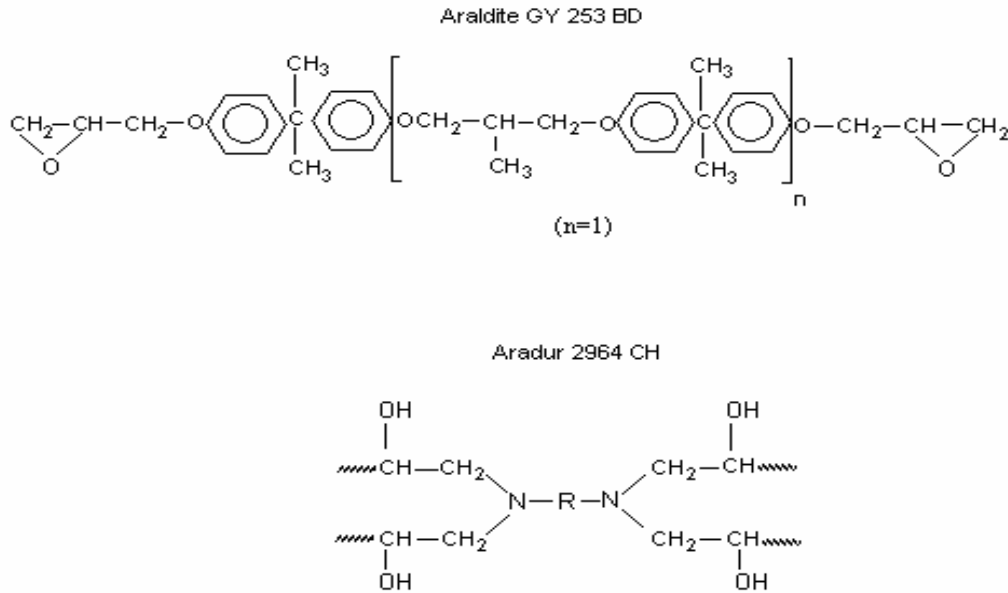
Çizelge 5.1: Tüvenan örneklerin Sepiyolit içerikleri

Örnek kodu	Sepiyolit içeriği, %	$\pm$
Kurtşeyh Cat.	50	5
Kurtşeyh Sep.	90	5
Ahiler Cat.	40	5
TTB	85	5
Sığircık Sep.	50	5

Örneklerin fiziksel, kimyasal, mineralojik ve reolojik özelliklerinin belirlenmesi için tez kapsamında bir dizi karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.2). Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar ilgili konu başlıklarında ele alınmıştır.

5.1.2 Epoksi reçinesi ve diğer kimyasallar

Yapılan literatür çalışmalarında, nanokompozit üretiminde kullanılmak üzere çoğunlukla termoset özelliğe sahip polimerlerin (epoksi reçinelerinin) kullanıldığı gözlenmiştir. Bu gerekçeyle bu doktora tezi çalışmasında da, Vantico isimli bir firma tarafından üretilmiş olan Araldite GY 253 BD ticari kodlu Epoksi monomeri ile bu monomerin kürleştirilmesi (sertleştirilmesi) amacıyla yine aynı firma tarafından üretilmiş olan Aradur 2964 CH ticari kodlu bir çeşit alifatik poliamin seçilmiş ve kullanılmıştır. Viskoziteleri sırasıyla 1000-1300 mPa s ve 40-60 mPa s, 25 C'deki yoğunlukları ise yine sırasıyla 1.13g/cm³ ve 1.00g/cm³ olan bu ürünlerin epoksi ekivalan ağırlıkları 179 ila 189 g/eq (epoksi monomeri) ve 585 ila 595 mg KOH/gram (kürleştirme ajanı) arasındadır. Kürleştirme ajanı, oda sıcaklığında kürleştirmeye uygundur ve ekstra saflaştırma gerektirmemektedir. Epoksi monomeri ve bu monomerin kürleştirilmesi amacıyla kullanılan kürleştirme ajanının yapısı Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1: Çalışmalarda kullanılan Epoksi monomeri ve bu monomerin kürleştirilmesi amacıyla kullanılan sertleştiricinin yapısı

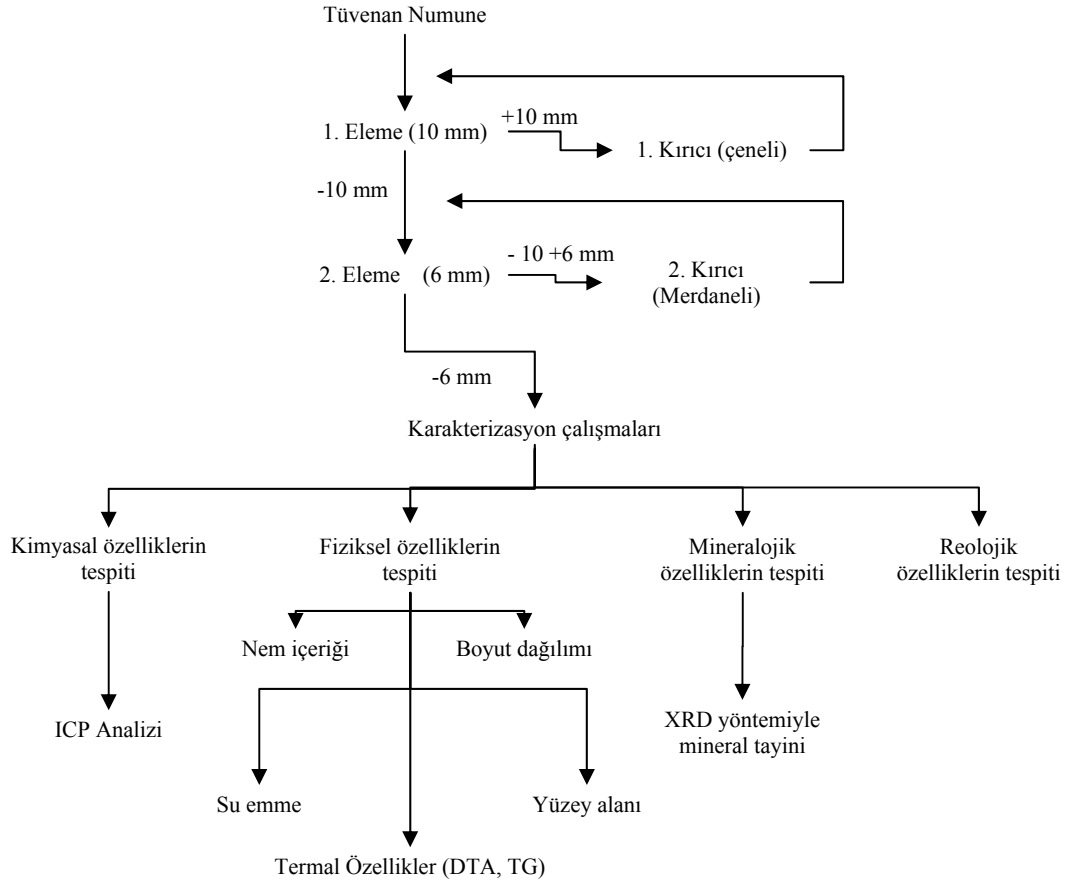
Diğer taraftan, sepiyolitten organo-kil üretimi için yapılan modifikasyon ve adsorpsiyon çalışmalarında modifikasyon ajanı ve adsorbat olarak, katyonik bir yüzey aktif madde olan Heksadesiltrimetil amonyum bromür (HTAB) kullanılmıştır. HTAB'ın kimyasal formülü $C_{19}H_{42}BrN$ olup mol ağırlığı 364.46 gramdır. Fluka Chemie AG firması tarafından %99 saflıkta üretilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında çözeltilerde kalan nihai HTAB konsantrasyonunun analiz edilebilmesi için titrasyon yönteminden faydalanılmıştır. Bu analizde kullanılan çift indikatör çözeltinin hazırlanmasında sülfirik asit (H_2SO_4 , mol ağırlığı 98.08 gram, saflık derecesi %95-98, üretici firma Merck), indikatör olarak dimidyum bromür (Patent Blue V) (kimyasal yapısı $C_{20}H_{18}N_3Br$, saflık derecesi %95, üretici firma Aldrich-Chemie), ikinci indikatör disülfin mavisi (kimyasal yapısı $C_{54}H_{62}CaN_4O_{14}S_{14}$, saflık derecesi %95, üretici firma Fluka Chemie AG.) ve çözücü organik sıvı olarak kloroform (kimyasal yapısı $CHCl_3$, mol ağırlığı 119.38 gram, saflık derecesi Teknik) kullanılmıştır. Katyonik reaktif olan HTAB miktarını tayin etmek için anyonik bir reaktif olan sodyum dodesil sülfat (SDS) (kimyasal yapısı $C_{12}H_{25}NaSO_4$, mol ağırlığı 288,38 gram, üretici firma Fluka Chemie AG.) kullanılmıştır. Ayrıca bütün adsorpsiyon ve modifikasyon deneylerinde tek distile saf su kullanılmıştır.

5.2 Çalışmalarda İzlenilen Yöntemler

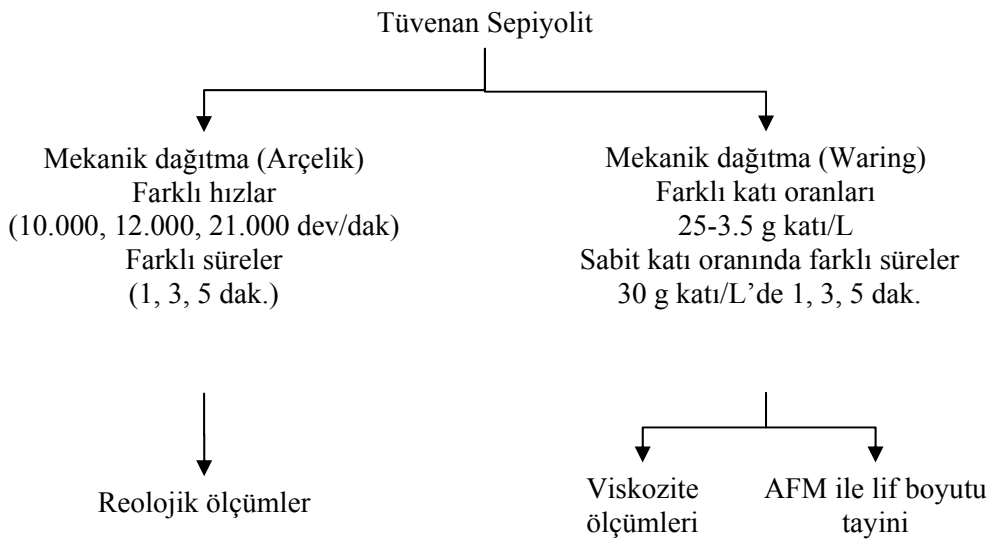
Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar, içeriklerine bağlı olarak üç ana başlık altında gerçekleştirilmiştir.

Birinci aşama çalışmalarda; tüvenan sepiyolit örnekleri boyut küçültme işlemlerine tabi tutulmuş ve fiziksel, kimyasal, mineralojik ve reolojik özelliklerinin tespitine yönelik ön karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, maksimum tane boyutu 25 mm olan tüvenan sepiyolit örnekleri iki kademeli kırma ve kontrollü eleme işlemleriyle 6 mm altına indirildikten sonra kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi için kimyasal analizlere, fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için boyut dağılımı, su emme, nem içeriği, yüzey alanı ve termal analizlere (DTA ve TG ile), mineralojik bileşimlerinin belirlenmesi için XRD analizlerine ve reolojik özelliklerinin belirlenmesi için ise viskozite ölçümlerine tabi tutulmuşlardır (Şekil 5.2).



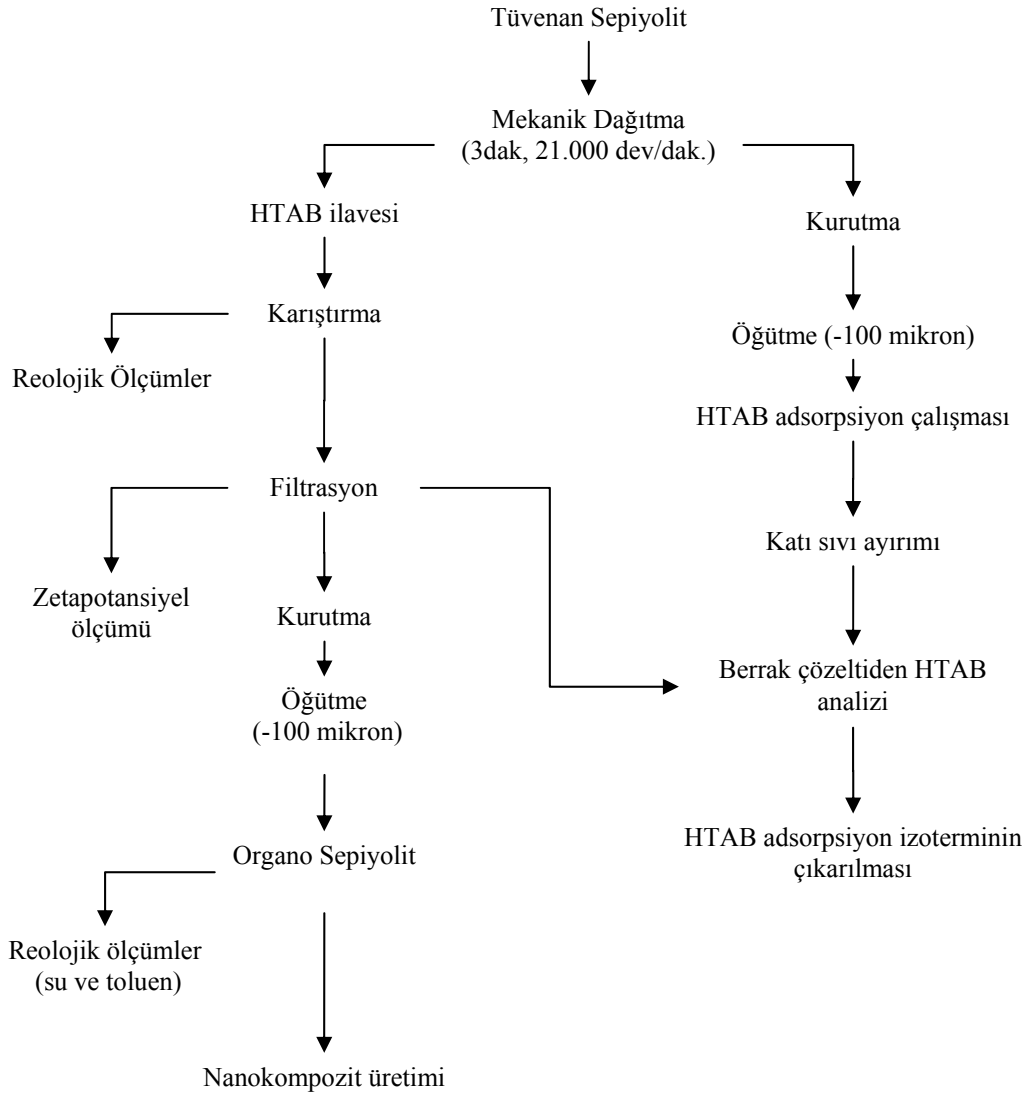
Şekil 5.2: Tüvenan Sepiyolit örneklerinin hazırlanması ve karakterizasyonu çalışmalarının akım şeması.

Ancak seçilen sepiyolit örneği, mekanik dağıtma ile optimizasyon testlerine tabi tutulmuştur (Şekil 5.3).



Şekil 5.3: Numuneye uygulanan mekanik dağıtma çalışmalarının akım şeması.

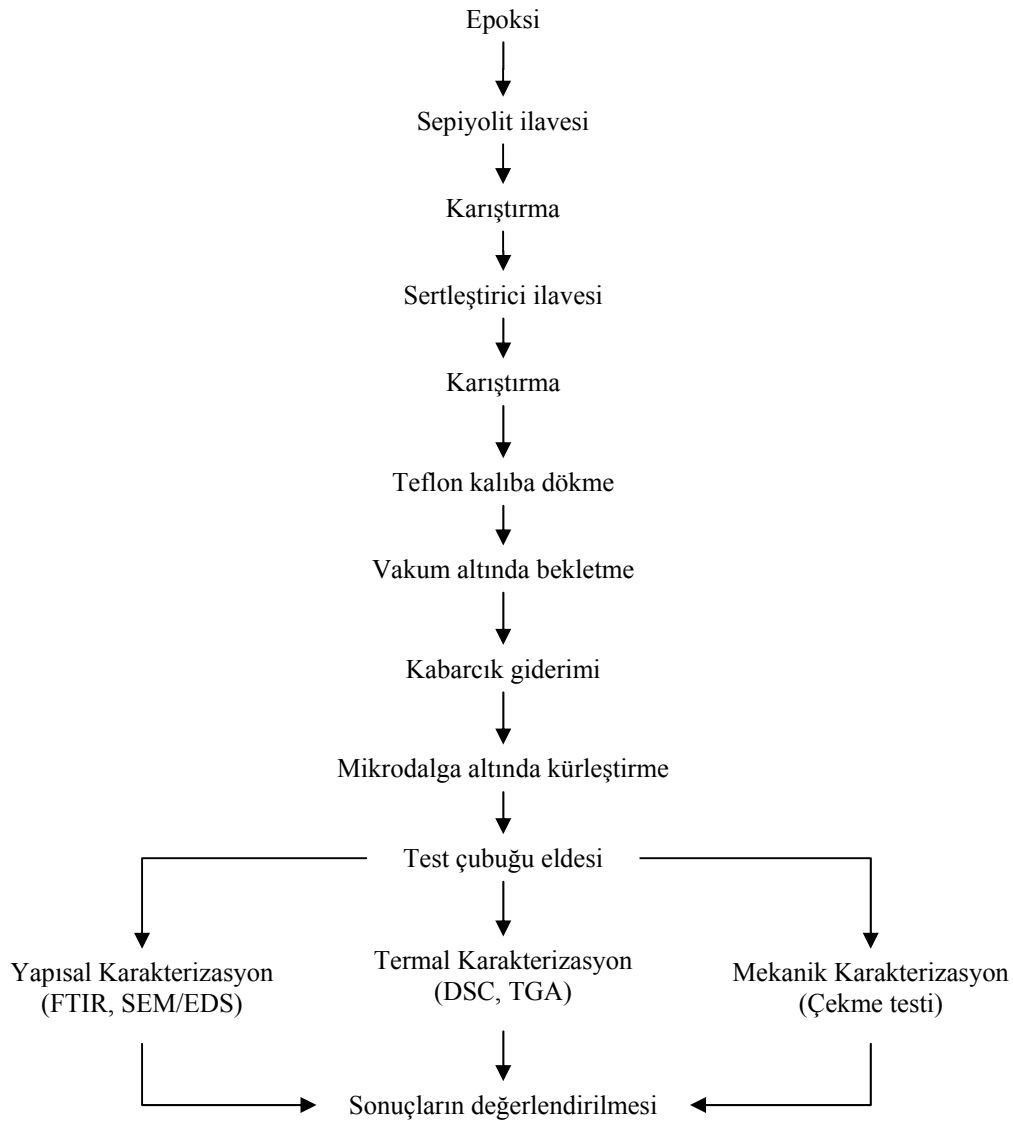
Bu testlerde iki ayrı mekanik dağıtıcı kullanılarak, farklı katı içeriği ile farklı süre ve hızlarda mekanik dağıtmaya uğratan sepiyolit pülpleri ile reolojik ve viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca farklı süreler ile mekanik dağıtmaya tabi tutulan numunelerde lif kümelerinde meydana gelen değişimler atomik kuvvet mikroskobu (AFM) altında incelenmiştir. Buradan alınan sonuçlar, aynı şartlar altında gerçekleştirilen reolojik çalışma sonuçlarıyla birlikte değerlendirilerek dağıtma işlemleri için en uygun karıştırma hızı ve süresi belirlenmiştir.



Şekil 5.4: Nanokompozit üretiminde kullanılacak olan organo kilin üretiminde izlenen adımların akım şeması.

İkinci aşama çalışmalarda, birinci aşama çalışmalardan alınan sonuçlar doğrultusunda seçilen ve hazırlanan sepiyolit örneğinin nanokompozit eldesinde kullanımına yönelik olarak modifikasyonu çalışmaları yani organo-kil üretimi

gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, modifikasyon ajanı olarak seçilen yüzey aktif madde (HTAB) ile muamele edilen sepiyolit örneğinin su ve organik bir çözücü (toluen) içerisindeki reolojik davranışının yanı sıra zeta potansiyelindeki değişimler gözlenmiştir. Aynı süreçte, kullanılan yüzey aktif maddenin sepiyolit üzerindeki modifikasyonunun derecesinin belirlenmesi amacıyla ayrıca adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş, adsorpsiyon denge grafikleri çıkarılmış ve bu denge grafikleri yardımıyla yüzey aktif maddenin sepiyolit yüzeyindeki kaplanma yüzdesi hesaben belirlenmiştir (Şekil 5.4)



Şekil 5.5: Nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu çalışmalarının akım şeması.

Üçüncü ve son bölümde ise elde edilen organo kilin ve tüvenan sepiyolit örneğinin katkı olarak kullanıldığı nanokompozitlerin üretilmesi ve karakterizasyonu çalışmaları yer almaktadır. Söz konusu çalışmalarda, nanokompozit üretimi için

seçilen polimer matriks (epoksi reçinesini) içerisine farklı miktarlarda ilave edilen tüvenan ve modifiye sepiyolit örneklerinin mikrodalga altında polimerizasyonu işlemleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen nanokompozit ürünler çekme testi ile mekanik, DSC ve TGA analizleri ile termal ve SEM/EDS, FTIR ile de yapısal karakterizasyon testlerine tabi tutulmuşlardır (şekil 5.5).

5.2.1 Tuvenan Sepiyolit rneklerinin hazırlanması ve karakterizasyonu çalışmaları esnasında izlenen yöntemler

5.2.1.1 Hazırlık alışmaları

Tez kapsamındaki deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere temin edilen ve maksimum tane boyutu 25 cm olan 50 ± 10 kg civarlarındaki 5 farklı tüvenan Sepiyolit rneği, öncelikle konileme-dörtleme yöntemi ile temsili olarak bölünmüş ve $\frac{1}{2}$ 'lik kısımları şahit olarak ayrılmıştır. Geriye kalan kısımlar üzerinde boyut kltme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Boyut kltme işlemleri iki kademedede gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin tamamı, öncelikle çeneli kırıcı ile 10 mm altına ufalanmış ve ikincil kırma öncesinde ince boyutlardaki yığılmanın engellenmesi amacıyla 6 mm'den elenmiştir. Daha sonra, $-10+6$ mm boyut fraksiyonu merdaneli kırıcı ile 6 mm altına indirilmiş ve çeneli kırıcı çıkışlı -6 mm boyutlu malzemeler ile birleştirilerek deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere konileme-dörtleme yoluyla homojen parçalara ayrılarak torbalanmış ve etiketlendirilmiştir.

5.2.1.2 Karakterizasyon alışmaları

Kimyasal zelliklerin tespiti

Kimyasal zelliklerin tespiti için tamamı 6 mm altına indirilen sepiyolitlerden homojen bir şekilde alınan örnekler jet değirmende ğtlmştir. Öğütülen sepiyolit örneklerinin kimyasal analizleri ACME Analytical Lab.'da yaptırılmıştır. Örneklerin analizinde ICP (Inductively Coupled Plasma Spectrometer) yöntemi kullanılmıştır.

Fiziksel zelliklerin tespiti

- Boyut dağılımlarının belirlenmesi

Hazırlık çalışmalarında iki kademeli kırma sonucu tamamı 6 mm altına indirilen tüvenan sepiyolit örneklerinin nihai boyut dağılımları 4.76, 3.35, 2.36 ve 1.00 mm elek serisi seçilerek kuru yöntemle belirlenmiştir.

Hazırlık aşaması sonunda elde edilen örneklerin kuru elek analizlerinin yanı sıra, tez kapsamında gerçekleştirilen diğer çalışmalar esnasında elde edilen bazı ürünlerin de boyut analizleri yapılmış olup (özellikle zenginleştirme öncesi gerçekleştirilen mekanik dağıtma ile optimizasyon çalışması ürünleri ve reolojik ölçümler için hazırlanan örneklerle) bu analizler Fritsch marka lazer okumalı boyut ölçer ile yapılmıştır (Şekil 5.6). Boyut ölçümlerine tabi tutulacak olan örnekler, önceden yaklaşık 0.1 gram tartılarak (yaş örneklerde 0.1 gram kuru malzemeye eşdeğer miktarda tartılır) 19 ml su ve 1 ml %0.1' lik sodyum hekzametafosfat çözeltisi içeren 50 ml'lik bir beher içerisine konulmuş ve bir süre manyetik karıştırıcı ile dağıtmaya tabi tutulmuştur.



Şekil 5.6: Deneysel çalışmalarda kullanılan Fritsch marka boyut ölçüm cihazı

- Nem içeriklerinin belirlenmesi

Örneklerin nem içerikleri TS 977 standardına göre belirlenmiştir. Bu standarda göre 10 g ham sepiyolit numunesi 0.01 g hassasiyetle tartılarak alınmış ve önceden darası alınmış bir kaba konularak, kütlesi tartıma gelene kadar $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki etüve diğ e kurutulmuştur. Sabit tartıma gelen örnekler desikatörde soğutulduktan sonra yeniden tartılmıştır. Nem değerleri (R), kütlece yüzde olarak, aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplanmıştır.

$$R = \frac{m_1 - m}{m} \times 100 \quad (5.1)$$

Burada; m_1 örneğin kurutulmadan önceki ilk ağırlığı (g), m ise örneğin kurutulduktan sonraki ($105\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık altında sabit ağırlığa ulaşıldığı andaki) ağırlığıdır (g). Tüm tartımlar Precisa marka XM60 model halojen lambalı nem cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7: Deneysel çalışmalarda kullanılan Precisa marka nem ölçüm cihazı

- Su emme kapasitelerinin belirlenmesi

Örneklerin su emme kapasitelerinin belirlenmesi TS 12131 standardına göre belirlenmiştir. Bu standarda göre 0.01 g hassasiyetle tartılarak alınmış 20 g ham sepiyolit numunesi ve önceden darası alınmış askılı ve süzgeçli bir kaba konularak, içerisinde 1000 ml su bulunan 2000 ml'lik bir mezür içerisine dikkatlice sarkıtılmıştır (Şekil 5.8). 20 ± 1 dakika bekletildikten sonra çıkartılarak oda sıcaklığında (5 ± 1) dakika boyunca bekletilmiş ve serbest suyun süzülerek uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra, kap içerisindeki örnek ile birlikte tartılmış ve kabın darası düşülerek örneğin son ağırlığı bulunmuştur. Örneklerin su emme kapasitesi aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$\text{Su emme miktarı, \%} = \frac{(W_y - W_k)}{W_k} \times 100 \quad (5.2)$$

Burada; W_y su emme testine tabi tutulan örneğin son ağırlığı (g), W_k ise su emme testine tabi tutulan örneğin ilk ağırlığıdır (g).



Şekil 5.8: Su emme testlerinin yapıldığı düzenek

- Özgül yüzey alanı ölçümleri

Özgül yüzey alanı, kırma ve öğütme gibi boyut küçültme işlemleri sonucu elde edilen ürünün belli ağırlığı ve hacmindeki yüzey miktarı olarak, genellikle (m^2/g) veya (cm^2/g) ifade edilir. Günümüzde parçalı malzemelerin tanımlanmasında, özellikle kimyasal zenginleştirme, flotasyon, kurutma ve filtrasyon gibi işlemlerde bir ürünün teknolojik durumunu ifade ederken tane boyutu ile özgül yüzey alanının birlikte değerlendirilmesi son derece yararlı olmaktadır.

Çalışmalarda özgül yüzey alanı ölçümlerinde B. E. T. teorisiyle çalışan Quanto Chrome Monosorb yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.9). Cihaz, katı yüzeyine adsorplanan gaz miktarını ölçmektedir. Ölçüm, genellikle azot ve helyumdan oluşan adsorplanan ve asal gaz taşıyıcı karışımının ısıl iletkenlik değişiminin saptanması esasına dayanmaktadır.

Sağlıklı bir ölçüm yapılabilmek için, ölçümü yapılacak örnek yüzeyindeki safsızlıkların uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla numune, monosorb cihazının “outgassing” (yüzey alanı ölçülecek malzemenin yüzeyindeki safsızlıkların uzaklaştırılması için numune kabı içerisinde helyum ve azottan oluşan gaz karışımının geçirilmesi işlemi) istasyonunda ısıtma ve outgassing işlemine tabi tutulmuştur. Doğru bir outgassing işlemi yapabilmek için uygulanacak olan süre ve sıcaklık, numunenin yapısına göre değişmektedir bundan dolayı outgassing işlemi numune içersindeki nemin uzaklaşması için gerekli süre olan 30 dakika ve $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yapılmıştır.



Şekil 5.9: Quanto Chroma Monosorb yüzey alanı ölçüm cihazı.

- Termal özelliklerin belirlenmesi (TG-DTA)

Çalışmalarda kullanılan tüm Sepiyolit örneklerinin termal özellikleri Rigaku model Thermal Analyzer TAS-100, Ver 2.22 E cihazı ile yapılmış olup, analizler esnasında 20 mg'lık numuneler kullanılmıştır. Termal analizler, 10°C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

TG analizleri neticesinde elde edilen grafikler, örneklerde sıcaklıkla birlikte meydana gelen toplam bozulma ve oksidasyondan dolayı oluşan kütle kaybını açıklamaktadır (Van Olphen ve Fripiat, 1978).

DTA analizleri neticesinde elde edilen grafikler ise, malzemelerin kristal yapıları ve kimyasal bileşimlerinin bir fonksiyonudur ve örneklerin mineralojik özelliklerini yansıtmaktadır. DTA, bir numune üzerinde, ısıtma ile tüm enerji değişimini göstermektedir. Bu enerji değişimi beş nedenden dolayı meydana gelebilir; geçiş fazı, birincil bozulma fazı, çok bileşenli numunelerin katı durum reaksiyonları ve aktif gazlarla reaksiyonları ve ikincil fazdır (Kadir, 1995).

Mineralojik özelliklerin tespiti çalışmaları

- X-Işınları kırınımı tekniği (XRD) ile mineralojik analiz

Sepiyolit örneklerinin mineralojik analizleri Dumlupınar Üniversitesi Jeoloji Bölümünde bulunan SHIMADZU XRD-6000 Cihazı ile Cu X-Işını tüpü ($\lambda = 1.5405$ Angstrom)) kullanılarak yapılmıştır.

Reolojik özelliklerin tespiti çalışmaları

Deneysel çalışmalarda kullanılan sepiyolit örneklerinin reolojik özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları, Brookfield Engineering Laboratories Inc. tarafından üretilmiş olan ve mineral süspansiyonlarının reolojik özelliklerinin belirlenmesi için endüstride yaygın olarak kullanılan, programlanabilir Brookfield RVDV-II+ model viskozimetre ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.10). Söz konusu viskozimetre, döner diskli bir viskozimetre sınıfına girmektedir. Viskozite ölçümleri, süspansiyonun, belli bir hızda dönen diske (spindle) karşı gösterdiği direncin cihaz tarafından algılanmasıyla gerçekleşmektedir. Cihazda, süspansiyonların reolojik karakteristiklerinin belirlenmesi için ayrıca küçük numune adaptörü bulunmaktadır. Bu adaptör vasıtasıyla, kayma gerilimine karşı kayma hızı okumaları yapılarak süspansiyonların reolojik açıdan değerlendirmeleri yapılabilmektedir. Cihaz, ölçüm sırasında mevcut kayma oranına karşılık gelen viskozite değerini okuyabildiği için, elde edilen viskozite değerleri “görünür viskozite” olarak nitelendirilmiştir. Ölçülen verilerin toplanması ve değerlendirilmesi işlemleri cihaza bağlı bir bilgisayar vasıtasıyla ve Wingather V1.1 adlı bilgisayar programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.10: Çalışmalarda kullanılan Brookfield RVDV-II+ model viskozimetre.

Reolojik ölçümlerin yapıldığı çalışmalar, literatürdeki veriler doğrultusunda 30 g katı/L değerinde hazırlanan süspansiyonlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Süspansiyonların hazırlanması için Sepiyolit'in yapısını teşkil eden lif kümelerinin dağılmasını ve jelleşmesini en iyi şekilde sağlayabilmek amacıyla yüksek devirli

(maksimum 17.500 ve 21.000 Dev/dak) laboratuvar ölçekli mekanik karıştırıcılar (Waring ve Arçelik karıştırıcılar) kullanılmıştır (Şekil 5.11). Süspansiyonlar, söz konusu karıştırıcıların 1000 ml’lik çelik (Waring karıştırıcı) ve 1500 ml’lik cam (Arçelik karıştırıcı) kaplarında hazırlanmıştır.

Örneklerin reolojik özelliklerini incelemek amacıyla; Waring karıştırıcıda 1 dakika süre ile bu karıştırıcının maksimum çalışma hızı olan 17,500 dev/dak’da, Arçelik karıştırıcıda ise 3 dakika süre ile bu karıştırıcının maksimum çalışma hızı olan 21,000 dev/dak’da 30 g katı/L’de sepiyolit süspansiyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan bu süspansiyonlar daha sonra 600 ml’lik cam beherler içerisine alınarak 5 dev/dak’daki görünür viskozite değerleri reolojik çalışmaların gerçekleştirildiği cihazın S-3 nolu sarkacı kullanılarak ölçülmüştür.

Süspansiyonların akış karakteristiklerini belirlemek için ayrıca cihazın 15 ml’lik küçük numune adaptörü ile kayma gerilimine karşı kayma hızı okumaları yapılmıştır. Çalışmalarda, örneklerin akış davranışlarındaki farklılıkların belirlenmesi için görünür viskozite değeri olarak ölçümün 20. saniyesindeki değerler göz önünde bulundurulmuştur.



Şekil 5.11: Çalışmalarda kullanılan mekanik karıştırıcılar (Waring Co. tarafından üretilen Waring karıştırıcı (solda), Arçelik tarafından üretilen Arçelik karıştırıcı (sağda)).

5.2.2 Mekanik dağıtma optimizasyon çalışmaları esnasında izlenen yöntemler

Çınar tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışmada, sepiyolite uygulanacak boyut küçültme işlemlerinin özellikle de öğütmenin lif yapısını bozucu etkisi olduğu ve

Üretilen rnlerin viskozitelerinin hiçbirinin yüksek hızda mekanik dağıtma işleminden daha başarılı olmadığı görülmüştür. Buna dayanarak, karakterizasyon çalışmaları sonrasında tez kapsamına uygun olduğu anlaşılarak seçilen TTB kodlu sepiyolit örneğinin en iyi açılma verdiği mekanik dağıtma şartlarını tayin etmek için bir dizi test uygulanmıştır. Bu amaçla iki tip (Waring ve Arçelik marka) karıştırıcı kullanılarak farklı hız, süre ve katı oranlarında mekanik dağıtma optimizasyon testleri gerçekleştirilmiştir.

Waring Karıştırıcı ile yapılan çalışmalarda cihazın en yüksek çalışma hızı olan 17.500 dev/dak karıştırma hızı sabit alınmıştır. Mekanik dağıtma çalışmalarında, sepiyolit katı konsantrasyonuna bağlı görünür viskozitesindeki değişimler takip edilmiş ve en iyi miktarının 30 g katı/L olduğu tayin edilmiştir. Ardından, karıştırma hızı ve katı miktarı sabit alınıp karıştırma süresi test edilmiş ve sonucunda en yüksek görünür viskoziteyi veren değerler tespit edilmiştir. Ayrıca bu aşamada üretilen süspansiyonların içerisinde yer alan sepiyolit fiberlerinin boyutlarının tayini için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) altında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu lmler sırasında izlenen yöntemlerle ilgili ayrıntı AFM ile lif boyutu tayini adı altında bir sonraki başlıkta yer almaktadır.

Arçelik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda ise, literatürde yer alan ve bu tez kapsamında kullanılan Waring karıştırıcı ile elde edilen optimum katı miktarı seçilmiştir. Arçelik karıştırıcı ile 10.000, 12.000 ve 21.000 dev/dak'lık 3 farklı hızda ve 1, 3 ve 5 dk'lık sürelerde olmak üzere 9 adet süspansiyon üretilmiş ve bu çalışmalardan alınan sonuçlar reolojik davranışlarına göre birbirleriyle kıyaslanmıştır. Bu alışmalar sonucunda tespit edilen optimum şartların Waring karıştırıcı kullanımıyla tespit edilen optimum şartlarla örtüştüğü tespit edilmiştir.

5.2.2.1 AFM ile kil boyutlarının tayini

AFM alışmaları için örneklerin hazırlanması

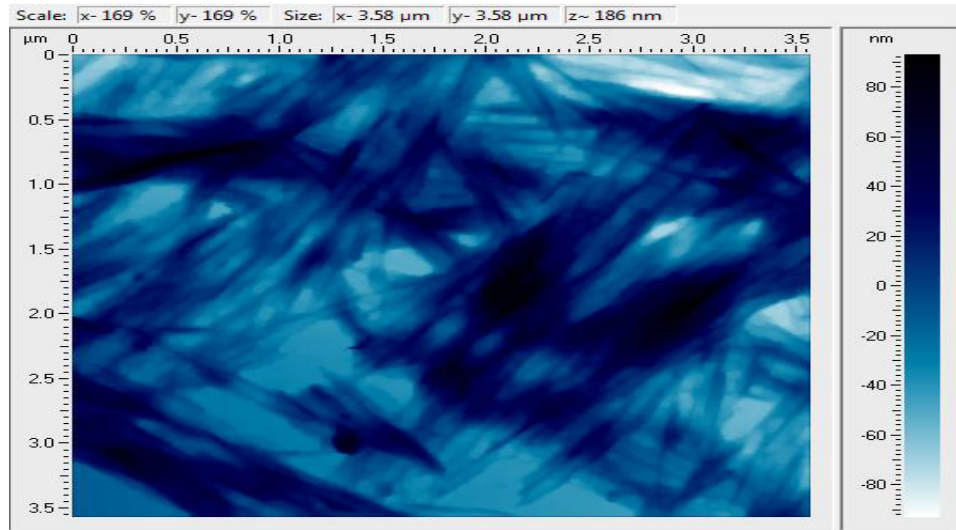
AFM ile gerçekleştirilen kil incelemelerinde tabakalı killeri süspansiyonda serbestleştirmek için NaCl tuzu içerisinde 24 saat bekletme vs. saflaştırmak için dekantasyon ya da santrifuj gibi çeşitli yöntemler denenmiştir (Plaschke ve diğ. 2001). Sepiyolit için uygulanan mekanik aktivasyon, liflerin serbestleşmesini sağladığından dolayı diğer çalışmalarda uygulanan numune hazırlama yöntemleri bu

uygulamada gerekmemektedir. AFM altında ölçüm yapabilmek için 2 farklı şekilde numune hazırlanmıştır.

I.Taze açılmış mika 50 mg kil/litrelik bir süspansiyonu içerisinde 24 saat bekletilmiş ve yüzeyine adsorplanan killer ile birlikte 5 saat 40 °C’de kurutulmuştur.

II.Yine taze açılmış mika yüzeyine 10 mg kil/lt sepiyolit süspansiyonundan 1 ml damlatılmış ve petri kabında kurumaya terk edilmiştir.

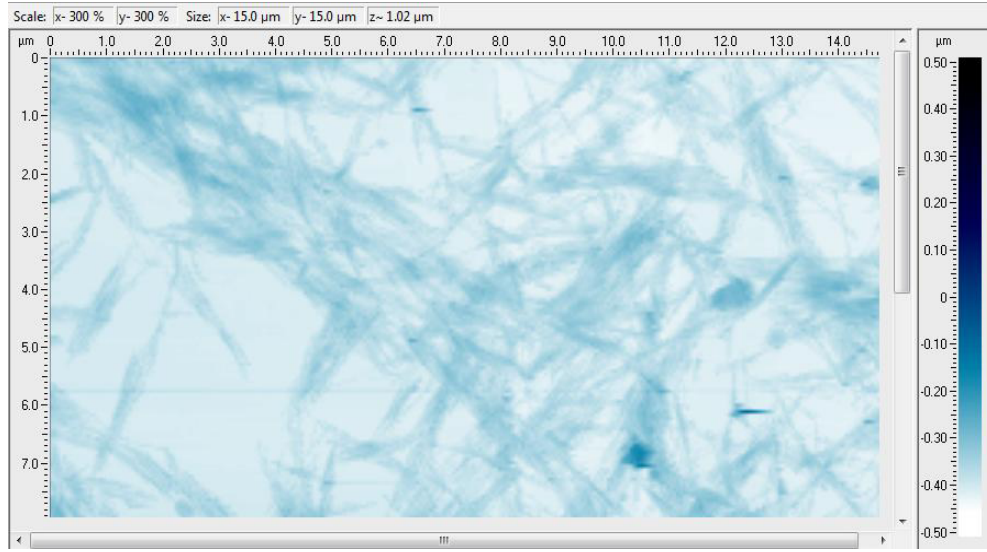
30 g katı/L sepiyolit süspansiyon stokundan 1 ml alınıp (30 mg katıya eşdeğer) 1 litre saf su içerisine konulmuş 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 30 mg/L oranında seyreltilmiştir. Elde edilen süspansiyon ile yukarıda tarif edilen her iki yöntem denenmiştir. Bu yöntemlerin ilkinde mikayı daldırmak için hazırlanan düzenekteki metal tutgaç 24 saat içerisinde sisteme demir iyonu saldığından bu numune ile çalışılamamıştır. İkinci yöntem ile elde edilen numunenin AFM görüntüsü Şekil 5.12’de görülmektedir.



Şekil 5.12: Taze açılmış mika yüzeyine damlatma kurutma yöntemi ile serilen sepiyolit lifleri.

Burada sepiyolit lifleri üst üste bindiğı için görüntü analizi yapmak zor olduğundan yeni bir alternatif geliştirilmiştir. Bunun için iki seçenek üzerinde durulmuştur. Birinci seçenekte süspansiyondaki katı miktarı azaltılmış, ikinci seçenekte ise kurutma işlemi basınçlı azot gazı ile üfletilerek yapılmıştır. Kurutma işlemi üfletilerek yapıldığında elde edilen görüntü Şekil 5.13’deki gibi olmuştur.

Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında numune sürekli azot gazı ile kurutularak hazırlanmıştır.



Şekil 5.13: 1 dakikalık mekanik aktivasyona tabi tutulmuş sepiyolit numunesinin mika yüzeyindeki süspansiyonunun azot gazı ile kurutulmasıyla elde edilen numunenin AFM görüntüsü.

AFM ölçümleri

Görüntüler tapping (temassız) modda (TM-AFM) Nanoscope III (multimode scanning probe microscope, Digital Instruments) kullanılarak alınmıştır (Şekil 5.14). Tapping modda iken kantilever salınım frekansında osilasyon yaptığından bu değer havada tipik olarak 200-400 Hz arasında alınmıştır. Kantileverin başlangıçta ayarlanmış değerinden düşük bir osilasyona geçmesi, uç ile yüzey arasındaki ilişkiden kaynaklanmaktadır. Bu sayede uç ve numune arasındaki mesafe sabitlenir. Yüzeyin XY taraması esnasında, numune topografyası piezo tüplerin uç ile yüzey ilişkisini sabit tutarak kayıt etmesi ile elde edilmiştir. ilişki kuvvetlerini minimize etmek için, başlangıç noktası değerini cantileverin serbest salınım değeri olan 0.9'a getirilmiş ve görüntüler 512*512 pixel kalitede ve tarama hızı 0.5 ila 0.8 iken alınmıştır.



Şekil 5.14: Digital Instruments marka Nanoscope III model atomik kuvvet mikroskobu.

Kil parçacıklarının yükseklik ve genişlik büyüklüklerini belirlemek için AFM verileri *n-Surf 1.0 Beta* görüntü analiz yazılımı kullanılarak grafiklenmiş, elde edilen grafikler *XYit* programı kullanılarak sayısallaştırılmıştır. Sepiyolit lif uzunlukları *n-Surf 1.0 Beta* programından doğrudan alınmıştır. Sonuçlar *Excel* Programında birleştirilip istatistiksel değerlendirmeye tabi tutulmuştur.

5.2.3. Organo-Sepiyolit üretimi için yapılan modifikasyon çalışmaları

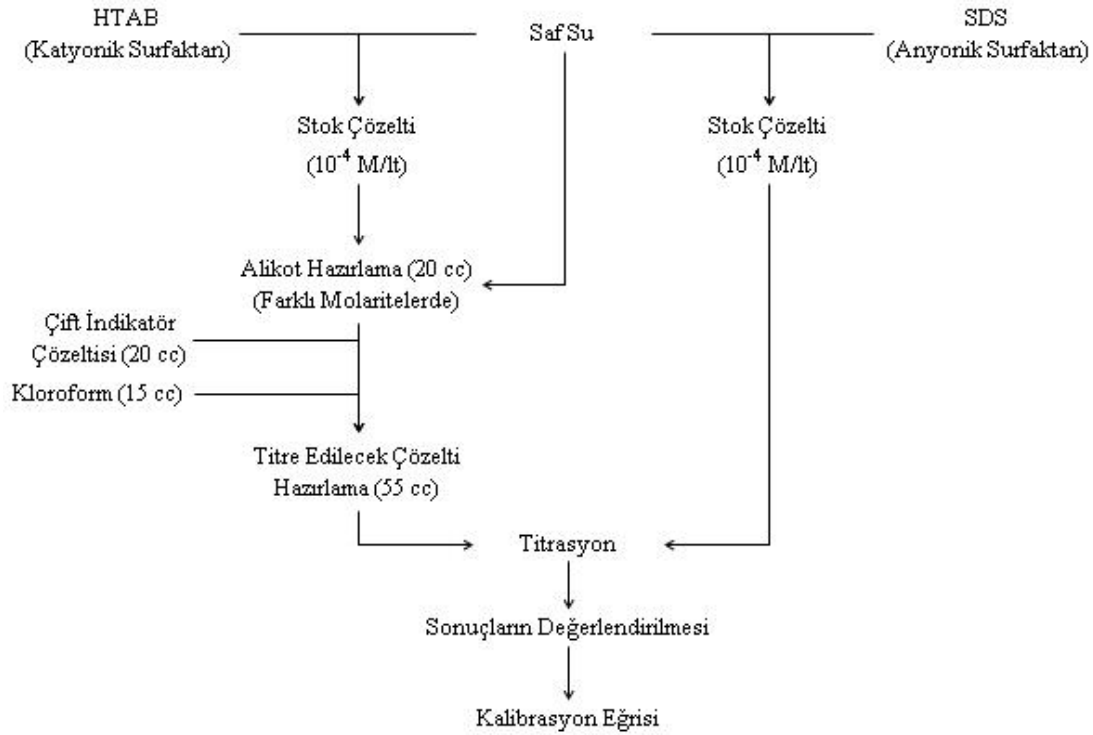
5.2.3.1 Adsorpsiyon çalışmaları

Gaz veya çözünmüş iyonların konsantrasyonunun başka bir madde yüzeyinde konsantrasyonunun artması olayına *adsorpsiyon* adı verilir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış maddeye *adsorplanmış madde* veya *adsorbat*, adsorplayan maddeye de *adsorplayıcı madde* veya *adsorban* denir. Adsorbatın yüzeyde artması halinde *pozitif adsorpsiyon*, azalması halinde ise *negatif adsorpsiyon* dan bahsedilmektedir (Berkem ve diğ. 1994).

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında, adsorban madde olarak katyonik bir yüzey aktif madde olan HTAB kullanılmıştır. Bu adsorbatın analizi volumetrik (titrasyon) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar, bir önceki bölümde gerçekleştirilen çalışmalarda belirlenen optimum şartlarda (30 g katı/L, 21.000 dev/dak, 3 dk.süre) mekanik olarak dağıtılan ve kurutulan sepiyolit örnekleri üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Titrasyon yönteminin kullanıldığı bütün deneylerde, titrasyon aparatı olarak Brinkmann marka dijital büret, berrak zondan alikot almak için ise 1 ve 2,5 ml'lik otomatik pipetler kullanılmıştır.

Adsorpsiyon işlemleri 40 ml'lik tüpler içerisinde 50 g katı/L oranında ve değişik HTAB konsantrasyonlarıyla hazırlanmış örnekler ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerin dengeye ulaşması için 2 saat boyunca sürekli karışabilen, zaman ayarlı Edmun Bühler marka KL' model yatay bir sallantılı karıştırıcı (maksimum devir 420 dev/dak) kullanılmıştır. Adsorpsiyon süresi sonunda elde edilen süspansiyonların katı-sıvı ayırma işlemleri için Hettich marka Universal 16A model bir santrifüj cihazı kullanılmıştır.



Şekil 5.15: Adsorpsiyon işlemlerinde adsorbat olarak kullanılan HTAB'ın SDS ile titrasyonu ve kalibrasyon eğrisinin çıkarılması (Sabah, 1995)

Titrasyon işlemlerinde ekivalan (dönüm) noktasının belirlenmesinde çift indikatör çözeltisi kullanılmıştır. Çift indikatör stok çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır:

- 0.5 g dimidyum bromür ve 0.25 g disülfün mavisi 100 ml'lik bir balon jojeye alınmış ve üzerine 50 ml seyreltik (%10'luk) sıcak etanol ilave edilerek katılar tamamen çözünceye kadar karıştırılmış ve joje saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır.

- Daha sonra bu çözeltiden 20 ml alınarak 1000 ml'lik alon jöjeye aktarılmış ve üzerine 0.05 M'lık H_2SO_4 (2.8 ml saf asite eşdeğer) ilave edilerek saf su ile 1000 ml'ye tamamlanmıştır (Lawrance ve diğ. 1979). Hafif yeşilimsi bir sarı renk alan bu çözelti, titrasyon deneylerinde indikatör olarak kullanılmıştır.

Sepiyolit yüzeyine adsorplanan madde miktarının volumetrik (titrasyon) yöntem ile, tespitinde, anyonik bir yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılmıştır (Şekil 5.15). Katyonik bir yüzey aktif madde olan HTAB'ın anyonik bir yüzey aktif madde olan SDS ile titrasyonu sonucunda elde edilen kalibrasyon eğrileri çıkarılmıştır.

Volumetrik (titrasyon) yöntemi ile HTAB analizi şu şekilde yapılmıştır :

- Öncelikle, titrasyon işlemlerinde titrant olarak kullanılacak anyonik maddenin yani SDS'nin ve analizi yapılacak katyonik maddenin yani HTAB'ın stok çözeltileri hazırlanmış ve bu işlemleri müteakip HTAB çözeltisinden değişik konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanmıştır.

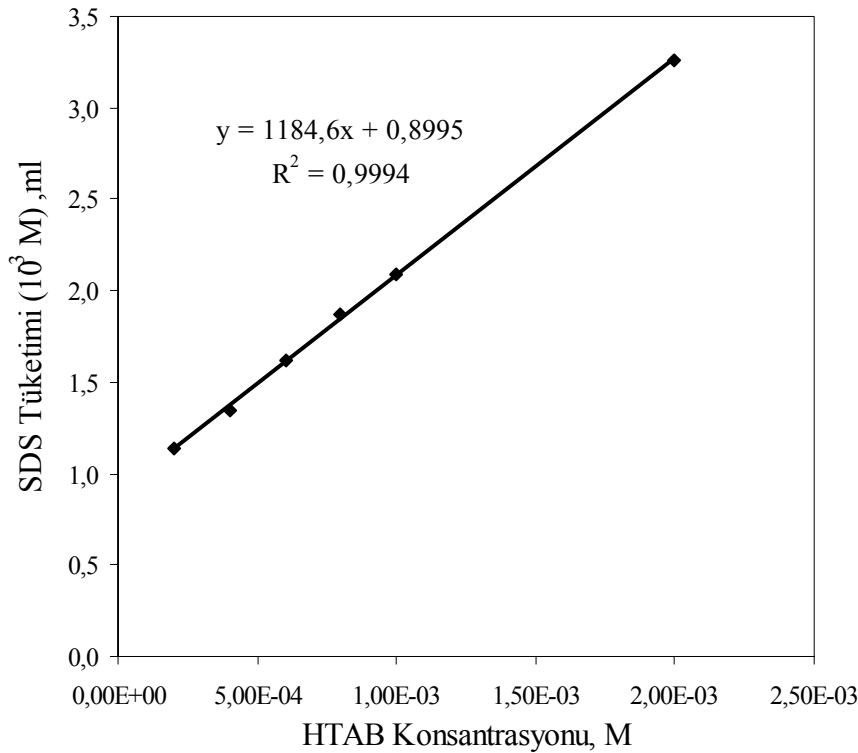
- Daha sonra, bu çözeltilerden otomatik pipetle 1 ml alikot (berrak çözelti) alınmış ve alınan her alikot, dereceli silindire (mezür) konularak önce saf su ile 20 ml'ye tamamlanmıştır. Bunun üzerine 20 ml çift indikatör çözeltisi ve 15 ml kloroform ilave edilerek karışım, el yordamıyla kuvvetlice çalkalanmıştır.

- Bu işlemten sonra dereceli silindirin alt kısmında gözlenen açık mavi renk (derişik çözeltilerde koyu mavi), sodyum dodesilsülfat (SDS) ile pembeye dönüşünceye kadar HTAB içeren çözelti ile titre edilmiş ve titre edilen her bir alikot için sarfedilen titrant hacminden (ml olarak) gidilerek HTAB analizi gerçekleştirilmiştir.

- Sarf edilen SDS miktarları ordinat ekseninde, HTAB'ın standart çözelti konsantrasyonları apsiste gösterilmek suretiyle kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır (Şekil 5.16).

Adsorpsiyon deneylerinde, sepiyolit numuneleri ile değişik HTAB konsantrasyonlarında ve katı oranlarında süspansiyonlar hazırlanmıştır. 40 ml'lik cam şişelerde hazırlanan süspansiyonlar adsorpsiyon dengeye ulaşınca kadar, sallantılı bir karıştırıcıda karışmaya bırakılmış ve bu işlemin ardından 15 dakika santrafüjleme ile katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Daha sonra süspansiyonun berrak kısmından alikot (berrak çözelti) alınarak titrasyon yöntemiyle adsorbatın denge konsantrasyonu veya nihaî konsantrasyonu tespit edilmiştir. Sonuçta ilk ve son

adsorbat konsantrasyonları arasındaki fark, katı yüzeyinde adsorplanan miktar olarak aşağıdaki denklem yardımıyla bulunmuştur.



Şekil 5.16: HTAB analizini yapmak için oluşturulan kalibrasyon eğrisi.

$$\Gamma = \frac{C_i - C_r \cdot a}{k \cdot 1000} \quad (5.3)$$

Burada, Γ adsorpsiyon yoğunluğu (mol/g), C_i HTAB'ın ilk konsantrasyonu (mol/l), C_r HTAB'ın denge veya nihaî konsantrasyonu (mol/l), k Sepiyolit miktarı (g) ve a adsorpsiyon çözeltinin hacmidir (ml).

5.2.3.2 Modifikasyon çalışmaları ve Organo-sepiyolit üretimi

Modifikasyon çalışmalarına, optimum mekanik dağıtma şartlarında açılmış olan tüvenan sepiyolit örneklerine farklı HTAB konsantrasyonlarında 100'er ml çözelti ilaveleri yapılarak farklı yüzey kaplama derecelerine sahip organo sepiyolit eldesi hedeflenmiştir. Mekanik dağıtma işlemi esnasında yoğunluğu 30 g katı/L olan süspansiyonlara, modifikasyon için karıştırıcıdan modifikasyonun yapılacağı beherlere alınırken 50 ml kadar yıkama suyu ilave edilmiştir. Böylece, nihai süspansiyon yoğunlukları modifikasyon işlemleri öncesinde 25 g katı/L oranlarına indirilmiştir. 25 g katı/L oranlarında 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılan

süspansiyonlara daha sonra görünür viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiş ve organo-kil üretim parametrelerinden biri belirlenmiştir. Okunan viskozite değerleri arasındaki farklılıkların açıklanabilmesi için de aynı süspansiyonlardan alınan örnekler katı sıvı ayırımına tabi tutulduktan sonra zeta potansiyel değerlerindeki değişimler incelenmiştir.

Diğer yandan, modifiye edilen örnekler daha sonra filtre edilerek susuzlandırılmış, geriye kalan süzöntüdeki HTAB konsantrasyonları tespit edilmiştir. Böylece, organo-kil formuna dönüştürülen sepiyolit örneklerine adsorplanan HTAB miktarları belirlenmiş ve bu miktarlar göz önünde tutularak yüzeyin HTAB ile nihai kaplanma derecesi hesaben tespit edilmiştir. Susuzlaştırma sonrası elde edilen kekler ise kurutulduktan sonra bıçaklı kesici öğütücü ile 150 mikron altına getirilmiş ve nanokompozit üretiminde kullanılmak üzere saklanmıştır. Bu aşamada üretilen organo-kilin tanımlanması amacıyla FTIR analizinin yanı sıra hem yüzey kaplaması hem de polaritesi hakkında fikir edinilmesi amacıyla su ve toluen içerisinde optimum şartlarda dağıtılarak reolojik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Modifikasyon çalışmaları esnasında yapılan Zeta potansiyel ölçümleri

Katı yüzeyinin ölçülebilen elektrik yüküne “elektrokinetik potansiyel” veya “zeta potansiyel (ξ)” adı verilir. Bu potansiyel, tane yüzeyinden bir molekül kalınlığı uzaklıkta bulunan ve Stern düzlemi olarak adlandırılan hayalî kesme düzleminde ölçülebilen potansiyeldir Zeta potansiyel değerini ölçmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler Mikroelektroforesis, Streaming Potansiyel, Elektroosmosis ve Sedimentasyon Potansiyelidir.

Bu çalışmada zeta potansiyel ölçümleri, mikro işlem donanımlı mikroeletroforesis yöntemi ile çalışan Zeta Meter 3.0 cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak, zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplayabilmektedir. Cihazın numune konulan hücresi pleksiglastan imal edilmiştir. Ölçüm işlerinde gerilim, iletkenliğe bağlı olarak ayarlanmıştır.

Zeta potansiyeli ölçümleri, doğrudan modifikasyon süspansiyonundan alınan örnekler üzerinde gerçekleştirildiği için ölçülen zeta potansiyeli değerleri, söz konusu örneğin yüzeyine adsorplanmayarak süspansiyonda kalan nihai HTAB konsantrasyonuna (denge konsantrasyonuna) bağlı olarak değerlendirilmiştir.

5.2.3.3 Modifikasyon çalışmaları ile üretilen organo-killerin karakterizasyonu

Su ve toluen içerisinde gerçekleştirilen reolojik çalışmalar

Üretilen organo-kil örneklerinin yüzeyi, adsorplanan HTAB miktarına bağlı olarak çeşitli yüzdelerde HTAB ile kaplanmıştır. Yüzeylerdeki bu kaplanma oranlarına bağlı olarak üretilen organo-kilin polaritesinin nasıl değiştiğinin belirlenebilmesi için üretilen organo-killerin, polaritesi birbirine zıt olan saf su ve toluen içerisinde incelenmiştir. Bu amaçla, söz konusu modifiye ürünler, su ve toluen içerisinde 30 g katı/Lve 17500 dev/dak'da 3 dakika karıştırılmış ve elde edilen süspansiyonlar reolojik ölçümlere tabi tutulmuşlardır.

5.2.4 Nanokompozit üretimi

Bu aşamada yeralan bütün sistematik Uyanık ve diğ. 2006 yılında yaptıkları bir çalışmanın paralelinde geliştirilmiştir. Nanokompozit üretimi için, önceden seramik bir kroze içerisinde ısıtıcı bir manyetik karıştırıcı ile 70-80°C'ye kadar ısıtılan epoksi monomerine farklı oranlarda (ağırlıkça %0.5, 1, 2, 3 oranlarında) organo-kil ilaveleri yapılmış ve 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma süresini belirleyen en önemli ölçüt, epoksinin içerisine katılan killerin gözle görülür bir şekilde organik yapının içerisinde tamamen dağılmasıdır. İlaveler, herhangi bir köpürme (veya hava kabarcığı) oluşmaması için çok dikkatlice ve yavaşça gerçekleştirilmiştir. 30 dakika sonunda, karıştırma işlemine son verilmiş ve 40-50 °C civarlarına soğuyana kadar ortam koşullarında bekletilmiştir. Daha sonra, soğutulan karışıma 2:1 oranında (2 epoksi, 1 sertleştirici) sertleştirici eklenmiş ve el yordamıyla 2-3 dk boyunca yavaşça karıştırılmıştır. Bu son karışım ASTM 638-03 standartlarında özel şekillendirilmiş köpek kemiği (dog bone) şeklinde 63.5*9.5*3 mm (Şekil 5.18) uzunluk-genişlik-kalınlık) ve mikrodalgaya dayanıklı yapışmaz bir poli(tetrafluroetilen) “teflon” kalıba dökülmüştür. Dökümün yapıldığı bu kalıp 0.5 atm basınçlı vakum altında 5 dakika bekletilerek kalıp içerisinde oluşmuş olan muhtemel kabarcıkların kompozit yüzeyine taşınması sağlanmıştır. Yüzeyde toplanan bu kabarcıklar, vakumlama işlemi sonrasında bir şırınga vasıtası ile temizlenmiş ve kalıp mikrodalga içerisine yerleştirilerek polimerizasyon işlemine başlanmıştır (Şekil 5.20). Mikrodalga fırında 400 W altında 20 dakika boyunca kürleşen nanokompozit örnekleri, daha sonra kalıplardan dikkatlice çıkarılarak ağız kapalı naylon poşetler içerisinde muhafazaya alınmıştır.

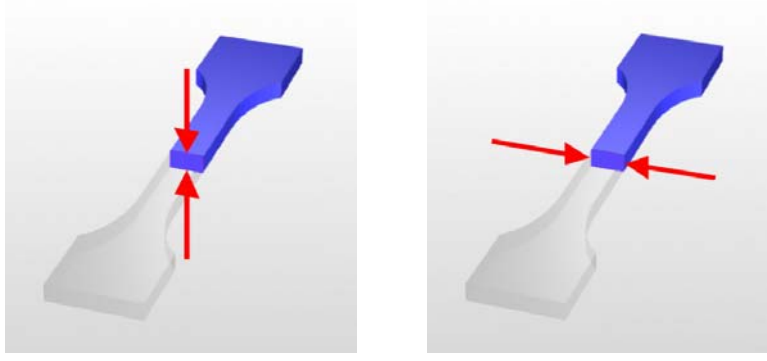
5.2.4.1 Üretilen nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin tesbiti

Üretilen özel şekilli nanokompozit örnekleri mekanik özelliklerin belirlenmesi amacıyla çekme deneylerine tabi tutulmuştur. Şekil 5.17’de görülen çekme deneyleri, Zwick/Roell marka Universal Test makinesi (Z-010) ile gerçekleştirilmiştir.

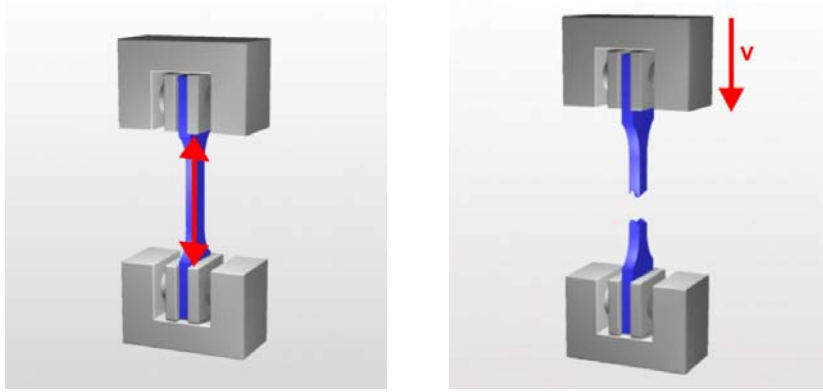


Şekil 5.17: Çekme testlerinin gerçekleştirildiği Zwick/Roell Z-010 model Universal Test Cihazı ve örneklerin yerleştirildiği çeneler

Deneylere başlamadan önce deneylerin yapılacağı makinenin bağlı olduğu bilgisayar açılarak program (testXpert) çalışır hale getirilmiştir. Ardından makineye 10 kN’luk çekme kafaları takılmış ve data kabloları bağlanıp makine açılmıştır. Mekanik testler yapılmadan önce her bir numunenin orta noktasının genişliği, numunenin kalınlığı ve çekme çeneleri arasındaki mesafe belirlenip bu veriler bilgisayar programına girilmiştir. Ayrıca deneylerin yapılabilmesi için gerekli olan çeneler arası mesafe ve diğer değerler de ASTM D 638-03 standardına uygun olarak testlere başlamadan önce programa girilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında başlık ve test hızı 5 mm/sn olarak ayarlandıktan sonra yapılmıştır. Her bir test çubuğu için çekme deneyi numunenin kopma anına kadar sürmüştür (Şekil 5.19). Her bir çubuğun çekme deneyi tamamlandıktan sonra bilgisayar programına o numune için geçerli olan elastisite sınırları girilerek doğru elastisite modulu değerinin bulunması sağlanmıştır. Burada Young Modulu E, maksimum dayanım (T_o max), F max taki uzama ve kırılmadaki dayanım her bir kompozitten 5 adet numunenin ortalaması alınarak tesbit edilmiştir.



Şekil 5.18: Test edilecek numunelerin kumpas ile alınan ölçüleri



Şekil 5.19: Çekme ağızlarına şekildeki gibi tutturulan numuneler kopana kadar gerilme altındadır.



Şekil 5.20: Çekme testi numunelerini dökmek için kullanılan kalıp ve üretilen örnekler.

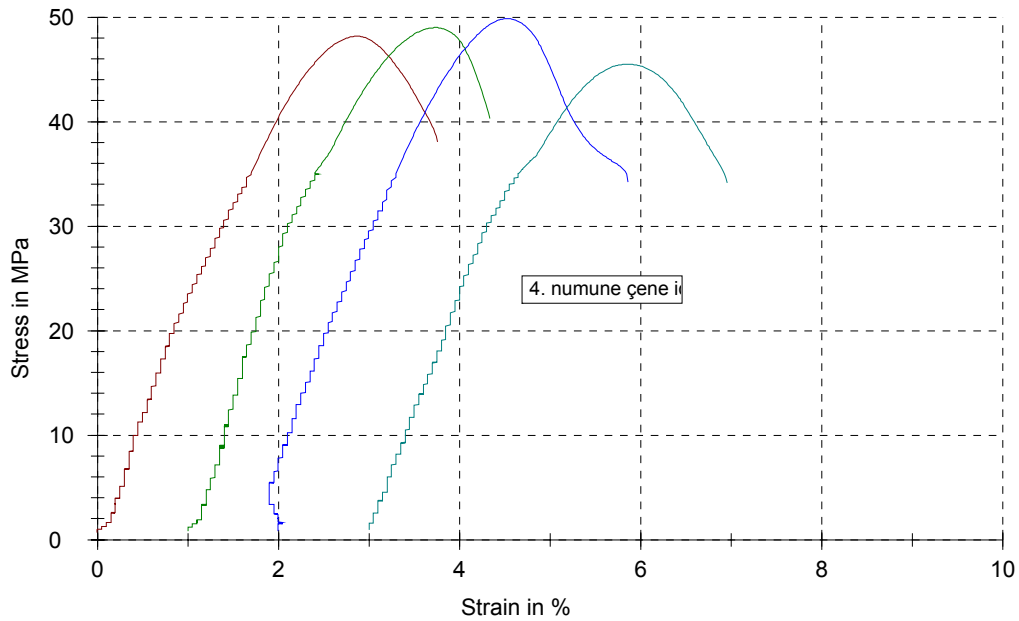
Çekme deneyleri neticesinde, deneylerin gerçekleştirildiği makine tarafından aşağıdaki gibi bir rapor verilmektedir. Bu rapor içerisinde 2 adet Çizelge ve 1 adet te grafik bulunmaktadır. Birinci çizelgede (Çizelge 5.2) test edilen her bir numunenin mekanik ölçüm büyüklükleri yer almaktadır. Ardından gelen grafikte (Şekil 5.21)

ölçüm anında uygulanan gerilime karşı meydana gelen uzamanın grafiği yer almaktadır. Nihayetinde ise ortalama ve numuneler arası standart sapma değerlerini içeren bir çizelge (Çizelge 5.3) elde edilmiş ve bu son çizelgede verilen ortalama değerler malzemenin mekanik özellikleri olarak kabul edilerek gerekli değerlendirmeler yapılmıştır.

Çizelge 5.2: Test edilen numunelerin malzeme özellikleri

Nr	Material 1	Material 2	Material 3	L ₀ mm	Rp 0.2 MPa	EModulus MPa	R _m MPa	-F _{max} %	Break %	W to F _{max} J	W to break J
1	Sadece Epoksi	AR-1 Neat	A	20.00	32.28	2571.43	48.16	2.87	3.76	0.30	0.45
2	Sadece Epoksi	AR-1 Neat	B	20.00	35.00	3000.00	48.98	2.74	3.34	0.33	0.44
3	Sadece Epoksi	AR-1 Neat	C	20.00	29.60	3272.73	49.84	2.52	3.86	0.27	0.46
4	Sadece Epoksi	AR-1 Neat	D	20.00	36.04	2250.00	45.49	2.87	3.96	0.31	0.48

Material 1, 2 ve 3: Numuneye ait kodlar, L₀: Teste tabi tutulan örneğin uzunluğu (ekstansiyometre uçları arasındaki mesafe), Rp 0.2: Akma Dayanımı, EModulus: Elastisite modülü, R_m: Nihai Çekme Dayanımı (NÇD), F max: NÇD'deki uzama, Break: Kopma'daki uzama, W to F_{max}: NÇD'deki iş, W to break: Kopmadaki iş



Şekil 5.21: Mekanik test sonucu elde edilen Gerilim-Uzama eğrileri

Çizelge 5.3: Test edilen numunelerin mekanik dayanım özelliklerinin ortalamaları ve standart sapmaları.

Series	L ₀	Rp 0.2	EModulus	Rm	F max	Break	W to Fmax	W to break
n = 4	Mm	MPa	MPa	MPa	%	%	J	J
X	20.00	33.23	2773.54	48.12	2.75	3.73	0.30	0.46
S	0.00	2.89	452.92	1.88	0.17	0.27	0.02	0.02
	0.00	8.70	16.33	3.92	6.03	7.35	7.68	4.17

5.2.4.2 Üretilen nanokompozitlerin SEM ve EDS analizleri

Nanokompozitlerin analizleri Şişecam Araştırma Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde ilk önce çekme testinde kırılmış numuneler Quorum Technologies SC7629 Mini Sputter Coater cihazı ile altın kaplanarak SEM için yüzey hazırlanmıştır (Şekil 5.23). Kaplama esnasında hücre basıncı 0,04 mbar/Pa olarak alınmış kaplama akımı 7 mA seçilmiştir. Kaplama işlemi yaklaşık 120 saniye sürmüştür. Ardından JEOL JSM-6360LV (Low Vacuum) marka ve modelde olan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile 15 kV enerji kullanılarak (max enerji 20 kV) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 5.22). Si ve Mg iyonlarının taranmasında Noran System Six işlemcisi marifetiyle EDS / XRAY mapping methodu ile 1024*824 çözünürlükte 1000 saniye süre ile yüzeyler taranmıştır.



Şekil 5.22: SEM/EDS analizlerinin yapıldığı laboratuvar ve ekipmanları



Şekil 5.23: Mekanik test sonucu kırılmış numunelerin kırılma yüzlerinin altınla kaplama seti.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Karakterizasyon Çalışmaları

6.1.1 Kimyasal analizler

Kimyasal özelliklerin tespiti için tamamı 6 mm altına indirilen sepiyolit örneklerinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge.6.1’ de verilmiştir. Bu numunelerden Ahiler Cat ve Kurtşeyh Cat yüksek CaO içeriği ile en düşük kaliteli sepiyolitler olarak dikkati çekmektedir. Diğer sepiyolitler ise genellikle kaliteli olarak kabul edilmektedir.

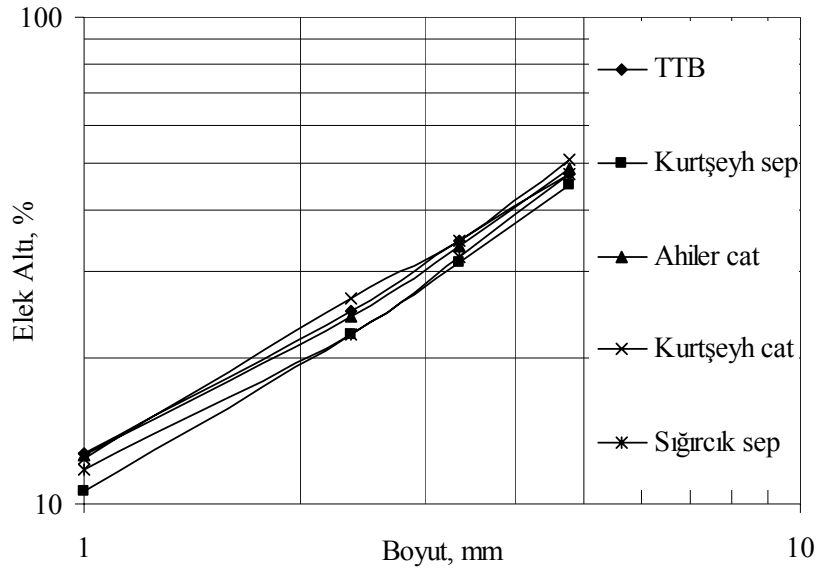
Çizelge 6.1: Deneylerde kullanılan farklı sepiyolitlerin kimyasal analizleri.

Numune Adı	Sığırcık Sep	Ahiler Cat	Kurtşeyh Sep	Kurtşeyh Cat	TTB
SiO ₂ (%)	51.84	19.53	52.66	21.27	49.85
Al ₂ O ₃ (%)	19.53	0.71	0.72	0.40	2.38
Fe ₂ O ₃ (%)	0.86	0.31	0.27	0.22	0.87
MgO (%)	20.08	20.99	21.76	22.36	20.15
CaO (%)	1.98	19.61	0.45	17.60	2.65
Na ₂ O (%)	0.09	0.10	0.04	0.03	0.10
K ₂ O (%)	0.39	0.13	0.13	0.09	0.36
TiO ₂ (%)	0.12	0.04	0.04	0.02	0.13
P ₂ O ₅ (%)	0.03	0.05	0.02	<0.01	0.02
MnO (%)	0.01	0.01	<0.01	0.03	<0.01
Cr ₂ O ₃ (%)	0.004	<0.001	<0.001	0.005	0.003
Ba, ppm	88	28	25	49	57
Ni, ppm	16	13	<5	29	20
Sr, ppm	126	1337	1412	14554	129
Zr, ppm	27	10	11	6	19
Y, ppm	<5	<5	<5	<5	<5
Nb, ppm	<5	<5	<5	5	<5
Sc, ppm	2	1	<1	<1	2
KK (%)	22.4	38.4	23.8	36.3	23.5
Toplam C	0.92	8.78	0.56	7.88	1.26
Toplam S	0.01	0.02	0.07	0.42	0.02
Toplam	100.05	100.03	100.05	99.96	100.05

6.1.2. Fiziksel özelliklerin tespiti çalışmalarından alınan sonuçlar

6.1.2.1 Boyut dağılımı sonuçları

Hazırlık çalışmalarında iki kademeli kırma sonucu tamamı 6 mm altına indirilen tüvenan sepiyolit örneklerinin nihai boyut dağılımları 4.76, 3.35, 2.36 ve 1.00 elek serisi seçilerek kuru yöntemle belirlenmiştir. Elek analizi sonuçları, Şekil 6.1’de verilmektedir.



Şekil 6.1: Deneyisel çalışmalarda kullanılan sepiyolit örneklerinin iki kademeli kırma işlemi sonrasındaki boyut dağılım sonuçları.

6.1.2.2 Örneklerin diğer fiziksel özellikleri

Örneklerin nem değerleri, su emme kapasiteleri ve özgül yüzey alan değerleri Çizelge 6.2’de sunulmaktadır.

Çizelge 6.2: Çalışmalarda kullanılan sepiyolit örneklerinin fiziksel özellikleri.

Örneğin kodu	Nem	Su emme kapasitesi	Özgül yüzey alanı
	%	%	m ² /g
Kurtşeyh Sep	23	118	242
Ahiler Cat	10	58	-
Sığırcık Sep	20	271	153
TTB	16	269	222
Kurtşeyh Cat	8	101	-

6.1.3 TG ve DTA analiz sonuçları

Çalışmalarda kullanılan tüm Sepiyolit örneklerinin TG ve DTA analizlerinden elde edilen grafikler Ek 2A-2E’de verilmiştir.

Çizelge 6.3’te, TG analizlerine göre kritik sıcaklıklarda meydana gelen toplam kütle kayıpları verilmiştir.

Çizelge 6.3: TG analizlerine göre kritik sıcaklıklarda meydana gelen toplam kütle kayıpları.

		Ahiler Cat		Kurtşeyhi Cat		Kurtşeyhi Sep		Sığircık		TTB	
		%	Σ %	%	Σ %	%	Σ %	%	Σ %	%	Σ %
Sıcaklık, °C	0-90	5.65	5.65	4.974	4.974	5.461	5.461	4.243	4.243	4.115	4.115
	90-368	8.452	14.102	5.028	10.002	10.1	15.561	10.1	14.343	8.953	13.068
	368-433	0.411	14.513	0.418	10.42	0.977	16.538	0.966	15.309	0.951	14.019
	433-729	17.438	31.951	15.438	25.858	3.154	19.692	4.361	19.67	6.139	20.158
	729-824	11.059	43.01	11.703	37.561	0.992	20.684	0.841	20.511	1.009	21.167
	Toplam	43.01		37.561		20.684		20.511		21.167	

DTA analizlerinden alınan sonuçlara göre, 90°C’de gözlenen geniş alanlı ve derin endotermik pik, zeolitik su kaybı ve susuzluk (anhidrus) başlangıcını göstermektedir. İlk endotermik pikteki ağırlık kaybı su kaybına aittir. Bu su, sepiyolit dış yüzeylerinde adsorplanan ve fiziksel olarak bağı olan yapısal kanallardaki zeolitik sudur. Dolayısıyla birinci ağırlık kaybı, numunenin nemidir. 368°C civarındaki geniş asimetric endotermik pik, zayıf bağı dört su molekülünden ikisinin kaybını ifade etmektedir (Serna ve diğ. 1975). Si-O-Si kenar bağıları boyunca geçen eksen üzerinde, yapısal blokların notasyonu sonucu, yapıda meydana gelen dönüşüm (alterasyon) nedeniyle 400°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda kristal kenarlarından itibaren bükülme (tilting) başlar. Bu yapı 750°C’ye kadar sabit bir şekilde devam eder ve bu sıcaklıktan itibaren de, ikinci su kaybı ile birlikte, susuz (anhidrus) hale dönüşür (Caillere, 1951). 720°C’deki endotermik pik ile, sepiyolit, bağıl suyun ve hidroksil gruplarının uzaklaşması nedeniyle, geriye kalan su moleküllerini de kaybetmektedir. 824°C civarında keskin bir ekzotermik pik gözlenmektedir. Bu da magnezyum silikat faz değişimini ifade etmektedir. Adı geçen bu faz, sepiyolit yenden kristalleşmeye başladığı rekristalizasyon fazıdır.

6.1.4 Mineralojik Analizler

Örneklerin XRD piklerini gösteren analiz grafikleri Ek 1A-1E’de verilmiştir. Örneklerde tespit edilen mineraller Çizelge 6.4’te verilmiştir. Kurtşeyhi Cat ve Ahiler Cat örneklerindeki mineraller arasındaki karbonatlı olanların çokluğu Çizelge 6.1’deki kimyasal analiz sonuçlarını teyid etmektedir.

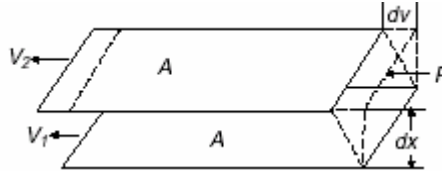
Çizelge 6.4: Sepiyolit örneklerinin mineralojik analiz sonuçları.

Numune adı	Mineral adı	Formülü
Kurtşeyhi Sep	Sepiyolit	$Mg_4 Si_6 O_{15} (OH)_2 \times 6H_2O$
	Kuars	SiO_2
	Dolomit	$CaMg (CO_3)_2$
	Kalsit	$CaCO_3$
	Albit	$(Na, Ca) Al (Si, Al)_3 O_8$
Kurtşeyhi Cat	Sepiyolit	$Mg_4 Si_6 O_{15} (OH)_2 \times 6H_2O$
	Dolomit	$CaMg (CO_3)_2$
	Albit	$(Na, Ca) Al (Si, Al)_3 O_8$
	Minrecordit	$CaZn (CO_3)_2$
	Enstatit	$MgSiO_3$
	Manyezit	$MgCO_3$
	Demirli Manyezit	$(Fe, Mg)CO_3$
	Omfasit	$NaCaMgAl(Si_2O_6)_2$
Ahiler Cat	Sepiyolit	$Mg_4 Si_6 O_{15} (OH)_2 \times 6H_2O$
	Dolomit	$CaMg (CO_3)_2$
	Albit	$(Na, Ca) Al (Si, Al)_3 O_8$
	Minrecordit	$CaZn (CO_3)_2$
	Enstatit	$MgSiO_3$
	Manyezit	$MgCO_3$
	Demirli Manyezit	$(Fe, Mg)CO_3$
	Omfasit	$NaCaMgAl(Si_2O_6)_2$
TTB	Sepiyolit	$Mg_4 Si_6 O_{15} (OH)_2 \times 6H_2O$
	Dolomit	$CaMg (CO_3)_2$
	Albit	$(Na, Ca) Al (Si, Al)_3 O_8$
	Minrecordit	$CaZn (CO_3)_2$
	Kuars	SiO_2
	Kalsit	$CaCO_3$
	Montmorillonit	$Na_{0.3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.4H_2O$
Sığircık	Sepiyolit	$Mg_4 Si_6 O_{15} (OH)_2 \times 6H_2O$
	Dolomit	$CaMg (CO_3)_2$
	Albit	$(Na, Ca) Al (Si, Al)_3 O_8$
	Minrecordit	$CaZn (CO_3)_2$
	Kuars	SiO_2
	Kalsit	$CaCO_3$
	Montmorillonit	$Na_{0.3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.4H_2O$

6.1.5 Sepiyolitlerin relojik özellikleri

Sepiyolitlerin relojik özelliklerine giriş yapmadan önce, reolojinin tanımı ve mineral süspansiyonlarının reolojik özelliklerinden bahsetmek yerinde bir davranış olacaktır.

Reoloji, maddenin deformasyonu (şekil değiştirmesi) ve akışkanlığını inceleyen bir bilimdir. Bu bilim, 1678’de Hooke’nin katılar için geliştirdiği elastisite ve 1687’de Newton’un ortaya attığı viskozite ilkelerine dayanır (Şekil 6.2). Hooke yasalarına göre; katı bir cisim üzerinde oluşan deformasyon uygulanan kuvvetle orantılıdır. Newton ise sıvıları, üst üste binmiş tabakalardan ibaret olarak düşünmüş ve sıvıların akışını bir deste oyun kağıdının birbiri üzerinden kayarak dağılması hareketine benzetmiştir.



$$\frac{F}{A} = \eta \frac{d_v}{d_x} \quad \text{Viskozite } \eta = \frac{F/A}{d_v/d_x} = \frac{\tau}{D} = \frac{\text{Kayma gerilmesi}}{\text{Kayma hizi}} \quad (6.1)$$

Şekil 6.2: Newton’a göre viskozite tanımının şematik resmi ve viskozitenin hesaplanması

19. yüzyıl başlarında, bazı akışkanlar üzerinde yapılan deneylerde söz konusu akışkanların aynı zamanda bir deformasyona uğradığı bulunmuş ve aynı şekilde katıların da, gözle görülmese bile, bir akışkanlığının olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, bazı maddelerin akışkanlık davranışlarının sadece Hooke’nin veya Newton’un yasalarıyla açıklanamayacağı anlaşılmış ve “viskoelastisite” kavramı ortaya atılmıştır. Buna göre, katılar, uygulanan gerilime bağlı olarak sürekli şekil değiştirmeyen, yani, belli bir gerilim sonunda nihai bir deformasyona sahip olan maddeler; sıvılar ise, uygulanan gerilim ne kadar küçük olursa olsun sürekli bir şekil değiştirmenin olduğu maddeler olarak tarif edilmektedir.

Hooke’nin elastisite ve Newton’un viskozite yasaları doğrudan doğruya gerilim ve kayma arasındaki orantıya bağlı lineer ifadelerdir. Viskoelastisite kavramının ortaya atılmasından sonra, maddenin özelliklerine bağlı olarak, uygulanan kayma gerilimine

ve kayma hızına göre bu lineerliğin bozulabildiği veya zamanla viskozitenin değişebildiği görülmüştür. Böylece akışkanlar, Newtoniyen (Newton yasalarına uyan) ve Newtoniyen olmayan (non-Newtoniyen-Newton yasalarına uymayan) akışkanlar olarak temel olarak ikiye ayrılmışlardır.

Newtoniyen olmayan akışkanların hepsinin aynı akış davranışını göstermediği belirlenmiştir. Bu nedenle, Newtoniyen olmayan akışkanların karakterize edilmesi için bazı araştırmacılar tarafından farklı matematiksel modeller geliştirilmiştir. Bu modeller, Newton'un viskozite için kurduğu denklemden yola çıkılarak geliştirilmişlerdir. Bunlar arasında en yaygın kullanılan modeller;

$$\text{a. Bingham modeli : } \tau = \tau_0 + \eta_p D \quad (6.2)$$

$$\text{b. Casson modeli: } \sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta D} \quad (6.3)$$

$$\text{c. Üs yasası (Power law) modeli: } \tau = k D^n \quad (6.4)$$

$$\text{d. Herschel Bulkley modeli: } \tau = \tau_0 + k D^n \quad (6.5)$$

gibi akış modelleridir. Burada τ , kayma gerilimi; D , kayma hızı; η_p , plastik viskozite; τ_0 , akma gerilimi; k , süreklilik indisi; n , akış indisini ifade etmektedir.

Bingham modelinde, τ_0 olarak ifade edilen akma gerilimi, D kayma hızı sıfırken elde edilecek direnci göstermektedir. Bu balın bir kaseden boşaltılması sırasında meydana gelen balı akmaya başlatacak kuvvetin büyüklüğü gibidir. Bir defa bu eşik geçildikten sonra kayma gerilimi kayma hızına göre η_p olarak tarif edilen bir direnç ile akmaya devam edilecektir. Akmaya karşı gösterilen bu direnç plastik viskozite olarak tanımlanmaktadır.

Casson modelinde, Bingham'dan farklı olarak bu parametrelerin karekökleri arasında bir ilişki kurulmuştur. Bu denklemde eğrinin eğimini tayin eden $\sqrt{\eta}$ endüstrideki tecrübelerle istinaden plastik viskozite olarak adlandırılmıştır. Özellikle proses sırasında çikolatanın karışmasını ve pompalanmasını etkileyen en önemli katsayı olarak gözlenmiştir. Bunun yanı sıra çikolata barları dökülürken veya kaplara doldurulurken akışkanın ne kadar hızlı akmaya başlayacağı veya akıştan kesileceği özellikle $\sqrt{\tau_0}$ akma gerilimi değerinin büyüklüğüne bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Bir diğer model olan üs yasası özellikle Amerikan petrol sondaj sektöründe sıkça kullanılmakta olan bir modeldir. Özellikle sondaj çamurunun performansını bu

model ile kontrol ederler. Tecrübeler, üs yasasının özellikle südoplastik akışkanları çok iyi tarif ettiğini söyler. Ayrıca bu modelde yer alan n akış indisi kullanılan akışkanın kuyunun dibine kadar ne kadar iyi gidebileceğini gösterirken, k süreklilik indisi çamurun düşük kesme kuvvetleri altında kuyunun uzağında nasıl davranacağını gösterir. Sondaj çamurları kullanımdan önce, gerekli reolojik özelliklere sahip olup olmadıkları kontrol edilir, şayet yetersiz bulunursa bir depolama tankında bazı kimyasallar ile kondisyonlanarak uygun özellikler kazanması sağlanır. Bu işlemin her bir aşamasında viskozite ölçümü ve matematiksel modeller ile irdelenmesi çok önemlidir.

Herschel-Bulkley modelinde viskozite parametresi aynı üs yasasında olduğu gibi n ve k parametrelerine bağlı kesme hızı karakteristiği sağlarken, denklem içerisinde yer alan τ_0 akma gerilimi parametresi eklenerek Bingham modeline benzerlik sağlanmıştır. Burada hem südoplastik hem de plastik akış davranışlarının tanımlanabileceği matematiksel olarak daha geniş bir çerçeve sağlanmış olsa da, tek başına uygulanmamalı diğer iki (üs yasası ve Bingham modeli) denklemle birlikte hesaplanıp, yaklaşım gözden geçirmelidir.

Yapılan araştırmalar, su bazlı kil süspansiyonlarının genelde Newton yasasına uymayan (Non-Newtoniyen) akış özelliği gösterdiğini yani, viskozite değerlerinin kayma gerilimi ve kayma hızına bağlı olduğu ve dış etkenlerle de değişebildiğini göstermiştir. Örneğin, Lucham ve Rossi (1999) tarafından yapılan çalışmalarda, yüksek katı konsantrasyonlu kil(bentonit)-su süspansiyonlarının Bingham plastik akış davranışı, düşük katı konsantrasyonlu kil-su süspansiyonlarının ise üs yasası (power law) eşitliği ile ifade edilen südoplastik (sanal plastik) davranış gösterdiği belirtilmiştir. Nitekim Çınar (2005), 30 g katı/L gibi nispeten düşük bir konsantrasyonda hazırlanmasına rağmen, sepiyolit süspansiyonlarının, sayısız lif taneciklerinin su içinde dağılması sonucu yüksek katı konsantrasyonlu sistemler gibi davrandığı ve dolayısıyla Newton yasasına uymayan (Non-Newtoniyen) bir akış davranışı gösterdiğini tespit etmiştir. Bu araştırmacıya göre, sepiyolit süspansiyonları Newton yasasına uymayan akış modelleri (Bingham, Casson, Herschel Bulkley) içerisinde, genelleştirilmiş Bingham plastik akış modeli olarak ta bilinen Herschel Bulkley modeline uymaktadır. Plastik akış özelliğine sahip akışkanlar, kayma geriliminin belli bir değere ulaşmasından sonra akmaya başlarlar. Buna akma gerilim

(yield stress) değeri adı verilir. Akma gerilimi, kayma gerilimi-kayma hızı reogramında, eğrinin y-eksenini kestiği nokta olarak ifade edilmektedir.

Genel olarak kil süspansiyonlarında, süspansiyonun karıştırılmasıyla akma gerilimi ve viskozite düşmekte, fakat bir süre bekletildiğinde eski haline dönmektedir. Kil süspansiyonlarında bu etkinin görülmesinin sebebi, partiküllerin oluşturduğu ağ yapının uygulanan kuvvet altında bozulmasıdır. Partiküllerin yeniden birleşerek üç boyutlu ağ yapı oluşturması için belirli bir zamana ihtiyaç duyulmaktadır. (Mart, 2002; Lucham ve Rossi, 1999; Barnes, 1997; Murray, 1975).

Diğer yandan bazı akışkanlar, yukarıdaki reolojik modellerden bağımsız olarak ayrıca zamana bağlı olarak farklı akış davranışları sergilerler. Sabit bir kayma hızında viskozitenin zamanla azalış gösterdiği akışkanlar “tıksotropik akışkan”, viskozitenin zamanla artış gösterdiği akışkanlar ise “reopeksik akışkan” olarak tanımlanmaktadır. Kil süspansiyonları zamana bağlı akış davranışı gösteren akışkanlardır.

6.1.5.1 Sepiyolit süspansiyonlarının reolojik özellikleri

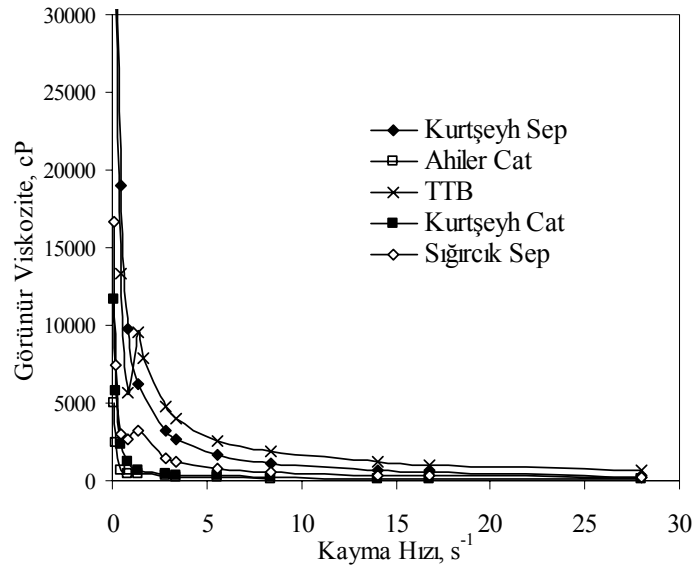
Sepiyolit örneklerinin reolojik özelliklerinin belirlenmesi çalışmalarına ilk olarak Waring ve Arçelik karıştırıcı ile ayrı ayrı hazırlanan süspansiyonların viskozite değerlerinin karşılaştırılmasıyla başlanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen değerler Çizelge 6.5’te verilmiştir.

Çizelge 6.5’ten görüldüğü üzere, Waring karıştırıcıdan daha yüksek karıştırma hızına ulaşabilen Arçelik karıştırıcı ile hazırlanan süspansiyonların viskozite değerleri Waring blendır ile hazırlanan süspansiyonların viskozite değerlerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

Çizelge 6.5: Waring ve Arçelik karıştırıcılarda hazırlanmış süspansiyonların viskozite değerleri, (30 g katı/L)

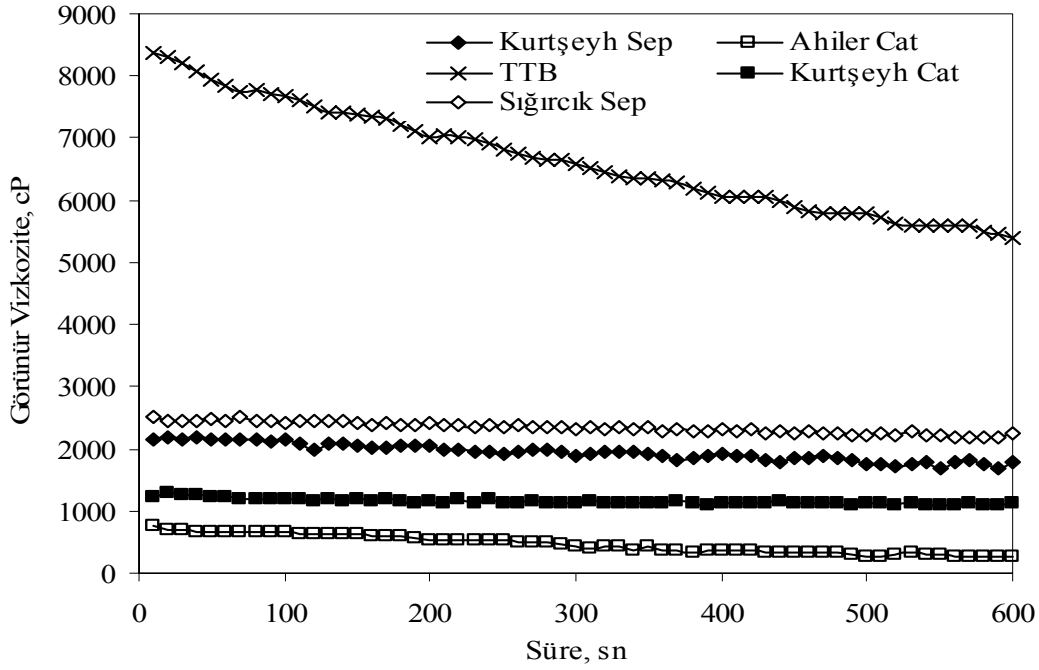
Örnek	Viskozite, cP (5 dev/dak, 20. saniyede)	
	Waring Karıştırıcı (17,500 dev/dak)	Arçelik Karıştırıcı (21,000 dev/dak)
Kurtşeyh Sep	1940	2180
Ahiler Cat	680	680
Sığırcık Sep	1760	2460
TTB	7140	9600
Kurtşeyh Cat	780	1280

Bu nedenle sepiyolit örneklerinin reolojik özelliklerini belirlemek amacıyla, tüm süspansiyonlar Arçelik karıştırıcıda ve bu karıştırıcının maksimum karıştırma hızı olan 21.000 dev/dak hızda 3 dakika boyunca kıvamlandırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyonların kayma hızı-görünür viskozite, görünür viskozite-süre ve kayma hızı-kayma gerilimi değişimlerini gösteren reogramlar sırasıyla Şekil 6.3, Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'te verilmektedir.



Şekil 6.3: % 3 PKO'da hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarının görünür viskozite-kayma hızı reogramı.

Şekil 6.3'den görüldüğü üzere, tüm sepiyolit süspansiyonlarının görünür viskozite değerleri düşük kayma hızlarında yüksek değerler seğılemekte, kayma hızı arttıkça düşüş göstermekte ve nispeten yüksek kayma hızlarında ($15s^{-1}$) ise stabil olmaktadır. Diğer yandan, süreye bağılı viskozite değerleri ise TTB hariç tüm sepiyolit numunelerinde kısa sürede dengeye ulaşmaktadır (Şekil 6.4). Görünür viskozite değerlerinin, düşük kayma hızlarında ani düşüşü (Şekil 6.3) ve zamanla viskozitede azalmanın olması (Şekil 6.4) sepiyolit süspansiyonlarının tiksotropi özelliğine sahip olduğuna işaret etmektedir. Nitekim Şekil 6.5'te verilen kayma hızı-kayma gerilimi reogramlarında tüm sepiyolit süspansiyonlarının farklı derecelerde tiksotropik özellik sergiledikleri anlaşılmaktadır. Reogramlarda gözlenen alanların büyüklüğü tiksotropi derecesini belirtmektedir, alanı en fazla olan sepiyolit örneğinin (Kurtşeyh sep.) tiksotropisi en yüksektir.



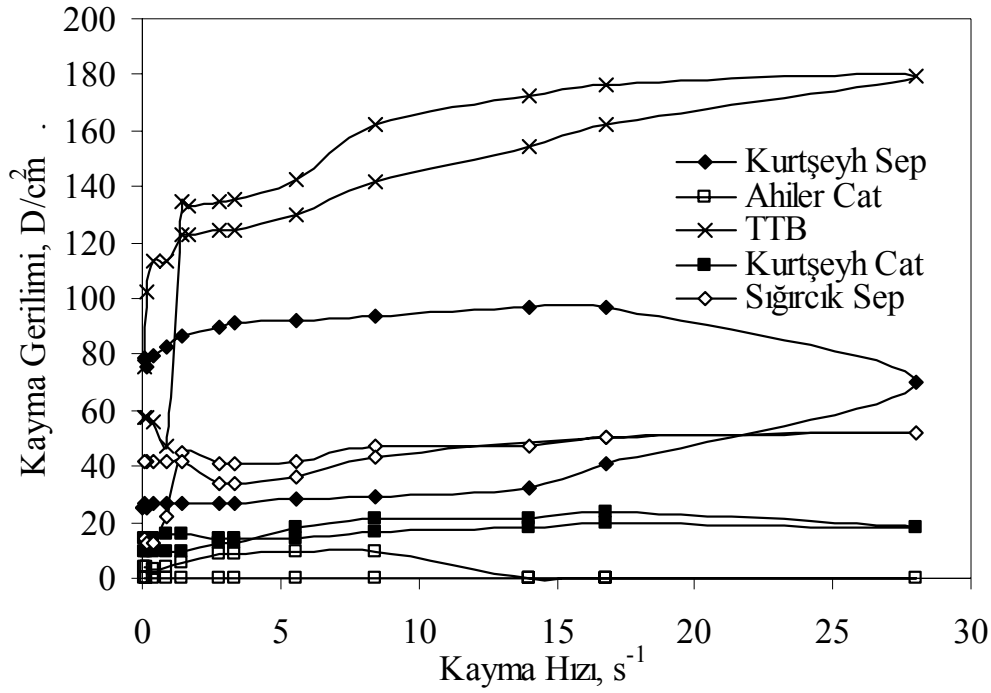
Şekil 6.4: % 3 PKO’da hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarının zamana bağlı viskozite değişimi

Şekil 6.5’te verilen kayma hızı-kayma gerilimi reogramları her bir sepiyolit için ayrı ayrı değerlendirildiğinde, % 3 PKO’da hazırlanan sepiyolit süspansiyonları için gerekli olan akma gerilimi değerlerinin, yaklaşık olarak, sırasıyla Kurtşeyhi Sep.’te 78.4 D/cm^2 , Ahiler Cat’ta 4.2 D/cm^2 , TTB’de 57.4 D/cm^2 , Kurtşeyhi Cat’ta 9.8 D/cm^2 ve Sığircık Sep.’te 14.0 D/cm^2 olduğu anlaşılmaktadır.

Burada en yüksek akma gerilim değerini Kurtşeyh Sep. olarak kodlandırılan sepiyolit örneği vermesine rağmen görünür viskozite değerleri TTB’den düşük kalmakta ve daha ilginç geri dönüşümü (hysteresis) oldukça geniş bir bölgeyi kapsamaktadır. Buda Kurtşeyh Sep. olarak kodlandırılan sepiyolit örneği ile hazırlanan süspansiyonların tiksotropisinin oldukça yüksek olduğu belirtmektedir. Bu davranışın Kurtşeyh Sep. olarak kodlandırılan sepiyolit örneği bünyesindeki ağ yapıyı bozan organik ve inorganik empüritlerden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

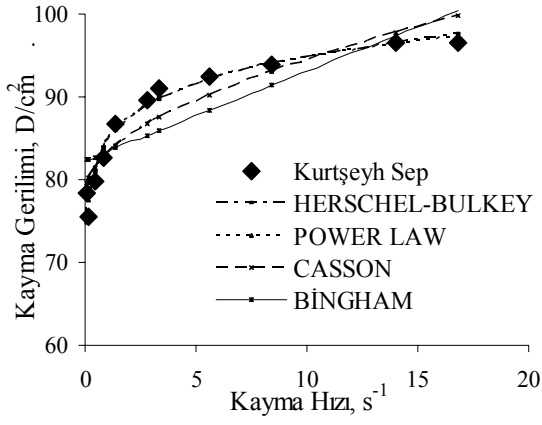
Çizelge 6.6: Bütün sepiyolit örneklerine uygulanan 4 farklı akış modelinin katsayıları ve R^2 değerleri.

Sepiyolit Örnekleri	Akış modeli												
	Bingham			Herschel-Bulkley				Casson			Powerlaw		
	$\tau = \tau_o + \eta_p \cdot D$			$\tau = \tau_o + k \cdot D^n$				$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_o} + \sqrt{nD}$			$\tau = k \cdot D^n$		
	τ_o	η_p	R^2	τ_o	k	n	R^2	τ_o	η_p	R^2	k	N	R^2
	N/m ²	mPa.s		N/m ²	mPa.s			N/m ²	mPa.s		mPa.s		
Kurtseyh Sep	82.295	1.075	0.706	32.646	51.842	0.079	0.963	78.162	0.078	0.875	84.644	0.049	0.961
Ahiler Cat	4.180	0.856	0.800	2.174	3.222	0.456	0.876	3.070	0.291	0.862	5.591	0.291	0.859
TTB	94.539	4.306	0.599	-1408.63	1508.45	0.017	0.835	75.259	1.228	0.734	96.332	0.218	0.834
Sığircık Sep	27.123	1.240	0.481	-11867.8	11896.6	0.001	0.866	21.513	0.359	0.641	27.801	0.219	0.814
Kurtseyh Cat	11.529	0.465	0.901	3.773	7.954	0.261	0.868	9.429	0.119	0.929	11.843	0.191	0.840

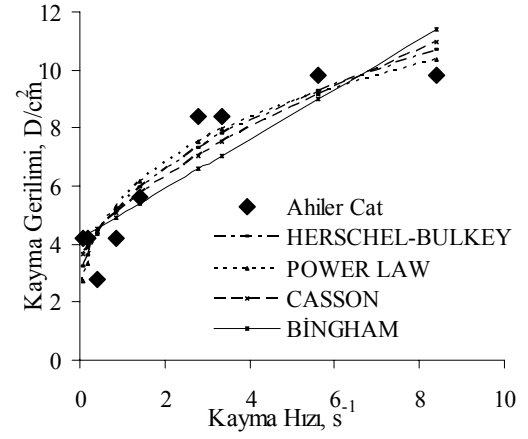


Şekil 6.5: % 3 PKO'daki sepiyolit süspansiyonlarının kayma gerilimi-kayma hızı reogramı ve tiksotropiklik derecesi.

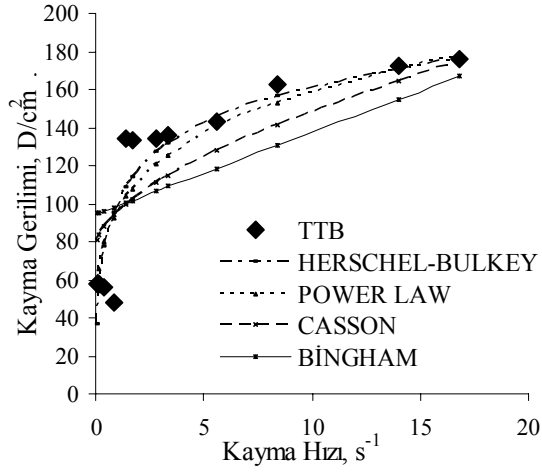
Çalışmalarda ayrıca, tüm sepiyolit süspansiyonlarının hangi reolojik modele uygun akış özelliği gösterdiği de tespit edilmiştir. Bunun için, süspansiyonlarda kayma hızına bağlı olarak tespit edilen kayma gerilimi değerlerinin bilinen ana reolojik modellere uyumluluğu “Mathematica 5.0” adlı bir matematiksel işlem paket programı kullanılarak araştırılmıştır. Bu programdaki “nonlineer regresyon paketi” kullanılarak, verilen model denklemlerine göre ölçüm verilerine en yakın model katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplanan model katsayıları ve model parametrelerinin ana ölçüm sonuçlarıyla kıyaslanması sonrasında bulunan yakınsaklık (R^2) değerleri Çizelge 6.6’da verilmiştir. Şekil 6.6’da ise, deneysel çalışmalarda kayma hızına bağlı olarak tespit edilen kayma gerilimi değerlerinin bilinen ana reolojik modellere uyumluluğu, bu veriler ve bilgisayar programı vasıtasıyla tespit edilen katsayılar dikkate alınarak oluşturulan reogramlar ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelge 6.6 incelendiğinde, tüm sepiyolit örneklerinin de en yakın akış davranışı üs yasası akış modeline uyumluluk gösterdiği, dolayısıyla südoplastik bir akışa sahip süspansiyonlar olduğu söylenebilir.



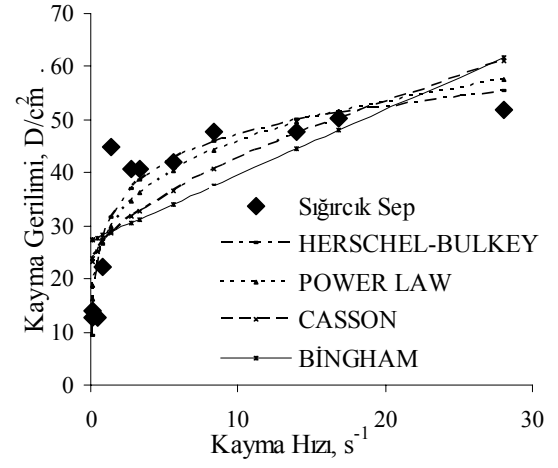
(a)



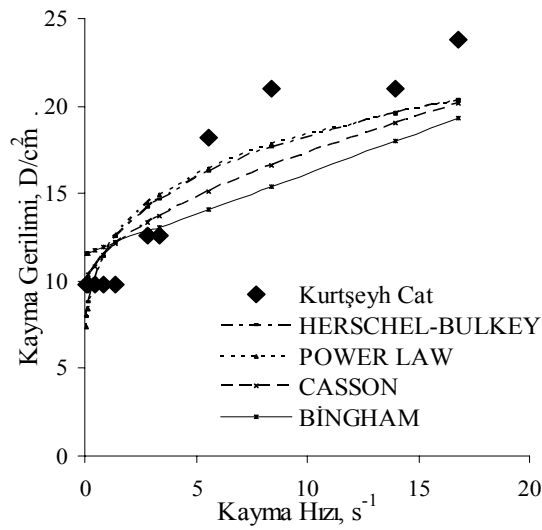
(b)



(c)



(d)



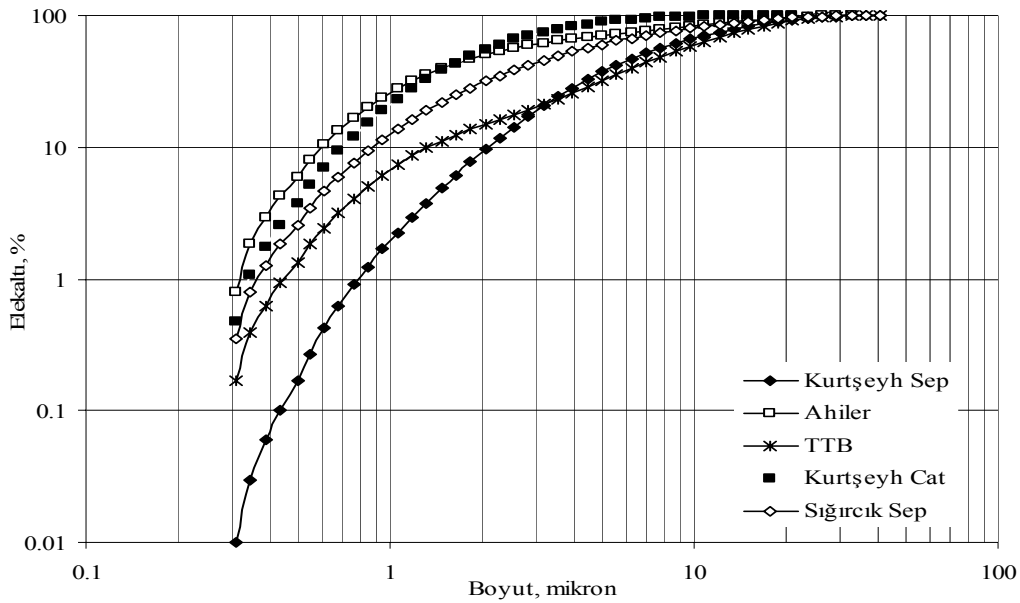
(e)

Şekil 6.6: Sepiyolit örneklerinin ölçülen kayma hızı-kayma gerilimi verilerinin modellenmesi

Bunun yanı sıra Bingham modeli kolonunda yer alan R^2 değerlerine bakıldığında Kurtşeyh Cat ve Ahiler Cat örneklerinin plastik akışa daha yakın süspansiyonlar verdiği görülmektedir. Daha önce yapılan mineralojik ve kimyasal analizler neticesinde bu iki örneğin de en çok safsızlık taşıyan örnekler olduğu tespit edilmiş içerilerinde yer alan safsızlıklar nedeniyle hem yeterli viskozite değerleri üretemedikleri hem de akma rejimleri diğerlerinden farklılaştığı tespit edilmiştir.

Bütün modellerin bir şekilde uyumluluk gösterdiği düşünülse de TTB ve Sığırık Sep örneklerine Herschel Bulkley modeli uygulandığında τ_0 akma gerilimi parametresi (-) negatif bir değer olarak bulunmaktadır (Çizelge 6.6). Her ne kadar model matematiksel olarak doğru gözükse de negatif değerli akma gerilimi fiziksel olarak açıklanabilir olmadığından kabul edilmesi mümkün değildir.

Şekil 6.7’de, Arçelik karıştırıcıda 30 g katı/L, 21000 dev/dak 3 dak. mekanik dağıtma neticesinde elde edilen süspansiyonun reolojik incelemesinin ardından Fritsch marka lazerli boyut ölçer ile tespit edilen boyut analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 6.7: Sepiyolit örneklerinin 30 g katı/L, 21.000 dev/dak ve 3 dk. boyunca mekanik dağıtılması sonrası süspansiyon içerisinde boyut dağılımları

Şekil 6.7’de gösterilen sepiyolit süspansiyonlarının boyut dağılımı eğrilerinden alınan d_{20} , d_{50} ve d_{80} değerleri Çizelge 6.7’de yer almaktadır. Viskozite değerleri ile d_{50} değerleri mukayese edildiğinde doğru bir orantı ortaya çıkmaktadır. d_{50} değeri yükseldikçe, süspansiyonların ölçülen görünür viskozite değerleri de yükselmektedir. Diğer örneklerle nispeten daha yüksek viskozite veren Kurtşeyhi Sep ve TTB kodlu

örnekler bütün yüzdelik boyut gruplarında en iri olanlardır. Her ne kadar bu iki örneğin d_{20} oranı aynı olsada TTB örneğinin iri oranı Kurtşeyhi numunesinden fazladır.

Çizelge 6.7: 3 dk. boyunca mekanik dağıtılan sepiyolit örneklerinin süspansiyon içerisindeki d_{20} , d_{50} ve d_{80} değerleri. (30 g katı/L ve 21.000 dev/dak)

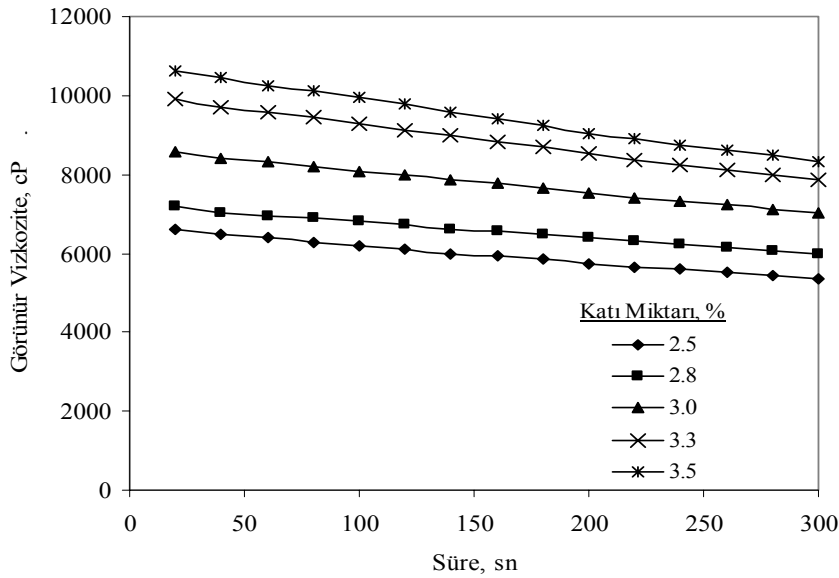
Örnek	d_{20} değerleri (mikron)	d_{50} değerleri (mikron)	d_{80} değerleri (mikron)
Kurtşeyh Sep	3.2	6.95	14.31
Ahiler	0.84	2.05	8.68
TTB	3.2	8.68	16.05
Kurtşeyh Cat	0.99	1.84	3.61
Sığırcık Sep	1.47	3.57	9.7

Yapılan bütün karakterizasyon testleri göz önüne alındığında Ahiler Cat ve Kurtşeyh Cat numuneleri içerdikleri yüksek safsızlıklar nedeniyle değerlendirme dışında kalmışlardır. Kurtşeyh, Sığırcık, TTB kodlu numunelerin su emmelerine bakılınca Kurtşeyh numunesi diğer iki numunenin yarısından daha az su alabilmiştir. Geriye kalan Sığırcık ve TTB arasındaki en büyük farklılık viskozite ölçümlerinde ortaya çıkmaktadır. Bu değerlendirmede TTB sepiyoliti mekanik dağıtmaya en iyi cevap veren numune olarak öne çıkmaktadır. TTB sepiyoliti diğer numunelerin en iyisinden bile yaklaşık olarak 3 kat daha fazla görünür viskozite üretmiştir. Bütün bu verilerin ışığı altında TTB kodlu örneğin uygulanan yöntemlere en iyi cevap veren sepiyolit olduğu tesbit edilmiştir. Bu nedenle, tez kapsamına en uygun sepiyolit örneğinin TTB kodlu örnek olduğu anlaşılmış ve bundan sonraki deneysel çalışmaların tümü TTB kodlu örnek üzerinde gerçekleştirilmiştir.

6.2 Mekanik Dağıtma ile Optimizasyon Çalışmalarından Elde Edilen Bulgular

Yapılan endikasyon çalışmaları neticesinde, sepiyolitin yapısını oluşturan lif kümelerinin açılarak suyun içinde dağılmasını ve dolayısıyla jelleşmesini (kıvamlanmasını) sağlamak için süspansiyonların mekanik bir karıştırıcıda yüksek devirde belirli bir süre karıştırılması gerektiği tesbit edilmiştir. Bu gerekçeyle, Waring Karıştırıcı kullanılarak literatürde de yer alan 30 g katı/L içeriğinin civarında farklı katı konsantrasyonlarında 17500 dev/dak'da mekanik dağıtma uygulanmıştır (Şekil 6.8). Bu çalışmada kullanılan 30 g katı/L oranını ile daha önce yapılan

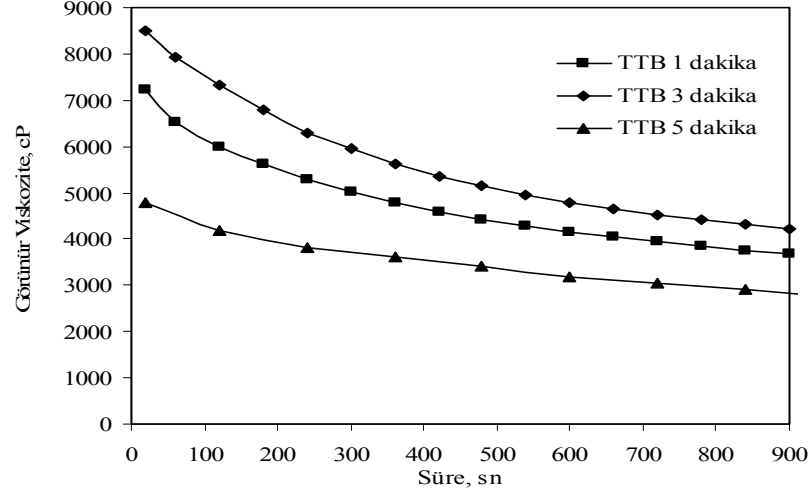
tekrarlanabilirlik testlerinde çok büyük farklılık yaratmadığı (standart sapma 160 cP, hata yüzdesi yaklaşık %2) tespit edilmiştir.



Şekil 6.8: TTB sepiyoliti ile katı içeriğine bağlı olarak mekanik dağıtma sonrası elde edilen sepiyolit süspansiyonlarının görünür viskoziteleri.

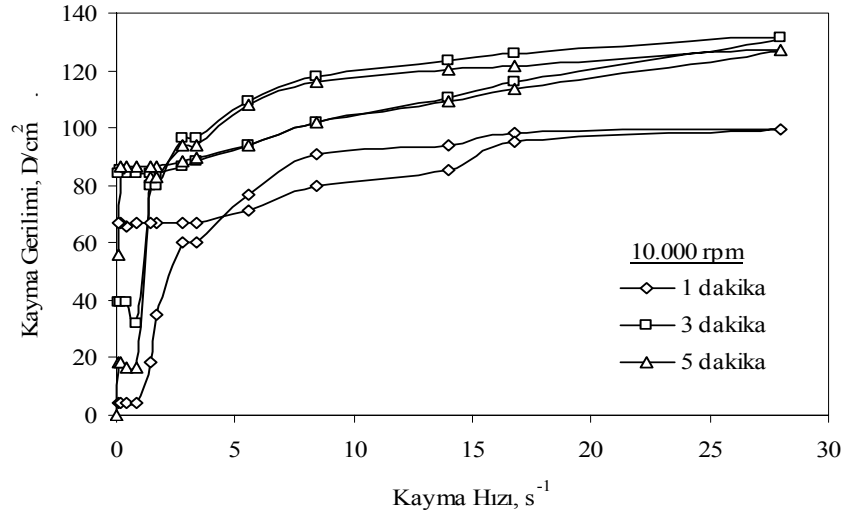
Ayrıca 30 g katı/L civarında yapılan ölçümlerde Şekil 6.8’de görüldüğü gibi katı miktarı arttıkça görünür viskozite değeri artmaktadır. Katı miktarı 25 g katı/L’den 35 g katı/L’ye çıktığında 20. saniyede görünür viskozite değeri %50’den fazla artmaktadır. Aynı oranda (30 g katı/L) katı ile hazırlanan süspansiyonların hata yüzdesi %2 kadar iken, viskozitesi ölçülecek örneklerdeki bünye nem değerleri ihmal edilirse deneylerdeki hatanın büyüdüğü görülmektedir. Bu da her bir viskozite ölçümü öncesinde örneklerin nem içeriklerinin katı oranı 30 g katı/L olacak şekilde sabit alınmasının deneylerin tekrarlanabilirliği için gerekli olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak gerekli hassasiyetler gösterildiği takdirde ölçümlerde kullanılan Brookfield RVD II+ Viskometresi ve S-3 sarkacının bu katı miktarı ile rahat okuma yapabilmesinden dolayı 30 g katı/L miktarı uygun bulunmuştur.

Waring Karıştırıcı ile gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasının ikinci adımında mekanik dağıtma hızı 17500 dev/dak ve katı miktarı 30 g katı/L olarak alınmış ve dağıtma süresi test edilmiştir (Şekil 6.9). Şekil 6.9’dan da görülebileceği üzere en yüksek viskozite değerleri 3 dakika mekanik dağıtma sonucu elde edilmiştir.

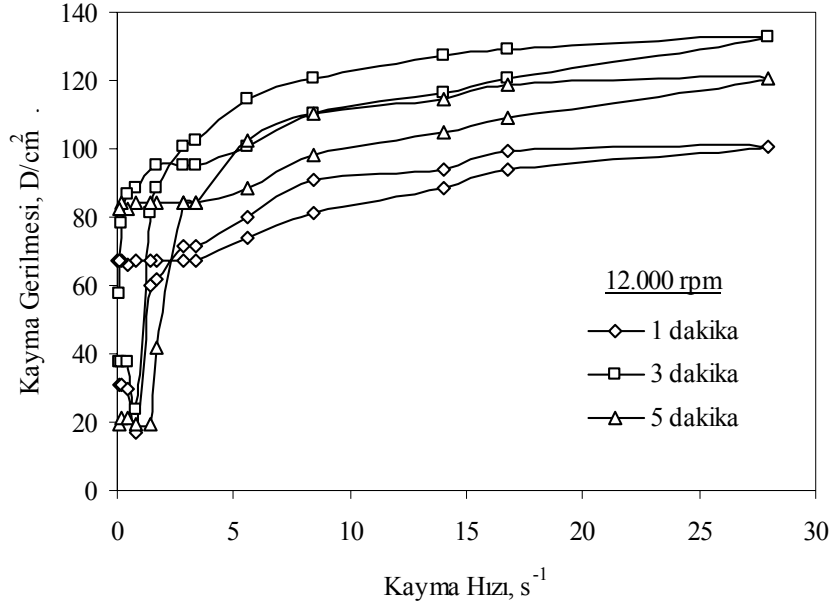


Şekil 6.9: TTB sepiyolitinin Waring karıştırıcıda 17.500 dev/dak'da hazırlanan süspansiyonların süreye bağlı ölçülen görünür viskozite değerleri.

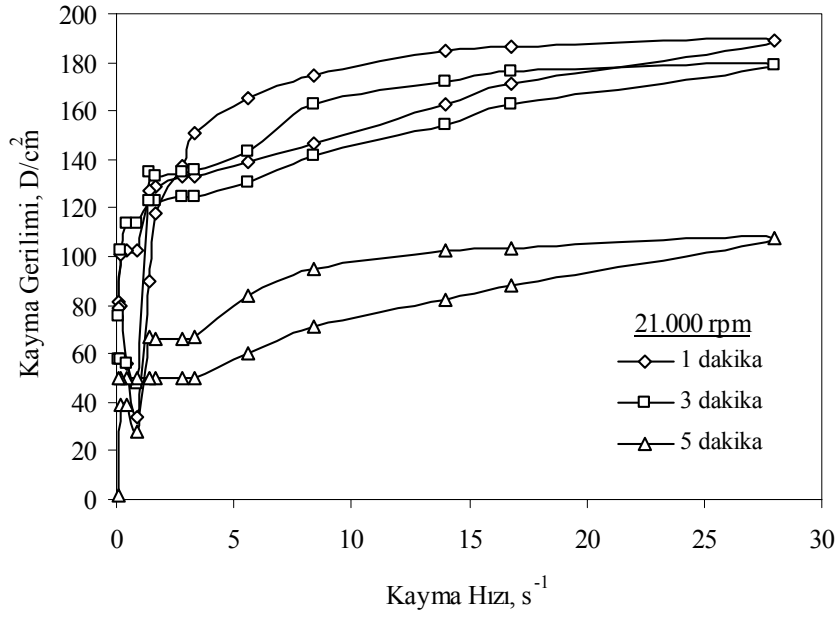
Çalışmalarda ayrıca Arçelik Karıştırıcı ile, Waring Karıştırıcıda tespit edilen optimum % 3 katı konsantrasyonu baz alınarak, 3 farklı hız (10.000, 12.000 ve 21.000 dev/dak) ve 3 farklı sürede (1, 3, 5 dakika) viskozite ölçümleri yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda kayma hızına bağlı olarak elde edilen kayma gerilimi değerleri Şekil 6.10, 6.11 ve 6.12'de, görünür viskozite değerleri ise Şekil 6.13, 6.14 ve 6.15'te verilmektedir.



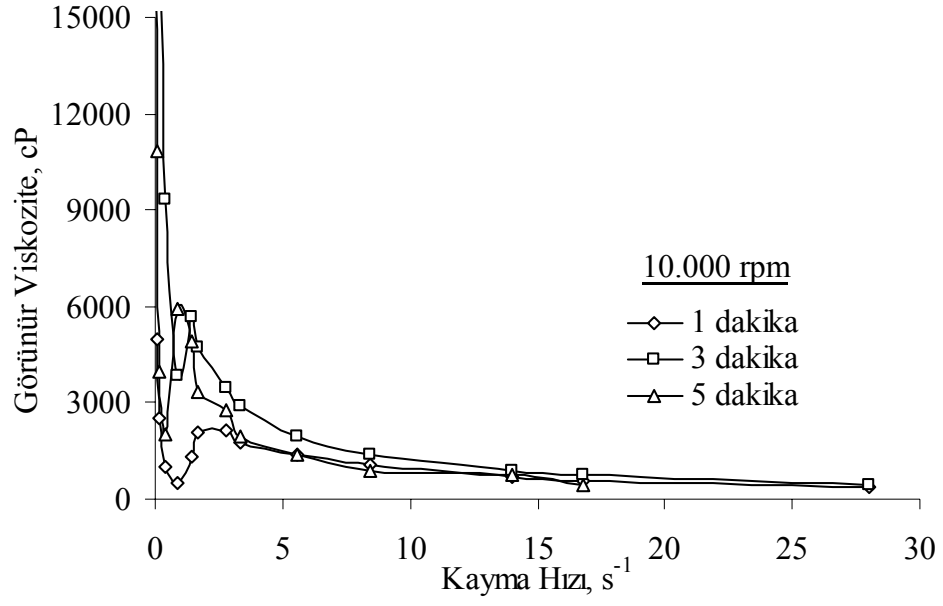
Şekil 6.10: 10000 dev/dakikada TTB sepiyolitinin karıştırma süresine göre reolojik değişimi



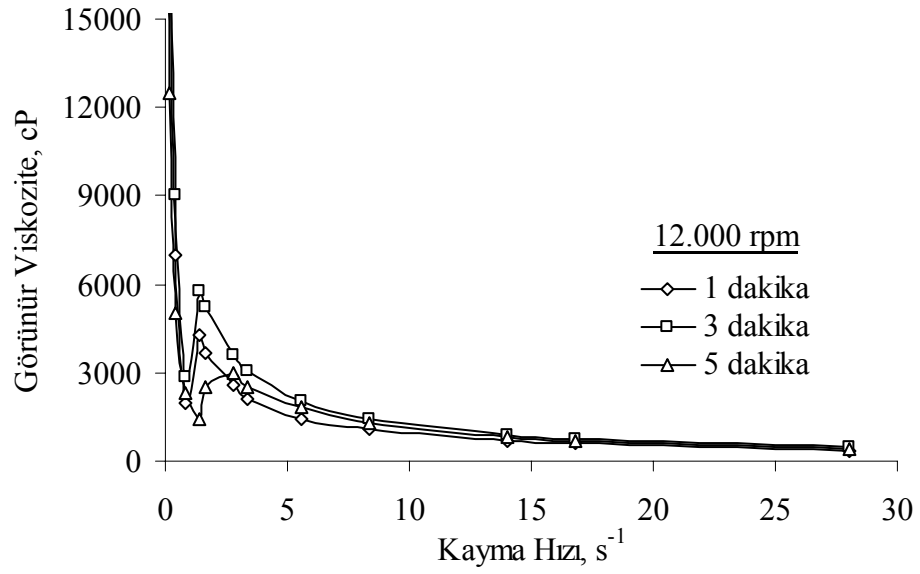
Şekil 6.11: 12000 dev/dakikada TTB sepiyolitinin karıştırma süresine göre reolojik değişimi



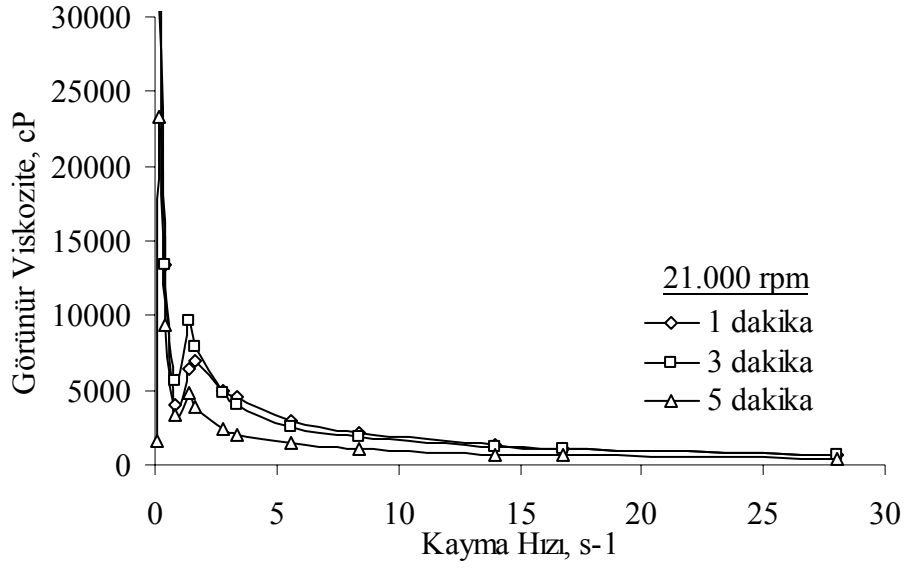
Şekil 6.12: 21000 dev/dakikada TTB sepiyolitinin karıştırma süresine göre reolojik değişimi



Şekil 6.13: 10000 dev/dakikada TTB sepiyolitinin karıştırma süresine göre Kayma hızı-Görünür viskozite değişimi



Şekil 6.14: 12000 dev/dakikada TTB sepiyolitinin karıştırma süresine göre Kayma hızı-Görünür viskozite değişimi



Şekil 6.15: 21000 dev/dakikada TTB sepiyolitinin karıştırma süresine göre Kayma hızı-Görünür viskozite değişimi

Çizelge 6.8: TTB sepiyolitinin farklı karıştırma hızı ve sürelerinde hazırlanan numunelerinin 5 dev/dak'daki görünür vizkozite değerleri (Arçelik karıştırıcı ile)

Karıştırma Hızı	Karıştırma Süresi		
	1 dakika	3 dakika	5 dakika
10000 dev/dak	1300 cP	5700 cP	5900 cP
12000 dev/dak	4300 cP	5800 cP	1400 cP
21000 dev/dak	6400 cP	9600 cP	4800 cP

Arçelik blender kullanılarak hazırlanan süspansiyonlarda yapılan kayma gerilimi kayma hızı ölçümlerinde elde edilen değerlerin irdelenmesi için dört akış modeli tatbik edilmiştir. Genel olarak baktığımızda bir önceki sepiyolit tiplerindeki ayrışmaya rastlanmamıştır. Bütün bu deneylerde kullanılan TTB örneği daha önce belirlediğimiz gibi südoplastik akış göstermiştir. Üs kanunundaki R^2 değerleri Bingham modelinden yüksek bulunmuştur. Üs yasasındaki k katsayı düşük kayma gerilimlerinde akışkanın akma gerilimine yakın bir değer verdiği için her bir devir kendi içerisinde sıralanırsa üç dakikalık mekanik aktivasyonlar en yüksek sonuçları vermiştir. Devirler arasında bir sıralama yapılırsa da 21.000 dev/dak'da en yüksek akma dayanımına sahip olan süspansiyon 3 dakika mekanik dağıtmayla hazırlandığı tespit edilmiştir.

Çizelge 6.9: Farklı hız ve sürelerde mekanik dağıtma yapılan sepiyolit örneklerine uygulanan 4 farklı akış modelinin katsayı ve R^2 değerleri

Mekanik Dağıtma Koşulları		Akış modeli												
		Bingham			Herschel-Bulkley				Casson			Power law		
		$\tau = \tau_o + \eta_p.D$			$\tau = \tau_o + k.D^n$				$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_o} + \sqrt{nD}$			$\tau = k.D^n$		
Devir (dev/dak)	Süre (dak)	τ_o N/m ²	η_p mPa.s	R^2	τ_o N/m ²	K mPa.s	n	R^2	τ_o N/m ²	η_p mPa.s	R^2	k mPa.s	n	R^2
10.000	1	25.61	3.787	0.646	-87.952	115.95	0.166	0.910	16.446	1.864	0.760	29.187	0.424	0.872
	3	63.61	3.389	0.597	-160.258	227.00	0.084	0.897	49.415	1.051	0.752	65.096	0.241	0.885
	5	46.68	5.913	0.585	-601.18	658.77	0.037	0.867	32.737	2.342	0.731	54.265	0.331	0.859
12.000	1	47.04	2.700	0.606	-58.971	108.06	0.132	0.868	36.136	0.867	0.749	48.261	0.253	0.862
	3	64.79	3.490	0.542	-328.385	396.64	0.052	0.859	50.060	1.102	0.697	66.144	0.246	0.839
	5	41.22	4.091	0.615	-67.174	110.64	0.184	0.863	28.449	1.730	0.740	43.501	0.356	0.847
21.000	1	95.60	4.828	0.571	-15.851	113.66	0.206	0.792	75.175	1.436	0.707	97.516	0.232	0.792
	3	94.54	4.306	0.531	-1408.63	1508.4	0.017	0.851	75.259	1.228	0.686	96.332	0.218	0.831
	5	47.4	2.996	0.602	-5356.02	5407.8	0.003	0.882	35.731	1.018	0.744	49.094	0.267	0.881

Bu çalışmalar sonucunda Arçelik karıştırıcı ile 30 g katı/L oranında 21.000 dev/dak'da 3 dakika süre ile mekanik karıştırmanın en iyi sonucu verdiği gözlenmiştir. Elde edilen değerlerin Waring Karıştırıcıda bulunan optimum süre, maksimum hız sonucuna denk olduğu bulunmuştur.

6.2.1 AFM çalışmaları

Sepiyolit parçacıkları elektron mikroskobu altında samana benzer lif demetleri sergilemektedir (Santaren, 1993). Sepiyolitın düşük katyon değiştirme kapasitesi ve zincir tipi yapısı onun diğer tabakalı silikatlar gibi şişmesini önler (Alvarez, 1984). Sepiyolitlerin kendi aralarında gösterdikleri katyon değişim kapasitesi, lif boyut oranlarının (lif uzunluğu/lif genişliği) farklılığı ve içerdikleri safsızlıkların cinsi ve miktarına göre reolojik karakteristiklerinde değişim gözlenmektedir (Çınar, 2005; Simonton ve diğ. 1988; Aznar ve diğ., 1992; Neaman ve Singer, 2000). Eğer sepiyoliti oluşturan lif demetleri suda bir mekanik karıştırıcı kullanılarak dağıtılsa bunlar su içerisinde dağılarak viskoziteyi arttıran rastgele ağ yapıları oluşturacaklardır (Santaren, 1993). Bu lif demetleri ne kadar çok dağıtılsa parçacık iç ve dış yüzeyleri üzerine daha fazla su adsorplanarak parçacıklar arasında daha fazla su tutulması ve viskozitenin artırılması mümkün olacaktır. Bu yapı tanecikler arasındaki farklı güçler (silanol grupları arasındaki hidrojen bağı ve Van der Waals güçleri) tarafından bir arada tutulmaktadır (Çınar, 2005; Santaren, 1993).

Sepiyolit ile ilgili olarak daha önce yapılan ve literatüre yansıyan çalışmalarda her ne kadar sepiyolitın su içerisinde gösterdiği reolojik davranışlardan hareketle liflerin dağılma derecesi hakkında yapılan yorumlar sepiyolit liflerinin nano boyutta elde edildiğinin açık ispatı olarak kabul edilemez. Çeşitli araştırmacılara göre sepiyolit kümelerindeki lifler açıldıkça süspansiyonunun görünür viskozitesi artmaktadır. Bu gözlem doğru, ancak eksiktir. Bu çalışma göstermiştir ki, Sepiyolit süspansiyonlarının viskozitesi, mekanik etki ile liflerin dağıtılmasına bağlı olarak değişmektedir. Sepiyolit bünyesindeki safsızlıklar ne kadar az ise ölçülen görünür viskozite değeri o derece yüksek bulunmuştur. Benzer şekilde, bir lif kümesindeki lifler tekil olarak birbirlerinden ne kadar iyi ayrıştırılmış ise viskozite o derece yüksek bulunmuştur. Ancak bu ayrıştırmanın hızı ve süresi önemlidir. Nitekim kritik bir mekanik dağıtma hızı ve süresinden sonra sepiyolit lifleri kırılarak parçalanmakta ve bu kırık liflerde viskoziteyi düşürmektedir. Nano boyutlarda kullanılacak sepiyolitın,

serbestleşmesinin yani demetlerden ayrılıp birim liflere ayrılmasını teyit etmek bu çalışma için kritik bir aşamadır.

Atomik kuvvet mikroskobu mineral yüzeylerinin su ile ilişkilerinin jeokimyasal olarak incelenmesinde kullanılması ile kil karakterizasyonunda faydalanılmaya başlanmıştır (Hochella, M.F. Jr., 1998). Bickmore ve arkadaşlarının (1999) başlattıkları bir dizi çalışma ile ilk önce AFM görüntüleme sisteminin tane karakterizasyon sistemi geliştirilmiş daha sonra süspansiyonların içerisindeki şekilsiz taneler tanımlanmış ardından, kil geometrilerinin AFM altında tanımlanmasına geçilmiştir. Bosbach ve arkadaşları (2000) hektorit tipi bir kilin sudaki açılma davranışlarını AFM ile takip etmiş ayrıca Bickmore ve arkadaşları (2002) killerin yüzey alanlarının AFM ile saptanması konusunda çalışmıştır. Plaschke ve arkadaşları (2002) ise yer altı suları içerisindeki koloidal parçacıkları takip etmek için AFM yönteminden faydalanmıştır. Nihayetinde Wu ve arkadaşları (2006), montmorillonit tipi bir kilin asit uygulaması ardından yapısında meydana gelen değişimleri izlemek için AFM cihazını kullanmıştır.

Bu çalışma kapsamında, sepiyolit mekanik dağıtma sonrası lif kümesi boyutlarında meydana gelen değişimler, literatürde yer alan montmorillonit ve smektit tipi killere gerçekleştirilen sınırlı sayıdaki makalelerden (Plaschke, M. ve diğ., 2001; Bickmore, B.R. ve diğ., 1999; Lindgreen, H. ve diğ., 1991) esinlenmiştir. Sepiyolit ile ilgili yapılan önceki çalışmalarda, araştırmacılar SEM görüntülerine bakarak sepiyolit liflerinin boyutları hakkında bilgi vermişlerdir (Neaman A. ve Singer A., 2000; Çınar, M., 2005). Bu çalışmada ise süreye ve dağıtma hızına bağlı olarak gerçekleştirilen söz konusu mekanik dağıtma işlemleri sonrasında elde edilen ürünlerin viskozite ölçümleriyle reolojik davranışlarıdaki değişiklikler takip edilmiş ve elde edilen ürünler Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) altında incelenmiştir.

Sepiyolit yapısını teşkil eden lif kümelerinin dağılmasını ve jelleşmesini sağlamak amacıyla Waring Co. tarafından üretilmiş olan yüksek devirli (max. 22.500 dev/dak) laboratuvar ölçekli mekanik bir karıştırıcı kullanılmıştır. Sepiyolit süspansiyonları, karıştırıcıya ait 1000 ml'lik çelik kaplarda hazırlanmıştır.

AFM altında ölçüm yapabilmek için 2 farklı şekilde numune hazırlanmıştır. 30 g katı/L sepiyolit süspansiyon stokundan 1 ml alınıp (30 mg katı) 1 litre saf su içerisinde 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 30 mg/L oranında seyreltilmiştir. Taze ayrılmış mika yüzeyine sepiyolit fiberlerini sermek için iki

yöntem uygulanmıştır. İlkinde taze açılmış mika hazırlanan süspansiyonun içerisinde 24 saat bekletilmiştir. Yüzeyine adsorplanan killer ile süspansiyondan çıkarılmış ve 5 saat 40 °C de kurutulmuştur. İkinci yöntemde ise mika yüzeyine süspansiyondan 1 ml damlatılmış ve petri kabında oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır.

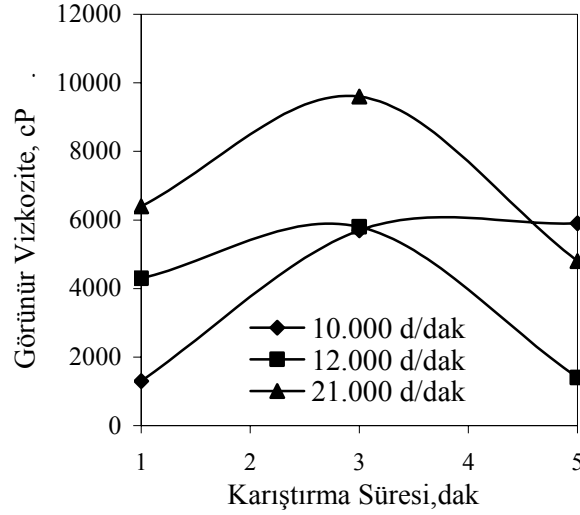
Atomik kuvvet ölçümleri esnasında görüntüler tapping (temassız) modda (TM-AFM) Nanoscope III (multimode scanning probe microscope) (Digital Instruments) kullanılarak alınmıştır. Başlangıç noktası olarak kantilever denen ucun serbest salınım değeri olan 0.9 alınmıştır. Görüntüler 512*512 piksel kalitede ve tarama hızı 0.5 ila 0.8 iken alınmıştır. Kıl parçacıklarının yükseklik ve genişlik büyük-lüklerini belirlemek için AFM verileri n-Surf 1.0 Beta görüntü analiz yazılımı kullanılarak grafiklenmiş, elde edilen grafikler XYit programı kullanılarak sayısallaştırılmış-tır. Sepiyolit lif uzunlukları n-Surf 1.0 Beta programından doğrudan alınmıştır. Sonuçlar Excel Programında birleştirilip istatistiksel değerlendirmeye tabi tutulmuştur.

6.2.1.1. Sepiyolit süspansiyonlarının hazırlanması ve viskozite ölçümleri

Süspansiyonların hazırlanması için öncelikle endikasyon ölçümleri yapılmış ve bu doğrultuda süspansiyonlar hazırlanmıştır. Süspansiyonların hazırlanmasında ham (hiç bir işlem görmemiş) sepiyolit ve saf su kullanılmıştır. Katı oranı, literatür bilgileri doğrultusunda (Santaren, 1993), % 3 (ağ./ağ.) olarak alınmıştır. Yapılan endikasyon çalışmaları neticesinde, sepiyolit yapısını oluşturan lif kümelerinin açılarak suyun içinde dağılmasını ve dolayısıyla jelleşmesini (kıvamlanmasını) sağlamak için süspansiyonların mekanik bir karıştırıcıda yüksek devirde belirli bir süre karıştırılması gerektiği tesbit edilmiştir. Bu nedenle süspansiyonların kıvamlandırılması için ilk olarak karıştırma süresi optimize edilmiştir. Bu çalışmaların sonuçları önceki bölümde (Bölüm 6.1.1) ayrıntılı olarak verilmiştir.

6.2.1.2. Karıştırma hızı ve süresine bağlı viskozite ölçümleri

Farklı mekanik karıştırma hızı (10.000, 12.000 ve 21.000 d/dak) ve sürelerde (1, 3, ve 5 dak) hazırlanan süspansiyonların viskozite ölçümleri, Brookfield RVDV-II+ model viskozimetre ile S28 no'lu sarkaç ve küçük numune adaptörü (8 ml) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları değerlendirilirken 5 dev/dak deki viskozite değerleri göz önünde bulundurulmuştur (Şekil 6.16).



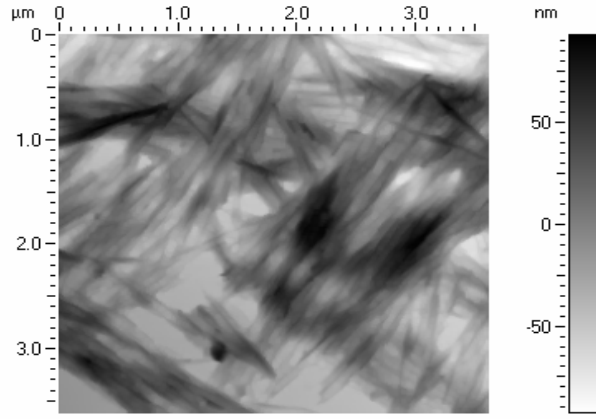
Şekil 6.16: TTB sepiyolitinin farklı mekanik karıştırma hızı ve sürelerinde sergilediği viskozite değerleri.

Yapılan değerlendirmeler sonucunda, AFM çalışmaları için 1, 3 ve 5 dakika boyunca en yüksek mekanik karıştırma hızında (21.000 d/dak) açılmış numunelerin (sırasıyla 6400, 9600, 4800 cP değerlerinde viskoziteye sahip numuneler) kullanılması sonucuna varılmıştır. Örnekler AFM çalışmaları için süspansiyon halinde iken Sabancı Üniversitesine götürülmüş ve gerekli numune hazırlama işlemlerinden sonra çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

6.2.1.3. AFM çalışmaları için numune hazırlama

AFM ile gerçekleştirilen kil incelemelerinde tabakalı killeri süspansiyonda serbestleştirmek için NaCl tuzu içerisinde 24 saat bekleterek (Plaschke, M. ve diğ., 2001) saflaştırmak için dekantasyon, santrifuj ve ayrıca asit ile aktivasyon (Wu, P. ve diğ., 2006) gibi çeşitli yöntemler denenmiştir. Bu yöntemler serbestleştirilmiş taneleri AFM altında izlemek için geliştirilmiş numune hazırlama yöntemleridir. Bu çalışmada sepiyolit örneğine uygulanan mekanik dağıtma da aynı işlevi görmektedir.

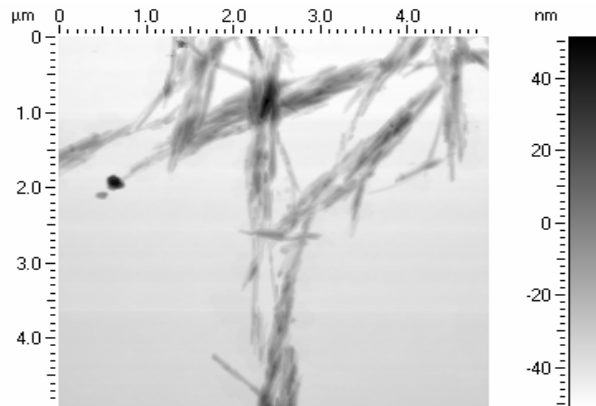
AFM için örnek hazırlarken uygulanan ilk yöntem olan seyreltilmiş kil süspansiyonuna mika daldırma yöntemi (Plaschke, M., ve diğ., 2002) ile hazırlanan düzenekte daldırma işlemi sonunda mikayı daldırmak için kullanılan metal tutgaç 24 saat içerisinde sisteme demir iyonu saldığından bu numune ile çalışılamamıştır. Ardından uygulanan damlatma ve petri kabında oda koşullarında kurutulma yöntemi ile hazırlanan (Piner, R.D, ve diğ., 2003) örneğin AFM görüntüsü Şekil 6.17’de yer almaktadır.



Şekil 6.17: Taze açılmış mika yüzeyine damlatma-kurutma yöntemi ile serilen sepiyolit lifleri.

Burada sepiyolit lifleri üst üste bindiği için görüntüden tekil grupların boyut analizlerinin gerçekleştirilememesi nedeniyle alternatif prosedür geliştirilmiştir. Mika yüzeyindeki parçacık yoğunluğunun azaltılması için başlangıçta hazırlanan süspansiyonun seyreltilmesi ile hazırlanacak AFM numunelerinin birim alanda daha az sepiyolit içermesi mümkünse de, bu durum temsili numune alınmasında sorunludur. Bu yüzden aynı başlangıç süspansiyonundan bir damla alınıp kurutma işlemi basınçlı azot gazı ile yapılmıştır.

Bunun neticesinde kurutma süresi düşürülmüş ayrıca eklenen damla mika yüzeyine serilerek daha düzgün tarama grafikleri elde edilmiştir. Azot gazı ile kurutulan örneklerle elde edilen görüntü Şekil 6.18’de görülmektedir. Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında numune sürekli azot gazı ile kurutularak hazırlanmıştır.



Şekil 6.18: Mekanik karıştırmaya tabi tutulmuş sepiyolit süspansiyonunun mika yüzeyine serildikten sonra azot gazı ile kurutulmasıyla elde edilen numunenin AFM görüntüsü.

6.2.1.4 AFM ile ölçüm testleri

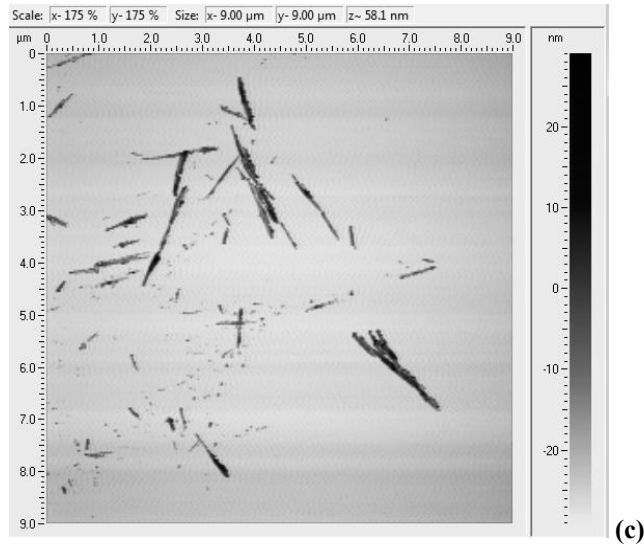
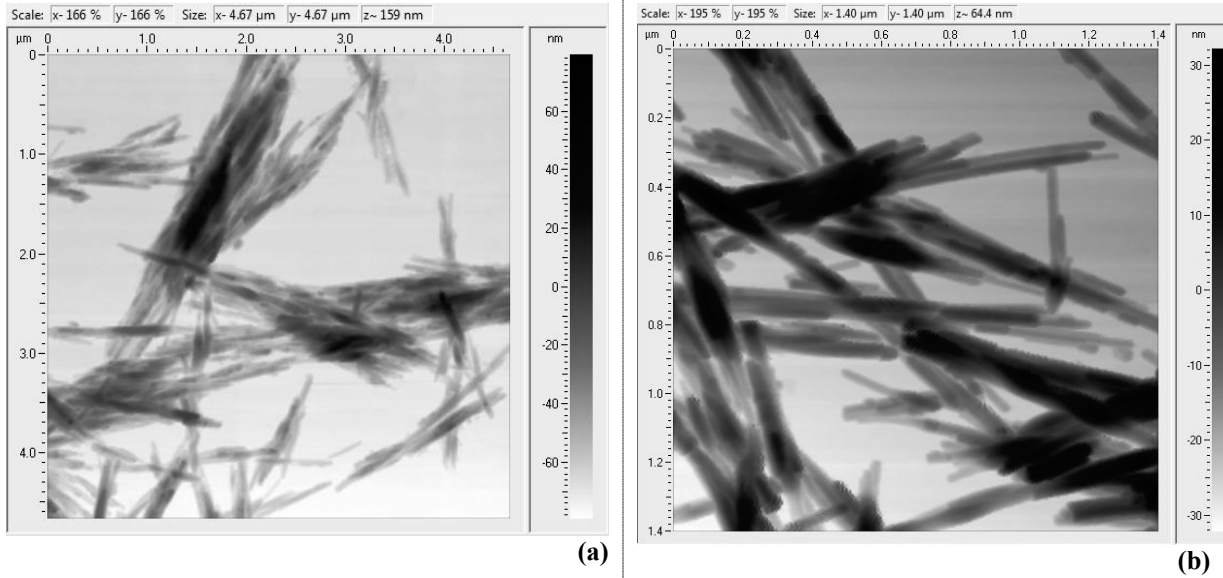
AFM görüntüleri, Nanoscope III model AFM cihazı ile tapping mod'da alınmıştır (Hansma, P. K., 1994). Bu tür bir ölçümde kantilever salınım frekansında osilasyon yaptığından dolayı bu değer tipik olarak 200-400 Hz arasında alınır (Plaschke, M. ve diğ., 2001). Kantileverin başlangıçta ayarlanmış değerinden düşük bir osilasyona geçmesi, uç ile yüzey arasındaki ilişkiden kaynaklanmaktadır böylece uç ve numune arasındaki mesafe sabitlenir. Yüzeyin XY taraması esnasında, numune topografyası piezo tüplerin uç ile yüzey ilişkisini sabit tutarak kaydetmektedir. İlişki kuvvetlerini minimize etmek için, başlangıç noktası değerini kantileverin serbest salınım değeri olan 0.9'da tutulmalıdır.

Şekil 6.19'da farklı sürelerde mekanik aktivasyona tabi tutulan örneklerin AFM altında elde edilen görüntüsü verilmektedir. Şekil 6.19a ve 6.19b'de, sepiyolit mineralini oluşturan fiber demetleri görülmektedir. Bu demetlerde değişik miktarda fiberler bulunsa da, bir demette ortalama olarak 50-60 adet fiber olduğu gözlenmiştir.

Şekil 6.19a, 6.19b ve 6.19c'de sırasıyla 1, 3 ve 5 dakikalık mekanik karıştırma sürelerinde hazırlanmış sepiyolit süspansiyonlarından alınan örneklerin AFM ile elde edilen görüntüleri verilmiştir. Söz konusu görüntülerde gözlenen lif demetlerinin dağılımı incelendiğinde; 1 dakikalık mekanik karıştırma süresinde hazırlanmış süspansiyondan alınan örnek liflerinin, 3 dakikalık mekanik karıştırma süresinde hazırlanmış süspansiyondan alınan örnek liflerine kıyasla henüz yeterince açılmamış olduğu (1 dak. karıştırma sonrası 25-30'lu lif grupları, 3 dak. karıştırma sonrası 5-10'lu lif grupları), 5 dakikalık mekanik karıştırma süresinde hazırlanmış süspansiyondan alınan örnek liflerinin ise çok fazla açıldığı ancak karıştırma süresinin fazla olması nedeniyle lif boyutlarının parçalanarak normalden çok fazla kısaldığı gözlenmektedir (ayrışan liflerin yanında sayısız küçük parçacık).

Artan karıştırma süresinin lifleri daha iyi dağıtması, dolayısıyla da güçlü bir ağ yapı oluşturarak daha yüksek viskoziteli süspansiyonlar elde edilmesini sağlaması, ancak belirli bir karıştırma süresinden sonra liflerde artık dağılma yerine kopma ve/veya parçalanmaların meydana gelmesi ve bunun da düşük viskoziteli süspansiyonlar elde edilmesine neden olması beklenir. Nitekim örnekler içerisinde en yüksek viskozite değeri (9600 cp) 3 dakikalık mekanik karıştırma süresinde hazırlanan süspansiyonda gözlenmiş olup, en güçlü ağ yapının bu süspansiyonda meydana geldiği anlaşılmaktadır. 1 dakikalık mekanik dağıtmanın, lifleri dağıtmada güçlü bir ağ yapı

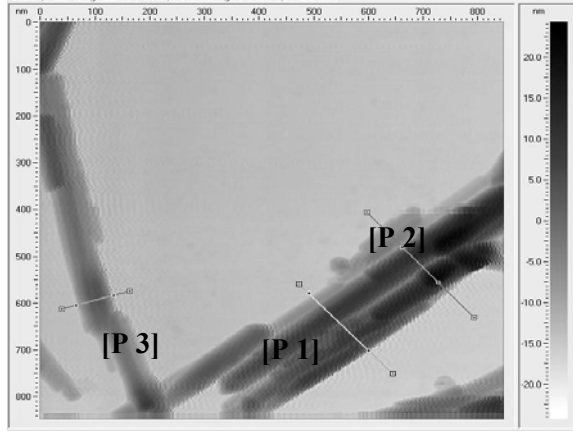
oluşturamayacak kadar yetersiz olduğu için nispeten düşük viskozite sergilemesine (6400 cp), 5 dakikalık mekanik dağıtmanın ise liflerin aşırı dağılmasına ve hatta koparak parçalanmasına neden olduğu için çok zayıf ağ yapısı oluşturarak düşük viskozite sergilemesine sebep olmuştur (4800 cp).



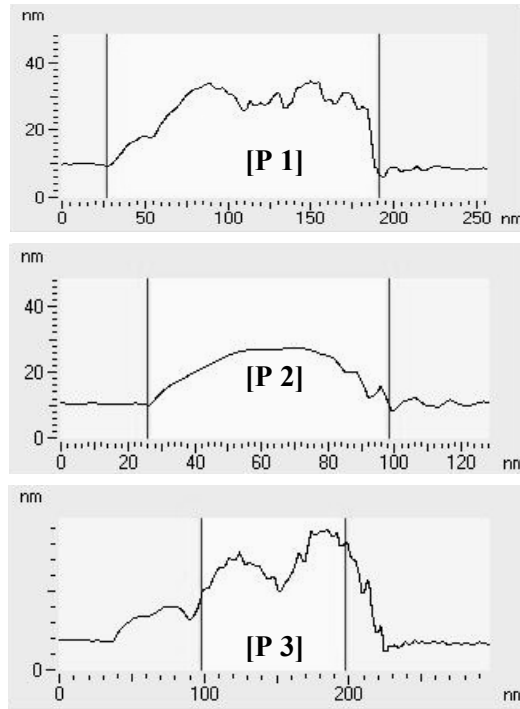
Şekil 6.19: Farklı sürelerde mekanik dağıtmaya tabi tutulan örneklerin AFM altında elde edilen görüntüleri. (a) 1 dak., (b) 3 dak., (c) 5 dak. boyunca mekanik dağıtma

6.2.1.5. AFM görüntülerinin incelenmesi

AFM ile 512*512 piksel kalitede alınan görüntülerde kil parçacıklarının yükseklik ve genişlik büyüklüklerini belirlemek için AFM verileri n-Surf 1.0 Beta görüntü analiz yazılımı kullanılarak incelenmiş ve burada doğrudan lif uzunlukları tayin edilmiştir.



Şekil 6.20: 3 dakika boyunca maksimum hızda karıştırılan sepiyolit örneğinin AFM altında elde edilen görüntüsünün incelenmesi



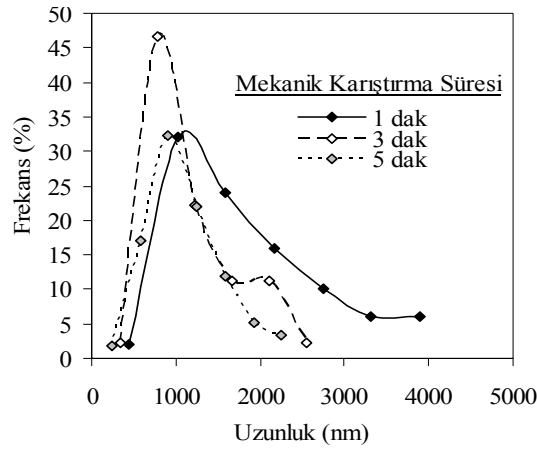
Şekil 6.21: AFM görüntülerinden alınan kesitlerin incelenmesi.

Ardından XYit programı kullanılarak sayısallaştırılan grafikler ile liflerin yükseklikleri ve genişlikleri sayısallaştırılmıştır. Şekil 6.20’de n-Surf 1.0 Beta programından alınan bir grafik vardır. Bu grafik üzerinde P1, P2 ve P3 olarak kodlanmış kesit düzlemleri yer almaktadır. Şekil 6.21’de bu kesitlerin genişlik ve yüksekliklerinin

XYit ile değerlendirildiği grafikler yer almaktadır. XYit programı kullanılarak sayısallaştırılan değerler Excel programında birleştirilip her bir zamana bağlı örnek grubu için ortalama değerleri tespit edilmiştir.

6.2.1.6. AFM görüntüleri ile nano fiber yapılı sepiyolit boyutlarının tespiti

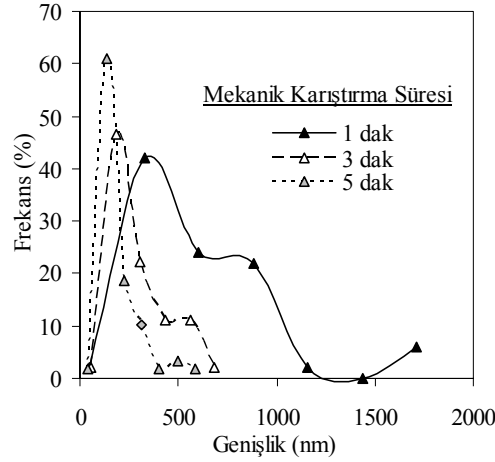
AFM ile tespit edilen taneciklerin sırasıyla uzunluğu, genişliği ve yükseklikleri Şekil 6.22-6.25'te verilen grafikler yardımıyla tespit edilmiştir. Bu grafiklerde, AFM görüntülerinden alınan kesitlerde tespit edilen uzunluk, genişlik ve yükseklik değerlerinin histogramları Excel programı ile belirlendikten sonra istatistiksel değerlendirme için her ölçümün frekans yüzdeleri tespit edilmiştir. Bu grafiklere bakarak karıştırma süresine bağlı olarak sepiyolit demetlerinden liflerine geçiş takip edilmektedir.



Şekil 6.22: TTB numunelerinde süreye bağlı olarak parçacık uzunluklarındaki değişim.

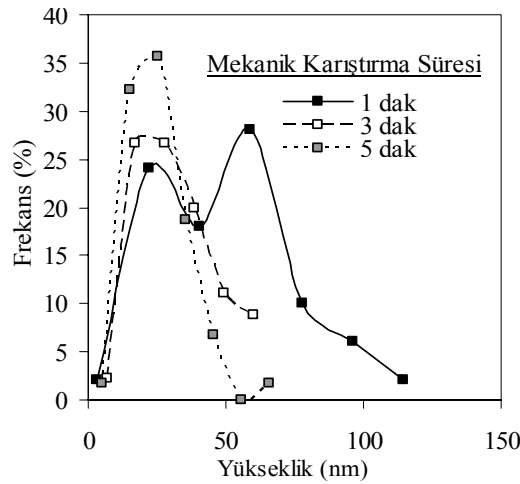
Şekil 6.22'de takip edildiği üzere 1 dakika süresince karıştırılan süspansiyon içerisinde AFM altında gözlenen tanecikler 1000 nm ve 1600 nm boyutları arasında yoğunlaşmıştır. Bu grupta 2500 nm'den uzun demet miktarı sayılan tüm parçacıkların %25'i olarak tespit edilmiştir. Karıştırma süresi 3 dakikaya çıkarıldığında lif uzunluklarında 1000 nm ve 2000 nm civarında iki ayrı pik ortaya çıkmıştır. 2000 nm'lik parçacıklar 5-10 fiberden oluşan gruplar halinde oldukları gözlenmiştir. 1000 nm uzunluğunda olan ikinci grup ise toplam örnekleme havuzunun %47'sini teşkil etmesi nedeniyle dikkati çekmektedir. 5 dakika boyunca karıştırılan örneklerde ise 1000 nm civarında tek pik mevcuttur, 1 ve 3 dakika karıştırma örneklerinde yer alan 2000 nm'den uzun parçacıklara burada rastlanmamaktadır.

Parçacık genişlikleri verileri Şekil 6.23’de yer almaktadır. 1 dakika karıştırılarak hazırlanan numunenin genişlik değerleri 330 ve 880 nm civarında pik vermiştir. 880 nm’den daha geniş parçacıkların adedi toplamın %22’sine denk gelmektedir.



Şekil 6.23: TTB numunelerinde süreye bağlı olarak parçacık genişliklerindeki değişim.

3 dakika boyunca karıştırılan örneklerde genişlik değerlerindeki azalma oldukça belirgindir. Malzemenin genişlik dağılımında ikincisi belirgin olmasa da iki ayrı pik vardır. Genişliği 310 nm’den büyük parçacık miktarı %20 kadarken, parçacıkların %48’i 180 nm genişliktedir. 5 dakika boyunca karıştırılan örneğin %62 gibi bir çoğunluğu 130 nm genişliğe sahiptir. Ayrıca genişliği 300 nm’den fazla olan parça yüzdesi %5 gibi temsili bir değere düşmüştür.



Şekil 6.24: TTB numunelerinde süreye bağlı olarak parçacık yüksekliklerindeki değişim.

Sepiyolit boyutlarının SEM gibi diğer mikroskopi yöntemleri gerçekleştirilen hiçbir çalışmada sepiyolit liflerinin üçüncü boyut değeri olan yükseklik değeri

verilmemiştir. Ancak AFM ile yapılan boyut tespit çalışmaları bu 3. boyut değerini verebilmektedir (Şekil 6.24).

Şekil 6.24'te işte bu yükseklik değerinin istatistiksel değerlendirilmesi mevcuttur. 1 dakika karıştırma sonucunda elde edilen örnekte 22 ve 60 nm'de 2 belirgin yükseklik piki mevcuttur. Bu örneğin %50'den fazlası 60 nm'den daha yüksektir. 3 dakika boyunca karıştırılan örnekte 25 nm yükseklikte bir yığılma olmuştur ve 60 nm yükseklikteki örnek sayısı %60'ın altına düşmüştür. 5 dakika boyunca karıştırılan örnekte 60 nm yüksekliğinde numune kalmamış ve %60'ı 25 nm civarına toplanmıştır.

Özetle, Şekil 6.22, 6.23 ve 6.24'te verilen grafiklerde; 1 dakika karıştırma ardından iki tip sepiyolit yapısı tespit edilmiştir. Bunlardan ilki 2000 nm'den uzun 800 nm'den geniş ve yüksekliği 60 nm'den fazla olan 60'dan fazla fiber içeren demetlerdendir (Bkz. Şekil 2.5). İkincisi ise daha az fiberlerden (5-10) oluşan gruplardır ve bunların boyutları 1000-1600 nm uzunlukta 330 nm genişlikte ve 22-25 nm yükseklikte. 3 dakika boyunca karıştırılan örnekte yine iki grup vardır. Gruplardan azınlıkta olanı yaklaşık 2000 nm uzunlukta, 310 nm'den fazla genişlikte 50-60 nm yükseklikte. Ana grup ise 1000 nm civarında uzunluğu olan yaklaşık 180 nm genişlikte ve 25 nm kalınlıktadır. 5 dakika karıştırma sonunda elde edilen örneklerde tek bir ana grup mevcut olup bunun yaklaşık uzunluğu 1000 nm, genişliği 130 nm ve yüksekliği 25 nm olarak tespit edilmiştir.

Bu çalışma dahilinde toplam 130 kesitten alınan 154 lif veya lif grubu ile yapılan incelemelerin özet sonuçları literatürdeki örnekleri gibi Çizelge 6.10'da sunulmuştur (Neaman, A ve Singer A., 2000). Ek 3A-3C'de, 1, 3 ve 5 dakika süresince karıştırıcıdan geçirilmiş malzemelerden hazırlanan numunelerin AFM görüntüleri, kesitleri ve boyut ölçüleri yer almaktadır.

Çizelge 6.10'dan da görüldüğü gibi artan mekanik dağıtma süreleri sonucunda ölçülen genişlik ve yükseklik değerlerinde ciddi bir azalma, uzunluk değerinde ise göreceli olarak daha az bir azalma tespit edilmiştir. Ancak viskozite ölçümleri ile karşılaştırıldığında, viskozite değerlerinin artan aktivasyon süreleri ile Neaman ve arkadaşının (2000) iddia ettiği gibi lineer bir şekilde artmadığı tespit edilmiştir. 1 dakikada düşük olan viskozite 3 dakikada en yüksek değerine ulaşmış ve 5 dakikada tekrar düşme eğilimi göstermiştir. Buradan, çizelgede görülen 1 dakika değerlerinin viskozitenin düşük olmasına neden olacak şekilde bir demet yapısı gösterdiği bu

yapının 3 dakika aktivasyon sonunda, istenilen lif yapısına/ağ yapısına dönüştüğü ve 5 dakika aktivasyon sonunda ise oluşmuş olan ağ yapısının bozularak liflerin tam dağıldığı anlaşılmaktadır

Çizelge 6.10: Sepiyolit liflerinin viskoziteleri ve ortalama boyut değerlerinin mekanik dağıtma süresine göre değişimi.

Parametreler	Süre (dak)		
	1	3	5
Viskozite (cP)	6400	9600	4800
Ort. Genişlik (nm)	514	249	157
Ort. Yükseklik (nm)	51	29	23
Ort. Uzunluk (nm)	1644	1127	1055
Uzunluk/Genişlik	4.37	5.86	8.10
Genişlik/Yükseklik	10.49	8.74	7.14
Ölçüm Adedi	50	45	59

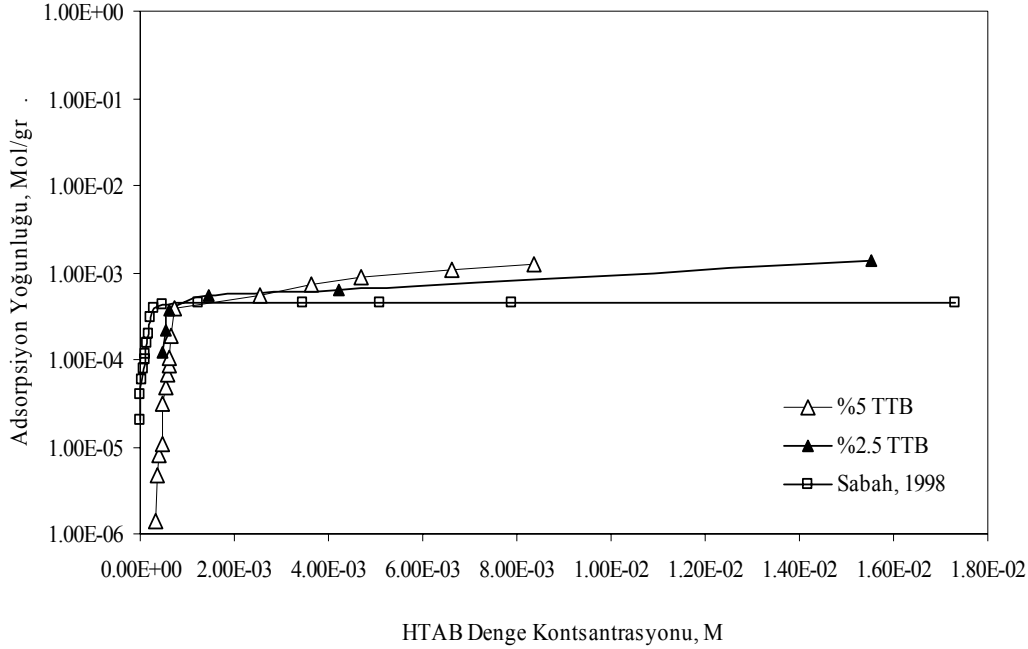
6.3 Sepiyolit Üzerine HTAB Adsorpsiyonu, Organo-kil Üretimi ve Karakterizasyonu

6.3.1 HTAB adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen sonuçlar

Şekil 6.25'te HTAB'ın 25°C'de farklı sepiyolit katı konsantrasyonları kullanılarak elde edilen adsorpsiyon izotermi gösterilmektedir. Şekilde verilen grafik üzerinde, tez kapsamında gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen izotermi yanısıra Sabah (1998) tarafından yapılan çalışma sonuçları da gösterilmiştir. Sabah (1998), %5 katı konsantrasyonunda yapmış olduğu çalışmalarda 10^{-3} ile 4×10^{-2} M HTAB başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyon örnekleri hazırlamış ve sonuçta plato adsorpsiyon değeri olarak $\Gamma_{\max} = 4.54 \times 10^{-4}$ mol/gram, denge konsantrasyonu olarak ta $C_D = 1.22 \times 10^{-3}$ M değerlerini tespit etmiştir. Bu tez kapsamında ise TTB kodlu sepiyolit ile %2.5 ve %5 katı oranlarında gerçekleştirilen HTAB adsorpsiyonu çalışmalarında Sabah (1998)'in kullanmış olduğu sepiyolit örneğinden daha fazla adsorplanma gerçekleştiği gözlenmiştir.

Yine Sabah (1998) tarafından yapılan benzer çalışmalarda, ısı ve kimyasal aktivasyonların birlikte ve ayrı ayrı uygulanmasıyla yüzey alanı artırılan sepiyolitlerin HTAB adsorplama kapasitelerinde birim alana göre düşüş tespit edilmiştir. Fakat artan yüzey alanına bağlı olarak birim gram kilin adsorpsiyon

kapasitesi artmıştır. Nitekim bu çalışmada kullanılan sepiyolit örneği yüzey alanının ($165 \text{ m}^2/\text{g}$), Sabah (1998) tarafından kullanılan sepiyolit örneği yüzey alanından ($68 \text{ m}^2/\text{g}$) çok daha yüksektir. Bu nedenle, elde edilen adsorpsiyon kapasitesindeki artış doğaldır.



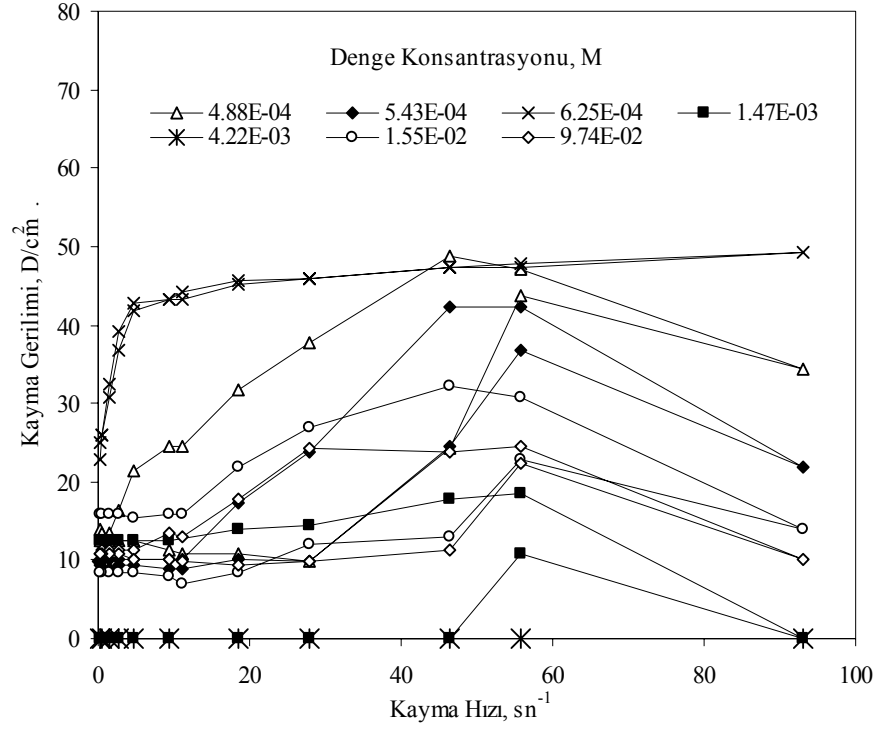
Şekil 6.25: Sepiyolit HTAB adsorpsiyon denge grafiği.

6.3.2 HTAB modifikasyonu ve organo-kil üretimi çalışmalarından elde edilen sonuçlar

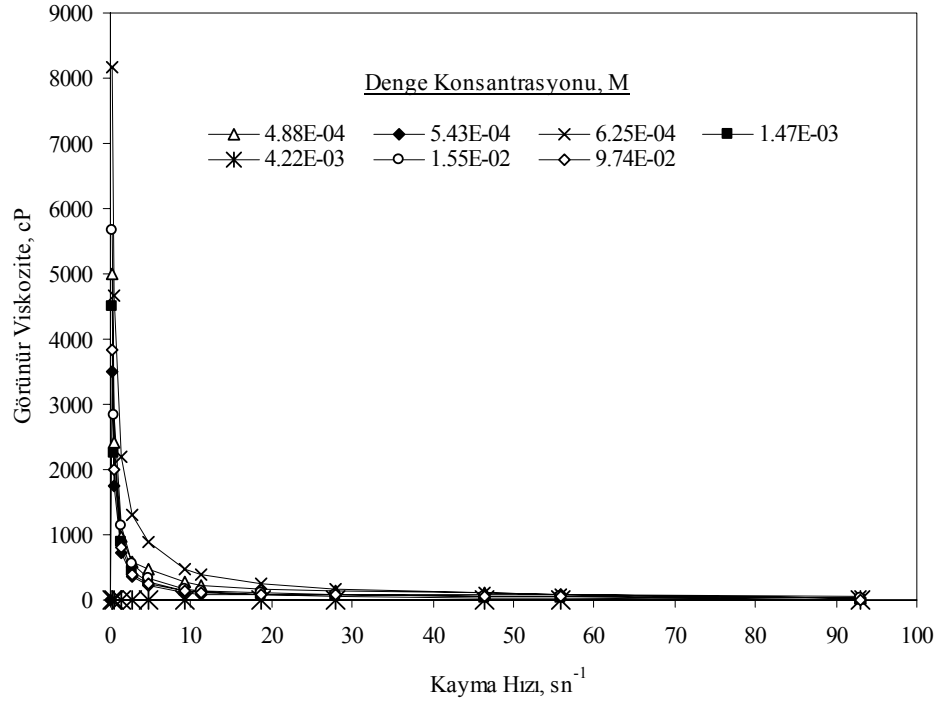
Sepiyolit modifikasyonu esnasında yapılan viskozite çalışmaları organo-kil üretim parametrelerinin etkinliğini gösteren temel çalışmalardır. Eklenen yüzey aktif maddenin kil yüzeyine adsorpsiyonu neticesinde değişen süspansiyon viskoziteleri sepiyolit hidrofobisitesini belirlemiştir. Çalışmanın ikinci ayağında yapılan zeta potansiyeli ölçümleri ile de artan HTAB kaplanması ile dengesinin değişimi ve bunun adsorpsiyon ile ilişkisi açıklanmaya çalışılmıştır.

6.3.2.1 HTAB modifikasyonu sırasında organo-kil süspansiyonlarının reolojik incelemesi

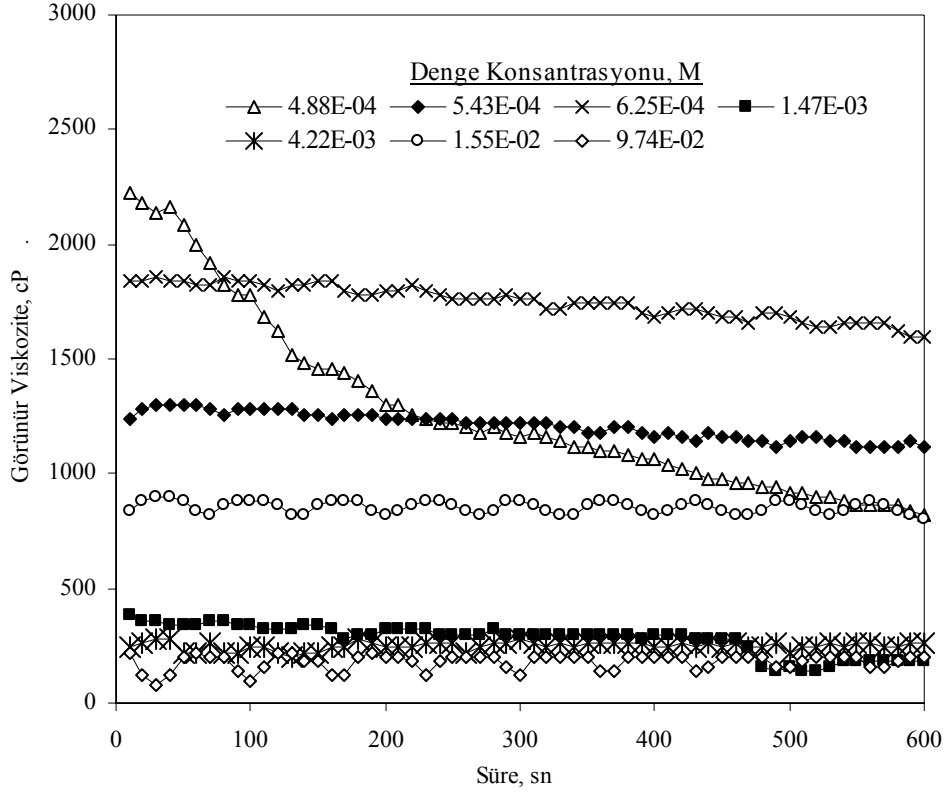
HTAB modifikasyonu ve organo-kil üretimi çalışmalarından elde edilen sonuçlar kayma hızı-kayma gerilimi reogramları Şekil 6.26 ve 6.27'de yer almaktadır.



Şekil 6.26: HTAB ile modifiye edilen sepiyolit süspansiyonunun reolojik ölçümleri.



Şekil 6.27: HTAB ile modifiye edilen sepiyolit süspansiyonunun reolojik ölçümleri.



Şekil 6.28: HTAB ile modifiye edilen sepiyolit süspansiyonunun görünür viskozitesinin değişimi.

Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi Şekil 6.26’da gösterilen kayma hızı kayma gerilimi grafiklerinde HTAB kondisyonlama süspansiyonlarının yüzey aktif madde artışı ile farklılaştığı ortadadır. Bazı kaplanma derecelerinde, tiksotropinin belirteci olan gidiş gelişlerde (hysteresis) oluşan alan ortadan kalkmıştır. Bu da akışkanın reolojik karakteristiğinin değiştiğinin işaretidir. Ayrıca Şekil 6.28’de yer alan 5 dev/dak sarkaç hızında ölçülmüş görünür viskozite-zaman grafiğinden de zamana karşı değişmeyen viskozitelerin olduğu gözlenmektedir. Bu tip süspansiyonların tiksotropik özellik taşımadığı bilinmektedir.

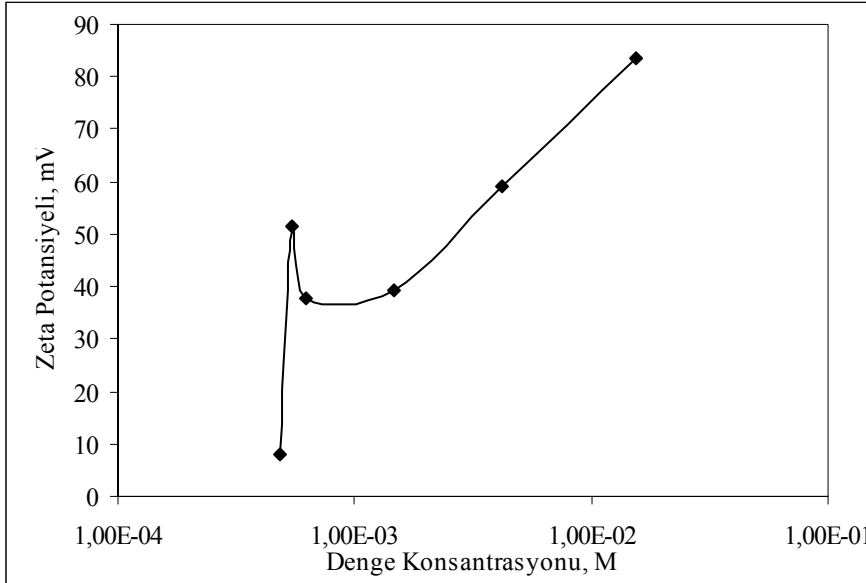
Çizelge 6.11’de, HTAB ile modifiye olan ve olmayan sepiyolitlerin su ve toluen içerisinde gerçekleştirilen kayma gerilimi kayma hızı ölçümlerinin matematiksel model parametreler yer almaktadır. İlk bakışta su içerisinde organo sepiyolitlerin birçoğunun modifiye olmayanlara göre Bingham akış modeline daha uyumlu olduğu fark edilebilmektedir. Modifiye olmayan killer ise Üs yasasına daha çok uymaktadırlar.

Çizelge 6.11: HTAB ile modifiye olan ve olmayan sepiyolitlerin su ve toluen içerisinde gerçekleştirilen kayma gerilimi kayma hızı ölçümlerinin matematiksel model parametreleri

Örnek Kodları		Akış modeli												
		Bingham			Herschel-Bulkley				Casson			Power law		
		$\tau = \tau_0 + \eta_p.D$			$\tau = \tau_0 + k.D^n$				$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{nD}$			$\tau = k.D^n$		
		τ_0 N/m ²	η_p mPa.s	R ²	τ_0 N/m ²	k mPa.s	N	R ²	τ_0 N/m ²	η_p mPa.s	R ²	k mPa.s	N	R ²
Suda	10,50%	10.116	0.420	0.966	11.039	0.139	1.277	0.977	7.233	0.157	0.951	8.149	0.319	0.762
	19,10%	31.755	0.206	0.832	32.416	0.064	1.261	0.591	29.129	0.026	0.636	30.524	0.081	0.606
	32,90%	11.500	0.429	0.947	8.277	1.777	0.689	0.870	7.552	0.193	0.859	7.057	0.412	0.744
	47,40%	22.348	0.106	0.760	23.001	0.000	3.058	0.968	21.555	0.006	0.566	22.555	0.035	0.307
	55,00%	4.666	0.663	0.953	1.000	1.000	1.000	0.953	2.047	0.463	0.892	1.000	1.000	0.953
	121,00%	0.183	0.672	0.971	-2.975	1.856	0.776	0.939	0.122	0.604	0.964	1.156	0.871	0.956
	200,00%	9.942	0.323	0.933	10.526	0.136	1.215	0.956	7.604	0.102	0.834	8.671	0.255	0.642
	MEK-TTB	12.195	0.283	0.632	1.613	9.157	0.239	0.733	9.741	0.078	0.697	10.734	0.214	0.734
	s9	45.991	0.221	0.543	-14.566	57.663	0.060	0.831	42.416	0.025	0.705	43.109	0.078	0.824
	s15	25.047	0.688	0.801	-49.936	65.088	0.146	0.959	17.710	0.276	0.906	18.082	0.328	0.961
Toluende	10,50%	13.792	0.444	0.841	11.718	1.501	0.706	0.862	10.414	0.146	0.855	11.542	0.272	0.783
	19,10%	11.488	0.010	0.040	-6202.69	6212.78	0.000	0.161	10.869	0.001	0.072	10.329	0.058	0.147
	32,90%	9.443	-0.083	0.056	7806.68	-7796.05	0.000	0.445	11.391	0.031	0.218	10.730	-0.186	0.545
	47,40%	18.073	0.406	0.333	-1836.95	1850.3	0.003	0.618	13.872	0.128	0.479	14.609	0.250	0.602
	55,00%	21.259	0.548	0.338	-20176.1	20189.8	0.000	0.757	15.948	0.186	0.483	17.436	0.264	0.652
	121,00%	-0.603	0.529	0.960	-0.986	0.685	0.936	0.961	0.052	0.565	0.960	0.479	1.018	0.960
	200,00%	22.280	0.034	0.496	22.381	0.005	1.468	0.599	22.049	0.001	0.297	22.447	0.009	0.090
	MEK-TTB	62.260	0.000	0.022	131.201	-68.913	0.000	0.078	62.283	0.000	0.057	62.288	0.000	0.078
	s9	19.608	0.256	0.543	-95.886	110.739	0.043	0.831	15.709	0.072	0.705	15.601	0.210	0.824
	s15	7.542	-0.040	0.593	1033.57	-1025.540	0.001	0.897	8.303	0.006	0.780	8.020	-0.090	0.900

6.3.2.2 HTAB modifikasyonu sırasında organo-killerin zeta-potansiyel ölçümleri

Organo-sepiyolit üretimi esnasında HTAB ile karıştırılan süspansiyonların viskoziteleri modifiye olmayan numuneye göre düşük çıkmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon izotermine göre adsorplanan miktarların değişimiyle de viskozite değerleri değişmektedir. Su içerisine mekanik dağıtma ile başlayan bu çalışmada, başlangıç katıları aynı olmasına rağmen meydana gelen bu reolojik değişim su içerisindeki sepiyolit liflerinin hem birbirleri ile hem de su ile gerçekleştirdikleri etkileşimde bir farklılık olduğunu göstermektedir. Sepiyolit yüzeyinde bu farklılığı elektrokimyasal olarak izlemek için Zeta-meter 3.0 kullanılarak Şekil 6.29’da gösterilen zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçüm methodu, Malzeme ve Yöntem bölümünde anlatılmıştır.

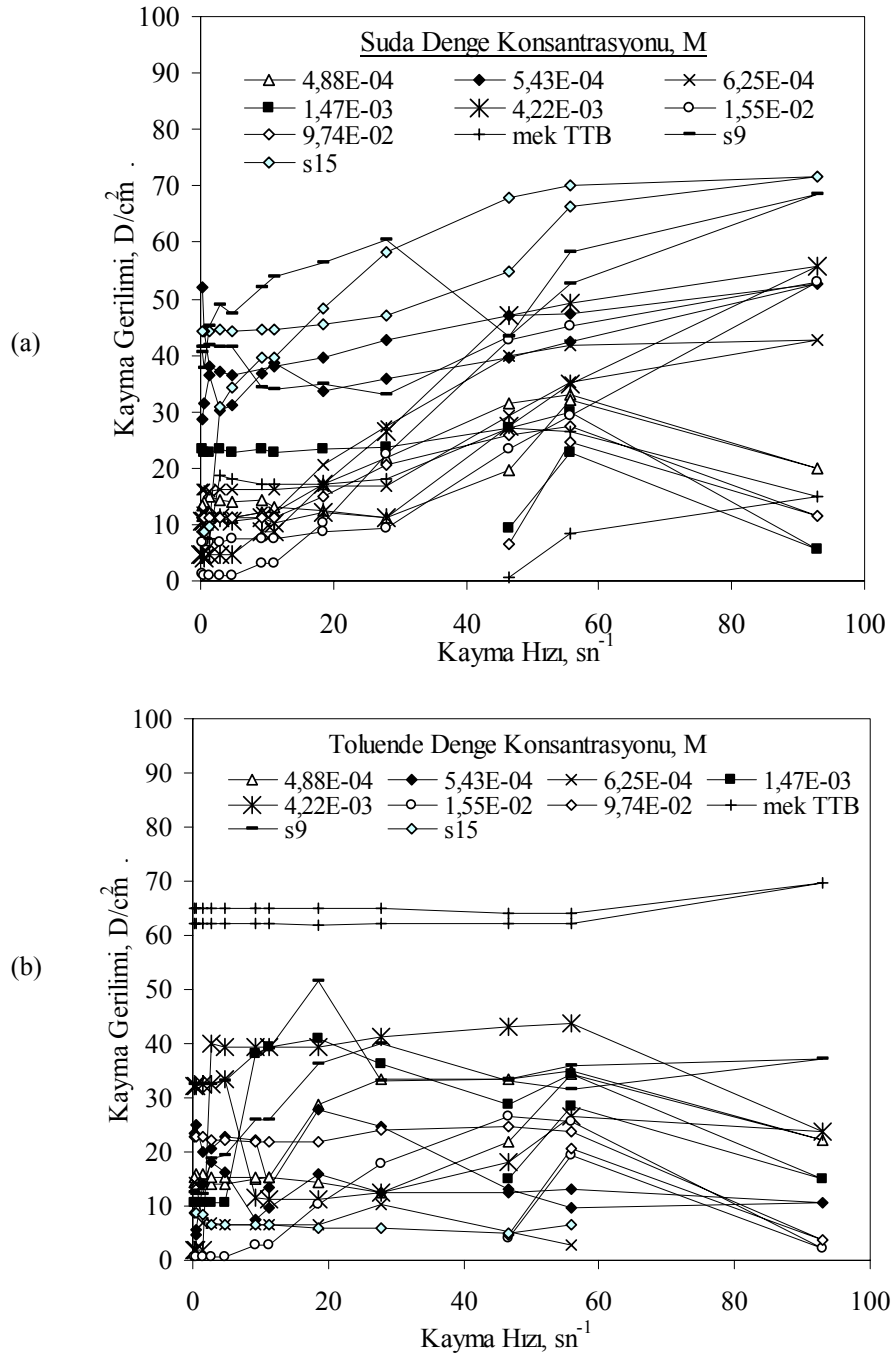


Şekil 6.29: HTAB ile modifiye edilirken hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarından alınan katı örneklerinin zeta potansiyelleri.

Şekil 6.28’deki viskozite ölçümleri ile 6.29’daki zeta ölçümleri beraber incelendiğinde zeta potansiyel değerleri artıya doğru ilerledikçe viskozite artmaktadır. Ayrıca $6.25 \cdot 10^{-4}$ M HTAB denge konsantrasyonunda %32.9 kaplanma oranına sahip sepiyolit zeta potansiyel değeri $5.43 \cdot 10^{-4}$ M HTAB denge konsantrasyonunda %19 kaplanmalı organo sepiyolitten daha fazladır. Ancak bu noktadan sonra artan kaplanma oranlarında, viskozite değerleride düşmüştür.

6.3.3 HTAB modifiye organo-killerin karakterizasyonu

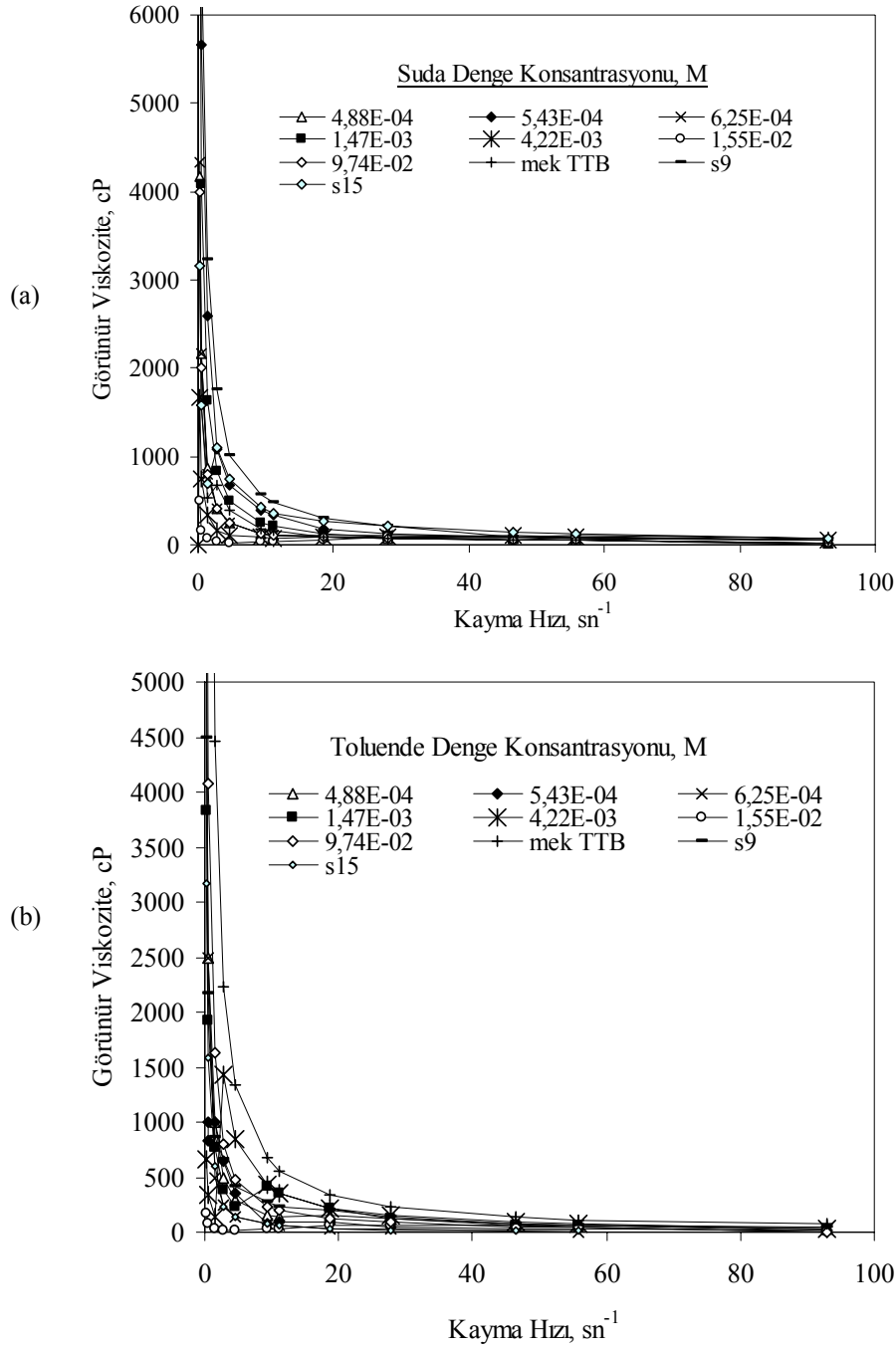
HTAB'lı çözelti ile karıştırıldıktan sonra yıkanp, süzülen ve kurutulan organo kilin son kullanım alanı için tanımlanabilmesi gerekir. Bu amaçla elde edilen toz organokillerin Hidrofobluk derecelerini görebilmek için toluen ve su içerisindeki reolojik ölçümleri yapıldı. Daha önce adsorpsiyon izotermi çıkarılan numune modifikasyon sonrası adsorpladığı yüzey aktif madde miktarı tesbit edilmiştir.



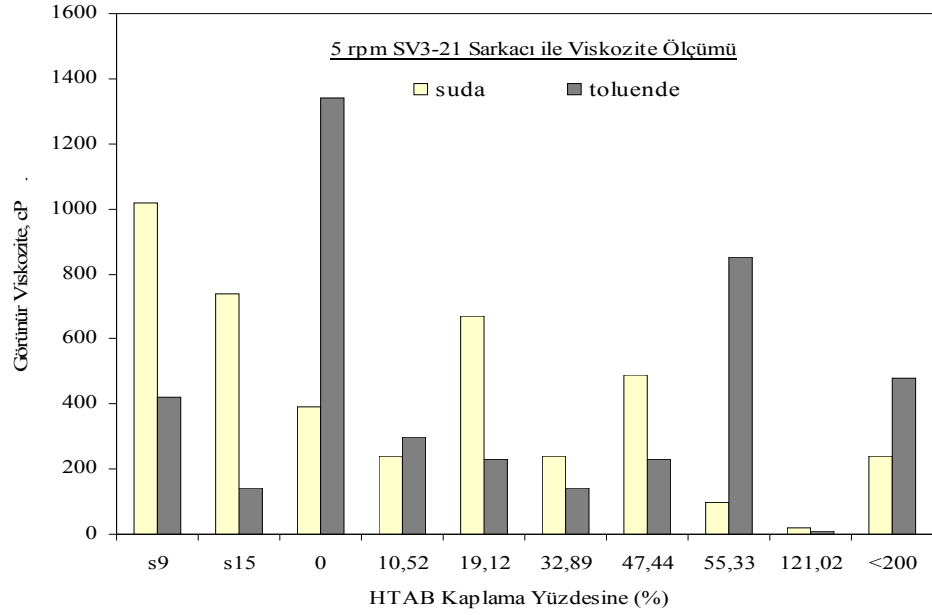
Şekil 6.30: HTAB ile modifiye organo-killerin su (a) ve toluen (b) içerisindeki reolojik davranışları.

6.3.3.1 HTAB modifiye organo-killerin su ve toluen içerisindeki reolojik ölçümleri

Elde edilen toz numuneler 30 g katı/L oranında Waring marka karıştırıcının 50 ml hacimli haznesinde 17500 dev/dak hızla 3 dakika karıştırıldıktan sonra Brookfield RVD II+ Viskometresinin küçük numune adaptörü kullanılarak, S-21 sarkacı ile reolojik ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.30-31).



Şekil 6.31: HTAB ile modifiye organo-killerin su (a) ve toluen (b) içerisindeki reolojik davranışları.



Şekil 6.32: HTAB ile modifiye organo-killerin su ve toluen içerisindeki reolojik davranışları.

6.4 Nanokompozit Üretimi ve Karakterizasyonu

Bu bölümde, daha önc çeşitli yöntemlerle hazırlanmış sepiyolit katkıli nanokompozitlerin üretimi yapılmış ve ardından da karakterize edilmesi amacı ile mekanik testler ve SEM/EDS, FTIR, DSC ve TGA gibi yöntemler uygulanmıştır.

6.4.1 Mekanik test çalışmalarından elde edilen sonuçlar

6.4.1.1 Modifiye edilmemiş sepiyolit katkıli nanokompozitler

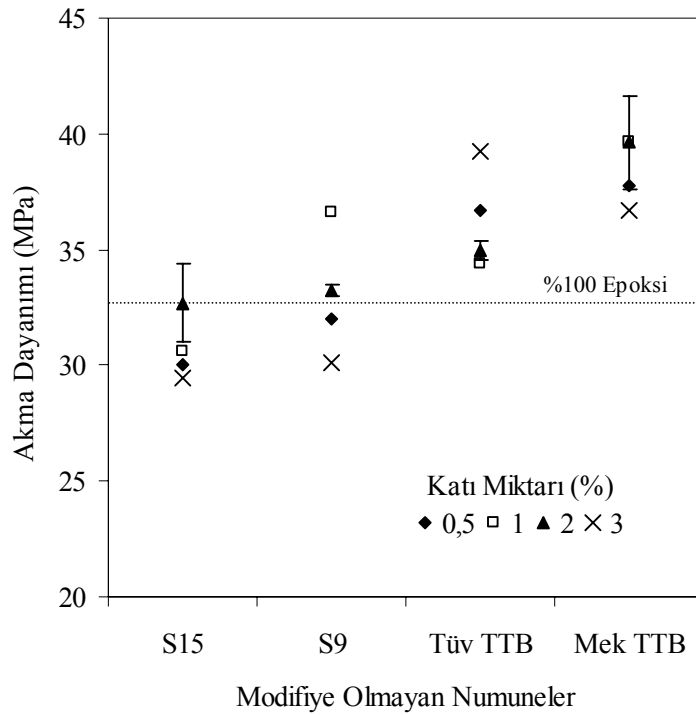
Tez kapsamında ele alınan tüvenan TTB sepiyoliti (TTB-TÜV) ve burada incelenen mekanik dağıtma yöntemi ile hazırlanmış TTB-MEK kodlu sepiyolitler işlem görmeden epoksi bünyesine katılmışlardır. Bu ürünleri mukayese edebilmek için İspanyol Tolsa firmasından temin edilen Pangel S9 ve S15 kodlu sepiyolitler kullanılmıştır. S9 kodlu sepiyolit sulu öğütülüp sprey kurutucu ile kurutulmuş, oldukça kabarık (görünür yoğunluğu 60 g/l (Torro-Palau, A., ve diğ., 1997)) görünümlü bir numunedir. S15 ise kuru ortamda öğütülmüş S9'a nispeten yığın (bulk) yoğunluğu yüksek olan (140 g/l) bir örnektir. Bu dört modifiye edilmemiş sepiyolit ile hazırlanan nanokompozit örnekleri mekanik çekme testine tabi tutulmuştur. Mekanik test çalışmalarından elde edilen sonuçlar Çizelge 6.12 ve Şekil 6.33-6.38'de verilmiştir.

Çizelge 6.12: Çekme testi uygulanan modifiye edilmemiş sepiyolit ile hazırlanan örneklerin mühendislik dayanım parametrelerinin ortalamaları ve standart sapmaları.

Numune	Katı Miktarı	Akma Dayanımı (Rp 0.2)		E Modülü		Nihai Çekme Dayanımı (R _m)		Uzama (ε)				İş (W)			
								R _m		Kopma		R _m		Kopma	
		MPa		MPa		MPa		%		%		J		J	
		%	Ortalama	±	Ortalama	±	Ortalama	±	Ortalama	±	Ortalama	±	Ortalama	±	Ortalama
Epoksi	0	33.23	1.45	2773.54	226.46	48.12	0.94	2.75	0.09	3.73	0.14	0.30	0.01	0.46	0.01
MEK-TTB*	0.5	37.80	1.84	2299.00	274.68	46.72	1.36	2.66	0.22	3.14	0.28	0.20	0.03	0.26	0.05
	1	33.74	0.73	3451.05	441.07	41.14	3.56	1.96	0.46	3.08	1.19	0.19	0.06	0.32	0.13
	2	39.63	0.81	2903.70	89.81	52.56	1.17	2.47	0.04	3.03	0.23	0.24	0.03	0.32	0.06
	3	36.67	0.49	3426.26	387.19	46.47	1.20	2.09	0.10	2.44	0.11	0.18	0.02	0.23	0.03
TÜV-TTB*	0.5	36.69	1.29	2444.44	314.27	45.82	0.03	2.43	0.31	2.79	0.46	0.17	0.04	0.21	0.06
	1	34.39	0.74	2349.65	138.46	42.60	3.00	2.41	0.37	3.46	0.58	0.20	0.04	0.32	0.06
	2	34.94	0.60	2375.18	247.88	41.99	0.19	2.39	0.16	2.89	0.16	0.18	0.02	0.23	0.01
	3	39.21	1.09	2973.57	373.51	47.00	2.95	2.18	0.49	2.54	0.49	0.16	0.03	0.21	0.06
Pangel S9**	0.05	33.86	1.64	2291.67	69.45	46.43	1.05	2.68	0.18	3.27	0.27	0.32	0.03	0.43	0.05
	0.5	22.44	8.28	2701.45	302.81	48.07	0.02	2.49	0.06	3.60	0.56	0.27	0.02	0.43	0.07
	1	36.60	2.39	2287.20	249.04	47.69	1.62	2.77	0.05	3.41	0.02	0.34	0.01	0.45	0.02
	2	33.24	0.72	2685.19	289.12	48.56	1.17	2.84	0.06	3.54	0.32	0.35	0.03	0.48	0.08
	3	30.14	0.72	3381.82	289.12	48.39	1.17	2.47	0.06	2.82	0.32	0.29	0.03	0.36	0.08
Pangel S15**	0.5	30.01	0.51	2325.14	123.95	45.36	0.93	2.78	0.01	3.56	0.21	0.26	0.02	0.37	0.05
	1	30.64	0.18	3148.05	262.75	48.15	2.27	2.30	0.18	2.59	0.09	0.15	0.01	0.18	0.00
	2	32.68	1.53	2584.62	130.55	43.90	0.82	2.22	0.03	2.42	0.02	0.12	0.00	0.14	0.01
	3	29.49	1.00	4050.00	318.20	45.94	2.00	2.09	0.08	2.28	0.12	0.21	0.05	0.24	0.06

* Bu ürünler (TÜV-TTB ve MEK-TTB) AEM firmasından alınmış türk sepiyolitleridir. Mek TTB, tüvenan TTB'nin mekanik dağıtma uygulanmış halidir. **Bu ürünler (Pangel S9 ve S15) Tolsa firması (İspanya) tarafından üretilen ticari sepiyolit ürünleridir.

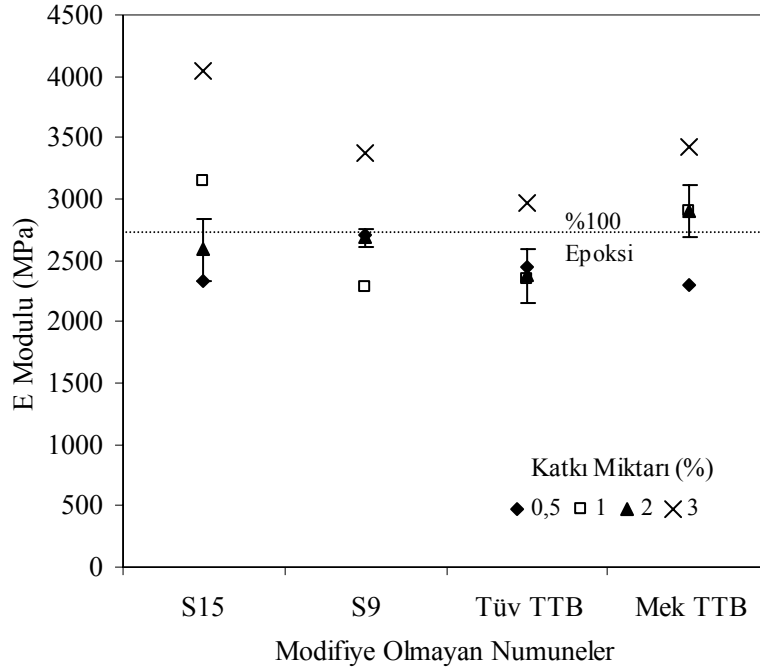
Mekanik testlerin sonucunda elde edilen verileri değerlendirmek için hata barlı grafikler hazırlanmış, fakat bu barları takip etmek güç olduğundan ölçüm hassasiyetini sergilemek için bu gösterim tarzı sadece %2 (ağ.) kil katkılı nanokompozitlere uygulanmıştır. Ancak her bir parametre için standart sapma değerleri Çizelge 6.12’de verilmiştir. Daha önceki bölümlerde (Bölüm 5.2.5.1) tarif edildiği üzere uygulanan bir çekme testinin ardından akma dayanımı, elastik modülü, nihai çekme dayanımı, nihai çekme dayanımında uzama, kopma dayanımı, kopma anında uzama, nihai çekme dayanımında iş ve kopma anına kadar iş verileri elde edilmektedir.



Şekil 6.33: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen akma dayanımı değerleri.

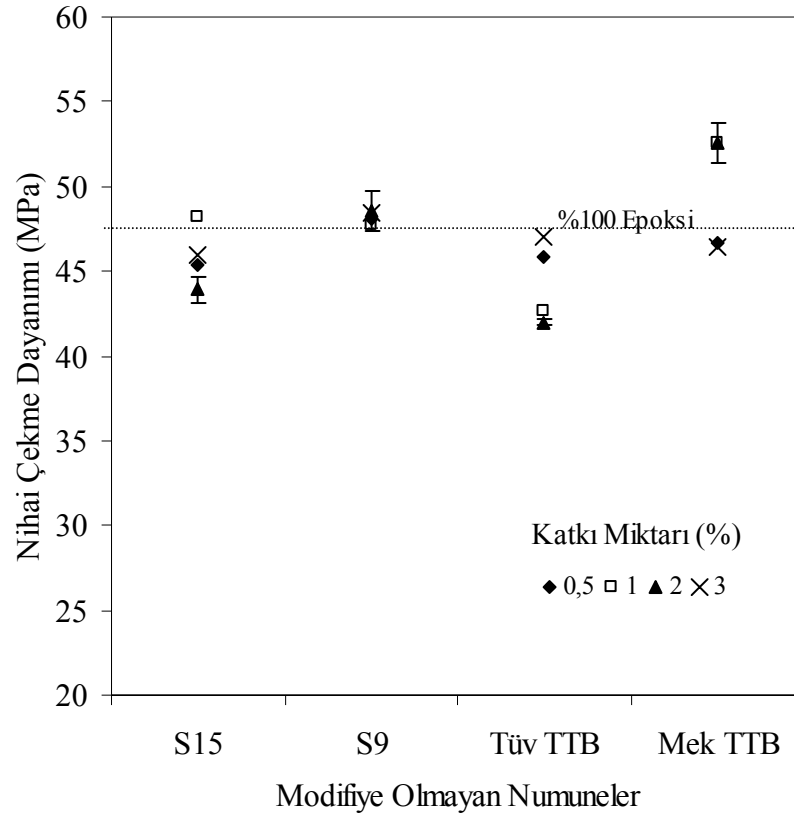
İnorganik katkılı nanokompozitlerde görülen en belirgin özelliklerden biri tokluktur. Akma dayanımında meydana gelen artış ve nihai çekme dayanımına kadar meydana gelen uzama bu tokluk ifadesinin göstergeleridir. Bir kompozitin başarısını değerlendirirken eklenen katkının epoksiyi güçlendirme seviyesi birincil öneme sahipken, uygulama alanına göre uzama ve şekil değiştirme de dikkate alınmaktadır. Şekil 6.33’ten de görülebileceği üzere TTB ile hazırlanan her iki kompozitin bütün kil yüzdelesinde elde edilen akma dayanımı sonuçları epoksinin ilk halinden (%100 epoksi) daha yüksektir. TTB örnekleri karşılaştırma amaçlı kullanılan Pangel S9 ve

S15 ürünlerinden daha iyi sonuç vermiştir. Her iki grubu kendi aralarında mukayese edersek TTB grubunda tez kapsamında geliştirilen mekanik dağıtma yönteminin etkinliği açık olarak görülmektedir. Pangel grubunda ise yaş öğütme ardından püskürtmeli kurutucu ile kurutulan S9, kuru öğütülmüş S15'ten daha iyi sonuç vermiştir.



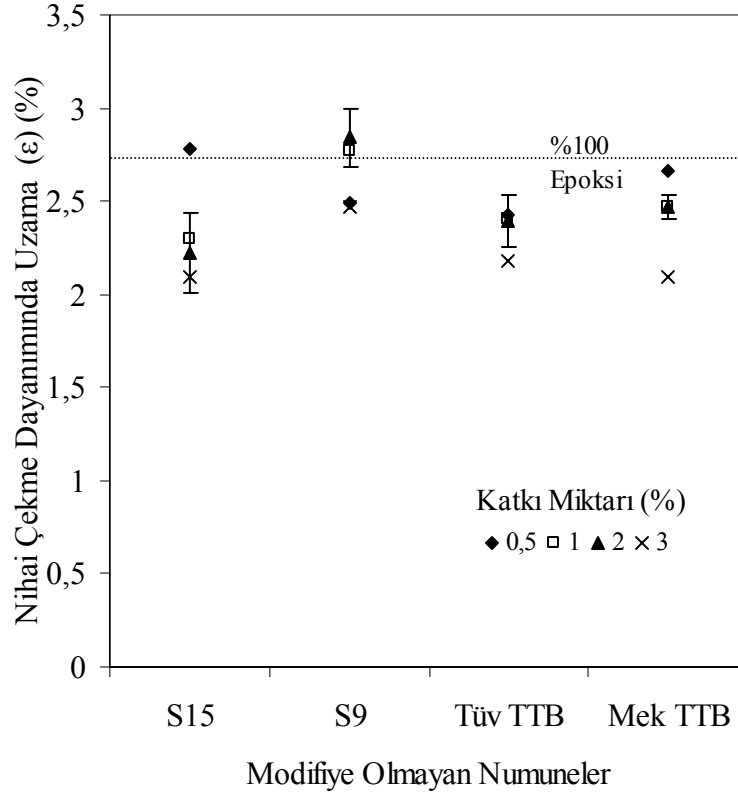
Şekil 6.34: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen E Modülü değerleri

Çekme testi esnasında malzeme üzerinde meydana gelen gerilme ile şekil değiştirmenin bir fonksiyonu olan elastisite modülü (E modülü) değerleri Şekil 6.34'te gösterilmektedir. Bütün numunelerde ortak olan nokta % 3 sepiyolit katkılı kompozitlerde E modülü en yüksek seviyesine çıkmıştır. Akma dayanımında en düşük dayanım değerini veren S15, burada en yüksek değeri göstermiştir. Bu davranışın nedeni Şekil 6.35-36'da verilen uzama grafiklerinden açıkça anlaşılmaktadır. %0.5 (ağ) sepiyolit katkılı nanokompozitler hariç diğer katkı yüzdelinde MEK-TTB %100 epoksinin E modülü değerini geçerek en başarılı bulunmuştur.



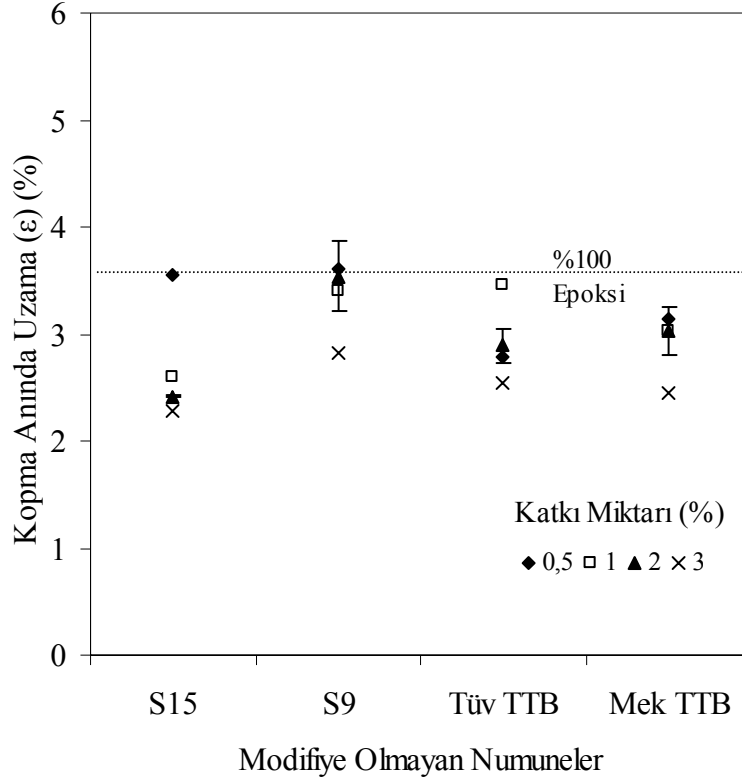
Şekil 6.35: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Nihai Çekme Dayanımı değerleri

Malzemelerin dayanımları konusunda önemli bir diğer parametre de nihai çekme dayanımı değeridir. Numunenin kopmadan dayanabileceği ve gerilme-uzama eğrisindeki en yüksek gerilimi ifade eden bu veriler Şekil 6.36’da gösterilmektedir. Buradan görülebileceği üzere Pangel grubunda S9 bütün sepiyolit katkı yüzdelерinde ilk epoksinin nihai çekme dayanım değerinin hemen üzerinde yer alarak S15’ten iyi olduğunu göstermiştir. TÜV-TTB’de bütün sepiyolit yüzdelерinde bu eşiğin altında yer almaktadır. MEK-TTB %1 ve %2 (ağ.) tüm modifiye edilmemiş sepiyolit katkılı kompozitlerin arasında en yüksek dayanımı vermiştir. Buraya kadar verilen mekanik özellikler takip edildiğinde %2 (ağ.) Mek TTB katkılı örnek diğer tüm sepiyolit kompozitlerinden daha başarılı olmuştur.



Şekil 6.36: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Maksimum çekme dayanımındaki uzama değerleri (%)

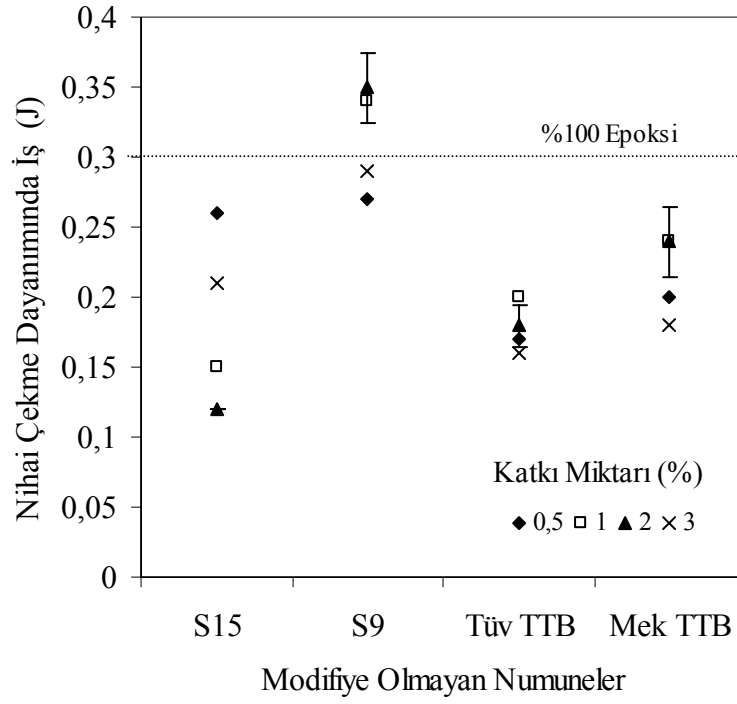
Uzama değeri gerilmeye tabi tutulan örneğin son uzunluğu ile ilk uzunluğu arasındaki farkın ilk uzunluğa oranının yüzde olarak ifadesidir. Şekil 6.37’de uygulanan çekme testi sırasında tespit edilen nihai çekme dayanımı anında örnekte meydana gelen uzama miktarları gösterilmektedir. Daha önce bahsedildiği gibi organik yapılara eklenen inorganik katkıları belirli ölçüde tokluk verirler. Burada Pangel S15 örneği uzamada %30’a varan bir azalma göstermekte, S9’un uzama değeri ise belirgin bir oranda değişmemektedir. Kompozitin kullanımındaki beklentilere göre bu uzama değerleri önem kazanmaktadır. TTB grubunda ise tüm örnekler ilk epoksi değerinin altında kalmakla birlikte %2 (ağ.) sepiyolit katkılı MEK-TTB örneği uzamada %10’luk bir azalmaya sebep olmuştur.



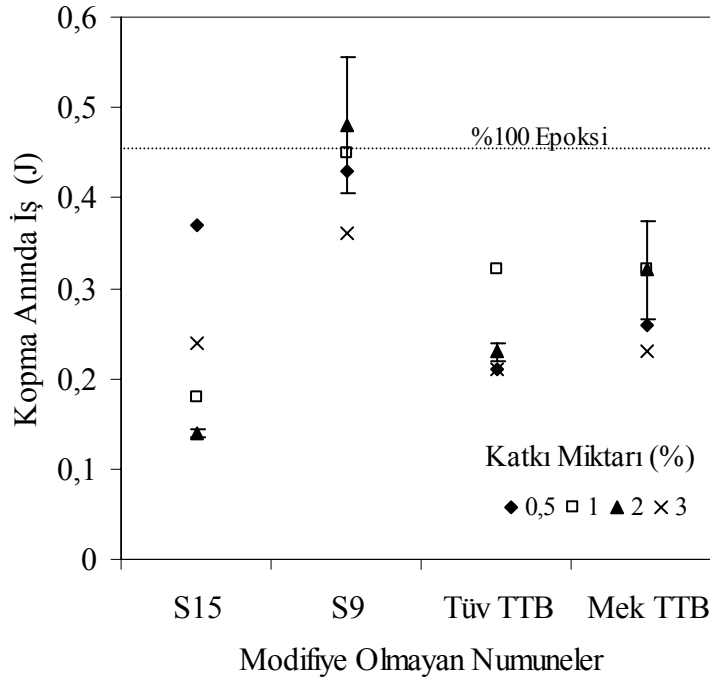
Şekil 6.37: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Kopmadaki % Uzama değerleri

Yukarıda tanımlanan uzama değerlerinin kopma anında hesaplanmasıyla Şekil 6.37'deki veriler elde edilmiştir. Bu grafikte elde edilen sayısal değerler farklı olmasına rağmen Şekil 6.36'da gösterilen eğilim tekrar edilmiştir. Kompozitlerdeki tokluk nedeniyle epoksinin ilk haliyle oluşan fark biraz daha büyümüştür. Neredeyse tüm nanokompozitlerin uzaması %100 epoksi değerinin altında gerçekleşmiştir. Bu durum nihai çekme dayanımı noktasından sonraki bölgede uzamanın yanı sıra test örneğinde boyunlanma diye tarif edilen kesit deformasyonu ile açıklanmaktadır. Fakat bu davranış sepiyolit katkılı örneklerde tokluk nedeniyle gözlenmemektedir. %100 epoksili örnekte ise boyunlanma gerçekleştiği için kopmadaki uzama daha büyük olmaktadır.

Şekil 6.38 ve 6.39'da gösterilen iş değerleri çekme deneyi esnasında örneklerin gösterdiği dayanımların jul cinsinden iş değerlerine çevrilmiş halidir. Burada görüleceği üzere erken kopma iş değerlerinde belirgin bir düşüşe sebep olmaktadır.



Şekil 6.38: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Maksimum çekme dayanımındaki iş değerleri (J)

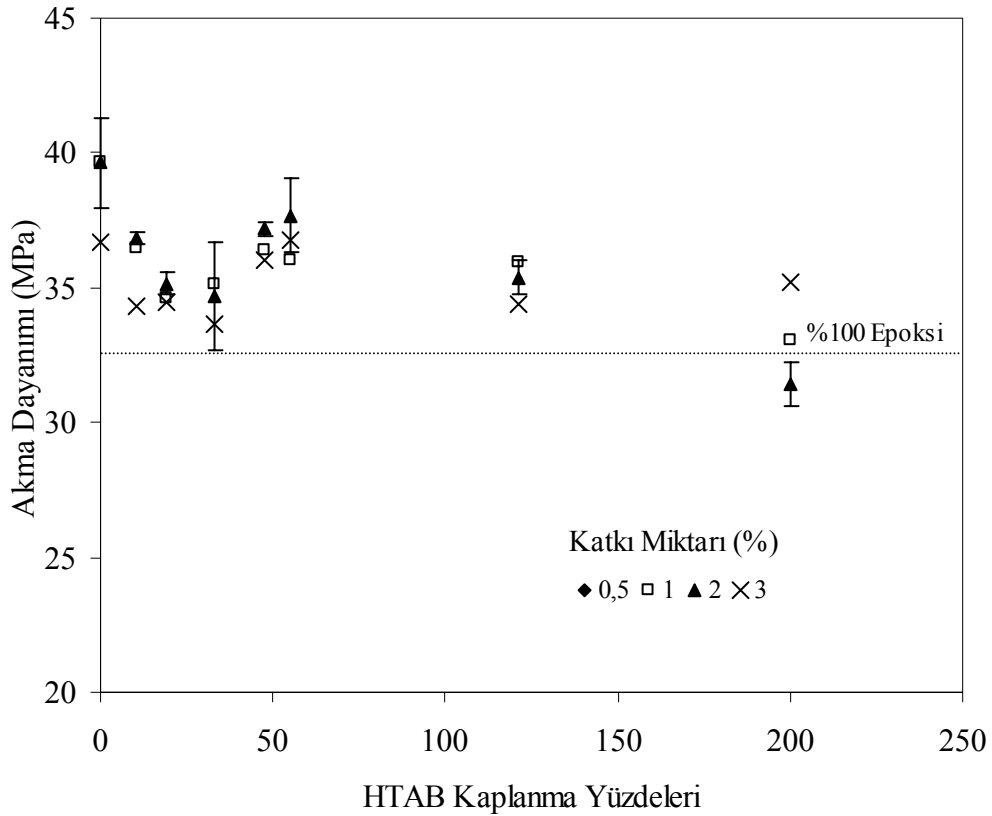


Şekil 6.39: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Kopmadaki iş değerleri (J)

6.4.1.2 Modifiye edilmiş sepiyolit katkılı nanokompozitler

Bu bölümde HTAB modifikasyonu ile hazırlanan sepiyolitlerin katkısı ile elde edilen nanokompozitlerin mekanik dayanımlarında meydana gelen değişiklikler incelenmiştir.

Çizelge 6.13 ve 6.14’de listelenen verilerin grafiksel gösterimleri Şekil 6.40-46’da sunulmaktadır. Modifiye edilmemiş sepiyolitler ile hazırlanan nanokompozitler arasında en başarılı bulunan Mek TTB örneği çeşitli miktarlarda HTAB kullanılarak modifiye edilerek organo kil elde edilmiştir. Bu organo killerle ilgili ayrıntılı bilgi ilgili bölümde yer almaktadır. Çalışmanın bu aşamasında modifiye edilen sepiyolit HTAB kaplanma yüzdesine göre epoksinin mekanik özellikleri üzerinde meydana getirdiği değişiklikler izlenmiştir.



Şekil 6.40: Değişik oranlarda modifiye sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen akma dayanımı değerleri

Farklı HTAB kaplanma derecelerine sahip Mek TTB örneği ile hazırlanan nanokompozitlerin akma dayanımları Şekil 6.40’ta verilmiştir. Neredeyse tüm sepiyolit katkı yüzdelерinde akma dayanımı %100 epoksi değeri üzerinde yer almıştır. Literatürde hidrofobize edilmiş katkılı kompozit malzemelerin mekanik

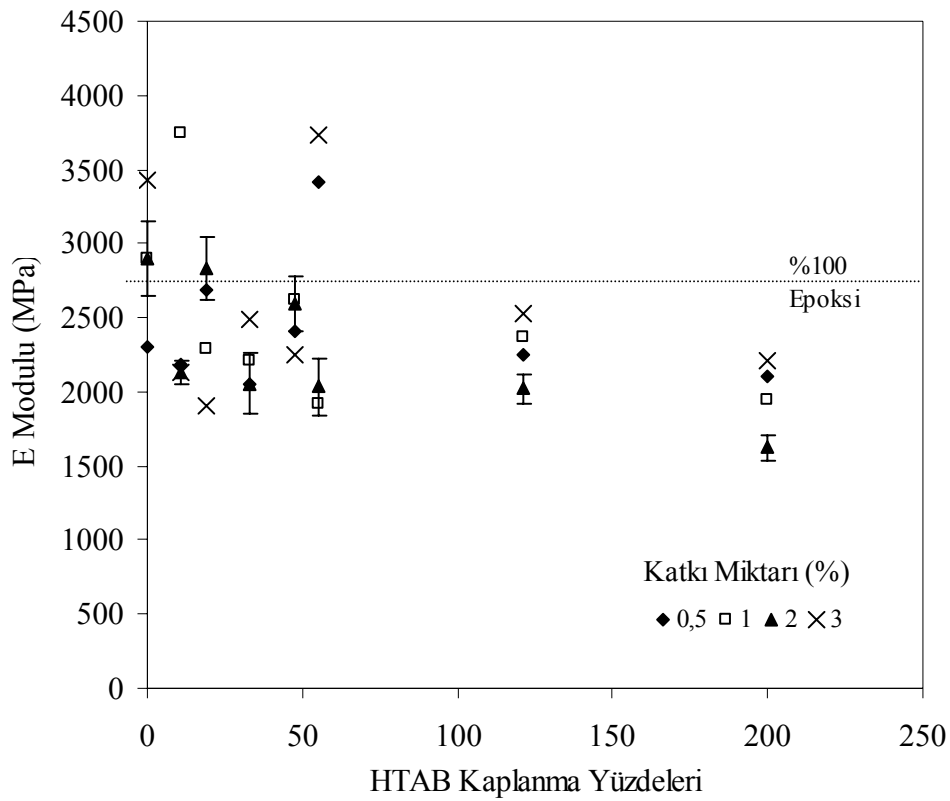
Çizelge 6.13: Çekme testi uygulanan HTAB kaplanma yüzdelerine göre farklı sepiyolitler ile hazırlanan kompozit örneklerin mühendislik dayanım parametrelerinin ortalamaları ve standart sapmaları.

Numune	Katı Miktarı	Akma Dayanımı (Rp 0.2)		E Modülü		Nihai Çekme Dayanımı (R _m)		Uzama (ε)				İş (W)			
								R _m		Kopma		R _m		Kopma	
		MPa		MPa		MPa		%		%		J		J	
		%	Ortalama	±	Ortalama	±	Ortalama	±	Ortalama	±	Ortalama	±	Ortalama	±	Ortalama
Epoksi	0	33,23	1,45	2773,54	226,46	48,12	0,94	2,75	0,09	3,73	0,14	0,30	0,01	0,46	0,01
% 10	0.5	35,03	0,71	2181,93	184,40	44,58	1,71	2,53	0,09	3,27	0,22	0,21	0,02	0,30	0,04
	1	36,48	1,27	3739,30	1231,84	44,33	0,78	2,10	0,23	2,53	0,34	0,17	0,04	0,21	0,05
	2	36,84	1,69	2130,59	251,82	46,17	1,55	2,65	0,22	3,55	0,42	0,24	0,04	0,35	0,06
	3	34,29	0,07	2135,71	98,73	42,92	0,51	2,41	0,11	3,36	0,22	0,22	0,01	0,33	0,03
% 19	0.5	35,01	0,41	2681,90	116,94	43,76	2,55	2,36	0,23	3,37	0,26	0,23	0,03	0,36	0,04
	1	34,63	0,80	2295,79	135,95	44,44	1,29	2,52	0,09	3,61	0,22	0,22	0,02	0,36	0,05
	2	35,16	0,24	2833,02	763,85	42,75	1,51	2,28	0,16	2,87	0,23	0,23	0,04	0,31	0,07
	3	34,43	0,93	1908,74	180,92	45,51	1,85	2,80	0,16	3,84	0,34	0,22	0,04	0,34	0,07
% 33	0.5	34,77	0,50	2045,45	32,14	40,94	0,78	2,37	0,05	3,01	0,01	0,21	0,01	0,29	0,02
	1	35,10	0,35	2216,63	290,59	44,37	0,41	2,61	0,17	3,38	0,25	0,28	0,03	0,40	0,05
	2	34,67	0,41	2054,93	217,50	45,66	0,57	2,83	0,14	3,60	0,24	0,29	0,03	0,40	0,04
	3	33,66	0,41	2494,71	559,33	43,04	0,72	2,52	0,27	4,17	0,18	0,23	0,03	0,42	0,02
% 47	0.5	36,06	1,29	2402,22	309,85	46,78	3,26	2,48	0,04	3,09	0,12	0,21	0,02	0,28	0,02
	1	36,37	0,23	2621,15	246,69	48,54	0,87	2,59	0,14	4,06	0,31	0,26	0,02	0,45	0,05
	2	37,19	2,01	2595,91	206,08	44,23	2,11	2,10	0,07	2,63	0,19	0,15	0,03	0,21	0,06
	3	36,04	0,27	2245,24	38,72	45,60	2,28	2,31	0,22	2,82	0,21	0,16	0,04	0,21	0,05

Çizelge 6.14: Çekme testi uygulanan HTAB kaplanma yüzdelerine göre farklı sepiyolitler ile hazırlanan kompozit örneklerin mühendislik dayanım parametrelerinin ortalamaları ve standart sapmaları (önceki bölümden devam)

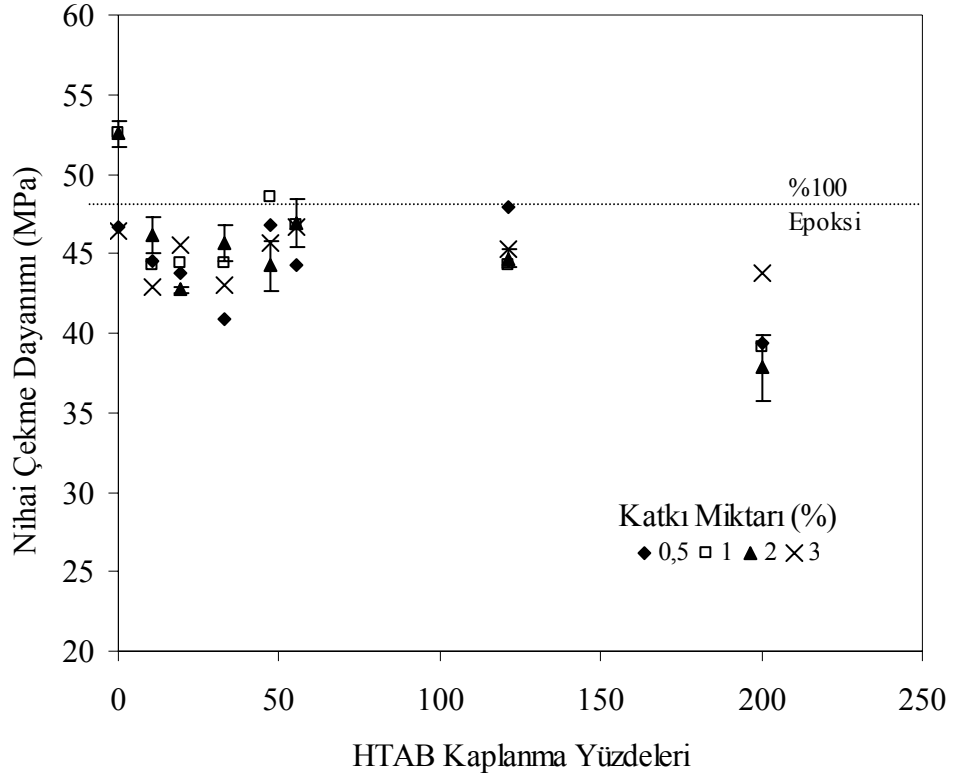
Numune	Katı Miktarı	Akma Dayanımı (Rp 0.2)		E Modülü		Nihai Çekme Dayanımı (R _m)		Uzama (ε)				İş (W)			
		MPa		MPa		MPa		R _m		Kopma		R _m		Kopma	
		Ortalama	±	Ortalama	±	Ortalama	±	Ortalama	±	Ortalama	±	Ortalama	±	Ortalama	±
% 55	0.5	34,05	1,03	3413,49	101,21	44,24	1,22	2,29	0,23	2,93	0,26	0,23	0,02	0,32	0,03
	1	36,02	0,11	1920,00	56,57	46,79	0,64	2,89	0,13	3,65	0,10	0,22	0,02	0,30	0,01
	2	37,66	0,28	2034,62	187,66	46,88	1,27	2,58	0,19	2,98	0,19	0,17	0,02	0,21	0,02
	3	36,80	0,86	3727,65	1232,74	46,64	0,16	2,08	0,19	2,37	0,20	0,13	0,01	0,16	0,01
%121	0.5	38,02	0,89	2250,24	70,50	47,94	0,73	2,52	0,05	3,36	0,20	0,18	0,02	0,26	0,02
	1	35,97	0,99	2375,24	396,27	44,33	2,39	2,47	0,25	3,18	0,20	0,20	0,03	0,28	0,03
	2	35,39	1,37	2021,30	194,77	44,67	1,90	2,64	0,13	3,26	0,23	0,20	0,02	0,26	0,03
	3	34,42	0,17	2522,19	185,31	45,31	0,35	2,34	0,12	3,09	0,27	0,23	0,02	0,32	0,04
< % 200	0.5	33,59	1,19	2108,33	345,53	39,32	0,26	2,46	0,20	4,93	2,01	0,22	0,01	0,47	0,20
	1	33,02	1,03	1943,10	252,37	39,16	1,12	2,49	0,22	3,13	0,35	0,23	0,01	0,31	0,02
	2	31,42	0,65	1622,29	100,23	37,81	1,86	2,88	0,18	4,08	0,65	0,23	0,02	0,34	0,04
	3	35,21	2,54	2210,53	148,87	43,76	3,25	2,43	0,08	3,40	0,27	0,17	0,03	0,25	0,05

dayanımları iki ana eğilim sergilemektedir. Kullanılan epoksi matriksin yapısına ve kullanılan yüzey aktif maddeye bağlı olmak üzere bir grup çalışmada modifiye edilen killeri daha başarılı bulunurken, diğer grupta modifiye olmayanlar daha öne çıkmıştır. Bu çalışmada, HTAB ile kaplanan TTB sepiyolitleri, Mek TTB sepiyolitlerinin akma değerine ulaşamamıştır. Buna rağmen kaplanma oranına göre değişen akma dayanım değerleri takip edildiğinde belirlenen davranış daha önce gösterilen Şekil 6.32'ye benzerlik göstermektedir. Şekil 6.32'de HTAB ile modifiye edilen organo killerin su ve toluen içerisinde ölçülen görünür viskozite değerleri yer almaktadır. HTAB ile kaplanmamış MEK-TTB, toluen içerisinde en yüksek viskoziteyi üretmiş daha sonra bu viskozite %32.89 HTAB ile kaplanmasına kadar düşmüş, bu noktadan sonra %55.33'e kadar yükselmiş sonra yeniden düşüş eğilimine girmiştir. Benzer durum Şekil 6.40'ta gösterilen akma dayanımları ile örtüşmektedir. Burada da görüldüğü üzere %55.33 HTAB kaplama oranına kadar %2 (ağ.) sepiyolit katkıli nanokompozitler en iyi değerleri sağlamıştır.



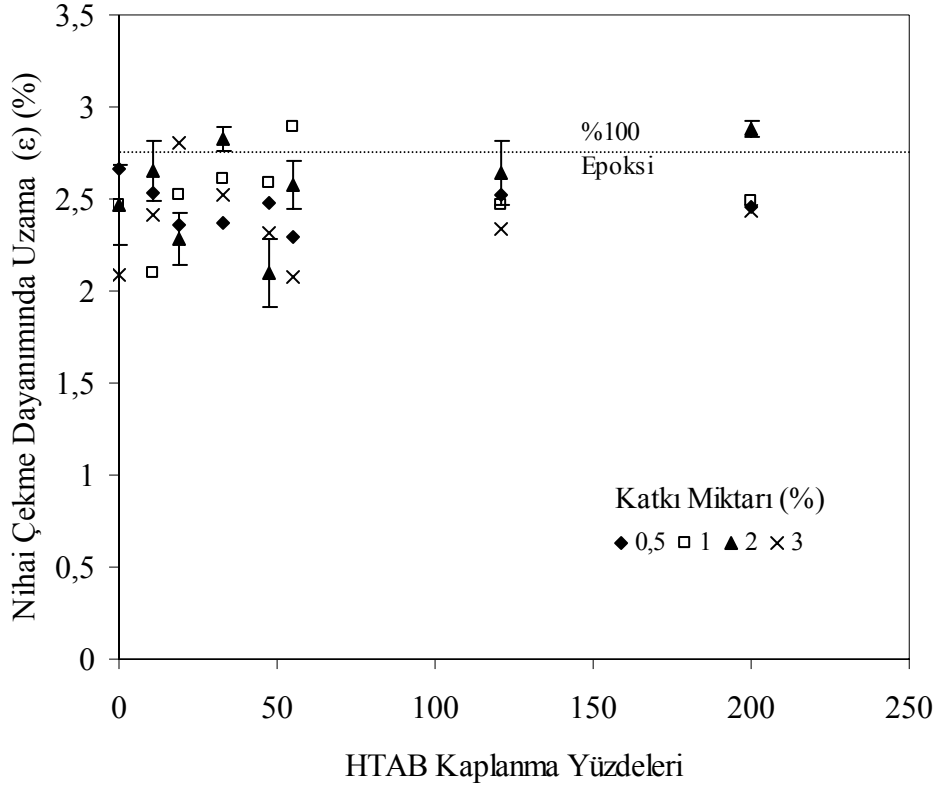
Şekil 6.41: Değişik oranlarda modifiye sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen E Modülü değerleri.

Her ne kadar HTAB kaplanmış örnekler ile hazırlanan nanokompozitlerin akma dayanımları %100 epoksiden büyükse de, Şekil 6.41’de gösterilen E modülü değerleri HTAB kaplaması en yüksek olan 2 örnekte oldukça düşmüştür. Bunun sebebi düşen dayanımın yanı sıra uzama değerlerindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle uzama değerlerini gösteren Şekil 6.41-43’teki grafikler modifiye olmayan örneklerle göre farklı olması beklenmektedir.



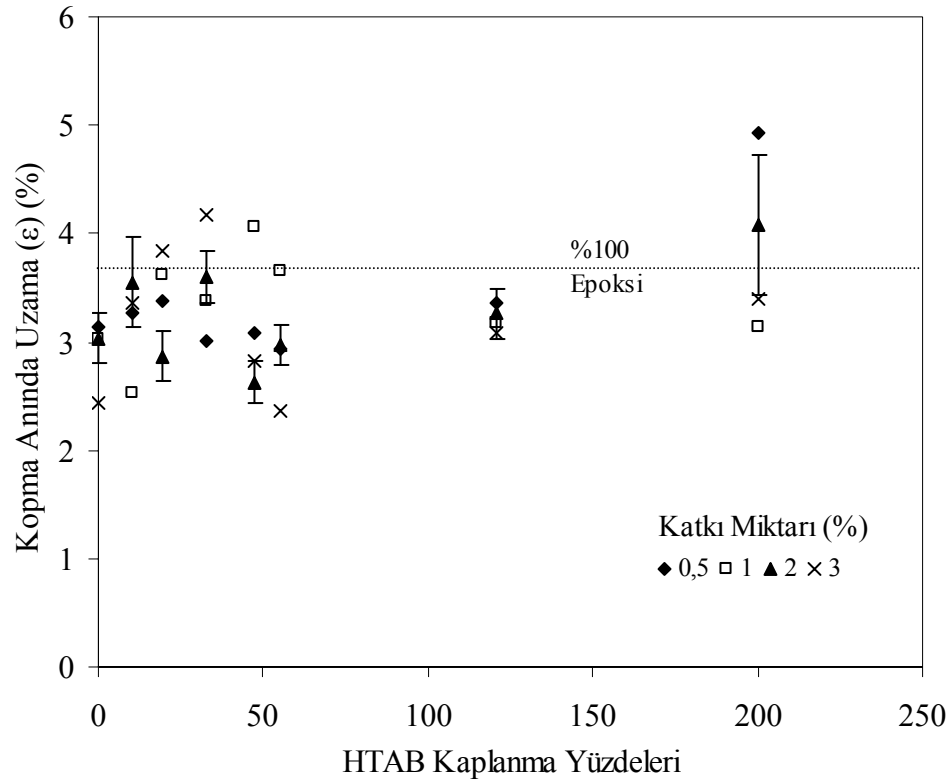
Şekil 6.42: Değişik oranlarda modifiye sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Maksimum Çekme Dayanımı değerleri.

Akma dayanımı grafiğindeki davranışın bir benzeri Nihai çekme dayanımını gösteren Şekil 6.42’de görülmektedir. Fakat akma dayanımının aksine nihai çekme dayanımları %100 epoksi değerinin altında kalmıştır. Bu eğilim HTAB kaplanmasının sadece sepiyolit epoksi içerisindeki dağılımından ziyade, oluşan yeni yüzeyin epoksi matriksi ile olan ilişkisindeki farklılığa dikkat çekmektedir. HTAB kaplanmış yüzeylerin epoksi ile etkileşimi yani bağlanma şekli ve enerjisi, modifiye olmayan Mek TTB sepiyolitinin etkileşiminden daha zayıf olarak gerçekleşmiştir.



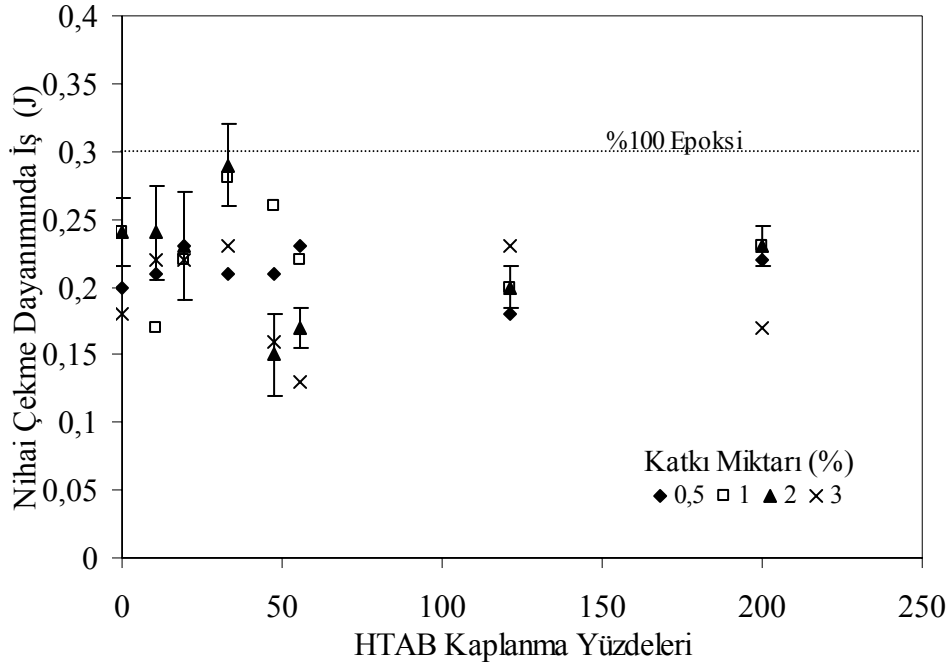
Şekil 6.43: Değişik oranlarda modifiye sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Maksimum çekme dayanımındaki uzama değerleri (%)

HTAB ile kaplanmış organo sepiyolitler ile hazırlanan nanokompozit örneklerinin kaplanmamışa göre nihai çekme dayanımlarındaki uzama değerlerinin artış eğilimi Şekil 6.43'te açıkça görülmektedir. En yüksek HTAB kaplamalı iki organo sepiyolit ile hazırlanan nanokompozitlerdeki uzama değerleri neredeyse epoksinin uzamasını hiç etkilememektedir. Ayrıca bu iki örnek genel olarak en düşük dayanımları verirken, akma dayanımı yüksek olanların uzama değerlerinde azalma göstermiştir. Organo sepiyolitler ile hazırlanan nano kompozitlerde mekanik davranışlara etki eden başlıca parametreler; a) sepiyolit in epoksi matriksi içerisine dağılma etkinliği, b) kaplanmış veya kaplanmamış sepiyolit ile epoksi matriksinin etkileşim kuvveti olarak tespit edilmiştir.

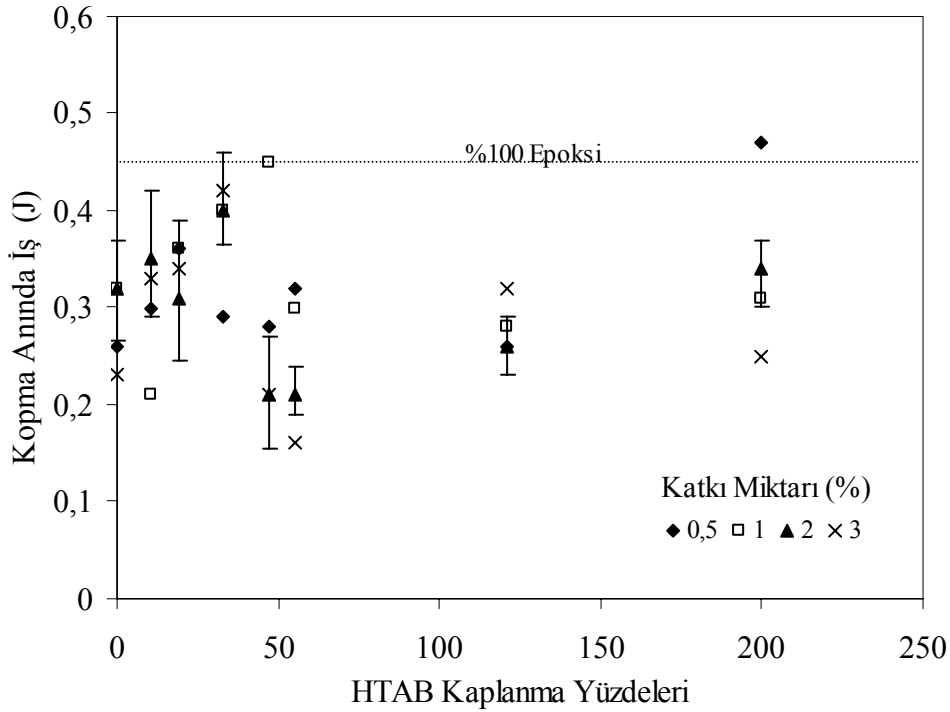


Şekil 6.44: Değişik oranlarda organo sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Kopmadaki Uzama değerleri (%)

Nihai çekme noktasındaki uzama hakkında yapılan gözlemler Şekil 6.44'te gösterilen kopma anında uzama grafiğinde daha belirgin izlenmektedir. Akma ve nihai çekme dayanımı yüksek bulunan örneklerin uzamalarındaki düşüş daha belirgindir. Akma dayanımları göz önüne alındığında bütün örnekler %100 epoksiden daha mukavim olmakla beraber uzama değerini değiştirmeyen hatta boyun verip uzama değerini artıran örnekler mevcuttur. Bu durum değişik kaplama yüzdelерinde hazırlanan sepiyolitler ile epoksi malzemenin istenen mekanik özelliklerini koruyarak güçlendirilebileceği fikrini vermektedir.



Şekil 6.45: Değişik oranlarda modifiye sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Maksimum çekme mukavemetindeki iş değerleri (J)

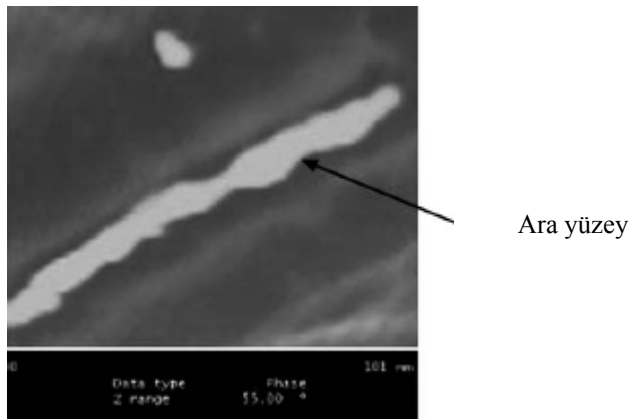


Şekil 6.46: Değişik oranlarda sepiyolit içeren epoksi numunelerinin çekme deneyleri neticesinde elde edilen Kopmadaki iş değerleri (J)

Şekil 6.45 ve 6.46’da gösterilen iş grafikleri izlendiğinde inorganik katkısı ile artan tokluk nedeniyle düşen iş değerinin yanı sıra, uzama değerlerinde değişiklik göstermeyen örneklerin iş değerlerinde belirgin bir düşüş elde edilmiştir. Bu durum sepiyolit epoksi matriks içerisinde dağılması kadar katkı yüzeyi ile epoksi arasındaki etkileşim kuvvetinin büyüklüğünün önemli olduğunu bir kez daha vurgulamaktadır.

6.4.2 Mekanik test çalışmalarının B testi ile değerlendirilme

Çekme testlerinin sonuçlarından gidilerek edinilen bilgi birikiminin ışığında epoksi matriksi içerisine dahil edilen modifiye olan ve olmayan sepiyolit parçacıklarının etkilerini sadece sepiyolit matriks içerisinde homojen dağılımın değil aynı zamanda sepiyolit tanesi ile epoksi arasındaki ilişkinin de önemli olduğu anlaşılmaktadır. Bölüm 4.3.1.2’de tarif edilen *B* testi çalışmasını özellikle bu sepiyolit ve epoksi matriksi ara yüzeyi açısından ele alındığında Denklem 4.9’da yer alan *B* parametresinin eşitliğinde dikkate alınan dolgunun birim yüzey alanı (temas yüzeyi) (A_f), arafazın yoğunluğu (ρ_f), arafazın kalınlığı (l) ve akma gerilimi (σ_{yi}) değerleri mevcuttur. Bu tarif edilen teorik yaklaşımda mevcut sepiyolit epoksi arasındaki ilişkiye benzer bir durumu betimlemek için Maiti ve diğ. (2006)’da yapmış oldukları çalışmada kauçuk içerisine kattıkları (Cloisite NA) kil taneciklerinin konumunu AFM ile tesbit etmişler ve kauçuk matriksi ile kil komşuluğundaki arayüzeyin farklılığını ortaya koymuşlardır.

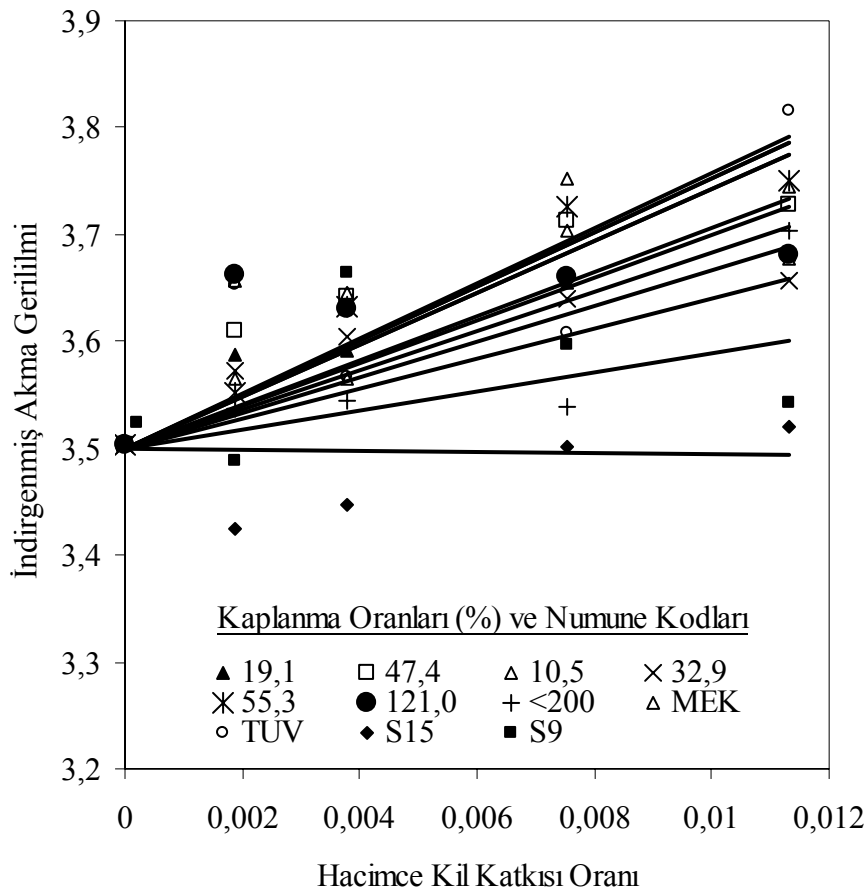


Şekil 6.47: Kauçuk ile kil arasında tespit edilen ara yüzey (Maiti ve diğ. 2006).

Şekil 6.47’de AFM ile kompozit yüzeyinin taranmasıyla ortaya çıkan faz diyagramında beyaz olarak gözlenen bölge kil taneceğini göstermektedir. Bu taneciğe bitişik olan koyu gri bölge ise *B* testinde bahsi geçen arafazı temsil

etmektedir. Maiti ve diğ. (2006) yaptıkları bu çalışmada kil arayüzeyi ile ana matriks olan kauçuk yüzeyi arasında belirgin bir farklılık olduğunu ortaya koymuşlardır.

Gerçekleştirdiğimiz mekanik çekme test sonuçlarından elde edilen akma dayanımları pek çok parametreyi içerisinde barındıran *B* testi modeli ile sınanmıştır. Model geçerliliğini test etmek için, Denklem 4.10 ile tarif edilen indirgenmiş akma geriliminin doğal logaritması, dolgu miktarına karşı çizilmiştir. Şekil 6.47’de görüldüğü üzere bu noktalardan lineer çizgiler geçirilmiştir. Elde edilen bu eğrilerin deneysel verilere yakınlığı (R^2 değerinin 1’e yakınlığı) epoksi sepiyolit sistemlerinin modele uygunluğu hakkında fikir vermektedir.

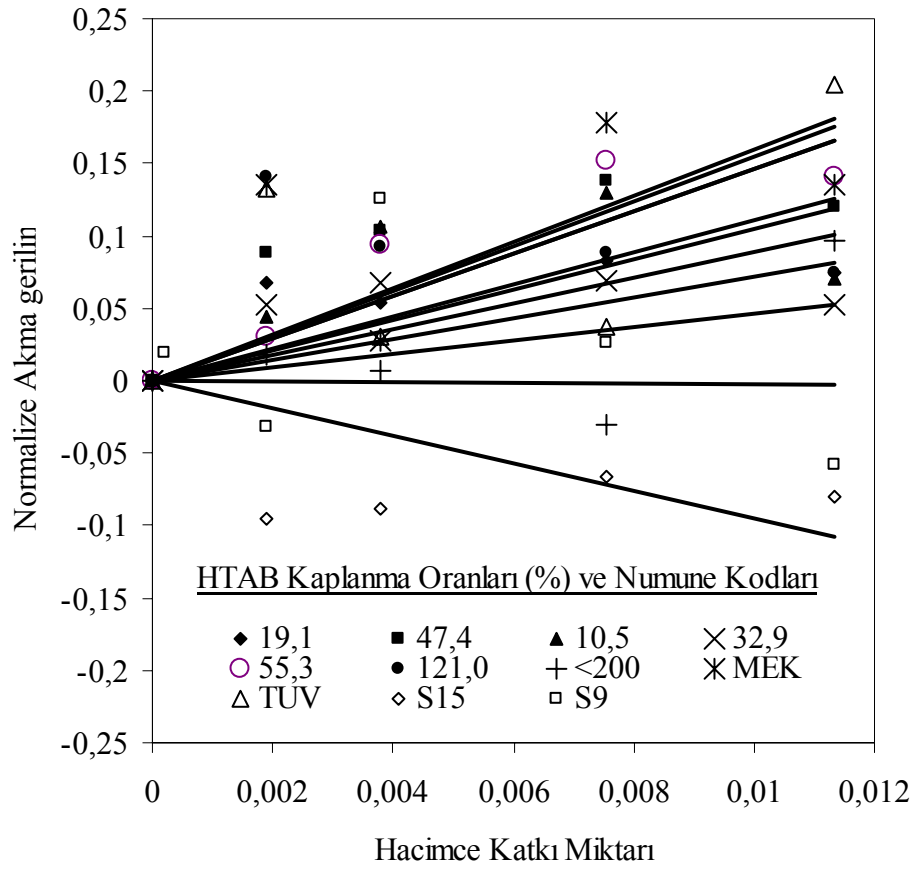


Şekil 6.48: Hacimce kil katkısına bağlı indirgenmiş akma gerilimi değerleri

Şekil 6.48’de görüleceği üzere içerisinde matriks özelliklerini değiştirebilecek; anizometrik parçacıkların konumu ve/veya agregasyonu gibi etkenlerin en yoğun olan kompozisyonlarda yapılan çalışmalarda, indirgenmiş akma geriliminin dispers edilmiş fazın hacimsel oranı ile ilişkisi lineer bulunamamıştır. Özellikle Pangel S9 ve

S15 ile hazırlanan numunelerin R^2 değerleri çok düşüktür. Geri kalan tüm nanokompozitlerde bu değer %60'ın üzerindedir.

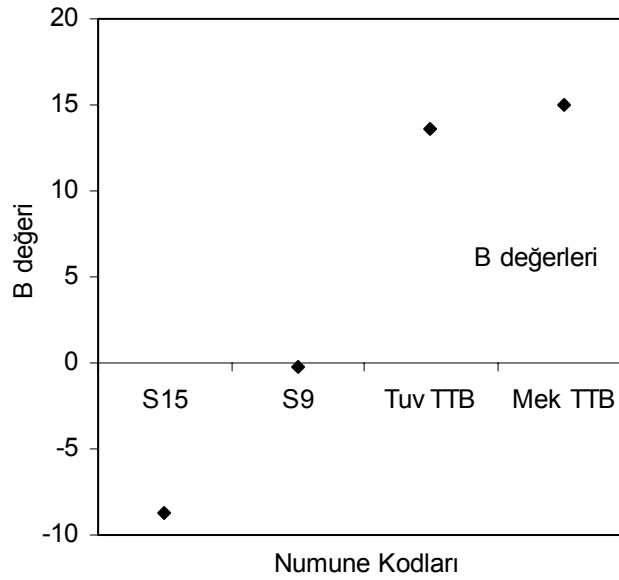
Denklem 4.9'da belirtildiği üzere, güçlendirmenin büyüklüğü B parametresinde yer alan matriksin akma gerilimine bağlıdır. Sadece sepiyolitın meydana getirdiği değişikliği değerlendirebilmek adına sistem Denklem 4.9 normalize edilmiştir. Denklem 4.11'deki gösterimde bütün kompozitlerin akma gerilimi sıfırdan geçen düz bir çizgi ile ve güçlendirmenin büyüklüğüne bağlı (B) olan bir eğim ile tanımlanmaktadır. Böylece farklı matrikslerdeki kompozitleri mukayesesi indirgenmiş dayanımlı matriks değeri ile normalize ederek mümkün olmaktadır.



Şekil 6.49: Hacimce kil katkısına göre normalize akma dayanımı

Şekil 6.49'daki gösterimde epoksi içerisine katılan sepiyolit tiplerinin her birinin ayrı ayrı meydana getirdiği akma gerilimindeki değişimler düz bir çizgi ile tarif edilmektedir. Oluşturulan bu eğrinin eğimi güçlendirmenin büyüklüğüne bağlıdır. Bu eğim bir nevi kullanılan katkıının etkinlik parametresinin (B) ortalamasıdır.

Şekil 6.50’de modifiye edilmeden epoksi matriksine dahil edilen killerin ortaya koydukları katkılar gösterilmektedir. İndirgenmiş akma dayanımı grafiğinde R^2 değeri çok düşük bulunan Pangel grubundan Pangel S9 neredeyse hiçbir katkı yapmadan basit bir dolgu gibi gözükürken, Pangel S15 sistemi oluşturduğu düzensizlikler ile negatif etki sergilenmiştir. TTB-MEK ve TTB TUV sepiyolitleri sırasıyla elde ettikleri 14.97 ve 13.61 B değerleri ile Pangel grubuna göre oldukça başarılı bulunmuştur. Her iki sepiyolit örneği aynı kökenden geldiği için aralarında bulunan farkın sadece yüzey alanlarından kaynaklandığını söylemek mümkündür. Denklem 4.9 kullanılarak geri hesaplama yapılırsa mekanik dağıtma neticesinde tüvenan sepiyolitinin yüzey alanı yaklaşık olarak %10 artmıştır.

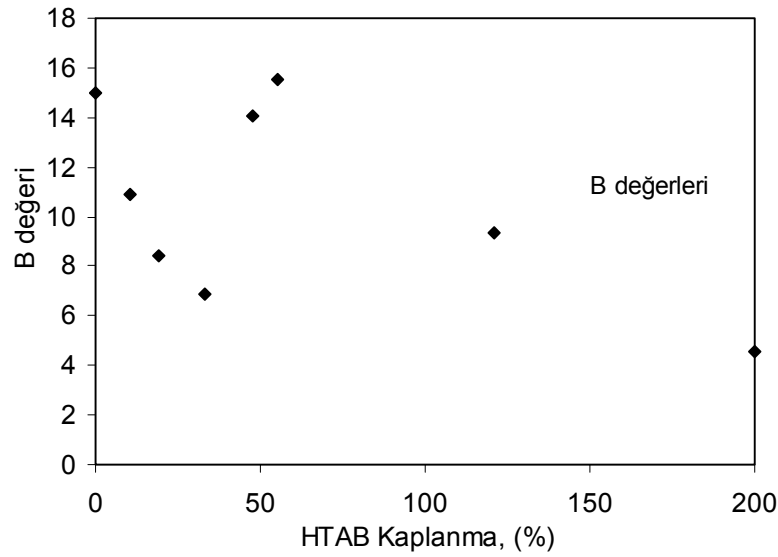


Şekil 6.50: Modifiye olmayan killeri için normalize edilmiş akma dayanımı grafiğinden alınan B değerleri.

Şekil 6.51’de HTAB kaplanma yüzdelere göre elde edilen B değerleri yer almaktadır. Burada başlangıç olarak yer alan MEK-TTB örneğinin B değerine bakarak, modifiye olmayan sepiyolit yüzeyinin epoksi ile kurduğu etkileşim kuvvetinin modifiye yüzeyden daha büyük olduğu ortaya çıkmaktadır. Sepiyolit artan kaplanma oranları organo kile epoksi matriksi içerisinde daha iyi dağılma imkânı verse de etkileşim kuvvetlerindeki düşüşün etkisi büyük olmuş ve B değerleri azalmıştır.

Fakat %47 ve 55 kaplanma derecelerine sahip organo sepiyolitlerin gösterdikleri başarı dikkati çekmektedir. Bu iki nokta Şekil 6.25’te gösterilen adsorpsiyon

izotermine sepiyolitın dış yüzeylerinin büyük çoğunluğunun kaplandığı tünel içerisine adsorpsiyonun devam ettiği plato noktasının başlangıcına denk gelmektedir. Bu adsorpsiyon seviyesinde henüz son iki HTAB kaplanma yüzdesine denk gelen çift tabakalı kaplanma meydana gelmemiştir. Tek tabaka ile dış yüzeyi kaplanan organo killerin epoksi matriksi içerisine daha iyi dağıldığı düşünülmektedir. Artan HTAB ile oluşan çift tabaka donanımı yüzeyi tekrar hidrofil yaparak ara-yüzey etkileşimlerini zayıflatmakta ve B değerlerini düşürmektedir. Bu önerinin teyidi için spektroskopik yöntemlerin kullanılması planlanmaktadır.

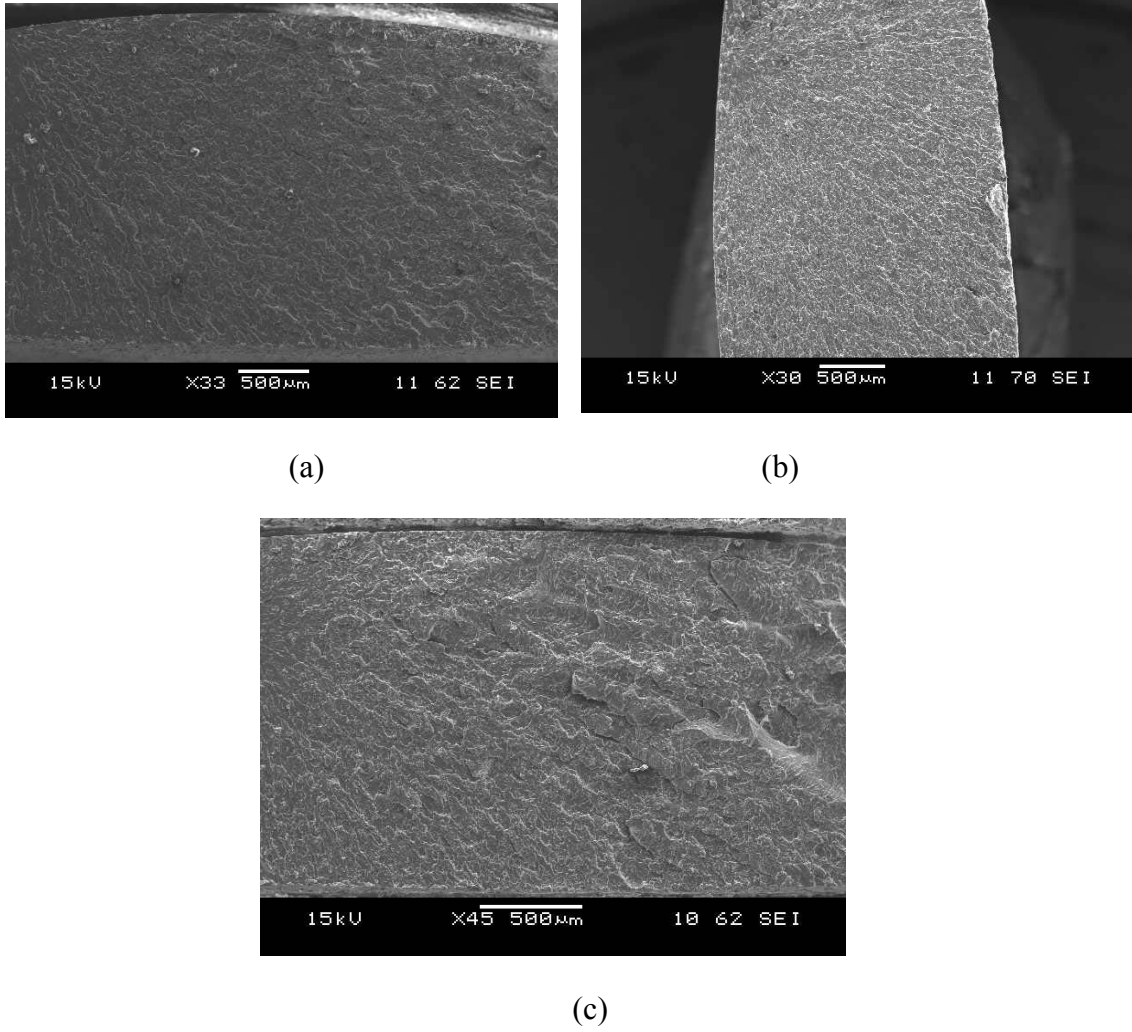


Şekil 6.51: HTAB kaplanmış Mek TTB ile hazırlanmış örneklerin normalize edilmiş akma dayanımı grafiğinden alınan B değerleri.

6.4.3 Üretilen nanokompozitlerin karakterizasyonu

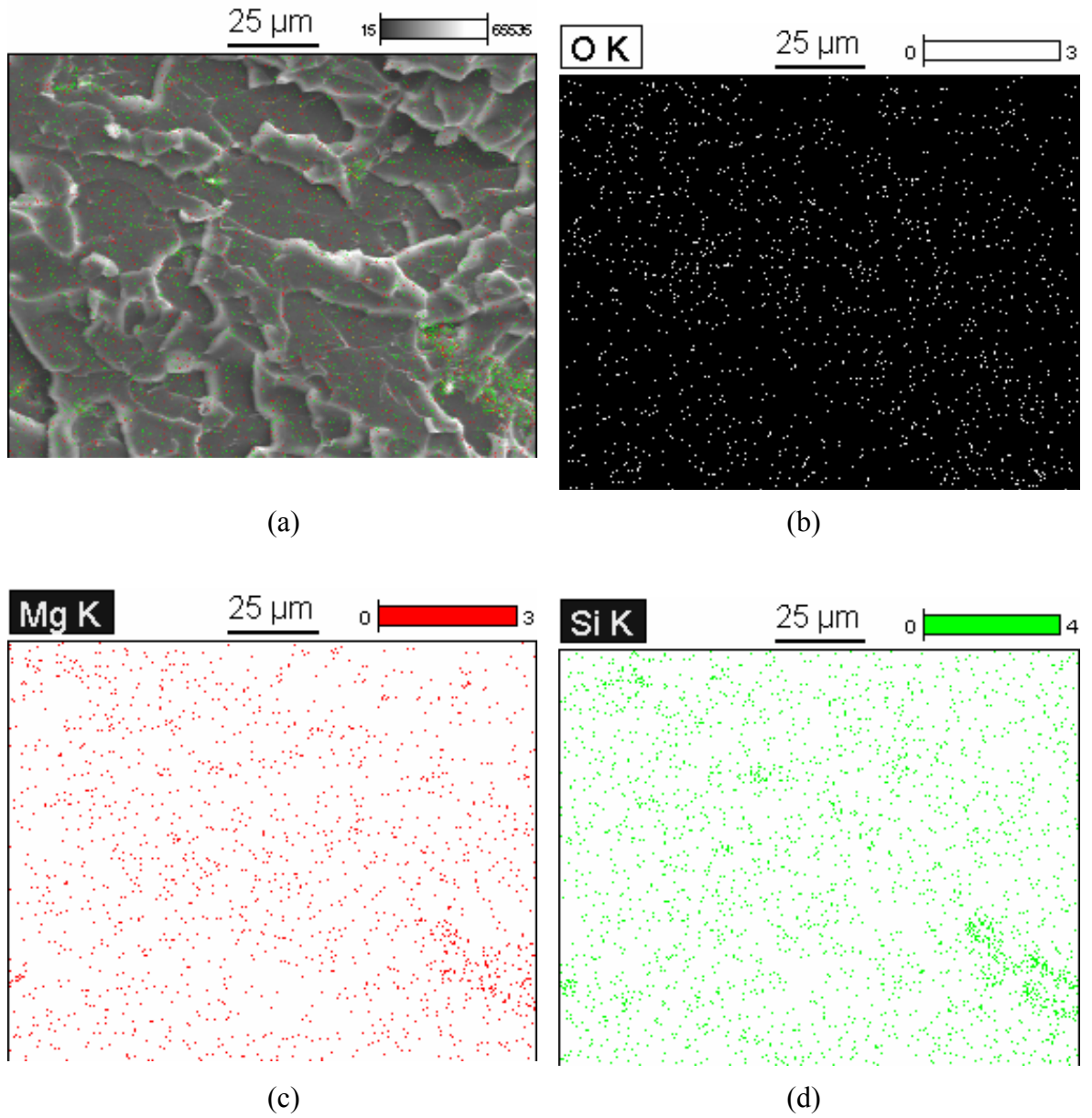
6.4.3.1 SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve EDS (energy dispersive spectrometer) analizleri

Altınla kaplanmış numunenin EDS numune haznesine yerleştirildikten sonra alınan görüntüler ve analizleri Şekil 6.52-67’de verilmiştir. Şekil 6.52’de farklı oranlarda MEK-TTB içeren nanokompozitlerin SEM ile alınan görüntüleri görülmektedir ve bu görüntülerde nanokompozit örneklerinin kırılma düzlemlerinde içerdikleri katkılara göre bir farklılık olup olmadığı takip edilmektedir. Her üç örnekte kopma halinde oluşan kırık karakteristiği pek bir farklılık göstermese de, %3 katkılı nanokompozitin çekme testi esnasında tespit ettiğimiz tokluğu nedeniyle oluşan kırıklıklar diğer daha düşük katkılı örneklerle göre daha belirgindir.

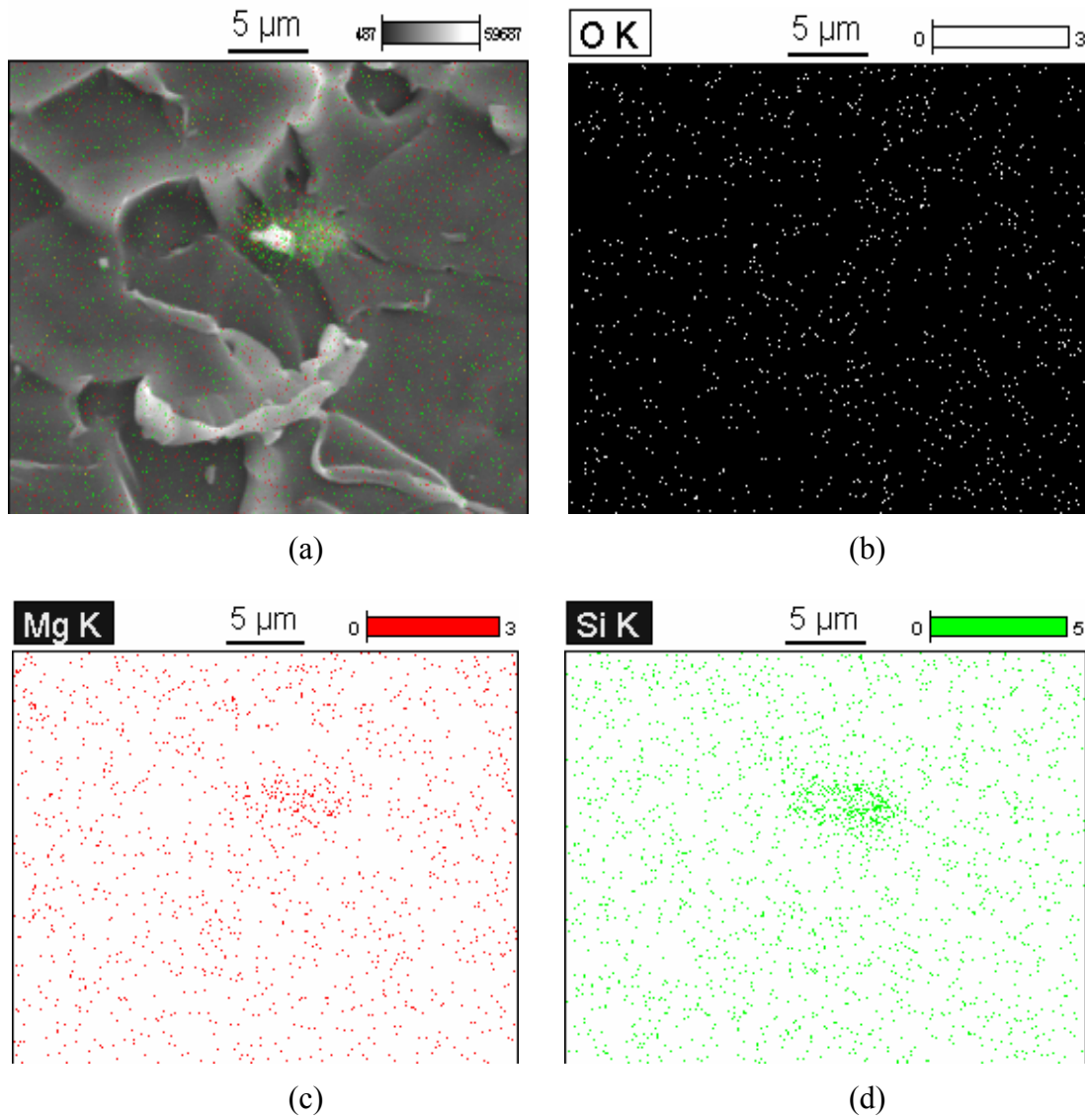


Şekil 6.52: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş sepiyolit katkı a) %0.5 (ağ), b) %2 (ağ) ve c) %3 (ağ) nanokompozit numunesinin SEM görüntüsü.

MEK-TTB ile yapılan bu çalışmanın bir diğer amacı da uygulanan SEM ve EDS analizlerinin hassasiyetini görebilmektir. Aşağıda Şekil 6.52-58 arasında MEK-TTB'nin çeşitli oranlarda katkısı ile hazırlanmış nanokompozitlerin SEM ve EDS analizleri görülmektedir. Bu çalışma genelinde ilk önce civarında nanokompozit örneğinin kopma düzleminin genel bir görüntüsü 30 büyütme alınmıştır. Ardından kırılma karakteristiğini yansıttığı düşünülen numune kesitinin ortalarına doğru bir bölgede yaklaşık 600 büyütme bir alana odaklanılmış ve EDS taraması yapılmıştır. Gerek görülürse aynı çalışma başka bir bölgede tekrar edilmiştir. Görüntülerde dikkat çekici bir farklılık gözlemlendiğinden, 2700 büyütme yapılarak daha ayrıntılı bir fikir elde edilmeye çalışılmıştır.

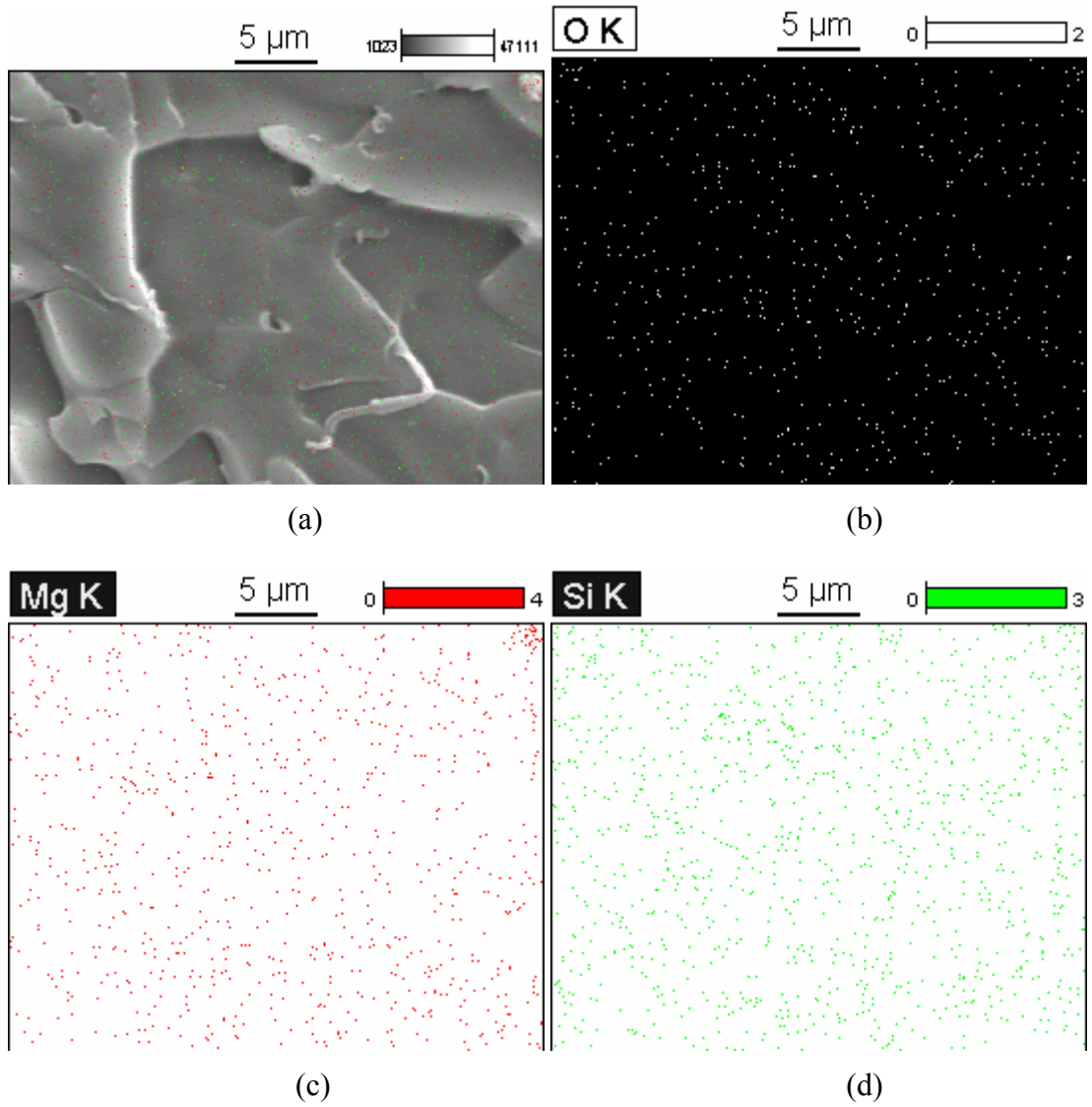


Şekil 6.53: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş % 0.5 katkıli sepiyolit nanokompozit numunesinin 600 büyötmeli SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.



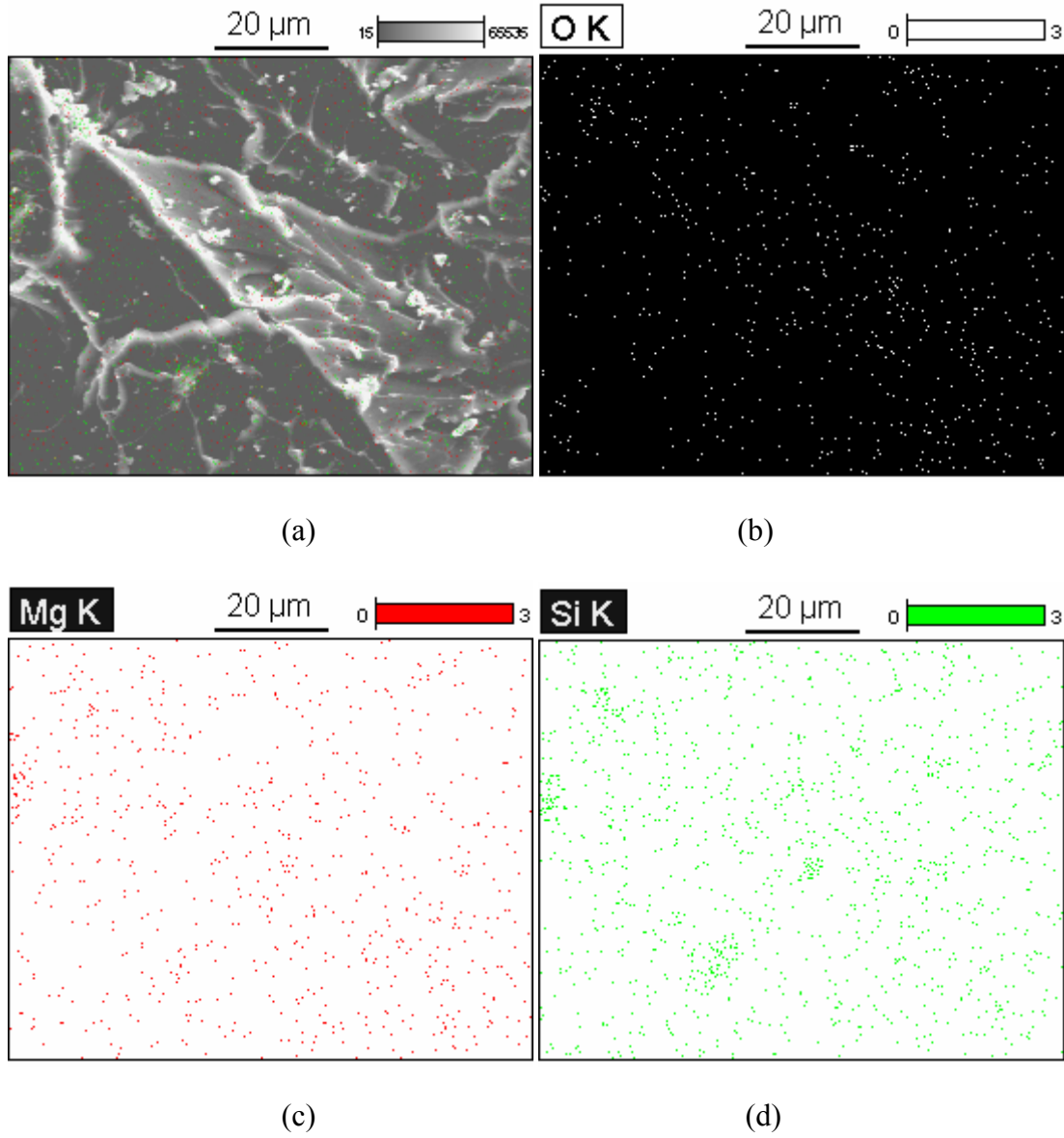
Şekil 6.54: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş % 0.5 sepiyolit katkılı nanokompozit numunesinin 2700 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.

Şekil 6.57’de yapılan 600 büyütme taramada bazı yoğunluk merkezleri gözlenmektedir. Şekil 6.58’de ise bu yoğunluk merkezlerinden bir tanesine odaklanılıp tarama yapılmıştır. Bu odaklanılan merkezin 5 mikron çapında dağılmamış bir sepiyolit demeti olduğu tesbit edilmiştir. Bunun ardından Şekil 6.60’da yoğunluk merkezlerinin haricinde rastgele bir bölgeye odaklanılmış ve EDS taraması yapılmıştır. Buradan da fark edileceği üzere Si ve Mg iyon konsantrasyonu seyrek olsa da bütün bölgede varlığını göstermekte ve sepiyolitten izole olmadığını ispat etmektedir.

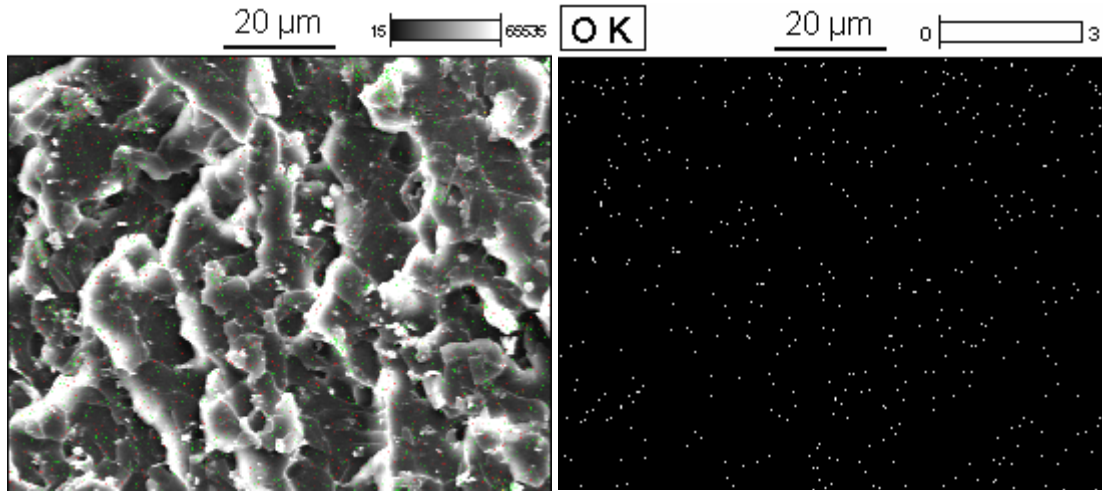


Şekil 6.55: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş % 0.5 sepiyolit katkıli nanokompozit numunesinin 2700 büyötmeli SEM göröntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.

Şekil 6.56’da %2 MEK-TTB katkıli nanokompozitten 900 büyötmeli bir tarama yapılmıştır. Burada taranan alanın her bölgesinde Mg ve Si iyonlarının mevcudiyeti tanımlanmıştır. Bu bölgede bulunan yoğunlaşma Şekil 6.53’teki gibi 5 mikron civarındadır. Bu bölgenin biraz daha altında yapılan Şekil 6.54’te gösterilen tarama ile bu yoğunlaşmaların bütün yüzeyde yer aldığı belirlenmiştir.

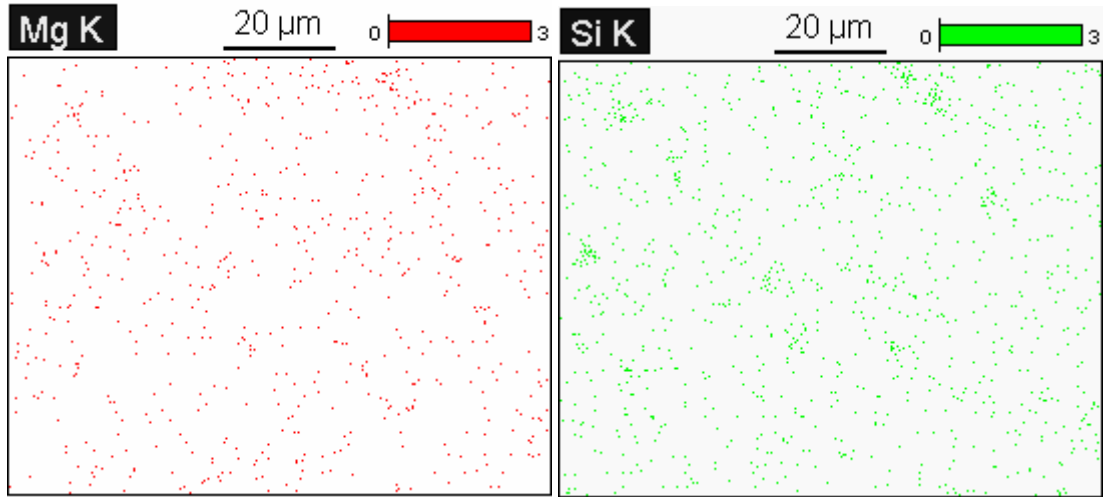


Şekil 6.56: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş % 2 sepiyolit katkılı nanokompozit numunesinin 900 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.



(a)

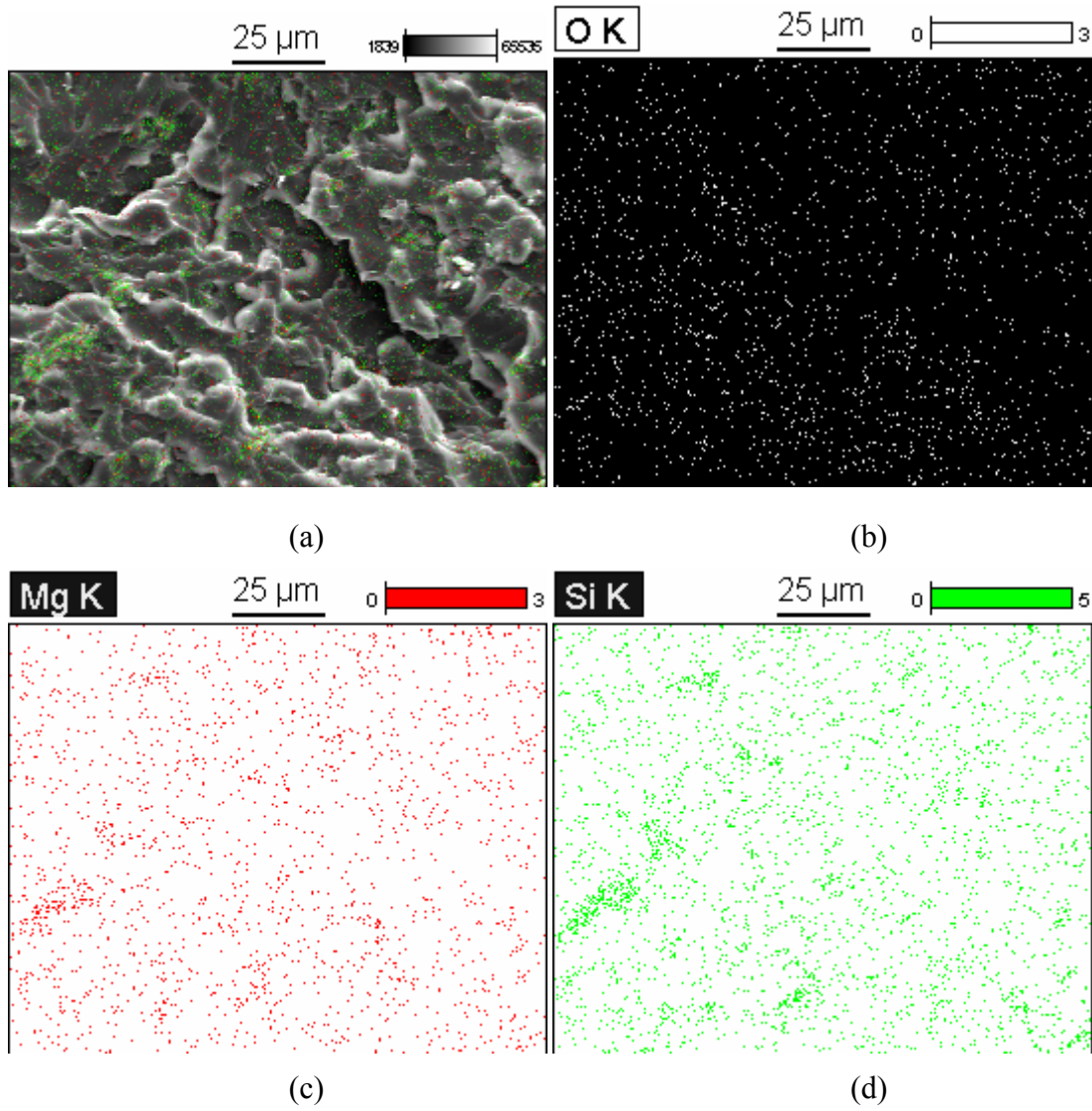
(b)



(c)

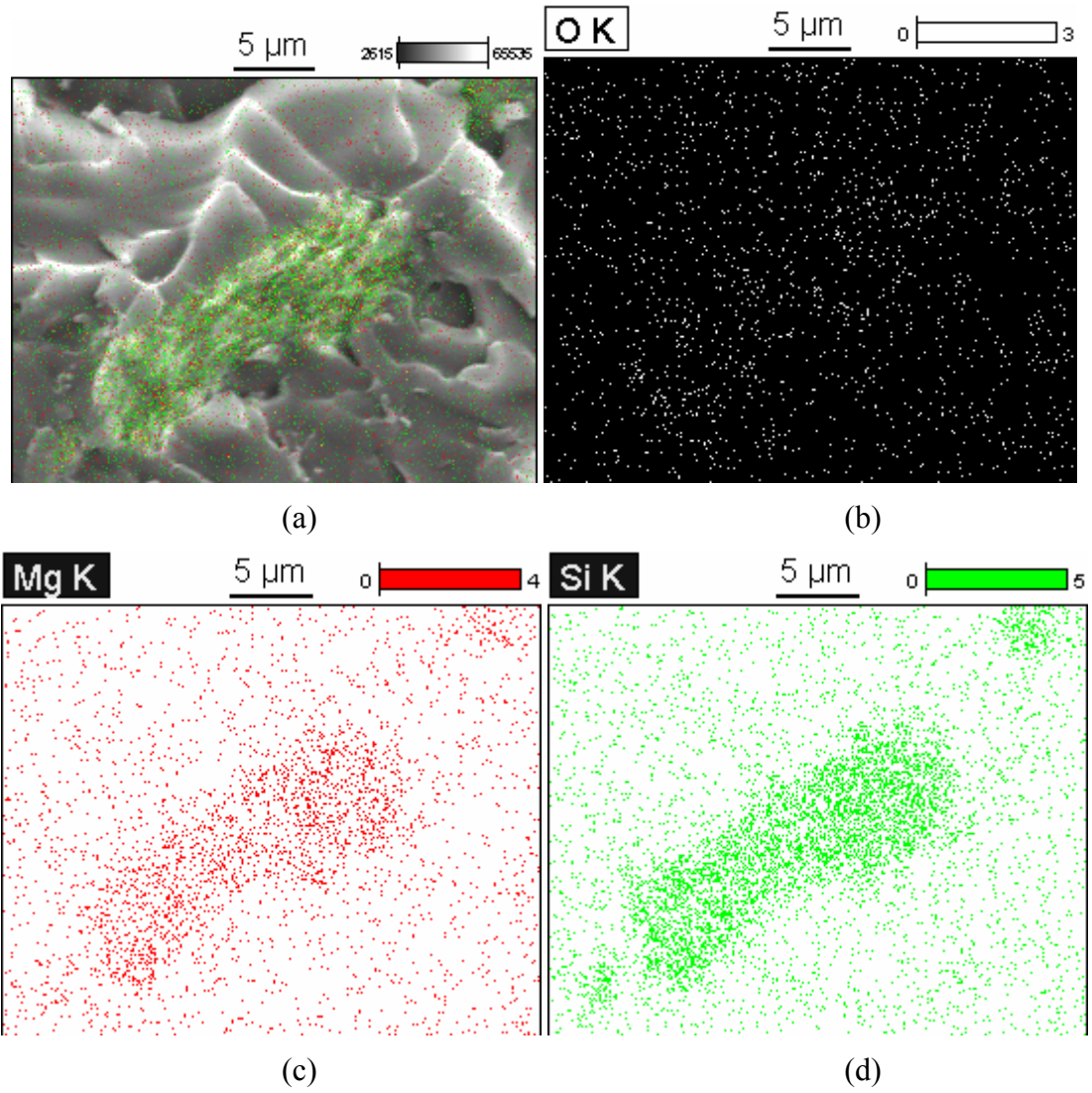
(d)

Şekil 6.57: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş % 2 sepiyolit katkıli nanokompozit numunesinin 900 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.



Şekil 6.58: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş % 3 sepiyolit katkıli nanokompozit numunesinin 600 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.

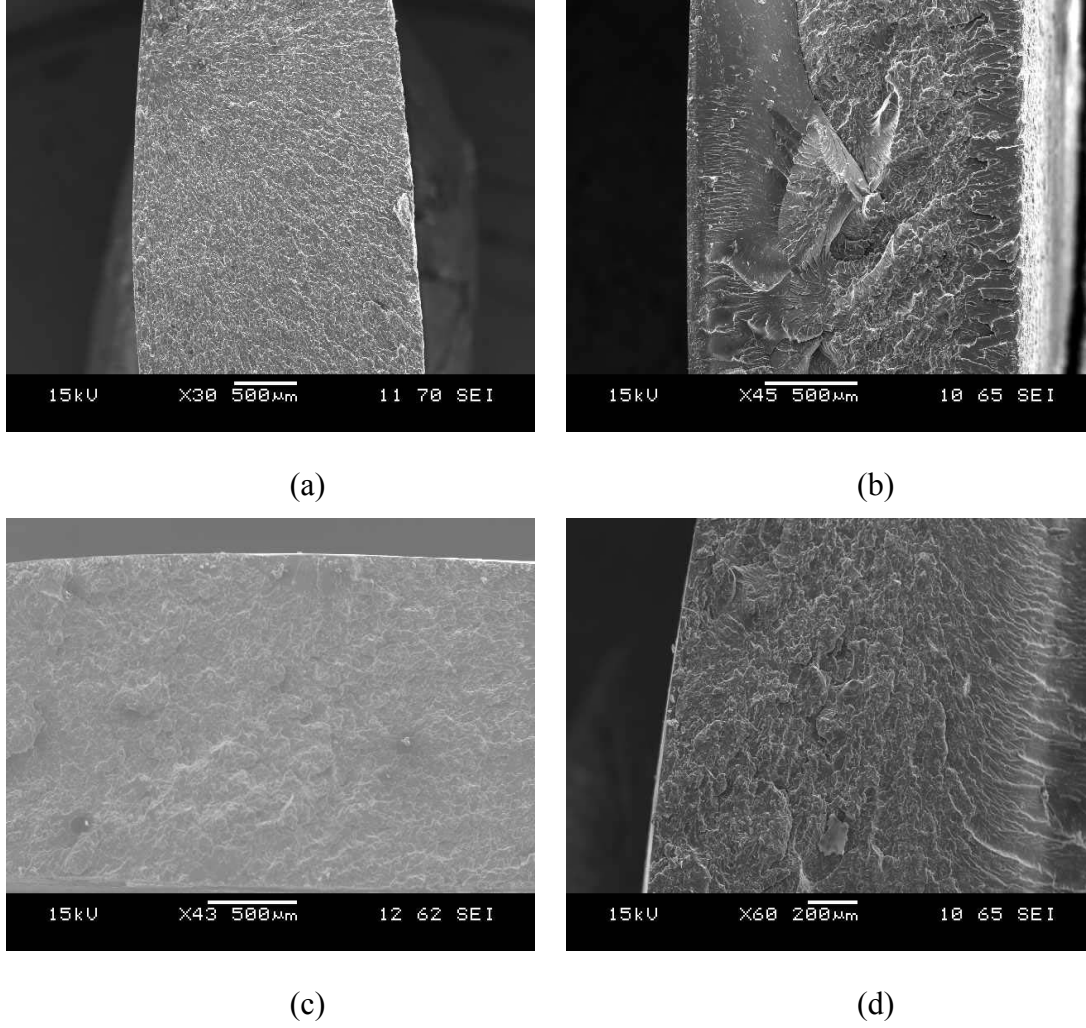
Şekil 6.52’de gösterilen %0.5 katkıli nanokompozitte gözlenen yoğunlaşma bölgelerinin boyutları yaklaşık 5 mikron kadar, Şekil 6.55-56’da gösterilen %2 katkıli sepiyolitte bu yoğunlaşma bölgelerinin büyüklükleri $5 \approx 10$ mikron civarında gözlenirken, Şekil 6.55’de bu yoğunlaşma bölgeleri $15 \approx 20$ mikron civarında bulunmuştur. Ayrıca bu grafiklerde izlenen Mg ve Si iyonları artan katı oranı ile artmaktadır. Bu deney şartlarında MEK-TTB taneciklerinin artan katı miktarı ile epoksi matriksi içerisinde dağılımının güçleştiği görülmüştür.



Şekil 6.59: MEK-TTB kodlu modifiye edilmemiş % 3 sepiyolit katkıli nankompozit numunesinin 2700 büyütmeli SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.

Şekil 6.59’da gösterilen yoğunlaşma bölgesi 20 mikron uzunluğunda 10 mikron genişliğindeki bir sepiyolit kümesini temsil etmektedir. Çekme deneyleri sonuçları ile bu görüntüler karşılaştırıldığında %2 (ağ) MEK-TTB katkı kullanıldığında 5-10 mikron büyüklüğündeki sepiyolit kümeleri epoksi matriksi içerisinde yer alsa da sistem içerisine dağılmış serbest lif yoğunluğu %0.5 (ağ) MEK-TTB katkıli nanokompozitten fazla olduğu için nanokompozit örneklerinin dayanımları daha yüksek çıkmıştır. Fakat %3 (ağ) MEK-TTB katkıli nano kompozitte yer alan iri kümelerin artan sepiyolit yoğunluğuna rağmen epoksi matriks sistemini bozduğundan dolayı daha düşük değerler vermeye zorladığı belirlenmiştir.

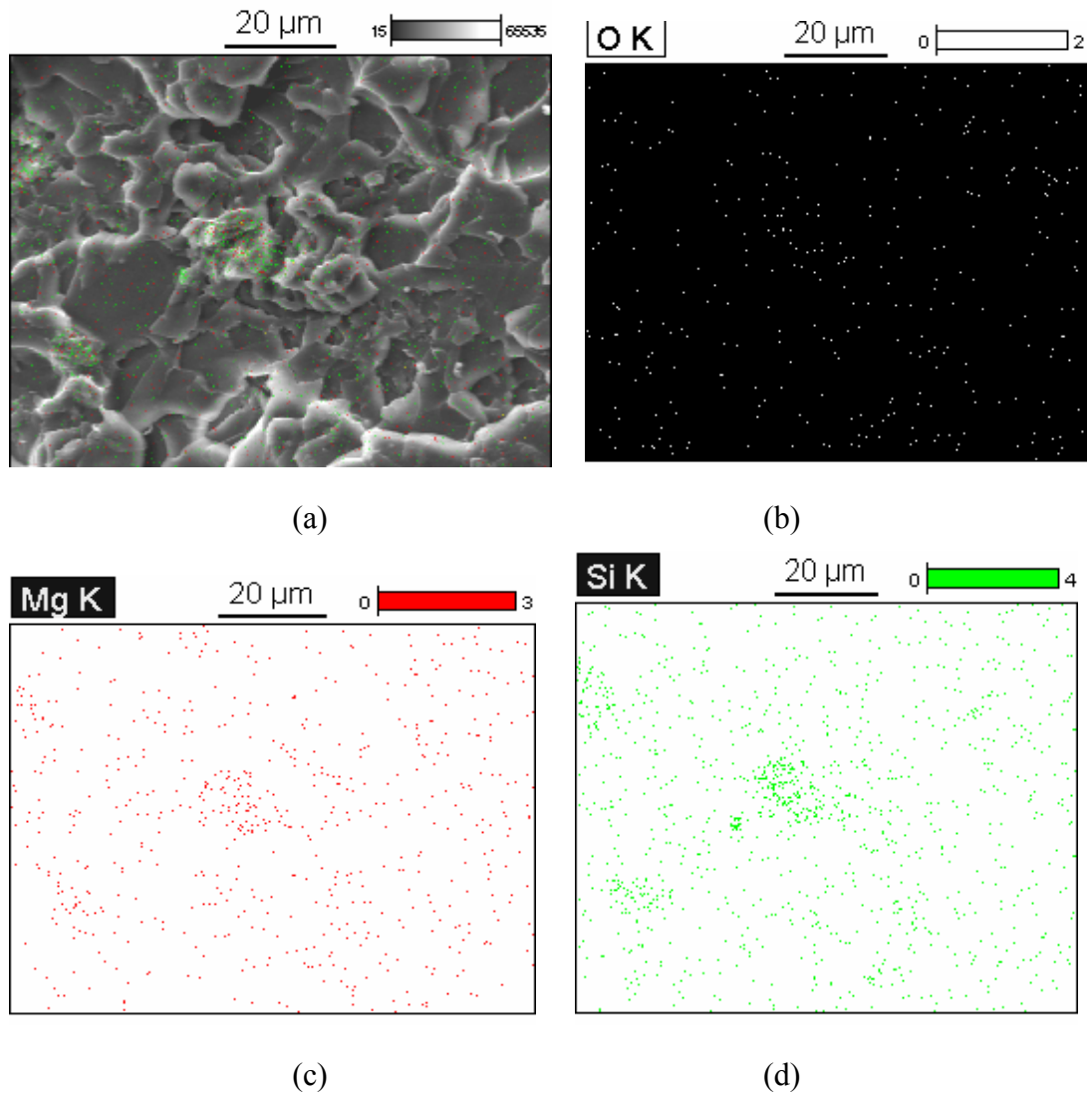
MEK-TTB ile yapılan analizlerin ardından HTAB kaplanmış organo sepiyolit ile hazırlanmış nanokompozitlerin SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. %33, %55 ve <%200 HTAB kaplamalı organo killer mekanik çekme ve B testlerinde incelemeye değer bulunup buradaki dağılım şartları izlenmiştir. Şekil 6.57’de %33 HTAB kaplamalı organo sepiyolitten elde edilen nanokompozit ele alınmıştır.



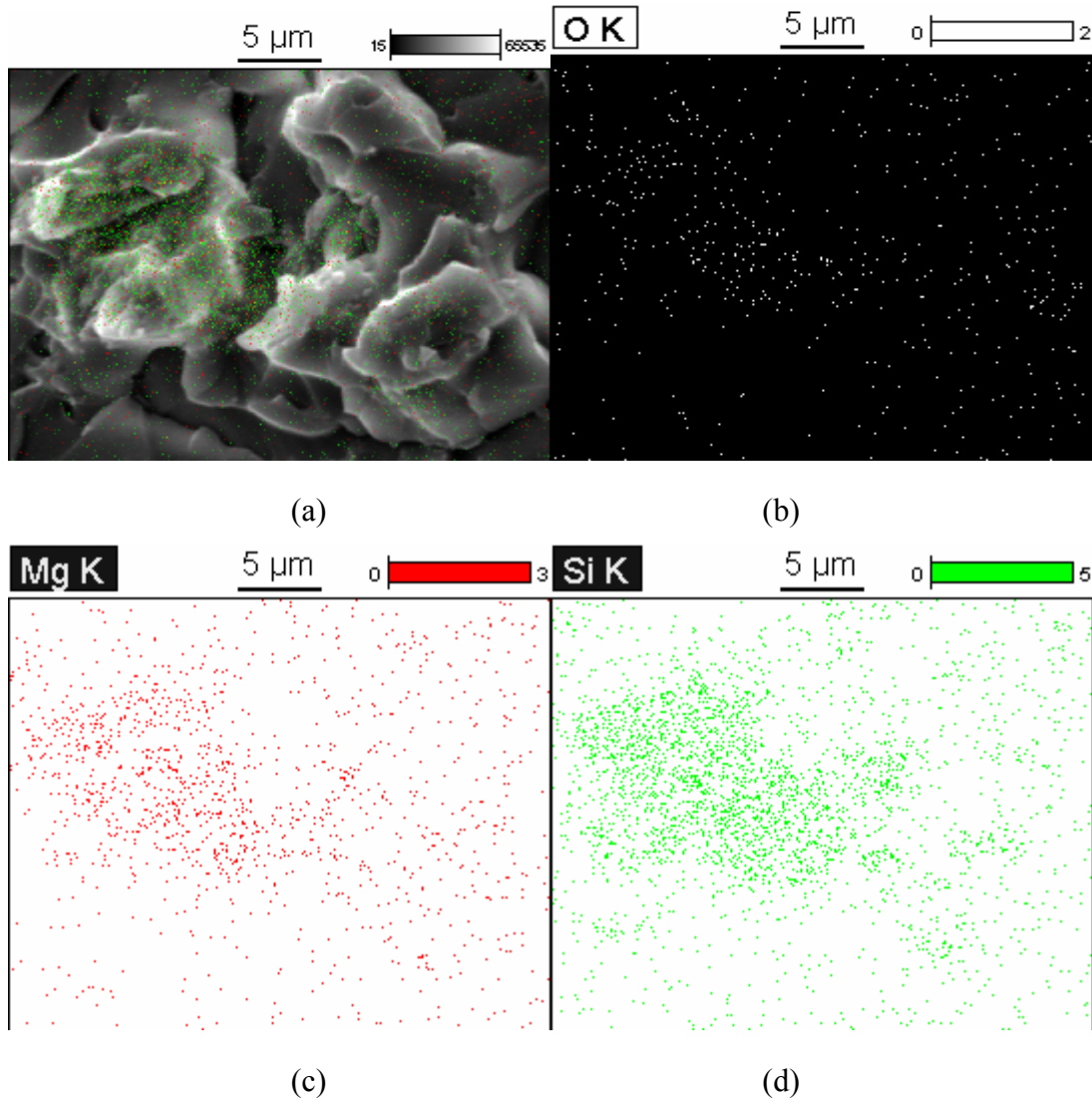
Şekil 6.60: Çeşitli kaplama oranlarında a) %0, b) %33, c) %55 d) <%200 sahip sepiyolit ile %2 (ağ) katkılı nanokompozit numunelerinin SEM görüntüsü.

Şekil 6.61 ve 62’de %2 (ağ) HTAB kaplanmamış sepiyolit içeren nanokompozit numunelerinde kopma sonrası oluşan yüzeyde izlenen kırılma karakteristikleri tüm modifiye olmayan örneklerde benzer çıkmıştır. Şekil 6.60’da gösterilen kopma yüzeyleri izlendiğinde değişen yüzey kaplamaları ile oluşan kırık düzlemleri farklılaşmaktadır. Şekil 6.60 b) olarak gösterilen %33 kaplamalı organokil ile üretilen nanokompozitin kopma şekline bakarsak sol tarafta kalan kısım d) şikkında

kalan <%200 kaplamalı numunenin sağ tarafına benzemekte sol tarafı ise a) şıkında yer alan modifiye olmamış numuneye benzemekte olup bir yüzey hetorejenliğinin etkisi olarak düşünülmektedir. Diğer taraftan Şekil 6.60'ın c) şıkında yer alan %55 kaplamalı organo kil ile üretilen nanokompozitte tüm yüzeyde homojen bir kopuşun izleri vardır ve aynı zamanda bu kopma neticesi elde edilen kırık karakteristiği a) şıkında gösterilen modifiye olmayan sepiyolit katkıli nanokompozitten daha yumuşaktır. Yine d) şıkında yer alan <%200 kaplamalı örnekte sistemde artan HTAB miktarına bağlı olarak epoksi kürleşmesindeki farklılaşma kendisini örneğin taban bölgesinde beliren şimşek misali keskin yarıklar ile ortaya koymaktadır.

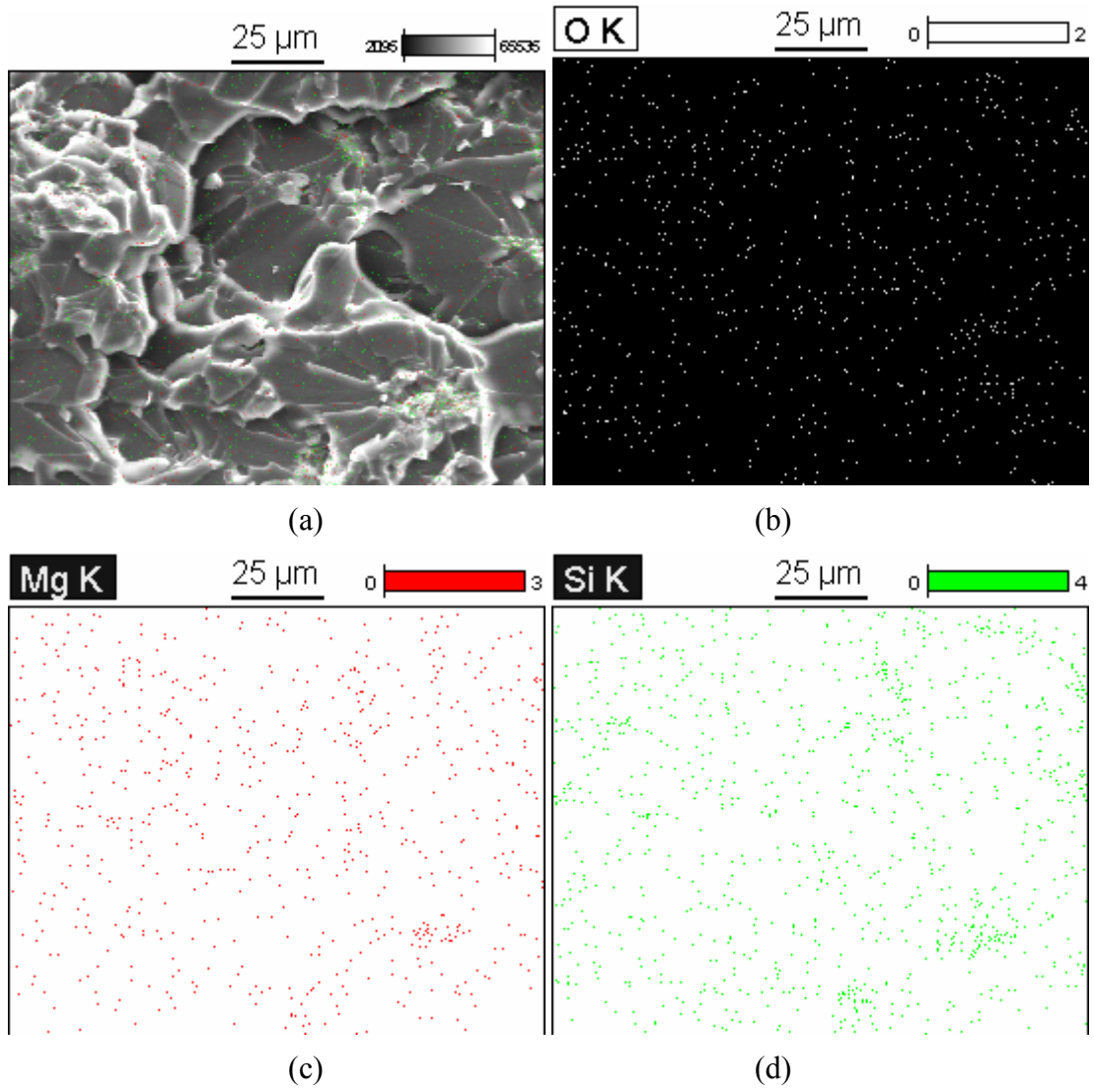


Şekil 6.61: %33 kaplanmış organo sepiyolit ile %2 katkıli nanokompozit numunesinin 900 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.



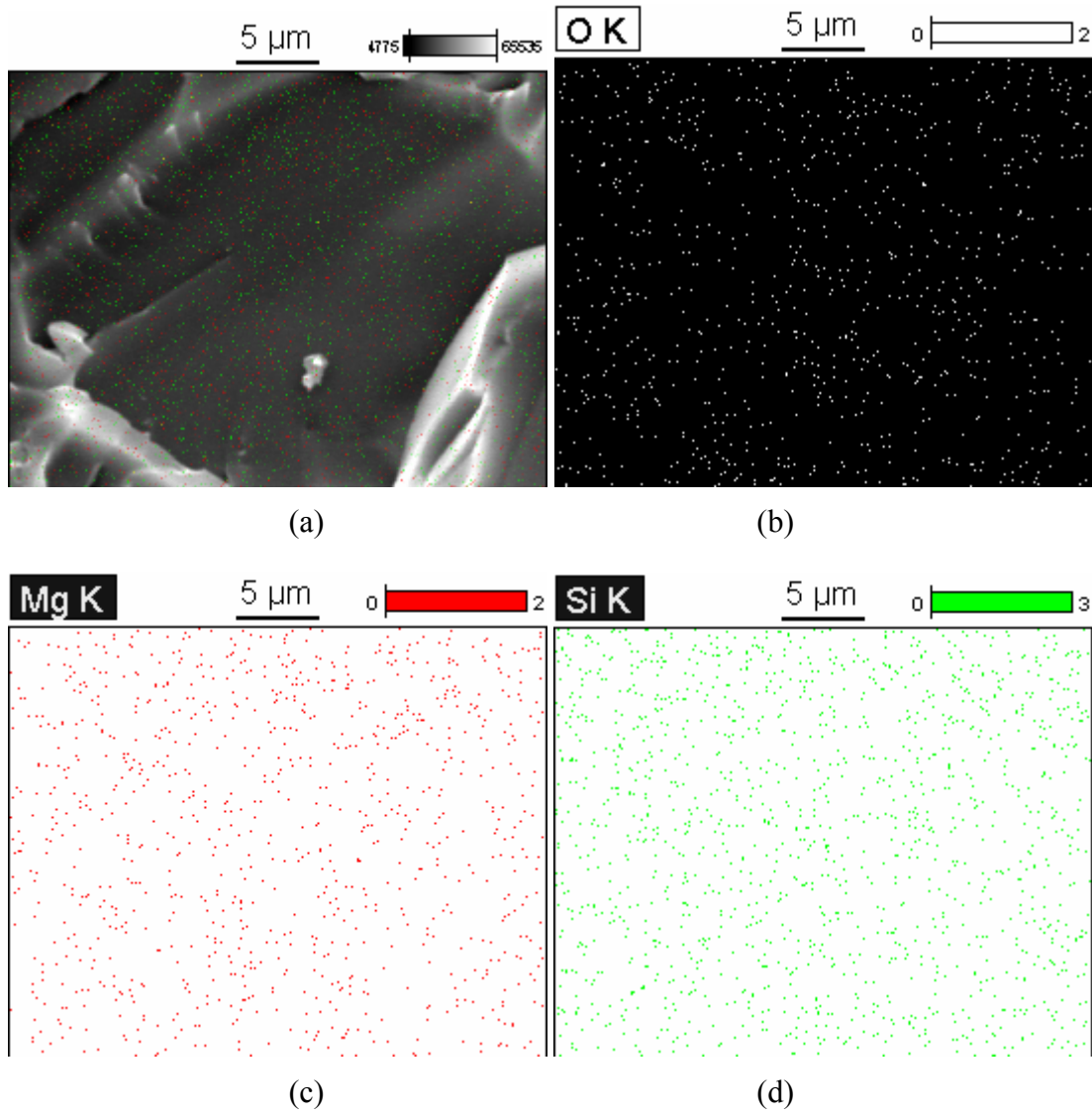
Şekil 6.62: %33 kaplanmış organo sepiyolit ile %2 katkılı nanokompozit numunesinin 2700 büyütmeli SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.

Şekil 6.62’de yer alan %33 kaplanmış organo sepiyolitli örneğin 600 büyütmeli taraması, örneğin tabanına doğru olan bölgesinden alınmıştır. Bu bölgenin kopma karakteristiği modifiye olmayan MEK-TTB katkılı nanokompozite benzemektedir. Bu numunede görülen yoğunlaşma bölgesine odaklanarak yapılan EDS taramasında 15 mikron büyüklüğünde bir sepiyolit demeti fark edilmiş ve Şekil 6.54’te gösterilmiştir. Her ne kadar bu demet büyüklüğü %3 MEK-TTB katkılı nanokompozitteki demetlere yakınsa da, bu %33 kaplamalı modifiye demetin yoğunluğu modifiye olmayandan belirgin bir şekilde düşüktür. Ayrıca bu örneğin *B* testi sonuçları modifiye ürünler arasında en düşük seviyededir.



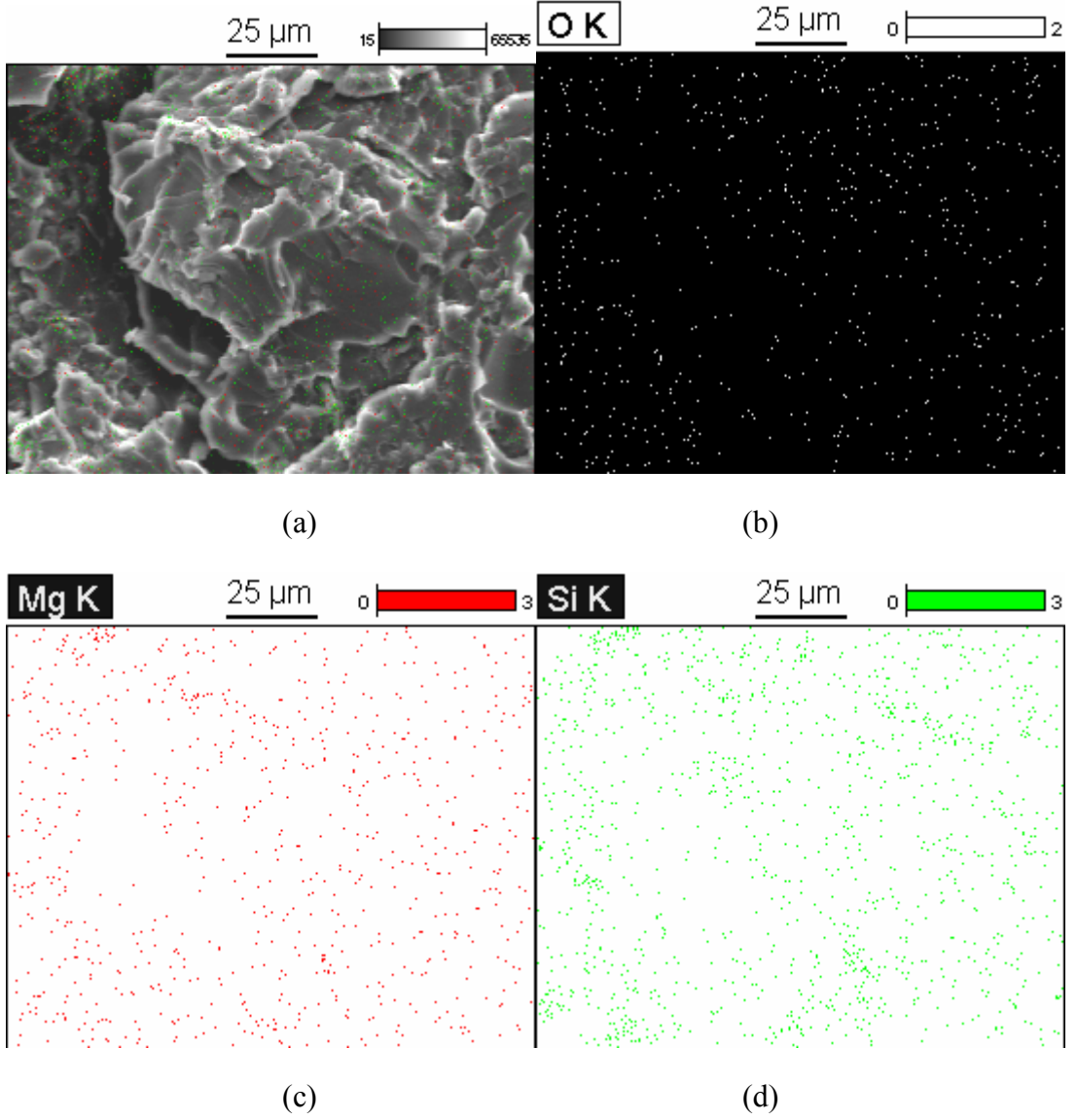
Şekil 6.63: %55 kaplanmış organo sepiyolit ile %2 katkıli nankompozit numunesinin (%2 katkıli) 600 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.

Şekil 6.63'te yer alan %55 kaplanmış organo sepiyolit katkıli nanokompozit kesitinde taraması yapılan Mg ve Si elementlerinin dağılımındaki homojenite dikkat çekmektedir. Burada da bazı yoğunluk grupları tesbit edilse de bunların büyüklükleri ve yoğunlukları %33 kaplamalı organo sepiyolit katkıli nanokompozitten belirgin olarak düşüktür. 600 büyütme taramada seyrek nokta düşen bölgelerden biri sepiyolit liflerinin dağılım homojenitesini test etmek için seçilerek odaklanılmıştır. Sonuçlar Şekil 6.63'te yer almaktadır.



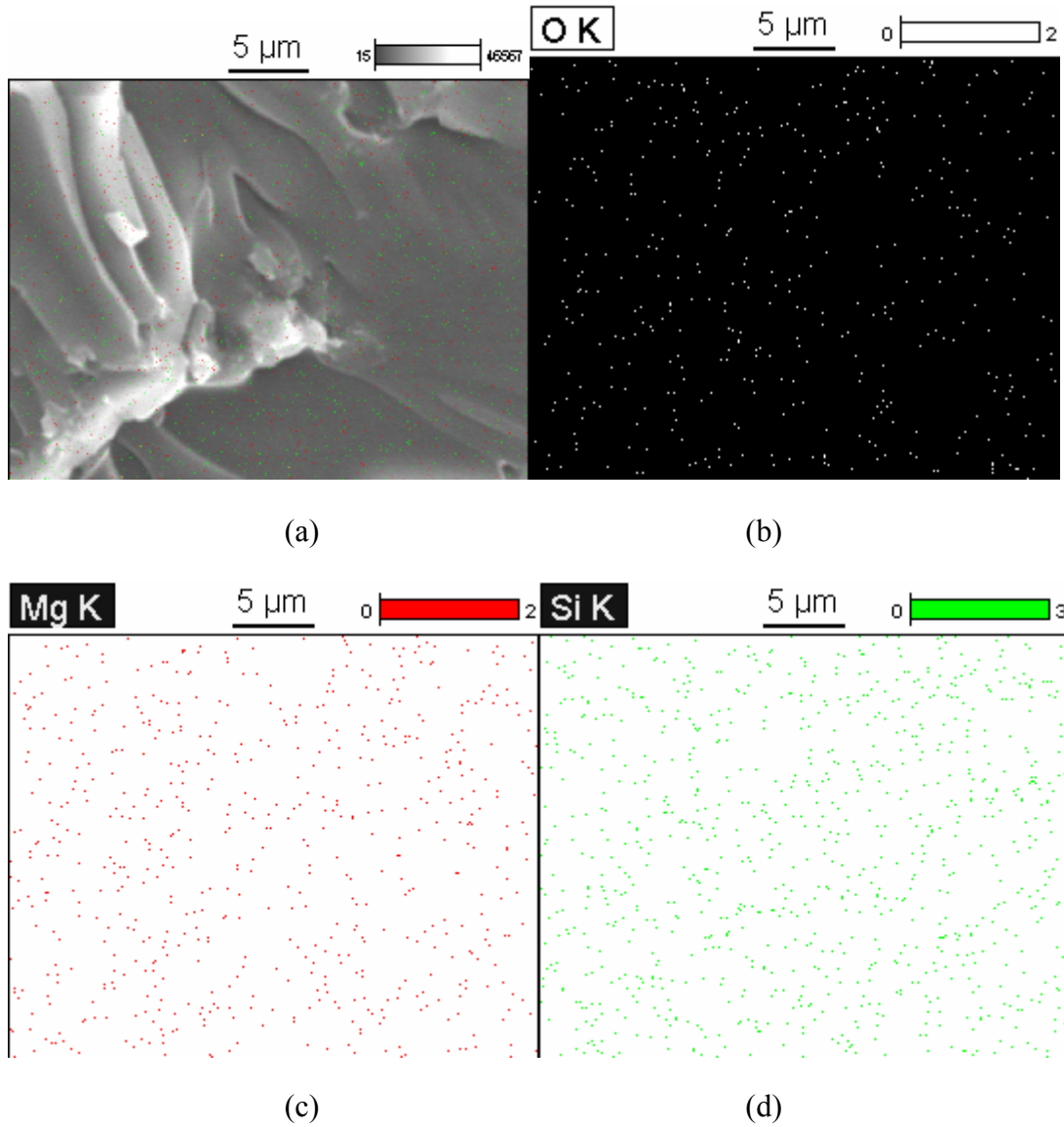
Şekil 6.64: %55 kaplanmış organo sepiyolit ile %2 katkılı nanokompozit numunesinin 2700 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.

%55 kaplamalı organo sepiyolit katkılı nanokompozit yüzeyinde yapılan Şekil 6.62’de gösterilen tarama sonucunda en seyrek Si ve Mg elementlerinin yer aldığı bir bölge seçilmiş, Şekil 6.64’te yer alan tarama gerçekleştirilmiştir. Bu bölgede dahi gözlenen element dağılımı oldukça düzgündür. Bu durum %55 kaplamalı organo kilin epoksi bünyesinin her noktasına başarılı bir şekilde dağılabildiğini göstermektedir. Ayrıca incelenen örneğin bütün modifiye olan olmayan sepiyolit katkılı kompozitler arasında en iyi B değerine sahip olduğu vurgulanmalıdır.



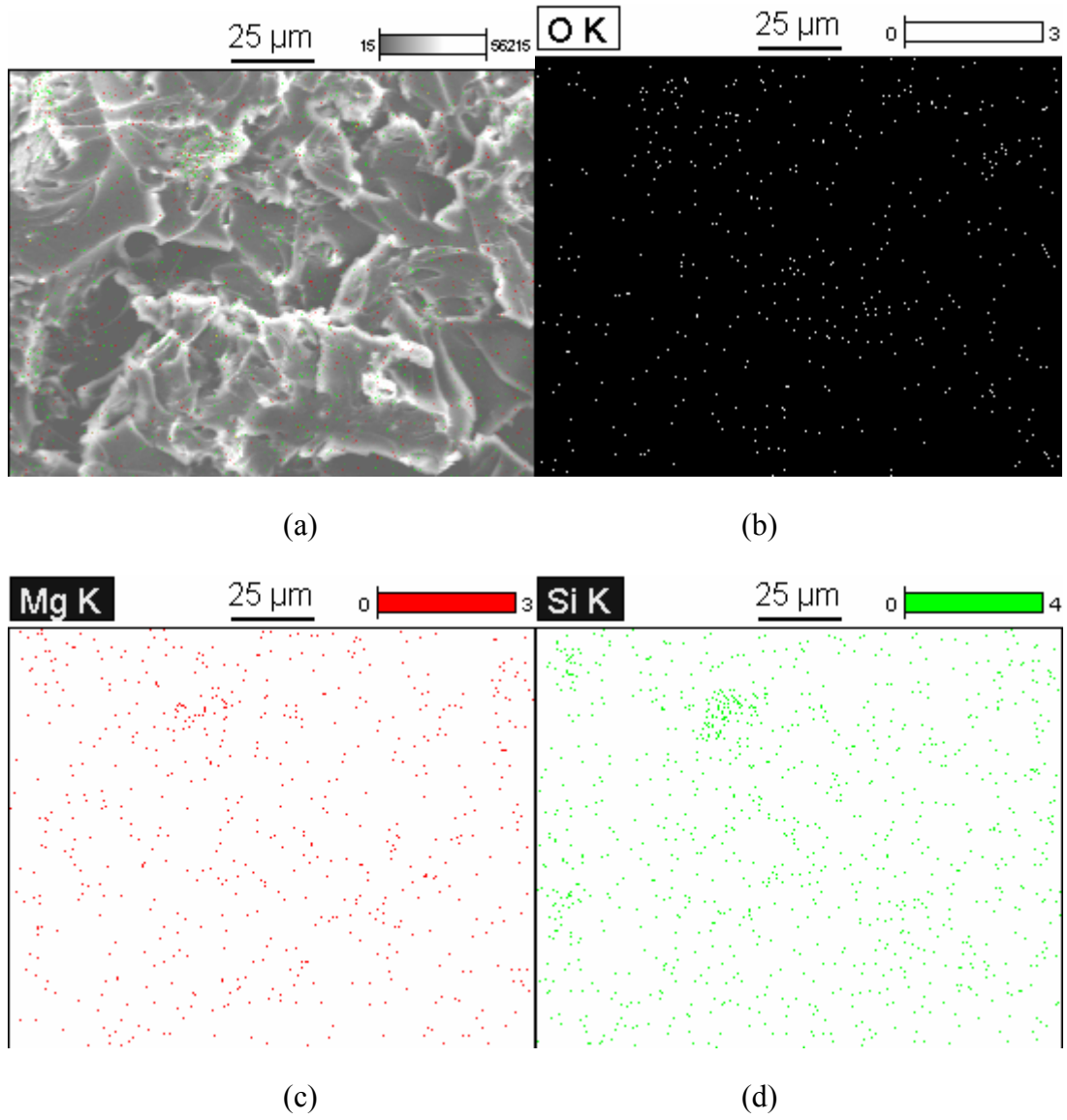
Şekil 6.65: <%200 kaplanmış organo sepiyolit ile %2 katkıli nanokompozit örneğinin 600 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.

Şekil 6.65'te yer alan <%200 kaplanmış organo sepiyolit nanokompozit örneğinin taramasında bazı bölgelerde yoğunluk bazılarında seyrelti görülse de a) şikkındaki görüntüden takip edilebileceği üzere bu yoğunlaşmalar özellikle kırık kenarlarına, boşluklarda yüzeydeki yükseltiler arasında yer alan vadilere denk gelmektedir. Bu boş gözüken vadi kenarlarından birine odaklanıp sepiyolit dağılımları sorgulamak amacıyla tarama gerçekleştirilmiştir. Bu taramanın sonucu Şekil 6.65'te yer almaktadır.



Şekil 6.66: <%200 kaplanmış organo sepiyolit ile %2 katkıli nanokompozit numunesinin 2700 büyütme SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.

Şekil 6.65'te tespit edilen vadilerde boşluk, tepe noktalarındaki konsantrasyon artışı bir vadi kenarına yapılan 2700 büyütme yapılarak incelenmiştir. Şekil 6.66'da bu incelemenin neticesi yer almaktadır. Buna göre gayet homojen bir dağılım vardır. Gözlenen boşluklar yüzeyin z eksenine olan mesafenin büyüklüğünden kaynaklanabilmektedir. Bu durumu tekrar test etmek için Şekil 6.65'deki noktanın daha altından bir alan seçilip tekrar 600 büyütme tarama gerçekleştirilmiştir. Bu taramanın sonuçları Şekil 6.67'de gösterilmektedir.



Şekil 6.67: <%200 kaplanmış organo sepiyolit ile %2 katkıli nanokompozit örneğinin 600 büyütmeli SEM görüntüsünün EDS ile analizleri (a) kesit ve üzerindeki Si ve Mg taramaları, (b) kesitte yer alan O dağılımı, (c) kesitte yer alan Mg dağılımı, (d) kesitte yer alan Si dağılımı.

Şekil 6.66’da gösterilen <%200 kaplanmış organo sepiyolit nanokompozit örneğinin kopma yüzeyinde gerçekleştirilen EDS taraması bir önceki Şekil 6.57’deki gibi 600 büyütmeli olup kompozit içerisindeki sepiyolit parçacıklarının dağılımını kontrol etmek için gerçekleştirilmiştir. Bu taramanın neticesinde organo sepiyolit parçacıklarının dağılımı oldukça başarılı bulunmuş, gözlenen yoğunlaşmaların çoğunun yüzeydeki tepe noktalarına denk gelmesi ve yoğunluklarının düşük olması nedeniyle oldukça başarılı bir şekilde dağıldıkları düşünülmektedir.

Gerçekleştirilen bu SEM ve EDS analizleri neticesinde elde edilen bulguları sıralarsak:

➤ Modifiye edilmeyen MEK-TTB ile yapılan testler neticesinde artan katkı miktarının sepiyolit taneciklerinin dağılımını değiştirmektedir. Artan parçacık miktarı serbest haldeki lif adedini artırsa da, dağılamayan sepiyolit demetlerinin ebatları büyümektedir. Bu gözlem gerçekleştirilen çekme deneyleri ile eşleştirildiğinde artan demet boyutlarının epoksi matriksi içerisinde konsantrasyon artışına sebep olup, dayanımlarda düşüşe sebep olmaktadır.

➤ Epoksi matriksi içerisinde yer alan sepiyolit katkının tokluk yarattığı, artan serbest liflerin malzemenin uzamasını etkilediği ve akma dayanımını artırırken, nihai çekme dayanımına da pozitif katkıda bulunduğu tespit edilmiştir.

➤ MEK-TTB katkılı nanokompozitlerde artan tokluk neticesinde, çekme testindeki kopma artan şiddet göstermekte ve kopma yüzey karakteristiğinde daha derin kırıklar bırakmaktadır.

➤ Modifiye olarak kullanılan sepiyolitler ile hazırlanan nanokompozitler arasında en düşük B değeri %33 kaplamalıda, en yüksek %55 kaplamalıda bulunmuş ve ardından gelen <%200 kaplamalılarda B değeri yeniden düşmüştür. Bu farklılıklar kopma yüzeylerindeki kırık karakteristiğinden de takip edilebilmektedir.

➤ %33 kaplamalı organo sepiyolit katkısının epoksi matriksi içerisindeki dağılımı izlendiğinde ortaya çıkan yoğunlaşma bölgelerinde yer alan noktalar kaplanmamış olana göre daha seyrek olduğu tesbit edilmiştir. Ama elde edilen mekanik test sonuçları göz önüne alındığında eklenen HTAB ile sepiyolit liflerinin dağılımı artırılmış olsa bile bu organo kil ile epoksi matriks arasındaki etkileşim kuvveti, sadece sepiyolit ile epoksi arasındaki etkileşimden daha küçük olduğu tesbit edilmiştir.

➤ %55 kaplamalı organo sepiyolit artan kaplanma oranı sayesinde epoksi içerisinde çok daha iyi dağılmıştır. Çekme testi sonuçlarına göre %100 epoksi örneğinin uzamasına yakın bir değer vermiş olması, en yüksek B testi sonucu vermesi, en uygun dağılma % 55 HTAB kaplanma şartlarında sağlandığı tespit edilmiştir.

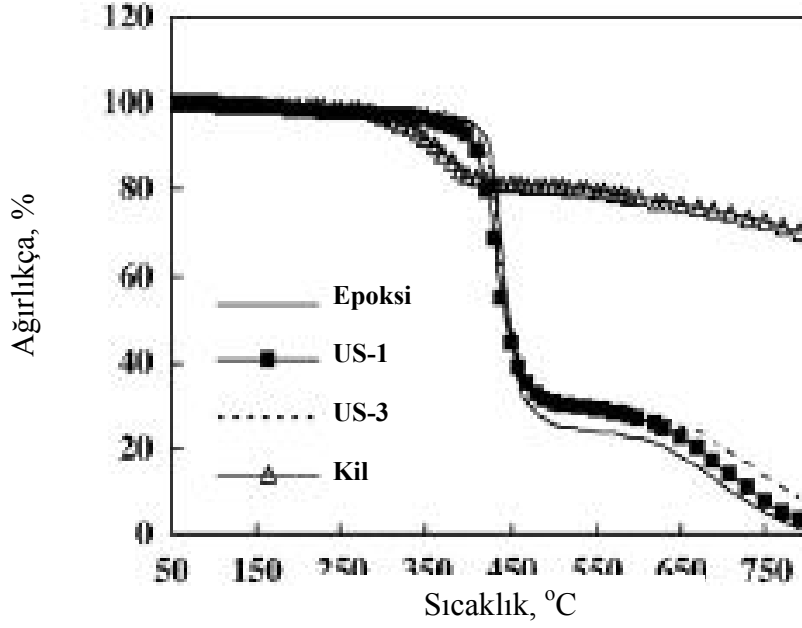
➤ <%200 kaplamalı organo sepiyolit hem kopma yüzeyinin çatlak karakteristiği, hem de gösterdiği mekanik özellikler nedeniyle %55 kaplamalı örneğe

göre çok farklı özellikler sergilemektedir. <%200 kaplamalı katkı içeren örneğin çekme testi sonucunda bu örneklerin hiçbir şekilde epoksi matriksi içerisinde tokluk oluşturmadıkları ve sistem içerine dahil edilen HTAB miktarının artışının sepiyolit yüzeyi ile epoksi arasındaki ara yüzeyde bir zayıflık yarattığı tespit edilmiştir. Epoksi matriksi içerisine çok iyi dağıldığı tespit edilen <%200 kaplamalı organo kil içeren nanokompozitin B değerinin düşük çıkması ve kopma karakteristiğinin değişmesi; bu epoksi/sepiyolit sisteminde etkin parametrenin sadece sepiyolit taneciklerinin dağılımı değil ayrıca sepiyolit yüzeyi ile epoksi arasındaki etkileşim kuvvetlerinin de sorumlu olduğunu ortaya koymuştur. Bu bulgular ışığında %55 kaplamalı organo kilin etkileşim kuvvetini fazla kaybetmeden yeterince dağılmış olması ile elde edilen kompozitin bu çalışma için optimum olduğunu söylemek mümkündür.

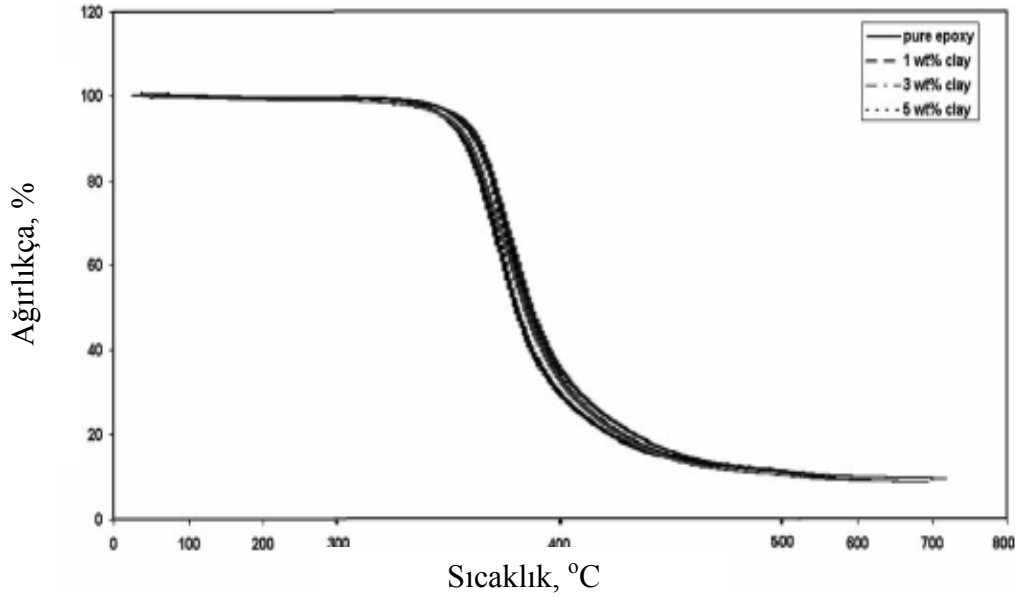
6.4.3.2 Termal gravimetrik analizler (TGA)

Nanocor firmasına ait alkil amonyum tuzları ile modifiye edilmiş montmorillonitlerin (I30E) bisfenol A tipi reçine olan DGEBA katkısıyla elde edilen nanokompozit çalışması Wang ve Qin (2007) tarafından sunulmuştur. Bu çalışmada, ultrasonun kilin epoksi içerisinde dağılılabileme davranışı incelenmiştir. Çalışmanın bir parçası olarak üretilen malzemelerin termal davranışlarını incelemek için Termal Gravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılmıştır.

Kilin modifikasyonunda kullanılan alkil amonyum tuzları kolayca buharlaşabilen veya bozuşabilen küçük organik moleküllerdir. Ayrıca organokilin epoksi matriksi ile çapraz bağlar oluşturması esnasında alkil amonyum zincirlerinin tüketildiği bilinmektedir. Bu da artan ultrasonik etkileşimle epoksi monomerlerinin kilin tabakaları arasına nüfuz ettiği ve böylece sistemdeki serbest alkil aminlerin kürleşme ajanı olarak çapraz bağlanan polimer yapısı içerisinde yer almaktadır. Sonuç olarak da sistemde ne kadar az alkil amin bulunursa çapraz bağlanan nanokompozitlerin kararlılıkları o denli yüksek olmaktadır. Bütün bunların neticesinde; en iyi ısıl dayanımın kilin en iyi dağıtıldığı 3 saat ultrasonik uygulamasında gerçekleştiği bulunmuştur (Şekil 6.68).



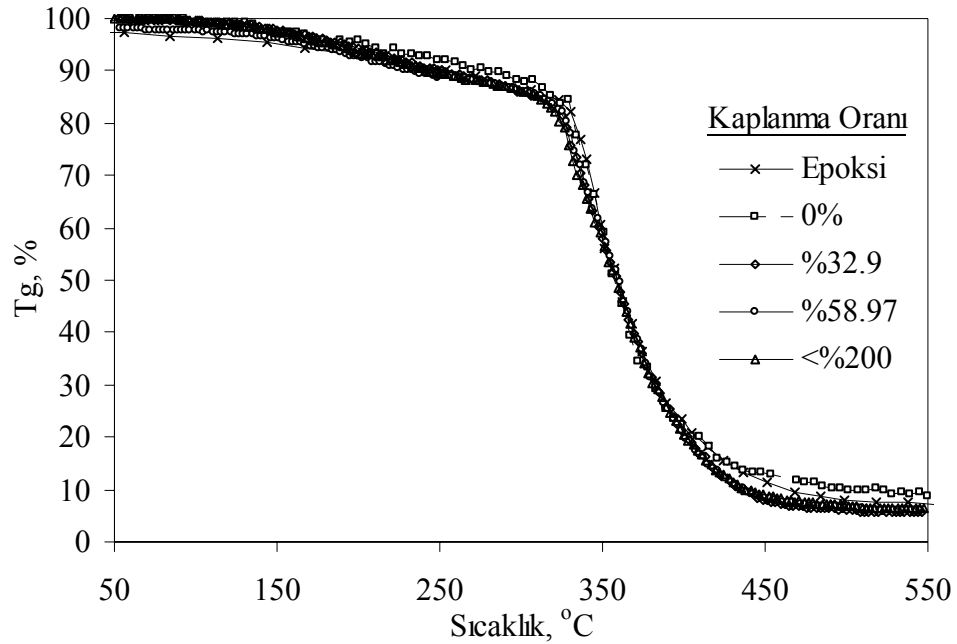
Şekil 6.68: Ultrasonik karıştırma ile hazırlanan epoksi/kil (I.30E) nanokompozitlerinin 1 saat karıştırma (US-1) ve 3 saat karıştırma (US-3) sonucunda elde edilen termogravimetrik analizleri (Wang ve Qin, 2007).



Şekil 6.69: Sadece epoksi ve epoksi/kil nanokompozitlerinin TGA sonuçları (Khanbabaei ve diğ., 2007)

Wang ve Qin'in çalışmasının yanı sıra literatürde nanokompozite ilave edilen kil miktarına bağlı olarak TGA profilleri de incelenmiştir. Khanbabaei ve diğ. (2007) gerçekleştirdikleri çalışmada sadece epoksinin bozunmasının 360.6 ve 404.58 °C

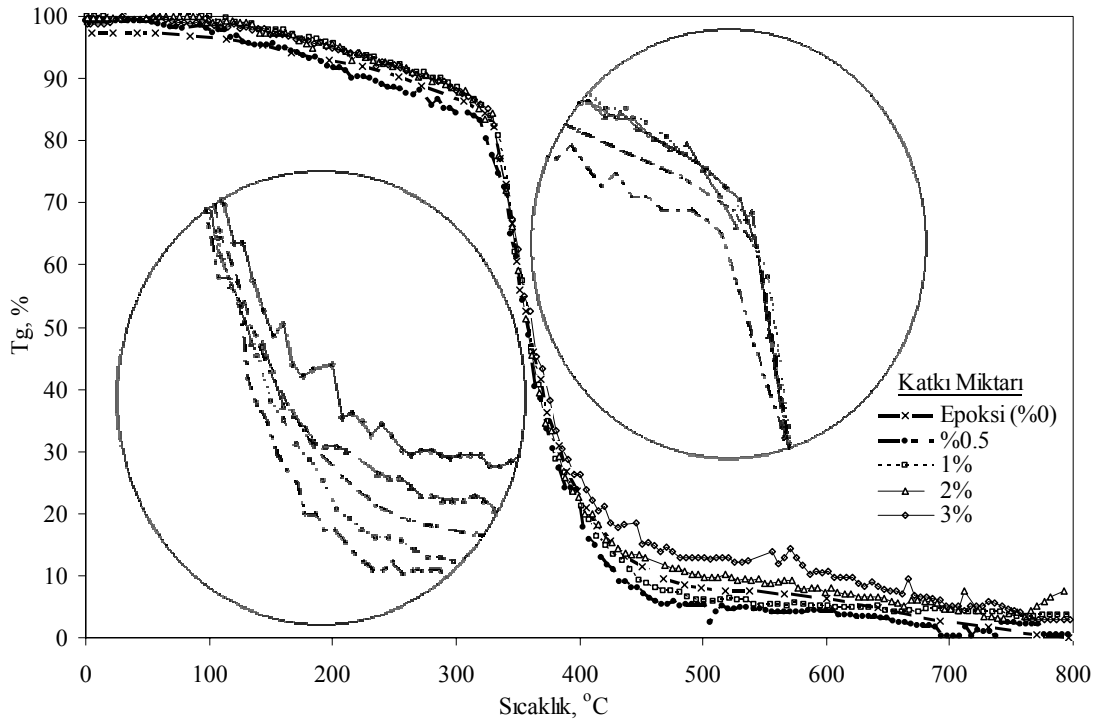
arasında gerçekleştiği ve bu sisteme %1, %3 ve %5 kil dahil edildiğinde bozuşma aralığının sırasıyla 360.2 ve 407.7, 356.7 ve 408.7, 362 ve 409.68 °C arasında gerçekleştiği tespit edilmiştir (Şekil 6.69). Her ne kadar epoksi sistemine eklenen killer ile bariz bir değişim gözlenmese de, eklenen kil miktarı ile bozuşma sıcaklığı ötelenmiş ve ayrıca beklendiği üzere kalıntı miktarı da artan kil miktarı ile artmıştır. Bu tez kapsamında üretilen farklı kaplama oranlarındaki organo sepiyolitlerin epoksi bünyesine %2 oranında katılmasıyla hazırlanan nanokompozitlerin termal davranışlarını incelemek için bir dizi termal gravimetrik analizi (TGA) Şekil 6.70’de görülmektedir. Tüm kaplama oranlarında eklenen sepiyolit 200 °C’ye kadar malzemenin kütle kaybını azaltmış, lakin 250-350 °C arasında ise HTAB ile modifikasyon yapılan tüm sepiyolitler kütle kaybını bir miktar artırmış, fakat modifiye edilmeyen %0 kaplama oranlı sepiyolit örneği diğer örneklerle göre farklı davranmıştır. Katkısız epoksi dahil bütün numuneler 350 °C sıcaklığında %50 kütle kaybına uğramıştır. T_g değerleri 450 °C sıcaklığa ulaştığında %10’un altına azalarak artık bozuşmanın tamamlandığını ve geriye kalıntıların (küllerin) kaldığını göstermektedir. Bünyesinde HTAB bulunan nanokompozitlerin buradaki davranışı da birbirine benzer olup sadece epoksi değerinin altında yer almıştır. Geç bozuşmaya başlayan modifiye olmayan sepiyolit içeren nanokompozit ise yine epoksiden daha iyi dayanım göstermiştir.



Şekil 6.70: %2 sepiyolit katkılı farklı HTAB yüzey kaplama oranlarına sahip nanokompozitlerin sıcaklığa karşı kütle kayıpları.

Ray ve Okamoto'nun (2003) yayınladıkları tabakalı killere ile hazırlanan nanaokompozit derleme makalesinde de belirtildiği gibi killere ve bu çalışmadaki sepiyolit, bünyesinde yer aldıkları malzemeler için bir ısı bariyer görevi görmektedirler. Bu sepiyolitler özellikle ısı direnci artırmaya yönelik tasarlanmış yüzey aktif maddeler ile modifiye edilirse ısı bozunma sıcaklığının daha fazla ötelenmesi mümkündür. Bu tez kapsamında, ısı dayanım artırımı amaçlanmamıştır, ve kullanılan HTAB yüzey aktif maddesi de çabuk bozuşabilen madde olması sebebiyle ısı dayanıma bir katkı sağlayamamıştır. Fakat %2 oranında kullanılan modifiye olmayan kilin gösterdiği farklılık dikkat çekmektedir.

Şekil 6.71'de modifiye olmayan sepiyolitinin epoksi bünyesine farklı oranlarda katılmasıyla hazırlanan nanokompozitlerin DTA grafiği yer almaktadır. Bu grafiklerde kritik olan bozuşmaya başlama ve sonlanma bölgeleri özellikle büyütülerek grafiğe eklenmiştir.



Şekil 6.71: Modifiye edilmemiş sepiyolitler ile farklı katkı oranlarına sahip nanokompozitlerin sıcaklığa karşı kütle kayıpları.

Khanbabaei ve diğ. (2007), gerçekleştirdikleri çalışmaya benzer bir davranış tek bir farkla Şekil 6.71'de de gözlenmiştir. Sadece %0.5 katkılı nanokompozitin bozuşması epoksiden daha erken gerçekleşmiştir. Bunun haricinde sisteme eklenen sepiyolitler

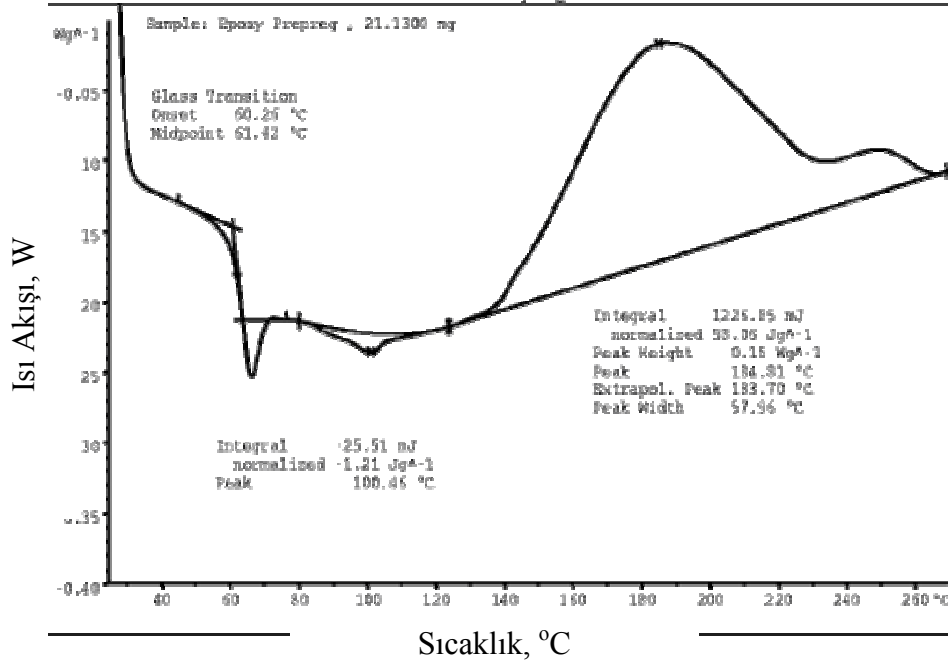
bariyer özelliğini yerine getirmiş ve ısıl bozunma sıcaklığını ötelemiştir. Bu aşamada Şekil 6.71’de görülen bu nanokompozitleri (%1,%2 ve %3 sepiyolit katkılı) farkını ayırt etmek mümkün değildir. Bozuşmanın sonuna doğru 450 °C civarında %0.5 ve %1, katkısız epoksinin altında yer alırken, %2 ve %3 katkılı eğrileri de üzerinde bulunmaktadır. Fakat 700 °C üzerinde kalıntı miktarlarına bakıldığında sadece epoksi kalıntısı neredeyse sıfırlanmıştır.

6.4.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri

Termoset plastikler bu çalışma konusu olan epoksi gibi ısıtıldığında bozuşma sıcaklığına kadar sert ve amorf şekilde formunu koruyan bir grup polimer çeşididir. Epoksilerde başlangıç monomerine bir sertleştirici eklenerek reaksiyon veya kürleşme gerçekleştirilmektedir. Endüstride bu polimerler ısıtılıp şekillendirilemediğinden; malzeme döküm aşamasında şekillendirilir ve sonra kürleştirilir. Bu yüzden bu tür plastiklerin üretim esnasında kalite kontrolü polimerizasyonun tamamlanma yüzdesi ile değerlendirilir. Ayrıca üretilen malzemelerin kullanım alanına göre test edilmesi de gereklidir. Bu yüzden karakterizasyonda termomekanik analizler (TMA) ve taramalı diferansiyel kalorimetri (DSC) analizleri kullanılmaktadır.

Şekil 6.72’de elektronik endüstrisinde devre kartı olarak kullanılan epoksi bir malzemenin DSC grafiği yer almaktadır. Bu grafikte 60 °C’de camı geçişe (T_g) bağlı olarak ilk endotermik pike rastlıyoruz. Burada reçine camı kırılğan bir yapıdan kauçuksu bir yapıya geçmektedir. Bunun ardından entalpi gevşemesi adı verilen bir etki gözlenmektedir; bu etki malzemenin bu sıcaklıktan sonra soğutulması ve tekrar aynı seviyeye ısıtılması ile ortadan kalkmaktadır. 100 °C’de maksimum veren küçük endotermik pik epoksiye katılan katkıların (katalizör veya hızlandırıcı) erimesiyle ortaya çıkmaktadır.

Yukarıdaki deney koşulları altında kürleştirme reaksiyonu 130°C’de başlamakta ve 270 °C’de geniş bir egzotermik pik ile sonlanmaktadır. En yüksek reaksiyon hızının veya ısısının ortaya çıktığı bu pikin maksimumu 185 °C civarındadır. 250 °C civarında görülen ikinci maksimum, reaksiyonun birden fazla adımdan oluştuğunu göstermektedir. Oluşan grafiğin integrali alınarak reaksiyonun toplam ısısı (enerjisi) ve tamamlanma oranı tespit edilebilmektedir. Ancak reaksiyon %95’in üzerinde tamamlanmışsa bunun fark edilebilmesi güçtür.



Şekil 6.72: Elektronik devre kartlarında kullanılan termoset bir reçinenin tipik bir DSC ısıtma eğrisidir (ısı verme hızı 10 K/dakika) (Benzler, 2008).

Camsı geçiş parametresi T_g ve spesifik ısı kapasitesi ΔC_p değerleri ile kürleştirme derecesi hakkında daha ayrıntılı bilgi almak mümkündür. Artan çapraz bağlar ile polimerin hareket kabiliyeti sınırlanarak T_g değerinin daha yüksek bir sıcaklığa çıkmasına ve ΔC_p 'de düşüşe düşüşe neden olmaktadır (Çizelge 6.15).

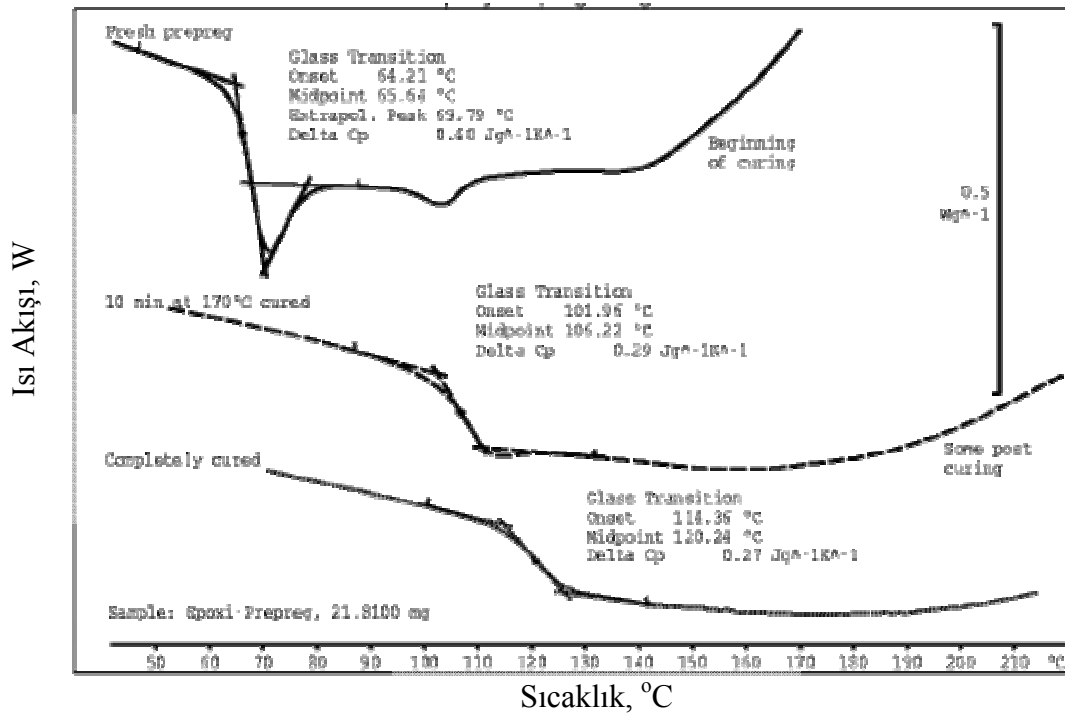
Çizelge 6.15: Kürlenmemiş, az kürleştirilmiş ve tam kürleştirilmiş epoksi malzemelerin T_g ve ΔC_p değerleri.

Numune	T_g (°C)	ΔC_p (J/(g*K))
Epoksi reçine	66	0.4
Ön ısıtmadan geçmiş	106	0.29
Tamamen kürleştirilmiş	120	0.27

Şekil 6.73'te sunulan kürleştirilmemiş epoksinin DSC eğrisinin ısıtma hızı Şekil 6.72'dekinin 2 katı olmasına rağmen T_g değeri neredeyse aynıdır. İkinci eğride yer alan epoksi örneği ilk önce 170 °C'de 10 dakika tutulduktan sonra soğutulmuş ve ardından DSC'ye yerleştirilerek 220 °C'ye kadar ısıtılmıştır (kesikli çizgi). Üçüncü örnek ise tamamen kürleştirilmiş ve oda sıcaklığına soğutulmuş numune ile elde edilen DSC eğrisidir. Buradan da fark edilebileceği üzere, 130 °C'nin üzerinde eğrideki şekil farklılıkları bariz olarak dikkati çekmektedir. Egzotermik olarak gelişen kürleşme işlemi, 10 dakika ön kürleştirmeden geçirilen örnekte 130 °C'den

sonra tırmanış sergilemekte fakat bu davranışa tamamen kürleştirilmiş numunede rastlanmamaktadır.

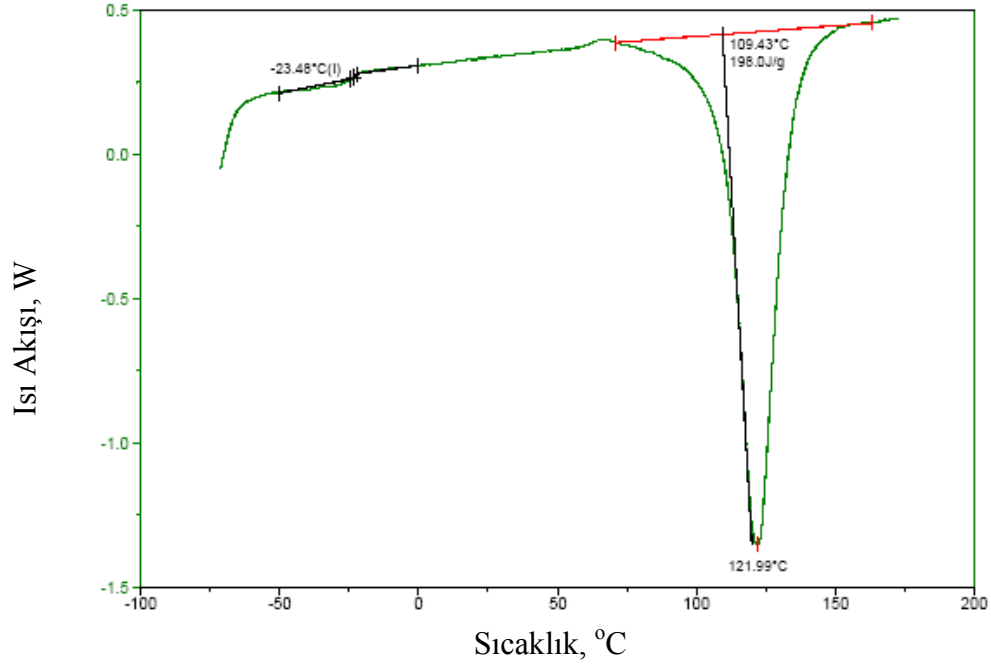
Ayrıca nihai ürün örneğin camı geçiş sıcaklığı T_g , malzemenin kullanılacağı yer için büyük önem taşımaktadır. Çünkü camı geçiş sıcaklığında malzemenin elastisite modülü, termal genleşme katsayısı ve dielektrik kayıp katsayısı gibi çok önemli yapısal özellikleri değişebilmektedir. Camı geçiş sıcaklığı kontrol edilmeden üretilcek epoksiler ile devre kartları yapıldığında, kürleşmemiş epoksiden kaynaklanan devre kesikliği arızası ile karşılaşılabilir.



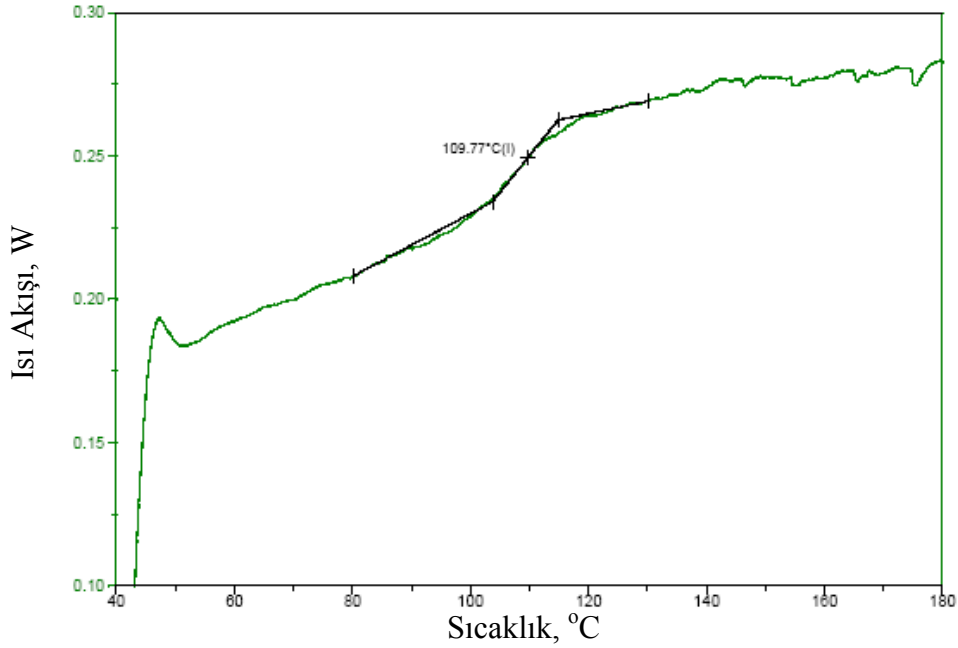
Şekil 6.73: Değişik şartlarda kürleştirilmiş epoksilerin 20K/dak altında elde edilen DSC eğrileri (Benzler, 2008).

Epoksi ile hazırlanmış bir başka DSC çalışmasında; Case (2003) doktora tezinin bir parçası olarak Hewlett-Packard Co.'dan temin ettiği ticari bir yapıştırıcı ile çalışmıştır. Bu L4 kodlu epoksi ve sertleştiricisinin karışımı -70 °C'de saklanmakta, kullanılmadan önce 30 dakika içerisinde oda sıcaklığına getirilmektedir. Bu çalışmada DSC ile kürleştirilmemiş epoksinin kür karakteristiğini incelenmiş ve Şekil 6.74'te gösterildiği üzere kürleşmemiş malzemenin camı geçiş sıcaklığı (T_g) -23 °C olarak elde edilmiştir. Kürleştirme nedeniyle 75 °C'de bir egzo termik pik görülmekte, 122 °C'de pik noktasına varmakta ve 165 °C'de sonlanmaktadır. Bu

alanın integrali alındığında 198 J/g'lık bir değer elde edilmiştir. 140 °C'de 30 dakika kürleştirilmiş L4 numunesinin DSC grafiği ise Şekil 6.75'de yer almaktadır. Görünürde hiçbir egzotermik pik olmadığından malzemenin tamamen kürleştiği belirtilmiştir. Ayrıca tamamen kürleştirilmiş örneğin camsı geçiş sıcaklığı 110 °C olarak tespit edilmiştir.

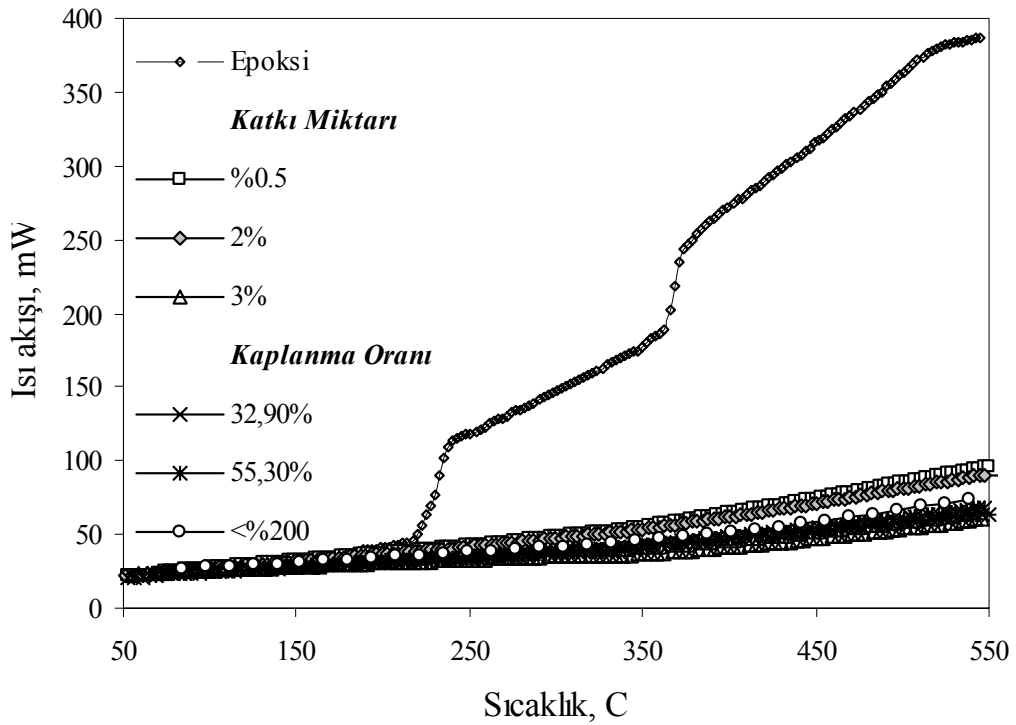


Şekil 6.74: Kürleştirilmemiş L4 epoksi örneğinin DSC eğrisi (Case, 2003).



Şekil 6.75: 30 dakika 140 °C'de kürleştirilmiş L4 epoksi örneğinin DSC eğrisi (Case, 2003).

Bu tez kapsamında; mikrodalga altında 20 dk. boyunca kürleştirilmiş epoksi, modifiye olan ve olmayan sepiyolit katkılı nanokompozit numuneleri ile Şekil 6.76'da görülen DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızı 10 °C/dakika olarak alınmıştır. HTAB ile kaplanan sepiyolitler epoksi bünyesine %2 oranında katılmıştır. Modifiye olmayan sepiyolit 3 farklı oranda (%0.5, %2 ve %3) epoksi bünyesine dahil edilmiştir. DSC grafiğine bakarak bir genelleme yapılırsa modifiye olan sepiyolitler ile hazırlanmış nanokompozitlerin, modifiye olmayanlara göre daha iyi çapraz bağlandığı anlaşılmaktadır. Modifiye olmayan killerde ise %0.5 katkılı olan nanokompozitler de çapraz bağ yapacak sitelerin miktarının düşüklüğüne bağlı olarak nispeten daha yüksek Yarı C_p gösterse de Delta C_p 'si de yüksek çıkmıştır. %3 katkılı nanokompozit örneğinde hem Yarı C_p hem Delta C_p 'nin yüksek çıkması muhtemelen iyi dağılamayan ve kümeler halinde kalan sepiyolit fiber kümelerinden kaynaklanmaktadır. Birçok özelliğinden dolayı başarılı bulunan %2 modifiye olmayan sepiyolit katkılı nanokompozitin Delta C_p 1.67 ve Yarı C_p değeri 355 °C olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.76: Mikrodalga ile kürleştirilmiş epoksi ve sepiyolit katkılı nanokompozitlerin DSC grafikleri.

Modifiye edilmiş sepiyolitler ile elde edilen nanokompozitler sepiyolit yüzeyini kaplamak için kullanılan HTAB sayesinde daha yüksek oranda çapraz bağlanma kabiliyeti göstererek Delta C_p değerlerinde düşüş göstermiş buna mukabil, epoksi ile kaplanmış sepiyolit arayüzeyindeki uyumsuzluklar nedeniyle Yarı C_p değerleri düşmüştür. DSC grafiğinde yer alan eğrilerden elde edilen veriler Çizelge 6.16’da listelenmiştir.

Çizelge 6.16: Sepiyolit katkılı nanokompozitlerin DSC grafiklerinden elde edilen Delta C_p ve Yarı C_p değerleri.

Kaplanma (%)	Katkı (%)	Delta C_p (J/g*°C)	Yarı C_p (°C)
0	0.5	2.506	360.79
0	2	1.67	355.39
0	3	2.66	328
32.9	2	1.192	359.7
55.3	2	1.574	318.89
<200	2	1.526	315.69

Sonuç olarak katkısız epoksinin aynı sürede mikro dalga altında kürleştirilen sepiyolit katkılı nanokompozitlere göre enerji değerlerinin daha yüksek çıkması daha kötü kürleştiğini göstermektedir. Benzer durum optimum seviyede HTAB kaplanmış numuneler için de görülmektedir. Bu durum mikrodalga ışınlamayı prensibine bağlı olarak Si-Si ve Si-Mg gibi inorganik bağların daha fazla titreşmesi ve organik yapıda olan epoksiden daha fazla enerji açığa çıkarmasına atfedilmektedir.

6.4.3.4 Fourier transform IR (FTIR) analizleri

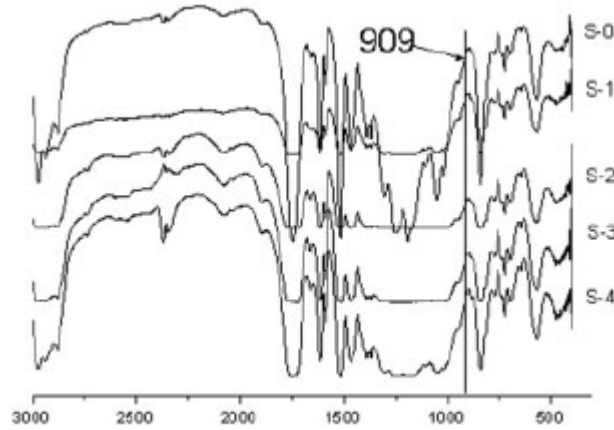
Ray ve Okamoto’nun (2003) hazırladığı derleme makalesinde nanokompozitlerde kullanılan modifiye killerin alkil zincirlerinin konumları ve aldıkları pozisyonları belirlemek üzere geleneksel olarak geniş açılı X ışını saçılımı (WAXD) yönteminin kullanıldığı belirtilmiştir. Paketlenme yoğunluğu, alkil zincirinin uzunluğu ve sıcaklığa bağlı olarak, zincirlerin tabakalar arasına birbirine paralel olarak tek veya çift tabaka halinde yerleşeceği önerilmiştir (Lagaly, 1986). Ama Vaia ve diğ. (1994) FTIR yaparak bu geleneksel olarak tariflenen yapıların gerçekçi olmadığını ortaya koymuştur. Alkil zincirlerin katı gibi veya sıvı gibi olabildiğini göstermişlerdir; tabakalar arası yoğunluk veya zincir uzunluğu azaldığında veya sıcaklık yükseldiğinde sıvı gibi yapısının baskınlaştığı gösterilmiştir. Bunun sebebi de, trans ve gauche conformers arasında oluşan küçük enerji farklılığıdır. Daha önceden gösterilen tüm modeller trans konformasyonların gerçekleştiği kabulüne

dayanmaktadır. Ayrıca uzun zincirli yüzey aktif maddeler, tabakaların arasında bulunduklarında ısıtılırlarsa; eriyen veya sıvı kristalinden sıvıya benzer geçişlere eşdeğer bir ısı davranış sergilemektedirler.

Bazı yazarlar ise FTIR analiz yöntemini nanokompozitlerin yapılarını anlamak için kullanmışlardır (Wu ve diğ., 2001; Loo ve diğ., 2003). Son zamanlarda Nascimento ve diğ. (2002), anilin polimerizasyonu ile üretilen polimer/montmorillonit nanokompozitlerinin karakterizasyonu için rezonans Raman saçınımı yöntemini ilk defa kullanmışlardır.

Bir başka raporda (Magaraphan ve diğ., 2001), polimit/montmorillonit kompozitleri poliamik asit ve dodesilamin kaplanmış montmorillonitin N-metil-2-pirrolidon çözügeni ortamında hazırlanmıştır. Gerçekleştirilen FTIR, TEM ve WAXD analizleri neticesinde, düşük montmorillonit katkılı kompozitlerde killerin tamamen dağıldığı (eksfoliye), yüksek kil konsantrasyonlarında ise kısmen dağıldığı gözlenmiştir.

Daha önce de belirtildiği üzere sepiyolit ile hazırlanan nanokompozit pek fazla olmadığından FTIR ile incelenmiş tek çalışma Zeng ve Zeng (2006) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada bisfenol A tipi reçinenin diglisidil eteri (CYD-128, Yue Yang Chemical Co.) ile sertleştirici olarak aromatik sertleştirici (JHB-590, Dalian–Jinshi Chemical Industry Ltd.) kullanmışlardır. Çalışma neticesinde elde ettikleri nanokompozitlerin FTIR grafikleri Şekil 6.77’de gösterilmektedir.

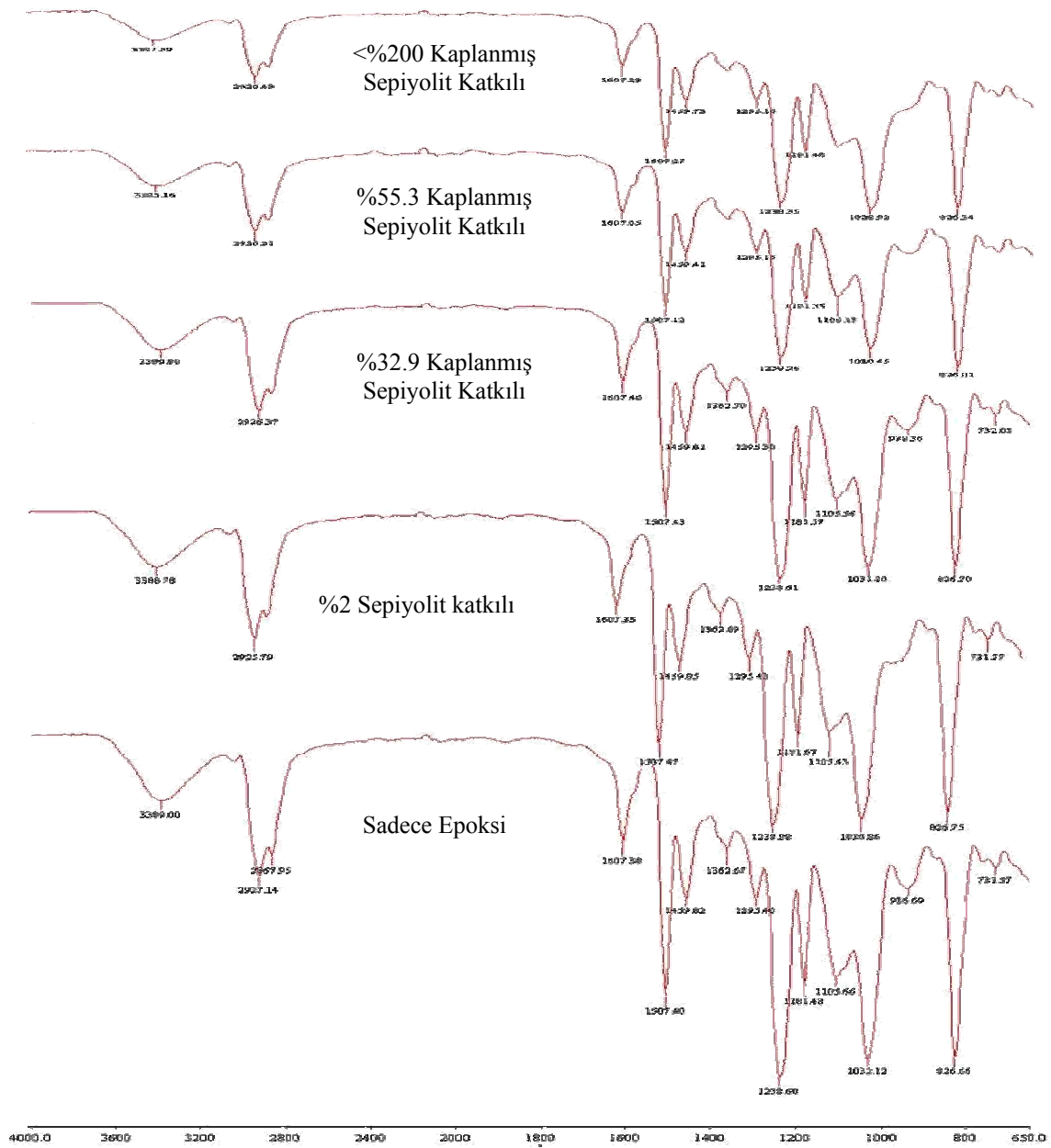


Şekil 6.77: Sepiyolit-katkılı (%0-%4) epoksi nanokompozitinin FTIR spektrumu (Zeng ve Zeng, 2006).

Şekilde sepiyolitli ve sepiyolitsiz nanokompozitlerin IR spektrumları yer almaktadır. S kodundan sonraki rakamlar sepiyolit katkı yüzdesini ifade etmektedir. Burada yer alan 909 cm^{-1} absorpsiyon piki epoksi grubu için karakteristiktir. Bütün numuneler

için bu pikin kaybolması tüm epoksi gruplarının kürleşme reaksiyonlarında yer aldığını göstermektedir. Böylece nanokompozitin tamamen kürleştiği ve sepiyolitın varlığının kürleşme prosesine hiçbir negatif etkisi olmadığını göstermiştir.

FTIR spektrumları numunelerin yapısında meydana gelecek herhangi bir yer değiştirme, genişleme veya bir bağın ortaya çıkması veya yok olmasına dair moleküler seviyede bilgi vermektedir. Şekil 6.78’den görülebileceği üzere bandlar oldukça benzer bir yapı göstermektedir. Daha önce bahsi geçen Zeng ve Zeng (2006), sepiyolit varlığının epoksinin kürleşmesini engellemediğini göstermiştir.

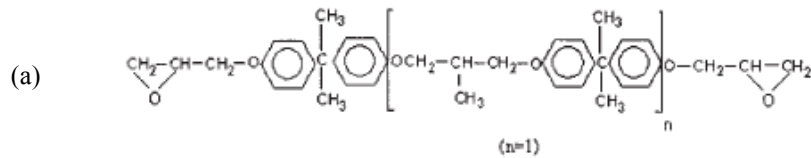


Şekil 6.78: Sepiyolit katkılı nanokompozit örneklerinin FTIR analizleri

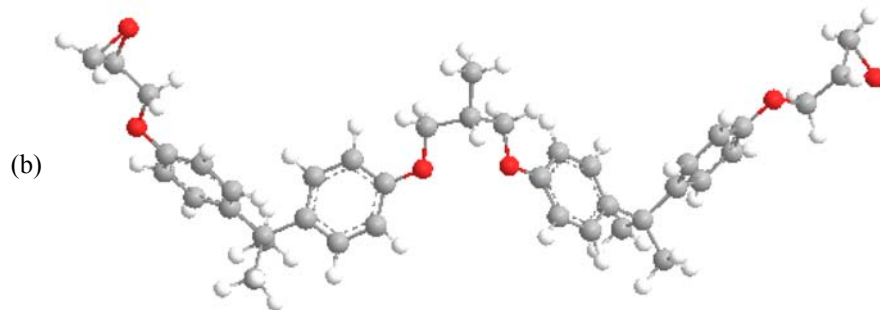
Loos ve diğ. (2008) çalışmalarında da belirttiği üzere kürlenmemiş epoksilerde en karakteristik band $910\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ civarındadır. Bu bağ Şekil 6.79 a’da da görüleceği üzere C-C bağının büzülmesi ve her iki C-O bağlarının gerilmesi ile oluşmakta ayrıca 858 cm^{-1} civarında bir C-O bağının gerilmesi diğer epoksit grubunun C-O bağının gerilmesi ile oluşmaktadır (Şekil 6.79 b). Kürleştirme sonrası daha önceki bantlarda azalma görülmesi veya daha yüksek değerlere doğru kayması ve hatta ayrılarak bir omuz meydana getirmesi veya tamamen ortadan kalkması ile belirlenmektedir. Bir diğer belirtilen özellik kürleştirilmiş epoksilerde 1650 cm^{-1} civarında bir imino grubunun oluşmasına bağlı olarak bir bandın oluşmasıdır. Epoksilerin kızıl ötesi adsorpsiyon bandlarının tam listesi Lau ve diğ. (2005) çalışmasında verilmiştir.

Çizelge 6.17:Şekil 6.78’de yer alan FTIR analizlerinin belirgin pikleri.

	Fonksiyonlu Grup Bölgesi						İskelet titreşimleri Bölgesi							
	4000-2500 X-H Bağı Gerilmesi Bölgesi			1800-1500 Üçlü bağ bölgesi			1500-400 Parmak izi Bölgesi							
Epoksi	3389	2927,1	2867,9	1607,38	1507,4	1459,82	1362,7	1295,4	1238,6	1181,48	1105,66	1032,12	936,7	826,66
0%	3388,8	2925,8		1607,35	1507,47	1459,85	1362,7	1295,48	1238,88	1181,67	1105,43	1030,86		826,75
32,90%	3389,8	2926,4		1607,46	1507,43	1459,81	1362,7	1295,3	1238,61	1181,57	1105,56	1031,8	936,4	826,7
55,30%	3385,2	2926,2		1607,05	1507,12	1459,41		1295,15	1238,26	1181,35	1106,13	1030,45		826,01
<200	3397,4	2926,5		1607,29	1507,27	1459,73		1295,15	1238,35	1181,48		1028,92		826,34
				C=O, C=N, C=C, N=O										
	C-H, O-H, S-H, N-H Gerilmesi			gerilmesi ve N-H düzlem dışı eğilmesi			C-C, C-O, C-N Gerilmesi ve C-H, O-H, S-H, N-H eğilmesi							

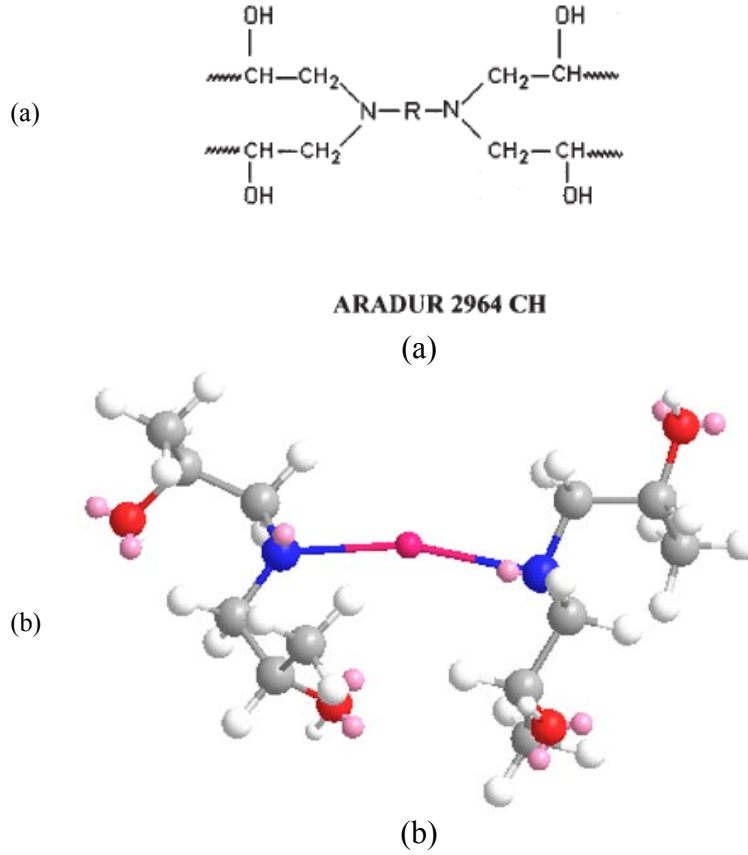


ARALDITE GY 253 BD



Şekil 6.79: (a) Çalışmada kullanılan epoksi monomerinin şematik gösterimi ve (b) Chem 3D programında bu yapının minimum enerji için hesaplanmış geometrisi.

Bu çalışmada Şekil 6.79 ve 6.80’de görülen Araldite GY 253 BD (Vantico) bisphenol-A tipi diglisidil etherin epoksi monomeri ve sikloalifatik poliamin bir sertleştirici Aradur 2964 CH (Vantico) kullanılmıştır.



Şekil 6.80: (a) Çalışmada kullanılan sertleştiricinin şematik gösterimi ve (b) Chem 3D programında bu yapının minimum enerji için hesaplanmış geometrisi.

Epoksi içine %2 oranında katılan kaplanmış ve kaplanmamış sepiyolitlerin yapması muhtemel hidrojen, karbon ve oksijen bağlarının IR band listesi Çizelge 6.18’de verilmiştir. Şekil 6.78’de yer alan spektrum pikleri ile bu değerler karşılaştırıldığında belirgin bir reaksiyonu temsil eden pikler tespit edilememiştir.

Çizelge 6.18: Silisyum bileşiklerinin belirgin kızıl ötesi frekansları (Erdik, 1993)

Fonksiyonlu grup	Frekans, cm^{-1}	Dalga boyu, mikron	Yorumlama
Si-H	2250-2090	4.44 – 4.78	
	1010-700	9.90 -14.28	
Si-(CH ₃) _n	1275-1260	7.84 – 7.94	n=1; 765, n=2; 855,
	880-760	11.36 – 13.18	n=3; 840
Si-O	1110-1000	9.01-10.00	
	900-600	11.11-16.67	

6.5 Genel Sonuçlar ve neriler

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen analiz ve testlerden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Kimyasal analiz sonuçlarına göre; Ahiler Cat ve Kurtşeyh Cat içerdikleri % 19.6 ve % 17.6 CaO içeriğı ile en düşük kaliteli, Kurtşeyh, TTB ve Sığırcık ise kaliteli Sepiyolit rneklerindendir.

- XRD analizlerinden; numunelerin gang mineralleri olarak kuvars, dolomit, kalsit ve albit ierdiğı tespit edilmiştir. Kurtşeyh Cat ve Ahiler Cat numunelerinin yüksek kalsit ve manyezit içeriklerini kimyasal analiz sonuçları da doğırlanmaktadır.

- Örneklerin reolojik özelliklerini incelendiğinde, Arçelik karıştırıcıda (maksimum çalışma hızı olan 21,000 dev/dak'da, 3 dakika) hazırlanan 30 g katı/L sepiyolit süspansiyonlarının 5 dev/dak'daki görünür viskozite değıerleri; Kurtşeyh Sep için 2180 cP, Ahiler Cat için 680 cP, Sığırcık Sep için 2460 cP, TTB için 9600 cP ve Kurtşeyh Cat için 1280 cP olarak tespit edilmiştir.

- Her bir sepiyolit için kayma hızı-kayma gerilimi reogramlar ayrı ayrı değıerlendirildiğinde, % 3 PKO'da hazırlanan sepiyolit süspansiyonları için gerekli olan akma gerilimi değıerlerinin sırasıyla Kurtşeyhi Sep.'de 78.4 D/cm², Ahiler Cat'de 4.2 D/cm², TTB'de 57.4 D/cm², Kurtşeyhi Cat'de 9.8 D/cm² ve Sığırcık Sep.'de 14.0 D/cm² olduğı, en yüksek akma gerilim değıerini Kurtşeyh Sep. olarak kodlandırılan sepiyolit örneğı vermesine rağımen görünür viskozite değıerleri TTB'den düşük kaldığı ve geri dönüşümü (hysteresis) oldukça geniş bir bölgeyi kapsadığı görülmektedir. Bu da Kurtşeyh Sep. olarak kodlandırılan sepiyolit örneğı ile hazırlanan süspansiyonların muhtemelen bünyesindeki ağı yapıyı bozan organik ve inorganik safsızlıklar nedeni ile tiksotropisinin büyük olduğunun bir işaretidir.

- Kayma hızı-kayma gerilimi reogramlarından yola çıkarak, tüm sepiyolit süspansiyonlarının s modeline (Power law) yakınlık gsterdiğı ve akışkanların südoplastik olduğı söylenebilir. Bunun yanı sıra, Kurtşeyh Cat ve Ahiler Cat rneklerinin plastik akışa daha yakın olduğı görülmektedir. Daha önce yapılan mineralojik ve kimyasal analizler neticesinde bu iki örneğin de en çok safsızlık taşıyan örnekler olduğı tespit edilmiş, içerilerinde yer alan safsızlıklar nedeniyle

hem yeterli viskozite değerleri üretemedikleri hem de akma rejimleri diğerlerinden farklılaştığı tespit edilmiştir.

- Lazer okumalı boyut ölçer ile gerçekleştirilen boyut analizi sonuçları incelendiğinde; viskozite değerleri ile d_{50} değerleri arasında doğru bir orantı ortaya çıkmaktadır. Şöyle ki, diğer örneklere göre daha yüksek viskozite veren Kurtşeyh Sep ve TTB kodlu örnekler bütün yüzdelik boyut gruplarında en iri olanlardır.

- Karakterizasyon testleri göz önüne alındığında Ahiler Cat ve Kurtşeyh Cat numuneleri içerdikleri yüksek safsızlıklar nedeniyle değerlendirme dışında kalmışlardır. Su emme ve viskozite değerleri ile mekanik dağıtma sonuçlarına göre TTB kodlu örneğin uygulanan yöntemlere en iyi cevap veren sepiyolit olduğu tespit edilmiş ve bundan sonraki çalışmalarda sadece bu sepiyolit örneği kullanılmıştır.

- Optimizasyon çalışmaları sonuçlarından süspansiyonların hazırlanması için kullanılan karıştırma metodlarına bakıldığında; Arçelik karıştırıcı (30 g katı/L, 21.000 dev/dak'da 3 dakika süre) ile mekanik karıştırmanın en iyi sonucu verdiği ve elde edilen değerlerin Waring karıştırıcıda bulunan optimum süre, maksimum hız sonucuna denk olduğu bulunmuştur.

- Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) çalışmalarında sepiyolit demetlerinin boyutları üç farklı karıştırma süresinde incelenmiştir. Artan mekanik dağıtma süreleri sonucunda (1, 3 ve 5 dak) ölçülen genişlik (sırasıyla 514, 249 ve 157nm) ve yükseklik (sırasıyla 51, 29 ve 23 nm) değerlerinde ciddi bir azalma, uzunluk (sırasıyla 1644, 1127 ve 1055 nm) değerlerinde ise göreceli olarak daha az bir azalma tespit edilmiştir.

- AFM'de sepiyolit boyut ölçümleri, viskozite ölçümleri ile karşılaştırıldığında, viskozite değerlerinin artan dağıtma süreleri ile lineer bir şekilde artmadığı tespit edilmiştir. 1 dakikalık mekanik dağıtmada elde edilen 6400 cP'lık viskozitenin ardından 3 dakika aktivasyon sonunda elde edilen 9600 cP'lık viskozite değeri, istenilen lif yapısına ve ağ yapısına dönüştüğü ve 5 dakika aktivasyon sonunda ise elde edilen 4800 cP'lık viskozite ile oluşmuş olan ağ yapısının bozularak liflerin tam dağıldığı anlaşılmaktadır.

- Organo-sepiyolit üretmek amacıyla yüzey aktif bir madde olan kuvaterner amin (Hegzadesiltrimetil amonyum bromürün, HTAB) kullanarak sepiyolit yüzeyinin değişen oranlarda hidrofobisite kazandırılması hedeflenmiştir. Farklı

sepiyolit katı konsantrasyonları kullanılarak 25 °C’de sepiyolit-HTAB adsorpsiyon izotermi elde edilmiş ve % 5 katı konsantrasyonu ile çalışmalara devam edilmiştir. Sepiyolit yüzeyinin modifikasyonu ile elde edilen farklılıklar zeta potansiyeli ve viskozite ölçümleri ile izlenmiştir. Viskozite ve zeta potansiyel ölçümleri birlikte incelendiğinde sepiyolit zeta potansiyel değerleri artıya doğru ilerledikçe viskozite artmaktadır. Ayrıca $6.25 \cdot 10^{-4}$ M HTAB denge konsantrasyonunda %32.9 kaplanma oranına sahip sepiyolit zeta potansiyel değeri 37.6 mv ve görünür viskozitesi 1840 cP iken, $5.43 \cdot 10^{-4}$ M HTAB denge konsantrasyonunda %19 kaplanmış organo sepiyolit zeta potansiyeli 51.5 mv iken görünür viskozitesi 1280 cP olarak tespit edilmiştir. Ancak bu noktadan sonra artan kaplanma oranlarında, viskozite değerleri de 1000 cP değerinin altına düşmüştür.

- HTAB ile modifiye edilen sepiyolit; kayma hızı kayma gerilimi grafiklerinden fark edileceği üzere HTAB yüzey aktif madde konsantrasyonunun artışı ile süspansiyonların başlangıçtaki tiksotropik özelliğinin azalması ile farklılaştığı açıkça görülmektedir. Ancak bazı kaplanma derecelerinde, tiksotropinin göstergesi olan gidiş gelişlerde oluşan alan ortadan kalkmıştır. Ayrıca organo-sepiyolit üretimi esnasında HTAB adsorpsiyonu değişimiyle elde edilen %10.5, %19.1, %32.9, 47.4, %59.3, %121 ve <%200 HTAB kaplanma değerlerine sahip sepiyolit pülplerinin görünür viskozite değerleri sırasıyla 2180, 1280, 1840, 360, 260, 880 ve 120 cP olarak değişmektedir.

- TTB ile hazırlanan her iki kompozitin bütün kil yüzdelerinde elde edilen akma dayanımı sonuçları epoksinin (%100 epoksi) 33.23 MPa değerinde olan akma dayanımından daha yüksektir. TTB örnekleri karşılaştırma amaçlı kullanılan Pangel S9 ve S15 ürünlerinden daha iyi sonuç vermiştir. Her iki grubu kendi aralarında mukayese edersek; TTB grubunda yer alan TÜV TTB kodlu numune içeren nanokompozitten elde edilen 34.94 MPa’lık akma dayanımına karşılık, MEK TTB kodlu numune içeren nanokompoziten elde edilen akma dayanımı 39.63 MPa olarak tespit edilmesiyle, tez kapsamında geliştirilen mekanik dağıtma yönteminin etkinliği açık olarak görülmektedir. Pangel grubunda ise yaş öğütme ardından püskürtmeli kurutucu ile kurutulan S9 katılan nanokompozitin akma mukavemeti 33.24 MPa , kuru öğütülmüş S15 katılan nanokompozitin akma mukavemeti olan 32.68’den daha iyi sonuç vermiştir.

- Bütün numunelerde ortak olan nokta sadece epoksinin 2773.54 MPa olan E modülü değerini % 3 sepiyolit katkılı kompozitlerde daha yüksek bulunmuştur. %3 katkılı MEK-TTB, TÜV-TTB, S9 ve S15 kodlu nanokompozitler için sırasıyla bu değerler 3426.26, 2973.57, 3381.82 ve 4050 MPa olarak belirlenmiştir. Akma dayanımında en düşük dayanım değerini veren S15, burada en yüksek değeri göstermiştir. Bu davranışın nedeni verilen uzama grafiklerinden açıkça anlaşılmaktadır. MEK-TTB kodlu nanokompozit içerdiği sepiyolit oranlarına göre %0.5, %1, %2 ve %3'te 2299, 3451.05, 2903.7 ve 3426.26 MPa'lık E modülü değeri ile %0.5 (ağ) sepiyolit katkılı nanokompozitler hariç diğer katkı yüzdelerinde %100 epoksinin E modülü değerini geçerek en başarılı bulunmuştur.

- Pangel grubunda S9 bütün sepiyolit katkı yüzdelerinde ilk epoksinin nihai çekme dayanım değerinin hemen üzerinde yer alarak S15'ten iyi olduğunu göstermiştir. TÜV-TTB'de bütün sepiyolit yüzdelerinde bu eşiğin altında yer almaktadır. MEK-TTB %2 (ağ.) tüm modifiye edilmemiş sepiyolit katkılı kompozitlerin arasında 52.56 MPa değerindeki nihai çekme dayanımı ile en yüksek dayanımı vermiştir. Buraya kadar verilen mekanik özellikler takip edildiğinde %2 (ağ.) Mek TTB katkılı örnek diğer tüm sepiyolit kompozitlerinden daha başarılı olmuştur.

- Pangel S15 örneği uzamada epoksinin uzamasına göre %30'a varan bir azalma göstermekte, S9'un uzama değeri ise belirgin bir oranda değişmemektedir. Kompozitin kullanımındaki beklentilere göre bu uzama değerleri önem kazanmaktadır. TTB grubunda ise tüm örnekler ilk epoksi değerinin altında kalmakla birlikte %2 (ağ.) sepiyolit katkılı MEK-TTB örneği uzamada %10'luk bir azalmaya sebep olmuştur.

- Tüm nanokompozitlerin uzaması %100 epoksi değerinin altında gerçekleşmiştir. Bu durum nihai çekme dayanımı noktasından sonraki bölgede uzamanın yanı sıra test örneğinde boyunlanma diye tarif edilen kesit deformasyonu ile açıklanmaktadır. Fakat bu davranış sepiyolit katkılı örneklerde tokluk nedeniyle gözlenmemektedir. %100 epoksili örnekte ise boyunlanma gerçekleştiği için kopmadaki uzama daha büyük olmaktadır.

- Modifiye edilmiş kil katkılı sepiyolitler farklı HTAB kaplanma derecelerine sahip Mek TTB örneği ile hazırlanan nanokompozitlerin akma dayanımları

incelendiğinde, tüm sepiyolit katkı yüzdelерinde akma dayanımı %100 epoksi değeri üzerinde yer almıştır. Bu çalışmada, HTAB ile kaplanan TTB sepiyolitleri, Mek TTB sepiyolitlerinin akma değeri ulaşamamıştır. Buna rağmen kaplanma oranına göre değişen akma dayanım değeri takip edildiğinde belirlenen davranış HTAB ile modifiye edilen organo killerin toluen içerisinde ölçülen görünür viskozite değeri de mevcuttur. HTAB ile kaplanmamış MEK-TTB, toluen içerisinde en yüksek viskoziteyi üretmiş daha sonra bu viskozite %32.89 HTAB ile kaplanmasına kadar düşmüş, bu noktadan sonra %55.33'e kadar yükselmiş sonra yeniden düşüş eğilimine girmiştir. Benzer durum Şekil 6.51'de gösterilen akma dayanımları ile örtüşmektedir. Burada da görüldüğü üzere %55.33 HTAB kaplama oranına kadar %2 (ağ.) sepiyolit katkı nanokompozitler en iyi değeri sağlamıştır.

- Her ne kadar HTAB kaplanmış örnekler ile hazırlanan nanokompozitlerin akma dayanımları %100 epoksiden büyükse de, E modülü değeri HTAB kaplaması en yüksek olan iki örnekte oldukça düşmüştür. Bunun sebebi düşen dayanımın yanı sıra uzama değeriindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle uzama değeriinin modifiye olmayan örneklere göre farklı olması beklenmektedir.

- Akma dayanımı grafiğindeki davranışın bir benzeri Nihai çekme dayanımında görülmektedir. Fakat akma dayanımının aksine nihai çekme dayanımları %100 epoksi değeri altında kalmıştır. Bu eğilim HTAB kaplanmasının sadece sepiyolit epoksi içerisindeki dağılımından ziyade, oluşan yeni yüzey epoksi matriksi ile olan ilişkisindeki farklılığa dikkat çekmektedir. HTAB kaplanmış yüzeylerin epoksi ile etkileşimi yani bağlanma şekli ve enerjisi, modifiye olmayan Mek TTB sepiyolitinin etkileşiminden daha zayıf olarak gerçekleşmiştir.

- HTAB ile kaplanmış organo sepiyolitler ile hazırlanan nanokompozit örneklerinin kaplanmama göre nihai çekme dayanımlarındaki uzama değeriindeki artış eğilimi organo sepiyolitler ile hazırlanan nano kompozitlerde mekanik davranışlara etki eden başlıca parametreler; sepiyolit epoksi matriksi içerisine dağılma etkinliği, kaplanmış veya kaplanmamış sepiyolit ile epoksi matriksinin etkileşim kuvveti olarak tespit edilmiştir.

- İş grafikleri sonuçlarına göre inorganik katkı ile artan tokluk nedeniyle iş değeri düşmekte, uzama değeriinde değişiklik göstermeyen örneklerin iş değeriinde belirgin bir düşüş elde edilmiştir. Bu durum sepiyolit epoksi matriks

içerisinde dağılması kadar katkı yüzeyi ile epoksi arasındaki etkileşim kuvvetinin büyüklüğünün önemli olduğunu bir kez daha vurgulamaktadır

- Gerçekleştirilen mekanik testlerin sonuçlarını değerlendirmek için literatürden alınan, malzemelerin akma dayanım değerlerinden yola çıkarak, polimer içerisine eklenen inorganik katkıların etkisini modelleyen B testi çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu inceleme neticesinde, HTAB kaplanma yüzdelere göre elde edilen B değerlerine bakarak, MEK-TTB örneğinin modifiye olmayan sepiyolit yüzeyinin epoksi ile kurduğu etkileşim kuvvetinin modifiye yüzeyden daha büyük olduğu ortaya çıkmaktadır. Sepiyolit artan kaplanma oranları organo kile epoksi matriksi içerisinde daha iyi dağılma imkânı verse de etkileşim kuvvetlerindeki düşüşün etkisi büyük olmuş ve B değerleri azalmıştır. Fakat %47 ve 55 kaplanma derecelerine sahip organo sepiyolitlerin gösterdikleri başarı dikkati çekmektedir. Tek tabaka ile dış yüzeyi kaplanan organo killerin epoksi matriksi içerisine daha iyi dağıldığı düşünülmektedir. Artan HTAB ile oluşan çift tabaka donanımı yüzeyi tekrar hidrofil yaparak ara-yüzey etkileşimlerini zayıflatmakta ve B değerlerini düşürmektedir.

Gerçekleştirilen SEM ve EDS analizleri neticesinde elde edilen bulguları sıralarsak:

- Modifiye edilmeyen MEK-TTB ile yapılan testler neticesinde artan katkı miktarı sepiyolit taneciklerinin dağılımını değiştirmektedir. Artan parçacık miktarı serbest haldeki lif adedini artırsa da, dağılamayan sepiyolit demetlerinin ebatları büyümektedir. Artan sepiyolit demet boyutları, epoksi matriksi içerisinde konsantrasyon artışına sebep olduğundan çekme deneyleri dayanımlarında düşüşe neden olmaktadır.

- Epoksi matriksi içerisinde yer alan sepiyolit katkının tokluk yarattığı, artan serbest liflerin malzemenin uzamasını etkilediği ve akma dayanımını artırırken, nihai çekme dayanımına da pozitif katkıda bulunduğu tespit edilmiştir.

- MEK-TTB katkılı nanokompozitlerde artan tokluk neticesinde, çekme testinde şiddet artmakta ve kopma yüzey karakteristiğinde daha derin kırıklar bırakmaktadır.

- Modifiye olarak kullanılan sepiyolitler ile hazırlanan nanokompozitlerin B değeri incelendiğinde farklılıklar, çekme testindeki kopma yüzeylerindeki kırık karakteristiğinden de takip edilebilmektedir. Çekme testi sonuçlarına göre %100

epoksi örneğinin uzamasına yakın bir değer vermiş olması, % 55 HTAB kaplanma şartlarında en yüksek B testi sonucu vermesi ile en uygun dağılma sağlandığı tespit edilmiştir.

- %33 kaplamalı organo sepiyolit katkısının epoksi matriksi içerisindeki dağılımı izlendiğinde ortaya çıkan yoğunlaşma bölgelerinde yer alan noktalar kaplanmamış olana göre daha seyrek olduğu tesbit edilmiştir. Ama elde edilen mekanik test sonuçları göz önüne alındığında eklenen HTAB ile sepiyolit liflerinin dağılımı artırılmış olsa bile bu organo kil ile epoksi matriks arasındaki etkileşim kuvveti, sadece sepiyolit ile epoksi arasındaki etkileşimden daha küçük olduğu tesbit edilmiştir.

- Epoksi matriksi içerisine çok iyi dağıldığı tespit edilen <%200 kaplamalı organo kil içeren nanokompozitin B değerinin düşük çıkması ve kopma karakteristiğinin değişmesi; bu epoksi/sepiyolit sisteminde etkin parametrenin sadece sepiyolit taneciklerinin dağılımı değil ayrıca sepiyolit yüzeyi ile epoksi arasındaki etkileşim kuvvetlerinin de sorumlu olduğunu ortaya koymuştur.

- Üretilen farklı kaplama oranlarındaki organo sepiyolitler epoksi bünyesine %2 oranında katılmış ve elde edilen nanokompozitler ile termal gravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. Epoksi bünyesine katılan sepiyolit 200 °C'ye kadar malzemenin kütle kaybını azaltmış, 250-350 °C arasında HTAB ile modifikasyon yapılan tüm sepiyolitler kütle kaybını bir miktar artırmış, fakat modifiye edilmeyen sepiyolit örneği diğer örnekler arasında en iyi ısıl dayanım göstermiştir. Katkısız epoksi dahil bütün numuneler 350 °C civarında %50 kütle kaybına uğramıştır. Isıl kütle kaybı (TG) değerleri 450 °C sıcaklığa geldiğinde %10'un altına gelerek artık bozuşmanın tamamlandığını ve geriye kalıntıların (küllerin) kaldığını göstermiştir. Geç bozuşmaya başlayan modifiye olmayan sepiyolit içeren nanokompozit ise yine epoksiden daha iyi dayanım göstermiştir.

- Tez kapsamında; mikrodalga altında aynı sürede (20 dak) kürleştirilmiş epoksi varlığında modifiye olan ve olmayan sepiyolit katkılı nanokompozit numuneleri ile DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. DSC grafiğine göre modifiye olan sepiyolitler ile hazırlanmış nanokompozitler, modifiye olmayanlara göre daha iyi çapraz bağlama gerçekleştirmiştir. Birçok özelliğinden dolayı başarılı bulunan %2 modifiye olmayan sepiyolit katkılı nanokompozit Delta C_p değeri 1.67, Yarı C_p değeri 355 °C olarak tespit edilmiştir. Katkısız epoksinin DSC eğrisi diğer

numunelerden daha farklı bir karakteristikte yer alması ve enerji değerlerinin daha yüksek çıkması, aynı sürede mikro dalga altında sepiyolit katkılı nanokompozitlerin daha iyi kürleştiğini göstermektedir. Bunun sebebi mikrodalga ışınlama prensibi çerçevesinde Si-Si ve Si-Mg gibi inorganik bağlar daha fazla titreştiği için sadece organik yapıda olan epoksi daha fazla enerji açığa çıkartarak kürleşme prosesini hızlandırmasıdır.

- Bu çalışmada hazırlanan HTAB kaplanmış ve kaplanmamış sepiyolit katkılı ve katkısız örneklerle FTIR analizi yapılmıştır. Epoksi malzemelerin FTIR grafiklerinde yer alan 909 cm^{-1} absorpsiyon piki epoksi grubu için karakteristiktir. Bütün numuneler için bu pikin kaybolması bütün epoksi gruplarının kürleşme reaksiyonlarında yer aldığını göstermektedir. Böylece nanokompozitin tamamen kürleştiği ve sepiyolit varlığının kürleşme prosesine hiçbir negatif etkisi olmadığını göstermiştir.

Bu tez çalışmasını daha ileri safhalara götürmek için aşağıdaki öneriler yapılabilir:

- AFM yöntemi ile gerçekleştirilen çalışma viskozitenin sadece tane şekli ilişkilendirilmeyip aynı zamanda gerçekleştirilecek kuvvet ölçümleri ile tane-tane, tane-sıvı ilişkileri göz önüne alınarak daha etkin bir değerlendirilme yapılması önerilmektedir. Ayrıca diğer sepiyolit türleri de incelemeye alınarak çalışma genişletilebilir.

- Sepiyolitlerin modifikasyonu ve organo kil eldesinde, farklı yüzey aktif madde kullanılması durumunda önce bir adsorpsiyon izotermi çıkarılması, buna bağlı olarak sepiyolit farklı yüzey kaplanma derecesine sahip modifiye halleri ile çeşitlendirilmesi tavsiye edilir. Bunun yanı sıra organo-sepiyolitlerin yüzeylerindeki farklılık sadece zeta-metre ile değil aynı zamanda AFM cihazında gerçekleştirilebilecek kuvvet ölçümleri ile daha ayrıntılı takip edilebilir.

- İnorganik katkılı polimer nanokompozit çalışmaları için; seçilecek polimerin tipi ve polimerizasyon tekniğinin, matrikse eklenecek katkı ile uyumluluğunun baştan tespit edilmesi tavsiye edilir. Ayrıca nanokompozit kısmında kullanılan SEM ve EDS yöntemlerinin yanısıra yine AFM ile yüzey taraması ardından temaslı modda nanokompozit yüzeyinden kuvvet okuması ile sepiyolit matriks içerisindeki dağılımı ve sepiyolit yüzeyi ile polimer etkileşimi daha belirgin olarak tanımlanabilir.

KAYNAKLAR

- Abend, S. and Lagaly, G.**, 2000. Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions, *Applied Clay Science*, **16**, 201-227.
- Aglietti, E.F., Porto Lopez, J.M. and Pereira, E.**, 1986a. Mecanochemical effects in kaolinite grinding, I. Textural and physicochemical aspects, *Int. J. Miner Process*, **16**, 125-133.
- Aglietti, E.F., Porto Lopez, J.M. and Pereira, E.**, 1986b. Mecanochemical effects in kaolinite grinding, II. Textural and physicochemical aspects, *Int. J. Miner Process*, **16**, 135-146.
- Alemdar, A.**, 2001. Bentonit ve Montmorillonit Dispersiyonlarının Reolojik, Viskoelastik, Kolloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik Tuzların etkisi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fizik Mühendisliği, İstanbul.
- Alexandre, M., Dubois, P.**, 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering Report*, **28**, 1-283
- Alkan, M., Demirbaş, Ö. and Doğan, M.**, 2005. Electrokinetic properties of sepiolite suspensions in different electrolyte media, *Journal of Colloid and Interface Science*, **281**, 240-248.
- Alvarez, A.**, 1984. Sepiolite: Properties and Uses, In: Palygorskite-Sepiolite Occurrences, Genesis and Uses, Ed. Singer, A. ve Galan, E., *Developments in Sedimentology*, **37**, 253-287, Elsevier, Amsterdam.
- Aznar, A.J., Casal, B., Ruiz-Hitzky, E., Lopez-Arbeloa, F., Santaren, J. and Alvarez, A.**, 1992. Adsorption of methylene blue on sepiolite gels: Spectroscopic and rheological studies, *Clay Miner*, **27**, 101-108.
- Balcı, S.**, 1995. Sepiyolitın ısıl bozunması ve asit ön aktivasyonunun gözenek yapısı üzerine etkileri, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, 221-231.
- Barnes, H.A.**, 1980. Dispersion rheology, *Royal Soc. Of Industrial Division*, London.
- Barnes, H.A.**, 1997. Thixotropy – a review, *J.Non-Newtonien Fluid Mech.*, **70**, 1-33.
- Barnes, H.A., Hutten, J.F., Walters, K.**, 1989. An Introduction to Rheology, *Rheology Series-3*, Elsevier Science, Amsterdam.
- Barrer, R.M., Mackenzie, N. and Macleud, D.M.**, 1954. Sorption by attapulgite: Part II. Selectivity shown by attapulgite, sepiolite and montmorillonite for n-paraffins, *Journal of Physical Chemistry*, **58**, 568-572.
- Barrett, S.D., Bickmore, B.R., Rufe, E., Hochella, M.F. Jr., Torzo, G., and Cerolini, D.**, 1998. The use of macros in AFM image analysis and image processing. *Journal of Computer Assisted Microscopy*, **10**, 77-82.

- Barrios, M. S., Flores González, L. V., Vicente Rodríguez, M. A. and Martin Pozas, J. M.,** 1995. Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties, *Applied Clay Science*, **10**, 247-258.
- Basaldella, E.I., Kikot, A. and Pereira, E.,** 1997. Synthesis of zeolites from mechanically activated kaolin clays, *Reactivity of Solids*, **8**, 169-177.
- Baykara, T. ve Göktaş, A.A.,** 1994. Sepiyolit: seramik malzeme olarak sinterleme davranımı ve fiziksel özellikleri, *II. Seramik Kongresi*, Cilt I, 167-180.
- Becker O, Varley R, Simon G.,** *Polymer* 2002; Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins **43**:4365–73.
- Benzler, B.,** Crosslinking and degree of cure of thermosetting materials by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Metler Toledo GmbH, Giesen, internet sitesinden alındığı tarih 12.08.2008. http://us.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/6/TA_UserCom10_0_5754823710252341_files/tausc10e.pdf
- Bergstrom, L.,** 1994. Surface and colloid chemistry in advanced ceramic processing, *Surfactant Science Series Vol. 51*, Marcel Dekker, New York.
- Bickmore, B. R., Hochella, M. F., Jr., Bosbach, D., Charlet, L.,** 1999. Methods for performing atomic force microscopy imaging of clay minerals in aqueous solutions, *Clays Clay Mineral*, **47**, 573-581.
- Bickmore, B.R., Nagy, K.L., Sandlin, P.E., and Crater, T.S.,** 2002. Quantifying surface areas of clays by atomic force microscopy. *American Mineralogist*, **87**, 780-783.
- Bickmore, B.R., Hochella, M.F. Jr., Bosbach, D., Charlet, L.,** 1999. Atomic force microscopy imaging of minute particles in aqueous solutions. *Microscopy Today*, **99-9**, 14-18.
- Bickmore, B.R., Rufe, E., Barrett, S.D., Hochella, M.F. Jr.,** 1999. Measuring discrete feature dimensions in atomic force microscopy images with image SXM. *Geological Materials Research*, **1**, no. 5.
- Bilyeu, B., Brostow, W.,** 2002. Separation of Gelation From Vitrification in Curing of a Fiber-Reinforced Epoxy Composite, *Polymer Composites*, **23**, 6.
- Bingham, E.C.,** 1922. Fluidity and Plasticity, New York McGraw-Hill.
- Blahoslav, C. and Kranz, G.,** 1981. Mechanism of montmorillonite structure degradation by percussive grinding, *Clay Miner.*, **16**, 151-162.
- Blair, G.W.S.,** 1969. Elementary rheology, *Academic Press*, London.
- Blanco M, Corcuera MA, Riccardi CC, Mondragon I.,** 2005; Mechanistic kinetic model of an epoxy resin cured with a mixture of amines of different functionalities, *Polymer*, **46**:7989–8000.
- Boey FYC, Yap BH, Chia L.,** 1999, "Microwave curing of epoxy-amine system-effect of curing agent on the rate enhancement", *Polymer Testing*, **18**, 93-109

- Bokobza, L., Burr, A., Garnaud, G., Perin, M.Y., Pagnotta, S.,** 2004. Fibre reinforcement of elastomers: nanocomposites based on sepiolite and poly(hydroxyethyl acrylate), *Polymer International*, **53**,1060–1065.
- Bosbach, D., Charlet L, Bickmore, B.R., Hochella, M.F. Jr.,** 2000. The dissolution of hectorite: In-situ, real-time observations using atomic force microscopy. *American Mineralogist*, **85**, 1209-1216.
- Bozkurt, E., Kaya, E. ve Tanoglu, M.,** 2007. Mechanical and thermal behavior of noncrimp glass fiber reinforced layered clay/epoxy nanocomposites, *Composites Science and Technology*, **67**, 3394-3403
- Bradenburg, U. and Lagaly, G.,** 1956. Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions, *Applied Clay Science.*, **3**, 263-279.
- Bradley, W.F.,** 1940. The structural scheme of attapulgite, *Minerologist*, **25**, 405.
- Brindley, G.W. and Pedro, G.,** 1972. Report of the AIPEA Nomenclature Comitee, *AIPEA Newsletter*, **4**, 3-4.
- Brauner, K. and Preisinger, A.,** 1956. Struktur und entstehung des sepioliths, *Tschermaks Miner. Petrog. Mitt.*, **6**, 120-140.
- Brauner, K. and Preisinger, A.,** 1956. Struktur und entstehung des sepioliths, *Tschermaks Mineral Petrog. Mitt.*, **6**, 120-140.
- Caillere, S.,** 1951. Sepiolite, X-Ray Identification and Structures of Clay Minerals, 224-233, Eds. Brindley, G.W., Mineral Society, London
- Case, S. L.,** 2003. Doktora Tezi, Fundamental Importance of Fillers, Cure Condition, and Crosslink Density on Model Epoxy Properties, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University.
- Casson, N.,** 1959. in Rheology of Disperse Systems, **84**, Ed. C.C. Mills, Pergam.
- Chambers, C.P.C.,** 1959. Some industrial applications of the clay mineral sepiolite, *Silicates Inds.*, April, 181-189.
- Chan C-M, Wu J, Li J-X, Cheung Y-K.,** *Polymer* 2002;Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites **43**:2981–92.
- Chang, S.H., Ryan, M.E. and Gupta, R.K.,** 1993. The effect of pH, ionic strength, and temperature on the rheology and stability of aqueous clay suspensions, *Rheol. Acta*, **32**, 263-269.
- Chapman, D.L.** 1913. A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philos. Mag.* **25**, 475.
- Chen, J.S., Poliks, M.D., Ober, C.K., Zhang, Y., Wiesner, U., Giannelis, E.,** 2002. Study of the Interlayer Expansion Mechanism and Thermal-Mechanical Properties of Surface-Initiated Epoxy Nanocomposites, *Polymer*, **43**, 4985-4904
- Colic, M., Franks, G.V., Fisher, M.L. and Lange, F.F.,** 1997. Effect of counterion size on short range repulsive forces at high ionic strenghts, *Langmuir*, **13**, 3129-3135.
- Corma, A., Mifsud, A. and Sanz, E.,** 1987. Influence of the chemical composition and textural characterisric of palygorskite on the acid leaching of octahedral cations. *Clay Minerals*, **22**, 225-232.

- Corma, A., Mifsud, A. and Sanz, E.,** 1990. Kinetics of the acid leaching of paligorskite: influence of the octahedral sheet composition. *Clay Minerals*, **25**, 197-205.
- Cornejo, J. and Hermosin, M.C.,** 1986. Efecto de la temperatura en la acidez superficial del producto obtenido por tratamiento acido de sepiolita, *Bol. Soc. Esp. Mineral*, **9**, 135-138.
- Cornejo, J. and Hermosin, M.C.,** 1988. Structural alteration of sepiolite by dry grinding, *Clay Miner.*, **16**, 151-162.
- Cremers, A.,** 1968 Surface conductivity in sodium clay *Israel J. Chem.*, **6**, 195.
- Çelik, M.S. and Somasundaran, P.,** 1980. Effect of pretreatments on flotation and electrokinetic properties of coal, *Colloids Surfaces*, **1**, 121-124.
- Çelik, M.S. and Yaşar, E.,** 1995. Electrokinetic Properties of Boron Minerals, *Mineral and Metallurgical Processing*, **10**, 149-153.
- Çelik, M.S., Atak, S. and Önal, G.,** 1993. Flotation of Boron Minerals, *J. Colloid and Interface Science*, **173**, 181-185.
- Çelik, M.S.,** 2004. Electrokinetic behaviour of clay surfaces, in clay surface: fundamantels and applications, Interface Science and Thechnology Series, 57-89 (Ch. 2), Eds. Satyanarayana, K.G., *Akademic Press*, New York.
- Çetişli, H.,** 1985. Asetik asit ile n-bütanolün Eskişehir sepiyoliti üzerine esterleşmesi, *A.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **1**, 109-117.
- Çetişli, H.,** 1989. Eskişehir sepiyolitinin yüzey asit-baz özellikleri, *TUBİTAK Doğa TU Mühendislik ve Çevre Dergisi*, **13**, 2, 213-227.
- Çınar, M.,** (2005). Sepiyolitin reolojik özelliklerinin belirlenmesi ve su bazlı sepiyolit üretimi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çınar, M., Çelik, M.S.,** (2006). Yüksek viskoziteli endüstriyel uygulamalarda sepiyolit in öğütme mekanizması, *İt üdergisi/d Mühendislik*, **5**, 68-78.
- Çınar, M., Sabah, E., Can, M.F., Karagüzel, C. ve Çelik M.S.,** (2008). The Rheological Properties of Sepiolite Ground in Acid and Base Environment, *Applied Clay Science*, Baskıda.
- Dandy, A.J. and Nadiye-Tabbiruka, M.S.,** 1975. The effect of Heating in vacuo on the microporosity of sepiolite, *Clays and Clay Minerals*, **23**, 428-430.
- De Kretser, R.G., Scales, P.J. and Boger, D.V.,** 1998. Surface chemistry-rheology inter-relationships in clay suspensions, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Eng. Asp.*, **137**, 307-318.
- Dean D, Walker R, Theodore M, Hampton E, Nyairo E.,** 2005; Chemorheology and Properties of Epoxy/layered Silicate Nanocomposites, *Polymer*, **46**:3014-21.
- Dellisanti, F. and Valdre, G.,** 2005. Study of structural properties of ion treated and mechanically deformed commercial bentonite, *Applied Clay Science*, **28**, 233-244.
- Derjaguin, B.V. and Landau, L.D,** 1941. Acta Physiochim, *URSS*, **14**, 633.

- Di Berardino MF, Pearson RA.**, Mat Res Soc Symp Proc. vol. **15**, *San Francisco*, CA, 1998. s. 239.
- Dobias, B.**, 1995. in *Flotation Science and Thecnology*, 207-259, Eds. Matis, K.A., Dekker, New York.
- Ducker, W.A., Senden, T.J. and Pashley, R.N.**, 1992. Measurement of forces in liquids using a force microscope, *Langmuir.*, **77**, 437-484.
- Ducker, W.A., Xu, Z., Israelachvili, J.N. and Clarke, D.R.**, 1994. Surface forces between sapphire surfaces in salt solutions: Non-DLVO forces and the implications for colloidal processing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 1831-1836.
- Ece, Ö.I., Güngör, N. and Alemdar, A.**, 1999. Influences of electrolytes, polymers and a surfactant on rheological properties of bentonite-water systems, *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem.*, **33**, 155-168.
- Eirich, F.R.**, 1956. Rheology, theory and applications, 1-5, *Academic Press*, New York.
- Ellis Bryan**, 1993. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins* Blackie Academic&Professional, London.
- Erdik, E.**, 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Erendil, M., Kosaka, M.**, 1993, *Utilization of sepiolitic and Mg-bearing clays* in Turkey, MTA
- Feller, S.E. and McQuarrie, D.A.**, 1993. Ionic size effects on the force between planar electrical double layers, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12073-12083.
- Fernandez-Alvarez, T.**, 1972. Activacion de la sepiolita con asido clorhidrico, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, **9**, 377-394.
- Fersman, A.E.**, 1913. Research on magnesium silicates, *Zap. Imp. Acad. Nauk.*, **32**, 321-430.
- Fukushima, Y., Inagaki, S.**, 1987. Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and -polyamide. *J. Inclusion Phenom.* **5**, 473-482.
- Galan, E.**, 1996, Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays, *Clay Miner.*, **31**, 443-453.
- Giannelis EP.**, *Adv Mater* 1996; Polymer layered silicate nanocomposites **8**(1):29-35.
- Gilman, J.W., Kashiwagi, T., Lichtenhan, J.D.**, 1997. Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach. *SAMPE J.* **33**, 40-46.
- Glocker, E.F.**, 1847. *Synopsis*, in A System of Mineralogy, pp. 456, Eds. Dana, J.D., Halle, London.
- Gonzales, L., Ibara, L.M., Rodriguez, A., Moya, J.J. and Valle, F.J.**, 1984. Fibrous silica gel obtained from sepiolite by HCl attack, *Clay Minerals*, **19**, 93-98.

- Gonzalez, F., Pesquera, C., Benito, I., Mendioroz S., Pajares, J.A.,** 1989. Mechanism of Acid Activation of Magnesian Palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, **37**, 258-262.
- Goodwin, J.W.,** Rheological studies on dispersion of kaolinite suspension 1971. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **70**, 65.
- Goodwin, J.W., Hughes, R.W., Partridge, S.J. and Zukoski C.F.,** 1986. The elasticity of weakly flocculated suspensions, *J. Chem. Phys.*, **85**, 559-566.
- Gouy, G.,** 1910. Sur la constitution de la charge électrique a la surface d'un électrolyte, *J. Phys. Theor. Appl.* **9**, 455-468.
- Grahame, D.C.,** 1947. The electrical double layer and the theory of electrocapilarity, *Chemical Rev.*, 441-501.
- GRIN Ortak Araştırma Raporu, (Japonya-GRIN),** MTA Kütüphanesi, Ankara, Türkiye.
- Enikolopyan NS,** editor. Filled polymers - mechanical-properties and processability I: *Science and Technology*, vol. 96. Berlin: Springer-Verlag; 1990.
- Grim, R.E.,** 1968. *Clay Mineralogy*, 2nd ed., Mc Graw Hill, New York.
- Grim R.E.,** 1968. *Clay Mineralogy* (2nd Ed.), 596-125, McGraw-Hill, New York, CO.
- Guanshan,** Anhui Province, P.R. China , Ph.D. Tesis, *Department of Geological Sciences Indiana University*, Indiana-USA.
- Güven N.,** 1992a. Rheological aspects of aqueous smectite suspensions, in Clay-water interface and its implications, pp. 81-125, Eds. Güven, N. And Pollastro, CMS Workshop Lectures, 4, *Clay Minerals Soc.*, Boulder, CO.
- Güven, N.,** 1992b. Molecular aspects of clay-water interactions, in *Clay-Water Interface and Its Rheological Implications*, Eds. Güven, N., Pollastro, R.M., CMS Workshop Lectures, 4, USA, 2-61.
- Haa, S. R., Ryub, S. H., Park, S. J. ve Rhee, K. Y.,** 2007. Effect of clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/epoxy nanocomposites, *Materials Science and Engineering A*, **448**, 264-268
- Hansma, P. K., Cleveland, J. P., Radmacher, M., Walters, D. A., Hillner, P. E., Bezanilla, M., Fritz, M., Vie, D., Hansma, H. G., Prater, C. B., Massie, J., Fukunaga, L., Gurley, J., Elings, V.,** (1994). Tapping mode atomic force microscopy in liquids, *Applied Physics Letters*, **64**, 1738-1740.
- Harris, J.,** 1977. Rheology and non-Newtonian flow, *Longman*, London.
- Henmi, T. and Yoshinaga, N.,** 1981. Alteration of imogolite by dry grinding, *Clay Miner.*, **16**, 139-149.
- Hlavay, J., Jonas, K., Elek, S. and Inczedy, J.,** 1977. Characterisation of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infra red

- spectrophotometry and other instrumental methods, I. Investigations on clay minerals, *Clays Clay Minerals.*, **25**, 451-456.
- Ho, M. W., Lam, C. K., Lau, K. T., Ng, D. H. L. ve Hui, D.**, 2006. Mechanical properties of epoxy-based composites using nanoclays, *Composites Structures*, **75**, 415-421
- Hochella, M.F. Jr., Rakovan, J., Rosso, K., Bickmore, B., Rufe, E.**, (1998). New directions in mineral surface geochemical research using scanning probe microscopy. In Mineral-Water Interfacial Reactions: Kinetics and Mechanisms, *ACS Symposium Series Vol. 715* (ed. Sparks DL, Grundl TJ). Washington, DC, 37-56.
- Hofmann, U., Endell, K., Wilm, D. and Kristallogr, Z.**, 1933. Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. (Das Tonmineral der Bentonittone.), *Kristallgeom*, **86**, 340-348.
- Hou SS, Chung YP, Chan CK, Kuo PL**, 2000, "Function and performance of silicone copolymer. Part 4 . Curing behaviour and Characterization of epoxy - siloxane copolymers blended with diglicyl ether of bisphenol A", *Polymer* **41**, 3263-3272
- Hunter, R.J. and Alexander, E.**, 1963. Surface properties and flow behavior of kaolinite. Part III: Flow of kaolinite sols through a silica column, *J. Colloid Science*, **18**, 846-862.
- Hunter, R.J.**, 1982. The flow behavior of coagulated colloidal dispersions, *Advances in Colloid Interface Science*, **17**, 197-211.
- Hussain, F., Chen, J. ve Hojjati, M.**, 2007. Epoxy-silicate nanocomposites: Cure monitoring and characterization, *Materials Science and Engineering A*, **445**, 467
- In-Joo Chin., Thomar Thurn-Albrecht., Ho-Cheol Kim., Thomas P. Russell., Jing Wang.**, 2000. On exfoliation of montmorillonite in epoxy, *Polymer*, Vol **42**, 5947 – 5952
- Israelachvili, J.N. and Adams, G.E.**, 1978. Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0–100 nm, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **74**, 975-1001.
- Israelachvili, J.N. and Pashley, R.M.**, 1983. Molecular layering of water at surfaces and the origin of repulsive hydration forces, *Nature*, **306**, 249-255.
- Israelachvili, J.N.**, 1982. Forces between surfaces in liquids, *Advances Colloid Interface Sci.*, **16**, 31-47.
- Işık, L, Yılmaz, Ü., Bayram, G.**, 2003. Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization, *Polymer*, **44**, 6371-6377.
- İrkeç, T.**, 1995. Endüstriyel hammaddeler tanım, perspektif ve türkiye açısından önemi, *MTA doğal kaynaklar ve ekonomi bülteni*, Sayı **1-2**, 18-25, Ankara, Türkiye.
- İrkeç, A.T. and Gençoğlu, H.**, 1996. Lületaş, tabakalı sepiyolit, atapulgüt, Diğer Endüstri Mineralleri,, *DPT Yayın No: 2421 - ÖİK: 480*.

- Jayatilaka Ade S.**, Fracture of Engineering Brittle Materials. London: *Applied Science Publishers*. Ltd; 1979.
- Jia, Q. M., Zheng, M. S., Chen, H. X. ve Shen, R. J.**, 2006. Morphologies and properties of polyurethane/epoxy resin interpenetrating network nanocomposites modified with organoclay, *Materials Letters*, **60**, 1306-1309
- Jia, Q., Zheng, M., Cheng, J. ve Chen, H.**, 2006. Morphologies and properties of epoxy resin/layered silicate –silica nanocomposites, *Polymer International*, **55**, 1259-1264.
- Jiankun L., K. Yucai, Q. Zongneng.**, "Study on intercalation and exfoliation behaviour of organoclays in epoxy resin," Y. X. Su., *J. Polym. Sci.*, Part B, **39**, **115** (2000).
- Jimenez-Lopez, A., Lopez-Gonzales, J. de D., Ramirez-Saenz, A., Rodrigez-Reinoso, F., Valenzuela-Calahorro, C. and Zurita-Herrera, J.**, 1978. Evaluation of surface area in a sepiolite as a function of acid and heat treatments, *Clay Minerals*, **13**, 375.
- Jones, B.F. and Galan, E.**, 1988. Sepiolite and palygorskite, in Hydrous Phyllosilicates, Reviews in Mineralogy, 19, Eds. Bailey, S.W., *Mineralogical Soc. America*, Michigan, 631-667.
- Juhasz, A.Z. and Opoczky, L.**, 1990. Mechanical activation of minerals by grinding, *Pulverising and morphology of particles*, Academic, Budapest.
- Kadir, S.**, 1995. Koyunağılı (Mihalıöök-Eskişehir) güneybatısının jeolojisi ve killerin mineralojik, jeokimyasal ve kökensel incelenmesi, *Doktora Tezi*, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Khanbabaei G., Aalaie J., Rahmatpour, A., Khoshniyat, A.; Gharabadian, M. A.**, 2007. Preparation and Properties of Epoxy-ClayNanocomposites, *Journal of Macromolecular Science*, Part B, **46**, 5, 975 – 986.
- Kara, M.**, 1999. Toksik ağır metal iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon mekanizması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Karian H.G.**, 1999. Editor. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. Marcel Dekker, New York.
- Kazuhisa Yano., Arimitsu Usuki., Akane Okada.**, 1997. Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid Films, *J. Polym. SciA : Polym Chem* **35** : 2289 – 2294
- Keller, W.D.**, 1955. Oxidation of montmorillonite during laboratory grinding, *Am. Miner.*, **40**, 348.
- Keren, R.**, 1991. Adsorbed sodium fraction's effect on rheology of montmorillonite-kaolinite suspensions , *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**, 376-379.
- Klaproth, M.H.**, 1794. Beobachtungen und Entdeckungen an der Naturkunde, *Berlin*, **5**, 149.
- Knozinger, H.**, 1993. Elementary Reaction Steps in Heterogeneous Catalysis, Eds. Joyner, R.W., and van Santen, R.A., Kluwer, Dordrecht, NL.

- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O.,** 1993a. Mechanical properties of nylon 6–clay hybrid. *J. Mater. Res.* **8**, 1185–1189.
- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O.,** 1993b. Sorption of water in nylon 6–clay hybrid. *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 1259–1264.
- Kojima, Y., Fukumori, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T.,** 1993c. Gas permeabilities in rubber–clay hybrid. *J. Mater. Sci. Lett.* **12**, 889–890.
- Kornmann X, Berglund L.A., Sterte j., Giannelis E.P.,** 1998; Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester, *Polymer Engineering and Science*, **38**, 8.
- Kornmann X, Lindberg H, Berglund LA.,** 2001; Synthesis of Epoxy—Clay Nanocomposites: *Influence of the Nature of the Clay on Structure*, *Polymer* **42**: 1303–10.
- Kornmann., H.Lindberg., L.A.Berglund.,** 2000. Synthesis of Epoxy-Clay Nanocomposites. Influence of the Nature of Curing Agent on Structure, *Polymer*, Vol **42**, 4493 – 4499
- Kosanović, C., Bronić, J., Subotić, Smit, I., Stubičar, M., Tonejc, A. and Yamamoto, T.,** 1993. Mechanochemistry of zeolites: Part 1. Amorphization of zeolites A and X and synthetic mordenite by ball milling, *Zeolites*, **13**, 261-268.
- Kuang W, Facey GA, Detellier C, Casal B, Serratosa JM, Ruiz-Hitzky E.,** 2003; Nanostructured Hybrid Materials Formed by Sequestration of Pyridine Molecules in the Tunnels of Sepiolite ., **15**:4956–67.
- Kulkarni, R.D. and Somasundaran, P.,** 1977. Effect of pretreatment of the electrokinetic properties of quartz, *Int. J. Miner. Process.*, **4**, 89-98.
- Lagaly, G.,** 1989. Principles of flow of kaolinite and bentonite dispersions, *Applied Clay Science*, **4**, 105-123.
- Lagaly, G.,** 1986. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*; **22**:43–51.
- Lagaly, G.,** 1986. Colloids, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 341-367, VCH Verlagsgesellschaft, K. A., Weinheim, Germany.
- Lagaly, G.,** 1993. Coagulation and Flocculation Theory and Applications, pp.427 - 491 Eds. Bohuslav Dobias, Marcel Dekker Inc., New York.
- Lai M, Kim J-K.,** 2005; Effects of epoxy treatment of organoclay on structure, thermo-mechanical and transport properties of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene naphthalate)/organoclay nanocomposites, *Polymer*, **46**, 4722–34.
- Lan T., P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia,** "On the Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites *Chem. Mater.*, **7**, 2144 (1995)
- Lan, T., Pinnavaia, T.J.,** 1994. Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites, *Chem.Mater.*, Vol. **6**, 2216-2219.

- Lan T., Kaviratna P.D., Pinnavaia T.J.,** 1995. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites , *Chemistry of Materials*, **7** (11), 2144-2150.
- Lan T., Kaviratna D., Pinnavaia T.J.,** 1996. Epoxy self- polymerization in smectite clays, *Journal of Physics and Chemistry of solids*, **57** (6 -8), 1005-1010.
- Lau, K. T., Lu, M., Lam, C. K., Cheung, H. Y., Sheng, F. L., Li, H. L.,** 2005. *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 719.
- Lepoittevin, B., Devalckenaere, M., Pantaustier, N., Alexandre, R., Kubies, D., Calberg, C., Jerome, R., Dubois, P.,** 2002. Poly (e-Caprolactone) / Clay Nanocomposites Prepared by Melt Intercation : Mechanical, Thermal and Rheological Properties , *Polymer* (**43**), 4011-4023.
- Lindgreen, H., Garnaes, J., Hansen, P. L., Besenbacher, F., Laegsgaard, E., Stensgaard, I., Gould, S. A. C., Hansma, P. K.,** (1991). Ultrafine particles of North Sea illite/smectite clay minerals investigated by STM and AFM, *American Mineralogy*, **76**, 1218-1222.
- Liu X, Wu Q.,** 2001: PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation, *Polymer*, **42**, 10013–9.
- Longchambon, H.,** 1937. Thermal properties of sepiolite, *Bull. Soc. Franc. Miner.*, **60**, 232-276.
- Loo L. S., Gleason K. K.,** 2003. Fourier transforms infrared investigation of the deformation behavior of montmorillonite in nylon 6/nanoclay nanocomposite. *Macromolecules*, **36**, 2587–90.
- Loos M. R., Coelho L. A. F., Pezzin S. H., Amico S. C.,** 2008. The effect of acetone addition on the properties of epoxy, *Polímeros*, **18**, 1. Internet sitesinden alındığı tarih 22.08.2008. www.scielo.br/scielo.php
- Low, P.F.,** 1993. Interparticle forces in clay suspensions: Flocculation, viscous flow and swelling, in *Clay-Water Interface and Its Rheological Implications*, Eds. Güven, N., Pollastro, R.M., CMS Workshop Lectures, 4, USA, 158-171.
- Lu Jiankun., Ke Yucai., Qi Zongneng., Yi Xiao-Su.,** 2000. Study on Intercalation and Exfoliation Behavior of Organoclays in Epoxy Resin, *J. Polym. SciL, Part B : Polymer Physics*, Vol **39**, 115- 120.
- Luckham, P.F. and Rossi, S.,** 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite dispersions, *Advances in Colloid and Interface Science*, **82**, 43-92.
- Magaraphan R., Lilayuthalert W., Sirivat A., Schwank J. W.,** 2001. Preparation, structure, properties and thermal behavior of rigid-rod polyimide/montmorillonite nanocomposites. *Compos Sci Technology*, **61**, 1253–64.
- Majetka L., Dukh O., Kalorik J.,** 2000, "Reinforcement of crosslinked alkyd epoxies by in-situ formed silica", *Polymer* **41**, 1449-1459
- Manias, E., Touny, A., Wu, L., Strawhecker, K., Lu, B. ve Chung, T. C.,** 2001. Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposite Materials, A Review

of Synthetic Routes and Materials Properties, *Chemistry of Materials* (Special issue of Organic/Inorganic nanocomposites), **13**, 3516-3523

- Marand E., Baker KR, and Graybeal JD**, 1992, "Comparison of reaction mechanisms of epoxy resins undergoing thermal and microwave cure from in situ measurements of microwave dielectric properties and infrared spectroscopy", *Macromolecules*, **25**, 2243-2252
- Mark, J.E.**, 1996. Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics. *Polym. Eng. Sci.* **36**, 2905–2920.
- Mart, U., Çınar, M., Ersoy, B. And Çelik M.S.**, 2003. Sepiyolitin reolojik özellikleri üzerinde inorganik elektrolitlerin etkisi, XI. Ulusal Kil Sempozyumu, 191-197, Eds. Yapar, H., Yılmaz, H., İzmir, Türkiye.
- Mart, U.**, 2002. Sepiyolitin reolojik özelliklerinin inorganik elektrolitler varlığında incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Marshall, C.E. and Kristallogr, Z.**, 1935. Layer lattice and base-exchange of clays, *Mineral.*, **91**, 433-449.
- Messersmith, P.B., Giannelis, E.P.**, 1995. Synthesis and barrier properties of polycaprolactone -layered silicate nanocomposites. *J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.* **33**, 1047–1057.
- Messersmith P.B., Giannelis E.P.**, 1994. Synthesis and Characterization of 'Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites', *Chemistry of Materials*, **6**(10), 1719-1725.
- Mewis, J.**, 1979. Thixotropy: A general review, *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **6**, 1-20
- Migeon, G.**, 1936. Sepiolites, *Bull. Soc. Franc. Mineral*, **59**, 6-134.
- Mimura K, Ito H, Fujioka H.**, 2000; Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins, *Polymer*, **41**:4451–9.
- Mingelgrin, V., Kliger, L., Gal, M. and Saltzman, S.**, 1978. The effect of grinding on the structure and behaviour on bentonites, *Clays Clay Miner.*, **26**, 299-307.
- Missiana, T. and Adell, A.**, 2000. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability, *J. Colloid and Interface Sci.*, **230**, 150-156.
- Miyagawa, H., Foo, K. H., Daniel, I. M. ve Drzal, L. T.**, 2005. Mechanical properties and failure surface morphology of amine – cured epoxy /clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, **96**, 281-287
- Mögel, H.J., Rendtel, P. and Schafer, R.**, 1993. Influence of shear time, mechanical stress and addition of different electrolytes on the rheological behaviour of kaolin suspensions, in III. Euro-Ceramics, Eds. Duran, P., Fernandez, J.F., 2, Spain, 1009-1014.
- Murray, H.H.**, 1975. Applied rheology, Proceedings of the Porcelain Enamel Institute, Technical Forum, **37**, 1-9.

- Murray, H.H.**, (1991). Overview-clay mineral applications, *Applied Clay Science*, **5**, 379-395.
- Murray, H.H.**, (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview mineral applications, *Applied Clay Science*, **17**, 207-221
- Nagy, B. Bradley, W. F.**, (1955), The structural scheme of sepiolite, *Am. Mineral.*, **40**, s. 885-892
- Nascimento G. M. O., Constantino V. R. L., Temperini M. L. A.**, 2002. Spectroscopic characterization of a new type of conducting polymer-clay nanocomposite, *Macromolecules*, **35**, 7535-7
- Neaman, A. and Singer, A.**, 2000a. Rheological properties of aqueous suspensions of palygorskite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**, 427-436.
- Neaman, A. and Singer, A.**, 2000b. Rheological of mixed palygorskite-montmorillonite suspensions, *Clays Clay Miner*, **48**, 713-715.
- Neaman, A. and Singer, A.**, 2004. The effects of palygorskite on chemical and physico-chemical properties of soils: a review, *Geoderma*, **123**, 297-303.
- Newman, A.C.D.**, 1987. Chemistry of Clay and Clay Minerals, Monograph 6 of the Mineralogical Society, Longman, UK.
- Nicole, S.K. and Hunter, R.J.**, 1970. Some Rheological and Electrokinetic Properties of Kaolinite Suspensions, *Aust. J. Chem.*, **23**, 2177.
- Nigam, V., Setua, D. K., Mathur, G. N. ve Kar, K. K.**, 2006. Epoxy-montmorillonite clay nanocomposites: synthesis and characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, **93**, 2201-2210
- Norrish, K.**, 1954. The swelling of montmorillonite, Discussions of the Faraday Society, **18**, 120-134.
- Novak, B.M.**, 1993. Hybrid nanocomposites materials between inorganic glasses and organic polymers. *Adv. Mater.* **5**, 422-433.
- Novak, I., Cicel, B. and Jakubekova, D.**, 1982. Changes in the texture of bentonite occurring during vibration grinding and after aging, *Slikaty*, **26**, 15-20.
- Ochi M., Shimaoka S.**, 1999, "Phase structure and toughness of silicone-modified epoxy resins with added silicone graft copolymer", *Polymer*, **40**, 1305-1312
- Okada O., Kawasumi M, Usuki A, Kojima Y, Kurauchi T, Kamigaito O.**, Mater Res Soc Symp Proc 1990;171:45.
- Okada, A., Usuki, A.**, 1995. The chemistry of polymer-clay hybrids. *Mater. Sci. Eng. C* **3**, 109.
- Quirk, I.P. and Marcelja, S.**, 1997. Application of Double-Layer Theories to the Extensive Crystalline Swelling of Li-Montmorillonite, *Langmuir*, **13**, 6241 - 6248.
- Papirer, E. and Roland, P.**, 1981. Grinding of chrysotile in hydrocarbons, alcohol and water, *Clays Clay Miner.*, **29**, 161-170.

- Park, J. H. ve Jana, S. C.**, 2003. The relationship between nano- and micro-structures and mechanical properties in PMMA-epoxy nanoclay composites, *Polymer*, **44**, 2091-2100.
- Pascault JP, Sautereau H, Verdu J, Williams RJJ.**, Thermosetting polymers. New York: Marcel Dekker; 2002.
- Pashley, R.M.**, 1982. Hydration forces between mica surfaces in electrolyte solutions, *Advances Colloid Interface Sci.*, **16**, 57-62.
- Perez-Rodriguez, J.L., Sanchez Del Villar, L.M. and Sanchez-Soto, P.J.**, 1988. Effects of dry grinding on pyrophyllite, *Clay Miner.*, **23**, 399-410.
- Perkins, A.T. and Dragsdorf, R.D.**, 1952. Decomposition of bentonite as affected by H, Ca, Mg and dry grinding, *Soil Sci. Am. Proc.*, **16**, 312-316.
- Permien, T. and Lagaly G.**, 1994. The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds: I. Flow behaviour of sodium-bentonite in water-alcohol, *Clay Miner*, **29**, 751-760.
- Pervin F, Zhou Y, Rangari VK, Jeelani S.**, 2005; Testing and evaluation on the thermal and mechanical properties of carbon nano fiber reinforced SC-15 epoxy, *Mater Sci Eng A*, **405**:246–53.
- Piner, R.D., Xu T.T., Fisher, F.T., Qiao, Y., Ruoff R.S., (2003).** Atomic force microscopy study of clay nanoplatelets and their impurities, *Langmuir*, **19**, 7995-8001.
- Pinnavaia T.J., Lan T., Wang Z., Shi H.Z., Kaviratna P.D.**, 1996. Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites : Synthesis, Properties and Mechanism of Formation, Nanotechnology ACS Symposium Series, 622, 250-261.
- Plaschke M., Schafer T., Bundschuh T., Ngo Manh T., Knopp R., Geckeis H., Kim J. I., (2001).** Size Characterization of Bentonite Colloids by Different Methods, *Analytic Chemistry*, **73**, 4338-4347.
- Plaschke, M., Römer, J., Kim, J.I., (2002).** Characterization of Gorleben groundwater colloids by atomic force microscopy, *Environmental Science and Technology*, **36**, 4483-4488.
- Pluart, L. L., Duchet, J. ve Sauteteau, H.**, 2005. Epoxy/montmorillonite nanocomposites: influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties, *Polymer*, **46**, 12267-12278
- Preisinger, A.**, 1959. X-Ray study of the structure of sepiolite, *Clay and Clay Minerals*, **6**, 61-67.
- Punchaipetch P., Arnbrogi V., Giamberini M., Brostow W., Carfagna C., D'Souza NA**, 2001, "Epoxy + liquid crystalline epoxy coreacted networks: I. Synthesis and curing kinetics", *Polymer* **42**, 2067-2075
- Qi, B., Zhang, Q. X., Bannister, M. ve Mai, Y. W.**, 2006 Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives, *Composite Structure*, **75**, 514-519
- Ranade A.,N.A. D'Souza, B. Gnade**, Exfoliated and Intercalated Polyamide-Imide Nanocomposites with Montmorillonite, *Polymer*

- Ratna, D., Chakraborty, B. C., Dutta, H. ve Banthia, A. K.**, 2006. Nano reinforcement of flexible epoxy using layered silicate, *Polymer Engineering and Science*, DOI 10.1002/pen
- Ray, S. S., Okamoto, M.**, 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539–1641.
- Rodriguez-Reinoso, F., Ramirez-Saenz, A., Lopez-Gonzalez, J. De D., Valenzuela-Calahorra, C. and Zurira-Herrera, L.**, 1981, Activation of a Sepiolite with Dilute Solutions of HNO₃ and Subsequent Heat Treatments: III. Development of Porosity, *Clay Minerals*, **16**, 315-323.
- Ruiz-Hitzky, E.**, (2001). Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 86-91.
- Sabah, E.**, (1998). Çeşitli amin türleri kullanılarak sepiyolitinin adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Sabah, E., Mart, U., Çınar, M., and Çelik, M.S.**, 2005. Zeta potential of sepiolite suspensions in concentrated monovalent electrolytes, *Applied Clay Science*, Basımda.
- Salahuddin. N., A.Moet, A.Hiltner., E.Baer**, 2002. Nanoscale Highly Filled Epoxy Nanocomposite, *European Poly.J.*, Vol **38**, 1477 -1482.
- Samandari, S. S., Khatibi, A. A. ve Basic, D.**, 2007. An experimental study on clay/epoxy nanocomposites produced in a centrifuge, *Composites: Part B*, **38**, 102-107.
- Santaren, J., Sanz, J. and Ruiz-Hitzky, E.**, (1990). Structural fluorine in sepiolite, *Clays and Clay Mineral*, **38**, 63-68.
- Santaren, J.**, (1993). Sepiolite: a mineral thickener and rheology additive, *Modern Paint and Coatings*, 98-72.
- Schmidt, H.**, 1985. New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials. *J. Non-Cryst. Solids* **73**, 681–691.
- Schrader, R., Kutzer, H.Y. and Hofman, B.**, 1970. Über die mechanische Aktivierung von Kaolinit, *Tonind, Ztg.*, **94**, 410.
- Serna, C., Vanscoyoc, G.E., Ahlrichs, J.L.**, (1977). Hydroxyl Groups and QWater in Palygorskite, *American Mineralogist*, **62**, 784-792.
- Serna, C., Ahlrichs, J.L. and Serratos, J.M.**, 1975. Folding in sepiolite crystals, *Clay and Clays Minerals*, **23**, 452-480.
- Serna, C.J. and Vanscoyoc, G.E.**, 1978. Infrared study of sepiolite and palygorskite surfaces, Proceedings of the Int. Clay Conference, Elsevier, Amsterdam, 197-206.
- Serratos, J.M.**, 1978. Surface properties of clay minerals (Palygorskite and sepiolite), Proc. 1979 Int. Clay Conf., Oxford, Elsevier, 99-109.
- Shaw, B.T.**, 1942. The nature of colloidal clay as revealed by the electron mikroscope, *J. Phys Chem.*, **46**, 1032-1043.

- Simonton, T.C., Komarneni, S. and Roy, R.**, 1988. Gelling properties of sepiolite versus montmorillonite, *Applied Clay Science*, **3**, 165-176.
- Sondi, I., Stubicar, M., and Pravdic, V.**, 1997. Surface properties of ripidolite and beidellite clays modified by high-energy ball milling, *Colloids and Surfaces*, **127**, 141-1149.
- Stern, O.**, 1924. Sur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht, *Z. Electrochem.*, **30** 508.
- Sumita M, Tsukurmo T, Miyasaka K, Ishikawa K.**, 1983; Reducible properties of draw temperature, rate of strain and filler content in tensile yield stress of polymethylmethacrylate filled with ultrafine particles, *J. Mater. Sci*, **18**:1758–64.
- Suraj, G., Iyer, C.S.P., Rugmini, S. and Lalithambika, M.**, 1997. The effect of micronization on kaolinites and their sorption behaviour, *Applied Clay Science*, **12**, 111-130.
- Suquet, H.**, 1989. Effects of dry grinding and leaching on the crystal structure of chrysotile, *Clays Clay Miner.*, **37**, 439-445.
- Tadros, Th.F. and Hopkinson, A.**, 1990. Use of viscoelastic measurements for investigating the stability/flocculation of concentrated dispersions, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **90**, 41-45.
- Theng, B.K.G.**, 1979. Formation and properties of clay-polymer complexes, *Developments in Soil Science*, **9**, 362, Elsevier Sci. Pub. Co., New York, 192-200.
- Theodoor, G.M., and Overbeek, G.**, 1989. Theory of the electrical double layer: Ion size effects in a molecular solvent, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6367-6375.
- Thiessen, P.A.**, 1942. Weichselseitige Adsorption von Kolloiden *Z. Electrochem*, **48**, 675.
- Thostenson E.T. , C. Li, T.W. Chou**, "Nanocomposites in Context," *Comp. Sci. and Technol.*, **65**, 491 (2005).
- Torrie, G.M., Kusalik, P.G. and Patey, G.N.**, 1982. Strong and weak points in the interpretation of colloid stability, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**, 17-30.
- Triantafillidis C.S., Le Baron P.C., Pinnavaia T.J.**, 2002. Thermoset epoxy-clay nanocomposites : The dual role of alpha, omega-diamines as clay surface modifiers and polymer curing agents, *Journal of Solid State Chemistry*, **167**(2), 357 - 362.
- Uhl, F. M., Webster, D. C., Davuluri, S. P. ve Wong, S. C.**, 2006. UV curable epoxy acrylate-clay nanocomposites, *European Polymer Journal*, **42**, 2596-2605.
- Usuki, A., Kato, M., Okada, A., Kurauchi, T.**, 1997. Synthesis of polypropylene-clay hybrid. *J. Appl. Polym. Sci.* **63**, 137–139.
- Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A.**, 1993a. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for α -amino acids by ϵ -caprolactam. *J. Mater. Res.* **8**, 1174–1178

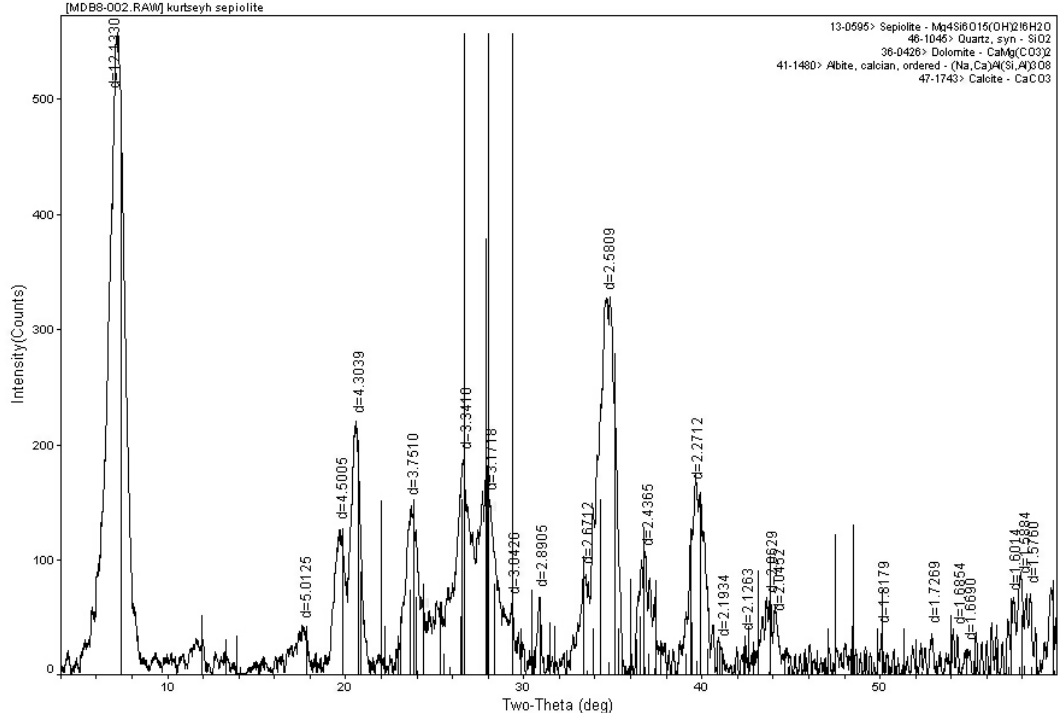
- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O.**, 1993b. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.* **8**, 1179–1184.
- Uyanık N., C. Erbil, M. Karadayı**, Studies on thermal and morphological characteristics of siloxane containing epoxy resins cured by microwave radiation, *Surface Coat. Int.* Part B, **87**, 91 (2004).
- Vaia R. A., Teukolsky R. K., Giannelis E. P.**, 1994. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chem Mater*, **6**, 1017–22.
- Vaia RA., In: Pinnavaia TJ, Beall GW**, editors. Polymer–clay nanocomposites. New York, 2000. p. 229.
- Van Olphen, H.**, 1963. An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Interscience, Publishers, Newyork,USA.
- Van Olphen, H.**, 1977. An introduction to clay colloid chemistry, 318, Interscience, New York.
- Van Olphen, H. and Fripiat, J.J.**, 1978. Data handbook for clay minerals and other non-metalic minerals: Data prepared under the auspices on of OECD and Clay Mineral Society.
- Van Olphen, H.**, 1992. Particle associations in clay suspensions and their rheological implications, in Clay-Water Interface and Its Rheological Implications, Eds. Güven, N., Pollastro, R.M., CMS Workshop Lectures, USA, 4, 192-200.
- Van Oss, C.J. and Giese, R.F.**, 1995. The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals, *Clays Clay Minerals*, **43**, 474 - 481,
- Velamakanni, B.V., Chang, J.C., Lange, F.F., Pearson, D.S.**, 1990. New Method for Efficient Colloidal Particle Packing via Modulation of Repulsive Lubricating Hydration Forces, *Langmuir*, **6**, 1323-1326.
- Verwey, E.J.W. and Overbeek, J.Th.G.**, 1948. Theory of the stability of lyphobic colloids, 216, Elsevier, Amsterdam
- Viseras, C., Meeten, G.H. and Lopez-Galindo, A.**, 1999. Pharmaceutical grade phyllosilicate dispersions: the influence of shear history on floc structure, *International Journal of Pharmaceutics*, **182**, 7-20.
- Volzone, C., Aglietti, E.F., Scian, A.N. and Porto Lopez, J.M.**, 1987. Effect of induced structural modifications on the physicochemical behaviour of bentonite , *Applied Clay Science*, **2**, 97-104.
- Vucelic, D., Simic, D., Kovacevic, O., Dojcinovic, M. and Mitrovic, M.**, 2002. The effects of grinding on the physicochemical characteristics of white sepiolite from Golesh, *J. Serb. Chem. Soc.*, **67**, 197-211.
- Wang W J, Hsiue LH, Chang FC**, 2000, "Characterization and properties of new silicone-containing epoxy resin", *Polymer* **41**, 6113-6122
- Wang, J., Qin, S.**, 2007. Study on the thermal and mechanical properties of epoxy–nanoclay composites: The effect of ultrasonic stirring time, *Materials Letters*, **61**, 4222–4224.

- Wang, M.S., Pinnavaia, T.J.**, 1994. Clay-Polymer Nanocomposites Formed From Acidic Derivatives of Montmorillonite and an Epoxy Resin, *Chem. Mater.*, Vol **6**., 468-474.
- Wang Z, Wang H, Shimizu K, Dong JY, Hsiao BS, Han CC.**, 2005; Structural and morphological development in poly(ethylene-co-hexene) and poly(ethylene-co-butylene) blends due to the competition between liquid-liquid phase separation and crystallization, *Polymer*, **8**, 2675–84.
- Wang Z, Massam J, Pinnavaia TJ.**, Epoxy-clay nanocomposites. In: Pinnavaia TJ, Beall GW, editors. *Polymer-clay Nanocomposites*. Wiley; 2000. p. 127.
- Wang Z., Pinnavaia T.J.**, 1998. Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane, *Chemistry of Materials*, **10** (12), 3769 -
- Wang Z., Lan T., Pinnavaia T.J.**, 1996. Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites Formed From an Epoxy Polymer and a Layered Silicic Acid (Magadiite), *Chemistry of Materials*, **8**(9), 2200 -
- Wang Z., Pinnavaia T.J.**, 1998. Hybrid Organic - Inorganic Nanocomposites: Exfoliation of Magadiite Nanolayers in an Elastomeric Epoxy Polymer, *Chemistry of Materials*, **10** (7), 1820 - 1826.
- Weaver, C.E. and Pollard, L.**, 1973. The chemistry of clay minerals, Elsevier, Amsterdam.
- Wei JH, Hawley MC, Delong JD, Demcuse M.**, 1993, "Comparison of microwave and thermal cure of epoxy-resins", *Polymer Engineering and Science*, Vol **33**, Iss 17, pp 1132-1140
- Wiegel, B.**, 1784. Neueste entdeckungen in der chemie, In Martin Vivaldi and Robertson, Part 5.
- Wiewiora, A., Sanchez-Soto, P.J., Aviles, M.A., Justo, A. and Perez-Rodriguez, J.L.**, 1993. Effect of dry grinding and leaching of polytypic structure of pyrophyllite, *Applied Clay Science*, **8**, 261-282.
- Wu, P., Ming, C.**, (2006). The relationship between acidic activation and microstructural changes in montmorillonite from Heping, China, *Spectrochimica Acta Part A* , **63**, 85–90.
- Wu H. D., Tseng C. R., Chang F. C.**, 2001. Chain conformation and crystallization behavior of the syndiotactic polystyrene nanocomposites studied using Fourier transform infrared analysis. *Macromolecules*, **34**, 2992–9.
- Yano K., A. Usuki., A. Okada, (1997)**, "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid Films". *J. Polym. Sci. Part A*, **35**, 2289.
- Yanez, J.A., Shikata, T., Pearson, D.S. and Lange, F.F.**, 1996. Shear modulus and yield stress measurements of attractive alumina particle networks in aqueous slurries, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2917-2924.
- Yasmin A, Abot JL, Daniel IM.**, 2003; Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing, *Scripta Mater*, **49**(1): 81–6.

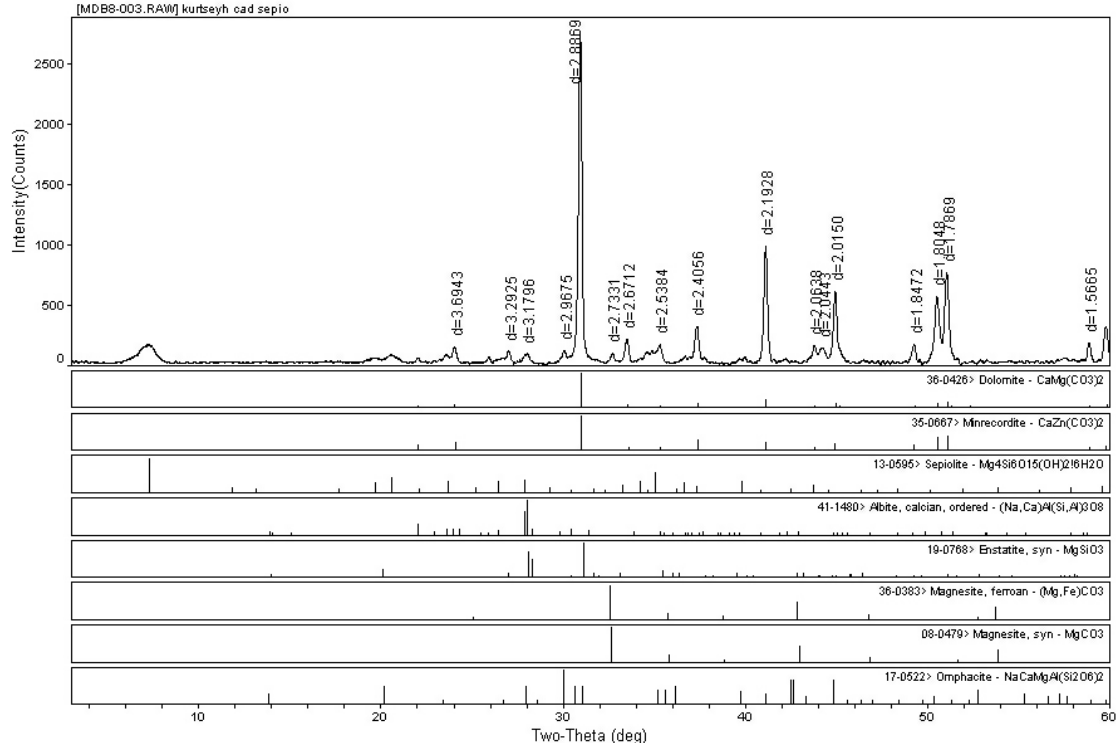
- Yasmin, A., Luo, J. J., Abot, J. L. ve Daniel, I. M.,** 2006. Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites, *Composites Science and Technology*, **66**, 2415-2422.
- Yavuz, R.,** 1996. Linyit-su karışımlarının incelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yeniyol, M.,** 1992. Yenidoğan (Sivrihisar) sepiyolit yatağının jeolojisi, mineralojisi ve oluşumu, *MTA Dergisi*, **114**, 71-84.
- Yıldız M.H. and Işık, İ.,** 1996. Sivrihisar (Eskişehir) sepiyolitinin seramik bünyelerde kullanım olanaklarının araştırılması, VI. Ulusal Seramik Kongresi, İstanbul, 1, 89-97.
- Yuan, J. and Murray, H.H.,** 1997. The importance of crystal morphology on the viscosity of concentrated suspensions of kaolins, *Applied Clay Sci.*, **12**, 209-219.
- Zammarano M, Fraceschi M, Bellayer S, Gilman JW, Meriani S.,** 2005; Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides, *Polymer*, **46**:9314–28.
- Zerda, A. S. ve Lesser, A. J.,** 2001. Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics and fracture behavior, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **39**, 1137-1146.
- Zheng, Y., Zheng, Y.,** 2006. Study on Sepiolite-Reinforced Polymeric Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, **99**, 2163–2166.
- Zhou, H.,** 1996. Mineralogical and industrial evaluation of a paligorskite deposit from Guanshan, Anhui Province, P.R. China , *Ph.D. Tesis*, Department of Geological Sciences Indiana University, Indiana-USA.

EKLER

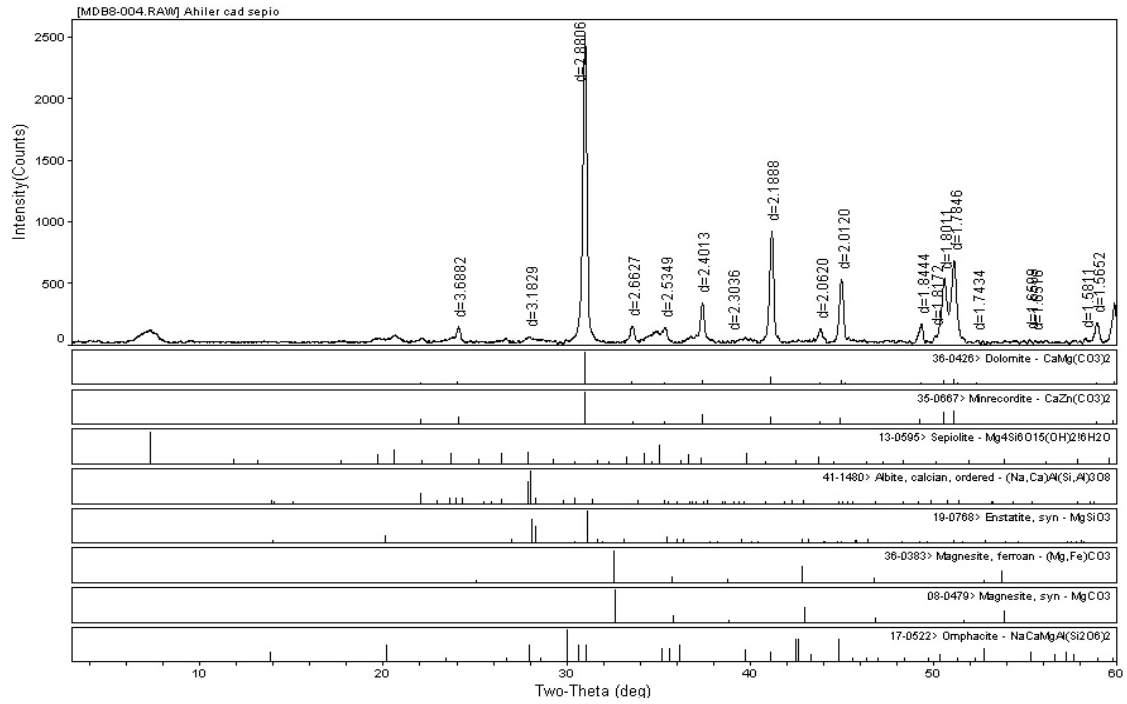
EK A : XRD Analiz Grafikleri



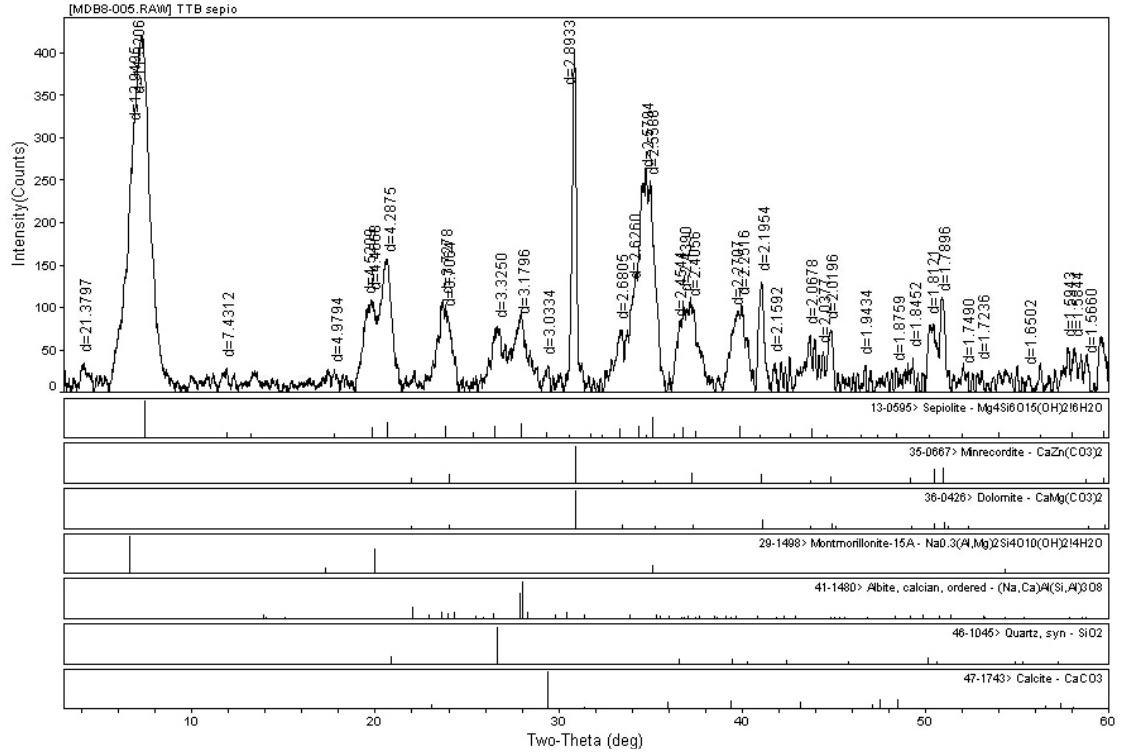
Şekil A.1: Kurtseyh Sep örneğinin XRD analizi



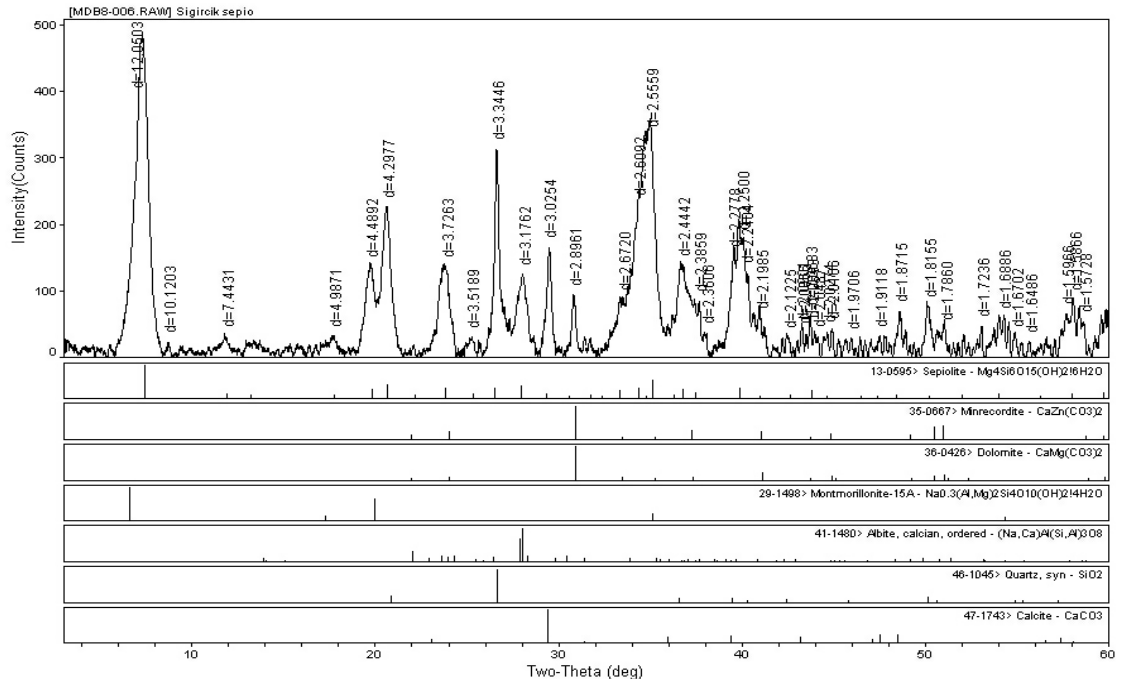
Şekil A.2 : Kurtseyh Cat örneğinin XRD analizi



Şekil A.3 : Ahiler Cat örneğinin XRD analizi

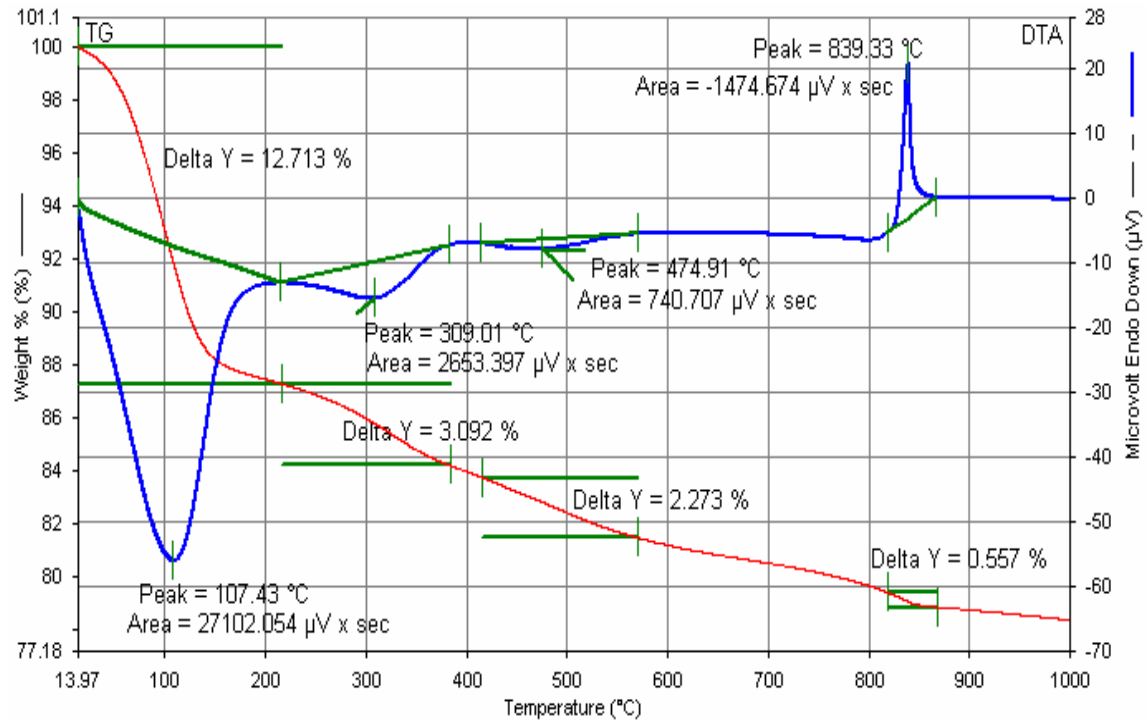


Şekil A.4: TTB örneğinin XRD analizi

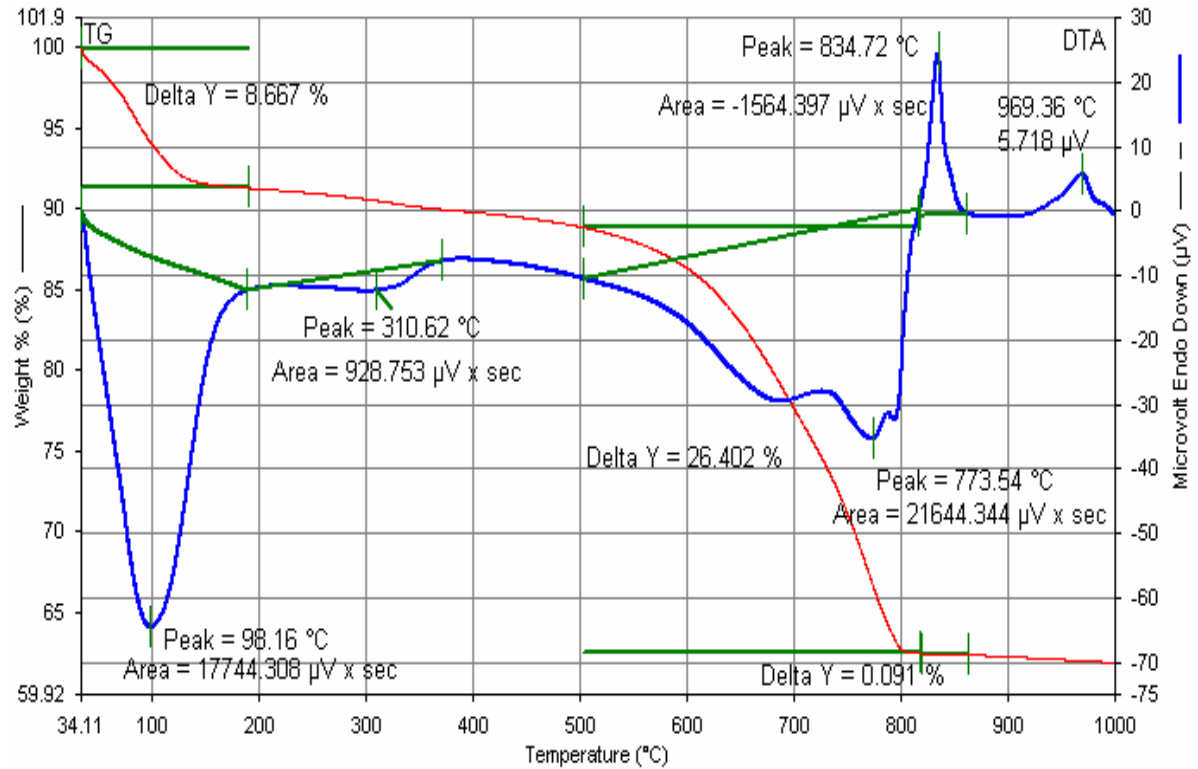


Şekil A.5: Sığircık Sep örneğinin XRD analizi

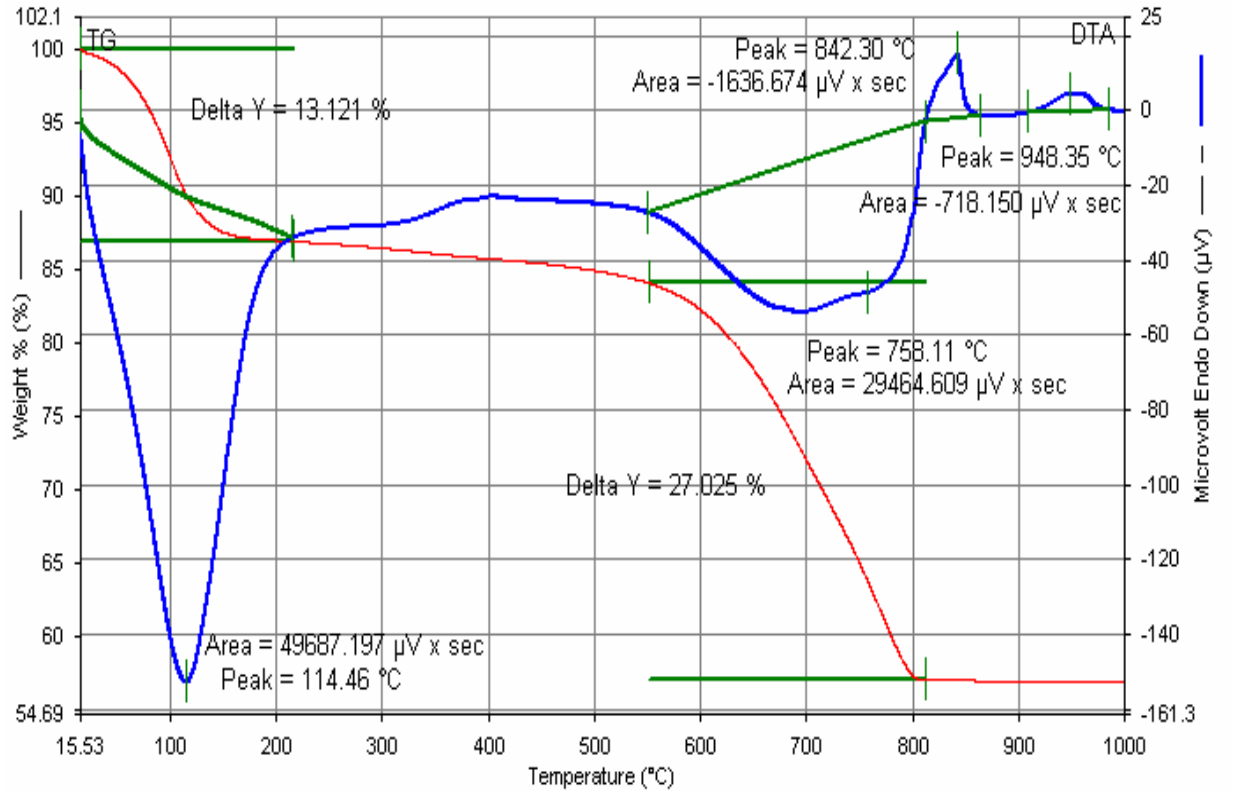
EK B : DTA-TG Analiz Grafikleri



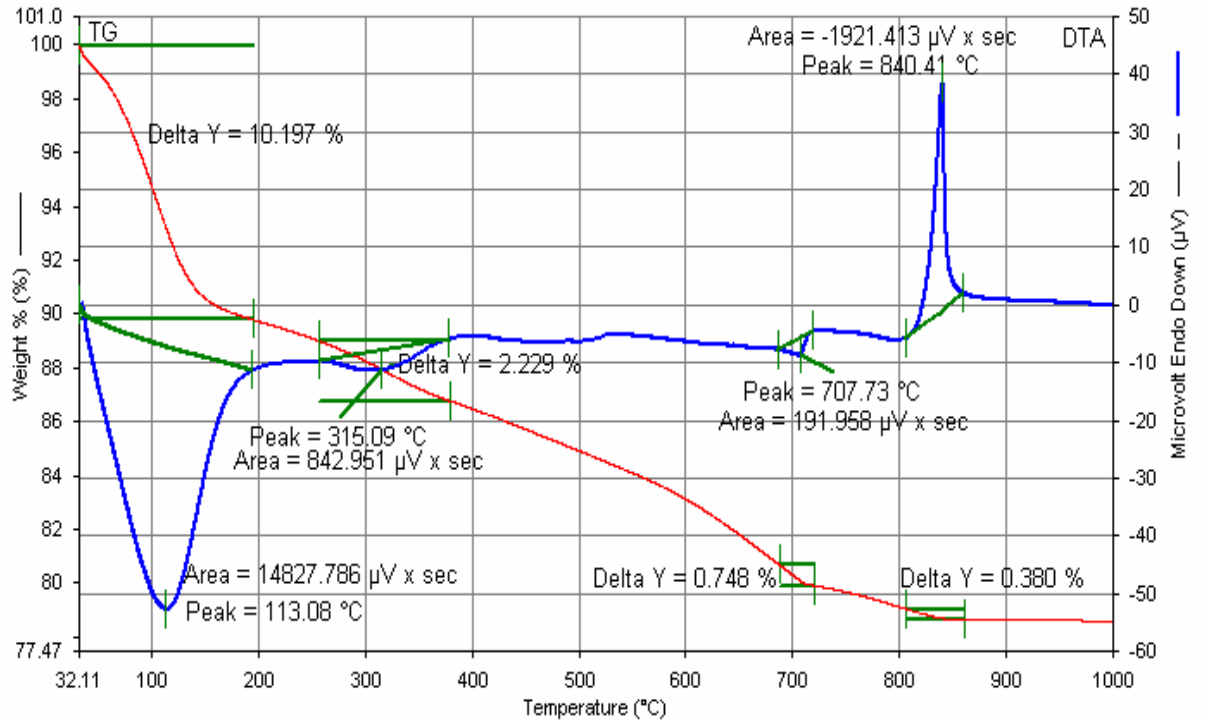
Şekil B.1 : Kurtseyh Sep örneğinin DTA-TG analizi



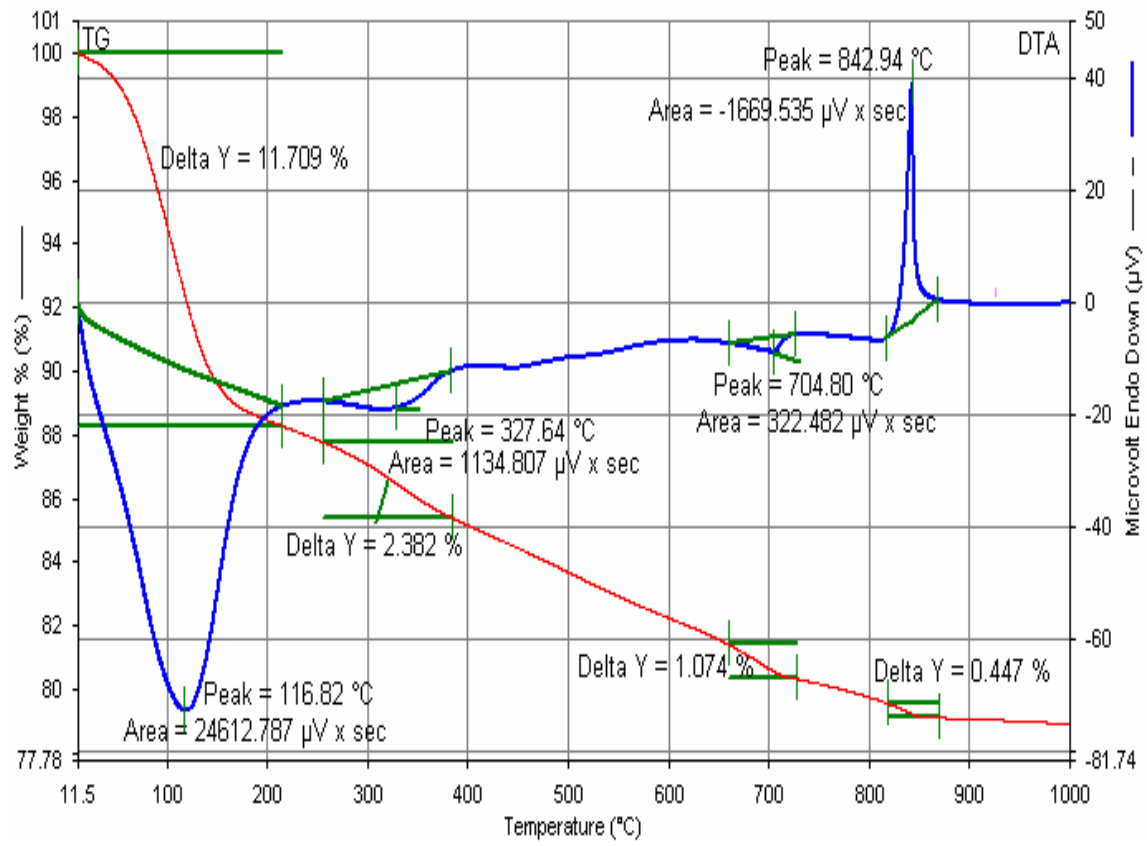
Şekil B.2: Kurtseyh Cat örneğinin DTA-TG analizi



Şekil B.3 : Ahiler Cat örneğinin DTA-TG analizi

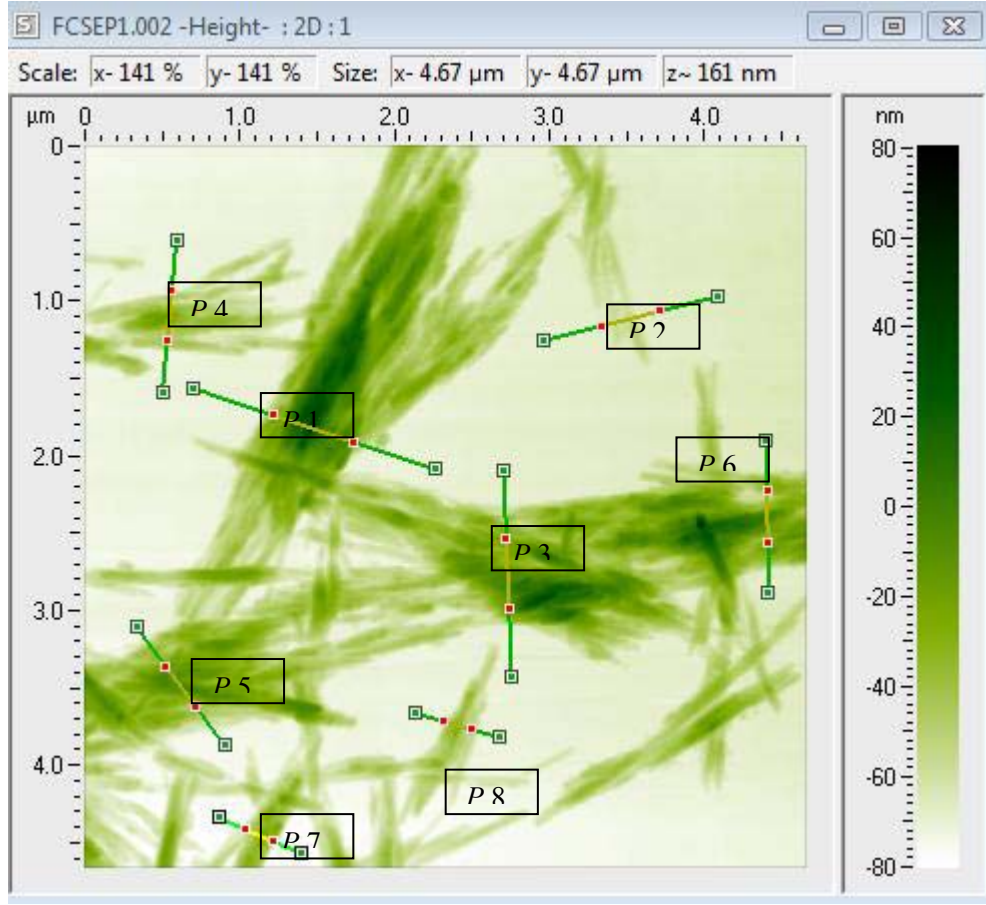


Şekil B.4: TTB örneğinin DTA-TG analizi

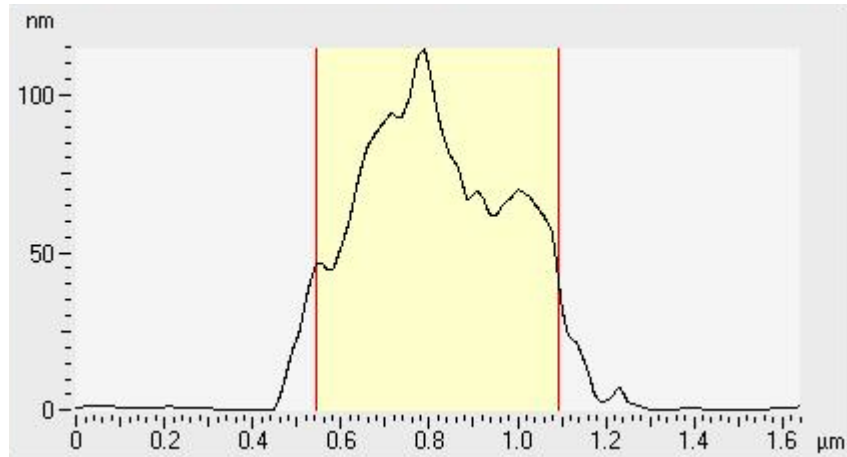


Şekil B.5: Sığircık Sep örneğinin DTA-TG analizi

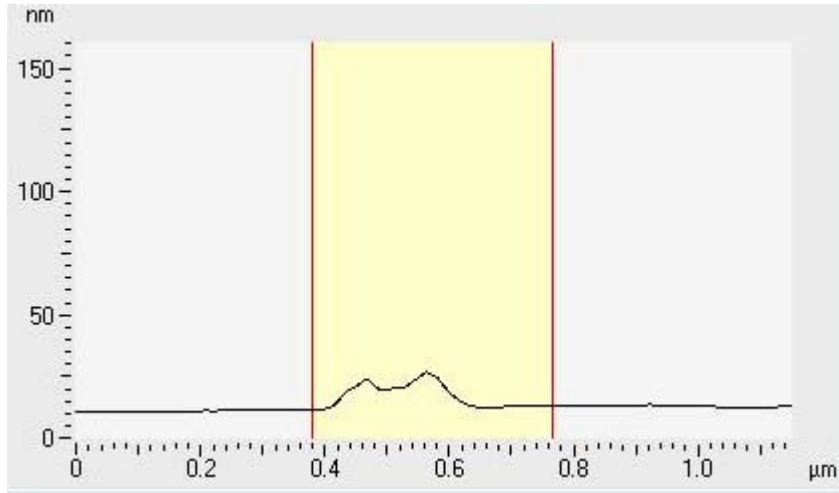
EK C: TTB 1 Dakika Mekanik Dağıtma



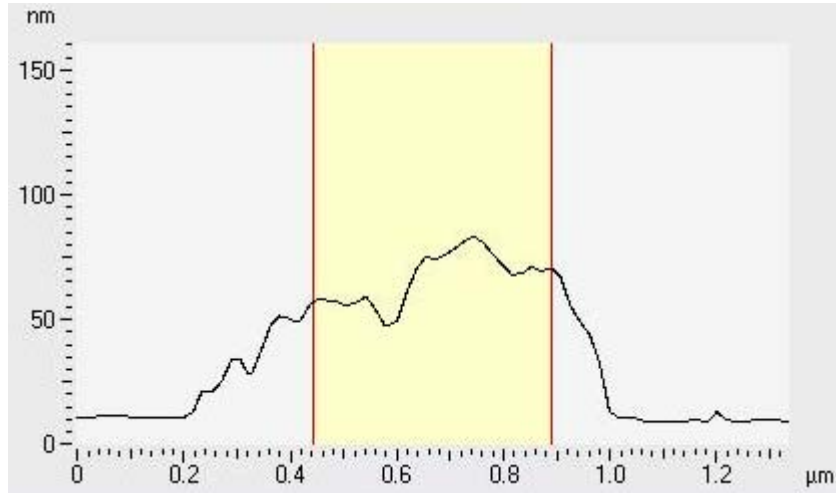
Şekil C.1: 1 dakika dağıtma sonrası elde edilen 1002 kodlu AFM taraması.



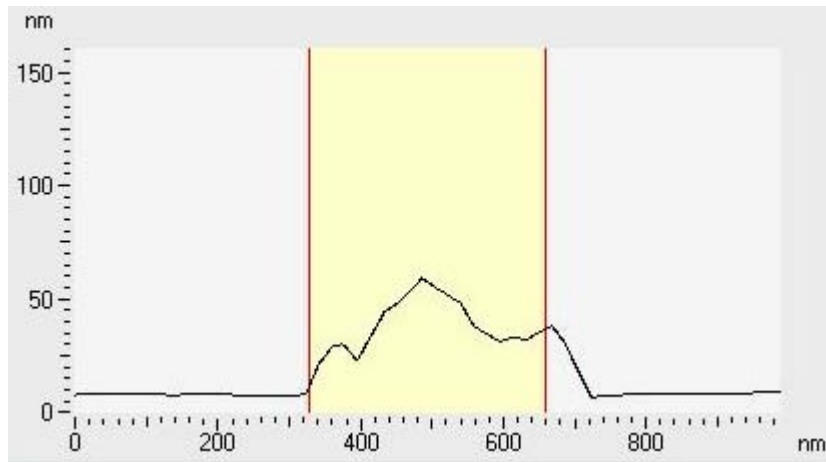
Şekil C.2: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 1



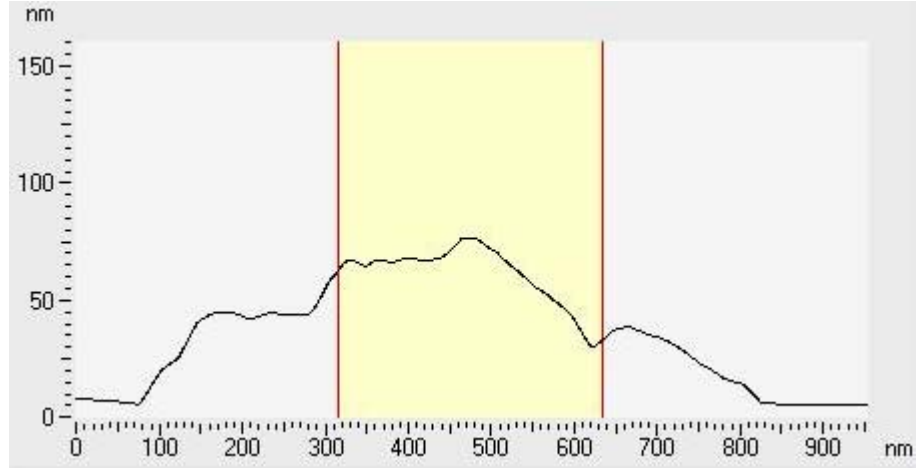
Şekil C.3: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 2



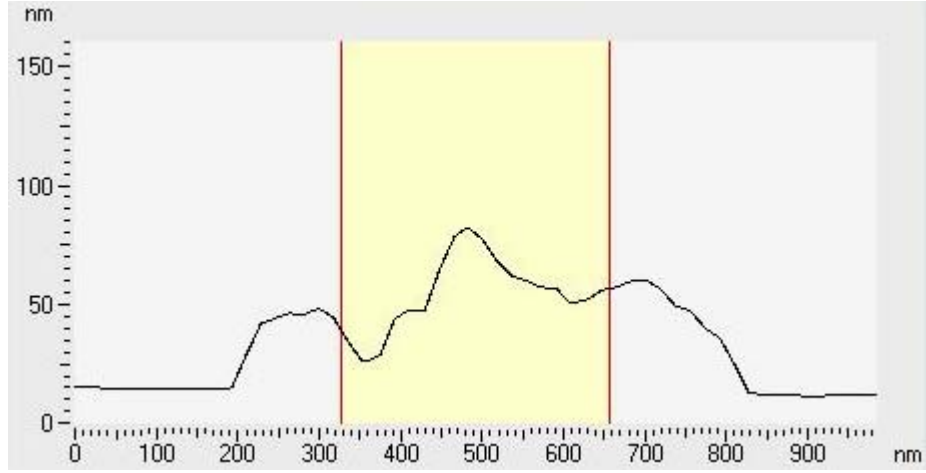
Şekil C.4: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 3



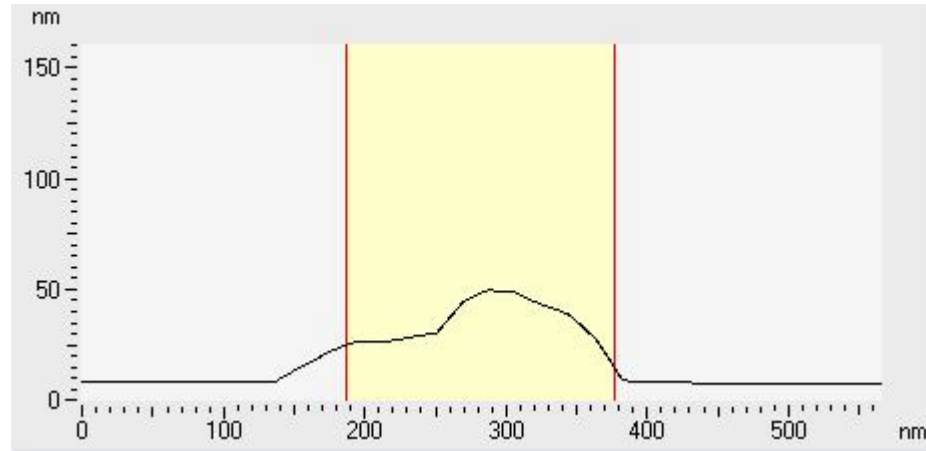
Şekil C.5: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 4



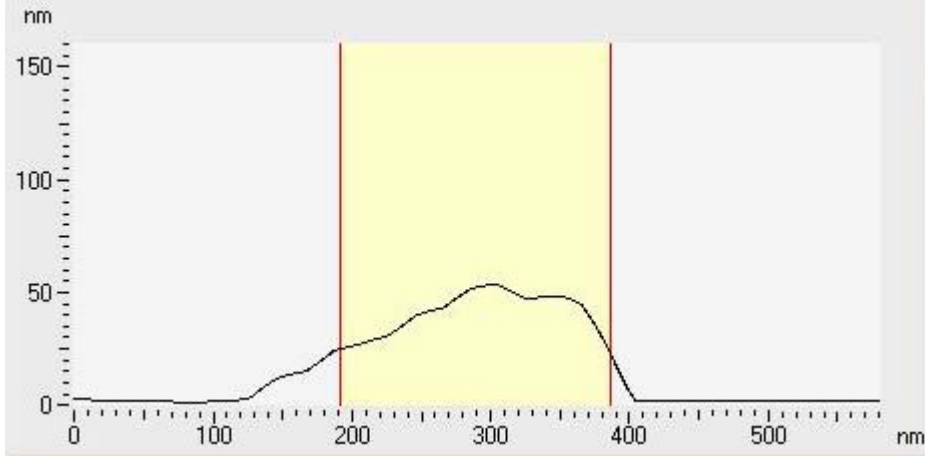
Şekil C.6: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 5



Şekil C.7: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 6



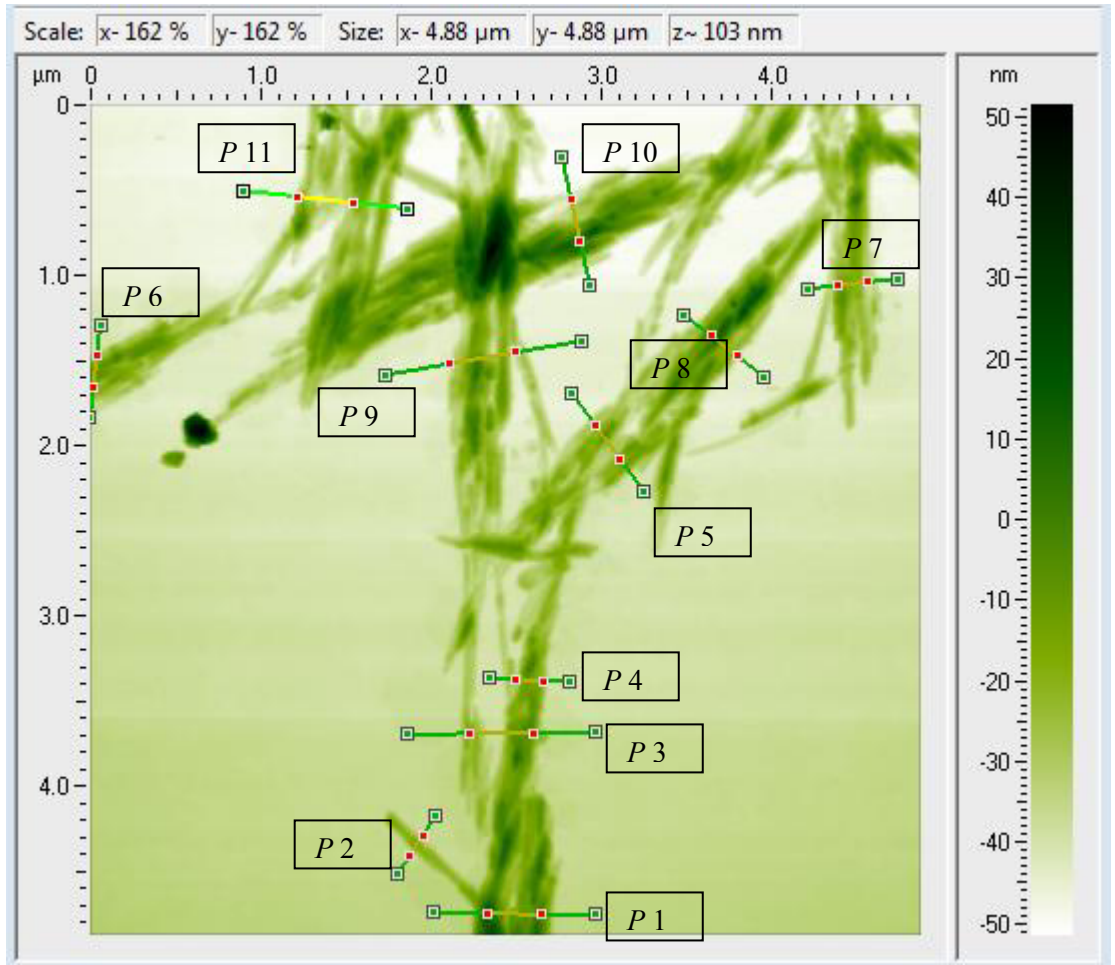
Şekil C.8: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 7



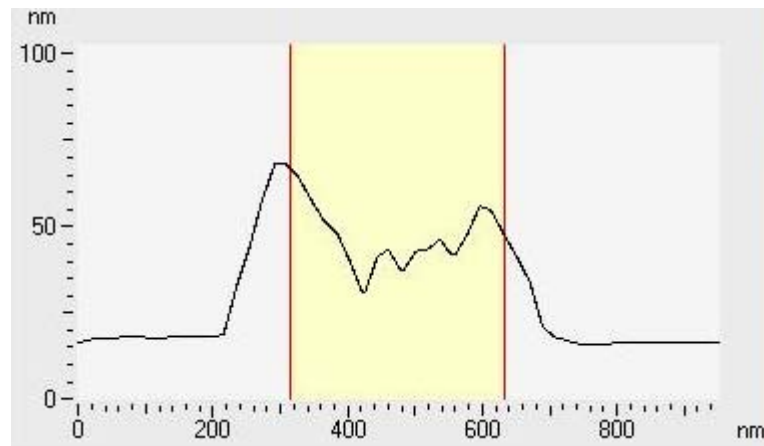
Şekil C.9: 1002 kodlu AFM taraması Kesit 8

Çizelge C.1: 1002 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu

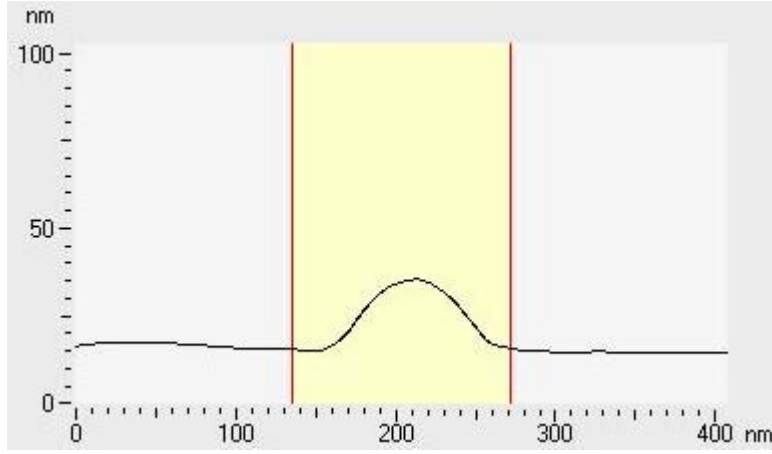
Kesit No	1	2	3	4	5	6	7	8
Genişlik (Nm)	841.629	238.710	800.752	404.211	771.084	635.583	249.292	280.347
Yükseklik (Nm)	113.924	15.323	71.774	53.097	70.339	68.908	42.202	50.443
Uzunluk (Nm)	3600	890	3850	1290	2500	1730	1220	780



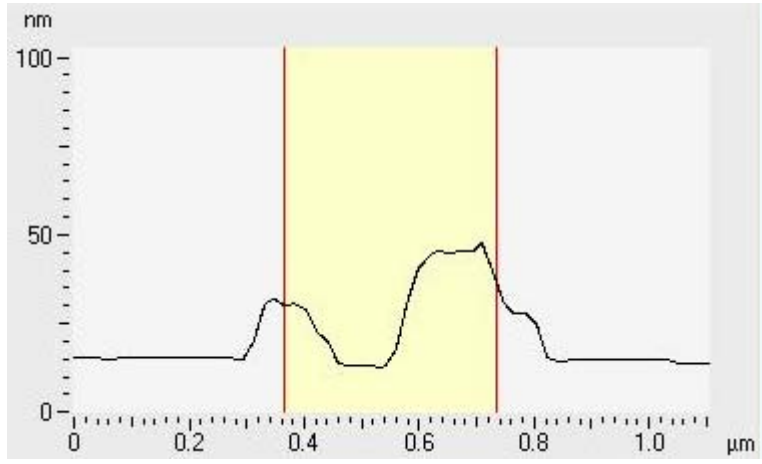
Şekil C.10: 1 dakika dağıtma sonrası elde edilen 1007 kodlu AFM taraması



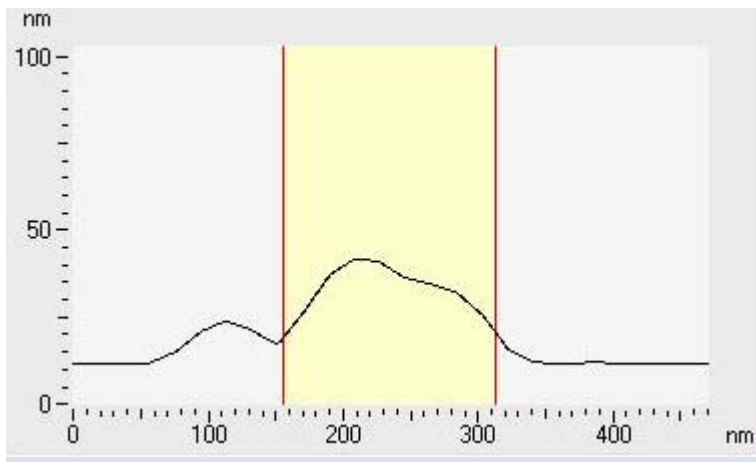
Şekil C.11: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 1



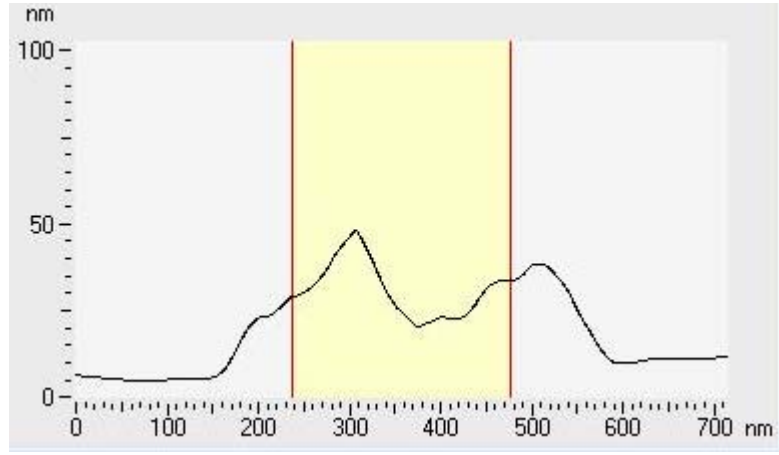
Şekil C.12: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 2



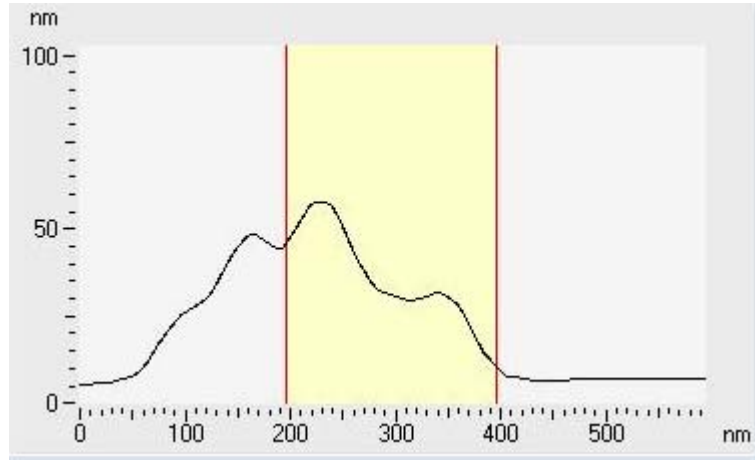
Şekil C.13: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 3



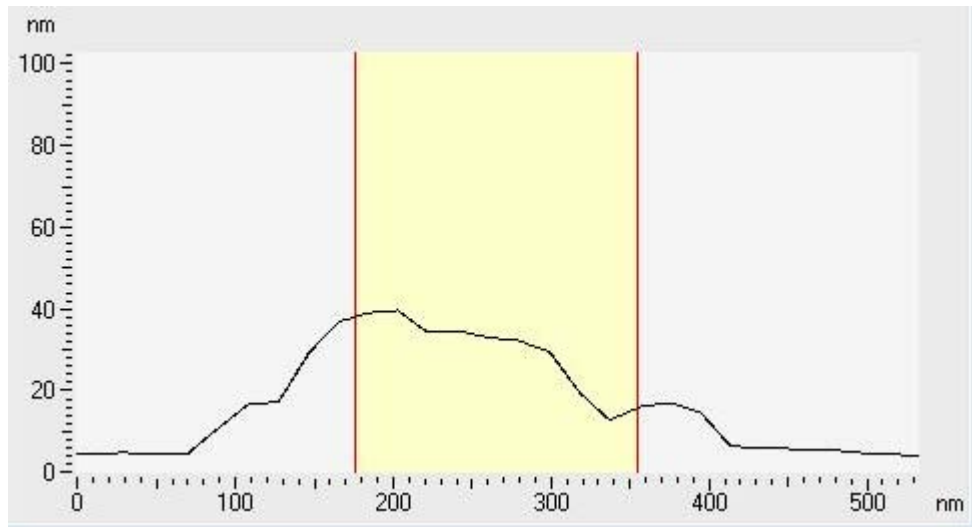
Şekil C.14: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 4



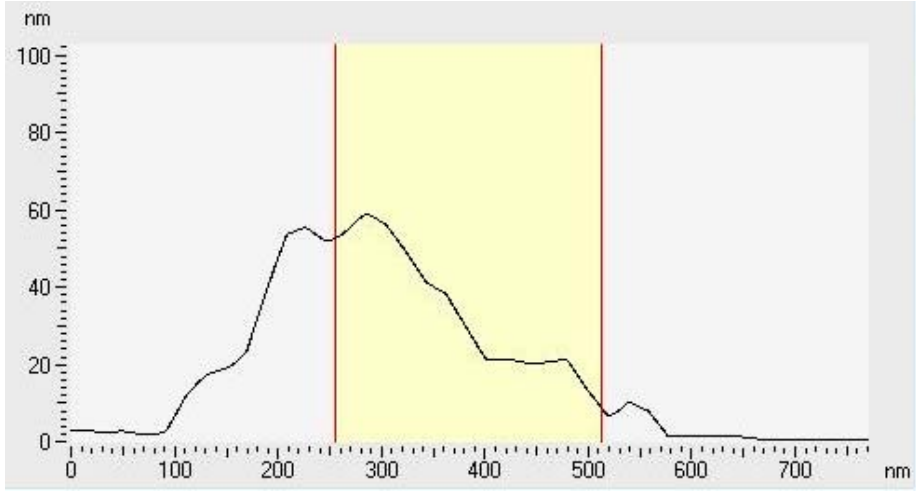
Şekil C.15: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 5



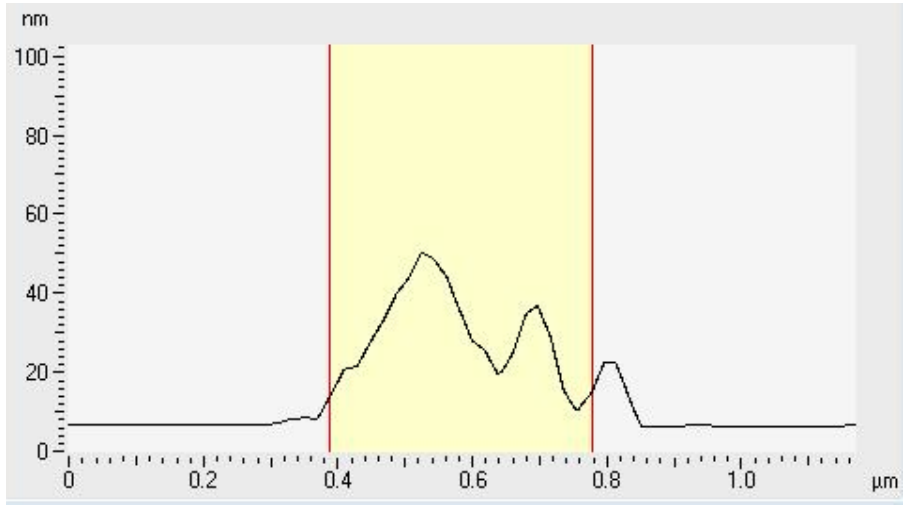
Şekil C.16: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 6



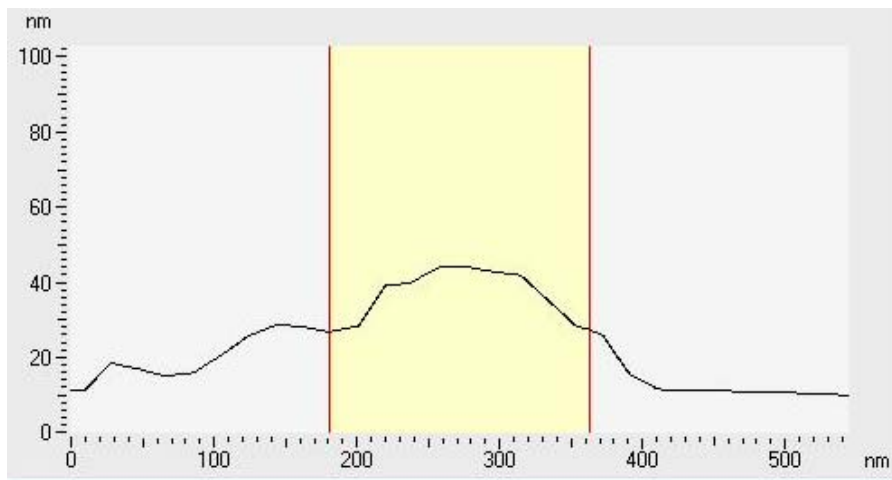
Şekil C.17: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 7



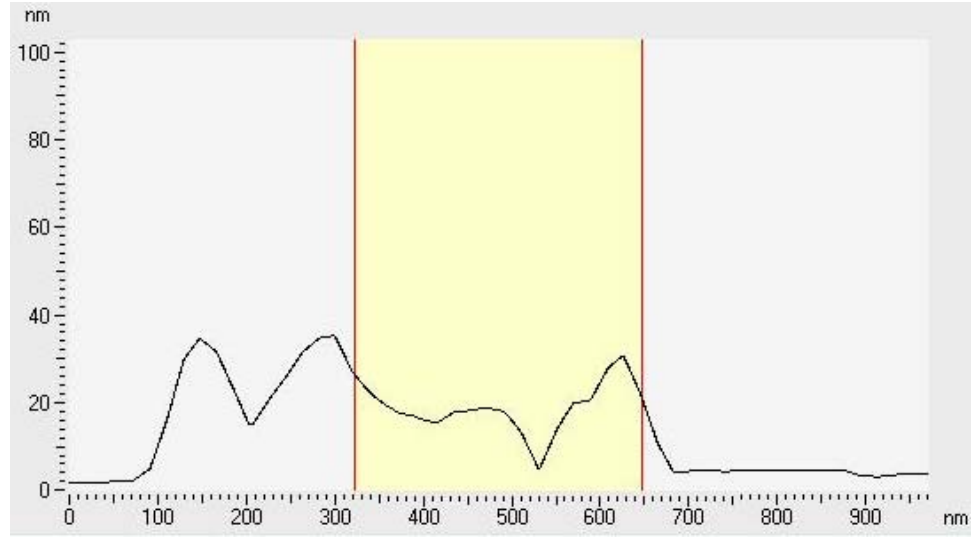
Şekil C.18: 1007 kodlu AFM taraması. Kesit 8



Şekil C.19: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 9



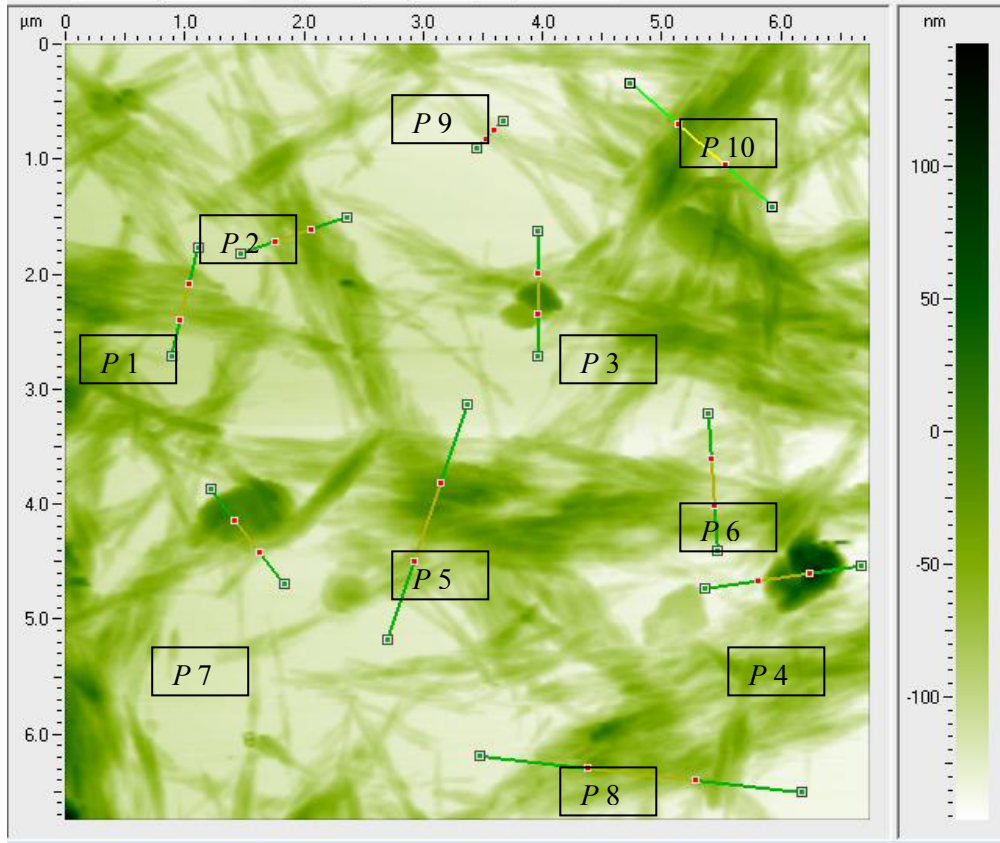
Şekil C.20: 1007 kodlu AFM taraması Kesit 10



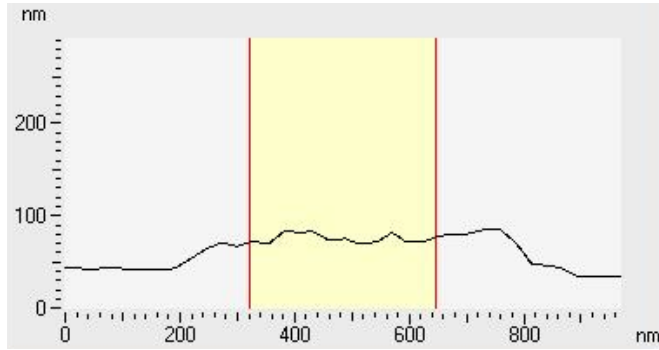
Şekil C.21: 1007 kodlu AFM taraması. Kesit 11

Çizelge C.2: 1007 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu

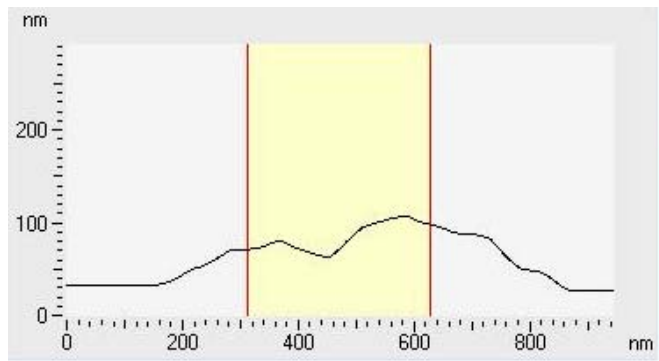
Kesit No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Genişlik (Nm)	499.628	111.250	169.9	285.93	436.4	399.62	343.038	490.975	553.073	401.763	609.562
Yükseklik (Nm)	50.582	20.572	18.18	29.88	41.954	52.023	35.294	57.488	43.602	33.173	32.927
Uzunluk (Nm)	806.000	534	769	1819	902	1073	1489	1608	2526	1715	990
Genişlik (Nm)			311.6								
Yükseklik (Nm)			33.529								
Uzunluk (Nm)			1689								



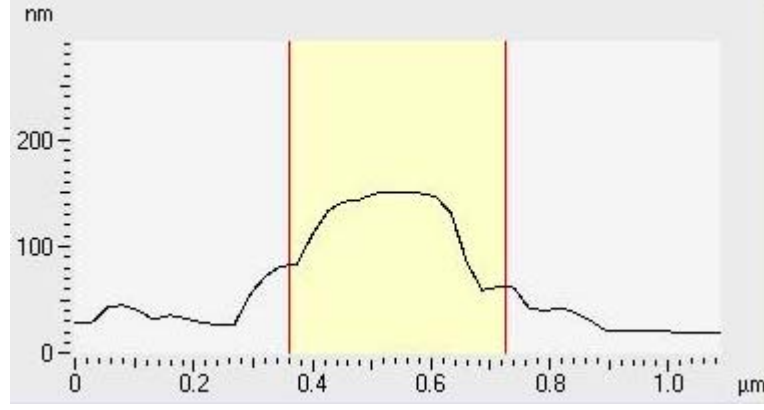
Şekil C.22: 1 dakika dağıtma sonrası elde edilen 1009 kodlu AFM taraması



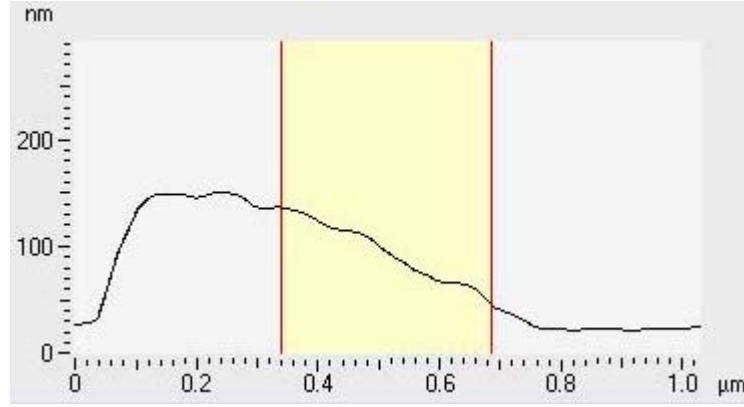
Şekil C.23: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 1



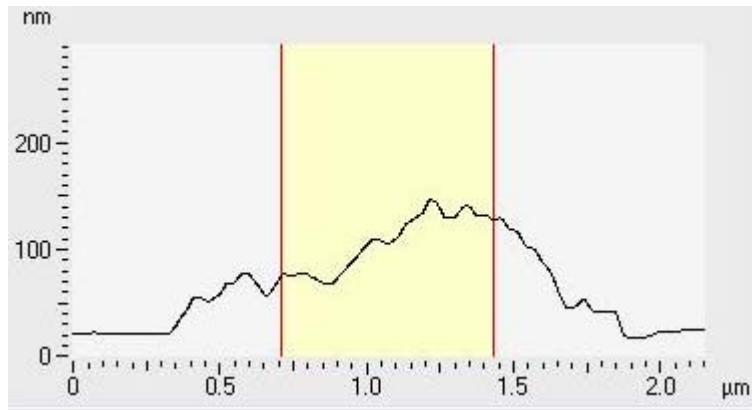
Şekil C.24: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 2



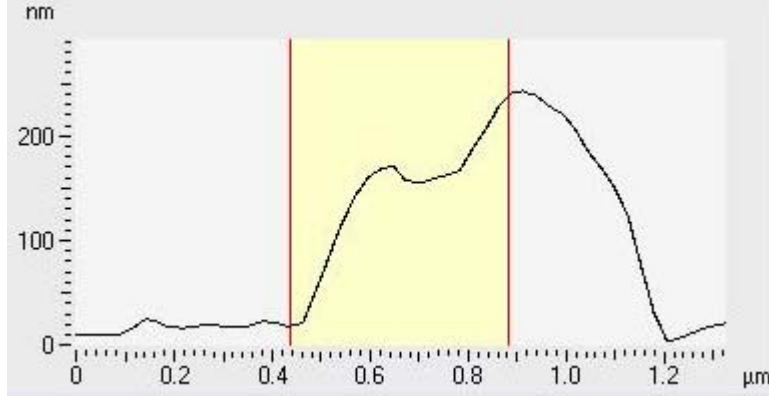
Şekil C.25: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 3



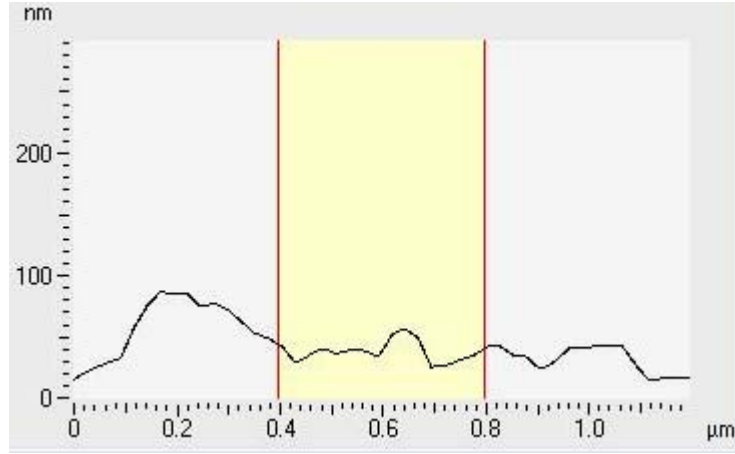
Şekil C.26: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 4



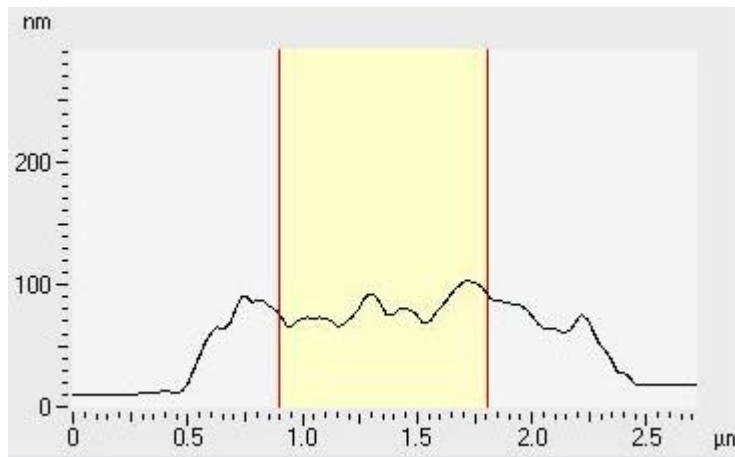
Şekil C.27: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 5



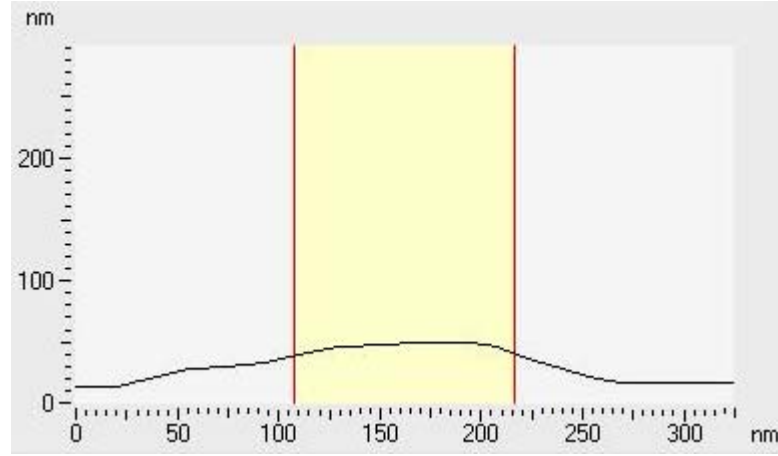
Şekil C.28: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 6



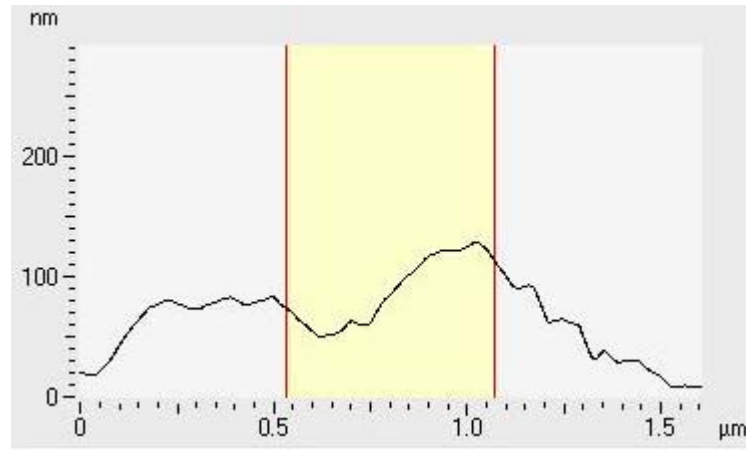
Şekil C.29: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 7



Şekil C.30: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 8



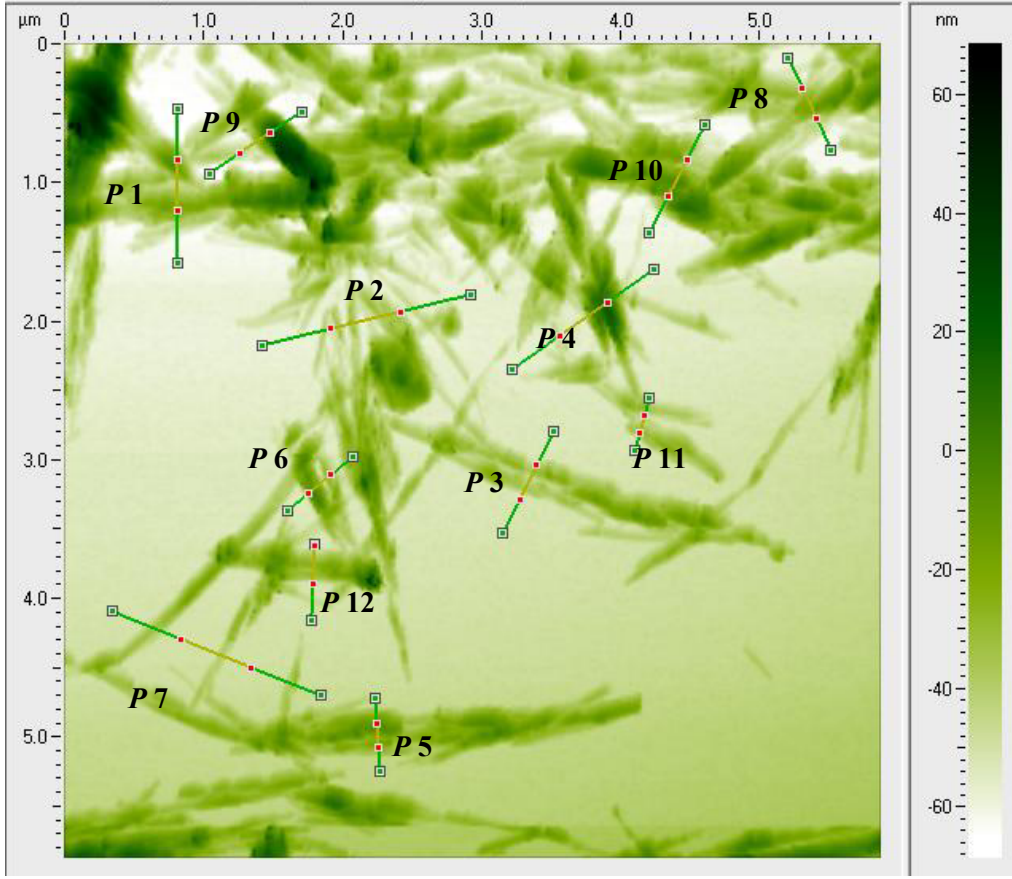
Şekil C.31: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 9



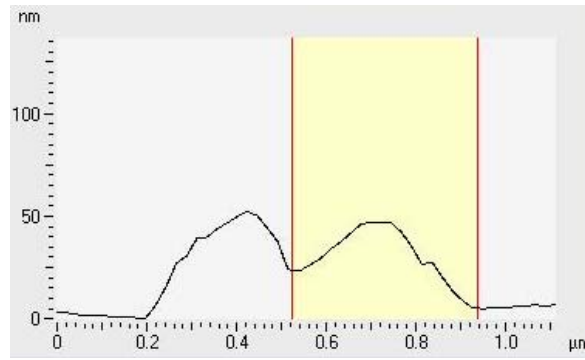
Şekil C.32: 1009 kodlu AFM taraması Kesit 10

Çizelge C.3: 1009 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu

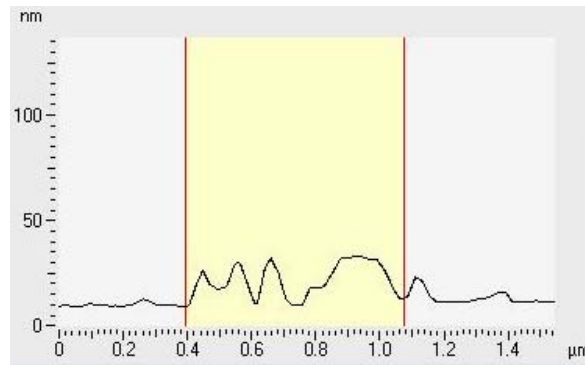
Kesit No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Genişlik (Nm)	714.829	705.7	874.57	735.974	1551.02	1576.79	1108.108	1991.266	246.88	1479.38
Yükseklik (Nm)	50.943	80.0	128.97	129.524	130.189	133.333	71.545	91.803	36.066	120.00
Uzunluk (Nm)	2305.0	3041.0	446.00	712.00	4472.00	4201.0	1095.0	3478.0	1605.0	3161.0



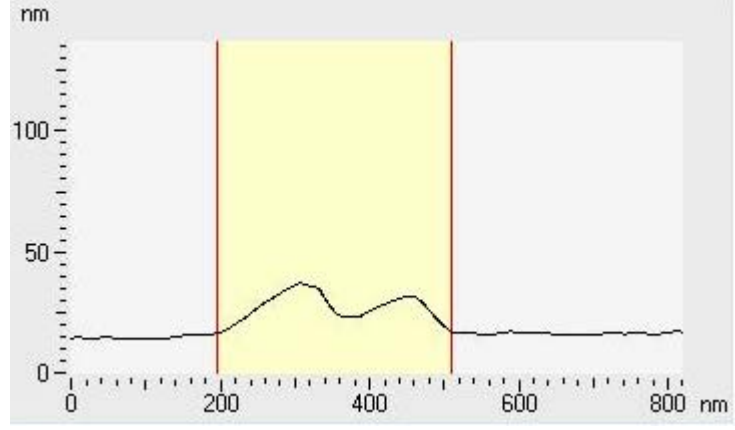
Şekil C.33: 1 dakika dağıtma sonrası elde edilen 1016 kodlu AFM taraması



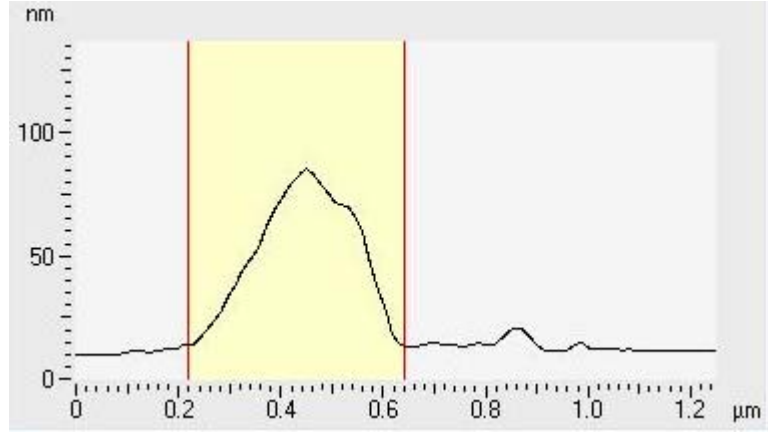
Şekil C.34: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 1



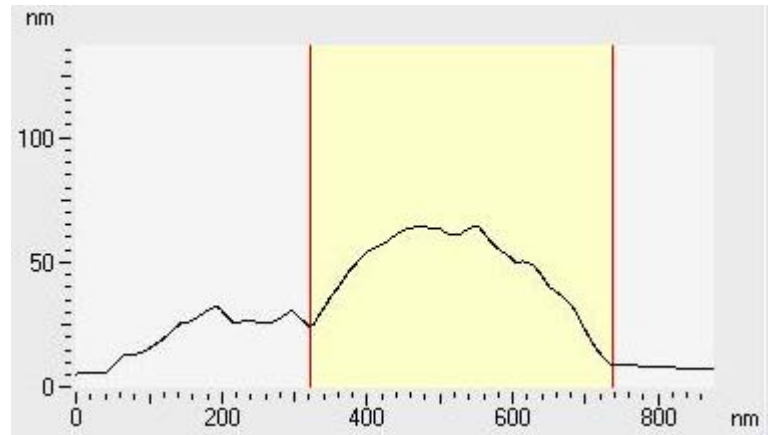
Şekil C.35: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 2



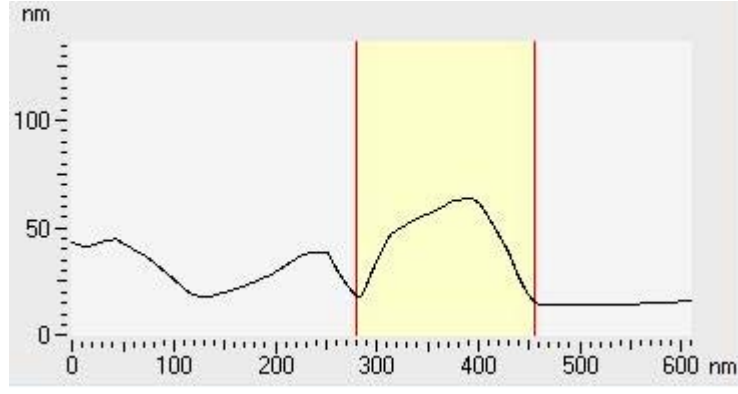
Şekil C.36: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 3



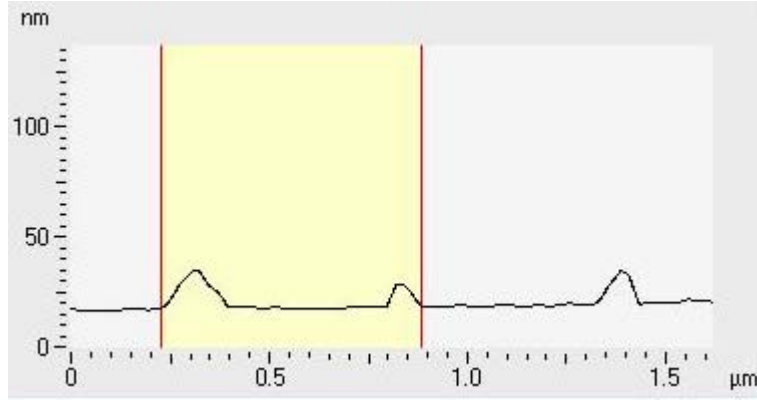
Şekil C.37: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 4



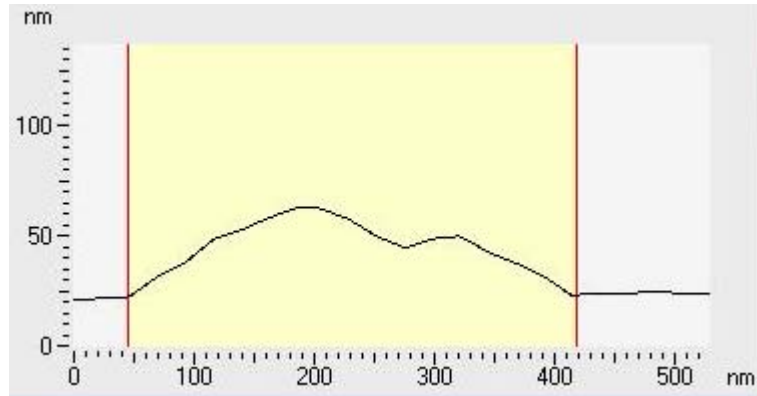
Şekil C.38: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 5



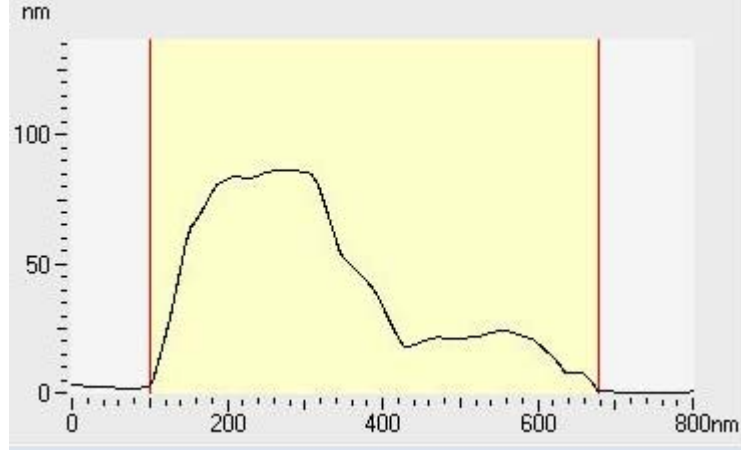
Şekil C.39: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 6



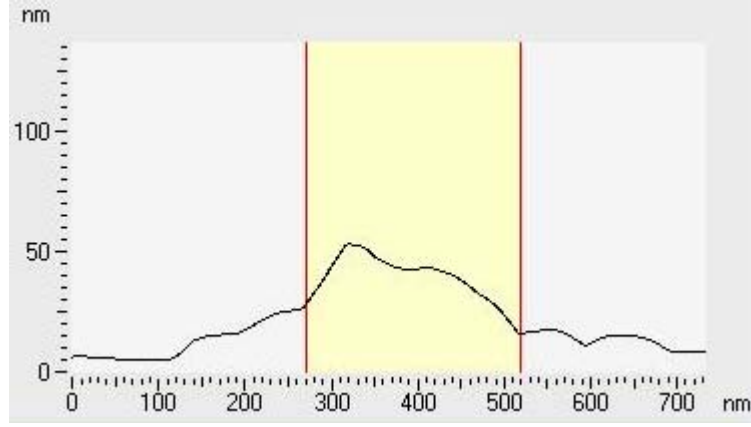
Şekil C.40: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 7



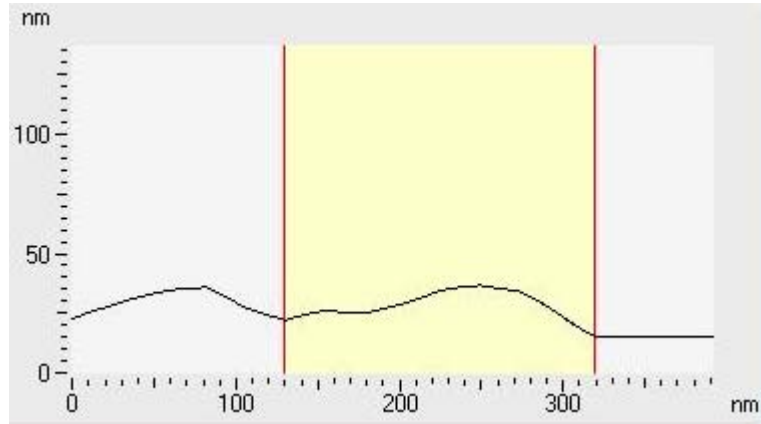
Şekil C.41: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 8



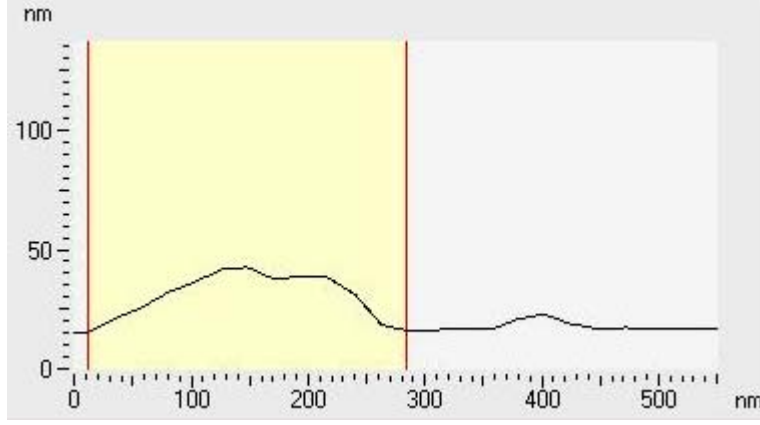
Şekil C.42: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 9



Şekil C.43: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 10



Şekil C.44: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 11

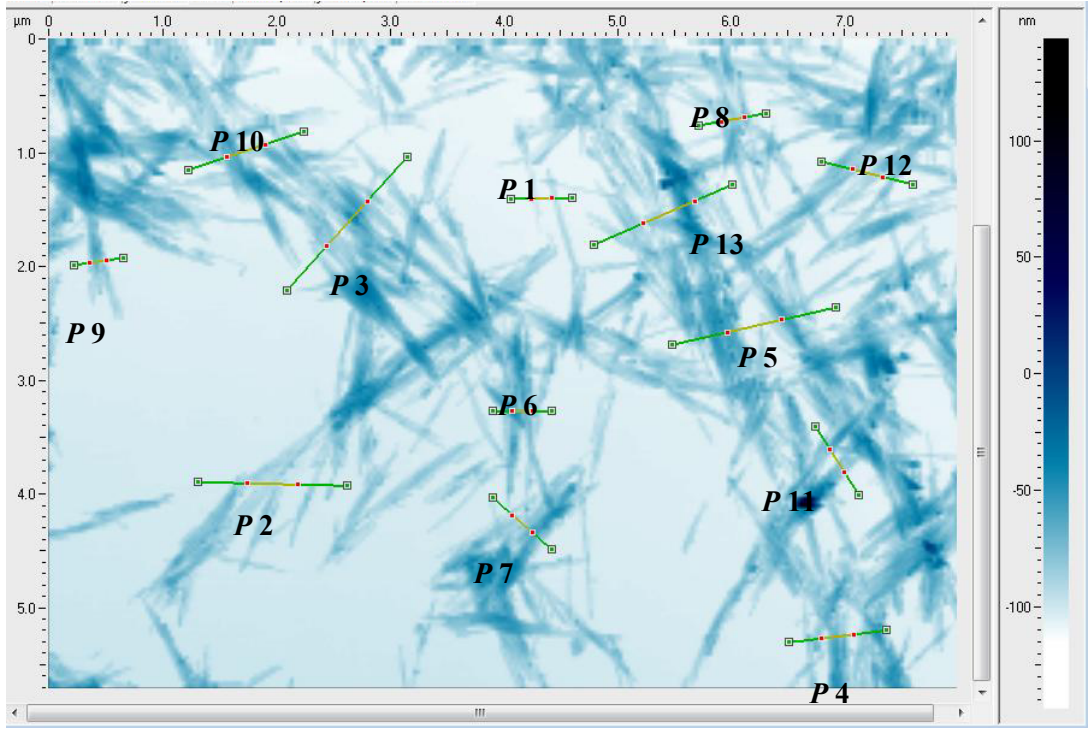


Şekil C.45: 1016 kodlu AFM taraması Kesit 12

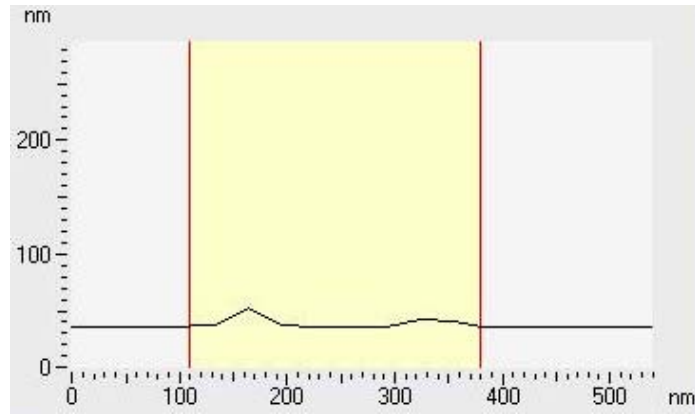
Çizelge C.4: 1016 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu

Kesit No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Genişlik (Nm)	731.04	218.750	316.78	423.53	869.42	177.165	171.72	376.254	558.2	250.3	319.76	433
Yükseklik (Nm)	46.565	21.642	20.492	74.590	58.87	49.074	17.273	41.284	84.62	47.9	21.19	28
Uzunluk (Nm)	1908.0	568.0	3074.0	1026.0	2729.0	1065.0	2083.0	1327.00	1114.0	2315	1042	1141
Genişlik (Nm)		131.25		101.961			90.909					
Yükseklik (Nm)		23.881		9.016			10.909					
Uzunluk (Nm)		1549.0		584.00			912.00					
Genişlik (Nm)		325.694		50.980			121.21					
Yükseklik (Nm)		24.627		3.279			17.273					
Uzunluk (Nm)		768.00		458.00			756.00					
Genişlik (Nm)		106.944										
Yükseklik (Nm)		14.925										
Uzunluk (Nm)		981.000										
Genişlik (Nm)		131.250										
Yükseklik (Nm)		7.463										
Uzunluk (Nm)		501.000										

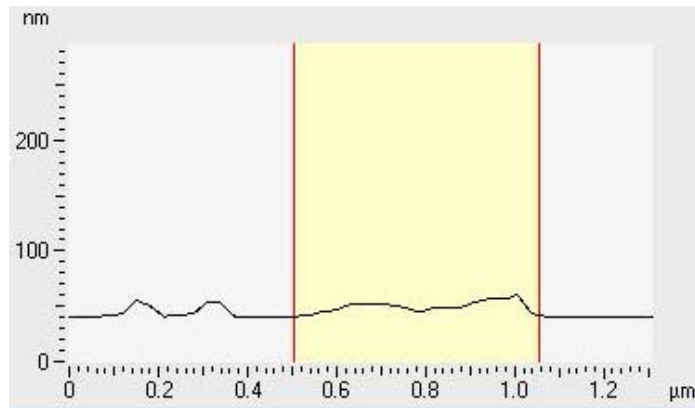
EK D: TTB 3 Dakika Mekanik Dağıtma



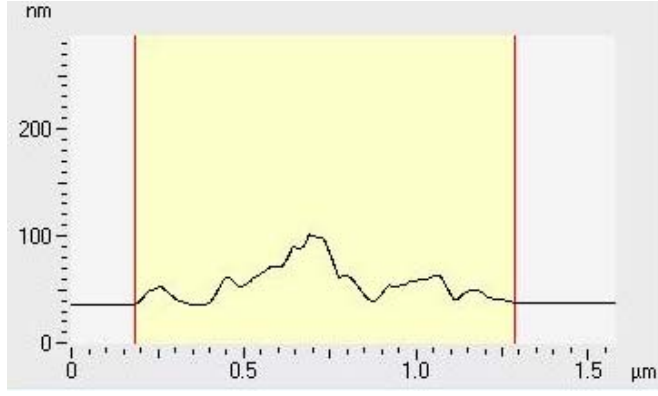
Şekil D.1: 3 dakika dağıtma sonrası elde edilen 3001 kodlu AFM taraması



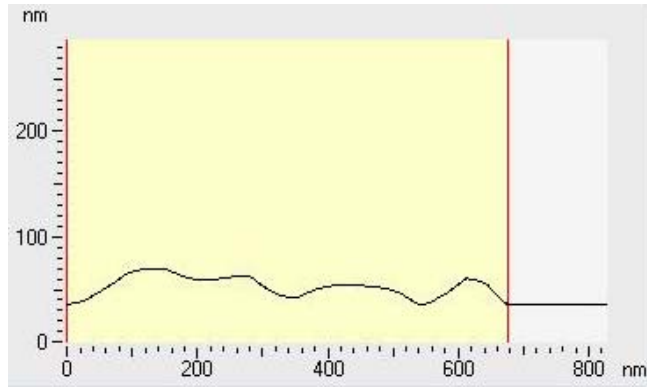
Şekil D.2: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 1



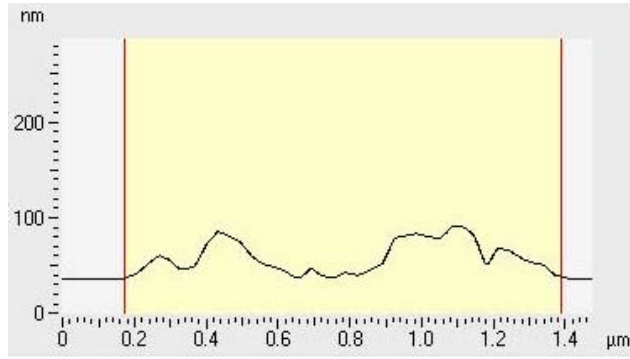
Şekil D.3: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 2



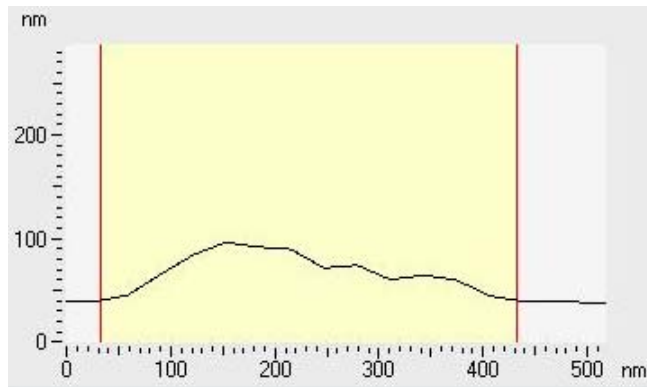
Şekil D.4: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 3



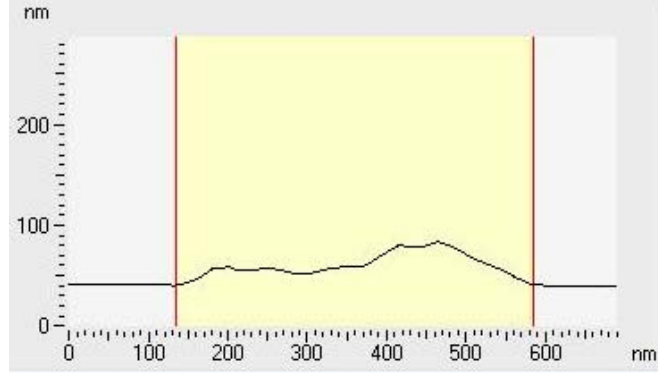
Şekil D.5: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 4



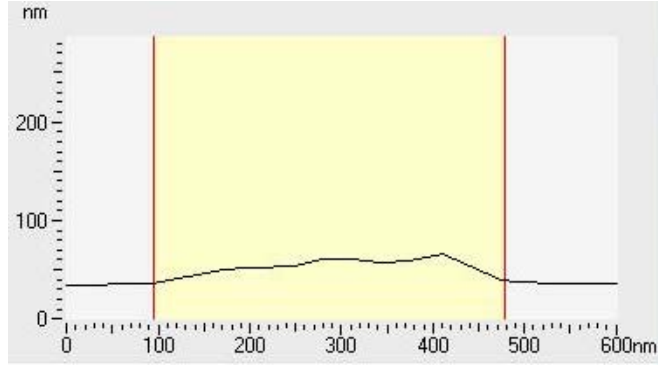
Şekil D.6: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 5



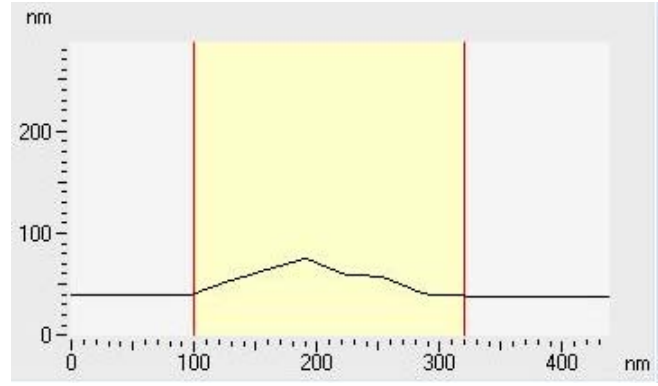
Şekil D.7: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 6



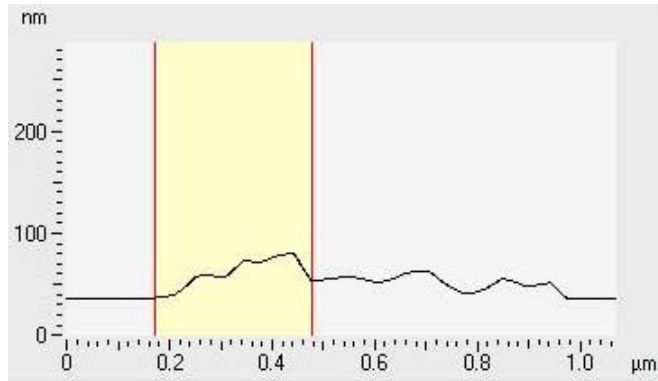
Şekil D.8: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 7



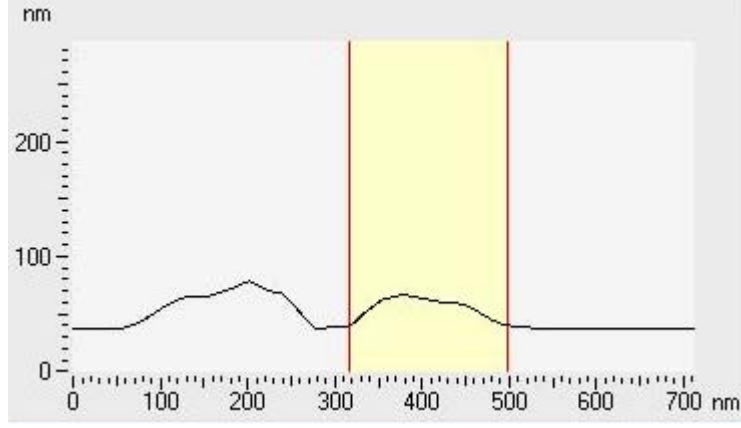
Şekil D.9: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 8



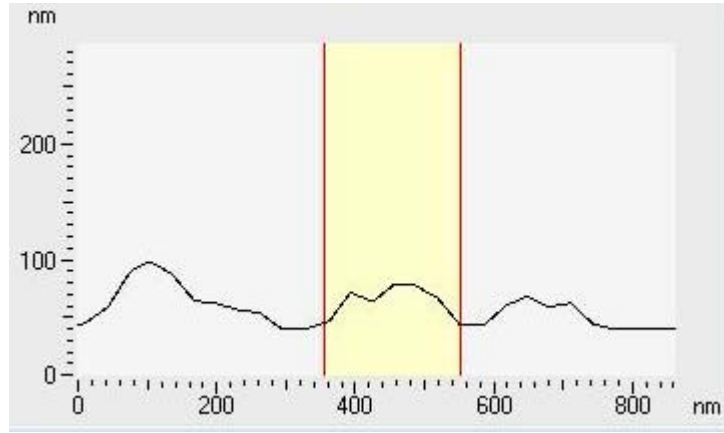
Şekil D.10: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 9



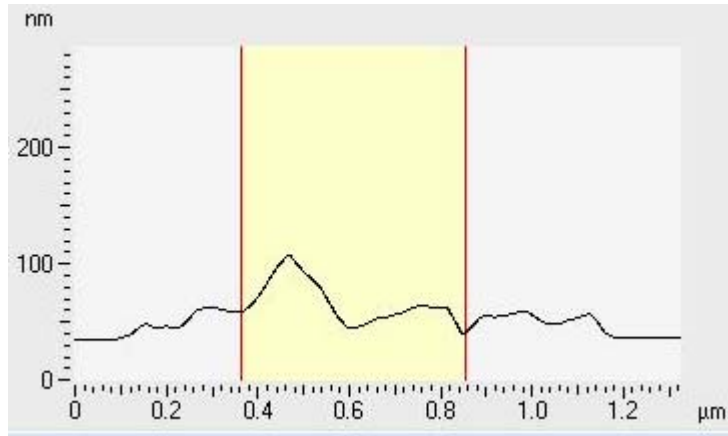
Şekil D.11: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 10



Şekil D.12: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 11



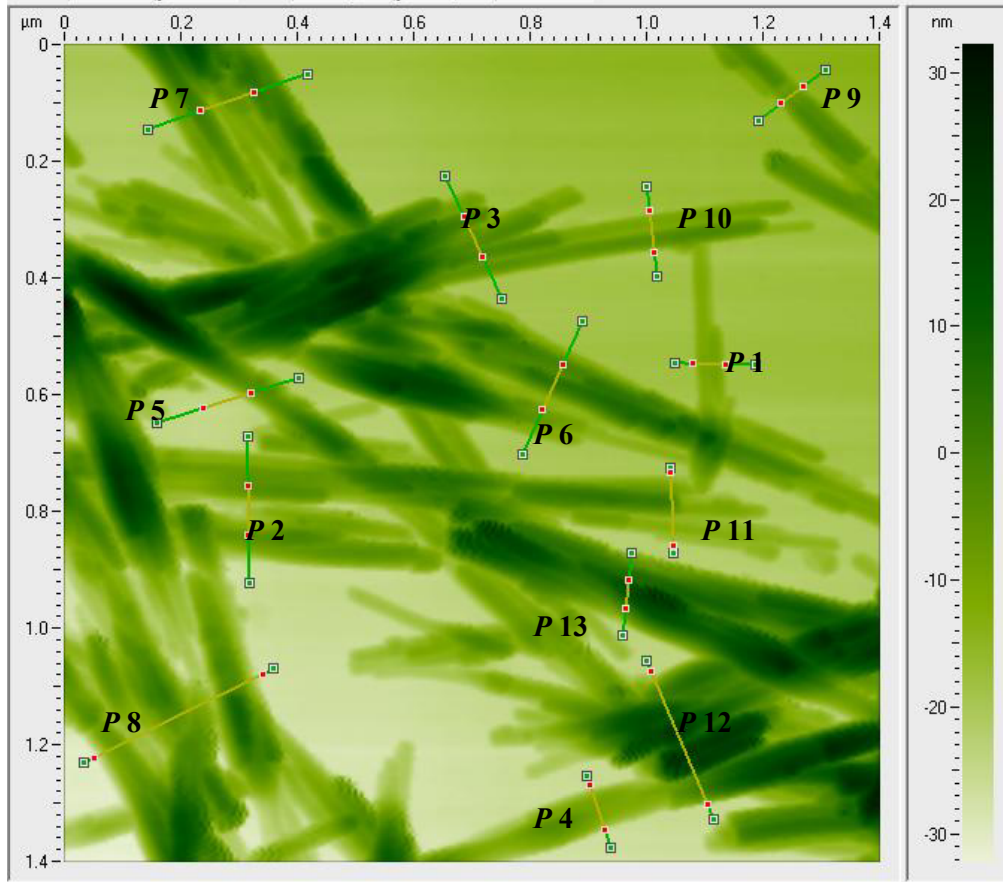
Şekil D.13: 3001 kodlu AFM taraması Kesit 12



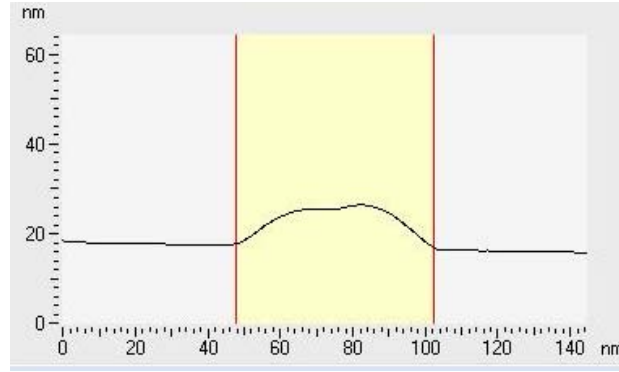
Şekil D.14: 3001 kodlu AFM taraması. Kesit 13

Çizelge D.1: 3001 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu

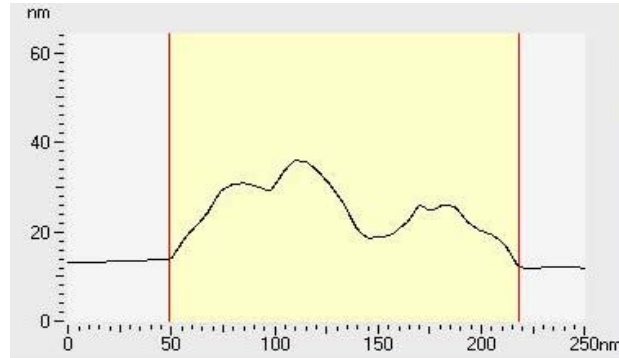
Kesit No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Genişlik (Nm)	102.8	145.8	158.7	347.5	483.6	400.0	463.43	472.73	191.18	809.86	295.4	284.9	758.78
Yükseklik (Nm)	16.81	15.25	16.95	33.6	49.56	56.64	44.64	32.14	37.500	45.88	42.1	58.62	70.69
Uzunluk (Nm)	848	676.0	1480	575	1327	1381	1224	1504	1483	1379	1494	1626	2996
Genişlik (Nm)	85.1	158.3	486.8	193.9	89.2						335.39	259	337.8
Yükseklik (Nm)	6.7	13.56	66.1	18.5	12.39						29.825	39.66	24.14
Uzunluk (Nm)	691.0	1143	1707	739.0	1193						2442	1174	1330
Genişlik (Nm)		554.2	238.1	132	79.81							158.3	
Yükseklik (Nm)		20.34	27.12	23.53	7.080							29.31	
Uzunluk (Nm)		2011	1398	931	632.0							1388	
Genişlik (Nm)			169.3		568.1								
Yükseklik (Nm)			13.56		54.87								
Uzunluk (Nm)			1382		2551								



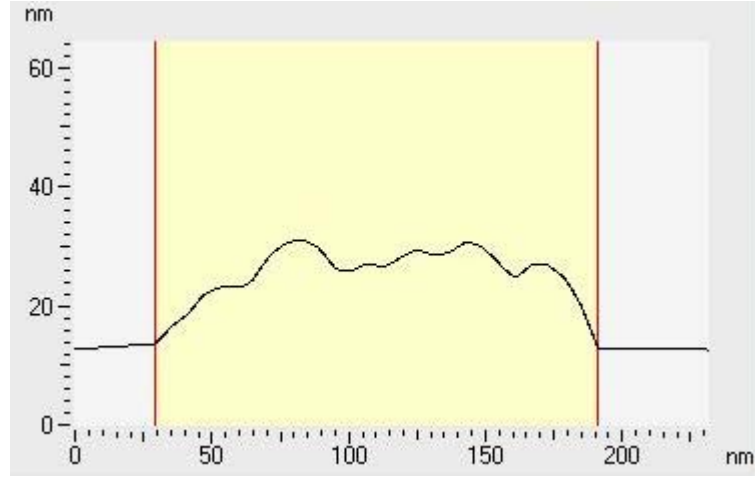
Şekil D.15: 3 dakika dağıtma sonrası elde edilen 3002 kodlu AFM taraması



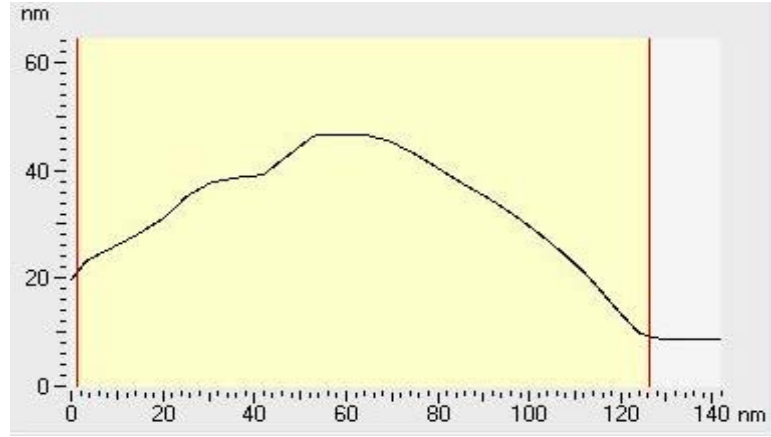
Şekil D.16: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 1



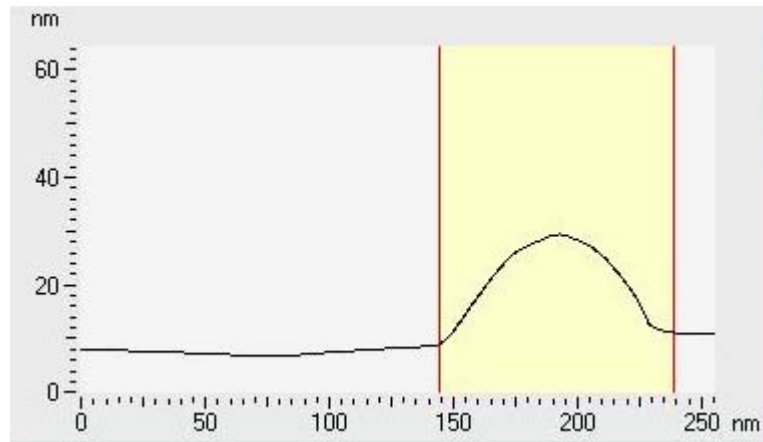
Şekil D.17: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 2



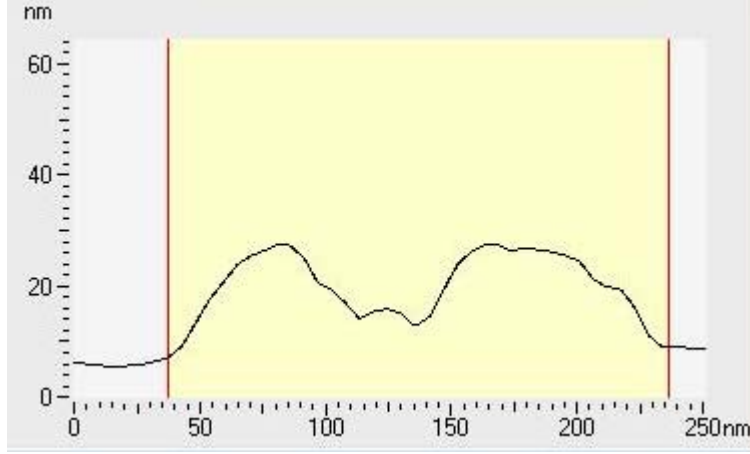
Şekil D.17: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 3



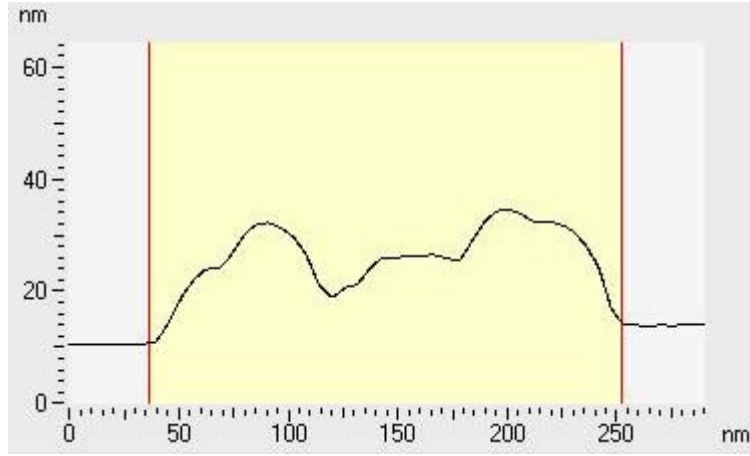
Şekil D.18: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 4



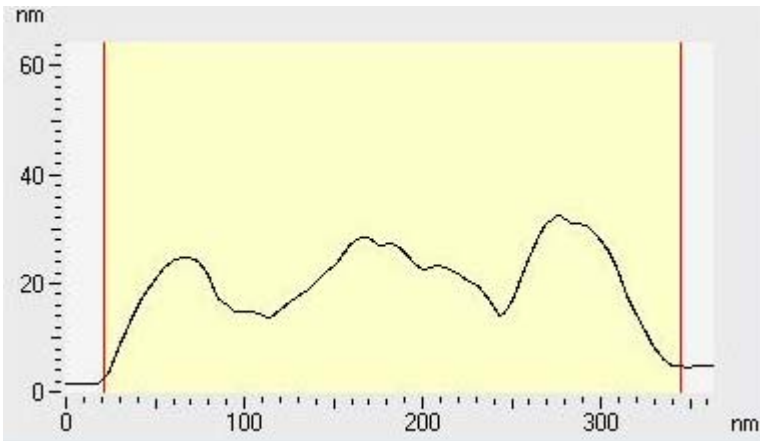
Şekil D.19: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 5



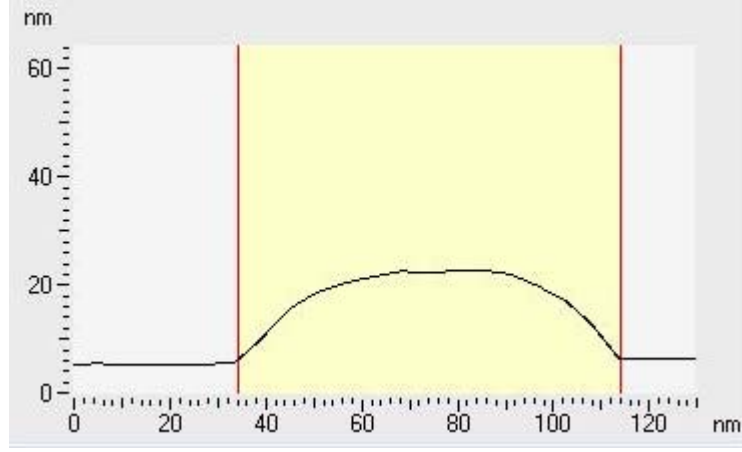
Şekil D.20: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 6



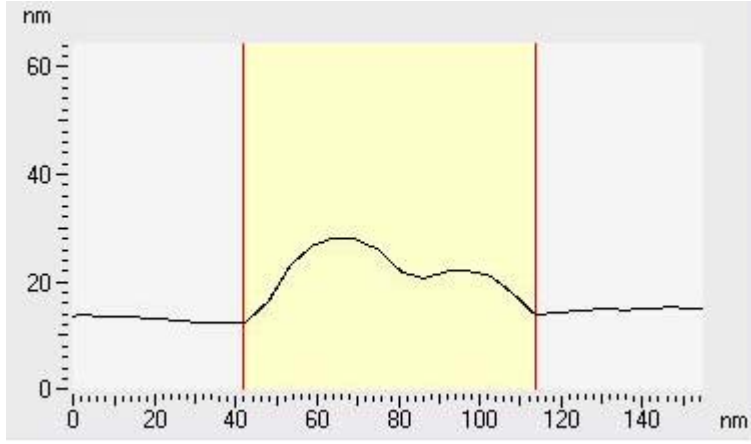
Şekil D.21: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 7



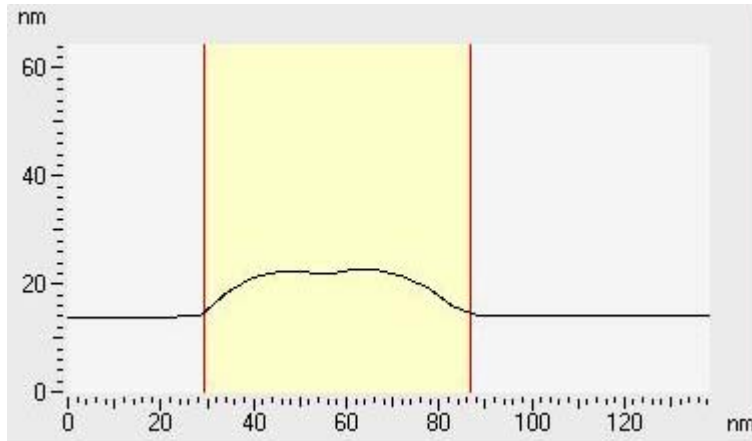
Şekil D.22: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 8



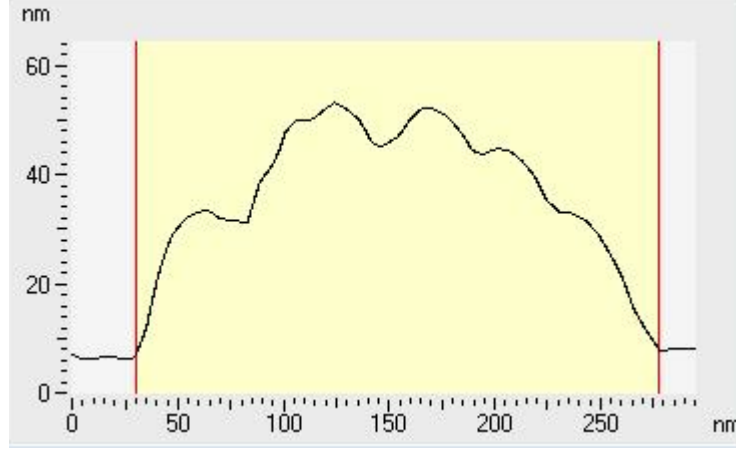
Şekil D.23: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 9



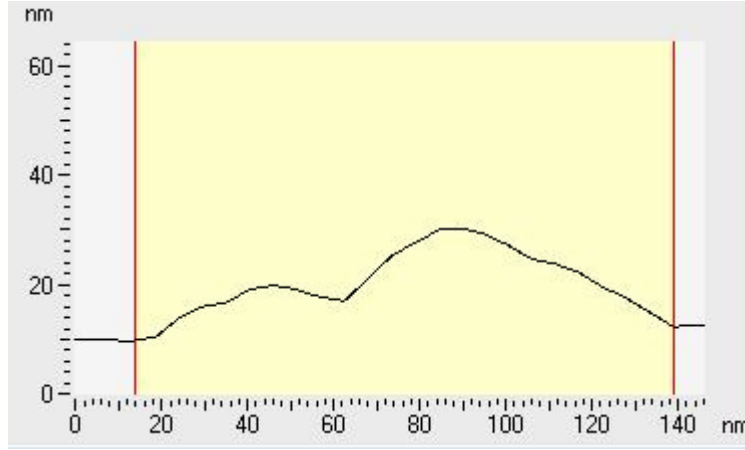
Şekil D.24: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 10



Şekil D.25: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 11



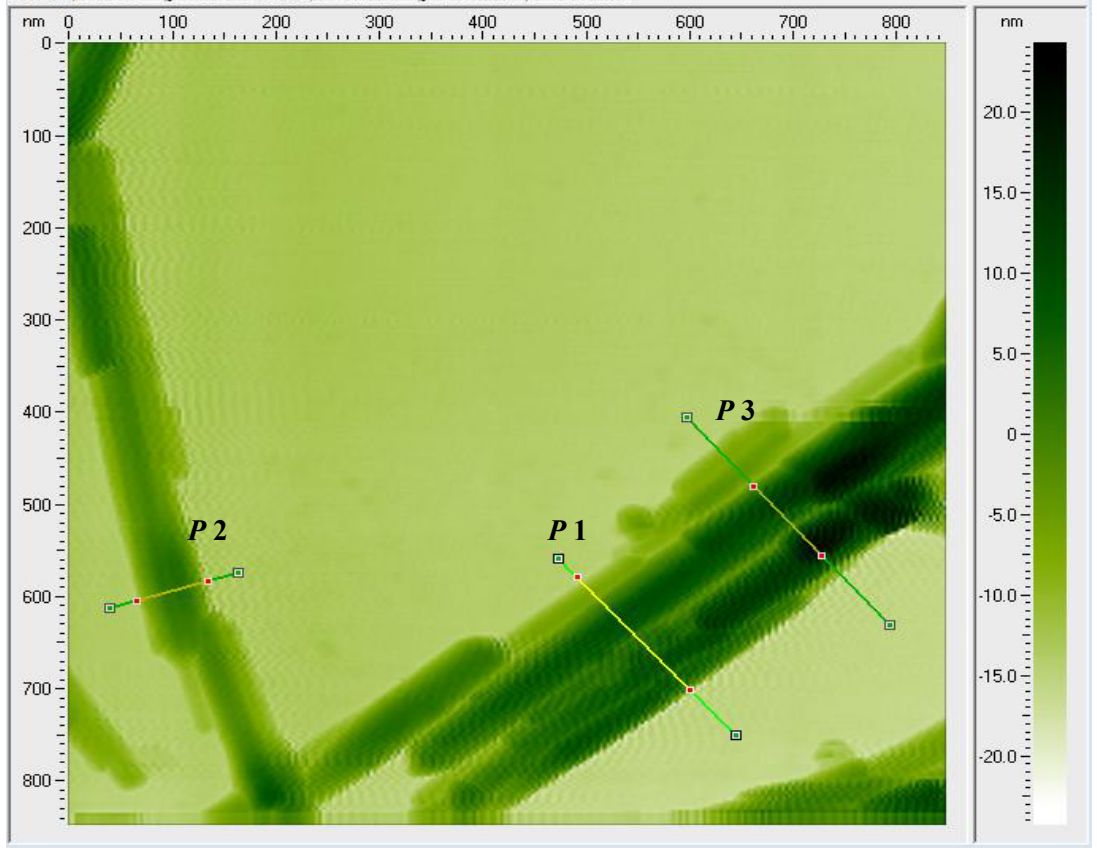
Şekil D.26: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 12



Şekil D.27: 3002 kodlu AFM taraması Kesit 13

Çizelge D.2: 3002 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu

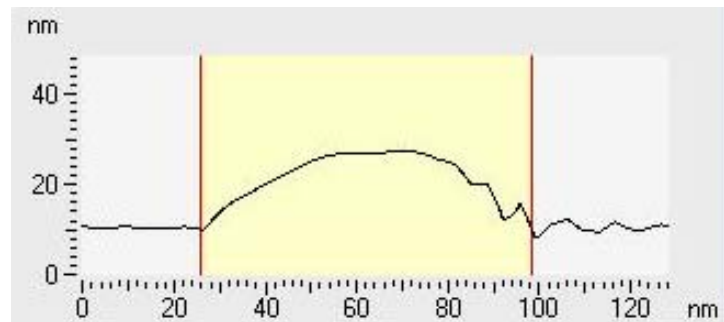
Kesit No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Genişlik (Nm)	55.52	172.1	162.5	128.4	94.36	197.9	218.635	328.2	81	71.510	59.58	250.0	125.1
Yükseklik (Nm)	10.18	24.27	18.3	37.88	20.5	20.6	23.571	30.73	16.83	15.556	8.52	47.117	20.12
Uzunluk (Nm)	408.0	1017	717	386	1227	1383	426	670	351	595	1184	618	763
Genişlik (Nm)		73.31											
Yükseklik (Nm)		14.16											
Uzunluk (Nm)		385.0											



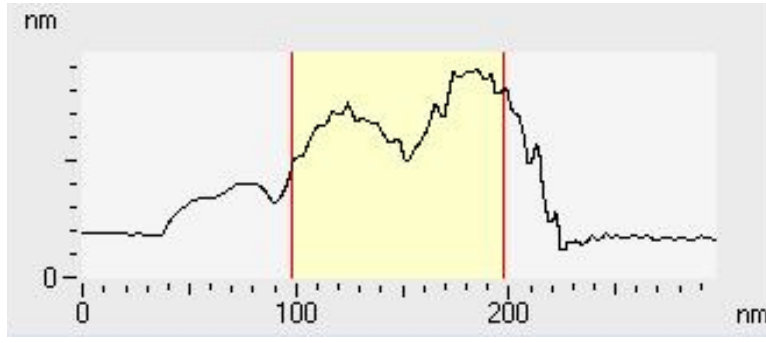
Şekil D.28: 3 dakika dağıtma sonrası elde edilen 3003 kodlu AFM taraması



Şekil D.29: 3003 kodlu AFM taraması Kesit 1



Şekil D.30: 3003 kodlu AFM taraması Kesit 2

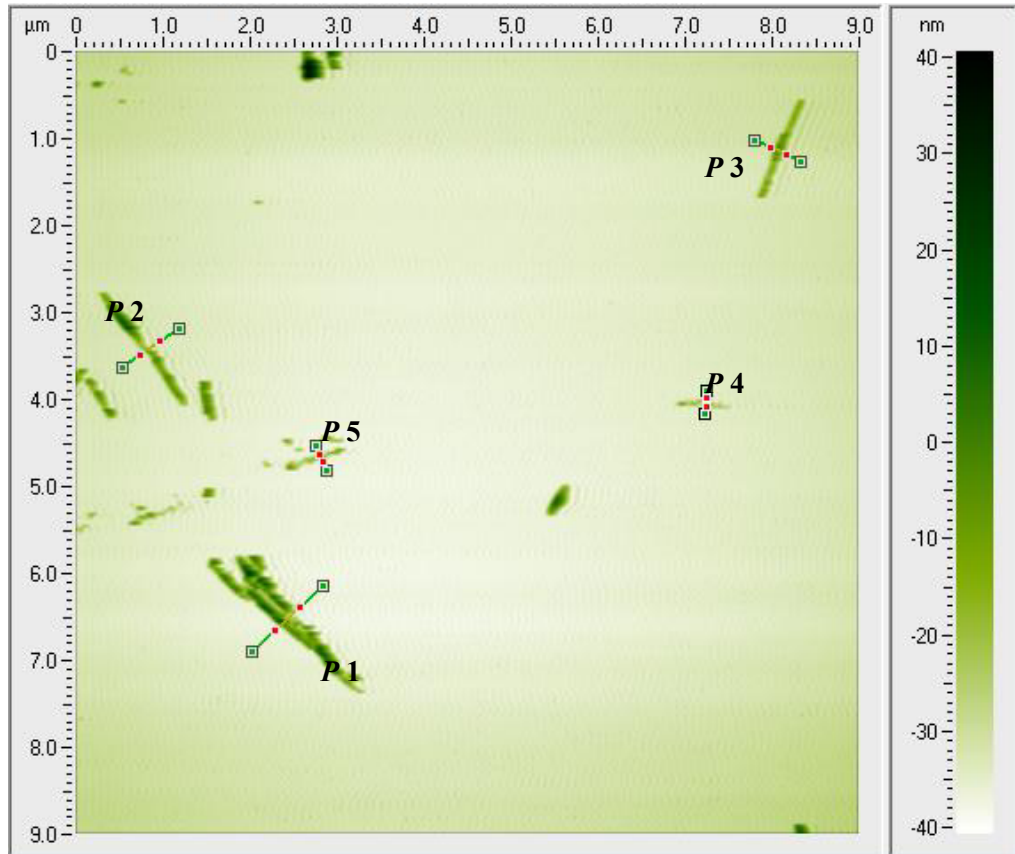


Şekil D.31: 3003 kodlu AFM taraması Kesit 3

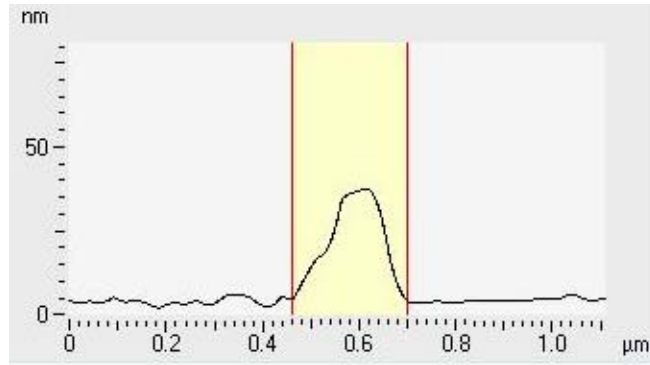
Çizelge D.3: 3003 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu

Kesit No	1	2	3
Genişlik (Nm)	167.805	73.920	190.055
Yükseklik (Nm)	28.163	19.024	29.020
Uzunluk (Nm)	657	558	657

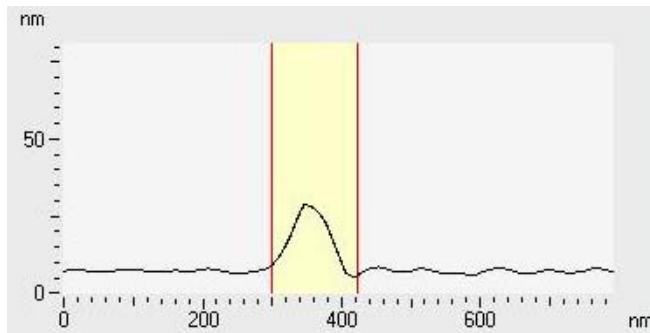
EK E: TTB 5 Dakika Mekanik Dağıtma



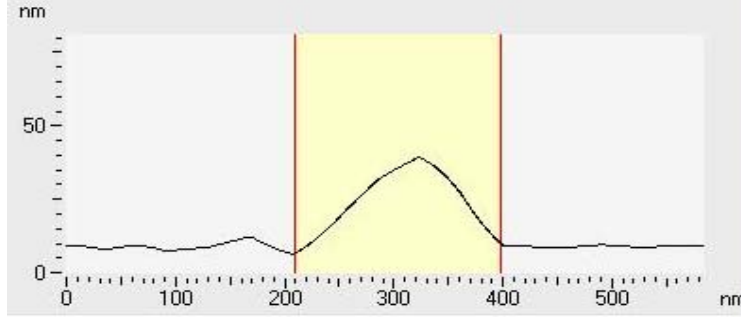
Şekil E.1: 5 dakika dağıtma sonrası elde edilen 5001 kodlu AFM taraması



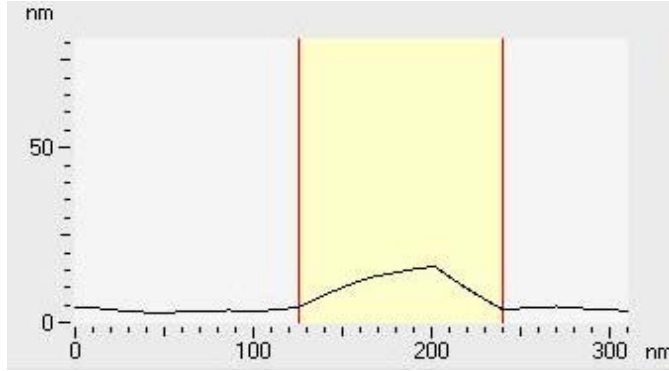
Şekil E.2: 5001 kodlu AFM taraması Kesit 1



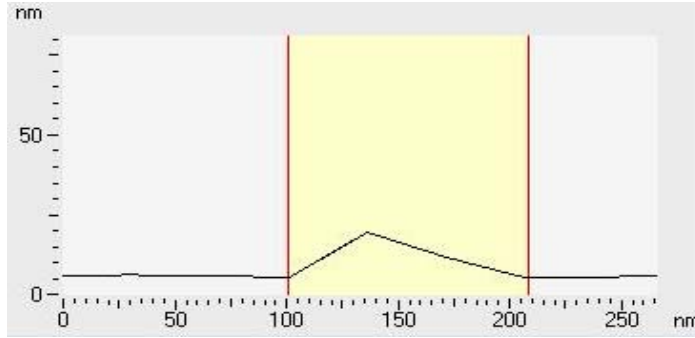
Şekil E.3: 5001 kodlu AFM taraması Kesit 2



Şekil E.4: 5001 kodlu AFM taraması Kesit 3



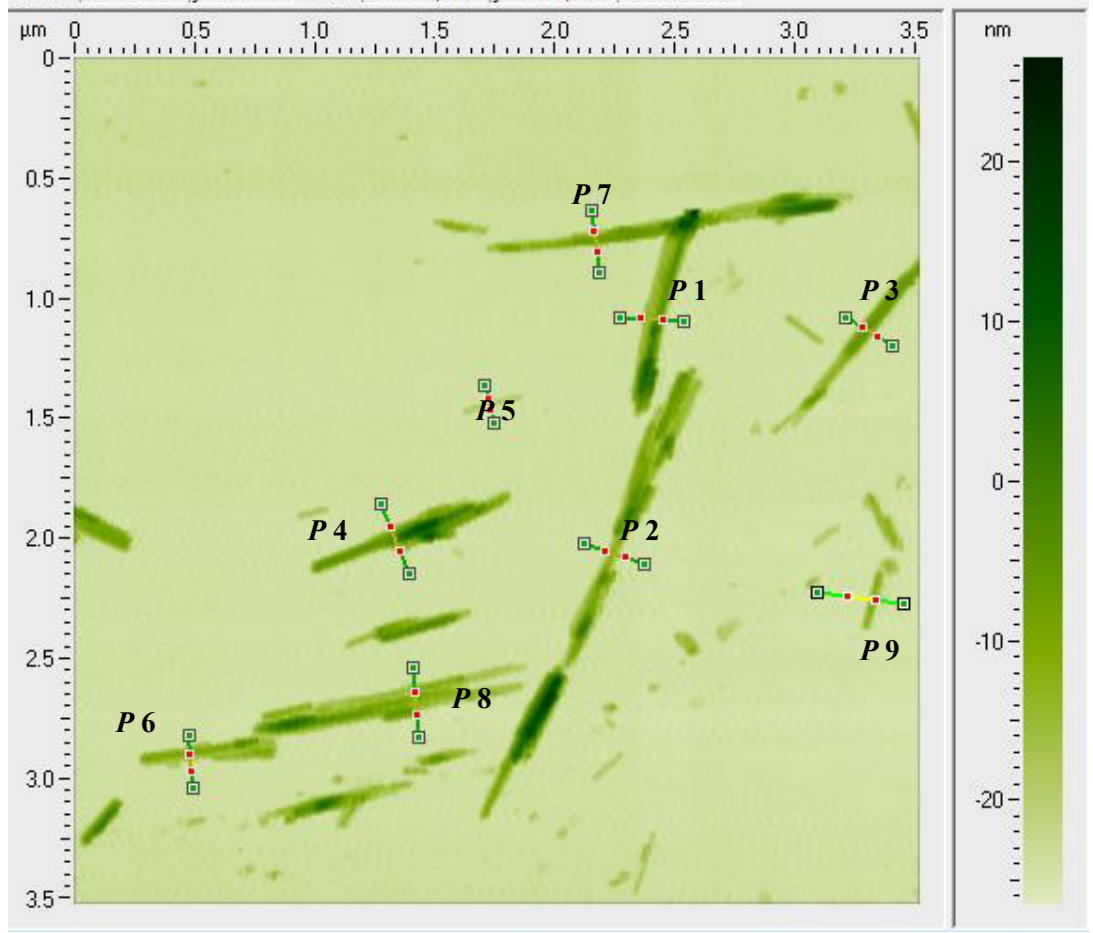
Şekil E.5: 5001 kodlu AFM taraması Kesit 4



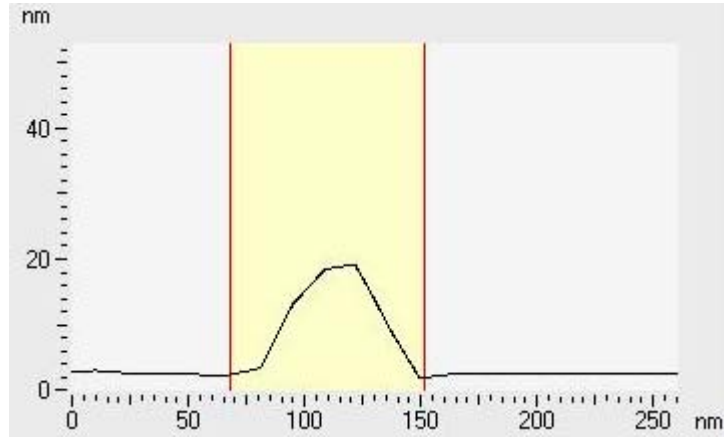
Şekil E.6: 5001 kodlu AFM taraması Kesit 5

Çizelge E.1: 5001 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu

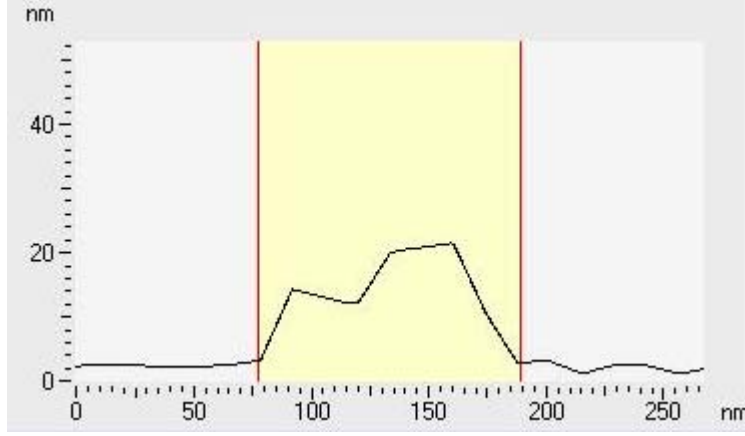
Kesit No	1	2	3	4	5
Genişlik (Nm)	244.980	128.5714	192.708	115.299	106.655
Yükseklik (Nm)	33.523	23.56323	32.584	12.105	14.063
Uzunluk (Nm)	2069	1577	1194	626	710



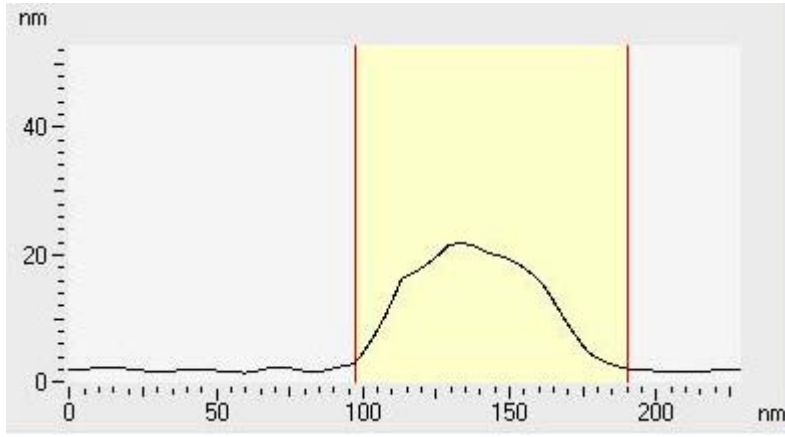
Şekil E.7: 5 dakika dağıtma sonrası elde edilen 5004 kodlu AFM taraması



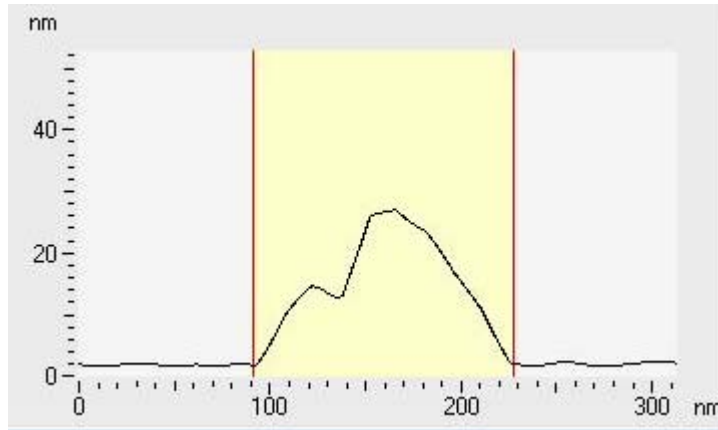
Şekil E.8: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 1



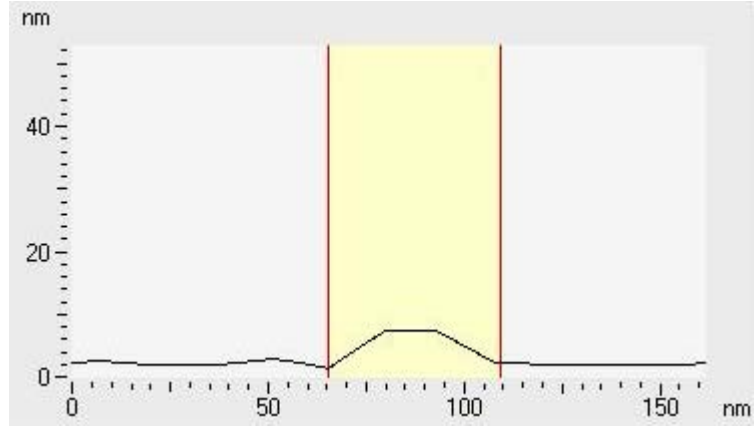
Şekil E.9: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 2



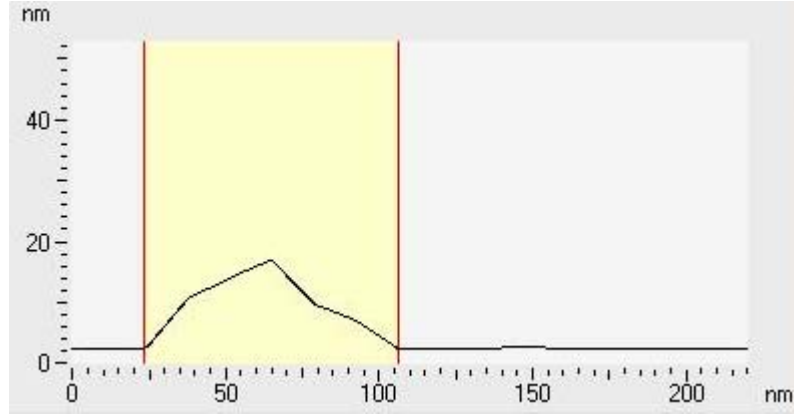
Şekil E.10: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 3



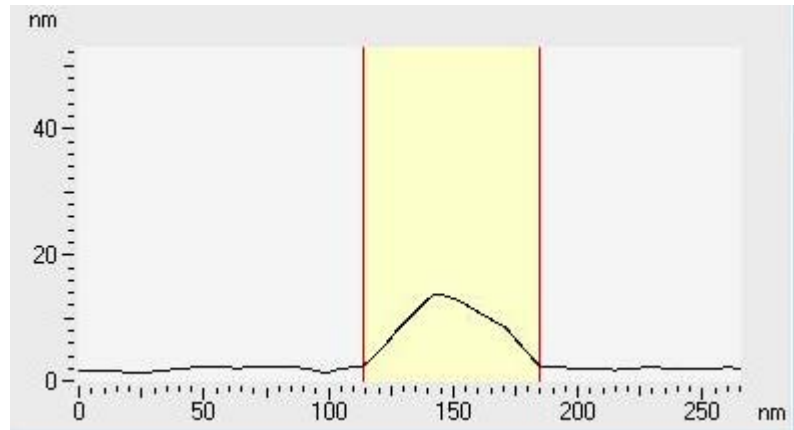
Şekil E.11: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 4



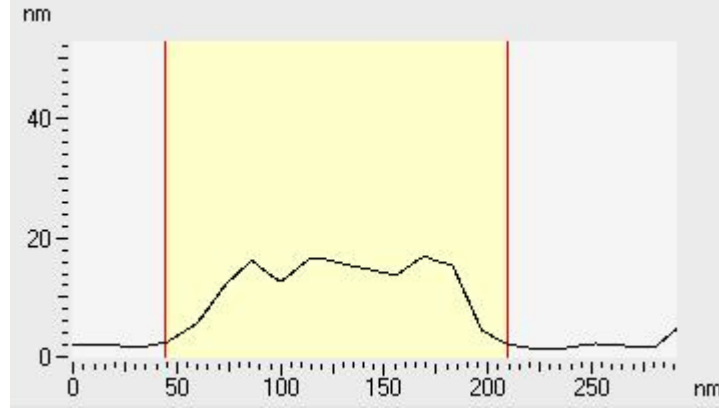
Şekil E.12: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 5



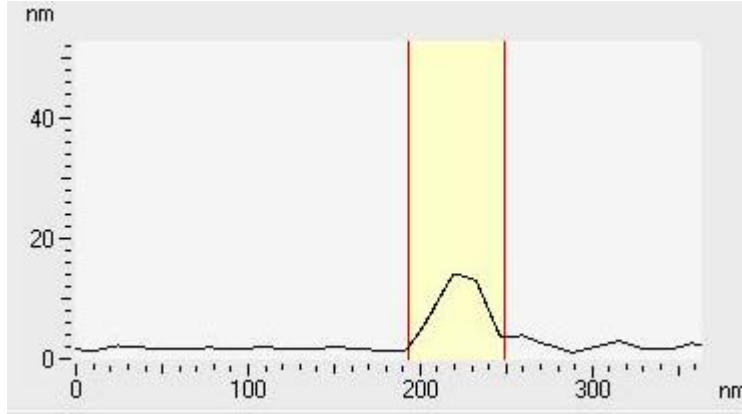
Şekil E.13: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 6



Şekil E.14: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 7



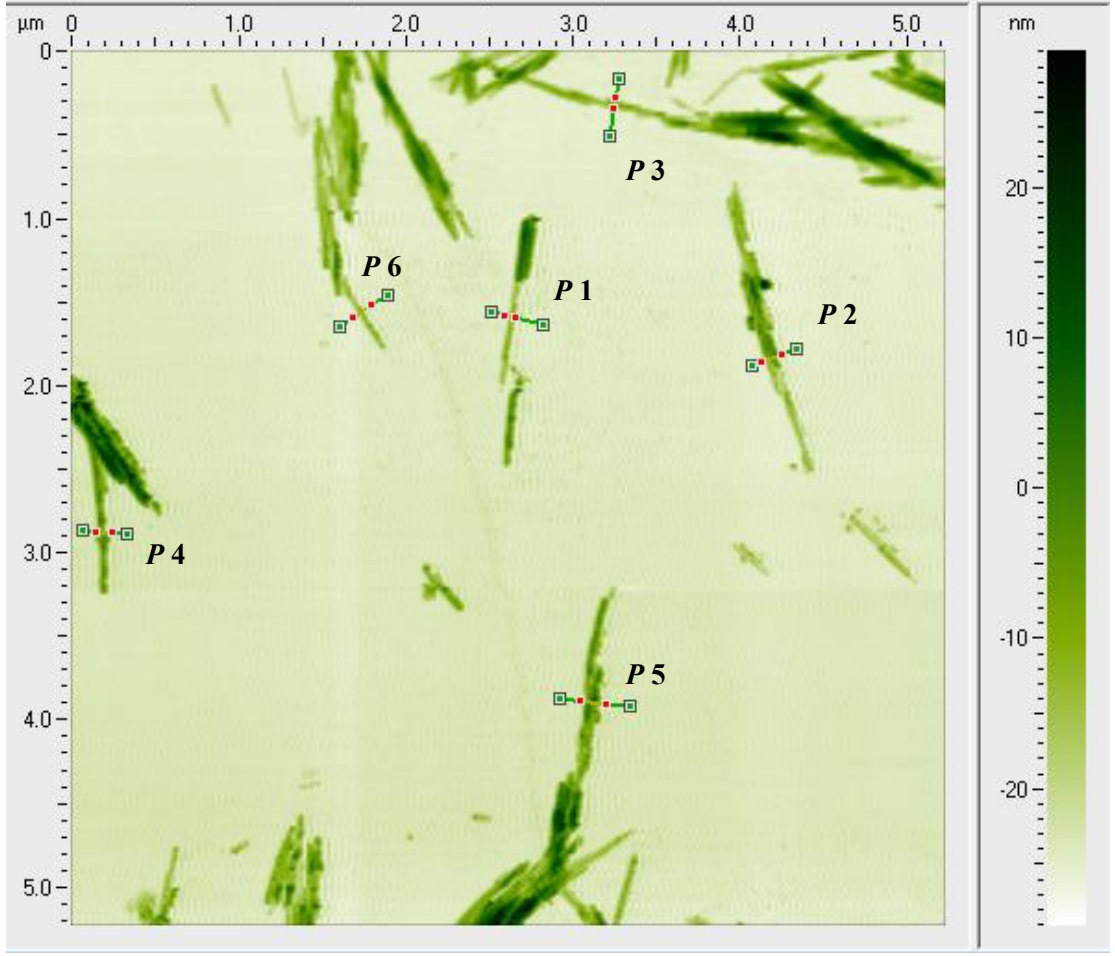
Şekil E.15: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 8



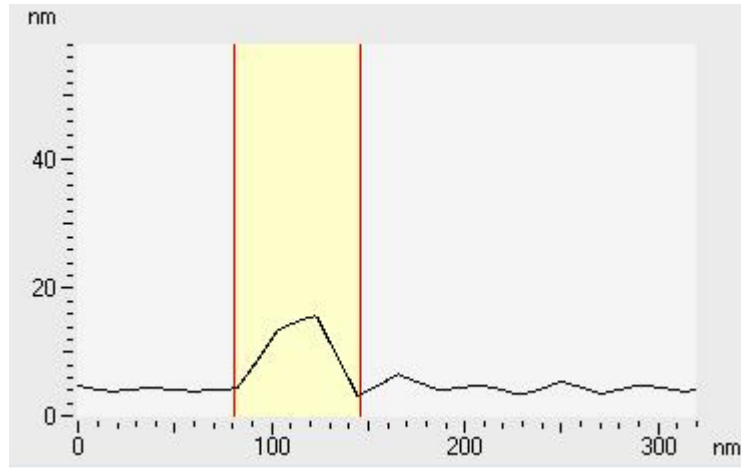
Şekil E.16: 5004 kodlu AFM taraması Kesit 9

Çizelge E.2: 5004 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu

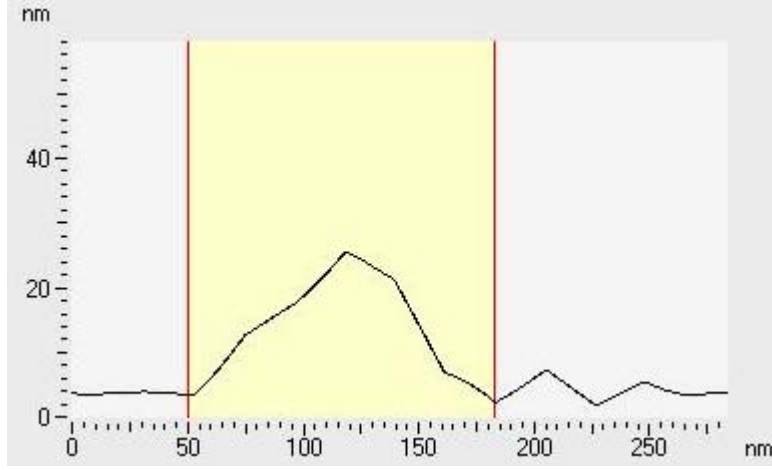
Kesit No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Genişlik (Nm)	82.609	128.571	93.151	136.842	43.003	82.736	70.740	165.058	96.512
Yükseklik (Nm)	17.500	23.563	19.528	25.574	6.080	14.545	11.339	14.333	12.787
Uzunluk (Nm)	903.00	1977.00	804.00	911.00	272.00	597.00	1509.00	1209.00	236.00



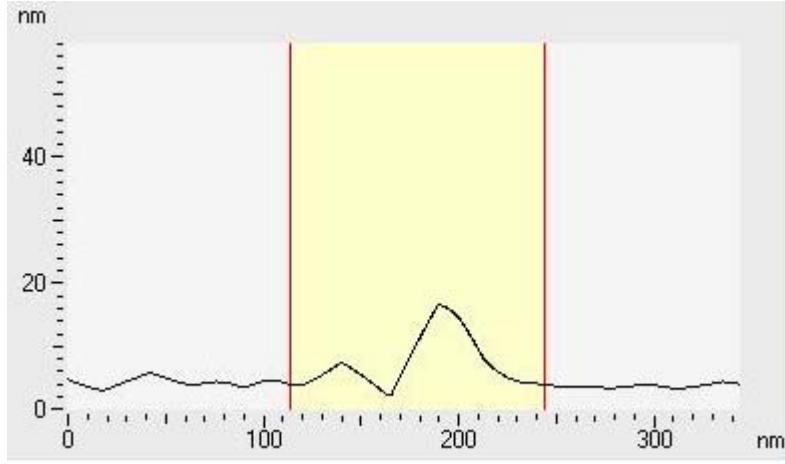
Şekil E.17: 5 dakika dağıtma sonrası elde edilen 5005 kodlu AFM taraması



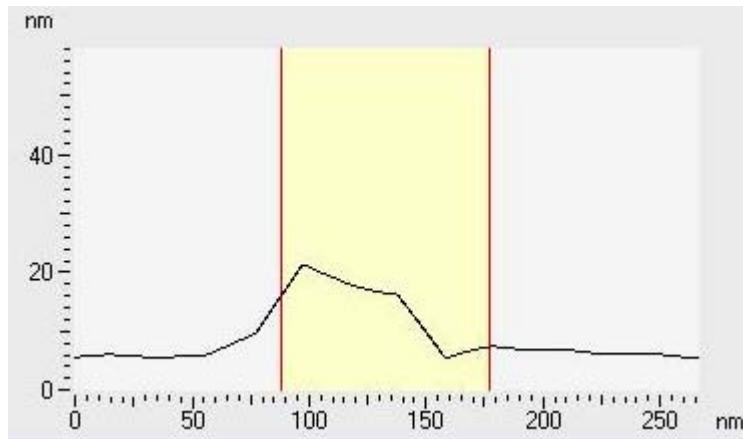
Şekil E.18: 5005 kodlu AFM taraması Kesit 1



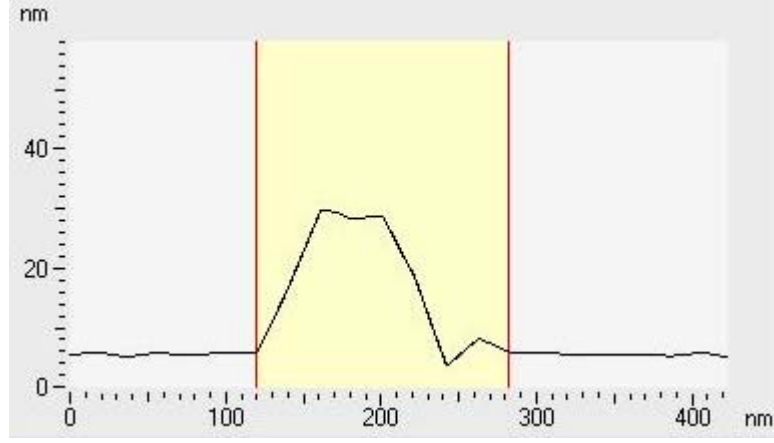
Şekil E.19: 5005 kodlu AFM taraması Kesit 2



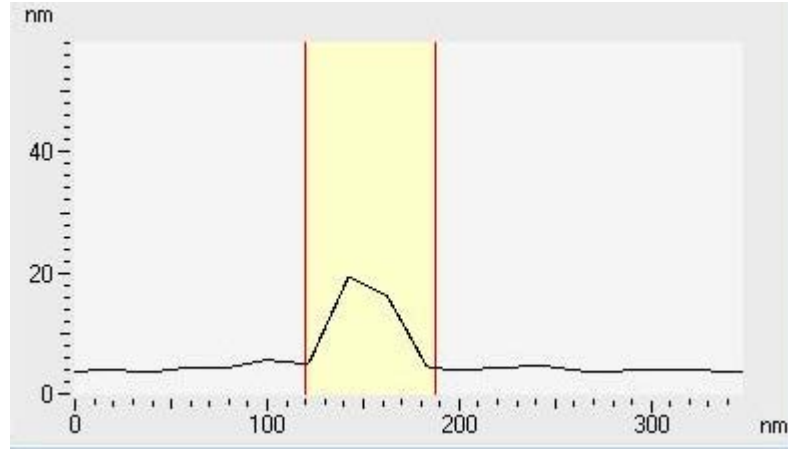
Şekil E.20: 5005 kodlu AFM taraması Kesit 3



Şekil E.21: 5005 kodlu AFM taraması Kesit 4



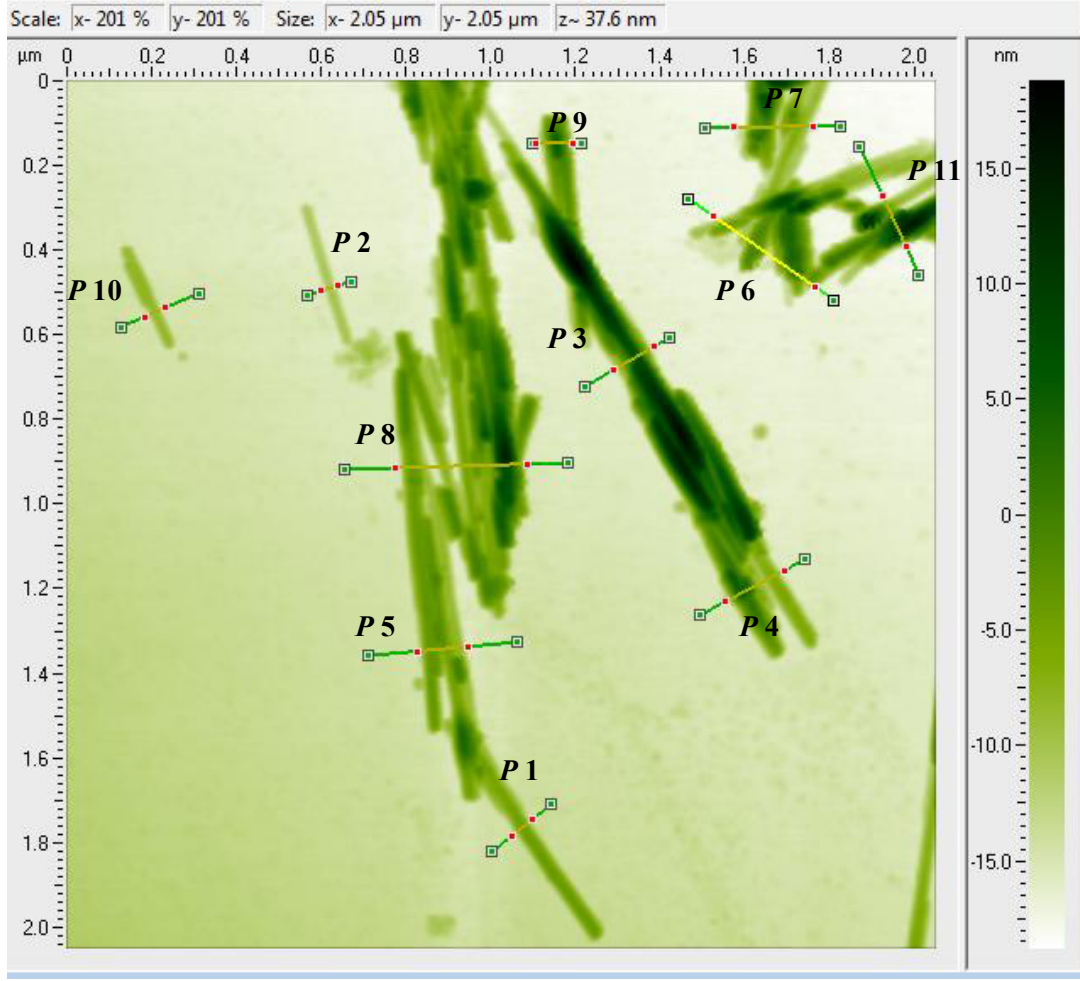
Şekil E.22: 5005 kodlu AFM taraması Kesit 5



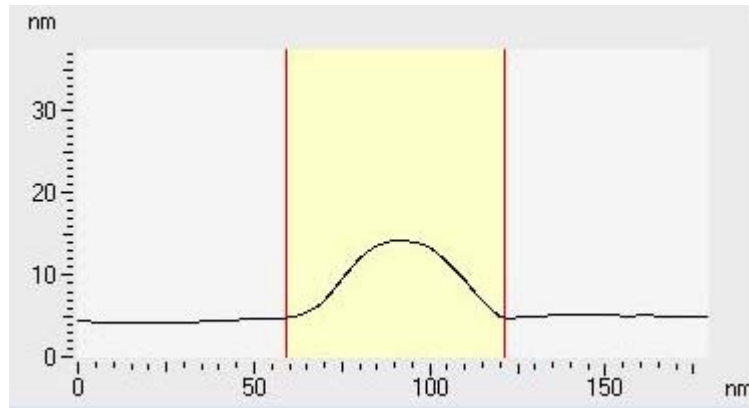
Şekil E.23: 5005 kodlu AFM taraması Kesit 6

Çizelge E.3: 5005 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu

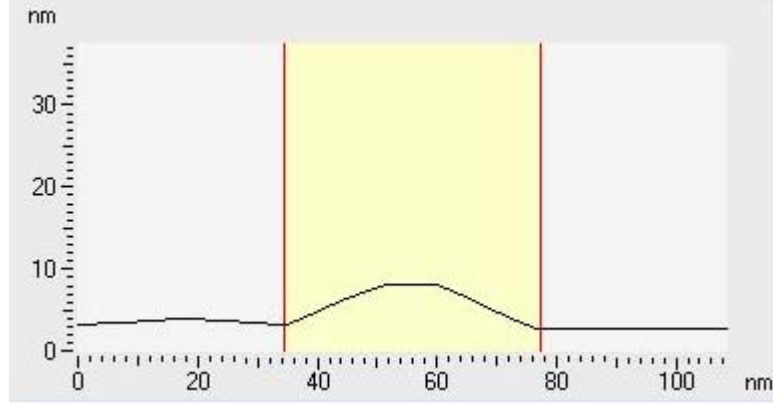
Kesit No	1	2	3	4	5	6
Genişlik (Nm)	66.667	131.602	129.010	103.419	124.138	65.854
Yükseklik (Nm)	12.500	23.385	14.173	15.727	25.882	14.876
Uzunluk (Nm)	1090.000	1805.000	2522.000	813.000	1153.000	455.000



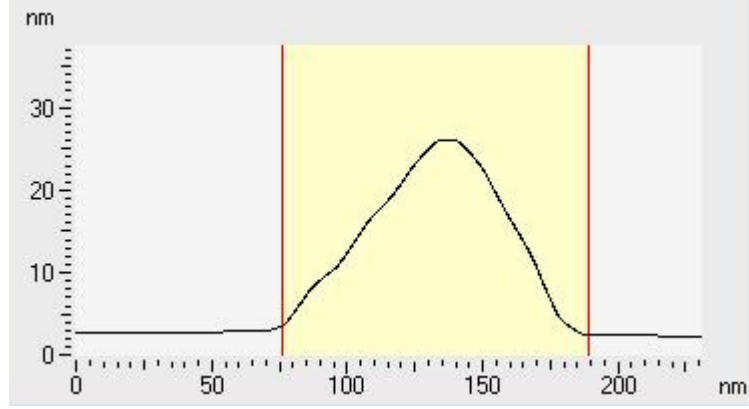
Şekil E.24: 5 dakika dağıtma sonrası elde edilen 5007 kodlu AFM taraması



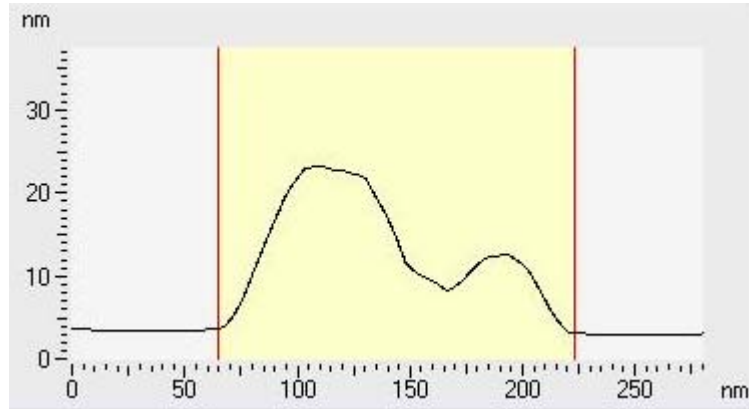
Şekil E.25: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 1



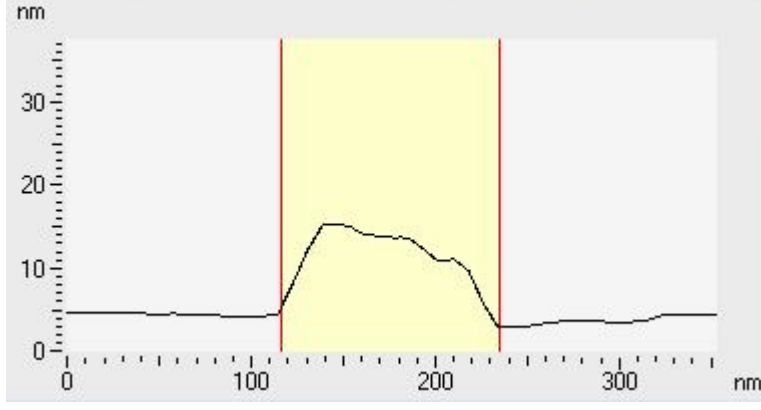
Şekil E.26: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 2



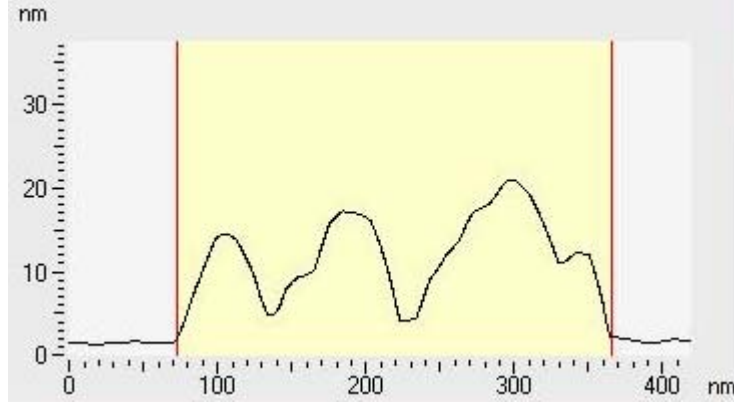
Şekil E.27: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 3



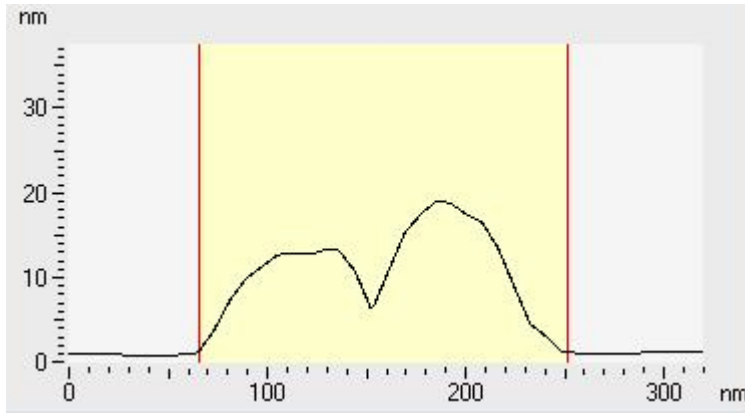
Şekil E.28: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 4



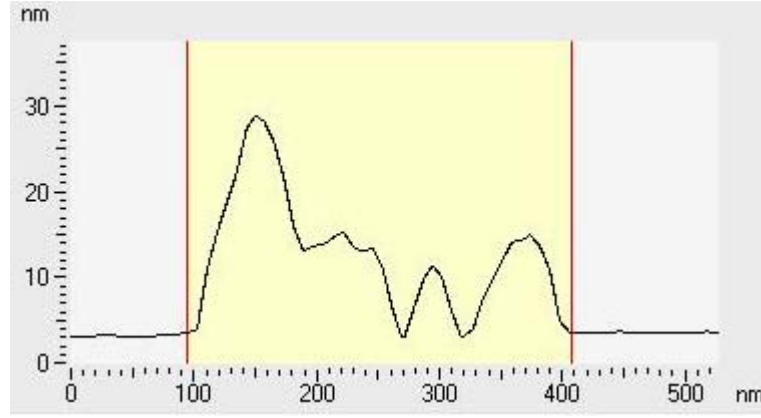
Şekil E.29: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 5



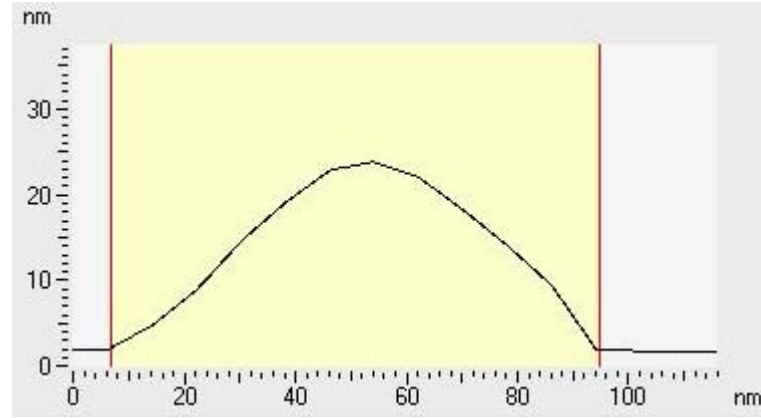
Şekil E.30: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 6



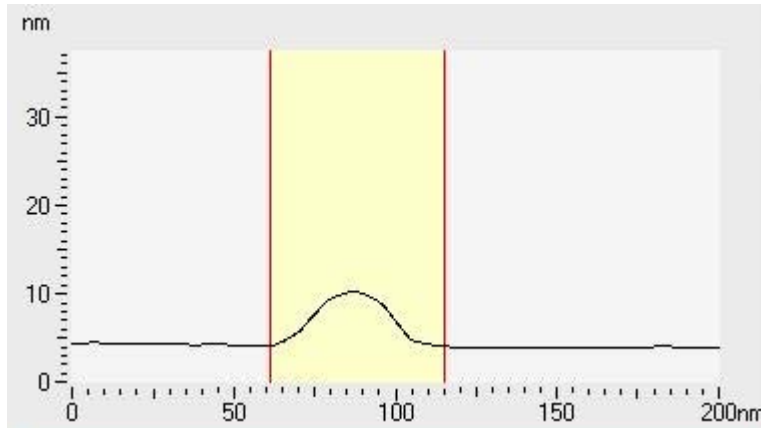
Şekil E.31: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 7



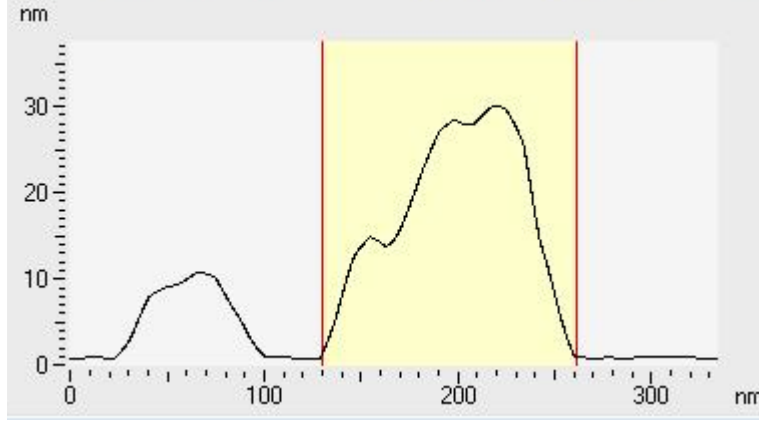
Şekil E.32: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 8



Şekil E.33: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 9



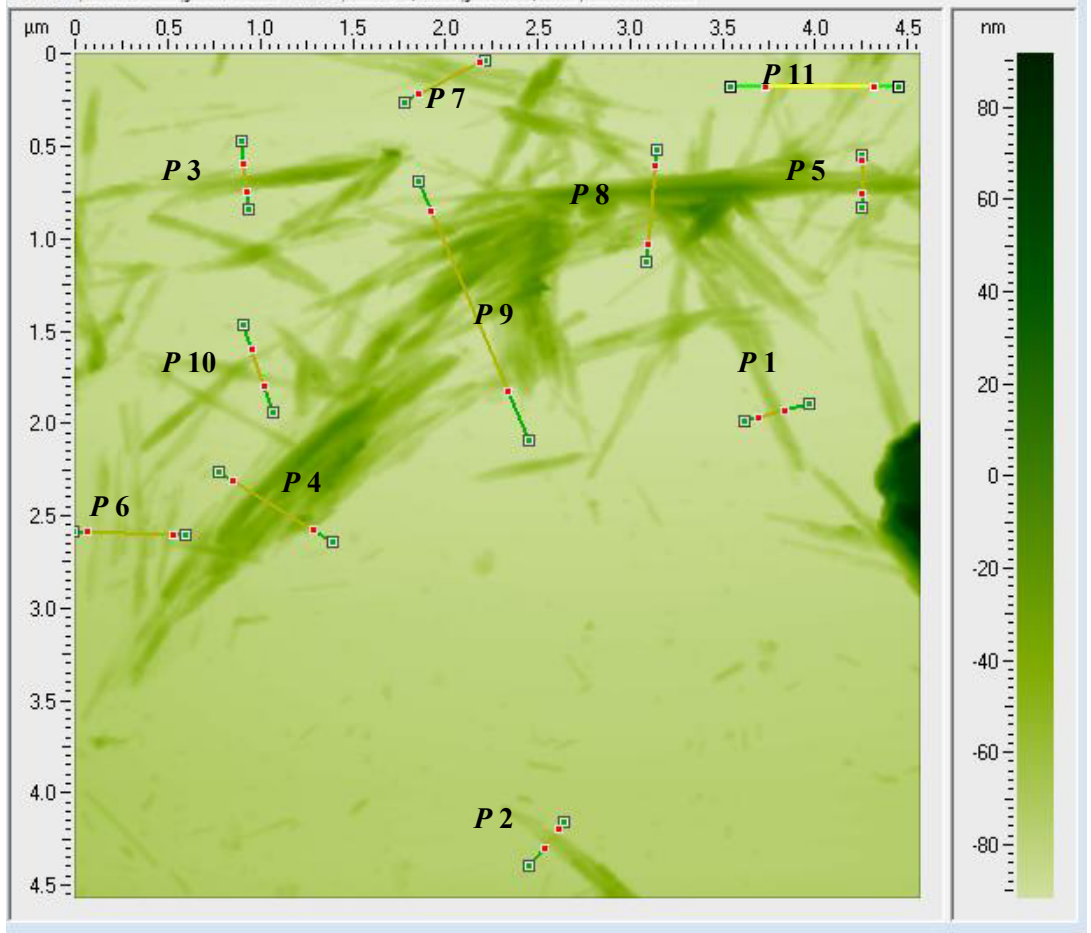
Şekil E.34: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 10



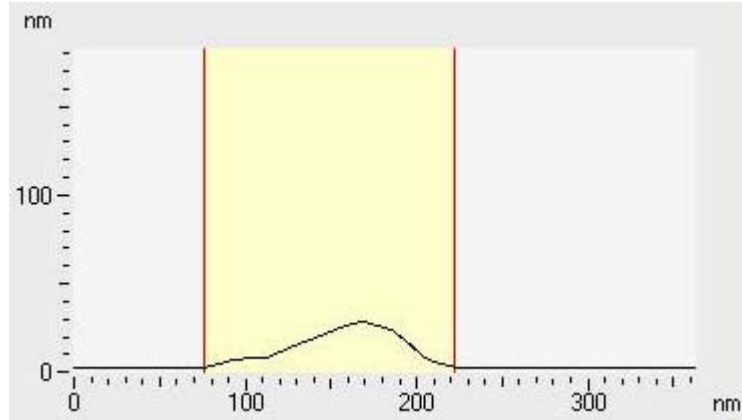
Şekil E.35: 5007 kodlu AFM taraması Kesit 11

Çizelge E.4: 5007 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu

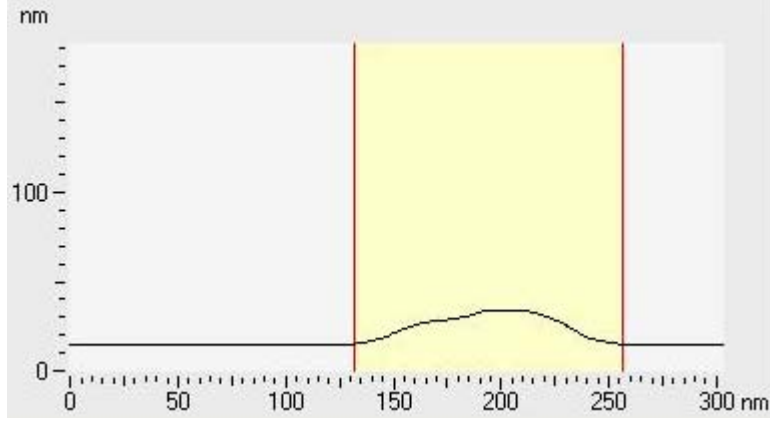
Kesit No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Genişlik (Nm)	62.98	42.62	114.82	158.93	121.09	295.95	187.5	173.77	89.091	48.967	79.93
Yükseklik (Nm)	9.59	5.12	23.9	20.081	12.48	19.200	17.95	25.581	22.266	6.183	9.923
Uzunluk (Nm)	621.0	352.0	1150.0	1319.0	854.0	562.0	479.0	1271.0	571.0	261.0	609.0
Genişlik (Nm)								47.541			132.9
Yükseklik (Nm)								8.140			29.77
Uzunluk (Nm)								699.0			310.0
Genişlik (Nm)								91.80			
Yükseklik (Nm)								12.09			
Uzunluk (Nm)								845.0			



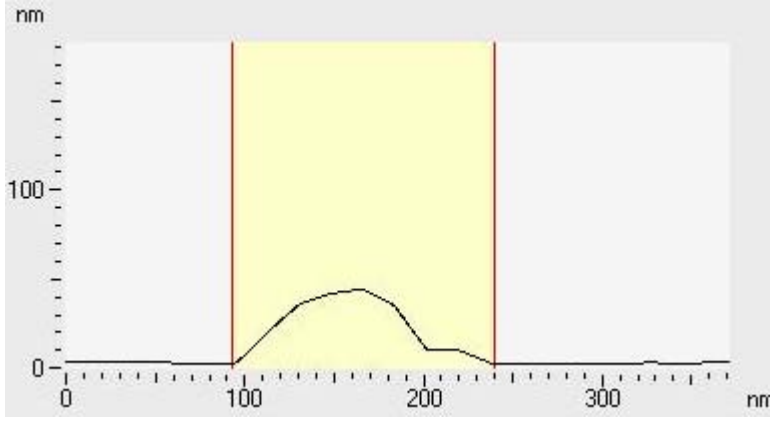
Şekil E.36: 5 dakika dağıtma sonrası elde edilen 5008 kodlu AFM taraması



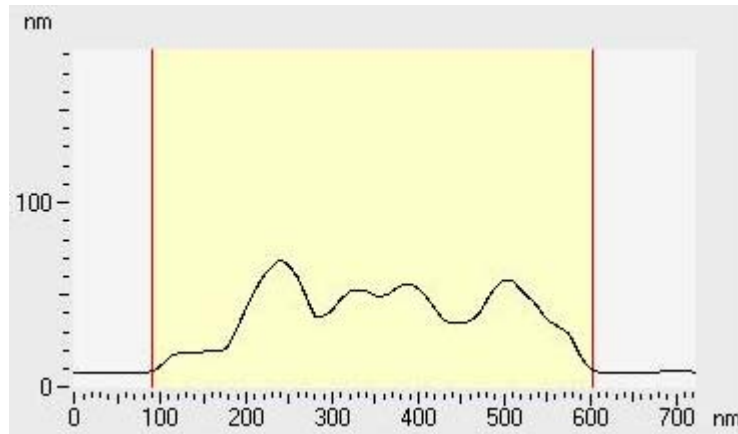
Şekil E.37: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 1



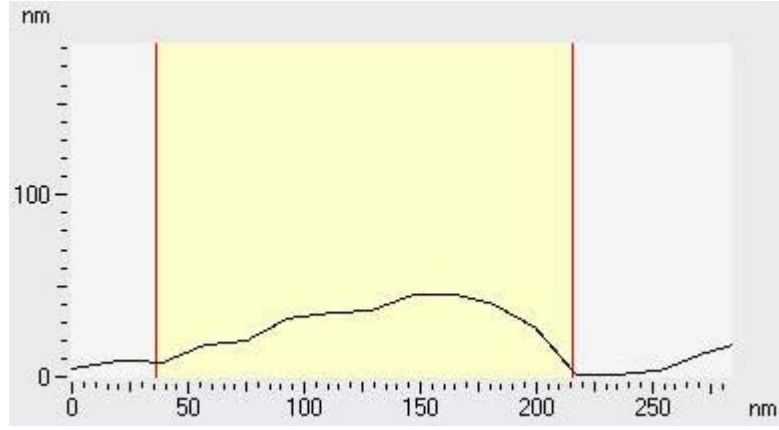
Şekil E.38: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 2



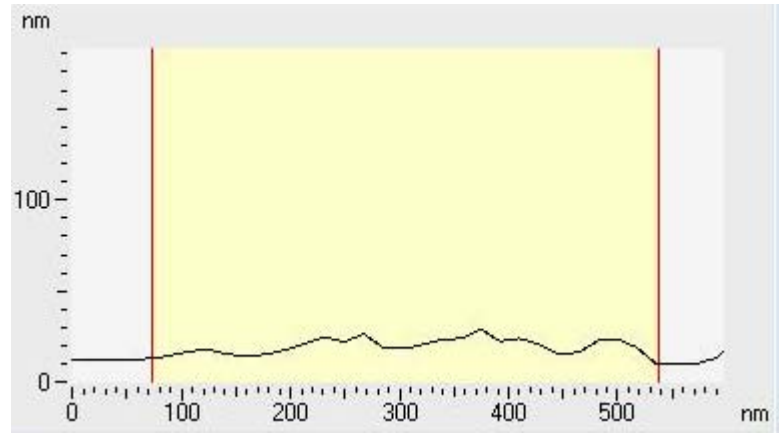
Şekil E.39: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 3



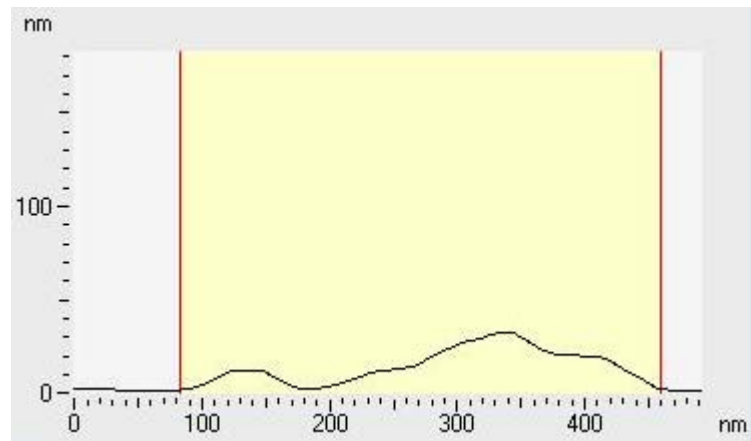
Şekil E.40: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 4



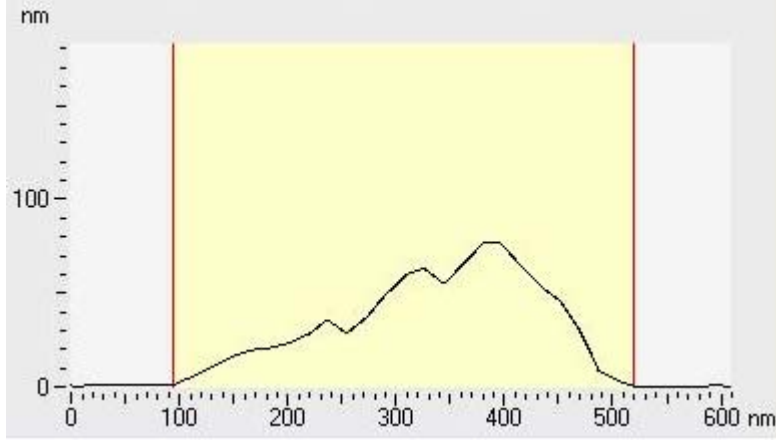
Şekil E.41: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 5



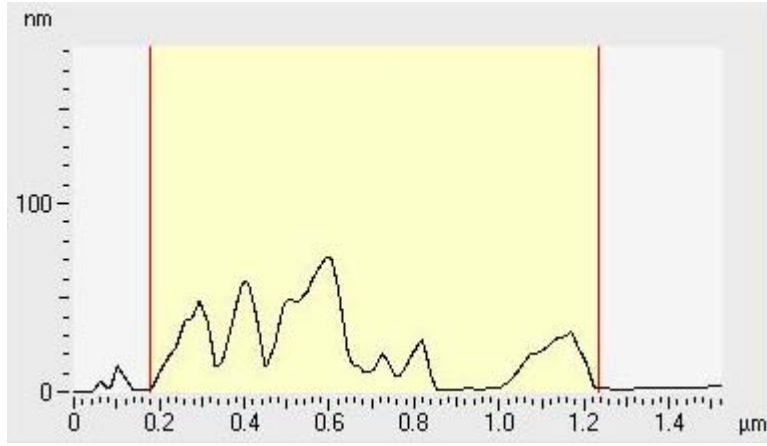
Şekil E.42: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 6



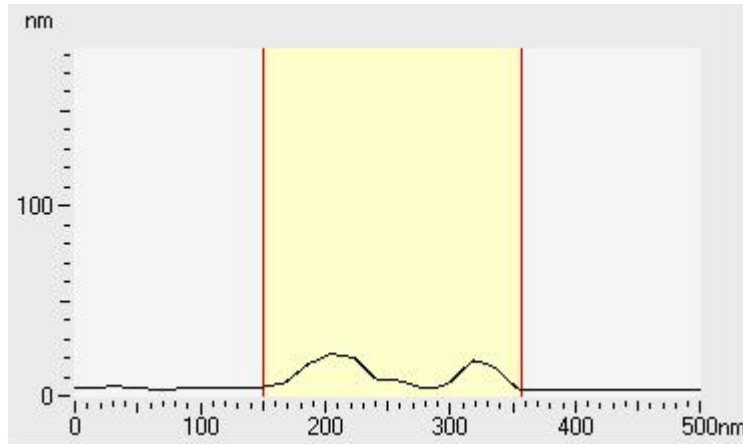
Şekil E.43: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 7



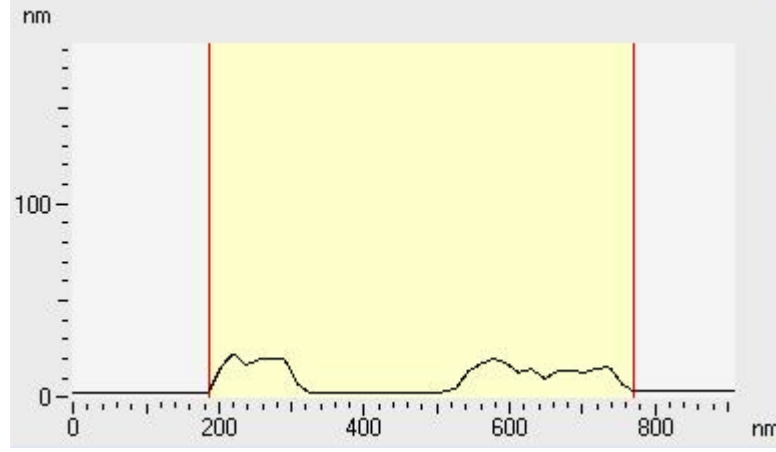
Şekil E.44: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 8



Şekil E.45: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 9



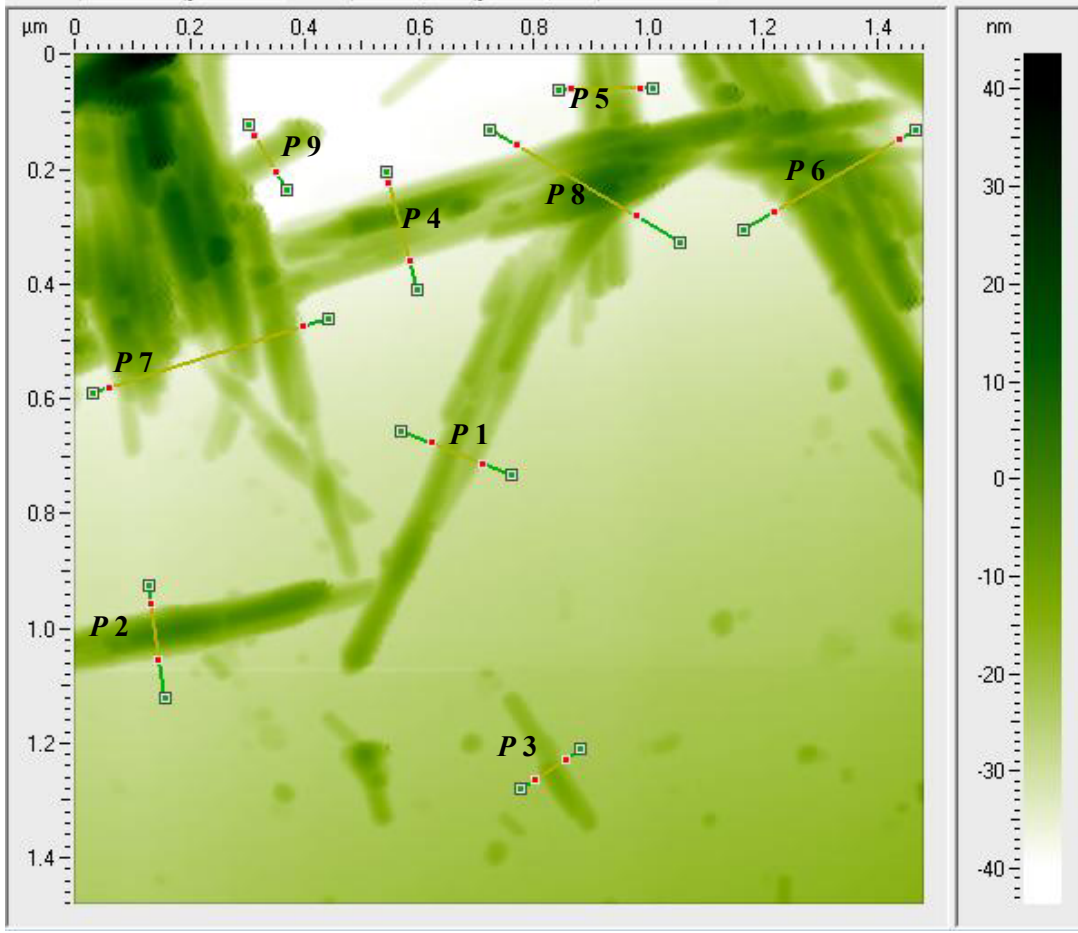
Şekil E.46: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 10



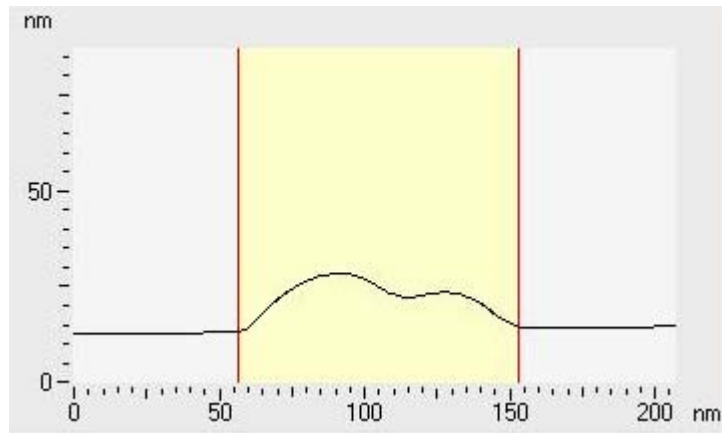
Şekil E.47: 5008 kodlu AFM taraması Kesit 11

Çizelge E.5: 5008 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu

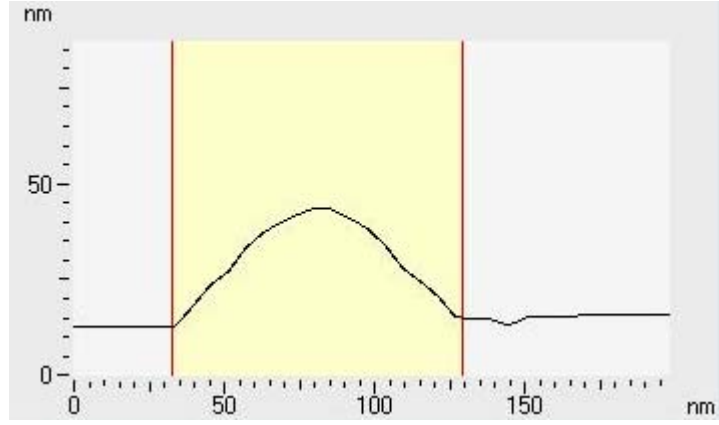
Kesit No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Genişlik (Nm)	144.75	124.07	145.52	520.33	180.41	470.59	378.04	425.93	94.595	132.8	137.46
Yükseklik (Nm)	25.843	19.101	42.222	60.870	43.478	18.889	31.183	75.790	12.766	18.75	19.59
Uzunluk (Nm)	1131.0	837.0	1553.0	2426.0	2503.0	1221.0	1718.0	2593.0	714.0	1145.0	650.0
Genişlik (Nm)									676.351	73.60	261.17
Yükseklik (Nm)									70.213	14.43	17.53
Uzunluk (Nm)									1619.0	968.0	907.00
Genişlik (Nm)									231.757		
Yükseklik (Nm)									30.851		
Uzunluk (Nm)									1527.0		



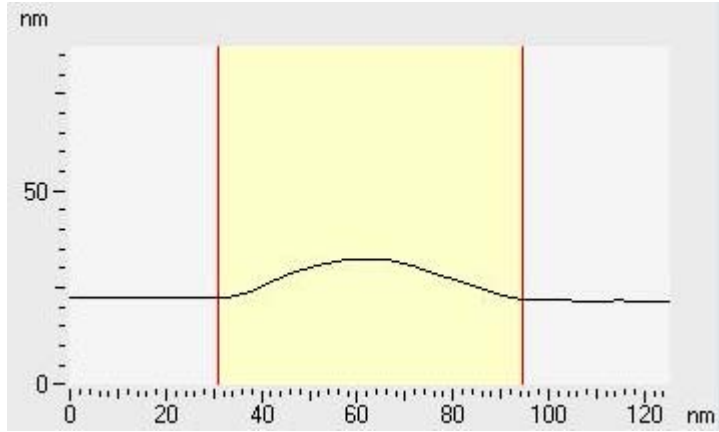
Şekil E.48: 5 dakika dağıtma sonrası elde edilen 5009 kodlu AFM taraması



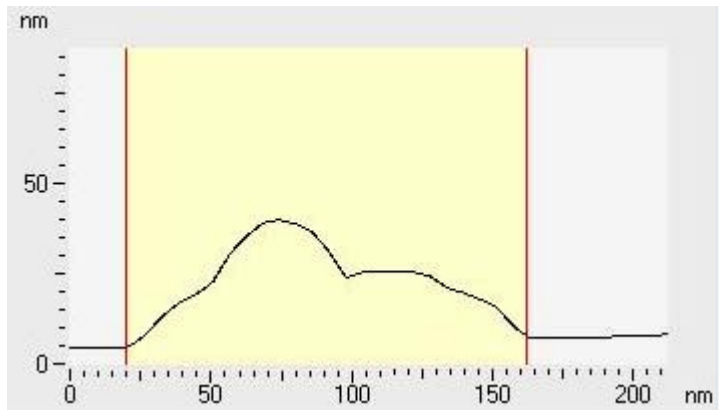
Şekil E.49: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 1



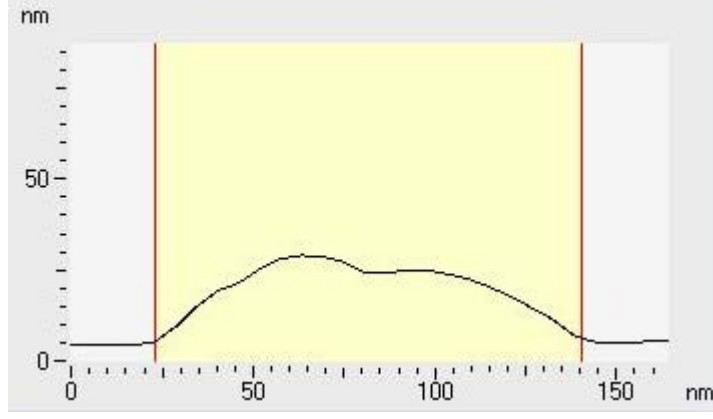
Şekil E.50: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 2



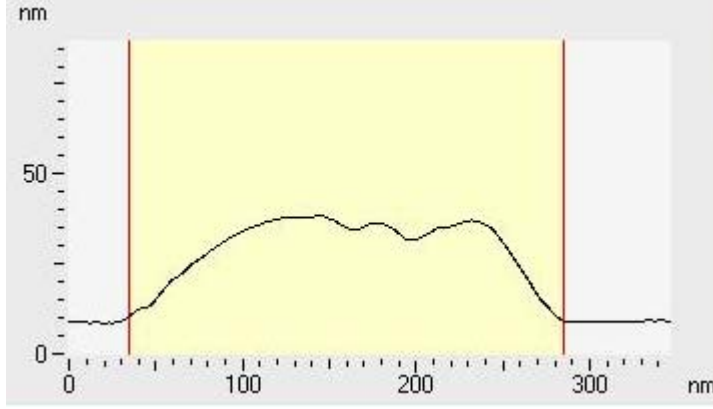
Şekil E.51: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 3



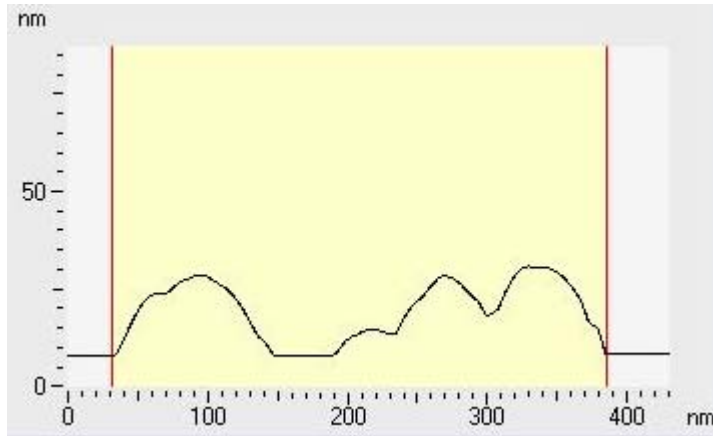
Şekil E.52: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 4



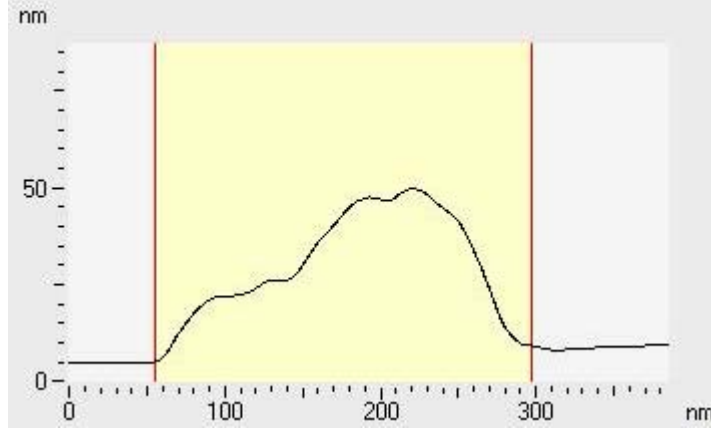
Şekil E.53: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 5



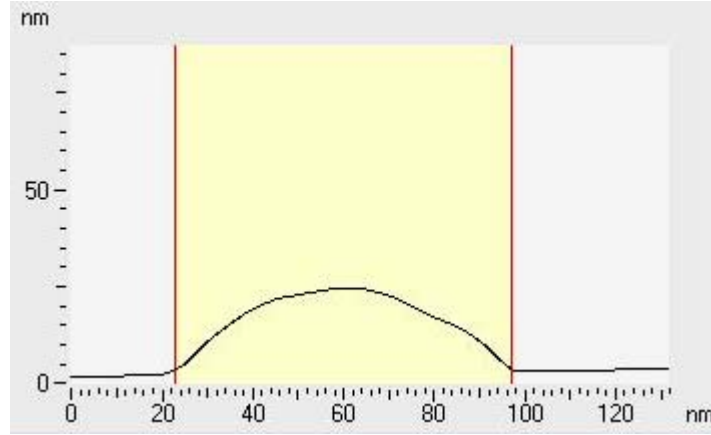
Şekil E.54: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 6



Şekil E.55: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 7



Şekil E.56: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 8



Şekil E.57: 5009 kodlu AFM taraması Kesit 9

Çizelge E.6: 5009 kodlu AFM taramasında her bir kesitin maksimum yüksekliği, genişliği ve uzunluğu

Kesit No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Genişlik (Nm)	95.17	96.43	60.504	71.174	118.015	252.510	114.695	239.485	74.559
Yükseklik (Nm)	15.79	31.053	9.794	35.556	22.826	29.775	20.619	45.313	22.396
Uzunluk (Nm)	770.0	643.00	268.0	1388.000	1215.00	1172.00	582.000	1189.000	625.000
Genişlik (Nm)							194.982		
Yükseklik (Nm)							22.680		
Uzunluk (Nm)							555.000		

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Muhammed Fatih CAN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul – 09/05/1977

Adres: Eğitim Mah. Postane Sk. No:26/7 Kuyubaşı -Kadıköy/İstanbul

Lisans ve Yüksek Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi:

Can M.F., Arslan F., Celik M.S., Selective Separation of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Polimer Supported Ultrafiltration, *X. Balkan Cevher Hazırlama Kongresi*, 2003, Bulgaristan.

Can M.F., Arslan F., Celik M.S., Cd-Ni Separation from Aqueous Solution by Polimer Supported Membrane Systems, *Cevher Hazırlama Teknolojisi Uluslararası Semineri*, 2004, Hindistan.

Y.E. Benkli, **M.F. Can**, M. Turan and M.S. Celik, Modification of Organo-Zeolite Surface for the Removal of Reactive Azo Dyes in Fixed Bed Reactors, *Water Research Journal*, 2005.

M. Can, **M.F. Can**, Adsorption Column Modeling, *Diferansiyel Denklemler ve Uygulamaları Çalıştayı*, 2004, İstanbul, Türkiye.

Cinar M., **Can M.F.**, Ersoy, B. & Celik, M.S., Grinding of Sepiolite for High Viscosity Industrial Applications, *Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, 2004, Çeşme, Türkiye.

C. Karaguzel, **M.F. Can**, E. Sonmez, M.S. Celik, Measurement Of Contact Angles On Powder Feldspars Using Thin Layer Wicking Method, *Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, 2004, Çeşme, Türkiye.

M.F. Can, I. Gulgonul, M. Cinar, C. Karaguzel& M.S. Celik, Metal Ion- Polymer Binding Phenomenon in Membrane separation Process, *2. Uluslararası Ege Fiziksel Kimya Günleri*, 2004, Ayvalık, Türkiye.

C. Karaguzel, **M.F. Can**, E. Sonmez, M.S. Celik, Effect of Electrolyte on Surface Free Energy Components of Feldspar Minerals Using Thin Layer Wicking Method, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005.

M. F. Can, N. Uyanık, M. S. Çelik, Sepiyolit-Polimer Nano Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Ulusal Kil Sempozyumu*, 2005, Van, Türkiye.

M. Çınar, E. Sabah, **M.F. Can**, M.S. Çelik, Asidik ve Bazik Ortamlarda Öğütülen Sepiyolitinin Reolojik Özellikleri, *Ulusal Kil Sempozyumu*, 2005, Van, Türkiye.

M.F. Can, M. Can, Modeling Adsorption In Fixed Bed Reactors, *Chemistry and Industry*, 2005.

Uyanık, N., Erdem, A.R., **Can, M.F.**, Çelik, M.S., “Epoxy Nanocomposites Curing by Microwave”, *Polymer Engineering & Science*, 2006.

M. F. Can, F. Arslan, M. S. Çelik, Selective Cd-Ni separation from aqueous solution by polymer in membrane systems, *International Mineral Processing Congress*, 2006, İstanbul, Türkiye.

M. Çınar, **M.F. Can**, E. Sabah, C. Karagüzel, M.S. Çelik, Rheological properties of sepiolite ground in acid and alkaline media, *Applied Clay Science*, In Press, 2008

Projeler

Can M.F. (Araştırmacı) 2003, “Atık Sulardan, Polimer Destekli Ultrafiltrasyon Yöntemi ile Ağır Metallerin Geri kazanılması”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından desteklendi.

M.F.Can (Araştırmacı), 2007 “Sepiyolit Türü Killerden Su Bazlı Viskozite Artırıcıların Üretimi”, 1001 projesi, TÜBİTAK tarafından desteklendi.

Can M.F. (Araştırmacı) 2007, “Sepiyolit/Epoksi Nanokompozit Üretimi ve Karakterizasyonu”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından desteklendi.

M.F.Can (Araştırmacı), “Türkiye Bentonitlerinden Teknolojik Ürünlerin Elde Edilmesi”, TUBİTAK TARAL 106G106, KAMU Projesi, TÜBİTAK tarafından desteklendi (2006-2008).