

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**REŞADİYE BENTONİTİNİN AMİN İLE MODİFİKASYONU VE EPOKSİ BAZLI
NANOKOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. İlker ERKAN

**HAZİRAN 2008
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**REŞADİYE BENTONİTİNİN AMİN İLE MODİFİKASYONU VE EPOKSİ BAZLI
NANOKOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ**

Maden Müh. İlker ERKAN

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Maden Yüksek Mühendisi”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26.05.2008
Tezin Savunma Tarihi : 19.06.2008**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. İbrahim ALP
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Cengiz DEMİR**



Enstitü Müdür V.: Doç. Dr. Salih TERZİOĞLU

TRABZON 2008

ÖNSÖZ

Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak yapılmıştır. Çalışmalar “Türkiye Bentonitlerinden Teknolojik Ürünler Elde Edilmesi” isimli 106G106 No’lu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışması aşamasında; beni, projesine kabul eden ve tüm tecrübelerini kullanarak yönlendiren, saygıdeğer insan, değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK’e, projeye katılmam konusunda beni teşvik eden tez danışmanım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. İbrahim ALP’e teşekkür ederim. Ayrıca görevlendirme taleplerimde anlayışlı davranan KTÜ Maden Mühendisliği Bölümü yönetimine çok teşekkür ederim.

Bu projeye katılmamda bana ikamet sorunu yaşatmayarak evlerini benimle paylaşan, her zaman maddi ve manevi destek olan, her türlü tecrübeleri ile bana yardımcı olan değerli ağabeylerim Dr. Feridun BOYLU ve Maden Yüksek Mühendisi M. Salih EYĞİ’ye, bu konudaki bilgileri ile bana yardımcı olan Maden Yüksek Mühendisi M. Fatih CAN’a, çalışmalarımızda yaşadığımız zorluklarla birbirimize benzediğimizi düşündüğüm, akşam mesailerinin vazgeçilmez partneri Maden Yüksek Mühendisi Kenan ÇİNKU’ya, her türlü teknik zorlukta aklen ve fiziken yardımına koşan arkadaşım Maden Mühendisi Tan ÇETİNEL’e, lisans tezi çalışmalarında da aynı laboratuarda çalıştığım, sınıf arkadaşım, kardeşim Maden Mühendisi Günser GÜLDAN’a, benzer bir çalışmada sepiyolitin kullanılmasına yönelik deneyler yaptığımız Maden Mühendisi Gafure ERSEVER’e, her türlü ağır işin altına korkmadan giren Ömer KURULU’ya, İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve çalışanlarına ve Trabzon’da adeta elim-kolum olan arkadaşım, Arş. Gör. Gökhan AYDIN’a teşekkür ediyorum.

Ayrıca, TÜBİTAK-MAM, Kimya ve Çevre Enstitüsü çalışanlarından, Dr. Hayrettin YÜZER’e, Murat KORAL’a, Emel YILDIZ’a ve Şerife SARIOĞLAN’a, Ankara MTA çalışanlarına ve Sabancı Üniversitesi, Malzeme Bilimleri ve Mühendisliği Bölümünde mekanik test çalışmalarını yürüten Dr. Funda İNCEOĞLU’na ilgi ve yardımlarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemdeki en büyük katkı ve emek sahibi olan aileme, her zaman desteklerini gördüğüm dostum Ümit GÖRGÜLÜ ve ailesine teşekkürlerimi borç bilirim.

İlker ERKAN

Trabzon 2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ	XI
SEMBOLLER DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Nanoteknoloji	3
1.2.1. Nanoteknolojinin Amaçları ve Dezavantajları	3
1.2.2. Nanoteknolojinin Gelişimi ve Günümüzdeki Durumu	4
1.2.3. Nanoteknolojinin Araç ve Yardımcıları	5
1.2.4. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları	6
1.3. Kil, Montmorillonit ve Bentonit	8
1.3.1. Bentonit	12
1.3.2. Bentonitin Fiziksel Özellikleri	14
1.3.3. Bentonitin Kimyasal Özellikleri	16
1.3.4. Dünya’da ve Türkiye’de Bentonit	16
1.3.5. Bentonitin Kullanım Alanları	18
1.4. Adsorpsiyon ve Organobentonit	18
1.4.1. Adsorpsiyon ve Çeşitleri	18
1.4.2. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi.....	20
1.4.3. Organo Bentonitler	25
1.4.4. Organo Bentonitlerin Kullanım Alanları	27
1.5. Nanokompozitler.....	28
1.5.1. Nanokiller ve Nanokompozitler	28
1.5.2. Nanokompozitlerin Tarihsel Gelişimi ve Önemi	29
1.5.3. Polimer/Kil Nanokompozit Oluşumu ve Yapısı	30
1.5.4. Polimerik Malzemelerin Mekanik Özellikleri	32

1.5.4.1. Gerilme ve Şekil Değişirme	32
1.5.4.2. Şekil Değişirme	34
1.5.4.3. Gerilme Konsantrasyonu.....	35
1.5.4.4. Çekme Özellikleri	35
1.5.4.5. Lineer-Elastik Bölge ve Elastik Sabitleri	36
1.5.4.6. Esneme Sınırı.....	38
1.5.4.7. Nihai Çekme Mukavemeti	39
1.5.4.8. Yumuşaklık Ölçütleri (Uzama ve alanın daralması)	39
1.5.5. Nanokompozit Malzemelerin Özellikleri	41
1.5.5.1. Mekanik Özellikler	41
1.5.5.2. Isıl Bozunma Sıcaklığı	42
1.5.5.3. Bariyer Özellikleri	42
1.5.5.4. Alev Geciktiricilik	43
1.5.5.5. Optik Şeffaflık	43
1.5.5.6. Diğer Dolgularla İşleme ve Sinerji	43
1.6. Konu Üzerine Yapılmış Çalışmalar	44
1.6.1. Organobentonitler ile İlgili Yapılmış Çalışmalar	44
1.6.2. Nanokompozitler Üzerine Yapılmış Çalışmalar	45
1.7. Çalışmanın Gerekçesi ve Amacı	56
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	57
2.1. Malzeme	57
2.1.1. Kil Örneği	57
2.1.2. Kimyasal Malzemeler	57
2.1.3. Kompozit Üretim Malzemeleri	57
2.2. Çalışma Yöntemleri	59
2.2.1. Ham Örnek Karakterizasyonu	59
2.2.2. Kil Zenginleştirme Optimizasyonu	60
2.2.3. Kilin Zenginleştirilmesi	62
2.2.4. Zenginleştirilmiş Kilin Karakterizasyonu	63
2.2.5. Kil Modifikasyonun Optimizasyonu	63
2.2.6. Kilin Modifikasyonu	63
2.2.7. Modifiye Kilin Karakterizasyonu	65
2.2.8. Nanokompozit Malzeme Üretimi.....	65

2.2.9.	Nanokompozit Malzemelerin Karakterizasyonu	66
2.3.	Uygulanan İnceleme Yöntemleri	67
2.3.1.	Kimyasal Analizler	67
2.3.2.	TGA ve DTA Analizleri	67
2.3.3.	Tane Boyut Dağılım Analizi	67
2.3.4.	TDS Ölçümleri	67
2.3.5.	Katyon Değişirme Kapasitesi (KDK) Tayini	68
2.3.6.	Şişme Özelliklerinin Tespiti	69
2.3.6.1.	Ham ve Zenginleştirilmiş Kil Şişme Testleri	69
2.3.6.2.	Modifiye Kil Şişme Testleri	70
2.3.7.	Viskozite Ölçümleri	70
2.3.8.	Zeta Potansiyeli Ölçümleri	71
2.3.9.	HTAB Analizi (Titrasyon Yöntemi)	72
2.3.10.	XRD Analizleri	73
2.3.11.	Kompozit Çekme Deneyleri	74
2.4.	Veri Değerlendirme Yöntemleri	74
2.4.1.	Birim Hücre Hesaplamaları	75
2.4.2.	Çekme Dayanımı Değerlerinin Modellenmesi	75
3.	BULGULAR VE İRDELEME	79
3.1.	Reşadiye Bentonitinin Karakterizasyonu	79
3.2.	Bentonit Zenginleştirme Çalışmaları	83
3.3.	Modifikasyon Parametrelerinin Optimizasyonu	86
3.3.1.	Kil Açma Süresi	86
3.3.2.	Kil Açma Sıcaklığı	86
3.3.3.	Adsorpsiyon Sıcaklığının Belirlenmesi	88
3.4.	Organobentonitlerin Karakterizasyonu	89
3.4.1.	Adsorpsiyon İzotermi	90
3.4.2.	Zeta Potansiyeli	91
3.4.3.	Viskozite	92
3.4.4.	Şişme	93
3.4.5.	XRD Analizi	94
3.4.6.	Nanokompozitlerin İncelenmesi	95

4.	SONUÇLAR	104
5.	KAYNAKLAR	106
6.	EKLER	117
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

Bu çalışmada; geniş bir ticari uygulama alanına sahip olan epoksi reçinelerin mukavemet özelliklerini iyileştirebilmek için organik olarak modifiye edilmiş Reşadiye (Tokat) Na-bentonitinin katkı maddesi olarak kullanılabilirliği ve epoksiye sağladığı iyileştirme etkisi incelenmiştir.

Çalışma üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada doğal ortamından alınan Na-bentonit hidrosiklon ile zenginleştirilerek feldspat, kuvars, kalsit ve biyotit gibi safsızlıklar uzaklaştırılmış ve Na'ca zengin bir ürün elde edilmiştir.

İkinci aşamada zenginleştirilmiş Na-bentonit literatürde de çok yaygın olarak kullanılan HTAB($R(CH_3)_3NBr$ (R: $C_{16}H_{33}$)) ile farklı konsantrasyonlarda muamele edilerek bentonit yüzeyi modifiye edilmiş ve tabakalar arası mesafeleri arttırılmıştır. Aynı zamanda HTAB miktarına bağlı olarak yüzey polaritesinde ve tabakalar arası mesafedeki değişim belirlenmiştir.

Üçüncü aşamada ise modifiye edilmiş Na-bentonit öğütülmüş ve epoksi reçinesi içerisinde dağıtılarak kil/epoksi matrisi oluşturulmuştur. Bu karışım ASTM D638-03 standartında belirtilmiş olan ölçülere uygun olan bir kalıba dökülüp mikrodalga kürlenme yöntemi ile kürlenmiştir. Elde edilen kompozit çubuklar çekme dayanımı testleri ile analiz edilmişlerdir.

Çalışma neticesinde HTAB ile modifiye edilmiş Na-bentonitinin polaritesinin epoksi reçine içerisinde dağılabilmesine uygun derecede olduğu ve tabakalar arası mesafesinin modifiye edilmeden önce 12,7 Å iken modifikasyon sonrasında 22,19 Å seviyesine yükseldiği gözlenmiştir. Ayrıca modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş ürünler ile yapılan nanokompozit ürünlerin mukavemet testleri neticesinde modifiye edilmiş ürünler ile hazırlanan nanokompozitlerin çekme dayanımı değerlerinde düşüş olduğu ancak modifiye edilmemiş ürünler ile hazırlanan nanokompozitlerin çekme dayanımı değerlerinde %16'ya varan iyileştirme elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Na - bentonit, Polarite, Epoksi reçine, HTAB, Hidrosiklon, Kompozit

SUMMARY

Amine Modification of Reşadiye Bentonite and Preparation of Epoxy Based Nanocomposite

In this study organically modified Na-bentonite from Karakaya-Reşadiye-Tokat was introduced into epoxy resin as filler to determine its utility and contribution effect over the strength properties of epoxy resin.

This study consists of three parts. In the first part, the raw Na - bentonite was upgraded with hydrocyclone process to obtain a Na rich bentonite and to remove the impurities such as feldspar, quartz, calcite and biotite.

In the second part, the Na rich bentonite was treated with HTAB ($R(CH_3)_3NBr$ (R: $C_{16}H_{33}$)), which is commonly used in the literature, at different concentrations to modify the bentonite surface and the extend the interlayer spaces. At the same time depending on the amount of the HTAB added, the changes induced to the surface polarity and interlayer space was determined.

In the third part, the modified Na-bentonite was dispersed in ground epoxy resin to obtain the clay/epoxy matrix. This matrix was poured in to a teflon mold made according to the ASTM D638-03 standart. The teflon mold was then cured in a microwave oven to obtain composite bars which were analysed through tensile tests.

At the end of the study, HTAB modified Na-bentonite gained enough polarity for dispersion in epoxy resin and the interlayer spaces expanded to from the original value of 12,7 Å to 22,19 Å. The tensile strength of the nanocomposites not showed any improvement when organophilic clays were used as filler. On the other hand the organophobic clays were showed %16 improvement on tensile strength values when compared with those of the neat epoxy.

Key Words: Na-bentonite, Polarity, Epoxy resin, HTAB, Hydrocyclone, Composite.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Kil boyutları ve yüzey alanları	8
Şekil 1.2. Kil tanesinin birimleri	9
Şekil 1.3. Montmorillonitin kristal yapısı	10
Şekil 1.4. Kil tabakalarının üst üste geldiğinde üç boyutlu görünümü	12
Şekil 1.5. (a) Kıtalara ve (b) ülkelere göre bentonit rezervleri	16
Şekil 1.6. a) Dünya bentonit üretim değişimi, b) Türkiye bentonit üretimi değişimi	17
Şekil 1.7. a) Fiziksel ve b) Kimyasal adsorpsiyonun şematik görünümü	19
Şekil 1.8. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi	21
Şekil 1.9. Alkil amonyum tuzları ile sentezlenmiş organobentonitin yapısı	25
Şekil 1.10. Katyonik reaktifin kil yüzeyi ile etkileşimi	26
Şekil 1.11. Adsorptif bentonitlerin oluşum mekanizması	26
Şekil 1.12. Organofilik bentonitlerin oluşum mekanizması	27
Şekil 1.13. Bir malzemeye gerilme uygulanmasının şematik gösterimi	33
Şekil 1.14. Şekil değiştirmenin şematik gösterimi	34
Şekil 1.15. Malzeme üzerinde bir deliğe bağlı olarak gerilme konsantrasyonunun değişimi	35
Şekil 1.16. Gerilme-şekil değiştirme grafiğine bir örnek	37
Şekil 1.17. Kırılgan ve yumuşak malzemelerin Gerilme-Şekil değiştirmelerindeki fark	40
Şekil 2.1. Epoksi monomer, Araldite GY 253 BD'nin kimyasal formülünün gösterimi	58
Şekil 2.2. Sertleştirici, Aradur 2964 CH'nin kimyasal formülünün gösterimi	58
Şekil 2.3. Zenginleştirme işlemlerinde kullanılan laboratuvar ölçekli hidrosiklon	61
Şekil 2.4. Ham Reşadiye numunesinin hidrosiklon ile zenginleştirme akım şeması	62
Şekil 2.5. ASTM D638-03 standardına göre nanokompozit çubuk boyutları.....	66
Şekil 2.6. Fritsch Particle Sizer Cihazı	70
Şekil 2.7. HTAB-SDS kalibrasyon eğrisi	73
Şekil 2.8. Zwick marka Z-100 modeli çekme-basma test cihazı	74
Şekil 3.1. Ham Reşadiye bentonitine ait XRD analizi	81
Şekil 3.2. Ham Reşadiye bentoniti için TGA ve DTA eğrileri	81
Şekil 3.3. Reşadiye ham bentonitinin kuru elek analizine göre boyut dağılımı	82

Şekil 3.4. Değişik vorteks çaplarında Reşadiye bentonitinin zenginleştirilebilirliği	84
Şekil 3.5. Reşadiye bentoniti siklon konsantresinin boyut dağılımı	85
Şekil 3.6. Reşadiye bentoniti siklon konsantresinin XRD grafiği	85
Şekil 3.7. Farklı kil açma sıcaklıklarında bentonit/HTAB sisteminde adsorpsiyon izotermi, zeta potansiyeli ve viskozite (60 RPM) değerleri.....	87
Şekil 3.8. Farklı kil açma sıcaklıklarında üretilmiş, ürünlerin (kuru) viskozite (60 RPM) ve şişme değerleri	88
Şekil 3.9. Sabit kil açma sıcaklığında 25°C ve 60°C’de elde edilen adsorpsiyon yoğunlukları.....	89
Şekil 3.10. 60°C kil açma ve 25°C modifikasyon sıcaklığında elde edilen adsorpsiyon yoğunluğu ve zeta potansiyeli değişimi	90
Şekil 3.11. 60°C kil açma ve 25°C modifikasyon sıcaklığında elde edilen organokilin su içerisindeki viskozite değişimi	91
Şekil 3.12. Modifikasyon sonrası kurutulmuş ürünlerin ilk HTAB konsantrasyonuna bağlı olarak su ve toluen içerisinde yapılmış viskoziteleri.....	92
Şekil 3.13. Modifikasyon sonrası kurutulmuş ürünlerde çeşitli ortamlarda yapılan şişme testi sonuçları.....	93
Şekil 3.14. Zenginleştirilmiş kilin ve organokillerin XRD verileri ile HTAB adsorpsiyonuna bağlı tabakalar arası mesafelerin artışı	94
Şekil 3.15. Çekme akma dayanımı değerlerinin KDK katlarına göre olan değişimi	96
Şekil 3.16. Nanokompozit çubukların çekme dayanımı değerlerinin modellenmesi sonucunda elde edilen indirgenmiş dayanım değerleri.....	98
Şekil 3.17. Nanokompozit çubukların çekme dayanımı değerlerinin modellenmesi sonucunda elde edilen normalize dayanım değerleri.....	99
Şekil 3.18. Destekleme Etkisi (B) ve Dağılma Derecesinin KDK katlarına göre değişimi	100
Şekil 3.19. Nanokompozit çubukların katı miktarı değişimi ve KDK oranlarına göre elastisite modülü değişimi	102
Şekil 3.20. Nanokompozit çubukların belirli konsantrasyonlardaki XRD analizleri ...	103

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Kil-epoksi nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının iyileştirilmesi üzerine yapılmış çalışmalar	52
Tablo 1.2. Kil-epoksi nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının iyileştirilmesi üzerine yapılmış çalışmalar, bulunan sonuçlar ve sonuçların oransal ifadeleri.....	54
Tablo 2.1. Modifikasyon aşamasında optimize edilen her bir parametre için kullanılan değişkenler, sabitler ve yapılan incelemeler.....	64
Tablo 2.2. ASTM D638-03 standartına göre nanokompozit çubuk ölçüleri ve tolerans değerleri	66
Tablo 3.1. Ham Reşadiye Bentonit Numunesi Kimyasal Analiz Sonuçları	79
Tablo 3.2. Ham Reşadiye bentoniti metal oksitlerinin birim hücredeki oksijen Miktarları.....	80
Tablo 3.3. Ham Reşadiye bentoninin birim hücre katyon değerleri	81
Tablo 3.4. Ham Reşadiye bentoniti kuru elek analizine göre boyut dağılımı	82
Tablo 3.5. Çoklu siklon devrelerinden elde edilen ürünlerin miktar ve KDK değerleri	83
Tablo 3.6. Ürünlerin KDK'larına Göre Metalurjik Dengeleri	84
Tablo 3.7. Kil açma süresinin tespitinde ölçülen TDS değerleri	86
Tablo 3.8. Çekme dayanımı analizleri sonucunda elde edilen çekme akma dayanımı değerleri ve bu değerlerin kil kullanılmadan hazırlanmış nanokompozitin çekme akma değerlerine göre oransal değişimi	95

SEMBOLLER DİZİNİ

A_f :	Dolgunun birim yüzey alanı (temas yüzeyi)
B:	Destekleme Etkisi
Cd:	Denge Konsantrasyonu
Ci:	İlk Konsantrasyon
cP	Santipoise
HTAB:	Hegzadesil Trimetil Amonyum Bromür
KDK:	Katyon Değişirme Kapasitesi
Kf:	Kapalı Formül
MA:	Mol Ağırlığı, gr/mol
SDS:	Sodyum Dodesil Sülfat
TDS:	Total Disolved Solids (Toplam Çözünen Katı)
Üf:	Üretici Firma
ℓ :	Ara Fazın Kalınlığı
φ :	Dolgunun kompozit içerisindeki hacimce yüzdesi
ρ_f :	Dolgunun yoğunluğu
Γ :	Adsorpsiyon Yoğunluğu
σ_y :	Kompozitin akma gerilmesi
σ_{yi} :	Akma gerilimi
σ_{y0} :	Matriksin akma gerilmesi
σ_{yred} :	İndirgenmiş Akma Gerilmesi
σ_{yrel} :	Normalize Edilmiş Akma Gerilmesi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

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

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

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

Tarihi süreç boyunca vazgeçilmez bir hammadde olan kil, günümüzde teknolojinin ilerlemesi ile yukarıda da bahsedildiği gibi daha geniş bir kullanım alanı bulmaya başlamıştır. Killer tanecik büyüklüğü 2 µm'den küçük olanların çoğunlukta olduğu, ısıtıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan hidrate alüminyum silikatların oluşturduğu karışımlardır. Bu özelliklerinden dolayı su ile çamur hale getirilerek kolayca işlenebilmeleri ve pişirilerek gündelik eşyaların yapımında kullanılmaları, yapı malzemesi olarak ve takılarla kullanılabilimleri mümkün olmaktadır.

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

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

Bu tezde amin tuzları ile modifiye edilmiş kil kullanılarak nanokompozit malzeme üretilmesi ve çalışmaya konu olan plastik malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ana hedefdir. Bu konu ile ilgili literatürde bir çok benzer çalışma olması ile birlikte ülkemiz killeri ile ilgili bu yönde bir literatür eksiğinin olması ve kil yönünden ülkemizin hatırı sayılır miktarda rezerve sahip olması bu konunun ülkemiz killeri kullanılarak uygulanabilirliğinin araştırılmasına olan eğilimi arttırmıştır. Bu doğrultuda kil hammaddesi olarak Na'ca zengin olan Reşadiye (Tokat) bentoniti kullanılarak ülkemizin en zengin Na bentonit yatağının bu kullanım alanına uygun olup olmayacağı da ortaya konulmuştur. Ayrıca kil/polimer nanokompozitleri ile ilgili ülkemizde çok yakın bir gelecekte üretime geçilecek olması konunun ele alınmasındaki ticari önemi de vurgulamaktadır.

Bu tez içeriğinde; konuya esas olan maddeler hakkında genel bilgi ve konu üzerine literatür özetinin bulunduğu "Genel Bilgiler" bölümü, tez kapsamında kullanılmış olan malzemelerin, materyallerin ve uygulanan yöntemlerin tarif edildiği "Malzeme ve Yöntem" bölümü, uygulanan yöntemler sonucunda elde edilen sonuçların yer aldığı "Bulgular ve İrdeleme" bölümü ve bulgular ışığında bu çalışma nihayetinde ortaya çıkan sonuç cümlelerinin yer aldığı "Sonuçlar" bölümleri yer almaktadır.

1.2. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, maddeler üzerinde 100 nanometre ölçeğinden küçük boyutlarda gerçekleştirilen işleme, ölçme, modelleme ve düzenleme gibi çalışmalar olarak nitelenir. Bir üretimi şekillendirme, üretimin her aşamasındaki mekanizmaları çözme veya bunları kullanarak işlem yapmaktır.

Nanoteknoloji, parçaları nanometre boyutlarında olan makineler yapmak anlamına da gelir. Bu makineler iki amaca yöneliktir. Her yapının ve etkinin atomik düzeyde bir duyarlılıkla kontrol edilmesi ve belli bir iş için olası en küçük makinenin yapılmasıdır. Bu işlemleri gerçekleştirecek makine parkı, cihazlar, aletler geliştikçe nanoteknolojide yol alınmış olunacaktır. Nano boyutta sentez yapabilen cihazların gelişmesiyle nanoteknoloji gelişmektedir (Mnyusiwalla vd., 2003).

Arabalardan uçaklara, uzay makinelerine, ev aletlerinden binalara, cep hesap makinelerinden süper bilgisayarlara, kullanılan malzemeler gün geçtikçe iyileşmekte ve sonuç olarak bu yapılar daha üstün özelliklerle karşımıza çıkmaktadır. Bunlar nanoteknolojinin gelişmesi ile olmaktadır (Mnyusiwalla vd., 2003).

Nanoteknolojide öngörülen üretim mekanizmalarından biri de anlamlı en küçük kütle birimi olan molekülün biyolojik sistemlerden esinlenerek kendi kendini tekrarlamasıdır. Bu bir şekilde aynı tip moleküllerin birbirine eklenmesidir. Buradaki esas getiri biyolojik sistemlerdeki gibi en düşük maliyet ile en az emekle büyük miktarda üretim yapmaktır. Her alanda olduğu gibi bu alanda da nanoteknolojinin kötü amaçla kullanılabilmesi (insan klonlama gibi) veya kontrol dışına çıkması söz konusu olabilir. Bu nedenle nanoteknolojinin gelişimi düşünülürken emniyet mekanizmalarının da geliştirilmesi gerekmektedir (Gogotsi vd., 2001).

1.2.1. Nanoteknolojinin Amaçları ve Dezavantajları

Nanoteknoloji, nano ölçeğinde atom üstüne atom koyarak cisimleri oluşturmayı, elmas benzeri karbon kristalleriyle, bilye yatakları ve eksenler oluşturmayı amaçlar. Bu sayede çok hafif, yüksek mukavemetli, akıllı, çok ucuz ve temiz materyaller elde edilir.

Nanoteknolojinin amaçları; nanometre ölçekli yapıların analizi, yeni nano ölçekli fonksiyonel malzemeler oluşturulması, nanometre boyutundaki yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması, nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi, nano ölçekli

cihazların geliştirilmesi ve bu boyuttaki maddenin kontrol edilmesi, uygun yöntemler bularak nanoskopoik ve mikroskobik dünya arasındaki bağı kurulmasıdır (Dalton vd., 2003).

Nanoteknoloji gibi kendi kendini tekrarlayan üretim mekanizmalarında en küçük birimlerin doğal ortamda ve kontrolsüz çevrede kendini tekrarlaması mümkün olmayacak şekilde geliştirilmesi gerekmektedir. Bu mekanizmanın işlenmesi için mutlaka dışarıdan enerji ihtiyacı temin edilmelidir.

Teorik olarak moleküllerin kontrolü mümkün olması halinde nanoteknoloji her gün muazzam bir şekilde geliştirilebilir. Fakat tek tek atomların dizilmesi çok uzun zaman alır. Bu nedenle farklı üretim mekanizmalarına ihtiyaç vardır. Bu boyutta araştırma ve üretim yapmanın en önemli dezavantajları atomik boyutta yapışma, sürtünme ve aşınma, termal titreşimler, cihazın rijitliği, pozisyon bulma ve kontrol mekanizmaları, kuantum etkisi gibi sıralanabilir (Mnyusiwalla vd., 2003).

1.2.2. Nanoteknolojinin Gelişimi ve Günümüzdeki Durumu

Nanoteknoloji 3 milyar yıldan fazladır insanoğlu tarafından kullanılan bir teknolojidir. Nanoteknoloji bugün canlı hücrelerin içinde bulunmaktadır. Yaşam formlarının ilk basamaklarındaki hücreler belli bir plana göre atom üstüne atom koyarak protein ve diğer molekülleri oluşturmuşlardır. Bu moleküllerde bir araya gelerek canlıların oluşumu ve şekillenmesini sağlamışlardır (Goodsell, 2000).

Somut adımlar olarak ise; nanoteknolojinin başlangıcı 1959'da yaptığı bir yayın ile 1965 yılında Nobel Fizik ödülü alacak olan Richard Feynman'dır. Bu yayında Feynman fizik kanunlarının mevcut halinin atom üstüne atom dizilerek yeni bir yapı oluşturulmasına ters düşmediğini verdiği örneklerle ifade etmiştir.

1990'lara kadar durgun bir dönem geçiren nanoteknoloji, son yıllarda değişik modlarda atomik kuvvet mikroskobunun geliştirilmesi ile ivme kazanmıştır. Son yıllarda mikroskoplardaki, malzeme bilimindeki, moleküler seviyede konum kontrolündeki ve kuantum mekaniğinin klasik ve modern sınırları arasındaki farkı anlamadaki gelişmeler nanoteknolojinin gelişimi için ciddi kazanımlar getirmiştir (Gogotsi vd., 2001).

Dünyadaki pek çok ülke konunun geleceğinin önemini farkına varmış, bilim kurumları (üniversiteler, araştırma laboratuvarları, teknoloji şirketleri ve vakıflar) ile bu sahaya yönelmiştir. Birçok gelişmiş ülke hızla bu alana yatırım yapmaktadırlar. 1997'de

ABD, Batı Avrupa, Japonya, Güney Kore, Çin ve Avustralya'nın nanoteknoloji çalışmalarına yıllık bazda ayırdığı finansman 600 milyon USD iken 2004 yılında 4 milyar doları geçmiştir (Goodsell, 2000).

1.2.3. Nanoteknolojinin Araç ve Yardımcıları

Nano aletler kullanılarak moleküler ve atom düzeyindeki malzemelerin bir yere biriktirilmesi veya oradan uzaklaştırılması yaklaşımına litografi denir. Litografi makroskobik cihazları kullanarak atom ve molekülleri amaca göre istenilen yere yönlendirmektedir. Ayrıca makroskobik dünyadaki robotların mikroskobik benzerlerini yaparak bunlar aracılığıyla nano ölçekte üretim yapmak anlamına da gelir. Bu mikroskobik robotların geliştirilmesi ile nanoteknolojinin gelişimi sağlanabilir (Tsukagoshi vd., 1999).

Nanoteknolojinin araştırılmasında, ürünlerin ve sistemlerin kontrolünde kullanılan en önemli araçları; taramalı prob mikroskopları, özellikle atomik kuvvet mikroskobu ve taramalı tünel mikroskobudur. Nanoteknolojideki bu gelişim, prob mikroskobunun gelişimini hızlandırmış ve kullanımını yaygınlaştırmıştır. Ayrıca bu cihazlar nanomaniplatör olarak (mikrorobot) kullanılarak nanoteknoloji uygulamalarını artırıcı etki de yapmıştır. Bu yönde özellikle biyolojik ve bilimsel uygulamalar yaygınlaşmaktadır. Teknolojideki yeni gelişmeler sonucu elektro-iyon spektroskopisi gibi yüzey analiz tekniklerinin kullanımı artmıştır. Optik mikroskop yerine tünel elektron mikroskobisi kullanımı tercih edilir olmuştur. Ayrıca atomik kuvvet ve iş fonksiyon spektroskopisi gibi moleküler büyüklüklerin görüntülenmesine olanak tanıyan görüntüleme teknikleri, optik sensörler, lazer ve fiber optik, nano ve hatta femto saniyede ölçüm yapan yarı iletken dedektörlü ölçüm sistemleri nanoteknoloji laboratuvarlarının vazgeçilmezleri olmuşlardır. Ortaya çıkan bu yeni analitik mikroskoplar kaplama homojenliği ve etkinliğini incelenmesinde etkilidir. Ayrıca katı faz katalizör yüzeyleri gibi yüzeyin morfolojik ve topoğrafik yapısı ve yüzey bileşenlerinin incelenmesi çalışmalarında kullanılmaktadırlar (Irifune vd., 2003).

Nanomaniplatör; molekülleri görme, dokunma ve değiştirme imkanı tanıyan sanal gerçeklik arabirimidir. Virüs, DNA iplikleri ve nano tüpleri modifiye etmek amacıyla kullanılabilir. Sanal gerçeklik eldivenleri ve gözlükleri ile kullanıcının örneğin yüzeyini görmesini ve hissetmesini sağlamaktadır. Böylelikle kullanıcı eliyle mikroskobik objeleri tutabilir, itebilir, hareket ettirebilir ve sonuçta çıkan kuvveti, etkileşimi

hissedebilir. Böyle bir teknoloji ile gen transferi, enzim değişimi, jeller ve yüzeyler üzerinde lokal değişiklikler yapabilmek mümkün olmaktadır (Mnyusiwalla vd., 2003).

1.2.4. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

Gelişen nanoteknoloji uygulamalarından bazıları; karbon nanotüp ve nanolitografi, karbon lifler üretilip hidrojen bataryası olarak kullanma, nano kütüphaneleri, veri kütüphaneleri, hücre onarım robotları, Plastik şişelerin mono (tek) tabakalı silisyum dioksitle kaplanarak cam ve plastiğin üstün özelliklerinin birleştirilmesi ve polietilen üretiminde zincir yapısı değişimi ile çelikten sağlam taşıyıcı halat üretimi gibi sıralanabilir (Gogotsi vd., 2001).

Nanoteknoloji uygulamalarında üretilen malzemeler, parçalar ve aletlerin hepsi atomlardan oluşmaktadır. Nanoteknoloji ile karbon atomlarının uygun bir şekilde dizilmesi ile elmas, kum tanelerindeki atomların düzenlenmesi ile bilgisayarlar, kirli sulardaki atomların düzenlenmesi ile temiz su oluşumu sağlanabilmektedir (Qin vd., 2000).

Bilim adamları biyolojik moleküller ile bir test tüpü içinde bir bilgisayar oluşturmayı başarmışlardır. Araştırmacılar ileride insan bedeni içinde çalışacak ve bedendeki biyokimyasal ortam ile etkileşerek önemli biyolojik ve farmokolojik uygulamalara yönelik aşamayı geliştirmeye çalışmaktadırlar (Qin vd., 2000).

Mikro-alaşım bilimi: Akışkanlardan; ulaşım, enerji vb makro düzeyde yararlanmanın yanı sıra nanoteknolojik gelişmeler sayesinde mikro-nano düzeyde de yararlanılmaktadır. Bu gelişmeler günümüzde akışkanın nano düzeydeki özelliklerine bağlı olarak hastalıkların teşhisine, ilaç etkileşimlerinin belirlenmesine, DNA düzenlenmesine ve işlenmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca vücuda alınan gıda maddelerinin ve sıvıların izlenmesi, bitki ve hayvanlardaki sağlık takibi, çevresel izleme ve denetleme gibi konularda uygulamalar mümkün olmaktadır.

BiyOMEM – biyoNEM – biyoçip: Mikroelektronik (MEM) sistemlerden mikro – düzeyde tam fonksiyonel pompalar, motorlar, duyargalar vb kullanılmaktadır.

Nükleik asit biyomühendisliği: DNA moleküllerinin yapı blokları olarak kullanılması suretiyle nanokablolar ve nanomembranlar benzeri yapıların geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

Akıllı taşıyıcı sistemler: Moleküler ölçekte kodlanmış paketlerin kendilerine tanımlanan adres uyarınca vücudun ilgili bölgesine ulaştırılmasına imkan verecek olan

sistemler geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu sayede bitki ve hayvanlarda vitamin, antibiyotik, pestisit ve gübre kullanımında tasarruf ve etkinlik artışının sağlanabileceği öngörülmüştür. Böyle bir minyatür akıllı taşıyıcı aracın hayvana yerleştirilmesi ile hayvan salgınlarının belirli aralıklarla test edilerek olası hastalık semptomlarının normal şartlarda kendini göstermesinden çok daha önce tespitinin sağlanması ve sadece hastalıklı bölgeye müdahalesi mümkün olmaktadır.

Nano – biyoproses: Biyolojik malzemeden doğan biyolojik proseslerin kullanımıyla istenilen bileşimlerin elde edilmesi olarak tanımlanan biyoproses, nanoteknoloji sayesinde çok daha yüksek bir etkinlikte gerçekleştirilmektedir.

Biyoanalitik nanosensörler: Nano ölçekte duyargalar yardımıyla tarım ve gıda sistemlerindeki çok düşük miktarda da olsa dahi kimyasal kontaminasyon, patojenlerin veya virüs partiküllerinin tespit edilmesi mümkün olmaktadır. Gıda maddelerinin ambalajlanmasında kullanılacak bu sistemler sayesinde gıda ürünlerinin mikrobiyal kontaminasyonunun önceden tespiti ve kendi kendini koruma mekanizmaları yardımıyla önlenmesi sağlanabilmektedir. Böylece gerek depolama gerekse dağıtımda oldukça önemli kolaylıklar ve tasarruflar sağlanacaktır.

Biyoselektif yüzeyler: Çeşitli kimyasal ve biyolojik etkileşimlerin meydana geldiği yüzeyler üzerinde çeşitli organizmaların veya moleküllerin tutunabilmesini veya bağlanabilmesini sağlayan seçici yüzeyler olarak tanımlanan biyoselektif yüzeylerdeki gelişmeler, biyosensörlerin, dedektörlerin, katalizörlerin gelişimine ve biyomoleküllerin ayrıştırılmasına ve saflaştırılmasına bağlıdır (Palacio, 2001).

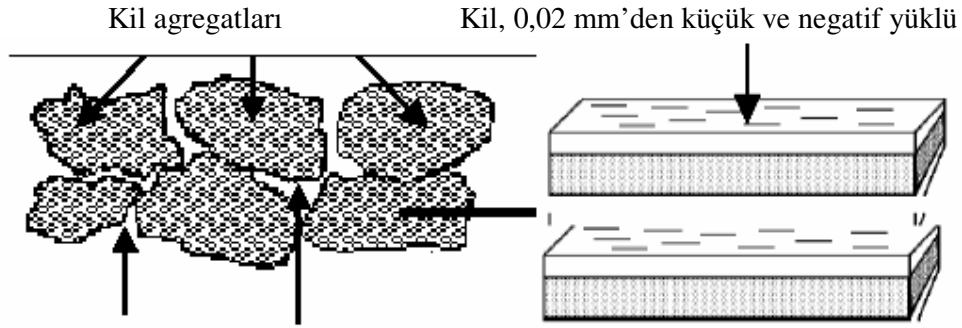
Nano malzemeler: Gerek nanoteknoloji sayesinde yeni malzeme buluşuyla gerekse doğada var olan bazı malzemelerin (örneğin; topraktaki nano partiküller-kil, zeolit, imogolit) kullanılması suretiyle nano ölçekte farklı özellikler gösteren kompozit malzemelerin kullanımı mümkün olabilmektedir. Bunlardan saydamlık, azalan ağırlık, artan dayanım özelliklerini gösteren malzemeler, giyenin sağlık ve fiziki durumu hakkında uyarılar veren akıllı kumaşlar örnek olarak verilebilir. Tarımsal materyalin faydalı ürünlere dönüştürülmesi ve bu sayede çevrenin korunumu nanoteknoloji sayesinde gerçekleştirilebilecektir. Günümüzde özellikle bitkisel yağların biyo-yakıtlara ve endüstriyel çözeltilere dönüştürülebilmesinde ihtiyaç duyulacak nano-katalizörlerin geliştirilmesi ve tasarımı konusunda çalışmalar yapılmaktadır.

1.3. Kil, Montmorillonit ve Bentonit

Kil, kristal yapıları birbirinden farklı birkaç mineralin oluşturduğu bir karışımın genel ismidir. Bu tanım şu şekilde formüle edilebilir;

KİL = Ana kil minerali + Diğer kil mineralleri + Eser organik maddeler

Kil tanecik büyüklüğü 2 μm 'den küçük olanların çoğunlukta olduğu, ısıtıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan hidrate alüminyum silikatların oluşturduğu karışımlardır (Şekil 1.1)(Yıldız, 2004).



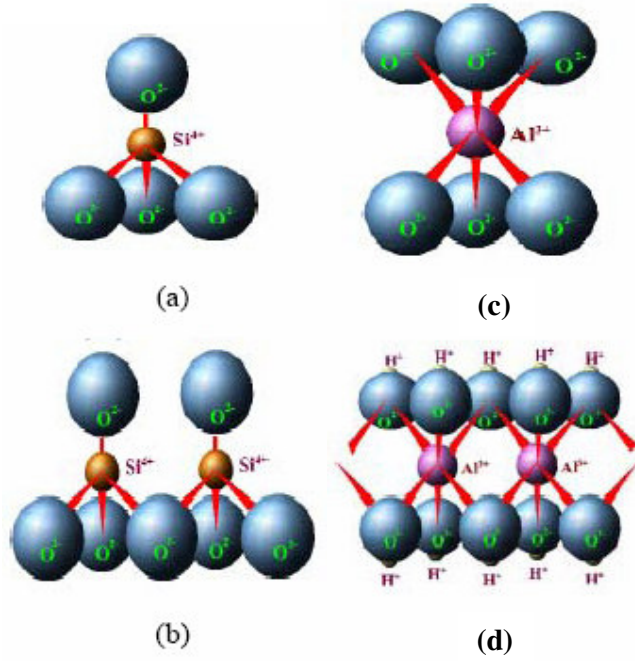
Şekil 1.1. Kil boyutları ve yüzey alanları (URL-1, 2007).

Killer tabakalı yapıda minerallerdir. Kil minerallerinin çoğunda ortak olan iki temel kristal yapı birimi vardır; Si-O₄ (silika) tetrahedral dizilişi ve Al-O-OH (gibsit) oktahedral dizilişidir. Kil minerallerinin çoğu bu temel ünitelerin değişik şekilde üst üste gelmesi ile oluşmuşlardır.

Tetrahedral (Si-O) birim; geometrik şekli düzgün dört yüzlü, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen ya da hidroksil iyonlarının yer almasıyla oluşan birimdir (Şekil 1.2)(Yıldız, 2004). Tetrahedral dizilim sonucunda oksijen atomlarının ortasında 0.55 Å çapında bir boşluk oluşur. Çapı 0.5 Å olan Si atomu için bu boşluk çok uygun bir büyüklüktedir. Her tetrahedral dizilişte dört oksijen atomundan üçü komşu tetrahedral tarafından paylaşılır. Dördüncü oksijen atomu aşağıya veya yukarıya doğru yönelmiştir. Bir yapraktaki tetrahedrallerin tabanları aynı yöne yönelmiştir. Tetrahedraller birbirine üstten bakıldığında hegzagonal bir ağ oluşturacak şekilde bağlanmışlardır. Tetrahedral oksijenlerinin diğer tetrahedral birimler tarafından paylaşılmasından silikat yapıları oluşur.

Oktahedral (Al-O-OH) birim; geometrik şekli düzgün sekiz yüzlü, merkezde alüminyum iyonları, köşelerde ise oksijen ya da hidroksil iyonları bulunan yapı birimidir. Oktahedrallerin diğer oktahedral birimler tarafından paylaşılması sonucu alümina tabakaları oluşur (Şekil 1.2)(Yıldız, 2004).

İki silisyum tetrahedralin arasına bir alüminyum oktahedralinin girmesi sonucu montmorillonit minerali birim katmanı oluşur ve bu yapı kısaca TOT şeklinde simgelenir. Çok sayıda montmorillonit birim katmanlarının üst üste yerleşmesi sonucunda ise montmorillonit tanecikleri oluşur. (Lagaly, 1986; Worrall, 1986; Searle ve Grimshaw; 1960).

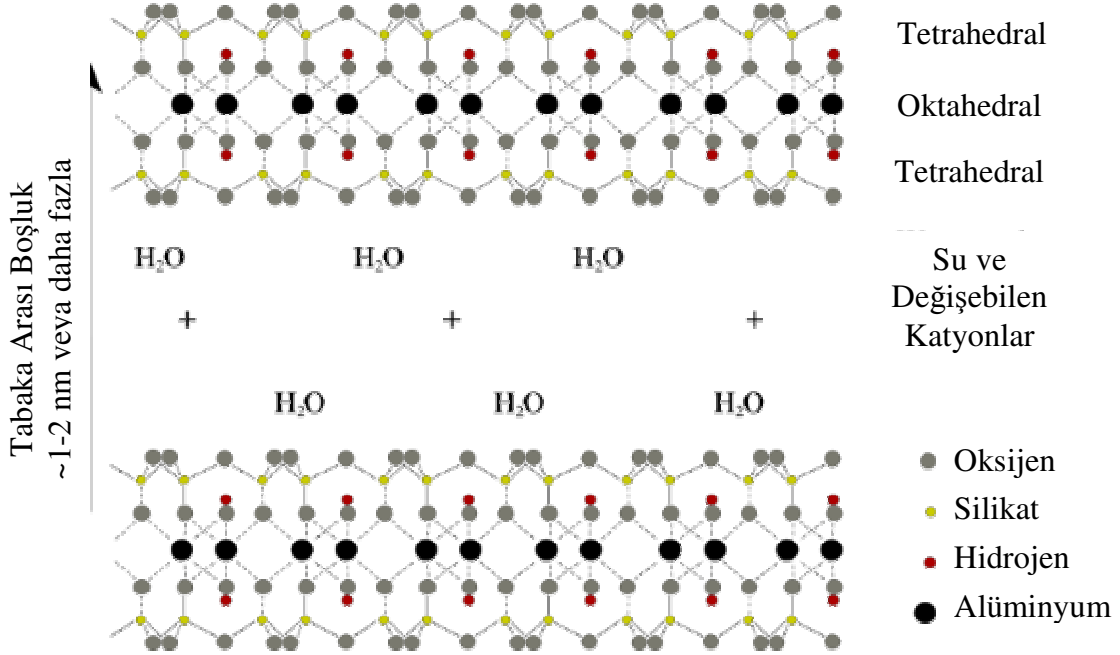


Şekil 1.2. Kil tanesinin birimleri a) Tetrahedral birim, b) Silikat tabakası c) Oktahedral birim, d) Alümina tabakası (Grim,1968; URL-2, 2004).

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

Şekil 1.3’de montmorillonitin mineralinin kristal yapısında bulunan iyonlar gösterilmiştir. Bu yapıya göre smektit grubundaki killerin teorik kimyasal formülü; $[Al_4Si_8O_{20}(OH)_4].nH_2O$ şeklindedir.

Formüldeki nH_2O birim tabakalar arasındaki suyu göstermektedir. Bu formüle göre teorik olarak mineraller %66,7 SiO_2 , %28,3 Al_2O_3 ve % 5 H_2O ’dan oluşmuştur.



Şekil 1.3. Montmorillonitin kristal yapısı (URL-3, 2008).

Birim tabakadaki elektrik yük dağılımı; smektit grubundaki killerin teorik kimyasal formülü ve Şekil 1.3 temel alınarak şöyle gösterilebilmektedir:

	6	O^{-2}	12^{-}
Tetrahedral tabaka	4	Si^{+4}	16^{+}
	4	$O^{-2} 2(OH)^{-}$	10^{-}
Oktahedral tabaka	4	Al^{+3}	12^{+}
	4	$O^{-2} 2(OH)^{-}$	10^{-}
Tetrahedral tabaka	4	Si^{+4}	16^{+}
	6	O^{-2}	12^{+}

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

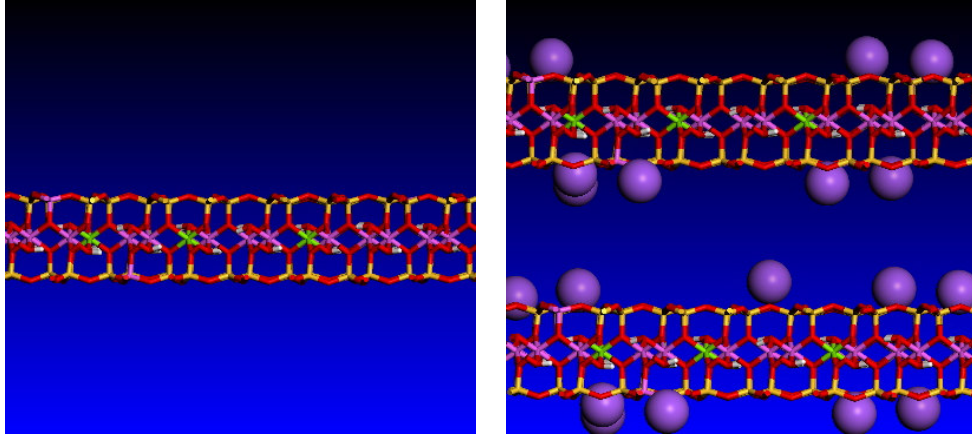
Bu iyon değişimleri yapının elektriksel dengesinin bozulmasına ve pozitif yük noksanlığına neden olmaktadır. Günümüze kadar yapılan analizler birim hücre başına düşen yük noksanlığının 0,66 olduğunu göstermiştir. Yük noksanlığı nedeniyle yapıdaki her altı alüminyumdan biri Mg^{++} veya başka iki değerlikli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

Birim tabakalar arasındaki bağların zayıf olması nedeni ile tabaka aralarına değişik iyonlar, organik moleküller ve su girerek bentonitlere absorpsiyon özelliği kazandırır. Silika ve alümina tabakaları arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın birim tabakalar birbirine zayıf Van der Waals kuvveti ile bağlanmıştır. Bu da tabakaların kolaylıkla ayrılmasına olanak tanımaktadır.

Şekil 1.4'de kil tabakalarının bir diğerinin üstüne nasıl geldiğini göstermektedir. Oluşan negatif yükler, tabakalar arasındaki o bölgeye veya kil yüzeyine giren pozitif iyonlar sayesinde dengelenmektedir. Doğal killerde yük dengeleyici katyonlar genellikle Na^+ , K^+ , Ca^{+2} dir. Bu katyonlar tabaka arasında su molekülleri ile ilişki kurmaya meyillidirler. Bu da killerin yağışlı havalarda şişmesini ve kuru havalarda ise çatlama ve çekilmesini açıklamaktadır (URL-4, 2007).

Basal boşluğun genişlemesinin büyüklüğüne bağlı olarak montmorillonitlerde iki tip şişme olur: Kristalsi ve ozmotik şişme. Kristalsi şişme su moleküllerinin birim tabakalar arasına girmesi sonucunda oluşur (Van Oss ve Giese, 1995; Quirk ve Marcelja, 1997).

Adsorplanan su moleküllerinin birinci tabakası hegzagonal yapıdaki oksijen atomlarına hidrojen bağları ile bağlanması ile oluşur (Hendricks ve Jefferson, 1938). Değişebilir katyon olarak Na^+ , Li^+ gibi hidratlı katyonlara sahip olan montmorillonitler 30-40 Å'a kadar şişerler hatta bu bazen yüzler mertebesine kadar çıkabilir. Bu tip şişme ozmotik şişme olarak adlandırılır (Fukushima, 1984).



Şekil 1.4. Kil tabakalarının üst üste geldiğinde üç boyutlu görünümü (URL-4, 2007).

Montmorillonitler değişebilir katyon olarak çok değerlikli katyona sahip olduklarında çok fazla şişmezler. Bunun nedeni katyon ve silikat tabakaları arasındaki çekme kuvvetinin iyon hidrasyonunun itici etkisinden daha baskın olmasından kaynaklanmaktadır (Alemdar, 2001). Montmorillonitler ayrıca polar ya da iyonik karakterdeki organik karışımların da tabakalar arasına girmesine olanak tanırırlar. Organik karışımların adsorpsiyonu organo-kompleks montmorillonitlerin oluşmasına neden olur (Meier, 1998). Kil minerallerinin özellikle tabakalar arasına büyük moleküllerin girmesi ile şişmesi X ışınları kırınımı (XRD) çalışmaları ile saptanır (Parfitt ve Greenland,1970; Deraj ve Guy,1981).

1.3.1. Bentonit

Bir kayaç adı olan Bentonit kelimesi ilk kez 19. yüzyılda, Wyoming'in doğusunda, Rock Creek bölgesinde Kretase yaşlı Benton Formasyonuna ait Benton Şeyl'ine verilen isimle kullanılmaya başlanmıştır. Aslında, smektit grubu kil minerallerinden oluşan bir kil grubu olarak tanımlamak gerekir. Ana yapıcısı montmorillonit olup, bazı tür bentonitler smektit grubu üyeleri olan saponit ve hektorit minerallerince zenginleşmiş durumdadır. Smektit kelimesi ise eski Yunanca'da sabun anlamına gelen "smektos" kelimesinden alınmıştır.

Bilimsel açıdan bentonit; yumuşak, plastik, poroz, açık renkli özellikle ana mineral olarak smektit grubu minerallerden oluşan, içinde koloidal silis bulunan ve camsal

mağmatik kayaların, genellikle volkanik kül ve tüflerin kimyasal ayrışmasına bağlı olarak devitrifikasyonu sonucu oluşmuş bir kayadır. Kayacın renkleri taze örneklerde beyazdan açık yeşil ve açık maviye kadar değişebilir, açık krem renk zaman içinde sarı, kırmızı veya kahveye dönüşebilir. Kayaç elde ufalandığında yağlı ve sabunumsu bir his verir. Kayaçtaki smektit grubu minerallerin saflığına ve di- veya tri-oktahedral kristal yapısına bağlı olarak, çeşitli türlerinde orijinal hacminin 8 katı genişleyecek kadar fazla suyu emebilir.

Bentonitlerin % 60'ından fazlasını montmorillonit ve geri kalan miktarın bir kısmını kuvars ve daha az miktarını da illit, kalsit, mika, klorit ve volkanik camların çözümlenemeyen parçacıklar oluşturmaktadır. Montmorillonitler 2:1 tabaka yapısı şeklinde adlandırılan bir adet genelde Al katyonlarını içeren oktahedral merkez tabaka ve iki adet genelde Si ve O atomlarını içeren tetrahedral tabakalardan oluşmaktadır (Kozak vd., 2002). Tetrahedral tabakadaki Si yerine Al ve oktahedral tabakadaki Al yerine Mg, Fe, Zn veya Li iyonları girmesi ile elektriksel denge bozularak pozitif yük noksanlığına neden olmaktadır. Bu pozitif yük noksanlığı birim tabakalar arasında alkali veya toprak alkali iyonların (genellikle Na^+ ve Ca^{+2}) girmesi ile giderilmektedir. Bundan dolayı, bentonitlerin genel sınıflaması, tabaka arasında baskın olarak bulunan sodyum, kalsiyum ve nadiren magnezyum iyonları ile yapılmakta (Kozak vd., 2002) ve bunlara göre oluşan bentonitler sırasıyla sodyum bentonit (Na-B), kalsiyum bentonit (Ca-B) ve Na-B - Ca-B karışımı olan bentonitler de “ Ara bentonit ” olarak adlandırılmaktadır (Yıldız, 2004).

Yüksek sodyum içeriğine sahip montmorillonitler tabaka arasında su adsorplama yeteneğine sahiptir. Bu özellik, teknolojik uygulamalar açısından çok önemlidir. Silikat tabakaları arasında suyun nüfuz etmesi, bünyesinde kendi kütlelerinin 5 katı kadar su tutabilen bentonit tabakalarının yaklaşık olarak 0,3 nm açılmasını sağlamaktadır. Hidrate olmuş bentonit tabakaları sıvı akışı için tam bir bariyer özelliği göstermeye başlar. Bu nedenle, bentonitler sızdırmazlık sağlanmasının istendiği yerlerde, jeomembranlarda ya da sondaj teknolojisinde sık sık kullanılmaktadır. Benzer bir mekanizmaya göre diğer solventler, yüzey aktif madde çözeltileri ya da polimerler bentonitler tarafından adsorbe edilebilirler. Bu durumun araştırılması modifiye bentonitin uygulama olasılıkları ya da mekanik özellikler vasıtasıyla karakterize edilen yeni nanokompozit sistemlerin polimer teknolojileri için hazırlanmasında özellikle önemlidir (Kozak vd., 2002).

1.3.2. Bentonitin Fiziksel Özellikleri

Ham bentonit; kaolin kıvamında, yumuşak ve parçaları kırılmaya elverişlidir. Ele sürülünce yağsı bir görünüşle yayılır ve yüzeye yapışır. Kuru bentonit'in özgül ağırlığı 2,7–2,8 gr/cm³ iken, toz haline getirildiğinde yoğunluğu 1,6–1,8 gr/cm³ değerlerine kadar düşmektedir. Bentonitler, şişen bentonit (Na-bentoniti), şişmeyen bentonit (Ca-bentoniti) ve karışık bentonit (hem Na hem Ca-bentonit) olarak üçe ayrılmaktadır. Na - Bentonit su içine konulunca şişer ve jelleşme özelliği gösterir. Na - Bentonit bu davranışı ile suyu absorbe etmektedir. Şişmeyen bentonit (çamaşır kili) ise, suda hacimce çok az değişme gösterir.

Şişen Bentonit şişmeyen bentonitten daha az bilinir. Su içerisinde kendi hacminin 15 katı oranında hacim artışı gösterirken, ağırlığında da büyük bir artış görülür. Bu tip bentonit su içerisinde sürekli olarak süspansiyon halinde kalabilir.

Şişmeyen Bentonit oluşumları, şişen bentonite oranla daha yaygın olarak bulunmaktadır. Az miktarda su absorbe ederler, balmumu görünümündedirler ve su içerisinde çabuk dağılırlar (Çinku, 2000; Akın ve Çelik, 1995).

Şişme özelliği: Bentonitleri diğer kil minerallerinden ayıran en önemli özelliktir. Şişme, bentonitin bünyesine fiziksel olarak suyu alarak kristal yapısının genişlemesi olayıdır. Bentonit yaklaşık olarak kendi kütlelerinin beş katı kadar suyu adsorbe edebilir ve bu suyu 100-150 °C gibi düşük sıcaklıklarda kaybeder. Bentonitler, kurutulduğu zaman ilk hacmine geri döner. Bentonitin bünyesindeki fiziksel su, kilin fiziksel ve kimyasal özelliğini kontrol eden en önemli faktördür (Yıldız, 2004).

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

Plastiklik Özelliği: Kilin su içeriğindeki değişim ile kazandığı bir özelliktir. Kildeki su miktarının azalması kilin katılaşması, kildeki su miktarının artması ise kile akıcılık özelliği kazandırır (Yıldız, 2004). Plastik özelliklerin oluşabilmesi için etkin olan su miktarı "plastik limit" ve plastik halden akıcı hale geçebilmesi için kilin alabileceği su miktarı "likid limit" olarak tanımlanır. Likit limit ve plastik limit farkı ise "plastiklik indeksi" olarak ifade edilir. Sodyum smektitlerde plastik limit 75, likid limit 500; Ca-bentonitlerde plastik limit 90, likid limit ise 160 değerlerindedir (Avcı, 2005).

Reolojik Özelliği: Bentonitler akma noktası, akış tipi ve viskozite gibi reolojik özelliğe sahiptir. Bu özellik kilin su içeriği ile değişir. Bentonitlerin birçok kullanımının temelinde, katkı maddelerinin eklenmesi ile viskozite ve tiksotropi (görünür viskozitenin belli bir kayma hızında zamanla değişmesi) özelliklerindeki farklılık gelmektedir (Yıldız, 2004). Viskozite; sıvının akmaya karşı gösterdiği iç direnç olarak ifade edilir. Dışarıdan bünyeye alınan su, dışarıdaki serbest suyun azalmasına ve bu durumda, bentonit-su karışımı çamurun akmaya karşı bir iç sürtünme ve direncine neden olur. Bentonitlerin ortalama viskoziteleri 15 cp (1 cP = 1 m Pa.s) civarındadır. Sondaj çamurunda jelleşme, akma noktası (yield point), viskozite ve su kaybının düşük olması istenir. İyi bir sondaj çamuru kuyu çeperinde ince ve sağlam sıva yapmalı, formasyonu sağlamlaştırılmalı ve formasyonla su temasını mümkün olduğu kadar azaltılmalıdır (Avcı, 2005). Tiksotropi; su-kil karışımı sonucu oluşan jel-sıvı sisteminin kendi içinde tersinir dönüşümüne bağlı olarak ortaya çıkar. Her basınç veya sallantıda jel sıvıya dönüşebilir. Tiksotropi ve viskozite iyon değişimi ile ilintilidir.

Adsorplama Özelliği: Montmorillonit kil minerali diğer kil minerallerine göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir ($\approx 800 \text{ m}^2/\text{g}$). Yüzey alanının büyük kısmını mikro ve mezo gözenek duvarları oluşturmaktadır. Bu özelliğinden dolayı adsorplama kapasitesi oldukça yüksektir.

Bu özelliklerine ek olarak; kil bünyesindeki suyun uzaklaştırılması ile büzülme, kilin taneleri bağlayıcılığı ve kırılma, kayma ve şekil değiştirmeye karşı gösterdikleri direnç gibi özellikleri de kullanım amacına göre önemli olmaktadır. Genellikle alkali bentonit (Na-Bentonit) çok gelişmiş viskozite, tiksotropik ve plastik özelliklerine sahiptir. Ca-Bentonit ise üstün ağartıcı ve absorpsiyon özellikleri gösterir. Alkali bentonit ile aynı özellikleri Türkiye'de Reşadiye bentonitleri gösterir. Çankırı, Enez bentonitleri ise, tipik Missisipi bentonitlerinin benzerleri olarak Ca-Bentonitleri grubuna girerler.

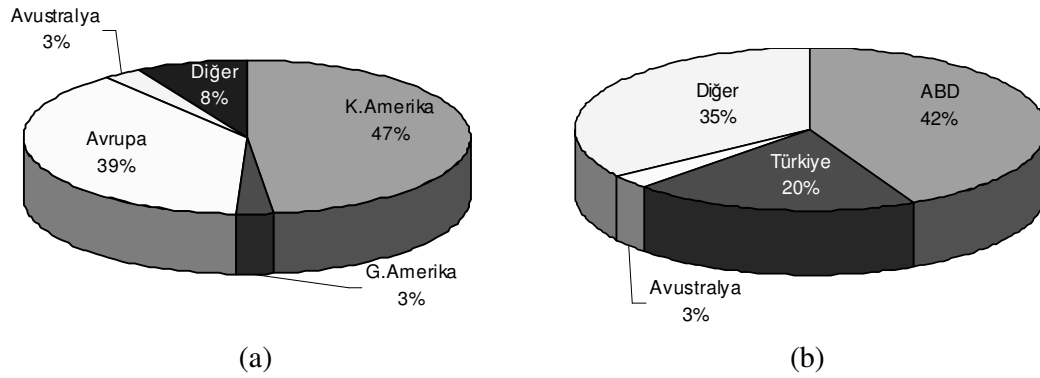
1.3.3. Bentonitin Kimyasal Özellikleri

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

Birim tabakalar arasındaki bağların zayıf olması nedeniyle tabaka aralarına değişik iyonlar, organik moleküller ve su girerek bentonitlere adsorpsiyon özelliği kazandırır (Çinku, 2000).

1.3.4. Dünya'da ve Türkiye'de Bentonit

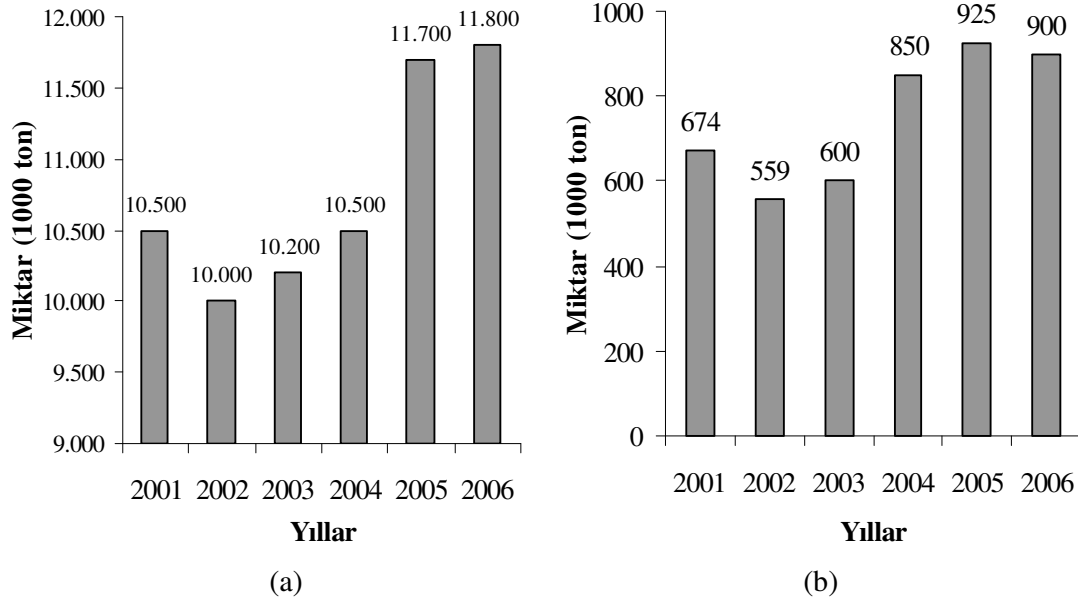
Dünyanın en önemli bentonit rezervleri Amerika Birleşik Devletleri, Rusya, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, Türkiye, İspanya ve İngiltere'de bulunmaktadır. Dünya bentonit rezervinin kıtalara ve bazı ülkelere göre dağılımı Şekil 1.5'de gösterilmiştir (DPT, 2001).



Şekil 1.5.(a) Kıtalara ve (b) ülkelere göre bentonit rezervleri (DPT, 2001).

Dünya bentonit üretimi toplam olarak Şekil 1.6.a'da gösterilmiştir. Dünya bentonit üretiminde Amerika Birleşik Devletleri ilk sırada yer almaktadır. ABD'yi sırasıyla diğer ülkeler, Yunanistan, Türkiye, Eski Rusya ve İtalya izlemektedir.

Türkiye bentonit yatakları açısından %20'lik dilimle önemli bir yere sahiptir. Ülkemizde bulunan bentonit yatakları, İç Anadolu, Marmara, Karadeniz ve Ege bölgelerine dağılmış durumdadır. Ülkemizde kalsiyum bentonit (Ca-B) yatakları açısından, sodyum bentonit (Na-B) yataklarına göre daha zengindir (Yıldız, 2004). 2001 yılında görünür bentonit rezervi 350 milyon ton ve muhtemel bentonit rezervi 248 milyon ton olarak tahmin edilmiştir (Roskill, 2005). Türkiye'nin bentonit üretimi 1990'lı yılların başlarından günümüze kadar önemli derecede artmış ve ülkemiz dünyanın lider bentonit üreticileri arasına girmiştir. Aynı zamanda ana ihracatçılardan da biridir. 1999 – 2003 yılları arasında yılda 100000- 150000 ton bentonit ihraç edilmiştir. Türkiye'nin 2001–2005 yılları arasındaki bentonit üretimi miktarları Şekil 1.6.b'de gösterilmiştir.



Şekil 1.6. a) Dünya bentonit üretim değişimi, b) Türkiye bentonit üretimi değişimi (USGS, 2005).

1.3.5. Bentonitin Kullanım Alanları

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

Bentonitin başlıca kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır;

- Sondajlarda; sondaj çamurunu yoğunlaştırılması amacıyla,
- Döküm kumu bağlayıcısı olarak kalıpların hazırlanmasında (1600°C'ye kadar),
- Demir tozlarının peletlenmesinde,
- İnşaatlarda temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmalığı oluşturulması istendiğinde,
- Hayvan yemi yapımında,
- Yemelik sıvı yağların ağartılmasında,
- Şarap ve meyve sularının berraklaştırılmasında,
- İlaç, kâğıt, lastik sanayinde dolgu maddesi olarak,
- Çimento sanayinde, seramik sanayinde katkı maddesi olarak,
- Evcil hayvanların atıklarının kolay temizlenmesini sağlayan hayvan altlığı olarak,
- Petrol rafinasyonunda,
- Atık sulardan modifikasyon sonrasında organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında,
- Boya sanayinde ve yangın söndürücülerde,
- Gübre yapımı ve toprak ıslahında (DPT, 2001).

1.4. Adsorpsiyon ve Organobentonit

1.4.1. Adsorpsiyon ve Çeşitleri

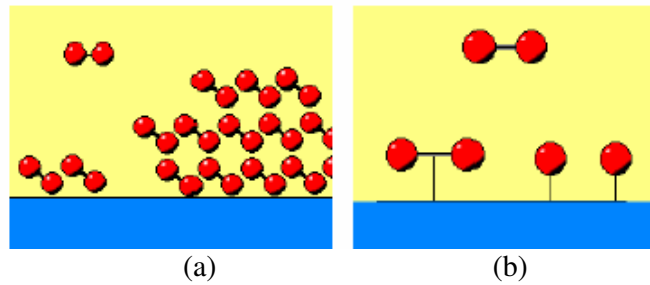
Adsorpsiyon; bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artmasıdır. Bu fazlar sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı ve gaz-katı fazlardır. Adsorplayıcı faza veya maddeye adsorban, adsorplanan maddeye ise adsorbat denir (Noll vd., 1992). Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama

gücü yüksek olan bazı katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde, yapay katılar ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silika jeller ve metal oksitleri şeklinde sıralanabilir. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilir. Gözenekler; çapı 2nm'den küçük ise mikrogözenek, çapı 2 nm ile 50 nm arasında ise mezogözenek, çapı 50 nm'den büyük ise makrogözenek olarak adlandırılırlar (Yıldız, 2004). Adsorplanacak maddenin, çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeye olan yüksek afinitesinden kaynaklanır. Afinité fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetler ile ilişkilidir. Bundan dolayı, çözünmüş katı ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç değişik şekilde tanımlanabilmektedir.

Fiziksel Adsorpsiyon: Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıf, adsorpsiyon tersinir ve rejenerasyon kolaydır (Şekil 1.7.a) (Metcalf ve Eddy, 1972).

Kimyasal Adsorpsiyon: Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Kimyasal adsorpsiyonda bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ya da sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon tersinmez ve de rejenerasyon güçtür (Şekil 1.7.b)(Harward ve Trapnel, 1964).

İyonik Adsorpsiyon: Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olmasıyla açıklanır. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşir.



Şekil 1.7. a) Fiziksel ve b) Kimyasal adsorpsiyonun şematik görünümü (Yıldız, 2004).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırıldığında aşağıdaki noktalar belirtilebilir;

- Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat ve adsorban molekülleri arasında zayıf kuvvetler (Van der Waals) etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Oysaki kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorbat arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımı ile kimyasal bir bağ oluşmakta ve bu bağ fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olmaktadır.
- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup aynı ortam sıcaklığında adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise tersinmez bir reaksiyondur (Ersoy, 2000).
- Fiziksel adsorpsiyon adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorbat molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde serbest olarak hareket edebilirler. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda adsorbat molekülleri katı yüzeyi ile belirli noktalarda reaksiyona girerek kimyasal bir bağ oluştururlar (Ersoy, 2000).
- Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'ün altında iken kimyasal adsorpsiyonda bu değer 40 kcal/mol'den büyüktür. Bu değerler kesin olmamakla beraber fiziksel adsorpsiyonda, özellikle dar gözenekli adsorbanların olduğu durumlarda adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'den daha fazla olabilir. Yine kimyasal adsorpsiyonda oluşan adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den daha düşük değerlerde de olabilir.
- Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlıdır. Birbirini takip eden tabakalar ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir. Ancak fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilir (Ersoy, 2000).
- Kimyasal adsorpsiyonda bir aktivasyon gerekebilir. Ancak fiziksel adsorpsiyon için böyle bir koşul söz konusu değildir (Ersoy, 2000).

1.4.2. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzemektedir. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltideki adsorplanan maddenin derişimi denge konumuna erişinceye kadar azalır. Diğer bir deyişle çözeltideki çözünenler, adsorplayıcı yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar, çözeltiden yüzeye adsorpsiyon sürer. Adsorpsiyon

Şekil 1.8’de verilen adsorpsiyon izoterm tipleri aşağıda açıklanmaktadır;

1) Tek tabakalı adsorpsiyon izotermi k ve n eğrisine benzemektedir. Diğer taraftan mikro gözenekli (gözenek boyutu 20 Å’dan küçük) katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makro gözenekli katılardaki (gözenek boyutu 50 Å’dan büyük) adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri tek tabaka olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olmaktadır. Bunun yanında adsorplama gücü düşük olan makro gözenekler tek tabaka olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olmaktadır. Bu nedenle, mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında birbirine benzemektedir (Ersoy, 2000).

2) Gözeneksiz veya mikro gözenekli adsorbanlarla elde edilen ve birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu tip eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon ve bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon meydana gelmektedir. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır (Ersoy, 2000).

3) Az rastlanan bir izoterm tipidir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır (gözeneksiz karbon üzerine su buharı adsorpsiyonu). Eğrinin gidişinden n_m tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir (Ersoy, 2000).

4) Mikro (-20 Å) ve mezo gözenekli (20-50 Å) endüstriyel adsorbanlarla elde edilen adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olup kılcal yoğunlaşma daha fazladır. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerезisi denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır.

5) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı veya çok tabakalı kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezo gözenekli (20-50 Å) katılardaki adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir (Ersoy, 2000).

6) Basamaklı ve çok tabakalı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. Bu eğride her bir basamak yüksekliği adsorplanan her tabakanın “tek tabaka” kapasitesini gösterir (Ersoy, 2000).

Deneysel yoldan elde edilen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon işlemi için bu eşitliklerden bir ya da bir kaçını uygun olmaktadır. Aşağıda, çözülden adsorpsiyon için ifade edilen genel adsorpsiyon denklemi ve buna bağlı olarak türetilmiş diğer çok kullanılan adsorpsiyon denklemlerinin kısaca bahsedilmiştir.

Genel Adsorpsiyon Denklemi;

$$\left[\theta / (1 - \theta^n) \right] e^{-2a\theta} = KC \quad (1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

θ : Adsorplanan molekülün yüzey kaplama derecesi (Γ / Γ_{\max}).

Γ : Adsorpsiyon miktarı (mol/gr)

Γ_{\max} : Maksimum adsorpsiyon miktarı (mol/gr)

n : Boyut oranı (adsorbat molekülü ile çözücü molekülü kesit alanlarının oranı)

a : Adsorbat molekülleri arasındaki yan etkileşim katsayısı.

C : Adsorbat moleküllerinin denge konsantrasyonu (mol/l, mg/l)

K : Düşük konsantrasyonlarda katı yüzeyine adsorplanan molekülün adsorplanma enerjisi ile ilgili katsayı (katı yüzeyi ile adsorbatın yapısına ve sıcaklığına bağlıdır).

Langmuir Denklemi: Yukarıda verilen genel adsorpsiyon denkleminde $a=0$ ve $n=1$ alındığında Langmuir denklemi (2) elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının ln'i alındığında ise lineer bir doğru denklemi (3) elde edilir.

$$\theta / (1 - \theta) = KC \quad (2)$$

$$\ln [\theta / (1 - \theta)] = \ln K + \ln C \quad (3)$$

Langmuir denklemi Amerikalı bilim adamı Irvin Langmuir (1881-1957) tarafından ortaya koyulmuştur. Literatürde en çok kullanılan adsorpsiyon denklemlerinden biri olan Langmuir denklemi tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon için türetilmiştir.

Frumkin Denklemi: Genel adsorpsiyon denkleminde boyut oranı $n=1$ alındığında aşağıda verilen Frumkin denklemi (4) elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının \ln 'i alındığında ise lineer bir doğru denklemi (5) elde edilir.

$$[\theta/(1-\theta)]e^{-2a\theta} = KC \quad (4)$$

$$\ln[\theta/C(1-\theta)] = \ln K + 2a\theta \quad (5)$$

Modifiye Frumkin Denklemi: Genel adsorpsiyon denkleminde boyut oranı $n, 1$ 'den farklı ise aşağıda verilen Modifiye Frumkin denklemi (6) elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının \ln 'i alındığında ise lineer bir doğru denklemi (7) elde edilir.

$$[\theta/(1-\theta^n)]e^{-2a\theta} = KC \quad (6)$$

$$\ln[\theta/C(1-\theta^n)] = \ln K + 2a\theta \quad (7)$$

Flory-Huggins Denklemi: Genel adsorpsiyon denkleminde boyut oranı $n=2$ ve yanal etkileşim katsayısı $a=0$ alındığında aşağıda verilen Flory-Huggins denklemi (8) elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının \ln 'i alındığında ise lineer bir doğru (9) elde edilir.

$$[\theta/(1-\theta)^2] = KC \quad (8)$$

$$\ln[\theta/(1-\theta)^2] = \ln K + \ln C \quad (9)$$

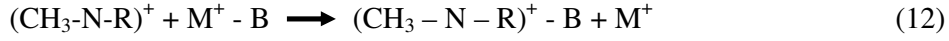
Freundlich Denklemi: Bu denklem sadece fiziksel adsorpsiyon için geçerli olup yüzeye adsorbe olan moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığı kabul edilir. Alman fizikokimyacı Herbert Max Freundlich tarafından türetilen bu denklemde adsorban yüzeyinin heterojen olduğu düşünülmüştür. Freundlich'e göre konsantrasyon veya basıncın artmasına paralel olarak adsorplanan madde miktarı da sınırsız olarak artmaktadır. Aşağıda verilen (10) nolu denklemin her iki tarafının \ln 'i alınarak lineer bir doğru denklemi (11) elde edilir (Ersoy, 2000).

$$\Gamma = KC^{1/n} \quad (10)$$

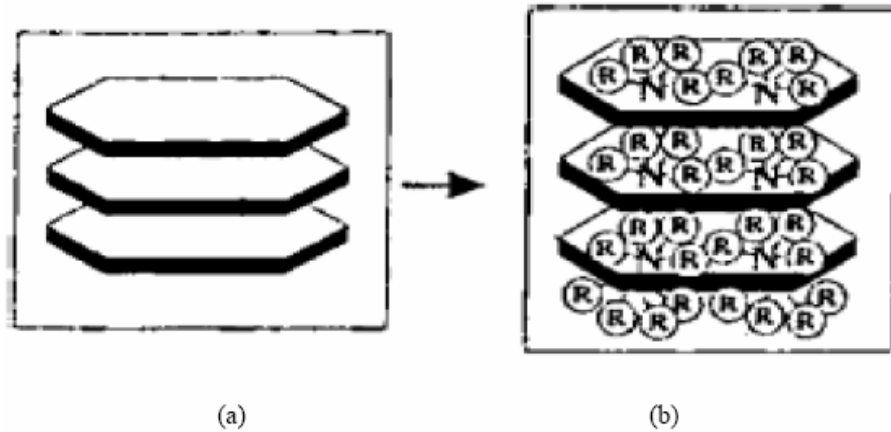
$$\ln \Gamma = \ln K + \ln C \quad (11)$$

1.4.3. Organo Bentonitler

Doğal bentonitlerin yapısındaki değişebilir inorganik katyonların su ile güçlü hidrasyonu sonucu, bentonitlerin yüzeyi hidrofilik (su sever) özellik gösterir. Bu nedenle doğal bentonitler, atık sularındaki organik kirleticilerin gideriminde etkili değildirler. Bentonitlerin organik bileşikleri adsorplama kapasitelerini artırmak amacıyla organobentonitler sentezlenmektedir. Doğal bentonitin yapısındaki değişebilir inorganik katyonlar basit iyon değişim tepkimeleri ile birçok organik katyon ile yer değiştirebilir. Bunun sonucunda yüzey, hidrofilikten organofiliğe dönüşür. Bu işlemde alkil amonyum tuzları kullanılmaktadır (Şekil 1.9).

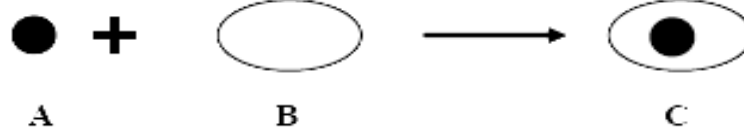


Burada; M^+ : Değişebilir inorganik katyonları, R: Alkil grupları göstermektedir. Organobentonit oluşumu sırasında organik katyonun bentonit katmanları arasındaki yerleşimi, katyonun boyutuna ve kilin KDK' ne bağlı olarak değişmektedir. İyon değişim tepkimesi sonucunda, montmorillonit minerallerinin katmanları arasındaki değişebilir katyonlar yerine büyük organik katyonlar geçer ve katmanlar arası uzaklık artar. Bu organik katyonlar bentonit yüzeyine organofilik (≈hidrofobik=su sevmez), yüzey özeliği kazandırır (Şekil 1.10).



Şekil 1.9. Alkil amonyum tuzları ile sentezlenmiş organobentonitin yapısı, a) Kil Yüzeyi b) Alkil amonyum tuzları ile modifiye edilmiş kil yüzeyi (Wibulswas, 2004).

büyük organik katyon (ODTMA-B, HDTMA-B, vb.), organik faz yaratarak adsorplanacak moleküllerin bu faz içinde dağılımını sağlar (Şekil 1.12) (Yıldız, 2004).



Şekil 1.12. Organofilik bentonitlerin oluşum mekanizması (Yıldız, 2004)
(A: Organik kirletici, B: Uzun alkil zincirli organobentonit, C: Dağılım prosesini tanımlayan organobentonit)

1.4.4. Organo Bentonitlerin Kullanım Alanları

Organo bentonitler özellikle bentonitlerin yüzey özelliklerinden dolayı kullanılmadıkları organik maddelere karşı veya içinde kullanılmaktadırlar. Bu nedenle kullanım alanları en az bentonitler kadar geniştir.

Geçen yıllar içinde organo killer ticari kullanımda oldukça önemli bir materyal haline gelmiştir. Organo killer; mürekkeplerde (Patel vd., 2006; Wasilewski vd., 1994) ve boyalarda (Patel vd., 2006; Nae vd., 1994) inceltici olarak, aşındırıcılarda ve delme sıvılarında (Patel, 2001; Kirsner vd., 2003), yağlar için jelleştirme ajanı olarak (Faci, 2001), nanokompozitlerde dolgu malzemesi olarak (Khouri, 2002; Zhang vd., 2004; Lan ve Pinnavaia, 1994) ve kozmetik sanayinde (Clarke, 1993; Patel vd., 2006) yüksek yüzey alanlar, özel aktif siteleri, süspansiyon özelliklerinden ve yüksek adsorpsiyon özelliklerinden dolayı kullanım alanı bulmaktadır.

Organo bentonitlerin başlıca kullanım alanları;

- Boya ve mürekkep katkı maddesi olarak,
- Paslanma önleyici, dekoratif ve endüstriyel boyalarda,
- Koruyucu verniklerde,
- Kozmetik ürünlerde,
- Yapıştırıcılarda,
- Çökme, bükülme önleyici ve
- Tikotropik özellik kazandırıcı olarak sıralanabilir.

Bununla beraber atık sularadaki ağır metaller, boyalar vb. kirleticilerin bertarafında, alternatiflerine göre ucuz ve güvenli bir malzeme olmasından dolayı tercih edilmektedir.

1.5. Nanokompozitler

Nanokompozitler, nanometre büyüklüğünde parçacıkların bir (polimer/ seramik/ metal) matris içerisinde dağılmasıyla oluşan maddelerdir (Schmidt, 1985; Novak, 1993). Nanokompozitlerin temel yapıtaşları nanometre boyutunda (1nm kalınlığında, 100 – 1000 nm uzunluğunda) parçacıklar olduğundan dolgu maddesi ile matris arasında çok büyük miktarda yüzey alanı oluşturmaktadır. Nanokompozitlerin çok önemli özellikleri bu yüzeyler arası etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Klasik bir kompozitte ise, karbon elyaf ve cam elyafta olduğu gibi, mikrometre boyutunda tanecikler bulunduğundan dolayı dolgu maddesi ile matrisin yüzeyleri arasında çok daha az bir hacimsel etkileşim vardır. Bu etkileşimlerin çok az olmasından dolayı klasik kompozitlerin kalitesi nanokompozitlere kıyasla daha düşüktür. Bu matris tek veya çok fazlı olabilir. Nanokompozitler matrisin yapısına bağlı olarak üç gruba ayrılırlar:

a) Metalik nanokompozitler, b)Seramik nanokompozitler, c)Polimerik nanokompozitler
Genellikle matris yapının performansını artırmak için nanotanecikler anisometrik bir yapıya sahiptir:

a) Tabakalı, b) Lifsi, c) Midye kabuksu, d)Küresel

Nanotaneciklerin güçlendirici etkisi, uzunluğun veya kalınlığının tanecik çapına oranı (görünüş oranı; aspect ratio, p) ve tanecik matris 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. 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.

1.5.1. Nanokiller ve Nanokompozitler

Kil parçacıkları, fonksiyonel organik moleküllere dönüştürülerek hibrit materyaller oluşturulmaktadır. Kil parçacıkları yarı rijit yapı içerebilirler. Kil mineralleri içeren plastikler içermeyenlere göre daha parlak, daha güçlü ve elastik yapı kazanmaktadır. Kil mineralleri bu plastikler içinde birçok tabaka oluştururlar. Bu kil tabakaları plastiğin daha

güçlü olmasını ve daha yüksek erime noktasına sahip olmasını sağlarlar. Bu şekilde elde edilen yeni hibrit materyaller paketlemede kullanılırlar. Örneğin bira şişelerinde kullanılan hibrit materyaller ağırlığın azalmasına neden olurlar. Böylece taşıma masrafları azalmış olur. Ayrıca bira şişelerinin raf ömürleri 120 günden 180 güne kadar çıkabilir (Mnyusiwalla vd., 2003).

Bir nanokompozit kaplama işlemi kaplanmış bir filmin yüzeyinde doğrudan anti-mikrobiyal ajanlar bulundurmak suretiyle gıdaların paketlenmesini geliştirmeyi amaçlar. Nanokompozitler paketleme materyallerinin gaz geçirgenliklerini düşürebilir veya arttırabilirler. Aynı zamanda mekanik ve ısı direnç özelliklerini ve daha düşük oksijen geçirgenlik oranını geliştirebilirler. Nanokompozitler nanoteknolojik uygulamalarda kimyasal ve biyolojik kaynaklardan yararlanarak gıdalardaki biyokimyasal değişikliklerin kontrolünü sağlar. Bu kontrol gelecekteki bütün gıdalar için kullanılacaktır (Dalton vd., 2003). Yüksek bariyer yarı-aromatik naylonlar günümüzde nanokompozit formunda mevcuttur. Yeni materyaller mevcut uygulamalarda gerçekleştirilemeyen oksijen ve karbondioksit bariyerleri özelliğine sahiptirler. Bu bariyerlerin proses karakteristikleri çok tabakalı filmler, şişeler ve ısı form sistemleri için idealdir. Ultra ince film nanoteknolojisi 1-5 mm inceliğinde tekli tabakalar ve filmler üretmek için kullanılır. Bu ince filmler organik ve inorganik olabilirler. Nano ölçekli kil parçacıklarının kontrolü ve düzenlenmesi mümkündür. Bunun sonucunda; enzim, protein ve polimerler gibi organik moleküllerin fonksiyonları ile kil minerallerinin yapısal desteğinin birleştirilmesi akıllı materyallerin oluşumunu gerçekleştirir (Qin vd., 2000).

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

1.5.2. Nanokompozitlerin Tarihsel Gelişimi ve Önemi

Polimerlerin büyük ticari öneminden dolayı parçacık, fiber ve tabakalı inorganik katkı ile kuvvetlendirilen polimer kompozitlerinin araştırılmasına büyük önem verilmektedir (Schmidt, 1995; Novak, 1993). Özel olarak tabakalı inorganik dolgular içerisinden talk ve mika geleneksel olarak en çok ilgiyi çekmiştir. Buna rağmen polimer/kil ve polimer tabakalı silikat nanokompozit malzeme konularında meydana gelen son

gelişmeler (Mark, 1996; Okada vd., 1995) neredeyse tüm polimerler içerisinde bunların disperse edilme çabasını ortaya çıkarmıştır. Bu çalışmalarda genellikle inorganik dolgunun polimer içerisinde tamamen dağılması ile polimerin en yüksek performansına erişmesi beklenmektedir. Uzun zamandır polimerlerin uygun şekilde modifiye edilmiş mineral ve sentetik killer ile karıştırılabildiği bilinmesine rağmen, polimer/kil nanokompozitleri üzerine çalışmalar son zamanlarda büyük ivme kazanmıştır (Giannelis, 1996; Usuki vd., 1997). Bu malzemenin gelişiminde iki öncü çalışma çok büyük önem taşımaktadır. İlki, Toyota Ar-Ge'sinin yayımladığı naylon-6/ montmorillonit malzemesi ile ilgili raporudur. Burada çok az bir inorganik katkı ile malzemenin termal ve mekanik özellikleri belirgin bir şekilde iyileştirilmiştir.

İkincisi, Giannelis'in (1996) organik çözücü kullanmadan inorganik maddeyi, polimerin eriyiğine karıştırma yöntemidir (Giannelis, 1996). Endüstriyel gelişim vaat eden bu çalışmalar diğer malzemeler üzerinde tabakalı inorganik dolguların disperse edilmesine yönelik sayısız yeni çalışmanın ilki olmuştur (Usuki vd., 1993; Kojima vd., 1993b). Nanokompozit yapısından kaynaklanan bu iyileştirmeler, genellikle çok geniş bir yelpazede polimer için uygun görülmektedir (Okada vd., 1995). Ayrıca, bu yeni nano ölçekli malzemelerle elde edilen bazı özellikler, örneğin; alev geciktiricilik özelliği (Kojima vd., 1993c) ve bariyer özelliklerinde etkin bir iyileştirme (Gilman vd., 1997; Messersmith ve Giannelis, 1995) geleneksel dolgular ile elde edilememektedir.

1.5.3. Polimer/Kil Nanokompozit Oluşumu ve Yapısı

Nanoparçacıklar polimer matris içerisinde dağıtıldığında, iki tür nanokompozit yapısı elde edilir (Schmidt, 1985; Usuki vd., 1997; Fukushima vd., 1987). Aralanmış (intercalated) nanokompozitler içerlerindeki tabakalı malzemelerin tabakaları arasında organik polimer moleküllerinin girdiği ve tabakalar arası mesafenin artmasının görüldüğü yapılarıdır. Dağılmış (exfoliated) parçacıklı nanokompozitlerde ise içerisindeki her bir nanoparçacığın sürekli bir polimer matrisi içerisinde tamamen düzensiz bir şekilde dağılması ile elde edilir. Genellikle entropik ve entalpi faktörlerin girişimi, polimer içerisinde organik modifiye MMT (o-MMT) dağılmasında –aralanma (intercalated) veya dağılma (exfoliated)- etkin mekanizmadır (Ellis, 1993; Yano vd., 1997). Ara tabakaya polimerin girişi polimer zincirlerinin oluşum entropisinde bir düşüşe sebep olur. Bu yüzden MMT'nin polimer içerisinde dağılabilmesi için entropik zorlukların üstesinden gelebilecek

entalpik girişimlere imkân verilmelidir. Polimer/o-MMT karışımının olumlu entalpisi ancak polimer/MMT girişimlerinin yüzey aktif madde/MMT ilişkileri ile mukayese edildiğinde daha uyumlu olduğunda meydana çıkar (Ellis, 1993; Yano vd., 1997). Birçok polar ve polarize olabilen polimerler için, bir alkil-amonyum yüzey aktif maddesi (organik modifikasyonlarda en çok kullanılan) gerekli entalpiyi sağlamak için yeterlidir ve nanokompozit oluşumuna imkân tanır.

X-ışınları kırınımı (XRD) uygulamadaki kolaylığı ve yaygınlığı nedeniyle, nanokompozit yapısını gözetlemek için sıkça kullanılır. XRD sadece periyodik olarak sıralanmış MMT tabakalarını gösterebilir; sırasız (bir arada bulunan lakin paralellik içermeyen) veya dağılmış tabakalar belirlenemez. Genelde, doğal kil dolgululu polimerler içerisinde uygun termodinamiklere sahip olan nanokompozitler, yapılarındaki dağılmış, aralanmış ve sırasız katmanların bir arada bulunması ile karakterize edilirler. Sadece sıralı tabakalar XRD analizinde bir pik oluşturduğundan tekrarlanan tabakalar ortadan kalktığına XRD analizinde belirgin bir pik görülmez. MMT mineral tane büyüklüğüne bağlı olarak daha küçük tabakalar dağılma eğilimi gösterirken daha iri tabakalar aralanmaktadır (Mark, 1996; Okada vd., 1995). Bu davranış, iki kolloid yüzeyi birbirinden ayırmak için gerekli kuvvetleri göz önüne aldığımızda, yüzey artışının birim alandaki çekim kuvveti olarak ifade edilebilen non-DLVO kuvvetleri ile anlaşılabilir. Hem sırasız hem aralanmış tabakalar içeren bir MMT-nanokompozit oluşumu, içerisindeki MMT'nin kimyasal ve boyutsal olarak heterojen olmasından kaynaklanmaktadır. Sadece çok yüksek tabaka genişliğine sahip yapılarda (>3 mikron), (vermikülit, florohektorit gibi) tüm taktoidlerde bir tek aralanmış yapı oluşur (Grim, 1968). Yapılan çalışmayı daha güvenilir kılmak için XRD yanında her zaman TEM görüntüleri ile de desteklenebilir. Her tür yapı bir arada bulunabildiğinden, piksiz bir XRD içerisinde büyük miktarda sırasız taktoidleri saklayabilir veya XRD'de bir aralanma piki geniş anlamda bir dağılmayı göstermeyebilir. Her iki durumda da nanokompozit özellikleri XRD de görünmeyen yapılar yüzünden etkilenebilir (Manias vd., 2001).

Nanokompozit oluşumu için uygun termodinamiği olmayan polimer/kil sistemleri içerisinde bir çok durumda dağılmış malzeme hapsolmuş durumdadır (çözgen dökümü, veya yüksek kesme değerli/yüksek sıcaklıktaki ekstrüzyondan geçenlerde). Böyle hapsolmuş yapılar genellikle termodinamik olarak dengesiz veya daha ileri bir proses için uygunsuzdur. Böyle hapsolmuş hibrid malzemelere basınçlı döküm uygulandığında (180 C/15 ton gibi) polimer erir ve hapsolmuş yapı rahatlar. Ancak, o-MMT dispersiyonu

termodinamik olarak olumlu değil ise; yüksek sıcaklıklı proses esnasında, katmanlar düşük d-aralıklı paralel yığınlar halinde çökecek ve sonuç olarak da geleneksel dolgulu makro kompozit haline geleceklerdir. Eğer o-MMT/polimer karışımının serbest enerjisi müsaitse, dağılmış yapı elde edilebilir. Bu yaklaşım ile sadece MMT ile güçlü spesifik ilişkisi olan polimerler (silikatlar ile hidrojen bağı kurabilecek olabilenlerden, polivinil alkol, poliüretan, ve naylon-6) için kararlı bir dağılım öngörülür (Manias vd., 2001). Bununla birlikte bekleneceği üzere, yapının gevşemesi için gerekli zamanı mekanik kesme düşürecektir. Hapsolmuş sistemlerde düşük hız ve yetersiz zamanda ekstrüzyondan geçen malzemelerde çözümsüz/aralanmış yapının XRD’de d-aralığının 1,8 nm’den 2,7 nm’ye arttığı görülür (Manias vd., 2001).

1.5.4. Polimerik Malzemelerin Mekanik Özellikleri

Polimerik maddelerin en önemli yanı, malzeme olarak kullanılmasına olanak sağlayan mekanik özellikleridir. Bir polimerin mekanik davranışı, pek çok test yöntemi ile incelenebilirse de çekme deneyinden elde edilen gerilme-şekil değiştirme (stress-strain) eğrilerinden, kopma uzaması (ultimate elongation), çekme mukavemeti (tensile strength), kopma mukavemeti (ultimate tensile strength) ve elastisite modülü (Young's modulus) hesaplanabilir. Bu değerler elde edilen plastik malzemenin hem karakterizasyonunda hem de uygulanabilirliği değerlendirirken büyük önem taşımaktadır.

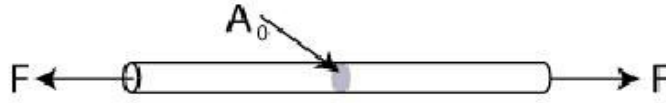
Bu bölümde ilk adımda bu terimlerin açıklamaları ve büyüklüklerinin ne anlama geldiğinden bahsedilerek bilgi verilecektir.

1.5.4.1. Gerilme ve Şekil Değiştirme

Gerilme (stress) terimi, bir cismin belirli bir kesit alanına uygulanan kuvvet yüklemesini ifade eder. Yükleme bakış açısından değerlendirildiğinde, gerilme bir gövdeyi deforme etmek için uygulanan kuvvet veya kuvvetler bileşenidir. Malzemenin içerisinde neler olduğuna bakılırsa, gerilme bir gövde içerisinde kendine 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.

Basitleştirici varsayımlarla, birçok mühendislik hesaplarında ve malzeme özellikleri belirlenmesinde, gerilim sıklıkla bir vektör birimi olarak temsil edilmiştir. Bilindiği üzere bir vektör bir yönü ve büyüklüğü olan birimi tarif eder. Örneğin, gerilme; her iki ucundan aksenal olarak yüklenen çubukta, basit olarak uygulanan kuvvetin çubuğun kesit alanına bölümüne eşittir.



Şekil 1.13. Bir malzemeye gerilme uygulanmasının şematik gösterimi (URL-5).

$$\text{Gerilme, } \sigma = \frac{\text{Kuvvet}}{\text{Kesit Alanı}} = \frac{F}{A_0} \quad (13)$$

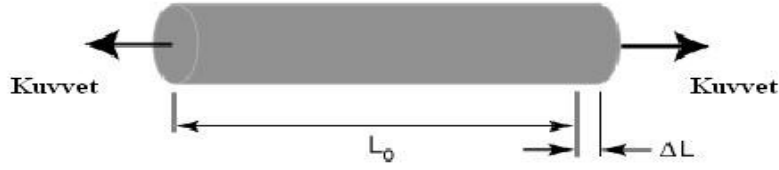
Gerilmenin en yaygın kullanılan birimleri; Pa= (metre kare başına paskal veya Newton), kPa= Kilo paskal (metrekare başına bin veya 10³ Newton), GPa= Giga paskal (metrekare başına bir milyon yada 10⁶ Newton) şeklinde sıralanabilir.

Ayrıca, 2-D veya 3-D (boyutlu) katılarda gerilme aslında çok daha karmaşıktır ve bu yüzden metotsal olarak daha iyi tarif edilmelidir. Bir düzlem üzerindeki küçük bir bölgede etkin olan iç kuvvetler 3 bileşende çözümlenebilir: bir düzleme normal ve iki düzleme paralel. Alana bölünen normal kuvvet bileşeni normal gerilme (s) değerini verirken, paralel kuvvet bileşenleri alana bölündüğünde kesme kuvveti (shear stress) (t) değerini verir. Bu gerilmeler alan sonlu olduğundan ortalama gerilmelerdir, fakat alanın sifıra yakınsamasına müsaade edildiğinde gerilmeler bir noktadaki gerilme değerleri olarak kabul edilir. Gerilmeler ilgilenilen noktadan geçen düzlemler bağlı olarak tanımlandığından, bu tür düzlemlerin sonsuz olması, bir noktada sonsuz sayıda gerilme kümesi olması anlamına gelir. Lakin herhangi bir düzlem üzerindeki gerilmelerin, noktanın üzerinden geçen üç ortogonal düzlemdeki gerilmeler ile hesap edilebilir olduğu ispatlanmıştır. Her bir düzlemde üç gerilme olduğundan, gerilme tensorunun dokuz

gerilme bileşeni vardır, buda bir nokta üzerinde oluşan gerilmelerin durumunu tamamen tarifler (URL-5).

1.5.4.2. Şekil Değiştirme

Şekil değiştirme (strain) sistemin uygulanan gerilmeye gösterdiği tepkidir. Bir malzeme bir kuvvet ile yüklendiğinde bir gerilme doğar, buda 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 bir çekilen bir çubuktaki şekil değiştirme, çubuk boyunda meydana gelen uzama veya uzunluktaki farkın başlangıç uzunluğuna bölünmesi ile elde edilir. Gerileme tanımlamasında olduğu gibi şekil değiştirme dağılımı da bir karmaşık yapısal elementte, yükleme koşullarının doğasına bağlı olarak uniform olur ya da olamaz.



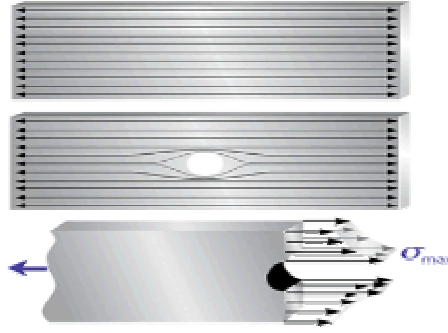
Şekil 1.14. Şekil değiştirmenin şematik gösterimi (URL-5).

$$Uzama = \frac{\text{Genisleme}}{\text{Orijinal Uzunluk}} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (14)$$

Şayet gerilme küçük ise, malzeme çok az şekil değiştirir ve gerilme ortadan kaldırıldığında başlangıçtaki boyutuna geri döner. Buna elastik deformasyon denir. Çünkü malzeme elastikmiş gibi 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.

1.5.4.3. Gerilme Konsantrasyonu

Uniform kesit alanına sahip bir parça malzemeye aksel 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 1.15'te görüleceği üzere yük eksik alana en yakın olan bölgelerde maksimum olacak şekilde dağılır. Bu fenomene gerilme konsantrasyonu denir.



Şekil 1.15. Malzeme üzerinde bir deliğe bağlı olarak gerilme konsantrasyonunun değişimi (URL-5).

1.5.4.4. Çekme Özellikleri

Çekme özellikleri bir malzemenin gerilme kuvvetleri altında nasıl davranacağını belirler. Çekme testleri, dikkatlice hazırlanmış numunenin kontrollü bir şekilde yüklenirken, yük miktarı ve uzama mesafesinin ölçüldüğü en temel mekanik testtir. Çekme testleri elastisite modülü (modulus of elasticity), elastik limit (elastic limit), uzama (elongation), oransal limit (proportional limit), alandaki azalma (reduction in area), çekme mukavemeti (tensile strength), akma noktası (yield point), akma mukavemeti (yield strength) ve diğer çekme özelliklerini belirlemek için uygulanır.

Çekme testi sonucu elde edilen en önemli grafikte, yük miktarı uzamaya karşın çizilir, daha sonra bu gerilmeye karşın şekil değiştirme eğrisine dönüştürülür. Hem mühendislik gerilmesi hem de mühendislik şekil değiştirmesi, yük miktarını ve uzama değerinin belirli bazı değerlere (numuneye ait geometrik bilgiler) bölünmesiyle

hesaplanır ve böylece yük-uzama grafiği mühendislik gerilme-şekil değiştirme grafiği ile aynı şekle sahip olacaktır. Gerilme-şekil değiştirme grafikleri malzemedeki meydana gelen gerilme karşısında gösterdiği şekil değiştirme olmasından dolayı, her malzemenin kendine has gerilme-şekil değiştirme grafiği vardır (URL-6).

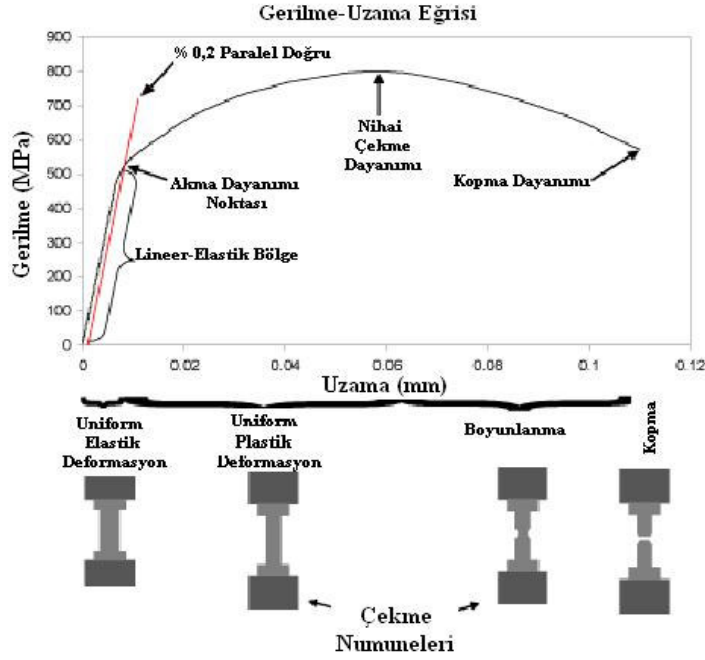
1.5.4.5. Lineer-Elastik Bölge ve Elastik Sabitleri

Şekil 1.16'dan da görülebildiği gibi başlangıçta şekil değiştirme ve gerilme lineer bir bağıntı ile artmaktadır. Burası grafikteki lineer-elastik bölgeye karşılık gelir ve burada hiçbir plastik deformasyon olmadığına 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 (sıklığı) ifade eder. Elastik modülünü hesaplamak için, malzemedeki gerilmenin şekil değiştirmeye bölümüyle elde edilir. Şekil değiştirme birimsiz olduğundan modül de MPa birimi 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 birliktedir. Bunlar eksenel şekil değiştirmeye ve 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.



Şekil 1.16. Gerilme-şekil değiştirme grafiğine bir örnek (URL-6).

$$V = - \frac{\mathcal{E}_{yanal}}{\mathcal{E}_{dikey}} \quad (15)$$

Poisson oranı ayrıca aksenal 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. Buda 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;

$$E = 2 (1 + n) G \quad (16)$$

Burada; E, elastisite modülü (Young modülü), n, Poisson Oranı, G, sabitlik modülü (kesme modülü) olarak verilmektedir. Elastiklik 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. Basınçtaki değişim ile sonuç olan şekil değiştirme arasındaki ilişki yığın modülüdür. Lamé sabitleri elastisite modülü ve Poisson oranından türetilir (URL-6).

1.5.4.6. 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 yada hiç görülmez ve malzeme eğrinin lineer-elastik bölümünün sonuna yakın bir yerde kırılır yada 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 ve 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 (URL-6).

1.5.4.7. 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. Kırılğan 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.

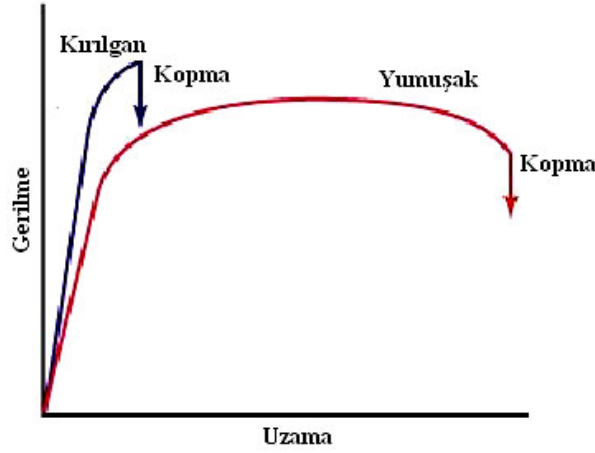
Gerilme-şekil değiştirme eğrisinde, çekme mukavemeti eğrinin bir anlığına düz olduğu en üst noktasındadır. Çekme mukavemeti mühendislik gerilimini temel aldığı için genellikle kopma mukavemeti ile denk değildir. Yumuşak malzemelerde şekil değiştirme sertleşmeleri meydana gelebilir ve gerilme numune kopana 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 (URL-6).

1.5.4.8. Yumuşaklık Ölçütleri (Uzama 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 empürite miktarı ve malzemenin uygun işlenip işlenmediği gibi kalite kontrol ölçümlerinde de kullanılır.

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



Şekil 1.17. Kırılgan ve yumuşak malzemelerin Gerilme-Şekil değiştirmelerindeki fark (URL-6).

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 yarasada, 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 (URL-6).

1.5.5. Nanokompozit Malzemelerin Özellikleri

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

1.5.5.1. Mekanik Özellikler

Polimer/kil nanokompozit çalışmalarının çoğunda, MMT yüzdesine karşın çekme gerilmelerine yer verilmiştir. Burada polimer ile tabakalı inorganik nanokompozit malzemelerin davranış karakteristikleri gözlenmekte (Okada ve Usuki, 1995) ve çok düşük inorganik eklenmesi ile (<4) Young modülünde ciddi bir artış görülürken, %5 ve üzeri oranlarda çok daha küçük artışlar var olmaktadır. Kompozit içerisinde artan MMT yüzdesi ile sınır gerilmesinde saf polimer değerlerine göre belirgin bir farklılık yakalanamaz ve sadece maksimum gerilme değerinde çok az bir düşüş görülür. Nanometre ölçeğinde olmayan geleneksel dolgu ile hazırlanan aynı polimerlerde, çekme modülünde bu kadar büyük bir artış gözlenmez. İlk etapta bu mekanik güçlendirme beklendiği gibi gerçekleşmeyebilir. Bunun için alternatif durumlar söz konusudur;

- Polimer ile inorganik adhezyonu artırılınca, gerilimler polimer matrisinden inorganik dolgulara çok daha iyi aktarılabilir ve elastisite modülünde belirgin bir artış sağlanabilir.

- Termodinamik olarak dengeli hibritlerde gerçekleştirilen çekme sonuçları proses koşullarından etkilenmez. Böylece nanokompozit yapısı aynı kalır. Şayet uygunsuz polimer/o-MMT termodinamik koşulları mevcut ise yapı ve gerilim özellikleri proses şartlarına göre çok değişir (Lan ve Pinnavaia, 1994).
- Mekanik özelliklerde gerçekleştirilebilecek benzer iyileştirmeler için çok daha yüksek oranlarda diğer tabakalı parçalı dolguya ihtiyaç duyulur (%30-60 talk veya mika gibi).

1.5.5.2. Isıl Bozunma Sıcaklığı

Polimerin nanokompozit yapılarak ortaya çıkacak olan iyileşmesi sadece mekanik iyileştirme ile sınırlı kalmamalıdır. Polimer içerisine dağıtılan MMT aynı zamanda daha yüksek ısı bozunma sıcaklığı (IBS) sağlamaktadır (Triantafillidis vd., 2002). İnorganik malzemenin dağılma şartları IBS artırımını ile birebir ilişkilidir. MMT polimer içerisine ne kadar iyi dağıtılsa IBS o kadar artmaktadır. Polimer içerisinde MMT katkısı ile artırılan IBS değerini, aynı polimer için bu seviyeye çıkaracak kimyasal modifikasyon veya daha başka dolgu malzemeleri kolay bulunmadığından disperse olan MMT ile oluşturulan nanokompozitler uygulama ve endüstriyel olarak büyük öneme sahiptir (Lan ve Pinnevaia, 1994). Orjinal polimere göre katkılı polimerdeki IBS değerinin artışının sebebi, polimer erime sıcaklığının artışından fazla olan daha iyi mekanik dentedir. Çalışılan polimer sistemlerinin büyük çoğunluğunda erime sıcaklıklarında çok belirgin bir iyileştirme görülmemiştir. Lakin bu çoğunluğun dışında yer alan polimerlerde vardır (nylon-6). Burada MMT tabakaları, orjinal polimerden farklı bir kristalin fazı ile stabilizasyon sağlar ve daha yüksek bir erime noktası ve daha yüksek bir IBS sağlar (Manias vd., 2001).

1.5.5.3. Bariyer Özellikleri

Genellikle polimer/silikat nanokompozitleri çok güçlü gaz ve sıvı geçirgenliğini azaltmaları ile tanınırlar. Aynı zamanda buna bağlı olarak da çözgen alımını azaltırlar. Epoksiler ve iyi yalıtımcılardan (siloksanlar (Usuki vd., 1993b)), yarı geçirgen poliüretanlara (Messersmith ve Giannelis, 1995) ve çok hidrofilik PVA'lara (Gilman vd., 1997) kadar olan polimer çeşitlerinde, %5-7 MMT kullanımı ile geçirimsizlik sağlanmıştır.

1.5.5.4. Alev Geciktiricilik

Montmorillonit bazlı dolgular aynı zamanda birbirinden çok farklı kimyasal yapıya sahip polimerlerin alev geciktiricilik özelliğini de geliştirir (Kojima vd., 1993c). Gilman ve arkadaşları tarafından yapılan konik kalorimetre çalışmalarında polipropilen, PS, naylon-6 ve epoksilerde gerçekleştirdikleri çalışmalarda etkin gelişmeler gözlemiştirlerdir. Bu alev geciktiricilik özelliği; yanma esnasında en dış yüzey katmanında ortaya çıkan karbonlu-kor katmanının tepkimeleri ile oluşur (Kojima vd., 1993c). Bu yüzey korunda yüksek oranda MMT tabakası vardır ve bu tabaka mükemmel yalıtım sağlamaktadır. Ayrıca kütle taşınım bariyeri (oksijen teminini azalttığı gibi bozuşma sırasınca ortaya çıkan yanma ürünlerinin de kaçmasını engeller) görevi de yapmaktadırlar (Kojima vd., 1993c).

1.5.5.5. Optik Şeffaflık

Mikron boyuttaki malzemelerin mikron boyutunda olan tabakalarının kalınlıkları killerde 1 nm boyutuna düşmektedir. Bu yüzden tekli tabakalar polimer matris içerisine disperse edilebilirse görülür bölgede optik berraklık sağlanır. Fakat bu esnada MMT parçacıklarının ışığı kırmaları nedeniyle UV bölgesindeki (dalga boyu <250 nm) değerlerde bir miktar kayıp ortaya çıkar. %9 MMT içeren nanokompozitlerde şimdiye kadar belirtilen bir şeffaflık kaybı görülmemiştir. Bu genel davranış poli vinil alkol (Gilman vd., 1997), poli propilen (Nagy ve Bradley, 1955) ve bazı epoksilerde 3–5 mm kalınlığındaki filmlerdeki UV geçirgenlik çalışmalarında gözlenmiştir.

1.5.5.6. Diğer Dolgularla İşleme ve Sinerji

Polimer içerisinde kil çözülebilirliği için uygun termodinamikler mevcutsa, nanokompozit hibritlerinin üretimi için organo-kil polimer prosesinin (örneğin ekstrüzyon, enjeksiyon/basınçlı döküm) son adımlarına kadar birlikte işlenebilir. Bu sayede polimer/MMT nanokompozitleri genel proses tekniklerinin çoğuna uyumlu olur ve böylece nanokompozit hibritlerinin ticarileşmesi karşısındaki engeller azaltılmaktadır. Bunlara ek olarak o-MMT dolguları fiberler gibi diğer kuvvetlendiricilerle birlikte kullanılabilir. Böylece tek bir kompozit malzeme içerisinde fiber güçlendirmelerinin yanına

nanokompozit artıları da eklenebilir. Nanokompozitler herhangi bir termoplastik veya termoset polimer ile de hazırlanabilir.

1.6. Konu Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Killer, yapıları ve elde edilmiş şekilleri nedeni ile bir çok sektörde özellikle son yıllarda kullanımı artan ham maddeler olmuşlardır. Buna paralel olarak bilim adamları da böylesine ilgi çeken bir ham madde için çok farklı alternatif kullanım alanları oluşturmaktadırlar. Bu aşamada yeni ürünler üretilmesi konusunda ve malzemenin bu ürünlerin üretilmesi ile ilgili olarak hazırlanması konusunda bir çok çalışma literatüre geçmiştir. Burada çalışmaya esas teşkil eden organokiller ve nanokompozitler hakkında yapılmış çalışmalara özetle yer verilmiştir.

1.6.1. Organobentonitler ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Organo kil üretimi ile ilgili olarak literatürde yapılan çalışmalarda farklı killer (montmorillonit, sepiyolit, illit, kaolin, vs.) (Seki ve Yurdakoç, 2005; Akçay ve Yurdakoç, 1997; Önal ve Sarıkaya, 1997; Ersoy vd., 2001; Carrado, 2000; Yıldız vd., 2006; Favre ve Lagaly, 1991; Sabah, 1998; Erkan vd., 2008) farklı kullanım amaçlarına göre (nano kompozit üretimi, adsorplayıcı olarak, boya, mürekkep, kozmetik sektörü, yağlar için jelleştirme ajanı olarak, aşındırıcılarda ve delme sıvılarında) (Akçay ve Yurdakoç, 1997; Pluart vd., 2004; Nawani vd., 2007; Baldassari vd., 2006; Patel vd., 2006; Wasilewski vd., 1994; Nae vd., 1994; Clarke, 1993; Khouri, 2002; Zhang vd., 2004; Lan ve Pinnavaia, 1994; Faci, 2001; Kirsner vd., 2003; Ceyhan ve Baybaş, 2001; Özcan vd., 2007; Meier vd., 2001; Yıldız vd., 2006) değişik özellikte (yüzey özelliği, kuyruk uzunluğu vb.) kimyasal katkı maddeleri (oktadesilamin, benzalkonyum klorid, vinilbenzilalkilmetilamonyum klorid, nonil- ve dodesilamonyum klorür tuzları, alkil amin, alkilamonyum, alkildiamonyum ve kuarterner amin tuzları, aktif geçiş metal iyonlar, etilen vinil asetat copolimerler, nonil ve dodesilamonyum klorid, hidroksil etil fonksiyonel gruplar, quaterner amonyum tuzları, benziltrimetilamonyum bromür, tetrametilamonyum bromür) (Fu ve Qutubuddin, 2005; Akçay ve Yurdakoç, 1997; Önal ve Sarıkaya, 1997; Yürüdü vd., 2005; Pluart vd., 2004; Nawani vd., 2007; Seki ve Yurdakoç, 2005; Chavarria ve Paul, 2006;

Baldassari vd., 2006; Yıldız vd., 2006; Kozak vd., 2002; Ceyhan ve Baybaş, 2001; Ersoy vd., 2001; Shen, 2001; Özcan vd., 2007; Pospisil vd.,2001; Yang vd., 2002; Meier vd., 2001; Sabah, 1998; Can vd., 2007; Erkan vd., 2008) ile farklı prosesler kullanılarak (Bergaya ve Lagaly, 2001; Tabak vd., 2007; Favre ve Lagaly, 1991; Fu ve Qutubuddin, 2005), muamele edilmesi ile (mikrodalga ışıması yöntemi, termal ısıtma vb.) (Li vd., 2006; Yang vd., 2002; Meier vd., 2001; Baldassari vd., 2006) organo killer üretilmiştir. Üretilen organokiller çoğu standart hale gelmiş olan yöntemler (XRD, TGA, DTA vb.) ile (Pospisil vd.,2001; Yıldız vd., 2006; Baldassari vd., 2006; Favre ve Lagaly, 1991; Pluart vd., 2004; Fu ve Qutubuddin, 2005; Kozak vd., 2002; Can vd., 2007) karakterize edilmişlerdir. Ayrıca organo killer ile ilgili olarak farklı koşullar altında geliştirme çalışmaları da yapılmıştır (Lee vd., 2006; Yariv, 2004; Vaia ve Giannelis, 1997; He vd., 2005; Marras vd., 2007; Ersoy vd., 2001).

1.6.2. Nanokompozitler Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Nanokompozit malzeme üretimi ile ilgili olarak birçok araştırmacıya ait yapılmış çok çeşitli çalışmalar ile literatürde karşılaşılabilmektedir. Bu çalışmalarda araştırmacılar nanokompozit malzemeleri; farklı özellik gösteren ticari (Cloisite 10A, Claytone, Nanomer1.30 E, Nanofil 748, ODA-CWC, Garamite 1958) (Lingaiah vd., 2005; Lingaiah vd., 2008; Salahuddin vd., 2002; Chin vd., 2001; Liu vd., 2005; Fedullo vd., 2007; Wang ve Qin, 2007; Kornmann vd., 2001; Sarathi vd., 2007), laboratuvar ortamında modifiye ettikleri (organo) (dimethyltallow ile modifiye edilmiş montmorillonit, organo Li⁺-fluorohektorit, organo Li⁺-saponite, setil pridinyum klorit ile modifiye edilmiş montmorillonit, bis(2-hydroxyethyl) methyl tallow- alkyl ammonium chloride ile modifiye edilmiş montmorillonit) (Burnside ve Giannelis, 2000; Vaia ve Giannelis, 1997; Tseng vd., 2001; Messersmith ve Giannelis, 1994) veya her hangi bir modifikasyon işlemine tabii tutulmamış killeri (Cloisite Na⁺, Na-montmorillonit) (Liu vd., 2005; Vaia ve Giannelis, 1997; Fedullo vd., 2007) kullanarak, çok geniş aralıkta değişebilen termoplastik veya termoset karakterli matrisler (Derakane 510A-40 vinil ester reçine, Araldite GY6010 epoksi, Araldite XVMY 0505 epoksi, poly(dimetil siloxane), EPON 828, Araldite MY720 epoksi, Polyamid 6, FG1901X-Crompton, sindiotaktik poliestren, D.E.R.332 epoksi reçine, DER 331 epoksi reçine, Araldite MY0510, Araldite MY720, CY205) (Lingaiah vd., 2005; Lingaiah vd., 2008; Boey vd., 1999; Salahuddin vd., 2002; Burnside ve Giannelis, 2000;

Chin vd., 2001; Liu vd., 2005; Fedullo vd., 2007; Tseng vd., 2001; Wang ve Qin, 2007; Messersmith ve Giannelis, 1994; Kornmann vd., 2001; Becker vd., 2004; Sarathi vd., 2007) içerisinde, değişik yöntemler kullanarak (manyetik karıştırma, elektrikli mikser, ultrasonik prob, ultrasonik banyo) (Lingaiyah vd., 2005; Lingaiyah vd., 2008; Salahuddin vd., 2002; Burnside ve Giannelis, 2000; Chin vd., 2001; Liu vd., 2005; Vaia ve Giannelis, 1997; Wang ve Qin, 2007; Becker vd., 2004) dağıttıktan sonra bu karışımın üretim amaçlarına uygun olarak (kürleştiricinin etkisi, dağılılabirliğin araştırılması, solvent ekisi, yapısal değişim gözlemi, ultrasonik etkisi, termal stabilite, karakterizasyon) (Boey vd., 1999; Salahuddin vd., 2002; Burnside ve Giannelis, 2000; Chin vd., 2001; Wang ve Qin, 2007; Kornmann vd., 2001; Becker vd., 2004; Sarathi vd., 2007) çeşitli yöntemler ile kürlenmesi (etüvde kürleme, mikrodalga kürleme, ekstrüzyon, vakum etüv) (Lingaiyah vd., 2005; Lingaiyah vd., 2008; Boey vd., 1999; Salahuddin vd., 2002; Chin vd., 2001; Liu vd., 2005; Fedullo vd., 2007; Tseng vd., 2001; Wang ve Qin, 2007; Kornmann vd., 2001; Becker vd., 2004) sonucu üretmişlerdir.

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

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.

Ha vd. (2007), yaptıkları bir çalışmalarında modifiye edilmemiş Na montmorilloniti ve 3-aminopropiltrioksolan 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.

Nigam vd. (2004), bir çalışmalarında 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 vd. (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.

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

Bozkurt vd. (2007), yaptıkları bir çalışmada Na montmorillonit kilini ve bu kilin hegzadesiltrimetil amonyum klorit 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 görülmez iken modifiye edilmemiş kil ilavesinde kil miktarının artışı ile değerlerde düşme eğilimi görülmüştür.

Ho vd. (2006), bir çalışmalarında ticari bir modifiye edilmiş kil kullanarak farklı oranlarda epoksi reçine içerisine yerleştirerek nanokompozit malzemeler üretilerek bu malzemelerin mekanik özellikleri incelenmiştir. 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.

Lan vd. (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 yerleştirerek 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.

Jia vd. (2006), bir çalışmalarında poliüretan epoksi karışımına kil ilavesi ile üretilen nanokompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarda kullanılan modifiye kil hegsadesiltrimetil 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), bir çalışmalarında polimetilmetakrilat-epoksi-kil nanokompozitlerinin mekanik özellikleri değişen kil oranlarında incelemiştir. Çalışmada nanokompozit üretiminde kullanılan epoksi faz biri aromatik diğer alifatik özellikteki iki ayrı epoksi reçinenin karıştırılması ile oluşturulmuştur. Kullanılan kil metil, tallow, bis-2-hidroksietil quarterner amonyum iyonları ile modifiye edilmiştir. Çalışmanın sonucunda kil miktarının artışı ile elastiklik modülünün de arttığı, darbe dayanım değerinin ise % 4 katı oranına kadar arttıktan sonra daha fazla kil ilavesinde düştüğu tespit edilmiştir.

Samandari vd. (2007), bir çalışmalarında 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 dayanımı ve elastisite modülü değerlerinin arttığı görülmüştür. 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 değer %10 katı ilavesinde 95 meq/100gr katyon değiştirme kapasitesine sahip kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş kil göstermektedir. 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 eğilimde olduğu ve kütleme sıcaklığının artışı ise

elastisite modülünü olumlu etkilerken çekme dayanımı değerlerinin düşmesine neden olmuştur.

Yang vd. (2007), bir çalışmalarında epoksi-kil nanokompozitlerinin mekanik dayanımlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimlerini incelemiş bu doğrultuda numunelerin oda sıcaklığında ve 77°K sıcaklığında mekanik özelliklerini irdelemişlerdir. Sonuç olarak 77°K'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 vd. (2005), bir çalışmalarında 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 oktadesilamonyum 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 vd. (2007), bir çalışmalarında 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 ara yüzeyindeki adhezyon etkisinin düşmesinden dolayı düştüğü belirtilmiştir. Ancak nanokompozit ürünlerin elastisite modüllerinde kil miktarı artışı ile birlikte bir artış olduğu da gözlenmiştir.

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

Zerda ve Lesser (2001), yaptıkları bir çalışmada, 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 zarar verici etki çekme dayanımında düşüşe neden olmuş ve ürünlerin süneklik özelliklerini etkilemiştir. Ancak aralanmış yapının basma dayanımı üzerine bir önemli bir etkisi görülmemiştir.

Miyagawa vd (2005), bir çalışmalarında iki farklı epoksi reçineyi birbirine karıştırdıktan sonra organik modifiye edilmiş kil ile destekleyerek nanokompozit ürünler üretilip 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 ve artan kırılma özelliğinden dolayı düşmeye başladığı belirtilmiştir.

Jia vd. (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. En yüksek değerin sadece montmorillonit ilavesinde elde edilmiş olması ise SiO₂'nin küresel yapısından dolayı oluşturduğu kırılma sertliğinin montmorillonitin oluşturduğu kırılma sertliğinden yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Chakraborty ve Banthia (2006), bir çalışmalarında farklı molekül ağırlıklarına sahip epoksi reçineler kullanarak modifiye edilmiş kil ile nanokompozit malzeme üretilmiş ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada epoksi reçinelerin kendi içlerinde molekül ağırlıkları azaldıkça çekme dayanım değerlerinin artış gösterdiği bulunmuştur. Düşük molekül ağırlıklı epoksi nanokompozit malzeme üretimi için seçildiğinde, 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 matrix

ile iyi bir etkileşim kurmasından dolayı arttığı ancak birim uzama miktarının düştüğü gözlenmiştir.

Wang vd. (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 kusur yüzeyleri nedeni ile çekme dayanımı değerini düşürdüğü görülmüştür.

Yasmin vd. (2003), bir çalışmalarında üç milli bir değirmen kullanarak epoksi matrix içerisinde kili dağıtıp nanokompozit malzeme üretmiş ve bu ürünlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan kil ticari bir ürün olup bis-2-hydroxyethyl, quaternary 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.

Basara vd. (2005), epoksi bazlı nanokompozit malzeme üretimi ile ilgili yaptıkları bir çalışmada epoksi matrix içerisine ticari bir kili ve bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium 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 de 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.

Uhl vd. (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 desteklenerek nanokompozit ürünler üretilmiş ve nanokompozit ürünlerin mekanik özellikleri incelenmiştir. 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.

Yukarıda bahsedilen kil-epoksi nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının iyileştirilmesi üzerine yapılmış çalışmalar, bulunan sonuçlar ve sonuçların oransal ifadeleri Tablo 1.1 ve Tablo 1.2’de özet olarak verilmiştir.

Tablo 1.1. Kil-epoksi nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının iyileştirilmesi üzerine yapılmış çalışmalar

Sıra No	Katkı Maddesi	Yüzey Aktif Madde	Kaynak	Sıra
1	-	-	Qi vd., 2006	B
2	MMT-Na	-		
3	MMT-Na	-		
4	MMT-Na	-		
5	MMT-I.30E	Oktadesil Amonyum		
6	MMT-I.30E	Oktadesil Amonyum		
7	MMT-I.30E	Oktadesil Amonyum		
8	-	-	Uhl vd., 2006	C
9	Na+ Cloisite	-		
10	Na+ Cloisite	-		
11	Na+ Cloisite	-		
12	15 A Cloisite	Dimetil, Benzil, Hidrojenleştirilmiş Tallow		
13	15 A Cloisite	Dimetil, Benzil, Hidrojenleştirilmiş Tallow		
14	15 A Cloisite	Dimetil, Benzil, Hidrojenleştirilmiş Tallow		
15	-	-	Yasmin vd., 2006	Ç
16	NanomerI.28E	Oktadesil Trimetil Amonyum		
17	NanomerI.28E	Oktadesil Trimetil Amonyum		
18	NanomerI.28E	Oktadesil Trimetil Amonyum		
19	NanomerI.28E	Oktadesil Trimetil Amonyum		
20	NanomerI.28E	Oktadesil Trimetil Amonyum		
21	NanomerI.28E	Oktadesil Trimetil Amonyum		

Tablo 1.1'in devamı

Sıra No	Katkı Maddesi	Yüzey Aktif Madde	Kaynak	Sıra
22	-	-	Yasmin vd., 2003	F
23	Cloisite 30 B	Metil, Tallow, Bis-2-Hidroksietil, QUAT		
24	Cloisite 30 B	Metil, Tallow, Bis-2-Hidroksietil, QUAT		
25	Cloisite 30 B	Metil, Tallow, Bis-2-Hidroksietil, QUAT		
26	Cloisite 30 B	Metil, Tallow, Bis-2-Hidroksietil, QUAT		
27	Cloisite 30 B	Metil, Tallow, Bis-2-Hidroksietil, QUAT		
28	Cloisite 30 B	Metil, Tallow, Bis-2-Hidroksietil, QUAT		
29	-	-	Nigam vd., 2004	A
30	K-10	-		
31	K-10	Oktadesil Amonyum Klorit		
32	K-10	Oktadesil Amonyum Klorit		
33	K-10	Oktadesil Amonyum Klorit		
34	K-10	Oktadesil Amonyum Klorit		
35	-	-	Jia vd., 2006	D
36	oMMT	HTAB		
37	oMMT	HTAB		
38	oMMT	HTAB	Samandari vd., 2007	İ
39	-	-		
40	Cloisite 95	QUAT		
41	Cloisite 95	QUAT		
42	Cloisite 95	QUAT		
43	Cloisite 95	QUAT		

Tablo 1.2. Kil-epoksi nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının iyileştirilmesi üzerine yapılmış çalışmalar, bulunan sonuçlar ve sonuçların oransal ifadeleri

Sıra No	Epoksi Matriks	Katki Miktarı wt, %	Çekme Dayanımları İyileşme Etkisi		Elastik Modülü, MPa	Kopma Anında Uzama	Sıra
			Miktarsal, MPa	Oransal, %			
1	DER 331	0	72,06	-	2710	% 4,21	B
2		2	68,04	-5,57	2790	% 3,83	
3		5	57,2	-20,62	2920	% 2,9	
4		10	57,68	-19,95	3440	% 2,61	
5		2	64,58	-10,38	2680	% 4,02	
6		5	59,94	-16,82	2820	% 2,67	
7		10	58,23	-19,19	3040	% 2,51	
8	CN121	0	32	-	1508	0,5 mm	C
9		1	44	37,5	2247	0,46 mm	
10		3	49	53,12	2263	0,65 mm	
11		5	49	53,12	2271	0,74 mm	
12		1	35	9,37	1631	0,63 mm	
13		3	37	15,62	1877	0,65 mm	
14		5	36	12,5	1763	0,79 mm	
15	DGEBA	0	64	-	3500	% 2,6	Ç
16		1	29,5	-53,90	3700	% 0,9	
17		2	32,5	-49,21	3800	% 0,9	
18		3	31,5	-50,78	3850	% 0,8	
19		5	30	-53,12	4100	% 0,75	
20		7	36	-43,75	4200	% 1	
21		10	32,5	-49,21	4250	% 0,8	

Tablo 1.2.'nin devamı

Sıra No	Epoksi Matriks	Katki Miktarı wt, %	Çekme Dayanımları İyileşme Etkisi		Elastik Modülü, MPa	Kopma Anında Uzama	Sıra
			Miktarsal, MPa	Oransal, %			
22	GY6010	0	63	-	2996	-	F
23		1	31	-50,79	3714	-	
24		2	36	-42,85	3806	-	
25		3	39	-38,09	4064	-	
26		5	32	-49,20	4414	-	
27		7	33	-47,62	4708	-	
28		10	24	-61,9	5021	-	
29	Cresol Novolac	0	55	-	-	% 55	A
30		6	62	12,72	-	% 25	
31		1,5	62	12,72	-	% 35	
32		3	65	18,18	-	% 30	
33		4,5	66	20	-	% 20	
34		6	70	27,27	-	% 12	
35	DGEBA	-	96,2	-	-	% 39,5	D
36		1	136,4	41,78	-	% 80	
37		3	151,3	57,27	-	% 71,2	
38		5	164,1	70,58	-	% 43,5	
39	Araldite K3600	0	37	-	900	-	İ
40		1	38	2,70	1015	-	
41		3	44	18,92	1125	-	
42		6	63	70,27	1236	-	
43		10	73	97,29	1216	-	

1.7. Çalışmanın Gerekçesi ve Amacı

Literatürde yapılan çalışmalar göz önüne alındığında, konu ile ilgili birçok çalışma yapıldığı görülmüştür. Bu çalışmalarda dünya üzerindeki çok farklı bölgelerden alınmış kil hammaddeleri doğal ve bazı işlemlerden geçirildikten sonra kullanılmıştır. Bu araştırmalar birbirine farklı açılardan üstünlük sağlayan birçok farklı polimerler kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında malzeme ve ürünlerin analizleri çok gelişmiş teknolojilerden özellikle de ileri görüntüleme sistemlerinden yararlanılmıştır. Üretilen ürünler farklı amaçlar için iyileştirmeyi hedeflemiş ve çok çeşitli sonuçlar ile de malzeme üretilebilmiştir.

Bu çalışma kapsamında ülkemizin en zengin Na-bentonit yatağı olan Reşadiye (Tokat), bölgesi Na-bentoniti yatağından alınan ham bentonit; safsızlıklarından arındırılarak sodyumca zenginleştirilmiştir. Zenginleştirilmiş ürün literatürde de birçok yüzey modifikasyonu çalışmasında kullanılmış, özellikle kil tabakalarının aralanması konusunda benzer yüzey aktif maddelerden çok daha verimli bir kuaterner amonyum tuzu olan HTAB ile muamele edilerek inorganik ve polar özellikteki kil yüzeyine organik ve apolar özellik kazandırılmıştır.

HTAB, daha önce yapılmış olan çalışmalarda benzer amaçlar için kullanılmış ancak çok az araştırmacı tarafından nanokompozit malzeme üretimine yönelik malzeme modifikasyonunda yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalarda ise ham maddeler çoğunlukla ABD kökenli seçilmiştir. Yine bazı Türk araştırmacılar HTAB kullanarak Reşadiye bentonitinin yüzey modifikasyonu üzerine çalışmalarda bulunmuş ancak bunlardan hiç birisinde bir sonraki aşamada modifiye edilmiş malzeme bir polimer bünyesine dahil edilip nanokompozit malzeme üretilmemiştir. Ayrıca yapılmış çalışmalar içerisinde kullanılan polimerler üstün mekanik ve diğer bazı özellikleri nedeni ile genellikle epoksi bazlı polimerler kullanılmasına rağmen çok çeşitli epoksi polimer bulunmasından dolayı Araldite GY 253 BD ile bir çalışmadan başka çalışma bulunmamaktadır.

Bundan dolayı ülkemiz bentonitlerinden Reşadiye (Tokat) bölgesi Na- bentonitleri, HTAB yüzey aktif maddesi ile muamele edildikten sonra üstün mekanik özelliklere ve kullanım kolaylığına sahip olan Araldite GY 253 BD epoksi reçinesi içerisinde dağıtılarak epoksi reçinenin mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Malzeme

2.1.1. Kil Örneği

Çalışmalarda kullanılan ham bentonit numunesi Samaş Bentonit Sanayi (Reşadiye - Tokat)'den tedarik edilmiştir.

2.1.2. Kimyasal Malzemeler

Deney çalışmalarında kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Hegzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB), kf: $C_{19}H_{42}BrN$, üf: Sigma, ma: 364,46 gr/mol
- Disülfin Mavisi, kf: $C_{54}H_{62}CaN_4O_{14}S_4$, üf: Fluka, ma: 1159,45 gr/mol
- Dimidyum Bromür, kf: $C_{20}H_{18}N_3Br$, üf: Sigma, ma: 380,3 gr/mol
- Sülfürik Asit, kf: H_2SO_4 , üf: Merck, ma: 98,08 gr/mol
- Kloroform, kf: $CHCl_3$, üf: Tekkim, ma: 119,38 gr/mol, d: $1,48\text{gr/cm}^3$
- Sodyum Dodesil Sülfat (SDS), kf: $C_{12}H_{25}NaO_4S$, üf: Fluka, ma: 288,38 gr/mol

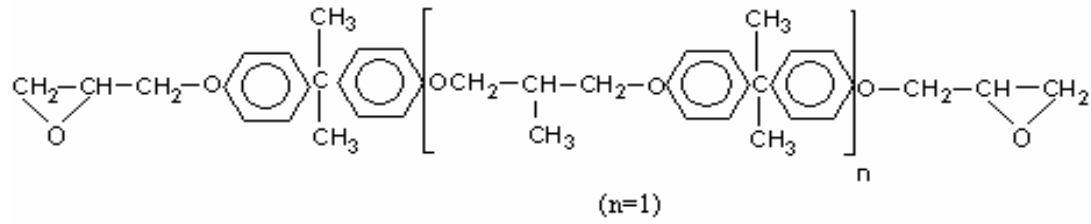
2.1.3. Kompozit Üretim Malzemeleri

Bu tez kapsamında ele alınan, birden fazla bileşen bulunmaktadır. Bunlar organik bir madde olan epoksi reçine, bu matriks içerisinde dağılması istenen bentonit kil minerali ve eldesi istenen polimer/kil nanokompozitidir. Bu malzemelerden epoksi reçinesi yapısında epoksit gruplarını içeren çapraz bağlı polimere verilen addır (Schmidt, 1985). Epoksi reçineler kür edilmiş prepolimer reçinelerdir. Reçinenin kür olması, bütün reaktif grupların reaksiyona girmesiyle olur. Epoksi reçineleri, diğer reçine türleri ile karşılaştırıldığında fiyat olarak pahalı olmalarına rağmen teknik özelliklerinden dolayı

pek çok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Epoksi reçinelerin bu kadar yaygın kullanılmasını sağlayan temel avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir;

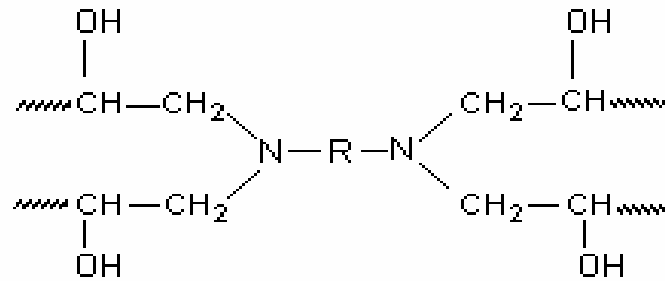
- Kimyasallara ve çözücülere dayanımı mükemmeldir. Özellikle alkali ortamlara dayanıklılığı fazladır.
- Her türlü yüzeye çok iyi yapışma performansına sahiptir.
- Mükemmel kopmazlık, sertlik ve esneklik özelliği gösterirler.
- Çok iyi su rezistansına sahiptirler.
- Kat üstüne kat uygulama kolaylığı sağlarlar (Karadayı, 2001).

Nanokompozit üretimi çalışmalarında kullanılan epoksi monomeri Araldite GY 253 BD'dir (Vantico Inc.) (Şekil 2.1). Vizkozitesi ve yoğunluğu 25°C'de sırasıyla 1000–1300 cP ve 1,13g/cm³, ve epoksi ekivalan ağırlığı 179 - 189 g/eq'dir.



Şekil 2.1. Epoksi monomer, Araldite GY 253 BD'nin kimyasal formülünün gösterimi

Kürleştirme ajanı, Vantico Inc. Tarafından üretilen Aradur 2964 CH, bir siloalifatik poliamin'dir (Şekil 2.2). Vizkozitesi ve yoğunluğu 25 °C'de sırasıyla 40–60 cP ve 1,00g/cm³, ve epoksi ekivalan ağırlığı 325-335 mg KOH/gram'dır. Kimyasal maddeler hiçbir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmışlardır.



Şekil 2.2. Sertleştirici, Aradur 2964 CH'nin kimyasal formülünün gösterimi

Kompozit üretim çalışmalarında kullanılan diğer kimyasal malzemeler ve ekipmanlar aşağıda listelenmiştir.

- Aseton: Emboy, C₃H₆O
- Porselen küvet: 2 Adet
- Teflon döküm kalıp (ASTM D638-03): 1 Adet
- Mikrodalga fırın (Electrolux, max. 900 W)
- 1 cc'lik Şırınga

2.2. Çalışma Yöntemleri

Deneyel çalışmalar kapsamında uygulanmış olan işlemlerin listesi aşağıda sıra ile verilerek kısaca açıklanmıştır.

- Ham Örnek Karakterizasyonu
- Kil Zenginleştirme Optimizasyonu
- Kilin Zenginleştirilmesi
- Zenginleştirilmiş Kilin Karakterizasyonu
- Kil Modifikasyonun Optimizasyonu
- Kilin Modifikasyonu
- Modifiye Kilin Karakterizasyonu
- Nanokompozit Malzeme Üretimi
- Nanokompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

2.2.1. Ham Örnek Karakterizasyonu

Reşadiye (Tokat)-Karakaya sodyum bentonit yatağından numune alma yöntemlerine uygun olarak alınan ham malzemenin kimyasal analizi ve elek serisinden geçirilerek kuru olarak boyut analizi yapılmıştır. Deneylerde kullanılan sodyum bentonit örneğinden alınan temsili numune 150 µm boyutuna agat havanda dağıtılarak katyon değiştirme kapasitesi ve su içerisindeki viskozitesi, su içerisindeki şişmesi belirlenmiştir. Ayrıca numunenin XRD ve DTA-TGA analizleri de yapılmıştır.

2.2.2. Kil Zenginleştirme Optimizasyonu

Tedarik edilen Na-bentonitinin safsızlıklarından arındırılması için uygun bir zenginleştirme yöntemi seçilmiştir. Bu aşamada hidrosiklon zenginleştirme ve dekantasyon yöntemi ile zenginleştirme karşılaştırılmıştır. Çalışmalarda, merkezkaç kuvveti uygulayarak malzemenin boyuta göre safsızlıklarından ayrılmasını sağlayarak dekantasyon yöntemine göre verim ve kapasite açısından daha avantajlı bulunan hidrosiklon ile zenginleştirme, zenginleştirme yöntemi olarak belirlenmiştir. Şekil 2.3’de çalışmalarda kullanılan laboratuvar ölçekli hidrosiklon gösterilmiştir.

Zenginleştirme yöntemi belirlendikten sonra malzemenin su içerisinde aşırı şişmesi de dikkate alınarak %6 katı oranında çalışılması uygun görülmüştür. Hidrosiklon zenginleştirme yöntemi düz ve ters devre olarak uygulanabildiğinden çalışmalarda kullanılacak olan devrenin seçimi de yapılmıştır. Bu doğrultuda çalışmalarda kullanılacak olan temiz ürünün olabildiğince safsızlıklarından arındırılmış olarak elde edilebilmesi için her bir aşamada safsızlıkların uzaklaştırılabilmesi amacıyla düz devre hidrosiklon zenginleştirme seçilmiştir. Hidrosiklon zenginleştirmesinin optimizasyonunda malzemenin besleme basıncı, hidrosiklon üst ve alt çıkış çapları belirlenmiştir. Buna göre yüksek-orta ve düşük olmak üzere üç farklı besleme basıncında alt ve üst akımlara giden malzeme miktarları kaydedilmiş ve mevcut olan üç adet üst çıkış çapının her biri için tam devre zenginleştirme prosesi uygulanarak elde edilen ürünlerin KDK değerlerine karşı optimizasyon eğrileri çizilmiştir.

Hidrosiklon prosesinde ham Reşadiye numunesi pülpte katı oranı % 6’ya ayarlandıktan sonra kolay dağılabilmesi için birkaç gün suda bekletilmiştir. Bunun sonrasında bir süre pervaneli karıştırıcı ile karıştırılarak dağıtılmış ve 500 µm’den elenmiştir. – 500 µm malzeme alınıp hidrosiklona beslenmiş ve + 500 µm malzeme uzaklaştırılmıştır. Malzeme için optimum ayırma koşullarının belirlenebilmesi amacıyla, hidrosiklon (50 mm çapında, Mozley tip) ile zenginleştirme devresinde yaklaşık 10-14 adet seri hidrosiklondan geçirilmiş ve bir önceki siklon devresinden gelen üst akım (bentonitin alındığı kısım) bir sonraki siklon devresine beslenerek üst akımlardan alınan ince boyutlu bentonit numunesi sürekli olarak temizlenmeye çalışılmıştır. Seri olarak yapılan hidrosiklon devrelerinde siklon alt akım çıkışları küçükten büyüğe doğru (2.2 mm-9.4 mm) besleme basınçları ise büyükten küçüğe doğru; minimum (0.3 bar), orta (0.75 bar) ve maksimum (1.2 bar) olarak değiştirilmiştir. Her bir seri siklon devresi başlangıcında üst

akım çıkış çapları değiştirilerek, alt akım çıkış çapı, üst akım çıkış çapı ve besleme basıncının zenginleştirme üzerinde etkisi incelenmiştir. Siklon devrelerinden alınan farklı ürünlerin karakterizasyonu yapılmış ve sonuçlar katyon değiştirme kapasitesi açısından değerlendirilmiştir. Bu veriler ışığında her bir çoklu siklon devresinden elde edilen ürünlerin, miktar ve KDK bazında kümülatif olarak hesaplanmış zenginleştirilebilirlik eğrisi oluşturulmuştur. Bu koşullar sonucunda numunenin zenginleştirilmesi için iki aşamalı optimum bir zenginleştirme devresi belirlenmiştir.



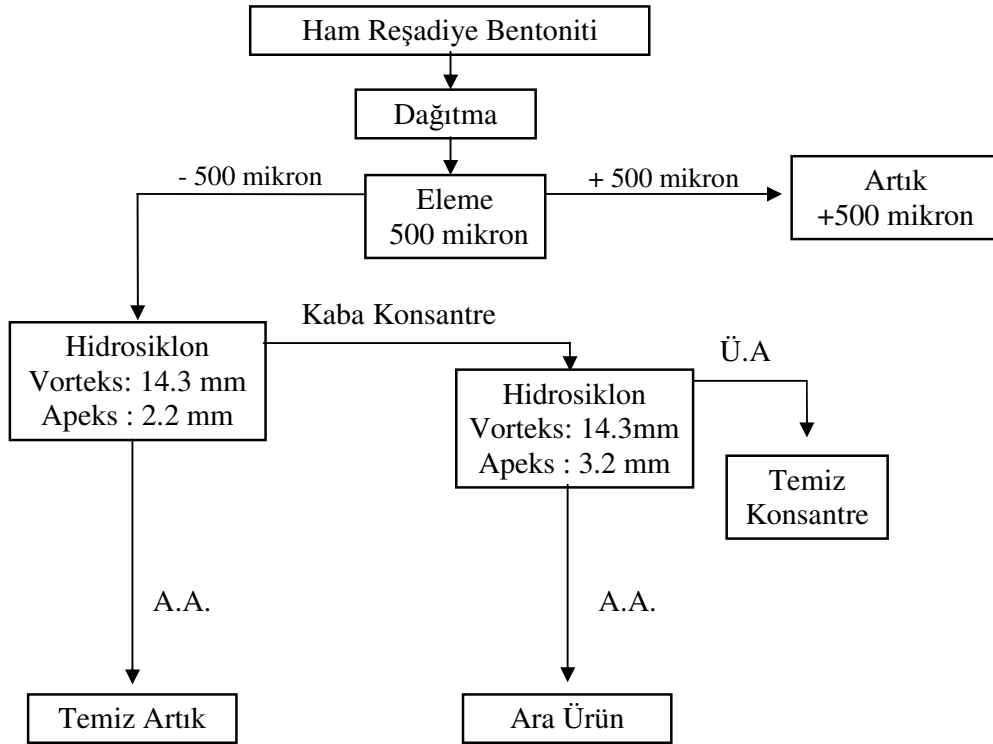
Şekil 2.3. Zenginleştirme işlemlerinde kullanılan laboratuvar ölçekli hidrosiklon

İri safsızlıkların hidrosiklon devresine girmesini önlemek amacı ile 500 mikrondan elenen kil süspansiyonun 500 mikron altı hidrosiklon devresine beslenmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen ürünlerin KDK değerlerine karşılık çizilen optimizasyon eğrileri neticesinde uygun miktarda ve yüksek KDK değerinde ürünlerin yüksek besleme basıncında (1,2 bar) 14,3 mm üst çıkış çapı - 2,2 mm alt çıkış çapında yapılan ilk devreden sonra orta besleme basıncında (0,75 bar) 14,3 mm üst çıkış çapı - 3,2mm alt çıkış çapındaki ikinci bir hidrosiklon devresinin uygulanması ile elde edilebileceği tespit edilmiştir.

2.2.3. Kilin Zenginleştirilmesi

Reşadiye bentonitinin zenginleştirilmesinde belirlenmiş olan optimum koşullarda hidrosiklon ile zenginleştirme işlemi üst çıkış çapı 14,3 mm seçilerek 2 devrede yapılmıştır.

İlk devrede hidrosiklon alt çıkış çapı 2,2 mm seçilmiş bu çıkış çapında besleme basıncı yüksek basınç (1,2 bar) olarak ayarlandıktan sonra temiz atık uzaklaştırılmış ve kaba bir konsantre alınmıştır. İkinci devrede; alt çıkış çapı 3,2 mm'ye ve besleme basıncı orta basınca (0,75 bar) ayarlanmış ve ilk devreden alınan kaba konsantre tekrar hidrosiklon devresine beslenmiştir. İkinci devreden alınan alt akım ara ürün, üst akım ise temiz konsantre olarak alınmış ve her bir ürün için karakterizasyon testleri yapılmıştır. Zenginleştirme işleminde uygulanan akım şeması Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Ham Reşadiye numunesinin hidrosiklon ile zenginleştirme akım şeması

2.2.4. Zenginleştirilmiş Kilin Karakterizasyonu

Belirlenen koşullarda hidrosiklon yöntemi ile zenginleştirilmiş kil kurutulup 150 µm altına agat havanda dağıtıldıktan sonra Fritsch marka boyut ölçer cihazında yaş olarak boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Aynı malzemenin katyon değiştirme kapasitesi, su içerisindeki viskozite ve su içerisindeki şişme özellikleri belirlenmiştir.

2.2.5. Kil Modifikasyonun Optimizasyonu

Zenginleştirilmiş kilin modifikasyon işlemine geçilmezden önce bazı deney parametrelerinin optimize edilmesi gerekmektedir. Burada modifikasyon aşamasında kil süspansiyon halinde kullanılacağından kilin açılma sıcaklığı ve süresi, ilk aşamada önemli olan parametrelerdir. Ayrıca yüzey aktif maddenin (HTAB) kil süspansiyonuna ilave edildiği anda süspansiyonun sıcaklığı (modifikasyon sıcaklığı) da adsorpsiyon kapasitesine olan etkisinden dolayı sıcaklığa bağlı deneyler yapılmıştır.

Modifikasyon çalışmaları öncesinde yapılan optimizasyon çalışmalarında; özetlemek amacıyla, her bir optimizasyon sırasında deneysel proseste kullanılan değişkenler, sabitler ve yapılan incelemeler Tablo 2.1’de özet olarak verilmiştir.

2.2.6. Kilin Modifikasyonu

Optimizasyon sonucu elde edilen verilerden yararlanarak kil açma sıcaklığı ve süresi sırasıyla 60°C ve 1 saat ve modifikasyon süresi de 2 saat olarak belirlenmiş ve kilin modifikasyon işlemi yapılmıştır. Yüzey aktif madde olarak kullanılmış olan Hegzadesiltrimetil amonyum bromürün (HTAB) kil yüzeyine adsorplanma mekanizmasının belirlenebilmesi için yapılan modifikasyon çalışmaları 150 cc beherler içerisinde 100 cc hacimde yapılmıştır. Çalışmalarda %3 katı oranında çalışılmıştır. Beher içerisine ilk önce kullanılacak HTAB konsantrasyonuna bağlı olarak hesaplanan miktarda su konulmuş, 60°C sıcaklığa kadar ısıtılmış ve kil ilave edildikten sonra 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırmanın ardından süspansiyon oda sıcaklığına soğutulmuş ve seçilen konsantrasyona uygun olan HTAB miktarı stok çözeltiden alınarak ilave edilmiş ve modifikasyon için 2 saat daha karıştırılmıştır. Modifiye olmuş

süspansiyonun süzülmeden viskozitesi Brookfield Programlanabilir DV-II+ Viskozimetre kullanılarak ölçülmüş ve kalan miktar zeta potansiyeli ölçümü ve adsorpsiyon miktarının belirlenmesi için yapılacak titrasyon işlemi için berrak çözelti elde edebilmek amacı ile santrifüj edilmiştir. Titrasyon aşamasında kullanılan berrak çözelti miktarı, volumetrik yöntemde standart bir renk yakalayabilmek ve adsorpsiyon miktarını daha sağlıklı belirleyebilmek amacıyla, 10^{-2} M- 10^{-3} M bölgesine düşürülecek şekilde seçilmiştir. Bu çalışma sonucunda %3 katı konsantrasyonunda sabit kil açma ve sabit modifikasyon süresinde HTAB denge konsantrasyonuna ($2,29 \times 10^{-4}$ - $2,54 \times 10^{-2}$ M) bağlı olarak zeta potansiyeli, viskozite ve adsorpsiyon yoğunluğu eğrileri çıkartılmıştır.

Tablo 2.1. Modifikasyon aşamasında optimize edilen her bir parametre için kullanılan değişkenler, sabitler ve yapılan incelemeler

Optimizasyon	Değişken	Sabitler	İncelemeler
Kil Açma Sıcaklığı	30°C	Kil Miktarı: 3 gr	Zeta Potansiyel
	40°C	Katı Oranı: %3	HTAB Adsorpsiyonu
	50°C	Açma Süresi: 1 Saat	Süspansiyon
	60°C	Modifikasyon Süresi: 2 Saat	Vizkozitesi Ürünlerin
	70°C	Modifikasyon Sıcaklığı: 25°C Amin Konsant.: 6×10^{-2} mol/lit	Su ve Toluen içinde Şişme ve Vizkoziteleri
Kil Açma Süresi	0 dk	Kil Miktarı: 3 gr	Toplam Çözünen
	15 dk	Katı Oranı: %3	Madde Miktarı (TDS)
	30 dk	Kil Açma Sıcaklığı: 60°C	
	45 dk		
	60 dk		
	75 dk		
Modifikasyon Sıcaklığı	25°C	Kil Miktarı: 3 gr	HTAB Adsorpsiyonu
	60°C	Katı Oranı: %3 Kil Açma Sıcaklığı: 60°C Kil Açma Süresi: 1 Saat Modifikasyon Süresi: 2 Saat	

2.2.7. Modifiye Kilin Karakterizasyonu

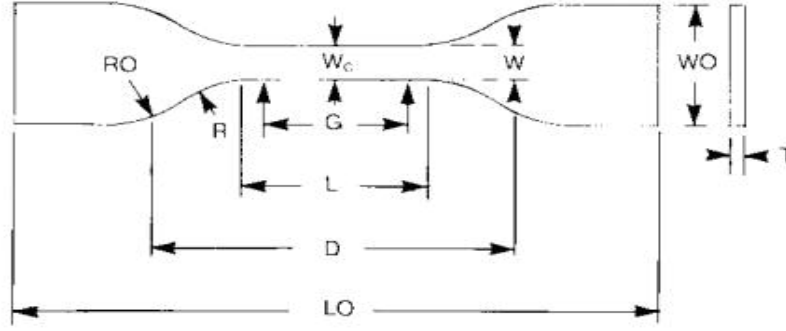
Üretilen modifiye kil için; HTAB adsorpsiyon izotermi, HTAB ilavesinden sonra süspansiyonun viskozitesi, süspansiyondan elde edilen berrak süzütünün zeta potansiyeli, kurutulmuş ürünlerin su ve toluen içerisindeki şişme, toluen içerisindeki viskozite ölçümleri yapılmıştır. Belirlenen konsantrasyon değerlerinde üretilen modifiye kil örneklerinin XRD analizleri yapılmıştır.

2.2.8. Nanokompozit Malzeme Üretimi

Belirlenmiş HTAB konsantrasyonlarında ($1,5 \times 10^{-2}$, 3×10^{-2} , 6×10^{-2} , 9×10^{-2} mol/lit) üretilen her bir modifiye bentonit (organokil) için %1, %3, %5, %6, %7 ve %9 katı oranı içeriklerinde nanokompozit malzeme hazırlanmıştır. Ayrıca sadece saf epoksi kullanılarak kompozit malzeme dökülmüştür. Her bir parametre için 5 adet nanokompozit çubuğu teflon kalıplarda mikrodalga enerjisi ile kürlenerek üretilmiştir.

Nanokompozit üretimi çalışmalarında 16 CH₂ zincir uzunluğuna sahip HTAB (Hegzadesiltrimetil amonyum bromür) ile modifiye edilmiş Reşadiye Na bentonit numuneleri kullanılmıştır. Epoksi reçine porselen küvet içerisinde önceden belirlenen 2:1, reçine-sertleştirici oranına uygun miktarda konulmuştur. Reçine, porselen küvet içerisinde 60°C sıcaklığa kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtılmıştır. Sıcaklık 60°C olduğu zaman daha önceden hazırlanmış olan modifiye ürünlerden hesaplanan miktarda azar azar ve yavaş bir şekilde karışmakta olan reçine üzerine ilave edilir ve karışım bu sıcaklıkta 5 dk daha karıştırılmıştır. 5 dk'lık sürenin sonunda küvet, içerisinde 40°C sıcaklığında su bulunan ultrasonik banyo içerisinde konularak 15 dk ultrasonik dağıtmaya tabii tutulmuştur. Ultrasonik muamelenin ardından manyetik balık uzaklaştırılmış ve daha önceden belirlenen miktarda sertleştirici hızlı bir şekilde karışımın üzerine ilave edilerek bir spatül yardımı ile karışım yavaş yavaş karıştırılmıştır. Sertleştiricinin karışım içerisinde homojen bir şekilde karıştığından emin olunduktan sonra karışım ASTM D638-03 standardında belirtilen Tip V'e uygun olacak şekilde hazırlanmış teflon kalıplara dökülmüş ve kalıp içerisinde olabilecek hava kabarcıkları 0,8 bar vakum ortamında hava kabarcıkları uzaklaştırılana kadar 10 dk bekletilmiştir (ASTM, 2003). Vakum işleminin ardından teflon kalıp mikrodalga fırın içerisinde konularak 230 W güç altında 20 dk süresince kürlenmiştir. Bu süre sonunda kalıplar mikrodalga fırından çıkartılarak soğumaya bırakılmıştır. Ürünler

soğuduktan sonra kalıplardan ayrılarak pürüzleri ince bir zımpara yardımı ile hafif hareketler ile giderilerek mekanik dayanım analizi için hazır hale getirilmiştir. Üretilen numunelerin ASTM D638-03 standardında boyutları Şekil 2.5’de ve ölçüleri Tablo 2.2’de verilmiştir (ASTM, 2003).



Şekil 2.5. ASTM D638-03 standardına göre nanokompozit çubuk boyutları (ASTM, 2003).

Tablo 2.2. ASTM D638-03 standardına göre nanokompozit çubuk ölçüleri ve tolerans değerleri (ASTM, 2003).

Ölçüler	Değerler, mm	Tolerans, mm
Dar Kısımın Genişliği, W	3,18	± 0,03
Dar Kısımın Uzunluğu, L	9,53	± 0,08
Çubuğun Genişliği, W ₀	9,53	+ 3,18
Çubuğun Uzunluğu, L ₀	63,5	Max. Değeri Yok
Girintiler Arasındaki Uzaklık, D	25,4	± 5
Girintinin Dış Çapı, R	12,7	± 0,08

2.2.9. Nanokompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

Hazırlanmış olan nanokompozit malzemelerin çekme mukavemeti değerlerinin tespiti yapılmıştır. Ayrıca ürünler, kilin epoksi bünye içerisinde dağılma derecelerine dair bir yaklaşım elde edebilmek için X-Ray difraktometre analizlerine tabi tutulmuşlardır.

2.3. Uygulanan İnceleme Yöntemleri

Çeşitli aşamalarda elde edilen ürünler üzerine yapılmış olan inceleme yöntemleri aşağıda sıralanarak çalışma detayları açıklanmıştır.

2.3.1. Kimyasal Analizler

Kimyasal analizler ACME (Kanada) laboratuvarlarında ICP (Inductively Coupled Plasma) yöntemi kullanılarak yapılmıştır.

2.3.2. TGA ve DTA Analizleri

Deneysel çalışmalarda ham Na-bentonit örneğinin TGA-DTA analizleri Rigaku marka Thermal analysis Station (TAS-100) ve Rigaku Thermoflex TG 8110 cihazları kullanılarak, 100 mg numune üzerinden 20°C/dk ısıtma hızında yapılmıştır.

2.3.3. Tane Boyut Dağılım Analizi

Deneylerde kullanılan ham Reşadiye bentonitinin boyut dağılımı kuru elek analizi yapılarak belirlenmiştir.

Kil mineralleri oldukça ince tane boyutlarına sahip olduğu için deneysel çalışmalarda kullanılan bentonitlerin tane boyut ölçümlerinde, 0,3µm ile 300µm arasında ölçüm yapabilen “Fritsch” marka ‘Particle Sizer’ cihazı kullanılmıştır. Şekil 2.6’da ‘Particle Sizer’ cihazı görülmektedir. Bu cihaz ile ayrıca hidrosiklon alt akımlarından alınan numunelerin tane boyut analizleri de yapılmıştır. Ölçümler yaşı yöntemle yapılmıştır.

2.3.4. TDS Ölçümleri

Kil açma süresini belirlemek için toplam çözünen iyon konsantrasyonunu tespit eden TDS (Total Dissolved Solids) cihazı ile süspansiyon içerisinde çözünen toplam katı iyon konsantrasyonu takibi yapılarak iyon geçişinin sabitlendiği nokta tespit edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 2.6. Fritsch Particle Sizer Cihazı

2.3.5. Katyon Değişirme Kapasitesi (KDK) Tayini

Metilen mavisi testi 10^{-2} M stok metilen mavisi çözeltisi ile yapılmıştır. Metilen mavisi testi için 1,571 g bentonit numunesi 25 cc distile su içerisine konularak (PKO: % 6) yaklaşık 10-20 dakika süresince bentonit numunesi tamamen açılıncaya kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu sırada erlenmayer içerisine 15 cc % 3 lük (ağırlıkça) konsantrasyona sahip H_2O_2 , 0,5 cc 5 N H_2SO_4 ve 10 cc saf su konulmuştur. Kil tamamen dağıldıktan sonra süspansiyondan enjektör vasıtasıyla 3 cc numune alınmış ve erlenmayer içerisine ilave edilmiştir. Bu karışım ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak kaynatılmıştır. Karışım kaynamaya başladıktan sonra yaklaşık 10 dakika kaynatılmış ve sonrasında karışım bir su banyosuna konularak oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına geldiğinde karışıma toplam hacim 50 cc olana kadar saf su ilave edilmiş ve metilen mavisi testine başlanmıştır.

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

Katyon değişim kapasitesi (KDK) 100 gr kuru numune için harcanan metilen mavisine eşdeğer miliequavelant (meq) Na⁺'dur. 1 ml metilen mavisini de 0,01 meq'e eşittir. Buna göre yapılan deneyde kullanılan bentonit miktarını (0,184) hesaplamak gerekmektedir.

3 ml'lik numunenin alındığı karışımda 25 ml su ve 1,571 gr bentonit bulunmaktadır. Bentonitin hacmi, yaklaşık yoğunluğu olan 2,6 gr/cm³'e bölünerek 0,604 ml olarak bulunur ve sonuç olarak toplam hacim 25,604 ml olur. 25,604 ml'de 1,571 gr bentonit olduğu bilindiğine göre 3 ml'de $(3 \times 1,571) / 25,654 = 0,184$ gr bentonit olduğu bulunur. Deney sonucunda bulunan metilen mavisini tüketim miktarı 0,184 gr bentonite karşılık gelen miktar olduğundan elde edilen metilen mavisini tüketim miktarı bu değere bölünerek katyon değişim kapasitesi değeri meq/100 gr cinsinden bulunmuş olmaktadır.

2.3.6. Şişme Özelliklerinin Tespiti

Bentonitin bünyesinde bulunan fiziksel su 100 °C 'nin altındaki düşük ısılarında uzaklaşmaktadır. Kristal (OH) suyu ise 110 °C ile 300 °C arasında uzaklaşmaya başlar. Bentonitin düşük ısılarında tuttuğu fiziksel su kilin fiziksel ve kimyasal özelliklerini tayin eden en önemli faktörlerden birisidir.

Bentonitin bünyesine fiziksel su alması ve kristal yapının C-ekseni yönünde genişlemesine 'şişme' adı verilir. Bentonit kendi ağırlığının 5-20 katı kadar su adsorbe edebilme özelliği nedeni ile yüksek şişme özelliği göstermektedir.

2.3.6.1. Ham ve Zenginleştirilmiş Kil Şişme Testleri

Reşadiye bentonitinin ham ve zenginleştirme sonucunda elde edilen ürünlerinin şişme özelliklerini belirlemek için aşağıdaki yöntem kullanılmıştır.

Ham numunenin ve deneylerde kullanılan zenginleştirilmiş numunenin şişme testlerinde halojen ısı ile kurutulmuş 2 gr malzeme kullanılmıştır. Kuru ağırlığı 2 gr olan malzeme 100 cc saf suya yavaş yavaş beslenmiş ve malzemenin kendi halinde çökmesi beklenmiştir. Malzemenin beslenmesi işleminde sonra 24 saat beklenmiş ve bu süre sonunda mezür üzerinden şişme değeri okunmuştur.

2.3.6.2. Modifiye Kil Şişme Testleri

Modifikasyon işlemi sonrasında yapılan volumetrik analiz verilerini desteklemek ve modifiye edilmiş ürünlerin yüzey özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi amacı ile katı-sıvı ayırımından sonra elde edilen katılar kurutulmuş, 150µm altına geçirilecek şekilde dağıtılmıştır. Ardından toluen, su ve toluen-aseton karışımı (%50) içerisinde %3 katı oranında şişme testleri bir önceki bölümde anlatıldığı gibi yapılmıştır.

2.3.7. Viskozite Ölçümleri

Viskozite; sıvının akmaya karşı gösterdiği iç direnç olarak ifade edilir. Dışarıdan bünyeye alınan su, dışarıdaki serbest suyun azalmasına ve bu durumda, bentonit-su karışımı çamurun akmaya karşı bir iç sürtünme ve direncine neden olur. Viskozite basınçla artar, sıcaklıkla azalır. 1 cm aralıklı iki levha arasından akan sıvının akış hızını 1 cm/sn arttırmak için gereken güç olarak tanımlanır, birimi santipuz (cp)'dir.

Deneysel çalışmalarda viskozite ölçümleri Brookfield Programlanabilir DV-II+ viskozimetre kullanılarak farklı spindle dönüş hızlarında (1–100 RPM), 15 cc hacimli çelik hazne içerisinde SC4-21 ve SC4-28 spindle uçları kullanılarak yapılmıştır. Viskozite ölçümleri %6 katı oranında gerçekleştirilmiştir.

Her ne kadar görünüşte organobentonit üretiminde viskozite değerlerinin çok önemi yok gibi görünse de organobentonit üretim aşamasında üretilen organobentonitlerin adsorpsiyon mekanizmasını titrasyon deneyleri ile ortaya konulmaya çalışılmasının yanında viskozite değerleri de bu durumda bir bakış açısı sağlamaktadır. Deneyler aşamasında modifiye edilmiş ürünlerin viskozite ölçümleri şu şekilde yapılmıştır:

Modifikasyon süspansiyonu modifikasyon işleminin hemen ardından alınıp viskozimetrenin hücre sine uygun miktarda (10-15 cc) konulup hücre viskozimetreye yerleştirilmiştir. Hücre yerleştirildikten sonra ölçüme uygun spindle makineye yerleştirilerek ölçüm başlatılmıştır. Ölçümün başlatılmasıyla eş zamanlı olarak bilgisayara yüklenmiş olan program da çalıştırılarak viskozite değişimleri monitörden de takip edilmiştir.

2.3.8. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Çözelti içerisinde adsorbat ve adsorban arasındaki elektrostatik etkileşimlerin belirlenmesi katının zeta potansiyeli ölçümleri ile gerçekleşmektedir. Zeta potansiyel çözelti içerisindeki bir katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyelidir. Örneğin negatif yüzey şarjına sahip bir katıyı inceleyecek olursak su veya bir çözelti içerisine konulan bu katı madde yüzeyinin kendisinde var olan elektriksel yüklerden kaynaklanan bir elektriksel potansiyeli vardır. Çözelti içerisindeki zıt işaretli pozitif denge iyonları yüzey yakınında toplanarak bir sabit tabaka oluştururlar ve yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışırlar. Denge iyonlarının konsantrasyonları yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü difüze tabakadaki dağılmış iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineralin yüzey potansiyeli sıfıra inecektir. Bu durum bir kondansatörün zıt elektrik yüklü levhalarına benzetilerek, elektriksel çift tabaka adını almıştır (Ersoy, 2000).

Hidrosiklon ile zenginleştirilmiş Reşadiye bentoniti numunesinin saf suda kullanılan yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonlarında yapılmış modifikasyon işlemleri sonrasında süspansiyondan elde edilen süzüntülerden yüzey elektrik yükü tespit edilmiştir. Bu ölçümler mikroeletroforesis yöntemiyle çalışan “ZETA-METER 3.0+” marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyeli ölçümleri şu şekilde yapılmıştır;

Modifikasyon işlemi için hazırlanmış olan süspansiyon modifikasyon işleminin sonuçlanmasının sonrasında viskozite ölçümü yapılır ve geri kalan süspansiyon santrifüj tüplerine alınarak 6000 RPM ile 1 saat süresince santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrasında tüplerde oluşan yarı şeffaf süzüntü bölgesi pipetör yardımıyla alınarak mavi bantlı filtreden filtrelenmiştir. Filtreleme işlemi sonucunda berrak bir süzüntü elde edilmiştir. Daha sonra süzüntüsü uzaklaştırılmış katı kısımdan iğne ucu kadar alınıp kuru bir beher içinde üzerine berrak süzüntüden ilave edilerek karıştırılarak açılmış ve zeta metre hücresine konulmuştur. Hücrenin her iki tarafındaki haznelere birine molibden artı (+) diğerine ise platin eksi (-) elektrodlar ardından da hücre cihaza yerleştirilmiştir. Hücredeki taneciklerin hareketini rahat izleyebilecek bir voltaj (20-100 volt arasında) uygulanarak ölçüm gerçekleştirilmiştir.

2.3.9. HTAB Analizi (Titrasyon Yöntemi)

Adsorpsiyon çalışmalarında çözeltilerdeki HTAB analizleri volumetrik bir yöntem olan iki fazlı titrasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Yöntemin esası çözelti içerisinde katyonik yapıdaki kuarterner amin bileşiklerinin titrant olarak kullanılan anyonik yapıdaki sodyum dodesil sülfat (SDS) ile titre edilerek dönüm noktasına kadar harcanan titrant hacminden çözeltilerdeki amin bileşiği miktarının bulunmasıdır. Bu işlem renk tayinine göre yapılmakta olup amin ile SDS arasında oluşan kompleks kloroform ile çözünebilmekte ve ilave edilen indikatör sayesinde de renk vermektedir.

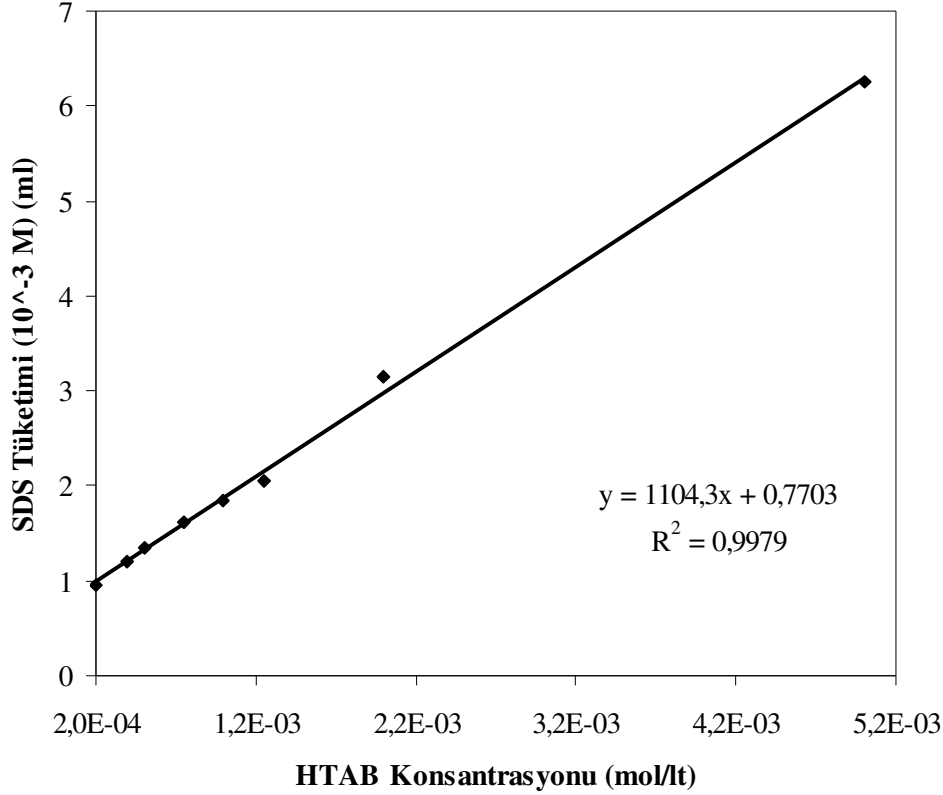
Volumetrik yöntemin kullanıldığı tüm deneylerde titrasyon aparatı olarak BOECO marka dijital büret, 100 cc hacminde A kalite cam mezürler, bir adet 20 cc ve bir adet de 15 cc hacminde olmak üzere iki adet A kalite otomatik cam büret kullanılmıştır. Titrasyon işlemlerinde dönüm (ekivalan) noktasının belirlenmesinde kullanılan çift indikatör çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır:

0,5 gr dimidyum bromür ve 0,25 gr disülfün mavisi 100 ml'lik bir balon jöjeye alınmış ve üzerine 50 ml seyreltik (%10'luk) 30-40°C'ye kadar ısıtılmış sıcak etanol ilave edilerek katılar tamamen çözününceye kadar karıştırılmış ve jöje saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilerden 20 ml alınarak 1000 ml'lik balon jöjeye aktarılmış ve üzerine 2,8 ml saf H₂SO₄ ilave edilerek saf su ile 1000 ml'ye tamamlanmıştır. Hafif yeşilimsi bir sarı renk alan bu çözelti, titrasyon deneylerinde indikatör olarak kullanılmıştır. Volumetrik yöntem ile katyonik yüzey aktif maddenin analizi şu şekilde yapılmıştır:

Daha önce bentonit ile HTAB modifikasyonu gerçekleştirilip modifikasyon sonrasında süspansiyon santrifüj edilerek katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. santrifüj sonrası elde edilen berrak süzüntüden bir miktar alikot alınıp 100 ml'lik mezüre konulmuştur. Alikot üzerine 20 ml'ye kadar saf su ilave edilmiş, bunun üzerine 20 ml çift indikatör çözeltisi ve 15 ml kloroform eklenerek karışım elle kuvvetlice çalkalanmıştır.

Bu işlemden sonra mezürün alt kısmında gözlenen mavi renk sodyum dodesilsülfat (SDS) ile pembeye dönüşünceye kadar titre edilmiş ve sarf edilen titrant hacmi (ml olarak) kaydedilmiştir. Daha sonra kalibrasyon eğrisinden yararlanarak hesap yoluyla çözeltilerdeki amin miktarı bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışmalarına geçmeden önce çözeltilerde yüzey aktif madde analizi yapabilmek için ilk önce HTAB'ın kalibrasyon eğrisi ortaya konulmuştur. Titrasyon işlemlerinde titrant olarak kullanılacak anyonik reaktif olan

sodyumdodesilsülfatın (SDS) (10^{-2} M) ve analizi yapılacak katyonik reaktif olan hegzadesiltrimetil amonyum bromürün (HTAB) (10^{-2} M) stok çözeltileri hazırlanmış ve işlemi takiben katyonik stok çözeltisinden değişik konsantrasyonlarda (2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 5×10^{-4} , $7,5 \times 10^{-4}$, 10^{-3} , $1,25 \times 10^{-3}$, $2,5 \times 10^{-3}$, 5×10^{-3} M) standart çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. HTAB-SDS kalibrasyon eğrisi

2.3.10. XRD Analizleri

Çalışma kapsamında hazırlanmış olan organokillerin XRD analizleri Rigaku marka X-Ray difraktometrede ve Bruker marka XRD aletinde gerçekleştirilmiştir. Çekimler 2° – 70° aralığında, Cu tüp anod kullanılarak jeneratör gerilimi 40 W, jeneratör akımı 30 A ve tarama hızı 0,05 olacak şekilde yapılmıştır. Üretilmiş olan nanokompozit çubukların XRD analizleri Rigaku marka D/Max – IIC model X-Ray difraktometrede Cu $K\alpha$ X-ışınları kullanılarak $1,54 \text{ \AA}$ dalga boyunda yapılmıştır.

2.3.11. Kompozit Çekme DeneYleri

Hazırlanan nanokompozit çubukların mekanik dayanım testleri, her bir çubuğun çekme akma dayanımı ve elastisite modulu (Şekil 1.16, Ek Şekil 1) tespit edilecek şekilde, Sabancı Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan Zwick marka Z-100 model çekme basma test cihazında test hızı ve elastisite modülü hızı 5 mm/dk seçilerek oda koşullarında yapılmıştır. Şekil 2.8’de çekme testlerinin yapıldığı Zwick marka Z-100 model test cihazı görülmektedir.



Şekil 2.8. Zwick marka Z-100 modeli çekme-basma test cihazı

2.4. Veri Değerlendirme Yöntemleri

Çalışma kapsamında bir çok veri değerlendirme yöntemi kullanılmıştır. Bunlardan KDK tayini, titrasyon işlemleri, zeta potansiyeli tayini, viskozite ölçümleri ve şişme testleri doğrudan sonuç alınabilen yöntemlerken, bazı modellerden sonra sonuç alınabilen yöntemlerden de bu çalışma kapsamında yararlanılmıştır. Bu yöntemler birim hücre hesaplamalarını içeren yöntem diğeri ise nanokompozit ürünlerin çekme dayanımı test sonuçlarının değerlendirildiği yöntemdir. Bu yöntemlerden aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

2.4.1. Birim Hücre Hesaplamaları

Birim hücre formülleri malzemelerin hidrosiklon ile zenginleştirilmiş ürünleri kullanılarak çıkartılmıştır. Birim hücre formülleri çıkartılırken malzemelerin kimyasal analizleri sonucunda bünyesinde bulunan mineral oksitlerinin oranları tespit edilerek bunların esas değerleri yüzde olarak hesaplanmıştır. Bu aşamadan sonra her bir mineral oksitinin mol ağırlığı hesaplanarak birim hücre katyon değerleri bulunmuştur.

2.4.2. Çekme Dayanımı Değerlerinin Modellenmesi

Çekme dayanımı testlerine tabii tutulan her bir numune için çekme akma dayanımı ve elastisite modülü değerleri kayıt altına alınmış ve çekme akma dayanımı değerleri Szazdi ve arkadaşlarının (2006, 2007) geliştirmiş oldukları bir modele göre yeniden değerlendirilmiştir. Szazdi ve arkadaşlarının (2006) geliştirdikleri modele göre; kompozitlerin çekme akma gerilmesini içeren mekanik özellikleri; kompozisyona, bileşen özelliklerine, yapıya ve etkileşimlere bağlıdır. Genellikle parçacık dolgulu kompozitlerde dağıtılan parçacıkların homojen dağıldıkları kabul edilmektedir. Şayet parçacıklar anizometrik geometriye sahipse konumları ve dağılımları dikkate alınmalıdır. Etkileşim, dayanım ve temas yüzeyinin boyutuna bağlıdır. Polimer/tabakalı silikat kompozitlerin kuvvetli etkileşimlerinin, silikat yüzeylerinin bir yüzey aktif madde ile kaplanmış olmalarına rağmen baskın geldiği farz edilmektedir. Geleneksel dolguları içeren tüm kompozitlerde bazı muamelelerin, etkileşimi önemli ölçüde düşürdüğü gösterilmiştir. Diğer taraftan fazlar arasındaki ara yüz, nanokompozitlerde etkileşimlerdeki genel düşüş etkisini bertaraf edecek kadar çok büyük olabilmektedir. Silikatların spesifik yüzey alanları 750m²/gr iken geleneksel dolgularda bu değer 3-5m²/gr 'dır.

Parçacık destekli kompozitlerin çekme-akma gerilmesinin kompozisyona bağlılığını tarif edebilmek için basit bir model geliştirilmiştir. Modele göre kompozit içerisinde ara fazlar anlık olarak gerçekleşir ve akma gerilimi, kompozisyona bağlı bir fonksiyon gibi gerçek değerine oransal olarak ulaşır. Akma geriliminin kompozisyona bağlı değişimi aşağıdaki denklemle tarif edilebilir.

$$\sigma_y = \sigma_{y0} \frac{1-\varphi}{1+2.5\varphi} \exp(B\varphi) \quad (17)$$

Burada; σ_y ve σ_{y0} sırasıyla kompozitin ve matriksin akma gerilmesi, φ dolgunun kompozit içerisindeki hacimce yüzdesi ve B dolgunun taşıdığı yük ile ilgilidir. $(1-\varphi)/(1+2.5\varphi)$ terimi matriksin efektif olarak yük taşıyan kısmını ifade eder. Etkileşimin sıfır olduğu durumda yükün tamamının polimer tarafından taşındığı ve matriksin yük taşıyan kısmında dolgu miktarı arttıkça azaldığı anlaşılmaktadır. Benzer bir korelasyon da kompozitin uzamasının %100'den düşük olduğu durumlarda çekme dayanımının kompozisyona bağlılığını tarif ederken yapılmaktadır. B parametresi, etkileşimin gerilmesi ve temas yüzeyi boyutu gibi dolgunun yük taşıma kapasitesini etkileyen tüm faktörlere bağlıdır. Bu faktörlerin B üzerine etkisi aşağıdaki formülle açıklanmaktadır.

$$B = (1 + A_f \rho_f l) \ln \frac{\sigma_y}{\sigma_{y0}} \quad (18)$$

Burada; A_f dolgunun spesifik yüzey alanı (temas yüzeyi), ρ_f dolgu malzemesinin yoğunluğu, l ara fazın kalınlığı ve σ_y akma gerilimini temsil etmektedir. En son gösterilen iki parametre matriks/dolgu etkileşimlerinin gerilmesine bağlıdır. Bir çok kompozit çalışması üzerinde yapılmış detaylı bir araştırmada katı dolgu veya destekleyici içeren kompozitlerde sert bir ara fazın oluştuğu kanıtlanmıştır. Bu da dolgunun yük taşıma kapasitesine ve destekleme etkisine katkıda bulunmaktadır. Sadece sert ara faz formasyonunun oluşumu, kompozitin akma gerilmesinin matriksin akma gerilmesinden daha yüksek olabileceğini açıklayabilir. Bundan başka silikatların gözlenen destekleme etkisine öncülük eden bir ara faz yapısının da tabakalı silikat nanokompozitlerde oluşabileceği tahmin edilmektedir. İkinci bileşen tarafından taşınan yük de matriksin özelliklerine bağlıdır. Destekleme etkisi yumuşak bir polimerde sert bir polimerdekinden fazla olmaktadır. Bu faktör özellikle farklı matrikslerle hazırlanmış kompozitlerin birbirleri ile kıyaslanmasında hesaba katılmalıdır.

Bu model küresel tanecikler içeren kompozitler için geliştirilmiştir. Anizometrik parçacıkların konumu dolgunun yük taşıma kapasitesini ve B değerini arttırmaktadır. Bu durum bu modelde hesaba katılmamıştır. Ancak çoğu durumda sonuçların değerlendirilmesi kısmında oryantasyon etkisi ihmal edildiği için silikat parçacıklarının rasgele dağılım gösterdikleri görülmüştür. Nukleasyon veya dolgu ile ilişkili diğer etkiler matriksin özelliklerini sürekli olarak değiştirebilir ve bu etki modelin önceden tahminini

yanıtabilir. Bu sınırlamalara rağmen modelin geçerliliği parçacık dolgulu polimerlerden, harmanlara ve anizometrik kısa fiber destekli kompozitlere kadar olan çeşitli heterojen sistemlerde denenmiştir. Parçacık boyutu etkisi, etkileşimin dayanımı, matriks özellikleri gibi yukarıda sıralanmış olan bir çok özellik model sayesinde kantitatif olarak analiz edilebilmektedir (Szazdi vd., 2006).

Model geçerliliğini test etmek için, indirgenmiş akma geriliminin doğal logaritması dolgu miktarına karşı çizildiğinde lineer bir ilişki görülmelidir. Bu görüş aşağıdaki formüle göre elde edilmektedir.

$$\ln \sigma_{yred} = \ln \sigma_y \frac{1+2.5\varphi}{1-\varphi} = \ln \sigma_{y0} + B\varphi \quad (19)$$

Modelin geçerliliğinin kanıtlanması için lineerite gerekli ancak yeterli bir koşul değildir. Ancak çok çeşitli kompozitler ile ilgili bir çalışma anizometrik parçacıkların oryantasyonları, agregasyon, harmanlarda faz değişimi, matriks özelliklerini değiştirme vb. gibi yapısal etkilerin olmadığı durumlarda kanıtlamış ve indirgenmiş akma gerilimi değerlerini dağılmış fazın hacimce yüzdesine karşılık çizildiğinde lineer bir korelasyon elde edilmiştir. Modelin geçerliliği deneysel çalışma sonuçlarının tahminlerin kabulü ile de kanıtlanmış olabilir. Şayet indirgenmiş gerilme, desteklemenin etkisine rağmen matriks değerine normalize edilirse farklı matrikslere sahip kompozitlerin kıyaslanması daha kolay olacaktır. Eşitlik (20)'de tüm kompozitlerin akma gerilmesinin destekleme genişlemesine orantılı olarak lineer bir davranış sergilemesi gerekir (Szazdi vd., 2007).

$$\ln \sigma_{yrel} = \ln \frac{\sigma_y}{\sigma_{y0}} \frac{1+2.5\varphi}{1-\varphi} = B\varphi \quad (20)$$

Szazdi ve arkadaşlarının (2006, 2007) geliştirmiş oldukları bu model üretilen nanokompozit çubukların çekme akma gerilmesi değerlerinin diğer polimerler ile hazırlanmış olan kompozitlerin mukavemet değerleri ile karşılaştırılabilmesini ve değerlerin daha kolay anlaşılabilmesini sağlamak için kullanılmış ve öncelikle modelin geçerliliği denenmiştir. Bu doğrultuda ilk işlem olarak destekleyici malzeme olan kilin çubuklar içerisindeki hacimce miktarı tespit edilmiştir. Daha sonra çekme testleri sonucunda elde edilen çekme akma değerleri ve hesaplanarak bulunan hacimce katı miktarları Eşitlik 19'da yerine konularak indirgenmiş akma dayanımı değerleri

bulunmuştur. Eşitlik 19'dan elde edilen indirgenmiş akma dayanımı değerleri hacimce katı miktarlarına karşılık çizilerek lineer doğrular elde edilmiştir. Doğruların lineeriteleri R^2 değerleri ile takip edilerek analiz sonuçlarının modele uygun olduğu belirlenmiştir. Analizler sonucu elde edilen çekme akma dayanımı değerlerinin modele uygun olduğu belirlendikten sonra kilin kompozit malzeme üzerindeki destekleme etkisi (B), Eşitlik 17'den aşağıdaki eşitliğin türetilmesi ile hesaplanmıştır.

$$B = \frac{\ln \left(\frac{\sigma_y}{\sigma_{y0} \left(\frac{1-\varphi}{1+2,5\varphi} \right)} \right)}{\varphi} \quad (21)$$

Bu aşamadan sonra mukavemet testleri sonucunda bulunan çekme akma değerlerinin diğer kompozit malzemeler ile karşılaştırılabilir ve daha kolay anlaşılabilir hale gelmesini sağlayacak olan normalize akma dayanımı değerleri; Eşitlik 20 kullanılarak destekleme etkisi (B) değerlerinin hacimce katı miktarı (φ) değerleri ile çarpılması sonucu bulunmuştur. Hesaplamalar sonucu bulunan normalize akma dayanımı değerleri hacimce katı miktarı değerlerine karşı çizilerek katı malzemenin kompozit içerisinde dağılma değerleri ve ortalama destekleme etkileri bulunmuştur.

3. BULGULAR VE İRDELEME

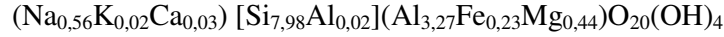
3.1. Reşadiye Bentonitinin Karakterizasyonu

Ham numunenin kimyasal analizi sonuçları Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Ham Reşadiye Bentonit Numunesi Kimyasal Analiz Sonuçları

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MnO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	A.Z.	Top.
%	2,5	2,0	16,7	57,1	0,2	1,0	3,2	0,1	0,3	3,24	13,4	99,9

Birim hücre formülleri malzemelerin hidrosiklon ile zenginleştirilmiş ürünleri kullanılarak çıkartılmıştır. Zenginleştirilmiş ürünün analizi ve yapılan düzeltme sonucu elde edilen saf bentonit için kimyasal analiz değerleri Tablo 3.2’de özetlenmektedir. Tablo 3.3’de ise analiz değerlerinden birim hücre katyon miktarının hesaplanması özetlenmektedir. Elde edilen bu verilerin ışığında Reşadiye bentonit numunesi için birim hücre formülü;



şeklinde olduğu belirlenmiştir. Verilen formülasyona dayanarak Reşadiye bentonitinin doğal Na bentonit olduğu anlaşılmıştır. Ham Reşadiye bentonitinin mineralojik analizi XRD analizi yöntemiyle MTA’da yapılmıştır Şekil 3.1.’de elde edilen kırınım deseni görülmektedir. Yapılan değerlendirme sonucunda grafikte görülen ilk pik smektit piki olup ham bentonit için basal boşluğun 12,7067 Å olduğunu göstermektedir.

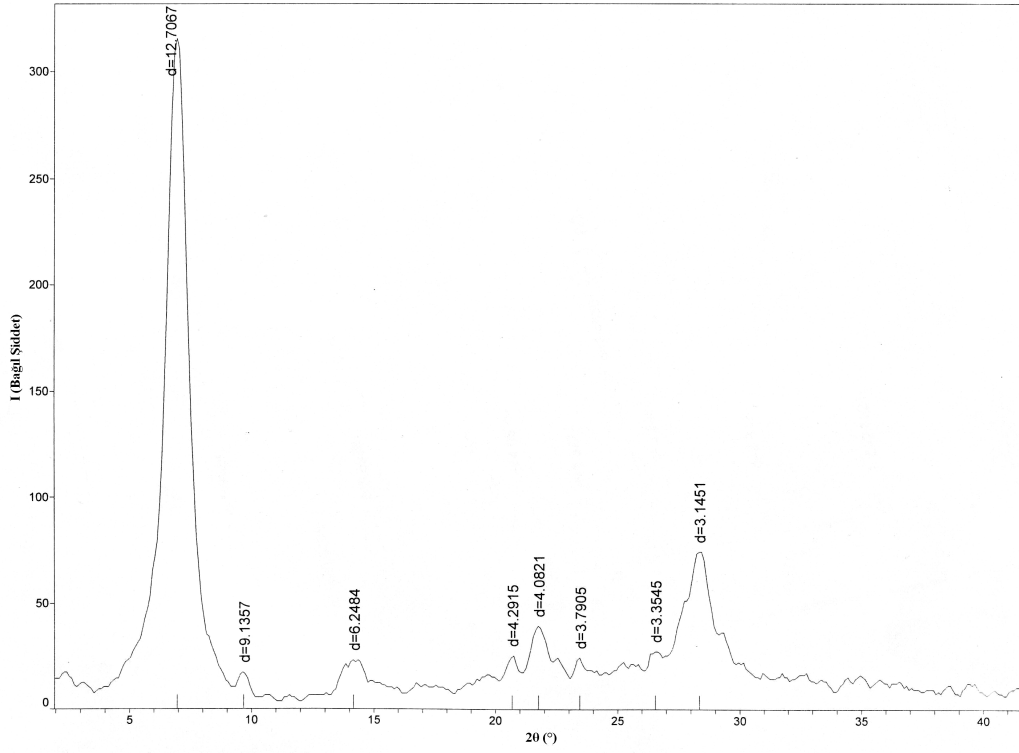
Bentonitin bünyesinde bulunan fiziksel su 100°C’nin altındaki düşük ısılarda uzaklaşmaktadır. Kristal (OH) suyu ise 110°C ile 300°C arasında uzaklaşmaya başlar. Ham Reşadiye bentonitinin ısı özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla TGA ve DTA analizleri yapılmıştır. Elde edilen veriler Şekil 3.2.’de verilmektedir. Örneğimizde 100-200°C arasında %6,1 kadar ağırlık kaybı kristal (OH) suyunun kaybedilmesinden meydana gelmiştir. 600-800°C’de meydana gelen %3,8 değerindeki ağırlık kaybı ise karbonat gibi minerallerin kavrulmasından kaynaklanmaktadır. DTA analizi incelendiğinde aynı sıcaklıklarda oluşan endotermik şartlar benzer bilgilerin elde edilmesi sağlamaktadır. Bunun yanında 800 ve 950°C’lerde ekzotermik reaksiyonların olduğu da görülmektedir.

Tablo 3.2. Ham Reşadiye bentoniti metal oksitlerinin birim hücredeki oksijen miktarları

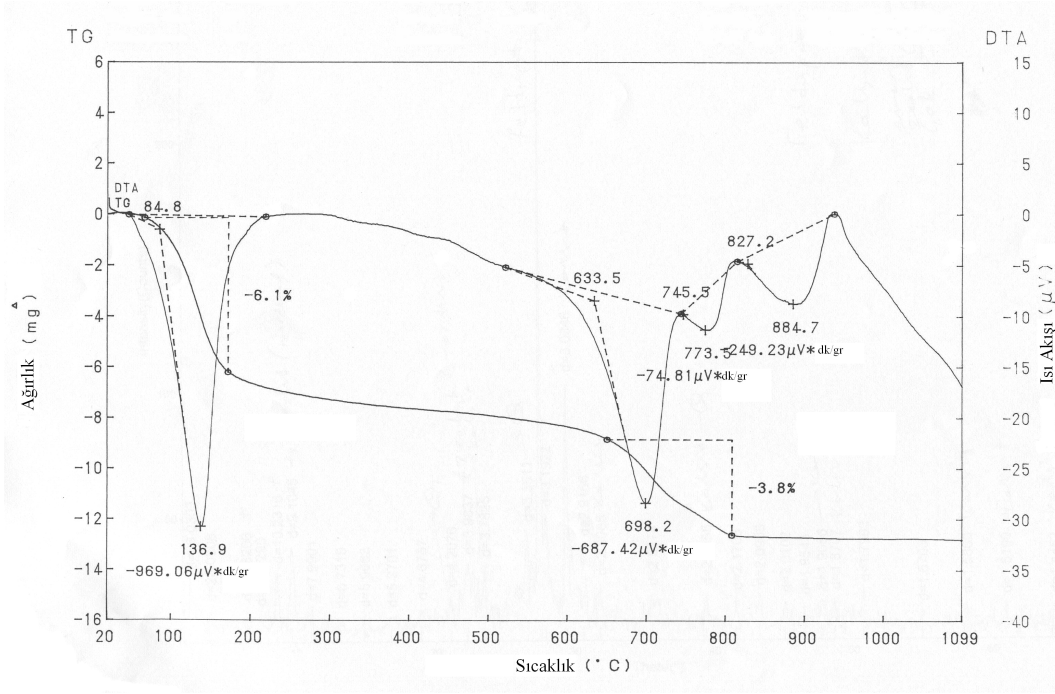
Oksit/%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Top
Analiz	61,9	17,3	0,3	3,30	0,1	1,9	3,0	0,9	2,3	0,1	7,9	99,0
Kuvars	4,0											4,00
Opal	3,5	0,1				0,05		0,05	0,10		0,20	4,00
A.Silika	3,5	0,1				0,05		0,05	0,10		0,20	4,00
Feldspat	5,0	1,5					0,05	0,50	0,45		0,10	7,50
Kalsit	-	-				0,1	2,70				2,20	5,00
Zeolit	2,8	0,5				0,1	0,10	0,20	0,10		0,20	4,00
Hematit	-			1,65								1,65
Diğer	-		0,3		0,1					0,10		0,50
Düzeltilme	43,1	15,1		1,65		1,0	0,15	0,10	1,55		5,05	63,25 +LOI
Sonuç	68,14	23,87		2,61		2,53	0,24	0,16	2,45			100,0

Tablo 3.3. Ham Reşadiye bentoninin birim hücre katyon değerleri

Oksit	Analiz (%)	Mol Ağırlığı	Mol Oksit	Yük	Katyon (gr.equ.)	Katyon x Oran Faktör	Birim Hücre Katyonlar
SiO ₂	68,14	60,06	1,1345	4	4,5381	31,9096	7,98
Al ₂ O ₃	23,87	101,94	0,2341	6	1,4049	9,8785	3,29
Fe ₂ O ₃	2,61	159,70	0,0163	6	0,0980	0,6890	0,23
MgO	2,53	40,32	0,0627	2	0,1255	0,8824	0,44
CaO	0,24	56,08	0,0043	2	0,0086	0,0604	0,03
K ₂ O	0,16	94,19	0,0017	2	0,0034	0,0239	0,02
Na ₂ O	2,45	61,98	0,0395	2	0,0790	0,5554	0,56
Toplam	100,00				6,2575		
44 / 6,3334 = 7,0315 (Oran Faktör)							



Şekil 3.1. Ham Reşadiye bentonitine ait XRD analizi

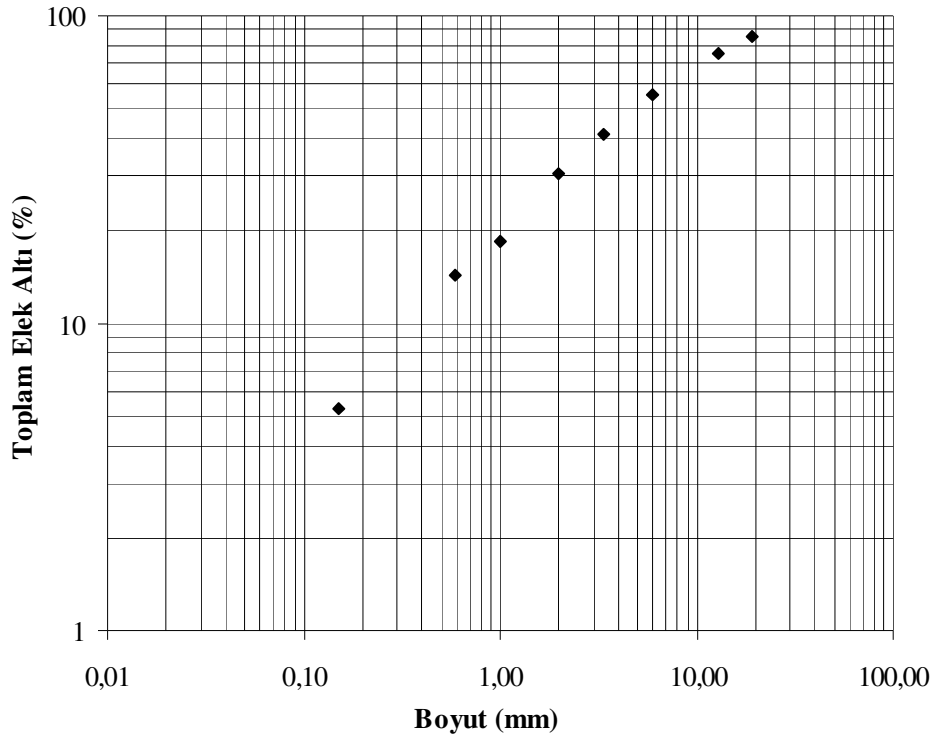


Şekil 3.2. Ham Reşadiye bentoniti için TGA ve DTA eğrileri

Ham numunenin metilen mavisi yöntemine göre katyon değiştirme kapasitesi (KDK) 76 meq/100 gr olarak bulunmuştur. Alınan örnek üzerine kuru elek analizi yapılarak sonuçları boyut aralıklarına göre dağılımını Tablo 3.4 ve Şekil 3.3'de özetlenmiştir.

Tablo 3.4. Ham Reşadiye bentoniti kuru elek analizine göre boyut dağılımı

Boyut (mm)	Miktar, (%)	Top. Elek altı, (%)	Top. Elek üstü, (%)
+19	14,1		14,1
-19+13	10,1	85,9	24,2
-13+6	20,5	75,8	44,7
-6+3,36	14,3	55,3	59,0
-3,36+2,0	10,4	41	69,4
-2,0+1,0	12,2	30,6	81,6
-1,0+0,595	4,0	18,6	85,6
-0,595+0,150	9,1	14,4	94,7
-0,15	5,3	5,3	
Toplam	100,0		



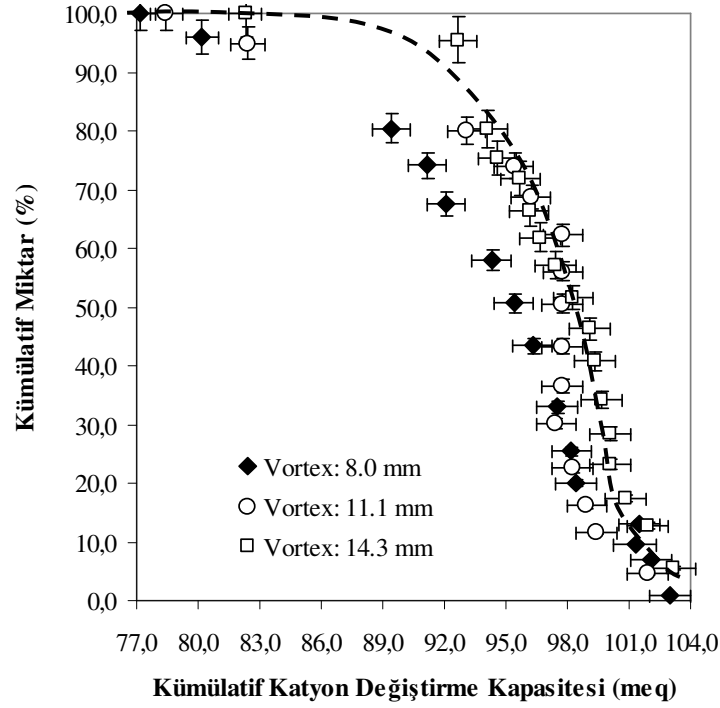
Şekil 3.3. Reşadiye ham bentonitinin kuru elek analizine göre boyut dağılımı

3.2. Bentonit Zenginleştirme Çalışmaları

Çoklu siklon devresinin her bir koşulu için elde edilen ürünlerin miktar (%) ve KDK değerleri Tablo 3.5’de ve bu verilere göre çizilen toplam KDK değişimleri Şekil 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.5. Çoklu siklon devrelerinden elde edilen ürünlerin miktar ve KDK değerleri (Boylu, vd., 2007)

Deneysel Şartlar	Vortex: 8.0 mm		Vortex: 11.1 mm		Vortex: 14.3 mm	
	% M	KDK	% M	KDK	% M	KDK
9.4 mm Ü.A-0.3 bar	1,0	103,0	4,6	101,9	5,6	101,9
9.4 mm A.A-0.3 bar	6,1	101,9	6,9	97,8	7,2	101,9
9.4 mm Ü.A-0.75 bar	-	-	-	-	4,6	97,8
9.4 mm A.A-0.75 bar	-	-	-	-	5,9	97,8
6.4 mm A.A-0.3 bar	2,4	99,0	4,6	97,8	5,1	97,8
6.4 mm A.A-0.75 bar	3,6	101,9	6,7	96,5	6,0	97,8
6.4 mm A.A-1.2 bar	6,9	92,4	7,5	95,1	6,7	97,8
4.5 mm A.A-0.3 bar	5,4	97,8	6,2	99,2	5,7	92,4
4.5 mm A.A-0.75 bar	7,6	95,1	6,9	97,8	5,3	89,7
4.5 mm A.A-1.2 bar	10,4	92,4	7,5	97,8	5,6	89,7
3.2 mm A.A-0.3 bar	7,2	89,7	5,6	97,8	4,6	89,7
3.2 mm A.A-0.75 bar	7,4	86,9	6,4	97,8	4,6	89,7
3.2 mm A.A-1.2 bar	9,6	78,8	6,6	81,5	5,6	81,5
2.2 mm A.A-0.3 bar	6,5	81,5	5,2	84,2	3,5	84,2
2.2 mm A.A-0.75 bar	6,3	67,9	5,8	65,2	5,0	70,7
2.2 mm A.A-1.2 bar	15,5	32,6	14,5	27,2	14,8	27,2
500 mikron üstü	4,1	5,50	4,9	5,50	5,6	5,50
Besleme	100,0	77,14	100,0	78,8	100,0	82,3



Şekil 3.4. Değişik vorteks çaplarında Reşadiye bentonitinin zenginleştirilebilirliği (Boylu, vd., 2007).

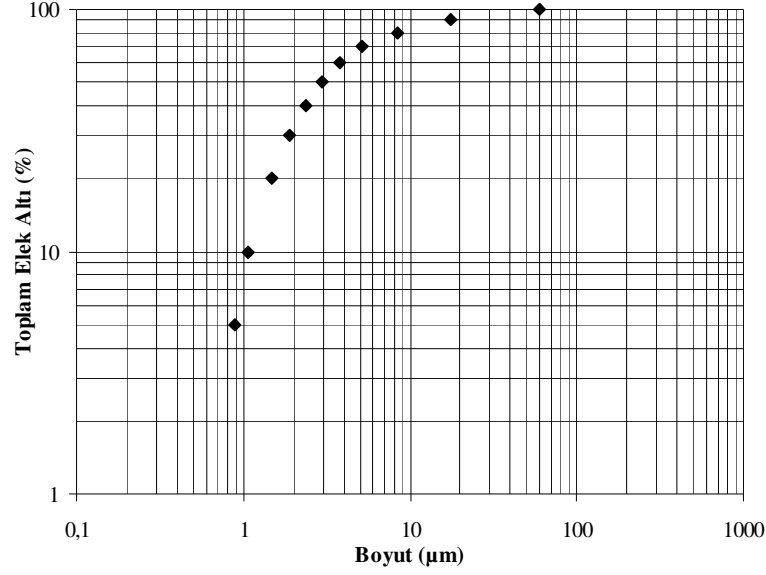
Reşadiye bentonitinin zenginleştirilmesinde belirlenmiş olan optimum (Şekil 2.4) koşullarda (katı oranı: %6; 1. devrede vorteks: 14,3mm, apeks: 2,2 mm, besleme basıncı: 1,2 bar; 2. devrede vorteks: 14,3mm, apeks: 3,2mm, besleme basıncı: 0,75 bar) hidrosiklon ile zenginleştirme işleminden elde edilen ürünlerin KDK'larına göre metalurjik denge tablosu Tablo 3.6'de verilmiştir.

Tablo 3.6. Ürünlerin KDK'larına Göre Metalurjik Dengeleri

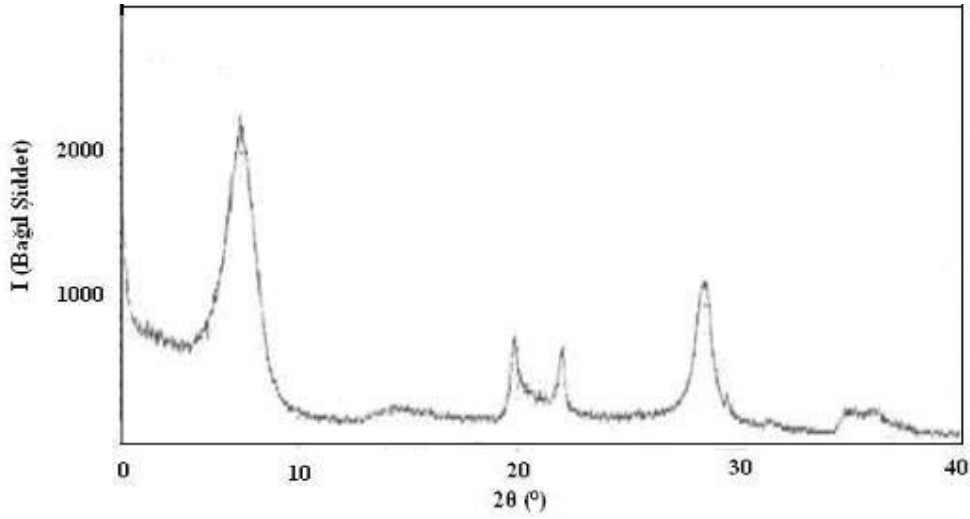
ÜRÜNLER	Miktar		KDK meq/100gr	Şişme ml	Vizkozite* cP
	gr	%			
Konsantre	1723,42	55,04	99,2	35,0	75,0
Ara Ürün	814,09	26,00	67,9	27,0	68,3
Artık	464,30	14,83	27,2	12,0	23,3
+ 500 μ m	129,19	4,13	4,0	1,0	25,0
Beslenen	3131,00	100,0	76,45	20,5	30,8
Hesaben	-	-	76,45	28,10	63,53

* 60 RPM.

Zenginleştirme işlemi sonrasında elde edilen konsantre ürünün boyut analizi ölçüm cihazı ile yapılan boyut dağılımı Şekil 3.5’de ve XRD analizi Şekil 3.6’da gösterilmiştir. Burada elde edilen ürünün ortalama tane boyutunun (d_{50}) $3\mu\text{m}$ altına indirilmiş olduğu ve malzemenin %10’unun ise $1\mu\text{m}$ altında olduğu görülmüştür. XRD analizinden de kil minerallerinin empüritelerinden arındırıldığı görülmektedir.



Şekil 3.5. Reşadiye bentoniti siklon konsantrenin boyut dağılımı



Şekil 3.6. Reşadiye bentoniti siklon konsantresinin XRD grafiği

3.3. Modifikasyon Parametrelerinin Optimizasyonu

Zenginleştirilmiş (konsantre) Reşadiye bentonit numunesi (KDK: 76,45 meq/100gr) üzerinde kuaterner aminlerle bir dizi modifikasyon çalışmaları yapılmıştır.

3.3.1. Kil Açma Süresi

Yüzey aktif maddenin kil tabakaları arasına daha fazla ve daha kolay girmesini sağlayabilmek için modifikasyon deneylerinde kilin belirli bir sıcaklıkta su içerisinde iyon geçişi dengeye ulaşıncaya kadar açılması gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda ilk önce kilin su içerisindeki iyon geçiş dengesinin sağlandığı süre belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda TDS ile izlenen değerleri kilin su içerisindeki iyon dengesi 1 saat sonunda sağlanmıştır (Tablo 3.7).

Tablo 3.7. Kil açma süresinin tespitinde ölçülen TDS değerleri

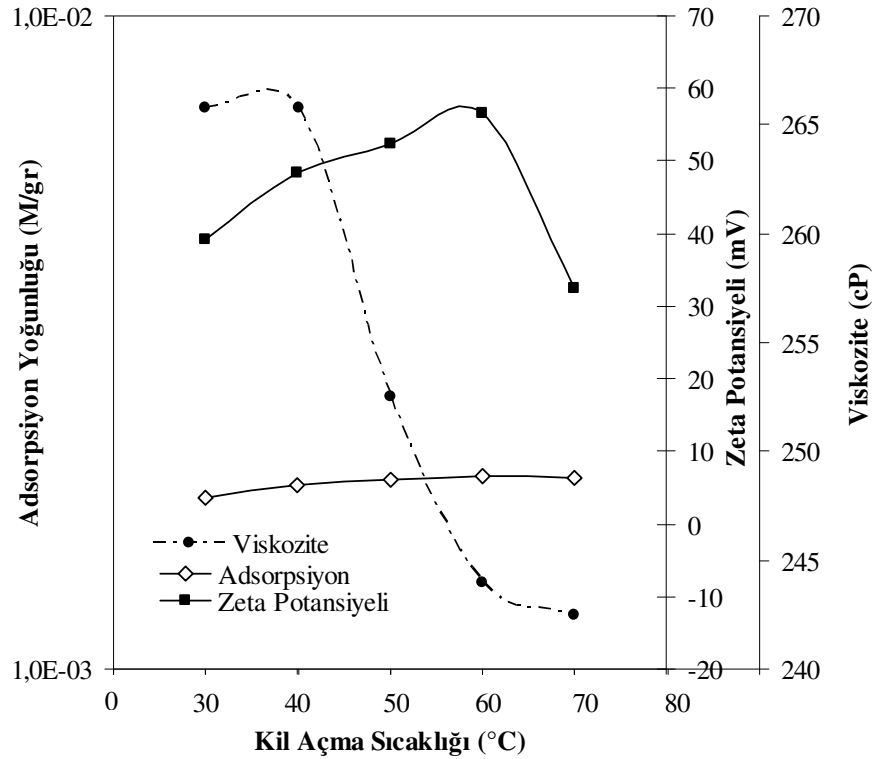
Kil + Su (60°C)	0 dk	15 dk	30 dk	45 dk	60 dk	75 dk
TDS (ppm)	1320	1450	1490	1530	1710	1710

3.3.2. Kil Açma Sıcaklığı

Kilin su ile muamele süresi belirlendikten sonra farklı kil açma sıcaklıklarında modifikasyon işlemleri yüzey aktif madde (HTAB) için daha önceden öngörülmuş başlangıç konsantrasyonu olan 6×10^{-2} M seçilerek yapılmıştır. HTAB varlığında yapılan modifikasyon denemeleri sonucunda her bir kil açma sıcaklığı için adsorpsiyon miktarı, zeta potansiyeli değişimi ve viskozite ölçümleri yapılmıştır (Şekil 3.7).

Şekil 3.7'den de görüleceği gibi adsorpsiyon miktarında kil açma sıcaklığına bağlı olarak 60°C'ye kadar belirgin bir değişimin olmadığı eğriden anlaşılmaktadır. Adsorpsiyon miktarını daha iyi açıklayacak nitelikteki zeta potansiyeli değişiminde kil açma sıcaklığının artışına bağlı olarak 60°C'ye kadar pozitif yönde bir artış görülmekte ancak bu sıcaklıktan sonra zeta potansiyeli değeri bir düşüş göstermektedir. Burada zeta potansiyeli ölçümleri soğutulduktan sonra numuneler oda sıcaklığında bir süre bekletilerek yapılmıştır. Ayrıca

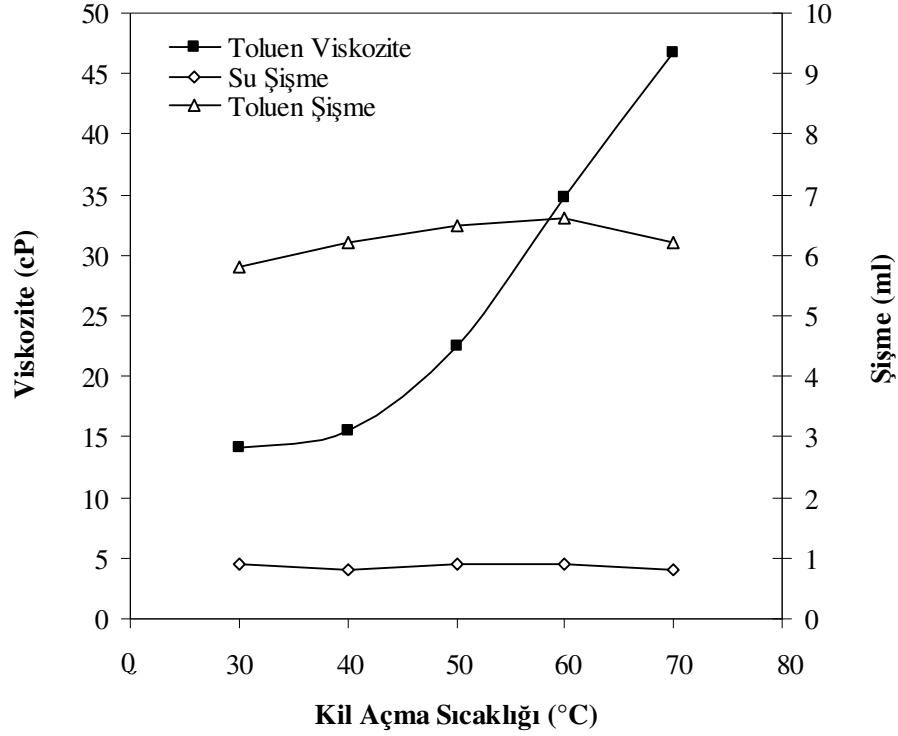
modifikasyon işlemi sonrasında yapılan viskozite ölçümlerinden de, adsorpsiyon miktarının kil açma sıcaklığının artması ile arttığını; 60°C'de malzemenin kazanmış olduğu hidrofobik (su sevmez) karakterden dolayı su içerisindeki viskozitesinin düştüğü görülmektedir. Burada 70°C de ölçülmüş olan viskozite değerlerinin daha düşük olmasına rağmen adsorpsiyon izotermi ve zeta potansiyeli değerlerindeki değişimde dikkate alındığında bundan sonraki çalışmalar için en uygun kil açma sıcaklığının 60°C olarak seçilmesi uygun görülmüştür.



Şekil 3.7. Farklı kil açma sıcaklıklarında bentonit/HTAB sisteminde adsorpsiyon izotermi, zeta potansiyeli ve viskozite (60 RPM) değerleri (Ek Tablo 1, Ek Tablo 2)

Yine oluşabilecek kuşku ortadan kaldırmak adına her bir kil açma sıcaklığı için üretilmiş olan organokiller kurutulmuş ve kuru formda toluen ve su içerisinde şişme ve yine toluen içerisinde viskozite ölçümleri yapılmıştır (Şekil 3.8). Buradan görülmüştür ki üretilmiş olan organo killerin hiç birisi su içerisinde herhangi bir şişme özelliği göstermemekte ancak toluen içerisinde yapılan şişme ölçümlerinde organokillerin şişme özelliklerinde 60°C 'ye kadar belirgin bir artışın ardından tekrar düşüş meydana gelmiştir.

Toluen içerisinde yapılan viskozite ölçümünde ise kil açma sıcaklığına bağlı olarak viskozite değerlerinde sürekli bir artışla görülmüş en yüksek viskozite değerine 70°C'de ulaşılmasına rağmen, şişme değerlerinde görülen düşüş viskozitenin artmasına neden olan organik yapının tabaka arasından çok yüzeylerde oluştuğu izlenimini vermiştir.



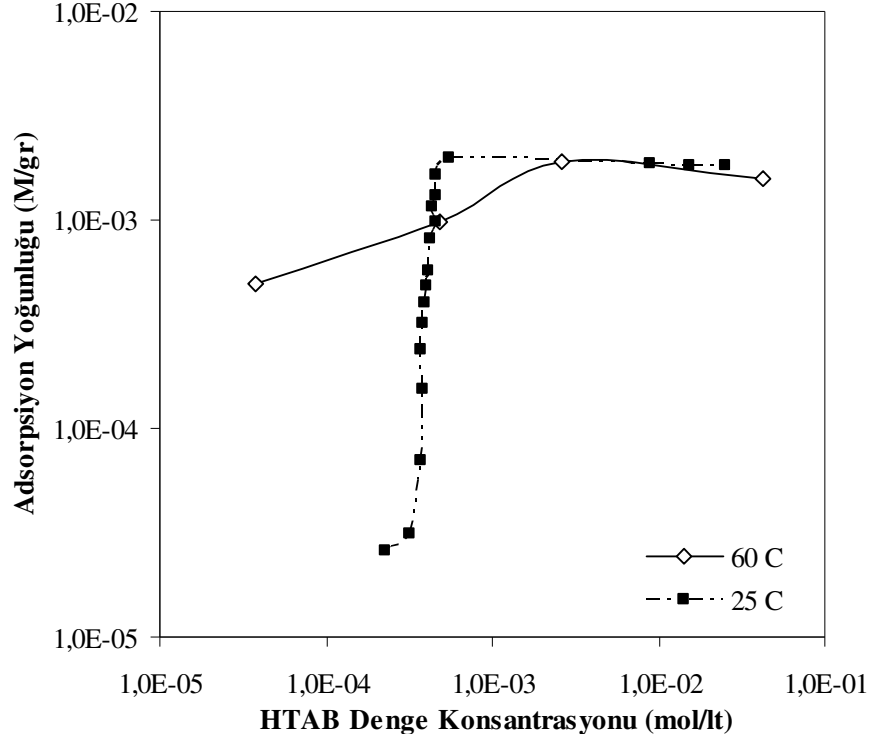
Şekil 3.8. Farklı kil açma sıcaklıklarında üretilmiş, ürünlerin (kuru) viskozite (60 RPM) ve şişme değerleri (Ek Tablo 1, Ek Tablo 2)

Tüm bu veriler ışığında araştırmanın bu aşamasından sonraki modifikasyon çalışmalarında kil açma işleminin sıcaklığı 60°C olarak belirlenmiştir.

3.3.3. Adsorpsiyon Sıcaklığının Belirlenmesi

Modifikasyon işlemleri için kilin hangi sıcaklıkta açılacağı belirlendikten sonra adsorpsiyon kapasitesini önemli derecede etkileyen bir parametre olan modifikasyon sıcaklığı belirlenmiştir. Bu aşamada 60°C'de süspansiyon haline getirilmiş kil için ilk önce 25°C modifikasyon sıcaklığı olarak seçilmiş ve adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Daha sonra yine 60°C kil açma sıcaklığı için, modifikasyon sıcaklığı olarak belirlenmiş ve seçilen bazı konsantrasyon değerlerinde modifikasyon işlemi yapılarak adsorpsiyon

izotermi oluşturulmuştur (Şekil 3.9). Şekilden de görüldüğü gibi modifikasyon sıcaklığının artışı ile birlikte kilin adsorpsiyon kapasitesinde bir düşüş olduğu görülmektedir. Buna gerekçe olarak tabaka aralarına tutunmuş olan amin iyonlarının sıcaklığın artması ile birlikte stabilizasyonlarının düşmesi, tabaka yüzeyine tutunmalarının zorlaşması ve bunun neticesinde daha az adsorbe olmaları gösterilebilir.



Şekil 3.9. Sabit kil açma sıcaklığında 25°C ve 60°C'de elde edilen adsorpsiyon yoğunlukları (Ek Tablo 3)

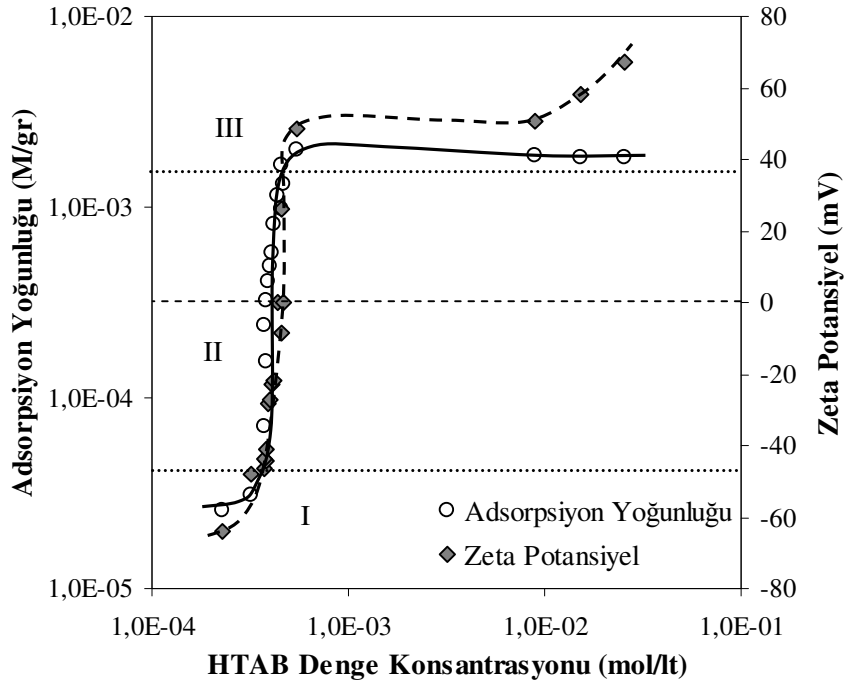
3.4. Organobentonitlerin Karakterizasyonu

Modifikasyon işleminin öncü parametreleri belirlendikten sonra zenginleştirilmiş Na bentonitten HTAB kullanılarak üretilen organobentonitleri daha iyi karakterize edebilmek için birbirini takip eden viskozite ölçümü, zeta potansiyeli tespiti ve adsorpsiyon izotermi oluşturulması çalışmaları yapılmıştır. Bu aşamada modifikasyon süresi sonunda alınan organokil karışımının su içerisindeki viskozite ölçümleri yapılmış, toplam süspansiyondan kalan miktar santrifüj ile katı-sıvı ayırımına tabii tutulduktan sonra sıvı kısım filtrelenmiş ve süzüntüden uygun miktarda alınarak adsorpsiyon izotermi

oluşturulması için titrasyon işlemi yapılmıştır. Bu aşamadan sonra filtreleme sonrası elde edilen süzöntü içerisine çok az bir miktarda filtre kâğıdı üzerinde kalan katı kısımdan katılarak ultrasonik banyoda katı parçaların sıvı içerisinde dağılması sağlanmış ve zeta potansiyeli ölçümü yapılmıştır.

3.4.1. Adsorpsiyon İzotermi

Kilin farklı başlangıç HTAB konsantrasyonlarındaki kuaterner amin adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiş ve HTAB denge konsantrasyonuna göre adsorpsiyon izotermi çizilmiştir (Şekil 3.10). Şekil 3.10'da gösterildiği gibi adsorpsiyon izotermi üç bölgeye ayrılabilir; (i) tekil iyonların iyon değişimi ve elektrostatik kuvvetler vasıtasıyla adsorpsiyonunu içeren düşük eğimli birinci bölge, (ii) hidrofobik zincir-zincir etkileşimlerinin baskın, iyon değiştiriminin maksimuma ulaştığı izotermi yükselen bölgesi, (iii) çift tabaka yüzey kaplanması ile karakterize edilen plato bölgesidir. Adsorpsiyon izotermi platoya eriştiği bölgenin başlangıç noktasındaki başlangıç HTAB konsantrasyonu 6×10^{-2} mol/l'tir.



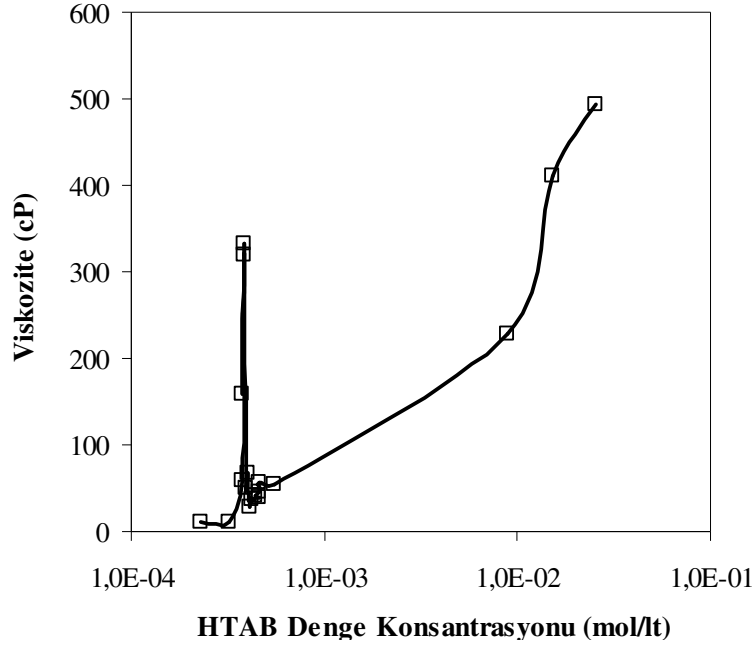
Şekil 3.10. 60°C kil açma ve 25°C modifikasyon sıcaklığında elde edilen adsorpsiyon yoğunluğu ve zeta potansiyeli değişimi (Ek Tablo 4)

3.4.2. Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli adsorpsiyon yoğunluğuna paralel bir eğilim göstermekte ve HTAB'ın montmorilonit üzerine adsorpsiyon kabiliyetini doğrulamaktadır (Şekil 3.10). Şekil 3.9'den görüldüğü gibi zeta potansiyeli, adsorpsiyonun hızlı olduğu ve izoterm üzerinde platoya eriştiği $4,37 \times 10^{-4}$ - $4,64 \times 10^{-4}$ mol/lit denge konsantrasyonu değerlerinde hızlıca pozitif bölgeye geçmiştir. Şekilde görülen son üç nokta ise adsorpsiyon izotermi ile uyumlu bir korelasyon göstermeyen çift tabaka kaplamasına (bilayer coverage) işaret ettiği tahmin edilmektedir.

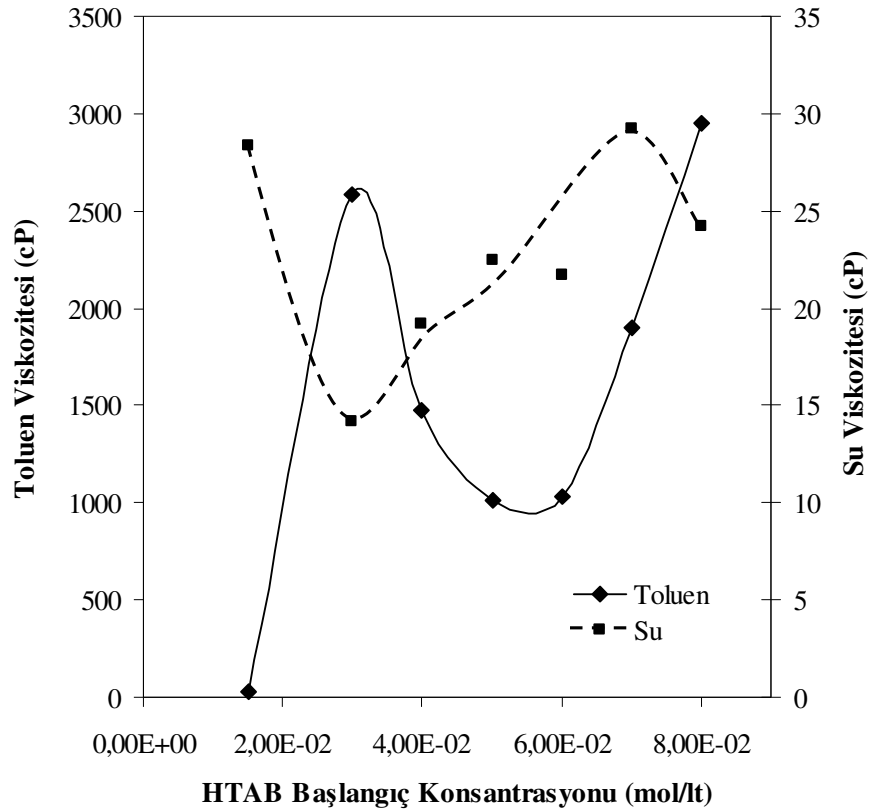
3.4.3. Viskozite

Organokil süspansiyonunun su içerisinde ölçülen viskozite değerleri adsorpsiyon izotermine yükselen bölgesinde oldukça değişken olmuştur (Şekil 3.11). Bu bölgede kilin yüzey özellikleri hidrofilik durumdan hidrofobik duruma değişmiştir. Burada yüksek viskozite hidrofilik yüzeye ve düşük viskozite hidrofobik yüzeye işaret etmektedir. Eğri üzerindeki son yükselişin çift tabaka adsorpsiyonuna işaret ettiği tahmin edilmektedir.



Şekil 3.11. 60°C kil açma ve 25°C modifikasyon sıcaklığında elde edilen organokilin su içerisindeki viskozite değişimi (Ek Tablo 4)

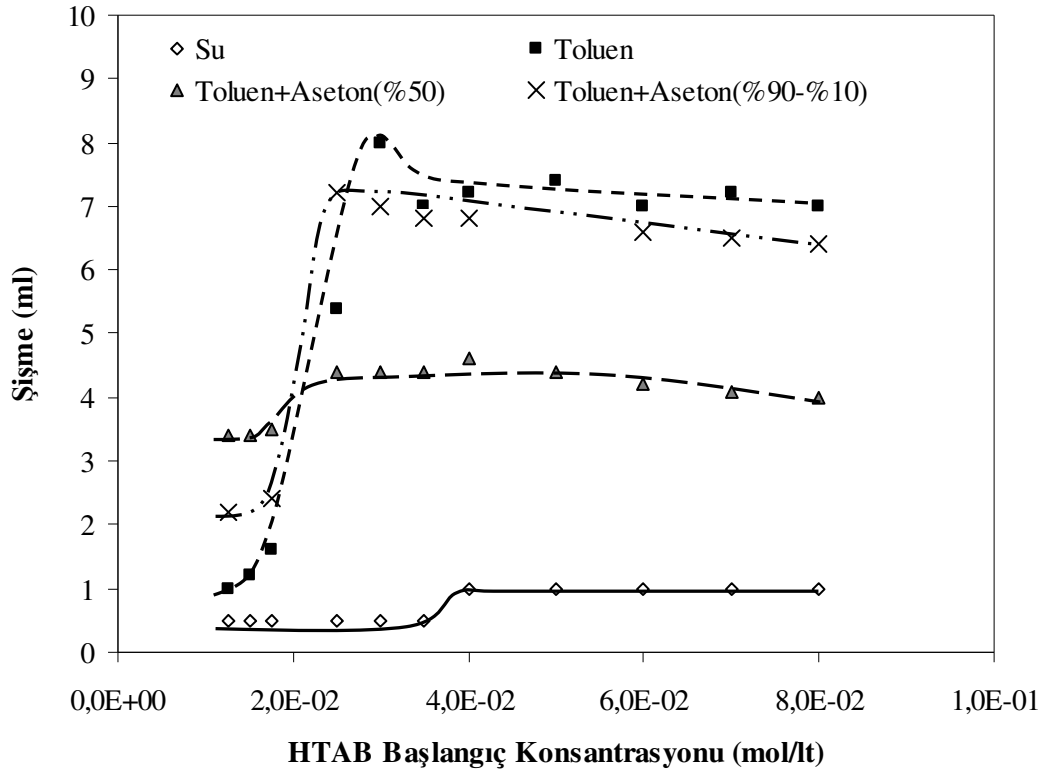
Ayrıca üretilmiş organokillerin kurutulduktan sonra su ve toluen ortamlarında viskozite ölçümleri yapılmıştır (Şekil 3.12). Şekilde görüldüğü gibi su içerisinde ölçülen viskozitede en düşük değer tek tabakalı yüzey kaplanmasının olduğu 3×10^{-2} mol/lit başlangıç HTAB konsantrasyonuna denk gelmektedir. Bu nokta aynı zamanda izoterm çalışmalarında süspansiyon içerisinde ölçülen viskozite değerleri içerisinde viskozitenin düşük olarak bulunduğu ve toluen içerisinde yapılan ölçümde de yüksek viskozite değerinin elde edildiği konsantrasyon değeri olmaktadır. 8×10^{-2} M ilk HTAB konsantrasyonunda hem su hem de toluen içindeki viskozite değerlerinin yüksek ve birbirine yakın çıkması bentonit yüzeyinin hidrofobik/hidrofilik dengesinin yaklaşık eşit olduğunu ima etmektedir. Daha detaylı bir açıklama getirebilmek için sistemde şişme testleri yapılmıştır.



Şekil 3.12. Modifikasyon sonrası kurutulmuş ürünlerin ilk HTAB konsantrasyonuna bağlı olarak su ve toluen içerisinde yapılmış viskoziteleri (Ek Tablo 4)

3.4.4. Şişme

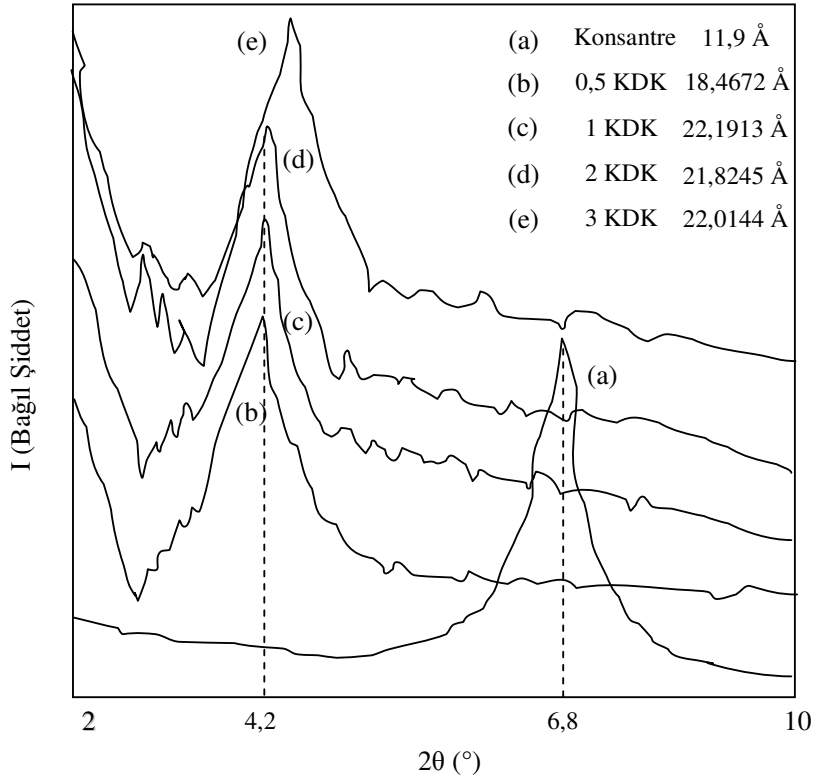
Organokillerin şişme özellikleri farklı polaritelerde değişik karakteristikler göstermişlerdir. Şekil 3.13’de organokillerin su içerisinde hidrofobik yüzey özelliklerinden dolayı hiçbir şekilde şişmediği görülmektedir. Bunun yanında organokiller toluen içerisinde iyi bir şişme göstermişlerdir. En iyi şişme değeri 3×10^{-2} mol/lit başlangıç HTAB konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bu noktada şişme en üst değerine ulaşmış ve artan HTAB konsantrasyonu ile birlikte bir azalma göstermiştir. Yüksek adsorpsiyon değerlerinde kilin hidrofobik karakterinde önemli bir değişim görülmemiştir. Aseton kullanılarak polarite değişiminin de etkisi incelenmiştir. Bu aşamada toluen ve aseton farklı oranlarda karıştırılarak (%50-%50 ve %90-%10) polarite değerleri değiştirilmiştir. Bunun sonucunda polaritenin artışı ile birlikte şişme değerlerinde yaklaşık asetonun ilave oranlarına eşdeğer bir düşüş meydana gelmiştir.



Şekil 3.13. Modifikasyon sonrası kurutulmuş ürünlerde çeşitli ortamlarda yapılan şişme testi sonuçları (Ek Tablo 4)

3.4.5. XRD Analizi

HTAB miktarının organokilin tabaka arasında mesafede gerçekleştirdiği değişimi gözlemlemek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 3.14’de görüldüğü gibi modifiye edilmemiş bentonit ile kıyaslandığında organokillerin tabaka arası mesafelerinde değişik HTAB kaplamalarına eşdeğer olan KDK oranlarında önemli bir artış görülmüştür. Burada 11,9 Å olan konsantre ürünün tabaka arası mesafesi KDK’nın 0,5 katı oranında 18,4672 Å’a, KDK’nın 1 katı oranında 22,1913 Å’a, KDK’nın 2 katı oranında 21,8245 Å’a ve KDK’nın 3 katı oranında 22,0144 Å’a kadar genişleme gösterirken kil pikleri 6,8 2θ° değerinden 4,2 2θ° değerine ötelenmiştir.. Burada HTAB ilavesine bağlı olarak tabakalar arası mesafenin arttığı ve KDK’nın 1 ve 3 katı değerlerinde sabitlenme eğilimi gösterdiği görülmektedir. Ancak analiz sonucunda en geniş tabaka aralanmasının tek tabakalı adsorpsiyona karşılık gelen, KDK’nın 1 katı HTAB muamelesinde elde edildiği görülmektedir. Organokiller, daha önceden belirlenmiş, kil yüzeyinin kaplanma derecelerine karşılık gelen noktalarda seçilmiştir.



Şekil 3.14. Zenginleştirilmiş kilin ve organokillerin XRD verileri ile HTAB adsorpsiyonuna bağlı tabakalar arası mesafelerin artışı

3.4.6. Nanokompozitlerin İncelenmesi

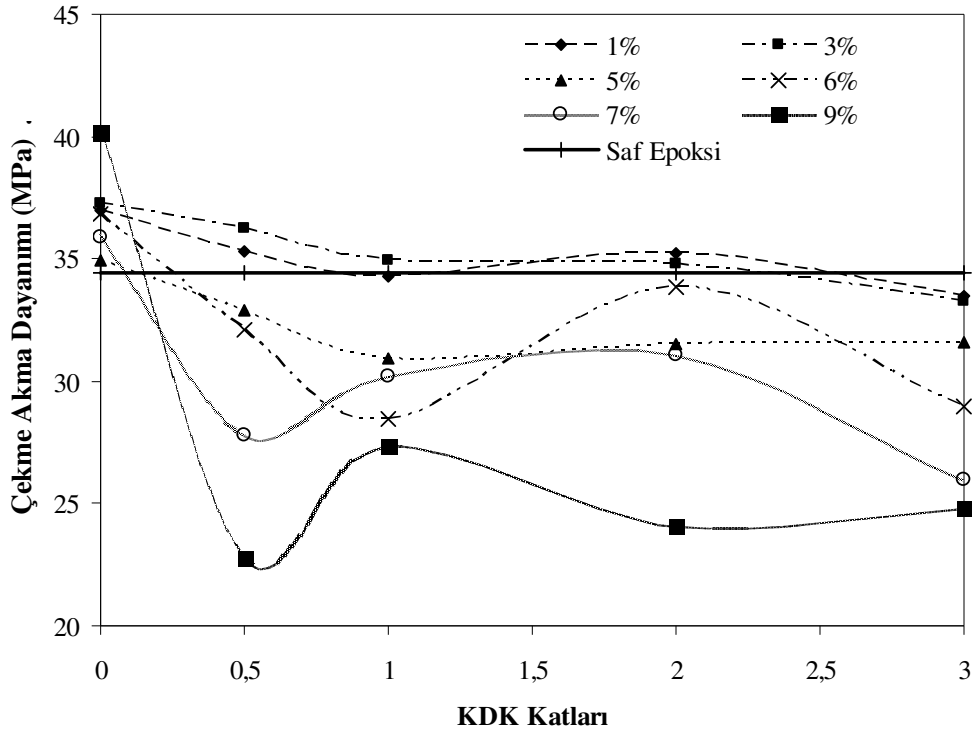
Nanokompozit malzemeler, konsantre kilin katyon değiştirme kapasitesinin katları şeklinde HTAB ilave edilerek üretilmiş organokillerin, reçine içerisine ağırlıkça %1, %3, %5, %6, %7 ve %9 katı oranlarında ilave edilmeleri ile üretilmişlerdir. Konsantre ve dört farklı HTAB konsantrasyonun her biri için altı farklı katı iğeriğinde hazırlanmış olan nanokompozit malzemeler çekme dayanımı testlerine tabii tutulmuşlardır.

Üretilen nanokompozit malzemelerin çekme dayanımı analizleri (Ek şekil 1) ile tespit edilen ortalama çekme akma dayanımları Tablo 3.8’de özet olarak verilmiştir. Tabloda ayrıca her bir değerin, kil ilave edilmemiş epoksi reçine ile hazırlanmış nanokompozite ait çekme akma dayanımlarına göre oransal olarak değişimleri de verilmiştir.

Tablo 3.8. Çekme dayanımı analizleri sonucunda elde edilen çekme akma dayanımı değerleri ve bu değerlerin kil kullanılmadan hazırlanmış nanokompozitin çekme akma değerlerine göre oransal değişimi

Kil Yüzeyinin Kaplanma Derecesi (KDK Katı)		0	0,5	1	2	3
Kil İğeriği, %	Çekme Dayanımı					
0	Miktarsal, MPa	34,4	34,4	34,4	34,4	34,4
	Oransal, %	-	-	-	-	-
1	Miktarsal, MPa	37,01	35,33	34,28	35,26	33,46
	Oransal, %	7,58	2,70	-0,34	2,5	-2,73
3	Miktarsal, MPa	37,25	36,26	34,94	34,77	33,25
	Oransal, %	8,28	5,40	1,57	1,07	-3,34
5	Miktarsal, MPa	34,91	32,88	30,91	31,54	31,6
	Oransal, %	1,48	-4,41	-10,14	-8,31	-8,14
6	Miktarsal, MPa	36,85	32,12	28,44	33,87	28,93
	Oransal, %	7,12	-6,62	-17,32	-1,54	-15,9
7	Miktarsal, MPa	35,92	27,81	30,19	31,07	25,96
	Oransal, %	4,42	-19,15	-12,38	-9,68	-24,53
9	Miktarsal, MPa	40,17	22,78	27,38	24,05	24,84
	Oransal, %	16,77	-33,78	-20,40	-30,08	-27,79

Tablo 3.8’de görüldüğü gibi çekme akma dayanımı değerleri KDK’nın katlarına göre bir azalış gösterirken kil miktarının artışına bağlı olarak böyle bir genelleme yapılamamakta ancak genel eğilimin hazırlanan kompozit içerisindeki katı miktarının artması ile birlikte artan sertlik ve homojen bir şekilde kilin dağılmasının zorlaşmasından dolayı dayanım değerlerinin düşmesi yönündedir. Buradan elde edilen çekme akma dayanımı değerlerinin KDK’nın katlarına göre olan değişimini açık bir şekilde ortaya koyabilmek için çekme akma değerlerinin KDK katlarına göre olan değişimi Şekil 3.15’de gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Çekme akma dayanımı değerlerinin KDK katlarına göre olan değişimi

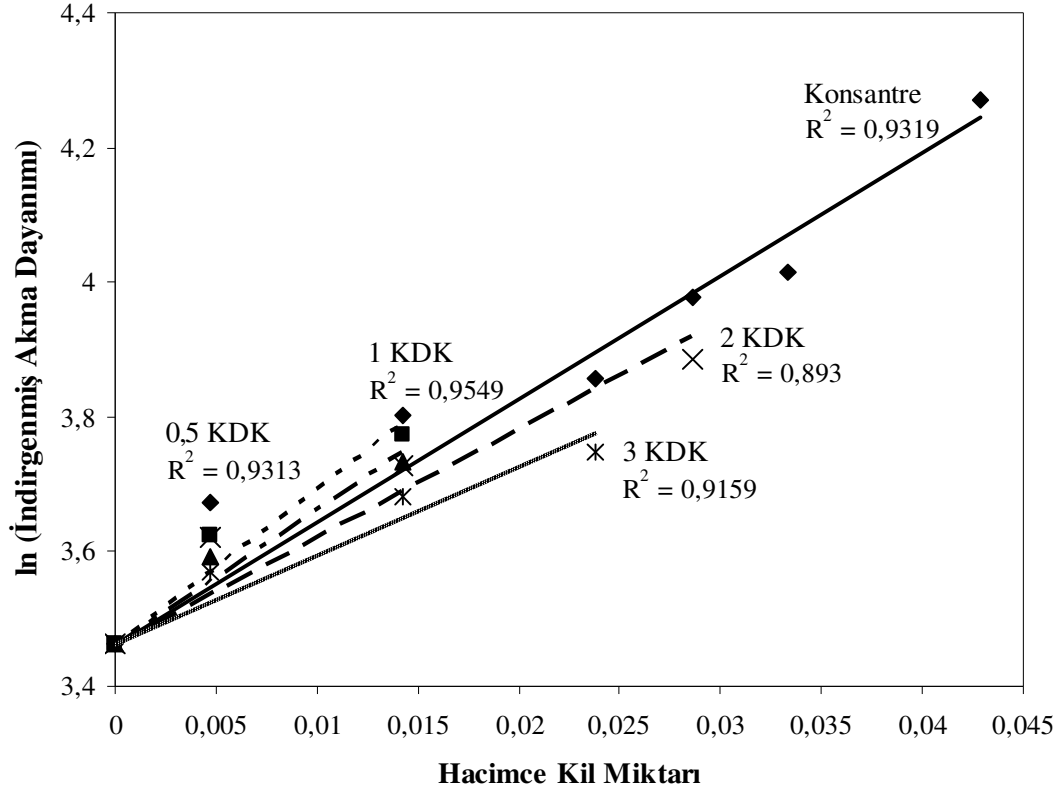
Şekil 3.15’den görüldüğü gibi çekme akma dayanımı değerleri KDK katlarının artması yani kil yüzeyine adsorbe edilen HTAB miktarının artışı ile genel olarak düşme eğilimi göstermektedir. Burada dikkat çeken bir unsur modifiye edilmemiş kil kullanılarak farklı kil içeriklerinde hazırlanmış nanokompozit ürünlerin hepsinde çekme akma dayanımlarının kilsiz epoksi reçineye ait olan çekme akma dayanımı değerinden daha yüksek olmasıdır. Bunun ile ilgili olarak Tablo 1.1 ve Tablo 1.2’de verilen literatürde yer alan çalışmalarda buna benzer sonuçlar tespit edilmiş ve bu durumun farklı sebeplerden

kaynaklanmış olabileceği yazarlar tarafından belirtilmiştir. Benzer durumlarda organik madde ile muamele edilmeyen kilin epoksi reçine ile bir miktar etkileşime girmesi sonucu kil tabakalarının aralandığını ve bu aralanmanın neticesinde kil tabakalarının bir biçimde epoksi reçine içerisinde dağılarak çekme akma dayanımlarına olumlu etkiler oluşturmuş olabileceği yönünde yorumlar yapılmıştır. Modifiye edilmiş killerin kullanıldığı nanokompozit ürünlerin çekme akma dayanımlarının düşük çıkması ise özellikle artan kil miktarı sonucunda kürlleme işlemi esnasında uzaklaşması gereken gazın nanokompozit ürün içerisinde hapsolarak uzaklaştırılmadığı bunun da zayıf zonlar oluşmasına neden olduğu, dayanım değerlerinin de bu oluşan zayıf zonlardan dolayı düşmüş olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

Kompozitlerin çekme akma gerilmesini içeren mekanik özellikleri; kompozisyona, bileşen özelliklerine, yapıya ve etkileşimlere bağlı olduğu ifade edilmektedir (Szazdi vd., 2006). Bu faktörlerin etkilerini de sonuçlara uygulayabilmek için elde edilen çekme gerilmesi değerleri Szazdi ve arkadaşlarının (2006; 2007) geliştirmiş oldukları bir modele (Bölüm 2.4.2) göre değerlendirilmiştir. Elde edilen çekme akma dayanımı sonuçlarını diğer polimerler ile üretilmiş olan nanokompozitler ile karşılaştırabilmek ve daha kolay anlaşılabilir hale getirebilmek için geliştirilmiş olan bu model kullanılarak modellenmiş veriler türetilmiştir. Elastisite modülü değerleri ise olduğu gibi kullanılarak değerlendirilmiştir. Szazdi ve arkadaşlarının (2006; 2007), geliştirdikleri model kullanılarak yeniden değerlendirildikten sonra elde edilen veriler ışığında oluşturulmuş olan eğriler Şekil 3.16 ve Şekil 3.17’de gösterilmiştir. Burada indirgenmiş akma dayanımı, normalize dayanım ve B değerleri Bölüm 2.4.2’de bahsedilen modeldeki formüller kullanılarak hesaplanmıştır. Hacimce kil miktarı değerleri; üretilen nanokompozit malzemelere konulan killerin ağırlıkça miktarlarının malzemenin yoğunluk değerine ($2,1 \text{ gr/cm}^3$) bölünmesi ile elde edilmiştir.

Modele göre oluşturulan indirgenmiş dayanım değerlerinin hacimce katı miktarına karşı çizildiklerinde modelin çalıştığını doğrulamak amacıyla bir lineer davranış sergilemesi beklenmiştir. Şekil 3.16’de elde edilen doğrular ve lineerlik derecelerini belirten R^2 değerleri verilmiştir. Burada elde edilen doğrular modelin çalıştığını doğrulamaktadır. Bu aşamadan sonra farklı özelliklere sahip kompozitleri karşılaştırabilmek, dağılma derecesini ve destekleme etkisini daha kolay bir şekilde ortaya koyabilmek için hacimce katı miktarına karşılık normalize dayanım eğrileri çizilmiştir (Şekil 3.17). Normalize dayanım eğrileri sonucunda dağılma derecesi ve dolgu

maddelerinin kompozit içerisinde sağladıkları destekleme değerleri belirlenmiştir. Dağılma derecesi çizilen doğruların eğimine göre belirlenmektedir. Elde edilen doğru ne kadar dik ise dolgu malzemesinin kompozit içerisinde dağılma derecesi o kadar yüksek demektir. Destekleme etkisi ise elde edilen B değerlerinin büyüklüğü ile ifade edilmektedir. Mevcut hacimce katı miktarları dahilinde B değeri ne kadar yüksek ise kilin epoksi reçine içerisinde o kadar iyi bir şekilde destekleme etkisi gösterdiği söylenebilmektedir.

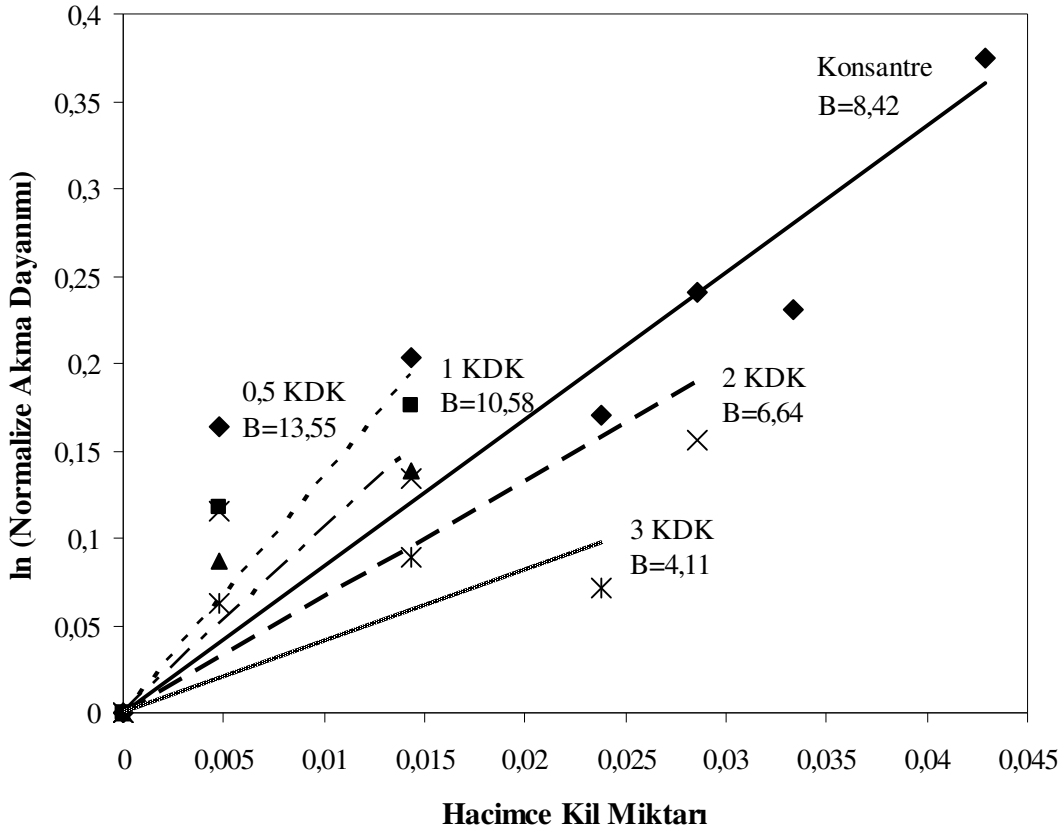


Şekil 3.16. Nanokompozit çubukların çekme dayanımı değerlerinin modellenmesi sonucunda elde edilen indirgenmiş dayanım değerleri (Ek Tablo 8)

Şekil 3.17’de gösterilmiş olan B değerleri eğrinin tamamını temsil edebilmesi için doğrunun eğimi hesaplanarak verilmiştir. Bu durumda destekleme etkisinin ve dağılma derecesinin tek bir KDK katı dikkate alındığında aynı şekilde ifade edildiği görülmektedir. Ancak destekleme etkisinin ve dağılma derecesinin sadece bir nokta yani bir hacimce kil miktarı için ifade edilmesi gerektiğinde o noktaya ait B değerleri farklı olabilmektedir. Buna göre; epoksi reçine içerisinde dağıtılan dolguların şekilde gösterilen hacimce katı miktarları aralığında en iyi dağılma değerleri ve gösterdikleri destekleme etkileri en iyiden

başlayarak KDK'nın 0,5 katı ile hazırlanmış organokil, KDK'nın 1 katı ile hazırlanmış organokil, konsantre kil, KDK'nın 2 katı ile hazırlanmış organokil ve KDK'nın 3 katı ile hazırlanmış organokil şeklinde elde edilmiştir (Şekil 3.17).

Burada her bir dolgu malzemesi için belirlenmiş olan maksimum katı miktarından daha fazlası sisteme ilave edildiğinde dağılma değerlerinde düşüşler görülmektedir. Elde edilen verilere göre, dağılma derecesi değerlerinin ve destekleme etkisinin belirlenen hacimce katı miktarları aralığında iyi sonuçlar verdiği, ancak yukarıda bahsedilen en iyi dağılma derecesi değerleri ve destekleme etkisi sıralamasının artacak katı ilavesi ile değişebileceği, hatta bir düşüş gösterdiği belirtilmelidir.

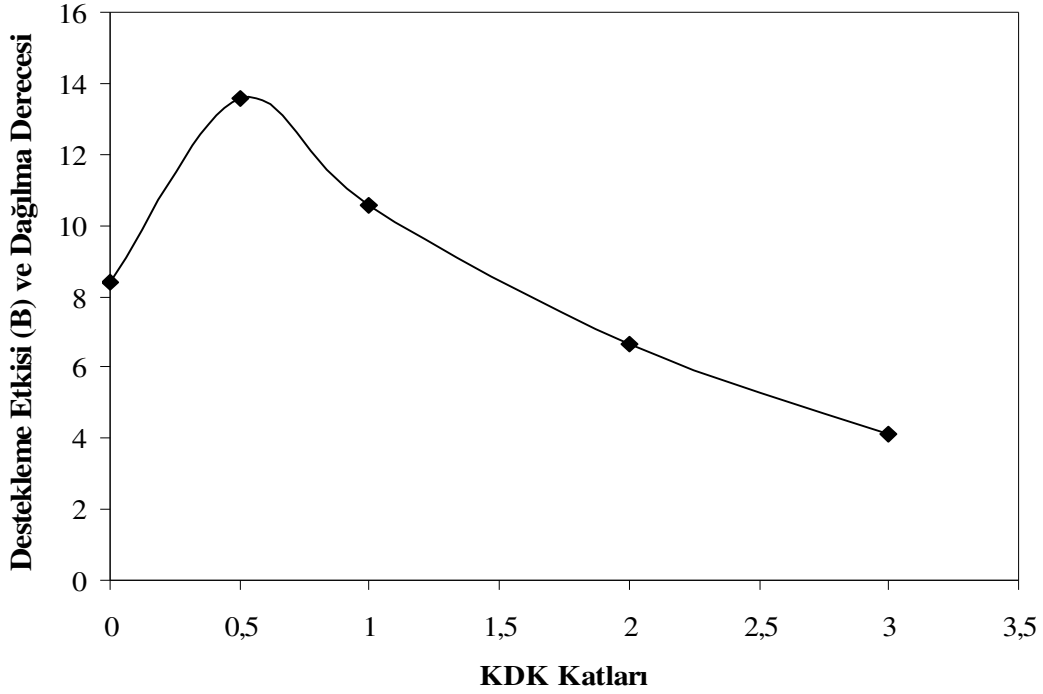


Şekil 3.17. Nanokompozit çubukların çekme dayanımı değerlerinin modellenmesi sonucunda elde edilen normalize dayanım değerleri (B değerleri desteğin seviyesini ifade etmektedir) (Ek Tablo 8)

Bu düşüşün epoksi reçine bünyesinde artan kil miktarının dağılmanın zorlaşmasına neden olmasına, bu nedenle uygun destekleme etkisinin oluşamamış olmasına ve kompozit malzemenin aşırı sertleşmesine neden olmasından dolayı meydana geldiği söylenebilir.

Dağılma derecesinin ve destekleme etkisinin değişimini daha net bir biçimde ortaya koyabilmek için destekleme etkisinin ve dağılma derecesinin KDK katlarına göre olan değişimi de Şekil 3.18’de gösterilmiştir.

Şekilden de görüldüğü gibi KDK katlarına bağlı olarak nanokompozit malzemede kilin göstermiş olduğu dağılma derecesi ve destekleme etkisi KDK’nın 0,5 katı noktasına kadar bir artış göstermiş daha sonra ise düşmüştür.



Şekil 3.18. Destekleme Etkisi (B) ve Dağılma Derecesinin KDK katlarına göre değişimi

KDK’nın 1 katında üretilmiş olan kil ile hazırlanan nanokompozitlerin değerlerinde düşüş olmasına rağmen konsantre kil kullanılarak hazırlanmış olan nanokompozitlerdeki destekleme etkisi ve dağılma derecesinden daha yüksek bir etki göstermişlerdir. KDK’nın 2 ve 3 katı değerlerinde üretilmiş olan kil ile hazırlanmış nanokompozitlerde kilin destekleme etkisi ve dağılma derecesi ise konsantre kil kullanılarak hazırlanmış olan nanokompozitlerdeki destekleme etkisi ve dağılma derecesinden daha düşük olmuştur. Buradan kil yüzeyine adsorbe edilen organik madde miktarının artması ile bir noktaya kadar (KDK’nın 0,5 katı) destekleme etkisi ve dağılma derecesi değerlerinde bir iyileşme sağlanırken bu değer daha da arttırıldığında elde edilen iyileşme etkisinin ortadan kalktığı

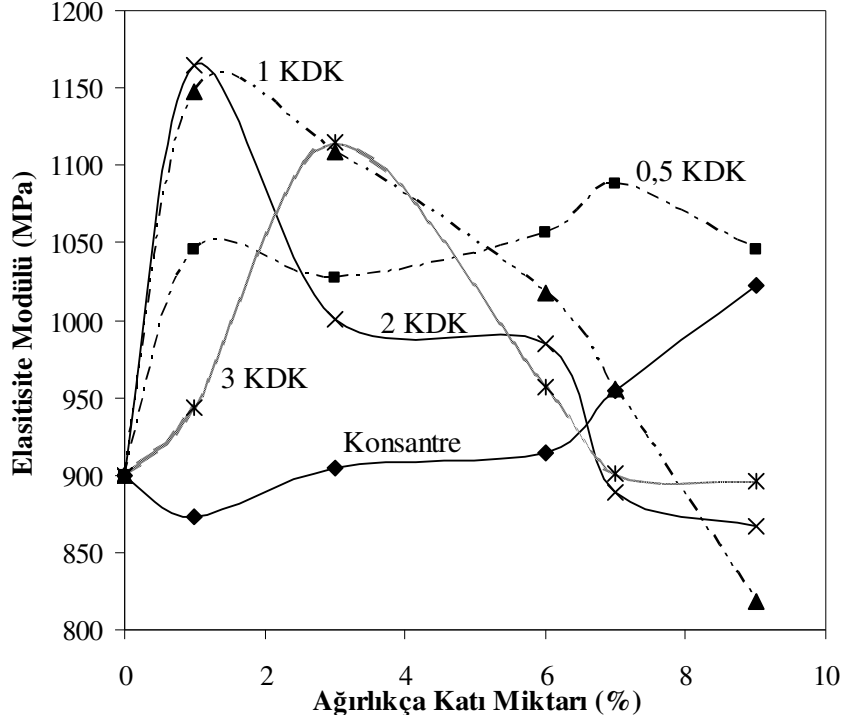
görülmektedir. Buna neden olarak ise kil tabakaları arasında artan organik madde miktarının tabakalar arasında epoksi reçinenin giremeyeceği şekilde bir yapı oluşturmuş olabileceği gösterilebilir.

Elde edilen model verilerinin daha iyi anlamlandırılabilmesi için aynı model kullanılarak değerlendirilmiş olan yapılmış bazı kil/polimer sistemi çalışmalarına ait dayanım değerleri destekleme etkilerinden bahsedilecektir. Qi ve arkadaşları (2006) yaptıkları bir çalışmada epoksi reçinesi içerisine Na montmorilloniti hacimce 0,00755, 0,01887 ve 0,03774 miktarlarında ilave ederek kompozit malzeme üretmiş ve bu katı miktarlarına karşılık sırasıyla; -4,1254, -8,7877 ve -2,4902 destekleme değerlerini elde etmişlerdir. Bu değerler desteklenmenin olmadığını kil ilavesinin sistemi olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Zerda ve Lesser (2000) yaptıkları çalışmada epoksi reçine içerisine ticari bir organokil olan Nanomer I.28E organokilini 0,00566, 0,01321, 0,02566, 0,03736 ve 0,04792 hacimce katı miktarlarında ilave ederek kompozit malzeme üretmişler ve sırasıyla -1,1432, 3,33748, 4,63346, 2,32489 ve 2,57762 destekleme değerlerini elde etmişlerdir. Bu çalışmada düşük katı ilavesinde bir destekleme etkisinin oluşturulmadığı ancak katı miktarının artması ile destekleme etkisinin oluşturulduğu ve bunun da yüksek katı içeriklerinde düşme eğilimi gösterdiği belirlenmiştir.

Burada kısaca değinilen veriler ışığında yapılan çalışmada destekleme ürünlerinin destekleme etkileri anlaşılabilir hale getirilmiş ve katı ilavesi ile destekleme etkisinin oluşturulduğu ancak ilave edilen katının modifikasyon derecesinin belirli bir sınır değeri üzerine çıkması ile bu etkinin azalma eğilimi gösterdiği söylenebilmektedir.

Çekme dayanımı değerlerine ek olarak ağırlıkça kil miktarına bağlı olarak her bir konsantrasyona ait elastisite modülü değişimleri de Şekil 3.19'de gösterilmiştir.

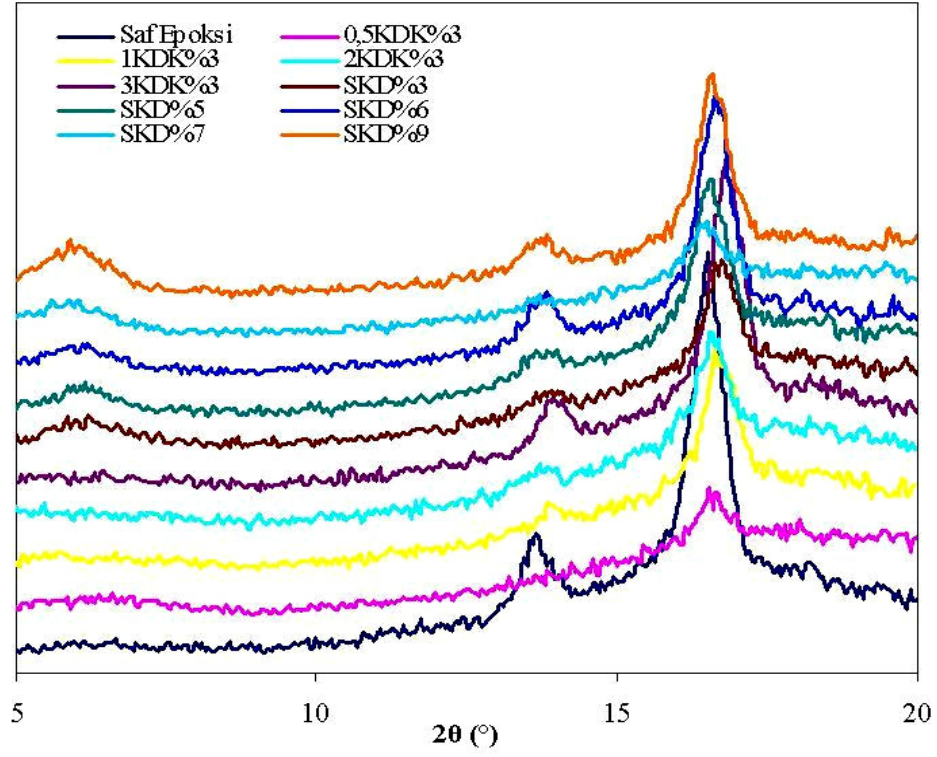
Şekilde görüldüğü gibi elastisite modülü değerlerinde ilk bakışta sabit bir eğilimin olmadığı ancak artan kil miktarı ile birlikte destekleme ve dağılma miktarlarının iyi olduğu noktalardan özellikle KDK'nın 0,5 katı organik madde kullanılarak üretilen organokil ile hazırlanmış olan nanokompozit çubuklara ait elastisite modülü değerlerinin de paralel bir şekilde iyileşme gösterdiği görülmektedir. Diğer konsantrasyon değerlerinde hazırlanmış olan nanokompozitlerin elastisite modülü değerlerinin düşüş eğilimi içerisinde olması destekleme ve dağılma değerlerinin düşük olmasından ve artan katı miktarı ile birlikte nanokompozitin sertliğinin artışından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 3.19. Nanokompozit çubukların katı miktarı değişimi ve KDK oranlarına göre elastisite modülü değişimi (Ek Tablo 5)

Ayrıca elde edilen çekme akma dayanımı değerleri, modelleme değerleri ve elastisite modülü değerlerini destekleme niteliğinde; kil içermeyen, her bir KDK katı için %3 ve konsantre ürün için ise %3, %5, %6, %7 ve %9 ağırlıkça kil içeren nanokompozit çubukların XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 3.20).

Şekilden görüldüğü gibi organokiller kullanılarak hazırlanmış olan nanokompozit çubuklara ait XRD desenlerinde kil pikine rastlanmaz iken konsantre ürün ile hazırlanmış nanokompozit çubuklara ait XRD desenlerinde kil piki görülmekte ve kil miktarının artışı ile de bu pik daha belirgin hale gelmektedir. Ancak organokiller kullanılarak hazırlanmış olan nanokompozit çubuklardan KDK'nın 0,5 katı organik madde kullanılarak üretilmiş organokilin kullanıldığı nanokompozit çubuğa ait XRD deseninde kil piki bölgesinde çok küçük ölçüde bir dalgalanma görülürken bu dalgalanma artan organik miktarı ile ortadan kalkmaktadır. Buradan organokiller kullanılarak hazırlanmış olan nanokompozitlerde organokillerin bir XRD analizinde pik göstermeyecek derecede bir dağılım gösterdiği ancak konsantre kil kullanılarak hazırlanmış olan nanokompozitlerde kilin epoksi reçine içerisinde dağılmayarak XRD analizinde kil piklerinin görülmesine neden olduğu söylenebilir.



Şekil 3.20. Nanokompozit çubukların belirli konsantrasyonlardaki XRD analizleri

Ancak burada XRD analizlerinin, hazırlanan nanokompozit çubuklar içerisinde ilave edilen kilin kompozit içerisinde dağılıp dağılmadığını tam olarak ispatlamak için tek başına yeterli bir yöntem olmadığı da belirtilmelidir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada; ülkemiz bentonitlerinden Reşadiye (Tokat) bölgesi Na- bentonitleri, HTAB yüzey aktif maddesi ile muamele edildikten sonra üstün mekanik özelliklere ve kullanım kolaylığına sahip olan Araldite GY 253 BD epoksi reçinesi içerisinde dağıtılarak epoksi reçinenin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla kil hidrosiklon yöntemi ile safsızlıklarından arındırılmış ve hidrofobik karakterde olan epoksi reçine içerisinde daha iyi dağılılabilmesini sağlamak için organik madde olan HTAB muamelesi ile kilin tabakalar arası mesafesi arttırılmış ve yüzey özellikleri epoksi reçineye uyumlu hale getirilmiştir. Bu aşamadan sonra tabakalar arası mesafesi arttırılmış ve yüzey özellikleri epoksi reçine ile uyumlu hale getirilmiş olan organokiller farklı miktarlarda epoksi reçine içerisinde dağıtılarak nanokompozit malzemeler üretilmiştir. Üretilen nanokompozit malzemelerin çekme dayanımı deneyleri yapılmış, çekme akma dayanımı ve elastisite modülü değerleri elde edilmiştir. Burada elde edilen çekme akma dayanımı değerleri modellenerek değerlendirilmiştir.

Çekme dayanımı sonuçlarından kil yüzeyine adsorbe edilen HTAB miktarı arttırıldıkça çekme akma dayanımı değerlerinin düşüş eğilimi gösterdiği görülmüştür. Çekme akma dayanımı değerlerinin modellenmesinden sonra elde edilen veriler ışığında yapılan değerlendirmede ise kil yüzeyine adsorbe edilen HTAB miktarının artışı ile kilin nanokompozitte sağladığı destekleme etkisinin ve nanokompozit içerisindeki dağılıma derecesinin 0,5 KDK değerine kadar arttığı ancak adsorbe edilen HTAB miktarı daha fazla arttırıldığında destekleme etkisinin ve dağılıma derecesi değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Buna sebep olarak HTAB'ın kil yüzeyi ile çok uyumlu bir yapı oluşturması ve bu nedenle organokillerin epoksi reçine içerisinde dağıtmaya çalışıldıklarında epoksi reçinenin HTAB'ı kil tabakaları arasından uzaklaştırıp kil tabakalarını serbestleştirememesi olduğu düşünülmektedir. Bu durum kil tabakalarının, epoksi reçine içerisinde oluşturmaları beklenen ağ yapıyı oluşturamamasına ve çekme akma dayanımları üzerinde olumlu bir etki göstermemesine sebep olmuş olabilir.

Ayrıca epoksi reçine içerisinde dağıtılan kilin miktarına bağlı olarak nanokompozit ürünlerin çekme akma dayanımı değerlerinin düştüğü gözlenmektedir. Bunun sebebi ise artan kil miktarından dolayı kompozitin sertleşmesi ve kilin epoksi reçine içerisinde daha zor dağılmasına bağlanmıştır.

Elastisite modülü değerleri ise HTAB'ın yüksek miktarlarda kil yüzeyine adsorbe edildiği durumlarda kil miktarına bağlı olarak çok değişken sonuçlar göstermesine rağmen kil kullanılmadan hazırlanmış nanokompozit ürüne ait elastisite modülü değerinden daha yüksek değerler göstermektedir. Ayrıca KDK'nın 0,5 katı ve organik madde kullanılmamış kil kullanıldığında kil miktarına bağlı olarak bir artış da görülmektedir. Bu sonuçlar çekme akma dayanımında KDK'ya bağlı olarak görülen değişimlerle uyum göstermektedir.

Dağılma derecesine ışık tutması amacı ile nanokompozit ürünler üzerinde yapılmış olan XRD analizi sonucunda kil pikinin tamamıyla kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum mekanik test sonuçlarından elde edilen sonuçların tersine kil yüzeyine adsorbe edilen HTAB miktarının artması ile daha iyi bir dağılma olduğu sonucunu vermektedir. Ancak XRD yönteminin bu sonucun çıkarılabilmesi için tek başına yeterli bir kanıtlama yöntemi olmadığı kabul edilerek epoksi reçine içerisinde meydana gelen yapının tam anlamıyla açıklanabilmesi için ileri görüntüleme analizleri olan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) ile detaylı incelemelerin de yapılması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

5. KAYNAKLAR

- Akbulut, A., 1996. "Bentonit", MTA Eğitim Serisi, No:32, Ankara.
- Akçay, G. ve Yurdakoç, M. K., 1997. Organo-kil bileşikleriyle 2,4-D (2,4-diklorfenoksi Asetik Asit)'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu, VIII. Ulusal Kil Sempozyumu, 139-146, Kütahya.
- Akın, Y. ve Çelik, M.S., 1995. Montmorillonit Tipi Killerin Elektromekanik Davranışı, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu 95, 135-142, İzmir.
- Alemdar, A., 2001. Bentonit ve Montmorillonit Dispersiyonlarının Reolojik, Viskoelastik, Kolloidal Özellikleri Üzerine Organik ve İnorganik Tuzların Etkisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- ASTM, 2003. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM D638-03, ASTM International, USA, 15 s.
- Avcı, S. B., 2005. Çankırı Kalecik bölgesi bentonitlerinden endüstriyel ürün üretimi, Lisans Tezi, Maden Mühendisliği Bölümü, İTÜ, İstanbul.
- Bailey, S. W, 1980b. Summary of recommendations of AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles) nomenclature committee on clay (Chairman), American Mineralogist, 65, 1- 7.
- Baldassari, S., Komarneni, S., Mariani, E. ve Villa, C., 2006. Microwave versus conventional preparation of organoclays from natural and synthetic clays, Applied Clay Science, 31, 134-141.
- Başaran, Ç., Yılmaz, Ü. ve Bayram, G., 2005. Synthesis and characterization of epoxy based nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science, 98, 1081-1086.
- Becker, O., Varley, R. J. ve Simon, G. P., 2004. Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites, European Polymer Journal, 40, 187-195.
- Bergaya, F. ve Lagaly, G., 2001. Surface modification of clay minerals, Applied Clay Science, 19, 1-3.
- Boey, F. Y. C., Yap, B. H. ve Chia, L., 1999. Microwave curing of epoxy-amine system-effect of curing agent on the enhancement, Polymer Testing, 18, 93-109.
- Boylu, F., Çinku, K., Çetinel, T., Erkan, İ. ve Demirer, N., 2007. Reşadiye Na-Bentonit Numunesinin Hidrosiklon ile Zenginleştirilebilirliği, XIII. Ulusal Kil Sempozyumu, 12-14 Eylül, Isparta.

- Bozkurt, E., Kaya, E. ve Tanoğlu, M., 2007. Mechanical and thermal behavior of non-crimp glass fiber reinforced layered clay/epoxy nanocomposites, Composites Science and Technology, 67, 3394-3403.
- Burnside, S. D. ve Giannelis, E. P., 2000. Nanostructure and properties of polysiloxane-layered silicate nanocomposites, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 38, 1595-1604.
- Can, M. F., Erkan, İ., Yıldız, E. ve Karakaş, F., 2007. Setil Pridinyum Klorür Monohidrat (CPC) ile Modifiye Edilmiş Na Bentonitlerden Hidrofilik Organokil Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu, XIII. Ulusal Kil Sempozyumu, 12-14 Eylül, Isparta.
- Carrado, K. A., 2000. Synthetic organo- and polymer- clays: preparation, characterization, and materials applications, Applied Clay Science, 17, 1-23.
- Ceyhan, Ö. ve Baybaş, D., 2001. Adsorption of some textile dyes by hexadecyltrimethylammonium bentonite, Turkish Journal of Chemistry, 25, 193-200.
- Chavarria, F. ve Paul, D.R., 2006. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites: Effect of organoclay structure, Polymer, 47, 7760-7773.
- Chin, I. J., Thurn-Albrecht, T., Kim, H. C., Russell, T. P. ve Wang, J., 2001. On exfoliation of montmorillonite in epoxy, Polymer, 42, 5947-5952.
- Clarke, M. T., 1993. Rheological additives, In: Laba, D. (Ed.), Rheological properties of cosmetics and toiletries. M. Dekker Inc., 55-152, New York, USA.
- Czimerova, A., Bujdak, J. ve Dohrmann, R., 2006. Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites, Applied Clay Science, 34, 2-13.
- Çinku, K., 2000. Yazır (Trakya) Bentonitlerinin Boya Sanayinde Kıvamlaştırıcı Olarak Kullanılmak Üzere Hazırlanması Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- D.P.T., 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri IV (Bentonit-Barit-Diatomit-Aşındırıcılar) Çalışma Grubu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı Yayın No: 2621 - 632, Başbakanlık Basımevi, Ankara, 78 s.
- Dalton, A. B., Collins, S., Munoz, E., Razal, J. M., Ebron, V. h., Ferraris, J. P., Coleman, J. N., Kim, B. G. ve Baughman, R. H., 2003. Super-tough carbon-nanotube fibres, Nature, 423, 703.
- Deraj, R.N., ve Guy, R.D., 1981. Interactions of Some Large Organic Cations with Bentonite in Dilute Aqueous Systems, Clays and Clay Minerals, 29, 205 - 212.

- Ellis, B., 1993. Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Blackie Academic&Professional, London.
- Erkan, İ., Alp, İ., Can, M. F., Karakaş, F., Çelik, M. S. ve Yüzer, H., 2008. Adsorption, Rheology and Electrokinetic Properties of Organo Modified Sodium Bentonites from Reşadiye Region, 11th International Mineral Processing Symposium, 21-23 Ekim, Antalya (Kabul Edilmiş Bildiri).
- Ersoy, B., 2000. Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit (Doğal Zeolit) Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi Ve Modifiye Klinoptilolit İle Sıvılardaki Non-İyonik Organik Kirleticilerin Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ersoy, B., Demir, C. ve Çelik, M. S., 2001. Klinoptilolit HTAB adsorpsiyonuna farklı katyon ve farklı değerlikli tuzların etkisi, 4. Endüstriyel Hammadeler Sempozyumu, 18-19 Ekim, İzmir.
- Faci, H., 2001. Open gear lubricants. US Patent 6251839, USA.
- Favre, H. ve Lagaly, G., 1991. Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions, Clay Minerals, 26, 19-32.
- Fedullo, N., Sorlier, E., Sclavons, M., Bailly, C., Lefebvre, J. M. ve Devaux, J., 2007. Polymer-based nanocomposites: Overview, applications and perspectives, Progress in Organic Coatings, 58, 87-95.
- Fu, X. A. ve Qutubuddin, S., 2005. Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites, Journal of Colloid and Interface Science, 283, 373-379.
- Fukushima, Y., 1984. X-Ray Diffraction Study Of Aqueous Montmorillonite Emulsions Clays and Clay Minerals, 32, 320 - 326.
- Fukushima, Y. ve Inagaki, S., 1987. Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and -polyamide, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 5, 473-482.
- Giannelis, E. P., 1996. Polymer layered silicate nanocomposites, Advanced Materials, 8, 29-35.
- Gilman, J.W., Kashiwagi, T. ve Lichtenhan, J.D., 1997. Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach, Journal of Advanced Materials (SAMPE), 33, 40-46.
- Gogotsi, Y., Welz, S., Ersoy, D. A. ve McNallan, M. J., 2001. Conversion of silicon carbide to crystalline diamond-structured carbon at ambient pressure, Nature, 411, 283.
- Goodsell, D. S., 2000. Biomolecules and Nanotechnology, American Scientist, 88, 3, 230.
- Grim, R.E. 1968. Clay Minerology, 2nd ed. McGraw-Hill, 596p., New York

- 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.
- Harward, D.O. ve Trapnel, B. M. W. 1964. Chemisorption, Butter worths, 2nd ed., 67-159, 226-257, USA
- He, H., Frost, R. L., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., Xi, Y. ve Kloprogge, T., 2005. Interlayer structure and morphology of HDTMA⁺ / montmorillonite organoclay, Journal of Colloid and Interface Science, doi:10.1016/j.jcis.2005.10.041.
- Hendricks, S. B. ve Jefferson, M.E., 1938. Structures of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of the clays, American Mineralogist, 23, 863.
- 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.
- Hussain, F., Chen, J. ve Hojjati, M., 2007. Epoxy-silicate nanocomposites: Cure monitoring and characterization, Materials Science and Engineering A, 445-445, 467-476.
- Irifune, T., Kurio, A., Sakamoto, S., Inoue, T. ve Sumiya, H., 2003. Materials: Ultrahard polycrystalline diamond from graphite, Nature, 421, 599.
- Işık, I., Yılmaz, Ü. ve Bayram, G., 2003. Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization, Polymer, 44, 6371-6377.
- 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.
- Karadayı, M., 2001. Mikrodalga ile Kür Edilmiş Silikon İçeren Epoksi Reçineler, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Khoury, F. F., 2002. Polymer-organoclay composites compositions, method for making and articles therefrom, US Patent 6423768, USA.
- Kirsner, J., Miller, J. ve Bracken, J., 2003. Additive for oil-based drilling fluids, US Patent 6620770, USA.
- Kojima, Y., Fukumori, K., Usuki, A., Okada, A. ve Kurauchi, T., 1993c. Gas permeabilities in rubber–clay hybrid, Journal of Materials Science Letters, 12, 889–890.

- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. ve Kamigaito, O., 1993b. Sorption of water in nylon 6–clay hybrid, Journal of Applied Polymer Science, 49, 1259–1264.
- Kornmann, X., Lindberg, H. ve Berlund, L. A., 2001. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure, Polymer, 42, 4493-4499.
- Kozak, M., Domka, L. ve Skrzypczak, A., 2002. Adsorption of the quaternary ammonium salts on bentonite, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 36, 299-306.
- Lagaly, G., 1986. Colloids, In Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, A7, 341–367, Almanya.
- Lan, T. ve Pinnavaia, T. J., 1994. Clay-reinforced epoxy nanocomposites, Chemistry of Materials, 6, 2216-2219.
- Lan, T., Kaviratna, P. D. ve Pinnavaia, T. J., 1995. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites, Chemistry of Materials, 7, 2144-2150.
- Lee, Y. C., Kuo, C. L., Wen, S. B. ve Lin, C. P., 2006. Changes of organo-montmorillonite by ball-milling in water and kerosene, Applied Clay Science, doi:10.1016/j.clay.2006.09.013.
- Li, J., Zhu, L. ve Cai, W., 2006. Characterization of organobentonite prepared by microwave as a sorbent to organic contaminants in water, Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects, 281, 177-183.
- Li, L.Y ve Denham, W.T. 2000. The Hydraulic Conductivity and Adsorptivity of Organoclay in a Sand-Bentonite Barrier to Hydrophobic Organic Chemicals, Environmental Techonolgy, 21, 1429-1443.
- Lingaiah, S., Sadler, R., Ibeh, C. ve Shivakumar, K., 2008. amethod of visualization of inorganic nanoparticles dispersion in nanocomposites, Composites: Part B, 39, 196-201.
- Lingaiah, S., Shivakumar, K. N., Sadler, R. ve Sharpe, M., 2005. A method of visualization of dispersion of nanoplatelets in nanocomposites, Composites Science and Technology, 65, 2276-2280.
- Liu, W., Hoa, S. V. ve Pugh, M., 2005. Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites, Composites Science and Technology, 65, 307-316.
- 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.

- Mark, J. E., 1996. Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics, Polymer Engineering and Science, 36, 2905–2920.
- Marras, S. I., Tsimpliaraki, A., Zuburtikudis, I. ve Panayiotou, C., 2007. Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: The role of amphiphilic organic cation concentration, Journal of Colloid and Interface Science, 315, 520-527.
- Meier, L. P., Nueesch, R. ve Madsen, F. T., 2001. Organic pillared clays, Journal of Colloid and Interface Science, 238, 24-32.
- Meier, L. P., 1998. Organic Cations - Related Adsorption Behaviour of Surface Modified Smectites, Doktora Tezi, İsveç Teknoloji Enstitüsü, Zürich.
- Messersmith, P. B. ve Giannelis, E. P., 1994. Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites, Chemistry of Materials, 6, 1719-1725.
- Messersmith, P.B. ve Giannelis, E.P., 1995. Synthesis and barrier properties of poly caprolactone -layered silicate nanocomposites. Journal of Polymer Science, Part. A: Polymer Chemistry, 33, 1047–1057.
- Metcalf, L. ve Eddy, H. P. 1972. Waste Water Engineering, Mc. Graw Hill, 346–353, USA.
- 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.
- Mnyusiwalla, A., Daar, A. S. ve Singer, P. A., 2003. “Mind the Gap”: science and ethics in nanotechnology, Nanotechnology, 14, 3, R9.
- Nae, H., Sivasubramanian, R., Smith, D., Schutte, G. ve Skibbe, M., 1994. Organoclay rheological additive for clear systems, US Patent 5358562, USA.
- Nagy, B. ve Bradley, W. F., 1955. The structural scheme of sepiolite, American Mineralogist, 40, 885-892
- Nawani, P., Desai, P., Lundwall, M., Gelfer, M. Y., Hsiao, b. S., Rafailovich, M., Frenkel, A., Tsou, A. H., Gilman, J. W. ve Khalid, S., 2007. Polymer nanocomposites based on transition metal ion modified organoclays, Polymer, doi:10.1016/j.polymer.2006.12.005.
- Nigam, V., Setua, D. K., Mathur, G. N. ve Kar, K. K., 2006. Epoxy-montmorillonite clay nanocomposites: sythesis and characterization, Journal of Applied Polymer Science, 93, 2201-2210.
- Noll, K. E., Gounaris, V. ve Hou, W-S., 1992. “Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control” Lewis Publishers Inc. Michigan, USA.

- Novak, B. M., 1993. Hybrid nanocomposites materials between inorganic glasses and organic polymers, Advanced Materials, 5, 422–433.
- Oğuz, M. 1986. Fizikokimyasal Arıtım, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi Bilgi Dizini, 13, 188–201, Ankara.
- Okada, A. ve Usuki, A., 1995. The chemistry of polymer–clay hybrids, Materials Science and Engineering C, 3, 109.
- Okada, A., Usuki, A., Kurauchi, T. ve Kamigaito, O., 1995. Polymer–clay hybrids (Hybrid Organic—Inorganic Composites), ACS Symposium Series, 585, 55–65.
- Önal, M. ve Sarıkaya, Y., 1997. Safılaştırılmış Reşadiye bentoniti ile hazırlanan çeşitli organo montmorillonitlerin adsorplama özellikleri, VIII. Ulusal Kil Sempozyumu, 24-27 Eylül, Kütahya.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y. ve Özcan, A. S., 2007. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19, Journal of Hazardous Materials, 140, 173-179.
- Palacio, F., 2001. Materials science: A magnet made from carbon, Nature, 413, 690.
- Parfitt, R.L. ve Greenland, D.J., 1970. The Adsorption Of Poly(Ethylene Glycols) On Clay Minerals, Clay Minerals, 8, 305 - 315,
- 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.
- Patel, H. A., Somani, R. S., Bajaj, H. C. ve Jasra, R. V., 2006. Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment, Bulletin of Materials Science, 29, 2, 133-145.
- 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.
- Pluart, L. L., Duchet, J., Sautereau, H., Halley, P. ve Gerard, J. F., 2004. Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors, Applied Clay Science, 25, 207-219.
- Pospisil, M., Captova, P., Merinska, D., Malac, Z. ve Simonik, J., 2001. Structure analysis of montmorillonite intercalated with cetylpyridinium and cetyltrimethylammonium: molecular simulations and XRD analysis, Journal of Colloid and Interface Science, 236, 127-131.
- 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.

- Qin, L. C., Zhao, X., Hirahara, K., Miyamoto, Y. ve Ando, Y., 2000. Materials science: The smallest carbon nanotube, Nature, 408, 50.
- Quirk, I.P. ve Marcelja, S., 1997. Application of Double-Layer Theories to the Extensive Crystalline Swelling of Li-Montmorillonite, Langmuir, 13, 6241 - 6248.
- Ratna, D., Chakraborty, B. C., Dutta, H. ve Banthia, A. K., 2006. Nanoreinforcement of flexible epoxy using layered silicate, Polymer Engineering and Science, DOI 10.1002/pen.
- Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y. S., Frank-Kamenetskii, V. A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P. V., Müller, G., Neiva, A. M.R., Radoslovich, E. W., Robert, J-L., Sassi, F. P., Takeda, H., Weiss, Z. ve Wones, D. R., 1998. Nomenclature of micas, Clays and Clay Minerals, 46, 586-595.
- Roskill Raporu, 2005. The Economics of Bentonite, Tenth Edition, USA.
- Sabah, E., 1998. Çeşitli Amin Türleri Kullanılarak Sepiyolit AdSORPSİYON Mekanizmasının Açıklanması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Salahuddin, N., Moet, A., Hiltner, A. ve Baer, E., 2002. Nanoscale highly filled epoxy nanocomposites, European Polymer Journal, 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.
- Sarathi, R., Sahu, R. K. ve Rajeshkumar, P., 2007. Understanding the thermal, mechanical and electrical properties of epoxy nanocomposites, Materials Science and Engineering A, 445-446, 567-578.
- Schmidt, H., 1985. New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials, Journal of Non-Crystalline Solids, 73, 681-691.
- Searle, B.A. ve Grimshaw, R.W., 1960. The Chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials (Review), Ernest Bem Ltd., London.
- Seki, Y. ve Yurdakoç, K., 2005. Paraquat adsorption onto clays and organoclays from aqueous solution, Journal of Colloid Interface Science, 287, 1-5.
- Shen, Y. H., 2001. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants, Chemosphere, 44, 989-995.
- Szazdi, L., Pukanszky Jr., B., Vancso, G.J. ve Pukanszky, B., 2006. Quantitative estimation of the reinforcing effect of layered silicates in PP nanocomposites, Polymer, 47, 4638-4648.

- Szazdi, L., Pozsgay, A. ve Pukanszky, B., 2007. Factors and processes influencing the reinforcing effect of layered silicates in polymer nanocomposites, European Polymer Journal, 43, 345-359.
- Tabak, A., Afşin, B., Aygün, S. F. ve Köksal, E., 2007. Structural characteristics fo organo-modified bentonites of different origin, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 87, 2, 375-381.
- Triantafillidis, C.S., Le Baron, P.C. ve 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.
- Tseng, C. R., Wu, J. Y., Lee, H. Y. ve Chang, F. C., 2001. Preparation and crystallization behavior of syndiotactic polystyrene-clay nanocomposites, Polymer, 42, 10063-10070.
- Tsukagoshi, K., Alphenaar, B. W. ve Ago, H., 1999. Coherent transport of electron spin in a ferromagnetically contacted carbon nanotube, Nature, 401, 572
- U.S. Geological Survey (USGS), 2005. Minerals Commodity Summaries, USA.
- 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.
- URL-1: [http://www.inepo.com/uplFiles_resim/\(resim%201\)kil_2.jpg](http://www.inepo.com/uplFiles_resim/(resim%201)kil_2.jpg), 1 Haziran 2007.
- URL-2: www.soils.agri.umn.edu.com, 18 Haziran 2004
- URL-3: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/0c/Montmorillonite-en.svg/800px-Montmorillonite-en.svg.png> (İngilizce), 5 Nisan 2008.
- URL-4: http://exclaim.org.uk/CP_Group.htm, 12 Temmuz 2007.
- URL-5: <http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Mechanical/StressStrain.htm>, 11 Mart, 2008.
- URL-6: www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Mechanical/Tensile.htm, 11 Mart, 2008.
- Usuki, A., Kato, M., Okada, A. ve Kurauchi, T., 1997. Synthesis of polypropylene–clay hybrid, Journal of Applied Polymer Science, 63, 137–139.
- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T. ve Kamigaito, O., 1993b. Synthesis of nylon 6-clay hybrid, Journal of Materials Research, 8, 1179–1184.

- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, O., Fukushima, Y., Kurauchi T. ve Kamigaito, O., 1993. Synthesis of nylon 6-clay hybrid, Journal of Materials Research, 8, 1179.
- Vaia, R. A. ve Giannelis, E. P., 1997. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates, Macromolecules, 30, 7990-7999.
- Vaia, R. A. ve Giannelis, E. P., 1997. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment, Macromolecules, 30, 8000-8009.
- Van Oss, C. J. ve Giese, R. F., 1995. The Hydrophilicity and Hydrophobicity of Clay Minerals, Clays and Clay Minerals, 43, 474 - 481,
- Wang, J. ve Qin, S., 2007. Study on the thermal and mechanical properties of epoxy-nanoclay composites: The effect of ultrasonic stirring time, Materials Letters, doi:10.1016/j.matlet.2007.01.058.
- Wang, L., Wang, K., Chen, L., Zhnag, Y. ve He, C., 2006. Preparation, morphology and thermal/ mechanical properties of epoxy/nanoclay composite, Composites: Part A, 37, 1890-1896.
- Wasilewski, O., Durand, Jr., R.R. ve Krishnan, R., Do, T. N., 1994. Printing ink composition, US Patent 5372635, USA.
- Wibulswas, R. 2004. Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite, Separation and Purification Technology, 39, 1-2, 3-12
- Worrall, W. E., 1986. Clays and Ceramic Raw Materials, Elsevier Applied Science Publishers, London,
- Yang, J. P., Yang, G., Xu, G. ve Fu, S. Y., 2007. Cryogenic mechanical behaviors of MMT/ epoxy nanocomposites, Composites Science and Technology, 67, 2934-2940.
- Yang, L., Jiang, L., Zhou, Z., Chen, Y. ve Wang, X., 2002. The sedimentation capabilities of hexadecyltrimethylammonium-modified montmorillonites, Chemosphere, 48, 461-466.
- Yano, K., Usuki, A. ve Okada, A., 1997. Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid Films, Journal of Polymer Science A : Polymer Chemistry, 35, 2289 - 2294.
- Yariv, S., 2004. The role of charcole on DTA curves of organo-clay complexes: an overview, Applied Clay Science, 24, 225-236.
- Yasmin, A., Abot, J. L. ve Daniel, M., 2003. Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing, Scripta Materialia, 49, 81-86.

- 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.
- Yıldız, N., 2004. Süperkritik akışkan ortamında adsorbantların rejenerasyonu, Bilimsel Araştırması Projesi Kesin Raporu, Ankara Üniversitesi, 13 Temmuz, Ankara.
- Yıldız, N., Gönülşen, R. ve Çalimli, A., 2006. Tek ve çift katyonlu organobentonitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, Kibited, 1, 2, 21-33.
- Yıldız, N., Köroğlu, F. ve Çalimli, A., 2006. HDTMA – Bentonitinin sentez ve karakterizasyonu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Müh.Mim.Fak.Dergisi, 19, 2.
- Yürüdü, C., Ünlü, C. H., Atıcı, O., Güngör, N. ve Ece, Ö. I., 2005. HDTABr/NaMMT organo kilinin karakterizasyonu, XI. Ulusal Kil Sempozyumu, 593-602, 3-6 Eylül.
- 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.
- Zhang, W., Zeng, J., Liu, L. ve Fang, Y., 2004. A novel property of styrene-butadiene-styrene/clay nanocomposites: radiation resistance, Journal of Materials Chemistry, 14, 2, 209-213.
- Zhu, L. ve Chen, B. 2000. Sorption Behavior of p-nitrophenol on the Interface between Anion-Cation Organobentonite and Water, Environmental Science and Technology, 32, 3374-3378.

6. EKLER

Ek Tablo 1. Kil açma sıcaklığı optimizasyonu için kurutulmuş ürünlere ait deney verileri
(%3 Katı)

Deney No	Kil Açma Sıcaklığı °C	Toluen		Su
		Viskozite (60 RPM) cP	Şişme ml	Şişme ml
1	30	14,2	5,8	0,9
2	40	15,6	6,2	0,8
3	50	22,5	6,5	0,9
4	60	34,8	6,6	0,9
5	70	46,7	6,2	0,8

Ek Tablo 2. Kil açma sıcaklığı optimizasyonu deney verileri (%3 Katı Oranında)

Deney No	Kil Açma Sıcaklığı (°C)	Viskozite (60 RPM) (cP)	Zeta Potansiyeli (mV)	Alikot Miktarı (ml)	SDS Tüketimi (ml)	Reaktif Miktarı (ml)	İlk Konsantrasyon (Ci) (mol/lt)	Son Konsantrasyon (Cd) (mol/lt)	Ci-Cd (mol/lt)	Adsorpsiyon Yoğunluğu (Γ) (M/gr)
1	30	265,8	39,06	0,5	2,80	30	$6,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$5,50 \times 10^{-2}$	$1,83 \times 10^{-3}$
2	40	265,8	48,31	0,5	1,51	30	$6,0 \times 10^{-2}$	$2,66 \times 10^{-3}$	$5,73 \times 10^{-2}$	$1,91 \times 10^{-3}$
3	50	252,5	52,44	0,5	0,78	30	$6,0 \times 10^{-2}$	$1,34 \times 10^{-3}$	$5,87 \times 10^{-2}$	$1,96 \times 10^{-3}$
4	60	244	56,56	0,5	0,52	30	$6,0 \times 10^{-2}$	$8,72 \times 10^{-4}$	$5,91 \times 10^{-2}$	$1,97 \times 10^{-3}$
5	70	242,5	32,42	0,5	0,58	30	$6,0 \times 10^{-2}$	$9,8 \times 10^{-4}$	$5,90 \times 10^{-2}$	$1,97 \times 10^{-3}$

Ek Tablo 3. Adsorpsiyon sıcaklığının optimizasyonu için deney verileri (%3 Katı Oranı ve 60°C Kil Açma Sıcaklığında)

Modifikasyon Sıcaklığı (°C)	Deney No	Alikot Miktarı ml	SDS Tüketimi ml	Reaktif Miktarı ml	İlk Konsantrasyon (Ci) mol/l	Son Konsantrasyon (Cd) mol/l	Ci-Cd mol/l	Adsorpsiyon Yoğunluğu (Γ) M/gr
	1	1	0,33	10	$1,00 \times 10^{-3}$	$2,29 \times 10^{-4}$	$7,71 \times 10^{-4}$	$2,57 \times 10^{-5}$
	2	1	0,43	12,5	$1,25 \times 10^{-3}$	$3,19 \times 10^{-4}$	$9,31 \times 10^{-4}$	$3,10 \times 10^{-5}$
	3	1	0,49	2,5	$2,50 \times 10^{-3}$	$3,74 \times 10^{-4}$	$2,13 \times 10^{-3}$	$7,09 \times 10^{-5}$
	4	1	0,5	5	$5,00 \times 10^{-3}$	$3,83 \times 10^{-4}$	$4,62 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-4}$
	5	1	0,49	7,5	$7,50 \times 10^{-3}$	$3,74 \times 10^{-4}$	$7,13 \times 10^{-3}$	$2,38 \times 10^{-4}$
	6	1	0,5	10	$1,00 \times 10^{-2}$	$3,83 \times 10^{-4}$	$9,62 \times 10^{-3}$	$3,21 \times 10^{-4}$
	7	1	0,51	12,5	$1,25 \times 10^{-2}$	$3,92 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-2}$	$4,04 \times 10^{-4}$
	8	1	0,52	7,5	$1,50 \times 10^{-2}$	$4,01 \times 10^{-4}$	$1,46 \times 10^{-2}$	$4,87 \times 10^{-4}$
	9	1	0,53	8,75	$1,75 \times 10^{-2}$	$4,10 \times 10^{-4}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$5,70 \times 10^{-4}$
	10	1	0,54	25	$2,50 \times 10^{-2}$	$4,19 \times 10^{-4}$	$2,46 \times 10^{-2}$	$8,19 \times 10^{-4}$
	11	1	0,58	15	$3,00 \times 10^{-2}$	$4,55 \times 10^{-4}$	$2,95 \times 10^{-2}$	$9,85 \times 10^{-4}$
	12	1	0,56	17,5	$3,50 \times 10^{-2}$	$4,37 \times 10^{-4}$	$3,46 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-3}$
	13	1	0,57	20	$4,00 \times 10^{-2}$	$4,64 \times 10^{-4}$	$3,95 \times 10^{-2}$	$1,32 \times 10^{-3}$
	14	1	0,58	25	$5,00 \times 10^{-2}$	$4,55 \times 10^{-4}$	$4,95 \times 10^{-2}$	$1,65 \times 10^{-3}$
	15	1	0,68	30	$6,00 \times 10^{-2}$	$5,46 \times 10^{-4}$	$5,95 \times 10^{-2}$	$1,98 \times 10^{-3}$
	16	0,1	1,06	32,5	$6,50 \times 10^{-2}$	$8,90 \times 10^{-3}$	$5,61 \times 10^{-2}$	$1,87 \times 10^{-3}$
	17	0,1	1,76	35	$7,00 \times 10^{-2}$	$1,52 \times 10^{-2}$	$5,48 \times 10^{-2}$	$1,83 \times 10^{-3}$
	18	0,1	2,89	40	$8,00 \times 10^{-2}$	$2,54 \times 10^{-2}$	$5,46 \times 10^{-2}$	$1,82 \times 10^{-3}$
60	1	1	0,49	7,5	$1,5 \times 10^{-2}$	$3,74 \times 10^{-5}$	$1,496 \times 10^{-2}$	$4,99 \times 10^{-4}$
	2	1	0,61	15	3×10^{-2}	$4,82 \times 10^{-4}$	$2,951 \times 10^{-2}$	$9,84 \times 10^{-4}$
	3	0,5	1,47	30	6×10^{-2}	$2,59 \times 10^{-3}$	$5,741 \times 10^{-2}$	$1,91 \times 10^{-3}$
	4	0,1	4,74	45	9×10^{-2}	$4,28 \times 10^{-2}$	$4,720 \times 10^{-2}$	$1,57 \times 10^{-3}$

Ek Tablo 4. HTAB kullanılarak yapılan modifikasyon ile ilgili deney verileri

Deney No	Viskozite (60RPM) cP	Zeta Potansiyeli mV	Alikot Miktarı ml	SDS Tüketimi ml	Reaktif Miktarı ml	İlk Konsantr. (Ci) mol/lit	Son Konsantr. (Cd) mol/lit	Ci-Cd mol/lit	Adsorpsiyon Yoğunluğu (Γ) M/gr	Şişme				Viskozite (60 RPM)	
										Su	Toluen	T+ A %50	T+ A %90-10	Toluen	Su
1	10,8	-64	1	0,33	10	1,00x10 ⁻³	2,29x10 ⁻⁴	7,71x10 ⁻⁴	2,57x10 ⁻⁵	-	-	-	-		
2	58,3	-48	1	0,43	12,5	1,25x10 ⁻³	3,19x10 ⁻⁴	9,31x10 ⁻⁴	3,10x10 ⁻⁵	-	-	-	-		
3	333,3	-46,5	1	0,49	2,5	2,50x10 ⁻³	3,74x10 ⁻⁴	2,13x10 ⁻³	7,09x10 ⁻⁵	-	-	-	-		
4	159,2	-44,4	1	0,5	5	5,00x10 ⁻³	3,83x10 ⁻⁴	4,62x10 ⁻³	1,54x10 ⁻⁴	-	-	-	-		
5	320	-43,7	1	0,49	7,5	7,50x10 ⁻³	3,74x10 ⁻⁴	7,13x10 ⁻³	2,38x10 ⁻⁴	-	-	-	-		
6	49,2	-41,1	1	0,5	10	1,00x10 ⁻²	3,83x10 ⁻⁴	9,62x10 ⁻³	3,21x10 ⁻⁴	-	-	-	-		
7	66,7	-28,1	1	0,51	12,5	1,25x10 ⁻²	3,92x10 ⁻⁴	1,21x10 ⁻²	4,04x10 ⁻⁴	0,5	1	3,4	2,2		
8	29,2	-27,1	1	0,52	7,5	1,50x10 ⁻²	4,01x10 ⁻⁴	1,46x10 ⁻²	4,87x10 ⁻⁴	0,5	1,2	3,4	-	33,3	28,3
9	36,7	-23	1	0,53	8,75	1,75x10 ⁻²	4,10x10 ⁻⁴	1,71x10 ⁻²	5,70x10 ⁻⁴	0,5	1,6	3,5	2,4		
10	39,2	-21,7	1	0,54	25	2,50x10 ⁻²	4,19x10 ⁻⁴	2,46x10 ⁻²	8,19x10 ⁻⁴	0,5	5,4	4,4	7,2		
11	40,8	-8,3	1	0,58	15	3,00x10 ⁻²	4,55x10 ⁻⁴	2,95x10 ⁻²	9,85x10 ⁻⁴	0,5	8	4,4	7	2583	14,2
12	45,8	*	1	0,56	17,5	3,50x10 ⁻²	4,37x10 ⁻⁴	3,46x10 ⁻²	1,15x10 ⁻³	0,5	7	4,4	6,8		
13	57,5	*	1	0,57	20	4,00x10 ⁻²	4,64x10 ⁻⁴	3,95x10 ⁻²	1,32x10 ⁻³	1	7,2	4,6	6,8	1475	19,2
14	54,2	25,91	1	0,58	25	5,00x10 ⁻²	4,55x10 ⁻⁴	4,95x10 ⁻²	1,65x10 ⁻³	1	7,4	4,4	-	1015	22,5
15	227,5	48,46	1	0,68	30	6,00x10 ⁻²	5,46x10 ⁻⁴	5,95x10 ⁻²	1,98x10 ⁻³	1	7	4,2	6,6	1030	21,7
16	410	50,48	0,1	1,06	32,5	6,50x10 ⁻²	8,90x10 ⁻³	5,61x10 ⁻²	1,87x10 ⁻³	-	-	-	-		
17	493,5	58	0,1	1,76	35	7,00x10 ⁻²	1,52x10 ⁻²	5,48x10 ⁻²	1,83x10 ⁻³	1	7,2	4,1	6,5	1895	29,2
18	10,8	67,04	0,1	2,89	40	8,00x10 ⁻²	2,54x10 ⁻²	5,46x10 ⁻²	1,82x10 ⁻³	1	7	4	6,4	2955	24,2

(*) Bu konsantrasyon değerinde zeta potansiyeli ölçümü malzemenin çökmesi nedeniyle yapılamamıştır (Koagülasyon Bölgesi)

(-) Bu noktalarda şişme testleri yapılmamıştır.

T: Toluen

A: Aseton

Ek Tablo 5. Üretilen nanokompozit çubukların elastisite modülü ortalama ve standart sapma değerleri

Kil Yüzeyinin Kaplanma Derecesi (KDK Katı)	Elastisite Modülü (MPa)					
	Plastik	%1	%3	%6	%7	%9
0	899,86 (66,03)	873,24 (53,36)	904,66 (73,41)	914,08 (120,86)	954,19 (172,93)	1022,29 (37,32)
0,5	899,86 (66,03)	1045,68 (66,85)	1027,47 (25,17)	1056,08 (88,66)	1088,68 (111,39)	1045,1 (123,12)
1	899,86 (66,03)	1147,22 (42,0)	1108,62 (55,85)	1017,79 (99,17)	956,105 (64,18)	818,3 (52,67)
2	899,86 (66,03)	1165,2 (73,34)	1000,26 (184,50)	985,04 (146,26)	888,41 (94,55)	866,95 (55,49)
3	899,86 (66,03)	943,23 (90,82)	1114,43 (51,02)	956,31 (103,51)	901,09 (138,27)	895,88 (156,79)

Parantez içerisinde belirtilmiş olan değerler standart sapma değerleridir.

Ek Tablo 6. Üretilen nanokompozit çubukların modellenmeden önceki çekme dayanımı ortalama standart sapma değerleri

Kil Yüzeyinin Kaplanma Derecesi (KDK Katı)	Çekme Dayanımı (MPa)						
	Plastik	%1	%3	%5	%6	%7	%9
0	34,4 (2,31)	37,01 (1,87)	37,25 (1,07)	34,91 (2,54)	36,85 (2,59)	35,92 (5,92)	40,17 (6,57)
0,5	34,4 (2,31)	35,33 (1,32)	36,26 (3,40)	32,88 (5,10)	32,12 (2,07)	27,81 (2,88)	22,78 (4,26)
1	34,4 (2,31)	34,28 (1,16)	34,94 (2,06)	30,91 (1,92)	28,44 (2,42)	30,19 (2,02)	27,38 (1,22)
2	34,4 (2,31)	35,26 (1,61)	34,77 (1,45)	31,54 (1,30)	33,87 (4,41)	31,07 (6,21)	24,05 (3,33)
3	34,4 (2,31)	33,46 (2,60)	33,25 (2,58)	31,6 (3,33)	28,93 (0,81)	25,96 (0,81)	24,84 (2,19)

Parantez içerisinde belirtilmiş olan değerler standart sapma değerleridir.

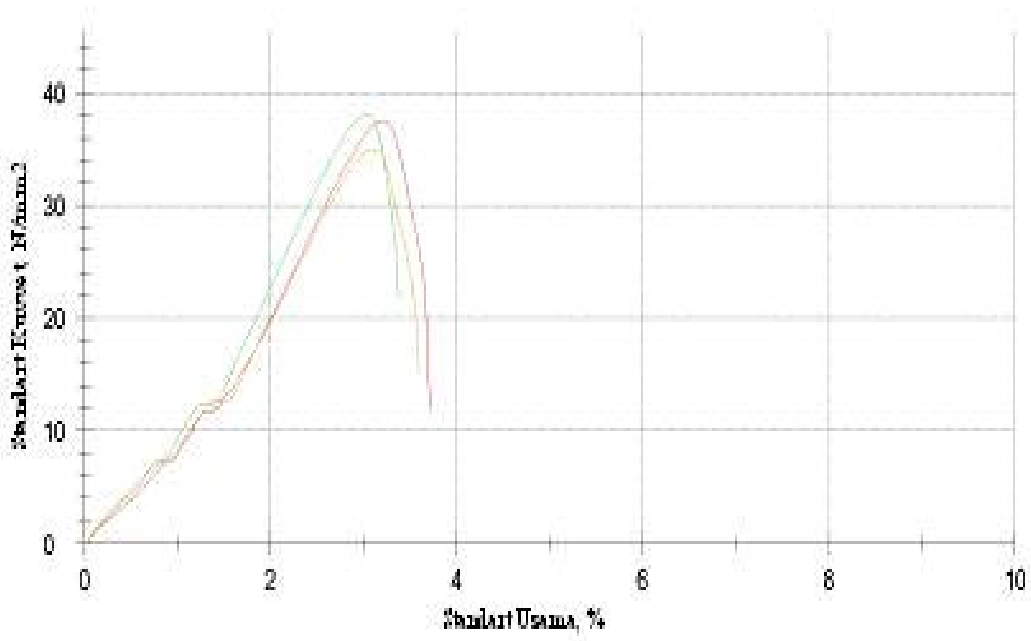
Ek Tablo 7. B değerinin hesaplanması

Kil Yüzeyinin Kaplanma Derecesi (KDK Katı)	Kompozitin Akma Gerilimi (σ_y)	Plastiğin Akma Gerilimi (σ_{y0})	Hacimce Kompozitteki Kil Miktarı (φ)	Kompozitin Yük Taşıyan Kısmı (K)	Güçlendirme Etkisi (B)
0	37,01	31,95	0,004762	0,98352941	34,3609774
	37,25	31,95	0,014286	0,95172414	14,2071875
	34,91	31,95	0,02381	0,92134831	7,16176704
	36,85	31,95	0,028571	0,90666667	8,42323462
	35,92	31,95	0,033333	0,89230769	6,93198966
	40,17	31,95	0,042857	0,86451613	8,73911697
0,5	35,33	31,95	0,004762	0,98352941	24,6052836
	36,26	31,95	0,014286	0,95172414	12,3216157
	32,88	31,95	0,02381	0,92134831	4,6455995
	32,12	31,95	0,028571	0,90666667	3,61504908
	27,81	31,95	0,033333	0,89230769	-0,7449676
	22,78	31,95	0,042857	0,86451613	-4,4964245
1	34,28	31,95	0,004762	0,98352941	18,2695064
	34,94	31,95	0,014286	0,95172414	9,72581268
	30,91	31,95	0,02381	0,92134831	2,05063731
	28,44	31,95	0,028571	0,90666667	-0,6438309
	30,19	31,95	0,033333	0,89230769	1,71848467
	27,38	31,95	0,042857	0,86451613	-0,2047277
2	35,26	31,95	0,004762	0,98352941	24,1887938
	34,77	31,95	0,014286	0,95172414	9,38439757
	31,54	31,95	0,02381	0,92134831	2,89806397
	33,87	31,95	0,028571	0,90666667	5,4718263
	31,07	31,95	0,033333	0,89230769	2,58044406
	24,05	31,95	0,042857	0,86451613	-3,2305436
3	33,46	31,95	0,004762	0,98352941	13,1851127
	33,25	31,95	0,014286	0,95172414	6,25538505
	31,6	31,95	0,02381	0,92134831	2,97788661
	28,93	31,95	0,028571	0,90666667	-0,0459429
	25,96	31,95	0,033333	0,89230769	-2,8101309
	24,84	31,95	0,042857	0,86451613	-2,4764042

Ek Tablo 8. İndirgenmiş ve normalize akma dayanımı verileri

Kil Yüzeyinin Kaplanma Derecesi (KDK Katı)	Kompozit Akma Gerilimi (σ_y)	Hacimce Kompozitteki Kil Miktarı (ϕ)	Güçlendirme Etkisi (B)	1/K	$\ln \sigma_y$	İndirgenmiş Akma Gerilimi ($\ln \sigma_{yred}$)	Normalize Akma Gerilimi ($\ln \sigma_{yrel}$)
0	-	0	-	-	-	3,46417	0
	37,01	0,004762	34,3609774	0,98352941	3,61119	3,67166	0,16362
	37,25	0,014286	14,2071875	0,95172414	3,61765	3,80116	0,20296
	34,91	0,02381	7,16176704	0,92134831	3,55277	3,85606	0,17052
	36,85	0,028571	8,42323462	0,90666667	3,60686	3,97815	0,24066
	35,92	0,033333	6,93198966	0,89230769	3,58129	4,01352	0,23107
	40,17	0,042857	8,73911697	0,86451613	3,69312	4,27189	0,37453
0,5	-	0	-	-	-	3,46417	0
	35,33	0,004762	24,6052836	0,98352941	3,56473	3,62443	0,11717
	36,26	0,014286	12,3216157	0,95172414	3,59072	3,77285	0,17602
	32,88	0,02381	4,6455995	0,92134831	3,49286	3,79104	0,11061
	32,12	0,028571	3,61504908	0,90666667	3,46948	3,82663	0,10329
	27,81	0,033333	-0,7449676	0,89230769	3,3254	3,72674	-0,0248
	22,78	0,042857	-4,4964245	0,86451613	3,12588	3,61576	-0,1927
1	-	0	-	-	-	3,46417	0
	34,28	0,004762	18,2695064	0,98352941	3,53456	3,59375	0,087
	34,94	0,014286	9,72581268	0,95172414	3,55363	3,73389	0,13894
	30,91	0,02381	2,05063731	0,92134831	3,43108	3,72398	0,04882
	28,44	0,028571	-0,6438309	0,90666667	3,3478	3,69242	-0,0184
	30,19	0,033333	1,71848467	0,89230769	3,40751	3,81876	0,05728
	27,38	0,042857	-0,2047277	0,86451613	3,30981	3,82851	-0,0088
2	-	0	-	-	-	3,46417	0
	35,26	0,004762	24,1887938	0,98352941	3,56275	3,62241	0,11518
	34,77	0,014286	9,38439757	0,95172414	3,54875	3,72876	0,13406
	31,54	0,02381	2,89806397	0,92134831	3,45126	3,74588	0,069
	33,87	0,028571	5,4718263	0,90666667	3,52253	3,88514	0,15634
	31,07	0,033333	2,58044406	0,89230769	3,43624	3,85096	0,08601
	24,05	0,042857	-3,2305436	0,86451613	3,18013	3,67851	-0,1385
3	-	0	-	-	-	3,46417	0
	33,46	0,004762	13,1851127	0,98352941	3,51035	3,56914	0,06279
	33,25	0,014286	6,25538505	0,95172414	3,50405	3,6818	0,08936
	31,6	0,02381	2,97788661	0,92134831	3,45316	3,74794	0,0709
	28,93	0,028571	-0,0459429	0,90666667	3,36488	3,71126	-0,0013
	25,96	0,033333	-2,8101309	0,89230769	3,25656	3,64959	-0,0937
	24,84	0,042857	-2,4764042	0,86451613	3,21246	3,7159	-0,1061

Ek Şekil 1. Üretilen nanokompozit çubuklardan bir tanesi için mukavemet analizi sonuçlarını gösteren temsili kuvvet-uzama eğrisi



ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Almanya’da doğan İlker ERKAN ilk öğretimin ilk yılını orada tamamladıktan sonra kalan eğitimini Türkiye’de tamamladı. Orta öğretimini Tokat-Turhal Anadolu Lisesinde bir yılı İngilizce hazırlık eğitimi olmak üzere 7 yılda tamamladı. 2001 yılında KTÜ Maden Mühendisliği Bölümüne yerleşti. Stajlarını 2002 yılında Özdemirler Antimuan İşletmesinde ve 2003 yılında ETİ Kırka Bor İşletmesinde tamamladı. Lisans tezinde “ Bor Zenginleştirme Atığı Killerden Lityum Kazanımı” adlı çalışmayı yürüttü. 2005 yılında bölümünü bölüm ikinciliği derecesiyle bitirdi ve aynı yıl KTÜ Maden Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen bu görevi sürdürmektedir. İyi derecede İngilizce ve başlangıç seviyesinde Almanca bilmektedir.

“Türkiye Bentonitlerinden Teknolojik Ürünler Elde Edilmesi” isimli ve 106G106 nolu İTÜ-MTA-TÜBİTAK-MAM işbirliğinde yürütülen projede yer almıştır.

12. ve XIII. Ulusal Kil Sempozyumlarına, 2006 yılında Avustralya’da düzenlenen Magnetic & Electrical Separation 06 ve Gravity Concentration 06 uluslar arası sempozyumlarına bildiri ile katılmıştır.