

Bor Endüstrisi Katı Atığı-PVC Kompozit Malzemelerinin Karakterizasyonu ve Birleşim
Oranlarının Malzemelerin Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni Üzerine Etkisinin
İncelenmesi

Hayrullah Çetinkaya

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2012

Characterization of Boron Industry Solid Waste-PVC Composite Materials and
Investigation of the Combininig Ratio Effect on Dispersive Component of Surface
Energy of Materials

Hayrullah Çetinkaya

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

Janurary 2012

Bor Endüstrisi Katı Atığı-PVC Kompozit Malzemelerinin Karakterizasyonu ve Birleşim
Oranlarının Malzemelerin Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni Üzerine Etkisinin
İncelenmesi

Hayrullah Çetinkaya

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI

Ocak 2012

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Hayrullah Çetinkaya'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Bor Endüstrisi Katı Atığı-PVC Kompozit Malzemelerinin Karakterizasyonu ve Birleşim Oranlarının Malzemelerin Yüzey Enerjileri Üzerine Etkisinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç.Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Yrd. Doç.Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI

Üye: Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN

Üye: Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Üye: Yrd. Doç. Dr. Ceyda BİLGİÇ

Üye: Yrd. Doç. Dr. İlker KIPÇAK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada; polivinilklorür (PVC) dağıtıcı faz içerisine, farklı oranlarda (kütlece % 5, % 10 ve % 20) Etibor A.Ş. Kırka Boraks fabrikasının üretim atığı olan ve ortalama % 22 oranında bor içeren birinci kil pestili destek malzemesi kullanılarak çözeltilerin birleştirilmesi yöntemiyle kompozit malzemeler hazırlandı. Ayrıca PVC dağıtıcı faz içine bu işletmenin ürünlerinden biri olan Etibor-48 (boraks pentahidrat) de kütlece % 10 oranında eklenerek bir kompozit malzeme hazırlandı. Bu çalışmanın amacını belirlemede en önemli etken; bor endüstrisi üretim atığında bulunan borun kazanımı yapılmadan doğrudan kullanılarak yeni bir malzemedeki değerlendirilebilirliğini araştırmaktır. Bu nedenle hazırlanan malzemelerin bazı özellikleri incelendi ve birleşim oranlarının malzemelerin yüzey enerjileri üzerine etkisi belirlendi. Öncelikle, hazırlanan malzemelerin ve bileşenlerinin yüzey enerjisinin dağılım bileşenleri sonsuz seyrelme bölgesinde Ters Gaz Kromatografisi (TGK) ile belirlendi. Elde edilen yüzey enerjisinin dağılım bileşenleri değerlerinin kompozit içindeki artan kil yüzdesiyle arttığı görüldü. Malzeme yüzeylerinin benzerliklerine ilişkin bilgi verdiği bilinen yüzey enerjisinin dağılım bileşeni değerleri incelendiğinde; bu çalışmada hiçbir kimyasal uygulanmayan destek malzemeleri yüzey enerjisinin dağılım bileşenleri değerlerinin diğer yaygın olarak kullanılan destek malzemelerinin yüzey enerjisinin dağılım bileşenleri değerlerine göre dağıtıcı faza daha yakın olduğu gözlemlendi. TGK'da çalışma şartlarını belirleyebilmek amacıyla malzemelerin ısı etkisi altındaki davranışları incelendi. Kompozitlerde ısı kararlılığının dağıtıcı faza göre daha yüksek olduğu ve destek malzemesi miktarının artmasıyla arttığı belirlendi. Daha sonra kompozit malzemeler ve bileşenlerin yapılarındaki değişiklikleri incelemek amacıyla dağılmış yansımaları infrared Fourier transform spektroskopisiyle spektrumları alındı, kompozitlerin yüzey yapıları SEM ile görüntüldü ve XRD ile X ışını dağılımı kırınım desenleri incelendi. Ayrıca kompozitlerin mekanik özellikleri ile ilgili bir öngörü edinebilmek için çekme dayanımı deneyleri yapıldı.

ANAHTAR KELİMELELER

Kompozit Karakterizasyonu, Ters Gaz Kromatografisi, Bor, PVC, Polimer Kompozit

SUMMARY

In this study, composite materials were prepared by solution blending method using polyvinyl chloride (PVC) as matrix and different proportions of (5, 10 and 20 wt %) boron clay which is an industrial waste of Etibor Inc. Kırka Borax plants includes 22 wt % boron, as filler. Besides these, another composite material was prepared by combining 10 wt % of a final product of this factory in PVC matrix, called Etibor-48 (borax pentahydrate). The most important factor in determining the purpose of this study is to research the evaluation of the usage of boron in boron waste directly in a new material without any recovering process. For this purpose, some properties of prepared materials were investigated, and the effect of the weight proportion of filler on surface energy values of materials was determined. Firstly, the dispersive component of the surface energies of prepared composites and composite components were determined by IGC at the infinite dilution region. The dispersive component of the surface energy values were increased with the increasing filler ratio in composites. the dispersive component of the surface energy values are known as providing an information of the similarity relation of material surfaces. The fillers have been used in this study without any chemical treatment; have closer the dispersive component of the surface energy values to the matrix than commonly used fillers. The thermal behaviors of materials were examined for determining the experimental conditions of IGC. It was determined that the thermal stabilities of composites were higher than the matrix and increased with increasing filler content. The spectrums of composites and composite components were recorded by DRIFTS for examining the structural changes. Surface structure images of composites determined by SEM, and X-ray diffraction pattern were analyzed by XRD. In addition; to get a foresight for the mechanical properties of composites, the tensile strength tests were performed.

KEY WORDS

Composite Characterization, Inverse Gas Chromatography, Boron, PVC, Polymer Composite,

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarım sırasında anlayış ve yardımlarını esirgemeyen, değerli katkılarıyla bana yol gösteren, iyi bir çalışma ortamı sağlayan ve her zaman desteğini hissettiren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI'ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ve desteklerini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ceyda BİLGİÇ'e, TGK analizlerinde bana yol gösteren ve XRD analizlerinde katkıda bulunan çalışma arkadaşım Naile KARAKEHYA'ya, destek malzemelerini temin eden Yrd. Doç. Dr. İlker KIPÇAK'a, kompozit malzemelerin üretimi sırasında laboratuvarını kullanmama izin veren Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER'e, ısı analizleri yapan kimya bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL ve onun lisansüstü öğrencileri Fatih SEMERCİ ve Yalçın KILIÇ'a, çekme dayanımı analizlerini yapan metalürji ve malzeme mühendisliği bölümü öğretim üyeleri Yrd. Doç. Dr. Bedri BAKSAN ve Araş. Gör. Kerem AYBAR'a ve bu seviyeye gelmemde büyük emeği ve katkısı olan bütün hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Ve her ne kadar yanımda olamasalar da, çalışmalarım sırasında bana büyük moral ve güç veren, her türlü fedakârlığı gösteren, engin anlayış ve destekleri için sevgili babam ve anneme en derin şükranlarımı sunarım.

Hayrullah ÇETİNKAYA

Ocak 2012

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. POLİMER KOMPOZİT MALZEMELER.....	3
3. KARAKTERİZASYON	9
3.1. Ters Gaz Kromatografisi	9
3.1.1. Alıkonma zamanı ve alıkonma hacmi	11
3.1.2. Yüzey enerjisinin dağılım (dispersive-London) bileşeni ve adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik bileşeni	13
3.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi	15
3.3. Isıl Analizler	18
3.4. XRD ve SEM Analizleri	19
3.5. Mekanik Özellikler ve Çekme Dayanımı	19
4. DENEYSEL KISIM.....	21
4.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler	21
4.2. Polimer Kompozit Malzemelerin Hazırlanması	22
4.3. TGK Analizleri	23
4.4. FTIR Analizleri.....	23

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.5. Isıl Analizler	23
4.6. XRD Analizleri	24
4.7. Çekme Dayanımı Analizleri	24
4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri	25
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	26
5.1. TGK Deneysel Sonuçları	26
5.1.1. Schultz yöntemine göre γ_s^d değerinin hesaplanması	30
5.1.2. Dorris ve Gray yöntemine göre γ_s^d değerinin hesaplanması	35
5.2. DRIFT Spektrumları	42
5.3. Isıl Analiz Sonuçları	47
5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri	56
5.5. X-Işını Dağılımı Kırınım Desenleri	59
5.6. Çekme Dayanımı Deneyi Sonuçları	62
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	66
7. EK AÇIKLAMALAR	68
Ek Açıklamalar-A	68
Ek Açıklamalar-B	72
8. KAYNAKLAR DİZİNİ	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1	Elüsyon kromatografisinde elde edilen tipik bir kromatogram 11
3.2	IR spektroskopisinin çeşitleri 16
3.3	DRIFT spektroskopide ışın-malzeme etkileşimi 17
4.1	Çekme testi örneği 24
5.1	Çalışılan sıcaklıklarda 1S için $RT \ln V_N - a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ çizgeleri 31
5.2	Çalışılan sıcaklıklarda 2S için $RT \ln V_N - a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ çizgeleri 32
5.3	Çalışılan sıcaklıklarda 1S için $RT \ln V_N - a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ çizgeleri 32
5.4	Çalışılan sıcaklıklarda 13SY10 için $RT \ln V_N - a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ çizgeleri 33
5.5	Çalışılan sıcaklıklarda 23SY5 için $RT \ln V_N - a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ çizgeleri 33
5.6	Çalışılan sıcaklıklarda 23SY10 için $RT \ln V_N - a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ çizgeleri 34
5.7	Çalışılan sıcaklıklarda 23SY20 için $RT \ln V_N - a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ çizgeleri 34
5.8	Çalışılan sıcaklıklarda 1S için $RT \ln V_N - \text{Karbon Sayısı}$ çizgeleri 36
5.9	Çalışılan sıcaklıklarda 2S için $RT \ln V_N - \text{Karbon Sayısı}$ çizgeleri 37
5.10	Çalışılan sıcaklıklarda 3S için $RT \ln V_N - \text{Karbon Sayısı}$ çizgeleri 37
5.11	Çalışılan sıcaklıklarda 13SY10 için $RT \ln V_N - \text{Karbon Sayısı}$ çizgeleri 38
5.12	Çalışılan sıcaklıklarda 23SY5 için $RT \ln V_N - \text{Karbon Sayısı}$ çizgeleri 38
5.13	Çalışılan sıcaklıklarda 23SY10 için $RT \ln V_N - \text{Karbon Sayısı}$ çizgeleri 39
5.14	Çalışılan sıcaklıklarda 23SY20 için $RT \ln V_N - \text{Karbon Sayısı}$ çizgeleri 39
5.15	1S'nin DRIFT spektrumu 43
5.16	1S ve 2S'nin DRIFT spektrumu 44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.17 2S'nin DRIFT spektrumu	45
5.18 3S'nin DRIFT spektrumu	45
5.19 1S, 3S ve 13SY10'un DRIFT spektrumları	46
5.20 2S, 3S ve 2S-3S kompozitlerinin DRIFT spektrumları	47
5.21 1S'nin TG, DTG ve DTA eğrileri	48
5.22 2S'nin TG, DTG ve DTA eğrileri	49
5.23 3S'nin TG, DTG ve DTA eğrileri	50
5.24 13SY10'un TG, DTG ve DTA eğrileri	51
5.25 23SY5'in TG, DTG ve DTA eğrileri	51
5.26 23SY10'un TG, DTG ve DTA eğrileri	52
5.27 23SY20'nin TG, DTG ve DTA eğrileri	52
5.28 13SY10 kompoziti ve bileşenlerinin TG eğrilerinin karşılaştırması	53
5.29 23SY5, 23SY10 ve 23SY20 kompozitleri ve bileşenlerinin TG eğrilerinin karşılaştırması	53
5.30 (a)13SY10, (b) 23SY5, (c)23SY10 ve (d)23SY20'nin 35 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	57
5.31 (a)13SY10, (b) 23SY5, (c)23SY10 ve (d)23SY20'nin 100 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	58
5.32 (a)13SY10, (b) 23SY5, (c)23SY10 ve (d)23SY20'nin 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	59
5.33 1S,3S ve 13SY10'un $2\theta=2-12^\circ$ aralığında XRD kırınım deseni	61
5.34 2S,3S, 23SY5, 23SY10 ve 13SY20'nin $2\theta=2-12^\circ$ aralığında XRD kırınım deseni	61
5.35 3S için gerilim-uzama eğrisi	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.36	23SY5 için gerilim-uzama eğrisi 63
5.37	23SY10 için gerilim-uzama eğrisi 64
5.38	23SY20 için gerilim-uzama eğrisi 64
A.1	<i>n</i> -Heptan-1S için 40-70°C'deki elüsyon pikleri..... 68
A.2	<i>n</i> -Heptan-1S için enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi 68
A.3	<i>n</i> -Heptan-2S için 40-70°C'deki elüsyon pikleri..... 69
A.4	<i>n</i> -Heptan-2S için enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi 69
A.5	<i>n</i> -Oktan-3S için 40-70°C'deki elüsyon pikleri 70
A.6	<i>n</i> -Nonan-3S için enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi 70
A.7	<i>n</i> -Oktan-23SY10 için 40-70°C'deki elüsyon pikleri..... 71
A.8	<i>n</i> -Okptan-23SY10 için enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi 71
B.1	1S'nin $2\theta=10-70^\circ$ aralığında XRD kırınım deseni 72
B.2	2S'nin $2\theta=10-70^\circ$ aralığında XRD kırınım deseni 72
B.3	3S'nin $2\theta=10-70^\circ$ aralığında XRD kırınım deseni 73

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1	TGK'da kullanılan bileşikler ve özellikleri 21
4.2	1S'nin kimyasal bileşimi 21
4.3	2S'nin kimyasal bileşimi (% , Ağırlıkça) 22
4.4	Malzeme adı kısaltmaları ve açıklamaları 22
4.5	Çekme testi örneğinin boyutları 25
5.1	1S kompozit bileşeni elüsyon piklerinin çalışma koşulları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 27
5.2	2S kompozit bileşeni elüsyon piklerinin çalışma koşulları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 27
5.3	3S kompozit bileşeni elüsyon piklerinin çalışma koşulları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 28
5.4	13SY10 malzemesi elüsyon piklerinin çalışma koşulları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 28
5.5	23SY5 malzemesi elüsyon piklerinin çalışma koşulları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 29
5.6	23SY10 malzemesi elüsyon piklerinin çalışma koşulları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 29
5.7	23SY20 malzemesi elüsyon piklerinin çalışma koşulları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri 30
5.8	Çalışılan sıcaklıklarda 1S için n -alkanların $RT \ln V_N$ değerleri 31
5.9	Kompozit malzemeler ve bileşenlerinin Schultz yöntemine göre hesaplanan γ_s^d değerlerinin sıcaklıkla değişimi 35
5.10	Çalışılan sıcaklıklardaki γ_{CH_2} değerleri ve deneysel verilerden hesaplanan ΔG_{CH_2} değerleri 36

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
5.11	Kompozit malzemeler ve bileşenlerinin Dorris-Gray yöntemine göre hesaplanan γ_s^d değerlerinin sıcaklıkla değişimi	40
5.12	Kompozitler ve bileşenlerinin değişik sıcaklıklarda kalan kütle yüzdeleri .	54
5.13	Kompozitler ve bileşenlerinin % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık değeri	55
5.14	Çekme dayanımı deneyi verileri	62

1. GİRİŞ

Kompozit (birleşik) malzemeler her biri farklı yapısal özellikler içeren birden fazla malzemenin birleşmesidir. Bu yüzden başta uçak, otomobil, spor malzemeleri ve bunun gibi tüketici ürünlerinde olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır (Şenel and Akbulut, 2010).

Günümüzdeki malzeme teknolojilerinin eğilimi; ticari ve geleneksel olarak bilinen süreçlerden elde edilen temel bilgilere dayanan yeni yöntemlerle gelişmiş özellikler gösteren malzemeler üretmektir. Kompozit malzeme alanında devam eden gelişmelerin yanında, polimer-kil kompozitler son on yıldır akademik ve endüstrideki araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir. Polimer-kil nanokompozitlerde dolgu malzemesi olarak kullanılan killerin, yaygın olarak kullanılan dolgu malzemeleri ile kıyaslandığında ısı kararlılık, artırılmış hafiflik ve dayanıklılık, artırılmış alev almazlık ve korozyon direnci gibi fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler bakımından daha üstün olduğu belirlenmiştir (Nguyen and Baird, 2006; Guzman, et al., 2008). Bu kompozitlerin endüstride etkin kullanımı için kil-polimer etkileşiminin önemli olduğu vurgulanmış ve iki bileşenin etkileşiminin; kil mineralinin yapısal dokusuna ve ara yüzey özelliklerinin fizikokimyasına bağlı olduğu bulunmuştur (Bergaya, 2008). Bu konuda bilgi birikimi arttıkça, destek malzemesinin yüzeyine yakın olan bölgenin, kompozit malzemenin özelliklerinde önemli bir rol oynadığı ortaya çıkmıştır. Bu bölge arayüzey veya arafaz olarak adlandırılmaktadır. Arafaz davranışı, dağıtıcı fazdan (matris) destek maddesine yük aktarma yeteneğini, malzemenin hidrolitik kararlılığını ve kompozitin kırılma özelliğini önemli ölçüde etkilemektedir (Karian, 1999).

Bir malzemenin karakteristik özelliklerini bilmek, o malzemenin nerelerde kullanılacağını veya kullanımı sırasında nasıl değişiklikler gösterebileceğini anlamaya yardımcı olur. Bu nedenle hazırlanan malzemenin ve malzeme bileşenlerinin incelenmesi çok önemlidir. Kompozit malzemelerin ve bileşenlerinin morfolojisi ve destek malzemelerinin dağılım karakteristiği X ışını dağılımı cihazı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, erime sıcaklıkları ve özellikle camsı geçiş sıcaklığı diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile, ısı kararlılıkları ısı analiz cihazı (TG-DTA) ile, vizkoelastik davranışı dinamik-mekanik analiz cihazı (DMA) ile, bazı yapısal

özellikleri FTIR ile ve yüzey-arayüzey özelliklerinin ters gaz kromatografisi (TGK) ile belirlendiği bilinmektedir (Fujimori, et al., 2008; Gao, et al., 2008; Lee and Hanna, 2008; Ren, et al., 2009; Sadeghi and Ajji, 2009; Sharma and Nayak, 2009; Zhang, et al., 2009a; Zulfiqar, 2008).

Dünyada en çok kullanılan termoplastiklerden olan polivinilklorür (PVC) birçok malzeme ile karışabilir olmasından dolayı kompozit üretiminin ana bileşeni olarak polimer endüstrisinde önemli bir yere sahiptir (Pedro, et al., 2001).

Bu çalışmada; polivinilklorür (PVC) dağıtıcı faz içerisine, farklı oranlarda (kütlece % 5, % 10 ve % 20) Etibor A.Ş. Kırka Boraks fabrikasının üretim atığı olan ve ortalama % 22 oranında bor içeren birinci kil pestili destek malzemesi kullanılarak çözeltilerin birleştirilmesi yöntemiyle kompozit malzemeler hazırlandı. Ayrıca PVC dağıtıcı faz içine bu işletmenin ürünlerinden biri olan Etibor-48 (boraks pentahidrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de kütlece % 10 oranında eklenerek bir kompozit malzeme hazırlandı. Bu çalışmanın amacını belirlemede en önemli etken; bor endüstrisi üretim atığında bulunan borun kazanımı yapılmadan doğrudan kullanılarak yeni bir malzeme değerlendirilebilirliğini araştırmaktır. Bu nedenle hazırlanan malzemelerin bazı özellikleri incelendi ve birleşim oranlarının malzemelerin yüzey enerjileri üzerine etkisi belirlendi. Öncelikle yüzey enerjisinin dağılım bileşenleri, camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda sonsuz seyrelme bölgesinde TGK ile belirlendi. TGK'da çalışma şartlarını belirleyebilmek amacıyla öncelikle malzemelerin ısıl davranışları TG-DTA ile incelendi. Daha sonra kompozit malzemeler ve bileşenlerin yapılarındaki değişiklikleri incelemek amacıyla DRIFT spektrumları alındı, SEM ve XRD çekimleri yapıldı. Son olarak hazırlanan malzemelerin mekanik dayanımlarını incelemek amacıyla çekme dayanımları ölçüldü.

2. POLİMER KOMPOZİT MALZEMELER

Günümüz malzeme teknolojisinin asıl hedeflerinden biri istenilen özelliklere sahip ve ucuz malzeme üretmektir. Polimer içerikli maddelerden üretilen malzemeler pek çok üstün özellikleriyle dikkat çekmektedirler. İşlenebilirliklerinin kolay oluşu, kimyasallara karşı yüksek dayanımları, mekanik özelliklerindeki üstünlükler ve maliyetlerinin düşük oluşu bu üstün özelliklerinden birkaçı olarak sayılabilir.

Günümüzde gemi yapımından bina yapımına, ev aletleri üretiminden uzay teknolojisine kadar çok geniş kullanım alanları bulunan kompozit malzemenin ilk örnekleri çok eskilere dayanmaktadır. Örneğin çamur içine karıştırılan saman çöpleri ile yapılan kerpiç bir kompozit malzemedir. Ok yayı yapılırken üst üste konulan, özellikleri ve lif yönleri farklı ağaç levhalar kompozit bir malzeme oluştururlar. Ayrıca kompozit malzemeler doğada da değişik biçimlerde bulunmaktadır (ahşap malzemeler, kemik v.s.).

“Kompozit malzeme” kavramının ortaya atılması ve konunun bir mühendislik konusu olarak ele alınması, yani tümüyle bilimsel veriler ve teknolojik olanaklar kullanılarak yapay malzemenin üretilmesi ancak 1940’lı yılların başlarında gerçekleşmiştir (Ersoy, 2001; Enşici, 2008).

Modern kompozit malzemelerin üretimi II. Dünya Savaşında başlamış ve özellikle askeri kullanım amaçları için geliştirilmiştir. Özellikle sivil ve askeri uçaklarda son 25 yıldan beri ileri kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler; evlerden-binalara, köprülerden-mobilyalara kadar geniş oranda çok katlı tenis raketlerinden-kayaklara, kılıçlara, optik lenslere, lazer ayna destekleme sehmasına kadar insan yapımı mühendislik uygulamalarında değişik yerlerde tercih edilmektedir. Bu modern malzemelerde öncelikle cam, karbon ve aramid elyaflar daha sonraları da silisyum karbür ve alüminyum oksit elyaflar kullanılmaya başlanmıştır (Şahin, 2000).

İlk modern sentetik plastiklerin 1900'lerin başında geliştirilmesinin ardından, 1930'ların sonunda plastik malzemelerin özellikleri diğer malzeme çeşitleri ile boy ölçüşür düzeyde gelişmeye başlamıştır. Kolay biçim verilebilir olması, metallere oranla

düşük yoğunlukta olması, üstün yüzey kalitesi ve korozyona karşı dayanımı polimerin yükselmesindeki en önemli özelliklerdir. Birçok üstün özelliğinin yanı sıra sertlik ve dayanıklılık özelliklerin düşük olması polimer malzemelerin güçlendirilmesi için çalışmalar yapılmasına neden olmuştur. Bu eksikliğin giderilmesi amacıyla 1950'lilerde polimer esaslı kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Kompozitler, özellikle polimer kompozitler yüksek mukavemet, boyut ve ısıl kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sunarlar. Ayrıca kompozit malzemeler dayanıklılık ve sertlik yönünden metallerle yarışabilecek olmasına rağmen çok daha hafiftirler (Enşici, 2008). Günümüzde uçak endüstrisinde, kompozit malzeme kullanımı % 30 oranlarına ulaşmıştır. Son yıllarda uçak sanayinde kullanılan kompozit malzeme gelişimi, çeşitli aşamalardan geçmiştir. İlk aşamada kompozitler, uçakların bazı kısımlarında deneme amaçlı kullanılmaya başlanmıştır. Test uçuşları sonunda herhangi bir problem çıkmayınca, mevcut uçakların metal parçaları, kompozitlerle değiştirilerek kullanılmıştır (Erbay, 2009).

Polimer kompozitler sahip oldukları eşsiz elektriksel, ısıl, mekanik ve optik özellikleri nedeniyle farklı alanlarda çok yönlü uygulamaları vardır. Özellikle ısıl iletken dolgu maddesinin yalıtkan bir polimer dağıtıcı faz içinde dağılımı polimerin ısıl iletkenliğini arttırabilir. Elektronik cihazların daha hızlı ve daha yoğun devreler gerektirmesi nedeniyle, elektronik bileşenlerde üretilen ısının dağılımı daha fazla ilgi çekmekte ve çözülmesi gereken kritik bir konu olarak kabul edilmektedir. Li and Hsu yaptıkları çalışmada ısı dağılım sorununu çözmek için polimer matris içerisine alumina (Al_2O_3), silika (SiO_2), silikon karbür (SiC), silikon nitrür (Si_3N_4), alüminyum nitrür (AlN) ve bor nitrür (BN) gibi seramik dolgu maddeleri yerleştirmişlerdir (Li and Hsu, 2010).

Polimerler, çekme dayanımı, darbe dayanımı, ısıl mukavemeti, boyut kararlılığı vb. özelliklerinin iyileştirilmesi için başka malzemelerle de desteklenirler. Destek malzemeleri elyaf ve dolgu şeklinde olabilirler. Bu iki malzeme grubu arasında kesin bir fark olmamasına rağmen şu ayırım yapılabilir. Elyaf destek sistemi genellikle plastiklerin çekme, darbe ve ısıl mukavemet gibi sıralanan özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılır. Elyaf destek malzemelerinin plastiklerin kuvvetlendirilmesinde

kullanımı pahalı bir uygulamadır. Dolayısıyla iyileştirme derecesi, malzemenin fiyat artışıyla orantılı bir şekilde gerçekleştirilmelidir. Dolgu destek sistemi ise genellikle plastiklerin maliyetini düşürmek amacıyla kullanılmaktadır. Mika, kil, CaCO_3 gibi mineral dolgu maddeleri, oluşan malzemenin ısı iletkenliğini artırır, soğutma sırasında şekil değişimlerini azaltır, kalıplama zamanını düşürür. Aynı zamanda dolgu malzemelerinin kullanımı, oluşan malzemenin mekanik özelliklerinden çekme dayanımında azalmaya neden olabilir. Bu azalma dolgu miktarının artması ile artar (Ekşi, 2007)

Günümüzde dünya çapındaki yıllık üretim hacmi yaklaşık 30 milyondan fazla olan PVC, plastik endüstrisinin lideri olan polietilenden sonra üretilen en büyük üretim hacmine sahip ikinci termoplastiktir. PVC' nin geniş bir yelpazede kullanılmasının asıl sebebi birçok katkıyla birleşmesiyle esnek veya rijit ürünler oluşturmasıdır ve böylece pazar payının artmasıdır. Çok çeşitli tekniklerle (ekstrüzyon, enjeksiyon döküm ve çözelti teknikleri gibi) işlenebilirliği, düşük maliyetinin, iyi fiziksel, kimyasal ve korozyon özellikleri nedeniyle PVC, evrensel bir polimer olmuştur. Boru, profil, yer döşemeleri, kablo izolasyonu, çatı levhası, ambalaj malzemesi, şişe ve medikal ürünler gibi kullanım alanları vardır (Braun, 2002).

PVC amorf plastiklerin başında gelir. Ticari PVC %5 oranında küçük ve düzgün olmayan kristaller içerir. Kristallerin boyut ve mükemmelliğindeki artış, PVC'nin erime noktasında ve camsı geçiş sıcaklığında yükselişe neden olur. Kristal yapının artmasıyla kırılma da artar. Beyaz veya açık sarı renkli toz polimerdir. Normal PVC %53-55 klor içerir. Kesin bir erime sıcaklığı yerine camsı geçiş sıcaklığı vardır ve bu sıcaklık polimerleşme yöntemine göre değişmekle birlikte 65-85°C arasındadır. Yaklaşık olarak 80 °C' de yumuşar. Isıtıldığında klorlanmış hidrokarbonlar tarafından çözünür. Halojen içerdiğinden dolayı yanmaya karşı dirençlidir. Açık alevle temasa geldiğinde yanmamaktadır. Asitlerin ve bazların etkisine karşı dayanıklıdır. Su, alkol ve benzin PVC'ye hiçbir etki göstermez (Taylan, 2009).

PVC özellikle derişik asidik ve bazik ortamlarda ve organik çözücüler için uzun süre fiziksel ve kimyasal kararlılık, yüksek yüzey alanı gibi eşsiz avantajlarından dolayı katı faz özütlemesi için uygun bir destektir. Öte yandan PVC'nin yüzeyi metal

iyonlarının verimli bir şekilde zenginleştirilmesi ve geri dönüştürülebilmesi için etkili bir biçimde modifiye edilebilir (Marahel, et al., 2009).

Düşük maliyeti, kimyasal kararlılığı, biyouyumluluğu, sterilize edilebilirliği ve çok geniş çapta kullanılabilir olduğundan PVC ana polimer matris malzemesi olarak seçilebilir. Fakat düşük ısı kararlılığına sahip olması, PVC'nin bazı uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalarla çok düşük miktarlarda destek katısı kullanarak PVC'nin ısı kararlılığı artırılırken yüksek mekanik dayanım ve elektriksel iletkenlik te elde edilmektedir (Sajini, et al., 2001).

Yüksek sertlik/ağırlık oranı ve yüksek dayanım/ağırlık oranı kompozit malzemelerin geleneksel malzemelere göre önemli avantajlarıdır. Cam epoksi, grafit epoksi ve bor epoksi gibi bileşenler kompozit üretiminde çokça kullanılmaktadır (Şenel and Akbulut, 2010).

Kılınç ve Bayram (2006), çinko borat katkılı polipropilen esaslı kompozitlerin yanma davranışları ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmada; üretilen dokuz farklı birleşimdeki kompozitlerin çekme dayanımlarında ve modüllerinde, sisteme ilave edilen ağırlıkça toplam % 40 oranındaki katkı maddesine rağmen, önemli bir düşüş gözlenilmemekle birlikte darbe dayanımlarında genel olarak iki kata varan bir artış elde edilmiştir. Kompozitlerin yanma davranışları incelendiğinde genel olarak tüm kompozitlerin saf polipropilene göre yanmazlıklarının arttığı gözlenmiştir.

Martin, et al. (2006), bor ihtiva eden stirenik monomerlerin çapraz bağlanmasını ve bu polimerlerin alev geciktiriciliği özelliklerini incelemiştir. Stirenik monomerler 2,2-bis(4-vinilbenzil)propan-1,3-diol ve 5,5-bis(4-vinilbenzil)-2-fenil[1,3,2]-dioksa-bor malzemelerinin üzerinde borun etkisini test etmek için sentezlenmiş ve kopolimerleştirilmiştir. Bor içermeyen polistirene göre bor içeren kopolimerin kömür oluşumu ve ısı kararlılığının daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bor bileşimi ile LOI değerleri artmıştır.

Kemaloğlu, et al. (2010), hegzagonal bor nitritin tanecik şekli, boyutu ve katkı miktarının stiren-etilen-bütülen-stiren (SEBS) / (poli etilen-ko-vinil asetat) (EVA) polimer karışımlarının morfolojileri, ısı, mekanik ve elektriksel özellikleri üzerine

etkisini araştırmışlardır. Çalışmada ayrıca kompozit bileşenlerinin arayüzey enerjileri de hesaplanmış ve elde edilen değerlerden bor nitritin hangi polimer içinde daha iyi dağılabileceği gösterilmiştir.

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan oluşur. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek derişimlerde bulunur. Deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01 – 1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotemal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır. Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları; cam, seramik, deterjan, ilaç ve kimya sanayi, yanmayı önleyici (geciktirici) madde yapımı, tarım, metalurji, enerji depolama, arabalar (hava yastıkları, hidrolik fren vb.), su arıtma, pigment ve kurutucu olarak, nükleer uygulamalar ve diğer kullanım alanlarıdır (DPT, 2001).

Son on yılda geleneksel dolgu maddesi içeren polimer kompozitlere kıyasla, gelişmiş alev, mekanik ve sızdırmazlık gibi özellikler sunabilmesi nedeniyle polimer-kil kompozitler üzerine yapılan araştırmalarda önemli bir artış görölmektedir (Awad, et al., 2009).

Polimer-kil nanokompozitler eriterek harmanlama, çözelti ile birleştirme ve eř anlı polimerleştirme ile kil tabakalarının arasına ekleme gibi üç temel yöntemle sentezlenir. İlk yöntem, polisiloksanlar, polyesterler ve polistiren gibi polar polimerlere uygulanır; ikinci yöntem, suda çözünebilen polimerlere uygulanır ve üçüncü yöntem, bir başlatıcı veya katalizör ile tabakalanabilen bir silikat gerektirmektedir ve daha sonra tabakalanmış veya küçük parçacıklar arasına dağılmış polimer nanokompozitler oluşturulur (Guzman, et al., 2008; Song, et al., 2008).

Uygun bir çözücü yardımıyla kompozit bileşenlerinin birleştirilmesi yönteminde; çözücünün doğası, ortamın polarlığı belirleyici faktördür ve kil katmanları

arasına polimerin girişini kolaylaştırmak için kritik bir rol oynamaktadır (Nguyen and Baird, 2006).

3. KARAKTERİZASYON

Polimer kompozitlerde inorganik destek malzemeleri; inorganik malzemenin bazı özelliklerini polimerle paylaşarak polimer özelliklerini iyileştirmek ve göreceli olarak daha pahalı başka destek malzemeleriyle değiştirilebilirliğini araştırmak amacıyla kullanılmaktadır. Polimere eklenen destek malzeme miktarı, malzemenin polimer içinde nasıl dağıldığı, polimer ve destek malzemesi ara yüzey çekim gücü (adhezyonu) gibi değişkenler kompozit malzeme özelliklerini etkilemektedir (Hanumantha Rao et al., 1998; Bergaya, 2008). Kompozit malzemeler ve bileşenleri arasındaki etkileşimlerin ve malzemelerin fiziksel, kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, bu malzemelerin uygulama alanlarında etkin kullanımlarını sağlamak için çok önemlidir. Literatürde; malzeme morfolojik yapısını aydınlatmak için XRD, SEM ve TEM gibi görüntüleme tekniklerinin, malzeme ısıl davranışını belirlemek için TGA, DSC gibi ısıl analizlerin, yapıdaki fonksiyonel grupları belirleyerek kompozit malzeme bileşenlerinin etkileşimlerini incelemek için DRIFT analizlerinin, kompozit bileşenlerinin ara yüzey etkileşimlerini belirlemek için TGK analizlerinin ve malzeme mekanik özelliklerini belirlemek için çekme, kesme, eğilme ve basınç dayanımları gibi mekanik analizlerin kullanıldığı görülmektedir (Etxabarren, et al., 2003; Fujimori, et al., 2008; Gao, et al., 2008; Lee and Hana, 2008; Ren, et al., 2008; Sharma and Nayak, 2009; Sadeghi and Aji, 2009; Topaloğlu Yazıcı, et al. 2006; Zhang, et al., 2009a; Zulfiqar, 2008).

3.1. Ters Gaz Kromatografisi

Son yıllarda literatürde yer alan araştırmalar, TGK yönteminin malzemelerin özelliklerinin belirlenmesi için etkili, güvenilir, basit, ucuz ve çok yönlü bir yöntem olması nedeniyle tercih edildiğini göstermektedir. TGK yönteminin çok yönlülüğü, malzemelerin geniş bir sıcaklık ve bileşim aralığında incelenebilme olanağı sunması (Al-Saigh, 1999), basit malzemelerin yanında amorf veya kristal polimerler, polimer karışımları ve polimer kompozitlerin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde başarıyla uygulanabilmesi gerçeğinden ileri gelmektedir (Guillet and Al-Saigh, 2000;

Hamieh, et al., 2001; Lloyd, et al., 1989; Mukhopadhyay and Schreiber, 1993; Shillcock and Price, 2003; Uhlmann and Schneider, 2002). Polimer içeren malzemelerde arayüzey etkileşimlerinin önemi ve özellikle bu etkileşimlerin polimer dizgelerin düzenlenmesine olan etkisinin farkedilmesi sonucunda bu konu ile ilgili çalışmalar artmıştır (Mukhopadhyay and Schreiber, 1993).

Gaz kromatografisi, uçucu bileşiklerin sabit bir faz üzerinden farklı hızda geçmeleri esasına dayanarak birbirinden ayrılması için kullanılır. Kolon içerisindeki uçucu olmayan sabit fazın incelendiği TGK yöntemi geleneksel gaz kromatografisinin bir uzantısı ve de tersidir. Silindirik kolon içerisine toz, lif veya film şeklinde olabilen polimerler, yüzey özellikleri değiştirilmiş silikatlar, yüzey aktif maddeler gibi çeşitli tipteki incelenecek katı maddeler düzenli bir şekilde doldurulur. Özellikleri bilinen uçucu bir madde, sabit hız ve sıcaklıktaki taşıyıcı gaz geçen kolona, tercih edilen bir yöntemle verilir ve kolondan çıkış zamanı dedektör ile tespit edilir. Alıkonma zamanından yola çıkarak dolgu maddesine ait pek çok fizikokimyasal özellik belirlenebilir (Topaloğlu Yazıcı, 2005).

TGK ile belirlenebilen malzeme özelliklerinden birisi de yüzey enerjisi ve yüzey enerjisinin dağılım ve spesifik bileşenleridir. Bu yöntem ile elde edilen termodinamik parametreler, malzemelerin arayüzey kimyası ile ilgilidir. Termodinamik ve kimyasal arayüzey özelliklerinin birleştirilmesi ile elde edilen bulgular, malzeme yüzey ve arayüzeyinde meydana gelen ıslatabilirlik ve yapışma olaylarını açıklayabilmek için temel oluşturur ve teknolojik bir öneme sahiptir. Bu, TGK'nın polimerler, dolgu maddeleri, pigmentler, kolloidler, lifler ve bağlayıcılar gibi çok çeşitli malzemelerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılma sebeplerinden bir başkasıdır (Slimane, et al., 2004).

Gaz kromatografisinde örneğin kolona verilmiş tarzına göre başlıca dört yöntem uygulanır: Elüsyon kromatografisi, ön sınır analizi, birleştirilmiş elüsyon ve ön sınır metodu, yerdeğiştirme metodu.

Bu çalışmada elüsyon kromatografisi yöntemi kullanılmıştır. Bu kromatografi yönteminde taşıyıcı gaz akımına, belirli bir miktar adsorplanacak madde enjekte edilir.

Bu madde (probe) kolondan geçerken, hareketli ve sabit fazlar arasında belirli bir oranda dağılır. Bir başka ifadeyle numune, taşıyıcı gaz ile birlikte kolon içerisinde sürüklenirken, kolonun her noktasında sabit ve hareketli fazlar arasında termodinamik ilkeler uyarınca uygun bir şekilde dağılarak dengeye gelir. Bu fazlar arasındaki dağılım oranı veya denge sabitine dağılım katsayısı (distribution veya partition coefficient) (K) denir.

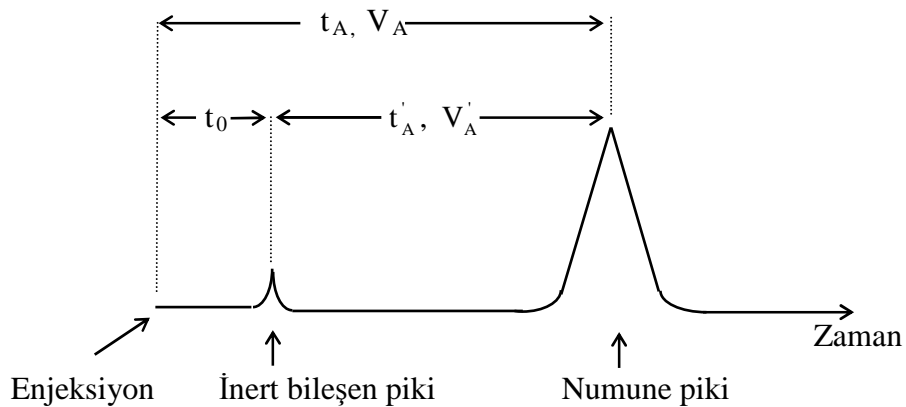
$$K = \frac{C_s}{C_h} \quad (3.1)$$

C_s ve C_h sırasıyla, kolona enjekte edilen maddenin sabit ve hareketli fazdaki derişimleridir (Braun, 1983; Mc Nair and Miller, 1998).

Kolona enjekte edilen madde bir karışım ise ve bu karışımındaki bileşenlerin dağılım katsayıları farklı ise, her bir bileşen kolondan ayrı bir pik vererek çıkar.

3.1.1. Alıkonma zamanı ve alıkonma hacmi

Alıkonma zamanı (t_A) numunenin enjeksiyonundan dedeksiyonuna (belirlenmesine) kadar geçen süredir. Alıkonma hacmi (V_A) ise numunenin kolon tarafından alıkonulan hacmidir.



Şekil 3.1. Elüsyon kromatografisinde elde edilen tipik bir kromatogram

Şekil 3.1’de görüldüğü üzere, t_A iki niceliğin toplamıdır. t_0 süresi numunenin kolondan geçebilmesi için gerekli süreyi, t_A' süresi ise numunenin sabit faz (adsorban) üzerinde geçirdiği süreyi gösterir (Fowles, 1995).

$$t_A' = t_A - t_0 \quad (3.2)$$

Eşitliğin her iki tarafı taşıyıcı gazın kolon çıkışında ve oda sıcaklığında ölçülen akış hızı (F_0) ile çarpılırsa,

$$t_A' \cdot F_0 = t_A \cdot F_0 - t_0 \cdot F_0 \quad (3.3)$$

$$V_A' = (t_A - t_0) \cdot F_0 \quad (3.4)$$

ifadesi yazılabilir. Burada V_A' numunenin kolondaki sabit faz tarafından alıkonulan hacmidir ve ayarlanmış alıkonma hacmi (adjusted retention volume) olarak tanımlanır.

Akış hızı kolon çıkışında ölçüldüğü için, kolon boyunca basınç düşüşünü hesaba katmak gerekir. Bunun için basınç düzeltme faktörü (j) kullanılır (pressure gradient correction factor).

$$j = \frac{3}{2} \left[\frac{\left(\frac{P_g}{P_\varphi} \right)^2 - 1}{\left(\frac{P_g}{P_\varphi} \right)^3 - 1} \right] \quad (3.5)$$

P_g ve P_φ kolon giriş ve çıkış basınçlarıdır (Conder and Young, 1979).

Net alıkonma hacmi (V_N) ise aşağıdaki eşitlikle verilir;

$$V_N = j \cdot V_A' \cdot \frac{T}{T_0} \quad (3.6)$$

Bu eşitlikteki T/T_0 oranı, akış hızı oda sıcaklığında (T_0) ölçüldüğünden, kolon sıcaklığındaki (T) akış hızı değerine geçmek için kullanılır.

Eşitlik 3.4-3.6'nın birleştirilmesiyle de,

$$V_N = F_0 \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{3}{2} \left[\frac{\left(\frac{P_g}{P_\varphi} \right)^2 - 1}{\left(\frac{P_g}{P_\varphi} \right)^3 - 1} \right] \cdot (t_A - t_0) \quad (3.7)$$

eşitliği elde edilir.

Sonlu derişim bölgesinde, alıkonma hacmi gaz fazdaki adsorplananın derişimine bağlıdır. TKG'deki sonsuz seyrelme koşullarında, sıfır yüzey kaplanmasına yaklaşmak için az miktarda numune kolona enjekte edilir. Bu koşullar altında adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmeler ihmal edilebilir. Termodinamik fonksiyonlar sadece adsorban-adsorplanan arasındaki etkileşimlere bağlıdır ve adsorpsiyonun, adsorpsiyon izotermlerinin lineer kısmında yer aldığı düşünölebilir (Henry yasası bölgesi).

Adsorpsiyon Henry yasası bölgesinde gerçekteştiğinde, standart adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG°), V_N 'nin bir fonksiyonu olarak aşağıdaki eşitlikle belirlenebilir (Kiselev and Yashin, 1969; Topaloğlu Yazıcı, 2005).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln V_N + C \quad (3.8)$$

3.1.2. Yüzey enerjisinin dağılım (dispersive-London) bileşeni ve adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik bileşeni

Katıların yüzey enerjisi birçok uygulama için önemli bir özelliktir ve katı taneciklerinin diziliminde önemli bir etkendir. Bu özellik; katıların sıvılarla ıslanabilirliğini ve kaplanabilirliğini, sıvı içinde homojen tanecikler olarak dağılabilirliğini, sinterleşebilirliğini ve yapıştırıcılarla etkileşimini belirler. Yüzey enerjisi; katıların temasta olduğu sıvılardaki bileşenleri adsorplama eğilimlerini kontrol eder ve katıların katalitik etkinliklerini önemli ölçüde etkiler (Sun and Berg, 2003).

Bir katının yüzey serbest enerjisinin (γ_s) dağılım bileşeni ve spesifik bileşeni olmak üzere iki bileşeni vardır. Dağılım bileşeni (γ_s^d) katının London tipi etkileşim potansiyelini tanımlar. Spesifik bileşen (γ_s^{sp}) hidrojen bağı, polar, asit-baz vb. diğer etkileşimlerin tümünü içerir.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (3.9)$$

Apolar maddelerin (*n*-alkanlar) kolona enjeksiyonu ile γ_s^d , farklı asidik ve bazik özelliklerdeki organik bileşiklerin (benzen, kloroform vb.) enjeksiyonu ile γ_s^{sp} TKG ile belirlenebilir (Saada, et al., 1995).

Enjekte edilen maddenin yapısına bağlı olarak standart adsorpsiyon serbest entalpisini (ΔG^o), apolar ve polar kuvvetlerin etkisinde olacaktır.

Apolar maddeler yalnızca dağılım (dispersiyon) kuvvetleri ile etkileşir.

$$\Delta G^o = \Delta G^d \quad (3.10)$$

Farklı asidik ve bazik özelliklerdeki organik bileşiklerin katı ile olan asit-baz etkileşimlerinden kaynaklanan spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG^{sp} katkısı nedeniyle daha yüksek adsorpsiyon serbest entalpisine sahip olacaktır.

$$\Delta G^o = \Delta G^d + \Delta G^{sp} \quad (3.11)$$

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni Schultz yöntemi ve Dorris-Gray yöntemi olmak üzere iki farklı yöntemle hesaplanabilir.

1) Schultz yöntemi

Apolar sıvılar sadece dağılım etkileşimlerinde bulunduğu için apolar bir sıvının adsorpsiyon serbest entalpisini (ΔG^o), adezyon işi ile ilişkilidir.

$$\Delta G^o = N \cdot a \cdot W \quad (3.12)$$

W, adezyon işi; N, avogadro sayısı; a, sıvı molekülün yüzey alanıdır.

Adezyon işi,

$$W = 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} \quad (3.13)$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada;

γ_s^d : Katının dağılım bileşeni

γ_L^d : Sıvının dağılım bileşenidir.

Eşitlik 3.8, 3.12 ve 3.13'ün birleştirilmesi ile

$$RT \ln V_N = 2 N \cdot \sqrt{\gamma_S^d} \cdot a \cdot \sqrt{\gamma_L^d} + \text{sabit} \quad (3.14)$$

eşitliği yazılabilir.

n-Alkan serisi için $a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ değerlerine karşı $RT \ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden γ_S^d hesaplanabilir (Schultz, et al., 1987; Voelkel, 2004).

2) Dorris-Gray yöntemi

Deneysel verilerden hesaplanan ΔG_{CH_2} değerleri yardımıyla, γ_S^d ;

$$\gamma_S^d = \frac{(\Delta G_{CH_2})^2}{4 \cdot N^2 \cdot a_{CH_2}^2 \cdot \gamma_{CH_2}} \quad (3.15)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Burada;

$$\Delta G_{CH_2} = - RT \ln \left(\frac{V_{N,n}}{V_{N,n+1}} \right) \quad (3.16)$$

denklemden bulunur. Bu eşitliklerde;

$V_{N,n}$: *n* sayıda karbon içeren *n*-alkanın alıkonma hacmi (mL)

$V_{N,n+1}$: *n*+1 sayıda karbon içeren *n*-alkanın alıkonma hacmi (ml)

a_{CH_2} : Bir -CH₂- grubu tarafından kaplanan yüzey (0,06 nm²)

γ_{CH_2} : Polietilen benzeri yüzeyler için bir -CH₂- grubunun yüzeyi kaplaması ile oluşan yüzey serbest enerjisi.

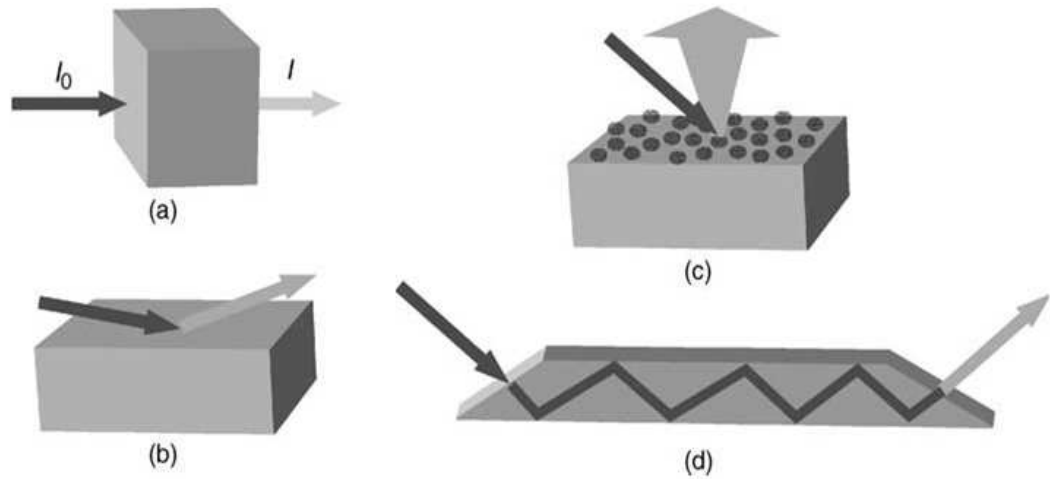
$$\gamma \text{ (mJ/m}^2\text{)} = 35,6 + 0,058(293 - T(K)) \quad (3.17)$$

N : Avogadro sayısıdır (Dorris and Gray, 1979; Voelkel, 2004).

3.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

FTIR spektrumlarının yaygın kullanım amacı; güvenilirliği fazla olan soğurma bantlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına (veya yokluğuna) karar verilmesi,

iki malzemenin aynı olup olmadığının değerlendirilmesidir (Atabek, 2004). Kompozit malzemelerde ise FTIR; matris ve destek malzeme farkının ortaya konulması, yeni malzemedeki etkileşimlerin incelenmesi ve bazen de kaba bir kontrol amacıyla sıklıkla kullanılan bir yöntem olarak dikkat çekmektedir (Araújo, et al. 2004; Chen and Kim, 2010; Cho and Choi, 2001; Gümüş, 2010; Taylan, 2009; Zhang, et al., 2009b).



Şekil 3.2. IR spektroskopisinin çeşitleri (Kolasinski, 2008)

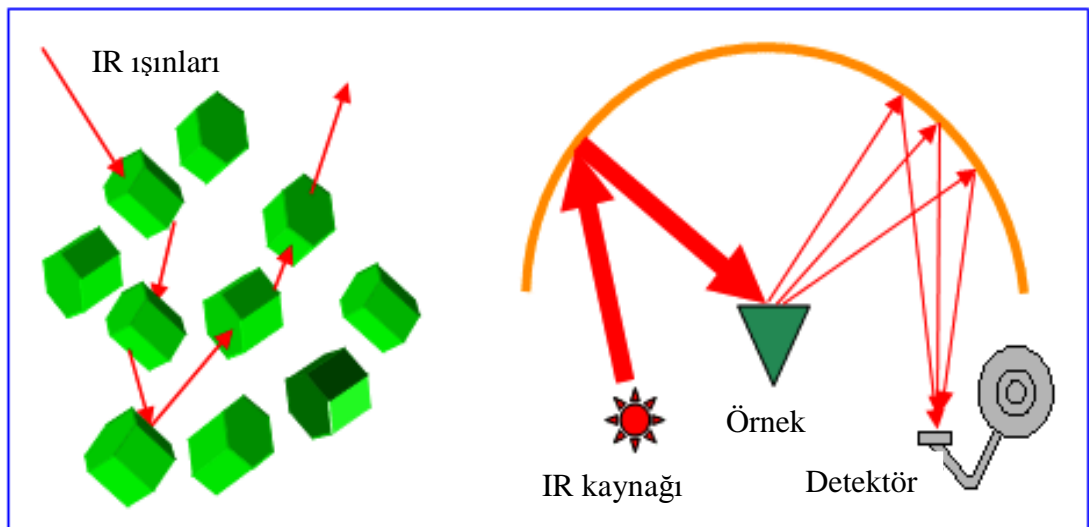
İnfrared spektroskopisi genellikle dört başlıkta toplanır:

- I. *Geçirgenlik* (Şekil 3.2.(a)): Sadece geçirgen yüzeyler ve gelen ışığı çok fazla soğuramayacak kadar ince filmler için uygundur. Bu yöntem, metalle desteklenmiş katalizörlerin, yalıtkan ve yarı iletken yüzeyler üzerine ince filmlerin ve gözenekli katıların yüzeyleri üzerine adsorpsiyon çalışmalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.
- II. *Yansıma* (Şekil 3.2.(b)): Daha çok tekil metal kristallerde kullanılan yöntem; gelen ışının yüzeye yakın bölgeden ayrılmasının incelenmesine dayanır. Yansıma absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS=reflection absorption infrared spectroscopy) veya infrared yansıma absorpsiyon spektroskopisi (IRAS=infrared reflection absorption spectroscopy) olarak adlandırılır.
- III. *İç yansıma* (Şekil 3.2.(d)): İnfrared ışığı özellikle elmas, Si, Ge veya ZnSe gibi saydam yüzeylerin içinden kırılarak geçer ve yansımanın olduğu her bir yüzeyde soğurma meydana gelir. Bu ölçüm yöntemi zayıflatılmış toplam yansıma

(ATR=attenuated total reflectance) veya çoklu iç yansıma (MIR=multiple internal reflection) spektroskopisi olarak bilinir. Bu yöntem saydam olan katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz gibi iki faz arasındaki arayüzeyi incelemek için kullanılabilir. Bundan başka daha çok elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan mat sıvıların bile yarı iletken sulu çözelti arayüzeyleri bu sistemle incelenebilmektedir. Buna ek olarak yarı iletken prizma üzerine yerleştirilip sıkıştırılan katıların yüzeylerini incelemek amacıyla da kullanılabilir.

- IV. *Dağılmış yansıma* (Şekil 3.2.(c)): Toz veya yüzeyi düzgün olmayan malzemeler ışığı yansıtmaktan çok dağıtarak saçarlar. Bir adsorpsiyon spektrumu bütün saçılan ışıkların toplanmasıyla elde edildiğinde bu spektruma dağılmış yansımalı infrared Fourier transform spektroskopisi (DRIFTS=diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy) adı verilir (Kolasinski, 2008).

Dağılmış yansımalı infrared Fourier transform spektroskopisi, toz edilmiş numunelerin çok kısa zamanda ve zahmetsiz numune hazırlanarak doğrudan infrared spektrumunun alınmasına dayalı etkili bir yoldur. DRIFTS, yayılan IR enerjisini toplayan ve analiz eden bir tekniktir (Şekil 3.3). İnce parçacıkların, tozların ve pürüzlü yüzeylerin (örn; yüzey aktif maddenin iç parçacıklarında etkileşimi, yüzey üzerindeki moleküllerin adsorpsiyonu gibi.) incelenmesinde kullanılmaktadır (http1).



Şekil 3.3. DRIFT spektroskopide ışın-malzeme etkileşimi (http1)

Işın örneğe girdiğinde, hem bir parçacığın yüzeyinden yansıtılabilir hem de bir parçacığın içine aktarılabilir. Parçacığın içinden geçen IR ışını, diğer bir parçacığa yansıtılabileceği gibi o partikülün içine de aktarılabilir. Yol boyunca artan bu aktarım-yansıma olayı örnek içinde uzun süre meydana gelebilir. Sonuç olarak yayılan IR enerjisi, dedektöre odaklanmış olan bir küresel ayna tarafından toplanır. Toplanan IR ışığı, örneğin parçacıkları tarafından kısmen soğurular ve örnek bilgilerini verir.

3.3. Isıl Analizler

Kompozit malzemelerde ısıl kararlılık, bozunma sıcaklığı, ısı artışıyla malzemede meydana gelen kütle kayıpları gibi kompozit malzeme ve bileşenlerinin sıcaklıkla değişen davranışları ısıl analizler ile belirlenebilmektedir (Araújo, et al., 2004; Cervantes-Uc, 2009; Gümüş, 2010; Lee and Hanna, 2008; Madaleno, et al., 2010).

Isıl analiz (TG, DTG, DTA, DSC), malzemeye ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede soğurulan ya da açığa çıkan ısının izlendiği yöntemleri içerir. Bu yöntemlerin başlıcaları, termogravimetri (TG), diferansiyel ısıl analiz (DTA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termometrik titrasyondur (Yıldız ve Genç, 1993).

Termogravimetri (TG) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütledeki değişim ölçülür. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay TG ile incelenebilir. Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenemez. DTG eğrisi, TG eğrisinin sıcaklığa göre türevinin alınmasıyla elde edilir (Sarıkaya, 1993).

Diferansiyel ısıl analizde; örnek ile ısıl olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı ısı programı uygulanarak ölçülür. Isıl eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir.

DTA'nın kullanımı diğerlerine göre daha yaygındır çünkü sadece kütle değişimi içeren tepkimelerle sınırlı değildir, ısının soğurulduğu veya verildiği her olaya uygulanabilir. Endotermik olaylara örnek olarak erime, buharlaşma, süblimleşme, soğurma ve desorpsiyon verilebilir. Soğurma olayı genellikle ekzotermik bir değişimdir, buna karşılık kristal faz değişimleri ekzotermik veya endotermik olabilir. Kimyasal tepkimeler ise hem endotermik hem de ekzotermik pikler oluşturur. DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analize uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlemlendiği ve şekli örneğin bileşiminin tayininde kullanılabilir (Yaman, 1990).

3.4. XRD ve SEM Analizleri

Kompozit malzemenin yapısal özelliklerini aydınlatmak için, malzemelerin X ışını difraktogramları (XRD) elektron mikroskop görüntüleri ile desteklenir (Nguyen and Baird, 2006). XRD, atom veya moleküllerin malzemede yerleşme düzenini incelemek için kullanılan bir tekniktir. Kristal yapı polimer içeren malzemelerde kristal yapının aydınlatılmasında da kullanılmaktadır. Kompozit malzemede de matris içinde destek malzemesinin dağılımı XRD ile incelenebilmekte, yapıdaki tabakalar arası mesafeler belirlenebilmektedir.

Birkaç Å boyutuna kadar olan mikro yapıların yüzeyinin üç boyutlu yapısının görüntülenmesinde SEM analizleri öne çıkmaktadır (Lüth, 2010). Yüzey ve arayüzeydeki çok küçük değişikliklerin bile görülebilmesiyle özellikle heterojen yapıların değerlendirilmesinde kullanılmaktadır (Sayyad Amin, et al., 2009). Örneğin; yüzeydeki pürüzlerin, malzemenin hidrofobikliği üzerine etkisi SEM ile incelenerek yüzey geometrik yapısı ve pürüzlerin büyüklüğünden kaynaklanan iki ayrı ıslatma davranışı ile açıklanmıştır (Molina, et al., 2009).

3.5. Mekanik Özellikler ve Çekme Dayanımı

Polimer kompozitlerin geliştirilmesi için fiziksel özelliklerinin yanında mekanik özelliklerinin de incelenmesi gereklidir. Destek fazının elastiklik, ısıl genleşme gibi fiziksel özellikleri kompozitin mekanik özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerdendir. Ayrıca ana yapı içindeki parçacık büyüklüğü de kompozitin

mukavemetini etkiler. Parçacık destekli kompozitler ana yapıya göre oldukça yüksek mukavemet özelliği gösterirler (Bedir ve Senthilvelan, 2006). Nano boyutlu inorganik dolgu maddelerinin ağırlıkça % 1-10 oranında polimer matrisle harmanlanması sonucunda mekanik özelliklerin gelişmesi sağlanabilmektedir. Bu oran mikro boyutlu dolgu maddeleri için ağırlıkça %20-50 arasındadır. Mikro boyutlu dolgu maddesi içeren kompozitlerin mekanik özellikleri sadece bileşenlerin hacimsel oranlarına ve kendi mekanik özelliklerine bağlıdır (Arı, 2009).

Malzemelerin yük altındaki mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla uygulanan çekme deneyi ile malzemeye ait çekme dayanımı, akma gerilimi, % uzama, elastisite modülü, tokluk gibi özellikler bulunabilir. Çekme deneyi, belirli bir standarda göre hazırlanan bir deney örneğinin kopuncaya kadar gerilmesi işlemidir. Gerilme, bir cismin belirli kesit alanına uygulanan kuvvettir. Örneğin her iki ucundan boyunca uygulanan kuvvetin kesit alanına oranı olarak tanımlanır. Gerilme uygulanan örnek uzar veya şekil değiştirir. Bu uygulama ile gerilmeye karşı uzama eğrisi elde edilir. Bu eğride örneğin kopmadan kalabildiği en yüksek gerilme, çekme dayanımı olarak adlandırılır.

Çekme dayanımı ve uzama özellikleri açısından değerlendirilen PVC ile ağırlıkça yüzde 1, 2, 5, 10 ve 25 oranlarındaki yüzey değişimi yapılmış ve yapılmamış bir kilin kompozitleri, çözeltilerin birleştirilmesi ve harmanlama yöntemleri ile hazırlanmış ve bazı kompozitlerin saf polimere göre daha üstün mekanik özellikte oldukları belirlenmiştir (Madaleno, et al., 2010). Bir başka çalışmada; polimer kil kompozit hazırlama işleminde monomer tipi, karıştırma süresi, kil miktarı ve kil yüzeyinin değiştirilmesinde farklı katyonlar kullanılması gibi değişkenlerin, kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisi araştırılmış ve monomer tipi ile kil yüzeyinin değiştirilmesinde farklı katyonlar kullanılması değişkenlerinin daha büyük etkiye sahip oldukları belirlenmiştir (Joulazadeha and Navarchian, 2010).

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Deneylerde kullanılan tetrahidrofuran (THF) % 99 saflıkta (Merck), aseton % 99 saflıktadır (Riedel-de Haën). TGK çalışmalarında kullanılan n-alkanlar (Merck) ve özellikleri Çizelge 4.1’de verildi. Destek malzemesi olarak Etibor A.Ş. Kırka Bor İşletmesi’nin atığı olan birinci kil pestili (2S) ve aynı işletmenin ürünlerinden biri olan boraks pentahidrat (Etibor-48)(1S) kullanıldı. Deneylerde kullanılan 1S ve 2S’nin kimyasal bileşimleri sırasıyla Çizelge 4.2 ve 4.3’te verildi. Kompozitin diğer bileşeni dağıtıcı faz olarak polivinilklorür (3S)(Fluka, $M_w \sim 48000$, yoğunluk 1,4 g/ml (25°C)) kullanıldı.

Çizelge 4.1. TGK’da kullanılan bileşikler ve özellikleri

<i>n</i> -Alkanlar	Molekül ağırlığı (g/mol)	Özgül ağırlık (g/cm ³)	Safılık (%)	a^1 (Å) ²	γ_L^{d1} (mJ/m ²)
<i>n</i> -Hekzan	86,18	0,66	99	51,5	18,4
<i>n</i> -Heptan	100,21	0,68	99,7	57,0	20,3
<i>n</i> -Oktan	114,23	0,70	99	63,0	21,3
<i>n</i> -Nonan	128,26	0,72	99	69,0	22,7
<i>n</i> -Dekan	142,29	0,73	99	75,0	23,4

Çizelge 4.2. 1S’nin kimyasal bileşimi (% , Ağırlıkça) (http2)

İçerik	Birim	Değer
B ₂ O ₃	%	48.00 min.
Na ₂ O	%	21.37 min.
SO ₄	ppm	135 max.
Cl	ppm	70 max.
Fe	ppm	3 max.
Suda çözünmeyenler	ppm	150 max.

¹ a, γ_L^d değerleri Schultz et al., 1987; Kamdem et al., 1993’ten alınmıştır.

Çizelge 4.3. 2S'nin kimyasal bileşimi (% , Ağırlıkça) (Kıpçak, 2005)

Bileşen	B ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	K.K.
1. Kil Pestili (2S)	22,48	16,43	14,12	14,01	8,32	1,68	1,57	1,39	20,00

4.2. Polimer Kompozit Malzemelerin Hazırlanması

Kütlece % 5, % 10 ve % 20 oranında 2S ve % 10 oranında 1S destek malzemeleri ve 3S dağıtıcı fazı kullanılarak çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile kompozit malzemeler hazırlandı. Hazırlanan kompozit malzemeler ve bileşenleri için kullanılan kısaltmalar ve açıklamaları Çizelge 4.4 'te verildi. 2S destek malzemesi içeren kompozit malzemelerin hazırlanmasında THF, 1S içeren malzemenin hazırlanmasında ise aseton kullanıldı.

Çizelge 4.4. Malzeme adı kısaltmaları ve açıklamaları

Malzeme adı kısaltmaları	Açıklama
1S	Boraks Pentahidrat (Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O)
2S	Bor endüstrisi atığı
3S	Poli Vinil Klorür (PVC)
13SY10	Kütlece % 10 1S içeren kompozit malzeme
23SY5	Kütlece % 5 2S içeren kompozit malzeme
23SY10	Kütlece % 10 2S içeren kompozit malzeme
23SY20	Kütlece % 20 2S içeren kompozit malzeme

Bu yöntemde, destek malzemesinin ve dağıtıcı fazın çözücü ile ayrı ayrı karışımları hazırlandı. Topaklanma olmasını engellemek için daha önceden uygun yüzdeler için tartımları alınmış malzemeler çözücülere yavaş yavaş eklendi. Daha sonra çözeltiler 15'er dakika manyetik karıştırıcıda 800 devir/dk hızla karıştırıldı ve destek malzemesini içeren çözelti, dağıtıcı fazı içeren çözeltilere yavaş yavaş eklendi. Bu karışım da önce 90 dakika manyetik karıştırıcıda 800 devir/dk hızla karıştırıldı, sonra 2 saat süreyle 40 °C'de, en yüksek frekansta ultrasonik banyoda bekletildi ve kurutma

havuzuna döküldü. Kurutma havuzunda oda sıcaklığında 24 saat bekletilerek film şeklinde malzemeler elde edildi.

4.3. TGK Analizleri

Alıkonma zamanı verileri Agilent 7890 gaz kromatografi cihazında alev iyonlaşma dedektörü kullanılarak elde edildi. Bütün deneylerde cihazın enjektör sıcaklığı 150 °C, dedektör sıcaklığı 200 °C ve taşıyıcı gaz (N₂) akış hızı 40 mL/dk olarak ayarlandı. 40-70 °C kolon sıcaklık aralığında çalışıldı. Kolonda ölü zaman metan enjekte edilerek belirlendi. Hazırlanan kompozit malzemeler, soğutarak toz haline getirme cihazı (Retsch Cryomill) ile öğütüldü ve 100-300 µm tane boyut aralığında, destek malzemeleri 224-300 µm tane boyut aralığında ve dağıtıcı faz 100-200 µm tane boyut aralığında elendi. Deneylerde kullanılan paslanmaz çelik kolonun uzunluğu 1,5 m, iç çapı 5,35 mm'dir. Her malzeme 2 gram tartılarak kolona dolduruldu ve 4 saat 70 °C'de taşıyıcı gaz geçirilerek şartlandı.

4.4. FTIR Analizleri

Malzemelerin FTIR spektrumları Perkin Elmer marka Spektrum 100 model Fourier Transform Infrared spektrometre cihazında 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında 16 tarama yaptırılarak alındı. Spektrumu alınacak örnekler, KBr ile kütlece 3/100 (örnek/KBr) oranında olacak şekilde tartımlar alınarak seyreltildi ve agat havanda iyice karıştırılarak dövüldü. Hazırlanan karışım DRIFT hücresine yerleştirildi ve spektrumu alındı.

4.5. Isıl Analizler

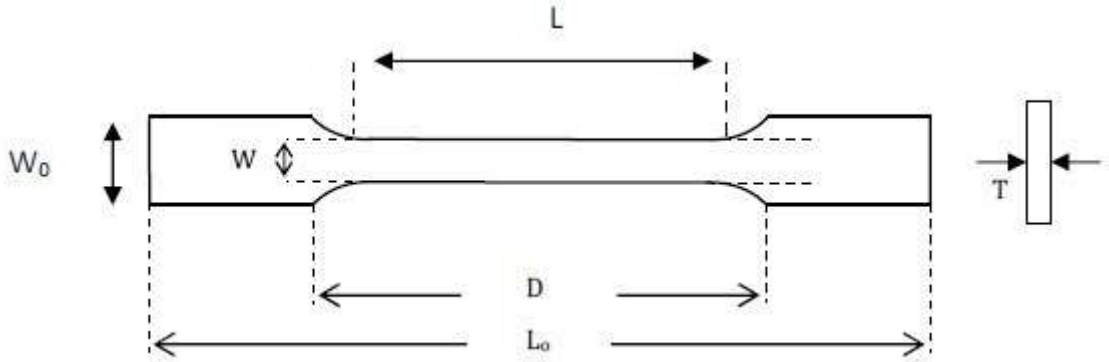
Malzemelerin ısıl analizleri, Perkin Elmer marka Diamond model TGA cihazında gerçekleştirildi. Her bir analiz 10-15 mg numune ile platin krozedde, statik hava atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirildi. 1S ve 2S analizleri 30-1000 °C, diğer örneklerin analizleri 30-700 °C sıcaklık aralığında yapıldı.

4.6. XRD Analizleri

Kompozit bileşenlerinin XRD analizleri Bruker D8 Advanced marka XRD cihazı ile oda sıcaklığında 40 kV ve 40 mA'de monokromatik $\text{CuK}\alpha$ radyasyon kaynağı kullanılarak yapıldı ($\lambda=1,541874 \text{ \AA}$). Her örnek; 0° 'den 70° 'ye (2θ) $0,019^\circ$ basamak aralığı ile çalışıldı. Kompozit bileşenlerinin ve kompozitlerin XRD analizleri $2\theta=2$ ile 12° aralığında Rigaku Rint 2000 marka XRD cihazı ile yapıldı. Kompozit malzemelerin analizleri de bu aralıkta gerçekleştirildi. Bu analizler oda sıcaklığında 40 kV ve 30 mA'de monokromatik $\text{CuK}\alpha$ radyasyon kaynağı kullanılarak gerçekleştirildi ($\lambda=1,54059 \text{ \AA}$). Basamak aralığı $0,02^\circ$ dir.

4.7. Çekme Dayanımı Analizleri

Çekme dayanımı deneyleri Shimadzu AG-IC 250kN marka universal mukavemet test cihazında 10 mm/dak çekme hızında oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Her bir deneme için 3 adet örnek hazırlandı (Şekil 4.1). Deney örneği, sabit hızda, uzunlamasına eksenini boyunca kopana kadar çekildi. Örneklerin ölçüleri Çizelge 4.5'te verildi.



Şekil 4.1. Çekme testi örneği ve ölçüleri

Çizelge 4.5. Çekme testi örneğinin boyutları

Boyutlar	Ölçüler, mm
L _o , tüm uzunluk	180±2
L, dar kısmın uzunluğu	84±1
D, kıskaçlar arası mesafe	100±1
W, dar kısmın genişliği	12±0,4
W _o , tüm genişlik	18±0,5
T, kalınlık	0,4±0,04

4.8. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizleri

Altın ile kaplanan toz biçimindeki malzemelerin yüzey mikrografları JEOL JSM-5600 LV Model taramalı elektron mikroskobunda alındı.

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Uygulama alanına göre kullanılacak malzemenin termodinamik özellikleri, destek malzemesi ile dağıtıcı faz arasındaki etkileşim karakteristikleri, malzeme yüzeyinin morfolojisi ve mekanik özellikleri belirlenerek malzemelerin etkin olarak değerlendirilmesi sağlanabilir. Bu amaçla, yeni hazırlanan malzemelerin çok yönlü incelenmesi önemlidir. Bu bölümde kompozit malzemeler ve bileşenlerinin sırasıyla TGK analiz sonuçları, DRIFT spektrumları, ısıl analiz sonuçları, taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, X ışını kırınım desenleri ve çekme dayanımı deney sonuçları verildi.

5.1. TGK Deneysel Sonuçları

Ters gaz kromatografisinde sonsuz seyrelme bölgesinde çalışıldı ve enjeksiyon hacmiyle alıkonma zamanı değişmeyen simetrik elüsyon pikleri elde edildi. Bu piklere örnekler Ek Açıklamalar-A'da verildi. Çizelge 5.1-5.7 sırasıyla 1S, 2S, 3S, 13SY10, 23SY5, 23SY10 ve 23SY20 malzemeleri üzerinde *n*-alkanların adsorpsiyonu sonucu elde edilen elüsyon piklerinin çalışma koşulları ile ilgili verileri içermektedir. Her bir sıcaklık için eşitlik 3.7 kullanılarak hesaplanan net alıkonma hacimleri de bu çizelgelerde verildi. Burada T kolon sıcaklığı, T₀ oda sıcaklığı, P_g ve P_ç kolon giriş ve çıkış basınçları, t₀ inert gazın alıkonma zamanı, t_A enjekte edilen bileşiğin alıkonma zamanıdır.

Çizelge 5.1. 1S kompozit bileşeni elüsyon piklerinin çalışma koşulları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

n-Alkanlar	T (°C)	T_o (°C)	P_g (mmHg)	P_ç (mmHg)	t₀ (s)	t_A (s)	V_N (cm³)
<i>n</i> -Heptan	40	19	1793	693	130,9	137,9	2,60
	50	20	1817	692	128,6	133,5	1,85
	60	21	1859	692	128,1	131,7	1,38
	70	21	1883	692	126,1	128,9	1,10
<i>n</i> -Oktan	40	20	1793	693	130,9	146,6	5,87
	50	20	1818	692	128,6	139,0	3,94
	60	21	1859	692	128,1	135,8	2,94
	70	21	1884	693	126,1	131,9	2,27
<i>n</i> -Nonan	40	20	1794	692	130,9	166,4	13,23
	50	20	1828	694	128,6	152,4	9,00
	60	21	1861	692	128,1	141,7	5,19
	70	21	1884	693	126,1	133,2	2,79
<i>n</i> -Dekan	40	20	1806	695	130,9	268,3	51,05
	50	20	1822	695	128,6	192,2	24,16
	60	21	1861	692	128,1	166,9	14,83
	70	21	1886	693	126,1	146,8	8,09

Çizelge 5.2. 2S kompozit bileşeni elüsyon piklerinin çalışma koşulları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

n-Alkanlar	T (°C)	T_o (°C)	P_g (mmHg)	P_ç (mmHg)	t₀ (s)	t_A (s)	V_N (cm³)
<i>n</i> -Pentan	40	24	1869	680	118,0	128,1	3,52
	50	26	1892	682	115,3	123,4	2,90
	60	25	1918	682	113,5	120,0	2,37
	70	25	1949	682	112,5	117,6	1,89
<i>n</i> -Hekzan	40	24	1867	688	117,5	158,5	14,49
	50	24	1894	688	115,3	141,1	9,30
	60	24	1915	689	113,5	129,7	5,97
	70	24	1957	682	112,5	122,5	3,73
<i>n</i> -Heptan	40	23	1872	689	117,5	305,7	66,53
	50	23	1895	689	115,3	211,3	34,67
	60	23	1921	689	113,5	157,9	16,34
	70	23	1959	689	112,5	142,9	11,35
<i>n</i> -Oktan	40	24	1871	690	117,5	531,7	149,61
	50	23	1894	691	115,3	422,1	111,33
	60	24	1926	694	113,5	325,9	78,46
	70	23	2015	695	112,5	248,3	49,78

Çizelge 5.3. 3S kompozit bileşeni elüsyon piklerinin çalışma koşulları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

n-Alkanlar	T (°C)	T _o (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)	V _N (cm ³)
n-Heptan	40	20	1871	691	116,7	125,0	2,99
	50	20	1895	691	114,5	121,4	2,50
	60	20	1917	691	113,0	114,7	0,63
	70	20	1959	691	111,9	113,2	0,48
n-Oktan	40	20	1866	689	116,7	141,8	9,00
	50	20	1927	719	114,5	128,3	5,14
	60	20	1927	688	113,0	121,6	3,18
	70	20	1960	688	111,9	118,1	2,32
n-Nonan	40	20	1873	688	116,7	180,3	22,69
	50	20	1895	689	114,5	151,4	13,46
	60	20	1920	692	113,0	134,0	7,84
	70	20	1960	691	111,9	125,9	5,28
n-Dekan	40	21	1873	691	116,7	270,4	54,98
	50	20	1897	692	114,5	193,6	28,99
	60	20	1921	692	113,0	156,8	16,33
	70	20	1963	692	111,9	140,4	10,76

Çizelge 5.4. 13SY10 malzemesi elüsyon piklerinin çalışma koşulları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

n-Alkanlar	T (°C)	T _o (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)	V _N (cm ³)
n-Hekzan	40	23	1866	688	128,0	139,6	4,09
	50	23	1891	688	125,9	134,1	2,95
	60	22	1931	688	123,8	130,1	2,29
	70	22	1956	688	121,9	126,7	1,78
n-Heptan	40	23	1866	688	128,0	139,6	12,42
	50	23	1891	687	125,9	134,1	8,95
	60	22	1931	687	123,8	130,1	6,06
	70	22	1955	688	121,9	126,7	4,27
n-Oktan	40	22	1867	688	128,0	139,6	37,88
	50	23	1892	687	125,9	134,1	24,48
	60	22	1933	688	123,8	130,1	17,04
	70	22	1956	688	121,9	126,7	10,64
n-Nonan	40	23	1868	688	128,0	139,6	111,06
	50	23	1892	687	125,9	134,1	64,49
	60	22	1934	688	123,8	130,1	41,67
	70	22	1957	688	121,9	126,7	28,42

Çizelge 5.5. 23SY5 malzemesi elüsyon piklerinin çalışma koşulları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

n-Alkanlar	T (°C)	T_o (°C)	P_g (mmHg)	P_ç (mmHg)	t₀ (s)	t_A (s)	V_N (cm³)
<i>n</i> -Hekzan	40	20	1849	693	121,6	124,3	0,98
	50	20	1870	693	118,9	121,3	0,87
	60	20	1911	693	118,3	120,1	0,68
	70	20	1935	693	116,3	117,8	0,55
<i>n</i> -Heptan	40	20	1849	693	121,3	129,8	3,11
	50	20	1871	692	118,9	125,0	2,27
	60	21	1911	691	118,6	123,2	1,73
	70	20	1934	693	116,3	119,6	1,26
<i>n</i> -Oktan	40	20	1849	692	121,3	142,8	7,81
	50	20	1871	692	118,9	133,7	5,49
	60	21	1912	692	118,1	128,4	3,84
	70	20	1935	693	116,3	123,7	2,80
<i>n</i> -Nonan	40	20	1849	692	120,8	164,2	15,72
	50	20	1872	692	118,9	151,7	12,15
	60	21	1912	692	118,1	140,9	8,52
	70	20	1935	693	116,3	131,6	5,83

Çizelge 5.6. 23SY10 malzemesi elüsyon piklerinin çalışma koşulları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

n-Alkanlar	T (°C)	T_o (°C)	P_g (mmHg)	P_ç (mmHg)	t₀ (s)	t_A (s)	V_N (cm³)
<i>n</i> -Hekzan	40	24	1906	687	115,9	122,9	2,46
	50	24	1933	687	114,1	118,9	1,70
	60	24	1962	687	113,0	116,0	1,19
	70	24	1988	687	111,4	114,2	1,03
<i>n</i> -Heptan	40	23	1898	686	116,9	137,1	7,05
	50	23	1925	686	113,8	128,2	5,10
	60	23	1969	692	113,3	124,9	4,17
	70	23	1989	692	111,6	119,7	2,99
<i>n</i> -Oktan	40	24	1912	690	116,0	170,7	19,00
	50	24	1939	690	113,8	149,2	12,51
	60	24	1967	690	113,3	137,2	8,58
	70	24	2004	689	111,6	129,1	6,40
<i>n</i> -Nonan	40	23	1893	690	115,9	273,4	55,35
	50	23	1926	690	113,8	205,2	32,65
	60	23	1969	690	113,3	168,0	19,74
	70	23	1997	690	111,6	151,2	14,55

Çizelge 5.7. 23SY20 malzemesi elüsyon piklerinin çalışma koşulları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

n-Alkanlar	T (°C)	T _o (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)	V _N (cm ³)
n-Hekzan	40	22	1836	695	121,6	131,8	3,69
	50	22	1863	696	119,6	126,6	2,60
	60	22	1904	696	119,3	124,1	1,80
	70	22	1925	696	117,4	120,7	1,26
n-Heptan	40	24	1842	696	121,6	155,1	12,09
	50	23	1865	696	119,6	139,6	7,40
	60	23	1904	696	119,3	135,0	5,86
	70	24	1925	696	117,4	129,5	4,62
n-Oktan	40	24	1919	697	121,6	210,3	30,96
	50	24	1946	697	119,6	175,3	19,81
	60	24	1974	697	119,3	155,7	13,17
	70	24	2011	697	117,4	138,4	7,72
n-Nonan	40	24	1844	696	121,6	409,3	103,79
	50	24	1868	696	119,6	285,5	61,10
	60	24	1908	696	119,3	223,8	38,97
	70	24	1930	696	117,4	186,1	26,16

Kompozit malzemelerde ise kompozit bileşenlerinin yüzey enerjilerinin, destek malzemelerinin dağıtıcı faz içindeki dağılımını etkilediği bilinmektedir (Contreras, et al., 2006; Zhang, et al., 2009b). Çalışmanın bu kısmında; TGK analizleri ile elde edilen sonuçlarda birleşim oranlarının, malzemelerin yüzey enerjilerinin dağılım bileşeni (γ_s^d) üzerine etkisinin incelenmesi ve kompozit bileşenlerinin kompozit malzemedeki dağılımının öngörülmesi amaçlandı.

5.1.1. Schultz yöntemine göre γ_s^d değerinin hesaplanması

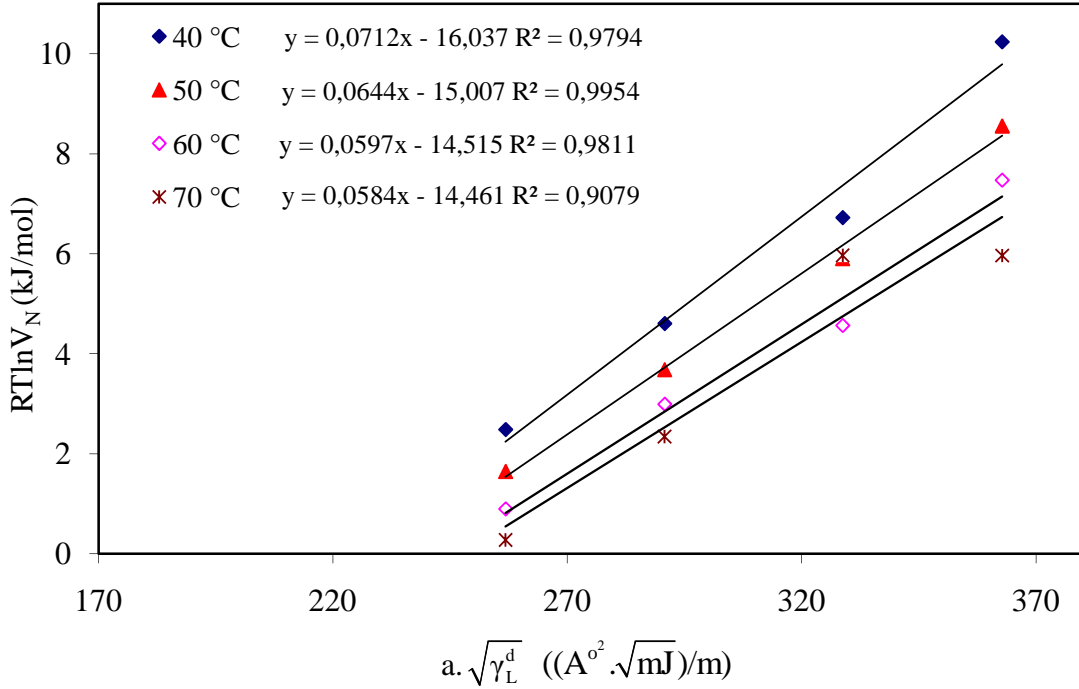
n-alkan serisi için Çizelge 4.1'deki verilere göre hesaplanan $a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ değerlerine karşı Çizelge 5.1-5.7'deki V_N değerlerinden hesaplanan $RT \ln V_N$ değerlerinin şekile yerleştirilmesi ile elde edilen doğruların eğimleri ilgili maddeler için $2N \cdot \sqrt{\gamma_s^d}$ değerlerini verir (Eşitlik 3.14).

Örnek olarak çalışılan sıcaklıklarda 1S için hesaplanan n -alkanların $RT\ln V_N$ değerleri Çizelge 5.8’de verildi.

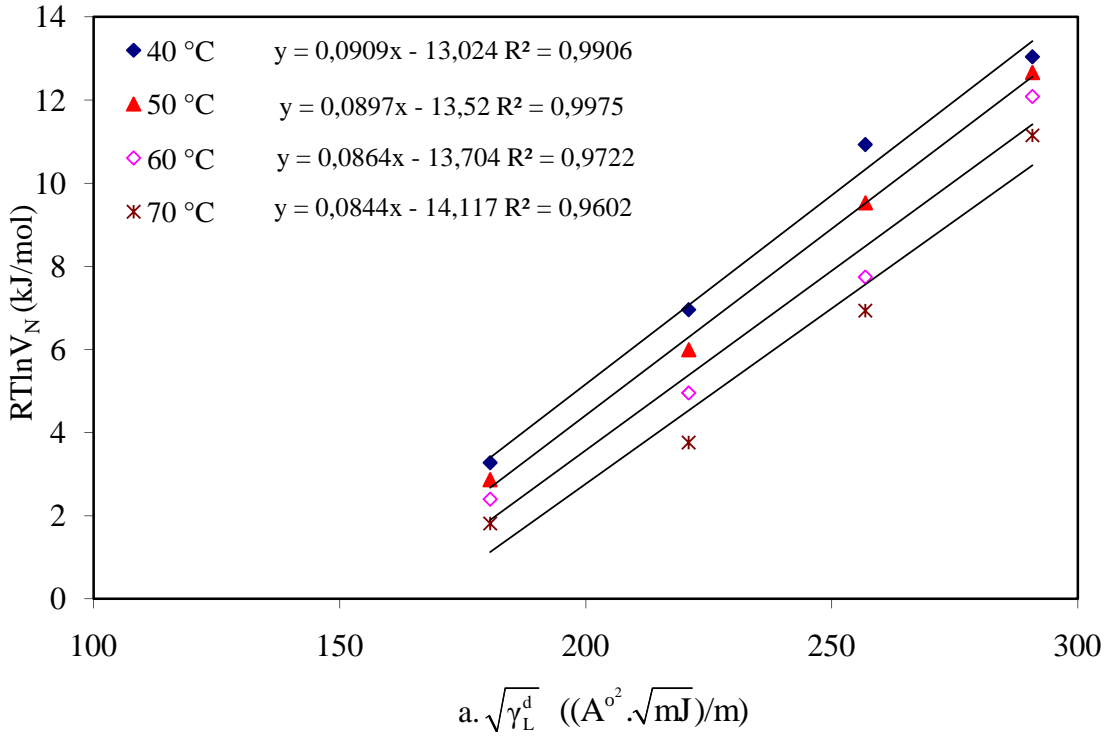
Çizelge 5.8. Çalışılan sıcaklıklarda 1S için n -alkanların $RT\ln V_N$ değerleri

	$RT\ln V_N$ (kJ/mol)			
	40 (°C)	50 (°C)	60 (°C)	70 (°C)
n -Heptan	2,487	1,649	0,894	0,276
n -Oktan	4,607	3,685	2,991	2,343
n -Nonan	6,725	5,904	4,563	2,924
n -Dekan	10,241	8,558	7,471	5,966

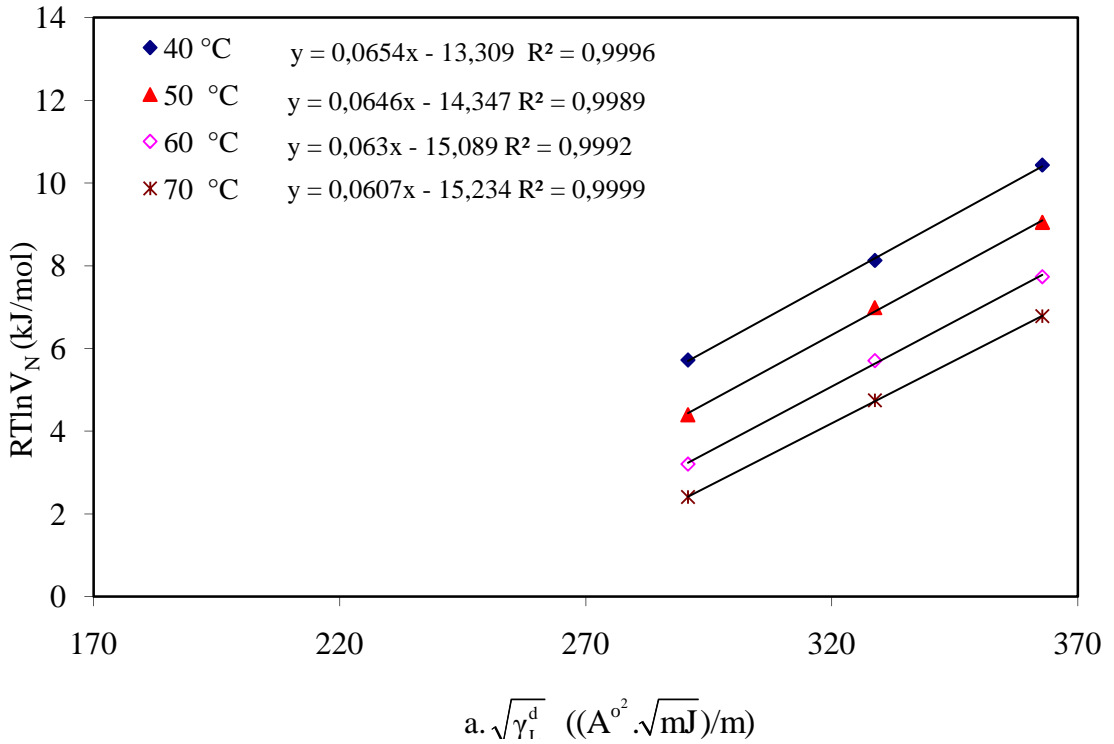
Çalışılan her bir sıcaklık için elde edilen doğrular Şekil 5.1-5.7’de, bu doğrulardan hesaplanan γ_s^d değerleri de Çizelge 5.9’da verildi.



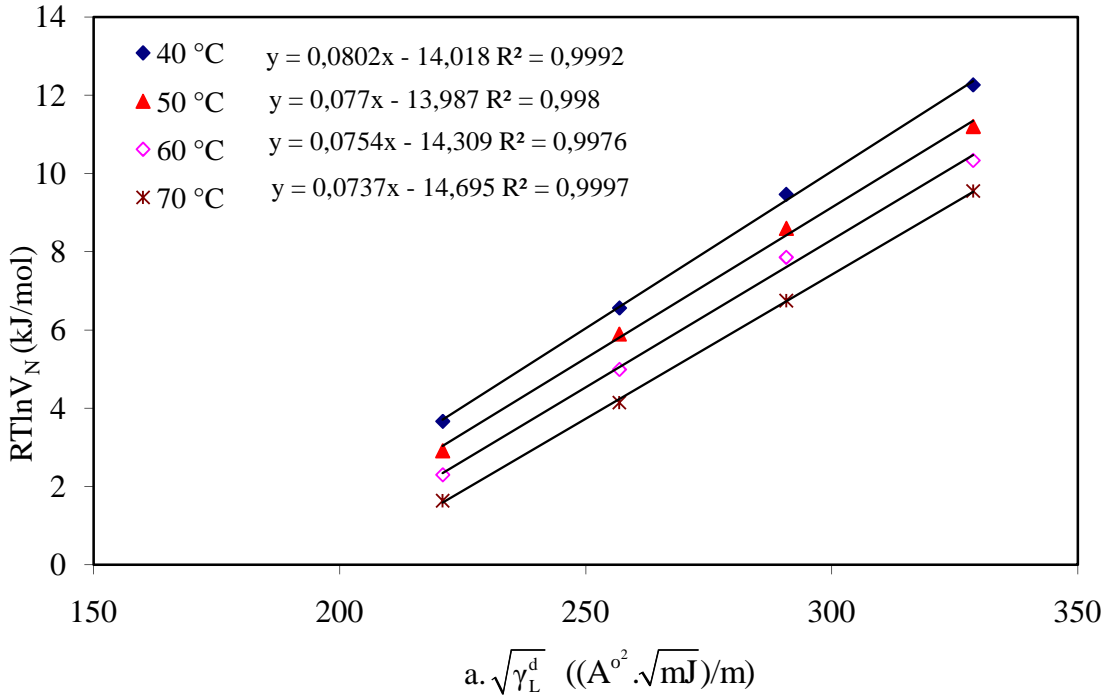
Şekil 5.1. Çalışılan sıcaklıklarda 1S için $RT\ln V_N - a.\sqrt{\gamma_L^d}$ çizgeleri



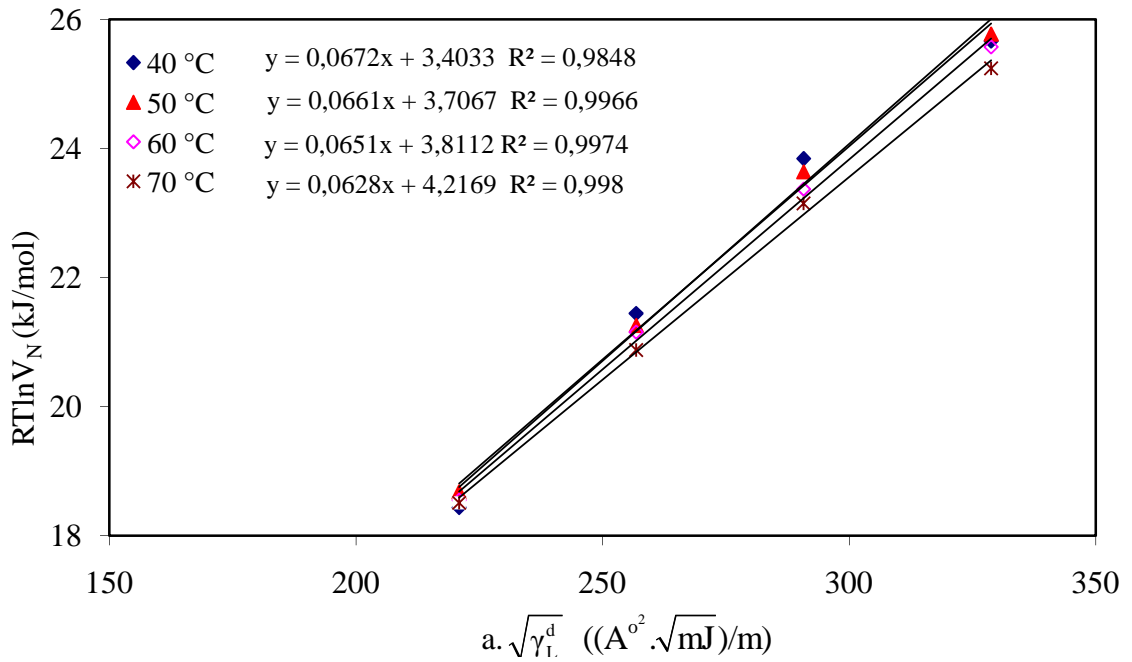
Şekil 5.2. Çalışılan sıcaklıklarda 2S için $RT\ln V_N - a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ çizgeleri



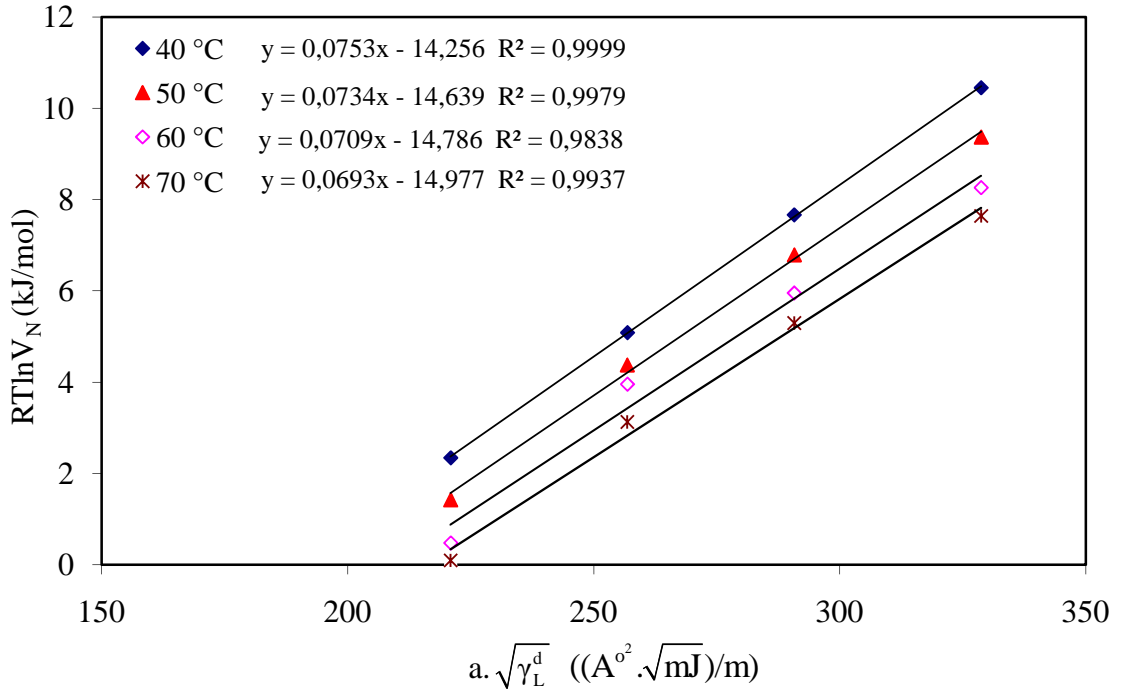
Şekil 5.3. Çalışılan sıcaklıklarda 3S için $RT\ln V_N - a \cdot \sqrt{\gamma_T^d}$ çizgeleri



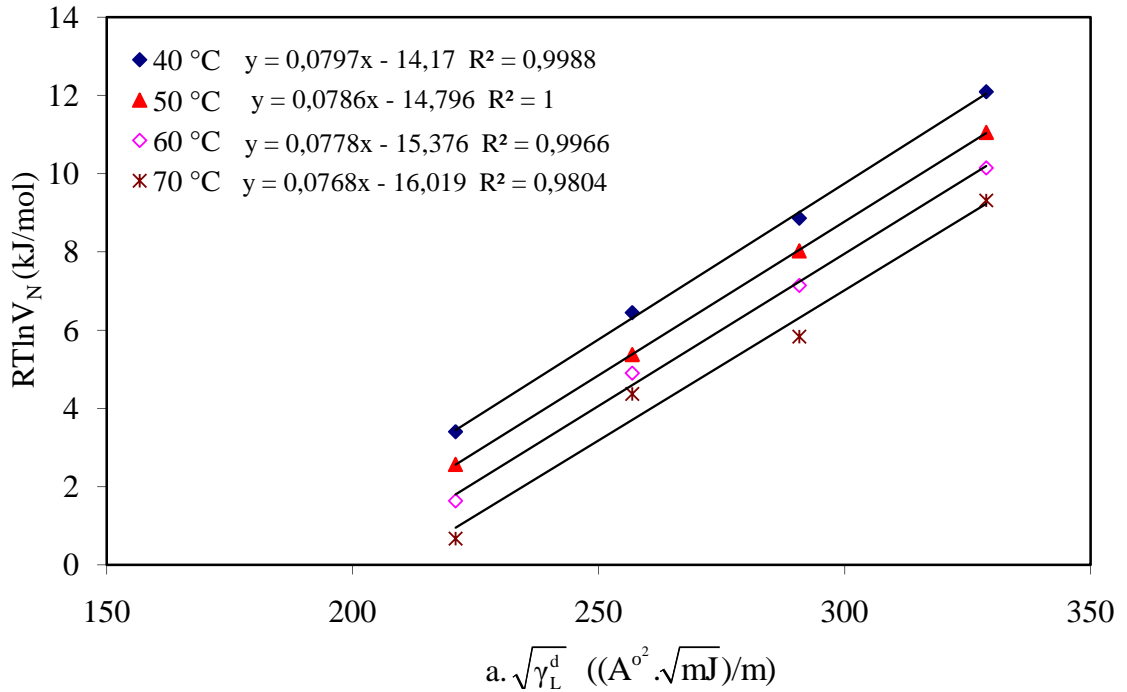
Şekil 5.4. Çalışılan sıcaklıklarda 13SY10 için $RT\ln V_N - a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ çizgeleri



Şekil 5.5. Çalışılan sıcaklıklarda 23SY5 için $RT\ln V_N - a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ çizgeleri



Şekil 5.6. Çalışılan sıcaklıklarda 23SY10 için $RT\ln V_N - a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ çizgeleri



Şekil 5.7. Çalışılan sıcaklıklarda 23SY20 için $RT\ln V_N - a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ çizgeleri

Çizelge 5.9. Kompozit malzemeler ve bileşenlerinin Schultz yöntemine göre hesaplanan γ_s^d değerlerinin sıcaklıkla değişimi

T (°C)	γ_s^d (mJ/m ²)						
	1S	2S	3S	13SY10	23SY5	23SY10	23SY20
40	34,956	57,051	29,477	44,401	31,178	39,068	43,840
50	28,628	55,502	28,802	40,951	30,136	37,141	42,584
60	24,589	51,484	27,404	39,198	29,207	34,674	41,715
70	23,548	49,167	25,422	37,464	27,203	33,158	40,683

5.2.1. Dorris ve Gray yöntemine göre γ_s^d değerinin hesaplanması

Bu yöntemle göre, γ_s^d değerleri eşitlik 3.15'ten hesaplanmıştır.

$$\gamma_s^d = \frac{(\Delta G_{CH_2})^2}{4 \cdot N^2 \cdot a_{CH_2}^2 \cdot \gamma_{CH_2}} \quad (3.15)$$

Buradaki ΔG_{CH_2} değerlerini, 3.15 denkleminde göre çalışılan sıcaklıklar için n-alkanların karbon sayısına karşı $RT \ln V_N$ değerlerinin çizgeye yerleştirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi vermiştir.

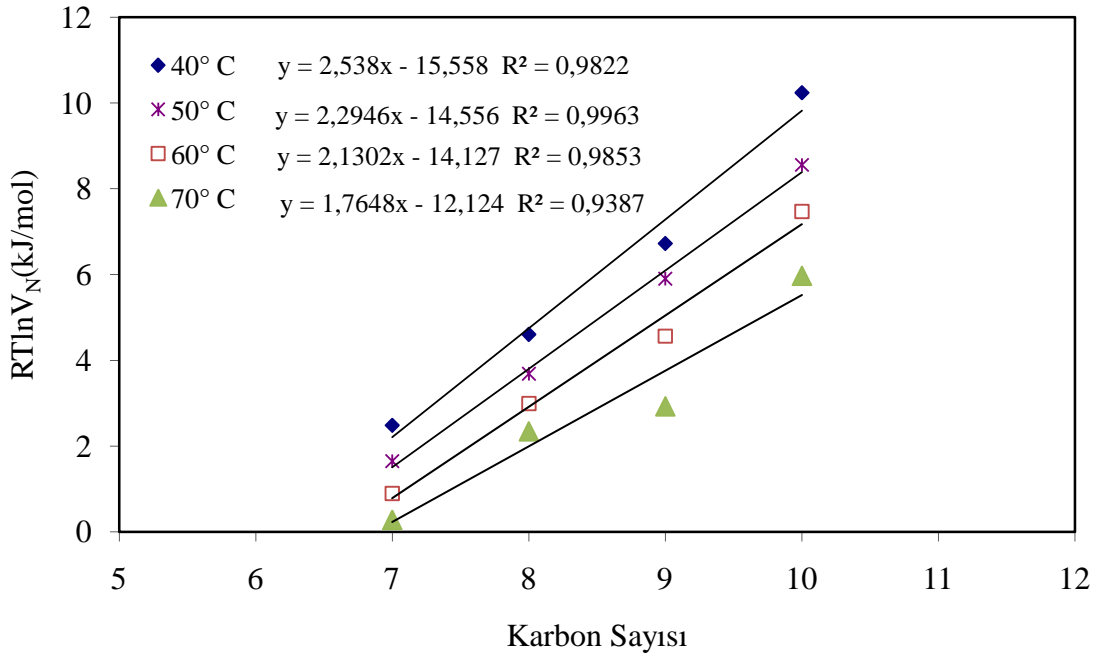
$$\Delta G_{CH_2} = -RT \ln \left(\frac{V_{N,n}}{V_{N,n+1}} \right)$$

(3.16)

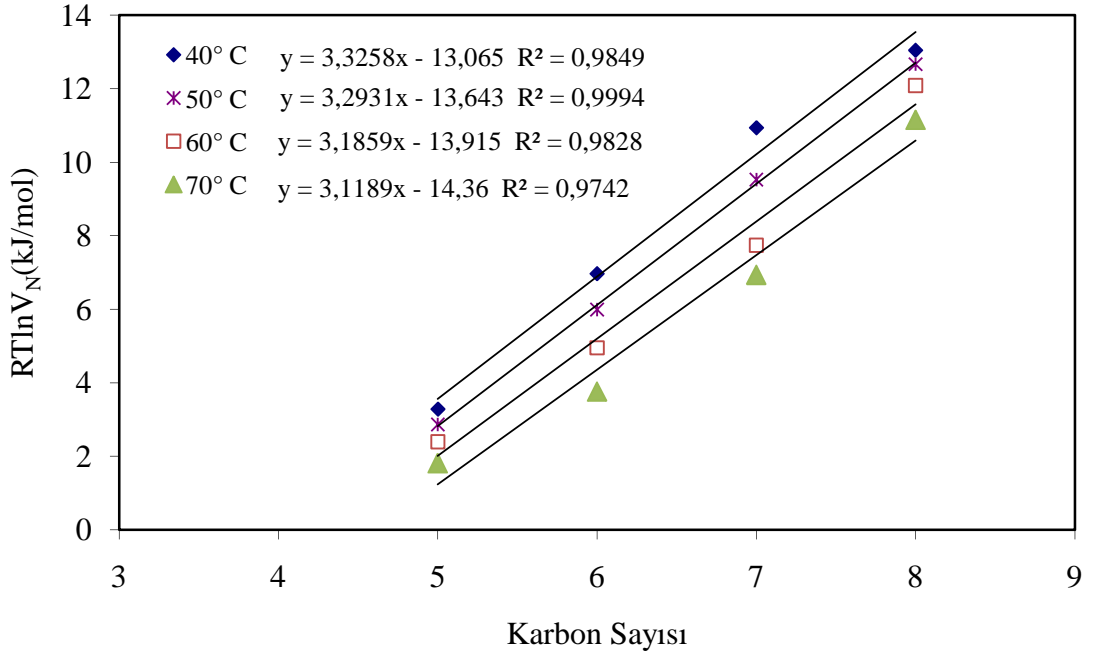
Çalışılan sıcaklık aralığındaki γ_{CH_2} değerleri ve deneysel verilerden hesaplanan ΔG_{CH_2} değerleri Çizelge 5.10'da verildi. Eşitlik 3.15'teki γ_{CH_2} değeri γ_{CH_2} (mJ/m²) = $35,6 + 0,058(293-T(K))$ eşitliğiyle hesaplanmıştır. a_{CH_2} değeri de 0,06 nm² alınarak γ_s^d değerleri hesaplanmıştır. Şekil 5.8-5.14'te çalışılan sıcaklıklardaki $RT \ln V_N$ -Karbon Sayısı çizgeleri, bu çizgelerden hesaplanan γ_s^d değerleri de Çizelge 5.11'de verildi.

Çizelge 5.10. Çalışılan sıcaklıklardaki γ_{CH_2} değerleri ve deneysel verilerden hesaplanan ΔG_{CH_2} değerleri

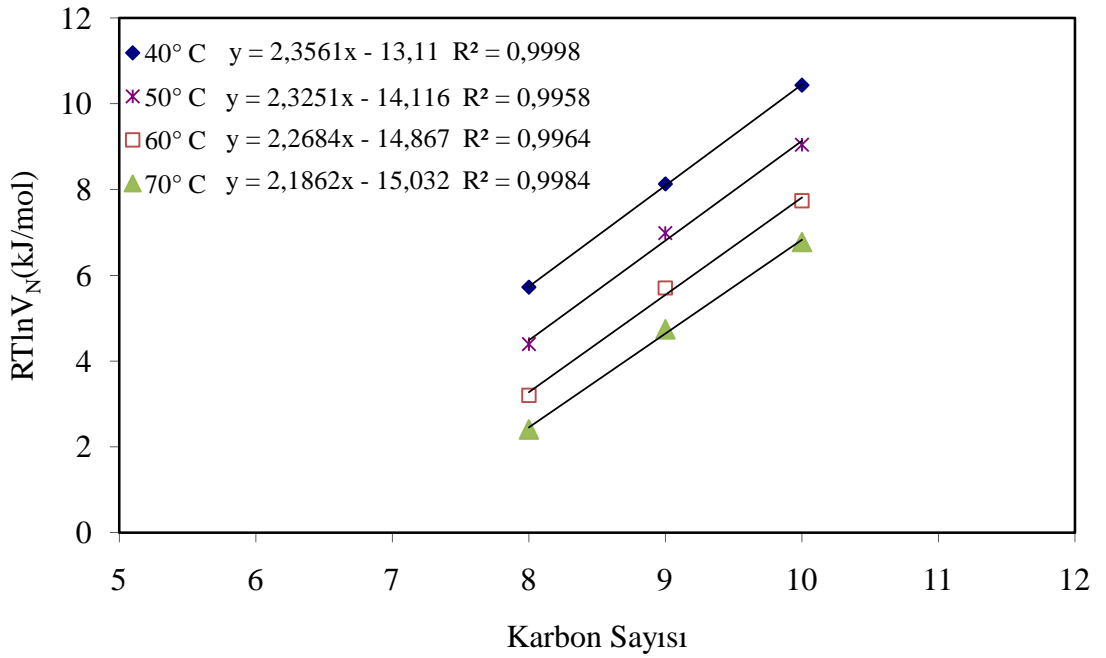
T (°C)	γ_{CH_2} (mJ/m ²)	ΔG_{CH_2} (J/mol)						
		1S	2S	3S	13SY10	23SY5	23SY10	23SY20
40	34,44	2538,0	3325,8	2356,1	2869,5	2407,5	2690,5	2851,7
50	33,86	2294,6	3293,1	2325,1	2756,1	2365,0	2623,9	2808,2
60	33,28	2130,2	3185,9	2268,4	2697,3	2327,5	2535,7	2778,7
70	32,7	1764,8	3118,9	2186,2	2634,3	2246,6	2479,6	2739,8



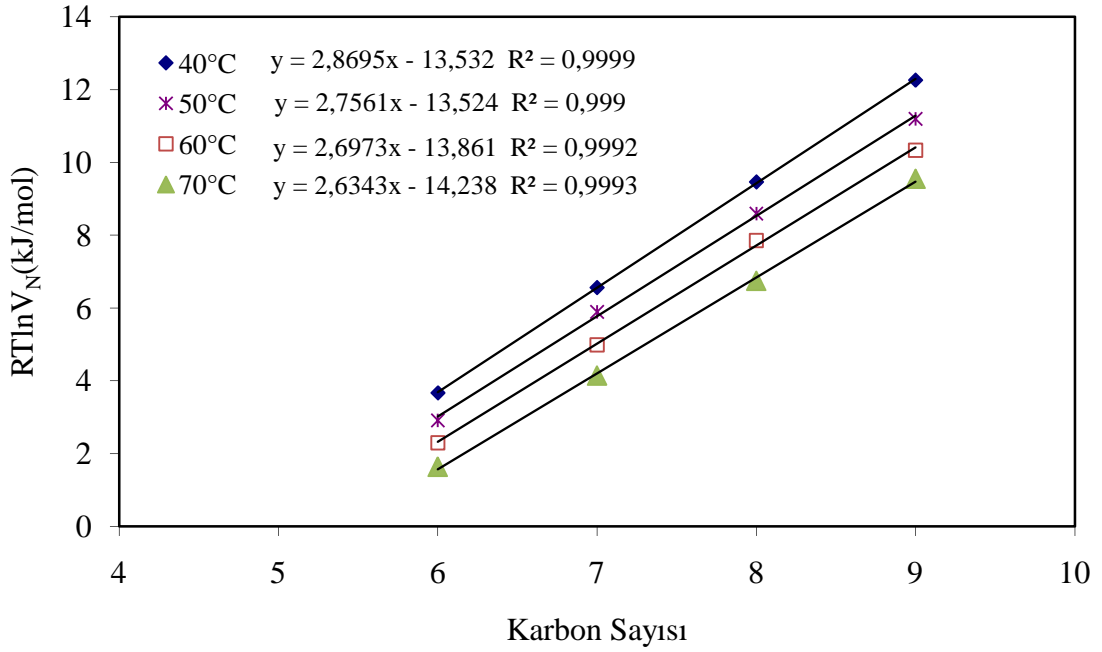
Şekil 5.8. Çalışılan sıcaklıklarda 1S için $RT \ln V_N$ – Karbon Sayısı çizgeleri



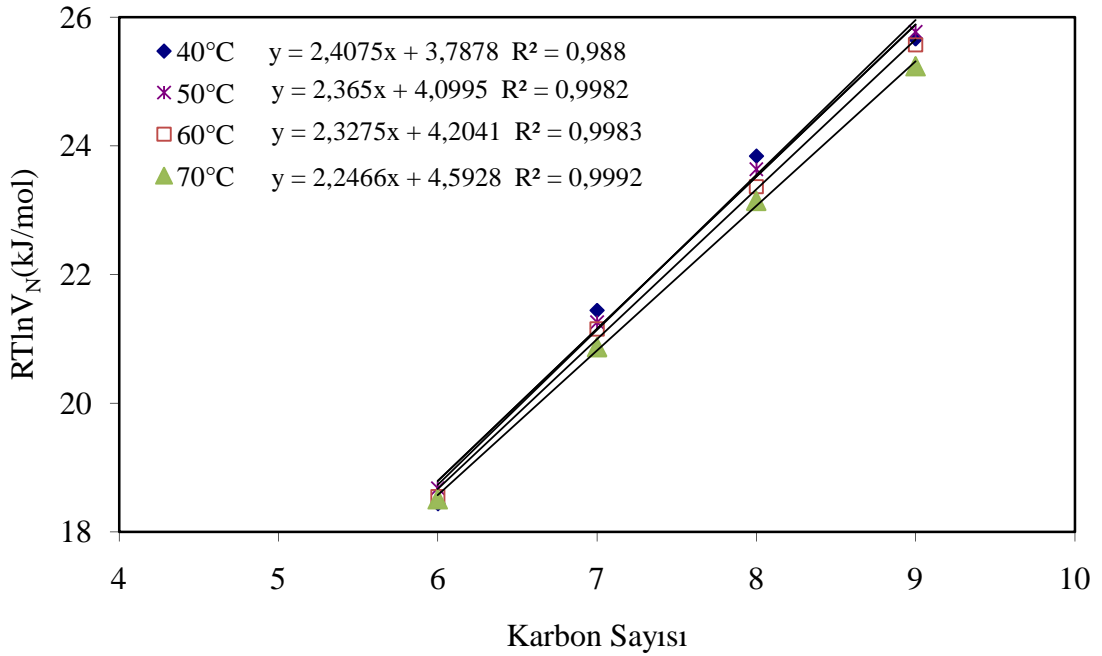
Şekil 5.9. Çalışılan sıcaklıklarda 2S için $RT\ln V_N$ – Karbon Sayısı çizgeleri



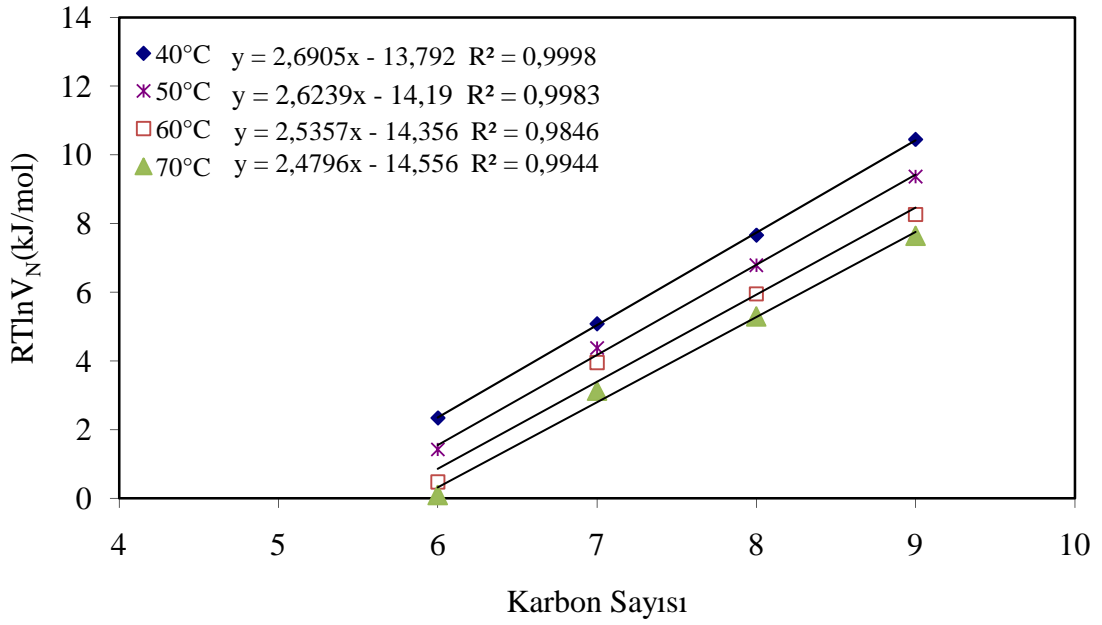
Şekil 5.10. Çalışılan sıcaklıklarda 3S için $RT\ln V_N$ – Karbon Sayısı çizgeleri



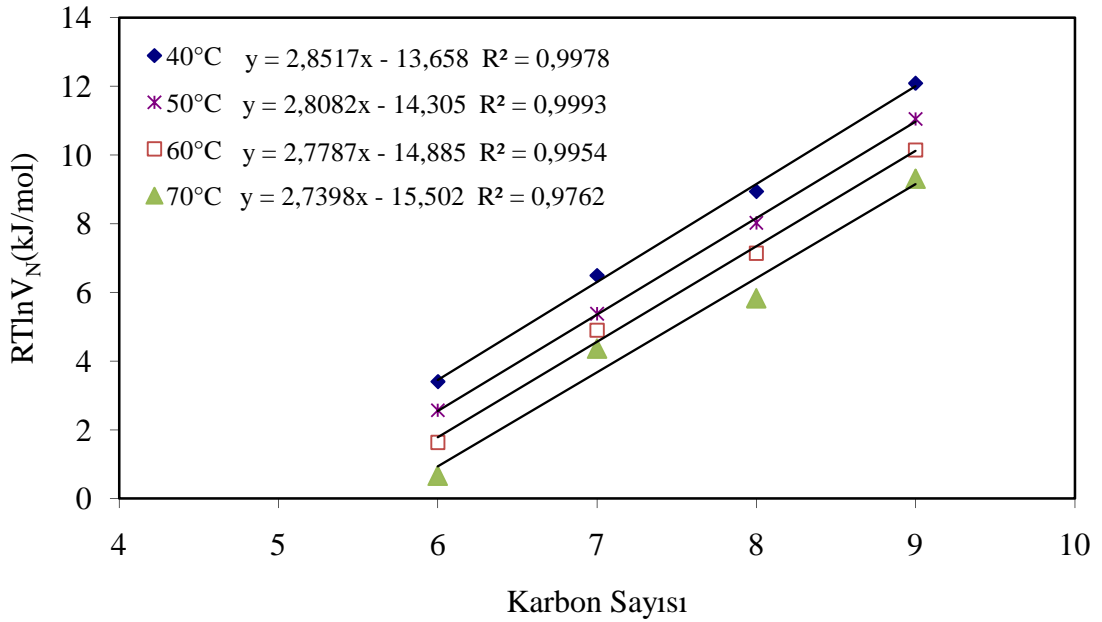
Şekil 5.11. Çalışılan sıcaklıklarda 13SY10 için $RT\ln V_N$ – Karbon Sayısı çizgeleri



Şekil 5.12. Çalışılan sıcaklıklarda 23SY5 için $RT\ln V_N$ – Karbon Sayısı çizgeleri



Şekil 5.13. Çalışılan sıcaklıklarda 23SY10 için $RT \ln V_N$ – Karbon Sayısı çizgeleri



Şekil 5.14. Çalışılan sıcaklıklarda 23SY20 için $RT \ln V_N$ – Karbon Sayısı çizgeleri

Çizelge 5.11. Kompozit malzemeler ve bileşenlerinin Dorris-Gray yöntemine göre hesaplanan γ_s^d değerlerinin sıcaklıkla değişimi

T (°C)	γ_s^d (mJ/m ²)						
	1S	2S	3S	13SY10	23SY5	23SY10	23SY20
40	35,839	61,544	30,887	45,813	32,250	40,276	45,246
50	29,798	61,372	30,595	42,988	31,653	38,963	44,627
60	26,128	58,440	29,627	41,890	31,191	37,023	44,456
70	18,252	57,003	28,007	40,667	29,577	36,029	43,987

Bu çalışmada elde edilen γ_s^d değerleri Çizelge 5.9 ve 5.11 'den görüldüğü gibi artan sıcaklıkla doğrusal olarak azalmaktadır. Polimerlerin γ_s^d değerlerinin artan sıcaklıkla azaldığı literatürde de görülmektedir (Voelkel et al., 1999; Picard et al., 2007). Çizelge 5.9 ve 5.11 incelendiğinde kompozit içindeki artan kil yüzdesinin kompozit malzemelerin γ_s^d değerlerini artırdığı görülmektedir. 1S destek malzemesinin γ_s^d değerleri diğer destek malzemesi olan 2S'in değerlerine göre daha düşüktür. Ancak 1S destek malzemesi ile hazırlanan 13SY10'un değerlerinin aynı birleşim oranında 2S ile hazırlanan 23SY10'un değerlerinden daha büyük olduğu gözlemlendi.

Kompozit bileşenleri ve kompozitler için elde edilen γ_s^d değerlerinin sıcaklıkla değişimlerinde regresyon katsayıları oldukça yüksek olan doğrular verdikleri görüldüğünden oda sıcaklığına ekstrapolasyon yapılabilmiştir. Oda sıcaklığında 1S, 2S, 3S, 13SY10, 23SY5, 23SY10 ve 23SY20 için Schultz yöntemine göre elde edilen γ_s^d değerleri sırasıyla; 41,3, 63,0, 32,5, 48,4, 33,9, 43,1 ve 45,8 mJ/m²; Dorris-Gray yöntemine göre elde edilen γ_s^d değerleri sırasıyla; 47,3, 65,4, 33,1, 48,6, 34,1, 43,2 ve 46,0 mJ/m²'dir. Kompozit malzemelerden 13SY10'nun γ_s^d değerinin kompozit bileşenleri olan 1S ve 3S'nin γ_s^d değerlerinden yüksek; 23SY5, 23SY10 ve 23SY20'nin γ_s^d değerlerinin 2S ve 3S kompozit bileşenlerinin γ_s^d değerleri arasında kaldığı görülmektedir.

PVC'nin yüzey enerjisinin dağılım bileşenini Uhlmann ve Schneider (Uhlmann and Schneider, 2002) başka bir yöntemle hesaplamışlar ve oda sıcaklığında 36 mJ/m^2 , $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 'te 32 mJ/m^2 , Chehimi ve çalışma arkadaşları TGK'da Dorris-Gray yöntemi ile (Chehimi, et al.,1999) $48 \text{ }^\circ\text{C}$ 'te 31 mJ/m^2 , Slimane ve arkadaşları yine Dorris-Gray yöntemini kullanarak molekül ağırlığı 180 000 olan PVC için $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 'te $32,4 \text{ mJ/m}^2$ (Slimane, et al., 2004), Rocha ve ark. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 'te $30,7 \text{ mJ/m}^2$ olarak bulmuşlardır (Rocha, et al., 2009). Pek çok polimerin γ_s^d değerlerinin $20-40 \text{ mJ/m}^2$ arasında olduğu literatürde verilmektedir (Sohn and Yang, 2003). PVC için bulunan değerler de bu aralıktadır. 1S ve 2S'nin γ_s^d değerlerinin TGK ile hesaplanmış sonuçlarına literatürde henüz rastlanamamıştır. Bir bor ürünü olan bor nitrürün temas açısı ölçüm yöntemiyle oda sıcaklığında yüzey enerji değeri 37 mJ/m^2 civarında olduğu belirtilmiştir (Rathod and Hatzikiriakos, 2004).

Polimer dağıtıcı fazlı kompozitlerin hazırlanmasında parçacık biçimli destek malzemesi kullanıldığında, destek malzemesini polimere uyumlulaştırarak polimer içinde daha iyi dağılmasını sağlamak için destek malzemesinin yüzeyine bir kimyasal uygulandığı bilinmektedir. Bu kimyasal genellikle bir organo yapıcı malzeme olmaktadır. Bu kimyasal ile destek malzemesi yüzey enerjisi düşürülerek polimerinkine yakın bir değere indirgenmektedir. Kompozit bileşenlerinin kaynaşması için arayüzeyde uyum çok önemlidir. γ_s^d değerleri, kompozit bileşenlerinin arayüzey kaynaşması ile ilgili bir öngörü sağlayabilecektir. Bu çalışmada kompozit destek malzemesi olarak kullanılan 1S ve 2S için Schultz yöntemi ile 70°C 'te elde edilen γ_s^d değerleri sırasıyla 23,6 ve 49,2'dir. Çizelge 4.2 'den 2S'in kimyasal bileşiminin kil bileşimlerine benzediği düşünülerek literatürden killer için TGK ile elde edilen γ_s^d değerleri bulundu. Aşkın ve Topaloğlu Yazıcı (2005) sepiolit kili için $320 \text{ }^\circ\text{C}$ 'te 84 mJ/m^2 , Morales, et al. (1991) yine sepiolit için $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'te 54 mJ/m^2 , Hamdi, et al. (1999) bentonit kili için $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'te 155 mJ/m^2 , Mravčáková, et al. (2006) montmorillonit kili için $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 'te 216 mJ/m^2 , Boukerma, et al. (2006) yine montmorillonit kili için $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 'te 114 mJ/m^2 , Picard, et al. (2007) montmorillonit için $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'te yaklaşık 110 mJ/m^2 , Perruchot, et al. (1997) silika için $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'te 60 mJ/m^2 , Ansari and Price (2004) kaolin kili için 80°C 'te 139 mJ/m^2 , Boudriche, et al. (2011) attapulgit kili için 130°C 'te 164 mJ/m^2 , Burry and Keller

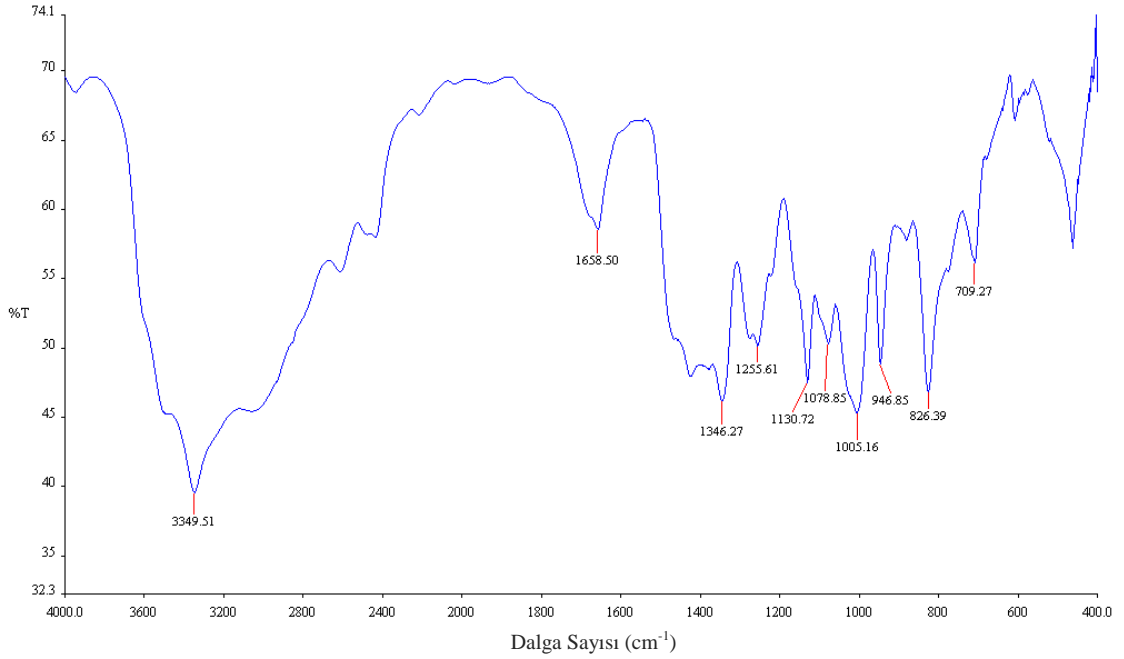
(2002) kristal ve amorf yapıdaki kaolin için sırasıyla 150 ve 230 mJ/m² değerlerini bulmuşlardır. Kimyasal uygulanmamış killer için elde edilen γ_s^d değerlerinin 2S'in değerinden daha yüksek oldukları görülmektedir. Kimyasal uygulanan destek malzemelerinin γ_s^d değerlerini; Mravčáková, et al. (2006) organo-montmorillonit için 150 °C'te 34 mJ/m², Picard, et al. (2007) iki farklı organo-montmorillonit için 70 °C'te yaklaşık 30 ve 35 mJ/m², Zhang, et al. (2009b) yine iki farklı organo-montmorillonit için 70 °C'te yaklaşık 33 ve 35 mJ/m² olarak bulmuşlardır. Kimyasal uygulanmış destek malzemelerinin γ_s^d değerleriyle bu çalışmada kullanılan destek malzemeleri 1S ve 2S'in 70 °C'teki değerleri karşılaştırıldığında sırasıyla ya daha düşük ya da yakın olduğu gözlenmektedir.

γ_s^d değerlerinin malzemelerin benzer yüzey özelliklerine sahip oldukları hakkında ipucu verdiği bilinmektedir (Onjia, et al., 2000; Planinsek and Buckton, 2003). Bu nedenle bu çalışmada polimerle göreceli olarak yakın γ_s^d değerleri olan destek malzemeleri ile herhangi bir kimyasal uygulamadan, destek malzemesinin doğası değiştirilmeden doğrudan kompozitler hazırlandı. Bu durumla birlikte endüstri atığı 2S kompozit bileşeninde bulunan bor miktarının kaybedilmeden, değiştirilmeden korunabilmesi çalışmanın diğer amacına hizmet etmektedir. Bu nedenle bu çalışmada polimerle uyumlulaştırmak için 2S'e hiçbir ön işlem uygulanmamış ve elde edilen kompozitlerin başarımı değerlendirilmek istenmiştir.

Yapılan bir çalışmada da sepiolite uygulanan organo miktarının artan oranları ile kilin epoksi dağıtıcı fazı içerisinde daha iyi dağılım sağladığı ancak etkileşim kuvvetlerinin azalmasına katkısının büyük olduğu söylenmiştir (Can, 2008).

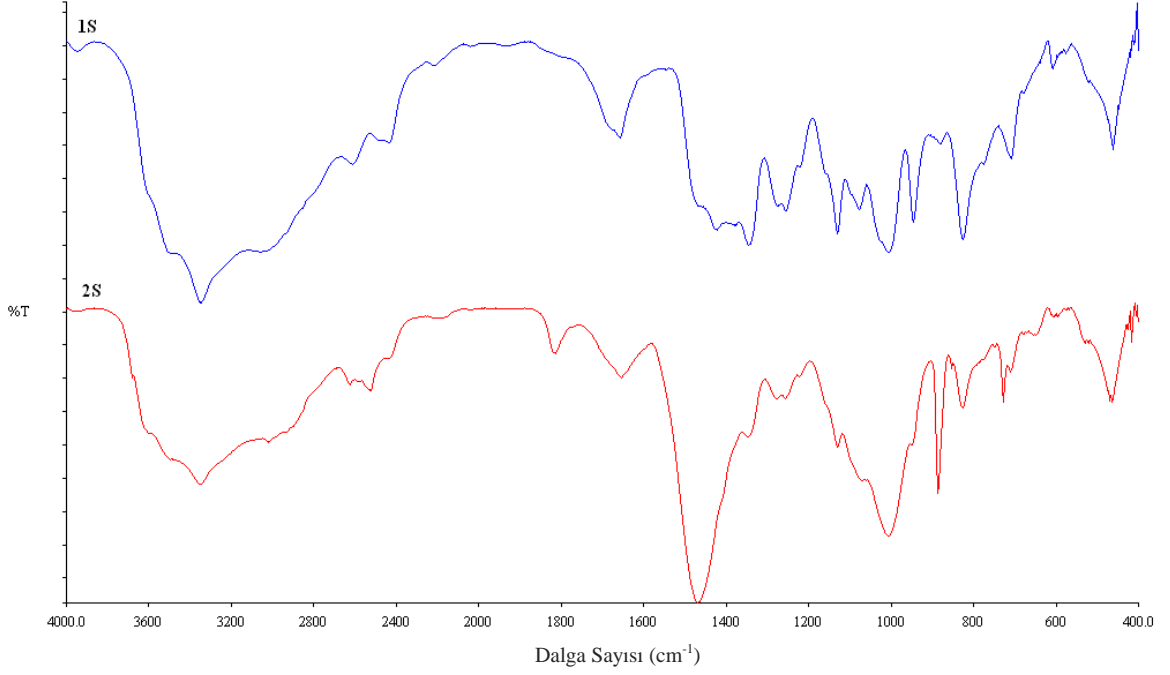
5.2. DRIFT Spektrumları

Spektroskopik yöntem (DRIFT), termodinamik yöntemle (TGK) birleştirildiğinde; katı yüzeylerin kimyasal bileşimi hakkında bilgiler edinme ve katı yüzeylerin etkileşimleri sonucu malzeme yüzeyinde meydana gelen küçük değişiklikleri belirleme olanağı sağlar. Kompozit bileşenlerinin (1S, 2S ve 3S) ve kompozitlerin DRIFT spektrumları % T (% geçirgenlik) olarak Şekil 5.15-5.20'de verildi.



Şekil 5.15. 1S'nin DRIFT spektrumu

Şekil 5.15'te 1S'nin DRIFT spektrumu görülmektedir. 3349 cm⁻¹'de tepe noktası görülen 3700-2700 arası geniş pik O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Ferdous, et al., 2004; Stuart, 2004; Gümüş, 2010). 1658 cm⁻¹ dalga boyu etrafındaki pikler bir su grubu ve kimyasal bağlı suyun bir göstergesidir (Frost, et al., 1998; Gönen, 2009). Kantürk, et al. (2008) yaptıkları çalışmada 1661 cm⁻¹'de H-O-H bükülmesinden kaynaklanan bir pik rapor etmişlerdir. 1346 cm⁻¹'deki pik üçgen düzlem geometride bulunan B-O bağına aittir (Stuart, 2004; Gümüş, 2010). 1300-1100 cm⁻¹ bölgesindeki pikler üçgen düzlem geometride bulunan bor bağlarına aittir (Weir, 1966). 1380-1310 cm⁻¹ bölgesinde güçlü B-O gerilmesi vardır (Stuart, 2004; Erdik, 2005). 826 cm⁻¹'deki pik B-OH bağından ve 709 cm⁻¹'deki pik B-O-B bağının bükülmesinden kaynaklanmaktadır (Gümüş, 2010). [B₄O₇] yapısının 1370-1330 cm⁻¹, 1090-1070 cm⁻¹ ve 1000-900 cm⁻¹'de soğurma bantları verdiği bilinmektedir (Gümüş, 2010).

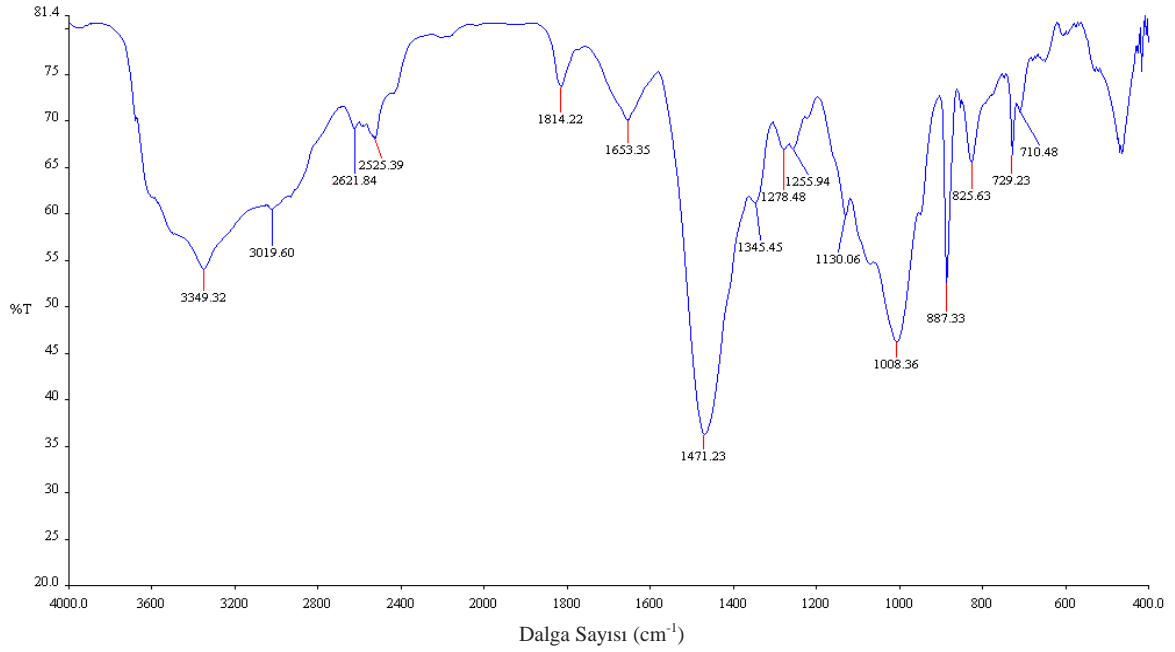


Şekil 5.16. 1S ve 2S'nin karşılaştırmalı DRIFT spektrumları

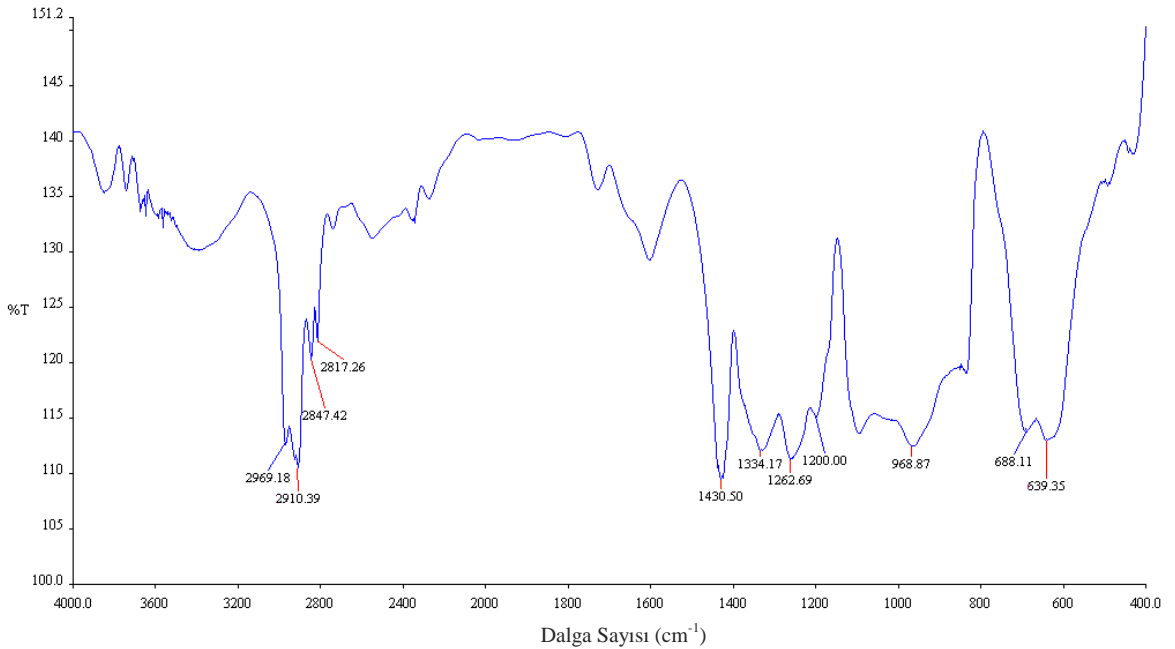
Şekil 5.16' da 1S ve 2S spektrumları benzerlikleri değerlendirebilmek için bir arada verildi. 2S spektrumunda, malzemede fazlaca bulunan Ca, Mg ve Si ile az miktarda bulunan Na, Al, Fe ve K piklerin şiddetlerini arttırıcı veya azaltıcı yönde etkiler yaptığı gözlemlendi. 2S, XRD ile incelendiğinde yapısında Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Searlesit ($\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$) ve Kalsit (CaCO_3) minerallerinin bulunduğu saptanmıştır (Kıpçak, 2005).

Şekil 5.17, 2S'nin spektrumunda $3700\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında görülen geniş pik O-H gerilme titreşimlerine aittir (Ferdous, et al., 2004; Stuart, 2004; Gümüþ, 2010). 3019 , 2621 , 2525 ve 729 cm^{-1} 'de görülen pikler dolomit yapısından, 887 ve 710 cm^{-1} 'deki pikler kalsit yapısından kaynaklanmaktadır. 3019 ve 2621 cm^{-1} 'deki pikler dolomit yapısındaki CO_3^{2-} iyonunun simetrik-asimetrik gerilmelerinden, 729 cm^{-1} 'deki pik dolomit yapısındaki CO_3^{2-} iyonunun düzlem içi eğilmesinden kaynaklanmaktadır (Ji, et al., 2009; Zünbül, 2005). $2100\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında silikat çatısına ait pikler görülür. 1814 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik ve 464 cm^{-1} 'de görülen Si-O-Si eğilme piki 2S yapısındaki SiO_2 varlığını göstermektedir (Arico, 2003). 1471 cm^{-1} 'deki pik kalsite aittir (Blackledge, 2007). 1S'de görülen $1380\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında şiddetli B-O gerilmesine, $1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ arasında üçgen düzlem geometri bor

bağlarına aittir (Stuart, 2004; Weir, 1966). 826 cm^{-1} 'deki pik B-OH bağından ve 710 cm^{-1} 'deki pik B-O-B bağının bükülmesinden kaynaklanmaktadır (Gümüş, 2010).



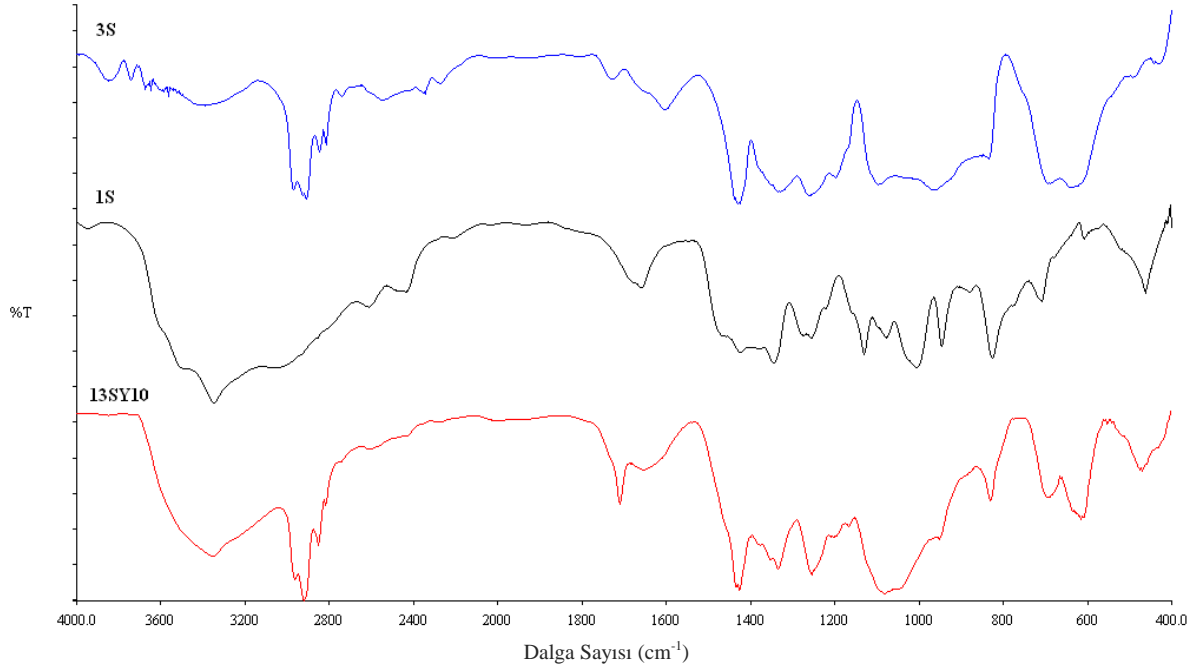
Şekil 5.17. 2S'nin DRIFT spektrumu



Şekil 5.18. 3S'nin DRIFT spektrumu

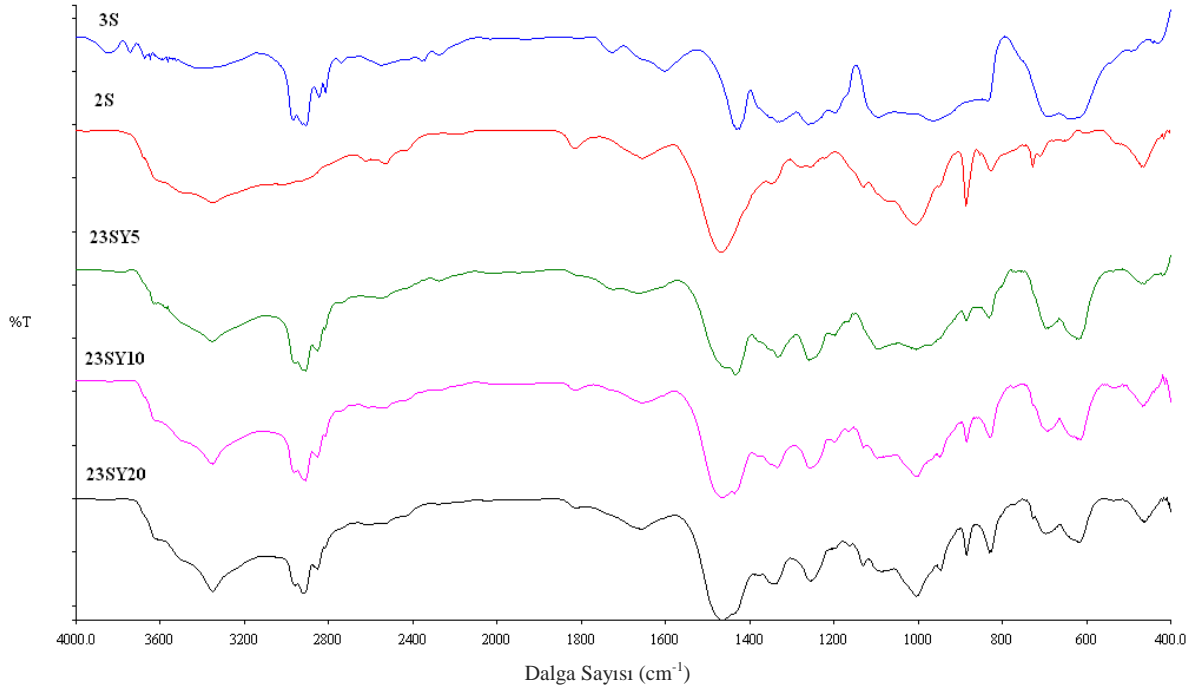
Şekil 5.18' de 3S'nin DRIFT spektrumu görülmektedir. Spektrumda; 2969, 2910, 2847 ve 2817 cm^{-1} 'deki pikler 3S yapısındaki C-H bağlarının gerilmesinden,

1430 ve 1330 cm^{-1} 'deki pikler C-H bağlarının düzlem içi eğilmesinden ve 1262 cm^{-1} 'deki pik C-H sallanmasından (rocking) kaynaklanmaktadır (Atabek, 2004; Cho and Choi, 2001; Erdik, 2005; Rajendran and Uma, 2000; Stuart, 2004; Ramesh, et al., 2007; Taylan, 2009). 1200 cm^{-1} 'deki pik C-H sallanmasını göstermektedir (http3). 968 cm^{-1} 'deki pik vinil grubuna aittir (Atabek, 2004). 800-600 cm^{-1} aralığındaki pikler C-Cl gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Atabek, 2004; Erdik, 2005; Garton, 1992; Taylan, 2009). 600-400 cm^{-1} bölgesindeki pikler CH ve CH₂ eğilmesinden kaynaklanmaktadır (Erdik, 2005).



Şekil 5.19. 1S, 3S ve 13SY10'un karşılaştırmalı DRIFT spektrumları

Şekil 5.19'da 13SY10 kompozit malzemesi, bileşenleri 1S ve 3S bir arada görülmektedir. 13SY10 kompozit malzemesinde; her iki kompozit bileşeninin belirgin pikleri görülmekle birlikte, yeni dalga boylarında farklı piklere de rastlanmaktadır. 1S için 3349 cm^{-1} 'de görülen pik 13SY10 için 3358 cm^{-1} 'de görüldü. 3S için 2969-2817 cm^{-1} aralığındaki C-H bağı gerilmeleri, şiddetleri azalmış olarak kompozit malzeme için de gözlenmektedir. 13SY10'da, 3S'de 1728 cm^{-1} 'de görülen zayıf pik yanında 1710 cm^{-1} dalga boyunda keskin yeni bir pik oluşumu gözlenmektedir.



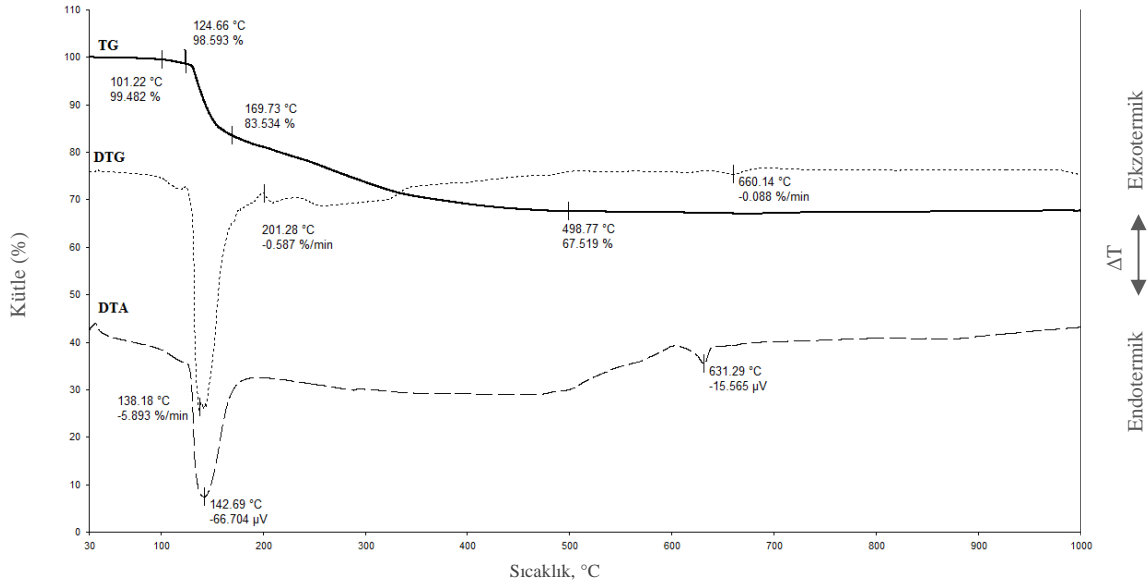
Şekil 5.20. 2S, 3S ve 2S-3S kompozitlerinin karşılaştırmalı DRIFT spektrumları

Şekil 5.20’de 2S ve 3S kompozit bileşenleri ile kompozitleri bir arada verildi. 2S için $3700-2700\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler bütün kompozit malzemelerde görülmektedir. 3S spektrumundaki C-H bağ gerilmelerine ait pikler kompozit malzemelerde de görülmektedir. 2S spektrumunda 1816 cm^{-1} ve 1655 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler kompozit malzemelerde de 2S yüzdesinin artışıyla şiddetlerini artırarak kendilerini göstermektedirler. 3S’ de 1430 cm^{-1} ve 1330 cm^{-1} ’de gözlenen C-H bağlarının gerilmesine ait pikler kompozit malzemelerde de görülmektedir. 3S’de $1200, 1097, 833, 697$ ve 619 cm^{-1} ’de, 2S’de $1007, 887$ ve 464 cm^{-1} ’de görülen pikler kompozit malzemelerde birlikte görülmektedir. Bu durum, kompozit yapının 3S ve 2S bileşiminde olduğunu kanıtlamaktadır.

5.3. Isıl Analiz Sonuçları

Polimer içerikli malzemelerin ısıl özellikleri en önemli özelliklerinden biri olup, malzemenin mekanik özelliklerini, dayanıklılığını, kullanım ömrünü etkileyen başlıca etkenlerdendir. Isıl analiz (TG, DTG ve DTA) bir malzemenin ısıl kararlılığını ve onun uçucu bileşenlerinin dağılımını belirlemek için numunenin ısıtılması sonucu ortaya

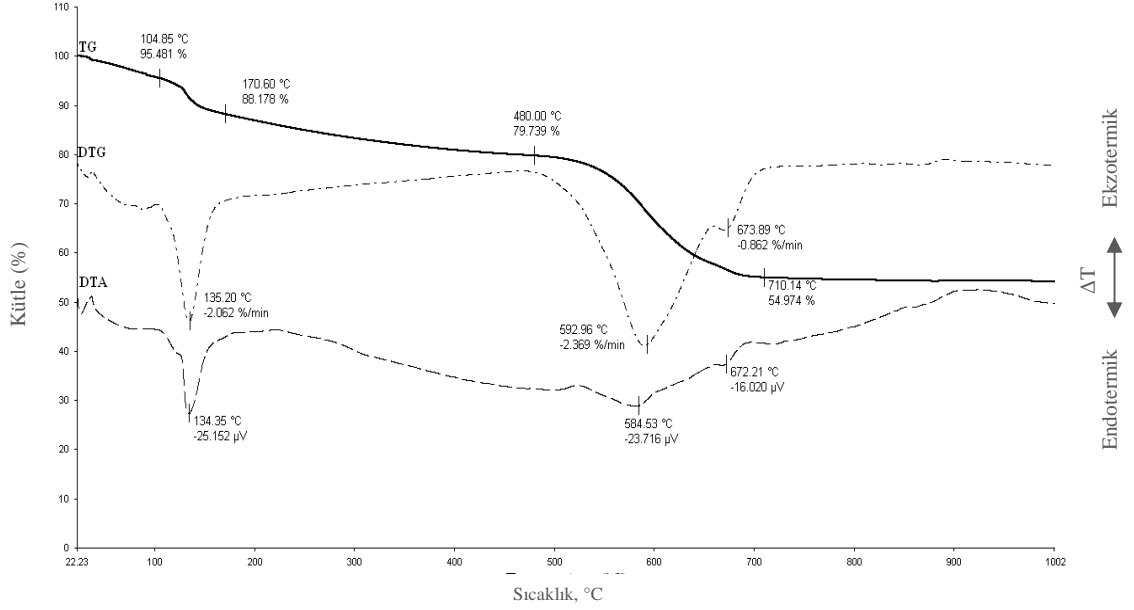
çıkan ağırlık değişimini görüntüleyen analitik bir tekniktir (Elashmawi et al., 2010). Kompozit malzemeler ve bileşenlerinin TG, DTG ve DTA eğrileri (termogram) Şekil 5.21-5.27’de verildi.



Şekil 5.21. 1S'nin TG, DTG ve DTA eğrileri

Şekil 5.21 incelendiğinde 1S'nin kütle kaybının iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. 100 °C'ye kadar önemli bir kütle kaybı olmazken 125 °C'de malzeme ani bir kütle kaybına uğramaktadır. 170 °C'ye kadar olan % 17'lik kütle kaybından sonra ikinci kütle kaybı başlamaktadır. Bu noktadan 500 °C'ye kadar kütlede kademeli bir azalma görülmekte ve toplam kütle kaybı yaklaşık % 33 olmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda kütlede herhangi bir değişim olmamaktadır.

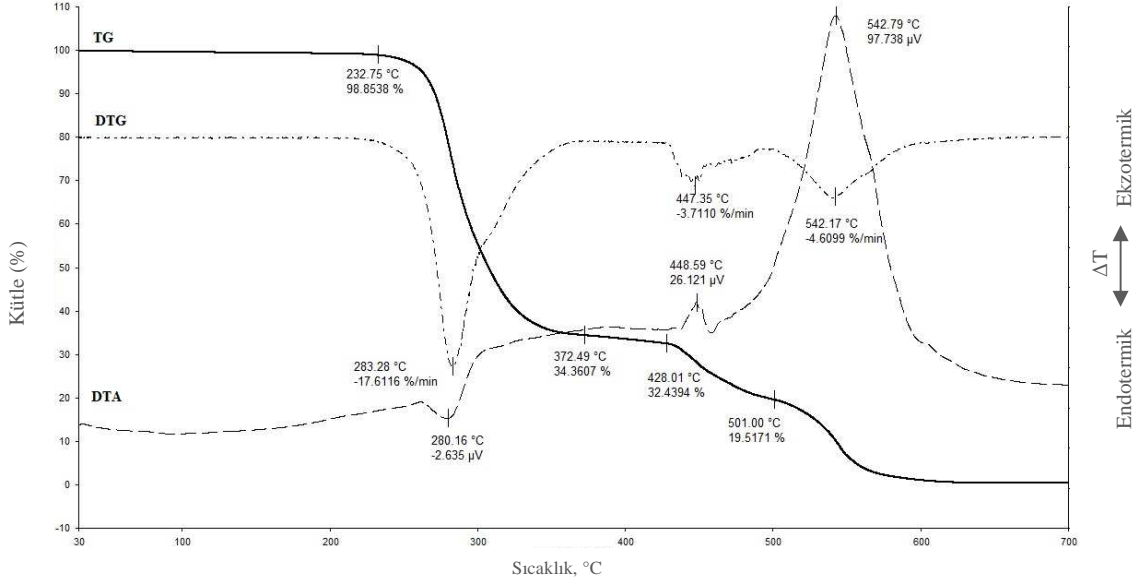
Waclawska (1995), yaptığı çalışmada $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'nun ısıl bozunmasını incelemiştir. Bu çalışmada boraksın ısıl bozunmasını tam olarak aydınlatmak için ısıl, XRD, FTIR ve SEM yöntemlerini birlikte kullanmıştır. Boraksın DTA termogramında 70 °C'de bir endotermik pik gözlenirken, TG eğrisinde bu sıcaklıkta bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Sıcaklık 133 °C'ye çıkarıldığında DTG, DTA ve TG termogramlarından elde edilen verilere göre kütlede %17'lik (1,5 birim H_2O) bir azalma gözlenmiştir. Sıcaklık 200 °C'ye geldiğinde 3 birim H_2O ve 500 °C'ye geldiğinde ise geriye kalan 2 birim H_2O 'nun yapıdan ayrıldığını bulmuştur (Waclawska, 1995: Gümüş, 2010).



Şekil 5.22. 2S'nin TG, DTG ve DTA eğrileri

Şekil 5.22'de görülen 2S'nin ısıl bozunma eğrisinde 3 basamak halinde kütle kaybı vardır. 2S, 100 °C'ye kadar yaklaşık % 4'lük bir kütle kaybına uğramıştır. Bu kütle kaybı malzemenin sahip olduğu nemin uzaklaşması sonucu oluşur. 105 °C'de başlayan ani bir kütle kaybı 170 °C'ye kadar devam etmektedir ve toplamda % 12'lik kütle kaybı oluşmaktadır. Sonra ikinci kütle kaybı bu noktadan başlamakta ve 480 °C'ye kadar kademeli olarak azalmaktadır. Bu noktada % 20'lik bir kütle kaybı vardır. 480-710 °C aralığında son kütle kaybı ani bir şekilde gerçekleşmektedir ve toplam kütle kaybı yaklaşık % 45 olmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda kütlede herhangi bir değişme olmamaktadır.

3S için birinci kütle kaybı 225-360 °C sıcaklık aralığında gözlenmektedir. Bu da HCl kaybı olarak bilinmektedir. Bu sıcaklıkta -C-Cl bağlarının kırılması sonucu Cl radikalleri oluşur ve komşu C-H bağından hidrojeni ayırarak polimer zincirinden HCl moleküllerini oluştururlar. Bu tepkime başladıktan sonra "alil" aktivasyonu tüm Cl atomları yer değiştirene kadar devam eder (Şajini, et al., 2011). 360-430 °C aralığında 3S'de pek fazla kütle kaybı olmamıştır. Fakat 430-550 °C aralığında ikinci bir kütle kaybı gözükmektedir.

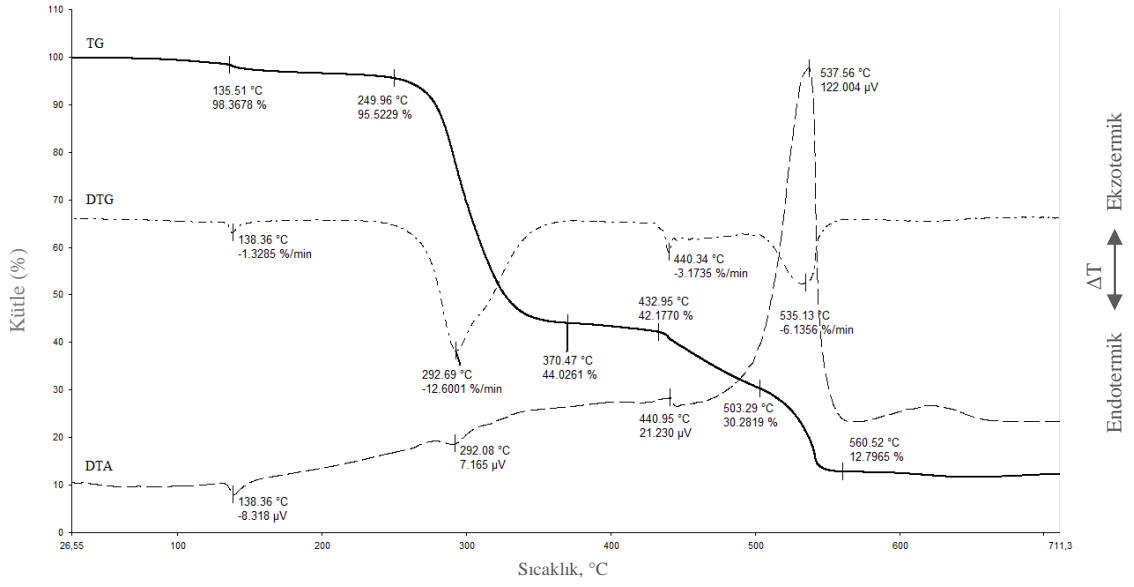


Şekil 5.23. 3S'nin TG, DTG ve DTA eğrileri

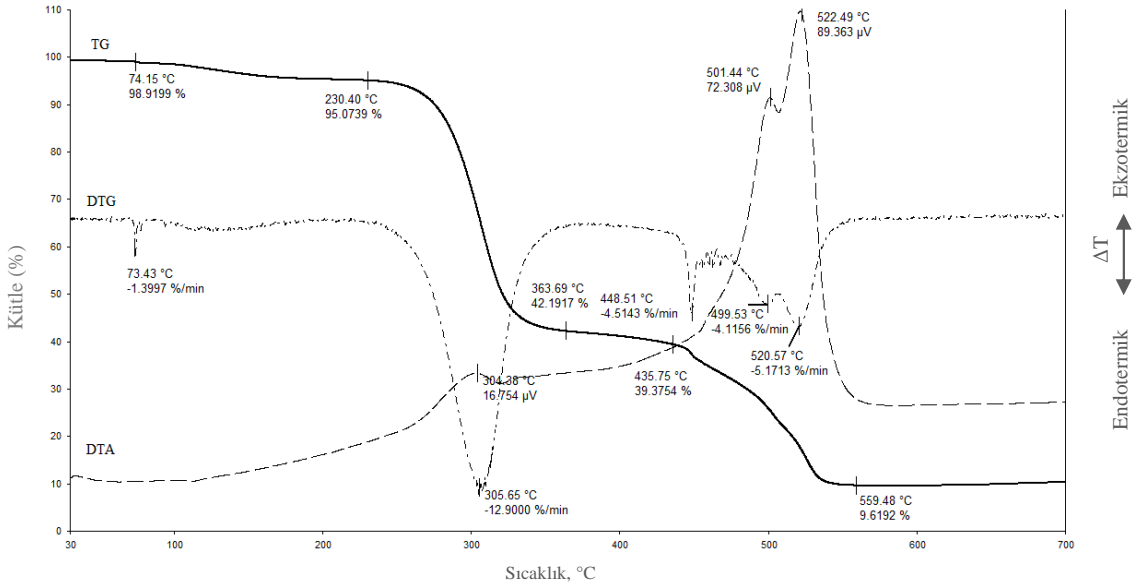
İlk kütle kaybının polimer ana zinciri üzerinden HCl moleküllerinin ayrılmasıyla olduğu söylenmişti. Bozunma sonucu açığa çıkan HCl gazının otokatalitik etki yaparak bozunmayı hızlandığı ve HCl'in ortamdan soğurulması gerektiği bilinmektedir (Karayıldırım, et al., 2006; Arı, 2009). Bu amaçla PVC içine HCl gazını soğurabilecek CaCO_3 gibi bir dolgu maddesinin az miktarda katılması ile bu sorunun yavaşlatılabildiği bulunmuş ve plastik sektöründe uzun süredir kullanıldığı belirtilmiştir (Zhu, 2003). Ayrıca başka bir çalışmada PVC'nin ısıl kararlılığının düşük olduğu ve dolayısıyla yüksek kaliteli ve iyi özellikleri olan PVC'yle elde edilecek yeni malzemelerin araştırılmasının önemi vurgulanmış (Mingliang and Demin, 2008).

Awad ve arkadaşları TGA'yı PVC ve PVC kompozitlerin ısıl bozunmalarını karşılaştırmalı olarak incelemek için kullanmış ve ısıl bozunma verilerinin, destek fazının polimer dağıtıcı faz içerisinde dağılımıyla ilgili bilgiyi doğrudan gösteren bir özellik olduğunu vurgulamışlardır (Awad, et al., 2009). Polimer malzemelerin metal ve seramik malzemelere göre daha zayıf olan ısıl özellikleri, inorganik nano dolguların polimer dağıtıcı faza katılması ile de ısıl dayanımda artış sağlanabilmektedir. Peng, polimer nanokompozitlerin saf polimerlere göre daha yüksek sıcaklıkta bozunduğunu ve bozunma hızının düştüğünü göstermiştir (Peng and Kong, 2007). Başka bir çalışmada da (Cervantes-Uc et al., 2009) killerin polimer yapısına katılarak polimerin ısıl kararlılığını artırdığı belirtilmiştir.

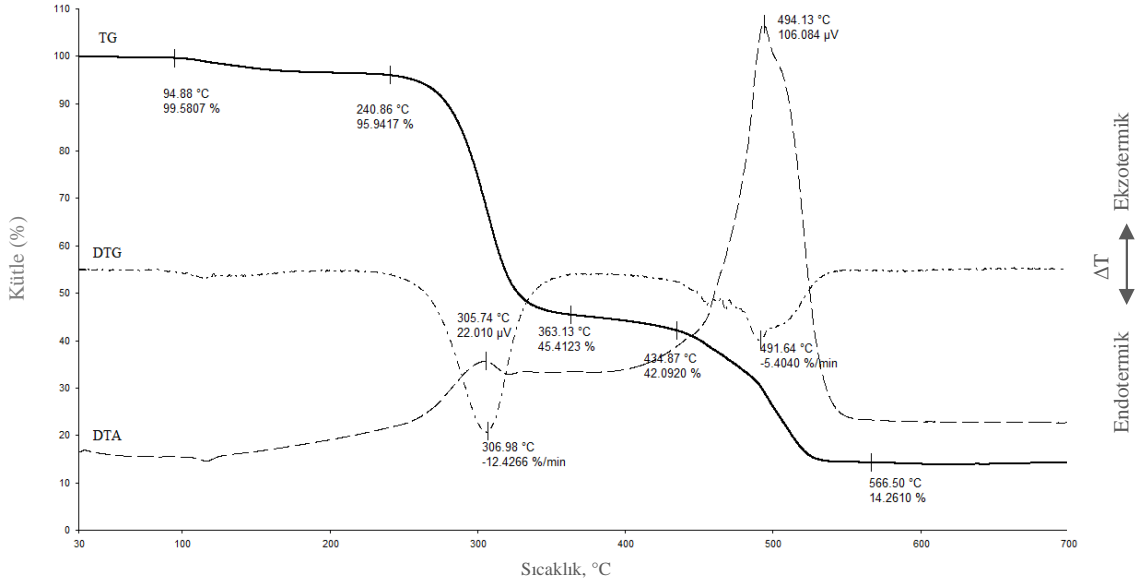
Kompozit malzemelerinin TG, DTG ve DTA eğrileri (termogram) Şekil 5.24-5.27'de verildi.



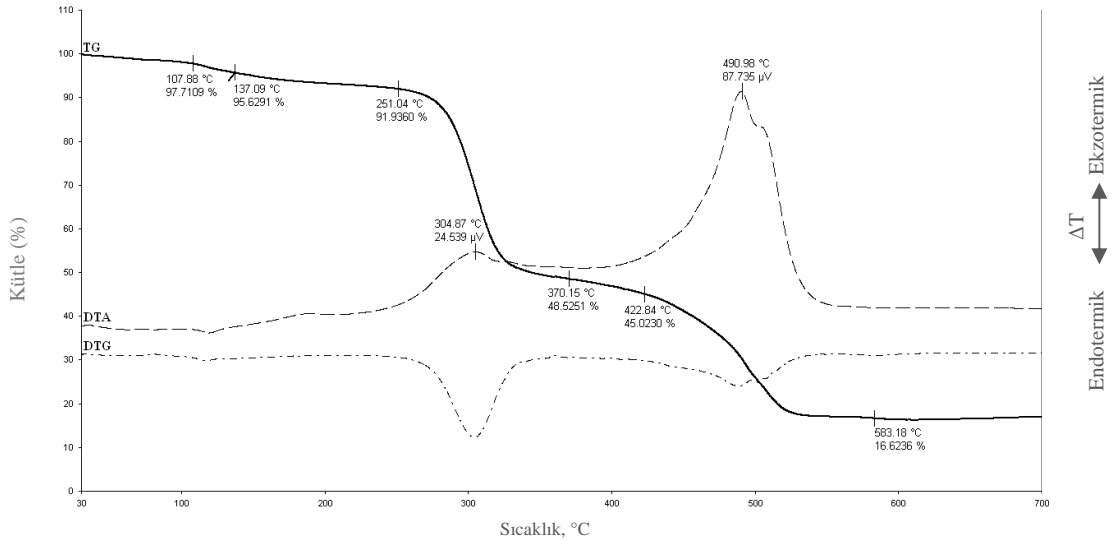
Şekil 5.24. 13SY10'nun TG, DTG ve DTA eğrileri



Şekil 5.25. 23SY5'in TG, DTG ve DTA eğrileri

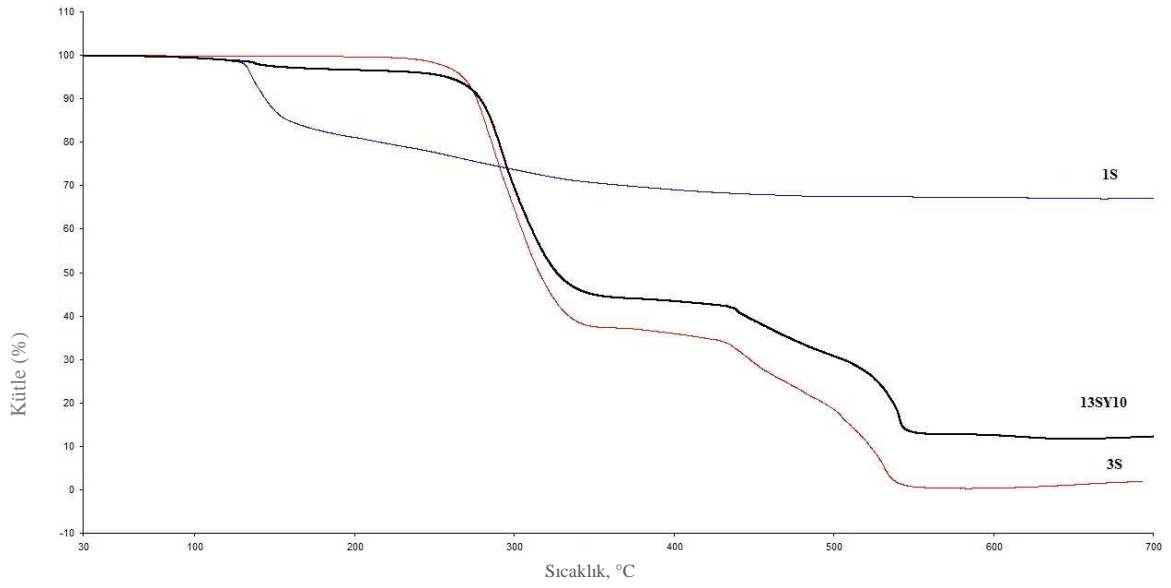


Şekil 5.26. 23SY10'nun TG, DTG ve DTA eğrileri



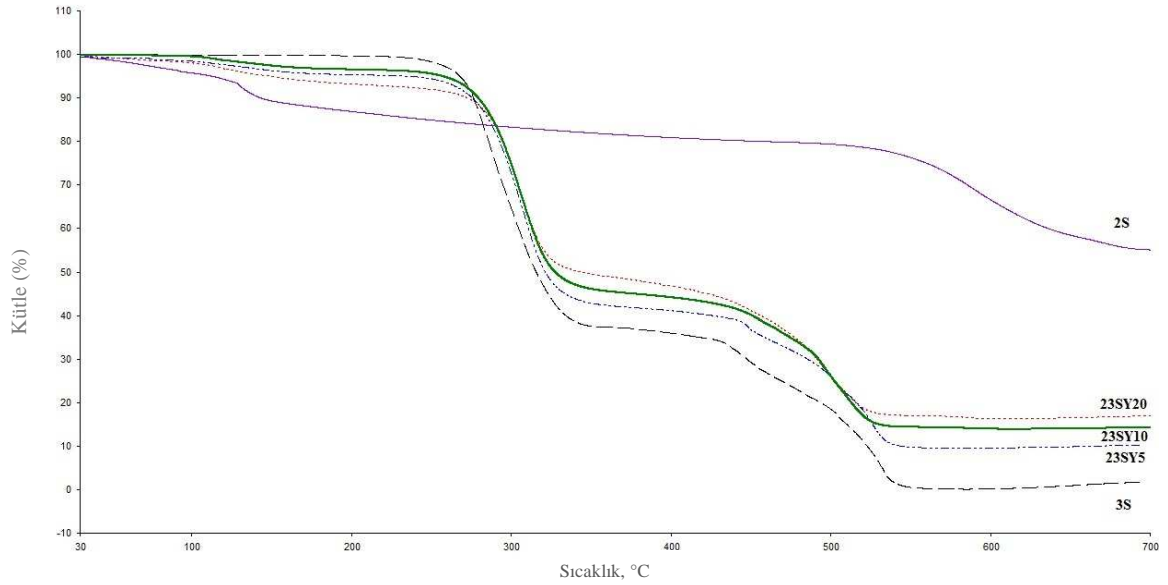
Şekil 5.27. 23SY20'nin TG, DTG ve DTA eğrileri

13SY10 kompoziti ve bileşenlerinin TG eğrilerinin karşılaştırması Şekil 5.28'de verildi.



Şekil 5.28. 13SY10 kompoziti ve bileşenlerinin TG eğrilerinin karşılaştırması

23SY5, 23SY10 ve 23SY20 kompozitleri ve bileşenlerinin TG eğrilerinin karşılaştırması Şekil 5.29'da verildi.



Şekil 5.29. 23SY5, 23SY10 ve 23SY20 kompozitleri ve bileşenlerinin TG eğrilerinin karşılaştırması

Şekil 5.28 ve 5.29 incelendiğinde kompozit malzemelerin, kompozit bileşeni dağıtıcı faz TG eğrilerine büyük ölçüde benzediği görülmektedir. Şekillerden; ilk kütle

kaybının 2S’de ve sonra 1S’de olduğu, kompozit malzemelerin kütle kayıplarının 3S’ye göre daha az olduğu görülmektedir. Bu değerlendirme için kompozitler ve bileşenlerin farklı sıcaklıklarda geride kalan kütle yüzdeleri Çizelge 5.12’de verildi.

Çizelge 5.12. Kompozitler ve bileşenlerinin değişik sıcaklıklarda kalan kütle yüzdeleri

Malzeme	250 °C’de kalan kütle, %	350 °C’de kalan kütle, %	420 °C’de kalan kütle, %	550 °C’de kalan kütle, %	700 °C’de kalan kütle, %
1S	78	71	69	67	67
2S	85	82	81	77	55
3S	98	38	33	0	0
13SY10	96	45	43	13	12
23SY5	95	43	40	10	10
23SY10	96	46	43	14	14
23SY20	92	49	45	17	17

Bu çizelgeye göre 250 °C sıcaklıkta geride kalan kütle yüzdeleri değerlendirildiğinde dağıtıcı fazda % 2’lik bir kütle kaybı olduğunu, destek malzemelerinde ise 1S’de % 22, 2S’de % 15’lik bir kütle kaybı olduğu, kompozit malzemelerde 23SY20’de % 8, diğerlerinde % 5’lik kayıp gözlenmektedir.

300 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda dağıtıcı fazdaki kütle kaybı kompozit malzemelere göre daha fazladır. 300 °C ve üzerinde 23SY5, 23SY10 ve 23SY20 kompozitlerinde destek malzemesi miktarı arttıkça kütle kaybının daha az olduğu, sıcaklık artışıyla daha geç bozunduğu görülmektedir. 550 °C’den 700 °C sıcaklığa kadar kompozit malzeme kütlelerinde bir değişim görülmemektedir.

Malzemelerin ısı analizleri incelenerek % 50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar Çizelge 5.13’te verildi. Bu çizelgeye göre; kütle yarısına inen ilk malzeme dağıtıcı fazdır. Kompozit malzemelerin % 50 kütle kayıplarının daha yüksek sıcaklıklarda olduğu gözlenmektedir. 23SY5, 23SY10 ve 23SY20 kompozit malzemelerinde destek malzemesi miktarı ile sıcaklık dayanımının arttığı görülmektedir. Ayrıca Çizelge 5.12 ve 5.13’ten aynı miktarda farklı destek malzemesi içeren 13SY10 ve 23SY10 kompozit malzemelerinin kütlelerinin yarısına inmesi için gereken sıcaklığın aynı olduğu, sabit

sıcaklıklarda geride kalan kütle miktarlarının birbirine çok yakın olduğu da görülmektedir.

Çizelge 5.13. Kompozitler ve bileşenlerinin % 50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık değeri

Malzeme	Sıcaklık, °C
1S	En fazla % 67'ye kadar iniyor
2S	En fazla % 54'e kadar iniyor
3S	315,78
13SY10	326,59
23SY5	320, 62
23SY10	327,57
23SY20	343,99

Kompozit malzemelerde ısıl kararlılık değerlendirmesi, polimerin ilk bozunmasının bittiği sıcaklıktaki kütle kaybı temel alınarak kompozit malzemelerin aynı geride kalan kütle değerine düştüğü sıcaklıkların belirlenerek karşılaştırılmasıyla yapılabilir (Arı, 2009). Bu çalışmada; polimerde (3S) ilk bozunma bittiğinde geride kalan kütle (% 34) sıcaklığı 372°C iken kompozitlerde %34 geride kalan kütle için gözlemlendiği sıcaklık sırasıyla 23SY5'te 465 °C; 23SY10 478 °C 'da; 23SY20'de 480 °C'dir. Kompozitlerde ısıl kararlılığın saf polimere göre oldukça yüksek olması, destek malzemesinin kompozit malzemelerde iyi dağılımının bir sonucudur (Ray and Okamoto, 2003).

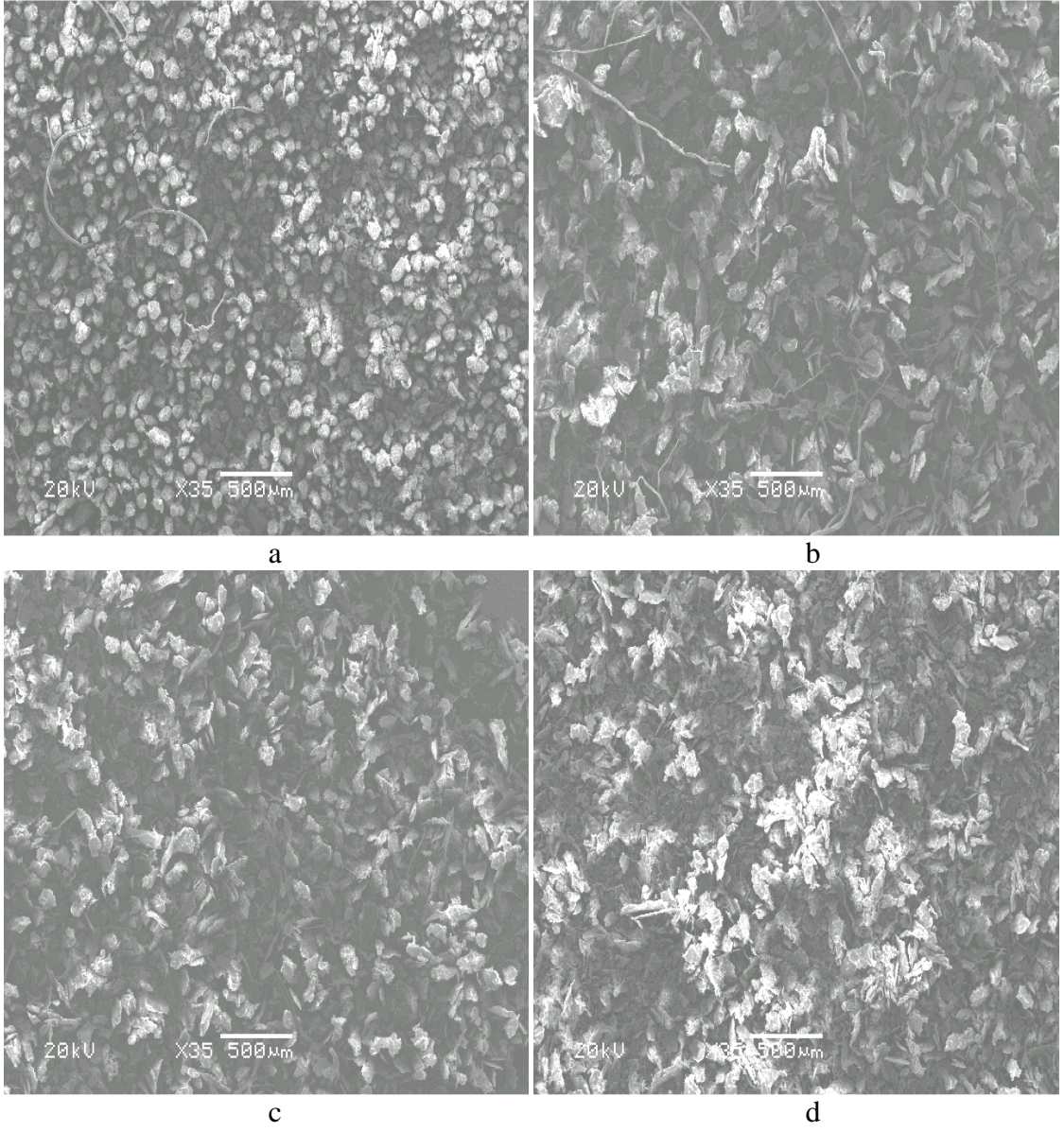
Bir çalışmada, inorganik nano boyutlu dolguların kompozit malzeme ısıl özelliklerine katkısı bariyer etkisi ile açıklanmaktadır. Bu etki, ısıyla uçucu gazların ayrılması ile güçlü bir polimer-inorganik tabakası oluşumu sonucunda ısıl özelliklerin geliştiğini savunmaktadır. Polimerin yüzeyinde oluşan bu tabaka, kütle ve ısı transferine karşı bir bariyer olarak görev yaptığı ve bozunma ürünlerinin yüzeye göçünü sınırladığı bildirilmiştir (Arı, 2009). Bir başka çalışmada bu bariyer etkisine ek olarak; PVC'de olan -C-Cl gibi reaktif grupları olan polimerlerde, bu gruplar ve destek malzemesinin yüzeyindeki gruplar arasındaki etkileşimlerin de polimerin ısıl kararlılığını yükseltici etki yapabileceği belirtilmiştir (Chrissafis and Bikiaris, 2011).

5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

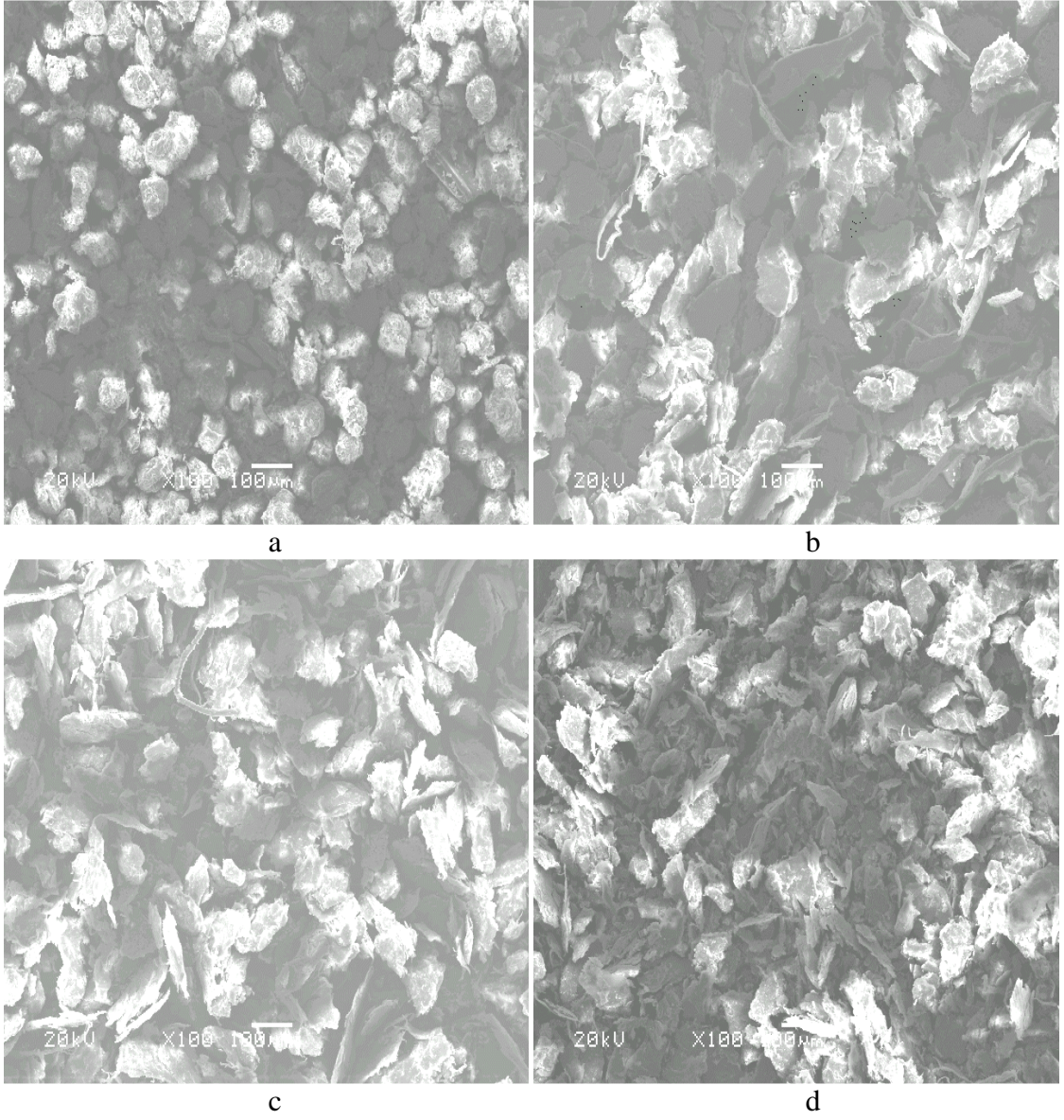
Polimerlerin yer aldığı bütün çalışma ve uygulamalarda yüzeylerdeki çatlak veya çizdiği, malzemedeki faz sınırlarını, destek ve katkı malzemelerinin topaklaşmasını, malzemeler arasındaki çekimi ve malzemenin yüzey pürüzlülüğünü incelemek amacıyla SEM kullanılmaktadır (Yayla, 2007). Yüzeyde oluşan girinti ve çıkıntılar gibi pürüzlülükler ıslatabilme özelliğini yoğun biçimde etkilediği için çok önemlidir. Katılarda ıslatabilme özelliği olarak bilinen ve akışkanların bir yüzeye yapışma eğilimine benzeyen bu özellik yüzeyin yapısı ile doğrudan ilgilidir (Sayyad Amin, et al., 2009).

SEM incelemeleri için örneğin yüzeyi elektriksel olarak iletken olmak zorundadır. Bu nedenle iletken olmayan katılar elektriksel iletken tabaka ile (vakumla altın kaplanması) kaplanmaktadır. Bu çalışmada da toz halindeki malzemeler altın ile kaplanarak incelendi. SEM analizleri destek malzemesinin polimer içindeki dağılımını görüntülemek ve yüzey yapısı hakkında görsel bilgi edinmek amacıyla yapıldı. Elde edilen görüntüler bütün kompozitler için türdeş bir dağılım sergilemektedir. Şekil 5.30 a ve c’de %10’luk kompozitlerdeki destek malzemelerinin (1S ve 2S) kendilerine özgü parçacık şekli ve boyut dağılımı sergiledikleri görülmektedir. 2S ve 3S bileşenlerinden oluşan kompozitler küçük yapraklar biçiminde, 1S ve 3S bileşenlerinden oluşan kompozit tomurcuklar biçimindedir. 2S ve 3S bileşenlerinden oluşan kompozitlerin SEM görüntülerinde 2S miktarı arttıkça yaprakların yoğunluğu artmıştır

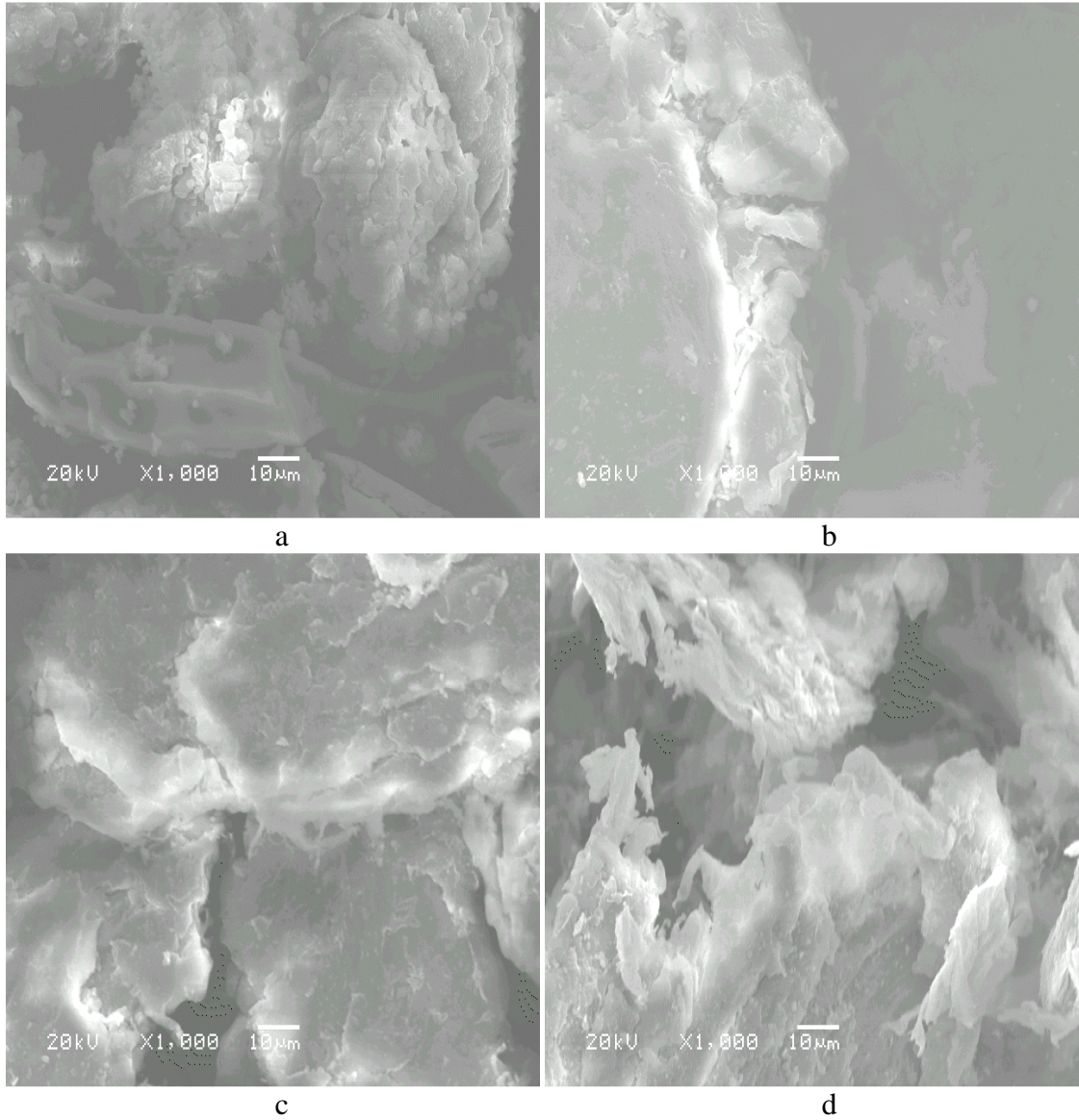
Toz halinde hazırlanan 13SY10, 23SY5, 23SY10 ve 23SY20 malzemelerinin yüzeylerini incelemek amacıyla alınan SEM görüntüleri Şekil 5.30-5.32’de verildi. SEM görüntüleri ayrıntıları daha iyi seçebilmek için 35 kat, 100 kat ve 1000 kat büyütülerek verildi.



Şekil 5.30. (a)13SY10, (b) 23SY5, (c)23SY10 ve (d)23SY20'nin 35 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 5.31. (a)13SY10, (b) 23SY5, (c)23SY10 ve (d)23SY20'nin 100 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 5.32. (a)13SY10, (b) 23SY5, (c)23SY10 ve (d)23SY20'nin 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

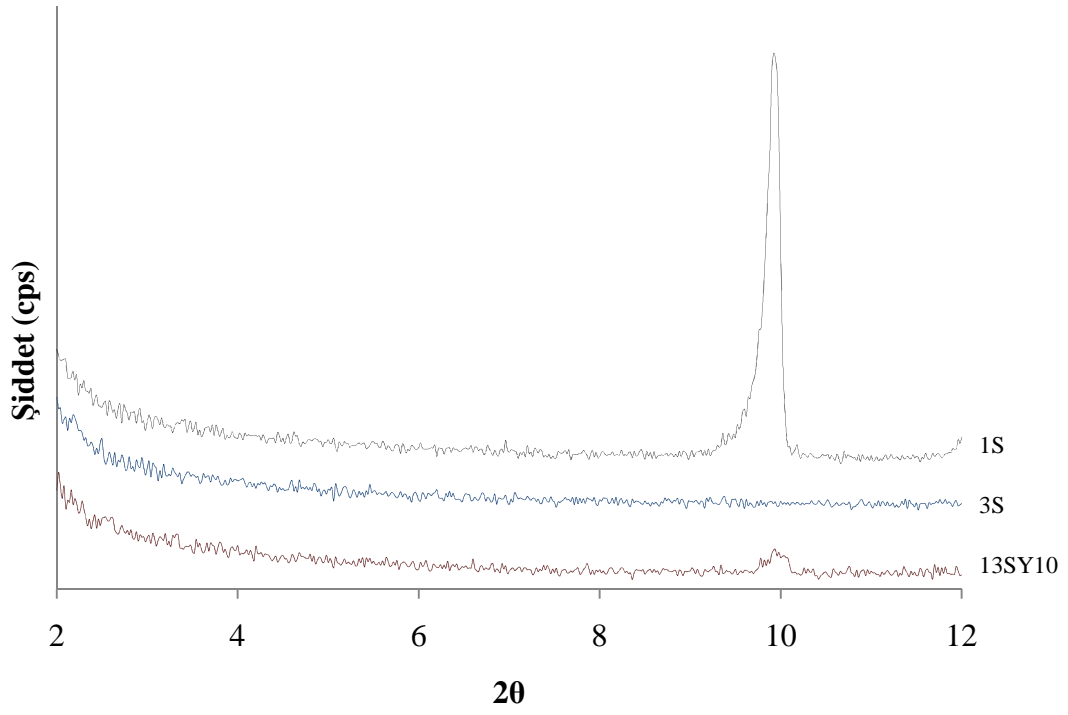
5.5. X-Işını Dağılımı Kırınım Desenleri

SEM görüntülerine destek olarak kompozit bileşenlerinin yüzey yapısını ve dağıtıcı fazdaki dağılımlarını aydınlatabilmek için XRD analizleri yapıldı. Şekil 5.33'da $2\theta = 2-12$ arasında 1S için $9,9^\circ$ 'de görülen pik 13SY10 kompozit malzemesinde $9,96^\circ$ 'de görülmekte; bu değerlere karşılık Bragg yasası ile hesaplanan tabakalar arası uzaklık sırasıyla $8,93 \text{ \AA}$, $8,87 \text{ \AA}$ 'dur. Destek malzemesindeki tabakalar arası uzaklık

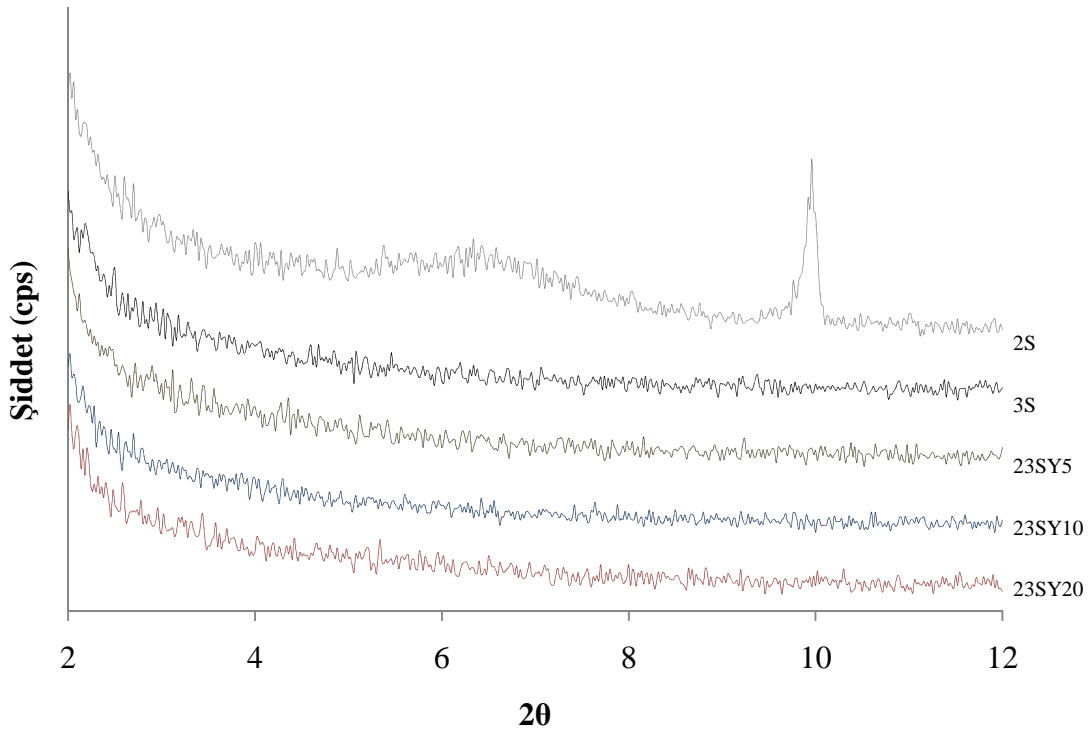
değeriyle kompozit malzemedeki değerin yakın olması, tabakalar arası uzaklığın pek değişmediğine bunun da polimerin destek malzemesi içine girmediğine işaret ettiği söylenebilir (Ray and Okamoto, 2003; Zanetti, et al., 2000). Böyle kompozit malzemeler mikrokompzit olarak tanımlanır (Yayla, 2007). 1S için $2\theta = 2-12$ arasında görülen bu keskin pik ve Ek B.1’de verilen $2\theta = 10-70$ arasında görülen keskin pikler literatürdekilerle uyumludur (Güler ve Demiral Kurtuluş, 2003; Gümüş, 2011).

Şekil 5.34’de $2\theta = 2-12$ arasında 2S için $6,4^\circ$ ’de ve $9,9^\circ$ ’de görülen pikler 23SY5, 23SY10, 23SY20 kompozitlerinde görülmemektedir. Bu, polimerin kil tabakalarının arasına girmiş olduğuna ve kil tabakalarının XRD sinyali veremeyecek kadar yeterli derecede düzensiz hale ulaşması ile açıklanabilir (Erol, 2008; Zanetti, et al., 2000). Kompozit malzemelerin XRD kırınım desenlerinde destek malzemesine özgü piklerin görülmemesi, destek malzemesinin polimer içerisinde iyi dağılmış olduğunun bir göstergesi olarak bilinir (Ray and Okamoto, 2003). 2S için Şekil 5.34 ile verilen $2\theta=2-12$ arasında ve Ek B.2’de verilen $2\theta=10-70$ arasında elde edilen XRD desenleri literatürdeki (Kıpçak, 2005) ile uyumludur. 3S için Şekil 5.33 ve 5.34 ile verilen $2\theta=2-12$ arasında ve Ek B.3’de verilen $2\theta=10-70$ arasında elde edilen XRD desenleri literatürdekilerle (Rajendran and Uma, 2000; Elashmawi, et al., 2010) ile uyumludur.

Hazırlanan kompozit malzemelerin ve bileşenlerinin kırınım desenleri (difraktogram) Şekil 5.33 ve 5.34’de $2\theta=2-12^\circ$ aralığında bir arada, Şekil B.1-B.3’te ise $2\theta=10-70^\circ$ aralığında bileşenler için ayrı ayrı verildi.



Şekil 5.33. 1S,3S ve 13SY10'un $2\theta=2-12^\circ$ aralığında XRD kırınım desenleri



Şekil 5.34. 2S,3S, 23SY5, 23SY10 ve 23SY20'nin $2\theta=2-12^\circ$ aralığında XRD kırınım desenleri

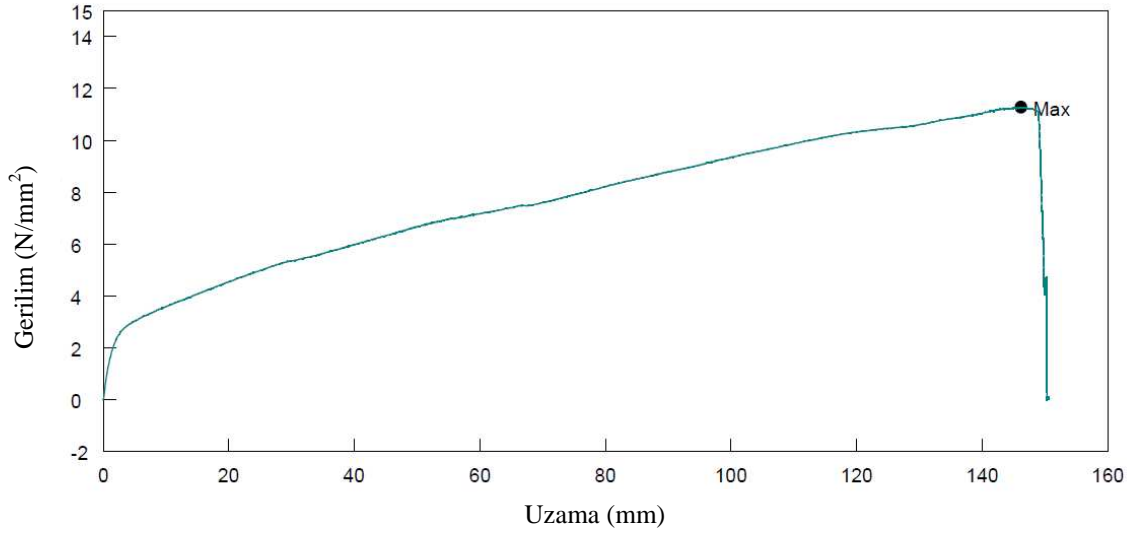
5.6. Çekme Dayanımı Deneyi Sonuçları

İki veya daha fazla bileşenli malzemelerin mekanik özellikleri hem bileşenlerin özelliklerine hem de ara yüzey özellikleri veya fazlar arasındaki özelliklere bağlıdır. Bileşenler arasında kimyasal bağ yoksa ve malzeme yüzeyi düzgünse; bileşenlerin dağılım ve asit-baz etkileşim kuvvetlerinin gücü ve bileşenlerin aralarındaki etkileşimlerle ilgili bilgiler, bileşenler arasındaki adezyonun gücü ve dolayısıyla malzemenin özelliklerini anlamak için gereklidir (Uhlmann and Schneider, 2002). Kompozit malzemelerin çekme dayanımı büyük ölçüde kompozit bileşenlerinin aralarındaki etkileşimin gücüne ve destek malzemesinin miktarına bağlıdır (Lee, et al., 2002; Ray and Okamoto, 2003).

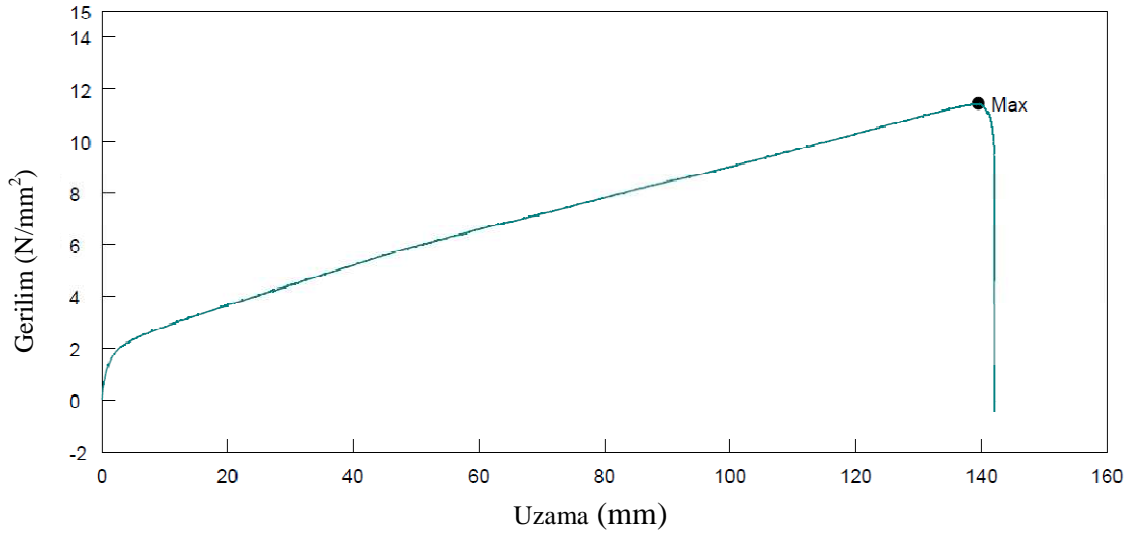
Hazırlanan malzemelerin mekanik özelliklerini incelemek amacıyla örneklere çekme dayanımı deneyleri uygulandı. Dağıtıcı faza farklı miktarlarda katılan destek malzemeleri, kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin değiştirdiği görüldü. Dağıtıcı faz (3S), 23SY5, 23SY10 ve 23SY20 malzemelerinden 3'er adet hazırlanan deney örneklerinin çekme dayanımı deneyi sonuçlarının ortalamaları Çizelge 5.14'te verildi. Şekil 5.35-38'de malzemelerin gerilme uzama eğrilerine birer örnek verildi.

Çizelge 5.14. Çekme dayanımı deneyi verileri

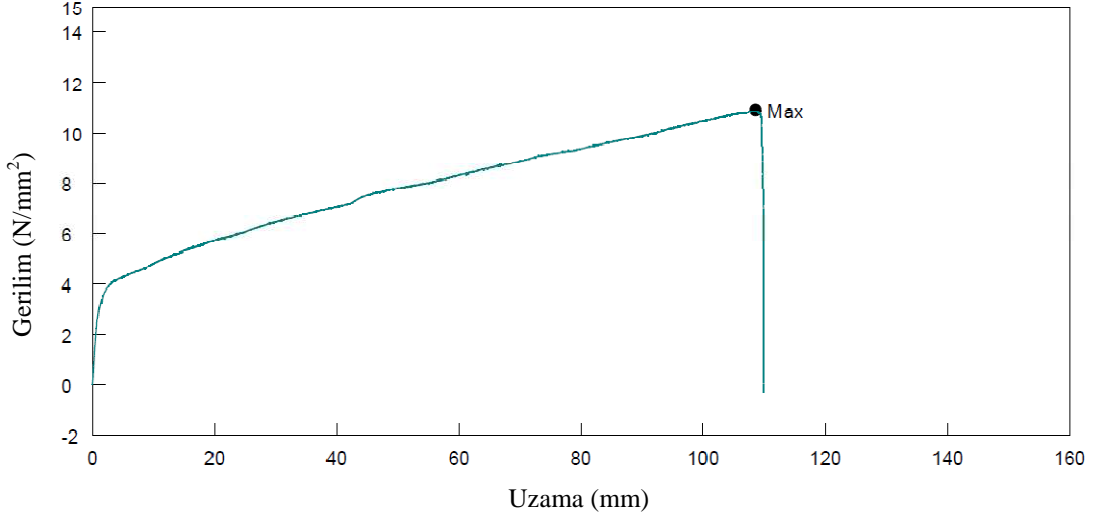
Malzemeler	Çekme dayanımı (N/mm ²)
3S	11,13
23SY5	10,37
23SY10	10,29
23SY20	9,57



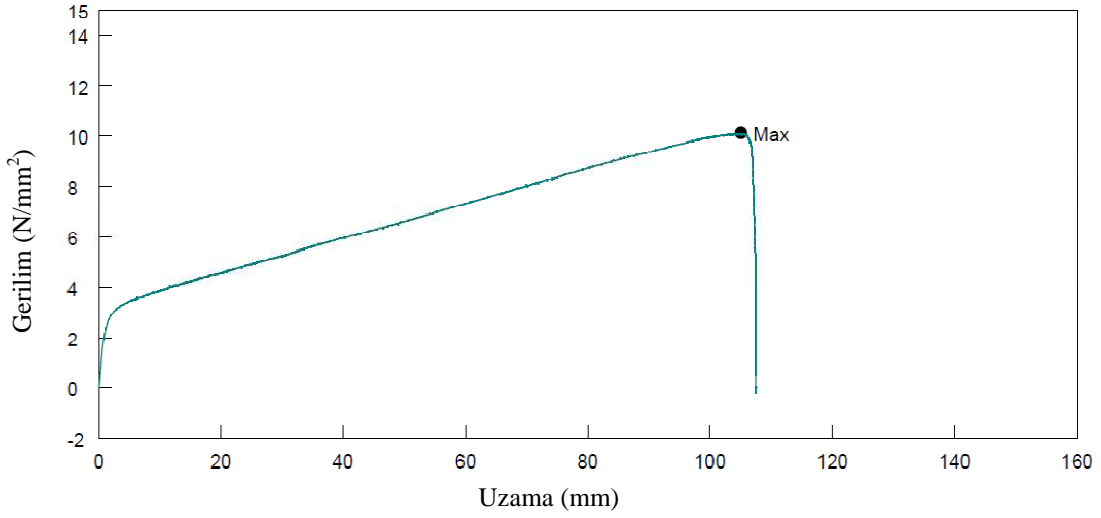
Şekil 5.35. 3S için gerilim-uzama eğrisi



Şekil 5.36. 23SY5 için gerilim-uzama eğrisi



Şekil 5.37. 23SY10 için gerilim-uzama eğrisi



Şekil 5.38. 23SY 20 için gerilim-uzama eğrisi

Bu çalışmada hazırlanan kompozit malzemelerin çekme dayanımının, destek malzemesi katkı oranı arttıkça polimerin çekme dayanımına göre düştüğü gözlemlendi. Deshmukh ve çalışma arkadaşları hiçbir işlem uygulanmamış farklı mika örnekleriyle % 10-50 oranında değişen PVC kompozitleri hazırlamış ve çekme dayanımlarını ölçmüşler. PVC için çekme dayanımı 14,53 MPa olarak bulmuşlar. % 10 ve % 20 oranında 1., 2. ve 3. mika örneği - PVC kompozitleri için sırasıyla 11,50 ve 10,50 MPa; 12,60 ve 12,25 MPa; 13,87 ve 12,10 MPa çekme dayanımı değerleri elde edilmiştir.

Destek malzemeleri bu çalışmadan farklı olmakla birlikte verilen çekme dayanımı değerleri bu çalışmada elde edilen çekme dayanımı değerlerine yakındır. Ayrıca kompozitteki destek malzeme miktarının artmasıyla çekme dayanımı değerlerinin düştüğü de görülmektedir (Deshmukh, et al., 2011).

Kompozit malzemedeki mekanik özellikler daha çok bileşenlerin kimyasal yapısı, arayüzey etkileşimleri ve katkı miktarı ile değişmekle birlikte kompozit hazırlama yöntemi, destek malzemesinin parçacık boyutu ve şekli ile de değişim göstermektedir. Yapılan bir çalışmada CaCO_3 içeren PVC kompozitlerin çekme dayanımları üzerine parçacık boyutunun etkisi incelenmiş, parçacık boyutunun düşmesi ile topaklanma eğiliminin artması azalan yüzey alanı nedeniyle etkileşimin azalması ve çekme dayanımının düşmesine neden olduğu belirtilmiştir (Arı, 2009). Chen, et al. (2006) tarafından yapılan çalışmaların mekanik testlerinin sonuçları incelendiğinde, mikro- CaCO_3 içeren PVC kompozitlerinin uzama değerlerinin CaCO_3 miktarı ile önce artıp belli bir değerden sonra düştüğü, nano- CaCO_3 içeren PVC kompozitlerinin uzama değerlerinin CaCO_3 miktarının artmasıyla sürekli düştüğü gözlenmiştir (Arı, 2009). Bir başka çalışmada susuz boraks ve PET ile hazırlanan bir kompozitte çekme dayanımının polimere göre daha düşük olduğu gözlenmiştir (Kılınç, 2009).

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, bor endüstrisi katı atığı (2S) - PVC (3S) kompozitleri (23SY5, 23SY10, 23SY20) çözeltilerin birleştirilmesi yöntemiyle % 5, 10 ve 20'lik destek malzemesi içeren birleşim oranlarında ve boraks pentahidrat (1S) - PVC kompoziti (13SY10) % 10'luk destek malzemesi içeren birleşim oranında hazırlandı. Bu kompozit malzemelerin ve kompozit bileşenlerinin TGK, DRIFT, TGA, XRD, SEM ve çekme dayanımı analizleri yapıldı.

TGK ile elde edilen alıkonma verilerinden kompozit malzemelerin ve bileşenlerinin yüzey enerjisinin dağılım bileşenleri hesaplandı. Bu çalışmada kullanılan destek malzemelerinin γ_s^d değerlerinin TGK ile hesaplanmış verilerine literatürde rastlanmamıştır. İki farklı yöntemle hesaplanan γ_s^d değerleri incelendiğinde kompozit içindeki artan kil yüzdesinin kompozit malzemelerin γ_s^d değerlerini artırdığı bulundu. Kullanılan destek malzemelerinin γ_s^d değerleri, diğer yaygın kullanılan destek malzemelerinin saf hallerinin γ_s^d değerlerine göre dağıtıcı fazın değerlerine daha yakın olduğu bulundu. Bu nedenle bu destek malzemelerine herhangi bir ön kimyasal işlem uygulamadan destek malzemesinin doğası değiştirilmeden doğrudan kompozitler hazırlanabileceği bu çalışma ile değerlendirilmiş oldu.

DRIFT spektrumları ile kompozit malzemeler ve bileşenleri için gözlenen piklerin oluşmasına neden olan fonksiyonel gruplar belirlendi. Kompozit bileşenleri için bireysel spektrumlarında gözlenen piklerin kompozit malzemelerde birarada gözlenmesi; kompozit yapıların, polimer ve destek malzemeleri bileşiminde olduğunu kanıtlamaktadır.

Isıl analizlerden elde edilen eğrilerde sabit sıcaklıkta geride kalan kütle miktarları ve sabit geride kalan kütle miktarı için okunan sıcaklık değerleri bulunarak yapılan değerlendirmeler sonucu kompozit malzemelerde ısıl kararlılığın dağıtıcı faza göre oldukça yükseldiği belirlendi. Aynı zamanda ısıl analiz eğrileri TGK'da çalışılacak sıcaklık aralığını belirlemede de kullanıldı.

SEM ve XRD analizleri destek malzemelerinin polimer içindeki dağılımını görüntülemek ve yüzey yapısı hakkında görsel ve yapısal bilgi edinmek amacıyla yapıldı. Elde edilen SEM görüntülerinin bütün kompozitler için türdeş bir dağılım sergilediği görüldü. 2S ve 3S kompozit bileşenleri ile hazırlanan kompozitlerin XRD kırınım desenlerinde $2\theta = 2-12$ arasında 2S'ye ait pik görülmedi.

2S ve 3S kompozit bileşenlerinden hazırlanan kompozit malzemelerin çekme dayanımının, destek malzemesi katkı oranı arttıkça polimerin çekme dayanımına göre daha düşük olduğu gözlemlendi.

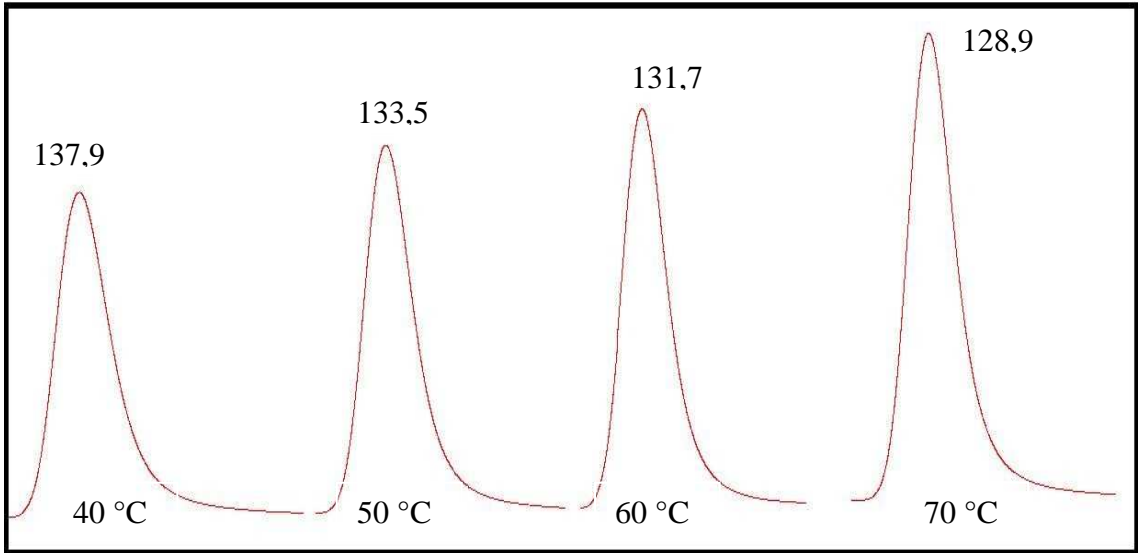
Uygulama alanındaki ihtiyaçlara göre şekillenen karakterizasyon çalışmaları çeşitlendirilebilir. Bu çalışmaya ek olarak hazırlanan kompozitlerin başka özellikleri de araştırılabilir. Örneğin; bazı bor bileşiklerinin alev geciktirici olarak polimerlere katıldığı bilinmektedir. Bu nedenle, bileşiminde bor bulunan destek malzemelerinden hazırlanan bu kompozitlerin alev almazlık özelliğinde gelişme olup olmadığı araştırılabilir.

Bu çalışmada kullanılan dağıtıcı faz değiştirilerek, yeni dağıtıcı faz ile destek malzemelerinin yüzey enerjisi dağılım bileşenleri arasındaki uyum değerlendirilebilir.

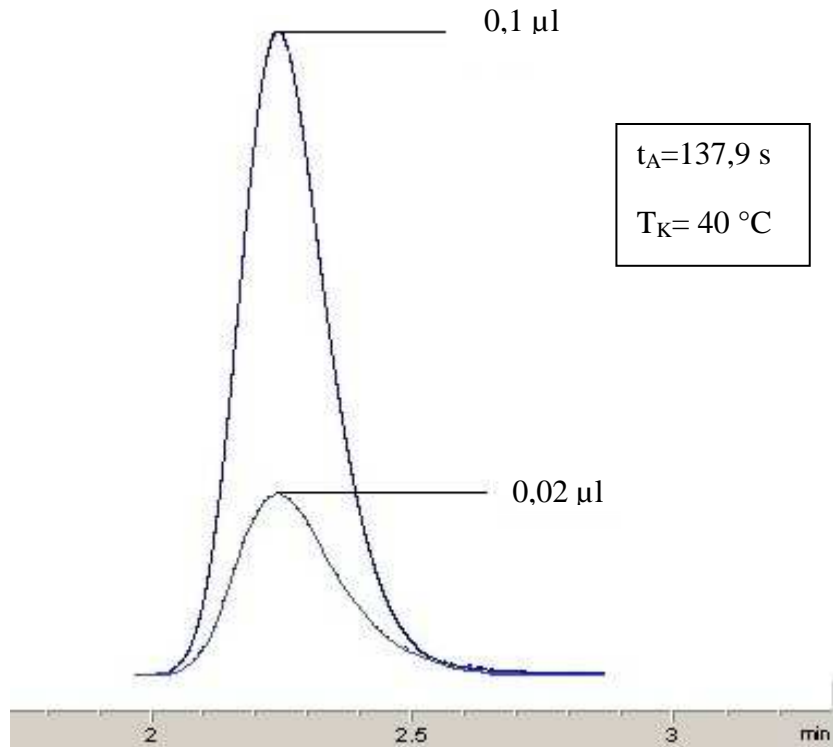
Bu çalışmada kullanılan kompozit hazırlama yöntemi değiştirilerek özelliklerde değişim olup olmayacağı incelenebilir.

7. EK AÇIKLAMALAR

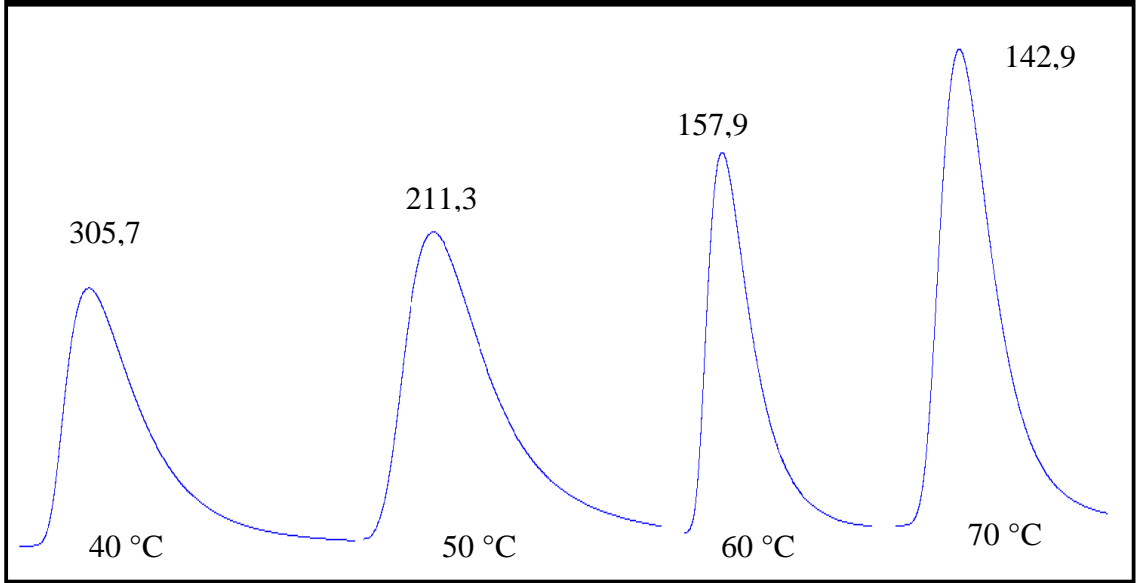
Ek Açıklamalar-A



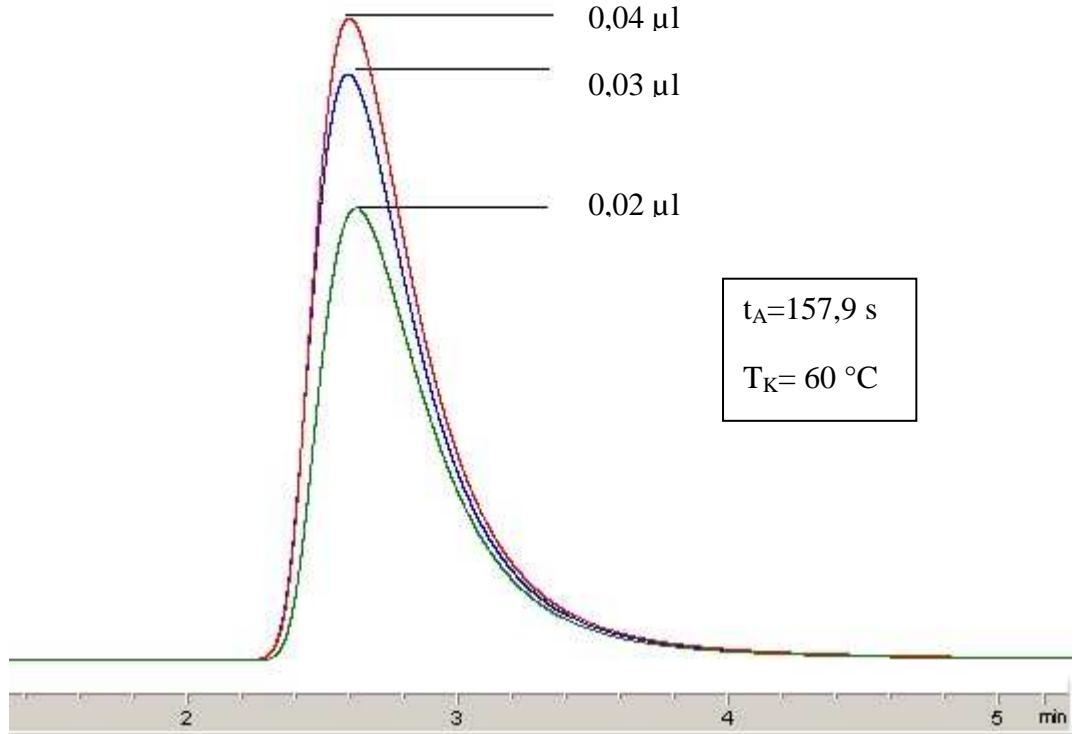
Şekil A.1. *n*-Heptan-1S için 40-70 °C'deki elüsyon pikleri



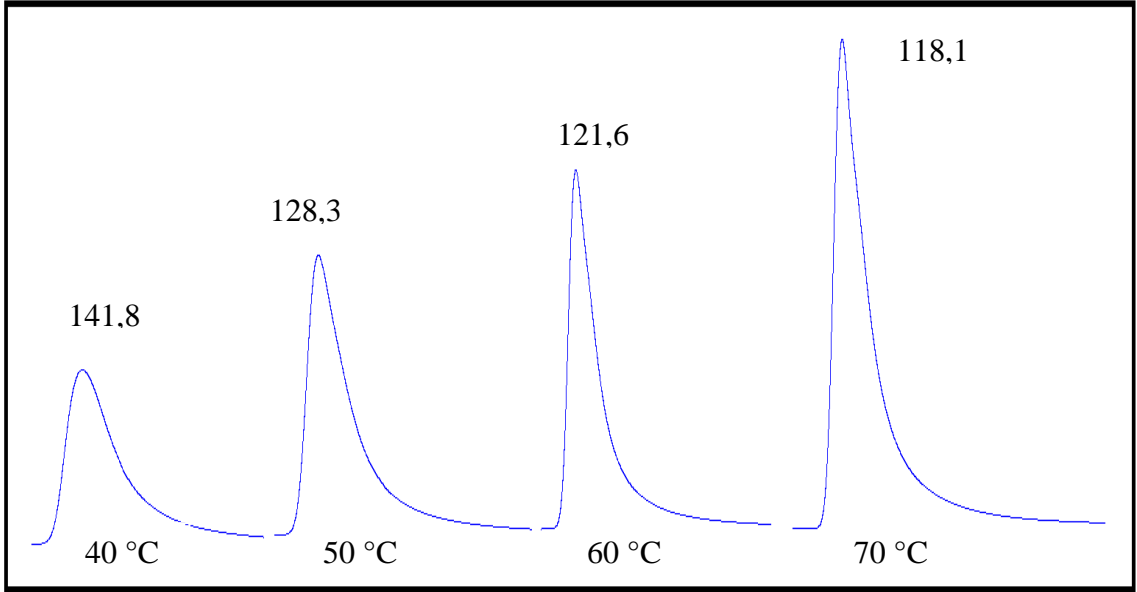
Şekil A.2. *n*-Heptan-1S için 40 °C'de enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi



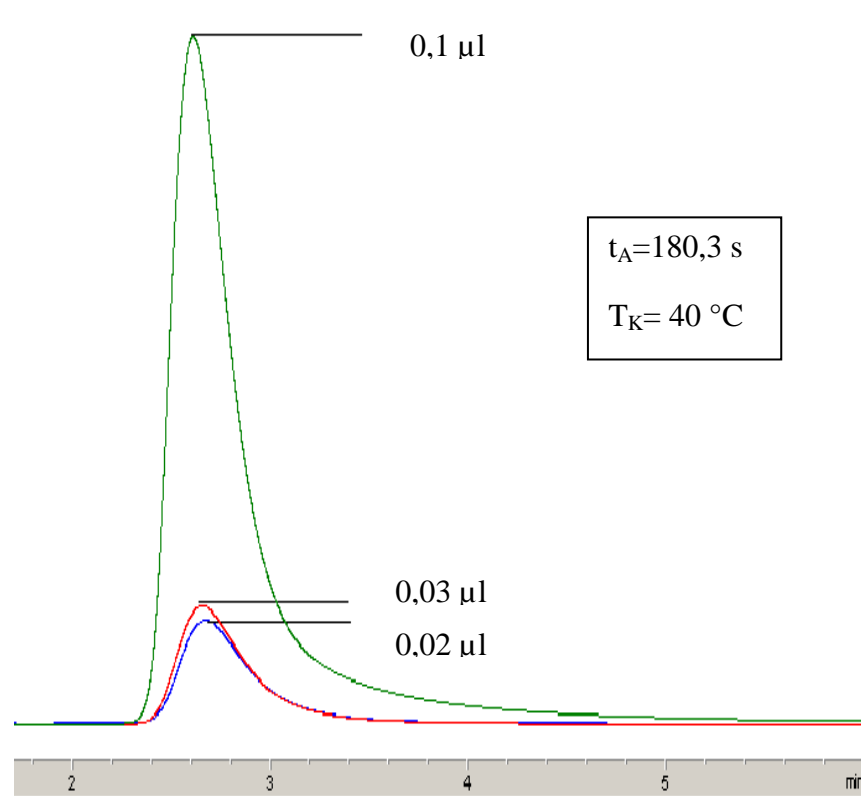
Şekil A.3. *n*-Heptan-2S için 40-70 °C'deki elüsyon pikleri



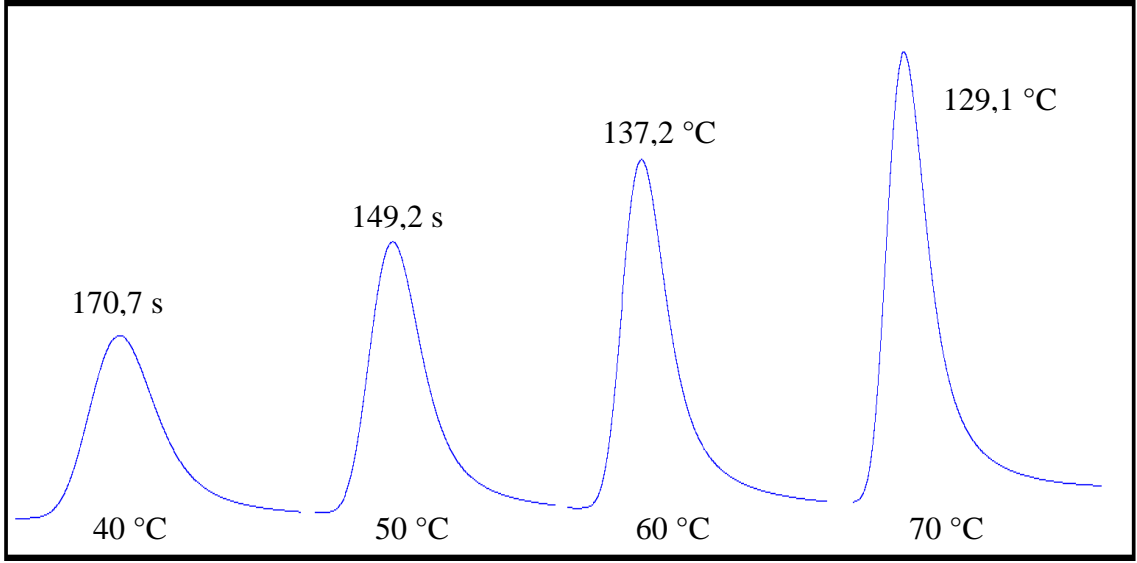
Şekil A.4. *n*-Heptan-2S için enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi



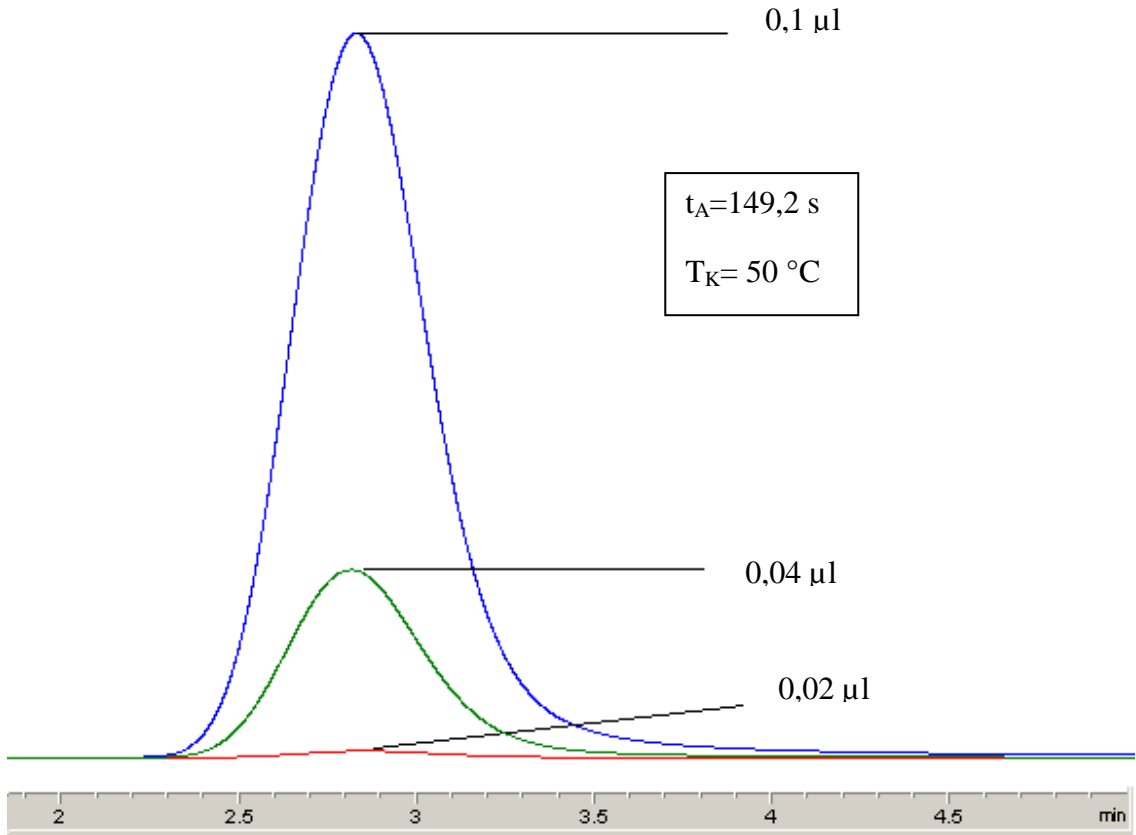
Şekil A.5. *n*-Oktan-3S için 40-70 °C'deki elüsyon pikleri



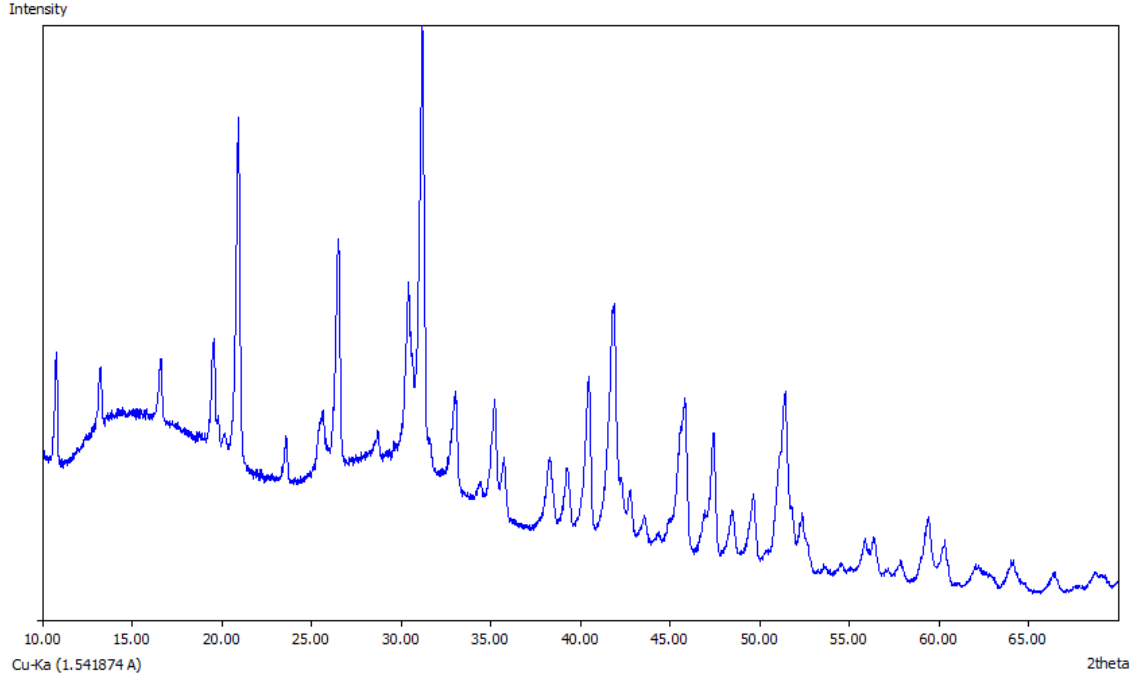
Şekil A.6. *n*-Nonan-3S için enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi



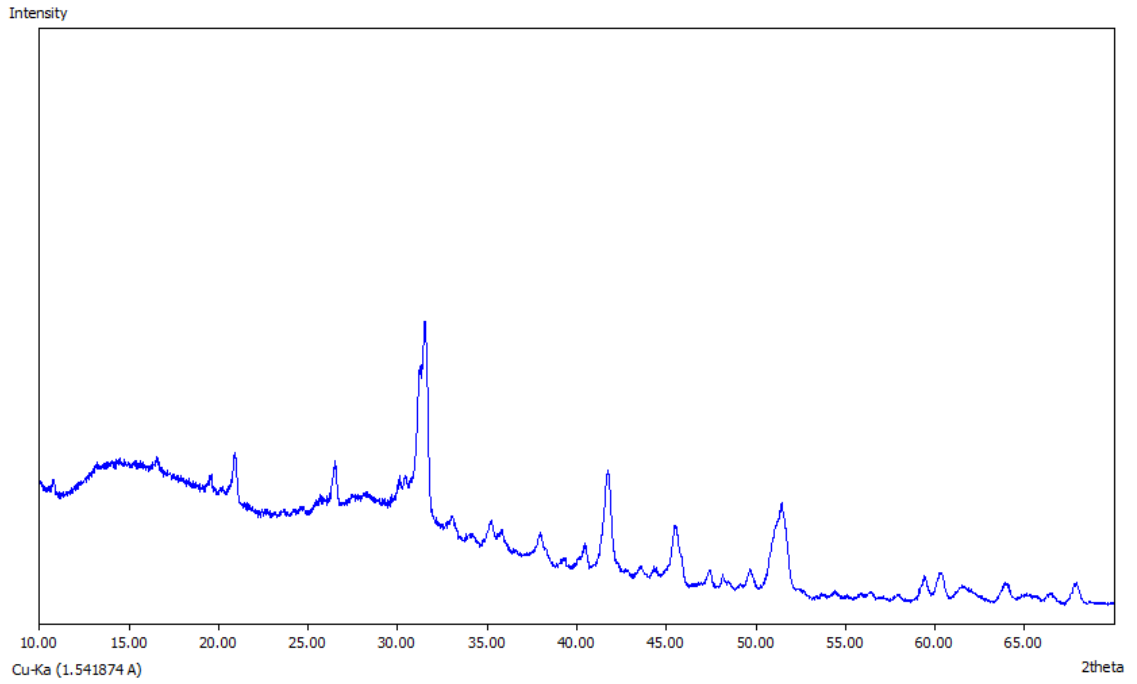
Şekil A.7. *n*-Oktan-23SY10 için 40-70 °C'deki elüsyon pikleri



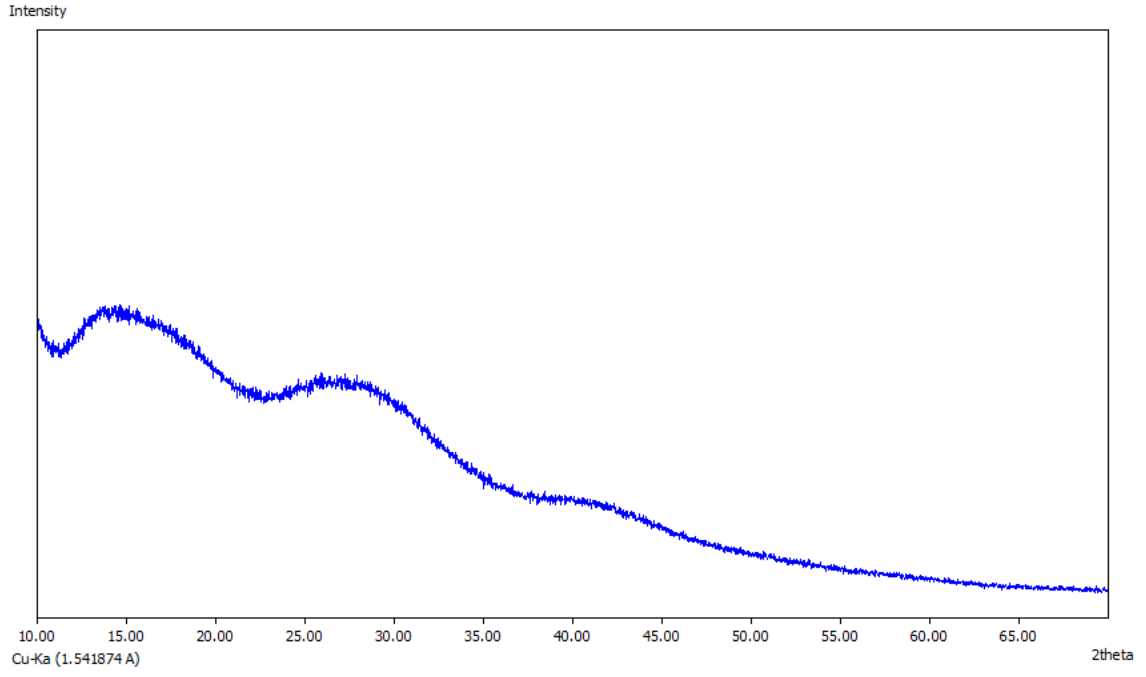
Şekil A.8. *n*-Oktan-23SY10 için enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi

Ek Açıklamalar-B

Şekil B.1. 1S'nin $2\theta=10-70^\circ$ aralığında XRD kırınım deseni



Şekil B.2. 2S'nin $2\theta=10-70^\circ$ aralığında XRD kırınım deseni



Şekil B.3. 3S'nin $2\theta=10-70^\circ$ aralığında XRD kırınım deseni

8. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Al-Saigh, Z.Y., 1999, Inverse gas chromatographic characterization of poly(ethylene oxide), *Polymer* 40, 12, 3479-3485.
- Ansari, D.M. and Price, G.J., 2004, Chromatographic estimation of filler surface energies and correlation with photodegradation of kaolin filled polyethylene, *Polymer*, 45, 1823–1831.
- Araújo, E.M., Méloa, T.J.A., Santanaa, L.N.L., Nevesa, G.A., Ferreira, H.C., Liraa, H.L., Carvalhoa, L.H., A'vila Jr. M.M., Pontes, M.K.G. and Araújo, I.S., 2004, The influence of organo-bentonite clay on the processing and mechanical properties of nylon 6 and polystyrene composites, *Materials Science and Engineering B*, 112, 175–178.
- Ari, G.A., 2009, Polimer nanokompozitlerin özelliklerine değişik nanopartiküllerin etkisinin incelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009, 183 s.
- Arico, A.S., Baglio, V., Di Blasi, A. and Antonucci, V., 2003, FTIR Spectroscopic Investigation of Inorganic Fillers for Composite DMFC Membranes, *Electrochemistry Communications*, 5, 862-866.
- Aşkın, A., Topaloğlu Yazıcı, D., 2005, Surface Characterization of Sepiolite by Inverse Gas Chromatography, *Chromatographia*, 61, 625-631.
- Atabek, E., 2004, PVC/PMMA blendlerinin karışabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Ens., 75 s.
- Awad, W. H, Beyer, G., Benderly, D., Ijdo, W. L, Songtipya, P., Jimenez-Gasco, M. D. M., Manias, E. and Wilkie, C. A., 2009, Material properties of nanoclay PVC composites, *Polymer*, 50, 1857–1867.
- Bedir, F. ve Senthilvelan, T., 2006. Parçacık takviyeli kompozitlerde takviye fazının kompozitin mekanik özellikleri üzerine etkisi, *Proceedings of 11th International Materials Symposium*, April 19-21, Denizli, 590-594.
- Bergaya F.A., 2008, Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 107, 141-148.
- Blackledge, R.D.(editor), 2007, Forensic analysis on the cutting edge: new methods for trace evidence analysis, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 446 p.
- Boudriche, L., Calvet, R., Hamdi, B. and Balard, H., 2011, Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: An application of inverse gas chromatography, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 392, 45–54.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Boukerma, K., Piquemal, J.-Y., Chehimi, M.M., Mravčáková, M., Omastová, M. and Beaunier, P., 2006, Synthesis and interfacial properties of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites, *Polymer* 47, 569-576.
- Braun, D., 2002, Recycling of PVC, *Progress in Polymer Science*, 27, 2171–2195.
- Braun, R.D., 1983, Introduction to chemical analysis, McGraw-Hill Book Company, 462 p.
- Burry, W.M. and Keller, D.S., 2002, Effects of dehydration on the apolar surface energetics of inorganic paper fillers, *Journal of Chromatography A*, 972, 241-251.
- Can, M.F., 2008, Sepiyolit/epoksi nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, 296 s.
- Cervantes-Uc, J.M., Espinosa, J.I.M., Cauich-Rodriguez, J.V., Avila-Ortega, A., Vazquez-Torres, H., Marcos-Fernandez, A. and Roman, J.S., 2009, TGA/FTIR studies of segmented aliphatic polyurethanes and their nanocomposites prepared with commercial montmorillonites, *Polymer Degradation and Stability* 94, 1666–1677.
- Chehimi, M.M., Abel, M.-L., Perruchot, C., Delamar, M., Lascelles, S.F. and Armes, S.P., 1999, The determination of the surface energy of conducting polymers by inverse gas chromatography at infinite dilution, *Synthetic Metals*, 104, 51-59.
- Chen, Y. and Kim, H., 2010, Preparation and application of sodium borohydride composites for portable hydrogen production, *Energy*, 35, 960–963.
- Chen, C. Teng, C., Su, S., Wu, W., Yang, C., 2006, Effects of microscale calcium carbonate and nanoscale calcium carbonate on the fusion, thermal, and mechanical characterization of rigid poly(vinyl chloride)/calcium carbonate composites. *Journal of Polymer Science, Part B:Physics.*, Vol.44, 451-460.
- Cho, S. and Choi, W., 2001, Solid-phase photocatalytic degradation of PVC–TiO₂ polymer composites, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 143, 221–228.
- Chrissafis, K. and Bikiaris, D., 2011, Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers, *Thermochimica Acta*, 523, 1-24.
- Contreras, V., Cafiero, M, Da Silva, S., Rosales, C., Perera, R. and Matos M., 2006, Characterization and Tensile Properties of Ternary Blends with PA-6 Nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, vol. 46, 1111-1120.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Conder, J.R. and Young, C.L., 1979, Physicochemical Measurement by Gas Chromatography, John Wiley & Sons.
- Deshmukh, S.P., Rao, A.C., Gaval, V.R. and Mahanwar, P.A., 2011, Mica-Filled PVC composites: Effect of particle size, filler concentration, and surface treatment of the filler, on mechanical and electrical properties of the composites, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 24, 583-599
- Dorris, G.M., Gray, D.G., 1980, Adsorption of *n*-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibres, J. Colloid and Interface Science, 77, 353-362.
- DPT, 2001, Madencilik ÖİK Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyon Toprak Sanayii Hammaddeleri, Cilt II, Ankara.
- Ekşi, O., 2007, Plastik esaslı malzemelerin ısııl şekil verme özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Ens., Edirne, 131 s.
- Elashmawi I.S., Hakeem N.A., Marei, L.K. and Hanna F.F., 2010, Structure and performance of ZnO/PVC nanocomposites, Physica B, 405,4163–4169.
- Enşici, A., 2008, Polimer esaslı kompozit malzemeler ve ürün tasarımında kullanımları, İstanbul, Gemi ve Deniz Teknolojisi, Sayı: 178.
- Erbay, K., 2009, Silah gövdeleri için polimer esaslı kompozit malzeme üretimi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Ens., Trabzon, 64 s.
- Erdik, E., 2005, Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Gazi Kitapevi, Ankara, 531 s.
- Erol, Ö., 2008, Polindol/montmorillonit nanokompozit sentezi, karakterizasyonu ve elektroeolojik özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 151 s.
- Ersoy, H.Y., 2001, Kompozit Malzeme, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 227 s.
- Etxabarren, C., Iriarte, M. and Etxeberria, A., 2003, Determination of the Diffusion Coefficients of Organic Solvents in Polyepichlorohydrin: A Comparative Study of Inverse Gas Chromatography and Sorption Methods, J Appl Polym Sci., 89,8, 2216-2223.
- Ferdous, D., Dalai, A.K. and Adjaye, J., 2004, A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus Part I. Synthesis and characterization Applied Catalysis A: General, 260, 137–151.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fowles, I. A., 1995, Gas Chromatography, 2nd ed., John Wiley & Sons, 258 p.
- Frost, R.L., Kristof, J., Paroz, G.N. and Kloprogge, J.T., 1998, Role of Water in the Intercalation of Kaolinite with Hydrazine, Journal of Colloid and Interface Science, 208, 216-225.
- Fujimori, A., Ninomiya, N. and Masuko, T., 2008, Structure and mechanical properties in drawn poly(L-lactide)/clay hybrid films, Polymer Advanced Technology, 19: 1735-1744.
- Gao, J., Gu, Z., Song, G., Li, P. and Liu, W., 2008, Preparation and properties of organo-montmorillonite/fluoroelastomer nanocomposites, Applied Clay Science, 42, 272-275.
- Garton, A., 1992, Infrared Spectroscopy of polymer blends, composites and surfaces, Oxford University, New York, 279 p.
- Gönen, M., 2009, Nanosized zinc borate production, Doktora Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 218 p.
- Guillet, J.E. and Al-Saigh, Z.Y., 2000, Inverse gas chromatography in analysis of polymers and rubbers, Chapter in: Encyclopedia of analytical chemistry: instrumentation and applications, R. Meyers (Ed.), Chichester: John Wiley & Sons Publisher, vol.9, 7759 p.
- Guzman, M.E.R., Uribe, A.R., Garcia, E.O., Olayo, R. and Ramos, C.A.C., 2008, Microstructure and dynamic mechanical analysis of extruded layered silicate PVC nanocomposites, Polym. Adv. Technol.; 19: 1168-1176.
- Güler, H., ve Demiral Kurtuluş, F., 2003, Mikrodalga enerjisiyle kobalt bor fosfat bileşiği ve boraks pentahidratın elde edilmesi, BAÜ Fen Bil. Enst. Derg., 5.1, 83-90.
- Gümüş, Ö.Y., 2010, Politiyofen/Boraks kompozitin sentezi, karakterizasyonu ve elektroeolojik özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 118 s.
- Hamdi, B., Kessaissia, Z., Donnet, J.B. and Wang, T.K., 1999, Variation De L'énergie Superficielle D'une Bentonite Par Traitement Chimique Et Thermique, Annales de Chimie Science des Matériaux, 24, 63-73.
- Hamieh, T., Rezzaki M. and Schultz, J., 2001, Study of the second order transitions and acid-base properties of polymers adsorbed on oxides by using inverse gas chromatography at infinite dilution, Journal of Colloid and Interface Science, 233, 343-347.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hanumantha Rao, K., Forsberg, K.S.E. and Forsling, W., 1998, Interfacial interactions and mechanical properties of mineral filled polymer composites: wollastonite in PMMA polymer matrix, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 133, 107-117.
- http1:<http://www.nuance.northwestern.edu/KeckII/Instruments/FT-IR/keck-ii%20pages2.html>, (19.10.2011).
- http2:http://www.etimaden.gov.tr/tr/0_sayfa_ortakSayfa.asp?hangisayfa=4_sayfa_a_5_4, (17.10.2011).
- http3:<http://www.thefreelibrary.com/Identification+of+polymers+by+IR+spectroscopy.-a0119376722>, (26.11.2011).
- Ji, J., Ge, Y., Balsam, W., Damuth, J. E. and Chen, J., 2009, Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308, *Marine Geology*, 258, 60–68.
- Joulazadeha, M. and Navarchian, A. H., 2010, Effect of process variables on mechanical properties of polyurethane/clay nanocomposites, *Polym. Adv. Technol.*, 21 263–271.
- Kantürk, A., Sarı, M. and Pişkin, S., 2008, Synthesis, crystal structure and dehydration kinetics of $\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Korean J. Chem. Eng.*, 25, 6, 1331-1337.
- Kamdem, D.P., Bose, S.K. and Luner, P., 1993, Inverse gas chromatography characterization of birch wood meal, *Langmuir*, 9, 3039-3044.
- Karayıldırım, T., Yanık, J., Yüksek, M., Sağlam, M., Vasılcı, C. and Backhorn, H., 2006, The effect of some fillers on PVC degradation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*, 75, 112-119.
- Karian H.G. (Editor), 1999, *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, New York, NY, USA: Marcel Dekker Incorporated.
- Kemaloğlu, S., Özkoç, G. and Aytaç, A., 2009, Thermally conductive boron Nitride/SEBS/EVA ternary composites: “Processing and characterization”, *Polymer Composites*, 1-11.
- Kılınç, M., 2009, Production and characterization of boron-based additives and the effect of flame retardant additives on PET-based composites, Middle East Technical University, Doctor of Philosophy, 326 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kılınç, M. and Bayram, G., 2006, Çinko borat katkılı polipropilen bazlı kompozitlerin yanma davranışları ve mekanik özellikleri, *III. Uluslar arası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Ankara, 237-243.
- Kıpçak, İ., 2005, Bor endüstrisi katı atıklarından borun katı-sıvı özütleme ile geri kazanılması ve katı atıkların seramik üretiminde kullanılması, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 185 s.
- Kiselev, A.V. and Yashin, Y.I., 1969, Gas Adsorption Chromatography, Plenum Press, 254 p.
- Kolasinski, K. W., 2008, Surface science : Foundations of catalysis and nanoscience, John Wiley & Sons Ltd., West Chester, PA, USA, 2nd ed. 503 p.
- Lee, S.R., Park, H.M., Lim, H.L., Kang, T., Li, X., Cho, W.J. and Ha, C.S., 2002, Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites, *Polymer*, 43, 2495–500.
- Lee, S.Y. and Hanna, M.A., 2008, Preparation and characterization of tapioca starchpoly(lactic acid)-cloisite Na⁺ nanocomposite foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 4, 2337-2344.
- Li, T.-L. and Hsu, S. L.-C., 2010, Enhanced thermal conductivity of polyimide films via a hybrid of micro- and nano-sized boron nitride, *J. Phys. Chem. B*, 114, 6825–6829.
- Lloyd D.R., Ward, T.C. and Schreiber, H.P., 1989, Inverse gas chromatography: characterisation of polymers and other materials, ACS Symposium Series 391, Washington DC: American Chemical Society, 185-202.
- Lüth H., 2010, Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films, Fifth Edition, Springer, Germany, 586 p.
- Madaleno, L., Schjødt-Thomsen, J. and Pinto, J.C., 2010, Morphology, thermal and mechanical properties of PVC/MMT nanocomposites prepared by solution blending and solution blending + melt compounding, *Composites Science and Technology*, 70, 804–814.
- Marahel, F., Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Montazerzohori, M. and Davoodi, S., 2009, Sodium dodecyl sulfate coated poly (vinyl) chloride: An alternative support for solid phase extraction of some transition and heavy metals, *Chemosphere*, 74, 583–589.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Martin, C., Hunt, B.J., Ebdon, J.R., Ronda, J.C. and Cadiz, V., 2006, Synthesis, crosslinking and flame retardance of polymers of boron-containing difunctional styrenic monomers, *Reactive & Functional Polymers*, 66 (10):1047-1054.
- Mc Nair, H.M. and Miller, J.M., 1998, Basic Gas Chromatography, John Wiley & Sons, 200 p.
- Mingliang, G.E. and Demin, J., 2008, Influence of Organoclay Prepared by Solid State Method on the Morphology and Properties of Polyvinyl Chloride/Organoclay Nanocomposites, *Journal of Elastomers and Plastics*, 40, 3, 223-235.
- Molina R., Vílchez A., Canal, C. and Esquena, J., 2009, Wetting properties of polystyrene/divinylbenzene crosslinked porous polymers obtained using W/O highly concentrated emulsions as templates, *Surf. Interface Anal.*, 41, 371–377.
- Morales, E., Dabrio, M.V., Herrero, C.R. and Acosta, J.L., 1991, Acid/base characterization of sepiolite by inverse gas chromatography, *Chromatographia* 31, 357–361.
- Mravčáková, M., Boukerma, K., Omastová, M. and Chehimi, M.M., 2006, Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties, *Materials Science and Engineering C*, 26, 306-313.
- Mukhopadhyay, P. and Schreiber, H.P., 1993, Inverse gas chromatography for polymer surface characterization above and below T_g , *Macromolecules*, 26, 6391-6396.
- Nguyen, Q.T. and Baird, D.G., 2006, Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties, *Advances in Polymer Technology*, 25, 4: 270-285
- Onjia, A., Milonjić, S.K., Jovanović, N.N. and Jovanović, S.N, 2000, An inverse gas chromatography study of macroporous copolymers based on methyl and glycidyl methacrylate, *Reactive & Functional Polymers*, 43, 269-277.
- Pedro, B.M.A., Monteiro, E.E.C. and Dweck, J., 2001, PVC and Agalmatolite composite characterization, *Polymer Testing*, 20, 269–273.
- Peng, Z. and Kong, L.X., 2007, A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1061-1071.
- Perruchot, C., Chehimi, M.M., Delamar, M., Lascelles, S. F. and Armes S.P., 1997, A Physicochemical Study of Polypyrrole–Silica Nanocomposites by Inverse Gas Chromatography, *Journal of Colloid and Interface Science*, 193, 190–199.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Picard, E., Gauthier, H., Gérard, J.-F. and Espuche, E., 2007, Influence of the intercalated cations on the surface energy of montmorillonites: Consequences for the morphology and gas barrier properties of polyethylene/montmorillonites nanocomposites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 307, 364–376.
- Planinsek, O. and Buckton, G., 2003, Inverse gas chromatography: Considerations about appropriate use for amorphous and crystalline powders, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 92, 1286-1294.
- Rajendran, S. and Uma, T., 2000, Experimental investigations on PVC–LiAsF₆ –DBP polymer electrolyte systems, *Journal of Power Sources*, 87, 218–222.
- Ramesh, S., Leen, K. H., Kumutha, K. and Arof, A.K., 2007, FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes, *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 1237–1242.
- Rathod, N. and., Hatzikiriakos, S.G, 2004, The effect of surface energy of boron nitride on polymer processability, *Polymer Engineering and Science*, 44, 8, 1543-1550.
- Ray, S.S. and Okamoto M., 2003, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539–1641.
- Ren, J., Yu, T., Li, H., Ren, T. and Yang, S., 2008, Studies on morphologies and thermal properties of Poly(lactic acid)/Polycaprolactone/Organic-Modified montmorillonite nanocomposites, *Polymer Composites*, 29, 10, 1145-1151.
- Rocha, N., Gamelas, J.A.F., Gonçalves, P. M., Gil, M.H. and Guthrie, J.T., 2009, Influence of physical–chemical interactions on the thermal stability and surface properties of poly(vinyl chloride)-b-poly(hydroxypropyl acrylate)-b-poly(vinyl chloride) block copolymers, *European Polymer Journal*, 45, 3389–3398.
- Saada, A., Papirer, E., Balard, H. and Siffert, B., 1995, Determination of the surface properties of illites and kaolinites by inverse gas chromatography, *J. Colloid Interface Sci.*, 175, 212-218.
- Sadeghi, F. and Aji, A., 2009, Study of Crystal Structure of (Polyvinylidene fluoride/Clay) nanocomposite films: Effect of process conditions and clay type, *Polymer Engineering and Science*, Volume 49, Issue 1, 200-207.
- Sajini, V., Paul J., Mahanta, N. and Valiyaveetil, S., 2011, Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability, *Carbon*, 49, 198 –205.
- Sarıkaya, Y., 1996, *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitapevi, 1. Baskı, 672 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sayyad Amin, J., Ayatollahi, Sh., and Alamdari, A., 2009, Fractal characteristics of an asphaltene deposited heterogeneous surface, *Applied Surface Science*, 256, 67–75.
- Schultz, J., Lavielle, L. and Martin, C., 1987, Surface properties of carbon fibers determined by inverse gas chromatography, *J. Adhesion*, 23, 45-60.
- Sharma, S.K. and Nayak, S.K., 2009, Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 132–138.
- Shillcock, I.M. and Price, G.J., 2003, Inverse gas chromatography study of poly(dimethyl siloxane)-liquid crystal mixtures, *Polymer*, 44, 1027-1034.
- Slimane, A. B., Boukerma, K., Chabut, M. and Chehimi, M. M., 2004, An inverse gas chromatographic characterization of polypyrrole-coated poly(vinyl chloride) powder particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 240, 45–53.
- Sohn, S. and Yang, S., 2003, On the work of adhesion and peel strength between pressure sensitive adhesives and the polymeric films used in LCD devices, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 17(7), 903-915.
- Song, P., Tong, L. and Fang, Z., 2008, Polypropylene/clay nanocomposites prepared by *in situ* grafting-melt intercalation with a novel cointercalating monomer, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 110, 616-623.
- Stuart, B., 2004, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., 208 p.
- Sun, C. and Berg, J. C., 2003, The effective surface energy of heterogeneous solids measured by inverse gas chromatography at infinite dilution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 260, 443–448.
- Şahin, Y., 2000, *Kompozit Malzemelere Giriş*, Gazi Kitapevi, Ankara, 327 s.
- Şenel, M. and Akbulut, H., 2010, Residual stresses in composite plates with central filleted hole, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 29, 409-421.
- Taylan, N.B., 2009, Poli(Vinil Klorür)/Poliindol kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, 146 s.
- Topaloğlu Yazıcı, D., 2005, Tersiyer amin metakrilatlara dayalı suda çözünebilir diblok kopolimerlerin termodinamik etkileşimleri ve yüzey karakterizasyonu, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 153 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Topaloğlu Yazıcı, D., Aşkın, A. and Bütün, V., 2006, Surface characteristics of 2-(diethylamino) ethyl methacrylate–2-(dimethylamino) ethyl methacrylate diblock copolymer determined by inverse gas chromatography, *Surface and Interface Analysis*, 38, 4, 561-564.
- Uhlmann, P. and Schneider, S., 2002, Acid-base and surface energy characterization of grafted polyethylene using inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 969, 73-80.
- Voelkel, A. andrzejewska, E., Maga, R. and Andrzejewski, M., 1999, Examination of surfaces of solid polymers by inverse gas chromatography: 1. Dispersive properties, *Polymer*, 37, 3, 455-462.
- Voelkel, A., 2004, Inverse gas chromatography in characterization of surface, *Chemometrics and Intelligent Laboratory*, 72, 2, 205-207.
- Waclawska, I., 1995, Thermal Decomposition of Borax, *Journal of Thermal Analysis*, 43, 261-269.
- Weir, C.E., 1966, Infrared Spectra of the Hydrated Borates, *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, Vol. 70A., No. 2, 153-164.
- Yaman, C., 1990, DTA yöntemi ve seramik sanayindeki önemi, 4. Uluslar arası seramik teknik kongresi, İstanbul.
- Yayla, S., 2007, Production and characterization of polypropylene/organoclay nanocomposites, Middle East Technical University, Master of Science, 206 p.
- Yıldız, A. ve Genç, Ö., 1993, Enstrümental analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 453 s.
- Zanetti, M., Lomakin, S. and Camino, G., 2000, Polymer layered silicate nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, 279, 1–9
- Zhang, Y., Liu, W., Han, W., Guo, W. and Wu, C., 2009a, Preparation and Properties of Novel Natural Rubber/Organo-Vermiculite Nanocomposites, *Polymer Composites*, 30, 1, 38-42.
- Zhang, Q., Ma, X., Wang, Y. and Kou, K., 2009b, Morphology and Interfacial Action of Nanocomposites Formed from Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers and Organoclays, *J. Phys. Chem. B*, 113, 11898–11905.
- Zhu, S., Zhang, Y., Zhang, Y., Zhang, C., 2003, Effect of CaCO₃/LiCO₃ on the HCl generation of PVC during combustion, *Polymer Testing*, 22, 539-543.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zulfiqar, S., Ahmad, Z. and Sarwar, M.A., 2008, Preparation and properties of aramid/layered silicate nanocomposites by solution intercalation technique, *Polym. Adv. Technol.*; 19: 1720-1728.
- Zünbül, B., 2005, AAS, XRPD, SEM/EDS, and FTIR studies of the effect of calcite and magnesite on the uptake of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions by natural kaolinite and clinoptilolite, Master of Science in chemistry, İzmir Institute of Technology, 129 p.