



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI İÇERİK VE YÖNTEMLERLE HAZIRLANAN EPOKSİ SEPİYOLİT KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Aykut Mehmet ŞATIR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan 2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI İÇERİK VE YÖNTEMLERLE HAZIRLANAN EPOKSİ SEPİYOLİT KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Aykut Mehmet ŞATIR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç Dr. Hüseyin DEVECİ

2014, 91 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç Dr. Hüseyin DEVECİ
Doç. Dr. Mustafa TABAKÇI
Yrd. Doç Dr. Fatih DURMAZ

Bu yüksek lisans çalışmasında saf epoksi reçinesi (NPEK 114) ve sepiyolit kili kullanılarak kompozit malzemeler hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir. Kompozit malzeme hazırlanırken saf epoksi reçinesi üzerine belirli oranlarda (%0, %3, %5, %10) sepiyolit kili ve sepiyolitin TMAC ve TBAB yüzey aktif maddeleriyle modifiye edilmiş organo kili katılmıştır. Sertleştirici olarak amid ve anhidrit sertleştiricileri, hızlandırıcı olarak 4,6-Tris(dimetilaminometil)fenol kullanılmıştır. %5'lik numunelere ayrıca %5 oranında PEG ilavesi yapılarak farklı bir numune grubu daha hazırlanmıştır. Hem amid hem anhidrit serleştiricileri kullanılarak %0, %3, %5, %10 oranlarında katkı maddesi içeren kompozit numuneler üretilmiştir. TSE 1398-2'ye uygun kalıplar kullanılmıştır.

Kompozit malzemelere çekme, sertlik, korozyon, adhezyon, su absorbsiyon testleri, SEM ve TGA analizleri uygulanmıştır. Elde edilen test sonuçları saf epoksi reçinesinin test sonuçlarıyla karşılaştırılarak kompozit üretiminde kullanılan her bir katkı maddesinin kompozit malzemenin özellikleri üzerine ne tür etkilere neden olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Epoksi reçinesi, kompozit, modifikasyon, sepiyolit

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMİNATİON OF PROPERTİES OF EPOXY /SEPİOLİTE COMPOSİTES PREPARED WİTH DİFFERENT METHOD AND COMPOUND

Aykut Mehmet ŞATIR

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMİCAL ENGINEERING

Advisor: Asst. Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

2014, 91 Pages

Jury
Asst. Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ
Assoc. Prof. Dr. Mustafa TABAKÇI
Asst. Prof. Dr. Fatih DURMAZ

In this study, pure epoxy resin (NPEK 114) features for the improvement of a specific rate (0%, 3%, 5%, 10%) sepiolite clay and modified sepiolite clay (with TMAC and TBAB) was added into pure epoxy resin. Anhidrit and amid as hardener, as accelerator, 4,6-Tris (dimethylaminomethyl) phenol is used. 5% PEG addition was made to 5% samples, also a new samples were prepared. Amid both anhidrit and amid using hardener 0%, 3%, 5% and 10% composite samples were produced. These samples were molded according to TSE1398-2.

After the sample production we were applied tension, hardness, corrosion, adhesion, water absorption tests, SEM and TGA analysies. These test results compare with the test results of a sample of pure epoxy resin and so we found differences between pure epoxy and composite materials.

Keywords: Epoxy resin, composite, modification, sepiolite

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ'nin danışmanlığında hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Tez konumun seçiminde, hazırlanmasında ve yürütülmesinde bana destek veren, çalışmanın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarıyla beni yönlendiren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ'ye, beni tüm kalbiyle destekleyen annem, babam ve kardeşlerime; bana bölüm laboratuarlarını sonuna kadar açan Kimya Mühendisliği Bölümüne ve deneysel çalışmalarımda bana yardımlarını esirgemeyen Elif YILMAZ'a teşekkür ederim. Desteklerinden dolayı S.Ü.-BAP koordinatörlüğüne de ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Aykut Mehmet ŞATIR

KONYA 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTARCT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

KISALTMALAR ..... **x**

ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xii**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**

SEMBOL LİSTESİ ..... **xiv**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL BİLGİLER **3**

2.1. Kompozit Malzemeler 3
2.1.1. Kompozit malzeme türleri 4
2.1.1.1. Polimer matrisli kompozitler 4
2.1.1.2. Metal matrisli kompozitler 6
2.1.1.3. Seramik matrisli kompozitler 7
2.2. Kil Kompozit Malzemeler 7
2.2.1. Polimerik nanokompozitler 7
2.2.2. Polimerik kompozitlerin kullanım alanları 9
2.2.2.1. Otomotiv sanayi 9
2.2.2.2. Elektronik endüstrisi 10
2.2.2.3. Tekstil sanayi 10
2.2.2.4. Kozmetik sektörü 10
2.2.2.5. Ambalaj sanayi 10
2.2.2.6. Yapı sanayii 10
2.2.2.7. Boya sanayi 11
2.3. Epooksi Malzemeler 13
2.3.1. Epoksi reçinelerin genel özellikleri 14
2.3.2. Epoksi reçinelerin yapıları 16
2.3.3. Epoksi reçinelerin sertleşmesi 17
2.3.3.1. Asit anhidrit ile reaksiyon 18
2.3.3.2. Metilol ve metilol eter grupları ile reaksiyon 19
2.3.3.3. Primer ve sekonder aminler ile reaksiyon 19
2.3.4. Epoksi sertleştirme yöntemleri 20
2.3.4.1. Oda sıcaklığında sertleşme 20
2.3.4.2. Isı ile sertleşme 21
2.3.4.3. UV ışıması ile sertleşme 21
2.3.4.4. Gama ışını ile sertleşme 21
2.3.4.5. Elektron tanecik ışıması ile sertleşme 21

2.3.4.6. Elektro manyetik ışıma ile sertleşme....21
2.4. Killer....22
2.4.1. Killerin Türkiye maden potansiyelindeki yeri....22
2.4.2. Kil ve kilin yapısı....22
2.4.3. Killerin genel özellikleri....24
2.4.3.1. Tanecik boyutları....24
2.4.3.2. Plastisite-elastisite-viskozite-tiksotropik özellikleri....25
2.4.3.3. Isıl özellikleri....25
2.4.3.4. Nem-su özellikleri....26
2.4.3.5. Elektriksel özellikleri....26
2.4.3.6. Killerde yük....27
2.4.3.7. Killerde katyon değiştirme kapasitesi....28
2.4.4. Killerin sınıflandırılması....30
2.4.5. Kil çeşitleri....32
2.4.5.1. Bentonit....32
2.3.5.1.1 Bentonitin kullanım alanları....34
2.4.5.2. Kaolin....36
2.4.5.2.1. Kaolin'in kullanım alanları....37
2.4.5.3. Sepiyolit....38
2.4.5.3.1. Sepiyolit çeşitleri....40
2.4.5.3.1.1. Alfa sepiyolit (lületaşı)....40
2.4.5.3.1.2. Beta sepiyolit....40
2.4.5.3.2. Sepiyolitin özellikleri....41
2.4.5.3.2.1. Minerolojik özellikleri....41
2.4.5.3.2.2. Fiziksel özellikleri....41
2.4.5.3.2.3. Fizikokimyasal özellikleri....42
2.4.5.3.2.3.1. Sorptif özellikleri....42
2.4.5.3.2.3.2. Yüzey alanı modifikasyonları....43
2.4.5.3.2.3.3. Kolloidal özellikleri....43
2.4.5.3.2.4. Reolojik özellikleri....43
2.4.5.3.2.5. Termal özellikleri....44
2.4.5.3.2.6. Katalitik özellikleri....44
2.4.5.3.3. Sepiyolitin kullanım alanları....45
2.5. Polimerik Kil Nanokompozit Malzeme Çeşitleri....46
2.5.1. Polipropilen - kil nanokompozitleri....46
2.5.2. Polietilen teraftalat - kil nanokompozitleri....47
2.5.3. Polietilen - kil nanokompozitleri....47
2.5.4. Naylon 6 - kil nanokompozitleri....48
2.5.5. Sepiyolit takviyeli epoksi kil kompozitleri....48

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI....49

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR....56

4.1. Materyal....56
4.2. Deneysel Yöntem....58
4.2.1. Organokil sentezi....58
4.2.2. Kil takviyeli kompozit malzemenin üretilmesi....58
4.3. Numunelere Uygulanan Testler....61
4.3.1. Çekme testi....61
4.3.2. Sertlik testi....61

4.3.3. Korozyon testi 61
4.3.4. Adhezyon testi 62
4.3.5. Su absorbsiyonu 62
4.3.6. Termal gravimetrik analiz (TGA) 62
4.3.7. SEM görüntüleri 62

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLAR 63

5.1. Çekme Testi Sonuçları 63
5.2. Sertlik Testi Sonuçları 65
5.3. Korozyon Testi Sonuçları 66
5.4. Adhezyon Testi Sonuçları 68
5.5. Su Absorbsiyonu Sonuçları 69
5.6. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları 72
5.7. SEM Görüntü Sonuçları 75

6. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI VE ÖNERİLER 78

KAYNAKLAR 80

EKLER……..... 86

ÖZGEÇMİŞ..... 91

KISALTMALAR

TMAC : Tetra metil amonyum klorür.
TBAB : Tetra bütil amonyum bromür.
MNA : Metil5- nonbornen-2, 3 dikarboksilikanhidrid
PEG : Polietilen glikol
TGA : Termal gravimetrik analiz
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
PE : Polietilen.
PP : Polipropilen
UV : Ultraviyole
PET : Polietilen teraftalat
Tg : Camsı geçiş sıcaklığı
DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetre
ETO : Epoksi toulen oligomeri
KDK : Katyon değiştirme kapasitesi
DGEBA : Digliserid ester Bisfenol A
C0M : Anhidrit sertleştiricili %0 kil kullanılmış numune
C3M : Anhidrit sertleştiricili %3 Kil Kullanılmış Numune
CC3M : Anhidrit sertleştiricili %3 modifiye kil (TMAC) kullanılmış numune
CB3M : Anhidrit sertleştiricili %3 modifiye kil (TBAB) kullanılmış numune
C5M : Anhidrit sertleştiricili %5 kil kullanılmış numune
CC5M : Anhidrit sertleştiricili %5 modifiye kil (TMAC) kullanılmış numune
CB5M : Anhidrit sertleştiricili %5 modifiye kil (TBAB) kullanılmış numune
C5P5M : Anhidrit sertleştiricili %5 kil ve %5 PEG kullanılmış numune
CC5P5M : Anhidrit sertleştiricili %5 modifiye kil (TMAC) ve %5 PEG kullanılmış numune
CB5P5M : Anhidrit sertleştiricili %5 modifiye kil (TBAB) ve %5 PEG kullanılmış numune
C10M : Anhidrit sertleştiricili %10 kil kullanılmış numune
CC10M : Anhidrit sertleştiricili %10 modifiye kil (TMAC) kullanılmış numune
CB10M : Anhidrit sertleştiricili %10 modifiye kil (TBAB) kullanılmış numune

C0C : Amid sertleştiricili %0 kil kullanılmış numune

C3C : Amid sertleştiricili %3 kil kullanılmış numune

CC3C : Amid sertleştiricili %3 modifiye kil (TMAC kullanılmış numune

CB3C : Amid sertleştiricili %3 modifiye kil (TBAB) kullanılmış numune

C5C : Amid sertleştiricili %5 kil kullanılmış numune

CC5C : Amid sertleştiricili %5 modifiye kil (TMAC) kullanılmış numune

CB5C : Amid sertleştiricili %5 modifiye kil (TBAB) kullanılmış numune

C5P5C : Amid sertleştiricili %5 kil ve %5 PEG kullanılmış numune

CC5P5C : Amid sertleştiricili %5 modifiye kil (TMAC) ve %5 PEG kullanılmış numune

CB5P5C : Amid sertleştiricili %5 modifiye kil (TBAB) ve %5 PEG kullanılmış numune

C10C : Amid sertleştiricili %10 kil kullanılmış numune

CC10C : Amid sertleştiricili %10 modifiye kil (TMAC) kullanılmış numune

CB10C : Amid sertleştiricili %10 modifiye kil (TBAB) kullanılmış numune

ÇİZELGE LİSTESİ **Sayfa**

Çizelge 2.1. Bazı ticari nanokompozit örnekleri……..... **12**

Çizelge 2.2. Epoksi reçinede ‘n’ değerine göre bazı özelliklerin değişimi **14**

Çizelge 2.3. Bazı önemli kil minerallerinin pH 7’de belirlenmiş katyon değiştirme kapasitesi (KDK) değerleri…… **29**

Çizelge 2.4. Kil minerallerinin kimyasal olarak sınıflandırılması…… **30**

Çizelge 2.5. Bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimi……. **31**

Çizelge 2.6. Kil minerallerinin sınıflandırılması…….. **32**

Çizelge 2.7. Bazı lületaşı ve sepiyolit çeşitlerinin kimyasal bileşimi……... **39**

Çizelge 2.8. Türkiye’de bulunan büyük sepiyolit yatakları……..... **40**

Çizelge 2.9. Tabakalı sepiyolitin (sanayi sepiyoliti) fiziksel özellikleri…..... **42**

Çizelge 4.1. Epoksi (NPEK 114) reçinesinin özellikler……... **56**

Çizelge 4.2. Amid 230x60 sertleştiricisinin epoksit eşdeğeri……..... **57**

Çizelge 4.3. Anhidrit sertleştiricisiyle üretilen numunelerde kullanılan malzemeler ve ağırlıkları…….. **59**

Çizelge 4.4. Amid sertleştiricisiyle üretilen numunelerde kullanılan malzemeler ve ağırlıkları…… **60**

Çizelge 5.1. Çekme testi mukavemet (N) sonuçları……..... **63**

Çizelge 5.2. Çekme testi % uzama (mm) sonuçları……..... **64**

Çizelge 5.3. Sertlik testi sonuçları…… **65**

Çizelge 5.4. Korozyon testi sonuçları……... **66**

Çizelge 5.5. Adhezyon testi sonuçları……..... **68**

Çizelge 5.6. Anhidrit sertleştirici kullanılan numunelerin su absorbsiyon (%) değerleri **69**

Çizelge 5.7. Amid sertleştirici kullanılan numunelerin su absorbsiyon (%) değerleri ……... **70**

Çizelge 5.8. TGA sonuçları…….. **72**

ŞEKİL LİSTESİ **Sayfa**

Şekil 2.1. Lif ve tanecik takviyeli kompozit iç yapısı……..... **4**

Şekil 2.2. Kil taneciklerle takviye edilmiş polimerik kompozit yapı…….. **8**

Şekil 2.3. Digliserid eter Bisfenol-A (DGEBA)'nın kimyasal yapısı…….. **17**

Şekil 2.4. Epoksi reçinenin sertleşme mekanizması…… **18**

Şekil 2.5. Türkiye kil yatakları haritası…… **22**

Şekil 2.6. Kil minerallerinin yaprakçıklarında tetrahedron ve oktahedron tabakalar……... **23**

Şekil 2.7. Kil minerallerinin yapı taşları…….. **24**

Şekil 2.8. Zeta potansiyeli…… **27**

Şekil 2.9. Montmorillonitin kenar yükünün pH ile değişimi……... **27**

Şekil 2.10. Kaolinin kristal yapısı…… **37**

Şekil 2.11. Sepiyolit kristalinin şematik görünümü……. **38**

Şekil 4.1. Anhidrit sertleştiricinin kimyasal yapısı ……..…. **57**

Şekil 5.1. Anhidrit sertleştirici kullanılan numunelerin su absorbsiyon (%) grafiği…… **70**

Şekil 5.2. Amid sertleştirici kullanılan numunelerin su absorbsiyon (%) grafiği **71**

Şekil 5.3. COM, C5M, CC5M ve CB5M kodlu numunelerin SEM görüntüleri. **75**

Şekil 5.4. C0C, C5C, CC5C ve CB5C kodlu numunelerin SEM görüntüleri…. **76**

Şekil 5.5. CC5P5C ve CB5P5C kodlu numunelerin SEM görüntüleri……... **76**

SEMBOL LİSTESİ

µm : Mikrometre

Å : Angström

mV : Milivolt

N : Newton

1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen şartlar ve teknolojiyle birlikte ihtiyaç duyulan malzeme çeşidi ve özellikleri giderek artmaktadır. Doğada mevcut olan malzemeler artık günümüz teknolojisine cevap verememeye başlamış ve bu malzemelerin özellikleri yetersiz kalmaya başlamıştır. Bu sebeple artık mevcut olan malzemelerin geliştirilmesi ve çeşitlendirilmesi gerekmektedir. Ancak geliştirilecek bu malzemelerin ihtiyaca tam olarak cevap vermesinin yanında malzemenin üretiminin çok zor olmaması, ekonomik olması ve hammaddesinin bol olması da göz ardı edilmemelidir. Bu tip malzemelere olan ihtiyaca cevap verilebilmesi için son yıllarda giderek teknolojiye ağırlık verilmekte hatta nano boyutlarında malzemeler üretilmektedir. Günümüzde bu alanda ilgili yapılan çalışmalar büyük bir hızla artmaktadır.

Kompozit malzemeler genel anlamda, şekil veya kimyasal bileşimleri farklı ve birbiri içersinde pratik olarak çözünmeyen iki veya daha fazla sayıda maddenin bileşiminden oluşan malzemeler şeklinde tanımlanmaktadır. Kompozit malzeme denince akla yüksek mühendislik bilgileriyle bir araya getirilmiş reçineler, takviye polimerleri, metal ve seramiklerden malzemeler akla gelmektedir. Modern otomobillere baktığımızda kullanılan parçaların büyük bir bölümünün kompozit malzemelerden üretildiği görülmektedir. İlk olarak 1930'da üretilen fiberglas filamentlerin (ince tel) ticari olarak üretilmesi 1935 yılında başlamıştır. Bu fiber takviyeli plastiklerin üretilmesinde ilk önemli aşama olarak kabul edilmektedir. 1930'ların sonunda plastik malzemelerin özellikleri diğer malzeme çeşitleri ile yarışır hale gelmiştir. Kolay biçim verilebilir olması, metallere oranla düşük yoğunlukta olması, üstün yüzey kalitesi ve korozyona karsı dayanımı plastiğin tercih edilmesinde en önemli özelliklerdir.

Birçok üstün özelliğinin yani sıra sertlik ve dayanıklılık özelliklerin düşük olması, plastik malzemelerin güçlendirilmesi için çalışmalar yapılmasına neden olmuştur. Bu eksikliğin giderilmesi amacıyla 1950'lerde polimer esaslı kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Polimer kompozitler yüksek mukavemet, termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık, hafif ağırlık gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sunarlar.

Nanokompozitler, en azından bir ekseni nanometre boyutunda olan parçacıkların polimer, seramik ve metal matriks içerisinde homojen olarak dağıtılmasıyla elde edilen geleneksel malzemelere göre üstün özellikli malzemelerdir. Bu malzemelerin üretiminde kullanılan nano boyutlu katkı maddeleri çoğunlukla boyut küçültme veya kristallendirme gibi yöntemlerle elde edilmekte olup bu yöntemler çok pahalıdır. Bu nedenle, kompozit bünyesinde kullanılabilecek daha ucuz ve daha etkin katkı maddesi bulmaya veya geliştirmeye yönelik araştırmalar yapılmakta ve bu konuda oldukça başarılı sonuçlar elde edilmesi amaçlanmaktadır. Günümüzde, bu araştırmalar çoğunlukla doğal halde nano ölçekli boyutlara sahip olan kil grubu mineralleri üzerine odaklanmıştır. Takviyelerle güçlendirilmiş polimer esaslı kompozit malzemeler otomotiv, denizcilik, taşımacılık, inşaat sektöründe ve askeri alanda metallere oranla çok daha hafif olmaları, korozyona uğramamaları nedeni ile oldukça hızlı bir şekilde uygulama alanı bulmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler ilk olarak 2. dünya savaşı esnasında mevcut olan malzemelerin tek başlarına teknoloji karşısında belli ihtiyaçlara cevap veremez hale gelmesi sonucu ortaya çıkmış ve bu malzemelerin üretimi ve mekanik özellikleri üzerine araştırma ve geliştirme faaliyetleri genişleyerek günümüze kadar gelmiştir.

Kompozit malzemeler, şekil veya kimyasal bileşimleri farklı ve birbiri içersinde pratik olarak çözünmeyen iki veya daha fazla sayıda makro bileşenin kombinasyonundan oluşan malzemeler şeklinde tanımlanmaktadır

Kompozit malzeme üretiminde genellikle aşağıdaki özelliklerden birinin veya bir kaçının geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu özelliklerin başlıcaları,

- Mekanik dayanım, basınç, çekme, eğilme, çarpma dayanımı,
- Yorulma dayanımı, aşınma direnci,
- Korozyon direnci,
- Kırılma tokluğu,
- Yüksek sıcaklığa dayanıklılık,
- Isı iletkenliği veya ısıl direnç,
- Elektrik iletkenliği veya elektriksel direnç,
- Akustik iletkenlik, ses tutuculuğu veya ses yutuculuğu,
- Rijitlik,
- Ağırlık,
- Görünüm,

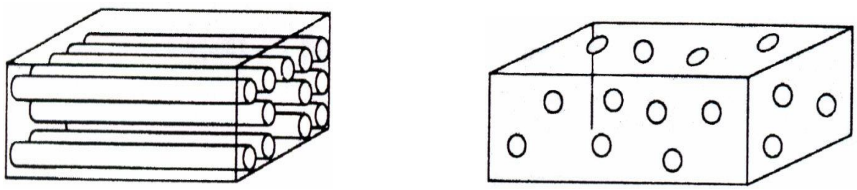
ve benzeri özellikler şeklinde sıralanabilir (Deniz, 1993).

Takviye edici açısından kompozitlerin sınıflandırılması, takviye edici maddenin geometrik şekline bakılarak yapılır. Bu şekilde sınıflandırılan kompozitler;

- Tanecik takviyeli kompozitler
- Lif takviyeli kompozitler şeklinde iki gruba ayrılırlar.

Tanecik takviyeli kompozitler: Tanecikli takviye malzemesi ve polimerden hazırlanmış kompozite tanecik takviyeli polimerik kompozit denmektedir. Karbonatlar, kil, mika, silikatlar, mikroküreler, tarımsal atıklar, metal tozları veya parçaları, pudra kullanılan tanecikli malzemeler arasındadır. Genellikle tanecik takviye edici maddeler ucuzdur, kompozitlerinin yapımı kolaydır ve karmaşık geometrili ürünlerde sorun yaratmazlar.

Lif takviyeli kompozitler: Lifler, makroskobik açıdan homojen, boyu kesitinin en az 100 katı olan esnek malzemelerdir. Cam lifleri, karbon lifi, aramit lifi gibi değişik kökenli lifler kompozitlerde takviye amacı ile kullanılır. Bu tür polimer ve liften hazırlanmış kompozitlere lif takviyeli polimerik kompozit denmektedir (Kundakçı, 2005).



(a) (b)

Şekil 2.1. Lif (a) ve tanecik takviyeli (b) kompozit iç yapısı (Kundakçı, 2005)

2.1.1. Kompozit malzeme türleri

2.1.1.1. Polimer matrisli kompozitler

Fiber olarak kullanılan plastik, yük taşıyıcı bir özelliğe sahip iken, matris olarak kullanılan plastik, esneklik verici, darbe emici ya da istenen amaca göre kullanılan

plastiğin özelliğine sahip olmaktadır. Kullanılabilecek plastik türleri de iki ayrı sınıfta incelenebilir.

Termoplastikler: Bu tür plastikler, ısıtıldığında yumuşar ve şekillendirildikten sonra soğutulduğunda sertleşir. Bu işlem sırasında plastiğin mikro yapısında herhangi bir değişiklik söz konusu değildir. Genellikle 5-50^{o}C arasındaki sıcaklıklarda kullanılabilirler.

Bu gruba giren plastikler:

a) Naylon

b) Polietilen

c) Akrilikler

d) Selülozikler

e) Viniller şeklinde sıralanabilir.

Termoset Plastikler: Bu tip plastiklerde ise ısıtılıp şekillendirildikten sonra soğutulduklarında artık mikro yapıda oluşan değişim nedeniyle eski yapıya dönüşüm mümkün olmamaktadır.

Bu grubun belli başlı plastikleri ise:

a) Poliesterler

b) Epoksiler

c) Aminler olarak verilebilir.

Plastik – Metal Fiber Kompozitler: Endüstride çok kullanılan bir tür olan metal fiber takviyeli plastikten oluşan kompozitler oldukça mukavemetli ve hafif bir ürün olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu kompozitler, metal fiberleri (bakır, bronz, alüminyum, çelik vs.) polietilen ve polipropilen plastiklerini takviyelendirmesi ile elde edilmekte ve kullanılmaktadır. Özellikle deformasyon yönünden takviyelendirilme yaygın olarak kullanılmakta ve iyi bir verim alınmaktadır.

Plastik – Cam Elyaf Kompozitler: İsteğe göre termoplastikler veya termoset, plastikten oluşan matris ve cam liflerin uygun kompozisyonlarından üretilmektedir. Mekanik ve fiziksel özellikleri nedeniyle cam lifler birçok durumda metal, asbest, sentetik elyaf ve pamuk ipliği gibi liflere tercih edilebilirler. Ancak cam elyaflı kompozitler, büyük kuvvetleri iletmelerine rağmen camın kırılgan olmasından dolayı çok küçük dirençlidirler. Bu tür malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, kullanılan plastik reçineler uygun seçilerek, arzu edilen şekle sokulabilir. Plastik reçineler de, daha önce belirtildiği gibi termoplastik ve termoset türünde olmaktadır. Termoset plastikler, fiberlerin de düzgün yönlenmesiyle ile yüksek mukavemete ulaşabilirler. Cam elyaf takviyeleri ile en çok kullanılan plastik reçineler, poliesterlerdir.

Plastik – Köpük Kompozitler: Bu tür kompozitlerde plastik, fiber olarak görev yapmakta, köpük ise matris konumunda olmaktadır. Köpükler; hücreli yapıya sahip, düşük yoğunlukta, gözenekli ve doğal halde bulunduğu gibi, büyük bir kısmı sentetik olarak imal edilmiş hafif maddelerdir. Köpük hücre yapısına göre sert, kırılgan, yumuşak ya da elastik olabilmektedir. Matris olarak kullanılan bu köpük türleri, kullanılan plastiğin de çeşitlenebilmesiyle değişik özellikte kompozit malzemelerin oluşumunu sağlayabilmektedir.

2.1.1.2. Metal matrisli kompozitler

Metallerin ve metal alaşımlarının birçoğu, yüksek sıcaklıkta bazı özellikleri sağlamalarına rağmen kırılgan olmaktadırlar. Fakat metalik fiberler ile takviye edilmiş metal matrisli kompozitler, her iki fazın uyumlu çalışması ile yüksek sıcaklıkta da yüksek mukavemet özelliklerini vermektedirler. Bakır ve alüminyum matrisli, wolfram veya 23 molibden fiberli kompozitler ve Al - Cu kompoziti, bize bu kompozisyonu veren en iyi örneklerdir. Bu tip kompozitler, matrisin özelliklerini iyileştirdiği gibi bu özelliklere daha ekonomik olarak ulaşılmasını sağlamaktadır. Bu kompozitlerde metal matris içine gömülen ikinci faz, sürekli lifler şeklinde olabildiği gibi, gelişi güzel olarak dağıtılmış küçük parçalar halinde de olabilmektedir.

2.1.1.3. Seramik matrisli kompozitler

Metal veya metal olmayan malzemelerin birleşimlerinden oluşan seramik kompozitler, yüksek sıcaklıklara karşı çok iyi dayanım göstermekle birlikte, rijit ve gevrek bir yapıya sahiptirler. Ayrıca elektriksel olarak çok iyi bir yalıtkanlık özelliği de gösterirler (Vatangül, 2008).

2.2. Kil Kompozit Malzemeler

2.2.1. Polimerik nanokompozitler

Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanması yeni araştırma alanı olarak değerlendirebilir ve zamanla çok daha önem kazanacağı söylenebilir. Bu kompozit malzemeler uzun zamandır çalışılan bir konu olmasına rağmen ticari anlamda gelişimi yakın bir zamana dayanmaktadır (Üner, 2007).

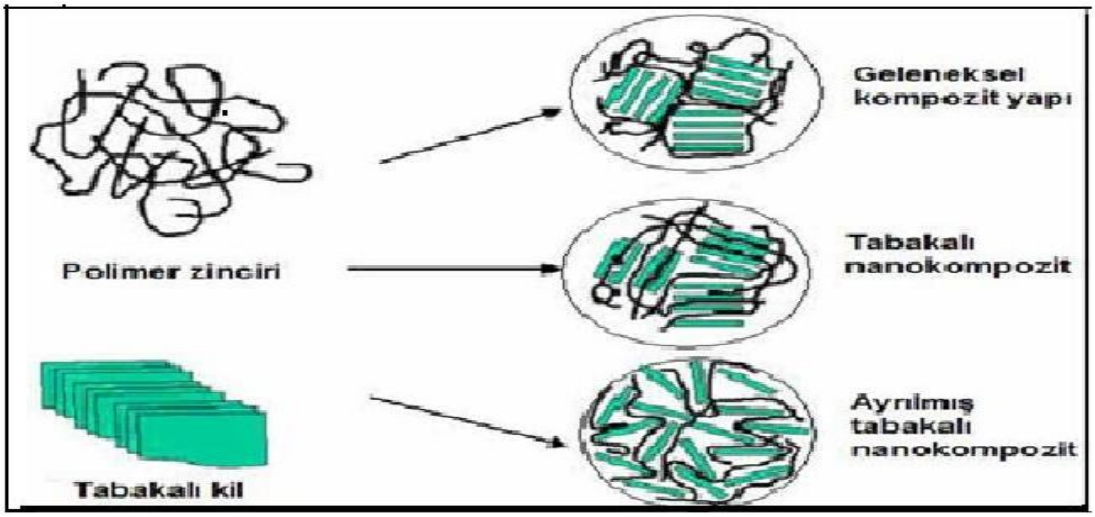
Kompozit malzemelerde polimer esaslı matrislerin yanı sıra metal, seramik türevi malzemeler de matris olarak kullanılmaktadır. Diğer matrislerin kullanılmasına rağmen kompozit malzemelerin %90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir. Polimerlerin kullanım alanlarının çeşitlenerek artması dolayısıyla kullanımlarının gerektirdiği mekanik, ısıl ve elektriksel özellikleri sağlayan polimerlerin geliştirilmesi ya da mevcut polimerlerin katkı maddeleri ile istenilen özelliklere getirilmesi önem kazanmış ve bu yönde yapılan çalışmalar artmıştır. Polimerler genel olarak fiberler ve tanecikler ile takviye edilmektedir.

Fiber takviyeli polimerik kompozit yapılarda, polimer matrisler çeşitli şekillerle sahip fiberler ile takviye edilebilmektedir. Fakat günümüzde polimer matrisler nano boyutlara sahip tanecikler ile de takviye edilmeye başlanmış ve elde edilen kompozit malzemeler polimerik nanokompozitler olarak adlandırılmıştır. Dolgu parçacıklarının nanometrik boyutlarından dolayı nanokompozitler yüksek alan/hacim oranlarına sahiptir ve çok düşük kil yoğunluklarında bile fazlar arası etkileşim alanı çok geniş olduğundan fiziksel ve mekanik özelliklerinde çok önemli artışlar görülebilmektedir. Endüstriyel termoplastik ve termoset polimerlerin nanokompozitlerinin geliştirilmesi için arastırma çalışmaları, hızla artarak devam etmektedir. Özellikle poliolefinler (PE, PP) gibi apolar

yapılı polimerlerin nanokompozitlerinin hazırlanmasında büyük zorluklar bulunmaktadır (Şen ve ark., 2010).

Polimer matrisli nanokompozit malzeme üretmek amacıyla çeşitli üretim yöntemleri üzerinde önemli çalışmalar sürdürülmektedir. Bunlar, eriyik harmanlama, yerinde polimerizasyon ve diğer tekniklerdir. Bu yöntemlerden her biri, amaçlanan kompozit özelliklerine ve üretim verimliliğine uygun olarak tercih edilir. Birçok araştırmacı tarafından genellikle eriyik harmanlama, ekstrüzyon ve basınçlı kalıplama yöntemlerinin birleşimi genel olarak tercih edilmektedir. İstenen özellikte polimer matrisli nanokompozit numune elde edebilmenin ön koşulu, taneciklerin matris içerisinde düzenli dağılmış olmalarıdır.

Polimerik nanokompozit malzeme üretebilmek için, polimer matrisin nano boyuttaki çeşitli malzemeler ile takviye edilebileceğinden yukarıda bahsedilmişti. Örneğin, doğal olarak tabakalı yapıda olan kilin polimer içinde dağıtılabilmesi nedeniyle çok iyi katkı malzemesi olabilecekleri anlaşılmıştır. Böylece kil/polimer nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonları ve özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar başlamıştır. Kil taneciklerle takviye edilmiş polimerik kompozit yapı Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Geleneksel kompozitlerde polimer kilin birim hücre aralığına çok girmez. Tabakalanmış nanokompozit tipinde polimer matrisi içine eklenen organokiller kristalografik olarak görünür. Bu tür nanokompozitlerde polimerin bir veya birkaç moleküler tabakası kilin basal aralığına girer. Ayrılmış tabakalı nanokompozitlerde silikat tabakaları polimer matrisinde tek tek disperse olmuşlar ve pul pul dağılmışlardır. Kilin kristal tabakaları tamamen polimer matrisi içinde dağılır (Şen ve ark., 2010).



Şekil 2.2. Kil taneciklerle takviye edilmiş polimerik kompozit yapı (Şen ve ark., 2010)

Polimer ile tabakalı yüzeyleri arası etkileşimlerin dayanıklılığına bağlı olarak, üç farklı yapıda nanokompozitten bahsedilebilir.

Araya eklenmiş nanokompozitler: Kil minerallerinin tabakalarının arası en az 1 nm ayrılacak şekilde ve grup olmaksızın polimer zincirlerinin silikat tabakalarının arasına girerek kristalografik anlamda düzenli bir biçimde yerleşmesi "intercalated" nanokompozit yapısını tanımlar.

Kümelenmiş nanokompozitler: Kümeleşmiş "flocculated" nanokompozit yapısı ise "intercalated" nanokompozit yapısına çok benzer. Ancak bu yapıda silikat tabakaları bazı yerlerde, silikat tabakalarında hidroksillenmiş uçların bir araya gelmesinden dolayı kümelenmiş şekilde görünür (Erdem, 2007).

2.2.2. Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları

Yıllar geçtikçe nanoteknolojiye olan ilgi kat kat artmaktadır. AR-GE çalışmalarına olan yatırımlar milyar dolarları aşmakta ve bununla beraber birçok ülke gelecekte diğer ülkelerden geride kalmamak için büyük bir yarışa girmişlerdir. Medyada nanoteknolojiden söz eden haberler 1995'de 200 adet iken %2000 artış göstererek 2002'de 4000 adeti bulmuştur. Üniversitelerle beraber çalışan büyük şirketlerden bazıları şimdiden onlarca patent sahibi olmuşlar ve gelişimlerini devam ettirmek için

araştırmalara devam etmektedirler. Nano teknoloji boya, tekstil, plastik sanayi, kozmetik vb. alanlarda günlük hayatımızın her alanına girmiş bulunmaktadır.

2.2.2.1. Otomotiv sanayi

Otomotiv sanayinde killi nanopartiküller özellikle ağırlığı düşük ancak fiziksel dayanıklılığı oldukça yüksek dış kaplama yapımında ve ısıya dayanıklı düşük yoğunluklu parçalar üretiminde kullanılır. Volvo, su tutmayan ve kolay temizlenen ön cam üretmeyi, Mercedes, çizilmeye karsı dayanıklı ve parlak boya üretmeyi, Nissan da alerjiye yol açan mikropları yok eden, virüs ve bakterileri öldüren filtreyi üretmeyi başarmıştır.

2.2.2.2. Elektronik endüstrisi

Sony; süper renk kontrastı olan, hızlı sayfa yenileme ve süper görünüş açısına sahip TV, Kodak; nem, ısı ve ozona karsı dayanıklı, ışığa karşı dirençli fotoğraflar üretmeyi başarmıştır.

HD-TV üretimlerinin diğer televizyonlara göre daha kolay olması ve ince olmaları nedeni ile daha az voltaja ihtiyaç duyarak sonucunda daha az enerji kullanırlar.

2.2.2.3. Tekstil sanayi

Antimikrobik çoraplar; koku yapmazlar, mantarları öldürürler ayrıca 50 yıla kadar dayanıklıdırlar. Eddie Bauer pantolonu; çabuk kurur, su tutmaz ve anti-UV özelliğine sahiptir. L.L. Bean pantolonu; kırışmaz ve kir tutmaz özelliklere sahip olup askeri giysilerde kullanılarak askeri giysilere kirlenmeme ve özel cihazlarla donatılabilme özellikleri katar.

2.2.2.4. Kozmetik sektörü

Killerin kullanıldığı en önemli nanokompozit dalıdır. Örneğin Lancome tarafından üretilen güzellik kremleri; kırışıklıkları engeller, yaslanmayı geciktirir,

antioksidan özellikleri gösterir, stres etkilerini azaltır, Rosacea Care tarafından üretilen kremler kalıcı bronzlaşma ve UV engelleyici özellik gösterirler.

2.2.2.5. Ambalaj sanayi

Kil takviyeli nanokompozitler düşük yoğunlukları ve saydamlık özellikleriyle özellikle içecek endüstrisinde ambalaj malzemesi olarak kullanılmaktadır.

2.2.2.6. Yapı sanayi

Yapı sanayisinde kil takviyeli malzemeler sıkça kullanılmaktadır. Özellikle yanmaya karşı dayanıklı yapı malzemeleri ve bina dış kaplamaları son dönemlerde çok yaygın kullanılan malzemeler olmaya başlamıştır. Bu malzemelerin üretiminde killer önemli bir yer tutmaktadır.

2.2.2.7. Boya sanayi

Son zamanlarda kendi kendini temizleyen boyalar insanların dikkatini çekmektedir. Boya kendini güneş ışığı ile temizlemektedir çok az miktarla büyük alanları boyayabilme imkânı sağlanmaktadır. Bunun dışında duvar kendini sigara dumanı, is, yağ lekesi ve çiziklere karsı korumakta ve yanmama özelliğiyle yangın esnasında 15 dk müdahale edilmesini sağlamaktadır.

Araştırmacıların son ve en çok ilgi çeken çalışması ise, radyo dalgalarını engelleyen nano bazlı boya üretimi; bu boya bir kil çeşidi içermekte ve bu kil yapısında doğal bir nanotüp bulundurmaktadır. Tüpleri bakıra dolgulayarak radyo dalgalarını absorplayan boya üretimi hedeflenmektedir. Bu hedef sayesinde gizli yerler, önemli toplantı odaları ve askeri yerleşmeler daha güvenli hale getirilebilir (Üner, 2007).

Çizelge 2.1. Bazı ticari nanokompozit örnekleri (Üner, 2007)

Matriks	Şirket	Nanopartikül	Özellikler	Uygulamalar
PA-6	Toyota, BASF, Allied Signal, Unitica Showa, Denko, Bayer	Dökülen silikatlar (%1-3 hacimce Na-MMT)	PA-6 ile benzer yoğunluk, saydamlık, 70°C de yüksek HDT yüksek gerilim modülü %130 bükülme modülü	Otomotiv, ev araç gereçleri, bahçe aletleri, telekomünikasyon uzay uygulamaları gıda paketleme filmi
Poliokefinler (PP, kopolimerler)	Basell, GM, Southern Clay, Dow plastic, Magna International	Dökülen smektitler kompatibilizer olarak maleik anhidrit asılı modifiye PP	Düşük yoğunluk, boyutsal sabitlik, yüksek ısıya dayanım, %75 düşük yanıcılık, mükemmel yüzey görünümü	Otomotiv (kapı panelleri,ön ve arka tampon, iç kısım aksesuarları)
Polistiren ve Karışımları	Toyota	Kil partikülleri (%4,8 Ag)	Yüksek güç, %37 gerilim modülünde artış	Uzay uygulamaları ve otomotiv
PET	Eastman, Bayer, BASF, Tetra-Laval	Kil partikülleri	Saydamlık, düşük yanıcılık, yüksek güç Ve saydamlık, düşük yoğunluk	Gıda paketleme (bira, meyve suyu, diğer yumuşak içecekler)
Etilen-vinil alkol kopolimer (EVAI)	Nanocor, Mitsubishi	Dökülen smektit kil partikülleri	İki yapılı ürünler	Nem ve oksijene karşı hassas gıdalar için paketleme filmleri
Polioksimetilen (POM)	Showa Denko, Bayer	MMT	Düşük sapma, Düşük çekme, yüksek yüzey kalitesi, %40 yüsek modül	Otomotiv (alt bölüm) ve elektronik
Poliolefinler	Toyotai Mitsui, Shwa Denko	PP sütunlu kristaller	Düşük yoğunluk yüksek sağlamlık	Otomotiv

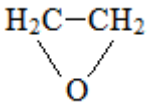
2.3. Epoksi Malzemeler

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

Epoksi reçinelerin modifikasyonunda çoğunlukla silikon kullanılmaktadır. Silikonla modifiye edilen epoksi reçinelerin (polisiloksanların) modifiye öncesi durumlarına kıyasla daha esnek, düşük termal genleşme ve kararlılıkta oldukları belirlenmiştir. Bu özellikleri, epoksi reçinelere uzay teknolojisinden, elektronik sanayine hatta bilişim sektörüne kadar geniş bir yelpazede kullanım alanı yaratmıştır (Can, 2008).

2.3.1. Epoksi reçinelerin genel özellikleri

Epoksi reçinesi, yapısında epoksit gruplarını içeren çapraz bağlı polimere verilen addır. Epoksi reçineler kür edilmiş prepolimer reçinelerdir. Prepolimer reaktif epoksi gruplar aşağıdaki formülle gösterilir.



Epoksi reçineler termoset polimerlerin en önemli sınıfını teşkil eder. Epoksiler uzay ve denizcilik çalışmalarında kullanılan yapısal kompozit bileşeninin en önemli matriks polimeridir. Epoksilerin diğer termoset polimerlere göre en önemli avantajı kürleşme sırasında ne uçucu bileşen ne de herhangi bir kondensasyon ürünü oluşmamasıdır.

Epoksilerin diğer avantajları,

a) Özelliklerinin geniş bir aralıkta değiştirebilirliği,

b) Kürleşme sırasında büzülmenin azlığı,

c) Kimyasalların ve çözücülerin pek çoğuna iyi dayanıklılık (çok iyi su dayanıklılığı),

d) Her türlü yüzeye çok iyi yapışabilme performansına sahiptirler. Kat üstüne kat uygulama kolaylığı sağlarlar.

e) Yorulma ve deformasyona iyi dayanım, mükemmel kopmazlık, sertlik ve esneklik özellikleri,

Ancak epoksi kullanımının da bazı dezavantajlar da bulunmaktadır:

a) Diğer termosetlere nazaran yüksek teknolojiye gereksinim duyması,

b) UV ile bozunmaya duyarlılık,

c) Pahalı bir malzeme oluşu.

Bu dezavantajlarına rağmen, yüzey kaplamalar, yapışkanlar, elektronik ve mikroelektronik teknolojisinde suya, ısıya ve kimyasallara dayanımından dolayı yaygın olarak kullanılırlar. Bu dezavantajlarının yenilmesi ve kürleşme zamanının kısaltılması önemli olduğu için epoksiler ile ilgili çalışmalar pek çok araştırıcının ilgisini çekmiştir (Erdem, 2007).

Çizelge 2.2. Epoksi reçinede 'n' değerine göre bazı özelliklerin değişimi (Can, 2008)

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

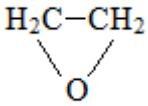
Çizelge 2.2.'de epoksi reçinedeki 'n' değerine göre bazı özelliklerin değişimi görülmektedir. Epoksi reçinedeki 'n' değeri arttıkça epoksi reçinenin molekül ağırlığı artar ve buna bağlı olarak epoksi eküvalent değeri de artış gösterir. Epoksi eküvalent ağırlığı 180-475 arasında olan epoksi reçineler iki komponentli düşük derecede sertleşen sistemler ile solventsiz epoksi boya hazırlanmasında, 700-1000 arasında olan epoksi reçineler epoksi-ester reçinelerinin imalatında, 1500-3200 arasında olan epoksi reçineler de fırın boya üretiminde kullanılmaktadır. 5000 ve daha yüksek molekül ağırlıklı epoksi reçineler ise termoplastik filmler oluşturmak için yeterli molekül büyüklüğüne sahiptirler ve termoplastik özellik gösterirler. Termoplastik üretan reçinelerde, çapraz bağ olmamasına rağmen oluşan film mükemmel yapışma performansına, kimyasal dayanıma ve esnek bir yapıya sahiptir (Can, 2008).

Epoksi reçinelerin yukarıda bahsedilen özelliklere sahip olmaları nedeniyle günlük yaşamda kullanım alanları giderek genişlemektedir. Epoksi bazlı reçinelerin temel kullanım alanlarını ise şu şekilde sıralayabiliriz.

1. Havacılık sektörü (imalatta, yapıştırmada vb)
2. Uzay sektöründe(uzay araçlarında, uyduların bağlantısında vb.)
3. Spor malzemelerinde (golf, tenis raketleri vb.)
4. Denizcilik Sektöründe
5. İmalat sanayinde
6. Otomotiv sanayinde
7. Müzik aletlerinde
8. Anten, uydu ve radar yapımında.

2.3.2. Epoksi reçinelerin yapıları

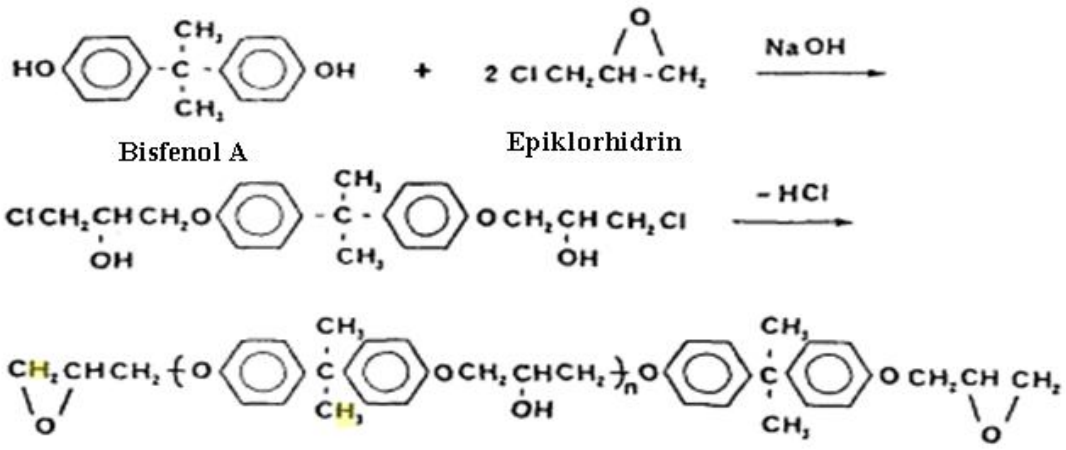
α-Epoksitlerin yapıları literatürde birçok kez tartışma konusu olmuştur ve α-epoksitlerin en basit bileşiği ise etilen oksittir. Etilen oksit etilen klor hidrinin bazlarla reaksiyonu sonucu elde edilir.



Birçok araştırmacı etilen oksit yanında diğer farklı epoksitleri de sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin hepsinin yapıları etilen oksite uygun olarak belirtilmiştir. Daha önceleri etilen oksitin diğer eterlerden farklı olduğuna dair bazı fikirler ileri sürülmüştü. Bu farklılık bazı reaksiyonlarda bazik özellik göstermesinin yanında reaksiyon etkinliklerinin fazla olmasındandır.

Birçok araştırmacı epoksit halkasının karakteristik pikini öğrenmek amacıyla pek çok epoksitlerin IR'lerini araştırmış ve bunların hepsinde IR pikinin 1250 cm^{-1} olduğunu tespit etmişlerdir. Buna ilaveten 770–950 cm^{-1} pikleri de bulunmuştur. Bu son pikler organik molekülün yapısından ve çeşidinden kaynaklanmaktadır (Kurbanlı ve ark., 2001).

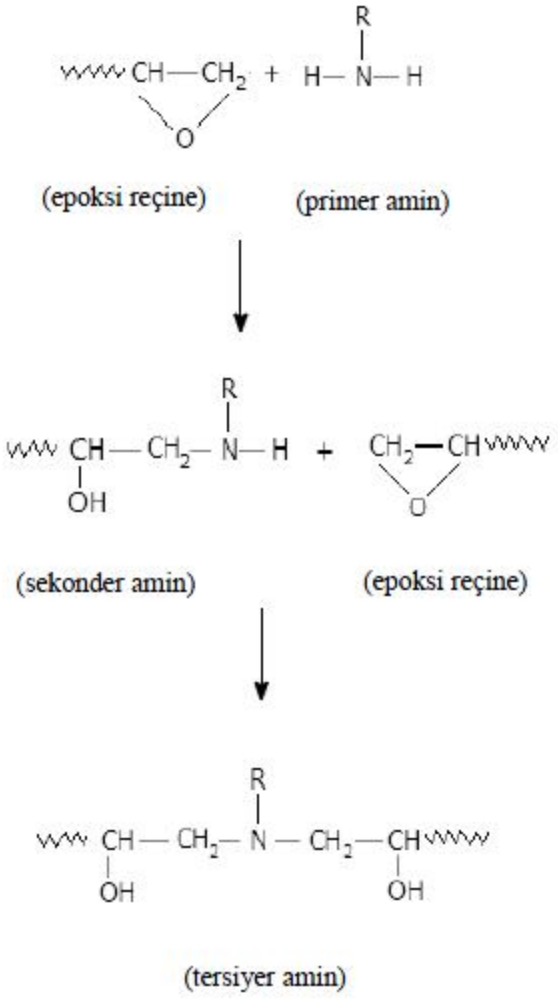
Epoksiler, epoksi gruplarının kendi aralarında homopolimerizasyonu veya anhidrid, amin, novalak gibi maddelerle reaksiyona girmesiyle elde edilirler. En yaygın olarak kullanılan epoksi reçineleri alkali katalizör esliginde epiklorhidrin ile bisfenol-A'nın reaksiyonu ile elde edilir (Şeker, 2010). Yaygın olarak kullanılan digliserid eter Bisfenol-A (DGEBA) reçinesinin kimyasal formülü Şekil 2.3.'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Digliserid eter Bisfenol-A (DGEBA)'nın kimyasal yapısı

2.3.3. Epoksi reçinelerin sertleşmesi

Epoksi reçineleri, sertleşmeyi sağlayan ajanlarla birlikte mükemmel özellikler verirler. Sertleşme ajanları, epoksi reçinesinin hidroksil ve epoksit grupları ile reaksiyon verirler. Kararlı karbon-karbon, karbon-oksijen, karbon-azot bağlarını oluşturarak polimer zincirinin dayanıklılığını yükseltirler. Bu kararlı bağlar, reçinenin mükemmel kimyasal ve çözücü dayanımı göstermesini sağlar. Aynı zamanda reçinenin diğer fiziksel özelliklerini artırarak geniş kullanım alanları da yaratırlar. Çapraz bağ oluşmasını sağlayan ve epoksi reçinesi ile reaksiyona girecek olan aktif gruplu materyallerin doğru seçilmesi, reçine filminin özelliklerini ve performansım yükselterek çok çeşitli yerlerde kullanma imkânı verir. Epoksi reçinesinin primer aminlerle sertleşme mekanizması Şekil 2.4.'te görülmektedir.



Şekil 2.4. Epoksi reçinenin sertleşme mekanizması (Erdem, 2007)

Epoksi reçinelerinin sertleşme reaksiyonları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

2.3.3.1. Asit anhidrit ile reaksiyon

Epoksi reçineleri sertleştirmek için asit anhidrit veya karboksil fonksiyonlu polimer sertleştiriciler kullanılır. Reaksiyon üç aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada asit anhidritin, anhidrit halkasını açmak için, anhidrit kökü ile epoksi reçinesindeki hidroksil grupları reaksiyona girerek mono esterleri oluştururlar. İkinci aşamada oluşan karboksil grupları, hidroksi di esterleri oluşturmak için epoksit grupları ile tekrar reaksiyon verir. Üçüncü aşamada oluşan hidroksil grubu, başka bir asit anhidrit grubu ile reaksiyon verir ve epoksi reçinesinin kürleşmesi sağlanır. Epoksi esterleri ile asit anhidrit arasındaki reaksiyon, katalizör ilave edilmezse çok yavaş bir reaksiyondur

2.3.3.2. Metilol ve metilol eter grupları ile reaksiyon

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

2.3.3.3. Primer ve sekonder aminler ile reaksiyon

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

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

Pratikte, primer alifatik aminler sertleştirici olarak kullanıldığı zaman çok hızlı buharlaşma özelliklerinden dolayı, epoksi reçine içerisindeki görevini yapamadan ortamı terk ederler. Bu sebepten dolayı tercih edilmezler. Bunun yerine daha yüksek

molekül ağırlıklı poliamin ve poliamid gibi sertleştiriciler kullanılır. Buharlaşma hızlan düşük olması nedeniyle görevlerini tam olarak yaparlar. Bu nedenden oluşan filmin performansı da yükselir. Genel olarak iki komponentli sistemlerde, poli aminlerin dimer asit ile oluşturdukları ürünler sertleştirici olarak kullanılır.

Epoksi reçinelerinde sertleştirici ajan olarak poliamin, poliamino-amid, poliamid gibi alifatik bileşikler kullanılır. Aromatik aminler, alifatik aminler kadar reaktif değildir. Genel olarak aromatik aminler epoksi reçinesi ile 200°C'de reaksiyona girerek sertleşirler. Bundan dolayı oda sıcaklığında epoksi reçine ile reaksiyona girmeyeceği için tek komponentli epoksi reçinelerin hazırlanmasında kullanılır (Can, 2008).

2.3.4. Epoksi sertleştirme yöntemleri

2.3.4.1. Oda sıcaklığında sertleşme

Epoksi reçinelerin sertleşmesinde alifatik aminler ile poli amidler, poli amino amidler kullanıldığı zaman oda sıcaklığındaki reaktivitelerinden dolayı performansları mükemmeldir. Aminler epoksi reçineye ilave edildiği zaman kullanma süreleri bir kaç saatten bir kaç güne kadar değişir. Karışımın kullanım süresi, epoksi reçinenin cinsine, sertleştirici olarak kullanılan çözücünün çeşidine ve aynı zamanda depolama şartlarına bağlıdır. Karışımın kullanma süresi genelde 8-12 saat olarak düzenlenir. Genel olarak sertleştirici olarak kullanılan alifatik aminler şunlardır;

1- Di aminler

a) Etilen di amin

b) Hekza metilen di amin

c) Propilen di amin

2- Poli Fonksiyonel Aminler

a) Di etilen tri amin

b) Tri etilen tetra amin

c) Tetra etilen penta amin

d) Penta etilen hekza amin

2.3.4.2. Isı ile sertleşme

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

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

2.3.4.3. UV ışıması ile sertleşme

UV ışınlarının düşük nüfuz etme özellikleri ve sınırlı doz hızlarından dolayı epoksi reçine kür sistemlerinde kullanımı kısıtlıdır.

2.3.4.4. Gama ışını ile sertleşme

Kobalt 60 ile doğal kaynaktan üretilen gama ışıması çok fazla radyasyon tehlikesi ve çevresel problemlerden dolayı pek tercih edilmemektedir.

2.3.4.5. Elektron tanecik ışıması ile sertleşme

Epoksi kür sistemlerinde hızlandırılmış ve etkili bir kürleşme metodu olan bu sistemin yatırım maliyeti çok aşırı yüksektir.

2.3.4.6. Elektro manyetik ışıma (mikro dalga yayınımı) ile sertleşme

Elektro manyetik ışımada mikrodalga frekans aralığı, ısıyı doğrudan numunenin içerisinde oluşturmaktadır. Böylece kür edilme hızlanarak çapraz bağlı moleküler yapı

oluşturarak düşük kür edilme ısısına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da bize yüksek verimlilik, daha hızlı ürün elde etme, düşük maliyet, daha üniform yapıda kür ve geliştirilmiş fiziksel ve mekanik özellikler sağlamaktadır (Erdem, 2007).

2.4. Killer

2.4.1. Killerin Türkiye maden potansiyelindeki yeri

Ülkemizde ve dünyada gittikçe yaygınlaşan ve gelişen endüstriyel hammadde aranması, isletilmesi ve değerlendirmesi işlemi, metalik maden yatakları arama ve değerlendirme çalışmalarını oldukça büyük bir farkla geride bırakmış durumdadır. Bu endüstriyel ürünler arasında en önemli yere sahip olan minerallerden biri kil yataklarıdır. Türkiye'de 89 milyon ton kaolin ve 354 milyon ton seramik ve refrakter kil rezervi bulunmaktadır. Türkiye seramik sektöründe avrupa'da 3. dünya'da 6. sıradadır. Türkiye'nin toplam üretim kapasitesi 145 milyon m²/yıl'dır. Şekil 2.5.'te Türkiye'de bulunan kil yatakları haritası verilmiştir (Bor, 2008).



Şekil 2.5. Türkiye kil yatakları haritası (Bor, 2008)

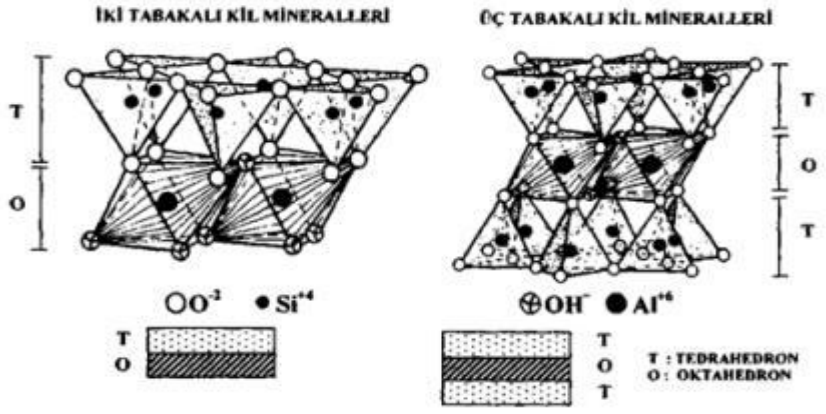
2.4.2. Kil ve kilin yapısı

Kil deyimi, bir kayaç terimi olarak, sedimenter kayaçların ve toprakların mekaniksel analizlerinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır. Wentworth tarafından 1922 de tane büyüklüğü 4 mikrondan (1/256 mm) daha küçük taneciklere kil denmesi teklif edilmiştir (Akıncı, 1968).

Hiçbir zaman saf bir şekilde bulunmayan kilin içersinde alüminyum silikatlarla beraber, demir, magnezyum, potas, kalsiyum, sodyum, kuvars gibi mineraller "kil olmayan malzemeyi" yani safsızlıkları oluşturmaktadırlar. Birçok kil mineralleri de ayrıca organik madde ve suda çözünebilen tuzlan da içerebilmektedir. Kil oluşumunda ana kayaç etkili olduğu kadar taşıma, yıkama ve kimyasal reaksiyonlar da etkili olmaktadır (Malayoğlu ve Akar, 1995).

Killer; kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiyolit ve atapulgit gibi kil minerallerinden biri veya bir kaçı yanında kuvars, kristobalit, amfibol, feldspat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit ve korandum gibi kil dışı minerallerden bir veya birkaçını içerebilirler. Mineral içerikleri ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi, beyaz, pembe, gri, yeşil, sarı, mavi ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir (Demirel ve ark, 1996).

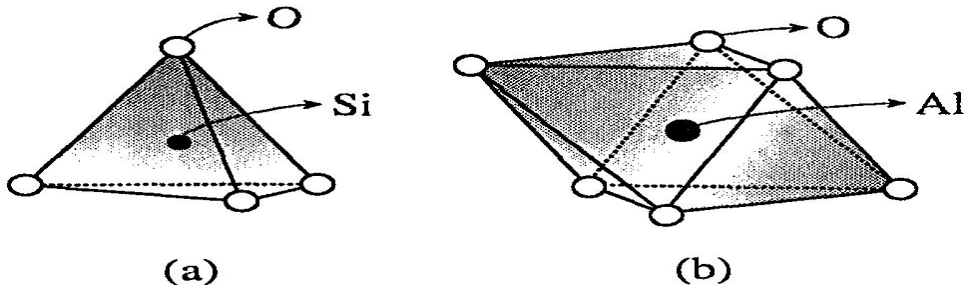
Kil mineralleri yaprakçıklı bir yapıya sahiptirler. Yaprakçıkların her biri iki, üç veya dört tetrahedron ve oktahedrondan meydana gelmişlerdir. Tetrahedronlar; bir silisyum katyonu etrafında yer almış dört oksijen anyonundan, oktahedronlar; bir alüminyum katyonunun etrafında yer almış altı oksijen anyonundan oluşurlar. Tetrahedronlar ve oktahedronların üst üste gelip aralarındaki oksijen köprüleri ile birbirlerine bağlanmaları sonucunda tabakalı bir yaprakçık meydana gelir. Yaprakçıkların üst üste gelmesi ile kil mineralleri oluşur. Şekil 2.6.'da kil minerallerinin yaprakçıklarında tetrahedron ve oktahedron tabakalarının sıralanışı gösterilmektedir (Avunduk, 2011).



Şekil 2.6. Kil minerallerinin yaprakçıklarında tetrahedron ve oktahedron tabakaları (Avunduk, 2011)

Merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen iyonları bulunan birinci yapı taşı düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) şeklindedir. Kimyasal formülü SiO_4^{-4} şeklinde yazılabilen bu düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlemde kalmak üzere köşelerinden oksijen köprüleri ile altılı halkalar vererek birleşmesinden tetrahedral tabakası veya diğer adıyla silika tabakası ortaya çıkmaktadır (Toprakezer, 2009).

Merkezinde alüminyum iyonu köşelerinde ise oksijen iyonları bulunan ikinci yapı taşı düzgün sekizyüzlü (oktahedral) şeklindedir. Şekil 2.7.'de kil mineralinin yapı taşları verilmiştir. Kimyasal formülü AlO_6^{-6} şeklinde yazılabilen düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden oksijen köprüsü ile birleşmesinden oktahedral tabakası (O) ortaya çıkmaktadır. Bu tabakaya alümina tabakası denildiği gibi gibsit tabakası da denilmektedir. Yük denkliği sağlanması için alümina tabakasındaki oktahedrallerden yalnızca 2/3'ünün merkezinde alüminyum iyonu bulunmaktadır (Toprakezer, 1996).



Şekil 2.7. Kil minerallerinin yapı taşları (Toprakezer, 2009).
a) Silika tetrahedronu **b)** Alumina oktahedronu

2.4.3. Killerin genel özellikleri

2.4.3.1. Tanecik boyutları

Killer sulu ortamda çok fazla şiştikleri için yani tabakalar arasında büyük oranda su molekülleri tutabildikleri için parçacık boyutlarının ölçüleri değişiklik gösterir. Genel olarak ölçüm sonuçları bentonit için 0,002 μm ile 2 μm arasındadır. Killerde partikül boyutunu; değişebilir katyonların miktarı ve cinsi etkilemektedir. Örneğin Na-B, Ca-B'e oranla daha küçük boyutta partiküller içerirler (Bor, 2008).

2.4.3.2. Plastisite – elastisite – viskozite - tiksotropik özellikleri

Killerin minerolojik bileşimleri ve yüzey kimyası özellikleri, plastisite, elastisite ve viskozite özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Örneğin, tane boyutu ve doğal nem içeriği kilin plastik davranışını doğrudan etkileyen birer parametredir. Tane boyutunun küçülmesi kilin plastik özelliğini arttırırken, nem içeriğinin %5' in altına düşmesi ise kilin plastik özelliğini azaltmaktadır.

Killerin yassı ve uzun plakalar şeklindeki tanecik yapılarının elektriksel olarak etkileşmesi ve süspansiyon ortamındaki tanelerin iyonlarla etkileşmesi viskozite davranışlarını oluşturmaktadır. Bentonitler plastik viskozite ve görünür viskozite olarak tanımlayabileceğimiz iki ayrı viskozite davranışı gösterirler. Görünür viskozite değerleri sulu süspansiyonlarla zamanla artarken, karışım ile birlikte, makaslama gerilimininde etkisiyle hızla azalır. Killer sabit hızla makaslama gerilimi etkisinde kaldıklarında kıvamlılığını kaybeder. İlk viskozite değerine ulaşması için süspansiyon bir süre bekletilmelidir. Kil mineralinin bu özelliği tiksotropik özellik olup, bu davranışları bentonitlere farklı uygulama alanları yaratmıştır (İpekoğlu ve ark., 1997).

2.4.3.3. Isıl özellikleri

Killer ısıtıldığı zaman nem yaklaşık 105°C, $CaC0_3$ ve $MgC0_3$ gibi safsızlıklar ise 650 - 850°C de ayrışarak CO_2 gazı uzaklaşmaktadır. Kil mineralinin cinsine bağlı olarak 120 - 145°C arasında absorplanan gözenek suyu yapıdan uzaklaşır. 600 - 750°C arasında, OH^- iyonlarının yapıdan uzaklaşmasıyla, bir kütle kaybı ve hacimsel küçülme meydana gelir. Isının 900°C'nin üzerine çıkmasıyla, yapıda cam - silikat fazı oluşmaya başlar ve bununla beraber mekanik mukavemet de hızla artar. Genellikle bentonitlerin sinterleşme sıcaklıkları 950-1100°C arasındadır. Bu sıcaklığın üzerinde ergime noktasına ulaşılırken, ısıtılan bentonitin kimyasal ve mineralojik yapısındaki değişmelere paralel olarak tüm fizikokimyasal özelliklende değişir (İpekoğlu ve ark., 1997).

2.4.3.4. Nem-su özellikleri

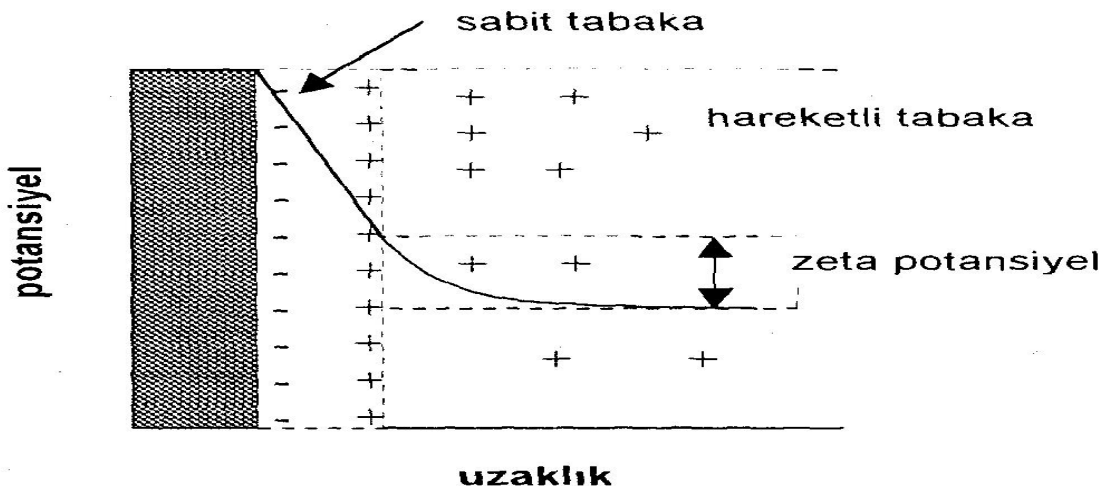
Kil minerallerinin suya karşı davranışları, bu minerallerin sınıflandırılmasında ana faktörlerden birisidir. Bentonitler esas itibariyle suda şişen Na - Bentonit ve bu özelliği daha az olan, dengeli kalsiyum ve sodyum içeren bentonitler (Mix Bentonitler) ve suda şişmeyen kalsiyum bazlı bentonitler olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılırlar.

Şişme özelliği olan Na – bentonitler bünyelerine yaklaşık 1-15 kat su alabilme özelliğine sahiptirler. Su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik sıvı ortamda hacimce şişmesi bu killere geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır. Şişmeyen killer olarak adlandırılan Ca-bentonitlerde ise tabakalar arasında değişebilen iyonlarda kalsiyum mevcuttur (İpekoğlu ve ark., 1997).

2.4.3.5. Elektriksel özellikleri

Bentonit partikülleri birim hücrelerin içlerindeki katyonların izomorf yer değiştirmeleri sonucu yüzeyleri negatif elektrik yüklüdür. Kenarları kırılmalar nedeni ile pozitif yüklüdür. Hidroksil gruplarının çözünmesinden dolayı pH bağımlılıkları vardır. Bir sıvı çözelti içerisine özellikle elektrolit çözeltisi içerisine atılan bentonitlerin yüzeyleri ve kenarları sıvı içerisindeki zıt yükler ile çevrelenir. Aynı zamanda kili çevreleyen bu yükler yüzeyden difüze olma eğilimindedirler. Böylece aynı anda çekme ve itme kuvvetleri ortaya çıkar. İyonların yoğunluğu sebebiyle itme ve çekme kuvvetleri yüzeyden uzaklaştıkça eksapotansiyel olarak azalır. Birbirlerine zıt yüklerden meydana gelen bu katı – sıvı yüzeyine, bu yüklerin düzenine elektriksel çift tabaka denir.

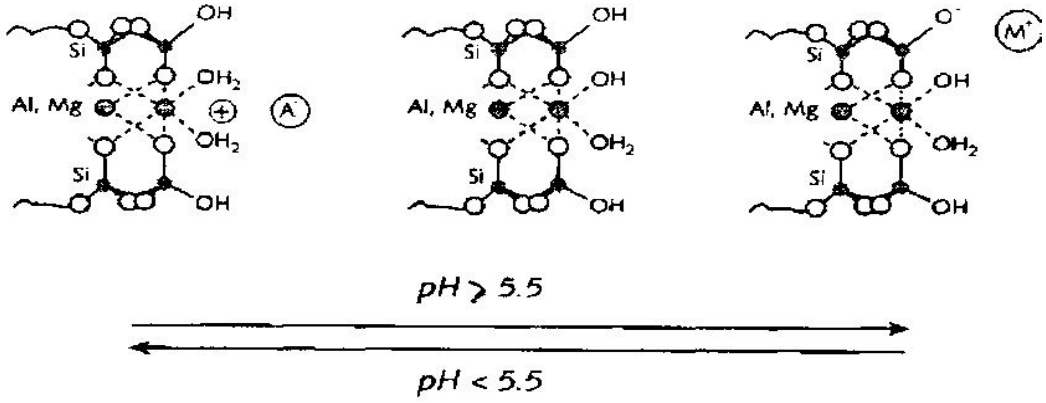
Elektriksel çift tabaka sabit ve hareketli olmak üzere iki tabakadan oluşur. Yüzeydeki çekme kuvvetinin etkisiyle yüzeyde iyon konsantrasyonu daha yüksek olur. Difüze olma eğiliminde olan iyonlar daha az sayıdadır. Bu iki çekim arasında kalan bölgedeki ara yüzey potansiyeli zeta potansiyeli olarak adlandırılır. Zeta potansiyelinin miktarı parçacıklar arası etkileşmelerinin ölçüsüdür (İpekoğlu ve ark., 1997). Zeta potansiyeli Şekil 2.8.'de gösterilmektedir (Toprakezer, 2009).



Şekil 2.8. Zeta Potansiyeli (Toprakezer, 2009)

2.4.3.6. Killerde yük

Pek çok kil minerali net negatif tabaka yüküne sahiptir. Kil mineralinin sadece geniş yüzeyleri değil, kenarları da katyon değiştirebilirler. Tüm kil mineralleri hidroksil gruplarının çözünmesinden dolayı pH bağımlılıkları vardır. Düşük pH değerlerinde kenarlar pozitif yük taşırlar. pH arttıkça yük azalır. Yüzeylerdeki yük pH' a bağımlı değildir (İpekoğlu ve ark., 1997). Şekil 2.9.'da pH değerine bağlı olarak kenar yükünün değişimi gösterilmiştir (Toprakezer, 2009).



Şekil 2.9. Montmorillonitin kenar yükünün pH ile değişimi (Toprakezer, 2009)

2.4.3.7. Killerde katyon değiştirme kapasitesi

Bentonitlerin kristal yapısını oluşturan tetrahedral ve oktahedral yapıların içinde bulunan katyonlar (Si ve Al) birbirleriyle yer değiştirebilirler. Bu yer değiştirmeye izomorf yer değiştirme denir. Bu yer değiştirmeler sonunda katyonların farklı yük miktarlarından dolayı bulundukları yapılarda elektriksel yük dengeleri bozulur ve pozitif yük fazlalıkları oluşur. Bu durum tabakaların yüzeyleri negatif olarak yüklenmesine neden olur. Negatif yükler çevrelerinde bulunan katyonları adsorplarlar. Bu katyonlar elektriksel olarak nötrlenmeyi sağlarlar ve zayıf elektriksel kuvvetlerle tutunurlar. Adsorplanan bu katyonlar ortama eklenen başka katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu yüzden bunlara değişebilir katyonlar denir. Değişebilen katyonlar tabakaların içinde değil yüzeylerinde olduklarından temel yapıda değişiklikler oluşturmazlar.

Killerin değişebilen katyonlarının miktarı 100 g kuru kil numunesi için ölçülür. Ölçüm birimi miliekivalanttir. Bentonit için değişebilen katyon kapasitesi 80–150 miliekivalanttir. Kil minerallerinde bulunan değişebilir katyonların miktarı ve cinsi kilin özelliğini ve kolloidalliğini etkiler. Bağıl nem, pH, spesifik iletkenlik, geçirgenlik, gözeneklilik, suda şişme kapasitesi, rehidrasyon hızı, disperse olabilme derecesi, partikül dağılımı gibi özellikler kilin net yük miktarına ve değişebilir katyonların cinsine bağlıdır (İpekoğlu ve ark., 1997).

M^+ tipi katyonları adsorplanmış kil, M^- kil şeklinde gösterilebilir. Kil suda aşağıdaki gibi bir miktar iyonlaşır.

$$M - kil \rightarrow M^+ + Kil^-$$

M^+ katyonunun, N^+ gibi diğer bazı katyonlarla yer değiştirmesi olasıdır. Kilin, NA gibi bir N^+ tuzu çözeltisiyle reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$M - kil + N^+A^-(aq) \rightarrow N\text{-}\ kil + M^+A^-(aq)$$

N^+ ile yer değiştiren M^+' nın miktarı kullanılan NA çözeltisinin derişimine, M^+ ve N^+ katyonlarının boyutlarına, her iki katyonun değerliklerine ve MA ürününün çözünürlüğüne bağlıdır. Killerde katyon değişiminin nedenleri şöyle özetlenebilir;

1) Silika-alümina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir katyonlarla dengelenmiş olan doyurulmamış yükler oluştururlar. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak KDK artacaktır.

2) Örgü içi yer değiştirme ile örgü içinde dengelenmemiş yüklerin çoğu adsorplanmış katyonlarla dengelenmiştir.

3) Açıktaki hidroksillerin hidrojeni değişebilir katyonlarla yer değiştirebilir (Toprakezer, 2009).

Bentonitlerin katyon değiştirme kapasiteleri ve hızları, iyon değiştirme ortamının koşullarına (sıcaklık, basınç, konsantrasyon, karışım vs…), bentonit cinsine ve tane boyutuna bağlıdır. Katyon cinsine göre iyon değişim hızları Çizelge 2.3.'te verilmektedir;

$$Na^+ < K^+ < Ca^{++} < Mg^{++} < NH_4^+$$

Bentonit kil mineralleri içinde kaolinitin iyon değişimi hızlı iken, Simektit/ Atapulgit ve illitin iyon değişimi oldukça yavaştır (İpekoğlu ve ark., 1997).

Çizelge 2.3. Bazı önemli kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş katyon değiştirme kapasitesi (KDK) değerleri (Demir, 2008)

Kil Mineralleri	KDK (meg/100 g)
Montmorillonit (Simektit)	80-150
Vermikülit	100-150
Sepiyolit-Atapulgit	20-30
Halloysit	5-10
İllit	20-50
Klorit	10-40
Kaolinit	3-15

2.4.4. Killerin sınıflandırılması

Kil mineralleri kristal yapılarına ve mineralojik bileşimlerine göre sınıflandırılırlar. Kil minerallerinin kristal yapıları; yaprakçıkların kalınlığını, su alıp şişme yeteneklerini, katyonların izomorf yer değiştirebilme durumunu da etkiler. Kil minerallerinin kimyasal bileşimi oluşturdukları ana materyalin mineralojik bileşimine bağlı olarak değişiklik gösterirler. Kil minerallerinin kimyasal olarak sınıflandırılması Çizelge 2.4.'te verilmiştir (Avunduk, 2011).

Çizelge 2.4. Kil minerallerinin kimyasal olarak sınıflandırılması (Avunduk, 2011)

Tabaka sayısı	Yaprakçık kalınlığı	Kil minerallerini adı	İzormorf yer değiştirme	Şişme	Ortahedral tabakanın katyonları	Tetrahedral tabakanın katyonları	İç ve dış yüzeyde tutulan katyonlar	Katyon değişim kapasitesi
2 1:1 Si:Al	7.2 A	Kaolinit Halloysit Serpantin Mika Glaokonit	Yok Yok Yok Yok Yok	Yok 10,1 A Yok Yok Yok	Al Al Mg Al 0,35	Si Si Si Si 3,65	 K	3·15 5·10
3 2:1 Si:Al:Si	10 A	İllit Vermiküllit Montmorillonit Pirofilit Talk	Var Var Var Yok Yok	10·15·20 A 15 A 15·20 A Yok Yok	Fe^{-3} 0,20 Al 1,55 Mg 2,61 Fe^{-3} 0,10 Al 1,50 Mg 0,63 Al^2 Mg^3	Si 3,50 Al 0,50 Si 2,95 Al 1,05 Si 3,91 Al 0,09 Si_4 Si_4	K 0,58 Diğer 0,17 Diğer 0,66 Diğer 0,33	20·50 100·200
4 2:2 Si:Al	14 A	Klorit	Yok	Yok	Mg 4,65 Fe^{-3} 0,40	Si_4 Si_4		
Amorf		Alofan			SiO_2/Al_2O_3			≤ 100

Kil minerallerinin kimyasal yapısındaki elementler ve bunların oksitlerinin oranları, farklı kil mineralleri arasında belirgin bir ayrımın yapılamayacağını göstermektedir. Kil minerallerinin ağırlıklarına göre kimyasal bileşimleri Çizelge 2.5.'te gösterilmiştir (Avunduk, 2011).

Çizelge 2.5. Bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimi (Avunduk, 2011)

Kil Mineralleri	$SİO_2$	Al_2O_3	FeO_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Kaolinit	45- 48	38-40	-	-	-	-	-	
Montmorillonit	42-55	0-28	0-30	0-0.5	0-3	0-2.5	0-0.5	0-3
İllit	50-56	18-31	2-5	0-0.8	0-2	1-4	4-7	0-1
Vermikülit	33-37	7-18	3-12	0-0.6	0-2	20-28	0-2	0-0.4
Klorit	22-25	12-24	0-15	-	0-2	12-34	0-1	0-1

Esasen kil minerallerinin sınıflandırılmasında kristal yapısı (tabakaların dizilişi ve düzeni) temel alınarak sınıflandırma yapılmıştır. İki tabakalı kil minerallerinin esas kalınlığı 7.2 Å olup bunlardan kaolinit su alınca şişmez, halloisit su alınca 10.1 Å'a kadar şişer. Üç tabakalı kil minerallerinin esas kalınlığı 10 Å olup su aldıklarında kil mineralinin cinsine göre 14-18 Å'a kadar şişerler. Dört tabakalı kil minerallerinin ise esas kalınlığı 14 Å olup bunlar su alıp şişmezler.

Bu sınıflandırma dışında killer tabaka türüne (2:1 ya da 1:1), tabaka yüküne ve tabakalar arasına giren birimlere göre de sınıflandırılır. Tetrahedral ve oktahedral tabakaların farklı kombinasyonları farklı mineral yapılarının oluşmasına neden olur. Sınıflandırmada oktahedral katmanların dioktahedral veya trioktahedral olma durumuna göre de bir alt sınıflandırma yapılmaktadır. Ayrıca, yapı birimlerinin istifleniş sekli ve kimyasal bileşimi de dikkate alınır. Önemli fillosilikat mineraller arasında en yaygın olarak kaolinit, talk, profillit, simektit, vermikülit, klorit ve mika gelmektedir. Bu mineraller çevre koruma islerinde de oldukça sık kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanları ve tabaka yüklerinin büyük olması bu minerallerin adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmalarında önemli bir etkendir. Çizelge 2.6.'da bu sınıflandırma görülmektedir (Demir, 2008).

Çizelge 2.6. Kil minerallerinin sınıflandırılması (Demir, 2008)

Tabaka Türü	Tabaka Yükü	Grup Adı	Alt Grup Adı (Oktahedral Durum)	Türler
1:1	z~0	Serpoint-Kaolin	Serpetinler (tO) Kaolinler (dO)	Krizotil, antrigrit, lizardit, Kaolinit, dikit, nakrit, halloysit
2:1	z~0	Talk-Profilit	Talk (tO) Profilit (dO)	Talk Profilit
	z~0,2-0,6	Simektit	Simektit (tO) Simektit (dO)	Saponit, Hektorit Montmorillonit, bidellit
	z~0,2-0,6	Vermikülit	Vermikülit (tO) Vermikülit (dO)	Vermikülit Vermikülit
	0,6<z<0,9	İllit	İllit (tO) İllit (dO)	- İllit, glokonit
	z~1,0 z~2,0	Mika Kırılgan Mika	Mika (tO) Mika (dO) Kırılgan Mika (dO)	Biyotit, flogopit, lepidolit Muskovit, paragonit Marganit
	z~değişken	Klorit	Klorit (tO-tO) Klorit (dO-dO) Klorit (dO-tO) Klorit (tO-dO)	Fe^{+2}, Mg, Mn, Ni bileşimliler Donbasit Sudoyit, kokeyit (Li) Tür bilinmiyor
	z~<değişken	Sepiyolit-Paligorsit	Sepiyolit (tO) Paligorsit (dO)	Sepiolit Paligorsit

2.4.5. Kil çeşitleri

Yukarıdaki tablolardanda görüldüğü gibi çok fazla kil minerali bulunmaktadır. Bu killer arasında en yaygın kullanılanlardan bazıları şınlardır.

2.4.5.1 Bentonit

Diğer kil çeşitleri gibi bentonitin de oluşum ile ilgili çeşitli görüşler ortaya atılmıştır. Kesinlikle bir tarım yapılmamasına karşılık çok kişinin benimsediği bir yol olarak feldspat, serpantin veya püskürük maddelerin su ve havanın etkisi İle değişimi sonucu bentonitin meydana geldiği ileri sürülmektedir. Oluşumunda olduğu gibi

bentoniti tanımlamada da birçok görüş ayrılıkları bulunmaktadır. Ross ve Shannon içinde %75 veya daha fazla kristal, kil minerali Montmorillonit veya beidellit bulunduran bütün kayaların bentonit adı altında incelenmesi gerektiği görüşünü savunmaktadırlar (Onat, 1971).

Bentonit, ilk kez, M.Ö. 5.000 yıllarında Kıbrıs'ta yünlerin yağını almak için kullanıldı. Nemlendirilmiş bentonit gıcırtı çıkarsın diye kağnı tekerleğine sürüldü. İzolasyon malzemesi olarak kullanıldı. Kızılderililer bentoniti sabun olarak kullandılar (Kayır, 2007).

Bentonit esas minerali montmorillonit olan killer için yaygın ve ticari olarak kullanılan bir terim olup en az %85 montmorillonit içeren yumuşak koloidal özellikli bir alüminyum hidrosilikattır. Bentonit, ticari anlamda suyla temasa geçince şişebilen, asitle aktiflendirilebilen, sondaj çamurlarını koyulaştıran ve geniş yüzey alanı gösteren bir kil mineralidir (Başbuğ, 2008).

Montmorillenit ise (Mg, Ca) AI_2O_3 $5SiO_2$ $8H_2O$ formülü ile gösterilen bir kil mineralidir. Bentonitin iyi bir sondaj çamuru yapımında kullanılması için seçilmesini sağlayan özellikleri, bu kil minerali ona vermektedir (Onat, 1971).

Türkiye bentonit rezervleri yaklaşık 281.000 milyon tondur. Türkiye geniş bentonit yataklarına sahip bir ülkedir. Yatakların büyük bölümü Marmara, Orta Karadeniz ile Orta Anadolu Bölgeleri'ndedir. Söz konusu yatakların az bir bölümü sondaj bentoniti, büyük bölümü peletleme bentoniti ile döküm bentoniti özelliğindedir. Kütahya, Ünye-Fatsa gibi bazı yataklar ise beyaz bentonitidir (Başbuğ, 2008).

Ticari bentonitler, sülfürik aside karşı gösterdikleri reaksiyona göre dört gruba ayrılırlar.

Alkali Bentonit: Asit ile muamelede özelliklerini kaybetmeyen ve kolayca değiştirilen alkali bazları içeren bentonitler.

Yarı Alkali Bentonit: Yer değiştirebilen alkali bazlar içerir, asitle muamele edildiğinde orijinal özelliklerini yitirir.

Toprak Alkali Bentonit: Yer değiştirebilen toprak alkali baz içerir, alkali tuz muamelesi ile alkali bentonit özelliği kazanabilir.

Yarı Toprak Alkali Bentonit: Asitle muamele edildikten sonra alkali bentonit özelliği kazanmayan bentonittir (Malayoğlu ve Akar, 1995).

2.4.5.1.1. Bentonitin kullanım alanları

Bentonit içerikli kil minerallerinin endüstride kullanım alanları oldukça geniştir. Başlıca tüketim alanları;

1) Döküm endüstrisi: Bentonitlerin kolloidal özelliği ve yüksek plastisitesi nedeniyle katıldığı kuma bağlayıcı özellik kazandırmasından dolayı en çok kullandığı yerlerden birisidir.

2) Petrol endüstrisi: Bu alanda bentonit başlıca sondaj çamuru, alkilleme ve izomerizasyon gibi reaksiyonlarda katalizör ve ağartıcı adsorban olarak kullanılmaktadır.

3) Gıda endüstrisi: Şarap, likör, bira, meyve suları ve sirkeye bulanıklık veren bazı yabancı maddelerin gideriminde bentonit kullanılmaktadır. Yağ endüstrisinde kullanılan ağartma toprakları da aktifleştirilmiş bentonitlerdir.

4) Seramik endüstrisi: Bentonit, seramik hamurunun plastisitesini geliştirerek çalışma kolaylığı sağlamaktadır.

5) Çimento üretimi: Bentonit eklenmesi, çimento ve beton harçlarının homojen olmasını sağlamakta, hava ve su geçirme özelliğini ve donma zamanını azaltarak betonun dayanımını arttırmaktadır.

6) Boya ve mürekkep üretimi: Bentonitler inert dolgu maddesi olarak hem yağ esaslı hem de su-esaslı boyalarda kullanılmaktadır. Burada bentonitin süspansiyon, koyulaştırıcı ve emülsiyon yapıcı etkisinden yararlanılmaktadır.

7) Kâğıt endüstrisi: Bu alanda dolgu maddesi olarak kaolinit kullanılmakla birlikte kâğıt hamuru harcına %1 bentonit katılması, zift, katran, yağlar ve reçinemsi maddelerin toplanması önleyici etki yapmaktadır.

8) İlaç ve kozmetik endüstrisi: Morfin, kokain ve nikotin toksitesinde bentonitler antidotal etki göstermektedir. Radyolojik ölçümler için kullanılan $BaSO_4$ süspansiyonlarını iyileştirmektedir.

9) Temizlik malzemeleri ürünleri: Bentonitler, karbon partiküllerine olan ilgileri, emülsiyon ve dispersiyon yapıcı olmaları ve deterjan etkileri nedeniyle sabunlarda kullanılmaktadır.

10) Lastik ve kauçuk üretimi: Bentonitik killer kalınlaştırma ve stabilize etme amacıyla lâtekse katkı olarak kullanılmaktadırlar.

11) Yangın söndürücü olarak: Özellikle orman yangınlarında bentonitin su tutma özelliğinden yararlanılmaktadır.

12) Yapıştırıcı üretimi: Bu alanda bentonitin yüksek dispersiyon ve süspansiyon yapıcı özelliklerinden yararlanılmaktadır.

13) Su arıtımında: Bentonitlerden dispersiyon ve sorpsiyon özellikleri nedeniyle endüstriyel atık suların arıtımında yararlanılmaktadır.

14) Smektit-organik kompleksleri: Bentonit eklenmesi, iyon değişim reaksiyonları ile elde edilen smektit-organik komplekslerine hidrofobik ve olefinik özellik kazandırmaktadır.

15) Tarım ve hayvancılık: Bu alanda bentonitlerin adsorplama, su tutma, bağlayıcı ve süspansiyon yapıcı özelliklerinden yararlanılmaktadır (Toprakezer, 2009).

2.4.5.2. Kaolin

Kaolin ismi bulunduğu yer olan Çin'in Kiangski eyaletinde Kao-Ling (yüksek dağ) dağından gelir.

Ana minerali kaolinit olan killere 'kaolin' adı verilir. Kaolin hammaddesini oluşturan en önemli mineral olan Kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir (Salam, 2004).

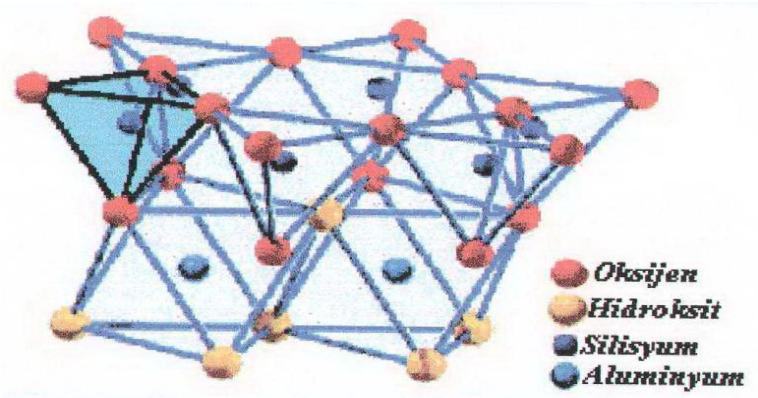
En önemli endüstriyel killerden biri olan kaolinin ticari değeri beyazlığına, kimyasal saflığına, tane boyu dağılımına, pişme davranımına vb., bağlı olarak belirlenmektedir. Kaolin yataklarında ana mineral kaolinit ile beraber yatağın kalitesini olumsuz yönde etkileyen kuvars, muskovit, limonit, anatas, illit, bazı organik maddeler gibi safsızlıklar bulunmaktadır. Safsızlıkların ekonomik bir şekilde kısmen veya tamamen uzaklaştırılmaları ile ilgili bu güne kadar birçok çalışma yapılmıştır. İri boylardaki safsızlıklar (genellikle kuvars) eleme ve hidrosiklonlarla kolaylıkla uzaklaştırılabilirken, birkaç mikron boyundaki safsızlıkların uzaklaştırılabilmesi özel yöntemlerin uygulanmasını gerektirmektedir.

Kaolin 800^oC'ta sertleşir. Yoğunluğu 2,2-2,6 g/cm^3'tür. Rengi beyazdır. Fe-Mg bileşikleri tarafından boyanabilir. Erime noktası 1850^oC'dır. Kaolinit minerali, seramik yapımında ısıtıldığında 200^oC altında higroskopik suyunu bırakır.

Türkiye kaolin yatakları andezit, dasit, tüf ve granitlere bağlı olarak oluşmuşlardır. Yurdumuzda Marmara, Doğu Karadeniz, İç batı ve Orta Anadolu bölgelerinde toplam 102 kaolin oluşum yatağı belirlenmiştir. İşletilen ocakların çoğunluğu Çanakkale, Bursa, Balıkesir, Bilecik, İstanbul, İstanbul, Eskişehir, Uşak illerindedir. Türkiye'de yıllık kaolin üretimi birkaç yüz bin tondur. Dünya'nın en büyük üreticileri ABD, İngiltere, Hindistan, Fransa, Almanya, İspanya ve Japonya'dır (Salam, 2004).

Kaolinit mineralinin birim katmanı TO şeklinde simgelenir ve silika tabakasındaki tetrahedronların tepeleri ve alümina tabakasındaki oktahedronların bir yüzeyindeki oksijen iyotlarının ortaklaşa kullanılmasıyla oluşur. Birim katmanın

kalınlığı 0,72 nm'dir. Yaklaşık 100 birim katmanın üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri ve bu partiküllerin de gelişigüzel dağılarak bir araya gelmesiyle kaolinit minerali oluşur. Kaolinit mineralinin tüm özelliklerini gösteren en küçük kristale 'birim hücre' adı verilir ve $(OH)_8Al_4Si_4O_{10}$ şeklinde gösterilir. Birim hücre içindeki yapıtaşları tarafından ortaklaşa kullanılan oksijen iyonları yanında yalnızca bir yapıtaşına ait oksijen ve hidroksil iyonları da bulunmaktadır. Kaolinin kristal yapısı Şekil 2.10.'da verilmiştir (Salam, 2004).



Şekil 2.10. Kaolinin kristal yapısı

2.4.5.2.1. Kaolin'in kullanım alanları

Kaolin'in kullanım alanları genel olarak ;

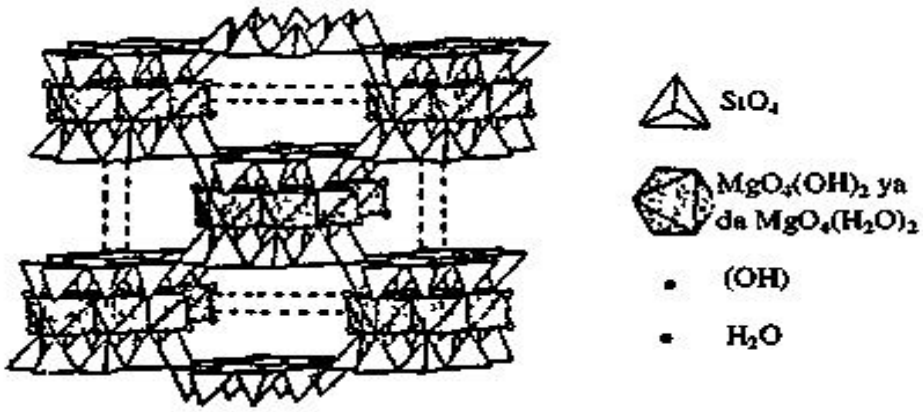
- Seramik
- Kağıt
- Çimento
- Refraktar malzeme üretimi
- Seramik izolatörler
- Gübre
- Yapıştırıcılar
- Zirai ilaçlar, tıbbi ilaçlar, yemler
- Ağartıcı, absorbanlar, katalizörler, deterjan ve kozmetikler, lastikler ve plastik malzemeler, tekstil boyası, döküm kalıpları şeklinde sıralanabilir.

Türkiye'de üretilen kaolinlerin %60'ı çimento sektöründe, %30'u seramik, %10'u cam, kağıt ve diğer sektörlerde tüketilmektedir. Bu da Türkiye'de üretilen kaolinlerin ham olarak tüketildiğini gösterir. Avrupa ve Amerika'da üretilen kaolinlerin %80'i kağıt sektöründe tüketilmektedir (Salam, 2004).

2.4.5.3. Sepiyolit

Sepiyolit fillosilikat grubundan bir kil mineralidir. Bu ad ilk kez 1847 yılında Glocker tarafından kullanılmış olup, Yunanca "mürekkep balığı" anlamındaki kelimeden türetilmiştir (Can, 1992).

Sepiyolit, Sepiyolit-Paligorskit grubuna ait, magnezyum hidrosilikat ten ibaret doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir. Sepiyolit kristalinin şematik görünümü Şekil 2.11.'de görülmektedir (Sabah ve Çelik, 1999).



Şekil 2.11. Sepiyolit kristalinin şematik görünümü (Sabah ve Çelik, 1999)

Sepiyolitin kimyasal formülü, Brauner ve Preisinger modeline göre $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4$-$8H_2O$'dur. Sepiyolit, Fersman modeline göre tabiatta iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andırdığı için almanca meerschaum, Osmanlı Türkçesiyle derya köpüğü ve günümüzde lületaşı adı ile bilinen asepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan ß-sepiyolit'tir. Günümüzde sanayi sepiyoliti olarak bilinen ve süs eşyası

yapımına uygun olmayan ß-sepiyolit, tabakalı bir sepiyolit türü olarak, oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibariyle alfa-sepiyolitten ayrılır (Sabah ve Çelik, 1999).

Çizelge 2.7.'de sepiyolit çeşitlerinin kimyasal bileşimi verilmiştir.

Çizelge 2.7. Bazı lületaşı ve sepiyolit çeşitlerinin kimyasal bileşimi (Sabah ve Çelik, 1999)

Bileşim (%)	Lületaşı (1)	Lületaşı (2)	Sedimanter Sepiyolit (Sanayi sepiyoliti) (3) (4) (5) (6) (7)	Hidrotermal Sepiyolit (8)	Aliminyumlu Sepiyolit (9)	Laflinit (10)
SiO_2	52.90	54.02	53.70 55.97 60.60 52.05 52.50	57.00	52.43	50.80
MgO	25.89	23.13	23.31 22.81 22.45 23.74 21.31	10.10	15.08	16.18
Al_2O_3	0 27	0.19	1.15 1.56 1.73 1.03 0.60	8.50	7.05	0.66
Na_20	-	0.02	0.67 0.12 0.16 - -	3.70	-	8.16
K_2O	-	0.02	0.61 0.27 0.58 - -	1.20	-	-
Fe_2O_3	0 36	0.51	0.64 0.77 0.62 0.04 2.99	25	2.24	1.05
FeO	-	-	0.02 - - 0.01 0.70	-	2.40	1.51
MnO	-	-	- 0.02 - - -	0.20	-	-
TiO_2	-	-	- 0.02 - - -	0.30	-	-
CaO	001	0.06	0.03 0.57 0.40 0.51 0.47	2.00	-	0.12
A.Z.	20.55	21.63	19.59 17.75 13.22 21.71 21.27	13.35	19.97	22.60

Dünya sedimanter sepiyolit üretiminin hemen hemen tamamı İspanya tarafından karşılanmaktadır. Pek çok sepiyolit yatağı bulunan bu ülkeye ait sepiyolit rezervleri 15-20 milyon ton civarındadır. İspanya dışında Çin Halk Cumhuriyeti'nde bazı ekonomik sepiyolit yataklarının varlığı bilinmektedir. Bu sepiyolit oluşumları son derece uzun lifli olup asbesti andırmaktadır. Rezervleri konusunda bilgi yoktur, ancak, bir miktar üretim yapılarak İspanya'ya gönderildiği bilinmektedir. Sanayi sepiyoliti olarak adlandırılan sedimanter sepiyolitin ABD, Çin ve Türkiye'de az miktarda üretimi dışında, İspanya dünya pazarını tek başına elinde tutmaktadır.

Türkiye'nin ekonomik olarak değerlendirilebilecek sanayi veya tabakalı tip sepiyolit yatakları, Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta'da bulunmaktadır. Ülkemizde tabakalı sepiyolit (sanayi sepiyoliti) üretimi, Eskişehir-Sivrihisar güneyi Neojen havzasında, İlyaspaşa ve Yenidoğan köyleri civarındaki ocaklarda zaman zaman yürütülmektedir. Buna ilaveten, Günyüzü-Kayakent civarında da sepiyolitli dolomit

üretimi yapılmaktadır (Sabah ve Çelik, 1999). Ülkemizde bulunan sepiyolit yatakları Çizelge 2.8.'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Türkiye'de bulunan büyük sepiyolit yatakları (Can, 1992)

	Yayılım alanı (m^2)	Tabaka kalınlığı (m)	Mümkün rezerv (Ton)
Yörükçayır	1.300.000	1.80	4.680.000
Kepeztepe	800.000	2.00	3.200.000
Çerkezkireç	8.000.000	2.00	32.000.000
Söğütlük	7.000.000	1.20	16.800.000

2.4.5.3.1. Sepiyolit çeşitleri

Sepiyolitin alfa sepiyolit (lületaşı) ve beta sepiyolit olmak üzere 2 çeşidi vardır.

2.4.5.3.1.1. Alfa sepiyolit (lületaşı)

Lületaşı, yurdumuzda Eskişehir yöresine özgü sepiyolit türüdür. Doğada amorf, kompakt halde ve değişik boyda patates yumruları şeklinde bulunur. Dış görünüş ve rengi ile deniz köpüğünü andırdığı için meerschaum olarak bilinen bu tip sepiyolit lifli yapıda olup alfa (a)-sepiyolit adını alır. Böyle kompakt tip sepiyolit Türkiye dışında Somali Cumhuriyeti. Tanzanya, Madagaskar, Fas, Fransa, Yunanistan, Yugoslavya, İspanya., Avusturya ve Kenya'da da rastlanır. Kenya'daki yataklar ekonomik olarak işletilebilecek rezervlere sahiptir. Ancak Kenya yumrulu sepiyolitleri düşük kaliteleri ile Türk Lületaşlarıyla karşılaştırılamaz. Türk lületaşları kalitelerinin üstünlüğü ile dünya'da rakipsizdir (Can, 1992).

2.4.5.3.1.2. Beta sepiyolit

Sepiyolitik kil ise süs eşyası yapımına uygun olmayan, tabakalı sepiyolit tipi olup laminalı(pulsu) bir yapı gösterir ve beta (ß)-sepiyolit olarak, da bilinir Beta-sepiyolit, oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanı ile alfa-sepiyolitten farklıdır. Bu tip sepiyolit sanayi sepiyoliti olarak tanınmaktadır. Sanayi sepiyoliti konusunda

Dünya'daki en büyük üretici İspanya'dır. Az miktarda Türkiye, Çin ve ABD'nin de üretiminden söz edilir (Can, 1992).

2.4.5.3.2. Sepiyolitin özellikleri

2.4.5.3.2.1. Minerolojik özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tip sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşimde %90'ı aşan oranlarda bulunur ve buna eşlik eden mineraller de; genelde dolomit ve simektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir. Bunların haricinde kil dışı karbonat mineralleri, kuvars, feldspat ve fosfatlar da olabilmektedir. Ayrıca, hemen her zaman organik maddeler de bu tipteki sepiyolit kilinin bileşiminde yer alır. Ancak, sepiyolit kiline koyu renk veren organik maddenin oranı %10'u aşmaz.. Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir, yer yer değişik oranlarda illit, detritik kuvars ve volkanik cam da bulunur. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliğini kazanır. Ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemede sepiyolit hemen her zaman %10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer alır (Sabah ve Çelik, 1999).

2.4.5.3.2.2. Fiziksel özellikleri

Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir; organik madde içeriğine bağlı olarak, Sivrihisar güneyi Neojen havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi, koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilir. Madagaskar ve Çin sepiyolitleri gibi bazı uzun lifsi formlar ise krizotil benzeri beyaz ve açık sarı renklidir. Sedimanter oluşumlu, uzun lif demetleri şeklinde bulunan ß-sepiyolitin (tabakalı sepiyolit) lif uzunluğu 100 Å, genişliği 100-300 Å ve kalınlığı 50-100 Å arasında değişebilmektedir. Bununla birlikte bu liflerin uzunlukları standart olmayıp, dünyanın pek çok yerinde farklı uzunluklara sahip sepiyolitler bulunmaktadır. Örneğin Çin ve Ampandrandawa (Madagaskar) sepiyolitlerinin lif uzunluğu bir kaç milimetre hatta santimetreye varmaktadır. Vallecas (İspanya) sepiyolitinin lif boyutları ise 8000x250x40 Å'dır. Sepiyolitin kuruma sıcaklığı

40^{o}C'tır. Erime sıcaklığı ise 1400-1450°C arasında-değişmektedir. Sepiyolitin sahip olduğu fiziksel özellikler, Çizelge 2.9.'da topluca verilmiştir (Sabah ve Çelik, 1999).

Çizelge 2.9. Tabakalı sepiyolitin (sanayi sepiyoliti) fiziksel özellikleri (Sabah ve Çelik, 1999)

Yapı	Lifsi, toğrağımsı
Görünüm	Kaygan
Renk	Beyaz, krem, kahverengi, gri veya pembe, açık sarı
Lif Boyutları Uzunluk Genişlik Kalınlık	 100 Å 100-300 Å 50-100 Å
Gözenek Boyutları Mikropor Çapı Mezopoar Yarıçapı	 15 Å 15-45 Å
Yoğunluk	2-2.5 g/cm^3
Sertlik (Mohs'a Göre)	2-2.5
Kırılma İndisi	1.50
Kuruma Sıcaklığı	40^{o}C
Erime Sıcaklığı	1400-1450^{o}C

2.4.5.3.2.3. Fizikokimyasal özellikleri

2.4.5.3.2.3.1. Sorptif özellikleri

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

- Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları. Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır.

• Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlan ile koordine olmuş su molekülleri (her Mg^{+2} iyonu için iki H_20 molekülü). Bunlar, sorplanan türlerle hidrojen bağları oluşturabilir.

2.4.5.3.2.3.2. Yüzey alanı modifikasyonları

Sepiyolitin tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanalların 3.6x10.6 Å'luk bir kesiti için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak 800-900 m^2/g'dır. Teorik olarak bunun 400 m^2/g'ı dış yüzey, 500 m^2/g'ı de iç yüzey alanıdır. Yüzey alanı ölçümleri, kullanılan absorbant molekülün kristal içi kanallara nüfuz edebilme kapasitesine bağlıdır. Kullanılan metoda göre yüzey alanı değişmektedir.

2.4.5.3.2.3.3. Kolloidal özellikleri

Katı konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan zeta potansiyel ölçümleri, sepiyolitin düşük katı konsantrasyonlarında (2-4 mg/mL) negatif yük sergilediğini ve zeta potansiyelin -15.4 ±2 mV civarında sabit kaldığını göstermiştir. Bu durum, sepiyolitin tuz tipi minerallerden çok kil gibi davrandığına işaret etmektedir. Yine beyaz ve kahverengi Türk sepiyolitleri ile pH'a bağlı olarak yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde, beyaz sepiyolitin sıfır yük noktası pH=4 civarında kahverengi sepiyolitin sıfır yük noktası ise pH=5 civarında bulunmuştur. Katyon değişiminden dolayı özellikle çok değerlikli iyonların (Ca^{+2}, Al^{+3}, Pb^{+2}, Co^{+2}) magnezyum ile yer değiştirerek yüzeyin yükünü belirlemede önemli rol oynadıkları tespit edilmiştir.

2.4.5.3.2.4. Reolojik özellikleri

Sepiyolit ve Paligorskit jel oluşturma özelliğine sahip en önemli iki kil mineralidir. Bunlar diğer killere nazaran nispi olarak düşük konsantrasyonlarda, su veya yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile yüksek viskoziteli ve duraylı süspansiyonlar oluşturabilirler. Sepiyolit, polar olmayan çözücülerle de duraylı süspansiyonlar oluşturabilir; ancak, daha önceden sepiyolitin hidrofil yüzeyinin yüzey aktif bir madde ile değiştirilmesi gereklidir.

Elektron mikroskobunda yapılan incelemelerde, sepiyolitin iğne şeklindeki partiküllerinin Aglomera yapıda olduğu ve bunların çalı-ot yığınlarına benzer geniş lif kümeleri oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu lif yığınları, suda veya yüksek-düşük polariteli diğer çözücülerde kolayca dağılarak sıvıyı bünyelerine hapseder ve bu yolla süspansiyonun viskozitesini artırırlar Bu tür sepiyolit süspansiyonları Newton yasasına uymayan davranış biçimi gösterirler. Bu durum süspansiyonun konsantrasyonu, pH'ı, çekme gerilimi ve elektrolitin bileşimi gibi bir çok parametreye bağlıdır.

2.4.5.3.2.5. Termal özellikleri

Doğal sepiyolit; fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağıl su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermektedir. Sepiyolite ısıl işlem uygulandığında, adı geçen su molekülleri nedeniyle, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişimlere uğramaktadır.

2.4.5.3.2.6. Katalitik özellikleri

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Heterojen katalizörlerin etkinlik, seçicilik, büyük yüzey alanı, mekanik sağlamlık ve termal duraylılık gibi önemli özellikleri, katalizör taşıyıcının gözenekli yapısı ile yakından ilgilidir. Bu ve buna benzer özelliklerinden dolayı sepiyolit minerali, son zamanlarda katalizör taşıyıcı olarak simektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir.

Sepiyolit partiküllerinin yüzeyinde lif ekseni boyunca 5 Å ara ile sıralanan Si-OH grupları, belirli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Doğal sepiyolitte $Si0_2$ mol oranının daha yüksek olması asidik özelliğin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Isıl aktivasyon sıcaklığı ile sepiyolitin asidik karakteri daha da artmakta ve buna paralel olarak asit icatalizli reaksiyonlardaki katalizör etkinliği de fazlalaşmaktadır. Katalizör etkinliğin en yüksek olduğu ısı aktivasyon sıcaklığı 500-600°C'dir. Sepiyolit hem asidik hem de bazik merkeze sahip olması nedeniyle, asit-baz çift fonksiyonlu bir katalizördür (Sabah ve Çelik, 1999).

2.4.5.3.3. Sepiyolitin kullanım alanları

Lüle taşı gibi yumrular halinde bulunan, sepiyolitler genelde süs eşyası ve pipo yapımında kullanılırlar. Yüksek porozite özelliğiyle, absorban olarak, gaz ve sıvıların arıtımında kullanılan sepiyolitik kilin az bulunur ve pahalı oluşu, çevre korama amacıyla (atıkların temizlenmesinde) kullanımını engeller. İşte sepiyolitik kile ihtiyaç ve sepiyolitik killerin değerlendirilmesi gereği bu noktada başlar.

Sepiyolit kili şu alanlarda kullanılmaktadır.

- Yüksek porozitesi nedeniyle gaz ve sıvıların temizlenmesinde absorban olarak,
- Leke çıkartma amacıyla,
- Otomobil sanayinde yakıt temizleme ve korozyona dayanıklı oto boyası imalinde,
- Füze ve diğer uzay araçlarının yalıtılmasında,
- Hafif yapı malzemesi olarak,
- Ülsere karşı ilaç olarak,
- İyon değiştirici olarak,
- Parafinlerin ayrılmasında
- Evcil hayvanların altına yaygı malzemesi olarak kullanılır.

Japonya, ABD'den satın aldığı sepiyolitik kili inşaat sektöründe kullanmayı denemektedir.

Sepiyolitik kil ilaçların bozulmasına sebep olan demiri denetleyebilmesi bakımından (özellikle hidrokortizon gibi ilaçların oksitlenerek bozulmasını önlediğinden) eczacılıkta kullanım alanı bulur. Ayrıca elektrik sanayinde katalizör imalinde, nebati ve madeni yağlarla, şurupların arıtılmasında, petrol arama sondajlarında, askeri mühimmat imalinde, kâğıt ve porselen sanayilerinden kullanılmaktadır (Can, 1992).

2.5. Polimerik Kil Nanokompozit Çeşitleri

2.5.1. Polipropilen - kil nanokompozitleri

Toyota grubunun mükemmel mekanik özellikler sağlayan kil/naylon–6 nanokompozitini geliştirmesi kilin polimerlere destek amaçlı kullanımına ilginin artmasına neden olmuştur ve birçok şirketi bu konuda yatırımlara yöneltmiştir. Geliştirilen bu nanokompozit otomobil parçalarının fabrikasyonunda kullanılmıştır ancak bu uygulama bir süre sonra naylonun yüksek maliyeti nedeniyle durdurulmuştur. Bunun sonucu olarak polipropilenin, nanokompozit üretiminde matriks olarak kullanılması fikri ortaya çıkmıştır.

Plastik mühendisliğinde polimer/kil nanokompozitlerin yüksek mekanik özelliklere sahip olarak gelişimini sağlarken en az iki koşulun sağlanması gerekir; ilk koşul nanopartikülün, polimer matriksine yedirilmesi ve iç-genişlemeyi sağlayarak istenilen etkilerin sağlanmasıdır. Diğer koşul ise kil partiküllerinin polimer ile iç-etkileşimlerinin kontrolünü sağlamaktır. Buna ek olarak kullanılan kil tipinin de kompozitin özelliklerine direkt olarak etki edeceğini söyleyebiliriz.

PP/kil nanokompozitlerinin gelişiminde Manias tarafından bazı noktalar üzerinde durulmuştur. PP nanokompozitlerin hazırlanmasında çeşitli parametrelerin kompozite etkileri olmaktadır, bunlar; karışma sıcaklığı ve süresi, birleştirme prosesi (vida dizaynı, birleştirme tekniği gibi), organokillerin kimyasal yapısı, kompatibilizer konsantrasyonu, vb. şeklindedir. Her parametre, nanokompozit özelliklerini farklı şekilde etkiler ve optimum performans elde etmek için gerekli şartların düşünülmesi gerekmektedir.

Ticari yatırımlar ve yıllar boyu yapılan araştırmalara rağmen PP nanokompozitlerin ticari uygulamaları çok düşük bir oranda gerçekleşmektedir. Bunun nedeni büyük önem taşıyan performans desteğine etkileyen gerekli morfolojinin sağlanmamasıdır. Yapı-özellik iliksilerinin anlaşılması, PP matriksli nanomateryallerin gelişiminde kesin sonuçlanması gereken koşulu oluşturmaktadır. Bunun sonucu olarak amaç mekanik, ısıl ve reolojik özelliklerin değişimini yönlendirmektir (Üner, 2007).

2.5.2. Polietilen teraftalat - kil nanokompozitleri

PET, lif ve filmler gibi yüksek hacimde kullanım alanına sahip bir plastik türüdür. Bugün PET'in en hızlı büyüyen kullanım alanı gıda ve içecek paketleme olduğunu söylemeliyiz. Bu büyümenin nedeni olarak PET' i öne çıkaran özellikleri olan gaz bariyer özelliği, berraklık, rengi ve tat alımına karsı olan direncini gösterebiliriz. Böylece PET, içecekler, su, spor içecekleri, meyve suları ve yer fıstığı gibi gıdaların paketlenmesinde uzun zamandır tercih edilen paketleme materyali olmuştur. Ancak PET' in oksijen ve karbondioksite karsı olan bariyer özelliği ile her paketleme sistemi için istenilen düzeyde değildir. Örneğin bira, şarap ve domates tabanlı ürünler oksijene karşı hassas olup ayni zamanda karbon dioksit kaybına da neden olabiliyorlar. Hatta bazı yumuşak içeceklerde raf ömründeki yetersizlik PET materyallerin yetersiz olabileceğini göstermektedir. Bunları ele alarak bu killerin PET materyallerine dağılmalarını sağlayarak istenen özelliklerde değişimler elde edilebilir.

PET/kil nanokompozitlerin üretiminde iki metot kullanılır. Birincisi smektitlerin islenerek PET monomerine eklenmesi ve polimerizasyonun sağlanması, diğeri ise eriyik halde PET/kil bileşimini sağlamak. Polimerizasyon süresince polarite düştüğü gibi molekül ağırlığı artar ve bu da kil ve polimerin faz ayrımına yol açar (Üner, 2007).

2.5.3. Polietilen - kil nanokompozitleri

Polietilenin apolar olması nedeni ile nanopartiküllerin polimerde olan dağılımı hep zor olmuştur. Ancak kompatibilizer yardımı ile bu sorun ortadan kaldırılıp nanopartiküllerin polimerlere dökülmeleri sağlanarak istenen kompozit malzeme elde edilebilmektedir. Wang, modifiye edilmiş kil olan MMT-Na^+ ile maleik anhidrit asili PE/kil nanokompozitini eriyik karıştırma ile elde etmiştir. Farklı çalışmalara örnek olması açısından kompatibilizer olarak yüzey gerilimini azaltan anyonik ya da katyonik maddeleri kullanarak da istenen kompozite ulaşmak mümkün olmaktadır.

PE/kil nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve özellikleri ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada ise mukavva kâğıdının ekstrüzyonla kaplanması incelenip, materyal miktarını azaltarak daha iyi mekaniksel güç ve bariyer özelliğinde iyileştirme sağlamak hedeflenmektedir (Üner, 2007).

2.5.4. Naylon 6 - kil nanokompozitleri

İlk olarak naylon 6-kil nanokompoziti 1976'da Fujiwara ve Sakamoto tarafından elde edilmiştir. Polimer kompozitlerle karşılaştırıldığında diğer nanokompozitlere benzer olarak yüksek mekanik özellikler, yüksek modül ve güç gözlenmiştir.

Naylon 6-mika nanokompozitinin oksijen, azot, karbondioksit ve su buharına karsı mükemmel bariyer özellikleri bulunur. Saf naylon 6'da 24 saatte 130 cm^3/m^2 su buharı geçerken, %4 mika dolgulu nanokompozitten 50 cm^3/m^2 su buharı geçmektedir ve su buharı geçirgenliği yarısından daha düşük bir değere düşmüştür. Oksijen için geçirgenlik 30 cm^3/m^2'den 5 cm^3/m^2'ye düşmüştür (Üner, 2007).

2.5.5. Sepiyolit takviyeli epoksi kil kompozitleri

Yeni gelişen teknolojik alanlarda mevcut malzemelerin iyileştirilme ihtiyacı nedeniyle birçok çalışma gerçekleştirilmektedir. Termoset plastikler arasında yaygın yeri olan epoksi reçineler genişçe incelenmiştir. Yüksek modül değeri, mükemmel kimyasal ve korozyon dayanımı, olumlu uzunluk genişlik oranı ve yüksek sıcaklıklara dayanma kabiliyetleri de epoksi reçinelerin bu araştırmalarda tercih edilmesine neden olmuştur. Kaplama, yapıştırma, laminat ve kompozit malzeme ve yapısal bileşen olarak kendine kullanım alanı bulmaktadır. Fakat yüksek derecede çapraz bağlar içeren bu yapı oldukça kırılgan olmakla birlikte yüksek yapı dayanımı gereken işlerde kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ya da aleve maruz kaldıklarında organik malzemeler uçucu yanıcı ürünler çıkararak bozuşmaya uğrarlar. Çeşitli kürleştirme yöntemleri arasında aminle kürleştirilen epoksi reçineler, güçlendirilmiş polimerik bünye kompoziti olarak mühendislik araştırmalarında en sık kullanılan malzemelerdir. Sepiyolitler katıldıkları polimerler içerisinde kürleştirme ajanının kimyasal yapısına bağlı olarak, malzemenin mekanik özelliklerinden, yüksek sertlik ve akma dayanımını ve fiziksel özelliklerinden yapıştırma dayanımı, kimyasal direnci, ısıl ve elektrik dirençlerini değiştirebilmektedir. Farklı kimyasal kompozisyonlarda ve geniş sıcaklık aralığında işlenmesine ve farklı çapraz bağ uzunluklarında kürleşmesine imkân sağlamaktadır (Can, 2008).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Lan ve Pinnavaia tarafından 1994 yılında yapılan bir çalışmada epoksi-kil nanokompoziti, bisfenol A bazlı epoksi reçinesi, meta-fenilen diamin çapraz bağlayıcısı ve uzun zincirli muhtelif alkil amonyumlarla modifiye edilmiş smektit kil kullanılarak hazırlanmıştır. 'Eksfoliye' (pulsu yapıda dağılmış) yapılı nanokompozitin oluşumu alkil amonyumlar ile yer değiştirmiş killerin tabiatına bağlı olduğundan uzun lineer alkil zincirler nanokompozitin oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Bu çalışmada iki kademede ısıtma yapılması ile eksfoliye yapıda nanokompozit oluşumu sağlanmıştır. Çünkü 75°C'de ısıtma epoksi reçinesi ve aminin kil tabakaları arasında ortaya çıkan boşluklara göç etmesine ve kil tabakalarının arasındaki uzaklığın 54 Å gibi ortalama bir değere ulaşmasını sağlamıştır. İkinci kademe ısıtma daha ileri polimerleşme ile daha fazla epoksi reçinesi ve aminin galeriler arasına girmesine ve bu da eksfoliye yapıda nanokompozit oluşumuna neden olmuştur. Bilindiği gibi kilin eksfoliye yapıda dağılması galeriler içi polimer oluşumu ile sağlanmaktadır. %15 kil ilavesinin mukavemeti ve E modülü 10 mislinden daha fazla arttırdığı belirlenmiştir. Hazırlanan epoksi-kil nanokompozitlerinde kopma anındaki uzama miktarı, orijinal polimerde olduğu kadardır (Erdem, 2007).

Giannelis ve Messersmith'in 1994 yılında yaptıkları çalışmada epoksi silikat nanokompozitlerini organik olarak modifiye edilmiş mika tipi silikat kullanarak hazırlamıştır. Burada 100-200 °C sıcakta kürleşme prosesinde kürleştirici olarak nadik metil anhidrit, benzildimetilamin veya bor triflorür mono etil amin kullanılmıştır. Kürleşme reaksiyonunun, çapraz bağlanmaya katılan organik modifiye silikatın galerilerine yerleşen alkil amonyum iyonlarının hidroksi etil grupları içerdiği görülmüştür. Bu da polimerik ağ yapısının moleküler açıdan silikat tabakalarına yayıldığını göstermektedir. Nanokompozitin camsı geçiş sıcaklığının (TG) modifiye olmamış polimere göre biraz yükseldiği ve TG aralığının genişlediği anlaşılmıştır. Nanokompozitin dinamik depolama modülünün modifiye olmamış epoksi reçinesine göre hacimce %4 silikat içeren örnekte camsı bölgede yaklaşık %58, kauçuksu plato geçişinde yaklaşık % 450 daha yüksek olduğu ölçülmüştür.

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

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

Bozkurt ve ark. 2007 yılında yaptığı çalışmada, Na montmorillonit kilini ve bu kilin hegzadesiltrimetil amonyum klorür ile modifiye edilmiş ürününü farklı oranlarda epoksi reçine içerisinde kullanarak nanokompozit malzeme üretmişler ve bu malzemelerin mekanik özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir. Sonuç olarak modifiye ürünler daha yüksek çekme dayanımı değerleri vermiş ancak kil oranının artışına bağlı

olarak çekme dayanımı düşme eğilimi göstermiştir. Elastiklik modülü değerlerinde ise modifiye edilmiş kil ilavesi ile bariz bir değişim görülmezken modifiye edilmemiş kil ilavesinde kil miktarının artışı ile değerlerde düşme eğilimi görülmüştür.

Işık ve ark. 2003 yılında yaptıkları çalışmada, polyeter poliol darbe düzenleyici de kullanarak epoksi montmorillonit nanokompozitleri üretmiş ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda polyeter poliol ilavesinin artması ile artan kil miktarlarında çekme dayanımını arttırmadığı hatta düşmesine neden olduğu ancak polyeter poliol kullanılmadan yapılmış olan nanokompozit ürünlerin çekme dayanım değerlerinin kil artışı ile birlikte artış gösterdiği görülmüştür. Elastisite modülü değerlerinde ise polyeter poliol ilavesinin olumlu etki gösterdiği hatta en yüksek elastisite modülü değerine %3 polyeter poliol ilavesinde %5 kil katkısında ulaşıldığı bildirilmiştir (Can, 2008).

Şeker 2010 yılında yaptığı çalışmada ko-matris olarak kullanılan epoksi toulen oligomeri (ETO), toulen ve epiklorohidrinin $BF_3(C_2H_5)_2$ katyonik ortamında reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Kompozitlerde matris olarak 1:1 oranın ETO-Er karışımı, PEPA ve polypox hardener kürleştirici kullanılmıştır. Sepiyolit hem saf, hemde modifiye edilerek kütlece %0-7 oranında matrise karıştırılmıştır. Ayrıca kompozitler %1-3 oranında polietilen glikol (PEG) ile de modifiye edilmiştir.

Can 2008 yılında yaptığı çalışmada çeşitli oranlarda (%0.5, %1, %2 ve %3) epoksi matrisine dahil edilen ham ve HTAB ile modifiye edilmiş organo sepiyolitlerin nanokompozit üzerinde etkilerini birçok fiziksel ve kimyasal testlerle ortaya koymuştur. Çalışma sonucunda sepiyolit katkısının epoksi matriksine uyumlu olduğu göstermiş, organo-sepiyolitler arasında en yüksek mekanik dayanım değerlerinin orta kaplamalı organo kil ile elde edilen kompozitte olduğunu belirtmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin ısıl karakterizasyonu için termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri uygulamış, neticesinde epoksi matriksine dahil edilen sepiyolitlerin olumsuz bir etkisi olmadığını belirtmiştir.

Abu-Hasan 2001 yılında yaptığı çalışmada bir kil minerali olan sepiyolitin epoksi reçinesinde dolgu maddesi olarak kullanılabilir olup olmadığı araştırılmıştır. Parça büyüklüğünün, parça büyüklüğü dağılımının ve sepiyolitin susuzlaştırılmasının epoksi- sepiyolit kompozitlerinin mekanik, morfolojik ve ara yüzey özellikleri üzerindeki etkileri özellikle araştırılmıştır. Ağırlıkça %7.7, 14.3 ve 20 sepiyolit içeren epoksi sepiyolit kompozitleri sulu ve susuzlaştırılmış ve yaklaşık 17 um ve 53 um ortalama çapında değişik sepiyolit örnekleri ile hazırlanmıştır. Sepiyolit-epoksi kompozitlerinin mekanik, morfolojik özellikleri üzerine sepiyolit susuzlaştırılmasının, parça boyutunun ve parça boyut dağılımının etkilerini belirlemek için çekme, darbe ve 3-noktalı eğme testleri uygulanmıştır.

Özatağ 2002 yılında yaptığı çalışmada ağırlıkça farklı içeriklerdeki dolgu maddeleri (%0, %7, %14.3) ve darbe dayanımını geliştiriciler (%0, %1, %3, %5, %7) ile modifiye edilmiş sepiyolit-epoksi kompozitlerinin darbe dayanımı, eğilme ve çekme özelliklerini içeren mekanik davranışlarının yanı sıra termal ve morfolojik özellikleri de incelenmiştir. Sepiyolit, mekanik ve fiziksel özellikleri geliştirmek, maliyeti düşürmek ve son ürün sertliğini arttırmak amacıyla dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Polieter poliol ise daha yüksek darbe dayanımı ve daha yüksek derecede esneklik sağlamak için darbe dayanımı geliştirici olarak kullanılmıştır.

Foix ve ark. 2012 yılında yaptığı çalışmada bir tersiyer amin, sepiyolit ve / veya çok dallı poliester içeren katalizör, bisfenol A (DGEBA) ve tetrahidroftalik anhidrit (THPA) diglisidil eter formülasyonlarının sertleştirme reaksiyonu DSC aracılığı ile incelenmiştir ve her katkı maddesinin etkilerinin neler olduğu değerlendirilmiştir. Epoksi reçine düzenleyiciler olarak sepiyolit ve Boltorn H30 kombine edilerek kullanılmıştır. En iyi tokluk sepiyolit %3 ve Boltorn H30 %10 oranlarında kullanıldığında elde edilmiştir. Elde edilen kaplamalar DMTA ve TGA ile karakterize edilmiş olup ayrıca sertleştirme işlemi sırasında büzülme tespit edilmiştir. Sonuçtaki kaplama sertliğindeki katkı maddelerinin etkisi standart darbe testleri ve SEM ile kırılma yüzeyleri gözlemlenerek tespit edilmiştir.

Tody ve ark. 2006 yılında yaptığı çalışmada yeni sentezlenen alev geciktirici etkili fosfor içeren reaktif aminlerin çapraz bağlayıcı olarak epoksi reçinede kullanıldığında alev geciktirici etkisi oluşturup oluşturmayacağı araştırıldı. Yangın

kaynaklı yıkımın etkisi montmorillonit ve sepiyolit katkı maddeleri kullanılan epoksi nanokompozit ile saf epoksi reçine ile karşılaştırılmıştır. Yapılan incelemeler sonucu fosfor içeren amin, TEDAP ve mükemmel alev geciktirici sağlayan ajanların geleneksel epoksi reçine yerini alabileceği gözlenmiştir. Alev geciktirici performansı daha fazla kil katkısıyla geliştirilebilir. LOI ve HRR sonuçları kil katkılı alev geciktirici etkisi en uygun kütlece %1 dolgulu malzemelerde olduğunu göstermiştir.

Astruc ve ark. 2006 yılında yaptığı çalışmada sertleştirici olarak poliamidoamin ile bisfenol A (DGEBA) epoksi reçine diglisidil eter içeren bir polimer tabanına farklı parçacık boyutuna sahip iki kaolin örneği ile birleşme sonuçları incelenmiştir. Anyonik ve katyonik maddeler, sodyum poliakrilat (Na-PAA) ve dimethyldioctadecylammonium klorür (DOCA), sırasıyla kaolin parçacıklarının bir önceki yüzeye işleme ve matris içine dağılımı geliştirmesinde yardımcı olmuştur.

Beloshenko ve ark. 2005 yılında yaptığı çalışmada sıkıştırma deforme epoksi polimer-thermoexpanded grafit örnekleri (EP-TEG) ve EP-TEG-kaolen bileşimlerinin elektrik direnci ‘R davranışı’ şekil geri kazanımı sıcaklık aralığı içinde araştırılmıştır. Kaolin ilavesi deforme polimer bileşimlerinin elektrik direnç mutlak değerini azaltır ancak R atlama değerini artırır. R değerinde ortaya değişiklikler diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri ile açıklanmıştır.

Sapmaz bu çalışmasında, kil miktarının ve ultrason karıştırmasının, bisfenol A'nın diglisidil eteri (DGEBA) ve montmorillonit bazlı epoksi-kil nanokompozitlerin pişme işlemi esnasında ve öncesinde reolojik özelliklere, ve de jelleşme zamanına etkilerini belirlemek için dinamik mekanik analizler yapılmıştır. Montmorillonit konsantrasyonu, kütlesel olarak 0 ile %10 arasında değiştirilmiş ve örnekler 15, 30, 45 ve 60 dakikalık ultrason karıştırmasına maruz bırakılmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına dayanılarak, viskoelastik özelliklerin kil konsantrasyonu ve ultrason karıştırmasına güçlü bir bağlılığı olduğu anlaşılmıştır. Montmorillonitin eklenmesi aynı zamanda jelleşme zamanını azaltmıştır.

Yano, Usuki ve Okada yaptığı çalışmada, kil minerallerinin boyutu ile oluşan poliimit-kil hibrit filmin özellikleri arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Bunun için dört farklı boyutta (Hectrite, Saponite, Montmorillonit ve Sentetik Mika) kil minerali kullanmışlardır. Bütün bu kil numuneleri 10 Å kalınlığında olup farklı uzunluklarda (Hectrite 460 Å, Saponite 1650 Å, Montmorillonit 2180 Å, Sentetik Mika 2180 Å) silikat tabakalarından oluşmuştur. Yapılan çalışmada en uzun kil mineralinin oluşan hibrit filmin özelliklerinde en etkili iyileştirmeyi gerçekleştirdiği görülmüştür. Poliimit-mika hibrit filminde sadece %2 mika eklenmesinin su buharı geçirgenlik katsayısını dolgusuz poliimite nazaran %10'dan daha az bir değere ulaştırdığı ve termal genleşme katsayısının orijinal değerinin %60'ı seviyelerine düşürdüğü rapor edilmiştir (Erdem, 2007).

Franchini ve ark. 2009 yılında yaptığı çalışmada, DGEBA epoksi reçinesi/modifiye ve modifiye edilmemiş sepiyolit nanokompozitlerinin mekanik ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. Sepiyolit, aminosilan ve glisidilsilanla modifiye edilmiştir. Önce %1,2, 4,2 ve 8,4 oranında modifiye edilmemiş kille kompozitler hazırlanarak mekanik özellikleri incelenmiş, en iyi kil oranı olarak %8,4 belirlenmiştir. Bu oran modifiye sepiyolite de uygulanmış, mekanik özelliklerde en iyi sonuç glisidilsilanla modifiye sepiyolitle elde edilmiştir (Şeker, 2010).

Salahuddin ve ark. tarafından 2002 yılında yapılan bir çalışmada yüksek miktarda kil içeren epoksi-montmorillonit nanokompozit hazırlanmasında yeni bir teknik geliştirilmiştir. Kütlece %70 oranına kadar kil içeren kompozitlerin kil minerallerinin dağılımıyla ilgili olarak sıra dışı bir ışık geçirgenliği gösterdiği gözlenmiştir. X ışınları kırınımı ile çapraz bağlı epoksi matriks içerisinde tabakalar arası 30 ile 70 Å olacak şekilde silikat tabakalarının dağıldığı kanıtlanmıştır. SEM ve TEM ile yapılan incelemeler kil taneciklerinin tabakalar halinde yüzeye paralel bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Silikat katmanlarının epoksi reçine içerisinde kalınlığı 50-120 nm olan kümelerde toplandığı bu kümelerin de ortalama kalınlığı 300 nm olan başka üst kümeleri oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Vickers sertlik ölçümünde %60 kil içeren epoksi-montmorillonit nanokompozitlerin 10-29 kg/mm^2 gibi çok yüksek bir sertlik derecesine sahip olduğunu göstermiştir (Erdem, 2007).

Nohales ve ark. 2006 yılında yaptığı çalışmada, çeşitli kürleştiriciler (alifatik ve sikloalifatik daimin) kullanarak sepiyolit/epoksi reçine DGEBA kompozitlerini hazırlamış, morfolojik, esneklik ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Kompozitlerin yüzey karakterizasyonu SEM ve TEM ile incelenmiştir. Sikloalifatik daiminle kürleştirilmiş kompozitlerin termal kararlılığı ve mekanik özellikleri daha yüksek olmuştur (Şeker, 2010).

Nigam ve ark. 2004 yılında yaptığı çalışmada, ticari bir montmorillonit kilini ve bu kili oktadesilamin amonyum tuzu ile modifiye ederek epoksi reçine içerisinde dağıtma yöntemi ile nanokompozit üretmişler ve nanokompozit malzemelerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarda %6 kil ilavesinde ürünlerin mekanik dayanımlarının en üst seviyeye ulaştığı bu kil miktarından fazla kil oranlarında uygun olmayan kil dağılımdan dolayı nanokompozit ürünlerin mekanik özelliklerinin bozulduğunu belirtmişlerdir (Can, 2008).

Brown ve ark. 2004 yılında yaptığı bir çalışmada, farklı organokiller ile modifiye edilen montmorillonit ve epoksi reçineden elde edilen bir seri nanokompozitin özellikleri rapor edilmiştir. Dinamik, mekanik ve termal analizler ile polimer matriksteki kil plakalarının etkisi incelenmiştir. İyi dağılıma sahip kil sistemlerinde beklendiği gibi düşük sıcaklık modülünün yükseldiği gözlenmiştir. Polimer reçinedeki kil yüklemesinin artmasıyla camsı geçiş sıcaklığının yükseldiği tespit edilmiştir (Erdem, 2007).

Kim ve ark. 2003 yılında yaptıkları çalışmada sindiyotaktik polistiren montmorillonit nanokompozitinin sentezlenmesi üzerinde çalışmışlardır. Kompozit sentez yöntemi eriterek birleştirmedir. Deneylerde kullanılan organokil, saf montmorillonit'in hekzadesiltribütilfosfonyum bromür ile modifiye edilmesiyle sentezlenmiştir. Kil yüklemeleri %1, %3 ve %5'tir. Karakterizasyon için XRD, TEM, DSC ve mekanik analiz yöntemleri kullanılmıştır. TEM görüntüleri ve XRD analiz sonuçlarına göre tabakalı yapı elde edilmiştir. DSC sonucuna göre kristalleşme hızının kil miktarıyla değişmediği gözlenmiştir. TGA ve mekanik analizler sonucunda ısıl özeliklerde ve mekanik özeliklerde iyileşme görülmüştür (Yalçınkaya, 2008).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmamızda saf NPEK 114 epoksi reçinesi ve sepiyolit kili kullanılarak çeşitli kompozit malzemeler oluşturulmuştur. Kompozit malzemenin özelliklerine sepiyolit kilinin, sepiyolit kilini modifiye etmenin, kullanılan sertleştiricilerin ve PEG'in ne gibi etkilere neden olacağının belirlenmesi amaçlanmıştır.

4.1. Materyal

Epoksi Reçinesi: Çalışmalarımızda NPEK 114 epoksi reçinesi kullanılmış olup özellikleri Çizelge 4.1.'dedir. Deneysel çalışmada matris sistemi için gerekli malzeme olarak saf NPEK-114 Epoksi reçinesi kullanılmıştır. Kullanılan bu reçine Konuray Kimya San. ve Tic. Ltd. Şti'den temin edilmiştir. NPEK-114, Bisfenol-A ve epiklorhidrinden üretilen sıvı bir reçinedir.

Çizelge 4.1. Epoksi (NPEK 114) reçinesinin özellikleri

Fiziksel Durum	Akışkan
Epoksi Eşdeğer Ağırlığı (g/eq)	190～210
Viskozite (cps/25℃)	600～1200
Renk	1 max.
Parlama Noktası (℃)	> 150
Yoğunluk (℃)	1.11

Sepiyolit: Çalışmalarımızda Eskişehir-Mihallıççık sepiyoliti kullanılmıştır.

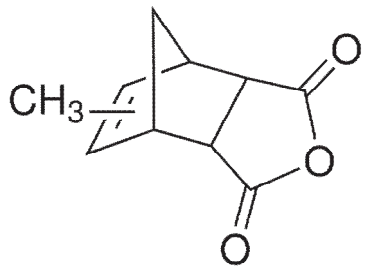
Sertleştiriciler: Çalışmalarımızda amid ve anhidrit sertleştiriciler kullanılmıştır

Amid Sertleştirici (C): Çalışmalarımızda Amid 230x60 sertleştiricisi kullanılmış olup özellikleri Çizelge 4.2.'dedir.

Çizelge 4.2. Amid 230x60 sertleştiricisinin epoksit eşdeğeri

Epoksit eşdeğeri	Amid 230x 60: Epoksi Reçinesi
850-1050	25: 75
1550-2000	15 : 85

Anhidrit Sertleştirici (M): Çalışmalarımızda kullanılan diğer sertleştirici anhidrit MNA (Metil5- nonbornen-2, 3 dikarboksilikanhidrid) kullanılmıştır. Bir diğer adı, metil nadik anhidrit'dir.



Şekil 4.1. Anhidrit sertleştiricinin kimyasal yapısı

PEG: Polietilen glikol.

Hızlandırıcı: Çalışmalarımızda hızlandırıcı olarak 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol kullanılmıştır

Yüzey Aktif Madde: Tetra metil amonyum klorür (TMAC) ve tetra bütil amonyum bromür (TBAB) kullanılmıştır.

Kalıp Ayırıcı: Çalışmalarımızda kalıp hazırlanırken, kalıp ayırıcı olarak vazelin kullanılmıştır.

Asit: Korozyon testinde %10'luk HCl kullanılmıştır.

Baz: Korozyon testinde %10'luk NaOH

Tuz: Korozyon testinde %3'lük NaCl kullanılmıştır.

Saf su: Çalışmalarımızda laboratuar ortamında saflaştırılmış su kullanılmıştır.

4.2. Deneysel Yöntem

4.2.1. Organokil sentezi

Çalışmada kullanılan sepiyolit kili; hem modifiye edilmeden doğal halinde hem de TMAC ve TBAB ile modifiye edilerek organokil haline getirilmiş şeklinde kullanılmıştır. Organokillerin elde edilmesi birbirine benzer yöntemle aşağıdaki gibi yapılmıştır.

Çalışmaya başlanmadan önce TMAC çözeltisi (5 g / 0,5 L) ile 0.1M 100 mL $AgNO_3$ çözeltisi hazırlandı. Daha sonra saf sepiyolit üzerine 15 g/L olacak şekilde saf su eklenerek oluşturulan çözelti mekanik karıştırıcıda 30 dk boyunca karıştırıldı. Karışımlar çöktükten sonra suyun bir kısmı döküldü ve üzerine hazırlanan TMAC çözeltisi eklendi. Daha sonra oluşan karışım 24 saat mekanik karıştırıcıda karıştırıldı ve çökmeye bırakıldı. Çökme gerçekleştikten sonra sepiyolit kili süzüntüden ayrıldı ve daha önce hazırlanan $AgNO_3$ çözeltisinden damlatılarak Cl^- iyonu varlığı arandı. Çözeltide Cl^- iyonu varlığı gözlendi. Bu istenmeyen iyon uzaklaşana kadar sepiyolit kili saf su ile yıkanıp 24 saat çökmeye bırakıldı. İstenmeyen iyon uzaklaştıktan sonra beyaz süzgeç kağıdından geçirilen karışım bir petri kabına alındı ve 105^oC'ta etüvde kurutuldu. Kuruyan çökelek havanda dövülerek toz haline getirildi ve 106 mikronluk elekten geçirildi. Böylece organokil kullanıma hazır hale gelmiş oldu (Ahmetli ve ark., 2012).

TBAB ile organokil eldesi TMAC ile organokil eldesi ile benzer şekilde ve aynı şartlarda gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. Kompozit malzemenin üretilmesi

Çalışmaya başlamadan önce saf epoksi reçinesi (NPEK 114), sepiyolit kili (modifiye edilmemiş ve organokil haline getirilmiş), serleştiriciler (amid ve anhidrit), hızlandırıcı ve PEG uygun ölçekteki kaplara alındı. Etüv, kalıp ve diğer araç gereçler uygun temizleme işlemlerinden geçirildi.

Kompozit malzeme üretiminde amid sertleştirici saf epoksi reçinesi reçinesinin ağırlıkça %20'si kadar, anhidrit sertleştirici ise saf epoksi reçinesi reçinesinin ağırlıkça %30'u kadar sertleştirici kullanılmıştır. Kullanılan sepiyolit kili ve PEG miktarı da kullanılan saf epoksi reçinesi miktarı üzerinden hesaplanmıştır. Hızlandırıcı ise tüm karışımlara 5-6 damla miktarında eklenmiştir. Anhidrit (M) ve amid (C) sertleştiricileriyle üretilen numuneler içerisinde kullanılan maddelerin g cinsinden değerleri Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4.'dedir.

Çizelge 4.3. Anhidrit sertleştiricisiyle üretilen numunelerde kullanılan malzemeler ve ağırlıkları

Numune kodu	Epoksi reçinesi (g)	Sepiyolit (g)	Modifiye sepiyolit (TMAC) (g)	Modifiye sepiyolit (TBAB) (g)	Sertleştirici (Anhidrit) (g)	PEG (g)
C0M	12.300	--	--	--	3.700	--
C3M	11.930	0.370	--	--	3.700	--
CC3M	11.930	--	0.370	--	3.700	--
CB3M	11.930	--	--	0.370	3.700	--
C5M	11.685	0.615	--	--	3.700	--
CC5M	11.685	--	0.615	--	3.700	--
CB5M	11.685	--	--	0.615	3.700	--
C5P5M	11.070	0.615	--	--	3.700	0.615
CC5P5M	11.070	--	0.615	--	3.700	0.615
CB5P5M	11.070	--	--	0.615	3.700	0.615
C10M	11.070	1.230	--	--	3.700	--
CC10M	11.070	--	1.230	--	3.700	--
CB10M	11.070	--	--	1.230	3.700	--

C**:** Sepiyolit Kili, C: TMAC, B: TBAB, M: Anhidrit sertleştirici, P: PEG

Çizelge 4.4. Amid sertleştiricisiyle üretilen numunelerde kullanılan malzemeler ve ağırlıkları

Numune kodu	Epoksi reçinesi (g)	Sepiyolit (g)	Modifiye sepiyolit (TMAC) (g)	Modifiye sepiyolit (TBAB) (g)	Sertleştirici (Amid) (g)	PEG (g)
C0C	13.330	--	--	--	2.660	--
C3C	12.930	0.400	--	--	2.660	--
CC3C	12.930	--	0.400	--	2.660	--
CB3C	12.930	--	--	0.400	2.660	--
C5C	12.665	0.665	--	--	2.660	--
CC5C	12.665	--	0.665	--	2.660	--
CB5C	12.665	--	--	0.665	2.660	--
C5P5C	12,000	0.665	--	--	2.660	0.665
CC5P5C	12,000	--	0.665	--	2.660	0.665
CB5P5C	12,000	--	--	0.665	2.660	0.665
C10C	12,000	1.330	--	--	2.660	--
CC10C	12,000	--	1.330	--	2.660	--
CB10C	12,000	--	--	1.330	2.660	--

C: Sepiyolit kili, B: TBAB, C: TMAC, C: Amid sertleştirici P: PEG, 1,3,5,10 ise % madde miktarı

Yukarıdaki oranlarda hazırlanan her tür kompozit malzemeden en az 2'şer adet üretilerek hepsi analiz edilmiş olup elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır.

Örneğin numune kodu CC5P5C ve CB5P5C olan numunelerimizin açılımı sırasıyla şu şekildedir. ilk C ifadesi kullanılan sepiyolit kilini, ikinci C eğer numunede kullanılan sepiyolit modifiye edilmişse bunu TMAC ile modifiye edildiğini, 5 ifadesi saf epoksi reçinesi reçinesinin %5'i kadar modifiye edilmiş (edilmemiş) sepiyolit kil miktarını, P ifadesi kompozitte PEG kullanıldığını, ikinci 5 ise epoksi reçinesinin %5'i kadar PEG kullanıldığını en sondaki C ise kullanılan amid sertleştiriciyi ifade etmektedir.

Numune kodu C3C olan numunenin üretim aşamaları şu şekildedir; küçük bir behere 12.930 g saf epoksi reçinesi hassas bir terazide tartıldı ve üzerine saf epoksi reçinesi reçinesinin %3'ü kadar 0.400 g sepiyolit kili eklenerek homojen bir karışım sağlanana kadar iyice karıştırıldı. Bu karışımın üzerinde saf epoksi reçinesi reçinesinin %20'si kadar 2.660 g amid serleştiricisi eklendi ve karışım homojen bir hale getirildi. Son olarak bu karışıma 5-6 damla hızlandırıcı eklenen karışım daha önceden temizlenen ve vazelin sürülen kalıba dikkatli bir şekilde döküldü. PEG içeren kompozit

malzemelerde PEG karışıma hızlandırıcıdan önce eklenerek karıştırılmıştır. Kompozit malzemeleri kalıba döktükten sonra oluşan hava kabarcıklarının uzaklaşması için laboratuar sıcaklığında 2 saat kadar beklendikten sonra kalıp etüve koyuldu. Kürleme işleminde kalıp etüvde 60^{o}C'ta 12 saat 120 ^{o}C'ta 6 saat bekletildi. Kürleme işlemi bittikten sonra kalıplar laboratuar ortamında soğuduktan sonra kompozit malzemeler uygun bir şekilde kırmadan ve çatlatmadan çıkarıldı.

4.3. Numunelere Uygulanan Testler

4.3.1. Çekme testi

Hazırlanan tüm numunelerin çekme dayanımı TST MARES isimli çekme basma test cihazında yapılmıştır. Çekme dayanımı test sonuçları Çizelge 5.1. ve Çizelge 5.2.'de verilmiştir.

4.3.2. Sertlik testi

Hazırlanan tüm numunelerin ortalama sertliği Shore Drometer cihazında ölçülmüştür. Numunelerin her biri cihazda 3 defa ölçülmüş olup bu 3 sonucun ortalaması hesaplanarak sonuçta ortalama sertlik bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.3.'de verilmiştir.

4.3.3. Korozyon testi:

Hazırlanan numunelerden C0M, C5M, C5P5M, CC5M, CC5P5M, CB5M, CB5P5M, C0C, C5C, C5P5C, CC5C, CC5P5C, CB5C ve CB5P5C yaklaşık 1-2 g miktarında parça koparılarak %10'luk HCl, %10'luk NaOH ve %3'lük NaCl çözeltileri olan ortamlarda 3 hafta süreyle bekletilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'te verilmiştir.

4.3.4. Adhezyon testi:

4x3 cm ebatlarındaki metal parçacıklar, C0M, C5M, C5P5M, CC5M, CC5P5M, CB5M, CB5P5M, C0C, C5C, C5P5C, CC5C, CC5P5C, CB5C ve CB5P5C kodlu numunelerden hazırlanan kompozit karışımlarıyla yüzeyleri homojen bir şekilde kaplanarak ana malzemenin üretim aşamasındaki aynı işlemlere tabi tutulmuştur. Bu kaplanmış metaller kompozit numuneleri ürettiğimiz şartlar olan 60^{o}C'ta 12 saat ve 120^{o}C'ta 6 saat etüvde bekletilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.5.'te verilmiştir.

4.3.5. Su absorbsiyonu

Hazırlanan numunelerden C5M, C5P5M, CC5M, CC5P5M, CB5M, CB5P5M C5C, C5P5C, CC5C, CC5P5C, CB5C ve CB5P5C kodlu numunelerden yaklaşık 1 g olacak şekil parçalar koparıldı. Bu parçaların önce ağırlıkları hassas terazide ölçülmüş ve not edilmiştir. Daha sonra numuneler saf su ortamında 2 hafta bekletilmiştir. Numunelerin her 2 günde 1 ağırlıkları üzerleri kuru haldeyken ölçülüp not edilmiştir. Su absorbsiyonu testi sonuçlar Çizelge 5.6., Çizelge 5.7. ve Şekil 5.1., Şekil 5.2.'de verilmiştir.

4.3.6. Termal gravimetrik analiz (TGA)

C0M, C5M, CC5M, CB5M, C0C, C5C, CC5C, CB5C, CC5P5C, CB5P5C kodlu numunelerin TGA analizleri Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde yaptırılmıştır. Analizler dakikada 10^{o}C ısıtma hızıyla azot atmosferinde yapılmıştır. Maksimum sıcaklık 650^{o}C'ye kadar çıkartılmıştır. Elde edilen TGA verilerinden elde edilen değerler Çizelge 5.8.'de verilmektedir. TGA verileri ise ekler kısmında verilmektedir.

4.3.7. SEM görüntüleri

Üretilen numunelerden C0C, C0M, C5C, C5M, CB5C, CB5M, CC5C, CC5M, CB5P5C, CC5P5C kodlu numunelerin SEM görüntüleri alınmıştır. Numunelerin SEM görüntüleri Selçuk Üniversitesi ileri teknoloji araştırma ve uygulama merkezinde alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.3, Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te verilmektedir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLARI

5.1. Çekme Testi Sonuçları

Çizelge 5.1. Çekme testi mukavemet (N) sonuçları

MUKAVEMET (N)						
% Oran	Anhidrit Sertleştirici			Amid Sertleştirici		
	Sepiyolit kili	Klor-kil	Brom-kil	Sepiyolit kili	Klor-kil	Brom-kil
0	33.441	--	--	20.962	--	--
3	19.440	18.181	20.694	11.556	12.220	11.880
5	12.493	15.535	15.222	7.788	9.061	8.451
10	11.869	12.120	15.921	7.590	7.158	7.410
5 + %5 PEG	14.280	21.141	17.830	10.221	10.061	9.002

Klor-kil: TMAC ile modifiye edilmiş sepiyolit kili

Brom-kil: TBAB ile modifiye edilmiş sepiyolit kili

Çizelge 5.1'de numunelere ait çekme testi mukavemet (N) sonuçları verilmiştir. Çizelge 5.1.'deki sonuçlara bakıldığı zaman anhidritli sertleştirici kullanılan malzemelerin mukavemet değerinin amid sertleştirici kullanılan malzemelerin mukavemet değerinden daha fazla olduğu görülmektedir. Her iki tür sertleştiricinin kullanıldığı numunelerdeki sepiyolit kili oranı arttıkça mukavemet değerinin düştüğü ancak PEG ilavesinin mukavemet değerine genellikle olumlu etki gösterdiği görülmektedir. Genel olarak gözüken diğer bir önemli nokta ise TMAC ile modifiye edilmiş organokilin kullanıldığı numunelerin TBAB ile modifiye edilmiş organokilin kullanıldığı numunelerden çok daha iyi mukavemet değerlerine ulaşmış olmasıdır. Sonuç olarak sepiyolit kili katkısı malzemenin mukavemet değerini azaltmakta, organokil kullanımı doğal sepiyolit kili kullanımına göre mukavemete olumlu etki yapmakta, kullanılan polietilen glikol ise olumlu etki yapmaktadır. Kullanılan sertleştiricilerden ise anhidrit yapılı sertleştirici amid yapılı sertleştiriciye göre mukavemete daha olumlu etki yapmaktadır.

Çizelge 5.2. Çekme testi % uzama (mm) sonuçları

% UZAMA (mm)						
% Oran	Anhidrit Sertleştirici			Amid Sertleştirici		
	Sepiyolit kili	Klor-kil	Brom-kil	Sepiyolit kili	Klor-kil	Brom-kil
0	3.219	--	--	2.437	--	--
3	1.906	1.844	1.844	1.516	1.844	1.844
5	1.234	1.422	1.422	1.187	1.609	0.797
10	1.254	1.266	1.656	1.172	1.249	1.438
5 + %5 PEG	1.359	1.984	1.297	1.538	0.938	1.842

Klor-kil: TMAC ile modifiye edilmiş sepiyolit kili

Brom-kil: TBAB ile modifiye edilmiş sepiyolit kili

Çizelge 5.2'de numunelere ait % uzama (mm) değerleri verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında tıpkı mukavemet sonuçlarında olduğu gibi anhidrit sertleştirici kullanılan numunelerin % uzama miktarı amid sertleştirici kullanılan numunelerden fazla olduğu görülmektedir. Sepiyolit kili oranı arttıkça % uzama miktarı düşmektedir. Mukavemet sonuçlarına benzer olarak PEG % uzama değerine olumlu etki etmiştir.

Can (2008) yapmış olduğu doktora tezi çalışmasında da, Vantico isimli bir firma tarafından üretilmiş olan Araldite GY 253 BD ticari kodlu epoksi monomeri ile bu monomerin kürleştirilmesi (sertleştirilmesi) amacıyla yine aynı firma tarafından üretilmiş olan Aradur 2964 CH ticari kodlu bir çeşit alifatik poliamin sertleştirici kullanılmıştır. Diğer taraftan, sepiyolitten organokil üretimi için yapılan modifikasyon çalışmalarında modifikatör olarak katyonik bir yüzey aktif madde olan heksadesiltrimetil amonyum bromür (HTAB) kullanılmıştır. Çalışma sonucunda neredeyse bütün numunelerde uzama değerlerinin saf epoksi numunesinin uzama değerinden daha düşük olduğunu, kompozit malzemedeki sepiyolit kili ister doğal halde ister modifiye edilmiş halde olsun ilave edilen sepiyolit kili numunenin uzama değerini düşürdüğü sonucuna varmıştır.

Şeker 2010 yılında yaptığı çalışmada DER-321 epoksi reçinesi, sepiyolit kili ve PEG kullanarak kompozit malzemeler hazırlamıştır. Çalışmada sepiyolit kilini tetrametil amonyumklorür ile modifiye etmiştir ve sertleştirici olarak ise polietilen poliamin (PEPA) ve Polypox Hardener 043 sertleştiricilerini kullanmıştır. Yapmış olduğu çalışma sonucunda PEG katkısınız sepiyolit kili ve organokil ilavesinin numunenin hem mukavemet değerini hemde % uzama değerini azalttığı sonucuna varmıştır.

5.2. Sertlik Testi Sonuçları

Çizelge 5.3. Sertlik testi sonuçları

% Oran	Anhidrit Sertleştirici			Amid Sertleştirici		
	Sepiyolit kili	Klor-kil	Brom-kil	Sepiyolit kili	Klor-kil	Brom-kil
0	85.662	--	--	81.667	--	--
3	83.659	83.165	82.661	79.331	78,000	78.402
5	82. 802	82.503	82.454	78.803	78.660	74,000
10	82.205	82.164	80.658	78.332	76.061	75.660
5 + %5 PEG	80.133	81.861	80.404	75.334	71.330	72.300

Klor-kil: TMAC ile modifiye edilmiş sepiyolit kili

Brom-kil: TBAB ile modifiye edilmiş sepiyolit kili

Shore Drometer sertlik cihazında ölçülen numunelere ait sertlik değerlerinin ortalaması Çizelge 5.3.'te verilmiştir. Çizelge 5.3.'te incelendiğinde, en yüksek sertlik değeri katkısız halde üretilen saf epoksi reçine malzemesinin sertlik değeridir. Kompozit yapımında kullanılan bütün katkı maddeleri saf epoksi reçine malzemesinin sertlik değerini düşürmektedir. Tablodan elde edilen diğer önemli sonuç ise anhidrit sertleştirici kullanılan numunelerin sertlik değerinin amid sertleştirici kullanılan numunelerin sertlik değerinden yüksek olduğudur.

Anhidrit ve amid sertleştirici kullanılan numuneler benzer sertlik davranışları göstermiştir. Her iki sertleştiricinin kullanıldığı numunelerde modifiye edilmemiş sepiyolit kili kullanılan numunelerde sepiyolit kili katkı miktarı arttıkça sertliğin giderek azaldığı görülmektedir. Her iki organokil kullanılan numunelerde de benzer olarak kompozit malzeme içerisinde organokil yüzdesi arttıkça sertlik değeri

azalmaktadır. Kullanılan sepiyolit kili doğal haldeyken sertlik değeri organokil haldeki sertlik değerinden daha fazladır. Yani organokil kullanmak sertliği düşürmektedir. Benzer şekilde PEG katkısı da sertlik değerini önemli ölçüde azaltmaktadır.

Şeker, 2010 yılında yaptığı çalışmada DER-321 epoksi reçinesi, sepiyolit kili ve PEG kullanarak kompozit malzemeler hazırlamıştır. Çalışmada sepiyolit kilini tetrametil amonyumklorür ile modifiye edilmiş olup sertleştirici olarak ise polietilen poliamin (PEPA) ve Polypox Hardener 043 sertleştiricilerini kullanmıştır. Yapmış olduğu çalışma sonucunda PEG katkısının numunelerin sertliğinin belirgin şekilde azalttığını ayrıca PEG oranının artmasının da sertliği önemli ölçüde azalttığı göstermiştir.

5.3. Korozyon Testi Sonuçları

Çizelge 5.4. Korozyon testi sonuçları

Sertleştirici	Numune	%10'luk HCl	%10'luk NaOH	%3'luk NaCl	Su
Anhidrit Sertleştirici	C0M	+++	+++	+++	+++
	C5M	++-	+++	+++	+++
	C5P5M	++-	+++	+++	+++
	CC5M	++-	+++	+++	+++
	CC5P5M	+--	+++	+++	+++
	CB5M	+--	+++	+++	+++
	CB5P5M	+--	+++	+++	+++
Amid Sertleştirici	C0C	+++	+++	+++	+++
	C5C	+++	+++	+++	+++
	C5P5C	+++	+++	+++	+++
	CC5C	++-	+++	+++	+++
	CC5P5C	++-	+++	+++	+++
	CB5C	+++	+++	+++	+++
	CB5P5C	+++	+++	+++	+++

+: 1. Hafta ++: 2. Hafta +++: 3. Hafta

Korozyon testine tabi tutulan tüm numunelerin %10'luk HCl, %10'luk NaOH, %3'luk NaCl çözeltileri ve saf su içerisindeki korozyon dayanımları Çizelge 5.4.'tedir. Korozyon testi süresince kompozit malzemeler asit, baz ve tuz çözeltileri içerisinde 3

hafta boyunca bekletilerek numunelerdeki değişimler 2 günde bir gözlemlenmiştir. İlk hafta yapılan gözlemlerde bütün malzemelerde ve çözelti renklerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. İkinci hafta yapılan gözlemde %10'luk HCl çözeltisinde bulunan CB5M kodlu numunenin çözelti renginde değişme olmuştur. Bu hafta içerisinde anhidrit sertleştirici kullanılan %10'luk HCl çözeltisinde bulunan tüm numunelerde çözelti renginde değişme başlarken, amid sertleştirici kullanılan numunelerde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Üçüncü hafta yapılan gözlemlerde ise anhidrit sertleştiricisiyle üretilmiş ve %10'luk HCl çözeltisin içerisinde bulunan numunelerin tamamının çözelti renginde değişme gözlenmiş olup amid sertleştirici kullanılan numunelerden ise CC5P5C ve CC5C kodlu numunelerde bir miktar bozulma başlamıştır. 3 hafta süresince %10'luk NaOH, %3'lük NaCl çözeltileri ve saf su içerisinde bulunan kompozit numunelerinin tamamının fiziksel yapısında bozulma, çözelti ve malzeme renginde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir.

Bu gözlem sonuçlarından üretilen malzemelerimizin baz, tuz ve su ortamına dayanıklı olduğu fakat asit ortamına ise dayanıksız olduğu belirlenmiştir. Kompozit malzeme üretiminde kullanılan sepiyolit kili ve organokil saf ER malzemesinin asit dayanımını düşürürken baz, tuz ve su dayanımına olumsuz herhangi bir etkisi olmamıştır. Bu sonuçlardan sepiyolit ve saf epoksi reçinesi ile hazırlanan homojen kompozit malzeme karışımlarının asit içermeyen ortamlarda kullanılacak malzemelerde bir yüzey kaplama maddesi olarak ta kullanılabileceğini göstermektedir.

5.4. Adhezyon Testi Sonuçları

Çizelge 5.5. Adhezyon testi sonuçları

Sertleştirici	Numune	% Adhezyon
Anhidrit Sertleştirici	C0M	100
	C5M	97
	C5P5M	97
	CC5M	97
	CC5P5M	97
	CB5M	97
	CB5P5M	97
Amid Sertleştirici	C0C	100
	C5C	97
	C5P5C	97
	CC5C	97
	CC5P5C	97
	CB5C	97
	CB5P5C	97

% Adhezyon aşağıdaki formülle göre hesaplanır:

% Adhezyon = ((a-b) /a) x 100

a: Metal yüzeyindeki karelerin sayısı

b: Kopan karelerin sayısı

a-b: Metal yüzeyinde kalan kare sayısı

Yapılan adhezyon testi sonucunda malzemelerdeki % adhezyon yukarıdaki gibi hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.5.'te verilmektedir.

Anhidrit ve amin sertleştirici içeren saf epoksi reçinesi ve saf epoksi reçinesi üzerine %5 doğal sepiyolit kili, ve modifiye edilmiş sepiyolit kili kullanılarak hazırlanan her bir kompozit karışımıyla temiz herhangi bir kirlilik ve yağ içermeyen metal yüzeyine 100 – 120 μm kalınlığında ince bir film kaplanır. Kaplamalar oda

sıcaklığında kabarcıkların çıkması için bekletilir. Yüzeyi kaplanan metal numuneleri kompozitleri ürettiğimiz aynı şartlara ve aynı işlemlere tabi tutulmuştur. Kürleme işleminden sonra yüzeyi kaplı olan metal parçalarına adhezyon testleri uygulanmıştır. Bu test şu şekilde uygulanmıştır. Metal yüzeyindeki film keskin bir aletle eşit ve küçük (1-2 mm) parçalara bölünür, bunların üzerine yapışkanlığı kuvvetli olan bir bant iyice yapıştırılır ve bu bant kuvvetle çekilerek plakadan ayrılır. Bu işlem sonucu plaka yüzeyinde kalan ve ayrılan kısımların sayısından % adhezyon kabiliyeti bulunur.

Yapılan testler sonucunda Çizelge 5.5.'ten de görüleceği gibi bütün kompozitlerin temiz metal yüzeylerine iyi bir şekilde yapıştığı, zamanla kaplamalarda herhangi bir kavlama ve kabarmanın olmadığını tespit edilmiştir. Yapılan test sonuçlarından kaplamaların yüzeyi kesilirken bazılarında küçük çatlamalar meydana gelmiştir ve bu çatlaklıklar kaplamaların adhezyon değerini az da olsa düşürmektedir.

Adhezyon sonuçları bize saf epoksi reçinesi reçinesine sepiyolit eklenmesinin saf epoksi reçinesinde var olan adhezyon kabiliyetini düşürmediğini göstermektedir. Bu sonuçlar bize sepiyolit ve saf epoksi reçinesi ile hazırlanan homojen kompozit malzeme karışımlarının bir yüzey kaplama maddesi olarak ta kullanılabileceğini göstermektedir.

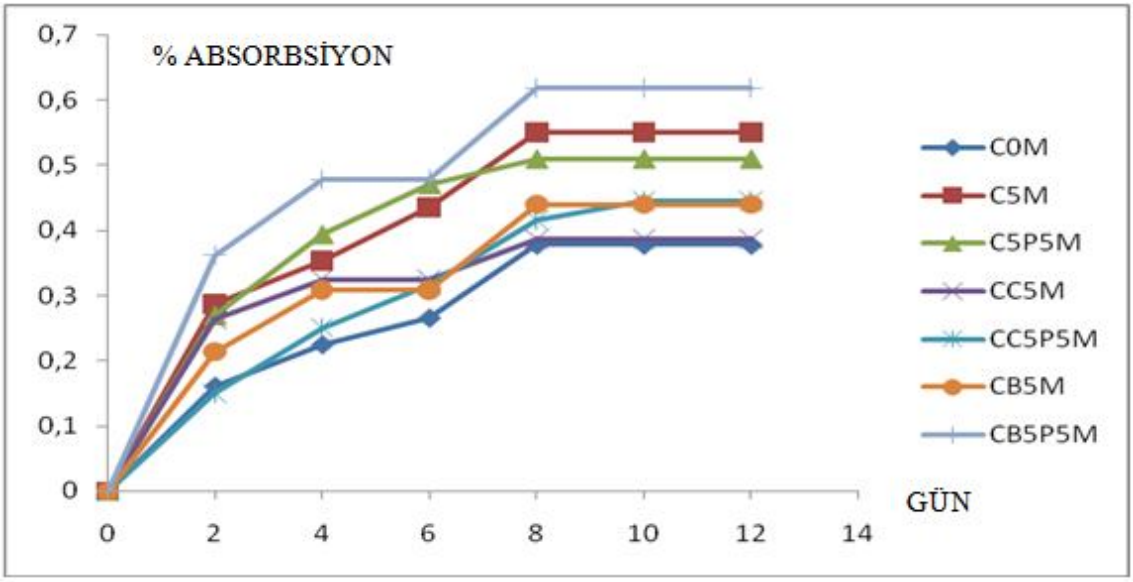
5.5. Su Absorbsiyonu Testi Sonuçları

Su absorbsiyonu testinden elde edilen su absorbsiyonu (%) değerleri Çizelge 5.6. ve Çizelge 5.7.'de verilmiştir.

Çizelge 5.6. ve Çizelge 5.7.'den elde edilen verilerden % absorbsiyon – gün grafikleri elde edilmiş olup bu grafikler Şekil 5.1. ve Şekil 5.2.'de verilmiştir.

Çizelge 5.6. Anhidrit sertleştirici kullanılan numunelerin su absorbsiyon (%) değerleri

	0	2	4	6	8	10	12
C0M	0	0.161	0.225	0.266	0.378	0.378	0.378
C5M	0	0.287	0.353	0.435	0.550	0.550	0.550
C5P5M	0	0.270	0.394	0.471	0.510	0.510	0.510
CC5M	0	0.263	0.325	0.325	0.387	0.387	0.387
CC5P5M	0	0.150	0.251	0.316	0.416	0.445	0.445
CB5M	0	0.214	0.309	0.309	0.440	0.440	0.440
CB5P5M	0	0.362	0.478	0.478	0.618	0.618	0.618

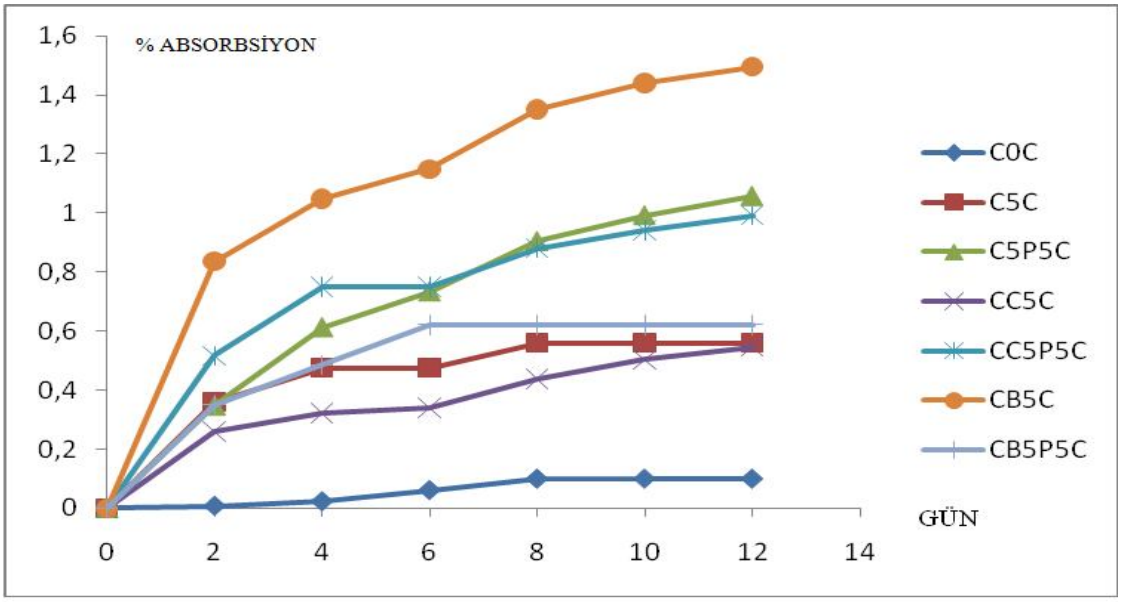


Şekil 5.1. Anhidrit sertleştirici kullanılan numunelerin su absorbsiyon (%) grafikleri

Şekil 5.1.'de anhidrit kullanılan %5 numunelerin tümünün 2 gün aralıklarla çektiği su miktarının % oranları verilmiştir. Sepiyolit kili kullanılmayan C0M numunesi referans alındığında tüm numunelerin benzer davranışlar gösterdiği görülmektedir. Absorbe edilen su yüzdesinin tüm numunelerde referans numunenin % olarak çektiği su miktarından daha fazla su çekmiş olduğu görülmektedir. CC5P5M hariç tüm numunelerde ki su çekme 4. ölçümden sonra (8. gün) bitmiştir. Oranlar göze alındığında sepiyolit kili katkısının su çekmeye çok fazla bir etki etmediği ancak PEG eklentisinin su çekme hızına güçlü bir etkisi olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 5.7. Amid sertleştirici kullanılan numunelerin su absorbsiyon (%) değerleri

	0	2	4	6	8	10	12
C0C	0	0.008	0.022	0.060	0.098	0.098	0.098
C5C	0	0.360	0.475	0.475	0.560	0.560	0.560
C5P5C	0	0.347	0.613	0.734	0.904	0.992	1.057
CC5C	0	0.260	0.323	0.341	0.439	0.503	0.547
CC5P5C	0	0.516	0.749	0.749	0.881	0.942	0.992
CB5C	0	0.836	1.048	1.149	1.350	1.439	1.495
CB5P5C	0	0.349	0.485	0.621	0.621	0.621	0.621



Şekil 5.2. Amid sertleştirici kullanılan numunelerin su absorbsiyon (%) grafiği

Şekil 5.2.'de amid kullanılan %5 numunelerin tümünün 2 gün aralıklarla çektiği su miktarının % oranları verilmiştir. Sepiyolit kili kullanılmayan C0C numunesi referans alındığında çoğu numunenin yaklaşık benzer davranışı gösterdiği görülmekte olup çekilen su yüzdesinin tüm numunelerde referans numunenin % olarak çektiği su miktarından çok daha fazla su çektiği görülmektedir. Çoğu numune 6. ölçümde (12. gün) bile su almaya devam etmektedir. Tablolarda görülen en bariz noktalardan biri de tüm numunelerin referans numuneye göre % olarak oldukça fazla su çekmesidir (4-14 kat).

Genel anlamda polimerlerin su absorbsiyon değerleri polietilen, polipropilen ve politetrafloretilen için %0, polistiren için %0.1, politester ve polikarbonat için %0.2, poliakrilonitril, naylon6-6 ve naylon 6 için ise %1.5'tir (Saçak, 2005).

Elde edilen polimerik kompozit malzemelerin % su absorbsiyon değerleri ise anhidrit sertleştirici içeren malzemeler için %0.3 - %0.6 arasında, amit sertleştirici içeren malzemeler için ise %0.09- %1.5'tir. Bu sonuçlar literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığında kabul edilebilir değerler arasında olduğu görülmektedir.

5.6. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Kompozit numunelerin TGA analizleri Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde yaptırılmıştır. Grafiklerden elde edilen veriler Çizelge 5.8.'dedir. TGA grafikleri EK-1, EK-2, EK-3, EK-4, EK-5, EK-6, EK-7, EK-8, EK-9 VE EK-10'da verilmektedir.

Çizelge 5.8. TGA sonuçları

Sertleştirici	Numune	İlk Bozunma Sıcaklığı (IDT)	%5 Bozunma Sıcaklığı ^{o}C	%10 Bozunma Sıcaklığı ^{o}C	%50 Bozunma Sıcaklığı ^{o}C
Anhidrit Sertleştirici	C0M	220.597	260.881	305.271	421.146
	C5M	220.445	247.751	305.154	420.173
	CC5M	225.741	250.841	318.733	422.715
	CB5M	230.300	274.423	326.347	423.623
Amid Sertleştirici	C0C	210.055	347.378	373.045	420.849
	C5C	220.824	352.892	379.693	429.268
	CC5C	225.546	337.096	350.464	426.436
	CB5C	224.724	340.615	372.442	427.334
	CC5P5C	220.147	334.919	369.014	427.344
	CB5P5C	215.567	320.620	339.620	425.924

Kompozit malzemelerin ısıya karşı dayanımını belirlemek için TGA analizleri yapılmıştır. Kompozitlerin TGA eğrilerinde bozulma yolunun, saf epoksi reçinesine göre amid sertleştirici kullanılan malzemelerde daha yüksek sıcaklık değerlerine doğru kaydığı görülmekteyken, anhidrit sertleştirici kullanılan numunelerde ise fazla bir değişim görülmemektedir (Çizelge 5.8.). Sepiyolit tabakalarının, matriks içinde dağılmasıyla sıcaklıkla bozulan ürünlerin ortamdan uzaklaşması zorlaşmaktadır. Bu nedenle öncelikle tabakaların dışında kalan ürünler ortamdan hızla uzaklaşmaktadır.

Anhidrit sertleştiricinin kullanıldığı kompozitlerde numunelerin bozunmaya başladığı 220°C ve %50 bozunduğu 421°C'deki numunelerin kalan yüzde miktarları saf epoksi reçine numunesine göre azda olsa değişmiştir. Kompozite ilave edilen sepiyolit/organokil miktarı sıcaklık dayanımını artırmakta, bu durumun nedeni artan sepiyolit kili miktarları ile kil fazının daha etkin olmasıdır. Amid sertleştirici kullanılan kompozit malzemelerde; numunenin bozunmaya başladığı 210°C ve %50 bozunduğu 420°C'deki numunelerin kalan yüzde miktarları saf epoksi reçine numunesine göre azda olsa değişmiştir. Kompozite ilave edilen sepiyolit/organokil miktarı sıcaklık dayanımını artırmakta, bu durumun nedeni kompozit içerisinde artan sepiyolit miktarları ile sepiyolit fazının kompozit içerisinde daha etkin olmasıdır. Kompozite PEG ilavesi ise sıcaklık dayanımını azda olsa azaltmaktadır.

TGA grafiklerinden elde edilen ve Çizelge 5.8.'e aktarılan verilerden de görüldüğü gibi kompozit malzemeye eklenen sepiyolit/organokil termal dayanımı artırırken ilave edilen PEG ise termal dayanımı azaltmaktadır. Kompozit içerisine eklenen kil/organokil kompozit malzemelerin yanma ya da ısıya maruz kaldıklarında saf epoksi reçinesine göre biraz daha dayanıklı olmasını sağladığı görülmektedir. Çizelgenin geneline bakıldığı zaman anhidrit sertleştirici içeren kompozit malzemelerin amid sertleştirici içeren kompozit malzemelere göre daha yüksek termal dayanıma sahip olduğu görülmektedir.

Ray ve Okamato'nun (2003) yayınladıkları tabakalı killer ile hazırlanan nanokompozit derleme makalesinde de belirtildiği gibi killer ve bu çalışmadaki sepiyolit, bünyesinde yer aldıkları malzemeler için bir ısıl bariyer görevi görmektedirler. Bu sepiyolitler özellikle ısıl direnci artırmaya yönelik tasarlanmış yüzey aktif maddeler ile modifiye edilirse ısıl bozunma sıcaklığının daha fazla ötelenmesi mümkündür (Can, 2008).

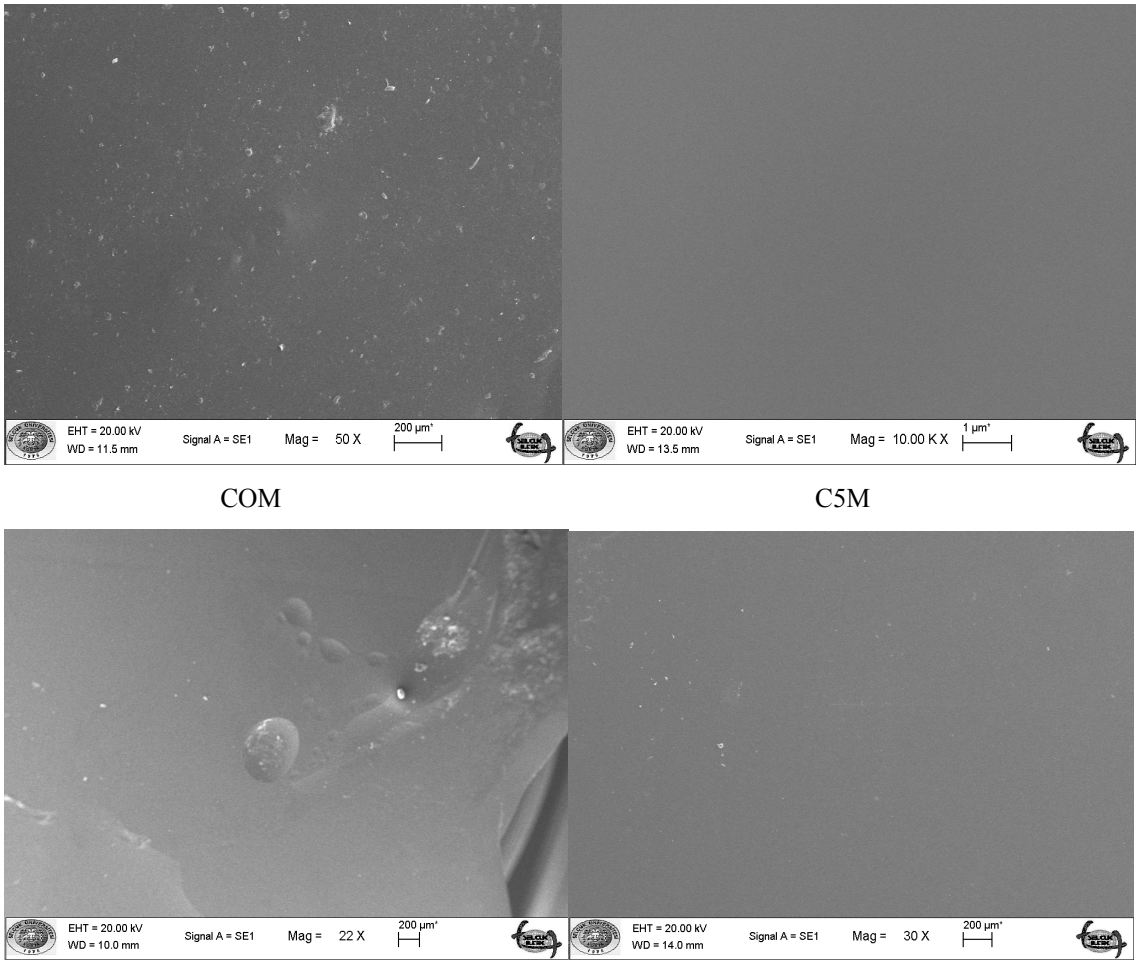
Yalçınkaya 2008 yılında yaptığı çalışmada epoksi reçinesi ve montmorillonit kili kullanarak kütlece %2, %4 ve %6 kil içeren nanokompozitler sentezlenmiştir Montmorillonit kili CTAB, TEAB ve BTEAB yüzey aktif maddeleriyle organokil haline getirilmiştir. Bu çalışma sonucunda kompozit malzemedeki kil miktarının artmasıyla %50 kütle kaybı sıcaklığının arttığı bulunmuştur.

Yapılan araştırmalarda, mikrokompozit yapısının ısıl bozunma yolunu hiç bir şekilde etkilemediği görülmektedir (Alexandre ve ark., 2000). Nanokompozitlerin bozunma yollarının saf polistirenin bozunma yoluna göre değişmiş olması nanokompozitin elde edildiğinin kanıtıdır. Süreli yayınlarda sıcaklık dayanımının %6 kil yüklemesine kadar arttığı belirtilmiştir (Ray ve ark., 2003). Bunun nedeni; dağılmış yapıya sahip kompozitlerde kil tabakalarının sayısının çok fazla olması sonucunda polimerlerin mevcut tabakaları gerektiği kadar kavrayamamasından kaynaklanmaktadır (Yalçınkaya, 2008).

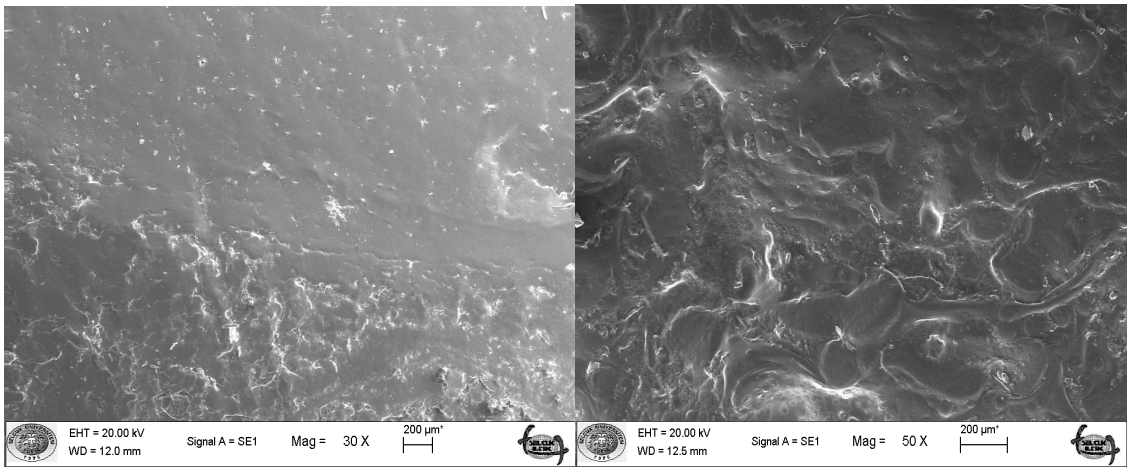
Khanbabaei ve ark. (2007) gerçekleştirdikleri çalışmada epoksi sistemine eklenen killer ile bariz bir değişim gözlenmese de, eklenen kil miktarı ile bozuşma sıcaklığı ötelenmiş ve ayrıca beklendiği üzere kalıntı miktarı da artan kil miktarı ile arttığını göstermiştir (Can, 2008).

5.7. SEM Görüntü Sonuçları

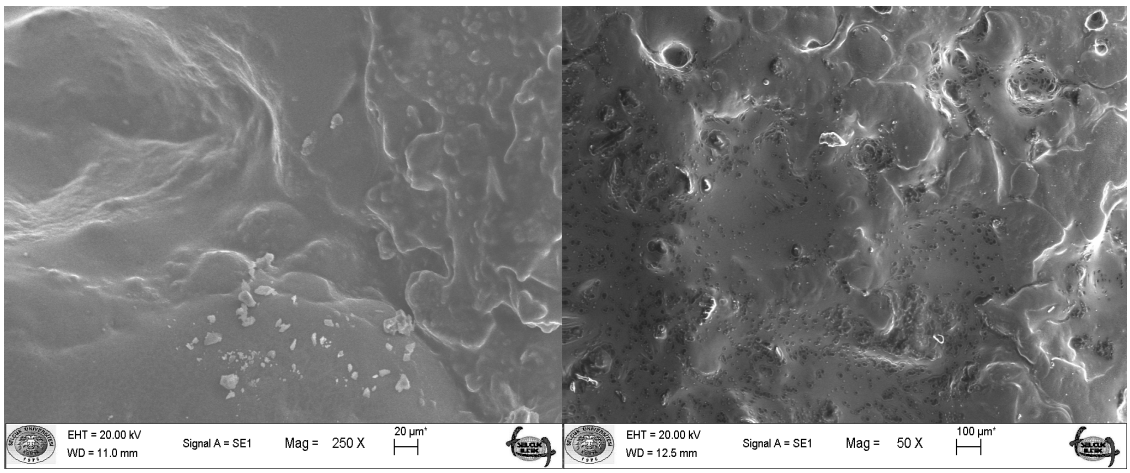
Farklı oranlarda kil/organokil ve PEG içeren numunelerden sadece %5'lik kompozitlerin kırılma yüzeylerine taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak bakılmıştır. Reçine içindeki kilin/organokilin dağılım ve PEG'in yapışmaya etkisini gözleyebilmek için SEM cihazından yararlanılmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 5.3., Şekil 5.4. ve Şekil 5.5.'te gösterilmektedir.



Şekil 5.3. COM, C5M, CC5M ve CB5M kodlu numunelerin SEM görüntüleri

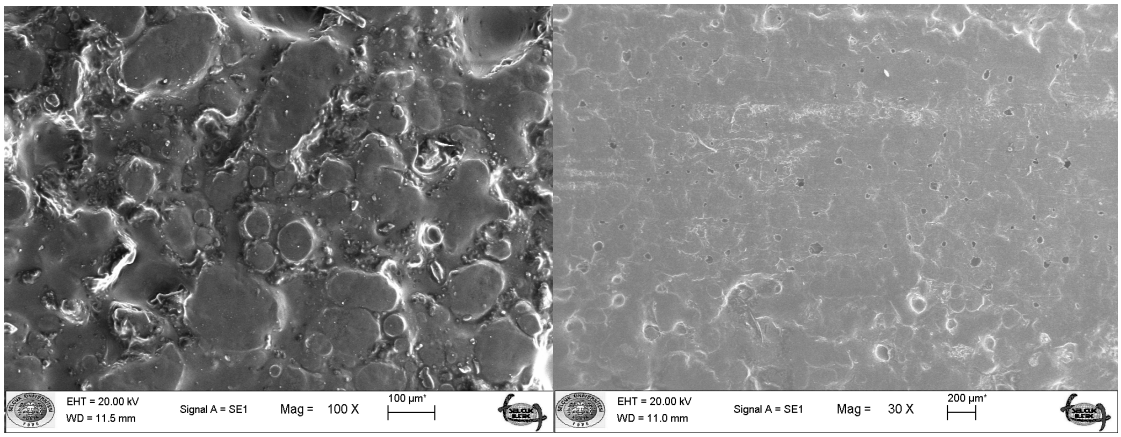


C0C C5C



CC5C CB5C

Şekil 5.4. C0C, C5C, CC5C ve CB5C kodlu numunelerin SEM görüntüleri



CC5P5C CB5P5C

Şekil 5.5. CC5P5C ve CB5P5C kodlu numunelerin SEM görüntüleri

Şekil 5.3. Şekil 5.4. ve Şekil 5.5.'te bütün numunelerin %5'lik kompozitlerinin SEM görüntüleri verilmektedir. Görüntülerde kompozit içerisine ilave edilen sepiyolit ve PEG'in kompozit yapı içerisinde çoğunun homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.

Tüm SEM görüntüleri incelendiğinde kompozit türlerinin hepsinde genel anlamda iyi bir dağılım gerçekleşmiş bir kaçında topaklanma görülmüştür. Bu ise topaklanma olan numunenin hazırlanırken yeterince homojen bir karışım olmadığını göstermektedir. Homojen dağılım olmayan numunelerde stabilitenin olmadığını ve birim alana düsen değerlerde sapmalar olacağını göstermektedir

Özellikle modifiye edilmiş sepiyolit kili kullanılan numunelerin SEM görüntülerinde sepiyolit kütlelerinin topaklanarak değil tüm yüzeye daha düzgünce yayılmış olduğu görülmektedir. Bu ise bize modifiye edilmiş sepiyolitlerle hazırlanan numunelerin daha homojen bir yapıda olduğunu göstermektedir.

6. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI VE ÖNERİLER

Yapılan deneysel çalışmada saf epoksi reçinesi ve sepiyolit kili içeren kompozit malzemelerin özelliklerine saf epoksi reçinesinin, sepiyolit kili, modifiye edilmiş (TMAC ve TBAB ile) kil, PEG ve sertleştiricilerin etkileri kil/organokil ve PEG oranları değiştirilerek incelenmiştir.

Saf epoksi reçineye sepiyolit kili katkısı malzemenin mukavemetini belirgin şekilde düşürmektedir. Bunun sebebi sepiyolit kilinin saf epoksi reçinesi içinde mükemmel dağılım göstermemesidir. Ancak sepiyolit kilinin ekonomik ya da başka bir sebeple kullanılması gerekliyse bu durumda organokil kullanımı mukavemet değeri açısından daha iyi sonuç verecektir. Ürettiğimiz kompozitlere yapılan PEG katkısı numunenin sertlik değerini yükseltmektedir. Mukavemet (N) değeri üzerine yapılan yorumların benzeri % uzama (mm) değeri içinde geçerlidir. Sonuç olarak mukavemet ve yüksek çekme dayanımı istenilen yerlerde saf epoksi reçinesine sepiyolit kilinin katılması olumsuz sonuç verecektir.

Sertlik değerleri incelendiğinde sepiyolit kili katkısı modifiye olsun olmasın saf epoksi reçinesinin sertlik değerini çok yüksek olmasa da bir miktar azaltmaktadır. Tüm numunelerde sertlik değerindeki azalma oldukça tolore edilebilir düzeydedir. Yalnızca PEG katkısı sertlik değerini ciddi şekilde düşürmektedir. Saf epoksi reçinesine yapılan sepiyolit kili katkısı hemen hemen benzer sertlik dayanımı göstereceği için saf epoksiden elde edilen malzemelerin kullanıldığı yerlerde genellikle kullanılabilir.

Numunelerin asit, baz, tuz ve su dayanımları incelendiğinde; kompozit malzeme üretilirken kullanılan sepiyolit kili katkısının etkileri saf epoksi reçinesinin sonuçlarıyla karşılaştırıldığında baz, tuz ve su dayanımında bir değişiklik gözlenmezken asit dayanımında değişmelere neden olmaktadır. Özellikle anhidrit sertleştirici kullanılan numunelerde asit dayanımı oldukça azalmış olup TBAB ile modifiye edilmiş organokil kullanılan numunelerin asit dayanımı oldukça düşmüştür. Korozyon çalışmasının sonuçları bize saf epoksi reçinesi ve sepiyolit kili içeren kompozit malzemelerin uzun süre asitli ortamlarda kullanılamayacağını bunun yanında baz, tuz ve su içeren ortamlarda uzun süre rahatlıkla kullanılabileceğini göstermektedir.

Saf epoksi reçinesine yapılan sepiyolit kili takviyesi sonucunda sepiyolit kili takviyeli numuneler saf epoksi reçinesine çok yakın adhezyon değerlerine ulaşmaktadır. Sepiyolit katkılı kompozit malzemeler saf epoksi reçinesinin kullanıldığı yerlerde yaklaşık saf epoksi reçinesi kadar adhezyona dayanım göstereceği için kullanıma uygun olacaktır.

Numunelerin su absorbsiyon değerlerine bakıldığında saf epoksi reçinesine yapılan sepiyolit kili katkısının su absorbsiyon değerinde önemli değişikliklere sebep olduğu görülmektedir. Sepiyolit kili takviyeli numunelerden özellikle amid sertleştirici kullanılan numuneler saf epoksi reçinesine göre oldukça fazla oranda su absorbe etmiştir. Bu durum sepiyolit kili katkısı sonucunda numunelerde oluşan hava kabarcıkları, kullanılan sepiyolit kilinin su çekme özelliği vb. gibi sebeplerden dolayı oluşmaktadır. Eğer malzeme yapısındaki gözeneklere ya da kil içerisine su alırsa soğuk havalarda su donduğu zaman hacim genişlemesi yapacağından dolayı malzemelerde küçükte olsa çatlamalara neden olabilir. Bu çatlaklar zamanla büyüdükçe yapının alabileceği su miktarının artışına bağlı olarak olumsuz etkiler artarak devam eder ve malzemede deformasyonlara neden olabilir. Eğer gözeneksiz, pürüzsüz ve düz malzeme elde edilebilirse yukarıdaki ifade edilen olumsuzlukların önüne önemli şekilde geçilebilir. Yüksek su dayanımı gerektiren ya da su geçirgenliğinin tolore edilmeyeceği yerlerde saf epoksi reçinesine sepiyolit kili takviyeli malzemelerin kullanımı olumlu sonuçlar vermeyecektir.

Termal gravimetrik analiz (TGA) sonuçlarına bakıldığında saf epoksi reçinesine yapılan sepiyolit kili katkısı kompozit numunelerin ilk bozunma sıcaklığını az da olsa yükseltmektedir. Özellikle amid setleştiricide bu artış daha gözle görülebilir düzeydedir. Yani sepiyolit kili ile takviye edilmiş numuneler çok belirgin olmasa da daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmektedir. PEG katkısı ise sepiyolit kili katkılı numunelerin ilk bozunma sıcaklığını yaklaşık saf epoksi reçinesinin ilk bozunma sıcaklığı değerine indirmektedir. Yani bir başka deyişle malzeme saf epoksi reçinesiyle aynı sıcaklık dayanımına sahip olacağı için sepiyolit kili takviyesi ve PEG'in birlikte kullanımı olumlu bir etki yapmayacaktır.

KAYNAKLAR

Abu-Hasan F., 2001, Sepiyolit dolgulu epoksinin üretimi ve özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Akıncı Ö., 1968, Seramik killeri ve jeolojisi, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, *Ankara, Sayı 71 Sf. 63-72*.

Astruc A., Joliffa E., Chailana J. F., Aragona E., Petterb C. O., Sampaiob C.H., April 2009, Incorporation of kaolin fillers into an epoxy/polyamidoamine matrix for coatings, *Progress in Organic Coatings*, Volume 65, Issue 1, Pages 158–168.

Avunduk E., 2011, Mekanize tünel kazılarında adezyon problemi Madencilikte Özel Konular – 1 *İTÜ Maden Mühendisliği Bölümü Ders Notları*, İstanbul.

Başbuğ M., 2008, Bentonit ve ponza ile sulu çözeltiden ve tekstil atık suyundan boya adsorpsiyonunun incelenmesi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.

Bayraktar I., Ersayın S., Gülsoy Ö. Y., Ekmekçi Z., Can M., 1999, Temel seramik ve cam hammaddelerimizdeki (feldispat, kuvars ve kaolin) kalite sorunları ve çözüm önerileri, *3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu* 14-15 Ekim 1999, İzmir

Beloshenko V. A., Varyukhin V. N., Voznyak Y. V., 2005, Electrical properties of carbon-containing epoxy compositions under shape memory effect realization, Composites Part A: *Applied Science and Manufacturing*, January 2005, Volume 36, Issue 1, Pages 65–70.

Bor E., 2008, İğdecik Yöresi (Isparta) eosen yaşlı kil yataklarının endüstriyel hammadde olarak kullanılabilirliğinin araştırılması, , *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,* Yüksek Lisans Tezi, Isparta.

Bozkurt, E., Kaya, E. ve Tanoğlu, M., 2007, Mechanical and thermal behavior of noncrimp glass fiber reinforced layered clay/epoxy nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 67, 3394-3403.

Brown, J., Rhoney, I., Pethrick, R.A., 2004. Epoxy resin based nanocomposites: 1. Diglycidylether of bisfenol A (DGEBA) with trietylenetetramine (TETA), *Polymer International*, 53(12), 2130 – 2137.

Can G., 1992, Dünya'da ve Türkiye'de sepiyolitik kil, *MTA Fizibilite Etütleri Dairesi* , Ankara Sayı 41 Sf. 166-170.

Can M. F., 2008, Sepiyolit/epoksi nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü*, İstanbul.

Demir E., 2008, Isıl işlemin bir bentonitin katyon değiştirme kapasitesi, adsorpsiyon, gözenekliliği, yüzey alanı ve yüzey asitliği gibi bazı fizikokimyasal özelliklerine etkisi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı,* Doktora Tezi, Ankara.

Demirel H., Karapınar N., Akça K., 1995, Bentonit ve diğer killerin absorbant olarak kullanımı, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 21-22 Nisan İzmir.

Deniz S., 1993, Otomotiv endüstrisinde kullanılan alüminyum metal matriksli kompozit malzemeler ve üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi*, İstanbul.

Erdem A. R., 2007, Mikrodalga ile çapraz bağlanan epoksi nanokompozitlerin polidimetil siloksan ile iyileştirilmesi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Doktora Tezi, İstanbul.

Foix D., Rodriguez M. T., Ferrando F., Ramis X., Serraa A., 2012, Combined use of sepiolite and a hyperbranched polyester in the modification of epoxy/anhydride coatings: A study of the curing process and the final properties, *Progress in Organic Coatings*, December2012, *Volume 75, Issue 4, Pages 364–372*.

Franchini, E., Galy, J., Gerard, J.-F., 2009, Sepiolite-based epoxy nanocomposites: relation between processing, rheology and morphology, *Journal of Colloid and Interface Science, 329, 38–47.*

Işık, L, Yılmazer, Ü., Bayram, G., 2003, Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and caracterization, Polymer, 44, 6371-6377.

İpekoğlu B., Kurşun İ., Bilge Y., Barut A., 1997, Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış, *2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 16-17 Ekim 1997, İzmir.

Kayır Y. Z., 2007, Bentonit nedir?, *Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyumu*, Sakarya.

Kim, M.H., Park, C.I., Choi. W.M., Lee, J.W., Lim, J.G., Park, O.O. and Kim, J.M., 2003. Synthesis and material properties of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, 2144–2150*.

Kornmann., H.Lindberg., L.A.Berglund., 2000, Synthesis of Epoxy-clay nanocomposites. influence of the nature of curing agent on structure, *Polymer, Vol 42, 4493 – 4499.*

Kundakçı S., 2005, Akrilamid içeren polimerik hidrojel kil kompozitlerin hazırlanışı, şişme karakterizasyonları ve soğurum özelliklerini araştırılması, *Bilimsel Araştırma Projeleri Kurulu* , FEF-05001, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın.

Kurbanlı,S., Şen,N., Ertul,Ş., 2001, Epoksit bileşikleri ve teknolojisi, Konya, ISBN: 975-6652-01-2.

Lan, T., Pinnavaia, T.J., 1994, Clay-reinforced epoxy nanocomposites, *Chem.Mater*., Vol. 6, 2216-2219.

Lan T., P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, 1995, On the mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites, *Chem. Mater*., 7, 2144.

Malayoğlu U., Akar A., 1995, Killerin sınıflandırmasında ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin irdelenmesi, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu,* 21-22 Nisan 1995, İzmir.

Nigam, V., Setua, D. K., Mathur, G. N., Kar, K. K., 2006. Epoxy montmorillonite clay nanocomposites: sythesis and characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 2201-2210

Nohales, A., Solar, L., Porcar, I., Vallo, C.I., Gomez, C.M., Morphology, 2006, Flexural, and thermal properties of sepiolite modified epoxy resins with different curing agents, *European Polymer Journal* 42, 3093–3101.

Onat N., 1971, Bentonitin petrol sondajlarında kullanılması, Sayı 5 Sf. 30-36, Ankara.

Özatağ S. G., 2002, Sepiyolit-epoksi kompozitlerinin darbe dayanımının geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Ankara.

Sabah E., Çelik M. S., 1999, Sepiyolit Özellikleri ve kullanım alanları, *3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu* 14-15 Ekim 1999, İzmir.

Saçak M, Polimer teknolojisi, 2005, Gazi Kitabevi, Ankara, ISBN:975-8895-82-6

Salam Ç., 2004, Fiziksel ve kimyasal işlemlerin kaolinin yapısına etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversite Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir.

Salahuddin, N., Moet, A., Hiltner, A., Baer, E., 2002. Nanoscale Highly Filled Epoxy Nanocomposite, *European Poly.J.*, Vol 38, 1477 – 1482.

Sapmaz E., 2003, Epoksi-montmorillonit nanokompozitlerinin viskoelastik özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Ankara.

Şeker A., 2010, Epoksi reçine/sepiyolit kompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Yüksek Lisans Tezi, Konya.

Şen F., Palancıoğlu H., Aldaş K., 2010, Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2010, (7) Sf: 111-118.

Todly A., Anna P., Contos I., Szabo A., Marosi Gy., 2007, Intrinsically flame retardant epoxy resin – fire performance and background – part 1, *Polymer Degradation and Stability*, December 2007, Volume 92, Issue 12, Pages 2223–2230.

Toprakezer F., 2009, Nanokompozit sentezinde kullanılacak na-bentonit kilinin saflaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Adana.

Türköz M., Savaş H., Tosun H., 2010, Problemli kil zeminlerin magnezyum klorür solüsyonu ile iyileştirilmesi, *Osmangazi Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü*, Cilt 26, No.1 Sf. 233-242,Eskişehir.

Üner R., 2007, Nanopartiküller ile hazırlanan polimerik nanokompozitlerin özellikleri ve uygulama alanları, Lisans Bitirme Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi,* İstanbul.

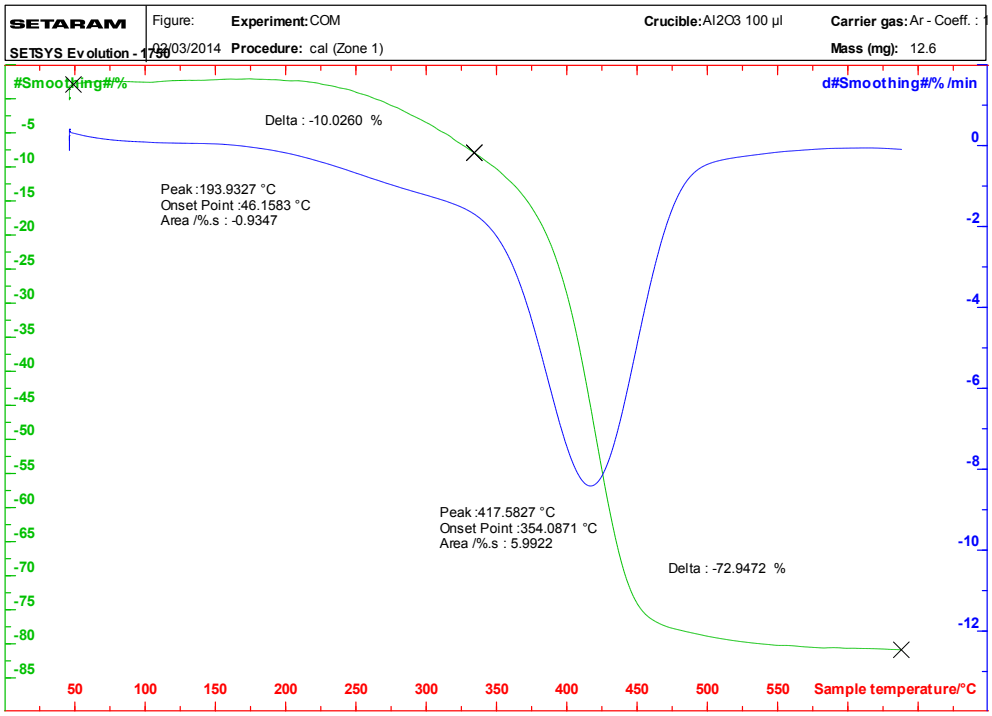
Vatangül E, 2008, Kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi ve ansys 10 programı ile ısıl gerilme analizi, Lisans Bitirme Projesi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü*, İzmir

Yalçınkaya S. E., 2008, Nanokil – polimer kompozitlerinin sentez ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,* Ankara.

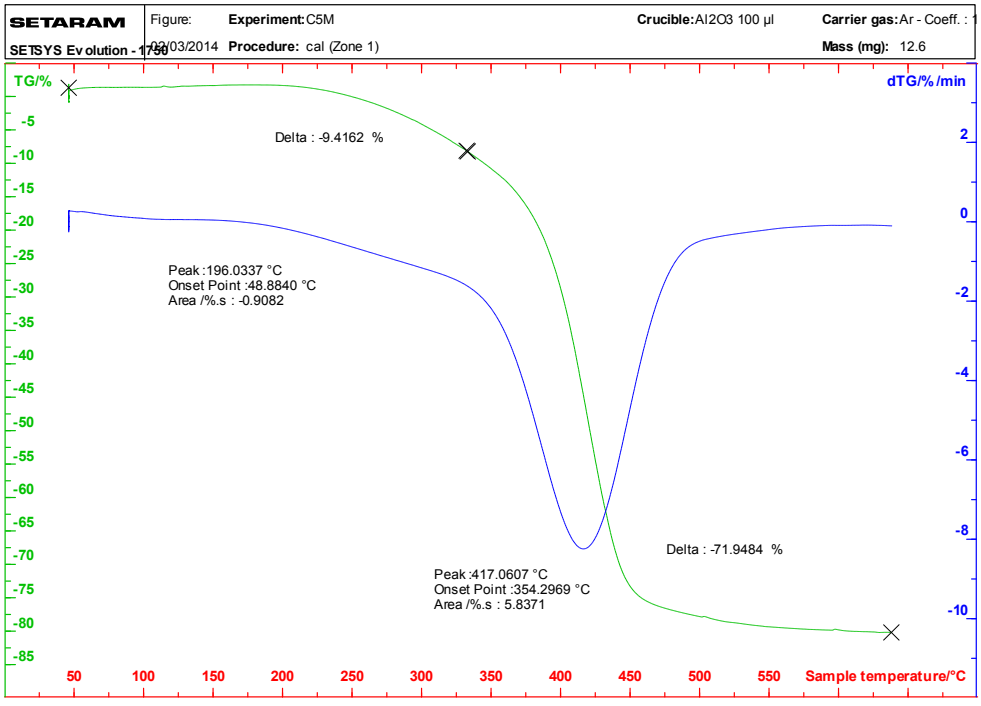
Yano, K. Usuki, A., Okada, A., 1997, Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid films*, J. Polym. Sci A: Polym Chem,* 35, 2289 – 2294.

EKLER

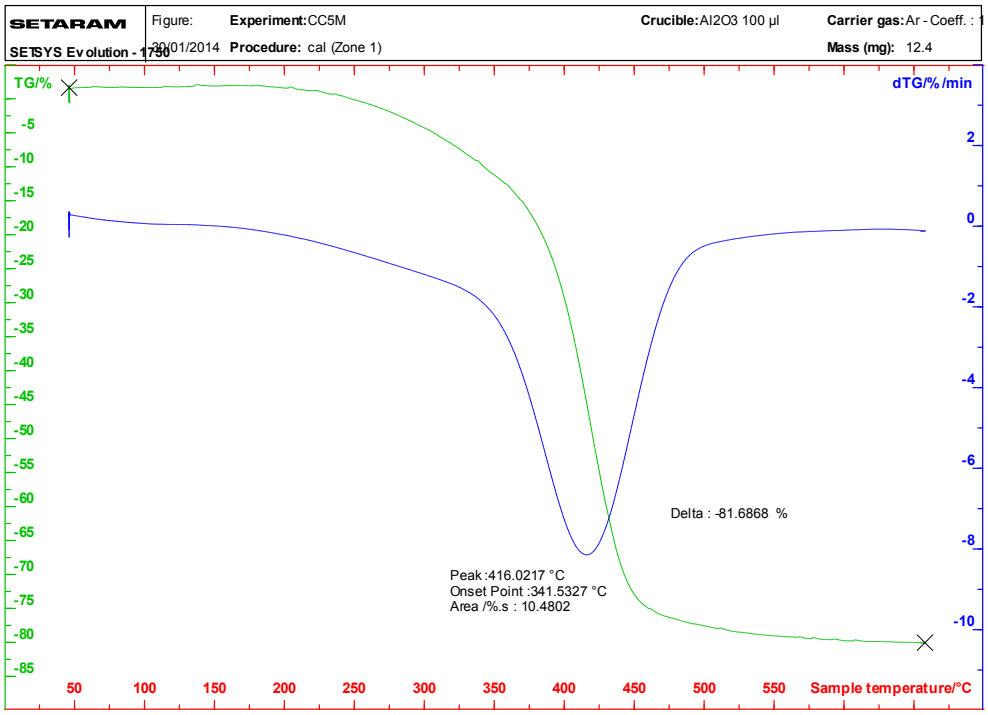
EK-1 C0M kodlu numunenin TGA grafiği



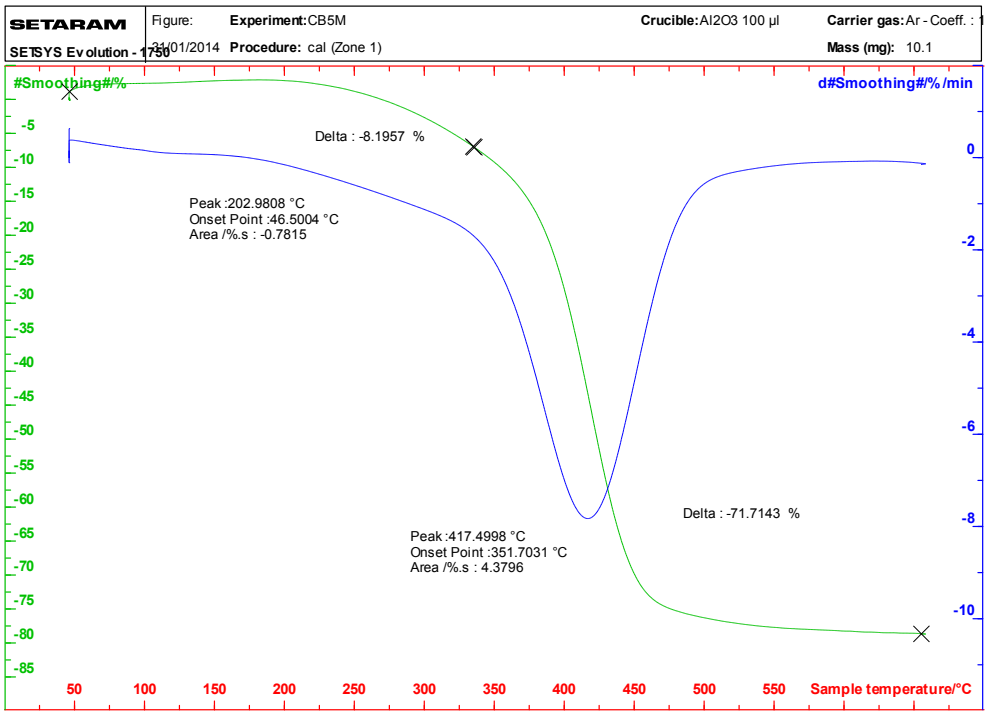
EK-2 C5M kodlu numunenin TGA grafiği



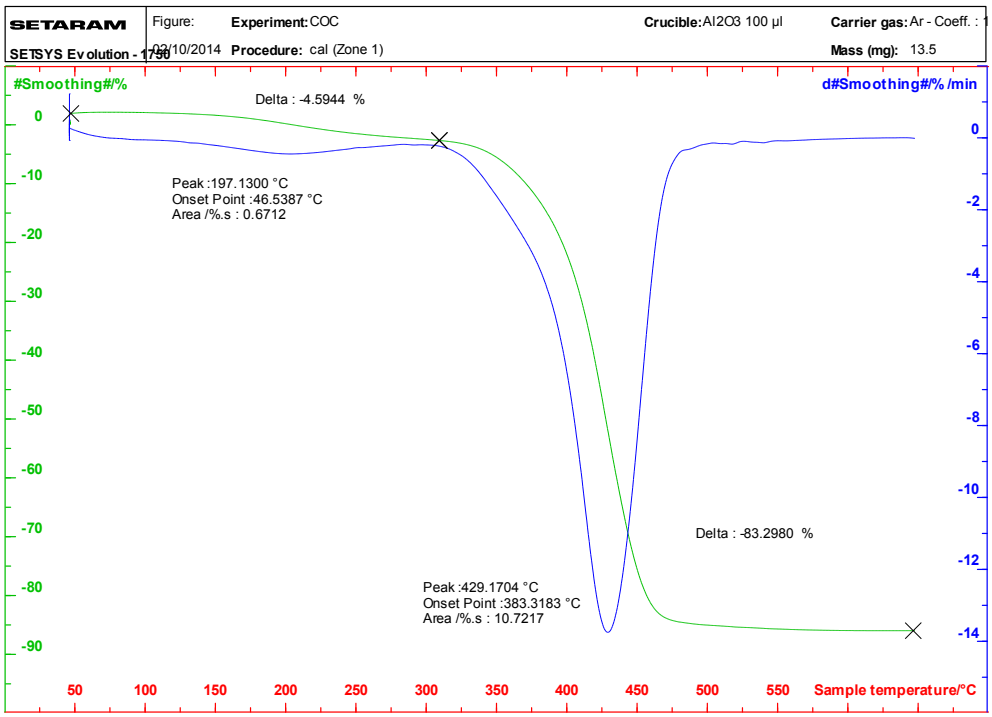
EK-3 CC5M kodlu numunenin TGA grafiği



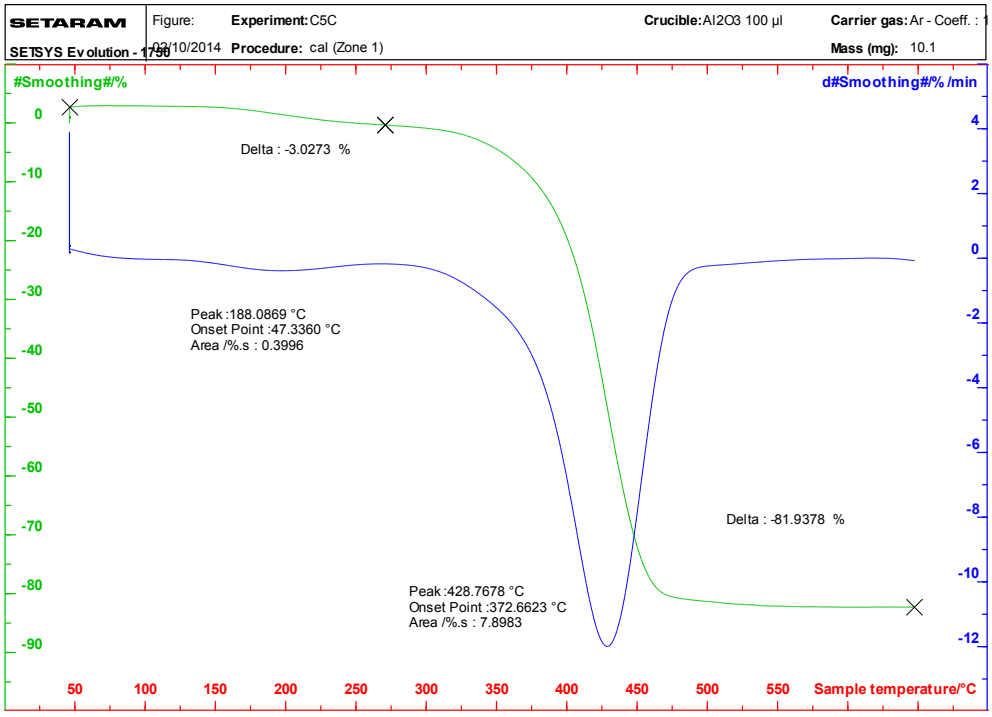
EK-4 CB5M kodlu numunenin TGA grafiği



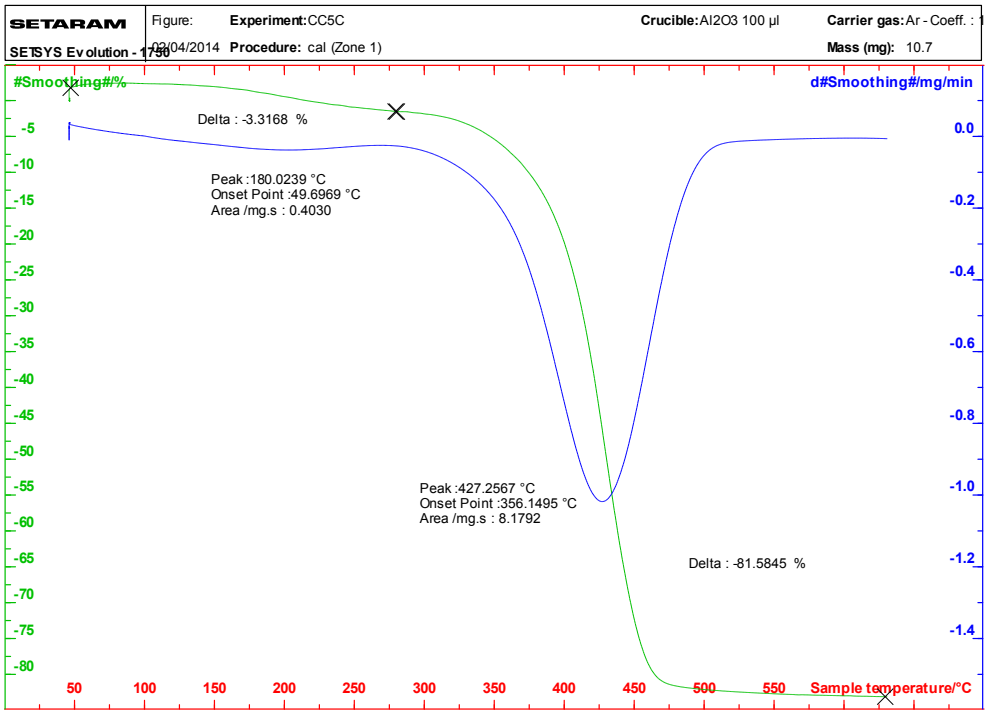
EK-5 C0C kodlu numunenin TGA grafiği



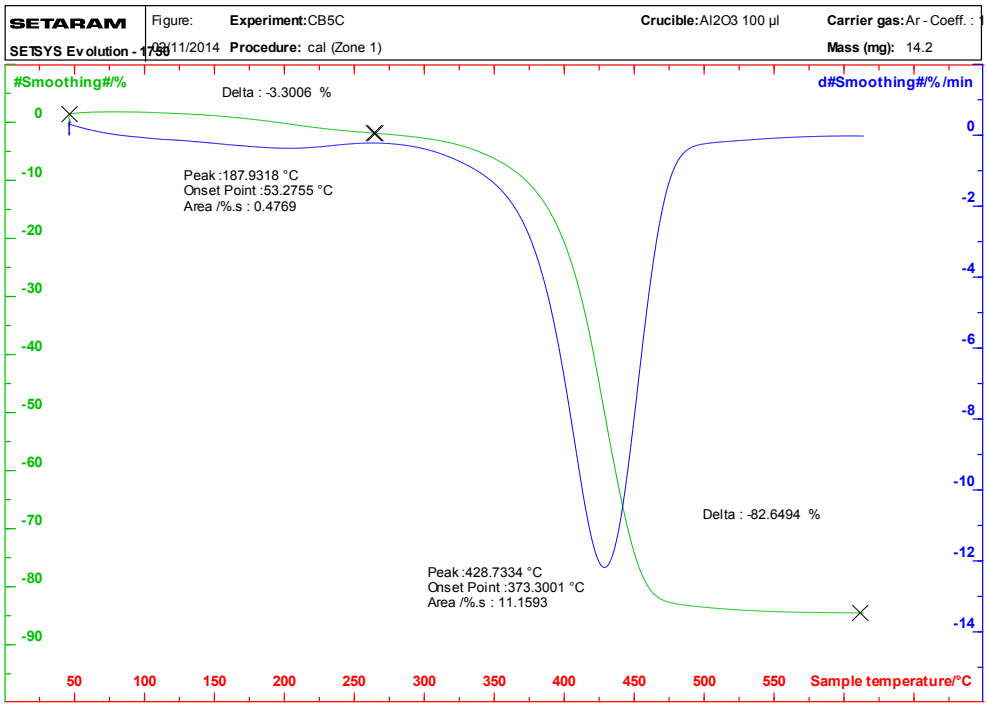
EK-6 C5C kodlu numunenin TGA grafiği



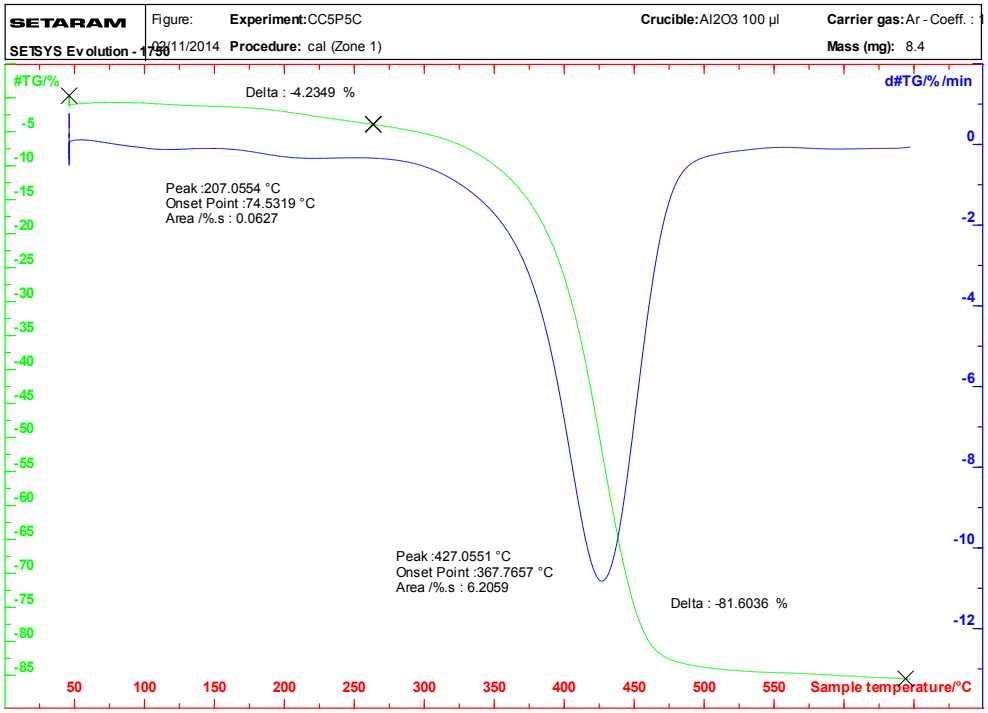
EK-7 CC5C kodlu numunenin TGA grafiği



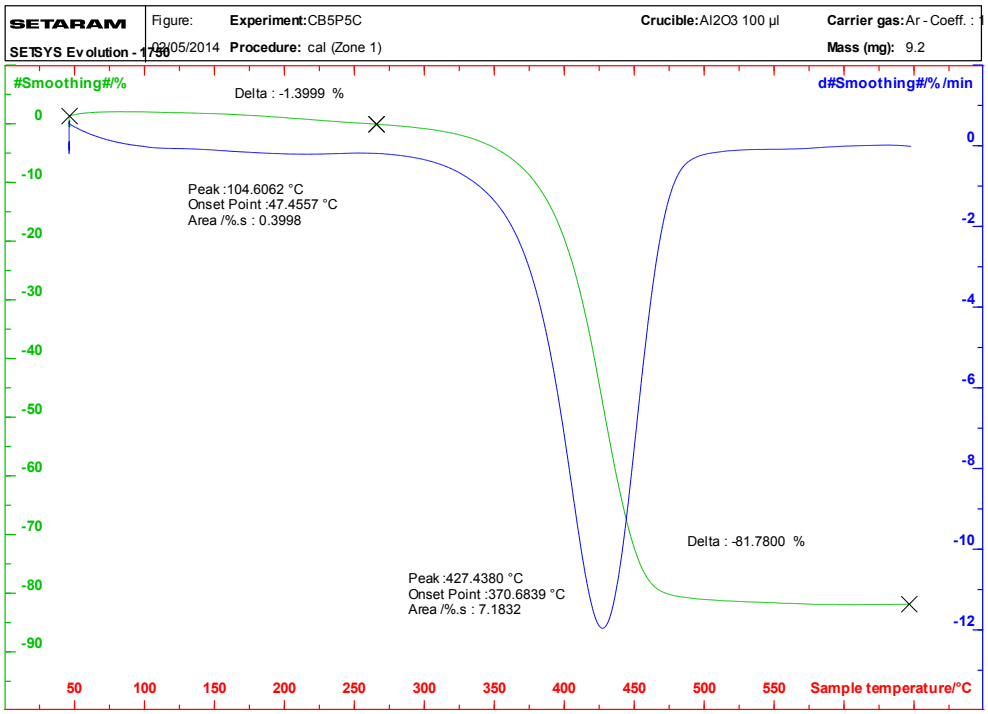
EK-8 CB5C kodlu numunenin TGA grafiği



EK-9 CC5P5C kodlu numunenin TGA grafiği



EK-10 CB5P5C kodlu numunenin TGA grafiği



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aykut Mehmet ŞATIR
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : TRABZON 10.12.1986
Telefon : 0554 517 40 21
Faks :
e-mail : dealexandrro@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Trabzon Lisesi, Merkez, TRABZON	2003
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA	2011
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA	
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2009	Biofarma İlaç	Stajyer
2009	Cimedis Cihan İlaç	Stajyer

YABANCI DİLLER

İngilizce