



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ ORGANOKİL ESASLI POLİMER
KATKILARININ ÜRETİMİ
KARAKTERİZASYONU VE
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

EYLEM EROL

DOKTORA TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2024

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTCÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ ORGANOKİL ESASLI POLİMER
KATKILARININ ÜRETİMİ
KARAKTERİZASYONU VE
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

EYLEM EROL

DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2024

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm

EYLEM EROL

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

KSÜ BAP Proje No: 2021/1-20D

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**YENİ ORGANOKİL ESASLI POLİMER KATKILARININ ÜRETİMİ
KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI
(DOKTORA TEZİ)**

EYLEM EROL

ÖZET

Polipropilen (PP) iplik üretimi esnasında eriyik polimerin düzelerden geçişi esnasında düze deliklerinde tortu birikmesini ve üretilen filament ipliğinin enine kesitinde eşit lif dağılımı olması için çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu katkı maddelerine ‘floropolimer’ denir. Floropolimerler çevreye ve insan sağlığına zararlı olması yanında maliyetli olması nedeniyle alternatif katkı maddeleri aranmaktadır. Kil minerallerinin plastik üretim prosesinde katkı maddesi olarak kullanıldığı uzun yıllardır bilinmektedir. Ancak modifiye edilmiş killerin polipropilen iplik üretiminde kullanılmadığı görülmektedir. Bu çalışmada, modifiye edilen sepiyolit ve bentonit kili ile polipropilen (PP) karışımı ile 4 farklı numune elde edilmiştir. Üretilen numunelerin fiziksel, kimyasal özellikleri ve kimyasal ajan kullanıldıktan sonra elde edilen numunenin karakteristik yapısı incelenmiştir. Elde edilen filamentin mukavemet, germe, çekme, elastikiyet özelliklerinde artma sağlayıp sağlamadığı değerlendirilmiştir. Bunun için sepiyolit ve bentonit kili saflaştırma işleminden sonra sırasıyla asit modifikasyonu ardından tetraetil amonyum bromür (TEAB) ve benziltriethyl amonyum bromür (BTEAB) kimyasal ajanları ile işleme alınmış olup 4 adet numune elde edilmiştir (B30, B31, S30, S31). Elde edilen modifiye killeri ile PP belli oranlarda karıştırılarak filament iplik üretilmiştir. Elde edilen filament iplikler incelendiğinde, filamentin mukavemet, germe, çekme, elastikiyet özelliklerinde iyileşme görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: TEAB, BTEAB, Sepiyolit, Bentonit, Polipropilen

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mayıs /2024

Danışman: Doç. Dr. Gökhan CEYHAN

Sayfa sayısı: 154

INVESTIGATION OF THE PRODUCTION CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF NEW ORGANOCIL-BASED POLYMER ADDITIVES

(Ph.D. THESIS)

EYLEM EROL

ABSTRACT

During the production of polypropylene (PP) yarn, various additives are used to prevent the accumulation of torque in the spinneret holes during the passage of the molten polymer through the spinnerets and to ensure equal fiber distribution in the cross-section of the produced filament yarn. These additives are called 'fluoropolymers'. Since fluoropolymers are harmful to the environment and human health, as well as being costly, alternative additives are sought. It has been known for many years that clay minerals are used as additives in the plastic production process. However, it appears that modified clays are not used in polypropylene yarn production. In this study, 4 different samples were obtained with a mixture of modified sepiolite and bentonite clay and Polypropylene (PP). The physical and chemical properties of the produced samples and the characteristic structure of the sample obtained after using the chemical agent were examined. It was evaluated whether the obtained filament provided an increase in its strength, tensile and elasticity properties. For this purpose, sepiolite and bentonite clay were treated with tetraethyl ammonium bromide (TEAB) and benzyltriethyl ammonium bromide (BTEAB) chemical agents after purification, respectively, followed by acid modification, and 4 samples were obtained (B30, B31, S30, S31). Filament yarn was produced by mixing the obtained modified clay PP in certain proportions. When the obtained filament yarns were examined, an improvement was observed in filament strength, stretching, tensile, elasticity and properties.

Key Words: TEAB, BTEAB, Sepiolite, Bentonite, Polypropylene

Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science And Engineering, May / 2024

Supervisor: Assoc. Prof. Gökhan CEYHAN

Page number: 154

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın gerçekleştirilmesinde destekleri, kıymetli bilgileri ile yanımda olan danışman hocam Doç. Dr. Gökhan CEYHAN hocama sonsuz teşekkürler.

Bu süreçte her zaman yanımda olan destek ve anlayışı ile bana güç veren değerli eşim Süleyman EROL' a, ayrıca tez sürecim boyunca çalışmalarımı takip eden ve değerli katkılarını esirgemeyen Prof. Dr. Tamer RIZAOĞLU ve Doç. Dr. Yusuf YILMAZ hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca bazı tez analizlerimin yapılmasında bana yardımcı olan Doç. Dr. Akar DOĞAN ve Arş. Gör. Gökhan DEMİRCAN hocalarıma destekleri için çok teşekkür ederim. Flament iplik üretiminde destek olan Zekeriya ÖZTÜRK'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda kullanılan sarf malzemeler ve analizler için finansal destek sağlayan Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Başkanlığı'na (BAP) (2021/1-20D) teşekkürler.

Eylem EROL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Kilin Yapısı	1
1.1.1. Sepiyolit	3
1.1.2. Bentonit	3
1.1.3. Halloysit	4
1.1.4. Kil minerallerinde bulunan su türleri	4
1.1.5. Organokil sentezi.....	5
1.1.6. Killerin tanecik boyutu.....	7
1.1.7. Killerin elektriksel özellikleri.....	7
1.1.8. Kilin saflaştırılma aşamaları.....	8
1.1.9. Kilin plastik sektöründe kullanımı	8
1.1.10. Kilin diğer kullanım alanları	10
1.2. Kil/Polimer Sentezi	10
1.2.1. Polimer çözeltisinden interkalasyon.....	10
1.2.2. Polimerizasyon metodu ile interkalasyon	11
1.2.3. Eriyik interkalasyon metodu	11
1.2.4. Polimer/Kil nanokompozitlerin yapısı ve hazırlama yöntemleri	12
1.2.5. Polimer kil nanokompozitlerin yapısı	13
1.2.6. Floropolimer / kil nanokompozitler	13
1.2.7. Floropolimerler (PPA).....	14
1.2.8. Çözeltiden polimer veya polimerin interkalasyonu	16
1.2.9. Yerinde interkalasyon polimerizasyon yöntemi.....	16
1.2.10. Erime arakatki yöntemi	16
1.3. Sentetik Lifler.....	16
1.3.1. Sentetik elyaf çeşitleri	17

1.3.2. Aramid/Kevlar.....	19
1.3.3. Polietilen.....	19
1.3.4. Polyester.....	19
1.3.5. Naylon.....	20
1.3.6. Polipropilen lif.....	20
1.3.7. Cam elyaf.....	21
1.3.8. Karbon elyaf.....	21
1.3.9. Bor lifleri.....	21
1.3.10. Silika karbür elyaflar.....	21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	23
3. MATERYAL VE METOT.....	50
3.1. Materyal.....	50
3.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	50
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	51
3.2. Metod.....	52
3.2.1. Killerin saflaştırılması.....	52
3.2.2. Killerin asidik modifikasyonu.....	53
3.2.3. Killerin kimyasal ajanlarla modifikasyonu.....	54
3.2.4. Katyon değişim kapasite (KDK) analizi.....	58
3.2.5. Kil esaslı masterbatchlerin hazırlanması.....	59
3.2.6. Polipropilen filamentlerin hazırlanması.....	61
3.2.7. Hazırlanan filamentlerin karakterizasyonları.....	62
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	65
4.1. Kil numunelerin hazırlanması.....	65
4.2. FTIRsSpektrumlarının değerlendirilmesi.....	69
4.3. Organokillerin XRD desenlerinin değerlendirilmesi.....	80
4.4. Organokillerin DSC/ TGA analizlerinin değerlendirilmesi.....	88
4.5. Organokillerin RAMAN spektrumlarının değerlendirilmesi.....	94
4.6. Organokillerin SEM spektrumlarının değerlendirilmesi.....	96
4.7. Organokillerin mukavemet test sonuçlarının değerlendirilmesi.....	102
4.8. Organokillerin mekanik test sonuçlarının değerlendirilmesi.....	106
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	115
KAYNAKLAR.....	117

ÖZ GEÇMİŞ.....	133
----------------	-----



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 Tetrahedral Tabaka.	2
Şekil 1.2. Oktahedral Tabaka.	2
Şekil 1.3. Killerin saflaştırma aşamaları	8
Şekil 1.4. Sentetik liflerin sınıflandırılması	18
Şekil 2.1. Polimer- kil nanokompozitlerin iletim elektron mikrografları	23
Şekil 2.2. (a) PP1 ve (b) PPCL filmlerinde PA6 liflerinin iplik kopması.....	37
Şekil 2.3. Polimer katmanlı silikat nanokompozitleri hazırlamak için kullanılan çeşitli yöntemlerin şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.4. Sepiyolitinin görünür viskozite ve D50 boyutunun, kademe sayısına bağlı olarak değişimi.....	26
Şekil 2.5. SMt ve OSMt killerinin su bazlı dispersiyonlarının kayma gerilimi-kaymahızı eğrileri	27
Şekil 2.6. Çözelti dispersiyonu metodu ile elde edilen nanokompozitlerin SEM görüntüleri	28
Şekil 2.7. PU ve PU-kil nanokompozitlerin şekil hafızalı geri kazanımı.....	29
Şekil 2.8. Çekme mukavemetinin nanokompozitlerin kil konsantrasyonuna bağımlılığı ..	30
Şekil 2.9. Çeşitli kil-polimer nanokompozitlerinin şeması: (a) faz ayrılmış (b) ara katkılı ve (c) pul pul dökülmüş yapılar	31
Şekil 2.10. Uyumlulaştırıcı baz polimerinin PCN'lerin HDT' si üzerindeki etkisi.....	32
Şekil 2.11. Sentezlenmiş bentonit malzemesi B, BP1 ve BP2 için kümülatif süzölmüş hacim ve zaman.....	33
Şekil 2.12. Elektrospinning tekniğinde polimer çözeltisi kullanılarak nanolif üretimi.....	34
Şekil 2.13. Kayma stresine karşın örneklerin kayma oranı	35
Şekil 2.14. SEM mikrografları: a) LDPE + 15A %1, b) HDPE + 15A %1 c) EVA 28 + 15A %1, d) PA6 + 15A 1 %, e) LDPE + 15A %10 f) HDPE + 15A %10, g) EVA 28 + 15A %10, h) PA6 + 15A %10.	36
Şekil 2.15. (a) Saf HPDE, (b) HDPE-C15A ve (c) HDPE-BN' nin SEM görüntüsü	37
Şekil 2.16. LDPE/LLDPE/TPS nanokompozit filmlerinin SEM mikrografları (a) nbf1, (b) nbf3 ve (c) nbf5	38
Şekil 2.17. Farklı oranlardaki nanokil karşımrlarından elde edilen nanokompozitlerin depolama modülü değlerleri	39

Şekil 2.18. Kenar adsorpsiyonu ile pul pul dökülme	40
Şekil 2.19. Katyonik yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş Mt' nin XRD desenleri: a) Na-Mt; b) CPB-Mt; c) HDTPH-Mt d) Etho-Mt XRD sonucu	41
Şekil 2.20. Çimentolu yumuşak kil için gerilme-gerinim eğrisi: (a) polimer lifler; (b) polimer sıvısı	42
Şekil 2.21. TEM mikrograflar (a) D550 Ar/TEA PPMA ve (b) D516 Ar/TEA PPMA ...	43
Şekil 2.22. Formülasyonların öncesi ve sonrası sıvı kaybı hacmi.....	44
Şekil 2.23. TEM mikrografları: 6 dakika (a) ve 12 dakika (b)' de interfaz	45
Şekil 2.24. (a) 3B çatlaklı uzun RVE' nin sonlu eleman modeli, (b) Çatlak yapısının büyütülmüş görünümü, (c) Tekil elemanların örümcek ağı şekli (d) Çatlak yüzü/çatlak parametrelerinde kesit görünümü	46
Şekil 2.25. Bentonit (g), saf kopolimer (a) ve kil/polimer nanokompozitlerin (b) SEM görüntüleri.....	47
Şekil 2.26. WLN içeriğinin bir fonksiyonu olarak kompozitlerin mekanik özellikleri (a) darbe dayanımı, (b) kopma uzaması, (c) çekme dayanımı ve (d) Young modülü	48
Şekil 2.27. Seramik membran hazırlanması ve metilen mavisinin adsorbe edilmesi	49
Şekil 3.1. Killerin saflaştırılma basamakları	52
Şekil 3.2. Seyreltik asit çözeltisi ile saflaştırma basamakları	53
Şekil 3.3. CH ₃ COOH asit çözeltisi ile saflaştırma basamakları.....	53
Şekil 3.4. B30 maddesinin hazırlanması	55
Şekil 3.5. B31 maddesinin hazırlanması	56
Şekil 3.6. S30 maddesinin hazırlanması.....	57
Şekil 3.7. S31 maddesinin hazırlanması.....	58
Şekil 3.8. KDK Analizi ((a)Bentonit, (b) Sepiyolit)	59
Şekil 3.9. Ekstrüder çalışma sıcaklık profili.....	59
Şekil 3.10. Polimerik malzemelerin öğütülme aşamaları.....	60
Şekil 3.11. Polimerik malzemelerin öğütme işlemi basamakları	60
Şekil 3.12. Flament çekim şeması	61
Şekil 3.13. Flament iplik numuneleri	61
Şekil 3.14. Karakterizasyon yöntemleri	61
Şekil 4.1. Saflaştırma işlem sıralaması.....	65
Şekil 4.2. Saflaştırma şeması.....	66

Şekil 4.3. Laboratuvar tipi ekstrüder ve çalışma sıcaklıkları	67
Şekil 4.4. Cips formunda malzeme üretimi	67
Şekil 4.5. Modifiye kil karakterizasyon yöntemi	68
Şekil 4.6. B10'a ait FTIR spektrumu	69
Şekil 4.7. B20'a ait FTIR spektrumu	70
Şekil 4.8. B30'a ait FTIR spektrumu	71
Şekil 4.9. B31'a ait FTIR spektrumu	72
Şekil 4.10. B10, B20 ve B30 birleştirilmiş FTIR spektrumu	73
Şekil 4.11. B10, B20 ve B31 birleştirilmiş FTIR spektrumu	73
Şekil 4.12. B10, B20, B30 ve B31 birleştirilmiş FTIR spektrumu	74
Şekil 4.13. S10'a ait FTIR spektrumu	75
Şekil 4.14. S20'ye ait FTIR spektrumu	76
Şekil 4.15. S30'a ait FTIR spektrumu	77
Şekil 4.16. S31'e ait FTIR spektrumu	78
Şekil 4.17. S10, S20 ve S30 birleştirilmiş FTIR spektrumu	79
Şekil 4.18. S10, S20 ve S31 birleştirilmiş FTIR spektrumu	79
Şekil 4.19. S10, S20, S30 ve S31 birleştirilmiş FTIR spektrumu	80
Şekil 4.20. B20' ye ait XRD grafiği	81
Şekil 4.21. B30' a ait XRD grafiği	82
Şekil 4.22. B31' e ait XRD grafiği	83
Şekil 4.23. S20' ye ait XRD grafiği	84
Şekil 4.24. S30' a ait XRD grafiği	86
Şekil 4.25. S31' e ait XRD grafiği	87
Şekil 4.26. Bentonitin DSC grafiği	88
Şekil 4.27. Sepiyolit DSC grafiği	105
Şekil 4.28. Polipropilene ait TGA grafiği	90
Şekil 4.29. B30' a ait TGA grafiği	92
Şekil 4.30. B31' e ait TGA grafiği	92
Şekil 4.31. S30' a ait TGA grafiği	93
Şekil 4.32. S31' e ait TGA grafiği	94
Şekil 4.33. Bentonitin Raman grafiği	95
Şekil 4.34. Sepiyolit Raman grafiği	96
Şekil 4.35. B20' ye ait SEM görüntüsü	97

Şekil 4.36. B30' a ait SEM görüntüsü.....	98
Şekil 4. 37. B31' e ait SEM görüntüsü.....	99
Şekil 4.38. S20' ye ait SEM görüntüsü	100
Şekil 4.39. S30' a ait SEM görüntüsü	101
Şekil 4.40. S3' 'e ait SEM görüntüsü	102
Şekil 4.41. Ham PP seri grafiği	103
Şekil 4.42. B30 mukavemet grafiği.....	103
Şekil 4.43. B31 mukavemet grafiği.....	104
Şekil 4.44. S30 mukavemet grafiği	104
Şekil 4.45. S31 mukavemet grafiği	105
Şekil 4.46. a) Çekme Testi, b) Eğilme Testi	106
Şekil 4.47. Eğilme testi gerilme-birim şekil değiştirme grafiği	109
Şekil 4.48. Çekme testi gerilme-birim şekil değiştirme grafiği	109
Şekil 4.49. Çekme testi numuneleri boşluklu yapılar.....	111
Şekil 4.50. Gerilme değerleri karşılaştırma grafiği	112
Şekil 4.51. Elastisite modülü değerleri karşılaştırma grafiği	113
Şekil 4.52. Birim şekil değiştirme değerleri karşılaştırma grafiği	114

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	50
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar	51
Çizelge 4.1. Sentezlenen malzemeler ve kodlar	81
Çizelge 4.2. B20' ye ait XRD verileri	81
Çizelge 4.3. B30'a ait XRD verileri.....	82
Çizelge 4.4. B31'e ait XRD verileri.....	83
Çizelge 4.5. S20'ye ait XRD verileri	85
Çizelge 4.6. S30'a ait XRD verileri	86
Çizelge 4.7. S31'e ait XRD verileri	88
Çizelge 4.8. TGA verileri	91
Çizelge 4.9. Mukavemet değerleri	105
Çizelge 4.10. Mekanik test sonuçları	107

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

KDK	:	Kasyon değişme kapasitesi
TO	:	Bir tetrahedron tabakası ile bir oktahedron tabakası
TOT	:	İki tetrahedron tabakası arasında bir oktahedron tabakası
PLA	:	Poli (laktik asit)
CTAB	:	Setil-trimetil-amonyum bromür
TEAB	:	Tetraetilamonyum bromür
BTEAB	:	Benziltrimetilamonyum bromür
NaHCO ₃	:	Sodyum bikarbonat
NaMt	:	Sodyum montmorillonit
OSMt	:	Organo saflaştırılmış montmorillonit
ODTABr	:	Oktadesil trimetilamonyum bromür
C ₂₁ H ₄₆ BrN	:	Trimetiloktadesilamonyum bromür
Na-MMT	:	Na-montmorillonit
OMTS	:	Organo-modifiye tabakalı silikat
PVC	:	Polivinil klorür
RAM	:	Radyasyon absorplayan malzeme
SMt	:	Saflaştırılmış montmorillonit
HDTABr	:	Hekzadesiltrimetil amonyum bromür
PP	:	Poli propilen
TEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	:	Termal gravimetrik analiz
PE	:	Poli etilen
XRD	:	X-Işınları difraktometresi

PPA	:	Poliftalamid
HDPE	:	Yüksek yoğunluklu polietilen
PVDF	:	Poli(vinilidflorid)
DMF	:	Dimetilformamid
TFE	:	Trifloroetilen
LDPE	:	Düşük yoğunluklu polietilen
PET	:	Polietilen tereftalat
GF	:	Cam elyaflar
CF	:	Karbon fiber
BCI ₃	:	Bor triklorür
SiC	:	Silisyum karbür
PA6	:	Poliamid 6
DSC		Diferansiyel taramalı kalorimetri
PU	:	Poliüretan
EVA	:	Etilen-Vinil asetat kopolimeri
TGA	:	Ternal gravimetrik analizi
FTIR	:	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
TPEE	:	Termoplastik poli (eter-ester) elastomer
BTN	:	Bentonit

1. GİRİŞ

1.1. Kilin Yapısı

Kil doğada bol miktarda bulunan bir malzemedir. Kil'in içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit mineralleri bulunur. Güçlü hava akımlarının etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan killer oluştukları yerde veya rüzgar ve su ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar halinde depolanmıştır (Loughnan, 1969).

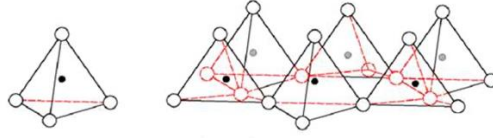
Kimyasal analizler, killerin su tutma ve iyon değiştirme gücü yüksek olan alüminyum silikat ya da magnezyum silikat bileşikleri olduğunu göstermiştir. Mineral içerikleri ve minerallerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi beyaz, pembe, gri, yeşil, sarı, mavi ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir. Doğal yatağından alınan bir kil içinde kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiyolit ve attapulgit gibi kil minerallerinin biri ya da birkaçı yanında; kuvars, amfibol, α -kristobalit, feldispat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit ve korendum gibi kil dışı minerallerin biri ya da birkaçı bulunmaktadır. Ayrıca, bazı killerde az da olsa organik maddelere rastlanmaktadır. İçerdiği kil minerallerinin türü, kimyasal bileşimi ve oranı bir kilin kalitesini belirler. Killer jeolojik oluşumlarına, fiziksel özelliklerine, kimyasal özelliklerine ve kullanım alanlarına göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. En önemli kil mineralleri kaolin, smektit, illit ve karışık tabakalı minerallerdir (Kendall ve ark., 1974).

Kristal Yapısı; kimyasal analiz sonuçlarının L. Pauling tarafından 1930'lu yıllarda başlatılan X-ışınları difraksiyonu çalışmaları ile birleştirilmesinden kil minerallerinin farklı iki yapı taşından oluştuğu ortaya çıkmıştır (Schultz, 1969).

Kil minerallerinin yapı taşları

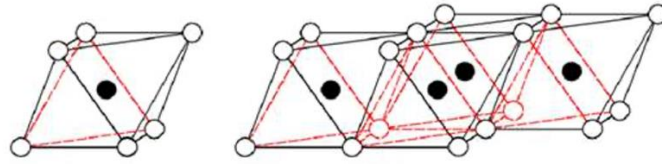
- Silika tetrahedronu
- Alumina oktahedronu

Merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen iyonları bulunan birinci yapı taşı düzgün dörtyüzlü (Tetrahedral) şeklindedir. Şekil 1.1' de Tetrahedral tabakanın atom dizilimi verilmiştir.



Şekil 1.1 Tetrahedral tabaka (Adams, 1979).

Merkezinde alüminyum iyonu köşelerinde ise oksijen iyonları bulunan ikinci yapı taşı düzgün sekizyüzlü (oktahedral) şeklindedir. Şekil 1.2’ de oktahedral tabakanın atom dizilimi verilmiştir.



Şekil 1.2. Oktahedral tabaka (Adams, 1979).

Bu tabakaya alümina tabakası denildiği gibi gipsit tabakası da denilmektedir. Yük dengliği sağlanması için alümina tabakasındaki oktahedrelerden yalnızca 2/3’ünün merkezinde alüminyum iyonu bulunmaktadır. Kil mineralleri genellikle alümina silikat tabakalarının üst üste binmesiyle oluşan yapılardır. Smektit grubu killere dahil olan montmorillonitler 2:1 tabakalı yapıya sahiptirler.

Silika tabakasındaki tetrahedrelerden bazılarının merkezlerine Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Fe^{+2} gibi, alümina tabakasındaki oktahedrelerin bazılarının merkezlerine ise Al^{+3} yerine Fe^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ve Li^{+} gibi yükseltgenme basamağı daha küçük olan katyonların geçmesiyle montmorillonit minerali içinde eksi yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu eksi yük fazlalığı katmanlar arasına giren katyonlar tarafından Na^{+} , K^{+} , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonlara, inorganik ve organik tüm iyonlarla yer değiştirebildiklerinden dolayı değişebilen katyonlar denir. Montmorillonit ve diğer kil minerallerinin ya da killerin 100 gramı içinde bulunan değişebilen katyonların eş molar kütle sayısına katyon değişme kapasitesi (KDK) adı verilir (Adams, 1979)

Değişebilen katyonlar, katmanlar arasındaki su içerisinde bulunurlar. Sodyum iyonunun bu özelliğinden dolayı katmanlar arasında çok miktarda suyun girerek mineralin fazla şişmesine yol açarken, kalsiyum iyonu daha az miktarda suyun girmesine ve mineralin de daha az şişmesine yol açmaktadır. Bu nedenle su ile çok şişen sodyum montmorillonit (Na-M) ve az şişen kalsiyum montmorillonit (Ca-M) minerallerinin çoğu

özellikleri birbirinden farklıdır. Doğal Na-M ve Ca-M minerallerinin X-ışınları difraksiyonu ile belirlenen katman kalınlıkları sırasıyla $d(001) = 1,2-1,5$ nm civarındadır. Katmanlar arasındaki suyun uzaklaştırılmasıyla 0,9 nm civarına düşen katman kalınlığı değişebilen katyonlar yerine büyük inorganik ve organik iyonların girmesiyle 2,8 nm'ye dek yükselebilmektedir. İyon değişimi ile Na-M ve Ca-M birbirine tersinir olarak dönüştürülebilmektedir.

Bir tetrahedron tabakası ile bir oktahedron tabakasının oluşturduğu 1:1 (TO) tabakalı kil mineralleri kaolin ve serpantin grubunu oluşturur. İki tetrahedron tabakasının arasında bir oktahedron tabakası bulunan 2:1 (TOT) tabakalı kil mineralleri simektit, vermikulit, klorit, talk-pirofilit ve mika grubunu içerir (Noyan ve ark., 2007).

1.1.1. Sepiyolit

Ülkemizde lületaşı ve sepiyolit killer ticari killer olarak adlandırılmaktadır.

Lületaşı; Bir sepiyolit türüdür. Ülkemizde Eskişehir bölgesinden temin edilmektedir. Lületaşları genellikle amorf yapıli ve düzgün görünümüne sahiptir. Bu nedenle aksesuar üretiminde kullanılmaktadır (Can, 1992).

Sepiyolitik kil tabakalı bir yapıya sahiptir. Bu nedenle sanayide daha fazla kullanılmaktadır. Dünyada en fazla sepiyolit rezervi İspanya'da bulunmaktadır. Türkiye' de ise Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve İsparta' da sepiyolit rezervleri bulunmaktadır (Can, 1992).Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifli bir yapısı bulunmaktadır (İşçi ve ark., 2007).

1.1.2. Bentonit

Bentonit yaklaşık % 85 montmorillonit içeren alüminyum hidrosilikattır. Bentonit, yapı itibariyle suyu absorbe etme özelliği iyidir. Ayrıca asite karşı duyarlı bir kil mineralidir.

Bentonitlerin özellikleri;

- i. Bentonitler su emici, su itici ve stabil kalabilir olmak üzere sınıflandırılır.
- ii. Bentonit kilinin tane boyutu kilin genel özelliğini değiştirmektedir. Tane boyutu küçüldükçe kilin su ile temasta şişme özelliği azalmaktadır.
- iii. Bentonitlerin dış ortama olan direnci, iyon alışverişi hızı ve kapasitesi, tanecik boyutuyla doğrudan ilişkilidir.

Bentonik killeri 650 - 850 °C sıcaklıkları arasında CO₂ gazı ayrıştırılarak safsızlaştırılır. Ülkemiz bentonit kili açısından oldukça geniş bir rezerv alanına sahiptir. En büyük rezerv alanı Marmara , Orta Anadolu ve Orta Karadeniz bölgesinde bulunmaktadır (Üner, 2017).

1.1.3. Halloysit

Halloysit doğal olarak içi boş boru şeklinde meydana gelen bir alüminosilikat kilidir. Halloysit tüpleri 0,5-3,0 mikron arasında uzunluğa, 50-70 nm arasında dış çapa ve 15-30 nm aralığında da iç çapa sahiptirler.

Halloysitler zehirli değildir, çevreye karşı herhangi bir risk oluşturmayacak şekilde yüksek biyoyumluluk gösterirler. Halloysit silika ve alümina katmanları arasında var olan bir tabakalı su molekülleri içeren kaolin kili (Al₂Si₂O₅(OH)₄ x nH₂O) ile benzer kimyasal yapıya sahiptir. Oluşum, bitişik alüminyum oksit ve silisyum oksit tabakaları arasındaki kafes uyumsuzluğunun sebep olduğu gerilmeden dolayı (oktahedral tabaka, tetrahedral tabakadan küçük olduğu için oluşan gerilme) kaolin tabakalarının biribiri içine kıvrılmasıyla ilgilidir. Bu durum son derece nadir koşullar altında milyonlarca yılda ortaya çıkan bir süreçtir (Brathwaite ve ark., 2012).

1.1.4. Kil minerallerinde bulunan su türleri;

Kil minerallerinde bulunan sekiz farklı su türünden söz edilebilir (Herath ve ark., 1971).

- i. Birleşik su; kristal kafesinin bir parçasıdır ve sadece yüksek sıcaklıklarda mineral bozulduğunda uzaklaşabilir.
- ii. Kristal suyu; birleşik sudan daha düşük sıcaklıklarda kristal yapıdan uzaklaşır ve madde tekrar hidrate edildiğinde yapıya dahil olabilir. Çoğu hidratlarda katyonlarla iyonik etkileşime girer ve miktarı katyonun koordinasyon sayısına bağlıdır.
- iii. Kırık-Bağ suyu; alüminosilikatların öğütülmesi esnasında meydana gelen kristalin kırık köşelerindeki yük denksizliği sebebiyle tutunan sudur. Havadan kuvvetlice tutunan su molekülleri ile köşeler arasında yer alır ve yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılabilir.
- iv. Kolloidal su; kırık-bağ suyunun aşırısı olarak düşünülebilir.
- v. Absorbe su; nemli havaya maruz bırakılmış kilin kristal kafesi içerisine emilen sudur. Kafes boşluklarına yerleşen su molekülleri tabakalar arasını açarlar. Basit bir

yüzey suyundan daha yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılırlar ve mineralde herhangi bir bozulma olmaz.

- vi. Tutunmuş su; kristal kafesi içine nüfuz eden sudur ve miktarı mineralin yüzey alanı ile orantılıdır.
- vii. Serbest Su; çoğu zaman bu suya gözenek suyu da denir. Gözenek suyu miktarı bazen nem kapasitesi olarak ifade edilir.

1.1.5. Organokil sentezi

Killerin dolgu olarak kullanılabilmesi için, bir matris içerisinde homojen olarak dağılabilmesi ve içerdiği safsızlıkların (kuvars, demiroksit gibi) uzaklaştırılması gerekmektedir. Saflaştırılan kil numunelerinin tanecik boyutları küçüleceği için yüzey alanları artacaktır ve matris içerisindeki diğer katkı malzemeleri ile etkileşimide artacaktır.

Killerin saflaştırılması ile katyon değiştirme kapasiteleri arttırılabilir ve boyutları küçültülebilir. Kovalent ve kovalent olmayan yüzey fonksiyonelleştirilmesi kimyasal özelliklerini değiştirir.

Literatür çalışmalarında, farklı saflaştırma ve yüzey modifikasyonu işlemleri aşağıda tanımlanmıştır.

- I. Fabrikadan temin edilen doğal kil, elek analizinden geçirilerek 200 mikronun altında kalan kısımlar kullanılmıştır. %1 lik kil çözeltisi hazırlanmış ve karıştırılmıştır. Safsızlıkların çökmesi için 24 saat bekletilmiştir. Sıvı kısım ayrılmış ve yüksek devirde belli bir süre santrifüjlenmiştir. Çöken kısım alınmış ve etüvde kurutulmaya bırakılmıştır, böylece saflaştırma işlemi bitirilmiştir. Saflaştırılan kilin KDK değeri ölçülmüştür. Bu değer belirlenmesinde ASTM C837-76 standardı kullanılmıştır. Organokil olarak modifikasyonunda farklı yüzey aktif maddeler kullanılabilmektedir (CTAB, TEAB, BTEB). Organokil sentezinde kullanılacak yüzey aktif madde miktarının belirlenmesinde iki parametre kullanılmıştır: saf kilin KDK değeri ve yüzey aktif madde miktarının türü. Organokil sentezinde saf kil süspansiyonuna yüzey aktif madde çözeltisi eklenmiştir. Organokilin çökmesi için beklenmiştir. Çökelti belli bir hızda santrifüjlenmiştir. Elde edilen organokil su ile yıkanarak saflaştırılmıştır (Yalıçinkaya, 2010).
- II. Çalışmada kullanılan Ca-bentonit kili %35 nemli ortamda %5 ağırlıkta NaHCO_3 ile yıkanarak Na bentonit formuna dönüştürülmüştür. NaMt kili karbonatların, Fe-

oksidin ve organik malzemelerin uzaklaştırılması, sedimentasyon ile 2µm den büyük parçacıkların ayrıştırılması ve diyaliz işlemlerine tabi tutularak saflaştırılmıştır. Çalışmalarda saflaştırılmış NaMt kili ve bu kilin organik modifikasyona tabi tutulmuş organokil kullanılmıştır. (İşçi, 2007).

- III. Na-MMT kilin saflaştırılması için 1 gr alınıp üzerine 25 ml saf su ilave ederek süspansiyon haline gelinceye kadar oda sıcaklığında yaklaşık 48 saat karıştırılmıştır. Daha sonra çökeltme oluncaya kadar bekletilen süspansiyon üstte kalan kısım dekantasyon yöntemi ile ayrılmıştır. Kalan kısım süzülerek oda sıcaklığında kurutulmuş ve deneylerde kullanılmak üzere yüksek saflıkta, ve tabaka kalınlığı 1,2 nm Na-MMT elde edilmiştir. 8,5 gr (7,88 mmol) Na-MMT kili içinde 800 ml ultra saf su bulunan 1 litrelik beherde 40°C’de 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Süre sonunda ayrı bir beherde 7,7 gr (11,11 mmol) VHAC’i 100 ml ultra saf suda çözölmüştür ve önceki aşamada elde edilen homojen kil karışımına damla damla ilave edilmiştir. Katyon değişiminin tamamlanması amacıyla karışım oda sıcaklığında 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Oluşan çökelek süzölmüş ve saf su ile yıkanmıştır. Klor varlığı süzöntüsünün 0,1 M AgNO₃ çözeltisi ile titrasyonu ile test edilmiştir. Klor tükeninceye kadar yıkamaya devam edilmiştir. Organo modifiye kil (OVHAC) etüvde oda sıcaklığında 24 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutucuda kurumuş kil havanda dövölerek toz haline getirilmiş ve 20 mikronluk elekten elenmiştir (Soykan ve ark., 2019).
- IV. Bentonit kilinin saflaştırma işlemi farklı derişimlerdeki asit ve baz çözeltileri ile çöktürme yapılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.

Genel olarak kilin yüzeyindeki suyu tutan iki mekanizmadan söz edilmektedir. Bu mekanizmalardan biri kilin yüzeyinde adsorbe edilen suyun, su molekülünün dipol özelliğinden ileri geldiğini öne sürer. Buna göre negatif yüklü kil yüzeyinde, suyun pozitif ucu kile doğru gelir ve negatif taraf ise dışarıya doğrudur. Böylece diğer su molekülleri de birbirleri üzerinde yer alırlar.

Kil yüzeyinde suyu tutan ikinci mekanizma ise değişebilen katyonların mobilitesidir. Katyonlar negatif kil yüzeyinden uzaklaşamayacaklarından suyu çekerler, bu nedenle değişebilen katyonlar kil-su sisteminde önemli yer tutar (Quirk ve ark., 1997). Montmorillonitlerde bazal boşluğun genişlemesinin büyüklüğüne bağlı olarak iki tip şişme olur. Bunlar kristalsi ve ozmotik şişmedir. Kristalsi şişme su moleküllerinin birim

tabakalar arasına girmesi sonucunda oluşur (Van Oss ev ark., 1995). Adsorplanan su moleküllerinin birinci tabakası hegzagonal yapıdaki oksijen atomlarına hidrojen bağları ile bağlanması ile oluşur.

Değişebilir katyon olarak Na^+ , Li^+ gibi hidratlı katyonlara sahip olan montmorillonitler 30-40 Å° a kadar şişerler. Bu tip şişme ozmotik şişme olarak adlandırılır (Hendricks ve ark., 1938).

1.1.6. Killerin tanecik boyutu

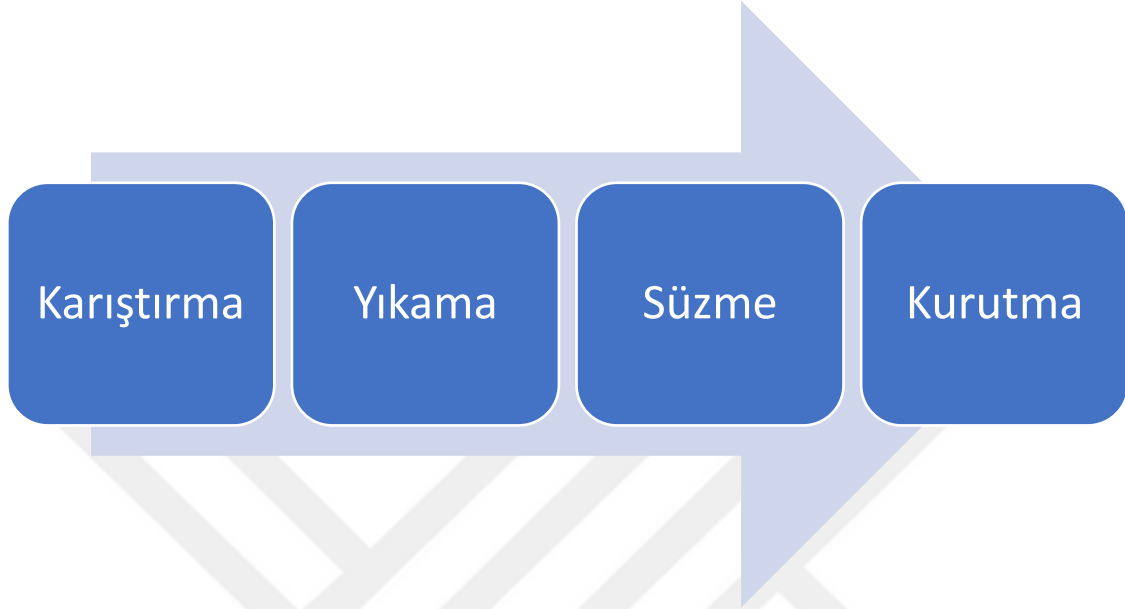
Killer sulu ortamda çok fazla şiştikleri için yani tabakalar arasında büyük oranda su molekülleri tutabildikleri için parçacık boyutlarının ölçüleri değişiklik gösterir. Suda tabakalar arası bu mesafeler 10 Å° uzunluğunu bulabilmektedir. Genel olarak ölçüm sonuçları bentonit için 0,002-2 µm arasındadır. Killerde partikül boyutunu; değişebilir katyonların miktarı ve cinsi etkilemektedir. Örneğin Na-B, CaB'e oranla daha küçük boyutta partiküller içerirler. Killerin parçacık boyutları bulundukları ortama göre çeşitlilik göstermektedir. Killer genel olarak sulu ortamda üzerlerine çok fazla su absorbe edebilme özelliğine sahiptir. Sular kil tabakalarının aralarına girerek killerin açılmasını sağlamaktadır. Ancak genel olarak bentonit kilinin çapı 0,002-2 µm arasındadır (Schultz, 1969).

1.1.7. Killerin 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 atomlar arasındaki gerilim 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 (Demiral, 2013).

1.1.8. Kilin saflaştırılma aşamaları

Sanayide killerin saflaştırılması için birçok yöntem bulunmaktadır. Zaman ve maliyet açısından en faydalı yönteme ait aşamalar Şekil 1.3’ de gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Killerin saflaştırma aşamaları

- i. Karıştırma aşamasında ham kil, asit çözeltisi ve saf su belli oranlarda eklenip santrifüj yöntemiyle karıştırılır.
- ii. Yıkama aşamasında karıştırılan çözelti fazla miktarda su ile yıkanıp asit ve safsızlıklardan arındırılır.
- iii. Dinlendirme aşamasında alt tabaka olan kırmızı tabaka sistemden ayrılır, orta faz olarak adlandırılan beyaz tabaka kurutma bölümüne alınır.
- iv. Kurutma aşaması, serpantin sistemine sahip konveyör bandından oluşur. Konveyör bandından belirli hızla ilerleyerek kuruyan kil partikülleri kırıcı ünitesi olarak adlandırılan vidalı sistemden geçirilerek öğütülür. Böylece tanecik boyutu nanokil üretimi için uygun, toz halinde, açık krem renkte, saflaştırılmış olarak elde edilen bentonit minerali son bölüm olan paketleme ünitesinde paketlenir (Güngör, 2007).

1.1.9. Kilin plastik sektöründe kullanımı

Kil oldukça geniş bir tanıma sahiptir. Genel olarak granitin hava şartlarına bağlı olarak aşınmasıyla meydana gelen hidro alümina silikat minerallerini tanımlamak için kullanılmaktadır. Hepsi alümina ve silika tabakalarıyla düzenlenmiş çeşitli tabakalı yapılara sahiptirler ve bu tabakaların yığınları olarak doğada bulunurlar.

MMT (2:1) tabakalı simektit kil mineralidir. MMT yapısındaki Na^+ benzeri katyonların varlığından dolayı doğası gereği hidrofiliktir. Hidrofobik polimer matrisi ile uyumlu hale getirmek yani hidrofobik yapmak için MMT modifikasyonu gerçekleştirilmelidir. Yaygın olarak kullanılan metod, Kuvaterner amonyum tuzlarıyla katyon değiştirme tepkimesiyle MMT yüzey modifikasyonudur. MMT organik modifikasyonu matris içerisinde dolgunun dispersiyonunu daha iyi sağlar. Ancak, MMT yüksek en boy oranından dolayı aglomera olduğu için kolayca disperse edilemez (Lee ve ark., 2002).

En doğru nanokompozit kilin nanotabakaları polimer matris içerisinde tamamen dağıldığında elde edilir. Polimer endüstrisinde kullanılan ana kil minerali genellikle kaolin veya Çin kili olarak bilinen kaolinittir. Özgül ağırlık 2.6, Mohs sertliği 2,5-3 arasındadır ve kırılma indisi 1,56' dır. Kaolinit, alumina ve silikanın yer değiştirmesi ile kil oranı 1:1 olarak bilinir. Başlıca kullanım alanları elastomerlerdendir ve diğer polimer türlerinde daha kısıtlı kullanıma sahiptir. Elastomer uygulamaları için sert veya yumuşak olarak sınıflandırılır.

Dolgu killerinin ana bileşeni Kaolin iken, diğer minerallerin önemli miktarları daha düşük kalitelere sıklıkla kullanılmaktadırlar. Partikül şekli kaolinin polimer uygulamaları için en önemli karakteristiğidir. Kaolin, hegzagonal, plaka, ince kitap formunda ve yığın yapısında bulunabilir. Düz yapısından dolayı kaolin plastiklerde, kalsiyum karbonat gibi izotropit dolgulardan daha iyi mukavemet, sertlik, viskozite gibi özellikler vermektedir. Kil dolgularının en boy oranları ekstrasyon ve işlenme şartlarına bağlıdır.

Bazı uygulamalarda kil, ısıtılarak özel yapılara dönüştürülmektedir. Polimer endüstrisi için temel uygulamalar, metakaolin ve kalsine edilmiştir. Yüksek olmayan sıcaklıklarda Kaolin, metakaoline dönüşür ve metakaolin kimyasal olarak daha reaktiftir. Metakaolin plastikleşmiş PVC nin elektrik direncini arttırmada yani PVC kablo endüstrisinde kullanılmaktadır. Tamamen kalsinlenmiş kaolin inerttir ve birçok polimer uygulamasında kullanılır.

Uygun bir polimer matrisinde disperse edilen nanoboyutlu dolgular nanokompozit alanında ilgi görmektedir. Bu tarz dolgular düşük yüklemelerde dahi polimer kompozitine yüksek sertlik ve ısı dağılımı özellikleri sağlarlar. Ayrıca gaz bariyer özellikleri artar ve yüksek seviyeli kullanımları yanmaya dayanıklı özellik sağlar (Porter ve ark., 2000).

1.1.10. Kilin diğer kullanım alanları

Sepiyolit killерinin kullanım alanları aşağıda verilmiştir. Absorpsiyon özelliğinden dolayı; filtre kağıtları, malzeme taşıyıcı, temizlik ürünleri, kaplama, plastik sektörü, kauçuk, kozmetik, sigara kağıdı, boyalarda, araba fren sistemi, inşaat malzemelerinde kullanıldığı bilinmektedir (Sabah ve ark., 1998).

Bentonit killерinin de bir çok kullanım alanı mevcuttur. Derin su kuyuları yapımı esnasında kuyunun dış kısmına kil şeridi gibi yerleştirilerek sürtünmeye dayalı aşınmayı azaltmak için kullanılmaktadır. Kağıt üretiminde dolgu maddesi, döküm sanayisinde kalıplamada da bentonit kili kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca absorban özelliği yüksek olan kil grupları kedi kum üretiminde tercih edilmektedir (İpekoğlu ve ark., 1997).

Halloysit mikrotüpler, zamanla çözülen bir kapsül olarak davranır ve yapıştırıcı ve boyalar için dolgu katkısı olarak (Joussein, 2005), haşere kovucu olarak ve kişisel bakım ürünlerinde (Taylor, 1995), ilaç sanayinde (Joussein, 2005) ve kontrollü salınım maddesi olarak kullanım alanları mevcuttur. Ayrıca halloysit katalizör olarak (Gualtieri, 2001, Qui, 2001), polimer, plastik, kompozit ve diğer benzer malzemelerde dolgu olarakta (Kasseh, 2004) yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Küçük miktarları yüksek teknoloji seramik uygulamalarında kullanılmıştır. Halloysit nanotüpler, metalik veya diğer malzemelerle kaplanarak elektriksel, kimyasal ve fiziksel özellikleri değiştirilerek elektronik malzeme üretiminde ve yüksek teknoloji seramik uygulamalarında ayrıca da radyasyon absorplayan malzemelerde (RAM) dolgu olarak kullanılmaktadır (Sheppard, 1999). Ayrıca sıvı ve gaz karışımlarının ayrılması, rafine endüstrilerinde su arıtımı, asit maden drenajının iyileştirilmesi gibi geniş bir yelpazede moleküler elek olarakta kullanılabilirler (Lee, 2002).

1.2. Kil/Polimer Sentezi

Kil/Polimer Nanokompozitlerinin hazırlanmasında üç metod kullanılmaktadır (Yamamoto ve ark., 2004).

1.2.1. Polimer çözeltisinden interkalasyon

Çözülebilir polimer ya da monomer ile bir çözücü içerisinde şişirilen kilin çözeltilerinin karıştırılması ile polimer zincirleri, silika tabakalarının içerisindeki çözücü ile yer değiştirir ve çözücü uzaklaştırıldığında ayrılmış plakalı yapılar elde edilir.

Yapılan araştırmalarda kil minerallerinin doğru koşullarda kitosan içinde etkili bir şekilde dağıldığı belirtilmiştir. Öncelikle killer saf su ile yıkanır ve süzme işlemine tabi tutulur. Szlen killer kurutulur ve öğütme işlemine tabi tutulur. Bu şekilde killer saflaştırılmış olur. Saflaşan killer uyumlaştırıcı ajanlarla işleme alınarak modifiye edilir. Daha sonra elde edilen organokil, kil ve kitosan polimer ile nanokompozit filmler elde edilmiştir. Kil/organokil ilavesinin su kaybının olduğu sıcaklık değerlerini ve polimerin erime sıcaklığını arttırdığı gözlenmiştir. Filmlerin şeffaflığı kil katkı miktarı arttıķa artmış, gerirgenliğinin azaldığı rapor edilmiştir (Canbaz, 2009).

1.2.2. Polimerizasyon metodu ile interkalasyon

Organokil, sıvı monomer içerisinde veya monomer çözeltisinde şişirilir ve polimer oluşumu ayrılmış plakalar arasında gerçekleşir. Isı, radyasyonla veya uyumlu bir başlatıcı ile polimerizasyon başlatılabilir.

PP/kil nanokompozitlerinin elde edilmesinde, Na-Bentonit ile propilenin birleştirilmiş, Ziegler-Natta polimerizasyonu ile PP nanokompozitlerini sentezlemiştir. Ayrıca saf PP ile hekzadesil trimetil amonyum bromür modifiyeli organokil den oluşan PP/organokil nanokompozitleri eriyik interkalasyon yöntemiyle elde edilmiştir. Ancak PP bir uyumlaştırıcı olan maleik anhidrit ile muamele edilmemiştir. XRD lm sonuçlarına göre her iki yntemdede interkalasyon gözlenmiştir. TEM analizlerine göre ise polimerizasyon tekniğiyle üretilen nanokompozitlerde hem üniform bir dispersiyon hem de şişen bir yapı gözlenmiştir. Üretilen nanokompozitte fiziksel mekanik ve termal özellikler artmıştır. Ancak %3 organo kil içeren eriyikten interkalasyon metodu ile üretilen yöntemde değerler %1 kil içeren polimerazyon tekniğiyle üretilen nanokompozite göre daha düşük olduğu bulunmuştur (Baniyadi ve ark., 2010).

1.2.3. Eriyik interkalasyon metodu

Bu metod, polimerin yumuşama sıcaklığının üzerinde polimer ve organokilin karışımının ekstrüde edilmesi yöntemidir. Bu metodun diğer yöntemlere göre avantajı, çevreye karşı duyarlı olması ve organik solventlerin kullanılmamasıdır. Ayrıca endüstiyel prosesler içinde uygun bir yöntemdir.

Olewnik ve arkadaşları (2010), kili çeşitli miktarlarda farklı yüzey aktif maddeler ile modifiye ederek polipropilen/kil ve polietilen /kil nanokompozitleri üretmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre organokil kullanımı ile termal özellikler iyileştirilmiştir. Ancak % 5

ten daha fazla oranda organokil kullanılması iki farklı etki meydana getirmiştir. Birincisi termal stabiliteyi arttıran bariyer etki, ikincisi ise termal stabilitenin azalmasına neden olan katalitik etkidir.

Polipropilen ile %1, 3 ve 5 oranında MMT kili ve organokili ile 170 °C’ de 120 rpm de ekstrüde edilmiştir. Daha sonra kırıcıdan geçirip enjeksiyon kalıplama işlemi yapılmıştır. TGA sonuçlarına göre nanokompozitlerin saf PP ye göre daha stabil olduğu gözlenmiştir. Organokilin 210 °C den sonra bir stabilizatör olarak davranmıştır (Fitaroni ve ark., 2015).

1.2.4. Polimer/Kil nanokompozitlerin yapısı ve hazırlama yöntemleri

Polimerik malzemenin özelliklerini değiştirmeden kil mineralinin eklenmesi uygulamasında artışlar vardır. Polimerik malzemeler, özellikle polietilen, polipropilen, polistiren, ve naylona eklenen kil mineralleri; geliştirilmiş alev geciktiriciler, termal stabilite, en yüksek ısı salım hızı, kırıklar ve mukavemet özelliklerini değiştirmeden mevcut araştırma literatürlerinde yer almaktadır (Yano ve ark., 1993, Park ve ark., 2003).

Nanometre boyutunda kil minerali ile polimer kompozitinin parçalanması belirli oranlarda gerçekleşmektedir. Kil minerali ağırlıkça % 5 ila % 7 yükleme yapıldığında geleneksel polimer malzemelerde dolgu yüzdesi yüklemesi daha küçük olan ısı ve fiziksel stabilite açısından önemli bir gelişme göstermiştir. Polimerik malzemelerin performansında kil minerali uygulamasının etkileri önemli bir çalışma alanı oluşturmuştur.

Kil mineralleri, ticari olarak kabul edilebilir ürünler için polimer performansının geliştirilmesinde yararlı olabilir ve burada çeşitli etkileri mümkündür. Bu yorum kil mineralleri ile polimer kompozit üretimi, polimerik malzemenin istenen etkilerinin elde edilebildiğini anlatır (Okada ve ark., 1990, Vaia ve ark., 1993).

Poliolefinlerin ekstrüzyonu için yeni bir yöntem oluşturulmuştur. Genellikle poliolefinlere organokil ve floropolimerler ilave edilerek geliştirilir. PPA ve organokil içeren poliolefinlerin küçük parçacıklar halinde yapılan ekstrüzyonu etkilidir. Poliolefinlerin bir çok alanlarda uygulamaları mevcuttur. Örn; HDPE poliolefinler. Yıllardır çok çeşitli teknikler uygulanmaktadır. Örneğin; Sıcaklık arttıkça ekstrüzyon sırasında materyal iyileşir ve polimer modifiye edilmiş olur (Vaia ve ark., 1993, Kumanayaka ve ark., 2010, Al-Malaika ve ark., 2010).

Son yıllarda, ara polimerlere işleme katkı malzemelerinin eklenmesi yoğun olarak çalışılmaktadır. Floropolimerler ve organokil herbiri tek başlarına üretim proseslerinde ana

polimere katılmıştır. Fakat tek başlarına kullanımlarında sınırlı oranda başarı göstermişlerdir. Katkı malzemelerinin pratikte belirli bir değeri olmak zorundadır. Bu nedenle bir poliolefin işlem yardımcısı olarak floropolimer, BN tozu ve organokil katkıları eklemek yukarıda bahsedilen problemleri gidermek için bir çözüm olabilir. Ama asıl problem hangi oranlarda eklenmeleridir.

Poliolefinin ekstrüzyonu sırasında süreci geliştirmek için floropolimer ve organokil katkı malzemelerinin eklenmesi poliolefinler için yeni bir yöntemdir. 200 ile 1000 ppm organokil (%0,02-0,1 ağırlık) ve 200 ile 1000 ppm floropolimer (%0,02-0,1 ağırlık) poliolefinle karıştırılır. Örneğin; Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ekstrüzyonu sırasında poliolefinin karakteristik sürecini geliştirmek için uygulanabilir (Vaia, 1993, Kumanayaka, 2010, Al-Malaika, 2010).

1.2.5. Polimer kil nanokompozitlerin yapısı

Yerinde polimerizasyon ile NCH üretimi ilk kez polimer matrisine organokilin doğrudan karıştırılmasıyla interşelat oluşturmaya ve PP/kil nanokompozit kullanılarak gerçekleştirilmiştir (İşçi, 2015).

Kil polimerlerinin organik çözücü kullanılmasına gerek kalmadan, özellikle poliolefin bazlı nanokompozitleri elde edilmesinde etkili bir çözücü olduğu belirtilmektedir. Tavlama işleminde, polimerin yumuşama noktasının üstünde bir polimer ve organokil karışımını içermektedir. Tavlama sırasında, polimer zincirleri silikat tabakaları arasındaki tabakalar erir ve toplu halde polimerden ayrılmıştır. Organik olarak modifiye edilmiş silikat tabakaları matrise nüfuz ederek nanokompozitlerin ara tabakalarına dağılmıştır. Böylece iyi sıralı çok katmanlı oluşan tabakalanmış nanokompozitler üretilmiştir (Vaia ve ark., 2001).

1.2.6. Floropolimer / kil nanokompozitler

Daha önce belirtildiği gibi, floropolimer, üstün performansı ile hidrofobik bir malzemenin diğer bir türüdür. Termodinamik açıdan baktığımızda karıştırma için itici güç olan floropolimer, matris içinde iyice dağılmış olması kil işlemek için yeterince güçlü değildir. Bu nedenle floropolimer/kil nanokompozitlerinin poliolefinlerden daha az araştırılmış olması şaşırtıcı değildir. Nanokompozitin elde edilmesinde polimer/kil iyi dağılım özelliği sergilediğinden dolayı tercih edilmektedir. (Priya ve ark., 2002),

PVDF ve organofilik kil içeriği düşük arasında bir birlikte-çözücü olarak dimetilformamid (DMF) ya da etilen karbonat / propilen karbonat kullanılarak birleştirilmiş dağılmış PVDF/kil nanokompozitler hazırlanmıştır. Elektrolit filmler olarak uygulandığında; malzeme iyi film oluşumunu, solvent yeteneği ve saf PVDF daha boyutsal kararlılık sergilemiştir. Çünkü bu elektrolit filmler de, dağılık inorganik tabaka yapısı lityum ve perklorat iyonları arasındaki etkiyi ortadan kaldırmak ve lityum iyonlarının transferini hızlandırmak, elektrokimyasal stabilite ve iyonik iletkenliği gelişmiş olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda bu organofilik kil ile karıştırılmış ve lityum polimer elektrolit olarak kullanıldığı zaman VDF/HFP kopolimeri, benzer bir davranış sergilemiştir (Zhou ve ark., 2017).

Hem işlevsellik kimyası hemde polimer/kil nanokompozit içeren poliolefin ve floropolimerler üzerine yoğun çalışmalar vardır. İki araştırma alanı da yakından ilişkilidir ve her ikisi de bilimsel olarak zorlu ve endüstriyel açıdan önemli konulardır. Şimdiye kadar, sadece birkaç fonksiyonel poliolefin ve kil/polimer nanokompozit floropolimer çalışılmıştır. Ne yazık ki, fonksiyonel polimerlerin çoğu, polimer matrisi içinde arzu edilen şekilde dağılmış kil tabakası yapısının oluşturulmasında sınırlı yetenek göstermektedir.

1.2.7. Floropolimerler (PPA)

Floropolimerler üstün özelliklere sahip başka bir hidrofobik polimer ailesidir. Floropolimerler, istenilen fizik ve kimyasal özelliklerin benzersiz bir bileşimini gösteren, yüksek termal ve kimyasal stabilitesi (asit, solvent ve petrol varlığında), düşük kayıp katsayısı, düşük su emme kapasitesi, oksidasyon ve UV dayanımı, düşük parlama karşı iyi bir direnç ve çok ilginç yüzey özellikleri de dahil olmak üzere bir çok avantajı vardır. Yüksek fiyatına rağmen, mükemmel performansları havacılık, optik, tekstil, yüzey kaplamaları, askeri ve mikro elektronik gibi çok sayıda üst düzey uygulamalarda, kullanılmaktadır. Son yıllarda, yüksek dielektrik sabitleri ve büyük elektromekanik özellikler sergileyen bazı floropolimerler, dönüştürücüler, aktüatör, sensörler ve kapasitörler gibi birçok uygulamalarda, büyük ilgi görmektedir (Ji, 2013).

Polimer işlem yardımcıları polimerin işlenebilirliğini artırmak için kullanılır. PPA'lar genelde 1000 ppm gibi küçük miktarlarda kullanılır. Tipik PPA'lar yüzey eriyik kırılmasını kaldırmak için geleneksel olarak kullanılan floropolimerler, stearatlar ve bazı vakslardır (Ji ve ark., 2013).

Bu floropolimer ailesi, poli(viniliden fl  r  r) (PVDF) ve onun kopolimerleri veya terpolimerleri, özellikle de vinylidene florit / trifloroetilen (VDF/TrFE) arasında, yüksek bir piezoelektrik ve piroelektrik özellikleri incelenmiştir ferroelektrik bir polimer sistemi vardır. Genel olarak, yapı, özellikleri ve uygulamalarına göre floropolimerlerin iki sınıfı bulunmaktadır (Hatzikiriakos, 2012; Dubrocq, 2014; Dubrocq, 2011).

Hidrokarbon polimerler birinci sınıf polimerlerdir ve zincir boyunca yanal konumda flor grupları içerir. Bu polimerler, esas olarak yüzey özelliklerini arttırmak için kullanılır, ancak oksidasyon ve kimyasal dirençli olarak ısı ayarı yapılabilen malzemeler oluşturmaz. İkinci sınıf florlu polimerlerin yapısında polimer omurgası florlanmış yapı bulunmaktadır. Bu tür floropolimerler agresif ortamlarda (uv ışığı altında)   st n termal özellik ve direnç gösterir eğilimindedir (Hatzikiriakos, 2012; Dubrocq, 2014; Dubrocq, 2011).

Bununla birlikte, floropolimerlerde fonksiyonel grupların bulunmaması diğer polar maddelerle yapışma, boyanabilme, , basılabilirlik ve karışabilirlik uygulamalarını sınırlar. Arzu edilen bir fonksiyonel grup ihtiva eden fonksiyonel bir floropolimer hazırlanması için yeni kimyasal yollar araştırmak ve bu fonksiyonel floropolimerin uygulamaları, floropolimer ile karışmaz olan diğer malzemeler arasında, özellikle, geliştirilmiş ara yüzey özelliklerini incelemek için ilginç bir alan oluturmaktadır. Genel olarak, yan-zincir ya da dallanmış zincirli u  işlevsel gruplar içeren fonksiyonel floropolimerlerin hazırlanması için iki sentetik yaklaşım vardır (Hatzikiriakos, 2012; Dubrocq, 2014; Dubrocq, 2011).

- i. Askılı işlevsel grupları içeren fonksiyonel floro-kopolimerler oluşturmak, fonksiyonel komonomer ile flora monomeri içerir.
- ii. Kontrol polimerizasyon u  işlevsel gruplar içeren floropolimerlerin hazırlanması için fonksiyonel başlatıcılar veya zincir transfer maddeleri kullanılarak;

Floropolimer bazlı işlem yardımcıları kalıp duvarı ile iyi bir afiniteye sahiptir ve ekstrüzyon sırasında kalıp duvarında kaplama yapma eğilimindedir (Hatzikiriakos, 2012; Dubrocq, 2014; Dubrocq, 2011).

Ekstruderdeki polimer kalıptaki düzgün kaplama sayesinde kayar ve bu da yüzey eriyik kırılmasını bitirir. Genel olarak floropolimer bazlı PPA'lar belirli bir akış oranında ekstrüzyon basıncını düşürür ve yüzey kırıklarını temizler veya yüksek kayma oranlarına erteler. Unutulmamalıdır ki; bu katkılar sadece köpek balığı derisi görünümü ve tut-bırak yüzey kusuru yüzey kırıklarını ortadan kaldırır. B r t eriyik kırığı bölgesinde etki göstermezler.

1.2.8. Çözeltiden polimer veya polimerin interkalasyonu

Polimer veya ön-polimerin çözünür olduğu ve silikat katmanları arasında şişebilen bir solvent sistemine dayanmaktadır. Katmanlı silikat, örneğin su, kloroform, toluen gibi bir çözücü içinde şişirilmektedir. Polimer ve tabakalı silikat çözeltileri karıştırıldığında, polimer zincirlerinin aratabakaları ve silikatın ara tabakasının, çözücü ile yer değiştirmesi halidir.

1.2.9. Yerinde interkalasyon polimerizasyon yöntemi

Bu yöntemde, polimer oluşması için aratabakalı levhalar arasında; organokil, sıvı bir monomer çözeltisi içerisine daldırılarak şişirilmektedir. Polimerizasyon uygun organik bir difüzyon ile ya da monomer ile kabartma aşamasından önce ara katman içindeki katyon değişimi vasıtasıyla sabit bir organik başlatıcı veya katalizör olarak, ısıya ya da ısı ile başlatılmaktadır (Adnan ve ark., 2014).

1.2.10. Erime arakatki yöntemi

Bu yöntem, tavlama, statik veya kesme altında, polimerin yumuşama noktasının üstünde bir polimer ve organokil karışımını içermektedir. Bu yöntem, polimer birleşme çözümüne veya diğer yerinde interkalatif polimerizasyon üzerinde büyük avantajlara sahiptir. İlk olarak, bu yöntem sayesinde, organik çözücüler olmadan yapıldığı için çevre dostudur. İkinci olarak da, bu ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi, mevcut endüstriyel süreç ile uyumlu bir şekildedir. Erime interkalasyon yöntemi daha önce in-situ polimerizasyonu veya çözelti interkalasyon yöntem için uygun olmayan polimerlerin kullanımına izin vermektedir (Dalkıran, 2018).

1.3. Sentetik Lifler

Fiber takviyeli kompozit yapılar için oldukça önemli bir malzeme şekli olduğu için, sentetik liflere duyulan ihtiyaç küresel olarak artmaktadır. Hafif ve benzersiz kompozit malzemelere yönelik artan talep, mükemmel özelliklerinden dolayı sentetik liflere olan ihtiyacı artırmaktadır. Sentetik lifler ve doğal lifler arasında güçlü bir rekabet vardır. Ancak son 20 yılda seramik malzemeler, karbon fiberler, cam fiberler, bazalt fiberler ve polimerik fiberler gibi sentetik liflere özel bir ilgi bulunmaktadır.

Sentetik lifler yüksek mukavemet ve dayanıklılık sağladığından, havacılık ve otomotiv alanlarında gelişmiş kompozit malzemelerin üretiminde yaygın olarak

kullanılmaktadır (Ahmad, 2022; Dayıoğlu, 2007; Bhudolia, 2020; Sujan, 2021; Kirmasha, 2020).

Çevresel sürdürülebilirlik nedeniyle, doğal lifler sentetik lifler için yedek olarak kullanılmaktadır (Ergin, 2015). Sentetik liflerin esneklik ve elastik özelliklerinin doğal liflerden daha iyi olduğu bilinmektedir. Ayrıca sentetik liflerin, kimyasal ve ısıya karşı dayanıklılık kapasiteleri doğal liflerden daha yüksektir. Dünya çapında, doğal liflerin yetersizliğinden dolayı sentetik liflere talep artmaktadır (Baji, 2012; Sahay, 2020).

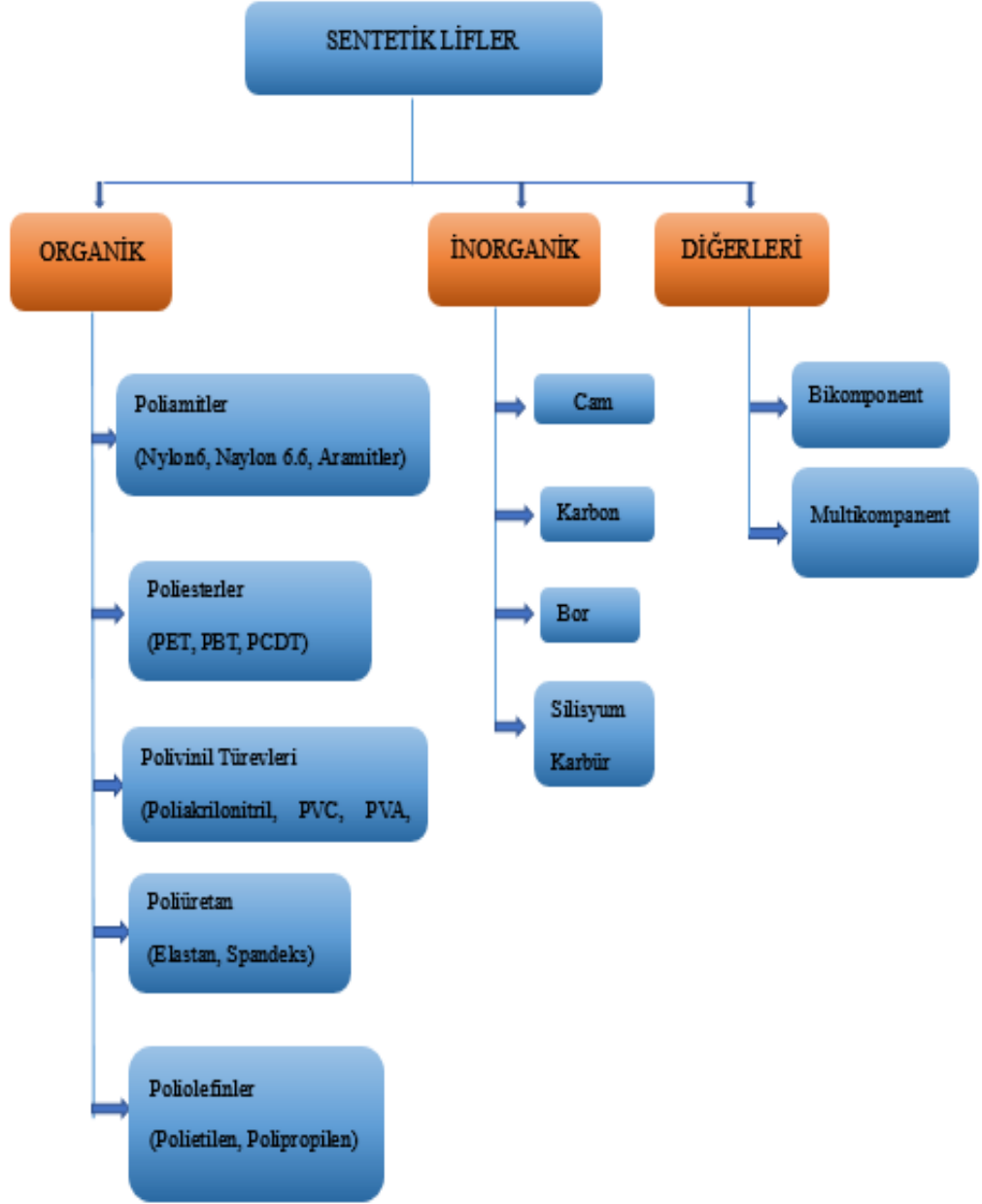
Fiber takviyeli kompozitlerde, sentetik liflerin kullanımı, mükemmel gerilme mukavemeti, elektriksel iletkenlik, olağanüstü mukavemet-ağırlık oranı ve yorulma kararlılığı iyi olduğu için geleneksel yüksek yoğunluklu metallere kıyasla daha fazla tercih edilmektedir. Özellikle; havacılık, savunma, otomotiv, rüzgar enerjisi, boru imalat endüstrilerinde cam, karbon ve aramid elyaf bazlı kompozitlere büyük bir talep bulunmaktadır (Agarwal, 2020; Rajak, 2019; Ashokave, 2022; Agarwal, 2020).

Sentetik elyaf üretimi; kimyasal, eğirme, sarma ve paketleme gibi dört işlemden geçmektedir. Kimyasal yöntem bir polimerizasyon yöntemidir. Polimerizasyon, temel birimlerin yinelenmesi yoluyla makromoleküllerin büyütülmesi olayıdır. Öncelikle sentetik elyaflar sıvılaştırılır. Eğirme döngüsünde, sıvı eşit basınç altında bir düzeden geçirilerek filament formuna getirilir. Düzenin çapı elde edilecek filamentin numarasına göre değişiklik göstermektedir. Düzelerden çıkan filamentler soğuk hava verilerek katılaştırılır ve sarım ünitesine iletilir. Filamentlerin iplik formuna dönüştürülmesi için eğirme yöntemi kullanılır (Begum ve ark., 2020).

Sentetik liflerin en önemli özelliği, geliştirilmiş tokluk, yorulma ve darbe direnci ile yük taşıma kapasitesinin önemli ölçüde iyileştirmesidir. (Camille ve ark., 2021).

1.3.1. Sentetik elyaf çeşitleri

Sentetik elyaflar temel olarak; organik lifler, inorganik lifler ve kökenlerine göre alt sınıflara ayrılan diğerleri olmak üzere üç ana kategoriye ayrılmaktadır. Sentetik liflerin geniş sınıflandırması ve alt sınıflandırmaları aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Sentetik liflerin sınıflandırılması (Begum ve ark., 2020).

Sentetik lifler tamamen laboratuvar ortamında doğal olarak oluşmayan, genellikle petrol yan ürünlerinden üretilen polimerlerdir. Sentetik liflerin işlenebilmesi için eğirme, polimerizasyon ve filament işleme teknikleri kullanılmaktadır. Ayrıca, sentetik polimerlerden filamentler yapmak için diğer eğirme prosesi, eriyik eğirme, ıslak eğirme ve kuru eğirme gibi üç alt kategoride sınıflandırılmaktadır (Begumve ark., 2020).

Bir filament oluşturmak için, viskoz şeklindeki polimer düzelerden eşit basınç altında geçirilir. Polimerizasyon, malzemenin çeşitli fiziksel özelliklere sahip yüksek moleküler

ağırlıklı komplekslere dönüştürülebildiği bir işlemdir. Polimer, reaksiyondan eğrilen yan ürünün adıdır. Sentetik filament iplikler sonsuz uzunlukta ince filamentlerden oluşmaktadır (Shrivastava, 2018).

1.3.2. Aramid/Kevlar

Aramid elyaf, yüksek sıcaklık stabilitesi, darbe stabilitesi, düşük ağırlık gibi olağanüstü özelliklere sahip bir tür güçlü sentetik elyafıdır. Ayrıca yüksek sıcaklık kararlılığı, darbe kararlılığı, düşük ağırlık ve enerji emme performansı açısından oldukça iyi bir sentetik elyaf türüdür. Aramidin yapısı, zincirler arasında tekrar eden birkaç bağlantıdan oluşur. Bu zincirler hidrojen bağlarıyla birbirine bağlıdır ve aynı ağırlık için çeliğin on katı çekme mukavemeti sunar (Yuan ve ark., 2021).

1.3.3. Polietilen

Polietilen elyaf düşük yoğunluklu, doğrusal, yüksek yoğunluklu ve ultra moleküler ağırlıklı polietilendir. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), güçlü, sert ve kristal bir organizasyona sahip polietilen sınıfıdır. Geniş polietilen yelpazesi, yüksek elektriksel yalıtım özelliklerine, daha yüksek ısı yalıtımına ve mükemmel kayma özelliklerine sahiptir. mekanik özellikleri ise genellikle orta düzeydedir. Plastik polimerin karbon zincirlerine çapraz bağlanması ile standart polietilen liflerinden daha yüksek termal tıkanıklığa sahip olan olağanüstü özelliklerde polietilen lifleri elde edilmektedir. Hafif bir çapraz bağlama daha viskoz bir eriyik oluşmasına neden olurken, çapraz bağlanan filamentler çözünmezler ve ısıtıldıklarında esnek özellik gösterirler (Liu, 2021; Choi, 2021; Kasirajan, 2012).

1.3.4. Polyester

Polyester lifler, çok yüksek kristallığe sahip olduğu için işlenmesi zor bir sentetik elyaf türüdür. Polyester elyaflar (polietilen tereftalat, polibütilen tereftalat, politrimetilen tereftalat ve polietilen naftalat) yüksek yumuşama noktalarına, yüksek dereceli dielektrik mukavemetine, üstün mekanik özelliklere ve mükemmel ısı stabilitesine sahiptir. PET (polietilen tereftalat) en yaygın kullanılan polyesterdir. PET lifleri, konveyör bantları, boru, kablolama bandı, kordon sargısı, manyetik bant ve elektrik motoru dielektrik filmi gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Rastomi, 2020; Yang, 2003; Schneider, 2020).

Polyester elyafların mekanik özellikleri diğer mühendislik malzemeleriyle karşılaştırıldığında, polyester elyafların alüminyumdan beş kata kadar daha yüksek bir

çekme mukavemetine sahip olduğu gözlemlenmektedir. Bu tip lifler, daha az uzama ve mükemmel mukavemete sahip malzemelerin üretilmesinde önemli yer tutaktadır (Visakh, 2011; Wang, 2019; Kelly, 2000; Thomason, 2019).

1.3.5. Naylon

Naylon elyaflar, polyester elyaflardan çok daha sağlam, elastik ve uzun ömürlüdür. Lifler çok çeşitli renklerde boyanabilir ve çok güçlü, aşınmaya dayanıklı, yıkanması oldukça kolaydır. Filament iplikler, iyi esnekliğe sahip pürüzsüz, hafif bir kumaş özelliği sağlamaktadırlar. Naylon hem tekstil hem de ev eşyası endüstrilerinde kullanılmaktadır. Ancak, daha düşük buruşma direnci ve daha yüksek fiyat performansı nedeniyle polyester, birçok hazır giyim ürününde pamuğun yerini almıştır. Naylon birçok farklı formda bulunsa da, bunların çoğu petrolden veya ham petrolden türetilen poliamid monomer yapıdadırlar (Bazan, 2021; Davning, 2004).

1.3.6. Polipropilen lif

Polipropilen, düşük üretim maliyeti ve istenilen özellikleri nedeniyle dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır (Mapass, 2012). Polipropilen cipsleri 200 °C ve üzerindeki sıcaklıklara ısıtılan ekstrüdere beslendikten sonra eritilir. Bu erime esnasında ekstrüderin vidaları yardımı ile eriyik karıştırılarak düzelere doğru gönderilir. Polipropilen eriyiklerinin okside olma eğilimleri yüksektir. Bu eğilimi azaltmak için ortamdaki oksidatif maddeleri ve oksijeni uzaklaştırmak gerekir. Polipropilen lifleri düz, pürüzsüz ve mumsu bir görünüme sahiptir (Dayıoğlu, 2007).

Dayanıklılığı yüksek olan PP son derece hafif bir lif olup sentetik lifler arasındaki en düşük yoğunluk değerine sahiptir. Nem absorpsiyonu % 0-0,05 arasında değişmektedir. Su alımı düşük olan polipropilen liflerinin yaş ve kuru özellikleri aynıdır (Dayıoğlu, 2007). Polipropilenin camsı geçiş ve erime sıcaklığı diğer termoplastik polimerlere göre daha düşüktür. Polipropilenin erime sıcaklığı 160-170 °C arasında değişmektedir. PP liflerin emicilik özelliği kılcal ıslanma sayesinde telafi edilmekte ve PP liflerden elde edilen giysilik kumaşların giyim konforu sağlamaktadır. PP liflerin kimyasallara asit ve bazlara karşı direnci yüksek olmasına karşın, 80 °C'de derişik ksilende veya kaynar sikloheksanda çözünmektedir. Polipropilen yaygın olarak kullanılan bir liftir. Halı ve diğer ev tekstillerinin üretiminde, giysi üretiminde, araba tekstillerinde, filtrelerde, halat ve ağ yapımında, jeotekstillerde, hijyen ürünlerinde ve tıbbi tekstillerde kullanılmaktadır (Mather, 2005).

1.3.7. Cam elyaf

Cam elyaflar, silis kumu, kireçtaşı, borik asit ve diğer bazı bileşenlerin yaklaşık 1200 °C gibi çok yüksek bir sıcaklıkta eritilmesiyle üretilir. Ayrıca elde edilen bileşime birkaç metalin bazı oksitleri eklenir. Cam elyaf son derece ince, hafif, yüksek mukavemetli ve aynı zamanda çok dayanıklı bir malzemedir. Karbon fiber ile karşılaştırıldığında, cam elyaflar daha düşük mukavemete sahiptir ancak karbon fiberlerden daha ucuzdur. Cam elyaf, döküm yöntemleri kullanılarak kolayca oluşturulabilir ve metallerle ilgili olduğunda, cam elyaflar, mukavemet ve ağırlık özelliklerinden dolayı çok kârlıdır (Park, 2011; Rajak, 2022; Rajak, 2019; Kim, 2011).

1.3.8. Karbon elyaf

Karbon elyaf; ince, güçlü kristal karbon filamentlerden elde edilmektedir. Karbon elyafının çapı 5 mikrona kadar ulaşabilmektedir. Ayrıca iplik gibi büküldüğünde mukavemeti artmaktadır. Karbon elyaflar yüksek sertlik, yüksek çekme mukavemeti, düşük ağırlık, yüksek kimyasal direnç, yüksek sıcaklık toleransı ve düşük termal genleşme dahil olmak üzere birçok avantaja sahiptirler. Karbon elyafı, cam ve plastik lifler ile kıyaslandığında daha maliyetli olduğu bilinmektedir (Forintos, 2019; Aamir, 2019; Karakassides, 2020; Zhang, 2021).

1.3.9. Bor lifleri

Bor lifi, yüksek mukavemeti ve hafif özellikleri nedeniyle havacılıkta yaygın olarak kullanılan amorf bir üründür. Bor'un 1000 °C sıcaklığa kadar kimyasal buhar biriktirebilme özelliğinden dolayı filtre üretiminde kullanıldığı bilinmektedir (Wawner, 2018).

Bor lifinin merkezinde, genellikle iç gerilmeler nedeniyle çatlak gözlenmektedir. Bor lifinin yapısı esas olarak sıcaklık, gaz bileşimi ve gaz dinamiği gibi üç biriktirme koşuluna bağlıdır. Bor lifinin dezavantajı, diğer liflere kıyasla yüksek maliyetli olmasıdır.

1.3.10. Silika karbür elyaflar

Silisyum karbür lifleri hem alfa hem de beta-SiC kombinasyonlarında mevcuttur. Aynı zamanda çok sayıda dokuma kumaştan yapılmış ince, esnek, sünek liflerdir. Organik ve bazı seramik liflerle karşılaştırıldığında, SiC lifleri yüksek çekme mukavemeti, yüksek sertlik, yüksek modül, yüksek kimyasal direnç, düşük ağırlık, düşük termal genleşme ve

yüksek sıcaklık toleransı gibi benzersiz özelliklere sahiptir (Köken, 2021; Qinglang, 2021; Wang, 2020; Ahn, 2020; Golewski, 2019; Polozov, 2020).



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

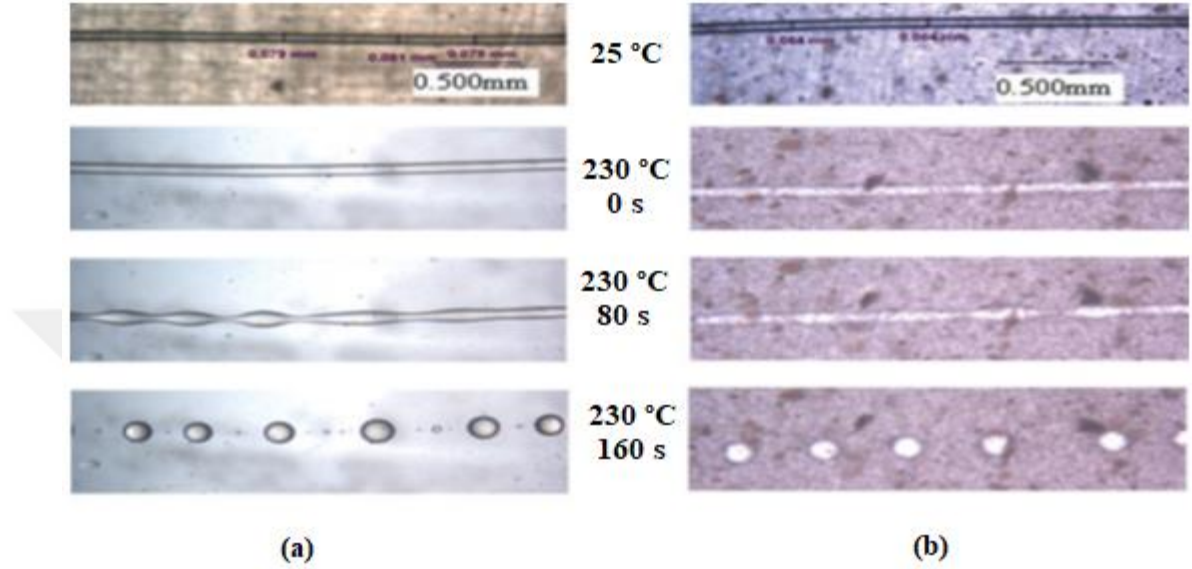
Joung ve arkadaşları (2004), iki organik olarak modifiye edilmiş kil kullanmışlardır. Ultrasonik destekli polimerizasyon ve eriyik karıştırma işlemleri ile çeşitli konsantrasyonlarda polimer-kil nanokompozitleri hazırlanmıştır. Güçlü ultrasonik dalga kullanan sonikasyon işlemi, monomer, polimer ve organik olarak modifiye edilmiş kilin erimiş halde karıştırılması sırasında nano ölçekli dağılımı arttırmak için kullanılmıştır. Güç ultrason dalgasının benzersiz moduna göre, yerinde polimerizasyona kıyasla daha iyi homojenlik ile katmanlı silikat demetinin daha fazla parçalanmasını ve dağılmış fazın boyutunda daha fazla azalma olması beklenmiştir. Nanokompozitlerinin tamamı yerinde polimerizasyon ve ultrasonik destekli eriyik karıştırma ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Bu çalışmada, ara katmanın monomer ve organik zincirleri arasında yeterli etkileşimin sağlanmasını sağlayan sonikasyonlu karıştırıcının başarılı bir şekilde pul pul dökülmüş nanokompozit oluşturduğu farkedilmiştir. Ayrıca, ultrasonik olarak işlenmiş nanokompozitlerdeki kil parçacıklarını, basit karıştırma yöntemlerine göre daha ince bir şekilde dağıldığını gözlemlenmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Polimer- kil nanokompozitlerin elektron mikrofrafisi (Joung ve ark., 2004)

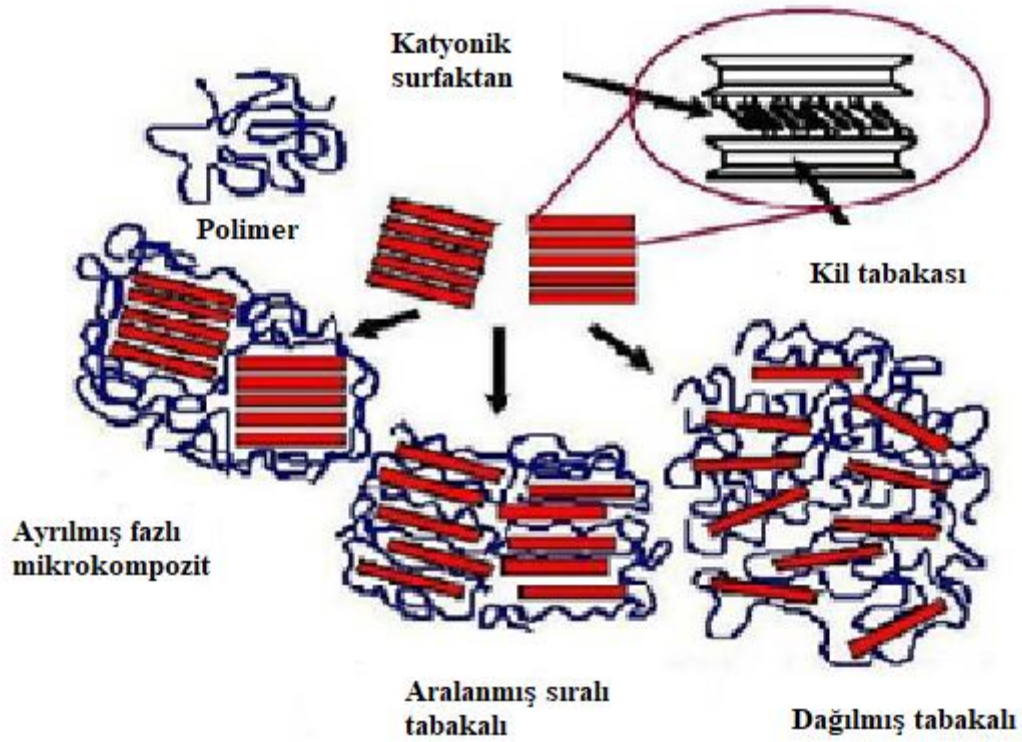
Dhawal ve arkadaşları (2005), bir biri ile karışmayan polipropilen (PP) ve poliamid 6'nın katmanlı silikat kilin morfoloji gelişimi üzerindeki rolünü araştırmışlardır. Çalışmada, kil parçacıklarının, PP alanlarının parçalanması üzerindeki doğrudan etkileri nedeniyle çok daha küçük boyutlu ve daha dar boyut dağılımına sahip damlacıklar üretmeye yardımcı olduğu belirtilmiştir. Deneylerde, az miktarda organik olarak modifiye edilmiş katmanlı silikat kil, başlangıçta PP içinde karıştırılıp, karışım bir karıştırıcıda PA6 ile harmanlanmıştır. Lameller, fibriller ve damlacıklar gibi tüm morfolojik formlar, kil içermeyen durumda olduğu gibi görülmüştür. Kil parçacıkları, PP ve PA6 fazları

arasındaki ara yüzey gerilimini azalttığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, PP alanları lameller ve fibriller formları sürdürdüğünü ve ince fibrillerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu ince fibriller hızla daha küçük damlacıklara bölünmüştür. Kil parçacıklarının PP ve PA6 fazları arasındaki ara yüzey gerilimini azalttığı görülmüştür (Şekil 2.2).



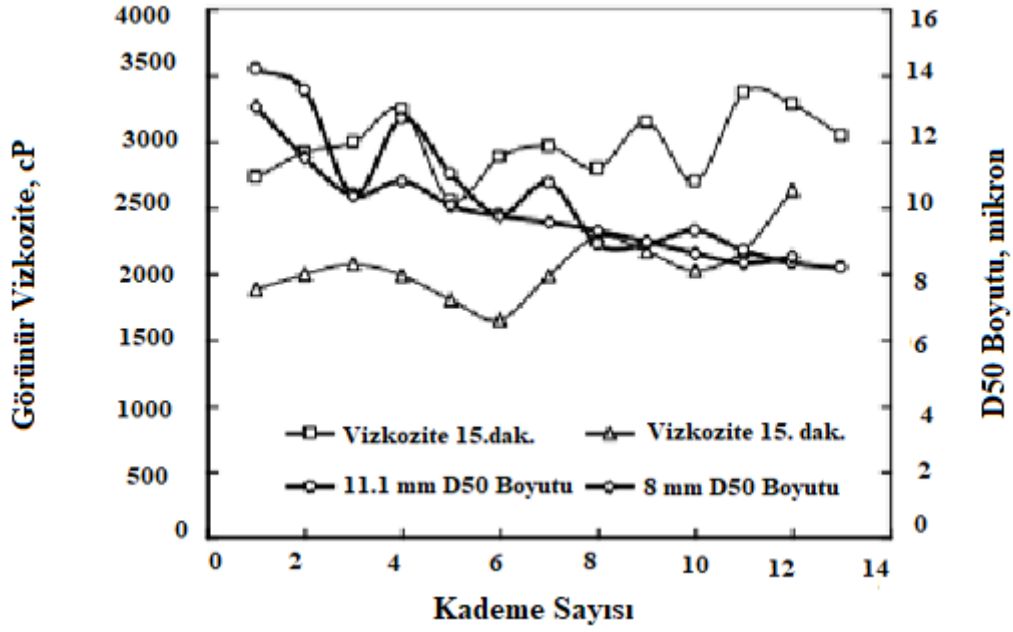
Şekil 2.2. (a) PP1 ve (b) PPCL filmlerinde PA6 liflerinin iplik kopması (Dhawal, 2005)

Wang (2005), son yıllarda polimer ve polimer kompozitlerin özelliklerinin geliştirilmesi çalışmalarında polimer-tabakalı silikat nanokompozit yapıların öneminin anlaşılması ile bu konuda yapılan sentez ve karakterizasyon araştırmaları gerek bilimsel gerekse endüstriyel alanda büyük önem kazandığını vurgulamıştır. Burada amaç polimerin tabakalı yapıya girmesini sağlayarak nanokompozit oluşturmaktır. Smektit kil grubundan olan montmorillonit kili kristal yapısı ve sahip olduğu özellikler nedeni ile kil/polimer nanokompozit yapımında çok kullanılan bir kildir. Adsorpsiyon yeteneği, şişme özelliği ve yaklaşık 1 nm olan birim hücreler aralığı nedeni ile tercih edilir. Polimer kil ile etkileştirildiğinde polimer zincirler kilin bazal aralıklarına girerek yerleşebilir veya kil polimer içinde birim hücre bazında dağılabilir. Polimer içinde çok az miktarda nano ölçek boyutundaki kilin homojen bir şekilde dağılmasının sağlanması ile oluşturulan yapılar ile polimerin pek çok özelliğini geliştirebileceği vurgulanmıştır (Şekil 2.3).



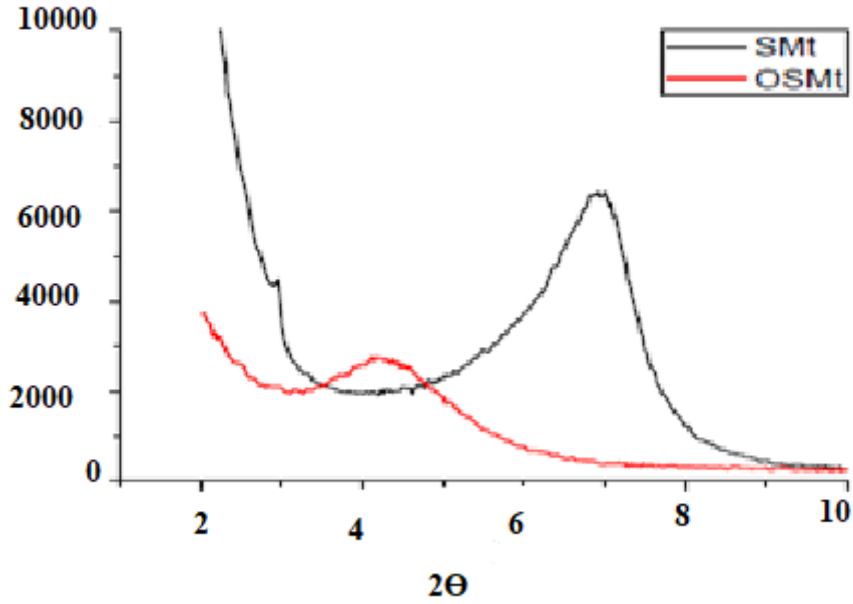
Şekil 2.3. Polimer katmanlı silikat nanokompozitleri hazırlamak için kullanılan çeşitli yöntemlerin şematik gösterimi (Wang, 2005)

Çınar ve arkadaşları (2007), yaygın kullanım alanına sahip olan sepiyolitın hidrosiklon zenginleştirildiğini araştırmış, reolojik amaçlı uygulamalar için daha saf ve kaliteli ürün eldesi gerçekleştirmişlerdir. Kahverengi sepiyolitın zenginleştirilmesi için hidrosiklon deneyleri yapılmış ve sepiyolitın boyut dağılımlarına ve beraberindeki safsızlıklara dayalı olarak boyut sınıflandırmasına göre zenginleştirmenin mümkün olabileceği görülmüştür. Hidrosiklon deneyleri, boyut farkı zenginleştirme için en verimli hidrosiklon çalışma parametresinin besleme basıncı olduğunu ve yüksek basınçlı bir besleme ile etkili bir ayırmanın sağlanabileceği gösterilmiştir. Yüksek besleme basınçlarında gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde malzeme birbirine yakın boyutlarda sınıflandırılarak daha yüksek viskozite değerleri elde edilmiştir. Düşükten yükseğe artan basınçlarda besleme durumunda, siklonun ayırma hassasiyetinin azalacağı, bu da daha geniş bir malzeme yelpazesi ve düşük viskoziteli ürünler elde edileceği vurgulanmıştır (Şekil 2.4)



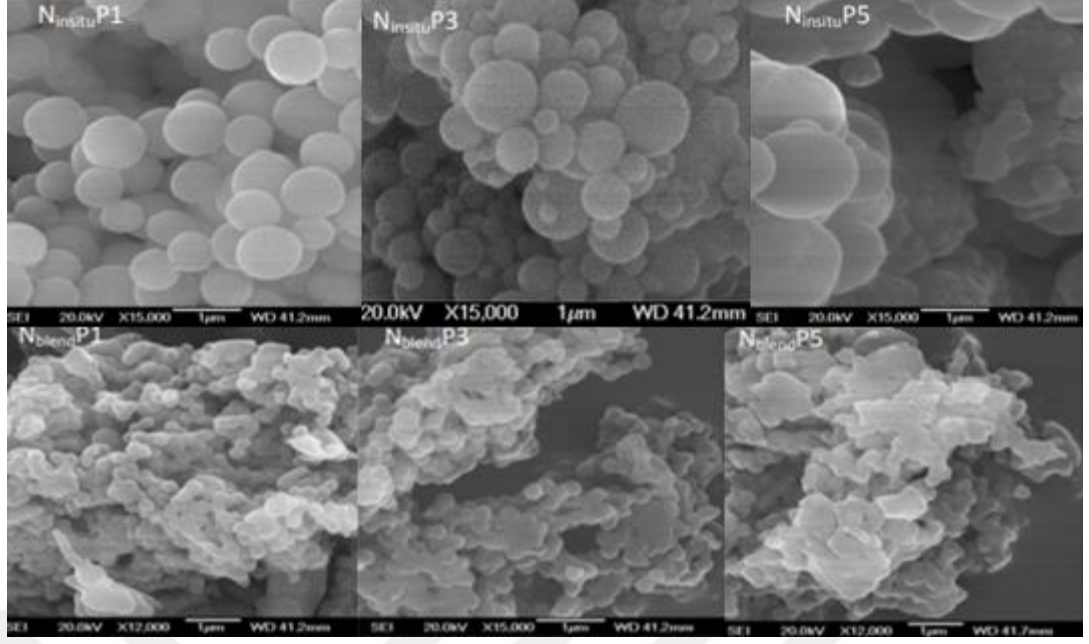
Şekil 2.4. Sepiyolitın görünür viskozite ve D50 boyutunun, kademe sayısına bağlı olarak değişimi (Çınar, 2007)

Canbaz (2009), kitosan polimerlerinin özelliklerini montmorillonit kili kullanarak iyileştirmeyi amaçlamıştır. Öncelikle montmorillonit tipi kil; saf su ile yıkanıp ardından kurutma işlemine tabi tutularak saflaştırılmıştır. Saflaştırılan kil kitosan ile daha iyi etkileşim sağlaması amacıyla öncesinde hekzadesiltrimetil amonyum bromür ile işleme alınarak organokil formuna getirilmiştir. Kil/ organokil ile kitosan etkileşime girerek nanokompozit filmler elde edilmiştir. Organokiller, tanecik yüzeyleri yüzeyaktifle kaplı olduklarından aralarındaki elektrostatik etkileşimler azalmakta, reolojik parametreler küçülmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. SMt ve OSMt killerinin su bazlı dispersiyonlarının kayma gerilimi-kayma hızı eğrileri (Canbaz, 2009)

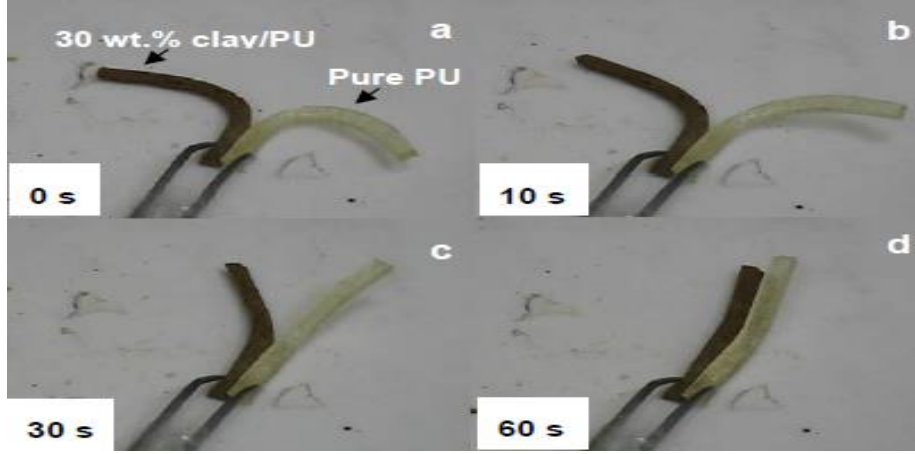
Açıkalın ve arkadaşları (2010), polimer/kil nanokompozitleri düşük kil içerikleri sayesinde gerek malzeme özellikleri gerekse proses kolaylığı bakımından plastik ve kompozitler için yeni bir boyut kazandırdığını belirtmişlerdir. Yerinde ve çözelti dispersiyonu ile elde edilen PMMA/OMMT kompozitlerinin morfolojik analizler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile yapılmıştır. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi tabakalar arası mesafeler in situ metoduyla yapılan kompozitlerde diğer metodla yapılanlara göre çok daha fazla açılmış olduğu ve polimer taneciklerinin tabakalar arasına iyi bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Çözelti dispersiyonu metodu ile elde edilen PMMA/OMMT kompozitlerinde ise tabakaların polimer ile tamamen çevrelendiği belirtilmiştir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Çözelti dispersiyonu metodu ile elde edilen nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (Açıkalın, 2010)

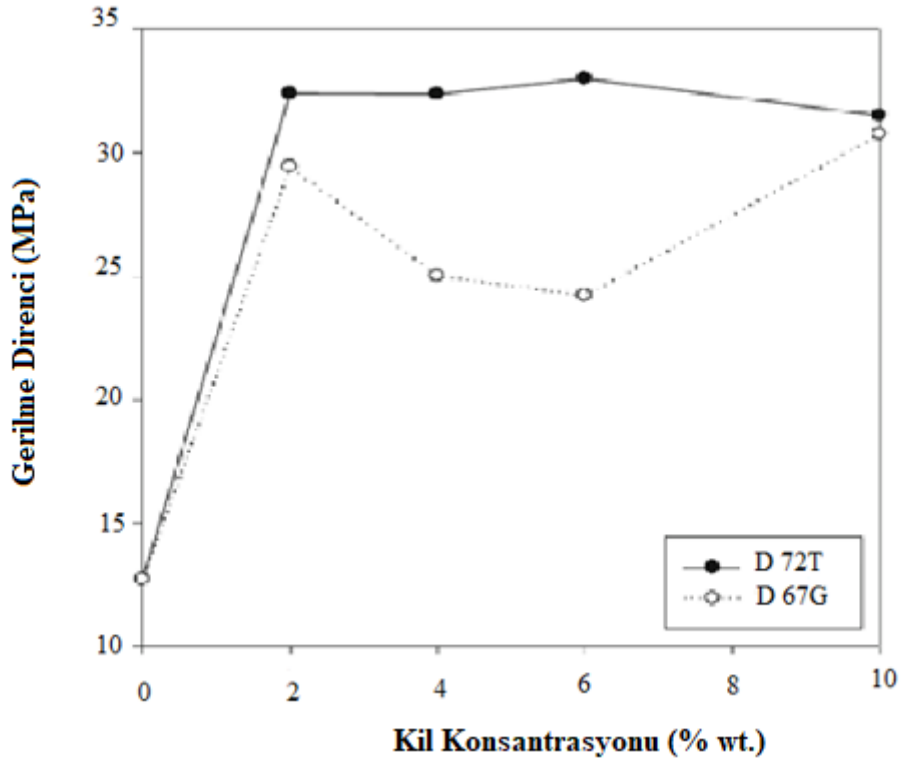
Xu ve arkadaşları (2010), poliüretan (PU)-kilden şekil hafızalı nanokompozitler üretmek için PU ve nano-kilin eriyik karıştırılması yöntemiyle üretimini gerçekleştirmişlerdir. Nano-indentasyon ve mikrosertlik testlerine dayanarak, nanokompozitlerin gücünün, geliştirilmiş nanokil-polimer etkileşimlerine atfedilen kil içeriğinin bir fonksiyonu olarak önemli ölçüde arttığı belirtilmiştir.

Termal mekanik deneyler, nanokompozitlerin iyi mekanik ve şekil hafızası etkilerini göstermiştir. Poliüretan (PU)-kilden oluşan şekil hafızalı nanokompozitler, PU ve nano-kil tozunun mekanik olarak karıştırılmasıyla üretilmiştir. Sonuçlarına bakıldığında, ortalama sertlik değerinin nanokil dolgu içeriği ağırlıkça %30'a ulaştığında 89 MPa'dan 166 Mpa' ya yaklaşık %90 arttığı belirtilmiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. PU ve PU-kil nanokompozitlerin şekil hafızalı geri kazanımı (Bın XU ve ark., 2010)

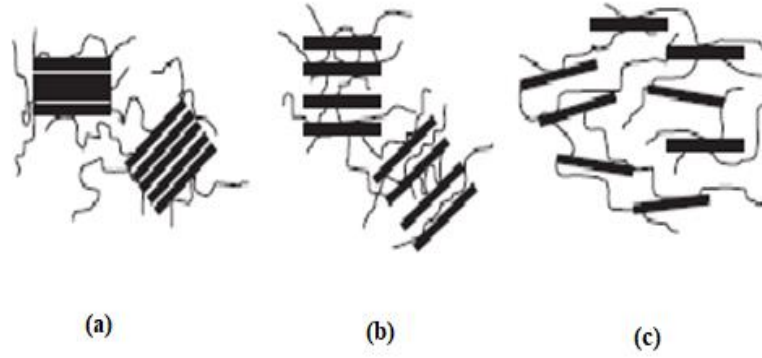
Kubisova ve arkadaşları (2010), polipropilen/kil nanokompozitleri, karıştırma koşullarının optimizasyonuna odaklanılmıştır. İki farklı ticari nano dolgu maddesi Dellite kullanılmıştır (Dellite 72T ve Dellite 67G). Dolgu maddelerinin çeşitli konsantrasyonlarının morfoloji ve mekanik özellikler üzerindeki etkisinin araştırıldığı belirtilmiştir. Hazırlama koşulları, karıştırma süresi ve dönüş hızına göre değişiklik gösterdiği vurgulanmıştır. Morfoloji çalışmasının sonuçları, nanokompozitlerin nanodolgu aglomeratları içerdiği rapor edilmiştir. Dolgu türlerinin karşılaştırılması, aynı zamanda daha iyi çekme mukavemetine sahip Dellite 72T içeren nanokompozitler için daha iyi dispersiyon ve dağılımın bulunduğu belirtilmiştir. Optimum karıştırma süresinin 30 dakika olduğu belirtilmiştir. 3D grafik analiz, optimum dönüş hızının 60 rpm olduğunu ve artan kil içeriğiyle (ağırlıkça %2–10) çekme mukavemetinin arttığı tespit edilmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Çekme mukavemetinin nanokompozitlerin kil konsantrasyonuna bağımlılığı
(Kubisova, 2010)

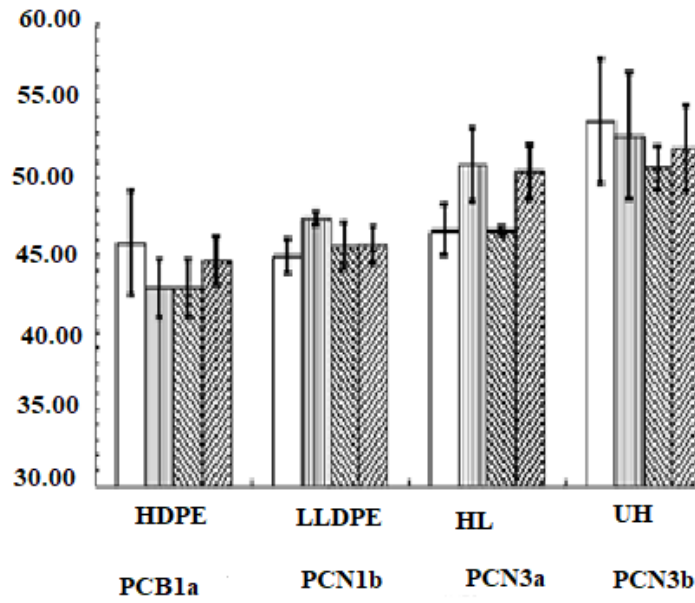
Kim ve arkadaşları (2011), genişleyen bir kil minerali (bentonit) ve "ayarlanabilir" kil toprakların gelecekteki üretimi için duyarlı bir polimer kullanarak ayarlanabilir kil-polimer nanokompozitlerin sentezlenmesi için optimize edilmiş bir prosedür geliştirmişlerdir. Kil içeriği, polimer moleküler ağırlık, pH ve kil-polimer hacim oranı gibi interkalasyonlu yapının oluşumunu etkileyen prosedürler ve faktörler tanımladıkları belirtilmiştir. Çözelti interkalasyon tekniğinin, tepki veren bir polimer olan bentonit ve poliakrilamid kullanılarak CPN'nin sentezlenmesi için uygun olduğu belirtilmiştir. Uygun kil içeriği, polimer moleküler ağırlık ve kil kopolimer hacim oranları ile interkalasyonlu yapının oluşumu maksimize edildiği belirtilmiştir. 0,03'ün altındaki kil içeriğinde ve 25'in altındaki kil-polimer hacim oranında interkalasyon başarılı olduğu görülmektedir. Kil içeriği, polimer moleküler ağırlığı ve kil-polimer hacim oranı, ara yapı oluşumunu etkilerken, en önemli faktörün kil-polimer hacim oranı olduğu tespit edilmiştir. Ara kat yapı oluşumu, yalnızca uygun kil-polimer hacim oranı 25'ten az uygulandığında beklenilmektedir. 25'in altındaki kil-polimer hacim oranlarında, kil içeriği ve polimer moleküler ağırlığı azaldıkça ara yapı oluşumunun arttığı belirtilmiştir. Düşük moleküler ağırlıklı poliakrilamid kullanmanın, yüksek moleküler ağırlıklı poliakrilamide kıyasla CPN

oluşturmada biraz daha etkili olduğu gözlenmiştir. Düşük moleküler ağırlıklı poliakrilamid molekülünün daha küçük boyutu, partikülün ara katman boşluğuna daha kolay sokulmasını sağladığı belirtilmiştir (Şekil 2.9).



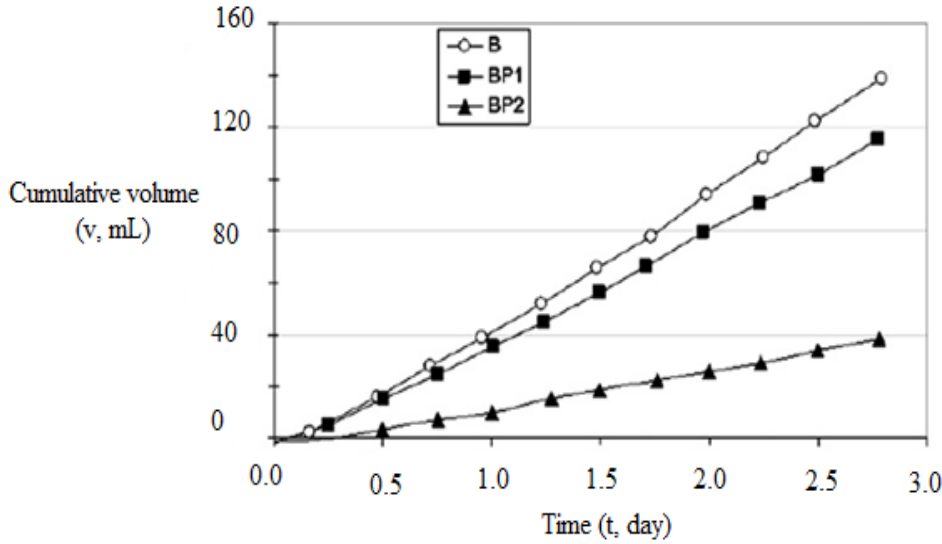
Şekil 2.9. Çeşitli kil-polimer nanokompozitlerinin şeması: (a) faz ayrılmış, (b) ara katkılı ve (c) pul pul dökülmüş yapılar (Kim, 2011)

Hetzer ve arkadaşları (2011), uyumlulaştırıcı moleküler ağırlığın, ekstrüderin ilk karıştırma bölgesinin sıcaklığının ve nanokil yüklemesinin polimer-kil nanokompozitlerin (PCN) mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmada kullanılan katmanlı silikat, Southern Clay Products Inc.'den Cloisite 20A kullanılmıştır. Bunun bir kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş doğal bir montmorillonit (MMT) olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan HDPE, 0.958 g cm^{-3} yoğunluğa sahip Exxon Mobil'den elde edilen HDPE 60007 olduğu belirtilmiştir. Literatürde, polimer-kil nanokompozit (PCN) sistemleri için uyumlulaştırıcılar olarak yalnızca tekil MAPE türlerinin kullanımını bildirdiğini belirtmişlerdir. Tüm polietilen (PE) matrisleri, saf PE'yi MAPE/kil yığınları ile birleştirerek hazırlamışlardır. Uyumlulaştırıcının moleküler ağırlığı, ekstrüderin ilk karıştırma bölgesinin sıcaklığı ve nanokil içeriğinin polietilen-kil nanokompozitlerin mekanik ve termal özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 2.10).



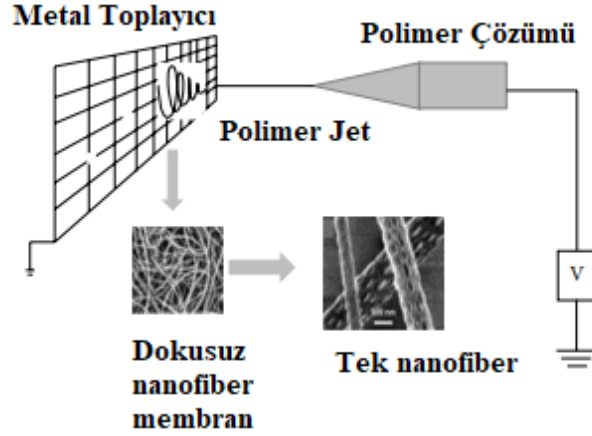
Şekil 2.10. Uyumlulaştırıcı polimerinin PCN'lerin HDT'si üzerindeki etkisi (Hetzer,2011)

Razakamanantsoa ve arkadaşları (2012), hidrolik bariyer amaçları için aktifleştirilmiş Ca-bentonit B'nin özelliklerine eklenen polimerin etkisi, kil polimer etkileşimini daha iyi anlamak için şişme, su adsorpsiyonu ve hidrolik performansı üzerine etkilerini incelemiştir. B, BP1 ve BP2 olmak üzere üç bentonit materyali hazırlanmıştır. B, bentonit başlangıçtaki kalsiyumla aktifleştirilen bentonite karşılık gelir. BP1 ve BP2 sırasıyla %2 oranında P1 ve P2 polimeriyle işlenmiş bentonite karşılık gelir. Modifiye API filtre baskı ile hidrolik performans testleri gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntem de benzer bentonit malzeme davranışlarını ve sınıflandırma sırasını vererek, polimerlerin geçirgenliğinin azalttığını göstermiştir. Su adsorpsiyonu ve serbest şişme indeks testleri sonuçları kil polimer karışımları için adsorpsiyon, şişme ve geçirgenlik parametrelerinin bağlantılı olduğunu ve polimerlerin genel kil özelliklerini iyileştirebileceğini doğrulamıştır. Bu çalışma için üç bentonit malzemesi hazırlanmış ve kullanılmıştır (Şekil 2.11).



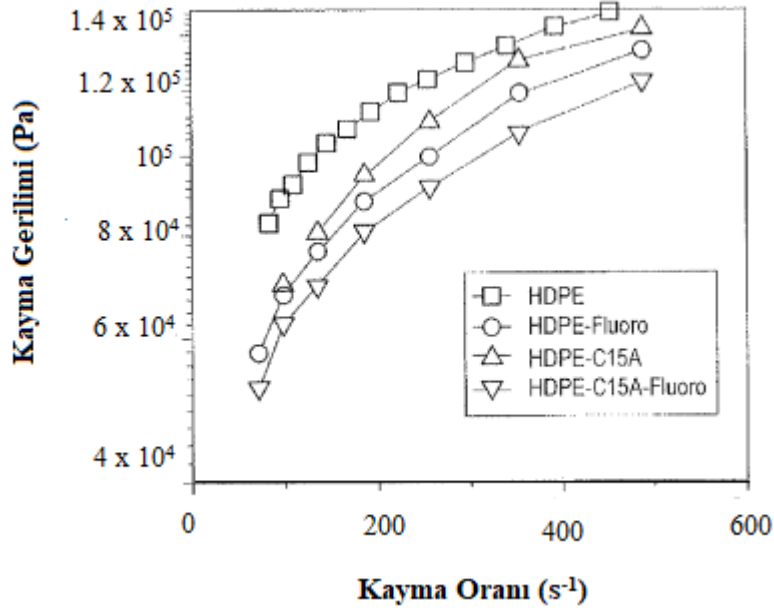
Şekil 2.11. Sentezlenmiş bentonit malzemesi B, BP1 ve BP2 için kümülatif süzölmüş hacim ve zaman (Razakamanantsoa, 2012)

Uddin (2013), polimerik malzemelerin performansında kil minerali uygulamasının etkilerini araştırmışlardır. Kil mineralleri, ticari olarak kabul edilebilir ürünler için polimer performansının geliştirilmesinde yararlı olabileceği rapor edilmiştir. Bu yorum kil mineralleri ile polimer kompozit üretimi, polimerik malzemenin istenen etkilerinin elde edilebildiğini göstermektedir. Polimerlerin istenen performansının iyileştirilmesinde kil mineralinin kullanımı, özellikle poliolefin aprelemede araştırma konusu olmuştur. Alev geciktiricilikte, termal bozulmaya karşı dirençte, en yüksek ısı yayılım hızında azalma ve fiziksel özelliklerde önemli artış, geleneksel dolgu maddelerine göre azaltılmış yükleme seviyelerinde kil minerali ile elde edilmiştir. Alev geciktiriciliğin gelişmiş etkileri, artan ısı ve aşınma direnci ve mukavemet özellikleri için tekstil elyafının ve elyaf oluşturan polimerin terbiyesinde kil mineralinin kullanılması önem arz etmektedir. Ağırlıkça %5 ila %7 kil minerali içeriği yükleme, kil minerali-poliolefin ve kil minerali-naylon kompozitlerinin mekanik-termal özelliklerinde önemli bir gelişme göstermiştir. Poli(metil metakrilat), polikarbonat ve selüloz kompozitlerinde de bu gelişmeler gözlemlenmekte olduğu ifade edilmektedir. Genel olarak, kil minerali kullanımı, polistiren, poliamid 6, polipropilen, poliamid 12, poli(metil metakrilat), polietilen olmak üzere çoğu termoplastik polimer için en yüksek ısı salma hızında azalma açısından, değişen ayrışma mekanizmaları ve salınan ürünler ile alev geciktirici etkiler gösterdiği rapor edilmiştir.



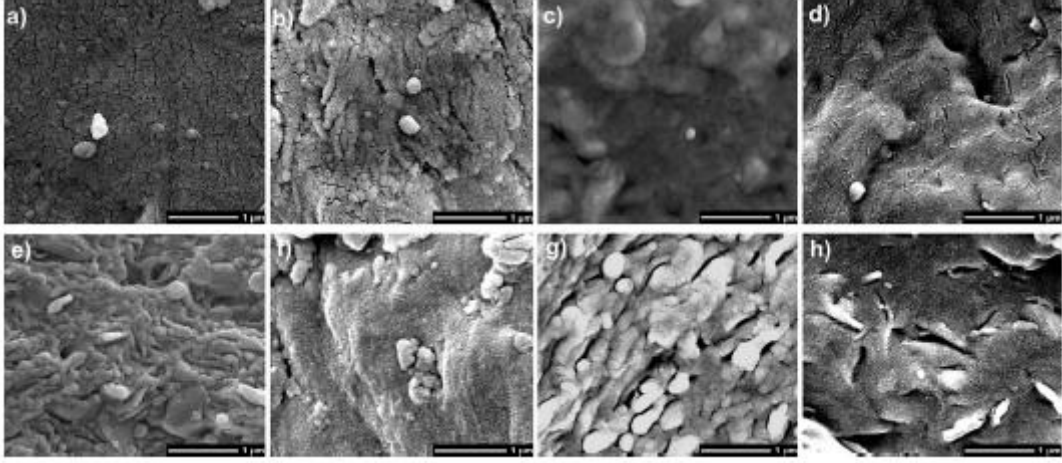
Şekil 2.12. Elektrosipin tekniğinde polimer çözeltisi kullanılarak nanolif üretimi

Adesina ve arkadaşları (2013), son yıllarda, ara polimerlere işleme katkı malzemelerinin eklenmesinin oldukça yaygın hale geldiğini belirtmişlerdir. Floropolimerler, BN ve organokil her biri tek başlarına üretim süreçlerinde ana polimere katılmıştır. Fakat tek başlarına kullanımlarında sınırlı oranda başarı göstermişlerdir. Katkı malzemelerinin pratikte belirli bir değeri olmak zorundadır. Bu nedenle bir poliolefin işlem yardımcısı olarak floropolimer, BN tozu ve organokil katkıları eklemek yeterli olmayabilir. Asıl bilinmesi gereken hangi oranlarda eklenmeleridir. Poliolefinin ekstrüzyonu sırasında süreci geliştirmek için floropolimer + BN + organokil katkı malzemelerinin eklenmesi poliolefinler için yeni bir yöntem olduğu ifade edilmektedir. Örneğin; Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ekstrüzyonu sırasında poliolefinin karakteristik sürecini geliştirmek için uygulanabilir olduğu söylenmektedir. Poliolefin kompozisyonun önce saf reçine ve daha sonra organokil ve floropolimer karıştırılarak, organokil % 0,02-0,1, floropolimer ise %0,02-0,1 oranında eklenmiştir (Şekil 2.13).



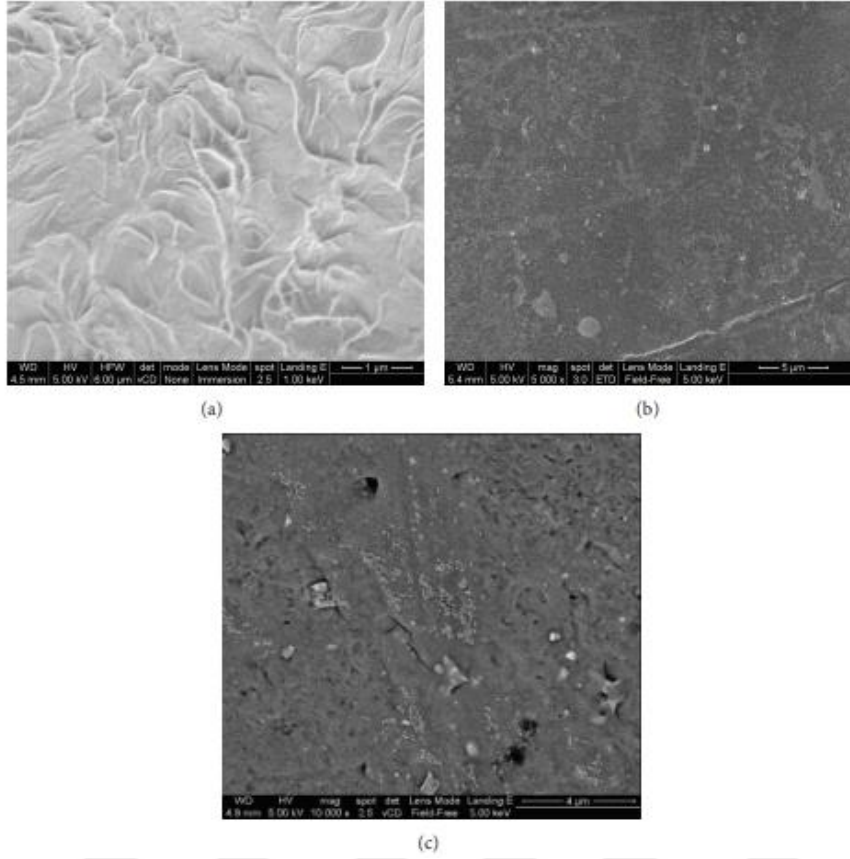
Şekil 2.13. Kayma stresine karşı örneklerin kayma oranı grafiği (Adesina, 2013)

Ceraulo ve arkadaşları (2014) , dâhili bir karıştırıcıda işleme sırasında elde edilen karıştırma torku ve karıştırma hızı verilerini kullanarak polimer/kil sistemlerinin bazı ilgili reolojik parametrelerini belirlemeyi amaçlamışlardır. Bu çalışmada kullanılan polimerik matrisler şunlardır. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE); yüksek yoğunluklu polietilen (HDP); %28 vinil asetat içeren etilen-vinil asetat kopolimeri (EVA 28); poliamid 6 (PA6). Nanodolgu maddesi olarak 125 meq/100 g dimetil bisamonyum katyonları ile modifiye edilmiş bir montmorillonit olan Cloisite 15A kullanılmıştır. Kullanılan yöntem ilk olarak Marquez ve diğerleri tarafından önerilmiştir. Bu polimer/kil sistemlerinin akış eğrilerini ölçmek için yöntemin etkinliğini doğrulamak için farklı polimer matrislerine dayanan birkaç kil içeren kompozitler kullanılmıştır. Sonuçlar, düşük kil seviyesindeki tüm sistemler için, Marquez yöntemiyle hesaplanan reolojik eğrilerin, hem rotasyonel hem de kapiler reometrelerde ölçümlerde oldukça iyi uyduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir. Numunelerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir (Şekil 2.14).



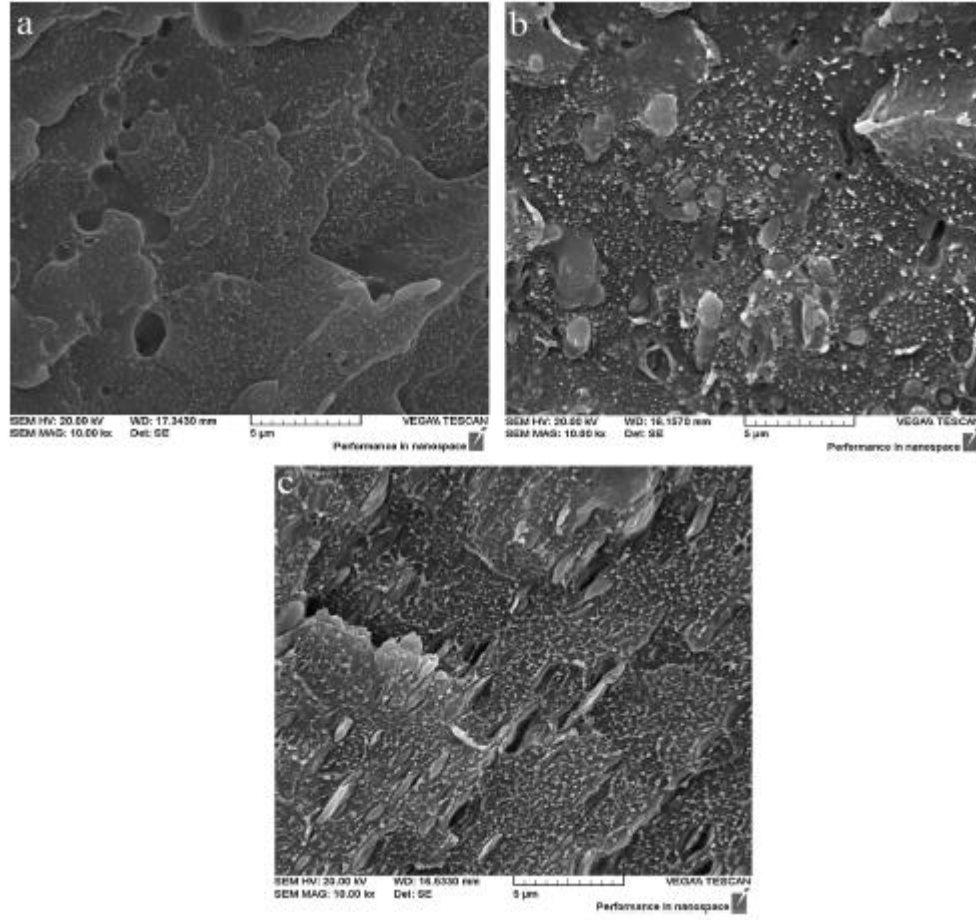
Şekil 2.14. SEM mikrografları: a) LDPE + 15A %1, b) HDPE + 15A %1, c) EVA 28 + 15A %1, d) PA6 + 15A 1 %, e) LDPE + 15A %10, f) HDPE + 15A %10, g) EVA 28 + 15A %10, h) PA6 + 15A %10 (Ceraulo, 2014).

Adesina ve arkadaşları (2015), farklı katkı maddelerinin HDPE ekstrüzyon reolojisi ve istikrarsızlıklarına olan etkileri incelemiştir. Farklı katkı maddelerinin yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) üzerindeki ekstrüzyon kararsızlıklarını araştırmışlardır. Bütün katkı maddelerinin yoğunlukları ağırlıkça % 0,05 olarak sabitlenmiştir. Organik kil bor nitrür ve floropolimer HDPE eriyiğinin geçiş kesilimini ve yayılım viskozitesini azalttığı rapor edilmiştir. Analizlerde anlık bozunma faktörü metodu kullanılarak yapılmıştır. Çıktılar ekstrüdat yüzeyinin görsel eğilimi ile desteklenmiştir. Nicel aletlerin belirttiği üzere, organo kil ve floropolimer birleşimi basınçtaki dalgalanmayı azaltarak özel bir katkı maddesi olarak öne çıktığı ifade edilmektedir. Nanokompozitlerin yapıları alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize etmişlerdir (Şekil 2.15).



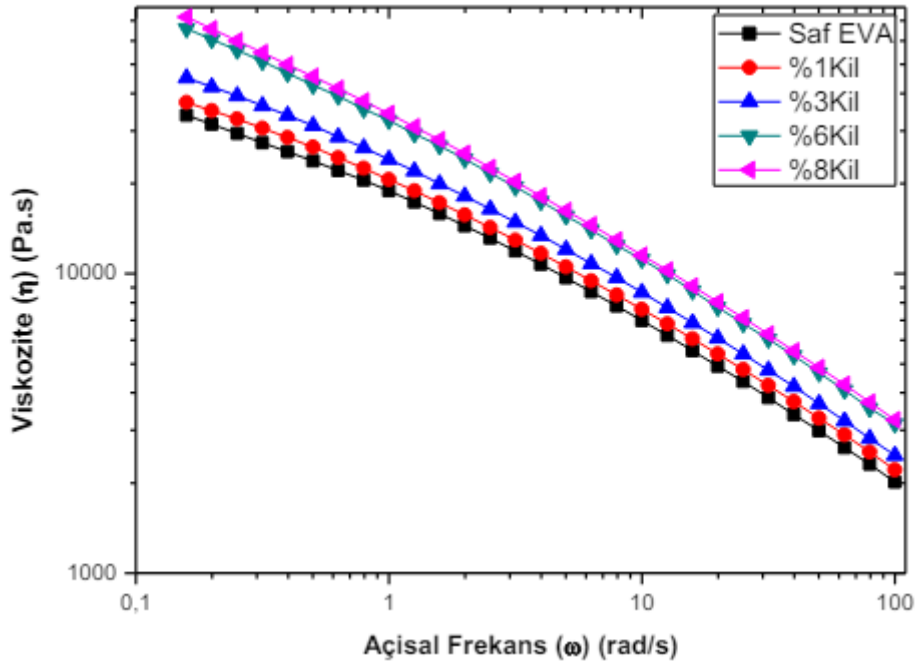
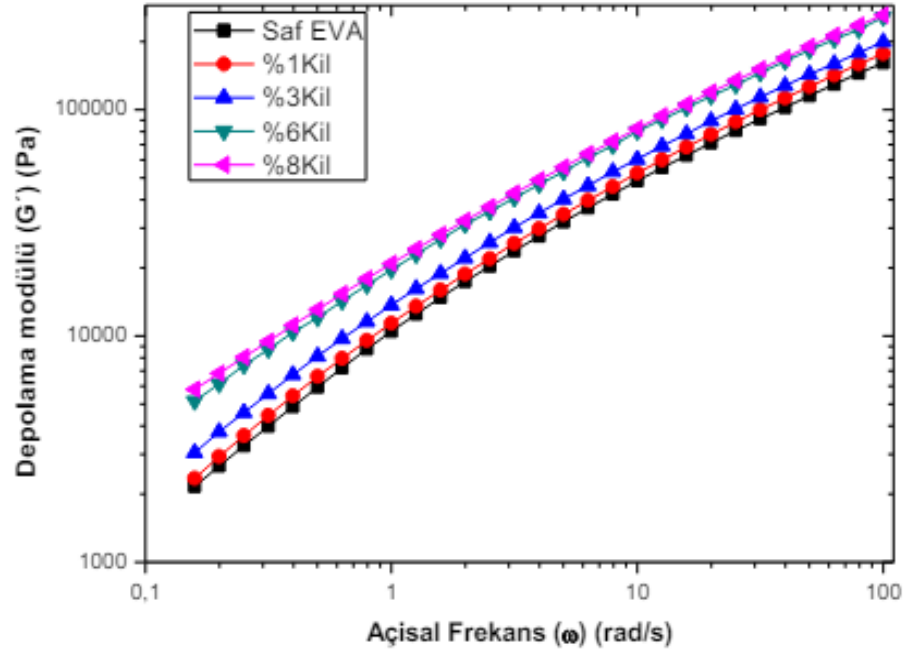
Şekil 2.15. (a) Saf HPDE, (b) HDPE-C15A ve (c) HDPE-BN'nin SEM görüntüsü
(Adesina, 2015)

Sabetzadeh ve arkadaşları (2015), akış yoğunluklu polietilen / doğrusal düşük yoğunluklu polietilen / termoplastik nişasta (LDPE / LLDPE / TPS) harman filmleri özelliklerine nanokil (Cloisite®15A) etkisini incelemişlerdir. LDPE / LLDPE karışımı (ağırlık/ağırlık 70/30) ihtiva eden ağırlıkca %15 TPS 1, 3 ile 5 phr nanokil birleştirilmiştir. PE-aşılı maleik anhidrit mevcudiyetinde (PE-g-MS, 3 ağ.%) ikiz vidalı bir ekstrüder şişirme makinesi kullanılarak şişirilmiş film üretilmişlerdir. XRD sonuçları polimer zincirleri içerisine nanokillerin ayrı ayrı tabakalar halinde nüfüs ettiğini göstermiştir. Aşağıdaki şekillerde nanokil içeriği arttıkça, hem yırtılma direnci hemde darbe dayanımı arttığı sonucuna varmışlardır. Ayrıca SEM görüntülerinde LDPE/LLDPE/TPS nanokompozitlerinin mekanik özelliklerinin büyük ölçüde nanokil içeriğine ve dağılım durumuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. LDPE/LLDPE/TPS nanokompozit filmlerinin SEM mikrografları: (a) nbf1, (b) nbf3 ve (c) nbf5 (Sabetzadeh, 2015)

Ergin ve arkadaşları (2015), etilen-vinil asetat kopolimer ile ağırlıkça farklı oranlardaki organik kil (%0, 1, 3, 6 ve 8) (Nanocor I 44PT), nanokompozit elde etmek amacıyla şeffaf bir kovandan oluşan tek vidalı ekstruder içerisinde karıştırılarak hazırlamışlardır. Yapı içerisinde organik kil miktarının ağırlıkça artması ile düşük frekanslarda hem depolama modülü (G') hem de viskozite artışı gözlenmiştir. Polimer matris faz içerisinde organik kil yapının ağırlıkça miktarının artması nanokompozit yapıyı daha mukavim hale getirdiğini belirtmişlerdir (Şekil 2.17).

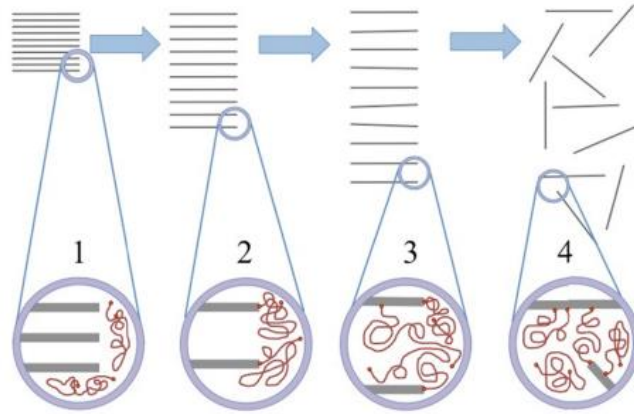


Şekil 2.17. Farklı oranlardaki nanokil karışımlarından elde edilen nanokompozitlerin depolama modülü değerleri (Ergin, 2015)

Brian ve arkadaşları (2016), kendinden pul pul dökülen nano-kompozit sistemindeki yapısal gelişimi araştırmışlardır. Nano-kompozit sistemindeki yapısal

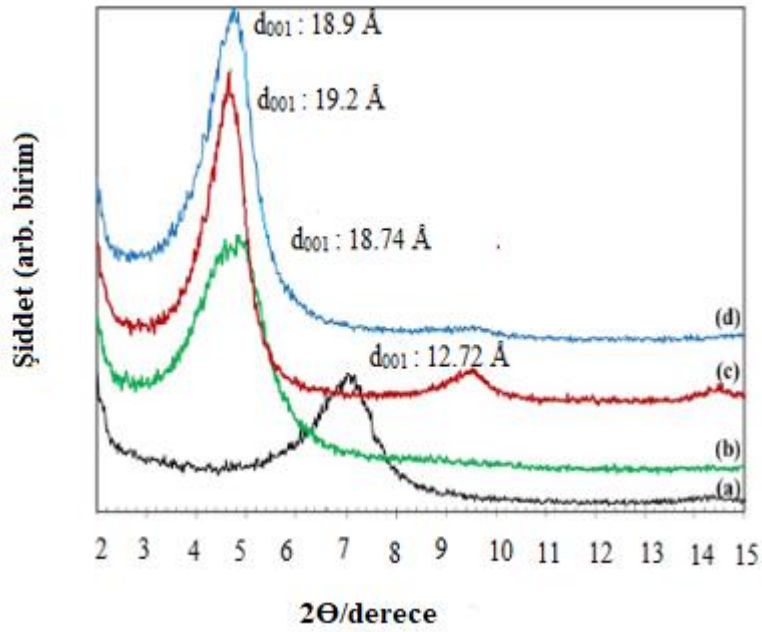
gelişimin sıcaklığa bağlılığı, X- ışını saçılımı (SAXS) ve küçük genlikli salınım kesme (SAOS), zaman çözömlü spektroskopisi (TRMS) kullanılarak incelenmiştir.

SAXS kullanılarak, pul pul dökölme süreci, bir polimer içinde dağılmış kil agregalarından, interkalasyonlu bir kil polimer nanokompozitine ve son olarak tabakadan tabakaya hizalamanın kaybolduğu ve saçılma modelindeki tepe noktasının kaybolduğu tam pul pul dökölmeye ilerlerken gözlemlenebilir olduğu ifade edilmiştir. Yapılan incelemede, SAOS ile ara sıcaklıkta maksimum model büyümesi oranı bulunmuştur. SAXS ile pul pul dökölmenin ara sıcaklıklarda en hızlı şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Reolojik özelliklerdeki erken hızlı değişimin kil yığınlarının genişlemesinden ve ara katkılardan kaynaklandığını vurgulamışlardır. Adım 1, polimer adsorbe edilmemiş veya galerilerde ilk durumunda bir kil yığını göstermektedir. Adım 2, polimer zincir uçlarının kil tabakalarının kenarlarına hidrojen bağlanmasını ve genişlemeyi gösterir. Adım 3, polimerin galerilere difüzyonu ile daha fazla genişlemeyi ve artan bir tabakadan tabakaya mesafe dağılımı ile birlikte bir miktar tabaka hizalama kaybını gösterir. Son olarak, 4. adım, dört olası polimer düzenlemesi ile birlikte tamamen pul pul dökölmüş durumu gösterir (Brian, 2016) (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Kenar adsorpsiyonu ile pul pul dökölme aşamaları (Brian, 2016)

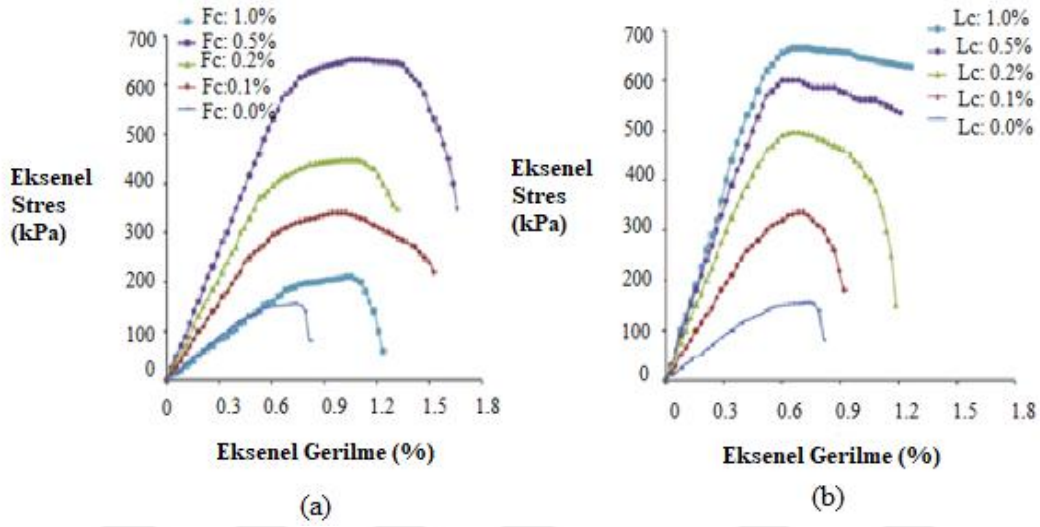
Hojiyev ve arkadaşları (2017), Türkiye'nin Tokat ili Reşadiye bölgesi'nden Na-montmorillonit (Na-Mt), üç farklı katyonik ve iki farklı noniyonik yüzey aktif madde ile modifiye etmişlerdir. Ham Na-Mt, Mt dışındaki mineral safsızlıkları gidermek için modifikasyondan önce saflaştırılmıştır. Na-Mt'nin (a) saflaştırma öncesi ve (b) saflaştırma sonrası XRD sonucu aşağıda verilmiştir. Katyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler için kil-polimer uyumluluğunun değerlendirilmesinde farklı yaklaşımlar kullanılmıştır. Katyonik yüzey aktif maddeler için yüzey enerjisi yaklaşımı çok uygun bulunurken, hidrofilik yapıları nedeniyle iyonik olmayan yüzey aktif maddeler için uygun olmadığı belirtilmiştir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Katyonik yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş Mt'nin XRD desenleri: a) Na-Mt; b) CPB-Mt; c) HDTPH-Mt d) Etho-Mt XRD sonucu (Hojiyev ve ark., 2017)

Ayeldeen ve arkadaşları (2017), çimentolu yumuşak kilin mukavemetini arttırmak için iki tip polimer (lifler ve sıvı) kullanmanın etkisini incelemişlerdir. Dört polimer içeriği (toprağın kuru ağırlığına göre 0, 0,1, 0,2, 0,5 ve %1), üç çimento içeriği (% 5, 10 ve 15) ile karıştırılmış sınırsız basınç dayanımını araştırmışlardır. Bu araştırma, hem liflerin hem de sıvı polimerlerin çimentolu yumuşak kil mukavemetini iyileştirebileceğini, ancak karışımı iyileştirmede lif mekanizmasının sıvıdan tamamen farklı olduğu tespit edilmiştir. Elyaf içeriğinin arttırılması, mukavemetin % 0,52' lik bir lif içeriğinde bir tepe noktasına kadar artırdığını gözlemlemişlerdir. Karışımın işlenebilirliğinin, sıvı polimer içeriğinin artmasıyla iyileştiğini, lif içeriğinin artmasıyla azaldığını belirtmişlerdir. Liflerin, % 0,5 lif

içeriği kullanılarak, bozulmuş çimentolu yumuşak kilin mukavemetini % 240'a kadar yükseltmek için kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Yumuşak kilin iyileştirilmesinde çimentoya katkı maddesi olarak hem lifler hem de sıvı polimerler mekanik, ekonomik ve çevresel olarak dikkate değer bir üstünlük gösterdiği tespit edilmiştir. Dört içerikte (0- 0,1- 0,2- 0.5 ve %1) iki tip polimer kullanılmış ve üç çimento oranında çimentolu yumuşak kil ile karıştırılmıştır (Şekil 2.20).

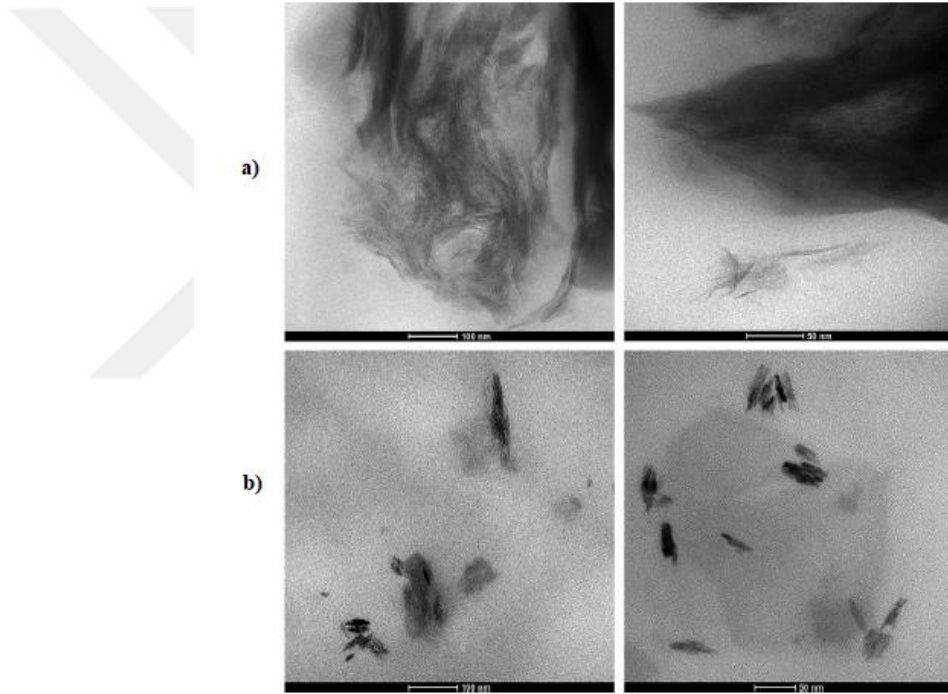


Şekil 2.20. Çimentolu yumuşak kil için gerilme-gerinim eğrisi: (a) polimer lifler; (b) polimer sıvısı (Ayeldeen ve ark., 2017)

Liborio ve arkadaşları (2017), bentonit, polipropilen/kil nanokompozitleri hazırlamak için trialkilalüminyum ile modifiye etmişlerdir. Sodyum kilinin TEA ile işlenmesinden sonra, ticari polipropilenlerle (iki farklı kalite: otomotiv endüstrisi için PP550 ve paketlenme için PP516) işlenmiş killerin masterbatchleri (ağırlıkça %25) bir mini ekstrüderde hazırlandığını belirtmişlerdir. Bu malzemeler daha sonra nihai nanokompozitleri hazırlamak için aynı işleme koşullarında ilgili ticari PP ile ağırlıkça % 1, 2 veya % 5 kil ile seyreltilmiştir.

İşlenmiş kil, ticari polipropilen ve bir birleştirme maddesi mini ekstrüderde karıştırılmıştır. Masterbatchleri ve seyreltimleri elde etmek için, molar kütlenin kil dispersiyonu üzerindeki etkisini analiz etmek için iki polipropilen derecesi kullanılmıştır. Vida dönüşü 30 ila 200 rpm arasında değiştiği ve kil içeriği ağırlıkça % 1, 2 ve % 5 olduğu belirtilmiştir. Daha yüksek molar kütle ile hazırlanan numuneler için hızın 30'dan 200 rpm'ye çıkarılması kil dağılımını iyileştirdiğini tespit etmişlerdir. Daha düşük molar kütle

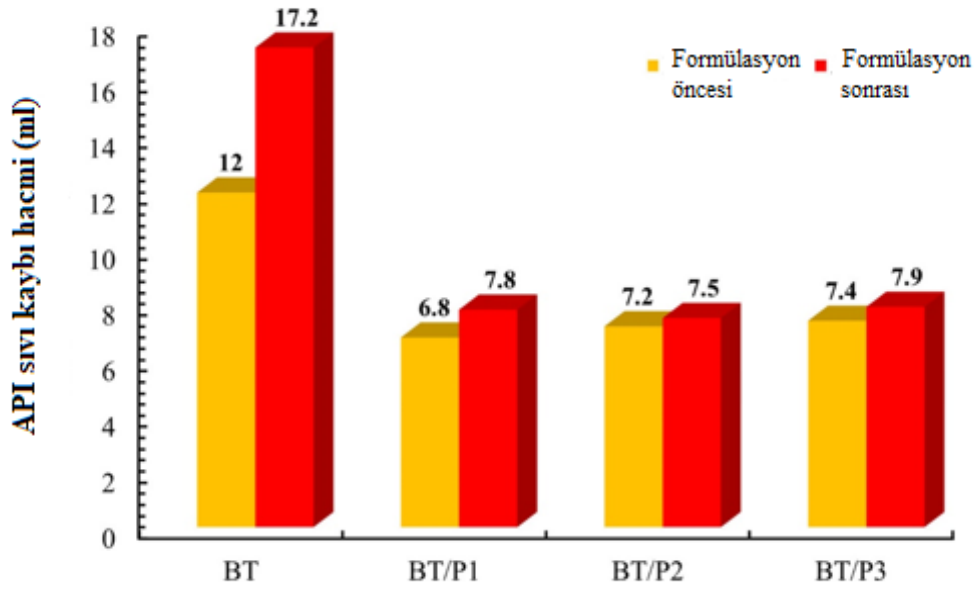
ile işleme için, hızın 60 rpm'den 30 rpm'ye düşürülmesi viskozitede bir artışa neden olarak daha iyi dağılıma neden olduğunu görülmüştür. Hız artışının, kilin dağılımındaki iyileşmeyi desteklediğini gözlemlemişlerdir. Ekstrüzyon hızının polimer kristallliğini etkilediğini ve ekstrüzyon hızının 30 rpm'den 200 rpm'ye çıkarılması, kil matrisinin dağılımını artıran daha yüksek kesme hızı nedeniyle PP'nin kristallliğini azalttığını, kil dağılımındaki artış, kusurlu polimer kristallerinin oluşumunu desteklediğini belirtmişlerdir. Tem görüntülerinde, % 5 oranında işlenmiş kil ile hazırlanan D550 numunelerinin mikropartikül oluşumu olmaksızın iyi bir kil dağılımı sunduğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. TEM mikrograflar (a) D550 Ar/TEA PPMA ve (b) D516 Ar/TEA PPMA
(Liborio, 2017)

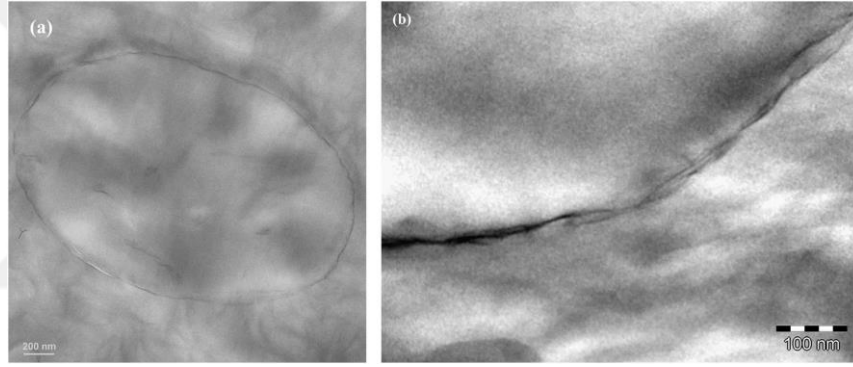
Ahmad ve arkadaşları (2018), polimer yapısının, hidroliz derecesinin, monomerin omurgadaki kimyasal yapısının ve monomer gruplarının yük dağılımının Bentonit (Bent)/polimer dispersiyonlarının reolojik ve filtrasyon özelliklerine etkisini değerlendirmişlerdir. Bentonit/polimer dispersiyonlarının reolojik ve filtrasyon özelliklerini araştırmak için iki farklı suda çözünür polimer kullanmışlardır. Bent ve

Bent/polimer dispersiyonlarının reolojik ve filtrasyon özellikleri, 25 °C ve 85 °C’ de deiyonize ve tuzlu suda kopolimer (P1) ve terpolimer (P2) kullanarak incelemişlerdir. Bent dispersiyonlarına polimerlerin dâhil edilmesi, Bent dispersiyonlarının reolojik özelliklerini geliştirmiştir. Bent/polimer dispersiyonlarına elektrolit eklenmesi, geliştirilen tüm dispersiyonların reolojik özelliklerinde hafif bir azalmaya yol açtı. Bent/P2 dispersiyonu, hem deiyonize hem de tuzlu suda diğer Bent ve Bent/polimer dispersiyonlarına kıyasla üstün reolojik özellikler ortaya koydu. Çalışmanın sonucunda, Bent/P2 dispersiyonunun Bent dispersiyonuna kıyasla minimum süzüntü hacmine ve filtre keki kalınlığına sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 2.22).



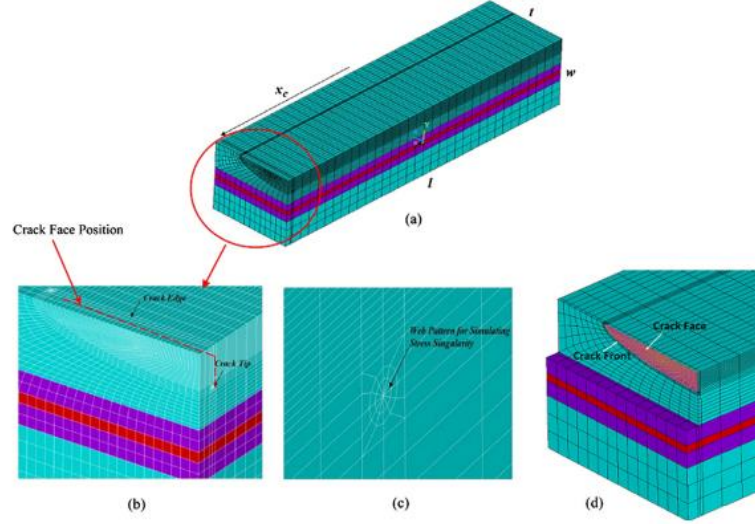
Şekil 2.22. Formülasyonların öncesi ve sonrası sıvı kaybı hacmi (Ahmad, 2018)

Mederic ve arkadaşları (2018), organik olarak montmorillonit polietilen/poliamid nanokompozitlerin karıştırılması sırasında kil parçacıklarının göçünü araştırmışlardır. Farklı karıştırma sürelerinde kil lokalizasyonu ve pul pul dökülmenin yanı sıra PA damlacık morfolojisi oluşumunun gözlemlenmesine özel dikkat gösterildiğini belirtmiştir. Kil parçacıklarının polietilen (PE) matrisinden poliamid (PA) dağılmış faza göçü yaklaşık 1 dakika süren çok kısa bir işlem olduğunu tespit etmiştir. Dağılım aşamasının (~2 dakika) başlangıcından itibaren, kil parçacıkları özel olarak PA damlacık sınırında sınırlandırılmış olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra kırıldığı ve yeniden dağıldığı, nanometrik bir ara faz oluşturduğu belirtilmiştir. Ara fazda, PA zincirleri ile araya giren kil nanoparçacıklarından oluştuğu, şeklinin düzensiz olduğu ve çok sayıda istifleme kusuru sergilediği belirtilmiştir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. TEM mikrografları: 6 dakika (a) ve 12 dakika (b)' de interfaz (Mederic, 2018)

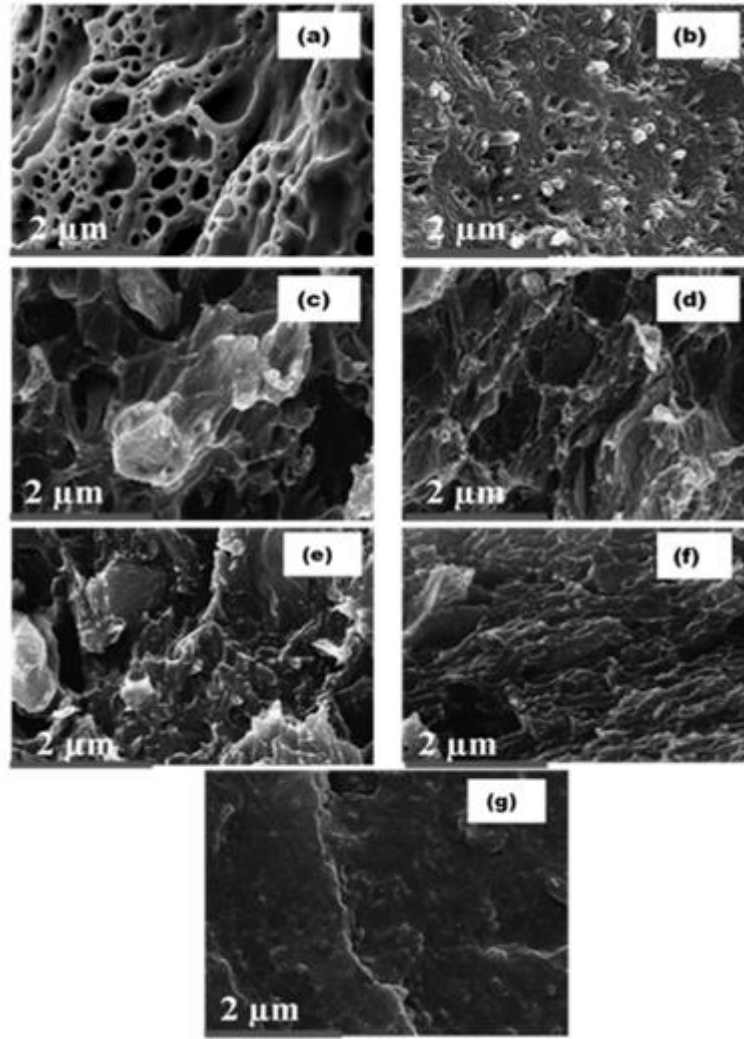
Zehedi ve arkadaşları (2019), nanokil takviyeli polimerlerin kırılma davranışı üzerinde kil ve polimer arasındaki bağlanmamış etkileşimin etkisini incelemişlerdir. 3 boyutlu çok ölçekli bir FE modeli uygulanmıştır. Yapılan çalışmanın sonucunda yerel rijitlik azalmasına yol açan çatlak davranışı üzerindeki kil bağının belirgin etkisini ortaya koymaktadır. Nanokil varlığında en derin çatlak noktasının daha yüksek toklaştırma etkilerine maruz kaldığını ortaya koymuştur (Şekil 2.24).



Şekil 2.24. (a) 3B çatlaklı uzun RVE'nin sonlu eleman modeli, (b) Çatlak yapısının büyütülmüş görünümü, (c) Tekil elemanların örümcek ağı şekli (d) Çatlak yüzü/çatlak parametrelerinde kesit görünümü (Zehedi, 2019)

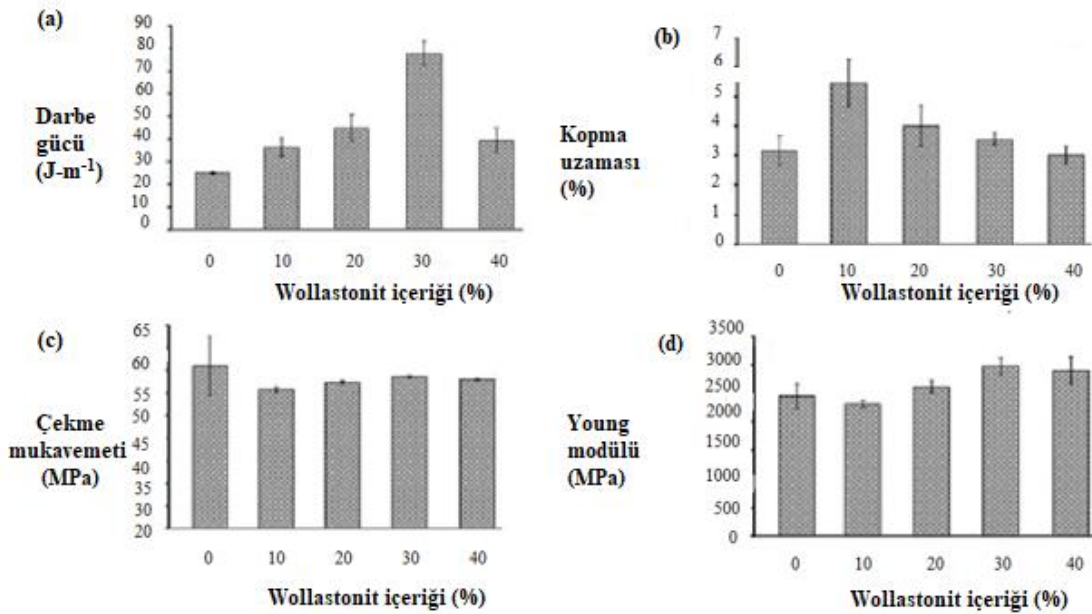
Serge ve arkadaşları (2019) , emülsiyon polimerizasyonu ile organokil bazlı akrilik polimer nanokompozitler hazırlanmış ve deri için dolgu maddesi olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada deri işleme için sentetik tabaklama maddesinin hazırlanması için ucuz kil kullanmayı amaçlamışlardır. Organokilin farklı ağırlık oranlarından oluşan hazırlanan kil/polimer nanokompozitler, morfolojik ve mekanik dayanım özellikleri açısından karakterize edilmiştir. Artan organokil konsantrasyonu ile filmlerin yüzey pürüzlülüğünün ve mekanik mukavemetinin arttığını gözlemlemişlerdir Ağırlıkça %5 kil ile birleştirilmiş deneysel kil-polimer nanokompozit ile işlenen deriler, mükemmel dağılma ve doldurma özellikleri öneren pürüzsüz fibriller düzenlemesi sergiledi ve böylece verimli deri işleme için yeni yollar açıklarını vurgulamışlardır. Emülsiyon polimerizasyonu ile organokil bazlı akrilik polimer nanokompozitler hazırlanmış ve deri için dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada deri işleme için sentetik tabaklama maddesinin hazırlanması için ucuz kil kullanmayı amaçlamışlardır. Organokilin farklı ağırlık oranlarından oluşan hazırlanan kil/polimer nanokompozitler, morfolojik ve mekanik dayanım özellikleri açısından karakterize edilmiştir.

Artan organokil konsantrasyonu ile filmlerin yüzey pürüzlülüğünün ve mekanik mukavemetinin arttığını gözlemlemişlerdir. Ağırlıkça %5 kil ile birleştirilmiş deneysel kil-polimer nanokompozit ile işlenen deriler, mükemmel dağılma ve doldurma özellikleri öneren pürüzsüz fibriller düzenlemesi sergilediği ve böylece verimli deri işleme için yeni yollar bulunduğunu vurgulamışlardır. Nanokompozit filmlerin morfolojisi (kesit ve yüzey) taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir (Şekil 2.25).



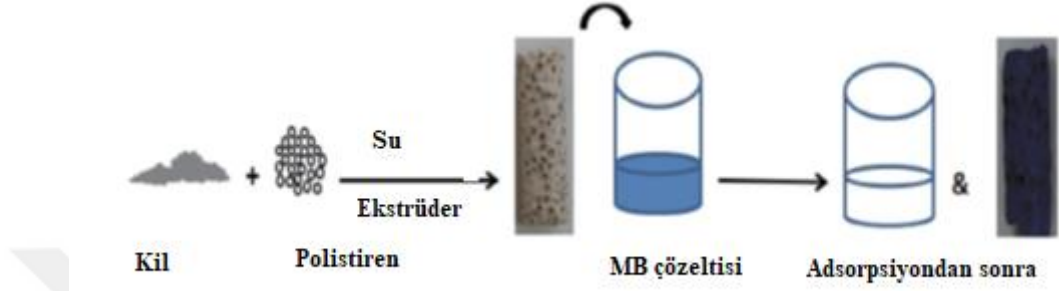
Şekil 2.25. Bentonit (g), saf kopolimer (a) ve kil/polimer nanokompozitlerin SEM görüntüleri (Serge, 2019)

Chaiwutthinan ve arkadaşları (2020), termoplastik poli (eter-ester) elastomer (TPEE) ve bentonitin (BTN) poli (laktik asit) (PLA)'nın mekanik ve termal özelliklerini iyileştirmedeki etkisini ortaya koymuşlardır. BTN'nin bariyer özellikleri ve yüksek termal stabilitesine bağlı olarak BTN ilavesinin saf PLA/TPEE karışımının termal stabilitesini arttırdığı bulunmuştur. Ayrıca yüksek darbe mukavemeti, kopmada uzama ve gerilme mukavemeti sergilediği bildirilmiştir. Bu çalışmada, TPEE ve TPEE artı BTN içeren PLA matrisine dayalı polimer karışımları ve nanokompozitler hazırlanmış ve özellikleri karakterize edilmiştir. PLA önce çift vidalı bir ekstrüder üzerinde ağırlıkça %5-30 TPEE ile eritilerek karıştırılmış ve ardından standart darbe ve çekme test numunelerine enjeksiyonla kalıplanmıştır. TPEE ile sertleştirilmiş PLA karışımları, saf PLA'ya kıyasla artan TPEE yüklemesi ile darbe mukavemetinde ve kopma uzamasında bariz bir artış gözlemlenmiştir. TPEE'nin elastomerik özellikleri, hem Young modülünde hem de karışımların gerilme mukavemetinde bir azalmaya neden olmuştur (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. WLN içeriğinin bir fonksiyonu olarak kompozitlerin mekanik özellikleri (a) darbe dayanımı, (b) kopma uzaması, (c) çekme dayanımı ve (d) Young modülü (Chaiwutthinan, 2020)

Khalil ve arkadaşları (2020), metilen mavisinin atık sularda bulunabilecek boyar maddeler arasında olduğunu belirtmişlerdir. Adsorpsiyonun kirlenmiş sudan boyaları uzaklaştırmak için etkili bir işlem olduğunu tespit etmişlerdir. Kil-polimer bazlı hibrit membranlar; yani kaolin ve polistiren sulu çözelti içinde mevcut metilen mavisini emmek için hazırlanmıştır. Sonuçlardan, ağırlıkça %20 polistiren yüklü membran, sudan metilen mavisini adsorbe etmede optimum performansı göstermiştir (Şekil 2.27).



Şekil 2.27. Seramik membran hazırlanması ve metilen mavisinin adsorbe edilmesi
(Khalil ve ark., 2020)

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Tez çalışmasında bentonit ve sepyolit kil örnekleri çeşitli işlemlere tabi tutularak organokil haline getirilmiştir. Çizelge 3.1’de kullanılan kimyasallar, çizelge 3.2’ de ise kullanılan cihazlar verilmiştir.

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Firma Adı
Asetik asit (Buzlu) % 100	Merck
Hekzadesiltrimetilamonyum bromür	Merck
Hekzadesiltrimetilamonyum bromür, 98 %	Merck
Benziltrimetilamonyum bromür, % 97	Merck
Sodyum karbonat susuz % 99,5, PH	Merck
Metilen mavisi, (C.I. 52015)	Merck
Sepiyolit	Merck
Bentonit	Merck
Tetrahidrofuran İnhibitörsüz, Chromasol Plus, HPLC için, % 99,9	Sigma – Aldrich
Aseton % 99,5, PH EUR, BP, JPE, NF	Sigma – Aldrich
Aseton % 99,5, PH EUR, BP, JPE, NF	Sigma – Aldrich
Etanol Mutlak % 99,9, ACS, ISO, REAKTİF PH. EU	Sigma – Aldrich
N,N - Dimetilformamid % 99, Ekstra Saf	Merck
Dimetil sülfoksit % 99,9, Acs Analizi İçin	Merck
Dietil eter % 99,5, BP, PH. EUR	Merck
Sodyum hidroksit % 99, Pelet Saf	Sigma – Aldrich
Metanol % 99,8, ac	Sigma – Aldrich
Polipropilen	Merck

3.1.2. Kullanılan cihazlar

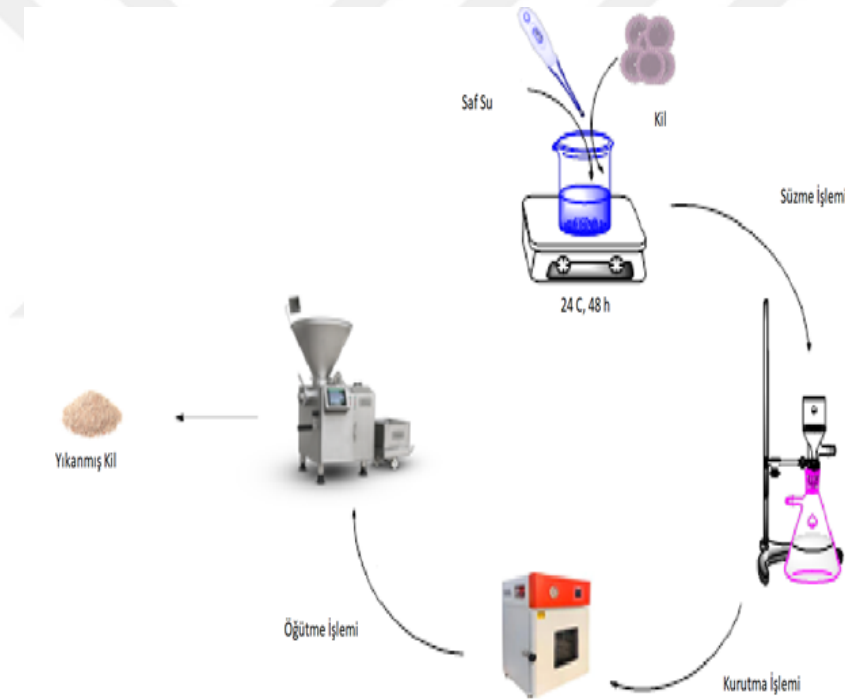
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar

	Cihaz Adı	Cihazın Markası	Cihazın Kullanıldığı Yer
1	Dijital Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Perkin Elmer Specctrum400	K.S.Ü., ÜSKİM, K. Maraş
2	Otomatik pipet (1ml) Otoklavlanabilir resarch	Perkin Elmer Lambda 45	K.S.Ü., ÜSKİM, K. Maraş
3	Otomatik pipet (5 ml) Otoklavlanabilir resarch	LECO CHNS - 932	K.S.Ü., ÜSKİM, K. Maraş
4	Filtre kağıdı – kantitatif - M&Nagel - 110 Mm	Bruker 400 MHz	K.S.Ü., ÜSKİM, K. Maraş
5	KDK	ASTM C837 – 09 (2014)	K.S.Ü., ÜSKİM, K. Maraş
6	XRD	Panalytical Philips X'Pert PRO	K.S.Ü., ÜSKİM, K. Maraş
7	FT-IR	Perkin Elmer, Spectrum 400	K.S.Ü., ÜSKİM, K. Maraş
8	SEM	Zeiss EVO LS10	K.S.Ü., ÜSKİM, K.Maraş
9	DSC	Perkin ElmerxDSC-4000x	K.S.Ü., ÜSKİM, K.Maraş
10	TGA	SII marka TG/DTA 6300 model	K.S.Ü., ÜSKİM, K.Maraş
11	BET	YQ – Z - 48B	Net Tekstil, K. Maraş.
12	RAMAN	Renishaw İnvia	Altın şehir lab. K. Maraş
13	Masterbatch	JIAMEI	Cemre Color, Gaziantep
14	Laboratuvar tipi ekstrüder	POEX	Özkara Plastik, Gaziantep
15	Mekanik test cihazı	ASTM D790 - ASTM D638	Munzur Üniversitesi, Tunceli

3.2. Metod

3.2.1. Killerin saflaştırılması

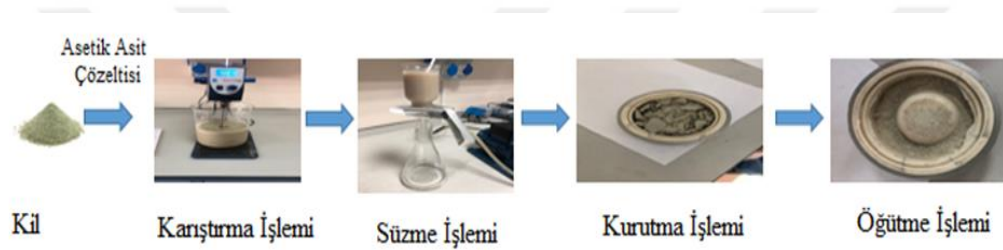
Saflaştırma işlemi bentonit $((Na,Ca) (Al,Mg) 6(Si_4O_{10}) 3(OH)_6 nH_2O)$ ve sepiyolit $(Si_{12})(Mg_9)O_{30}(OH)_6(OH_2)_4.6H_2O$ kil gruplarına uygulanmıştır. Şekil 3.1’ de killerin saflaştırma basamakları verilmiştir. İlk olarak 4 litrelik cam beher içerisinde 2500 ml saf su ve 100 gr kil eklenmiştir. Kil su içerisinde manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde karıştırılmaya bırakılmıştır. Bu işleme yaklaşık 48 saat boyunca devam edilmiştir. Daha sonra süzme seti üzerinde vakum altında süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nemli killer $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de etüvde 8 saat kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen kurumuş kil örneği aglomere halde olduğundan öğütölmek için dişli öğütücüde 300 devir/dakika hızla 20 dakika süreyle 2 kez öğütülerek serbest halde akan toz haline getirilmiştir.



Şekil 3.1. Killerin saflaştırılma basamakları

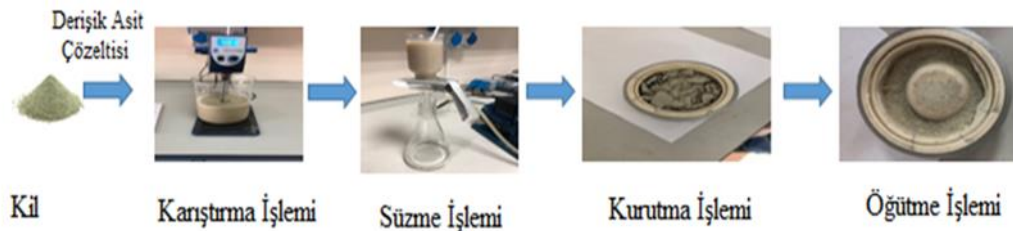
3.2.2. Killerin asidik modifikasyonu

Seyreltik asit çözeltisi ile saflaştırma yönteminde Şekil 3.2’ de görüldüğü üzere 100 gram kil 0.1 M (500 ml) CH_3COOH asit çözeltisinde 360 ml asetik asit çözeltisi ile 800 rpm mekanik karıştırıcıda 250 ml cam beher içerisinde 6 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 5 saat dinlenme sonrası oluşan üst faz dekantasyon yoluyla ayrılmıştır. Orta ve ara fazlar ise birbirinden santrifüjleme ile ayrılıp, safsızlıkları uzaklaştırmak için destile su ile yıkanmıştır. Süzme işleminden sonra etüvde $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ de 8 saat kurutulmuştur. Kurutulan kil dişli öğütücüde 300 devir/dakika hızla 20 dakika süreyle 2 kez öğütülerek serbest halde akan toz haline getirilmiştir.



Şekil 3.2. Seyreltik asit çözeltisi ile saflaştırma basamakları

CH_3COOH asit çözeltisi ile saflaştırma yönteminde Şekil 3.3’ de görüldüğü üzere 100 gram kil 1 M, 360 ml asetik asit çözeltisi ile 6 saat, 800 rpm hızında mekanik karıştırıcıda, oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 5 saat dinlenme sonrası saf su ile yıkanmıştır. Süzme işleminden sonra etüvde $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 8 saat kurutulmuştur. Kurutulan kil dişli öğütücüde 300 dev/dak hızla 20 dk süreyle 2 kez öğütülerek serbest halde akan toz haline getirilmiştir.



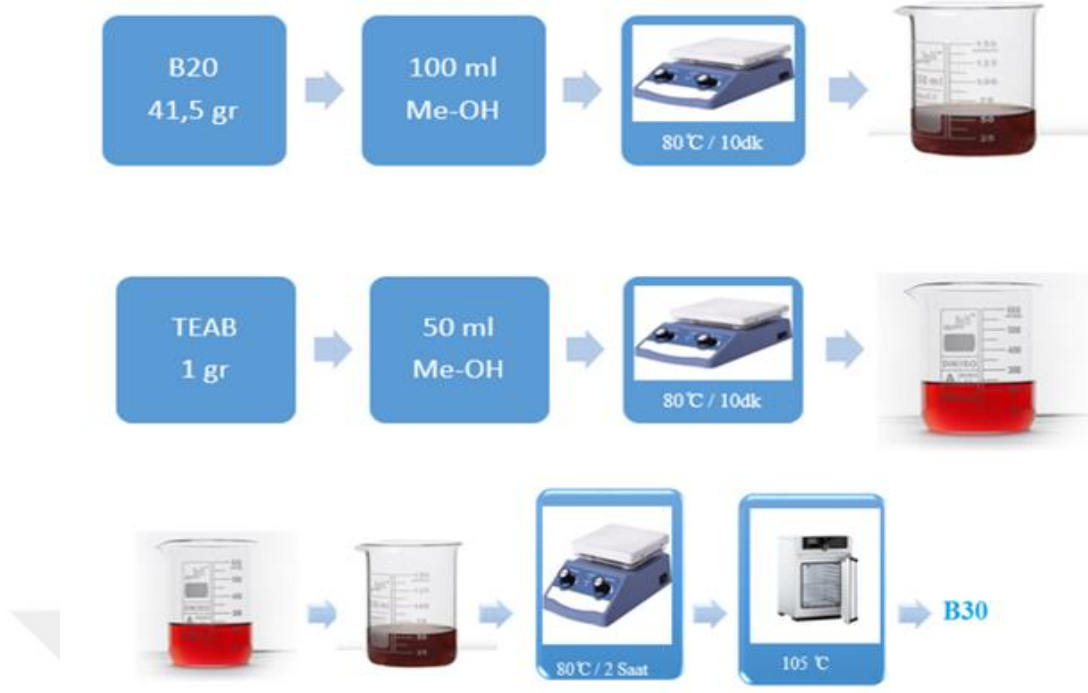
Şekil 3.3. CH_3COOH asit çözeltisi ile saflaştırma basamakları

3.2.3. Killerin kimyasal ajanlarla modifikasyonu

Katyonik yüzey aktif maddeleri olan kısa zincirli tetraetil amonyum bromür (TEAB- $(C_2H_5)_4NBr$) ve halkalı yapıdaki benziltrimetil amonyum bromür (BTEAB- $C_6H_5CH_2N(Br)(CH_3)_3$) ile modifikasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu yapıların seçilme sebepleri aşağıda belirtilmiştir.

- Seçilen kuaterner amonyum tuzlarında brom iyonu bulunmaktadır, çünkü yapılan çalışmalarda brom iyonu içeren tuzların daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğu bildirilmiştir (R. Barborasa ve ark., 2010).
- Kuaterner amonyum tuzlarında bulunan alkil zincirinin tabakalar arası mesafeye, termal stabiliteye ve polimer matrisi içerisindeki dispersiyona etkilerinin belirlenmesi amacıyla bu iki farklı tuz kullanılmıştır.

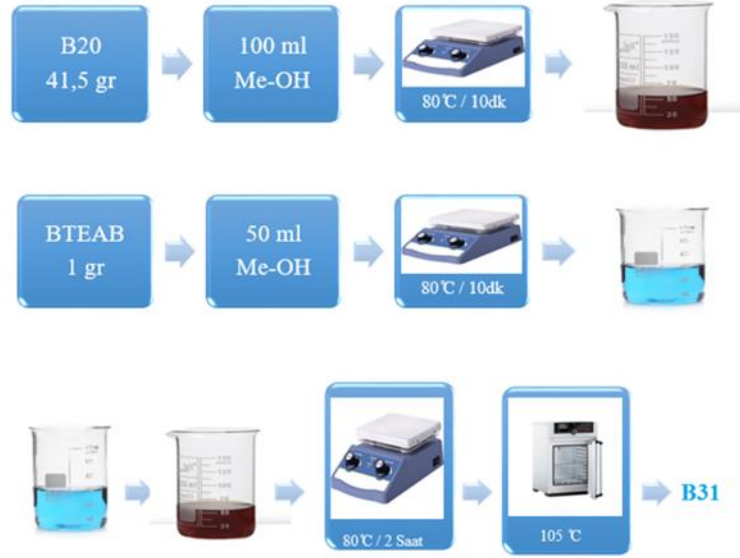
Seçilen iki farklı kuaterner amonyum tuzları ile işlem yapılacağı için saflaştırılan B20 iki bölüme ayrılmıştır. İlk olarak B20 TEAB ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Şekil 3.4’ de görüldüğü üzere B20’ den 41,5 gr alınarak, 80 °C ‘de 100 ml metil alkol ile yaklaşık 10 dk karıştırılmıştır. TEAB’ dan 1 gr tartılarak, 80 °C’ de 50 ml metil alkol ile yaklaşık 10 dk karıştırılmıştır. Metil alkol ile karıştırılan TEAB yavaş yavaş çözünmüş B20 üzerine ilave edilerek 80 °C’ de 2 saat karıştırılmıştır. Karıştırılma işlemi tamamlandıktan sonra, 5 saat dinlenme sonrası oluşan üst faz dekantasyon yoluyla ayrılarak, orta ve ara fazlar ise birbirinden santrifüjleme ile ayrılmıştır. Süzme işleminden sonra etüvde 105 °C’de 8 saat kurutulmuştur. Elde edilen karışım B30 olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.4. B30 maddesinin hazırlanması

B30: Ağırlığı: 192,5 gr, rengi: açık kahve, FTIR: $3615 - 3397 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{OH})$ eğilimleri), 1487 cm^{-1} (SiO_2 eğilimleri), 993 cm^{-1} (Al-Al-OH eğilimleri), 513 cm^{-1} (Al-O-Si-O eğilimleri). SEM: Tabaka açılımının daha küçük boyutlu tanecikler tarafından yapılmıştır. XRD: Yapıdaki karakteristik kile ait pikin şiddeti ($19,8231 [^\circ 2 \text{ Th.}] 42,95 \text{ cts}$). Kopma Uzaması: 30 N, Flament Numarası: 1600 dtex, Kopma Uzaması: % 33. Mekanik Testler: Eğilme Gerilimi 61,18 (MPa), Eğilme Modülü: 1,54 (GPa), Birim Şekil Değiştirme: 0.0809, Çekme Gerilmesi: 26,4 (MPa), Çekme Modülü: 1,08 (GPa), Birim Şekil Değiştirme: 0.0529.

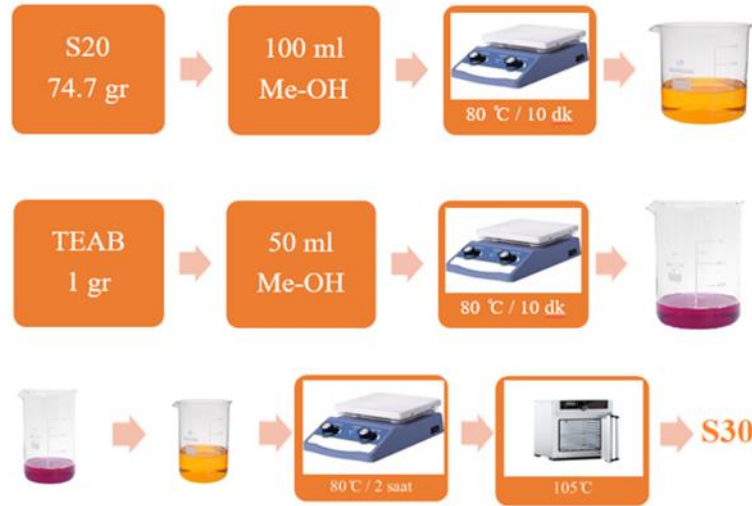
Şekil 3.5’ de görüldüğü üzere B20, BTEAB ile reaksiyona tabi tutulmuştur. İlk olarak B20 41.5 gr alındı, 80°C ’ de 100 ml metil alkol ile yaklaşık 10 dk karıştırılmıştır. BTEAB 1 gr tartılmıştır ve 80°C ’ de 50 ml metil alkol ile yaklaşık 10 dk karıştırılmıştır. Metil alkol ile karıştırılan BTEAB yavaş yavaş metil alkol ile karıştırılan B20 üzerine ilave edilerek 80°C ’ de 2 saat karıştırılmıştır. Karıştırılma işlemi tamamlandıktan sonra, 5 saat dinlenme sonrası oluşan üst faz dekantasyon yoluyla ayrıldı, orta ve ara fazlar ise birbirinden santrifüjleme ile ayrılmıştır. Süzme işleminden sonra etüvde 105°C de 8 saat kurutuldu. Elde edilen karışım B31 olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.5. B31 maddesinin hazırlanması

B31: Ağırlığı: 192,5 gr, rengi: açık kahve, FTIR: $3617-3399\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{OH})$ eğilimleri), 1487 cm^{-1} (SiO_2 eğilimleri), 1000 cm^{-1} (Al-Al-OH eğilimleri), 614 cm^{-1} (Al-O-Si-O eğilimleri). SEM: Tabaka açılımının daha küçük boyutlu tanecikler tarafından yapılmıştır. XRD: Yapıdaki karakteristik kile ait pikin şiddeti $19,7523 [^\circ 2\text{ Th.}]$. Kopma Uzaması: 29 N, Filament Numarası: 1600 dtex, Kopma Uzaması: % 30,6. Mekanik Testler: Eğilme Gerilimi 63,26 (MPa), Eğilme Modülü: 1,66 (GPa), Birim Şekil Değiştirme: 0,0814, Çekme Gerilmesi: 27,2 (MPa), Çekme Modülü: 1,11 (GPa), Birim Şekil Değiştirme: 0,0576.

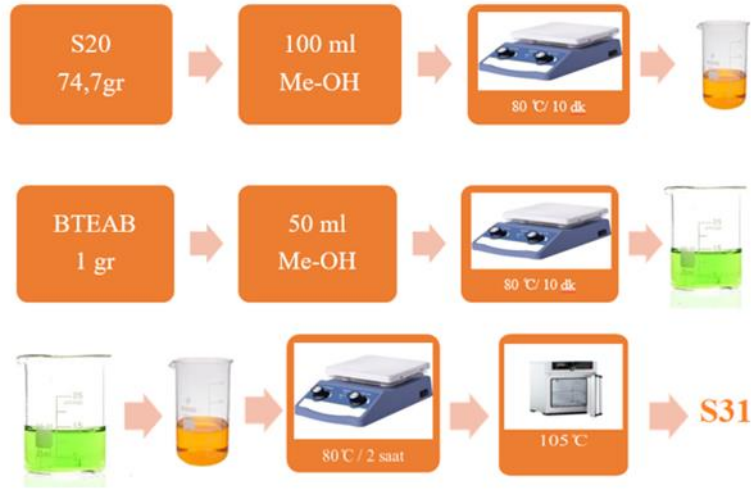
Seçilen iki farklı kuaterner amonyum tuzları ile işlem yapılacağı için saflaştırılan S20 iki bölüme ayrılmıştır. İlk bölümde S20 TEAB ile işleme alınmıştır. Seçilen kuaterner amonyum tuzları ilk olarak S20 ile işleme tabi tutulmuştur. İşlem sırasında aşağıdaki yollar izlenmiştir. Şekil 3.6' da görüldüğü üzere S20 74.7 gr alındı, $80\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 100 ml metil alkol ile yaklaşık 10 dk karıştırılmıştır. TEAB 1 gr tartılmıştır ve $80\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 50 ml metil alkol ile yaklaşık 10 dk karıştırılmıştır. Metil alkol ile karıştırılan TEAB yavaş yavaş metil alkol ile karıştırılan S20 üzerine ilave edilerek $80\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat karıştırılmıştır. Karıştırılma işlemi tamamlandıktan sonra, 5 saat dinlenme sonrası oluşan üst faz dekantasyon yoluyla ayrılarak, orta ve ara fazlar ise birbirinden santrifüjleme ile ayrılmıştır. Süzme işleminden sonra etüvde $105\text{ }^\circ\text{C}$ de kurutulmuştur. Elde edilen karışım S30 olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.6. S30 maddesinin hazırlanması

S30: Ağırlığı: 225,7 gr, rengi: gri, FTIR: 3615-3398 cm^{-1} (ν (OH) eğilimleri), 1487 cm^{-1} (SiO_2 eğilimleri), 993 cm^{-1} (Al-Al-OH eğilimleri), 513 cm^{-1} (Al-O-Si-O eğilimleri). SEM: Tabaka açılımının daha küçük boyutlu tanecikler tarafından yapılmıştır. XRD: Yapıdaki karakteristik kile ait pikin şiddeti (20,5825 [$^{\circ}$ 2 Th.]. 70,24 cts). Kopma Uzaması: 30,1 N, Filament Numarası: 1600 dtex, Kopma Uzaması: % 33,7. Mekanik Testler: Eğilme Gerilimi 66,14 (MPa), Eğilme Modülü: 1,82 (GPa), Birim Şekil Değiştirme: 0,0691, Çekme Gerilmesi: 29,32 (MPa), Çekme Modülü: 1.25 (GPa), Birim Şekil Değiştirme: 0,0473.

Şekil 3.7' de görüldüğü üzere S20 BTEAB ile işleme alınmıştır. İlk olarak S20 74.7 gr alındı, 80 °C 'de 100 ml metil alkol ile yaklaşık 10 dk karıştırılmıştır. BTEAB 1 gr tartılarak, 80 °C' de 50 ml metil alkol ile yaklaşık 10 dk karıştırılmıştır. Metil alkol ile karıştırılan BTEAB yavaş yavaş metil alkol ile karıştırılan S20 üzerine ilave edilerek 80 °C' de 2 saat karıştırılmıştır. Karıştırılma işlemi tamamlandıktan sonra, 5 saat dinlenme sonrası oluşan üst faz dekantasyon yoluyla ayrılmıştır. Orta ve ara fazlar ise birbirinden santrifüjleme ile ayrılmıştır. Süzme işleminden sonra etüvde 105 °C' de kurutulmuştur. Elde edilen karışım S31 olarak adlandırılmıştır.

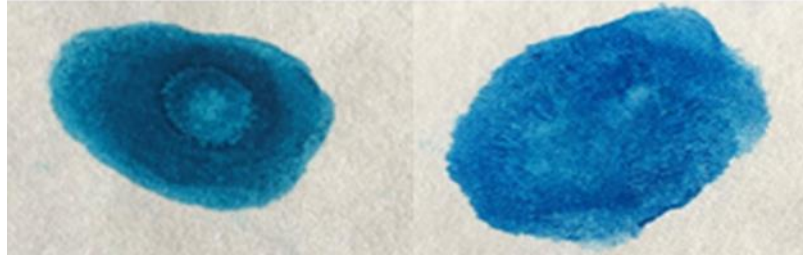


Şekil 3.7. S31 maddesinin hazırlanması

S31: Ağırlığı: 225,7 gr, rengi: gri, FTIR: 3681-3390 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$ eğilimleri), 1385 cm^{-1} (SiO_2 eğilimleri), 1000 cm^{-1} (Al-Al-OH eğilimleri), 614 cm^{-1} (Al-O-Si-O eğilimleri). SEM: Tabaka açılımının daha küçük boyutlu tanecikler tarafından yapılmıştır. XRD: Yapıdaki karakteristik kile ait pikin şiddeti 20,6106 [$^{\circ}2 \text{ Th.}$]. Mukavemet Kopma Uzaması: 30,2 N, Flament Numarası: 1600 dtex, Kopma Uzaması: % 37,5. Mekanik Testler: Eğilme Gerilimi 56,35 (MPa), Eğilme Modülü: 1,64 (GPa), Birim Şekil Değiştirme: 0,0491, Çekme Gerilmesi: 23,27 (MPa), Çekme Modülü: 1,25 (GPa), Birim Şekil Değiştirme: 0,0256.

3.2.4. Katyon değişim kapasite (KDK) Analizi

Saflaştırılan killerin katyon değişim kapasite (KDK) değerleri ASTM C837-09 (2014) standardına göre yapılmıştır. 0,01 N metilen mavisi çözeltisi hazırlanarak, 2 gram saf kil örneği ile 300 ml saf su homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Karışım pH'ı 2,5 ile 3,8 olacak şekilde sülfirik asit ile ayarlanmıştır. Sonra 0,01 N metilen mavisi çözeltisinden 5 ml karışıma eklenmiştir. Daha sonra karışımdan alınan damla filtre kâğıdına damlatılarak renkteki değişiklikler gözlemlenmiştir. Standartta belirtilen renge ulaşıncaya kadar işlem tekrarlanmıştır. Teste başlandığında elde edilen damlalar mavi renkte ve çevresinde renksiz bir su halkası gözlemlenmiştir. Zaman ilerledikçe kilin absorpladığı metilen mavisi miktarı arttığı için damlaların renginin giderek koyulaştığı görülmüştür. Koyu mavi damla dışında açık mavi renkli halka görülene kadar deneye devam edilmiştir. Bu noktaya ulaşıldıktan sonra test bitirilmiştir. Bu durum bentonitin daha katmanlı sepiyolit ise daha amorf yapıda olduğunu göstermiştir. Şekil 3.8' de KDK analiz sonuçları verilmiştir.



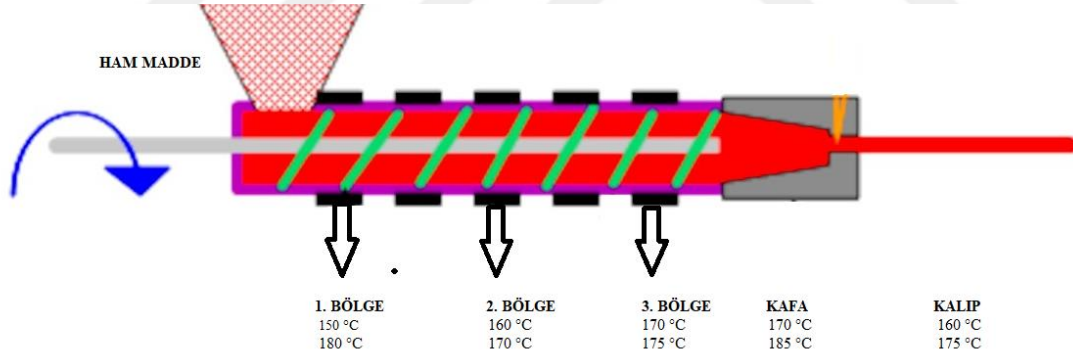
(a)

(b)

Şekil 3.8. KDK Analizi ((a)Bentonit (b) Sepiyolit)

3.2.5. Kil esaslı masterbatchlerin hazırlanması

Masterbatch işleminin daha doğru değerlendirilmesi için, katkıların toz formuna getirilmesi gerekmektedir. Masterbatchlerin hazırlanmasında otomatik dozajlamalı, çift vidalı co-rotate laboratuvar tipi ekstruder kullanılmıştır (L/D: 48, vida çapı: 58 mm). Modifiye kil katkılı polipropilen için sıcaklık 150 - 185 °C arasında ve ham polipropilen için ise 180 - 230 °C arasındadır. Şekil 3.9' da ekstrüder çalışma sıcaklık profili verilmiştir.



Şekil 3.9. Ekstrüder çalışma sıcaklık profili

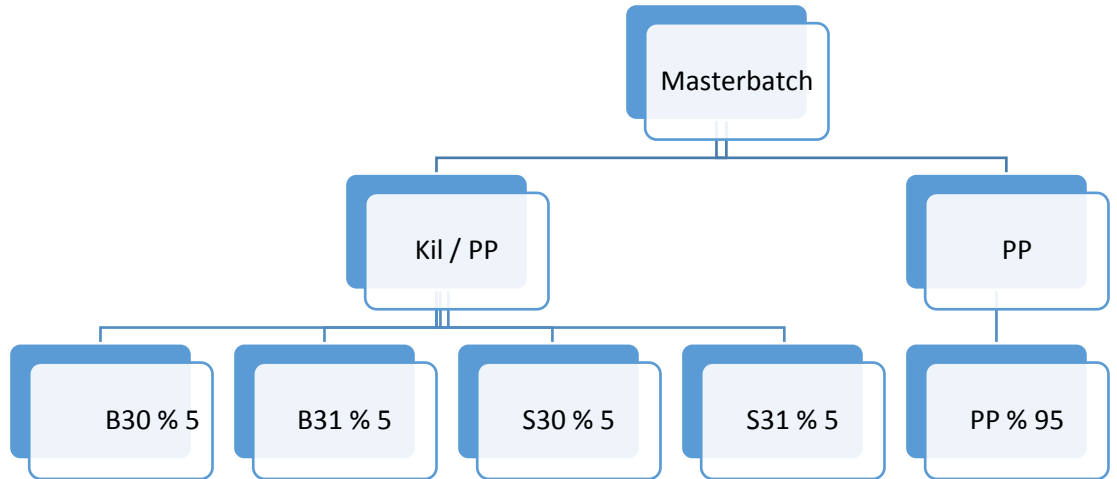
Kimyasal ajan kullanılarak elde edilen iki adet numune (B30/B31) %5 konsantrasyonunda %95 polipropilen, kimyasal ajan kullanılarak elde edilen 2 adet numune (S30/S31) %5 konsantrasyonunda %95 polipropilen taşıyıcılı masterbatch formunda hazırlanmıştır (B30, B31, S30, S31). Masterbatch hazırlanırken Şekil 3.9' da görüldüğü üzere gravimetrik olarak dozajlandıktan sonra PP+kil homojen şekilde karıştırılmıştır. Daha sonraki aşamada ekstrüder hızı 40 rpm olarak ayarlanarak, 1. bölge sıcaklığı 150 °C, 2. bölge 160 °C, 3. bölge 170 °C, 4. bölge 170 °C ve 5. bölge 160 °C olarak

hazırlanan karışım ekstrüdere beslenmiştir. Şekil 3.10’ da polimerik malzemelerin öğütülme aşamaları verilmiştir.



Şekil 3.10. Polimerik malzemelerin öğütülme aşamaları

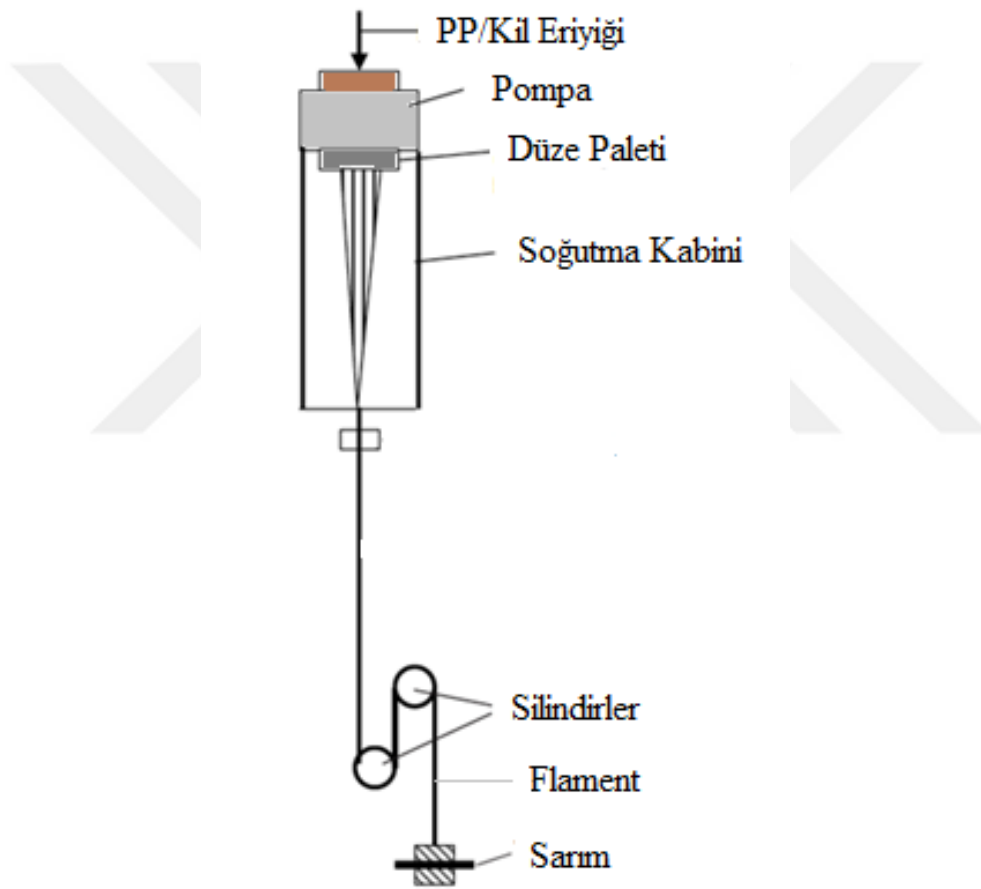
Üretilen granül formdaki malzemeler ekstrüder çıkısındaki soğuk su havuzunda soğutulduktan sonra kırıcıya alınarak çips formunda malzeme üretimi tamamlamıştır. Şekil 3.11’ de polimerik malzemelerin öğütme işlemi basamakları verilmiştir.



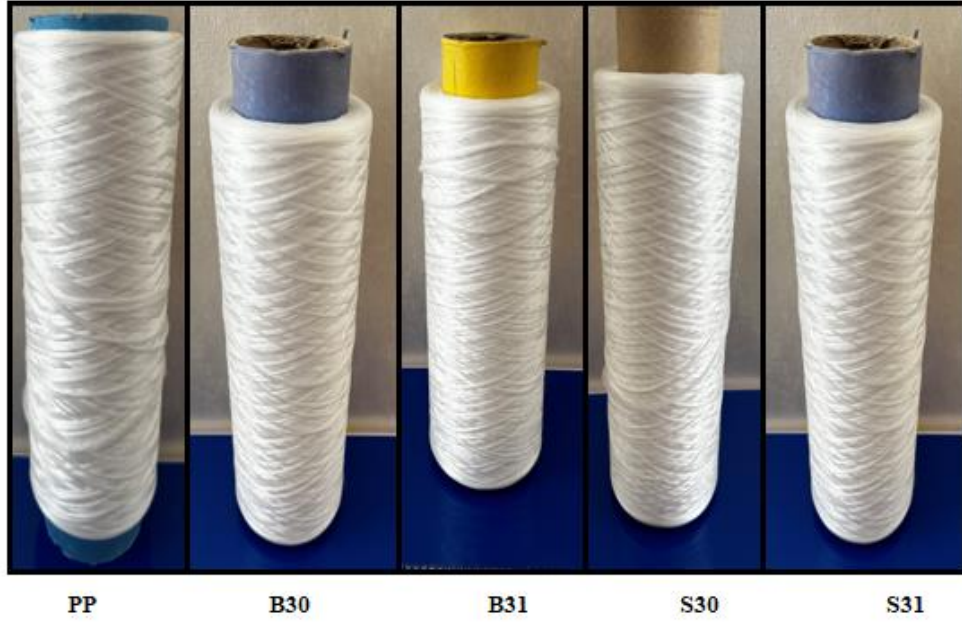
Şekil 3.11. Polimerik malzemelerin öğütme işlemi basamakları

3.2.6. Polipropilen filamentlerin hazırlanması

Masterbatch işleminde cips formuna getirilen kil/polipropilen karışımı ekstrüzyon işlemi ile eriyik haline getirilmiştir. Şekil 3.12’ de filament çekim şeması verilmiştir. Eriyik halde bulunan polimer iplik üretim hattına beslenmiştir. Eriyik haldeki polimer filtre sisteminden geçirilerek filament oluşturacak düzelere eşit basınç altında püskürtülmüştür. Düzeden çıkan filament iplik soğuk hava verilerek kalıcı form sağlanarak sarım ünitesine yönlendirilmiştir. Şekil 3.13’ de filament iplik numuneleri verilmiştir.



Şekil 3.12. Filament çekim şeması



Şekil 3.13. Flament iplik numuneleri

3.2.7. Hazırlanan flamentlerin karakterizasyonları

Aşağıda belirtilen analizler ile her iki kil türevinin fiziksel, kimyasal yapıları ve özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlarla teknik veri sayfaları ve bulgu tartışma bölümünde verilmiştir.

XRD analizi ile karakteristik pikler incelenmiştir. Cihaz Panalytical Philips X'Pert PRO marka olup ÜSKİM laboratuvarında bulunmaktadır.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltiren elektron demeti ile incelenecek materyali analiz etme prensibi ile çalışmaktadır. Bu amaçla KSÜ ÜSKİM de bulunan Zeiss EVO LS10 Taramalı Elektron Mikroskopu kullanılmıştır.

FTIR analizi için yine aynı laboratuvarda bulunan Perkin Elmer, Spectrum 400 marka cihaz yardımıyla, yapıdaki atomlar arasındaki bağların spesifik yerleri, killerin gerilme, bükülme, deformasyon ve dönüşümsel spektrumları belirlenerek, kimyasal yapısı incelenmiştir. Modifiye edilmiş killer FTIR spektrumu ATR tekniği kullanılarak alınmıştır. Bunun için modifiye edilmiş kil numunelerinden bir miktar alınarak elmas ATR'de sıkıştırılıp, üzerine kızıl ötesi ışık düşürülmek suretiyle spektrumu incelenmiştir.

İplik mukavemeti ve kopma uzaması (%) ölçümleri DIN EN ISO 13934-1 standartlarına göre KSÜ ÜSKİM de bulunan Zwick/Roell marka cihaz kullanılmıştır.

Renishaw İnvia marka Raman mikroskobunda yüksek çözünürlük ve kolay odaklanma için özel tasarlanmış hareketli XYZ tablası kullanılmaktadır. Raman görüntülemenin IR spektroskopisi ile geçirgenlik veya ATR ölçümü ile karşılaştırıldığında bir numune içindeki belirli bir alanı seçici olarak araştırılması bakımından önemlidir.

Harran Üniversitesi, Kimya Laboratuvarındaki Perkin Elmer x DSC-4000 x model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazında analizler yapılmıştır.

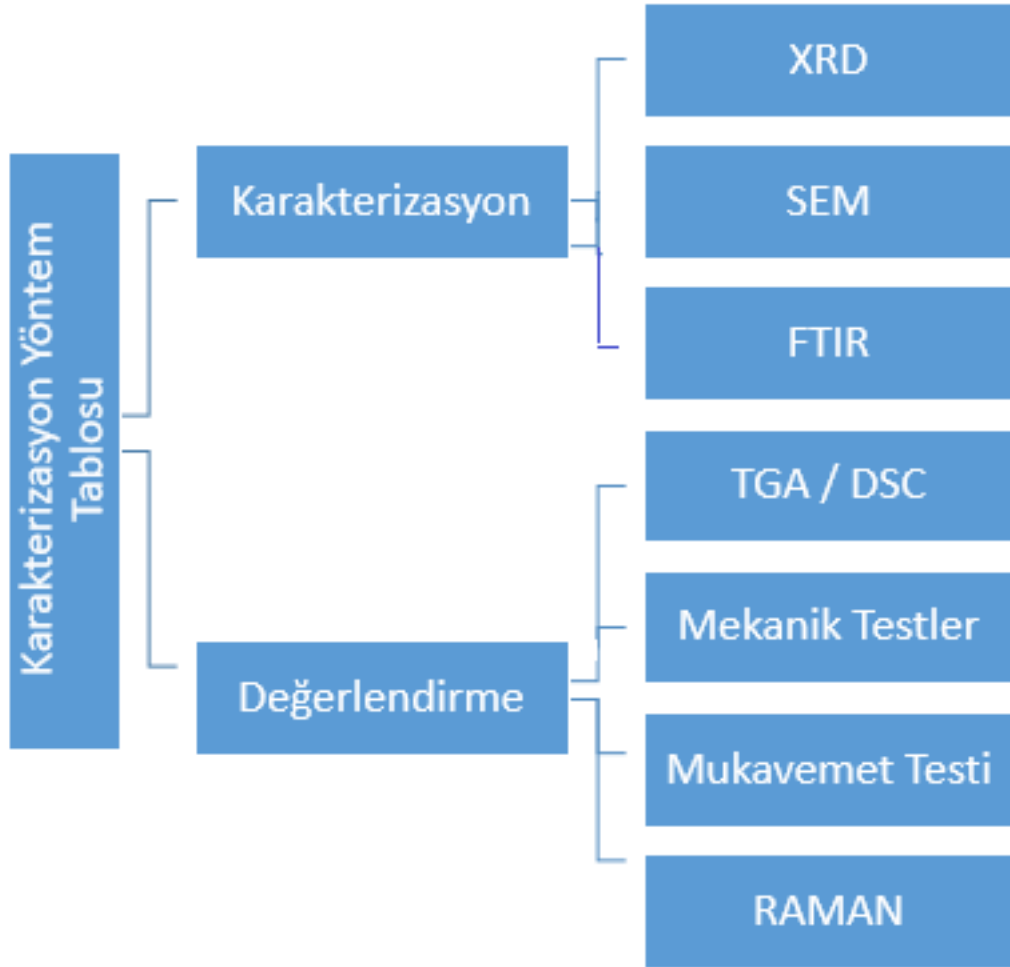
Harran Üniversitesi, Kimya Laboratuvarındaki SII marka TG/DTA 6300 model Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazında analizler yapılmıştır. Termal analiz yöntemleri için ASTM D3417 standardı esas alınmıştır.

Mekanik testler eğilme ve çekme testi olarak iki farklı test ile gerçekleştirilmiştir. Eğilme testi için ASTM D790, çekme testi için ASTM D638 standartları kullanılmıştır.

Organokil ve organokil/PP masterbatchlerinin hazırlanmasında 0.05 MFI (190°C ve 2,16 kg yük) değerine sahip ticari yüksek yoğunluklu polipropilen kullanılmıştır. Aynı yönde dönen çift vidalı bir ekstrüder kullanılarak masterbatchler hazırlanmıştır. Her bir masterbatch için %1 oranında antioksidan kullanılarak eriyik harmanının bozunması engellenmiştir.

Masterbatchler nihai üründe %1 kullanıldığı düşünüldüğünde, polimer kompozitin %5 ve oranlarında organokil içermesi gerekmektedir. Organo-Bentonit içeren masterbatchler için TEAB-B30 ve BTEAB-B31 kısaltmaları kullanılmıştır. Organo-Sepiyolit içeren masterbatchler için, TEAB-S30 ve BTEAB-S31 kısaltmaları kullanılmıştır. Toplam 4 adet (B30, B31, S30, S31) organokil süreç yardımcısı hazırlanmıştır.

Elde edilen numune eriyik haline getirilerek düzelerden eşit basınç altında geçirerek filament formuna getirilmiştir. Düzenin çapı elde edilecek filamentin numarasına göre değişiklik göstermektedir. Düzlerden çıkan filamentler soğuk hava verilerek katılaştırılmış ve sarım ünitesine iletilmiştir. Filamentelerin iplik formuna dönüştürülmesi için eğirme yöntemi kullanılmıştır.



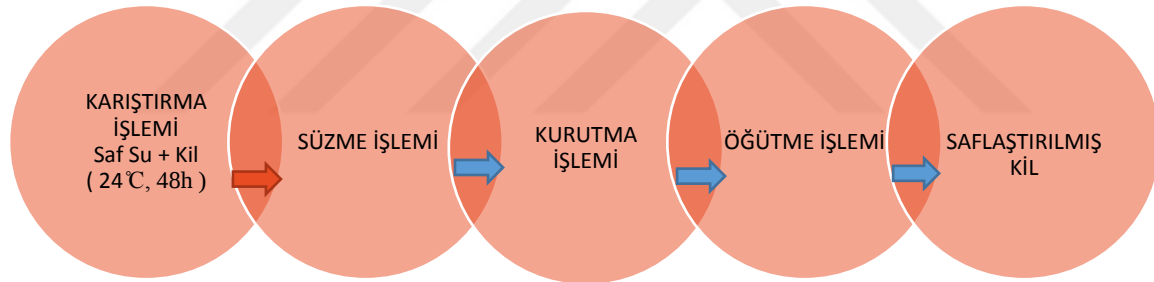
Şekil 3.14. Karakterizasyon Yöntemleri

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kil Numunelerin Hazırlanması

K.S.Ü. BAP tarafından desteklenmiş (Proje No: 2021/1-20D) olan bu çalışmada, ham halde bulunan bentonit ve sepiyolit killere, saflaştırma, asit ile yıkama ve kimyasal ajanlarla (TEAB-BTEAB) bir takım ön işlemler yapılmıştır.

Şekil 4.1’ de killerin saflaştırma basamakları verilmiştir. İlk olarak 4 litrelik cam beher içerisine 2500 ml saf su ve 100 gr kil eklenmiştir. Kil su içerisinde manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde karıştırılmaya bırakılmıştır. Bu işleme yaklaşık 48 saat boyunca devam edilmiştir. Daha sonra süzme seti üzerinde vakum altında süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nemli killer 105 °C’de 8 saat etüvde kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen kurumuş kil örneği aglomere halde olduğundan öğütülmek için dişli öğütücüde 300 dev/dak hızla 20 dk süreyle 2 kez öğütülerek serbest halde akan toz haline getirilmiştir.

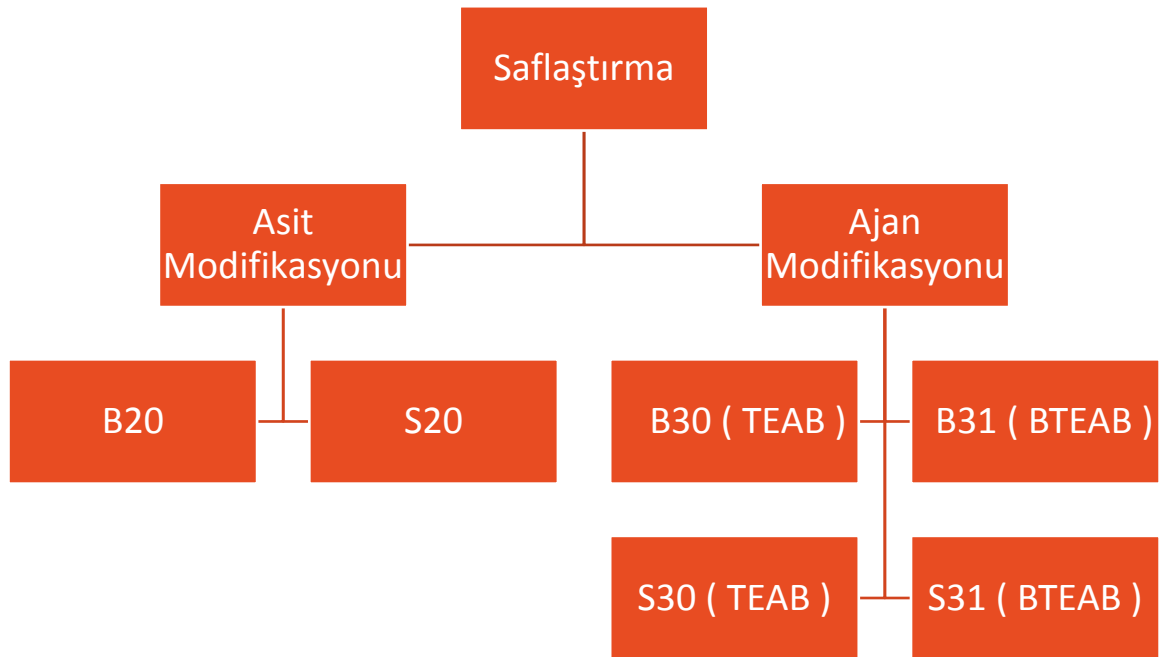


Şekil 4.1. Saflaştırma işlem sıralaması

Saflaştırma işleminden sonra asit modifikasyonu çözeltisi hazırlanmıştır. İlk olarak 100 gram kil 1 M (500 ml) CH₃COOH, 360 ml asetik asit çözeltisi ile 6 saat, 800 rpm hızında mekanik karıştırıcıda, oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ardından 5 saat dinlenme sonrası oluşan üst faz dekantasyon yoluyla ayrılarak, orta ve ara fazlar ise birbirinden santrifüjleme ile ayrılıp safsızlıkları uzaklaştırmak için saf su ile yıkanmıştır. Süzme işleminden sonra etüvde 105 °C’ de 8 saat kurutulmuştur. Kurutulan kil dişli öğütücüde 300 dev/dak hızla 20 dk süreyle 2 kez öğütülerek serbest halde akan toz haline getirilmiştir.

Asit modifikasyonu sonucu elde edilen kil numuneleri TEAB ve BTEAB kuaterner amonyum tuzları ile işleme alınmıştır. Saflaştırılan B20 ve S20 iki bölüme ayrılmıştır. İlk olarak B20/S20 TEAB ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Daha sonra 80 °C ‘de 100 ml metil alkol ile yaklaşık 10 dk karıştırılmıştır. TEAB’ dan 1 gr tartılarak, 80 °C’ de 50 ml metil alkol ile yaklaşık 10 dk karıştırılmıştır. Metil alkol ile karıştırılan TEAB yavaş yavaş çözünmüş B20/S20 üzerine ilave edilerek 80 °C’ de 2 saat karıştırılmıştır. Karıştırılma işlemi tamamlandıktan sonra, 5 saat dinlenme sonrası oluşan üst faz dekantasyon yoluyla ayrılarak, orta ve ara fazlar ise birbirinden santrifüjleme ile ayrılmıştır. Süzme işleminden sonra etüvde 105 °C de kurutulmuştur. Elde edilen karışım B30/S30 olarak adlandırılmıştır.

Saflaştırılan B20 ve S20 BTEAB ile reaksiyona tabi tutulmuştur. İlk olarak 80 °C’ de 100 ml metil alkol ile yaklaşık 10 dk karıştırılmıştır. BTEAB’ dan 1 gr tartılarak, 80 °C’ de 50 ml metil alkol ile yaklaşık 10 dk karıştırılmıştır. Metil alkol ile karıştırılan TEAB yavaş yavaş çözünmüş B20/S20 üzerine ilave edilerek 80 °C’ de 2 saat karıştırılmıştır. Karıştırılma işlemi tamamlandıktan sonra, 5 saat dinlenme sonrası oluşan üst faz dekantasyon yoluyla ayrılarak, orta ve ara fazlar ise birbirinden santrifüjleme ile ayrılmıştır. Süzme işleminden sonra etüvde 105 °C de kurutulmuştur. Elde edilen karışım B31/S31 olarak adlandırılmıştır. Şekil 4.2’ de saflaştırma şeması verilmiştir.



Şekil 4.2. Saflaştırma şeması

Kimyasal ajan kullanılarak elde edilen 4 adet numune %5 konsantrasyonunda %95 polipropilen, masterbatch formunda hazırlanmıştır (B30/B31/S30/S31). Masterbatch hazırlanırken dikkat edilecek en önemli nokta, katkının aglomera (topaklanma) olmadan polimer matris içerisinde dağıtılmasıdır. Şekil 4.3’ de laboratuvar tipi ekstrüder ve çalışma sıcaklıkları verilmiştir.



Şekil 4.3. Laboratuvar tipi ekstrüder ve çalışma sıcaklıkları

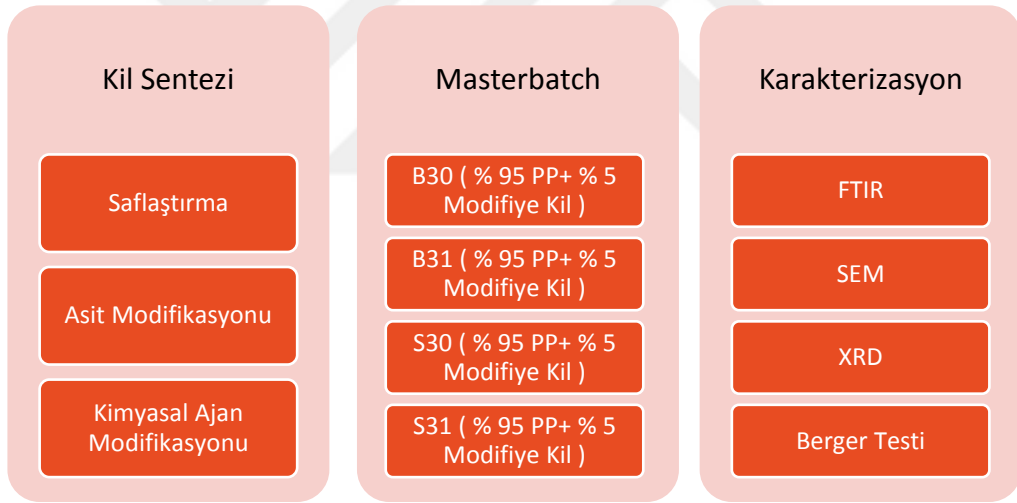
Gravimetrik olarak dozajlandıktan sonra PP+kil homojen şekilde karıştırılmıştır. Şekil 4.4’ de cips formunda malzeme üretimi verilmiştir. Daha sonraki aşamada ekstrüder hızı 40 rpm olarak ayarlanarak, birinci bölge sıcaklığı 160 °C, ikinci bölge 170 °C ve üçüncü bölge 160 °C olarak ayarlandıktan sonra hazırlanan karışım ekstrüdere beslenmiştir. Üretilen granül formdaki malzemeler ekstrüder çıkışındaki soğuk su havuzunda soğutulduktan sonra kırıcıya alınarak cips formunda malzeme üretimi tamamlanmıştır. Çizelge 4.1’de sentezlenen malzemeler ve kodları verilmiştir.



Şekil 4.4. Cips formunda malzeme üretimi

Çizelge 4.1. Sentezlenen Malzemeler ve Kodları

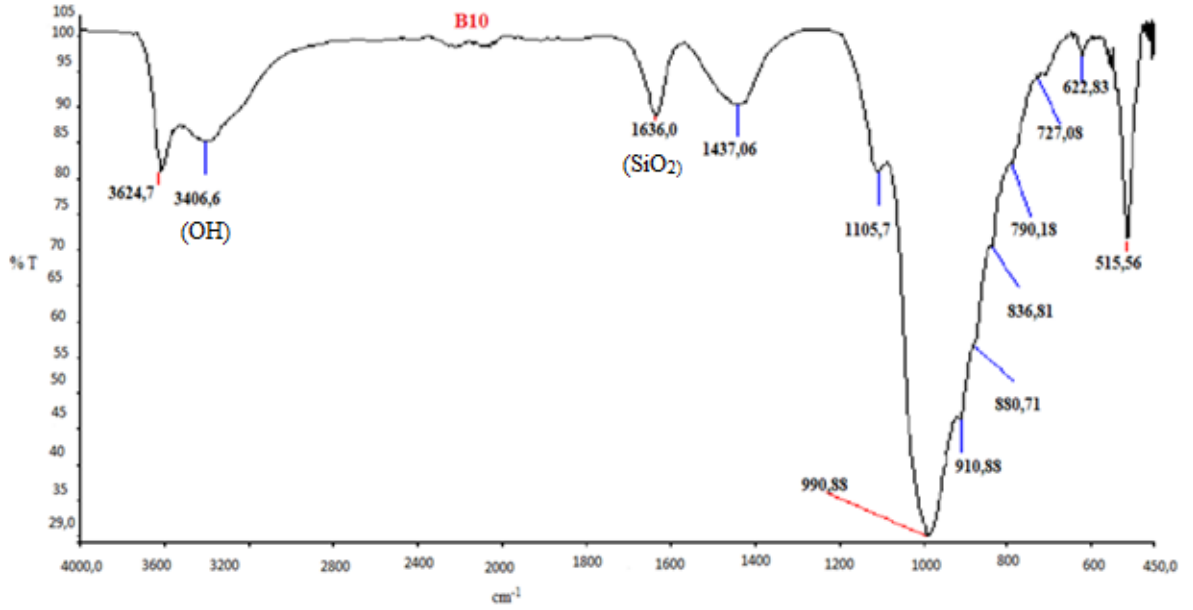
Ürün Kodları	Ana Polimer	% PP	Katkı Materyali	% Organokil
B30	PP	% 95	TEAB+ Kil	% 5
B31	PP	% 95	BTEAB+ Kil	% 5
S30	PP	% 95	TEAB+ Kil	% 5
S31	PP	% 95	BTEAB+ Kil	% 5
PP	PP	%100	-	-



Şekil 4.5. Modifiye kil karakterizasyonu yöntemi

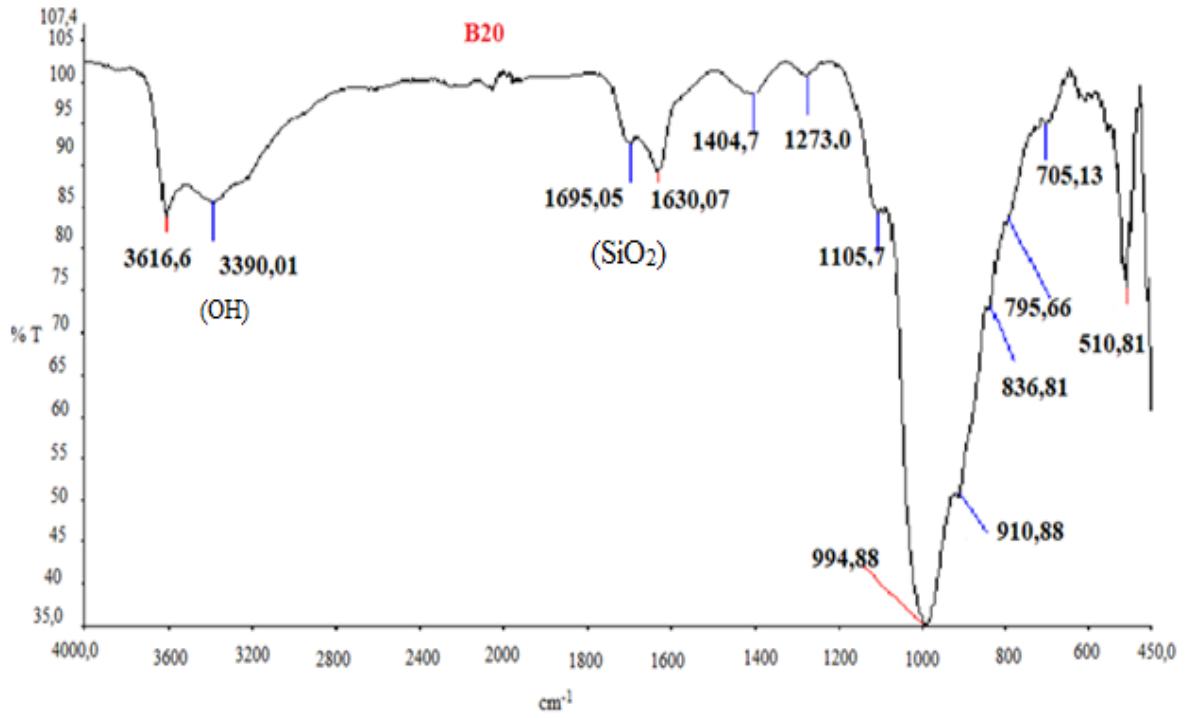
4.2. FTIR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Masterbatch işleminden sonra elde edilen numunelerin FTIR spektrumunda, kilin yapısındaki atomlar arasındaki bağların spesifik yerleri, kilitlerin gerilme, eğilme, bükülme, deformasyon spektrumları belirlenerek, kimyasal yapısı incelenmiştir.



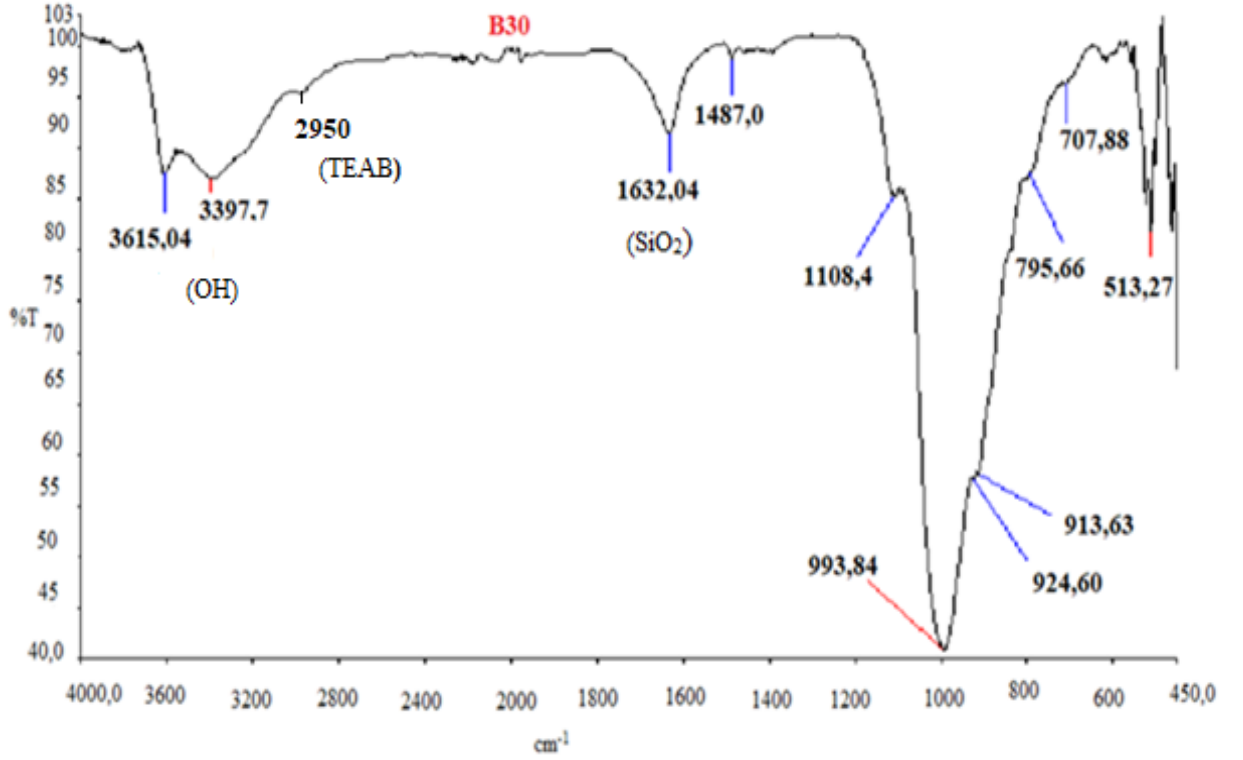
Şekil 4.6. B10'a ait FTIR spektrumu

Şekil 4.6' da görüldüğü üzere spektrumda 3624 cm^{-1} de görülen yayvan bant $\nu(\text{OH})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. $2400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen titreşimler karakteristik parmak izi bölgesine atfedilir. 1636 cm^{-1} görülen orta şiddetteki titreşim bandı amorf yapıda SiO_2 varlığını göstermektedir. 990 cm^{-1} de görülen şiddetli bant Al-Al-OH bandını (feldispat varlığını) gösterir. 515 cm^{-1} de ki titreşimler ise Al-O-Si-O bağlarına atfedilir (Arasan, 2015).



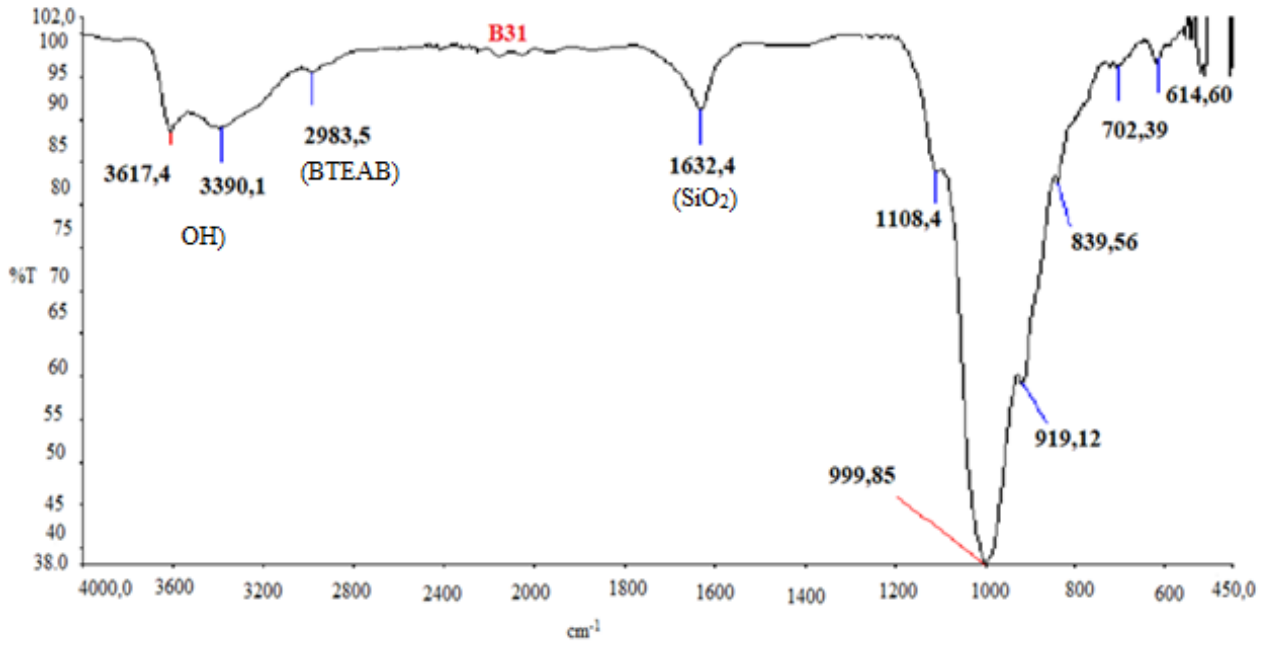
Şekil 4.7. B20'a ait FTIR spektrumu

Şekil 4.7' de görüldüğü üzere asit ile işleme alınan bentonit kilinin spektrumunda 3616 cm^{-1} de görülen yayvan bant $\nu(\text{OH})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. $2400\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen titreşimler karakteristik parmak izi bölgesine atfedilir. Asitle muamele edildikten sonra 1636 cm^{-1} de görülen orta şiddette amorf yapıdaki SiO_2 varlığını kaybolarak yerine 1695 ve 1630 cm^{-1} de yeni orta şiddette iki titreşim bandı görülmektedir. Bu asit gruplarının SiO_2 yapısını açtığını göstermektedir. 994 cm^{-1} de görülen şiddetli bant $\text{Al}\text{--}\text{Al}\text{--}\text{OH}$ bandını (feldispat varlığını) gösterir. 510 cm^{-1} de ki titreşimler ise $\text{Al}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}\text{--}\text{O}$ bağlarından kaynaklanmaktadır (Arasan, 2015).



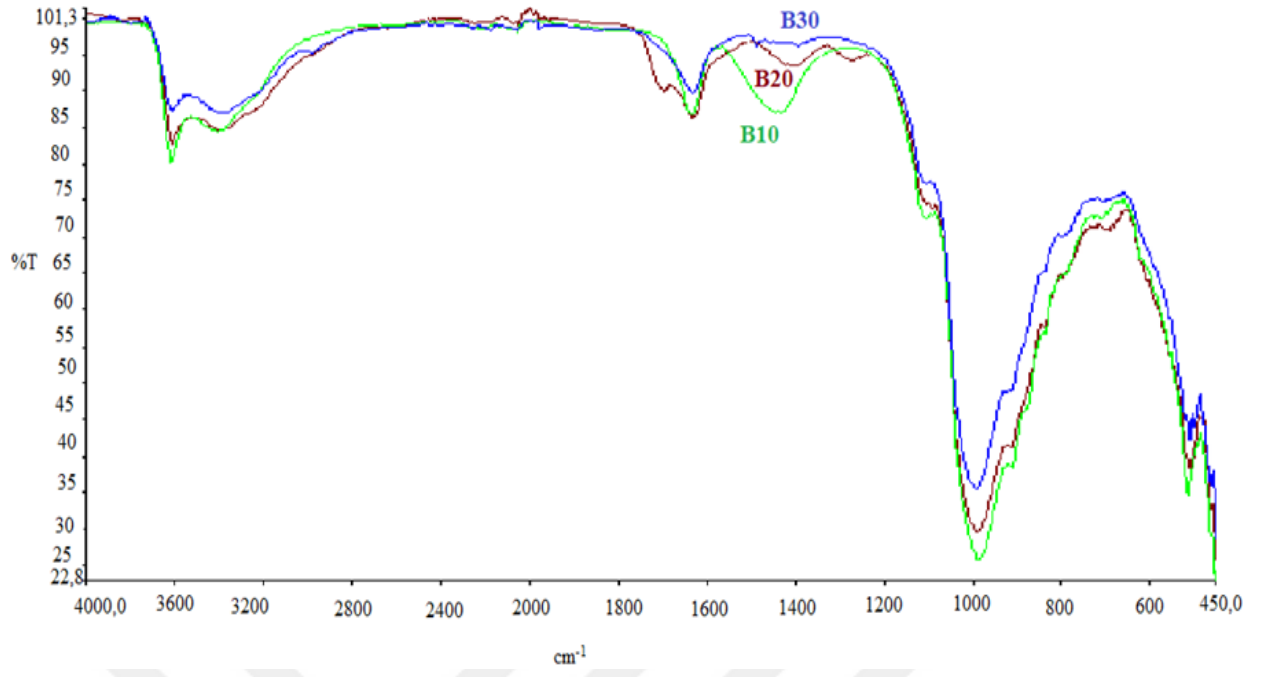
Şekil 4.8. B30'a ait FTIR spektrumu

Şekil 4.8’ de görüldüğü üzere TEAB kimyasal ajanı ile işleme alınan bentonit kili spektrumunda 3615-3397 cm⁻¹ aralığında görülen yayvan bant υ(OH) gruplarından kaynaklanmaktadır. 2950 cm⁻¹ yeni bir bant görülmüştür. Bu uyumlaştırıcı ajanın (TEAB) varlığını göstermektedir. Bir başka değişimde parmak izi bölgesinde olmuştur. 2400-2000 cm⁻¹ aralığında görülen titreşim bantları değişmiştir. Asitle muamele edildikten sonra 1632 cm⁻¹’de orta şiddette bir titreşim bandı görülmektedir. Uyumlaştırıcı ajanla reaksiyona giren SiO₂ 1487 cm⁻¹ de yeni bir karakteristik bant sergilemektedir. 993 cm⁻¹ de görülen şiddetli bant Al-Al-OH bandını ifade eder. 513 cm⁻¹ deki titreşimler ise Al-O-Si-O bağlarına atfedilir (Peltek, 2012).

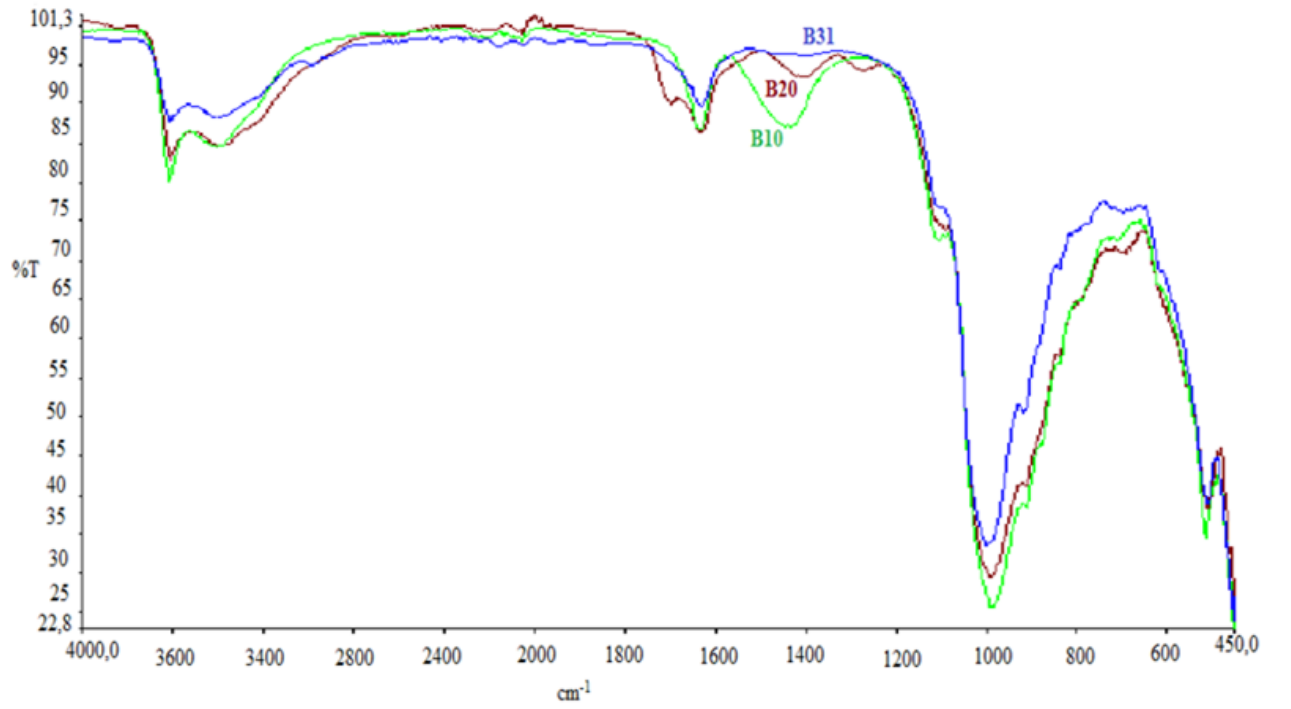


Şekil 4.9. B31'a ait FTIR spektrumu

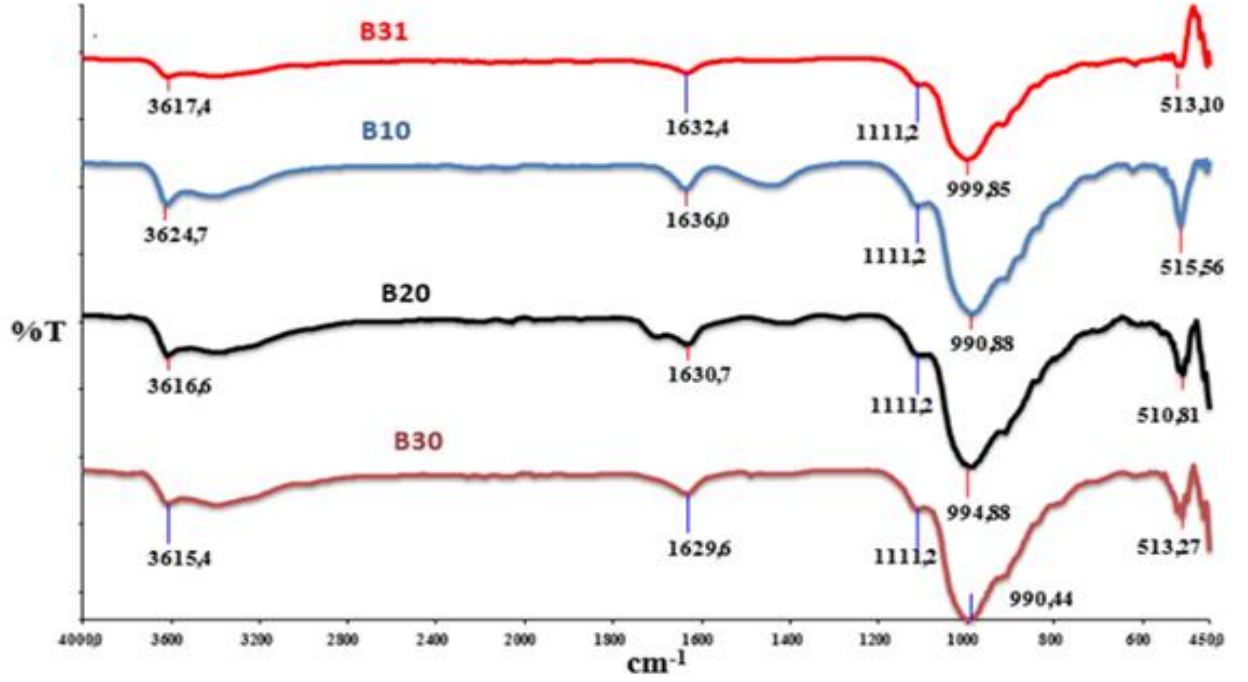
Şekil 4.9' da BTEAB kimyasal ajanı ile işleme alınan bentonit kili spektrumunda 3617-3390 cm^{-1} aralığında görülen yayvan bant $\nu(\text{OH})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. 2983 cm^{-1} yeni bir bant görülmüştür. Bu uyumlaştırıcı ajanın (BTEAB) varlığını göstermektedir. Bir başka değişimde parmak izi bölgesinde olmuştur. 2400-2000 cm^{-1} aralığında görülen titreşim bantları değişmiştir. Asitle muamele edildikten sonra 1632 cm^{-1} 'de orta şiddette bir titreşim bandı görülmektedir. Uyumlaştırıcı ajanla reaksiyona giren SiO_2 1487 cm^{-1} 'de yeni bir karakteristik bant sergilemektedir. 999 cm^{-1} de görülen şiddetli bant Al-Al-OH bandını ifade eder. 614 cm^{-1} de ki titreşimler ise Al-O-Si-O bağlarına atfedilir (Peltek, 2012).



Şekil 4.10. B10, B20 ve B30 birleştirilmiş FTIR Spektrumu

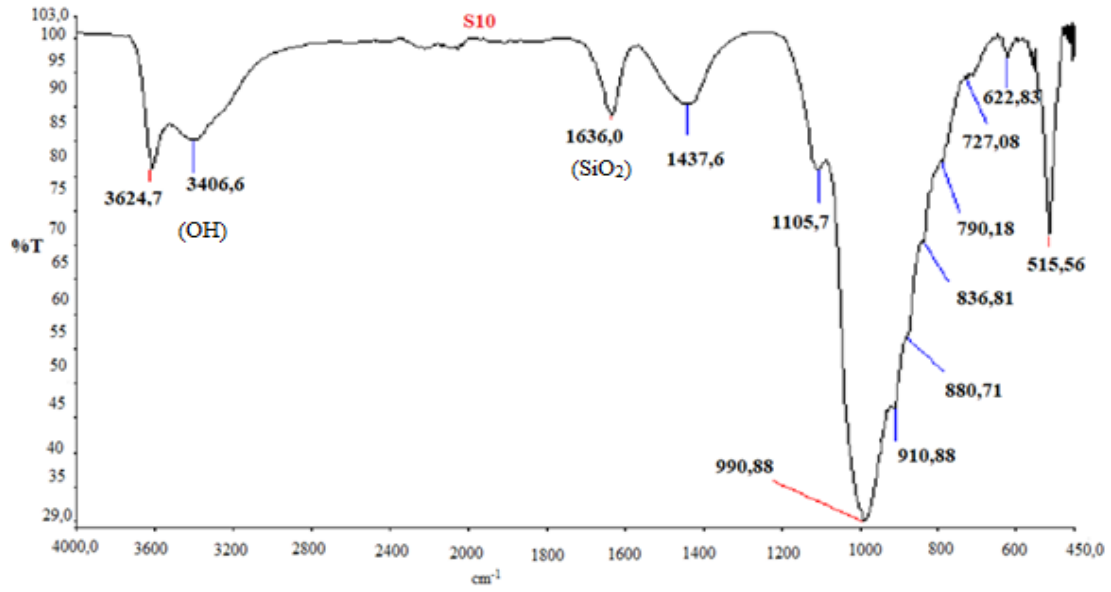


Şekil 4.11. B10, B20 ve B31 birleştirilmiş FTIR Spektrumu



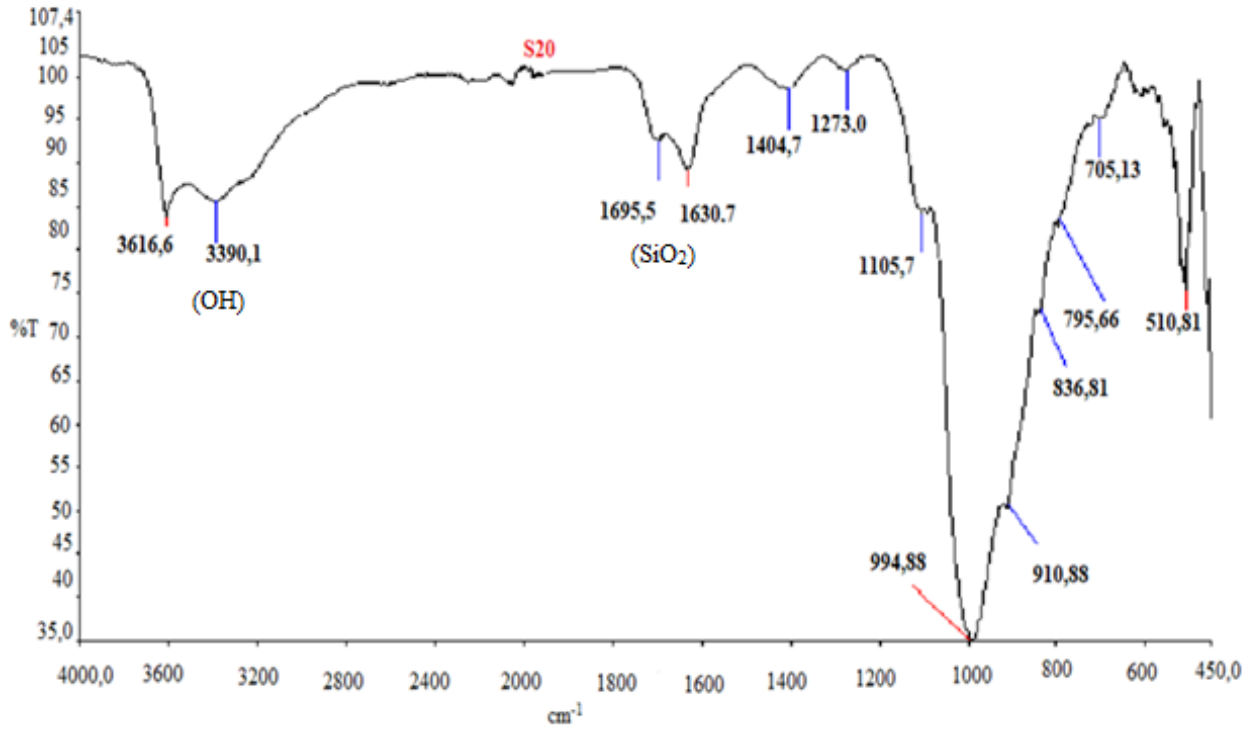
Şekil 4.12. B10, B20, B30 ve B31 birleştirilmiş FTIR Spektrumu

Saflaştırma işlemi yapılmadan ham halde bulunan sepiyolit kili, asit ile yıkanan sepiyolit kili ve kimyasal ajanlarla (TEAB-BTEAB) işleme alındıktan sonra elde edilen modifiye edilmiş sepiyolit kilinin FTIR spektrumunda, kilin yapısındaki atomlar arasındaki bağların spesifik yerleri, killerin gerilme, bükülme, deformasyon ve dönüşümsel spektrumları belirlenerek, kimyasal yapısı incelenmiştir.



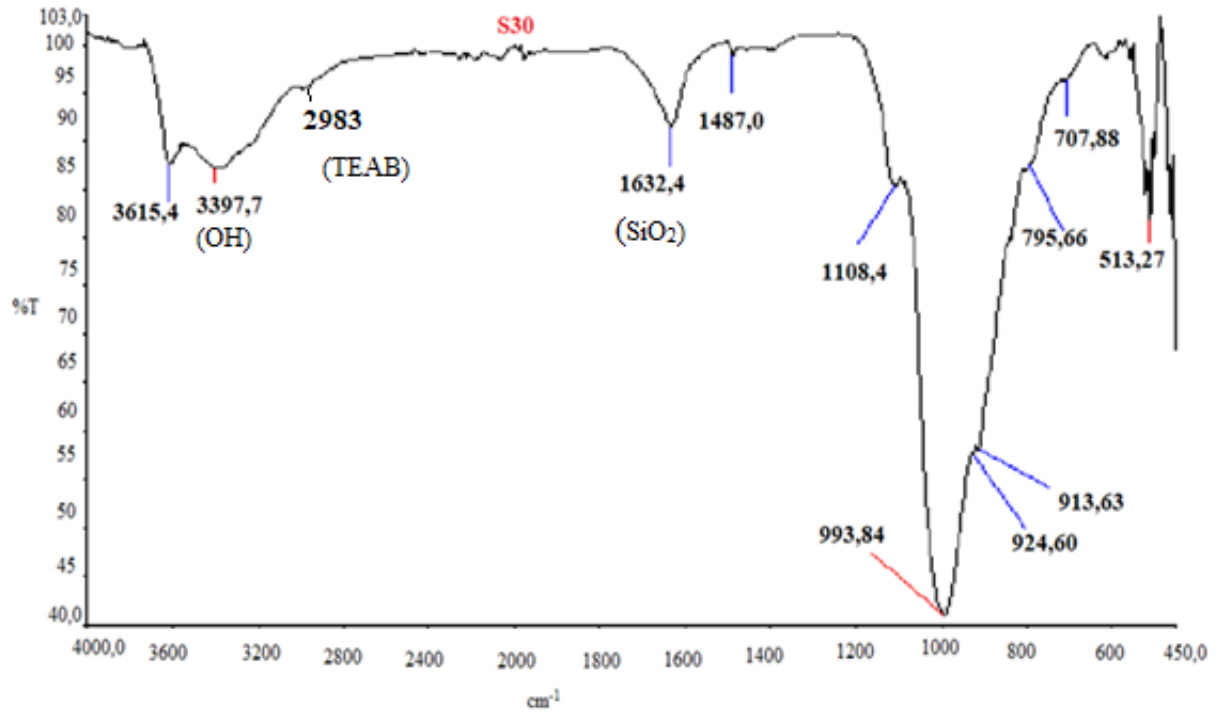
Şekil 4.13. S10'a ait FTIR spektrumu

Şekil 4.13’ de görüldüğü üzere ham halde bulunan sepiyolit kili spektrumunda 3624 cm^{-1} de görülen yayvan bant $\nu(\text{OH})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. $2400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen titreşimler karakteristik parmak izi bölgesine atfedilir. 1636 cm^{-1} görülen orta şiddetteki titreşim bandı amorf yapıda SiO_2 varlığını göstermektedir. 990 cm^{-1} de görülen şiddetli bant Al-Al-OH bandını (feldispat varlığını) gösterir. 515 cm^{-1} de ki titreşimler ise Al-O-Si-O bağlarına atfedilir (Arasan, 2015).



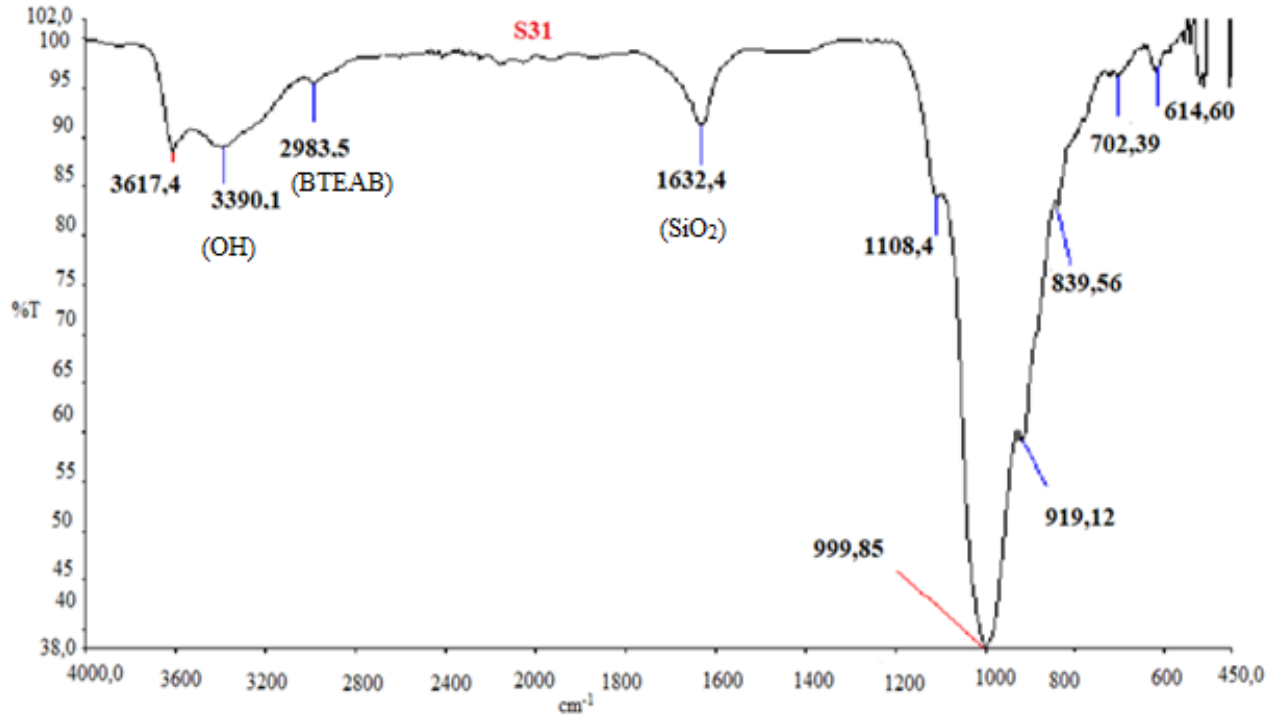
Şekil 4.14. S20'a ait FTIR spektrumu

Şekil 4.14' de görüldüğü üzere asit ile işleme alınan sepiyolit kili spektrumunda 3616 cm^{-1} de görülen yayvan bant $\nu(\text{OH})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. $2400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen titreşimler parmak izi bölgesini göstermektedir. Asit muamelesinden sonra 1636 cm^{-1} 'de görülen boşluklu yapıdaki SiO_2 yerini 1695 ve 1630 cm^{-1} aralığında iki yeni titreşim bandına bıraktığı görülmektedir. Yeni iki titreşim bandının oluşması asitin SiO_2 yapısını açtığını göstermektedir. 994 cm^{-1} de görülen şiddetli bant Al-Al-OH bandını (feldispat varlığını) gösterir. 510 cm^{-1} deki titreşimler ise Al-O-Si-O bağlarına atfedilir (Arasan, 2015).



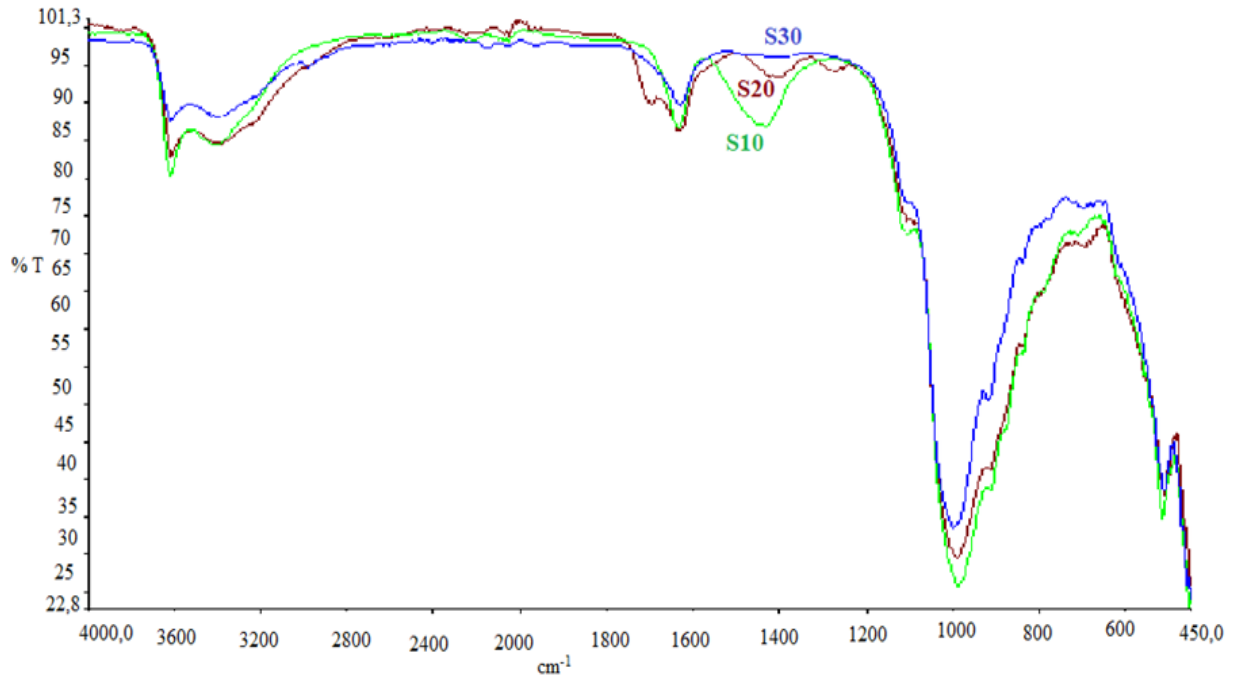
Şekil 4.15. S30'a ait FTIR spektrumu

Şekil 4.15' de görüldüğü üzere TEAB kimyasal ajanı ile işleme alınan sepiyolit kili spektrumunda $3615\text{-}3397\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen yayvan bant $\nu(\text{OH})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. Yeni bir band 2983 cm^{-1} de görülmektedir. Bu pik değeri TEAB kimyasal ajanın varlığını göstermektedir. Bir başka değişimde parmak izi bölgesinde olmuştur. $2400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen titreşim bantları değişmiştir. Asitle muamele edildikten sonra 1632 cm^{-1} 'de orta şiddette bir titreşim bandı görülmektedir. Uyumlaştırıcı ajanın varlığıyla SiO_2 1487 cm^{-1} de yeni bir band meydana getirmiştir. 993 cm^{-1} de görülen şiddetli bant Al-Al-OH bandını ifade eder. 513 cm^{-1} deki titreşimler ise Al-O-Si-O bağlarına atfedilir (Peltek, 2012).

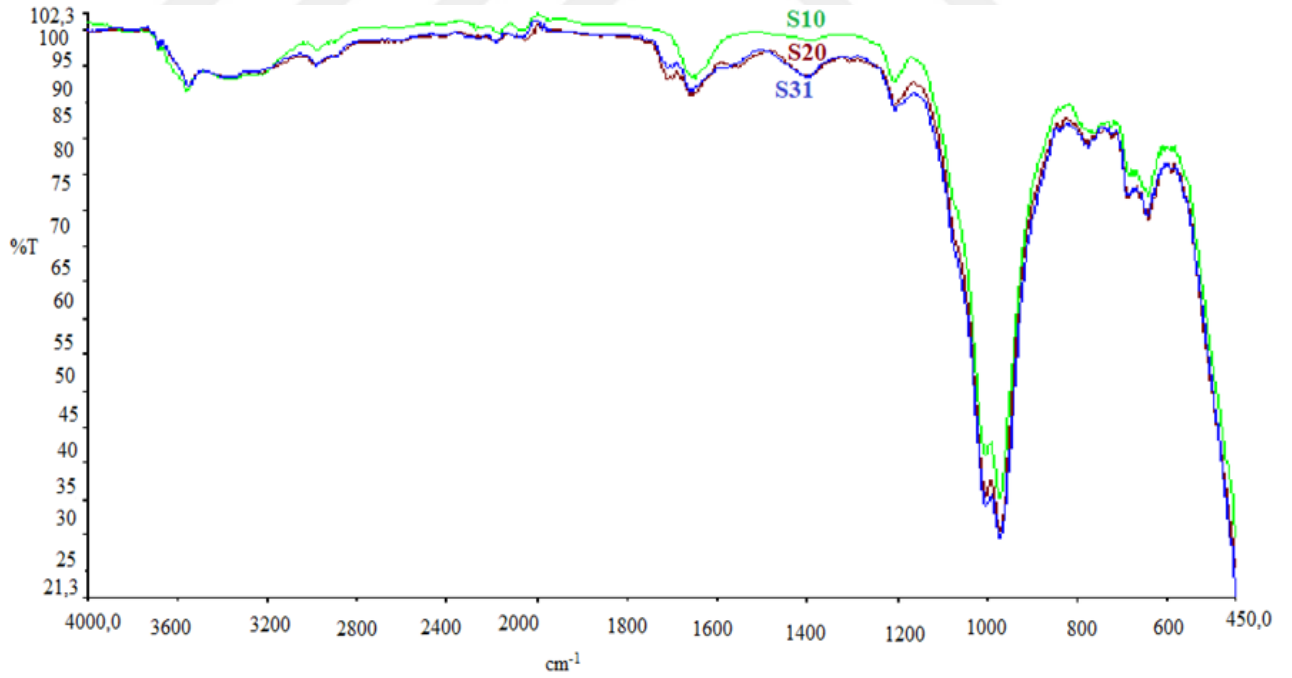


Şekil 4.16. S31'e ait FTIR spektrumu

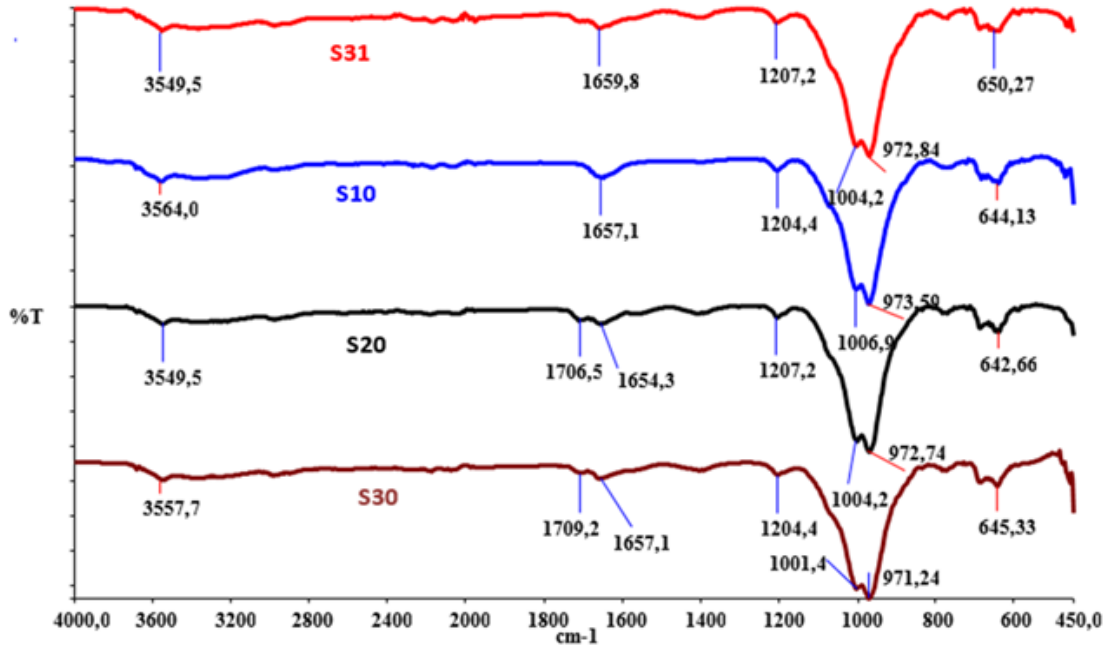
Şekil 4.15' de görüldüğü üzere BTEAB kimyasal ajanı ile işleme alınan sepiyolit kili spektrumunda 3617-3390 cm^{-1} aralığında görülen yayvan bant $\nu(\text{OH})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. 2983 cm^{-1} görülen band uyumlaştırıcı ajanın (BTEAB) varlığını göstermektedir. 2400-2000 cm^{-1} aralığında görülen titreşim bantları değişerek yeni bir parmak izi oluşmuştur. Asitle muamele edildikten sonra 1632 cm^{-1} 'de orta şiddette bir titreşim bandı görülmektedir. Uyumlaştırıcı ajanla reaksiyona giren SiO_2 1530 cm^{-1} de yeni bir karakteristik bant sergilemektedir. 999 cm^{-1} de görülen şiddetli bant Al-Al-OH bandını ifade eder. 614 cm^{-1} de ki titreşimler ise Al-O-Si-O bağlarına atfedilir (Peltek, 2012).



Şekil 4.17. S10, S20 ve S30 birleştirilmiş FTIR Spektrumu



Şekil 4.18. S10, S20 ve S31 birleştirilmiş FTIR Spektrumu

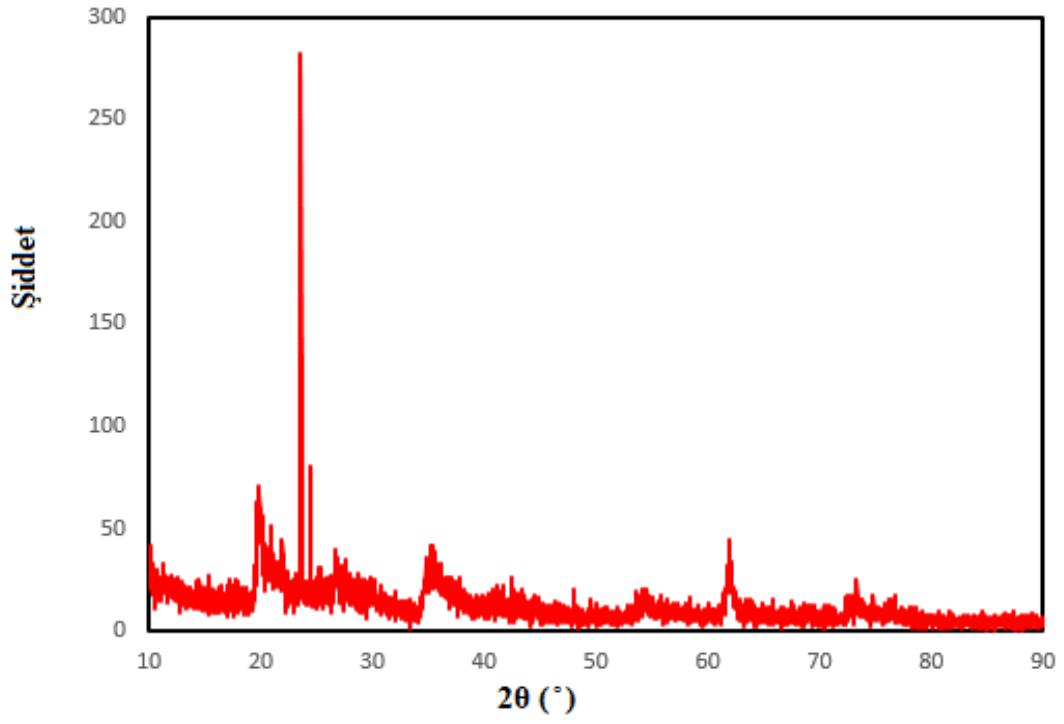


Şekil 4.19. S10, S20, S30 ve S31 birleştirilmiş FTIR Spektrumu

4.3. Organokillerin XRD Desenlerinin Değerlendirilmesi

Kristal bir malzemenin, tabaka şeklinde yapılarını elde edebilmek için tabakalar arasındaki d aralığının değişmesi gerekmektedir. Bu da X-ışın kırınım modeliyle tespit edilir (Ford, 1999). Polimerik bir malzemenin X-ışını kırınım spektrumlarını gözlemlerken katkı malzemelerinin yoğunluğunun kırınım deseni üzerindeki etkisi dikkate alınarak değerlendirilmelidir. Bu yapıları elde edebilmek için tez kapsamında iki modifikasyon yapılmıştır. Bunlardan ilki asit modifikasyonudur. Şekil 4.20’de bentonitin asetik asitle muamelesi sonucu elde edilen haline ait XRD grafiği görülmektedir. XRD spektrumu bentonit kili için 23,6090 [$^{\circ}$ 2Th.] da karakteristik bir pik vermektedir (İşçi, 2015). Burada kilin yapısı bozulmadan katman genişlemesinin olduğunu gösterir.

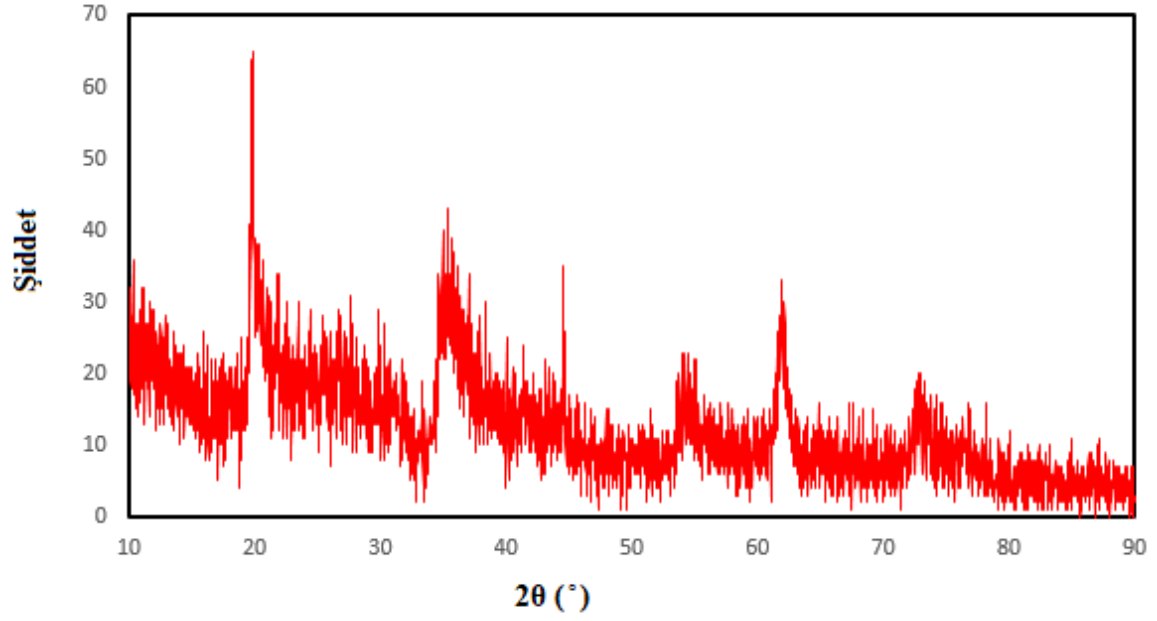
Kil katkılı polimerde, katmanların düzenli bir şekilde açılmasında asitlendirme işlemi oldukça önemlidir. Öncelikle seyreltik zayıf bir asitle işleme tabi tutularak katmanlar arası boşlukların sınırları belirlenir. Daha sonra derişik zayıf asitle bu katmanlar arasındaki boşlukların birbiri üzerine simetrik olarak yönelmesi gerçekleştirilir. Çevresel faktörlerin önemli rol aldığı bu süreçte verim oldukça düşüktür. Çizelge 4.2’ de B20’ ye ait XRD verileri verilmiştir.



Şekil 4.20. B20' ye ait XRD grafiği

Çizelge 4.2. B20' ye ait XRD Verileri

[°2 T.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2 Th.]	d-uzay boşluk [Å]	Pik Şiddeti [%]
19, 7250	44, 08	0, 1708	4, 50093	26, 91
23, 6090	163, 78	0, 1025	3, 76852	100, 00
26, 7438	12, 83	0, 4100	3, 33348	7, 84
34, 9941	16, 80	0, 5467	2, 56417	10, 26
54, 1013	7, 86	0, 6833	1, 69520	4, 80
61, 8725	21, 69	0, 3075	1, 49963	13, 24
73, 2479	6, 73	0, 8200	1, 29230	4, 11



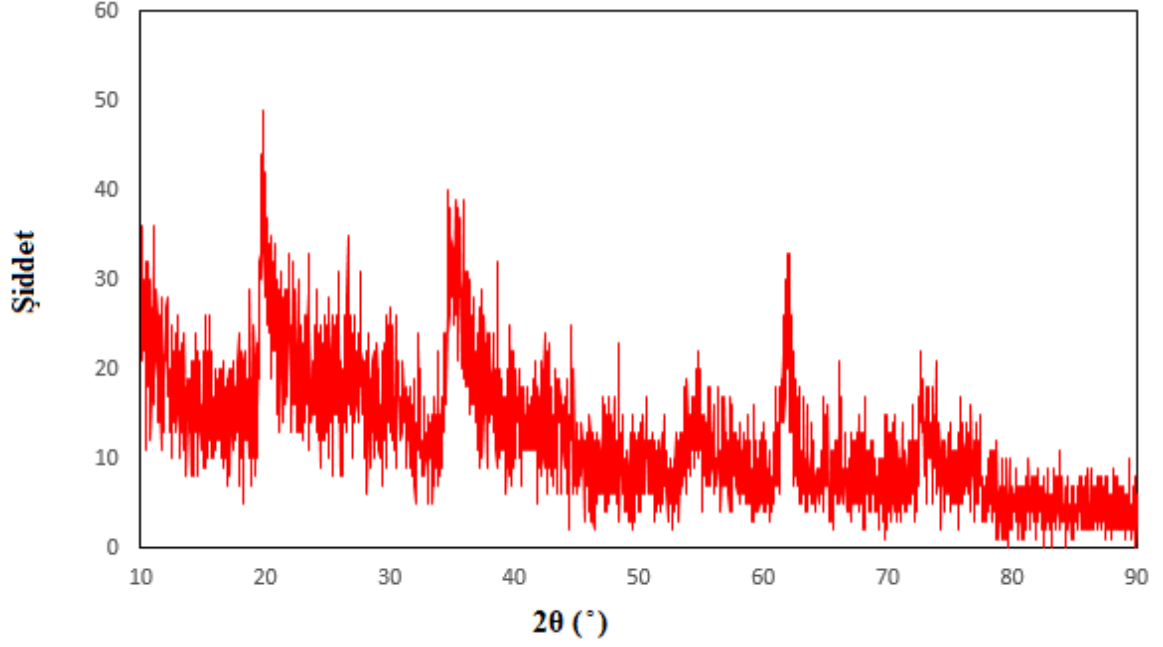
Şekil 4.21. B30' a ait XRD grafiği

Çizelge 4.3. B30' a ait XRD Verileri

[°2 T.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2 Th.]	d-uzay boşluk [Å]	Pik Şiddeti [%]
10, 7370	6, 88	1, 9680	8, 23992	16, 03
19, 8231	42, 95	0, 1968	4, 47887	100, 00
34, 9729	16, 91	0, 7872	2, 56568	39, 37
44, 5498	11, 96	0, 2952	2, 03386	27, 86
54, 3199	6, 91	1, 1808	1, 68889	16, 09
61, 8725	21, 34	0, 3936	1, 49735	49, 69
72, 6836	5, 56	0, 9840	1, 30094	12, 95

Asit ile muamele edilen (B20) kil numunesine yüzey aktifleştirici bir ajan olan TEAB ilavesiyle (B30) yapıdaki karakteristik kile ait pikin şiddeti azalmıştır. (19,8231 [°2 Th.] 42,95 cts).Yüzey modifikasyon ajanının kimyasal yapısındaki brom yapıdaki sodyum ve kalsiyum atomlarıyla etkileşime girerek tabaka arasındaki etkileşimleri artırarak d mesafesinin artması ve yapının şişmesine sebep olmuştur (Apaydın, 2015). Şekil 4.21'de

bakıldığında amorf yapının hâkim olduğu görülmüştür. Çizelge 4.3. B30' a ait XRD verileri verilmiştir.



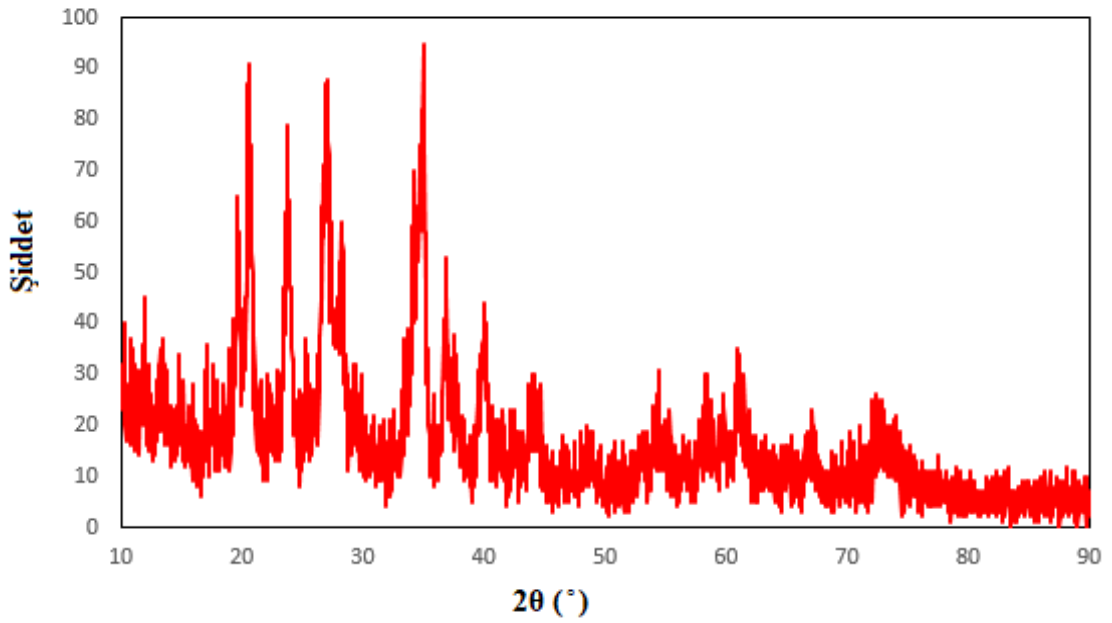
Şekil 4.22. B31' e ait XRD grafiği

Çizelge 4.4. B31' e ait XRD Verileri

[°2 T.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2 Th.]	d-uzay boşluk [Å]	Pik Şiddeti [%]
19, 7523	27, 20	0, 3444	4, 49476	100, 00
34, 8622	19, 82	0, 5904	2, 57358	72, 85
54, 3703	5, 75	1, 5744	1, 68744	21, 16
61, 9757	18, 28	0, 2952	1, 49738	67, 21
72, 8074	7, 42	0, 5904	1, 29903	27, 26

Yüzey modifikasyonu ajanı olan BTEAB bileşiği pik değerinin daha fazla düşmesine sebep olduğu için kil modifikasyonundaki etkisi diğerine göre daha iyi olmuştur (Güzel, 2010). Şekil 4.22’ de baktığımızda karakteristik kil piki 19,7523 [$^{\circ}$ 2 Th.] şiddeti azalmıştır. Kimyasal modifikasyonundaki asıl etki yapının sodyum elementi ile güçlü bağ kurması ve D001 katman aralığı daha da genişlemesine neden olmuştur (Apaydın, 2015).

Şekil 4.23’ de sepiyolit in asetik asitle muamelesi haline ait XRD grafiği görülmektedir. XRD spektrumu sepiyolit kili için 20,5825 [$^{\circ}$ 2Th.] da karakteristik bir pik vermektedir (Çirli, 2023). Burada polimer/organik olarak modifiye edilmiş kil karışımları için kilin temel yansıma özelliklerinin değişmediği görülmektedir. Yapıdaki silikatın asit ile etkileşime girerek reaksiyona katılması kil yapısının bozulmadığı anlamına gelmektedir. Çizelge 4.5’ de S20’ ye ait XRD verileri verilmiştir.

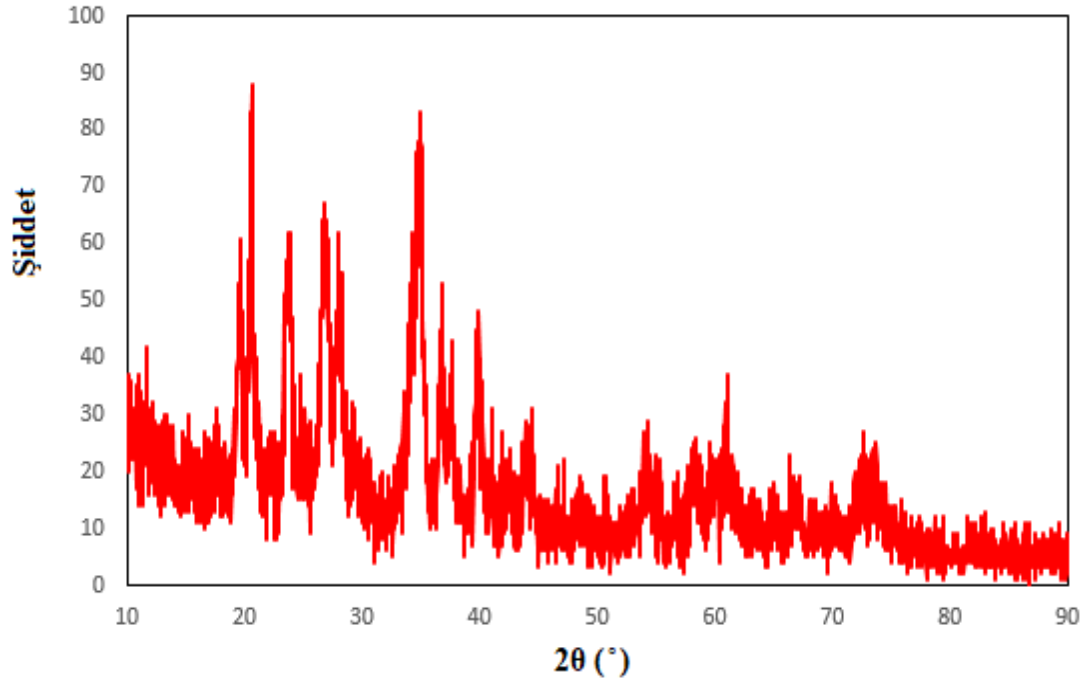


Şekil 4.23. S20’ ye ait XRD grafiği

Çizelge 4.5. S20' ye ait XRD Verileri

[°2 T.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2 Th.]	d-uzay boşluk [Å]
63, 23	44, 41	0, 1968	4, 52711
10, . 00	70, 24	0, 3444	4, 31530
77, 65	54, 53	0, 2460	3, 74507
93, 36	65, 57	0, 3444	3, 28781
53, 92	37, 87	0, 3444	3, 15006
97, 81	68, 69	0, 2952	2, 56633
42, 99	30, 19	0, 3936	2, 44079
40, 19	28, 23	0, 3936	2, 25055
21, 14	14, 85	0, 6888	2, 05123
6, 94	4, 88	0, 9840	1, 87245
17, 08	12, 00	0,5904	1, 69100
25, 67	18, 03	0, 2952	1, 58163
29, 32	20, 59	0, 3639	1, 51860
10, 77	7, 56	0, 7872	1, 39785
12, 90	9, 06	0, 7872	1, 30675

Asit ile muamele edilen (S20) kil numunesine yüzey aktifleştirici bir ajan olan TEAB ilavesiyle (S30) yapıdaki karakteristik kile ait pikin şiddeti azalmıştır (Bektaş, 2009). (20,5825 [°2 Th.]. 70.24 cts) (Çirli, 2023). TEAB uyumlaştırıcı ajan ile kil yapısında boşlukların arttığı tespit edilmiştir. Şekil 4.23 ve Şekil 4.24' e bakıldığında benzer görüntüler hakimdir bunun sebebi, kullanılan iki kimyasal uyumlaştırıcı ajanların (TEAB/BTEAB) sepiyolit kilin yapısında benzer boşluklar oluşturmamasından dolayıdır. Çizelge 4.6' da S30' a ait XRD verileri verilmiştir.



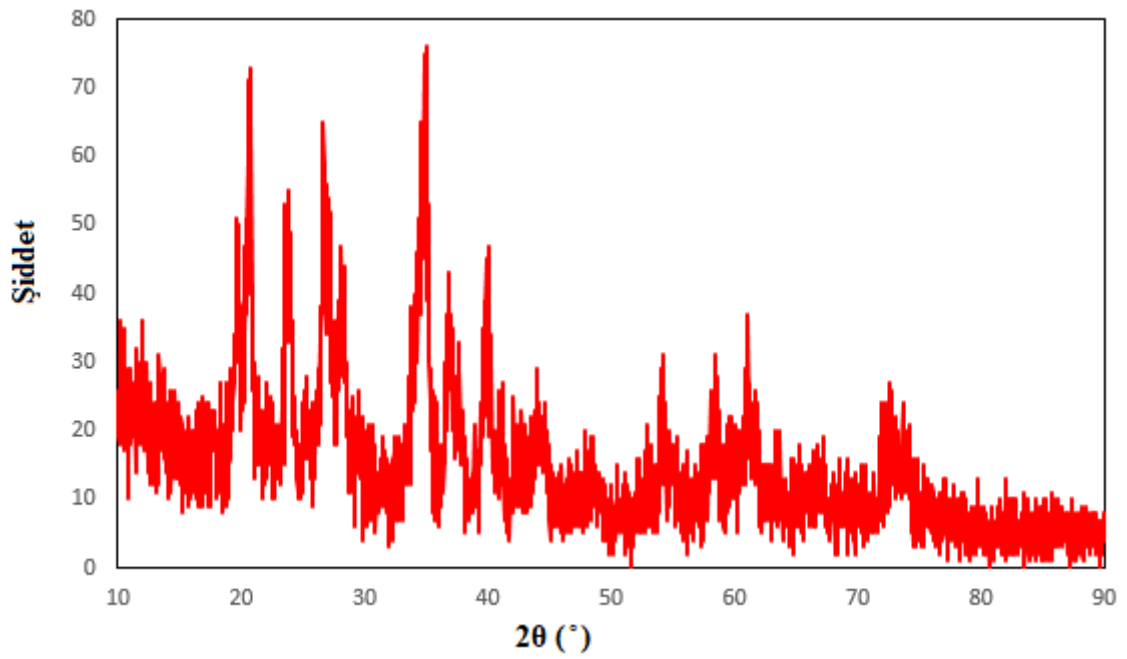
Şekil 4.24. S30' a ait XRD grafiği

Çizelge 4.6. S30' a ait XRD Verileri

[°2 T.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2 Th.]	d-uzay boşluk [Å]	Pik Şiddeti [%]
19, 5798	36, 55	0, 2952	4, 53397	60, 78
20, 6106	60, 13	0, 2952	4, 30949	100, 00
23, 8216	46, 38	0, 3444	3, 73537	77, 12
26, 6718	40, 41	0, 6888	3, 34232	67, 20
28, 1721	37, 05	0, 4920	3, 16764	61, 62
34, 8539	59, 66	0, 3936	2, 57417	99, 21
36, 7301	21, 78	0, 2952	2, 44687	36, 22
37, 6553	18, 53	0, 3936	2, 38885	30, 81
39, 8036	26, 12	0, 5904	2, 26474	43, 43
44, 2349	9, 19	0, 9840	2, 04761	15, 29
54, 0963	12, 43	0, 5904	1, 69534	20, 66
58, 1746	12, 77	0, 7872	1, 58583	21, 23
61, 0266	16, 88	0, 5904	1, 51837	28, 08
67, 0444	5, 86	0, 7872	1, 39597	9, 74

Yüzey modifikasyonu ajanı olan BTEAB bileşiğın kil modifikasyonundaki etkisi diğeriine göre daha iyi olmuştur. Şekil 4.25' e baktığımızda karakteristik kil piki 20,6106 [°2 Th.] şiddeti azalmıştır (Aytekin, 2018). Çizelge 4.7' de S31' e ait XRD verileri verilmiştir.

Sepiyolitin XRD grafiğı kütüphane taraması sonucu Simmonsite kristal sistemine ait Simmonsite ailesine ait yapıda Disodyum Lityum Heksafloroalümina içeren bir mineral bulunmuştur. Bu mineral grubu asit ile işleme alındığında daha iyi katmanlarına ayrıldığı tespit edilmiştir (Ford, 1999).

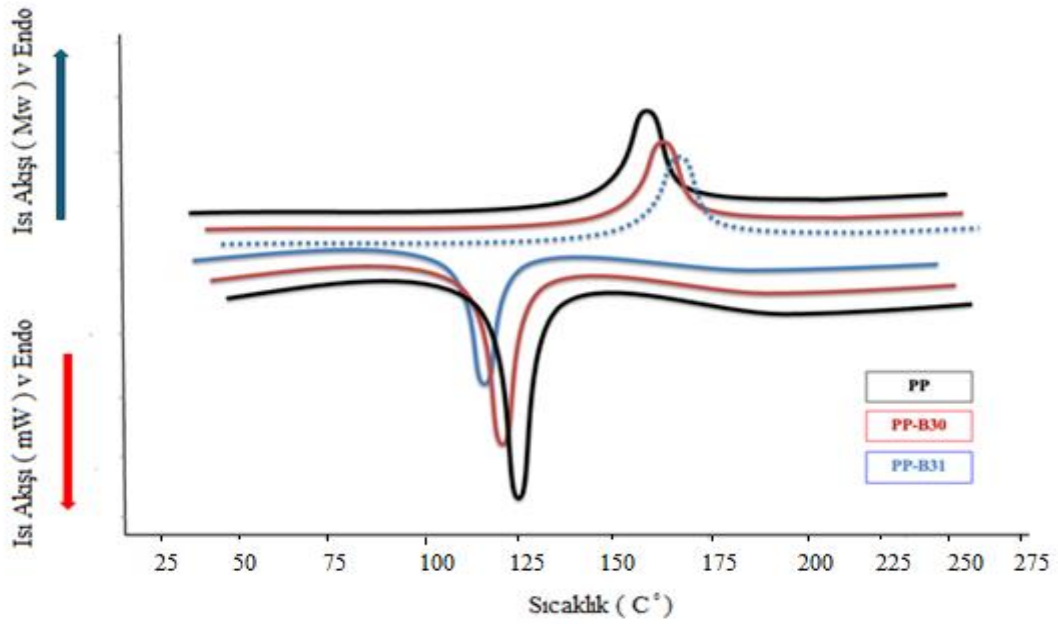


Şekil 4.25. S31' e ait XRD grafiğı

Çizelge 4.7. S31' e ait XRD Verileri

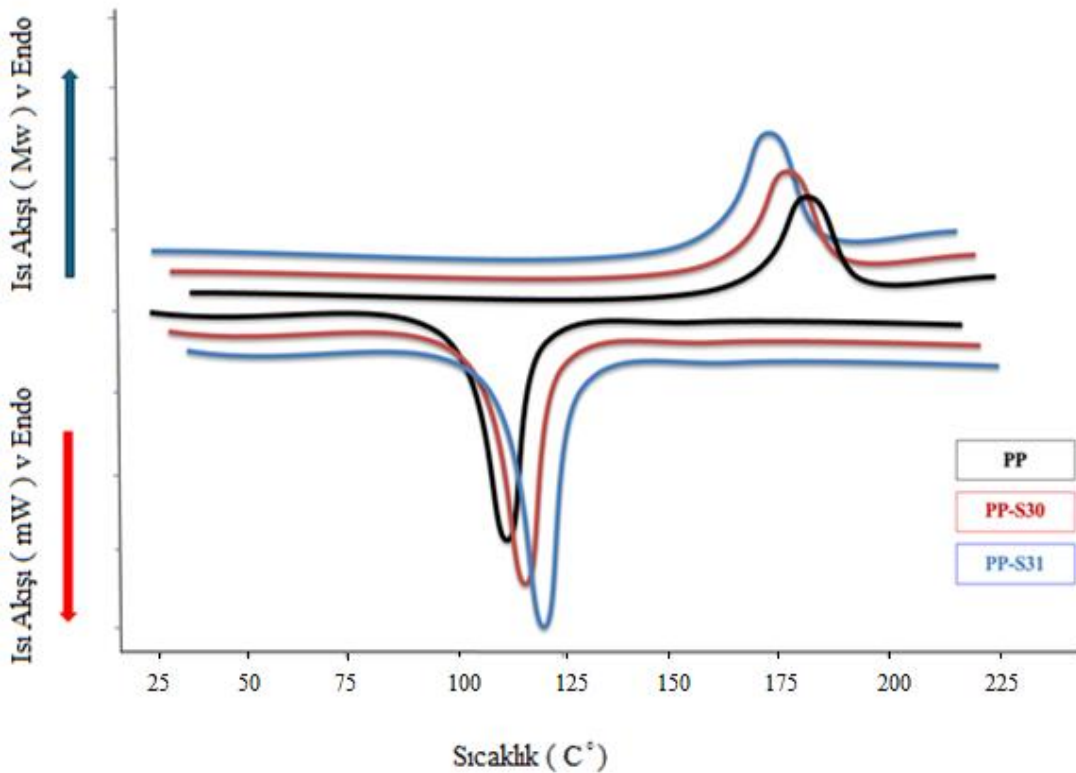
[°2 T.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2 Th.]	d-uzay boşluk [Å]	Pik Şiddeti [%]
19,6860	30, 78	0, 2952	4, 50975	49, 45
20, 7557	43, 92	0, 2952	4, 27968	70, 57
23, 7033	30, 51	0, 5904	3, 75375	49,03
26, 6670	39, 75	0, 3936	3, 34291	63, 87
28, 2089	25, 79	0, 4920	3, 16359	41,43
35, 0119	62, 24	0, 3444	2, 56291	100,00
36, 7479	23, 06	0, 3936	2, 44573	37, 05
39, 9939	24, 93	0, 8856	2, 25440	40, 06
44, 4522	9, 67	0, 9840	2, 25440	15,54
48, 4520	4, 36	1, 1808	2, 03810	7, 00
54, 1101	11, 53	0, 7872	1, 69494	18, 53
58, 5172	12, 68	0, 5904	1, 57736	20, 38
61, 0823	17, 97	0, 2952	1, 51712	28, 87
72, 7369	9, 64	1, 1808	1, 30012	15, 49
19,6860	30, 78	0, 2952	4, 50975	49, 45

4.4. Organokillerin DSC/ TGA Analizlerinin Değerlendirilmesi



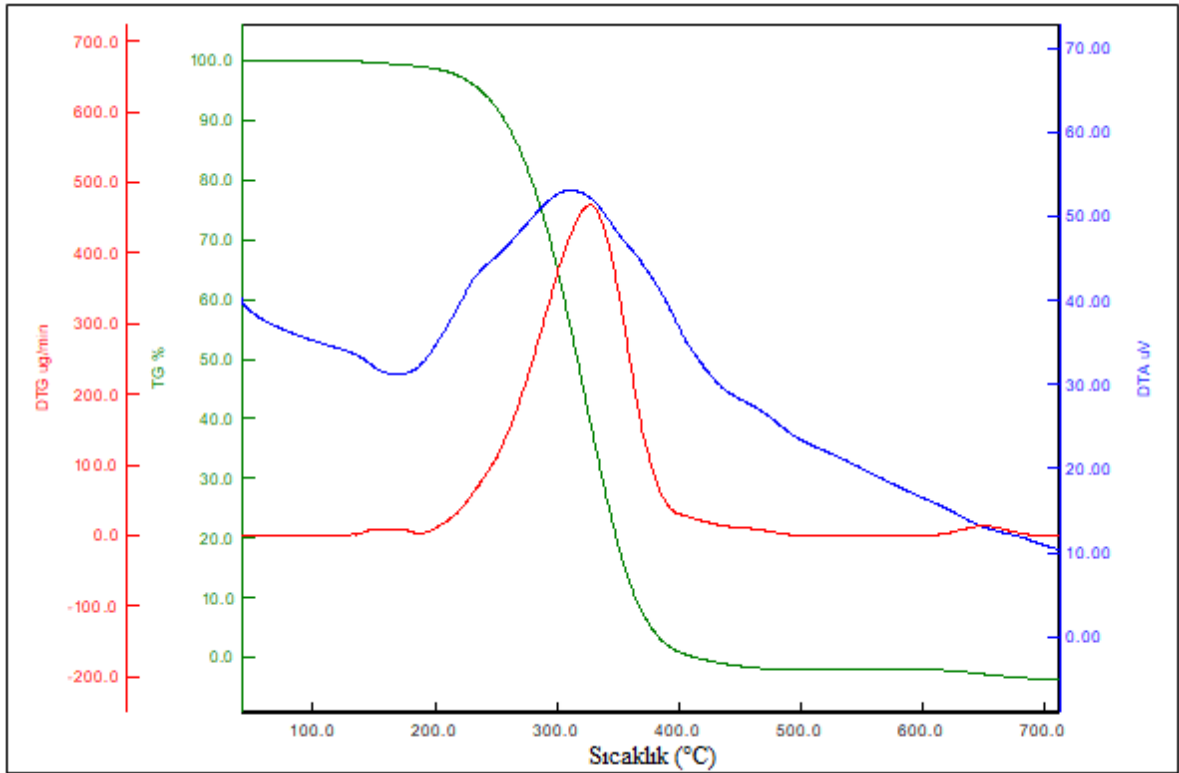
Şekil 4.26. PP, PP-B30, PP-B31' e ait DSC grafiği

Modifiye kil katkılı polipropilen masterbatchlerden hazırlanan elyafların faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri DSC yöntemi ile incelenmiştir. Sıcaklık artışıyla gözlemlenen kütle kayıpları ve termal stabilite özelliklerin incelenmesi ise termogravimetri tekniği ile yapılmıştır. Farklı kimyasal ajanlarla modifiye edilen bentonit ve polipropilen masterbatchlerle saf polipropilene ait DSC eğrileri (Şekil 4.26), yine farklı kimyasal ajanlarla modifiye edilerek hazırlanan sepiyolit ve polipropilen masterbatchlere ait DSC eğrileride Şekil 4. 27’de verilmektedir. Hazırlanan masterbatchlerin TGA ve DSC eğrilerinden görüldüğü gibi termal özellikleri birbirine benzemektedirler. Saf polipropilene göre erime noktaları her iki ajan kullanımında da daha yüksek sıcaklıklara kaymaktadır (PP-B30 ve PP-B31). Burada ajan modifikasyonu yapılan bentonit kilinin kil katmanlarını tabaka tabaka açarak polipropilen zincirlerinin tam olarak kaplanmasını ve daha kristalin bir yüzeye sahip olmasını sağlamaktadır. B30 ve B31 arasındaki fark ise, grafikten anlaşılacağı üzere, TEAB (B30) ve BTEAB (B31) kuaterner amonyum tuzlarının katmanları farklı oranlarda açmasından kaynaklanmaktadır. BTEAB ile modifiye edilen bentonit kilinin özellikle PP ile daha sinerjik bir etki oluşturduğu ve erime noktasını daha yüksek sıcaklıklara ötelediği görülmektedir. Aynı etki sepiyolite ait modifikasyonlarda da görülmektedir.



Şekil 4.27. PP, PP-S30, PP-S31’ e ait DSC grafiği

Farklı kimyasal ajanlarla modifiye edilerek hazırlanan sepiyolit ve polipropilen masterbatchlere ait DSC eğrileride Şekil 4.27’ de verilmektedir. Hazırlanan masterbatchlerin TGA ve DSC eğrilerinden görüldüğü gibi termal özellikleri birbirine benzemektedirler. Saf polipropilene göre erime noktaları her iki ajan kullanımında da daha artmıştır. BTEAB uyumlaştırıcı ajan ile işleme alınan sepiyolit kili PP ile işleme alındığında erime noktası daha yüksek sıcaklıklara çıkmıştır.



Şekil 4.28. Polipropilene ait TGA grafiği

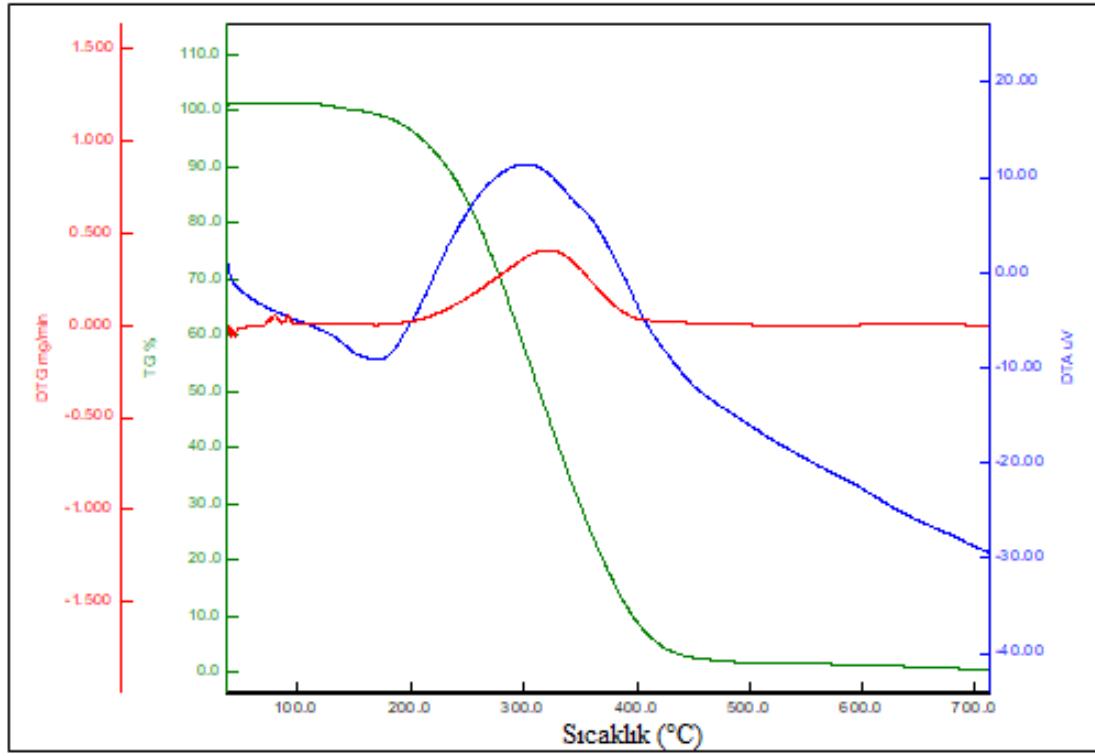
PP, B30, B31, S30 ve S31’e ait termal davranışları, Perkin Elmer Co., Pyris cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Hazırlanan numuneler yaklaşık 3 mg platin küvet içerisinde tartılarak hazırlanarak, dakikada 10 °C’lik artış hızında oda sıcaklığından 850°C’ ye ısıtılmış ve numune haznesi sürekli olarak saatte 0.2 bar saf azot gazıyla temizlenen standart bir referans numunesi ile kullanılmıştır. Isıtma işlemi sırasında numunelerin ağırlıkça değişiklikleri izlendi. Şekil 4.28’ de ısıtma işlemi sırasında numunelerin ağırlıkça değişiklikleri izlendi. Saf PP’ye ait TGA eğrisi incelendiğinde literatürle uyumlu bir şekilde 201,7- 406,4 °C aralığında yapıdaki tüm zincirlerin bozulduğu anlaşılmaktadır (Weil, 2015).

Saf PP, PP-B30, PP-B31, PP-S30 ve PP-S31 kil numunelerine ait bozunma sıcaklıkları TGA kullanılarak belirlendi. Sonuçlar, saf PP ile karşılaştırıldığında PP-B30, PP-B31, PP-S30 ve PP-S31'in bozunma sıcaklığında iyileşme olduğunu göstermektedir. PP 283°C' de ve bunların farklı ajanlarla modifikasyonu sonucu elde edilen kaliteleri ise Çizelge 4.8' de görüldüğü gibi 338°C, 340°C, 344°C, 349°C'te ayrışmaya başlamıştır. Saf PP tek adımlı bir ayrışma modunda bozunduğu görülmektedir (Şekil 4.28).

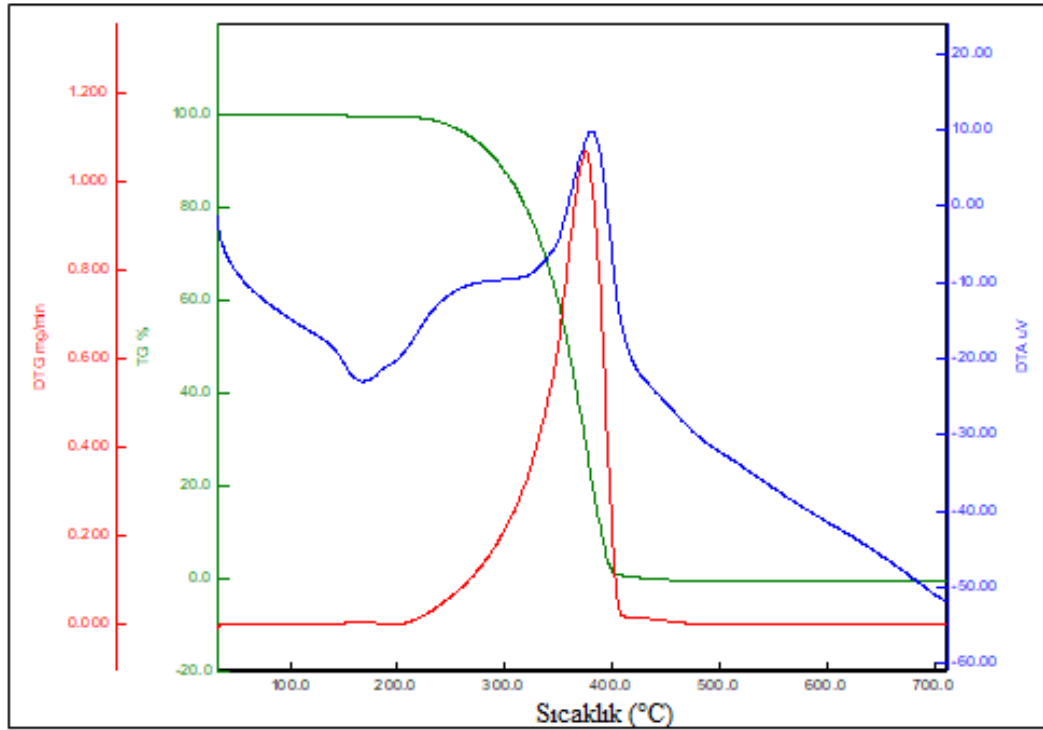
Çizelge 4.8. TGA Verileri

Karışımlar	İlk Ayrışma Sıcaklığı (°C)	Maksimum Ayrışma Sıcaklığı (°C)	Final Ayrışma Sıcaklığı (°C)
PP	283	315	405
PP/ B30	338	405	420
PP/ B31	340	410	450
PP/ S30	344	425	480
PP/ S31	349	432	486

Bentonit kilinin TEAB (B30) ve BTEAB(B31) kuaterner amonyum tuzları ile modifikasyonu sonucu elde edilen yapıların TGA eğrileri Şekil 4.29 ve 4.30 'da verilmiştir. Eğrilere bakıldığında B30 (TEAB) ile modifikasyon sonucu termal bozunma eğrisi daha düzensiz bir karakter sergilemektedir. BTEAB (B31) ile modifikasyonda ise başlangıç bozunma sıcaklığı ve son bozunuma sıcaklığı arasında termal stabilitesinin artmasıyla sonuçlanmaktadır. Bu oran yaklaşık %35 olarak belirlenmiştir (Chand, 1999). Buradan bakıldığında polipropilen elyafların akış istikrarlılığı ve erime mukavemetleri açısından kimyasal ajan modifikasyonunun işe yaradığı sonucu çıkarılabilir.

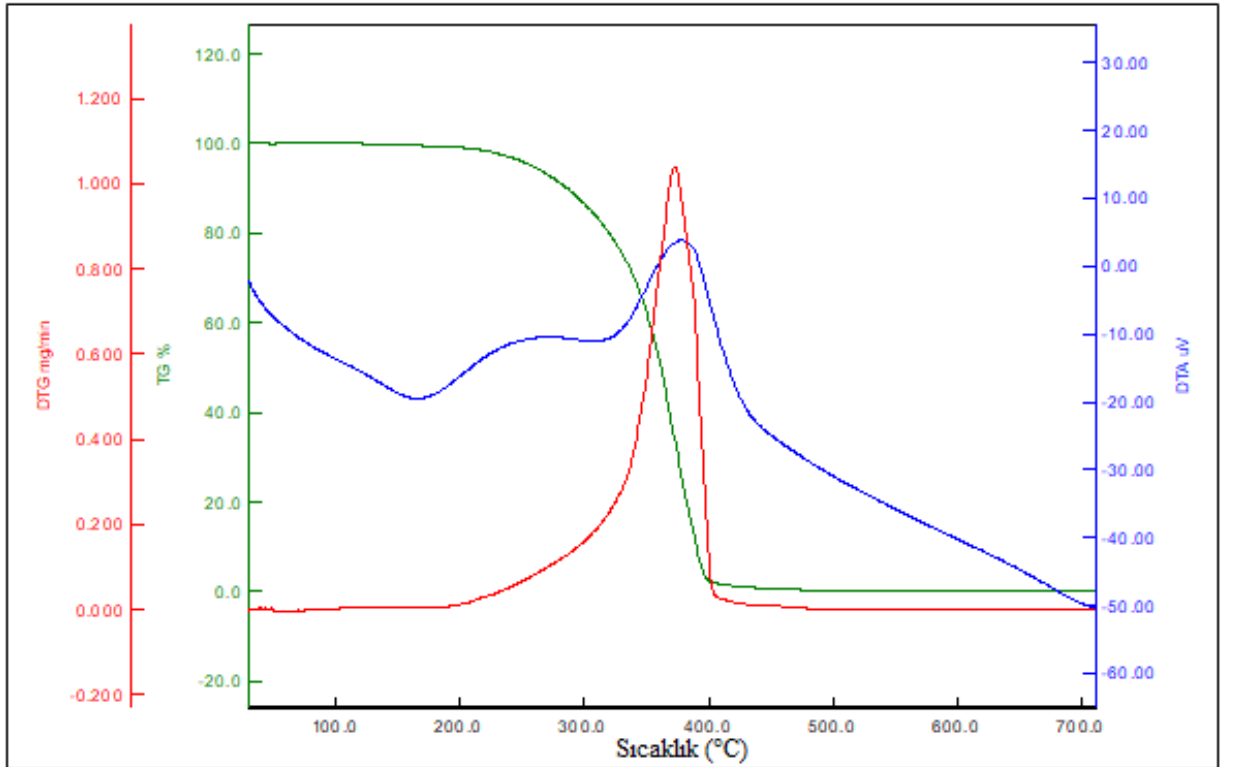


Şekil 4.29. B30' a ait TGA grafiği

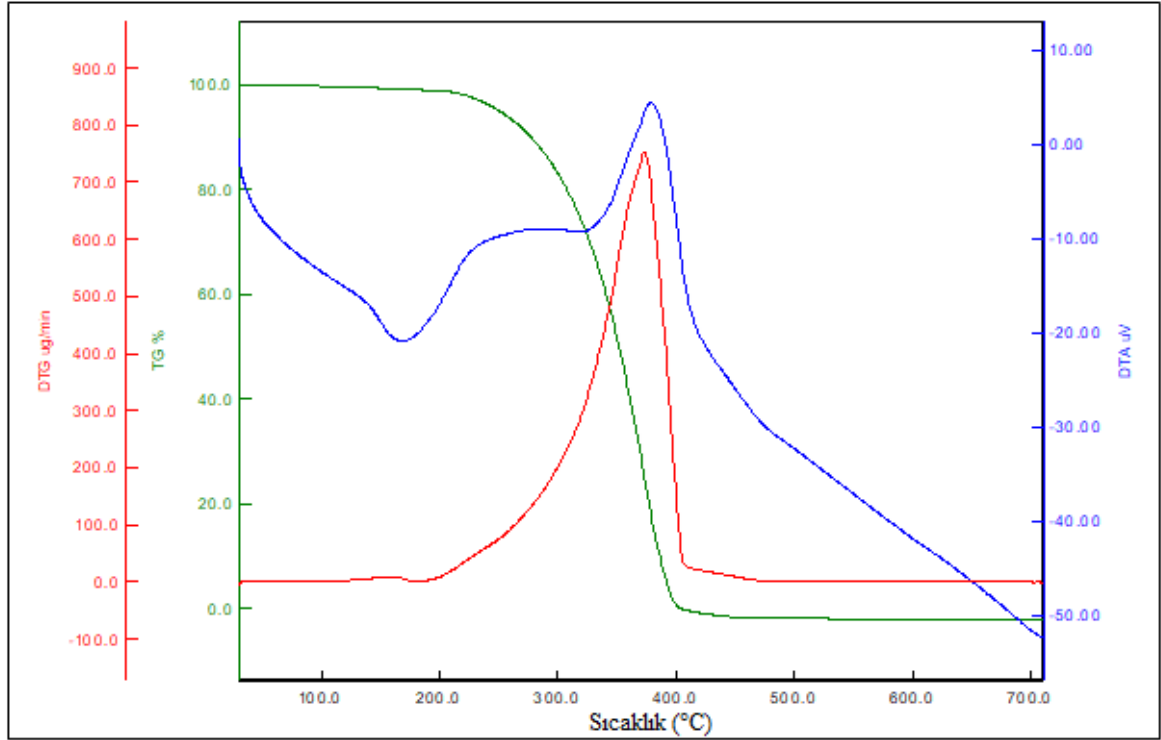


Şekil 4.30. B31' e ait TGA grafiği

Bir diğerkil örneğio lan sepiyolitte ise; benzer bir durum söz konusudur. Normalde kimyasal ajan modifikasyonunda daha başarılı sonuçlar alınan bentenoite oranla sepiyolitte de benzer termal davranışlar gözlemlenmiştir. Şekil 4.31 ve Şekil 4.32 'de S30 ve S31'e ait TGA eğrileri sunulmaktadır. Termal stabilitenin arttığı S30 ve S31 modifikasyonu sonucu elde edilen masterbatchlerden hazırlanan polipropilen elyafların eriyik mukavemeti iyileşmektedir. Bu durum özellikle elyaf üretiminin yapıldığı düzelerde kopuş sayılarında azalmaya ve işletme açısından verimliliğe katkıda bulunacaktır.



Şekil 4.31. S30' a ait TGA grafiğı



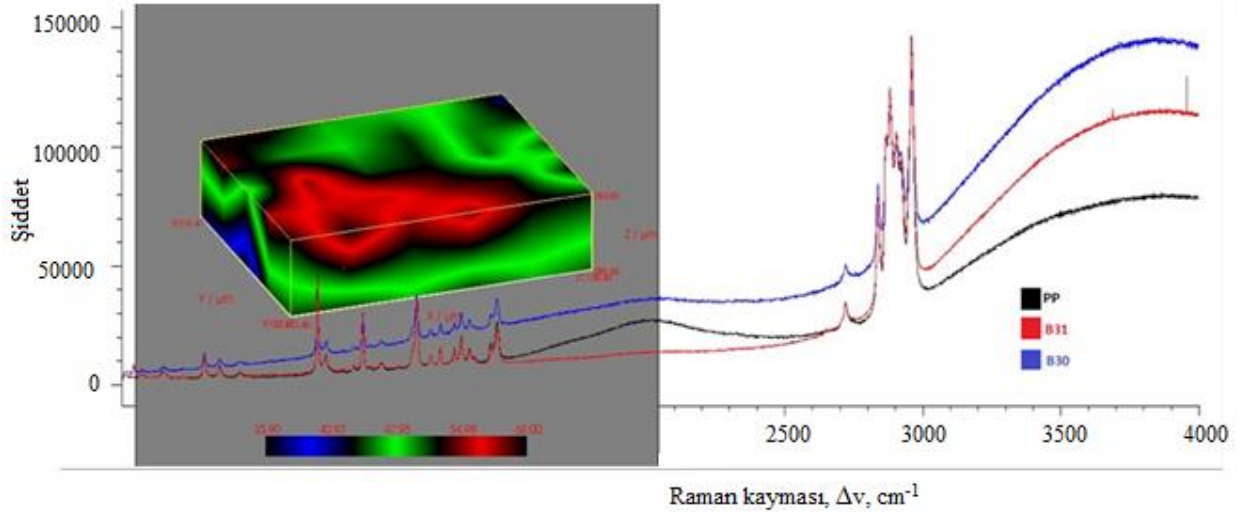
Şekil 4.32. S31' e ait TGA grafiği

4.5. Organokillerin RAMAN Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Raman spektroskopisi, karbon bazlı nano yapıların karakterizasyonu için çok değerli bir araçtır. Raman Spektrumu üç karakteristik banttan oluşur. d-bandı, Raman saçılma sürecinden kaynaklanan düzensiz bir özelliğidir. d bandı genellikle CNT numunelerinde şekilsiz veya düzensiz karbonun varlığına atfedilir (Dresselhaus, 2005; Sabetzadeh, 2015; Uddin, 2013). G bandı, grafen levhalardaki karbon-karbon bağlarının düzlem içi teğetsel gerilmesinden kaynaklanır. Daha yüksek frekanslarda G bandının zayıf bir omuzu olan D0 bandı da düzensizlik ve kusurların neden olduğu bir çift rezonans özelliğidir (Datsyuk, 2008).

4000–100 cm^{-1} aralığındaki numunelerin Raman spektrumlarını elde etmek için 532 nm lazerle donatılmış bir Renishaw invia Raman Spektrometresi kullanılmıştır (Altınşehir, Gemoloji Laboratuvarı, Kahramanmaraş). Toplama pozu, önizleme pozlaması ve örnek pozlama süreleri sırasıyla 10, 0,5 ve 1 saniye olarak ayarlanmıştır. Toplanan verilerden 10000 tanesiyle üç boyutlu yoğunluk grafiği oluşturulmuştur. Ölçüm tek sıra haline getirilen elyaflar üzerine lazer düşürmek suretiyle yapılmıştır.

Raman spektroskopisi, polimer/bentonit hibritlerinin karakterizasyonu için uygun bir araçtır. Bentonitlerle dolu bölgeleri belirlemek ve dolgu maddesinin polimer matristeki dağılımını analiz etmek için Renishaw'ın haritalama kabiliyetine sahip Raman spektroskopisini kullanılmıştır.

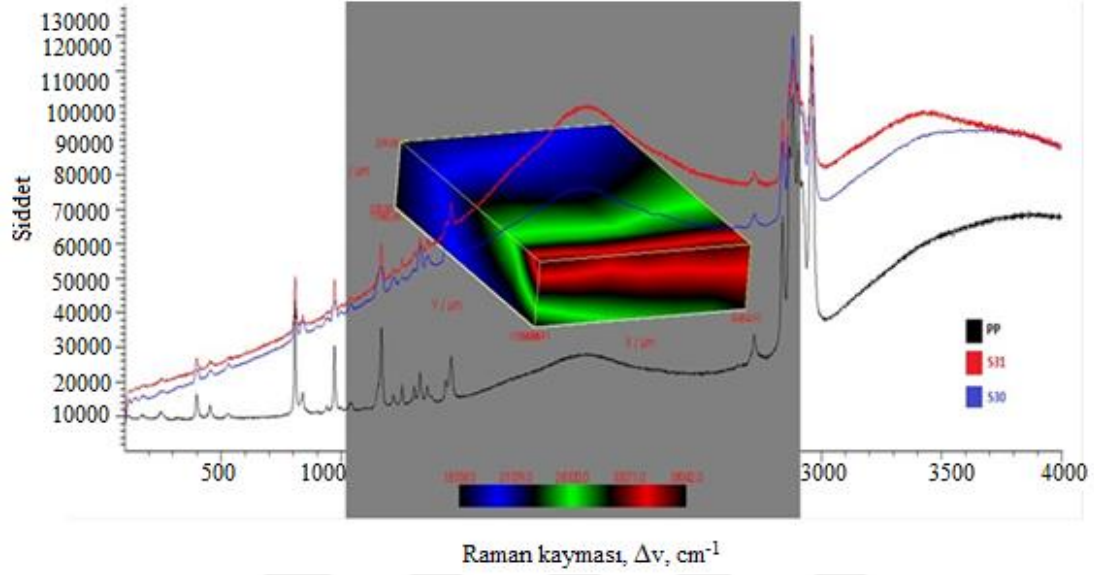


Şekil 4.33. Bentonitin raman grafiği

Şekil 4.33' de PP, B30 ve B31 bileşiklerinin Raman spektrumlarını görülmektedir. Saf PP ve PP-Bentonitin aksine, 1200–1700 cm^{-1} spektral aralığında numuneler içeren Bentonitler için iki yeni tepe noktası bulunmuştur. 1598 cm^{-1} civarındaki bir raman bandı, kil tabaka düzlemdaki C-C esneme moduna karşılık gelen G bandı veya teğetsel mod ile ilişkilidir. 1300 cm^{-1} 'de d bandı ile ilişkili çok küçük bir bant vardır; düzensiz kil tabaka yapıların varlığını yansıtan kusur modudur. Bentonitlerin modifikasyonundan sonra, G bandı küçülür. Bandın zayıflaması ve hafifçe kayması, kil tabakalarının açılması ve ardından PP matrisinde dağılmasına bağlanabilir. Eriyik karıştırma işlemi sırasında modifiye edilmiş kil tabakalarının daha iyi polimer penetrasyonunun bir sonucu olduğu düşünülmektedir. PP ve PP/BNT içindeki Bentonitlerin dağılım analizi, Raman haritalaması yoluyla gerçekleştirilmiştir.

PP/Bentonit numunelerinin aksine, modifiye edilmiş numuneler için daha az partikül topaklaşması gözlemlenmiştir. Şekil 4.34' de sepiolit topaklarına atfedilen çok fazla gürültü görülmektedir. Kompozit yüzeylerin mikroskobik değerlendirmesi, sepiolitlerin modifikasyonundan sonra gelişmiş sepiolit dağılımını ve PP' nin hidrofobik

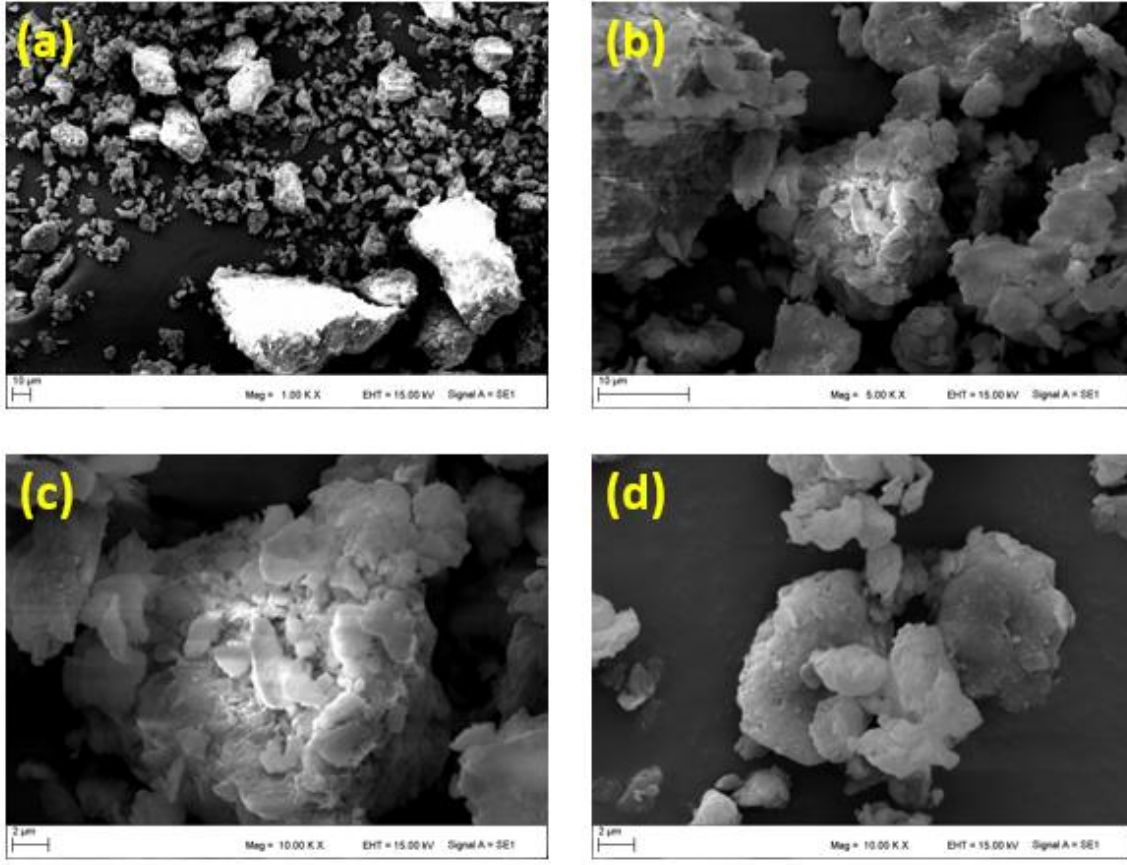
doğasını göstermektedir. Genel olarak, partikül dağılımının en iyi homojenliği, modifiye edilmiş dolgu maddesi ve modifiye edilmiş PP' ye dayalı numune için olduğu bulunmuştur. Bu nedenle polar grupların PP matrisine dâhil edilmesi sepiyolitlerin dağılımı üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.34. Sepiyolit raman grafiği

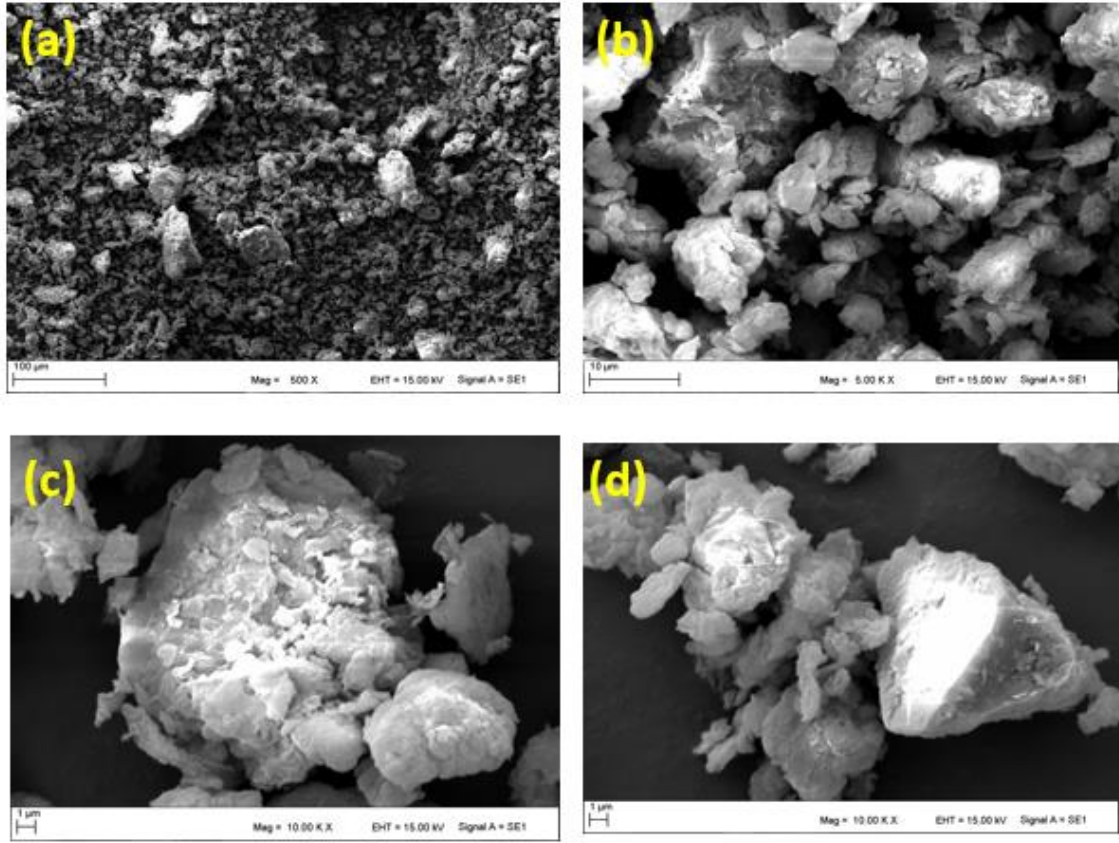
4.6. Organokillerin SEM Spektrumlarının Değerlendirilmesi

SEM ile B20 numuneleri alınmış ve Şekil 4. 35' de sunulmuştur. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromagnetik lenslerle inceltlen elektron demeti ile bentonit killerinin asit ve kimyasal ajanlarla muamelesi sonucu oluşan yapısı incelenmiştir.



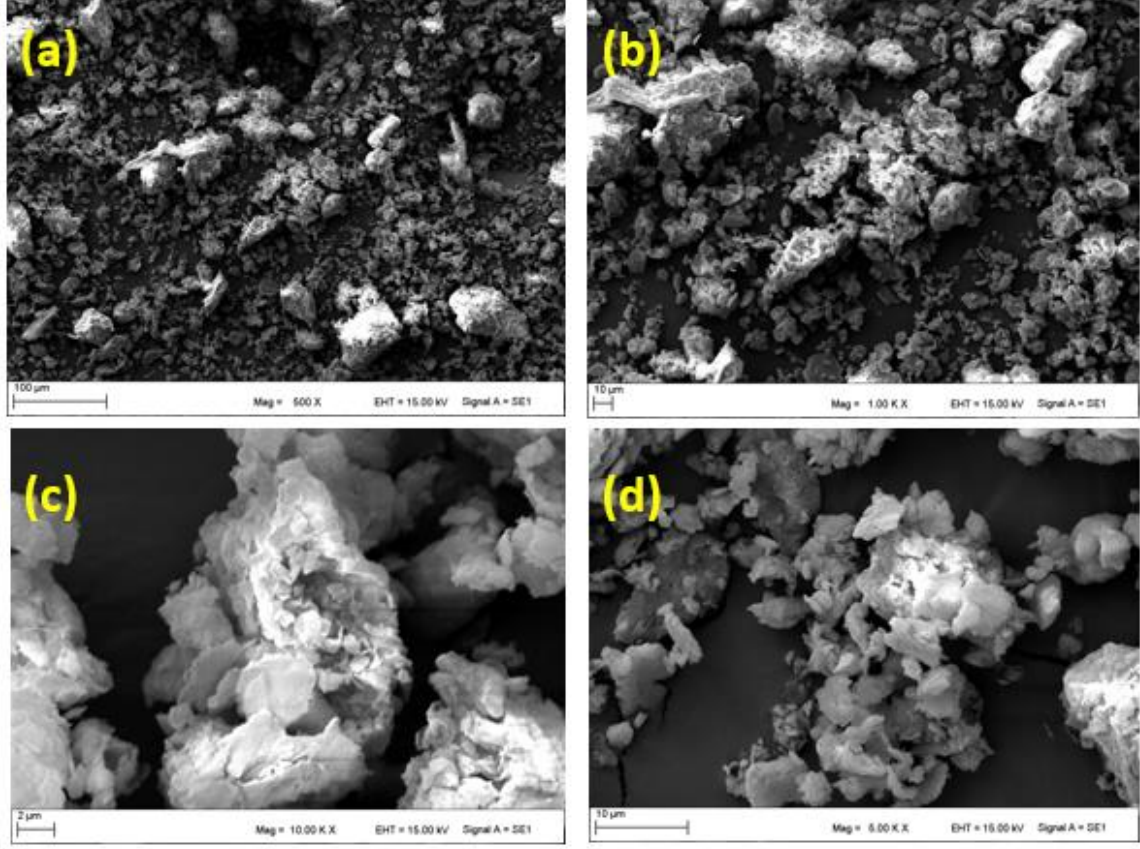
Şekil 4.35. B20 'ye ait SEM görüntüsü

Şekil 4.35' de asit ile yıkanan bentonitin SEM görüntülerine tabakalar arası mesafelerde açılmalar olduğu ve polimer taneciklerinin tabakalar arasına iyi bir şekilde dağıldığı görülmektedir (Açıkalın, 2010). Şekil 4.36.a)' da bentonitin parçacıklarının partikül büyüklüklerine göre aglomere oldukları görülmektedir. Şekil 4.36.b)' de asit ile muamelenin farklı partikül büyüklüğüne sahip aglomereleri birbirinden ayırmaya başladığı görülmektedir (İskender, 2019). Şekil 4.36.c) ve Şekil 4.36. d)' de orta büyüklükteki bir bentonitin partikülüne odaklanıldığında daha küçük partikül boyutuna sahip olanların yüzeyde zayıf tutunduğu görülmektedir (Doğan ve ark., 2022). Elde edilen B20 numunesinin tanecik boyutu (5-9-12) μm olarak hesaplanmıştır.



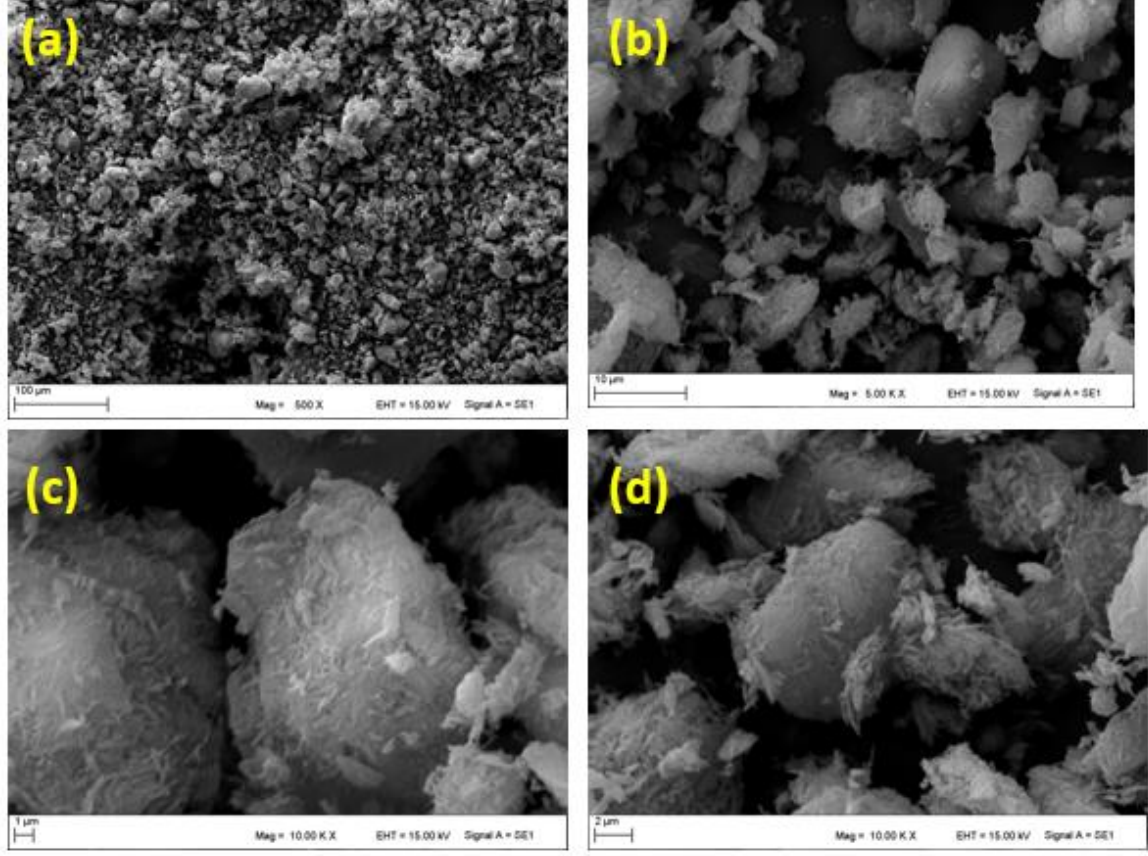
Şekil 4.36. B30' a ait SEM görüntüsü

Asit modifikasyonu gerçekleştirilen bentonitlerde tabaka açılımını sağlamak amacıyla, katyon değişim kapasitelerini belirleyen iki farklı yüzey aktif madde ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir (Erol, 2008). Şekil 4.36' de Tetraetilamonyum Bromür (TEAB) yüzey aktif maddesi kullanılan B30 gösterilmektedir. %5 oranında organo kil katkı polimerin SEM görüntülerine bakıldığında parçacık açılmalarının daha iyi olduğu gözlenmektedir (Bulut ve ark., 2022). B30 da tabaka açılmalarının olduğu görülmektedir. Elde edilen B30' un tanecik boyutu (11-14-17) µm olarak hesaplanmıştır.



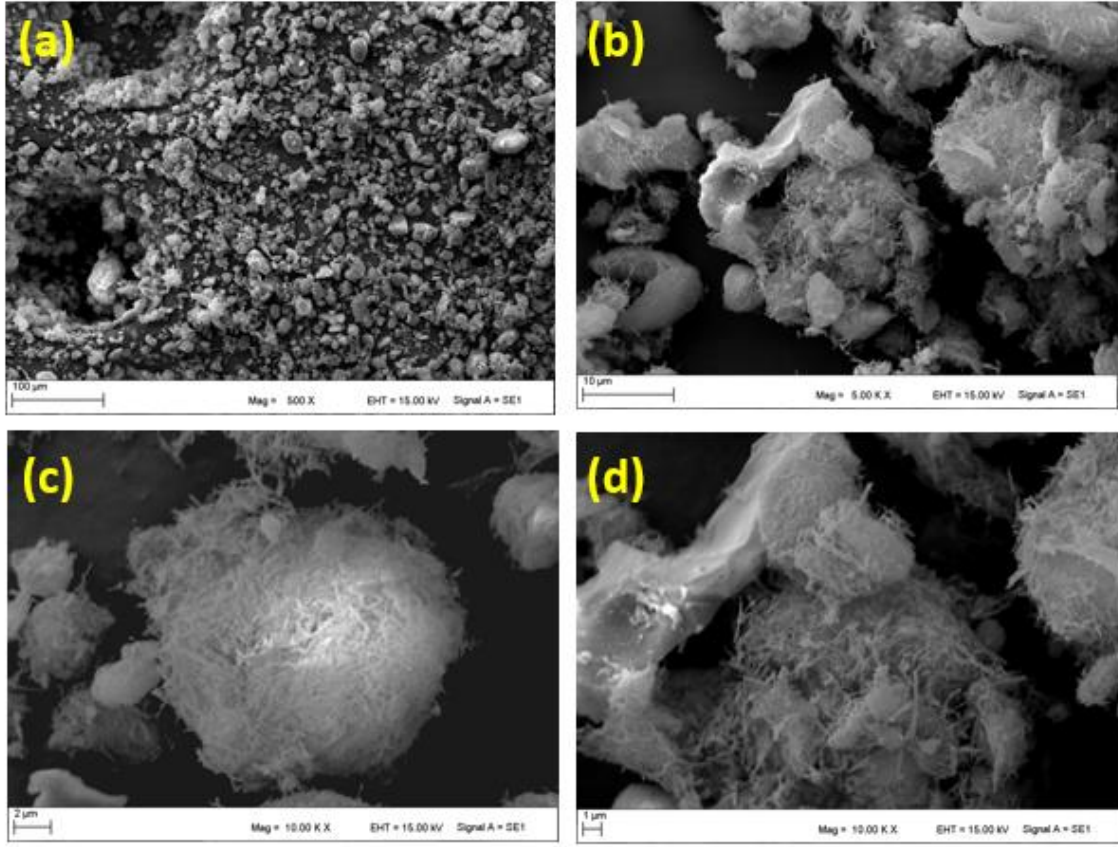
Şekil 4. 37. B31' e ait SEM görüntüsü

Şekil 4.37' de Benziltrimetilamonyum Bromür (BTEAB) yüzey aktif maddesi kullanılarak yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen B31'in SEM görüntülerine bakıldığında birbirine yakın etkiyi göstermiştir. İkisi arasındaki temel fark B31 de tabaka açılımının daha küçük boyutlu tanecikler tarafından yapılıyor olmasıdır (Çetin, 2015). B31'in tanecik boyutu (12-15-18) µm olarak hesaplanmıştır. Tanecik boyutlarına bakıldığında, kil tabakalarının modifiye edilip polimer ile etkileşimi ile aralarının açıldığını ispatlamaktadır (Bulut ve ark., 2022). Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile sepiyolit killerinin asit ve kimyasal ajanlarla muamelesi sonucu oluşan yapı incelenmiştir.



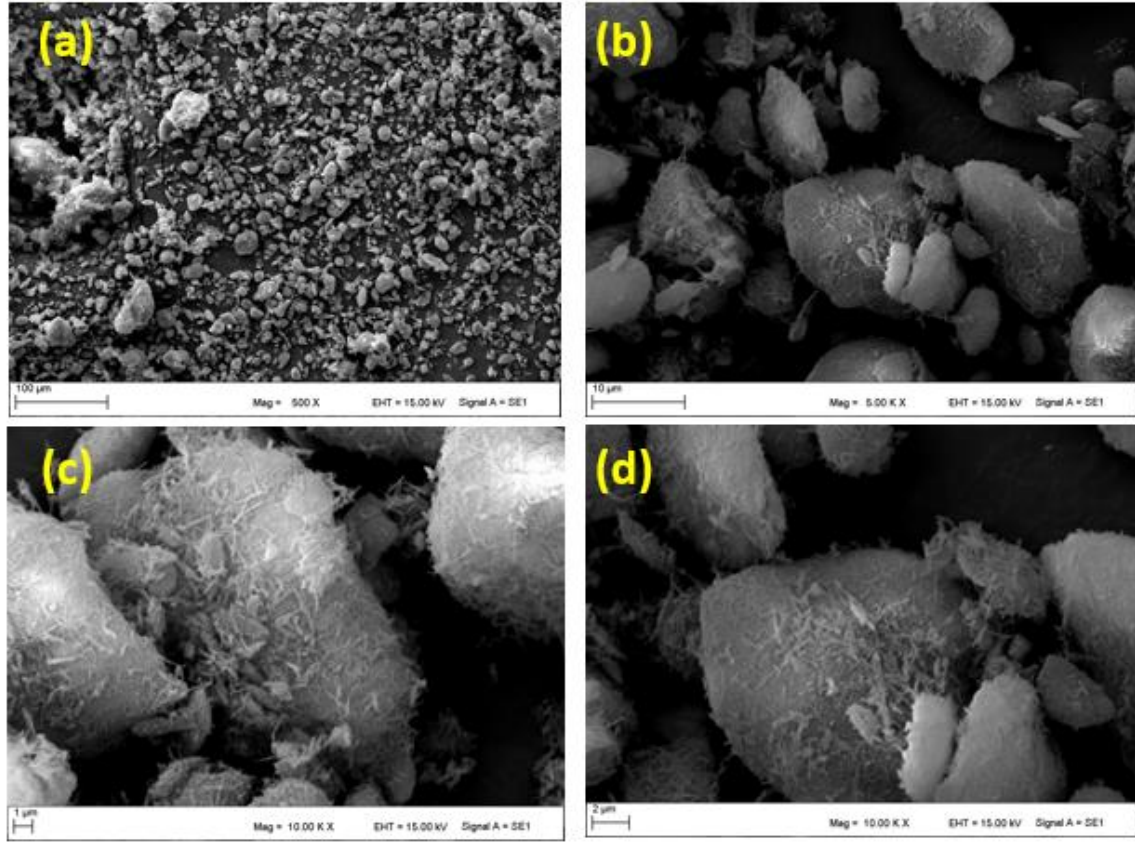
Şekil 4.38. S20' ye ait SEM görüntüsü

Şekil 4.38.a)' da asit ile yıkanan sepiyolitın SEM görüntülerine bakıldığında tabakalar arası açılmaların başladığı görülmektedir (Karabulut ve ark., 2022). Şekil 4.38.b)' de büyük parçaların birbirinden ayrıldığı görülmektedir. Bu durum Şekil 4.38.c)' de daha net görülmektedir. Görüntüye iyice yaklaştığımızda küçük partiküllerin yüzeyde daha zayıf tutunduğu görülmektedir (Şekil 4.38.d) (Doğan ve ark., 2022). S20' nin tanecik boyutu (5-8-11) μm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.39. S30' a ait SEM görüntüsü

Asit modifikasyonu gerçekleştirilen sepiyolitlerde tabaka açılımını sağlamak amacıyla, kation değişim kapasitelerini belirleyen iki farklı yüzey aktif madde ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir (Turhan, 2010). Şekil 4.39' da Tetraetilamonyum Bromür (TEAB) yüzey aktif maddesi kullanılan S30 gösterilmektedir. TEAB katkılı organokillerin polimer içerisinde homojen dağılımı ile S30 da tabaka açılımları görülmektedir (Ayyıldız, 2021). Elde edilen S30' un tanecik boyutu (6-9-12) μm olarak hesaplanmıştır.

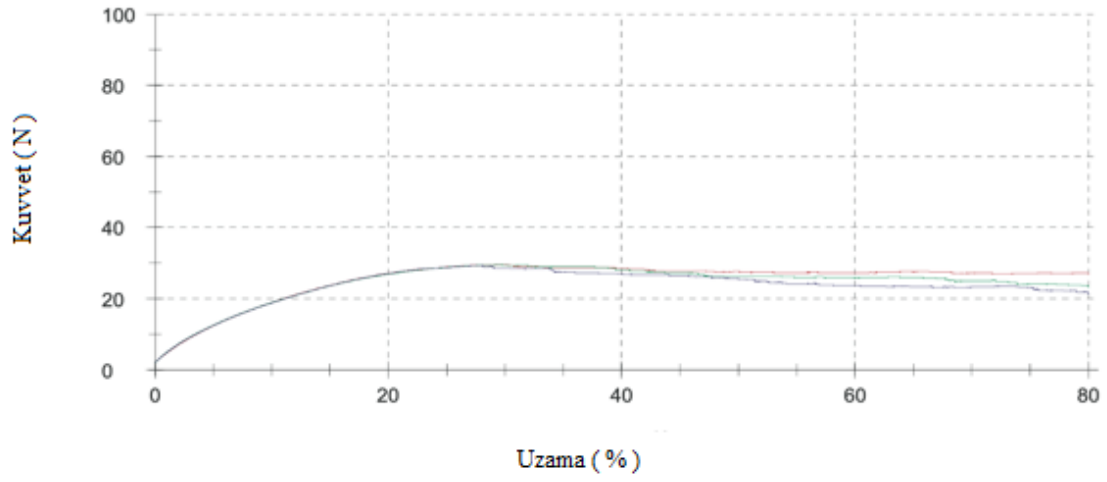


Şekil 4.40. S31' e ait SEM görüntüsü

Şekil 4.40' da Benziltrimetilamonyum Bromür (BTEAB) yüzey aktif maddesi kullanılarak yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen S31' in SEM görüntüsü görülmektedir. S31 de tabaka açılımının daha küçük boyutlu tanecikler tarafından yapıldığı görülmektedir (Çetin, 2015). Organokillerin polimer içerisinde homojen dağılımı ile parçacık boyutlarında açılmalar gözlemlenmiştir (Ayyıldız, 2021). Elde edilen S31'in tanecik boyutu (7-10-13) µm olarak hesaplanmıştır.

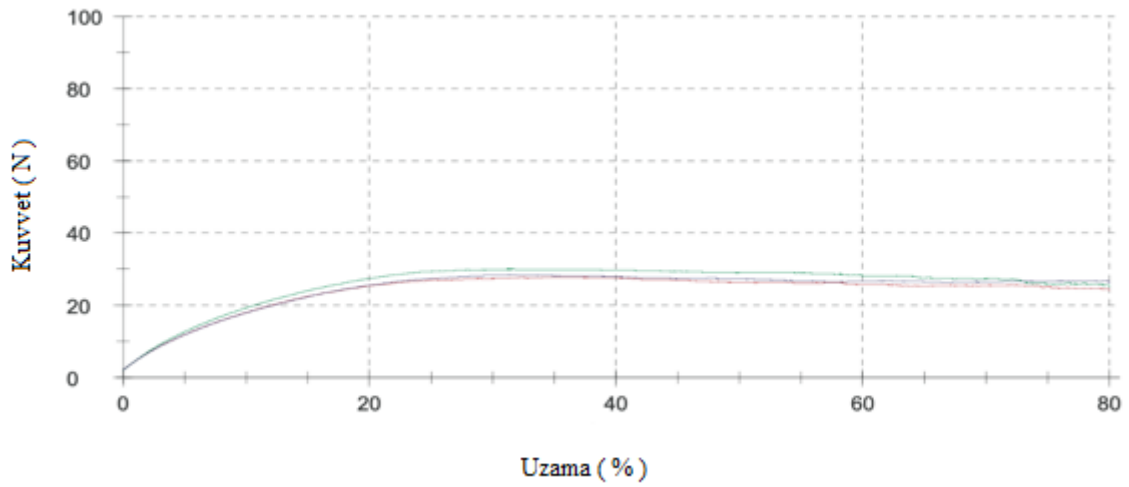
4.7. Organokillerin Mukavemet Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Polipropilene ait kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri Şekil 4.41' de gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde, kopma mukavemeti 29,3 MPa kopma uzaması ise % 29,2 olarak kaydedilmiştir.



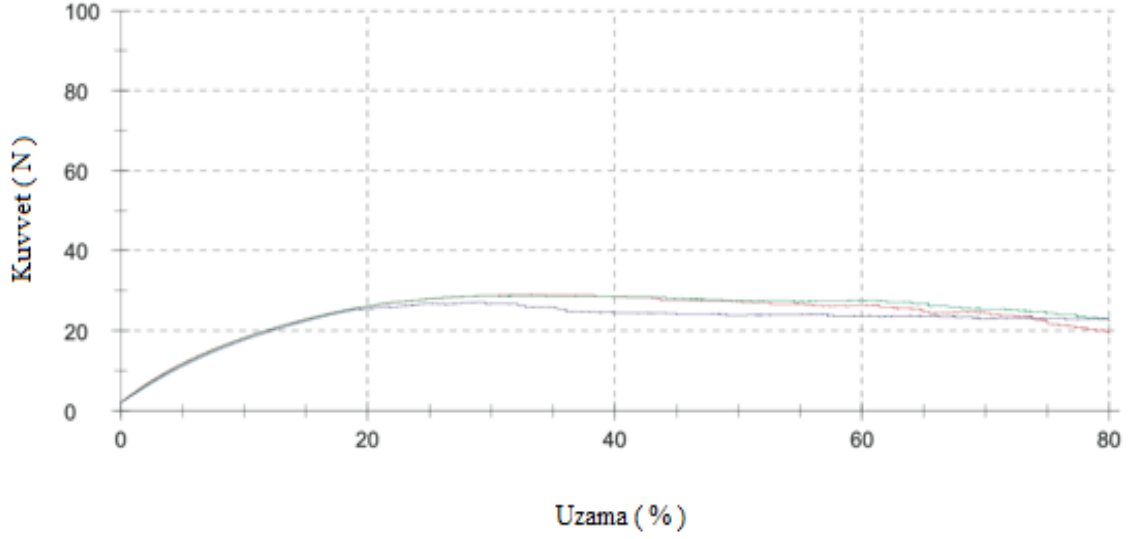
Şekil 4.41. Ham PP mukavemet grafiği

Şekil 4.42' de B30 ait kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri gösterilmektedir. Kopma mukavemeti 30 MPa kopma uzaması ise % 33,06 olarak kaydedilmiştir.



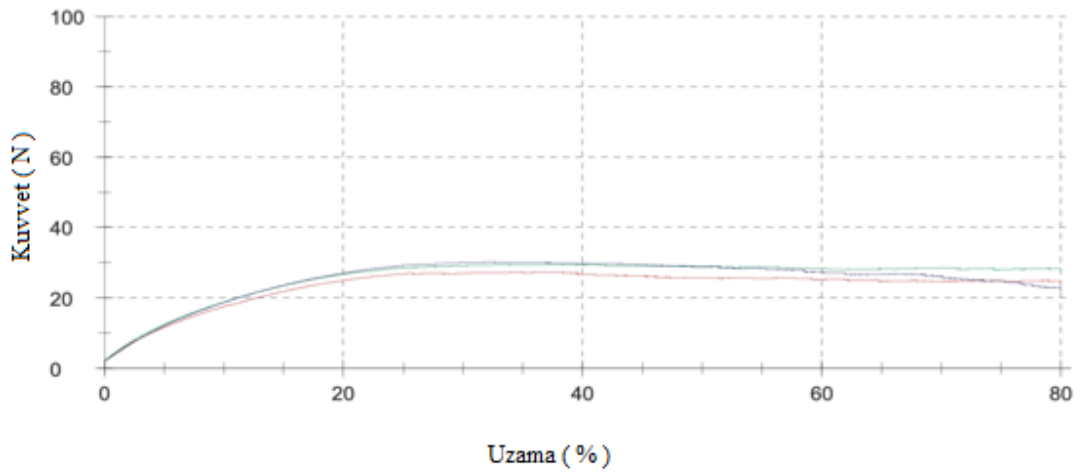
Şekil 4.42. B30 mukavemet grafiği

Şekil 4.43’de B31 ait kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri gösterilmektedir. Kopma mukavemeti 29 MPa kopma uzaması ise % 30,6 olarak kaydedilmiştir.



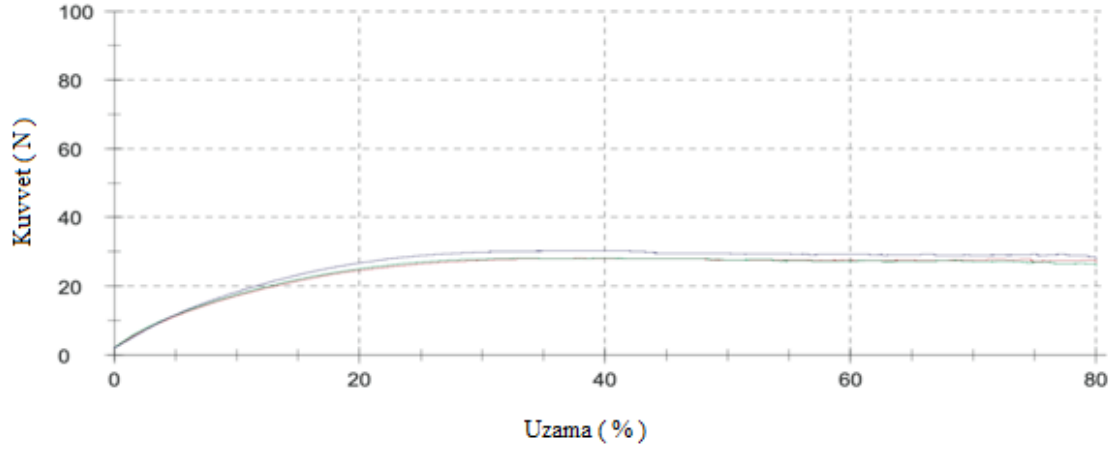
Şekil 4.43. B31 mukavemet grafiği

Şekil 4.44’ de S30 ait kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri gösterilmektedir. Kopma mukavemeti 30,1 MPa kopma uzaması ise % 33,7 olarak kaydedilmiştir.



Şekil 4.44. S30 mukavemet grafiği

Şekil 4.45’ de S31 ait kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri gösterilmektedir. Kopma mukavemeti 30,2 MPa kopma uzaması ise % 37,5 olarak kaydedilmiştir. Mukavemet değerleri Çizelge 4.9’ da sunulmuştur.



Şekil 4.45. S31 mukavemet grafiği

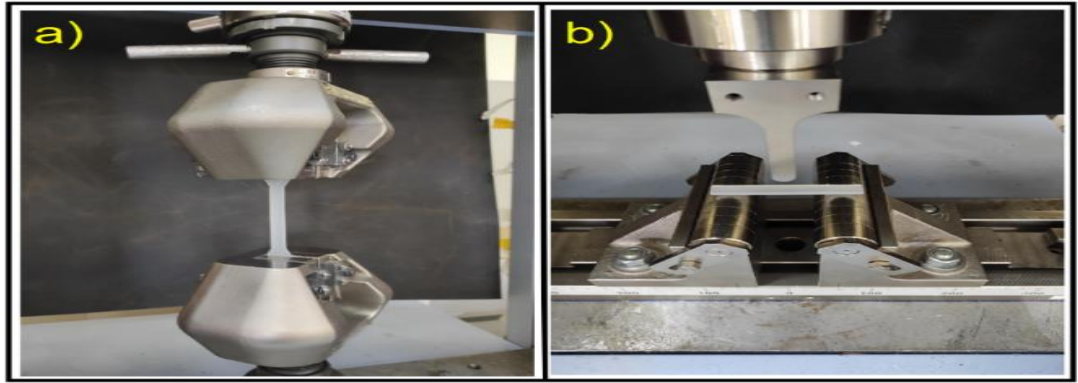
Çizelge 4.9. Mukavemet Değerleri

Numune Kodu	Flament Numarası	Kopma Mukavemeti	Kopma Uzaması
	dtex	MPa	%
PP	1600	29, 3	29, 2
B30	1600	30	33, 06
B31	1600	29	30, 6
S30	1600	30, 1	33, 7
S31	1600	30, 2	37, 5

İpliklere ait kopma mukavemeti, kopma uzaması değerleri incelendiğinde; en düşük değer B31 de, en yüksek değerleri ise S31 de görülmektedir. B30 numunesinin kopma mukavemeti 0,7 MPa artma, B31 de ise 1 MPa azalma gözlenlenmiştir. S30 ve S31 kopma mukavemetin de ise sırasıyla 0,8 MPa ve 0,9 MPa artma gözlenlenmiştir. Kopma uzamasına bakıldığında en yüksek değer % 8,3 ile S31 de kaydedilmiştir. S30 da % 4,5 B30 da % 3,89 ve B31 de % 1,4 kopma uzaması gözlemlenmiştir. Kopma uzamasının artmasının en önemli sebebi, liflerin belli bölgelerde yoğunlaşmadığı yani liflerin iplik yapısına çok daha düzenli katıldığını göstermektedir.

4.8. Organokillerin Mekanik Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Mekanik testler eğilme ve çekme testi olarak iki farklı test ile gerçekleştirilmiştir. Eğilme testi için ASTM D790, çekme testi için ASTM D638 standartları kullanılmıştır. Çekme testi için 20 mm/dk, eğilme testi için 2 mm/dk hızları tercih edilmiştir. Deneysel kurulum Şekil 4.46 'da gösterilmiştir.



Şekil 4.46. a) Çekme Testi b) Eğilme Testi

Çekme testi ve eğilme testi sonucunda elde edilen maksimum çekme gerilmesi, elastisite modülü ve birim şekil değiştirme verileri Çizelge 4.10' da verilmiştir. Çekme ve eğilme testleri için elde edilen gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri sırası ile Şekil 4.47 ve Şekil 4.48' de verilmiştir. Mekanik test sonuçları Çizelge 4.11' de sunulmuştur.

Çizelge 4. 10. Mekanik Test Sonuçları

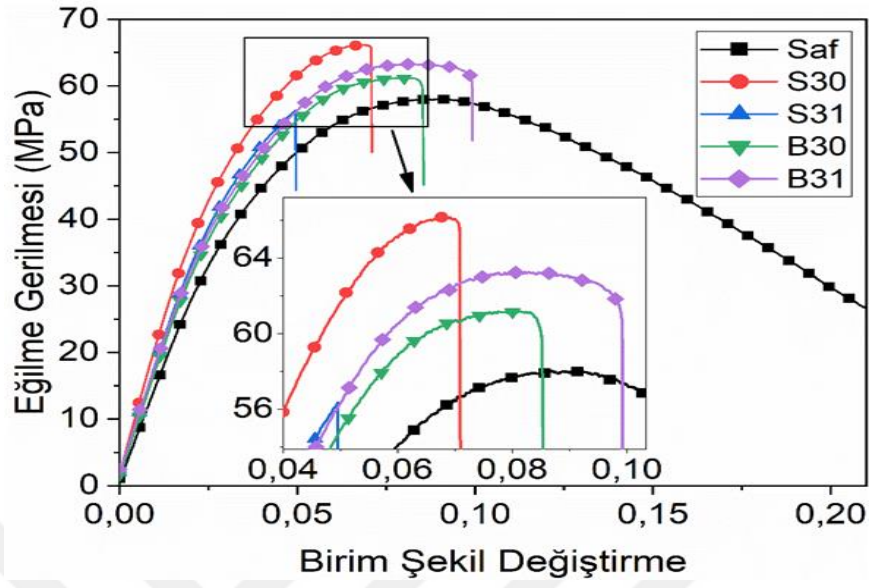
	Eğilme Gerilmesi (MPa)	Eğilme Modülü (GPa)	Birim Şekil Değiştirme	Çekme Gerilmesi (MPa)	Çekme Modülü (GPa)	Birim Şekil Değiştirme
PP	58, 02	1, 39	0, 0862	28, 78	0, 99	0, 0993
S30	66, 14	1, 82	0, 0691	29, 32	1, 32	0, 0473
S31	56, 35	1, 64	0, 0491	23, 27	1, 25	0, 0256
B30	61, 18	1, 54	0, 0809	26, 41	1, 08	0, 0529
B31	63, 26	1, 66	0, 0814	27, 2	1, 11	0, 0576

Maksimum eğilme gerilmesi değerleri incelendiğinde saf malzemenin eğilme gerilmesi 58,02 Mpa olduğu görülmüştür. Diğer malzemeler arasında en yüksek değer % 14 oranında artışla S30 numunesinde gözlemlenmiştir ayrıca B30 ve B31 numunelerinin de saf malzemedan daha yüksek eğilme gerilmesine sahip olduğu tespit edilmiştir. S31 numunesinde ise bu değer saf numuneye yakın olmakla beraber bir düşüş sergilemiştir.

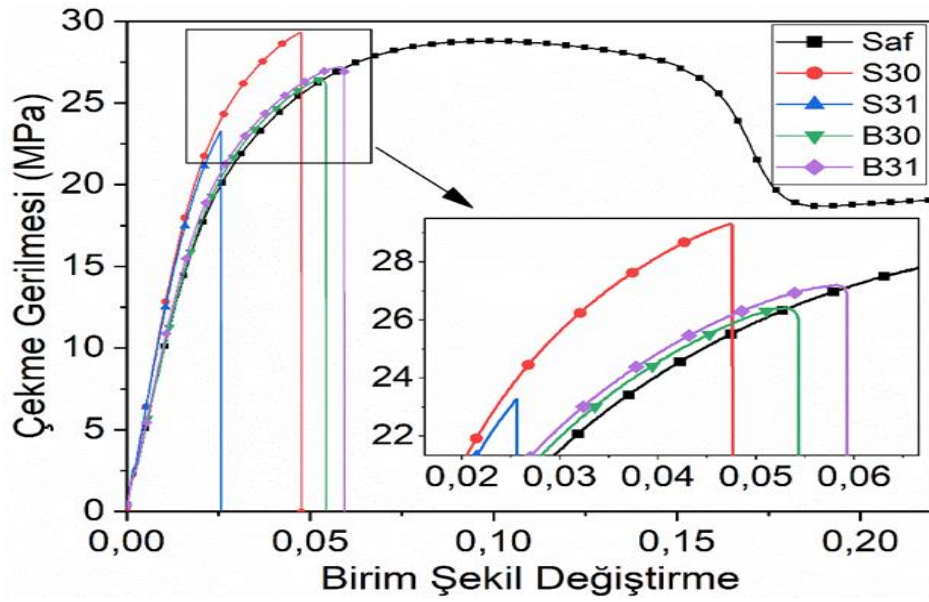
Sepiyolit kilinin TEAB (Tetraetil Amonyum Bromür) ile modifiye edilmesi (S30) oluşturulan kompozit malzemenin eğilme dayanımını arttırmışken, aynı kilin BTEAB (Benziltrietyl amonyum bromür) ile modifiye edilmesi (S31) dayanım değerini düşürmüştür. Buradan Sepiyolit kili için TEAB modifikasyonunun kompozit yapı için olumlu sonuç verdiği fakat BTEAB modifikasyonu için yapının olumsuz etkilendiği söylenebilir. Sepiyolit, bir birim hücre içindeki moleküler düzenlemeden kaynaklanan iğne benzeri lifli (eğrisi) morfolojisi ile karakterize edilen hidratlı bir magnezyum kil mineralidir (Fitaroni, 2019). Modifiye edilmemiş Sepiyolit'in (S20) iğne benzeri lifli (eğrisi) yapısı Şekil 4.38' deki SEM görüntüsünde verilmiştir. Modifiye edilmiş S30 ve S31 Sepiyolitlerin yapısı sırası ile Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da ki SEM görüntülerinde verilmiştir. Bu görüntülerden modifikasyon işleminin iğne benzeri lifli yapıyı arttırdığı görülmektedir. Lifli yapıların kompozit malzemenin dayanım değerini arttırdığı literatürde bilinmektedir (Demircan, 2020). Buna rağmen S30 numunesinde dayanım değerinin artması fakat S31 numunesinin dayanım değerinin azalmasının kök sebebi partikül boyut dağılımının S31 numunesinde homojen olmaması olabilir. Kompozit bir malzemede, takviye parçacıkları ile polimer matrisi arasındaki güçlü ara yüzey bağı, stresi verimli bir

şekilde aktarmak için çok önemlidir (Demircan, 2023). Parçacık boyutu dağılımı homojen olmadığında, temas alanında ve parçacıklar ile matris arasındaki ara yüzey bağlarında varyasyonlara yol açabilir. Parçacıkların ortalama boyuttan daha küçük veya daha büyük olduğu bölgelerde, arayüzey bağı daha zayıf olur, bu da yük transferinin azalmasına ve genel mukavemetin düşmesine neden olur.

Bentonit kilinin TEAB (Tetraetil Amonyum Bromür) ile modifiye edilmesi (B30) ve BTEAB (Benziltrietyl amonyum bromür) ile modifiye edilmesi (B31) ile oluşturulan kompozit malzemelerin eğilme dayanımını artırmıştır. TEAB ile modifiye etme numunenin eğilme dayanım değerini %5,44 oranında, BTEAB ile modifiye etme ise %9,03 oranında artırmıştır. Bentonit kili, katmanlı düzenlemelere sahip levha benzeri bir yapıya sahiptir. Bentonit'in katmanlı yapısı, polimer matris içinde üç boyutlu bir ağ oluşturarak güçlendirme sağlar, bu da gelişmiş yük aktarımı ve deformasyona karşı direnç sağlar (Zhu, 2023). Polimer zincirlerinin kil katmanları arasında bir araya gelmesi, stres aktarım verimini artırır ve polimer zincir hareketini kısıtlayarak sertliğin artmasına neden olur (Alipour, 2013). B30 ve B31 partiküllerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de verilmiştir. Katmanlı tabakalı yapılar SEM görüntülerinde net bir şekilde görülmektedir. B31 kompozitinde eğilme dayanım değerinin daha yüksek olmasının sebebi katmanlı yapının B30'a göre daha çok olmasıdır. Katmanlı yapının pürüzlü yüzey oranını arttırdığı ve bunun da kil polimer arayüzey bağına geliştirdiği bilinmektedir (Rajeshkumar, 2013).



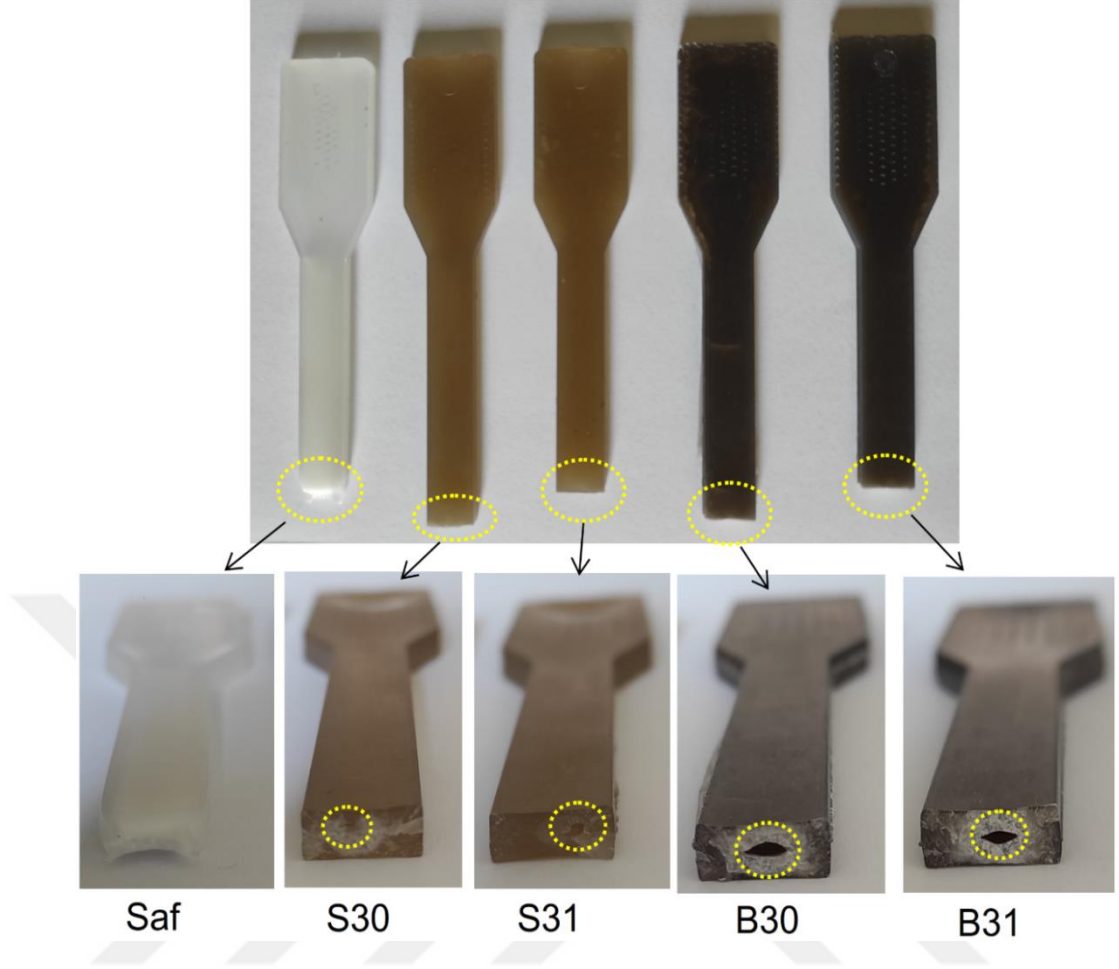
Şekil 4.47. Eğilme Testi Gerilme-Birim Şekil Değişirme Grafiği



Şekil 4.48. Çekme Testi Gerilme-Birim Şekil Değişirme Grafiği

Maksimum çekme gerilmesi değerleri incelendiğinde eğilme sonucundaki gibi en iyi değerin S30 kompozitinde meydana geldiği ancak B30 ve B31 numunelerinde dayanım değerlerinin saf kompoziti geçemediği tespit edilmiştir. Bunun sebebi kompozitin üretim yönteminden kaynaklıdır. Plastik enjeksiyon yöntemi kullanılırken parçacık takviyeli polimer kompozitlerin yapılarında çeşitli nedenlerle boşluklar veya hava cepleri oluşabilir (Dang, 2013). Bu boşluklar, kompozit malzemenin genel kalitesini ve performansını olumsuz etkileyebilir. Bu boşlukların oluşmasının birden fazla nedeni olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışma için kullanılan enjeksiyon makinesi kapasitesi çok büyük olduğu için kullanılan polimer miktarı yetersiz kalıp doldurmaya sebebiyet verebilir. Plastik enjeksiyon işlemi sırasında polimer eriyiği basınç altında kalıp boşluğuna enjekte edilir. Doldurma uygun şekilde kontrol edilmezse, yetersiz polimer malzeme belirli bölgelere ulaşarak boşluk oluşumuna neden olabilir. Büzülme ve soğutma etkileri de bu boşluklara sebep olmuş olabilir (Wang, 2013). Enjeksiyon kalıplama işleminin soğutma aşaması sırasında, polimer malzeme katılaştıkça hacimsel büzölmeye uğrar. Soğutma düzgün bir şekilde gerçekleşmezse, hızlı katılaşma, çekmeyi telafi edecek yetersiz malzeme akışı nedeniyle boşlukların oluşmasına neden olabilir. Çekme deneyi sonucunda numunelerin kesitlerinde meydana gelen boşluklar Şekil 4.48’ de gösterilmiştir. Figür dikkatli incelendiğinde saf numunede herhangi bir boşluk gözlemlenmezken S30 ve S31 numunelerindeki boşluk büyüklüklerinin küçük fakat B30 ve B31 numunelerindeki boşlukların büyük olduğu görölmektedir. Bu da modifiye edilmiş Sepiyolit’in plastik enjeksiyon kalıplama yöntemindeki boşluk hatalarını minimize ettiğini modifiye edilmiş Bentonit’in ise boşluklu yapıları istenilen seviyede elimine edemediğini göstermektedir.

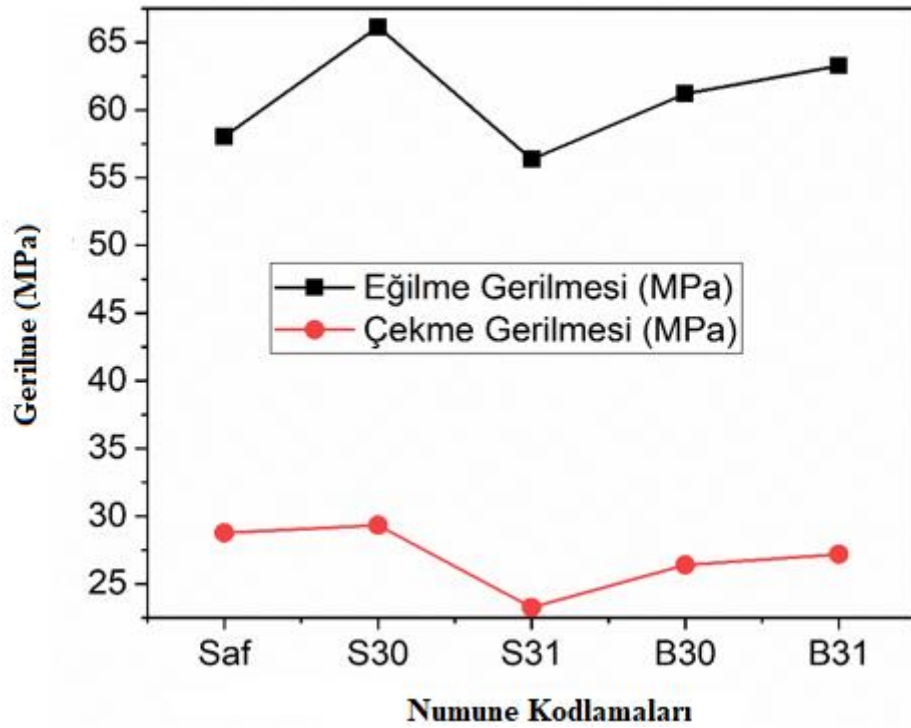
Eğilme gerilmesi testinde çekmedeki gibi sonuçların düşük gelmemesinin sebebi maksimum eğilme gerilmesi değerlerinin nötr eksen den en uzak bölge olan yüzeyden elde edilmesidir. Yüzey bölgesinde de boşluk kusurları yok denecek kadar az olduğu için eğilme testi sonuçları daha stabil gelmiştir. Bu da partiköl takviyesinin mekanik sonuçları nasıl etkilediğinin eğilme testinde tespit etmenin daha anlamlı olduğunu ortaya koymaktadır.



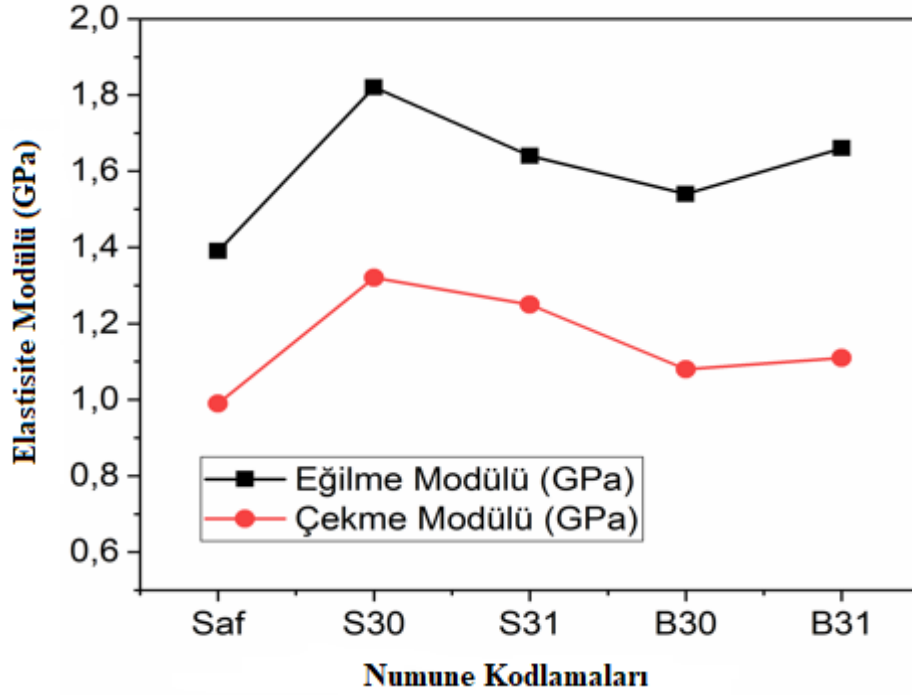
Şekil 4.49. Çekme Testi Numuneleri Boşluklu Yapılar

Maksimum gerilme, elastisite modülü ve birim şekil değiştirmelerin karşılaştırmaları sırası ile Şekil 4.50 Şekil 4.51 ve Şekil 4.52’ de verilmiştir. Şekil 4.47 incelendiğinde çekme ve eğilme gerilmesi için numune kodlamaları açısından sonuçların tutarlı bir şablon sergilediğini göstermektedir. En iyi gerilme sonuçlarının S30 en kötü gerilme sonuçlarının da S31 numunelerinde olduğu görülmektedir. Şekil 4.51 ’de ki elastisite modülü karşılaştırmalarına bakıldığında en yüksek değerin S30 numunesinde en düşük değerin saf numunede olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.47 ve Şekil 4.48’de görüleceği üzere polipropilenden oluşan saf kompozit sünek bir davranış sergilemiştir. Polipropilen, sünek davranışıyla bilinen çok yönlü bir termoplastik polimerdir. Bununla birlikte, sünekliği ile ilişkili bazı mekanik olarak dezavantajlı yönler vardır. Sahip olduğu sünek özellikten dolayı çevresel şartlara karşı direnci düşüktür. Polipropilen, özellikle belirli kimyasallara veya ortamlara maruz kaldığında, çevresel gerilim hasarına karşı hassastır (Andrady, 2023).

Polipropilenin sünek davranışı, malzeme esnekliği ve dayanıklılık gerektiren uygulamalarda, avantajlı olabilecek yük altında plastik olarak deforme olmasına izin verir. Ancak bazı durumlarda bu deformasyon boyutsal değişimlere ve şekil hassasiyetinde kayıplara neden olabilir ki bu da kopana kadar şeklini koruyan kırılman malzemelere göre dezavantaj olabilir. S30 numunesinin hem gerilme, hem de elastisite modülü açısından polipropilen kompozitinin mekanik özelliklerini arttırdığı ve gevrek bir davranış sergilemesini sağladığı tespit edilmiştir. Bu da üretilen kompozitlerin elektrik izolatörleri, optik bileşenler, otomotiv parçaları, inşaat ve yapı malzemeleri gibi alanlarda kullanımını artırma potansiyeli olduğunu göstermiştir.

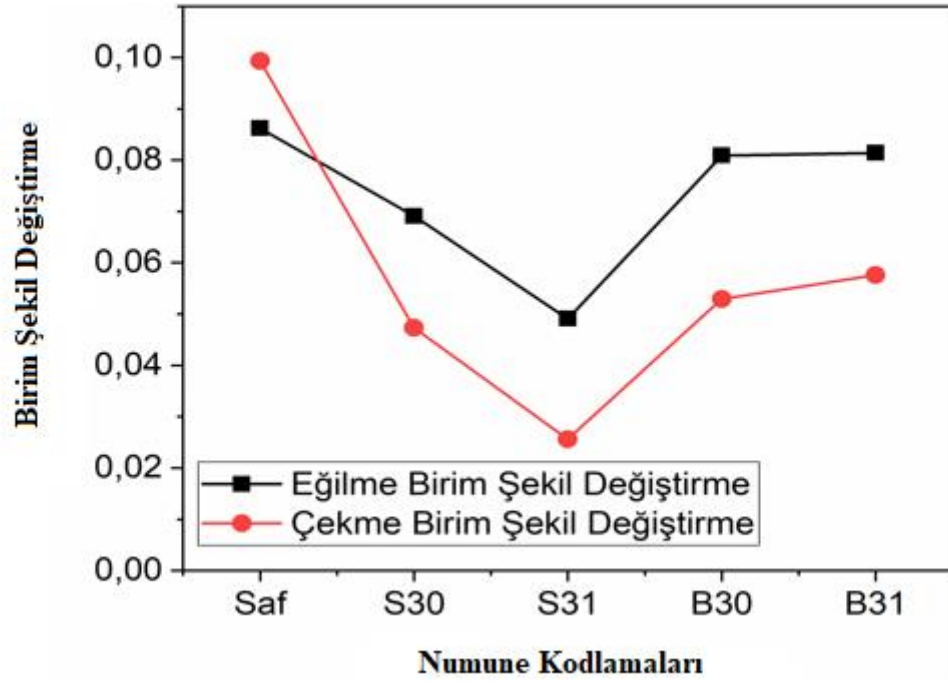


Şekil 4.50. Gerilme Değerleri Karşılaştırma Grafiği



Şekil 4.51. Elastisite Modülü Değerleri Karşılaştırma Grafiği

Şekil 4.52’de birim şekil değiştirme karşılaştırmaları incelendiğinde beklendiği gibi en yüksek değer saf kompozitte olduğu görülmektedir. S31 numunesinde en düşük olan bu değer sünekliğin bir ölçüsüdür. Süneklik yaygın olarak uzama, alandaki azalma veya gerçek gerinim gibi çeşitli parametreler kullanılarak ölçülür. Uzama, numunenin kırılmadan önceki uzunluğundaki artışı ölçerken, alandaki azalma enine kesit alanındaki azalmayı ölçer (Demircan, 2023). Gerçek gerinim, deformasyon süreci boyunca uzunluk ve enine kesit alanındaki anlık değişimi hesaba katar. Ayrıca polipropilen, gerinim hızı duyarlılığı sergiler, yani mekanik özellikleri, malzemenin deforme olduğu hıza göre değişebilir (Dasari, 2003). Daha yüksek gerinim hızlarında, polipropilenin artan sertlik ve mukavemet sergileme eğilimindeyken, daha düşük gerinim hızlarında daha sünek davranış gösterebilir.



Şekil 4.52. Birim Şekil Değişirme Değerleri Karşılaştırma Grafiği

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, sepiyolit ve bentonit kilerin yeni nesil ajanlarla modifiye edilerek polipropilen üretim prosesine katkı maddesi olarak dahil edilmesiyle ürün özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanmıştır. İplik üretim prosesinde eriyik halde bulunan polimerin düzelerden geçerken deliklerin tıkanmasından dolayı düzgün yüzey üretimi sağlanamamaktadır. Özellikle polipropilen iplik üretiminde düze tıkanmasından dolayı farklı inceliklerde filamentler elde edilmektedir. Bu da elde edilen ipliğin kalitesini etkileyerek kopuş oranlarının artmasına sebep olmaktadır. Polimerin daha akışkan olması ve eriyik içinde homojen bir dağılım göstermesi çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu maddelerin genel adı ‘polimer proses yardımcısı’ olarak bilinmektedir. Bu katkı maddeleri pahalı olması, çevreye ve sağlığa zararlı olması sebebiyle alternatif yöntemler geliştirilmektedir. Doğal killer kaygan yapılarından dolayı modifiye edilerek katkı maddesi olarak kullanılabilmektedir.

Bu çalışmada sepiyolit ve bentonit olmak üzere iki tür kil kullanılmıştır. Killer saf su ile açma işleminden sonra asit ile saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Asit ile saflaştırılan bentonit kili B20, sepiyolit kili ise S20 olarak isimlendirilmiştir. B20 ikiye ayrılarak birisi TEAB (B30) ile diğer yarısı BTEAB (B31) ile işleme alınmıştır. S20 ikiye ayrılarak birisi TEAB (S30) ile diğer yarısı BTEAB (S31) ile işleme alınmıştır. Elde edilen 4 farklı numune, polipropilen iplik üretimi sırasında katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Burada 4 numune için oran %5 oranında uygulanmıştır. Elde edilen iplik numunesi; FTIR, XRD, DSC/TGA, RAMAN, SEM, Mukavemet Testleri, Mekanik Testler yöntemleriyle incelenmiştir.

FTIR spektrumları incelendiğinde, uyumlaştırıcı ajanlar (TEAB ve BTEAB) yeni bir bant oluşumu göstermiştir. Ajanlarla reaksiyona giren SiO_2 yeni bir bant sergilemiştir. Bu da kullanılan ajanların her iki kilinde yapısını özelliğini bozmadan başarılı bir şekilde katmanlara ayırdığını göstermektedir. SEM görüntüleri sepiyolit ve bentonit killerinin uyumlaştırıcı ajanlarla muamelesi sonucu yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş olup killerin tabaka açılımı sağlanarak amorf yapı oranının artması sağlanmıştır. Killerin katmanlı yapısının artması polimer eriyiğine daha iyi uyum sağlayacağı anlamına gelmektedir. XRD analizleri sonucunda yüzey modifikasyon ajanları kimyasal yapısındaki brom yapıdaki sodyum ve kalsiyum atomlarıyla etkileşime girerek sepiyolit ve bentonit kil tabakaları arasındaki etkileşimleri artırarak d mesafesinin artması ve yapının şişmesine

sebebi olmuştur. Yapının şişmesi her iki kil grubunun da uygun bir katkı maddesi olduğunu göstermektedir.

İplik numunelerine mukavet testi uygulandığında, uyumlaştırıcı ajanlar kullanılarak elde edilen ipliklerin kopma uzaması değeri, ajan kullanılmadan elde edilen iplikten daha fazla olduğu görülmüştür. Kopma uzamasının artmasının en önemli sebebi, liflerin belli bölgelerde yoğunlaşmadığı yani liflerin iplik yapısına çok daha düzenli katıldığını göstermektedir. Raman spektroskopisi sonuçlarında, uyumlaştırıcı ajanlar kullanıldıktan sonra sepiyolit ve bentonit killerin G bandında daralma görülmüştür. Bandın zayıflaması ve hafifçe kayması, kil tabakalarının açılması ve ardından PP matrisinde dağılmasına bağlanabilir. Eriyik karıştırma işlemi sırasında modifiye edilmiş kil tabakalarının daha iyi polimer penetrasyonunun bir sonucu olduğunu düşünülmektedir.

Kompozit malzemenin eğilme dayanımına bakıldığında, bentonit kilinin her iki uyumlaştırıcı ajanla (TEAB/ BTEAB) modifiye edilmesi kompozit malzemelerin eğilme dayanımını arttırmıştır. Sepiyolit kilinin TEAB ile modifikasyonunda eğilme dayanımı artmıştır ancak BTEAB kimyasal ajanı ile eğilme dayanımı düşmüştür. Bunun sebebi partikül boyut dağılımının heterojenliği olabileceği düşünülmektedir. Çekme gerilmesi değerleri incelendiğinde en iyi sonucun sepiyolit kili ile TEAB kimyasal ajanı kullanımı ile elde edildiği gözlemlenmiştir. Gerilme testi ve elastikiyet modülünde en iyi sonuç yine sepiyolit/ TEAB etkileşiminde olmuştur.

Doktora tez projesi kapsamında yeni organokil esaslı polimer katkılarının incelenen özellikleri dikkate alındığında; aşağıdaki öneriler sunulabilir.

1) Modifiye edilmiş sepiyolit ve bentonit killerinin polipropilenin ısıya karşı direncini arttırdığı, akışkanlığı artırarak düzgün filament çekimi sağladığı, mukavemet ve kopma uzamasını arttırdığı, mekanik testlerde ürün performansını arttırdığı gözlemlenmiştir. Polipropilen iplik üretimi yapan firmaların kimyasal katkı maddesi yerine, üretim maliyetini düşürmek için ürettiğimiz kil katkı maddelerinin kullanılmasını tavsiye ederiz.

2) Killerin kimyasal uyumlaştırıcı ajanlar kullanılarak modifiye edilmesi ile ilgili yapılacak akademik çalışmalarda elde ettiğimiz sonuçlardan yararlanılmasını önerebiliriz.

KAYNAKLAR

- Aamir, M., Tolouei-Rad, M., Giasin, K., & Nosrati, A. (2019). Recent advances in drilling of carbon fiber–reinforced polymers for aerospace applications: A review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 105, 2289-2308.
- Açıkalın, E., & Grubu, S. P. (2010). Polimer/Kil Nanokompozitleri. *Nanoteknoloji ve Nano*.
- Adams, J. M. (1979). The crystal structure of a Dickite: N-methylformamide intercalate. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 35(5), 1084-1088.
- Adesina, A. A., Nasser, M. S., & Hussein, I. A. (2015). Comparative analysis of the effect of organoclay, boron nitride, and fluoropolymer on the rheology and instabilities in the extrusion of high density polyethylene. *International Journal of Polymer Science*.
- Adesina, A. A., & Hussein, I. W. A. (2013). *U.S. Patent Application* No. 13/342,925.
- Adnan, K., Çağlayan, Z., & Bektaş, H. S. (2014). Preparation of poly (methyl methacrylate)/clay nanocomposites and investigation of some physical properties. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 32(1), 71-80.
- Agarwal, K., Sahay, R., Baji, A., & Budiman, A. S. (2020). Impact-resistant and tough helicoidally aligned ribbon reinforced composites with tunable mechanical properties via integrated additive manufacturing methodologies. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(8), 3491-3504.
- Agarwal, K., Sahay, R., & Baji, A. (2020). Tensile properties of composite reinforced with three-dimensional printed fibers. *Polymers*, 12(5), 1089.
- Ahmad, H. M., Kamal, M. S., & Al-Harthi, M. A. (2018). High molecular weight copolymers as rheology modifier and fluid loss additive for water-based drilling fluids. *Journal of Molecular Liquids*, 252, 133-143.
- Ahmad, J., Majdi, A., Al-Fakih, A., Deifalla, A. F., Althoey, F., El Ouni, M. H., & El-Shorbagy, M. A. (2022). Mechanical and durability performance of coconut fiber reinforced concrete: a state-of-the-art review. *Materials*, 15(10), 3601.
- Ahn, S. B., Nguyen, M. D., Bang, J. W., Kim, Y., Lee, Y., Shin, D. G., & Kwon, W. T. (2020). SiC-conversion coating from silica sol for improved oxidation resistance of

- carbon-fiber insulator in solar-cell ingot-growing crucibles. *Thin Solid Films*, 694, 137748.
- Alipour, A., Naderi, G., & Ghoreishy, M. H. (2013). Effect of nanoclay content and matrix composition on properties and stress-strain behavior of NR/EPDM nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(2), 1275-1284.
- Al-Malaika, S., Sheena, H., Fischer, D., & Masarati, E. (2013). Influence of processing and clay type on nanostructure and stability of polypropylene-clay nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 98(12), 2400-2410.
- Andrady, A. L., Heikkilä, A. M., Pandey, K. K., Bruckman, L. S., White, C. C., Zhu, M., & Zhu, L. (2023). Effects of UV radiation on natural and synthetic materials. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 1-26.
- Apaydın, H. (2015). Doğal Sepiyolit ve H⁺ Formlarının Islanma Isılarının Tayini ve Kullanım Alanları (*Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)*).
- Arasan, T. (2015). Kil karakterizasyonunda ön işlemlerin etkisi ve uygulamaları (*Master's thesis, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*).
- Ashokavel, S., & Boopathi, M. (2022). Numerical investigation of mechanical properties of hybrid fiber reinforced polymer composites. *Materials Today: Proceedings*, 52, 2255-2263.
- Ayeldeen, M., & Kitazume, M. (2017). Using fiber and liquid polymer to improve the behaviour of cement-stabilized soft clay. *Geotextiles and Geomembranes*, 45(6), 592-602.
- Aytekin, M. (2018). Sepiyolit içeren çimento esaslı bağlayıcılarla üretilen harçların işlenebilirlik, dayanım ve dayanıklılık özelliklerinin araştırılması (*Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü*).
- Ayyıldız, D., İskender, E., & Aksoy, A. (2021). Taş mastik asfalt karışımlarda SBS/nanokil/bitüm nano-kompozitler için optimum bileşim oranının araştırılması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 36(4), 1847-1862.
- Baji, A., Mai, Y. W., Du, X., & Wong, S. C. (2012). Improved tensile strength and ferroelectric phase content of self-assembled polyvinylidene fluoride fiber yarns. *Macromolecular Materials and Engineering*, 297(3), 209-213.

- Baniasadi, H., SA, A. R., & Nikkhah, S. J. (2010). Investigation of in situ prepared polypropylene/clay nanocomposites properties and comparing to melt blending method. *Materials & Design*, 31(1), 76-84.
- Bazan, P., Nosal, P., Wierzbicka-Miernik, A., & Kuciel, S. (2021). A novel hybrid composites based on biopolyamide 10.10 with basalt/aramid fibers: *Mechanical and thermal investigation*. *Composites Part B: Engineering*, 223, 109125.
- Begum, S., Fawzia, S., & Hashmi, M. S. J. (2020). Polymer matrix composite with natural and synthetic fibres. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 6(3), 547-564.
- Bektaş, N. (2009). Modifiye montmorillonitlerin hazırlanması ve adsorpsiyon kinetiklerinin incelenmesi (*Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü*).
- Bhudolia, S. K., Gohel, G., Leong, K. F., & Islam, A. (2020). Advances in ultrasonic welding of thermoplastic composites: A review. *Materials*, 13(6), 1284.
- Brathwaite, R. L., Christie, A. B., Faure, K., Townsend, M. G., & Terlesk, S. (2012). Origin of the Matauri Bay halloysite deposit, Northland, New Zealand. *Mineralium Deposita*, 47, 897-910.
- Bulut, M., Özbek, Ö., Bozkurt, Ö. Y., & Erklığ, A. (2022). Nano kil parçacık ilavesinin bazalt elyaf takviyeli kompozit plakaların eksenel ve yanal burkulma özelliklerine etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 37(4), 1985-1996.
- Camargo, M. M., Adefrs Taye, E., Roether, J. A., Tilahun Redda, D., & Boccaccini, A. R. (2020). A review on natural fiber-reinforced geopolymer and cement-based composites. *Materials*, 13(20), 4603.
- Camille, C., Hewage, D. K., Mirza, O., Mashiri, F., Kirkland, B., & Clarke, T. (2021). Performance behaviour of macro-synthetic fibre reinforced concrete subjected to static and dynamic loadings for sleeper applications. *Construction and Building Materials*, 270, 121469.
- Can,Ayşe. (1992). Specification And Estimation Of Hedonic Housing Price Models. *Regional Science And Urban Economics*, 22.3: 453-474.
- Canbaz, E. G. (2008). Biyopolimer/kil nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu (*Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü*).

- Ceraulo, M., Botta, L., Scaffaro, R., Mistretta, M. C., & La Mantia, F. P. (2014). Prediction of the flow curves of thermoplastic polymer/clay systems from torque data. *Polymer testing*, 37, 12-18.
- Chaiwutthinan, P., Riyaphan, T., Simpraditpan, A., & Larpkasemsuk, A. (2020). Influence of poly (butylene terephthalate) and wollastonite on properties of recycled poly (ethylene terephthalate) preforms. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 30(1).
- Chand, N., & Hashmi, S. A. R. (1999). Effect of addition of polycarbonate on sheared flow of red mud-filled isotactic polypropylene. *Bulletin of Materials Science*, 22, 801-804.
- Chen, X., Sun, Z., Han, X., Niu, X., & Song, Y. (2021). Evolution of microstructure and tensile strength of Cansas-II SiC fibers under air oxidizing atmosphere. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(15), 7585-7600.
- Choi, H. J., Yoo, D. Y., Park, G. J., & Park, J. J. (2021). Photocatalytic high-performance fiber-reinforced cement composites with white Portland cement, titanium dioxide, and surface treated polyethylene fibers. *Journal of materials research and technology*, 15, 785-800.
- Çirli, F. (2023). Sepiyolit içeren hidrojel kompozitlerin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi (*Master's thesis, Konya Teknik Üniversitesi*).
- Dalgakıran, E. (2018). Farklı dolgu tipleri ve oranları kullanılarak polipropilen (*Doctoral dissertation*).
- Dang, X. P. (2014). General frameworks for optimization of plastic injection molding process parameters. *Simulation Modelling Practice and Theory*, 41, 15-27.
- Dasari, A., & Misra, R. D. K. (2003). On the strain rate sensitivity of high density polyethylene and polypropylenes. *Materials Science and Engineering: A*, 358(1-2), 356-371.
- Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A., Kallitsiz, İ., Galiotis, C. (2008). *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. carbon*, 46(6), 833-840.
- Demiral, A. (2013). Killerin elektrokinetik özellikleri ve flokülasyonu. *ESOGÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 78-79.

- Demircan, G., Kisa, M., Ozen, M., & Acikgoz, A. (2021). Quasi-static penetration behavior of glass-fiber-reinforced epoxy nanocomposites. *Mechanics of Composite Materials*, 57, 503-516.
- Demircan, G., Kisa, M., Ozen, M., & Aktas, B. (2020). Surface-modified alumina nanoparticles-filled aramid fiber-reinforced epoxy nanocomposites: preparation and mechanical properties. *Iranian Polymer Journal*, 29, 253-264.
- Demircan, G., Ozen, M., Kisa, M., Acikgoz, A., & Işiker, Y. (2023). The effect of nanogelcoat on freeze-thaw resistance of glass fiber-reinforced polymer composite for marine applications. *Ocean Engineering*, 269, 113589.
- Deniz, M. (2012). Anilinin oksidatif polimerleşmesi ile çeşitli takviye malzemeli kompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu (*Master's thesis, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*).
- Dharaiya, Dhawal P.; Jana, Sadhan C.(2005). Nanoclay- Induced Morphology Development In Chaotic Mixing Of Immiscible Polymers. *Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43.24: 3638-3651.
- Downing Jr, J. W., & Newell, J. A. (2004). Characterization of structural changes in thermally enhanced Kevlar- 29 fiber. *Journal of applied polymer science*, 91(1), 417-424.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., & Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics reports*, 409(2), 47-99.
- Doğan, B., Çağlar, B., Topcu, C., Çoldur, F., Özdemir, A., Güner, E. K., ... & Özdokur, V. (2022). Kil Esaslı Bütünüyle-Katı-Hal Kompozit Kurşun (II)-Seçici Potansiyometrik Elektrot. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7(1), 8-21.
- Dubrocq-Baritaud, C., Darque-Ceretti, E., & Vergnes, B. (2014). Fluoropolymer processing aids in linear-low density polyethylene extrusion: How to improve their efficiency?. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 208, 42-52.
- Dubrocq-Baritaud, C., Darque-Ceretti, E., & Vergnes, B. (2011). Multi-scale phenomena induced by fluoropolymer processing aids during the extrusion of linear-low density polyethylene. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 166(1-2), 1-11.
- Ergin, M., & Aydın, İ. (2015). Etilen-Vinil Asetat (Eva) Kopolimeri Ve Organikkilden Elde Edilen Nanokompozitlerin Reolojik Olarak İncelenmesi. *Anadolu University*

Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering, 16(2), 265-274.

- Ferrante, L. (2020). Product design and testing of polymeric materials. *CRC Press*.
- Fitaroni, L. B., de Lima, J. A., Cruz, S. A., & Waldman, W. R. (2015). Thermal stability of polypropylene–montmorillonite clay nanocomposites: Limitation of the thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 111, 102-108.
- Fitaroni, L. B., Venâncio, T., Tanaka, F. H., Gimenez, J. C., Costa, J. A., & Cruz, S. A. (2019). Organically modified sepiolite: thermal treatment and chemical and morphological properties. *Applied Clay Science*, 179, 105149.
- Forintos, N., & Czigany, T. (2019). Multifunctional application of carbon fiber reinforced polymer composites: Electrical properties of the reinforcing carbon fibers—A short review. *Composites Part B: Engineering*, 162, 331-343.
- Golewski, G. L. (2019). A new principles for implementation and operation of foundations for machines: A review of recent advances. *Structural Engineering and Mechanics, An Int'l Journal*, 71(3), 317-327.
- Güzel, S. (2010). Poliinden/montmorillonit nanokompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve elektoreolojik özelliklerinin araştırılması (*Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü*).
- Hatzikiriakos, S. G. (2012). Wall slip of molten polymers. *Progress in Polymer Science*, 37(4), 624-643.
- Hendricks, S. B., & Jefferson, M. E. (1938). Structures of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of the clays. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 23(12), 863-875.
- Herath, J. W., & Grimshaw, R. W. (1971). A general evaluation of the frequency distribution of clay and associated minerals in the alluvial soils of Ceylon. *Geoderma*, 5(2), 119-130.
- Hetzer, M., Zhou, H. X., Poloso, T., & De Kee, D. (2011). Influence of compatibiliser blends on mechanical and thermal properties of polymer–clay nanocomposites. *Materials Science and Technology*, 27(1), 53-59.
- Hojiyev, R., Ulcay, Y., & Çelik, M. S. (2017). Development of a clay-polymer

- compatibility approach for nanocomposite applications. *Applied Clay Science*, 146, 548-556.
- İşçi, S., Güngör, N., Alemdar, A., & Isik Ece, Ö. (2007). Influence of clay surface modification on morphology and rheology of polyethylene glycol/montmorillonite nanocomposites. *Journal of composite materials*, 41(12), 1521-1533.
- İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y., & Barut, A. (1997). Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış. 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 16-17.
- İskender, E. (2019). Bentonit nanokilinin elastomerik ve plastomerik polimer modifiye bitümlerin depolama stabiliteleri üzerindeki etkisi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(3), 1187-1203.
- İşçi, Ü., Faponle, A. S., Afanasiev, P., Albrieux, F., Briois, V., Ahsen, V., ... & de Visser, S. P. (2015). Site-selective formation of an iron (iv)–oxo species at the more electron-rich iron atom of heteroleptic μ -nitrido diiron phthalocyanines. *Chemical science*, 6(8), 5063-5075.
- İşçi, Y. (2015). Farklı Kil Minerallerinin Nanokompozitlere Etkisi Ve Vermiküler/Polimer Nanokompozitlerinin Özellikleri (*Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü*).
- Ji, R., Liu, Y., Zhang, Y., Cai, B., Li, X., & Zheng, C. (2013). Effect of machining parameters on surface integrity of silicon carbide ceramic using end electric discharge milling and mechanical grinding hybrid machining. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 27, 177-183.
- Ju, M., Park, K., & Park, C. (2018). Punching shear behavior of two-way concrete slabs reinforced with glass-fiber-reinforced polymer (GFRP) bars. *Polymers*, 10(8), 893.
- Kampa, Ł., Sadowski, Ł., & Królicka, A. (2022). The use of synthetic and natural fibers in epoxy coatings: A comparative mechanical and economic analysis. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 117, 103017.
- Karabulut, H. A., & Kalpaklı, Y. (2022). Sepiyolit Cevherinin Genel Özellikleri Ve Isıl Davranışı. *Konya Journal of Engineering Sciences*, 10(1), 249-273.
- Karakassides, A., Ganguly, A., Tsirka, K., Paipetis, A. S., & Papakonstantinou, P. (2020). Radially grown graphene nanoflakes on carbon fibers as reinforcing interface for polymer composites. *ACS Applied Nano Materials*, 3(3), 2402-2413.

- Kasirajan, S., & Ngouajio, M. (2012). Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: a review. *Agronomy for sustainable development*, 32, 501-529.
- Kelly, A. (2000). a Carl H. Zweben. Comprehensive composite materials.
- Kendall, H. A., & Norton, P. (1974). Clay mineralogy and solutions to the clay problems in Norway. *Journal of Petroleum Technology*, 26(01), 25-32.
- Khalil, A. M., & Kenawy, S. H. (2020). Hybrid Membranes Based on Clay-Polymer for Removing Methylene Blue from Water. *Acta Chimica Slovenica*, 67(1), 96-104.
- Kim, H. K., Sohn, J. S., Ryu, Y., Kim, S. W., & Cha, S. W. (2019). Warpage reduction of glass fiber reinforced plastic using microcellular foaming process applied injection molding. *Polymers*, 11(2), 360.
- Kim, S., & Palomino, A. M. (2011). Factors influencing the synthesis of tunable clay-polymer nanocomposites using bentonite and polyacrylamide. *Applied Clay Science*, 51(4), 491-498.
- Kirmasha, Y. K., Sharba, M. J., Leman, Z., & Sultan, M. T. H. (2020). Mechanical performance of unstitched and silk fiber-stitched woven kenaf fiber-reinforced epoxy composites. *Materials*, 13(21), 4801.
- Köken, D., Top, A., Cebeci, F. Ç., Turgut, F., Bozali, B., Özden-Yenigün, E., ... & Cebeci, H. (2021). An effective growth of hierarchical BNNTs/SiC fibers with enhanced interfacial properties. *Composites Science and Technology*, 216, 109033.
- Kubišová, H., Měřínská, D., & Svoboda, P. (2010). PP/clay nanocomposite: optimization of mixing conditions with respect to mechanical properties. *Polymer bulletin*, 65, 533-541.
- Kumanayaka, T. O., Parthasarathy, R., & Jollands, M. (2010). Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 95(4), 672-676.
- Kütahya, B., Afyon, M. B., İstanbul, B.(2007). Reolojik Uygulamalar İçin Hidrosiklonla Saf Sepiyolit Eldesi.
- LeBaron, P. C., Wang, Z., & Pinnavaia, T. J. (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied clay science*, 15(1-2), 11-29.

- Lee, S. Y., & Kim, S. J. (2002). Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite. *Applied Clay Science*, 22(1-2), 55-63.
- Libório, P., Oliveira, V. A., & Marques, M. D. F. V. (2017). Preparation of nanocomposites of polypropylene/alkylaluminum-modified clay: effect of polymer grade, amount of clay, and screw speed. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(2), 123-130.
- Liu, T., Bai, R., Chen, Z., Li, Y., & Yang, Y. (2021). Tailoring of polyethylene fiber surface by coating silane coupling agent for strain hardening cementitious composite. *Construction and Building Materials*, 278, 122263.
- Loughnan, Frederick Charles. (1969). Chemical Weathering Of The Silicate Minerals.
- Malpass, D. B., & Band, E. (2012). Introduction to industrial polypropylene: properties, catalysts processes. *John Wiley & Sons*.
- McIntyre, J. E. (Ed.). (2005). Synthetic fibres: nylon, polyester, acrylic, polyolefin. *Taylor & Francis US*.
- Mederic, P., Fneich, F., Ville, J., & Aubry, T. (2018). Migration of clay and its role in droplet morphology establishment during melt mixing of clay polyethylene/polyamide nanocomposites. *Applied Clay Science*, 165, 257-263.
- Momani, B., Sen, M., Endoh, M., Wang, X., Koga, T., & Winter, H. H. (2016). Temperature dependent intercalation and self-exfoliation of clay/polymer nanocomposite. *Polymer*, 93, 204-212.
- Muliawan, E. B., Rathod, N., Hatzikiriakos, S. G., & Sentmanat, M. (2005). Boron nitride and fluoropolymer combinations: Interactions and their performance as processing aids. *Polymer Engineering & Science*, 45(5), 669-677.
- Noyan, H., Önal, M., & Sarıkaya, Y. (2007). The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite. *Food chemistry*, 105(1), 156-163.
- Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1989). Nylon 6–clay hybrid. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 171, 45.
- Olewnik, E., Garman, K., & Czerwiński, W. (2010). Thermal properties of new composites based on nanoclay, polyethylene and polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and*

Calorimetry, 101(1), 323-329.

- Olszewski, A., Kosmela, P., Mielewczyk-Gryń, A., & Piszczyk, Ł. (2020). Bio-based polyurethane composites and hybrid composites containing a new type of bio-polyol and addition of natural and synthetic fibers. *Materials*, 13(9), 2028.
- Park, J. H., & Jana, S. C. (2003). The relationship between nano-and micro-structures and mechanical properties in PMMA–epoxy–nanoclay composites. *Polymer*, 44(7), 2091-2100.
- Peltek, H. (2012). Yüzey aktif katyonlarla modifiye edilmiş Ünye bentonit ve tartrazin boyarmaddesi arasındaki etkileşimlerin XRD, TG/DTA, FTIR analiz tekniklerinin kullanılmasıyla ve adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesiyle incelenmesi.
- Polozov, I., Razumov, N., Masaylo, D., Silin, A., Lebedeva, Y., & Popovich, A. (2020). Fabrication of silicon carbide fiber-reinforced silicon carbide matrix composites using binder jetting additive manufacturing from irregularly-shaped and spherical powders. *Materials*, 13(7), 1766.
- Porter, D., Metcalfe, E., & Thomas, M. J. K. (2000). Nanocomposite fire retardants-a review. *Fire and Materials*, 24(1), 45-52.
- Priya, L., & Jog, J. P. (2002). Poly (vinylidene fluoride)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: Crystallization and dynamic mechanical behavior studies. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(15), 1682-1689.
- Quirk, J. P., & Marcelja, S. (1997). Application of double-layer theories to the extensive crystalline swelling of Li-montmorillonite. *Langmuir*, 13(23), 6241-6248.
- Rajak, D. K., Pagar, D. D., Menezes, P. L., & Linul, E. (2019). Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties, and applications. *Polymers*, 11(10), 1667.
- Rajak, D. K., Wagh, P. H., & Linul, E. (2021). Manufacturing technologies of carbon/glass fiber-reinforced polymer composites and their properties: A review. *Polymers*, 13(21), 3721.
- Rajak, D. K., Wagh, P. H., & Linul, E. (2022). A review on synthetic fibers for polymer matrix composites: performance, failure modes and applications. *Materials*, 15(14), 4790.
- Rajeshkumar, G., Seshadri, S. A., Ramakrishnan, S., Sanjay, M. R., Siengchin, S., &

- Nagaraja, K. C. (2021). A comprehensive review on natural fiber/nano- clay reinforced hybrid polymeric composites: Materials and technologies. *Polymer Composites*, 42(8), 3687-3701.
- Razakamanantsoa, A. R., Barast, G., & Djeran-Maigre, I. (2012). Hydraulic performance of activated calcium bentonite treated by polyionic charged polymer. *Applied Clay Science*, 59, 103-114.
- Rostami, R., Zarrebini, M., Mandegari, M., Mostofinejad, D., & Abtahi, S. M. (2020). A review on performance of polyester fibers in alkaline and cementitious composites environments. *Construction and Building Materials*, 241, 117998.
- Ryu, J. G., Park, S. W., Kim, H., & Lee, J. W. (2004). Power ultrasound effects for in situ compatibilization of polymer-clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering: C*, 24(1-2), 285-288.
- Sabah, E., Sağlam, H., Özdağ, H., & Çelik, M. S. (1998). Türk Sepiyolitlerinin Elektrokinetik Özellikleri. IV. *Seramik Kongresi Bildirileri*, 25-31.
- Sabetzadeh, M., Bagheri, R., & Masoomi, M. (2015). Study on ternary low density polyethylene/linear low density polyethylene/thermoplastic starch blend films. *Carbohydrate polymers*, 119, 126-133.
- Sabetzadeh, M., Bagheri, R., & Masoomi, M. (2016). Effect of nanoclay on the properties of low density polyethylene/linear low density polyethylene/thermoplastic starch blend films. *Carbohydrate polymers*, 141, 75-81.
- Sahay, R., Agarwal, K., Subramani, A., Raghavan, N., Budiman, A. S., & Baji, A. (2020). Helicoidally arranged polyacrylonitrile fiber-reinforced strong and impact-resistant thin polyvinyl alcohol film enabled by electrospinning-based additive manufacturing. *Polymers*, 12(10), 2376.
- Schneider, U., Jarre, G., Zaplatilek, M., & Jaeger, A. (2020). U.S. *Patent Application* No. 16/611,865.
- Schultz, L. G. (1969). Lithium and potassium absorption, dehydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites. *Clays and Clay Minerals*, 17, 115-149.
- Serge, E. J., Alla, J. P., Belibi, P. D. B., Mbadcam, K. J., & Fathima, N. N. (2019). Clay/polymer nanocomposites as filler materials for leather. *Journal of Cleaner*

Production, 237, 117837.

- Sheppard, C. M., & MacKenzie, K. J. D. (1999). Silicothermal synthesis and densification of x-sialon in the presence of metal oxide additives. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(5), 535-541.
- Shrivastava, A. (2018). Introduction to plastics engineering. *William Andrew*.
- Silva, C. F., Cabral, L. C., de Oliveira, M. N., da Mota Martins, V., Machado, A. C., Blumenberg, C., Parantos, L.R., Santos-Filho, P. C. F. (2021). The influence of customization of glass fiber posts on fracture strength and failure pattern: A systematic review and meta-analysis of preclinical ex-vivo studies. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 118, 104433.
- Soykan, C., & Akbay, M. (2019). In-Situ Synthesis of Polymer–Clay Nanocomposites: Exfoliation of Organophilic Montmorillonite Nanolayers in Poly 2-ThiozylMethacrylamide. *Journal of Material Science and Technology Research*, 6, 22-33.
- Sujon, M. A. S., Islam, A., & Nadimpalli, V. K. (2021). Damping and sound absorption properties of polymer matrix composites: A review. *Polymer Testing*, 104, 107388.
- Taylor, M. D., & Theng, B. K. G. (1995). Sorption of cadmium by complexes of kaolinite with humic acid. *Communications in soil science and plant analysis*, 26(5-6), 765-776.
- Thomason, J. L. (2019). Glass fibre sizing: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 127, 105619.
- Uddin, F. (2013). Studies in finishing effects of clay mineral in polymers and synthetic fibers. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013.
- Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam. *Journal of Materials Research*, 8(5), 1174-1178.
- Üner, G. (2017). 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTS) ile Modifiye Polimer/Halloysit Nanotüplerinin Tasarımı, Sentezi ve Karakterizasyonu.
- Vaia, R. A., & Giannelis, E. P. (2001). Polymer nanocomposites: status and opportunities. *MRS bulletin*, 26(5), 394-401.

- Vaia, R. A., Ishii, H., & Giannelis, E. P. (1993). Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of materials*, 5(12), 1694-1696.
- Van Oss, C. J., & Giese, R. F. (1995). The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals. *Clays and Clay minerals*, 43, 474-477.
- Vasile, C., & Pascu, M. (2005). Practical guide to polyethylene. ismithers rapra publishing.
- Visakh, P. M., & Thomas, S. (Eds.). (2011). Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics, Volume 3: Polyethers and Polyesters (Vol. 3). *John Wiley & Sons*.
- Wang, L. Y., Luo, R. Y., Cui, G. Y., & Chen, Z. F. (2020). Oxidation resistance of SiCf/SiC composites with a PyC/SiC multilayer interface at 500° C to 1100° C. *Corrosion Science*, 167, 108522.
- Wang, R., Zeng, J., Feng, X., & Xia, Y. (2013). Evaluation of effect of plastic injection molding process parameters on shrinkage based on neural network simulation. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 52(1), 206-221.
- Wang, W. C., Zhou, B., Xu, S. H., Yang, Z. M., & Zhang, Q. Y. (2019). Recent advances in soft optical glass fiber and fiber lasers. *Progress in Materials Science*, 101, 90-171.
- Wang, Z. (2005). Synthesis of chain-end functionalized polyolefins and fluoropolymers and applications in nanocomposites. *The Pennsylvania State University*.
- Weil, E. D., & Levchik, S. V. (2015). Flame retardants for plastics and textiles: practical applications. *Carl Hanser Verlag GmbH Co KG*.
- Xu, B., Fu, Y. Q., Huang, W. M., Pei, Y. T., Chen, Z. G., De Hosson, J., & Reuben, R. L. (2010). Thermal-mechanical properties of polyurethane-clay shape memory polymer nanocomposites. *Polymers*, 2(2), 31-39.
- Yalçinkaya, S. E., Yildiz, N., Sacak, M., & Calimli, A. (2010). Preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposites: optimization by response surface methodology (RSM). *Turkish Journal of Chemistry*, 34(4), 581-592.
- Yamamoto, C., & Okamoto, Y. (2004). Optically active polymers for chiral separation. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 77(2), 227-257.
- Yang, F., Bai, Y., Min, B. G., Kumar, S., & Polk, M. B. (2003). Synthesis and properties of star-like wholly aromatic polyester fibers. *Polymer*, 44(14), 3837-3846.

- Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31(10), 2493-2498.
- Yazıcı, M. F., & Keskin, N. (2021). Zeminlerin Doğal ve Sentetik Lifler Ile Güçlendirilmesi Üzerine Bir Derleme Çalışması. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 14(2), 631-663.
- Yuan, W., Li, Y., & Zhao, J. (2021). Mechanical properties of a novel Tri-directional carbon-flax-aramid fiber reinforced composite. *Composites Science and Technology*, 213, 108923.
- Zahedi, M., Malekimoghadam, R., Rafiee, R., & Icardi, U. (2019). A study on fracture behavior of semi-elliptical 3D crack in clay-polymer nanocomposites considering interfacial debonding. *Engineering Fracture Mechanics*, 209, 245-259.
- Zengin, F. (2010). Polipropilen/montmorillonit esaslı polimer/kil nanokompozitlerinde dolgu-matriks etkileşiminin iyileştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 22-23, 13-15.
- Zhang, Z., Wilson, J. L., Kitt, B. R., & Flaherty, D. W. (2021). Effects of oxygen plasma treatments on surface functional groups and shear strength of carbon fiber composites. *ACS Applied Polymer Materials*, 3(2), 986-995.
- Zhou, Y., Liu, J., Hu, X., Chu, B., Chen, S., & Salem, D. (2017). Flexoelectric effect in PVDF-based polymers. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 24(2), 727-731.
- Zhu, Y., Cui, Y., Shan, Z., Dai, R., Shi, L., & Chen, H. (2021). Fabrication and characterization of a multi-functional and environmentally-friendly starch/organo-bentonite composite liquid dust suppressant. *Powder Technology*, 391, 532-543.