

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ « FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK ENERJİLİ ÖĞÜTME SİSTEMLERİYLE İNCE GÜMÜŞ TOZLARININ
ÜRETİMİ VE ENJEKSİYON KALIPLAMA YÖNTEMİYLE GÜMÜŞ TAKVİYELİ
POLİMER KOMPOZİT YAPILARIN GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
H. Kübra YUMAKGİL**

Anabilim Dalı : İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

EYLÜL 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ « FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK ENERJİLİ ÖĞÜTME SİSTEMLERİYLE İNCE GÜMÜŞ TOZLARININ
ÜRETİMİ VE ENJEKSİYON KALIPLAMA YÖNTEMİYLE GÜMÜŞ
TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİT YAPILARIN GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
H. Kübra YUMAKGİL
(521071010)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 04 Eylül 2009**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Burak ÖZKAL (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU (İTÜ)
Prof. Dr. Engin ERKMEN (MÜ)**

EYLÜL 2009

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca tüm çalışmalarımnda değerli fikir ve deneyimleri ile her türlü desteği veren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Burak ÖZKAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince fikirleriyle yol gösteren Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na, yardımlarıyla her türlü desteği veren Prof. Dr. Servet TİMUR ve Doç. Dr. Sebahattin GÜRMEN'e teşekkür ederim.

Yaptığım çalışmalar boyunca her zaman yanımda olup bana destek olan sevgili arkadaşlarım Toygan SÖNMEZ, Sezen Seda YAKAR, Övgü GENÇER, M. İkbâl İŞİK, Alev KAÇAR, S. Banu YÜCEL, Nida YILDIZ, Şeyma DUMAN, Aziz GENÇ ve partikül malzemeler laboratuvarı üyeleri Araş. Gör. A. Umut SÖYLER, Araş. Gör. Demet TATAR, Araş. Gör. Hasan GÖKÇE'ye teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim için TÜBİTAK BİDEB 2228 bursuyla teşvik ve destekte bulunan ayrıca 107M505 No'lu proje kapsamında çalışma konumu oluşturan ve sağladıkları imkan ve desteklerle çalışmalarımın ilerlemesine büyük katkıda bulunan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca verdikleri maddi ve manevi desteklerle beni bu günlere getiren sevgili annem Aysen YUMAKGİL ve babam İrfan YUMAKGİL'e, ayrıca verdikleri desteklerle hep yanımda olan kardeşlerim T. Emre YUMAKGİL ve M. Nedim YUMAKGİL'e sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2009

H. Kübra YUMAKGİL

Metalurji ve Malzeme Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Nanoteknoloji.....	3
2.1.1 Nanopartiküller	3
2.1.2 Gümüş nanopartiküllerinin özellikleri ve kullanım alanları	4
2.1.3 Gümüşün antibakteriyel özelliği ve antibakteriyellik mekanizması	7
2.1.4 Gümüş nanopartiküllerinin üretim yöntemleri.....	9
2.2 Mekanik Alaşımlama	13
2.2.1 Kullanılan öğütücü çeşitleri	14
2.2.1.1 Spex	14
2.2.1.2 Gezegen tipi öğütücü	15
2.2.1.3 Atritör	15
2.2.2 Proses değişkenleri.....	16
2.2.3 Alaşımlama mekanizması	17
2.2.3.1 Sünek-sünek sistemler	17
2.2.3.2 Sünek-gevrek sistemler	18
2.2.3.3 Gevrek-gevrek sistemler	19
2.2.4 Mekanik öğütmeyle gümüş nanopartiküllerinin üretimi.....	19
2.3 Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi.....	20
2.3.1 USP yöntemiyle gümüş nanopartiküllerinin üretimi.....	22
2.4 Kompozitler.....	22
2.4.1 Matris Malzemeleri	24
2.4.1.1 Polipropilen	24
2.4.1.2 Poliüretan	25
2.4.2 Pekiştirici Faz.....	27
2.4.2.1 Gümüş tozu	27
2.4.3 Polimer-nanogümüş kompozitleri	28
2.5 Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi	30
3. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZLAR	35
3.1 Mekanik Öğütme Cihazları	35
3.2 Hidrolik Pres	35
3.3 Ekstrüder	36
3.4 Enjeksiyon Kalıplama Cihazı.....	37
3.5 Karakterizasyon Çalışmaları	37
3.5.1 Partikül boyut ölçüm cihazı	37

3.5.2 X ışınları difraktometresi (XRD) cihazı	37
3.5.3 Yoğunluk ölçümleri.....	38
3.5.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	49
3.5.5 Yüzey alanı ve mikroporozite ölçümleri.....	40
3.5.6 Diferansiyel termal kalorimetre (DSC)	40
3.5.7 FT-IR spektroskopisi.....	41
3.5.8 Spektrofotometre	42
3.5.9 Kontak Açısı Ölçüm Cihazı	42
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
4.1 Gümüş Tozunun Mekanik Öğütülmesi	43
4.1.1 Method 1	43
4.1.2 Method 1 karakterizasyon çalışmaları.....	44
4.1.2.1 Görünür yoğunluk ölçümleri	44
4.1.2.2 Taramalı elektron mikroskobisi ile mikroyapı incelemeleri	45
4.1.2.3 Yaş yoğunluk ölçümleri	47
4.1.2.4 BET analiziyle yüzey alanı ölçümleri	47
4.1.2.5 X-Ray difraktometresiyle (XRD) yapılan analizler	48
4.1.2.6 Partikül boyut dağılımı ölçümleri	50
4.1.3 Method 2	52
4.1.4 Method 2 karakterizasyon çalışmaları.....	52
4.1.4.1 Partikül boyut dağılımı ölçümleri	52
4.1.4.2 X-Ray difraktometresiyle (XRD) yapılan analizler	53
4.1.4.3 Görünür yoğunluk ölçümleri	55
4.1.4.4 Taramalı elektron mikroskobisi ile mikroyapı incelemeleri	56
4.1.5 Method 3	58
4.1.6 Method 3 karakterizasyon çalışmaları.....	59
4.1.6.1 Taramalı elektron mikroskobisi ile mikroyapı incelemeleri	59
4.1.6.2 Partikül boyut dağılımı ölçümleri	62
4.1.6.3 Görünür yoğunluk ölçümleri	62
4.1.6.4 X ışını difraktometresiyle (XRD) yapılan analizler	63
4.1.7 Method 4	64
4.1.8 Method 4 karakterizasyon çalışmaları.....	65
4.1.8.1 Taramalı elektron mikroskobisi ile mikroyapı incelemeleri	65
4.1.8.2 Partikül boyut dağılımı ölçümleri	67
4.1.8.3 Görünür yoğunluk ölçümleri	68
4.1.8.4 X ışını difraktometresiyle (XRD) yapılan analizler	69
4.1.9 Gümüş tozunun mekanik öğütülmesi / genel sonuçlar.....	70
4.2 Polimer-Gümüş Kompozit Üretimi	72
4.2.1 Besleme stoğu hazırlanması	75
4.2.1.1 Gezegen değirmenle besleme stoğu üretimi	75
4.2.1.2 Ultrasonik banyoda besleme stoğu üretimi	81
4.2.2 Besleme stoğunun ekstrüzyonu	84
4.2.3 Besleme stoğunun enjeksiyonu	86
4.2.4 Karakterizasyon.....	88
4.2.4.1 Arşimed yoğunluk ölçümleri	88
4.2.4.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	94
4.2.4.3 X-ışınları difraksiyon paternleri	101
4.2.4.4 Taramalı elektron mikroskobisi (SEM)	104
4.2.4.5 FT-IR spektroskopisi	108
4.2.4.6 Renk kaybı testi	110

4.2.4.7 Kontak açısı ölçümü	113
4.2.4.8 Yüzey profilometre	115
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	117
KAYNAKLAR	119

KISALTMALAR

A	: Spex™ 8000D
Ar	: Arşimed Yoğunluk Ölçümü
B	: Fritsch™ Pulverisette 7 gezegen tipi öğütücü
DSC	: Diferansiyel Termal Kalorimetre
E	: Ekstrüder
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
G	: Fritsch Pulverisette 5 Gezegen Tipi Öğütücü
K	: Enjeksiyon Kalıplama
MA	: Mekanik Alaşımlama
MM	: Mekanik Öğütme
PA	: Poliamid
PP	: Polipropilen
PSD	: Partikül Boyut Dağılımı
PU	: Poliüretan
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
U	: Ultrasonik Banyo
XRD	: X-Işınları Difraktometresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Nanogümüş partikülleri ile pekiştirilmiş polimer kompozitlerin sektörlere göre kullanım alanları.	6
Çizelge 2.2 : Poliüretanın 2004 yılı kullanım alanları ve miktarları (US verileri, 2004).	26
Çizelge 2.3 : Enjeksiyon kalıplamada son ürün özelliklerinin bağlı olduğu proses parametreleri.	33
Çizelge 4.1 : Çeşitli öğütülmüş numunelerin BET analiz sonuçları.	48
Çizelge 4.2 : Çeşitli öğütülmüş numunelerin tane büyüklükler	49
Çizelge 4.3 : Gümüş tozunun artan öğütme süresiyle partikül boyut dağılımındaki değişim	51
Çizelge 4.4 : Gümüş tozunun artan öğütme süresiyle partikül boyut dağılımındaki değişim	53
Çizelge 4.5 : Method 2 ile üretilen tozların artan öğütme süresiyle tane büyüklüklerinin değişimi.	54
Çizelge 4.6 : Method 2-A tipi öğütme sonucu tozların görünür yoğunluk değerleri.	55
Çizelge 4.7 : Ag2 tozunun artan öğütme süresiyle partikül boyut dağılımındaki değişim.	62
Çizelge 4.8 : Ag2 tozunun artan öğütme süresiyle görünür yoğunluk değerlerindeki değişim.	63
Çizelge 4.9 : Ag2 tozunun artan öğütme süresiyle kristalit büyüklüğündeki değişim.	64
Çizelge 4.10 : Ag3 tozunun artan öğütme süresiyle partikül boyut dağılımındaki değişim.	68
Çizelge 4.11 : Ag3 gümüş tozunun artan öğütme süresiyle görünür yoğunluk değerlerindeki değişim.	69
Çizelge 4.12 : Ag3 gümüş tozunun artan öğütme süresiyle kristalit büyüklüğünün değişimi.	70
Çizelge 4.13 : USP-Ag tozlarının üretim koşulları ve kodlamaları.	72
Çizelge 4.14 : Hazırlanan PP-Ag besleme stoğu ürünlerinde 12g PP üzerine kaplanan g cinsinden Ag miktarı ve kaplanan %gümüş miktarı.	78
Çizelge 4.15 : Hazırlanan PU-Ag besleme stoğu ürünlerinde 12 g PU üzerine kaplanan g cinsinden Ag miktarı.	79
Çizelge 4.16 : Hazırlanan PU-Ag besleme stoğu ürünlerinden seçilerek oluşturulan örneklerle ait 12 g PU üzerine kaplanan g cinsinden Ag miktarı ve %kaplanan Ag miktarı.	80
Çizelge 4.17 : Ag1 ve PP ile hazırlanan besleme stokları %Ag1 miktarları ve 12g PP üzerine kaplanan g cinsinden Ag1 miktarları.	81
Çizelge 4.18 : Ultrasonik banyoda Ag ve PP ile hazırlanan besleme stokları %Ag1 miktarları ve 12g PP üzerine kaplanan g cinsinden Ag1 miktarları... ..	82
Çizelge 4.19 : Ultrasonik banyoda USP-Ag ve PP ile hazırlanan besleme stokları %Ag miktarları ve 12g PP üzerine kaplanan g cinsinden Ag	

miktarları.	83
Çizelge 4.20 : Ag1 içeren enjeksiyon kalıplamada basılmış numunelerin deneysel yoğunluklarıyla teorik yoğunluklarının kıyaslanması.	89
Çizelge 4.21 : Ag2 ve Ag3 içeren enjeksiyon kalıplamada basılmış numunelerin deneysel yoğunluklarıyla (g/cm^3) teorik yoğunluklarının (g/cm^3) kıyaslanması.	90
Çizelge 4.22 : Ag1 içeren kompozitlerin artan gümüş miktarıyla % kristalite değerlerinin değişimi.	92
Çizelge 4.23 : Ag1 içeren kompozitlerin artan gümüş miktarıyla % kristalite değerlerinin değişimi.	93
Çizelge 4.24 : Ag3-GE besleme stoklarının piknometre yoğunluk değerleri.....	93
Çizelge 4.25 : Ag1-U ve Ag1-G besleme stoklarının piknometre yoğunluk değerleri.	94
Çizelge 4.26 : Ag1-UE ve Ag1-GE besleme stoklarının piknometre yoğunluk değerleri.	94
Çizelge 4.27 : Ag2-GE-PU ve Ag3-GE-PU besleme stoklarının piknometre yoğunluk değerleri.	94
Çizelge 4.28 : Ag2 ve Ag3 içeren kompozitlerin DSC analiz sonuçları.	96
Çizelge 4.29 : Ag1 içeren kompozitlerin DSC analiz sonuçları.	97
Çizelge 4.30 : USP-Ag tozlarının ortalama boyutları (Yazıcı, 2009).....	105
Çizelge 4.31 : Saf Polipropilenin karakterisitk pikleri.	108
Çizelge 4.32 : Çeşitli Ag1 ve USP-Ag içeren numunelerin renk kaybı testi sonuçları.	111
Çizelge 4.33 : Çeşitli Ag2 ve Ag3 tozu içeren PU numunelerin renk kaybı testi sonuçları.	112
Çizelge 4.34 : Çeşitli Ag2 ve Ag3 tozu içeren PU numunelerin renk kaybı testi sonuçları.	112
Çizelge 4.35 : Çeşitli numunelerin kontak açısı ölçüm sonuçları.	114

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Gümüşün bakteri hücrelerini öldürme mekanizmasının şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.2 : Ters misel sisteminin şematik gösterimi	11
Şekil 2.3 : Sprey piroliz prosesinin şematik gösterimi	12
Şekil 2.4 : SPEX 8000 karıştırıcı/öğütücü ve WC kap ve bilyeler (Suryaranayana. 2001).	14
Şekil 2.5 : (a) Gezegen tipi öğütücü (Suryaranayana. 2001). (b) Gezegen tipi öğütücünün dönüş şeklinin şematik olarak gösterimi.	15
Şekil 2.6 : (a) 1-S model atritör. (b) Atritörün şematik gösterimi.	15
Şekil 2.7 : Bilye-toz-bilye çarpışmasının şematik gösterimi.	17
Şekil 2.8 : Bir sünek-sünek (Ag-Cu) sisteminin kıvrılmış lamelli mikroyapısını gösteren SEM görüntüsü.	18
Şekil 2.9 : Sünek-gevrek toz karışımının mekanik alaşımlanmasıyla mikroyapısında meydana gelen değişimin şematik gösterimi.	18
Şekil 2.10 : USP düzeneğinin şematik görünümü.	21
Şekil 2.11 : Propilen monomeri ve polipropilen.	25
Şekil 2.12 : Genel bir poliüretan reaksiyonu ve oluşan poliüretanın genel yapısı. ...	26
Şekil 2.13 : Enjeksiyon Kalıplama Makinesi'nin bölümleri.	32
Şekil 3.1 : (a) SPEX TM yüksek enerjili bilyalı öğütücü. (b) Fritsch TM Pulverisette 7 gezegen tipi öğütücü.	35
Şekil 3.2 : Tek eksenli hidrolik pres.	36
Şekil 3.3 : (a) Laboratuvar Tipi Ekstrüder Dynisco LME 230. (b) Granülatör Dynisco LEC 230 Model.	36
Şekil 3.4 : MALVERN INSTRUMENTS TM Lazer partikül boyut ölçüm cihazı.	37
Şekil 3.5 : BRUKER TM X Işınları difraktometresi.	38
Şekil 3.6 : Dökme yoğunluk ölçüm seti.	39
Şekil 3.7 : Precisa TM XB220A terazi.	39
Şekil 3.8 : Jeol TM -JSMT330 taramalı elektron mikroskobu.	39
Şekil 3.9 : Quantachrome Autosorb-1marka BET cihazı.	40
Şekil 3.10 : SDT Q600 TM DTA-DSC-TGA cihazı.	41
Şekil 4.1 : Method 1 deneylerinin şematik gösterimi.	44
Şekil 4.2 : Öğütme süresine bağlı olarak tozların görünür yoğunluk değerlerinin değişimi.	45
Şekil 4.3 : (a) Başlangıç gümüş tozu, (b ve c) 1s B tipi yaş öğütme sonunda, (d) 8s B tipi yaş öğütme sonunda, (e) 1s B tipi kuru öğütme sonunda, (f) 8s B tipi kuru öğütme sonunda, (g ve h) 1s A tipi kuru öğütme sonundaki gümüş tozlarının SEM görüntüleri.	46
Şekil 4.4 : Öğütme süresine bağlı olarak tozların yaş yoğunluk değerlerinin değişimi.	47
Şekil 4.5 : B tipi kuru öğütmede öğütme süresine bağlı olarak tozların XRD paternlerindeki değişim	48

Şekil 4.6 : B tipi kuru öğütmede öğütme süresine bağlı olarak tozların XRD paternlerindeki değişim ((111) ve (200) düzlemlerinin büyütülmüş görüntüleri).	49
Şekil 4.7 : B tipi kuru ve yaş öğütmelerin öğütme sürelerine bağlı olarak tane büyüklüklerinin kıyaslanması.....	50
Şekil 4.8 : Farklı öğütme tiplerinde 1 saat öğütülmüş tozların XRD paternlerindeki değişim.	50
Şekil 4.9 : Method 1-A tipi kuru öğütme ile üretilen tozların öğütme süresine bağlı olarak partikül boyut dağılımlarındaki değişim.	52
Şekil 4.10 : Method 2 ile üretilen tozların öğütme süresine bağlı olarak partikül boyut dağılımlarındaki değişim.	53
Şekil 4.11: Method 2 ile üretilen tozların öğütme süresine bağlı olarak XRD paternlerindeki değişim	54
Şekil 4.12 : Method 1-A tipi ve Method 2-A tipi öğütmelerinin öğütme sürelerine bağlı olarak tane büyüklüklerinin kıyaslanması.	55
Şekil 4.13 : Method 1-A tipi ve Method 2-A tipi öğütmelerin görünür yoğunluk değerlerinin kıyaslanması.	56
Şekil 4.14 : (a ve b) 1s öğütülmüş numunenin, (c, d, e) 4s öğütülmüş numunenin, (f, g, h) 12s öğütülmüş numunenin, (i, j, k) 16s öğütülmüş numunenin SEM görüntüleri.	57
Şekil 4.15 : Ag ₂ başlangıç tozunun SEM görüntüleri.	59
Şekil 4.16 : 1 s öğütülmüş Ag ₂ tozunun SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.17 : 2 s öğütülmüş Ag ₂ tozunun SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.18 : 4 s öğütülmüş Ag ₂ tozunun SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.19 : 8 s öğütülmüş Ag ₂ tozunun SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.20 : 16 s öğütülmüş Ag ₂ tozunun SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.21 : Ag ₂ tozunun öğütme süresiyle partikül boyut dağılımındaki değişim.....	62
Şekil 4.22 : Method1-Method2 ve Method3 ile öğütülen tozların artan öğütme süresiyle görünür yoğunluk değerlerindeki değişim.....	63
Şekil 4.23 : Değişen öğütme sürelerinde Ag ₂ tozunun XRD paterninin değişimi... ..	64
Şekil 4.24 : Ag ₃ gümüş tozunun SEM görüntüleri.....	65
Şekil 4.25 : 1 s öğütülmüş Ag ₃ tozunun SEM görüntüleri.....	65
Şekil 4.26 : 2s öğütülmüş Ag ₃ tozunun SEM görüntüleri.....	66
Şekil 4.27 : 4s öğütülmüş Ag ₃ gümüş tozunun SEM görüntüleri.	66
Şekil 4.28 : 8s öğütülmüş Ag ₃ tozunun SEM görüntüleri.....	66
Şekil 4.29 : 16 saatlik öğütme sonunda öğütülen toz ve stearik asidin kaptaki görünümü.	67
Şekil 4.30 : Ag ₃ tozunun öğütme süresiyle partikül boyut dağılımındaki değişim... ..	68
Şekil 4.31 : Ag ₃ gümüş tozunun artan öğütme süresiyle görünür yoğunluk değerlerindeki değişim.....	69
Şekil 4.32 : Ag ₃ gümüş tozunun artan öğütme süresiyle XRD paternlerindeki değişim.....	70
Şekil 4.33 : Polimer – gümüş kompozit üretimi deney planı.....	74
Şekil 4.34 : (a) Polimer öğütme kabı, (b) Polimer kap ve öğütücü bilya, (c) Öğütücü bilya ve PP granülleriyle dolu öğütme kabı.	75
Şekil 4.35 : Polimer öğütme kabında 15 dak süreli karıştırma sonrası %99PU-%1AgO sistemi.....	76
Şekil 4.36 : Üretilen %99PP-%1AgO granüllerinin 1 saat karıştırma sonrası dış yüzeylerinin görünümü.....	76

Şekil 4.37 : (a), (b) Üretilen %99PP-%1AgO granüllerinin 1 saat karıştırma sonrası oluşan ara yüzeyin iki farklı görünümü.	77
Şekil 4.38 : Polimer öğütme kaplarında öğütme öncesi hazırlanmış PP-gümüş-bilye karışımı.	77
Şekil 4.39 : %1 Ag1 kaplı PP granüller	80
Şekil 4.40 : İşlem sonrası kirlenmiş polimer kap	82
Şekil 4.41 : a) %0.3 Ag1-U, b) %3 Ag1-U besleme stokları.....	83
Şekil 4.42 : Ultrasonik banyoda a)USP-1, b)USP-2, c)USP-3, d)USP-4 ile kaplanmış PP granülleri.	84
Şekil 4.43 : Hazırlanan PP besleme stoğunun ekstrüderden çekilmesi	85
Şekil 4.44 : (a) Ag2-GE (soldan sağa doğru Ag2 miktarı artmaktadır), (b) Ag3-GE (soldan sağa doğru Ag3 artmaktadır), (c) Ag1-UE (soldan sağa doğru %0.3 ve %3 Ag1) numunelerinin görüntüleri	85
Şekil 4.45 : Enjeksiyon kalıplama çevrimi.....	86
Şekil 4.46 : a ve b) %3Ag1-UK, c) %0.3Ag1-UK , d) %0.3Ag2-GK, e) %0.3Ag3-GK, f) %0.9Ag2-GK g) %0.9Ag3-GK numunelerinin görüntü.	87
Şekil 4.47 : Enjeksiyon kalıplama cihazında basılmış saf PP numune.	88
Şekil 4.48 : %0.8Ag3-GE-PU numunesinin DSC-TGA analizi.	95
Şekil 4.49 : Saf PP'nin DSC-TGA analizi.....	95
Şekil 4.50 : Ag1-UEK numunelerinin değişen Ag1 miktarıyla DSC grafiklerinin değişimi.....	98
Şekil 4.51 : Gezegen öğütücüde hazırlanmış; %0.3 Ag1-GE, %0.3 Ag1 GEK, %3 Ag1 GEK numunelerinin DSC diyagramlarının karşılaştırılması.....	98
Şekil 4.52 : Ag1-UK numunelerinin değişen Ag1 miktarıyla DSC grafiklerinin değişimi.	99
Şekil 4.53 : Ag3-GK numunelerinin değişen Ag3 miktarıyla DSC grafiklerinin değişimi.	99
Şekil 4.54 : Ag2-GEK numunelerinin AG2 miktarıyla DSC grafiklerinin değişimi.	100
Şekil 4.55 : USP-Ag-UE numunelerinin değişen USP-Ag tozuyla DSC grafiklerinin değişimi.	100
Şekil 4.56 : %1.7Ag2-GK numunesinin saf PP'ye göre XRD paterni değişimi.	102
Şekil 4.57 : %1.7Ag2-GK numunesinin XRD paterni.	102
Şekil 4.58 : Artan Ag1 miktarıyla Ag1-GEK numunelerinin XRD paternlerinin değişimi.	103
Şekil 4.59 : %3Ag1-UEK numunesinin XRD paterni.	103
Şekil 4.60 : Saf PU'nın XRD paterni.	104
Şekil 4.61 : (a) USP-1, (b) USP-2, (c) USP-3, (d) USP-4 numunelerinin SEM görüntüleri (Yazıcı, 2009).	104
Şekil 4.62 : (a, b) %3Ag1-GEK; (c, d) %3Ag1-UEK; (e, f) %1.7Ag2-GEK; (g, h) %1.7Ag2-GK; (ı, i, j, k) USP3-UE; (l, m) %0.8Ag2-GE numunelerinin SEM görüntüleri.....	106
Şekil 4.63 : %3Ag1-GEK ve Saf PP'nin FT-IR spektrumlarının kıyaslanması.	109
Şekil 4.64 : %1.7Ag2-GEK ve Saf PP'nin FT-IR spektrumlarının kıyaslanması... ..	109
Şekil 4.65 : Saf PU, %0.8Ag2-GE-PU, %0.8Ag3-GE-PU'nın FT-IR spektrumlarının kıyaslanması.....	110
Şekil 4.66 : Artan Ag1 miktarıyla PP kompozitlerin ΔL değerlerinin değişimi.....	113
Şekil 4.67 : (a) Saf-PP (92.51°), (b) %1Ag1-GE (78.46°), (c) %3Ag1-GE	

(75.48 °), (d) saf PU (101.75°), (e) %0.8Ag2-GE-PU-2 (87.13°),
(f) %0.8Ag2-GE-PU-1 (100.08°), (g) %0.8Ag3-GE-PU (107.07 °),
(h) %1.1Ag3-GEK (78.41 °), ı) %1.7Ag2-GEK (83.55 °), i) USP1
(87.74 °), j) USP3 (91.71°) numunelerinin yüzey ıslanabilirlik
görüntüleri. 115

Şekil 4.68 : (a) PP-%3Ag1-GK, (b) PP-%0.3Ag2-GEK,
(c, d, e) PP-%1.1Ag3-GEK, numunelerinin yüzey profilometre
görüntüleri. 116

YÜKSEK ENERJİLİ ÖĞÜTME SİSTEMLERİYLE İNCE GÜMÜŞ TOZLARININ ÜRETİMİ VE ENJEKSİYON KALIPLAMA YÖNTEMİYLE GÜMÜŞ TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİT YAPILARININ GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Son yıllarda; nanoteknoloji üzerine yapılan çalışmalar hızla gelişmekte olup metal nanopartiküllerinin üretimi gösterdikleri olağanüstü özellikler nedeniyle önem kazanmıştır. Partikül büyüklüğü nano boyutlara indikçe, yüzey alanının artmasıyla beraber partiküller çok iyi elektronik, optik, termal, manyetik özellikler gösterirler. Gümüş partikülleri de; nano partikül boyutuna ulaşıncı, birçok farklı uygulamada kullanılabilecek üstün özellikler sergilerler ve gösterdikleri bu önemli katalitik, optik ve elektrik özellikleri nedeniyle araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedirler.

Gümüşün bir diğer önemli özelliği de antibakteriyel oluşudur. Gümüşün bu özelliğinin partikül boyutu azaldıkça önemli ölçüde geliştiği birçok çalışmayla ispatlanmış bu özelliğiyle gümüş bilim adamları için büyük bir araştırma konusu haline gelmiştir. Farklı boyut ve yapılarda gümüş nanopartikülleri üretmek amacıyla, fiziksel, kimyasal ve termal teknikler kullanılarak birçok farklı üretim yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında Mekanik Öğütme tekniği çok fazla çalışılmamış, varolan çalışmalar ise gümüş nanopartikülleri üretiminde yetersiz kalmıştır.

Gümüş partikülleri kullanım alanına uygun birçok malzemenin özellikle de polimer matrisli kompozitlerin yapısında pekiştirici faz olarak kullanılmış ve bu malzemelere antibakteriyel özellik kazandırmıştır. Literatürde çeşitli yöntemlerle antibakteriyel polimer-gümüş kompozitleri üretilmiş fakat enjeksiyon kalıplama yöntemi çalışılmamıştır.

Enjeksiyon kalıplama, endüstride seri üretimdeki hızı, düşük üretim maliyeti, karmaşık şekilli parça üretimine olanak tanınması, hassas boyut toleranslarını yakalayabilmesi gibi özellikleriyle önemli bir yere sahiptir ve günümüzde plastik ürün üretiminde kullanılan en önemli prosestir. Bugün termoplastik ürünlerin üçte birinden fazlası bu yöntemle üretilmektedir. Enjeksiyon kalıplama üretim sektörü, yaklaşık 200 milyar dolar yıllık ürün değeriyle Amerika'nın dördüncü büyük endüstrisidir. Son yıllarda ülkemizde de bu sektör gelişmeye başlamış konuya duyulan ihtiyaç artmıştır.

Bu çalışmanın amacı; gümüş nanopartiküllerinin Mekanik Öğütme yöntemiyle üretiminin optimizasyonu, üretilen bu nanopartiküllerden hareketle enjeksiyon kalıplama cihazına beslemek üzere polipropilen ve poliüretan matrisli besleme stoğu üretiminin geliştirilmesi ve enjeksiyon kalıplama tekniğiyle polimer-gümüş kompozit yapılarının üretimidir. Bu çalışmayla enjeksiyon kalıplama prosesinin en önemli kademelerinden biri olan besleme stoğu üretimi farklı iki yöntemle başarıyla gerçekleştirilmiş ve hazırlanan besleme stokları enjeksiyon kalıplama makinesine beslenmiştir. Üretilen bu kompozitlerin çeşitli karakterizasyonları yapılmış yapıda antibakteriyelliği etkileyecek etmenler araştırılmıştır.

OPTIMIZATION OF MILLING CONDITIONS FOR THE PRODUCTION OF FINE SILVER POWDERS AND DEVELOPMENT OF POLYMER-SILVER COMPOSITE STRUCTURES VIA INJECTION MOLDING USING THESE POWDERS

SUMMARY

Nanoparticles have been drawing more attention due to their unique properties such as electronic, optical, thermal, magnetic properties relying on particle dimension and high surface-to-volume ratio. Among various nanoparticles, silver nanoparticles display excellent properties to use in a wide range of applications. Silver nanoparticles create significant interest due to their catalytic, optic, electronic and magnetic properties depending on the decrease of particle size.

The other important property of silver is its antibacterial activity. Many studies have proved that the antibacterial activity of silver is developed by diminution in particle size. And this property of silver has been a massive study subject for researchers. Many physical, chemical and thermal methods are developed to produce nanoparticles which have different size and morphology. In these methods; Mechanical Milling has not been yet studied so much and present studies has not been adequate to produce silver nanoparticles.

Silver particles have been used in many materials especially in polymer composite structures appropriate to their application area. Hence; these polymer composite structures exhibit excellent antibacterial activity. In literature antibacterial polymer-silver composites have been studied via various methods. However; injection molding of polymer-silver feedstocks is a quite important subject that has not been yet studied.

Injection molding is the most important process used to manufacture plastic products and is ideally suited to manufacture mass-produced parts of complex shapes that require precise dimensions. Although; this process has low production cost. Today, more than one third of all thermoplastic materials are injection molded. The injection molding manufacturing sector, with a total product value of almost \$200 billion per year, is the fourth largest industry in United States. Of late years, this manufacturing sector has started to develop and needs to injection molding has started to increase in our country.

In this study we aim to optimize the milling conditions for production of silver nanoparticles and to develop polypropylene and polyurethane composite feedstocks using these milled powders and the production of polymer composite structures via injection molding. In this study, the production of feedstock that the most important grade of injection molding was successfully studied via two different methods. Then the feedstocks were injection molded. After that; polymer-silver composite structures were characterised by different methods and the factors effecting on antibacterial properties of composites were investigated.

1. GİRİŞ

Nanometrik malzemeler veya kompozitler gösterdikleri olağan dışı fiziksel ve kimyasal özelliklerle son yılların en dikkat çekici konuları olmuşlardır. Bu sayede biyoloji, farmakoloji, elektronik, biyomedikal alanlarında kullanılan birçok yeni malzeme geliştirilmiştir (Sondi, 2004).

Özellikle soy metallerin elektromanyetik, optik, katalitik özellikleri nanokristallerin boyut ve şekilleriyle önemli ölçüde değişir (Mulvaney, 1995). Bu nedenle şekil ve boyut kontrolü sağlayan pek çok üretim yöntemi gelişmeye başlamıştır.

Nano soy metaller arasında çok iyi optik, elektrik özellikler gösteren aynı zamanda biyo-uyumluluğu çok yüksek olan “Gümüş” olağanüstü fizikokimyasal özellikleri nedeniyle çok büyük bir ilgi alanı haline gelmiştir. Gümüş nanopartikülünün etkin saçılmayı sağlayan geniş kesit alanı ve yüzey plazmon rezonansı sayesinde moleküler etiketlemede, yüzey şiddetlendirilmiş raman saçılması (SERS) tekniğinde kullanılması amaçlanmaktadır. Aynı zamanda gümüşün çeşitli kimyasal formlarının birçok mikroorganizmaya toksik etki gösterdiği bilinmektedir. Bu özelliği nanogümüşün son yıllarda antibakteriyel malzeme olarak kullanımını büyük bir alan haline getirmiştir (Yacaman, 2005; Wei, 2009).

Gümüşün antibakteriyellik etkisi Antik Yunan’dan beri bilinmektedir. Bu amaçla gümüş, ilk olarak 1. Dünya Savaşı’nda geliştirilen antibiyotiklerde kullanılmıştır. Daha sonraki yıllarda ise gümüşün kullanımı; yanık tedavisi, antroplast (protezlerde oluşabilecek bakteri kolonilerini önlemek amacıyla), kateter yapımı, dişçilik (Sharma, 2009; Chen, 2008), kanser terapileri (Hirsch, Sershen ve West, 2003), HIV tedavisi (Yacaman, 2005), tekstil ürünleri (Lee ve Yeo, 2003) gibi birçok alanda artmıştır.

Gümüş; yüksek sıcaklık dayanımı, uzun süreli antimikrobiyal aktivitesi gibi birçok özelliğiyle diğer antibakteriyel malzemelerden ayrılır. Özellikle termal stabilitesi nedeniyle gümüş; ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi tekniklerde rahatlıkla kullanılabilen bir katkı malzemesidir. Gümüş aynı zamanda memeli hücrelerine ve

dokularına en az zararlı olan antibakteriyel malzemedir (Kumar, 2006). Kolloidal gümüş zararsızdır ve birçok bakteri türüne karşı etkilidir. Reaktif olmayan elementel gümüş sulu veya nemli ortamda oksijenle etkileşir ve Ag^+ iyonlarını serbest bırakır. Antibakteriyel aktivitesi bu iyonların düşük konsantrasyonlarda hücre içinde birikmesiyle meydana gelir. Ag^+ iyonları proteinlerin negatif uçlarına bağlanır ve bakteri hücresinin yapısını bozar. Böylece hücre yaşama kabiliyetini yitirir. Genellikle gümüş iyonları proteinlerin yapısındaki tiol, karboksil, amin, fosfat, indol, imidazol, hidroksil gruplarıyla etkileşir (Kumar ve Münstedt, 2005; Damm, 2008).

Bakteri gelişiminin zararlı olduğu birçok ürünün matris malzemesinde pekiştirici olarak antibakteriyel gümüş kullanılır. Özellikle polimer malzemelerde antibakteriyellik sağlamak için gümüşün pekiştirici olarak kullanımı yaygındır. Bunun yanı sıra kaplama olarak da gümüş çalışılmıştır (Kumar ve Münstedt, 2005). Matris malzemesi olarak polietilen (PE), polipropilen (PP), poliüretan (PU), polistiren (PS), poliamid (PA), polikarbonat (PC) gibi birçok polimer kullanılır. Bu malzemeler gıda ambalajları, medikal cihazlar, halılar, koruyucu kaplamalar, otomotiv, elektrik, tekstil, eşya endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Tıhmınlıoğlu, 2005).

Bu çalışmanın amacı; antibakteriyel özelliğe sahip gümüş tozlarının mekanik öğütme ile mikronaltı boyutlarda üretimi ve bu tozlardan hareketle polimer matrisli kompozit yapıların geliştirilmesidir. Çalışmada; optimum koşullarda üretilmiş olan gümüş tozu değişik polimer yapılarla birlikte çeşitli yöntemlerle enjeksiyon kalıplamaya müsait besleme stoğu haline getirilmiştir. Hazırlanan besleme stoğu örnekleri enjeksiyon kalıplama tekniğiyle son ürün haline getirilmiş elde edilen bu numunelerin karakterizasyon deneyleri yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Nanoteknoloji

Nano kelimesi fiziksel bir büyüklüğün milyarda biri anlamına gelir. Nanoteknoloji, atomlar ve moleküller seviyesinde çalışarak, gelişmiş ve/veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkân sağlar. Aslında önemli olan sadece bu yapıların eldesi değil aynı zamanda karakterizasyonudur. Nanoteknoloji sayesinde bu alanda da büyük gelişmeler sağlanmıştır. Dolayısıyla nanoteknoloji fizik, kimya, tıp, genetik, elektronik, malzeme bilimi gibi birçok alanda kısa zamanda büyük gelişmelere neden olmuştur (Kulinowski, 2003).

2.1.1 Nanopartiküller

Nanopartiküller boyutu 100 nm'den az olan partiküller olarak tanımlanır. Nanopartiküller aynı malzemelerin daha büyük partikülleri ile kıyaslandığında boyuta bağlı olarak yeni ve üstün elektronik, manyetik, optik, kimyasal, katalitik özellikler gösterirler (Enderby ve Dowling, 2004). Bunun sebebi ise metal nanopartiküllerinin boyutları, şekilleri, yüzey bileşenleri ve yüzeydeki atomik düzenlenmeleri olarak sıralanabilir (Gençer, 2009). Örnek olarak titanyumdioksit ve çinko oksit partikülleri ultraviyole ışığı soğurup yansıtabilmelerine rağmen partikül boyutu nano seviyelere ulaştığında transparan özellik gösterirler ve bu özelliklerinden dolayı güneş kremlerinde kullanılırlar.

Nanopartiküllerin diğer kullanım alanları ise kozmetik ürünler, tekstil malzemeleri, boyalar, yağlayıcılar olarak sıralanabilir. Bunların yanı sıra tıpta ve ilaç sektöründe de birçok gelişme sağlanmıştır. Uzun vadede bakıldığında vücut içindeki hastalıklı bölgeye ilaç taşıyıcı nanorobotların kullanılması öngörülmektedir.

Bunların dışında nanopartiküller yüzey üzerine tabaka halinde sıralandıklarında yüksek bir yüzey alanı sağlayıp yüzey aktivitesini arttırırlar. Bu özelliklerinden ötürü katalitik uygulamalar gibi birçok alanda kullanılma potansiyeline sahiptirler (Enderby and Dowling, 2004; Silva, 2004).

2.1.2 Gümüş nanopartiküllerinin özellikleri ve kullanım alanları

Gümüş; altın ve platin grubu elementlerinden oluşan soy metaller grubunda yer alır. Atom numarası 47; atom ağırlığı 107.87; yoğunluğu 10.50 g/cm^3 ve simgesi Ag olan beyazımsı gri renkli bir metaldir (Weber, 2003). Bu özelliği ve parlaklığı nedeniyle, gümüşe, latince beyaz ve parlak anlamına gelen “argentum” adı verilmiştir. Gümüşün kimyasal simgesi olan Ag, latince adının kısaltmasıdır (<http://www.webelements.com/silver/>).

2001 yılında 18.700 ton üretilen gümüş madeni 60 farklı ülkede çıkarılır. Bunların içinde ilk 10 ülke üretimin % 86’sını oluşturur. En büyük üretici Meksika olup daha sonra Peru, Avustralya, Amerika gelir. Gümüş madeninin % 25’i 2001’de gümüş cevherinden, % 15’i altın cevherinden ve kalan % 60’ı bakır, kurşun veya çinko cevherlerinden elde edilmiştir (Butterman, 2004).

Gümüş; sünek ve kolay işlenebilir bir metaldir. En önemli özellikleri en yüksek ısı ve elektrik iletkenliğe sahip olmasıdır. Kimyasal olarak aktif bir metal olmayıp nitrik asitle ve yüksek konsantreli sülfirik asitle bileşik oluşturur. Bileşiklerinde 1^+ ve 2^+ değerliklerini alır (<http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/ag-en.htm>).

Gümüş ve bileşikleri mikroorganizmalara karşı oldukça toksiktir (Chapman, 1998). Gümüş bu özelliğinden dolayı Antik Yunan’dan beri kullanılır (Sharma, 2006). 650’den fazla hastalık yapıcı bakteri türüne karşı etkilidir (Dastjerdi, 2008). Bunun yanı sıra insan cildine hiçbir zararı yoktur ve tahrişlere neden olmaz (Lee ve Yeo, 2003). Yapılan çalışmalarda partikül boyutu azaldıkça gümüşün antibakteriyel aktivitesinin arttığı tespit edilmiştir (Lee ve Yeo, 2003; Yacaman, 2005). Dolayısıyla nanogümüş partiküllerinin üretim yöntemleri ve bu partiküllerin boyut ve şekil kontrolü son yılların en gözde konularından biri olmuştur.

Gümüşün antibakteriyel etkisi; hava veya su ortamında iyonlaşan Ag^+ iyonunun bakteri hücrelerinin yapısındaki tiyol, karboksil, amin, fosfat, indol, imidazol, hidroksil gruplarıyla etkileşmesi ve hücrenin yapısını bozup aktivitesini yitirmesi sayesinde oluşur (Kumar ve Münstedt, 2005). Güçlü antibakteriyel etkisinden ve toksik olmamasından dolayı gümüş ve gümüş bileşikleri, günlük hayatta kullanılan ve zararlı mikroorganizmaların yoğun bir şekilde bulunduğu birçok malzemenin (tekstil, metal, seramik, plastik, cam, fayans, kâğıt, boya vb.) üretimi esnasında yapı içerisinde veya üretimden sonra yüzeylere kaplanarak kullanılır. Gümüş katkılı

materyaller kimyasal olarak dayanıklı olup gümüş iyonlarını uzun bir zaman sürecinde kontrollü olarak yüzeylerinden salarlar (Kawashita, 2000).

Gümüş nanopartikülleri antibakteriyel uygulamalarının yanı sıra biyosensör uygulamalarında da sıklıkla tercih edilir (Ripp ve Sayler, 2005). Biyosensörlerin biyoteknoloji alanında, süreç ve ilaç kontrollerinde önemli uygulamaları vardır. Nanogümüş partikülleri ise biyosensörlerin hassasiyetini arttırmada önemli rol oynar. Yüksek iletkenliğe sahip gümüş nanopartiküllerinin biyosensörlerin içindeki elektron transferini hızlandırarak biyosensörlerin hassasiyetini arttırdığı tespit edilmiştir (Tang, 2005). Diğer bir önemli kullanım alanları ise su filtreleridir. Hindistan'da hastalıkların % 80'inin içme sularındaki bakterilerden kaynaklandığı bildirilmektedir. Bu nedenle su filtreleri de oldukça önemli bir kullanım alanıdır (Jain, 2005).

Gümüşün bütün kullanım alanları aşağıda verilmektedir. Bunlar;

- ØKoruyucu antimikrobik,
- ØBiyoteknoloji,
- ØPlastik ve elektronik endüstrisi,
- ØKozmetik ürünler,
- ØMedikal ürünler,
- Øİnşaat endüstrisi,
- ØElektronik ve haberleşme endüstrisi,
- ØTekstil endüstrisi,
- ØBoya endüstrisi,
- ØSu arıtma sistemleri,
- ØAyakkabı endüstrisi,
- ØOtomotiv endüstrisi,
- ØTarım,
- ØGıda endüstrisi ve Ambalajlama,
- ØDeterjan ve Temizlik Ürünleri,
- ØAskeri ve idari teşkilatları (Tessier, 2006; <http://www.nanobiosilver.com>).

Bu alanların çoğunda kullanılan gümüş nanopartiküllerinin polimer kompozitler halinde son ürün haline getirilmiş olması ayrıca dikkat çekilmesi gereken bir konudur. Bazı örnekler vermek gerekirse ABS (akrilonitril bütadien stiren) kauçuğu

gıda kaplarında, PP tekstilde, gıda kaplarında, filtrelerde, LDPE (düşük yoğunluklu polietilen) ve LLDPE (lineer düşük yoğunluklu polietilen) streç filmlerde ve hava almayan filmlerde, PC oyuncaklarda ve ev aletlerinde (mikser), naylon gıda kaplarında ve su şişelerinde, PU yara bantlarında, PET (polietilen tereftalat) tekstilde, su şişelerinde, golf eldivenlerinde kullanılmaktadır (http://nano-silver.net/eng/product_01.php). PVA'de (polivinil alkol) oldukça hidrofil, biyouyumlu bir polimer olduğundan medikal alanda kullanılabilen bir polimerdir. Hong ve Kang çalışmalarında yaptıkları PVA/Ag nanofiberlerin yara bandı olarak kullanılmasını öngörmüşlerdir (Hong ve Kang, 2006).

Çizelge 2.1'de nanoyapılı gümüşün polimer kompozit halinde kullanıldığı sektörler ve bu sektörlerde hangi uygulamalarda kullanıldığı gösterilmektedir.

Çizelge 2.1: Nanogümüş partikülleri ile pekiştirilmiş polimer kompozitlerin sektörlere göre kullanım alanları (http://nano-silver.net/eng/product_01.php).

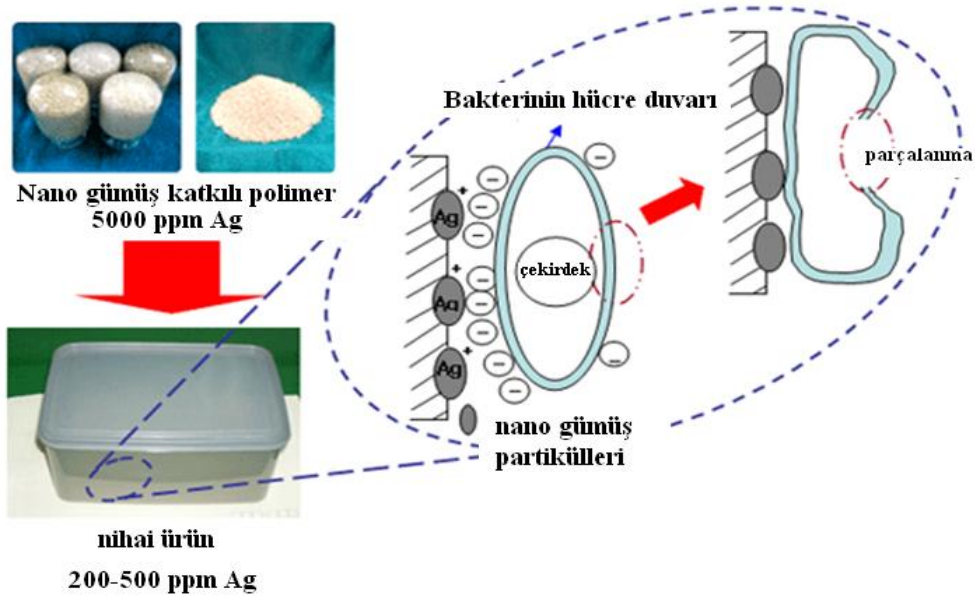
<i>Sektör:</i>	<i>Uygulama Alanı:</i>
Tıbbi Cihazlar	Sondalar, yara bantları, implantlar, sargılar
Tekstil	Kıyafetler (iç çamaşırı, çorap, gömlek, çalışma elbiseleri, anti-allerjik elbiseler), maskeler, eldivenler, atkılar, mendiller
Günlük Kullanımlar	PC klavyeleri, cep telefonları, araba endüstrisinde (torpido, direksiyon), koku önleyici, antibakteriyel çalışma alanları, yüksek hijyen gerektiren odalar ve binalar
Ev ve Elektrik Aletleri	Hava temizleyiciler, hava nemlendiriciler, klima filtreleri, soğuma fanları, elektrik süpürgesi, bulaşık makinesi, buzdolabı, fırın, çamaşır makinesi
Spor Ürünleri	Spor kıyafetleri, kasketler, spor aletleri, eldivenler, spor ayakkabıları
Oyuncak endüstrisi	Oyuncak bebekler, dondurulmuş hayvanlar, oyuncak bloklar, yap-bozlar

2.1.3 Gümüşün antibakteriyel özelliği ve antibakteriyellik mekanizması

Mikroplar gözle görülemeyecek kadar küçük canlılar olup bakteriler, mantarlar, algler ve virüslerin genel ismidir. Bakteriler tek hücreli canlılar olup sıcaklık ve nem altında çok çabuk çoğalırlar. Bakteriler; gram pozitif (örneğin; Staphylococcus aureus), gram negatif (örneğin; Escherichia coli), sporla çoğalan ve sporsuz çoğalan

bakteriler şeklinde alt gruplara ayrılır. Bazı bakteri türleri patojeniktir, yani hastalık yapıcıdır. Mantar ve küfler ise daha kompleks organizmalardır ve yavaş çoğalırlar. Tekstil ürünlerinde lekeler ve erken yıpranmalara sebep olurlar. Algler ise su ve güneş ışığında gelişirler ve tekstil ürünlerinde kara lekeler sebep olurlar. Toz maytları ise sekiz bacaklı yaratıklardır ve yatak, yastık, halı ve minderlerde yaşarlar. Toz maytları insanların dökülen ölü deri hücreleriyle beslenirler ve birçok insanda alerjik reaksiyonlara sebep olurlar (Ramachandran, 2004). Bu nedenlerle; günlük yaşamda kullanılan birçok eşya, alet veya tekstil ürününün antibakteriyel olması sağlık ve rahatlık açısından çok önemlidir.

Antibakteriyel malzemelere zamanla artan bu ilgi gümüşü çok popüler bir konu haline getirmiştir. Bunun nedeni; birçok organik yapıli antibakteriyelin yapısındaki halojen bileşiklerinin veya aromatik grupların çok ciddi sağlık problemlerine sebep olmasıdır (Jeong, 2003). Öte yandan inorganik antibakteriyel malzemeler arasında insanlara en zararsız, en uygun olan antimikrobiyal ajan ise gümüşdür. Bununla birlikte; gümüşün antibakteriyelliği sağlayan mekanizması henüz tam olarak bilinmemektedir. Yapılan çalışmalarda iki olası mekanizmadan söz edilmektedir: **(1)** zayıf asidik özellik gösteren gümüş; protein moleküllerindeki tiyol (tiyol protein yapısında enzimatik aktivitelerden sorumlu gruptur), amin, sülfür, fosfor (sırayla; R-SH, R-NH-, R-S-R veya RS⁻, PR₃) gruplarına bağlanır, hücrenin içine sızar ve protein sentezinden sorumlu ribozom ünitesi görevini yapamaz. ATP sentezi için gerekli olan protein ve enzimler aktivasyonunu yitirir, hücre metabolizması engellenmiş olur. Mikroorganizmanın ölümü gerçekleşir. Şekil 2.1’de bu mekanizma şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Gümüşün bakteri hücrelerini öldürme mekanizmasının şematik gösterimi (http://nano-silver.net/eng/product_01.php).

(2) Ag^+ iyonuna maruz kalan hücrelerde sentezlenen proteinler bir araya gelir ve DNA yı korumak amacıyla etrafını sarar. Gevşek durumda olmayan DNA sarmalı replikasyon kabiliyetini yitirir ve bakteri hücresinin ölümüne sebep olur (Feng, 2000; Yamanaka, 2005).

Gümüşün antibakteriyel özelliğini etkileyen etmenler; boyut, şekil ve yoğunluktur. Boyuttaki azalma ile yüzey alanın artması bakterilerle temas alanını arttırır. Örneğin homojen, küresel şekilli partiküllerin boyutu $10\mu m$ dan $10nm$ ye azaltıldığında yüzey alanı 10^9 oranında artar. Bu yüksek temas alanı bakteri eliminasyonunu arttırır. Bununla birlikte; amaç partikül boyutunda küçüklük değildir. Gümüş konsantrasyonu da etkin rol oynamaktadır. Yüksek gümüş konsantrasyonu ile bakteri çoğalması durdurulurken zamanla azalan gümüş konsantrasyonu ile bakteriler çoğalmaya yeniden başlar. Ayrıca Song çalışmasında (Song, 2007); gümüş partiküllerinin antibakteriyel özelliğinin partiküllerin şekline bağlı olduğunu göstermiştir. Bunun nedeni farklı şekillerdeki partiküllerin farklı yüzdelere aktif yönlerden oluşmasıdır. Küresel nanopartiküller çoğunlukla $\{100\}$ düzlemlerinden az bir yüzdeyle de $\{111\}$ düzlemlerinden oluşurlar. Çubuk şeklindeki nanopartiküllerinin ise yan yüzeyleri $\{100\}$ düzlemlerinden, uç kısımları ise $\{111\}$ düzlemlerinden oluşur. Antibakteriyel aktivitenin yüzeydeki atom yoğunluğunun artmasıyla arttığı bulunmuştur. Yani $\{111\}$ düzlemleri bakterilerle direk etkileşir. Üçgen nanodüzlem yüzey; $\{111\}$ düzleminden oluştuğundan en fazla antibakteriyel aktiviteyi bu nanopartiküller

göstermiştir. Bir başka ifadeyle; aynı yüzey alanına sahip olan nanopartiküller farklı şekillerinden dolayı farklı efektif yüzey alanına sahiplerdir.

Önemli olan sadece gümüş nanopartiküllerinin antibakteriyel etkisi değil aynı zamanda bu etkiyi kullanım alanına göre uzun süreli gösterebilmesidir (Jeong, 2005). Başka bir ifadeyle Ag^+ iyonlarının malzemeden salınım kinetiği dikkat edilmesi gereken diğer bir parametredir. Ve bu parametreyle malzemenin istenilen antibakteriyel davranışı göstermesi sağlanır (Damm, 2008).

2.1.4 Gümüş nanopartiküllerinin üretim yöntemleri

Farklı boyut ve morfolojide nanopartiküllerin üretimi amacıyla yukarıdan aşağı “Top Down” ve aşağıdan yukarı “Bottom Up” olmak üzere iki tür yaklaşım vardır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımında hacimsel malzemeye dışarıdan enerji vermek suretiyle nanopartiküllerin üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu yaklaşıma örnek olarak verilebilecek üretim yöntemleri mekanik öğütme ve litografi işlemleridir. Aşağıdan yukarı yaklaşımında ise nanopartiküllerin moleküler seviyede reaksiyonları sonucunda nanopartikül üretimi gerçekleşmektedir. Aerosol yöntemleri, kimyasal buhar kaplama ve sol-jel yöntemi bu yaklaşıma örnek olarak verilebilir (Enderby ve Dowling, 2004; Schwarz, 2004).

Gümüş nanopartiküllerinin göstermiş oldukları üstün özellikler nedeniyle kullanım alanları oldukça genişlemiştir. Bu nedenle Ag nanopartiküllerinin istenilen boyutta ve morfolojide kontrollü olarak üretimini yapabilmek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında; termal redüksiyon, sol-jel, kimyasal redüksiyon, vakum buhar biriktirme, spreyl piroliz, mikro emülsiyon teknikleri, lazer ablasyon ve polyol yöntemleri sıralanabilir (Gençer, 2009).

Gümüşün kimyasal redüksiyonla üretim tekniğinde çoğunlukla indirgeyici ajan olarak $NaBH_4$ ya da N_2H_4 kullanılır. Olenin ve Krutyakov; yaptıkları çalışmada $AgNO_3$ 'ü uygun çözeltilerde yüzey aktif madde varlığında indirgeyici ajan olarak $NaBH_4$ kullanarak indirgeyip Ag nanopartikülü sentezlemişlerdir. Yüzey aktif madde olarak ise NaMPS (sodium 3-mercaptopropanesulfonate), CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide), TOAB (tetraoctylammonium bromide) gibi farklı kimyasallar kullanmışlardır. Kullanılan farklı yüzey aktif maddeye bağlı olarak 1nm'lik ya da 3nm'lik nanogümüş partikülleri elde edilmiştir (Olenin ve Krutyakov, 2008). Kimyasal yöntemin dezavantajı kullanılan kimyasalların toksikliği

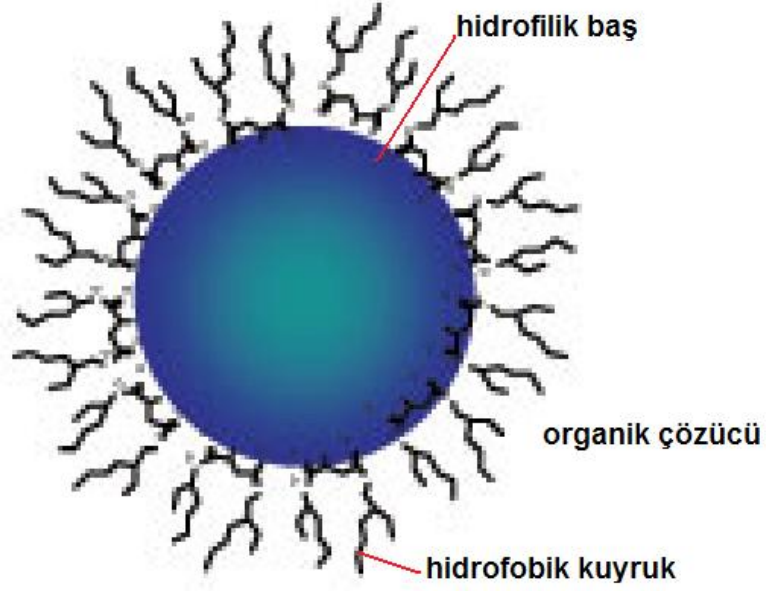
ayrıca pahalı oluşudur. Bir değişik üretim yöntemi ise gümüş nanopartiküllerinin indirgeyici ajan varlığında önceden sentezlenmiş polistiren mikrokürelerin yüzeyinde elde edilmesidir. (Yasnaya ve diğ., 2009).

Bir başka yeni ve gelişmekte olan yöntem ise Ag nanopartiküllerinin biyosentezle üretilmesidir. Durán çalışmasında; AgNO_3 'ı hazırladığı *Fusarium oxysporum* mantarının çözeltisine ilave edip 28 °C de birkaç saat bekleyerek 1.6nm boyutundaki nanogümüş partiküllerini sentezlemiştir (Durán, 2007). Yöntemin avantajı toksik kimyasalların kullanılmamasıdır.

Polyol yöntemi ise nano boyutta metal partiküllerinin üretimi için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Metal nanopartiküllerinin çözelti içinden eldesi için kullanılan polyol metodu susuz bir tekniktir. Bu yöntemle Cu, Ni, Co gibi birçok mikron ve mikron altı boyutta partikül üretimi mümkündür (Bulut, 2007). Bu yöntemin diğer nanopartikül üretimlerine göre avantajı ise reaksiyon kinetiğinin kolayca kontrol altında tutulabilmesidir (Park, 2004). İlk olarak 1980'lerde Fivet ve çalışma grubu geçiş metal partiküllerinin mikron altı boyutta üretimi için etilen glikolü çözücü ve redükleyici ajan olarak kullanmışlardır. Bu yolla polyol prosesini geliştirmişlerdir (Rao, 2004). Polyol yönteminde partikül büyüklüğünü etkileyen en önemli parametreler başta sıcaklık olmak üzere pH, polyol konsantrasyonu ve metal konsantrasyonudur. Bunun dışında bir diğer önemli parametre ise; başlangıç maddesi olarak kullanılan metal tuzu/polyol oranıdır (Gürkaynak, 2005). Xia çalışmasında; AgNO_3 'ı etilenglikolle NaCl ve polivinilpirolidon (PVP) varlığında 148 °C'de indirgeyerek küp ve tetrahedron şeklinde gümüş tek kristalleri elde etmiştir. Partikül büyüklükleri 20-80 nm arasındadır. PVP yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır (Xia, 2004).

Ters misel yağ damlacıklarında asılı kalan su olarak tanımlanabilir. Su yüzey aktif maddelerle solvente (yağ fazına) tutunmuştur. Artan su konsantrasyonu yağ damlacığındaki suyun miktarının artması anlamına gelir ki bu durumda daha büyük partiküller oluşur. Bu damlacıkların büyüklüğünü ifade eden parametre su ve yüzey aktif maddenin konsantrasyonları oranları olarak tanımlanır ve $w=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{S}]$ olarak gösterilir. Elde edilen nanokristallerin çapı aynı zamanda üretilen malzemeye de bağlıdır. Örneğin; CdS, ZnS, CdTe gibi alaşımların partikül boyutu 1.8 nm den 4nm ye kadar değişirken AgS, Cu partiküllerinin boyutu 2 nm ile 10nm arasında değişir (Tuller, 2004). Ters miseller Şekil 2.2'de görüldüğü gibi hidrofobik kuyruklar

dışarda, hidrofilik kafa içerde biçiminde organize olurlar (yağ içinde su miseli). Miseller şekil olarak neredeyse küreseldir (Egorova, 2002).



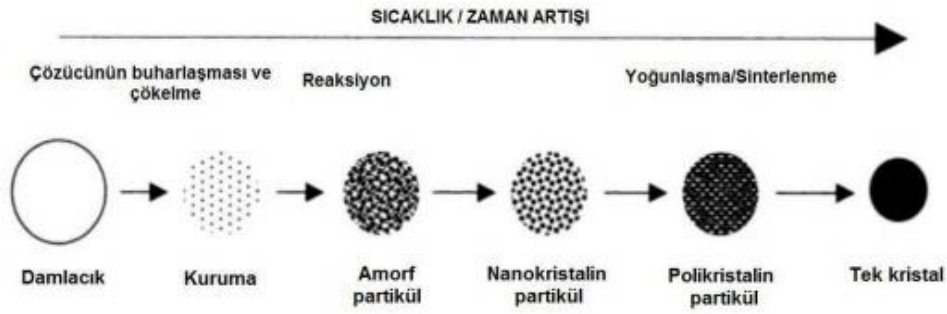
Şekil 2.2 : Ters misel sisteminin şematik gösterimi
(www.stanford.edu/group/fayer/figures/fig04.jpg).

En genel anlamda ters misel çözeltisi redükleyici ajan (hidrazin, sodyum bor hidrür, vs.), yüzey aktif madde (AOT, CTAB, vs.) ve organik solvent (kloroform, heksan, vs.) bileşenlerinden oluşur. Ters misel çözeltilerinin gerçek anlamda kullanımı ancak çözeltinin stabilitesinin yüksek olmasıyla sağlanabilir. Ancak böyle partiküllerin çözeltideki ömrü birkaç günü geçmez (Egorova, 2002). Bunun yanı sıra toz halinde gümüş partiküllerini elde etmek yüzey enerjilerinin çok fazla olması nedeniyle pek mümkün olmamaktadır. Kuru hale geçilse bile daha sonraki uygulamalar için tekrar eski çözeltisine ya da başka bir solvente alma işlemi çok başarılı olmamaktadır (Pal, 1998).

Qiao çalışmasında; kolloidal gümüş nanopartiküllerini AgNO_3 'ı N_2H_4 ile indirgeyerek AOT (sodyum bis(2etilheksil) sülfosüksinat) mikroemülsiyonları şeklinde sentezlemiştir. AOT yüzey aktif maddedir. TEM (geçirmeli elektron mikroskobu) görüntüleri sentezlenen gümüş nanopartiküllerinin 2-5 nm büyüklüğünde ve küresel olduğunu göstermektedir (Qiao, 2006).

Sprey Piroliz Yöntemi homojen, küresel, aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime ve morfolojiye sahip mikro ve nano metal ve metaloksit partiküllerinin üretimine olanak sağlayan elverişli bir yöntemdir. Bu

yöntemde, başlangıç malzemesi olarak kimyasal maddeler (metal tuzları, sol ve süspansiyon formları) kullanılmaktadır. Sprey piroliz, başlangıç malzemesinin atomizasyon yardımı ile aerosol damlacığına dönüşümünü temel alan bir prosestir. Sprey piroliz yönteminde başlangıç metal çözeltileri çok küçük damlacıklar halinde atomize edilir ve ısıtılmış bölgeye püskürtülürler. Bu sıcak bölgede çözücü uçar ve partikül oluşumu için reaksiyon meydana gelir. Bu teknik şematik olarak Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3 : Sprey piroliz prosesinin şematik gösterimi (Gogotsi, 2006).

Bu yöntemin en önemli avantajı, farklı metal tuzlarının karışımını kullanarak çok bileşenli nanopartikül yapılarının elde edilebilir olmasıdır. Sprey Piroliz metodunda önemli bir role sahip olan aerosol oluşumu üretilecek partikülün boyutunu etkilemektedir. Farklı atomizasyon teknikleri kullanarak yarı çap boyutları 0.1-100µm arasında değişen aerosol damlacıkları üretmek mümkündür. Genel olarak bu atomizasyon teknikleri jet, yardımcı gaz ve döner atomizörler, elektrostatik atomizörler ve ultrasonik atomizörler olarak sıralanabilir (Schwarz, 2004; Gogotsi, 2006; Genç, 2009).

2.2 Mekanik Alaşımlama

Malzemelerin çeşitli özellikleri ve performansları malzeme bilimciler tarafından sürekli geliştirilmeye çalışılmıştır. Kimyasal, mekanik ve fiziksel özelliklerdeki bu gelişmeler; çeşitli kimyasal modifikasyonlar ve termal, mekanik termo-mekanik yöntemlerle sağlanır. Bunun yanı sıra; daha iyi malzemeler için artan talep ve gelişen teknoloji ileri malzemelerin geliştirilmesi ve dizaynına olanak sağlamıştır. Dengede olmayan koşullarda ileri malzemelerin yapıları daha iyi kontrol edilebilir ve mekanik

alaşımlama da dengede olmayan sistemler için tasarlanmış bir üretim yöntemidir (Suryanarayana, 2001).

Diğer bir ifadeyle mekanik alaşımlama (MA) elementel toz karışımlarından homojen malzeme üretim yöntemidir. Bu proses 1966'da John Benjamin ve çalışma arkadaşları tarafından Paul D. Merica Research Laboratory of the International Nickel Company (INCO)'de geliştirilmiştir. Çalışmanın amacı, gaz türbini uygulamaları için yüksek sıcaklık dayanımlı oksit dispersiyonu ile orta sıcaklık dayanımlı birincil gamma çökelti oluşumundan faydalanarak nikel esaslı süperalaşım üretimidir. Korozyon ve oksidasyon direnci uygun alaşımlama katkılarının da ilavesiyle sağlanmıştır (Suryanarayana, 2001).

MA istenilen mikroyapıda kompozit malzemeyi üretmek amacıyla oluşturulan bir yüksek enerjili öğütme sistemidir ve bu proses soğuk kaynaşma, kırılma ve tekrar kaynaşma şeklinde sıralanan kademelerden oluşur (Öveçoğlu, 1987; Benjamin, 1992; Suryanarayana ve diğ., 2001).

MA istenen orandaki tozların, aşındırıcılar (genel olarak çelik bilye) ile karıştırıcı ortama yerleştirilmesi ve istenen süre boyunca öğütülmesidir. İstenen mikroyapı ve özelliklere ulaşmak amacıyla, öğütülen toz şekillendirilir ve ısıtma işlemi uygulanır (Suryanarayana, 2001).

MA'da kullanılan başlangıç tozları, parçacık boyutları 1–200 µm arasında değişen ticari saf tozlardır. Genellikle öğütme işleminin ilk birkaç dakikasında toz boyutu hızlı bir şekilde azaldığından, başlangıç toz boyutu kritik bir önem taşımamaktadır. Genel olarak kullanılan başlangıç tozları; saf metaller, master alaşımlar, ön alaşımlanmış tozlar ve refrakter bileşikler olmak üzere 4 kategori halinde sınıflandırılabilir. MA'nın ilk uygulamalarında bağlayıcı faz olarak hacimce en az % 15 oranında sünek metaller kullanılmaktaydı. Daha sonra tamamen gevrek malzemelerden oluşan karışımların da bu yöntem ile başarıyla alaşımlanabilmesi sonucunda, sünek-sünek, sünek-gevrek ve gevrek-gevrek toz karışımları öğütülerek istenen alaşımlar üretilmiştir (Suryanarayana, 2001).

Stokiyometrik tozların örneğin; saf metallerin, intermetaliklerin ya da önceden alaşımlanmış tozların öğütülmesine yani homojenizasyon için malzeme transferinin gerek olmadığı öğütmelere mekanik öğütme (MM) denir. Mekanik öğütmenin mekanik alaşımlamaya göre avantajı çoğunlukla amacın sadece partikül boyutunu

düşürmek olmasıdır. Dolayısıyla MM çoğu sistemde; daha az öğütme zamanı gerektirir. Hatta çoğunlukla MA'a göre aynı etkiyi meydana getirebilmesi için MA süresinin yarısı kadar süre yeterli olabilir. MM'nin diğer bir avantajı daha az oksidasyona sebep olmasıdır ki; bu da aslında öğütme zamanının azalmasıyla ilişkilidir. Öte yandan birçok kaynak MA için de MM için de MA terimini kullanmaktadır (Suryaranayana, 2001).

2.2.1 Kullanılan öğütücü çeşitleri

2.2.1.1 Spex

Spex öğütücüler laboratuvar tipi olarak en genel kullanılan öğütücü tüpleridir. Yaklaşık olarak 10 -20 g toz öğütebilme kapasitesine sahiptirler. Bu tip öğütücüler malzemenin ve bilyaların içine konacağı kavanozdan, kilit mekanizması ve dakikada 1200 devir ile sarsıntı üreten karıştırma cihazından meydana gelmektedir. Ayrıca kullanılabilinecek sertleştirilmiş çelik, alümina, tungsten karbür, zirkonya, paslanmaz çelik, silikon nitrat, agat, plastik gibi farklı tip kavanozlar mevcuttur (Goff, 2003; Suryaranayana, 2001).

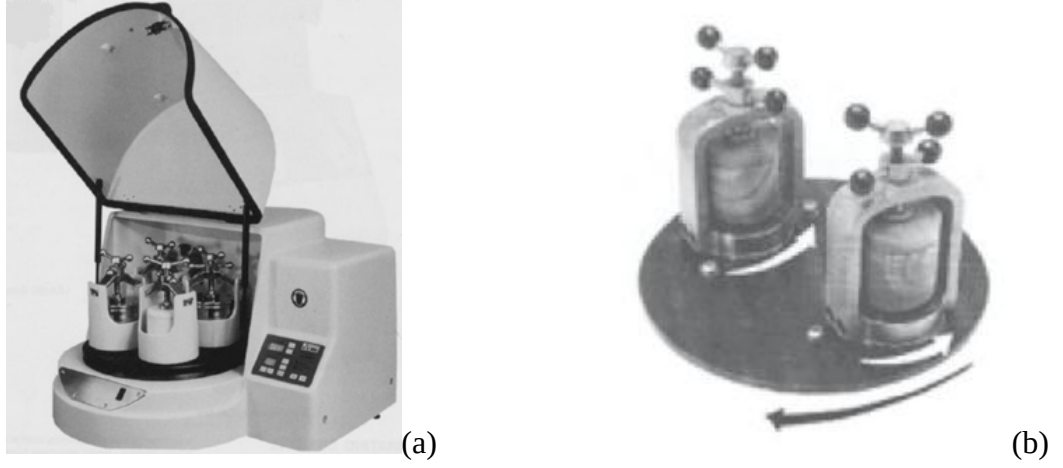


Şekil 2.4: SPEX 8000 karıştırıcı/öğütücü ve WC kap ve bilyeler (Suryaranayana, 2001).

2.2.1.2 Gezegen tipi öğütücü

Bu tip öğütücülerde birkaç yüz gram toz öğütülebilmektedir. Ancak bu tip öğütücüler Spex tipi yüksek enerjili bilyalı öğütücülerle karşılaştırıldığında düşük enerjili öğütücü olarak adlandırılmaktadır. Bunun sebebi ise; gezegen tipi öğütücünün (Şekil 2.5) bilyelerinin lineer hızı Spex'e göre daha yüksek olsa da çarpışma frekansının daha düşük olmasıdır. Bu öğütücülerde; dönen bir disk üzerine yerleştirilmiş kaplar

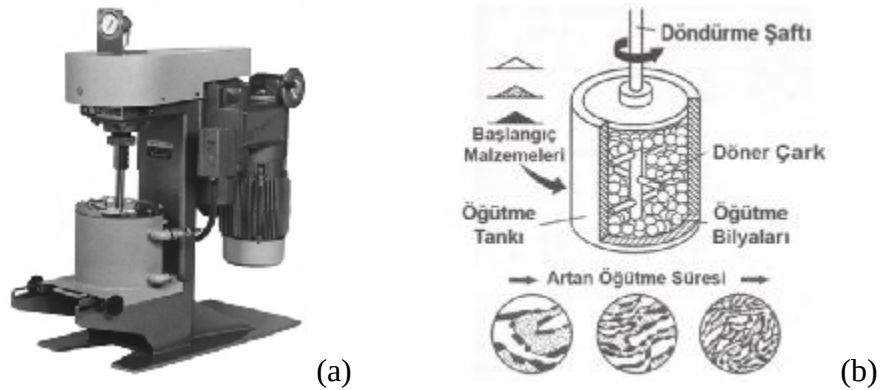
kendi etraflarında da dönerler yani gezegen hareketi yaparlar. Bu etki Spex’de olmayan merkezkaç kuvveti etkisini yaratır. Öğütücü kaplar ve bilyeler genel olarak silisyum nitrür, zirkonya, kromçeliği, tungsten karbürden yapılmaktadır (Suryaranayana, 2001).



Şekil 2.5: (a) Gezegen tipi öğütücü (Suryaranayana, 2001), (b) Gezegen tipi öğütücünün dönüş şeklinin şematik olarak gösterimi.

2.2.1.3 Atritör

Bu tip öğütücülerde oldukça yüksek miktarlarda toz öğütülebilmektedir (0.5 – 40 kg). Öğütme esnasında bilyelerin hızı 0.5 m/s kadardır ve bu nedenle düşük enerjili öğütücü kategorisindedir. Ticari olarak farklı büyüklük ve kapasitelerde atritörler mevcuttur. Öğütücü kaplar; paslanmaz çelik veya paslanmaz çelik kaplanmış alümina, silisyum karbür, silisyum nitrür, zirkonya malzemelerinden yapılmıştır. Öğütülecek toz; aşındırıcı ve bilyelerle bu kaplara yerleştirilir ve 250 devir/dakika hızla dönen ve kolları olan bir şaft ile karıştırılır (Suryaranayana, 2001).



Şekil 2.6: (a) 1-S model atritör, (b) Atritörün şematik gösterimi (German, 1994).

2.2.2 Proses değişkenleri

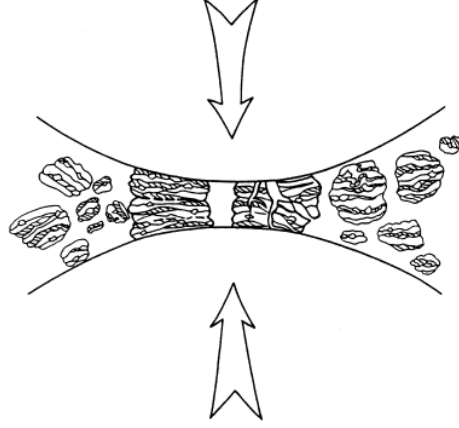
Mekanik alaşımlama karmaşık bir prosestir ve istenilen mikroyapıya ya da özelliklere ulaşabilmek için çeşitli değişkenlerin optimizasyonunu gerektirir. Tozun son özelliklerini etkileyen bu önemli parametreler; öğütme türü, öğütme kabı, öğütme hızı, öğütme süresi, bilye boyutu, türü ve boyut dağılımı, ağırlıkça bilye/toz oranı, öğütme atmosferi, proses kontrol ajanı, öğütme sıcaklığı ve kabın doluluk oranıdır (Suryaranayana, 2001).

Öğütme süresi prosesin en önemli parametresidir. Kullanılan cihaz, bilye : toz oranı ve öğütme sıcaklığı göz önünde bulundurularak seçilmelidir. Toz boyutu inceltme hızı öğütme enerjisi ve bilye:toz oranı ile artarken sıcaklık artışı ile düşer. Öğütme süresi artıkça, tozun kirlenme olasılığı da artar (Suryaranayana, 2001).

Öğütmeye etkileyen kuvvetler öğütme ortamının kütlesine bağlıdır. Küçük çaplı bilyeler yeterli düzeyde öğütme sağlamasına rağmen iri ve mukavemetli partiküller için büyük bilyeler kullanılmalıdır. Sert bilyeler yüksek oranda sürtünme ve aşınmaya neden olurlar. Partiküllerin aşınması buna örnek verilebilir. Çeşitli aglomerasyon ve soğuk kaynaklanmaları önlemek için kimyasal katkıları kullanılır. Yüzey aktif ajanlar öğütme süresince yüzey gerilimini azaltır ve daha kısa öğütme süresinde daha ince partiküllerin oluşmasını sağlar (Lindroos, 2004). Daha küçük bilyelerle daha iyi karıştırma sağlayan bir öğütücü ortam oluşturulurken daha uzun sürelerde öğütme tamamlanır (Upadhyaya, 1996).

2.2.3 Alaşımlama mekanizması

Birçok mekanik alaşımlama prosesinde öncelikli olarak toz bileşenleri istenilen stokiometrik oranda karıştırılır. Daha sonra öğütme ortamına alınır ve istenilen oranda bilye ilavesiyle homojen bir dispersiyon sağlanana kadar öğütülür (Goff, 2003). Mekanik alaşımlamanın esasını bilye toz çarpışmaları oluşturur (Fecht, 2002). Mekanik alaşımlama boyunca oluşan mikroyapı yenilenmesi soğuk kaynaşma, kırılma ve tekrar kaynaklanma kademelerinin tekrarlanmasıyla meydana gelir. Bu kademeler ise toz bileşenlerinin bilye/bilye ve bilye/öğütme kabı arasında öğütücü kuvvet bileşenlerine maruz kalması sonucu oluşur. Her bilye-toz-bilye çarpışmasında ortalama 0.2 mg ağırlığında 1000 partikül bilyelerin arasında kalır (Şekil 2.7). Çarpışma kuvvetleri partiküllerin deformasyon sertleşmesine uğramalarına ve daha sonra da kırılmalarına yol açar (Suryanarayana, 2001; Fecht, 2002).



Şekil 2.7: Bilye-toz-bilye çarpışmasının şematik gösterimi (Suryanarayana, 2001).

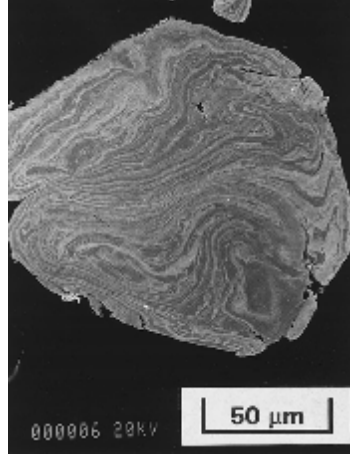
Mekanik alaşımlama; tozların karakterine göre 3 farklı kategoriye ayrılır:

- (1) Sünek-sünek
- (2) Sünek-gevrek
- (3) Gevrek-gevrek sistemler (Fecht, 2002).

2.2.3.1 Sünek-sünek sistemler

MA için en ideal kombinasyon olduğu düşünülür. Başarılı bir alaşımlama için toz karışımının en az %15 inin sünek faz olması önerilir. Bunun sebebi MA'nın tekrarlanan soğuk kaynaşma ve kırılma proseslerinden oluşması ve soğuk kaynaşmanın sünek olmayan sistemlerde meydana gelmemesidir. MA'nın ilk evresinde sünek bileşenler yassılaşıp plaka haline gelir. Birkaç partikül kalınlığında toz tabakası bilyelerin yüzeyine kaplanır. Bu da sünek sistemlerde bilye aşınmasını azaltır ve kirlenmeyi önler (Suryanarayana, 2001). İkinci aşamada ise yassılaştıran partiküller soğuk kaynaklanır ve bileşen metallerin lamelli kompoziti oluşur (Öveçoğlu, 1987). Ayrıca bu aşamada partikül boyutunda artış gözlenir. Artan öğütme zamanıyla partiküller deformasyon sertleşmesine uğrar, sertlik ve gevreklik artar ve partiküller kırılmaya başlar. Oluşturulan partiküller daha eş eksenli boyutlardadır (Suryanarayana, 2001). Öğütme ilerledikçe; kaynaklanmış lamelli tabakalar ve kaba ve ince tozlar kırılmaya başlarlar (Şekil 2.8). Bu kademedeki MA herhangi bir ısıya gerek kalmaksızın azalan difüzyon mesafesi ve kafeste artan hata konsantrasyonu sayesinde meydana gelir (Öveçoğlu, 1987). Bu aşamada sertlik ve partikül boyutu bir doyuma ulaşır ve öğütmenin devamında atomik boyutta alaşımlama meydana gelir. Böylece katı çözeltiler, metallerarası bileşikler ya da amorf fazlar oluşur. Artık

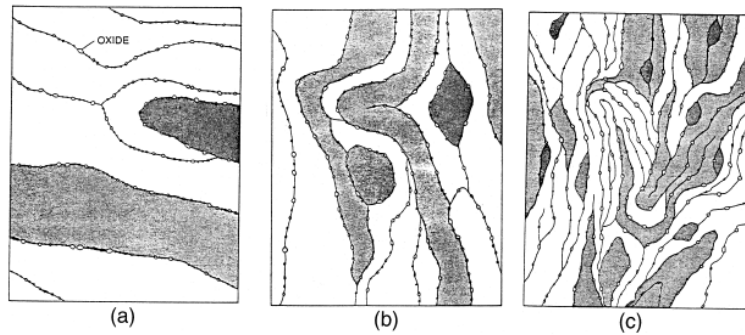
lameller arası mesafe çok inceler hatta kaybolur ve optik mikroskopla gözlenemez (Öveçoğlu, 1987; Suryanarayana, 2001).



Şekil 2.8: Bir sünek-sünek (Ag-Cu) sisteminin kıvrılmış lamelli mikroyapısını gösteren SEM görüntüsü.

2.2.3.2 Sünek-gevrek sistemler

Öğütmenin ilk aşamasında sünek faz yine yassılaşıırken gevrek faz kırılmaya başlar. Bu kırılan partiküller sünek faz tarafından çevrelenir ve hapsedilir (Şekil 2.9.a) (Öveçoğlu, 1987). Devam eden öğütlemeyle sünek lameller deformasyon sertleşmesine uğrar ve ikizlenir. mikroyapı yenilenir (Şekil 2.9.b). Son aşamada ise lamelli mikroyapı gelişir, lameller arası boşluklar azalır ve gevrek partiküller (eğer matrisde çözünmüyorsa) homojen bir şekilde sünek matrisde disperse olur (Şekil 2.9.c) (Öveçoğlu, 1987; Suryanarayana, 2001). Öte yandan eğer gevrek faz sünek matrisde çözünüyorsa alaşımlama meydana gelir ve kimyasal homojenlik sağlanır (Suryanarayana, 2001).



Şekil 2.9: Sünek-gevrek toz karışımının mekanik alaşımlanmasıyla mikroyapısında meydana gelen değişimin şematik gösterimi. Bu tipik bir oksit dispersiyon sertleşmesi örneğidir (Suryanarayana, 2001).

2.2.3.3 Gevrek-gevrek sistemler

Bu sistemler iki ya da daha fazla gevrek bileşenden meydana gelir. Aksi halde; sünek fazın yokluğu soğuk kaynaklanmayı önler ve alaşımlanma meydana gelmez. Öğütme boyunca sürekli olarak partiküller kırılır ve partikül boyutu azalır. Çok küçük partikül boyutlarında tozun karakteri değişir ve sünek davranmaya başlar. Dolayısıyla partikül boyutunda azalma daha fazla mümkün olmaz. Ayrıca; bu sistemlerde daha gevrek olan fazın kırılıp daha sünek olan faza hapsediği de gözlenmiştir (Suryanarayana, 2001).

2.2.4 Mekanik öğütmeyle gümüş nanopartiküllerinin üretimi

Son yıllarda gelişen nanoteknolojiyle antibakteriyel malzemeler önemli bir konu haline gelmiş ve bu konuda en dikkat çekici malzeme gümüş olmuştur. Gümüşün azalan partikül boyutuyla antibakteriyel özelliğinin arttığı gözlenmiştir (Sharma, 2006; Chen, 2008). Bunun nedeni ise gümüş nanopartiküllerin yüksek yüzey alanlarından ötürü daha büyük boyuttaki partiküllere göre daha verimli iyonlaşmasıdır (Damm, 2008). Bu sebeple nanogümüş partiküllerinde, boyut ve şekil kontrolü sağlamak için birçok üretim tekniği geliştirilmiştir. Kimyasal redüksiyon, polyol prosesi, radyolitik metot (Kim, 2004), biyosentez (Durán, 2007), mekanik öğütme bunlardan birkaçıdır (Pratap, 2005). Kimyasal redüksiyon yöntemiyle istenilen boyutlarda nanogümüş partikülü üretilir. Bu yöntemin dezavantajı kullanılan kimyasalların pahalılığı, toksikliği, çevresel ve biyolojik zararlarıdır (Lee ve Yeo, 2003). Bu nedenle çevreye zararlı olmayan yeni ve duyarlı nanopartikül üretim proseslerinin geliştirilmesine büyük bir ihtiyaç doğmuştur (Sastri, 2003). Bu amaçla kullanılabilecek yöntemlerden biri mekanik öğütmedir.

Mekanik öğütme ve mekanik alaşımlama teknikleri; kullanılan nanoparçacık üretim tekniklerinin (18 yöntem arasından) yaklaşık olarak % 35'ini oluşturmaktadır (Menceloğlu ve Kırca, 2008). Bunun nedeni mekanik öğütmenin basit ve ucuz ekipman, kısa sürede fazla miktarda ürün elde edebilme, oda sıcaklığında çalışma (güvenlik ve enerjide avantaj) gibi çok önemli avantajlarının olmasıdır. Öte yandan nanoteknolojide büyük bir çalışma alanı haline gelmiş gümüş nanopartiküllerinin (<http://www.utexas.edu/cola/progs/sts/nanofuture/economies/market.html>) mekanik öğütme ile üretimi konusunda literatür oldukça zayıf kalmaktadır.

Keskinen, AgCl ve Na'un yer değiştirme reaksiyonundan yararlanarak Ag nanopartiküllerini mekanokimyasal yoldan sentezlemeye çalışmıştır. Gezegen tipi öğütücüde yaptığı çalışmasında boyutu 50 ile 1000 nm gibi geniş bir aralıkta değişen gümüş partikülleri elde etmiştir (Keskinen, 2001).

Pratap ise yaptığı çalışmada; elementel gümüşün öğütülmesinde yüzey aktif madde olarak kullanılan stearik asitin etkisini incelemiştir. Atritör kullanarak 2, 4, 8, 16, 32 ve 48 saatlik öğütmeler yapılmış ve bu  ğ tmelerle en düşük partikül boyutuna 16 saat sonunda ulaşılmıştır. 32 saatlik çalışmada ise partikül boyutunun arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni gümüşün sünek karakterinden dolayı soğuk kaynaşmaya meyilli olmasıdır. Stearik asitli ve stearik asitsiz yapılan deneyler kıyaslandığında stearik asitin soğuk kaynaşmayı geciktirici etkisi tespit edilmiştir. Artan  ğ tme süreleriyle XRD piklerinin sürekli genişlemesi kristalit boyutunun öğütmeyle azaldığının göstergesidir. Yapılan hesaplamalarla en düşük kristalit boyut 30 nm olarak 4 saatlik öğütme sonucunda tespit edilmiştir (Pratap, 2005).

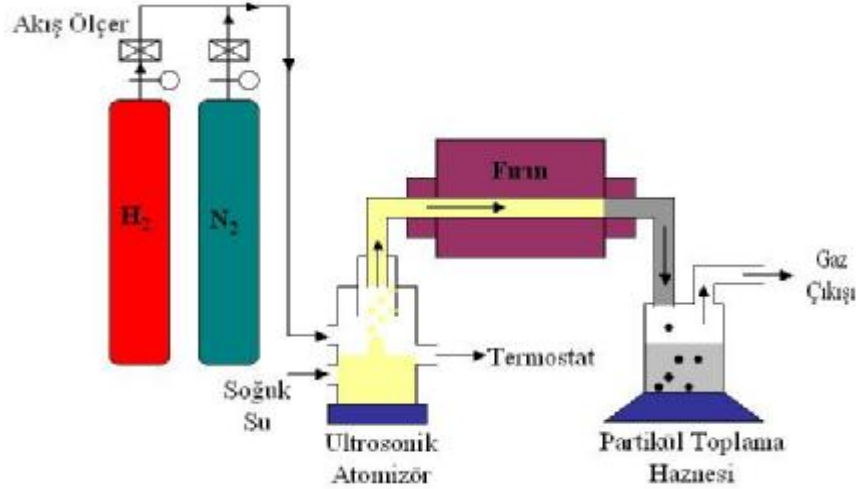
Bu çalışmada; çeşitli öğütücü sistemlerin gümüşün öğütülme davranışı üzerine etkisi ve yüzey aktif ajan olarak kullanılan stearik asitin miktarının belli aralıklarla düzenli olarak arttırılmasının farklı morfolojideki Ag tozlarının öğütülme davranışı üzerine etkisi incelenmiştir. Daha sonra optimum koşullarda üretilen gümüş tozlarıyla PP ve PU kompozitler hazırlanmış ve bu tozların yapı içerisindeki dağılımı ve davranışı incelenmiştir.

2.3 Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi

Bu yöntemde sprej ultrasonik atomizör tarafından oluşturulmaktadır. Oluşturulan sprejin pirolizi ve taşınması yöntemin esasını oluşturur. Ultrasonik atomizör uzun yıllardan beri medikal alanda ve ince film üretiminde sprej oluşturma amaçlı kullanılmaktadır. Fakat mikron altı partiküllerin ilk olarak bu yöntemle  retimi Grenoble Nükleer Araştırma Merkezi (CENG) tarafından geliştirilmiş ve 1971 yılında Pirosol tekniği ismiyle bu yöntemin patenti alınmıştır. Ultrasonik atomizasyon tekniği özellikle üstün kaliteli yarıiletken oksit ince filmlerin üretiminde ön plana çıkmıştır (Raa, 1992).

Ultrasonik Sprej Piroliz (USP) tekniği çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip aglomere olmamış nano boyutlu metalik

tozların, intermetalik bileşenlerin ve seramik malzemelerin üretilmesine imkân veren çok yönlü bir yöntemdir. Yöntemde başlangıç bileşeni olarak yüksek safiyette metal tuzları veya bu tuzların veya ikincil hammaddelerin temizlenmiş liç çözeltileri kullanılabilir. Yöntemde ilk olarak ultrasonik atomizör kullanılarak başlangıç çözeltisinden aerosol oluşturulur. Aerosol damlacıkları yüksek frekansta (100 kHz-10 MHz) ses ötesi dalgaların gaz sıvı arayüzeyine yönlendirilmesiyle oluşturulmaktadır. Oluşan damlacığın taşıyıcı gaz ile fırına taşınması sırasında, ısıtılmış bölgeye yaklaşmasıyla buharlaşmanın etkisiyle damlacık boyutunda çekilme meydana gelir. Daha sonra fırın içerisinde termal parçalanma ya da redükleyici gaz yardımıyla indirgenme sonucunda damlacığın dönüşümü gerçekleşir ve son olarak ise katı partikül oluşur (Gençer, 2009). Şekil 2.10'da USP yönteminde kullanılan düzeneğin şematik görünümü görülmektedir.



Şekil 2.10: USP düzeneğinin şematik görünümü (Ebin ve Gürmen, 2007).

USP yönteminde üretilen partiküllerin boyutu ve dağılımı, ultrasonik atomizörün frekansı, oluşan damlacığın boyutu, kullanılan başlangıç çözeltinin konsantrasyonu, çalışma sıcaklığı ve fırında bekleme süresi gibi proses parametrelerine bağlıdır (Jocanovic, 2004). USP tekniği, diğer üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında, üretimin kolaylığı ve düşük maliyet gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca bu yöntemde üretilen partiküllerin boyutu, mikroyapısı, partikül bileşimi doğrudan kontrol edilebilmektedir (Oh ve Bang, 2007).

2.3.1 Ultrasonik spreylir piroliz yöntemiyle gümüş nanopartiküllerinin  retimi

Gümüş nanopartiküllerinin ultrasonik spreylir piroliz tekniği ile üretimi konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Kalyana ve arkadaşları (Kalyana, 2005); gümüş nitrat çözeltisi kullanarak 650–900 C sıcaklıkları arasında konsantrasyona bağlı olarak değişen boyutlarda gümüş nanopartikülleri üretmişlerdir. Yapılan diğer bir çalışmada ise USP tekniğinde farklı bir yöntem kullanılmış ve gümüş nanopartikülleri MgO partiküllerinin üzerinde üretilmiştir. Çalışmada, düşük konsantrasyon ve Ag/MgO mol oranında, düşük sıcaklıkta ve yüksek gaz akış hızında ortalama 48 nm boyutunda gümüş partikülleri elde edilmiştir (Shi ve diğ., 2008).

T B TAK 107M505 projesi çerçevesinde ultrasonik spreylir piroliz tekniğiyle gümüş nanopartiküllerinin eldesi üzerine de çalışmış hidrojen taşıyıcı/redükleyici gazı ile 105  C’de yapılan deneylerde ortalama boyutu 20-30 nm olan çok küçük nanopartiküller  retilenbilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise daha b   k ve yoğun partiküllerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Deneyisel çalışmalarda üretilen partiküllerin boyut aralığı konsantrasyonun 0.05M olduğu çözelti için 30nm-500nm, 0.1M için 100nm-450nm, 0.2M için 180nm-1100nm ve 0.4M için 50nm-1050nm olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar konsantrasyonun artmasıyla tane boyut dağılımının da arttığını ve her iki taşıyıcı/redükleyici gaz içinde optimum çözelti konsantrasyonunun 0.1 M olduğunu göstermektedir (Yazıcı, 2009).

Bu çalışmada ise; T B TAK 107M505 projesi çerçevesinde Yazıcı’nın elde ettiği gümüş nanopartikülleriyle PP granülleri kaplanarak ekstrüderden ge irilmış ve çeşitli analizler için numuneler hazırlanmıştır. Bu sayede USP ve MM yöntemleriyle üretilen gümüş partiküllerinin PP içerisinde dağılımı ve davranışları karakterize edilmiş ve kıyaslanmıştır.

2.4 Kompozitler

Kompozit malzemeler; iki ya da daha fazla bileşenden oluşan ve iki ya da daha fazla fazdan oluşan malzeme grubu olarak tanımlanırlar. Bu malzemeler mikroskobik seviyede heterojendirler.

Kompozit malzemeler için kesin bir tanımlama bulunmamakla beraber, kompozit tanımının kabul edilebilir olabilmesi için 3 önemli nokta bulunmaktadır;

(i) Fiziksel olarak birbirinden ayrı ve mekanik olarak ayrılabilir iki ya da daha fazla bileşenden oluşmalıdır.

(ii) Birbirinden ayrı olan malzemelerin karıştırılmasıyla oluşturulmalıdır. Bu karıştırma bir malzemenin diğeri içerisinde kontrollü yollarla disperse edilmesiyle başarılı olabilir ve istenilen optimum özelliklere ulaşılabilir.

(iii) Bileşen malzemelerin özelliklerinden çok kendi özellikleriyle ön plana çıkmalıdır.

Kompozit malzemeler 3 ayrı kategoride incelenir; (1) partikül kompozitler; sürekli matris fazı içerisinde disperse olmuş ayrık partiküllerden oluşan, (2) lifli kompozitler, (3) tabakalı kompozitler; iki sürekli fazın birbiri içine girmesiyle oluşan kompozit gruplarıdır (Nielsen ve diğ., 1974).

Kompozit malzemeler; hızla gelişip geleneksel malzemelerin yerini almıştır. Bunun sebebi kompozit malzemelerin çok üstün özellikler gösterebilmeleridir. Bu da her bir bileşenin kendi üstün özelliklerinin birleştirilmesiyle elde edilir.

Kompozit malzemelerin özelliklerini oluşturan etmenler; pekiştirici fazın biçimi, sistemin morfolojisi, bileşenlerin özellikleri ve fazlar arasındaki arayüzey özellikleridir (Nielsen ve diğ., 1974).

Aslında birçok ticari polimerik malzeme kompozit yapıdadır. ABS kauçuğu, birçok pekiştirici faz içeren termoset reçineler, grafit fiber içeren polimerler, cam gibi malzemeler buna örnek olarak verilebilir. Homojen tek bir faz içeren polimer yapı yerine kompozit malzeme tercih edilmesinin sebepleri şöyle sıralanabilir (Nielsen ve diğ., 1974);

(i) Sertliği, dayanımı ve boyutsal kararlılığı arttırmak,

(ii) Tokluğu veya darbe direncini arttırmak,

(iii) Isıl distorsiyon sıcaklığını arttırmak,

(iv) Gaz ve sıvı geçirgenliğini düşürmek,

(v) Elektriksel özellikleri iyileştirmek,

(vi) Maliyeti düşürmek.

Bu çalışmada; PP ve PU matris malzemeleri olarak kullanılırken pekiştirici faz olarak gümüş tozu kullanılmıştır.

2.4.1 Matris Malzemeleri

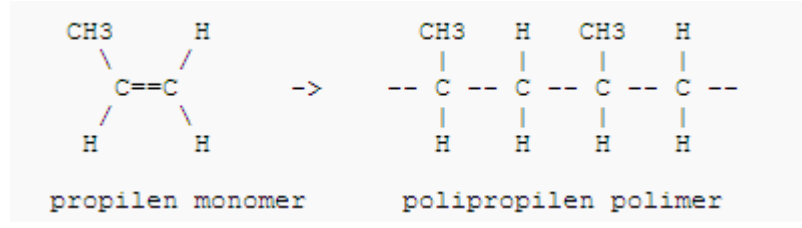
2.4.1.1 Polipropilen

Polipropilen ticari olarak en çok kullanılan termoplastik polimerlerden biridir. Düşük fiyatı, kolay şekillendirilebilirlik ve geri dönüşüm özelliklerinden dolayı önemi giderek artmaktadır. Ambalajlama, koruyucu kaplama, otomotiv, elektrik ve eşya endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Pehlivan, 2001).

Polipropilen, yüksek saflıktaki propilen (%99.9) gazinin basıncı altında, Ziegler-Natta katalizörleri yardımıyla radikalik polimerleşmeyle elde edilir. Yarı kristalin yapılı, 0.902 ile 0.910 g/cm³ yoğunluklu bu polimer, termoplastiklerin en hafiflerinden biridir. Erime noktası 164°C dir. Polipropilen, polar olmaması nedeniyle yüksek dielektrik katsayısına ve ısı izolasyon özelliğine sahiptir. Uygulamada, derişik sülfürik asit, nitrik asit, potasyum bikromat, kerosen ve karbon tetraklorür hariç diğer tüm kimyasallara karşı oldukça dayanıklıdır. Homopolimerlerin 25°C 'de ortalama 175000 psi esneklik modülleri ve 4900 psi civarında gerilme dayanımları vardır. Dolgu maddeleriyle yapılan takviye ile esneklik modülü 350000 psi'ye kadar artırılabilir. Polipropilen %80 lik sülfürik aside ve derişik hidroklorik aside 100°C 'ye kadar dayanıklılık gösterir. Ayrıca 80°C altında organik çözücülere olan direnci de oldukça iyidir. Diğer olefin reçineler gibi, oksitleyici asitler tarafından yavaş etkilenir. Organik bileşiklerin polipropileni etkileme oranları hayli düşüktür. Absorblama olayı sıcaklıkla doğru orantılı ve çözücünün polarlık özelliği ile ters orantılı olarak değişir. Polipropilen, molekül yapısındaki tersiyer karbon atomu nedeniyle güneş ışığına karşı dayanıksız bir malzemedir (www.tosanplastik.com/polipropilen.html).

Polipropilen, termoplastiklere uygulanan bütün metodlarla işlenebilir. Enjeksiyonla kalıplama tekniğinde, çok küçük ayrıntıları olan küçük kalıplar kullanılarak yüzeyi oldukça düzgün, boyut kararlılığı iyi olan parçalar imal edilebilir.

Propilen monomeri 3 C, 6 H atomundan meydana gelir ve iki C atomu birbirine çift bağla bağlanmıştır. Bu çift bağ sayesinde polimerizasyon reaksiyonu başlar.



Şekil 2.11: Propilen monomeri ve polipropilen
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Polipropilen>).

Polipropilenin özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

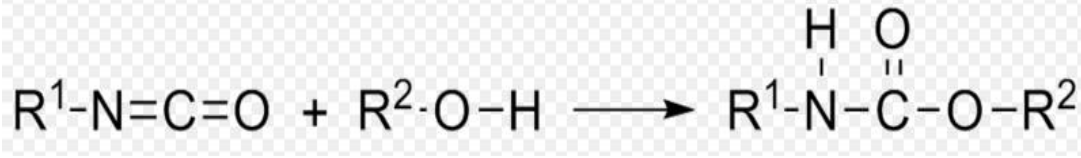
- Ø Nispeten düşük fiziksel özellikler,
- Ø Düşük ısı dayanımı,
- Ø Kimyasallara karşı mükemmel dayanım,
- Ø Yarı saydam yapı,
- Ø Düşük fiyat,
- Ø Kolay şekillendirilebilirlik.

Bunların haricinde polipropilen yüksek molekül ağırlıklı bir polimerdir. Yarı kristalin yapısı polimer zincirlerinin düzenli sıralanması ile oluşur. Mekanik dayanım, tokluk, yüksek yumuşama noktası , düşük yoğunluk gibi özelliklerin kombine edildiği bir polimerdir. Dezavantajları; düşük sıcaklıktaki gevrekliği, oksidanlar, ısı ve UV ışınına karşı düşük dayanımıdır (Moore, 1996).

Polipropilen üretilirken ısı ve UV ışına karşı duyarlılığı kompanse edilip uzun dönem performansı garanti edilmelidir. Bu nedenle birçok katkı maddesi kullanılır. Proses stabilizatörleri polimeri proses esnasında korurken, antioksidan ve ışık stabilizatörleri ısı ve ışığın yüzeydeki zararlı etkilerini önlemek amacıyla kullanılır (Pehlivan, 2001).

2.4.1.2 Poliüretan

Poliüretan (PU) ilk kez 1937 yılında Bayer ve arkadaşları tarafından, diizosiyanatın katılma polimerizasyonu kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı monomerlerden çıkarak değişik özelliklere sahip PU'lar elde edilebilmektedir. Genel yapısı ve polimerizasyon reaksiyonu şekil 2.12'de görülmektedir (<http://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane>).



Şekil 2.12: Genel bir poliüretan reaksiyonu ve oluşan poliüretanın genel yapısı.

PU'lar sahip oldukları özelliklerinden dolayı çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Sağlamlık, dayanıklılık, düşük yoğunluk, kolay üretilebilirlik, sıkışmaya direnç, düşük ısı iletkenliği, petrol ve benzine direnç, su absorlamama, esneklik, çok esneklik, aşınmaya direnç, yağa ve çözücülere direnç, çarpmaya direnç gibi özelliklerle kullanım amaçlarına uygun üretilirler (Pulat, 1990). Çizelge 2.2'de PU'ların kullanım alanlarına göre kullanım miktarları yüzdeleriyle verilmiştir.

Bütün bu kullanım alanlarının dışında PU'lar en çok kullanılan biyomalzemelerden biridir. Yeterli kan uyuşabilirlikleri ve yüksek mekanik özellikleri bu tercihe neden olmaktadır. Ayrıca üretim ve son şekillendirme kolaylıkları, sterilize edilebilmeleri ve toksik grup içermemeleri biyolojik amaçlı kullanım alanlarının genişletmektedir.

PU'lar blok kopolimerler olup camısı ve yarı kristalin sert faz üretan grupları, viskoz veya jelimsi yumuşak makroglikol yapı içinde dağılmış durumdadır. Sert ve yumuşak fazların yapısındaki bu uyumlu dağılımı PU'a üstün mekanik ve fiziksel özellikler kazandırmıştır. Ayrıca yapılan çalışmalarda poliüretan biyolojik parçalanabilirlik açısından incelenmiş ve uzun süreli implant malzemesi olarak kullanım için çok uygun olduğu görülmüştür (Pulat, 1990).

Çizelge 2.2: Poliüretanın 2004 yılı kullanım alanları ve miktarları (US verileri, 2004).

<i>Kullanım Alanı</i>	<i>Kullanılan PU miktarı (milyon pound)</i>	<i>Yüzde kullanım (%)</i>
İnşaat ve Yapı Sektörü	1459	26.8
Otomotiv Endüstrisi	1298	23.8
Eşya ve Yatak Endüstrisi	1127	20.7
Aksesuar	278	5.1
Paketleme Endüstrisi	251	4.6
Tekstil	181	3.3
Makine Endüstrisi	178	3.3
Elektronik	75	1.4
Ayakkabı Endüstrisi	39	0.7
Diğer kullanım alanları	558	10.2
Toplam	5444	100.0

2.4.2 Pekiştirici Faz

2.4.2.1 Gümüş tozu

Gümüş, periyodik tabloda simgesi Ag olan, beyaz, parlak, kıymetli bir metaliktir. Atom numarası 47, atom ağırlığı 107,87 g dır. Ergime noktası 961,9°C, kaynama noktası 1950°C ve özgül ağırlığı da 10,5 gr/cm³ tür. Çoğu bileşiklerinde +1 değerliklidir. Ag sembolü Latince argentum kelimesinden gelir.

Gümüş çok eski zamanlardan beri bilinmekle birlikte altın ve bakırdan sonra keşfedilmiştir. Altın az olmasına rağmen, dünyanın her yanına yayılması sebebiyle daha önce kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca tabii halde gümüş az olup, çok derinlerde bulunmaktadır. Gümüşün M.Ö. 3100 yıllarında Mısırlılar ve M.Ö. 2500 yıllarında Çinliler ve Persler tarafından kullanıldığı belirtilmiştir. En çok rastlanan gümüş filizleri; argentit (Ag₂S) ve gümüş klorür (AgCl) olmaktadır. Arsenik veya antimonla karışmış sülfür filizleri de vardır.

Gümüş, çok iyi dövülebilen, sünek bir metaldir. Bir gram gümüşten 2 km uzunluğunda ince tel çekilebilir. Yaklaşık atom çapı 1,444 ansgtröm değerini alır. Atmosferde oksitlenmeye karşı büyük bir mukavemet gösterir. Bakırdan daha zor, altından ise daha kolay oksitlenir. Standart elektrot potansiyeli 0,7978 V dur. Asitlere ve birkaç organik maddeye karşı dayanıklıdır. Fakat nitrik asit ve derişik sıcak sülfürik asitte kolayca eritilir. Ayrıca kükürt ve birçok kükürt bileşikleriyle hemen birleşir (<http://ansiklopedi.bibilgi.com/G%C3%BCm%C3%B9%C5%9F>).

Gümüş çok iyi optik, elektrik, termal özelliklere sahip, biyouyumluluğu çok yüksek olan ve özellikle son yıllarda nanoteknolojinin gelişmesiyle kullanım alanı çok fazla genişleyen bir malzemedir. Optik malzemelerden yara bantlarına kadar kendine çok çeşitli kullanım alanları bulmuştur (Wei, 2009).

Bu çalışmada amaç; ucuz ve kolay aynı zamanda çevreye duyarlı bir yöntem olan mekanik öğütme ile nano boyutta gümüş tozlarının üretimi ve bu tozlardan hareketle antibakteriyel polimer kompozit üretimidir.

Yapılan deneylerde %99.9 saflıkta ve -325 mesh büyüklüğünde Alfa AesarTM marka saf gümüş tozu, başlangıç tozu olarak kullanılmıştır.

2.4.3 Polimer-nanogümüş kompozitleri

Polimerlerin içine gümüş nanopartiküllerini katmak için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Gümüş; iyon aşılama yöntemiyle polietilen, poliüretan, polivinilklorür, silikon kauçuğu gibi polimerlere katılmış ve nanogümüş partikülleri yüzey altında meydana gelmiştir. Diğer bir yöntem özellikle yüksek miktarlarda üretim söz konusu olduğu zaman oldukça büyük bir avantaj sağlayan ekstrüzyon esnasında gümüş tuzunun termal redüklenmesidir. Damm'in çalışmasında gümüş asetat tuzu ekstrüzyon esnasında redüklenmiş ve polimer/nanogümüş kompozitleri üretilmiştir. Ayrıca Damm bu kompozitlerin Ag^+ iyon salınım kinetiğini incelemiştir. Çünkü gümüş iyonları sadece gümüş partiküllerinin yüzeyinde meydana gelir ve antibakteriyelliği sağlaması için polimerden salınmalıdır. Polimer matrisin gümüş iyonunun salınma kinetiği üzerine etkisi çalışılmış ve polimerlerin bazı özellikleriyle ilgili bir takım bulgular ortaya çıkmıştır:

- Ø Polimerlerde çapraz bağlanma gümüş iyon salınımını azaltır.
- Ø Hidrofilik polimerlerden gümüş iyon salınımı hidrofobik polimere göre daha verimlidir.
- Ø Yarı kristal polimerlerde azalan kristalinite oranıyla gümüş iyon salınımı artar.

Öte yandan polimerin birçok özelliğinin salınım üzerine etkisi olduğundan bu konu oldukça karmaşıktır ve henüz araştırılma aşamasındadır (Damm, 2008).

Yukarıda da bahsedildiği gibi kullanılan polimerlerin daha etkin antibakteriyel özellik göstermesi için higroskopik yani nem çeken olması (yani polimerin polar olması) ve kristalinitesinin düşük olması istenir. Bunun nedeni de suyun polimer içine difüzyonunu kolaylaştırarak Ag ün kolay iyonlaşmasını ve yüzeye ilerlemesini sağlamaktır. Dolayısıyla poliamid (PA) bu konu için oldukça uygun bir polimerdir. Yapılan son çalışmalar ise apolar ve kristalin yapıda olmasına rağmen ticari bir polimer olan polipropilene (PP) büyük bir ilgi olduğunu göstermektedir (Kumar, 2006).

Wei'nin çalışmasında polipropilen/nanogümüş oranı ağırlıkça 100:0.3 ve 100:0.5 mertebelerinde tutulmuş oran arttıkça antibakteriyelliğin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada iki yöntem karşılaştırılmış; birincisinde polimer toz haline getirilip nanogümüşle karıştırılmış ve eriyik döndürmeyle çekilmiş, ikincisinde atom sökme yöntemiyle kaplama yapılmıştır. Antibakteriyellik testi sonucunda atom sökme

yöntemiyle yüzeye kaplanan gümüşün; iyonlarının yüzeye salınımı daha kolay olduğundan daha iyi antibakteriyel özellik gösterdiği bulunmuştur (Wei, 2009).

Kumar 2006'da yaptığı çalışmasında ise yüzey alanı $0.78 \text{ m}^2/\text{g}$ olan elementel Ag tozunu ağırlıkça %8 içeren PP kompozitler hazırlamış ve bu kompozitlerin Ag^+ iyonunun salınım kinetiğini ve antibakteriyel özelliğini incelemiştir. Elde edilen kompozitlerin yüzeyindeki Ag metalinin hemen yükseltgendiği tespit edilmiştir. Metalik halde Ag sistemden salınmamıştır. Öte yandan kompozitin iç kısımlarında kalan Ag ün salınımını tespit edebilmek için numunelerin yüzeyi PP ile kaplanmış ve bu numunelerde 3 gün sonra düşük konsantrasyonlarda gümüş salınımı tespit edilmiştir. Bu kompozitin iç kısmının da anibakteriyelliğe katkıda bulunduğunun göstergesidir. Ag^+ salınımı 15 gün boyunca takip edilmiş zamanla kompozitten salınan Ag^+ iyonu konsantrasyonunun arttığı gözlemlenmiştir (Kumar, 2006).

Öte yandan Münstedt 2005'de PA ile yaptığı çalışmayla PP/Ag kompozitlerinin PA/Ag kompozitlerine göre daha düşük Ag^+ iyon salınımı yaptığını ispatlamıştır (Münstedt, (2005a)).

Ayrıca pekiştirici fazın Ag^+ iyon salınımına etkisi araştırılmış bu amaçla zeolit, TiO_2 gibi farklı taşıyıcı fazlar içeren Ag^+ iyonlu pekiştiriciler kullanılmıştır. Aynı deney yüzey alanı $0.78 \text{ m}^2/\text{g}$ olan elementel Ag için de tekrarlanmıştır. Toplam Ag içeriği bütün PA kompozitlerde ağırlıkça %0.8'dir. 14 gün boyunca yapılan Ag^+ iyon salınım testleri sonucu kısa vadede en çok iyon salınımını JMAC ve AM 91455 pekiştiricili kompozitler göstermiştir. Öte yandan elementel Ag içeren kompozit bu sürede iyi ölçüde Ag^+ iyon salınımı gösterememiştir. Zeolit, TiO_2 gibi taşıyıcı fazların polimerin yapısında porlar oluşturması suyun difüzyonunu kolaylaştırmış ve kısa vadede etkin antibakteriyel kompozitler elde edilmiştir. Uzun vadede ise elementel Ag içeren kompozitler oldukça efektif Ag^+ iyon salınımı yapar. Bu da yine aynı çalışmada ağırlıkça % 0.3, yüzey alanı $0.78 \text{ m}^2/\text{g}$ olan elementel Ag'ü içeren kompozit için yapılan deney sonucu kanıtlanmıştır. Üç gün sonra başlayan ölçümler 5 ay sonra yine tekrarlanmış ve Ag^+ iyon salınımı tespit edilmiştir. Ayrıca Ag^+ iyon salınım potansiyeli ile antibakteriyelliğin birebir ilişkili olduğu da bulunmuştur (Kumar, 2006). Yapılan bütün bu deneyler Ag^+ iyonu salınımını kontrol eden 2 parametrenin varlığını göstermektedir; kristalinite ve suyun difüzyonunu (Münstedt, (2005a)); Kumar, 2005; Kumar, 2006).

Münstedt yaptığı bir başka yayında PA/Ag kompozitlerinin mekanik özelliklerini incelemiş artan Ag konsantrasyonu ile kompozitin sertlik, uzama, elastik modül ve kristalinite değerlerinin düştüğünü tespit etmiştir. Bununla birlikte suyun polimere difüzyonunun ise bu değerlerde artırıcı etki yaptığı bulunmuştur (Münstedt, (2005b)).

Bir başka çalışmada ise; yapıdaki zeolitin PP nin kristalinitesini arttırdığı ve Ag'ün ekstrüderden çekilen PP'nin bozunma sıcaklığını düşürdüğü tespit edilmiştir (Tıhmınlıoğlu, 2005).

Dastjerti'nin çalışmasında ise (Dastjerti, 2008) polipropilen tozu ve nanogümüşle kaplanmış TiO₂ partikülleri çift vidalı ekstruderde karıştırılmış ve masterbatch haline getirilmiştir. Daha sonra polipropilen granülleriyle bu masterbatchler çeşitli oranları sağlamak üzere (%0.20-%0.35-%0.50-%0.75-%1) 240 °C de eriyik döndürme işlemiyle iplik haline getirilmiştir. Bu çalışmada; en iyi antibakteriyel özellik %0.75 Ag/TiO₂ içeriğinde elde edilmiştir. Bunun sebebi %1 Ag/TiO₂ içeriğinde aglomerasyon gözlenmesidir. Aynı şekilde kristalinitesi en düşük olan yine %0.75 Ag/TiO₂ içerikli nanokompozittir. Kristalinite tayini: (1) yoğunluk ölçümü, (2) DSC analizi olmak üzere iki farklı yöntemle yapılmıştır. Artan gümüş miktarıyla kristalinitenin düşme nedeni ise; gümüşün termal iletkenliğinin polipropilene göre çok yüksek olması nedeniyle hızlı soğuma sağlayıp kristalleşmeye zaman tanımamasıdır.

Bütün bunların yanı sıra birçok biyomedikal uygulamada güçlü antibakteriyel etki yaratmak önemlidir ve bu nedenle bu uygulamalarda istenen artan gümüş miktarını polimere yükleyebilmektir. Bu amaçla Nam çalışmasında hidrofilik, biyolojik olarak parçalanabilen, yenilenebilir, toksik olmayan ve yüksek oranda por içeren selüloz asetatı çalışmış ve elektrospinning yöntemiyle AgNO₃ kullanarak bu polimerin yapısında 2.8nm'lik Ag nanopartikülleri sentezlemeyi başarmıştır. Yine aynı çalışmada bir diğer başarı bu polimere ağırlıkça %6.98 oranında Ag yüklenmesidir (Nam, 2008).

2.5 Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi

Enjeksiyon kalıplama plastik ürün üretiminde kullanılan en önemli prosestir. Bugün termoplastiklerin 1/3'ünden fazlası, tüm polimerlerin yarısından fazlası bu yöntemle

üretilmektedir. Enjeksiyon kalıplama tekniği; küçük ve kompleks şekilli parçaların yüksek boyut hassasiyetinde üretimini sağlar (Gramann ve Osswald, 2008).

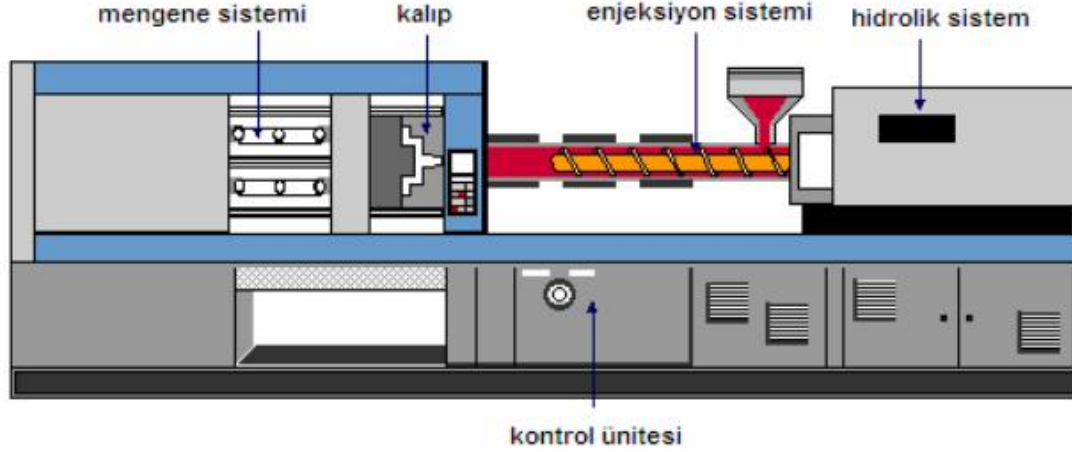
İlk plastik enjeksiyon kalıplama cihazının geliştirilmesi 1865’de bilardo topu üreticisi Phelan&Collendar Firma’sının fildişi bilardo topları yerine alternatifinin bulunması için 10000\$’lık büyük ödül ilanı vermesiyle başlar. 28 yaşındaki Hyatt bu ödül üzerine nitroselüloz üzerine çalışmaya başlar, yüksek kalitede bir bilardo topu yapar ve ödülü almak yerine bir başka firmada çalışmaya başlar. 1872 yılında John Smith, Jesse Locke ve Hyatt ilk plastik enjeksiyon kalıplama makinesinin patentini alırlar (Gramann ve Osswald, 2008).

Enjeksiyon kalıplama; katı termoplastik bir malzemenin akışkanlık kazanıncaya değin ısıtılmasının ardından basınç altında kapalı bir kalıp boşluğuna nakledilip kalıbın şeklini alırken soğumasından ibarettir (Weir, 1975) Bir başka deyişle enjeksiyon kalıplama; enjeksiyon ve ergiyik polimerin kalıp içinde katılaşması kademelerinden oluşan bir polimer üretim yöntemidir. İstenilen ürün özelliğine göre enjeksiyon kalıplama cihazının uygun ayarlarının yapılması ve uygun kalıp sıcaklığının ayarlanması gerekir. Polimerler genel olarak termoset ve termoplastik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Termosetler oda sıcaklığında sıvı ya da katıdırlar. Kalıplandıktan sonra ısıtırlar ve sertleşirler. Böylece istenilen şekli alırlar. Termoplastikler oda sıcaklığında katıdırlar. Isıyla eritilebilirler veya yumuşayabilir. Daha sonra bir kalıba gönderilerek ya da farklı bir yöntemle şekillendirilir ve istenilen şekil içerisindeki polimer soğutulur. Termosetlerden farklı olarak termoplastikler yeniden ısıtılabilir yeniden şekillendirilebilirler (Shaharuddin, Salit ve Zainudin, 2006). Polimerler genel olarak termoset ve termoplastik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Termosetler; oda sıcaklığında sıvı ya da katıdırlar. Kalıplandıktan sonra ısıtırlar ve sertleşirler. Böylece istenilen şekli alırlar. Termoplastikler oda sıcaklığında katıdırlar. Isıyla eritilebilirler veya yumuşayabilir. Daha sonra bir kalıba gönderilerek ya da farklı bir yöntemle şekillendirilir ve istenilen şekil içerisindeki polimer soğutulur. Termosetlerden farklı olarak termoplastikler yeniden ısıtılabilir yeniden şekillendirilebilirler (Shaharuddin, Salit ve Zainudin, 2006).

Enjeksiyon Kalıplama; seri üretime en uygun kalıplama yöntemidir. Termoplastikler yanında termoset polimerlerede uyarlanabilir. Termosetler; oda sıcaklığında sıvı ya da katıdırlar. Kalıplandıktan sonra ısıtırlar ve sertleşirler. Böylece istenilen şekli alırlar. Termoplastikler; oda sıcaklığında katıdırlar. Isıyla eritilebilirler veya

yumuşayabilir. Daha sonra bir kalıba gönderilerek ya da farklı bir yöntemle şekillendirilir ve istenilen şekil içerisindeki polimer soğutulur. Termosetlerden farklı olarak termoplastikler yeniden ısıtılabilir yeniden şekillendirilebilirler (Shaharuddin, Salit ve Zainudin, 2006).

Bir enjeksiyon kalıplama makinesi Şekil 2.13’de de görüldüğü gibi kabaca hidrolik, enjeksiyon, kalıp, mengene ve kontrol ünitelerinden oluşmaktadır.



Şekil 2.13: Enjeksiyon Kalıplama Makinesi'nin bölümleri.

Hidrolik ünitesi sonsuz vidanın hareketini sağlar. Enjeksiyon ünitesinde polimer malzeme ergime sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve böylece plastiklik kazanır. İç kısımdaki sonsuz vida döndüğünde kalıp için gerekli malzemeyi istenen basınçta kalıba enjekte eder ve kalıp dolduğunda durur. Parça bir süre kalıpta beklerken soğur ve katılaşır. Daha sonra kalıp mengene yardımıyla açılır ve parça bir bölmeye düşer veya robot kol ile alınır. Her parça için gerçekleşen bu işlemler bütününe döngü denir. Sonsuz vidanın hızı, enjeksiyon hızı, enjeksiyon basıncı, besleme stoğu sıcaklığı, kalıp sıcaklığı ve soğuma zamanı önemli enjeksiyon kalıplama parametreleridir (İhvan, 2008). Enjeksiyon kalıplamayı etkileyen diğer proses parametreleri: kalıp geometrisi, çıkış basıncı, malzemenin özellikleri, ergime hızı ve akış sırasındaki ısı transfer özellikleri şeklinde sıralanabilir (Shaharuddin, Salit ve Zainudin, 2006).

Genel olarak plastik enjeksiyon makinalarının kontrol sistemleri, hidrolik yağ sıcaklığını, basıncını ve akış hızını; kovan sıcaklığını, kilitleme kuvvetini kontrol eden ve bu değerlerin arzu edilen sürelerde arzu edilen limitler içinde kalmasını sağlayan sistemlerin tümünü içerir. Ayrıca unutulmaması gereken önemli unsurlardan biri de kalıp sıcaklığıdır. Parça kalitesi özellikle iki temel enjeksiyon

parametresiyle belirlenmektedir: basınç ve sıcaklık. Basınca bağlı olan enjeksiyon hızının kaliteye etkisi ise sınırlıdır.

Boyut ve ağırlığa ait tüm kalite hususları kalıp içi basıncıyla ilgilidir. Kalıp içi basınç eğrisi her çevriminde (enjeksiyon proses çevrimi) sabit olarak sağlanması halinde, tüm olumsuz etkiler dengelenerek, son ürün hep sabit kalitede elde edilecektir.

Ütüleme basıncı: çöküntü izlerini engellemek için yapılır. Ütüleme basıncı gerekli enjeksiyon basıncının %30-60'ı kadardır.

Enjeksiyonla basılmış bir parçanın özellikleri çalışılan malzemeye ve proses koşullarına bağlıdır. Son ürün özelliklerinin hangi proses parametresine bağlı olduğu Çizelge 2.3'de basit olarak verilmiştir.

Çizelge 2.3: Enjeksiyon Kalıplamada Son Ürün Özelliklerinin Bağlı Olduğu Proses Parametreleri.

Etkili Parametre	Son ürün özelliği
Enjeksiyon Hızı	Mekanik Özellikler
Eriyik Sıcaklığı	
Kalıp Sıcaklığı	
Kalıp İçi Basıncı	
Ütüleme Basıncı	
Eriyik Sıcaklığı	Boyutsal Kararlılık
Kalıp Sıcaklığı	Çarpılma
Kalıp İçi Basıncı	
Ütüleme Basıncı	
Enjeksiyon Hızı	Yüzey Kalitesi
Eriyik Sıcaklığı	
Kalıp Sıcaklığı	
Basınç	Diğerleri
Sıcaklık	

Sistemde sıcaklığı (hem eriyik sıcaklığını hem de kalıp sıcaklığını) etkileyen faktörler şöyle özetlenebilir:

ØVidaya beslenen daha fazla malzeme miktarı daha fazla ısı gerektirir.

ØEnjeksiyon hızı: daha hızlı dolum kayma geriliminden dolayı daha yüksek sıcaklıklara neden olur.

ØYolluk uzunluğu: daha uzun yolluk daha fazla sıcaklık gerektirir.

ØParça kalınlığı: parçanın daha kalın kısımları daha uzun soğuma süreleri gerektirdiğinden daha düşük sıcaklıklarda kalıplanır (Shaharuddin, Salit ve Zainudin, 2006).

Enjeksiyon kalıplama makinesi genel olarak enjeksiyon ünitesi, kilitleme sistemi ve kalıp ünitesinden oluşur.

Enjeksiyon ünitesinin görevi: polimeri eritmek, eriyik polimeri vida bölmesinde tutmak, kalıba enjeksiyonu gerçekleştirmek ve soğuma süresince ütüleme basıncını sürdürmektir. Enjeksiyon ünitesi besleme haznesi, vida, ısıtma bantları, kontrol vanaları ve memeden oluşur (Gramann ve Osswald, 2008).

Kilitleme sisteminin görevi kalıbı açmak, kapamak ve kalıp dolarken ve ütüleme esnasında kalıbı kapalı tutmaktır. Kilitleme sistemi mekanik, hidrolik ya da her iki sistemin kombinasyonu olmak üzere 3 şekilde olabilir (Gramann ve Osswald, 2008).

Kalıp ünitesi enjeksiyon kalıplama makinesinin merkez noktasıdır. Kalıp, eriyik polimerin en ince kısımlara kadar ilerlemesine, eriyik polimerin soğumasına ve ürünün düşmesine yardımcı olur. Kalıp ünitesi genel olarak yolluk, yolluk girişi, kalıp boşluğu, soğutma sistemi, malzeme düşürme sisteminden oluşur (Gramann ve Osswald, 2008).

Bir plastik parçanın enjeksiyon kalıplanması için geçen süreye enjeksiyon kalıplama çevrimi denir. Çevrim kalıbın kapanmasıyla başlar. Daha sonra polimer kalıba enjekte edilir. Kalıp boşluğu dolduğunda malzemenin çökmesini önlemek için ütüleme basıncı uygulanır. Bu aşamada vida dönmeye başlar ve bir sonraki parçanın basımı için gerekli stoğu vida önüne besler. Daha sonra vida geri gider. Bu sırada kalıptaki malzeme yeterince soğur, kalıp açılır ve malzeme düşer. Toplam çevrim süresi denklem 2.1 ile hesaplanır (Gramann ve Osswald, 2008):

$$t_{\text{çevrim}} = t_{\text{kapanma}} + t_{\text{soğuma}} + t_{\text{düşme}} \quad (2.1)$$

$t_{\text{düşme}}$ ve t_{kapanma} en fazla birkaç saniyeden ibarettir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZLAR

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar aşağıda tanıtılmaktadır.

3.1 Mekanik Öğütme Cihazları

Öğütme cihazı olarak 1200 rpm hızında Spex™ 8000D (Spex) ve 1000 rpm hızında Fritsch™ Pulverisette 7 gezegen tipi öğütücü (Fritsch) kullanılmıştır. Bütün deneylerde 6.35 mm çapında çelik bilya kullanılmış ve bilya/toz ağırlıkları oranı 10:1 olarak ayarlanmıştır. Şekil 3.1’de çift kavanozlu “Spex™ 8000D” yüksek enerjili bilyalı öğütücü ile Fritsch™ Pulverisette 7 gezegen tipi öğütücü görülmektedir. Ayrıca besleme stoğu üretiminde Fritsch™ Pulverisette 5 gezegen tipi öğütücü kullanılmıştır.



Şekil 3.1 : (a) SPEX™ yüksek enerjili bilyalı öğütücü. (b) Fritsch™ Pulverisette 7 gezegen tipi öğütücü.

3.2 Hidrolik Pres

Mekanik öğütülmüş gümüş tozları tek eksenli hidrolik preste 4 mm çapında silindirik çelik kalıp kullanılarak, 400 kg’lık yük altında preslenmiştir. Preslemede

kullanılan kalıplar, numunelerin kalıptan kolayca çıkarılabilmesi için çinko stearat ile yağlanmıştır. Şekil 3.2’de kullanılan tek eksenli hidrolik pres gösterilmektedir.



Şekil 3.2 : Tek eksenli hidrolik pres.

3.3 Ekstrüder

107M505 nolu TUBİTAK Projesi kapsamında laboratuvarımıza alınan Dynisco™ marka laboratuvar tipi ekstrüder (LME 230) (Şekil 3.3, (a)) ile hazırlanan besleme stokları istenilen oranda son ürünü sağlamak üzere polimerlerle karıştırılmıştır. Ekstrüderden çıkan polimer yine aynı proje kapsamında alınan granülatöre (Şekil 3.3, (b)) beslenerek enjeksiyon kalıplama makinesine beslemek üzere granüller haline getirilmiştir.



Şekil 3.3: (a) Laboratuvar Tipi Ekstrüder Dynisco LME 230. (b) Granülatör Dynisco LEC 230 Model.

3.4 Enjeksiyon Kalıplama Cihazı

Hazırlanan polimer-nano toz besleme stoğu Arburg Allrounder 221 K model enjeksiyon kalıplama cihazında son ürün haline getirilmiştir.

3.5 Karakterizasyon Çalışmaları

3.5.1. Partikül boyut ölçüm cihazı

Başlangıç tozunun ve mekanik öğütülmüş tozların partikül boyut dağılımı ölçümleri Malvern Instruments™ marka Mastersizer 2000 (Şekil 3.4) model lazer partikül boyut ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Partikül boyut ölçümleri saf su ortamında yapılmıştır. Ölçüm esnasında kullanılan saf su Elga™ marka saf su cihazından sağlanmıştır. Cihazda ölçüme başlamadan önce tozlar Bandalin™ Sonorex marka ultrasonik banyoda bekletilerek aglomerasyonların dağıtılması amaçlanmıştır.



Şekil 3.4: MALVERN INSTRUMENTS™ Lazer partikül boyut ölçüm cihazı.

3.5.2 X-ışınları difraktometresi (XRD) cihazı

Başlangıç tozları, mekanik alaşımlanmış tozlar ve sinterlenmiş numunelerin faz analizleri BRUKER™ D8 Advance marka X-ışınları difraktometresi (XRD) cihazında, 40 kV ve 40 mA şartlarında $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.5’de BRUKER™ D8 Advance marka X ışınları difraktometresi cihazı görülmektedir.

Her kristalin X-ray difraksiyon paterni farklıdır ve Denklem 3.1’deki Bragg kuralıyla kristalin yapısında hangi atomların olduğu bulunur:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

Bragg kuralındaki değişken d kristaldeki düzlemler arası mesafeyi ifade eder ve kristalin atomik yapısı hakkında bilgi verir. θ gelen X-ray ışıınıyla düzlemden yansıyan ışıın arasında kalan açı, λ gelen X-ray ışıının dalgaboyu, n ise tamsayıdır.

Bir X-ışıınıları kırınım deseninden bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe, tek kristalin veya taneciğin yönelimi, bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı, tanecik boyutu, stresi ve şekli hakkında bilgi edilebilir. Ayrıca yarı kristalin bir polimerin yapısı da X-ışıınılarıyla incenebilir. Atomların kristaldeki konumları bulunduktan sonra polimerin %kristalite değeri hesaplanabilir. Günümüzde amorf polimerlerin zincir konformasyonu da XRD tekniğiyle çalışılmaktadır (Champbell ve White, 1989).



şekil 3.5: BRUKER™ X Işıınıları difraktometresi.

3.5.3 Yoğunluk ölçümleri

Tozların görünür yoğunluğu, şekil 3.6'da görülen dökme yoğunluk ölçüm seti yardımıyla tespit edilmiştir. Preslenmiş numunelerin ham yoğunlukları ise, hacimsel boyutların ölçülmesi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Her iki metodda da ölçümler üçer kez tekrarlanmış birbirine çok yakın değerler bulunmuş ve bu değerlerin ortalamaları alınmıştır.



Şekil 3.6: Dökme yoğunluk ölçüm seti.

Arşimed yoğunlukları Şekil 3.7’de görülen Precisa™ XB220A hassas terazisinde ölçülmüştür.



Şekil 3.7: Precisa™ XB220A terazi.

3.5.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Çalışmada kullanılan başlangıç tozu ve farklı sürelerde mekanik öğütülmüş tozların mikroyapısal karakterizasyon çalışmaları Jeol™-JSMT330 (Şekil 3.8) marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8: Jeol™-JSMT330 taramalı elektron mikroskobu.

3.5.5 Yüzey alanı ve mikroporozite ölçümleri

Yüzey alanı ölçümleri laboratuvarımızda bulunan Quantachrome™ Autosorb-1 marka BET cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9 : Quantachrome Autosorb-1 marka BET cihazı.

3.5.6 Diferansiyel termal kalorimetre (DSC)

Diferansiyel termal kalorimetre (DSC), örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan yada salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile örnekten gelen yada uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. DSC, Diferansiyel termal analiz (DTA) ile aynı ölçüm prensiplerini kullanır. Her ikisinde de örnek ve referans örneği bulunur. DTA'da referans numune ile örnek numune arasındaki sıcaklık farkı ölçülür. Bu yolla kantitatif analizlere geçilir. Fakat bu sıcaklık farkı cihazın termal özelliklerine, hücrenin termal kapasitesine oldukça bağlıdır. Hücrenin termal iletkenliği herhangi bir geçiş entalpisini belirlemede çok önemlidir. Bu nedenlerle DTA kantitatif analizlerde DSC kadar güvenilir değildir. Farklı olarak DSC'de, örnek sıcaklığı ile referans örnek sıcaklığı aynı tutulur. Eğer örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla örnekteki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanır (Champbell ve White, 1989).

Kullanılan PP ve PU matris fazlarının termal analizleri laboratuvarımızdaki SDT Q600TA™ DTA-DSC-TGA cihazıyla (Şekil 3.10) yapılmıştır. Bu yolla

kompozitlerin erime entalpisi değerleri saptanarak % kristalite miktarları hesaplanmıştır.



şekil 3.10: SDT Q600™ DTA-DSC-TGA cihazı.

3.5.7 Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi

Infrared (IR) spektroskopisi polimerlerin zincir yapısı, dallanma derecesi, konformasyonu, yapısındaki fonksiyonel gruplar, kısaca malzemenin moleküler yapısı hakkında bilgi verir (Sibilia ve diğ., 1988. Cahn ve diğ., 1993).

Moleküllerin IR ışığını (0.78–1000 μm dalga boylu veya 12800– 10 cm^{-1} dalga sayılı) absorpsiyonuyla molekül titreşim hareketlerinin değişiminin ölçümüne dayanır. Bir molekülün titreşim modları sadece IR ışığın frekansına karşılık gelen özel frekanslarda oluşur. Enerji elektronları uyaracak kadar çok değildir. IR ışığın absorpsiyonu sonucu molekülde bağ gerilme veya bükülmesinin genliği artar. Farklı bağlar farklı titreşim enerjilerine sahiptirler ve farklı IR spektrumu verirler. Böylece moleküler yapının analizi mümkün olur (Sibilia ve diğ., 1988).

İnfrared Bölgesi üçe ayrılır: 1- Yakın (0.78 μm -2.5 μm), 2- Orta (2.5 μm —25 μm), 3- Uzak infrared (25 μm -1000 μm). Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdii için özellikle anorganik bileşiklerin (Koordinasyon Bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

Asimetrik polar bağlar genelde IR-aktiftir. Simetrik bir moleküldeki apolar bağlar zayıf absorbasyon gösterirler veya hiç absorbasyon göstermezler (IR-aktif değildir). Bu nedenle IR spektroskopisinde genellikle asimetrik bağların analizi yapılır (Champbell ve White, 1989).

Polimer kompozitlerin FT-IR ölçümleri BruckerTM Alpha-P FT-IR cihazında yapılmıştır.

3.5.8 Spektrofotometre

Spektrofotometre CM-503i marka cihazla polimer kompozit numunelerin renk kaybı testleri yapılmıştır.

3.5.9 Kontak Açısı Ölçüm Cihazı

KSV Cain 200 temas açısı ölçüm cihazıyla numunelerin hidrofiliklik testleri yapılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

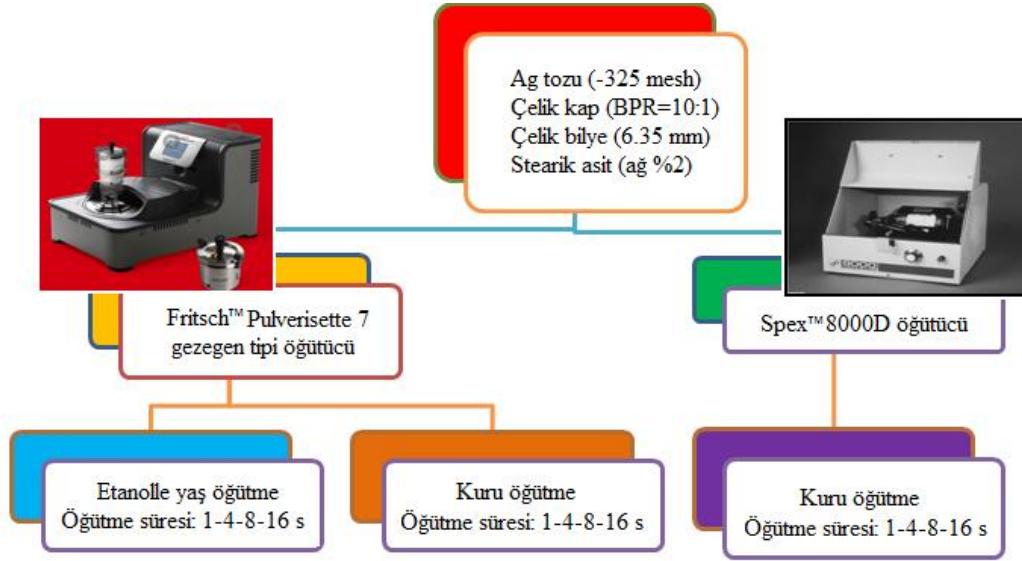
4.1 Gümüş Tozunun Mekanik Öğütülmesi

Bu çalışma kapsamında sünek karakterli gümüş tozlarının mekanik öğütme davranışı farklı yüksek enerjili öğütme cihazları ile kuru ve yaş öğütme koşullarında incelenmiştir. Bu süreçlerde öğütme süresinin, farklı başlangıç toz morfolojisine ve boyuta sahip gümüş tozu kullanımının ve yüzey aktif katışıgının varlığı ve miktarının süreç üzerine etkileri incelenmiş olup gerçekleştirilen çalışmalar dört farklı başlık altında (Method 1, Method 2, Method 3, Method 4) sunulmuştur.

4.1.1 Method 1

%99.9 saflıkta Alfa Aesar™ marka, küresel saf gümüş tozunun (Ag1) (-325 mesh büyüklüğünde) öğütülmesinde öğütme cihazı olarak 1200 rpm hızında Spex™ 8000D (A) ve 1000 rpm hızında Fritsch™ Pulverisette 7 gezegen tipli öğütücü (B) kullanılarak öğütülme davranışı incelenmiştir. Üç farklı deney seti planlanmıştır. Bütün deney setlerinde 5 g gümüş tozu ve yüzey aktif ajan olarak 0.1 g (ağırlıkça gümüş tozunun %2'si oranında) stearik asit kullanılmıştır. Birinci set; B tipi öğütücüde 10 ml etanol ilave edilerek yaş öğütme (B-yaş) şeklinde gerçekleştirilmiştir. İkinci set yine B tipi öğütücüde kuru öğütme şeklinde (B-kuru) yapılmıştır. Üçüncü sette ise A tipi öğütücü (A-kuru) kullanılmıştır. Tüm öğütmelerde öğütme süreleri 1, 4, 8 ve 16 s'dir. Deneyler, çelik öğütme kaplarında 6.35 mm çapında çelik bilya kullanılarak yapılmıştır. Öğütme deneyleri sırasında kullanılan bilya/toz ağırlıkları oranı 10:1'dir (Yumakgil ve diğ., 2009).

Şekil 4.1'de Method 1'e ait deney planı şematik olarak gösterilmiştir.

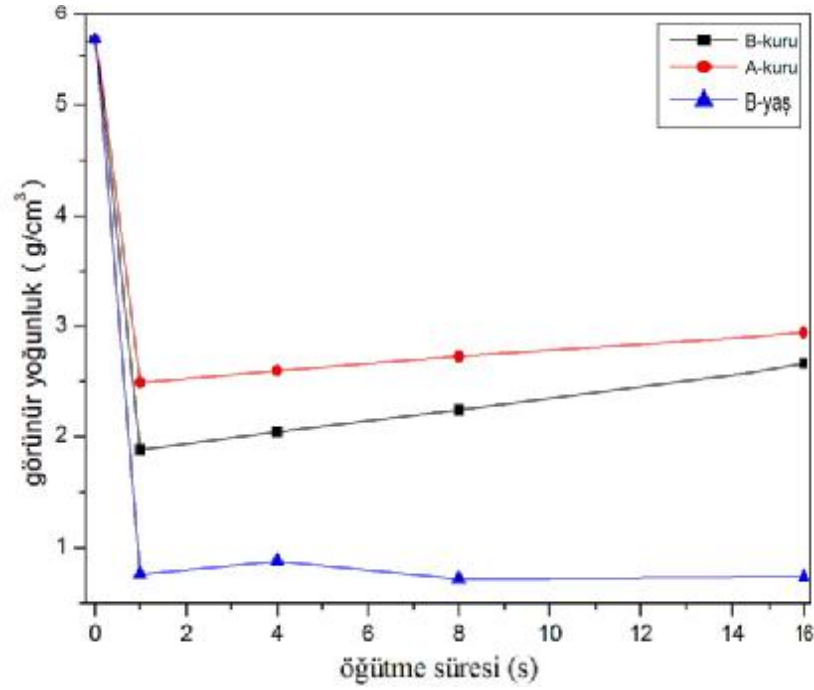


Şekil 4.1 : Method 1 deneylerinin şematik gösterimi.

4.1.2 Method 1 karakterizyon çalışmaları

4.1.2.1 Görünür yoğunluk ölçümleri

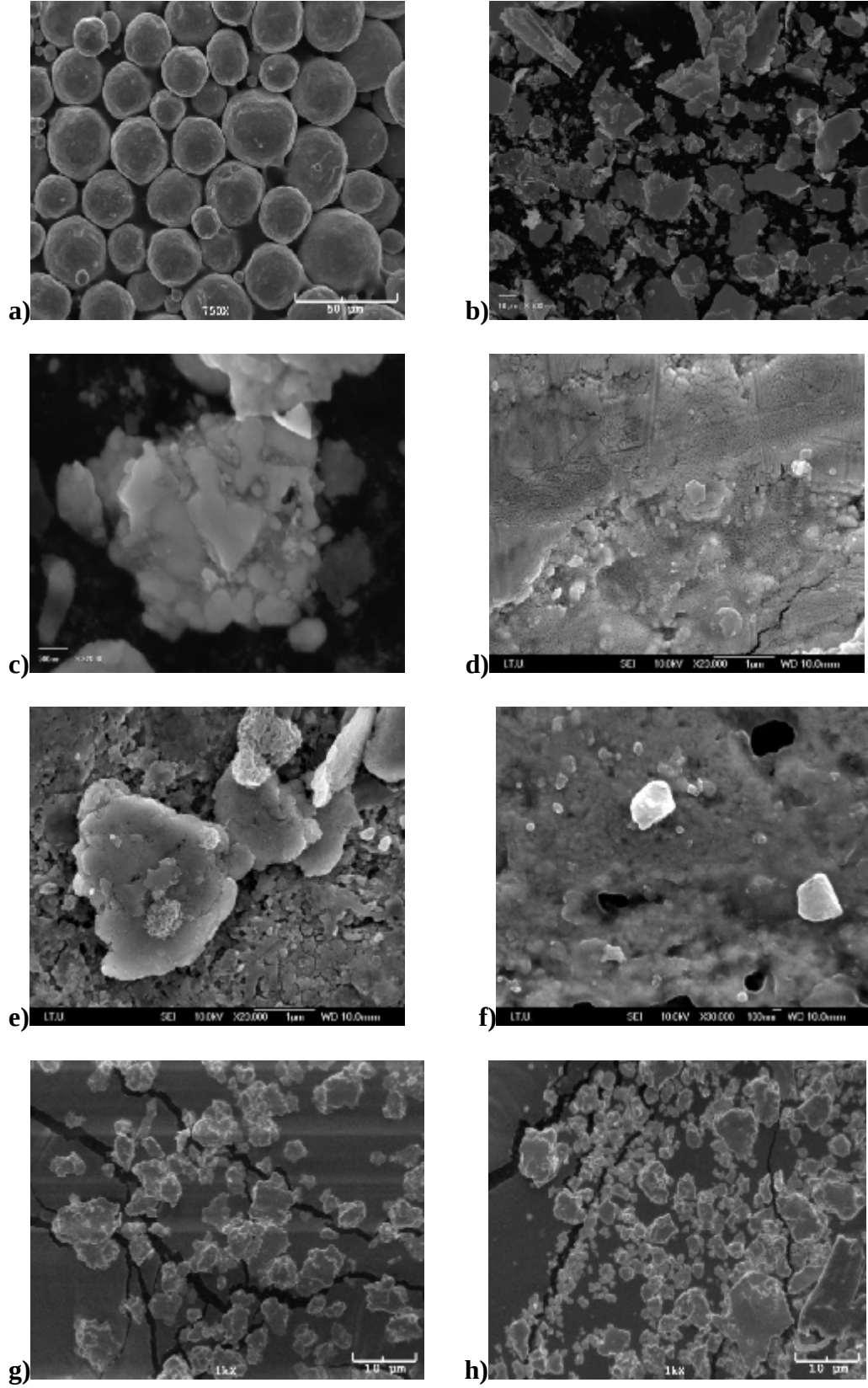
Öğütülmüş gümüş tozlarının görünür yoğunluk değerlerinin değişimi şekil 4.2’de görülmektedir. Görünür yoğunluk tozun paketlenme davranışının bir ölçüsüdür ve tozun aglomerasyon eğilimi ve yüzey alanı hakkında fikir verir. Üç farklı yöntemle öğütülmüş tozların hepsinde 1 saatlik öğütme sonunda görünür yoğunluk değerlerinde keskin bir düşüş gözlenmiştir. Fakat en düşük görünür yoğunluk değerine B tipi yaş öğütme sonucunda ulaşılmıştır. 1 saatten fazla yapılan öğütmelerde ise tüm öğütme sistemlerinde görünür yoğunluk değerleri artan bir eğilim göstermiştir.



Şekil 4.2 : Öğütme süresine bağlı olarak tozların görünür yoğunluk değerlerinin değişimi.

4.1.2.2 Taramalı elektron mikroskopisi ile mikroyapı incelemeleri

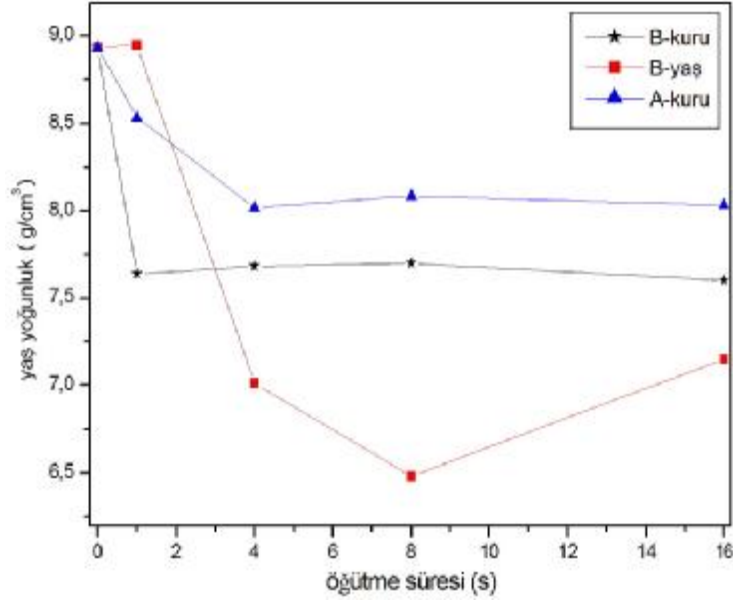
Öğütülmüş tozların mikroyapılarındaki değişim Şekil 4.3’de gösterildiği üzere taramalı elektron mikroskopisiyle (SEM) yapılan çalışmalarla incelenmiştir. Başlangıç gümüş tozunun birbirinden bağımsız, 25-100 μm büyüklüğünde, küresel partiküller halinde olduğu görülmüştür. Partikül boyut dağılımı (LPS) ölçümünde ise d_{50} değeri (Hacmin %50’sinin sahip olduğu ortalama toz boyutu) 53.7 μm bulunmuştur. Başlangıç tozunun küresel morfolojisinin öğütme koşulları altında oldukça değiştiği ve partikül boyutunun azaldığı SEM incelemeleri sonucu (Şekil 4.3a-h) tespit edilmiştir. Şekil 4.3b’de görüldüğü üzere B tipi yaş öğütme, şekil 4.3e’deki kuru öğütmeye kıyasla daha yapraksı, yassı morfolojide tozların oluşmasına neden olmaktadır. Şekil 4.3c’de görüldüğü üzere 1 saatlik öğütme sonucunda partikül boyutu nm düzeylerinde azalmış ama levhalaşan partiküller kısmen üst üste gelerek hacimsel bütünlüklerini korumuşlardır. Artan öğütme süreleriyle her 3 sistemde de partikül boyutunun azaldığı fakat aynı zamanda soğuk kaynaşmanın arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.3 : (a) Başlangıç gümüş tozu. (b ve c) 1s B tipi yaş öğütme sonunda, (d) 8s B tipi yaş öğütme sonunda, (e) 1s B tipi kuru öğütme sonunda, (f) 8s B tipi kuru öğütme sonunda, (g ve h) 1s A tipi kuru öğütme sonundaki gümüş tozlarının SEM görüntüleri.

4.1.2.3 Yaş yoğunluk ölçümleri

Öğütülen tozların sıkıştırılabilirlik davranışları tek eksenli preste çelik kalıp kullanılarak çalışılmıştır. Silindirik kalıpta, 400 kg yük altında 4mm çapında numuneler preslenmiştir. Kompaktlanan tozların ağırlıkları ve hacimsel kesitleri ölçülerek yaş yoğunlukları hesaplanmıştır. Şekil 4.4’de görüldüğü üzere artan öğütme süreleriyle yaş yoğunluk değerleri azalan bir meyil göstermiştir.



Şekil 4.4: Öğütme süresine bağlı olarak tozların yaş yoğunluk değerlerinin değişimi.

4.1.2.4 BET analiziyle yüzey alanı ölçümleri

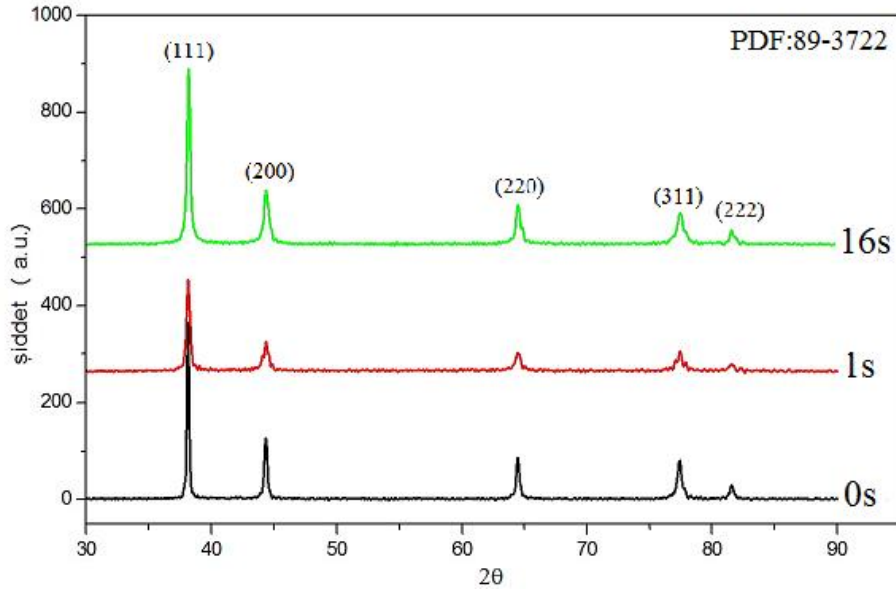
Yüzey alanı ölçümleri BET analiziyle yapılmıştır. Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere başlangıç tozunun yüzey alanı 0.2 m²/g iken, 1 saatlik B tipi kuru öğütme sonucu yüzey alanı 5.1 m²/g’a yükselmiştir. Öğütme süresi arttırılmış ve 16 saatlik öğütme sonucunda yüzey alanı 0.9 m²/g’a düşmüştür. Bunun sebebinin öğütme sırasında deformasyon neticesinde lamelleşen Ag partiküllerinin soğuk kaynaklanması olduğu düşünülmektedir. Artan öğütme süresiyle artan yüzey alanına cevap veren yüzey aktif maddesi olarak kullanılan stearik asidin belli süre sonunda etkinliğini yitirdiği veya yüksek enerjili öğütmenin neden olduğu ısıyla bozunmasının soğuk kaynaklanmayı teşvik ettiği söylenebilir.

Çizelge 4.1: Method1 ile öğütölmüş çeşitli numunelerin BET analiz sonuçları.

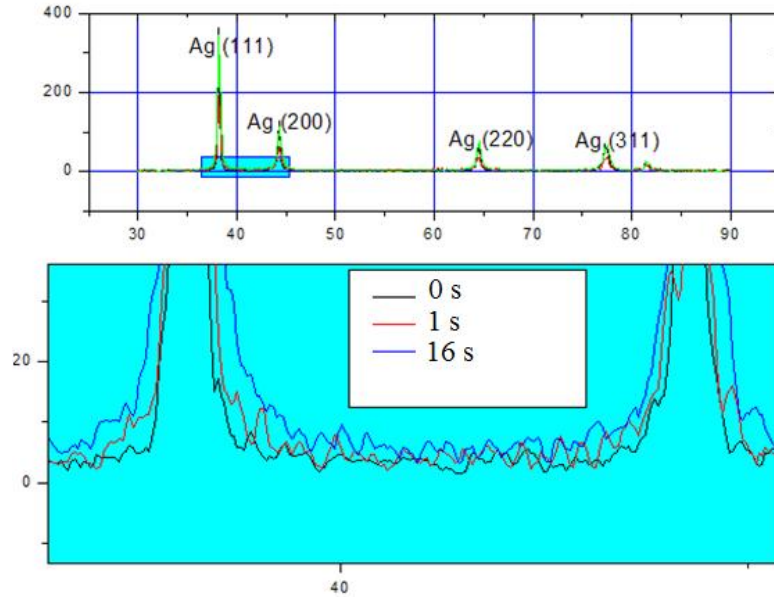
Örnek	Başlangıç tozu	1s B-kuru	16s B-kuru	1s A-kuru	1s B -yaş	8s B-yaş	16s B-yaş
Yüzey alanı (m ² /g)	0.20	5.08	0.95	0.48	1.40	1.67	1.65

4.1.2.5 X-Ray difraktometresiyle (XRD) yapılan analizler

XRD diyagramları incelendiğinde artan öğütme süresiyle pik genişliklerinin arttığı görölmektedir. Pik genişliklerinin artmasından kristalit büyüklüğünün azaldığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.5’de B tipi kuru öğütme sonucunda XRD paternleri görölmektedir. Bütün deneysel sistemlerde sadece gümüşe ait pikler görölmektedir. Yüzey merkez kübik yapıda olan Alfa Aesar marka gümüşün PDF (partiköl difraksiyon dosyası) numarası 89-3722’dir. Şekil 4.6’da yüksek büyütme altında piklerdeki genişleme çok daha açık bir şekilde gösterilmiştir. Benzer pik genişlemesi A tipi kuru öğütme sonucunda da görölmüştür.



Şekil 4.5 : B tipi kuru öğütmede öğütme süresine bağılı olarak tozların XRD paternlerindeki değışim.



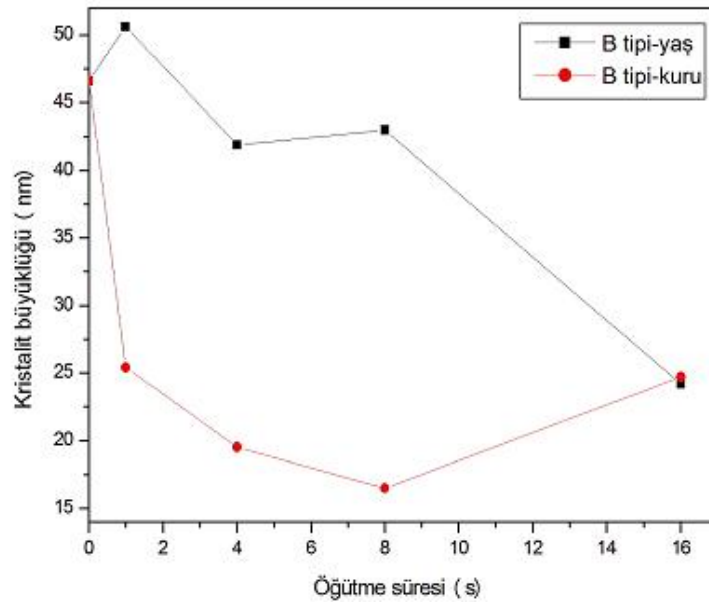
Şekil 4.6 : B tipi kuru öğütmede öğütme süresine bağlı olarak tozların XRD paternlerindeki değişim ((111) ve (200) düzlemlerinin büyütülmüş görüntüleri).

Topas 3 Bruker AXS (Kern, 2006) programı yardımıyla pik genişlemelerinden tane büyüklükleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.2’de 3 farklı şekilde öğütülen tozların öğütme süresine bağlı olarak tane büyüklükleri verilmiştir. B tipi kuru öğütmede 8 saat sonunda en düşük tane büyüklüğüne ulaşılmıştır. Başlangıç tozunun tane büyüklüğü 46.6 nm iken 8 saat B tipi kuru öğütülmüş numunenin tane büyüklüğü 16.5 nm’ye düşmüştür. A tipi kuru öğütmede en düşük tane boyutuna 16s sonunda ulaşılmış tane büyüklüğü 24.6 nm’ye düşmüştür.

Çizelge 4.2 : Çeşitli öğütülmüş numunelerin tane büyüklükleri (nm).

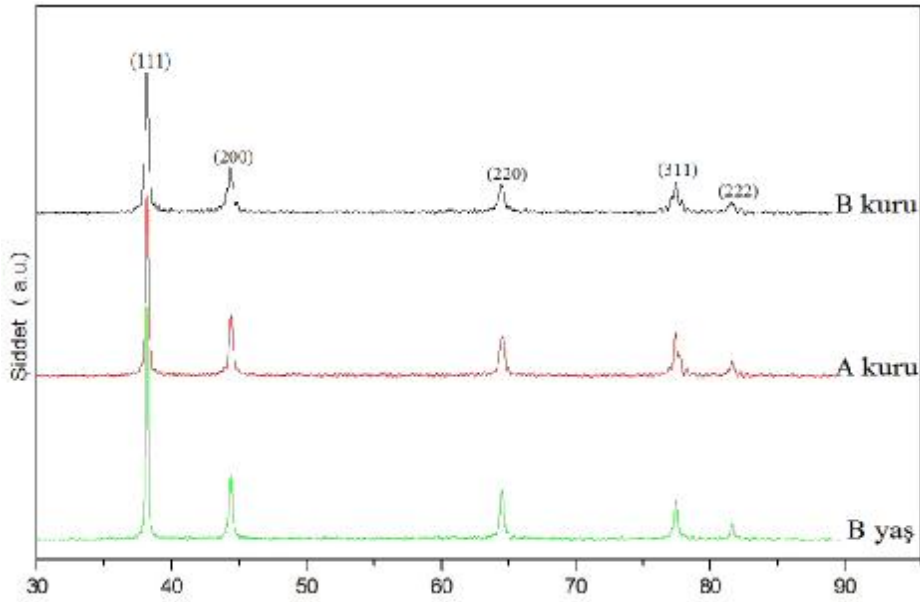
	Başlangıç tozu	1s	4s	8s	16s
A tipi-kuru	46.6	35.8	30.0	29.6	24.6
B tipi-kuru	46.6	25.4	19.5	16.5	24.7
B tipi- yaş	46.6	50.6	41.9	43.0	24.2

Şekil 4.7’de B tipi kuru öğütme ve B tipi yaş öğütme sonucu tane büyüklükleri kıyaslanmıştır. Yaş öğütme sonucu tane büyüklüğünde ciddi bir değişiklik görülmezken 8 saatlik B tipi kuru öğütme sonucu tane büyüklüğünün başlangıç büyüklüğünün yaklaşık olarak 1/3’i oranına düşmüştür.



Şekil 4.7 : B tipi kuru ve yaş öğütmelerin öğütme sürelerine bağlı olarak tane büyüklüklerinin kıyaslanması.

Şekil 4.8’de aynı öğütme süresinde (1 saatlik) farklı öğütme tipleri kıyaslandığında pik genişliklerinde bir farka rastlanmamıştır.



Şekil 4.8 : Farklı öğütme tiplerinde 1 saat öğütülmüş tozların XRD patternlerindeki değişim.

4.1.2.6 Partikül boyut dağılımı ölçümleri

Partikül boyut dağılımı ölçümlerinin başarılı olması için gümüş partiküllerinin bir çözücüde askıya alınması sağlanmalıdır. Bu yöntemde en büyük sorun suda ölçüm yapılması sırasında gümüş tozunun suda askıda kalmayıp direk suyun yüzeyini

kaplamasıdır. Bu amaçla etil alkol, aseton ve izopropil alkol (İPA) çözücülerinde aynı gümüş tozu örnekleriyle karşılaştırmalı deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerde gümüş tozunun İPA’de çok iyi askıda kaldığı tespit edilmiştir. Daha sonra ultrasonik banyonun tozun çözücüde dağılımına etkisi incelendiğinde artan banyo süresiyle tozun aglomerasyonun arttığı gözlemlenmiştir. Hatta 1 saatlik banyo süresinden sonra gümüş tozunun topaklanarak çözücü yüzeyinde minik topraklar halinde yüzdüğü görülmüştür. 5 dakikalık banyo süresinin gümüş tozunun çözücüde dağılımı için uygun olduğu tespit edilmiştir.

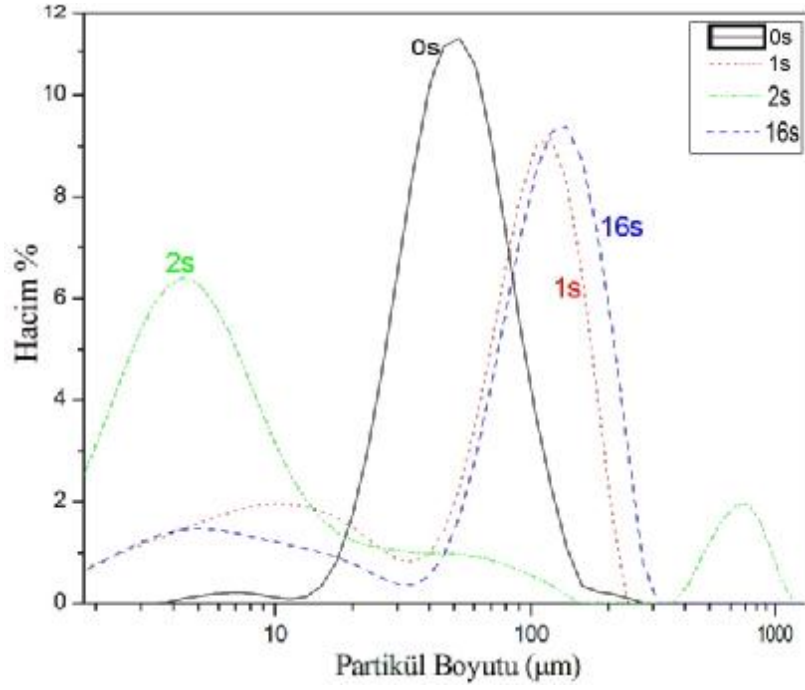
Tüm methodlardaki ölçümlerde İPA’de askıya alınan öğütülmüş gümüş partikülleri 5 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra partikül boyut dağılımları tespit edilmiştir.

Öğütülen gümüş partiküllerinin partikül boyut dağılım sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir. Görüldüğü üzere öğütme süresi arttıkça partikül boyutu düşmekte fakat aynı zamanda aglomerasyon artmaktadır. A tipi kuru öğütmeyi incelediğimizde 2s öğütme sonucu d(0.1) değerinin 2.3µm’a, d(0.5) değerinin 6.2µm’a düştüğü fakat d(0.9) değerinin 151.8µm olduğu yani aglomerasyonun etkisini sürdürdüğü görülmektedir.

Şekil 4.9’da A tipi kuru öğütmenin değişik öğütme sürelerinde partikül boyut dağılımları verilmiştir. 2saatlik öğütmede partikül boyutunun oldukça düştüğü görülmektedir. Görülen 2. pik ise aglomerasyon nedeniyle oluşmuştur.

Çizelge 4.3 : Gümüş tozunun artan öğütme süresiyle partikül boyut dağılımındaki değişim (µm).

Örnek	Ortalama boyut	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
Başlangıç tozu	59.8	28.8	53.7	98.6
B tipi yaş-1 s	80.6	5.7	53.0	181.0
B tipi yaş-2 s	43.2	3.6	21.2	125.2
B tipi yaş-4 s	40.1	3.3	21.1	112.8
B tipi yaş-8 s	88.1	10.9	65.6	197.2
A tipi kuru-1s	82.5	5.0	85.6	165.6
A tipi kuru-2s	86.0	2.3	6.2	151.8
A tipi kuru-4s	86.1	3.2	84.8	195.2
A tipi kuru-16s	107.1	5.2	108.9	205.1



Şekil 4.9: Method 1-A tipi kuru öğütme ile üretilen tozların öğütme süresine bağlı olarak partikül boyut dağılımlarındaki değişim.

4.1.3 Method 2

Method2 için gerçekleştirilen çalışmalarda saatte bir toz ağırlığının %1'i oranında stearik asit ilavesinin, %99.9 saflıkta Alfa Aesar™ marka, küresel saf gümüş tozunun (Ag1) (-325 mesh büyüklüğünde) öğütülme davranışı üzerine etkileri incelenmiştir. Öğütme 1200 rpm hızında Spex™ 8000D (A) cihazında, 1, 2, 4, 8, 12 ve 16s öğütme sürelerinde yapılmıştır. Deneyler, çelik öğütme kaplarında 6.35 mm çapında çelik bilya kullanılarak yapılmıştır. Bilya/toz ağırlıkları oranı 10:1'dir.

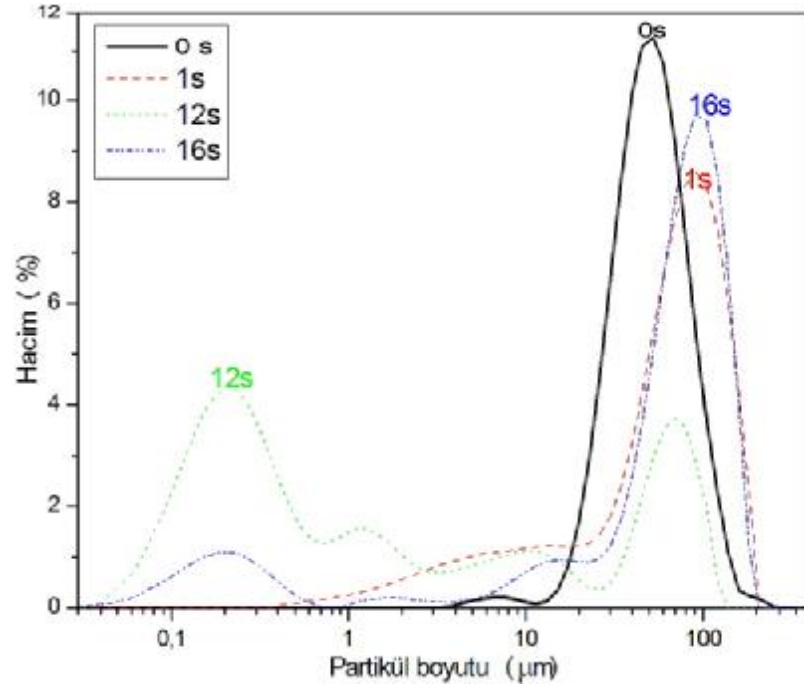
4.1.4 Method 2 karakterizasyon çalışmaları

4.1.4.1 Partikül boyut dağılımı ölçümleri

Toz boyutu küçüldükçe aglomerasyonun artması nedeniyle partikül boyut dağılımı ölçümlerinde Çizelge 4.4'de görüldüğü üzere d(0.1) değerlerinde yakalanan boyut düşüşü d(0.5) değerlerinde genel olarak yakalanamamış ve aglomerasyon nedeniyle yüksek boyut dağılımları elde edilmiştir. Ayrıca Şekil 4.10'da partikül boyut dağılımlarındaki pik sayılarının artması da aglomerasyonun göstergesidir. Öte yandan en düşük partikül boyut dağılımına d(0.5) değeri 0.8 µm olan 12 saatlik öğütme sonucunda ulaşılmıştır. Method 1 ile A tipi kuru öğütme sonucu elde edilen en düşük partikül boyutu ise d(0.5) değeri 6.2µm olan 2 saatlik öğütmedir.

Çizelge 4.4 : Ag1 tozunun artan öğütme süresiyle partikül boyut dağılımındaki değişim.

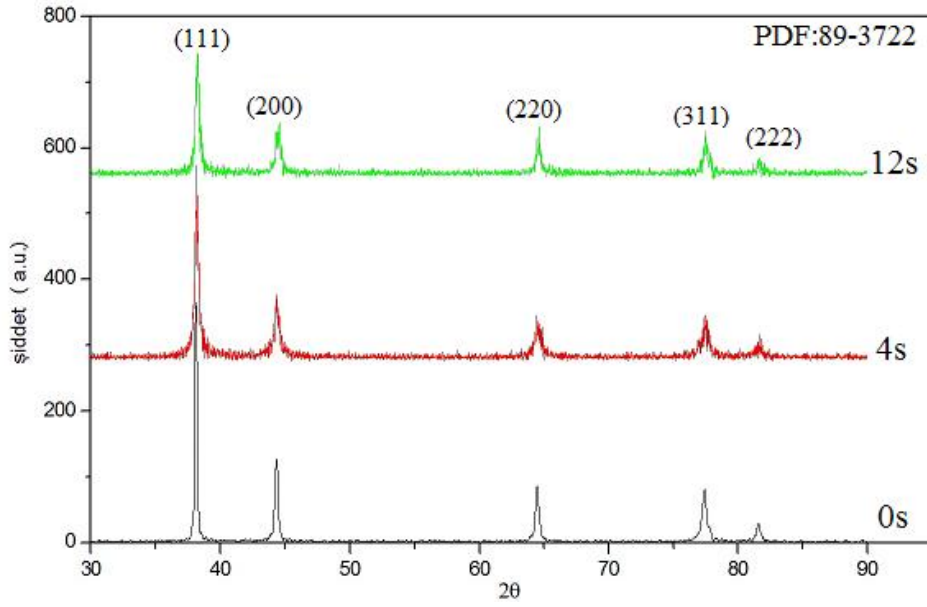
Örnek	Ortalama boyut (µm)	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)
Başlangıç tozu	59.8	28.8	53.7	98.6
1 s	124.9	55.9	114.4	211.8
2 s	261.3	13.4	95.7	173.1
4 s	75.7	6.6	73.2	146.2
8 s	71.3	0.4	69.4	148.9
12 s	19.4	0.1	0.8	76.4
16 s	77.9	0.4	76.3	142.7



Şekil 4.10 : Method 2 ile üretilen tozların öğütme süresine bağlı olarak partikül boyut dağılımlarındaki değişim.

4.1.4.2 X-Ray difraktometresiyle (XRD) yapılan analizler

Şekil 4.11'deki XRD diyagramları incelendiğinde sadece gümüş pikleri görülmektedir. Ag1'e ait PDF numarası 89-3722'dir. Artan öğütme süresiyle pik genişliklerinin arttığı ve şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Pik genişliğinin artıp şiddetinin azalması kristalit boyutunun azaldığı anlamına gelmektedir. Nitekim Topas 3 Bruker AXS (Kern, 2006) programıyla yapılan kristalit boyutu tayininde öğütülen tozlarının kristalit boyutlarının düştüğü Çizelge 4.5'de görülmektedir. 4 saatlik öğütme sonucunda en düşük kristalit boyutu 19.9 nm'ye ulaşılmıştır.

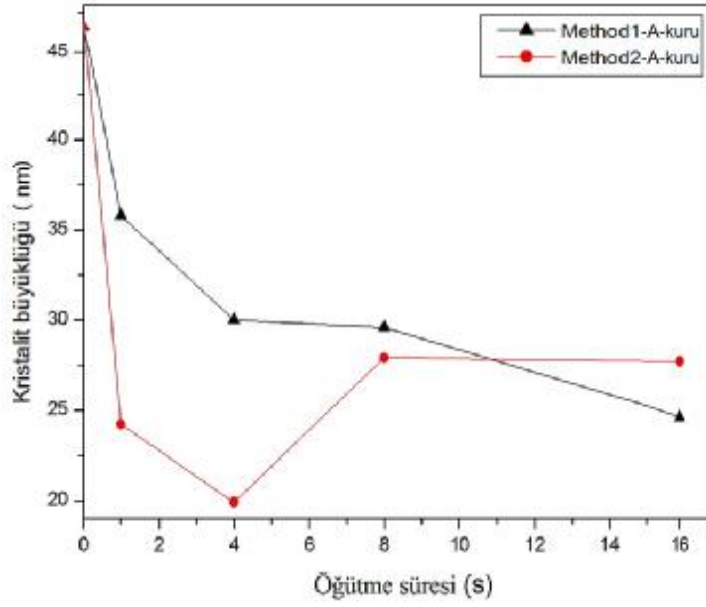


Şekil 4.11: Method 2 ile üretilen tozların öğütme süresine bağlı olarak XRD paternlerindeki değişim.

Şekil 4.12’de Method 2 ile üretilen partiküllerin kristalit büyüklükleri method 1 ile yine A tipi öğütme sonucu üretilen partiküllerin kristalit büyüklükleriyle kıyaslanmıştır. En düşük kristalit büyüklüğü Method 2 ile 4 saat öğütme sonucu 19.9nm, Method 1 ile 16 saat öğütme sonucu 24.6nm olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5 : Method 2 ile üretilen tozların artan öğütme süresiyle tane büyüklüklerinin değişimi.

Örnek	baş.	1s	2s	4 s	8 s	12 s	16 s
Kristalit büyüklüğü (nm)	46.6	24.2	22.8	19.9	24.6	30.9	29.1



Şekil 4.12 : Method 1-A tipi ve Method 2-A tipi öğütmelerinin öğütme sürelerine bağlı olarak kristalit büyüklüklerinin kıyaslanması.

4.1.4.3 Görünür yoğunluk ölçümleri

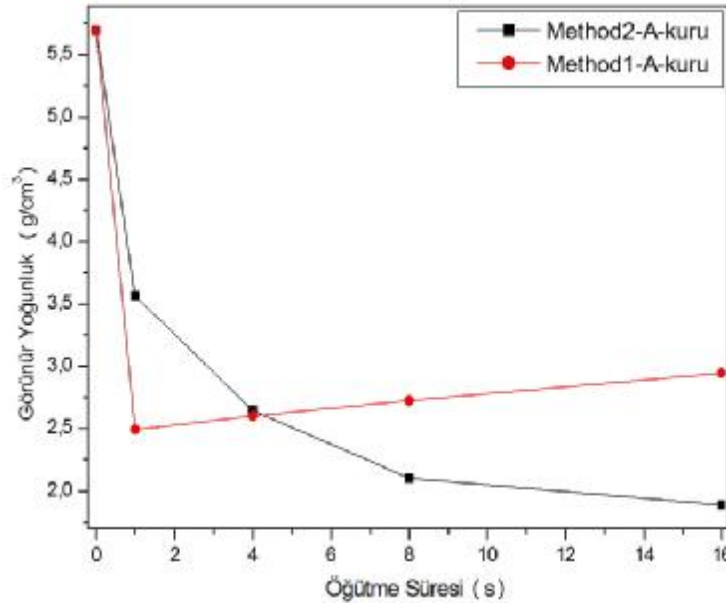
Method 2-A tipi öğütme sonucu gümüş tozlarının görünür yoğunluk değerleri Çizelge 4.6’da görülmektedir. Görünür yoğunluk değerleri öğütme süresinin artışıyla düşmektedir. En düşük görünür yoğunluk değerine 16 saatlik öğütme sonunda ulaşılmıştır.

Çizelge 4.6: Method 2-A tipi öğütme sonucu tozların görünür yoğunluk değerleri.

Örnek	baş. tozu	1s	2s	4 s	8 s	12 s	16 s
Görünür yoğunluk (g/cm ³)	5.69	3.56	2.92	2.64	2.10	1.91	1.89

Görünür yoğunluk tozun paketlenme davranışının bir ölçüsüdür ve tozun aglomerasyon eğilimi ve yüzey alanı hakkında fikir verir. Şekil 4.13’de Method 2-A tipi ve Method 1-A tipi öğütme sonucu üretilen tozların görünür yoğunluk değerleri kıyaslanmıştır. Method 2 tozlarının görünür yoğunluk değerlerinin öğütme süresi arttıkça azaldığı görülmektedir. Method 1 tozlarında ise en düşük görünür yoğunluk değerine 1 saatlik öğütme sonucunda ulaşılmıştır. Görünür yoğunluk değerlerinin azalması tozun partikül boyutunun azaldığı ve yüzey alanının arttığı anlamına

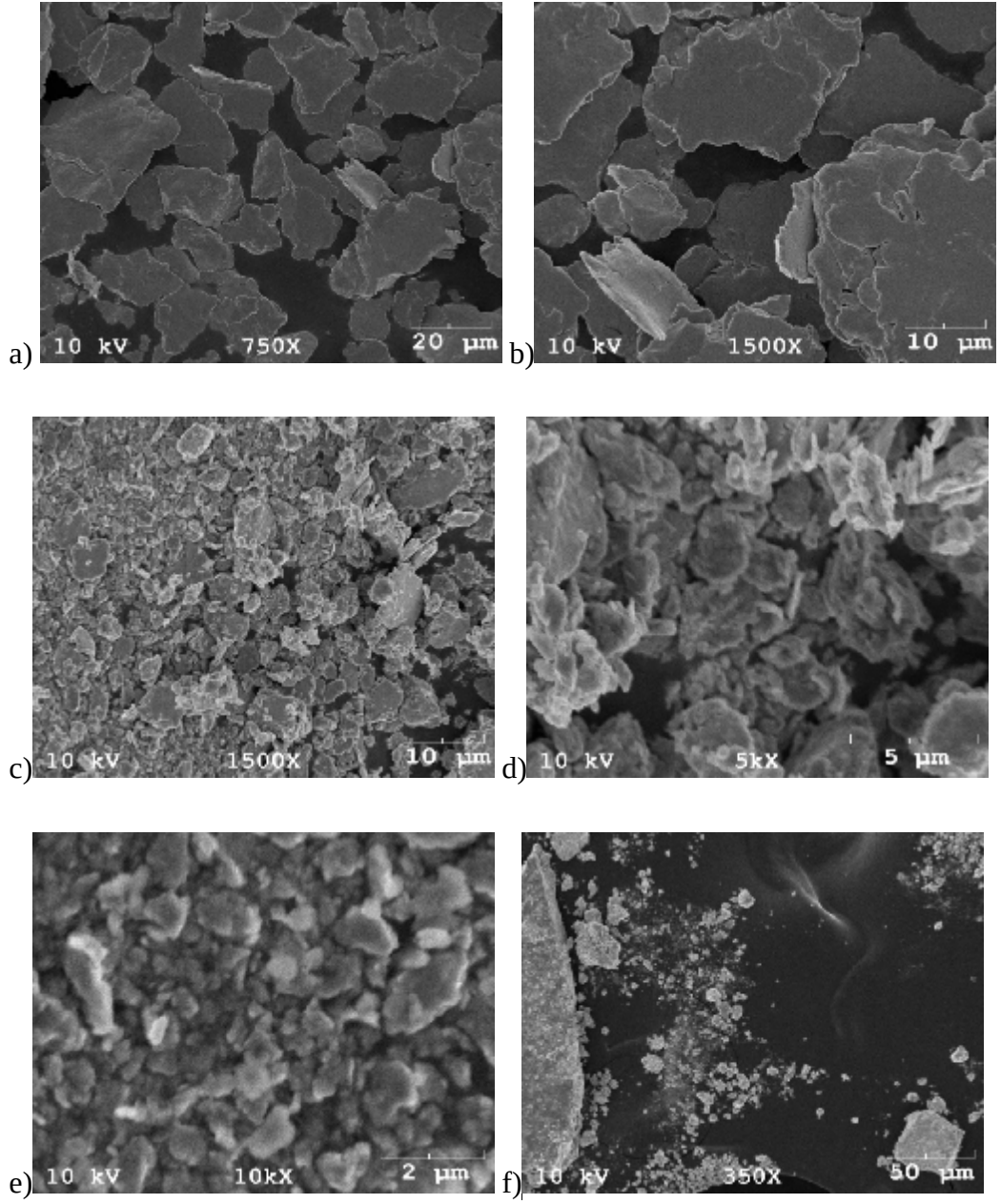
gelmektedir. İki method kıyaslandığında en düşük görünür yoğunluk değerleri Method 2 ile 12 ve 16 saatlik öğütmeler olup sırasıyla 1.91 ve 1.89 g/cm³'dür.



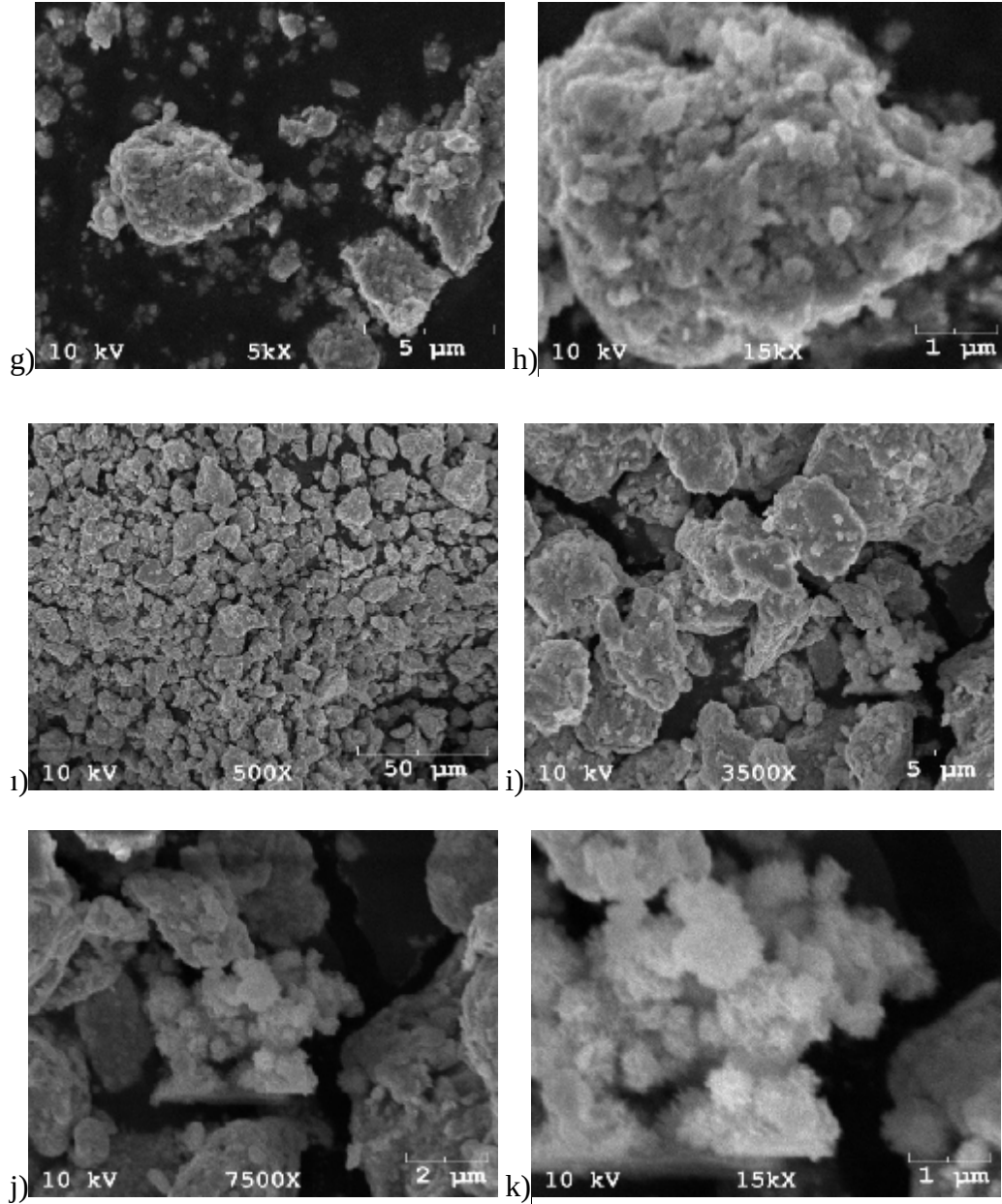
Şekil 4.13 : Method 1-A tipi ve Method 2-A tipi öğütmelerin görünür yoğunluk değerlerinin kıyaslanması.

4.1.4.4 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile mikroyapı incelemeleri

Başlangıç tozunun SEM görüntüsü Şekil 4.3a'da görülmektedir. Oldukça küresel morfolojide olan başlangıç tozu Şekil 4.14a ve 4.14b'de görüldüğü üzere 1s öğütme sonunda lamelleşmiş yapraksı bir görünüm kazanmıştır. Şekil 4.14c, 4.14e'de öğütme süresinin 4s'e çıkmasıyla partikül boyutunun oldukça düştüğü görülmektedir. Şekil 4.14d'de ise 4s öğütme sonunda boyutu azalan partiküllerin soğuk kaynaştığı açıkça görülmektedir. Şekil 4.14f'de 12s öğütülen numunede çok ince partiküllerin yanında sanki hiç öğütülmemiş gibi duran iğnesel toz dikkat çekmektedir. Şekil 4.14g'de görüldüğü üzere 12s öğütülen bu numunenin partikül boyutu oldukça azalmıştır. Fakat bu ince partiküllerin biraraya gelerek hacimsel bütünlüklerini korudukları görülmektedir. Daha yüksek büyütme altında (Şekil 4.14h) görülen bu büyük toz aglomeresinin aslında 0.5µm'nun altında ince partiküllerden oluştuğu göze çarpmaktadır. Öğütme süresi 16s'e çıkınca Şekil 4.14i'de görüldüğü üzere soğuk kaynaklanma 12s öğütülen numuneye (Şekil 4.14f) göre etkisini arttırmıştır. Öte yandan Şekil 4.14j ve 4.14k'da daha yüksek büyütme altında 16s öğütülen numunenin ortalama 0.5µm'luk ince partiküllerin biraraya gelmesiyle oluşan daha iri partiküllerden meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 4.14: (a ve b) 1s öğütülmüş numunenin, (c, d, e) 4s öğütülmüş numunenin, (f, g, h) 12s öğütülmüş numunenin, (ı, i, j, k) 16s öğütülmüş numunenin SEM görüntüleri.



Şekil 4.14 (devam): (a ve b) 1s öğütülmüş numunenin, (c, d, e) 4s öğütülmüş numunenin, (f, g, h) 12s öğütülmüş numunenin, (i, j, k, l) 16s öğütülmüş numunenin SEM görüntüleri.

4.1.5 Method 3

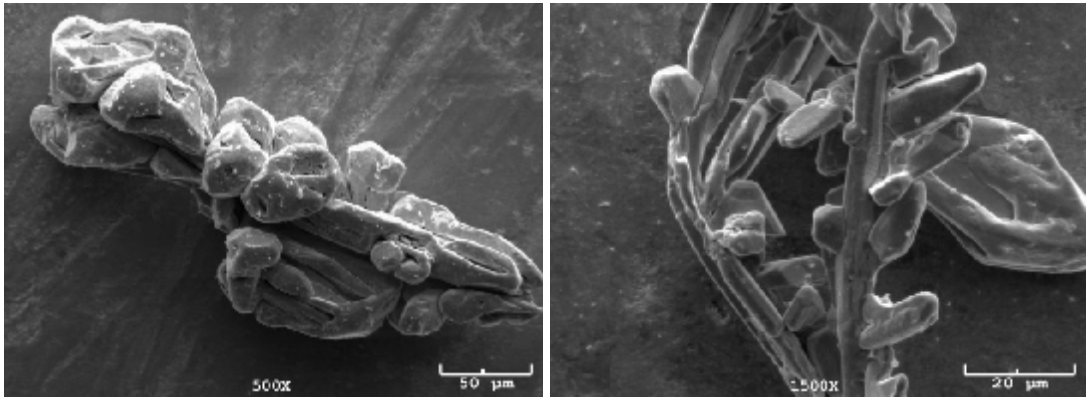
38-150 μm arası büyüklükte, iğnesel görünümlü toz (Ag_2) kullanılarak farklı morfolojide gümüş tozunun öğütülme davranışı üzerine etkisi incelenmiştir. Spex (A) öğütme cihazı kullanılmış Ag_2 tozu 1, 2, 4, 8, 16s öğütülmüştür. Öğütme sürecinde saatte bir toz ağırlığının %1'i oranında stearik asit ilavesi yapılmıştır. Deneylerde çelik öğütme kapları ve 6.35 mm çapında çelik bilyeler kullanılmıştır. Bilya/toz ağırlıkları oranı 10:1'dir.

4.1.6 Method 3 karakterizasyon çalışmaları

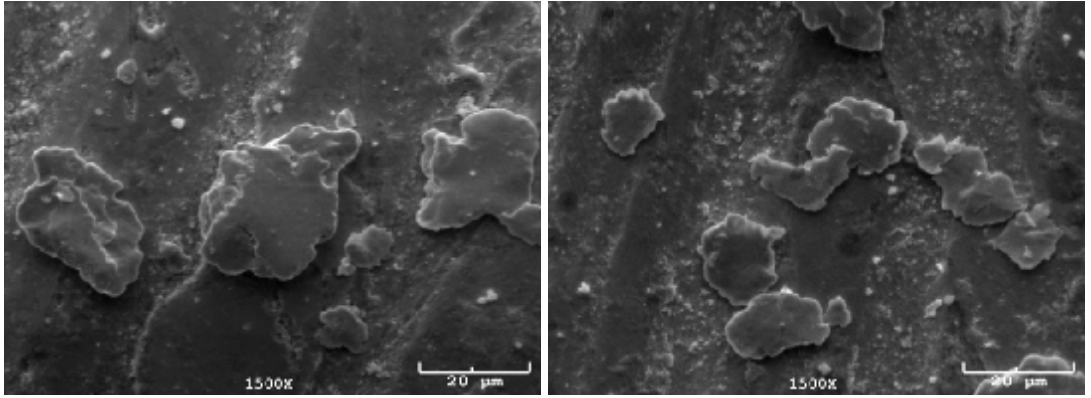
4.1.6.1 Taramalı elektron mikroskobisi ile mikroyapı incelemeleri

Numuneler İPA ile 5 dakika ultrasonik banyoda tutularak askıya alınıp enjektörle altlıklara damlatılarak SEM numuneleri hazırlanmıştır.

Şekil 4.15’de görünen iğnesel görünümlü tozun 1 s öğütüldükten sonra partikül boyutunda meydana gelen azalma Şekil 4.16’da açıkça görülmektedir. Bununla birlikte partiküller iğnesel görünümlerini yitirmiş daha çok küresel görünüm kazanmakla birlikte yassılaştırmış düzlemselleşmişlerdir.

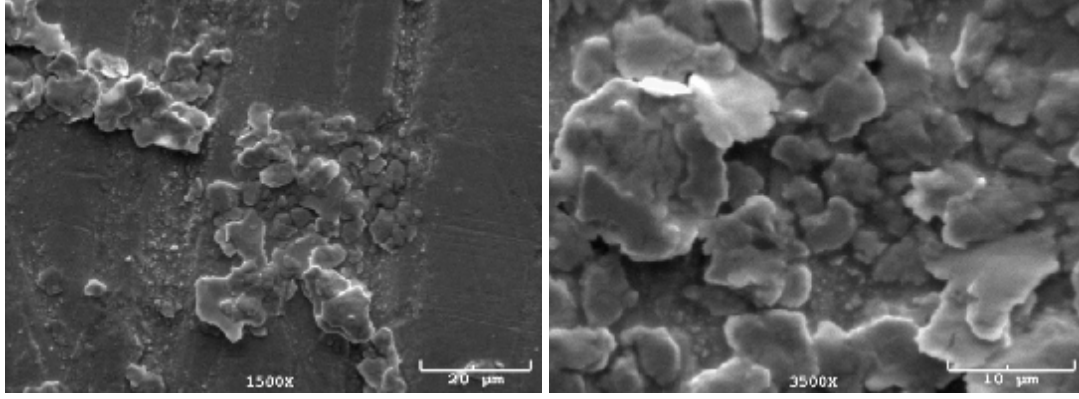


Şekil 4.15 : Ag2 başlangıç tozunun SEM görüntüleri.



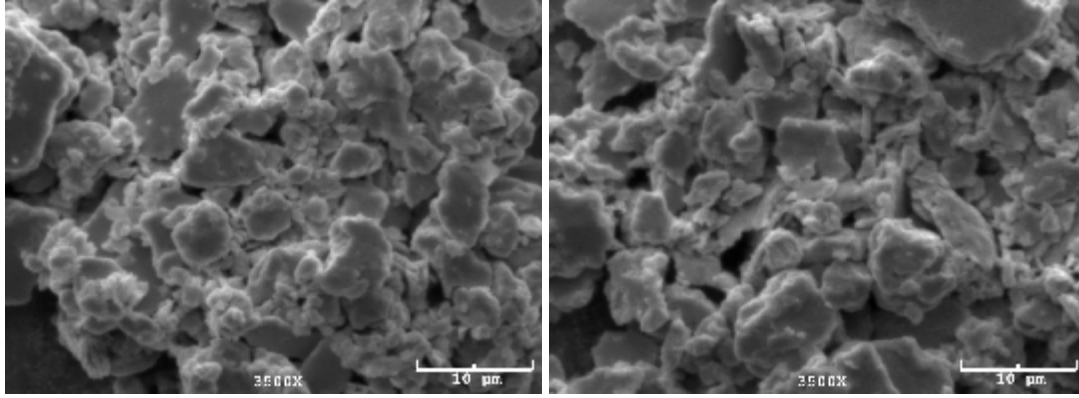
Şekil 4.16 : 1 s öğütülmüş Ag2 tozunun SEM görüntüleri.

Şekil 4.17’te görünen 2 s öğütülmüş iğnesel gümüş tozunun 1 s öğütülmüş toza yani Şekil 4.16’ya göre partikül boyutunun daha da küçüldüğü fakat soğuk kaynaklanmanın arttığı aynı zamanda partiküllerin daha çok yassılaştığı yapraksı bir morfoloji kazandığı tespit edilmiştir.



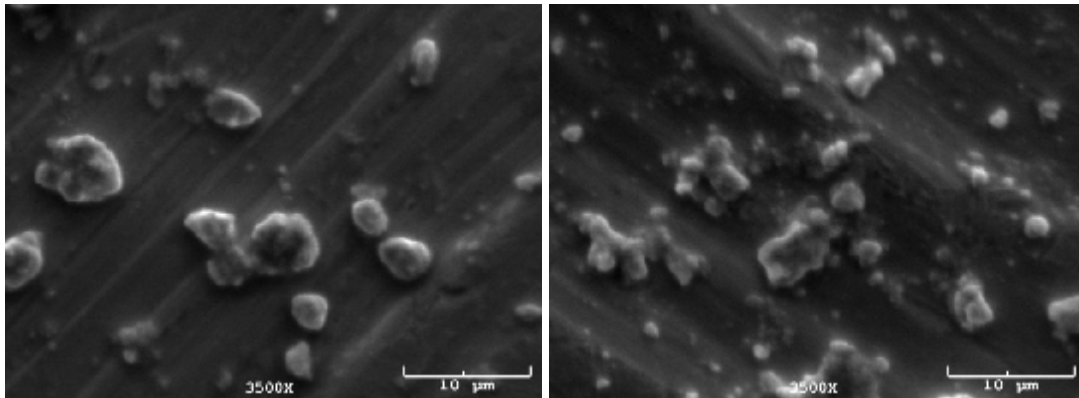
Şekil 4.17 : 2 s öğütülmüş Ag2 tozunun SEM görüntüleri.

Şekil 4.18’de öğütme süresi 4 saate çıktığında daha küçük partiküllerin oluştuğu fakat soğuk kaynaşmanın etkisini sürdürdüğü ve tozların küreselleşmeye başladığı görülmektedir.



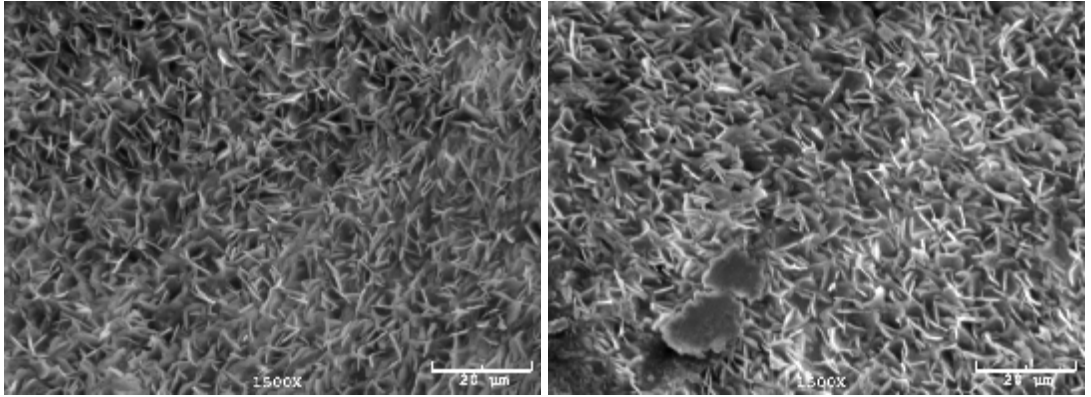
Şekil 4.18 : 4s öğütülmüş Ag2 tozunun SEM görüntüleri.

Şekil 4.19’da öğütme süresi 8 saate çıkınca soğuk kaynaşmaya rağmen partikül boyutunun oldukça düştüğü ve partiküllerin küreselleştiği görülmektedir.



Şekil 4.19: 8s öğütülmüş Ag2 tozunun SEM görüntüleri.

Saatte bir stearik asit ilavesi yapılarak gerçekleştirilen bu öğütme sisteminde 8 saat öğütülmüş numune toz şeklini korurken 13 saat sonra öğütme kabı içerisindeki tozun stearik asit ilavesiyle pul pul olmaya başladığı gözlemlenmiştir. 16 saat öğütülmüş numune de alınarak iğnesel görünümlü tozun öğütme prosesi tamamlanmıştır. 16 saat öğütülmüş toz kabın dibini kaplamış ve tabaka halinde çıkarılmıştır. Yani 16 saatlik numune toz morfolojisini kaybetmiş büyük pullar şeklinde tabakasal bir görünüm kazanmıştır. Şekil 4.20’de bu numunenin SEM görüntüsündeki ilginç morfolojisi dikkat çekmektedir. Bu görüntü tabaka şeklindeki numunenin karbon bant üzerine yapıştırılmasıyla elde edilmiştir. Toz tabaka içerisinde iğnesel bir morfoloji kazanmıştır. Tozun düzlemsel yapraklı görünümünün, öğütme süresinin artışı ve stearik asitin saatte bir ilavesiyle oluşan tabaka içerisinde iğnesel morfolojiye dönüştüğü düşünülmektedir. Diğer bir dikkat çekici husus ise iğnesel partiküllerin enine kesitinin oldukça düşük boyuta sahip olmasıdır.



Şekil 4.20 : 16s öğütülmüş Ag₂ tozunun SEM görüntüleri.

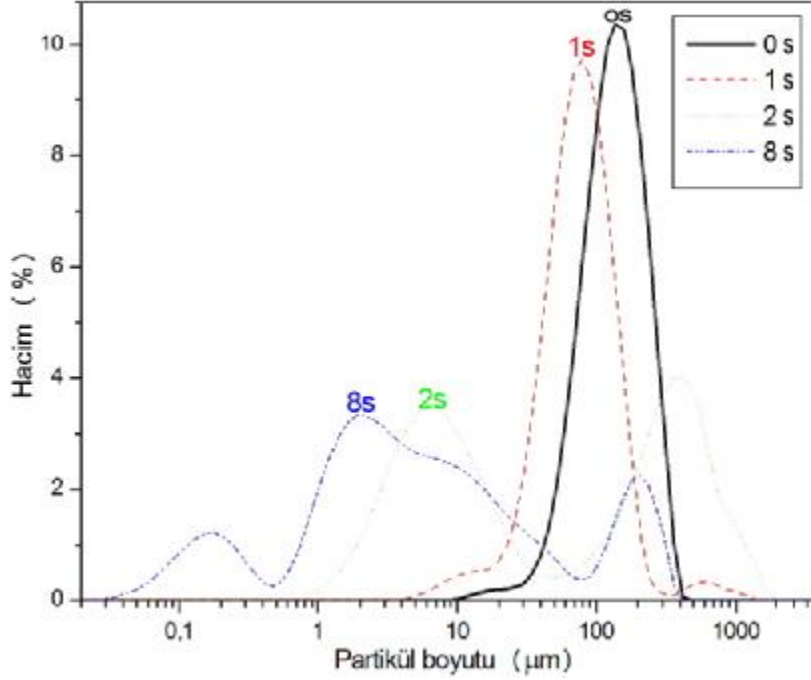
4.1.6.2 Partikül boyut dağılımı ölçümleri

İPA’de askıya alınan öğütülmüş gümüş partikülleri 5 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra partikül boyut dağılımları tespit edilmiştir.

Şekil 4.21’de görülen partikül boyutu dağılım eğrisinde birden fazla dağılım davranışı ve dağılım olmasının nedeni tozun aglomerasyonudur. 1 saatten fazla öğütmelerde aglomerasyon oldukça belirgindir. Çizelge 4.7’de görüldüğü üzere öğütme süresinin 8 saate çıkmasıyla aglomerasyona rağmen partikül boyutu oldukça azalmıştır. SEM görüntülerinden de anlaşıldığı üzere en düşük partikül boyutuna düşük oranda soğuk kaynaşmanın olduğu bu numunede ulaşılmıştır. 8 s öğütülmüş bu numunenin d(0.1) değeri 0.3 µm, d(0.5) değeri ise 5 µm’dur.

Çizelge 4.7: Ag2 tozunun artan öğütme süresiyle partikül boyut dağılımındaki değişim (μm).

Örnek	Ortalama boyut	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
Baş. tozu	157	70.6	145	265
1s	101	36.1	80	161
2s	229	3.7	35	648
4s	280	2.3	16	1095
8s	39	0.3	5	175



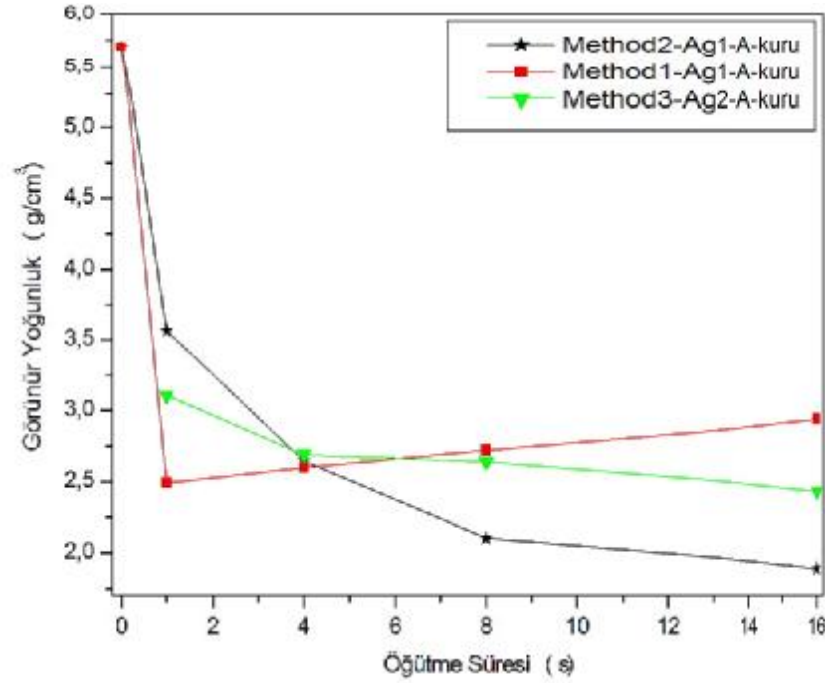
Şekil 4.21: Ag2 tozunun öğütme süresiyle partikül boyut dağılımındaki değişim.

4.1.6.3 Görünür yoğunluk ölçümleri

Arnold yoğunluk ölçüm metoduyla numunelerin görünür yoğunluk değerleri tespit edilmiştir. Çizelge 4.8 ve Şekil 4.22’de görüldüğü üzere Method3 görünür yoğunluk değerleri öğütme süresindeki artışla azalmıştır. Bunun nedeni artan öğütme süresiyle partikül boyutunun azalması ve tozun paketlenabilirlik özelliğinin azalmasıdır. En düşük yoğunluk değerine ve dolayısıyla en düşük partikül boyutuna SEM ve PSD sonuçlarını destekleyici nitelikte 8 saatlik öğütme sonucunda ulaşılmıştır.

Şekil 4.22’de görüldüğü üzere Method1’de en düşük görünür yoğunluk değeri BET sonuçlarına paralel olarak 1s sonucunda elde edilmişken saatte bir toz ağırlığının %1’i kadar stearik asit ilavesiyle Method2 ve Method3’de farklı bir eğilim yakalanmış görünür yoğunluk değerleri artan öğütme süresiyle azalmıştır. Bu da

artan öğütme süresiyle tozun partikül boyutunun düştüğüne ve yüzey alanının arttığına işaret etmektedir.



Şekil 4.22: Method1-Method2 ve Method3 ile öğütülen tozların artan öğütme süresiyle görünür yoğunluk değerlerindeki değişim.

Ag2 başlangıç tozunun görünür yoğunluk değerinin daha düşük çıkmasının sebebi ise tozun görünümünün iğnesel olması nedeniyle farklı paketlenme davranışı göstermesidir. Bu nedenle Şekil 4.22'deki grafikte sadece öğütülen tozların yoğunluk değerleri dikkate alınmıştır.

Çizelge 4.8: Ag2 tozunun artan öğütme süresiyle görünür yoğunluk değerlerindeki değişim.

Örnek	Başlangıç tozu	1 s	2 s	4 s	8 s
Görünür yoğunluk (g/cm ³)	2.37	3.11	2.69	2.64	2.43

4.1.6.4 X ışını difraktometresiyle (XRD) yapılan analizler

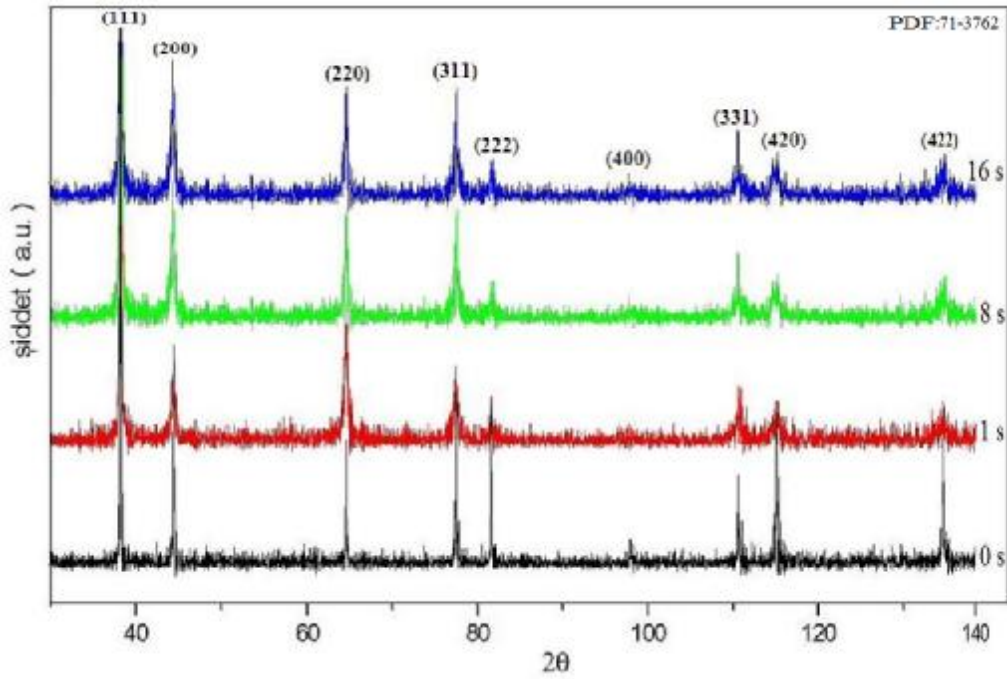
Şekil 4.23'de öğütülen numunelerin XRD paternleri başlangıç tozunun XRD paterniyle karşılaştırılmıştır. Öğütme sonucunda numunelerin piklerinde genişleme ve şiddetlerinde azalma tespit edilmiştir. Bu öğütülen numunelerin tane büyüklüklerinin azaldığı anlamına gelmektedir. Numunelerin tane büyüklükleri Topas 3 Bruker AXS (Kern, 2006) programıyla XRD paternlerinden hesaplanmıştır.

Çizelge 4.9’da öğütme süresinin artışıyla tane büyüklüklerindeki azalma görülmektedir. En düşük tane büyüklüğüne 8 saatlik ve 16 saatlik numunelerde ulaşılmıştır.

Başlangıç tozunun XRD paterni incelendiğinde yüzey merkez kübik yapıdaki gümüşün PDF numarasının; 71-3762 olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.9: Ag₂ tozunun artan öğütme süresiyle tane büyüklüğündeki değişim.

Örnek	Başlangıç tozu	1s	2s	4s	8s	16s
Tane büyüklüğü (nm)	170.2	31.1	29.5	28.2	26.4	24.8



Şekil 4.23: Değişen öğütme sürelerinde Ag₂ tozunun XRD paterninin değişimi.

4.1.7 Method 4

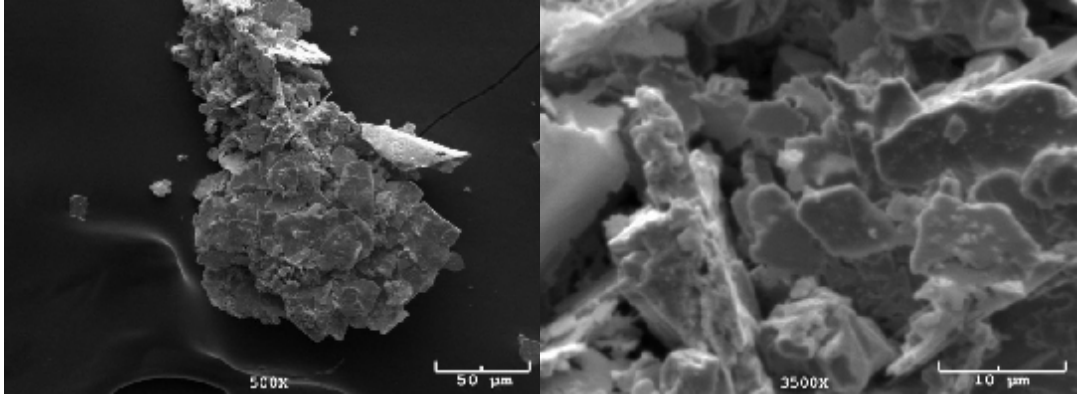
38-150 μm arası büyüklükte, küresel görünümlü toz (Ag₃) kullanılarak farklı morfolojide gümüş tozunun öğütülme davranışı üzerine etkisi incelenmiştir. Spex (A) öğütme cihazı kullanılmış Ag₃ tozu 1, 2, 4, 8, 16s öğütülmüştür. Öğütme sürecinde saatte bir toz ağırlığının %1’i oranında stearik asit ilavesi yapılmıştır. Deneylerde çelik öğütme kapları ve 6.35 mm çapında çelik bilyeler kullanılmıştır. Bilya/toz ağırlıkları oranı 10:1’dir.

4.1.8 Method 4 karakterizasyon çalışmaları

4.1.8.1 Taramalı elektron mikroskobisi ile mikroyapı incelemeleri

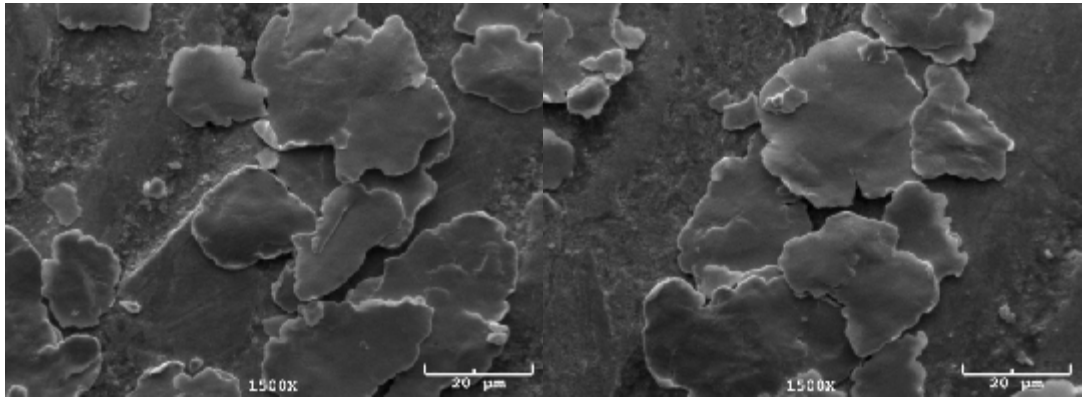
Numuneler İPA’de çözünmüş 5 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra enjektörle altlıklara damlatılarak SEM numuneleri hazırlanmıştır.

Şekil 4.24’te başlangıç tozunun genel olarak küresele yakın görünümde yapraksı partiküllerden oluştuğu görülmektedir.



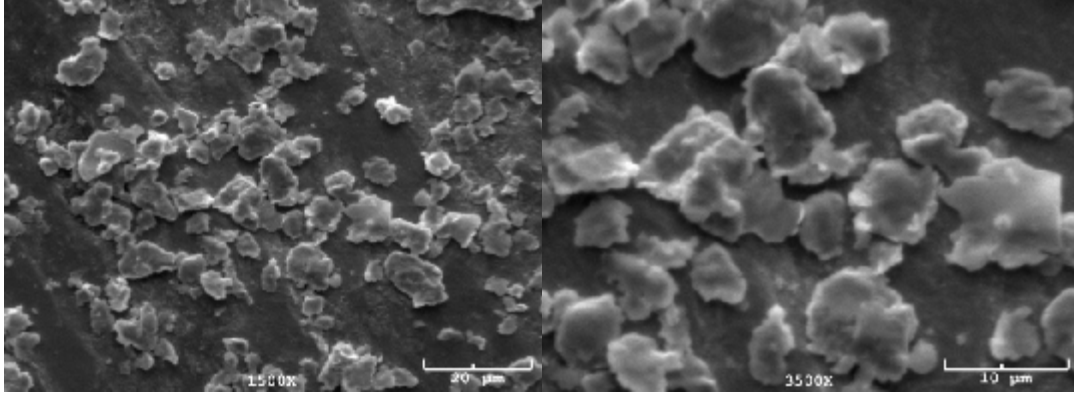
Şekil 4.24: Ag3 gümüş tozunun SEM görüntüleri.

Şekil 4.25’te 1s öğütülmüş tozun partikül boyutunda ciddi bir düşüş olduğu görülmektedir. Ayrıca partiküller oldukça lamelleşmiş, düzlemsel bir morfoloji kazanmıştır.



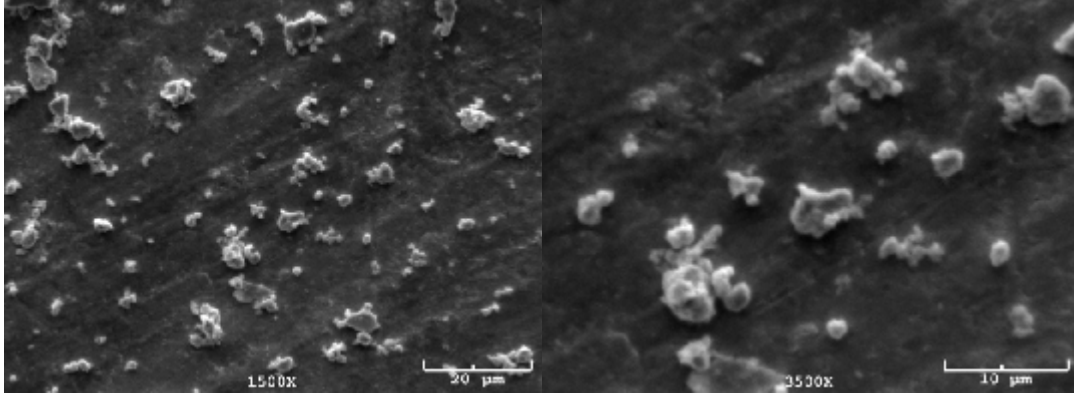
Şekil 4.25: 1 s öğütülmüş Ag3 tozunun SEM görüntüleri.

Şekil 4.26’da 2s öğütülmüş Ag3 tozunun partikül boyutunun 1s öğütülen numuneye oranla oldukça azalmıştır. Öte yandan yapıda soğuk kaynaklanma oluşumu görülmektedir.



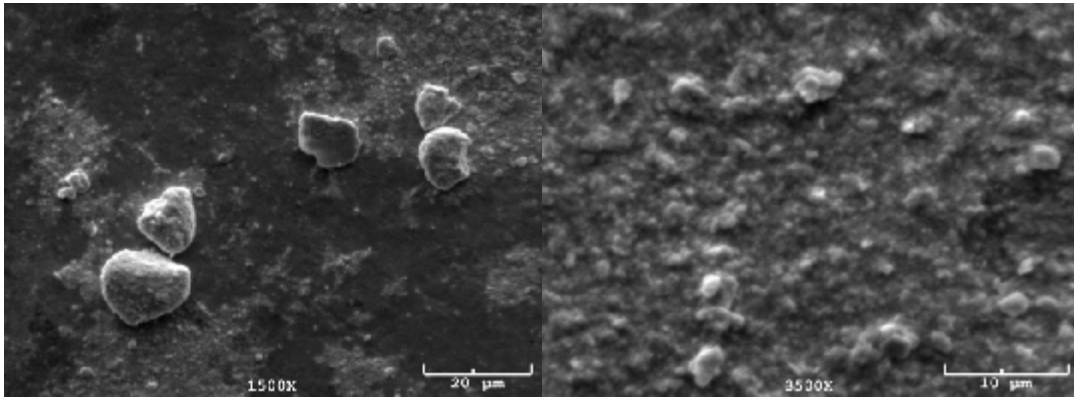
Şekil 4.26: 2s öğütülmüş Ag3 tozunun SEM görüntüleri.

Şekil 4.27’de 4s öğütülmüş Ag3 tozunun partikül boyutunun 2s öğütülmüş Ag3 tozunun partikül boyutuna oranla oldukça azalmıştır. Öte yandan yapıda soğuk kaynaklanma oluşumu görülmektedir.



Şekil 4.27: 4s öğütülmüş Ag3 gümüş tozunun SEM görüntüleri.

Şekil 4.28’de 8s öğütülmüş Ag3 tozunun partikül boyutunun oldukça düşmesiyle birlikte soğuk kaynaklanmanın arttığı görülmektedir.



Şekil 4.28: 8s öğütülmüş Ag3 tozunun SEM görüntüleri.

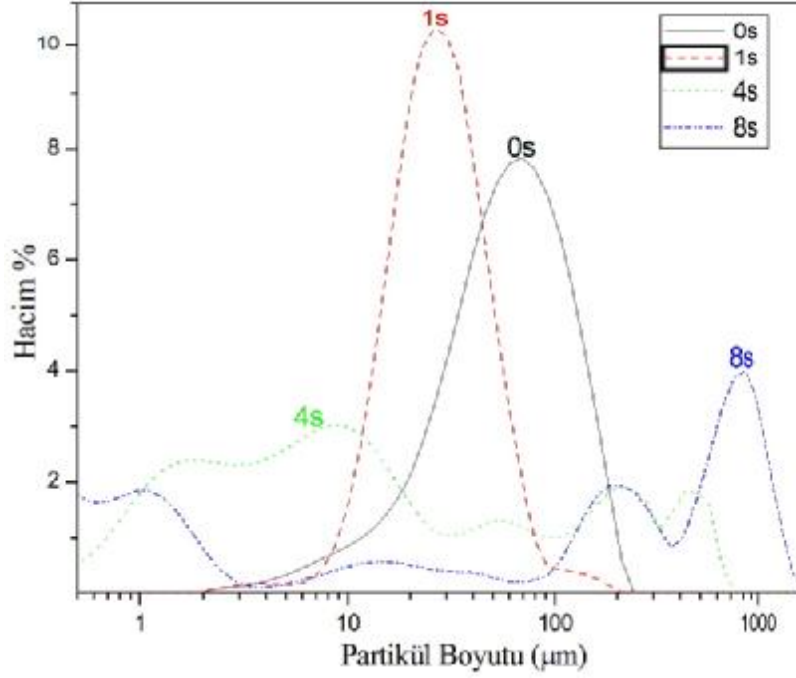
Stearik asidin saatte bir ilavesiyle gerçekleştirilen bu öğütme sisteminde 8 saat sonunda stearik asit miktarındaki artış sebebiyle öğütülen toz pul şeklinde bir morfoloji kazanmıştır. Öğütmenin ilerleyen saatlerinde toz kabın çeperlerine sıvanmıştır. 16 saatlik öğütme sonunda ise kabın içerisindeki tüm toz ve stearik asit toplanmış top haline gelmiştir. Kap ve bilyelerde sıvanmış toz kalmamıştır. Kabın 16 saat sonundaki görünümü Şekil 4.29’da verilmiştir.



Şekil 4.29: 16 saatlik öğütme sonunda öğütülen toz ve stearik asidin kaptaki görünümü.

4.1.8.2 Partikül boyut dağılımı ölçümleri

İPA’de askıya alınan öğütülmüş gümüş partikülleri ve başlangıç numunesi 5 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra partikül boyut dağılımları tespit edilmiştir. Şekil 30’da görülen partikül boyut dağılımına sahip 4 saat öğütülmüş gümüş tozunun; $d(0.5)$; 9 μm olduğu tespit edilmiştir. Partikül boyutu SEM görüntülerini destekleyici ölçüde azalmaktadır. Görülen dağılım eğrisinde pik sayının artmasının nedeni tozun aglomerasyonudur. Öğütme süresinin 4 saate çıkmasıyla partikül boyutu düşmüş aglomerasyon artmıştır. Aglomerasyonun fazla olması $d(0.9)$ değerinin $d(0.5)$ değerinden oldukça yüksek olmasıyla açıkça görülmektedir.



Şekil 4.30: Ag3 tozunun öğütme süresiyle partikül boyut dağılımındaki değişim.

Çizelge 4.10’da öğütme süresiyle partikül boyut dağılımındaki değişim görülmektedir. Öğütme süresinin artmasıyla d(0.5) partikül boyutu oldukça azalmış ama aglomerasyon (d(0.9)) artmıştır.

Çizelge 4.10: Ag3 tozunun artan öğütme süresiyle partikül boyut dağılımındaki değişim.

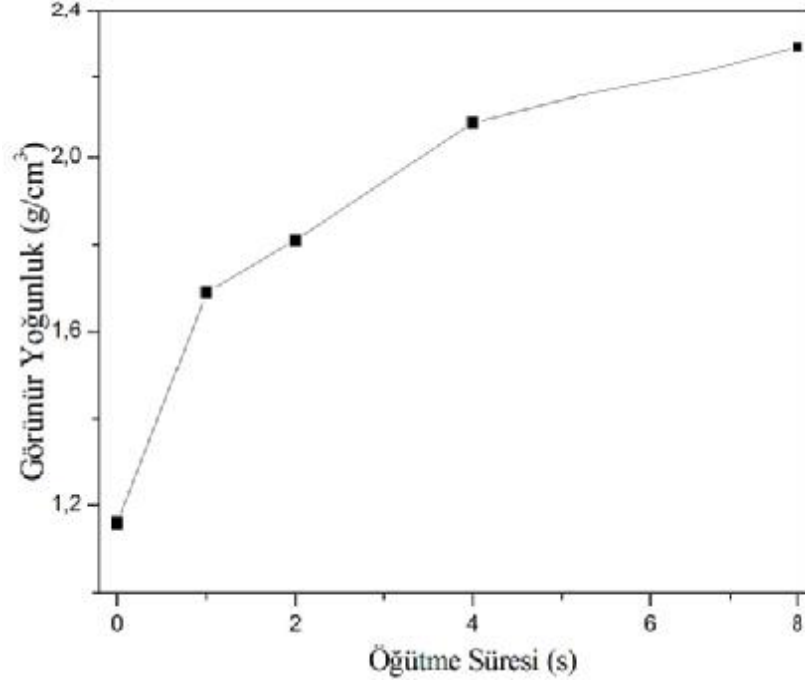
Örnek	Ortalama boyut (µm)	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)
Baş. tozu	72	20.5	63	138
1s	34	14.8	29	57
2s	67	3.1	11	180
4s	75	0.9	9	275
8s	270	0.1	2	950

4.1.8.3 Görünür yoğunluk ölçümleri

Arnold yoğunluk ölçüm metoduyla numunelerin görünür yoğunluk değerleri tespit edilmiştir. Çizelge 4.11’de ve Şekil 4.31’de görüldüğü üzere görünür yoğunluk değerleri öğütme süresindeki artışla artmıştır. Artan öğütme süresiyle partikül boyutundaki azalma PSD ve SEM analizlerinden açıkça görülmektedir. Tozun partikül boyutundaki azalma ile paketlenabilirlik özelliğinin azalması beklenirken tam tersi bir davranış gözlenmiştir. Bunun sebebinin tozun aglomerasyonu olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.11: Ag₃ gümüş tozunun artan öğütme süresiyle görünür yoğunluk değerlerindeki değişim.

Örnek	küresel/başlangıç	1s öğütme	2s öğütme	4s öğütme	8s öğütme
Görünür yoğunluk (g/cm ³)	1.16	1.69	1.81	2.08	2.29



Şekil 4.31: Ag₃ gümüş tozunun artan öğütme süresiyle görünür yoğunluk değerlerindeki değişim.

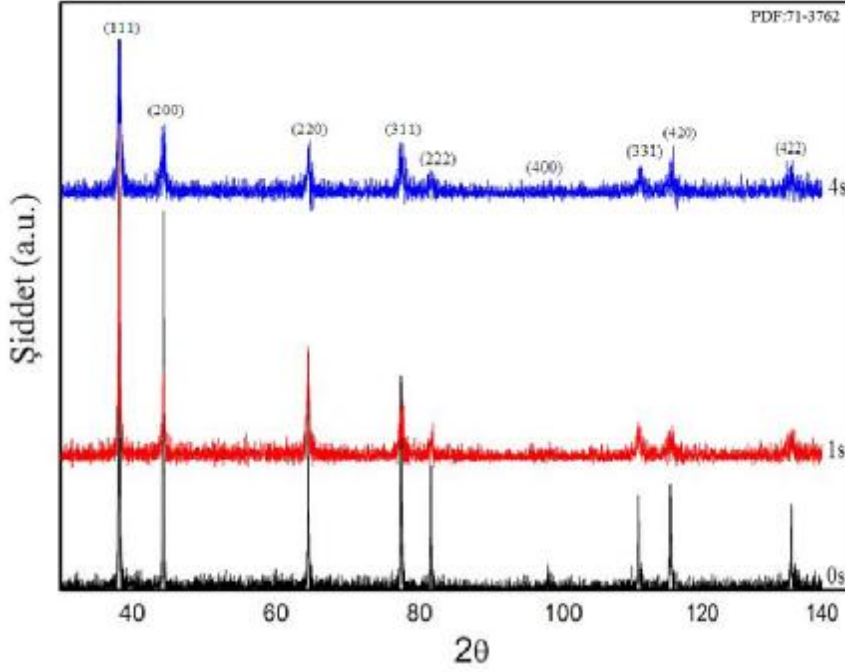
4.1.8.4 X ışını difraktometresiyle (XRD) yapılan analizler

Hazırlanan numunelerin XRD paternleri çekilmiş Ag₃ başlangıç tozunun XRD paterniyle karşılaştırılmıştır. Şekil 4.32’de görüldüğü üzere öğütülen numunelerin piklerinde genişleme ve şiddetlerinde azalma tespit edilmiştir. Piklerdeki en büyük genişleme 4 saat öğütülen numunede görülmektedir. Numunelerin kristalit büyüklükleri Topas 3 Bruker AXS (Kern, 2006) programıyla XRD paternlerinden hesaplanmıştır. En düşük tane büyüklüğü 4 saat öğütülen numunede tespit edilmiştir. Çizelge 4.12’de öğütme süresinin artışıyla tane büyüklüklerindeki değişim görülmektedir.

Başlangıç tozunun XRD paterni incelendiğinde yüzey merkez kübik yapıdaki gümüşün PDF numarasının; 71-3762 olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.12: Ag₃ gümüş tozunun artan öğütme süresiyle tane büyüklüğünün değişimi.

Örnek	Küresel/baş.	1s	2s	4s	8s
Tane Büyüklüğü (nm)	241.4	42.9	59.1	29.5	35.8



Şekil 4.32: Ag₃ gümüş tozunun artan öğütme süresiyle XRD paternlerindeki değişim.

4.1.9 Gümüş tozunun mekanik öğütülmesi / genel sonuçlar

Method 1: Method 1’de A ve B tipi kuru ve yaş öğütmelerde tozların hepsinde 1 saatlik öğütme sonunda görünür yoğunluk değerlerinde keskin bir düşüş gözlenmiştir. Görünür yoğunluk değerlerini tasdikleyici nitelikte 1s öğütülmüş numunenin en fazla yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. SEM görüntüleri artan öğütme süreleriyle her 3 sistemde de partikül boyutunun azaldığı fakat aynı zamanda soğuk kaynaşmanın arttığını göstermiştir.

Method 2: Bu yöntemle partikül boyutu oldukça düşmüştür. Method 1 ile A tipi kuru öğütme sonucu elde edilen en düşük partikül boyutu d(0.5) değeri 6.2µm olan 2 saatlik öğütme iken Method 2 ile en düşük partikül boyut dağılımına d(0.5) değeri 0.8 µm olan 12s öğütme sonucunda ulaşılmıştır. En düşük kristalit büyüklüğünün; Method 2 ile 4s öğütme sonucu 19.9nm, Method 1 ile 16s A tipi kuru öğütme sonucu 24.6nm olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.13’de Method 1 ve Method 2’nin kıyaslamalı görünür yoğunluk grafiğinde Method 1 de 1s sonunda keskin bir düşüş

olduğu, daha fazla öğütme sürelerinde yoğunluk değerlerinin yükseldiği Method 2’de ise öğütme süresi arttıkça sürekli bir düşüş olduğu görülmektedir. En düşük görünür yoğunluk değerleri; Method 1 ile 1s öğütme sonucu 2.49 g/cm^3 , Method 2 ile 12 ve 16s öğütme sonucu sırasıyla 1.91 ve 1.89 g/cm^3 ’dür. SEM görüntülerinde 12s öğütme sonunda gözlenen iri partiküllerin yanında genelde partikül boyutunun oldukça düştüğü, görülen aglomere toz gruplarının $0.5\mu\text{m}$ ’nin altında çok ince partiküllerin biraraya gelmesiyle oluştuğu dikkat çekmektedir. Bu sonuçlar ışığında optimum koşullarda üretilmiş, Method 2 ile 12s öğütülmüş Ag1 tozu, polimer kompozit çalışmasında kullanılmıştır.

Method 3: Ag2 tozunun başlangıç büyüklüğü PSD analiziyle $d(0.1)$ değeri $70.6 \mu\text{m}$, $d(0.5)= 145 \mu\text{m}$ bulunmuştur. 8 saat öğütme sonunda partikül boyutu $d(0.1)$ değeri $0.3 \mu\text{m}$, $d(0.5)= 5 \mu\text{m}$ büyüklüğüne düşmüştür. Bu sonucu destekleyici nitelikteki SEM görüntülerinde iğnesel morfolojideki Ag2 tozunun 1s öğütme sonunda yassılaştığı, 8s öğütme sonunda küreselleştiği tespit edilmiştir. En düşük görünür yoğunluk değerine 8s öğütme sonunda ulaşılmış ve 2.43 g/cm^3 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Method1, Method2 ve Method3’ün görünür yoğunluk grafikleri karşılaştırılmış Method1’de en düşük görünür yoğunluk değeri BET sonuçlarına paralel olarak 1s sonucunda elde edildiği görülürken saatte bir toz ağırlığının %1’i kadar stearik asit ilavesiyle Method2 ve Method3’de farklı bir eğilim yakalanmış görünür yoğunluk değerleri artan öğütme süresiyle azalmıştır. Bunun sebebinin artan öğütme süresiyle artan yüzey alanına cevap veren yüzey aktif maddesi stearik asidin belli süre sonunda etkinliğini yitirmesi veya yüksek enerjili öğütmenin neden olduğu ısıyla bozunmasının soğuk kaynaşmayı teşvik etmesi olduğu düşünülmektedir.

Kristalit büyüklüğü XRD paternlerinden hesaplanmıştır. Yine en düşük kristalit büyüklüğüne 8 saatlik öğütme sonucunda ulaşılmış 26.4 nm kristalit büyüklüğü tespit edilmiştir. Bu sonuçlar altında optimum koşullarda üretilmiş, Method 3 ile 8s öğütülmüş Ag2 tozu, polimer kompozit çalışmasında kullanılmıştır.

Method 4: Küresel görünümlü Ag3 tozunun başlangıç büyüklüğü PSD analiziyle $d(0.1)=20.5\mu\text{m}$, $d(0.5)= 63\mu\text{m}$ bulunmuştur. 4 saat öğütme sonunda partikül boyutu $d(0.1)=0.9\mu\text{m}$, $d(0.5)=9\mu\text{m}$ büyüklüğüne, pul pul olan 8 saat öğütülmüş numunenin partikül boyutu ise $d(0.5)= 2\mu\text{m}$ büyüklüğüne düşmüştür. SEM görüntülerinde 8 saat öğütülmüş tozun soğuk kaynaşmasındaki artış dikkati çekmektedir. Öte yandan en düşük kristalit büyüklüğüne 4 saatlik öğütme sonucunda ulaşılmış 29.5nm kristalit

büyüklüğü tespit edilmiştir. 4s öğütme sonucu görünür yoğunluk değeri 2.08 g/cm³’dür. Optimum koşullarda üretilmiş, method4 ile 4s öğütülmüş Ag3 tozu, polimer kompozit çalışmasında kullanılmıştır.

4.2 Polimer-Gümüş Kompozit Üretimi

Değişik morfolojilerde optimum koşullarda mekanik öğütülmüş gümüş tozları ile Tübitak 107M505 projesi çerçevesinde USP yöntemiyle üretilen nanogümüş partikülleri (Yazıcı, 2009) polipropilen ve poliüretan polimerlerine çeşitli oranlarda katılarak besleme stoğu hazırlanmıştır. Daha sonra PP’e katılan örnekler enjeksiyon kalıplamayla PU’a katılan örnekler ekstrüderle son ürün haline getirilmiştir. Elde edilen örneklerle çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılarak gümüş tozunun morfolojisinin, partikül büyüklüğünün ve miktarının polimer içerisinde dağılımı ve kompozitin davranışı üzerine etkisi incelenmiştir.

Çalışma süresince kullanılan USP yöntemiyle üretilen nanogümüş partikülleri (USP-Ag) proje kapsamında bir başka çalışma neticesinde üretilmiş olup üretim koşulları ve kodlamaları Çizelge 4.13’de verilmiştir (Yazıcı, 2009).

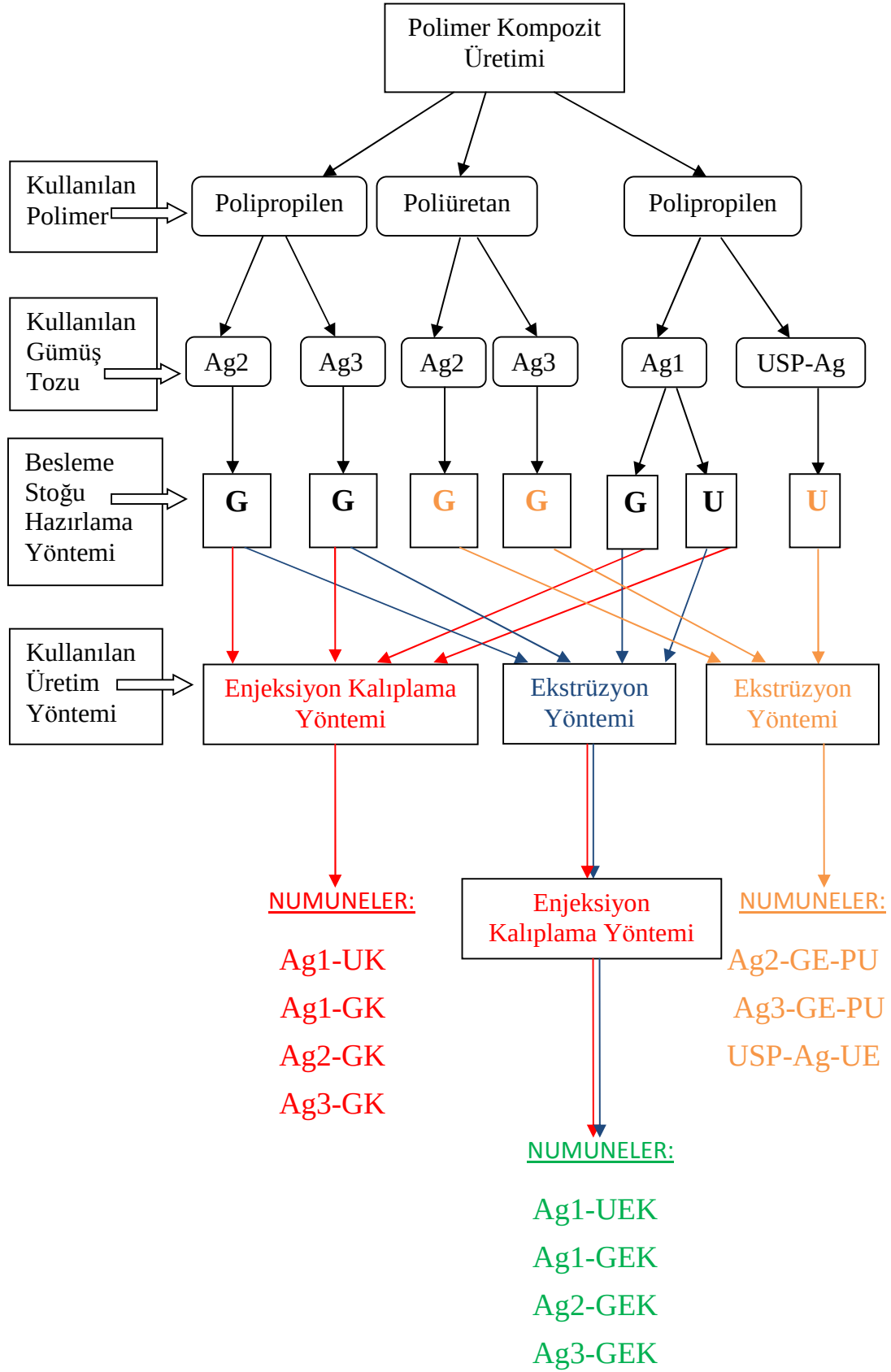
USP-Ag tozlarının üretim koşulları ve kodlamaları Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13: USP-Ag tozlarının üretim koşulları ve kodlamaları.

Numune Kodu	Çözelti Molaritesi (mol/l)	Sıcaklık (°C)	Taşıyıcı/redükleyici gaz
USP1	0.05	800	N ₂
USP2	0.4	800	N ₂
USP3	0.05	800	H ₂
USP4	0.05	800	H ₂

Şekil 4.33’de bu bölümde kullanılan deney planı görülmektedir. Deney planında görülen kodlamalar tüm çalışmada kullanılacaktır. G; Fritsch Pulverisette 5 gezegen tipi öğütücü, U; ultrasonik banyo, E; ekstrüder, K; enjeksiyon kalıplama yerine kullanılan kısaltmalardır. Örnek olarak; Ag1-UK; Ag1 tozu ve PP ile ultrasonik banyoda hazırlanmış besleme stoğunun enjeksiyon kalıplanmasıyla elde edilen numunelerin, Ag2-GK; Ag2 tozu ve PP ile gezegen öğütücüde hazırlanmış besleme stoğunun enjeksiyon kalıplanmasıyla elde edilen numunelerin, Ag1-UEK; Ag1 tozu ve PP ile ultrasonik banyoda hazırlanmış besleme stoğunun ekstrüderden çekilip enjeksiyon kalıplanmasıyla elde edilen numunelerin, Ag3-GEK; Ag3 tozu ve PP ile

gezegen öğütücüde hazırlanmış besleme stoğunun ekstrüderden çekilip enjeksiyon kalıplanmasıyla elde edilen numunelerin, Ag2-GE-PU; Ag2 tozu ve PU ile gezegen öğütücüde hazırlanmış besleme stoğunun ekstrüderden çekilmesiyle elde edilen numunelerin, USP-Ag-UE; USP-Ag tozu ve PP ile gezegen öğütücüde hazırlanmış besleme stoğunun ekstrüderden çekilmesiyle elde edilen numunelerin kodlamalarıdır. İlerleyen bölümlerde bu kodlamaların önüne %ağırlıkça toz miktarları eklenecektir.

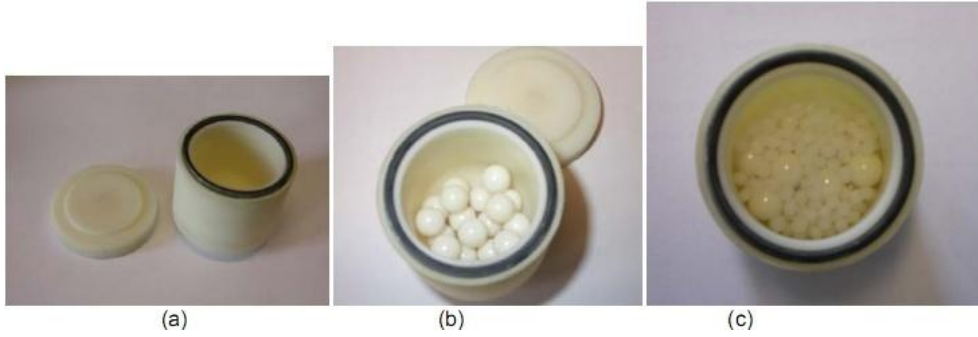


Şekil 4.33: Polimer – gümüş kompozit üretimi deney planı.

4.2.1 Besleme stoğu hazırlanması

4.2.1.1 Gezegen değirmenle besleme stoğu üretimi

Besleme stoğu hazırlama çalışmaları kapsamında öncelikli olarak öğütülmüş toz ile polimer granülleri direk ve eş zamanlı olarak ekstrüdere beslenerek karıştırılmak istenmiştir. Fakat nano boyutta tozun yapıştığı yüzeyden ayrılmaması ve aglomerasyonu gibi nedenlerle verimli bir karıştırma işlemi sağlanamamıştır. Bu yolla hazırlanmış olan besleme stoğunun nano toz içeriği başlangıçta belirlenen orandan oldukça farklı olmaktadır. Dolayısıyla başka bir besleme stoğu hazırlama yöntemi düşünülmüştür. Bu amaçla; polimer esaslı düşük hacme sahip öğütme kapları yaptırılmış ve düşük enerjili öğütme ile polimer ile tozun karıştırılması amaçlanmıştır. Şekil 4.34’de bu amaçla hazırlanmış öğütme ekipmanları görülmektedir.



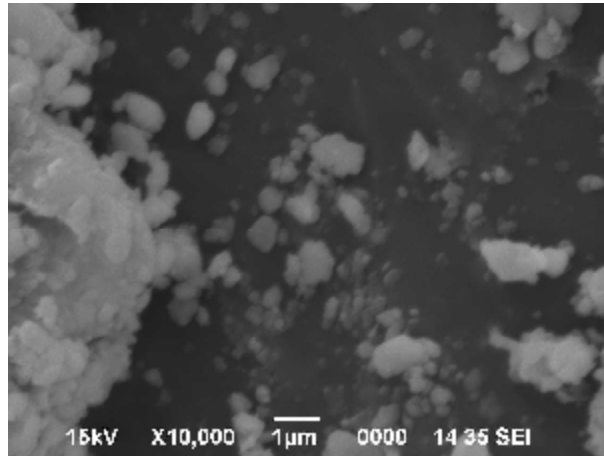
Şekil 4.34 : (a) Polimer öğütme kabı. (b) Polimer kap ve öğütücü bilya. (c) Öğütücü bilya ve PP granülleriyle dolu öğütme kabı.

Besleme stoğu üretiminde kullanılacak ekipman belirlendikten sonra AgO tozuyla çeşitli denemeler yapılmıştır. %1. %5. %10 oranlarında AgO tozu PP ve PU granülleriyle yukarıda bahsedilen öğütücü ekipmanlarla bilye/polimer oranı 5:1 olacak şekilde 6.35 mm çapında ve yine aynı oranda 12.7 mm çapında zirkon bilyalarla 15 dak, 30 dak, 1s karıştırılmıştır. Şekil 4.35’de 15 dak karıştırılmış %99PU-%1AgO görülmektedir.

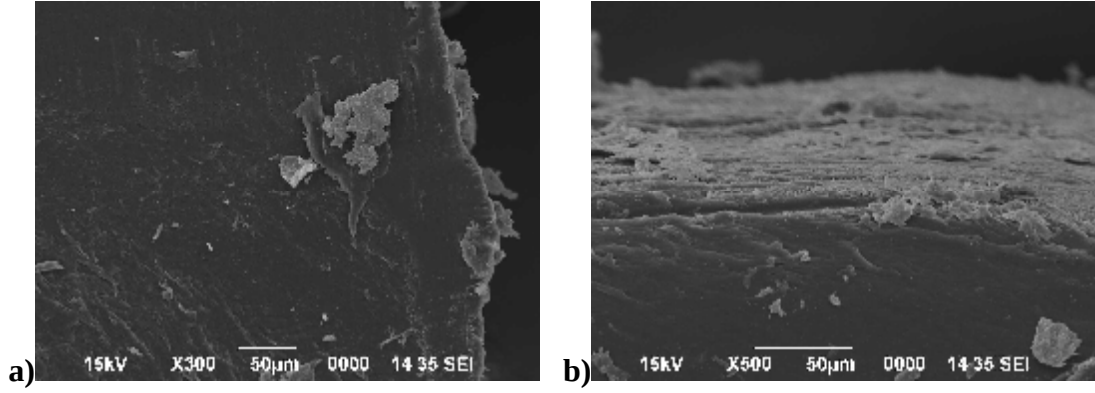


Şekil 4.35: Polimer öğütme kabında 15 dak süreli karıştırma sonrası %99PU-%1AgO sistemi.

Daha sonra üretilen bu toz-granül karışımlarının taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı analizleri yapılmıştır. Oluşan granüllerin dış kesitlerini ve iç kesitlerini göstermek üzere birer parça kesilip SEM numuneleri hazırlanmıştır. Şekil 4.36'da üretilen %99PP-%1AgO granüllünün 1 saat karıştırma sonrası dış yüzeyi görünmektedir. AgO tozu yer yer aglomere olmasının dışında yüzeyde homojen bir dağılım göstermiştir. Şekil 4.37'de ise üretilen %99PP-%1AgO granülün 1 saat karıştırma sonrası oluşan ara yüzeyinin iki farklı görünümü vardır. Polimerle AgO tozunun net bir sınırla ayrıldığı görünmektedir. Yani toz polimerin iç kesitine girmemiş tamamen yüzeyini kaplamıştır.



Şekil 4.36 : Üretilen %99PP-%1AgO granüllerinin 1 saat karıştırma sonrası dış yüzeylerinin görünümü.



Şekil 4.37 : (a). (b) Üretilen %99PP-%1AgO granüllerinin 1 saat karıştırma sonrası oluşan ara yüzeyin iki farklı görünümü.

Elde edilen bu veriler ışığında gümüş-polimer besleme stoğu üretiminde kullanılacak ilk yöntem belirlenmiştir. Bölüm 4.1’de incelenen ve optimize edilen koşullarda üretilmiş gümüş tozları bu yöntemle çeşitli oranlarda PP ve PU granüllerine kaplanmıştır.

Ag1, Ag2, Ag3 ve USP-Ag tozları çeşitli oranlarda PP ve PU matris içerisine katılmaya çalışılmıştır. Bütün deneylerde 12 g polimer, 5:1 oranında polimer/bilye yani 30g 6.35 mm çapında ve 30g 12.7 mm çapında zirkonya bilye (toplamda 60 g olacak şekilde) ve çeşitli oranlarda polimere göre %ağırlıkça gümüş tozu kullanılmıştır. Deneylerde Fritsch Pulverisette 5 gezegen tipi öğütücü (G) kullanılmıştır. Öncelikli olarak öğütme süresi tayini yapılmıştır. PP ve %2 Ag2 tozuyla 30dak, 1s, 2s, 3s, 4s’ lik denemeler yapılmıştır. Denemeler sonunda en fazla tozun PP yüzeyine 1s sonunda kaplandığı tespit edilmiştir. 30dak kaplamanın tamamlanması için yeterli olmazken öğütme süresi 2s’e çıktığında PP’nin 1s öğütülmüş numuneye göre yaklaşık %50 oranında daha az kaplandığı görülmüştür. Bu nedenle öğütme süresi bütün deneylerde 1 saat olarak alınmıştır. Şekil 4.38’de polimer öğütme kaplarında öğütme öncesi hazırlanmış PP-gümüş-bilye karışımı gösterilmektedir.



Şekil 4.38: Polimer öğütme kaplarında öğütme öncesi hazırlanmış PP-gümüş-bilye karışımı.

Çizelge 4.14, 4.15 ve 4.16’da yapılan deneylerde 12 g polimer üzerine kaplanan gümüş tozu miktarları görülmektedir. Çizelgelerin ilk satırı başlangıçta polimere göre %ağırlıkça katılan gümüş tozu miktarını göstermektedir. Görüldüğü üzere başlangıçta katılan miktarla kaplanan miktar oldukça farklıdır. Başlangıçta sisteme koyulan gümüş tozunun bir kısmı kabın çeperlerine bir kısmı da bilyelere sıvanmaktadır. Dolayısıyla sistemde istenilen oranlardan düşük miktarlarda gümüş tozu polimere kaplanabilmiştir.

Çizelge 4.14’de Ag2 ve Ag3 tozlarının PP üzerine kaplanma miktarları görülmektedir. Görüldüğü üzere iki farklı morfolojide tozun kaplanma davranışı farklıdır. İğnesel gümüş tozunun genel olarak daha iyi oranlarda kaplandığı görülmektedir. Öte yandan yapılan denemelerde kaplanan miktarların kendi içlerinde ufak farklılıklar gösterdiği görülmektedir. PP ile yapılan 3’er deneme sonucu her bir numuneden 36g besleme stoğu üretilmiştir. Ag3 tozu ile %0.3, %0.5, %0.9, %1.1 Ag2 tozu ile %0.3, %0.7, %0.9, %1.7 oranlarında kaplanmış PP besleme stokları hazırlanmıştır.

Çizelge 4.14: Hazırlanan PP-Ag besleme stoğu ürünlerinde 12g PP üzerine kaplanan g cinsinden Ag miktarı ve kaplanan %gümüş miktarı.

Başlangıç tozu ve miktarı	0.06g (%0.5) Ag3	0.12g (%1) Ag3	0.24g (%2) Ag3	0.60g (%5) Ag3	0.06g (%0.5) Ag2	0.12g (%1) Ag2	0.24g (%2) Ag2	0.60g (%5) Ag2
Deneme1	0.049	0.046	0.086	0.131	0.042	0.086	0.098	0.162
Deneme2	0.033	0.062	0.127	0.132	0.040	0.089	0.092	0.240
Deneme3	0.035	0.060	0.119	0.129	0.043	0.082	0.119	0.204
Ortalama	0.039	0.056	0.111	0.131	0.042	0.086	0.103	0.202
Kaplanan %Ag	0.3	0.5	0.9	1.1	0.3	0.7	0.9	1.6
%Kaplanma verimi	65	47	46	22	70	72	43	34

Çizelge 4.15’de Ag2 ve Ag3 tozlarının PU üzerine kaplanma miktarları görülmektedir. Genel olarak gümüş tozunun PP’e göre daha az oranlarda PU üzerine kaplandığı gözlenmiştir. %Toz miktarı arttırılırsa kaplanma miktarlarında çok fazla değişim gözlemlenememiştir. Bu nedenle %1 iğnesel gümüş tozu deneyinin yapılmasına gerek görülmemiş ve bazı yüzdelerde daha az deneme yapılmıştır. Daha sonra elde edilen bu çizelgede yıldızla işaretli olan birbirine yakın oranda kaplanmış denemeler seçilerek yeni bir çizelge oluşturulmuş ve bu şekilde besleme stoğu örnekleri belirlenmiştir. Çizelge 4.16’da birbirine yakın oranda kaplanan denemeler seçilerek homojenizasyon arttırılmak istenmiştir. Ag2 ve Ag3 tozlarıyla %0.4 ve 0.8 oranlarında kaplanmış PU besleme stoklarının her birinden 36 g hazırlanmıştır.

Çizelge 4.15: Hazırlanan PU-Ag besleme stoğu ürünlerinde 12 g PU üzerine kaplanan g cinsinden Ag miktarı.

<i>Başlangıç tozu ve miktarı</i>	<i>0.06g (%0.5) Ag3</i>	<i>0.1 g (%1) Ag3</i>	<i>0.24g (%2) Ag3</i>	<i>0.60g (%5) Ag3</i>	<i>0.06g (%0.5) Ag2</i>	<i>0.12g (%1) Ag2</i>	<i>0.24g (%2) Ag2</i>	<i>0.60g (%5) Ag2</i>
Deneme1	0.047	0.037	0.056	0.092*	0.050*	-	0.092*	0.093*
Deneme2	0.054	0.055*	0.067	0.096*	0.049*	-	0.082	0.087*
Deneme3	0.052*	0.052*	0.060	-	0.057*	-	-	-
Deneme4	-	0.051	0.103*	-	-	-	-	-
%Kapanma verimi	85	41	71	16	87		36	15

Çizelge 4.16: Hazırlanan PU-Ag besleme stoğu ürünlerinden seçilerek oluşturulan örneklerle ait 12 g PU üzerine kaplanan g cinsinden Ag miktarı ve %kaplanan Ag miktarı.

<i>Başlangıç tozu ve miktarı</i>	<i>Ag3</i>	<i>Ag3</i>	<i>Ag2</i>	<i>Ag2</i>
Deneme1	0.052	0.092	0.050	0.092
Deneme2	0.055	0.096	0.049	0.093
Deneme3	0.052	0.103	0.057	0.087
Ortalama	0.053	0.097	0.053	0.091
Kaplanan %Ag	0.4	0.8	0.4	0.8

Ag1 tozu ile gezegen öğütücüde yapılan PP besleme stoğu denemelerinde öncelikli olarak 12 g PP'e 0.70g Ag1 katılmış ve yaklaşık olarak Ag1'in yarısının PP üzerine kaplandığı tespit edilmiştir. Daha sonra 0.30g ve 0.15g Ag1 ile denemeler yapılmıştır. Çizelge 4.17'de yapılan denemeler sonunda kaplanan g ve % cinsinden miktarlar görülmektedir. Deneme 4'te yıldız (*) işaretli olanlar kaplanan % Ag1 miktarını düşürdüklerinden besleme stoğu olarak alınmamışlardır. Şekil 4.39'da %1 Ag1 kaplı PP granüller görülmektedir.



Şekil 4.39: %1 Ag1 kaplı PP granüller.

Çizelge 4.17: Ag1 ve PP ile hazırlanan besleme stokları %Ag1 miktarları ve 12g PP üzerine kaplanan g cinsinden Ag1 miktarları.

<i>Başlangıç tozu ve miktarı</i>	<i>0.15g</i>	<i>0.30g</i>	<i>0.70g</i>
Deneme1	0.036	0.118	0.343
Deneme2	0.031	0.122	0.346
Deneme3	0.042	0.107	0.411
Deneme4	0.027*	0.092*	0.358
Ortalama (*'lılar dahil değildir)	0.036	0.116	0.364
Kaplanan %Ag1	0.3	1	3
%Kaplanma verimi	24	39	52

4.2.1.2 Ultrasonik banyoda besleme stoğu üretimi

Tübitak 107M505 projesi çerçevesinde USP yöntemiyle Yazıcı'nın elde ettiği gümüş nanopartikülleri (USP-Ag) etanol fazında askıda olduğundan sıvı fazda tozun polimer üzerine kaplanmasını sağlayabilmek amacıyla ultrasonik banyoda kaplama tekniği düşünülmüştür. İlk olarak bu yöntem Ag1 tozunun PP üzerine kaplanmasıyla denenmiştir. Daha sonra gezegen değirmenle kaplama tekniğine bir karşılaştırma seti oluşturmak amacıyla aynı yüzdelerde; %0.3, %1 ve %3 oranlarında Ag1 tozu ile ultrasonik banyoda besleme stoğu hazırlanmıştır. Yöntemde 12 g PP'e istenilen oranda Ag1 tozu bir beherin içinde katılarak üzerlerine 12 ml etanol eklenmiştir. Hazırlanan karışım etanol tamamen uçana kadar (yaklaşık 2 saat) ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra Ag1 kaplanmış PP granülleri 1 saat 80°C'de etüvde bekletilmişlerdir. Çizelge 4.18'de bu yöntemle kaplanan g ve %ağırlık cinsinden miktarlar gösterilmiştir. Görüldüğü üzere gezegen değirmen tekniğine oranla ultrasonik banyoda başlangıçta katılan Ag1 tozu miktarına çok daha yakın miktarlarda Ag1 tozu kaplanmıştır. Bunun başlıca nedeni ultrasonik karıştırıcıdaki cam beherlere gezegen değirmendeki polimer kaplara kıyasla çok daha az oranda Ag1 tozu sıvanmasıdır. Şekil 4.40'da işlem sonrası kirlenmiş bir polimer kap

görülmektedir. Polimer kabın dibinde kaplanmayan toz bulunmaktadır. Ayrıca ultrasonik sistemde bilyelerin olmaması kaybı azaltan bir diğer etkidir.

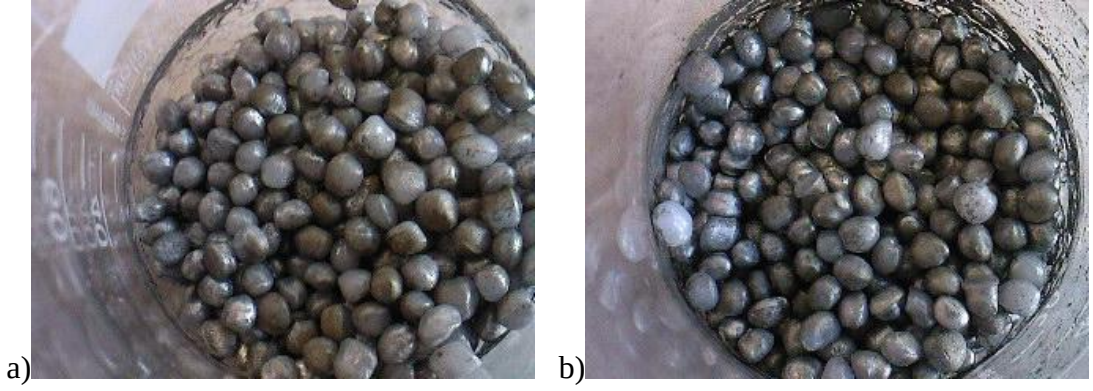
Çizelge 4.18: Ultrasonik banyoda Ag ve PP ile hazırlanan besleme stokları %Ag1 miktarları ve 12g PP üzerine kaplanan g cinsinden Ag1 miktarları.

<i>Başlangıç</i>	<i>0.05g Ag1</i>	<i>0.15g Ag1</i>	<i>0.45g Ag1</i>
Deneme1 (g)	0.041	0.127	0.382
Deneme2 (g)	0.031	0.132	0.330
Deneme3 (g)	0.035	0.117	0.386
Ortalama	0.036	0.125	0.366
Kaplanan %A_{Ag}	0.3	1	3
%Kaplanma verimi	72	81	83



Şekil 4.40: İşlem sonrası kirlenmiş polimer kap.

Ultrasonik banyoda %0.3, %1 ve %3 Ag1 içeren numuneleri elde etmek amacıyla yapılan denemelerde başlangıç tozunun sırayla %72, %81 ve %83'ünün PP granülleri üzerine kaplandığı tespit edilmiştir. Gezegen değirmende %0.3, %1 ve %3 Ag1 içeren numuneleri elde etmek amacıyla yapılan denemelerde ise başlangıç tozunun sırayla %24, %39 ve %52'sinin PP granülleri üzerine kaplandığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla ultrasonik banyoda daha yüksek verimde besleme stoğu üretimi gerçekleşmektedir. Şekil 4.41'de ultrasonik banyoda kaplanan %0.3 Ag1 ve %3 Ag1 içeren PP besleme stokları görülmektedir.

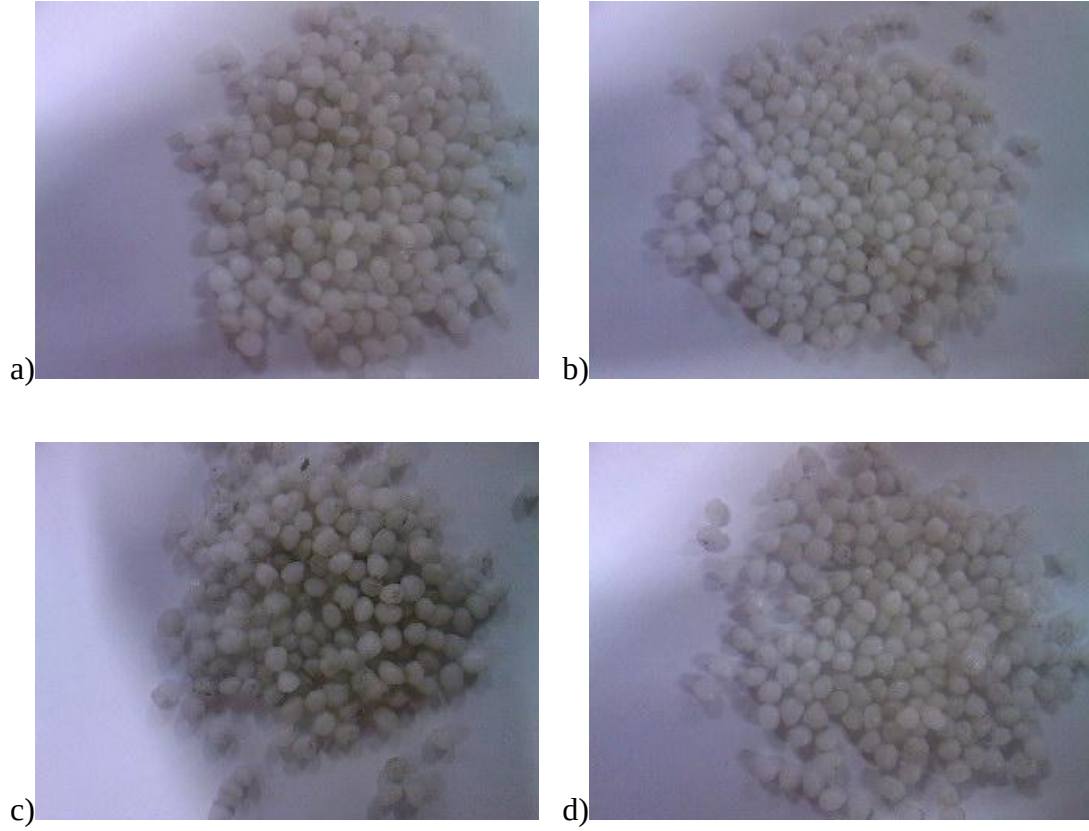


Şekil 4.41: a) %0.3 Ag1-U, b) %3 Ag1-U besleme stokları.

USP ile üretilen tozlar etanol fazında olduklarından üretim sonrasında ağırlıkları tam olarak bilinmemektedir. Bu tozların ağırlıklarını tespit edebilmek amacıyla aynı kapta 15ml etanol tartımı alınmış bütün USP tozları 15ml'ye etanolle tamamlanmış aradaki ağırlık farkı kaydedilmiştir. Daha sonra USP-Ag tozlarına 5g PP ilave edilmiştir. Ultrasonik banyoda etanol uçurulduktan sonra kaplanan miktarlar tespit edilmiştir. Kaplanan %USP-Ag miktarları Çizelge 4.19'da görülmektedir. Ultrasonik banyoda %kaplanma veriminin USP-Ag tozlarında da %70 civarlarında olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.42'de USP ile kaplanmış PP granülleri görülmektedir.

Çizelge 4.19: Ultrasonik banyoda USP-Ag ve PP ile hazırlanan besleme stokları %Ag miktarları ve 12g PP üzerine kaplanan g cinsinden Ag miktarları.

<i>Toz kodu</i>	<i>Başlangıç (g)</i>	<i>Kaplanan Ag (g)</i>	<i>Kaplanan %Ag</i>	<i>%kaplanma verimi</i>
USP1	0.559	0.380	3.2	68
USP2	0.442	0.325	2.7	73
USP3	0.551	0.402	3.3	73
USP4	0.472	0.334	2.8	70



Şekil 4.42: a)USP1-U, b)USP2-U, c)USP3-U, d)USP4-U besleme stokları.

4.2.2 Besleme stoğunun ekstrüzyonu

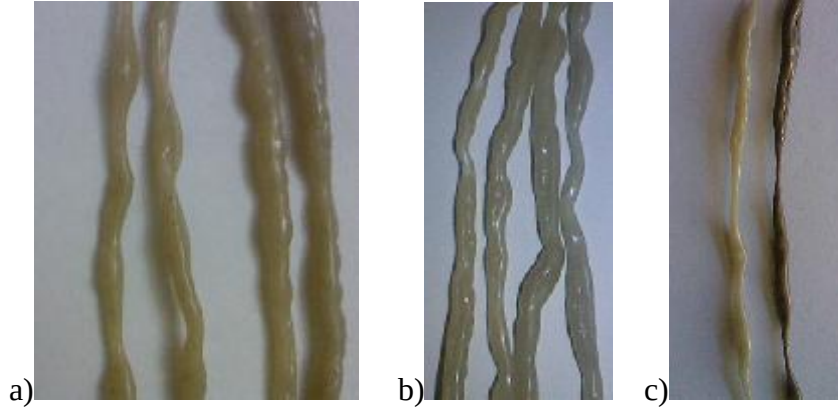
Çeşitli yöntemlerle, farklı polimer ya da farklı tozlarla Çizelge 4.14, 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19’ da görüldüğü üzere toplam 22 numune hazırlanmıştır. Hazırlanan Ag1, Ag2, Ag3 tozlu PP numunelerinin her birinden (yani 14 numuneden) 36g örnek hazırlanmıştır. Bunların 18g’ı ekstrüderden geçirildikten sonra, 18g’ı direk enjeksiyon kalıplama cihazına beslenmiştir. Geri kalan Ag2-PU, Ag3-PU ve USP-Ag numunelerinden enjeksiyon kalıplama cihazına beslenebilecek ölçüde üretilemediğinden (USP yöntemiyle üretilen gümüş tozunun çok az miktarlarda olması nedeniyle) bu numuneler sadece ekstrüderden geçirilerek karakterizasyonları yapılmıştır.

PP’li numuneler için ekstrüder, rotor sıcaklığı 180°C, çıkış sıcaklığı 215°C, motor hızı 180 rpm koşullarına ayarlanmıştır ve bütün numuneler Şekil 4.43’de görüldüğü gibi ekstrüderden bu koşullar altında çekilmiştir. Çekilen numuneler granülatör cihazından geçirilerek granül haline getirilmiştir.



Şekil 4.43: Hazırlanan PP besleme stoğunun ekstrüderden çekilmesi.

Ektrüzyon yapılmış numunelerin değişen gümüş miktarına göre farklı renklerde çıkması dikkat çekicidir. Şekil 4.44 (a) ve (b)'de görüldüğü üzere Ag2 ve Ag3 tozu içeren numuneler artan gümüş miktarıyla koyulaşmışlardır ve Ag2 içeren numuneler daha koyudur. Şekil 4.44 (c)'de ultrasonik banyoda elde edilmiş %0.3 ve %3'lük numunelerin renk farklılığı görülmektedir. %3 Ag1 tozu içeren numunenin rengi oldukça koyudur.



Şekil 4.44: (a) Ag2-GE (soldan sağa doğru Ag2 miktarı artmaktadır), (b) Ag3-GE (soldan sağa doğru Ag3 artmaktadır), (c) Ag1-UE (soldan sağa doğru %0.3 ve %3 Ag1) numunelerinin görünüşleri.

PU'li numuneler için ekstrüder, rotor sıcaklığı 180°C, çıkış sıcaklığı 195°C, motor hızı 180 rpm koşullarına ayarlanmıştır. Tüm numunelerin son şekilleri, analizler için düz bir yüzey sağlanması amacıyla ekstrüderden çıkarken numunenin iki cam arasında sıkıştırılmasıyla verilmiştir. USP-Ag içeren numunelerin son şekilleri yine bu yöntemle verilmiştir.

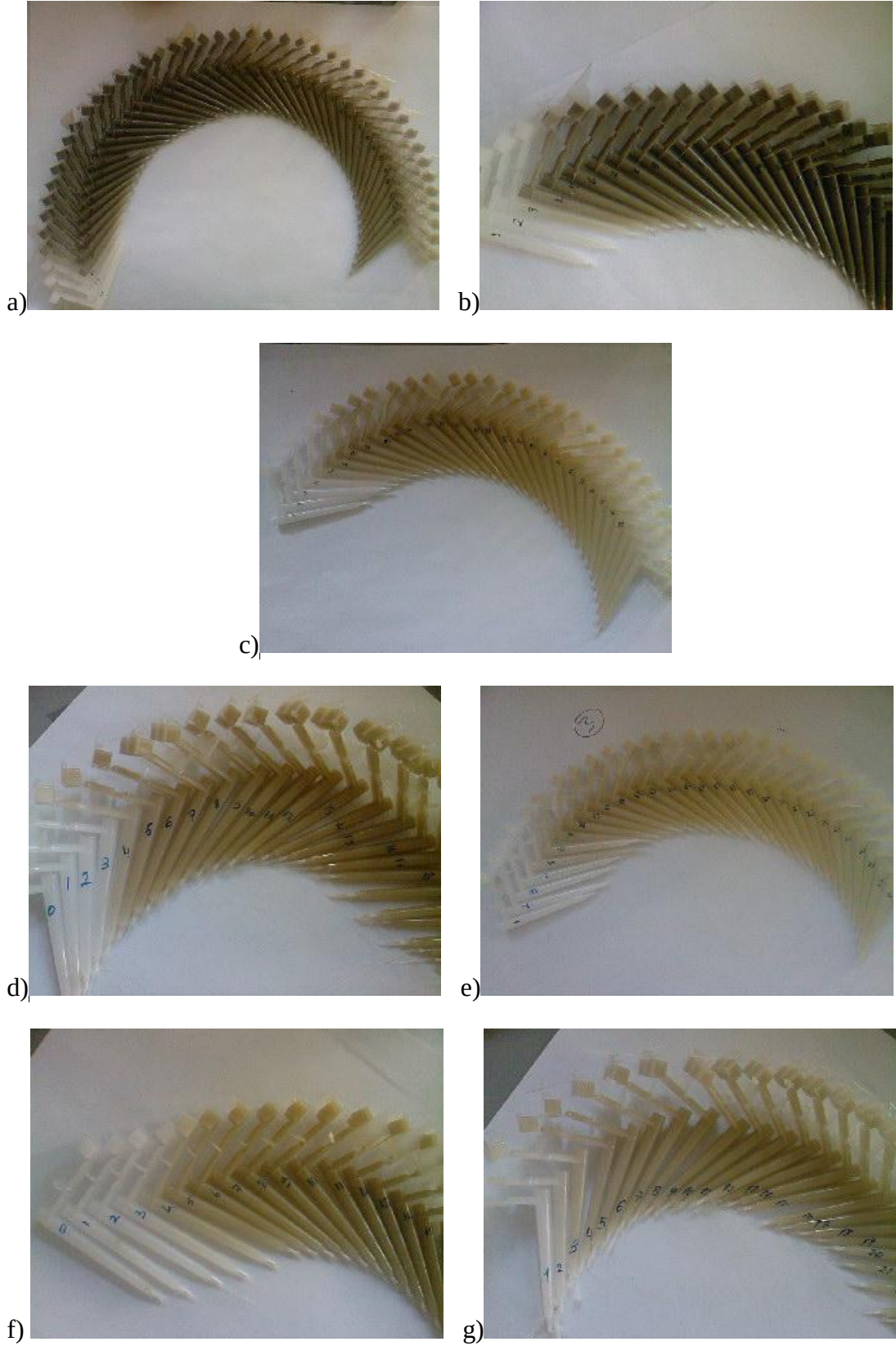
4.2.3 Besleme stoğunun enjeksiyonu

Ekstrüderden çekilmiş Ag1, Ag2, Ag3 içeren PP örneklerinden oluşan 14 numune ve enjeksiyon cihazına direk beslenecek olan 14 Ag1, Ag2, Ag3 içeren PP numuneden oluşan toplam 28 numune Arburg Allrounder 221K model enjeksiyon kalıplama cihazında son ürün haline getirilmiştir. Enjeksiyon basıncı bütün numunelerde 1200-1350 bar arasındadır. Vida 200, 205, 210, 215, 220°C olmak üzere 5 ısıtma bölümünden oluşmaktadır. Ortalama enjeksiyon sıcaklığı 210°C'dir. Tüm numunelerde ütüleme basıncı 600 bar, ütüleme süresi 20 sn, kalıp sıcaklığı 60°C, soğutma süresi 20sn'dir. Şekil 4.45'de numunelerimize uyguladığımız bir çevrim görülmektedir. Soldan sağa doğru; kalıp kapanır, besleme stoğu vidaya beslenir, vida ilerler, malzemenin kalıba enjeksiyonu gerçekleşir ve ütüleme basıncı uygulanır daha sonra işlem ikiye ayrılır; bir yandan basılan numune soğurken (üstte), diğer tarafta vidaya yeni malzeme beslenir ve vida geri gider, soğuyan kalıp açılır, iticiler kalıbı iter, numune düşer. Bu makine çevrimi tüm numunelerde 47s'dir.



Şekil 4.45: Enjeksiyon kalıplama çevrimi.

Enjeksiyon cihazına beslemek üzere her numuneden 18g besleme stoğu hazırlanmıştır. Bu miktar cihaz için az olduğundan besleme stoğunun hepsi vidaya ilerlediğinde cihaza gerekli ölçüde saf PP granülü beslenmiştir. Her örnekten yaklaşık olarak 40 adet numune basılmıştır. Genel olarak ilk 5 numune saf PP renginde çıkmıştır. Bunun nedeni vidanın temizlenmesi için önceden geçirilen saf PP'nin bir miktarının vida içinde kalmasıdır. Daha sonra çıkan numunelerin rengi koyulaşmaya başlamıştır. Genel olarak 8. numuneden sonra en koyu numuneler yani bizim beslediğimiz gümüş içeren numuneler çıkmaya başlamaktadır. 20-25. numuneden sonra renk tekrar açılmaya başlar. Şekil 4.46'da basılmış çeşitli numunelerin renk değişimi açıkça görülmektedir. Analizler için en koyu numuneler seçilmiştir.



Şekil 4.46: a ve b) %3Ag1-UK, c) %0.3Ag1-UK , d) %0.3Ag2-GK, e) %0.3Ag3-GK, f) %0.9Ag2-GK g) %0.9Ag3-GK numunerlinin görünümü.

Şekil 4.46(a) ve (b)'de %3Ag1-UK numunesinin renginin (c)'de %0.3Ag1-UK numunesine göre renginin oldukça koyu olduğu görülmektedir. Bunun sebebi artan gümüş tozu miktarının PP renginin koyulaşmasına neden olmasıdır. Bu sonucu Şekil 4.44(d) ve (f) ile (e) ve (g) yani %0.3Ag2-GK ve %0.9Ag2-GK ile %0.3Ag3-GK ve %0.9Ag3-GK resimlerinin kıyaslanmasıyla desteklemektedir. Ayrıca Şekil 4.44(d) ve (e) ile (f) ve (g)'yi yani %0.3Ag2-GK ve %0.3Ag3-GK ile %0.9Ag2-GK ve %0.9Ag3-GK numunelerini kıyasladığımızda iğnesel tozun küresel toza kıyasla PP'e daha koyu bir görünüm verdiği açıkça görülmektedir.

Kalıp, Tübitak 107M505 projesi çerçevesinde yaptırılmış 5x5x5 mm³'lük iki küpten oluşmaktadır. Şekil 4.47'de basılmış saf PP numune görülmektedir. Numune yolluk ve küplerden oluşmaktadır.



Şekil 4.47: Enjeksiyon kalıplama cihazında basılmış saf PP numune.

4.2.4 Karakterizasyon

Bu bölümde hazırlanan numunelerin yoğunluk, DSC, XRD, SEM, FT-IR, kontak açısı testi ve yüzey profilometre analizleri yapılmıştır.

4.2.4.1 Arşimed yoğunluk ölçümleri

Enjeksiyon kalıplama cihazında basılmış numunelerin her birinden 3 adet Arşimed (Ar) yoğunluk ölçümü alınıp ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Yoğunluk ölçümleri etanolde yapılmıştır. Çizelge 4.20 ve 4.21'de teorik yoğunluklarla Archimedean yoğunluk değerleri verilmiştir. Teorik yoğunluk (d_t) değerleri denklem 4.1'le hesaplanmıştır.

$$d_t = \frac{\sum M_i}{\sum (M_i / d_i)} = [(M_1 + M_2) / (M_1/d_1 + M_2/d_2)] \quad (4.1)$$

Denklemde; M_1 ve M_2 sırayla PP ve Ag tozunun kütleleri, d_1 ve d_2 sırayla PP ve Ag tozunun yoğunluklarıdır. Teorik yoğunluk; ekstrüzyon ve enjeksiyon proseslerinde

hiç kayıp olmadığı düşünülerek %Ag miktarından hesaplanan ve Arşimed sonuçlarıyla uyuşması gereken yoğunluk değeridir.

Çizelge 4.20: Ag1 içeren enjeksiyon kalıplamada basılmış numunelerin deneysel yoğunluklarıyla (g/cm^3) teorik yoğunluklarının (g/cm^3) kıyaslanması.

<i>Numune</i>	<i>Teorik yoğunluk</i>	<i>1. Örnek</i>	<i>2. Örnek</i>	<i>3. Örnek</i>	<i>Ortalama yoğunluk</i>	<i>Std. sapma</i>
PP-saf	0.8896	0.8894	0.8896	0.8900	0.8897	0.0003
%0.3Ag1-GK	0.8920	0.8896	0.8905	0.8917	0.8906	0.0010
%1Ag1-GK	0.8978	0.8945	0.8979	0.8942	0.8955	0.0020
%3Ag1-GK	0.9147	0.8996	0.9011	0.9029	0.9012	0.0016
%0.3Ag1-GEK	0.8920	0.8898	0.8904	0.8904	0.8902	0.0003
%1Ag1-GEK	0.8978	0.893	0.8928	0.8921	0.8926	0.0005
%3Ag1-GEK	0.9147	0.9006	0.895	0.8991	0.8982	0.0029
%0.3Ag1-UK	0.8920	0.8899	0.8908	0.8912	0.8906	0.0007
%1Ag1-UK	0.8978	0.8942	0.8938	0.8936	0.8939	0.0003
%3Ag1-UK	0.9147	0.899	0.9045	0.9036	0.9024	0.0029
%0.3Ag1-UEK	0.8920	0.8899	0.8896	0.8906	0.8900	0.0005
%1Ag1-UEK	0.8978	0.8934	0.8953	0.8944	0.8944	0.0009
%3Ag1-UEK	0.9147	0.901	0.8995	0.9015	0.9007	0.0010

Saf PP numunesi karşılaştırma yapmak amacıyla enjeksiyon kalıplamada basılarak hazırlanmış, Arşimed yoğunluğu ölçülmüştür. Çizelge 4.20 ve 4.21’de görüldüğü üzere artan gümüş miktarıyla yoğunluk değerleri artmaktadır. Fakat teorik yoğunluk değerleri deneysel yoğunluk değerlerinden yüksektir. Bunun iki farklı sebebi olabilir. Birincisi; besleme stoğuna yüklenen gümüş miktarının bir kısmının ekstrüzyon ve enjeksiyon gibi işlemler sırasında cihazın çeperlerine yapışmasıdır. İkincisi ise yapıya katılan gümüşün PP ile arasında boşluk kalmasıdır.

Diğer bir dikkat çekici nokta; standart sapma değerlerinin oldukça düşük olmasıdır. Bunun gümüşün yapıya istenilen ölçülerde homojen yedirildiği anlamına gelebileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.21: Ag2 ve Ag3 içeren enjeksiyon kalıplamada basılmış numunelerin deneysel yoğunluklarıyla (g/cm^3) teorik yoğunluklarının (g/cm^3) kıyaslanması.

<i>Numune</i>	<i>Teorik yoğunluk</i>	<i>1. Örnek</i>	<i>2. Örnek</i>	<i>3. Örnek</i>	<i>Ortalama yoğunluk</i>	<i>Std. sapma</i>
PP-saf	0.8896	0.8894	0.8896	0.8900	0.8897	0.0003
%0.3Ag3-GEK	0.8920	0.8905	0.8904	0.8912	0.8907	0.0004
%0.9Ag3-GEK	0.8969	0.8937	0.8928	0.8934	0.8933	0.0001
%1.1Ag3-GEK	0.8986	0.8944	0.8947	0.8945	0.8945	0.0005
%0.3Ag3-GK	0.8920	0.8898	0.8902	0.8908	0.8904	0.0014
%0.9Ag3-GK	0.8969	0.8933	0.8960	0.8937	0.8943	0.0009
%1.1Ag3-GK	0.8986	0.8943	0.8961	0.8950	0.8951	0.0006
%0.3Ag2-GK	0.8920	0.8932	0.8941	0.8930	0.8934	0.0006
%0.9Ag2-GK	0.8969	0.8944	0.8934	0.8945	0.8941	0.0018
%1.7Ag2-GK	0.9037	0.8967	0.8998	0.8999	0.8988	0.0004
%0.3Ag2-GEK	0.8920	0.8932	0.8937	0.8939	0.8936	0.0008
%0.9Ag2-GEK	0.8969	0.8929	0.8933	0.8945	0.8936	0.0001
%1.7Ag2-GEK	0.9037	0.8989	0.8987	0.8986	0.8987	0.0004

Yarı kristal polimerlerde azalan kristalinite oranıyla gümüş iyon salınımı artar. Gümüş iyon salınımı antibakteriyel aktivitenin göstergesidir (Damm, 2008; Kumar, 2006). Bu nedenle yoğunluk değerlerinden matris fazın %kristalitesi hesaplanmıştır. Bu amaçla öncelikle bulunan Arşimed deneysel yoğunluk değerlerinden matris fazın yoğunluğu denklem 4.2 ile hesaplanmıştır.

$$\rho_{pp} = w_{pp} / [(1 / \rho_k) - (w_f / \rho_f)] \quad (4.2)$$

Denklem 4.2’de ρ_{pp} ; matris fazı polipropilenin yoğunluğunu, w_{pp} polipropilenin ağırlığını, ρ_k ; kompozitin deneysel yoğunluk değerini, w_f ; pekiştirici faz gümüşün ağırlığını, ρ_f ; pekiştirici fazın yoğunluğunu ifade etmektedir (Dastjerdi, 2008).

Bulunan ρ_{pp} yoğunluk değeriyle, polipropilenin amorf alan yoğunluğu $\rho_a = 0.8576 \text{ g/cm}^3$, ve kristal alan yoğunluğu $\rho_c = 0.9363 \text{ g/cm}^3$ değerlerinden denklem 4.3 ile % kristalite değeri (X_k) hesaplanmıştır (Dastjerdi, 2008; Mandelkem ve Alamo, 1996).

$$X_k = [(\rho_{pp} - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a)] * [\rho_c / \rho_{pp}] * 100 \quad (4.3)$$

Çizelge 4.22 ve 4.23’de bulunan ρ_{pp} ; matris fazı polipropilenin yoğunluğu ile % kristalite değerleri görülmektedir. Görüldüğü üzere artan gümüş miktarıyla matris fazı yoğunluğu ve yüzde kristalite değerleri düşmektedir. Bunun sebebi termal iletkenliği yüksek olan gümüşün polimerin hızlı soğumasına sebep olup kristalleşmesine izin vermemesidir (Dastjerdi, 2008). Saf PP’nin %42.9 olan kristalitesi %3 Ag1 içeren numunelerde %28 ile 21 arası değerlere düşmüştür. Ekstrüderden çekilen ve direk enjeksiyon kalıplamaya beslenen numunelerin yoğunluk ve %kristalite değerleri karşılaştırıldığında sonuçların benzer olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.22: Ag1 içeren kompozitlerin artan gümüş miktarıyla % kristalite değerlerinin değişimi.

<i>Numune</i>	<i>Ortalama Arc. yoğunluğu (g/cm³)</i>	<i>Matris PP 'nin yoğunluğu</i>	<i>% Kristalite</i>
PP-saf	0.8897	0.8897	42.9241
%0.3Ag1-GK	0.8906	0.8881	40.8581
%1Ag1-GK	0.8955	0.8824	33.4370
%3Ag1-GK	0.9012	0.8764	25.5209
%0.3Ag1-GEK	0.8902	0.8877	40.3404
%1Ag1-GEK	0.8926	0.8844	36.0517
%3Ag1-GEK	0.8982	0.8735	21.6558
%0.3Ag1-UK	0.8906	0.8881	40.8581
%1Ag1-UK	0.8939	0.8857	37.7450
%3Ag1-UK	0.9024	0.8776	27.1128
%0.3Ag1-UEK	0.8900	0.8875	40.0814
%1Ag1-UEK	0.8944	0.8862	38.3950
%3Ag1-UEK	0.9007	0.8759	24.8563

Çizelge 4.23: Ag2 ve Ag3 içeren kompozitlerin artan gümüş miktarıyla % kristalite değerlerinin değişimi.

<i>Numune</i>	<i>Ortalama Ar. yoğunluğu (g/cm³)</i>	<i>Matris PP'nin yoğunluğu (g/cm³)</i>	<i>% Kristalite</i>
PP-saf	0.8897	0.8897	42.9241
%0.3Ag3-GEK	0.8907	0.8882	40.9874
%0.9Ag3-GEK	0.8933	0.8859	38.0051
%1.1Ag3-GEK	0.8945	0.8855	37.4849
%0.3Ag3-GK	0.8904	0.8879	40.5993
%0.9Ag3-GK	0.8943	0.8869	39.3037
%1.1Ag3-GK	0.8951	0.8861	38.2651
%0.3Ag2-GK	0.8934	0.8909	44.4688
%0.9Ag2-GK	0.8941	0.8867	39.0442
%1.7Ag2-GK	0.8988	0.8848	36.5733
%0.3Ag2-GEK	0.8936	0.8911	44.7259
%0.9Ag2-GEK	0.8936	0.8844	36.0517
%1.7Ag2-GEK	0.8987	0.8847	36.4429

Çizelge 4.24, 4.25, 4.26 ve 4.27’de piknometreyle ölçülen yoğunluk değerleri verilmiştir. Enjeksiyon kalıplamaya beslemeden önce ekstrüderden geçirilen veya geçirilmeyen besleme stoklarının piknometre yoğunlukları ölçülmüştür. Çizelge 4.24, 4.25, 4.26 ve 4.27’de görüldüğü üzere Borealis marka saf PP’nin ürün bilgilerinden alınan yoğunluk değeri teorik yoğunluk değeri (d_t) hesaplamalarında kullanılmıştır. Yoğunluklar artan gümüş miktarına orantılı olarak artmaktadır.

Çizelge 4.24: Ag3-GE besleme stoklarının piknometre yoğunluk değerleri.

	Saf PP	%0.3	%0.5	%0.9	%1.1
d_t	0.9100	0.9125	0.9142	0.9175	0.9192
Piknometre yoğunluğu	0.8717	0.9080	0.9102	0.9148	0.9184

Çizelge 4.25: Ag1-U ve Ag1-G besleme stoklarının piknometre yoğunluk değerleri.

	Saf PP	%0.3G	%1G	%3G	%0.3U	%1U	%3U
d_t	0.9100	0.9125	0.9184	0.9356	0.9125	0.9184	0.9356
Piknometre yoğunluğu	0.8717	0.8744	0.8799	0.8884	0.8710	0.8808	0.8966

Çizelge 4.25’de Ag1-U, Ag1-G (ekstrüdere beslenmeden önce) besleme stoklarının piknometre yoğunluk değerleri ile Çizelge 4.26’da aynı numunelerin ekstrüder sonrası yoğunlukları verilmiştir. Artan gümüş tozuyla yoğunluk değerlerinin arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.26: Ag1-UE ve Ag1-GE besleme stoklarının piknometre yoğunluk değerleri.

	Saf PP	%0.3G	%1G	%3G	%0.3U	%1U	%3U
d_t	0.9100	0.9125	0.9184	0.9356	0.9125	0.9184	0.9356
Piknometre yoğunluğu	0.8717	0.9085	0.9150	0.9328	0.9080	0.9156	0.9354

Saf PU’nın ürün bilgilerinde yoğunluğu belirtilmemiştir. Bu nedenle teorik yoğunluklar saf PU’nın piknometre yoğunluğuna göre hesaplanmıştır. Çizelge 4.27’de artan gümüş tozuyla yoğunluk değerlerinin arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.27: Ag2-GE-PU ve Ag3-GE-PU besleme stoklarının piknometre yoğunluk değerleri.

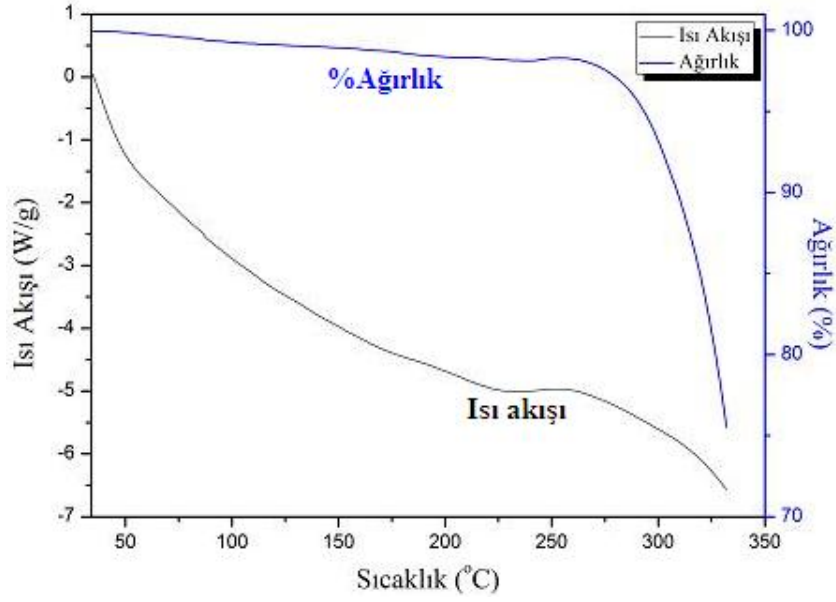
	Saf PU	%0.4Ag2	%0.8Ag2	%0.4Ag3	%0.8Ag3
d_t	-	1.2200	1.2571	1.2200	1.2571
Piknometre yoğunluğu	1.1826	1.1937	1.1988	1.1901	1.1983

4.2.4.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

PP ve PU numunelerinin DSC ölçümleriyle yapıları incelenmiştir. Tüm ölçümlerde argon atmosferinde çalışılmıştır.

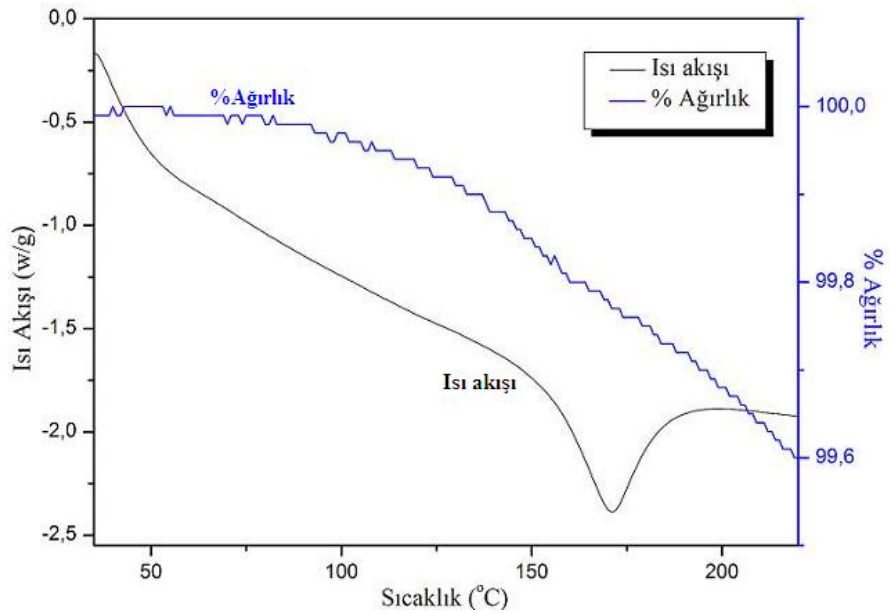
Şekil 4.48’de %0.8Ag3-GE-PU numunesinin 10°C/dak ısıtma hızıyla yapılmış DSC-TGA analizi görülmektedir. Analiz 30°C ile 330°C arası yapılmıştır. Yaklaşık 270°C’den sonra hızla ağırlık kaybı gerçekleşmesine rağmen herhangi bir erime piki

görülmemektedir. Yani PU'nın yapısı amorfudur. Bu nedenle PU numunelerinin %kristalite değerleri hesaplanmamıştır.



Şekil 4.48: %0.8Ag3-GE-PU numunesinin DSC-TGA analizi.

Şekil 4.49'da saf PP'nin DSC-TGA analizi görülmektedir. PP numunelerin 10°C/dak ısıtma hızıyla 25°C ile 225°C arası DSC analizleri yapılmıştır. Yarı kristalin yapıdaki PP'nin net bir erime piki gösterdiği görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında ağırlık kaybı oldukça az olan PP'nin bozunma piki de gözlenmemiştir. Bu da PP'nin bu sıcaklık aralığında bozunmadığını göstermektedir.



Şekil 4.49: Saf PP'nin DSC-TGA analizi.

PP kompozitlerinin 10°C/dak ısıtma hızıyla 25°C ile 225°C arası DSC analizleri yapılmış erime piki ve sıcaklığı tespit edilmiş erime entalpileri (ΔH_f) hesaplanmıştır. Denklem 4.4 ile erime entalpilerinden numunelerin %kristalite değerleri bulunmuştur. Numunelerin erime sıcaklıkları, erime entalpileri ve %kristalite değerleri Çizelge 4.28 ve 4.29’da görülmektedir.

$$\% \text{Kristalite} = [\Delta H_{f-1} / (\Delta H_{f-2})] * 100 \quad (4.4)$$

ΔH_{f-1} numunenin DSC analiziyle bulunan erime entalpisi değeri, ΔH_{f-2} %100 kristal yapıdaki PP’nin erime entalpisidir ve 209 kJ/kg’dır (Horrocks, 1991; Tihminlioğlu, 2005).

Çizelge 4.28: Ag2 ve Ag3 içeren kompozitlerin DSC analiz sonuçları.

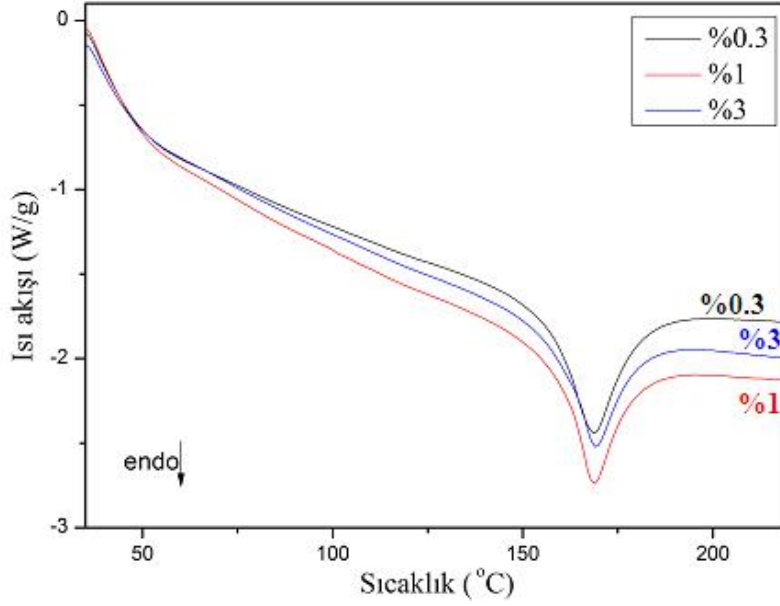
<i>Örnek</i>	<i>Erime Sıcaklığı (°C)</i>	<i>ΔH_f (J/g)</i>	<i>% Kristalite DSC</i>	<i>% Kristalite Ar</i>
PP-saf	171.0	77.2	36.9	42.9241
%0.3Ag3-GEK	170.8	67.9	32.5	40.9874
%1.1Ag3-GEK	168.1	55.5	26.6	37.4849
%0.3Ag3-GK	172.0	62.3	29.8	40.5993
%0.5Ag3-GK	169.0	63.1	30.2	-
%0.9Ag3-GK	171.9	62.9	30.1	39.3037
%1.1Ag3-GK	168.5	48.9	23.4	38.2651
%0.3Ag2-GK	168.8	55.8	26.7	44.4688
%0.7Ag2-GK	168.7	57.0	27.3	-
%0.9Ag2-GK	169.2	66.3	31.7	39.0442
%1.7Ag2-GK	169.9	61.0	29.2	36.5733
%0.3Ag2-GEK	170.8	68.4	32.7	44.7259
%0.7Ag2-GEK	168.7	64.9	31.1	-
%0.9Ag2-GEK	172.9	66.4	31.8	36.0517

Çizelge 4.29: Ag1 içeren kompozitlerin DSC analiz sonuçları.

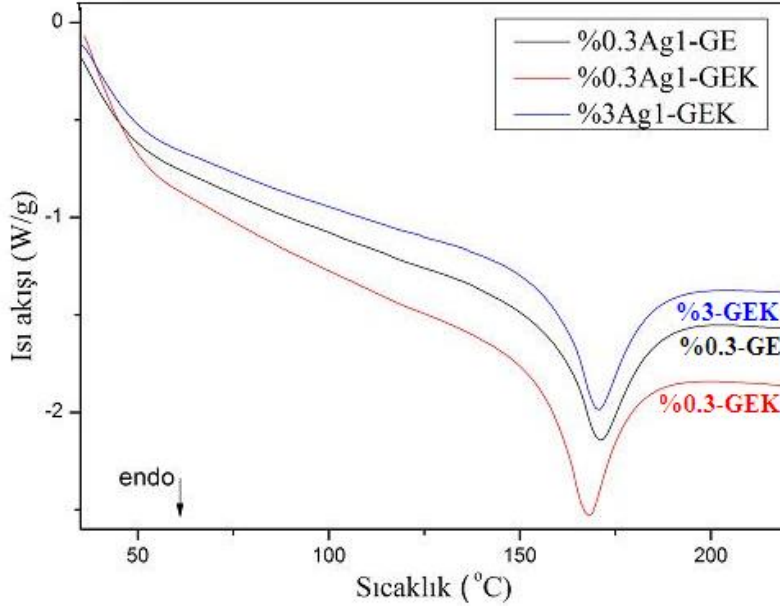
<i>Numune</i>	<i>Erime Sıcaklığı (°C)</i>	ΔH_f (J/g)	% Kristalite DSC	% Kristalite Ar
PP-saf	171.0	77.2	36.9	42.9241
%0.3Ag1-GK	168.5	66.9	32.0	40.8581
%1Ag1-GK	168.4	67.9	32.5	33.4370
%3Ag1-GK	168.5	64.8	31.0	25.5209
%0.3Ag1-GEK	168.1	76.6	36.6	40.3404
%1Ag1-GEK	170.4	68.6	32.8	36.0517
%3Ag1-GEK	170.6	67.9	32.5	21.65581
%0.3Ag1-UK	167.1	71.2	34.1	40.8581
%1Ag1-UK	168.8	68.0	32.5	37.7450
%3Ag1-UK	167.8	61.6	29.5	27.1128
%0.3Ag1-UEK	168.8	74.1	35.4	40.0814
%1Ag1-UEK	168.7	65.1	31.2	38.3950
%3Ag1-UEK	169.2	58.9	28.2	24.8563
%0.3Ag1-GE	171.1	74.5	35.6	-
%1Ag1-GE	170.2	67.8	32.4	-
%3Ag1-GE	170.1	67.9	32.5	-
%0.3Ag1-UE	170.4	69.0	33.0	-
%0.3Ag1-UE	169.6	62.7	30.0	-
USP2	166.4	61.2	29.3	
USP3	167.2	50.5	24.2	
USP4	167.1	62.5	29.9	

Erime entalpisi değerleri DSC eğrilerindeki endotermik erime piklerinin alanlarına eşdeğerdir. Artan gümüş miktarıyla erime entalpisi değerleri azalmaktadır. Bu

azalma şekil 4.50, 4.51, 4.52, 4.53, 4.54, 4.55’ deki erime piklerinin değişiminden takip edilebilir.

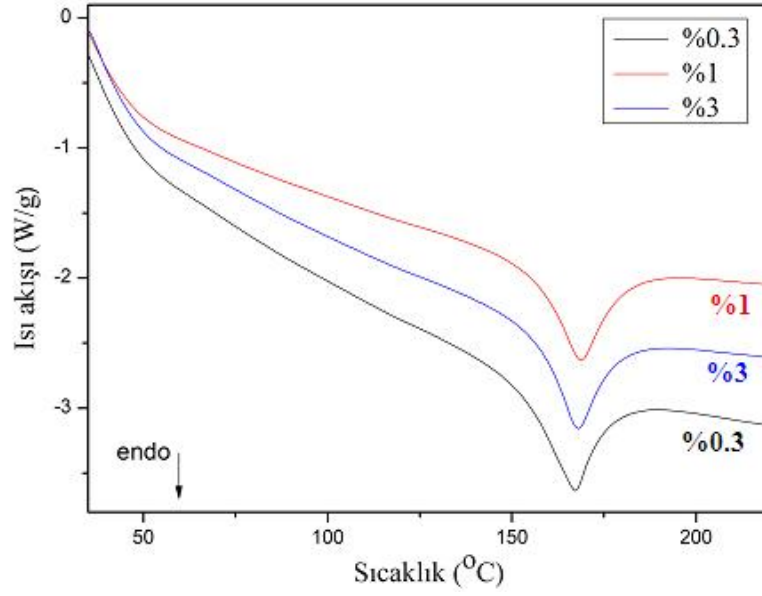


Şekil 4.50: Ag1-UEK numunelerinin değişen Ag1 miktarıyla DSC grafiklerinin değişimi.

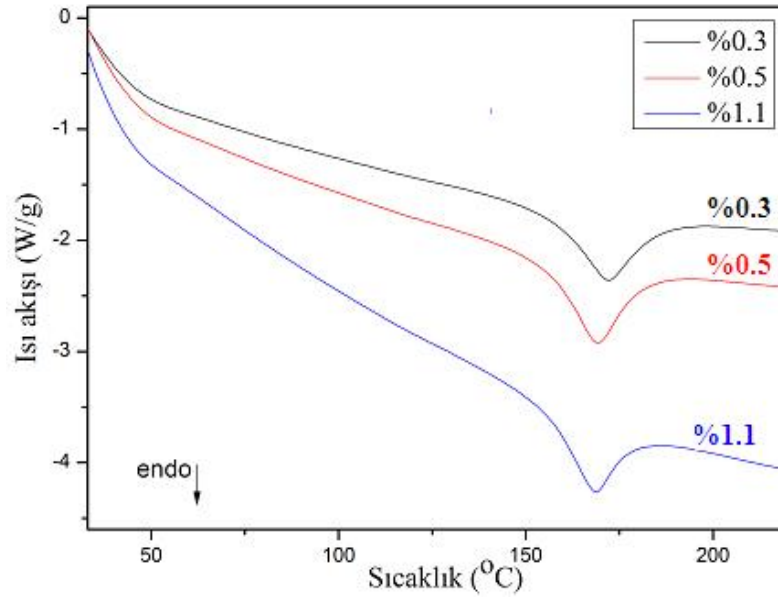


Şekil 4.51: %0.3Ag1-GE, %0.3Ag1-GEK, %3Ag1-GEK numunelerinin DSC diyagramlarının karşılaştırılması.

Artan gümüş miktarıyla erime piklerinin alanları azalmaktadır. Buna paralel olarak denklem 4.4’den hesaplanan %kristalite değerlerinin artan gümüş miktarıyla azaldığı görülmektedir.

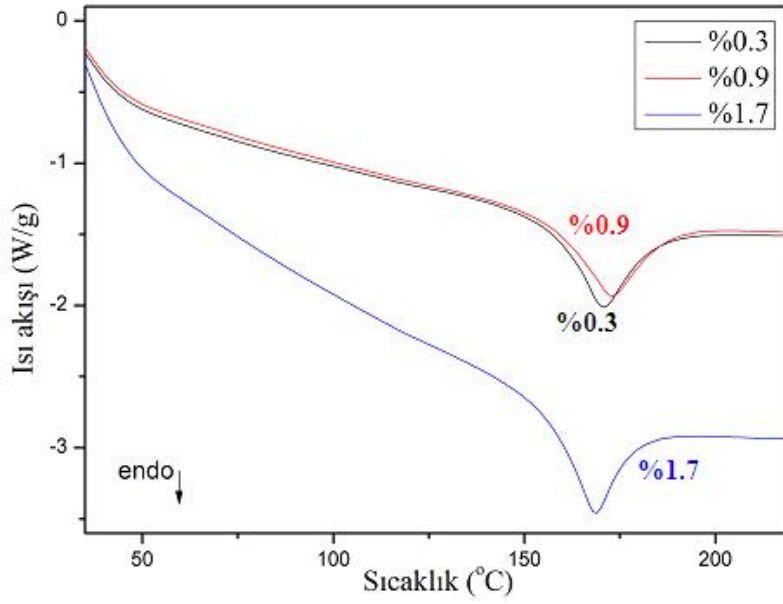


Şekil 4.52: Ag1-UK numunelerinin değişen Ag1 miktarıyla DSC grafiklerinin değişimi.

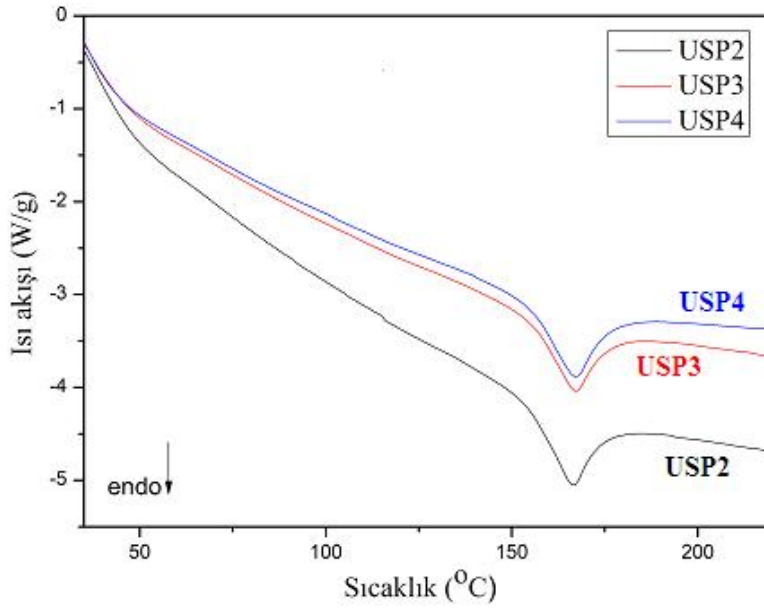


Şekil 4.53: Ag3-GK numunelerinin değişen Ag3 miktarıyla DSC grafiklerinin değişimi.

Çizelge 4.28 ve 4.29’da görüldüğü üzere erime piki sıcaklığı saf PP için 171 °C iken %0.3 ile 3 arasında gümüş içeren kompozitlerde 166 °C ile 173 °C arasındadır. Bu da gümüş miktarının erime sıcaklığını önemli ölçüde etkilemediğini göstermektedir. Saf PP’nin erime entalpisi 77.2 J/g iken %0.3 ile 3 arasında gümüş içeren kompozitlerde erime entalpisi 48 ile 78 J/g arasında değişmektedir. %3Ag1 içeren numuneler en küçük piklere dolayısıyla en düşük erime entalpisi değerlerine sahiptir.



Şekil 4.54: Ag2-GEK numunelerinin AG2 miktarıyla DSC grafiklerinin değişimi.



Şekil 4.55: USP-Ag-UE numunelerinin değişen USP-Ag tozuyla DSC grafiklerinin değişimi.

%0 ile 3 arasında Ag1 içeren numunelerin %kristalite değerleri 28 ile 37 arasında, %0 ile 1.1 arasında Ag3 tozu içeren numunelerin %kristalite değerleri 23 ile 37 arasında, %0 ile 1.7 arasında Ag2 tozu içeren numunelerin %kristalite değerleri 26 ile 37 arasında değişmektedir.

%0.3Ag1-GEK, %1Ag1-GEK, %3Ag1-GEK numunelerinin %kristalite değerleri sırayla 36.6, 32.8, 32.5 iken %0.3Ag1-GE, %1Ag1-GE, %3Ag1-GE numunelerinin % kristalite değerleri sırayla 35.6, 32.4, 32.5'dir. Sadece ekstrüderden çekilmiş

numunelerle (GE) ve ekstrüder sonrası enjeksiyon kalıplamada basılmış numunelerin (GEK) %kristalite değerlerinin oldukça yakın ve tutarlı olduğu görülmektedir. Bu da arka arkaya uygulanan ekstrüzyon ve enjeksiyon proseslerinin kompozitin %kristalitesi üzerinde önemli bir etkisi olmadığını göstermektedir.

Her biri yaklaşık %3 gümüş içeren USP-Ag numunelerinin DSC sonuçları incelendiğinde en fazla USP-Ag içeren (%3) USP-3 numunesinin %kristalite değerinin diğerlerinden daha fazla düştüğü dikkat çekmektedir.

%Kristalite değerleri Arşimed yoğunluk sonuçlarıyla da hesaplanmıştır ve kıyaslama yapabilmek amacıyla Çizelge 4.28 ve 4.29’da verilmiştir. İki farklı yöntemle yapılan hesaplamaların yaklaşık, tutarlı sonuçlar verdiği görülmektedir. Tıhminlioğlu çalışmasında kullandığı PP’nin DSC ile %kristalitesini hesaplamış ve %28.5 bulmuştur (Tıhminlioğlu, 2005). Bir başka çalışmada ise yine DSC analiziyle PP %kristalitesi 44.33 bulunmuştur. Artan gümüş miktarıyla %kristalite değerleri düşmüştür (Dastjerdi, 2008).

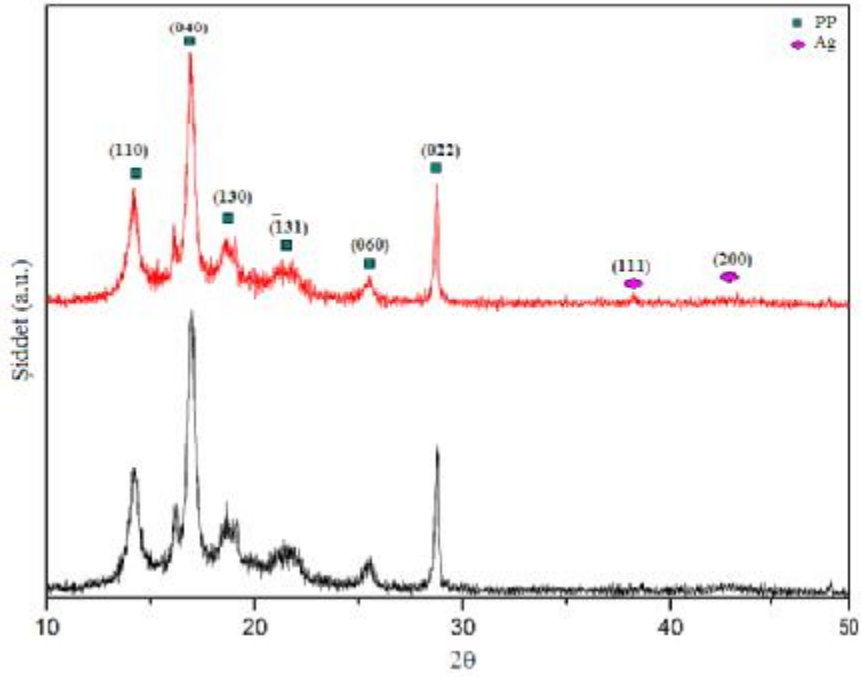
4.2.4.3 X-ışınları difraksiyon paternleri

Polimer kompozitlerin XRD analizleri yapılmış bu yolla yapıda hangi fazların bulunduğu analiz edilmiştir.

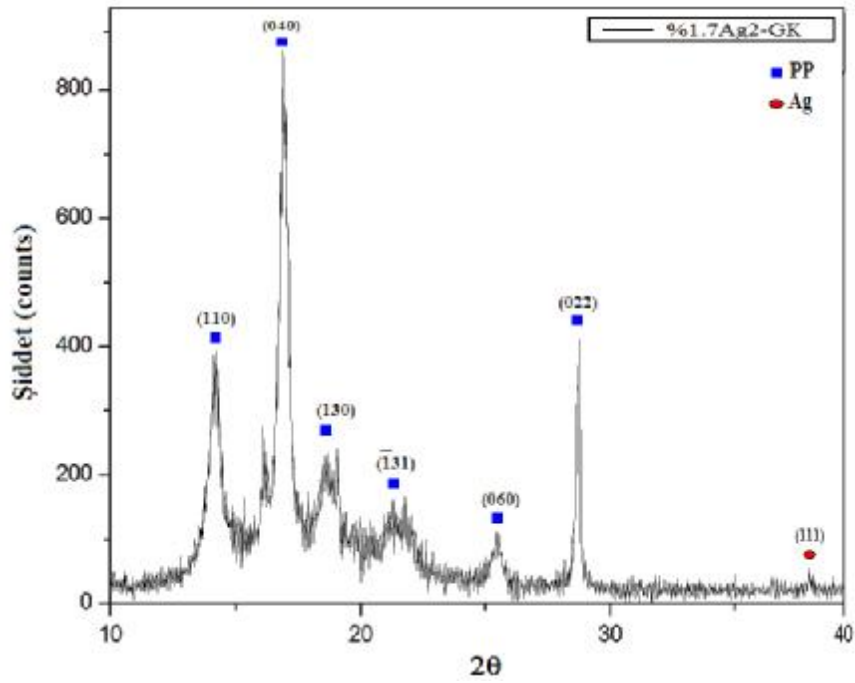
Şekil 4.56’da %1.7Ag₂-GK yapısıyla saf PP’nin difraksiyon paterni görülmektedir. PP yapısının α -polipropilen olduğu tespit edilmiştir. PDF (parikül difraksiyon dosyası) numarası; 50-2397’dir.

Şekil 4.57’de yalnız %1.7Ag₂-GK yapısının XRD paterni verilmiştir. Yapıda gümüş miktarı oldukça az olduğundan küçük bir gümüş piki tespit edilmiştir. Bu pik gümüşün en şiddetli pikini veren (111) düzleminin yansımasıdır. Ag₂ gümüş tozunun PDF numarası; 71-3762’dir.

Şekil 4.58’de Ag₁-UEK numunelerinin artan gümüş miktarıyla XRD paternlerinin değişimi görülmektedir. Değişimler çok küçük olduğundan grafikler üst üste çizildiğinde çok belirgin bir değişim göze çarpmamaktadır.

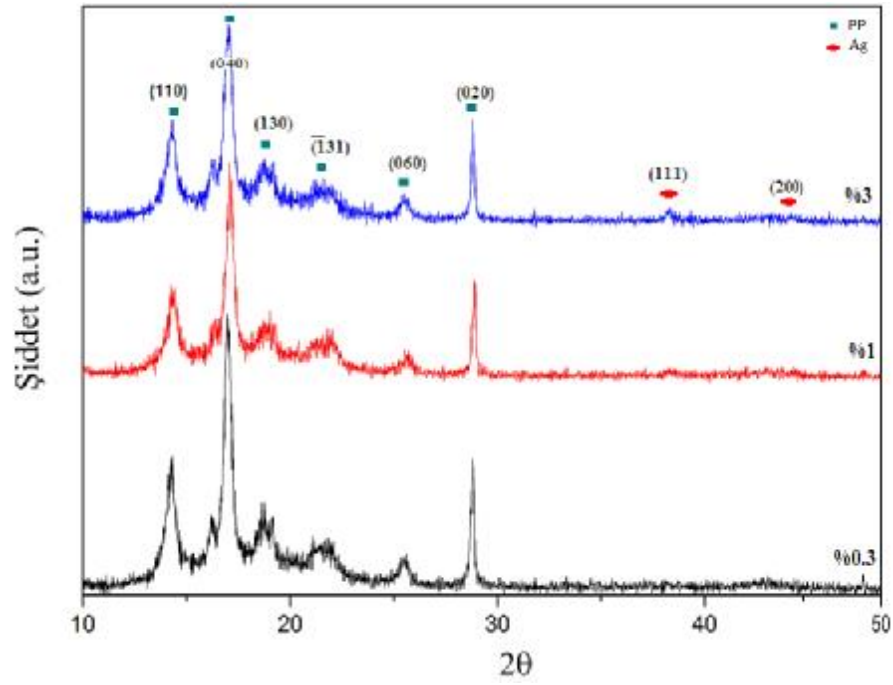


Şekil 4.56: %1.7Ag₂-GK numunesinin saf PP'ye göre XRD patern değişimi.

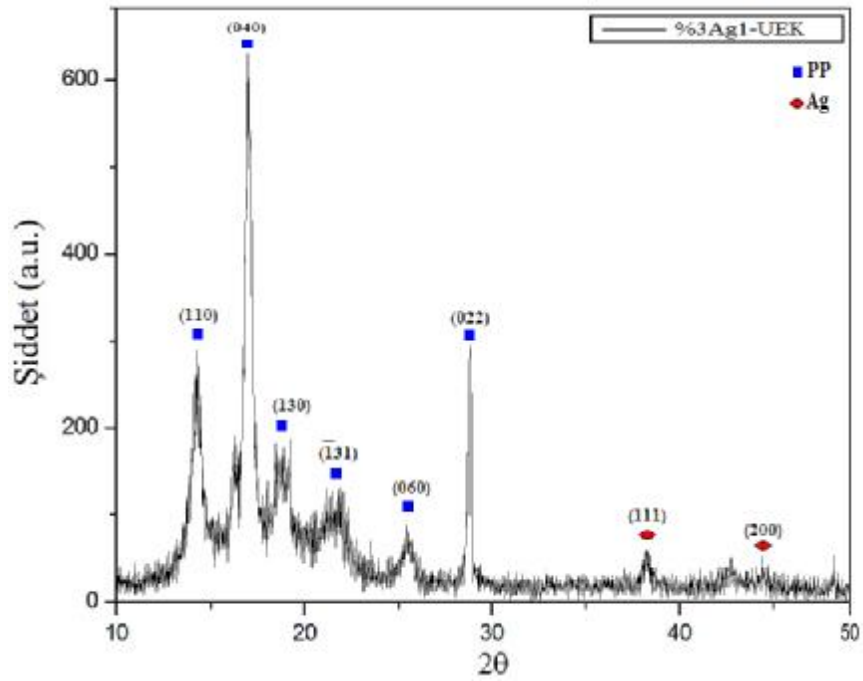


Şekil 4.57: %1.7Ag₂-GK numunesinin XRD paterni.

Şekil 4.59'da %3Ag₁-UEK numunesinin XRD paterni ayrı verilmektedir. %3 Ag₁ içeren numunelerde gümüşün 38.121° ve 44.307°'deki en şiddetli iki piki çok net görülmektedir. Bu Alfa Aeser marka gümüş tozunun PDF numarası; 89-3722'dir.

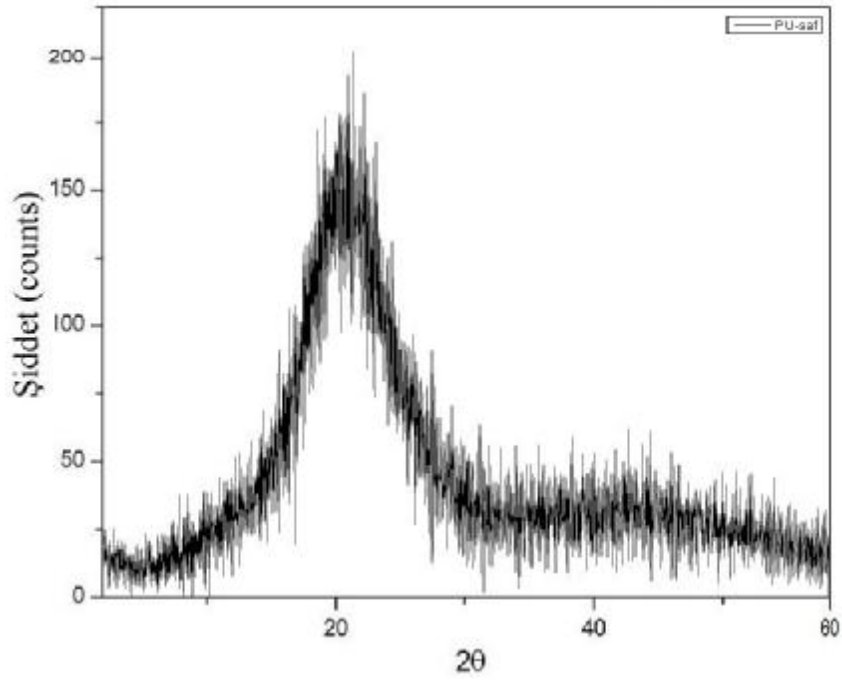


Şekil 4.58: Artan Ag1 miktarıyla Ag1-GEK numunelerinin XRD paternlerinin değişimi.



Şekil 4.59: %3Ag1-UEK numunesinin XRD paterni.

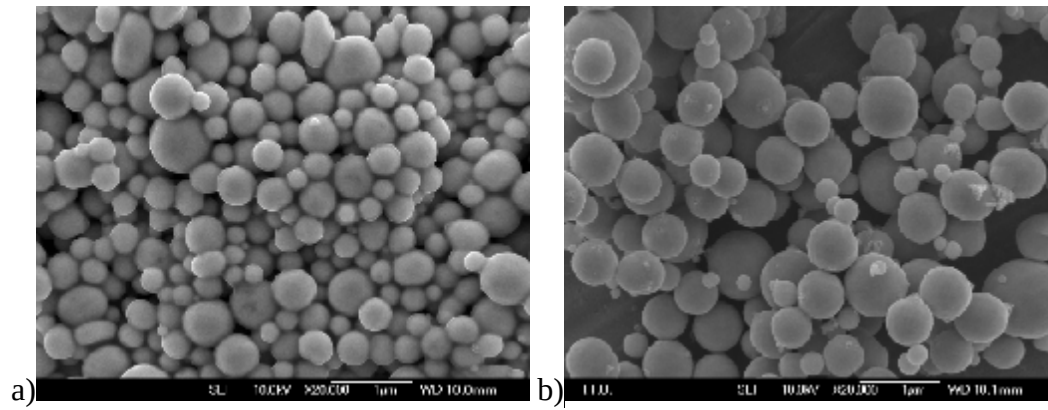
Şekil 4.60'da PU'nın XRD paterni görülmektedir. PU yapısı daha önce DSC-TGA analiziyle de tespit edildiği üzere amorf olduğu görülmektedir. Bu nedenle yapının %kristalite incelemeleri yapılmamıştır.



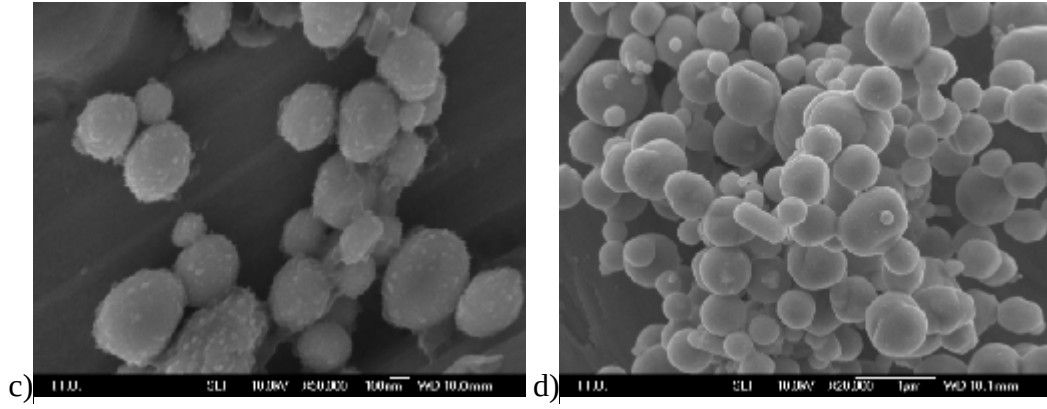
Şekil 4.60: Saf PU'nın XRD paterni.

4.2.4.4 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Bu bölümde öncelikli olarak Şekil 4.61'de proje kapsamında bir başka çalışma neticesinde üretilerek (Yazıcı, 2009) kullanılan USP-Ag tozlarının SEM görüntüleri verilmiştir. Görüldüğü gibi USP yöntemiyle oldukça küresel morfolojide partiküller elde edilmiştir. Numunelerin SEM görüntülerinden hesaplanan ortalama boyutları Çizelge 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.61: (a) USP-1, (b) USP-2, (c) USP-3, (d) USP-4 numunelerinin SEM görüntüleri (Yazıcı, 2009).



Şekil 4.61 (devam): (a) USP-1, (b) USP-2, (c) USP-3, (d) USP-4 numunelerinin SEM görüntüleri (Yazıcı, 2009).

Çizelge 4.30: USP-Ag tozlarının ortalama boyutları (Yazıcı, 2009).

<i>Numune Kodu:</i>	<i>Ortalama Boyut:</i>
USP-1	300 – 400 nm
USP-2	450 – 600 nm
USP-3	300 – 350 nm
USP-4	400 – 500 nm

Şekil 4.62’de polimer numunelerin iç kesitlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu numuneler kesilerek oluşturulduğundan polimer bazı bölgelerde deformasyonla ipliksi bir görünüm kazanmış gümüş partiküllerinin tutunduğu bölümler yakalanmıştır. Şekil 4.62a ve 4.62b’de %3Ag1-GEK numunesi görülmekte PP içerisine dağılmış ince partiküller göze çarpmaktadır.

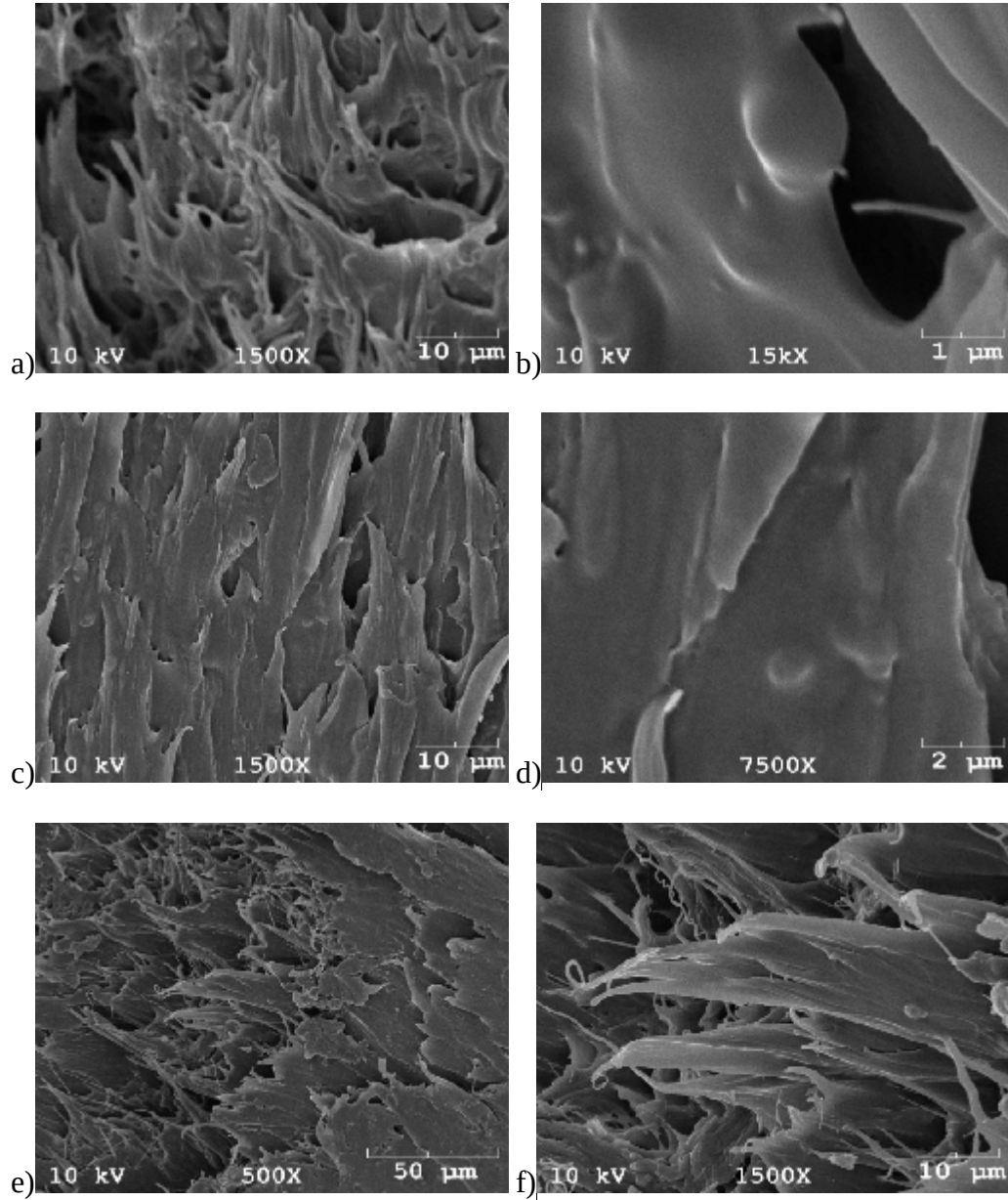
Şekil 4.62c ve 4.62d’de görülen %3Ag1-UEK numunesinin Şekil 4.62a ve 4.62b’de görülen %3Ag1-GEK numunesiyle aynı karakteri taşıdığı görülmektedir. İnce Ag1 partiküllerinin PP matisine başarıyla yedirildiği görülmektedir.

Şekil 4.62e ve 4.62f’de %1.7Ag2-GEK numunesinde polimerin içerisine yedirilmiş Ag2 partikülleri görülmektedir.

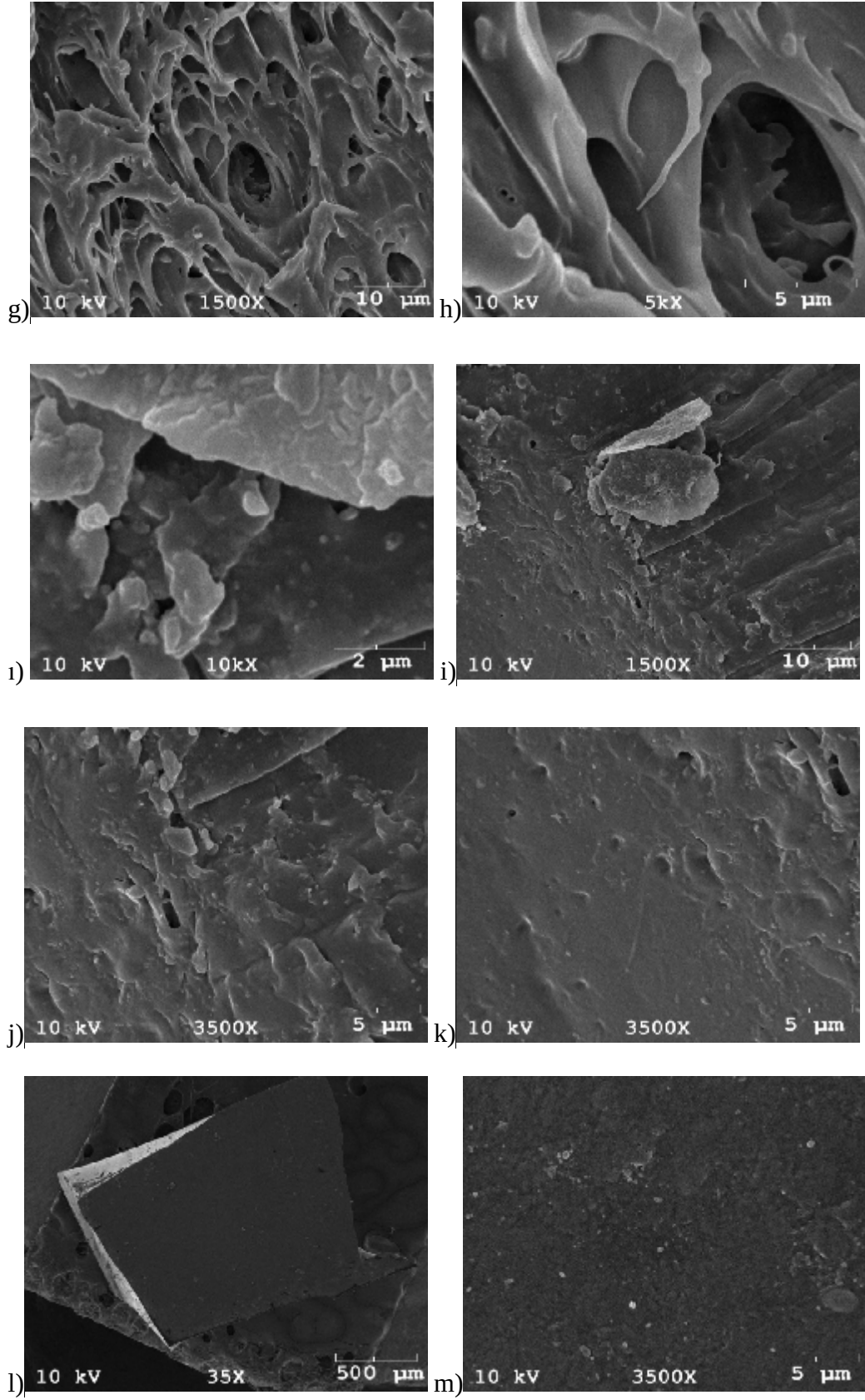
Şekil 4.62g ve 4.62h’da ekstrüderden çekilmeden enjeksiyon kalıplamaya beslenen %1.7Ag2-GK numunesinin polimer içerisine oldukça iyi yedirildiği görülmektedir.

Şekil 4.62i, 4.62j ve 4.62k'da, Şekil 4.61c'de SEM görüntüsü verilen 300-350nm büyüklükteki partiküllerden oluşan USP3-UE numunesi incelenmiştir. USP3 partiküllerinin yapıya başarıyla yedirildiği görülmektedir.

Şekil 4.62l ve 4.62m'de %0.8Ag2-GE-PU numunesinin SEM görüntüleri verilmiştir. Farklı bir polimer yapısında Ag2 tozunun başarıyla yedirildiği görülmektedir.



Şekil 4.62: (a, b) %3Ag1-GEK; (c, d) %3Ag1-UEK; (e, f) %1.7Ag2-GEK; (g, h) %1.7Ag2-GK; (i, j, k) USP3-UE; (l, m) %0.8Ag2-GE-PU numunelerinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.62 (devam): (a, b) %3Ag1-GEK; (c, d) %3Ag1-UEK; (e, f) %1.7Ag2-GEK; (g, h) %1.7Ag2-GK; (i, j, k) USP3-UE; (l, m) %0.8Ag2-GE-PU numunelerinin SEM görüntüleri.

4.2.4.5 FT-IR spektrokopisi

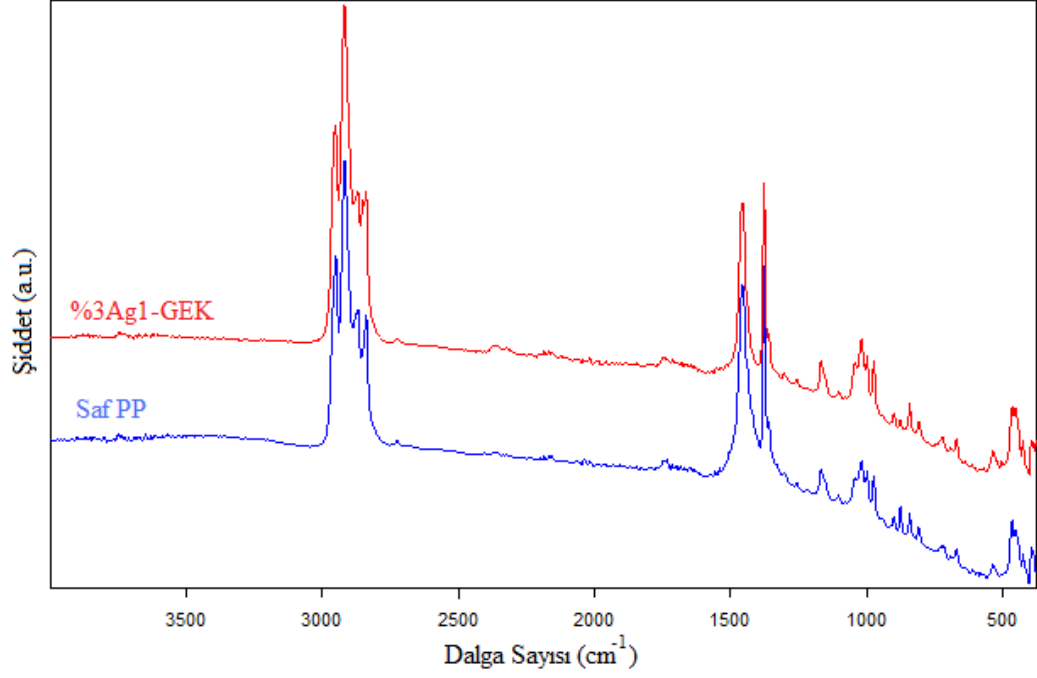
FT-IR spektroskopisi ile gümüş ve yüksek sıcaklıktaki ekstrüzyon ve enjeksiyon proseslerinin PP ve PU yapılarında herhangi bir bozunmaya neden olup olmadığı incelenmiştir. Olası bozunma gümüşün katalitik aktivasyonu ile sistemdeki oksijenden kaynaklanabilir. Bu da dayanım üzerinde iki zıt etkiye neden olabilir; birincisi molekül ağırlığının azalmasıyla polimer dayanımının düşmesi. ikincisi ise daha dar PDI (polidispersite indeksi) ile yapının dayanımının artmasıdır. Öte yandan; C-C zincir yapısındaki bozunma iki olası etkiye sebep olabilir. Birincisi oluşan serbest radikallerin malzemenin kullanımı esnasında yüzeye difüzyonu ile insan sağlığına zararlı etki göstermesidir. İkincisi ise serbest radikallerin nanopartiküllerin polimere tutunması için aktif alanlar haline gelmesidir. Böylece polimer ve partikül uyumu arttırılmış olur. İdeal koşullarda serbest radikallerin C-C ve C-H dalları üzerinde meydana gelmesi istenir. Böylece herhangi bir sağlık riski taşımadan yapıda uyum arttırılır (Dastjerdi, 2008). Bununla birlikte; FTIR incelemeleri sonucunda gümüşün PP ve PU matris üzerinde herhangi bir bozunmaya neden olan dikkat çekici bir etkiye sebep olmadığı tespit edilmiştir.

Saf PP'nin karakteristik pikleri Çizelge 4.31'de verilmiştir (Pehlivan, 2001).

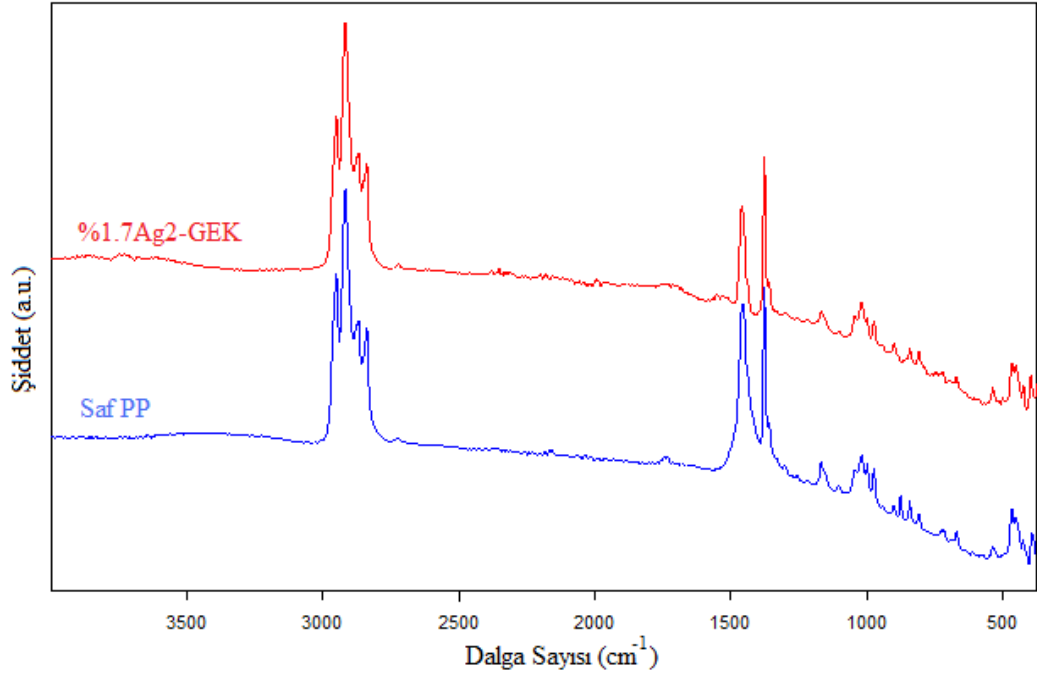
Çizelge 4.31: Saf Polipropilenin karakterisitk pikleri.

<i>Titreşim</i>	<i>Dalga sayısı (cm⁻¹)</i>
i-polipropilen	790, 1158
s-polipropilen	1131, 1199, 1230
t-polipropilen	997, 995
-CH ₂ asimetrik gerilmesi	2930
simetrik gerilme	2860
deformasyon	1470
-CH ₃ asimetrik gerilme	2970
simetrik gerilme	2870
asimetrik deformasyon	1460
simetrik deformasyon	1375

Şekil 4.63 ve 4.64’de PP kompozit yapılarında bu pikler görülmektedir. 450cm^{-1} ’deki pik ise PP’nin yapısındaki katkı maddelerinden kaynaklanmaktadır. 2720cm^{-1} ’deki pikin değişmemesi yapıda bozunmanın olmadığını göstermektedir (Kish, 2005; Rabello ve White, 1997; Castejon, 2000; Carlsson, 1976).

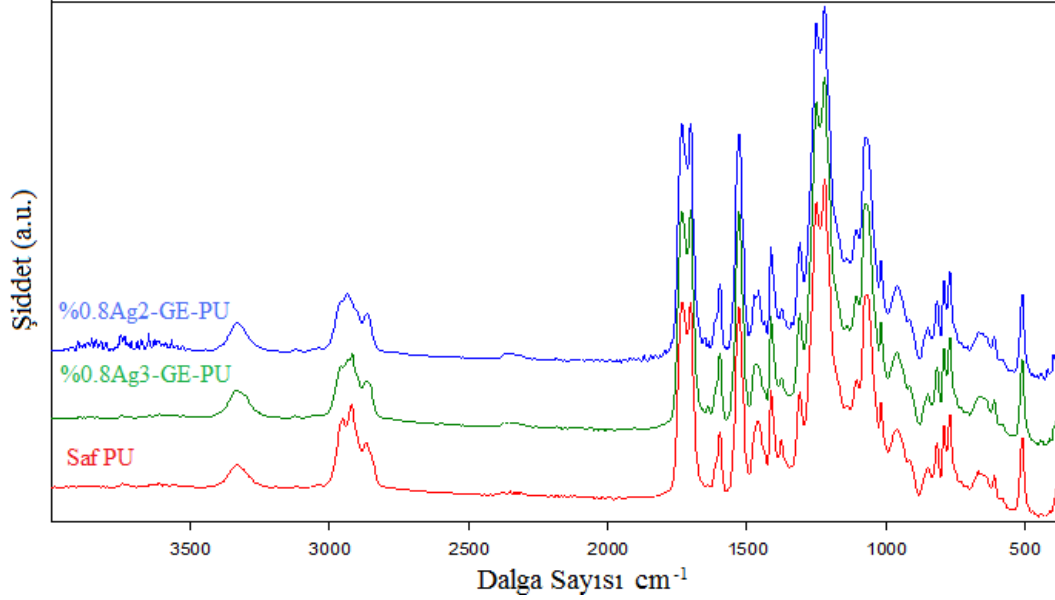


Şekil 4.63: %3Ag1-GEK ve Saf PP’nin FT-IR spektrumlarının kıyaslanması.



Şekil 4.64: %1.7Ag2-GEK ve Saf PP’nin FT-IR spektrumlarının kıyaslanması.

PU'nın karakteristik pikleri; -NH gerilmesi 3305cm^{-1} , -C=O gerilmesi $1700\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$, -C-H alifatik gerilme bantları $2945\text{-}2858\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Ge, 2008). Şekil 4.65'de görüldüğü üzere yapının karakteristik piklerinde ya da yapıda hiçbir değişim olmaması bozunmanın olmadığı anlamına gelmektedir.



Şekil 4.65: Saf PU, %0.8Ag2-GE-PU, %0.8Ag3-GE-PU'nın FT-IR spektrumlarının kıyaslanması.

4.2.4.6 Renk kaybı testi

Isı etkisiyle gümüş polimerin yapısında renk değişikliğine neden olmaktadır. Bu etki son ürün özellikleri açısından önemli bir parametredir. Bu nedenle numunelerin renk kaybı tespit edilmiştir.

Renk değişikliğini ifade eden 3 farklı parametre söz konusudur. Bunlardan L değeri 0 ile 100 arasında yani siyahla beyaz arasında, a değeri yeşille kırmızı arasında, b değeri mavi ile sarı arasında değişmektedir. Yüksek gümüş konsantrasyonu daha fazla renk kaybı meydana getirir (Niira, 1990; Pehlivan, 2001).

Çizelge 4.32'de Ag1 ve USP-Ag tozu içeren numunelerin renk değişim parametreleri görülmektedir. Ag1 tozu içeren numunelerde gümüş miktarı arttıkça renk kaybı parametreleri L beyazdan siyaha, a yeşilden kırmızıya, b maviden sarıya doğru değişmektedir. Şekil 4.66'da artan Ag1 tozu miktarıyla ΔL değişimi görülmektedir. Genel eğilim beyazdan siyaha doğrudur. USP-Ag tozlu numuneler incelendiğinde artan gümüş tozu miktarıyla a kırmızıdan yeşile, b maviden sarıya değişme eğilimindedir.

Çizelge 4.32: Çeşitli Ag1 ve USP-Ag içeren numunelerin renk kaybı testi sonuçları.

Numune	ΔL	Δa	Δb
PP-saf	-40.54	0.27	1.56
%0.3Ag1-GEK	-43.37	-1.87	13.83
%1Ag1-GEK	-41.88	0.60	18.83
%3Ag1-GEK	-45.75	3.08	18.80
%0.3Ag1-UEK	-41.64	-1.82	13.59
%1Ag1-UEK	-40.91	0.36	17.89
%3Ag1-UEK	-50.61	4.22	15.15
%0.3Ag1-UK	-42.91	-0.66	15.11
%1Ag1-UK	-42.11	1.40	2.60
%3Ag1-UK	-53.02	18.52	11.14
%0.3Ag1-GK	-41.84	-0.71	17.50
%1Ag1-GK	-42.23	1.23	19.32
%3Ag1-GK	-48.29	3.54	18.18
USP1	-41.83	-0.41	7.5
USP2	-41.3	0.36	3.52
USP3	-39.92	0.08	4.77
USP4	-42.07	0.16	3.86

Öte yandan çizelge 4.33'de Ag2 ve Ag3 tozu içeren numunelerin renk kaybı parametreleri incelendiğinde a parametresi yeşilden kırmızıya değişirken diğer parametrelerde bir eğilim yakalanamamış çok net değişimler gözlenememiştir. Bunun nedeninin bu numunelerdeki toz morfolojisinin farklı olmasıyla gümüş miktarının daha az değişmesi olduğu düşünülmektedir.

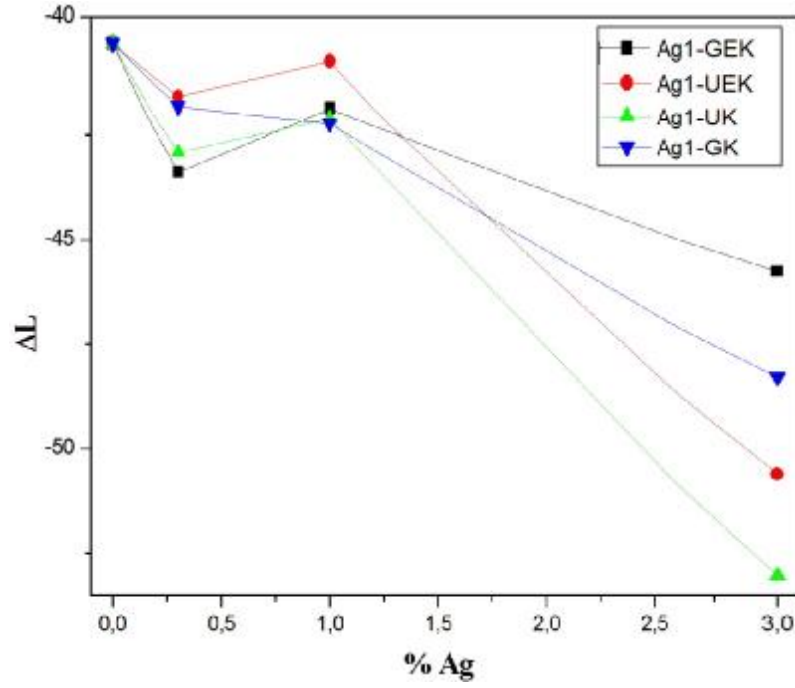
Çizelge 4.33: Çeşitli Ag2 ve Ag3 içeren numunelerin renk kaybı testi sonuçları.

<i>Numune</i>	ΔL	Δa	Δb
PP-saf	-40.54	0.27	1.56
%0.3Ag3-GEK	-47.84	-0.93	9.76
%0.9Ag3-GEK	-47.37	-0.73	8.40
%1.1Ag3-GEK	-47.83	-0.57	9.02
%0.3Ag3-GK	-47.26	-1.40	8.60
%0.9Ag3-GK	-45.84	-0.64	10.18
%1.1Ag3-GK	-46.28	-0.48	10.02
%0.3Ag2-GK	-46.28	0.09	15.60
%0.9Ag2-GK	-46.11	-0.69	14.10
%1.7Ag2-GK	-47.83	-0.57	9.02
%0.3Ag2-GEK	-45.75	-0.75	14.61
%0.9Ag2-GEK	-46.02	-1.51	12.54
%1.7Ag2-GEK	-43.67	-1.17	13.77

Çizelge 4.34’de Ag2 ve Ag3 tozu içeren numunelerin renk değişim parametreleri görülmektedir. Gümüş miktarı arttıkça renk kaybı parametreleri L siyahtan beyaza, a kırmızıdan yeşile, b maviden sarıya doğru değişmektedir.

Çizelge 4.34: Çeşitli Ag2 ve Ag3 tozu içeren PU numunelerin renk kaybı testi sonuçları.

	<i>Saf PU</i>	<i>%0.4Ag2-GE-PU</i>	<i>%0.8Ag2-GE-PU</i>	<i>%0.4Ag3-GE-PU</i>	<i>%0.8Ag3-GE-PU</i>
ΔL	-56.94	-51.63	-52.00	-50.91	-49.18
Δa	1.23	-0.18	-0.42	0.34	0.15
Δb	5.00	9.07	13.28	10.46	11.35



Şekil 4.66: Artan Ag1 miktarıyla PP kompozitlerin ΔL değerlerinin değişimi.

4.2.4.7 Kontak açısı ölçümü

Kontak açısı arayüzey gerilimini yani yüzeyin ıslanabilirlik yeteneğini gösterir. Bununla birlikte birçok durumda kontak açısı yüzeydeki yükselti veya içe çöküklük gibi pürüzlülük veya heterojenlikten kaynaklı histerisler göstermektedir (Thompson, 2005). Gao ve McCarty, kontak açısının sadece damlanın kenarlarındaki fiziksel pürüzsüzlüğe bağlı olmadığını aynı zamanda kimyasal pürüzlülüğünde kontak açısını etkilediğini tespit etmişlerdir (Gao ve McCarthy, 2007).

Polimerlerin daha etkin antibakteriyel özellik göstermesi için higroskopik yani nem çeken olması (yani polimerin polar olması) ve kristalinitesinin düşük olması istenir. Bunun nedeni de suyun polimer içine difüzyonunu kolaylaştırarak Ag ün kolay iyonlaşmasını ve yüzeye ilerlemesini sağlamaktır. Bu nedenle polimer kompozit yapılarının hidrofilik olması antibakteriyel davranışı artırıcı bir parametredir (Damm, 2008).

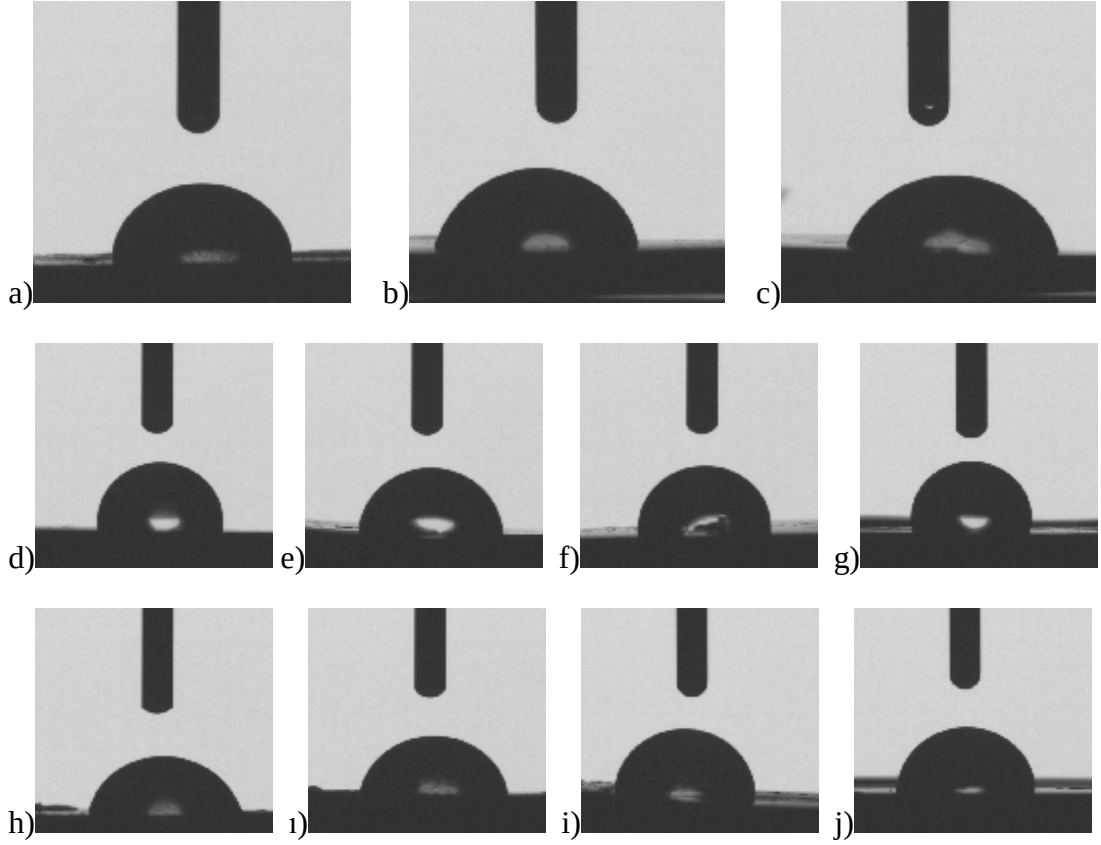
90°'nin üstünde kontak açısı hidrofobiklik, 90°'nin altında kontak açısı hidrofiliklik göstergesidir. Çizelge 4.35'de çeşitli numunelerin kontak açısı değerleri görülmektedir. PP-Ag kompozit numuneler saf PP ile kıyaslandığında genel olarak gümüşün hidrofobik olan yapıyı hidrofilik hale getirdiği gözlenmektedir. Şekil 4.67'de görüldüğü üzere; %1Ag1-GE, %3Ag1-GE, USP-1 ve USP-3 numunelerinde artan gümüş miktarına bağlı olarak hidrofilikliğin arttığı gözlenirken diğer

numunelerde artan gümüş miktarıyla hidrofiliklik azalmıştır. Ayrıca %3Ag1 içeren numunelerin kontak açısı değerleri birbirinden oldukça farklıdır.

Çizelge 4.35: Çeşitli numunelerin kontak açısı ölçüm sonuçları.

<i>Numune</i>	<i>Kontak Açısı</i>
Saf PP	92.51°
%0.3Ag1-GEK	78.91°
%3Ag1-GEK	82.38°
%1Ag1-GE	78.46°
%3Ag1-GE	75.48°
%1.1Ag3-GEK	78.41°
%1.7Ag2-GEK	83.55°
USP1	87.74°
USP3	91.71°
Saf PU	101.75°
%0.8Ag2-GE-PU	100.08° -87.13° -105.52°
%0.8Ag3-GE-PU	107.07°

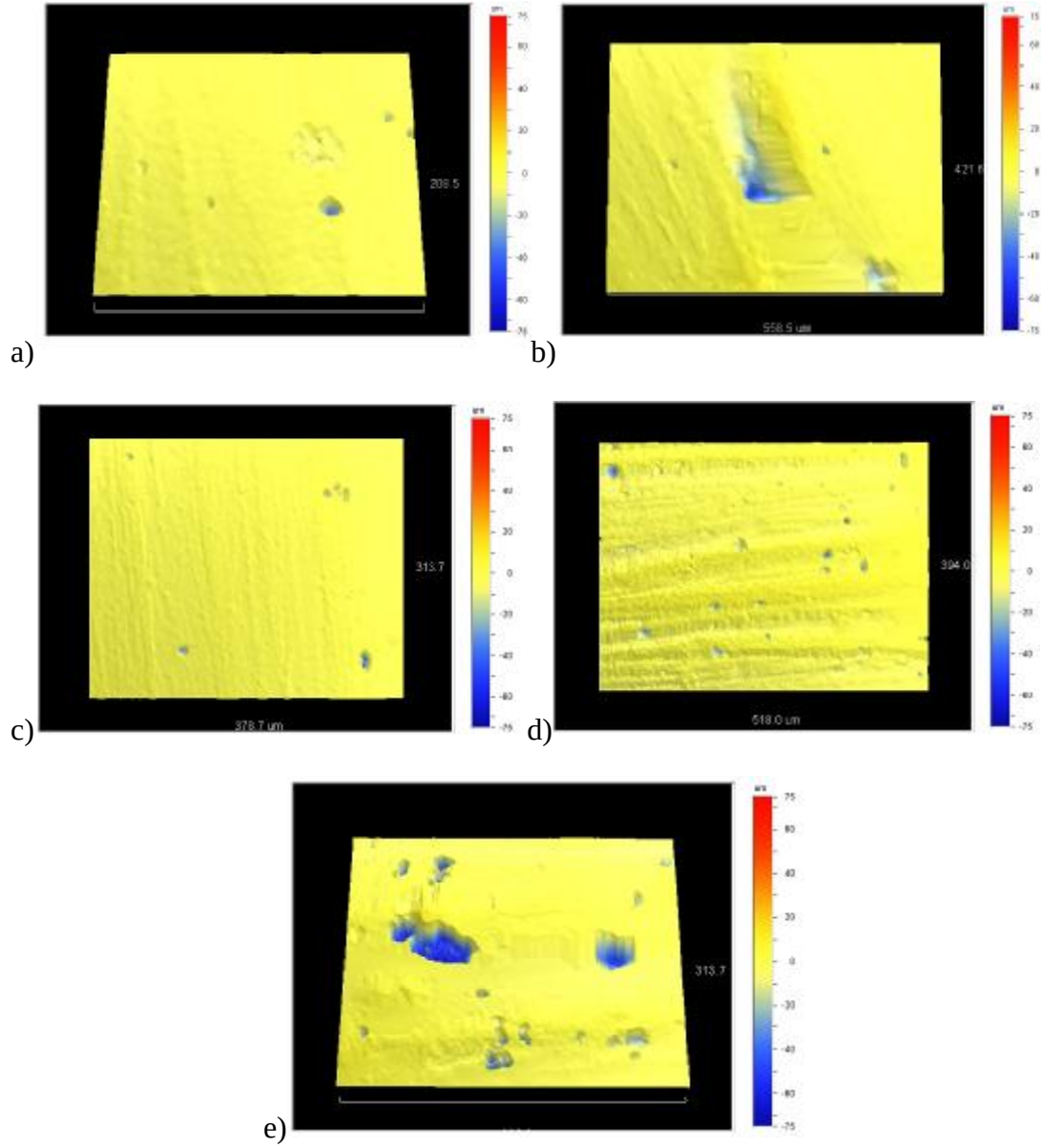
PU numuneler genel olarak hidrofobik özellik göstermiştir. PU-%0.8Ag2-GE numunesinden alınan 3 farklı ölçüm tabloda verilmiştir. Ölçüm değerlerinin birbirinden oldukça farklı olduğu dikkat çekmektedir. Bu tutarsız sonuçların numunelerinin yüzey pürüzlülüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.67’de PU numunelerin kontak açısı görüntüleri görülmektedir.



Şekil 4.67: (a) Saf PP (92.51°), (b) %1Ag1-GE (78.46°), (c) %3Ag1-GE (75.48°), (d) Saf PU (101.75°), (e) %0.8Ag2-GE-PU-2 (87.13°), (f) %0.8Ag2-GE-PU-1 (100.08°), (g) %0.8Ag3-GE-PU (107.07°), (h) %1.1Ag3-GEK (78.41°), (i) %1.7Ag2-GEK (83.55°), (j) USP1 (87.74°), (j) USP3 (91.71°) numunelerinin yüzey ıslanabilirlik görüntüleri.

4.2.4.8 Yüzey profilometre

Yüzey profilometreyle çeşitli numunelerin 5x büyütme altında yüzey pürüzlülüğü ölçülmüştür. Şekil 4.68’de yüzeylerin çoğu sarı renkte görülmekte yani pürüzlülük -10 ile 20 μm arasında değişmektedir. Bunun dışında görülen mavi çukurlar dikkati çekmektedir. Bu çukurlar kalıptaki pürüzlerden kaynaklanabilir. Bununla birlikte yüzeydeki bu kusurların kontak açısı ölçümünde sapmalara sebep olacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.68: (a) PP-%3Ag1-GK, (b) PP-%0.3Ag2-GEK, (c, d, e) PP-%1.1Ag3-GEK, numunelerinin yüzey profilometre görüntüleri.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

1. Çeşitli yöntemlerle farklı morfolojilerdeki gümüş tozlarının öğütülme davranışı incelenmiş farklı büyüklük ve morfolojilerde gümüş tozları elde edilmiştir.
2. Gümüş; yüksek enerjili öğütme sistemleriyle çeşitli methodlarla öğütülmüş, bütün methodlarda partikül boyutunun oldukça düştüğü tespit edilmiştir.
3. Method1’de 1s öğütme sonunda görünür yoğunluk değeri keskin bir düşüş gösterip artan öğütme süreleriyle artma eğilimi gösterirken kademeli olarak stearik asit ilavesi yapılan Method2 ve Method3’de görünür yoğunluk değerlerinin artan öğütme süresiyle azalması; artan öğütme süresiyle artan yüzey alanına cevap veren stearik asidin belli süre sonunda etkinliğini yitirdiğini veya yüksek enerjili öğütmenin neden olduğu ısıyla bozunmasının soğuk kaynaklanmayı teşvik ettiğini göstermektedir.
4. Mekanik öğütmeyle gümüş partiküllerinin boyutları nm düzeylerinde azalmıştır fakat bazı bölgelerde mikronaltı partiküllerin kısmen üst üste gelerek hacimsel bütünlüklerini korudukları tespit edilmiştir.
5. Fritsch Pulverisette 5 gezegen tipi öğütücüde ve Ultrasonik banyoda enjeksiyon kalıplama makinesine beslemek amacıyla istenilen besleme stoğu başarıyla hazırlanmıştır.
6. Ultrasonik banyoda hazırlanan besleme stoğunun %kaplanma veriminin Fritsch Pulverisette 5 gezegen tipi öğütücüde hazırlanan besleme stoğuna oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
7. Farklı polimerlerin ve farklı büyüklük ve morfolojideki gümüş tozlarının %kaplanma verimleri farklıdır.
8. Ekrüzyon ve enjeksiyon sonrası artan gümüş miktarıyla numunelerin renklerinin koyulaştığı tespit edilmiştir. Renk kaybı testi sonucu; PP’li numunelerde artan Ag1 tozu miktarıyla L beyazdan siyaha, a yeşilden kırmızıya, b maviden sarıya doğru değişmektedir. PU’lı numunelerde ise

gümüş miktarı arttıkça L siyahtan beyaza, a kırmızıdan yeşile, b maviden sarıya doğru değişmektedir.

9. Arşimed ve piknometre yoğunluk ölçümleriyle tüm numunelerde artan gümüş miktarıyla yoğunluk değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.
10. DSC ve Arşimed ile yapılan %kristalite hesaplamalarının yaklaşık, tutarlı sonuçlar verdiği görülmektedir. Tüm numunelerde artan gümüş miktarının yapının %kristalitesini düşürdüğü görülmüştür. Yapının %kristalite değerinin düşmesiyle antibakteriyel davranışının artacağı düşünülmektedir.
11. XRD analizi sonucu polimer-gümüş kompozitlerin hepsinde gümüş piki tespit edilmiştir.
12. FT-IR incelemeleri sonucunda gümüşün PP ve PU matris üzerinde herhangi bir bozunmaya neden olan dikkat çekici bir etkiye sebep olmadığı tespit edilmiştir.
13. Enjeksiyon veya ekstrüzyon sonrası yapılan SEM incelemeleriyle polimer matris içerisine gümüş tozunun başarıyla yedirildiği görülmüştür. Hazırlanan besleme stoklarıyla istenilen nitelikte polimer-gümüş kompozitler enjeksiyon veya ekstrüzyon işlemleri sonucu başarıyla üretilmiştir.
14. Yapıya katılan gümüşün genel olarak hidrofilikliği arttırdığı tespit edilmiştir. Kontak açısı ölçümü sonuçlarındaki sapmaların yüzey pürüzlülüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüzey profilometre ölçümüyle çeşitli numunelerin yüzey pürüzlülükleri tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Aslanzadeh, S., Haghghat Kish. M.,** 2005. *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 461.
- Ansiklopedi.** Gümüş. <http://ansiklopedi.bilgi.com/G%C3%BCm%C3%BC%C5%9F>. Erişim: 25 Nisan 2009.
- Benjamin, J.S.,** 1992. Fundamentals of Mechanical Alloying, *Materials Science Forum*, 88-90, 1-18.
- Bulut, E.,** 2007. Gümüş Nanopartiküllerin Polifenollerle Sentezi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Butterman, W.C., Hilliard, H.E.,** 2005. Silver, Open-File Report 2004-1251, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.
- Carlsson, D. J., Clark, F. R. S., Wiles, D. M.,** 1976. *Text. Res. Journal*, **46**, 590.
- Castejon, M. L., Tiemblo, P., Gomez-Eivira, J. M.,** 2000. *Polymer Degradation and Stability* **70**, 357.
- Champbell. D., White. J.R.,** 1989. *Polymer Charaterization Physical Techniques*, Chapman & Hall, London.
- Chapman, J.,** 1998. Characterizing bacterial resistance to preservatives and disinfectants, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **41**, 241-245.
- Chen, X., Schluesener H.J.,** 2008. Nanosilver: A nanoprodut in medical application, *Toxicology Letters*, **176**, 1–12.
- Cahn R.W., Hoasen P., Kramer E.J.,** 1993. *Material Science and Technology*, Vol. **12**, NewYork.
- Damm, C., Münstedt, H.,** 2008. Kinetic aspects of the silver ion release from antimicrobial polyamide/silver nanocomposites, *Applied Physics A*, **91**, 479–486.
- Dastjerdi, R., Mojtahedi, M.R.M., Shoshtari, A.M.,** 2008. Investigating the Effect of Various Blend Ratios of Prepared Masterbatch Containing Ag/TiO₂ Nanocomposite on the Properties of Bioactive Continuous Filament Yarns, *Fibers and Polymers*, Vol. **9**, no. 6, pp. 727-734.
- Durán, N., Marcato, P.D., De Souza, G.I.H., Alves, O.L., Espesito, E.,** 2007. Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles Produced by Fungal Process on Textile Fabrics and Their Effluent Treatment, *Journal of Biomedical Nanotechnology*, Vol. **3**, 203–208.
- Ebin. B., Gürmen. S.,** 2007. Synthesis of nanosized spherical nickel powder by ultrasonic spray pyrolysis, *Nano TR-III Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı*, Bikent, Ankara, 11-14 Haziran, pp. 33.

- Egorova, E. M., Revina, A. A., Rumyantsev, B. V., Smirnov, O. K.,** 2002. Stable Silver Nanoparticles in Aqueous Dispersions Obtained from Micellar Solutions, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 75, No. 10, pp. Translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii, Vol. 75, No. 10, 20.
- Elechiguerra, J.L., Justin, L.B., Morones, J.R., Camacho-Bragado, A., Gao, X., Lara, H.H., Yacaman, M.J.,** 2005. Interaction of silver nanoparticles with HIV-1, *Journal of Nanobiotechnology*, **3**, 6.
- Enderby, J. and Dowling, A.,** 2004, Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties *The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Report*, London.
- Fecht, H.J.,** 2002. *Nanostructured materials and composites prepared by solid state processing*, in *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications*, Ed. Koch, C.C., Noyes Publications, New York.
- Feng, Q.L., Wu, J., Chen, G.Q., Cui, F.Z., Kim, T.N., Kim, J.O.,** 2000. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus, *Journal of Biomedical Materials Research*, **52(4)**, 662-668.
- Gao. L., McCarthy. T.,** 2007. *Langmuir*. 23:3762
- Gençer, Ö.,** 2009. Bakır ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroлиз (USP) Yöntemi ile Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- German R.M.,** 1994. *Powder Metallurgy Science*, Princeton, New Jersey.
- Goff, A.,** 2003. Modeling and synthesis of a piezoelectric ceramic-reinforced metal matrix composites. *Yüksek Lisans Tezi*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.
- Gogotsi, Y.,** 2006. *Nanomaterials Handbook*, CRC Press, Taylor and Francis.
- Gramann, P., Osswald, T.,** 2008. *Injection Moulding Handbook*, 2nd Edition, Carl Hanser Publishers, Munich.
- Gürkaynak, T., Boz, İ. ve Gürkaynak, M. A.,** 2005. Polyol yöntemi ile metal nano partiküllerin hazırlanması, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, İstanbul, 683-690.
- Hirsch, L.R., Stafford, R.J., Bankson, J.A., Sershen, S.R., Rivera, B., Price, R.E., Hazle, J.D., Halas, N.J., J.L., West,** 2003. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance, *PNAS Medical Sciences*, Vol. **100**, no. 23, pp. 13549–13554.
- Hong, H.K., Park, J.L., Sul, I.H., Youk, J.H., Kang, J.T.,** 2006. Preparation of Antimicrobial Poly(vinyl alcohol) Nanofibers Containing Silver Nanoparticles, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. **44**, pp. 2468–2474
- Horrocks, A.R., Souza J.A.,** 1991. Physicochemical changes in stabilized, oriented polypropylene films during the initial stages of thermal oxidation. *Journal of Applied Polymer Science*, **42**, 243–61.

- İhvan, S.**, 2008. Metal Enjeksiyon Kalıplama ile Gözenekli Metal Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Jain, P., Pradeep, T.**, 2005. Potential of Silver Nanoparticle-Coated Polyurethane Foam As an Antibacterial Water Filter, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. **90**, no. 1, pp. 59-63.
- Jeong, S.H., Lee, H.J., Yeo, S.Y.**, 2003. Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect, *Journal of Material Science*, **38**, 2143-2147.
- Jeong, S.H., Lee, H.J.**, 2005. Bacteriostasis and Skin Innoxiousness of Nanosize Silver Colloids on Textile Fabrics, *Textile Research Journal*, **75(7)**, 551-556.
- Jokanovic. V., Spasic. A. M. and Uskovic. D.**, 2004. Designing of nanostructured hollow TiO₂ spheres obtained by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, **278**, 342-352.
- Kalyana C. Pingali. David A. Rockstraw. and Shuguang Deng.** 2005. Silver Nanoparticles from Ultrasonic Spray Pyrolysis of Aqueous Silver Nitrate, *Aerosol Science and Technology*, **39**, 1010-1014.
- Kawashita M., Tsuneyama S., Miyaji, F., Kokubo, T., Kozuka, H., Yamamoto, K.**, 2000. Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol gel method, *Biomaterials*, **21**, 393-398.
- Kern, A. A., Coelho, A. A.**, 2006. Topas 3 (Bruker AXS). www.brukeraxs.com. Erişim: 01 Ağustos 2009.
- Keskinen, J., Ruuskanen, P., Karttunen, M., Hannula, S.P.**, 2001. Synthesis of Silver Powder Using a Mechanochemical Process, *Applied Organometallic Chemistry*, **15**, 393-395.
- Kim, J.H., Jongok, W., Kang, S.Y.**, 2004. π -Complexes of Polystyrene with Silver Salts and Their Use as Facilitated Olefin Transport Membranes, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. **42**, pp. 2263-2269.
- Kulinowski, K.**, 2003. Nanotechnology, A Sencer Backgrounder Draft For Discussion At SSI, Rice University.
- Kumar, R., Howdle, S., Münstedt, H.**, 2005. Polyamide/Silver Antimicrobials: Effect of Filler Types on the Silver Ion Release, *Journal of Biomedical Materials Research PartB Applied Biomaterials*, **75(2)**, 311-319.
- Kumar, R., Münstedt, H.**, 2006. Antimicrobial polymers from polypropylene/silver composites-Ag⁺ release measured by anode stripping voltammetry, *Reactive & Functional Polymers*, **66**, 780-788.
- LEE, H.J., YEO, S.Y., JEONG, S.H.**, 2003. Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics, *Journal of Material Science*, **38**, 2199 – 2204.
- Lenntech.** Health effects of silver - Environmental effects of silver. <<http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/ag-en.htm>>. Erişim: 27 Nisan 2009.

- Lindroos, V. K., Hellman, J. T., Lou, D., Nowak, R., Pagounis, E., Liu, X. W., and Penttinen, I. M.,** 2004: Designing with Metal-Matrix Composites, in Handbook of Mechanical Alloy Design, Eds. Totten, G. E., Xie, L., Funatani, K., Marcel Dekker, Inc., New York.
- Mandelkem L., Alamo, R. G.,** 1996. *Physical Properties of Polymers*, Air Press, Woodbury, New York.
- Menceloğlu Y., Kırca, M.B.,** 2008. Uluslararası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye, Yayın no; TÜSİAD-T/2008-11/474.
- Moore E.P.,** 1996. *Polypropylene Handbook-Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, Hanser / Gardner Publications, Inc., Cincinnati.
- Mulvaney, P.,** 1996. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles, *Langmuir* **12**, 788-800.
- Münstedt, H., Kumar, R.,** 2005. (a) Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites, *Biomaterials*, **26**, 2081–2088.
- Münstedt, H., Kumar, R.,** 2005. (b) Morphology and mechanical properties of antimicrobial polyamide/silver composites, *Materials Letters*, **59**, 1949– 1953.
- Nam, J., Luong, N.D., Lee, Y.,** 2008. Highly-loaded silver nanoparticles in ultrafine cellulose acetate nanofibrillar aerogel, *European Polymer Journal*, **44**, 3116–3121.
- Nano Silver Technology.** Nano Bio Silver. <<http://www.nanobiosilver.com>>. Erişim: 02 Nisan 2009.
- Nano Silver.** Nano Silver Masterbatch. <http://nano-silver.net/eng/product_01.php>. Erişim: 29 Nisan 2009.
- Nielsen L.E.,landel R.F.,** 1974. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Niira R., Niira Y., Yamamoto T., Uchida M.,** 1990. Antibiotic Zeolite, United States Patent:4.938.955.
- Oh. S. W., Bang. H. J., Bae. Y. C., Sun.Y.,** 2007. Effect of calcination temperature on morphology. crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides (Co₃O₄, CuO, and NiO) prepared via ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Power Sources*. **173**, 502–509.
- Olenin, A.Y., Krutyakov, Yu.A., Kudrinskii, A.A., Lisichkin, G.V.,** 2008. Formation of Surface Layers on Silver Nanoparticles in Aqueous and Water–Organic Media, *Colloid Journal*, Vol. **70**, no. 1, pp. 71–76.
- Öveçoğlu, M.L.,** 1987. Development of a dispersion-strengthened Al-Fe-Ce alloy by mechanical alloying and related theoretical modeling of dislocations in composite materials. *PhD Thesis*, Stanford University, Palo Alto, CA.
- Pal, T., Sau, T., Jana, N.,** 1998. Silver Hydrosol, Organosol, and Reverse Micelle-Stabilized, *Journal Of Colloid and Interface Science*, **202**, 30–36.

- Park, B. K., Jeong, S., Kim, D., Moo, J., Lim, S. and Kim, J. S.,** 2007. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method, *Journal of Colloid and Interface Science*, **311**, 417–424.
- Pehlivan, H.,** 2001. Preparation and Characterization of Polypropylene Based Composite Films, *Yüksek Lisans Tezi*, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- Pratap, A., Joshi, P.B., Marathe, G.R., Kurup, V.,** 2005. Effect of Addition of Process Control Agent (PCA) on the Nanocrystalline Behavior of Elemental Silver during High Energy Milling, *Hyperfine Interactions*, **160**, 173–180.
- M. Pulat,** 1990, Poliüretan Membranların Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi ve Biyolojik Uyuşabilirliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Qiao, X., Zhang, W., Chen, J., Wang, H.,** 2006. Preparation of silver nanoparticles in water-in-oil AOT reverse micelles, *Journal of Colloid and Interface Science*, **302**, 370–373.
- Raa. C. N. R.,** 1992. International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications.
- Rabello, M. S., White, J. R.,** 1997. *Polymer Degradation and Stability*, 56, 55.
- Rao, C. N. R., Muller, A., Cheetham, A.,** 2004. The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications, Vol. 1, Wiley, Weinheim.
- Ramachandran, T., Rajendrakumar, K., Rjandran, R.,** 2004. Antimicrobial Textiles- an Overview, *IE Journal*, Vol. **84**, pp. 42-47.
- Ripp, S., Sayler, G.,** 2005. Biosensors, Advanced Bioreporter Technologies For Targeted Sensing Of Chemical And Biological Agents, Center For Environmental Biotechnology.
- Sastry, M., Ahmad, A., Khan, M.I., Kumar, R.,** 2003. Biosynthesis of metal nanoparticles using fungi and actinomycete, *Current Science*, Vol. **85**, no. 2, pp. 162-170.
- Stanford University.** Dynamics of Water and Nanoscopic Water. <<http://www.stanford.edu/group/fayer/water.html>>. Erişim: 20 Temmuz 2009.
- James A. Schwarz, J. A., Contescu, C. I. and Putyera, K.,** 2004. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, CRC Press, New York.
- Shaharuddin, A. I. S., Salit, M.S., Zainudin, E. S.,** 2006. A Review of the Effect of Moulding Parameters on the Performance of Polymeric Composite Injection Moulding, *TÜBİTAK*, **30**, 23-34.
- Sharma V.K., Yngard, R.A., Lin, Y.,** 2009. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities, *Advances in Colloid and Interface Science*, **145**, 83–96.

- Shi. X., Wang. S., Duan. X., Zhang. Q.,** 2008. Synthesis of Nano Ag Powder by Template and Spray Pyrolysis Technology, *Materials Chemistry and Physics*, **112**, 1110-1113.
- Sibilia J.P.,** 1988. A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, New York.
- Silva, G.A.,** 2004. Introduction to Nanotechnology and Its Applications to Medicine, *Surg Neurol* Silva, pp. 216–220.
- Son, K.W., Youk, J.H., Lee, T.S., Park, W.H.,** 2004. Preparation of Antimicrobial Ultrafine Cellulose Acetate Fibers with Silver Nanoparticles *Macromolecular Rapid Communication*, **25**, 1632–1637
- Sondi, I., Salopek-Sondi, B.,** 2004. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria, *Journal of Colloid and Interface Science*, **275**, 177–182.
- Song, M.J., Tak, Y.K., Pal, S.,** 2007. Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium *Escherichia coli*, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. **73**, no. 6, pp. 1712–1720.
- Suryaranayana,** 2001. Mechanical Alloying and Milling, *Progress in Materials and Science*, **46**, 1-184.
- Suryanarayana, C., Ivanov, E. and Boldyrev, V.V.,** 2001. The science and technology of mechanical alloying, *Materials Science and Engineering A*, 304–306, 151–158.
- Schwarz, J. A., Contescu, C. I, Putyera, K.,** 2004. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, CRC Press, New York.
- Tang, F., Ren, X., Mena, X., Chen, D., Jiao, J.,** 2005. Using silver nanoparticle to enhance current response of biosensor, *Biosensors and Bioelectronics*, **21**, 433–437.
- Tessier, I. Radu, M. Filteau,** 2006. Antimicrobial, Nano-sized Silver Salt Crystals Encapsulated in a Polymer Coating, TNT, Grenoble, France.
- The University Texas at Austin.** Nanofuture.
<http://www.utexas.edu/cola/progs/sts/nanofuture/economies/market.html>. Erişim: 20 Nisan 2009.
- Tosan Plastik.** Polipropilen. www.tosanplastik.com/polipropilen.html. Erişim: 22 Nisan 2009.
- Tihminlioğlu, F., Pehlivan, H., Balköse, D., Ülkü, S.,** 2005. Characterization of pure and silver exchanged natural zeolite filled polypropylene composite films, *Composites Science and Technology*, **65**, 2049–2058.
- Tuller, H. L.,** 2004. *Nanostructured Materials Selected Synthesis Methods, Properties and Applications*, Kluwer Academic Publishers.
- Upadhyaya, G. S.,** 1996. *Powder Metallurgy Technology*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge.
- Web Elements.** Silver. <<http://www.webelements.com/silver/>>. Erişim: 29 Nisan 2009.

- Weber, M.**, 2003. *Handbook of Optical Materials*, CRC Handbook, CRC Press LLC, Chapter:4.
- Wei, Q., Tao, D., Deng, B., Huang, F.**, 2009. Comparative Studies of Silver Nanocomposite Fibers, Vol. **0.0**, no. 0, pp: 1-8.
- Weir, C. L. and Mendosa, L. E.**, 1975, *Introduction to Injection Molding*, TC Press.
- Wikipedia.** Polyurethane. <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane>. Erişim: 1 Mayıs 2009.
- Xia**, 2004. Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles: Use of Chloride and Oxygen to Promote the Formation of Single-Crystal, Truncated Cubes and Tetrahedrons .
- Yasnaya, M., Yurkov, G.Y., Sinel'nikov, B.M., Kargin, N.I., Khoroshilova, S.E.**, 2009. Preparation of Silver Nanoparticles Stabilized on the Surface of Polystyrene Microspheres, *Inorganic Materials*, Vol. **45**, no. 1, pp. 19–22.
- Yamanaka, M., K. Hara, and J. Kudo.** 2005. Bactericidal actions of a silver ion solution on Escherichia coli, studied by energy-filtering transmission electron microscopy and proteomic analysis. *Appl. Environ. Microbiol.*, **71**, 7589–7593.
- Yazıcı, E.**, 2009. Gümüş Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi ile Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yumakgil, H. K., Gökçe, H., Özkal, B., Gürmen, S., Öveçoğlu, M. L.**, 2009. Optimization of Milling Conditions for the Production of Fine Silver Powders, *TMS, 2009*, 15-19 February, San Francisco, California, Vol. **3**, pp. 771-776.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: H. Kübra Yumakgil

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 1983

Lisans Üniversitesi: İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yayın Listesi:

Yumakgil, H. K., Gökçe, H., Özkal, B., Gürmen, S., Öveçoğlu, M. L., 2009.
Optimization of Milling Conditions for the Production of Fine Silver
Powders, *TMS, 2009*, 15-19 February, San Francisco, California, Vol.
3, pp. 771-776.