

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**AMORF SİLİKA YÜZEYİNİN MODİFİYE EDİLMESİ VE
POLİPROPİLEN/AMORF SİLİKA KOMPAUND ÜRETİM
ŞARTLARININ OPTİMİZASYONU**

**Hazırlayan
Gamze OKYAY**

**Danışman
Doç. Dr. İlhan ÖZEN**

Yüksek Lisans Tezi

**Ocak 2015
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**AMORF SİLİKA YÜZEYİNİN MODİFİYE EDİLMESİ VE
POLİPROPİLEN/AMORF SİLİKA KOMPAUND ÜRETİM
ŞARTLARININ OPTİMİZASYONU**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Gamze OKYAY**

**Danışman
Doç. Dr. İlhan ÖZEN**

**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FYL-2013-4949 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Ocak 2015
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı-Soyadı: Gamze OKYAY

İmza: 

YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI

“Amorf silika yüzeyinin modifiye edilmesi ve polipropilen/amorf silika kompaund üretim şartlarının optimizasyonu” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi ’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

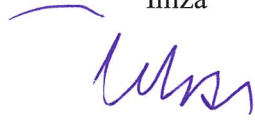
Tezi Hazırlayan

Gamze OKYAY

İmza 

Danışman

Doç. Dr. İlhan ÖZEN

İmza 

Tekstil Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Abdulkadir BİLİŞİK

İmza



Doç. Dr. İlhan ÖZEN danışmanlığında Gamze OKYAY tarafından hazırlanan “**Amorf Silika Yüzeyinin Modifiye Edilmesi ve Polipropilen/Amorf Silika Kompaund Üretim Şartlarının Optimizasyonu**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Tekstil Mühendisliği** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

05.01/2015

JÜRİ:

Danışman :Doç. Dr. İlhan ÖZEN

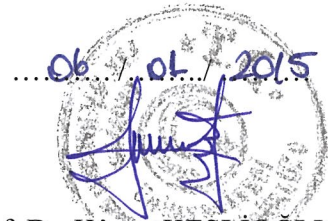
Üye : Prof. Dr. Nazım PAŞAYEV.

Üye : Doç. Dr. Mustafa TUTAK



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 06/01/2015 tarih ve 2015/01-05 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

İnsanlık için bilim anlayışı ile hayatını ilmin ilerlemesi uğruna özveri ile adayan, tez çalışmam boyunca tecrübelerinden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim değerli hocam Doç. Dr. İlhan Özen'e,

Bilgi ve deneyimleri ile çalışmam süresince her zaman desteğini gördüğüm değerli hocam Arş. Gör. Süleyman Şimşek'e

Lisans dönemimde hayatıma giren ve hep yanımda olan dostlarım Aynur İnan, Esra Akgül, Sümeyye Üstüntağ, Zehra Gözütok, Semra Şahin, Nida Yıldırım, Rukiye Mandacı ve Çağrıalp Arslan'a

Gözlerimi ilk açtığım andan beri özveri ve umutla beni destekleyen annem Hanife Okyay ve babam Mahmut Okyay'a

Hayat kaynaklarım kardeşlerim; Esra Okyay ve Fatih Okyay'a
Sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Gamze OKYAY
Kayseri, Ocak 2015

AMORF SİLİKA YÜZEYİNİN MODİFİYE EDİLMESİ VE POLİPROPİLEN/AMORF SİLİKA KOMPAUND ÜRETİM ŞARTLARININ OPTİMİZASYONU

Gamze OKYAY

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2015
Danışman: Doç. Dr. İlhan ÖZEN**

ÖZET

Bu çalışmanın amacı; yağ kirlilik kontrolü uygulamaları için bir alternatif olarak potansiyel gösteren ve bir amorf silika olan diatomit mineralinin yüzeyinin modifiye edilmesi ve polipropilen/diatomit kompaund üretim şartlarının optimize edilmesidir. Bu amaç doğrultusunda, doğası gereği yüksek su ve yağ absorblama kapasitesine sahip, doğal bir inorganik mineral olan diatomit numuneleri yüzey modifikasyonundan önce öğütme işlemine tâbi tutulmuştur. Ardından diatomit yüzeyleri florosilan, florokarbon ve stearik asit kullanılarak modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş diatomitlerin kimyasal içeriği, yüzey alanı, parçacık boyut dağılımı, morfoloji ve modifikasyon verimliliği gibi özelliklerine ek olarak yağ absorblama özellikleri ve yağ ve su ile ıslanabilirlikleri incelenmiştir. Ardından, polimer kompaundların üretiminde dolgu malzemesinin maksimum yükleme oranını tespit edebilmek için çeşitli oranlarda dolgu malzemesi ihtiva eden (%3, 5, 10, 20 ve 30) polipropilen/diatomit kompaundlar hazırlanmıştır.

Sonuçlar, ıslanabilirliğin kullanılan ortama ve yüzey modifikasyon maddesine bağlı olarak tamamen değiştiğini, yağ absorblama özelliğinin ise korunduğunu göstermiştir. Diğer yandan, yağ emicilik öğütme işlemi ile kötüleşirken ıslanabilirlik değişmemiştir. Ayrıca üretilen kompaundlardan ağırlıkça %20 ve %30 dolgu malzemesi ihtiva edenlerin dokusuz yüzey üretiminde sorunlara yol açtığı ve yalnızca %10 dolgu malzemesi ihtiva eden kompaundun dokusuz yüzey üretiminde kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Diatomit, polipropilen, yüzey modifikasyonu, ıslanabilirlik, yağ emicilik, kompaund

MODIFICATION OF AMORPHOUS SILICA SURFACE AND OPTIMIZATION OF POLYPROPYLENE /AMORPHOUS SILICA COMPOUND FABRICATION CONDITIONS

Gamze OKYAY

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, January 2015

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İlhan ÖZEN

ABSTRACT

The main purpose of this study is to modify of the amorphous silica (diatomite) surface indicating a potential as an alternative for oil pollution control applications and to optimize of polypropylene/diatomite compound production conditions. In accordance with this purpose, the diatomite sample, which is a natural inorganic mineral with inherently high water and oil absorption capacity, was subjected to grinding before surface modification. Afterwards, diatomite surface was modified with a fluorosilane, a fluorocarbon and stearic acid. Water and oil wettability, and oil absorbency properties of the unmodified and modified diatomites were investigated in addition to the diatomite characterizations such as chemical content, surface area, particle size distribution, morphology, and modification efficiency. Afterwards, the polymer compounds containing fillers in various proportions (3, 5, 10, 20, and 30 %) were prepared so as to detect the maximum loading rate of filler material in the fabrication of polypropylene/diatomite compounds.

It was revealed that the wettability was changed completely depending on the surface modification agent and the media used, while still preserving the oil absorbency property. On the other hand, the oil absorbency was worsened by the grinding process, whereas the wettability was not affected. Moreover, the compounds containig 20 wt. % and 30 wt. % filler led to problems in the nonwoven fabrication, while 10 wt. % diatomite containing compound was found to be suitable.

Keywords: Diatomite, polypropylene, grinding, surface modification, wettability, oil absorbency, compound.

İÇİNDEKİLER

AMORF SİLİKA YÜZEYİNİN MODİFİYE EDİLMESİ VE POLİPROPİLEN/AMORF SİLİKA KOMPAUND ÜRETİM ŞARTLARININ OPTİMİZASYONU

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI.....	ii
KABUL ONAY	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	xiv
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	xviii
TABLolar LİSTESİ.....	xv
ŞEKİLLER LİSTESİ	xix
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Yağlar	4
1.2. Yağ ve Yağ Türevlerini Temizleyici Sistemler	4
1.2.1. Mekanik Önleme ve Temizleme Teknikleri.....	6
1.2.1.1. Yağ Bariyerleri.....	7
1.2.1.2. Yağ Sıyırıcıları	7
1.2.2. Biyolojik Temizleme (Biyoremediasyon) Teknikleri.....	9
1.2.3. Kimyasal Temizleme Teknikleri	10
1.2.4. Yerinde Yakma Teknikleri.....	11
1.2.5. Yağ Emici Malzemeler	11
1.2.5.1. Doğal Organik Yağ Emici Malzemeler	13

1.2.5.2. Sentetik Organik Yağ Emici Malzemeler	13
1.2.5.2.1. Polipropilen Esaslı Yağ Emici Malzemeler	14
1.2.5.3. Doğal İnorganik Yağ Emici Malzemeler	15
1.2.5.3.1. Diatomit	16
1.2.5.4. Sentetik İnorganik Yağ Emici Malzemeler	19
1.3. Yağ Emicilik Mekanizması	19
1.4. Yağ Emicilikte Yüzeyin Etkisi	21
1.4.1. Yüzey Enerjisi.....	22
1.4.2. Islanabilirlik.....	23
1.4.3. Yüzey Modifikasyonu.....	24
1.4.3.1. Sol Jel Yöntemi	25
1.4.3.2. Sulu Kaplama Yöntemi	26
1.4.3.3. Kuru Kaplama Yöntemi	26
1.5. Polimerik Kompaundlar.....	26
1.5.1. Polimerik Kompaundların Hazırlanması	26
1.5.1.1. Ekstrüzyon	27
1.5.1.2. Ekstrüder Tipleri.....	29
1.5.1.3. Uyumlaştırıcı	30
1.6. Karakterizasyon Metodları	32
1.6.1. X-Işını Floresans (XRF)	32
1.6.2. X-Işını Kırınım (XRD)	33
1.6.3. Brunauer, Emmett ve Teller (BET)	34
1.6.4. Tanecik Boyut	34
1.6.4.1. Lazer Kırınım Yöntemi.....	36
1.6.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	37
1.6.6. Enerji Dağılımlı X Işını Spektroskopisi (EDX)	37
1.6.7. Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	38
1.6.8. Termogravimetri (TG).....	39
1.6.9. Temas Açısı	39

1.6.9.1. Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri.....	39
1.6.9.1.1. Statik Temas Açısı Ölçüm Yöntemi	40
1.6.10. Yağ Emicilik.....	40
1.6.11. Eriyik Akış İndeksi (MFI) Analizi	41
1.6.12. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi.....	41

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal.....	43
2.2. Yöntem	43
2.2.1. Diatomitin Absorbsiyon Kapasitesinin Arttırılması	43
2.2.2. Öğütme İşlemleri	45
2.2.3. Modifikasyon İşlemleri	47
2.2.3.1. Florosilan (FS) ile Yüzey Modifikasyon İşlemi	48
2.2.3.2. Florokarbon (FC) ile Yüzey Modifikasyon İşlemi.....	48
2.2.3.3. Stearik Asit (SA) ile Yüzey Kaplama İşlemi	48
2.2.4. Polipropilen/Diatomit Kompaundların Üretimi.....	49
2.2.5. Karakterizasyon	51
2.2.5.1. XRF ve XRD Analizi	51
2.2.5.2. BET Analizi	51
2.2.5.3. Tanecik Boyut Analizi	52
2.2.5.4. SEM ve EDX Analizi	52
2.2.5.5. FTIR Analizi	52
2.2.5.6. TG Analizi	52
2.2.5.7. Temas Açısı Analizi	52
2.2.5.8. Yüzey Enerjisi Analizi.....	53
2.2.5.9. Yağ Emicilik Analizi.....	53
2.2.5.9.1. Yağ Emiciliğin Sulu Ortamdaki Analizi	54
2.2.5.10. MFI Analizi	54

2.2.5.11. DSC Analizi	55
-----------------------------	----

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Diatomit Numunelerinin XRF Analiz Bulguları	56
3.2. Diatomit Numunelerinin XRD Analiz Bulguları.....	57
3.3. Diatomit Numunelerinin BET Analiz Bulguları	57
3.4. Diatomit Numunelerinin Tanecik Boyut Analiz Bulguları	58
3.5. Diatomit Numunelerinin Morfoloji Analiz Bulguları.....	59
3.6. Diatomit Numunelerinin Yüzey Modifikasyon Analiz Bulguları	62
3.7. Diatomit Numunelerinin Temas Açısı Analiz Bulguları	71
3.8. Diatomit Numunelerinin Yüzey Enerjisi Analiz Bulguları	72
3.9. Diatomit Numunelerinin Yağ Emicilik Analiz Bulguları.....	81
3.10. Polipropilen/Diatomit Kompaundların MFI Analizi Bulguları.....	84

4. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Mineralojik ve Kimyasal Analizler.....	87
4.2. Yüzey Alanı.....	87
4.3. Tanecik Boyutu ve Morfoloji	88
4.4. Yüzey Modifikasyonu	88
4.5. Islanabilirlik Özellikleri	89
4.6. Yağ Absorblama Özellikleri.....	93
4.7. Eriyik Akış Özellikleri	94
4.8. Termal Özellikler	94
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ.....	104

KISALTMALAR VE SİMGELER

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
PP:	Polipropilen	--
MAPP:	Maleik anhidrit aşılınmış polipropilen	--
RDE1:	Ham aydın diatomit	--
RDE2:	Ham imerys diatomit	--
DGDE1:	Kuru ortamda öğütülmüş aydın diatomit	--
DGDE2:	Kuru ortamda öğütülmüş imerys diatomit	--
WGDE1:	Islak ortamda öğütülmüş aydın diatomit	--
FS:	Florosilan	--
FC:	Florokarbon	--
SA:	Stearik asit	--
RDE1FS1:	Ağırlıkça %1 florosilan ile modifiye edilmiş ham aydın diatomit	--
RDE2FS1:	Ağırlıkça %1 florosilan ile modifiye edilmiş ham imerys diatomit	--
RDE1FS10:	Ağırlıkça %10 florosilan ile modifiye edilmiş ham aydın diatomit	--
RDE2FS10:	Ağırlıkça %10 florosilan ile modifiye edilmiş ham imerys diatomit	--
DGDE1FS1:	Kuru ortamda öğütülmüş ve ağırlıkça %1 florosilan ile modifiye edilmiş aydın diatomit	--
DGDE2FS1:	Kuru ortamda öğütülmüş ve ağırlıkça %1 florosilan ile modifiye edilmiş imerys diatomit	--
DGDE1FS10:	Kuru ortamda öğütülmüş ve ağırlıkça %10 florosilan ile modifiye edilmiş aydın diatomit	--
DGDE2FS10:	Kuru ortamda öğütülmüş ve ağırlıkça %10 florosilan ile modifiye edilmiş imerys diatomit	--
RDE1FC1:	Ağırlıkça %1 florokarbon ile modifiye edilmiş ham aydın diatomit	--

RDE2FC1:	Ağırlıkça %1 florokarbon ile modifiye edilmiş ham imerys diatomit	--
RDE1FC10:	Ağırlıkça %10 florokarbon ile modifiye edilmiş ham aydın diatomit	--
RDE2FC10:	Ağırlıkça %10 florokarbon ile modifiye edilmiş ham imerys diatomit	--
DGDE1FC1:	Kuru ortamda öğütülmüş ve ağırlıkça %1 florokarbon ile modifiye edilmiş aydın diatomit	--
DGDE2FC1:	Kuru ortamda öğütülmüş ve ağırlıkça %1 florokarbon ile modifiye edilmiş imerys diatomit	--
DGDE1FC10:	Kuru ortamda öğütülmüş ve ağırlıkça %10 florokarbon ile modifiye edilmiş aydın diatomit	--
DGDE2FC10:	Kuru ortamda öğütülmüş ve ağırlıkça %10 florokarbon ile modifiye edilmiş imerys diatomit	--
RDE1SA1:	Ağırlıkça %1 stearik asit ile modifiye edilmiş ham aydın diatomit	--
RDE2SA1:	Ağırlıkça %1 stearik asit ile modifiye edilmiş ham imerys diatomit	--
RDE1SA10:	Ağırlıkça %10 stearik asit ile modifiye edilmiş ham aydın diatomit	--
RDE2SA10:	Ağırlıkça %10 stearik asit ile modifiye edilmiş ham imerys diatomit	--
DGDE1SA1:	Kuru ortamda öğütülmüş ve ağırlıkça %1 stearik asit ile modifiye edilmiş aydın diatomit	--
DGDE2SA1:	Kuru ortamda öğütülmüş ve ağırlıkça %1 stearik asit ile modifiye edilmiş imerys diatomit	--
DGDE1SA10:	Kuru ortamda öğütülmüş ve ağırlıkça %10 stearik asit ile modifiye edilmiş aydın diatomit	--
DGDE2SA10:	Kuru ortamda öğütülmüş ve ağırlıkça %10 stearik asit ile modifiye edilmiş imerys diatomit	--
PP/RDE1 90/10:	Polipropilen/ham aydın diatomit kompaund	--
PP/RDE2 90/10:	Polipropilen/ham imerys diatomit kompaund	--

PP/RDE1M	Maleik anhidrit ilave edilmiş polipropilen/ham aydın	--
90/10:	diatomit kompaund	
PP/RDE2M	Maleik anhidrit ilave edilmiş polipropilen/ham imerys	--
90/10:	diatomit kompaund	
PP/RDE1FC10	Polipropilen/ağırlıkça %10 florokarbon ile modifiye	--
90/10:	edilmiş ham aydın diatomit kompaund	
PP/RDE2FC10	Polipropilen/ağırlıkça %10 florokarbon ile modifiye	--
90/10:	edilmiş ham imerys diatomit kompaund	
PP/RDE1FC10M	Maleik anhidrit ilave edilmiş polipropilen/ağırlıkça	
90/10:	%10 florokarbon ile modifiye edilmiş ham aydın	--
	diatomit kompaund	
PP/RDE2FC10M	Maleik anhidrit ilave edilmiş polipropilen/ağırlıkça	
90/10:	%10 florokarbon ile modifiye edilmiş ham imerys	--
	diatomit kompaund	
PP/RDE1SA10	Polipropilen/ağırlıkça %10 stearik asit ile modifiye	--
90/10:	edilmiş ham aydın diatomit kompaund	
PP/RDE2SA10	Polipropilen/ağırlıkça %10 stearik asit ile modifiye	--
90/10:	edilmiş ham imerys diatomit kompaund	
PP/RDE1SA10M	Maleik anhidrit ilave edilmiş polipropilen/ağırlıkça	
90/10:	%10 stearik asit ile modifiye edilmiş ham aydın	--
	diatomit kompaund	
PP/RDE2SA10M	Maleik anhidrit ilave edilmiş polipropilen/ağırlıkça	
90/10:	%10 stearik asit ile modifiye edilmiş ham imerys	--
	diatomit kompaund	
L:	Vida uzunluğu	mm
D:	Vida çapı	mm
PVC:	Polivinilklorür	--
XRF:	X-ışını floresans	--
XRD:	X-ışını kırınım	--
WAXS:	Geniş açılı X-ışını saçılımı	--
BET:	Brunauer, emmett ve teller	--

SEM:	Taramalı elektron mikroskobu	--
EDX:	Enerji dağılımlı X- ışını spektroskopisi	--
IR:	İnfrared	--
FTIR:	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi	--
NIR:	Yakın infrared bölge	--
MIR:	Orta infrared bölge	--
FIR:	Uzak infrared bölge	--
TG:	Termogravimetri	--
MFI:	Eriyik akış indeksi	g/10dk
Ø:	Bilye çapı	mm
γ_{OA} :	Yağ-hava arayüzeyinin yüzey gerilmesi	dyn/cm
γ_{WA} :	Su-hava arayüzeyinin yüzey gerilmesi	dyn/cm
γ_{OW} :	Yağ-su arayüzeyinin yüzey gerilmesi	dyn/cm
θ_{OW} :	Suda yağın temas açısı	°
θ_O :	Havada yağın temas açısı	°
θ_W :	Havada suyun temas açısı	°
θ :	Temas açısı	°
σ_l :	Yüzey gerilimi	dyn/cm
γ_{sl} :	Sıvı katı arasındaki yüzey gerilimi	dyn/cm
σ_s :	Katıların serbest yüzey enerjisi	dyn/cm
σ^p :	Polar serbest yüzey enerjisi	dyn/cm
σ^D :	Dispersif serbest yüzey enerjisi	dyn/cm

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Beklenen yağ absorblama miktarlarına karşılık gelen numune miktarı.	41
Tablo 2.1. Diatomit için öğütme notasyonları, öğütme süreleri ve kullanılan bilye çapları	46
Tablo 2.2. Modifiye edilen diatomitlerin notasyonları ve modifikasyon parametreleri.....	47
Tablo 2.3. PP/diatomit kompaund notasyonları	50
Tablo 3.1. Diatomit numunelerinin (RDE1 ve RDE2) ihtiva ettikleri bileşikler ve % değerleri.....	56
Tablo 3.2. Diatomit numunelerinin öğütme öncesi ve sonrası BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu bulguları.	58
Tablo 3.3. Diatomit numunelerinin tanecik boyut analizi bulguları.....	59
Tablo 3.4. Diatomitlerin yapısında bulunan Si, O, F, C elementlerinin % olarak miktarları.	70
Tablo 3.5. Ham ve modifiye diatomit numunelerinin ortalama yüzey enerjisi bulguları.	72
Tablo 3.6. NaOH ve H ₂ SO ₄ ile ön işlem görmüş RDE1 numunesinin yağ emicilik değerleri.....	81
Tablo 3.7. Polipropilen/diatomit kompaundların MFI değerleri	84
Tablo 3.8. Polipropilen/diatomit kompaundların DSC analizi bulguları	85

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Yağın yayılması ve bozunması.	6
Şekil 1.2.	Yağ döküntülerini önleme amaçlı kullanılan bariyerlerin görünümü	7
Şekil 1.3.	Yağ döküntülerini temizleme amaçlı kullanılan vakum sıyrıcının şematik görünümü.	9
Şekil 1.4.	Yağ döküntülerini temizleme amaçlı kullanılan biyoremediasyon tekniğinin şematik görünümü.....	9
Şekil 1.5.	Yağ döküntülerini temizleme amaçlı kullanılan kimyasal temizleme tekniğinin şematik görünümü.....	10
Şekil 1.6.	Yağ döküntülerini temizleme amaçlı kullanılan yerinde yakma tekniğinin görünümü.	11
Şekil 1.7.	Yağ emici bariyer.	14
Şekil 1.8.	Yağ emici havlu	15
Şekil 1.9.	Yağ emici yastık.....	15
Şekil 1.10.	Diatomitlerin farklı tiplerinin mikroskopik yapısı	18
Şekil 1.11.	Silikanın oda şartlarında kararlı fazları	18
Şekil 1.12.	Silikanın oda şartlarında yarı kararlı fazları	19
Şekil 1.13.	(a) Gaz-sıvı absorpsiyon, (b) sıvı-katı adsorpsiyon mekanizması.....	21
Şekil 1.14.	Malzemenin içerisi ve yüzeyindeki moleküller arasındaki etkileşimli kuvvetler.....	22
Şekil 1.15.	Ekstrüder cihazının şematik görünümü.....	28
Şekil 1.16.	Farklı tasarımlara sahip ekstrüder vidaları	29
Şekil 1.17.	Çift vidalı ekstrüderler için vida konfigürasyonların farklı tipleri	30
Şekil 1.18.	Maleik anhidrit aşılınmış polipropilenin yapısı ve PP-g-MAH'ın hidroksil gruplar ile reaksiyonu.....	31
Şekil 1.19.	MAPP'nin araya eklenmesi.....	31
Şekil 1.20.	XRF metodunun prensibi.	33
Şekil 1.21.	XRD metodunun prensibi	34
Şekil 1.22.	Tanecik boyutu ölçümündeki zorlukların gösterilişi [70].	36

Şekil 1.23. Tanelerin büyüklüğü ile ışınların kırılma açıları arasındaki ters orantı ilişkisi....	36
Şekil 1.24. SEM metodunun prensibi.....	37
Şekil 1.25. Gonyometrik yöntem ile katı bir yüzey üzerinde oluşturulan su damlasının profili.....	40
Şekil 2.1. Ham diatomit numunesinin (RDE1) absorpsiyon kapasitesinin arttırılmasında kullanılan düzenek.	44
Şekil 2.2. Bulamacın filtrelenmesinde kullanılan düzenek	45
Şekil 2.3. Diatomitlerin öğütülmesinde kullanılan Fritsch Pulverisette 5 gezegensel bilyeli değirmen.....	46
Şekil 2.4. Stearik asit ile kaplama işleminde kullanılan Cyclomix cihazının görünümü	49
Şekil 2.5. Polipropilen/diatomit kompaundların üretiminde kullanılan Gülnar marka çift vidalı ekstrüder.....	51
Şekil 2.6. Diatomitlerin temas açısı analizinde kullanılan KSV theta ışık optik goniometre model temas açısı ölçüm cihazı.	53
Şekil 2.7. Polipropilen/diatomit kompaundlarının MFI değerlerinin belirlenmesinde kullanılan Devotrans EA eriyik akış cihazı.	55
Şekil 3.1. Ham diatomit numunelerinin XRD analizi bulguları.....	57
Şekil 3.2. RDE1, DGDE1 ve WGDE1 numunelerinin SEM görüntüleri.....	60
Şekil 3.3. RDE2, DGDE2 ve WGDE2 numunelerinin SEM görüntüleri.....	61
Şekil 3. 4. Ham ve florosilan ile modifiye edilmiş diatomit numunelerinin FTIR analizi bulguları.....	62
Şekil 3.5. Ham ve florokarbon ile modifiye edilmiş diatomit numunelerinin FTIR analizi bulguları.....	63
Şekil 3.6. Ham ve stearik asit ile modifiye edilmiş diatomit numunelerinin FTIR analizi bulguları.....	63
Şekil 3.7. Ham ve florosilan ile modifiye edilmiş diatomit numunelerinin TG analizi bulguları.....	64
Şekil 3.8. Ham ve florokarbon ile modifiye edilmiş diatomit numunelerinin TG analizi bulguları.....	65

Şekil 3.9. Ham ve stearik asit ile modifiye edilmiş diatomit numunelerinin TG analizi bulguları.....	65
Şekil 3.10. RDE1 numunesinin EDX analizi bulguları.....	66
Şekil 3.11. RDE2 numunesinin EDX analizi bulguları.....	67
Şekil 3.12. RDE1FS10 numunesinin EDX analizi bulguları.	67
Şekil 3.13. RDE2FS10 numunesinin EDX analizi bulguları.	68
Şekil 3.14. RDE1FC10 numunesinin EDX analizi bulguları.....	68
Şekil 3.15. RDE2FC10 numunesinin EDX analizi bulguları.....	69
Şekil 3.16. RDE1SA10 numunesinin EDX analizi bulguları.....	69
Şekil 3.17. RDE2SA10 numunesinin EDX analizi bulguları.....	70
Şekil 3.18. Ham/öğütülmüş, florosilan ile modifiye edilmiş Aydın diatomit numunelerinin destile su ve keten yağı ile hava ve su ortamında temas açısı bulguları	73
Şekil 3.19. Ham/öğütülmüş, florosilan ile modifiye edilmiş Imerys diatomit numunelerinin destile su ve keten yağı ile hava ve su ortamında temas açısı bulguları	74
Şekil 3.20. Ham/öğütülmüş, florokarbon ile modifiye edilmiş Aydın diatomit numunelerinin destile su ve keten yağı ile hava ve su ortamında temas açısı bulguları	75
Şekil 3.21. Ham/öğütülmüş, florokarbon ile modifiye edilmiş Imerys diatomit numunelerinin destile su ve keten yağı ile hava ve su ortamında temas açısı bulguları	76
Şekil 3.22. Ham/öğütülmüş, stearik asit ile modifiye edilmiş Aydın diatomit numunelerinin destile su ve keten yağı ile hava ve su ortamında temas açısı bulguları	77
Şekil 3.23. Ham/öğütülmüş, stearik asit ile modifiye edilmiş Imerys diatomit numunelerinin destile su ve keten yağı ile hava ve su ortamında temas açısı bulguları	78

Şekil 3.24. Ham/öğütülmüş, florosilan (FS), florokarbon (FC) ve stearik asit (SA) ile modifiye edilmiş Aydın diatomit numunelerinin destile su ve keten yağı ile hava ve su ortamında temas açısı bulguları.....	79
Şekil 3.25. Ham/öğütülmüş, florosilan (FS), florokarbon (FC) ve stearik asit (SA) ile modifiye edilmiş Imerys diatomit numunelerinin destile su ve keten yağı ile hava ve su ortamında temas açısı bulguları.....	80
Şekil 3.26. Ham, öğütülmüş ve florosilan (FS), florokarbon (FC) ve stearik asit (SA) ile modifiye edilmiş Aydın ve Imerys diatomit numunelerinin yağ emicilik değerleri.....	82
Şekil 3.27. Ham ve % 10 florokarbon ile modifiye edilmiş Aydın diatomit numunelerinin seçici yağ emicilik davranışı.....	83
Şekil 3.28. Ham ve modifiye diatomitlerin DSC termogramları.....	85
Şekil 3.29. Ham ve modifiye diatomitlerin DSC termogramları.....	86

GİRİŞ

Son yıllarda, yağ döküntüsü nedeni ile meydana gelen su kirliliği kentleşme ve sanayileşme sürecinin hızlanması ile giderek ciddi bir hale gelmiştir. [1]. Yağlı su; tekstil, çelik, alüminyum, gıda, deri, gaz ve petrol üretimi, petrokimya ve nakliye gibi birçok sektörde ortak bir atık koludur. Bu atık sularda, mineral yağ konsantrasyonu 10-1000 mg/L düzeyindedir. Yağlı suyun diğer kaynakları tanker kazalarından kaynaklanan ham petrol döküntüleri, kıyı ve limanlarda hatalı yükleme boşaltmadan kaynaklanan petrol sızıntıları ve yağlı sintine suyunu kapsamaktadır [2]. 2010 yılında, on binlerce petrol varili Meksika körfezine dökülmüştür ve bu ani olay ile meydana gelen ekonomik kaybı ve uzun vadeli çevresel bozunmayı tahmin etmek imkânsızdır [3]. Amerika Birleşik Devletleri ve Kanada'da kirli alanları temizlemenin maliyeti dökülen yağın tipine ve yerine bağlı olarak litre başına 20 - 200 \$ kadar olabilmektedir [4]. Dolayısıyla yağ döküntülerinin sosyal, ekonomik ve çevresel etkisini azaltmak için ucuz ve efektif yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Şu ana kadar yağ döküntülerinin temizlenmesi için yağ sıyırıcı, yağ dağıtıcı, yağ jelleştirici ajanlar ve yağ emici malzemeler kullanılmıştır. Yağ emici malzemeler genellikle yağ döküntülerinin toplanması ve temizlenmesi için en efektif yöntem olarak düşünülmektedir. Yağ emici malzemeler doğal organik, doğal inorganik, sentetik organik ve sentetik inorganik olmak üzere dört tipe ayrılabilir. Doğal organik yağ emici malzemeler talaş, pamuk lifi, kapok lifi, ipekotu, kenaf ve saman gibi birçok tarım ürününü, doğal inorganik olanlar perlit, grafit, vermikulit, zeolit, bentonit, silika ve diatomiti, sentetik organik olanlar polipropilen, polietilen ve poliakrilatı ve sentetik inorganik olanları ise aktif karbon, silika jel ve aktif alüminayı kapsamaktadır [3]. Bu malzemeler arasında diatomit geleneksel yağ emici malzemelere göre düşük maliyet, gözenekli yapı, yüksek emiş kapasitesi, düşük yoğunluk ve zararsız olma gibi bazı avantajlara sahiptir ve dolayısıyla yağ emici malzeme olarak tercih edilebilir.

Diatomit ya da diatome toprak, su yosunları sınıfından tek hücreli mikroskobik alglerin fosilleşmiş silisli kavkılarından oluşmuş bir çökeldir. Her biri eşsiz bir morfolojiye sahip olan 100.000 üzerinde farklı türün olduğu bilinmektedir [5]. Diatomitlerin çapları yaklaşık 1 µm ile birkaç mm arasında değişmektedir. Su diatomları öldükleri zaman, “Diatome toprak” olarak bilinen malzemeleri oluşturmak için göl ve okyanus dibine batarak üst üste yığılırlar [6]. Bu tortular çıkarılır ve yalıtkan malzeme, yapıştırıcı, filtre ve haşere ilacı taşıyıcısı olarak kullanılırlar. Diatomitlerin yüksek gözenekliliği ve düşük yoğunluğu endüstriyel kullanımlar için onu ideal yapmaktadır; ancak, diatomitin potansiyel kullanımlarının fark edilenden daha fazla olduğu bilinmektedir. Yüksek yağ ve su absorblama kapasitesine sahip ve doğada bol ve ucuz olan diatomit, yağ döküntüleri ile mücadele için kullanılmaktadır. Fakat suyu seven (hidrofilik) ve yağı seven (oleofilik), yani diatomitin amfifil yapısı, denizde meydana gelen petrol döküntülerinden ham petrolü geri kazanabilmek için önceden modifiye edilmelidir. Organik ve inorganik malzemelerin hidrofobik yüzey modifikasyonu, yağ döküntülerini kaldırmak için absorbanların sentezlenmesinde kullanılan efektif bir yol olarak bilinmektedir [7-10]. İlgili çalışmalara dayanarak [11-17], diatomit yüzeyler süper hidrofobik yapıları oluşturmak amacı ile sol-jel prosesi ve/ya da plazma prosesi aracılığı ile florosilanlanmaktadır [18-20]. Fakat bütün bu malzemeler ve modifikasyonlar yüksek maliyet ve kompleks hazırlama işleminden dolayı pratik uygulamalar için sınırlara sahip olmaktadır. Ayrıca, ilgili çalışmalarda farklı ortamlarda farklı kimyasallar kullanarak modifiye edilen diatomit yapılarının ne ıslanabilirlik ne de sıvı absorblama özellikleri üzerinde öğütme prosesinin etkisi şu ana kadar incelenmemiştir [18-20].

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, süper yağ emici özelliğe sahip dokusuz yüzeylerin üretiminde kullanılacak Polipropilen/diatomit kompaundların üretim şartlarının optimize edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, kullanılan diatomitler yüzey modifikasyon ve yağ absorblama özelliklerinden önce öğütme işlemine tâbi tutulmuştur. Bu işlemi takiben, diatomit yüzeyler üç farklı kimyasal ile modifiye edilmiştir. Literatür çalışmaları göz önüne alınarak diatomit yüzeyleri florosilan kullanarak yüksek maliyet, kompleks hazırlama işlemi ve fabrikasyon ölçeğinde hazırlama zorluğuna sahip olan sol-jel prosesi ile modifiye edilmiştir. Ek olarak diatomit, florosilan modifikasyonuna kıyasla kolay yöntemler kullanarak florokarbon kimyasalı ve doymuş yağ asiti ile

muamele edilmiştir. Ardından, diatomit numunelerinin kimyasal içerik, yüzey alanı, tanecik boyut dağılımı, morfoloji ve modifikasyon verimliliği gibi yüzey özelliklerine ek olarak yağ ve su ıslanabilirlikleri ile yağ absorblama özellikleri değerlendirilmiştir. Son olarak farklı yükleme oranlarında hazırlanan Polipropilen/diatomit kompaundların akış ve termal özellikleri incelenmiştir.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Yağlar

Yağlar, çift karbon sayılı (4-24) doymuş ve doymamış yağ asitlerinin gliserin triesterleridir. Saf yağın bileşiminde C, H, ve O elementleri bulunur. Bu bileşikler suda çözünmediği halde pek çok organik çözücünde çözünürler. Sudan daha düşük yoğunluğa sahip olup makine sanayi, yakıt, boya ve yiyecek dâhil birçok amaçla kullanılırlar. Mineral ve organik yağlar olmak üzere iki kısma ayrılırlar. Mineral yağlar yer altında kaya tabakaları arasında bulunan petrol esaslı yağlardır. Organik yağlar ise bitkiler ve hayvanlar dâhil çeşitli canlı ve organizmaların çeşitli organik süreçlerden geçirilmeleri sonucu elde edilen yağlardır [21].

1.2. Yağ ve Yağ Türevlerini Temizleyici Sistemler

Yağların üretilmesi, işlenmesi, taşınması ve kullanılması aşamasında farklı seviyelerde çevre kirliliği ortaya çıkmaktadır. Okyanuslarda yüzen yağ kalıntılarına sık sık rastlanması ve tüm denizlerin suyunda ölçülebilir oranda yağ hidrokarbonlarının bulunması ise sorunun yerel ya da bölgesel değil, dünya çapında olduğunu göstermektedir [22].

Denizlerin yağ ve yağ türevleri tarafından kirlenmesinin en önemli kaynaklarından biri de insanlar tarafından yapılan işlemler sırasındaki yağ boşaltmalarıdır (örneğin, dünya tanker filosundan ve yük gemilerinden yolculukları sırasında boşalan yağ vb.). Bunlara endüstriyel makinelerin yol açtığı yağ kirliliği, yol trafiği ve yurt içi gemicilik de

eklenebilmektedir. Yine kanalizasyon yoluyla nehirlerle ve daha sonra denizlere ulaşan bazı özel evsel atık sular da önemli boyutlarda kirlilik oluşturmaktadır [22].

Denize dökülen yağların deniz yüzeyine dağılım şekli, dökülen yağın türüne, esmekte olan rüzgâra ve akıntı sistemine bağlı olmaktadır. Deniz yüzeyine yayılan yağın bileşimine bağlı olarak fiziksel ve kısmen de kimyasal değişimler oluşmaya başlamaktadır. Suya dökülen yağ ürünleri tanecik, emülsiyon veya çözünmüş maddeler şeklinde olabilmektedir. Sudaki yağ ürünleri buharlaşma, çözünme, emülsiyon, sedimentasyon, oksidasyon veya mikrobiyolojik ayrışma olaylarına uğramaktadırlar (Şekil 1.1) [22].

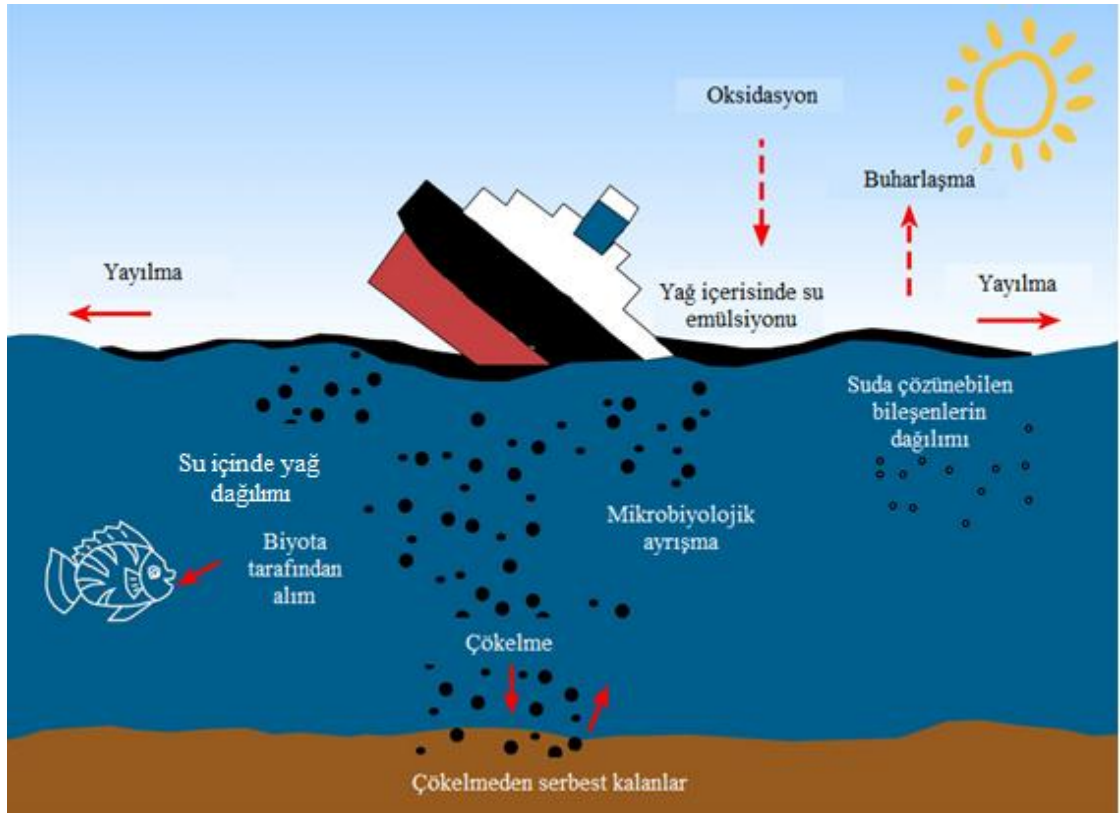
Mineral yağ hidrokarbonlarının bir organizmanın metabolizması üzerine yaptığı doğrudan etkinin yanı sıra ortamda bulunan diğer maddelerle karşılıklı ilişkisi de söz konusudur. Örneğin, bazı mineral yağ bileşikler duyu organlarında yer alan kimyasal algılayıcıları kapatarak organizmanın besin alma açısından yeteneksiz duruma geçmesine yol açmaktadır. Aynı şekilde mineral yağ ürünleri bazı canlılarda üreme için büyük önem taşıyan feromonları yani karşı cinsi çekmek için organizma tarafından salgılanan kimyasal maddeleri maskeleyerek üremeyi olumsuz yönde etkilemektedir. Mineral yağ ürünleri, bir yandan suya bırakılan gametlerin hareket yeteneğini ortadan kaldırırken diğer yandan gelişmenin başlangıcındaki canlıları da öldürmek suretiyle üremeyi geniş çapta etkilemektedir. Bunlardan başka hemen hemen her büyük deniz kazasından sonra deniz organizmalarında kitlesek ölümler de gözlenmektedir. Bazı bölgelerde bu tür etkilerin kazadan en az iki yıl sonrasına kadar sürdüğü de gözlenmiştir. Sedimanlarda yığılan mineral yağ ürünlerinin kum çıkartma veya dip taranması işlemleri sonucunda yeniden suya karışmaları ile kıyı ekosistemleri ve balıkçılığın geniş çapta etkilendiği tespit edilmiştir [22].

Bütün bunların yanı sıra mineral yağ ürünleri ile bulaşmış balık ve kabukluların insan tarafından yenmesi sonucunda bu organizmalarda yoğunluğun çok düşük olduğu durumlarda bile sağlık açısından sakıncalar doğduğu bilinmektedir. Bu sakıncaların başında mineral yağı oluşturan bileşiklerden bir kısmının memelilere ve insanlara kanser yapıcı olduğu bilinen veya şüphelenilen bileşikler olması gelmektedir. Ayrıca

uçucu veya kısmen bozunmuş mineral yağ içinde aktif kanserojen olan yükseltgeme ürünleri oluşmaktadır [22].

Kirleticileri deniz yüzeyinden temizlemek için üç ana yöntem vardır:

- Mekanik yöntemler
- Biyolojik yöntemler
- Kimyasal yöntemler



Şekil 1.1. Yağın yayılması ve bozunması [23].

1.2.1. Mekanik Önleme ve Temizleme Teknikleri

Mekanik yöntemler, yağ döküntülerinin hareketini yönlendirmek ya da yayılmasını engellemek için kıyı suları, haliç ve denizlerin yüzeyine yayılan önleyicilerin kullanımını kapsamaktadır. Bariyer ve sıyrıcıların yerinde yakma ve kimyasal dağıtıcılar gibi diğer yaygın bir şekilde kullanılan yöntemler üzerindeki avantajı, olumsuz çevresel etkilerinin olmamasıdır. Mekanik teknolojiler ile yağ döküntülerinin temizlenmesi pahalı ve çok sayıda ekipman ve personel gerektirmektedir. Bu yöntem, durgun denizlerde etkilidir [24].

1.2.1.1. Yağ Bariyerleri

Yağ döküntülerini tutmak için kullanılan geçici yüzen bir bariyerdir (Şekil 1.2). Yağ bariyerleri, sahil şeritlerinin ve diğer kaynakların kirlenme olasılıklarını azaltmak ve daha kolay bir geri dönüşüme yardım etmek için kullanılırlar. Sıyırıcı, vakum ya da diğer toplama yöntemlerinin daha etkin bir şekilde kullanılabilmesini sağlamak için daha kalın yüzey katmanlarında yağı toplamaya yardım ederler. Yağ bariyerleri genellikle yağ döküntüsü olan alanda kaldırılan son ekipman ve kullanılan ilk muhafaza yöntemidir. Bariyerler, Amerika Bileşik Devletleri'nde en sık kullanılan ve en çevreci kabul edilen yağ döküntülerini temizleme yöntemidir. Yağ bariyerleri dalgasız denizlerde etkindirler, ancak dalga yüksekliği arttıkça yağ ve diğer atıklar bariyerlerin üzerine kolayca çöker ve bariyerlerin kullanımlarını faydasız kılar. 1852 m/saat üzerindeki dalga hızları için yağ bariyerleri, bariyerin altındaki drenajdan dolayı yağ döküntülerini durdurmakta başarısızdırlar [24].

Bariyer çeşitleri şunlardır: Hava şişirilebilir, kendinden şişirilebilir, kıyı koruma ve yangın bariyerleri [22].



Şekil 1.2. Yağ döküntülerini önleme amaçlı kullanılan bariyerlerin görünümü [25].

1.2.1.2. Yağ Sıyırıcıları

Yağların kimyasal ya da fiziksel özelliklerini değiştirmeden, su yüzeyinden toplamak amacıyla dizayn edilmiş mekanik ekipmanlara yağ sıyırıcıları denir (Şekil 1.3). Deniz ve kara içi su kaynaklarında meydana gelen yağ döküntülerinin temizlenmesi, endüstriyel tesislerde üretim esnasında oluşan yağlı suların içindeki yağın geri kazanılmasında yağ sıyırıcılar kullanılır [22].

Sıyırıcıların çalışma prensibi şöyledir: Yeterli kalınlığa getirilen yağ birikintileri su yüzeyinden doğrudan toplanabilir ya da sıyırma yöntemiyle çekilebilir. Sıyırma yönteminde, yüzer tambur dönerken yağ tabakası tambur yüzeyine yapışır, bıçaklar vasıtasıyla sıyrılan yağ ürünü üst haznede birikir. Gerçek sıyırıcılarda sıyrılan yağ, toplama haznesine akar ve buradan pompalanır ya da emilerek depolama tanklarına transfer edilir [22].

Sıyırıcılar sabit ya da hareketli olarak ikiye ayrılır ve en yaygın kullanılanları şunlardır:

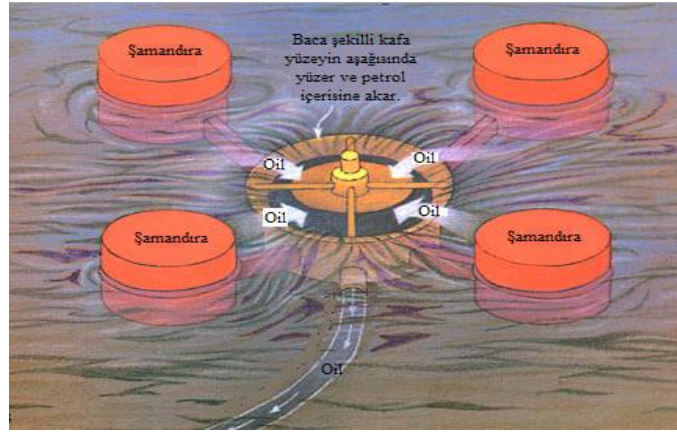
- Oleofilik
- Savaklı
- Vakum çekişli
- Hidrodinamik
- Mekanik

Birçok farklı yağ sıyırıcı tipi olmakla birlikte oleofilik sıyırma sistemleri ve savaklı sıyırma sistemleri denizde en yaygın kullanılan iki tiptir. Savaklı sıyırıcılar teorik olarak son derece yüksek toplama hızlarına ulaşabilmelerine ve nispeten ucuz sistemler olmalarına karşın yağ ile birlikte büyük miktarlarda su toplama, viskozitesi yüksek yağ bileşenlerinin savak hizasını aşamaması ve buz nedeniyle tıkanma gibi dezavantajlara sahiptir [22].

Sıyırıcılar değişik tipte olmalarına karşın gördükleri işlev aynıdır. Bir sıyırıcının kapasitesi;

- Ortam sıcaklıkları (su ve hava),
- Su üstündeki yağ tabakasının kalınlığı,
- Yağ ürününün viskozitesi, emülsifikasyon düzeyi,
- Sıyırıcının hızı,
- Sıyırıcının pompa kapasitesi, güç ünitesi, boşaltım hortumlarının çapları ve uzunlukları ve
- Depolama tankının yüksekliğine bağlı olarak değişiklikler gösterir [22].

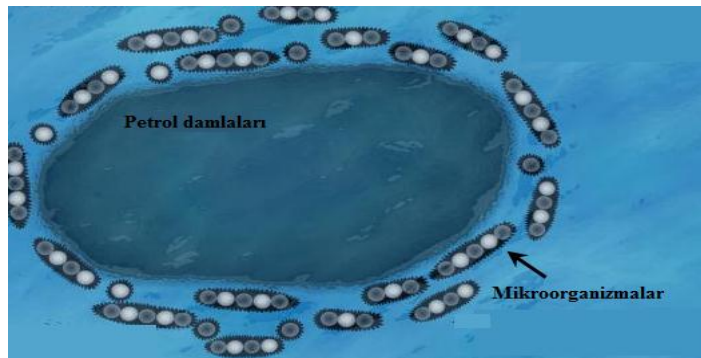
Yağ sıyırıcıları, yağ ve emülsiyon türlerinin çoğunu geri dönüştürebilirler, ancak yüksek viskoziteli yağları kolay bir şekilde geri dönüştüremezler ve yalnızca dalgasız koşullarda etkilidirler [24].



Şekil 1.3. Yağ döküntülerini temizleme amaçlı kullanılan vakum sıyrıcının şematik görünümü [26].

1.2.2. Biyolojik Temizleme (Biyoremediasyon) Teknikleri

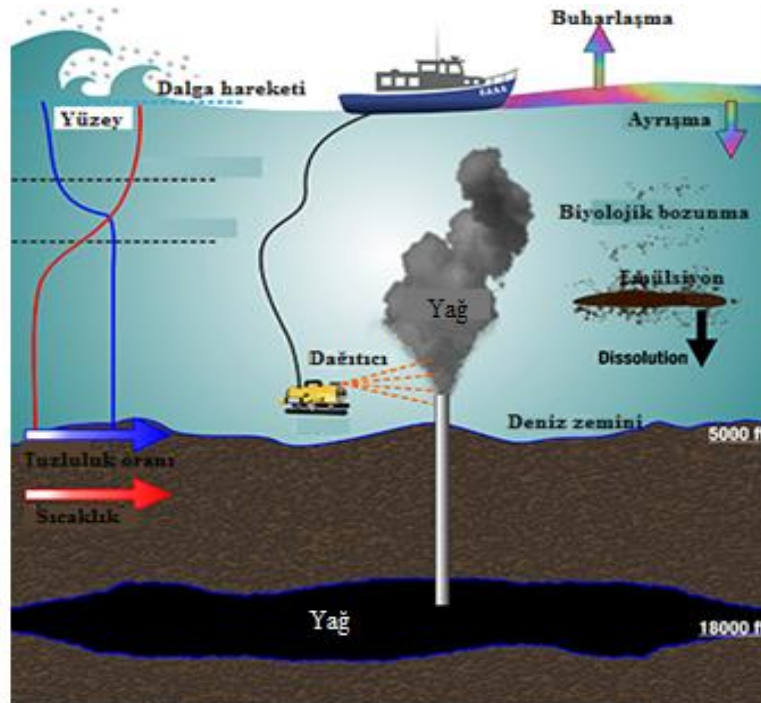
Biyoremediasyon, yağ gibi sıra dışı organik bileşikleri parçalayarak su, karbondioksit ve metan gibi zararsız biyolojik ürünlere dönüştürme yeteneğindeki mikroorganizmaların ilâve edilerek doğal kaynakların organik kirleticilerden arındırılması işlemidir. (Şekil 1.4) [22]. Bu işlem doğal olarak meydana gelir. Yağ döküntülerinin temizlenmesinde biyoremediasyon uygulamaları kirletilmiş alanlarda doğal mikroorganizmalara besin ya da gübre gibi biyolojik ajanların verilmesini kapsar. Böylece doğal olmayan mikroorganizmaların üremesi sağlanacak ve biyoremediasyonun doğal süreci hızlandırılmış olacaktır. Biyoremediasyon batık yağ döküntülerinin ya da büyük yapışık kütlelerden oluşan yağ döküntülerinin kaldırılmasında efektif değildir. Dahası biyoremediasyon, yetersiz oksijen, çok düşük sıcaklık, nitrojen ve fosfatı kapsayan besinlerin düşük seviyesi gibi abiyotik çevresel faktörlerden dolayı sınırlıdır [24].



Şekil 1.4. Yağ döküntülerini temizleme amaçlı kullanılan biyoremediasyon tekniğinin şematik görünümü [27].

1.2.3. Kimyasal Temizleme Teknikleri

Dağıtıcılar diğer yöntemler ile kıyaslandıklarında daha büyük bir alana uygulanabilirler. Dağıtıcılar farklı yüzey aktif maddelerden oluşurlar. Yüzey aktif maddeler, yağı seven hidrofobik bir kuyruk ve su moleküllerini çeken hidrofilik bir kafaya sahip olan moleküllerdir. Dağıtıcılar yağ döküntülerinin üzerine püskürtüldüğünde, yüzey aktif maddeler su ve yağ arasındaki ara yüzey gerilimini azaltırlar. Bu durum, su içerisindeki yağın parçalanma sürecini ve doğal seyrelmeyi artırır (Şekil 1.5). Dağıtıcılar, dispers karışımların toksikliği hakkındaki endişeler, etkinlikleri hakkında bilim insanları arasındaki anlaşmazlık ve uygulamalarındaki zorluklardan dolayı Bileşik Devletler’de genellikle kullanılmazlar. Dağıtıcılar pahalıdır ve su bitki ve hayvanlarına zararlı olan toksik bileşikleri ihtiva ederler. Dahası, yağ ile dağıtıcıları karıştırmak için gerekli olan yeterli karıştırma enerjisinin olmadığı dalgasız sularda efektif değildirler. Aynı zamanda dağıtıcılar, daha kalın tabakalı olan yağ döküntülerinde ince olanlardan daha efektiflerdir. Çünkü dağıtıcılar daha ince tabakalılarda daha kolay bir şekilde kaybolabilirler [24].



Şekil 1.5. Yağ döküntülerini temizleme amaçlı kullanılan kimyasal temizleme tekniğinin şematik görünümü [28].

1.2.4. Yerinde Yakma Teknikleri

Bu teknik, suyun yüzeyindeki kalın yağ tabakalarının yakılmasını kapsar (Şekil 1.6). Yerinde yakma, su yüzeyindeki yağın miktarının azalmasına yardımcı olur ve dolayısıyla ekosistem ve çevre üzerinde yağ döküntülerinin zararlı etkisini azaltmış olur. Bu yöntem ile saat başına yağın 600-1800 varili (100-300 ton) kaldırılabilir. Yerinde yakma, buharlaşma ve doğal dağılma meydana gelmeden önce, mümkün olduğu kadar erken yapılmalıdır. Aksi takdirde buharlaşma nedeni ile yağın daha hafif bileşenlerinin kaybı yakmayı zorlaştırır. Bu tekniğin uygulanabilmesi için en az 2-3 mm kalınlığında yağ tabakasının olması lazımdır. Yağ katmanlarının yakılmasından kaynaklanan büyük miktarda duman, yağ yağmurlarına yol açabilir. Oldukça viskoz ve yoğun tortuların oluşumu ve batma olasılığı, deniz yataklarına ve deniz canlılarına zarar verebilir. Yanma işlemi yerleşim alanına yakın gerçekleştirildiği durumda uçmakta olan ajanlar ve ikinci yangın olasılığı endişeye neden olabilir. Suyun üzerinde yağ yanarken karbon monoksit, sülfür dioksit ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar yayılan en yaygın toksik bileşiklerdir [24].



Şekil 1.6. Yağ döküntülerini temizleme amaçlı kullanılan yerinde yakma tekniğinin görünümü [29].

1.2.5. Yağ Emici Malzemeler

Yağ döküntülerini temizleme amaçlı kullanılan emici malzemeler, suyu iten ve yağı emmek için yüksek kapasiteye sahip olan ürün ya da malzemelerdir. Bu malzemelerin özellikleri, suyu sevmeme (hidrofobluk), yağı sevmeme (oleofillik), yüksek yağ absorblama kapasitesi ve yüksek alım hızı, zamanla suya batmama, yağı tutma, sulu ortamlarda dayanıklılık, yeniden kullanılabilirlik, biyobozunurluk ve yağın geri dönüşümü kapsar. Elbette, tek bir malzeme ile bu özellikleri sağlamak çok zordur, fakat emiciler seçilmeden önce bütün bu özelliklerin düşünülmesi gerekir. Bu malzemeler

absorbsiyon, adsorbsiyon ya da her iki mekanizma vasıtasıyla yağı geri dönüştürmek için kullanılabilir. Absorbanlar oluşturuldukları malzemedeki gözenek boşluklarına yağın sızmasına izin verirken, adsorbanlar yüzeylerine yağı çekerler, fakat malzemenin içerisine sızmasına izin vermezler [24].

Yağ emici malzemeler, doğal organik, doğal inorganik, sentetik organik ve sentetik inorganik yağ emici malzemeler olmak üzere dört gruba ayrılırlar. Emici malzemeler yağ döküntüsünün üzerine yayılır ve yağı emmesine izin verilir. Daha sonra yağı emen malzeme toplanır ve emici malzemeye bağlı olarak, yağı çıkarmak için sıkılır ve ardından yeniden yayılır ya da yağ yüklü malzeme güvenli bir şekilde imha edilir. Emici malzemelerin verimliliği, malzemenin geri dönüşümüne, ıslanabilirliğine, yoğunluğuna, geometrisine, emiş kapasitesine ve emiş oranına bağlıdır. Bu özellikler, emici malzemenin yayılması ve toplanması için gerekli olan süreyi belirler. Yağ emici malzemeler, artık emişin mümkün olmadığı noktadan, yâni yağın (uçucu bileşenlerin buharlaşmasından dolayı) viskozitesinin artmadan önce yayılması gerekmektedir. Emici malzemelerin avantajı, onların deniz koşullarına duyarsızlıklarıdır. Emici malzemeler, kıyı şeritlerindeki (kıyı şeritlerinde yağ döküntülerinin temizlenmesindeki zorluklardan dolayı kıyı şeridi kirlilikleri her zaman en yüksek ekonomik ve çevresel etkiye sahiptir) yağ döküntülerinin temizlenmesinde kullanılan en ucuz ve en efektif yöntemlerden biri olarak kabul edilirler [24].

Yağ emici malzemeler, kullanıcılarına göre çevre ve endüstri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Çevre grubundakiler yağ emici malzemeleri kamu ve özel alanlardaki yağ döküntülerini temizlemek için kullanırlar. Bu pazardaki başlıca alıcılar; deniz temizleme şirketleri, petrol ve gaz şirketlerinin müteahhitleri, petrol rafinerileri, taşıma (tanker, kamyon ve boru hattı) ve depolama şirketleridir. Bu gruptaki diğer müşteriler, kargo ve yolcu gemileri, acil servisler (itfaiye, polis, ambulans) ve savunma sanayidir (kara, deniz ve hava kuvvetleri). Endüstriyel emici malzemeler ise elektrik şirketleri, havaalanları, karayolları, petrol istasyonları ve her türlü endüstriyel üretim yapan fabrikalarda kullanılır. Endüstriyel pazar kullanıcıları, yağ emici malzemeleri üretim esnasında dökülen yağın temizlenmesi için rutin bakımda kullanılan grup olarak tanımlanır [30].

Bu iki grubun farklı ihtiyaç ve satın alma öncelikleri vardır. Çevre grubundaki kullanıcıların başlıca amacı; çevreyi yağ ve türevlerinden arındırmak olduğu için bunlar performansa büyük önem verirler. Endüstriyel kullanıcılar ise daha çok fiyata ve kullanım kolaylığına önem verirler. Her iki pazar da emici malzemenin hem karada hem de suda etkin bir şekilde işlev görmesini ister [30].

1.2.5.1. Doğal Organik Yağ Emici Malzemeler

Çoğu yapraksı bitki, sudan ziyâde yağa büyük bir ilgi sağlayan vaks ya da bazı doğal yağları ihtiva ederler. Yapraksı bitkiler kuru olduklarında su üzerinde yüzecek kadar hafiftirler. Doğal emici malzemeler ucuz, bol ve çevre dostudur. Saman en yaygın kullanılan organik doğal emici malzeme olarak kabul edilir [24].

1.2.5.2. Sentetik Organik Yağ Emici Malzemeler

En yaygın kullanılan sentetik emici malzemeler, polipropilen ve poliüretan gibi yüksek molekül ağırlıklı polimerlerden yapılan emici malzemelerdir. Polipropilen emici malzemeler yüksek yağ emiş kapasitesi ve düşük su alımına sahiplerdir. Dolayısıyla bu emici malzemeler su yüzeyinden yağı geri dönüştürmek için ideal malzemelerdir. Üstün yağ emme özelliklerine rağmen kötü biyobozunurlukları, bazı doğal emici malzemeler ile kıyaslandığında onları daha az çekici hale getirir. Ancak, bu süreçte kullanılan emici malzemelerin çoğu ya kirliliğin diğer bir kaynağını oluşturan ya da yağ geri dönüştürme maliyetini arttıran atık sahası oluşturma ve yakma ile sonuçlanır [24].

Polipropilen liflerinin yağ absorblama özelliği, tamamen lifler arasında mevcut olan gözeneklere dayanır. Polipropilenin yağ emme özelliği, lifler arasındaki kapiler köprüler vasıtasıyladır. Bu yüzden emime kabiliyeti, emici malzemenin yapısına ve gözenek durumuna bağlıdır [24].

Çok açık renkli, açık hücreli poliüretan köpükler ise yağ-su karışımlarından ağırlıklarının 100 katı kadar yağ emme kapasitesine sahiptirler [24].

1.2.5.2.1. Polipropilen Esaslı Yağ Emici Malzemeler

Yağ Emici Bariyer: Polipropilen emici bariyerler, yağ ve yağ türevlerini emerek toplarlar ve kendi ağırlıklarının 15-20 katı kadar yağ emme kapasitesine sahiptirler (Şekil 1.7). Tam olarak doyduklarında bile batmaz ve yüzer vaziyette kalırlar. Denize serilmesi ve taşınması kolaydır. Dış filenin sağlamlığı sayesinde darbelere ve yırtılmalara karşı dayanıklıdır. Yağ emici bariyerler, küçük dökülmeleri kolaylıkla giderebilmekte, büyük dökülmelerde ise asıl temizleme operasyonunun ardından kalan dağınık kirliliklere müdahale için uygun olmaktadır [22].

Emici bariyerler aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- Bariyerin üretildiği madde, oleofilik ve hidroforik olmalıdır.
- Yüksek miktarlarda yağ tutabilmelidir.
- Yağ emdikten sonra su yüzeyinde kalabilmelidir.
- Kullanımdan sonra denizden toplanabilecek ölçüde sağlam olmalıdır [22].



Şekil 1.7. Yağ emici bariyer [22].

Yağ Emici Havlu: Yağ ve yağ türevlerini emerek toplarlar (Şekil 1.8). Polipropilen malzemeden yapılmış olup kendi ağırlığının 15–20 katı emme kapasitesine sahiptir. Zemin ve çalışma tezgâhlarında kullanılabilir [22].



Şekil 1. 8. Yağ emici havlu [22-31].

Yağ Emici Yastık: Yağ emici özel yastıklardır (Şekil 1.9). Yumuşak olması özelliğinden dolayı diz üstü çalışmalarda dizleri korur. Yüksek süne ve yırtılma mukavemeti sağlarlar [22].



Şekil 1.9. Yağ emici yastık [32-33].

1.2.5.3. Doğal İnorganik Yağ Emici Malzemeler

İnorganik mineral emici malzemeler yarım yüzyılı aşkın bir süreden beri yağ döküntülerini temizlemek için kullanılmaktadırlar. Emici olarak davranan mineraller, boşluklarında bulunan havanın yerine sıvıyı yerleştirmeye olanak sağlayan yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahiptirler. Diatomit, sepiolit ve atapulgit geleneksel endüstriyel yağ temizleyicisi olarak kullanılmaktadırlar. Bu son derece emici mineraller sıvıda kendi ağırlıklarının %100-500'üne kadarını tutabilmektedirler [24].

1.2.5.3.1. Diatomit

Aktif diatomit üretiminde kullanılan hammadde Almanca "Kieselgur", veya İngilizce "Diatomite" olarak adlandırılan endüstriyel bir mineraldir. Diatomit, algler sınıfından su canlıları olan diatomelerin silisli kabuklarının birikimiyle oluşmuş fosil karakterli bir sedimenter kayadır. Sayıları 16.000'e ulaşan farklı diatome çeşitleri tatlı sularda, denizlerde veya hafif tuzlu sularda gelişmektedirler. Diatomeler, merkezi ve tüy şeklinde olmak üzere iki genel sınıfa ayrılmaktadırlar. Merkezi tip diatomeler, radyal simetri ile dairesel, üçgensel ve küre şeklindedir. Tüy şeklindeki diatomeler büyük eksen boyunca dikey simetri ile büyük ve küçük eksenlere sahiptirler. Diatomelerin farklı tiplerinin mikroskobik yapısı Şekil 1.10'da verilmiştir. Ölen diatomelerin dibe çöken kabukları birikerek diatomit yataklarını oluşturmaktadır [34].

Diatomeler bugün de denizlerde ve göllerde yaşamlarını sürdürmektedirler. Diatome kavkısı amorf silis ($\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$) yapısındadır. Rezervler, oluşma ortamının yapısı ve şartlarına bağlı olarak, genellikle kil, volkanik kül, kum ve organik kalıntılar ihtiva ederler. Ticarî değeri haiz kayaların %86-94'ünü silis, geri kalan kısmını ise alüminyum, demir ve muhtevadaki kilden gelen alkaliler tamamlar [34].

Diatomitin en önemli özellikleri, diatome kavkısından aldığı yüksek gözeneklilik ile düşük özgül ağırlıktır. Kuru halde özgül ağırlığı $0.15-0.40 \text{ g/cm}^3$ arası değişir. Opal sertliği 4.5-6.0 arası olmakla birlikte, kayacın sertliği 1.5'ten fazla değildir. Genellikle gevşektir, elde un gibi dağılır. Rengi beyaz, açık bej ve gri arası değişir. Organik malzeme bakımından zengin diatomitlerde renk, kahverengi, koyu yeşil, hatta siyaha varabilir. Ergime noktası, ihtiva ettiği safsızlıklara bağlı olarak $1000-1590^\circ\text{C}$ arasında değişir. Diatomit, birçok kimyasal maddeye karşı inert olup yalnız yüksek sıcaklıkta kuvvetli bazlardan ve asit olarak da sadece hidroflorik asitten etkilenir [34].

Ham diatomitin çeşitli şekillerde işlenmesi ile elde edilen aktif diatomit ürünleri doğal, kalsine ve flaks-kalsine olmak üzere başlıca üç gruba ayrılır. Ham diatomit cevherinin kurutulması ve içindeki yabancı maddelerin kabaca ayrılması ile doğal diatomit elde edilir. Doğal diatomit akaryakıt veya gaz ile ısıtılan döner fırınlarda, hammaddenin özelliğine ve üretim şekline göre $870-1090^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda kalsine edilerek kalsine diatomit elde edilir. Kalsinasyonda organik maddeler yakılarak uzaklaştırılır ve

diatome kavkılarının gözeneklerinin açılması sağlanır. Kalsinasyon esnasında flaks maddesi olarak eriyebilen alkali bir tuz ilavesi ile de flaks-kalsine ürünler elde edilir. Doğal diatomit, başlıca amorf silikadan oluşmuştur ve bir miktar kuvars formunda kristalin silika içerir. Kalsinasyon ile amorf silika, kristobalit şeklinde kristalin silikaya dönüşür [35].

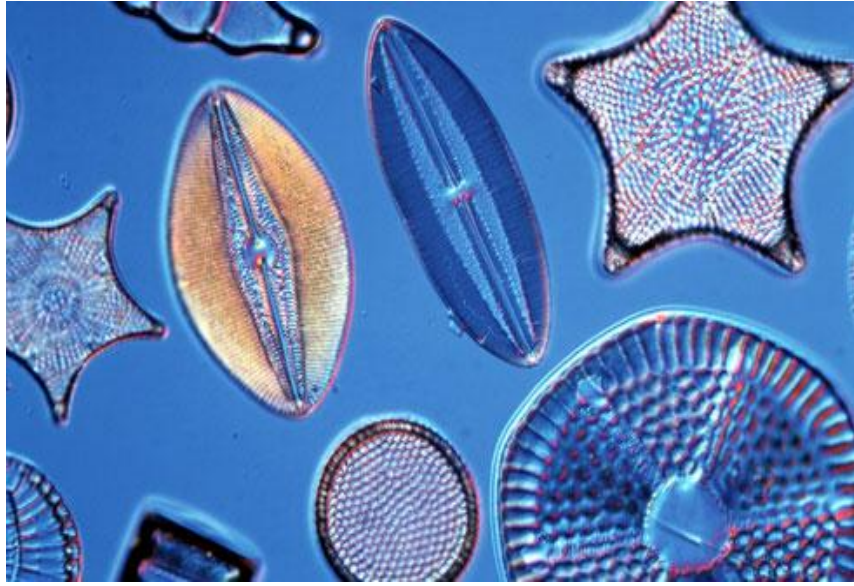
Saf silikanın bir atmosfer basınçta kuvars, tridimit ve kristobalit olmak üzere üç temel sıcaklık polimorfu vardır. Bütün silika polimorfları, hücre yapıları silisyum atomunun dört oksijen atomun ortasında bulunduğu tetrehedralardan oluşmaktadır. Tetrehedralar köşe atomlarından birbirlerine bağlanarak sürekli yapıyı oluştururlar. Şekil 1.11'de silikanın bir atmosfer basınçta yeniden yapılanma içeren dönüşümleri görülmektedir. Oda sıcaklığında silikanın kararlı formu α -kuvars'dır. α -kuvars 573°C 'de β -kuvars'a, β -kuvars 870°C 'de β -tridimit'e ve β -tridimit 1470°C 'da β -kristobalite dönüşmektedir. Isıl işleme devam edildiğinde silika 1713°C 'nin üzerinde eriyerek sıvı hale dönüşür. Bu dönüşümler çift yönlüdür. Soğuma esnasında β -kristobalitin β -tridimite, β -tridimitin β -kuvars ve β -kuvarsın da α -kuvars dönüşebileceği gibi Şekil 1.12'de görüldüğü gibi β -kristobalit doğrudan düşük sıcaklık formu olan α -kristobalite de dönüşür [36].

Kuvars: Kuvars, yaygın rastlanan ve pek çok alanda kullanılan bir mineraldir. Kuvars, bir silisyum ve oksijen bileşiği olan silisin, kristal yapılı özel bir biçimdir. Çelikten daha sert, camdan daha saydamdır. Katkısız haldeyken renksiz ya da beyaz, başka maddelerle karışık haldeyken ise kırmızı, sarı, kahverengi, yeşil, mavi ya da siyahın çeşitli tonlarında olabilir [37].

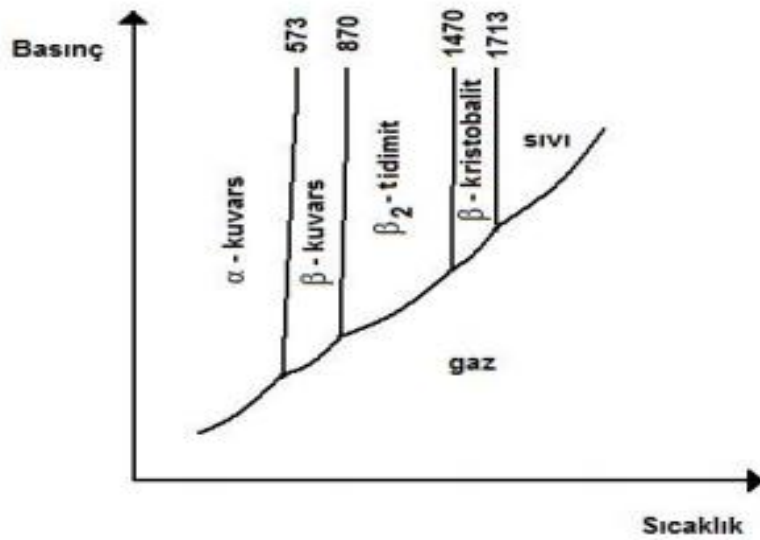
Kristal halindeki silisyum dioksitin (SiO_2) farklı kristal yapıları vardır. Bunlardan en önemlileri düşük ısı formundaki α -kuvars ve bunun yüksek ısı altında dönüşmüş hali olan β -kuvarstır. Yüzey koşullarında (20°C ve 105 Pa) SiO_2 , kararlı halde α -kuvars olarak bulunur. Yüksek ısı β -kuvarsı sadece 105 Pa'da 573°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda görülür [37].

Tridimit: Tridimit 870°C 'nin altındaki sıcaklıklarda kararlıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda farklı kristal yapı ile β -tridimittir. Tridimit numunelerinin hepsi β -tridimitin paramorfudur (kimyasal bileşimi değişmeksizin fiziksel karakteri değişen) ve β -tridimitin altıgen şeklini korumaktadır [38].

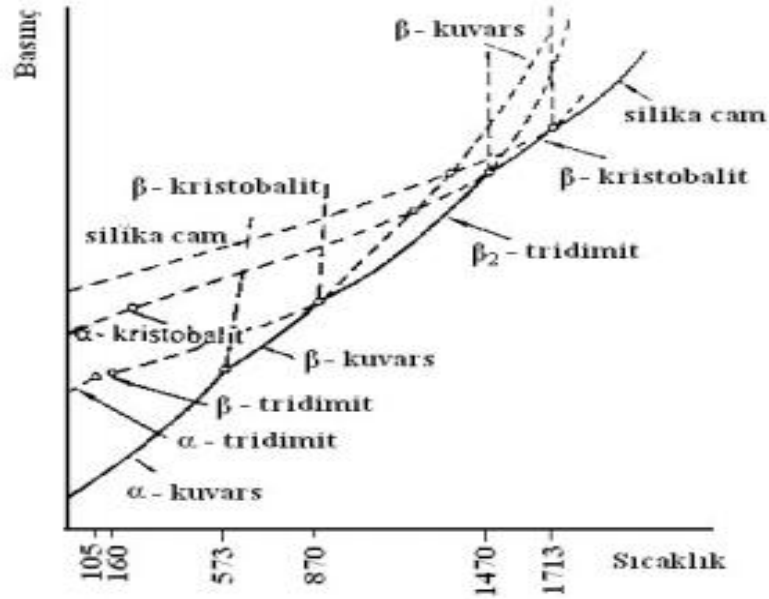
Kristabolit: Kristabolit kaya oluşumlu bir mineraldir ve deniz organizmalarının opalin iskeletlerinden oluşan tortuların diyagenезleşmesi sırasında opal-c formunda bir silika polimorfu olarak meydana gelir [39]. 268°C'nin altındaki sıcaklıklarda kararlıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda kararlı biçimde farklı kristal yapı ile β -kristobalittir. Kristobalit numunelerinin hepsi β -kristabolitin paramorfudur ve dörtgen olmasına rağmen β -kristabolitin orijinal izometrik şeklini korumaktadırlar [38].



Şekil 1.10. Diatomitlerin farklı tiplerinin mikroskobik yapısı [40].



Şekil 1.11. Silikanın oda şartlarında kararlı fazları
(Yeniden yapılanma içeren dönüşümler) [36].



Şekil 1.12. Silikanın odaşartlarında yarı kararlı fazları
(Yer değişimli dönüşümler) [36].

1.2.5.4. Sentetik İnorganik Yağ Emici Malzemeler

En yaygın kullanılan sentetik inorganik mineral yağ emici malzemeler, aktif karbon, silika jel ve aktif alüminayı kapsamaktadır. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Çözeltideki molekül ve iyonları gözenek vasıtası ile iç yüzeylerine doğru çekebilirler. Endüstride birçok kurutma operasyonunda adsorban olarak silika jeller kullanılır. Uzun kullanım ömrü, ucuz oluşu, yüksek aşınma direnci ve düşük rejenarasyon enerjisi ihtiyacı silika jelin en önemli avantajlarındandır. Aktifleştirilmiş alümina bir cins alüminyum oksit olup hemen hemen tüm endüstriyel kurutma işlemlerinde kullanılabilir [30].

1.3. Yağ Emicilik Mekanizması

Emicilik, absorpsiyon ve adsorpsiyon için yaygın kullanılan bir terimdir. Bu terimler genellikle birbirleri ile karıştırılır. Atomlar hacimli bir malzemeye nüfuz ettiği zaman absorpsiyon meydana gelir (Şekil 1.13 (a)). Absorpsiyon, absorbana sıvının iletim miktarı ve durumu ile karakterize edilen bir olaydır. Bir malzemenin içine sıvının iletimi için ana itici güç kılcal basınçtır. Kılcal basınç iki karışmayan sıvı arasındaki ara

yüzey boyunca var olan basınç farklılığı olarak tanımlanır. Kılcal kuvvet, malzemenin sıvı çekme kapasitesinden gelir ve genel itici güç yer çekimi ya da basınç gibi ikincil kuvvetler tarafından arttırılabilir [41].

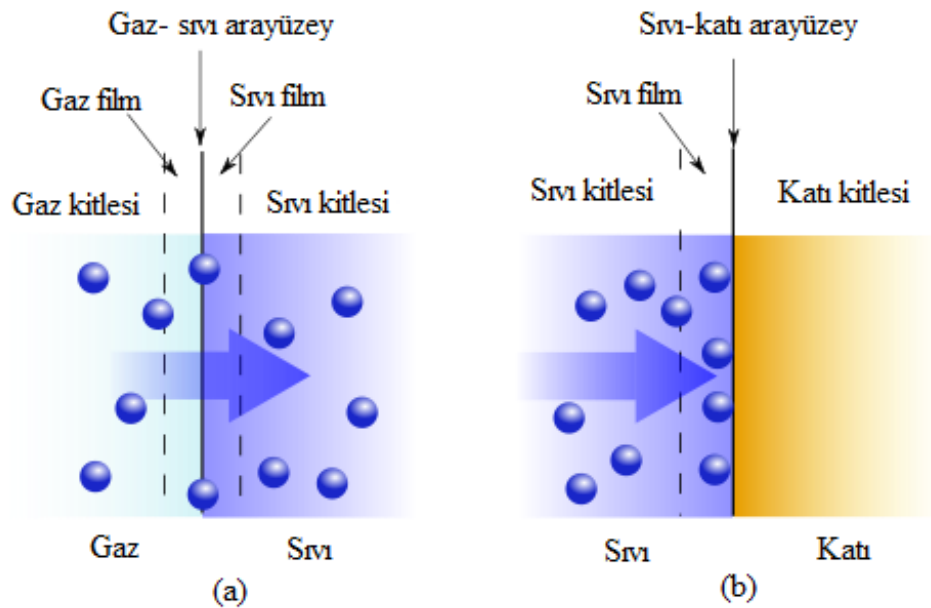
Adsorbsiyon ise bir yüzeye gaz, sıvı veya çözünmüş maddelerin tutunmasıdır (Şekil 1.13 (b)). Yüzeye tutunan malzemeye “adsorblanan madde veya adsorbat” ve üzerinde adsorbsiyonun gerçekleştiği maddeye ise “adsorban” ismi verilmektedir. Adsorbsiyon, elektrostatik çekimden dolayı meydana gelir. Moleküller adsorbanın yüzeyinde gevşek olarak tutulur ve kolayca kaldırılabilir. Adsorbsiyon işlemi, fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon olarak sınıflandırılabilir. Adsorbat ve adsorban molekülleri arasında zayıf van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımının söz konusu olmadığı adsorbsiyon çeşididir. Kimyasal adsorbsiyon ise adsorbat ve adsorban molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımının olduğu, daha kuvvetli kimyasal bağların olduğu adsorbsiyon çeşididir [41].

Adsorbsiyon büyük ölçüde adsorblayıcı ve adsorblanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Adsorbanın yapısı, adsorblanacak maddenin büyüklüğünü ve konumunu belirler. Genellikle moleküler büyüklük arttıkça adsorblanacak maddenin sudaki çözünürlüğü düşer ve bu durumda adsorblanacak madde suya göre katı yüzeye daha fazla yakınlık göstereceğinden katı yüzey üzerine adsorbsiyon eğilimi artar. Ancak molekül çok büyük olursa adsorbsiyon olayı engellenir, çünkü büyük moleküller adsorbanın gözeneklerinden geçemez ve adsorbsiyon verimi düşer. Ayrıca büyük moleküller çözeltide çok yavaş difüze olacağından denge konumuna ulaşmak oldukça zaman alır. Adsorbanın adsorbsiyon sırasında göstereceği etkileşim türleri, çoğunlukla yüzey alanının yapısal özelliklerine bağlıdır. Bu açıdan gözenek büyüklüğü önemlidir. Ayrıca adsorban ne kadar küçük parçalara bölünürse yüzey alanı o derecede artar, dolayısıyla adsorbsiyon yeteneği de artar. Bu nedenle maksimum adsorbsiyon verimi için genellikle toz haline getirilmiş katı adsorbanlar kullanılır. Bununla birlikte adsorblanan molekülünün iyonik veya nötr yapıda olması, düz ya da dallanmış zincir yapısında olması da adsorbsiyon verimini etkiler. Moleküler yapı; adsorblananın çözünürlüğünü, adsorbsiyon enerjisini, bir molekülün hangi kuvvetlerle adsorban üzerinde tutulacağını belirler ve molekülün sıvı içerisindeki difüzyon hızını etkiler.

Adsorban yüzeyinde iyonize veya aktif fonksiyonel grupların bulunması, kimyasal adsorbsiyon reaksiyonlarına neden olur [42].

Kaynama noktası arttıkça adsorbsiyon da artar. Bunun nedeni de kaynama noktası yüksek olan bir sıvı molekülünün, kaynama noktası daha düşük bir sıvı molekülünden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetine sahip olmasıdır [42].

Adsorblayıcı ile adsorblanan arasındaki kimyasal benzerlik de adsorbsiyonun derecesini etkilemektedir. Örneğin; birçok –OH grubu içeren polar mineral adsorblayıcılar ve nişasta, selüloz gibi organik maddeler; su ve polar buharları tercihen adsorbladıkları halde aktif kömür gibi polar olmayan adsorblayıcılar organik buharları daha kuvvetli adsorblarlar [42].



Şekil 1. 13. (a) Gaz-sıvı adsorbsiyon, (b) sıvı-katı adsorbsiyon mekanizması (Mavi küreler çözünen moleküllerdir) [43].

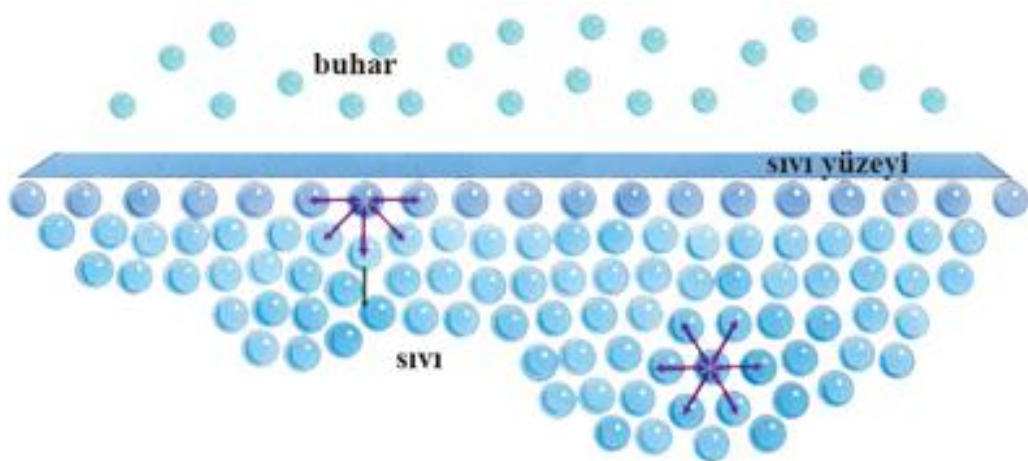
1.4. Yağ Emicilikte Yüzeyin Etkisi

Yüzey, üç boyutlu nesnelerin iki boyutlu dış sınırı olarak bilinir. İstisnasız, polimerler, seramikler, metaller, biyomalzemeler, yarı iletkenler gibi bütün malzemeler bir yüzeye sahiptirler ve dahası malzemeler başka malzemeler ya da hava ile temas noktasında bir arayüzeye sahiptirler. Ara yüzey bölgesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri tamamen esas kısmın özelliklerinden farklı olabilir. Yüzey, malzeme ve çevre arasındaki

etkileşimi kontrol ettiği için tartışmasız, nesnelerin en önemli bölümüdür. Bir malzemenin yüzey özellikleri, malzemenin etkileşimlerinde nasıl performans göstereceğini belirler [44].

1.4.1. Yüzey Enerjisi

Bir malzemenin yüzey özellikleri ana kitlenin özelliklerinden farklıdır. İçteki moleküller bütün yönlerde komşu moleküller tarafından çekilir. Bu yüzden söylenebilir ki bu moleküller üzerinde net kuvvet sıfırdır. Dolayısıyla sıvının hacmi içerisindeki moleküller “0” net kuvvete sahiptir. Aksine, yüzeydeki moleküller yalnızca kenar ve içerideki moleküller tarafından çekilir. Dolayısıyla mevcut net kuvvetin yüzey moleküllerinin dengesini önlediği Şekil 1.14’ten görülebilir. Yüzey moleküllerinin dengelenmemiş kuvvetleri, serbest enerji üzerinde bir gerilime yol açar. Bu termodinamik nicelik yüzey gerilimi ya da serbest yüzey enerjisi olarak adlandırılır. Yüzeyin reaktifliği, çevre ve yüzey arasındaki etkileşimin sonucu ve tipinin yanı sıra serbest yüzey enerjisi tarafından belirlenir [44].



Şekil 1.14. Malzemenin içerisi ve yüzeyindeki moleküller arasındaki etkileşimli kuvvetler [45].

Yüzey enerjisini hesaplamak için farklı formülasyonlar vardır. Bunlar; durum eşitliği (equation of state), Fowkes/OWRK, Wu ve Zisman formülasyonlarıdır. Bu çalışmada ditaomit numunelerinin yüzey enerjisini hesaplamak için Wu formülasyonu kullanılmıştır [46].

Wu teorisi, yüzey enerjisini dispersif ve polar bileşenlere ayırma bakımından Owens/Wendt Fowkes teorisine temel olarak benzemektedir. Wu yöntemindeki ana farklılık, hesaplanan yüzey gerilimlerinin geometrik ortalamalarından ziyade harmonik ortalamalarını kullanmasıdır (Eşitlik 1.2) [47].

Young eşitliğine göre, temas açısı (θ), sıvıların yüzey gerilimi (σ_1), sıvı ve katı arasındaki arayüzey gerilimi (γ_{sl}) ve katıların serbest yüzey enerjisi (σ_s) arasında bir ilişki vardır [47].

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_1 \cdot \cos\theta \quad (1.1)$$

Temas açısından serbest yüzey enerjisini hesaplayabilmek için γ_{sl} değişkeni hesaplanmalıdır. Fowkes yöntemine dayanarak arayüzey gerilimi (γ_{sl}), iki yüzey gerilimi (σ_s ve σ_l) ve fazlar arasındaki benzer etkileşimlere dayalı olarak hesaplanır. Bu etkileşimler, yüzey gerilimi ya da serbest yüzey enerjisinin polar ve dispersif (σ^P ve σ^D) kısmının harmonik ortalaması olarak açıklanır [47].

$$\gamma_{sl} = \sigma_l + \sigma_s - 4 \left(\frac{\sigma_l^D \cdot \sigma_s^D}{\sigma_l^D + \sigma_s^D} + \frac{\sigma_l^P \cdot \sigma_s^P}{\sigma_l^P + \sigma_s^P} \right) \quad (1.2)$$

Katıların serbest yüzey enerjisini tespit edebilmek için yüzey gerilimi bilinen en az iki sıvıya ihtiyaç vardır ve bu iki sıvıdan en az birinin polar kısmı 0'dan büyük olmalıdır. Sonuç olarak Wu yöntemi, çoğunlukla düşük serbest yüzey enerjili (40 dyn/cm'ye kadar) polimerler için kullanılır [47].

1.4.2. Islanabilirlik

Islanabilirlik bir katının temel yüzey özelliklerinden birisidir. Islanabilirlik kavramı ilk defa 1612'de Galileo tarafından önerilmiştir. Bir katı maddenin bir sıvı tarafından ne kadar ıslatılabildiğinin derecesi islanabilirliktir ve katının yüzey özellikleri ve dahası sıvının doğası ile yakından ilişkilidir. Islanabilirlik katı yüzeyde oluşan sıvının temas açısı ölçümü ya da yayılma katsayısını hesaplayarak belirlenebilir. Hidrofobik, hidrofilik, oleofobik, oleofilik ve amfilik terimleri bir malzemenin ıslanabilirliği hakkında bilgi verir. Bu terimler hakkında detaylı bilgi aşağıda verilmiştir [44].

Hidrofobik, hidrofilik, oleofobik, oleofilik ve amfifilik terimleri sırası ile Yunanca'dan gelen hidro; su, oleo; yağ, amphis; her iki, fobi; sevmezlik ve philia; sevmek kelimelerinin bileşimi olan su sevmez, su sever, yağ sevmez, yağ sever ve hem su hem yağ sever anlamlarını taşırlar [48-51]. Hidrofobik kelimesi sıklıkla oleofilik kelimesinin yerine kullanılır. Ancak, iki terim eşanlamı değildir. Hidrofobik maddeler genellikle oleofilik olmasına karşın, silikon ve florokarbon gibi bazı istisnalar vardır. Hidrofobik ve oleofilik moleküller apolar olmaya eğilimlidirler ve dolayısıyla diğer nötr molekülleri ve apolar solventleri tercih ederler. Suda hidrofobik ve oleofilik moleküller genellikle miselleri oluşturarak beraber kümelenirler [50]. Hidrofilik ve oleofobik moleküllere keten, ipek, hidrofobik ve oleofilik moleküllere alkanlar, yağlar, amfifilik moleküllere deterjan ve sabun örnek olarak verilebilir [48-51].

Temas açısı, bir katının bir sıvı tarafından ıslatılan miktarının nicel ölçümüdür. Temas açısı 90° 'den küçükse sıvı, yüzeyi ıslatıyor, 90° 'den büyükse ıslatmıyor demektir. Filik yüzeylerde sıvı yüzeyde dağılma eğilimi gösterirken, fobik yüzeylerde ise damla yayılmak yerine küresel bir şekilde durma eğilimi gösterir. Eğer yüzeyler bu eğilimleri çok fazla gösteriyorlarsa, yani sıvı damlası tamamen yayılıyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 5° 'den küçükse buna süperfilik, damla neredeyse küresel bir şekilde duruyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 150° 'den büyükse süperfobik yüzeyler olarak adlandırılır. Süperfilik yüzeyler genellikle yüklüdür ve yapılarındaki polar grup sayesinde su moleküllerini çekmektedirler [52].

1.4.3. Yüzey Modifikasyonu

Yüzey modifikasyonu, bir malzemenin yüzeyinde başlangıçta bulunanlardan farklı fiziksel, kimyasal ya da biyolojik özellikler getirerek malzemenin yüzeyini değiştirme hareketidir. Modifikasyon genellikle katı malzemelere uygulanır, fakat spesifik sıvıların yüzey modifikasyon örneklerini bulmak mümkündür. Modifikasyon yüzeyin özelliklerini geniş bir yelpazede (pürüzsüzlük, hidrofobluk, yüzey yükü, yüzey enerjisi, biyouyumluluk ve reaktivite) değiştirmek amacı ile farklı yöntemler ile yapılabilir [53]. Bu çalışmada, diatomit numunelerine oleofilik/hidrofobik bir yüzey kazandırmak amacı ile modifikasyon işlemi yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda diatomit yüzey

modifikasyonunda sol jel (florosilan), sulu kaplama (florokarbon) ve kuru kaplama (stearik asit) yöntemleri kullanılmıştır. Dolayısıyla detaylı bilgi sadece bu yöntemler hakkında verilmiştir.

1.4.3.1. Sol Jel Yöntemi

Yumuşak kimya “chimie douce” olarak da adlandırılan sol- jel prosesi, bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanıp geleneksel hazırlama yöntemlerinden daha düşük sıcaklıklarda, çözeltilerden katı bir materyalin hazırlanması esasına dayanır. Bu proses sayesinde, istenilen özelliklere (sertlik, optik transparanlık, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç vb.) sahip malzemeler, oda sıcaklığında elde edilir. Sol-jel terimi sollar ya da koloidal süspansiyonlardan üretilen jellerin proseslerinin geniş bir sınıfını tanımlar. “Sol-jel” isminin içeriğinden de anlaşılabilceği gibi bu proses koloidal süspansiyonun oluşumu yoluyla inorganik matrislerin üretimi ve bir grup jeli oluşturmak için solün jelleşmesi ve kurutma sonrası bu jelin kserojel (kuru jel) şekline dönüşmesini içerir [54].

Genel anlamda, sol-jel işlemi etanol gibi uygun bir çözücü içerisinde, katalizörlü ya da katalizörsüz ortamda, organik ön başlatıcının hidroliz ve kondenzasyonunu içerir. Sol-jel yöntemiyle katı materyallerin sentezlenmesi çoğunlukla yaş kimya reaksiyonlarını içerir. Fakat genel olarak sol-jel kimyası, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla oksit ağıdaki moleküler ön başlatıcıların transformasyonuna dayanır. Alkol-su çözeltilisindeki alkoksit grupları, asidik ya da bazik katalizör varlığında hidroliz ile aşamalı olarak uzaklaştırılır ve -M-O-M- bağlarını oluşturacak olan hidroksil grupları ile yer değiştirir. Jelleşme, tüm çözelti hacmini kapsayan bir ağ oluşturmak için büyüyen polimer ağlarının bir araya gelmesiyle meydana gelir. Bu jelleşme noktasında, hem viskozite hem de elastik modül giderek artar. Sonrasında jel, kserojeli oluşturmak için buharlaştırmayla, ya da aerojel elde etmek için süper kritik akışkan ekstraksiyonuyla kurutulabilir [54].

1.4.3.2. Sulu Kaplama Yöntemi

Bu yöntem su, kaplama malzemesi ve kaplanacak malzemenin manyetik karıştırıcı vasıtasıyla belli bir süre karıştırılmasını ve ardından elde edilen bulamacın belirli bir sıcaklık ve sürede kurutulması ve kürlenmesini kapsamaktadır [55].

1.4.3.3. Kuru Kaplama Yöntemi

Bu yöntem, öncelikle kaplanacak malzemenin belirli bir sıcaklık ve sürede kurutma işlemine tâbi tutulmasını ve ardından belirli bir sıcaklıkta kaplama malzemesinin eklenmesini ve kaplama malzemesi ile kaplanacak malzemenin belirli bir hız ve sürede karıştırılıp hızlı bir soğutma işlemine tâbi tutulmasını içermektedir [56]. Diatomit numunelerinin kuru kaplama ile yüzey modifikasyonunda Cyclomix cihazı kullanılmış olup detaylı bilgi Materyal Metot kısmında verilecektir.

1.5. Polimerik Kompaundlar

Organik polimerler, katkı maddeleriyle birleşerek modifikasyona uğrarlar. Çok fazlı sistemlerde katkı maddeleri organik polimerler içerisinde gömülü olarak yer alır. Karışım sonucu mikro ve makro yapı olarak karakterize edilen yapılar kendi özelliklerinden sorumludurlar. Katkı maddesi kullanılmasının başlıca sebepleri şunlardır:

- Özelliklerin geliştirilmesi
- Toplam maliyetin azaltılması
- İşleme özelliklerinin geliştirilmesi ve kontrol edilebilmesi

Modifiye edilmiş polimer sistemlerinden en önemli olanlar; polimer kompaundlar, polimer/polimer karışımları ve polimerik köpüklerdir [56].

1.5.1. Polimerik Kompaundların Hazırlanması

Polimer işleme, katı veya sıvı polimerlerin son ürüne dönüştürüldüğü bir işlemdir. Ön şekillendirme, şekillendirme (kalıp, döküm, kalıp şekillendirme ve haddeleme vb.) ve son-şekillendirme (dekorasyon, bağlama, dikme, kaynak, boyama, baskı) gibi birçok adımdan oluşur. Ön şekillendirme, eritme ve yumuşatma, basınçlandırma ve

pompalama, monomerlerin, çözücülerin ve diğer içeriklerin üzerlerindeki kalıntıların ayrılması işlemlerini içerir [56].

Bu çalışmada, ekstrüzyon yöntemi kullanılarak polipropilen/diatomit kompaundlar üretilmiştir. Dolayısıyla deteyli bilgi sadece ekstrüzyon yöntemi hakkında verilecektir.

1.5.1.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, eriyik polimere renklendiriciler, dolgu malzemeleri, diğer katkı maddelerinin eklenmesi ya da karıştırılması işleminin bir parçası olarak eriyik plastik reçineler için en efektif ve yaygın şekilde kullanılan bir yöntemdir (Şekil 1.15). Termoplastikler ekstrüze edilen en yaygın plastikler olmalarına rağmen termosetler de (özellikle kauçuk) ekstrüde edilebilirler. Ekstrüzyon işleminin sonunda, plastikler boru, levha, lif, kablo, peletlere doğranan uzun ince çubuk ve kablolar gibi farklı şekillerde üretilirler [57].

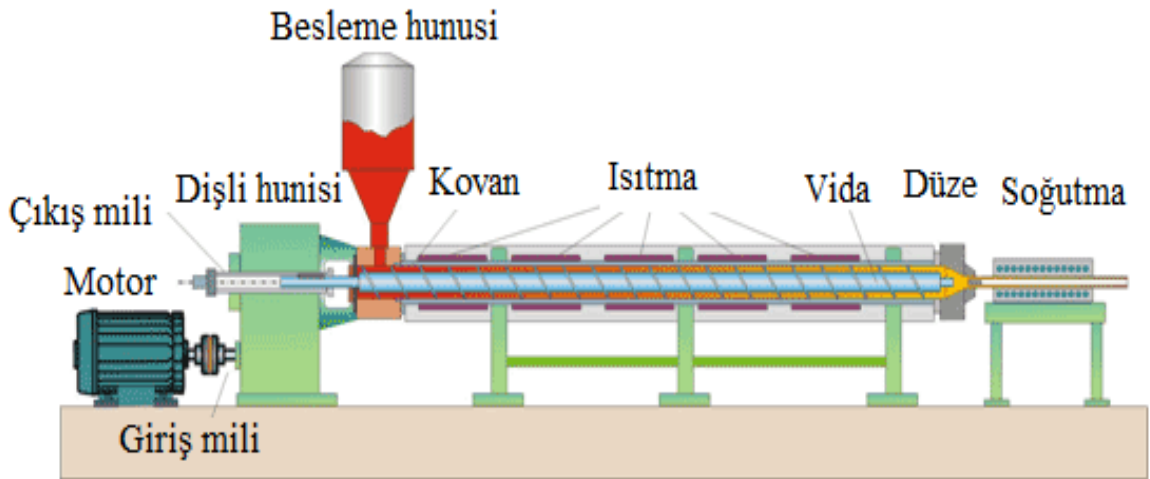
Ekstrüzyon işlemi sırasında, plastik granüller ya da pelet ve onlarla karıştırılacak herhangi bir malzeme bir besleme hunisinden sürekli olarak bir ısıtma silindirine (kovan) gönderilir. Burada bulunan sonsuz vidanın yardımı ile ileri itilir, silindirde ilerledikçe gerek silindir cidarından aldığı ısı ile gerekse kaymanın meydana getirdiği iç sürtünmeden dolayı ısınır, yumuşar ve erir. Silindirin ucuna ulaştığında belli bir miktar depolanır ve buradan makinenin ucuna bağlı olan ve mamulün kesit şeklini tayin eden bir kalıptan basılarak geçmeye zorlanır ve böylelikle kalıbın boşluğunun şeklini alan ürün elde edilir [56].

Ekstrüderin performansı büyük ölçüde vida tasarımına ve çalışma koşullarına bağlıdır. Şekil 1.16'da farklı tasarımlara sahip çeşitli ekstrüder vidaları gösterilmiştir. Vidanın temel geometrik değişkenleri, vida sayısı ve geometrisi, kanal derinliği ve ekstrüder boyunca derinlik değişimi, vida ile kovan arasındaki radyal açıklık olarak gösterilebilir [56].

Ekstrüder işlemi sırasında kontrol edilmesi gereken önemli değişkenler vida hızı, vida sıcaklığı ve çıkış basıncı olarak gösterilebilir. Vida hızı ekstrüderin büyüklüğüne ve imalat kapasitesine bağlıdır [56].

İmalat hızının sınırını belirleyen asıl faktör, polimerin kaliteli bir şekilde işlenebilmesidir. İstenen sıcaklık ve basınç değerlerinin çıkışta elde edilmesi ve polimerin ısı olarak homojen olması, polimerin kaliteli işlendiğini gösteren parametrelerdir. Yüksek hızlarda çalışan ekstrüderlerde veya büyük vida çaplı ekstrüderlerde polimerin ekstrüder içerisinde tam olarak eritilmesi ve homojen bir yapı elde edilmesi zordur. Büyük vida çaplı ekstrüderlerde, eritme yapılan hacmin büyük olmasından dolayı yeterli eritmenin sağlanabilmesi için daha yavaş bir çalışma hızı ve daha uzun bir vida gereklidir. Hızlı çalıştırılan ekstrüderlerde ise yeterli eritme için daha uzun vida gereklidir. Yapılan analizlerde 1000-2000 dev/dk hızda çalıştırılan ekstrüderlerde üretilen polimerlerin düşük hızda çalıştırılanlara göre daha az kaliteli olduğu belirtilmektedir [56].

Ekstrüzyonda temel işlem değişkenleri vida hızı ve sıcaklık değişimidir. Temel konstrüksiyon parametreleri ise vida uzunluğu (L) ve çapı (D) olup bunların birbirine oranı (L/D) ekstrüder karakteristiğini belirler. L/D büyük ölçüde ekstrüderden çıkışı, polimer çıkış süresini ve polimere ısı transferi için uygun silindir yüzeyini belirler. Ekstrüder tasarımı yapılırken vida geometrisi önemli olmaktadır [56].



Şekil 1. 15. Ekstrüder cihazının şematik görünümü [58].



Şekil 1.16. Farklı tasarımlara sahip ekstrüder vidaları [59].

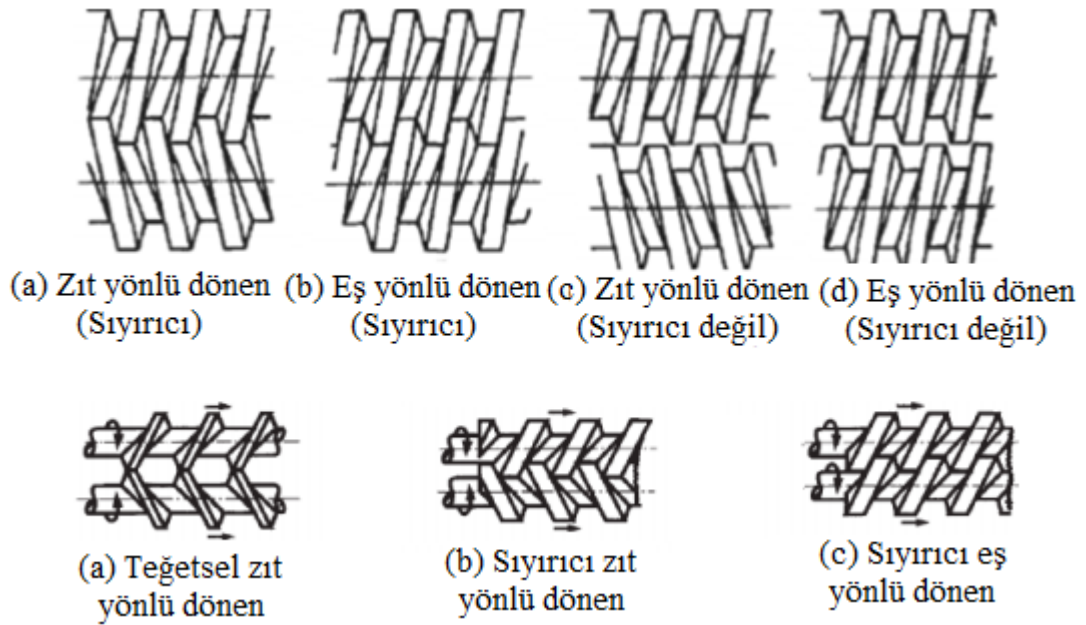
1.5.1.2. Ekstrüder Tipleri

Tasarlanan ve kullanılan ekstrüderlerin çoğu tek vidalıdır. Tek vidalı ekstrüderlerin yaptığı gibi benzer işlemi yapan tasarıma bağlı olarak eş yönlü ya da zıt yönlü iki vida mekanizması etkisinden dolayı bazı avantaj ve özelliklere sahip olan çift vidalı ekstrüderler de vardır [60].

Çift vidalı ekstrüderler karmaşık akış profilleri, iyi karıştırma, yüksek sıcaklık transferi, geniş erime kapasitesi, iyi buharlaştırma kapasitesi ve iyi kontrol altındaki stok sıcaklığı gibi bir takım avantajlara sahiptir. Malzeme taşıma tipi tek vidalı ekstrüderlerle çift vidalı ekstrüderlerde birbirinden farklıdır. Tek vidalı ekstrüderlerdeki malzeme taşınması, katı taşıma bölgesinde sürtünme etkisiyle, eriyik taşıma bölgesinde ise viskozite etkisiyledir. Diğer taraftan, vidaları aynı yönde dönen bir çift vidalı ekstrüderdeki transfer, pozitif bir yer değiştirme tipidir. Engin tasarım farklılıkları, çalışma prensibi ve uygulama alanı ile çift vidalı ekstrüderlerde muazzam bir çeşitlilik vardır. Çift vidalı ekstrüderlerin vidaları eş yönde dönen (co-rotating) veya zıt yönde dönen (counter-rotating) ile vidaları birbiri içine geçen (intermeshing) veya vidaları birbirini sıyıran (non-intermeshing) olmak üzere farklı tipleri vardır (Şekil 1.17) [56].

Vidaları aynı yönde dönen ekstrüderlerin her iki vidasıda aynı yönde dönerek plastik eriyiklerin dökümü için karıştırma ve kompaund etme işlemlerini yerine getirmede kullanılır. Bu cihazlar karbon siyahı veya kil gibi küçük aglomeratların dağıtılmasında

oldukça yeteneklidir. Diğer ekstrüder tipinin vidaları birbirine zıt yönde döner. Burada bir vida saat yönünde dönerken diğer vida saat yönünün tersi yönünde döner ve bu yüzden vidaları zıt yönde dönen ekstrüderler olarak adlandırılırlar. Bu tip ekstrüderlerde, malzeme iki ekstrüderin kesişim noktasına gelir ve kesişim noktasının üstünde birikir. Sadece az bir miktar malzeme vidalar arasından geçer ve böylece malzemeye uygulanan toplam kesme kuvveti tek vidalı ekstrüderler ile aynı yönde dönen çift vidalı ekstrüderlere göre daha az olur. Vidaların kesişme noktasında toplanan malzemenin çoğu ekstrüderin sonuna doğru vidalar ile taşınır. Bu nedenle, pompalama, vidaları zıt yönde dönen ekstrüderlerde vidaları aynı yönde dönen ekstrüderlere göre daha verimlidir ve çoğunlukla PVC gibi kesme kuvvetine hassas malzemelerde kullanılır [56].



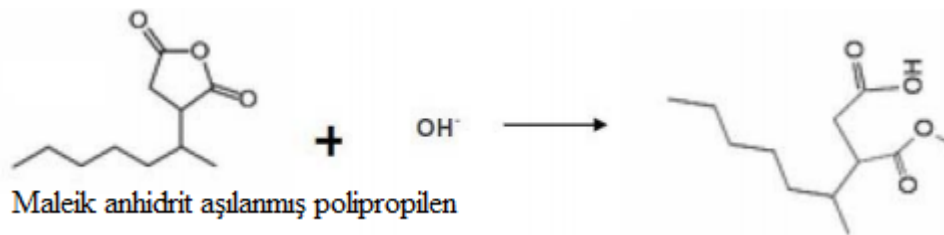
Şekil 1. 17. Çift vidalı ekstrüderler için vida konfigürasyonlarının farklı tipleri [60].

1.5.1.3. Uyumlaştırıcı

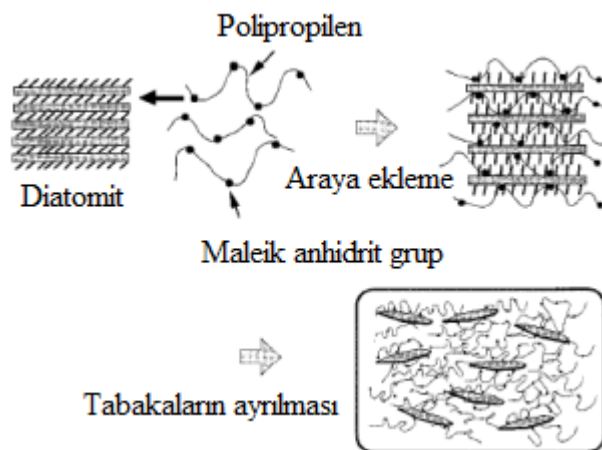
Polimer karışımları ya da polimer kompaundları için uyumlaştırıcı ıslanma, dispersiyon ve adhezyon üzerindeki etkileri sayesinde karışmaz bileşenler arasında uyumluluğu geliştiren ara yüzey ajanlarıdır [61]. Maleik anhidrid (MAH), polar malzemeler üstünde adhezyonu arttırmak için sıklıkla kullanılan bir uyumlaştırıcı ajandır. Tez çalışması kapsamında kullanılan diatomite benzeyen organokil ile polipropilen polimeri arasındaki uyumu sağlamak amacıyla bir çalışmada maleik anhidrid aşılantısı

polipropilen kullanılmıştır [60]. Reaksiyon, maleik anhidridin hidrolizinden elde edilen hidroksil gruplar ve silikatların oksijen grupları arasında meydana gelmektedir. MAH gruplarının polar özelliği, organokil yüzey için ilgiye neden olmakta ve polimer matris ve takviye elemanı arasında uyumluluğu sağlamaktadır [60].

Adhezyon için ana itici güç maleik anhidrit grupları arasındaki güçlü hidrojen bağları (daha spesifik olarak karboksil (COOH) ya da maleik anhidrit gruplarının hidrolizinden elde edilen hidroksil gruplar (OH)) ve Şekil 1.18’de gösterildiği gibi silikatların oksijen gruplarından kaynaklanmaktadır. Polipropilen matris içerisine silikatların eklenmesi Şekil 1.19’da gösterildiği gibi bu mekanizmadan elde edilmektedir. Maleik anhidrit grupları arasındaki güçlü hidrojen bağları ve silikatların oksijen grupları araya ekleme mekanizmasının itici gücü olmaktadır [60].



Şekil 1.18. Maleik anhidrit aşılansmış polipropilenin yapısı ve PP-g-MAH’ın hidroksil gruplar ile reaksiyonu [60].



Şekil 1.19. MAPP’nin araya eklenmesi [60].

Diatomitin hidrofilik karakteri, hidrofobik ve apolar polimer olan polipropilende diatomitin dağılımını oldukça zorlaştırmaktadır. Polipropilende diatomitin dağılma

işlemi, uyumlaştırıcı ajanların eklenmesi ile geliştirilebilir. Örneğin maleik anhidrid, polipropilenin aşı modifikasyonu için en yaygın kullanılan vinil monomerlerden biridir. Çünkü hayli polar maleik anhidrid fonksiyonel gruplar, modifiye diatomit gibi polar bileşenler ile daha uyumludur. Uyumlaştırıcı ajanların amacı; hem organik olarak modifiye edilmiş diatomit ile etkileşimin artırılması hem de polimer matris ile uyumluluğu arttırmaktır [62].

1.6. Karakterizasyon Metodları

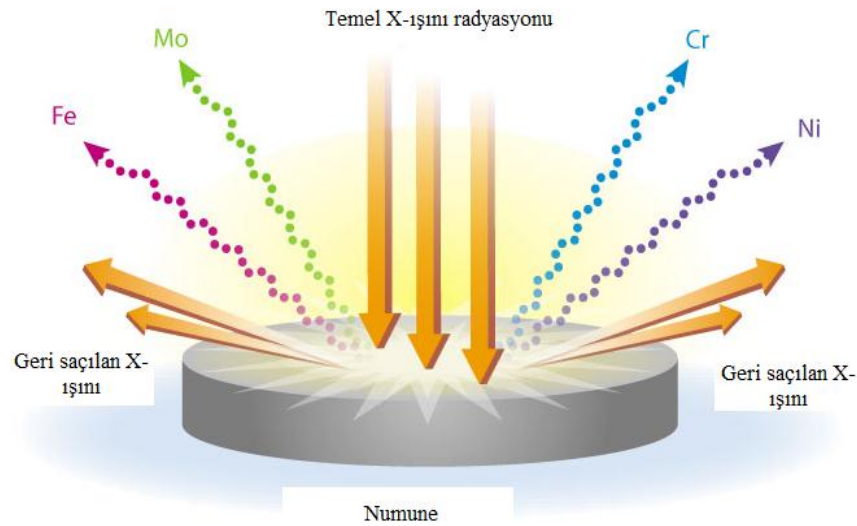
Diatomit ve polimer kompaundların yüzey morfolojisini, termal özelliklerini, kimyasal bileşimini ve yapısını değerlendirmek için birçok analiz metodu kullanılmıştır. Diatomit, kimyasal bileşim (XRF), kristalin yapı (XRD), yüzey alanı (BET), tanecik boyut, morfoloji (SEM), elementel bileşim (EDX), fonksiyonel gruplar (FTIR), kütle kaybı (TGA), temas açısı ve yağ emicilik gibi yöntemler ile karakterize edilmiştir. Polimer kompaundlar ise eriyik akış indeksi (MFI) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemi ile karakterize edilmiştir. Kullanılan karakterizasyon yöntemleri hakkında detaylı bilgi sırası ile aşağıda verilmiştir.

1.6.1. X-Işını Floresans (XRF)

XRF her çeşit malzemenin kimyasal bileşimini belirleyen analitik bir yöntemdir. Yöntem hızlı, kesin ve tahribatsızdır. Genellikle minimum numune hazırlığı gerektirmektedir. Metal, seramik, yağ, polimer, plastik, yiyecek endüstrisi, madencilik, mineraloji ve jeoloji, artık malzemeler ve çevresel su analizleri gibi birçok alanda uygulanmaktadır [63].

Spektrometre sistemi iki ana grup içine ayrılmaktadır. Bu sistemler; enerji dağılımlı (EDXRF) ve dalga boyu dağılımlı sistemlerdir (WDXRF). Elementlerin analizlerinin olabilirliği ve onların ortaya çıkarılabilme seviyeleri temel olarak spektrometre sisteminin kullanımına bağlı olmaktadır. EDXRF için elementsel alan sodyumdan (Na) uranyuma (U) kadar iken, WDXRF için ise bu alan daha geniş ve Berilyumdan (Be) uranyuma (U) kadar gitmektedir. Konsantrasyon derecesi ppm altı seviyelere kadar inmektedir. Genel olarak bilinen, yüksek atom numaralı elementlerin bulunmalarının hafif elementlere göre daha kolay olmasıdır [63].

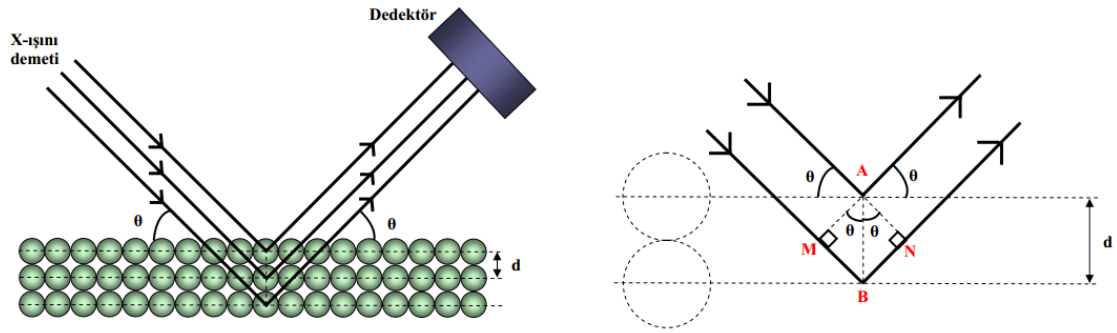
XRF metodunun prensibi Şekil 1.20’de gösterilmiştir. XRF içinde bir kaynak tarafından üretilen X-ışınları numuneye ışınlanmaktadır. Çoğu durumda kaynak bir X-ışını tüpüdür ama farklı radyoaktif malzemeler alternatif olarak kullanılabilir. Numune içinde elementlerin tanınması, belirli enerji ile (optik ışık içinde eşdeğer renkler) floresans X-ışını radyasyonu yayılmasıdır. Belirli enerjiler bu elementlerin karakteristiğidir ve farklı bir renk için farklı bir enerji eşdeğeri bulunmaktadır. Numune ile gönderilen radyasyonun enerji ölçümü ile renklerin tanımlanması ve elementlerin ortaya çıkması sağlanmaktadır. Bu adıma niteleyici analiz denilmektedir. Gönderilen enerjinin yoğunluk ölçümü numune içinde her bir elementin ne kadar bulunduğunu tanımlamaktadır ve bu adıma niceleyici analiz denilmektedir [63].



Şekil 1.20. XRF metodunun prensibi [64].

1.6.2. X-Işını Kırınım (XRD)

XRD, malzemelerin yapısını ya da morfolojisini karakterize eden iki temel araçtan birisidir [57]. Her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır (Şekil 1.21). Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar [65]. Geniş açılı X-ışını Saçılımı (WAXS) ve Küçük açılı X-ışını Saçılımı (SAXS) genellikle kullanılan XRD’lerin iki çeşididir. Ancak, WAXS’ların kullanımı daha yaygındır [57]. XRD metodunun prensibi Şekil 1.21’de gösterilmiştir.



Şekil 1. 21. XRD metodunun prensibi [66].

1.6.3. Brunauer, Emmett ve Teller (BET)

Brunauer, Emmett ve Teller (BET), spesifik yüzey alanını tarif etmek için kullanılan en yaygın yöntem olarak bilinmektedir [67]. Bu yöntem, fiziksel adsorbsiyona dayalı basit bir model üzerine kurulmuştur. Bu teoriye göre moleküller adsorban üzerine rastgele adsorbe olmaktadır. Adsorblanan moleküller arasında bir etkileşme olmamakta, yâni moleküller ilk önce tek tabakalı olarak adsorblanmaktadır. Tek tabakalı adsorbsiyon düşük p/p^0 bağıl denge basıncında gözlenmektedir ve ilk önce mikro gözenekler dolmaktadır. Tek tabakalı olarak adsorblanan moleküller ikinci tabakaya adsorblanacak moleküller için iskelet görevi görmektedir. Bu tabaka da, üçüncü ve diğer tabakalara adsorblanacak moleküller için iskelet görevi görmektedir. Moleküller arasında bir etkileşme olmamasına rağmen birinci tabaka üzerindeki tüm tabakalar sıvıya benzer özellikler göstermektedir [68].

1.6.4. Tanecik Boyut

Tanecikli numunelerin en önemli fiziksel özelliği tanecik boyutudur. Tanecik boyutu malzeme özellikleri üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Tanecik boyutu ölçümü, bir taneciğin boyutlarının belirlenmesidir. Ancak bu belirleme ölçüm tekniğine, ölçülen özgül parametreye ve tanecik şekline bağlıdır [69]. Bir tozun boyutunu veya diğer özelliklerini doğru olarak belirlemek için tozun uygun bir biçimde dağıtılması gereklidir. Dağıtma işlemi tanecik boyutu ne kadar küçük olursa o kadar güçleşir. 100 μm 'den daha küçük tanecikler dağıtma işlemine direnç gösteren yüksek çekim kuvvetine sahiptir. Taneciklerin çoğu kohezif ve doğal olarak birbirine yapışır. Taneciklerin topaklanmasına sebep olan yüzey nemidir. Topak, malzemenin mukavemetinden çok küçük kayma gerilmeleriyle yenilenebilecek zayıf kuvvetlerin bir

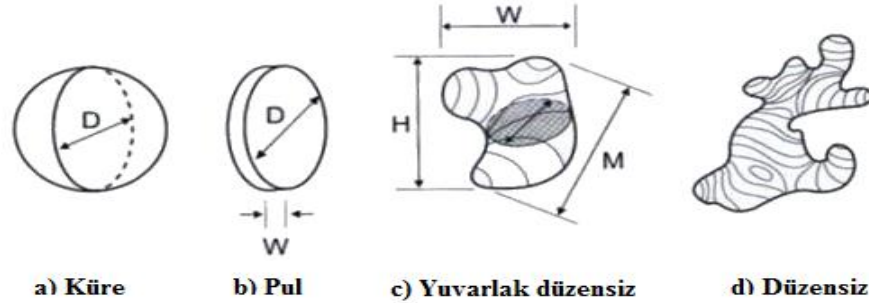
arada tuttuğu tanecikler kümesidir. Bunun aksine agregalar çok serttir ve dağıtılması zordur. Agregalar genellikle güçlü kimyasal kuvvetlerle bağlıdır. Toz özelliklerinin ölçülmesinden önce topraklar parçalanarak dağıtılabılır, agregalar ise dağıtılamaz. Nem topraklanmaya neden olduğu için toz kurutma işlemi genellikle iyi bir ilk adımdır. Tozu su, alkol ve diğeri bir çözücü ile tamamen doyurmak başka bir yöntemdir. Mekanik karıştırma veya ultrasonik çalkalama, topraklanmayı dağıtmada çok tercih edilen yöntemlerdir [70].

Tanecik boyut analizi çeşitli tekniklerle gerçekleştirilebilir. Ancak, ölçülen parametrelerdeki farklılıklar nedeniyle, çeşitli tanecik boyut analiz tekniklerinin genellikle aynı sonucu vermediği bilinmelidir. Şekil 1.22’ de örnek boyut parametreleri verilmiştir. Küresel bir tanecik için boyut tek bir parametre olup çap olarak verilir. Ancak tanecik şekli daha karmaşık olduğunda boyutu tek bir parametre ile belirlemek zordur. Yassı veya pul şeklinde bir tanecik göz önüne alındığında boyutu tanımlamak için çap ve genişliğin her ikisi de gereklidir. Şekil daha düzensiz olduğunda olası boyut parametrelerinin sayısı artar. Tanecik boyutunu ölçen cihazların çoğu tek bir geometrik parametreyi ölçer ve tanecik şeklinin küresel olduğunu kabul eder. Tanecik yüzey alanı, izdüşüm alanı, en büyük uzunluk, en küçük kesit alanı veya hacmi, analizlerde genellikle kullanılan parametrelerdir. Düzensiz şekilli tanecikler küre olarak kabul edilir ve eşdeğer çap formülünden faydalanılabilir. Böylece tanecik boyutunu belirtmek için sadece çap yeterli olacaktır. Ancak eşdeğer küre çapı; alan, hacim, kütle veya ölçülen başka bir özelliğe dayandırılabilir [70].

Tanecik boyut analizi çeşitli tekniklerle gerçekleştirilebilir. Yaygın olarak kullanılan tanecik boyut analizi teknikleri şunlardır:

- Mikroskop ile inceleme
- Eleme
- Sedimentasyon
- Işık saçılımı ve kırınımı
- Elektriksel alan algılaması
- Işık engelleme
- X-ışını teknikleri [70].

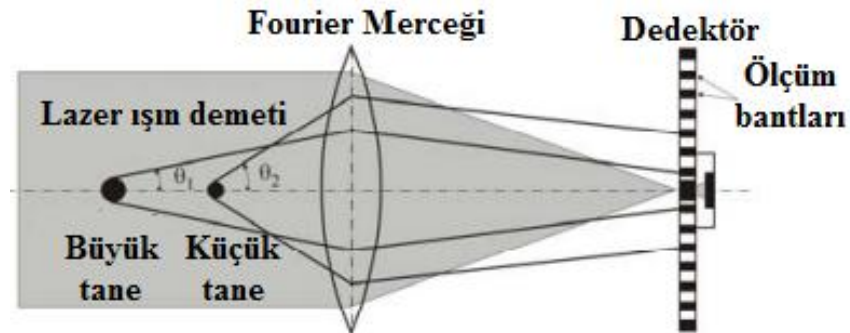
Bu çalışmada, diatomitlerin tanecik boyutlarının tespitinde ışık saçılımı ve kırınımı tekniği kullanılmıştır. Dolayısıyla detaylı bilgi sadece ışık saçılımı ve kırınımı tekniği hakkında verilmiştir.



Şekil 1. 22. Tanecik boyutu ölçümündeki zorlukların gösterilişi [70].

1.6.4.1. Lazer Kırınım Yöntemi

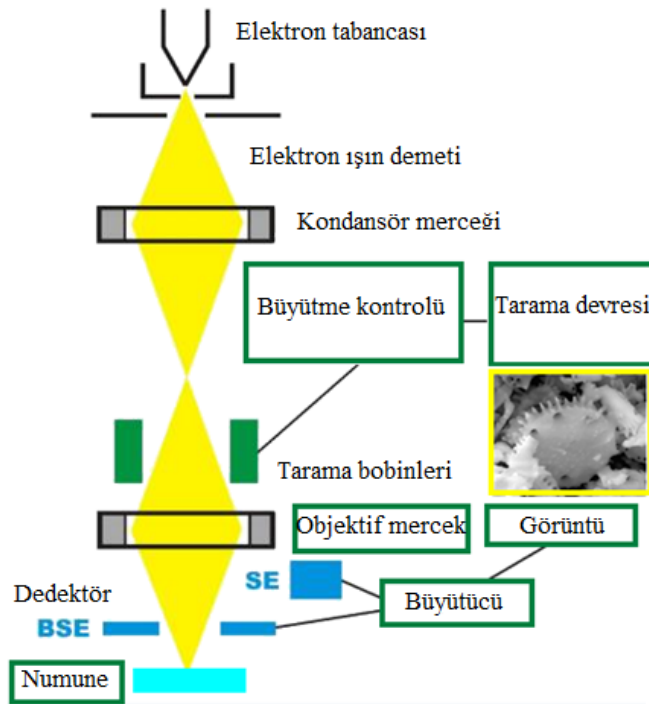
Lazer kırınım yönteminde, su içerisinde hareket halinde bulunan tanecikler lazer ışınlarının önünden geçerken lazer ışınlarını belli açılarla kırmakta ve kırılan ışınlar öncelikle Fourier merceğinin üzerine düşmektedir. Fourier merceğinin üzerine gelen ışınlar ise geldikleri açıya göre yine belli açılarla kırılarak detektörün üzerine odaklanmaktadır. Detektörün üzerine düşen ışınlar bilgisayara bağlı analog-dijital dönüştürücü vasıtasıyla sayısallaştırılarak, ışınların kırılma açısından tane büyüklüğü, yoğunluğundan ise hacimce tane yüzdeleri hesaplanmaktadır. Bu hesaplamalar, tane büyüklüğüyle ışınların kırılma açısı arasındaki ters orantı ilişkisine dayanmaktadır. Lazer ışınlarını, büyük taneler nispeten küçük açıyla, küçük taneler ise daha büyük bir açıyla kırmaktadır. Bu durum şematik olarak Şekil 1.23'te gösterilmektedir. Lazer kırınım yönteminde, taneyle aynı kırılma desenini veren eşdeğer kürenin çapı, tane çapı olarak hesaplanmaktadır [71].



Şekil 1.23. Tanelerin büyüklüğü ile ışınların kırılma açıları arasındaki ters orantı ilişkisi [71].

1.6.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobun'da (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne aktarılmasıyla elde edilmektedir (Şekil 1.24) [72]. Elektron demetini nm boyutunda odaklamak mümkün olduğundan bu yöntemin sağladığı çözünürlük ve detay çok yüksek olmaktadır [73].



Şekil 1.24. SEM metodunun prensibi [74].

1.6.6. Enerji Dağılımlı X Işını Spektroskopisi (EDX)

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS, EDX ya da XEDS) numunelerin kimyasal karakterizasyonu ya da elementel analizi için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu teknik numune ve X-ışını uyarıcı bazı kaynakların etkileşimine dayanmaktadır. Karakterizasyon kabiliyeti, her elementin X-ışını emisyon spektrumunda piklerin eşsiz

oluşumuna izin vererek eşsiz atomik yapıya sahip olduğu temel prensibe dayanmaktadır [75].

1.6.7. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektroskopisi yaygın bir şekilde niceliksel analizler için kullanılır. Moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekansını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir [76]. Homo nükleer moleküller hariç (örneğin O₂, N₂, H₂) bütün molekül türleri tespit edilebilir [77].

FTIR matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi, ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen kimyasal analitik bir yöntemdir [78]. FTIR spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulur. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. Bu yöntem ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir [79].

İnfrared spektrum malzemeyi oluşturan atomların zincirleri arasında titreşim frekansına karşılık gelen adsorbsiyon pikiyle bir numunenin parmak izini temsil eder. Her farklı malzeme atomların eşsiz bir kombinasyonuna sahip olduğu için herhangi iki bileşik aynı spektrumunu üretmez. Bu nedenle IR malzemenin her farklı çeşidinin eşsiz bir tanımlamasına neden olur. İnfrared bölgesi üçe ayrılır [80].

1. Yakın (NIR; 4000-14000 cm⁻¹)
2. Orta (MIR; 400-4000 cm⁻¹)
3. Uzak infrared (FIR; 4-400 cm⁻¹)

Analizlerde genellikle 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır [80].

1.6.8. Termogravimetri (TG)

Termogravimetri, genel olarak malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılır. Deney numunesi, sabit ısıtma hızında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilir [81]. Polimer ve katkı malzemelerinin bileşenleri farklı sıcaklıklarda buharlaşabilir ya da parçalanır. Bu durum, TG eğrisinde bir dizi ağırlık kayıp adımlarının görülmesine yol açar. TG analizlerinden katkı maddelerinin uçuculuğu, inorganik dolgu malzemelerinin içeriği, termal bozunmanın başlangıcı, uçucu içeriği gibi önemli bilgiler elde edilir [57].

1.6.9. Temas Açısı

Bir katı yüzeyi ile temastaki bir sıvı yüzeyi bir açı oluşturur. Temas açısı adı verilen bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adhezyon kuvvetleri) göreceli büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü, adhezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı katı arasındaki temas açısı da o denli büyük olur. Diğer bir ifade ile büyük bir temas açısı, sıvı katı çekim kuvvetlerinin azlığının, küçük bir temas açısı ise, bu kuvvetlerin büyük olmasının bir göstergesidir. Ayrıca, temas açısının büyüklüğü, katı yüzeyin düzlüğü ve temizliğinden başka sıvının saflık derecesine de bağlıdır. Temas açısı 90°C'den küçük ise sıvı katı malzemeyi ıslatır, büyük ise ıslatmaz [82].

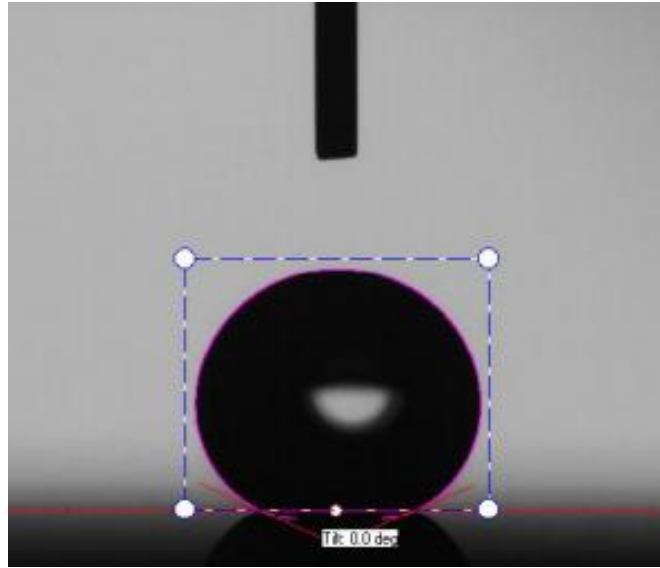
1.6.9.1. Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri

Temas açısı ölçümü için farklı birçok yöntem geliştirilmiş olmasına rağmen bunlardan sadece birkaçı günümüzde kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden tercih edilenlerden birincisi bir video kamera veya optik teleskop (gonyometre) kullanarak pürüzsüz düz bir katı üzerine yerleştirilen damlanın statik temas açısının ölçümü, diğeri ise hareketli düz katı plakayı bir test sıvısına daldırılarak etkileşim kuvvetlerinin ölçülmesini içeren dinamik temas açısı ölçümü yöntemidir [83]. Bu çalışmada modifiye edilmiş/edilmemiş diatomit numunelerinin temas açılarının tespit edilmesinde statik temas açısı ölçüm yöntemi kullanılmıştır. Dolayısıyla detaylı bilgi sadece statik temas açısı ölçüm yöntemi hakkında verilecektir.

1.6.9.1.1. Statik Temas Açısı Ölçüm Yöntemi

Pürüzsüz düz bir katı yüzey üzerine yerleştirilen damlanın statik temas açısının bir video kamera veya optik teleskop (gonyometre) kullanarak ölçülmesi en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Gonyometrik yöntemin temeli, damlanın profilinin saptanmasıdır. Şekil 1.25'te gösterildiği gibi düz bir katı yüzey üzerindeki durgun bir damlanın temas açısı gonyometre - açıölçer göz merceği bulunan mikroskop kullanarak ölçülebilir [83].

Statik temas açısı ölçümünün birçok avantajı vardır. Denemeler az miktarda sıvı kullanılarak yapılabilir. Statik temas açısı ölçüm yöntemleri basit ve kullanışlıdır. Ancak yöntemin bazı dezavantajları da bulunmaktadır: Ölçümlerde tanjant çizgisinin belirlenmesi araştırmacının sübjektifliğine ve tutarlılığına bağlıdır. Bu hatalı ölçüm alınmasına sebep olabilir. Bu problem damla şeklinin bilgisayar kullanarak analiz edilmesiyle ortadan kaldırılabilir [83].



Şekil 1.25. Gonyometrik yöntem ile katı bir yüzey üzerinde oluşturulan su damlasının profili [83].

1.6.10. Yağ Emicilik

Öncelikle analizi yapılacak numunene 80°C'de 24 saat süresince kondisyonlanır. Ardından Tablo 1.1'de belirtildiği şekilde beklenen yağ absorblama miktarlarına karşılık gelen numune miktarı tartılır. Yağ her seferinde (4-5) damla olacak şekilde pastör pipetten yavaş yavaş ilâve edilir. Her ilâveden sonra yağ, palet bıçağı ile ürüne

yedirilir ve yağ ile ürün topak oluşturunca kadar aynı hızda yağ ilâvesine devam edilir. Bu noktadan sonra, yağ her defasında bir damla olarak ilâve edilir ve her ilâveyi takiben, yağ palet bıçağı ile iyice yedirilir. Yağ ilâvesine, homojen kıvamlı bir pasta elde edildiğinde son verilir. Bu pasta çatlamadan veya ufalanmadan yayılabilmeli ve plakaya sadece yapışmalıdır. Her bir numune için 3 tekrar yapılır ve absorblanan yağ miktarını hesaplamak için beherde bulunan yağın ilk ağırlığından son ağırlığı çıkarılır. Her bir analiz için bu işlem gerçekleştirilir ve analizlerin ortalama sonuçları alınır [84].

Tablo 1.1. Beklenen yağ absorblama miktarlarına karşılık gelen numune miktarı [84].

Beklenen Yağ Absorblama Değeri (ml/100g)	Deney Numunesinin Kütlesi (g)
10'dan az	20
10'dan 30'a kadar	10
30'dan 50'ye kadar	5
50'den 80'ne kadar	2
80 üstü	1

1.6.11. Eriyik Akış İndeksi (MFI) Analizi

ISO 1133 ve ASTM D1238'e göre MFI, numuneye basan pistonun standart kütlesi de dâhil olmak üzere belirlenen sıcaklıkta standart bir kalıptan (2.095 x 8 mm) akan polimer eriyiğin kütlesidir. Bu test yöntemi ile işleme yeni giren ve sıcaklık artışı ile erimesi sağlanan malzemelerin eriyik akışı sağlanır [48]. Genel olarak belirli bir basınç altında, belirli sıcaklıklarda ve belirli süre boyunca malzemedeki akış miktarının ölçülmesi prensibine dayanır [85]. Bu yöntem yardımıyla termoplastik malzemeler ticari prosedürlerle proses edilebilirlikleri açısından sınıflandırılırlar.

1.6.12. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

DSC, polimerik malzemelerin termal analizi için yaygın kullanılan bir terimdir. DSC cihazı iki küçük metal kaba sahiptir. Birisi analizi yapılacak polimerik numuneler için diğeri ise referans numuneler içindir. Numune ve referans kaplar ayrı elektrikli ısıtıcılar

tarafından deney boyunca aynı sıcaklıkta muhafaza edilmektedir. İki kaba sağlanan elektriksel güçteki farklılık sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür. DSC cihazı ile polimerik malzemelerin reaksiyon ısını, kristalizasyon sıcaklığını, camsı geçiş sıcaklığını, erime sıcaklığını, ısı kapasitesini, geçiş ısını belirlemek mümkündür [57].

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Çalışma kapsamında yapılan araştırmalarda eriyik üfleme tekniğiyle dokusuz yüzey üretiminde matris polimeri olarak çoğunlukla polipropilenin kullanıldığı tespit edilmiştir. Çalışmamız için en uygun özellikte polipropilen (Homopolimer, MFI_{2.16 kg, 230oC} : 1200 g/10 dk) LG Chem'den temin edilmiştir. Çalışma kapsamında yapılan ön denemelerde diatomit, perlit, vermikulit vb. gibi doğal inorganik malzemelerin absorpsiyon kapasiteleri, silika içerikleri, yüzey alanları, maliyetleri vb. gibi bazı özellikleri değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonucunda Aydın Mikronize Madencilik Karacasu (RDE1) ve Imerys Celite 281 (RDE2) firmalarından iki çeşit diatomit temin edilmiştir. Bu çalışmada Trifloropropil trimetoksisilan ($\geq$ %97, Sigma Aldrich), Orgaguard® FC 6000 (6C florokarbon kompaund, %33 kons., Organik Kimya, İstanbul, Türkiye) ve stearik asit (>%95, Sigma-Aldrich) yüzey modifikasyon ajanı olarak kullanılmıştır. Polimerik kompaundların üretiminde polimer matris (Polipropilen) ve dolgu malzemesi (diatomit) arasında uyumluluğu artırıcı olarak maleik anhidrid aşılانmış polipropilen (PP-*g*-MAH, Exxelor™ PO 1015) Exxon Chemicals'tan (İstanbul), antioksidan Irganox® 1010 Ciba Speciality Chemicals'dan (İstanbul) ve dış kayganlaştırıcı Dynamar™ FX9613 3M'den (İstanbul) temin edilmiştir. Diatomitlerin temas açısı ve yağ emicilik analizlerinde kullanılan keten yağı (0.93 g/cm³) Garanti Beziryağı A.Ş'den (İstanbul), diatomitlerin yüzey enerjisi hesaplamasında kullanılan etilen glikol, formamid ve diiodo metan Sigma Aldrich'ten (İstanbul) temin edilmiştir.

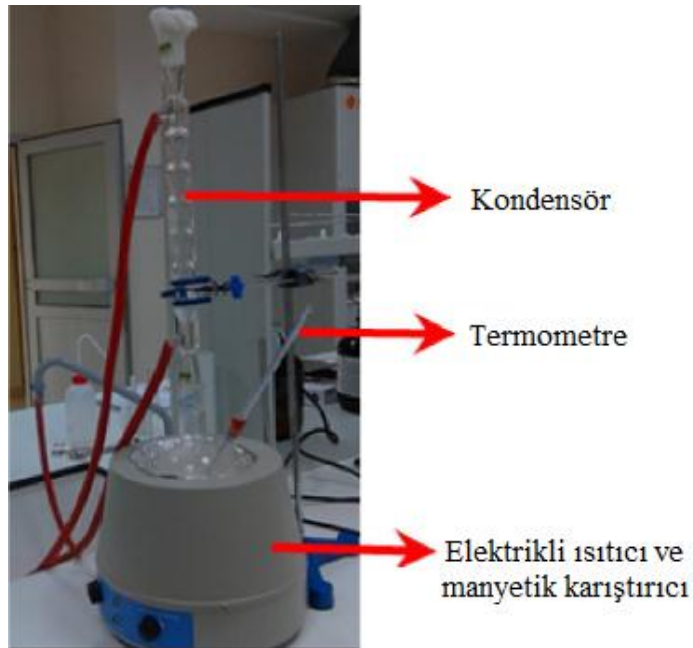
2.2. Yöntem

2.2.1. Diatomitin Absorpsiyon Kapasitesinin Arttırılması

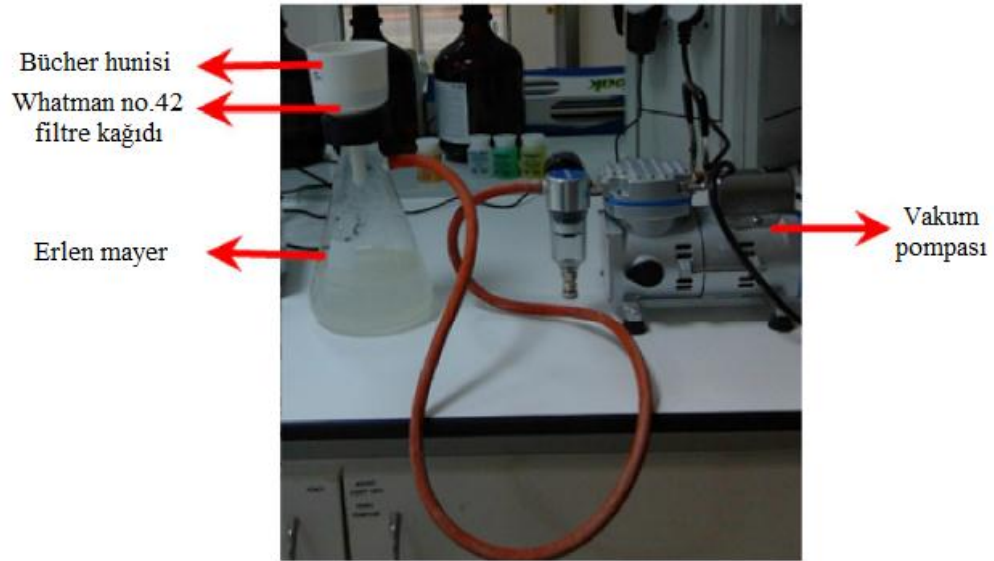
Literatürde diatomitin yapısında bulunan mineral ve organik safsızlıkların diatomitin absorpsiyon kapasitesi üzerinde negatif bir etkiye sahip olduğuna yer verilmiştir. Ön

işlemin amacı safsızlıkları gidermek olduğu bilgisinden yola çıkılarak daha fazla safsızlık içerdiği için Aydın ham diatomit (RDE1) numuneleri ön işleme tabii tutulmak için seçilmiştir. Diatomit numunelerinin yapısında bulunan safsızlıkları elemine etmek için numuneler sülfürik asit (H_2SO_4) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile muamele edilmiştir [86,87]. Muamele işleminde kullanılan düzenek, diatomit numuneleri ile H_2SO_4 ve NaOH çözeltilerinin homojen bir şekilde karışması ve ısınmasını sağlamak amacı ile bir manyetik karıştırıcı ve elektrikli ısıtıcıdan oluşmaktadır. Ayrıca, düzenek bulamacın sıcaklığını gösteren bir termometre ve çözeltide suyun geri dönüşümünü sağlayan bir su kondensörü ile donatılmıştır (Şekil 2.1).

Diatomit numuneleri muamele işleminden önce $150^{\circ}C$ 'de 4 saat süresince kurutulmuştur. Diatomitin H_2SO_4 ile muamelesinde 20 g diatomit tartılmış ve %20'lik H_2SO_4 çözeltisi hazırlanmıştır. Asit çözeltisi/diatomit oranı 4/1 olacak şekilde hazırlanan bulamaç $100^{\circ}C$ 'de 4 saat süresince H_2SO_4 ile muamele edilmiştir [86]. Diatomitin NaOH ile muamelesinde 5 g tartılan diatomit 2.24M (100ml) sodyum hidroksit ile 2 saat süresince muamele edilmiştir. Ardından bulamaçlar hava atmosferinde soğutulmuş ve Whatman no.42 filtre kâğıdı ve Büchner hunisi yardımıyla filtre edilmiştir (Şekil 2.2). Elde edilen bulamaç pH 6-7 ulaşana kadar sıcak destile su ile tekrarlı olarak yıkanmış ve ardından $100^{\circ}C$ 'de 24 saat süresince kurutulmuştur [87].



Şekil 2.1. Ham diatomit numunesinin (RDE1) absorpsiyon kapasitesinin artırılmasında kullanılan düzenek.



Şekil 2.2. Bulamacın filtrelenmesinde kullanılan düzenek

2.2.2. Öğütme İşlemleri

Yüzey alanı ve tanecik boyutu arasında ters orantı olduğunu belirten literatür göz önüne alınarak [88, 89], ham diatomit numuneleri (RDE1 ve RDE2) spesifik yüzey alanlarının artırılması amacı ile öğütme işlemine tâbi tutulmuştur. Diatomit numunelerinin yüzey alanlarının artışı ile absorpsiyon kapasitelerinin artması beklenmektedir. Diatomit numuneleri, farklı çapta bilyeler kullanarak 400 rpm’de Fritsch Pulverisette 5 gezegensel bilyeli değirmen ile kuru ve ıslak ortamda öğütülmüştür (Şekil 2.3 ve Tablo 2.1). Havan ve bilyeler zirkonyum oksitten yapılmıştır. Öğütme prosesi (havan ve numunelerin aşırı ısınmasını engellemek için) 2 dakika öğütme ve 4 dakika dinlenme olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada iki farklı bilye ($\varnothing$: 0.5 ve 5 mm), 3 farklı öğütme süresi (48 dk (aktif öğütme: 16 dk), 78 dk (aktif öğütme: 26 dk) ve 120 dk (aktif öğütme: 40 dk)) kullanılmıştır. Öğütmelerde ayrıca farklı bilye çaplarının kullanıldığı kombine öğütmeler de gerçekleştirilmiştir. DGDE1-48Ø5+Ø0.5; iki farklı bilyenin aynı ortamda bulunması ile gerçekleştirilen öğütmeyi, DGDE148 Ø5+D48 Ø0.5; önce 5 mm’lik bilyeyle 48 dk’lık öğütme ve ardından 0.5 mm’lik bilyeyle 48 dk’lık öğütmeyi ve DGDE148Ø5+D78 Ø0.5 ise önce 5 mm’lik bilyeyle 48 dk’lık öğütme ve ardından 0.5 mm’lik bilyeyle 78 dk’lık öğütmeyi göstermektedir.



Şekil 2.3. Diatomitlerin öğütülmesinde kullanılan Fritsch Pulverisette 5 gezegensel bilyeli değirmen.

Tablo 2.1. Diatomit için öğütme notasyonları, öğütme süreleri ve kullanılan bilye çapları (W: Islak öğütme, D: Kuru öğütme, GDE1: Öğütülmüş Aydın diatomiti, GDE2: Öğütülmüş İmerys diatomiti, Ø: Bilye çapı (mm)).

Notasyon	Σ Süre (dk)	Ø (mm)
DGDE1-48- Ø5	48	5
DGDE2-48- Ø5	48	5
DGDE1-78- Ø5	78	5
DGDE1-120- Ø5	120	5
DGDE1-48- Ø0.5	48	0.5
DGDE1-78- Ø0.5	78	0.5
DGDE1-120- Ø0.5	120	0.5
DGDE1-48Ø5+Ø0.5	48	5+0.5
DGDE1-48 Ø5+D48 Ø0.5	48 + 48	5+0.5
DGDE1-48 Ø5+D78 Ø0.5	48 + 78	5+0.5
WGDE1-48-Ø5	48	5
WGDE2-48-Ø5	48	5

2.2.3. Modifikasyon İşlemleri

Modifikasyon parametreleri ve notasyonları Tablo 2.2’de verilmiştir. Modifikasyon ajanı olarak florosilan, florokarbon ve stearik asit kullanılmıştır. Modifiye oranları %1 ve %10 olarak belirlenmiştir. Florosilan ile modifikasyon işleminde, silanol grupların hidrolize olduğu pH tespit edilmeye çalışılmış ve yapılan analizler sonucunda pH’nın 4’e ayarlanması gerektiği ortaya çıkmıştır. Stearik asit ile kaplamada stearik asitin erime sıcaklığı gözetilerek kaplama işlemi 80 °C’de gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.2. Modifiye edilen diatomitlerin notasyonları ve modifikasyon parametreleri.

Numunelerin Notasyonları	Modifikasyon Ajanı ve Miktarı (%)
RDE1FS1	Florosilan, 1
DGDE1FS1	Florosilan, 1
RDE1FS10	Florosilan, 10
DGDE1FS10	Florosilan, 10
RDE1FC1	Florokarbon, 1
DGDE1FC1	Florokarbon, 1
RDE1FC10	Florokarbon, 10
DGDE1FC10	Florokarbon, 10
RDE1SA1	Stearik asit, 1
DGDE1SA1	Stearik asit, 1
RDE1SA10	Stearik asit, 10
DGDE1SA10	Stearik asit, 10
RDE2FS1	Florosilan, 1
DGDE2FS1	Florosilan, 1
RDE2FS10	Florosilan, 10
DGDE2FS10	Florosilan, 10
RDE2FC1	Florokarbon, 1
DGDE2FC1	Florokarbon, 1
RDE2FC10	Florokarbon, 10
DGDE2FC10	Florokarbon, 10
RDE2SA1	Stearik asit, 1
DGDE2SA1	Stearik asit, 1
RDE2SA10	Stearik asit, 10
DGDE2SA10	Stearik asit, 10

2.2.3.1. Florosilan (FS) ile Yüzey Modifikasyon İşlemi

Florosilan ile modifiye işleminde modifiye ajanı miktarı ağırlıkça %1 ve %10 olarak belirlenmiştir. Öncelikle, 95/5'lik etanol/destile su çözeltisi hazırlanmış ve çözeltinin pH değeri asetik asit (CH_3COOH , %15) ile 4'e ayarlanmıştır. Ardından, trimetoksi (3,3,3-trifloropropil) silanın belli bir miktarı çözeltiye eklenmiş ve silanol grupların hidroliz olması için karanlık ortamda 24 saat süresince karıştırılmıştır. Son olarak diatomit numuneleri (RDE1, RDE2, DGDE1 ve DGDE2) yavaşça çözeltiye eklenmiş ve florosilanların diatomite bağlanması için oda koşullarında gece boyunca karıştırılmaya bırakılmıştır. Elde edilen bulamaç iki kez etanol ile yıkanmış ve ardından 3 saat süresince 100 °C'de kurutulmuştur [90].

2.2.3.2. Florokarbon (FC) ile Yüzey Modifikasyon İşlemi

Öncelikle, 0.33 ml (ağırlıkça %1) ya da 3.3 ml (ağırlıkça %10) florokarbon bileşiği, 10 g diatomit numuneleri (RDE1, RDE2, DGDE1 ve DGDE2) ihtiva eden destile suyun 90 ml'sine eklenmiş ve manyetik karıştırıcı kullanarak 15 dk süresince karıştırılmıştır. Ardından, bulamaç destile su ile tekrarlı bir şekilde yıkanmış ve 9 dk süresince 400 rpm'de santrüfjü edilmiştir. Son olarak, bulamaç 5 dk süresince 110°C'de kürlenmiştir [55].

2.2.3.3. Stearik Asit (SA) ile Yüzey Kaplama İşlemi

Stearik asit ile kaplama işleminde kaplama ajanı miktarı ağırlıkça %1 ve %10 olarak belirlenmiştir. Diatomit, yüksek hızlı karıştırıcı Cyclomix 5 (Hoskawa Micron, Hollanda) ile kuru ortamda stearik asit ile muamele edilmiştir. Cyclomix yüksek darbe ve kayma kuvveti uygulayarak malzemelerin efektif bir şekilde karışmasını sağlayan yüksek hızlı bir karıştırıcıdır (Şekil 2.4). Karıştırma kabı konik şekillidir ve 30 m/s'ye kadar bir hızda dönme kapasitesine sahip olan merkezi bir rotora sahiptir. Karıştırıcı alttan üst kısma kadar yerleştirilen 4 çift düz bıçak şeklinde pervaneye sahiptir. Darbe bıçakları efektif bir şekilde kohezif sıvı ve tozları dağıtmaktadır. Duvara yakın bu yoğun karıştırma işlemi, ürün ve ısı kontrollü duvar arasında efektif bir ısı geçişine izin vermektedir [91]. Cyclomix cihazı 3 ana bölümden oluşmaktadır; birincisi elektronik aksamın ve dijital değerlerin yer aldığı kontrol paneli, ikincisi cihazdan geçirilen suyun toplandığı ısıtıcı su banyosu, üçüncüsü ise kaplama işlemlerinin gerçekleştiği kısımdır.

Diatomit numunelerinin (RDE1, RDE2, DGDE1 ve DGDE2) yüzey kaplaması 1500 rpm dönme hızı ile 15 dk süresince 80°C’de gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra, oda sıcaklığında hızlı bir soğutma gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.4. Stearik asit ile kaplama işleminde kullanılan Cyclomix cihazının görünümü.

2.2.4. Polipropilen/Diatomit Kompaundların Üretimi

Polimer kompaundların üretiminde dolgu malzemesinin maksimum yükleme oranını tespit edebilmek için çeşitli oranlarda dolgu malzemesi ihtiva eden (%3, 5, 10, 20 ve 30) polipropilen/diatomit kompaundlar hazırlanmıştır. Yapılan denemeler sonucunda maksimum yükleme oranı %10 olarak tespit edilmiştir. Bu yükleme oranının üzerine çıkıldığında elde edilen polipropilen/diatomit granüllerinin eriyik üfleme tekniği ile dokusuz yüzey üretiminde sorunlara yol açtığı saptanmıştır. Polimerik kompaundların üretiminde yağ emicilik ve maliyet gibi parametreler göz önünde bulundurularak %10 modifiye oranlarında florokarbon ve stearik asit ile modifiye edilmiş RDE1 ve RDE2 numunelerinin kullanılmasına karar verilmiştir. Bu doğrultuda hazırlanan numunelerin notasyonları Tablo 2.3’te verilmiştir. Ayrıca kontrol amacıyla %100 PP üretimi de gerçekleştirilmiştir. Ek olarak uyumlaştırıcının mekanik ve termal özellikler üzerindeki etkisini tespit edebilmek amacı ile PP-g-MAH içeren ve içermeyen kompaundlar hazırlanmıştır. Yardımcı malzemelerin kullanım miktarları (2000 ppm Exxelor™ PO 1015, 15 ppm Irganox® 1010, 10 ppm Dynamar™ FX9613) üretici firmaların önerisi doğrultusunda olmuştur.

Tablo 2.3. PP/diatomit kompaund notasyonları (PP; Polipropilen, RDE1; Aydın diatomit, M: Maleik Anhidride, FC; Florokarbon, SA; Stearik asit, 10; Modifiye ajanı miktarı.)

Notasyon	Polipropilen Miktarı (g)	Diatomit Miktarı (g)	Exxelor™ PO 1015 Miktarı (ppm)	Irganox® 1010 Miktarı (ppm)	Dynamar™ FX9613 Miktarı (ppm)
PP	100	0	0	15	10
PP/RDE1	90	10	0	15	10
PP/RDE1M	90	10	2000	15	10
PP/RDE1FC10	90	10	0	15	10
PP/RDE1FC10M	90	10	2000	15	10
PP/RDE1SA10	90	10	0	15	10
PP/RDE1SA10M	90	10	2000	15	10
PP/RDE2	90	10	0	15	10
PP/RDE2M	90	10	2000	15	10
PP/RDE2FC10	90	10	0	15	10
PP/RDE2FC10M	90	10	2000	15	10
PP/RDE2SA10	90	10	0	15	10
PP/RDE2SA10M	90	10	2000	15	10

PP/DE kompaund üretimi, 16 mm çaplı, L/D oranı 40 olan Gülnar marka eş yönlü dönen çift vidalı ekstrüder kullanarak farklı yükleme oranlarında (95/5, 90/10, 80/20, 70/30) gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.5). Kompaund üretimi öncesi polipropilen ve diatomit numuneleri 80°C’de 24 saat süresince kurutulmuş ve ardından karışım ekstrüdere sıcak bir şekilde beslenmiştir. Uygun sıcaklıklar (20°C, 120°C, 130°C, 140°C, 140°C, 140°C) ayarlanarak 300 rpm devir 2 Nm tork değerinde kompaund üretimi gerçekleştirilmiş ve makarnalar soğutma banyosundan geçirildikten sonra kesiciden geçirilerek cips şeklinde malzeme elde edilmiştir.



Şekil 2.5. Polipropilen/diatomit kompaundların üretiminde kullanılan Gülnar marka çift vidalı ekstrüder.

2.2.5. Karakterizasyon

2.2.5.1. XRF ve XRD Analizi

Diatomit numunelerinin (RDE1 ve RDE2) elementel analizleri Panalytical-Axios Advanced dalga boyu dağılımlı X-ışını floresans spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Diatomit numunelerinin kimyasal yapısı Bruker AXS Advance D8 difraktometresi (Cu $K\alpha$ radyasyonu, $\lambda = 1.5406\text{\AA}$, jeneratör voltajı = 40 kV, akım = 30 μA) kullanarak analiz edilmiştir. Numuneler 2θ , 1° - 60° aralığında $1^\circ/\text{dk}$ oranında taranmıştır.

2.2.5.2. BET Analizi

Diatomit numunelerinin spesifik yüzey alanı, Micromeritics Gemini VII 2390 cihazında, Brunauer, Emmett ve Teller (BET) gaz adsorbsiyon metodu kullanılarak belirlenmiştir. Ölçüm 5 farklı noktadan yapılmıştır. Numuneler ölçümden önce 150°C 'de 24 saat süresince kondisyonlanmış ve ardından 200°C 'de 5 saat süresince vakum altında degaze edilmiştir.

2.2.5.3. Tanecik Boyut Analizi

Diatomit numunlerinin tanecik boyut ve tanecik boyut dağılımı analizi ıslak dispersiyonda Mastersizer 2000 lazer difraksiyon tanecik boyut analizörü (Malvern, İngiltere) ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.5.4. SEM ve EDX Analizi

Diatomitlerin yüzey morfolojisi 25 KeV hızlandırma voltajında değişken basınçta ZEISS EVO taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Morfoloji analizlerine ek olarak EDX kimyasal bileşim analizleri modifiye diatomit numuneleri yüzeyinde gerçekleştirilmiştir.

2.2.5.5. FTIR Analizi

Diatomit numunelerinin kimyasal yapısı, Perkin Elmer 400 FTIR spektrometresi kullanılarak incelenmiştir. Ölçümler 4cm^{-1} çözünürlükte, $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında 32 tarama ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.5.6. TG Analizi

Diatomit numunelerinin termal kararlılığı Perkin Elmer- Diaomond cihazı kullanılarak termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. Deneyler nitrojen atmosferi altında $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma oranı ile 50 ve 1100°C arasında gerçekleştirilmiştir.

2.2.5.7. Temas Açısı Analizi

Yüzeyi modifiye edilmiş diatomitlerin hidrofilik/hidrofobik ve oleofilik/oleofobik karakterini belirlemek için temas açısı ölçümleri Theta Lite Optical Goniometer (KSV Instruments Ltd, Finland) cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.6). Numuneler ölçümden önce vakumlu etüvde gece boyunca 80°C 'de kurutulmuş ve hidrolik pellet presinde hazırlanmıştır. Temas açıları sırasıyla hidrofobluk ve oleofobikliği değerlendirmek için $3\mu\text{l}$ saf su ve keten yağı damlaları ile durağan damla metodu kullanarak ölçülmüştür. Ölçümler hem hava hem de su ortamında gerçekleştirilmiştir. Su altındaki ölçümler aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir: Hazırlanan peletler yüzeyi su ile tamamen ıslanana kadar suya daldırılmıştır. Ardından keten yağı yüzeye damlatılmıştır ve temas açısı belirlenmiştir.



Şekil 2.6. Diatomitlerin temas açısı analizinde kullanılan KSV theta ışık optik goniometre model temas açısı ölçüm cihazı.

2.2.5.8. Yüzey Enerjisi Analizi

Ham ve modifiye diatomit numunelerinin yüzey enerjisi ölçümleri Theta Lite Optical Goniometer cihazı (KSV Instruments Ltd, Finland) ile polar ve dispersif özellikte olan dört farklı sıvı (destile su, etilen glikol, formamid, diiodo metan) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.6). Öncelikle, pelet haline getirilen diatomit numuneleri dijital kamera ile donatılmış hareketli bir tablanın üzerine yerleştirilmiş ve ardından yüzey gerilimi bilinen bir test sıvısı ile doldurulmuş olan (destile su, etilen glikol, formamid, diiodo metan) şırınga, peletlerin yaklaşık 5 mm yukarısına sabitlenmiştir. Şırınganın ucunda asılı duran sıvı duran örneğe damlatılmıştır. Damlanın pelet yüzeyine değdiği andaki temas açısı alınmış ve sisteme aktarılmıştır. Bu işlem her bir sıvı için aynı şekilde tekrarlanmış ve sisteme aktarılmış olan dört sıvının temas açısı değerlerinden Van Oss-Chaudhury metodu kullanılarak yüzey enerjisi hesaplanmıştır.

2.2.5.9. Yağ Emicilik Analizi

Yağ emicilik kapasitesi gravimetrik yöntem kullanılarak ölçülmüştür. Diatomit numuneleri ölçümden önce vakumlu etüvde 24 saat süresince 80°C’de kurutulmuştur. Yağ serbest gözüken kadar diatomitin belli bir miktarının (1 g) üzerine keten yağının titrasyonunu kapsayan ASTM D1483 standardı test yöntemi olarak kullanılmıştır [84]. Ek olarak su/yağ karışımı hazırlanmıştır ve modifiye diatomitlerin farklı yüzeyleri olası seçici absorpsiyon özelliklerini belirlemek için bu karışıma yerleştirilmiştir.

2.2.5.9.1. Yağ Emiciliğin Sulu Ortamdaki Analizi

Seçici yağ absorbanlığını kanıtlamak için standart yağ absorblama analiz yöntemlerine ek olarak yağ/su karışımları (90/10 w/w) ile emicilik analizleri gerçekleştirilmiştir. Burada, sadece % 10 FC ile yüzeyi modifiye edilmiş Aydın ham diatomiti temsilî olarak kullanılmıştır ve daha iyi bir görüntüleme için keten yağı β -karoten ile boyanmıştır. Burada yağlı su bulunan cam behere modifiye edilmiş ve edilmemiş diatomit karıştırılarak ilâve edilmiş ve ardından diatomit numunesinin su ve yağla olan etkileşimi incelenmiştir.

2.2.5.10. MFI Analizi

Kullanılan polimer matrisin eriyik akış indeksi, malzemenin işlenebilirliği ve diatomit taneciklerinin polimer matris içerisinde homojen dağılımı için önem arz etmektedir. 170°C'ye ısıtılan MFI cihazının (Devotrans EA) 2 mm çapındaki kapılarına numune konulmuş ve üzerine 2.16 kg ağırlık yerleştirilmiştir (Şekil 2.7). ASTM D 1238'e göre polipropilen malzemeler için çalışma sıcaklığı 230°C'dir [92]. Ancak kullanılan polipropilen oldukça akışkan yapıya sahip olduğu için 170°C'den daha yüksek sıcaklıklarda malzeme çok akışkan olmakta ve ölçüm alınamamaktadır. Ayrıca standartta 10 dakikada pistondan kesiksiz akan malzeme miktarının g cinsinden değerinin kaydedilmesi gerekmektedir. Ancak, çalışmada kullanılan matris polimerin (Polipropilen) çok akışkan olması sebebi ile maksimum 2 sn süresince kesiksiz eriyik elde edilebilmektedir. Dolayısıyla 3 tekrarlı yapılan deneylerde akan miktar ile akış süreleri tespit edilmiş ve g/10 dk'ya uyarlanmıştır.

Bu değer, eriyik akış indeksi olarak geçmektedir. Bu değer yüksek olması malzemenin düşük viskoziteli, düşük olması ise yüksek viskoziteli olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.7. Polipropilen/diatomit kompaundlarının MFI değerlerinin belirlenmesinde kullanılan Devotrans EA eriyik akış cihazı.

2.2.5.11. DSC Analizi

Perkin Elmer PYRIS Diamond™ diferansiyel taramalı kalorimetre termal analiz için kullanılmıştır. Isı taramaları 20°C-200°C arasındaki sıcaklıkta 10°C/dk olacak şekilde azot altında ölçülmüştür. Analiz için ilk ısı taramaları kullanılmıştır. Örneklerin kristalinitesi aşağıdaki formül ile belirlenmiştir:

$$\chi_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \times 100$$

Burada χ_c kristalinite derecesini, ΔH_f erime entalpisini ve ΔH_f^0 denge erime sıcaklığındaki tamamen kristalin malzemenin erime entalpisini belirtir. PP için $\Delta H_f^0 = 207 \text{ J/g}$ 'dır [93].

3. BÖLÜM

BULGULAR

Bu bölümde, materyal ve yöntem bölümünde belirtilen aşamalarda yapılan çalışmaların bulguları tablo ve grafik şeklinde özetlenmiştir.

3.1. Diatomit Numunelerinin XRF Analiz Bulguları

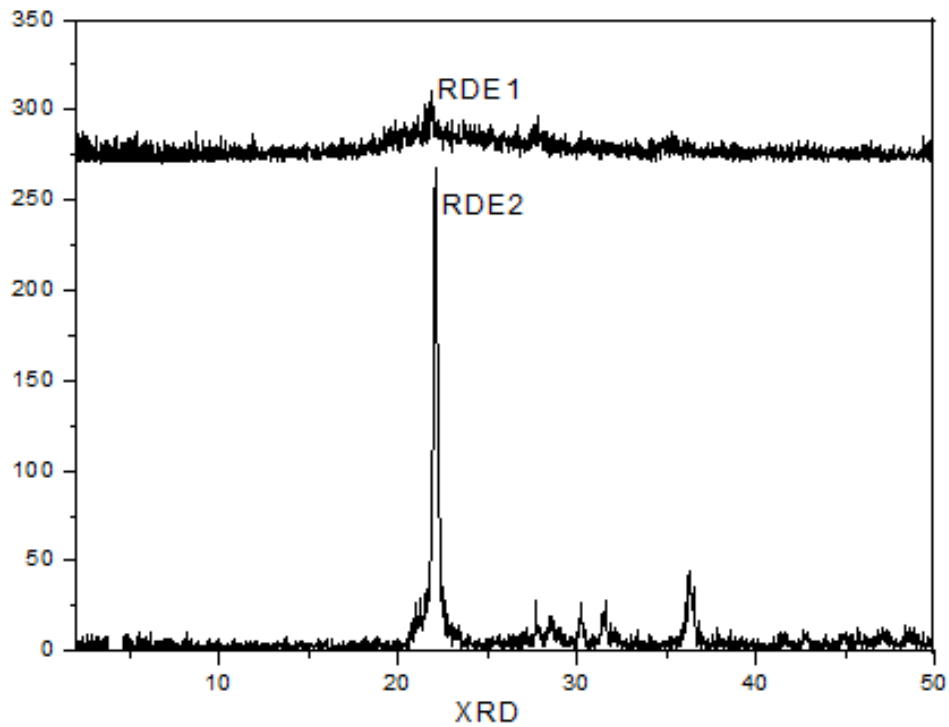
RDE1 ve RDE2 numunelerinin XRF analizi bulguları Tablo 3.1’de verilmiştir. Analiz bulguları RDE2 numunesinin RDE1 numunesine göre %5 daha fazla SiO₂ içerdiğini göstermektedir. Ayrıca her iki numunenin yapısında da eser miktarda safsızlıklar bulunmaktadır. Piyasada kullanılan diatomitlerin en az % 84 oranında SiO₂ içerdiği, dolayısıyla çalışmada kullanılan diatomitlerin endüstriyel uygulamalar için uygun olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.1. Diatomit numunelerinin (RDE1 ve RDE2) ihtiva ettikleri bileşikler ve % değerleri.

Element Adı	RDE1 (%)	RDE2(%)
SiO ₂	84.41	89.70
SrO	4.60	0.11
CaO	2.19	7.29
SO ₃	2.74	0.02
Al ₂ O ₃	1.92	0.78
Fe ₂ O ₃	1.14	0.30
MgO	1.14	0.23
K ₂ O	0.35	0.12
TiO ₂	0.09	0.06
Cl	0.04	0.02
Na ₂ O	0.38	1.01
P ₂ O ₅	0.02	0.04

3.2. Diatomit Numunelerinin XRD Analiz Bulguları

RDE1 ve RDE2 numunelerinin XRD analizi bulguları Şekil 3.1’de verilmiştir. RDE1 yaklaşık $2\theta=21^\circ$ ve 23.7° ’de pik verirken, RDE2 $2\theta = 30.2^\circ$ ve 36.4° ’de pik vermektedir. Ayrıca her iki numune 21.8° ’de keskin bir pik vermektedir. RDE1 numunesi amorf silika yapısına ait karakteristik pikler göstermesinin yanı sıra kristalin yapıya ait karakteristik pikler de göstermektedir. RDE2 numunesi ise sadece kristalin yapıya ait pikler göstermektedir. Modifiye işlemi diatomitlerin kimyasal yapısında değişime neden olmayacağı için sadece ham diatomitlerin XRD analizi yapılmıştır.



Şekil 3.1. Ham diatomit numunelerinin XRD analizi bulguları.

3.3. Diatomit Numunelerinin BET Analiz Bulguları

Diatomit numunelerinin öğütme öncesi ve sonrası BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu bulguları Tablo 3.2’de verilmiştir. RDE1 numunesinin yüzey alanı RDE2 numunesine nazaran daha yüksek çıkmıştır. Öğütme işleminin yüzey alanını arttırdığı, gözenek boyutunu ise anlamlı bir şekilde azalttığı Tablo 3.2’den görülmektedir.

Tablo 3.1. Diatomit numunelerinin öğütme öncesi ve sonrası BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu bulguları.

Numune Adı	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Boyutu (Å)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
RDE1	6.48	240	0.081934
RDE2	0.22	580	0.003338
DGDE1	19.39	140	0.072608
DGDE2	2.25	140	0.008214

3.4. Diatomit Numunelerinin Tanecik Boyut Analiz Bulguları

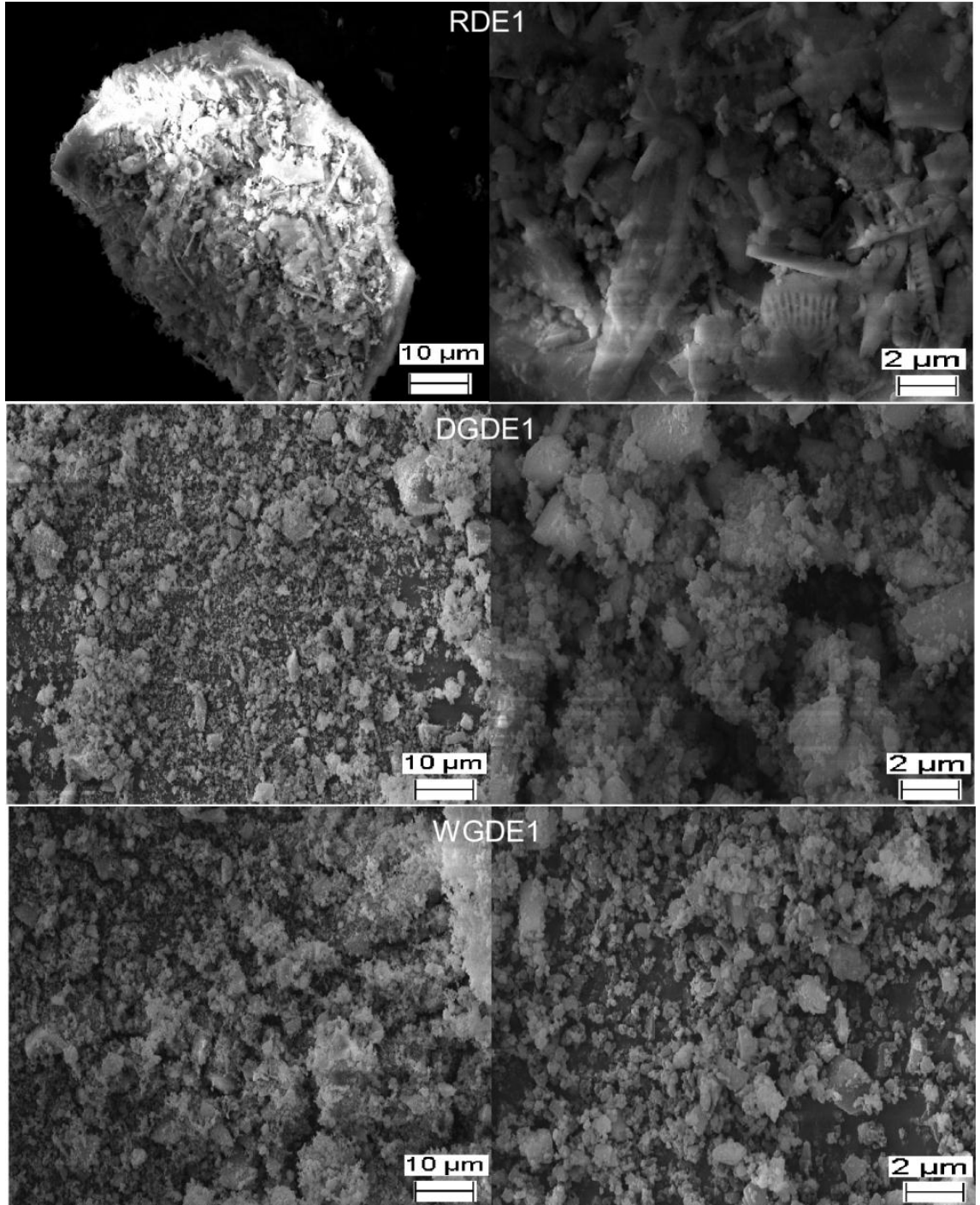
Diatomit numunelerinin tanecik boyut analizi bulguları Tablo 3.3'te verilmiştir. Yapılan çalışmada en düşük tanecik boyutları, 5 mm'lik bilye kullanılarak kuru ortamda 120 dk süreyle yapılan öğütmeyle sağlanmıştır ($d_{10}= 0.80 \mu\text{m}$, $d_{50}= 4.70 \mu\text{m}$, $d_{90}= 21.00 \mu\text{m}$). Genel olarak bakıldığında 5 mm'lik bilye kullanılarak kuru ortamda 48 dk süreyle yapılan öğütmede de benzer sonuçlar elde edilmiştir ($d_{10}= 0.90 \mu\text{m}$, $d_{50}= 5.75 \mu\text{m}$, $d_{90}= 23.80 \mu\text{m}$). Sulu öğütme sonuçlarının da kuru öğütme ile yaklaşık aynı sonucu verdiği görülmüştür (WGDE148-Ø5 için $d_{10}= 0.97 \mu\text{m}$, $d_{50}= 5.30 \mu\text{m}$, $d_{90}= 18.39 \mu\text{m}$). Ayrıca, farklı çapta bilyeler kullanılarak yapılan öğütmelerin iyi sonuç vermediği tespit edilmiştir. RDE2 numunesinin öğütme sonrasında d_{10} değeri biraz yüksek çıkarken, d_{90} değeri RDE1 numunesine nazaran çok daha düşük çıkmıştır. Her defasında sadece 200 g malzeme öğütülebildiği, kompaund üretimi için yüksek miktarlarda öğütme yapılması gerektiği, sulu ortamda öğütme işleminin zorluğu ve numunelerin tanecik boyut analizi sonuçları göz önüne alındığında kuru ortamda 48 dk'lık öğütmenin avantajlı olduğu görülmektedir. Bu nedenle; optimum öğütme koşulları kuru ortam da 48 dk olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.2. Diatomit numunelerinin tanecik boyut analizi bulguları. (W: Islak öğütme, D: Kuru öğütme, RDE1: Aydın ham diatomit, RDE2: İmerys ham diatomit, GDE1: Öğütülmüş Aydın diatomit, GDE2: Öğütülmüş İmerys diatomit, Ø: Bilye çapı, d₁₀: Taneciklerin ağırlıkça %10'un boyutu, d₅₀: Taneciklerin ağırlıkça % 50'sinin boyutu (ortalama tanecik boyutu) ve d₉₀: Taneciklerin ağırlıkça %90'ının boyutudur.

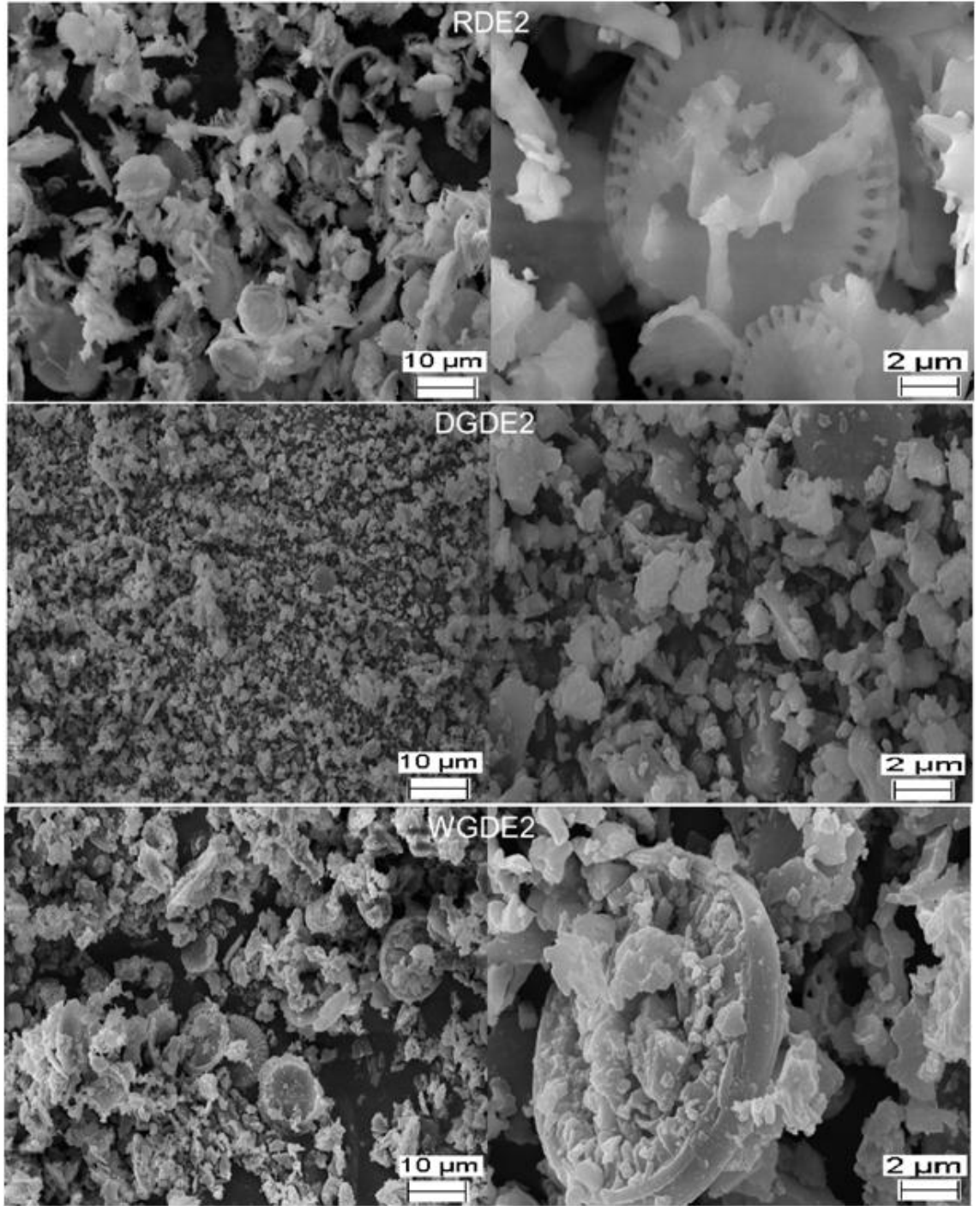
Notasyon	ΣSüre (dk)	Ø (mm)	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)
RDE1	-	-	4.60	23.00	87.50
RDE2	-	-	8.53	20.26	37.54
DGDE1-48- Ø5	48	5	0.90	5.75	23.80
DGDE2-48- Ø5	48	5	1.55	4.69	11.57
DGDE1-78- Ø5	78	5	1.70	20.30	94.70
DGDE1-120- Ø5	120	5	0.80	4.70	21.00
DGDE1-48- Ø0.5	48	0.5	2.31	10.20	58.07
DGDE1-78- Ø0.5	78	0.5	2.40	10.50	63.19
DGDE1-120- Ø0.5	120	0.5	2.12	10.20	77.56
DGDE1-48Ø5 + Ø0.5	48	5+0.5	1.94	10.62	49.39
DGDE1-48 Ø5 + D48 Ø0.5	48+48	5+0.5	1.29	6.77	37.73
DGDE1-48 Ø5 + D78 Ø0.5	48+78	5+0.5	0.98	4.96	33.93
WGDE148-Ø5	48	5	0.97	5.30	18.39
WGDE2-48-Ø5	48	5	1.55	4.69	11.57

3.5. Diatomit Numunelerinin Morfoloji Analiz Bulguları

SEM analizi, diatomitlerin yüzey morfolojisini karakterize etmek için yapılmıştır. Diatomitlerin öğütme öncesi ve sonrası SEM görüntüleri daha detaylı bir gözlem sağlamak için 2000x ve 10000x büyütme ile verilmiştir (Şekil 3.2 ve Şekil 3.3). SEM imajlarına göre RDE2 numunesinin kendine has gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. Ancak 48 dk süresince, sulu ortamda 5 mm çaplı bilyeler ile yapılan öğütme (WGDE2) işleminden sonra RDE2 numunesinin kendisine has gözenekli yapısında biraz bozulmanın olduğu, 48 dk süresince, kuru ortamda 5 mm çaplı bilye ile yapılan öğütme (DGDE2) işleminden sonra ise gözenekli yapının büyük oranda bozulduğu Şekil 3.2'den görülmektedir. RDE1 numunesinde ise hem ham hem de öğütülmüş halinde (DGDE1 ve WGDE1) gözenekli yapı gözlenmemiştir (Şekil 3.3).



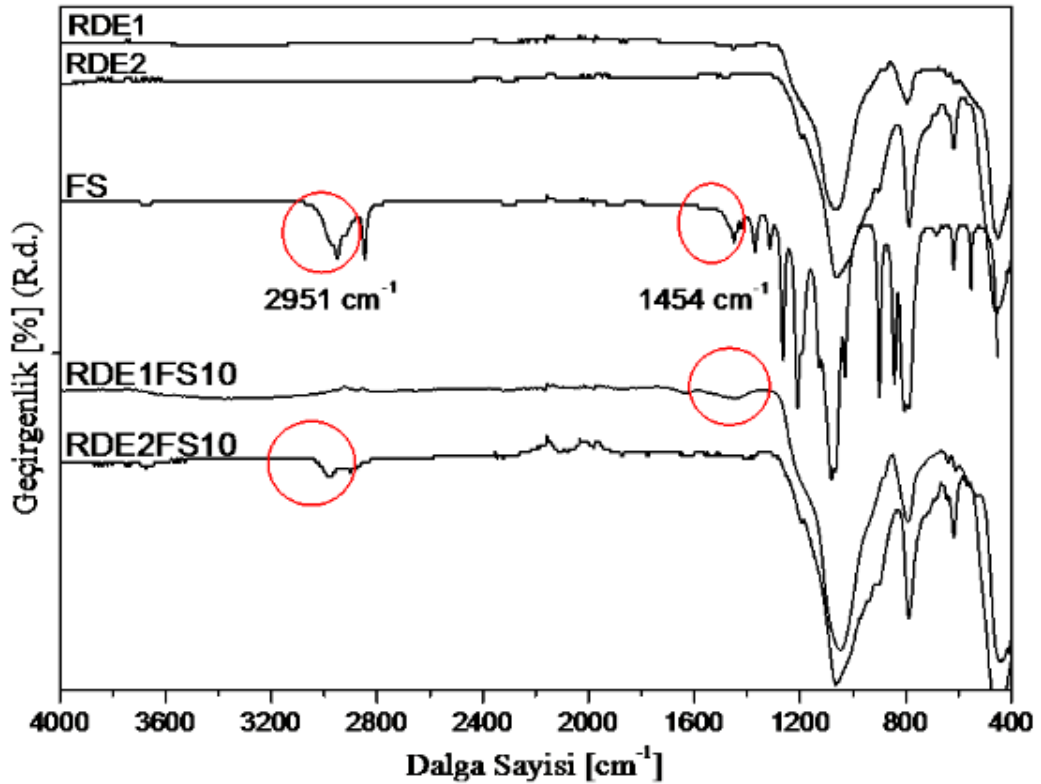
Şekil 3.2. RDE1, DGDE1 ve WGDE1 numunelerinin SEM görüntüleri (RDE1: Aydın ham diatomit, DGDE1: Kuru öğütülmüş Aydın ham diatomiti, WGDE1: Islak öğütülmüş Aydın ham diatomiti)



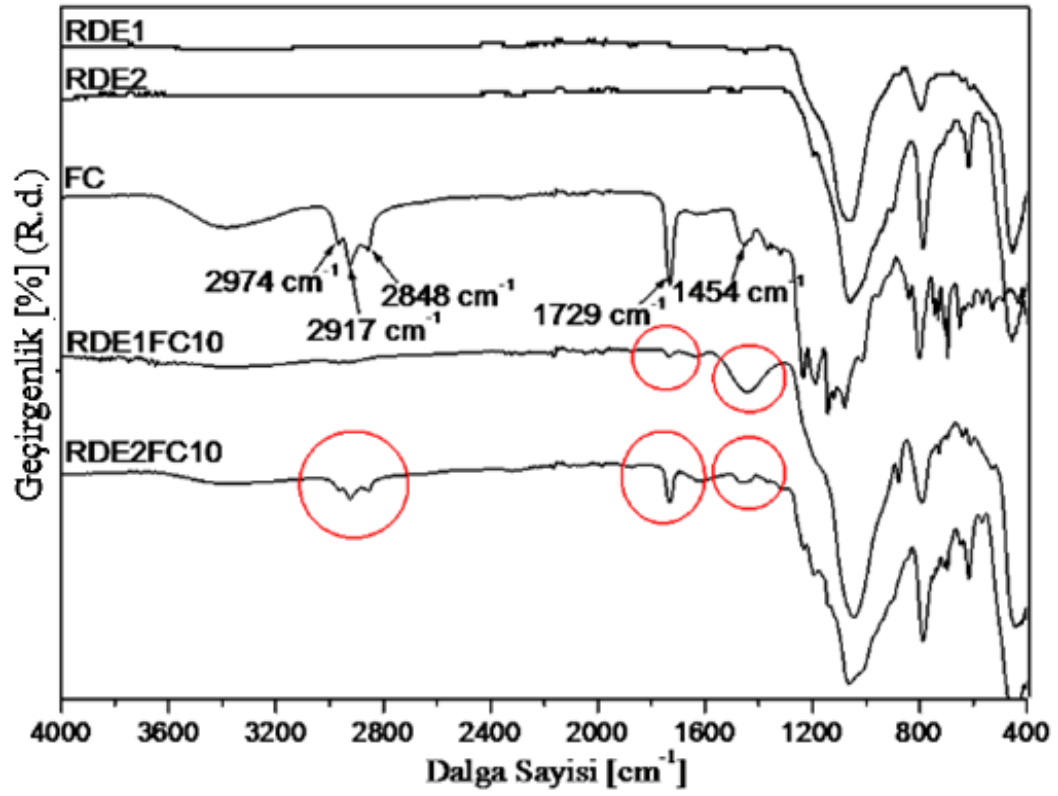
Şekil 3.3. RDE2, DGDE2 ve WGDE2 numunelerinin SEM görüntüleri (RDE2: İmerys ham diatomit, DGDE2: Kuru öğütülmüş İmerys ham diatomiti, WGDE2: Islak öğütülmüş İmerys ham diatomiti)

3.6. Diatomit Numunelerinin Yüzey Modifikasyon Analiz Bulguları

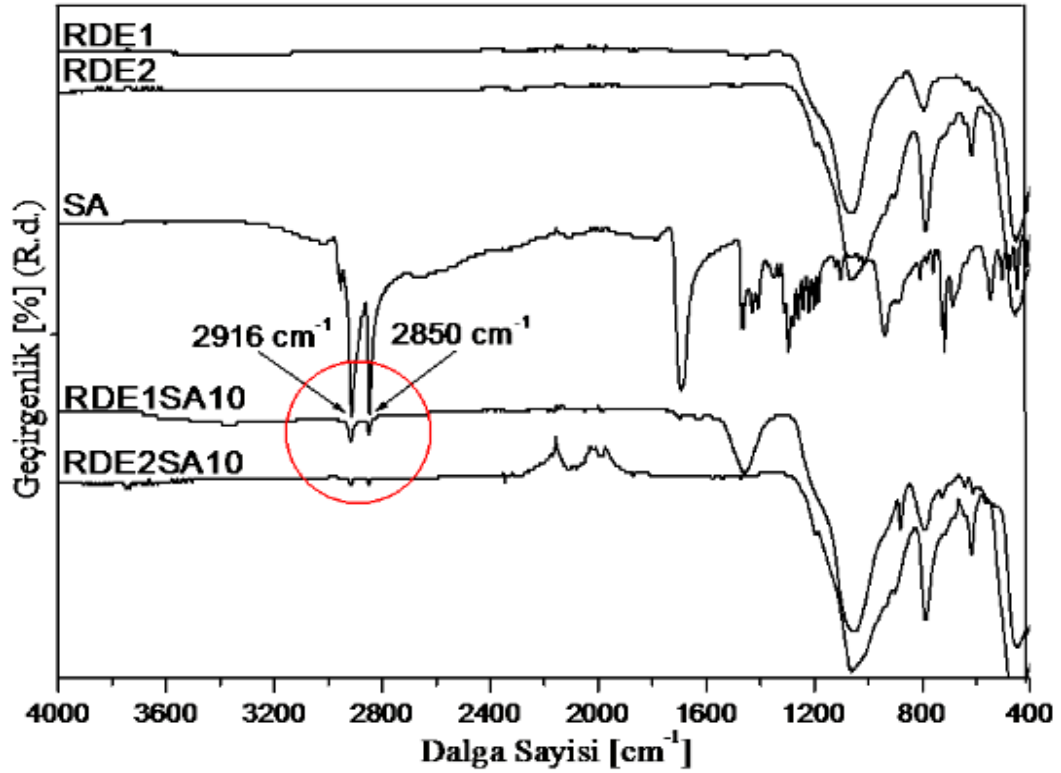
Diatomit numunelerinin yüzey modifikasyon işleminin başarılı bir şekilde meydana gelidğini göstermek için, FTIR, TGA ve EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. %1'lik modifikasyon ajanı miktarı çok düşük olduğu ve tespit edilememe riskinden dolayı karakterizasyonlarda %10'luk modifikasyon ajanı ile modifiye edilen numuneler kullanılmıştır. Malzemenin öğütülmüş olup olmaması modifikasyonu etkilemediği için yüzey modifikasyon analizlerinde sadece öğütme yapılmamış numuneler incelenmiştir. Diatomit numunelerinin ve kimyasalların FTIR analizi bulguları Şekil 3.4-3.6 arasında verilmiştir. RDE1 ve RDE2 numunelerinin FTIR spektrogramları 793 ve 1062 cm^{-1} 'de karakteristik geniş bir bant göstermektedirler. Bu bantlara ek olarak, RDE2 numunesi 618 cm^{-1} 'de yeni bir bant göstermektedir. Florosilanın IR spektrumunda temel titreşim frekans absorpsiyonları $1072, 844, 1031, 1266, 2948, 2845, 1448\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında görülmektedir.



Şekil 3. 4. Ham ve florosilan ile modifiye edilmiş diatomit numunelerinin FTIR analizi bulguları.

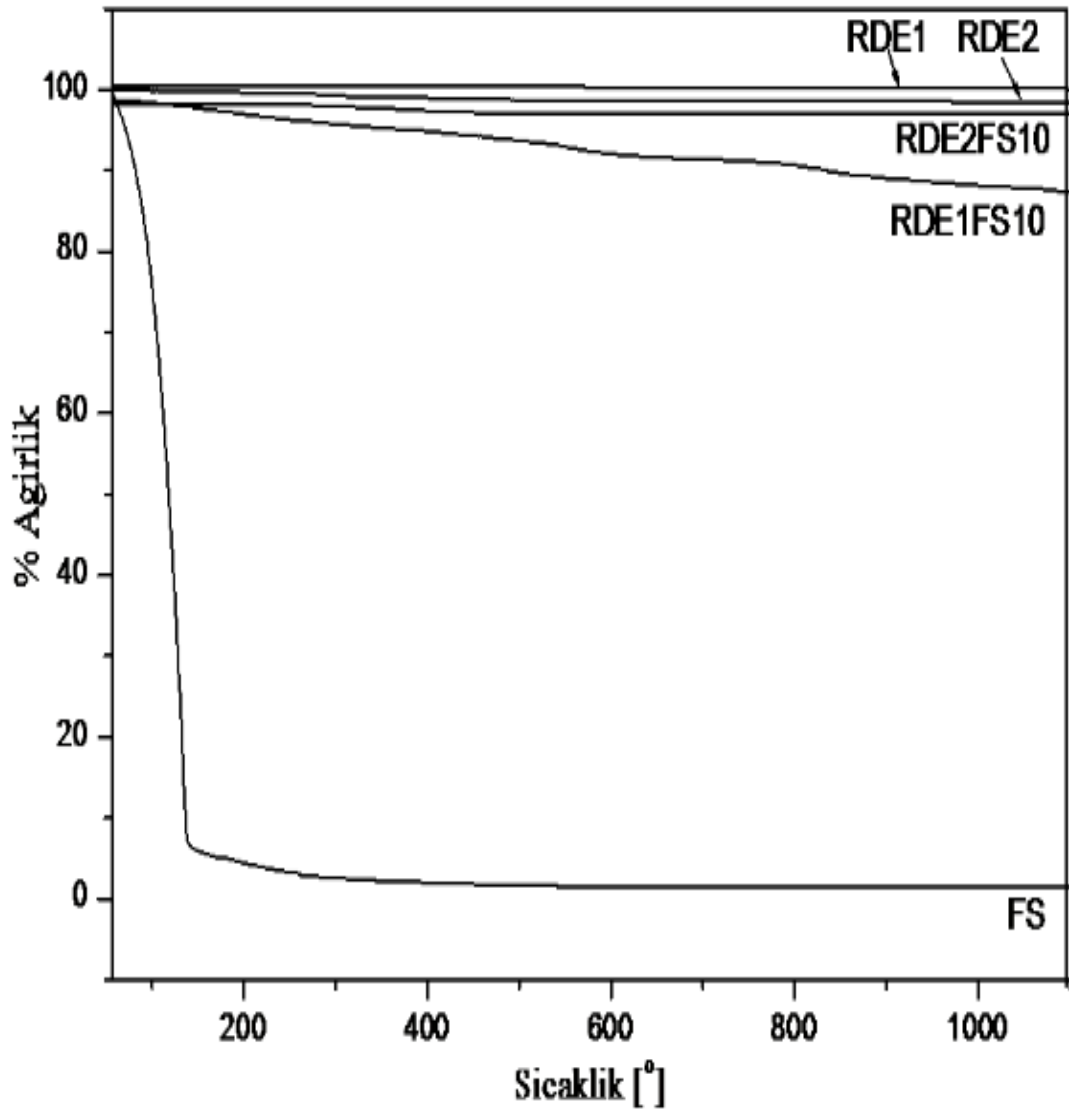


Şekil 3.5. Ham ve florokarbon ile modifiye edilmiş diatomit numunelerinin FTIR analizi bulguları.

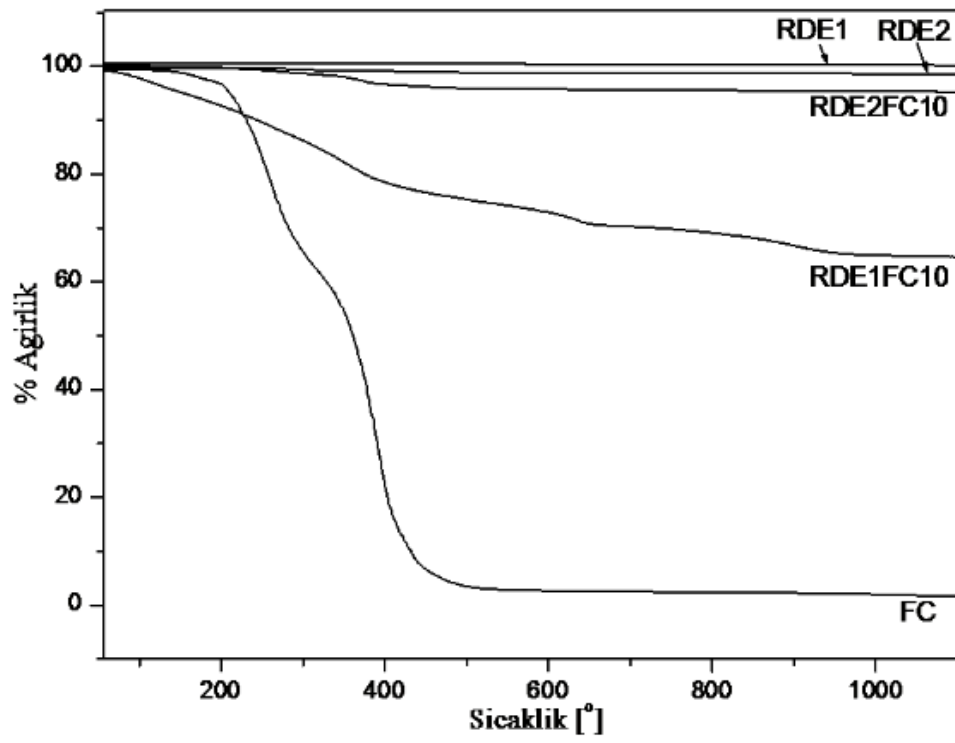


Şekil 3.6. Ham ve stearik asit ile modifiye edilmiş diatomit numunelerinin FTIR analizi bulguları

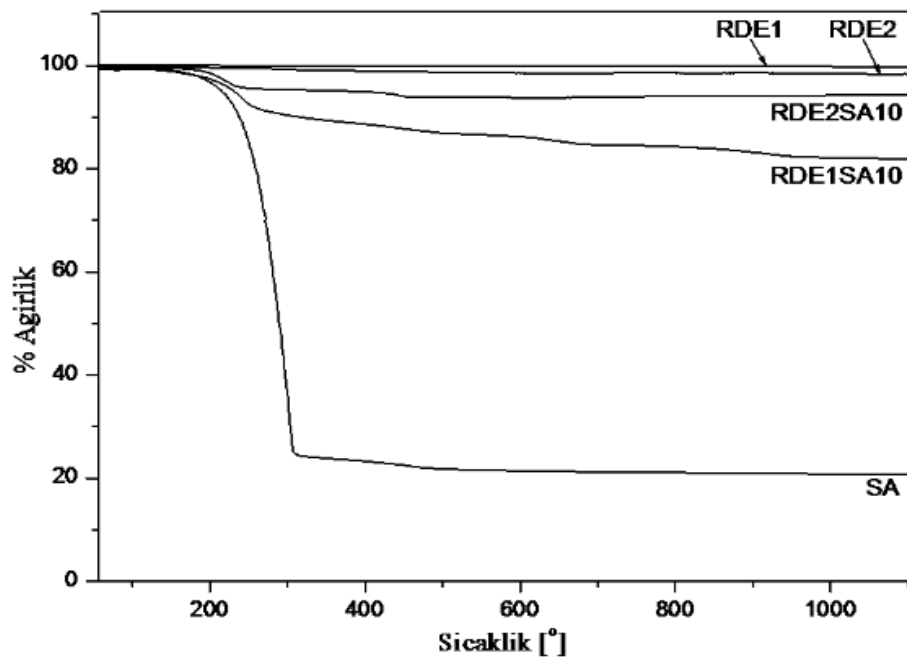
Yüzeyi modifiye edilmiş diatomitlerin ve kimyasalların (FS, FC ve SA) TG grafikleri Şekil 3.7-3.9 arasında verilmiştir. Ham diatomitlerin ve RDE2 diatomitleri kullanarak modifiye edilmiş diatomitlerin (RDE2FS10, RDE2FC10 ve RDE2SA10) yapısında dikkate değer bir parçalanma gözlenmezken, kimyasalların ve RDE1 diatomitleri kullanarak modifiye edilmiş diatomitlerin (RDE1FS10, RDE1FC10 ve RDE1SA10) yapısında parçalanma meydana gelmiştir.



Şekil 3.7. Ham ve florosilan ile modifiye edilmiş diatomit numunelerinin TG analizi bulguları.

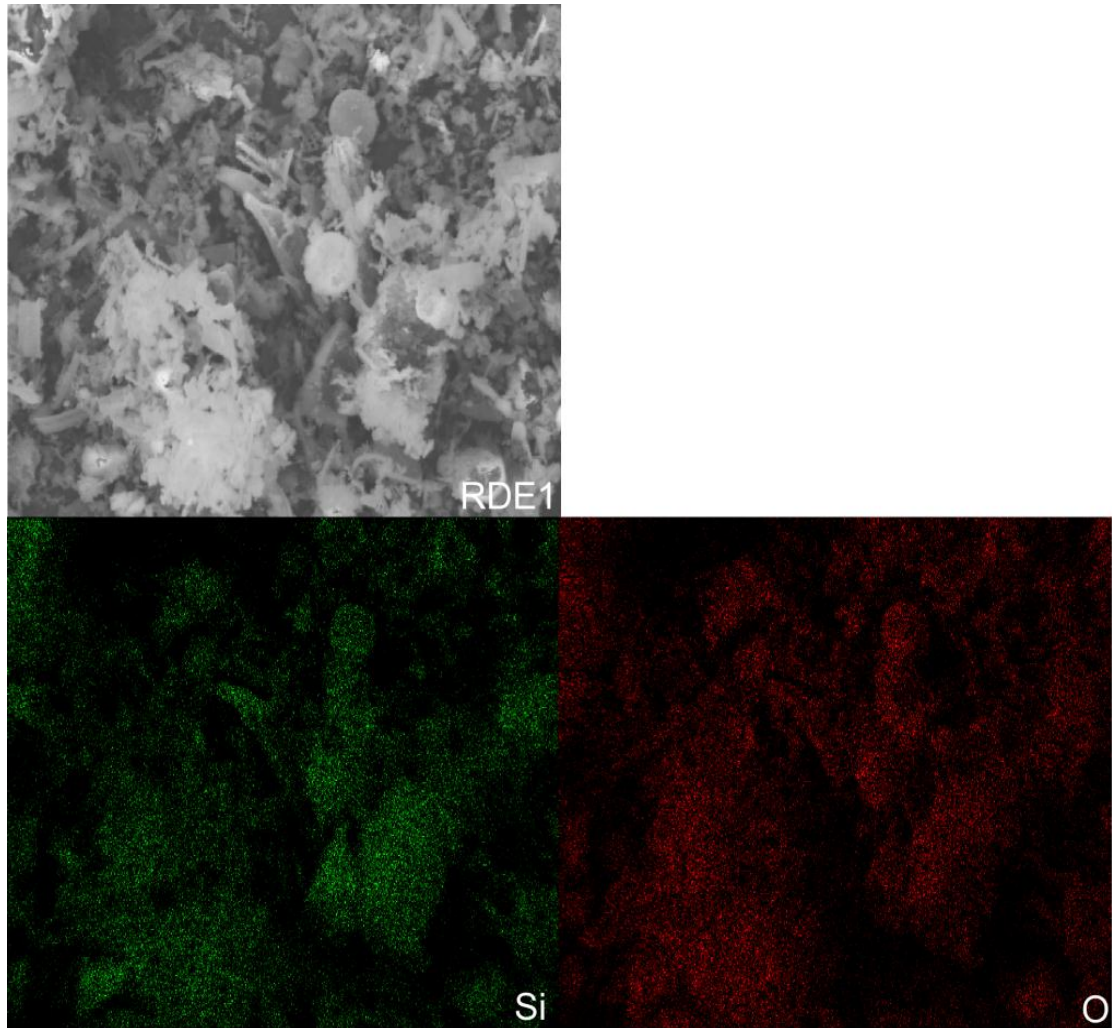


Şekil 3.8. Ham ve florokarbon ile modifiye edilmiş diatomit numunelerinin TG analizi bulguları.

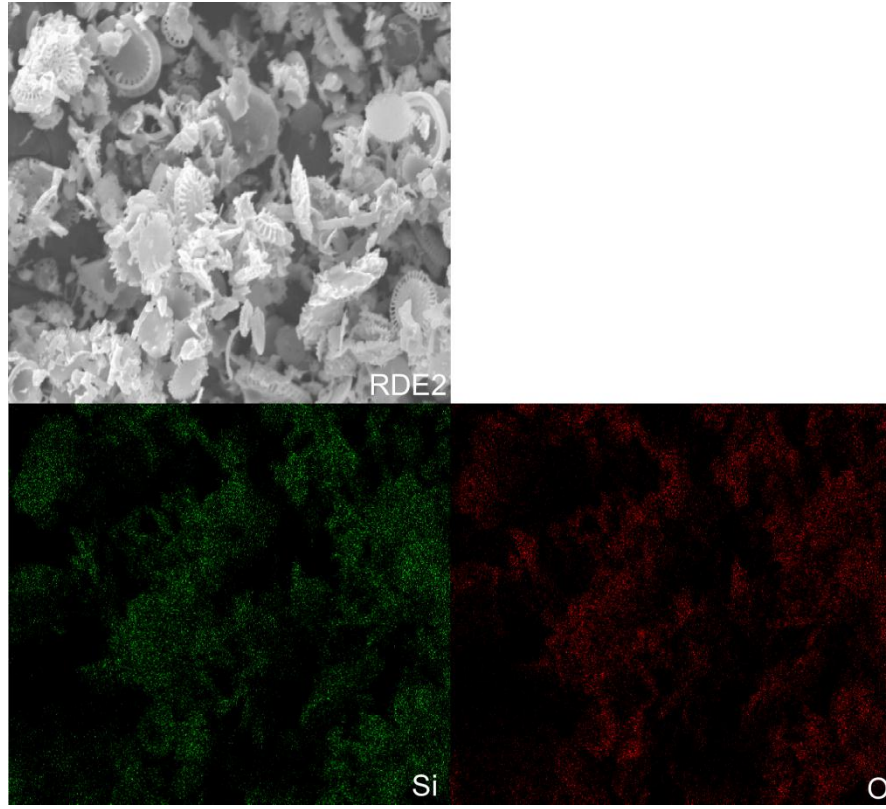


Şekil 3.9. Ham ve stearik asit ile modifiye edilmiş diatomit numunelerinin TG analizi bulguları.

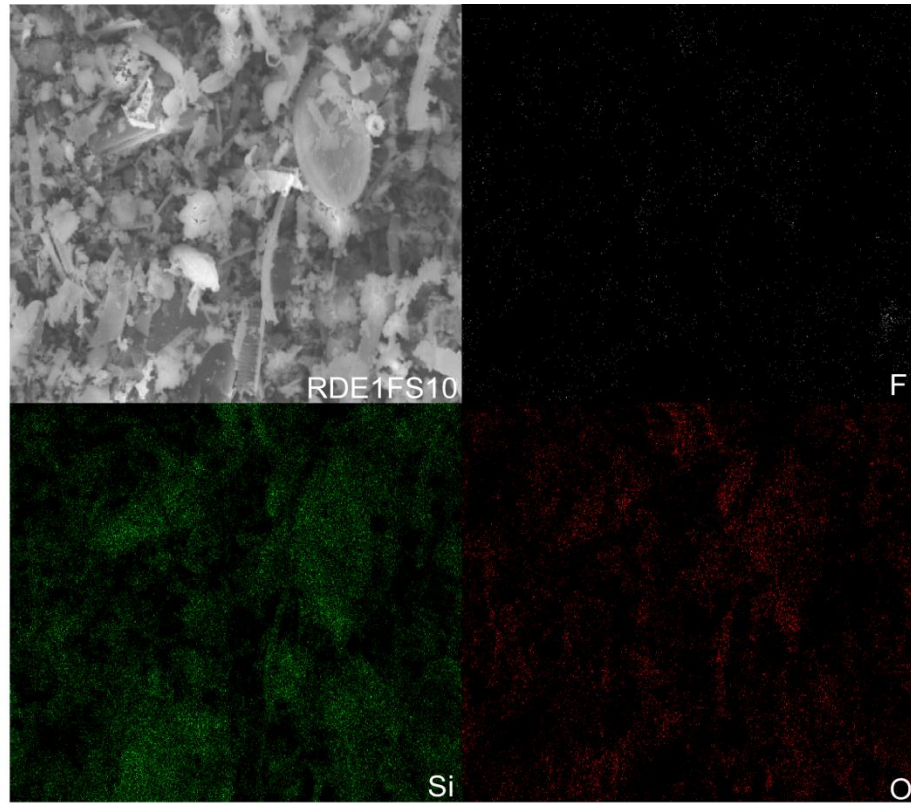
Modifiye edilmiş ve edilmemiş diatomit numunelerinin EDX analizi bulguları Şekil 3.10-3.17 ve Tablo 3.4'te verilmiştir. EDX analizinde belirli bir bölge taranmış ve ilgili elementler hem görsel elementel haritalama (mapping) hem de %'sel olarak verilmiştir. Modifikasyon ajanı miktarı az olduğu ve şekiller de küçültüldüğü için görsel elementel haritalamalar çok iyi gözükmemekte, ancak yorumlamada tablodaki değerler yardımcı olmaktadır. Diatomitlerin ana elementleri, yani Si ve O sırası ile yeşil ve kırmızı renkte gösterilmiştir. FS ve FC'de incelenen element flor (F), SA'da incelenen element karbon (C) olup bu elementler beyaz renkte verilmiştir. Düşük miktarlarından dolayı hemen hemen hiç farkedilememelerine rağmen FS veya FC ile modifiye edilen diatomit yüzeylerde F ve SA ile muamele edilen yüzeylerde C tespit edilmiştir.



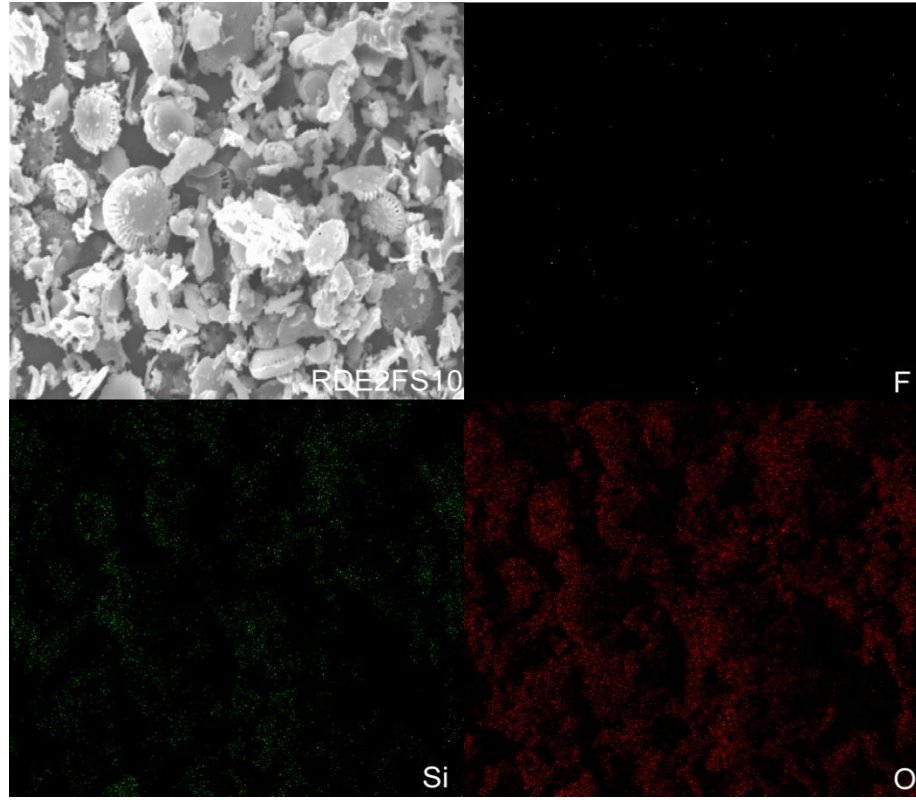
Şekil 3.10. RDE1 numunesinin EDX analizi bulguları.



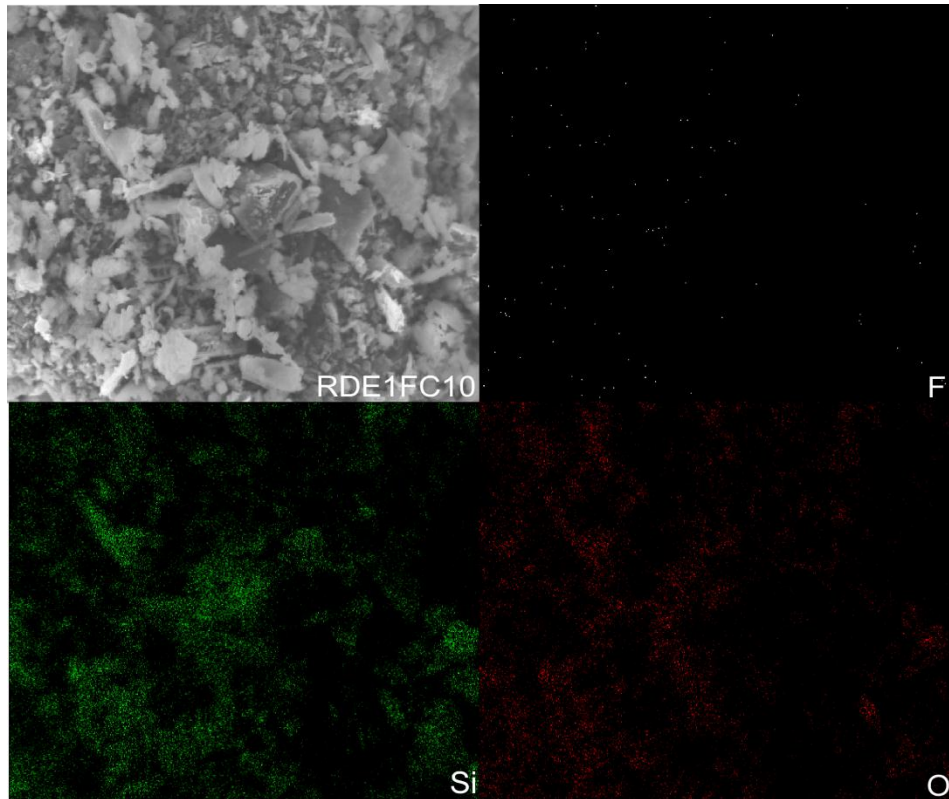
Şekil 3.11. RDE2 numunesinin EDX analizi bulguları.



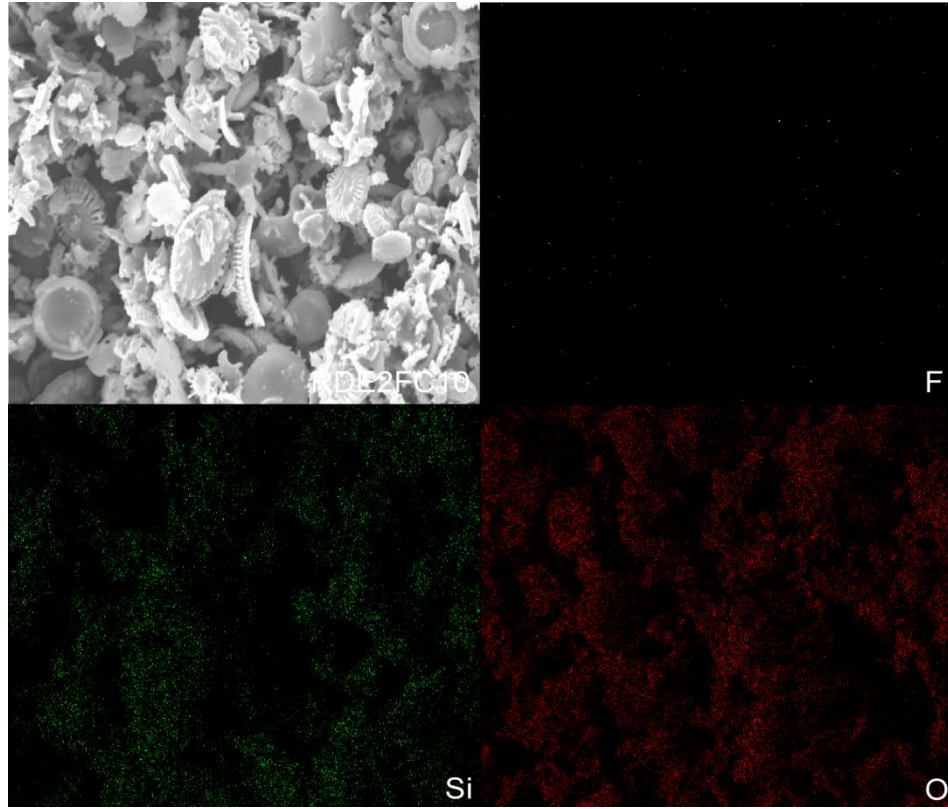
Şekil 3.12. RDE1FS10 numunesinin EDX analizi bulguları.



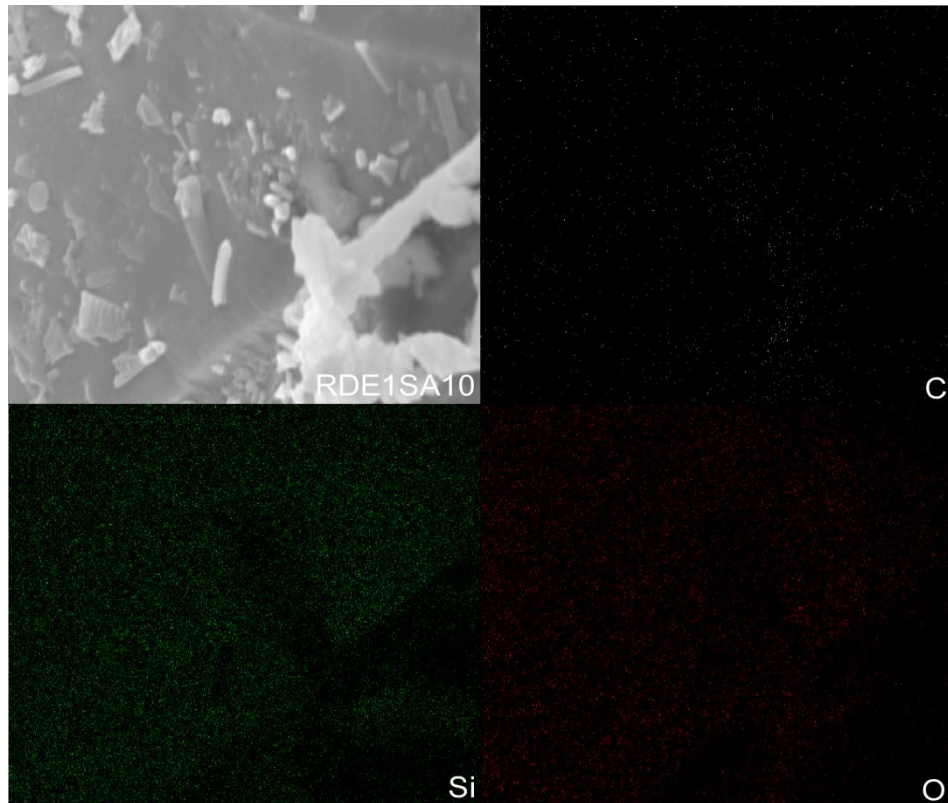
Şekil 3.13. RDE2FS10 numunesinin EDX analizi bulguları.



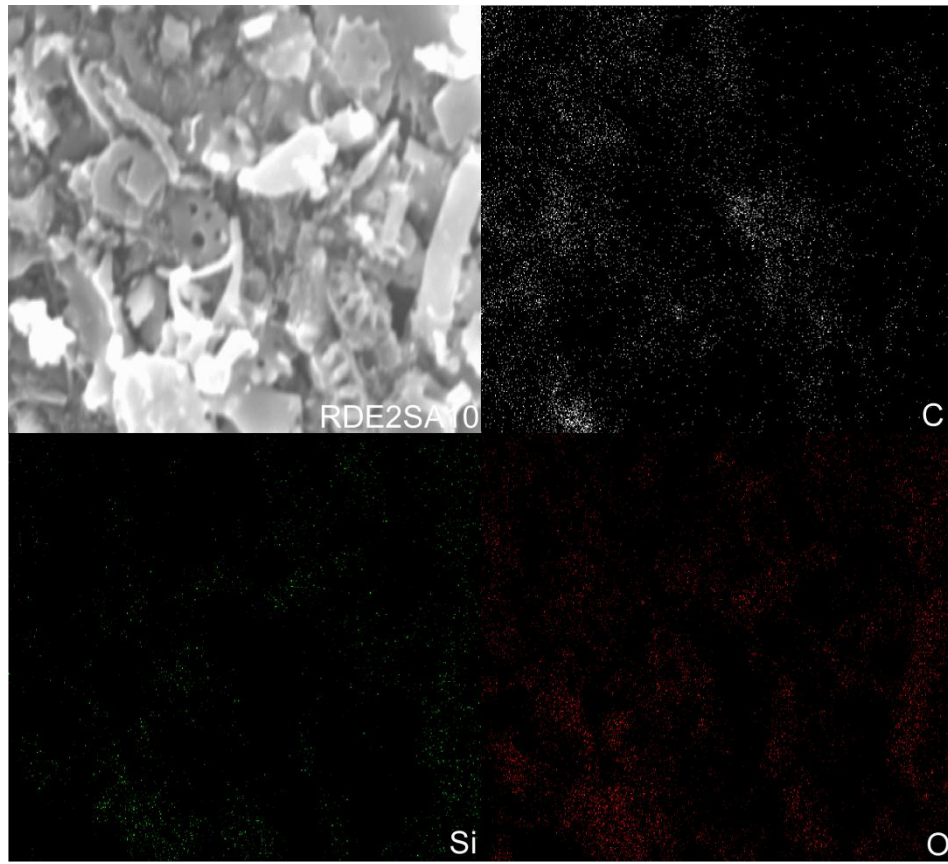
Şekil 3.14. RDE1FC10 numunesinin EDX analizi bulguları.



Şekil 3.15. RDE2FC10 numunesinin EDX analizi bulguları.



Şekil 3.16. RDE1SA10 numunesinin EDX analizi bulguları.



Şekil 3.17. RDE2SA10 numunesinin EDX analizi bulguları.

Tablo 3.3. Diatomitlerin yapısında bulunan Si, O, F, C elementlerinin % olarak miktarları.

Numune Adı	Si (%)	O (%)	F (%)	C (%)
RDE1	42.4	54.3	-	-
RDE1FS10	40.5	52.2	4.07	-
RDE1FC10	36.1	54.3	2.27	-
RDE1SA10	33.6	54.3	-	11.4
RDE2	44.8	50.63	-	-
RDE2FS10	42.8	51.4	1.41	-
RDE2FC10	45.2	48.2	1.59	-
RDE2SA10	19.3	36.1	-	43.2

3.7. Diatomit Numunelerinin Temas Açısı Analiz Bulguları

Bu çalışmanın amacı; suyu sevmeyen, yağı seven ve sulu ortamda yağı absorblama yeteneği olan bir malzeme üretmek olduğu için temas açısı ölçümleri farklı şekillerde gerçekleştirilmiştir. Diatomit numunelerinin su ve yağa karşı ilgisini ölçmek için hava ortamında su ve yağ damlatılarak ölçümler yapılmıştır. Ayrıca malzemenin su ortamındaki seçici yağ absorblama davranışını belirlemek için diatomitin silme bir şekilde tamamen su ile ıslatıldığı durumda üzerine yağ damlatılmış ve ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ham diatomitlerin (RDE1 ve RDE2) üzerine saf su veya keten yağı damlatıldığında hızlı bir şekilde emilimin gerçekleştiği ve temas açısının tespit edilemediği görülmüştür.

Genel olarak bakıldığında RDE1 ve DGDE1 numuneleri arasında büyük farklılıkların olmadığı söylenebilir. FS ile % 1 ve % 10 modifikasyon oranlarına bakıldığında ise sadece RDE1FS10 numunesinin hava ortamında su ve su ortamında yağ temas açılarının nispeten yüksek olduğu, ancak bu açı değerlerinin 90° 'den küçük olması nedeniyle bu farkın önemsiz olduğu ifade edilebilir (Şekil 3.18). RDE2 numunesinde de benzer sonuçlar görülmekle beraber % 10 FS ile yüzey modifikasyonu sonrasında numunelerin (RDE2FS10 ve DGDE2FS10) hidrofobluk özelliklerinde dikkate değer bir değişim ($RDE2FS10$ ve $DGDE2FS10 > 109^\circ$) gözlemlenirken oleofilik özelliklerinde bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 3.19).

Genel olarak bakıldığında öğütmeden bağımsız olarak %1 FC işlemi RDE1 numunesinin su, yağ ve suda yağ temas açısı değerlerini pek değiştirmemiştir. Ancak %10 FC ile işlem görmüş RDE1 numunesinin ($RDE1FC10$) su (140°) ve yağ (110°) temas açıları yüksek çıkarken suda yağ temas açısı (38°) düşük çıkmıştır (Şekil 3.20).

RDE2 numunesinde ise daha farklı sonuçlar elde edilmiştir. Öğütmenin yapıp yapılmaması temas açısı değerlerini pek değiştirmemiştir. Sadece % 1'lik FC işlemi bile su ve yağ temas açılarını 90° 'nin çok üzerine çıkarmış, ancak suda yağ temas açısı değeri 90° 'nin altında çıkmıştır. Modifikasyon ajanı miktarının % 1'den % 10'a çıkarılması özellikle su ve yağ temas açısı değerlerini daha da arttırmıştır (Şekil 3.21).

RDE1SA1 ve RDE2SA1 numunelerinin su, yağ ve suda yağ temas açısı değerleri çok düşük ($<80^\circ$) çıkmıştır. Ancak kaplama oranı %10'a çıkarıldığında su temas açısı değeri çok yüksek çıkarken yağ ve suda yağ temas açısı değerleri çok düşük ($<50^\circ$) çıkmıştır (Şekil 3.22 ve 3.23). Şekil 3.24 ve 3.25'de tüm sonuçlar toplu bir şekilde gösterilmiştir.

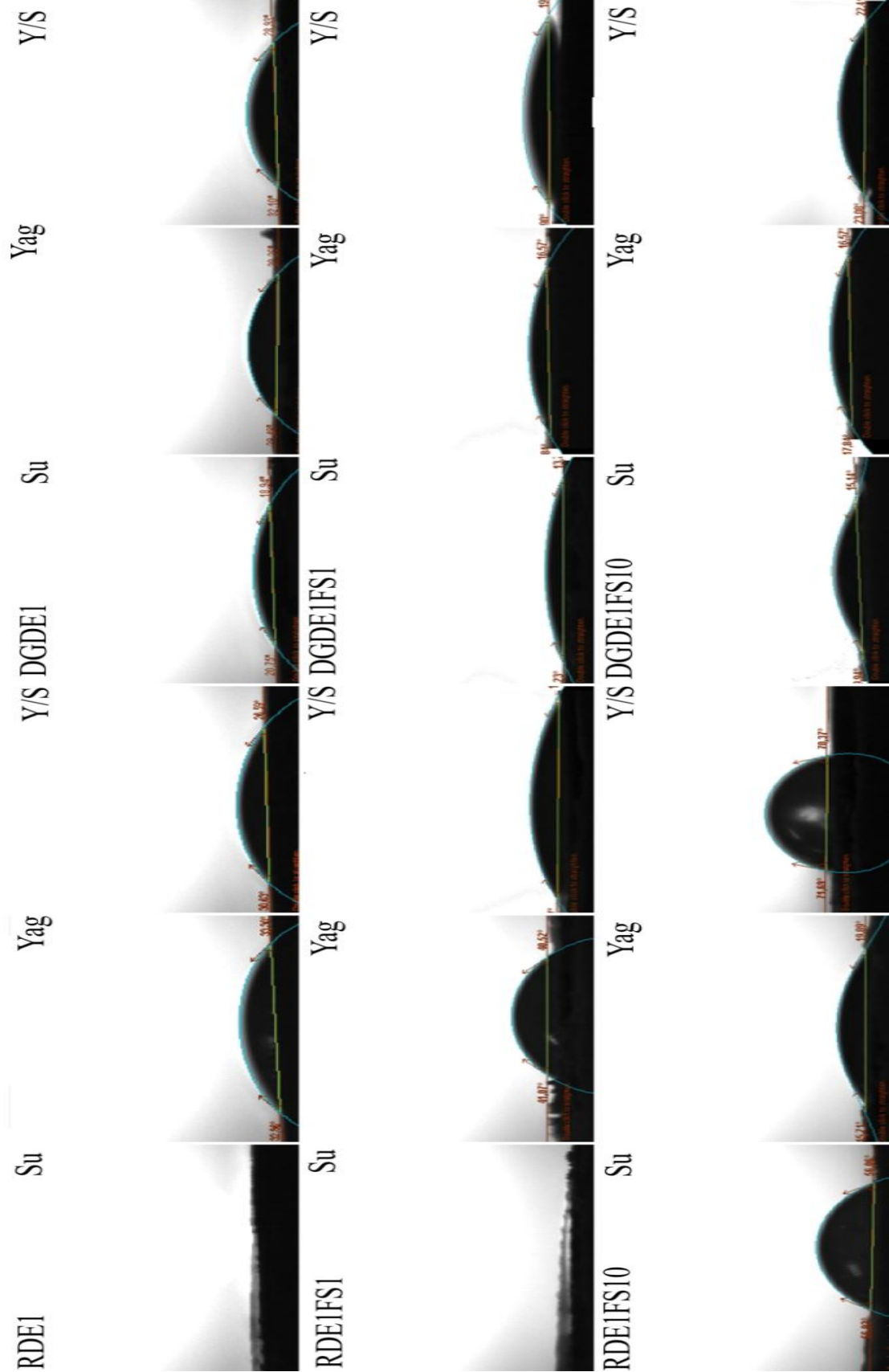
3.8. Diatomit Numunelerinin Yüzey Enerjisi Analiz Bulguları

Ham ve modifiye edilmiş diatomit numunelerinin yüzey enerjisi sonuçları Tablo 3.5'te verilmiştir. İslanabilirlik malzemenin yüzey enerjisi ile doğru orantılıdır. Yani yüksek yüzey enerjisi yüksek ıslanabilirlik ile ilgilidir. En yüksek yüzey enerjisi değerini ham diatomitlerin (RDE1 ve RDE2), en düşük yüzey enerjisi değerlerini de FC ile modifiye edilmiş diatomitlerin (RDE1FC10 ve RDE2FC10) verdiği Tablo 3.5'ten görülmektedir. Ham diatomitlerin yüksek hidrofil ($<7^\circ$), FC ile modifiye edilmiş diatomitlerin ise yüksek hidrofob ($> 122^\circ$) karakteristikleri dikkate alındığında Tablo 3.5'te verilen değerlerin elde edilmesi beklenen bir durumdur.

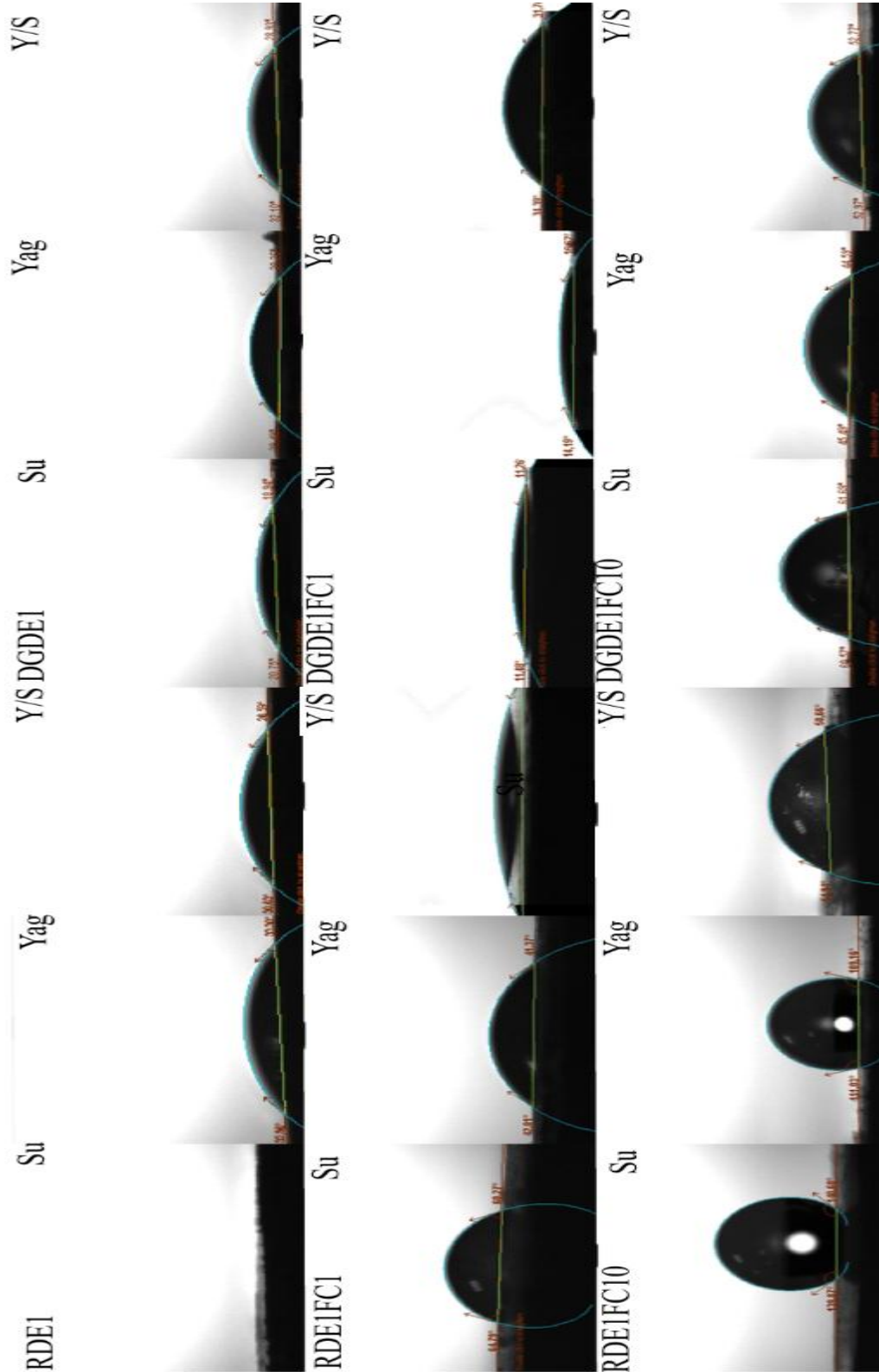
Tablo 3.4. Ham ve modifiye diatomit numunelerinin ortalama yüzey enerjisi bulguları.

Numune Adı	Ortalama Yüzey Enerjisi (dyn/cm)
Keten Yağı*	25.00
RDE1	69.04
RDE2	67.45
RDE1FS10	48.94
RDE2FS10	33.15
RDE1FC10	9.88
RDE2FC10	10.38
RDE1SA10	16.79
RDE2SA10	14.42

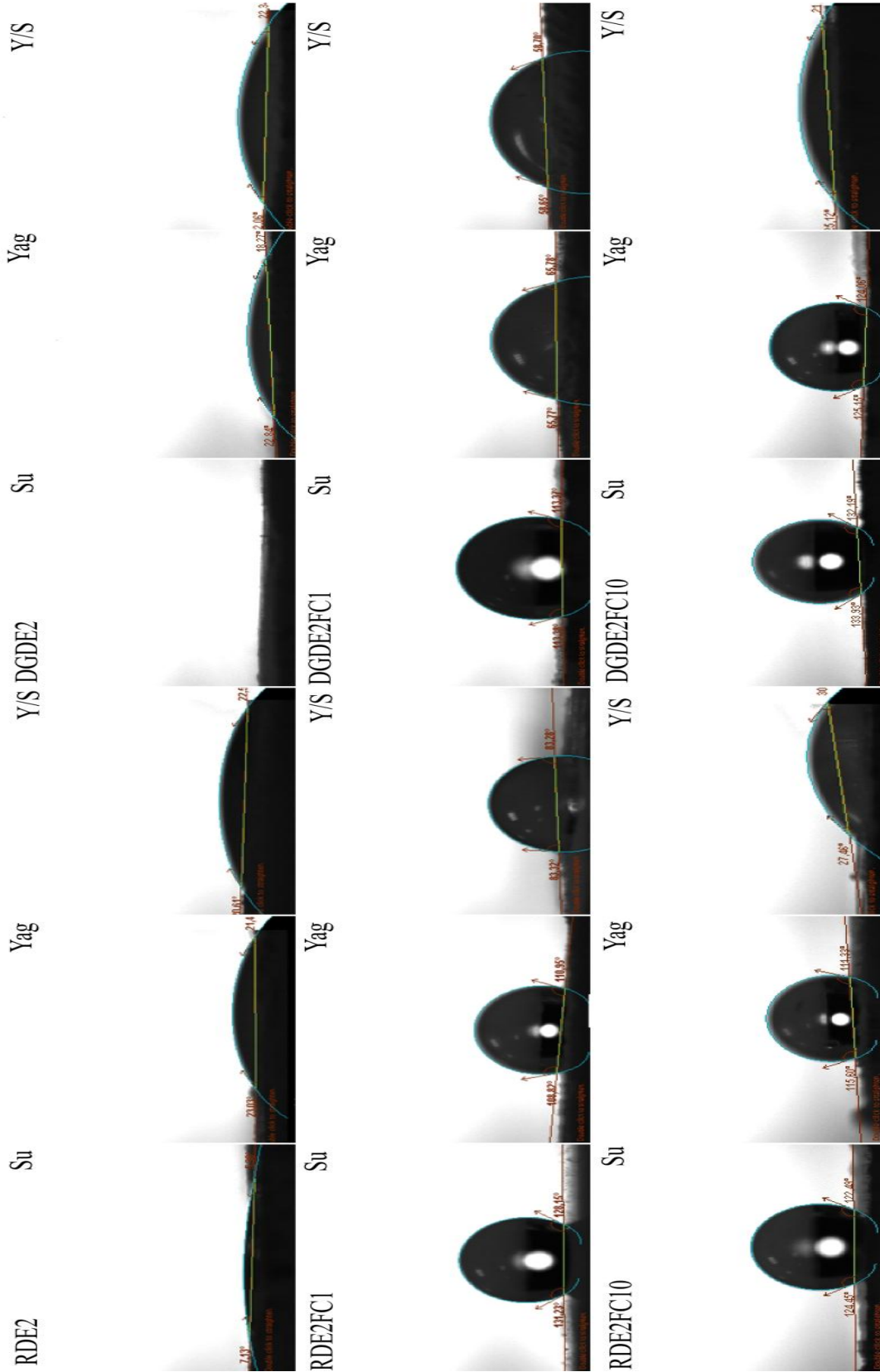
* [94].



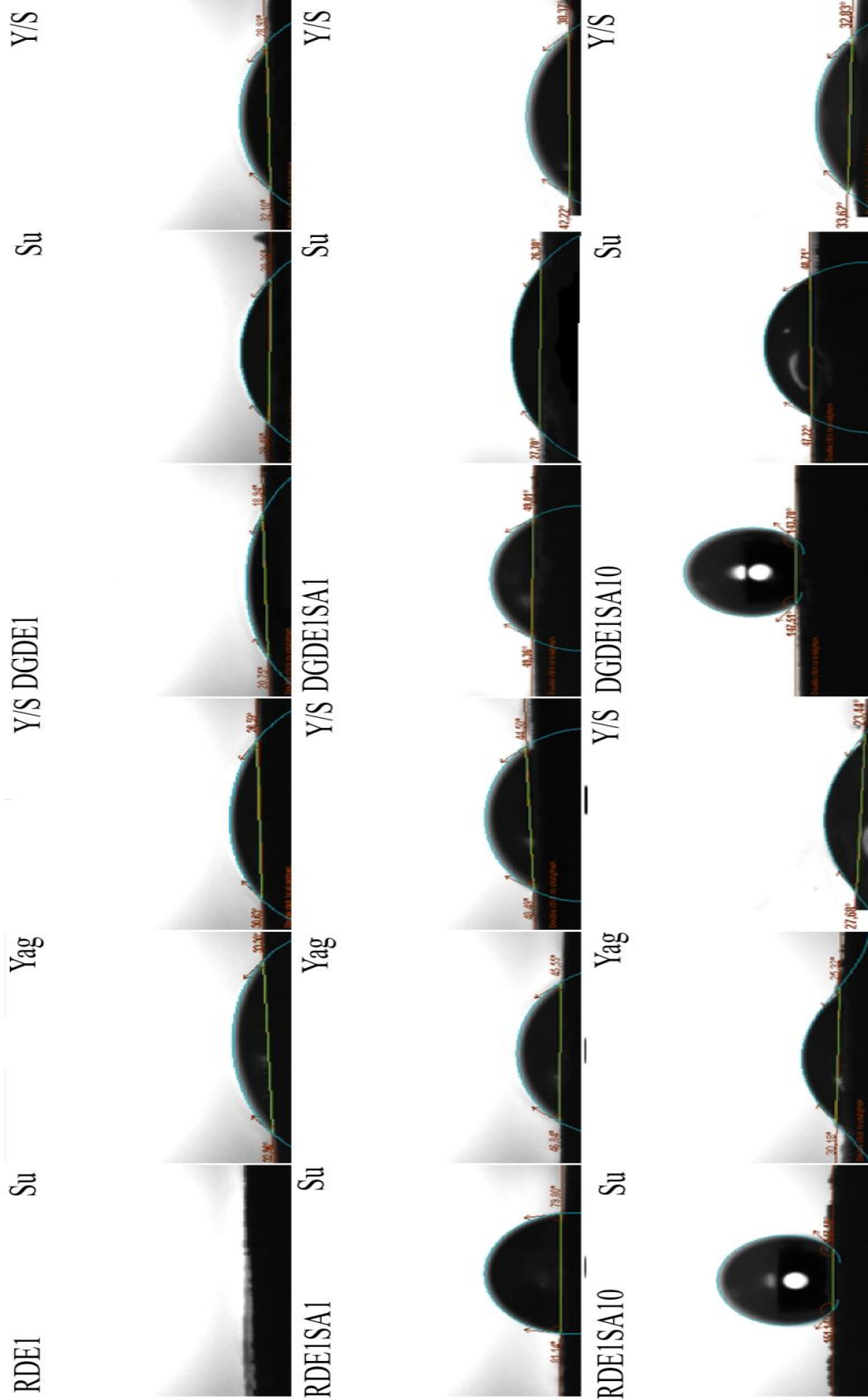
Şekil 3.18. Ham/öğütülmüş, florosilan ile modifiye edilmiş Aydın diatomit numunelerinin destile su ve keten yağı ile hava ve su ortamında temas açısı bulguları. RDE1: Aydın ham diatomit, DGDE1: Kuru öğütülmüş Aydın diatomit, D: Kuru öğütme, FS: Florosilan, 1 ve 10: % modifiye ajanı miktarı, Y/S: Su ortamında yağ.



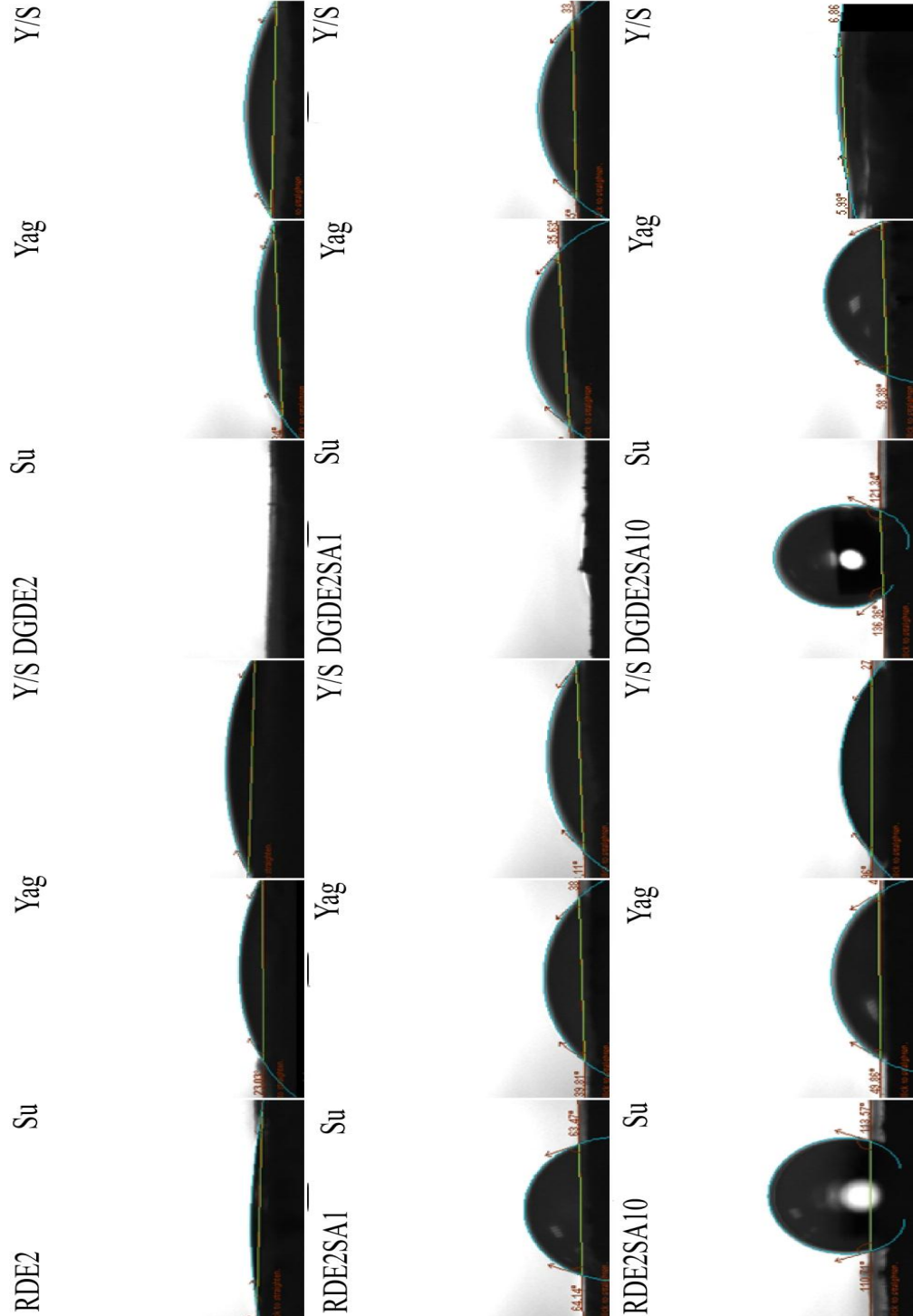
Şekil 3.20. Ham/öğütülmüş, florokarbon ile modifiye edilmiş Aydın diatomit numunelerinin destile su ve keten yağı ile hava ve su ortamında temas açısı bulguları. RDE1: Aydın ham diatomit, DGDE1: Kuru öğütülmüş Aydın diatomit, D: Kuru öğütme, FC: Florokarbon, 1 ve 10: % modifiye ajanı miktarı, Y/S: Su ortamında yağ.



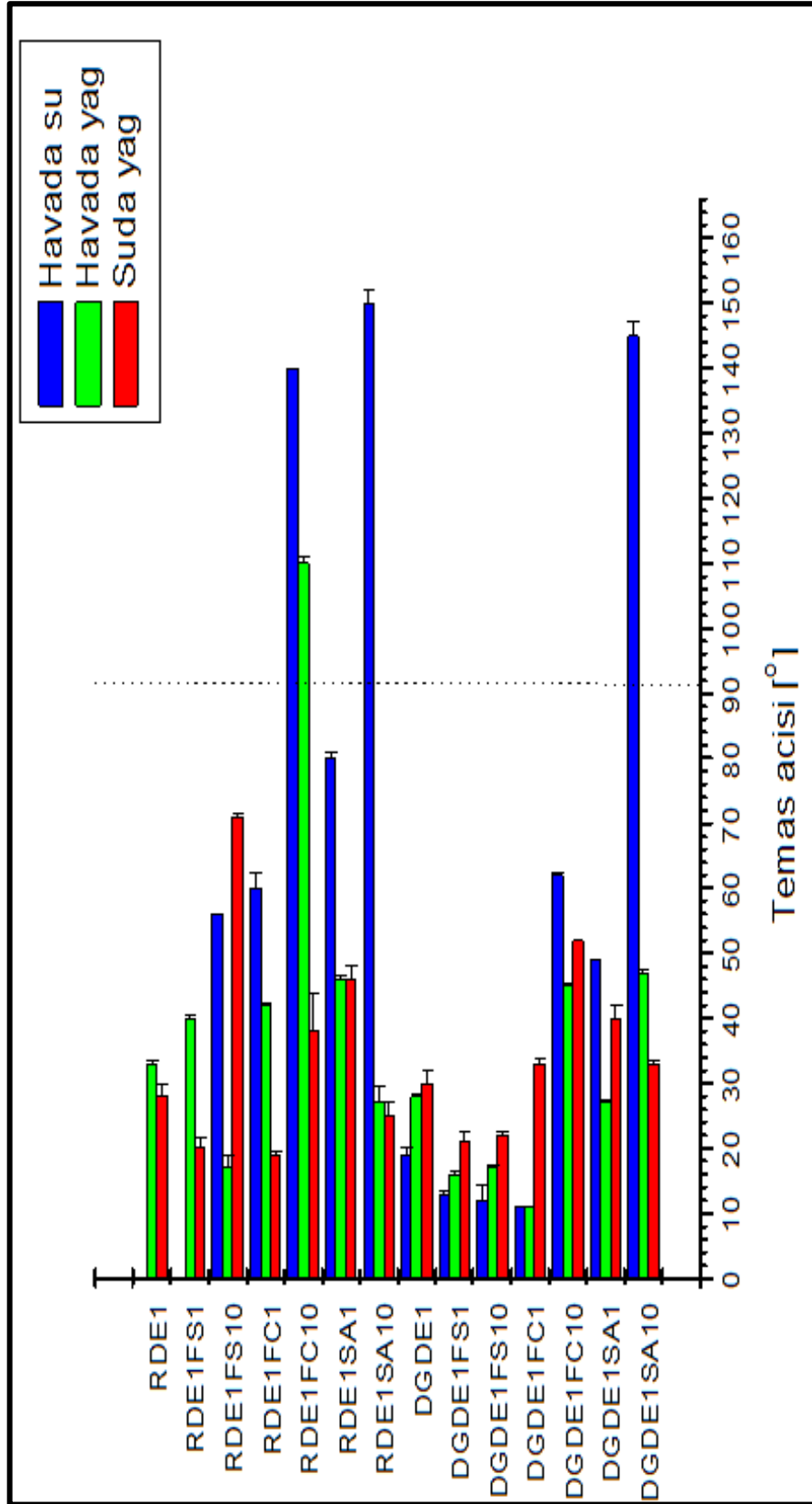
Şekil 3.21. Ham/öğütülmüş, florokarbon ile modifiye edilmiş Imerys diatomit numunelerinin destile su ve keten yağı ile hava ve su ortamında temas açısı bulguları. RDE2: Imerys ham diatomit, DGDE2: Kuru öğütülmüş Imerys diatomit, D: Kuru öğütme, FC: Florokarbon, 1 ve 10: % modifiye ajanı miktarı, Y/S: Su ortamında yağ.



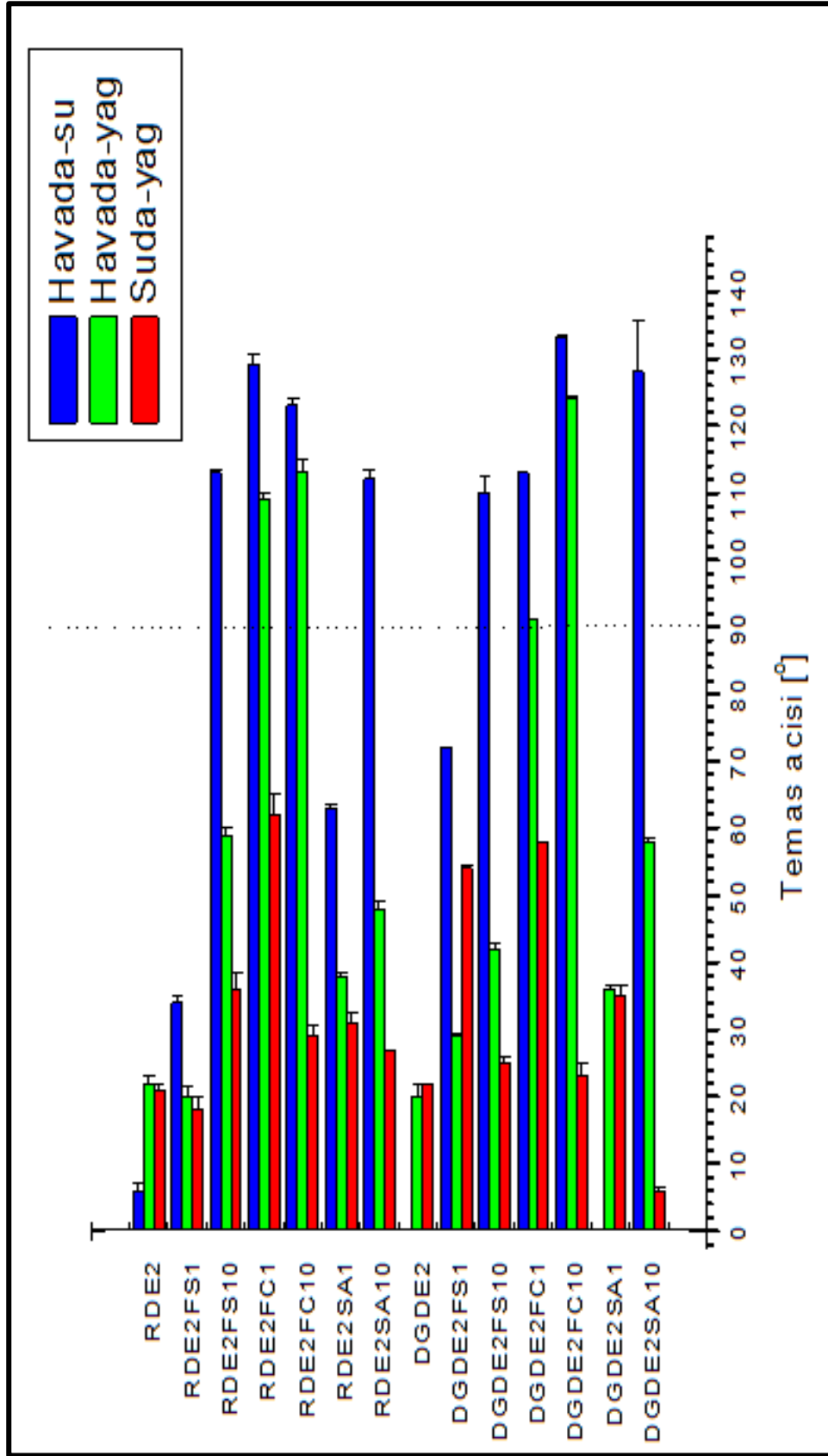
Şekil 3. 22. Ham/öğütülmüş, stearik asit ile modifiye edilmiş Aydın diatomit numunelerinin destile su ve keten yağı ile hava ve su ortamında temas açısı bulguları. RDE1: Aydın ham diatomit, DGDE1: Kuru öğütülmüş Aydın diatomit, D: Kuru öğütme, SA: Stearik asit, 1 ve 10: % modifiye ajanı miktarı, Y/S: Su ortamında yağ.



Şekil 3.23. Ham/öğütülmüş, stearik asit ile modifiye edilmiş Imerys diatomit numunelerinin destile su ve keten yağı ile hava ve su ortamında temas açısı bulguları. RDE2: Imerys ham diatomit, DGDE2: Kuru öğütülmüş Imerys diatomit, D: Kuru öğütme, SA: Stearik asit, D: Kuru öğütme, 1 ve 10: % modifiye ajanı miktarı, Y/S: Su ortamında yağ.



Şekil 3.24. Ham/öğütülmüş, florosilan (FS), florokarbon (FC) ve stearik asit (SA) ile modifiye edilmiş Aydın diatomit numunelerinin destile su ve keten yağı ile hava ve su ortamında temas açısı bulguları. RDE1: Aydın ham diatomit, DGDE1: Kuru öğütülmüş Aydın diatomit, 1 ve 10: % modifiye ajanı miktarı.



Şekil 3.25. Ham/öğütülmüş, florosilan (FS), florokarbon (FC) ve stearik asit (SA) ile modifiye edilmiş Imerys diatomit numunelerinin destile su ve keten yağı ile hava ve su ortamında temas açısı bulguları. RDE2: Imerys ham diatomit, DGDE2: Kuru öğütülmüş Imerys diatomit, 1 ve 10: % modifiye ajanı miktarı.

3.9. Diatomit Numunelerinin Yağ Emicilik Analiz Bulguları

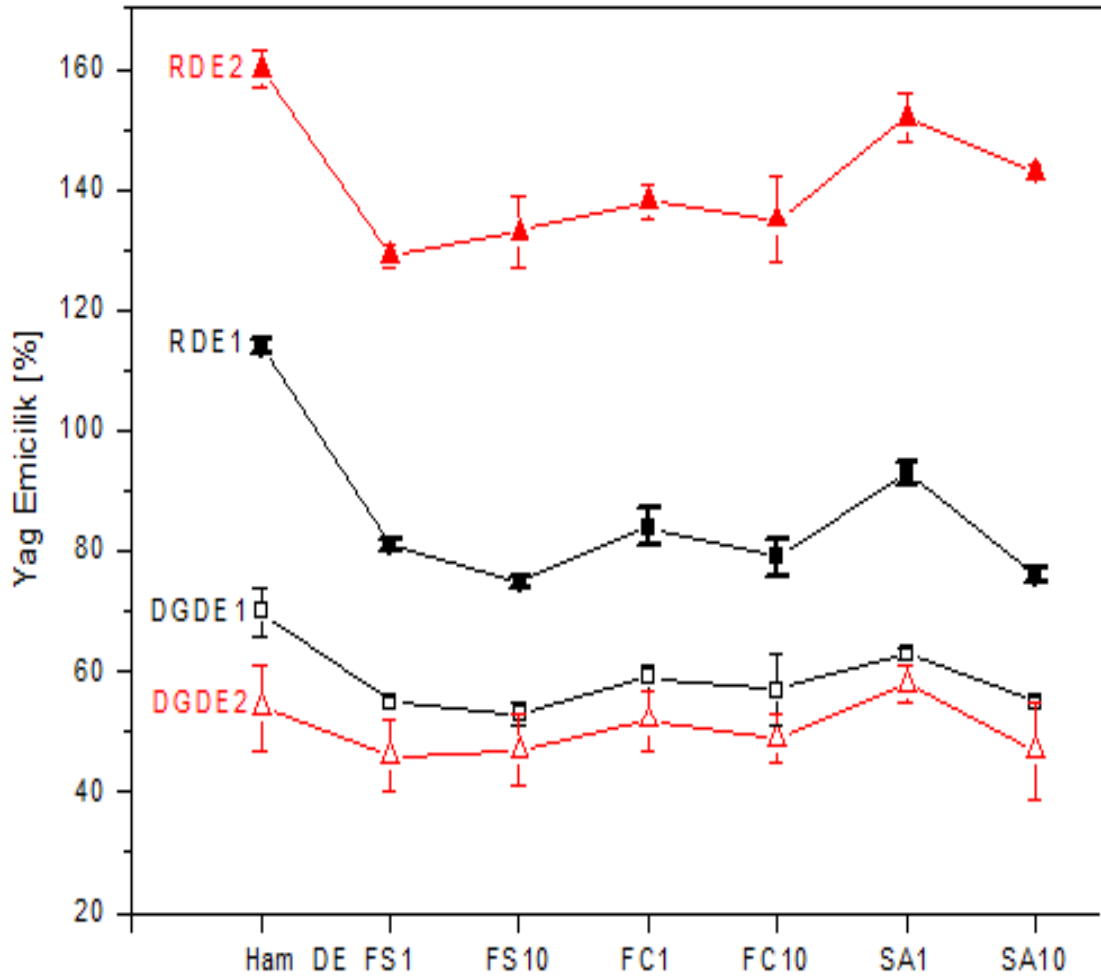
Öğütme öncesi/sonrası ve modifikasyon öncesi/sonrası yağ emicilik değerlerine geçmeden önce ön işleme tâbi tutulmuş ham diatomitin yağ emicilik değerlerine yer verilmiştir. Burada ön işlem amacının safsızlıkları gidermek olduğu bilgisinden yola çıkılarak daha fazla safsızlık içerdiği için RDE1 diatomiti tercih edilmiştir. Hem NaOH hem de H₂SO₄ ile ön işlem neticesinde diatomitin yağ emiciliğinde hemen hemen bir değişme olmadığı gözlenmiştir (Tablo 3.6). Bu nedenle öğütme öncesi ve/veya modifikasyon öncesi ön işlem yapılmasından vazgeçilmiştir.

Ham diatomit numuneleri (RDE1 ve RDE2) sırası ile % 114±0.3 ve % 160±3 yağ absorblama değerleri gösterirler (Şekil 3.26). Fakat kullanılan bütün modifikasyon ajanlarından bağımsız olarak, bütün modifiye edilmiş numuneler azalan yağ absorblama değeri göstermektedirler. Azalma % 5 ve % 20 arasında değişmektedir. Ağırlıkça % 1 SA ile muamele edilmiş numuneler biraz daha iyi sonuçlar göstermelerine rağmen, yağ absorblama özellikleri modifiye edilmemiş diatomitlerle kıyaslandığında hâlâ düşük kalmaktadır. Ayrıca, SA miktarının artırılması yağ absorblamayı daha da düşürmektedir.

Öğütülmüş ham diatomitler çok düşük yağ absorblama değeri göstermektedirler (DGDE1: % 70±0.2 ve DGDE2: % 54±7). Ek olarak, yüzey modifikasyonu yağ absorblama özelliklerini daha da kötüleştirmektedir. Fakat azalma, ham diatomitlerin durumundaki gibi belirgin değildir. Burada da ağırlıkça % 1 SA ile muamele edilmiş numuneler yüzeyi modifiye edilmiş diatomitler içerisinde biraz daha yüksek yağ absorblama özelliği göstermektedir.

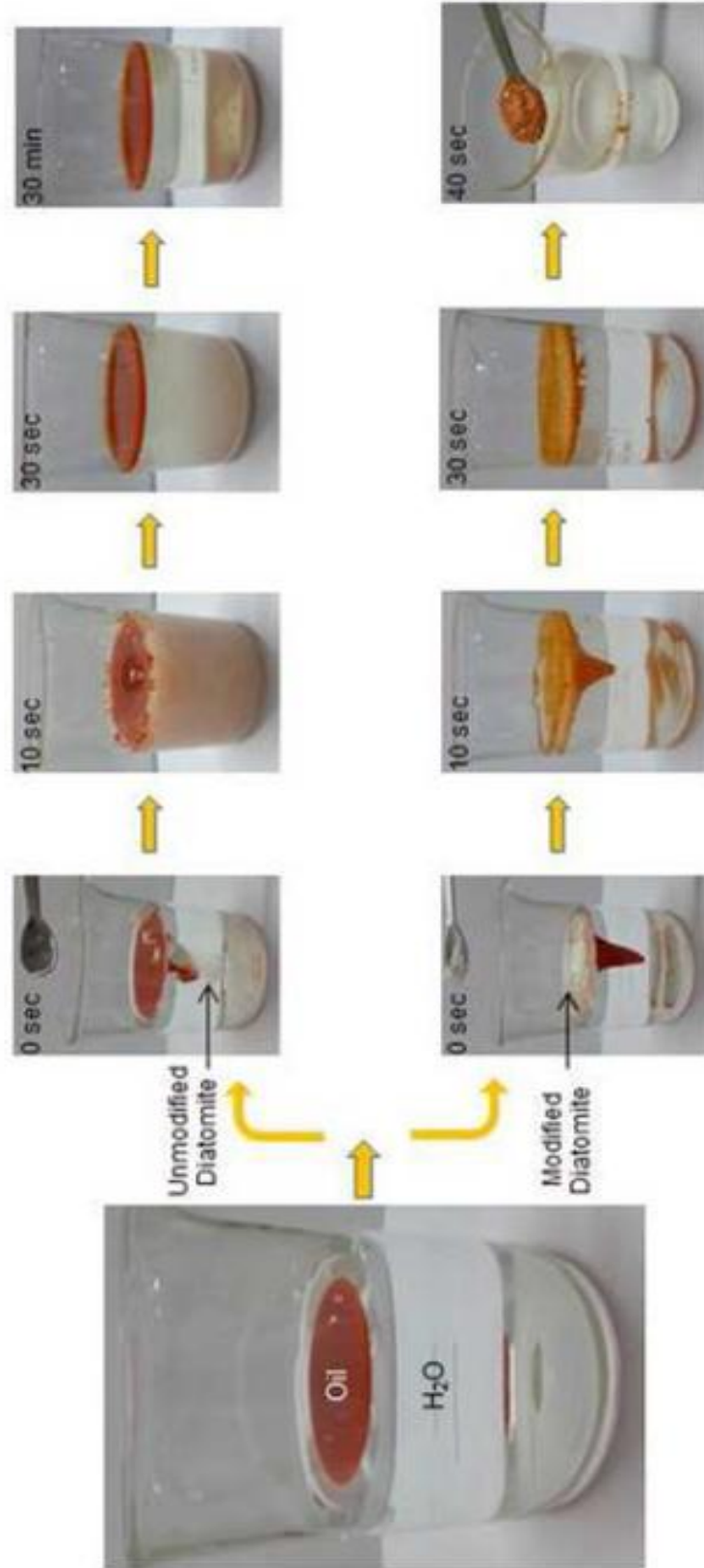
Tablo 3.5. NaOH ve H₂SO₄ ile ön işlem görmüş RDE1 numunesinin yağ emicilik değerleri.

Notasyon	Yağ emicilik (g/g)
RDE1	1.13
RDE1NaOH	1.13
RDE1H ₂ SO ₄	1.15



Şekil 3. 26. Ham, öğütülmüş ve florosilan (FS), florokarbon (FC) ve stearik asit (SA) ile modifiye edilmiş Aydın ve Imerys diatomit numunelerinin yağ emicilik değerleri. RDE1: Aydın ham diatomit, RDE2: Imerys ham diatomit, GDE1: Öğütülmüş Aydın diatomit, GDE2: Öğütülmüş Imerys diatomit, D: Kuru öğütme, 1 ve 10: % modifiye ajanı miktarı.

Seçici yağ absorbanlığını kanıtlamak için standart yağ absorblama analiz yöntemlerine ek olarak yağ/su karışımları (90/10 w/w) ile emicilik analizleri gerçekleştirilmiştir. Burada, sadece % 10 FC ile yüzeyi modifiye edilmiş Aydın ham diatomiti temsili olarak kullanılmıştır ve daha iyi bir görüntüleme için keten yağı β -karoten ile boyanmıştır. Şekil 3.27'de görüldüğü üzere modifiye edilmemiş ve ağırlıkça %10 FC ile modifiye edilmiş diatomitler karışıma eklenmiştir. Ham diatomit suyun içerisinde hemen dibe çökerken FC modifiye diatomit yüzeyde kalarak yağı bünyesine çekmiştir.



Şekil 3.27. Ham ve % 10 florokarbon ile modifiye edilmiş Aydın diatomit numunelerinin seçici yağ emicilik davranışı.

3.10. Polipropilen/Diatomit Kompaundların MFI Analizi Bulguları

Eriyik akış indeksi değeri malzemenin işlenebilirliği açısından önem arz etmektedir. Dolgu malzemesinin ve maleik anhidirin akış özelliklerini ters yönde etkilediği Tablo 3.7’den görülmektedir.

Tablo 3.6. Polipropilen/diatomit kompaundların MFI değerleri. PP; Polipropilen, RDE1: Aydın diatomit, FC; Florokarbon, SA; Stearik asit, M; Maleik anhidrit.

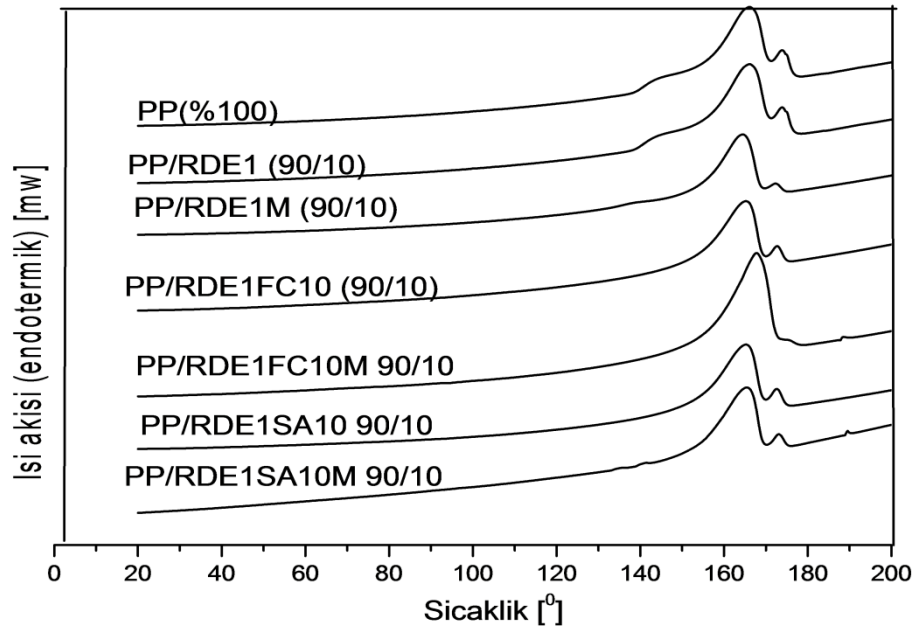
Numune Kodu	MFI (g/10 dk)
PP (%100)	720
PP/RDE1 90/10	568
PP/RDE1M 90/10	525
PP/RDE1FC10 90/10	476
PP/RDE1FC10M 90/10	403
PP/RDE1SA10 90/10	600
PP/RDE1SA10M 90/10	548
PP/RDE2	613
PP/RDE2M 90/10	598
PP/RDE2FC10 90/10	550
PP/RDE2FC10M 90/10	533
PP/RDE2SA10 90/10	600
PP/RDE2SA10M 90/10	576

3.11. Polipropilen/Diatomit Kompaudlarının DSC Analizi Bulguları

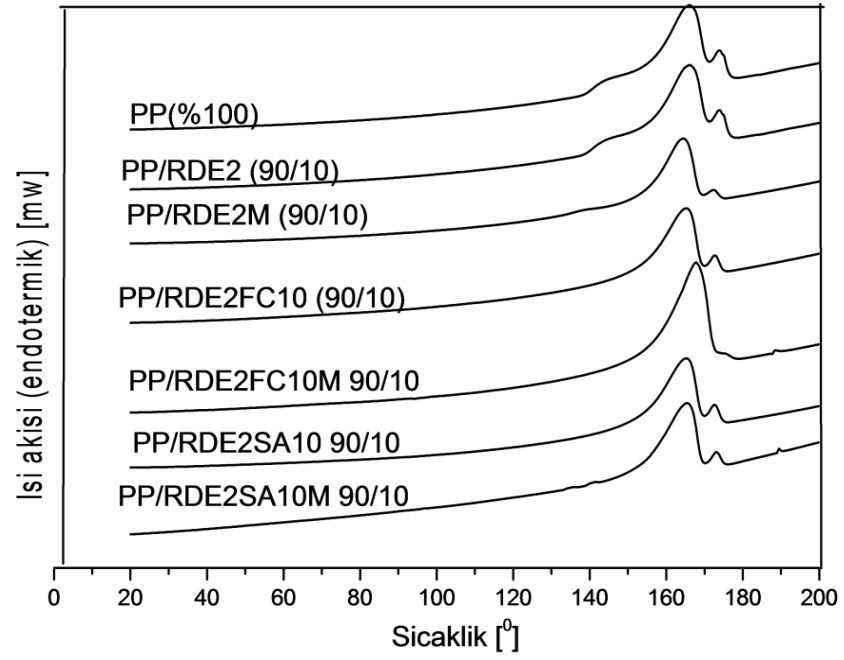
Tablo 3.8 ve Şekil 3.28-3.29’da polipropilen/diatomit kompaundların DSC analizi bulguları ve termogramlarına yer verilmiştir.

Tablo 3.7. Polipropilen/diatomit kompaundların DSC analizi bulguları

Numune Adı	T _m (C°)	Kristalinite (%)
PP	164.4	30.6
PP/RDE1 90/10	165.3	30.4
PP/RDE1M 90/10	165.2	30
PP/RDE1FC10 90/10	164.8	31.2
PP/RDE1FC10M 90/10	165.3	30.2
PP/RDE1SA10 90/10	166.3	45.1
PP/RDE1SA10M 90/10	165.8	35.9
PP/RDE2 90/10	166.0	43.4
PP/RDE2M 90/10	164.4	28.0
PP/RDE2FC10 90/10	165.1	32.8
PP/RDE2FC10M 90/10	167.8	46.7
PP/RDE2SA10 90/10	165.1	32.1
PP/RDE2SA10M 90/10	164.7	28.1



Şekil 3.28. Ham ve modifiye diatomitlerin DSC termogramları.



Şekil 3.29. Ham ve modifiye diatomitlerin DSC termogramları.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Mineralojik ve Kimyasal Analizler

RDE1 ve RDE2 numunelerinin XRD sonuçları Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. RDE1'in yaklaşık $2\theta=23.7^\circ$ 'de gözlenen piki RDE1'in başlıca amorf silikadan oluştuğunu göstermektedir. Ek olarak RDE1'in $2\theta=21^\circ$ ve 21.8° 'de gözlenen piki sırası ile eser miktarda kuvars ve kristabolit kristalleri ile ilişkilidir. RDE2'nin $2\theta=21.8^\circ$ 'de gözlenen piki yüksek sıcaklıkta flaks kalsinasyon işleminden dolayı kristabolitin kristallerinden kaynaklanmaktadır. Dahası, RDE2'nin 30.2° ve 36.4° 'de gözlenen pikleri sırası ile kristabolit ve tridimit kristalleri ile ilişkilidir [95,96]. Sonuç olarak RDE1 numunesi amorf, RDE2 numunesi ise kristalin silikayı göstermektedir.

Silika, diatomit mikro taneciklerinin ana bileşenidir. RDE1 numunesinde stronsiyum oksit ve sülfür içeriği yüksek stronsiyum ve kükürt minerallerinin varlığına işaret etmektedir. RDE2 numunesinde kalsiyum oksit içeriği yüksek karbonat minerallerinin varlığına işaret etmektedir. Dahası numuneler, eser miktarda elementler de içermektedirler. Yanma değeri kaybı RDE1 için % 0.90, RDE2 için ise % 0.28 olarak belirlenmiştir.

4.2. Yüzey Alanı

RDE1 ve RDE2 numunelerinin BET yüzey alanı sırası ile $6.48 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $0.23 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Beklendiği gibi, öğütmeden sonra diatomitlerin yüzey alanı artmıştır (DGDE1: $19.39 \text{ m}^2/\text{g}$ ve DGDE2: $2.25 \text{ m}^2/\text{g}$).

Fakat öğütme büyük ölçüde gözenek boyutu ve gözenek hacmini değiştirmemiştir. Morfoloji analizi dikkate alındığında RDE2 kodlu numunenin daha yüksek bir yüzey alanına sahip olması beklenmektedir. Ancak literatürde belirtildiği gibi, 1600°C'ye kadar yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen kalsinasyon, Si-O-Si köprüleri ile gözenekleri kapamaya yol açan diatomit kabuklarının yüzeyinde siloksan köprülerinin oluşmasına neden olur [96-98]. RDE2 numunesi diatomitin flaks kalsine çeşidi olduğu için yüzeyi üzerinde tıkanan gözenekler BET N₂ adsorpsiyon metodu tarafından belirlenememiş ve dolayısıyla çok düşük yüzey alanı ve çok düşük gözenek hacim değerleri kaydedilmiştir.

4.3. Tanecik Boyutu ve Morfoloji

Morfolojik analizler RDE1 numunesinin işlenme sırasında parçalandığını ve dolayısıyla kendisine has yapısını kaybettiğini göstermiştir. Silindirik ya da disk şekline sahip olan RDE2'nin ise çoğunlukla iyi şekilde korunduğu ortaya çıkmıştır. Ancak her iki numune içinde 16 dk'lık öğütme süresinin ardından açıkça gözenek yapısının kötüleştiği görülmüştür.

4.4. Yüzey Modifikasyonu

RDE1 ve RDE2 numunelerinin FTIR spektrogramları 793 ve 1062 cm⁻¹'de karakteristik geniş bir bant göstermiştir. Bu bantlar sırası ile Si-O-Si simetrik ve anti simetrik gerilme moduna aittir. Bu bantlara ek olarak RDE2 numunesi, 618 cm⁻¹'de kristabolit fazı gösteren yeni bir bant göstermektedir [99]. Florosilanın (FS) IR spektrumunda 1072 cm⁻¹'e görülen en kuvvetli bant, SiOC gerilme titreşimlerine aittir. 844, 1031 ve 1266 cm⁻¹'de gözlenen bantlar CF₃ gerilmesine aittir. Metoksi grupları ile ilişkili olan anti-simetrik ve simetrik gerilme bantları 2948 ve 2845 cm⁻¹ dalga sayısında görülmektedir. Ek olarak 1448 cm⁻¹'e yerleşen pik, CH₂ ile ilgilidir [100]. FS ile diatomit numunelerinin yüzey modifikasyonundan sonra RDE1FS10 ve RDE2FS10 numuneleri metoksi gruplarına ait IR bantlarını göstermiştir. Bu bantlar, florosilan ile diatomit arasında reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

FS'de olduğu gibi florokarbonda da (FC) 2850 ile 2950 cm⁻¹ arasında ve 1454 cm⁻¹ yakınlarında IR bantları gözlenmektedir. Ek olarak FC, 1000 ve 1100 cm⁻¹ arasına yerleşen geniş bir banda sahiptir. Bu durum, FC'nin silan kimyasalı ihtiva eden bir

metoksi kullanılarak sentezlendiğinin açık bir belirtisidir. Burada, CF_3 gerilmeleri 841, 1018, 1242 ve 1189 cm^{-1} dalga sayılarına kaymıştır. Bunun haricinde FC, 1635 ve 1729 cm^{-1} dalga sayılarında sırasıyla vinil (CH_2CH) ve karbonil ($\text{C}=\text{O}$) gruplarına ait olan gerilme bantları göstermektedir [100,101]. FC ile modifiye edilmiş numuneler (RDE1FC10 ve RDE2FC10) bazı kaymalar ile vinil, karbonil ve metilen grupları göstermektedir. Buna ek olarak metoksi grupları da görülmektedir. Bu sonuçlara göre diatomit ile florokarbon arasında reaksiyonun gerçekleştiği ortaya çıkmaktadır.

Stearik asit (SA), 2850, 2916 ve 2954 cm^{-1} dalga sayılarında karakteristik piklerini göstermektedir. Ek olarak, 1400 ve 1460 cm^{-1} arasında metilen gerilmesi görülmektedir [102]. Stearik asit ile muamele edilmiş numuneler (RDE1SA10 ve RDE2SA10) 2850 ve 2916 cm^{-1} 'de stearik asit piklerini göstermektedirler. Sonuç olarak, muameleden sonra diatomit yüzeylerinde stearik asitin mevcut olduğu söylenebilir.

Yüzey modifikasyonu için kullanılan kimyasallar organik bileşenler ihtiva ettikleri için oldukça düşük sıcaklıklarda (FS < 200°C , FC $200-400^\circ\text{C}$ arasında ve SA $200-300^\circ\text{C}$ arasında) bozunmuştur. Diğer bir yandan, diatomit numuneleri inorganik yapılarından dolayı 1100°C 'da dahi kararlı kalmaktadır. Dolayısıyla 1100°C 'den önce yüzeyi modifiye edilmiş diatomitlerde herhangi bir ağırlık kaybı, kullanılan kimyasal ajanlardan kaynaklanmaktadır. Yüzeyi modifiye edilmiş numunelerin gösterdiği ağırlık kayıpları modifikasyonun başarılı bir şekilde meydana geldiğini göstermektedirler.

Bütün karakterizasyon yöntemlerini özetlersek, bütün yüzey modifikasyon kimyasallarının diatomit numune yüzeylerine ya fiziksel (SA) ya da kimyasal (FS ve FC) olarak başarılı bir şekilde bağlandığı açık bir şekilde görülmüştür.

4.5. Islanabilirlik Özellikleri

Islanabilirlik, temas açısı ölçümleriyle kolayca gösterilebilmektedir. Küçük temas açısı değerleri ($< 90^\circ$) yüksek ıslanabilirlik ile ilişkiliyken yüksek temas açısı değerleri ($> 90^\circ$) düşük ıslanabilirlik ile ilişkilidir. Daha önceden bahsedildiği gibi, temas açısı ölçümleri ortam koşullarına bağlı olarak yüzeyi modifiye edilmiş diatomitlerin hidrofobluğu ve oleofobluğundaki muhtemel değişimleri belirlemek için su ve hava ortamında yapılmıştır. Ölçüm sıvısı olarak saf su ve keten yağı damlaları kullanılmıştır.

Sonuçlardan görüldüğü gibi ham ve modifiye edilmemiş diatomitlerin havada su, havada yağ ve suda yağ temas açısı değerleri 34° 'den küçüktür. Ağırlıkça % 1 ve % 10 florosilan (FS) ile modifiye edilen diatomit numuneleri (RDE1FS1 ve RDE1FS10) sırası ile havada su ile $0\pm 3^\circ$ ve $56\pm 2^\circ$ küçük temas açısı değeri vermiştir. Diğer taraftan, ağırlıkça % 1 FS ile modifiye edilen diatomit numuneleri (RDE2FS1) havada su ile $34\pm 1^\circ$ küçük temas açısı değerini verirken, ağırlıkça % 10 FS ile modifiye edilen diatomitler (RDE2FS10) havada su ile büyük bir temas açısı değeri ($113\pm 2^\circ$) vermiştir. Bütün diatomit numuneleri (RDE1FS1, RDE1FS10, RDE2FS1, RDE2FS10) havada yağ ve suda yağ ortamında küçük temas açısı değeri ($< 72^\circ$) vermiştir.

Ağırlıkça % 1 florokarbon (FC) ile modifiye edilen diatomit numuneleri (RDE1FC1) havada su, havada yağ ve suda yağ ile küçük temas açısı değeri ($< 61^\circ$) göstermiştir. Ağırlıkça % 10 FC ile modifiye edilmiş diatomit numuneleri (RDE1FC10) ise havada su ve havada yağ ile çok yüksek temas açısı değeri ($> 90^\circ$) gösterirken, suda yağ ile küçük bir temas açısı değeri ($< 39^\circ$) vermiştir.

FC ile modifiye edilen RDE2 numunesi, kullanılan kimyasal miktarından bağımsız olarak aynı verileri vermiştir. Başka bir deyişle, RDE2FC1 ve RDE2FC10 havada su ve havada yağda büyük bir temas açısı değeri ($> 90^\circ$) gösterirken, suda yağda küçük bir temas açısı değeri ($< 62^\circ$) göstermiştir. Ancak RDE1 numunesinin FC ile modifiye işleminde kullanılan kimyasaldan bağımsız olmadığı sonuçlardan görülmektedir ($RDE1FC1 < 61^\circ$ ve $RDE2FC10 > 109^\circ$).

Stearik asit (SA) ile modifiye edilmiş diatomit numuneleri (RDE1SA1, RDE1SA10, RDE2SA1, RDE2SA10) hem havada yağ hem de suda yağ ile küçük temas açısı değerleri göstermiştir. Ancak, ağırlıkça % 1 SA ile muamele edilen diatomit numuneleri (RDE1SA1 ve RDE2SA1) havada su ile küçük temas açısı değeri ($< 81^\circ$) gösterirken, ağırlıkça % 10 SA ile muamele edilen diatomit numuneleri (RDE1SA10 ve RDE2SA10) havada su ile çok büyük bir temas açısı değeri ($> 90^\circ$) vermiştir.

Öğütme prosesi, havada su, havada yağ ve suda yağ temas açısı değerleri bakımından ham (modifiye ve modifiye olmayan) diatomitler ile benzer sonuçları göstermektedir. Ham (RDE1 ve RDE2) ve öğütülmüş (DGDE1 ve DGDE2) diatomit numuneleri yüksek hidrofilik ve oleofilik değerlerine sahiptir. Ağırlıkça % 1 FS ve SA ile modifiye edilmiş

diatomit numuneleri (DGDE1FS1, DGDE2FS1, DGDE1SA1 ve DGDE2SA1) hidrofilik ve oleofilik özelliklerini korumaktadırlar. Fakat bu numunelerin ıslanabilirlik özellikleri kimyasal miktarı ağırlıkça %10'a arttırıldığı zaman değişmektedir. Ancak RDE1FS10 numunesinde kimyasal miktarı arttırıldığı zaman ıslanabilirlik özelliklerinde ($< 13^\circ$) değişim olmamaktadır. Diğer yandan DGDE2FS10, DGDE1SA10 ve DGDE2SA10 numuneleri havada hidrofobik özellik gösterirken, su ve havada oleofilik özelliklerini korumaktadırlar.

FC ile modifiye edilmiş numunelerden DGDE1FC1 ve DGDE1FC10 ıslanabilirlik özelliklerini korurken, DGDE2FC1 ve DGDE2FC10 modifikasyondan sonra farklı özellikler kazanmaktadırlar. Her iki DGDE2FC1 ve GDE2FC10 numunesi havada amfifobik (hidrofobik ve oleofobik) özelliklere sahiptir. Fakat bu numunelerin oleofobik özellikleri suda oleofilik karakteristiğe dönüşebilmektedir. Aynı eğilim öğütülmüş ve modifiye diatomitlerde de gözlenmektedir. Dolayısıyla, yüzey modifikasyonuna maruz bırakılan ham (RDE1 ve RDE2) ve öğütülmüş (DGDE1 ve DGDE2) diatomitler ıslanabilirlik özellikleri bakımından tutarlı sonuçlar vermiştir.

Islanabilirlik sonuçları yüzey modifikasyon kimyasallarının kimyasal yapısı ve modifikasyonun homojenliği ile ilişkili olabilir. Yukarıda bahsedildiği gibi, ağırlıkça % 1 FS ile RDE1, RDE2, GDE1 ve GDE2'nin yüzey modifikasyonu ıslanabilirlik özelliklerini değiştirmemiş ancak % 10 FS ile modifiye edilmiş RDE2FS10'un yüzey özelliği hidrofillikten hidrofobluğa değişmiştir. Ağırlıkça % 10 FS ile modifiye edilmiş RDE1FS10 numunesinin yüzey modifikasyonunda bir değişim meydana gelmemesi, modifikasyon işleminin homojen bir şekilde yapılamadığı şeklinde yorumlanabilir. Fakat FC ile modifiye edilmiş yüzeyler kullanılan kimyasal miktarından (ya ağırlıkça % 1 ya da % 10) bağımsız olarak amfifobik karakter göstermiştir. FC ile modifiye edilmiş numunelerin amfifobik özellikleri FC'nin nispeten uzun perflorohegzil grupları ile açıklanabilir. Ağırlıkça % 10 FS kimyasalının yalnızca hidrofobluk göstermesi, FS'nin nispeten kısa perfloropropil gruplarıyla, diatomitin doğasında olan özellikleri koruması ise düşük FS miktarı ile açıklanabilmektedir. Ağırlıkça % 10 stearik asit (SA) ile muamele edilmiş diatomitlerin hidrofobik özellikler göstermesi durumu, SA'nın uzun alkil zincirlerinden (yani oktadesil grup) kaynaklandığı düşünülmektedir. Ağırlıkça % 1 SA ile muamelede kullanılan miktar yeterli olmadığı için diatomitin ıslanabilirlik

özellikleri değişmemiştir. Ağırlıkça % 10 FC ile modifiye edilmiş numunelerin aksine %10 SA ile yüzey muamelesi gören diatomitler yağ ıslanabilirlik özelliklerini korumuşlardır. Bu durum, stearik asidin kimyasal yapısının yağa benzerliği ile açıklanabilmektedir.

Yüzeyi FC ile modifiye diatomitlerin havadaki amfifobik özelliklerini suda küçük temas açısı değeri ile oleofilliğe değiştirdikleri gözlenmiştir. Bu değişim sıvı-sıvı-katı üç faz sistemi için Young eşitliği kullanılarak açıklanabilir [103].

$$\cos\theta_{OW} = \frac{\gamma_{OA}\cos\theta_O - \gamma_{WA}\cos\theta_W}{\gamma_{OW}} \quad (4.1)$$

Burada γ_{OA} , γ_{WA} , ve γ_{OW} sırası ile havada yağ, havada su ve suda yağ ara yüzeylerinin yüzey gerilimidir. θ_{OW} , θ_O , ve θ_W sırası ile suda yağ, havada yağ ve havada suyun temas açısı değerleridir. Bu formüle göre, havada amfifobik olan pürüzsüz katı bir yüzey su altında oleofobik ($\gamma_{OA}\cos\theta_O < \gamma_{WA}\cos\theta_W$) ya da oleofilik olabilir. Bu eşitlik ile FC modifiye edilmiş diatomit yüzeylerin niçin havada amfifobik suda ise oleofilik olduğu açıklanabilmektedir.

Temas açısı ile yüzey enerjisi sonuçlarının birbiriyle bağlantılı olduğu tespit edilmiştir. Diatomit numunelerinin başlangıçtaki 67.45 ve 69.04 dyn/cm’lik yüzey enerjisinin özellikle florokarbonla işlemde sonra 9.88 ve 10.38 dyn/cm’lik değerlere düşmesi, onun hem hidrofobik hem de oleofobik karakterini açıklamaktadır. Ayrıca stearik asitle işlemde sonra elde edilen 16.79 ve 14.42 dyn/cm’lik yüzey enerjileri ve stearik asidin kimyasal yapı olarak keten yağına benzemesi, stearik asitle işlem gören numunelerin hidrofobik ancak oleofilik karakterini açıklamaktadır. Florosilanla yapılan işlemlerde elde edilen 48.94 ve 33.15 dyn/cm’lik değerler ise yüzey enerjisinin düştüğünü, ancak bu düşüşün diatomitin oleofobik ve hidrofobik özellikler göstermesi için yeterli olmadığını göstermektedir.

4.6. Yağ Absorblama Özellikleri

Yüzeyi modifiye edilmiş numunelerin yağ absorblama özelliklerini bir dereceye kadar kaybettikleri gözlenmiştir. Fakat bu numuneler yağ absorblama özelliklerini tamamen kaybetmemiştir. Bu gerçeğin altındaki sebebin diatomit numunelerinin gözenekli yapısı olduğu düşünülmektedir. Çeşitli kimyasallar ile diatomitin modifikasyonundan sonra, diatomitin gözenek yapısı korunurken yalnızca yüzey özellikleri değişmiştir. Dolayısıyla yüzeyi modifiye edilmiş diatomit numunelerinin yağ absorblama özellikleri çok büyük bir değişim göstermezken ıslanabilirlik özellikleri büyük ölçüde değişmiştir. Sonuç olarak, RDE2 kodlu numunelerin gözenekleri flaks kalsinasyon işleminden dolayı Si-O-Si köprüleri ile kapanmasına rağmen, gözenekli yapının absorblama için belirleyici bir faktör olduğu düşünülmektedir. Görünüşe göre, Si-O-Si köprüleri gözenekler tarafından absorblanacak yağı engellememektedir. Dahası, öğütülmüş ve yüzeyi modifiye edilmiş numuneler de aynı eğilimi göstermektedirler. Fakat yüzeyi modifiye edilmiş öğütülmüş ve ham numuneler arasındaki büyük farklılık, yağ emicilik özelliklerini olumsuz yönde etkileyen gözenek yapısının kötüleşmesinden kaynaklanmaktadır.

Öğütmeden sonra yağ emicilik özelliklerinin kötüleşmesi, tanecik boyutundan ziyade morfolojinin önemini göstermektedir. Burada tekrardan gözenek yapısının önemli etkisi gözlenmiştir.

Öğütme prosesinin sadece absorpsiyon özelliklerini, yüzey modifikasyonunun ise sadece ıslanabilirliği değiştirdiği tespit edilmiştir. Öğütme gözenekli yapıya zarar vererek yağ emicilik özelliklerini kötüleştirmektedir. Sonuç olarak, yağ emicilik özelliğinde tanecik boyutundan ziyade morfoloji önemli bir rol oynamaktadır.

Bulgular kısmında belirtildiği üzere seçici yağ absorbanlığını kanıtlamak için standart yağ absorblama analiz yöntemlerine ek olarak yağ/su karışımları (90/10 w/w) ile yağ emicilik analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucuna göre ham diatomit suyun içerisinde hemen dibe çökerken FC modifiye diatomitin yüzeyde kalarak yağı bünyesine çekmesi, yüzeyi modifiye edilmiş diatomitlerin seçici yağ emicilik özelliğini açıkça göstermiştir.

FC ve SA kimyasalları ile modifiye edilmiş yüzeyler, ıslanabilirlik ve yağ emicilik bakımından FS kimyasallarından daha iyi bir sonuç vermiştir. İstenilen özellikler sayesinde modifiye diatomitler su yüzeyinden yağın seçici olarak uzaklaştırılması için kullanılabilir. Yağ asidi muamelesinin florosilan ve florokarbon modifikasyonunun aksine büyük ölçekte üretim için uygun ve ucuz bir yöntem olduğuna dikkat çekilmelidir.

4.7. Eriyik Akış Özellikleri

Dolgu malzemesi ve maleik anhidrid ihtiva eden kompaundların akış özelliklerinin büyük oranda düşmesi polimer kompaundların işlenebilirliği açısından sakıncalar doğurmaktadır.

4.8. Termal Özellikler

DSC sonuçlarına göre polipropilene diatomit ilâvesinin, erime (T_m) ve kristalinite derecesini (T_c) neredeyse hiç etkilemediği gözlenmiştir. Ayrıca modifiye ve modifiye olmayan diatomitlerin polimere eklenmesinin DSC sonuçları üzerinde anlamlı bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Wang, J., Zheng, Y., Wang, A., 2012. Superhydrophobic kapok fiber oil-absorbent: Preparation and high oil absorbency. **Chemical Engineering Journal**, **213**: 1-7.
2. Lim, T. T., Huang, X., 2007. Evaluation of hydrophobicity/oleophilicity of kapok and its performance in oily water filtration: Comparison of raw and solvent-treated fibers. **Industrial Crops and Products**, **26**: 125-134.
3. Wang, J., Zheng, Y., Wang, A., 2012. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. **Industrial Crops and Products**. **40**: 178-184.
4. Abdullah, M. A., Rahmah, A. U., Man, Z., 2010. Physicochemical and sorption characteristics of malaysian ceiba pentandra (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent. **Journal of Hazardous Materials**. **177**: 683-691.
5. Round, F. E., Crawford, R. M., Mann, D. G., 1990. The Diatoms: Biology And Morphology of the Genera. Cambridge University Press Publications, United Kingdom, 760 pp.
6. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/diatomite/diatomyb03.pdf>. (Erişim tarihi: Aralık 2014).
7. Zhu, Q., Tao, F., Pan, Q. M., 2010. Fast and selective removal of oils from water surface via highly hydrophobic core-shell $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ nanoparticles under magnetic field. **American Chemical Society: Applied Material Interfaces**. **2**: 3141-3146.
8. Choi, S. J., Kwon, T. H., Im, H., Moon, D. I., Baek, D. J., Seol, M. L., Duarte, J. P., Choi, Y. K. A., 2011. Polydimethylsiloxane (PDMS) sponge for the selective absorption of oil from water. **American Chemical Society: Applied Material Interfaces**. **3**: 4552-4556.
9. Deng, D., Prendergast, D. P., Macfarlane, J., Bagatin, R., Stellacci, F., Gschwend, P. M., 2013. Hydrophobic meshes for oil spill recovery devices. **American Chemical Society: Applied Material Interfaces**. **5**: 774-781.

10. Korhonen, J. T., Kettunen, M., Ras, R. H. A., Ikkala, O., 2011. Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents. **American Chemical Society: Applied Material Interfaces**. **3**: 1813-1816.
11. Gurav, J. L., Rao, A. V., Nadargi, D. Y., Park, H. H., 2010. Ambient pressure dried teos-based silica aerogels: good absorbents of organic liquids. **Journal of Material Science**. **45**: 503-510.
12. Hrubesh, L. W., Coronado, P. R., Satcher, J. H., 2001. Solvent removal from water with hydrophobic aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**. **1-3**: 328-332.
13. Reynolds, J. G., Coronado, P. R., Hrubesh, L. W., 2001. Hydrophobic aerogels for oil-spill clean up–intrinsic absorbing properties. **Energy Sources**. **23**: 831-843.
14. Robert, A. F., Karl, F. M., 1981. Perfluoroalkylthioethyl Ether Derivatives, US Patent 4266080, May 4 1981.
15. Kavale, M. S., Mahadik, D. B., Parale, V. G., Rao, A. V., Wagh, P. B., Gupta, S. C., 2011. Methyltrimethoxysilane based flexible silica aerogels for oil absorption applications. **American Institute of Physics Conference Proceedings**. **1447**: 1283-1284.
16. Sheen, Y. C., Huang, Y. C., Liao, C. S., Chou, H. Y., Chang, F. C., 2008. New approach to fabricate an extremely super-amphiphobic surface based on fluorinated silica nanoparticles. **Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics**. **46**: 1984-1990.
17. Akhavan, B., Jarvis, K., Majewski, P., 2013. Hydrophobic plasma polymer coated silica particles for petroleum hydrocarbon removal. **American Chemical Society: Applied Material Interfaces**. **5**: 8563-8571.
18. Oliveira, N. M., Reis, R. L., Mano, J. F., 2013. Superhydrophobic surfaces engineered using diatomaceous earth. **American Chemical Society: Applied Material Interfaces**. **5**: 4202-4208.
19. John, T. S., Brian, R. D., 2010. Superhydrophobic Diatomaceous Earth. US Patent 2010/0021745 A1, January 28 2010.

20. Venema, P. C., Barbee B. W., Larson, J. M., 2013. Multifunctional Superhydrophobic Diatomaceous Earth for Chemical Adhesion and Color Change. WO Patent 2013/071212 A1, May 16 2013.
21. <http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/kimya/moduller/YaglarVeYagAnalizleri.pdf> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
22. http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Y%C3%BCzeydeki%20Petrol%20%C3%9Cr%C3%BCnlerini%20Temizleme.pdf (Erişim tarihi: Aralık 2014).
23. http://lms.seosproject.eu/learning_modules/marinepollution/marinepollution-c02-s12-p01.html (Erişim tarihi: Aralık 2014).
24. Al-Majed, A. A., Adebayo, A. R., Hossain, M. E., 2012. A sustainable approach to controlling oil spills. **Journal of Environmental Management**. **113**: 213-227.
25. http://www.ecy.wa.gov/programs/spills/special_focus/bp_la_oilspill/photo_gallery/oilcollection_boom.jpg (Erişim tarihi: Aralık 2014).
26. <http://www.eoearth.org/edit/article/51cbf0657896bb431f6a1710/?topic=51cbfc79f702fc2ba812a1bb> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
27. <http://microbewiki.kenyon.edu/index.php/File:Eating.jpg> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
28. http://microbewiki.kenyon.edu/images/8/86/Oil_release_and_subsequent_fate.jpg (Erişim tarihi: Aralık 2014).
29. <http://www.cleanerseas.com/pyroboom-the-new-standard-for-in-situ-burning/> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
30. Cengiz, N., 2014. Tekstilde Yağ Emicilik. Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bitirme Tezi, Kayseri, 53 s.
31. <http://www.msnbc.com/rachel-maddow-show/oh-theyre-special-paper-towels> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
32. http://ntnice.en.alibaba.com/product/783861226213317704/Only_Oil_Spill_Stopper_Pillow_White_Color.html (Erişim tarihi: Aralık 2014).

33. <http://www.inddist.com/products/2012/01/absorb-large-leaks> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
34. <http://www.endustriyelmadenler.com/?pnum=25&pt=DIATOMID> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
35. Bozkurt, R., 2002. Diyatomit. **Eskişehir Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**. 10: 1-6.
36. Koç, M., 2009. Kristobalit Membran Filtre Üretimi. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, 30 s.
37. Şağbanoğlu, E., 2012. Kuvars Mineralinin Işıma Özelliklerinin Farklı Tanecik Boyutlarına göre İncelenmesi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 61 s.
38. http://www.minerals.net/Quartz_polymorphs.aspx (Erişim tarihi: Aralık 2014).
39. <http://www.galleries.com/minerals/silicate/quartz.htm> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
40. <http://diatoms.myspecies.info/gallery> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
41. Karan, C. P., Rengasamy, R. S., Das, D., 2011. Oil spill cleanup by structured fibre assembly. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**. 36: 190-200.
42. Avcı, Ö., 2010. Asit Mavi 193 ve Asit Oranj 95 Boyarmaddelerinin Bazı Kil Mineralleri Üzerine Adsorpsiyonu. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 97 s.
43. <http://en.wikipedia.org/wiki/Sorption> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
44. Özgen, Ö., 2011. Plasma Surface Modification and Characterization of PMMA Films. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 114 s.
45. <http://www.sizinti.com.tr/konular/ayrinti/yuzey-gerilimi-ve-hayat-mayis-2013.html> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
46. http://www.biolinscientific.com/zafepress.php?url=/pdf/Attension/Theory%20Notes/AT_TN_4_sfe.pdf (Erişim tarihi: Aralık 2014).

47. <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/method-according-to-wu/> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
48. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrofobi> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
49. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrofil> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
50. <http://en.wikipedia.org/wiki/Lipophilicity> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
51. <http://en.wikipedia.org/wiki/Amphiphile> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
52. Bağceci, B. İ., 2010. Nano Partikül Yüzey Kaplama. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 106 s.
53. http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_modification (Erişim tarihi: Aralık 2014).
54. Toygun, S., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., 2013. General principles of sol-gel. **Journal of Engineering and Natural Sciences. 31:** 456-476.
55. Organik Kimya A.Ş., 2013. Orgaguard® FC 6000 Technical Datasheet. İstanbul, Türkiye.
56. Hasbülbul, Ş., 2013. Nefes Alabilen Yüzeylerde Kullanılan Kalsiyum Karbonatın Modifiye Edilmesi ve Polietilen/Kalsiyum Karbonat Kompaund Üretim Şartlarının Optimizasyonu. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 126 s.
57. Doğan, M., 2011. Production and Characterization of Boron Containing Flame Retardant Polyamide-6 and Polypropylene Composites and Fibers. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 195 s.
58. http://www.theadvancedteam.com/laser_extruder.php (Erişim tarihi: Aralık 2014).
59. <http://www.screw-barrel.com/html/Conical-Twin-Screw-Barrel.html> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
60. Yılmaz, Ş. S., 2011. Preparation and Characterization of Organoclay Polypropylene Nanocomposites with Maleic Anhydride Grafted Polypropylene Compatibilizer. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 129 s.

61. Bahar, E. R., 2012. Preparation and Characterization of Polypropylene Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Nano Whiskers by Solvent Casting. İstanbul Teknik Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 61.
62. Öztoksoy, M. E., 2014. Investigation of Different Compatibilizers Effects on the Properties of Polyolefin Nanocomposites. İstanbul Teknik Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 61s.
63. Çetinkaya, T., 2010. Yüzey Modifiye Edilmiş Nanokompozit Killerde XRF Karakterizasyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 57 s.
64. <http://www.tawadascientific.com/images/technology/primary-x-ray-radiation.jpg> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
65. <http://binatam.fatih.edu.tr/?xrdfpt> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
66. Şişman, İ., 2006. CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarı iletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal olarak Au(111) Elektrodu üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS Spektroskopisi ile Karakterizasyonu. Atatürk Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 182 s.
67. www.tcd.ie/CMA/misc/bet.ppt (Erişim tarihi: Aralık 2014).
68. Kahraman, S., 2008. Bir Simektit Mineralinin Kristallığı, Yüzey Alanı ve Gözenekliliği üzerine Asit Aktivasyonunun Etkisi. Ankara Üniveristesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 144 s.
69. [http://golik.co.il/Data/ABasicGuidtoParticleCharacterization\(2\)_1962085150.pdf](http://golik.co.il/Data/ABasicGuidtoParticleCharacterization(2)_1962085150.pdf) (Erişim tarihi: Aralık 2014).
70. <http://mf.dumlupinar.edu.tr/~runal/toz/tozkarakter/tozkarakter.html> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
71. Özer, M., Orhan, M., 2007. Zeminlerin tane büyüklüğü dağılımının lazer kırınım yöntemiyle belirlenmesi. **Politeknik Dergisi**. **10**: 331-337.
72. <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm> (Erişim tarihi: Aralık 2014).

73. <http://www.slideshare.net/iuslu/taramal-elektron-mikroskobu> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
74. <http://www.microscopy.ethz.ch/sem.htm> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
75. http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy (Erişim tarihi: Aralık 2014).
76. <http://www.fatih.edu.tr/~besat/Teaching/Kim%20208/b9/IR&MS.pdf> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
77. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 1988. Principles of Instrumental Analysis, Bilim Yayıncılık, Ankara, 850 s.
78. <http://www.derilkim.com/urunler/analitik-cihazlar/ftir> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
79. <http://www.fc.up.pt/pessoas/peter.eaton/tutorial/part2/tsld007.htm> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
80. Kılıç, G. B., Karahan, A. G., 2010. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve laktik asit bakterilerinin tanısında kullanılması. **Gıda Dergisi**. 35: 445-452.
81. <http://merlab.metu.edu.tr/termogravimetrik-analiz-cihazı> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
82. Cengiz, O., 2010. Temas Açısı Ölçüm Cihazı Tasarımı. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 83 s.
83. Cansoy, C. E. Ö., 2011. Mikro Desenli Süperhidrofobik Yüzeylerde Yüzey Pürüzlülüğü ile Su Temas Açısı İlişkisi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 189 s.
84. ASTM D1483–12, 2012. Standard Test Method for Oil Absorption of Pigments by Gardner-Coleman Method.
85. [http://www.instron.com.tr/wa/solutions/ISO-1133-Melt-Flow-Rate-. Thermo](http://www.instron.com.tr/wa/solutions/ISO-1133-Melt-Flow-Rate-.) **plastics.aspx** (Erişim tarihi: Aralık 2014).
86. Mahani, H., Kazemeini, M., 2003. Treatment of diatomaceous earth to obtain its catalyst support. **Scientia Iranica**. 3: 350-356.

87. Tsai, W. T., Hsien, K. J., Lai, C. W., 2004. Chemical activation of spent diatomaceous earth by alkaline etching in the preparation of mesoporous adsorbents. **Industrial Engineering Chemical Research**. **43**: 7513-7520
88. Brandt, F., Bosbach, D., Krawczyk-Bärsch, E., Arnold, T., Bernhard, G., 2003. Chlorite dissolution in the acid pH-range: A combined microscopic and macroscopic approach. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. **67**: 1451-1461.
89. Jury, W. A., Horton, R., 2004. Soil Physics, John Wiley & Sons, Inc. Publications: New Jersey, 144 s.
90. Mathis, J. L., Eubanks, S. G., 2013. Silane Modified Diatomaceous Earth Mechanical Insecticide, US Patent 2013/0101654: 2003 A1, April 25 2013.
91. <http://www.hosokawamicron.nl/technologies/mixing-equipment/batch-mixing> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
92. ASTM D1238: 2011 Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer.
93. Varga, J., 1995. Polypropylene Structure, Blends and Composites. Chapman and Hall, London.
94. <http://cameochemicals.noaa.gov/chris/OLS.pdf> (Erişim tarihi: Aralık 2014).
95. Calacal, E. L., Whittemore, O. J., 1987. The sintering of diatomite. **American Ceramic Society Bulletin** **66**: 790-793.
96. Yusan, S., Gök, C., Erentürk, S., Aytaş, Ş., 2012. Adsorptive removal of thorium (iv) using calcined and flux calcined diatomite from turkey: evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic data. **Applied Clay Science**. **67-68**: 106-116.
97. Zhuravlev, L. T., 2000. The surface chemistry of amorphous silica. zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. **173**: 1-38.
98. Fowler, E. C., Buchber, C., Lebeau, B., Patarin, J., Delacote, C., Walcarius, A., 2007. An aqueous route to organically functionalized silica diatom skeletons. **Applied Surface Science**. **253**: 5485-5493.

99. Xiao, W. S., Peng, W. S., Wang, G. X., Wang, F. Y., Weng, K. N., 2004. Infrared spectroscopic study of changbaishan diatomite. **Spectroscopy and Spectral Analysis**. **24**: 690-693.
100. Li, Y. S., Vecchio, N. E., Lu, W., 2013. Infrared and raman spectra of (3,3,3-trifluoropropyl) trimethoxysilane, its sol and xerogel. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** **105**: 213-217.
101. Yeh, J. T., Chen, C. L., Huang, K. S., 2007. Preparation and application of fluorocarbon polymer/sio₂ hybrid materials, part 1: preparation and properties of hybrid materials. **Journal of Applied Polymer Science**. **103**: 1140-1145.
102. Osman, M. A., Suter, U. W., 2002. Surface Treatment of calcite with fatty acids: structure and properties of the organic monolayer. **Chemistry of Materials**. **14**: 4408-4415.
103. Jung, Y. C., Bhushan, B., 2009. Wetting behavior of water and oil droplets in three-phase interfaces for hydrophobicity/philicity and oleophobicity/ philicity. **Langmuir**. **25**: 14165-14173.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Gamze OKYAY

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 1 Haziran 1988, Malatya

Medeni Durumu: Bekar

Tel: +90 352 207 66 66/32884

Fax: +90 352 437 57 84

email:gamzeokyay@erciyes.edu.tr

Yazışma Adresi: Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği
Bölümü, Talas/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği	2011
Lise	Cumhuriyet Lisesi, Gaziantep	2006

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2013-Halen	Mühendislik Fakültesi	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİL

İngilizce.

YAYINLAR

1. Özen, I., Şimşek, S., Okyay, G., Manipulating surface wettability and oil absorbency of diatomite depending on processing and ambient conditions (submitted to Applied Surface Science).
2. Özen, I., Okyay, G., Şimşek, S., High oil-absorbent pp/diatomaceous silica composite materials, 1st Joint Turkey-Japan Workshop on Polymeric Composite Materials, İstanbul, Türkiye, 12-13 Mayıs 2014, ss.58.
3. Özen, I., Okyay, G., Şimşek, S., Duran D., Polpropylene/diatomite textiles with enhanced absorbency property, Egemeditex, 2nd International Congress on Healthcare and Medical Textiles, İzmir, Türkiye, 25-26 Eylül 2014, ss.85.
4. Özen, I., Development Of Highly Oil-Absorbent Meltblown Nonwoven Textile Structures Consisting Of Polypropylene/Amorphous Silica”, 3rd Chemistry R&D Brokerage Event, İstanbul, 2 Kasım, 2013, ss.90