

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENDÜSTRİYEL HAMMADDELERİN SU BAZLI BOYALARDA İŞLEV
MEKANİZMASI**

**DOKTORA TEZİ
Fırat KARAKAŞ**

Anabilim Dalı : Maden Mühendisliği

Programı : Maden Mühendisliği

AĞUSTOS 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENDÜSTRİYEL HAMMADDELERİN SU BAZLI BOYALARDA İŞLEV
MEKANİZMASI**

**DOKTORA TEZİ
Fırat KARAKAŞ
(505062001)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Haziran 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 04 Ağustos 2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK(İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Ali GÜNEY (İTÜ)
Prof. Dr. Ahmet GÜL(İTÜ)
Doç. Dr. A.Ekrem YÜCE (İTÜ)
Doç. Dr. Cengiz KARAGÜZEL (DPU)**

AĞUSTOS 2011

*Attığım her adımda benimle beraber olan, yaşama sevincim,
biricik eşim Nilüfer TONGA KARAKAŞ
ve hayata sımsıkı tutunan oğlum
Eren KARAKAŞ'a,*

ÖNSÖZ

Tez çalışma sürecinde bana her zaman destek olan, engin bilgi birikimi ve tecrübesinden yararlanma fırsatı sunan, çalışma azmi ve enerjisi ile bana ve birçok kişiye örnek olan, beni her zaman özgün ve yenilikçi düşünmeye sevk eden, akademik hayatımda örnek alma şansını bulduğum sayın hocam Prof.Dr.Mehmet Sabri ÇELİK'e, bütün bu özelliklerinin yanı sıra bana karşı olan güveni ve sabrından dolayı teşekkür ederim.

Tez izleme komitemde yer almayı kabul ederek, eleştiri ve önerileriyle beni yönlendiren Sayın hocam Prof. Dr. Ali GÜNEY'e ve Prof. Dr. Ahmet GÜL'e, Cevher Hazırlama Mühendisliği laboratuvar imkanlarından yararlanma fırsatı sunan, desteğini her zaman hissettiğim Bölüm Başkanı Sayın hocam Prof. Dr. Fatma ARSLAN'a ve bölümde görev yapan saygıdeğer diğer bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca ihtiyacım olan her anda desteklerini gördüğüm İshakol Boya A.Ş. Ar&Ge Müdürü Dr. Tahir ALTUNBULDUK, Yrd.Doç.Dr. Feridun BOYLU, Yük. Müh. Rustam HODJİYEV, lisans öğrencisi Behzad Vaziri HASSAS, Yük. Müh. Mustafa ÖZER, Araş. Gör. Dr. Tahsin K. PEREK, Araş. Gör. Ozan KÖKKILIÇ, Araş. Gör. Fırat BURAT, Araş. Gör. Onur GÜVEN, Araş. Gör. İ.Emre ÖNSEL, Araş. Gör. Murat ÖZKAN, Yük.Müh. Gafure ERSEVER ve Ömer KURULU'ya ayrıca haftalık toplantılarımızda yaptıkları eleştiri ve önerilerle tezime katkıda bulunan tüm ekip arkadaşlarıma ve'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu uzun eğitim ve öğrenim hayatım boyunca desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen, çok sevdiğim anneme, babama, kardeşlerime ve her zaman yanımda olan arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos 2011

Fırat KARAKAŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
SEMBOL LİSTESİ.....	xxv
ÖZET	xxvii
SUMMARY.....	xxix
1. GİRİŞ	1
2. BOYA TANIMI VE ÜRETİMDE KULLANILAN HAMMADDELER	3
2.1 Bağlayıcılar	7
2.1.1 Akrilik polimerler.....	7
2.1.2 Polistiren-bütadiyen.....	9
2.1.3 Alkidler.....	10
2.2 Pigment ve Dolgu Maddeleri	10
2.2.1 Titanyum dioksit (TiO ₂)	10
2.2.2 Kalsit.....	12
2.2.3 Kalsine kaolen.....	12
2.2.4 Talk.....	13
2.2.5 Na-bentonit	13
2.3 Çözücüler.....	14
2.4 Katkı Maddeleri	15
2.5 Boya Üretimi.....	17
3. MİNERAL POLİELEKTROLİT İLİŞKİLERİ, ATOMİK KUVVET MİKROSKOBU (AFM) VE YÜZEY ENERJİ HESAPLARI.....	21
3.1 AFM ile Topografya Ölçümleri	21
3.2 Temas Açısı Ölçümleri.....	25
3.2.1 Sessile drop (Sesil damla) ile temas açısı ölçümü	25
3.2.2 Kapiler yükselme ile temas açısı ölçümü	26
3.3 Temas Açısı Yardımıyla Yüzey Gerilim Hesaplamaları.....	26
3.4 Taneler Arasındaki Etkileşim Kuvvetlerinin Hesaplanması.....	30
3.5 Mineral Yüzeylerine Poliakrilik Asit Sodyum Tuzu Adsorpsiyonu	34
4. MALZEME VE YÖNTEM	55
4.1 Malzeme	55
4.2 Yöntem	63
4.2.1 TiO ₂ /NaPAA etkileşimi	63
4.2.1.1 TiO ₂ süspansiyonlarının karakterizasyonu.....	63
4.2.1.2 Adsorpsiyon çalışmaları.....	64
4.2.1.3 Düşük PKO aralığında gerçekleştirilen deneyler	65
4.2.1.4 Yüksek PKO aralığında gerçekleştirilen deneyler	66
4.2.1.5 Adsorpsiyon kinetiği.....	66

4.2.1.6 Adsorpsiyon izotermi	66
4.2.1.7 Dağıtıcı gereksinim eğrisi (Dispersant demand curve)	66
4.2.2 Kalsit/NaPAA etkileşimi	67
4.2.3 Kalsine kaolen/NaPAA etkileşimi	68
4.2.4 TiO_2 +kalsit/NaPAA etkileşimi	68
4.2.5 TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA etkileşimi	69
4.2.6 TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen/NaPAA etkileşimi	69
4.2.7 Kalsit boyut dağılımının boya kalitesine etkisi	70
4.2.8 Kalsit/ TiO_2 kullanım miktarının etkisi	71
4.2.9 Talk numuneleri ile gerçekleştirilen deneyler	72
4.2.10 Bentonit esaslı katkı maddesi üretimi ve boyada kullanımı	73
4.2.11 TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen ile üretilen boyalar	75
4.2.12 TiO_2 ve kalsit numunelerinin temas açısı ölçümleri, yüzey enerji ve etkileşim kuvveti hesapları	76
4.2.13 AFM ile boya film yüzeylerinin analizleri	77
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ	79
5.1 Tekli Mineral Sistemleri	79
5.1.1 TiO_2 /NaPAA etkileşimleri	79
5.1.1.1 TiO_2 süspansiyonlarının karakterizasyonu	79
5.1.1.2 Adsorpsiyon kinetiği	87
5.1.1.3 Düşük PKO aralığında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri	88
5.1.1.4 Yüksek PKO aralığında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri	89
5.1.1.5 TiO_2 /NaPAA sisteminin adsorpsiyon izotermi	94
5.1.1.6 TiO_2 üzerine NaPAA adsorpsiyonunda pH'nın etkisi	107
5.1.1.7 Sıcaklığın TiO_2 /NaPAA adsorpsiyonuna etkisi: adsorpsiyon termodinamiği	121
5.1.1.8 NaPAA'nın TiO_2 üzerine adsorpsiyonunun irdelenmesi	124
5.1.1.9 TiO_2 /NaPAA sistemi için dağıtıcı gereksinim eğrisi (dispersant demand curve)	127
5.1.2 Kalsit/NaPAA sistemi	128
5.1.2.1 Kalsit süspansiyonlarının karakterizasyonu	128
5.1.2.2 Kalsit/NaPAA etkileşimleri	130
5.1.2.3 Kalsit üzerine NaPAA adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri	137
5.1.3 Kalsine kaolen/NaPAA etkileşimi	139
5.1.3.1 Kalsine kaolen süspansiyonlarının karakterizasyonu	139
5.1.3.2 Kalsine kaolen /NaPAA için doğal pH değerinde gerçekleştirilen çalışmalar	142
5.1.3.3 Kalsine kaolen /NaPAA için pH=5'de gerçekleştirilen çalışmalar	145
5.1.3.4 Kalsine kaolen /NaPAA için pH=9'da gerçekleştirilen çalışmalar	148
5.1.3.5 Kalsine kaolen/NaPAA sistemi için farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen çalışmaların karşılaştırılması	151
5.2 Çoklu Mineral Sistemleri	152
5.2.1 TiO_2 +kalsit/NaPAA etkileşimi	152
5.2.2 TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA etkileşimi	158
5.2.2.1 TiO_2 +kalsine kaolen /NaPAA sistemi için doğal pH'da gerçekleştirilen çalışmalar	158
5.2.2.2 TiO_2 +kalsine kaolen /NaPAA için pH=5'de gerçekleştirilen çalışmalar	162

5.2.2.3 TiO ₂ +kalsine kaolen /NaPAA için pH=9’da gerçekleştirilen çalışmalar.....	166
5.2.2.4 TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA sisteminde adsorpsiyonun termodinamik parametreleri	169
5.2.2.5 TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA sistemi için farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen çalışmaların karşılaştırılması	171
5.2.3 TiO ₂ +kalsit+kalsine kaolen/NaPAA sisteminde koloidal etkileşimler ...	172
5.3 Tekli ve Çoklu Mineral Sistemlerinin Karşılaştırılması.....	177
5.4 Kalsit Boyut Dağılımının Boya Kalitesine Etkisi	181
5.5 Kalsit/TiO ₂ Kullanım Miktarının Etkisi	184
5.6 Talk Numuneleri ile Gerçekleştirilen Deneyler	187
5.7 Bentonit Esaslı Katkı Maddesi Üretimi ve Boyada Kullanımı.....	192
5.8 TiO ₂ +kalsine kaolen+kalsit ile Üretilen Boyalar	197
5.9 TiO ₂ ve Kalsit Numunelerinin Temas açısı Ölçümleri, Yüzey Enerji ve Etkileşim Kuvveti Hesapları	200
5.10 AFM ile Boya Film Yüzeylerinin Analizi	207
6. GENEL SONUÇLAR	213
KAYNAKLAR.....	223
EKLER.....	235
ÖZGEÇMİŞ.....	257

KISALTMALAR

AFM	: Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
DLVO	: Derjaguin ve Landau; Verwey ve Overbeek Teoremi
GU	: Gloss Unit (Parlaklık Birimi)
iep	: Iso Electric Point (Sıfır Yük Noktası, Eş Elektriksel Yük)
KDK	: Katyon Değişirme Kapasitesi
K.Kaolen	: Kalsine Kaolen
KU	: Krebs Unit (Krebs Viskozite Birimi)
NaPAA	: Poliakrilik Asit Sodyum Tuzu
PAA	: Poliakrilik Asit
PCC	: Precipitated Calcium Carbonate (Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat)
PKO	: Pülpte Katı Oranı
PVC	: Pigment Volume Concentration (Pigment Hacim Konsantrasyonu)
SHMF	: Sodyum Hegza Meta Fosfat
TDS	: Total Dissolved Ions (Toplam Çözünmüş İyon Miktarı)
UV	: Ultraviyole (Mor ötesi) Işınım
YA	: Yerleşim Alanı
ZP	: Zeta Potansiyel

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (Lombardi ve Gasper, 2007).	8
Çizelge 2.2 : Uygulama alanının gerektirdiği camsı geçiş sıcaklıkları (Lombardi ve Gasper, 2007).	9
Çizelge 3.1 : AFM'in SEM ve TEM cihazları ile karşılaştırılması.	22
Çizelge 3.2 : Bazı sıvıların yüzey gerilim bileşenleri (Erbil, 2006).	29
Çizelge 4.1 : Boya üretiminde kullanılan TiO_2 'nin genel özellikleri.	57
Çizelge 4.2 : Kalsit numunelerinin genel özellikleri.	57
Çizelge 4.3 : Talk numunelerinin genel özellikleri.	58
Çizelge 4.4 : Kalsine kaolen numunesinin genel özellikleri.	59
Çizelge 4.5 : Na-Bentonitin fiziksel özellikleri.	59
Çizelge 4.6 : MgO 'in genel özellikleri.	59
Çizelge 4.7 : Bentone EW ve Optigel CK katkı maddelerinin genel özellikleri.	60
Çizelge 4.8 : Farklı boyut dağılımlarındaki kalsit numuneleri ile yapılan boya reçeteleri.	71
Çizelge 4.9 : Farklı miktarlardaki kalsit ve TiO_2 numuneleri ile yapılan boya reçeteleri.	72
Çizelge 4.10 : Talk numuneleri ile yapılan boya reçeteleri.	73
Çizelge 4.11 : Farklı katkı maddeleri ile yapılan boya reçeteleri.	74
Çizelge 4.12 : Boya içerisinde kullanılan TiO_2 , kalsit ve kalsine kaolen miktarları.	75
Çizelge 4.13 : Çalışmada kullanılan sıvıların yüzey gerilim bileşenleri.	76
Çizelge 5.1 : TiO_2 süspansiyonlarının 25 °C'de PKO'ya bağlı pH, TDS ve viskozite değerleri.	81
Çizelge 5.2 : Bazı malzemelerin vakum ve su ortamlarındaki Hamaker sabitleri $A \times 10^{-20}$	87
Çizelge 5.3 : %10-60 PKO aralığında 6 mg NaPAA /g TiO_2 başlangıç konsantrasyonunda yapılan adsorpsiyon deney sonuçları.	90
Çizelge 5.4 : %10-60 PKO aralığında 8000 mg/l NaPAA başlangıç konsantrasyonunda yapılan adsorpsiyon deney sonuçları.	94
Çizelge 5.5 : TiO_2 /NaPAA sisteminde %20 PKO'da elde edilen adsorpsiyon ve zeta potansiyel sonuçları.	95
Çizelge 5.6 : TiO_2 /NaPAA sisteminde %30 PKO'da elde edilen adsorpsiyon ve zeta potansiyel sonuçları.	99
Çizelge 5.7 : TiO_2 /NaPAA sisteminde %40 PKO'da elde edilen adsorpsiyon ve zeta potansiyel sonuçları.	103
Çizelge 5.8 : TiO_2 /NaPAA sisteminde %60 PKO'da elde edilen adsorpsiyon ve zeta potansiyel sonuçları.	105
Çizelge 5.9 : Poliakrilik asit, TiO_2 ve Al_2O_3 yüzey gruplarının değişik pH değerlerindeki $\mu C/cm^2$ cinsinden değerleri.	110

Çizelge 5.10 : TiO ₂ üzerine NaPAA adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.	124
Çizelge 5.11 : Kalsit/NaPAA için elde edilen adsorpsiyon ve zeta potansiyel sonuçları.	131
Çizelge 5.12 : Kalsit üzerine NaPAA adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.	139
Çizelge 5.13 : Kalsine kaolen/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı farklı pH değerlerinde elde edilen parametreler.	151
Çizelge 5.14 : TiO ₂ +Kalsit/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel, pH, iletkenlik ve viskozite değişimi.	153
Çizelge 5.15 : TiO ₂ +Kalsit üzerine NaPAA adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.	157
Çizelge 5.16 : TiO ₂ +kalsine kaolen /NaPAA için doğal pH'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı adsorpsiyon yoğunluğu, zeta potansiyel, pH, iletkenlik ve viskozite değişimi.	159
Çizelge 5.17 : TiO ₂ +kalsine kaolen /NaPAA için pH=5'de NaPAA konsantrasyonuna bağlı adsorpsiyon yoğunluğu, zeta potansiyel, pH, iletkenlik ve viskozite değişimi.	163
Çizelge 5.18 : TiO ₂ +kalsine kaolen /NaPAA için pH=9'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı adsorpsiyon yoğunluğu, zeta potansiyel, pH, iletkenlik ve viskozite değişimi.	166
Çizelge 5.19 : TiO ₂ +kalsine kaolen üzerine NaPAA adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.	170
Çizelge 5.20 : TiO ₂ +kalsit+kalsine kaolen üzerine NaPAA adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.	177
Çizelge 5.21 : Farklı mineral malzemeler üzerine NaPAA adsorpsiyonu sonucunda elde edilen termodinamik parametreler.	179
Çizelge 5.22 : Farklı mineral malzemelerin üzerine NaPAA adsorpsiyonu sonucunda elde edilen yerleşim alanları ve yüzey kaplama dereceleri.	181
Çizelge 5.23 : Farklı boyut dağılımındaki kalsit numuneleri ile yapılan boyaların yoğunlukları.	182
Çizelge 5.24 : Farklı miktarlardaki kalsit numuneleri ile yapılan boyaların yoğunlukları.	185
Çizelge 5.25 : Boyaların yoğunluk değerleri.	187
Çizelge 5.26 : Boyaların viskozite değerleri.	188
Çizelge 5.27 : Boyaların örtücülük değerleri.	190
Çizelge 5.28 : Boyaların parlaklıkları.	191
Çizelge 5.29 : Talk ve kalsit katkılı boyaların sertlik değerleri.	192
Çizelge 5.30 : %5 PKO oranındaki Na-Bentonit-MgO süspansiyonlarının pH,viskozite ve zeta potansiyel değerleri.	193
Çizelge 5.31 : Farklı tip kalınlaştırıcı malzemelerle üretilen su bazlı boyların bazı özellikleri (Karakaş ve diğ., 2011c).	196
Çizelge 5.32 : TiO ₂ ve kalsit için sesil damla ve kapiler yükselme yöntemleri ile farklı sıvılarda elde edilen temas açıları.	200
Çizelge 5.33 : TiO ₂ ve kalsit için farklı yöntemlerle elde edilmiş temas açısı değerleri.	201
Çizelge 5.34 : TiO ₂ ve kalsit için sesil damla ve kapiler yükselme yöntemleri ile elde edilen temas açılarının kullanılması ile hesaplanan yüzey enerji bileşenleri.	204

Çizelge A.1 : %30 PKO’da elde edilen adsorpsiyon kinetiği ($C_{i(NaPAA)}=1000$ mg/l).	236
Çizelge A.2 : %0,1-30 PKO aralığında hazırlanan TiO_2 üzerine NaPAA adsorpsiyonu çalışmaları ($C_{i(NaPAA)}=200$ mg/l).....	236
Çizelge A.3 : TiO_2 /NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı farklı pH değerlerinde elde edilen parametreler.	237
Çizelge A.4 : Kalsit/NaPAA için elde edilen adsorpsiyon kinetiği.....	238
Çizelge A.5 : Kalsine kaolen/NaPAA için doğal pH’da NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel pH ve iletkenlik değişimi.....	238
Çizelge A.6 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH=5’de NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel pH ve iletkenlik değişimi.	238
Çizelge A.7 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH=9’da NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel pH ve iletkenlik değişimi.	239
Çizelge A.8 : TiO_2 +kalsit/NaPAA için NaPAA adsorpsiyon değerleri.....	239
Çizelge A.9 : TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı farklı pH değerlerinde elde edilen parametreler.....	240
Çizelge A.10 : TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen /NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı adsorpsiyon yoğunluğu, zeta potansiyel, pH, iletkenlik ve viskozite değişimi.....	241
Çizelge A.11 : TiO_2 +kalsine kaolen+kalsit içeren boyaların kullanım miktarlarına bağlı olarak değişen bazı özellikleri.....	242

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Pigment hacim konsantrasyonunun boya özelliklerine etkisi (Morgans, 1990).	6
Şekil 2.2 : Kopolimer içerisindeki stiren miktarının camsı geçiş sıcaklığına etkisi.	9
Şekil 2.3 : Beyaz renkli pigmentlerin karşılaştırmalı örtücülük oranları (Tunçgenç, 2004).	11
Şekil 2.4 : Boya üretiminde ıslatma-dispersiyon ve stabilizasyon aşamaları (Du, 2007).	19
Şekil 3.1 : Akrilik lateks filminin 3D AFM topografya resimleri ($5 \times 5 \mu\text{m}$) Xenon lamba altında yaşlandırma: 500 saat sonra (a), 1000saat sonra (b) ve su ile yıkamadan sonra (c) (Scalarone ve diğ., 2007).	24
Şekil 3.2 : Katı yüzeyinin bir sıvı tarafından kısmi olarak ıslatılması (Vernardakis, 2007).	25
Şekil 3.3 : Tabakalar Arası Mesafeye Göre Çekme ve İtme Kuvvetlerinin Değişimi (Çelik, 2004).	30
Şekil 3.4 : PAA'in oksitli minerallerin yüzeyine adsorpsiyonunun şematik gösterimi.	36
Şekil 3.5 : Polimerin tane yüzeyine adsorplanma şekli.	48
Şekil 3.6 : Adsorplanmış polimerin mesafeye bağlı konsantrasyon profili.	48
Şekil 4.1 : Deneylerde kullanılan kaplanmış TiO_2 pigmentinin şematik resmi.	56
Şekil 4.2 : Sodyum poliakrilat'ın (poliakrilik asit sodyum tuzu) yapısal formülasyonu.	57
Şekil 4.3 : Çalışmada kullanılan bazı laboratuvar cihazları.	61
Şekil 4.4 : Boya üretim ve analiz deneylerinde kullanılan cihazlar.	63
Şekil 4.5 : NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen kalibrasyon eğrisi.	65
Şekil 5.1 : Deneylerde kullanılan TiO_2 pigmentinin boyut dağılım eğrisi.	80
Şekil 5.2 : TiO_2 süspansiyonlarının PKO'ya bağlı TDS ve pH değişimleri.	82
Şekil 5.3 : TiO_2 süspansiyonlarının PKO'ya bağlı viskozite ve pH değişimleri.	82
Şekil 5.4 : TiO_2 'in pH'ya bağlı zeta potansiyel ve akma gerilimi profilleri.	85
Şekil 5.5 : TiO_2 için akma gerilimi-zeta potansiyel değerinin karesi ilişkisi.	86
Şekil 5.6 : %30 PKO'da hazırlanan TiO_2 üzerine NaPAA adsorpsiyonu için elde edilen adsorpsiyon kinetiği (Ek Çizelge A.1).	88
Şekil 5.7 : % 0,1-30 PKO aralığında TiO_2 üzerine NaPAA adsorpsiyonu için PKO'ya bağlı adsorpsiyon yoğunluğu değişimi (Ek Çizelge A.2).	89
Şekil 5.8 : %10-60 PKO aralığında 6 mg/g NaPAA başlangıç konsantrasyonunda elde edilen PKO'na bağlı adsorpsiyon yoğunluğu ve denge konsantrasyonu değişimi.	90
Şekil 5.9 : %10-60 PKO aralığında 6 mg NaPAA/g TiO_2 başlangıç konsantrasyonunda elde edilen numunelerin PKO'ya bağlı viskozite değişimi.	91

Şekil 5.10 : %10-60 PKO aralığında 6 mg/g NaPAA başlangıç konsantrasyonunda elde edilen numunelerin PKO'ya bağlı zeta potansiyellerinin değişimi.	93
Şekil 5.11 : %10-60 PKO aralığında 8000 mg/l NaPAA başlangıç konsantrasyonunda elde edilen PKO'na bağlı adsorpsiyon yoğunluğu ve denge konsantrasyonu değişimi.....	94
Şekil 5.12 : %20 PKO'da elde edilen adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.	96
Şekil 5.13 : TiO ₂ /NaPAA sisteminde %20 PKO'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.	97
Şekil 5.14 : %20 PKO'da elde edilen pH-zeta potansiyel ilişkisi.....	98
Şekil 5.15 : %20 PKO'da NaPAA başlangıç konsantrasyonlarına bağlı üst kısmın bulanıklık değerleri.	99
Şekil 5.16 : %30 PKO'da elde edilen adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeline uyumu.	100
Şekil 5.17 : TiO ₂ /NaPAA sisteminde %30 PKO'da PAA başlangıç konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.....	101
Şekil 5.18 : %30 PKO'da elde edilen pH-zeta potansiyel ilişkisi.....	102
Şekil 5.19 : %30 PKO'da NaPAA başlangıç konsantrasyonlarına bağlı üst kısmın bulanıklık değerleri.	102
Şekil 5.20 : TiO ₂ /NaPAA sisteminde %40 PKO'da elde edilen adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeline uyumu.....	103
Şekil 5.21 : %40 PKO'da NaPAA başlangıç konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.	104
Şekil 5.22 : %40 PKO'da PAA başlangıç konsantrasyonlarına bağlı üst kısmın bulanıklık değerleri.	104
Şekil 5.23 : %60 PKO'da elde edilen adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeline uyumu.	106
Şekil 5.24 : %60 PKO'da NaPAA başlangıç konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.	106
Şekil 5.25 : TiO ₂ /NaPAA sisteminde %20-30-40 ve 60 PKO'da elde edilen adsorpsiyon izotermilerinin karşılaştırılması.	107
Şekil 5.26 : %30 PKO ile 10 ml mezürde hazırlanmış NaPAA konsantrasyonuna bağlı süspansiyonların 1. ve 35. gün çökme yükseklikleri.	108
Şekil 5.27 : NaPAA konsantrasyonuna bağlı askıda kalan kısmın absorbans değerleri.	109
Şekil 5.28 : TiO ₂ /NaPAA için pH=5,5'da elde edilen adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.	111
Şekil 5.29 : TiO ₂ /NaPAA için pH=5,5'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değerleri.	111
Şekil 5.30 : TiO ₂ /NaPAA sistemi için pH=5,5'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değerleri.	112
Şekil 5.31 : TiO ₂ /NaPAA sistemi için pH=5,5'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı çökme hacmi.	113
Şekil 5.32 : TiO ₂ /NaPAA sistemi için pH=5,5'da askıda kalan kısmın absorbans değerleri.	113
Şekil 5.33 : TiO ₂ /NaPAA sistemi için pH=9,5'da elde edilen adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.	114
Şekil 5.34 : TiO ₂ /NaPAA sistemi için pH=9,5'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değerleri.....	115

Şekil 5.35 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ sistemi için $\text{pH}=9,5$ 'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değerleri.	115
Şekil 5.36 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ sistemi için $\text{pH}=9,5$ 'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı çökme hacmi değerleri.....	116
Şekil 5.37 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ için $\text{pH}=9,5$ 'da askıda kalan kısmın absorpsiyon değerleri.....	117
Şekil 5.38 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ sistemi için farklı pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	119
Şekil 5.39 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ sistemi için NaPAA konsantrasyonuna bağlı farklı pH değerlerinde elde edilen zeta potansiyel değerleri.	119
Şekil 5.40 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ için NaPAA konsantrasyonuna bağlı farklı pH değerlerinde elde edilen viskozite değerleri.	120
Şekil 5.41 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ için NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel- pH profilleri.	121
Şekil 5.42 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	123
Şekil 5.43 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ için farklı sıcaklıklarda elde edilen mg/m^2 cinsinden adsorpsiyon izotermi.....	123
Şekil 5.44 : TiO_2 üzerine NaPAA adsorpsiyonu için Langmuir modeline göre $1/T-\ln K$ grafiği.	124
Şekil 5.45 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ sistemi için stabilizasyon bölgeleri.....	126
Şekil 5.46 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ için dağıtıcı gereksinim eğrisi.	128
Şekil 5.47 : Kalsit için elde edilen zeta potansiyel-akma gerilimi- pH ilişkisi.	130
Şekil 5.48 : Kalsit/ NaPAA için elde edilen adsorpsiyon kinetiği.	131
Şekil 5.49 : Kalsit/ NaPAA için adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.	132
Şekil 5.50 : Kalsit için NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.	133
Şekil 5.51 : Kalsit için NaPAA konsantrasyonuna bağlı pH ve zeta potansiyel değişimi.	134
Şekil 5.52 : Kalsit/ NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı çökme hacmi.	137
Şekil 5.53 : Kalsit/ NaPAA sistemi için 25, 40 ve 50 $^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	138
Şekil 5.54 : Kalsit üzerine NaPAA adsorpsiyonu için Langmuir modeline göre $1/T-\ln K$ grafiği.	138
Şekil 5.55 : Kalsine kaolen/ NaPAA için PKO'ya bağlı viskozite değişimi.	140
Şekil 5.56 : Kalsine kaolen/ NaPAA için pH 'ya bağlı viskozite değişimi.	141
Şekil 5.57 : Kalsine kaolen/ NaPAA sisteminde pH 'ya bağlı zeta potansiyel ve akma gerilimi değişimi.....	141
Şekil 5.58 : Kalsine kaolen için pH 'ya bağlı zeta potansiyel ve akma gerilimi değişimi.	142
Şekil 5.59 : Kalsine kaolen/ NaPAA için doğal pH 'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değişimi.....	143
Şekil 5.60 : Kalsine kaolen/ NaPAA için doğal pH 'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.	144
Şekil 5.61 : Kalsine kaolen/ NaPAA için doğal pH 'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı çökme hacmi.	145
Şekil 5.62 : Kalsine kaolen/ NaPAA için $\text{pH}=5$ 'de NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değişimi.	146
Şekil 5.63 : Kalsine kaolen/ NaPAA için $\text{pH}=5$ 'de NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.....	147
Şekil 5.64 : Kalsine kaolen/ NaPAA için $\text{pH}=5$ 'de NaPAA konsantrasyonuna bağlı çökme hacmi.	148

Şekil 5.65 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH=9'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değişimi.	149
Şekil 5.66 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH=9'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.	150
Şekil 5.67 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH=9'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı çökme hacmi.	150
Şekil 5.68 : TiO ₂ +Kalsit/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değişimi.	153
Şekil 5.69 : TiO ₂ +Kalsit/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.	154
Şekil 5.70 : TiO ₂ +Kalsit/NaPAA sistemi için adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.	155
Şekil 5.71 : TiO ₂ +Kalsit/NaPAA sistemi için 25 °C, 40 °C ve 50 °C'de elde edilen adsorpsiyon izotermi.	156
Şekil 5.72 : TiO ₂ +Kalsit üzerine NaPAA adsorpsiyonu için Langmuir modeline göre 1/T-lnK grafiği.	157
Şekil 5.73 : TiO ₂ +Kalsine kaolen /NaPAA için doğal pH'da elde edilen adsorpsiyon kinetiği.	158
Şekil 5.74 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değişimi.	160
Şekil 5.75 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.	161
Şekil 5.76 : TiO ₂ +Kalsine kaolen/NaPAA sistemi için doğal pH'da adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.	162
Şekil 5.77 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA için pH=5'de NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pHdeğişimi.	164
Şekil 5.78 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA için pH=5'de NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.	164
Şekil 5.79 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA sistemi için pH=5'de adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.	165
Şekil 5.80 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA için pH=9'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pHdeğişimi.	167
Şekil 5.81 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA için pH=9'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.	167
Şekil 5.82 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA sistemi için pH=9'da adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.	168
Şekil 5.83 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA sistemi için 25 °C, 40 °C ve 50 °C'de elde edilen adsorpsiyon izotermi.	169
Şekil 5.84 : TiO ₂ +kalsine kaolen üzerine NaPAA adsorpsiyonu için Langmuir modeline göre 1/T-lnK grafiği.	170
Şekil 5.85 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA için farklı pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon izotermi.	172
Şekil 5.86 : TiO ₂ +kalsit+kalsine kaolen/NaPAA sistemi için adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.	173
Şekil 5.87 : TiO ₂ +kalsit+kalsine kaolen/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değişimi.	174
Şekil 5.88 : TiO ₂ +Kalsit+Kalsine kaolen/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.	174
Şekil 5.89 : TiO ₂ +kalsit+kalsine kaolen/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı çökme hacmi.	175

Şekil 5.90 : TiO ₂ +kalsit+kalsine kaolen/NaPAA için 25 °C, 40 °C ve 50 °C’de elde edilen adsorpsiyon izotermi.	176
Şekil 5.91 : TiO ₂ +kalsit+kalsine kaolen üzerine NaPAA adsorpsiyonu için Langmuir modeline göre 1/T-lnK grafiği.....	177
Şekil 5.92 : Boyada kullanılan farklı mineral katkılarının NaPAA adsorpsiyon izotermi.	178
Şekil 5.93 : Boyada kullanılan farklı mineral katkıların NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak değişen zeta potansiyel değerleri.	179
Şekil 5.94 : Farklı mineral malzemelerin NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak değişen viskozite değerleri.....	180
Şekil 5.95 : Farklı boyut dağılımındaki kalsit numuneleri ile yapılan boyaların viskozite ve batma dayanımı değerleri.....	182
Şekil 5.96 : Farklı boyut dağılımındaki kalsit numuneleri ile yapılan boyaların örtücülük ve parlaklık (85 ⁰ ’de) değerleri.	183
Şekil 5.97 : Farklı miktarlardaki kalsit ve TiO ₂ numuneleri yapılan boyaların viskozite ve batma dayanımı değerleri.....	185
Şekil 5.98 : Farklı miktarlardaki kalsit ve TiO ₂ numuneleri yapılan boyaların örtücülük değerleri.	186
Şekil 5.99 : Talk ve kalsit katkılı boyaların yoğunluk değerleri (Karakaş ve diğ., 2010).	188
Şekil 5.100 : Talk ve kalsit katkılı boyaların viskozite değerleri (Karakaş ve diğ., 2010).	189
Şekil 5.101 : Boyaların örtücülük değerleri (Karakaş ve diğ., 2010).	190
Şekil 5.102 : Boyaların 85 ⁰ ’deki parlaklıkları (Karakaş ve diğ., 2010).	191
Şekil 5.103 : Talk ve kalsit katkılı boyaların sertlik değerleri (Karakaş ve diğ., 2010).....	192
Şekil 5.104 : %5 PKO’ya sahip Na-Bentonit süspansiyonlarının MgO katkısına bağlı olarak pH değişimleri (Karakaş ve diğ., 2011c).....	193
Şekil 5.105 : Farklı MgO katkı oranlarına sahip Na-Bentonit süspansiyonlarının zamana bağlı pH değişimleri (Karakaş ve diğ., 2011c).....	194
Şekil 5.106 : Farklı MgO katkı oranlarına sahip Na-Bentonit süspansiyonlarının zamana bağlı viskozite değişimleri (Karakaş ve diğ., 2011c).....	194
Şekil 5.107 : Bentonit süspansiyonlarının MgO katkısına bağlı olarak viskozite ve zeta potansiyel değişimleri (Karakaş ve diğ., 2011c).....	195
Şekil 5.108 : TiO ₂ +kalsine kaolen+kalsit/NaPAA sistemi için dağıtıcı gereksinim eğrisi.	198
Şekil 5.109 : Farklı oranlarda TiO ₂ +kalsine kaolen+kalsit ile üretilen boyaların örtücülük değerleri (Ek Çizelge A.11).	198
Şekil 5.110 : Farklı oranlarda TiO ₂ +kalsine kaolen+kalsit ile üretilen boyaların 85 ⁰ ’deki parlaklık değerleri (Ek Çizelge A.11).....	199
Şekil 5.111 : TiO ₂ -kalsit taneleri arasındaki mesafeye bağlı olarak değişen etkileşim kuvvetleri.	206
Şekil 5.112 : 16x5,3x15,3 kodlu reçetenin 10x10 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.	207
Şekil 5.113 : 28x8,6x0 kodlu reçetenin 10x10 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.	208
Şekil 5.114 : 28x0x8,6 kodlu reçetenin 10x10 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.	209

Şekil 5.115 : K8,5 kodlu reçetenin 10x10 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.....	209
Şekil 5.116 : K4,5 kodlu reçetenin 10x10 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.....	210
Şekil B.1 : TiO ₂ /NaPAA pH=3 için çökme testi sonucu.....	243
Şekil B.2 : TiO ₂ /NaPAA pH=3 için çökme soucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.....	243
Şekil B.3 : TiO ₂ /NaPAA sistemi için pH=5,5’da çökme testi sonucu.....	243
Şekil B.4 : TiO ₂ /NaPAA sistemi için pH=5,5’da çökme soucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.....	244
Şekil B.5 : TiO ₂ /NaPAA pH=9,5 için çökme testi sonucu.....	244
Şekil B.6 : TiO ₂ /NaPAA pH=9,5 için çökme soucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.....	244
Şekil B.7 : Kalsit/NaPAA için çökme testi sonucu.....	245
Şekil B.8 : Kalsit/NaPAA için çökme soucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.....	245
Şekil B.9 : Kalsine kaolen/NaPAA doğal pH’da için çökme testi sonucu.....	245
Şekil B.10 : Kalsine kaolen/NaPAA için doğal pH’da çökme soucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.....	246
Şekil B.11 : Kalsine kaolen/NaPAA pH=5’de için çökme testi sonucu.....	246
Şekil B.12 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH=5’de çökme soucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.....	246
Şekil B.13 : Kalsine kaolen/NaPAA pH=9’da için çökme testi sonucu.....	247
Şekil B.14 : TiO ₂ +kalsit/NaPAA için çökme testi sonucu.....	247
Şekil B.15 : TiO ₂ +kalsit/NaPAA için çökme soucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.....	247
Şekil B.16 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA için doğal pH’da gerçekleştirilen çökme testi sonucu.....	248
Şekil B.17 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA için doğal pH’da çökme soucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.....	248
Şekil B.18 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA için pH=5’de gerçekleştirilen çökme testi sonucu.....	248
Şekil B.19 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA için pH=5’de çökme soucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.....	249
Şekil B.20 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA için pH=9’da gerçekleştirilen çökme testi sonucu.....	249
Şekil B.21 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA için pH=9’da çökme soucu oluşan üst kısmın (1.faz) bulanıklık değerleri.....	249
Şekil B.22 : TiO ₂ +kalsine kaolen/NaPAA için pH=9’da çökme soucu oluşan üst kısmın (2.faz) bulanıklık değerleri.....	250
Şekil B.23 : TiO ₂ +kalsit+kalsine kaolen/NaPAA için çökme testi sonucu.....	250
Şekil B.24 : TiO ₂ +kalsit+kalsine kaolen/NaPAA için çökme soucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.....	250
Şekil B.25 : 12x12x12 kodlu reçetenin 10x10 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.....	251
Şekil B.26 : 12x12x12 kodlu reçetenin 5x5 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.....	251
Şekil B.27 : 12x0x24,6 kodlu reçetenin 10x10 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.....	252

Şekil B.28 : 12x0x24,6 kodlu reçetenin 5x5 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.	252
Şekil B.29 : 16x5,3x15,3 kodlu reçetenin 5x5 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.	253
Şekil B.30 : 12x24,6x0 kodlu reçetenin 10x10 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.	253
Şekil B.31 : 12x24,6x0 kodlu reçetenin 5x5 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.	254
Şekil B.32 : 28x0x8,6 kodlu reçetenin 5x5 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.	254
Şekil B.33 : 28x8,6x0 kodlu reçetenin 5x5 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.	255

SEMBOL LİSTESİ

N_A	: Avagadro sayısı, $6,02 \times 10^{23}$
A_{11}	: Vakum içindeki bir tanenin hamaker sabiti
A_{121}	: Su içindeki bir tanenin hamaker sabiti
A_{132}	: Su içindeki iki farklı tanenin hamaker sabiti
a	: Tane çapı, nm
B	: Su hacmi, ml
C_d	: Denge konsantrasyonu, mg/l
C_i	: Başlangıç konsantrasyonu, mg/l
C_k	: Kritik zeta potansiyel hesabında ε , ε_0 , κ ve D_0 'a bağlı değişken
C_0	: Polimer konsantrasyonu, mol/l
D_0	: Taneler arasındaki mesafe, m
D	: Aseton Hacmi, ml
d_{50}	: Malzemenin %50'sinin geçtiği elek boyutu
d_{98}	: Malzemenin %98'sinin geçtiği elek boyutu
K_L	: Langmuir sabiti
S	: Yüzey Alanı, m^2/g
Φ	: Hacimce Katı Oranı
θ	: Adsorplanan molekülün yüzey kaplama derecesi
Γ	: Adsorpsiyon yoğunluğu, mol/g
Γ_{max}	: Maksimum adsorpsiyon yoğunluğu, mol/g
R	: Evrensel gaz sabiti, $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$,
T	: Kelvin cinsinden sıcaklık, 298 K
ΔG	: Serbest adsorpsiyon enerjisi, KJ/mol
ΔH	: Adsorpsiyon entalpisi, KJ/mol
ΔS	: Adsorpsiyon entropisi, J/molK
$-T\Delta S$	: Adsorpsiyona serbest enerjisine olan entropik katkı, KJ/mol
ΔG^{LW}	: Lifshitz-Van der Waals etkileşim enerjisi, mJ/m^2
ΔG^{AB}	: Asit-baz etkileşim enerjisi, mJ/m^2
ΔG^{EL}	: Elektriksel çift tabaka etkileşim enerjisi, mJ/m^2
ΔG^{Top}	: Toplam etkileşim enerjisi, mJ/m^2
ΔpH_{iep}	: Polimer adsorpsiyonu sonucu iep'deki kayma miktarı
ζ	: Zeta potansiyel, mV
δ_m	: Çözünürlük parametresi, $cal^{1/2}ml^{-1/2}$
δ_{su}	: Suyun çözünürlük parametresi, $23,43 \text{ cal}^{1/2}ml^{-1/2}$
δ_{aseton}	: Asetonun çözünürlük parametresi, $9,75 \text{ cal}^{1/2}ml^{-1/2}$
$Y.A$	: Yerleşim Alanı, $\text{\AA}^2/\text{molekül}$
τ_y	: Akma gerilimi, $dyne/cm^2$
ε	: Suyun dielektrik sabiti=80,1
ε_0	: Vakumun dielektrik sabiti= $8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
κ	: Debye-Huckel parametresi, nm
δ	: Adsorpsiyon tabaka kalınlığı, nm
ρ	: Polimer yoğunluğu, g/cm^3

ρ_l	:Sıvı yoğunluğu, g/cm ³
γ_{KG}	:Katı-gaz fazı için yüzey gerilimi, mN/m
γ_{KS}	:Katı-sıvı fazı için yüzey gerilimi, mN/m
γ_{SG}	:Sıvı-gaz fazı için yüzey gerilimi, mN/m

ENDÜSTRİYEL HAMMADDELERİN SU BAZLI BOYALARDA İŞLEV MEKANİZMASI

ÖZET

Bu çalışmada su bazlı inşaat boyaalarında kullanılan TiO_2 , kalsine kaolen, kalsit, talk ve Na-Montmorillonit gibi mineral esaslı endüstriyel hammaddelerin boya reçetelerindeki kullanımları, özellikle reçetelerde dağıtıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılan sodyum poliakrilat veya bir başka ismiyle poliakrilik asitin sodyum tuzu (NaPAA) ile olan etkileşimleri ayrıntılı olarak incelenerek optimize edilmiştir. Çalışmanın birinci aşamasında, TiO_2 , kalsine kil ve kalsit minerallerinin dağıtıcı olarak kullanılan NaPAA ile olan etkileşimi ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Bunun için, bu mineraller hem ayrı ayrı hem de ağırlıkça eşit miktarda, TiO_2 +kalsit, TiO_2 +kalsine kaolen ve TiO_2 + kalsine kaolen+kalsit olacak şekilde karıştırılmış ve NaPAA varlığında ayrıntılı adsorpsiyon, elektrokinetik, reoloji ve stabilizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Birinci aşama sonucunda elde edilen veriler ışığında ve TiO_2 miktarının bir kısmının kalsine kaolen ve/veya kalsit ile ikamesi hedefi çerçevesinde 2. aşamada, sabit bir su bazlı inşaat boya reçetesi esas alınarak boya üretimleri ve analizleri gerçekleştirilmiş, sonuç olarak fiyat-performans açısından optimum özellikteki bir su bazlı inşaat boya reçetesi önerilmiştir. Bu aşamada ayrıca, çalışmada mineral katkıların kullanım oranlarının sabit bir boya reçetesi esas alınarak, boya kalitesine olan etkileri incelenmiş, kalsit- TiO_2 arasında gerçekleştirilebilecek ikame olanakları araştırılmıştır. Daha sonra su bazlı boyalarda kalınlaştırıcı katkı maddesi olarak kullanılan Na-bentonit esaslı bir malzeme MgO katkısı ile üretilmiş ve boyadaki performansı değerlendirilmiştir.

Bu çalışmalardan sonra TiO_2 ile kalsit arasındaki etkileşimin daha iyi ortaya konulabilmesi için bu minerallerin yüzey özellikleri incelenmiştir. TiO_2 ve kalsit için farklı sıvılarla olan temas açıları sesil damla ve kapiler yükselme yöntemleri ile ayrı ayrı mukayeseli olarak tespit edilmiştir. Temas açıları yardımı ile TiO_2 ve kalsit için yüzey enerji bileşenleri bulunmuştur. Yüzey enerji bileşenleri yardımıyla TiO_2 ve kalsit için ayrı ayrı Hamaker sabitleri ve TiO_2 ile kalsit arasındaki efektif Hamaker sabiti tespit edilmiştir. Elde edilen efektif Hamaker sabiti kullanılarak TiO_2 ile kalsit arasındaki tane tane etkileşimleri kuvvet-mesafe eğrileri ile karakterize edilmiştir.

Çalışma boyunca mineral ve NaPAA arasındaki etkileşim mekanizmaları adsorpsiyon, zeta potansiyel ve viskozite ölçümlerini içerecek şekilde, yüzey kimyası çerçevesinde açıklanmıştır. Çalışmanın son aşamasında ise bu mekanizmaları destekleyecek ve yeni gözlemlere fırsat verebilecek yüzey çalışmaları, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada boya filmleri topografik olarak incelenerek yüzeydeki mineral etkileşimleri tespit edilmiş, makro ölçekteki analiz sonuçları mikro ve nano ölçekte desteklenerek bu analiz sonuçlarının birbirleri ile olan ilişkileri açıklanmıştır.

INTERACTION MECHANISM OF INDUSTRIAL RAW MATERIALS IN THE WATER BASED PAINTS

SUMMARY

In this thesis, the use of industrial minerals like TiO_2 , calcined kaolen, calcite, talc and Na-Montmorillonite in paint formulations was optimized through analyzing the interactions among these materials and NaPAA (sodium polyacrylate or sodium salt of polyacrylic acid), generally used as a dispersant in paint formulations. In the first stage, TiO_2 , calcite and calcined kaolin, both separately and as a mixture (TiO_2 +calcite, TiO_2 +calcined kaolin and TiO_2 +calcite+calcined kaoline) in which all the minerals of the same amount were prepared with NaPAA in order to explain the interaction mechanism between these minerals and NaPAA. The interactions in these systems were interpreted through adsorption, electrokinetic, rheology and stabilization studies.

In the light of the data obtained in the first stage and with the aim of substituting part of TiO_2 by calcined kaolin or calcite, paint production and paint analysis were conducted based on the standard paint formulation in the second stage. The result were evaluated by cost-performance relationship and optimized with the aim of developing water based architectural paint formulation. In the second stage, the effects of the amount of minerals on paint quality and substitution possibilities of TiO_2 by calcite with different size distribution were also studied considering a standard paint formulation. Also, MgO added Na-bentonite used as a thickening agent in water based paint recipes was developed and its performance in paint formulations was evaluated.

In order to better understand the interaction mechanism between TiO_2 and calcite, surface properties of these minerals were investigated. Contact angles of TiO_2 and calcite with different types of solvents were determined using sessile drop and capillary rise methods and then compared to each other. Surface energy components of these minerals were determined using the contact angle data. Hamaker constant of TiO_2 and calcite and effective Hamaker constant for TiO_2 +calcite were calculated using surface free energy components. Particle-particle interactions of TiO_2 and calcite was characterized by force distance curves obtained by using effective Hamaker constant.

Interaction mechanism among minerals used in the study and NaPAA was explained on the basis of surface chemistry involving adsorption, zeta potential and viscosity measurements. Surface studies can both potentially support these mechanisms and expand the scope of our investigations. For this purpose, Atomic Force Microscopy (AFM) was introduced to identify the mode and type of interactions. These interactions at the paint surface was evaluated by investigating the paint surface topographically to understand the surface properties at macro, micro and nano scales. Such analysis helped interpret the actual paint systems with those obtained under simulated conditions.

1. GİRİŞ

Boya, uygulandığı yüzey üzerinde ince bir film tabakası oluşturarak, yüzeyin dış etkenlere karşı korunmasını sağlayan, bunun yanında yüzeye dekoratif bir özellik kazandıran kimyasal bir kaplama malzemesidir. Boyanın yapısında dört ana unsur bulunmaktadır. Bunlar; bağlayıcılar, pigmentler, katkı maddeleri ve çözücülerdir. Bu malzemelerin kullanım oranları farklı tip boyalar için değişiklik göstermektedir.

Pigmentler boyaya renk, örtücülük ve koruyuculuk kazandıran organik ve inorganik maddelerdir. Pigmentler herhangi bir çözeltide çözünmeyen maddelerdir. Renk vermek amacıyla kullanılanlara renk pigmenti, dolgu gücü ve maliyet düşürme amacıyla kullanılanlara dolgu maddeleri adı verilir. Dolgu maddeleri boyaların %20-50'sini oluşturabilmektedir. TiO_2 boyada kullanılan en yaygın pigmenttir. Çinko oksit, çinko fosfat pigmentlere; kalsiyum ve baryum bileşikler, dolomit, alçıtaşı, talk ve kireçtaşı ise dolgu maddelerine örnek olarak verilebilir.

Katkı maddeleri, boyanın özelliklerini iyileştirmek için kullanılan ve genellikle boya yapısındaki diğer malzemelere göre pahalı olan malzemelerdir. Boyaya katılma oranları %1-5 arasında değişmektedir. Köpük kesiciler, bakteri oluşumunu engelleyici kimyasallar, çökme önleyiciler, viskozite ayarlayıcı maddeler katkı maddelerine örnek olarak verilebilir.

Türkiye boya üretiminde Avrupa'da 6.sırada bulunmaktadır. Bununla beraber pigment, dolgu maddesi ve katkı maddelerinin %70'ini ithal etmekte, bu anlamda tamamen dışa bağlı bir pozisyonda bulunmaktadır. Özellikle boyada kullanılan en pahalı hammaddelerden bir tanesi olan TiO_2 pigmentinin tamamı yurtdışından ithal edilmektedir. TiO_2 kullanımında gerçekleştirilebilecek %1 oranındaki bir düşüş bile maliyetlerde önemli miktarda azalmaya sebep olacaktır. Kalsit, kalsine kaolen, çöktürülmüş kalsit gibi mineral kaynaklı malzemelerin uygun şartlarda kullanımı ile söz konusu ikame olanağı bulunmaktadır.

Boya içerisinde kullanılan mineral maddelerin özellikle dağıtıcı olarak kullanılan polimerlerle etkileşim mekanizmasının ortaya çıkartılması boya maliyetinde en

büyük kalemlerden birini oluşturan TiO_2 'nin kullanımının kalsit ve kalsine kaolen gibi çok daha ucuz dolgu maddeleri ile ikamesi imkanını ortaya çıkartacaktır. Bu sayede boya sanayinde kullanılabilecek ve hâlihazırda bulunan ürünlerden daha yüksek teknik özellik ve kalitede boya üretimleri gerçekleştirilebilir. Dağıtıcı polimerlerin minerallerle etkileşiminin tek tek incelenmesinin yanında boyada bir arada bulunan bu minerallerin NaPAA ile olan etkileşimleri farklı mineral karışımları şeklinde de incelenmelidir. Literatürde özellikle çoklu mineral sistemleri ile dağıtıcı polimer etkileşimleri yok denecek kadar azdır. Bu eksiklik özellikle boya içerisinde oluşturulacak en uygun mineral karışımlarının tespitinde ve sonuç olarak TiO_2 kullanımının azaltılması noktasında kendisini hissettirmektedir.

Bu çalışmada, su bazlı bir boya bünyesinde bulunabilecek farklı tip ve miktardaki TiO_2 pigmenti, kalsit, talk ve kalsine kaolen dolgu maddeleri ve bentonit katkı maddesinin, boya kalitesine etkileri optik ve mekanik analizler yapılarak incelenmiştir. Bu arada, ayrıntılı yüzey kimyası çalışmaları ile bu malzemelerin birbirleri ile olan etkileşimleri irdelenmiştir.

Bu tez, boya tanımı ve üretimde kullanılan hammaddeler, mineral polielektrolit ilişkileri, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve yüzey enerji hesapları başlıklı, konu ile ilgili derlenmiş genel bilgiler ile deneyde kullanılan malzeme, yöntem, deneysel sonuçlar ve tartışmaları içeren toplam 6 bölüm ve Ekler kısmından oluşmaktadır.

2. BOYA TANIMI VE ÜRETİMDE KULLANILAN HAMMADDELER

Boya endüstrisi yeni malzeme kullanımına açık, üretimdeki reçete değerleri hızlı bir şekilde değişebilen, devamlı olarak gelişen dinamik bir çalışma koludur. Boya üretiminde pek çok değişik hammaddeye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu hammaddeler bağlayıcılar, pigment ve dolgu maddeleri, çözücüler ve katkı maddeleri olmak üzere 4 ana başlık altında birleştirilebilir. Özellikle mineral esaslı hammaddeler boya üretiminde önemli bir yer işgal etmektedir. Mineral esaslı hammaddeleri tipik bir su bazlı boya reçetesinde %20 ile %50 arasında kullanılabilir. Mineral hammaddeleri, boya reçetelerindeki nihai kullanımlarından önce bir takım cevher hazırlama ve kimyasal işlem kademeleri ile kullanılabilir hale getirilmelidir. TiO_2 , çinko oksit, çinko fosfat, kalsit, kalsine kaolen, talk, mika, kuvars, dolomit ve barit boyada kullanılabilecek bazı mineral hammaddelerine örnek olarak verilebilir (Ciullo, 1996).

Pigmentler boyaya renk, örtücülük ve koruyuculuk kazandıran organik ve inorganik maddelerdir. Pigmentler herhangi bir çözeltide çözünmeyen maddelerdir. Renk vermek amacıyla kullanılanlara renk pigmenti, dolgu gücü ve maliyet düşürme amacıyla kullanılanlara dolgu maddeleri adı verilir. TiO_2 boyada kullanılan en yaygın pigmenttir.

Yüksek kırılma indeksi ve kimyasal dayanımı sayesinde TiO_2 , herhangi bir tip boya için vazgeçilmez bir pigmenttir. Bununla beraber kalsit TiO_2 'ye göre çok daha ucuz, düşük çözünürlüklü bir dolgu maddesidir. Üretim prosesi de bir takım kimyasal maddelerin kullanıldığı ve enerji yoğun bir işlem olan TiO_2 üretimine göre oldukça basittir. Bu sebeplerden dolayı TiO_2 'nin belli miktar kalsit ile ikamesi sadece üretim maliyeti anlamında değil, çevresel etki açısından da önemlidir. Kalsine kaolen ve çöktürülmüş kalsit gibi ürünler kalsite göre çok daha pahalı olmalarına rağmen TiO_2 ile ikame olanakları daha fazladır ve işlem yine hem çevresel hem de maliyet açısından olumlu sonuçlar verebilir.

Dolgu maddeleri, TiO_2 'nin bir kısmı yerine kullanılarak maliyet düşüşü sağlamalarının yanı sıra boyanın sertlik, aşınma ve darbe dayanımı gibi bazı fiziksel özelliklerini de iyileştirebilmektedirler (Karakaş ve diğ., 2009).

Kullanılan pigment ve dolgu maddelerinin performansları, tane morfolojisi, boyut dağılımı, kırılma indeksi, yağ emmesi, zeta potansiyel değeri gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bu özellikler mineral tanelerinin birbirleri ile ve boya içindeki diğer hammaddelerle olan etkileşimlerini doğrudan etkilemekte; dolayısıyla boyaya sağlanacak olan özellikler değişmektedir.

Dolgu maddeleri de pigmentler gibi boya içerisinde çözünmeyen inorganik maddelerdir. Boyada kıvam verici olarak kullanılmalarının yanı sıra boya filminin kimyasal ve fiziksel direncini artırır. Boya taneciklerinin askıda kalmasını ve boyanın kendi içerisinde ve uygulandığı yüzeye iyi bir şekilde kenetlenmesini sağlarlar. Bütün bunların yanında boyaya beyazlık verirler, su bazlı sistemlerde örtücülüğü artırır. Bu özellikleri sayesinde dolgu maddeleri, boya reçetesinde en büyük maliyet kalemlerinden bir tanesi olan TiO_2 pigmentinin tüketimini azaltıcı bir görev üstlenmişlerdir.

Dolgu maddelerinin boya filmi üzerindeki etkilerinin en iyi olabilmesi için bir takım özelliklerinin iyi bir şekilde bilinmesi ve ayarlanması gerekmektedir. Bunlar arasında tane boyut dağılımı, yağ emme kapasitesi, beyazlığı, kırılma indeksi değeri, özgül ağırlığı, sertliği vb. özellikler sıralanabilir. Bunların içerisinde tane boyut dağılımı en önemli parametrelerden birisidir. Geniş bir boyut aralığından ziyade dar ve ince bir boyut aralığında olması, dolguların performanslarını büyük oranda artırmaktadır. Böylesi bir boyut aralığının minimum enerji kullanılarak sağlanabilmesi, cevher hazırlamanın ana uğraş konularından biri olan öğütme ve klasifikasyon prosesinin başarısına bağlıdır. Tane boyutu “Eş boyutlu veya “Ultra İnce” olarak sınıflandırılabilir (Çelik ve Ersoy, 2006). Bir malzemenin inceliğinden daha önemlisi, üst boyut ve ortalama boyutun yanı sıra, diklik faktörüdür. Tane boyut dağılımı eğrisinin eğimi yataya yakınsa geniş bir tane boyut aralığından söz edilebilir. Dik ise dar bir tane boyut aralığı söz konusudur. Mesela $d_{98} = 3 \mu\text{m}$, $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$ olan bir malzeme ultra incelikte (ultrafine) olarak kabul edilirken, $d_{98} = 3 \mu\text{m}$, $d_{50} = 1,2$ olan bir malzeme ise eşboyutlu (isodiametric) olarak kabul edilmektedir. Boya üretiminde dar boyut grubu aralığındaki dolgu malzemelerinin kullanılması durumunda;

- Yüksek dolgulu iç cephe emülsiyon boyalarında örtücülüğün artması
- Solvent-bazlı sentetik boyalarda dispersiyonun kolaylaşması
- Çok perdahlı sistemlerde mükemmel perdaha (gloss) erişilmesi
- Su-azaltıcı kaplamalarda kuruma süresinin kapiler etki ile azalması
- TiO₂ yerine kısmen yer açıcı (spacing extender) olarak ikamesi durumları gözlenmektedir.

Eşboyutlu tane dağılımının önemi bazı çalışmalarda vurgulanmıştır. Werner (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, eş boyutlu ve çok küçük boyutlu taneler karşılaştırılmış, bu iki farklı tane boyutu ile üretilen boyalar üzerinde gerçekleştirilen örtücülük testleri sonucunda biraz daha iri boyutlu olmasına rağmen eşboyutlu tanelerin çok küçük boyutlu tanelerden oluşan bir malzemeye göre daha yüksek örtücülük sağladığı görülmüştür. Çok küçük boyutlu tanelerin azlığı pigment taneleri arasında çok minik boşluklar bırakmaktadır. Filmin kuruması esnasında bu boşluklar hava ile dolarak kuru boşluklar (dry hiding) oluşturmaktadır. Eşboşluklu taneler ayrıca, filmdeki havanın hacmini artırmakta ve çabuk kurumasını sağlamaktadır (Werner, 1998).

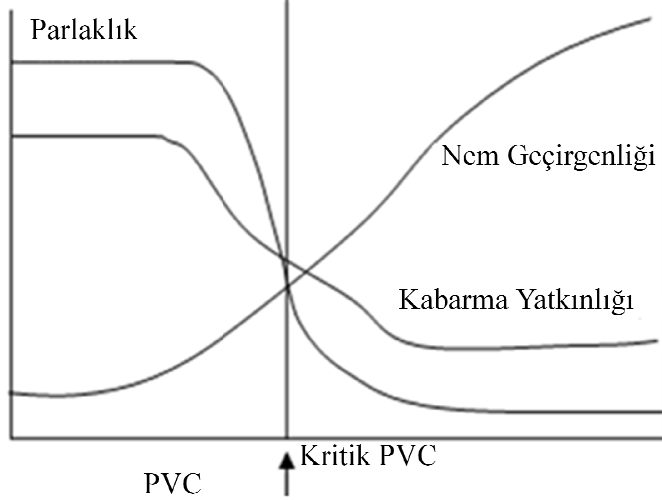
Boya içerisindeki pigment miktarının uçucu olmayan bağlayıcılar ile pigmentlerin toplam miktarına oranına “Pigment Hacim Konsantrasyonu”, “Pigment Volume Concantration” (PVC) denilmektedir. (2.1) nolu denklem yardımıyla hesaplanabilen PVC, boyanın bir takım yapısal özelliklerine etkisi olan önemli bir kavramdır.

$$PVC = \frac{Pigment \ Hacmi}{Pigment \ Hacmi + Uçucu \ Olmayan \ Bag \ layici \ Hacmi} \times 100 \quad (2.1)$$

Şekil 2.1’de pigment hacim konsantrasyonunun boya filmi üzerindeki etkileri görülmektedir (Morgans, 1990).

Pigment hacim konsantrasyonunun boyanın birçok özelliğine önemli etkilerinin olduğu bazı çalışmalar tarafından da gösterilmiştir (Rodriguez 2004; Orel 1996). Bağlayıcının sarabileceği belirli bir pigment miktarı bulunmaktadır. Bu miktardaki PVC’ye kritik PVC denilmektedir. Bu değerin üzerinde boya özellikleri önemli oranda değişecektir. PVC değeri üretilecek olan boyadan beklenen özelliklere bağlıdır. Örneğin parlak boya üretimi için düşük PVC oranlarının kullanılması

gerekirken, astar ve ilk kat boyalarda %90'lara kadar ulaşabilen yüksek PVC oranları kullanılmaktadır (Abel, 1999).



Şekil 2.1 : Pigment hacim konsantrasyonunun boya özelliklerine etkisi (Morgans, 1990).

Wong ve diğ. (1999) talk ve vollastonit gibi dolgu maddelerinin darbe dayanımı, aşınma dayanımı ve boya filminin yüzeye olan adezyonunu artırdığını göstermişlerdir. Kalsit gibi dolgu maddelerinin organik ve inorganik maddelerle kaplanması boya içerisindeki performanslarını artırabilmektedir. Son zamanlarda kalsitin özellikle TiO_2 ile kaplanması önemli bir potansiyel olarak görülmektedir. TiO_2 ile kaplanmış kalsitlerin yüksek örtücülük değerleri ile TiO_2 pigmentinin performansına yakın bir performans sergilediği gösterilmiştir (Lin ve diğ., 2009). Kalsit, kaolen ve kalsine kaolenin TiO_2 ile kaplanmasını ve elde edilen yeni malzemenin TiO_2 yerine kullanımını gösteren benzer çalışmalar mevcuttur (Lu ve diğ., 2009; Baikun ve diğ., 2010). Kolemanit kullanımının su bazlı boyalar için özellikle yanmayı geciktirici özelliği bir başka çalışmada vurgulanmıştır (Karakaş ve diğ., 2011a). Çalışmalar sonucunda TiO_2 ile hemen hemen aynı teknik özellikte ürünlerin elde edildiği belirtilmektedir. Bu uygulamaların pratik anlamda hayat bulması üretim maliyetlerini büyük oranda düşürecektir.

Pigment ve dolguların boya içerisinde homojen bir şekilde dağılmaları gerekmektedir. Tanelerin herhangi bir şekilde topaklaşması özellikle örtücülük ve parlaklık gibi boyanın en önemli özellikleri üzerinde olumsuz bir etki yaratacak, TiO_2 kullanım verimi de düşecektir (Bieleman ve diğ., 2000). Bu noktada dağıtıcılar

çok önemli bir rol oynamaktadırlar. Dağıtıcı miktarı ve cinsi boya sistemlerindeki dispersiyon/topaklaşma özellikleri üzerinde oldukça etkilidir. Dispersiyon ve bu dispersiyonun stabilizasyonu dağıtıcı olarak kullanılan polimerlerin sağladığı elektrosterik etki sonucu sağlanmaktadır (Tiarks ve diğ., 2003). Literatürde yukarıda bahsedildiği gibi dolgu maddelerinin boyada kullanımı ile ilgili bir takım çalışmalar bulunabilmektedir. Ayrıca bir sonraki bölümde ayrıntılı olarak değinilecek olan dağıtıcı/tane etkileşimleri de geniş bir şekilde çalışılmıştır (Zaman ve diğ., 2002, Bing ve diğ., 2007, Paik ve diğ., 2003). Ancak bu etkileşimler özellikle boya gibi birden çok farklı tipte tanenin bulunduğu sistemler açısından da genelde tek tane/dağıtıcı etkileşimi olarak çalışılmış, farklı tanelerin karışım halinde bulunması durumu ve bunların boyaya etkisi üzerinde çok fazla çalışma gerçekleştirilmemiştir. İlerleyen bölümlerde boyanın 4 ana bileşeni hakkında ayrıntılı bilgi verilecektir.

2.1 Bağlayıcılar

2.1.1 Akrilik polimerler

Boya endüstrisinde kullanılan akrilik polimerler yüksek adezyonları, esnek yapıları ve UV ışınları gibi dış etkenlere karşı dayanımlarının yanında nispeten uygun maliyetleri ile polivinil asetat emülsiyonları, fenolikler ve stiren-bütadiyen lateksler gibi bağlayıcıların içerisinde kendisine güçlü bir yer bulmuştur. Akrilikler 3 temel fiziksel halde bulunmaktadır. Katı taneler, polimer solüsyonları ve emülsiyonlar. Çevreye daha az zararlı bir yapı içermeleri ve üretim maliyetlerinin düşük olması, emülsiyon halinde kullanımın yaygın olmasını sağlamıştır. Akrilik polimerler akrilik monomerlerin polimerizasyonu sonucu üretilmektedirler. Akrilik monomerler akrilik ve metakrilik asitlerin esterleridir. Metil, etil, isobütil, n-bütil, 2-etilhekzil, oktil, laurik, ve stearil bazı esterlere örnek olarak verilebilir. Bu esterler hidroksil, amino, amid grupları gibi fonksiyonel gruplara sahip olabilirler (hidroksietil metakrilat, dimetilaminoetil metakrilat, akrilamid). Polimerlerin adezyon kuvveti, üretimleri esnasında butilakrilat veya 2-etil hekzilakrilat gibi düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip monomerlerin kullanılması ile artırılabilir. Akrilik ve metakrilik asitlerin karboksilik asit grubuna bağlı üyeleri de polimerlerin adezyon kuvvetini artırıcı yönde etki etmektedir.

Polimerlerin koheziv dayanımları metil metakrilat ve metil akrilat gibi nispeten sert akrilik monomerler tarafından belirlenmektedir. Koheziv dayanım için molekül

ağırlığı da önemli bir faktör olarak karşımıza çıkmakta, bu iki özelliğin polimer kimyacıları tarafından dengeli bir şekilde ayarlanması önem arz etmektedir. Bulk, solüsyon, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi çeşitli polimerizasyon yöntemleri bulunmaktadır.

Uygun monomerin seçilmesi ile polimerin camsı geçiş sıcaklığı dolayısıyla uygulama alanı da belirlenmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı polimerin sert ve genellikle kırılğan bir yapıdan yumuşak, kauçuk özellikleri gösterdiği yapıya geçtiği sıcaklık aralığını belirtmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı düşük sıcaklıktaki polimer esnekliği, oda sıcaklığındaki sertlik durumu ve yumuşama noktası gibi özellikler için bir gösterge olarak kullanılmaktadır. Çizelge 2.1’de bazı homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları, Çizelge 2.2’de ise uygulama alanının gerektirdiği camsı geçiş sıcaklıkları verilmiştir (Lombardi ve Gasper, 2007).

Çizelge 2.1 : Bazı homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (Lombardi ve Gasper, 2007).

Homopolimer	Tg, °C	Homopolimer	Tg, °C
Akrilik asit	112	İsopropil akrilat	-8
Metil metakrilat	106	Etil akrilat	-24
Metil akrilat	8	N-Butil akrilat	-56

Emülsiyon polimerizasyonu sonucunda devamlı fazın su olduğu ve polimer tanelerinin bu faz içinde homojen olarak dağıldığı bir ürün elde edilmektedir. Uygulama sonrası kuruma ile beraber bu taneler bir araya gelecek ve homojen bir film yapısı elde edilecektir. Bununla beraber, kuruma işlemi polimerin camsı geçiş sıcaklığından düşük bir sıcaklıkta gerçekleşirse film oluşumu tamamlanamaz. Düzgün bir film oluşumu için polimer ya camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki bir değere ısıtılmalı ya da birçok uygulamada olduğu gibi film oluşturuca bazı katkı maddeleri (Coalescing agent) kullanılmalıdır.

Film oluşturuca katkı maddesi olarak genellikle glikol eterler kullanılır. Bu maddeler film oluşumunun tamamlanması ile beraber malzemeyi, buharlaşarak terk eder ve fiziksel bir olumsuzluk yaratmazlar (Lombardi ve Gasper, 2007). Akrilik polimerler çeşitli dolgu maddeleri ile uygun bir şekilde karıştırılıp nanokompozit üretimi gerçekleştirilebilir. Bu şekilde polimerin mekanik ve ısı dayanımları artırılabilir (Güven ve diğ., 2010).

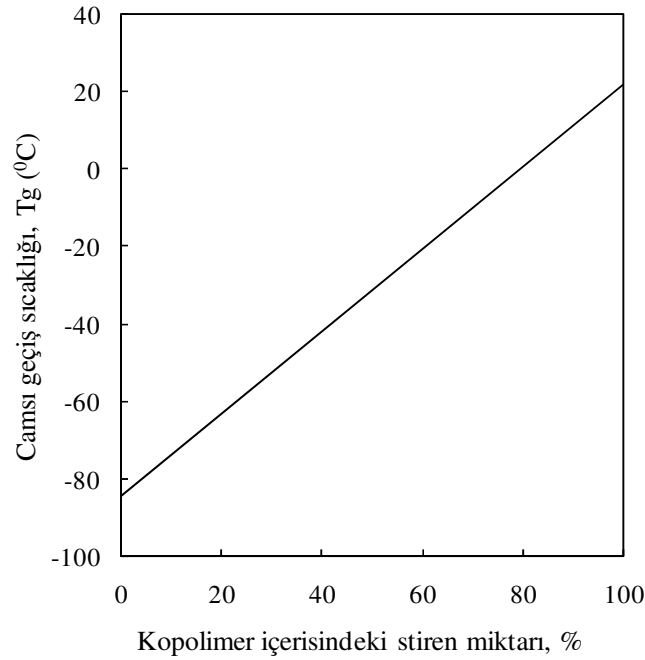
Çizelge 2.2 : Uygulama alanının gerektirdiği camsı geçiş sıcaklıkları (Lombardi ve Gasper, 2007).

T _g , °C	Önerilen uygulama alanı	T _g , °C	Önerilen uygulama alanı
80-100	Yüksek ısı dayanımlı kaplamalar	10-40	Dekoratif boyalar
50-65	Parke vs. cilaları	25-35	Mürekkep bağlayıcıları
35-50	Genel endüstriyel kaplamalar	-60-25	Yapıştırıcılar

2.1.2 Polistiren-bütadiyen

Kaplama dayanımı, pigment bağlama, uygulandığı yüzeye ve bağlayıcının kendi içerisindeki bağlanma gücünün artırılması amacıyla kullanılırlar. Stiren ve bütadiyen monomerlerinin kullanım oranı istenilen sertlik ve esneklik özelliğinin elde edilebilmesi için ayarlanabilir. SB kopolimeri içerisindeki stiren miktarının artırılması kopolimerin camsı geçiş sıcaklığını da artırmaktadır (Şekil 2.2). Tipik bir SB lateks, su ile dengelenmiş %45-55 oranında polimer içermektedir.

SB'nin avantajları, üstün bir mekanik dayanım, pigment örtme gücüne katkısı, parlaklığın artırılmasına katkısı, adezyon kuvvetine katkısı, yüksek miktarda dolgu maddesi bağlayabilme özelliği olarak sayılabilir (Lombardi and Gasper, 2007).



Şekil 2.2 : Kopolimer içerisindeki stiren miktarının camsı geçiş sıcaklığına etkisi.

2.1.3 Alkidler

Alkid kelimesi, al ekinin alkol'den ve daha sonra kid haline gelmiş olan sit ekinin de asit kelimesinden alınması ile türetilmiştir.

Alkidler yağ asitleri ile modifiye edilmiş poliestерler olarak tanımlanmaktadır. Modifiye edilmemiş reçineler ise doymuş poliestерler olarak adlandırılmaktadır. Alkidler polibazik asitler, polioller, ve yağ asitleri (yağ içermeyen alkidler dışında) olacak şekilde üç temel bileşenle sentezlenmektedirler. Dolayısıyla bu bileşenlerin yapısı ve kullanım oranı alkid reçinesinin özelliklerini belirlemektedir.

Uzun yağlı alkidler alifatik çözücülerde, orta yağlı alkidler alifatik aromatik çözücü karışımlarında, kısa yağlı alkidler ise aromatik çözücülerde çözünürler. Uzun yağlı alkidler dış cephe boyaları ve metal boyalarda, orta yağlı alkidler metal boyaları endüstriyel ilk kat boyalarda, kısa yağlı alkidler ise endüstriyel boyalar ve verniklerde kullanılırlar. Bununla beraber yağsız alkidler genellikle melamin reçineleri ile beraber fırın boyalarda kullanılırlar (Yürekli, 1997).

2.2 Pigment ve Dolgu Maddeleri

2.2.1 Titanyum dioksit (TiO₂)

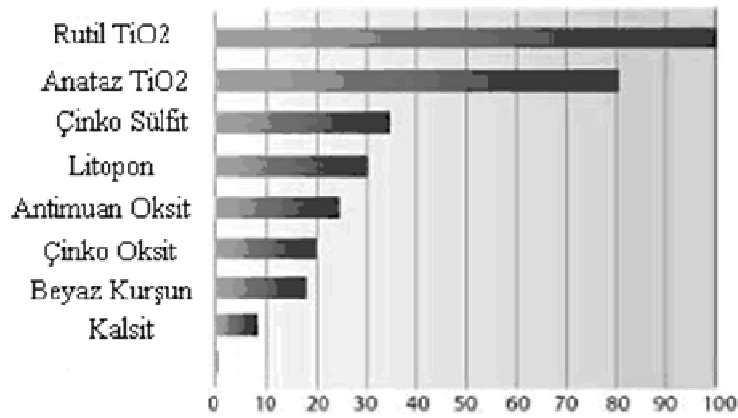
TiO₂ kimyasal olarak 1791 yılında tanımlanmış olmasına rağmen, ticari olarak ilk TiO₂ pigment kullanımı 1916 yılında gerçekleştirilmiştir. TiO₂'nin ergime noktası 1660 °C, özgül ağırlığı 4,2-4,5 civarındadır. En önemli mineralleri rutil (TiO₂), ilmenit (FeTiO₃) ve anataz'dır (TiO₂). Bu minerallerden TiO₂'nin, elde edilmesinin zorluğu ve üretiminin enerji yoğun bir işlem olması, fiyatının pahalı olmasına neden olmaktadır (Wypych, 1999).

Rutil mineralinin kristal yapısı tetragonaldir. Sertliği 6-6,5 ve özgül ağırlığı 3,9-4,2-g/cm³'dür. Siyah, sarı, kahve ve kırmızı gibi farkı renklerde bulunabilmektedir. İlmenit'in kristal yapısı trigonaldir. Sertliği Moh's ölçeğine göre 5-6 ve özgül ağırlığı 4-4,5' g/cm³'dür. Rengi siyahtır. Metalik ve yarı metalik cilalıdır.

Rutil ve anataz TiO₂ aynı kimyasal formüle sahip olmalarına karşılık fiziksel özellikleri farklıdır. Anataz ticari olarak ilk kullanılmaya başlanılan TiO₂ türü olmasına rağmen, rutil, daha üstün optik performansı sayesinde daha fazla kullanılır hale gelmiştir (Buxbaum ve Pfaff, 2005).

Rutil, anataza göre daha yüksek kırılma indeksine dolayısıyla daha yüksek bir örtücülüğe sahiptir. Beyazlatma gücü ve dış etkenlere karşı dayanımı daha fazladır. Bu özelliklerinden dolayı rutil pigmenti, dış cephe boyalarında tercih edilirken anataz pigmenti ise iç cephe boyalarında kullanılmaktadır.

TiO₂'nin en önemli özelliği 2,7 gibi yüksek bir kırılma indeksi değerine sahip olmasıdır. Şekil 2.3'de bazı malzemelerin kırılma indekslerine bağlı olarak değişen kapaticılık oranları görülmektedir. Boya dışında TiO₂, kâğıt, seramik, cam, uzay ve havacılık, tıp, askeri sanayi gibi pek çok alanda da kullanılmaktadır. Diğer beyaz renkli pigmentlere göre çok üstün beyazlatma ve kapaticılık özelliklerinden dolayı boya sektöründe kullanımı % 25 oranındadır. Plastik sektöründe ise, % 20 gibi bir payla, öncelikle kapı, pencere, plastik boru ve dış cephe kaplamaları olmak üzere çok geniş kullanım alanları vardır (Tunçgenç, 2004).



Şekil 2.3 : Beyaz renkli pigmentlerin karşılaştırmalı örtücülük oranları (Tunçgenç, 2004).

Çinko sülfür ve baryum sülfat içeren bir karışım olan litopon, çinko oksit, çinko sülfat, antimuan oksit ve beyaz kurşun, kullanımları çok daha az olan beyaz pigmentlerdir. Bunun dışında siyah, renkli ve organik pigmentler de boya üretiminde kullanılmaktadır (Herbst ve Hunger, 2004).

TiO₂ ışıltı tepkimeleriyle bozulmaya uğrayabilir. Bu şekilde bozulma boyada tebeşirlenme olarak tabir edilen olumsuz bir etki yaratır. Bunu önlemek için TiO₂ yüzeyleri diğer oksitli bileşiklerle kaplanırlar. Bunun için çinko oksit, zirkonyum dioksit, alüminyum veya silisyum dioksit kullanılabilir. Bu kaplamaların tebeşirlenmeyi önleme yanında kolay öğütme ve örtücülük gücünde artış gibi olumlu başka etkileri de bulunmaktadır (Gündüz, 2005).

2.2.2 Kalsit

Kimyasal yapısı CaCO_3 olan bir mineraldir. Rombaeder, sklenoeder şeklinde kristallenebilir. Sertliği Moh's ölçeğine göre 3'tür ve kolay öğütölür. Kullanım oranları farklı tip boyalar için değişiklik göstermekte; bununla beraber su bazlı inşaat boya formölasyonlarına % 25-35 oranında girebilmektedir (Morgans, 1990).

Genellikle sedimanter kayalarların içerisinde oluşur. Kalsiyum karbonat suda kolayca çözünmez iken kalsiyum bikarbonat suda çözülebilmektedir. Kalsit için üç önemli teknolojik proses uygulanmaktadır. Birincisi öğütme, ikincisi çöktürme ve sonuncusu ise kaplamadır. Öğütme kuru veya yaş olarak yapılabilir. Eğer yaş öğütme gerçekleştirilmişse kalsit, nihai kullanım alanına pölp halinde nakledilmekte ve o şekilde kullanılmaktadır. Örneğin kâğıt endüstrisi kullandığı kalsitin yaklaşık %80'ini pölp halinde temin etmektedir (Wypych, 1999).

CaCO_3 kalsine edildiğinde CO_2 'i kaybederek CaO oluşturur. Oluşan kireç, su ile karıştırılarak sönmüş kireç veya kireç sütü elde edilir. Daha sonra çözeltiden CO_2 gazı geçirilir veya çözelti Na_2CO_3 ile reaksiyona sokulur. Bu şekilde elde edilen ürüne "Çöktürölmüş Kalsiyum Karbonat", "Precipitated Calcium Carbonate" (PCC) adı verilmektedir. Öğütölmüş kalsite göre çok daha saf olan bu malzemenin tane boyut dağılımının istenilen özelliklerde ayarlanması çok daha kolaydır. Boyalarda kabarma ve yüzmeyi önler. PCC stearik asit ile muamele edilirse hidrofobik bir yapı ortaya çıkar. Oluşan bu malzemeye kaplanmış CaCO_3 denir. Polar olmayan sistemlerde kullanılırlar (Yürekli, 1997).

Kalsit boyada kullanılan ve fiyatı en ucuz olan dolgu maddelerindendir. Mikron altı boyutundaki kalsitler genellikle parlak boyalarda ve mürekkep yapımında kullanılırken, orta incelikteki kalsitler yarı mat iç cephe boyalarında ve iri boyutlu kalsitler ise astar boyalarda kullanılır. Reçine içinde dağılma derecesini artırmak için taneler rosin veya yağ asitleri ile kaplanabilmektedir. Kalsitin dış cephe boyalarında kullanımı yağmurla gelen sülfürik asitin kalsiyum sülfat oluşturacağı göz önüne alınırsa dikkatli olunması gereken bir durumdur (Gündüz, 2005).

2.2.3 Kalsine kaolen

Kalsine kaolenin asit ve baz direnci yüksektir. Bu yüzden özellikle dış cephe inşaat boyalarında, sanayi astar boyalarında yaygın olarak kullanılır (Turner, 1988). Kalsine kaolen kâğıt ve boya sektöründe titanyum dioksit tüketimini azaltma amaçlı

kullanılmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığına bağılı olarak farklı tiplerde malzeme elde edilmektedir. Eğer kalsinasyon 650 °C’de yapılırsa metakaolen, 1050 °C’de mullit ve 1300 °C’de refrakter yapı oluşur. Metakaolen yüksek dielektrik kapasitesine ve iyi ısı direncine sahiptir. Mullit en yaygın kullanılan tipidir. Titanyum dioksit kullanımı, örtücülük ve parlaklıkta neredeyse hiç bir kayba uğramaksızın %20-40 oranında azaltılabilir. Aşındırıcılığının az olması bir diğer avantajıdır. Fiyatı TiO_2 fiyatının 1/5’idir. Kaolen doğal halde hidrofiliktir. Bu haliyle özellikle emülsiyon boyalarda kullanım alanı bulmuştur. Hidrofilik yapı bazı iyonların etkisiyle hidrofob veya organofilik yapıya geçmeye müsaittir (Tunçgenç M, 2004).

Yapılan önceki çalışmalarda su bazlı bir boya reçetesinde, boya kalitesinde bir düşüş yaşanmadan %7,4 oranında TiO_2 ’nin kalsine kaolen ve kalsit karışımı ile ikame edilebileceği görülmüştür (Karakaş ve diğ., 2011b).

2.2.4 Talk

Talk, boyada pigment çökmesini önemli oranda azaltabilir. Ayrıca boyadaki kabarcık oluşumu ve çatlamlar da talk kullanımı ile önlenabilmektedir. Özellikle dış cephe boyalarında talk kullanımı, bu özellikleri sebebiyle olumlu sonuçlar vermektedir. Talkın sahip olduğu yapraksı yapı, rutubetin metale geçmesini engelleyerek kullanıldığı boyanın korozyona karşı direncini de artırmış olur. Ayrıca talkın yapışma özellikleri de nispeten iyidir; bu yüzden dolgu ve astar boyalarında da kullanılır. Bununla beraber talkın tebeşirlenme ve küf tutması kalsitten daha fazla olduğu için, reçete içinde tek başına kullanılması sakıncalıdır (Gündüz, 2005).

2.2.5 Na-bentonit

Bentonit su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi, su içerisinde şişmesi, yüksek plastisite ve iyon değiştirme kapasitesine sahip olması gibi özellikleri nedeni ile; sondaj çamuru eldesinden, yemeklik yağların ağartılması, su-solvent bazlı reolojik katkı maddesi eldesi, atık suların temizlenmesi, kedi altlığı ve nem alıcı kil üretimi, hayvan yemi katkısı, nükleer atıkların depolanması, nanokompozit üretimine kadar uzanan geniş bir yelpazede kullanılmaktadır (House 1983; McMurry 1992; Çinku 1999).

Montmorillonit’in kristal yapısına göre smektit grubundaki killerin teorik formülü; $[Al_4Si_8O_{20}(OH)_4].nH_2O$ şeklindedir. Jeolojik zaman içerisinde tetraedral yapraktaki

Si^{4+} yerine Al^{3+} ve oktaedral yapraktaki Al^{3+} yerine Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} veya Li^{+} iyonları gelebilir. İyon değişimleri, yapının elektriksel dengesinin bozulmasına ve pozitif yük noksanlığına neden olmaktadır ki bu pozitif yük noksanlığı birim tabakalar arasına alkali veya toprak alkali iyonların girmesi ile giderilmektedir. Negatif yüklü durumda olan bentonit esaslı kil mineralleri, yapılarını elektriksel bakımdan yüksüz duruma getirebilmek amacıyla; H^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} , NH_4^{+} , Al^{3+} gibi katyonları adsorplarlar. Bu katyonlar kilin temel Si-Al yapı ünitesinin dışında bulunurlar, zayıf elektriksel kuvvetlerle tutulurlar ve kil mineralinin bir çözelti içerisinde bulunması durumunda çözeltideki diğer bazı katyonlarla yer değiştirebilirler (Güngör, 1981).

Kıvamlandırıcı killer, boyaya tiksotropik özellik kazandırarak boyanın uygulama sonrası istenmeyen bir şekilde akmasını engeller. Ayrıca kıvam verici ve jel yapıcı bir katkı malzemesi olarak boya içerisindeki pigmentlerin çökmesini engeller. Bu özellikler hem su hem de solvent bazlı boyalar için geçerlidir. Ancak polar olmayan sistemlerde kullanılabilmesi için doğal halde hidrofil olan yapısının, hidrofob yapıya dönüştürülmesi gerekmektedir. Kil ham veya aktive edilmiş olarak kullanılabilir. Boya sanayi'nde kullanılacak bentonitin ise katyon değiştirme kapasitesinin yüksek yani kaliteli kil olması gerekmektedir. Killerin yan yüzeyleri OH gruplarınca zengindir. Bu grupların boya bağlayıcıları ile yaptıkları hidrojen bağı köprüleri sayesinde boyanın tiksotropik özelliği artırılır (Tunçgenç, 2004).

2.3 Çözücüler

Boyalarda çözücü kullanımının amacı boyanın üretimi, depolanması ve uygulanabilmesi için gerekli olan viskozite değerinin ayarlanması ve düzgün bir film oluşmasını sağlamaktır. Kullanılan çözücüler genellikle uçucu organik sıvılardır ve uygulama sonunda film tabakasından tamamı ile uzaklaşırlar (Yürekli, 1997). Toluen, ksilen gibi aromatik hidrokarbonlar, heptan, benzin, white spirit gibi alifatik hidrokarbonlar, metanol, etanol, izobütanol, amil alkol gibi alkol türevleri, metil asetat, etil asetat ve metil propiyonat gibi esterler, aseton, hekzanon, diaseton alkol gibi ketonlar, metil glikol, etil glikol, butil glikol gibi glikol esterler, metil glikol asetat, bütillglikol asetat gibi glikol eter esterleri, dipentene-n, depanol J gibi terpenler ve tabii ki su, organik kaplamalarda çözücü olarak kullanılan malzemelere verilebilecek bazı örneklerdir. Bu çözücülerin seçilmesinde dikkat edilmesi gereken

en önemli parametreler, buharlaşma hızı, kaynama noktası, çözme gücü, viskozitesi, parlama noktası, zehirlilik oranı, kokusu ve ekonomiklidir (Tunçgenç, 1997; Turner, 1988).

2.4 Katkı Maddeleri

Islatıcılar, dağıtıcılar, reoloji düzenleyiciler, köpük gidericiler, film oluşturunucular, pH ayarlayıcılar boyada kullanılan katkı maddelerine örnek olarak verilebilir.

Islatıcılar yüzey gerilimini düşüren yüzey aktif maddelerdir. Bu sayede pigmentlerin su bazlı sistemlerde daha rahat homojenize olması sağlanır. Islatıcı ve dağıtıcılar anyonik, katyonik ve nötr elektrik olarak sınıflandırılabilirler.

Boya ve kaplama sistemlerinde ıslatıcı ajan olarak genellikle noniyonik ve anyonik yüzey aktif maddeler kullanılır. Katyonik maddelerin kullanımı ise kısıtlıdır. Noniyonik yüzey aktif maddeler içerisinde, alkil fenol etoksilatlar, yağ asidi etoksilatlar, asetilenik glikoller ve bunların etoksilat türevleri sayılabilir (Morell, 2007).

Anyonik yüzey aktif maddelere örnek olarak ise sülfonatlar, karboksilatlar, fosfatlar, sodyum alkil sülfonatlar verilebilir. Islatıcı ajanlar, sterik bariyer sayesinde belli bir derece dispersiyon sağlayabilirler. Ancak nispeten küçük molekül ağırlıkları dolayısıyla sağladıkları bu dispersiyon sınırlıdır. Anyonik ıslatıcı ajanlar yüklerini adsorbe oldukları tane yüzeyine aktarabilirler, ancak çoğu zaman bu yük yeterli derecede elektrostatik itme kuvvetinin sağlanmasına olanak verecek düzeyde değildir. Aynı zamanda boya/hava ve boya/uygulama yüzeyi gibi yerlerde yoğunlaşarak köpük ve zayıf adezyona sebep olabilirler (Morell, 2007).

Tanelerin boya içerisinde dağılabilmesi için, bağlayıcı veya boya sıvısının yüzey gerilim değerlerinin, pigment veya dolgu maddelerinin yüzey geriliminden daima daha az olması gerekmektedir. Suyun yüzey geriliminin 72 mN/m, birçok bağlayıcının 35-45 mN/m ve boya tanelerinin 50-90 mN/m olduğu düşünüldüğü zaman, özellikle su bazlı boyalarda ıslatıcı ajan kullanımının zorunlu olduğu görülmektedir (Morell, 2007).

Polisiloksan gibi uygun silikon katkılar portakal kabuğu görünümü, çatlama, köpürme gibi fiziksel kusurların oluşmasını önler. Eğer boyanmış yüzeyin içerisine yüzey gerilimi farklı bir damla veya farklı bir boya tabakası gelirse boya içerisinde

krater şeklinde boşluklar oluşabilir. Yüzey gerilim farklılığı 1-2 mN/m dahi olsa bu oluşumlar gözlenebilmektedir. Düşük yüzey alanlı bölgeden yüksek yüzey alana sahip bölgeye doğru oluşacak akış bu kraterleri oluşturmaktadır. Silikon katkısı yüzey gerilimi farklılığını ortadan kaldırarak krater oluşumunu engellemektedir (Du, 2007).

Mineral yağlar veya silikonlar köpük kesiciler olarak kullanılabilir. Tipik bir mineral yağın %80'i taşıyıcı yağ, %15'i hidrofobik tane ve %5'i emülsifiye edici ajanlardan oluşmaktadır. Hidrofobik taneler köpük tabakaları arasına taşınarak buradaki koheziv kuvvetlerin azalmasına ve köpüğün stabilizasyonunun bozulmasına sebep olmaktadır (Du, 2007).

Selülozdan üretilmiş olan hidroksi etil selüloz su bazlı boyalarda yaygın olarak kullanılan noniyonik bir polimerdir. Boya viskozitesini kontrol etmesinin yanı sıra boyaya fiziksel ve mekanik katkısı da bulunmaktadır. Lateks boyalarda ise hidrofobik olarak modifiye edilmiş hidroksi etil selüloz kullanılmaktadır (Burmeister, 2007).

Boya sistemlerinde kullanılan en yaygın dağıtıcılar molekül ağırlıkları 1.000 ve 20.000 g/mol arasında değişen poliakrilik veya polimetakrilik asit türevleridir. Bu maddeler suda çözünürlüklerinin sağlanması için amonyum, sodyum veya potasyum hidroksit ile nötralize edilir. Bazı yeni türler organik amin türevleri ile nötralize edilmektedir. Bununla beraber, sodyum ve potasyum poliakrilatlar çok yüksek su direncinin istendiği kaplama uygulamalarında kullanılamazlar. Bunun nedeni sodyum veya potasyum iyonlarının kurumuş boya filmi içerisinde kalması ve su hassasiyeti yaratmasıdır. Sonuç olarak amonyum poliakrilat kullanımı daha iyi su direnci sağlamaktadır (Jeffs ve Jones,1999).

Poliakrilik asit türevlerine ek olarak diğer bazı polikarboksilik polimerler (maleik asit, suda çözünebilir monomerlerle (polietilen glikol akrilat) veya suda çözünmeyen monomerlerle (stirenle birlikte fümariik asit) boya ve kaplama sistemlerinde dispersan olarak kullanılabilir.

Dağıtıcılar su bazlı boyalarda inorganik pigment ve dolgu maddeleri için mükemmel bir elektrostatik stabilizasyon sağlarlar ancak katı sıvı ara yüzeyindeki (tane/bağlayıcı+tane/su) yüzey gerilimini düşüremezler. Bu sebeple su bazlı boya

sistemlerinde dağıtıcı ve ıslatıcı ajanların bir arada kullanımı zorunludur (Jeffs ve Jones,1999).

2.5 Boya Üretimi

Boya üretimi önceki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılan hammaddelerin uygun bir öğütücü içerisinde homojen bir şekilde karıştırılmasını içermektedir. Günümüzde bunun için dikey veya yatay boncuk değirmenleri ve yüksek hızlı karıştırıcı kazanlar kullanılmaktadır. Su bazlı boyalar için karıştırıcı kazanlar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Boya üretimi için, karıştırıcı kazan içerisine her bir hammadde belirli bir sıra ile kademeli olarak katılır. Birinci aşamada su ve ıslatıcı, köpük kesici gibi bazı yüzey aktif maddeler katılmaktadır. Karıştırma hızı yaklaşık 5-8 m/s civarındadır. Bu aşamada pigment dispersiyonu için uygun bir ortam yaratılır. Mineral tanelerinin eklendiği sonraki aşama dispers formülasyonu ya da “mill base” olarak adlandırılmaktadır. Bu aşamada mineral taneleri en inceden en iri boyutluya doğru kademeli olarak katılıp karıştırılmaktadır. Homojen bir dağılma için karıştırma çevresel hızının 20 m/s civarında olması gerekmektedir. Son aşama ise “let down” olarak adlandırılır ve bu aşamada bağlayıcı ve bazı katkı maddeleri eklenerek, karışım yine 5-8 m/s gibi nispeten düşük bir hızla karıştırılarak boya üretimi tamamlanır (Paksoy, 1999).

Pigment ve dolgu maddeleri sıvı ve bağlayıcı içerisinde homojen bir şekilde dağılmalıdır. Dispersiyon aşaması, örtücülük, parlaklık ve renk gibi bazı önemli boya özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu hammaddelerin homojen bir şekilde dağıtılamaması boyanın performansını kötü etkilediği gibi, en pahalı hammaddelerden bir tanesi olan TiO_2 'in de kullanım veriminin düşmesine, dolayısıyla boya üretim maliyetinin artışına sebep olmaktadır.

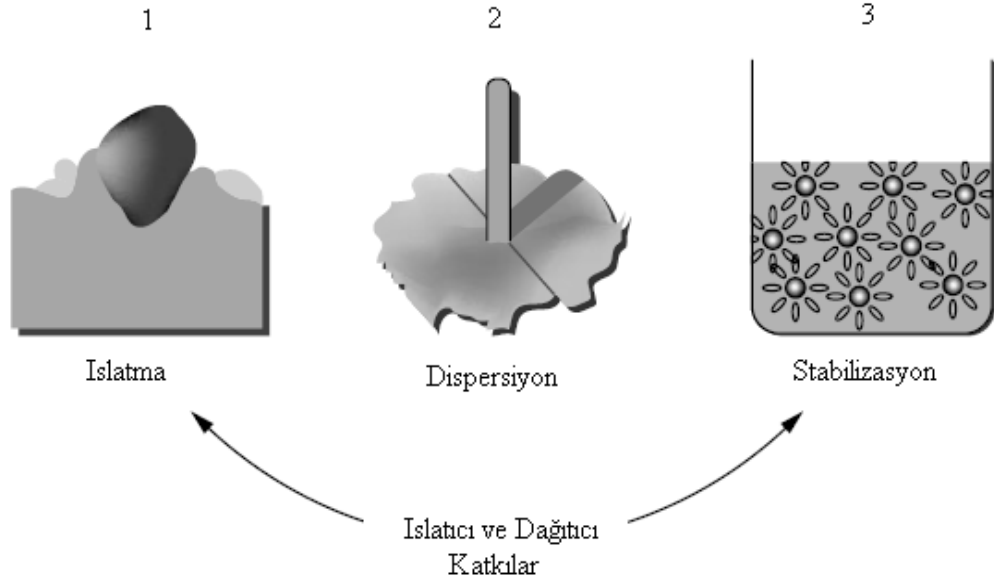
Dispersiyon prosesi 3 ana aşamadan meydana gelir. Birincisi pigment ve dolgu maddelerinin ıslatılmasıdır. Bu aşamada tane arayüzey ilişkisi, katı/hava arayüzeyinden, katı/sıvı arayüzeyine geçer. Tanelerin belirli oranda ıslatılmasının ardından floklar, aglomeratlar ve agregatlar mekanik bir kuvvetin uygulanması (yüksek hızlı karıştırıcı) neticesinde daha küçük tanelere ayrılırlar. Yüksek hızlı karıştırıcıların dağıtma aşaması için optimum çevresel hızı 20 m/s civarındadır.

Dispersiyonun son aşaması ise dispersiyonun stabilitesidir. Tipik bir dispersiyon sisteminde “Brownian” hareketi sonucu küçük taneler arasında devamlı bir çarpışma meydana gelmektedir. Bu çarpışma dispersiyonun stabilizasyon eksikliği ile beraber tekrar flokülasyona sebep olabilir. Bu üç aşamayı gösteren şematik resim Şekil 2.4’de görülmektedir (Du, 2007).

Taneler arasında bazı itici ve çekici kuvvetler bulunmaktadır. Çekici kuvvetler; taneler arasındaki dipollerin etkileşimi neticesinde oluşan Van der Waals kuvvetleri, polimer köprüleri, hidrojen bağları, elektrostatik çekici kuvvetlerdir. İtici kuvvetler ise yüklü taneler arasındaki elektrostatik itici kuvvetler ve örneğin tane üzerine adsorplanmış polimer tabakaları arasında oluşan sterik itici kuvvetlerdir. Herhangi bir sistem içerisinde bulunan elemanlar mümkün olan en düşük enerji seviyesinde kalmak isterler. Bu davranış boya gibi sistemlerde flokülasyona sebep olmaktadır. Sterik bariyer ve elektrostatik itme dispersiyonun tekrar floküle olmasını engelleyebilir. Uzun zincirli katkı maddesi tane yüzeylerine adsorbe olarak disperse olmuş tanelerin tekrar flokülasyonunu engeller. Katkı maddesi ne kadar düz ve uzun bir zincire sahipse sağlayacağı stabilizasyon da o kadar yüksek olacaktır. Sistemin polarizasyonunun artması durumunda katkı maddesinin etkisi azalır. Bununla beraber sistemin polarizasyonu ne kadar yüksekse elektrostatik itme tarafından sağlanan stabilizasyon da o derecede kuvvetli olacaktır. Film oluşumu sırasındaki buharlaşma sonucu sistemin polaritesi değişecek, dolayısıyla boya içerisindeki tanelerin dispersiyon stabilizasyonu da etkilenecektir (Vernardakis, 2007).

Dispersiyon katkı maddeleri tanelerin elektrik yüklerini modifiye edebildikleri gibi sterik bariyer de yaratabilirler. Aynı zamanda taneler üzerine polimer adsorpsiyonunu kolaylaştırıp aglomerasyon veya flokülasyona karşı bir rol oynarlar (Bieleman ve diğ., 2000).

Üzerine dağıtıcı polimer adsorplanmış olan taneler birbirlerine yaklaştıkları zaman polimer zincirleri hareket kabiliyetlerinin veya serbestliklerinin bir kısmını kaybetmektedirler. Bu kayıp sistemin entropisinde bir düşüşe sebep olmaktadır. Sistem entropisindeki bu düşüş ise itme kuvvetlerinin artmasına sebep olmaktadır. Bu şekildeki stabilizasyona sterik veya entropik stabilizasyon denilmektedir (Vernardakis, 2007).



Şekil 2.4 : Boya üretiminde ıslatma-dispersiyon ve stabilizasyon aşamaları (Du, 2007).

3. MİNERAL POLİELEKTROLİT İLİŞKİLERİ, ATOMİK KUVVET MİKROSKOBU (AFM) VE YÜZEY ENERJİ HESAPLARI

Bu bölümde atomik kuvvet mikroskobu hakkında topografya ve kuvvet ölçümlerini içeren genel bilgiler, minerallerin kapiler yükselme ve sesil drop yöntemleri ile temas açılarının bulunması ve bu açılar yardımıyla Lifshitz ve asit baz yüzey gerilimlerinin hesaplanması, bu parametreler yardımıyla minerallerin uzaklığa bağlı olarak kendi aralarında veya iki farklı mineral arasında var olan etkileşim kuvvetlerinin hesaplanması hakkında teorik bilgiler verilmiştir. Ayrıca mineraller üzerine polielektrolit adsorpsiyonu ayrıntılı olarak incelenmiştir.

3.1 AFM ile Topografya Ölçümleri

Malzeme bilimi günümüzde optik ve elektron mikroskopları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu mikroskoplar yüzeydeki foton ve elektron gibi elektromanyetik ışınmaları dikkate alarak yüzeylerin büyütülmüş resimlerini göstermektedir. Optik mikroskop yaklaşık 1000X büyütme ve elektron mikroskop ise yaklaşık 100000X büyütme ile malzemelerin iki boyutlu görüntülerini verebilmektedir. Ancak bu tür mikroskoplar malzemelerin yükseklik ve derinlik gibi dikey boyutlarını verememektedir. Geleneksel mikroskopların aksine AFM resmi görüntüleyebilmek için elektromanyetik ışınımlara ihtiyaç duymamaktadır. AFM malzemelerin üç boyutlu görüntüsünü ve yüzeyin bir takım fiziksel özelliklerini ortaya çıkartabilen mekanik bir görüntüleme cihazıdır. Bunun için ucunda yaklaşık 50 nm boyutunda sivri bir tip olan “cantilever” kullanılmaktadır. Bu “cantilever” üzerine cantileverin yay sabitinin (spring constant) hareketlerine duyarlı bir lazer yerleştirilmektedir. “Cantilever” yüzey üzerinde hareket ederken yüzey özelliklerine göre eğilip bükülmekte ve lazer tarafından algılanan bu hareketler bilgisayar tarafından üç boyutlu görüntüye dönüştürülmektedir. AFM, yüzeyle “cantilever” üzerindeki malzeme arasındaki kuvvet etkileşimlerini de yine lazerin değişimi sayesinde ölçebilmektedir. “Cantilever” belirli mesafeden yüzeye yaklaşırken, etkileşim

kuvvetlerinin etkili olduğu mesafelerde lazer hareketlenmekte ve bu hareket kuvvete dönüştürülmektedir (Url-1).

Resim için tarama zamanı, tarama alanı ve hızına bağılı olarak büyük oranda değışiklik göstermektedir. Büyütme oranı ise 100X ile 100000000X arasındadır. Çizelge 3.1’de SEM ve TEM gibi yaygın olarak kullanılan mikroskoplarla AFM arasındaki bazı özellik farklılıkları görülmektedir. AFM, SEM ve TEM’den özellikle iletken ve yalıtkan birçok malzeme için uygun olması, numune hazırlığının diğeryöntemlere göre çok daha pratik oluşu ve 3 boyutlu resim verebilmesi gibi özellikleri ile ayrılmaktadır. Ayrıca malzemeler arasındaki mesafeye bağılı kuvvet etkileşimleri AFM ile karakterize edilmektedir (Url-1).

Çizelge 3.1 : AFM’in SEM ve TEM cihazları ile karşılaştırılması.

Cihaz	SEM/TEM	AFM
Numune	İletken olmalı	Yalıtkan/İletken
Büyütme	İki boyut	Üç Boyut
Ölçüm ortamı	Vakum	Vakum-Hava-Sıvı
Ölçüm için gerekli süre	0,1-1 dakika	1-5 dakika
Yatay çözünürlük	0,2 nm (TEM)	0,2 nm
Dikey çözünürlük	-	0.05 nm
Görüş alanı	100 nm(TEM)	100 µm
Alan derinliği	iyi	zayıf
Düz yüzeylerde kontrast	zayıf	iyi

Topografik çalışmalar için AFM’de iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Birinci yöntemde (contact mode) tip ile yüzey temas halindedir. İkinci yöntemde (non-contact mode) ise tip yüzeye temas etmemekte ancak aralıklarla hafif bir şekilde dokunmaktadır. Bu yöntemin bir diğeryisi “Tapping mode”dur. Birinci yöntemde temas olduğı için daha kaliteli resimler elde edilebilirken, hem tip hem de yüzeyin bozulma riski çok daha fazladır. Özellikle yumuşak yüzeylerde “tapping mode” tekniğı kullanılarak çalışılmaktadır (Url-1).

Tarama sırasındaki faz değışimleri, numune ile tip etkileşimi sırasındaki enerji yayılımı ile ilgilidir ve topografya, numune ile tip arasındaki etkileşim, numune-tip temas alanındaki deformasyon ve deneysel koşullardan kaynaklanabilir. Faz resmi

topografik resimden çok daha iyi bir kontrast sağlar ve özellikle polimerik malzemelerin yüzey ve ara yüzeylerinin kompozisyon taramasında önem arz etmektedir (Nguyen ve diğ., 2001).

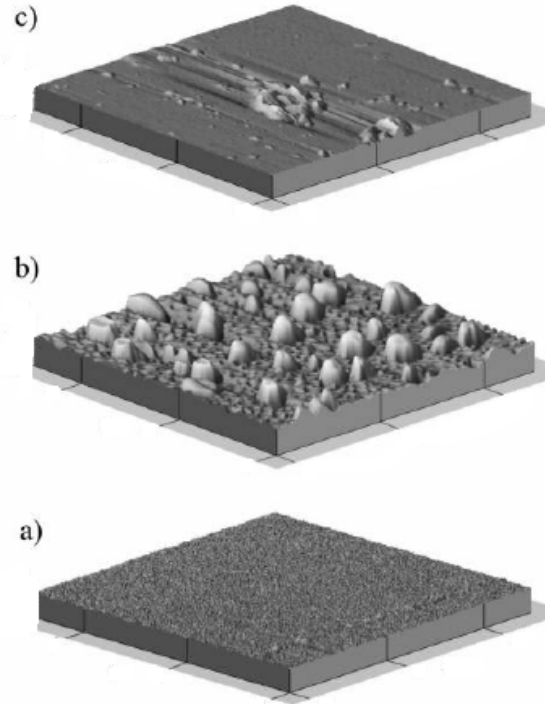
“Tapping mode” 20-100 nm genlik ile cantilever titreşiminin kendi rezonans frekansında veya ona çok yakın bir değerinde gerçekleştiği dinamik bir ölçüm modudur. “Cantilever” yüzeye yaklaştığı zaman vibrasyonla beraber yüzeye temas eder. Temas sırasındaki genlik azalması z yönündeki hareketi değiştirecek, bu durum yüzeyin haritasının çıkartılmasını sağlayacaktır. Faz resmi ise malzemelerin yumuşaklık ve sertliğine göre ayırım yapan, kontrast farklılığını yansıtan bir resimdir. Burada pigment ve bağlayıcı ayırımı yapılabilir (Kirsch ve diğ., 2002).

Literatürde, boya yüzeylerinin araştırılmasında AFM kullanımını gösteren bazı çalışmalar bulunmaktadır. Yapılan bir çalışmada, TiO_2 tanelerinin boya yüzeyindeki dağılımları AFM ile belirlenmeye çalışılmıştır. Boya parlaklığı ve yüzey pürüzlülüğü, bu dağılımın sağlaması olarak kullanılmıştır. Yüzey topografyası ve farklı kuru boya filminde bulunan farklı fazların ortaya çıkartılmasında hem contact hem de “tapping mode” kullanılmıştır. Tarama alanı $10 \times 10 \mu\text{m}$ ve $60 \times 60 \mu\text{m}$ ’dur. Tarama oranı 0.5-1 Hz’dir. Karton plakalara uygulanmış yaş boya kurutulmuş, AFM ölçümlerinde, 1 cm^2 olacak şekilde kesilen bu kuru numuneler kullanılmıştır. Çalışmada, boya içerisinde kullanılabilecek farklı cins dağıtıcıların etkisi incelenmiştir. Farklı tipteki dağıtıcılarla farklı derecede pigment aglomerasyonları elde edilmiş ve yüzeylerdeki bu aglomerasyonlar AFM ile tespit edilmiştir. Herhangi bir dağıtıcının kullanılmaması veya etkin olmayan bazı dağıtıcıların kullanılması durumunda tane aglomerasyonu engellenememektedir. Bununla beraber, etkin dağıtıcıların varlığında tane aglomerasyonu azalmakta ve taneler daha homojen bir şekilde yayılmaktadır (Farrokhpay, 2004).

AFM “tapping mode” faz analizi, malzemelerin morfolojisi ve kristal yapısı hakkında bilgi elde etmek üzere kullanılabilir. Kontrast değişimleri ve faz resimleri gelişimini sürdüren kayaçlar içerisindeki kristal yapının amorf yapıdan ayrımını gösterebilir. Faz resmi içerisindeki nispeten koyu olan bölgeler amorf yapıyı işaret ederken daha açık olan kısımlar kristal yapıyı göstermektedir. Elde edilen kontrast, yüzeyin viskoelastiklik ve mikrosertlik özellikleri ile ilgilidir. Sonuç olarak açık renkli olan bölgeler nispeten sert, koyu olanlar ise yumuşaktır (Lawniczak ve diğ., 2005).

Boya içerisinde kullanılan bazı yüzey aktif maddelerin, film oluşturma aşamasında faz ayrımı ile bağlayıcıdan ayrılması boyada bazı kusurlara sebep olmaktadır. Bu durum AFM ile karakterize edilebilmektedir. Yüzey aktif maddeler ayrı bir faz oluşturduğu zaman su akışı ile yüzeye taşınabilmektedirler. Bunun dışında ayrıca taneler arasındaki boşluklarda toplanabilirler. Buradan, film/hava ve/veya film/alt yüzey ara yüzeylerine sızabilirler. Sonuç olarak bu yüzey aktif maddeler AFM ile tepeler şeklinde görülen, kayde değer boyutlarda agregatlar oluştururlar. Yüzeylerin su ile yıkanmasından sonra bu agregatlar uzaklaştırılacak ve tepelerin yerini vadiler alacaktır. Bu şekilde oluşan pürüzlü yüzey zayıf bir parlaklık değeri verecektir (Hellgren ve diğ., 1999).

Scalarone ve diğ. (2007) bir önceki çalışmada belirtilen etkinin bir benzerini yine AFM çalışması ile tespit etmişlerdir. Şekil 3.1 ışın ile yaşlandırılmış bir akrilik filmin AFM ile alınmış bir resmini göstermektedir. Şekil 3.1(a)'da yüzey aktif maddenin polimer film yüzeyinde homojen bir şekilde dağılmış olduğu görülmektedir. Şekil 3.1(b)'de ışınlama zamanının artırılmasıyla beraber agregatların oluşmaya başladığı görülmektedir. Şekil 3.1(c), yüzeyin su ile yıkanmasından sonra elde edilen görüntüdür. Elde edilen yüzey orijinale göre çok daha pürüzlüdür.



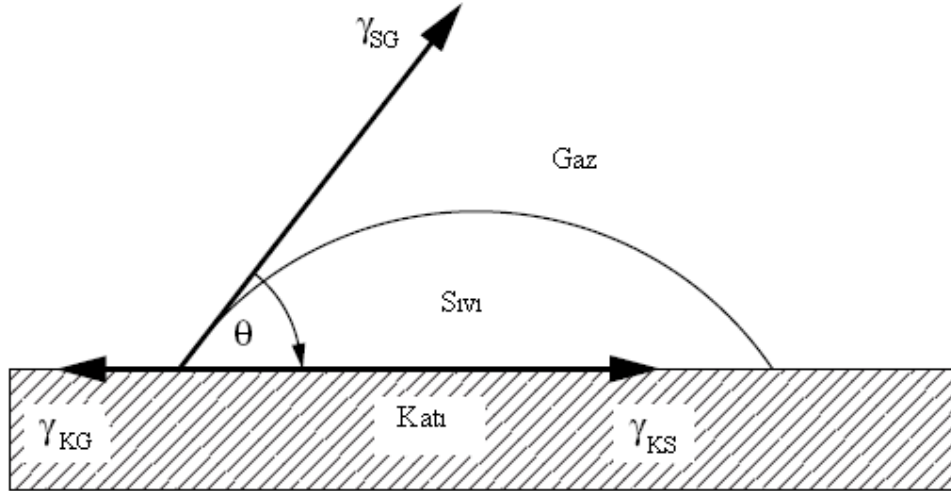
Şekil 3.1 : Akrilik lateks filminin 3D AFM topografya resimleri ($5 \times 5 \mu\text{m}$) Xenon lamba altında yaşlandırma: 500 saat sonra (a), 1000saat sonra (b) ve su ile yıkamadan sonra (c) (Scalarone ve diğ., 2007).

3.2 Temas Açısı Ölçümleri

Katı yüzeylerinin herhangi bir sıvı içerisinde ıslanabilirliği temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmektedir. Şekil 3.2’de katı yüzeyinin sıvı tarafından ıslatılması durumu Young teorisi dikkate alınarak verilmiştir. Buna göre temas açısı (3.1) nolu Young denklemi ile bulunabilmektedir (Vernardakis, 2007).

$$\gamma_{KG} = \gamma_{KS} + \gamma_{SG} \cos \theta \quad (3.1)$$

Temas açısı ölçümleri için yakalanmış hava kabarcığı (captive bubble), sesil damla (sessile drop), kapiler yükselme, wilhelmy levha (wilhelmy plate), kapiler basınç, ince tabaka ıslatma (thin layer wicking), ısıt daldırma yöntemi ve AFM kullanılabilecek belli başlı yöntemlerdir.



Şekil 3.2 : Katı yüzeyinin bir sıvı tarafından kısmi olarak ıslatılması (Vernardakis, 2007).

3.2.1 Sessile drop (Sesil damla) ile temas açısı ölçümü

Bu yöntemde katı yüzeyi düz bir plaka haline getirilmekte ve ölçüm bu yüzey üzerinde gerçekleştirilmektedir. Bu noktada dikkat edilecek en önemli husus yüzeyin oldukça pürüzsüz bir şekilde oluşturulmasıdır. Yüzeyde ortaya çıkacak girinti ve çıkıntılar temas açısı değerini doğrudan etkileyecektir. Bu yöntemde katı yüzeyine bir damla sıvı bırakılmakta ve katı ile sıvı arasında oluşan açı bir gonyometre ile ölçülmektedir (Katoh, 2004).

3.2.2 Kapiler yükselme ile temas açısı ölçümü

Bu yöntem genellikle ince taneli malzemeler ve boya üretiminde kullanılan toz haldeki pigment ve dolgu maddelerinin herhangi bir sıvı ile oluşturacağı temas açısının tespit edilmesi için kullanılmaktadır. Sesil damla yönteminde gerektiği gibi, bu tanelerle düzgün bir yüzey oluşturulamıyorsa kullanılacak en doğru yöntemlerden bir tanesidir. Bu yöntemde altında cam bir frit olan bir silindir haznenin tabanına filtre kağıdı yerleştirilmekte ve taneler bu filtre kağıdının üzerine düzgün bir şekilde paketlenmektedir. Porlu yapı ve filtre kağıdı herhangi bir sıvının silindire girmesine izin verirken tanelerin silindir dışarısına çıkmasını engellemektedir. Daha sonra bu silindir yüzey gerilimi, viskozitesi ve yoğunluğu bilinen çeşitli sıvıların içerisine daldırılmakta ve sıvı silindir içerisinde yükselmektedir. Bu yükselme hızı veya yükselme anında numunedeki ağırlık artışının zamana bağlı olarak elde edilen grafiği ve Washburn denklemi ile temas açısı hesaplanmaktadır (Katoh, 2004). Bu yöntemdeki en önemli husus paketlemenin, istiflerin arasında mümkün olduğu kadar boşluk bırakmayacak ve tekrarlanabilir bir şekilde yapılmasıdır. Ağırlık artışının karesinin zamana bağlı olarak elde edilen doğrunun eğiminin kullanılması ile temas açısının hesaplanmasını sağlayan eşitlik (3.2) nolu denklemde verilmiştir (Erbil, 2006).

$$t = \left(\frac{\eta}{c\rho_l^2\gamma_s \cos \theta} \right) m^2 \quad (3.2)$$

3.3 Temas Açısı Yardımıyla Yüzey Gerilim Hesaplamaları

Katı yüzeylerin temas açılarının kullanılması ile yüzey gerilimleri, Lifshitz ve asit baz yüzey gerilim bileşenleri hesaplanabilmektedir. Ayrıca malzemelerin farklı ortamlardaki Hamaker sabitleri ve farklı ortamlarda bulunan taneler arasındaki etkileşim kuvvetleri yine temas açıları yardımıyla hesaplanabilmektedir. Bunun için farklı araştırmacılar değişik yöntemler önermiştir. Bu yöntemlere örnek olarak Zisman yaklaşımı, geometrik ortalama yaklaşımı, harmonik ortalama yaklaşımı, durum denklemi yaklaşımı (Neuman yaklaşımı) ve asit-baz yaklaşımı (van Oss-Godd yaklaşımı) verilebilir.

1985 yılında ortaya atılan asit-baz yaklaşımında van Oss, Good ve Chaudhury, Lifshitz'in iki makroskobik cisim arasındaki etkileşim teorisini dikkate alarak iki faz

arasındaki adezyon serbest enerjisinin değerlendirilmesinde literatüre farklı bir bakış açısı kazandırmışlardır.

Bu yaklaşımda katı yüzeyinin iki bileşenden oluştuğu önerilmektedir. Birinci bileşen olan Lifshitz-Van der Waals etkileşimi (γ^{LW}), dispersiyon, dipolar ve indüksiyon etkileşimlerini içermektedir. İkinci bileşen ise asit-baz etkileşimidir (γ^{AB}). Bu bileşen hidrojen bağı gibi elektron alma-verme etkileşimini içermektedir. Oss, Good ve Chaudhury γ^{LW} hesaplamalarında geçici dipol (γ^d), kalıcı dipol (γ^p) veya endüklenmiş dipol (γ^i) gibi tüm elektromanyetik etkileşimleri dikkate almışlardır. Asit-baz yaklaşımında adezyon işi (3.3) nolu eşitlikle bulunmaktadır (Van Oss, 2006).

$$-W_a = \Delta G_{KS} = \Delta G_{KS}^{LW} + \Delta G_{KS}^{AB} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte LW bileşeni de geometrik ortalama yaklaşımında olduğu gibi (3.4) nolu denklem ile hesaplanmaktadır (Van Oss, 2006).

$$\Delta G_{KS}^{LW} = \sqrt{\Delta G_{KG}^{LW} \Delta G_{SG}^{LW}} \quad (3.4)$$

Yüzey/sıvı arasındaki arayüzey gerilimi ise (3.5) nolu denklem yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$\gamma_{KS}^{LW} = \gamma_{KG}^{LW} + \gamma_{SG}^{LW} - 2\sqrt{\gamma_{KG}^{LW} \gamma_{SG}^{LW}} \quad (3.5)$$

Bu denklem (3.6) nolu denkleme dönüştürülebilir.

$$\gamma_{YS}^{LW} = \left(\sqrt{\gamma_{KG}^{LW}} - \sqrt{\gamma_{SG}^{LW}} \right)^2 \quad (3.6)$$

γ^{LW} için Van Oss ve Good geometrik ortalama yaklaşımını kullanmışlardır. Ancak asit-baz etkileşimi için Small'un kombinasyon kuralını kullanmışlardır. Bunun asıl nedeni ise birçok sıvının elektron alma özelliği varken verme özelliği olmaması veya bunun tam tersi şeklindedir. Dolayısıyla bir asimetri söz konusudur ve bu yüzden farklı yaklaşım kullanılması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Oss ve Good yaklaşımında asit-baz bileşeni (3.7) nolu denklemdeki gibidir (Van Oss, 2006).

$$-\Delta G_{KS}^{AB} = 2\left(\sqrt{\gamma_{KG}^+ \gamma_{SG}^-} + \sqrt{\gamma_{KG}^- \gamma_{SG}^+}\right) \quad (3.7)$$

Burada γ_i^+ yüzey gerilimin Lewis asit, γ_i^- ise Lewis baz parametrelerini göstermektedir. Böylece γ_{KS}^{AB} terimi (3.8) nolu denkleme dönüşmektedir.

$$\gamma_{KS}^{AB} = 2\left(\sqrt{\gamma_{KG}^+ \gamma_{YG}^-} + \sqrt{\gamma_{SG}^+ \gamma_{SG}^-} - \sqrt{\gamma_{KG}^+ \gamma_{SG}^-} - \sqrt{\gamma_{KG}^- \gamma_{SG}^+}\right) \quad (3.8)$$

(3.8) nolu denklem (3.9) nolu denklem haline dönüştürülebilir.

$$\gamma_{KS}^{AB} = 2\left(\sqrt{\gamma_{KG}^+} + \sqrt{\gamma_{SG}^-}\right) \cdot \left(\sqrt{\gamma_{KG}^+} - \sqrt{\gamma_{SG}^-}\right) \quad (3.9)$$

Diğer taraftan LW arayüzey serbest enerjisi Young-Dupre eşitliğiyle (3.10) nolu denklemde olduğu gibi yazılabilmektedir (Van Oss, 2006).

$$-\Delta G_{KS}^{LW} = \gamma_{KG}^{LW} + \gamma_{SG}^{LW} - \gamma_{KS}^{LW} \quad (3.10)$$

(3.5) ve (3.10) nolu denklemlerin birleştirilmesi ile serbest enerjinin LW bileşeni için (3.11) nolu denklem elde edilmektedir.

$$-\Delta G_{KS}^{LW} = 2\sqrt{\gamma_{KG}^{LW} \gamma_{SG}^{LW}} \quad (3.11)$$

Toplam serbest enerji ise (3.3), (3.7) ve (3.11) eşitlikleri birleştirilerek elde edilmektedir. Elde edilen bu formül (3.12) nolu denklemdir.

$$-\Delta G_{KS} = 2\left(\sqrt{\gamma_{KG}^{LW} \gamma_{SG}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{KG}^+ \gamma_{SG}^-} + \sqrt{\gamma_{KG}^- \gamma_{SG}^+}\right) \quad (3.12)$$

(3.12) nolu denklem Young-Dupre eşitliğiyle kombine edilirse (3.13) nolu denklemde görüldüğü gibi temas açısı için genel bir eşitlik elde edilmiş olur (Van Oss, 2006).

$$\gamma_{SG}(1 + \cos \theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_{KG}^{LW} \gamma_{SG}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{KG}^+ \gamma_{SG}^-} + \sqrt{\gamma_{KG}^- \gamma_{SG}^+}\right) \quad (3.13)$$

Katı veya sıvıdaki kohezyon enerjisini elde etmek için (3.7) nolu denklem tek faz için yazılarak (3.14) nolu denklem elde edilir.

$$-\Delta G_i^{AB} = 4\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (3.14)$$

Bununla beraber $-\Delta G_i^{AB} = 2\gamma_i^{AB}$ olduğundan, (3.15) nolu denklem elde edilir.

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (3.15)$$

Eğer etkileşimde γ_i^+ ve γ_i^- gibi iki terim var ise malzemeye bipolar denilmektedir. Eğer birisi sıfıra eşit ise monopolar ve her ikisi sıfıra eşit ise veya yok ise nonpolar

denilmektedir. Yüzey/sıvı arasındaki toplam yüzey gerilimi ise (3.5) ve (3.8) veya (3.6) ve (3.9) eşitliklerinin birleştirilmesiyle elde edilen (3.16) nolu denklem yardımıyla hesaplanmaktadır (Van Oss, 2006).

$$\gamma_{KS} = \left(\sqrt{\gamma_{KG}^{LW}} - \sqrt{\gamma_{SG}^{LW}} \right)^2 + 2 \left(\sqrt{\gamma_{KG}^+} + \sqrt{\gamma_{SG}^-} \right) \cdot \left(\sqrt{\gamma_{KG}^+} - \sqrt{\gamma_{SG}^-} \right) \quad (3.16)$$

Bu eşitliğin dikkate değer tarafı, bazı durumlarda asit-baz etkileşimlerinin negatif değer alabildiğidir. Yani yüzey/sıvı stabil bir sistemdir ve γ_{KS} negatif bir değere sahip olabilir. Bunun olması için öncelikle şunlar meydana gelmelidir: $\gamma_{SG}^+ > \gamma_{KG}^-$ ve $\gamma_{SG}^- > \gamma_{KG}^+$, veya $\gamma_{SG}^+ < \gamma_{KG}^-$, $\gamma_{SG}^- > \gamma_{KG}^+$ ve $|\gamma_{KS}^{AB}| > |\gamma_{KS}^{LW}|$.

van Oss ve Good, su için $\gamma_{su}^+ = \gamma_{su}^-$ olduğunu kabul etmişlerdir, su için $\gamma_{su}^{AB} = 51.0$ mN/m bilindiğine göre $\gamma_{su}^+ = \gamma_{su}^- = 25.5$ mN/m olduğu (3.15) nolu denklem kullanılarak kolaylıkla hesaplanmaktadır. Yüzey/gaz arayüzey gerilim bileşenleri yani γ_{SG}^{LW} , γ_{SG}^+ ve γ_{SG}^- bileşenleri, viskozite ve yoğunluk değerleri bilinen en az üç adet sıvı kullanılarak (3.13) nolu denklem yardımıyla bulunabilir. Yaygın olarak kullanılan sıvıların yüzey gerilimleri ve bileşenleri Çizelge 3.2’de verilmektedir. Uygun test sıvıları seçildikten sonra 3 denklem sistemi çözülerek yüzey gerilim bileşenleri hesaplanmaktadır. Hesaplama kolaylığı açısından genellikle ilk önce polar olmayan bir sıvı kullanarak γ_{KG}^{LW} bileşeni hesaplanır, sonra iki polar sıvı yardımıyla γ_{KG}^+ ve γ_{KG}^- bileşenleri de bulunur (Erbil, 2006).

Çizelge 3.2 : Bazı sıvıların yüzey gerilim bileşenleri (Erbil, 2006).

Sıvı	γ_{SG}	γ_{SG}^d	γ_{SG}^p	γ_{SG}^{LW}	γ_{SG}^{AB}	γ_{SG}^+	γ_{SG}^-
Su	72,8	21,8	51,0	21,8	51,0	25,5	25,5
Gliserol	64,0	37,0	27,0	34,0	30,0	3,92	57,4
Etilen glikol	48,0	-	-	29,0	19,0	1,92	47,0
Formamid	58,0	39,5	18,5	39,5	19,0	2,28	39,6
Metilen İyodür	50,8	48,5	2,3	50,8	0,0	0,0	0,0
Dimetil sülfoksit	44,0	-	-	36,0	8,0	0,5	32
Kloroform	27,2	-	-	27,2	0,0	3,8	0,0
α -Bromonaftalin	44,4	47,0	0,0	44,4	0,0	0,0	0,0

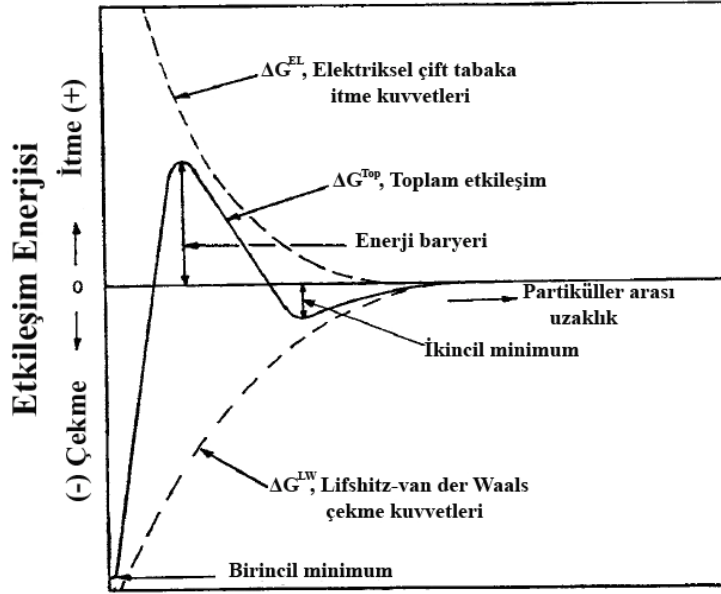
γ_{SG}^d Fowkes, γ_{SG}^p Owens ve Wendt, γ_{SG}^{LW} , γ_{SG}^{AB} , γ_{SG}^+ , γ_{SG}^- van Oss-Good bileşenleri

3.4 Taneler Arasındaki Etkileşim Kuvvetlerinin Hesaplanması

Mineral taneleri arasındaki kuvvet etkileşimleri için öncelikle DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek) teorisinden bahsedilmesi gerekmektedir. DLVO teorisinde toplam etkileşim enerjisi, itme ve çekme kuvvetlerinin toplamı şeklinde gösterilmektedir. Bu klasik DLVO teorisi olarak bilinmektedir. Klasik DLVO teorisinde toplam etkileşim serbest enerjisi (ΔG^{Top}) (3.17) nolu denklemde gösterilmiştir (Van Oss, 2006).

$$\Delta G^{Top} = \Delta G^{LW} + \Delta G^{EL} \quad (3.17)$$

Burada ΔG^{LW} Lifshitz-Van der Waals çekme kuvvetlerini ve ΔG^{EL} elektriksel çift tabaka (EÇT) veya Coloumbic itme kuvvetlerini ifade etmektedir. Şekil 3.3’de çekme, itme ve toplam etkileşim enerjilerinin uzaklıkla değişimi gösterilmektedir. DLVO teorisi kolloidlerin stabilitesini açıklamakta başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Van der Waals kuvvetleri her zaman çekme karakterlidir. EÇT kuvvetleri ise genellikle itme karakterlidir. Ancak bazı durumlarda örneğin ters işaretli yüklerin olduğu durumda çekme karakterlidir (Çelik, 2004).



Şekil 3.3 : Tabakalar Arası Mesafeye Göre Çekme ve İtme Kuvvetlerinin Değişimi (Çelik, 2004).

DLVO teorisi uzun yıllar süspansiyon içerisindeki partiküllerin etkileşimini ve stabilitesini açıklamakta kullanılmıştır. Yüzey kuvvet cihazı (surface force apparatus-

SFA) ve AFM gibi kuvvet ölçme cihazlarının geliştirilmesiyle toplam etkileşim kuvveti direkt olarak ölçülebilmektedir. Yapılan araştırmalar Van der Waals ve EÇT kuvvetlerinden başka kuvvetlerin olduğunu göstermiştir. van Oss, DLVO teorisini genişleterek Lewis asit-baz (ΔG^{AB}) etkileşimini de eklemiştir. Bu teori genişletilmiş DLVO teorisi olarak da bilinmektedir (van Oss, Good, Chaudhury, 1986). Genişletilmiş DLVO teorisinde toplam etkileşim serbest enerjisi (3.18) nolu denklemdeki gibidir (van Oss, 2006).

$$\Delta G^{Top} = \Delta G^{LW} + \Delta G^{EL} + \Delta G^{AB} \quad (3.18)$$

Burada ΔG^{LW} Lifshitz-Van der Waals etkileşim enerjisi, ΔG^{EL} elektrostatik etkileşim enerjisi ve ΔG^{AB} Lewis asit-baz etkileşim enerjisini göstermektedir. Buraya aynı zamanda Brown hareketi etkileşimini ve Born itme kuvvetleri de eklenilebilir. Ancak bunlar toplam etkileşim enerjisine çok düşük katkı sağladığından genellikle ihmal edilmektedir. Sadece bu iki kuvvet değil, aynı zamanda hidrofobik, hidrostatik, sterik gibi kuvvetler de mevcuttur. van Oss (2006) su içerisinde taneler arası 17 farklı etkileşimin olabileceğini göstermiştir. Bu etkileşimler teker teker incelenmeyecektir. Çoğu etkileşim su içerisinde etkili olsa bile polimer içerisinde etkisini yitirmektedir.

Modern kuvvet ölçme cihazları kullanarak toplam etkileşim enerjisi ölçülebilmektedir. Ancak kuvvet bileşenleri LW, EL ve AB ancak hesaplama yoluyla bulunmaktadır. Bu durumda LW ve AB etkileşimlerinin ayrıntılı olarak incelenmesi gerekmektedir. LW ve AB etkileşimleri hesaplanırken yüzey gerilim verileri kullanılmaktadır.

Lifshitz-Van der Waals etkileşimleri elektrodinamik etkileşimler olarak da bilinmektedir. London dispersiyon, Debye indüksiyon ve Keesom oryantasyon kuvvetlerinin toplamıdır (3.19) nolu denklemde Lifshitz-Van der Waals etkileşimi verilmektedir (van Oss, 2006).

$$\Delta G^{LW} = \Delta G^L + \Delta G^D + \Delta G^K \quad (3.19)$$

Burada ΔG^L London dispersiyon enerjisi, ΔG^D Debye indüksiyon enerjisi ve ΔG^K Keesom oryantasyon enerjisidir. Kuvvetleri tek tek ele almaya gerek yoktur zira literatürde ayrıntılarıyla verilmektedir (van Oss, 200). Bununla beraber yaygın olarak kullanılan Van der Waals etkileşim enerjisi (3.20) nolu denklem kullanılarak

bulunmaktadır. Genellikle Hamaker yaklaşımı kullanılmaktadır ve denklemde de görüldüğü gibi Van der Waals etkileşim enerjisinin yüzey yük yoğunluğuyla ilişkisi yoktur (Keren ve Sparks, 1995).

$$\Delta G^{LW} = -\frac{A_{11}}{12\pi} \left(\frac{1}{H^2} + \frac{1}{(H+2t)^2} - \frac{1}{(H+t)^2} \right) \quad (3.20)$$

Burada ΔG^{LW} taneler arasındaki Lifshitz-Van der Waals etkileşim enerjisi, A_{11} vakum içerisinde aynı iki tane arasındaki Hamaker sabiti, H iki tane arasındaki uzaklık ve t tane çapıdır. Bir dispersiyon ortamında Hamaker sabiti yerine efektif Hamaker sabiti kavramı kullanılması gerekmektedir. Efektif Hamaker sabiti (3.21) nolu denklemle bulunmaktadır.

$$A_{121} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right)^2 = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} \quad (3.21)$$

A_{121} efektif Hamaker sabiti, A_{22} dispersiyon ortamının Hamaker sabitidir. Birden fazla tanenin olduğu durumlarda ise üçlü bir sistem ortaya çıkmakta ve efektif Hamaker sabiti (3.22) nolu denklem yardımıyla bulunmaktadır (Borse ve Kamal, 2006).

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) \cdot (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (3.22)$$

Burada A_{11} birinci katı tanenin Hamaker sabiti, A_{22} ikinci katı tanenin ve A_{33} ortamın Hamaker sabitidir. Hamaker sabiti pozitif olduğunda moleküller birbirini çekmektedirler, negatif olduğunda da itmektedirler (Erbil, 2006).

Hamaker sabitini hesaplamak için yaygın olarak Lifshitz yaklaşımı kullanılmaktadır. Eşitlikte malzemenin dielektrik sabiti ve kırılma indisi gibi terimler bulunmaktadır. Lifshitz yaklaşımı kullanılarak bir dispersiyon ortamındaki iki aynı partikülün efektif Hamaker sabiti (3.23) nolu denklemle bulunmaktadır.

$$A_{121} = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{(n_1^2 + n_2^2)^{3/2}} \quad (3.23)$$

Burada k Boltzman sabiti, T sıcaklık, ε_1 ve ε_2 sırasıyla 1. ve 2. ortamın dielektrik sabitleri, n_1 ve n_2 sırasıyla 1. ve 2. ortamın kırılma indisleri, h Plank sabiti ve ν_e frekanstır. Denklem incelendiğinde Hamaker sabitinin malzemenin dielektrik sabitine ve kırılma indisine bağlı olduğu görülmektedir. Yani dispersiyon ortamının

dielektrik sabiti ve kırılma indisi malzemeninkinden büyük ise Hamaker sabiti negatif olmaktadır ve enerji itme enerjisidir. Tersı durumunda da çekme enerjisidir (Erbil, 2006). Fakat bu şekilde katı bir malzemenin Hamaker sabitini hesaplamak oldukça zor gözükmeıktedir. Hamaker sabiti (3.24) nolu denklem yardımıyla hesaplanabilmektedir.

$$\Delta G^{LW} = -2\gamma^{LW} = -\frac{A_{11}}{12\pi \cdot l_0^2} \quad (3.24)$$

(3.24) nolu denklem (3.25) nolu denklem şeklinde yazılırsa yüzey gerilimi ve Hamaker sabiti arasındaki bağılantı bulunmaktadır.

$$\gamma^{LW} = \frac{A_{11}}{24\pi \cdot l_0^2} \quad (3.25)$$

Sonuç olarak herhangi bir katı tanenin LW bileşeninin bulunması neticesinde, yani temas açısının bulunması neticesinde Hamaker sabiti hesaplanabilmektedir. Daha önceki yüzey gerilim notasyonları dikkate alınarak (3.25) tekrar yazılırsa (3.26) nolu denklem elde edilir.

$$A_{11} = 24\pi \cdot l_0^2 \cdot \gamma_{KG}^{LW} \quad (3.26)$$

γ_{KG}^{LW} katı tanenin katı/gaz arafazındaki yüzey geriliminin LW bileşenidir. A_{11} de tane arasındaki Hamaker sabitidir. Hesaplamalarda l_0 mesafesi genellikle 1,55Å olarak alınmaktadır.

Hamaker sabiti hesaplandıktan sonra koloidal probe yönteminde olduğu gibi küresel bir tane ve bir başka katı taneden oluşmuş düz bir yüzey arasındaki etkileşim kuvvetinin LW bileşeni (3.27) nolu denklem yardımıyla hesap edilebilmektedir (van Oss, 2006).

$$F^{LW} = \frac{A_{132}R}{6l^2} \quad (3.27)$$

Aynı sistem için taneler arasındaki asit-baz etkileşim kuvveti (F^{AB}) ise (3.28) nolu denklem, elektrostatik kuvvet (F^{EL}) ise (3.29) nolu denklem yardımıyla tespit edilmektedir.

$$F^{AB} = 2 \times \pi \times R \times \Delta G_{132}^{AB} \times \exp\left(\frac{l_0-l}{0,6}\right) \quad (3.28)$$

$$F^{EL} = \varepsilon \times \varepsilon_0 \times R \times \zeta^2 \times \ln[(1 + \exp(-\kappa l)) \times \kappa] \quad (3.29)$$

Bu tez çalışmasında olduğu gibi TiO₂ ve kalsit arasındaki mesafeye bağlı etkileşim kuvvetleri temas açıları bulunarak yukarıdaki denklemler yardımıyla hesaplanabilmektedir.

3.5 Mineral Yüzeylerine Poliakrilik Asit Sodyum Tuzu Adsorpsiyonu

Mineral tanelerinin boya içerisinde homojen bir şekilde dağılmaları boyanın optik ve mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmektedir. Bu homojen dağılımın elde edilebilmesi ve uzun bir süre korunması için dağıtıcı polimerlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tezin en önemli amaçlarından bir tanesi TiO₂'nin optimum kullanımını sağlayarak kaliteli bir su bazlı boya formülasyonu geliştirmek ve bu arada taneler arasındaki etkileşimleri açıklamaktır. Bu bağlamda, su bazlı boya reçetelerinin büyük bir kısmında dağıtıcı polimer olarak kullanılan sodyum poliakrilat ile mineral taneleri arasında gerçekleşen etkileşimler, tezin büyük bir bölümünü kapsamakta, bu etkileşimlerle boya formülasyonları ve analizleri arasında bir ilişki kurulmaktadır.

Poliakrilik asitin sodyum tuzu veya bir başka ifadeyle sodyum poliakrilat (NaPAA), günümüzde boyalarda pigment dispersiyonu için kullanılan en önemli dağıtıcı katkı maddelerinden bir tanesidir. NaPAA ve benzeri polimerlerin, farklı şekilde sentezlenmesi ile çok değişik molekül ağırlığında ürünler elde edilebilir. Polimer sentezi ve elde edilen ürünlerin stabilizasyona etkisi literatürde ayrıntılı olarak verilmiştir (Schallerb ve diğ., 1999).

NaPAA gibi polimerlerin oksitli minerallerin yüzeyine adsorplanma mekanizmasını yönlendiren bazı parametreler bulunmaktadır. Bunlar, mineral yüzeyinde bulunan grupların cinsi ve sayısı, polimerin kimyasal yapısı, anyonik, katyonik veya nötr olma durumu, polimerin molekül ağırlığı, ortamda bulunan çözücünün cinsi, ortam pH'sı ve ortam sıcaklığı olarak özetlenebilir. Mineralin yüzey özellikleri ortama katılabilecek herhangi bir elektrolit veya yüzey aktif madde ile değiştirilebilir. Bu şekilde polimer adsorpsiyonu da doğrudan etkilenecektir. Polimer adsorpsiyonu, sıfır yük noktası (iep) yüksek olan mineraller üzerinde daha yoğun bir şekilde gerçekleşir. Polimerin herhangi bir yük taşıması (noniyonik) durumunda etkileşim hidrojen bağları sayesinde olurken, anyonik veya katyonik polimerler elektrostatik olarak da

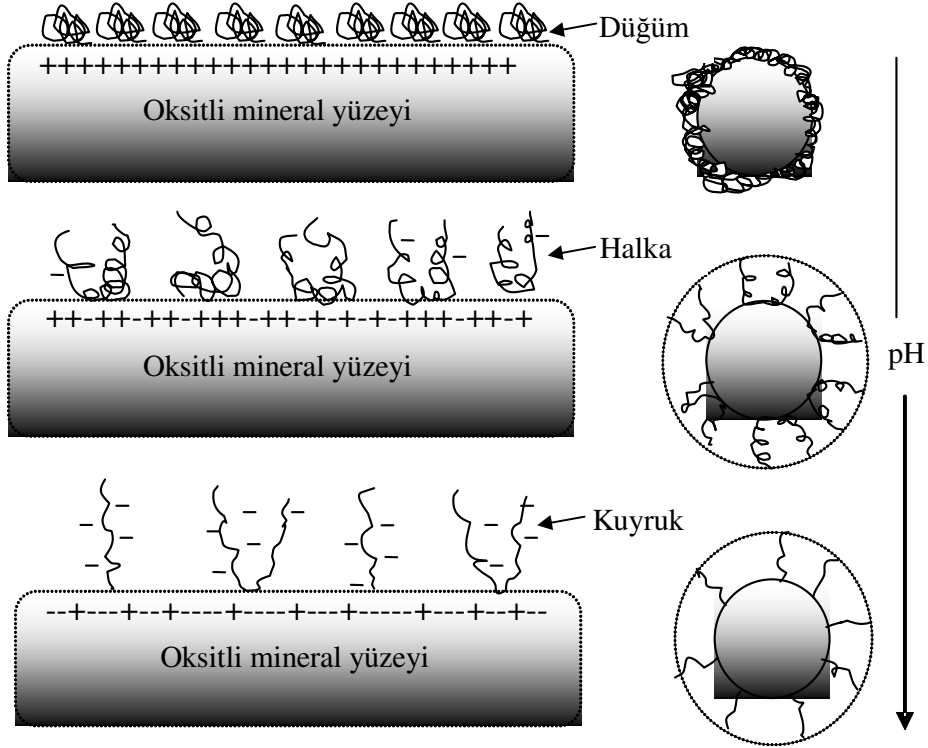
adsorplanabilirler (Lee ve Somasundaran, 1989). Polimerin molekül ağırlığı arttıkça adsorplanma derecesi de artmaktadır. Bununla beraber Boisvert ve diğ. (2000) alumina kaplı TiO_2 üzerine NaPAA adsorpsiyonu için, 2.100-5.100 ve 20.000 g/mol molekül ağırlıklı polimerlerle yaptıkları çalışmada pH=9'da molekül ağırlık farkının adsorpsiyon üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığını tespit etmişlerdir.

Polimer adsorplanma sonucunda hareket kabiliyetini kaybederek sistemin entropisini düşürmektedir. Bu ortamda ΔS 'in pozitif olması, polimer etrafında veya katı yüzeyinde bulunan bağlı suyun salınmasıyla meydana gelen entropi artışının polimer adsorplanmasından kaynaklanan düşüşü geçmiş olmasına işaret etmektedir (Lee ve Somasundaran, 1989).

Poliakrilik asidin TiO_2 , kalsit ve kalsine kaolen ve Al_2O_3 üzerine üzerine adsorpsiyonu pek çok araştırmacı tarafından farklı yönleriyle incelenmiştir (Farrokhpay 2009; Liufu ve diğ., 2005; Chen ve diğ., 2004; Filiatre ve diğ., 2003).

Bunlardan bir tanesinde Foissy ve diğ. (1983) özellikle pH, polielektrolitin ortalama molekül ağırlığı ve kalsiyum iyon konsantrasyonunun etkisi üzerinde durmuşlardır. Çalışmada, 4000, 2000 ve 7000 g/mol gibi farklı molekül ağırlığındaki NaPAA ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlığı arttıkça adsorpsiyon yoğunluğunun da arttığı, asidik ve bazik bölgede elektrostatik etkileşimin farklılaşmasından dolayı adsorpsiyonun büyük oranda değiştiği ve alkali bölgede çözeltideki kalsiyum iyonları varlığının, NaPAA'nın elektriksel itme kuvvetini azalttığı için NaPAA adsorpsiyonunu artırdığı tespit edilmiştir.

Şekil 3.4'de PAA'nın oksitli minerallerin yüzeyine adsorpsiyon şekli pH'ya bağlı olarak çizilmiştir (Wu, 2010). Genel bir gösterim olan bu şekilde izlenildiği gibi düşük pH'larda PAA'nın iyonlaşma derecesi çok düşük olduğu için polimer, halkalar şeklinde topaklaşmaktadır. pH arttıkça PAA'nın negatif kuvveti artmakta ipe noktasının altındaki pH'larda adsorpsiyon yüksek olmaktadır. pH 'nın daha da artırılması adsorpsiyon şeklini halka ve düğümden kuyruklar haline getirmekte ve yüzey ile NaPAA arasındaki elektrostatik etkileşimden dolayı adsorpsiyon yoğunluğu azalmış olsa bile, adsorpsiyon tabaka kalınlığı ve sterik itme kuvveti artmaktadır (Wu, 2010).



Şekil 3.4 : PAA'in oksitli minerallerin yüzeyine adsorpsiyonunun şematik gösterimi.

Düşük pH'larda adsorpsiyon yoğunluğunun fazla olması hem TiO_2 yüzeylerindeki farklı sitelerin konsantrasyonunun değişmesine hem de PAA'nın iyonlaşma derecesinin değişmesine bağlanmaktadır. PAA'nın asit ayrışma sabiti (pK_a) 4,35 civarındadır. Bu pH'nın altında PAA'nın iyonlaşma derecesi çok düşmekte ve polimer düğüm şeklinde birbirine dolanmaktadır. Michaels ve Morelos (1995) yaklaşık $\text{pH}=4,5$ civarında PAA'nın %50 oranında iyonlaştığını tespit etmişlerdir.

Sonuç olarak, pH arttıkça polimerin iyonlaşma derecesi de artmakta ve yüksek pH'larda COO^- gruplarının birbirini itmesi sonucu polimer düz bir yapı sergilemektedir. Yüksek pH'larda hem TiO_2 yüzeyinin hem de PAA'nın yüksek derecede negatif yüklü olmasına ve dolayısıyla adsorpsiyon yoğunluğunun daha düşük olmasına rağmen adsorpsiyon tabaka kalınlığı daha fazladır. Bunun sebebi polimerin yük yoğunluğu dolayısıyla adsorpsiyon şeklinin değişmesidir. Yüksek pH'larda polimer, daha çok kuyruklar şeklinde (loops, tail), düşük pH'larda ise düz bir şekilde (train, flat) adsorbe olmaktadır. Kuyruk şeklindeki adsorpsiyon, daha büyük bir adsorpsiyon tabaka kalınlığı oluşturmaktadır.

Polimer esaslı dağıtıcıların etki mekanizması elektrostatik, sterik veya bunların kombinasyonu şeklinde olan elektrosterik etkileşimler olabilir. Özellikle %40 hacim konsantrasyonundan yüksek süspansiyonlar için elektrosterik etki mekanizmasının tek başına elektrostatik veya sterik etkiden çok daha etkili olduğu bilinmektedir. Bu etkiyi sağlamak için PAA esaslı dağıtıcılar yaygın olarak kullanılmaktadır (Akbar ve diğ., 2005).

Chen ve diğ. (2004) NaPAA'nın kalsit üzerine adsorpsiyonunu zeta potansiyel, adsorpsiyon ve viskozite ölçümleri çerçevesinde pH=7-11 aralığında çalışmışlardır. Buna göre minimum viskozite için optimum bir NaPAA miktarının olduğu ve adsorpsiyonun pH ve NaPAA miktarı ile değiştiği tespit edilmiştir (Chen ve diğ., 2004).

PAA'nın silikat, hematit ve rutil üzerine, yapılan bir adsorpsiyon çalışmasında, PAA'nın silikat üzerine elektrostatik itme dolayısıyla adsorplanamadığı, hematit ve rutil üzerine adsorpsiyon yoğunluğunun da minerallerin üzerinde bulunan pozitif yüklü sitelerin sayısına bağlı olduğu görülmüştür (Gebhardt ve Fuerstenau, 1983).

Üç farklı molekül ağırlığındaki farklı tip PAA'ların kullanıldığı bir başka çalışmada ise TiO_2 üzerine PAA adsorpsiyonu düşük ve yüksek katı konsantrasyonlarında ayrı ayrı çalışılmıştır. Çalışmada 2000, 1000 ve 11000 g/mol molekül ağırlığında PAA'lar kullanılmış, her bir PAA için adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Ayrıca, gerçekleştirilen zeta potansiyel ve viskozite ölçümleri PAA'nın, zeta potansiyelini negatif yönde artırdığını, iep noktasını sola doğru kaydırıldığını ve viskoziteyi önemli oranda azalttığını göstermiştir. Stabilizasyon çalışmaları sonucunda da düşük konsantrasyonda katılan PAA'nın istenilen etkinin tersine stabilizasyonu bozduğu ve flokülasyona sebep olduğu, belli bir konsantrasyonun üstünde ise dağıtıcı etkisi gösterdiği ve iyi bir stabilizasyon sağladığı görülmüş, az oranda kullanılan PAA'nın taneleri köprü flokülasyonu mekanizması ile floküle ettiği belirtilmiştir (Heijman ve Stein, 1995).

Bir başka çalışmada, Al_2O_3 üzerine 2 farklı tip dağıtıcının sağladığı stabilizasyon zamana bağlı çökme testleri ile karakterize edilmiş ve optimum dağıtıcı cinsi ve kullanım miktarı tespit edilmiştir. Farklı polimer konsantrasyonları, pH ve katı oranlarının adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, dağıtıcı olarak kullanılan polimetakrilik asidin amonyum tuzunun optimum kullanım miktarı 9,25 mg/g olarak bulunmuştur (Manjula ve diğ., 2005).

Ravishankar ve diğ. (1995) PAA'nın iyonlaşmış karboksil asit gruplarının (COO^-) Al_2O_3 üzerine Al^{3+} ile şelat oluşturacak şekilde adsorplandığını, bununla beraber iyonlaşmayan karboksil asit gruplarının (COOH) yüzeydeki hidroksil grupları ile hidrojen bağı oluşturacağını belirtmişlerdir.

Poliakrilik esaslı dağıtıcı ve sitrik asidin farklı tip TiO_2 'lerin stabilizasyonundaki etkilerinin incelendiği bir çalışmada, PAA miktarı, rutil tip TiO_2 için %1, anataz tip TiO_2 için ise %1,5 'a kadar zeta potansiyel değerlerini büyük oranda artırmış, bu miktarlardan sonra ise zeta potansiyel değerleri hafif bir düşüş sergileyip sabitlenmiştir (Fazio ve diğ., 2008).

Daha önce de belirtildiği gibi dağıtıcı bir polimerin adsorpsiyonu, ortamda bulunabilecek bir başka polimer veya yüzey aktif maddeden olumlu veya olumsuz bir şekilde etkilenebilir. PAA ve polivinil alkolün (PVA) alumina üzerine adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada özellikle düşük pH değerlerinde PAA'nın alumina üzerine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon modeline uygun olduğu tespit edilmiştir. Buna karşılık pH=7-9 aralığında bu uyumun azaldığı görülmüştür (Santhiya ve diğ., 1999). Aynı çalışmada ayrıca PAA adsorpsiyonunun PVA varlığından etkilenmediği buna karşılık, PVA adsorpsiyonunun PAA varlığında azaldığı tespit edilmiştir.

Polimer adsorpsiyonu sonucunda iep noktasındaki kaymayı dikkate alarak (3.30) nolu denklem yardımıyla adsorpsiyonun spesifik enerjisi hesap edilebilmektedir (Pradip 1988).

$$\Delta p H_{iep} = 1,0396 C_0 \exp((- \Delta G / RT) \quad (3.30)$$

$\Delta p H_{iep}$: Polimer adsorpsiyonu sonucu iep'deki kayma miktarı

C_0 : Polimer konsantrasyonu, mol/l

ΔG : Adsorpsiyon serbest enerjisi, KJ/mol

R: Evrensel gaz sabiti, $8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$,

T: Kelvin cinsinden sıcaklık, 298 K

Alumina-PAA sistemi için spesifik adsorpsiyon enerjisi, PAA katkısının iep üzerinde yaratmış olduğu etkiyi dikkate alan (3.30) nolu denklem yardımıyla hesaplanmış alumina ile PAA arasındaki etkileşim enerjisinin (-18-19) RT birim aralığında

olduğu dolayısıyla adsorpsiyonun hidrojen, elektrostatik ve kimyasal bağların varlığında oluştuğu tespit edilmiştir:

Literatürde, dağıtıcı olarak kullanılan polimerlerle oksit mineralleri arasındaki adsorpsiyonun spesifik enerji hesabının (3.30) nolu denklem yardımıyla yapıldığı, karşılaştırılabilir bir takım çalışmalar mevcuttur (Singh ve diğ., 2004). Örneğin Wu ve diğ. (2010) dimetilformamid (DMF) içerisinde alumina üzerine PAA adsorpsiyonunun spesifik enerjisini -12,79 RT olarak bulmuşlar, Ayrıca, %2 PAA katkısının DMF içerisindeki aluminanın iep'sini 7,6'dan 3,2'ye kaydırıldığını tespit etmişlerdir.

Liu ve diğ. (2000) akrilik asit ve akrilik ester kopolimerinin alumina üzerine adsorpsiyonunda, adsorpsiyonun spesifik enerjisini yine (3.30) nolu denklemi kullanarak -17,8 RT olarak hesaplamışlardır.

Serbest adsorpsiyon enerji değişimi (ΔG) ayrıca Langmuir modeline göre (3.31) nolu denklem ile bulunabilmektedir (Milonjic, 2007).

$$\Delta G = -RT \ln(55,5 K_L) \quad (3.31)$$

ΔG : Serbest enerji değişimi, KJ/mol

R: gaz sabiti=8,314 Jmol⁻¹K⁻¹,

T: Sıcaklık, 298 K

K_L : Langmuir sabiti

RT'nin birimi J/mol'dür. ΔG 'nin biriminin de J/mol olduğu düşünülürse Langmuir sabiti K_L 'nin birimsiz olması gerektiği görülmektedir. Sulu çözeltilerde işlem yapıldığında K_L 'nin birimi l/mol olarak alınmışsa, K_L 'nin birimsizleştirilmesi için elde edilen değer 55,5 ile çarpılmalıdır. Buradaki 55,5 sayısı, 1 litre çözeltideki suyun mol sayısıdır. K_L denge konsantrasyonunun adsorpsiyon yoğunluğuna oranı ile denge konsantrasyonu arasında oluşturulacak eğrinin lineer denklemi (3.32) nolu denklem yardımıyla bulunabilmektedir.

$$C_d/\Gamma = 1/(\Gamma_{max} \times K_L) + C_d/\Gamma_{max} \quad (3.32)$$

C_d : Denge konsantrasyonu, mol/l

Γ : Adsorpsiyon yoğunluğu, mol/g

Γ_{max} : Maksimum adsorpsiyon yoğunluğu, mol/l

Adsorpsiyon entalpisi, (ΔH), $\ln K_L$ ve $1/T$ 'ye bağılı olarak çizilen doğrunun eğiminin (3.33) nolu "Clausis-Clayperon" denkleminde yerine konulması ile tespit edilmektedir. Adsorpsiyona entropik katkısı ifade eden $-T\Delta S$ ise (3.34) nolu denklem yardımıyla hesaplanabilir.

$$\ln K_L = -(\Delta H/R) \times (1/T) + C \quad (3.33)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.34)$$

ΔH : Adsorpsiyon entalpisi, KJ/mol

ΔS : Adsorpsiyon entropisi, J/mol

Farrokhpay ve diğ. (2004) farklı fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin TiO_2 üzerine adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında molekül ağırlığı 13,600 g/mol olan NaPAA için adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğunu belirtmişler, Gibbs spesifik adsorpsiyon enerjisini pH=6'da -15,5 KJ/mol ve pH=9'da -10,6 KJ/mol olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca lineer olarak kabul ettikleri polimer molekülünün alanını 26 nm^2 olarak hesaplamışlar bu şekilde yüzey kaplama derecesini pH=6 için 0,55 ve pH=9 için 0,23 olarak bulmuşlardır.

Boya kalitesindeki TiO_2 pigmentinin tane boyutu, şekli, kaplama kalınlığı ve kaplama şekli boyaya kazandıracağı özellikler açısından büyük önem arz etmektedir. Örneğin tane boyutu ve yüzey alanı pigment-polimer etkileşimi için belirleyici unsurlar olarak ortaya çıkmaktadır. Yapılan bir çalışmada farklı tip kaplama ve değişik yüzey alanı değerlerinin TiO_2 'nin boyadaki performansını ne yönde etkilediği ayrıntılı olarak incelenmiştir. Al_2O_3 kaplamasının TiO_2 tanelerinin dispersiyonunu diğer tüm kaplama malzemelerinden daha yüksek bir seviyeye getirdiği belirtilmiştir. Al_2O_3 , düşük Hamaker sabiti ile Van der Waals kuvvetlerini birkaç misli düşürerek TiO_2 taneleri arasındaki çekim kuvvetlerini azaltmakta ve dispersiyona katkıda bulunmaktadır (Allen ve diğ., 2004).

Bir başka çalışmada, Al_2O_3 kaplama konsantrasyonunun TiO_2 stabilizasyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Buna göre yüksek oranda Al_2O_3 kaplı TiO_2 süspansiyonları, yüksek zeta potansiyeline sahip oldukları pH değerlerinde düşük viskozite değerleriyle stabil bir hal sergilemişlerdir. Bununla beraber düşük derecede Al_2O_3 kaplı TiO_2 süspansiyonları geniş bir pH aralığında, zeta potansiyelinin yeterince yüksek olduğu bölgelerde bile yüksek viskozite değerleri ile stabil olmayan bir hal sergilemişlerdir. TiO_2 'nin iep noktasında, süspansiyon maksimum akma

gerilimi ve viskoziteye sahiptir. Alüminyum hidroksit gruplarının yüzeydeki konsantrasyonlarının artması akma gerilimi değerin maksimum olduğu pH'ı artırmaktadır (Taylor ve diğ., 2003). Benzer durum Morris ve diğ. (1999) tarafından da tespit edilmiş farklı kaplamalara sahip TiO_2 pigmentlerinin reolojik ve elektrokinetik özelliklerini geniş bir pH aralığında inceledikleri çalışmalarında, yüzeydeki Al_2O_3 gruplarının artmasının maksimum akma gerilimi değerin elde edildiği pH değerini artırdığını, SiO_2 gruplarının artmasının bu değeri azalttığını belirtmişlerdir.

Bir başka çalışmada poliakrilik asit esaslı kopolimerler sentezlenmiş ve bunların Al_2O_3 ile olan etkileşimleri yüksek katı oranlarında incelenmiştir. Buna göre %35 oranında karboksil grubu içeren polimerin, % 0,6 gibi düşük bir kullanım oranında, ağırlıkça %80, hacimce %50 gibi çok yüksek bir katı konsantrasyonunda bile stabil süspansiyonlar oluşturduğu görülmüştür. Bu katı konsantrasyonu ilgili sistem için kritik çalışma konsantrasyonu olarak belirlenmiştir (Romdhane ve diğ., 2004).

Al_2O_3 üzerine ayrıca katyonik bir polimerin adsorpsiyonu da incelenmiş ve geniş bir pH aralığında yüksek stabilizasyon değerleri elde edilmiştir (Shin diğ., 2006).

Yapılan bir başka çalışmada sırasıyla %15 ve %37 gibi düşük ve yüksek katı konsantrasyonlarında 1200-30000 g/mol aralığında bulunan 5 farklı molekül ağırlığındaki NaPAA ile TiO_2 stabilizasyonu, AFM koloidal probe yöntemi ile incelenmiştir. Çalışmada polimerlerin boyutları da “dynamic light scattering” yöntemi ile ölçülmüştür. Buna göre yüksek katı konsantrasyonunda 2100 g/mol gibi düşük molekül ağırlığındaki NaPAA optimum sonucu verirken, düşük katı oranında 30.000 gibi yüksek molekül ağırlığındaki NaPAA stabilizasyon açısından optimum sonucu vermiştir. Bunun sebebi katı konsantrasyonunun değişmesiyle beraber değişen taneler arasındaki boşluk mesafesidir. Düşük katı konsantrasyonlarında taneler arasındaki boşluk nispeten daha fazladır ve 30.000 gibi büyük molekül ağırlığındaki NaPAA bu boşluğa girip taneler arsında düşük molekül ağırlıktakilere göre daha kuvvetli bir sterik etki yaratabilir. Bununla beraber katı konsantrasyonunun artması taneler arasındaki mesafeyi azaltacaktır. Bu noktada yüksek molekül ağırlığındaki NaPAA, taneler arasına giremeyecek, 2100 g/mol gibi nispeten düşük molekül ağırlığındaki bir NaPAA, daha etkin bir sterik itme kuvveti yaratacaktır (Sato ve diğ., 2007).

Bir başka çalışmada, poliakrilik asit ve polivinil pirolidonun TiO_2 üzerine adsorpsiyonu, TiO_2 modifikasyonunun adsorpsiyona etkisi ile beraber incelenmiştir. Çalışmada yüzeyi modifiye edilmemiş TiO_2 ile, 8 ve 16 karbon zincir uzunluklarındaki kuvaterner aminlerle modifiye edilmiş TiO_2 'ler kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları $\text{pH}=5.2$ ve $\text{pH}=10.2$ olacak şekilde iki farklı pH altında gerçekleştirilmiştir. 50.000 molekül ağırlığındaki PAA ile yapılan çalışmalarda adsorpsiyon izoterm ve zeta potansiyel değerleri incelendiği zaman, 200 mg/l denge konsantrasyonu civarında platoya ulaşıldığı, bu noktaya kadar negatif yönde artış eğiliminde olan zeta potansiyel değerlerinin de sabitlendiği görülmektedir. Ayrıca düşük pH 'da adsorpsiyonun daha yüksek olduğu görülmekte bu durumun düşük pH değerlerinde pozitif olan mineral yüzey yükünün, negatif yüklü PAA ile yapmış olduğu elektrostatik bağ enerjisinin yüksek olmasından kaynaklandığı belirtilmektedir. Adsorpsiyonun dolayısı ile dispersiyonunun stabilizasyonu, 600 nm'de elde edilen absorbans değerleri ile değerlendirilmiş, $\text{pH} 10.2$ 'de, modifiye edilmiş TiO_2 'ler ile bütün denge konsantrasyonlarında çok yüksek absorbans değerleri elde edildiği, normal TiO_2 ile denge konsantrasyonuna bağlı absorbans'ın arttığı, 500 mg/l. sonra sabitlendiği görülmüştür. Normal TiO_2 için $\text{pH}=5.2$ 'deki stabilizasyon $\text{pH}=10.2$ ile benzerdir. Modifiye TiO_2 'ler ise 100 mg/l denge konsantrasyonları hariç (stabil değil) yine $\text{pH}=10.2$ 'deki stabilizasyona sahiptir (Esumi ve diğ., 1998).

Liüfu ve diğ., (2005) PAA'nın TiO_2 yüzeyine hidrojen bağı, elektrostatik ve kimyasal etkileşimlerle bağlandığını göstermiştir. PAA'nın molekül ağırlığı arttıkça adsorpsiyon yoğunluğu artmakta, pH arttıkça ise azalmaktadır. Adsorpsiyon tabaka kalınlığı PAA varlığında ve yokluğunda yapılan viskozite ölçümleri sonucunda tespit edilmiştir. Adsorpsiyon tabaka kalınlığı polimerin molekül ağırlığı, konsantrasyonu ve pH arttıkça artmaktadır.

PAA'nın oksitli mineral yüzeylerindeki adsorpsiyon mekanizmasının elektrostatik, hidrojen ve kimyasal bağ şeklinde olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından da desteklenmektedir. Yapılan FTIR çalışmaları PAA'nın kimyasal adsorpsiyon mekanizmasını ortaya koymaktadır. (Elfarissi ve diğ., 1998; Santhiya ve diğ., 1998; Santhiya ve diğ., 1999; Zaman ve diğ., 2002).

Bir başka çalışmada dağıtıcı olarak kullanılan tetrasodyum pirofosfat, sodyum heksametafosfat, sodyum poliakrilat, sodyum silikat, sodyum karbonat ve flokülant

olarak kullanılan alüminyum sülfat'ın kalsine kaolen süspansiyonlarında çözünebilen iyon (Al^{+3} , Si^{+4} , Mg^{+2} , ve Ca^{+2}) konsantrasyonlarına etkisi araştırılmıştır. Aynı zamanda pH ve yaşlanmanın çözünebilen iyonlar üzerine etkisi de incelenmiştir. Aynı miktar ve pH'da tetrasodyumpirofosfat ve sodyum hekzametafosfat'ın diğerlerine göre daha fazla çözünebilir alüminyum ürettiği tespit edilmiştir. Mg ve Ca iyon konsantrasyonlarının alüminyum ve silisyuma göre çok düşük olduğu görülmüş bunun sebebi, kalsine kaolen içinde Mg ve Ca miktarının düşük olmasına atfedilmiştir. Dağıtıcı konsantrasyonunun artması çözünebilen alüminyum miktarını da artırmaktadır. Ayrıca pH'nın artışı da, lineer olmayan bir şekilde, çözünebilen alüminyum konsantrasyonunu artırmakta, alüminyum artışı da çözünebilen silisyum konsantrasyonunu engelleyici bir rol oynamaktadır. Yaşlandırmanın çözünebilen iyonlar üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Alüminyum sülfat katkılı süspansiyonda kontrol numunesine göre daha az çözünebilen alüminyum olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, alüminyum gruplarının hidrolize bileşikler oluşturması ve pozitif yüklü bu bileşiklerin negatif yüklü kil taneleri ile etkileşime girip flokülasyona sebep olması, floküle olan bu bileşiklerin santrifüj sonucu kil taneleri ile beraber ortamdan uzaklaştırılması olarak açıklanmıştır.

Sonuç olarak kalsine kaolenin çözünürlüğünün büyük oranda pH ve dağıtıcı veya flokülant konsantrasyonuna bağlı olduğu tespit edilmiştir (Yuan ve diğ., 1998). Ayrıca farklı iyonların kaolen üzerine PAA adsorpsiyonunun etkisi çalışılmış CaCl_2 ve MgCl_2 varlığının, adsorpsiyona, özellikle yüksek pH değerlerinde olumlu etkisinin olduğu tespit edilmiştir (Ma, 2011).

Benzer bir çalışmada, farklı tip dağıtıcıların etki mekanizmaları incelenmiştir. PAA'nın kaolenin kenarlarındaki Al^{+3} sitelerine adsorplandığı, yüzeydeki (bazal yüzey) silisyumlara adsorplanmadığı belirtilmiştir. Çalışmada, sistemde oluşabilecek alüminyum silikajel'in çöküp santrifüjle ortamdan uzaklaştığı ve çözünen Al^{+3} konsantrasyonunun açığa çıktığı belirtilmiştir. Na-silikatın etki mekanizması bu şekilde açıklanmıştır (Na-PAA varlığında çözünen Al^{+3} 'ün daha fazla olması). Dağıtıcılar yokken süzüntüde Al^{+3} görülememiştir. Bunun sebebi dağıtıcı yokken Al^{+3} 'ün $\text{Al}(\text{OH})_3$ şeklinde çökmesi veya alüminyum silika jel oluşumu olarak belirtilmiştir. Fosfor iyonları ve PAA, Al^{+3} için OH^- ile yarış halindedir. Bu yarış $\text{Al}(\text{OH})_3$ şeklinde çökmeyi engellemektedir. Al^{+3} 'ün çözünme hızı Si^{+4} 'den daha fazladır. Dağıtıcı yokken, alüminyum iyonları bütün pH'lar için süzüntüde

görünmezken, Si^{+4} , pH arttıkça azalmaktadır. Bunun sebebi oluşup çöken alüminyum hidroksit ve/veya çözünmez alüminyum silikajel'in oluşumu olarak belirtilmiştir. Na-PAA ve Na-HMP varlığında pH 5,5–6,5 aralığında süzüntüdeki Al^{+3} konsantrasyonunun maksimum olduğu görülmüştür. Buradaki mekanizma, Al^{+3} 'ün suda kalan polimerlerle suda çözünebilen bileşikler oluşturması olarak belirtilmiştir. Na-silikat varlığında ise 4 mg/g Na-silikat konsantrasyonuna kadar süzüntüde hiç Al^{+3} görülmemiş, bunun sebebi oluşup çöken alüminyum hidroksit ve/veya çözünmez alüminyum silika jel'in oluşması olarak belirtilmiştir (Zaman ve Mathur, 2004).

Tek ve çift değerlikli farklı tip iyonların MnO_2 üzerine PAA adsorpsiyonuna olan etkisinin incelendiği bir çalışmada çift değerlikli metal klorürlerin tek değerliklere göre PAA adsorpsiyonunu daha çok artırdığı tespit edilmiştir (Grzadka ve Chibowski, 2009). Mineral yüzeyinde bulunabilecek H^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} ve Al^{3+} gibi iyonlarla PAA'nın karboksil grupları arasındaki etkileşimin, adsorpsiyonu artırdığı bilinmektedir (Chen ve diğ., 2003). Oksitli minerallerin yüzeyine farklı değerlikteki elektrolitlerin adsorplanma derecesi farklıdır ve bu elektrolitler yüzey özelliklerini değiştirerek polimer adsorpsiyonunun da değişmesine sebep olurlar (Franks, 2002; Gustafsson ve diğ., 2000; Leong, 2005). Yüzey aktif maddeler de polimer adsorpsiyonunu, hem yüzey özelliklerini hem de polimerin şeklini ve halkaların çapını değiştirerek etkilemektedir (Anghel ve diğ., 1998).

Bohmer ve diğ. (1994) de NaPAA'nın TiO_2 üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Çalışmalarında adsorpsiyon sonucu oluşan ısı farklılığını kalorimetre kullanarak ölçmüşlerdir. Buna göre TiO_2 'nin iep noktasının altındaki pH değerlerinde, ısı çıkışı yani reaksiyonun ekzotermik olduğu gözlemlenirken, yüksek pH değerlerinde ve CaCl_2 ve NaCl gibi tuz çözeltileri varlığında reaksiyonun endotermik olduğu tespit edilmiştir.

Bir başka çalışmada, TiO_2 /PAA sisteminin potansiyel bir fotokatalitik malzeme olduğu belirtilmiş, sistemin pH=3-9 gibi geniş bir pH aralığında ve yüksek tuz konsantrasyonunda stabil halde olduğu tespit edilmiştir (Kanehira ve diğ., 2008).

Makinen ve diğ. (1993) NaPAA'ın öğütülmüş kalsit üzerine adsorpsiyonunu ölçmek için, bir miktar NaPAA adsorplanmış olarak satılan ticari öğütülmüş kalsit kullanmışlardır. Çalışma sonucunda kalsitin NaPAA ile muamele edilmiş olmasına rağmen kayde değer oranda, bir miktar daha NaPAA adsorplandığı tespit edilmiş ve

bu sonuç kalsitin, yanına konulacak herhangi bir pigmentin, eklenecek NaPAA miktarından alacağı payı büyük oranda azaltacağını göstermiştir. Çalışmada ayrıca NaPAA ve polivinil alkolün kendi aralarındaki, kalsit yüzeyine adsorplanma rekabeti de incelenmiştir. Buna göre NaPAA ve polivinil alkolün kalsit yüzeyine adsorplanma açısından birbirini etkilemediği tespit edilmiştir. Bunun sebebinin NaPAA ve polivinil alkolün, kalsitin farklı yüzey sitelerine adsorplanma eğiliminde olmasından veya kalsit yüzeyinde kimyasal olarak bir tabaka oluşturacak şekilde adsorplanmalarından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Boya sistemi DLVO (Derjaguin ve Landau; Verwey ve Overbeek) teorisine uygun olarak hareket eden normal bir tane süspansiyon sistemine göre bazı farklılıklar göstermektedir. Örneğin iyonik şiddet normal bir süspansiyon için $<10^{-3}$ iken boyada bu değer >1 olabilmektedir. Bu durumda boya sisteminde tane çevresindeki elektriksel çift tabakanın kalınlığı AgI sistemine göre yaklaşık 32 kat daha azdır (çift tabaka kalınlığı iyonik şiddetin karekökü ile ters orantılıdır) ve elektrostatik itme kuvvetinin etkisi bu noktada önemli ölçüde azalmaktadır. Ayrıca boyadaki PVC değeri, uygun örtücülük ve renk sağlayabilmek için genellikle %10'dan fazladır. Tipik bir tane sisteminde ise bu oran %0,01'dir. Bu noktada boya içerisindeki taneler diğer sistemlere göre birbirine 10 kat daha yakındır. Bu yakınlık ve dar elektriksel çift tabaka stabilizasyonu bozmaktadır (Kobayashi, 1996).

Çözünebilen bağlayıcılar veya polimer yapıdaki dağıtıcılar tane üzerine adsorbe olup sterik bir bariyer oluşturarak stabilizasyon sağlayabilirler. Çözünebilen bağlayıcı ve dağıtıcıların tane yüzeyleri ile hem hidrofobik hem de elektriksel etkileşim içinde oldukları bilinmektedir. Boyada kullanılan hemen hemen tüm pigmentlerin iep'si 7 civarındadır. Anyonik sistemdeki bağlayıcıların pH değeri 8-9 civarında iken katyonik sistemdekilerin pH değeri 5-6 civarlarındadır. Sonuç olarak bu pH'larda bağlayıcı ve taneler aynı işaretli, düşük değerlerde olacak ve elektrostatik olarak birbirlerini iteceklerdir. Bu bağlamda tane ve bağlayıcı arasındaki etkin kuvvet, hidrofobik etkileşimden kaynaklanmaktadır. Daha çok hidrofob olan bağlayıcılar daha iyi stabilizasyon sağlamaktadır. Sonuç olarak bağlayıcı su içerisinde çözünebilmeli, bununla beraber hidrofobik etkileşimin yüksek yani pigment stabilizasyonunun yüksek olması için olabildiğince hidrofob olmalıdır.

Pigmentin hidrofobluk derecesi de aynı şekilde önem arz etmektedir. Pigmentlerin hidrofobluk derecesi, içerisine konuldukları su ısısındaki değişimden veya aseton titrasyonu ile bulunabilmektedir (Kobayashi, 1996).

Daha çok hidrofilik olan pigmentler suya atıldıktan sonra daha fazla ısı açığa çıkmasını sağlarlar. Aseton titrasyonunda ise öncelikle pigment suya atılır ve karıştırılıp yüzdürülür. Daha sonra aseton, kademeli olarak katılır ve belli bir miktardan sonra pigment çökmeye başlar. O ana kadar ilave edilen aseton hacmi yardımı ile çözünürlük parametresi (3.35) nolu denklem yardımıyla hesap edilir (Kobayashi, 1996).

$$\delta_m^2 = \frac{B\delta_{su} + D\delta_{aseton}^2}{B+D} \quad (3.35)$$

δ_m =Çözünürlük parametresi, $\text{cal}^{1/2}\text{ml}^{-1/2}$

δ_{su} =Suyun çözünürlük parametresi, $23,43 \text{ cal}^{1/2}\text{ml}^{-1/2}$

δ_{aseton} = Asetonun çözünürlük parametresi, $9,75 \text{ cal}^{1/2}\text{ml}^{-1/2}$

B=Su hacmi, ml

D=Aseton Hacmi, ml

Daha çok hidrofobik olan pigmentler daha küçük çözünürlük parametresine sahiptirler. Aseton yerine metanol ve etanol gibi herhangi bir suda çözülebilen solvent de kullanılabilir.

Ayrıntılı bir inceleme makalesinde, farklı pigmentlerin su ısısında sağladıkları artışa, yani hidrofobiklik derecelerine göre boyaya sağladıkları parlaklık derecelerinin araştırıldığı çalışmalardan bahsedilmiştir. Buna göre daha az ısı veren yani daha çok hidrofob olan pigmentler boyanın parlaklığının daha fazla olmasını sağlamışlardır. Bunun sebebi hidrofobik etkileşimin, daha hidrofob pigmentlerin kullanılması ile beraber daha iyi olması ve bu sayede pigment stabilizasyonunun iyileştirilmesidir (Kobayashi, 1996).

Bununla beraber, iyi bir dispersiyon için pigmentlerin su içinde öncelikle iyi bir şekilde ıslanması gerekmektedir. Bu sebeple hidrofilik-hidrofobik dengesinin hem pigmentler hem de polimerler için iyi ayarlanması gerekmektedir. Tercih edilen hidrofobluk derecesi, ısı yayımı esas alınır 0,15 Jm^{-2} ile 0,25 Jm^{-2} arasında olmaktadır. Bir başka çalışmada hidrofobik bir organik pigment olan “quinacridone

red” amonyum plasma ile muamele edilmiş ve hidrofobluk derecesi değiştirilmiştir. Suyu verdiği ısıya göre hidrofobluk derecesi belirlenen pigmentin 0,20-0,25 Jm⁻²'e kadar boyanın parlaklığını artırdığı, akma gerilimi değerini ise düşürdüğü; bu noktadan sonra ise parlaklığın azalıp akma gerilimi değerinin yükseldiği görülmüştür. Bunun sebebi şu şekilde açıklanabilir. Başlangıçta hidrofilik değeri 0,20-0,25 Jm⁻² düzeylerine kadar artırılarak pigment ıslanması iyileştirilmektedir. Bu noktadan sonra ise hidrofilliğin daha ileri düzeylere artırılması pigmentle bağlayıcı arasındaki hidrofobik etkileşimin azalmasına ve dispersiyonun stabilizasyonunun bozulmasına sebep olacaktır. Bu da parlaklığın düşmesine ve viskozitenin dolayısıyla akma gerilimi değerinin artmasına sebep olacaktır (Kobayashi, 1996).

Aynı işlem TiO₂ için hidrofobisite derecesi artırılarak yapılmıştır. Başlangıçta yine parlaklık değeri artmış ve akma gerilimi değeri düşmüş, 0,20-0,25 Jm⁻² parlaklık değerlerinde maksimum, akma gerilimi ise minimum olmuştur. Bu noktadan sonra aynı mekanizma dolayısıyla parlaklık düşmüş ve akma gerilimi değeri ise artmıştır (Kobayashi, 1996).

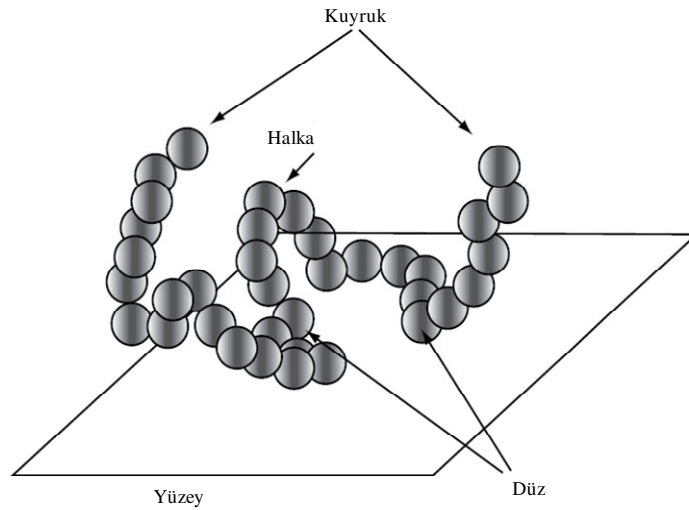
Bir başka çalışmada çok küçük boyutlu (<0,05 µm) ve kırılma indeksi küçük olan tanelerin, pigment ve polimer yüzeyine adsorplanarak tane dağılımının stabilizasyonunu artırdığı görülmüştür. Pigmentin uygun miktardaki polimerle dağıtılmasından sonra pigment ve polimer tanelerinin yüzeyine adsorbe olan bu küçük boyutlu taneler, elektrostatik etkileşimle stabilizasyona katkıda bulunmaktadır. Bu tanelerin yaratmış olduğu adsorpsiyon tabakası, zeta potansiyelinin etkilenmesine sebep olmaktadır. Taneler arasında 3 çeşit kuvvet etkileşimi bulunmaktadır; Van der Waals çekici, coulomb elektrostatik ve tane yüzeyine adsorbe olan polimer tabakalarının yaratmış olduğu itici sterik kuvvet.

Tanelerin yüzey potansiyelleri veya asidik-bazik karakterleri arasında farklılık varsa, bu taneler elektrostatik olarak birbirlerine çekilme eğiliminde olurlar. Çok küçük boyutlu tanelerin adsorpsiyonu süspansiyonda daha düşük viskozite ve akma gerilimi değerlerinin oluşmasına sebep olmaktadır. Ayrıca boya filmlerinin parlaklık ve pürüzsüzlüğünün de artması sağlanmaktadır.

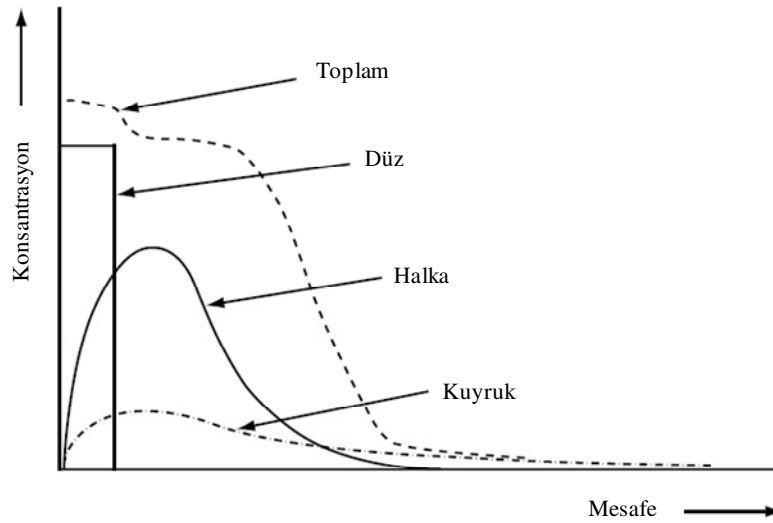
Elektriksel itme veya çekme kuvveti, sterik kuvvetten su ortamında, solvante göre çok daha etkili olmaktadır. Bunun sebebi suyun sahip olduğu yüksek dielektrik sabitidir. Taneler ne kadar çok küçük boyutta ise floküle olma eğilimleri de o kadar yüksektir. Ayrıca taneler arasında büyüklük farkı ne kadar çoksa yine floküle olma

eğilimi de o derece yüksektir. Yapılan bir çalışmada, polimer tabakasının yerine çok küçük boyutlu tane tabakası oluşturulmuştur. Bu tabakanın polimer tabakası gibi herhangi bir çözünürlük problemi bulunmaması, bu tanelerin kullanımının ayrıca bir artısı olarak görülmektedir (Fujitani, 1996).

Şekil 3.5’de polimerin tane yüzeyine muhtemel adsorplanma şekli ve Şekil 3.6’da ise mesafeye bağlı olarak polimer moleküllerinin adsorplanma konumları verilmiştir (Goodwin, 2004).

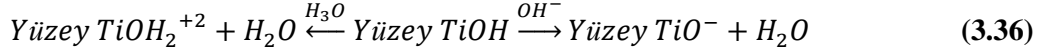


Şekil 3.5 : Polimerin tane yüzeyine adsorplanma şekli.



Şekil 3.6 : Adsorplanmış polimerin mesafeye bağlı konsantrasyon profili.

Polimer yüzeyindeki bir karboksil grubu çözülüp iyonlaşırken yanındaki bir diğer grubun iyonlaşmasını zorlaştırmaktadır. NaPAA üzerindeki bütün sitelerin iyonlaşması için pH= 9 gibi yüksek bir pH değerinin olması gerekebilir. Oksitli mineral taneleri, yüzeylerinde hidroksil grupları bulundurmaktadır. Yüksek pH değerlerinde bu gruplar O⁻ şeklinde, düşük pH değerlerinde ise oksijenin bir hidrojen atomu tutması ile OH²⁺ şeklinde bulunur. Örneğin TiO₂ için bu (3.36) denklemi ile ifade edilebilir (Goodwin, 2004).



Bu yaklaşım diğer oksitli mineraller için de geçerlidir. Kaolen için NaPAA tek başına yeterli dispersiyon verebilirken, farklı polaritedeki ortamlarda hem anyonik hem de katyonik dağıtıcılar olumlu sonuçlar verebilmektedir (Astruc ve diğ., 2009). Kaolen kafes yapılı alüminyum silikattır ve kenarları pozitif yüklü iken yüzeyleri negatif yüklüdür. Kenarlar için iep yaklaşık 8 iken yüzey için bu değer 2 olabilmektedir. Bu durumda tanenin iep'si yaklaşık 6 olur.

Bir çalışmada, Li⁺, Na⁺ ve tetrametilamonyum (TMA⁺) iyonlarının PAA varlığında ve yokluğunda Al³⁺ kaplı TiO₂ yüzeylerinde yaratmış olduğu etkiler incelenmiştir. Li⁺ ve Na⁺'un Al³⁺ ve TiO₂ yüzeyleri için, spesifik olarak adsorplandığı ve K⁺, Cs⁺ ve TMA⁺'nın ise kararlı (indifferent) iyon olarak davrandığı bilinmektedir. Spesifik olarak adsorplanan iyonların varlığında süspansiyonun maksimum akma gerilimi değerinin arttığı görülmüştür. Bununla beraber akma gerilimi K⁺, Cs⁺ veya TMA⁺ gibi “indifferent” iyonlara karşı duyarsız kalmıştır (Boisvert ve Malgat, 2005). Maksimum akma gerilimi değerinin elde edildiği pH'da taneler arasındaki uzaklık, spesifik olarak adsorplanan iyonlar varlığında azalmaktadır. Bu da tanelerin çekim kuvvetlerinin etkili olduğu bölgeye girmelerini sağlamakta ve aglomerasyon sonucu viskozite değeri artmaktadır.

Oksitli mineraller üzerine polimer adsorpsiyonunun incelendiği bir başka çalışmada, tek değerli karşıt iyonların PAA'nın dispersiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Hidratasyon entalpileri, Li⁺, Na⁺, TMA⁺ ve Cs⁺ için sırasıyla -515, -403, -172 ve -200 KJ/mol'dür. Buna göre Li⁺ ve Na⁺ suyun yapısını iyileştiren (structure maker) TMA⁺ ve Cs⁺ ise suyun yapısını bozan (structure breaker) olarak kabul edilir. PAA'nın yukarıdaki tuzlarının farklı adsorpsiyon davranışı “structure maker, structure breaker” modeli ile açıklanmaktadır (Boisvert ve Malgat, 2005).

Malgat ve diğ. (2004) Al_2O_3 kaplı TiO_2 yüzeyindeki ve polimer üzerindeki karşıt iyonların PAA adsorpsiyonuna etkisini bir önceki çalışma ile benzer bir şekilde incelemişlerdir. Cl^- ve TMA^+ (tetrametil amonyum iyonu) indifferent iyon olarak davranırken Li^+ ve Na^+ alüminyum hidroksit yüzeylerine spesifik olarak adsorplanmışlardır. Yüzey kaplama derecesi polimerin karşıt iyonuna bağlı olarak $Li-PAA > Na-PAA > TMA-PAA$ şeklinde tespit edilmiştir. Li-PAA ve Na-PAA ile sağlanan TMA-PAA sistemine göre daha yüksek orandaki kaplamanın bu malzemelerin spesifik olarak adsorplanmalarından kaynaklandığı belirtilmektedir.

Adsorpsiyon tabaka kalınlığı polimer adsorpsiyonunun şeklinin değerlendirilmesi için kullanılabilecek önemli verilerden bir tanesidir. Daha önce de belirtildiği gibi polimer yüzeye bütün segmentleri ile adsorbe olmamakta, düz, düğüm ve kuyruk şeklinde yapılar oluşturmaktadır. Bu yapıların uzunluğu adsorpsiyon tabaka kalınlığını oluşturmaktadır. Adsorpsiyon düz değil de daha çok kuyruk ve halka şeklinde ise adsorpsiyon tabaka kalınlığı da, adsorpsiyon miktarı daha az olsa dahi, daha fazla olacaktır.

Adsorpsiyon tabaka kalınlığının tespiti için Elipsometre, AFM, X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X ışın saçılımı (XRD), viskozimetri ve elektrokinetik ile reolojik özelliklerin bir arada kullanıldığı pek çok değişik yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları literatürde ayrıntılı olarak incelenmiştir. Buna göre elipsometre ve AFM özellikle uygun numune yüzeyi hazırlamanın zorluğu dolayısıyla hataya çok açık yöntemler olarak karşımıza çıkmakta, bununla beraber farklı hacim konsantrasyonlarında (fraksiyonlarında) hazırlanan süspansiyonların viskozitelerinin ölçümü hem çok daha basit hem de diğer yöntemlerde olduğu gibi katı konsantrasyonunun artması ile doğabilecek hatalardan uzak bir yöntemdir (Farrokhpay, 2004). PAA'nın oksitli mineral yüzeylerine adsorpsiyonu sırasında oluşturduğu adsorpsiyon tabaka kalınlığı bazı araştırmacılar tarafından viskozimetre yöntemi uygulanarak tespit edilmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Chibowski ve Paszkiewicz, 2006).

Adsorpsiyon yoğunluğunun ve adsorplanan polimerin yoğunluğunun kullanıldığı (3.37) nolu formül ile de adsorpsiyon tabaka kalınlığı tespit edilebilmektedir (Rdzivilava ve diğ., 2004).

$$\delta = \frac{\Gamma_{max}}{\rho} \quad (3.37)$$

δ : Adsorpsiyon kalınlığı, nm

Γ_{max} : Maksimum adsorpsiyon yoğunluğu, mg/m²

ρ : Polimerin yoğunluğu, g/cm³

Polivinil alkolün kalsit üzerine adsorpsiyonuna sodyum oleatın etkisinin incelendiği bir çalışmada, sodyum oleatın adsorpsiyon tabaka kalınlığını artırdığı tespit edilmiştir. Tabaka kalınlığı sodyum oleat yokken 19 nm iken sodyum oleat varlığında 25 nm olarak tespit edilmiştir. Bununla beraber çalışmada hesaplama hatası olduğu görülmüş gerçek değerlerin 0,19 ve 0,25 nm olması gerektiği ve bu bulunan değerlerin de tabaka kalınlığı için çok küçük olduğu yapılan incelemeler sonucu anlaşılmıştır. Polimer ile sodyum oleat arasındaki etkileşim hidrojen bağı oluşumu olarak açıklanmakta, sodyum oleat ile kalsit arasında ise kimyasal bir bağın meydana geldiği belirtilmektedir (Labidi ve Djebaili, 2008).

Polielektrolit'in moleköl ağırlığı, süspansiyon pH'sı ve iyonik sıklığın PAA ve poliakrilamid'in ZrO₂ üzerine adsorpsiyonuna ve oluşan adsorpsiyon tabaka kalınlığına etkisinin araştırıldığı bir çalışmada tabaka kalınlığı, hem viskozite hem de küçük açılı X ışını saçılımı (SAX-small angle X-ray scattering) yöntemi ile tespit edilmiştir. pH değerinin artması hem yüzeydeki hem de polimer üzerindeki negatif grupların yoğunluğunu artırdığı için, adsorpsiyon yoğunluğunu azaltmakta, bununla beraber adsorpsiyon şekli düz bir şekilden daha çok kuyruk ve düğüm haline geldiği için de adsorpsiyon kalınlığı artmaktadır. İyonik sıklığın artması inorganik iyonların yüzey üzerindeki uygun grupları kapatması dolayısıyla adsorpsiyon yoğunluğunu azaltmaktadır (Chibowski ve diğ., 2003).

Bazı yüzey aktif maddeler polimer adsorpsiyonunu engelleyici bir rol üstlenebilmektedir. Örneğin, PAA'nın Al₂O₃ üzerine adsorpsiyonuna sodyum dodesil sülfat (SDS) varlığının etkisi araştırılmış ve SDS'nin Al₂O₃ üzerindeki PAA için uygun olan adsorplanma bölgelerini kapatarak, PAA'nın adsorplanmasına engel olduğu ve PAA adsorpsiyonunun hem yoğunluğunun hem de tabaka kalınlığının düşmesine sebep olduğu tespit edilmiştir. Bu düşüş daha büyük moleköl ağırlığındaki PAA için daha fazladır (Chibowski ve Paszkiewicz, 2006).

Bir çalışmada, boyada kullanılan kalınlaştırıcı polimerlerle dağıtıcıların TiO_2 varlığında etkileşimleri araştırılmıştır. Buna göre dispersan ile stabilize edilmiş TiO_2 üzerine kalınlaştırıcı adsorpsiyonunun özellikle kalınlaştırıcı ve dağıtıcı üzerindeki hidrofobik grupların arasındaki etkileşime dayandığı tespit edilmiştir (Svanholm ve diğ., 1997).

SDS gibi farklı yüzey aktif madde ve etilhidroksietil selüloz (EHEC) ve PAA gibi polimerlerin Al_2O_3 ve SiO_2 kaplı TiO_2 üzerine adsorpsiyonlarının incelendiği bir başka çalışmada, polimer adsorpsiyonunda elektrostatik bir itme söz konusu olduğunda dahi, özellikle yüzeydeki hidroksil ve PAA'daki karboksil grupları arasındaki hidrojen bağı dolayısıyla PAA'nın yüzeye adsorplanabildiği görülmüştür. Ayrıca su bazlı boyalarda kalınlaştırıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılan EHEC ve PAA arasındaki yüzeye adsorplanma açısından var olan yarış da incelenmiştir. Buna göre PAA adsorpsiyonu EHEC varlığından, katılma sırası ne olursa olsun etkilenmemektedir. Bununla beraber yüzeye adsorplanan EHEC'in %45 gibi çok büyük bir kısmı PAA eklenmesi ile desorbe olmaktadır. Sonuç olarak PAA'nın EHEC'e göre kaplı TiO_2 üzerine çok daha aktif bir şekilde adsorplandığı görülmektedir. Bir başka ilginç sonuç ise, polimer adsorpsiyonunun, 2 polimerin bir arada bulunması durumunda, tek tek bulunmalarına göre daha fazla olmasıdır (Hulden ve Sjoblom, 1990).

NaPAA ve polietilen glikol (PEG) gibi iki farklı polimerin TiO_2 stabilizasyonu için bir arada kullanılmasının bir sinerji yarattığı ve stabilizasyon üzerinde olumlu bir etkisinin olduğu bir başka çalışmada da tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca en etkili sonucun elde edilebilmesi için, önce NaPAA katılması daha sonra PEG'in sisteme ilave edilmesi gerektiği belirtilmiştir (Bing ve diğ., 2007).

Polimer adsorpsiyonu adsorplanma şekli olarak, yüzey aktif madde adsorpsiyonundan farklı olsa da yüzey kaplama derecesinin hesabı için yüzey aktif maddeler için kullanılan denklem polimerler için de kullanılabilir. Bir akrilik asit monomerinin kesit alanı yaklaşık olarak $70 \text{ \AA}^2$ 'dir (Greenwood ve Bergstriim, 1991). Bununla beraber, adsorpsiyon tabaka kalınlığını sedimentasyon yöntemi ile tespit eden Banash ve Croll (1999) akrilik asit monomerinin kapladığı alanı $66 \text{ \AA}^2$ olarak bulmuşlardır. Yerleşim alanı (3.38) nolu denklem yardımıyla bulunabilmektedir.

$$Y.A = \frac{10^{20}}{\Gamma_{max} \times N_A} \times S \quad (3.38)$$

Y.A: Yerleşim Alanı, Å²/molekül

S: Yüzey Alanı, m²/g

Γ_{max}: Maksimum adsorpsiyon değeri, mol/g

N_A: Avagadro sayısı, 6,02x10²³

Farrokhpay ve diğ. (2005) molekül ağırlığı 13.600 g/mol olan NaPAA'nın alumina kaplı TiO₂ üzerine adsorpsiyonunu inceledikleri bir çalışmada sterik bariyer kalınlığını veya adsorpsiyon tabaka kalınlığını, malzemenin sıfır yük noktasındaki akma gerilim değerini kullanarak 0,9 nm olarak bulmuşlardır.

Polimer ve yüzey aktif maddelerin tek bir cins tane üzerine adsorpsiyonları ve bu süspansiyonların reolojik ve elektrokinetik özellikleri ayrıntılı olarak çalışılmışken, birden fazla mineral tanesinin birlikte karışım halinde bulunması durumundaki sistemlere ait çalışmalar çok fazla değildir. Oysa boya gibi pek çok alanda genel olarak birden fazla mineral, farklı mineral yüzeyi bir arada bulunmaktadır. Li ve Tripp (2005) TiO₂ ve SiO₂ tanelerinin bir arada bulunmaları durumunda NAPAA ve poli(dialil dimetil amonyum) klorür (PDADMAC) gibi anyonik ve katyonik polimerlerin bu farklı yüzeylere adsorpsiyon mekanizmalarını IR spektroskopisi ile incelemişlerdir. Çalışma sonucunda NaPAA'nın TiO₂ yüzeyine bir kez adsorplandıktan sonra SiO₂ taneleri üzerine herhangi bir şekilde geçiş yapmadığı tespit edilmiştir. Bununla beraber birden fazla farklı tip mineral tanesinin, NaPAA gibi bir polimer varlığında oluşturdukları süspansiyonların özellikleri ayrıntılı olarak çalışılmamıştır. Bu tez kapsamında TiO₂, kalsit ve kalsine kaolen gibi farklı yüzey özelliklerine sahip minerallerin, değişik NaPAA konsantrasyonlarında sahip oldukları yüzey özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiş, su bazlı boyalarda bir arada bulunacak olan bu malzemelerin kullanımları, aralarındaki etkileşim mekanizmalarının anlaşılması ile optimize edilmiş ve yeni bir su bazlı boya reçetesi önerilmiştir.

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1 Malzeme

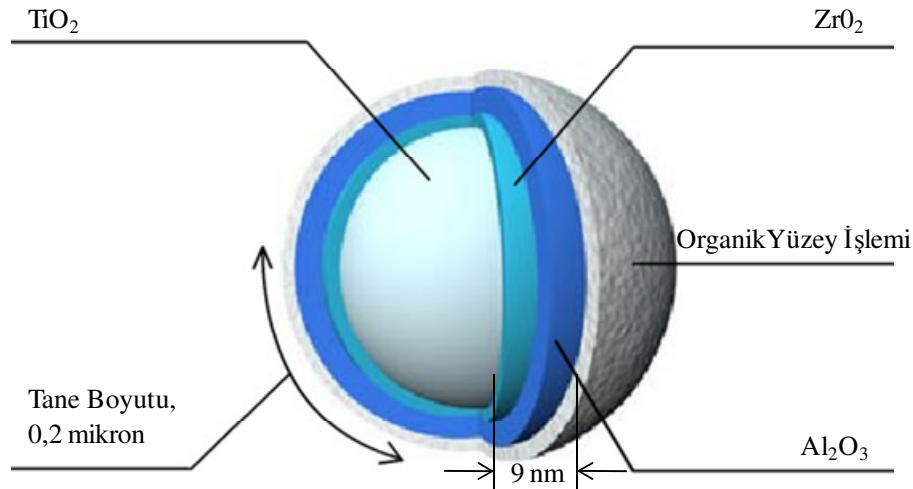
Çalışmada pigment olarak, Çağ Kimya Sanayi'nden temin edilen, ticari ismi “Bayer Tronox CR-828” olan TiO_2 , dolgu maddeleri olarak Som grup A.Ş.’den temin edilen ticari isimleri EX1-EX2-EX3-EX5-EX20-EX40 ve N95 olan doğal olarak öğütülmüş iri kristalli mikronize kalsitler, ticari isimleri Talk D, Talk Extra ve Talk Süper Ekstra olan talk numuneleri, Microns şirketinden temin edilen ticari ismi Microbrite® C80/95 C1 olan kalsine kaolen ve katkı maddesi olarak ABD Wyoming bölgesinden temin edilen Na-Bentonit kullanılmıştır. Na-bentonit herhangi bir aktivasyon ya da modifikasyon işlemi yapılmamış, saflaştırılmış halde 2 kg olarak, bunun dışındaki bütün numuneler ise 25'er kg'lık satışa hazır paketler halinde temin edilmiştir. Çizelge 4.1’de, deneylerde kullanılan TiO_2 ’nin bazı özellikleri ve Şekil 4.1’de TiO_2 ’nin yüzey kaplamasının özellikleri görülmektedir. Çizelge 4.2’de kalsit, Çizelge 4.3’de talk, Çizelge 4.4’de kalsine kaolen ve Çizelge 4.5’de Na-bentonit numunelerinin bazı genel özellikleri verilmiştir.

Boyalarda kullanılan dağıtıcı sodyum poliakrilat, Sigma-Aldrich firmasından toz halde, poliakrilik asit sodyum tuzu (NaPAA) olarak temin edilmiştir. Şekil 4.2’de NaPAA’nın yapısal formülasyonu görülmektedir. NaPAA konsantrasyonunun belirlenmesi aşamasında bulanıklık sağlamak için kullanılan Hyamine 1622 ve bulanıklığın çökmemesini temin eden sodyum sitrat da Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Na-bentonitin modifikasyonunda kullanılan MgO ’nun genel özellikleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. Üretilen bentonit esaslı kalınlaştırıcı katkı maddesi, genel özellikleri Çizelge 4.7’de verilen, su bazlı boyalarda yaygın olarak kullanılan Bentone EW ve Optigel CK ticari isimli benzer katkı maddeleri ile benzer boya formülasyonlarında aynı oranlarda kullanılmış ve gerçekleştirilen boya analizleri sonucunda bu malzemeler birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

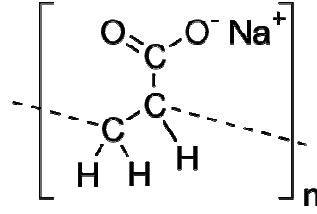
Boya üretim çalışmalarında bağlayıcı olarak kullanılan ve ticari ismi “Orgal PST50A” olan stiren akrilik kopolimer “Organik Kimya’dan” temin edilmiştir. Boya

reçetelerinde kullanılan diğer tüm katkı maddeleri “İshakol Boya’dan” temin edilmiştir. Boya üretimi dışındaki bütün deneylerde distilasyon yöntemi ile elde edilmiş, iletkenliği 1,4 $\mu\text{mhos/cm}$ olan saf su kullanılmıştır. Çalışma süresince saf su, TDS belirleme cihazı ile periyodik olarak kontrol edilmiş, bütün ölçümlerde TDS değeri 0 ppm olarak tespit edilmiştir. Boya reçetelerinde ise çözücü olarak çeşme suyu kullanılmıştır. Çeşme suyunun iletkenliği 444 $\mu\text{mhos/cm}$ ve toplam çözünen madde (TDS) değeri 268 ppm olarak tespit edilmiştir.

TiO_2 , üretici firma tarafından klorür prosesi ile üretilmiş ve yüzeyi bazı kaplama işlemlerine tabii tutulmuştur. İnorganik yüzey kaplama %3 Al_2O_3 ve %0.25 ZrO_2 ; organik kaplama ise %0.17 C içeriği olacak şekilde toplamda 9 nanometrelik bir kaplama söz konusudur. Organik kaplama olarak genelde, aminoalkanoller, trimetilol propan veya pentaeritritol kullanılmaktadır. (Wypych, 1999). Şekil 4.1’de TiO_2 pigmenti ve yüzey kaplamaları ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Al_2O_3 kaplanmasının amacı serbest radikallerin tutulmasıdır. Bu radikaller zaman içerisinde boyanın yapısını bozmakta ve boya, koruyucu özelliğini yitirmektedir. ZrO_2 ise Al_2O_3 ’ün yakalayamadığı serbest radikalleri etkin bir şekilde tutarak boyanın stabilitesini artırmaktadır. Organik kaplamanın amacı ise TiO_2 ’nin boya içerisindeki dağılımının kolaylaştırılmasıdır. TiO_2 , kalsit, talk, kalsine kaolen ve bentonitin yüzey alanları BET metodu ile N_2 adsorpsiyonuna göre bulunmuştur.



Şekil 4.1 : Deneylerde kullanılan kaplanmış TiO_2 pigmentinin şematik resmi.



Şekil 4.2 : Sodyum poliakrilat'ın (poliakrilik asit sodyum tuzu) yapısal formülasyonu.

Çizelge 4.1 : Boya üretiminde kullanılan TiO_2 'nin genel özellikleri.

Özellik	Değer
TiO_2 , % miktar	95
Yoğunluk, g/cm^3	4,1
İnorganik yüzey işlem	Evet
Organik ile muamele	Evet
Özgül direnç, K ohm-cm	8
Ortalama tane boyutu, μm	0,2
Yağ absorpsiyonu, ml/100g	19
pH	7,5
Stabilizasyon	Yüksek

Çizelge 4.2 : Kalsit numunelerinin genel özellikleri.

Özgül Ağırlık, gr/cm^3	2,7
Kırılma İndeksi	1,58
Beyazlık, (D 65/10)	98 ($\pm 1,00$)
Elrepho 450 X (L, a, b)	
Sertlik (Moh's)	3
Yağ Absorbsiyonu ml/100g	17 ($\pm 2,00$)
CaCO_3	> % 99,24 ($\pm 1,00$)
MgO	< % 0,55 ($\pm 0,110$)
Fe_2O_3	< % 0,04 ($\pm 0,008$)
Al_2O_3	< % 0,1 ($\pm 0,020$)
SiO_2	< % 0,05 ($\pm 0,010$)
Diğer Metal Oksitler	< % 0,02 ($\pm 0,004$)

Çalışmalarda kullanılan kalsit numunelerinin tane boyutları hariç diğer özellikleri aynıdır. Bu özellikler Çizelge 4.2’de verilmiştir. Kalsit numuneleri boyutlarına göre kodlanmıştır. Buna göre D1,7 kodlu numune, kalsit numunesinin $d_{97}/d_{50}=1,7$ olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde D2,5 $d_{97}/d_{50}=2,5$; D4,4 $d_{97}/d_{50}=4,4$; D5,3 $d_{97}/d_{50}=5,3$; D5,9 $d_{97}/d_{50}=5,9$; D6,2 $d_{97}/d_{50}=6,2$ ve D6,8 $d_{97}/d_{50}=6,8$ olduğunu göstermektedir. Çalışmada üç farklı tip talk kullanılmıştır. Talk numunelerinin genel özellikleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. Beyazlık dereceleri demir içerikleri ile doğru orantılı olarak Süper Ekstra>Ekstra>D şeklinde sıralanmaktadır. Maksimum tane boyutları hemen hemen aynı olmasına karşılık, ortalama tane boyutları Ekstra ve D için 4,9 μm , Süper Ekstra için ise 8,49 μm ’dur.

Süper ekstra olarak kodlanmış olan talk numunesinin diğer talklara göre, Fe_2O_3 ve CaO içeriğinin düşük olduğu, buna karşılık MgO içeriğinin %5 daha fazla olduğu görülmektedir. Ekstra kodlu talk numunesinin Al_2O_3 içeriği diğerlerine göre yüksek, Fe_2O_3 ve CaO içeriğinin ise Süper ekstradan düşük, D kodlu talk numunesinden ise büyük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3 : Talk numunelerinin genel özellikleri.

Özellik	D	Ekstra	Süper Ekstra
Özgül Ağırlık, gr/cm^3	2, 8	3	2, 7
Beyazlık, (D 65/10)	75	85	91,2
Elrepho 450 X (L, a, b)			
Sertlik (Moh’s)	1	1,2	1
Yağ Absorbsiyonu, $\text{ml}/100 \text{ g}$	38	36	38
Ortalama Tane Boyutu, μm	4,90	4,90	8,49
Üst Boyut (d_{98}), μm	44	38	44
MgO	% 25 ($\pm 1,00$)	% 25 ($\pm 1,00$)	% 30 ($\pm 1,00$)
SiO_2	% 60 ($\pm 1,5$)	% 60 ($\pm 1,5$)	% 63 ($\pm 1,5$)
Al_2O_3	% 0,4 ($\pm 0,05$)	% 5 ($\pm 0,08$)	% 0,5 ($\pm 0,08$)
Fe_2O_3	% 5 (max.)	% 4 (max.)	% 0,25 (max.)
CaO	% 4 ($\pm 0,20$)	% 2 ($\pm 0,05$)	% 0,4 ($\pm 0,04$)
LOI	% 5 (max.)	% 5 (max.)	% 5,85 (max.)

Çizelge 4.4 : Kalsine kaolen numunesinin genel özellikleri.

Boyut	> 5 mikron % 7 < 2 mikron %78 - 82
Nem	%1 maksimum
pH	5,5-6,5
Özgöl Ağırlık	2.64 g/cm ³
SiO ₂	% 51,6
Al ₂ O ₃	%44,4
Fe ₂ O ₃	% 0,4
TiO ₂	% 1,2
Alkali	% 0,4
Silikat	< % 0,1

Çizelge 4.5 : Na-Bentonitin fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer
Kuru Eleme, 325 mesh altı malzeme miktarı, %	97,1
Yaş Eleme, 325 mesh üstü malzeme miktarı, %	0,3
Viskozite, FANN [®] Viscometer 600 rpm, cps	19
Görünür Viskozite, cps	9,5
Plastik Viskozite, cps	7
Filtrasyon Kaybı, 30 dakika, 100 psi, ml	15
Nem, %	9
KDK meq/100g	105
Şişme İndeksi (ml)	28
Yüzey Alanı (N ₂ absorpsiyonu)	20 m ² /g
pH, % 6	9,5

Çizelge 4.6 : MgO'in genel özellikleri.

MaksimumTane Boyut, µm	44
Ortalama tane boyutu, µm	1.29
Saflık	% 99.95
Spektrografik Analiz, %	
B	<0.0001
Ca	0.0007
Cd	<0.0007
Cr	<0.0002
Cu	<0.0001
Fe	0.0006
Mn	<0.0002
Pb	<0.0001
Sr	<0.0005
Zn	<0.0006

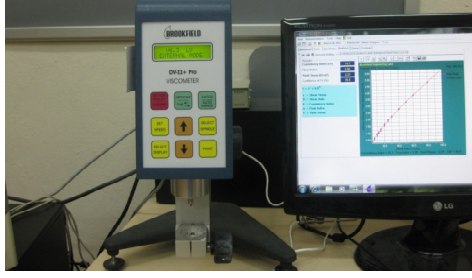
Çizelge 4.7 : Bentone EW ve Optigel CK katkı maddelerinin genel özellikleri.

Özellik	Bentone EW	Optigel CK
Bileşim	Smektit kili	Aktive edilmiş bentonit
Renk	Süt beyaz	Beyaz
Form	Toz	Toz
Özgül ağırlık	2.5 g/cm ³	2.5 g/cm ³
Nem	% 10 maksimum	% 8-13 maksimum

Adsorpsiyon çalışmaları 250 ml hacimli kapaklı, borosilikat cam şişeler ve 20 ml hacimli kapaklı cam şişeler kullanılarak, sıcaklık ayarlamalı inkübatör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Süspansiyonlardaki poliakrilik asit sodyum tuzu konsantrasyonları Shimadzu 1208 marka spektrofotometre cihazında, 500 nm dalga boyunda tespit edilmiştir. Viskozite ölçümleri Brookfield DVII+ cihazında yapılmış “akma gerilimi” hesaplamaları” “Rhocalc V3.1-1” programı yardımıyla “Casson” , “Bingham” ve “Herschel Bulkley” modellerine göre hesaplanmıştır. Zeta potansiyel değerleri Zeta Metre 3.0 cihazıyla ölçülmüştür. Yüzey alanı “Monosorb” cihazı ile ölçülmüştür. Tane boyut dağılımı “Malvern” tane boyut ölçüm cihazında 0-300 mikron kalibrasyon aralığında ölçülmüştür. Çalışmada ayrıca bir Güney Kore şirketi olan “Park Systems” üretimi XE-70 model AFM, KSV Sigma model temas açısı ölçüm cihazı ve gonyometre kullanılmıştır. Bütün bu ölçümlerin gerçekleştirildiği cihazlar Şekil 4.3’de görülmektedir.

Boya üretimi 10000 devir/dakika kapasiteli Sheen marka “Karıştırıcı-Dağıtıcı’da” gerçekleştirilmiştir. Pigment dağıtma aşamasında (Mill base) 6000 devir/dakika yani 15,7 m/s’lik bıçak dönüş hızı; diğer aşamalarda ise (Let down) 2000 devir/dakika yani 5,2 m/s’lik bıçak dönüş hızı kullanılmıştır. Literatürde pigmentlerin verimli bir şekilde dağıtılabilmesi için, 10 dakika boyunca yaklaşık 20 m/s’lik bir karıştırma hızının gerekli olduğu belirtilmektedir. Ancak, yapılan deneylerde, kullanılan kazan ve bıçak geometrisine bağlı olarak 16 m/s’lik bir karıştırma hızının üzerinde, boyanın kazan içerisinden dışarıya doğru sıçradığı görülmüş ve 6000 devir/dakika’nın üzerine çıkılamamıştır. Üretim esnasında pigment ve dolgu maddelerinin yeterli derecede dağılıp dağılmadığının kontrolü, Hegman ve mikrometre ölçeklerine sahip “Grindometre” ile tespit edilmiştir. Yoğunluk ölçümleri 100 cm³ ‘lük sıvı piknometresi ile yapılmıştır.

Programlanabilir Brookfield DVII+ Cihazı ve “Rhocalc V3.1-



Zeta metre 3.0+ zeta potansiyel ölçüm cihazı



Monosorb yüzey alanı ölçüm cihazı



Fritsch marka lazer tane boyutu ölçüm cihazı



Modifiye edilebilir santrifüj



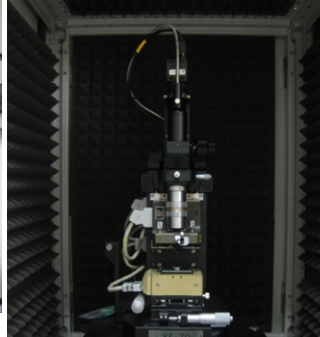
Shimadzu marka UV-1208 spektrofotometre



KSV Marka Temas Açısı ve Yüzey Gerilim Ölçme Cihazı



Park System XE-70 Marka AFM



Sallantılı ve sıcaklık ayarlı inkübatör



Şekil 4.3 : Çalışmada kullanılan bazı laboratuvar cihazları.

Yaş boya, vakumlu otomatik film aplikatörü (uygulama hızı=150 mm/saniye) ve 30-60-90 ve 120 μm ile 50-100-150-200 μm 'luk yüzeylere sahip aplikatörlerle, örtücülük kartı (15x10 cm), alüminyum (15x7,5 cm), cam plaka (15x10 cm), ve

Leneta kart (43x16,5 cm), üzerine çekilip, 2 gün boyunca kurumaya bırakılmıştır. Leneta kart için kuruma süresi 1 haftadır. Optik ve mekanik ölçümler, kuru boya filmleri üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Boyaların viskozite ölçümü “Krebs Stormer” viskozimetresi ile ölçülmüştür. Örtücülükleri, otomatik “opacitymeter” ile parlaklıkları “Glossmetre” ile, yaş ovma direnci “OTA2000” ovalama test cihazı ile, sertlikleri “Bucholz” sertlik aleti ile ve darbe direnci “Tüp” tipi darbe direnci ölçüm aleti ile gerçekleştirilmiştir.

Krebs Stormer viskozimetresinin özelliği, dönüş hızının 200 devir/dakika olarak sabitlenmiş olması ve boyanın orta derecedeki kesme kuvvetine karşılık gelen viskozite değerini vermesidir.

Örtücülük testleri için boya, örtücülük kartı üzerine 200 µm yaş film kalınlığında çekilmiştir. Numune 2 gün boyunca normal şartlar altında kurutulmuştur. Opacitymeter 0-100 değerlerine sahiptir ve ölçüm alanı 9x13 mm’dir.

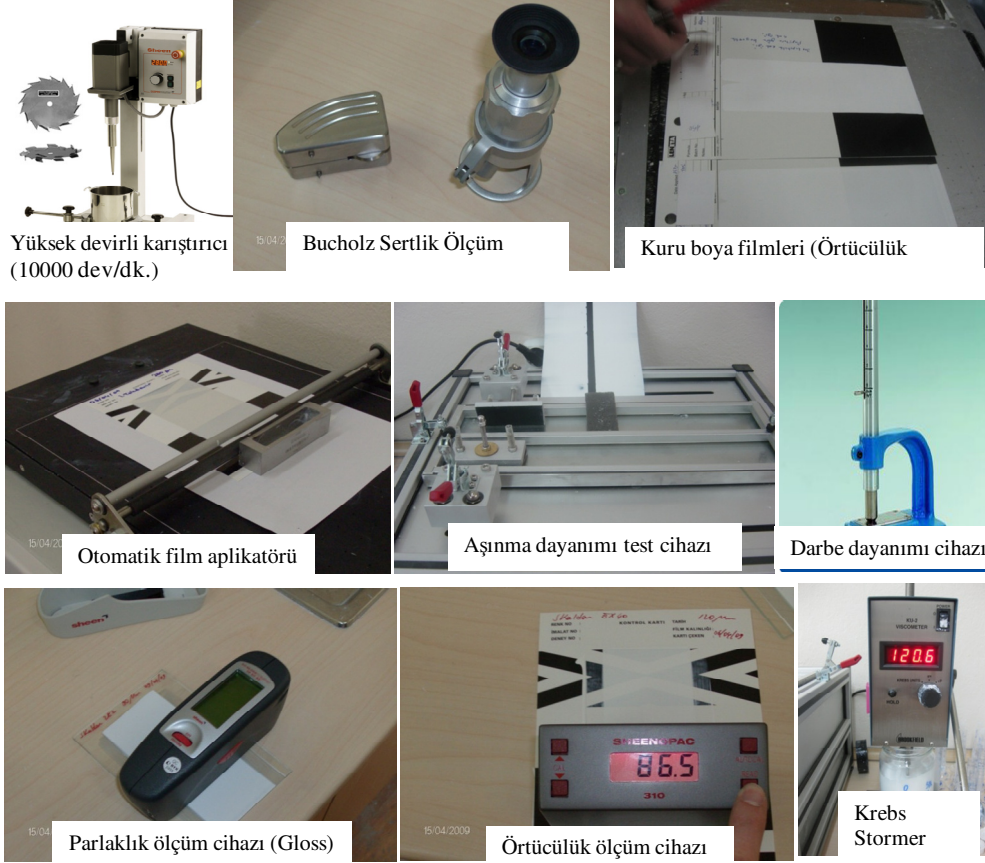
Parlaklık testleri için boya cam panel üzerine 90 µm yaş film kalınlığında çekilmiştir. Numune 2 gün boyunca normal şartlar altında kurutulmuştur Glossmetre 20⁰-60⁰ ve 85⁰ olacak şekilde yüzey üzerine üç farklı açıda ışın gönderebilmektedir. Ölçüm aralığı 20⁰ için 0-2000 GU (Gloss Unit), 60⁰ için 0-1000 GU ve 85⁰ için 0-160 GU’dur.

Yaş ovalama testleri için boya, Leneta kart üzerine 200 µm yaş film kalınlığında çekilmiştir. Numune 7 gün boyunca normal şartlar altında kurutulmuştur Ovalama test cihazı çift fırçalıdır. Çalışma hızı 36 devir/dakika’dır ve ISO 11998’e uygun olarak tasarlanmıştır.

Sertlik testleri için boya alüminyum panel üzerine 200 µm yaş film kalınlığında çekilmiştir. Numune 2 gün boyunca normal şartlar altında kurutulmuştur. Bucholz sertlik aparatı paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Baskı diskisi tabana 5 Newtonluk (±1) bir baskı kuvveti uygular. Baskının uzunluğunu ölçmek için, 20X büyütmeli bir mikroskop kullanılmıştır. Mikroskop 0,05 mm’lik ölçeğe sahiptir.

Darbe dayanımı testleri için boya, alüminyum panel üzerine 200 µm yaş film kalınlığında çekilmiştir. Numune 2 gün boyunca normal şartlar altında kurutulmuştur. Darbe dayanımı test cihazının ana bileşeni, çelikten yapılmış yuvarlak bir kalıptan oluşur. Yüksekliği ayarlanabilen ISO için 0-100 cm, ASTM için ise 0-40 inç arasında ölçülendirilmiş bir tüp, taban plakasına dikey olarak yerleştirilmiştir.

DIN 55 669 ve ISO 6272 testleri için 20 mm çaplı bir topa sahip 1 kg'lık (10N) ağırlık, ASTM standardını dikkate alan testler için ise 15,9 mm çapında bir topa bağlı 2 lb'luk bir ağırlık ve toplara uygun kalıplar gereklidir. Boya üretim ve analiz deneylerinde kullanılan cihazlar Şekil 4.4'de görülmektedir.



Şekil 4.4 : Boya üretim ve analiz deneylerinde kullanılan cihazlar.

4.2 Yöntem

4.2.1 TiO₂/NaPAA etkileşimi

4.2.1.1 TiO₂ süspansiyonlarının karakterizasyonu

Bu aşamada boya içerisinde kullanılan mineral maddelerinin kendi aralarında ve birbirleri ile olan etkileşim mekanizmaları yüzey kimyası temelinde incelenmiş, ortaya çıkacak teorik ve pratik bilgi birikiminin hem literatüre hem de mineral malzemelerin boya içerisinde kullanımlarının optimizasyonu ile endüstriye katkıda bulunulması hedeflenmiştir. Bunun için boyadaki en pahalı ve önemli girdilerden bir tanesi olan TiO₂ ile onun kullanımını azaltma veya iyileştirme potansiyeli en yüksek

mineral malzemeler olan kalsit ve kalsine kaolen öncelikle ayrı ayrı ayrıntılı olarak incelenmiş, boyada karışım halinde bulunan bu malzemeler daha sonra eşit miktarda karıştırılmış ve TiO_2 +kalsit, TiO_2 +kalsine kaolen ve TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen karışımları da yine yüzey kimyası temelinde ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Mineral malzemelerin temel özelliklerinden olan tane boyutu ve yüzey alanının belirlenmesi işlemi, karakterizasyon çalışmalarının başlangıcını oluşturmuştur.

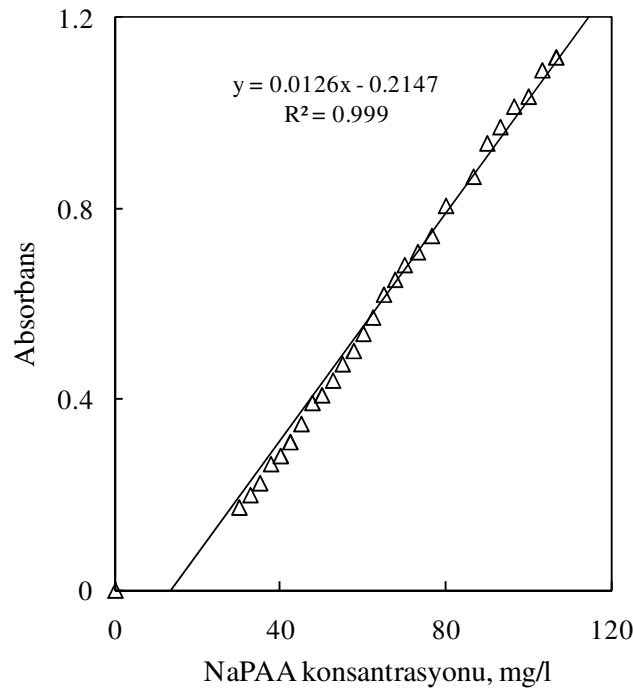
Adsorpsiyon çalışmaları öncesinde TiO_2 süspansiyonunun karakterizasyonu yapılmıştır. Bunun için %1-2-3-4-5-6-7-8-9-10-15-20-25-30-35-40 olacak şekilde 16 farklı Pülpte Katı Oranı (PKO)'da elde edilen süspansiyonların pH, toplam çözünen madde (TDS) ve viskozite değerleri ölçülmüştür. Daha sonra pH değerleri 3-4-5-6-7-8-9-10 olacak şekilde hazırlanan TiO_2 süspansiyonlarının zeta potansiyel değerleri ölçülmüş ve TiO_2 'nin izoelektrik noktası (iep) tespit edilmiştir. pH ayarlamaları için, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan (0.1-1 M) HCL ve KOH kullanılmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri ile eş zamanlı olarak, pH 3-10 aralığında hazırlanan süspansiyonların viskozite değerleri de ölçülmüş, elde edilen bu değerler “Akma Gerilimi” ve “Kritik Zeta Potansiyel” değerlerinin tespit edilebilmesi için kullanılmıştır. TiO_2 taneleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerini yönlendiren “Hamaker Sabiti”, kritik zeta potansiyel değeri ve akma gerilimi arasındaki ilişkiden yararlanılarak tespit edilmiştir.

4.2.1.2 Adsorpsiyon çalışmaları

NaPAA'nın TiO_2 üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında öncelikle PKO'nun etkisinin tespit edilebilmesi için farklı PKO'larda bir dizi deney yapılmıştır. Bütün deneyler 24 saat boyunca oda sıcaklığında, 250 devir/dakika sallantı hızı altında gerçekleştirilmiştir. Deneyler, “Isolab” marka, 250 ml hacimli, taksimatlı, vidalı kapaklı, yüksek ısı ve kimyasallara dayanıklı borosilikat cam şişelerde ve “Wheaton” marka 20 ml hacimli, kapak içi konik şeklinde poliüretan astarla kaplanmış, ısı ve kimyasallara dayanıklı vidalı kapaklı cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. 24 saat sonunda dengeye ulaşan süspansiyonların viskozite değerleri ölçülmüş, daha sonra solüsyon, 30 dakika boyunca 5000 devir/dakika santrifüj altında katı-sıvı ayırımına tabi tutulmuş, elde edilen nispeten berrak çözelti tekrar 30 dakika 5000 devir/dakika santrifüj uygulaması ile tamamı berrak hale getirilmiştir. Berrak kısım konsantrasyon ve zeta potansiyel ölçümleri için ayrılmış, bu sayede aynı numune üzerinde

konsantrasyon, viskozite ve zeta potansiyel ölçümleri eş zamanlı (in-situ) olarak gerçekleştirilmiştir.

NaPAA'nın berrak çözeltide kalan kısmının tespiti, Hyamine 1622 katyonik reaktifi ve sodyum sitrat ile sağlanan bulanıklık değerlerinin spektrofotometre ile 500 nm dalga boyunda ölçülmesi sonucu gerçekleştirilmiştir (Allison ve diğ., 1987). Bunun için öncelikle, NaPAA konsantrasyon-kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. 30-110 mg/l arasında 28 farklı konsantrasyonda hazırlanan NaPAA çözeltilerinin, 500 nm dalga boyunda tespit edilen absorbans değerleri ile elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 4.5'de görülmektedir.



Şekil 4.5 : NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen kalibrasyon eğrisi.

Zeta potansiyelleri, elde edilen berrak kısım içerisinde yeterli oranda tane olmaması durumunda, sıvıya az miktarda iri katı tanelerinin katılması sonucu ölçülmüştür. Her bir başlangıç konsantrasyonu için zeta potansiyel-pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.1.3 Düşük PKO aralığında gerçekleştirilen deneyler

Bu serideki deneyler, %0,1-1-3-5-10-15-20-25-30 olacak şekilde 9 farklı PKO'da gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süresi 24 saat, sıcaklık 25 °C, ve NaPAA miktarı 200 mg/l olarak sabitlenmiştir. Bu deneylerdeki amaç PKO'nın adsorpsiyon üzerindeki etkisini belirlemektir.

4.2.1.4 Yüksek PKO aralığında gerçekleştirilen deneyler

Bu serideki deneyler, %10-20-30-40-50-60 olacak şekilde 6 farklı PKO'da gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süresi 24 saat, sıcaklık 25 °C ve PAA miktarı 6 mg/g ve 8000 mg/l olarak 2 farklı oranda alınmıştır. Bu deneylerdeki amaç NaPAA konsantrasyonunun gram TiO₂ başına sabit bir miktarda olması ve adsorpsiyon izoterminde platonun üzerindeki bu noktanın etkisini görmektir.

4.2.1.5 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesinden sonra, seçilen optimum PKO'da süreye bağlı adsorpsiyon kinetiği çalışılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 5-1440 dakika aralığında ve 12 farklı sürede gerçekleştirilmiştir.

4.2.1.6 Adsorpsiyon izotermeleri

Bu serideki deneyler, %20-30-40-60 olacak şekilde 4 farklı PKO'da gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süresi 24 saat, sıcaklık 25 °C, ve NaPAA başlangıç konsantrasyonu 0-200-500-1000-1250-1500-2000-3000-4000-5000 mg/l olarak sabitlenmiştir. Bu deneylerdeki amaç TiO₂/NaPAA sistemi için adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi ve farklı PKO'larda elde edilen bu izotermelerin birbirleri ile karşılaştırılmasıdır. Daha sonraki aşamada %30 PKO'da 3 farklı pH değerinde (pH=5, doğal=7,5 ve 9) adsorpsiyon izotermeleri çalışılmış, TiO₂ üzerine NaPAA adsorpsiyonunda pH'nın etkisi incelenmiştir. Ayrıca doğal pH'da üç farklı sıcaklıkta (25 °C, 40 °C ve 50 °C) gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermeleri "Langmuir" modeline uygun olarak çalışılmış ve adsorpsiyonun termodinamik parametreleri tespit edilmiştir.

4.2.1.7 Dağıtıcı gereksinim eğrisi (Dispersant demand curve)

Boya reçetelerinde kullanılacak dağıtıcının optimum miktarının tespiti "Dağıtıcı Gereksinim Eğrisi" adı verilen eğriler yardımı ile gerçekleştirilmektedir. Bu yaklaşım herhangi bir dağıtıcı cinsi için optimum kullanım miktarının hızlı ve kolay bir şekilde bulunmasını sağlamaktadır. TiO₂/NaPAA sistemi için dağıtıcı gereksinim eğrisi %50 PKO oranında hazırlanan TiO₂ süspansiyonunun üzerine NaPAA'nın, kademeli olarak eklenmesi ve bu esnada viskozite değerinin takip edilmesi sonucunda tespit edilmiştir. Dağıtıcı gereksinim eğrisi ayrıca TiO₂+kalsine kaolen+kalsit karışımı için de aynı yöntem izlenerek tespit edilmiştir.

4.2.2 Kalsit/NaPAA etkileşimi

Bu aşamada kullanılan kalsit N95 ticari isimli kalsittir. Öncelikle kalsitin yüzey özellikleri pH'ya bağlı zeta potansiyel ve viskozite ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Kalsit PKO %30 olacak şekilde saf su ile karıştırılarak pH'nın dengeye gelmesi için yaklaşık 15 dakika beklenmiş, bu şekilde bir dizi solüsyon hazırlanmıştır. Daha sonra pH değerleri 7,85-8,41-8,82-9,31-(Doğal)-10,42-11,26 ve 11,58 olacak şekilde kalsit süspansiyonlarına (0,1-1 M) HCL ve KOH eklenmiştir. pH değerlerinin ayarlanmasından sonra süspansiyonlar inkübatör içerisinde 25 °C sabit sıcaklıkta 24 saat süreyle karıştırılmış ve süspansiyonların dengeye gelmesi sağlanmıştır. 24 saat sonunda süspansiyonların pH değerleri ve viskoziteleri ölçülmüş, santrifüj işlemi sonunda elde edilen berrak solüsyon ile de zeta potansiyel ve yine pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu sayede her bir pH değeri için “akma gerilimi” ve zeta potansiyel değerleri tespit edilmiş ve kalsit yüzeylerinin pH'ya bağlı değişimleri gözlenmiştir.

Kalsit yüzeylerinin farklı pH'lardaki davranışının tespit edilmesinden sonra, kalsit üzerine NaPAA'nın adsorpsiyon mekanizmasının incelenebilmesi için kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bunun için öncelikle %30 PKO'da, doğal pH'da kalsit üzerine NaPAA adsorpsiyonunun kinetiği incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 2000 mg/l olarak sabitlenmiş, 5-15-30-45-60-90-120-180-260-420-480-600-720 ve 1440'ıncı dakikalarda süspansiyondan alikotlar alınmış, bu alikotlar çok hızlı bir şekilde şırınga-filtre sistemi ile önce 0,2 mikronluk filtreden geçirilmiş daha sonra santrifüj işlemine tabii tutulmuştur. Bu şekilde, NaPAA konsantrasyonunun tespiti için berrak kısımlar elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi için kalsit numunesi üzerine 0-200-500-1000-1500-2000-2500-3000-4000 ve 5000 mg/l olacak şekilde farklı başlangıç konsantrasyonlarında NaPAA solüsyonları eklenmiş ve süspansiyonlar 24 saat boyunca inkübatör içerisinde karıştırılmıştır. 24 saat sonunda elde edilen süspansiyonların bir kısmı ile viskozite ve pH ölçümleri gerçekleştirilirken, diğer kısmı zeta potansiyel ölçümü ve süzüntüdeki NaPAA konsantrasyonunun tespiti için 10+60 dakika olacak şekilde 2 kademeli santrifüj işlemine tabii tutulmuş ve berrak kısımlar ölçümler için ayrılmıştır. Kalsit pH'sının sistemi bozmadan asidik veya kuvvetli bazik bölgelerde kontrol edilmesinin zorluğu dolayısıyla kalsit/NaPAA etkileşimi yalnızca doğal pH'da gerçekleştirilmiştir. Bu aşamanın sonunda, üç farklı sıcaklıkta (25 °C, 40 °C ve 50 °C) ve doğal pH'da

gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermi “Langmuir” modeline uygun olarak çalışılmış ve adsorpsiyonun termodinamik parametreleri tespit edilmiştir.

4.2.3 Kalsine kaolen/NaPAA etkileşimi

Bu aşamada öncelikle %5-10-20-30 ve %40 PKO’larda hazırlanan kalsine kaolen süspansiyonlarının viskoziteleri tespit edilmiş ve kalsine kaolenin doğal pH’sı bulunmuştur. Daha sonra, kalsine kaolen süspansiyonlarının pH değerlerindeki değişimin yaratacağı viskozite ve zeta potansiyel değişimlerinin tespiti için süspansiyonlar (0.1-1 M) HCL ve KOH ilavesi ile pH=3,5-8,5 aralığında olacak şekilde 10 farklı pH değerine ayarlanmıştır. Bu pH değerlerinde eşzamanlı olarak gerçekleştirilen viskozite ve zeta potansiyel ölçümleri sonucunda kalsine kaolen için iep noktası, kritik zeta potansiyel değeri ve Hamaker sabiti tespit edilmiştir.

Kalsine kaolen/NaPAA etkileşimi için NaPAA başlangıç konsantrasyonları 0-1000-1500-2000-2500-3000-4000 ve 5000 mg/l olacak şekilde süspansiyonlar hazırlanmış ve bu süspansiyonlar NaPAA adsorpsiyonunun gerçekleşebilmesi için inkübatör içinde 24 saat süre karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyonların viskoziteleri, pH değerleri ve zeta potansiyelleri eş zamanlı olarak tespit edilmiştir. Bu işlemler kalsine kaolenin doğal pH’sında (pH=6,4), pH=5 ve pH=9’da ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Viskozite, akma gerilimi, pH, zeta potansiyel ve NaPAA konsantrasyonları önceki bölümlerde anlatılan yöntem uyarınca tespit edilmiştir. Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri doğal pH’da üç farklı sıcaklıkta (25 °C, 40 °C ve 50 °C) gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermlerinin “Langmuir” modeline uygulanması ile tespit edilmiştir.

4.2.4 TiO₂+kalsit/NaPAA etkileşimi

Boyada birden fazla mineral madde bir arada bulunmaktadır. Bu birlikteliğin tane dispersiyonuna ve bu dispersiyonun stabilizasyonuna olumlu veya olumsuz etkisinin görülebilmesi için, çalışmadaki boya reçetelerinde kullanılan mineral malzemelerin NaPAA ile olan etkileşimlerinin ayrı ayrı incelenmesinin yanı sıra, çeşitli kombinasyonlarda mineral karışımlarının NaPAA ile etkileşimleri de incelenmiştir. Bunun için, ilk olarak TiO₂ ve kalsit karışımının NaPAA ile etkileşim mekanizması incelenmiştir. TiO₂ ve Kalsit mineralleri ağırlıkça eşit miktarda karıştırılmış ve bu karışım kullanılarak NaPAA başlangıç konsantrasyonları 0-1000-1500-2000-2500-3000-4000 ve 5000 mg/l olacak şekilde %30 PKO’da süspansiyonlar hazırlanmıştır.

Bu süspansiyonlar NaPAA adsorpsiyonunun gerçekleşebilmesi için inkübatör içinde 24 saat süre ile karıştırılmış, süre sonunda daha önceki bölümlerde anlatılan yöntem ile viskozite, akma gerilimi, pH, zeta potansiyel ve NaPAA konsantrasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kalsit pH'sının sistemi bozmadan asidik veya kuvvetli bazik bölgelerde kontrol edilmesinin zorluğu dolayısıyla TiO_2 +kalsit/NaPAA etkileşimi yalnızca doğal pH'da (8,3) gerçekleştirilmiştir. TiO_2 +kalsit/NaPAA sistemi için de doğal pH'da üç farklı sıcaklıkta (25 °C, 40 °C ve 50 °C) gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermi "Langmuir" modeline uygun olarak çalışılmış ve adsorpsiyonun termodinamik parametreleri tespit edilmiştir.

4.2.5 TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA etkileşimi

TiO_2 + kalsit/NaPAA etkileşiminden sonra aynı şekilde TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA etkileşimi incelenmiştir. Ağırlıkça eşit miktarda karıştırılan TiO_2 ve kalsine kaolen üzerine, başlangıç konsantrasyonları 0-100-200-300-500-750-1000-1250-1500-1750-2000-2250-2500-3000-4000 ve 5000 mg/l olacak şekilde NaPAA eklenmiş ve %30 PKO'da süspansiyonlar hazırlanmıştır. Bu süspansiyonlar NaPAA adsorpsiyonunun gerçekleşebilmesi için inkübatör içinde 24 saat süre karıştırılmış, süre sonunda daha önceki bölümlerde anlatılan yöntem ile viskozite, akma gerilimi, pH, zeta potansiyel ve NaPAA konsantrasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler pH etkisinin NaPAA adsorpsiyonuna etkisinin görülebilmesi için doğal pH (7,25), pH=5 ve pH=9 ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. TiO_2 + kalsine kaolen/NaPAA sistemi için üç farklı sıcaklıkta (25 °C, 40 °C ve 50 °C) ve doğal pH'da gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermi "Langmuir" modeline uygun olarak çalışılmış ve adsorpsiyonun termodinamik parametreleri tespit edilmiştir.

4.2.6 TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen/NaPAA etkileşimi

Tez çalışmasında nihai reçetede kullanılan ana mineral malzemelerin birlikteliğinin NaPAA adsorpsiyonuna ve elde edilecek süspansiyonların stabilitesine etkisini görebilmek için TiO_2 , kalsit ve kalsine kaolen ağırlıkça eşit miktarda karıştırılmış ve bu karışıma 0-500-1000-1500-1750-2000-3000 ve 4000 mg/l başlangıç konsantrasyonlarında olacak şekilde NaPAA eklenmesi suretiyle süspansiyonlar oluşturulmuştur. Bu süspansiyonlar inkübatör içerisinde 24 saat süre ile karıştırılmış ve süre sonunda önceki bölümlerde anlatılan yöntem çerçevesinde, viskozite, akma gerilimi, pH, zeta potansiyel ve NaPAA konsantrasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Bu aşamada da bütün testler kalsit pH'sının sistemi bozmadan asidik veya kuvvetli bazik bölgelerde kontrol edilmesinin zorluğu dolayısıyla doğal pH'da ($\approx 8,0$) gerçekleştirilmiştir. TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen/NaPAA sistemi için üç farklı sıcaklıkta (25°C , 40°C ve 50°C) gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermi Langmuir modeline uygun olarak çalışılmış ve adsorpsiyonun termodinamik parametreleri tespit edilmiştir.

4.2.7 Kalsit boyut dağılımının boya kalitesine etkisi

Bütün boyalar sabit bir boya reçetesi esas alınarak üretilmiştir. Kalsit boyut dağılımının boya kalitesi üzerindeki etkisinin incelendiği bu seri deneylerde, bu standart reçete kullanılarak 7 farklı boyut dağılımındaki kalsit dolgu maddesi ile 7 farklı boya üretimi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.8'de 7 farklı boya reçetesi verilmiştir. Çizelgede görüldüğü üzere, her bir reçete içerisinde kalsit kullanım miktarı %20 olarak sabitlenmiştir. Her bir deneyde 1 kg boya üretilmiştir. Üretim sonrası yaş boyanın yoğunluğu sıvı piknometresi ile bulunmuş, viskozitesi ise Krebs Stormer viskozimetresi ile ölçülmüştür. Sertlik, darbe dayanımı, yaş ovma direnci, örtücülük ve parlaklık analizleri için çeşitli kalınlıklardaki boya filmleri, plakalar üzerine çekilmiş ve yaş ovalama direnci için 7, diğer testler için 2 gün kuruma süresinden sonra ilgili analizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen boyaların kaliteleri bu analizler yardımıyla birbiriyle karşılaştırılmış ve buna göre, kalsitin reçetede optimum boyut dağılımı tespit edilmiştir. Kalsit numuneleri boyutlarına göre kodlanmıştır. Buna göre D1,7 kodlu numune kalsit numunesinin d_{97}/d_{50} oranının 1,7 olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.8 : Farklı boyut dağılımlarındaki kalsit numuneleri ile yapılan boya reçeteleri.

Malzeme	Miktar, %						
	D1,7	D2,5	D4,4	D5,3	D5,9	D6,2	D6,8
Su	20,10	20,10	20,10	20,10	20,10	20,10	20,10
Donma önleyici	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Bakteri önleyici zehir	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Kalınlaştırıcı	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
SHMF	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Islatıcı-Dağıtıcı	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Köpük kesici	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
pH düzenleyici	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Kalınlaştırıcı Kil	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Pigment-TiO ₂	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50
Kalsit Numunesi D1,7	20,00	-	-	-	-	-	-
Kalsit Numunesi D2,5	-	20,00	-	-	-	-	-
Kalsit Numunesi D4,4	-	-	20,00	-	-	-	-
Kalsit Numunesi D5,3	-	-	-	20,00	-	-	-
Kalsit Numunesi D5,9	-	-	-	-	20,00	-	-
Kalsit Numunesi D6,2	-	-	-	-	-	20,00	-
Kalsit Numunesi D6,8	-	-	-	-	-	-	20,00
Akrilik bağlayıcı	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00
Silikon	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Film çatlama önleyici	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Sentetik tiner	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60
Bakteri önleyici zehir	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Yayılma sağlayıcı	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Akma, çökme önleyici	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Toplam	100	100	100	100	100	100	100

4.2.8 Kalsit/TiO₂ kullanım miktarının etkisi

Elde edilen optimum boyut dağılımındaki kalsit ile TiO₂ pigmentinin ikame edilebilirliği, 7 farklı kullanım miktarı ile araştırılmış ve optimum kullanım miktarı tespit edilmiştir. Uygulanan reçeteler Çizelge 4.9’da verilmiştir. K8,5 olarak kodlanmış olan boya reçetesi standart reçetedir ve reçete içerisinde % 8,5 oranında kalsit kullanıldığını ifade etmektedir. Diğer reçetelerde, kalsit miktarı % 4 olacak şekilde sistematik olarak artırılmış, aynı oranda TiO₂ azaltılmıştır. Yalnızca K4,5 reçetesinde orjinal reçetede ki orandan % 4 daha fazla TiO₂ kullanılmıştır. Boya üretimini takiben yoğunluk, viskozite sertlik, darbe dayanımı, yaş ovma direnci, örtücülük ve parlaklık analizleri yapılmış ve bu analizler neticesinde en uygun kalsit kullanım miktarı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.9 : Farklı miktarlardaki kalsit ve TiO₂ numuneleri ile yapılan boya reçeteleri.

Malzeme	Miktar, %						
	K4,5	K8,5	K12,5	K16,5	K20	K24,5	K28,5
Su	20,10	20,10	20,10	20,10	20,10	20,10	20,10
Donma önleyici	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Bakteri önleyici zehir	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Kalınlaştırıcı	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
SHMF	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Islatıcı- Dağıtıcı	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Köpük kesici	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
pH Düzenleyici	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Kalınlaştırıcı Kil	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Pigment-TiO ₂	32,0	28,0	24,0	20,0	16,5	12,0	8,00
Kalsit D1,7	4,5	8,5	12,5	16,5	20	24,5	28,50
Akrilik bağlayıcı	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00
Silikon	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Film çatlama önleyici	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Sentetik tiner	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60
Bakteri önleyici zehir	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Yayılma sağlayıcı	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Akma, çökme önleyici	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Toplam	100	100	100	100	100	100	100

4.2.9 Talk numuneleri ile gerçekleştirilen deneyler

Çalışmanın bu aşamasında talk dolgu maddesinin kalite ve kullanım miktarının, boya üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneyler su bazlı bir boya reçetesi baz alınarak gerçekleştirilmiştir. 3 farklı tip talk numunesi % 5, % 10 ve % 12,5 miktarlarında kullanılmış bu sayede hem talk numuneleri kendi aralarında karşılaştırılmış hem de reçete içerisinde bulunan kalsit dolgu maddesiyle ikame olanakları araştırılmıştır. Üretilen boyaların üzerinde ezilme inceliği, yoğunluk, viskozite, sertlik, parlaklık, örtücülük, yaş ovma testleri yapılmıştır. Bu testlerin sonuçları doğrultusunda talk malzemesinin kalite ve kullanım miktarı değişikliklerinin, boya üzerindeki etkileri görülmüş ve talk kullanım optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Reçete içeriği Çizelge 4.10'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.10 : Talk numuneleri ile yapılan boya reçeteleri.

Malzeme	Miktar,%									
	R0	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Su	20,10	20,10	20,10	20,10	20,10	20,10	20,10	20,10	20,10	20,10
Donma önleyici	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Bakteri önleyici	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Kalınlaştırıcı	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
SHMF	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Islatıcı- Dağıtıcı	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Köpük kesici	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
pH düzenleyici	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Kalınlaştırıcı Kil	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Pigment-TiO ₂	16,50	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Talk D	-	10,00	-	-	5,00	-	-	12,50	-	-
Talk Ekstra	-	-	10,00	-	-	5,00	-	-	12,50	-
Talk Süper Ekstra	-	-	-	10,00	-	-	5,00	-	-	12,50
Kalsit 2K	20,00	11,50	11,50	11,50	16,50	16,50	16,50	9,00	9,00	9,00
Akrilik bağlayıcı	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00
Silikon	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Film çatlama önleyici	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Sentetik tiner	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60
Bakteri önleyici	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Yayılma sağlayıcı	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Çökme önleyici	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Toplam	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

4.2.10 Bentonit esaslı katkı maddesi üretimi ve boyada kullanımı

Üretilcek olan Na-Bentonit esaslı katkı maddesinin boyaya pül (pasta) şeklinde katılması öngörülmüş, bentonit, %5 pülpte katı oranı (PKO) oluşturacak şekilde MgO ile karıştırılmıştır. MgO miktarının oluşan ürün üzerindeki etkisini ve optimum Na-Bentonit-MgO miktarını tespit edebilmek amacıyla 7 farklı Na-Bentonit-MgO oranı olacak şekilde karışımlar hazırlanmıştır. Bunun için Na-Bentonit, MgO ile kuru olarak karıştırıldıktan sonra bu karışım, saf su içerisinde 20.000 devir/dakika hız altında 10 dakika süreyle açılmıştır. Elde edilen ürünlerin zamana bağlı pH, viskozite ve zeta potansiyel değerleri kaydedilmiştir. Üretilen bentonit esaslı katkı maddesi ve ticari benzerleri ile yapılan boya reçeteleri Çizelge 4.11’de gösterilmiştir. Zeta potansiyel ölçümleri elektroforetik hareketliliğin ölçülmesi ve Smoluchowski denkleminde yerine konulması ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem tanelerin belirli bir elektrik enerjisi altında hareket hızlarının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntem

özellikle ince tane boyutlu ve stabil bir süspansiyon oluşturan malzemeler için uygundur, zira iri taneler topaklaşarak çökecek ve hareket hızı doğru bir şekilde ölçülemeyecektir (Kosmulski, 2009). Bu yöntemin iyonik şiddeti 0,1 M'a kadar olan ve oldukça seyreltik sıvılar için kullanılması önerilmektedir. Bununla beraber yeni üretilen bazı cihazlarla ölçüm alınabilen iyonik şiddet değeri 1 M'a kadar çıkmıştır. Bu yöntemin kullanılabilmesi için ayrıca ölçümü gerçekleştirilecek olan katı malzemenin kırılma indeksi ile ortamın kırılma indeksleri arasında yeterli derecede fark olmalı, dolayısıyla taneler görülebilmelidir. Konsantre süspansiyonların zeta potansiyel ölçümü için genellikle süspansiyonun küçük bir kısmı, süspansiyonun büyük kısmının santrifüj edilmesi sonucu elde edilen berrak kısım ile seyreltilmektedir. Seyreltme işleminin su veya süspansiyonun kendi berrak kısmı dışında herhangi bir sıvı ile yapılması durumunda denge halindeki tanelerin zeta potansiyel değerleri çok farklı olacağı için seyreltme işleminin sadece süspansiyonun berrak kısmı ile yapılması büyük önem arz etmektedir (Kosmulski, 2009). Bu tez çalışmasında süspansiyonlar santrifüj ile katı sıvı ayırımına tabi tutulmuş ve elde edilen berrak kısmın içerisine çok az miktarda katı kısım ilave edildikten sonra, seyreltilmiş süspansiyon karıştırılıp homojenize edilerek zeta potansiyel ölçümleri için kullanılmıştır.

Çizelge 4.11 : Farklı katkı maddeleri ile yapılan boya reçeteleri.

Malzeme	Miktar, %		
	Bentonit+1.5 %MgO*	Bentone EW*	Optigel CK*
Su	20,10	20,10	20,10
Donma önleyici	0,80	0,80	0,80
Bakteri önleyici zehir	0,30	0,30	0,30
Kalınlaştırıcı su tutucu	0,20	0,20	0,20
SHMF	0,20	0,20	0,20
Islatıcı- Dağıtıcı	0,30	0,30	0,30
Köpük kesici	0,35	0,35	0,35
pH düzenleyici	0,15	0,15	0,15
*Kalınlaştırıcı Kil	0,20	0,20	0,20
Pigment- TiO ₂	28,00	28,00	28,00
Kalsit D1.7	8,50	8,50	8,50
Akrilik bağlayıcı	37,00	37,00	37,00
Silikon	0,10	0,10	0,10
Film çatlama önleyici	0,80	0,80	0,80
Sentetik tiner	1,60	1,60	1,60
Bakteri önleyici zehir	0,30	0,30	0,30
Yayılma sağlayıcı	0,80	0,80	0,80
Akma, çökme önleyici	0,30	0,30	0,30
Toplam	100,0	100,0	100,0

4.2.11 TiO₂+kalsit+kalsine kaolen ile üretilen boyalar

Bu bölümde TiO₂, kalsit ve kalsine kaolen miktarları, boya içerisindeki minerallerin toplam ağırlık oranı sabit kalacak şekilde değiştirilmiş ve en uygun kullanım oranları tespit edilmiştir. Boya reçetelerinde dağıtıcı olarak sadece NaPAA kullanılmıştır. NaPAA miktarı önceki bölümlerdeki ayrıntılı etkileşim çalışmaları ve dağıtıcı gereksinim eğrisi dikkate alınarak belirlenmiştir. Farklı oranlarda TiO₂, kalsit ve kalsine kaolen'in kullanıldığı 22 adet reçete Çizelge 4.12'de verilmiştir. Minerallerin dışındaki boya hammaddeleri önceki bölümlerde kullanılan aynı hammaddelerdir. Bu hammaddelerin kullanım oranları bütün reçetelerde sabittir.

Çizelge 4.12 : Boya içerisinde kullanılan TiO₂, kalsit ve kalsine kaolen miktarları.

Reçete No	Miktar, %			
	TiO ₂	Kalsine kaolen	Kalsit	Toplam
0	12,2	12,2	12,2	36,6
1	12,0	24,6	0,0	36,6
2	12,0	0,0	24,6	36,6
3	14,0	22,6	0,0	36,6
4	14,0	0,0	22,6	36,6
5	16,0	20,6	0,0	36,6
6	16,0	15,3	5,3	36,6
7	16,0	10,3	10,3	36,6
8	16,0	5,3	15,3	36,6
9	16,0	0,0	20,6	36,6
10	18,0	18,6	0,0	36,6
11	18,0	0,0	18,6	36,6
12	20,0	16,6	0,0	36,6
13	20,0	0,0	16,6	36,6
14	22,0	14,6	0,0	36,6
15	22,0	0,0	14,6	36,6
16	24,0	12,6	0,0	36,6
17	24,0	0,0	12,6	36,6
18	26,0	10,6	0,0	36,6
19	26,0	0,0	10,6	36,6
20	28,0	8,6	0,0	36,6
21	28,0	0,0	8,6	36,6

Buna göre 0 olarak kodlanmış olan reçetede TiO₂, kalsine kaolen ve kalsit miktarları toplam %36,6 olacak şekilde eşit oranda karıştırılmıştır. 1 numaralı reçetede %12

TiO₂ ve %24,6 kalsine kaolen kullanılmış, hiç kalsit kullanılmamışken, 2 numaralı reçetede %12 TiO₂ ve %24,6 oranında kalsit kullanılmış ve hiç kalsine kaolen kullanılmamıştır.

4.2.12 TiO₂ ve kalsit numunelerinin temas açısı ölçümleri, yüzey enerji ve etkileşim kuvveti hesapları

TiO₂ ve kalsit numunelerinin temas açıları sessil damla (sessile drop) ve kapiler yükselme yöntemleri ile ayrı ayrı ölçülmüştür. Temas açılarının ölçümünde yüzey gerilim bileşenleri, vizkozite ve yoğunluk değerleri bilinen sıvılar kullanılmıştır. Kullanılan bu sıvılar ve bazı özellikleri Çizelge 4.13’de verilmiştir (Erbil, 2006). Sessil damla yöntemi için numuneler mikroskop camı üzerine homojen bir şekilde serilmiştir. Bunun için %1 PKO’da hazırlanan mineral süspansiyonları, petri kabı içerisindeki mikroskop camları üzerine, kap tamamen doluncaya kadar dökülmüştür. Daha sonra bu kap 50⁰ C’ye ayarlanan etüvde 1 gün süre ile kurumaya bırakılmıştır. Süre sonunda numune IR ışığı altında tekrar kurutularak yüzeydeki nem tamamen uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde elde edilen pürüzsüz yüzeyler üzerine her bir ölçüm için şırınga ucu ile 1’er damla sıvı damlatılmış ve temas açıları süreye bağlı olarak ölçülmüştür. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla sıvının yüzeye damlatılmasını takip eden 1.dakika sonundaki temas açıları dikkate alınmıştır.

Çizelge 4.13 : Çalışmada kullanılan sıvıların yüzey gerilim bileşenleri.

Sıvı	γ_{SG}	γ_{SG}^d	γ_{SG}^p	γ_{SG}^{LW}	γ_{SG}^{AB}	γ_{SG}^+	γ_{SG}^-
Su	72,8	21,8	51,0	21,8	51,0	25,5	25,5
Etilen glikol	48,0	-	-	29,0	19,0	1,92	47,0
Formamid	58,0	39,5	18,5	39,5	19,0	2,28	39,6
Metilen İyodür	50,8	48,5	2,3	50,8	0,0	0,0	0,0
α -Bromonaftalin	44,4	47,0	0,0	44,4	0,0	0,0	0,0

Kapiler yükselme deneyi, silindir bir kap içerisine kuru olarak paketlenmiş numunelerin sıvı içerisine daldırılması sonucunda, sıvının silindir içerisindeki yükselmesi dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde paketlenme şekli büyük önem arz etmektedir. Her bir numune için en az 4 farklı sıvıda ölçüm alınmıştır. Bu durumda her bir sıvı için aynı şekilde paketlenmiş numunelerle

çalışmak gerekmektedir. Bunun için 0,5 g miktarında tartılan TiO_2 numuneleri el ile yaklaşık 5 cm'lik bir mesafe içerisinde zemine 100 defa hafifçe vurularak paketlenmiştir. Kalsit için de benzer yöntem izlenmiş ancak gerek boyut gerekse özgül ağırlık farkından dolayı daha gevşek bir yapı elde edildiği için, işlemin sonunda numune silindir bir çubukla sıkıştırılmış ve uygun bir paketlenme elde edilmiştir.

Ölçüm işlemi sırasında numune dolu silindir kabın ağırlık değişimi süreye bağlı olarak kaydedilmektedir. Ölçüm sonucunda her bir sıvı için, süreye bağlı olarak değişen silindirin ağırlığını gösteren grafikler elde edilmiş ve bu grafiklerin eğiminden yararlanarak Washburn denklemi ile temas açıları hesap edilmiştir.

Her iki yöntem sonucunda elde edilen temas açıları denklemlerinde yerlerine konularak TiO_2 ve kalsit için yüzey gerilim bileşenleri hesap edilmiştir. Yüzey gerilim bileşeninin LW bileşeni ile Hamaker sabitleri tespit edilmiştir. Daha sonra denklem yardımıyla mesafeye bağlı olarak TiO_2 ve kalsit arasındaki kuvvet etkileşimi hesaplanmıştır.

4.2.13 AFM ile boya film yüzeylerinin analizleri

Topografya çalışmaları, TiO_2 , kalsine kaolin ve kalsit içeren boyaların, örtücülük kartlarına 200 mikron yaş film kalınlığı oluşturacak şekilde uygulanmasından sonra elde edilen kuru boya filmleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kartlar 1 cm^2 boyutunda kesilmiş ve çift taraflı bant yardımı ile ölçüm alanına yerleştirilecek manyetik tutucuya yapıştırılmıştır. Ölçümler “non contact” mode ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cantilever modeli NSC-15'tir. Üçgen şeklinde olan bu cantileverin ölçüm ucu (probe), 20-25 mikron yüksekliğinde fosfor dolgulu silisyumdur. Cantileverin uzunluğu 125 mikron, genişliği 35 mikron ve kalınlığı 4 mikrondur. Bu cantileverin yay sabitinin minimum değeri 20 N/m, maksimum değeri 75 N/m ve ortalama değeri ise 40 N/m'dir. Rezonans frekansının minimum değeri 265 kHz, maksimum değeri 400 ve ortalama değeri 325 kHz'dir. Ölçümler sırasında özellikle “Faz” resimleri dikkate alınmıştır. Faz resmi, AFM içinde yumuşak ve sert bölgeler arasında bir kontrast (tezat) gösterebilen tek uygulamasıdır. Polimer çalışmalarında özellikle bu “mode” kullanılmaktadır. Boya filmleri için de özellikle mineral taneler ve bağlayıcı arasında net bir fark göstereceğinden tercih edilmektedir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

5.1 Tekli Mineral Sistemleri

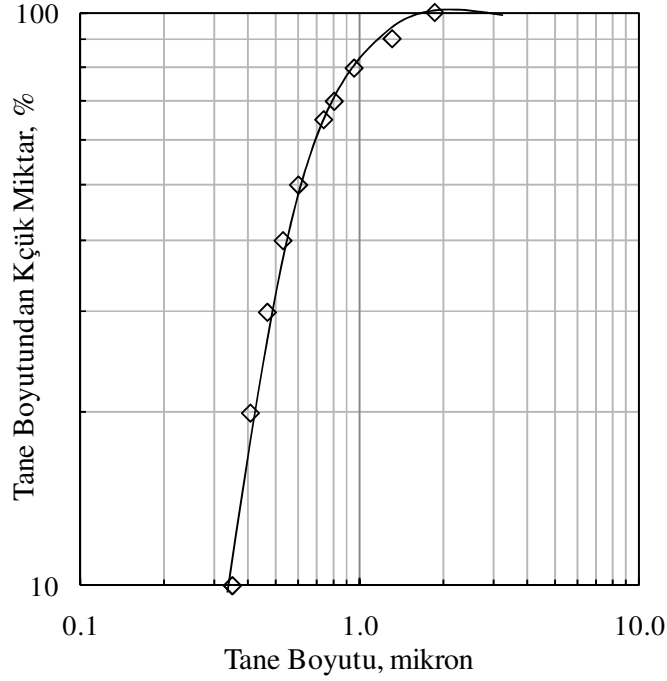
Bu bölümde TiO_2 , kalsit ve kalsine kaolen minerallerinin karakterizasyon sonuçları ve bu malzemelerin NaPAA ile olan etkileşimleri ayrıntılı olarak verilmiştir. Her bir mineral için aynı PKO'da ayrı ayrı gerçekleştirilen deney sonuçları ayrı başlıklar altında verilmiştir.

5.1.1 TiO_2 /NaPAA etkileşimleri

TiO_2 'nin NaPAA ile olan etkileşim sonuçları TiO_2 karakterizasyonundan sonra ayrıntılı olarak irdelenmiştir. Bu bölümde TiO_2 'nin NaPAA yokluğunda, farklı NaPAA konsantrasyonlarında ve farklı pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon, zeta potansiyel ve viskozite değişimleri sunulmuştur.

5.1.1.1 TiO_2 süspansiyonlarının karakterizasyonu

TiO_2 karakterizasyon çalışmalarında öncelikle tane boyutu ve yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Fritsch marka lazer tane boyut ölçüm cihazı ile ölçülen tane boyut dağılımı Şekil 5.1'de verilmiştir. Buna göre TiO_2 'nin d_{50} boyutu 0,6 mikron ve d_{80} boyutu ise 0,95 mikron olarak bulunmuştur. Üretici firmanın teknik bilgi föylerinde belirtilen ortalama tane boyutu 0,2 mikrondur. Burada bulunan nispeten iri tane boyutları, TiO_2 taneleri arasında, mekanik karıştırma ile giderilemeyecek derecede bir aglomerasyonun varlığına işaret etmektedir. Bununla beraber tane boyut ölçüm cihazının ölçüm aralığı her ne kadar 0-300 mikron olsa da, 0,2 gibi çok ince bir boyutu hassas bir şekilde ölçmemektedir.



Şekil 5.1 : Deneylerde kullanılan TiO₂ pigmentinin boyut dağılım eğrisi.

TiO₂ pigmentinin yüzey alanı “Monosorb” cihazında BET modeline göre N₂ adsorpsiyonu yöntemi ile belirlenmiştir. Farklı zamanlarda beş farklı ölçüm alınmış ve bu ölçümlerin ortalaması olan 18.14 ± 1 m²/g, TiO₂'nin yüzey alanı olarak kaydedilmiştir. Burada bulunan yüzey alanı değeri, literatürde benzer TiO₂ pigmentleri için verilen değerlere yakın bir değerdir. TiO₂'nin BET modeline göre yüzey alanını Farrokhpay (2005) 19 m²/g; Taylor ve diğ. (2001) 8 m²/g ve 9,2 m²/g; Fazio ve diğerleri (2008) 28 m²/g; Malgat ve diğ. (2004) 15 m²/g, Allen ve diğ. (2004) 12,5 m²/g; Boisvert ve diğ. (2000) 15 m²/g; Zupancic ve diğ. (1997) 17,5 m²/g ve Fujitani (1996) 16 m²/g olarak tespit etmişlerdir.

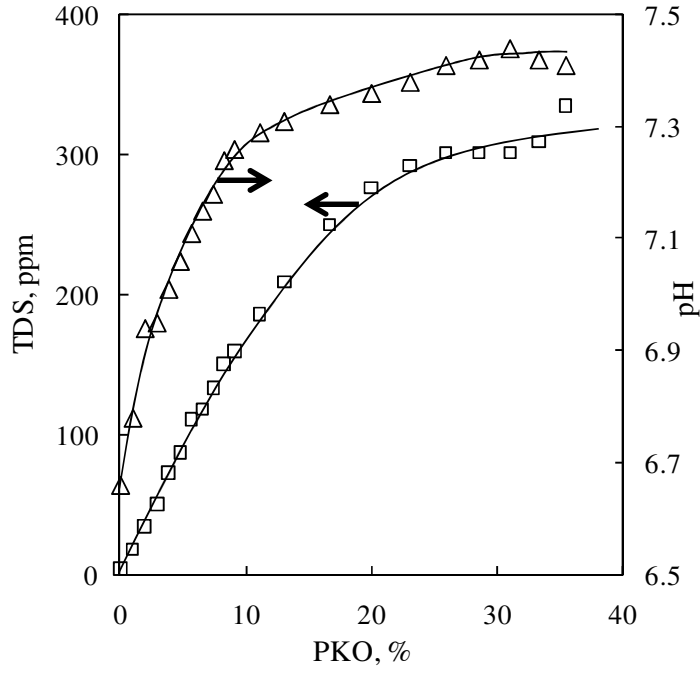
Tane boyutu ve yüzey alanı ölçümlerinden sonra TiO₂ süspansiyonları karakterize edilmiştir. TiO₂ süspansiyonlarının pH ve TDS değerleri her bir PKO için zamana bağlı olarak kaydedilmiş, yaklaşık 10 dakikalık bir süre içerisinde gerek pH gerekse TDS değerlerinin sabitlendiği görülmüştür. Çizelge 5.1'de 20 farklı PKO'da gerçekleştirilen çalışmaların sonucu toplu olarak görülmektedir. Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'de ise PKO'ya bağlı TDS, pH ve viskozite eğilimleri sırasıyla görülmektedir. Viskozite ölçümleri Brookfield DVII+ cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.1 : TiO₂ süspansiyonlarının 25 °C’de PKO’ya bağlı pH, TDS ve viskozite değerleri.

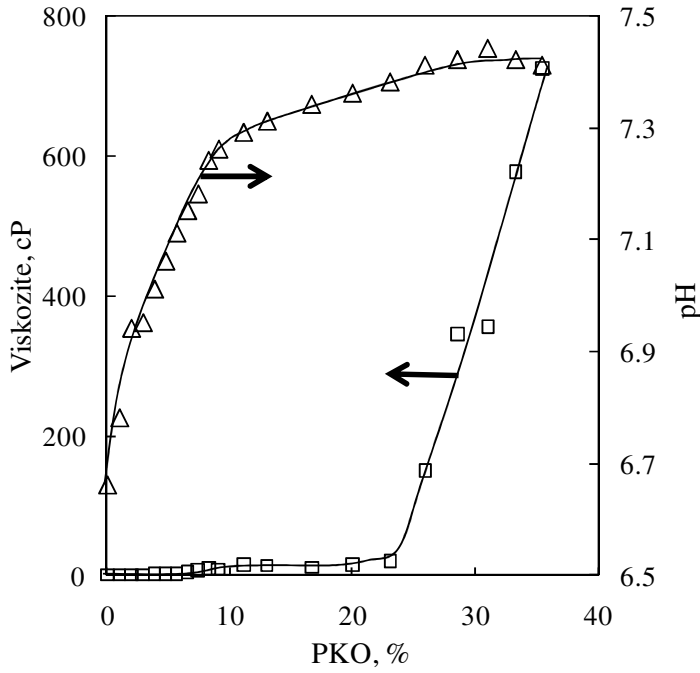
PKO, %	Toplam Çözünen Madde Miktarı, TDS, ppm	pH	Viskozite, cP (6 s ⁻¹ kesme gerilimi)
0,0	4	6,66	1,00
1,0	18	6,78	1,06
2,0	34	6,94	1,06
2,9	50	6,95	1,10
3,8	73	7,01	2,32
4,8	87	7,06	2,08
5,7	111	7,11	2,32
6,5	118	7,15	4,28
7,4	133	7,18	6,97
8,3	150	7,24	10,88
9,1	160	7,26	8,56
11,1	186	7,29	16,26
13,0	209	7,31	13,94
16,7	250	7,34	11,74
20,0	276	7,36	16,14
23,1	292	7,38	20,91
25,9	301	7,41	150,49
28,6	301	7,42	345,49
31,0	301	7,44	356,08
33,3	309	7,42	576,52
35,5	335	7,41	724,89

Buna göre, TDS ve pH değerleri %25 PKO’dan sonra sabitletme eğilimi göstermektedir. Viskozite değerinin ise %25 PKO’ya kadar yavaş bir hızla arttığı, bu noktadan sonra ise ani bir şekilde yükselişe geçtiği gözlenmiştir.

TiO₂’nin farklı polimerler içerisindeki reolojik davranışlarının incelendiği bir çalışmada TiO₂’nin polibüten içerisinde PKO= %0,4-20 arasında olacak şekilde viskoziteleri ölçülmüştür. Farklı kesme gerilimlerinde alınan ölçümler incelendiği zaman PKO arttıkça yavaş yavaş artan viskozite değerleri yaklaşık olarak %15 PKO’dan sonra hızlı bir şekilde artmış ve %20 PKO’da %0,4’e göre yaklaşık 50 kat artmıştır (Harzallah ve Dupuis, 2003).



Şekil 5.2 : TiO₂ süspansiyonlarının PKO'ya bağlı TDS ve pH değişimleri.



Şekil 5.3 : TiO₂ süspansiyonlarının PKO'ya bağlı viskozite ve pH değişimleri.

Düşük PKO oranlarında TiO₂ tanecikleri arasındaki bağ kuvvetleri heterojendir. Yani bazı bölgelerde iki tane arasındaki etkileşim kuvvetli iken, süspansiyonun bazı bölgelerinde benzer iki tane arasındaki etkileşim zayıf olabilmektedir. Bu zayıf

etkileşim viskozite ölçümleri ile, kesme geriliminin artmasıyla ani olarak azalan akma gerilimi veya viskozite değerleri ile tespit edilebilmektedir. PKO arttıkça süspansiyondaki tane sayısı artmaktadır. Bu şekilde taneler birbirlerine daha fazla yaklaşmakta ve düşük konsantrasyonda var olan heterojen etkileşim, homojen bir etkileşim halini almaktadır. Bu noktada taneler arasındaki bu ağ yapının kırılabilmesi için gerekli olan kuvvetin yanı sıra, bu tanelerin birbirinden yeterince uzaklaşabilmesi için de bir ek kuvvete ihtiyaç duyulmaktadır. Bu şekilde elde edilen akma gerilimi yüksek PKO'ya sahip sistemler için daha fazla olmaktadır (Zhou ve diğ., 1999).

Guo ve diğ. (2003), TiO_2 taneleri arasındaki PKO'ya bağlı bu etkileşimi, akma gerilimi ve gerilimin eğilimine bağlı olarak tespit etmişlerdir. Akma gerilimi değerleri yaklaşık %40 PKO'dan sonra hızlı bir şekilde artış göstermiştir. Gerilimin eğilimleri ise PKO'ya bağlı olarak azalmıştır. Bu durum düşük PKO'larda taneler arasında var olan heterojen bağ kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır (Guo ve diğ., 2003).

PKO arttıkça ve tane boyutu düştükçe akma gerilimi artmaktadır. Bu durum Zhou ve diğ. (1999) tarafından Al_2O_3 ile gerçekleştirdikleri çalışmada da belirtilmiş, PKO'nun artması ile beraber akma geriliminin eksponansiyel bir şekilde arttığı tespit edilmiştir (Zhou ve diğ., 1999). Akma gerilimi ve PKO arasındaki bu eksponansiyel ilişki ZrO_2 ve Al_2O_3 için de tespit edilmiştir (Subbanna ve diğ., 1998). Zhou ve diğ. (1999) ayrıca, aynı hacim konsantrasyonunda bulunan dar ve geniş boyut dağılım aralığındaki taneler için yapmış oldukları karşılaştırmada, geniş boyut dağılımındaki tanelerle oluşturulan süspansiyonların daha yüksek bir akma gerilimine sahip olduklarını tespit etmişlerdir.

Şekil 5.4'de TiO_2 'nin zeta potansiyel-pH profili ve pH'ya bağlı olarak değişen akma gerilimi değerleri görülmektedir. TiO_2 'nin doğal pH'sı yaklaşık 7,5, eş yük noktası (iep) ise 7,7 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde kaplanmış TiO_2 'ler için literatürde 6,7 (Nsib ve diğ., 2007), 7,3 (Hulden ve Sjoblom, 1990), 7,5 (Farrokhpay, 2004), 7,8 (Svanholm ve diğ., 1997), 7,9 (Pochard ve diğ., 2003) ve 8,0 (Morris ve diğ., 1999) gibi farklı iep değerleri verilmektedir. Akma gerilim değeri görüldüğü gibi iep civarında maksimum olmaktadır. Bu noktanın altında ve üstünde akma gerilim değeri düşüş eğilimindedir. Nsib ve diğ. (2007) iep değeri 6,7 olan alumina kaplı TiO_2 ve farklı molekül ağırlığındaki sodyum polimetakrilatlarla yaptıkları çalışmada akma

gerilimi ile doğru orantılı olan viskozite değerinin iep civarında maksimum olduğunu, sodyum polimetakrilat adsorpsiyonu ile iep’de sola doğru bir kaymanın gerçekleştiğini, buna bağlı olarak maksimum viskozite değerinin elde edildiği pH değerinin de sola doğru kaydığını tespit etmişlerdir.

Şekil 5.5’de aynı pH değerlerinde elde edilen akma gerilimi değerleri ile zeta potansiyel değerlerinin karelerinin birbirleri ile olan ilişkisi görülmektedir. Bu doğrusal grafikte akma geriliminin 0 olduğu nokta olan 62.42 mV değeri kritik zeta potansiyeli olarak tespit edilmiştir Literatürde, akma gerilimi ile DLVO kuvvetleri arasında genel olarak bir lineer ilişkinin var olduğu belirtilmektedir.

(5.1) nolu denklemde akma gerilimi ve zeta potansiyel arasındaki ilişki görülmektedir (Larson, 1999).

$$\tau_y = \frac{\Phi^2}{a} \left(\frac{A_{121}}{12D_0^2} - \frac{C_k}{D_0} \zeta^2 \right) \quad (5.1)$$

τ_y =Akma gerilimi, din/cm²

Φ =Hacimce katı oranı

a =Ortalama tane çapı, nm

A_{121} = Su içindeki tanenin hamaker sabiti

D_0 =Taneler arasındaki mesafe, m

ζ =Zeta potansiyel, mV

$$C_k = 2\pi\epsilon\epsilon_0 \ln \left(\frac{1}{1-e^{-\kappa D_0}} \right)$$

ϵ =Suyun dielektrik sabiti=80, 1

ϵ_0 = Vakumun geçirgenliği=8, 85x10⁻¹² F/m

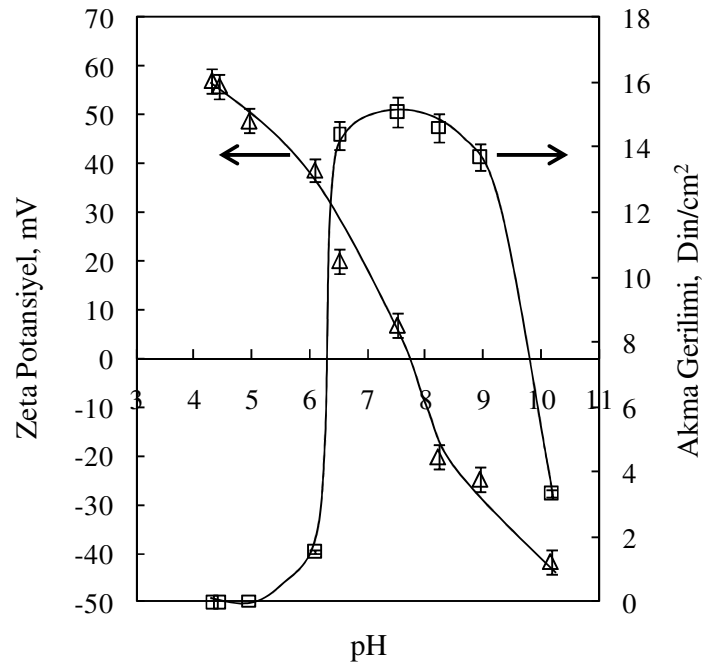
κ =Debye-Huckel parametresi, nm

Denklemde akma gerilimi 0 olarak alınırsa (5.2) nolu denklem elde edilir.

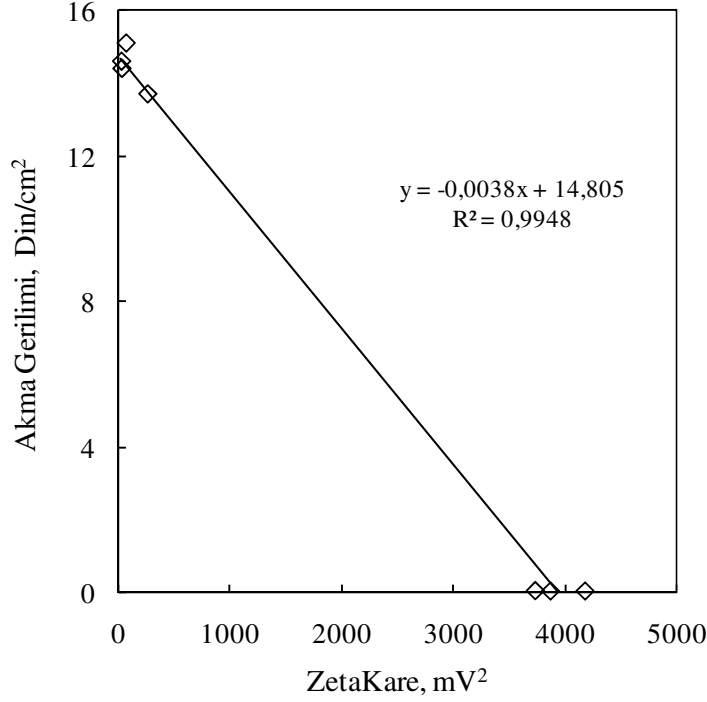
$$\zeta = \sqrt{\frac{A_{121}}{12D_0C_k}} \quad (5.2)$$

Akma geriliminin 0 olduğu nokta flokülasyon-dispersiyon geçiş noktası olarak bilinmekte ve burada elde edilen zeta potansiyel değeri kritik zeta potansiyel değeri olarak kabul edilmektedir. Kritik zeta potansiyel değerinde, taneler arasındaki Van

der Waals çekim kuvvetleri ile elektrostatik itme kuvvetlerinin birbirini dengelediği ve bu noktadan sonra tanelerin dispers faza geçeceği düşünülmektedir. Leong ve Ong (2003) akma gerilimi ve zeta potansiyel yöntemi ile kritik zeta potansiyel değerini anataz tip TiO_2 için 47 mV, Al_2O_3 için ise 37 mV olarak bulmuşlar ve bu malzemelerin Hamaker sabitleri arasındaki oranı 2,2 olarak tespit etmişlerdir. Merino ve Hernandez (2007) aynı yöntemi kullanarak anataz tip TiO_2 için kritik zeta potansiyelini 32 mV ve Hamaker sabitini de $4,4 \times 10^{-20}$ olarak tespit etmişlerdir.



Şekil 5.4 : TiO_2 'in pH'ya bağlı zeta potansiyel ve akma gerilimi profilleri.



Şekil 5.5 : TiO₂ için akma gerilimi-zeta potansiyel değerinin karesi ilişkisi.

Hamaker sabiti, çözelti derişimi (10^{-2} M), kritik zeta potansiyeline ve taneler arasındaki etkileşim mesafesine bağlı olarak (5.2) nolu denklem yardımıyla bulunmuştur. Van der Waals çekim kuvvetlerinin yaklaşık 12 nanometrelik bir mesafeye kadar etkili olduğu bilinmektedir. Buna göre $D_0=11$ nm için Hamaker sabiti $6,23 \times 10^{-20}$ J olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değer literatürdeki modeller ve diğer çalışmalarda bulunan sonuçlarla uyumludur. Rutil TiO₂ için Hamaker sabiti 4×10^{-20} J ile 9×10^{-20} J arasında değişmektedir. Literatürde Hamaker sabitinin tespiti için bir takım farklı metotlar önerilmiştir (Hernandez F.J.R., 1994). Hamaker sabiti ayrıca AFM (Das ve diğ., 2007) ve elipsometri (Bergstroem ve diğ., 1999) yöntemlerinin kullanılması ile de bulunabilmektedir.

Merino ve diğ. (2007) akma gerilimi-zeta potansiyel yöntemini kullanarak anataz TiO₂ için Hamaker sabitini $3,71 \times 10^{-20}$ J olarak bulmuşlar, literatürdeki değerlerin 6×10^{-20} ile 9×10^{-20} aralığında olduğuna dikkat çekerek farklılığın, ilgili literatürdeki TiO₂'lerin rutil tipi olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Ong ve diğ. (2008) Na-PAA konsantrasyonuna bağlı olarak kritik zeta potansiyel değerinin dolayısı ile taneler arasındaki Van der Waals kuvvetinin azaldığını tespit etmişlerdir. Bunun sebebi, taneler arasındaki mesafenin polimer adsorpsiyon tabaka

kalınlığının artmasıyla orantılı olarak artması olduğu belirtilmiştir (Ong ve diğ., 2008).

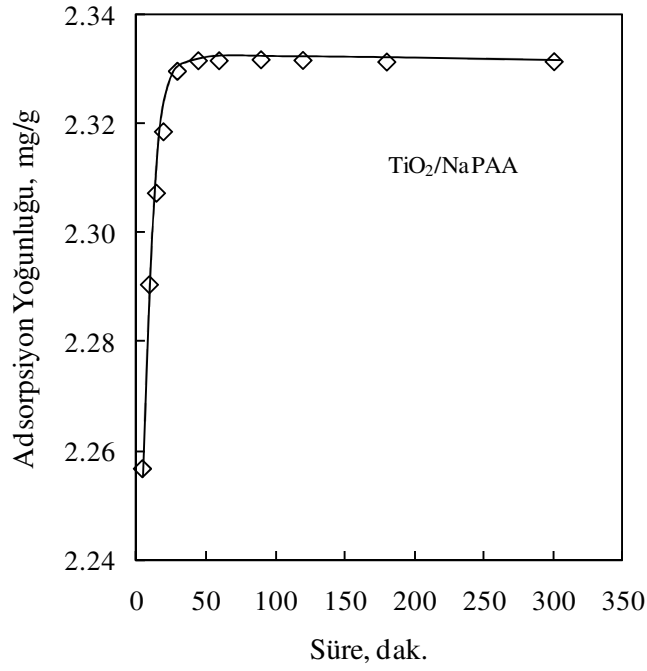
Li ve diğ. (2009) ise malzemenin süspansiyon içinde şişme basıncının belirlenmesi sonucunda Hamaker sabitinin tespit edilmesine dayanan bir yöntem uygulamışlardır. Farklı yüzey potansiyellerine sahip 36 değişik montmorillonit numunesi ile çalışılmış ve Hamaker sabitinin yüzey potansiyeline bağlı olduğu tespit edilmiştir (Li ve diğ., 2009). Bazı malzemeler için vakum ve su ortamında tespit edilen Hamaker sabitleri Çizelge 5.2’de görülmektedir (Ackler ve diğ., 1996, Ottewill ve Rastogi, 1960). Hamaker sabiti malzemelerin ve ortamın dielektrik sabiti ve kırılma indekslerine (n) bağlı olduğu kadar ortamın absorpsiyon frekans değerine de bağlıdır. Bu şekilde örneğin vakum ve su ortamında bulunan aynı malzemelerin hamaker sabitleri birbirinden oldukça farklı olabilmektedir.

Çizelge 5.2 : Bazı malzemelerin vakum ve su ortamlarındaki Hamaker sabitleri $A \times 10^{-20}$.

Malzeme	Vakum, n=1,0	Su n=1,3
Rutil TiO_2 , n=2,6	18,1	6,0
Al_2O_3 n=1,75	14,5	2,8
SiO_2 , n=1,5	6,6	0,2
Mika, n=1,56	7,0	0,3
Si_3N_4 , n=2	17,4	4,5
Kalsit, n=1,5	10,1	2,23
Kaolen, n=1,5		1-7

5.1.1.2 Adsorpsiyon kinetiği

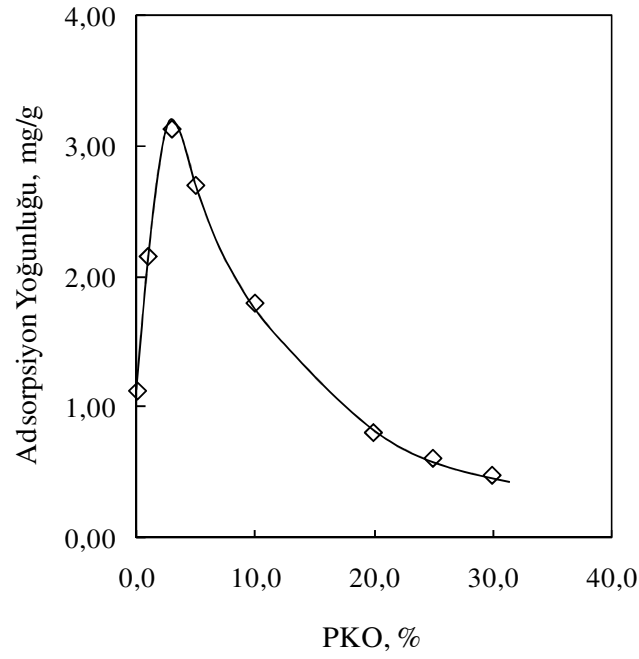
Adsorpsiyon kinetiğinin ortaya çıkartılabilmesi için, yapılan ön çalışmalar sonucunda en uygun PKO olarak görülen %30 PKO’da 5-1440 dakika arasında 12 farklı sürede adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. %30 PKO değeri, boyadaki katı oranı ve yapılacak testlerin gerektirdiği katı oranları dikkate alınarak belirlenmiştir. Deney sonucu Şekil 5.6’da görülmektedir. Buna göre yaklaşık 45 dakikalık bir süre sonunda NaPAA adsorpsiyonunun dengeye ulaştığı görülmüştür. Benzer eğilim Farrokhpay (2004) tarafından da tespit edilmiş, yaklaşık 20 dakikalık bir süre içerisinde adsorpsiyonun maksimum olduğu bulunarak, adsorpsiyon izoterm çalışmalarında 45 dakikalık süre sabitlenmiştir.



Şekil 5.6 : %30 PKO’da hazırlanan TiO_2 üzerine NaPAA adsorpsiyonu için elde edilen adsorpsiyon kinetiği (Ek Çizelge A.1).

5.1.1.3 Düşük PKO aralığında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri

%0.1-30 PKO aralığında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinin sonucu Ek Çizelge A.2’de, PKO’ya bağlı adsorpsiyon yoğunluğunun değişimi de Şekil 5.7’de görülmektedir. Buna göre en düşük iki PKO konsantrasyonu hariç PKO arttıkça beklendiği gibi adsorpsiyon yoğunluğu azalmaktadır.



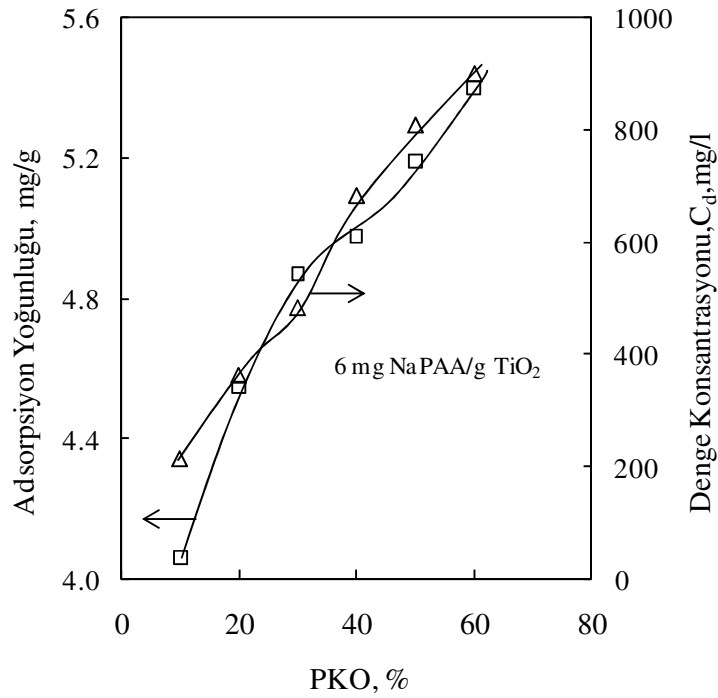
Şekil 5.7 : % 0,1-30 PKO aralığında TiO_2 üzerine NaPAA adsorpsiyonu için PKO'ya bağlı adsorpsiyon yoğunluğu değişimi (Ek Çizelge A.2).

5.1.1.4 Yüksek PKO aralığında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri

Bu aşamada %10-60 gibi yüksek PKO aralığında 6 mg NaPAA / g TiO_2 ve 8000 mg/l olacak şekilde iki farklı NaPAA konsantrasyonunda çalışılmıştır. 6 mg NaPAA / g TiO_2 gram TiO_2 başına 6 mg NaPAA ilave edildiğini göstermektedir. Çizelge 5.3 ve Şekil 5.8'de PKO'ya bağlı adsorpsiyon sonuçları görülmektedir. Buna göre PKO arttıkça adsorpsiyon yoğunluklarının da arttığı görülmektedir. Bunun nedeni her bir PKO için birim TiO_2 başına aynı NaPAA miktarının süspansiyonda sabit hacimde olması ve böylece başlangıç konsantrasyonlarının PKO ile orantılı olarak artmasıdır. PKO ile adsorpsiyon yoğunluğu ve denge konsantrasyonu arasında izlenen lineer ilişkiler, NaPAA miktarının birim TiO_2 başına olacak şekilde yani PKO arttıkça eklenen NaPAA miktarının da artırılması esasına göre eklenmesinin, farklı PKO çalışmaları için uygun olmadığını göstermiştir.

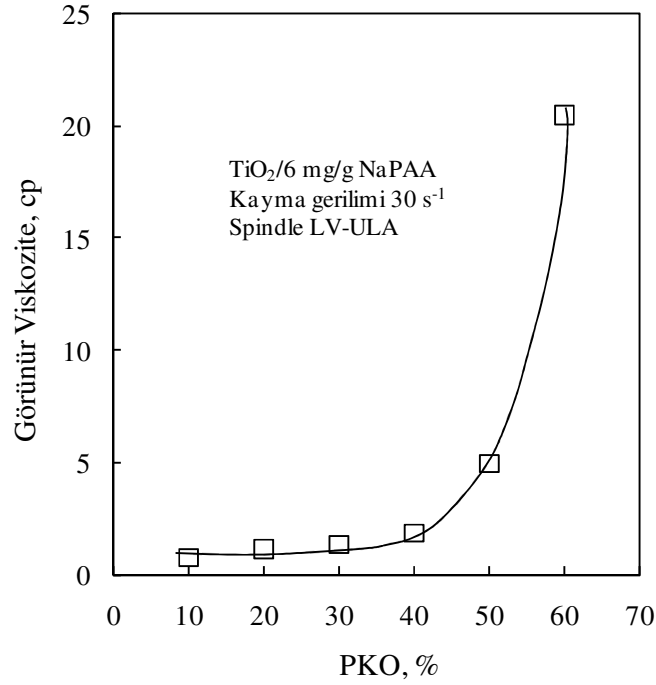
Çizelge 5.3 : %10-60 PKO aralığında 6 mg NaPAA /g TiO₂ başlangıç konsantrasyonunda yapılan adsorpsiyon deney sonuçları.

PKO, %	pH	ZP, mV	Spesifik İletkenlik, $\mu\text{mhos/cm}$	C _i , mg/l	C _d , mg/l	Adsorpsiyon Yoğunluğu, mg/g
10	9,20	-64,1	474	666,67	215,27	4,06
20	9,18	-57,4	831	1500,00	363,50	4,55
30	9,08	-52,6	1500	2571,43	483,63	4,87
40	8,89	-52,3	2170	4000,00	682,74	4,98
50	8,93	-52,1	3060	6000,00	807,96	5,19
60	8,74	-48,6	4180	9000,00	899,34	5,40



Şekil 5.8 : %10-60 PKO aralığında 6 mg/g NaPAA başlangıç konsantrasyonunda elde edilen PKO'na bağlı adsorpsiyon yoğunluğu ve denge konsantrasyonu değişimi.

Şekil 5.9'da PKO'ya bağlı viskozite değişimleri görülmektedir. Burada da NaPAA miktarı birim TiO₂ başına eklenmiş olduğu için sağlıklı bir karşılaştırma yapılamasa da, viskozitenin %40 PKO'ya kadar sabit olduğu, bu noktadan sonra artma eğiliminde olduğu görülmektedir.

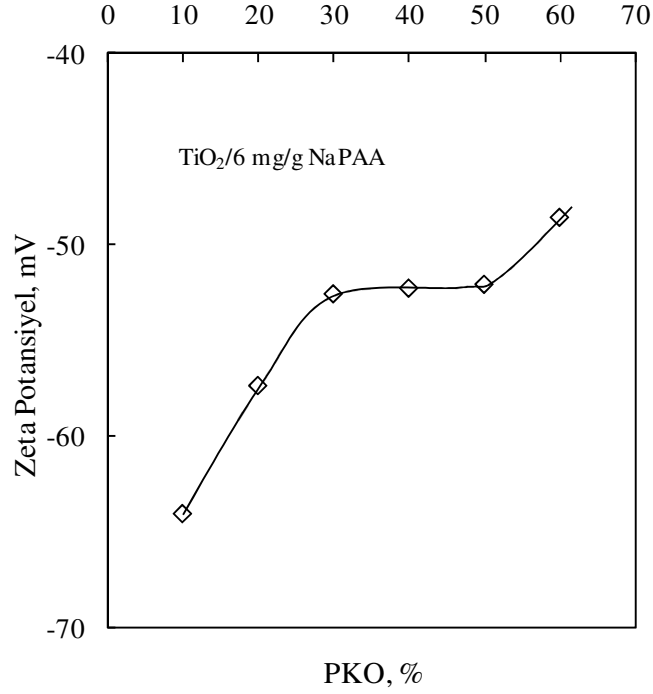


Şekil 5.9 : %10-60 PKO aralığında 6 mg NaPAA/g TiO₂ başlangıç konsantrasyonunda elde edilen numunelerin PKO'ya bağlı viskozite değişimi.

Şekil 5.10'da PKO'ya bağlı zeta potansiyel değerleri görülmektedir. Zeta potansiyel ölçümleri, adsorpsiyon sonucunda santrifüj ile katı-sıvı ayrımı yapılarak elde edilen berrak kısımda ölçüm alınabilecek yeterli büyüklük veya miktarda tane yoksa, katı kısımdan bir toplu iğne ucu büyüklüğünde TiO₂ tanesinin berrak kısma eklenmesi neticesinde elde edilen süspansiyon üzerinde gerçekleştirilmiştir. Burada PKO oranı arttıkça zeta potansiyel değerlerinin düştüğü görülmektedir. Özellikle %10 PKO ve %60 PKO arasındaki zeta potansiyel farkı dikkate değerdir. %40 PKO'dan sonraki viskozite artışı ile zeta potansiyel değerleri birbirini doğrulamaktadır. Ayrıca Çizelge 5.3'de görülebileceği gibi pH değerleri, PKO'ya bağlı olarak düşüş eğilimindedir. Bu da zeta potansiyel değerleri ile uyumlu bir eğilimdir. NaPAA su içerisine konulduğu zaman Na⁺ iyonu suya salınmakta ve yerine sudan H⁺ iyonu alarak poliakrilik asit (PAA) halini almaktadır. Bu şekilde NaPAA eklendiği sistemlerin pH değerini artırma eğilimindedir. TiO₂ için NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak pH değeri 7,75'lerden 9 civarlarına kadar çıkmakta bu pH değeri civarında pik yapıp az oranda düşme eğilimine geçmektedir. Yani sistem çok fazla NaPAA varlığında etkin mekanizmasının tersi bir davranış göstermektedir. PKO'ya bağlı olarak pH

değerlerinin azalması her bir PKO değeri için başlangıç NaPAA değerlerinin pik noktasını aşan konsantrasyonlara denk geldiğini göstermektedir.

Bütün bunların yanında PKO'ya bağlı adsorpsiyon yoğunluğunun artması, zeta potansiyel, pH ve viskozite değerleri ile çelişkili bir durum olarak ortaya çıksa da, bu noktada muhtemel adsorpsiyon şeklinin ortaya çıkartılması ve göz önünde bulundurulması önem arz etmektedir. NaPAA siteleri az taneli ortamlarda tanenin tüm yüzeyini homojen tek bir tabaka halinde sarabilir. Bu şekilde NaPAA'nın negatif zeta potansiyel oluşturma kuvveti etkin bir şekilde kullanılacaktır. Yüksek adsorpsiyon yoğunluğunun olduğu yüksek PKO değerlerinde PAA, yoğun tane birikimi karşısında belli tanelerin üzerine çok katmanlı bir yapı oluşturacak şekilde adsorbe olurken, bir çok tane yüzeyi ise NaPAA tarafından tam olarak kaplanamayacaktır. Bu şekilde toplam tane sayısına oranla çok daha az sayıda tane NaPAA tarafından yoğun bir şekilde yüklenmişken ve toplam adsorpsiyon yoğunluğunun yüksek olmasına rağmen, tanelerin genelinde NaPAA adsorpsiyonu tam olarak sağlanamamış olabilir. Bu etkileşim, yüksek PKO değerlerinde düşük olan zeta potansiyel değerlerini açıklamaktadır. PKO artışı ile orantılı olarak başlangıç ve denge konsantrasyon değerlerinin de arttığı görülmektedir. Yüksek polimer konsantrasyonunda iletkenlik değerlerinin de bir hayli yükseldiği görülmektedir. Bu durumda çift tabaka sıkışacak ve zeta potansiyel değeri de azalacaktır. Ayrıca yüksek yoğunlukta polimer ile kaplanmış TiO_2 taneleri arasında sterik itme etkisinin aksine oluşabilecek polimer köprüleri sayesinde topaklaşma görülebilir. Bunun sonucunda viskozite artışı gerçekleşmektedir (Liufu ve diğ., 2005). Yüksek polimer konsantrasyonunda görülen bu topaklaşma polimerin molekül ağırlığı arttıkça daha fazla olmakta, viskozite artışı çok daha keskin bir şekilde görülmektedir (Cesarano ve Aksay, 1988).



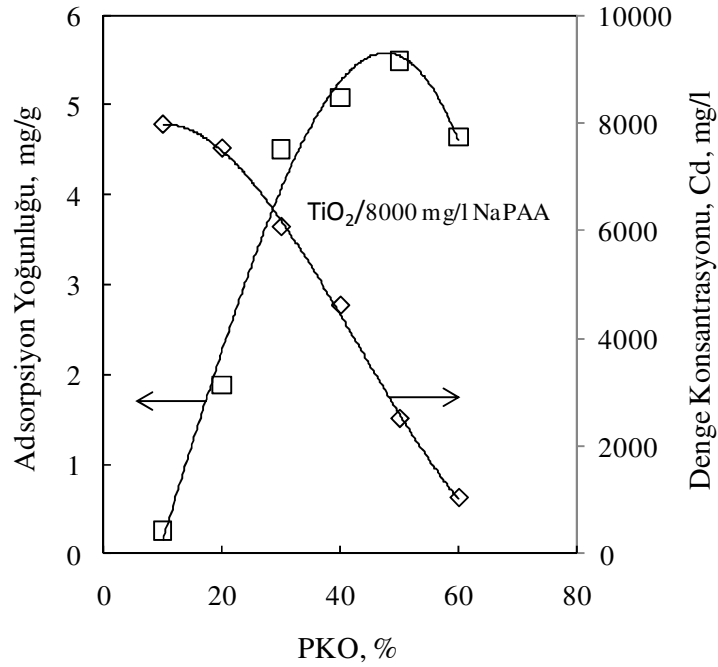
Şekil 5.10 : %10-60 PKO aralığında 6 mg/g NaPAA başlangıç konsantrasyonunda elde edilen numunelerin PKO'ya bağlı zeta potansiyellerinin değişimi.

PKO arttıkça taneler arasındaki boşluklar azalacaktır. Dolayısıyla polimerlerin bu boşluklara girip adsorbe olma şansı da azalacaktır. PKO arttıkça görülen zeta potansiyel düşüşünün bir diğer sebebi de bu mekanizmadır (Sato ve diğ., 2007).

Çizelge 5.4 ve Şekil 5.11'de bir önceki çalışmadaki PKO değerlerinde, 8000 mg/l NaPAA başlangıç konsantrasyonunda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasının sonuçları görülmektedir. PKO artışına bağlı olarak burada da adsorpsiyon yoğunluklarında bir artış görülmektedir. Bu artışın muhtemel sebebi, 6mg/g başlangıç konsantrasyonunda açıklanmaya çalışıldığı gibi, polimerin farklı adsorplanma şekillerinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 5.4 : %10-60 PKO aralığında 8000 mg/l NaPAA başlangıç konsantrasyonunda yapılan adsorpsiyon deney sonuçları.

PKO, %	C _i , mg/l	C _d , mg/l	Adsorpsiyon Yoğunluğu, mg/g
10	8000	7971.24	0.26
20	8000	7528.76	1.88
30	8000	6068.58	4.51
40	8000	4608.41	5.09
50	8000	2506.64	5.49
60	8000	1038.27	4.64



Şekil 5.11 : %10-60 PKO aralığında 8000 mg/l NaPAA başlangıç konsantrasyonunda elde edilen PKO'na bağlı adsorpsiyon yoğunluğu ve denge konsantrasyonu değişimi.

5.1.1.5 TiO₂/NaPAA sisteminin adsorpsiyon izotermi

Bu serideki deneyler, %20-30-40-60 olacak şekilde 4 farklı PKO'da gerçekleştirilmiş, her bir PKO'da adsorpsiyon yoğunlukları, viskozite ve zeta potansiyel değerleri eş zamanlı olarak aynı süspansiyondan alınan numunelerle ölçülmüştür.

%20 PKO'da gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasının sonucu zeta potansiyel değerleri ile birlikte Çizelge 5.5'de görülmektedir. Şekil 5.12'de deneysel olarak bulunan adsorpsiyon izotermi noktaları ve hesaplamalarla elde edilen Langmuir

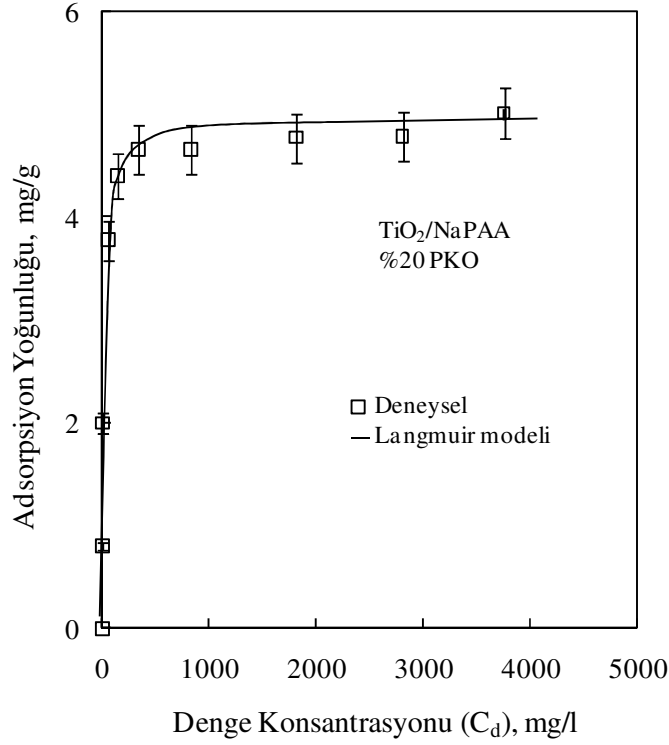
modeli ise çizilen eğri ile gösterilmiştir. Buna göre yaklaşık 1500 mg/l (336.95 mg/l denge konsantrasyonu) başlangıç konsantrasyonunda platoya ulaşıldığı görülmektedir.

Çizelge 5.5 : TiO₂/NaPAA sisteminde %20 PKO’da elde edilen adsorpsiyon ve zeta potansiyel sonuçları.

pH (24 saat sonra)		Zeta Potansiyel, mV	Spesifik İletkenlik, μ mhos/cm	Ci, mg/l	Cd, mg/l	Adsorpsiyon Yoğunluğu, mg/g
Solüsyon	Süzüntü					
7.07	6.87	12,83	260	0	0.00	0.00
7.54	7.19	-10.7	436	200	0.67	0.80
8.33	7.95	-34.8	584	500	0.69	2.00
9.04	8.93	-36.9	751	1000	56.48	3.77
9.13	9.11	-43.4	858	1250	151.11	4.40
9.14	9.13	-52.6	940	1500	336.95	4.65
9.17	9.17	-55	1210	2000	834.73	4.66
9.13	9.14	-53	2700	3000	1806.64	4.77
9.10	9.07	-62	1920	4000	2669.47	4,79
9.05	9.02	-50	2300	5000	3469.58	5,01

Adsorpsiyon izoterm sonucunda (3.31) nolu denkleme göre adsorpsiyon enerjisi” hesaplanmış ve $\Delta G = -37,72$ KJ/mol olarak tespit edilmiştir.

%20 PKO’da yapılan adsorpsiyon çalışmasında viskozite ölçümlerinin tamamında en küçük (en uygun) spindle kullanılmış, geniş bir kayma hızı aralığında viskozite değerleri 1-2 cP civarında elde edilmiştir. Şekil 5.13’de sunulan viskozite ölçümlerinde 200 mg/l başlangıç konsantrasyonunda süspansiyonun viskozitesi bir miktar artmış, bu noktadan sonra hızlı bir şekilde düşerek sabitlenmiştir. İlk baştaki bu küçük artış polimer adsorpsiyonlarında karşılaşılan normal bir durumdur. Dispersiyon amaçlı kullanılan bu polimerler çok az oranda kullanılırlarsa birbirleri ile olan etkileşimlerinden dolayı bir miktar topaklaşmaya sebep olmakta, polimer miktarının artırılması ile bu etki ortadan kalkarak dispersiyon sistemi oluşmaktadır (Heijman ve Stein, 1995). Düşük molekül ağırlıklı PAA genelde dispersiyon, büyük molekül ağırlıklı PAA’lar ise flokülasyon amaçlı kullanılırlar. Flokülasyon ve dispersiyon özellikleri molekül ağırlığına bağlı olduğu kadar, polimer konsantrasyonuna da büyük ölçüde bağlıdır (Das ve Somasundaran, 2003).

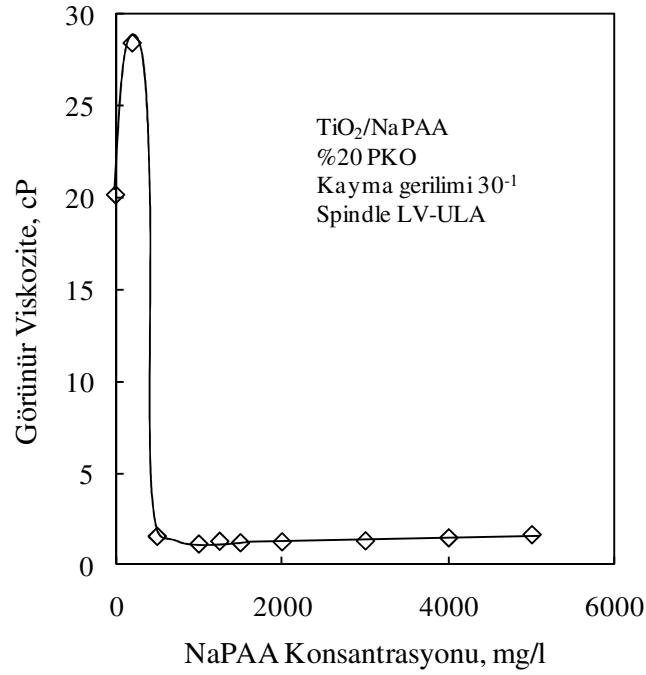


Şekil 5.12 : %20 PKO’da elde edilen adsorpsiyon isotermi ve Langmuir modeli.

Das ve Somasundaran, (2001) çok düşük miktardaki PAA konsantrasyonunun pH=4,5 civarında alüminanın flokülasyonuna sebep olduğunu belirtmişlerdir. Bu kadar az miktardaki PAA pozitif olan Al_2O_3 yüzeylerinin potansiyelini etkileyememektedir. Ancak PAA konsantrasyonu artırıldığında, potansiyelin işareti değişebilir. Bununla beraber özellikle pH=4,5 civarında topaklaşmanın maksimum olması PAA’nın iyonlaşma derecesinin bu pH civarında minimum olması ve polimerin halkalar halinde bulunması dolayısıyla tanelerin bir araya gelmesinin kolaylaşmasından kaynaklanmaktadır (Das ve Somasundaran, 2001).

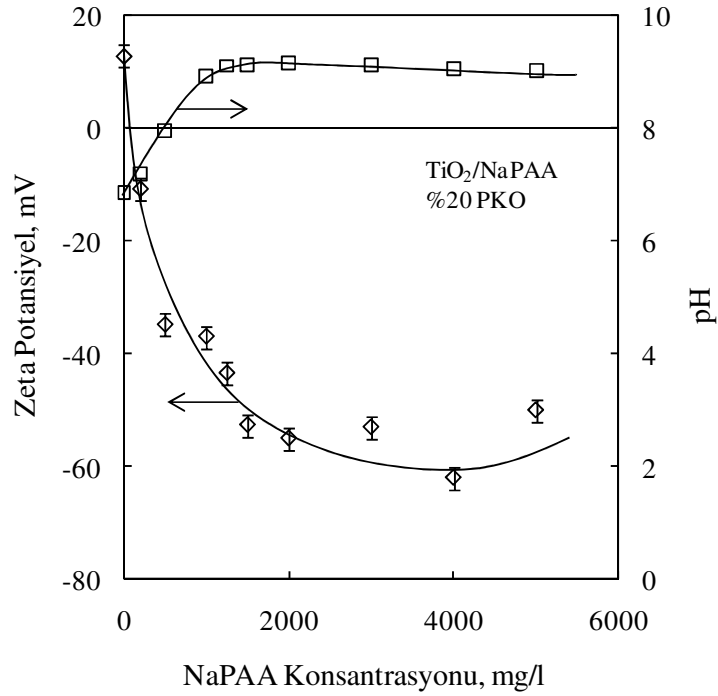
NaPAA katkısız ve çok az oranda NaPAA katkılı süspansiyonlar için kayma hızının artırılması ile viskozite değerlerinin düşme eğiliminde olduğu yani süspansiyonların psedoplastik bir akış özelliği gösterdiği tespit edilmiştir (Stein, 1997). Bununla beraber NaPAA miktarı arttıkça psedoplastik özelliğin kaybolduğu, süspansiyonların newtonyan akış özelliği gösterdiği saptanmıştır. Bunun sebebi, ilk başta NaPAA yokken oluşan topakların artan kuvvet etkisi altında parçalanarak daha düşük viskozite değeri vermesi, NaPAA varlığında stabil hale gelen tanelerin böyle bir özellik göstermemesidir (Stein, 1997). Az oranda katılan NaPAA da köprü

flokülasyonuna sebep olduğundan psedoplastik özellik bu noktalarda da devam etmektedir.



Şekil 5.13 : TiO₂/NaPAA sisteminde %20 PKO’da NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.

Şekil 5.14’de görüldüğü gibi, zeta potansiyel değerleri başlangıç konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak negatif yönde artmaktadır. Zeta potansiyel ve pH değerleri de platoya ulaşılan 1500 mg/l başlangıç konsantrasyonundan sonra sabitlenme eğilimindedir. 5000 mg/l’den sonra zeta potansiyelin düşmesi, adsorpsiyon mekanizmasının değiştiğini göstermektedir. Ortamda serbest kalan fazla polimerin mineral yüzeyindeki polimerlerle ilişki kurarak yüzeyin negatifliğini azaltmış olabileceği düşünülmektedir. Zeta potansiyeldeki düşüşün temel bir diğer sebebi ise elektriksel çift tabakanın fazla polimer tarafından bastırılmasıdır.

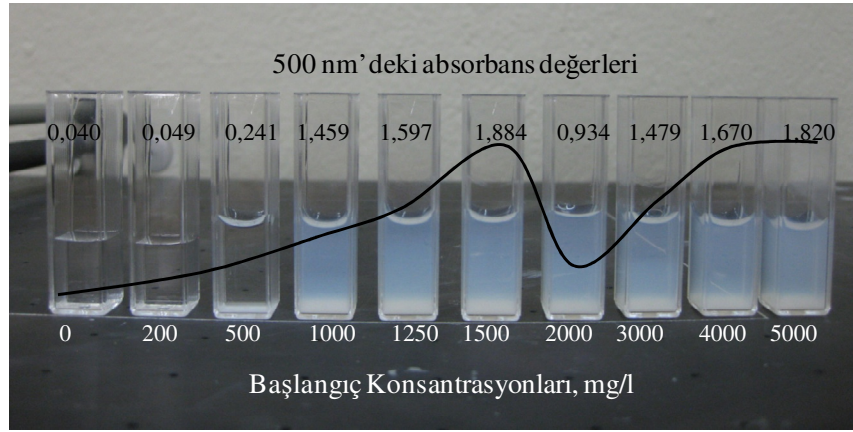


Şekil 5.14 : %20 PKO’da elde edilen pH-zeta potansiyel ilişkisi.

Elde edilen süspansiyonların stabilitesinin test edilebilmesi için süspansiyonlar, 10’ar ml’lik mezürlerde normal şartlar altında 50 gün boyunca çökmeye bırakılmıştır. Süre sonunda süspansiyonların hem çökme yükseklikleri hem de üst kısımlarındaki bulanıklık değerleri stabilize değerlendirmelerinde kullanılmıştır. Çıplak gözle değerlendirme yapılan çökme hacimlerinin dikkate alındığı testlerden sonra, daha hassas olan bulanıklık testleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.15’de görülmektedir. Buna göre platoya ulaşılan 1500 mg/l başlangıç konsantrasyonunda bulanıklık pik yapmakta, bir miktar düşen bulanıklık değeri 5000 mg/l’de tekrar aynı seviyeye gelmektedir.

%30 PKO’da gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasının sonuçları zeta potansiyel değerleri ile birlikte Çizelge 5.6’da görülmektedir. Şekil 5.16’da deneysel olarak bulunan adsorpsiyon izotermi noktalarla, Langmuir modeli ise eğri ile görülmektedir. Buna göre yaklaşık 2000 mg/l (287.588 mg/l denge konsantrasyonu) başlangıç konsantrasyonunda platoya ulaşıldığı görülmektedir.

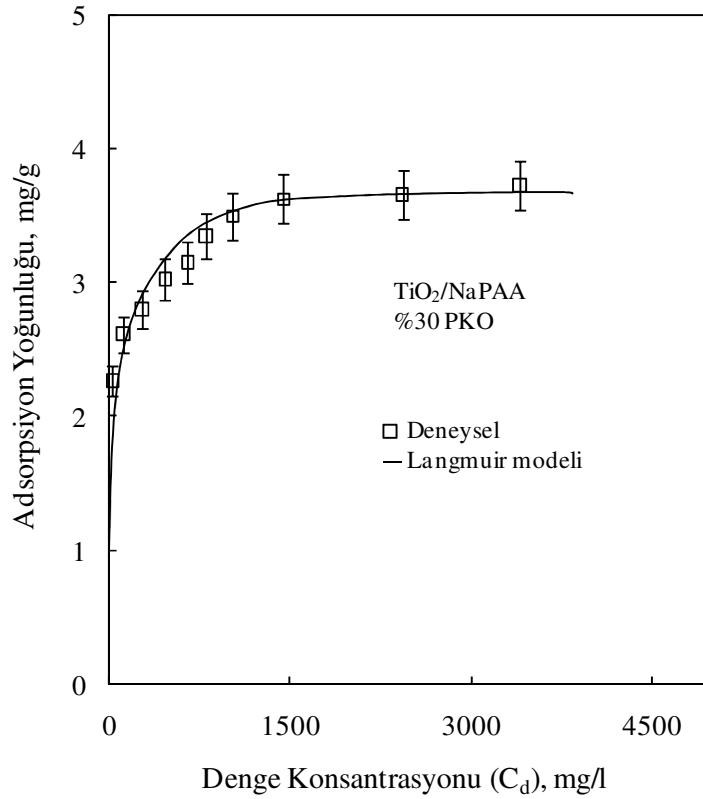
Adsorpsiyon izoterm sonucunda (3.31) nolu denkleme göre adsorpsiyon enerjisi hesaplanmış, $\Delta G = -34,23$ KJ/mol olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.15 : %20 PKO'da NaPAA başlangıç konsantrasyonlarına bağlı üst kısmın bulanıklık değerleri.

Çizelge 5.6 : TiO₂/NaPAA sisteminde %30 PKO'da elde edilen adsorpsiyon ve zeta potansiyel sonuçları.

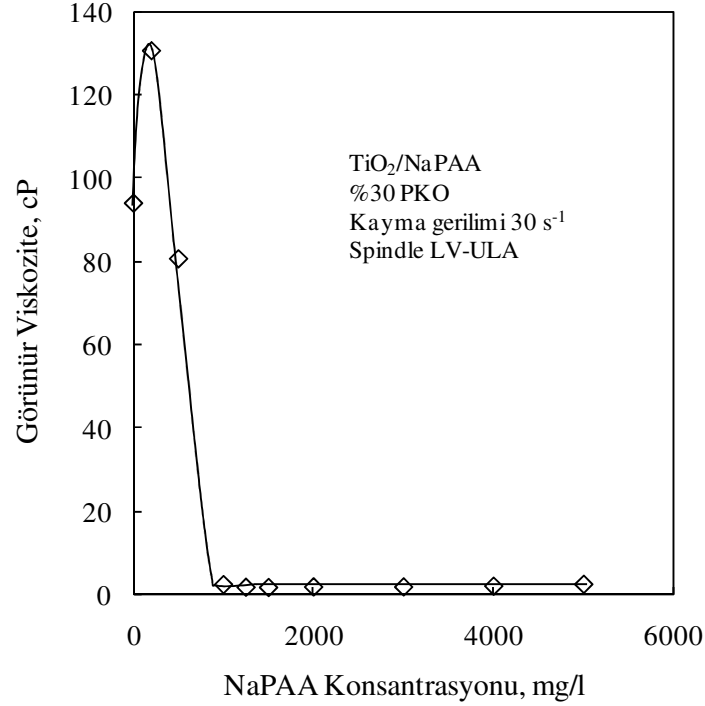
Cd, mg/l	Ci, mg/l	Adsorpsiyon Yoğunluğu, mg/g	pH	Zp, mV	Spesifik İletkenlik, µmhos/cm
0	0	0,00	7,75	26,2	396
0,65	200	0,47	7,53	6,5	700
0,65	500	1,17	7,50	-11,7	872
0,78	1000	2,33	8,16	-34,4	1150
4,03	1250	2,91	8,56	-43,6	1150
44,98	1500	3,40	8,79	-49,1	1360
287,59	2000	4,00	8,92	-53,6	1380
1288,61	3000	3,99	9,13	-63,2	1880
2251,99	4000	4,08	9,12	-63,4	2250
3307,30	5000	3,95	9,04	-55,5	2520



Şekil 5.16 : %30 PKO’da elde edilen adsorpsiyon isoterminin ve Langmuir modeline uyumu.

Adsorpsiyon yoğunlukları %20 PKO ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Zeta potansiyel değerleri ise %20 PKO’daki değerlerle benzerlik göstermekte, başlangıç konsantrasyonu arttıkça zeta potansiyel değerleri de negatif yönde artmaktadır. pH değerleri de aynı şekilde başlangıç konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Şekil 5.17’de %30 PKO’da başlangıç konsantrasyonlarına bağlı viskozite değişimi görülmektedir. Burada %20 PKO’da olduğu gibi, 200 mg/l başlangıç konsantrasyonunda viskozite değerinde bir artış görülmüş daha sonra hızlı bir şekilde düşüş ve 1000 mg/l başlangıç konsantrasyonundan sonra sabitlenme saptanmıştır. NaPAA miktarının artırılması belli bir değere kadar stabilizasyonu artırmakta, çok fazla NaPAA ise sistemi bozmaya başlamaktadır (Loiseau ve diğ., 2003).

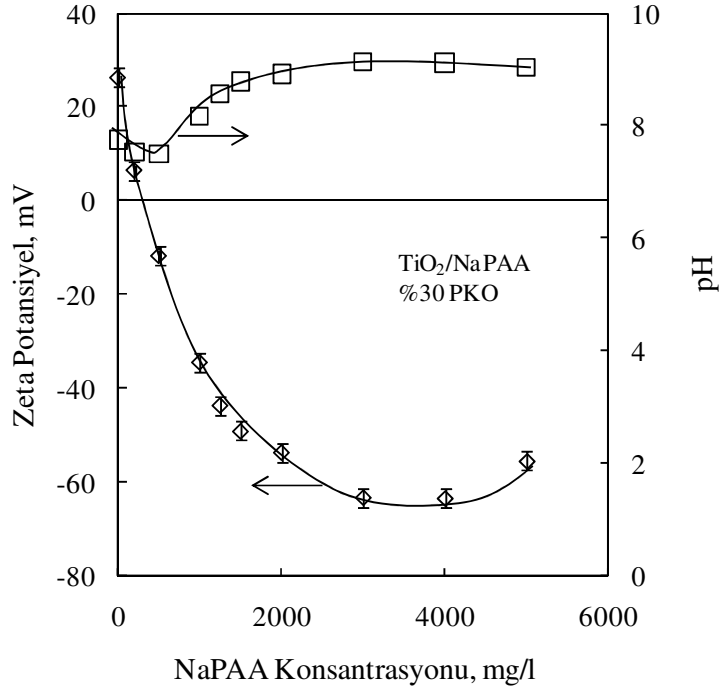
Çalışmada kullanılan maksimum konsantrasyon 5000 mg/l’dir. Özellikle 4000 ve 5000 mg/l civarında viskozitenin artma eğilimine girmesine karşılık bu artış sistemi bozacak derecede büyük değildir.



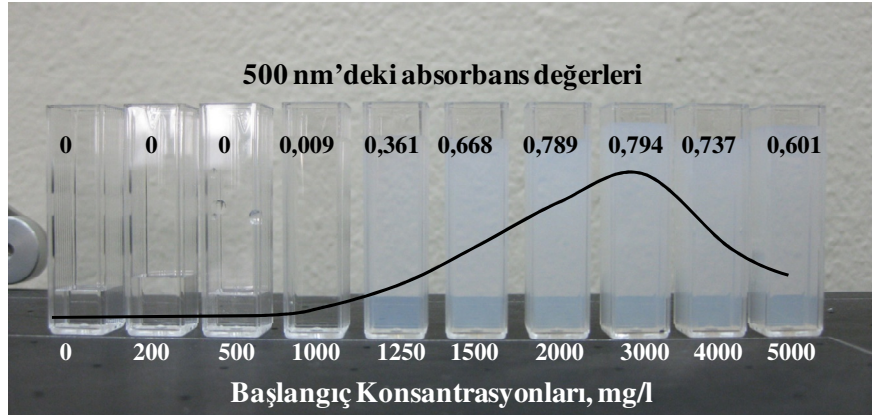
Şekil 5.17 : TiO₂/NaPAA sisteminde %30 PKO’da PAA başlangıç konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.

Şekil 5.18’de görüldüğü gibi, zeta potansiyel değerleri başlangıç konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak negatif yönde artmaktadır. pH değerleri 2000 mg/l başlangıç konsantrasyonundan sonra sabitlenme eğilimindedir. Zeta potansiyel değerinde 4000 mg/l’den sonra küçük de olsa bir azalış gözlenmiştir. Bu noktada daha önce de açıklandığı gibi fazla NaPAA’nın kendi içinde ve daha önceden adsorplanmış NaPAA’larla floküle olduğu ve desorpsiyona sebep olduğu düşünülmekte ayrıca elektriksel çift tabakanın da bastırıldığı görülmektedir.

Süspansiyonların stabilitesinin değerlendirilmesinde %20 PKO’da gerçekleştirildiği gibi, 10’ar ml’lik mezürlerde normal şartlar altında 50 gün boyunca çökmeye bırakılan süspansiyonların çökme yükseklikleri ve üst kısımlarındaki bulanıklık değerleri dikkate alınmıştır. Stabilizasyon testi için zamana bağlı yapılan çökme deney sonuçları Şekil 5.19’da verilmiştir. Buna göre bulanıklık değeri platonun olduğu 2000-3000 mg/l başlangıç konsantrasyonunda en üst seviyeye çıkmakta, bir başka deyişle en iyi stabilizasyonu sağlamakta, bu noktadan sonra bulanıklık değeri düşmektedir. Elde edilen bu stabilizasyon sonuçları zeta potansiyel değerlerini doğrulamaktadır.



Şekil 5.18 : %30 PKO’da elde edilen pH-zeta potansiyel ilişkisi.



Şekil 5.19 : %30 PKO’da NaPAA başlangıç konsantrasyonlarına bağlı üst kısmın bulanıklık değerleri.

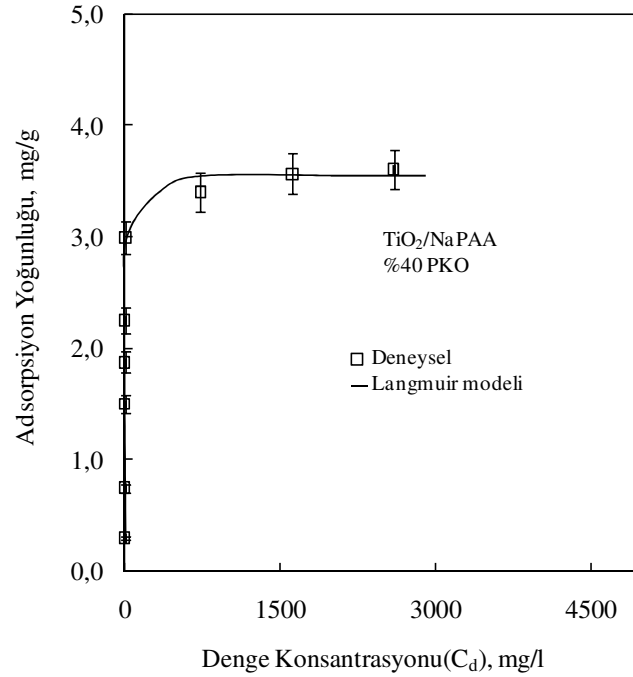
%40 PKO’da gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasının sonucu Çizelge 5.7’de görülmektedir. Şekil 5.20’de deneysel olarak bulunan adsorpsiyon izotermi noktalarla, hesaplamalar sonucu elde edilen Langmuir modeli eğri ile görülmektedir. Buna göre yaklaşık 3000 mg/l (255.088 mg/l denge konsantrasyonu) başlangıç konsantrasyonunda platoya ulaşıldığı görülmektedir. Adsorpsiyon yoğunlukları %20 ve %30 PKO’ları ile karşılaştırıldığında daha düşüktür.

Çizelge 5.7 : TiO₂/NaPAA sisteminde %40 PKO’da elde edilen adsorpsiyon ve zeta potansiyel sonuçları.

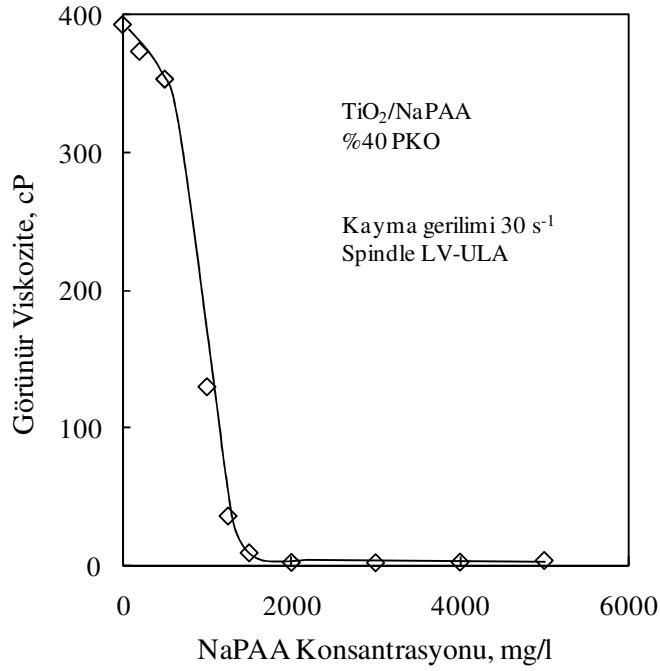
C _d , mg/l	C _i , mg/l	Adsorpsiyon Yoğunluğu, mg/g
0	0	0,00
0,60	200	0,30
0,65	500	0,75
0,69	1000	1,50
0,69	1250	1,87
0,85	1500	2,25
6,06	2000	2,99
255,09	3000	4,12
1179,87	4000	4,23
2205,53	5000	4,19

Adsorpsiyon izoterm sonucunda (3.31) nolu denkleme göre adsorpsiyon enerjisi hesaplanmış, $\Delta G = -40,76$ KJ/mol olarak tespit edilmiştir.

Şekil 5.21’de %40 PKO’da başlangıç konsantrasyonlarına bağlı viskozite değişimi görülmektedir. Burada %20 ve %30 PKO’da olduğu gibi, 200 mg/l başlangıç konsantrasyonunda viskozite değerinde bir artış görülmemiştir. Viskozite değerlerinin sabitlenme konsantrasyonu önceki PKO’lara göre artmış ve yaklaşık 1500 mg/l olmuştur.

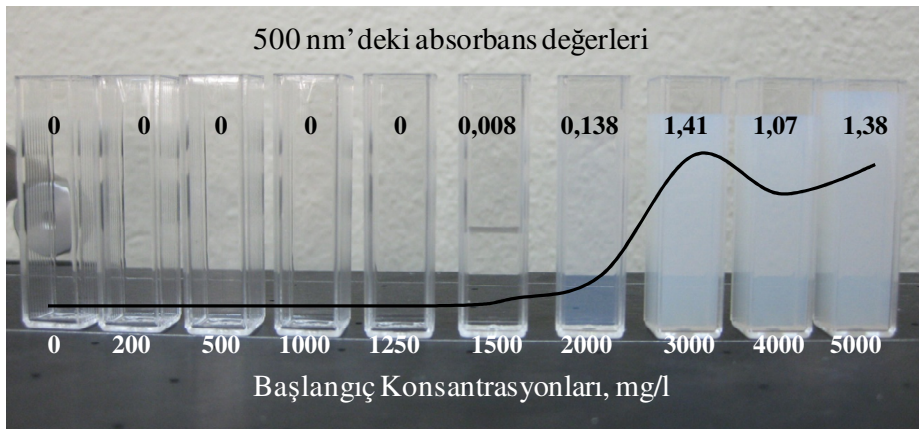


Şekil 5.20 : TiO₂/NaPAA sisteminde %40 PKO’da elde edilen adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeline uyumu.



Şekil 5.21 : %40 PKO’da NaPAA başlangıç konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.

Stabilizasyon testi için zamana bağlı yapılan çökme deney sonuçları Şekil 5.22’de verilmiştir. Buna göre bulanıklık değeri platonun olduğu 3000 mg/l başlangıç konsantrasyonunda en üst seviyeye çıkmakta ve en iyi stabilizasyon sağlanmakta, bu noktadan sonra bulanıklık değeri azalıp tekrar artmaktadır. Bu oynamaların, polimerin adsorpsiyon şeklindeki değişimden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



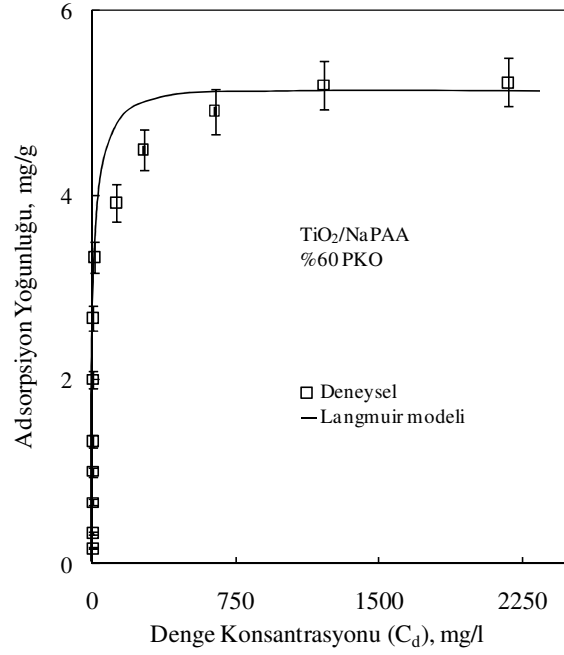
Şekil 5.22 : %40 PKO’da NaPAA başlangıç konsantrasyonlarına bağlı üst kısmın bulanıklık değerleri.

%60 PKO'da gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasının sonucu Çizelge 5.8'de görülmektedir. Şekil 5.23'de deneysel olarak bulunan adsorpsiyon izotermi noktalarla ve hesaplamalarla elde edilen Langmuir modeli eğri olarak görülmektedir. Deneysel verilerle Langmuir modeli arasındaki uyumun platonun altında ve üstünde oldukça zayıf olduğu görülmektedir. Buna göre yaklaşık 7000 mg/l (256.82 mg/l denge konsantrasyonu) başlangıç konsantrasyonunda platoya ulaşıldığı görülmektedir. Adsorpsiyon yoğunlukları %20, %30 ve %40 PKO'ları ile karşılaştırıldığında daha düşüktür.

Adsorpsiyon izoterm sonucunda (3.31) nolu denkleme göre adsorpsiyon enerjisi hesaplanmış, $\Delta G = -38.81$ KJ/mol olarak tespit edilmiştir.

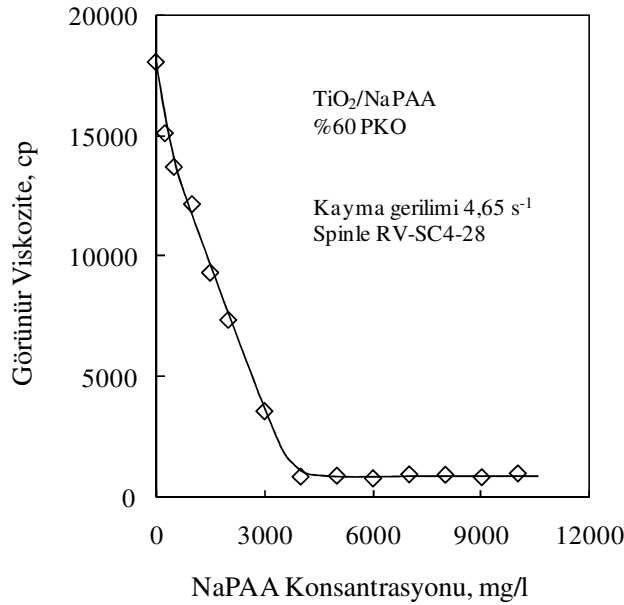
Çizelge 5.8 : TiO₂/NaPAA sisteminde %60 PKO'da elde edilen adsorpsiyon ve zeta potansiyel sonuçları.

C _i , mg/L	C _d , mg/L	Adsorpsiyon Yoğunluğu, Q, mg/g
0	0	0,00
250	0,60	0,17
500	0,60	0,33
1000	0,60	0,67
1500	0,60	1,00
2000	0,63	1,33
3000	0,67	2,00
4000	0,69	2,67
5000	12,41	3,33
6000	125,35	3,92
7000	265,82	4,49
8000	638,50	4,91
9000	1209,29	5,19
10000	2170,80	5,22



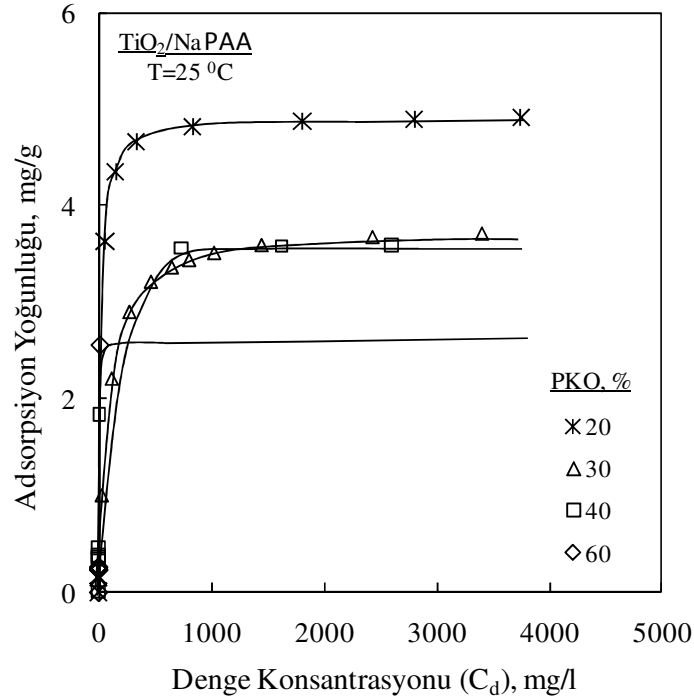
Şekil 5.23 : %60 PKO’da elde edilen adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeline uyumu.

Şekil 5.24’de %60 PKO’da başlangıç konsantrasyonlarına bağlı viskozite değişimi görülmektedir. Yaklaşık 4000 mg/l başlangıç konsantrasyonundan sonra viskozite değerleri sabitlenmiştir.



Şekil 5.24 : %60 PKO’da NaPAA başlangıç konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.

Farklı PKO'larda gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermeleri toplu olarak Şekil 5.25'de gösterilmiştir. Buna göre PKO arttıkça adsorpsiyon yoğunluğunun düştüğü belirgin bir şekilde görülmektedir.



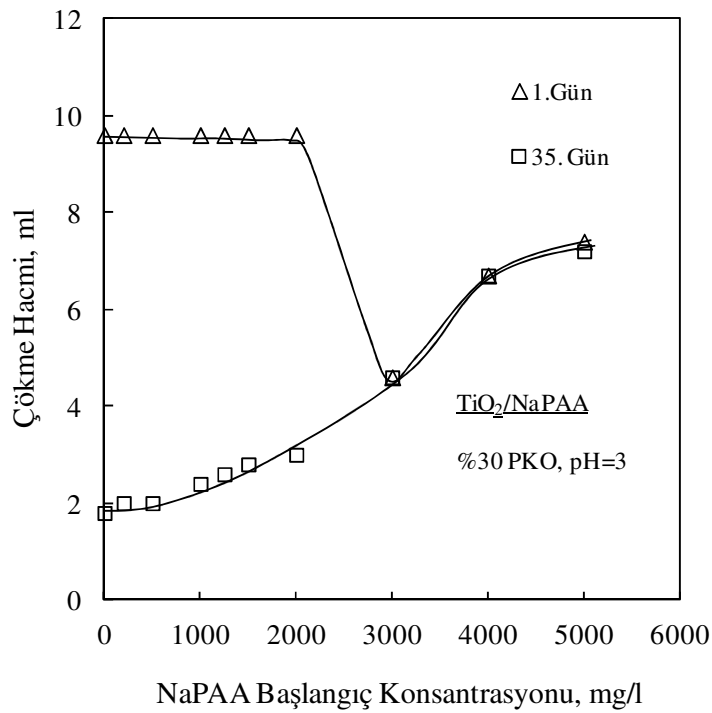
Şekil 5.25 : TiO₂/NaPAA sisteminde %20-30-40 ve 60 PKO'da elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin karşılaştırılması.

5.1.1.6 TiO₂ üzerine NaPAA adsorpsiyonunda pH'nın etkisi

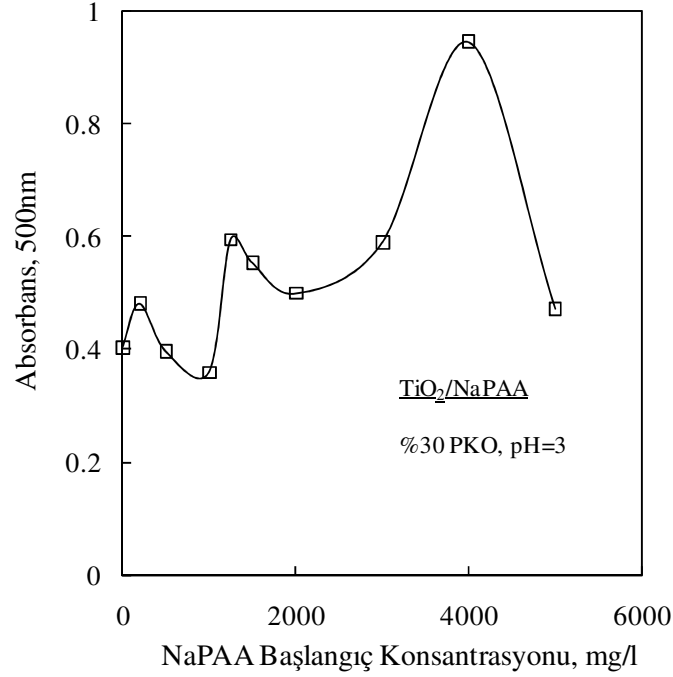
Bu bölümde pH'nın TiO₂ üzerine NaPAA adsorpsiyonuna etkisini ortaya çıkartabilmek amacıyla pH=3, pH=5,5 ve pH=9 olacak şekilde 3 farklı pH değerinde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi NaPAA'nın asit ayrışma sabiti (pKa) 4,35 civarındadır. Ayrıca TiO₂ ve Al₂O₃'de farklı pH değerlerinde farklı yüzey grup konsantrasyonlarına sahiptirler (Wu, 2010). Dolayısıyla asidik, bazik veya nötr pH bölgelerinde TiO₂ üzerine NaPAA adsorpsiyonunun büyük oranda değişeceği öngörülmektedir. Bu bölümdeki amaç, bu değişimi ayrıntılı bir şekilde ortaya koymak ve bu şekilde boya pH'sının sistemin hangi bölümünde olduğunu tespit edip, boya içerisinde var olan TiO₂ üzerine NaPAA adsorpsiyonunun mekanizması hakkında fikir elde edebilmektir.

Şekil 5.26 ve Şekil 5.27'de NaPAA/TiO₂ sistemi için pH=3'de 35 gün boyunca gerçekleştirilen çökme deneyinin sonuçları görülmektedir. Buna göre 3000-4000 ve

5000 mg/l NaPAA değerlerinde çökme yükseklikleri maksimum olmaktadır. Bu pH değerinde NaPAA/TiO₂ arasındaki etkileşim, daha çok hidrojen bağı ile gerçekleşmektedir (Ravishankar ve diğ., 1995). Konsantrasyonun artması sonucu çökme hacmi NaPAA adsorpsiyonu dolayısıyla artmıştır. Bununla beraber, hiç NaPAA yokken ve 3000-4000 ve 5000 mg/l dışında kalan NaPAA konsantrasyonlarında da askıda kalan tane yoğunluğu ve dolayısıyla çökme sonucu elde edilen absorbanlarına göre sistemin stabil bir halde olduğu görülmektedir. Buradaki stabilizasyon etkisi taneler arasında var olan yüksek orandaki elektrostatik itme kuvvetinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.26 : %30 PKO ile 10 ml mezürde hazırlanmış NaPAA konsantrasyonuna bağlı süspansiyonların 1. ve 35. gün çökme yükseklikleri.



Şekil 5.27 : NaPAA konsantrasyonuna bağlı askıda kalan kısmın absorbans değerleri.

NaPAA pH=3'de, yüzeyle elektrostatik etkileşime girebilecek derecede iyonlaşmamaktadır. Farklı pH değerlerinde NaPAA'nın iyonlaşma derecesi ve TiO₂ yüzey gruplarının yoğunluğu Çizelge 5.9'da verilmiştir (Liufu ve diğ., 2005; Chibowski ve Pasziewicz, 2006). [COOH]/[COO⁻] değeri potansiyometrik titrasyon yöntemi ile tespit edilmiştir (Pettersson ve diğ., 2000). Çizelgedeki diğer değerler elektriksel çift tabakanın sayısal optimizasyonu ile elde edilmiştir.

Çalışmada kullanılan TiO₂ Malzeme ve Yöntem bölümünde de belirtildiği gibi üretici firma tarafından ZrO₂, Al₂O₃ ve organik kaplama ile kaplanmıştır. Al₂O₃ kaplaması diğerlerine göre daha fazla ve dış yüzeye daha yakındır. Dolayısıyla kaplanmış TiO₂ bu malzemelerin bir karışımı gibi davranmaktadır. Özellikle iep değerleri TiO₂ ve Al₂O₃ yüzey gruplarının baskın olduğunu göstermektedir.

Görüldüğü gibi pH=3'de NaPAA içinde COOH grupları yoğun bir şekilde bulunmakta, bununla beraber TiO₂ ve Al₂O₃ yüzeylerinde ise OH²⁺ gruplarının yoğunluğu dikkat çekmektedir. Yüksek oranda pozitif yüke sahip olan yüzeyler, NaPAA adsorpsiyonunda dahi yüzey yüklerini korumakta ve elektrostatik etkileşim sonucu süspansiyonlar stabil olmaktadır. Şekil B.1 ve Şekil B.2'de TiO₂/NaPAA

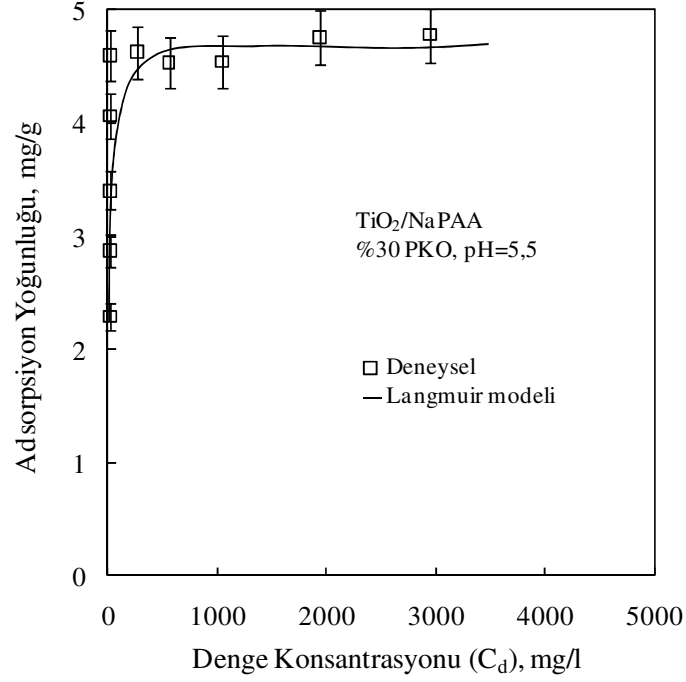
sisteminde sırasıyla, 10'ar ml'lik çökme ortamları ve absorbands okuması yapılan 4'er ml'lik üst kısımlar görülmektedir.

Çizelge 5.9 : Poliakrilik asit, TiO_2 ve Al_2O_3 yüzey gruplarının değişik pH değerlerindeki $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ cinsinden değerleri.

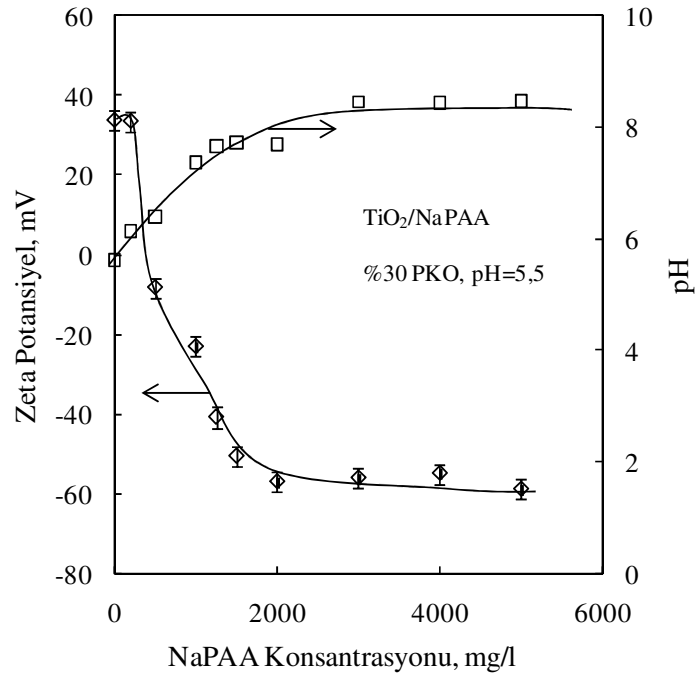
pH	$[\text{COOH}]/[\text{COO}^-]$	$-\text{TiOH}_2^+$	$-\text{TiO}^-$	$-\text{TiOH}$	$-\text{AlOH}_2^+$	$-\text{AlO}^-$	$-\text{AlOH}$
3,2	32,00	32	-0,002	177	0,6	-1,1	105
4,5	1	16,70	-0,033	162	0,4	-1,9	112
6	0,032	9	-0,15	151	0,28	-2,8	121,7
9	0,00001	0,02	-4,82	136	0,1	-7,3	120,6

NaPAA konsantrasyonunun artırılması ile süspansiyon pH'larında da artış görülmektedir. Bu pH değeri arttıkça NaPAA'nın iyonlaşma derecesi de artmakta ve bu sefer elektrostatik etkileşim de devreye girmektedir. 3000 mg/l'de yüzey yükü minimum zeta potansiyel değerine sahip olmakta ve bu noktadan sonra yüzey yükü işaret değiştirmektedir. Bu noktadan sonra hem elektrostatik hem de sterik kuvvetler sistemde etkili olmaktadır.

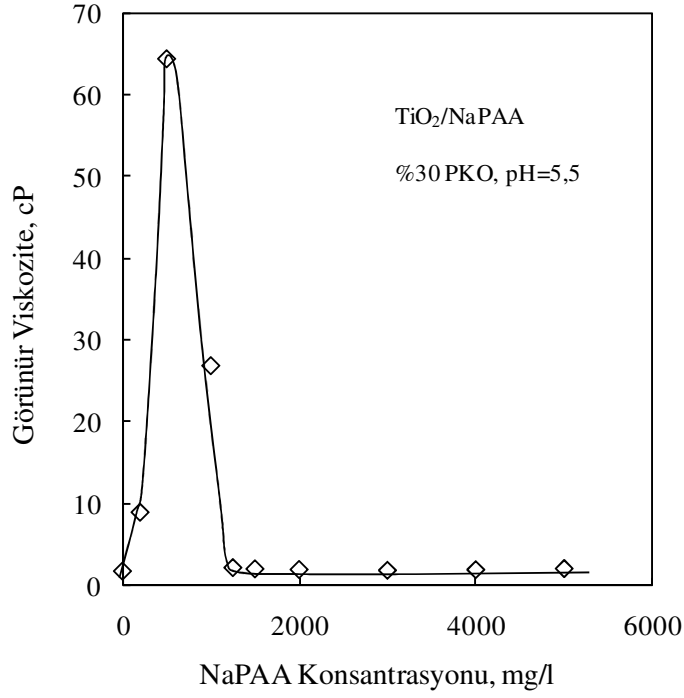
$\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ sistemi için pH=5,5 değerinde de, bir önceki bölümde gerçekleştirilmiş olan çalışmalar yapılmıştır. Şekil 5.28'de izlenen adsorpsiyon izoterminde göre, plato noktasına yaklaşık 2000 mg/l NaPAA başlangıç konsantrasyonunda ulaşıldığı görülmektedir. Ancak Şekil 5.29 ve Şekil 5.30'da izlenildiği gibi 1000 mg/l başlangıç konsantrasyonunda izlenen hem zeta potansiyel hem de viskozite değerlerinin eğilimi ani olarak değişmekte ve sabitlenmektedir. Başlangıçta +33,66 mV değeri ile pozitif olan tane yüzeyi NaPAA eklenmesi ile azalmakta ve 500 mg/l NaPAA eklenmesi sonucunda zeta potansiyel değeri -8,3 mV olmaktadır. 1000 mg/l'de -23,1 mV olan zeta potansiyel değeri 2000 mg/l'de -57 mV'luk zeta potansiyel değeri ile sabitlenmeye başlamaktadır. Hiç NaPAA yokken 1,79 cP gibi düşük bir değere sahip olan süspansiyon viskozitesi de ilk başta köprü flokülasyonu mekanizması sonucu 1000 mg/l NaPAA konsantrasyonuna kadar artmakta bu değerden sonra ise hem elektrostatik hem de sterik etkiler sonucunda stabilizasyon sağlanmaktadır.



Şekil 5.28 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ için $\text{pH}=5.5$ 'da elde edilen adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.

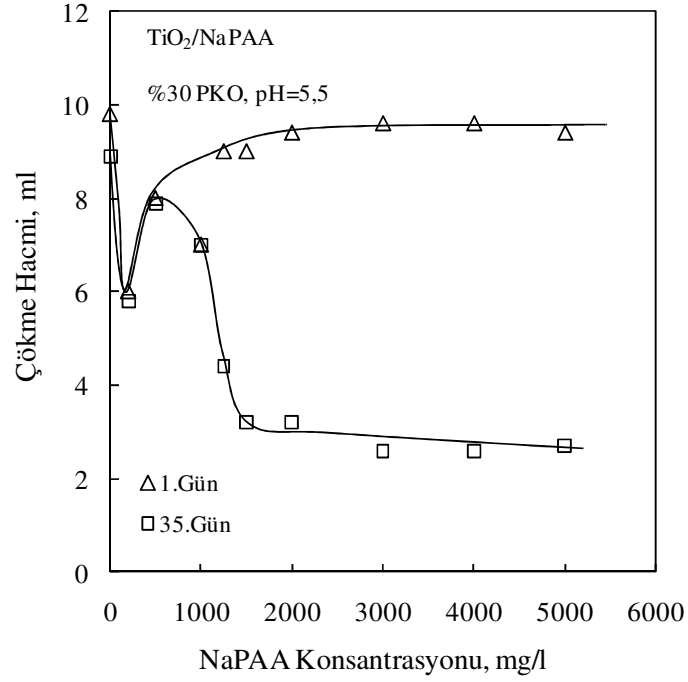


Şekil 5.29 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ için $\text{pH}=5.5$ 'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değerleri.

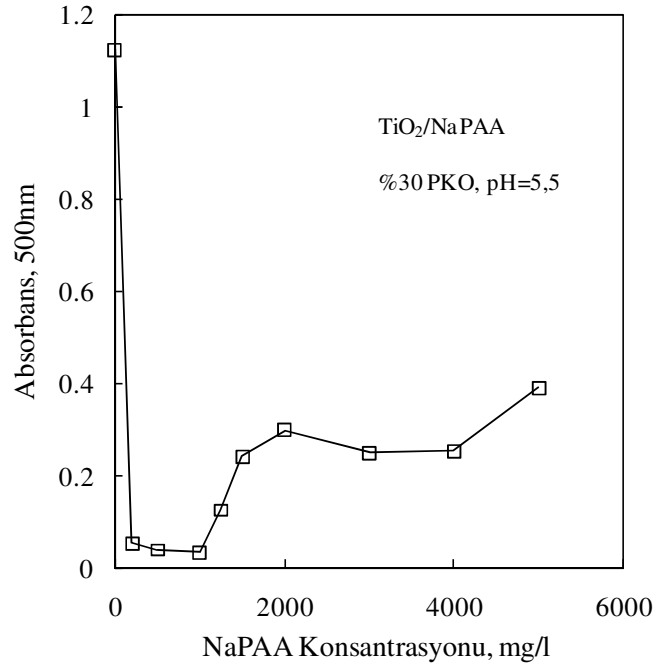


Şekil 5.30 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ sistemi için pH=5,5’da NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değerleri.

Şekil 5.31 ve Şekil 5.32’de görüldüğü gibi, çökme hacimleri ve absorbanlara bakıldığı zaman viskozite ve zeta potansiyel değerleri ile uyumlu verilerin elde edildiği, az orandaki NaPAA’nın stabilizasyon üzerinde olumsuz etkide bulunduğu, buna karşılık konsantrasyonun artması ile stabilizasyonun tekrar oluştuğu görülmektedir.



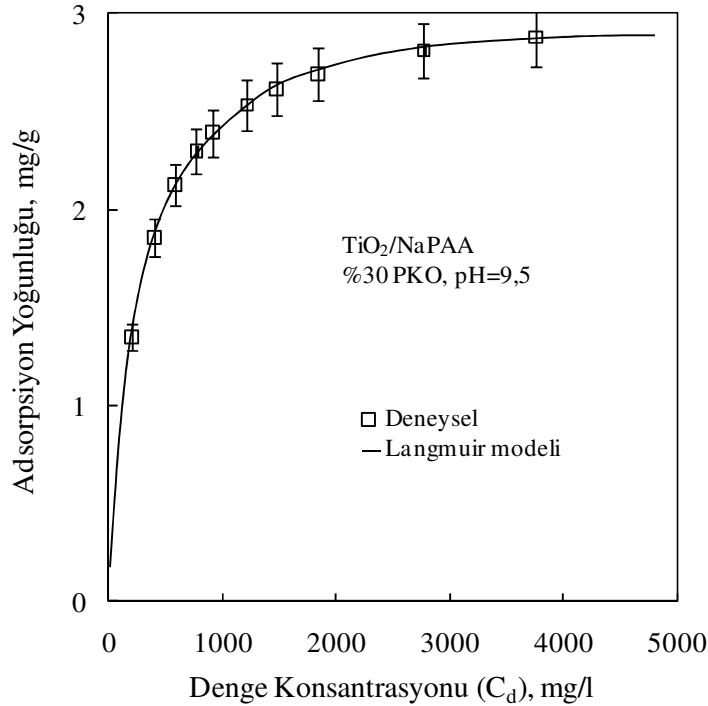
Şekil 5.31 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ sistemi için $\text{pH}=5,5$ 'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı çökme hacmi.



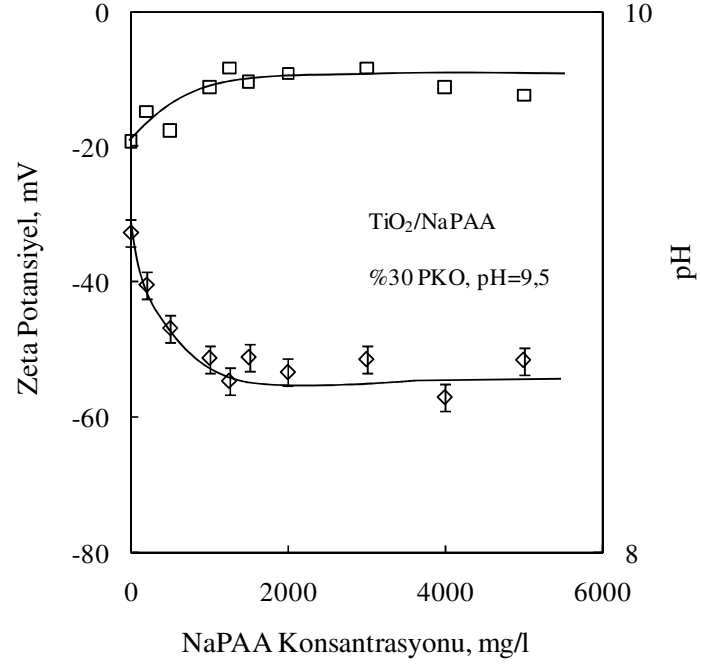
Şekil 5.32 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ sistemi için $\text{pH}=5,5$ 'da askıda kalan kısmın absorbands değerleri.

Şekil B.3 ve Şekil B.4'de 10'ar ml'lik çökme ortamları ve absorbands okuması yapılan 4'er ml'lik üst kısımlar görülmektedir.

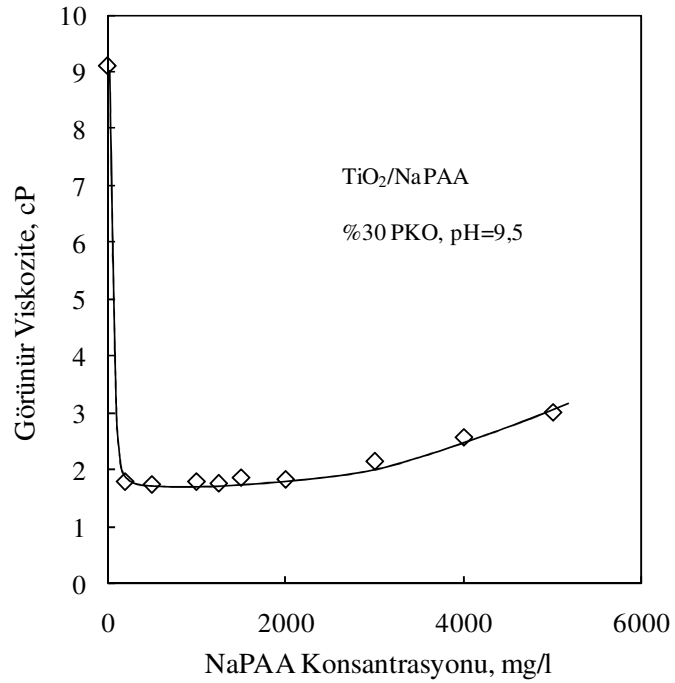
TiO₂/NaPAA sistemi için pH=9,5’da elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 5.33’de görülmektedir. Adsorpsiyon yoğunluğunda, düşük pH’lara göre bir azalma görülmüştür. Bunun sebebi tam olarak iyonlaşan polimer karboksil gruplarının TiO₂ yüzeyinde oluşan negatif gruplarla olan etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Aynı işaretli yüklü bu gruplar birbirini itmekte ve adsorpsiyonu zorlaştırmaktadırlar. Hiç NaPAA yokken TiO₂ yüzeyinin zeta potansiyel değeri pH=9’da -32,8 mV’dur. Şekil 5.34’de görüldüğü gibi NaPAA konsantrasyonu artırıldıkça zeta potansiyel değeri de negatif yönde artmakta 5000 mg/l NaPAA konsantrasyonunda bir miktar düşerek -51,6 mV olmaktadır. Şekil 5.35’de NaPAA konsantrasyonuna bağlı süspansiyonun viskozite değişimi görülmektedir. Viskozite değeri de zeta potansiyelini doğrulayacak şekilde düşmekte ve 5000 mg/l NaPAA değerinde hafif bir yükseliş görülmektedir.



Şekil 5.33 : TiO₂/NaPAA sistemi için pH=9,5’da elde edilen adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.



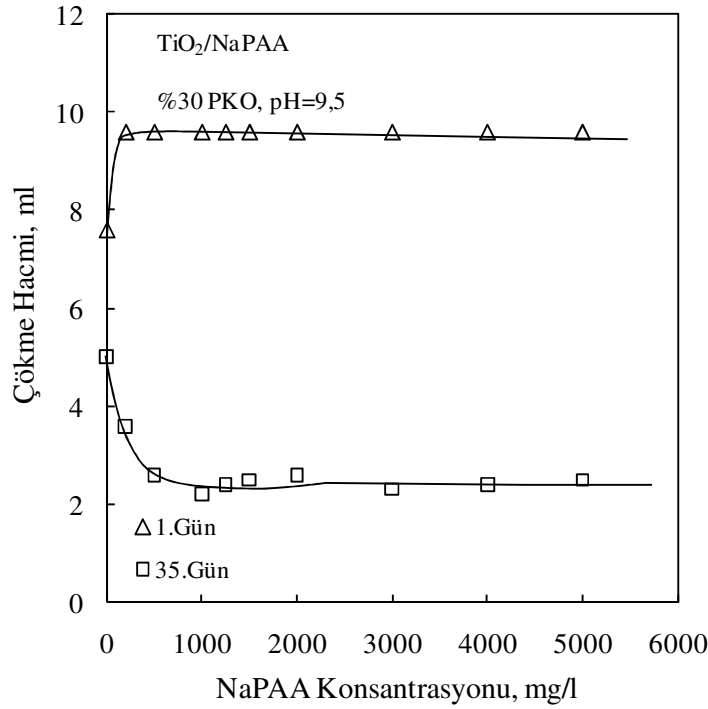
Şekil 5.34 : TiO₂/NaPAA sistemi için pH=9,5’da NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değerleri.



Şekil 5.35 : TiO₂/NaPAA sistemi için pH=9,5’da NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değerleri.

Şekil 5.36 ve Şekil 5.37’de 35 günlük çöktürme testleri sonucunda elde edilen çöken hacim miktarları ve süspansiyonun üst kısmının absorbans değerleri görülmektedir.

Buna göre yaklaşık 1000 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra 1. ve 35. gün çöken hacim değerleri sabitlenmektedir.

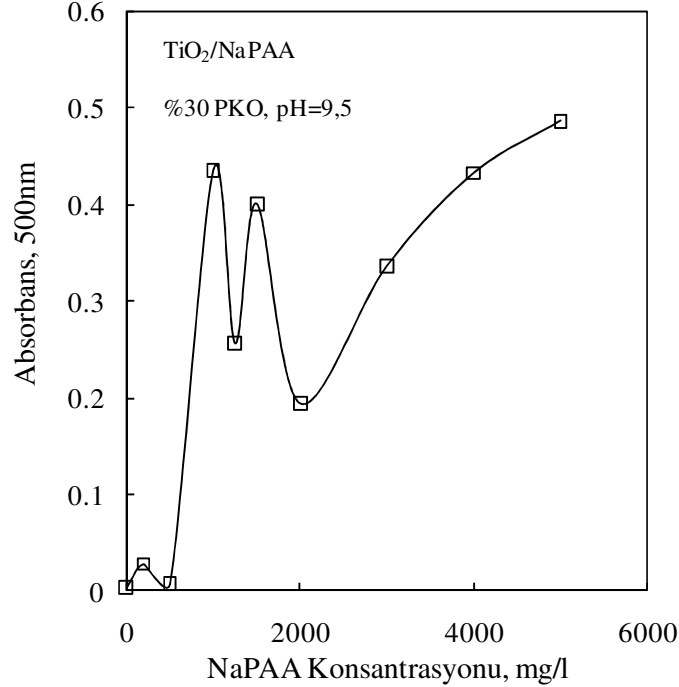


Şekil 5.36 : TiO₂/NaPAA sistemi için pH=9,5’da NaPAA konsantrasyonuna bağlı çökme hacmi değerleri.

Absorbans değerleri ise 0-500 mg/l NaPAA konsantrasyon aralığında çok düşüktür. Bu konsantrasyondan sonra absorbans değerleri artmakta, en yüksek absorbans değeri 5000 mg/l NaPAA konsantrasyonunda elde edilmektedir.

Şekil B.5 ve Şekil B.6’da görüldüğü gibi 1000 mg/l NaPAA konsantrasyonuna kadar taneler -46,9 mV gibi yüksek bir zeta potansiyel değerine sahip olmalarına rağmen 35 gün içinde üst kısımlarında berrak alanlar bırakarak çökmüşlerdir. Bununla beraber 1000 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra üst kısmın bulanıklık değeri ve çökme miktarları stabilizasyon lehine iyileşmiş, sistem çökmeye karşı dirençli hale gelmiştir. Daha önce belirtildiği gibi pH=5,5’da 1250 mg/l’de -40,8 mV ve pH=doğal=7,5’da 1000 mg/l’de -34,4 mV zeta potansiyel değerlerinde sistem stabil bir halde bulunmaktaydı. Burada ise 500 mg/l’de -46,9 mV gibi daha yüksek bir zeta potansiyelinde dolayısıyla daha iyi bir stabilizasyonun beklendiği bir noktada daha kötü bir sonucun ortaya çıkmış olması, elektrostatik etkinin dışında streik kuvvetlerin stabilizasyon için ne denli önemli olduğunu göstermiştir. Bu noktada ayrıca köprü flokülasyonu mekanizmasının stabilizasyonu bozduğu açıkça görülmektedir. NaPAA

konsantrasyonunun artırılması ile, tamamen iyonlaşmış yeteri kadar uzun polimer zincirlerinin yüzeye adsorpsiyonu sağlanmış, sterik etki şiddetinin artması dolayısıyla stabilizasyon iyileşmiştir.



Şekil 5.37 : TiO₂/NaPAA için pH=9,5’da askıda kalan kısmın absorbans değerleri.

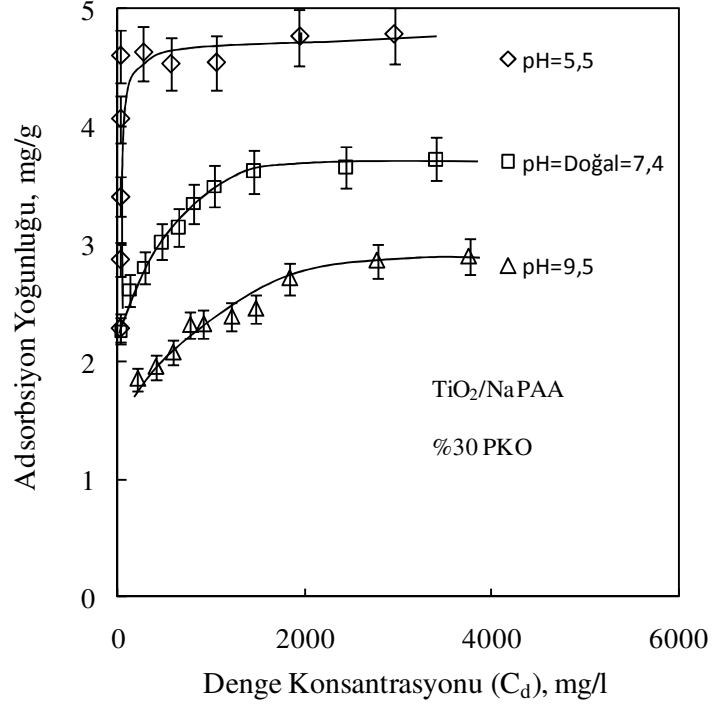
Şekil 5.38’de pH=5,5, doğal=7,5 ve 9,5 değerlerinde elde edilen adsorpsiyon izotermi karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi pH değerindeki artış, TiO₂ yüzeyi ile NaPAA arasındaki elektrostatik etkileşimden dolayı adsorpsiyon yoğunluğunun azalmasına sebep olmaktadır. Pettersson ve diğ. (2000) polimer ile yüzey arasındaki etkileşim zayıfsa adsorpsiyon izoterminde, platoya çok daha yüksek denge konsantrasyonlarında erişildiğini göstermişlerdir. pH=3’de amonyum polimetakrilik asit yeterince iyonlaşmadığı için, polimerin oksitli mineral yüzeylerine adsorpsiyonu zayıf olmakta bu da platonun yüksek bir denge konsantrasyonunda oluşmasına sebep olmaktadır. Bununla beraber polimerle tane arasındaki etkileşim yüksekse, adsorpsiyon izotermi daha keskin olacak ve düşük denge konsantrasyonlarında platoya ulaşılacaktır. Pettersson ve diğ. (2000) alumina üzerine sodyum ve amonyum poliakrilat adsorpsiyonunu pH=3,4, 8,7(doğal) ve 10,5’da inceledikleri çalışmalarında pH=3’de adsorpsiyonun çok az olduğunu pH=4 ve pH=8,7’de adsorpsiyonun arttığını, pH=10,5’da ise alumina yüzeylerinin negatif oluşundan dolayı adsorpsiyonun tekrar azaldığını göstermişlerdir.

Polimetakrilat ile yapılan çalışmada platoya pH=3, pH=4, pH=8,7 ve pH=10,5 için sırasıyla $0,4 \times 10^{-8}$ mol/m², $1,7 \times 10^{-8}$ mol/m², $1,8 \times 10^{-8}$ mol/m² ve $0,7 \times 10^{-8}$ mol/m² adsorpsiyon yoğunluk değerlerinde ulaşılmıştır (Pettersson ve diğ., 2000). Aynı çalışmada doğal pH değerinde (pH=8,6-9,3) 4500 g/mol molekül ağırlığındaki NaPAA ile yapılan adsorpsiyon deneyinde platoya 6×10^{-8} mol/m² adsorpsiyon yoğunluğunda ulaşıldığı görülmektedir. NaPAA'nın yük yoğunluğunun polimetakrilattan daha fazla olması adsorpsiyonun da daha fazla olmasını sağlamaktadır (Pettersson ve diğ., 2000).

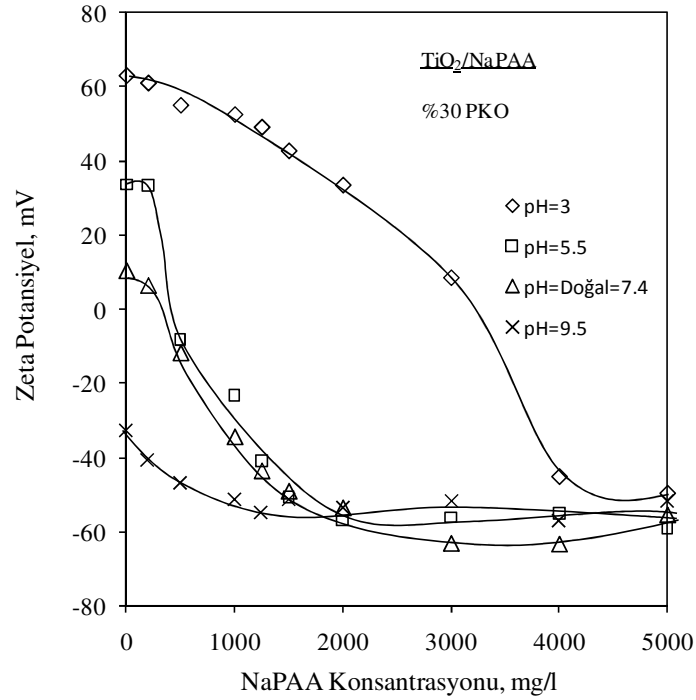
Nsib ve diğ. (2007) 1.200-30.000 g/mol mol ağırlığındaki dört farklı sodyum polimetakrilatla yaptıkları çalışmada, alumina kaplı TiO₂ üzerine polimer adsorpsiyonunun molekül ağırlığına bağlı olarak arttığını ve 1.200, 8.000, 15.000 ve 30.000 g/mol molekül ağırlıkları için maksimum adsorpsiyonun sırasıyla 0,10, 0,12, 0,17 ve 0,21 mg/m² olduğunu tespit etmişlerdir.

Bu tez çalışmasında da pH=3'de adsorpsiyonun gerçekleşmediği, pozitif yüzey yükünün fazla olduğu pH=5,5'da adsorpsiyonunun maksimum olduğu, yüzey yükünün düştüğü pH=7,4'de adsorpsiyonun da düştüğü ve yüzey yükünün polimerle aynı olduğu pH=9,5'da adsorpsiyonun önemli oranda azaldığı görülmüştür. NaPAA'nın TiO₂ üzerine adsorpsiyonunda pH=5,5 için $1,2 \times 10^{-7}$ mol/m² (0,25 mg/m²), pH=7,4 (Doğal pH) için $9,4 \times 10^{-8}$ mol/m² (0,20 mg/m²) ve pH=9,5 için $7,4 \times 10^{-8}$ mol/m² (0,16 mg/m²)'de platoya ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Şekil 5.39'da farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen zeta potansiyel değerleri verilmiştir. Buna göre NaPAA konsantrasyonunun artışı zeta potansiyel değerlerinde pozitif yönde azalmaya sebep olmakta belli bir konsantrasyon değerinde sıfırlanan potansiyel değeri, NaPAA konsantrasyonunun daha da artırılması ile işaret değiştirerek artmaya devam etmektedir. NaPAA konsantrasyonunun belli bir noktadan sonra artmaya devam etmesi zeta potansiyel değeri üzerinde sabitlenmeye ve az oranda bir düşüşe sebep olmaktadır. İlginç olarak, pH=5,5, 7,4 ve 9,5'da 1500 mg/l NaPAA konsantrasyonundan itibaren zeta potansiyelleri her üç sistem için de sabit kalmaktadır.

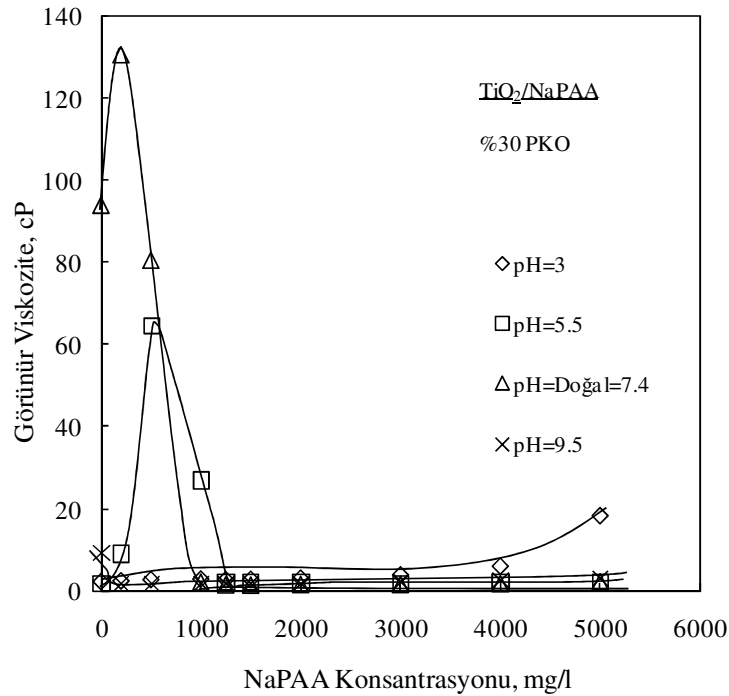


Şekil 5.38 : TiO₂/NaPAA sistemi için farklı pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon izotermi.



Şekil 5.39 : TiO₂/NaPAA sistemi için NaPAA konsantrasyonuna bağlı farklı pH değerlerinde elde edilen zeta potansiyel değerleri.

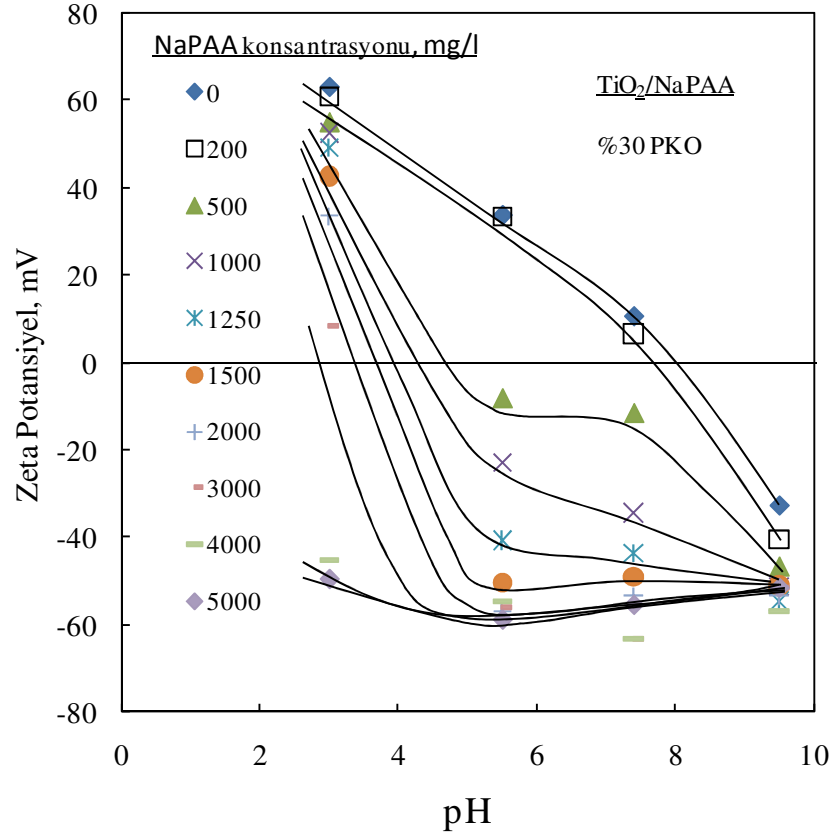
Şekil 5.40'da farklı pH'larda NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimleri görülmektedir. Buna göre özellikle pH=5,5 ve doğal=7,4 değerlerinde az orandaki NaPAA'nın flokülasyona sebep olduğu viskozite ölçümleri ile de doğrulanmaktadır. pH'ya bağlı zeta potansiyel değeri, farklı NaPAA konsantrasyonları için eğriler halinde görülmektedir (Şekil 5.41). Bu eğrilerden NaPAA'nın zeta potansiyel üzerindeki etkisi net bir şekilde görülmekte, TiO_2 'nin iep noktasının, NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak sola doğru kaydığı izlenmektedir. Buna göre hiç NaPAA yokken 7,7 olan TiO_2 'nin iep değeri, 3000 mg/l yani 7 mg polimer/g TiO_2 NaPAA konsantrasyonunda 3 olmuş yani iep NaPAA'nın etkisi ile sola doğru 4,7 birim kaymıştır. Bu konsantrasyon daha da artırıldığında iep değeri elde edilememiştir. Nsib ve diğ. (2007) farklı molekül ağırlığındaki sodyum polimetakrilatların TiO_2 üzerine adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında alumina kaplı TiO_2 'nin iep değerini 6,7 olarak tespit etmişlerdir. Çalışmalarında 1200 g/mol ağırlığındaki polimerle 4 mg polimer / g TiO_2 konsantrasyonunda iep değerinin 3,8 olduğunu ve iep'nin sola doğru 2,9 birim kaydığını belirtmişlerdir (Nsib ve diğ., 2007).



Şekil 5.40 : TiO_2 /NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı farklı pH değerlerinde elde edilen viskozite değerleri.

Değişen TiO_2 iep değeri ve (3.30) nolu denklem kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon enerjileri, çalışılan 200-3000 mg/l konsantrasyonlarında -8,02 RT (19,44 KJ/mol) ile -9,40 RT (22,78 KJ/mol) aralığında değişmektedir.

Çizelge A.3’de pH=3, pH=5,5, pH=doğal=7,4 ve pH=9,5 değerlerinde NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen pH, zeta potansiyeli, iletkenlik ve viskozite değerleri toplu olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.41 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ için NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel-pH profilleri.

5.1.1.7 Sıcaklığın $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ adsorpsiyonuna etkisi: adsorpsiyon termodinamiği

Şekil 5.42’de $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ sistemi için 25⁰ C, 40⁰ C ve 50⁰ C’de elde edilen adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon yoğunluğu birimi mg/g ve Şekil 5.43’de ise mg/m² olacak şekilde gösterilmiştir. Buna göre sıcaklık arttıkça adsorpsiyon yoğunluğunun da artma eğiliminde olduğu tespit edilmiş, adsorpsiyonun aynı zamanda kimyasal etkileşimlerle gerçekleştiği görülmüştür. Poliakrilik asidin TiO_2 üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık artışının adsorpsiyon yoğunluğunu artırdığı

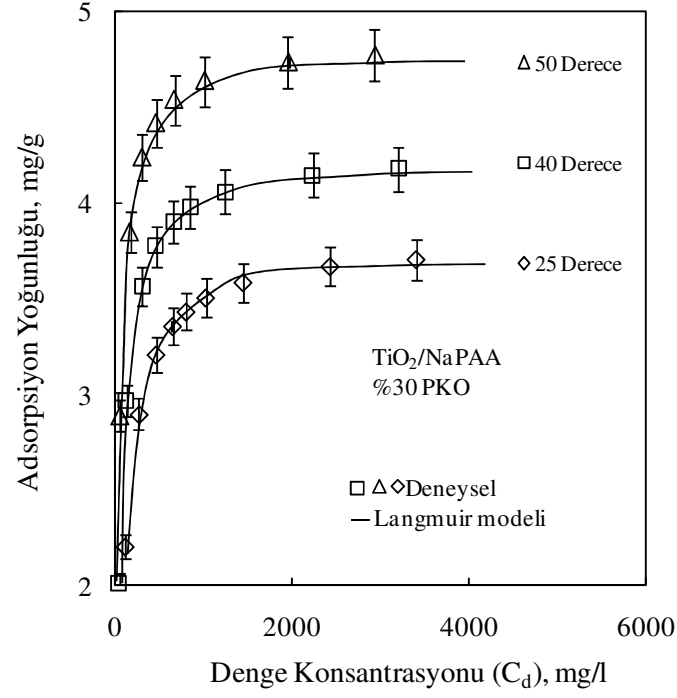
Kanehira ve diğ. (2008) tarafından da belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca 150 °C sıcaklığa kadar ısıtılmış TiO₂/PAA sistemine izopropanol eklenmesi ile tanelerin çöktüğü, bununla beraber izopropanolün 25 °C’de eklenmesinin herhangi bir çökmeye sebep olmadığı görülmüş, bu durumun TiO₂/PAA sisteminin sıcaklık ile büyük oranda değişikliğe uğradığını gösterdiği belirtilmiştir (Kanehira ve diğ., 2008).

Şekil 5.44’de Langmuir modeline göre oluşturulmuş lnK ve 1/T grafiği görülmektedir. Serbest adsorpsiyon enerjileri (3.31) nolu denklem yardımıyla hesaplanmış ve 25° C, 40° C ve 50° C için sırasıyla -34,23 KJ/mol, -35,09 KJ/mol ve -35,78 KJ/mol olarak tespit edilmiştir.

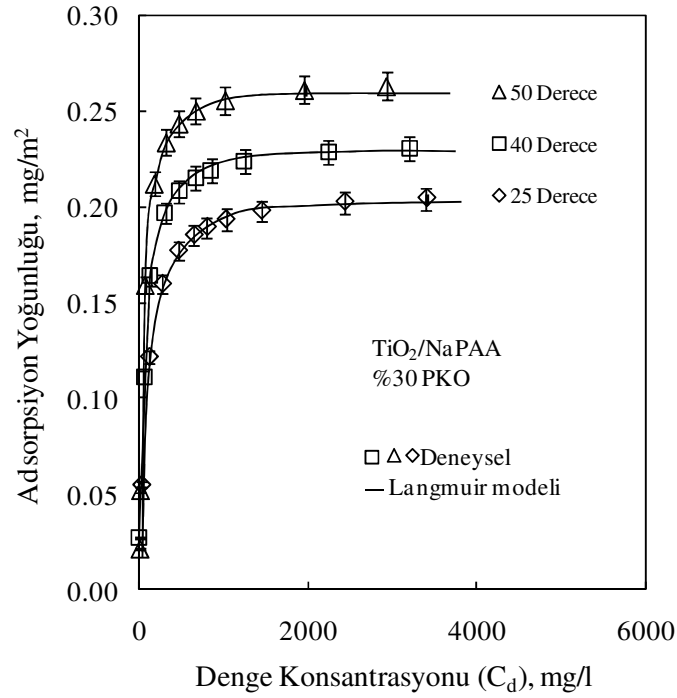
Adsorpsiyon ısı değeri (ΔH) Şekil 5.44’deki grafiğin eğiminin (3.33) nolu Clausis-Clayperon denkleminde yerine konulmasıyla -19,88 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Serbest adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyon ısısı (3.34) nolu denklemde yerine konulmuş ve adsorpsiyon entropisi (ΔS) hesaplanmıştır. Buna göre ΔS , 25° C, 40° C ve 50° C için sırasıyla 48,13 J/molK, 51,01 J/molK ve 53,35 J/molK olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon serbest enerjisine entropik katkıyı ifade eden -T ΔS ise, 25° C, 40° C ve 50° C için sırasıyla -14,34 KJ/mol, -15,20 KJ/mol ve -15,90 KJ/mol olarak tespit edilmiştir.

Entalpik katkının entropik katkıdan büyük olması adsorpsiyon mekanizmasının entalpi güdümlü olduğunu göstermektedir. Ancak literatürde bu tür analizlerin sorunlu olduğuna dair örnekler vardır (Çelik, 1989).

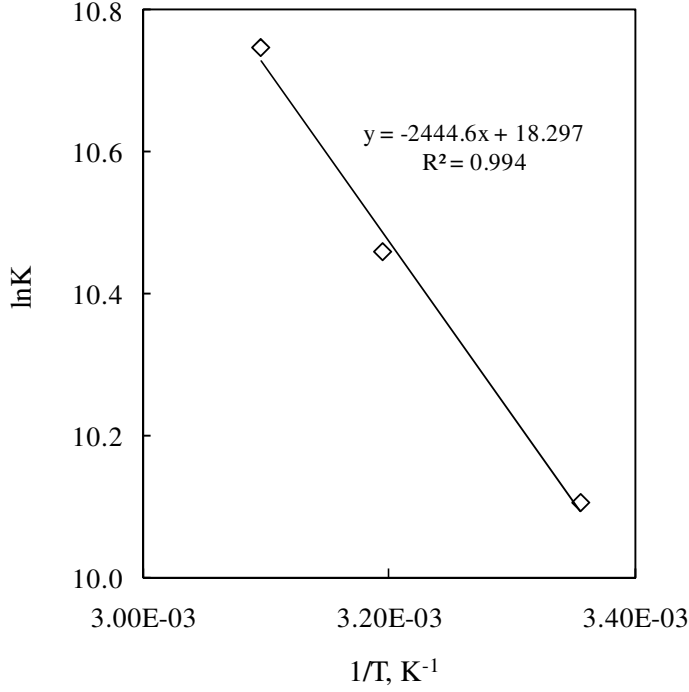
İzoterm verileri ve Langmuir adsorpsiyon modeli ile hesaplanan NaPAA’nın TiO₂ üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri Çizelge 5.10’da verilmiştir.



Şekil 5.42 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi.



Şekil 5.43 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ için farklı sıcaklıklarda elde edilen mg/m² cinsinden adsorpsiyon izotermi.



Şekil 5.44 : TiO₂ üzerine NaPAA adsorpsiyonu için Langmuir modeline göre 1/T- lnK grafiği.

Çizelge 5.10 : TiO₂ üzerine NaPAA adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.

T, °C	ΔG, KJ/mol	ΔH, KJ/mol	-TΔS, KJ/mol	ΔS, J/mol K
25	-34.23	-19.88	-14.34	48.13
40	-35.09		-15.20	51.01
50	-35.78		-15.90	53.35

5.1.1.8 NaPAA'nın TiO₂ üzerine adsorpsiyonunun irdelenmesi

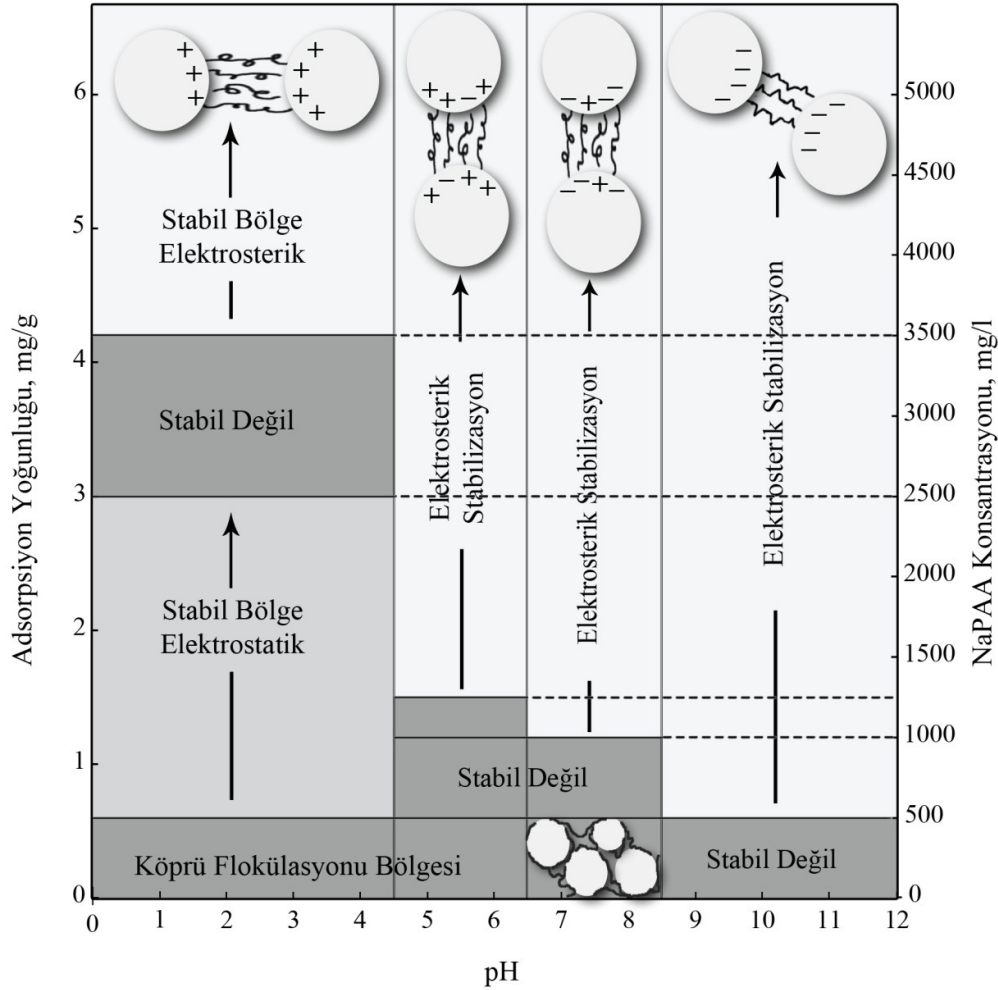
Şekil 5.45'de TiO₂'nin pH, NaPAA konsantrasyonu ve adsorpsiyon yoğunluğuna bağlı olarak değişen kararlılık durumları görülmektedir. Çalışma sonucunda elde edilen bu grafik, TiO₂'nin stabil bir halde olması için gerekli olan pH ve NaPAA miktarlarını geniş bir aralıkta göstermektedir. Buna göre, pH=4,5'un altında TiO₂ yüzeyleri yüksek oranda pozitif yüklüdür. Bu pH değerinde PAA'nın karboksil grupları iyonlaşmamakta ve NaPAA kendi içerisinde düğümler halinde topaklaşmaktadır. Bu bölgede NaPAA'nın stabilizasyona katkısı düşük olup stabilizasyon elektrostatik kuvvetler tarafından yönlendirilmektedir. NaPAA konsantrasyonu arttıkça yüksek oranda pozitif olan yüzeylere negatif polimer segmentleri adsorplanmakta ve zeta potansiyel değeri düşmektedir. Yüzey yükü 2500-3500 mg/l NaPAA konsantrasyonunda nötrlenmekte ve stabilizasyon

bozulmaktadır. Benzer durum Pettersson ve diğ. (2000) tarafından da belirtilmiştir. Buna göre polimer ve tane farklı yüzey yük işaretlerine sahipse polimer yüzeye kuvvetli bir şekilde adsorplanacak ve yüzey yükünü düşürecektir. Belli bir konsantrasyonda stabilizasyon ya polimer köprüleri ya da yüzey yükünün sıfıra yaklaşması dolayısıyla bozulacaktır. NaPAA miktarının daha da artması stabilizasyonu tekrar sağlayacaktır (Pettersson ve diğ., 2000). pH=4,5-6,5 bölgesinde NaPAA iyonlaşmakta fakat 500 mg/l konsantrasyonuna kadar köprü flokülasyonu mekanizması ile flokülan gibi davranmakta ve sistemin stabilizasyonu bozulmaktadır. 500-1000 mg/l aralığında köprü flokülasyonu etkisinin azaldığı ancak NaPAA miktarının stabilizasyon için yeterli olmadığı görülmektedir. NaPAA miktarı arttıkça stabilizasyon da artış eğilimindedir. 500 mg/l NaPAA konsantrasyonu varlığında pozitif olan TiO_2 yüzeyleri NaPAA'nın etkisiyle negatif potansiyel kazanmaktadırlar ve 7,73 olan TiO_2 'in iep'si sola doğru daha düşük bir değere kaydığı için elektrostatik itme kuvveti etkisini yitirmektedir. pH değerinin iep noktasının altında olduğu durumlarda, pozitif yüzey yükünün anyonik polielektrolitler tarafından önce azaltıldığı sonra da işaretinin ters çevrilip tekrar artırıldığı daha önceki çalışmalarda da görülmüştür (Cesarano ve Aksay, 1988). 500 mg/l NaPAA konsantrasyonunun üzerinde TiO_2 yüzeyleri negatif potansiyel yönünde artış göstererek ve hem elektrostatik hem de sterik kuvvetler dolayısıyla sistem yeniden stabil hale gelmektedir.

pH=6,5-8,5 bölgesindeki mekanizma da bir önceki bölgedeki ile hemen hemen aynıdır. pH=8,5'dan sonra TiO_2 yüzeyleri yüksek negatif zeta potansiyeli kazanmakta ve NaPAA'nın iyonlaşma derecesi de maksimum değerine ulaşmaktadır. Bu noktada polimer zinciri maksimum uzunluğuna erişmektedir. TiO_2 yüzeyi ve polimer her ne kadar aynı işaretli olsa da, polimer özellikle hidrojen bağı ve kimyasal etkileşimlerle yüzeylere adsorplanmakta ve maksimum uzunluğuna erişmiş olduğu için diğer tüm pH bölgelerine göre daha kalın bir adsorpsiyon tabakası, dolayısıyla sterik etki yaratmaktadır. Bu bölgede kuvvetli bir elektrosterik itme bulunmakta ve stabilizasyon sağlanmaktadır. Boya pH'sının yaklaşık 8-9 aralığında olduğu düşünülürse, elde edilen grafik çerçevesinde, nispeten kolay bir bölgede çalışıldığı görülmektedir.

Polimerin iyonlaşma derecesine yakın veya ondan daha düşük pH değerlerinde stabilizasyonun düşük olduğu literatürde de belirtilmiştir. Negatif yüklü polimer

adsorpsiyonu ile mineral yüzeyinde oluşması beklenen yüzey yük artışı, düşük pH değerlerinde olmayacaktır. Cesarano ve Aksay (1988) ayrıca PKO etkisini de incelemiş ve yüksek PKO değerlerinde taneler arasındaki çekme kuvvetlerini yenebilmek için daha fazla kuvvete ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. Bu noktada pH, polimer konsantrasyonu ve PKO her bir sistem için optimize edilmelidir.



Şekil 5.45 : TiO₂/NaPAA sistemi için stabilizasyon bölgeleri.

Boisvert ve diğ. (2001) TiO₂ üzerine NaPAA adsorpsiyonunun efektif yüzey yükünü çok az etkilediğini ve asıl stabilizasyon etkisinin sterik kuvvetlerden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bununla beraber Bing ve diğ. (2007) NaPAA ve polietilen glikol'un (PEG) TiO₂ üzerine bir arada adsorplanmasını inceledikleri bir çalışmada, stabilizasyonun daha çok elektrostatik kaynaklı olduğunu bildirmişlerdir. Bu tez çalışmasında stabilizasyonun özellikle boya süspansiyonlarının hakim olduğu pH ve

dağıtıcı konsantrasyonlarında elektrosterik etki altında maksimum olduğu tespit edilmiştir.

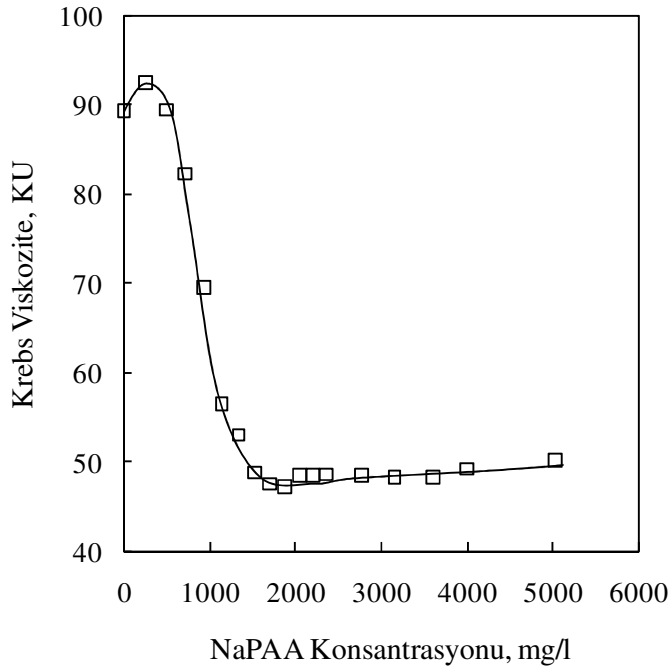
5.1.1.9 TiO₂/NaPAA sistemi için dağıtıcı gereksinim eğrisi (dispersant demand curve)

Dağıtıcı gereksinim eğrisi tipik bir boya sisteminde katı tanelerin etkin bir şekilde dağıtılabilmesi için gerekli olan optimum dağıtıcı miktarının bulunmasını sağlamaktadır. %50 PKO'da hazırlanan TiO₂ süspansiyonuna kademeli olarak NaPAA eklenmiş ve her bir eklemenin ardından viskozite değeri ölçülmüştür. Şekil 5.46'da elde edilen NaPAA miktarına bağlı viskozite eğrisinde minimum viskoziteyi sağlayan NaPAA miktarı yani optimum NaPAA kullanım miktarı 1700 mg/l olarak tespit edilmiştir.

Dağıtıcı gereksinim eğrisinde minimum viskoziteyi veren dağıtıcı miktarı optimum dağıtıcı miktarı olarak kabul edilmektedir. %50 gibi yüksek bir PKO'da herhangi bir dağıtıcı katkı maddesi yoksa taneler çekici kuvvetlerin etkisiyle topaklaşacak ve stabilizasyon sağlanamayacaktır. Sonuç olarak boyanın örtücülük, parlaklık ve mekanik dayanım gibi birçok özelliği olumsuz etkilenecektir. Dağıtıcı katkı maddesinin eklenmesi ile beraber topaklaşma azalmaya başlayacaktır. Bu durum süspansiyonun UV altındaki değişiminden ve tane boyut dağılımından anlaşılabileceği gibi, en kolay karakterize etme yöntemi viskozite ölçümüdür. Dağıtıcı konsantrasyonu arttıkça topaklaşma azalacak, stabilizasyon artacak ve viskozite düşecektir. Optimum dağıtıcı konsantrasyonu olarak kabul edilen belirli bir konsantrasyon değerinden sonra ise ortamda fazla miktarda dağıtıcı bulunacak ve bu fazla dağıtıcılar tanelerin tekrar topaklaşmasına sebep olacaklardır. Bu yüzden minimum viskozite değerinin elde edildiği noktanın alt ve üst bölgelerindeki dağıtıcı konsantrasyonları uygun değildir (Kessell ve Tadros, 2008).

İki farklı tip demir oksit ve bir çeşit alümina kaplı TiO₂ üzerine 1200-30000 g/mol molekül ağırlığındaki dört farklı polimetakrilatın adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada, 1200 g/mol molekül ağırlığındaki polimetakrilatla, yaklaşık 4 mg sodyum polimetakrilat / g TiO₂ konsantrasyonunda minimum viskozitenin elde edildiği tespit edilmiştir. Çalışmada %60 oranında pigment konsantrasyonunda çalışılmıştır (Nsib ve diğ., 2007). Bu tez çalışmasında elde edilen 1700 mg/l konsantrasyon değeri,

2100 g/mol ağırlıklı NaPAA kullanımı ve %50 PKO'da çalışıldığı dikkate alınırsa 1,7 mg polimer/g TiO₂ konsantrasyonuna denk gelmektedir.



Şekil 5.46 : TiO₂/NaPAA için dağıtıcı gereksinim eğrisi.

5.1.2 Kalsit/NaPAA sistemi

Bu bölümdeki deneyler en dar boyut dağılımına sahip kalsit numunesi ile gerçekleştirilmiştir. Kalsit mikronize öğütülmüş herhangi bir kaplama işlemi gerçekleştirilmemiş doğal kalsittir. Kalsit numunesinin karakterizasyon ve NaPAA ile olan etkileşim sonuçları ilerleyen bölümlerde verilmiştir.

5.1.2.1 Kalsit süspansiyonlarının karakterizasyonu

Su bazlı boyalarda kalsit, dolgu maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunda ucuz olması, kolay elde edilebilirliği ve boyaya sağladığı katkılar rol oynamaktadır. Kalsitin boya içerisindeki dispersiyonu TiO₂'de olduğu gibi boya kalitesi için büyük önem arz etmektedir. Çalışmanın bu bölümünde kalsitin sulu süspansiyonunun özellikleri araştırılmıştır.

Kalsitin $d_{50}=1,8$ mikron, $d_{80}=3,0$ mikron ve yüzey alanı $1,71 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir. Şekil 5.47'de görüldüğü gibi kalsitin doğal pH'sı 9,3-9,4 civarındadır. pH'ya bağlı gerçekleştirilen zeta potansiyel ölçümleri sonucunda iep ise 9,2 olarak

tespit edilmiştir. Kalsitin zeta potansiyeli 7,5-11 pH aralığında +20 mV ve -20 mV değerlerini sergilemektedir.

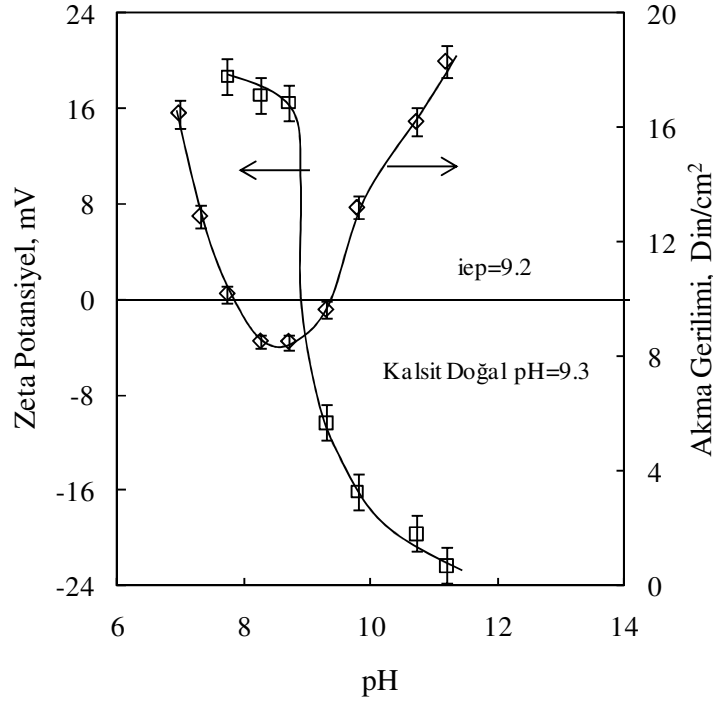
Chen ve diğ. (2004) ortalama tane boyutu 30 nm olan kalsit için 7-11 pH aralığında zeta potansiyelinin +20 mV ile -30 mV aralığında değiştiğini ve kalsitin iep değerinin 9 civarında olduğunu tespit etmişlerdir. Bununla beraber ortalama tane boyutu 1,1 mikron olan kalsit ile yapılan bir çalışmada 7,5-11 pH aralığında kalsit için hep pozitif zeta potansiyel değerleri ölçmüşler, iep noktası elde edememişlerdir. Zeta potansiyel değerleri +26 mV ile +11 mV aralığında değişmiştir. Bu çalışmada zeta potansiyel ölçümleri ses dalgalarının kullanıldığı akustik yöntemle tespit edilmiştir (Eriksson ve diğ., 2007). Bu şekilde yüksek PKO oranlarında ölçüm alınabilmektedir. Çalışmada PKO %20 olarak alınmıştır.

Şekil 5.47 incelendiği zaman iep civarında akma gerilimi değerinin, dolayısıyla viskozitenin minimum olduğu görülmektedir. Bu davranış daha önce TiO_2 ile gerçekleştirilen deneylerdeki gözlemlerin tamamen tersi olan bir durumdur. Aslında özellikle oksitli mineraller için DLVO teorisinin de öngördüğü gibi, iep civarında elektrostatik itme kuvvetinin minimum olması dolayısıyla, viskozite değerlerinin de nispeten yüksek olması beklenmektedir. Bu noktada taneler arasında çekim kuvvetleri baskın olacak ve salkımlaşma sonucu viskozite değerlerinde bir artış gözlenecektir.

Bu öngörüler çeşitli araştırmacılar tarafından farklı malzemeler için doğrulanmıştır. Örneğin bir çalışmada konu ile ilgili pek çok araştırmacının yapmış olduğu deneysel çalışmalar bir derleme şeklinde ayrıntılı olarak verilmiş, özellikle alüminyum oksit, zirkonyum oksit ve kaolen minerallerinin iep civarında maksimum viskozite verdiği yüzey kimyası çerçevesinde açıklanarak sunulmuştur. Buradaki mekanizmanın, iep noktasında elektrostatik itme kuvvetlerinin, çekme kuvvetleri ile baş edememesinden kaynaklandığı belirtilmektedir (Chen ve diğ., 2004; Johnson ve diğ., 2000; Taylor ve diğ., 2001). Aynı şekilde TiO_2 için farklı katı oranlarında gerçekleştirilen bir çalışmada, maksimum viskozitenin iep civarında olduğu tespit edilmiştir (Liddell ve Boger, 1994).

Daha önce de belirtildiği gibi bu olgunun, bu tez çalışmasında da TiO_2 ve kalsine kaolen için gerçekleştiği tespit edilmiştir. Kalsit ise iep noktasında yaklaşık minimum, bu noktadan sağa veya sola doğru gidilmesi durumunda ise maksimum akma gerilimi değerleri ile bu olgunun tam tersi bir davranış sergilemiştir. Bununla

beraber Chen ve diğ. (2004) kalsit için iep civarında maksimum viskozite tespit ettiklerini bildirmişlerdir (Chen ve diğ., 2004).

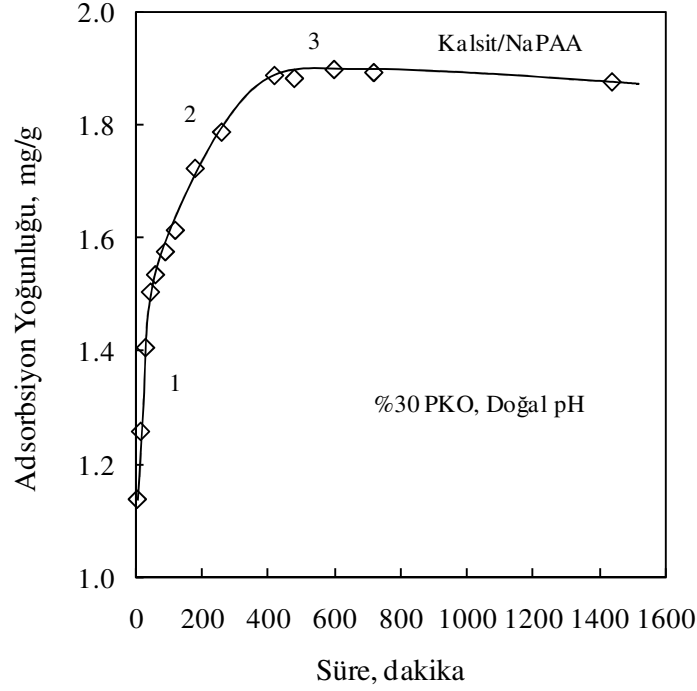


Şekil 5.47 : Kalsit için elde edilen zeta potansiyel-akma gerilimi-ph ilişkisi.

5.1.2.2 Kalsit/NaPAA etkileşimleri

Çizelge 5.11'de ve Şekil 5.48'de NaPAA'nın kalsit üzerine adsorpsiyonunun kinetiğini tespit etmek için gerçekleştirilen deneyin sonucu görülmektedir.

Buna göre adsorpsiyon yaklaşık 7 saat gibi bir süre içerisinde dengeye ulaşmaktadır. Bu değer, TiO_2 /NaPAA sistemi ile karşılaştırıldığında zaman (yaklaşık 45 dakika) oldukça yüksek olduğu görülmektedir. NaPAA'nın kalsit üzerine adsorpsiyonu 3 karakteristik bölge sergilemektedir. Birinci (I) bölgede yaklaşık 45 dakikaya kadar hızlı bir şekilde gelişen adsorpsiyon, ardından plato bölgesinin başlangıcı olan 420 dakikaya kadar daha düşük bir eğimle devam etmekte ve nihayet 420.dakikadan sonra sabitlenmektedir. Çizelge 5.11'de kalsit/NaPAA sistemi için elde edilen zeta potansiyel, spesifik iletkenlik, pH ve adsorpsiyon yoğunluğu değerleri bir arada görülmektedir.

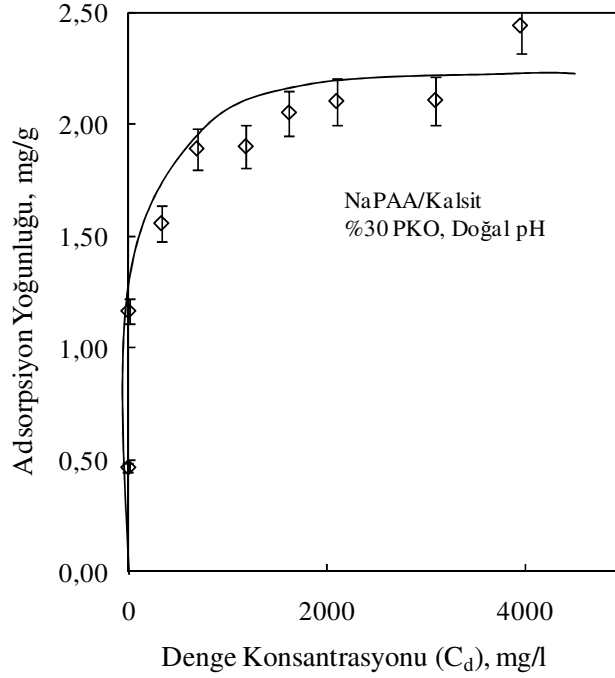


Şekil 5.48 : Kalsit/NaPAA için elde edilen adsorpsiyon kinetiği.

Çizelge 5.11 : Kalsit/NaPAA için elde edilen adsorpsiyon ve zeta potansiyel sonuçları.

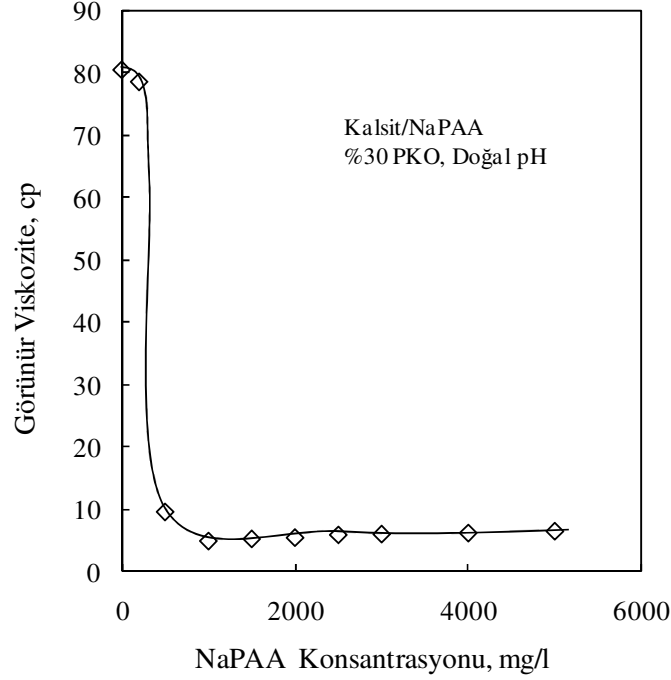
C_d , mg/l	C_i , mg/l	Adsorpsiyon Yoğunluğu, Q , mg/g	pH 24 saat sonra		Zeta Potansiyel, mV	Spesifik İletkenlik, $\mu\text{mhos/cm}$
			Solüsyon	Süzüntü		
0	0	0	9,42	9,14	-11,4	111,7
0,20	200	0,47	9,92	9,61	-14,5	171,9
1,50	500	1,16	10,39	10,28	-35	333
333,11	1000	1,56	10,59	10,51	-38,1	635
690,19	1500	1,89	10,60	10,55	-41,9	814
1185,83	2000	1,90	10,63	10,60	-40,5	1029
1621,27	2500	2,05	10,64	10,56	-40,6	1250
2099,36	3000	2,10	10,62	10,58	-40,1	1470
3097,51	4000	2,11	10,58	10,56	-38,5	1800
4029,47	5000	2,26	10,54	10,53	-39,1	2140

Şekil 5.49'da kalsit/NaPAA için adsorpsiyon izotermi görülmektedir. Buna göre 2000 mg/l başlangıç konsantrasyonunda adsorpsiyon yoğunluğunun sabitlendiği görülmektedir. Maksimum adsorpsiyon yoğunluğunun 2,34 mg/g ($1,37 \text{ mg/m}^2$) olduğu görülmektedir. Bununla beraber Şekil 5.50'de izlendiği gibi, minimum görünür viskozitenin 500-1000 mg/l gibi daha düşük bir başlangıç konsantrasyonunda elde edildiği görülmektedir. Bu noktada, plato noktasının minimum viskoziteyi belirleyici bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.



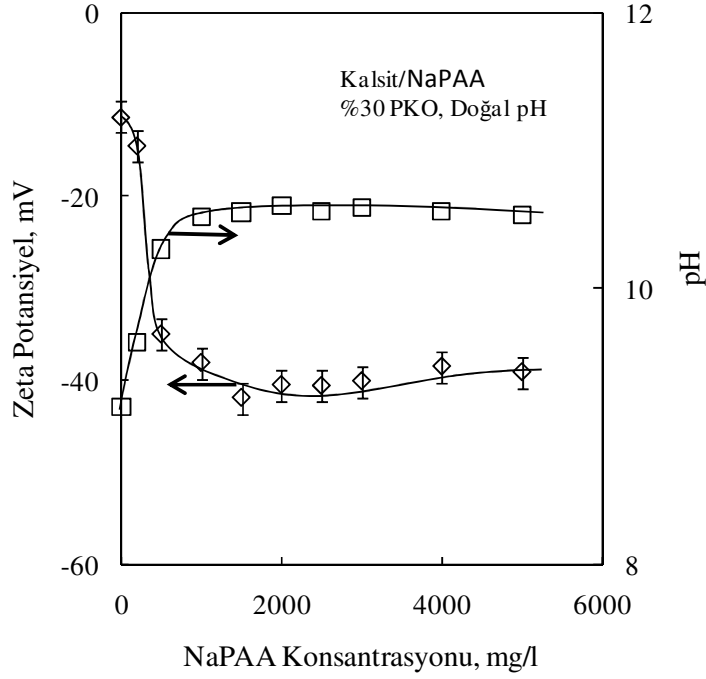
Şekil 5.49 : Kalsit/NaPAA için adsorpsiyon isotermini ve Langmuir modeli.

Kalsit üzerine 4000 g/mol molekül ağırlığındaki NaPAA'nın adsorpsiyonunun detaylı bir şekilde incelendiği bir çalışmada, düşük NaPAA konsantrasyonlarında adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon modeline çok iyi uyduğu, belirli bir konsantrasyondan sonra ise adsorpsiyonun artmaya devam ettiği tespit edilmiştir. Bu artışın polimerin tek tabaka oluşumunu tamamladığı konsantrasyon değerinden daha fazla miktarlardaki polimer konsantrasyonlarında gerçekleştiği, tek tabaka oluşumu ile sabitlenen adsorpsiyonun polimer eklenmesi ile tekrar arttığı belirtilmiştir. Adsorpsiyon yoğunluğu 0,7 mg/m²'de sabitlenme eğilimi göstermiş daha sonra 2 mg/m²'ye kadar lineer bir şekilde artmıştır (Eriksson ve diğ., 2007). Bir başka çalışmada ise pH=7, pH=9 ve pH=11 gibi üç değişik pH değerinde NaPAA'nın kalsit üzerine adsorpsiyonu incelenmiş, pH arttıkça kalsit yüzeyi ile NaPAA arasındaki elektrostatik etkileşimden dolayı adsorpsiyonun azaldığı tespit edilmiştir. Buna göre plato bölgeleri pH=7, pH=9 ve pH=11 için sırasıyla 1,06 mg/m², 0,91 mg/m² ve 0,67 mg/m² olarak tespit edilmiştir (Chen ve diğ., 2004).



Şekil 5.50 : Kalsit için NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.

Şekil 5.50’de görüldüğü gibi NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak viskozite değeri önemli oranda azalmaktadır. Bu azalış Chen ve diğ. (2004) tarafından da tespit edilmiştir. Buna göre kalsit süspansiyonlarının viskozite değeri başlangıç NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak azalmaktadır. NaPAA konsantrasyonu arttıkça viskozite değerleri azalmakta ve minimum olduktan sonra bu sefer az bir oranda artmaktadır. Buradaki mekanizma daha önce TiO_2 ’de de açıklandığı gibi tek tabaka oluşumundan sonra süspansiyonda kalan ve adsorplanamamış fazla polimerin yaratmış olduğu flokülasyondur. Chen ve diğ. (2004) çalışmalarında ayrıca viskozitedeki bu azalışın aynı zamanda pH’ya bağlı olduğunu da tespit edilmiştir. Buna göre minimum viskozite değerine pH=7, pH=9 ve pH=11 için sırasıyla 2380, 2075 ve 1094 mg/l başlangıç NaPAA konsantrasyonlarında ulaşılmıştır. Bu noktada kalsit için stabilizasyonun yüksek pH değerlerinde daha kolay sağlanacağı söylenebilir.



Şekil 5.51 : Kalsit için NaPAA konsantrasyonuna bağlı pH ve zeta potansiyel değişimi.

Zeta potansiyel değerlerine bakıldığı zaman da, NaPAA konsantrasyonunun zeta potansiyelini negatif yönde artırdığı görülmektedir (Şekil 5.51). Çizelge 5.11’de izlenildiği gibi doğal pH’da NaPAA eklenmeden kalsit yüzeyleri -11,4 mV’luk bir yüke sahipken 500 mg/l başlangıç NaPAA konsantrasyonunda zeta potansiyel değeri -35 mV ve 1000 mg/l’de -38,1 mV olmakta, bu noktadan sonra zeta potansiyel değeri üzerinde büyük bir değişiklik olmamaktadır. Zeta potansiyel değeri en çok -40,6 mV’a kadar çıkmakta 4000 ve 5000 mg/l başlangıç NaPAA konsantrasyonlarında tekrar bir miktar düşüp, 5000 mg/l başlangıç NaPAA konsantrasyonunda -39,1 mV civarında olmaktadır. Bu sonuçlar zeta potansiyel değerleri ile görünür viskozite değerlerinin adsorpsiyon izoterminin tersine, birbirleri ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Hassas bir şekilde alınan viskozite ölçümleri son iki noktadaki (4000 ve 5000 mg/l başlangıç NaPAA konsantrasyonlarında) zeta potansiyel düşüşüne de tepki vermiş; bu noktalardaki görünür viskozite değerleri çok az da olsa artmıştır.

Eriksson ve diğ. (2007) 7,5-11 pH aralığında pozitif olan kalsit yüzeylerinin NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak negatif olduğunu ve belirli bir konsantrasyonda sabitlendiğini göstermişlerdir. %40 PKO’da gerçekleştirilen çalışmada NaPAA eklenmesi ile beraber zeta potansiyel değeri -40 mV’a kadar çıkmış ve bu değer

sabitlenmiştir. Çalışmada ayrıca PKO ve NaPAA'nın zeta potansiyel üzerine etkisi bir arada incelenmiştir. Buna göre %5-20-40 ve 60 PKO'larda gerçekleştirilen çalışmada NaPAA konsantrasyonu arttıkça zeta potansiyel değerlerinin PKO ile doğru orantılı olacak şekilde negatif yönde arttığı tespit edilmiştir. Bu artış düşük NaPAA konsantrasyonlarında yani pozitif zeta potansiyel bölgesinde belli değilken, yüksek NaPAA konsantrasyonlarında yani negatif zeta potansiyel bölgesine geçildiği zaman kendisini göstermekte, örneğin aynı NaPAA konsantrasyonunda %5 PKO'da -25 mV olan zeta potansiyel değeri, %20 PKO'da -35 mV, %40 PKO'da -45 mV ve %60 PKO'da yine -45 mV olarak tespit edilmiştir. Bunun sebebi düşük PKO değerlerinde denge durumunda kalsit süspansiyonu içerisindeki Ca^{2+} konsantrasyonunun NaPAA'nın negatif sitelerini nötrlemek için yeterince yüksek bir değerde bulunmasıdır. PKO arttıkça Ca^{2+} konsantrasyonu azalmakta ve yüksek PKO değerlerinde yüzeyler çok daha yoğun negatif potansiyel değerine sahip olmaktadır (Eriksson ve diğ., 2007).

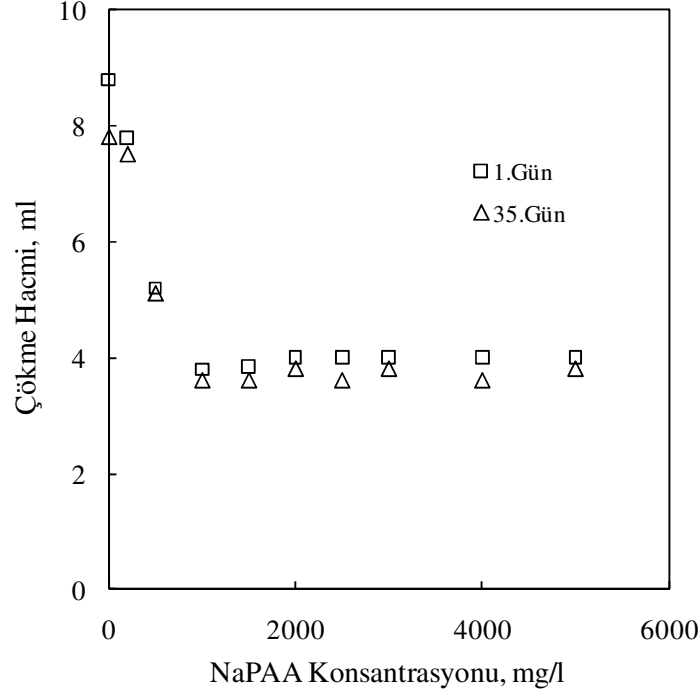
Zeta potansiyel ve pH değerlerinin bir arada gösterildiği Şekil 5.51 incelendiği zaman yine yaklaşık 1000 mg/l'de, viskozite ve zeta potansiyelinde olduğu gibi pH değerlerinde de bir sabitlemenin olduğu görülmektedir. Bütün bu sonuçlar kalsit/NaPAA sistemi için adsorpsiyon izoterminin kalsitin elektrokinetik ve akış özelliklerinin kırılma noktasını belirleme gibi bir işlevinin olmadığını göstermiştir. Adsorpsiyon izoterminden bağımsız olarak, zeta potansiyel ve viskozite ölçümleri kalsit/NaPAA sistemi için en uygun başlangıç konsantrasyonunun 1000 mg/l olduğunu göstermiştir.

Kalsitin denge durumundaki zeta potansiyel değeri CO_2 'nin kısmi basıncına bağlıdır. Kısmi basınç azaldıkça zeta potansiyel-pH eğrisi yüksek pH değerlerine doğru kaymaktadır. Heberling ve diğ. (2011) CO_2 'nin kısmi basıncına bağlı olarak kalsitin iep değerinin 6,7 ile 9,4 arasında değişebileceğini göstermişlerdir.

Şekil B.7 ve Şekil B.8'de kalsit/NaPAA sitemi için gerçekleştirilen stabilizasyon çalışmasının sonucu görülmektedir. Buna göre NaPAA başlangıç konsantrasyonu arttıkça çökme yüksekliği beklenilenin tersine azalmıştır. NaPAA'nın tane yüzeylerine adsorplanarak onları süspansiyon içerisinde elektrosterik etki sayesinde homojen bir şekilde dağıtması beklenmektedir. Nitekim elde edilen zeta potansiyel ve viskozite sonuçları NaPAA'ın beklenen bu özellikleri sağladığını göstermiştir. Daha önce de belirtildiği gibi NaPAA miktarının kademeli olarak artırılması zeta

potansiyel değerini -11,4 mV'dan -40 mV civarına kadar artırırken, viskozite değerini de yaklaşık 90 cP'dan 5 cP'lara kadar düşürmüştür. Bu noktada tanelerin dağılmış bir halde olduğu söylenebilir. Ancak şekilde de görüldüğü gibi NaPAA konsantrasyonu arttıkça çökme yüksekliği azalmış yani taneler çok daha sıkı bir şekilde paketlenip çökmüştür. En yüksek çökme, hiç NaPAA olmayan süspansiyonda gerçekleşmiştir. Bu davranış her ne kadar sistemde taneler dağılmış olsa da kalsit/NaPAA sisteminin stabilizasyonunun sağlanamadığı, hatta zamanla istenilen etkinin tam tersinin yani salkımlaşmanın oluştuğunu göstermektedir. Tane yüzeylerindeki ve çözelti içerisinde kalan NaPAA, zamanla birbirleri ile köprüler oluşturarak tanelerin aglomera olmasını sağlamaktadır. TiO_2 /NaPAA sisteminde ise böyle bir durum görülmemiş, stabilizasyon testleri zeta potansiyel ve viskozite ölçümleri ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Kalsitin yüzey alanı $1,71 \text{ m}^2/\text{g}$, buna karşılık TiO_2 'nin ise $18,14 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Birim ağırlık başına adsorplanan NaPAA miktarı TiO_2 lehine 1,6 kat fazla iken, birim yüzey alanına adsorplanan NaPAA miktarı TiO_2 ile kıyaslandığında kalsit için yaklaşık 7 kat daha fazladır. Yani kalsit taneleri üzerinde çok daha fazla miktarda NaPAA bulunmaktadır. Kalsit tanelerinin özellikle viskozite değerlerinin düşük olmasının, stabilizasyon testlerinde ise NaPAA varlığında tanelerin salkımlaşp daha sıkı bir şekilde çökmesinin, kalsit taneleri üzerine adsorplanan hayli yoğun NaPAA'ların ters etki yaratmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 5.52'de 1. ve 35. Gün sonundaki çökme yükseklikleri görülmektedir. Buna göre kalsit daha 1. günde hızlı bir şekilde çökmüş ve 35 gün boyunca çökme mesafesi neredeyse sabit kalmıştır. NaPAA'nın taneleri salkımlaştırma etkisi bu grafikten de görülebilmektedir.



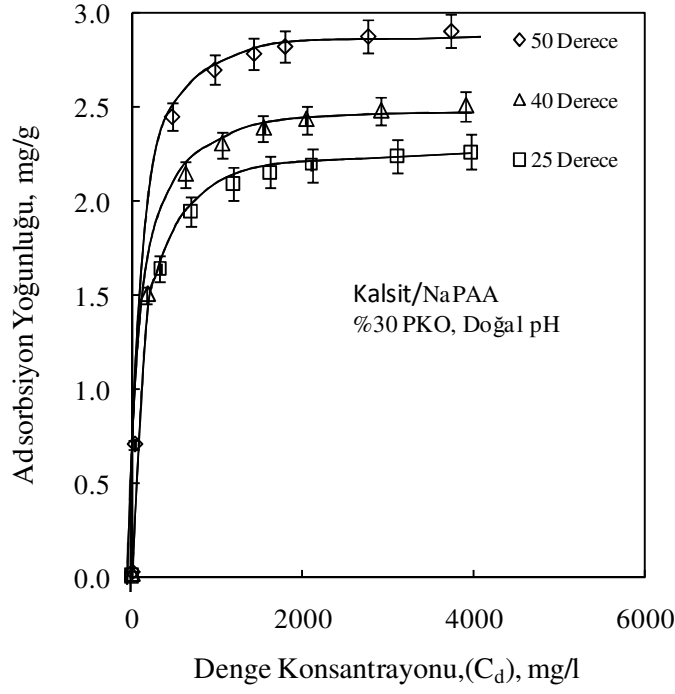
Şekil 5.52 : Kalsit/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı çökme hacmi.

5.1.2.3 Kalsit üzerine NaPAA adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

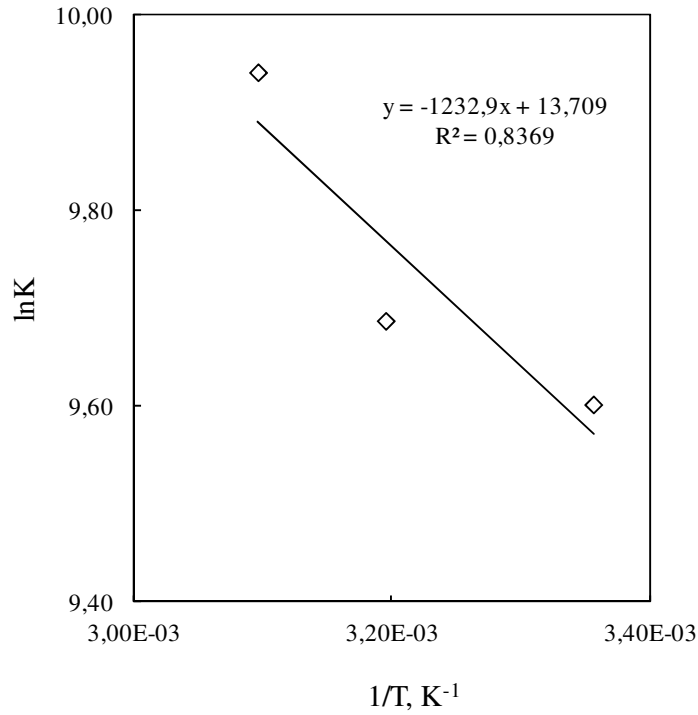
Kalsit/NaPAA sistemi için 25°C , 40°C ve 50°C derecelerde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarının sonucu Şekil 5.53’de gösterilmiştir. Buna göre sıcaklık arttıkça adsorpsiyon yoğunluğunun da artma eğiliminde olduğu görülmektedir.

Şekil 5.54’de Langmuir modeline göre oluşturulmuş $\ln K$ ve $1/T$ grafiği görülmektedir. Serbest adsorpsiyon enerjisi “3,2” nolu denklem yardımıyla, 25°C , 40°C ve 50°C sıcaklıkları için sırasıyla -33,01 KJ/mol, -33,22 KJ/mol ve -33,83 KJ/mol olarak tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon ısısı değeri (ΔH) Şekil’deki grafiğin eğiminin (3.33) nolu Clausis-Clayperon denkleminde yerine konulmasıyla -10,03 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Serbest adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyon ısısı (3.34) nolu denklemde yerine konulmuş ve adsorpsiyon entropisi (ΔS) tespit edilmiştir. Buna göre ΔS , 25°C , 40°C ve 50°C sıcaklıkları için sırasıyla 77,12 J/molK, 77,82 J/molK ve 79,89 J/molK ve adsorpsiyon serbest enerjisine entropik katkıyı ifade eden $-T\Delta S$, -22,98 KJ/mol, -23,19 KJ/mol ve -23,81 KJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 5.53 : Kalsit/NaPAA sistemi için 25, 40 ve 50 °C’de elde edilen adsorpsiyon izotermeleri.



Şekil 5.54 : Kalsit üzerine NaPAA adsorpsiyonu için Langmuir modeline göre 1/T- lnK grafiği.

Elde edilen bu izotermeler ve Langmuir adsorpsiyon modeli ile tespit edilen NaPAA'nın kalsit üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri toplu bir şekilde Çizelge 5.12'de verilmiştir. Entalpik katkının küçük olması (-10,03 KJ/mol) fiziksel adsorpsiyonun varlığını gösterirken, $-T\Delta S$ 'nin nispeten büyük olması adsorpsiyon mekanizmasının entropi güdümlü olduğuna işaret etmektedir.

Çizelge 5.12 : Kalsit üzerine NaPAA adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.

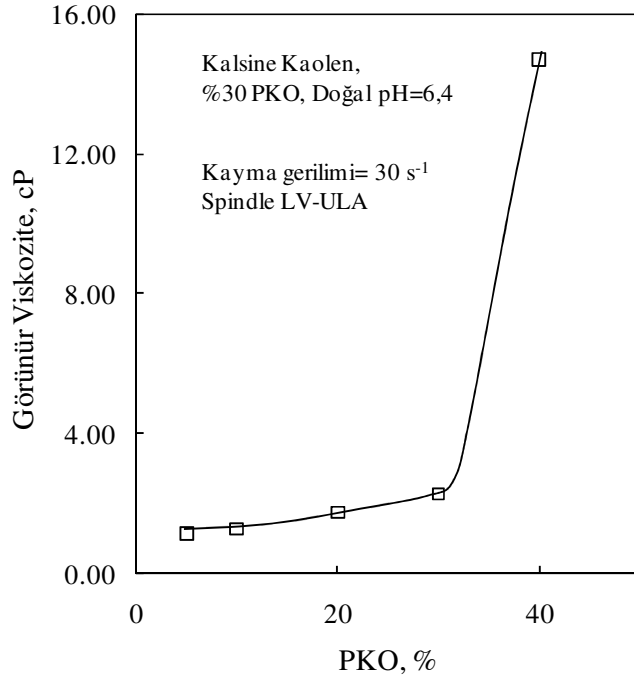
Sıcaklık, derece	ΔG , KJ/mol	ΔH , KJ/mol	$-T\Delta S$, KJ/mol	ΔS , KJ/mol K
25	-33,01	-10,03	-22,98	77,12
40	-33,22		-23,19	77,82
50	-33,83		-23,81	79,89

5.1.3 Kalsine kaolen/NaPAA etkileşimi

Bu bölümde su bazlı boyalarda özellikle TiO_2 ikamesi potansiyeli yüksek olan kalsine kaolen ve NaPAA ile arasındaki etkileşim incelenmiştir. Kalsine kaolen/NaPAA etkileşiminden önce, kalsine kaolenin bazı özellikleri belirlenmiştir.

5.1.3.1 Kalsine kaolen süspansiyonlarının karakterizasyonu

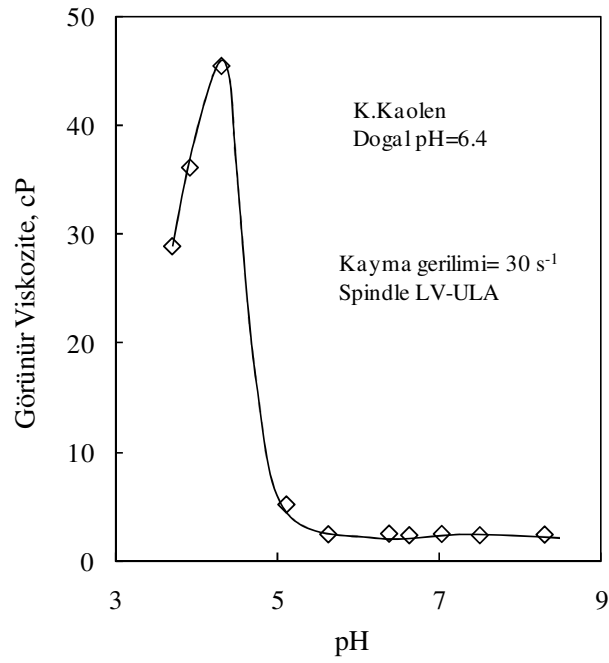
Kalsine kaolenin yüzey alanı $10,76 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir. Şekil 5.55'de farklı PKO'larda hazırlanan numunelerin viskozite değerleri görülmektedir. Buna göre %30 PKO'dan sonra viskozite üzerinde dikkate değer bir artış gerçekleşmiştir. Bu nedenle müteakip deneylerde PKO değeri %30 olarak seçilmiştir.



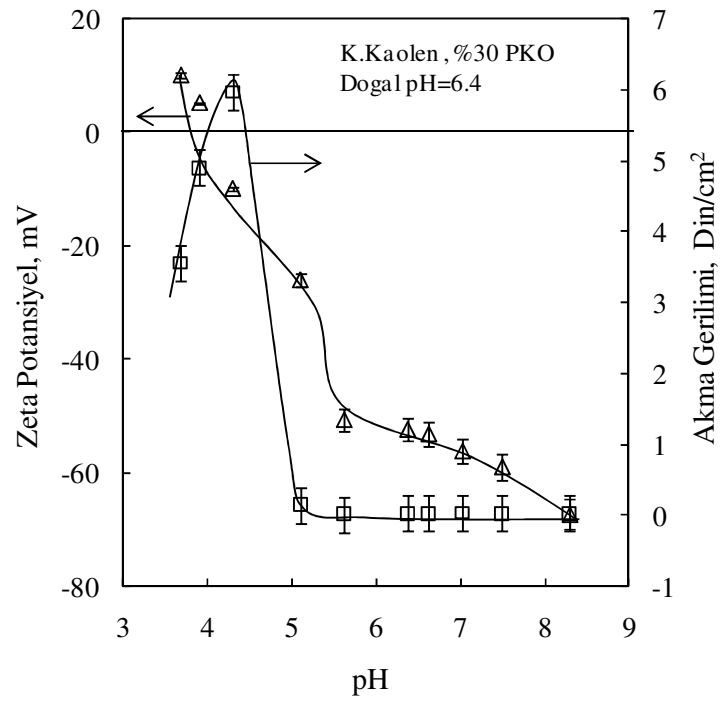
Şekil 5.55 : Kalsine kaolen/NaPAA için PKO'ya bağlı viskozite değişimi.

Bir sonraki aşamada %30 PKO'da kalsine kaolenin pH'ya bağlı viskozite değişimi tespit edilmiştir. Şekil 5.56'da görüldüğü gibi pH=3,69'da nispeten düşük olan viskozite değeri pH'nın artırılması ile beraber kademeli olarak artmakta ve pH=3,9 civarında maksimum olmaktadır. pH'nın daha da artırılması viskozitenin düşmesine sebep olmakta ve viskozite minimum değerinde sabitlenmektedir. Minimum ve maksimum viskozite değerleri arasında yaklaşık 19 katlık bir fark bulunmaktadır.

Şekil 5.57'de kalsine kaolen için pH'ya bağlı zeta potansiyel ve akma gerilimi değişimi görülmektedir. Kalsine kaolenin maksimum viskoziteyi verdiği pH=3,9 değerinin iep noktasına (3,8) yakın olduğu ve yine bu akma geriliminin de maksimum olduğu pH değerine (4,3) yakın olduğu görülmektedir. Kalsine kaolen yüzeylerinin geniş bir pH aralığında negatif işaretli olduğu tespit edilmiş, boya pH'sında zeta potansiyelinin yaklaşık -57 mV civarında olduğu görülmüştür. Greenwood ve diğ. (2007) kaolen ve kalsine kaolenle yaptıkları çalışmada her iki malzeme için de iep değeri elde edememişlerdir. Çalışmalarında kalsine kaolen için zeta potansiyel değerinin pH=3 ile pH=10 arasında -5 mV ile -55 mV arasında değiştiği belirtilmiştir.



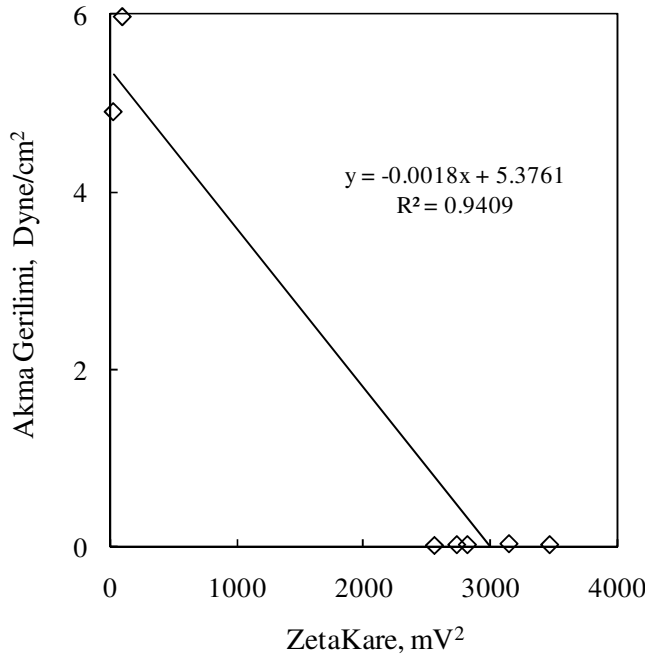
Şekil 5.56 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH'ya bağlı viskozite değişimi.



Şekil 5.57 : Kalsine kaolen/NaPAA sisteminde pH'ya bağlı zeta potansiyel ve akma gerilimi değişimi.

Bu veriler yardımıyla zeta potansiyelin karesi ve akma gerilimi değerine bağlı bir doğru elde edilmiş (Şekil 5.58) ve kalsine kaolen için kritik zeta potansiyel değeri

akma geriliminin 0 olduğu nokta dikkate alınarak -54,65 mV olarak tespit edilmiştir. Bu değer (5.2) nolu denklemde yerine konulduğu zaman ($D_0=11$ nm) kalsine kaolenin Hamaker sabiti $4,77 \times 10^{-20}$ J olarak hesaplanmaktadır. Daha önce TiO_2 için Hamaker sabitinin $6,23 \times 10^{-20}$ J olarak hesaplandığı hatırlanırsa, kalsine kaolen taneleri arasında var olan Van der Waals çekim kuvvetlerinin, TiO_2 taneleri arasındaki çekim kuvvetlerine göre daha zayıf olduğu ve kalsine kaolen dispersiyonunun, TiO_2 'ye göre daha kolay oluşacağı öngörülebilir.

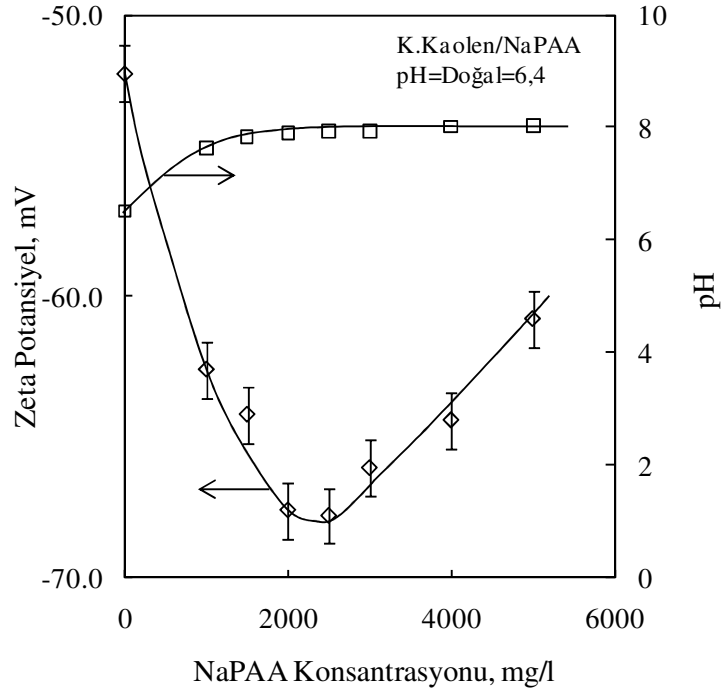


Şekil 5.58 : Kalsine kaolen için pH'ya bağlı zetakare akma gerilimi değişimi.

5.1.3.2 Kalsine kaolen /NaPAA için doğal pH değerinde gerçekleştirilen çalışmalar

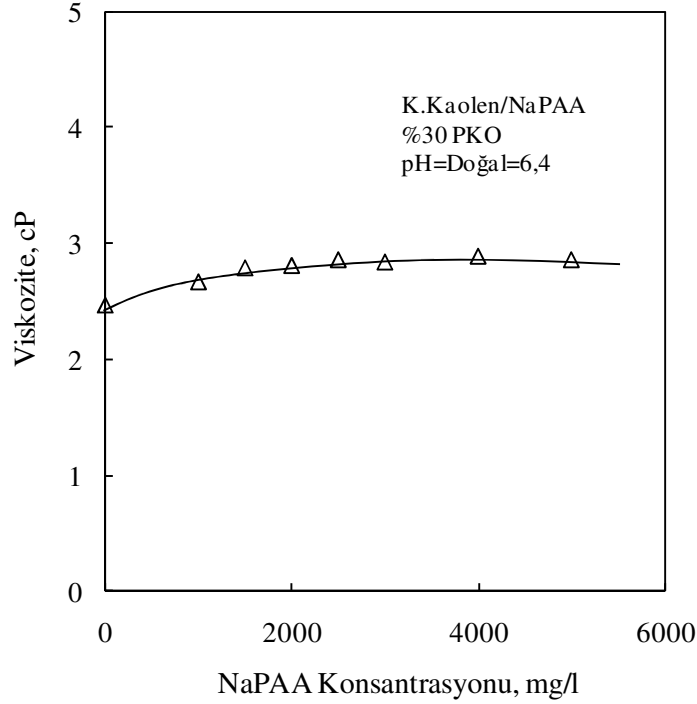
Çizelge A.5 ve Şekil 5.59'da farklı NaPAA başlangıç konsantrasyonları sonucunda elde edilen süspansiyonların pH, zeta potansiyel ve spesifik iletkenlik değerleri görülmektedir. Doğal pH değerinde kalsine kaolen yüzeyleri yüksek oranda negatif yükle yüklüdür (Zaman ve Mathur, 2004). NaPAA eklenmesi ile adsorpsiyonun elektrostatik itme kuvvetleri dolayısıyla güç olacağı düşünülebilir. Kalsine kaolenin yüzeyleri negatif, kenarları ise Al^{3+} sitelerinin varlığı dolayısıyla pozitifdir. NaPAA konsantrasyonu arttıkça zeta potansiyelinde görülen negatif yöndeki artış, NaPAA'nın kalsine kaolenin kenarlarında bulunan pozitif kısımlara adsorplandığını göstermektedir (Zaman ve Mathur, 2004). Ayrıca daha önce de belirtildiği gibi

NaPAA'nın hem hidrojen hem de kimyasal bağ yapma eğilimi de vardır (Elfarissi ve diğ., 1998; Santhiya ve diğ., 1998; Santhiya ve diğ., 1999; Zaman ve diğ., 2002).



Şekil 5.59 : Kalsine kaolen/NaPAA için doğal pH'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değişimi.

Zaman ve Mathur (2004) pH=7'de kaolen için 5 mg/g NaPAA konsantrasyonunun, minimum viskozite ve maksimum zeta potansiyelini sağladığını belirtmişlerdir. Bu tez çalışmasında doğal pH değerinde, NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak viskozitenin önemli derecede değişmediği görülmektedir (Şekil 5.60). Ayrıca stabilite testlerinde de NaPAA'nın herhangi bir etkisinin olmadığı 0 mg/l veya 5000 mg/l NaPAA eklenmesinin tanelerin çökme davranışlarını önemli derecede değiştirmedeği gözlenmiştir. Şekil B.9'da 10'ar ml'lik mezürlerde gerçekleştirilen çöktürme deney sonuçları görülmektedir. Buna göre 0-5000 mg/l NaPAA konsantrasyon aralığında çökme hacimleri 3,6-3,9 ml arasında değişmekte NaPAA'nın çökme üzerine sistematik bir etkisi görülememektedir.

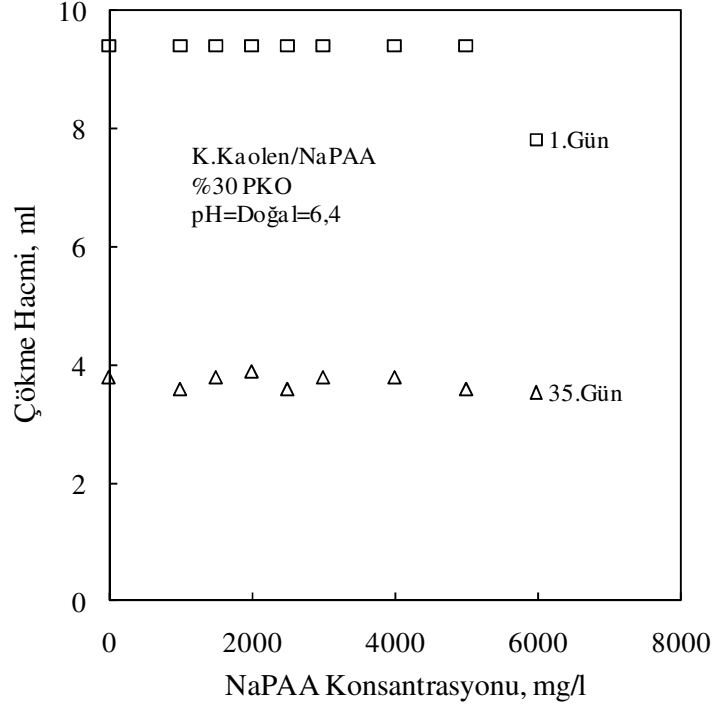


Şekil 5.60 : Kalsine kaolen/NaPAA için doğal pH’da NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.

Benzer durum mezürlerin üst kısımlarından alınan berrak çözeltiler üzerinde gerçekleştirilen absorbans okumaları ile de teyit edilmiştir. Mezürlerin üst kısımlarında gözle de fark edilebilen bulanıklık değerlerindeki benzerlik, absorbans okumalarında da kendini göstermiş absorbanslar, 0,027 ile 0,051 arasında sistematik olmayan bir şekilde değişmiştir (Şekil B.10)

Şekil 5.61’de 1. ve 35. gün sonunda elde edilen NaPAA konsantrasyonuna bağlı çökme yükseklikleri görülmektedir. Bu eğri çerçevesinde kalsine kaolenin kalsite göre yavaş TiO_2 ’ye göre ise çok daha hızlı bir şekilde çökmüş olduğu söylenebilir.

NaPAA adsorpsiyonu kalsine kaolen içindeki çözünebilen iyon konsantrasyonları üzerinde etkilidir. Bu durum NaPAA adsorpsiyonunu ve süspansiyonun stabilitesini etkileyebilir. Dağıtıcı konsantrasyonunun artması çözünebilen alüminyum miktarını da artırmaktadır. Ayrıca pH’nın artışı da lineer olmayan bir şekilde çözünebilen alüminyum konsantrasyonunu artırmakta, alüminyum artışı da çözünebilen silisyum konsantrasyonunu engelleyici bir rol oynamaktadır (Yuan ve diğ., 1998).



Şekil 5.61 : Kalsine kaolen/NaPAA için doğal pH’da NaPAA konsantrasyonuna bağlı çökme hacmi.

Ayrıca farklı iyonların kaolen üzerine PAA adsorpsiyonunu etkilediği de bilinmektedir. Yapılan bir çalışmada CaCl_2 ve MgCl_2 varlığının, PAA adsorpsiyonuna, özellikle yüksek pH değerlerinde olumlu etkisinin olduğu tespit edilmiştir (Ma, 2011).

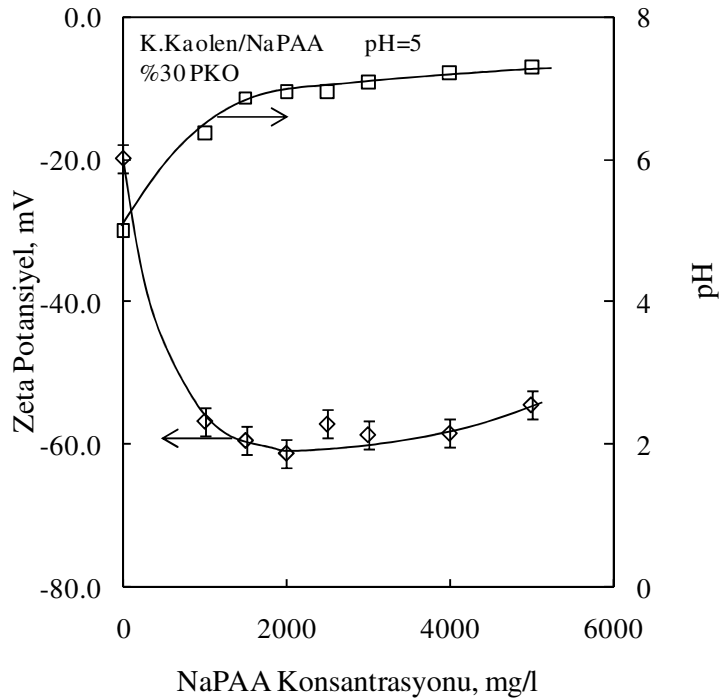
5.1.3.3 Kalsine kaolen /NaPAA için pH=5’de gerçekleştirilen çalışmalar

Çizelge A.6 ve Şekil 5.62’de farklı NaPAA başlangıç konsantrasyonları sonucunda elde edilen süspansiyonların pH, zeta potansiyel ve spesifik iletkenlik değerleri görülmektedir. pH=5 değerinde hiç NaPAA yokken yüzey potansiyeli -19,8 mV’dur. Bu potansiyel civarında genellikle Van der Waals çekim kuvvetleri elektrostatik itme kuvvetlerini aşacak ve taneler bir araya gelip çökecektir.

NaPAA konsantrasyonu arttıkça zeta potansiyelinde de negatif yönde bir artış gözlenmektedir. Bu sayede kalsine kaolenin elektrostatik itme kuvveti artacak ve taneler yeniden dispers bir faz oluşturacaktır.

Farklı tip dağıtıcıların kaolen üzerindeki etki mekanizmalarının incelendiği bir çalışmada PAA’nın kaolenin kenarlarındaki Al^{+3} sitelerine adsorplandığı, yüzeydeki (bazal yüzey) silisyumlara adsorplanmadığı belirtilmiştir. Çalışmada, sistemde

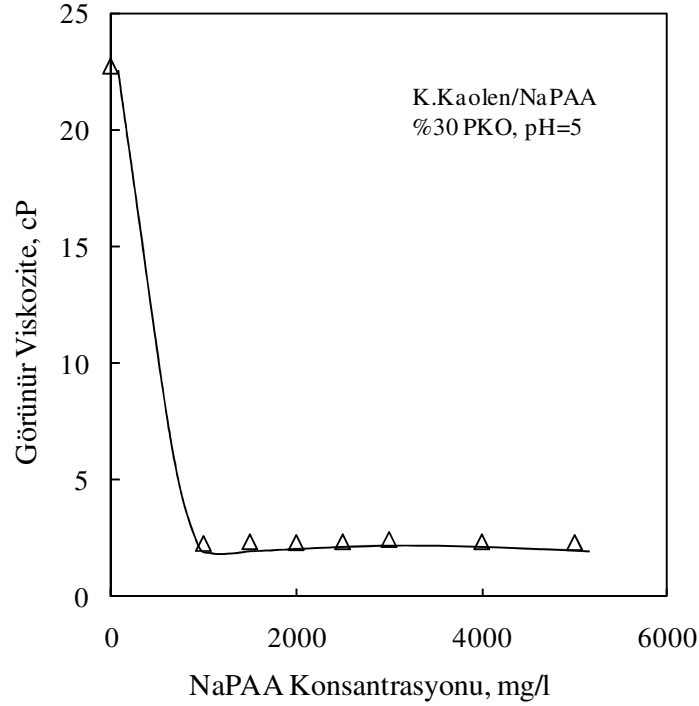
oluşabilecek alüminyum silika jel'in çöküp santrifüjle ortamdan uzaklaştığı ve çözünen Al^{+3} konsantrasyonunun açığa çıktığı belirtilmiştir. NaPAA varlığında çözünen Al^{+3} 'ün daha fazla olması bu şekilde açıklanmaktadır. Dağıtıcılar yokken süzültüde Al^{+3} görülmemektedir. Bunun sebebi dağıtıcı yokken Al^{+3} 'ün $Al(OH)_3$ şeklinde çökmesi veya alüminyum silika jel oluşumudur. Fosfor iyonları ve PAA, Al^{+3} için OH^- ile yarış halindedir. Bu yarış $Al(OH)_3$ şeklinde çökmeyi engellemektedir. Al^{+3} 'ün çözünme hızı Si^{+4} 'den daha fazladır. Dağıtıcı yokken, alüminyum iyonları bütün pH'lar için süzültüde görünmezken, Si^{+4} , pH arttıkça azalmaktadır. Bunun sebebi alüminyum hidroksitin çökmesi ve/veya çözünmez alüminyum silika jel'in oluşumudur. Na-PAA Na-HMP varlığında pH 5.5–6.5 aralığında süzültüdeki Al^{+3} konsantrasyonunun maksimum olduğu görülmüştür. Buradaki mekanizma, Al^{+3} 'ün suda kalan polimerlerle suda çözünebilen bileşikler oluşturması olarak belirtilmiştir (Zaman ve Mathur, 2004).



Şekil 5.62 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH=5'de NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pHdeğişimi.

Şekil 5.63'de pH=5'de kalsine kaolen için NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi görülmektedir. Hiç NaPAA yokken viskozite değeri 22,68 cP iken 1000 mg/l NaPAA konsantrasyonunda viskozite yaklaşık 10 kat azalmış ve 2,23 cP değerine gelmiştir. Bu noktadan sonra NaPAA'da yapılacak artışın viskozite

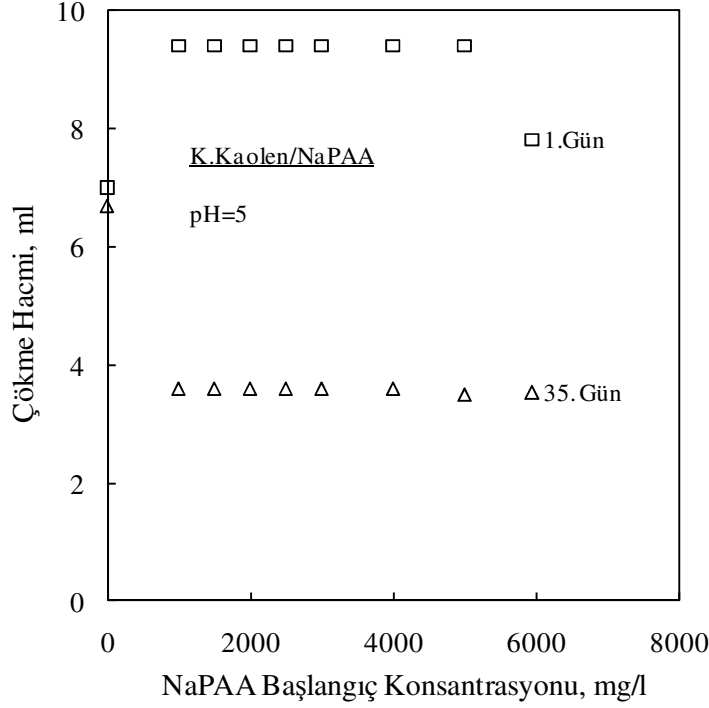
üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Viskozite değerindeki bu düşüş zeta potansiyel değerinin artması ile sağlanan stabilizasyondan kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.63 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH=5’de NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.

Şekil B.11’de 35 gün boyunca çökmeye bırakılan mezürler görülmektedir. Buna göre hiç NaPAA yokken taneler daha gevşek bir yapı oluşturmuş ve daha büyük bir çökme hacmi gözlenmiştir. Bununla beraber NaPAA, taneler arasında köprü işlevi görmüş ve tanelerin daha sıkı bir şekilde paketlenerek çökmesini sağlamıştır. Bununla beraber üst kısmı en berrak olan süspansiyon da yine hiç NaPAA olmayan süspansiyondur. 5000 mg/l NaPAA konsantrasyonu hariç diğerleri arasında üst kısım bulanıklık değeri açısından önemli bir fark bulunmamakta, 5000 mg/l NaPAA konsantrasyonunda üst kısmın bulanıklık değeri dikkate değer bir artış göstermektedir (Şekil B.12).

Şekil 5.64’de 1. ve 35. gün sonunda elde edilen çökme hacimleri görülmektedir. Bu grafikten de 0 mg/l NaPAA konsantrasyonu dışındaki tüm konsantrasyonlarda çökme hacimlerinin eşit olduğu, NaPAA konsantrasyonunun çökme üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.64 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH=5’de NaPAA konsantrasyonuna bağlı çökme hacmi.

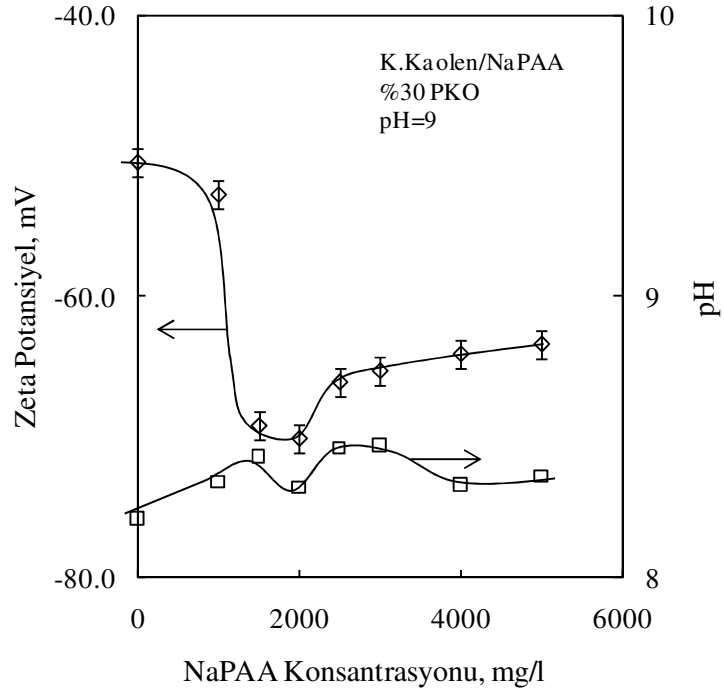
5.1.3.4 Kalsine kaolen /NaPAA için pH=9’da gerçekleştirilen çalışmalar

Çizelge A.7 ve Şekil 5.65’de farklı NaPAA başlangıç konsantrasyonları sonucunda elde edilen süspansiyonların pH, zeta potansiyel ve spesifik iletkenlik değerleri görülmektedir. pH=9 değerinde hiç NaPAA yokken yüzey potansiyeli -50,5 mV’dur. NaPAA konsantrasyonu arttıkça zeta potansiyel değerinde de negatif yönde bir artış olmakta, belli bir değerden sonra ise zeta potansiyeli hafif bir düşüş ile sabitlenmektedir.

Şekil 5.66’da pH=9’da kalsine kaolen için NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi görülmektedir. Kalsine kaolen için pH=9’da NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak viskozite değerleri üzerinde önemli derecede bir değişim tespit edilmemiştir.

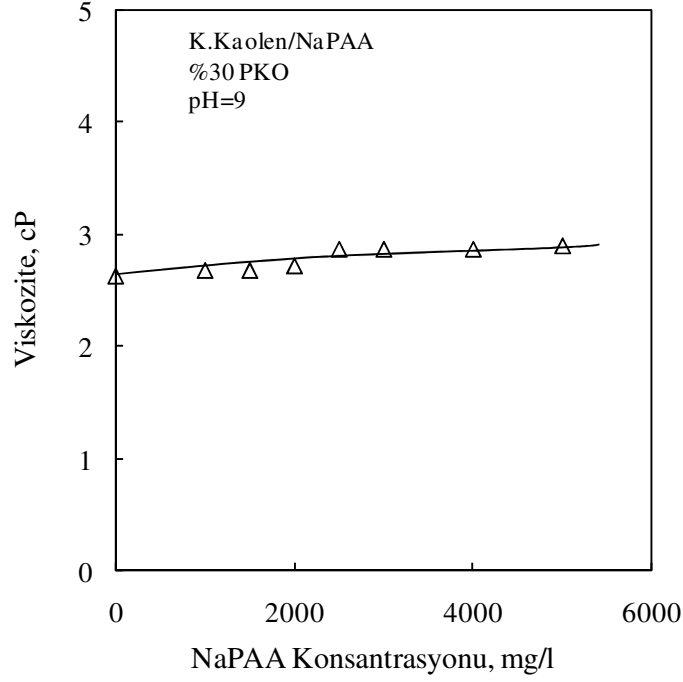
Bu bulgular 35 gün boyunca gerçekleştirilen çökme testleri ile de desteklenmektedir. Şekil B.13’de 10’ar ml’lik mezürler içerisinde gerçekleştirilen çökme testi sonuçları görülmektedir. Çökme hacimleri 3,5 ile 3,9 ml arasında sistematik olmayan bir şekilde değişiklik göstermektedir. Bu veriler NaPAA konsantrasyon değerinin

pH=9'da da kalsine kaolen üzerinde stabilizasyon açısından belirleyici bir rolünün olmadığını göstermektedir.

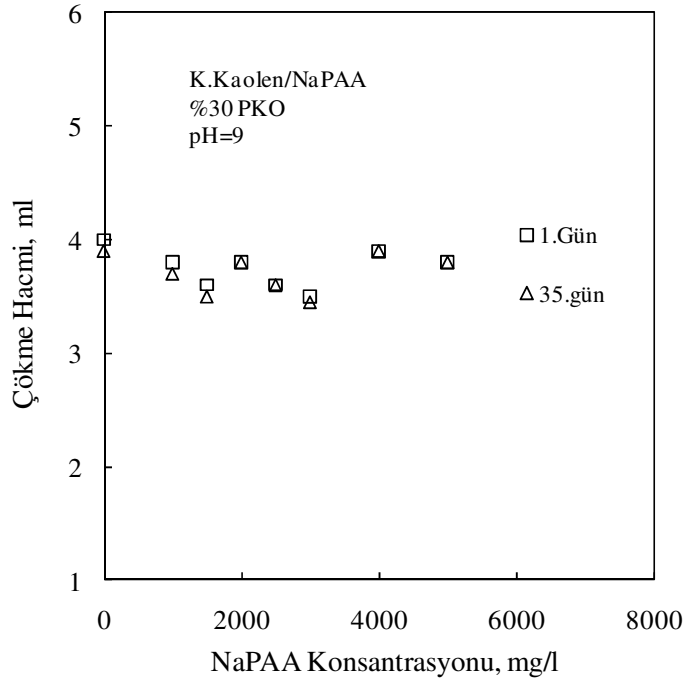


Şekil 5.65 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH=9'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değişimi.

Şekil 5.67'de 1.gün ve 35. Gün sonunda elde edilen çökme hacimleri görülmektedir. Buna göre daha önce kalsit örneğinde görülen 1. Gün ve 35. gün sonundaki çökme hacim değerlerinin birbirine çok yakın olması durumu, kalsine kaolen için pH=9'da görülmektedir. Bu noktada NaPAA'nın pH=9'da kalsine kaolenin stabilizasyonu üzerinde büyük oranda olumlu bir etkisinin olmadığı söylenebilir.



Şekil 5.66 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH=9’da NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.



Şekil 5.67 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH=9’da NaPAA konsantrasyonuna bağlı çökme hacmi.

5.1.3.5 Kalsine kaolen/NaPAA sistemi için farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen çalışmaların karşılaştırılması

Kalsine kaolen için pH=5, pH=Doğal=6,4 ve pH=9'da gerçekleştirilen NaPAA adsorpsiyonu çalışmaları sonucunda elde edilen pH, zeta potansiyel, iletkenlik ve viskozite değerleri Çizelge 5.13'de bir arada verilmiştir. Buna göre NaPAA varlığının yalnızca pH=5 değerinde dikkate değer bir viskozite düşüşü sağladığı, geniş bir pH aralığında zaten yüksek olan kalsine kaolenin zeta potansiyel değerini bir miktar artırıp daha sonra hafif bir düşüş ile sabitlediği görülmektedir. Gerçekleştirilen çökme testleri sonucunda da NaPAA'nın kalsine kaolenin stabilizasyonunu bozmadığı gibi stabilizasyona anlamlı bir katkısının da olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 5.13 : Kalsine kaolen/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı farklı pH değerlerinde elde edilen parametreler.

Ayarlanan pH	Ci. mg/l	pH	ZP, mV	Spesifik iletkenlik, $\mu\text{homs/cm}$	Görünür Viskozite, cP
5	0	5,00	-19,8	276	22,68
	1000	6,38	-56,7	588	2,23
	1500	6,86	-59,4	711	2,3
	2000	6,96	-61,2	909	2,27
	2500	6,95	-57,1	1141	2,3
	3000	7,09	-58,6	1310	2,4
	4000	7,22	-58,4	1650	2,3
	5000	7,30	-54,4	1960	2,27
Doğal=6,4	0	6,51	-52,1	67,9	2,47
	1000	7,64	-62,6	420	2,67
	1500	7,84	-64,2	592	2,79
	2000	7,89	-67,6	738	2,81
	2500	7,92	-67,8	927	2,86
	3000	7,94	-66,1	1057	2,84
	4000	8,01	-64,4	1410	2,89
	5000	8,04	-60,8	1670	2,86
9	0	8,21	-50,5	139,7	2,62
	1000	8,34	-52,8	504	2,67
	1500	8,43	-69,2	684	2,67
	2000	8,32	-70,1	879	2,71
	2500	8,46	-66,1	1023	2,86
	3000	8,47	-65,3	1230	2,86
	4000	8,33	-64,1	1540	2,79
	5000	8,36	-63,4	1840	2,89

5.2 Çoklu Mineral Sistemleri

Bu bölüme kadar su bazlı boyalarda kullanılan TiO_2 , kalsit ve kalsine kaolen minerallerinin NaPAA ile olan etkileşimleri ayrı ayrı incelenmiştir. Boya sistemlerinde ise bu mineraller bir arada bulunmaktadır. NaPAA adsorpsiyonunun dolayısıyla sistemin stabilizasyonunun daha iyi anlaşılabilmesi için bu noktadan sonra bu üç mineral ikili ve üçlü karışımlar halinde kullanılmış ve NaPAA ile olan etkileşimleri karşılaştırılmıştır. Bu bölümde TiO_2 , kalsit ve kalsine kaolen minerallerinin bir arada bulunmaları durumunda NaPAA ile olan etkileşim sonuçları verilmiştir. Mineraller TiO_2 +kalsit, TiO_2 +kalsine kaolen ve TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen şeklinde karıştırılmış ve farklı NaPAA ve pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon, zeta potansiyel ve viskozite değerleri bu bölüm altında verilmiştir.

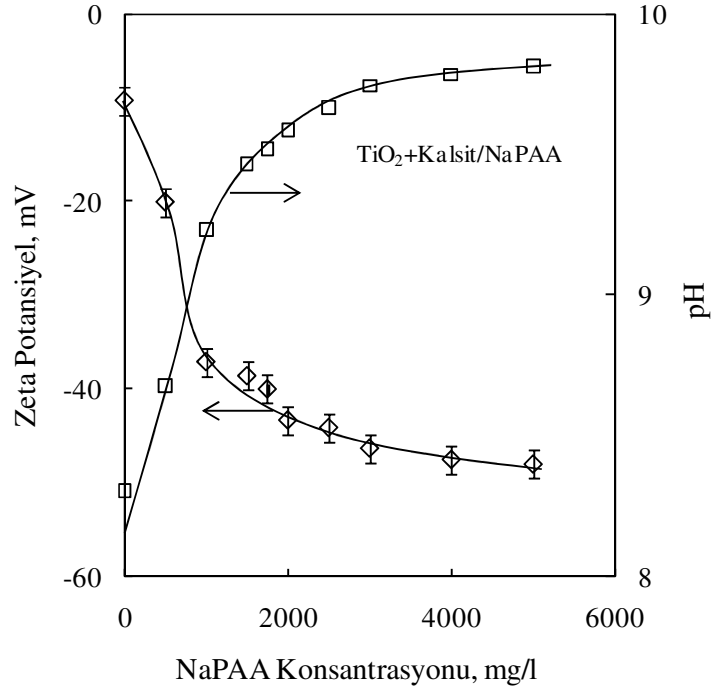
5.2.1 TiO_2 +kalsit/NaPAA etkileşimi

TiO_2 ve kalsit %30 PKO elde edilecek şekilde eşit oranlarda karıştırılmış ve süspansiyonun doğal pH değerinde (8,4) NaPAA ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.14’de TiO_2 +kalsit sistemi için NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen pH, zeta potansiyel, iletkenlik ve viskozite değerleri görülmektedir. Hiç NaPAA yokken karışımın zeta potansiyel değeri -9,3 mV’dur. NaPAA konsantrasyonu artırıldıkça, karışımın da zeta potansiyel değeri bundan önceki sistemlerde olduğu gibi artmıştır. Zeta potansiyel değeri 5000 mg/l için -48 mV olmuştur. Viskozite değerleri de zeta potansiyel değerleri ile uyumlu bir şekilde değişmektedir. Buna göre tanelerin, elektrostatik etkiler dikkate alındığı zaman aglomere olması ve çökmesi gereken zeta potansiyel değerlerinde viskozite maksimumdur. NaPAA konsantrasyonu ve dolayısıyla zeta potansiyel değeri arttıkça viskozite değerlerinde önemli oranda düşme görülmektedir. 2500 mg/l NaPAA konsantrasyonu viskozitenin yaklaşık 32 kat düşmesine sebep olmaktadır.

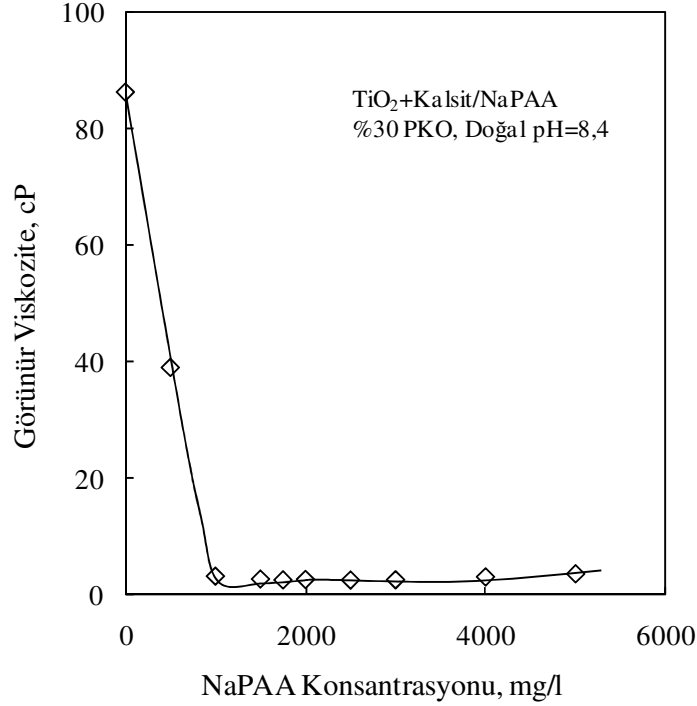
Şekil 5.68’de NaPAA konsantrasyonuna bağlı pH ve zeta potansiyel değişimi, Şekil 5.69’da ise viskozite değişim eğrileri görülmektedir. Buna göre özellikle viskozite için 1000 mg/l NaPAA konsantrasyonunun kritik bir konsantrasyon değeri olduğu, bu noktadan sonra viskozite değeri üzerinde önemli bir değişikliğin olmadığı görülmektedir. 4000 ve 5000 mg/l gibi yüksek konsantrasyonlardaki hafif viskozite artışları önceki sistemlerde de tespit edilen süspansiyonda kalan fazla polimerin yaratmış olduğu etkiden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 5.14 : TiO_2 +Kalsit/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel, pH, iletkenlik ve viskozite değişimi.

C_i , mg/l	pH	Zeta Potansiyel, mV	Spesifik İletkenlik, $\mu\text{mhos/cm}$	Viskozite, cP
0	8.302	-9.3	322	86.27
500	8.676	-20.1	485	39
1000	9.232	-37.1	701	3.18
1500	9.466	-38.6	920	2.69
1750	9.517	-40	1025	2.54
2000	9.588	-43.3	1119	2.62
2500	9.666	-44.1	1340	2.52
3000	9.744	-46.3	1520	2.57
4000	9.784	-47.5	1900	3.06
5000	9.813	-48	2230	3.59



Şekil 5.68 : TiO_2 +Kalsit/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değişimi.

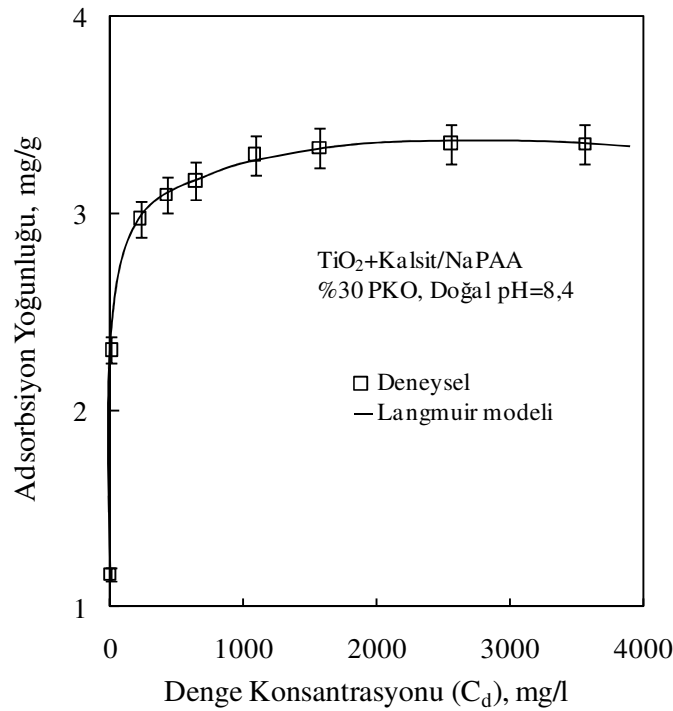


Şekil 5.69 : TiO_2 +Kalsit/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.

Çizelge A.8 ve Şekil 5.70’de TiO_2 +kalsit sistemi için gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermi görülmektedir. Buna göre plato noktası yaklaşık 2500 mg/l’lik NaPAA konsantrasyonunda oluşmaktadır. Bu noktada zeta potansiyel değeri -44,1 mV ve viskozite ise 2,52 cP’dir.

TiO_2 +kalsit sistemi için maksimum adsorpsiyon yoğunluğu 3,37 mg/g civarındadır. Bununla beraber daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi sadece kalsit için maksimum adsorpsiyon yoğunluğu, 2,34 mg/g ve sadece TiO_2 için maksimum adsorpsiyon yoğunluğu 3,79 mg/g olarak tespit edilmiştir. TiO_2 +kalsit karışımının bu iki değer arasında ve TiO_2 ’ye daha yakın olduğu görülmektedir. Bu noktada NaPAA adsorpsiyonunun TiO_2 +kalsit sisteminde gram başına bu malzemelerin ayrı ayrı bulunmaları durumuna göre daha fazla olduğu söylenebilir. Ancak adsorpsiyon yoğunlukları mg/m^2 cinsinden tekrar hesaplanırsa TiO_2 için maksimum adsorpsiyonun 0,21 mg/m^2 , kalsit için 1,37 mg/m^2 ve TiO_2 +kalsit için bu değer 0,34 mg/m^2 olduğu görülmektedir. TiO_2 ve kalsit NaPAA eklenmeden önce karıştırılmış ve süspansiyonun dengeye gelmesi pH takip edilerek sağlanmıştır. Elde edilen süspansiyonun pH değeri yaklaşık 8,4’dür. Bu pH değerinde TiO_2 yüzeyleri negatif yüklü, kalsit yüzeyleri ise pozitif yüklü olacaktır. Bu şekilde zıt yüklü olan

TiO₂ ve kalsit elektrostatik olarak etkileşime girecektir. Böyle bir ortama ilave edilecek NaPAA hem pozitif yüklü kalsit yüzeyleri ile elektrostatik hem de TiO₂ yüzeylerindeki uygun sitelerle hidrojen bağı yapacaktır. Kalsit için doğal pH değerinde NaPAA zaten elektrostatik ve hidrojen bağı yapmaktaydı. Ancak elektrostatik etkileşim, Kalsitin iep noktasının doğal pH değerine çok yakın olması ve kalsitin doğal pH değerinde negatif işaretli olması dolayısı ile TiO₂+kalsit sistemindeki kadar etkili değildi. Sonuç olarak TiO₂'nin süspansiyona eklenmesi pH değerini düşürmüş ve efektif adsorpsiyon yoğunluğunu, özellikle elektrostatik etki dolayısıyla artırmıştır.

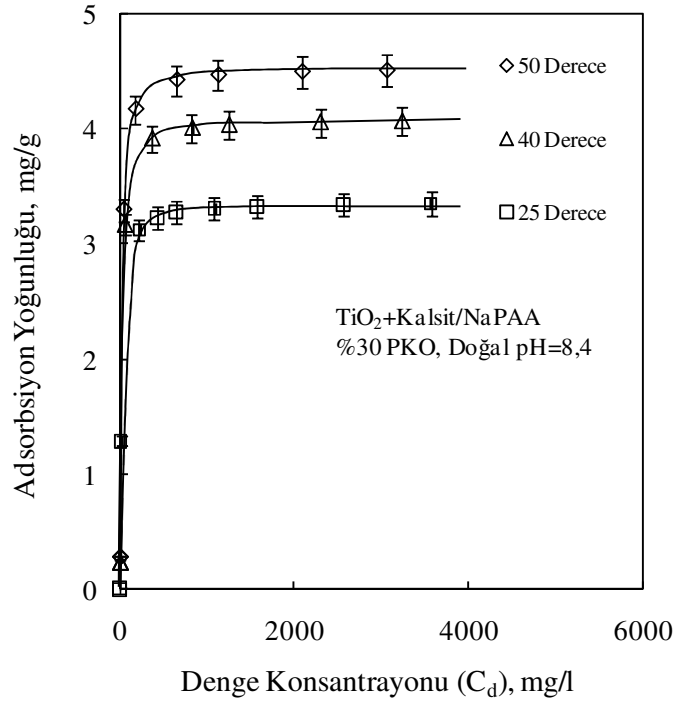


Şekil 5.70 : TiO₂+Kalsit/NaPAA sistemi için adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.

Şekil B.14'de TiO₂+kalsit sistemi için 35 gün boyunca gerçekleştirilen çökme deneylerinin sonucu görülmektedir. Şekil B.15'de ise 35.gün sonunda mezürlerin üst kısımlarından alınan süspansiyonların absorbans değerleri görülmektedir. Buna göre 500 ve 1000 mg/l NaPAA konsantrasyonlarında köprü flokülasyonu mekanizması dolayısıyla stabiliteelerde bozulma meydana gelmiştir. Bu noktalarda üst kısımlardaki absorbans değerleri de son derece düşüktür. 1250 mg/l'den sonra çökme hacimleri sabitlenmiş, üst kısım absorbans değerleri ise 4000 mg/l NaPAA konsantrasyonuna kadar artmıştır. 4000 ve 5000 mg/l NaPAA konsantrasyonlarında NaPAA sistem

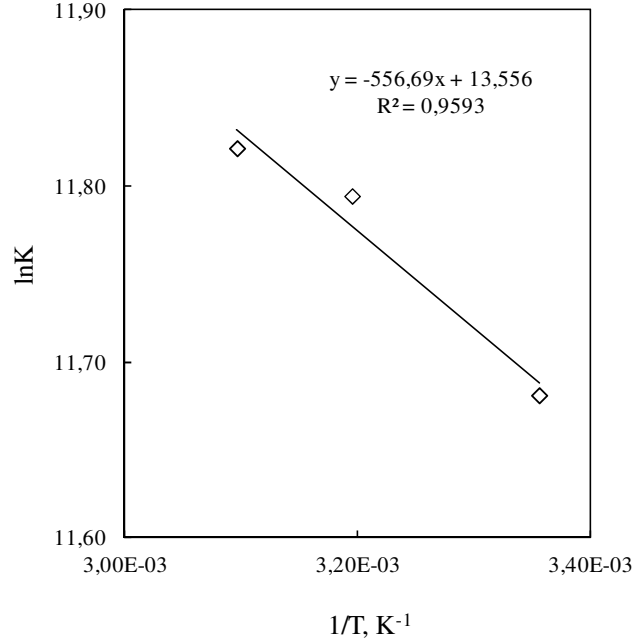
stabilitesini bozucu yönde etki etmiş, süspansiyonda kalan fazla miktardaki polimer zincirleri tekrar salkımlaşmaya ve sistemin üst kısmında berrak bir alan oluşturarak, çökmesine sebep olmuştur.

TiO₂ +kalsit/NaPAA sistemi için 25 °C, 40 °C ve 50 °C’de adsorpsiyon izotermi çıkarılmış ve NaPAA adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. Sıcaklık artışı burada da adsorpsiyon yoğunluğunun artmasına neden olmuştur. Şekil 5.71’de elde edilen izotermi görülmektedir.



Şekil 5.71 : TiO₂+Kalsit/NaPAA sistemi için 25 °C, 40 °C ve 50 °C’de elde edilen adsorpsiyon izotermi.

Adsorpsiyon ısısı Şekil 5.72’de görüldüğü gibi $\ln K$ ve $1/T$ ’ye bağlı olarak çizilen doğrunun eğiminin (3.33) nolu Clausius-Clayperon denkleminde yerine konulması ile tespit edilmiştir. Adsorpsiyona entropik katkısı ifade eden $-T\Delta S$ ise (3.34) nolu denklem yardımıyla hesaplanmıştır.



Şekil 5.72 : TiO₂+Kalsit üzerine NaPAA adsorpsiyonu için Langmuir modeline göre 1/T-lnK grafiği.

Çizelge 5.15’de NaPAA’nın TiO₂+kalsit karışımı üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri görülmektedir. TiO₂+kalsit sisteminde adsorpsiyon enerjisi ΔG , yalnızca TiO₂ veya yalnızca kalsitin NaPAA ile adsorpsiyonu sonucu ulaşılan enerjilere göre daha büyüktür. Bu durum maksimum adsorpsiyon yoğunluklarında görülen farkı da doğrular niteliktedir. Entropik katkısı ifade eden -T ΔS değeri de TiO₂ ve kalsit için birlikte olma durumunda daha büyüktür. Adsorpsiyon enerjileri 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için sırasıyla -38,03 KJ/mol, -38,30 KJ/mol ve -38,37 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon ısısı değeri (ΔH) -4,53 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon entropisi ΔS , 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için sırasıyla 112,42 J/molK, 113,34 J/molK ve 113,56 J/molK olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon serbest enerjisine entropik katkısı ifade eden -T ΔS ise, 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için sırasıyla, -33,50 KJ/mol, -33,77 KJ/mol ve -33,84 KJ/mol olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.15 : TiO₂+Kalsit üzerine NaPAA adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.

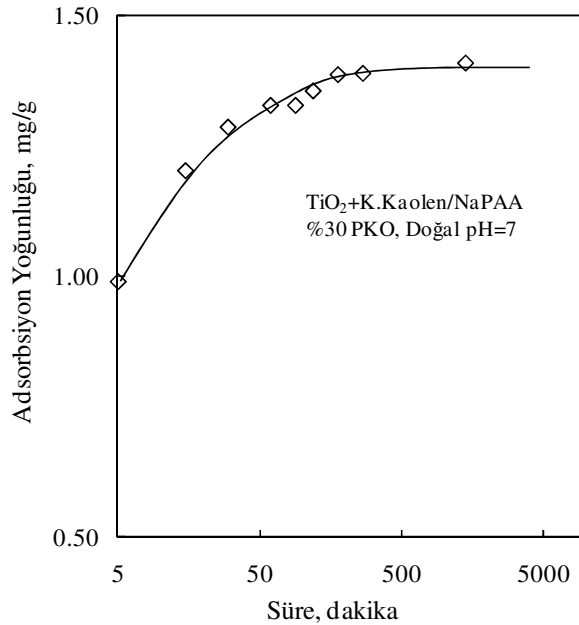
Sıcaklık, °C	ΔG , KJ/mol	ΔH , KJ/mol	-T ΔS , KJ/mol	ΔS , J/mol K
25	-38,03	-4,53	-33,50	112,42
40	-38,30		-33,77	113,34
50	-38,37		-33,84	113,56

5.2.2 TiO₂+kalsine kaolen/NaPAA etkileşimi

Bu bölümde, TiO₂ ve kalsine kaolenin bir arada bulunması durumunda NaPAA adsorpsiyonu üzerinde meydana gelecek değişiklikler ve bu değişikliğin süspansiyon stabilitesindeki etkileri tespit edilmiştir. NaPAA eklenmeden önce TiO₂ ve kalsine kaolen 24 saat boyunca su içinde dağıtılmış ve bu süre içerisinde pH değeri takip edilmiştir. Buna göre süspansiyonun doğal pH'sı 7 olarak tespit edilmiştir. Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi TiO₂'nin doğal pH değeri 7,5 ve kalsine kaolen ise 6,4 olarak bulunmuştu. TiO₂+kalsine kaolen için tespit edilen doğal pH=7 değeri TiO₂+kalsit karışımında da gözlemlendiği gibi malzemelerin ayrı ayrı doğal pH değerlerinin arasında bir değer olarak karşımıza çıkmaktadır. TiO₂+kalsine kaolen üzerine NaPAA adsorpsiyonu doğal pH=7, pH=5 ve pH=9 gibi üç değişik pH altında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yorum, çizelge ve grafikler halinde alt bölümlerde verilmektedir.

5.2.2.1 TiO₂+kalsine kaolen /NaPAA sistemi için doğal pH'da gerçekleştirilen çalışmalar

TiO₂+kalsine kaolen sistemi için elde edilen adsorpsiyon kinetiği sonuçları Şekil 5.73'de sunulmaktadır. Buna göre, TiO₂+kalsine kaolen karışımı üzerine NaPAA adsorpsiyonu, yaklaşık 3 saat gibi bir sürede tamamlanmaktadır.



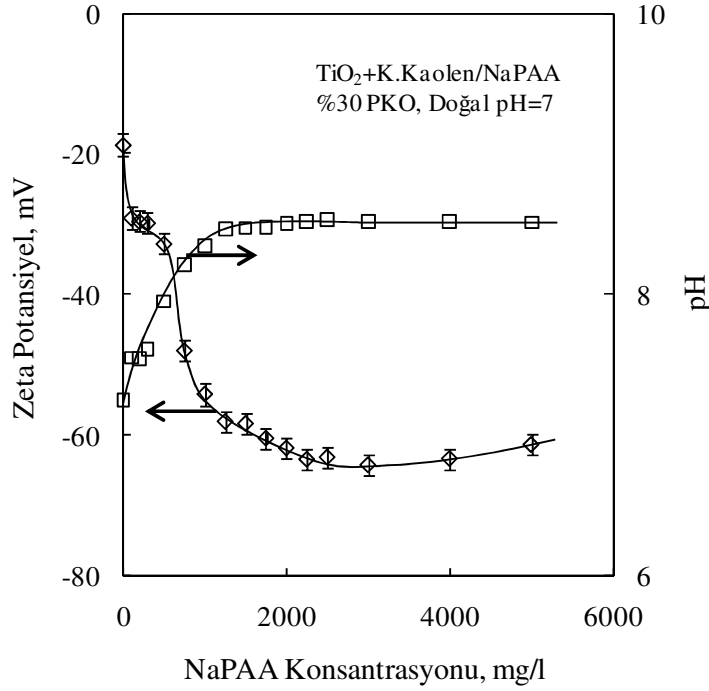
Şekil 5.73 : TiO₂+Kalsine kaolen /NaPAA için doğal pH'da elde edilen adsorpsiyon kinetiği.

Çizelge 5.16'da 0-5000 mg/l konsantrasyon aralığında 16 değişik NaPAA konsantrasyonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen adsorpsiyon yoğunlukları, pH değerleri, zeta potansiyel, iletkenlik ve viskozite değerleri verilmektedir. Hiç NaPAA yokken TiO_2 +kalsine kaolenin doğal pH=7 değerinde zeta potansiyeli -18,7 mV'dur. NaPAA konsantrasyonu artırıldıkça, beklendiği gibi zeta potansiyel değerleri üzerinde önemli derecede artış gözlenmiş ve 5000 mg/l NaPAA konsantrasyonunda zeta potansiyel değeri -61,4 mV olmuştur.

Çizelge 5.16 : TiO_2 +kalsine kaolen /NaPAA için doğal pH'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı adsorpsiyon yoğunluğu, zeta potansiyel, pH, iletkenlik ve viskozite değişimi.

C_d , mg/l	C_i , mg/l	Adsorpsiyon Yoğunluğu, Q, mg/g	pH	Zeta Potansiyel, mV	Spesifik İletkenlik, $\mu\text{mhos/cm}$	Görünür Viskozite, cP
0	0	0	7,250	-18,7	313	73,12
6,50	100	0,22	7,550	-29,1	222	73,34
7,10	200	0,45	7,540	-29,6	239	47,05
8,60	300	0,68	7,610	-29,8	268	2,67
8,90	500	1,15	7,950	-32,8	337	1,86
178,26	750	1,33	8,210	-48	399	1,88
431,51	1000	1,33	8,340	-54,2	518	1,91
648,17	1250	1,40	8,460	-58,1	603	1,86
851,35	1500	1,51	8,470	-58,4	681	1,88
1094,42	1750	1,53	8,480	-60,5	767	1,83
1336,86	2000	1,55	8,500	-61,9	848	1,86
1581,29	2250	1,56	8,520	-63,5	929	1,91
1826,69	2500	1,57	8,530	-63,2	1040	1,86
2332,96	3000	1,56	8,520	-64,3	1210	1,91
3211,01	4000	1,84	8,520	-63,4	1540	2,1
4194,93	5000	1,88	8,510	-61,4	1860	2,47

Zeta potansiyel değerleri ile paralel olarak viskozite değerleri de, NaPAA konsantrasyonu arttıkça ortaya çıkan hem elektrostatik hem de sterik itme kuvvetleri dolayısıyla düşmüştür. Başlangıçta 73,12 cP olan viskozite değeri 500 mg/l NaPAA konsantrasyonunda yaklaşık 39 kat azalmış ve 1,86 cP olmuştur. Bu konsantrasyondan sonra fazla polimerin viskoziteyi az bir oranda da olsa artırdığı tespit edilmiş, 5000 mg/l NaPAA konsantrasyonunda viskozite, 2,47 cP olarak ölçülmüştür. Şekil 5.74'de NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değişimleri eğriler halinde görülebilmektedir.



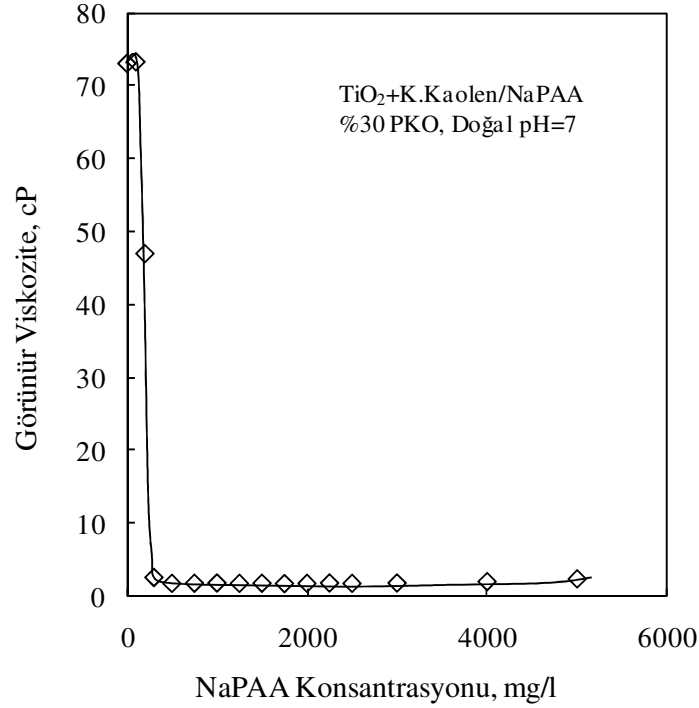
Şekil 5.74 : TiO₂+kalsine kaolen/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değişimi.

Şekil 5.75’de TiO₂+kalsine kaolen sistemi için NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak değişen viskozite değerleri eğri olarak izlenmektedir. Buna göre yaklaşık 300-500 mg/l gibi NaPAA konsantrasyonlarının minimum viskozitenin elde edilmesi için yeterli olduğu görülmektedir. Bu NaPAA konsantrasyonlarında TiO₂+kalsine kaolen karışımının zeta potansiyel değerleri, -29,8 mV ve -32,8 mV’dur. Adsorpsiyon yoğunlukları ise henüz plato seviyesine gelmemiş, 300 mg/l için 0,68 mg/g, 500 mg/l için ise 1,15 mg/g olarak tespit edilmiştir. Bu şartlar altında minimum viskozite elde etmek için adsorpsiyonun plato noktası değerinin gerekli bir koşul olmadığı TiO₂+kalsine kaolen sistemi için de tespit edilmiştir.

Şekil 5.76’da TiO₂+kalsine kaolen için doğal pH=7 değerinde NaPAA adsorpsiyonunun izotermi görülmektedir. Buna göre 4000 ve 5000 mg/l başlangıç konsantrasyonları dikkate alınmaz ise, 1500 mg/l NaPAA başlangıç konsantrasyonunda platoya ulaşıldığı görülmektedir.

Şekil B.16’da TiO₂+kalsine kaolen+NaPAA sisteminin stabilizasyonunun tespit edilebilmesi için 35 gün boyunca gerçekleştirilen çökme testlerinin sonucu görülmektedir. Şekil B.17’de ise 35. gün sonunda çökme testlerinin gerçekleştirildiği mezürlerin üst kısımlarından alınan süspansiyonlar görülmektedir. Bu süspansiyonlar

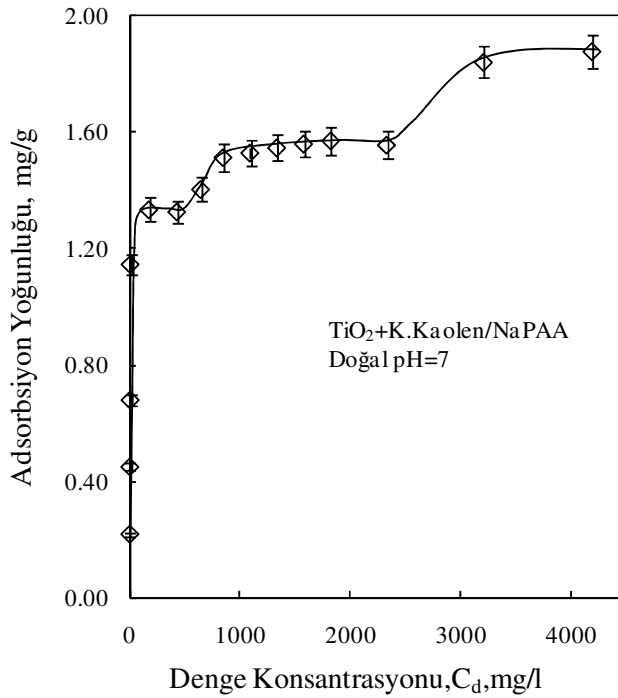
üzerinde bulanıklığın ve dolayısıyla tane yoğunluğunun tespit edilebilmesi için spektrofotometre yardımıyla absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil B.17 üzerinde eğri ile belirtilmiştir.



Şekil 5.75 : TiO₂+kalsine kaolen/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.

Buna göre, 35 gün sonunda ince tanelerin askıda kalma durumu dikkate alındığı zaman, 500 mg/l'den sonra sistemin stabil bir halde olduğu görülmektedir. 0-300 mg/l NaPAA konsantrasyonunda sistem stabil değildir. Hatta 200 ve 300 mg/l NaPAA konsantrasyonlarında paketlenmenin daha sık ve üst kısmın daha berrak olduğu görülmekte, bu noktalarda polimerin köprü flokülasyonu etkisi sonucunda topaklaşma ve çökmelerin oluştuğu anlaşılmaktadır. Daha önce 300 mg/l NaPAA varlığında sistemin viskozitesi hemen hemen minimum olan düzeye gelmiş ve bu noktadaki zeta potansiyel değeri de -29,8 mV olarak ölçülmüştür. Stabilizasyon testleri sonucunda ise 300 mg/l NaPAA konsantrasyonunun çökmeye karşı yeterli direnci sağlayamadığı gibi köprü flokülasyonu etkisiyle ters etki yarattığı görülmektedir. Bu durumda tez boyunca ölçümü yapılan zeta potansiyel, viskozite ve adsorpsiyon yoğunluğu gibi karakterizasyon parametrelerinin stabilizasyon hakkında bir fikir vereceği ancak bu parametrelerin hiç birinin tek başına değil de bir arada

kullanılmaları ve çökme testleri ile de desteklenmeleri durumunda stabilizasyon durumunu belirleyebilecekleri görülmektedir.



Şekil 5.76 : TiO_2 +Kalsine kaolen/NaPAA sistemi için doğal pH’da adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.

500 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra ise stabilizasyon geniş bir NaPAA konsantrasyon aralığında sabitlenmekte, yalnızca 4000 mg/l ve 5000 mg/l NaPAA konsantrasyon değerlerinde stabilizasyon üzerinde tekrar bir bozulma görülmektedir. Buradaki bozulmanın sebebi daha önceki sistemlerde de vurgulandığı gibi, süspansiyon içerisinde kalan fazla polimerlerin, adsorplanmış polimerler ve tanelerle etkileşime girerek salkımlaşma yaratmasıdır.

5.2.2.2 TiO_2 +kalsine kaolen /NaPAA için pH=5’de gerçekleştirilen çalışmalar

Çizelge 5.17’de TiO_2 +kalsine kaolen sistemi için pH=5’de 0-5000 mg/l konsantrasyon aralığında 12 değişik NaPAA konsantrasyonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen adsorpsiyon yoğunlukları, pH değerleri, zeta potansiyel, iletkenlik ve viskozite değerleri verilmiştir. Hiç NaPAA yokken TiO_2 +kalsine kaolenin pH=5 değerinde zeta potansiyeli +38,4 mV’dur. Az miktardaki NaPAA konsantrasyonu, pozitif olan zeta potansiyel değerini düşürmekte, 500 mg/l NaPAA konsantrasyonunda zeta potansiyeli negatif olmakta

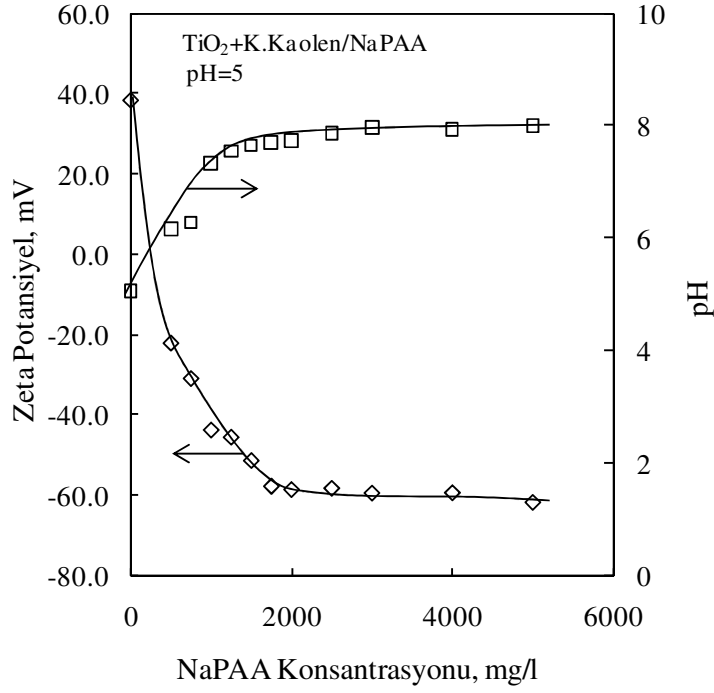
ve NaPAA'nın daha da artırılması zeta potansiyel değerini negatif yönde artırmaya devam etmektedir. Zeta potansiyel değeri 5000 mg/l NaPAA değerinde -61,6 mV olmaktadır.

Çizelge 5.17 : TiO₂+kalsine kaolen /NaPAA için pH=5'de NaPAA konsantrasyonuna bağlı adsorpsiyon yoğunluğu, zeta potansiyel, pH, iletkenlik ve viskozite değişimi.

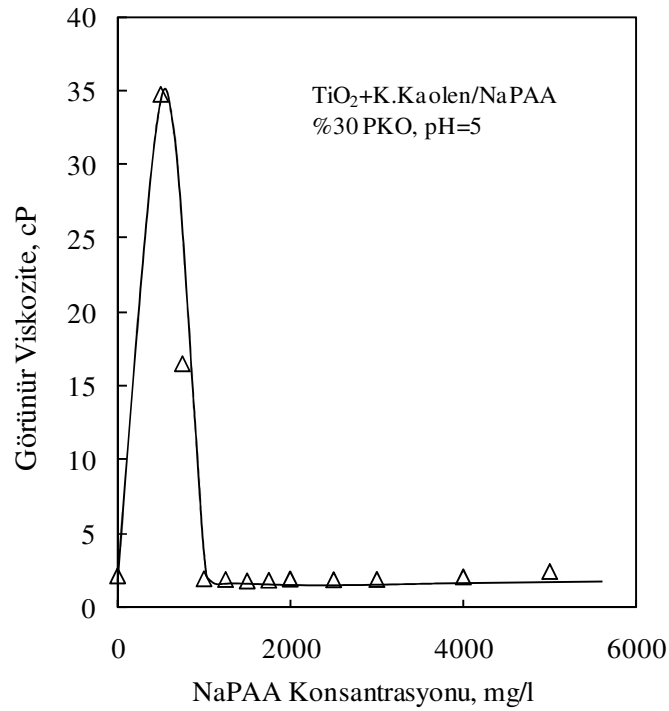
C _d , mg/l	C _i , mg/l	Adsorpsiyon Yoğunluğu, Q, mg/g	pH	Zeta Potansiyel, mV	Spesifik İletkenlik, µmhos/cm	Görünür Viskozite, cP
0	0	0	5,05	38,4	334	2,18
3,20	500	1,16	6,16	-22,0	571	34,76
4,20	750	1,74	6,27	-30,8	735	16,53
5,10	1000	2,32	7,32	-43,6	826	1,98
171,97	1250	2,52	7,55	-45,4	845	1,93
415,25	1500	2,53	7,65	-51,2	913	1,83
671,56	1750	2,52	7,70	-57,6	1030	1,88
913,05	1997	2,53	7,74	-58,4	1160	1,96
1253,69	2500	2,91	7,87	-58,1	1260	1,91
1754,24	3000	2,91	7,97	-59,3	1390	1,93
2704,37	4000	3,02	7,93	-59,2	1780	2,1
3475,70	5000	3,56	8,00	-61,6	2080	2,47

Şekil 5.77'de NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değişimleri eğriler halinde görülebilmektedir. Buna göre yaklaşık 1750 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra zeta potansiyel değerinin sabitlendiği görülmektedir.

Şekil 5.78'de TiO₂+kalsine kaolen sistemi için pH=5'de NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak değişen viskozite değerleri izlenmektedir. Buna göre yaklaşık 500 mg/l NaPAA konsantrasyonunda viskozitenin maksimum olduğu görülmektedir. Bu NaPAA konsantrasyonunda TiO₂+kalsine kaolen karışımının zeta potansiyel değeri -22 mV'dur. Bu noktadan sonra 1000 mg/l NaPAA konsantrasyonunda viskozite değeri düşmeye başlamakta ve bundan sonra minimum seviyesine gelip sabitlenmektedir. Viskozite düşüşü ve zeta potansiyel artışları birbirleri ile uyumlu bir şekilde gerçekleşmektedir. Diğer sistemlerde de görüldüğü gibi son iki NaPAA konsantrasyonundaki viskozite artışı hassas bir şekilde tespit edilmiştir.



Şekil 5.77 : $\text{TiO}_2 + \text{kalsine kaolen/NaPAA}$ için pH=5’de NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pHdeğişimi.

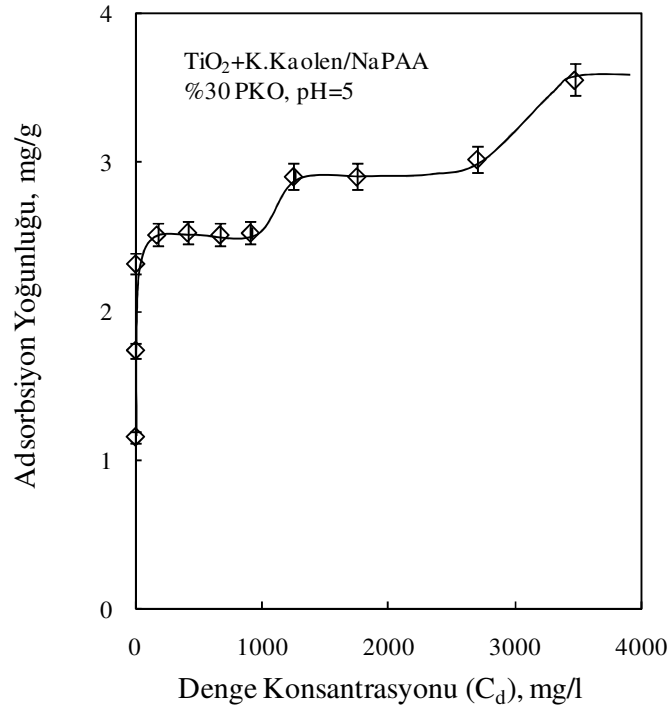


Şekil 5.78 : $\text{TiO}_2 + \text{kalsine kaolen/NaPAA}$ için pH=5’de NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.

Şekil 5.79'da TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA sisteminde pH=5 için adsorpsiyon izotermi görülmektedir. Buna göre en son NaPAA konsantrasyonu olan 5000 mg/l başlangıç konsantrasyonu dikkate alınmaz ise, 2500 mg/l NaPAA başlangıç konsantrasyonunda platoya ulaşıldığı görülmektedir.

Şekil B.18'de TiO_2 +kalsine kaolen+NaPAA sisteminin pH=5'de stabilizasyonunun tespit edilebilmesi için 35 gün boyunca gerçekleştirilen çökme testlerinin sonucu görülmektedir. Şekil B.19'da ise 35. gün sonunda, çökme testlerinin gerçekleştirildiği mezürlerin üst kısımlarından alınan süspansiyonlar görülmektedir. Bu süspansiyonlar üzerinde gerçekleştirilen absorban ölçüm sonuçları Şekil B.19 üzerinde eğri ile belirtilmiştir.

Görüldüğü gibi 500 ve 750 mg/l NaPAA konsantrasyonları stabilizasyonu bozucu yönde etki etmektedir. 1000 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra ise stabilizasyon sağlanmakta elde edilen viskozite ve zeta potansiyel sonuçları çökme testleri ile doğrulanmaktadır. Mezürler üzerinde yapılan gözlemler çerçevesinde üst kısımdaki ince tane yoğunluğu bakımından, 1250 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra bulanıklık değerlerinin birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.79 : TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA sistemi için pH=5'de adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.

Üst kısımlardaki absorbans değerleri de mezür üzerinde yapılan değerlendirmeleri doğrulamakta, stabilizasyonun 1000 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra gerçekleştiği sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

5.2.2.3 TiO₂+kalsine kaolen /NaPAA için pH=9'da gerçekleştirilen çalışmalar

Çizelge 5.18'de TiO₂+kalsine kaolen sistemi için pH=9'da 0-5000 mg/l konsantrasyon aralığında 12 değişik NaPAA konsantrasyonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen adsorpsiyon yoğunlukları, pH değerleri, zeta potansiyel, iletkenlik ve viskozite değerleri verilmektedir. Hiç NaPAA yokken TiO₂+kalsine kaolenin doğal pH=9 değerinde zeta potansiyeli -25,8 mV'dur. NaPAA konsantrasyonunun artırılması zeta potansiyel değeri üzerinde artış sağlamakta 4000 mg/l ve 5000 mg/l NaPAA konsantrasyonlarında ise zeta potansiyel değeri üzerinde bir miktar düşüş gözlemlenmektedir. Zeta potansiyel değeri 5000 mg/l NaPAA değerinde -58,1 mV olmaktadır.

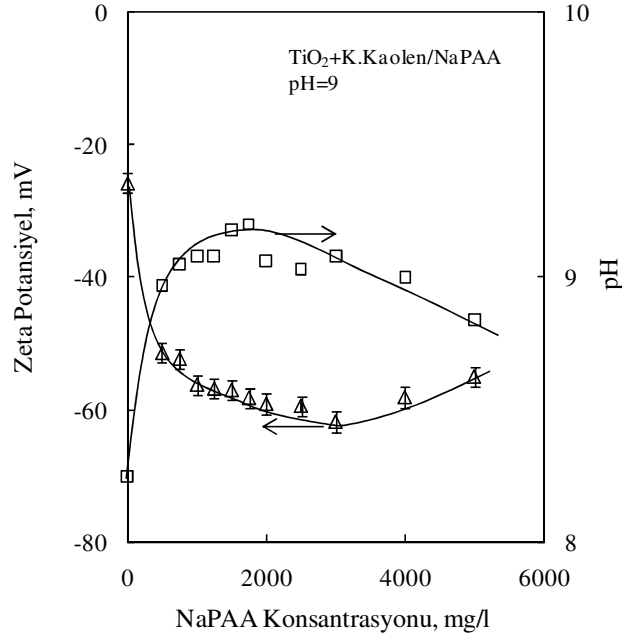
Çizelge 5.18 : TiO₂+kalsine kaolen /NaPAA için pH=9'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı adsorpsiyon yoğunluğu, zeta potansiyel, pH, iletkenlik ve viskozite değişimi.

C _d , mg/l	C _i , mg/l	Adsorpsiyon Yoğunluğu, Q, mg/g	pH	Zeta Potansiyel, mV	Spesifik İletkenlik, µmhos/cm	Görünür Viskozite, cP
0	0	0	8,25	-25,8	541	63,8
113,29	500	0,90	8,97	-51,4	520	1,96
281,17	750	1,09	9,05	-52,3	575	2,08
476,00	1000	1,22	9,08	-56,2	713	2,01
718,83	1250	1,24	9,08	-56,8	757	1,88
947,33	1500	1,29	9,18	-57,0	846	1,98
1182,98	1750	1,32	9,20	-58,2	888	1,88
1415,57	2000	1,36	9,06	-59,1	971	1,86
1902,15	2500	1,39	9,03	-59,4	1148	1,93
2402,41	3000	1,39	9,08	-61,8	1340	2,15
3326,84	4000	1,57	8,84	-55,0	1620	2,27
4333,33	5000	1,56	9,00	-58,1	1950	2,59

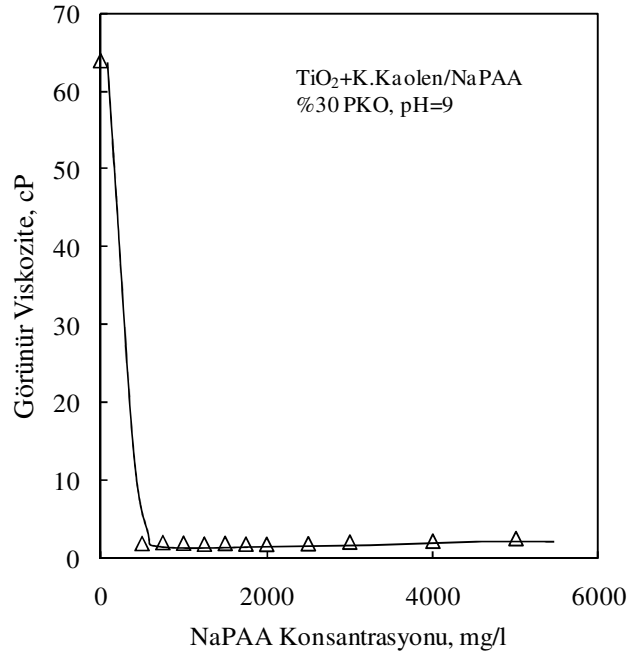
Şekil 5.80'de NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değişimleri eğriler halinde görülebilmektedir.

Şekil 5.81'de TiO₂+kalsine kaolen sistemi için pH=9'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak değişen viskozite değerleri izlenmektedir. Buna göre yaklaşık 500 mg/l NaPAA konsantrasyonunda viskozitenin minimum düzeye indiği görülmektedir.

Buradaki ani düşüş zeta potansiyelinin de artışıyla paralel bir durum olarak karşımıza çıkmakta, bu noktadan sonra viskozite değerleri sabitlenmekte ve son noktalarda ise hassas bir şekilde tespit edildiği gibi az bir oranda tekrar artmaktadır.

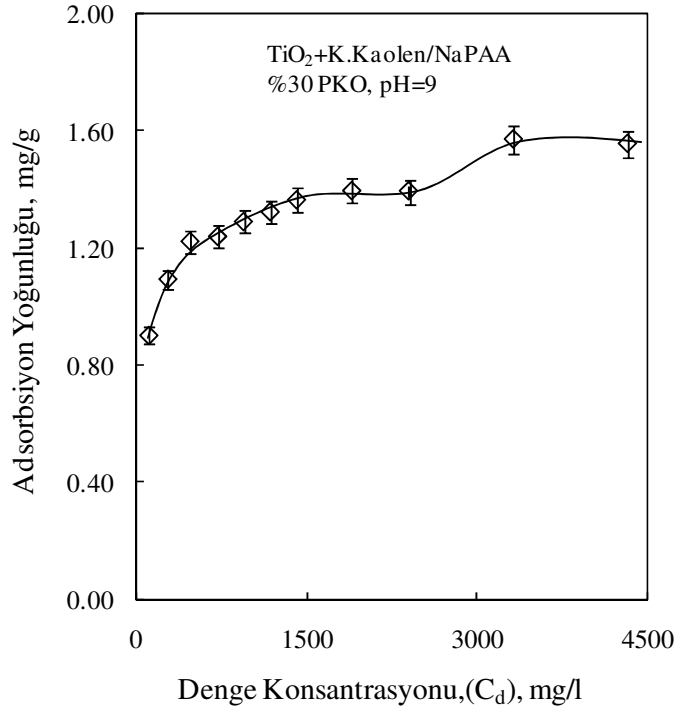


Şekil 5.80 : $\text{TiO}_2 + \text{kalsine kaolen/NaPAA}$ için pH=9'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değişimi.



Şekil 5.81 : $\text{TiO}_2 + \text{kalsine kaolen/NaPAA}$ için pH=9'da NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.

Şekil 5.82’de TiO_2 +kalsine kaolen için doğal pH=9 değerinde NaPAA adsorpsiyonunun izotermi görülmektedir. Buna göre en son iki NaPAA konsantrasyonu dikkate alınmaz ise, 2000 mg/l NaPAA başlangıç konsantrasyonunda platoya ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 5.82 : TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA sistemi için pH=9’da adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.

Şekil B.20’de TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA sisteminin pH=9’da stabilizasyonunun tespit edilebilmesi için 35 gün boyunca gerçekleştirilen çökme testlerinin sonucu görülmektedir. Bu test sonucunda diğer sistemlerde ortaya çıkmayan bir durumla karşılaşmış, iki farklı renk tonunda olacak şekilde askıda kalan iki farklı faz tespit edilmiştir. Şekil B.20’de bu iki faz çizgilerle ayrılmıştır. Çökme testleri sonucunda ortaya çıkan ilk tespit, 500 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra sistemin stabil bir halde olduğudur. 500 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra mezürlerin üst kısmında meydana gelen iki farklı fazdan da örnekler alınmış ve bu örneklerin absorbans değerleri tespit edilmiştir.

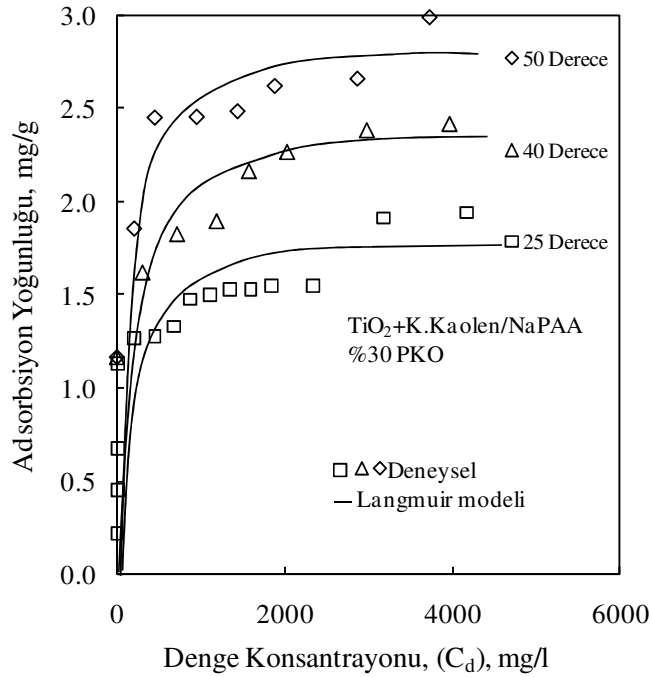
Şekil B.21’de en üst kısımdaki örnekler ve bu örnekler üzerinde gerçekleştirilen absorbans okumalarının eğilimi, Şekil B.22’de ise alt kısımdaki örnekler ve bu örnekler üzerinde gerçekleştirilen absorbans okumalarının eğilimi görülmektedir.

Buna göre NaPAA konsantrasyonuna bağılı olarak değişen absorbanis değeriinin eğilimi alt ve üst kısımlarda hemen hemen aynı olduğu halde, üst kısımdaki değeriiler 0,022 ile 0,237 değeriileri arasında değerişirken alt kısımdakiler 0 ile 0,873 absorbanis değeriileri arasında değerişmektedir. Bu noktada 1.faz ve 2.faz olarak adlandırılan farklı çökme yüksekliklerini belirten bölgelerde bulunan iri ve ince tane yoğunlukları tespit edilebilmektedir. Bu sonuç stabilizasyonun doğal ve pH=5'e göre çok daha iyi olduğunu göstermektedir.

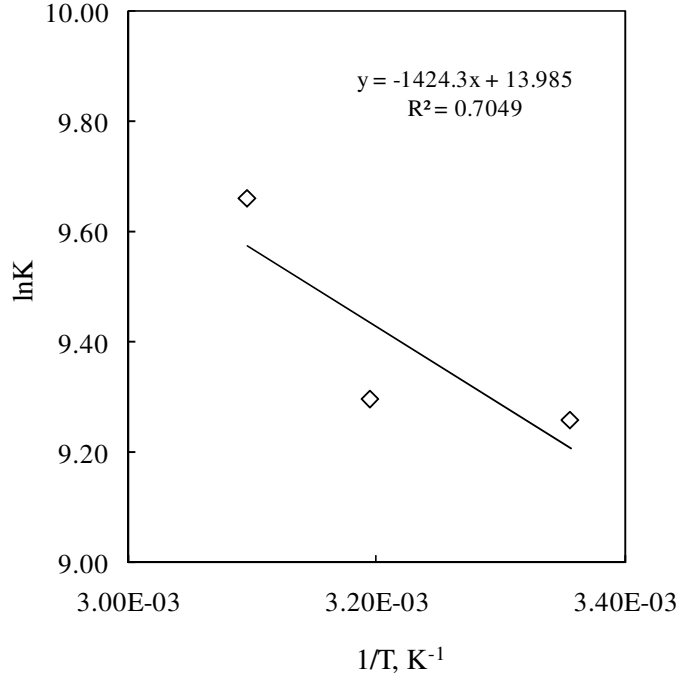
5.2.2.4 TiO₂+kalsine kaolen/NaPAA sisteminde adsorpsiyonun termodinamik parametreleri

TiO₂ +kalsine kaolen sistemi için 25 °C, 40 °C ve 50 °C'de gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermiieri şekil 5.83'de görölmektedir. Sıcaklık artışı sonucunda adsorpsiyon yoğunluğunun arttığı görölmektedir.

NaPAA adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri, adsorpsiyon ısısının şekil 5.84'de göröldüğü gibi lnKL ve 1/T'ye bağılı olarak çizilen doğrunun eğiminin (3.33) nolu Clausis-Clayperon denkleminde yerine konulması sonucu tespit edilmesi ve (3.34) nolu denklem yardımıyla hesaplanmıştır.



şekil 5.83 : TiO₂+kalsine kaolen/NaPAA sistemi için 25 °C, 40 °C ve 50 °C'de elde edilen adsorpsiyon izotermiieri.



Şekil 5.84 : TiO₂+kalsine kaolen üzerine NaPAA adsorpsiyonu için Langmuir modeline göre 1/T-lnK grafiği.

Çizelge 5.19’da NaPAA’nın TiO₂+kalsine kaolen karışımı üzerine adsorplanması sonucunda elde edilen termodinamik parametreler görülmektedir. Adsorpsiyon enerjileri, 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için sırasıyla -32,18 KJ/mol, -32,27 KJ/mol ve -33,15 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon ısı değeri (ΔH) -11,59 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Serbest adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyon ısısı verileri ile adsorpsiyon entropisi (ΔS) tespit edilmiştir. Buna göre ΔS , 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için sırasıyla 69,10 J/molK, 69,41 J/molK ve 72,38 J/molK olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon serbest enerjisine entropik katkıyı ifade eden $-T\Delta S$ ise, 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için, -20,59 KJ/mol, -20,68 KJ/mol ve -21,57 KJ/mol olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.19 : TiO₂+kalsine kaolen üzerine NaPAA adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.

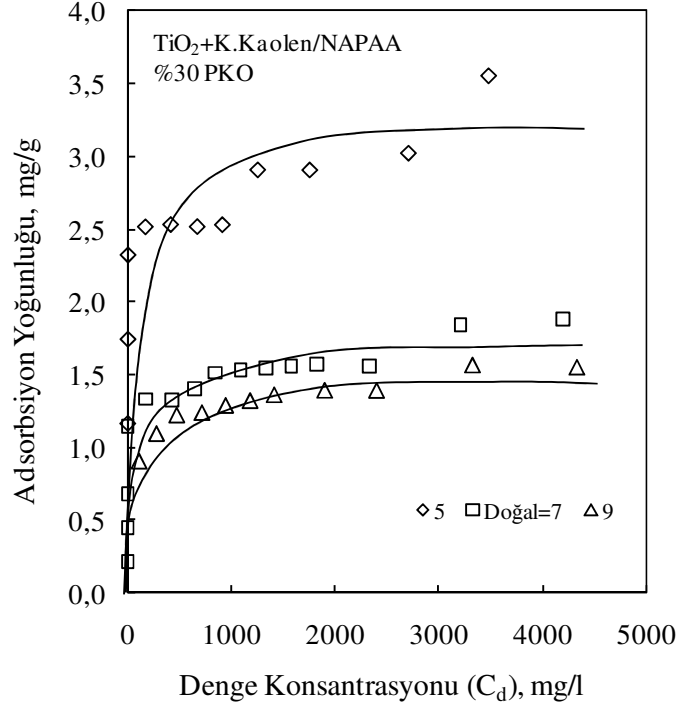
Sıcaklık, °C	ΔG , KJ/mol	ΔH , KJ/mol	$-T\Delta S$, KJ/mol	ΔS , J/mol K
25	-32,18	-11,59	-20,59	69,10
40	-32,27		-20,68	69,41
50	-33,15		-21,57	72,38

Toplam adsorpsiyon enerjisi sadece TiO_2 ile karşılaştırıldığı zaman yaklaşık 2-3 KJ/mol daha düşüktür. Bununla beraber TiO_2 +kalsine kaolen sisteminin adsorpsiyon ısı $\Delta H = -11,59$ KJ/mol iken sadece TiO_2 sisteminde bu değer -19,88 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla adsorpsiyon enerjisine entropik katkısı ifade eden $-T\Delta S$ değerleri TiO_2 +kalsine kaolen sisteminde yalnızca TiO_2 'ye göre daha fazladır.

5.2.2.5 TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA sistemi için farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen çalışmaların karşılaştırılması

Şekil 5.85'de TiO_2 +kalsine kaolen sistemi için farklı pH'larda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonunda elde edilen adsorpsiyon izotermeleri görülmektedir. Buna göre en büyük adsorpsiyon yoğunluğu en küçük pH değeri olan $\text{pH}=5$ 'de elde edilmiş, pH değerinin artması adsorpsiyon yoğunluk değerlerinin azalmasına neden olmuştur. Benzer sonuç daha önce TiO_2 sistemi için de elde edilmiştir. pH değeri arttıkça adsorpsiyon yoğunlukları üzerinde meydana gelen azalma tane yüzeyleri ile NaPAA arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklanmaktadır. pH arttıkça hem tane yüzeyleri hem de NaPAA daha fazla negatif yük taşımakta, düşük pH'larda adsorpsiyona katkısı olan elektrostatik etkileşim, pH yükseldikçe bu sefer adsorpsiyonu engelleyici bir rol üstlenmektedir. $\text{pH}=9$ gibi yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon mekanizması daha çok hidrojen bağları ve kimyasal etkileşim kaynaklıdır. Stabilizasyon testleri dikkate alındığı zaman en iyi sonucun $\text{pH}=9$ 'da elde edildiği görülmektedir. Bu sonuç adsorpsiyon yoğunluğunun fazla olmasının, stabilizasyonu iyileştirici bir etkisinin olmayabileceğini göstermekte, en az adsorpsiyon yoğunluğuna sahip olan $\text{pH}=9$ sistemi en iyi stabilizasyonu sağlamaktadır. Bu sonuç polimerik veya sterik itme kuvvetlerinin, $\text{pH}=9$ 'da adsorpsiyon tabaka kalınlığının büyük olmasından dolayı, daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge A.9'da TiO_2 +kalsine kaolen sistemi için farklı pH ve NaPAA konsantrasyonlarında gerçekleştirilen NaPAA adsorpsiyonu sonucunda elde edilen adsorpsiyon yoğunlukları, pH, zeta potansiyel, iletkenlik ve viskozite değerleri bir arada görülmektedir. Buna göre pH'nın yükselmesi zeta potansiyel ve iletkenlik değerleri üzerinde önemli derecede bir etki yaratmamaktadır. Aynı zamanda, elde edilen minimum viskozite değerlerinin de hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.

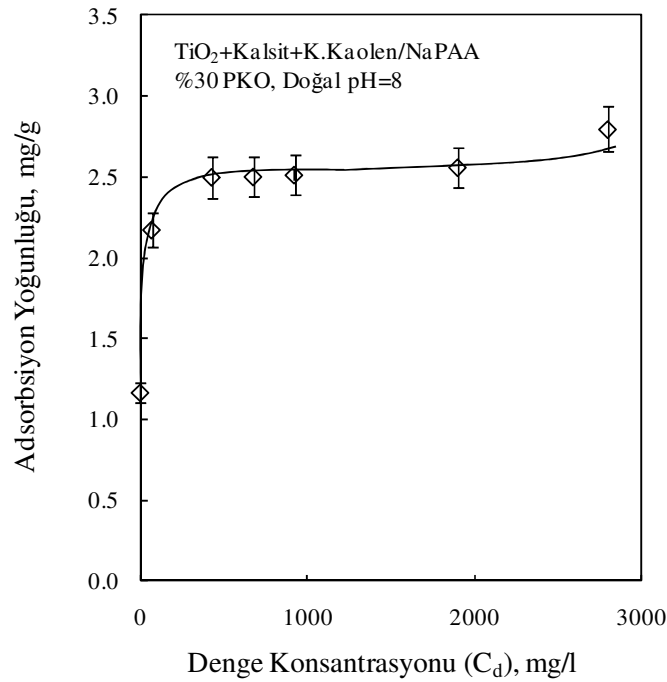


Şekil 5.85 : TiO₂+kalsine kaolen/NaPAA için farklı pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon izotermi.

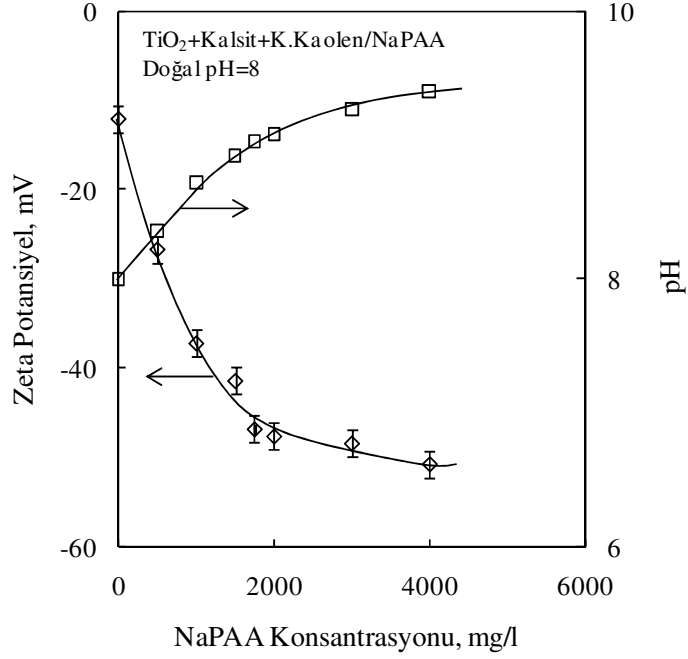
5.2.3 TiO₂+kalsit+kalsine kaolen/NaPAA sisteminde koloidal etkileşimler

Bu aşamada boya üretiminde kullanılan üç değişik mineral, TiO₂, kalsit ve kalsine kaolen, öncelikle saf su ile karıştırılarak süspansiyonlar oluşturulmuş ve bu süspansiyonlara farklı konsantrasyonlarda NaPAA eklenerek, pH değeri süreç içerisinde kontrol edilmek üzere 24 saat boyunca inkübatör içerisinde sabit sıcaklık altında karıştırılmıştır. Şekil 5.86'da %30 PKO oluşturacak şekilde ağırlıkça eşit oranda karıştırılarak elde edilen TiO₂+kalsit+kalsine kaolen karışımı üzerine NaPAA adsorpsiyonunun, adsorpsiyon izotermi görülmektedir. NaPAA adsorpsiyonu karışımın doğal pH değerinde=8'de gerçekleştirilmiştir. TiO₂'nin doğal pH değeri 7,5, kalsitin 9,3 ve kalsine kaolenin 6,4'dür. Görüldüğü gibi bu üç değişik mineralin karıştırılması ile elde edilen malzemenin doğal pH değeri, TiO₂'nin tek başına sahip olduğu doğal pH değerine yakın bir değerdir. Doğal pH değeri tespit edilen karışım, 0-4000 mg/l NaPAA konsantrasyon aralığında 8 farklı konsantrasyon altında 24 saat boyunca adsorpsiyon işlemine tabii tutulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi TiO₂+kalsit+kalsine kaolen karışımı için doğal pH'da, 1500 mg/l NaPAA başlangıç konsantrasyonunda platoya ulaşılmıştır.

Çizelge A.10’da TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen sistemi için 0-4000 mg/l konsantrasyon aralığında 8 değişik NaPAA konsantrasyonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen adsorpsiyon yoğunlukları, pH değerleri, zeta potansiyel, iletkenlik ve viskozite değerleri görülmektedir. Görüldüğü gibi NaPAA yokken karışımın zeta potansiyel değeri -12,1 mV’dur. NaPAA konsantrasyonunun artmasıyla beraber zeta potansiyel değerleri de artmakta 4000 mg/l NaPAA konsantrasyonunda -50,7 mV’luk değerle zeta potansiyel maksimum değerine ulaşmaktadır. Viskozite değerleri de NaPAA konsantrasyonunun artmasıyla beraber düşmektedir. Hiç NaPAA yokken 112,55 cP olan süspansiyon viskozite değeri, 500 mg/l NaPAA konsantrasyonunda 14,53 cP ve 1000 mg/l NaPAA konsantrasyonunda 3,3 cP değerlerine düşmekte, bu noktadan sonra ise sabitlenmektedir.

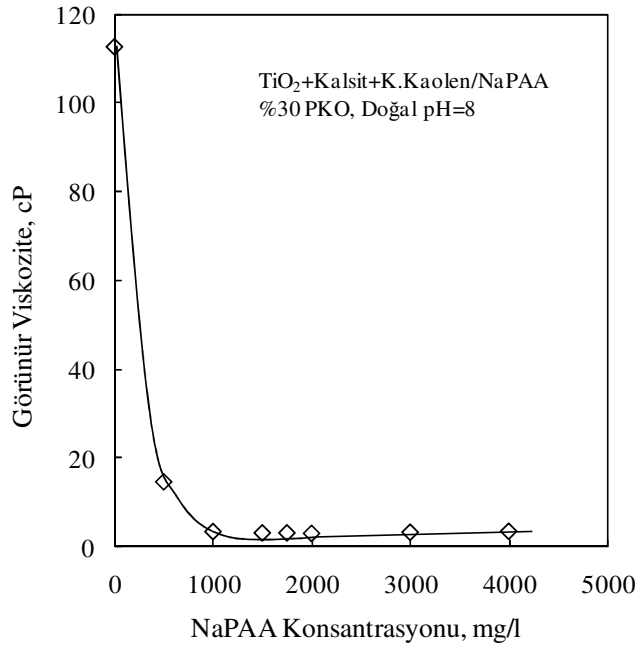


Şekil 5.86 : TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen/NaPAA sistemi için adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeli.



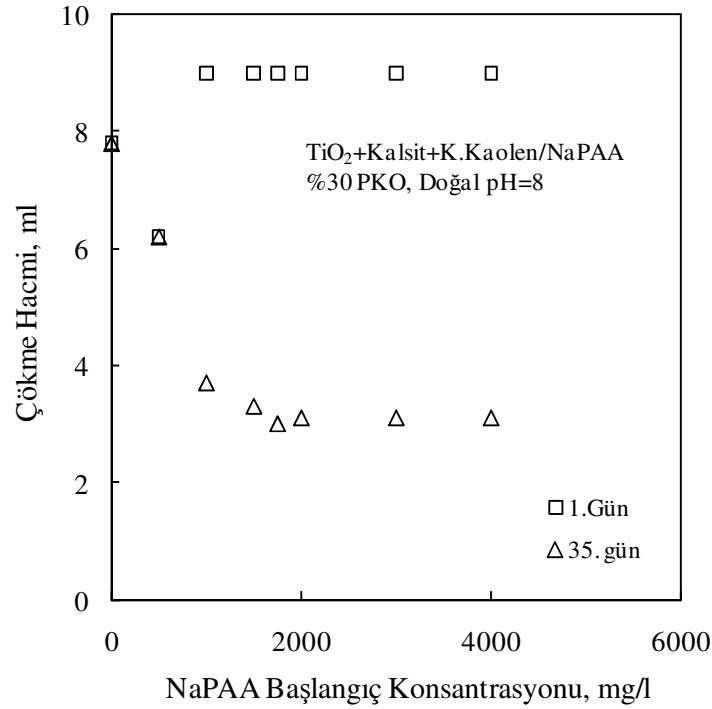
Şekil 5.87 : TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel ve pH değişimi.

Şekil 5.87’de TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen karışımının NaPAA’ya bağlı pH ve zeta potansiyel değerlerinin değişimi eğri halinde görülmektedir. Şekil 5.88’de ise NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi yine eğri halinde verilmiştir.



Şekil 5.88 : TiO_2 +Kalsit+Kalsine kaolen/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı viskozite değişimi.

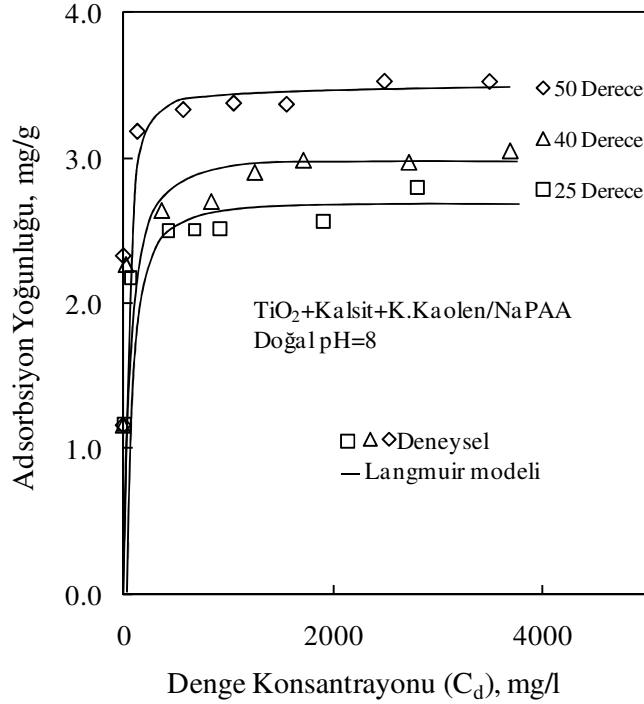
Şekil 5.89 ve Şekil B.23’de TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen+NaPAA sisteminin stabilizasyonunun tespit edilebilmesi için 35 gün boyunca gerçekleştirilen çökme testlerinin sonucu görülmektedir. Çökme testleri sonucunda 1000 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra çökme hacimlerinin sabitlendiği görülmüştür. Sistemin stabil bir halde olup olmadığı üst kısımlardaki bulanıklığın kontrol edilmesi ile ortaya çıkartılmıştır. Buna göre 1500 mg/l NaPAA konsantrasyonundan daha az olan konsantrasyon değerlerinde sistem berrak bir faz oluşturarak çökmektedir (Şekil B.24). Mikron altı taneler aglomera olmakta ve üst kısım berrak bir hal almaktadır.



Şekil 5.89 : TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı çökme hacmi.

Diğer taraftan Şekil B.24’de de görüldüğü gibi 1500 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra absorbans değeri artmakta ve 3000 mg/l NaPAA konsantrasyonunda pik yapmaktadır. Sonuç olarak TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen karışımında maksimum stabilizasyonun sağlanabilmesi için 3000 mg/l NaPAA konsantrasyonunun gerekli olduğu tespit edilmiştir.

TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen sistemi için 25 °C, 40 °C ve 50 °C’de gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermi Şekil 5.90’da görülmektedir. Sıcaklık artışı sonucunda adsorpsiyon yoğunluğunun arttığı görülmektedir.



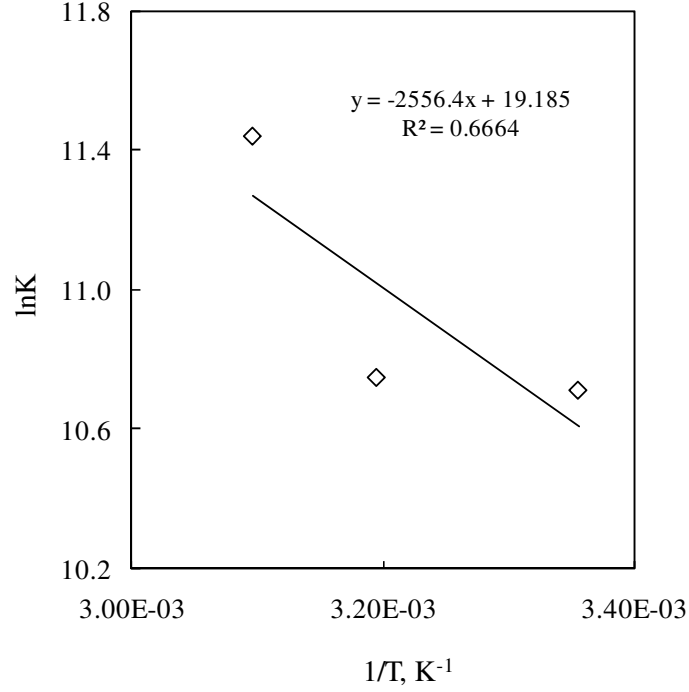
Şekil 5.90 : TiO₂+kalsit+kalsine kaolen/NaPAA için 25 °C, 40 °C ve 50 °C’de elde edilen adsorpsiyon izotermeleri.

Adsorpsiyonun parametreleri Langmuir adsorpsiyon modeline uygun olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon ısısının hesaplanabilmesi için gerekli olan $1/T$ ve $\ln K$ değerlerine bağlı olarak oluşturulan doğru Şekil 5.91’de görülmektedir.

Doğru yardımıyla adsorpsiyon ısı değeri -20,79 KJ/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjileri adsorpsiyon ısısı ve entropisi Çizelge 5.20’de görülmektedir. Adsorpsiyon enerjileri, 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için sırasıyla -35,69 KJ/mol, -35,78 KJ/mol ve -37,46 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon ısı değeri (ΔH) -20,79 KJ/mol olarak tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon entropisi ΔS , 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için sırasıyla 50 J/molK, 50,30 J/molK ve 55,93 J/molK ve adsorpsiyon serbest enerjisine entropik katkıyı ifade eden $-T\Delta S$ ise, -14,90 KJ/mol, -14,99 KJ/mol ve -16,67 KJ/mol olarak bulunmuştur.

Buna göre TiO₂ +kalsit+kalsine kaolen karışımı için elde edilen adsorpsiyon parametrelerinin, NaPAA’nın sadece TiO₂ üzerine adsorpsiyonu sonucunda ortaya çıkan adsorpsiyon parametreleri ile büyük oranda benzerlikler taşıdığı görülmektedir.



Şekil 5.91 : TiO₂+kalsit+kalsine kaolen üzerine NaPAA adsorpsiyonu için Langmuir modeline göre 1/T-lnK grafiği.

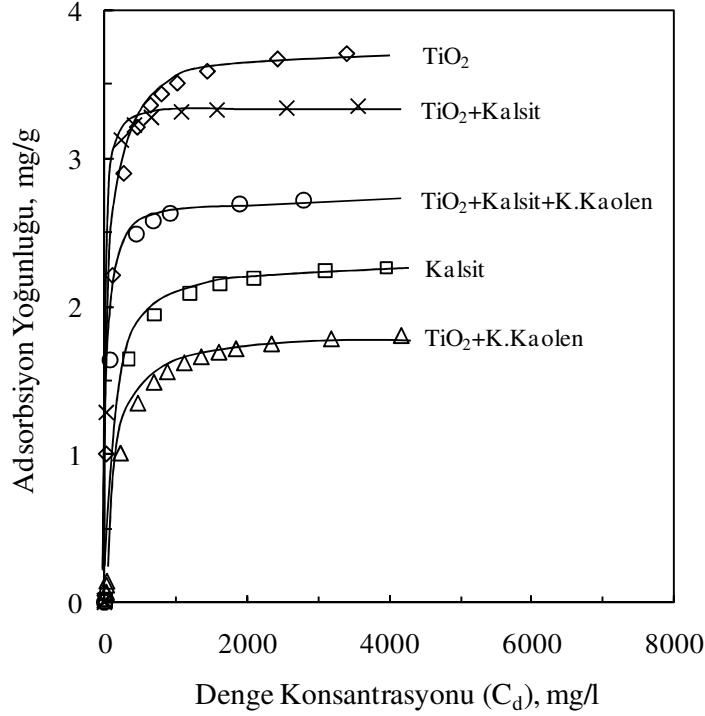
Çizelge 5.20 : TiO₂+kalsit+kalsine kaolen üzerine NaPAA adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.

Sıcaklık, °C	ΔG, KJ/mol	ΔH, KJ/mol	-TΔS, KJ/mol	ΔS, KJ/mol K
25	-35.69	-20.79	-14.90	50.00
40	-35.78		-14.99	50.30
50	-37.46		-16.67	55.93

5.3 Tekli ve Çoklu Mineral Sistemlerinin Karşılaştırılması

Bu bölümde şu ana kadar gerçekleştirilen tüm çalışmalar birbirleri ile karşılaştırmalı olarak özet halinde verilmiştir.

TiO₂, kalsit, kalsine kaolen, TiO₂+kalsit, TiO₂+kalsine kaolen ve TiO₂+kalsit+kalsine kaolen için doğal pH değerlerinde, %30 PKO'da ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermi ve eş zamanlı olarak yapılan zeta potansiyel ve viskozite ölçüm sonuçları toplu olarak incelenmiştir. Buna göre Şekil 5.92'de görüldüğü gibi adsorpsiyon yoğunluğu açısından en büyük değerin TiO₂'de, en küçük değerin ise TiO₂+kalsine kaolen karışımında olduğu tespit edilmiştir.



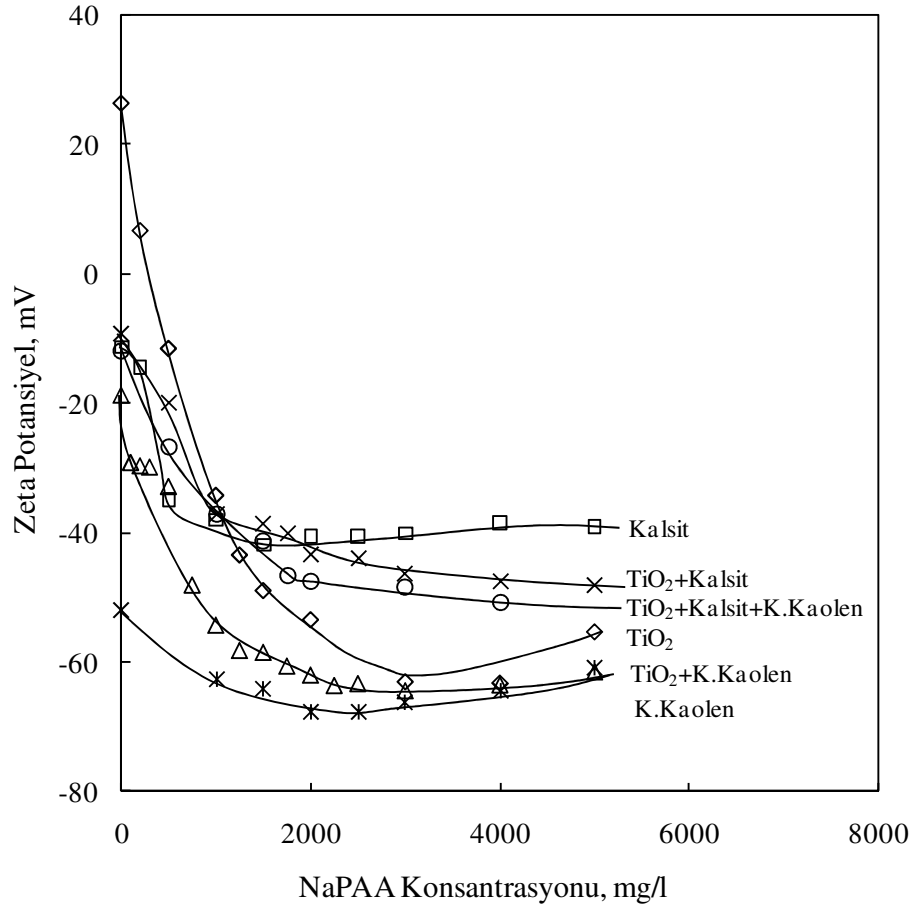
Şekil 5.92 : Boyada kullanılan farklı mineral katkılarının NaPAA adsorpsiyon izotermelerinin karşılaştırılması

Çizelge 5.21’de tüm malzemeler için elde edilen termodinamik parametreler toplu halde gösterilmiştir. Bütün malzemeler için hem adsorpsiyon enerji değerlerinin büyüklüğü hem de sıcaklığa bağlı olarak enerji değerlerindeki artış, NaPAA adsorpsiyonunun hem fiziksel hem de kimyasal etkileşimlerle gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 5.93’de malzemelerin NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak değişen zeta potansiyel değerleri görülmektedir. Buna göre kalsit en düşük negatif potansiyel değerine sahipken kalsine kaolen en yüksek negatif potansiyel değerine sahiptir. Karışımların zeta potansiyel eğilimleri kendisini oluşturan minerallerin eğiliminin ortalaması olarak gözükmemektedir. Zeta potansiyel değerinde NaPAA adsorpsiyonu sonucunda meydana gelen değişiklik miktarı en büyük olan malzeme TiO₂, en küçük malzeme ise kalsine kaolen olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, daha önce adsorpsiyon yoğunluklarında elde edilen verileri doğrulamakta, NaPAA adsorpsiyonunun en az olduğu kalsine kaolen ve TiO₂+kalsine kaolen malzemelerinde NaPAA adsorpsiyonu sonucunda zeta potansiyel değerlerindeki değişim en az olmaktadır.

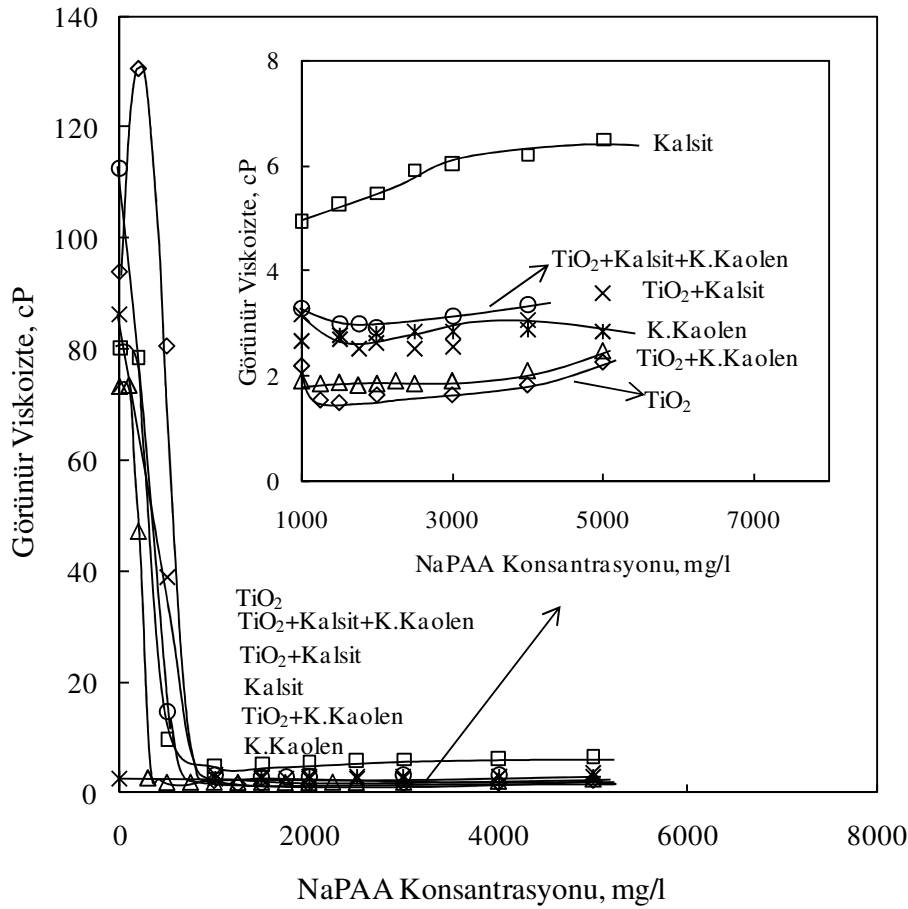
Çizelge 5.21 : Farklı mineral malzemeler üzerine NaPAA adsorpsiyonu sonucunda elde edilen termodinamik parametreler.

Malzeme	T, °C	ΔG , KJ/mol	ΔH , KJ/mol	$-\Delta T\Delta S$, KJ/mol	ΔS , J/mol K
TiO ₂	25	-34.23	-19.88	-14.34	48.13
	40	-35.09		-15.2	51.01
	50	-35.78		-15.9	53.35
Kalsit	25	-33,01	-10,03	-22,98	77,12
	40	-33,22		-23,19	77,82
	50	-33,83		-23,81	79,89
TiO ₂ +kalsit	25	-38,03	-4,53	-33,50	112,42
	40	-38,30		-33,77	113,34
	50	-38,37		-33,84	113,56
TiO ₂ +k.kaolen	25	-32.18	-11.59	-20.59	69.1
	40	-32.27		-20.68	69.41
	50	-33.15		-21.57	72.38
TiO ₂ +kalsit+k.kaolen	25	-35.69	-20.79	-14.9	50
	40	-35.78		-14.99	50.3
	50	-37.46		-16.67	55.93



Şekil 5.93 : Boyada kullanılan farklı mineral katkıların NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak değişen zeta potansiyel değerleri.

Benzer sonuç Şekil 5.94'deki malzemelerin NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak değişen viskozite değerlerinin incelenmesi sonucunda da tespit edilebilmekte, viskozite değişimi en çok olan mineral TiO_2 , en az olan mineral ise kalsine kaolen olmaktadır. Diğer malzemelerin viskozite değişimleri Şekil 5.94'de görüldüğü gibi bu iki mineralin arasında kalmaktadır. Tüm bu sonuçlar, adsorpsiyon, zeta potansiyel ve viskozite değerlerinin birbirleri ile uyumlu olduğunu göstermekte, malzemelerin bir arada bulunmaları durumunda NaPAA gibi polimer adsorpsiyonlarının ve dolayısıyla yüzey özelliklerinin önemli derecede değişeceğini göstermektedir.



Şekil 5.94 : Farklı mineral malzemelerin NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak değişen viskozite değerleri.

Malzemeler üzerine NaPAA adsorpsiyonu sonucunda elde edilen yerleşim alanları ve bu yerleşim alanlarına bağlı olarak hesaplanan yüzey kaplama dereceleri “3,36” nolu denklem yardımıyla hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 5.22’de verilmiştir. NaPAA monomerinin kesit alanı, oluşturulan model ile $15 \text{ \AA}^2$ olarak hesaplanmıştır. NaPAA’nın ortalama molekül ağırlığının 2100 g/mol olduğu dikkate alınır bir

polimerin yaklaşık olarak 22 adet monomerden oluştuğu ve polimerin kesit alanının da 330 Å^2 olduğu görülmektedir. Buna göre farklı pH'larda adsorpsiyon testlerinin gerçekleştirildiği TiO_2 ve TiO_2 +kalsine kaolen için pH arttıkça yüzey kaplama derecelerinin azaldığı tespit edilmiştir. TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen karışımı için yüzey kaplama derecesi, sadece TiO_2 için elde edilen yüzey kaplama derecesi ile neredeyse aynı değere sahiptir.

Çizelge 5.22 : Farklı mineral malzemelerin üzerine NaPAA adsorpsiyonu sonucunda elde edilen yerleşim alanları ve yüzey kaplama dereceleri.

Malzeme	pH	$\Gamma_{\max}$, mol/g	S, m^2/g	Y.A, $\text{Å}^2/\text{molekül}$	θ
TiO_2	5,5	$2,28 \times 10^{-6}$	18,14	1321,6	0,25
	Doğal	$1,81 \times 10^{-6}$	18,14	1664,8	0,20
	9,5	$1,47 \times 10^{-6}$	18,14	2049,9	0,16
Kalsit	Doğal	$1,15 \times 10^{-6}$	1,71	247,0	1,34
TiO_2 +kalsit	Doğal	$1,61 \times 10^{-6}$	9,93	1024,5	0,32
TiO_2 +k.kaolen	5	$1,60 \times 10^{-6}$	14,45	1500,2	0,22
	Doğal	$1,00 \times 10^{-6}$	14,45	2400,3	0,14
	9	$1,00 \times 10^{-6}$	14,45	2400,3	0,14
TiO_2 +kalsit+k.kaolen	Doğal	$1,31 \times 10^{-6}$	10,2	1293,4	0,26

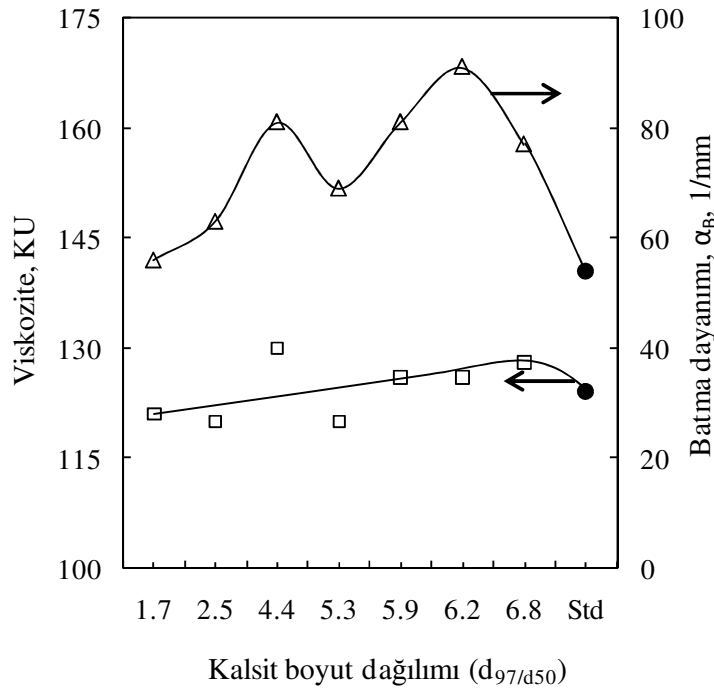
5.4 Kalsit Boyut Dağılımının Boya Kalitesine Etkisi

Farklı boyut dağılımındaki 7 adet kalsit numunesi ile üretilen boyaların yoğunlukları Çizelge 5.23'de görülmektedir. Standart boyanın yoğunluğu $1,32 \text{ gr/cm}^3$ 'dür. Tüm boyaların bu değer civarında olduğu ve boyut dağılımının boya yoğunluğu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Şekil 5.95'de boyaların Krebs Stormer viskozitesi kullanılarak elde edilen viskozite değerleri ve batma dayanım değerleri görülmektedir. Standart boyanın viskozitesi 124 KU olarak bulunmuştur. 124 ± 15 KU değeri uygun aralıktaki viskozite değerlerini ifade etmektedir. Buna göre bütün boyalar uygun viskozite değeri vermiş; kalsit boyut dağılımının viskozite üzerinde belirleyici bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 5.23 : Farklı boyut dağılımındaki kalsit numuneleri ile yapılan boyaların yoğunlukları.

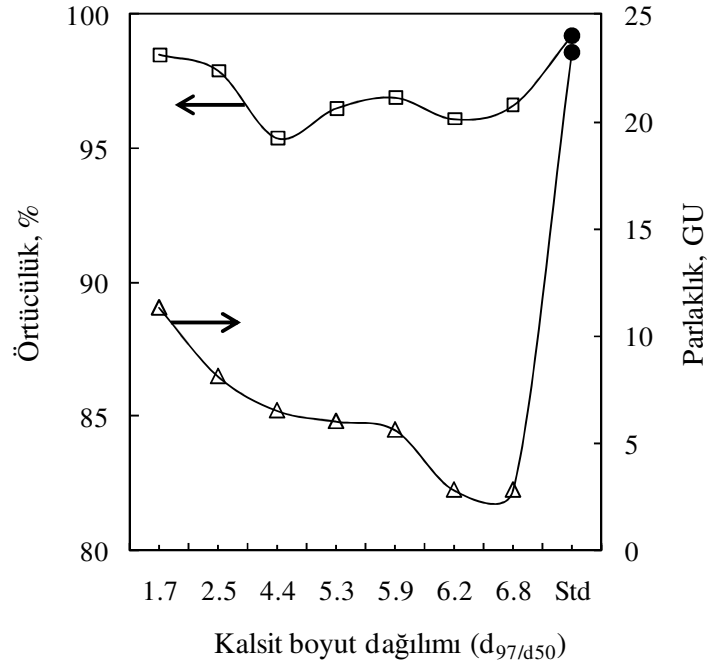
Boyadaki Kalsitin Boyut Dağılımı	Boya Yoğunluğu, gr/cm ³
D1,7	1,33
D2,5	1,31
D4,4	1,30
D5,3	1,31
D5,9	1,33
D6,2	1,27
D6,8	1,31



Şekil 5.95 : Farklı boyut dağılımındaki kalsit numuneleri ile yapılan boyaların viskozite ve batma dayanımı değerleri.

Şekil 5.95'e göre standart boyanın batma dayanım (sertlik) değerinin 54 mm⁻¹ olarak bulunduğu dikkate alınır, tüm boyaların bu değerden daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. Net bir eğilim görülmesi de boyut dağılım aralığı genişledikçe veya çok daha ince ve iri tanelerin bir arada bulunması durumunda, film sertliğinde bir artış olduğu söylenebilir. Ancak, sertlik üzerindeki asıl belirleyici

değişkenin bağlayıcı cinsi ve miktarı olduğu bilinmesine rağmen, elde edilen sonuçlar çerçevesinde kalsit boyut dağılımının bu özellik üzerinde az da olsa etkisi olduğu doğrulanmaktadır.



Şekil 5.96 : Farklı boyut dağılımındaki kalsit numuneleri ile yapılan boyaların örtücülük ve parlaklık (85° de) değerleri.

Boyanın örtücülük ve parlaklık değerleri Şekil 5.96'da verilmiştir. Elde edilen neticelerde en yüksek örtücülük değeri en dar boyut dağılımı aralığına sahip kalsit numunesi (D1,7) ile elde edilen boyada tespit edilmiştir.

D1,7 ve D2,5, 2. sınıf; D4,4, D5,3 ve D5,9 ise 3. sınıf örtücülük değerine sahiptir. Standart boyanın örtücülük değeri %99,2 olarak tespit edilmiştir. Standart boyanın örtücülük değeri < 99,5 olduğundan, o da 2. sınıf boya kategorisinde yer almaktadır. Boyanın örtücülüğünü asıl olarak TiO_2 pigmentleri sağlamaktadır. Kalsit tanelerinin örtücülüğe katkısı esas olarak TiO_2 tanelerinin boya içerisinde daha iyi yayılmalarını sağlamalarından kaynaklanmaktadır. TiO_2 taneleri boya içerisinde aglomera olursa ve homojen olarak dağılmazsa örtücülük düşecektir. Bununla beraber taneler muntazam bir şekilde yayılır ve her bir tane ışığı kırma veriminden %100'e yakın oranlarda yararlanılırsa, aynı miktardaki TiO_2 taneleri ile çok daha yüksek örtücülük değerleri elde edilir. Kalsit veya diğer dolgu maddelerinin bu noktadaki en önemli rolü, TiO_2 taneleri arasına elektrostatik ve/veya dağıtıcı katkı maddelerinin de

yardımıyla fiziksel bağlarla bağlanarak onların boya içerisinde muntazam bir ağ (network) şeklinde dağılmalarına yardımcı olmaktır. Bu çalışmada, standart boyada kullanılan kalsit, D1,7 kalsit numunesidir ve kullanım miktarı %8,5'dur. Kalsit boyut dağılımının boya kalitesi üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmada ise bütün reçetelerde farklı boyut dağılımındaki kalsitler %20 oranında kullanılmıştır. Dolayısıyla, Şekil 5.96'da izlenebileceği gibi D1,7 kalsit numunesinin kullanım miktarının %20'lere çıkmış olmasına rağmen örtücülükte yalnızca %0,7 düşüş olması, ilgili teoriyi desteklemektedir.

Boyaların 60° 'de elde edilen parlaklık değerleri 10 gloss'un altında olduğundan, TSE standardına göre, 85°'de elde edilen parlaklık değerleri sınıflandırma için dikkate alınmıştır (Şekil 5.96).

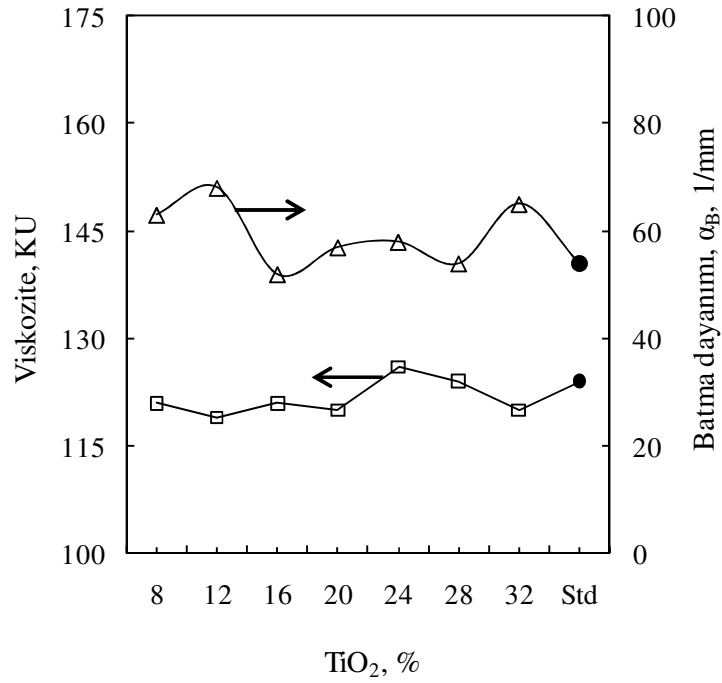
Standart boya mat boya sınıfındadır. D6,2 ve D6,8, 5 gloss'un altında olduğundan tam mat, D4,4 yarı mat, diğer ürünler ise mat boya sınıfındadır. Boyut dağılım aralığının genişlemesi, parlaklık üzerinde kayıplara sebep olmuştur. Geniş boyut dağılımında bulunan çok ince taneler pigment taneleri arasındaki boşlukları doldurmakta ve burada bulunan hava boşluklarını kapatmaktadırlar. Dar boyut aralığındaki numunelerde çok ince tanelerin olmaması buradaki hava boşluklarının dolmamasına ve örtücülüğün artışına sebep olmaktadır.

5.5 Kalsit/TiO₂ Kullanım Miktarının Etkisi

Farklı kalsit-TiO₂ oranları ile üretilen boyaların yoğunlukları Çizelge 5.24'de verilmiştir. Standart boyanın kodu olan K8,5, boya içerisinde %8,5 kalsit ve %28 TiO₂ olduğunu göstermektedir. Bütün boyalarda kalsit+TiO₂ miktarı %36,5 olarak sabitlenmiştir. Bu şekilde örneğin K4,5, boya içerisinde %4,5 kalsit+%32 TiO₂ kullanımını göstermektedir. En az TiO₂ kullanımı K28,5 kodlu boyada gerçekleştirilmiştir. Standart boyanın (K8,5) yoğunluğu 1,32 gr/cm³ olarak bulunmuştur. Diğer boyaların yoğunlukları standart boyadan düşüktür. Şekil 5.97'de farklı oranlarda kalsit-TiO₂ kullanılarak üretilen boyaların viskozite ve batma dayanım değerleri görülmektedir. Viskozite değerleri 119 ile 126 arasında değişmektedir. Tüm boyalarda, standart boyanın viskozite değerine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Kalsit miktarının artırılması ve/veya TiO₂ miktarının düşürülmesinin boya viskoziteleri üzerinde belirleyici bir etken olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 5.24 : Farklı miktarlardaki kalsit numuneleri ile yapılan boyaların yoğunlukları.

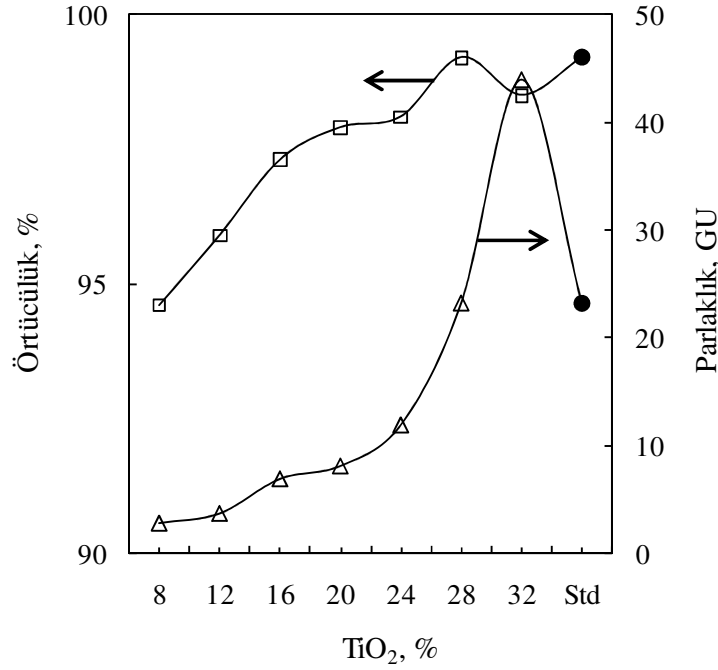
Boya	Yoğunluk, gr/cm ³
K4,5	1,26
K8,5 (Standart Boya)	1,32
K12,5	1,31
K16,5	1,28
K20	1,31
K24,5	1,28
K28,5	1,26



Şekil 5.97 : Farklı miktarlardaki kalsit ve TiO₂ numuneleri yapılan boyaların viskozite ve batma dayanımı değerleri.

Standart boyanın sertlik değeri 54 mm⁻¹'dir. K16 yani %16 kalsit kullanılarak üretilen boya hariç diğer tüm boyaların standart boyadan daha iyi sertlik değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Sertlik değerleri için ± 10 puanlık bir fark dikkate değer bir farktır. Sonuç olarak boya sertlikleri üzerinde, kalsit ve TiO₂ kullanım miktarına bağlı olarak, belirli bir eğilim elde edilememiştir.

Şekil 5.98’de farklı miktarlarda kalsit-TiO₂ kullanılarak üretilen boyaların örtücülük ve parlaklık değerleri görülmektedir. Elde edilen neticelerde en yüksek örtücülük değeri K4,5 ve K8,5’de (Standart boya) gözlenmiştir. Buna göre, K4,5, K8,5, K12,5 ve K 16,5, 2. sınıf; K20 ve K24,5, 3. Sınıf; K28,5 ise 4. sınıf örtücülük değerine sahiptir.



Şekil 5.98 : Farklı miktarlardaki kalsit ve TiO₂ numuneleri yapılan boyaların örtücülük değerleri.

Kalsitin kullanım miktarı arttıkça, örtücülük değerlerinde doğrusal bir düşüş elde edilmiştir. Ancak % 12,5 kalsit kullanım miktarına sahip boya ile %8,5 kalsit kullanım miktarına sahip boya yani standart boya arasında örtücülük açısından %1,1’lik bir fark olduğu görülmektedir. Kalsit kullanım miktarının % 8,5’den % 4,5’a düşürülmesi sonucu örtücülük üzerinde % 0,4 ‘lük bir kaybın meydana geldiği görülmektedir. Bunun sebebi azalan dolgu maddesi ile beraber TiO₂ tanelerinin arasına girip, onların düzenli ve homojen bir şekilde yayılmalarını sağlayacak malzemelerin eksikliğinin olduğu düşünülmektedir. Zıt işaretli yüklü yüzeylere sahip kalsit ve TiO₂ bir araya geldiği zaman çok daha küçük boyutlarda olan TiO₂ taneleri kalsit yüzeylerini kaplayacak ve daha düzenli bir şekilde dizilmiş olacaklardır.

Boyalar parlaklıklarına göre sınıflandırıldığı zaman, K4,5, K8,5 ve K12,5 yarı mat, K16,5 ve K20 mat, K24,5 ve K28,5 boya reçetelerinin ise tam mat sınıfında olduğu

görülmektedir. Kalsit miktarı arttıkça parlaklık değerlerinde doğrusal bir düşüşün olduğu görülmektedir.

Boyaların darbe dayanım test sonuçlarında, yüksek mesafe değerlerinde dahi filmler üzerinde herhangi bir çatlama, darbeye bağlı bir hasar gözlenmemiştir. Yaş ovalama testlerinde de boyalar arasında önemli derecede farklı sonuçlara rastlanmamıştır. Bu özellikler üzerinde kalsit ve TiO_2 'den daha çok, bağlayıcı cinsi ve miktarının etkili olduğu görülmektedir.

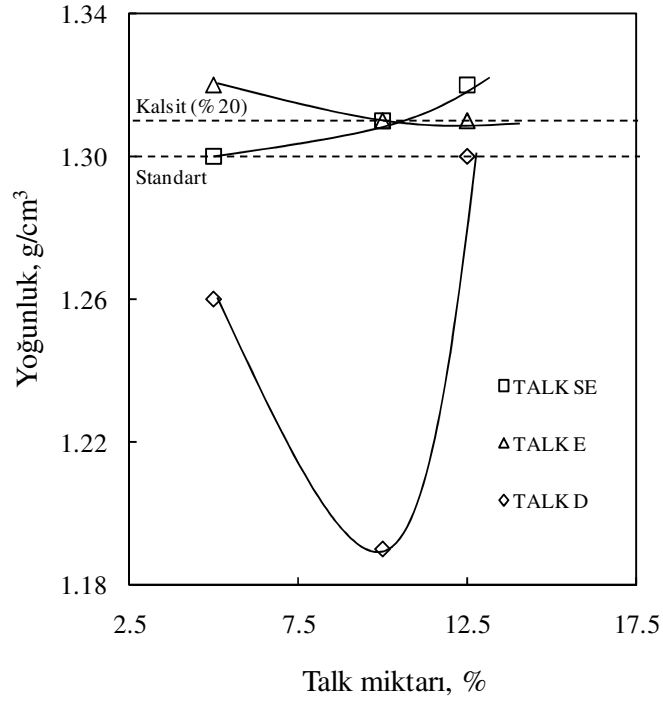
5.6 Talk Numuneleri ile Gerçekleştirilen Deneyler

Üretilen boyaların yoğunlukları Çizelge 5.25 ve Şekil 5.99'da görülmektedir. Talk ekstra ve talk süper ekstra ile standart boya yoğunluğuna yakın değerler elde edilmiştir. Talk D ise ancak % 12,5 ve üzerindeki bir miktarda katıldığı zaman, standartlara uygun yoğunluğa sahip boya üretimine izin vermektedir. Talk D ile % 10'a kadar olan katkı oranlarında hazırlanan boyalarda, boya yoğunluğu düşüş göstermiştir. Ancak % 10 katkı oranından % 12,5'e çıkıldığında boya yoğunluğu $1,30 \text{ g/cm}^3$ seviyelerine çıkmıştır. Bilindiği üzere, talk ($2,8 \text{ g/cm}^3$) kalsite ($2,65\text{-}2,7 \text{ g/cm}^3$) göre özgül ağırlığı yüksek olan bir mineraldir. Dolayısıyla talkın oranının artmasına karşılık boya yoğunluğunun da kalsit dolgulu boyalara göre artış sağlayacağı düşünülmüştür. Ancak Talk D'nin kimyasal yapısı incelendiğinde, yapısındaki CaO ve özgül ağırlığı düşük olan diğer safsızlıkların yoğunluk düşüşlerine sebep olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.26 ve Şekil 5.100'de, üretilen boyaların viskozite değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.25 : Boyaların yoğunluk değerleri.

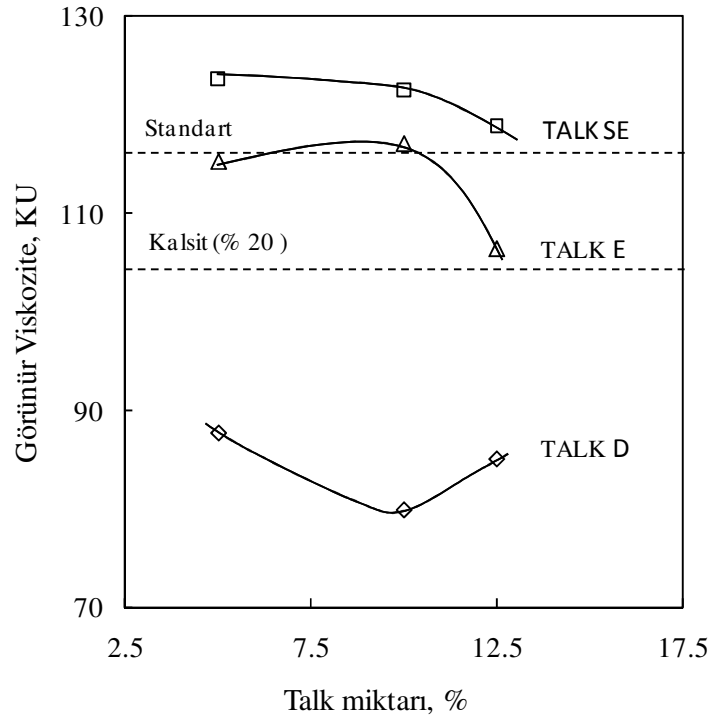
Dolgu Maddesi	Talk miktarı,%	Yoğunluk, g/cm^3
Talksız	0	1,31
Talk D	5	1,26
	10	1,19
	12,5	1,30
Talk Ekstra	5	1,32
	10	1,31
	12,5	1,31
Talk Süper Ekstra	5	1,30
	10	1,31
	12,5	1,32



Şekil 5.99 : Talk ve kalsit katkılı boyaların yoğunluk değerleri (Karakaş ve diğ., 2010).

Çizelge 5.26 : Boyaların viskozite değerleri.

Dolgu Maddesi	Talk miktarı, %	Viskozite, KU
Talksız	0	105,3
Talk D	5	87,6
	10	79,9
	12,5	85,0
Talk Ekstra	5	115,2
	10	117,0
	12,5	106,4
Talk Süper Ekstra	5	123,6
	10	122,5
	12,5	118,8



Şekil 5.100 : Talk ve kalsit katkılı boyaların viskozite değerleri (Karakaş ve diğ., 2010).

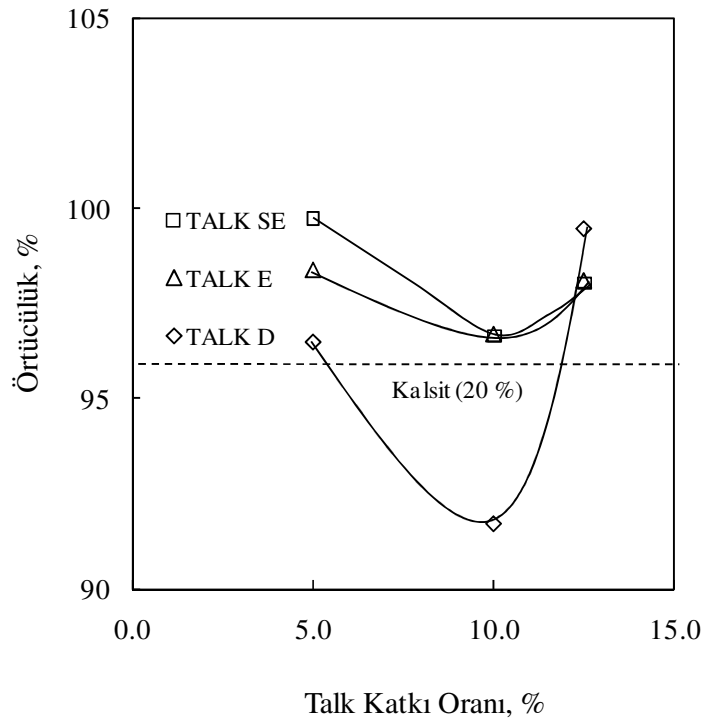
Kalsit ve farklı talk ürünleri ile değişik dolgu oranlarında hazırlanan boyaların viskozite özellikleri incelendiğinde; uygun özellikteki boyaların standartlara göre sahip olması gereken 116 ± 15 KU'lık viskozitenin sadece Talk Ekstra ve Süper Ekstra ile sağlandığı (% 10 dolgu oranına kadar), tespit edilmiştir. Viskozite değerindeki büyüklük açısından gözlemlenen sıralama Talk Süper Ekstra > Talk Ekstra > Talk D yönünde olup, bu sıralamanın tamamıyla talk numunelerinin safsızlık dereceleriyle ve talk ürünlerinin boyutlarıyla doğru orantılı olduğu belirlenmiştir. İncelen talk boyutları viskozitenin artmasına sebep olmaktadır. Bununla birlikte, uygun viskozite özelliklerini veren Talk Ekstra ve Süper Ekstra'nın dolgu oranlarının % 10'dan % 12,5'a çıkarılması ile hazırlanan boyaların viskozite değerleri standart değerinin altında kalmıştır.

Çizelge 5.27 ve Şekil 5.101'de boyaların örtücülük değerleri görülmektedir.

Talk Süper Ekstra ve Ekstra ile yapılan boyaların örtücülük değerlerinin hiç talk içermeyen boyanın örtücülüğünden daha iyi olduğu görülmektedir. Safsızlıkların en fazla olduğu Talk D ile yapılan ve %10 oranında talkın kullanıldığı boyanın örtücülüğü en düşüktür.

Çizelge 5.27 : Boyaların örtücülük değerleri.

Dolgu Maddesi	Talk miktarı, %	Örtücülük, %
Talksız	0	96,42
	5	96,49
	10	91,71
	12,5	99,47
Talk D	5	98,38
	10	96,67
	12,5	98,10
	12,5	98,10
Talk Ekstra	5	99,73
	10	96,64
	12,5	98,03
	12,5	98,03



Şekil 5.101 : Boyaların örtücülük değerleri (Karakaş ve diğ., 2010).

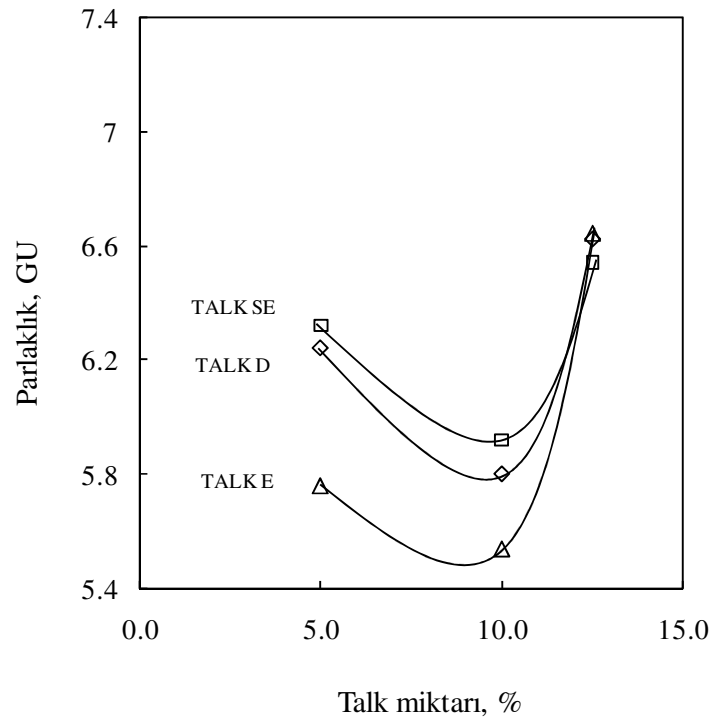
Çizelge 5.28 ve Şekil 5.102’de boyaların parlaklık ölçüm sonuçları görülmektedir. 60^o derecelik yansıma açılarında ölçülen parlaklık ölçümleri standartlarda belirtilen (<10) değerın altında kaldığından 85^o yansıma açısındaki parlaklıklar dikkate alınmıştır. 85^o yansıma açısında ölçülen parlaklık derecelerinin, talk dolgulu tüm boyalar açısından > 5 olduğu için tüm talk dolgulu boyaların mat boya sınıfına girdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.29 ve Şekil 5.103’de boyaların sertlik değerleri verilmiştir. Talk D ile üretilen boyanın sertliğinin en fazla olduğu görülmektedir Bununla beraber en saf

talk numunesi olan Süper Ekstranın sertliği en düşüktür. Bu noktada, talk içerisindeki safsızlıkların film sertliğini olumlu etkilediği görülmektedir.

Çizelge 5.28 : Boyaların parlaklıkları.

Dolgu Maddesi	Talk miktarı,%	Parlaklık, Gloss	
		60 ⁰ 'lik Geliş Açısı	85 ⁰ 'lik Geliş Açısı
Talksız	0	4,38	7,20
Talk D	5	4,68	6,24
	10	4,18	5,80
	12,5	4,68	6,62
Talk Ekstra	5	4,48	5,76
	10	4,36	5,54
	12,5	4,62	6,64
Talk Süper Ekstra	5	4,60	6,32
	10	4,12	5,92
	12,5	4,50	6,54

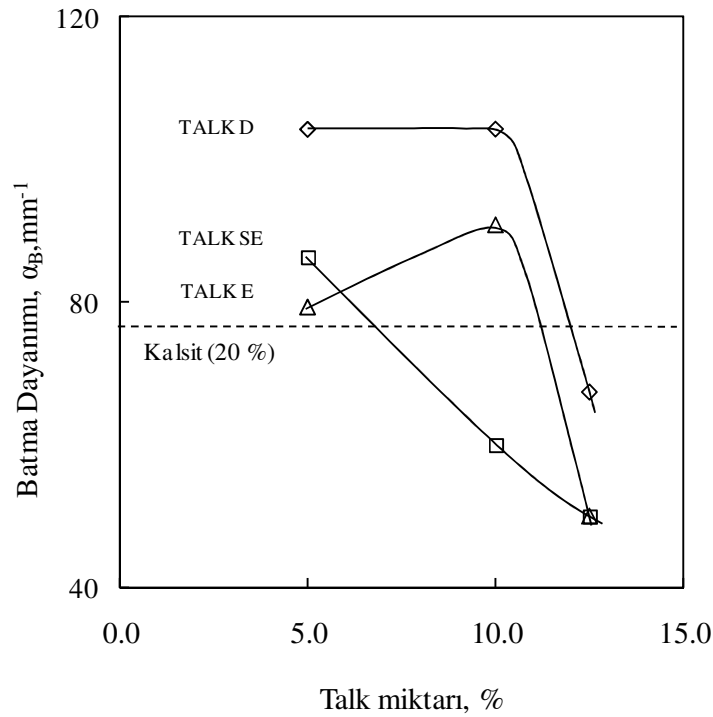


Şekil 5.102 : Boyaların 85⁰'deki parlaklıkları (Karakaş ve diğ., 2010).

Talk numuneleri ile yapılan bütün boyaların yaş ovalama dirençleri benzer sonucu vermiş, talk numunesinin miktar veya cinsinin yaş ovalama üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 5.29 : Talk ve kalsit katkılı boyaların sertlik değerleri.

Dolgu Maddesi	Talk Oranı, %	Sertlik, mm ⁻¹
Talksız	0	76,9
Talk D	5	104,16
	10	104,2
	12,5	67,56
	5	79,36
Talk Ekstra	10	90,9
	12,5	50,0
	5	86,2
Talk Süper Ekstra	10	60,0
	12,5	50,0
	5	86,2



Şekil 5.103 : Talk ve kalsit katkılı boyaların sertlik değerleri (Karakaş ve diğ., 2010).

5.7 Bentonit Esaslı Katkı Maddesi Üretimi ve Boyada Kullanımı

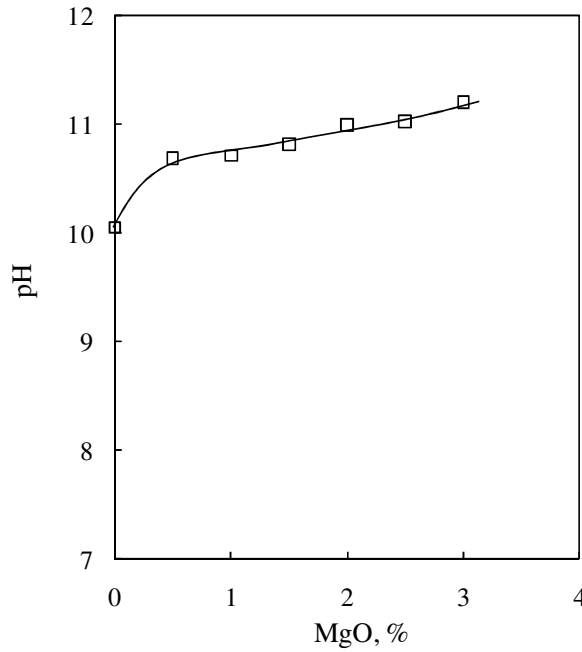
Na-Bentonit-MgO oranı değiştirilerek elde edilen 7 farklı bentonit süspansiyonunun pH, viskozite ve zeta potansiyel değişimleri Çizelge 5.30'da görülmektedir. Buna göre MgO miktarının artışına bağlı olarak süspansiyonların pH'ları artmakta, yaklaşık 11 civarında sabitlenmektedir. Şekil 5.104'de pH'nın MgO miktarına göre değişimi görülmektedir. Zamana bağlı olarak alınan pH değerleri incelendiği zaman, pH'nın ilk 5 saat içerisinde hızla değiştiği, bu noktadan sonra ise sabitlendiği

görülmektedir. Ölçümler Na-Bentonit-MgO süspansiyonunun üretilmesini takiben birer saat ara ile alınmıştır (Şekil 5.105).

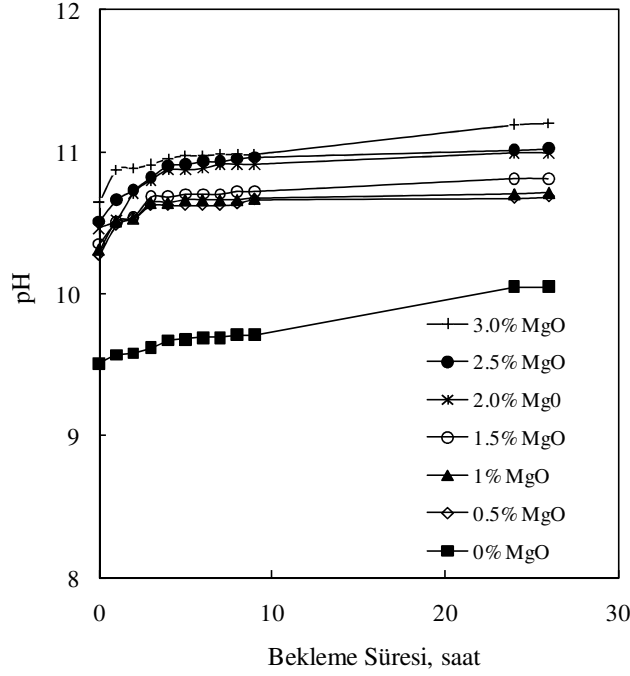
MgO katkısı olmadan elde edilen bentonit süspansiyonunun viskozite değeri 1352,5 cP'dir. MgO katkı miktarının artırılması ile viskozite artışı gözlenmekte, bentonit miktarına göre %2,5 olan MgO katkısı ile elde edilen 17126,2 cP'luk viskozite değerinden sonra ise, bir düşüş yaşanmaktadır. Süspansiyonların viskozite değerleri zamana bağlı olarak da ayrı ayrı ölçülmüştür. Her saat başında alınan bu ölçüm sonuçları, Şekil 5.106'da görülmektedir. Buna göre bentonit süspansiyonları ortalama 5 saat içerisinde jelleşmesini tamamlamakta ve viskozite değerleri sabitlenmektedir.

Çizelge 5.30 : %5 PKO oranındaki Na-Bentonit-MgO süspansiyonlarının pH,viskozite ve zeta potansiyel değerleri.

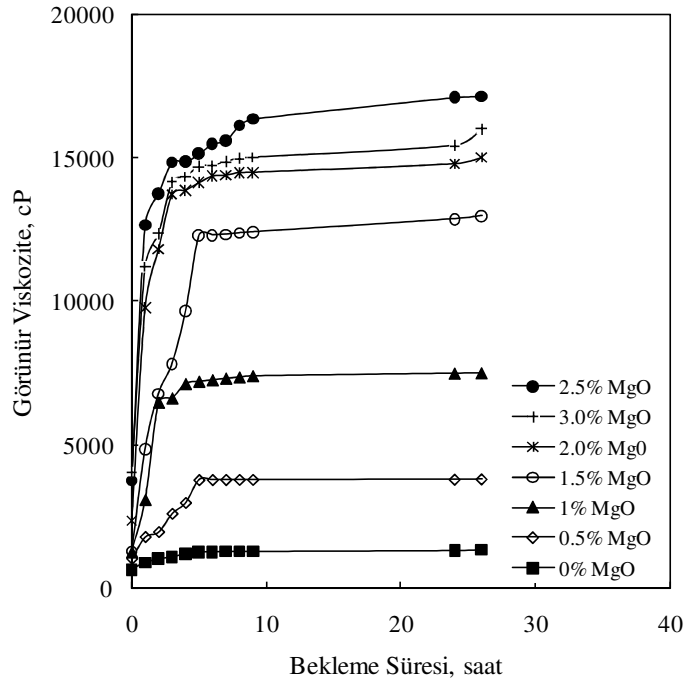
MgO,%	pH	Viskozite, cP	Zeta Potansiyeli, mV
0,0	10,05	1352,5	-47,55
0,5	10,68	3805,1	-44,82
1,0	10,71	7496,1	-37,40
1,5	10,81	12965,0	-35,14
2,0	10,99	14998,8	-33,48
2,5	11,02	17126,2	-15,54
3,0	11,20	15987,4	-10,56



Şekil 5.104 : %5 PKO'ya sahip Na-Bentonit süspansiyonlarının MgO katkısına bağlı olarak pH değişimleri (Karakaş ve diğ., 2011c).



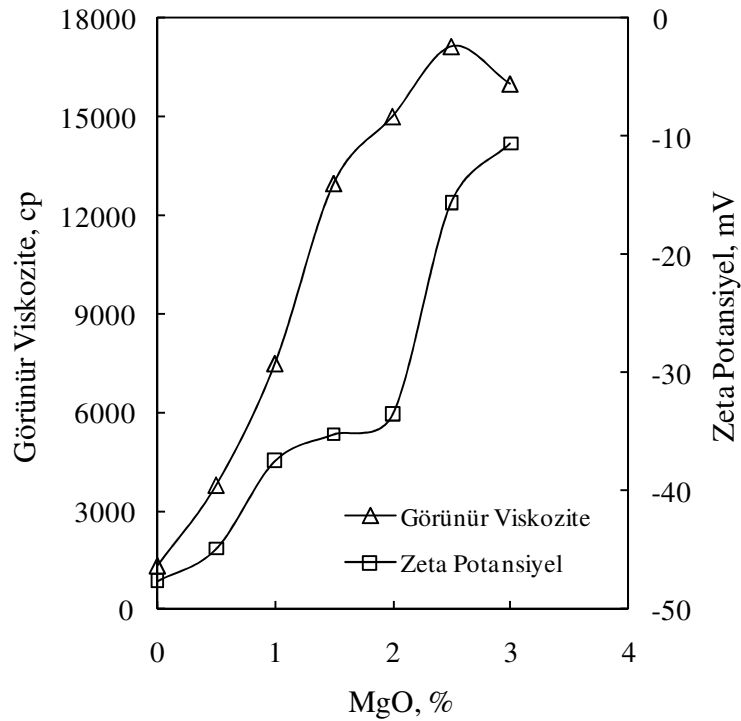
Şekil 5.105 : Farklı MgO katkı oranlarına sahip Na-Bentonit süspansiyonlarının zamana bağlı pH değişimleri (Karakaş ve diğ., 2011c).



Şekil 5.106 : Farklı MgO katkı oranlarına sahip Na-Bentonit süspansiyonlarının zamana bağlı viskozite değişimleri (Karakaş ve diğ., 2011c).

Bentonitlerin zeta potansiyelleri de, beklendiği üzere, MgO katkı miktarının artırılması ile beraber negatif değerlerden 0 mV'a doğru yaklaşma eğilimi

göstermiştir. Hiç MgO katkısı olmayan Na-Bentonit süspansiyonunun zeta potansiyel değeri -47,55 mV iken, kullanılan bentonit miktarının % 3'ü oranında MgO ilavesi, zeta potansiyelini -10,56 mV seviyesine düşürmüştür. MgO katkı oranına bağlı olarak değişen viskozite ve zeta potansiyeli değerleri Şekil 5.107'de bir arada verilmektedir. Zeta potansiyel ölçümleri için gerekli olan seyreltilmiş numune, dışarıdan hiçbir şekilde su katılmadan elde edilmiştir. Bunun için numune santrifüj işlemi ile katı sıvı ayırımına tabi tutulmuştur. Elde edilen berrak kısmın içine çöken katı kısımdan çok az oranda (bir toplu iğnenin ucu) tane eklenmiş ve bu tanelerin sıvı içerisinde homojen bir şekilde dağıtılması ile gerekli numune hazırlanmıştır.



Şekil 5.107 : Bentonit süspansiyonlarının MgO katkısına bağlı olarak viskozite ve zeta potansiyel değişimleri (Karakaş ve diğ., 2011c).

Elde edilen zeta potansiyel düşüşü MgO'nun yarattığı, beklenen bir durumdur. Benzer bir çalışmada Çinku (2008), Reşadiye bentonitinin pH=5-12 aralığında zeta potansiyel değerinin -48 ile -33 mV arasında değiştiğini, MgO katkısı ile beraber zeta potansiyel değerinin -20 mV altına düştüğünü belirtmiştir.

Elde edilen sonuçlar çerçevesinde pH ve sağlanan viskozite açısından %1,5 oranındaki MgO katkısının, kalınlaştırıcı bentonit için yeterli ve optimum olduğu tespit edilmiştir. Buna göre %1,5 MgO katkılı Na-bentonit çalışma boyunca standart

olarak kabul edilen boya reçetesi içinde Bentone EW ve Optigel CK gibi ticari benzerleri ile karşılaştırılmıştır. Çizelge 5.31’de farklı kalınlaştırıcı malzemelerle üretilen boyaların bazı özellikleri görülmektedir. Buna göre %1,5 MgO katkılı bentonitin ticari benzerlerine kıyasla, daha iyi viskozite ve stabilite sağladığı, ayrıca örtücülük üzerinde de olumlu bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 5.31 : Farklı tip kalınlaştırıcı malzemelerle üretilen su bazlı boyaların bazı özellikleri (Karakaş ve diğ., 2011c).

Özellik	Na-Bentonit+ 1.5 %MgO	Bentone EW	Optigel CK
Yoğunluk, g/cm ³	1,32	1,35	1,37
Viskozite, KU üretim anı/1 ay sonra	118,4/121,2	113,1/116,7	115,3/104,8
Örtücülük, %	98,20	97,65	97,20
	20 ^o	1,50	1,65
Parlaklık, GU	60 ^o	10,65	9,15
	85 ^o	54,80	50,95
Batma dayanımı, αB	58,8	52,6	58,8

Çizelge 5.31’de görüldüğü gibi farklı kalınlaştırıcı killeriyle yapılmış boyaların yoğunlukları arasında kayda değer bir farklılık bulunmamaktadır. Boya kalitesini belirleyen en önemli testlerden biri olan stabilite testi sonucundaki viskozite farklılıkları Çizelge 5.31’de görülmektedir. Stabilite testi yaş boya numunelerinin 50±2 °C’ye ayarlanmış etüvde 1 ay boyunca bekletilmesi sonucunda gerçekleştirilmiştir. Test öncesi ve sonrası viskozite ve boyanın genel görünümü, çökme veya fiziksel bir bozulma olup olmadığı kontrol edilmiştir. Bütün boyaların standartlarda belirtilen sınırlar içinde olduğu görülmektedir (± 15 KU). Bununla beraber Optigel CK ile üretilen boyanın viskozite değerinde gözle görülür bir düşüş yaşanırken diğer boyaların viskozite değerlerinde önemli bir değişim görülmemiştir. Viskozitedeki düşüş boya içerisindeki katı tanelerin çökmesini ve/veya ortamdaki ağ yapının bozulduğunu göstermektedir. Pigment çökmesini engelleyecek bir ağ yapı ancak uygun kalınlaştırıcı katkılarla gerçekleştirilebilir.

Boya filmlerinin sertlikleri karşılaştırıldığı zaman %1,5 MgO katkılı bentonitle yapılan boyanın ve Optigel CK ile üretilen boyanın sertlik değerlerinin birbirine yakın ve Bentone EW ile üretilen boyanınkinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Boya film sertliği üzerindeki ana belirleyici unsur, boyada kullanılan bağlayıcının cinsi ve miktarıdır. Bunun yanında boyadaki pigment ve dolgu maddelerinin cinsi, boyutu ve boya içerisindeki dağılımlarının homojen olup olmaması da film sertliğini

etkilemektedir. Kalınlaştırıcı katkı maddelerinin sertlik üzerinde, katı tanelerinin dağılımına etki ederek bir rol oynayabileceği düşünülmektedir.

Farklı kalınlaştırıcı katkılarla üretilen boyaların parlaklıkları arasında önemli bir farklılık bulunmamakta ve tüm boyalar parlaklık açısından standartlara göre 2. sınıf boya kalitesinde bulunmaktadır. Bununla beraber %1,5 MgO katkılı bentonit ile üretilen boyanın örtücülüğünün diğer kalınlaştırıcı katkılarla üretilen boyalardan daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Optigel CK ve Bentone EW ile üretilen boyalar örtücülük açısından standartlara göre 3. sınıf boya kalitesinde iken, %1,5 MgO katkılı bentonit ile üretilen boya 2. sınıftadır.

Boyanın örtücülüğü, içerisinde kullanılan pigment ve dolgu maddelerinin kırılma indekslerine bağlı olduğu kadar, özellikle yüksek kırılma indeks değerine sahip tanelerin boya içerisinde homojen olarak dağılıp dağılmadığına da bağlıdır. Bu aşamada tanelerin dispersiyonu ve bu dispersiyonun stabilizasyonu büyük önem arz etmektedir. Yüksek hızla karıştırma tanelerin dispersiyonunu sağlamakta, karıştırma sonunda ise taneler dışarıdan bir katkı olmadığı durumda aralarındaki etkileşim sonucunda tekrar bir araya gelip topaklaşmaktadır (Lambourne, 1987).

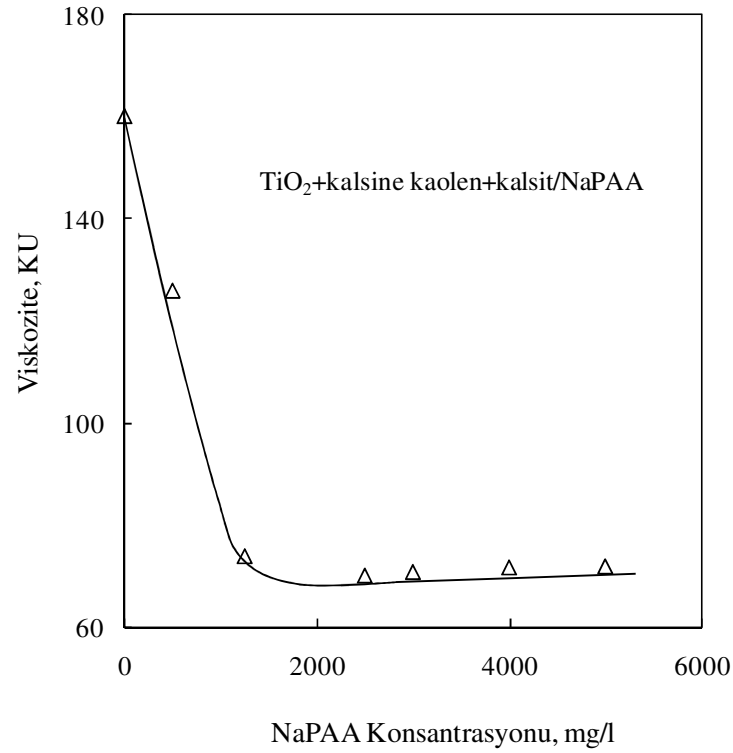
Bazı dağıtıcı katkı maddeleri elektrosterik etki sayesinde tanelerin bir araya gelerek topaklaşmasını engellemektedir (Cesarano ve Aksay, 1988). Bunun yanı sıra, uygun bir kalınlaştırıcı ve viskozite ayarlayıcı katkı, boya içerisinde oluşturacağı uygun bir ağ yapı sayesinde, tanelerin topaklaşmasını engelleyici bir rol üstlenebilmektedir. Bu noktada %1,5 MgO katkılı bentonit, boya içerisindeki tanelerin homojen bir şekilde dağılmasına yardımcı olarak, örtücülüğün önemli oranda artmasını sağlamıştır.

5.8 TiO₂+kalsine kaolen+kalsit ile Üretilen Boyalar

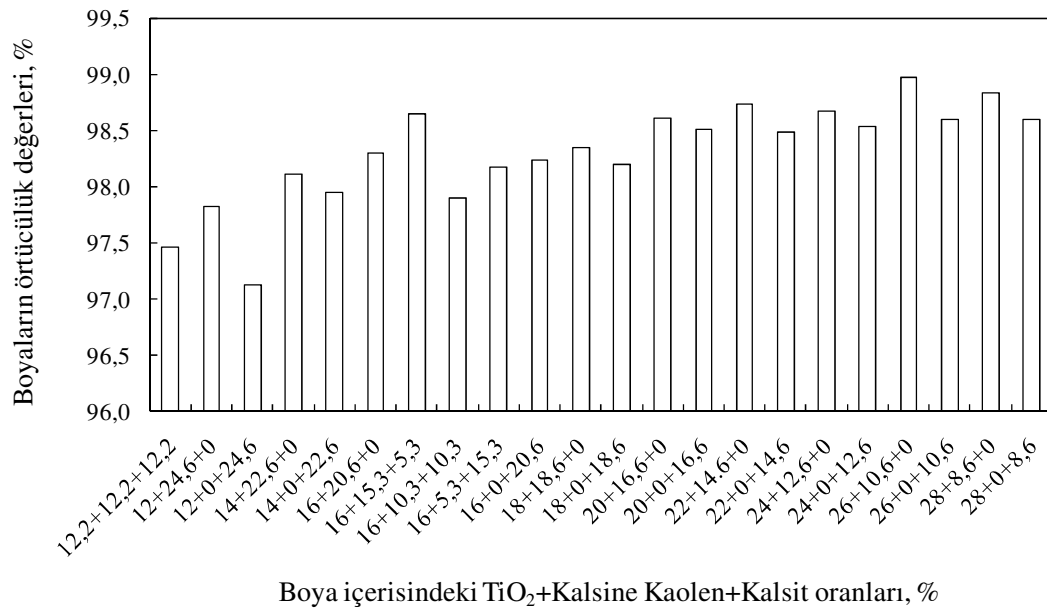
Şekil 5.108’de TiO₂+kalsine kaolen+kalsit/NaPAA sistemi için dağıtıcı gereksinim eğrisi görülmektedir. Buna göre minimum viskozite 2500 mg/l NaPAA konsantrasyonunda elde edilmektedir. Sonuç olarak, üçlü mineral karışımı için optimum NaPAA konsantrasyonu 2500 mg/l olarak tespit edilmiştir.

Farklı oranlardaki TiO₂+kalsine kaolen+kalsit ile üretilen boyaların örtücülük değerleri Şekil 5.109’da parlaklık değerleri ise Şekil 5.110’da görülmektedir. Grafikler incelendiği zaman kalsine kaolenin kalsite göre örtücülüğü artırdığı görülmektedir. Bununla beraber %16 TiO₂ kullanılan boya ile %28 TiO₂ kullanılan

boya arasında örtücülük açısından hiçbir fark yoktur. Ancak, boyanın parlaklık değeri düşmektedir.

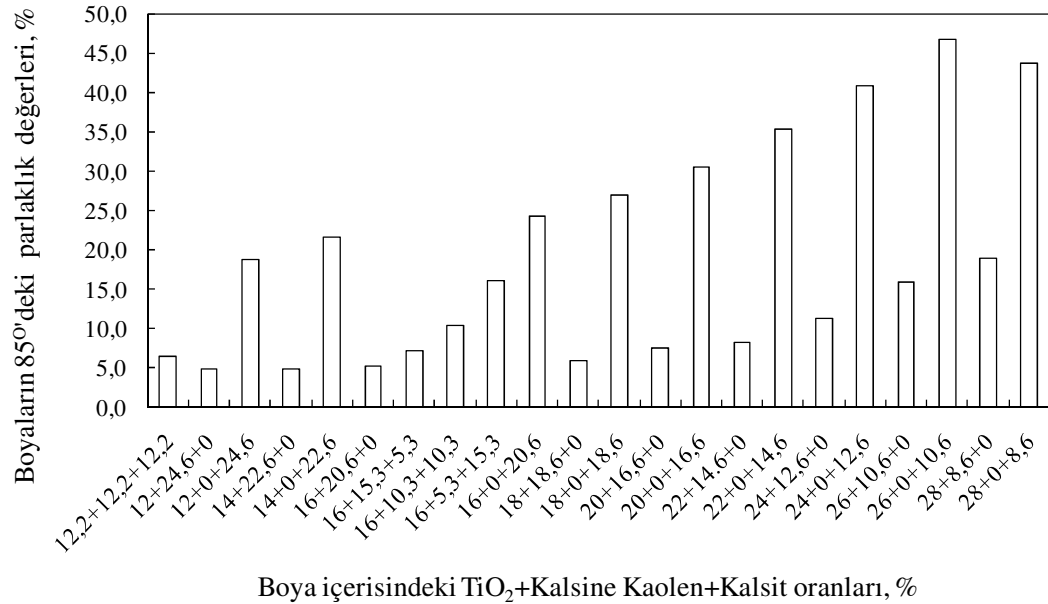


Şekil 5.108 : TiO₂+kalsine kaolen+kalsit/NaPAA sistemi için dağıtıcı gereksinim eğrisi.



Şekil 5.109 : Farklı oranlarda TiO₂+kalsine kaolen+kalsit ile üretilen boyaların örtücülük değerleri (Ek Çizelge A.11).

Örneğin %16 TiO₂+%20,6 kalsine kaolen kullanılan boyanın 85°'de elde edilen parlaklık değeri 5,23 iken %28 TiO₂+%8,6 kalsine kaolen kullanılan boyanın parlaklık değeri 18,97'dir. Bununla beraber %16 TiO₂+%20,6 kalsit kullanılan boyanın parlaklık değeri 24,33 iken, %28 TiO₂+%8,6 kalsit kullanılan boyanın parlaklık değeri 43,73'e kadar çıkmıştır. Bu değerler incelendiği zaman TiO₂'nin %12 gibi büyük bir kısmının optimum oranda NaPAA (2500 mg/l) ve kalsine kaolen+kalsit kullanımı ile ikame edilebileceği görülmektedir. Kalsine kaolen, örtücülüğü kalsite göre artırırken parlaklık üzerinde olumsuz bir etki yaratmaktadır. Bununla beraber kalsit, parlaklığı artırıcı bir etki yaratmakta ve üç mineralin birlikte kullanılması durumunda TiO₂ %12 gibi önemli bir miktarda ikame edilmektedir.



Şekil 5.110 : Farklı oranlarda TiO₂+kalsine kaolen+kalsit ile üretilen boyaların 85°'deki parlaklık değerleri (Ek Çizelge A.11).

Bu sonuçlara göre %16 TiO₂+%5,3 kalsine kaolen+%15,3 kalsit kullanılan boya reçetesi performans-maliyet açısından optimum boya reçetesi olarak tespit edilmiştir.

Elde edilen bu sonuç literatürde bulunan benzer çalışmalara katkıda bulunmaktadır. Örnek olarak sentetik olarak hazırlanmış farklı porozite derecelerine sahip alüminyum silikatların su bazlı iç cephe boyalarında TiO₂'nin bir kısmı yerine kullanılmasının araştırıldığı bir çalışmada, TiO₂'nin %50 oranında ikame edilebileceği görülmüştür. Sentetik alüminyum silikatlar TiO₂ taneleri arasına girerek onların boya içerisinde çok daha iyi bir şekilde dağılmasını sağlarlar. Çalışmada, bu şekilde gelişen mekanizma sonucunda örtücülüğün ve beyazlığın önemli derecede

artığı görülmüştür. Ayrıca aşınma dayanımı üzerinde tanelerin yağ emme oranı ve porozite değerlerinin önemli ölçüde etkili olduğu, bu özellikler ne kadar düşükse aşınma dayanımının da o derecede yüksek olacağı belirtilmiştir. Yine de yüksek yağ emme ve poroziteye sahip taneler için, farklı tip TiO_2 ve bağlayıcı kullanılmasının aşınma dayanımındaki düşüşü dengeleyebildiği vurgulanmıştır (Feller ve Christian, 2002).

Youssef ve diğ. (1998), diatomitin silis dumanı ile ikamesi üzerinde çalışmışlardır. Silis dumanı katkısı, boyanın diğer özelliklerini olumsuz etkilemediği gibi, beklenmedik bir şekilde boyanın korozyon dayanımını ve mekanik özelliklerini iyileştirmiştir.

5.9 TiO_2 ve Kalsit Numunelerinin Temas açısı Ölçümleri, Yüzey Enerji ve Etkileşim Kuvveti Hesapları

TiO_2 ve kalsit için temas açıları sesil damla ve kapiler yükselme metotları ile ayrı ayrı tespit edilmiştir. Bu iki farklı yöntemle ve farklı sıvılarla tespit edilen temas açıları Çizelge 5.32’de görülmektedir. Buna göre kapiler yükselme metodu ile elde edilen temas açısı değerlerinin her iki malzeme ve tüm sıvılar için çok daha büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca kalsit için elde edilen temas açısı değerleri her iki yöntem ve tüm sıvılar için TiO_2 ile aynı veya TiO_2 ’den daha düşüktür.

Çizelge 5.32 : TiO_2 ve kalsit için sesil damla ve kapiler yükselme yöntemleri ile farklı sıvılarda elde edilen temas açıları.

Malzeme	Temas açısı, derece			
	Su	Formamid	Etilen Glikol	Bromnaftalin
TiO_2 -Sesil Damla	13,0	25,0	19,0	29,0
TiO_2 -Kapiler Yükselme	52,5	58,4	51,0	51,5
Kalsit-Sesil Damla	13,0	6,0	19,0	11,0
Kalsit-Kapiler Yükselme	37,0	38,4	40,4	48,3

Görüldüğü gibi sesil damla ve kapiler yükselme gibi iki farklı ölçüm yöntemi ile birbirinden oldukça farklı temas açısı değerleri elde edilmektedir. Bu farklılık yöntemler incelendiği zaman çok da şaşırtıcı gözükme de hangi değer dikkate alınacağı kesin değildir. Her iki yöntemin de kendisine has avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Literatürde buna benzer bir takım sonuçlar bulunmaktadır. Yu ve diğ.

(2002) çalışmalarında TiO_2 'nin su ile yaptığı temas açısını sesil damla yöntemi ile tespit etmişlerdir. Çalışmalarında temas açısının yüzey porozitesine büyük oranda bağlı olduğunu göstermişlerdir. Buna göre pürüzsüz bir yüzeyde su ile 15 derecelik bir temas açısı elde edilirken, 10-20 nm gibi por çapına sahip pürüzlü bir yüzeyde temas açısı 3 dereceye kadar düşmüştür. Por çapının 200-500 nm mertebelerine çıkması temas açısını değiştirmemiş, bu por çaplarına sahip yüzeylerin su ile temas açıları yine 3 derece civarında ölçülmüştür. Bu noktada por çapının 10-500 nm aralığında olması temas açısı değerini değiştirmemektedir. Çalışmada UV'nin TiO_2 'nin temas açısı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. UV'nin etkisinin anlaşılabilmesi için numuneler 3 ay boyunca karanlık bir alanda saklanmış ve süre sonunda ölçüm alınmıştır. Normal şartlarda TiO_2 'nin su ile yaptığı temas açısı değerleri 15 ve 3 derece iken 3 ay süre ile karanlıkta bekletilmiş numunelerin temas açısı değerleri 40 ve 30 derecelere kadar çıkmıştır. Hidrofilik özellikteki bu değişim, TiO_2 'nin tekrar UV ışınımına maruz kalması sonucu eski haline gelmekte ve yine 15 ve 3 derece gibi değerler elde edilmektedir. UV etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için 15 W, 365 nm, ışınım yoğunluğu 540 mW cm^{-2} olan UV altında, ışınımına maruz kalma süresine bağlı olarak temas açıları ölçülmüştür. Karanlıkta depolamadan sonra 10 dakikalık bir UV ışınımı sonrası 32, 35 dakikalık bir UV ışınımı sonrası 15 ve 120 dakikalık bir UV ışınımından sonra TiO_2 'nin su ile temas açısı 0 derece olarak ölçülmüştür. Aynı şekilde karanlıkta depolama süresine bağlı olarak da temas açılarının değiştiği gösterilmiştir (Yu ve diğ., 2002). Çizelge 5.33'de TiO_2 ve kalsit için literatürde bulunan temas açısı değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.33 : TiO_2 ve kalsit için farklı yöntemlerle elde edilmiş temas açısı değerleri.

Malzeme	Kaynak	Yöntem	Su ile Temas Açısı, derece	
TiO_2	Yu vd, 2001	Sesil Damla	15	
TiO_2	Kataoka ve Anderson, 2004	Thin Layer Wicking	18	
TiO_2	Machida vd., 1999	Thin Layer Wicking	25	
TiO_2	Hwang vd., 2005	Kapiler Yükselme	61,3	
TiO_2	Chen vd., 2008	Sesil Damla	UV öncesi 51,5	UV sonrası <1
Kalsit	Galet vd., 2010	Kapiler Yükselme	60-77	
Kalsit	Wu vd., 1996	Thin Layer Wicking	55,6	
Kalsit	Yıldırım, 2001	Thin Layer Wicking	77	
Kalsit	Costanzo, 1995	Thin Layer Wicking	55,6	
Kalsit	Costanzo, 1995	Sesil Damla	6,2	

Sesil damla yönteminde yüzey pürüzlülüğünün önemi daha önce vurgulanmıştı. Toz halindeki numuneler sesil damla yöntemi için bu tez çalışmasında olduğu gibi yüzey üzerine pülp halinde serilip kurutularak veya basınç altında pelet şekline getirilerek uygun yüzeyler hazırlanabilir. Ancak bu yöntem birçok mineral için gerek istenilen pürüzsüzlüğün sağlanamaması ve gerekse kapiler etki dolayısıyla sıvının yüzeyden içerilere doğru girmesi sebebiyle uygun olmamaktadır. Bu noktada kapiler yükselme metodu özellikle pigment ve dolgu maddeleri gibi çok ince boyutlu mineral malzemeler için alternatif bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yöntemlerin dışındaki kalorimetri, ters gaz kromatografisi, dinamik buhar soğurma izotermi gibi yöntemler hem daha dolaylı hem de daha karmaşık yöntemlerdir. Bununla beraber kapiler yükselme yönteminin de kendisine has dezavantajları bulunmaktadır. Kapiler yükselme metodunda oluşturulan yatak porozitesinin ve paketlenme şeklinin ölçüm sonuçları üzerinde önemli derecede etkili olduğu bilinmektedir (Galet ve diğ., 2010).

Kapiler yükselme metodunda farklı orandaki paketlenme dereceleri tekrarlanabilirliği bozmasının yanı sıra yanlış sonuçlara da sebep olmaktadır. Paketlenme derecesinin etkisinin incelendiği bir çalışmada, farklı boyut gruplarındaki 5 adet kalsit numunesi 200-3000 ve 4000 devir/dakika dönüş hızlarında paketleme işlemine tabi tutulmuştur. Her bir kalsit numunesi için 3 farklı hızda doğrusal olarak artış ya da azalış göstermeyen farklı temas açıları elde edilmiştir. Kalsitin tane boyutunun artması temas açısının düşmesine sebep oluyor gibi gözükse de farklı oranda sıkıştırılmış numunelerden elde edilen temas açısı değerlerinin doğrusal olmayan değişimi bu hipotezi doğrulamak için yeterli olmamıştır. Kalsit numuneleri talk numunesine göre aynı dönüş hızlarında çok daha sıkı bir şekilde paketlenmektedirler. Ayrıca paketlenme derecelerinde dönüş hızlarına bağlı olarak, talkta olduğu kadar büyük değişiklikler gözlenmemiştir (Galet ve diğ., 2010).

Porozite de temas açısı değerlerini belirleyen önemli bir parametredir. Galet ve diğ. (2010) talk için porozite arttıkça temas açısı da artarken kalsit için böyle bir lineerliğin bulunamadığını göstermişlerdir. Talk için su ile elde edilen temas açıları farklı porozite değerleri için 83-88 derece arasında iken kalsit numuneleri için su ile temas açısı değerlerinin ortalama 67 olacak şekilde 60 ile 77 derece arasında değiştiği ve suyun kalsiti, talka göre daha iyi ıslattığı tespit edilmiştir.

Hidrofilik yüzeyler için pürüzlülük daha fazla hidrofiliklik, hidrofobik yüzeyler için ise pürüzlülük daha fazla hidrofobiklik anlamına gelmektedir. TiO_2 (kaplanmamış) hidrofilik bir malzeme olduğu için pürüzlü yüzeylerde daha da hidrofilik bir davranış beklenmektedir (Chen ve diğ., 2008).

Süperhidrofiliklik ve süperhidrofobiklik malzemelerin çok düşük veya çok yüksek temas açısı değerlerine sahip olmaları ile karakterize edilebilir. Kendi kendine temizleme mekanizmasında yüzeyler ya süperhidrofobik ya da süperhidrofilik olmalıdır. Nilüfer yaprakları süperhidrofobik yüzeylere örnek olarak verilebilir. Su damlası böyle bir yüzey üzerinde küresel bir şekil alacaktır. Toz ile damla arasındaki katı-sıvı etkileşim kuvvetleri toz ile yaprak arasındaki katı-katı etkileşim kuvvetlerinden çok daha fazla olduğu için damla, rüzgâr, gravite vb. etkilerle yaprak üzerinde yuvarlandıkça yaprağın üzerindeki toz damlaya yapışacak ve yüzeyden uzaklaştırılacaktır.

Kendi kendini temizleme özelliği mekanizma farklı olsa da süperhidrofilik malzemeler için de geçerlidir. Su süperhidrofilik bir malzemenin üzerine tamamen yayılarak ince bir film tabakası oluşturur. Bu esnada katı yüzey ile toz arasındaki boşluklara sızarak tozu yüzeyden uzaklaştırır.

Yapılan bir çalışmada sesil drop yöntemi ile anataz TiO_2 'nin su ile temas açısı 51,5 derece olarak ölçülmüş, 20 dakikalık 350 nm , 2 mWcm^{-2} UV etkisi sonrası temas açısı 0 derece olmuştur (Chen ve diğ., 2008).

Hwang ve diğ. (2005) çalışmalarında, TiO_2 'nin modifikasyon derecesinin yüzey özelliğine etkisini kapiler yöntemle ve farklı sıvılarla ölçülen temas açısı ve yüzey enerjileri sayesinde belirlemişlerdir. Çalışmada %0-5 aralığında alkoksi silanla modifiye edilmiş ortalama tane boyutu 35 nm olan rutil TiO_2 kullanılmıştır. Washburn denkleminde geometrik faktörü ifade eden C sabitinin tespit edilebilmesi için referans sıvısı olarak oktan kullanılmıştır. Kullanılan diğer sıvılar su, formamid ve etilen glikoldür. Yüzey enerjileri temas açılarının kullanılmasını içeren Van Oss yaklaşımı ile tespit edilmiştir. Başlangıçta su ile temas açısı 61,3 derece iken, %0,5 silan katkısı temas açısını 85 dereceye kadar çıkarmış, %0,5'den sonra %5 silan katkısına kadar temas açısı sabit kalmıştır. Benzer durum diğer sıvılar için de gözlenmiş silan katkısı ile beraber temas açıları artmış ve yaklaşık %0,5 silan katkısından sonra açılar sabitlenmıştır. Modifiye olmamış TiO_2 için Bromnaftalinle elde edilen temas açısı 26, formamidle 41 ve etilen glikolle 45 derece bulunmuşken

%0,5 silan modifikasyonu temas açılarını bromnaftalinle 52, formamidle 67 ve etilen glikolle 75 dereceye kadar çıkarmıştır (Hwang ve diğ., 2005).

Temas açıları ve kullanılan sıvıların yüzey enerjilerinden yararlanarak TiO_2 ve kalsitin yüzey enerji bileşenleri tespit edilmiştir. Bunun için (3.13) nolu denklem dikkate alınmıştır. TiO_2 ve kalsit için iki farklı yöntemle elde edilen farklı değerlerdeki temas açıları dikkate alındığı zaman, yüzey enerjilerinin Lifshitz-Van der Waals ve asit baz bileşenleri Çizelge 5.34’de görüldüğü gibi tespit edilmektedir. Buna göre hem TiO_2 hem de kalsit için, sesil damla ile elde edilen temas açıları dikkate alındığı zaman hesaplanan yüzey enerji bileşenleri, kapiler yükselme metodu ile elde edilen yüzey enerjilerine göre çok daha büyüktür. Ayrıca kalsitin yüzey enerjisi TiO_2 ’den daha fazladır. Bununla beraber hidrofobik ve hidrofilik durumunun değerlendirilmesinde kullanılan yüzey enerji bileşeninin bazı dikkate alınrsa, her iki mineral de hidrofilik olarak bulunmaktadır. Bu değerlendirme yüzey enerji bileşenlerinin baz bileşen değerlerine göre yapılmıştır. Buna göre yüzey enerji bileşeninin baz bileşeni 28 mJ/m^2 ’den büyük ise malzeme hidrofil, küçük ise hidrofobtur (van Oss, 1997). Çizelge 5.34’de görüldüğü gibi her iki malzeme de her iki yöntemle göre hidrofildir.

Çizelge 5.34 : TiO_2 ve kalsit için sesil damla ve kapiler yükselme yöntemleri ile elde edilen temas açılarının kullanılması ile hesaplanan yüzey enerji bileşenleri.

Malzeme	Yüzey enerji bileşenleri, mJ/m^2				Hamaker sabiti, $\text{J} \times 10^{-20}$	
	γ^{Top}	γ^{LW}	γ^+	γ^-	A_{11}	A_{121}
TiO_2 -Sesil Damla	50,34	39	0,54	59,65	7,24	3,23
TiO_2 -Kapiler Yükselme	31,22	29,22	0,02	41,5	5,43	2,06
Kalsit-Sesil Damla	56,69	43,59	0,82	52,13	8,1	3,81
Kalsit-Kapiler Yükselme	45,54	30,78	1,2	45,46	5,72	2,24

Silan modifikasyonunun TiO_2 ’nin yüzey enerjisi üzerindeki etkisinin incelendiği bir çalışmada, silan modifikasyon derecesine bağlı olarak %0-5 silan katkısı TiO_2 ’nin toplam yüzey enerjisini $53,12 \text{ mJ/m}^2$ ’den $26,94 \text{ mJ/m}^2$ ’ye düşürmüştür. Silanın yüzey enerjisi ise $25,5 \text{ mJ/m}^2$ olarak ölçülmüştür. Hiç silan yokken Lifshitz-Van der Waals yüzey enerjisi. $39,9 \text{ mJ/m}^2$, Lewis asit $0,87 \text{ mJ/m}^2$, Lewis baz $15,09 \text{ mJ/m}^2$, Lewis asit-baz katkısı $13,21 \text{ mJ/m}^2$ ve toplam yüzey enerjisi $53,12$ iken, %0,5 silan modifikasyonu toplam yüzey enerjisini $30,16 \text{ mJ/m}^2$ ’ya indirmiş ve Lifshitz-Van der

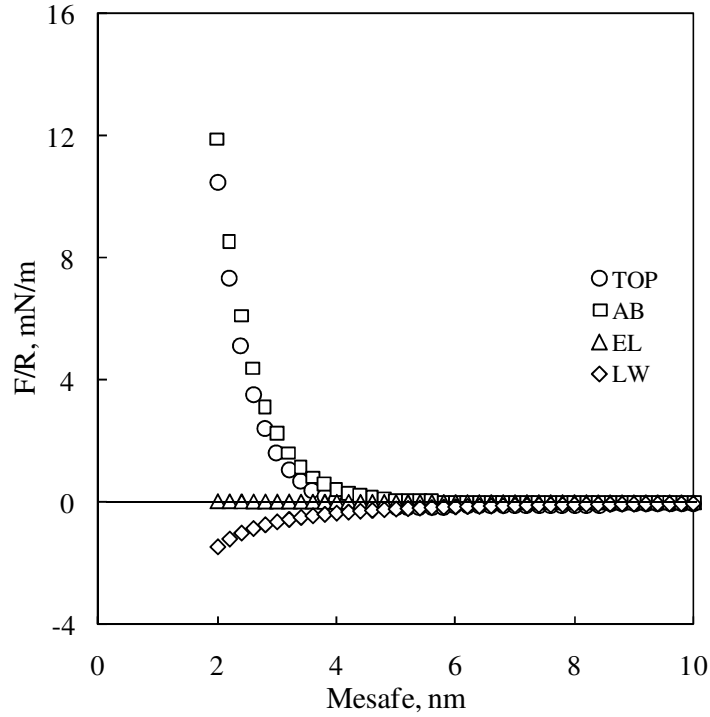
Waals katkısı $29,32 \text{ mJ/m}^2$, Lewis asit $0,248 \text{ mJ/m}^2$, Lewis baz $3,454 \text{ mJ/m}^2$ ve Lewis asit-baz katkısı $0,851 \text{ mJ/m}^2$ olmuştur. Bütün numuneler için yüzey enerjisine olan nonpolar katkı (Lifshitz-Van der Waals katkısı) polar katkıdan (Lewis asit-baz katkısı) daha büyüktür. Lewis asit-baz katkısının silan miktarı arttıkça 0'a yaklaşması yüzeyin hidrofobiklik derecesinin arttığını göstermektedir (Hwang ve diğ., 2005).

TiO₂ ve kalsit için vakum içindeki A_{11} Hamaker sabitleri Lifshitz-Van der Waals yüzey enerjisinin (3.26) nolu denklemde yerine konulması ile hesaplanmıştır. Buna göre TiO₂ için sesil damla yöntemi ile A_{11} değeri $7,25 \times 10^{-20}$ iken kapiler yükselme yöntemi ile $5,43 \times 10^{-20}$ olarak tespit edilmiştir. Kalsit için ise A_{11} değeri sesil damla yöntemi ile $8,10 \times 10^{-20}$, kapiler yükselme yöntemi ile $5,72 \times 10^{-20}$ olarak tespit edilmiştir.

TiO₂ ve kalsit için su içindeki A_{121} hamaker sabitleri (3.21) nolu denklem yardımıyla hesaplanmıştır. Buna göre TiO₂ için sesil damla yöntemi ile A_{121} değeri $3,23 \times 10^{-20}$ iken kapiler yükselme yöntemi ile $2,06 \times 10^{-20}$ olarak tespit edilmiştir. Kalsit için ise A_{121} değeri sesil damla yöntemi ile $3,81 \times 10^{-20}$, kapiler yükselme yöntemi ile $2,24 \times 10^{-20}$ olarak tespit edilmiştir.

Daha önce TiO₂ için A_{121} hamaker sabiti viskozite ve zeta potansiyel değerlerinin dikkate alındığı (5.2) nolu denklemle $6,23 \times 10^{-20} \text{ J}$ olarak hesaplanmıştı. Burada bulunan değerlerin hem birbirleri ile hem de literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

TiO₂ ve kalsit arasındaki efektif hamaker sabiti ise (3.22) nolu denklem kullanılarak, sesil damla yöntemi ile $3,51 \times 10^{-20} \text{ J}$, kapiler yükselme yöntemi ile $2,15 \times 10^{-20} \text{ J}$ olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu efektif hamaker sabiti ve (3.27), (3.28) ve (3.29) nolu denklemler yardımı ile TiO₂-kalsit taneleri arasındaki mesafeye bağlı etkileşim kuvvetleri hesaplanmıştır. Mesafeye bağlı olarak değişen etkileşim kuvveti değerleri Şekil 5.111'de görülmektedir. Grafik incelendiği zaman taneler arasındaki asit-baz etkileşim kuvvetlerinin diğerlerinde çok daha fazla olduğu görülmektedir. Elektrostatik etkileşim kuvvetinin değeri diğerleri ile kıyaslandığı zaman çok düşüktür.



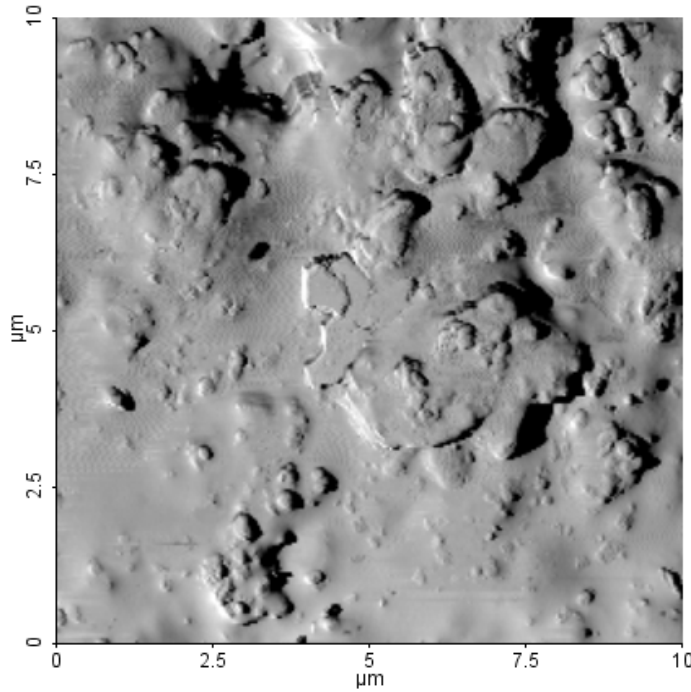
Şekil 5.111 : TiO₂-kalsit taneleri arasındaki mesafeye bağlı olarak değişen etkileşim kuvvetleri.

Benzer bir çalışmada kolemanit ve lateks arasındaki etkileşim kuvvetlerinin ölçülmüş pH=8 ve pH=11,5’da lateks ile kolemanit arasındaki etkileşimin itme yönünde olduğu buna karşılık pH=9,5’da etkileşimin çekme yönünde olduğu tespit edilmiştir. Kolemanitin iep’si 10,5 iken lateks’in 9 civarındadır. Bu malzemelerin yüzey potansiyelleri pH=8 ve pH=11,5’da aynı işaretli olmasına karşılık pH=9,5’da zıt işaretlidir. AFM ile tespit edilen itme ve çekme bölgelerinin nedeni bu elektrostatik etkileşimden kaynaklanmaktadır. AFM, minerallerin sıfır yük noktasının tespiti için de kullanılabilir. Bunun için, iep’si yaklaşık 2 civarında olan kuvars ile iep’si belirlenmek istenen mineral arasındaki kuvvet-mesafe eğrileri elde edilir. Kuvars ile mineral arasındaki sıfır mesafesindeki kuvvetin, itme veya çekme olmasına göre mineral yüzeyinin pozitif veya negatif olduğu belirlenmekte, pH’ya bağlı olarak elde edilen kuvvet değerlerine göre mineralin iep değeri tespit edilmektedir (Yalamanchili ve diğ., 1998).

5.10 AFM ile Boya Film Yüzeylerinin Analizi

Bu bölümde boya filmlerinin AFM ile elde edilen yüzey özellikleri incelenmiştir. Bütün ölçümlerde NSC 15 kodlu cantilever ve “non-contact mode” kullanılmıştır. Tarama oranı 10x10 μm 'lik alanlar için 1 Hz, 5x5 μm 'lik alanlar için ise 0,5 Hz olarak seçilmiştir.

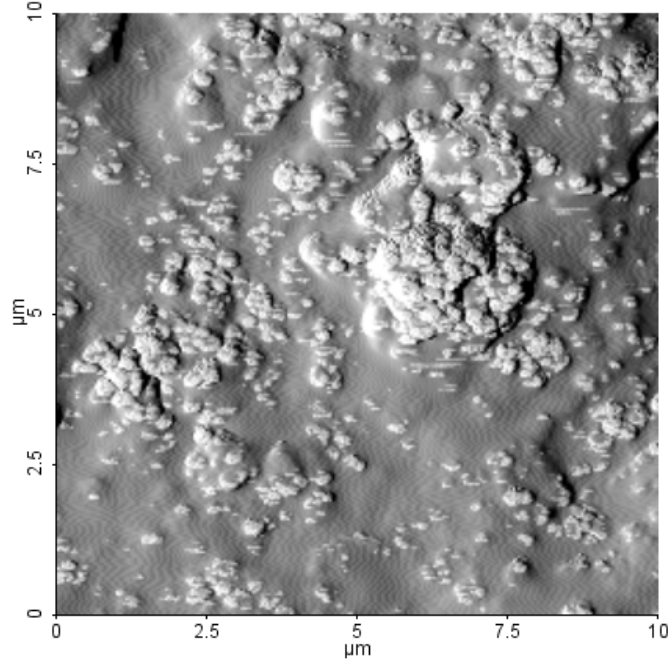
AFM ölçümleri için çalışma boyunca kullanılan bazı boya reçeteleri seçilmiş ve yüzey özellikleri birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 5.112'de karışım oranlarının optimize edildiği 16x5,3x15,3 kodlu, %16 TiO_2 , %5,3 k.kaolen ve %15,3 kalsit içeren boyanın AFM ile elde edilmiş yüzey topografyası görülmektedir. Resimlerde mineral taneleri düzensiz şekiller halinde, daha parlak ve belirli sınırlara sahip bir şekilde görülürken, devamlı fazı oluşturan bağlayıcı polimer nispeten daha koyu ve taneleri taşıyan bir ortam olarak görülmektedir. TiO_2 ve kalsit taneleri yumru ve iğneler şeklinde, kalsine kaolen ise levha şeklinde ayırt edilebilmekte, küçük boyutlu TiO_2 'lerin, kalsine kaolen ve kalsit taneleri üzerine yapıştığı görülmektedir.



Şekil 5.112 : 16x5,3x15,3 kodlu reçetenin 10x10 μm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.

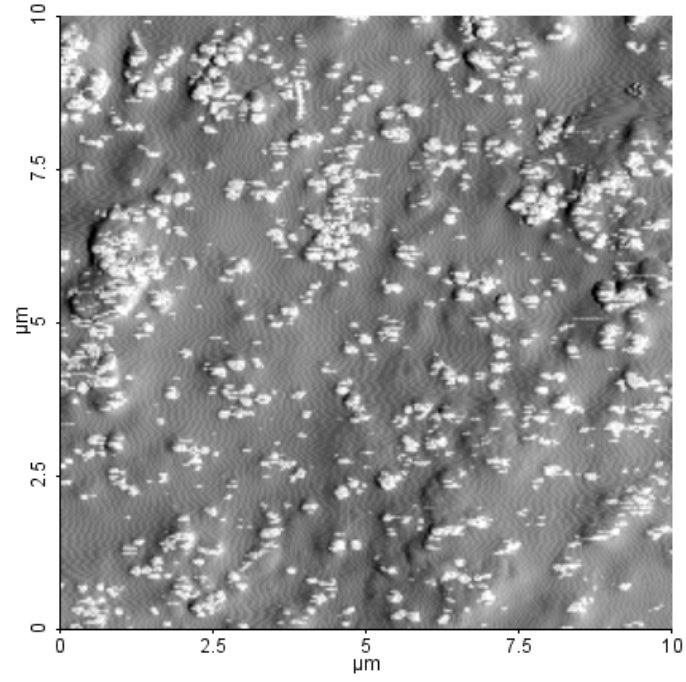
Şekil 5.113 ve Şekil 5.114'de sırasıyla 28x8,6x0 ve 28x0x8,6 kodlu boyaların AFM ile elde edilmiş yüzeyleri görülmektedir. Özellikle hiç kalsine kaolenin olmadığı

28x0x8,6 kodlu boyada diğerlerinde izlenen levha şeklindeki görüntüler kaybolmuş TiO_2 ve kalsiti temsil eden irili ufaklı yumrular oluşmuştur. Bu üç resim incelendiği zaman kalsine kaolenin yüzey pürüzlülüğünü artırdığı görülmektedir. Bu artış, boya analizlerinde de tespit edildiği gibi, boyanın parlaklığında önemli oranda kayba yol açmaktadır. Boya reçeteleri içerisinde seçilen bazı reçetelerin AFM ile elde edilmiş 10x10 ve 5x5 μm büyüklüğündeki yüzey resimleri Ekler kısmında verilmiştir.

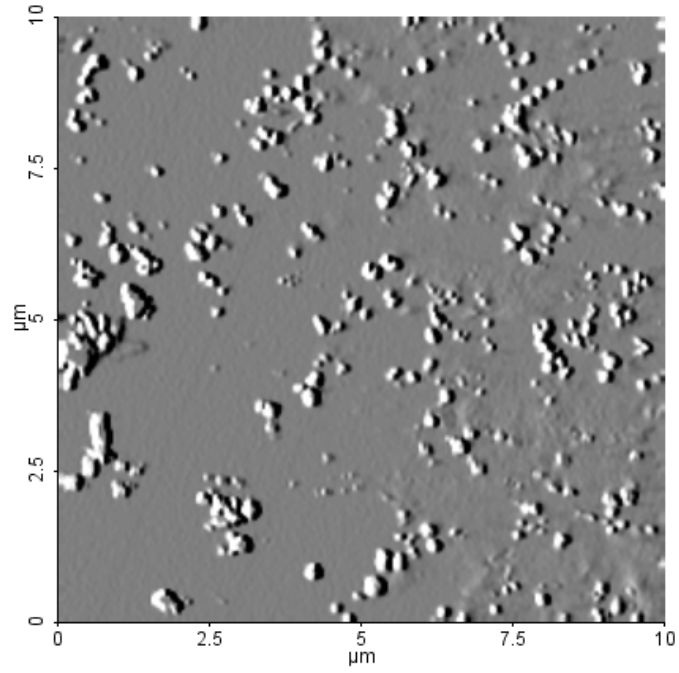


Şekil 5.113 : 28x8,6x0 kodlu reçetenin 10x10 μm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.

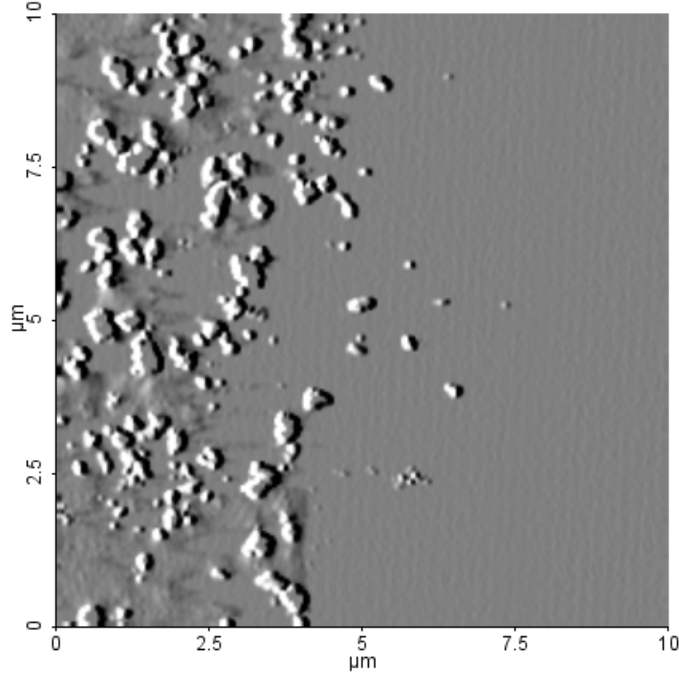
Şekil 5.115 ve Şekil 5.116’da ise kalsine kaolen içermeyen mineral malzeme olarak sadece TiO_2 ve kalsit içeren boyaların 10x10 büyüklüğündeki faz resimleri görülmektedir. Buradaki boyalar 5.5 numaralı bölümde analiz sonuçları verilen K4,5 ve K8,5 kodlu boyalardır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta TiO_2 içeriğinin %4 oranında artırıldığı zaman yüzeydeki topaklaşmanın arttığıdır. Bu topaklaşma artışı, 5.5 numaralı bölümde verilen boya analizlerinde de görüldüğü gibi örtücülük ve parlaklık üzerinde de olumsuz etki yaratmaktadır. Bu artışın sebebi TiO_2 taneleri arasına girerek onların daha homojen bir şekilde yayılmasını sağlayacak olan kalsit miktarındaki azalmadır. Herhangi bir pH değerinde TiO_2 ile zıt işaretli ve nispeten daha iri olan kalsit taneleri TiO_2 taneleri arasına girerek TiO_2 ’nin topaklaşmasını engellemekte ve TiO_2 ’lerin daha verimli kullanılmasına katkıda bulunarak boyaların örtücülük ve parlaklık gibi bir takım özelliklerini iyileştirmektedir.



Şekil 5.114 : 28x0x8,6 kodlu reçetenin 10x10 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.



Şekil 5.115 : K8,5 kodlu reçetenin 10x10 µm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.



Şekil 5.116 : K4,5 kodlu reçetenin 10x10 μm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.

Farklı araştırmacılar boya film yüzeylerinin AFM ile karakterizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Burada temel amaç boya reçetesi içerisindeki herhangi bir katkının cins ve miktarının yüzeyler üzerindeki etkisini tespit etmektir. Pirvu ve diğ. (2010), boya içerisinde yeni bir tip alkid bağlayıcısı kullanmışlar ve film karakterizasyonunda AFM ile de çalışmışlardır. “Contact mode” kullandıkları AFM çalışmaları sonucunda yeni bağlayıcının yüzey üzerinde herhangi bir por yaratmadığını ve boyanın homojen bir şekilde dağıldığını göstermişlerdir.

Bir başka çalışmada faz resimleri bağlayıcı ve pigmentlerin tanınmasında kullanılmıştır. Çalışmada “non-contact mode” kullanılmıştır. Farklı aşınma testlerinin değerlendirildiği çalışmada bağlayıcının aşınma testi sonrasında sağlam bir şekilde yüzeyde kaldığı durumlarda yüzey nispeten koyu, bağlayıcının kalkıp pigmentlerin görüldüğü yüzeyler ise daha parlak olarak tespit edilmiştir (Kirsch ve diğ., 2001).

Kirsch ve diğ. (2002) ayrıca tane yüzey ve ara yüzeylerinin AFM yardımıyla karakterize etmişlerdir. Ara yüzey yapısının bütün materyal üzerindeki etkisi AFM yardımıyla araştırılmıştır. Burada Si cantilever (35 N/m, 300 kHz, Nanoprobe) ve tapping mode kullanılmıştır (Kirsch ve diğ., 2002).

Boya film yüzeylerindeki pigment dağılımının AFM ile incelendiği bir başka çalışmada bağlayıcı ve dağıtıcının yüzeydeki pigmentlerin aglomerasyonuna olan etkisi gösterilmiştir. Bu çalışmada da “non-contact mode” kullanılmıştır. Yüzeylerin pürüzlülüğü AFM ile açıkça görülmektedir. Boya içerisindeki tanelerin dağılımı sıvı boya içinde cryo TEM ve cryo SEM yöntemleri ile de incelenmiş ve sonuçların AFM sonuçları ile uyumlu olduğu gösterilmiştir. Tüm bu sonuçlar boya parlaklığının ölçülmesi ile ayrıca doğrulanmıştır (Tiarks ve diğ., 2003).

Herhangi bir dağıtıcının kullanılmaması veya etkin olmayan bazı dağıtıcıların kullanılması durumunda tane aglomerasyonu engellenmemektedir. Bununla beraber, etkin dağıtıcıların varlığında tane aglomerasyonu azalmakta ve taneler daha homojen bir şekilde yayılmaktadır (Farrokhpay, 2004).

Su bazlı boyalarda kullanılan bazı yüzey aktif maddelerin etkisinin incelendiği bir çalışmada boya film yüzeyleri AFM ile karakterize edilmiştir. Buna göre boyanın kuruması esnasında bazı yüzey aktif maddeler yüzeye doğru hareketlenmektedir. Yüzeyin yıkanması ile beraber yüzeyi terk eden bu malzemeler film yüzeyinin girintili çıkıntılı bir hal almasını sağlarlar. Bu yapı AFM ile doğru bir şekilde tespit edilebilmektedir (Hellgren ve diğ., 1999).

Biggs ve diğ. (2001), çalışmalarında boya yüzeylerini farklı dalga boylarındaki ışımalara maruz bırakmışlar ve yüzeylerin stabilitesini AFM ile tespit etmişlerdir. Çalışmalarında 200x200 μm , 40x40 μm ve 1x1 μm olacak şekilde 3 farklı tarama alanı kullanarak boya film yüzeylerinin AFM resimlerini elde etmişlerdir. Boya filmlerinin UV öncesi ve sonrası yüzey değişimleri AFM ile net bir şekilde ortaya konmuş, AFM’in boyanın yüzey özelliklerinin tespiti için kullanışlı bir cihaz olduğu vurgulanmıştır.

6. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasının birinci bölümünde, boyada yaygın olarak kullanılan TiO_2 , kalsit ve kalsine kaolenin sulu süspansiyonları ve boyada en yaygın kullanılan dağıtıcılardan biri olan NaPAA varlığında bu süspansiyonların yüzey kimyası ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bununla beraber boya içerisinde bir arada kullanılan bu malzemelerin, birbirleri ile eşit oranda TiO_2 +kalsit, TiO_2 +kalsine kaolen ve TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen şeklinde karıştırılmaları sonucunda elde edilen karışımların da sulu süspansiyonları, NaPAA varlığında karakterize edilmiş ve minerallerin bir arada bulunması durumunun özellikle dağıtıcı ile etkileşimleri ve dolayısıyla süspansiyonların stabilizasyonları üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümü boya üretim ve analizlerini içermektedir. Öncelikle boya üretiminde kullanılan kalsit dolgu maddesinin boyut dağılımının boya kalitesi üzerindeki etkileri ve kalsit ile boya sektörünün en pahalı hammaddelerinden biri olan TiO_2 'in ikame olanakları araştırılmış; bir başka dolgu maddesi olan talk'ın, yine kullanım miktarının ve cinsinin boyaya etkileri tespit edilmiştir. Daha sonra su bazlı boyalarda kıvam artırıcı ve viskozite ayarlayıcı olarak kullanılacak bir Na-bentonit esaslı katkı maddesi geliştirilmiş, boyadaki performansı test edilerek katkı maddesi üretimi için gerekli olan en uygun koşullar tespit edilmiştir. Nihayet farklı oranlarda TiO_2 , kalsit ve kalsine kaolen içeren boyalar üretilmiş gerçekleştirilen analizler sonucunda dağıtıcı olarak NaPAA'nın kullanıldığı en uygun reçete tespit edilmiştir.

Sonuç olarak;

- TiO_2 tanelerinin boyut dağılım eğrisinden $d_{50}= 0,2$ mikron ve $d_{80}= 0,95$ mikrondur. TiO_2 'nin yüzey alanı $18,14 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. TiO_2 süspansiyonunun doğal pH'sı 7,44-7,5 olarak tespit edilmiştir. TiO_2 'nin izoelektrik noktası (iep) 7,7 olarak bulunmuştur. TiO_2 süspansiyonları için kritik zeta potansiyeli 62,42 mV, bu değere bağlı olarak hesaplanan Hamaker sabiti de $6.23 \times 10^{-20} \text{ J}$ olarak bulunmuştur.

- TiO_2 /NaPAA sistemi için %20 PKO 'da gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermine göre plato başlangıcına 1500 mg/l PAA, %30 PKO'da 2000 mg/l, %40 PKO'da 3000

mg/l ve %60 PKO'da 7000 mg/l başlangıç konsantrasyonunda ulaşılmaktadır. Bu değerler viskozite, zeta potansiyeli ve stabilite değerleri ile uyumludur. Bu PKO'larda ortaya çıkartılan adsorpsiyon izotermi sonucunda, adsorpsiyon enerjisi $\Delta G =$ %20-30-40 ve 60 PKO için sırasıyla -37,72 KJ/mol, -34,23 KJ/mol, -40,76 KJ/mol ve -38,81 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği çalışması sonucunda %30 PKO'da $\text{TiO}_2 + \text{NaPAA}$ sisteminin 45 dakikalık bir süre içerisinde stabil hale geldiği tespit edilmiştir.

• $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ etkileşiminde, pH=5,5, pH=doğal=7,5 ve pH=9,5 gibi farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, pH arttıkça elektrostatik etkileşimden dolayı adsorpsiyon yoğunluğunun azaldığı tespit edilmiştir. Tüm pH değerleri için maksimum viskozitenin elde edildiği yerlerde zeta potansiyel değerlerinin düşük olduğu görülmüştür. NaPAA adsorpsiyonu TiO_2 'in iep'sini sola doğru kaydırmakta, iep'deki değişimin büyüklüğü NaPAA konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artmaktadır. NaPAA'nın TiO_2 üzerine adsorpsiyonu sonucunda adsorpsiyon enerjisi -34,23 KJ/mol ve ısı (entalpisi) -19,88 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon serbest enerjisine entropik katkıyı ifade eden $-T\Delta S$, 25 °C, 40 °C ve 50 °C için sırasıyla, -14,34 KJ/mol, -15,20 KJ/mol ve -15,90 KJ/mol olarak bulunmuştur.

• TiO_2 üzerine NaPAA adsorpsiyonu sonucu oluşan stabilizasyon, pH, NaPAA konsantrasyonu ve adsorpsiyon yoğunluğuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Buna göre, pH < 4,5 ve 500-2500 mg/l NaPAA konsantrasyonunda daha çok elektrostatik etki kaynaklı stabilizasyon oluşmaktadır. pH < 4,5 ve 2500-3500 mg/l NaPAA konsantrasyonunda yüzey yükü polimer tarafından nötrlendiği için stabilizasyon bozulmaktadır. 3500 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra ise elektrosterik stabilizasyon sağlanmaktadır. 500 mg/l NaPAA konsantrasyonunda bütün pH'larda köprü flokülasyonu sebebi ile stabilizasyon bozulmaktadır. pH=4,5-6,5 aralığında 1250 mg/l NaPAA konsantrasyonuna kadar stabilizasyon sağlanamamakta, bu konsantrasyondan sonra ise elektrosterik stabilizasyon sağlanmaktadır. pH=6,5-8,5 aralığı bir önceki aralıkla büyük oranda benzerlik göstermekte, bununla beraber stabilizasyon 1000 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra elektrosterik olarak sağlanmaktadır. pH=8,5'dan sonra ise elektrostatik stabilizasyon 500 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra sağlanabilmektedir.

•TiO₂ için NaPAA kullanılarak gerçekleştirilen dağıtıcı gereksinim eğrisi sonucunda minimum viskoziteye 1700 mg/l NaPAA konsantrasyonu ile ulaşıldığı tespit edilmiştir.

•Çalışmada kullanılan kalsit'in boyutları d₅₀=0,9 mikron ve d₈₀=3,0 mikron şeklindedir. Kalsit'in yüzey alanı 1,71 m²/g olarak bulunmuştur. Kalsitin doğal pH'sı 9,3 ve iep noktası 9,2 olarak tespit edilmiştir. pH'ya bağlı olarak eşzamanlı gerçekleştirilen zeta potansiyel ve viskozite ölçümleri sonucunda, kalsit için minimum viskozitenin, TiO₂ ve kalsine kaolenin aksine, iep noktasında elde edildiği görülmüştür.

•Kalsit/NaPAA sistemi için adsorpsiyon kinetiği çalışması sonucunda yaklaşık 7 saat gibi bir süre içerisinde dengeye ulaşıldığı görülmüştür. Zeta potansiyel ve viskozite ölçümleri kalsit/NaPAA sistemi için en uygun başlangıç konsantrasyonunun 1000 mg/l olduğunu göstermiştir. Bununla beraber stabilizasyon testleri sonucunda NaPAA'nın kalsit için beklenilenin tersi bir etki yarattığı ve NaPAA ilavesi ile zeta potansiyel değerinin artması ve viskozite değerlerinin de düşmesine rağmen, sistemin çöktüğü görülmüştür. Adsorpsiyon enerjileri 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için sırasıyla -33,01 KJ/mol, -33,22 KJ/mol ve -33,83 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon ısı (entalpisi, ΔH) -10,03 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Serbest adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyon entalpisi yardımıyla adsorpsiyon entropisi (ΔS) tespit edilmiştir. Adsorpsiyon serbest enerjisine entropik katkısı ifade eden -TΔS, -22,98 KJ/mol, -23,19 KJ/mol ve -23,81 KJ/mol olarak bulunmuştur.

•Çalışmada kullanılan kalsine kaolenin boyutları d₅₀=1 mikron d₈₀=2 mikron şeklindedir. Kalsine kaolenin yüzey alanı 10,76 m²/g olarak bulunmuştur. Kalsine kaolenin doğal pH'sı 6,4 ve iep noktası 3,8 olarak tespit edilmiştir. Maksimum viskozite TiO₂'de olduğu gibi kalsine kaolenin iep noktasında elde edilmiştir. Kalsine kaolen süspansiyonları için kritik zeta potansiyeli 54,65 mV, bu değere bağlı olarak hesaplanan Hamaker sabiti de 4,77x10⁻²⁰ J olarak bulunmuştur. Daha önce TiO₂ için bulunan 6,23x10⁻²⁰ J değerindeki Hamaker sabiti dikkate alınırsa, kalsine kaolen taneleri arasında var olan Van der Waals çekim kuvvetlerinin, TiO₂ taneleri arasındaki çekim kuvvetlerine göre daha zayıf olduğu ve kalsine kaolen dispersiyonunun TiO₂'ye göre daha kolay olduğu görülmektedir. Kalsine kaolen üzerine NaPAA adsorpsiyonu sonucunda gerçekleştirilen çökme testleri 0-5000 mg/l NaPAA konsantrasyon aralığında çökme hacimlerinin 3,6-3,9 ml arasında değiştiğini

ve NaPAA'nın çökme üzerine sistematik bir etkisinin olmadığını göstermiştir. pH=5, pH=doğal=6,4 ve pH=9'da gerçekleştirilen NaPAA adsorpsiyonu çalışmaları sonucunda, NaPAA varlığının yalnızca pH=5 değerinde dikkate değer bir viskozite düşüşü sağladığı, geniş bir pH aralığında zaten yüksek olan kalsine kaolenin zeta potansiyel değerlerini bir miktar artırıp daha sonra hafif bir düşüş ile sabitlediği görülmektedir. Çökme testleri sonucunda da NaPAA'nın kalsine kaolenin stabilizasyonunu bozmadığı gibi stabilizasyona anlamlı bir katkısının da olmadığı tespit edilmiştir.

•TiO₂+kalsit karışımının doğal pH değeri 8,4 olarak tespit edilmiştir. NaPAA adsorpsiyonunda platoya 2500 mg/l başlangıç konsantrasyonunda ulaşıldığı bununla beraber 500 ve 1000 mg/l NaPAA konsantrasyonlarında köprü flokülasyonu mekanizması dolayısıyla stabilitelerde bir bozulmanın meydana geldiği tespit edilmiştir. 1250 mg/l'den sonra çökme hacimlerinin sabitlendiği ve stabilizasyonun arttığı görülmüştür. Bununla beraber, 4000 ve 5000 mg/l NaPAA konsantrasyonlarında ise NaPAA, sistem stabilizasyonunu, süspansiyonda kalan fazla miktardaki polimer zincirlerinin salkımlaştırma etkisinden dolayı tekrar bozmuş ve tanelerin sistemin üst kısmında berrak bir alan oluşturarak çökmesine sebep olmuştur. Adsorpsiyon enerjileri 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için sırasıyla -38,03 KJ/mol, -38,30 KJ/mol ve -38,37 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon ısı (ΔH) -4,53 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon serbest enerjisine entropik katkısı ifade eden -TΔS, -33,50 KJ/mol, -33,77 KJ/mol ve -33,84 KJ/mol olarak bulunmuştur.

•TiO₂+kalsine kaolen karışımının doğal pH değeri 7 olarak tespit edilmiştir. TiO₂+kalsine kaolen üzerine NaPAA adsorpsiyonu doğal pH=7, pH=5 ve pH=9 gibi üç değişik pH altında çalışılmıştır ve pH arttıkça adsorpsiyon yoğunluğunun azaldığı görülmüştür. Buradaki etki de TiO₂+NaPAA sistemindeki gibi elektrostatiktir. Doğal pH değerinde 500 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra stabilizasyon geniş bir NaPAA konsantrasyon aralığında sağlanmakta, yalnızca 4000 mg/l ve 5000 mg/l NaPAA konsantrasyon değerlerinde stabilizasyon üzerinde bir bozulma görülmektedir. Buradaki bozulmanın sebebi daha önceki sistemlerde de vurgulandığı gibi süspansiyon içerisinde kalan fazla polimerlerin adsorplanmış polimerler ve tanelerle etkileşime girerek salkımlaşma yaratmasıdır. pH=5 değerinde stabilizasyonun 1000 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra gerçekleştiği ve

hemen hemen sabitlendiği görülmüştür. pH=9'da da 500 mg/l NaPAA konsantrasyonundan sonra stabilizasyon sağlanabilmektedir. Adsorpsiyon enerjileri, 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için sırasıyla -32,18 KJ/mol, -32,27 KJ/mol ve -33,15 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon ısısı (ΔH) -11,59 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon serbest enerjisine entropik katkısı ifade eden $-T\Delta S$, 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için sırasıyla -20,59 KJ/mol, -20,68 KJ/mol ve -21,57 KJ/mol olarak bulunmuştur. Toplam adsorpsiyon enerjisi sadece TiO₂ ile karşılaştırıldığı zaman yaklaşık 2-3 KJ/mol daha düşüktür. Bununla beraber TiO₂+kalsine kaolen sisteminin adsorpsiyon ısısı ΔH -11,59 KJ/mol iken sadece TiO₂ sisteminde bu değer -19,88 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla adsorpsiyon enerjisine entropik katkısı ifade eden $-T\Delta S$ değerleri, TiO₂+kalsine kaolen sisteminde yalnızca TiO₂ 'ye göre daha fazladır.

•TiO₂+kalsit+kalsine kaolen karışımının doğal pH değeri 8 olarak tespit edilmiştir. Platoya 1500 mg/l NaPAA başlangıç konsantrasyonunda ulaşılmıştır. TiO₂+kalsit+kalsine kaolen karışımında maksimum stabilizasyonun sağlanabilmesi için 3000 mg/l NaPAA konsantrasyonunun gerekli olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon enerjileri, 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için sırasıyla -35,69 KJ/mol, -35,78 KJ/mol ve -37,46 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon ısısı (ΔH) -20,79 KJ/mol olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon serbest enerjisine entropik katkısı ifade eden $-T\Delta S$, 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için sırasıyla, -14,90 KJ/mol, -14,99 KJ/mol ve -16,67 KJ/mol olarak bulunmuştur. TiO₂ +kalsit+kalsine kaolen karışımı için elde edilen adsorpsiyon parametrelerinin, NaPAA'nın sadece TiO₂ üzerine adsorpsiyonu sonucunda elde edilen adsorpsiyon parametreleri ile hemen hemen aynı olduğu görülmüştür.

•TiO₂, kalsit, TiO₂+kalsit, TiO₂+kalsine kaolen ve TiO₂+kalsit+kalsine kaolen için doğal pH değerlerinde, %30 PKO'da ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermi toplu olarak incelendiği zaman; adsorpsiyon yoğunluğu açısından en büyük değerin TiO₂'de, en küçük değerin ise TiO₂+kalsine kaolen karışımında olduğu tespit edilmiştir. Bütün malzemeler için hem adsorpsiyon enerji değerlerinin büyüklüğü hem de sıcaklığa bağlı olarak enerji değerlerindeki artış, NaPAA adsorpsiyonunun hem fiziksel hem de kimyasal etkileşimlerle gerçekleştiğini göstermektedir.

•TiO₂, kalsit, kalsine kaolen, TiO₂+kalsit, TiO₂+kalsine kaolen ve TiO₂+kalsit+kalsine kaolen için doğal pH değerlerinde, %30 PKO'da ve 25 °C sıcaklıkta NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak değişen zeta potansiyel değerleri incelendiği zaman kalsit en düşük negatif potansiyel değerine sahipken kalsine kaolen en yüksek negatif potansiyel değerine sahiptir. Karışımların zeta potansiyel eğilimleri kendisini oluşturan minerallerin eğiliminin ortalaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Zeta potansiyel değerinde NaPAA adsorpsiyonu sonucunda meydana gelen en büyük değişiklik TiO₂, en küçük değişiklik ise kalsine kaolen üzerinde gerçekleşmiştir. Bu sonuç, daha önce adsorpsiyon yoğunluklarında elde edilen verileri doğrulamakta, NaPAA adsorpsiyonunun en az olduğu kalsine kaolen ve TiO₂+kalsine kaolen malzemelerinde NaPAA adsorpsiyonu sonucunda zeta potansiyel değerlerindeki değişim en az olmaktadır.

•TiO₂, kalsit, kalsine kaolen, TiO₂+kalsit, TiO₂+kalsine kaolen ve TiO₂+kalsit+kalsine kaolen için doğal pH değerlerinde, %30 PKO'da ve 25 °C sıcaklıkta NaPAA konsantrasyonuna bağlı olarak değişen viskozite değerlerinin incelenmesi sonucunda da bir öncekine benzer bir sonuç tespit edilebilmekte, viskozite değişimi en çok olan mineral TiO₂, en az olan mineral ise kalsine kaolen olmaktadır. Diğer malzemelerin viskozite değişimleri bu iki mineralin arasında kalmaktadır. Tüm bu sonuçlar, adsorpsiyon, zeta potansiyel ve viskozite değerlerinin birbirleri ile uyumlu olduğunu göstermekte, malzemelerin bir arada bulunmaları durumunda NaPAA gibi polimer adsorpsiyonlarının ve dolayısıyla yüzey özelliklerinin önemli derecede değişeceğini göstermektedir.

•Malzemeler üzerine NaPAA adsorpsiyonu sonucunda elde edilen yerleşim alanları ve bu yerleşim alanlarına bağlı olarak hesaplanan yüzey kaplama dereceleri NaPAA monomerinin kesit alanının, oluşturulan model ile 15 Å² olarak tespit edilmesi sonucunda hesaplanmıştır. NaPAA'nın ortalama molekül ağırlığının 2100 g/mol olduğu dikkate alınırsa bir polimerin yaklaşık olarak 22 adet monomerden oluştuğu ve polimerin kesit alanının da 330 Å² olduğu görülmektedir. Buna göre farklı pH'larda adsorpsiyon testlerinin gerçekleştirildiği TiO₂ ve TiO₂+kalsine kaolen için pH arttıkça yüzey kaplama derecelerinin azaldığı tespit edilmiştir. TiO₂+kalsit+kalsine kaolen karışımı için yüzey kaplama derecesi, sadece TiO₂ için elde edilen yüzey kaplama derecesi ile neredeyse aynı değere sahiptir.

•Kalsit boyut dağılımının boya kalitesine etkisinin tespit edilebilmesi için yapılan deneylerde, 7 farklı kalsit numunesi, sabit bir reçete içinde kullanılmış ve 7 farklı boya üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen boyaların viskoziteleri, sertlikleri, aşınma direnci ve darbe dayanımları arasında dikkate değer bir farklılık görülmemiştir. Örtücülük ve parlaklık analizleri sonucu ise, optimum boyut dağılımının en dar boyut dağılım aralığına sahip D1,7 kalsit numunesi olduğu tespit edilmiştir.

•Kalsit için bulunan optimum boyut dağılımıyla, 7 farklı boya reçetesi üzerinde TiO_2 ikame imkânları araştırılmıştır. Kalsit kullanım miktarının artması ile beraber viskozite, sertlik, aşınma direnci ve darbe dayanımı analizleri arasında dikkate değer bir farklılık görülmemiş bunun yanında, örtücülük ve parlaklık değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Sertlik, aşınma ve darbe dayanımı gibi film özelliklerinin analiz sonuçlarında, kalsit boyut dağılımının ve miktarının dikkate değer bir fark ortaya koymaması, bu özellikler üzerinde bağlayıcı karakterinin daha baskın olduğunu göstermektedir. % 12,5 kalsit kullanım oranına sahip boya ile % 8,5 kalsit kullanım oranına sahip standart boya arasında dikkate değer bir kalite farkının olmadığı tespit edilmiş ve bu bağlamda TiO_2 kullanımının % 4 oranında azaltılabileceği tespit edilmiştir.

•Talk kullanımının boyayı büyük oranda matlaştırdığı, bununla beraber örtücülük üzerinde olumlu etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

•Na-Bentonit esaslı katkı malzemesi için optimum MgO katkısı %1,5 olarak tespit edilmiştir. Bu şekilde elde edilen kalınlaştırıcı malzeme ile üretilen boyaların özellikle örtücülük değerlerine göre, Optigel CK ve Bentone EW gibi ticari benzerlerine üstün olduğu tespit edilmiştir.

• TiO_2 +kalsine kaolen+kalsit/NaPAA sistemi için optimum NaPAA konsantrasyonu 2500 mg/l olarak tespit edilmiştir. Kalsine kaolen, boyaların örtücülüğüne olumlu etkide bulunurken parlaklık değerlerini önemli miktarda düşürmektedir. Bununla beraber kalsit örtücülüğüne kalsine kaolen kadar katkıda bulunamamasına rağmen, parlaklık üzerinde kalsine kaolen kadar düşüş yaratmamaktadır. Sonuç olarak TiO_2 +kalsine kaolen+kalsit/NaPAA sisteminin kullanılması durumunda TiO_2 , %12 gibi önemli bir miktarda ikame edilmektedir. Çalışma sonucunda kullanılması önerilen optimum boya reçetesi 16x5,3x15,3 kodlu, %16 TiO_2 , %5,3 kalsine kaolen, %15,3 kalsit ve 2500 mg/l NaPAA içeren boya reçetesidir.

•TiO₂ ve kalsit için sesil damla ve kapiler yükselme gibi iki farklı temas açısı ölçüm yöntemi uygulanmış ve iki yöntem ile birbirinden oldukça farklı temas açısı değerleri elde edilmiştir. Temas açıları ve kullanılan sıvıların yüzey enerjilerinden yararlanarak TiO₂ ve kalsitin yüzey enerji bileşenleri tespit edilmiştir. Buna göre hem TiO₂ hem de kalsit için, sesil damla ile elde edilen temas açıları dikkate alındığı zaman hesaplanan yüzey enerji bileşenleri, kapiler yükselme metodu ile elde edilen yüzey enerjilerine göre çok daha büyüktür. Kalsitin yüzey enerjisi TiO₂'den daha fazladır. Hidrofobik ve hidrofilik durumunun değerlendirilmesinde kullanılan yüzey enerji bileşeninin bazı dikkate alınır, her iki mineral de hidrofilik olarak bulunmaktadır.

•TiO₂ için sesil damla yöntemi ile tespit edilen temas açısının kullanılması ile vakum içindeki A₁₁ hamaker sabiti $7,25 \times 10^{-20}$ iken kapiler yükselme yöntemi ile elde edilen temas açısı kullanıldığında $5,43 \times 10^{-20}$ olarak tespit edilmiştir. Kalsit için ise A₁₁ değeri sesil damla yöntemi ile $8,10 \times 10^{-20}$, kapiler yükselme yöntemi ile $5,72 \times 10^{-20}$ olarak tespit edilmiştir.

•TiO₂ için sesil damla yöntemi ile su içindeki A₁₂₁ hamaker sabiti $3,23 \times 10^{-20}$ iken kapiler yükselme yöntemi ile $2,06 \times 10^{-20}$ olarak tespit edilmiştir. Kalsit için ise A₁₂₁ değeri sesil damla yöntemi ile $3,81 \times 10^{-20}$, kapiler yükselme yöntemi ile $2,24 \times 10^{-20}$ olarak tespit edilmiştir.

•TiO₂ için elde edilen bu A₁₂₁ hamaker sabiti değerinin daha önce viskozite ve zeta potansiyel değerlerinin dikkate alınması ile tespit edilen hamaker sabiti değerine ($6,23 \times 10^{-20}$ J) oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu değerlerin hem birbirleri ile hem de literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

•TiO₂ ve kalsit arasındaki efektif hamaker sabiti A₁₃₂, sesil damla yöntemi ile $3,51 \times 10^{-20}$ J, kapiler yükselme yöntemi ile $2,15 \times 10^{-20}$ J olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu efektif hamaker sabiti ile TiO₂-kalsit taneleri arasındaki mesafeye bağlı etkileşim kuvvetleri hesaplanmıştır. İki farklı temas açısı yönteminin kullanılması ile elde edilen kuvvet-mesafe eğrilerinin birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir.

•AFM ile topografya çalışmaları sonucunda faz ve topografya resimlerinin mineral taneleri ve bağlayıcı arasında ayırt edici şekiller verdiği görülmüştür. Mineral taneleri düzensiz şekiller halinde, daha parlak ve belirli sınırlara sahip iken, devamlı fazı oluşturan bağlayıcı polimer nispeten daha koyu olarak görülmektedir. Faz

resimlerinde mineral taneler sert bölgeleri, bağlayıcı polimer ise yumuşak bölgeleri temsil etmektedir. TiO_2 ve kalsit taneleri yumru ve iğneler şeklinde, kalsine kaolen ise levha şeklinde ayırt edilebilmekte, küçük boyutlu TiO_2 'lerin, kalsine kaolen ve kalsit taneleri üzerine yapıştığı görülmektedir.

- AFM resimleri incelendiği zaman kalsine kaolenin yüzey pürüzlülüğünü artırdığı görülmektedir. Bu artış, boya analizlerinde de tespit edildiği gibi, boyanın parlaklığında önemli oranda kayba yol açmaktadır. AFM resimleri ayrıca, daha iri olan kalsit ve kalsine kaolen tanelerinin küçük boyutlu TiO_2 tanelerinin arasına girerek, bu tanelerin daha iyi bir şekilde dağılmasını sağladığını göstermektedir.

- Çalışma sonucunda, su bazlı boya reçetelerinde kullanılan TiO_2 pigmentinin bir kısmının kalsit ve kalsine kaolen gibi nispeten daha ucuz dolgu maddeleri ile boya kalitesinden ödün vermeksizin ikame edilebileceği görülmüştür. 2,7 gibi çok yüksek bir kırılma indeks değerine sahip TiO_2 pigmentinin, kırılma indeks değerleri yaklaşık 1,5 civarında olan kalsit ve kalsine kaolen gibi dolgu maddeleri ile ikame edilebilmesi, bu maddelerin TiO_2 'nin boya içerisinde daha homojen bir şekilde yayılmasına ve daha verimli bir şekilde kullanılmasına katkıda bulunmaları ile gerçekleşmektedir. Yapılan ayrıntılı adsorpsiyon, elektrokinetik, viskozite, stabilizasyon ve AFM çalışmaları, malzemelerin bir arada bulunmaları durumunda sistem stabilizasyonunun, mineral malzemelerin kendi aralarında yaratılan sinerji ve NaPAA dağıtıcı polimeri ile olan etkileşimlerinden dolayı arttığını göstermektedir.

- Bu tez kapsamında, boya içerisinde kullanılabilecek değişik tip mineral malzemelerin, su bazlı boyalarda yaygın bir şekilde kullanılan NaPAA dağıtıcı polimeri ile su ortamındaki etkileşimleri, malzemelerin hem ayrı ayrı hem de bir arada bulunmaları durumunda ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bununla beraber, mineral malzemelerin bir arada bulunması durumunda özellikle polimer adsorpsiyonu ve adsorpsiyon tabaka şekillerinin ayrıntılı olarak incelenmesi, mineral malzemeler ve polimer arasında var olan mekanizmayı ayrıntılı bir şekilde tanımaya yardımcı olabilir. Ayrıca, boya reçetesinde bulunan kimyasal maddelerin, örneğin ıslatıcı veya köpük kesici yüzey aktif maddelerin ve diğer dağıtıcı polimerlerin varlığında yapılacak olan benzer çalışmalar, polimer adsorpsiyonuna bir başka polimerin veya yüzey aktif maddenin etkisini ortaya çıkartacak, bu malzemelerin bir arada bulunmasının birbirlerinin adsorpsiyon derecelerine etkileri anlaşılacak ve optimum reçeteler için gerekli olan mekanizmalar elde edilecektir. Bu şekilde

gerçekleştirilecek ileriki çalışmaların, hem farklı minerallerin hem de farklı tip kimyasalların bir arada bulunduğu sulu süspansiyonlar üzerinde, bu tezde olduğu gibi adsorpsiyon, elektrokinetik, reoloji, stabilizasyon ve AFM çalışmalarının yapılarak devam ettirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abel, A.G.**, 1999, Pigments for paint, Chapter 3 in *Paint and Surface Coatings Theory and practice* edited by Lambourne R. and Strivens T.A, second edition, William Andrew Publishing, USA.
- Ackler, H.D., French, R.H., Chiang, Y.M.**, 1996, Comparisons of Hamaker Constants for Ceramic Systems with Intervening Vacuum or Water: From Force Laws and Physical Properties, *Journal Of Colloid and Interface Science*, **179**, 460–469.
- Akbar, S.A., Verweij, H., Dutta, P.K.**, 2005, Electrosteric dispersants used in colloidal processing of ceramics, Grup inorganic material science report, The Ohio State University, USA.
- Allen, N.S., Edge, M., Ortega, A., Sandoval, G., Liauw, C.M., Verran, J., Stratton J., McIntyre, R.B.**, 2004, Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles, *Polymer Degradation and Stability*, **85**, 927-946.
- Allison, J.D., Wimberley, J.W., Ely, T.L.**, 1987, Automated and Manual Methods for the Determination of Polyacrylamide and Other Anionic Polymers, *SPE Reservoir Evaluation Engineering*, **2**, 2, 184-188.
- Anghel, D.F., Saito, S., Baran, A., Iovescu, A.**, 1998, Interaction between poly(acrylic acid) and nonionic surfactants with the same poly(ethylene oxide) but different hydrophobic moieties, *Langmuir*, **14**, 5342-5346.
- Astruc, A., Joliff, E., Chailan, J.F., Aragon, E., Petter, C.O., Sampaio, C.H.**, 2009, Incorporation of kaolen fillers into an epoxy/polyamidoamine matrix for coatings, *Progress in Organic Coatings*, **65**, 158–168.
- Baikun, W., Hao, D., Yanxi, D.**, 2010, Characterization of calcined kaolen/TiO₂ composite particle material prepared by mechano-chemical method, *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science*, **25**, 5, 765-769.
- Banash, M.A., Croll, S.G.**, 1999, A Quantitative study of polymeric dispersant adsorption onto oxide-coated titania pigments, *Progress in Organic Coatings*, **35**, 37–44.
- Bergstroëm, L., Stemme, S., Dahlfors, T., Arwin, H., Odberg, L.**, 1999, Spectroscopic ellipsometry characterisation and estimation of the Hamaker constant of cellulose, *Cellulose*, **6**, 1-13.
- Bieleman, J., Heilen, W., Silber, S., Ortelt, M., Scholz, W.**, 2000, Surface Active Agents, Chapter 4 in *Additives for Coatings*, edited by Bieleman J., 67-99, Wiley VCH, Federal Republic of Germany.

- Biggs, S., Lukey, C.A., Spinks, G.M., Yau, S.T.,** 2001, An atomic force microscopy study of weathering of polyester/melamine paint surfaces, *Progress in Organic Coatings*, **42**, 49–58.
- Bing, P., Yi, H., Yuan, C.L., Liang, L.G., Ming, C.M., Fei, Z.X.,** 2007, Influence of polymer dispersants on dispersion stability of nano-TiO₂ aqueous suspension and its application in inner wall latex paint, *Journal of Central South University of Technology*, **04**, 0490–06.
- Boisvert, J.P., Malgat, A.,** 2005, Dispersion of alumina-coated TiO₂ slurries in the presence of poly(acrylic) acid influence of monovalent counterions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **281**, 389–397.
- Boisvert, J.P., Persello, J., Foissy, A., Castaing, J.C., Cabane, B.,** 2000, Effect of surface charge on the adsorption mode of sodium poly(acrylate) on alumina-coated TiO₂ used as coating pigment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **168**, 287–296.
- Boisvert, J.P., Persello, J., Castaing, J.C., Cabane B.,** 2001, Dispersion of alumina-coated TiO₂ particles by adsorption of sodium polyacrylate, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **178**, 187–198.
- Borse, N.K., Kamal, M.R.,** 2006, Melt Processing Effects on the Structure and Mechanical Properties of PA-6/Clay Nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, **46**, 1094–1103.
- Böhmer, M.R., Sofi, Y.E.A., Foissy, A.,** 1994, Calorimetry of Poly-(Acrylic Acid) Adsorption on TiO₂, *Journal of Colloid and Interface Science*, **164**, 1, 126–135.
- Burmeister, L.A.,** 2007, Hydroxyethylcellulose, Chapter 23, in *Coatings Material and Surface Coatings* edited by Tracton A.A., CRC Press, USA.
- Buxbaum, G., Pfaff, G.,** 2005, *Industrial inorganic pigments*, edited by Gunter and Gerhard, Weinheim : Wiley-VCH.
- Cesarano, J., Aksay, I.A.,** 1988, Processing of Highly Concentrated Aqueous α -Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes, *Journal of the American Ceramic Society*, **71**, 12, 1062–67.
- Chen, C.C., Lin, J.S., Diau, E.W.G., Liu, T.F.,** 2008, Self-cleaning characteristics on a thin-film surface with nanotube arrays of anodic titanium oxide, *Applied Physics A, Material Science & Processing*, **92**, 615–620.
- Chen, H.T., Ravishankar, S.A., Farinato, R.S.,** 2003, Rational polymer design for solid–liquid separations in mineral processing applications, *International Journal of Mineral Processing*, **72**, 75– 86.
- Chen, J., He, T., Wu, W., Cao, D., Yun, J., Tan, C.K.,** 2004, Adsorption of sodium salt of poly(acrylic) acid (PAANa) on nano-sized CaCO₃ and dispersion of nano-sized CaCO₃ in water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **232**, 163–168.
- Chibowski, S., Wsniewska, M., Marczewski, A.W., Pikus, S.,** 2003, Application of the SAXS method and viscometry for determination of the thickness of adsorbed polymer layers at the ZrO₂–polymer solution interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, **267**, 1–8.

- Chibowski, S., Paszkiewicz, M.,** 2006, Polyacrylic acid (PAA) adsorption on alumina (Al_2O_3) surface. influence of sodium dodecyl sulfide (SDS) on adsorption in PAA-SDS- Al_2O_3 system, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **40**, 175-184.
- Ciullo P.A.,** 1996, *Industrial Minerals and Their Uses, A Handbook & Formulary*, Noyes Publication, Westwood New Jersey, 125-136.
- Costanzo, P.M., Wu, W., Giese, R.F., and Van Oss, C.J.,** 1995, Comparison between direct contact angle measurements and thin layer wicking on synthetic monosized cuboid hematite particles, *Langmuir*, **11**, 1827-1830.
- Çelik, M.S.,** 1989, Adsorption of ethoxylated sulfonate and nonionic homologs on coal, *Journal of Colloid and Interface Science*, **129**, 2, 428-440.
- Çelik, M.S.,** 2004, Electrokinetic Behavior of Clay Surfaces, Chapter 4 in *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, edited by Wypych F. and Satyanarayana K.G., Elsevier Ltd, 57-89, Netherlands.
- Çelik, M.S., Ersoy, B.,** 2006, İri kristalli beyaz mermer yataklarından üretilen Kalsit tozlarının boya sektöründe kullanımında Boyut dağılım eğrisi dikliğinin önemi, *Türkiye V. Mermer ve Doğaltaş Sempozyumu*, 447-452, 2-3 Mart, Afyonkarahisar.
- Çinku, K.,** 1999, Yazır (Trakya) bentonitlerinin boya sanayinde kıvamlaştırıcı olarak kullanılmak üzere hazırlanması olanaklarının araştırılması. *Y. Lisans Tezi*, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi.
- Das, K.K., Somasundaran, P.,** 2001, Ultra-low dosage flocculation of alumina using polyacrylic acid, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **182**, 25–33.
- Das, K.K., Somasundaran, P.,** 2003, Flocculation-dispersion characteristics of alumina using a wide molecular weight range of polyacrylic acids, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **223**, 17-25.
- Das, S., Sreeram, P.A., Raychaudhuri, A.K.,** 2007, A method to quantitatively evaluate the Hamaker constant using the jump-into-contact effect in atomic force microscopy, *Nanotechnology*, **18**, 035501 .
- Du, J.W.,** 2007, Surfactants, Dispersants, and Defoamers for the Coatings, Inks, and Adhesives Industries, Chapter 30, in *Coatings Material and Surface Coatings* edited by Tracton A.A., CRC Press, USA.
- Elfarissi, F., Nabzar, L., Ringenbach, E., Pefferkorn, E.,** 1998. Polyelectrolytic nature of humic substances-aluminum ion complexes: interfacial characteristics and effects on colloid stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **131**, 1-3, 281-294.
- Erbil, H.Y.,** 2006, *Surface chemistry of solid and liquid interfaces*, Blackwell publishing, India.
- Eriksson, R., Merta, J., Rosenholm, J.B.,** 2007, The calcite/water interface I. Surface charge in indifferent electrolyte media and the influence of low-molecular-weight polyelectrolyte, *Journal of Colloid and Interface Science*, **313**, 184–193.

- Esumi, K., Toyoda, H., Suhara, T., and Fukui, H.,** 1998, Adsorption characteristics of poly(acrylic acid) and poly(vinyl pyrrolidone) on titanium dioxide modified with quaternary ammonium groups, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **145**, 145–151.
- Farrokhpay, S.,** 2004, Interaction of Polymeric Dispersants with Titania Pigment Particles, *Doctor of Philosophy*, Ian Wark Research Institute, ARC Special Research Centre for Particle and Material Interfaces University of South Australia.
- Farrokhpay, S.,** 2009, A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment, *Advances in Colloid and Interface Science*, **151**, 24–32.
- Farrokhpay, S., Morris G.E., Fornasiero D.F., Self P.,** 2005, Influence of polymer functional group architecture on titania pigment dispersion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **253**, 183–191.
- Farrokhpay, S., Morris, G.E., Fornasiero, D., Self, P.,** 2004, Effects of chemical functional groups on the polymer adsorption behavior onto titania pigment particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, **274**, 33–40.
- Fazio, S., Guzman, J., Colomer, M.T., Salomoni, A., Moreno, R.,** 2008, Colloidal stability of nanosized titania aqueous suspensions, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2171–2176.
- Feller, A., Christian, H.D.,** 2002, The influence of selected synthetic aluminium silicates on physicochemical properties of emulsion paints, *Macromol Symposia*, **187**, 663–665.
- Filiatre, C., Bertrand, G., Coddet, C., Foissy, A.,** 2003 Alumina slurry formulation intender for spray-dried powder production, *Polymer International*, **52**, 586–589.
- Foissy, A., Attar, A.E., Lamarche, J.M.,** 1983, Adsorption of polyacrylic acid on titanium dioxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, **96**, 1, 275–287.
- Franks, G.V.,** 2002, Zeta potentials and yield stress of silica suspensions in concentrated monovalent electrolytes: isoelectric point shift and additional attraction, *Journal of Colloid and Interface Science* **249**, 44–51.
- Fujitani, T.,** 1996, Stability of pigment and resin dispersions in waterborne paint, *Progress in Organic Coatings*, **29**, 97–105.
- Galet, L., Patry, S., Dodds, J.,** 2010, Determination of the wettability of powders by the Washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique, *Journal of Colloid and Interface Science*, **346**, 470–475.
- Gebhardt, J.E., Fuerstenau, D.W.,** 1983. Adsorption of polyacrylic acid at oxide–water interfaces. *Colloids and Surfaces*, **7**, 3, 221–231.
- Goodwin, J.W,** 2004, *Colloids and interfaces with surfactants and polymers-An introduction.*, John Wiley & Sons, Ltd, USA.

- Greenwood R., Bergstriim L.,** 1991, Electroacoustic and rheological properties of aqueous Ce-ZrO₂ (Ce-TZP) suspensions, *Journal of european ceramic society*, **17**, 537-548.
- Greenwood, R., Lapcikova, B., Surinek, M., Waters, K., Lapcik, L.,** 2007, The zeta potential of kaolin suspensions measured by electrophoresis and electroacoustics, *Chemical Papers*, **61**, 2, 83-92.
- Grządka, E., Chibowski, S.,** 2009, Influence of a kind of electrolyte and its ionic strength on the adsorption and zeta potential of the system: polyacrylic acid/MnO₂/electrolyte solution, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **43**, 31–42.
- Guo, J., Tiu, C., Uhlherr, P.H.T., Fang, T.N.,** 2003, Yielding behaviour of organically treated anatase TiO₂ suspension, *Korea-Australia Rheology Journal*, **15**, 1, 9-17.
- Gustafsson J., Mikkola P., Jokinen M., Rosenholm J.B.,** 2000, The influence of pH and NaCl on the zeta potential and rheology of anatase dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **175**, 349–359.
- Gündüz, G.,** 2005, *Boya bilgisi*. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, s.461.
- Güngör, N.,** 1981. Bentonitik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonların etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi. *Doktora tezi*, kimya-metalurji fakültesi, İ.T.Ü.
- Güven, O., Karakaş, F., Kaya, M.A., Yıldırım, H., Çelik, M.S.,** 2010, “Preparation of composite materials with colemanite additive on styrene butyl acrylate copolymer latekses” *Paintistanbul 2010*, Istanbul, Turkey, September 24-25, 292-297.
- Harzallah, O.A., Dupuis, D.,** 2003, Rheological properties of suspensions of TiO₂ particles in polymer solutions. 1. Shear viscosity, *Rheologica Acta*, **42**, 10–19.
- Heberling, F., Trainor, T.P., Lützenkirchen, J., Eng, P., Denecke, M.A., and Bosbach, D.,** 2011, Structure and reactivity of the calcite–water interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, **354**, 843–857.
- Heijman, S.G.J., Stein H.N.,** 1995, Electrostatic and Sterical Stabilization of TiO₂ Dispersions, *Langmuir*, **11**, 422-427.
- Hellgren, A.C., Weissenborn, P., Holmberg, K.,** 1999, “Surfactants in water-borne paints”, *Progress in Organic Coatings*, **35**, 79–87.
- Herbst, W., Hunger K.,** 2004, *Industrial organic pigments : production, properties, applications*, Wiley-VCH, 2004.
- Hernandez, F.J.R.,** 1994, On the Hamaker function of polystyrene model colloids, *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **88** 141-145.
- House, R. F.,** 1983. Organophilic Clay Gellants. *U. S. Patent* number; 4382868.
- Hulden, M., Sjöblom E.,** 1990, Adsorption of some common surfactants and polymers on TiO₂-pigments, *Progress in Colloid & Polymer Science*, **82**, 28-37.

- Hwang, J.S., Lee, J., Chang, Y.H.**, 2005, Surface Properties of Silane-Treated Titania Nanoparticles and Their Rheological Behavior in Silicone Oil, *Macromolecular Research*, **13**, 5, 409-417.
- Jeffs, J.A., Jones, W.**, 1999, Additives for paint, Chapter 5 in *Paint and surface coatings theory and practice* edited by Lambourne R. and Strivens T.A, second edition, William Andrew Publishing, USA.
- Johnson, S.B., Franks, G.V., Scales, P.J., Boger, D.V., Healy, T.W.**, 2000, Surface chemistry–rheology relationships in concentrated mineral suspensions, *International Journal of Mineral Processing*, **58**, 267–304.
- Kanehira, K., Banzai, T., Ogino, C., Shimizu, N., Kubota, Y., Sonezaki, S.**, 2008, Properties of TiO₂–polyacrylic acid dispersions with potential for molecular recognition, *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, **64**, 10–15.
- Karakaş, F., Güldan, G., Ersever, G., Erkan, İ., Güven, O., Çelik, M.S.**, 2009, Endüstriyel hammaddelerin boya üretiminde kullanımı, 7. *Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, Kuşadası, 25-27 Şubat, 416-424.
- Karakaş F., Boylu F., Karaağaçhoğlu İ.E., Çelik M.S.**, 2010, Minerals in paint industry: talc utilization as an extender material and its effect on paint performance, *XIIth International Mineral Processing Symposium*, Nevşehir, Turkey, October 6-8, 865-872.
- Karakas F., Çelik İ.Y., Çelik M.S.**, 2011a, Use of colemanite as an extender in architectural waterborne paints, *International symposium on boron, borides and related materials*, İstanbul, Turkey, September 11-17.
- Karakaş, F., Hassas, B.V., Özhan, K., Boylu, F., Çelik, M.S.**, 2011b, Calcined Kaolin and Calcite as a Pigment and Substitute for TiO₂ in Water Based Paints, *XIV Balkan Mineral Processing Congress*, Tuzla, Bosnia and Herzegovina, June 14 – 16, 461-464.
- Karakaş, F., Pyrgiotakis, G., Çelik, M.S., Moudgil, B.M.**, 2011c, Na-Bentonite and MgO mixture as a thickening agent for water-based paints, *Kona Powder and Particle Journal*, **29**.
- Kataoka, S., Anderson, M.A.**, 2004, Capillary rise between two TiO₂ thin-films: evaluating photo-activated wetting, *Thin Solid Films*, **446**, 232–237.
- Katoh, K.**, 2004, Contact angle and surface tension measurement, chapter 7 in *Surface and interfacial tension-measurement, theory, and applications* edited by Hartland S., Marcel Dekker Inc, USA.
- Keren, R., Sparks, D.L.**, 1995, The role of edge surfaces in flocculation of 2:1 clay minerals, *Soil Science Society of America Journal*, **59**, 430-435.
- Kessell, L.M., Tadros, A.T.F.**, 2008, Interparticle interactions in color cosmetics, Chapter 9 in *Colloids in cosmetics and personal care*, volume 4 edited by Tadros T.F., WILEY-VCH, Germany.

- Kirsch, S., Pfau, A., Frechen, T., Schrof, W., Pfohler, P., Francke, D.,** 2001, Scrub resistance of highly pigmented paints. A study on abrasion mechanisms of different scrub techniques, *Progress in Organic Coatings*, **43**, 99–110.
- Kirsch, S., Pfau, A., Hädicke, E., Leuninger, J.,** 2002 “Interface and Bulk Properties in Films of Phase Separated Dispersion Particles” *Progress in Organic Coatings*, **45**, 193–204.
- Kobayashi, T.,** 1996, Pigment dispersion in water-reducible paints, *Progress in Organic Coatings*, **28**, 79–87.
- Kosmulski, M.,** 2009, *Surface Charging and Points of Zero Charge*, CRC Press, New York, USA.
- Labidi, N.S. and Djebaili, A.,** 2008, Studies of The Mechanism of Polyvinyl Alcohol Adsorption on The Calcite/Water Interface in The Presence of Sodium Oleate, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, **7**, 2, 147–161.
- Lambourne, R.,** 1987, Paint composition and applications a general introduction, Chapter 1, in *Paint and surface coatings: theory and practice* edited by Lambourne R and Strivens T.A, Ellis Horwood Ltd.
- Larson, R.G.,** 1999, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, New York.
- Lawniczak, J.E., Williams, K.A., Germinario, L.T.,** 2005 “Characterization of Adhesion Performance of Topcoats and Adhesion Promoters On TPO Substrates”, *Journal of Coatings Technology and Research*, **2**, 5, 399–405.
- Lee, D.S., Liu, T.K.,** 2002, Preparation of TiO₂ Sol Using TiCl₄ as a Precursor, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **25**, 121–136.
- Lee, L.T., Somasundaran, P.,** 1989, Adsorption of Polyacrylamide on Oxide Minerals, *Langmuir*, **5**, 3, 854–860.
- Leong, Y.K.,** 2005, Yield stress and zeta potential of nanoparticulate silica dispersions under the influence of adsorped hydrolysis products of metal ions Cu(II), Al(III) and Th(IV), *Journal of Colloid and Interface Science*, **292**, 557–566.
- Leong, Y.K., Ong, B.C.,** 2003, Critical zeta potential and the Hamaker constant of oxides in water, *Powder Technology*, **134**, 249–254.
- Li, H., Tripp, C.P.,** 2005, Infrared study of the interaction of charged silica particles with tio₂ particles containing adsorped cationic and anionic polyelectrolytes, *Langmuir*, **21**, 2585–2590.
- Li, H., Peng, X., Wu, L., Jia, M., Zhu, H.,** 2009, Surface Potential Dependence of the Hamaker Constant, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 4419–4425.
- Liddell, P.V., Boger, D.V.,** 1994, Influence of Processing on the Rheology of Titanium Dioxide Pigment Suspensions, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **33**, 2437–2442.

- Lin, H., Dong, Y., Jiang, L.,** 2009, Preparation of calcium carbonate particles coated with titanium dioxide, *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, **16**, 5, 592-597.
- Liu, Y., Gao, L., Guo, J.,** 2000, Adsorption of acrylic copolymers at the alumina-water Interface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **174**, 349–356.
- Liufu, S., Xiao, H., Li, Y.,** 2005, Adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension, *Journal of Colloid and Interface Science*, **281**, 155–163.
- Loiseau, J., Doerr, N., Suau, J.M., Egraz, J.B., Llauro, M.F, and Ladavie, C.,** 2003, Synthesis and Characterization of Poly(acrylic acid) Produced by RAFT Polymerization. Application as a very Efficient Dispersant of CaCO₃, Kaolen, and TiO₂, *Macromolecules*, **36**, 3066-3077.
- Lombardi, L.A., Gasper, J.D.,** 2007, Materials, Chapter 1, in *Coatings Material and Surface Coatings* edited by Tracton A.A., CRC Press, USA.
- Lu, Z., Ren, M., Yin, H., Wang, A., Ge, C., Zhang, Y., Yu, L., Jiang T.,** 2009, Preparation of nanosized anatase TiO₂-coated kaolen composites and their pigmentary properties, *Powder Technology*, **196**, 122–125.
- Ma, X,** 2011, Effect of a low-molecular-weight polyacrylic acid on the coagulation of kaolenite particles, *International journal of mineral processing*, *International Journal of Mineral Processing*, **99**, 17–20.
- Machida, M., Norimoto, K., Watanabe, T.,** 1999, The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst, *Journal Of Materials Science*, **34**, 2569 – 2574.
- Makinen, M., Laakso, A.P., Oy, J.,** 1993, The adsorption of polyacrylic acid and polyvinyl alcohol on fine ground calcium carbonate A new way to evaluate it, *Nordic pulp&paper research journal*, **8**, 1, 59-61.
- Malgat, A., Boisvert, J.P., Daneault, C.,** 2004, Specific influence of univalent cations on the ionization of alumina-coated TiO₂ particles and on the adsorption of poly(acrylic)acid, *Journal of Colloid and Interface Science*, **269**, 320–328.
- Manjula, S., Kumar, S.M., Raichur, A.M., Madhu, G.M., Suresh, R., Raj, M.A.L.A.,** 2005, A sedimentation study to optimize the dispersion of alumina nanoparticles in water, *Cerâmica*, **51**, 121-127.
- McMurry, R. C.,** 1992, *Organic Chemistry*, Cornell University, U.S.A.
- Merino, A.I.G., Hernández, F.J.R.,** 2007, Correlation between rheological parameters and some colloidal properties of anatase dispersions, *Annual transactions of the nordic rheology society*, **15**.
- Merino, A.I.G., Hernández, F.J.R., Navarro, J.F.V., Rosales, F.J.G., Quesada P.F.,** 2007, The Hamaker constant of anatase aqueous suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **316**, 451–456.
- Michaels, A.S., Morelos O.,** 1955, Polyelectrolyte Adsorption by caolinite, *Industrial and Engineering Chemistry*, **47**, 9, 1801–1809.

- Milonjic, S.K.**, 2007, A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **72**, 12, 1363–1367.
- Morell, S.P.**, 2007, Surfactants for Waterborne Coatings Applications, Chapter 29, in *Coatings Material and Surface Coatings* edited by Tracton A.A., CRC Press, USA.
- Morgans, W.M.**, 1990, *Outlines of Paint Technology*, third edition, Edward Arnold Publishers, London.
- Morris, G.E., Skinner, W.A., Self, P.G., Smart, R.S.C.**, 1999, Surface chemistry and rheological behaviour of titania pigment suspensions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **155**, 27–41.
- Nsib, F., Ayed, N., Chevalier, Y.**, 2007, Comparative study of the dispersion of three oxide pigments with sodium polymethacrylate dispersants in alkaline medium, *Progress in Organic Coatings*, **60**, 267–280.
- Nguyen, T., Gu, X., Van Landingham, M., Giraud, M., Dutruc-Rosset, R., Ryntz, R., Nguyen, D.**, 2001, “Characterization of coating system interphases with phase imaging AFM”, *24th Annual Meeting of the Adhesion Society. Proceedings.*, The Adhesion Society, February, Williamsburg, VA. Adhesion Society, Blacksburg, VA, Emerson, J. A., Editor, 68-70.
- Ong, B.C., Leong, Y.K., Chen S.B.**, 2008, Yield stress-zeta potential relationship of oxide dispersions with adsorped polyacrylate-Steric effect and zeta potential at the flocculated-dispersed transition state, *Powder Technology*, **186**, 176–183.
- Orel, Z.C., Leskovs, N., Orel, B., Hutchins, M.G.**, 1996, Spectrally selective silicon paint coatings: Influence of pigment volume concentration ratio on their optical properties, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **40**, 3, 197-204.
- Ottewill, R.H., Rastogi, M.C.**, 1960, The stability of hydrophobic sols in the prsence of surface active agents, *Transactions of the Faraday Society*, **56**, 880-892.
- Paksoy S.**, 1999, *Boya el kitabı*, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul.
- Paik, U., Hackley, V.A., Lee, J., and Lee, S.**, 2003, Effect of poly (acrylic acid) and poly(vinyl alcohol) on the solubility of colloidal BaTiO₃ in an aqueous medium, *Journal of Materials Research*, **18**, 5, 1266-1274.
- Pettersson, A., Marino, G., Pursiheimo, A., Rosenholm, J.B.**, 2000, Electrosteric Stabilization of Al₂O₃, ZrO₂, and 3Y–ZrO₂ Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte, *Journal of Colloid and Interface Science*, **228**, 73–81.
- Pirvu, C., Demetrescu, I., Drob, P., Vasilescu, E., Vasilescu, C., Mindroiu, M., Stancu, R.**, 2010, Electrochemical stability and surface analysis of a new alkyd paint with low content of volatile organic compounds, *Progress in Organic Coatings*, **68**, 274–282.

- Pochard, I., Boisvert, J.P., Persello, J., Foissy, A.,** 2003, Surface charge, effective charge and dispersion/aggregation properties of nanoparticles, *Polymer International*, **52**, 619–624.
- Pradip, R.S.,** 1988, On the interpretation of electrokinetic behaviour of chemisorbing surfactant systems, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, **41**, 15–25.
- Ravishankar, S.A., Pradip, Khosla, N.K.,** 1995, Selective flocculation of iron oxide from its synthetic mixtures with clays: a comparison of polyacrylic acid and starch polymers, *International Journal of Mineral Processing*, **43**, 3-4, 235–247.
- Rdzivilava, I.S., Ovchinnikova, G.P., Artemenko, S.E., Dmitrienko, T.G.,** 2004, Study of the thickness of polymer adsorption layers on the fibre surface, *Fibre Chemistry*, **36**, 2, 139-140. ,
- Rodriguez, M.T., Gracenea, J.J., Saura, J.J., Suay, J.J.,** 2004, The influence of the critical pigment volume concentration (CPVC) on the properties of an epoxy coating: Part II. Anticorrosion and economic properties, *Progress in Organic Coatings*, **50**, 1, 68–74.
- Romdhane, M.R.B., Baklouti, S., Bouaziz, J., Chartier, T., Baumard, J.F.,** 2004, Dispersion of Al_2O_3 concentrated suspensions with new molecules able to act as binder, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 2723–2731.
- Santhiya, D., Nandini, G., Subramanian, S., Natarajan, K.A., Malghan, S.G.,** 1998, Effect of polymer molecular weight on the adsorption of polyacrylic acid at the alumina– water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **133**, 1-2, 157-163.
- Santhiya, D., Subramanian, S., Natarajan, K.A., Malghan, S.G.,** 1999. Surface chemical studies on the competitive adsorption of poly(acrylic acid) and poly(vinyl alcohol) onto alumina. *Journal of Colloid and Interface Science*, **216**, 1, 43–153.
- Sato, K., Kondo, S., Tsukada, M., Ishigaki, T., Kamiyaw, H.,** 2007, Influence of Solid Fraction on the Optimum Molecular Weight of Polymer Dispersants in Aqueous TiO_2 Nanoparticle Suspensions, *Journal of the American Ceramic Society*, **90**, 11, 3401–3406.
- Scalarone, D., Lazzari, M., Castelvetro, V., Chiantore, O.,** 2007, Surface Monitoring of Surfactant Phase Separation and Stability in Waterborne Acrylic Coatings *Chemistry of Materials*, **19**, 25, 6107–6113.
- Schallerb, C., Schauera, T., Dirnbergerb, K., Eisenbach, C.D.,** 1999, Synthesis and properties of hydrophobically modified water-borne polymers for pigment stabilization, *Progress in Organic Coatings*, **35**, 63-67.
- Shin, Y.J., Su, C.C., Shen, Y.H.,** 2006, Dispersion of aqueous nano-sized alumina suspensions using cationic polyelectrolyte, *Materials Research Bulletin*, **41**, 1964–1971.

- Singh, B.P., Bhattacharjee, S., Besra, L., Sengupta, D.K.,** 2004, Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of Darvan C, *Ceramics International*, **30**, 939–946.
- Stein, H.N.,** 1997, Controlled colloid formation, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2**, 165-170.
- Subbanna, M., Pradip., Malghant S.G.,** 1998, Shear yield stress of flocculated alumina-zirconia mixed suspensions: effect of solid loading, composition and particle size distribution, *Chemical Engineering Science*, **53**, 17, 3073-3079.
- Svanholm, T., Kronberg, B., Molenaar, F.,** 1997, Adsorption studies of associative interactions between thickener and pigment particles, *Progress in Organic Coatings*, **30**, 167-171.
- Taylor, M.L., Morris, G.E., Smart, R.S.C.,** 2001, Polyphosphate interaction with aluminium-doped titania pigment particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **190**, 285–294.
- Taylor, M.L., Morris, G.E., Smart, R.S.C.,** 2003, Influence of aluminum doping on titania pigment structural and dispersion properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, **262**, 81–88.
- Tiarks, F., Frechen, T., Kirsch, S., Leuninger, J., Melan, M., Pfau, A., Richter, F., Schuler, B., Zhao C.L.,** 2003, Formulation effects on the distribution of pigment particles in paints, *Progress in Organic Coatings*, **48**, 140–152.
- Tunçgenç, M.,** 2004, *Boya teknolojisine giriş*, Akzo Nobel Kemipol A.Ş, İzmir
- Turner, G.P.A.,** 1988, *Introduction to paint chemistry and principles of paint technology*, third edition, Chapman and Hall, London, New York.
- Url-1** <<http://www.afmuniversity.org/chapter1.html>>, alındığı tarih: 16.12.2010.
- Van Oss, C.J.,** 2006, *Intrefacial force in aqueous media*, second edition, CRC pres, USA
- Vernardakis, T.G.,** 2007, Pigment dispersion, Chapter 31, in *Coatings Material and Surface Coatings* edited by Tracton A.A., CRC Press, USA
- Werner, E.,** 1998, Step particle size distribution curves as a determining factor in the use of fine extenders in various coating systems, Omya Publication, *FSCT Annual Meeting Technical Program* (Revised Text), New Orleans, USA.
- Wong, T.L., Barry, C.M.F., and Orroth, S.A.,** 1999, The Effects of Filler Size on the Properties of Thermoplastic Polyolefin Blends, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **5**, 4, 235-240.
- Wu, L., Huang, Y., Wang, Z., Liu, L.,** 2010, Interaction and dispersion stability of alumina suspension with PAA in N,N_-dimethylformamide, *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 1327–1333.
- Wu, W., Giese, R.F., Van Oss, C.J.,** 1996, Change in Surface properties of solids caused by grinding, *Powder Technology*, **89**, 129-132.

- Wypych, G.**, 1999, *Handbook of fillers*, materials science, 2nd edition, ChemTec publishing, 2. Bölüm, 48-57.
- Yalamanchili, M.R., Veeramasuneni, S., Azevedo, M.A.D., Miller, J.D.**, 1998, Use of atomic force microscopy in particle science and technology research, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **133**, 77-88.
- Yıldırım, İ.**, 2001, Surface free energy characterization of powders, *Doctor of Philosophy* in Mining and Minerals Engineering, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, USA.
- Youssef E.A.M, Ahmed N.M., Ghaffar M.A.A.E**, 1998, Characterization and evaluation of silica fume as an extender pigment for surface coating applications, *Pigment & Resin Technology*, **27**, 2, 88-98.
- Yu, J., Zhaoa, X., Zhaoa, Q., Wang, G.**, 2001, Preparation and characterization of super-hydrophilic porous TiO₂ coating films, *Materials Chemistry and Physics*, **68**, 253–259.
- Yu, J.C., Yu, J., Tang, H.Y., Zhang, L.**, 2002, Effect of surface microstructure on the photoinduced hydrophilicity of porous TiO₂ thin films, *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 81–85.
- Yuan, J., Garforth, W.L., Pruett, R.J.**, 1998, Influence of dispersants on the solubility of calcined Kaolin, *Applied Clay Science*, **13**, 137–147.
- Yürekli, Ş.**, 1997, *Reçine ve Boya Teknolojisi*, Cilt II, İstanbul.
- Zaman, A.A., Mathur, S.**, 2004, Influence of dispersing agents and solution conditions on the solubility of crude kaolen, *Journal of Colloid and Interface Science*, **271**, 124–130.
- Zaman, A.A., Tsuchiya, R., Moudgil, B.M.**, 2002, Adsorption of a low-molecular-weight polyacrylic acid on silica, alumina, and kaolen. *Journal of Colloid and Interface Science*, **256**, 73–78.
- Zhou, Z., Solomon, M.J., Scales, P.J., Boger, D.V.**, 1999, The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles, *Journal of Rheology*, **43**, 3, 651-671.
- Zupancic, A., Zumer, M., Lapasin, R., Torriano, G.**, 1997, Rheological properties of TiO₂/BaSO₄ suspensions in oscillatory and steady shear flow, *Progress in Organic Coatings*, **30**, 79-88.

EKLER

EK A: Çizelgeler

EK B: Şekiller

EK A: Çizelgeler

Çizelge A.1 : %30 PKO'da elde edilen adsorpsiyon kinetiği ($C_{i(\text{NaPAA})}=1000$ mg/l).

Süre, dakika	C_d , mg/l	Adsorpsiyon Yoğunluğu, Q , mg/g
5	32,84	2,26
10	18,41	2,29
15	11,22	2,31
20	6,40	2,32
30	1,67	2,33
45	0,83	2,33
60	0,83	2,33
90	0,76	2,33
120	0,80	2,33
180	0,94	2,33
300	0,91	2,33
1440	0,58	2,33

Çizelge A.2 : %0,1-30 PKO aralığında hazırlanan TiO_2 üzerine NaPAA adsorpsiyonu çalışmaları ($C_{i(\text{NaPAA})}=200$ mg/l).

PKO	C_d , mg/l	Adsorpsiyon Yoğunluğu, mg/g
0,1	198,88	1,12
1,0	178,31	2,15
3,0	103,31	3,13
5,0	58,25	2,69
10,0	1,11	1,79
20,0	0,78	0,80
25,0	0,65	0,6
30,0	0,63	0,47

Çizelge A.3 : TiO₂/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı farklı pH değerlerinde elde edilen parametreler.

pH	NaPAA Kons. mg/l	pH, Süzüntü	Zeta Potansiyel,mV	Spesifik İletkenlik, μhos/cm	Viskozite, cp
3	0	3,919	63	2160	2,37
	200	3,955	61	1920	2,54
	500	3,918	55	2310	2,86
	1000	9,867	52,5	2300	2,96
	1250	3,870	49,1	2550	2,81
	1500	3,884	42,7	2590	2,93
	2000	4,036	33,47	2640	3,18
	3000	5,115	8,5	3180	3,99
	4000	6,168	-45,1	3370	6,09
	5000	6,243	-49,6	3520	18,19
5.5	0	5,610	33,66	368	1,79
	200	6,140	33,45	538	8,97
	500	6,400	-8,3	731	64,43
	1000	7,360	-23,1	1042	26,92
	1250	7,650	-40,8	1086	2,2
	1500	7,720	-50,6	1260	2,05
	2000	7,700	-57	1350	1,98
	3000	8,450	-56,1	1640	1,88
	4000	8,440	-54,9	1910	1,96
	5000	8,470	-58,9	2180	2,08
Doğal=7.4	0	7,750	10,5	396	93,9
	200	7,534	6,523	700	130,56
	500	7,495	-11,7	872	80,54
	1000	8,158	-34,4	1150	2,2
	1250	8,562	-43,6	1150	1,54
	1500	8,786	-49,1	1360	1,49
	2000	8,915	-53,6	1380	1,64
	3000	9,128	-63,2	1880	1,64
	4000	9,120	-63,4	2250	1,83
	5000	9,036	-55,5	2520	2,27
9.5	0	9,520	-32,8	914	9,12
	200	9,630	-40,5	919	1,79
	500	9,560	-46,9	904	1,74
	1000	9,720	-51,3	1047	1,79
	1250	9,790	-54,7	1100	1,76
	1500	9,740	-51,2	1177	1,86
	2000	9,770	-53,4	1330	1,83
	3000	9,790	-51,5	1660	2,15
	4000	9,720	-57,1	1900	2,57
	5000	9,690	-51,6	2180	3,01

Çizelge A.4 : Kalsit/NaPAA için elde edilen adsorpsiyon kinetiği.

Süre, dakika.	C_d , mg/l	C_i , mg/l	Adsorpsiyon Yoğunluğu, Q , mg/g
5	1512,01	2000	1,14
15	1460,78	2000	1,26
30	1397,44	2000	1,41
45	1355,54	2000	1,50
60	1342,41	2000	1,53
90	1325,04	2000	1,57
120	1308,84	2000	1,61
180	1262,13	2000	1,72
260	1234,68	2000	1,79
420	1191,89	2000	1,89
480	1194,11	2000	1,88
600	1187,44	2000	1,90
720	1189,67	2000	1,89
1440	1196,71	2000	1,87

Çizelge A.5 : Kalsine kaolen/NaPAA için doğal pH’da NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel pH ve iletkenlik değişimi.

Başlangıç Konsantrasyonu, C_i , Mg/l	pH	Zeta Potansiyel, mV	Spesifik İletkenlik, $\mu\text{mhos/cm}$
0	6,51	-52,1	67,9
1000	7,64	-62,6	420,0
1500	7,84	-64,2	592,0
2000	7,89	-67,6	738,0
2500	7,92	-67,8	927,0
3000	7,94	-66,1	1057,0
4000	8,01	-64,4	1410,0
5000	8,04	-60,8	1670,0

Çizelge A.6 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH=5’de NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel pH ve iletkenlik değişimi.

C_i , mg/l	pH	Zeta Potansiyel, mV	Spesifik İletkenlik, $\mu\text{mhos/cm}$
0	5,00	-19,8	276
1000	6,38	-56,7	588
1500	6,86	-59,4	711
2000	6,96	-61,2	909
2500	6,95	-57,1	1141
3000	7,09	-58,6	1310
4000	7,22	-58,4	1650
5000	7,30	-54,4	1960

Çizelge A.7 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH=9’da NaPAA konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel pH ve iletkenlik değişimi.

Başlangıç Konsantrasyonu, C _i . mg/l	pH	Zeta Potansiyel, mV	Spesifik İletkenlik, μmhos/cm
0	8,21	-50,5	139,7
1000	8,34	-52,8	504,0
1500	8,43	-69,2	684,0
2000	8,32	-70,1	879,0
2500	8,46	-66,1	1023,0
3000	8,47	-65,3	1230,0
4000	8,33	-64,1	1540,0
5000	8,36	-63,4	1840,0

Çizelge A.8 : TiO₂+kalsit/NaPAA için NaPAA adsorpsiyon değerleri.

C _d ., mg/l	C _i . mg/l	Adsorpsiyon Yoğunluğu, Q, mg/g
0,000	0	0,00
0,100	500	1,17
11,000	1000	2,31
225,643	1500	2,97
423,667	1750	3,09
644,069	2000	3,16
1086,333	2500	3,30
1571,753	3000	3,33
2561,487	4000	3,36
3563,464	5000	3,35

Çizelge A.9 : TiO₂+kalsine kaolen/NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı farklı pH değerlerinde elde edilen parametreler.

Ayarlanan pH	C _i , mg/l	Γ, mg/g	pH	ZP mV	Specifik iletkenlik, μhoms/cm	Görünür Viskozite , cP
5	0	0,00	5,0	38,4	334	2,18
	500	1,16	6,1	-22,0	571	34,76
	750	1,74	6,2	-30,8	735	16,53
	1000	2,32	7,3	-43,6	826	1,98
	1250	2,52	7,5	-45,4	845	1,93
	1500	2,53	7,6	-51,2	913	1,83
	1750	2,52	7,7	-57,6	1030	1,88
	2000	2,53	7,7	-58,4	1160	1,96
	2500	2,91	7,8	-58,1	1260	1,91
	3000	2,91	7,9	-59,3	1390	1,93
	4000	3,02	7,9	-59,2	1780	2,1
	5000	3,56	8,0	-61,6	2080	2,47
Doğal=7,1	0	0,00	7,2	-18,7	313	73,12
	100	0,22	7,5	-29,1	222	73,34
	200	0,45	7,5	-29,6	239	47,05
	300	0,68	7,6	-29,8	268	2,67
	500	1,15	7,9	-32,8	337	1,86
	750	1,33	8,2	-48,0	399	1,88
	1000	1,33	8,3	-54,2	518	1,91
	1250	1,40	8,4	-58,1	603	1,86
	1500	1,51	8,4	-58,4	681	1,88
	1750	1,53	8,4	-60,5	767	1,83
	2000	1,55	8,5	-61,9	848	1,86
	2250	1,56	8,5	-63,5	929	1,91
	2500	1,57	8,5	-63,2	1040	1,86
	3000	1,56	8,5	-64,3	1210	1,91
	4000	1,84	8,5	-63,4	1540	2,1
	5000	1,88	8,5	-61,4	1860	2,47
9	0	0,00	8,2	-25,8	541	63,80
	500	0,90	8,9	-51,4	520	1,96
	750	1,09	9,0	-52,3	575	2,08
	1000	1,22	9,0	-56,2	713	2,01
	1250	1,24	9,0	-56,8	757	1,88
	1500	1,29	9,1	-57,0	846	1,98
	1750	1,32	9,2	-58,2	888	1,88
	2000	1,36	9,0	-59,1	971	1,86
	2500	1,39	9,0	-59,4	1148	1,93
	3000	1,39	9,0	-61,8	1340	2,15
	4000	1,57	8,8	-55,0	1620	2,27
	5000	1,56	9,0	-58,1	1950	2,59

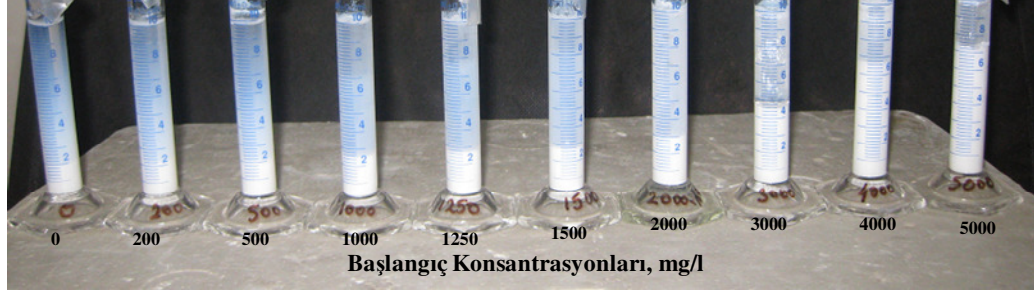
Çizelge A.10 : TiO₂+kalsit+kalsine kaolen /NaPAA için NaPAA konsantrasyonuna bağlı adsorpsiyon yoğunluğu, zeta potansiyel, pH, iletkenlik ve viskozite değişimi.

C _i , mg/l	Adsorpsiyon Yoğunluğu, Q, mg/g	pH	Zeta Potansiyel, mV	Spesifik İletkenlik, µmhos/cm	Görünür Viskozite, cP
0	0,00	7,998	-12,1	326	112,55
500	1,17	8,356	-26,7	494	14,53
1000	2,17	8,716	-37,2	690	3,30
1500	2,50	8,917	-41,4	893	3,01
1750	2,50	9,021	-46,8	1002	3,01
2000	2,51	9,082	-47,6	1104	2,91
3000	2,56	9,264	-48,4	1520	3,15
4000	3,08	9,403	-50,7	1920	3,37

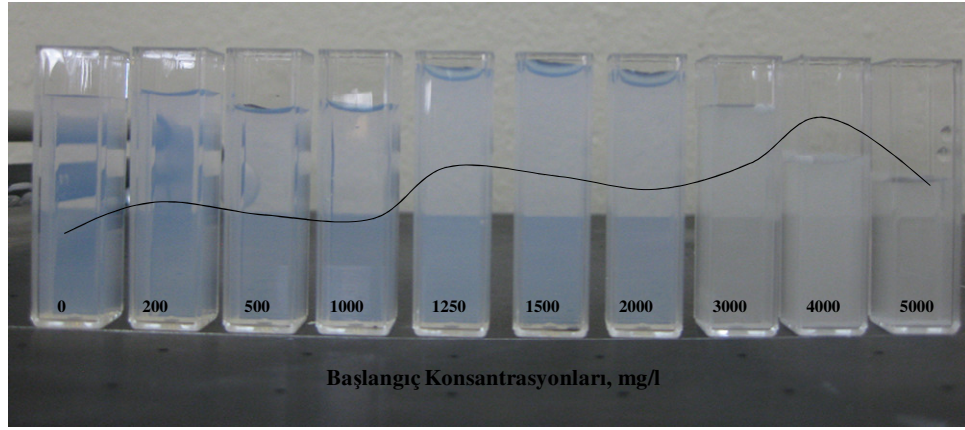
Çizelge A.11 : TiO₂+kalsine kaolen+kalsit içeren boyaların kullanım miktarlarına bağlı olarak değişen bazı özellikleri.

Miktar, % TiO ₂ +k.kaolen+kalsit	Yoğunluk, g/cm ³	Viskozite, KU	Örtücülük, %	Parlaklık, GU		
				20°	60°	85°
12,2+12,2+12,2	1,32	117,6	97,46	1,30	2,33	6,40
12+24,6+0	1,32	117,5	97,83	1,30	2,20	4,83
12+0+24,6	1,31	114,4	97,12	1,33	3,07	18,77
14+22,6+0	1,32	115	98,11	1,30	2,20	4,93
14+0+22,6	1,32	117,9	97,95	1,30	3,40	21,60
16+20,6+0	1,35	118,5	98,30	1,30	2,30	5,23
16+15,3+5,3	1,33	124,3	98,64	1,30	2,50	7,23
16+10,3+10,3	1,34	124,3	97,90	1,30	2,70	10,43
16+5,3+15,3	1,35	118,0	98,17	1,33	3,23	16,17
16+0+20,6	1,35	130,7	98,24	1,40	3,90	24,33
18+18,6+0	1,33	109,0	98,35	1,40	2,40	5,87
18+0+18,6	1,33	122,4	98,20	1,40	4,20	27,03
20+16,6+0	1,33	109,4	98,61	1,40	2,70	7,57
20+0+16,6	1,33	116,1	98,51	1,40	4,87	30,53
22+14,6+0	1,35	127,0	98,73	1,30	2,90	8,27
22+0+14,6	1,35	127,4	98,49	1,40	5,60	35,40
24+12,6+0	1,35	118,2	98,67	1,40	3,40	11,30
24+0+12,6	1,37	124,3	98,53	1,50	6,57	40,87
26+10,6+0	1,36	126,0	98,97	1,40	4,17	15,83
26+0+10,6	1,36	126,9	98,60	1,60	8,17	46,80
28+8,6+0	1,30	121,7	98,84	1,40	4,67	18,97
28+0+8,6	1,35	120,7	98,59	1,70	9,90	43,73

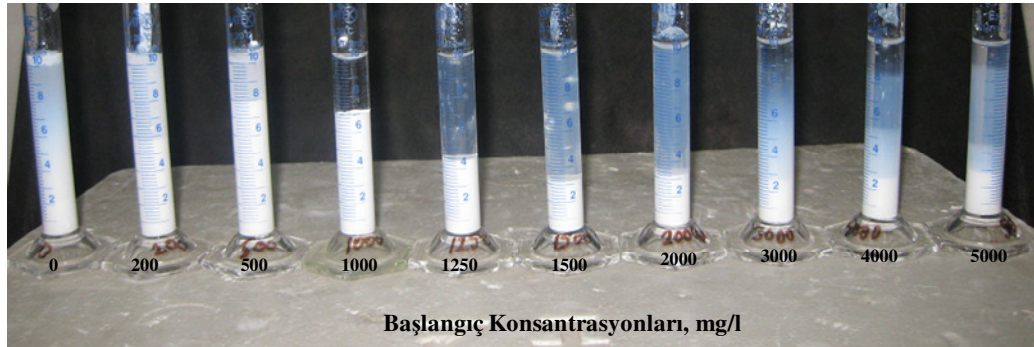
EK B: Şekiller



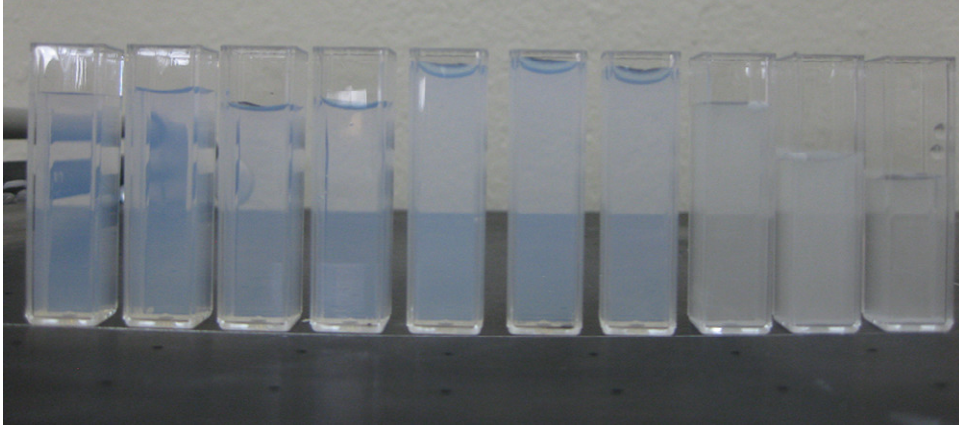
Şekil B.1 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ pH=3 için çökme testi sonucu.



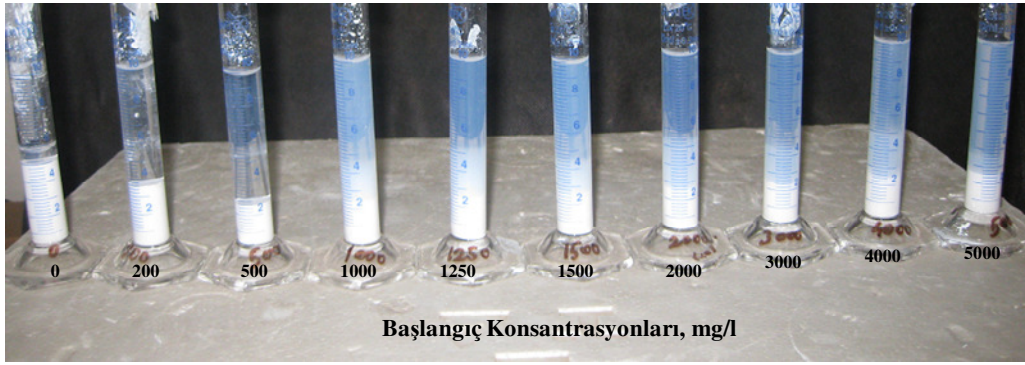
Şekil B.2 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ pH=3 için çökme sonucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.



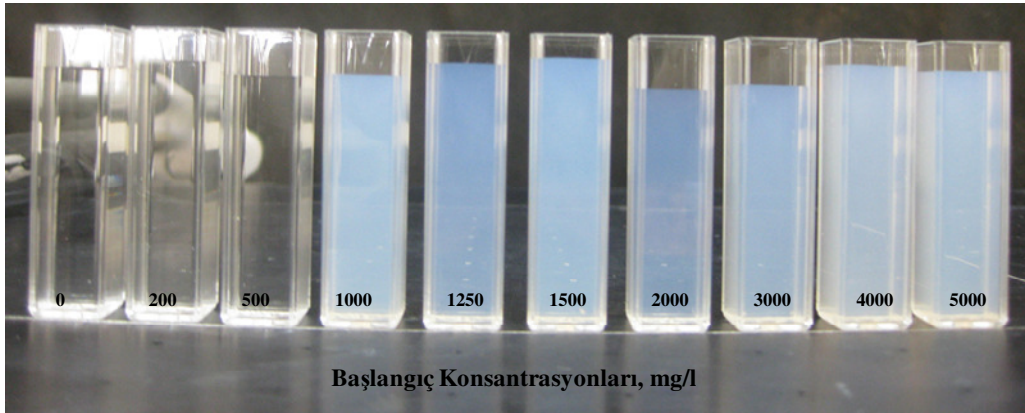
Şekil B.3 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ sistemi için pH=5,5'da çökme testi sonucu.



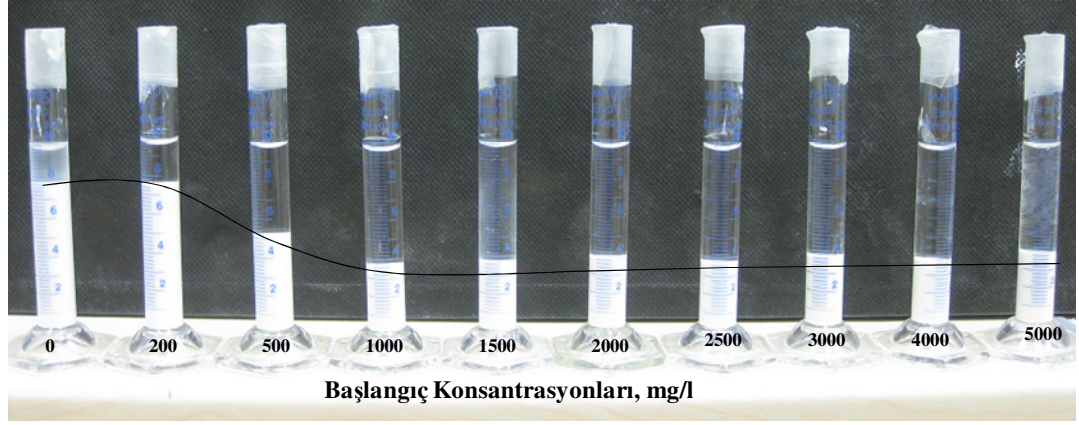
Şekil B.4 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ sistemi için $\text{pH}=5,5$ 'da çökme sonucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.



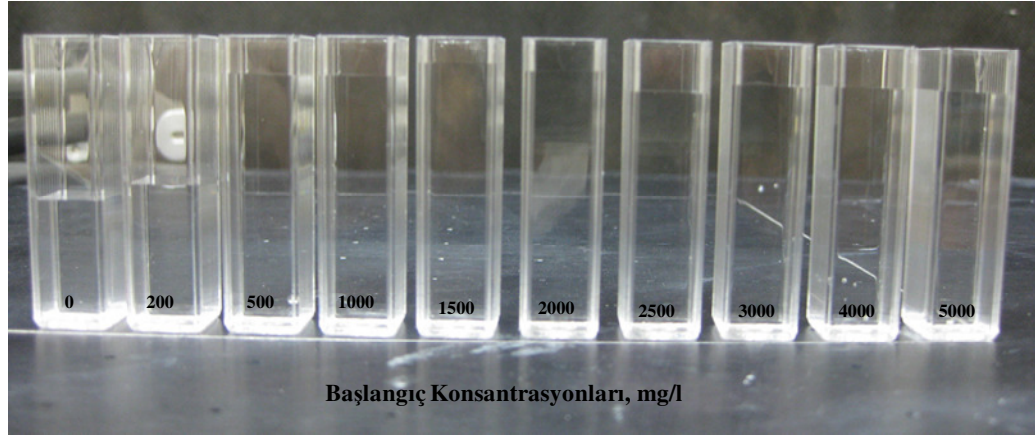
Şekil B.5 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ $\text{pH}=9,5$ için çökme testi sonucu.



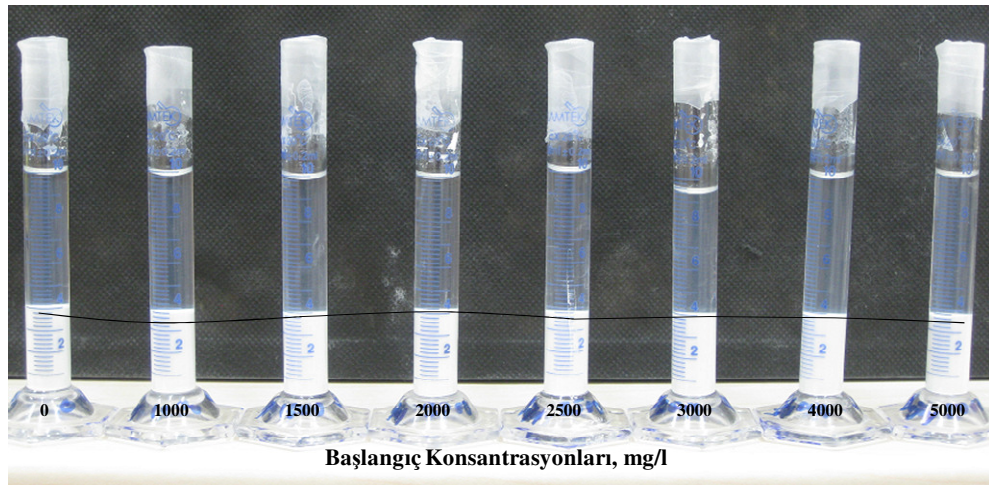
Şekil B.6 : $\text{TiO}_2/\text{NaPAA}$ $\text{pH}=9,5$ için çökme sonucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.



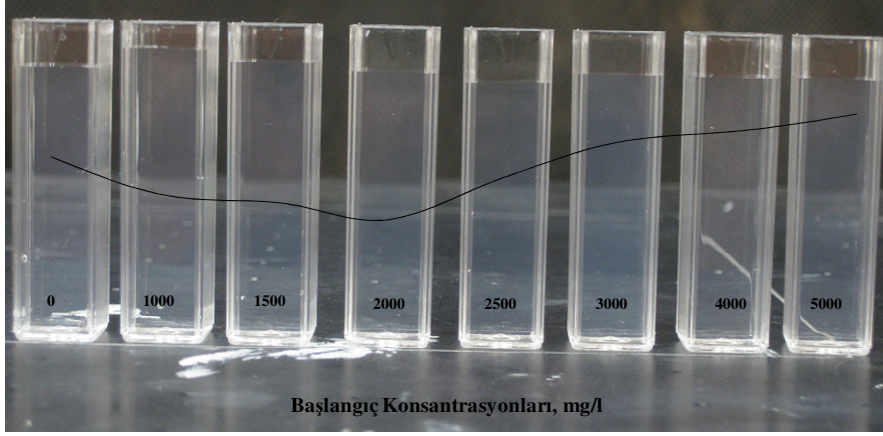
Şekil B.7 : Kalsit/NaPAA için çökme testi sonucu.



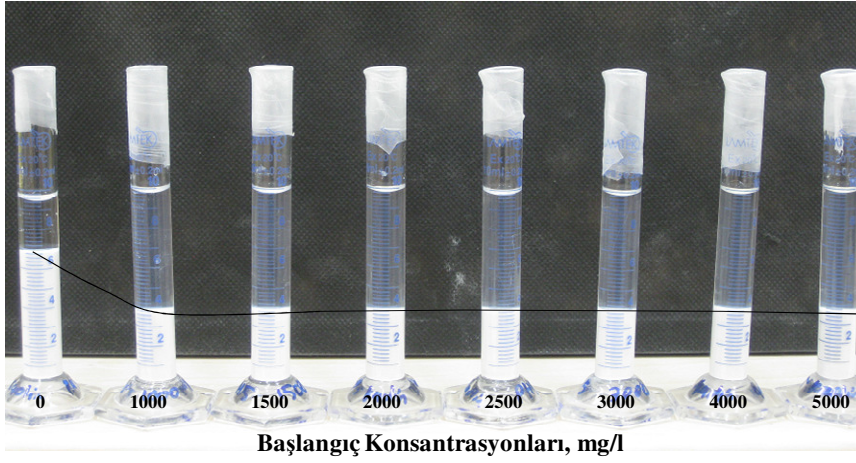
Şekil B.8 : Kalsit/NaPAA için çökme sonucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.



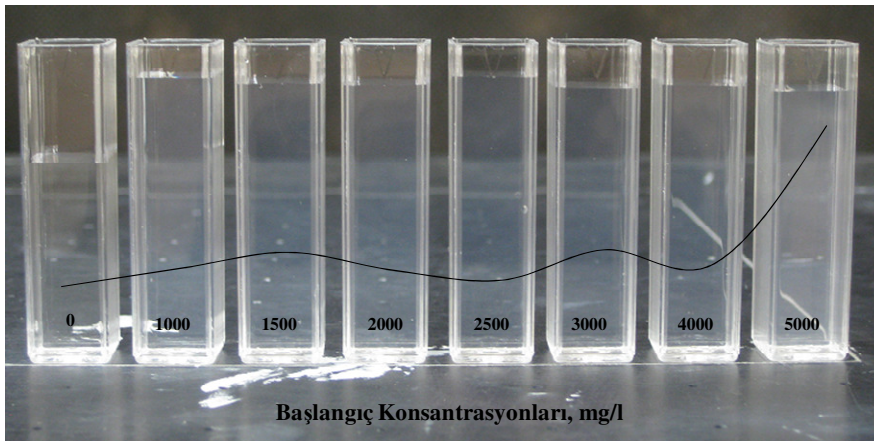
Şekil B.9 : Kalsine kaolen/NaPAA doğal pH'da için çökme testi sonucu.



Şekil B.10 : Kalsine kaolen/NaPAA için doğal pH’da çökme sonucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.



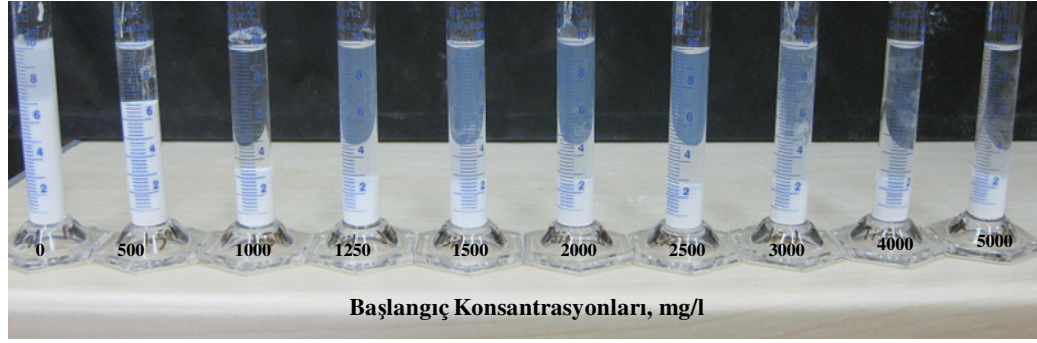
Şekil B.11 : Kalsine kaolen/NaPAA pH=5’de için çökme testi sonucu.



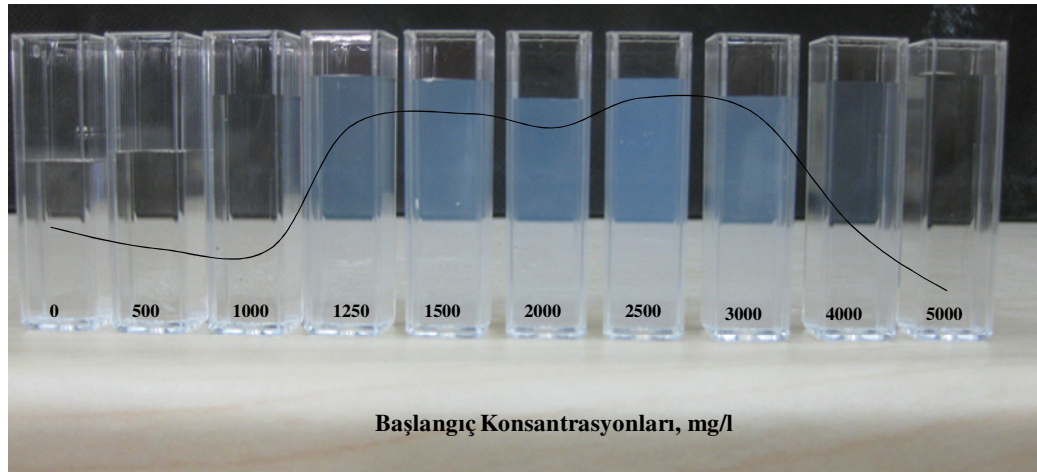
Şekil B.12 : Kalsine kaolen/NaPAA için pH=5’de çökme sonucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.



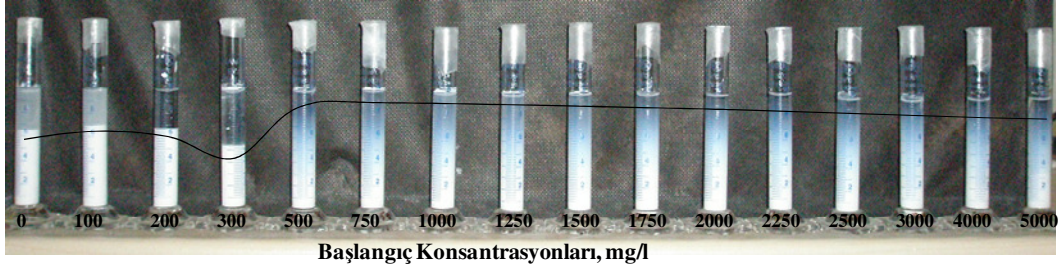
Şekil B.13 : Kalsine kaolen/NaPAA pH=9’da için çökme testi sonucu.



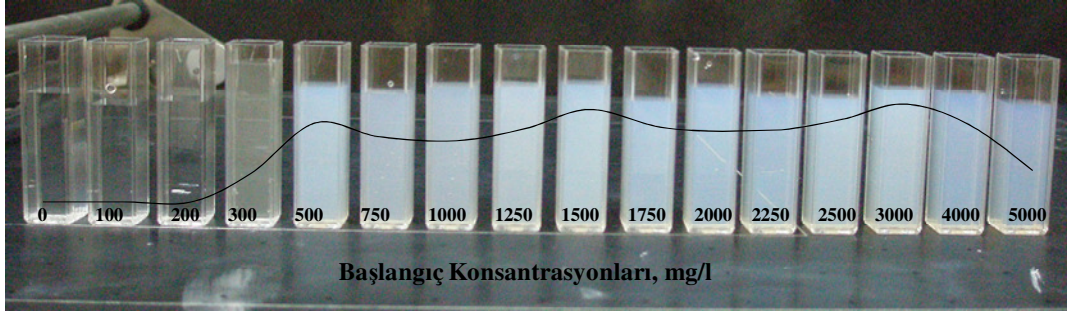
Şekil B.14 : TiO_2 +kalsit/NaPAA için çökme testi sonucu.



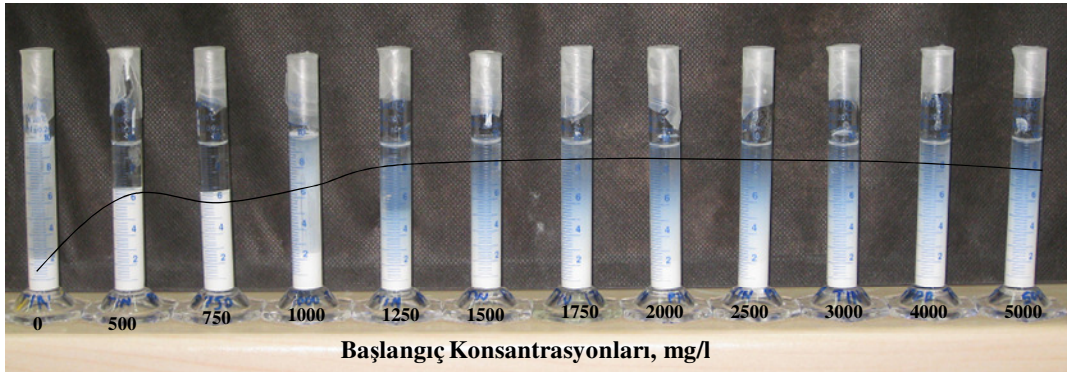
Şekil B.15 : TiO_2 +kalsit/NaPAA için çökme sonucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.



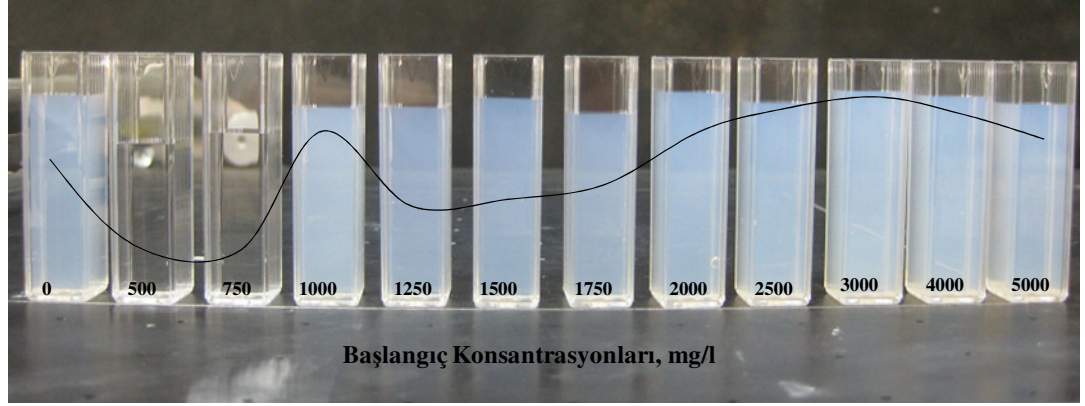
Şekil B.16 : TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA için doğal pH'da gerçekleştirilen çökme testi sonucu.



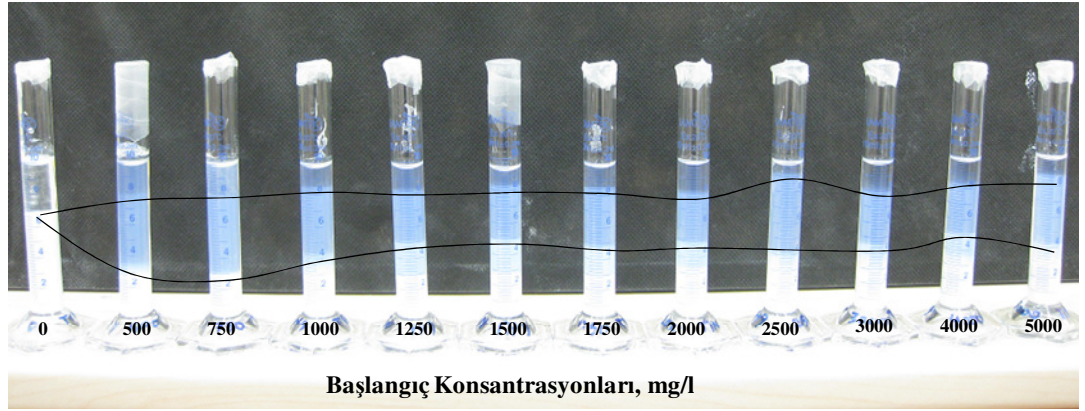
Şekil B.17 : TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA için doğal pH'da çökme sonucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.



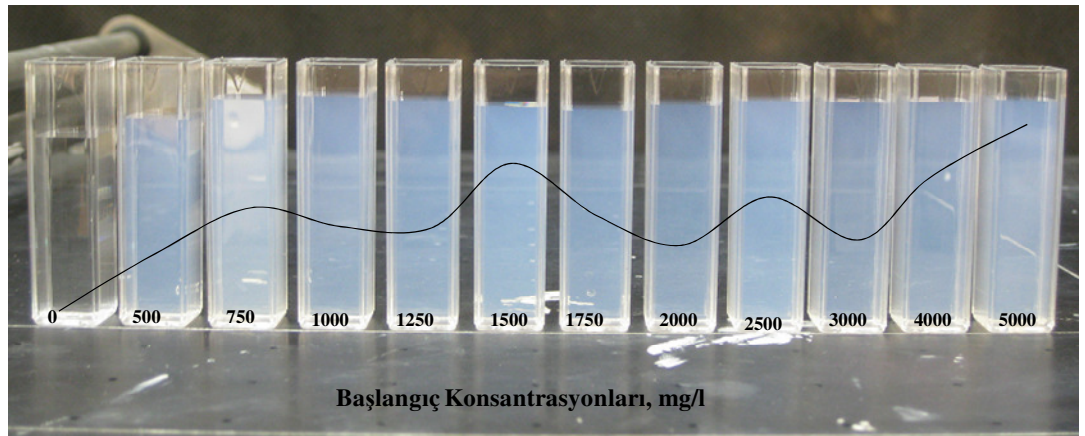
Şekil B.18 : TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA için pH=5'de gerçekleştirilen çökme testi sonucu.



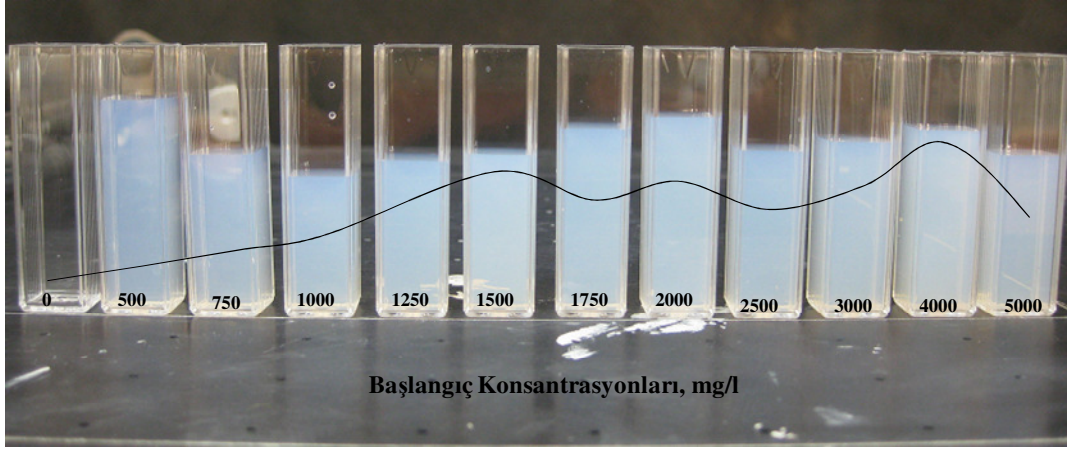
Şekil B.19 : TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA için pH=5’ de çökme sonucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.



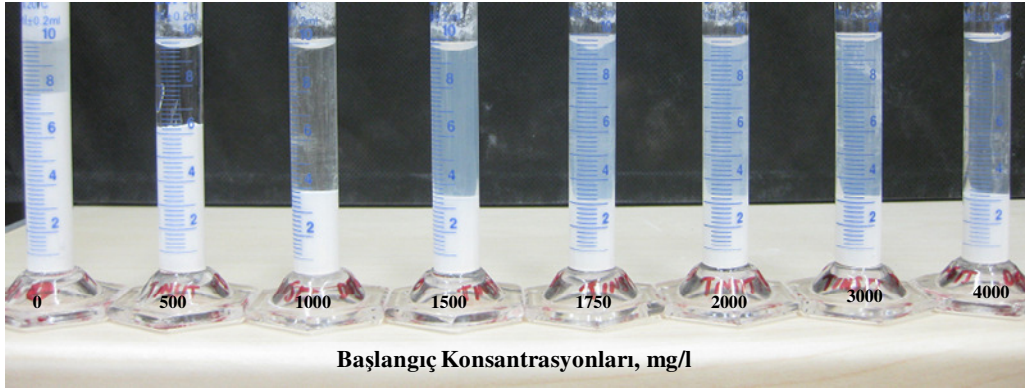
Şekil B.20 : TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA için pH=9’ da gerçekleştirilen çökme testi sonucu.



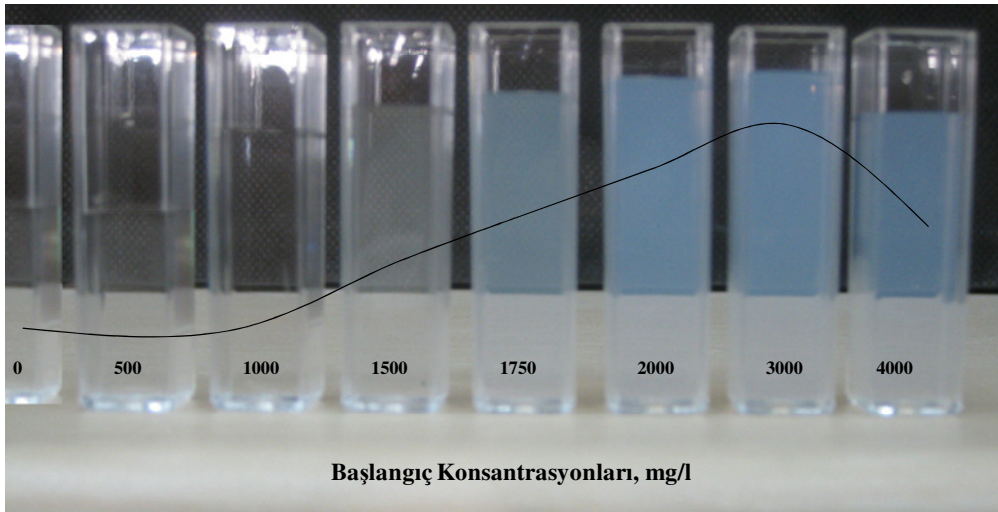
Şekil B.21 : TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA için pH=9’ da çökme sonucu oluşan üst kısmın (1.faz) bulanıklık değerleri.



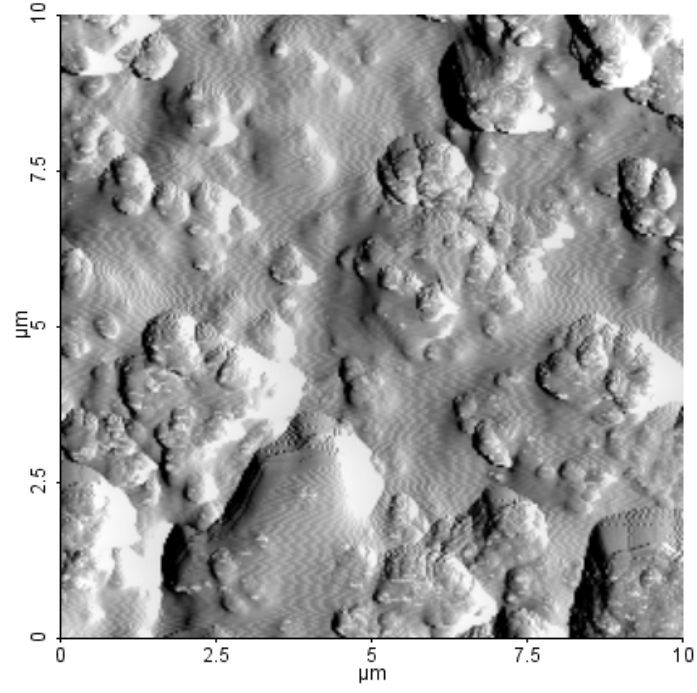
Şekil B.22 : TiO_2 +kalsine kaolen/NaPAA için pH=9’da çökme sonucu oluşan üst kısmın (2.faz) bulanıklık değerleri.



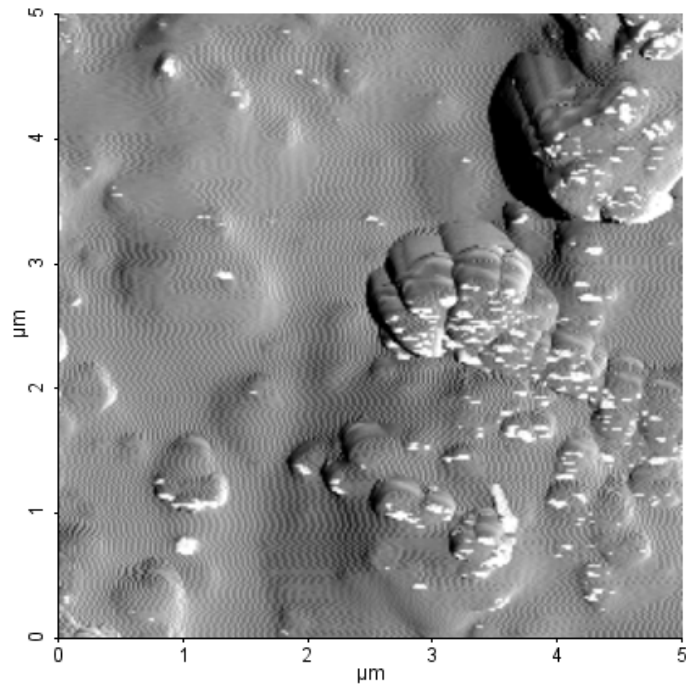
Şekil B.23 : TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen/NaPAA için çökme testi sonucu.



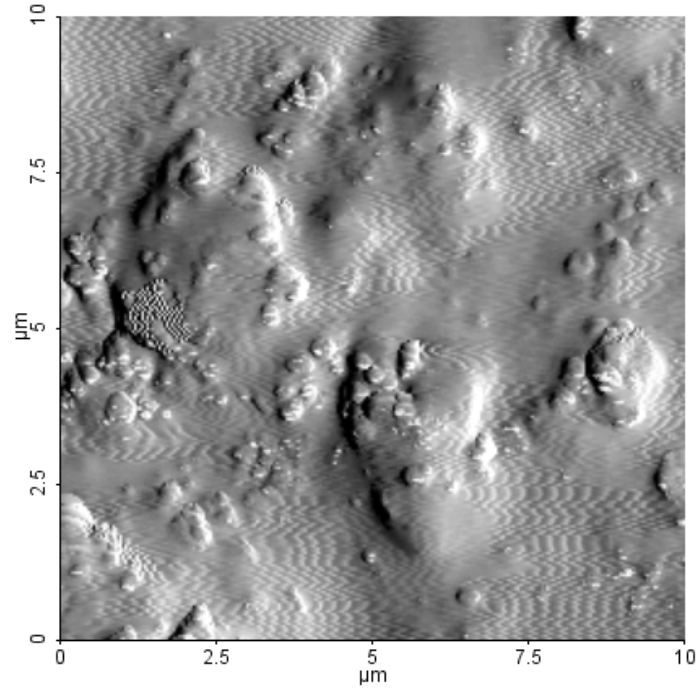
Şekil B.24 : TiO_2 +kalsit+kalsine kaolen/NaPAA için çökme sonucu oluşan üst kısmın bulanıklık değerleri.



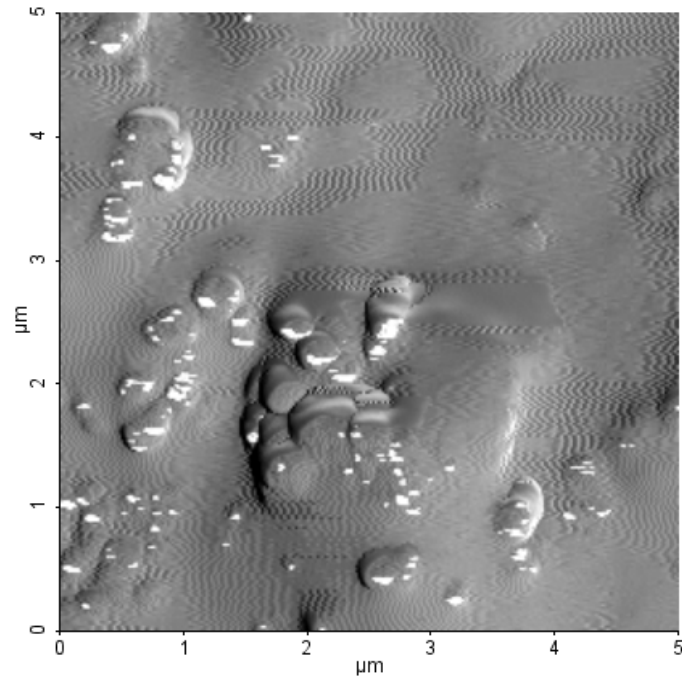
Şekil B.25 : 12x12x12 kodlu reçetenin 10x10 μm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.



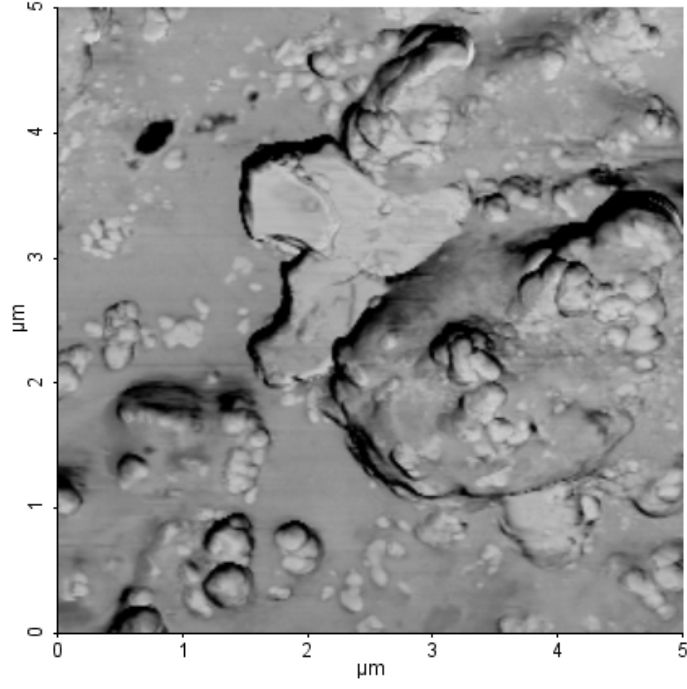
Şekil B.26 : 12x12x12 kodlu reçetenin 5x5 μm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.



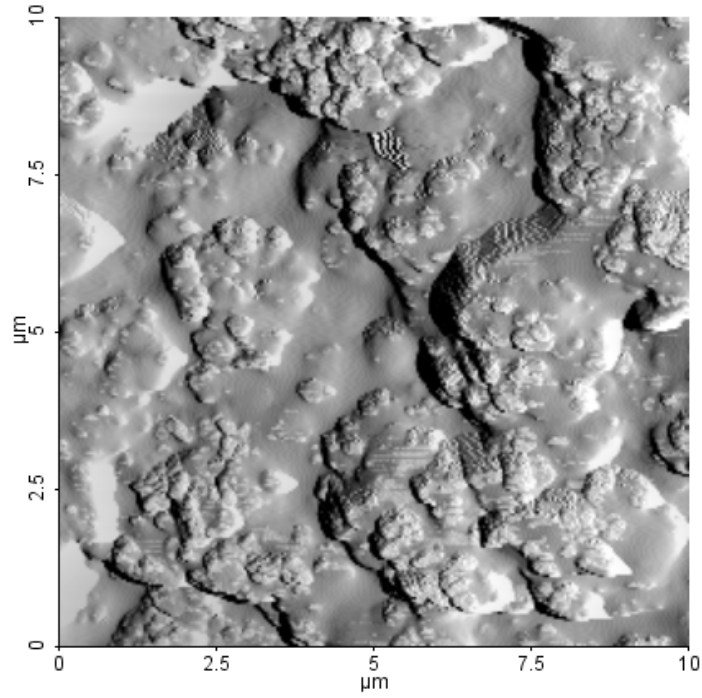
Şekil B.27 : 12x0x24,6 kodlu reçetenin 10x10 μm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.



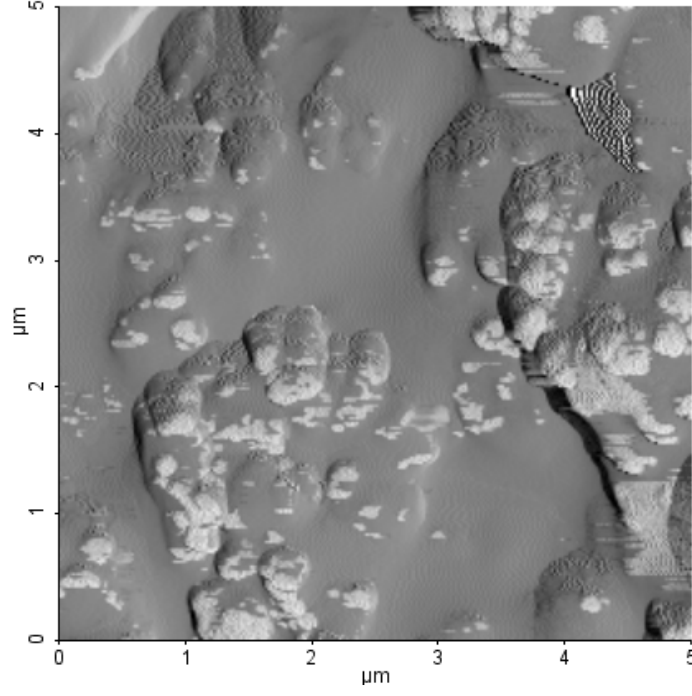
Şekil B.28 : 12x0x24,6 kodlu reçetenin 5x5 μm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.



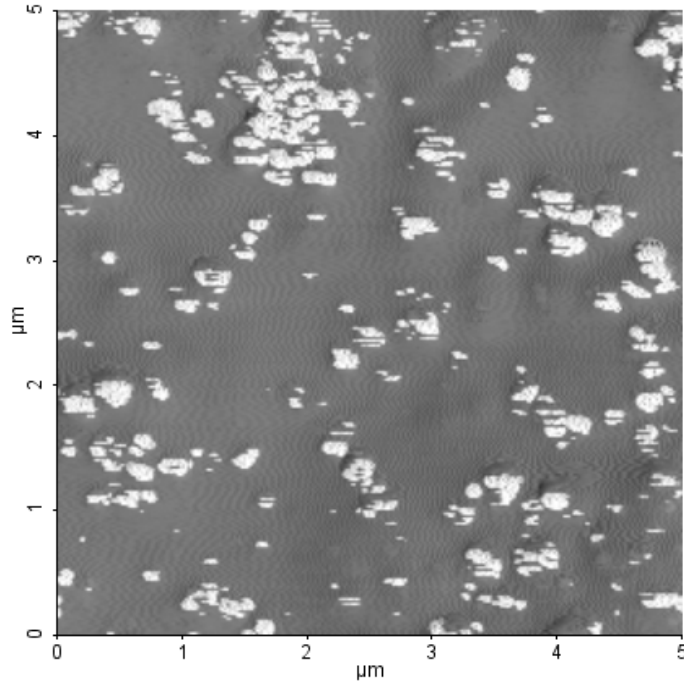
Şekil B.29 : 16x5,3x15,3 kodlu reçetenin 5x5 μm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.



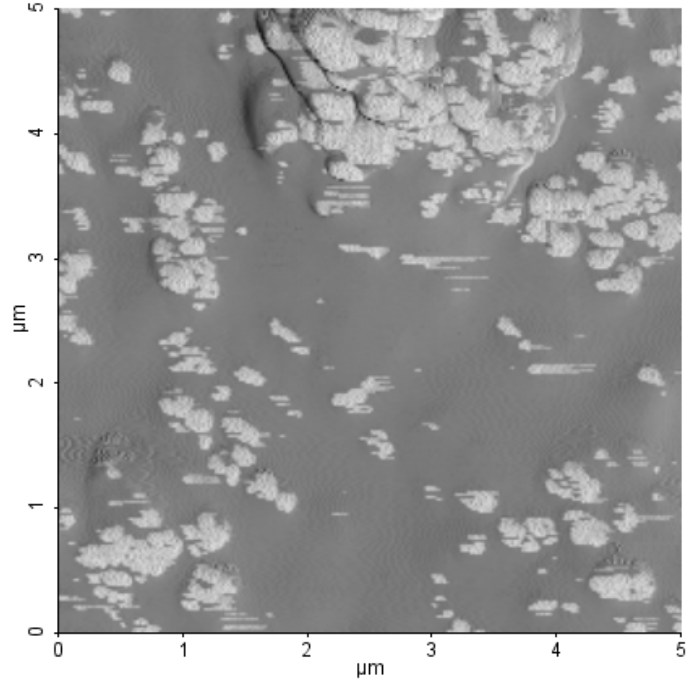
Şekil B.30 : 12x24,6x0 kodlu reçetenin 10x10 μm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.



Şekil B.31 : 12x24,6x0 kodlu reçetenin 5x5 μm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.



Şekil B.32 : 28x0x8,6 kodlu reçetenin 5x5 μm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.



Şekil B.33 : 28x8,6x0 kodlu reçetenin 5x5 μm büyüklüğündeki AFM görüntüsü.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Fırat KARAKAŞ

Doğum Yeri ve Tarihi: Bursa, 03.06.1980

Adres: İstanbul Teknik Üniversitesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü,
Maslak/İstanbul

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 2004

Y.Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cevher-Kömür
Hazırlama ve Değerlendirme Programı, 2006

Yayın Listesi:

Makaleler

- Acarkan N., Bulut G., Gül A., Kangal O., **Karakaş F.**, Kökkılıç O., Önal G., 2011, The Effect of Collector's Type on Gold and Silver Flotation in a Complex Ore, *Separation Science and Technology*, **46**, 283–289.
- Benli, B., Boylu F., Can M.F., **Karakaş F.**, Çinku K., Ersever G., 2011, Rheological, electrokinetic, and morphological characterization of alginate–bentonite biocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, first published online, **122**, 1, 19-28, 2011.
- **Karakaş F.**, Pyrgiotakis G., Çelik M.S., Moudgil B.M., 2011, Na-Bentonite and MgO Mixture as a Thickening Agent for Water-Based Paints, *KONA: Powder and Particle Journal*, No:29.

Uluslararası Bildiriler

- **Karakaş F.**, Çelik İ.Y., Çelik M.S., 2011, Use of Colemanite as an Extender in Architectural Waterborne Paints, International Semposium on Boron, Borides and Related Materials, September 11-17, İstanbul.
- **Karakaş F.**, Hassas B.V., Özhan K., Boylu F., Çelik M.S., 2011, Calcined Kaolin and Calcite as a Pigment and Substitute for TiO₂ in Water Based Paints, *XIV Balkan Mineral Processing Congress*, June 14-16 2011, Tuzla, Bosnia and Herzegovina.
- **Karakaş F.**, Gül A., Sirkeci A.A., 2011, Beneficiation of Manganese Ore by Gravity and Magnetic Separation, *XIV Balkan Mineral Processing Congress*, June 14-16 2011, Tuzla, Bosnia and Herzegovina.

- Karaağaçlıoğlu İ.E., **Karakaş F.**, Boylu F., Çelik M.S., 2011, Development of Cellulosic Insulators with Various Mineral Additives, 2011, *International symposium on advanced separation processes and resource engineering in honor of Roe-Hoan Yoon at the 2011 SME Annual Meeting*, February 27 - March 2.
- Boylu F., **Karakaş F.**, “Comparative Study of Oil Agglomeration and Flotation of Low Grade Coals” *Twenty-Seventh Annual International Pittsburgh Coal Conference*, October 11-14, 2010, Istanbul, Turkey.
- **Karakaş F.**, Boylu F., Karaağaçlıoğlu İ.E., Çelik M.S., “Minerals in Paint Industry: Talc Utilization as an Extender Material and Its Effect on Paint Performance”, *XIIth International Mineral Processing Symposium*, October 6-8, 2010, Nevşehir, Turkey, 865-872.
- Karaağaçlıoğlu İ.E., **Karakaş F.**, Boylu F., Çelik M.S., “Characterization and Production of Boron and Mineral Added Cellulosic Insulator”, *XIIth International Mineral Processing Symposium*, October 6-8, 2010, Nevşehir, Turkey, 1035-1042.
- Güven O., **Karakaş F.**, Kaya M.A., Yıldırım H., Çelik M.S., “Preparation of composite materials with colemanite additive on styrene butyl acrylate copolymer latekses”, *Paintistanbul 2010*, September 24-25.2010, Istanbul, Turkey, pp:292-297.
- **Karakaş F.**, Çelik M.S., “Effect of Quantity and Size Distribution Of Calcite Filler On The Quality of Water Borne Paints”, *Processing of Industrial Minerals '10*, February 4-5, 2010, Istanbul, Turkey.
- Karagüzel C., Boylu F., Çinku K., **Karakaş F.**, Çelik M.S., “Different Mechanisms for the Activation Phenomena of Bentonites” *XIV International Clay Conference*, 14-20, June 2009, Castellana Grotte, Italy.
- **Karakaş F.**, Onal G., “The Optimization of Energy Consumption for Grinding of Cement Raw Materials”, *XII Balkan Mineral Processing Congress*, 14-17 June 2009, Bucharest-Romania.
- Acarkan N., Bulut G., Gül A., Kangal O., **Karakaş F.**, Kökkılıç O., Önal G., “Au-Ag Recovery With Flotation From Complex Ores”, *XII Balkan Mineral Processing Congress*, 14-17 June 2009, Bucharest-Romania.
- Bentli İ., Gülgönül İ., **Karakaş F.**, Çelik M.S., “Effects Of Barium Ions On The Flotation Separation Of Na-Feldspar From K-Feldspar”, *XII Balkan Mineral Processing Congress*, 14-17 June 2009, Bucharest-Romania.
- **Karakaş F.**, Güldan G., Ersever G., Erkan İ., Güven O., Çelik M.S., “Use of Industrial Raw Materials in Paint Production”, *7th International Industrial Raw Materials Symposium and Exhibition*, 25-27 February 2009, Kuşadası, pp. 416-424.
- Boylu F., Çinku K., Bulut G., Benli B., Çetinel T., Can M.F., **Karakaş F.**, Perek T., Sirkeci A.A., Gül A., Koral M., Sarioğlu Ş., Yüzer H., Çelik M.S., “Production of Industrial Material from Turkish Bentonites”, *7th International Industrial Raw Materials Symposium and Exhibition*, 25-27 February 2009, Kuşadası, 37-52.

- **Karakaş F.**, Onal G., “Comparison of Ball and Vibratory Mills with Dry Grinding of K-feldspar”, *XI International Mineral Processing Symposium* 21-23 Ekim 2008, Antalya, 63-68.
- Erkan İ., Can M.F., Alp İ., **Karakaş F.**, “Adsorption, Rheology and Electrokinetic Properties of Organo Modified Sodium Bentonites from Reşadiye Region”, *XI International Mineral Processing Symposium* 21-23 Ekim 2008, Antalya, 743-748.
- **Karakaş F.**, Onal G., “Effect of Grinding Conditions on Energy Consumption In Cement Production”, *XXIV International Mineral Processing Congress* 24-28 Eylül 2008, China, 257-261.
- **Karakaş F.**, Erkan İ., Yüzer H., Çelik M.S., “Characterization And Production Of Organo-Bentonites Using Quaternary Amine Reagents”, *XXIV International Mineral Processing Congress* 24-28 Eylül 2008, China, 2034-2041.
- Yüce A.E., Burat F., **Karakaş F.**, Özer M., Gürkan V., Önal G., “Recovery Of Nickel and Iron From Albanian Lateritic Fe-Ni Ore”, *World Mining Congress* 7-11 Eylül 2008, Poland, 149-158.
- Acarkan N., Bulut G., Gül A., Kargal O., **Karakaş F.**, Önal G., “Au-Au Recovery From Complex Pb-Zn Ores”, *World Mining Congress* 7-11 Eylül 2008, Poland, 1.
- **Karakaş F.**, Onal G., “Energy Optimization for Grinding of Cement Raw Materials”, *XII Balkan Mineral Processing Congress* 10-14 Haziran 2007, Delphi, Greece, 87-93.
- Bulut G., Gül A., Perek K.T., **Karakaş F.**, Acarkan N., Önal G., “A Flotation Study with Ancient Copper Slag”, *XII Balkan Mineral Processing Congress* 10-14 Haziran 2007, Delphi, Greece, 715-719.

Ulusal Bildiriler

- Ateşok G., Özer M., Burat F., **Karakaş F.**, “Teknolojiden Yararlanarak Bir Gelecek Kurmak-Temiz Kömür Teknolojilerinde Yeni Boyutlar”, *Türkiye 10.Enerji Kongresi*, 27-30 Kasım 2006, 387-399.
- Ateşok G., Dinçer H., Burat F., **Karakaş F.**, Özer M., “Çevresel Sürdürülebilirliğe Doğru Kömürün Kullanımı”, *Türkiye 10.Enerji Kongresi*, 27-30 Kasım 2006, İstanbul, 21-33.
- Can M.F., Erkan İ., Yıldız E., **Karakaş F.**, “Setil Pridinyum Klorür (CPC) Monohidrat ile Modifiye edilmiş Na-Bentonitlerden Hidrofilik Organokil Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu” *XIII.Ulusal Kil 2007 Sempozyumu* 12-14 Eylül 2007. Isparta, Türkiye, 365-376.