



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FENOLİK ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ,
UYGULAMALARI VE KARAKTERİZASYONU**

**Kimya Müh. Onur Mükrim BALCI
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

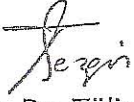
**Danışman
Yard. Doç. Dr. Tülin Banu İYİM**

Ağustos, 2007

İSTANBUL

Bu çalışma 21/09/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

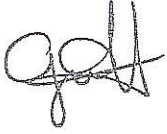
Tez Jürisi



Yard. Doç. Dr. Tülin Banu İyim
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
(Danışman)



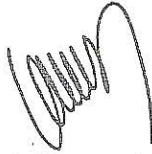
Prof. Dr. Saadet Pabuccuoğlu
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
(Üye)



Doç. Dr. Gülten Gürdağ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
(Üye)



Doç. Dr. Gamze Güçlü
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
(Üye)



Doç. Dr. İrfan Kızılcıklı
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
(Üye)

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca, bilgi ve denetimleri ile beni yönlendirip, hiçbir konuda benden desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Tülin Banu İyim'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım boyunca bilgilerini benimle paylaşıp, yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Saadet Pabuccuoğlu başta olmak üzere, Sayın Doç. Dr. Gamze Güçlü, Sayın Arş. Gör. Serkan Emik ve tüm Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Analizlerim sırasında büyük yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. İsmail Boz'a ve Sayın Yard. Doç. Dr. Gülin Pozan'a teşekkür ederim.

Ayrıca deneysel çalışmalarımda sağladığı kimyasal maddeler ile bana destek veren Sayın Kimya Yüksek Mühendisi Mehmet Emre'ye teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca benden hiçbir zaman sevgi ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ağustos, 2007

Onur Mükrim Balcı

İÇİNDEKİLER LİSTESİ

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER LİSTESİ	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ	VII
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	2
2.1. FENOL-FORMALDEHİT REÇİNELERİ	2
2.2. ALKALİ VE ASİT KATALİZÖR KULLANILARAK HAZIRLANAN FENOL-FORMALDEHİT REÇİNELERİ	6
2.2.1. Alkali Katalizör ile Hazırlanan Polimerler	8
2.2.2. Asit Katalizör ile Hazırlanan Polimerler.....	11
2.2.3. Fazla Oranda Orto Pozisyonunda Metilen Köprüsü İçeren Fenol-Formaldehit Polimerleri..	17
2.3. KİL MİNERALLERİ.....	17
2.3.1. Kil Minerallerinin Tanımı.....	17
2.3.2. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı	18
2.3.3. Kimyasal Kompozisyon.....	20
2.3.4. Karakteristik Özellikler	21
2.4. BENTONİT	24
2.4.1. Bentonitin Kristal Yapısı	25
2.4.2. Bentonitlerin Karakteristik Özellikleri	26
2.4.3. Bentonitlerin Kullanım Alanları	27
2.4.4. Türkiye Bentonit Yatakları	28
2.5. ORGANO KİLLER	28
2.6. SİLİKA	29
2.6.1. Silikaların Oluşumu (Kristal Yapısı)	29

2.7. KAOLİN	30
2.7.1. Kaolinin Kristal Yapısı	30
2.7.2. Görünüm	30
2.7.3. Kimyasal Bileşim	30
2.7.4. Bulunuşu	31
2.7.5. Kullanım Alanları	31
2.7.6. Türkiye Kaolin Yatakları	31
2.8. NANOKOMPOZİTLER	31
2.8.1. Nanokompozit Türleri	33
2.8.2. Polimer-Kil Nanokompozitleri	34
2.8.3. Polimer-Kil Nanokompozit Çeşitleri	34
2.8.4. Polimer/Kil Nanokompozitleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	37
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	40
3.1. KİMYASAL MADDELER	40
3.2. ANALİZDE KULLANILAN YÖNTEMLER VE CİHAZLAR	42
3.2.1. Yöntemler	42
3.2.2. Cihazlar	43
3.3. DENEYSSEL YÖNTEMLER	44
3.3.1. Fenolik Reçinelerin Üretimi	44
3.3.2. “Yüksek orto” Novolak ve Resol Reçinelerinin Saflaştırılması	45
3.3.3. Novolak-Kil ve Resol-Kil Nanokompozit Harmanlarının Hazırlanması	45
3.3.4. Novolak-Kil Nanokompozit Harmanlarından Yüzey Örtü Filmlerinin Hazırlanması ve Karşıt Bağlanması	45
3.3.5. Resol-Kil Nanokompozit Harmanlarından Yüzey Örtü Filmlerinin Hazırlanması ve Karşıt Bağlanması	46
3.3.6. Yüzey Örtü Testlerinin Yapılması	46
4. BULGULAR.....	50
4.1. “YÜKSEK ORTO” NOVOLAK REÇİNESİNİN HAZIRLANMASI.....	50
4.2. RESOL REÇİNESİNİN HAZIRLANMASI	50
4.3. “YÜKSEK ORTO” NOVOLAK-KİL NANOKOMPOZİT HARMANLARININ HAZIRLANDIĞI DENEMELER	51
4.4. RESOL-KİL NANOKOMPOZİT HARMANLARININ HAZIRLANDIĞI DENEMELER	52

5. TARTIŞMA VE SONUÇ	53
5.1. FENOLİK REÇİNELERİN HAZIRLANMASI	53
5.2. FENOLİK REÇİNE-KİL NANOKOMPOZİT HARMANLARININ HAZIRLANMASI	55
5.3. FENOLİK REÇİNE-KİL NANOKOMPOZİT HARMANLARINDAN YÜZEY ÖRTÜ FİMLERİNİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	57
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	86

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Asidik Şartlar Altında Gerçekleşen Reaksiyon.....	7
Şekil 2.2 Bazik Şartlar Altında Gerçekleşen Reaksiyon.....	7
Şekil 2.3 Asit ve Alkali Katalizörler ile Oluşan Ürünlerin Şematik Gösterimi	8
Şekil 2.4 Alkali Katalizör ile Hazırlanan Polimerler	9
Şekil 2.5 Metilen Köprülerinin Oluşumu	10
Şekil 2.6 a) Olgunlaşmış Son Yapı b) Metilen Eter Bağı İçeren Olgunlaşmış Yapı.....	10
Şekil 2.7 Asit Katalizör ile Hazırlanan Polimerlerin Elektrofilik Süstitüsyon Reaksiyonu	11
Şekil 2.8 Asidik Ortamda Metilol Fenollerin Oluşumu ve Benzilik Karbonyum İyonlarına Dönüşümü	12
Şekil 2.9 Dihidroksidifenil Metanların Oluşumu	12
Şekil 2.10 Asit Katalizörle Hazırlanmış Novolak Fenol-Formaldehit Ön Polimerlerinin Şematik Gösterimi.....	13
Şekil 2.11 Sekonder ve Tersiyer Benzil Aminler	14
Şekil 2.12 Olgunlaştırılmış ve Çapraz Bağlanmış Novolak Reçineleri	14
Şekil 2.13 Hekzametilentetramin ve Novolak Arasındaki Reaksiyon Sonucu Oluşan Yapı.....	15
Şekil 2.14 Bir tane oktahedral hücre.....	18
Şekil 2.15 Oktahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka	19
Şekil 2.16 Bir tane tetrahedral hücre.....	19
Şekil 2.17 Tetrahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka.....	19
Şekil 2.18 2:1 tipi kil minerallerinin şematik görünüşü [43]	36
Şekil 2.19 Alkil amonyum iyonunun tabakalı killerde farklı tabakalar halinde yönlendiği [47]	36
Şekil 2.20 Organik olarak modifiye killerin polimerik öncül gruplar ile etkileşimi [47]	36
Şekil 2.21 Polimer ve tabakalı killerin etkileşimi sonucu olabilecek kompozit yapılar	37
Şekil 3.1 Organokilin FTIR Spektrumu	41

Şekil 5.1 “Yüksek orto” Novolak Reçinesine Ait TGA Eğrisi	54
Şekil 5.2 Resol Reçinesine Ait TGA Eğrisi	54
Şekil 5.3 N5B Ürünü ve Saf Bentonitin XRD Eğrileri	55
Şekil 5.4 R5B Ürünü ve Saf Bentonitin XRD Eğrileri	56
Şekil 5.5 R10B Ürünü ve Saf Bentonitin XRD Eğrileri	56
Şekil 5.6 Novolak ve N1K Nanokompozit Filmlerine Ait TGA Eğrileri	58
Şekil 5.7 Resol ve R5K, R5B, R5S, R5O Nanokompozit Filmlerine Ait TGA Eğrileri	59

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Kil minerallerinin sınıflandırılması	20
Tablo 3.1 Bentonit, Silika ve Kaolinin Kimyasal Bileşimleri	41
Tablo 4.1 “Yüksek orto” Novolak-Kil Nanokompozit Harmanlarının Bileşimleri	51
Tablo 4.2 Resol-Kil Nanokompozit Harmanlarının Bileşimleri	52
Tablo 5.1 N ve N1K Nanokompozit Filmlerinin Termal Özellikleri.....	58
Tablo5.2 R, R5K, R5S, R5B ve R5O Nanokompozit Filmlerinin Termal Özellikleri ..	59
Tablo 5.3 Paraformaldehitle Karşıt Bağlanmış Novolak-Kil Nanokompozit Filmlerinin Kuruma Derecesi, Sertlik ve Adezyon Değerleri	61
Tablo 5.4 Paraformaldehitle Karşıt Bağlanmış Novolak-Kil Nanokompozit Filmlerinin Darbe Dayanımı ve Aşınma Dayanımı Değerleri.....	63
Tablo 5.5 Hekzametilentetramin ile Karşıt Bağlanmış Novolak-Kil Nanokompozit Filmlerinin Kuruma Derecesi, Sertlik ve Adezyon Değerleri	65
Tablo 5.6 Hekzametilentetramin ile Karşıt Bağlanmış Novolak-Kil Nanokompozit Filmlerinin Darbe Dayanımı ve Aşınma Dayanımı Değerleri.....	66
Tablo 5.7 Hekzametilentetramin ile Karşıt Bağlanmış Novolak-Kil Nanokompozit Filmlerinin Su Dayanımları	68
Tablo 5.8 Hekzametilentetramin ile Karşıt Bağlanmış Novolak-Kil Nanokompozit Filmlerinin Çözücü Dayanımları	70
Tablo 5.9 Hekzametilentetramin ile Karşıt Bağlanmış Novolak-Kil Nanokompozit Filmlerinin Asit Dayanımları.....	71
Tablo 5.10 Resol-Kil Nanokompozit Filmlerinin Kuruma Derecesi, Sertlik ve Adezyon Değerleri	72
Tablo 5.11 Resol-Kil Nanokompozit Filmlerinin Darbe Dayanımı ve Aşınma Dayanımı Değerleri	73
Tablo 5.12 Resol-Kil Nanokompozit Filmlerinin Su Dayanımları	76
Tablo 5.13 Resol-Kil Nanokompozit Filmlerinin Çözücü Dayanımları	77
Tablo 5.14 Resol-Kil Nanokompozit Filmlerinin Asit Dayanımları.....	78

ÖZET

FENOLİK ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ, UYGULAMALARI VE KARAKTERİZASYONU

Nanokompozit malzemeler nano boyutlarda parçacık içeren dolgu maddeli malzemelerdir.

Polimer-kil nanokompozitleri son yirmi yıldır ve yakın gelecekteki en ilgi çekici malzeme gruplarından birisidir. Bu malzeme grubu üstün özellikleri ve bu özelliklerin ucuz bir güçlendirici malzemenin çok düşük miktarlarda kullanımıyla elde edilebilmesi nedeniyle çok tercih edilmekte ve bu konudaki çalışmalar giderek artmaktadır.

Bu çalışmada fenolik reçine (“yüksek orto” novolak ve resol tipte) ve kil (silika, kaolin, bentonit ve organokil) kullanılarak nanokompozit harmanlar hazırlanmış, elde edilen bu harmanlardan hazırlanan nanokompozit filmlerinin yüzey örtü özellikleri incelenmiştir. Ayrıca bu şekilde hazırlanan nanokompozit filmlerin ısıl dayanımları incelenerek kil ilavesinin, fenolik reçinelerin ısıl dayanımına olan katkıları araştırılmıştır.

SUMMARY

THE PREPARATION OF PHENOLIC BASED NANOCOMPOSITES; CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS

Nanocomposite materials are a class of composite materials that contain relatively small amount of nanometer-sized particles.

Polymer/clay nanocomposites belong to one of the most interesting material group that have been studied in the past few decades, and are being studied widely nowadays. It seems that they will be studied for years in the future. Since the excellent properties of these materials, which is achieved by using very low amounts of a cheap reinforcement material, increases the interest on these materials everyday.

In this study, nanocomposite blends were obtained by blending a phenolic resin (“high orto” novolac and resol type) as matrix and a clay type (silica, kaolen, bentonite and organoclay) as reinforcement. Surface coating properties of these nanocomposite blends and their thermal properties were investigated. The affects of the kind and amount of the clay on the composite material were also investigated.

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, son yıllarda ilgi duyulan bir konu haline gelen nanokompozitlerin, polimer alanındaki bir uygulaması incelenmiştir. Fenolik reçineler ticari olarak üretilen en eski polimerlerdendir. Günümüzde hala boyutsal kararlılıkları, kimyasal dayanımları ve düşük üretim maliyetleri gibi nedenlerinden dolayı çok yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Fenolik reçineler ısı yalıtım malzemesi, kalıplama tozu, laminat, kompozit malzemeler, bağlayıcılar, yüzey kaplayıcıları olarak kullanım alanı bulurlar. Ancak mekanik ve termal özellikleri bu reçinelerin kullanımlarını bir miktar sınırlar. Diğer yandan son yıllarda organik-anorganik nanokompozitler iki bileşenin avantajlarını bünyesinde topladıkları için çok ilgi çekici bir malzeme haline gelmişlerdir. Bu şekilde hazırlanan nanokompozit ya da kompozit malzeme üstün özellikler taşıyabilmektedir. Bu amaçla sınırlı mekanik ve termal özelliğe sahip fenolik reçinelerin bu özelliklerini iyileştirebilmek için, son yıllarda fenolik reçine-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasına yönelik çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

Bu tez çalışmasında fenolik reçine-kil nanokompozitlerini elde etmek için, öncelikle “yüksek orto” novolak ve resol tipinde olan bu fenolik reçineler elde edilmiş ve daha sonra bu reçineler dört farklı tipte (bentonit, silika, organokil ve kaolin) kil ile % 1-10 oranlarında harmanlanarak fenolik reçine-kil nanokompozit/kompozit ürünler hazırlanmıştır. Elde edilen bu harmanlardan filmler hazırlanarak, bu filmlerin yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. FENOL-FORMALDEHİT REÇİNELERİ

Fenolik reçineler fenoller ile aldehitlerin asidik veya bazik bir katalizör kullanılarak kondenzasyon reaksiyonundan elde edilen, geniş çapta kullanım alanına sahip en eski polimer maddelerdendir.

Fenoller ile aldehitlerin hiçbir katalizör kullanılmadan yok denecek kadar az, katalizör kullanılarak kolaylıkla reaksiyona girdiği, 19.y.y.'da birçok araştırmacı tarafından incelenmiş ve reaksiyon şartlarına göre çeşitli sonuçlar elde edilmiştir. Bu alandaki ilk bilimsel çalışmalar 1872 yılında Adolf Baeyer [1] tarafından, fenol ve asetaldehitin asidik katalizörlü reaksiyonundan yapısı kesin olarak aydınlatılmayan reçinemi bir kütle elde edilmesiyle başlamıştır. 1899 yılında Arthur Smith [2] fenolik reçine için ilk patente sahip olmuş ve olgunlaştırılmış döküm reçinesi için ve bunun sert kauçukta kullanılması hakkında bir metod ileri sürmüştür. Bundan sonra ticari amaçla kullanılmak üzere ilk girişimler birbirini izlemiştir. Leo H. Baekeland [3], daha önceleri bu konuda birçok araştırma yapmış olmasına rağmen, ancak 1905-1909 yılları arasında fenolik reçine endüstrisinin hızla gelişmesini sağlayan birçok temel reçineyi ortaya koymuş, bu konudaki ilk patentini 1906 yılında alarak, daha sonraki yıllarda, bu polimerler ile ilgili 400'den fazla patente sahip olmuştur. Bunları izleyen çalışmalarda alkali katalizör kullanılarak hazırlanan Bakalit reçine ve fenolden daha az miktarda formaldehit kullanılarak ve asit katalizörlerle hazırlanan termoplastik tipte ürünler elde edilmiştir. Baekeland, Thurlow [4] ile birlikte yapmış olduğu çalışmalarda bu termoplastik tipteki fenol-formaldehit reçinesini Novolak olarak adlandırırken, formaldehit fazlasıyla ve asit veya alkali katalizör kullanılarak yapılan reaksiyondan elde edilen ürünün ısıtıldığı zaman reaksiyona girdiğini ancak yalnız alkali katalizör kullanıldığında reaksiyonun kontrol edilebilir olduğunu belirtmişlerdir. Böylece ısı ile sertleşebilen, termoset tipte olan bu reçinelere Bakalit adı verilmiştir.

Günümüzde fenol-formaldehit reçineleri tiplerine bağlı olarak başlıca, termoset döküm ve kalıplama tozu olarak, ısı izolasyon bağlayıcısı, çeşitli alanlarda aşındırıcı bağlayıcı olarak, fren ve debriyaj balatalarında, dayanıklı levha yapımında ve dolayısıyla kontra plak ve formika sanayisinde aynı zamanda yapıştırıcı olarak, organik elyaf, cam elyafı ve döküm kumu bağlayıcısı olarak, genellikle süstitüye fenollerle hazırlanmış bazı tipleri daima eriyebilen ve çözünebilen tipte olduklarından kuruyan yağlarla modifiye edilmiş olarak yüzey örtü maddeler ve vernik alanında, ayrıca sülfone fenol-formaldehit reçineleri halinde deri sanayisinde tanınleme maddesi olarak ve iyon değiştirici reçine olarak, bazı tip fenol-formaldehit reçineleri ise termoplastik bazı bileşiklerde antioksidan olarak ve buna benzer çok çeşitli alanlarda gerek düşük maliyet ve gerekse hızlı bir olgunlaşma ile iyi bir kimyasal dayanıklılık gibi üstün özelliklere sahip olması nedeniyle çok kullanılmaktadır.

Fenolik reçinelerin hazırlanmasında fenol olarak krezol, ksilenol, p-tersiyerbutil fenol, p-fenil fenol gibi alkil süstitüye fenoller ve resorsinol kullanıldığı gibi, daha çok fenol, aldehit olarak ise az miktarda asetaldehit, furfural ve butir aldehit kullanılsa da önemli miktarda ticari değere sahip ürün vermesinden dolayı formaldehit kullanılmaktadır.

Fenol-aldehit reaksiyon ürünleri, üretim tipine göre, suda çözünebilen düşük moleköl ağırlıklı reçineler, organik çözücülerde çözünebilen orta moleköl ağırlıklı reçineler ve katı haldeki yüksek moleköl ağırlıklı reçineler olabilirler. Ticari kullanımda ise organik çözücü veya suda çözünmüş haldeki çözeltiler halinde veya toz haline getirilmiş katı olarak veya toz reçinenin dolgu maddeleriyle modifiye edilmiş şekilleri halinde bulunmaktadırlar. Birçok fenolik reçine ısı ile sertleştirilebilir yani termoset halde olduğu gibi bir kısmı da heksametilentetramin ilavesiyle sertleştirilebilen termoplastik haldedir.

Kontrol edilebilen bir termoset reaksiyon başlıca üç basamak halinde ele alınabilir. Birinci basamak; düşük moleköl ağırlıklı likit halde veya suyu uzaklaştırıldığında katı halde olan basit organik çözücülerde çözünebilen, eritilebilen A-basamak polimeri olarak adlandırılan ürünün elde edildiği A-basamak polimerizasyonu, ikinci basamak; katı halde çözünmeyen fakat çözücülerle şişebilen, erimeyen ancak ısıtma ile yumuşayabilen ve B-basamak polimeri olarak adlandırılan, hafifçe çapraz bağlanmış

haldeki bir ürünün elde edildiği B-basamak polimerizasyonu, üçüncü basamak ise; B-basamak polimerinin yüksek derecede çapraz bağlanmasını sağlamak üzere daha ileri derecede reaksiyona girmesi ile eritilemeyen, çözünmeyen, ısı ile yumuşamayan veya çözücülerle yumuşatılmayan C-basamak polimeri olarak adlandırılan ürünün meydana geldiği C-basamak polimerizasyonudur. Bazı durumlarda B-basamak polimerleri özellikle tercih edilmektedir. Genel olarak diğerlerine göre düşük molekül ağırlıklı olan A-basamak reaksiyonları genellikle ön polimerler veya birinci basamak polimerleri dolayısıyla ön polimerizasyon reaksiyonları, B ve C basamak reaksiyonları ise daha çok ikinci basamak polimerizasyon reaksiyonları veya sertleştirme/olgunlaştırma reaksiyonları olarak verilmektedirler.

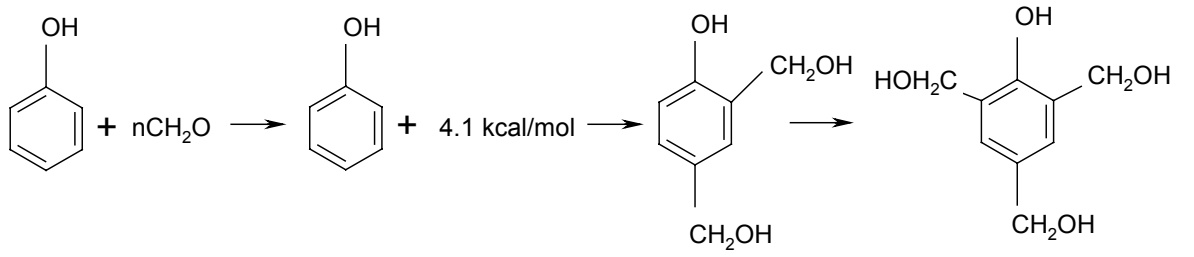
Fenol ile formaldehit arasındaki reaksiyonlar Kienle'nin [5] ortaya koyduğu üç esasa göre olmaktadır:

1. Reaksiyona giren moleküller birden fazla reaktif grup içerdiğinde yüksek molekül ağırlıklı organik bileşikler meydana gelir.
2. Moleküller arası bağlanma herhangi iki serbest reaktif ucun teması ihtimaline göre ilerlemektedir.
3. Reaksiyona giren moleküllerin boyut, şekil ve reaktif uçların pozisyonu oluşan polimerin, sertlik, esneklik gibi fiziksel özelliklerini belirlemektedir.

Formaldehitin fonksiyonalitesi 2, fenolün ise 3 olup, hidroksil grubuna göre bir para, iki orto pozisyonunda reaksiyona girmektedir. İki meta pozisyonuna ise reçine reaksiyonlarında genellikle rastlanılmayıp, sadece etkin şartlarda reaksiyona girdiği görülmüştür. Bu pozisyonlar bu nedenle aktif olmayan pozisyonlar olarak kabul edilmektedirler. Böylece fenol ve formaldehit üç boyutlu, çapraz bağlanmış yapı meydana getirecek şekilde reaksiyona girerler.

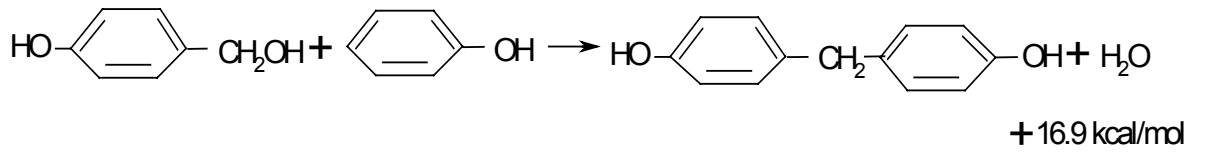
Fenolik reçinelerin oldukça karışık olan kimyası Martin [6] tarafından iyi bir şekilde açıklığa kavuşturulmuş olup, fenolik reçinelerin genel davranışı, şu üç ana reaksiyon göz önüne alınarak daha iyi bir şekilde anlaşılabilmiştir.

1. Hidroksi Metilasyon



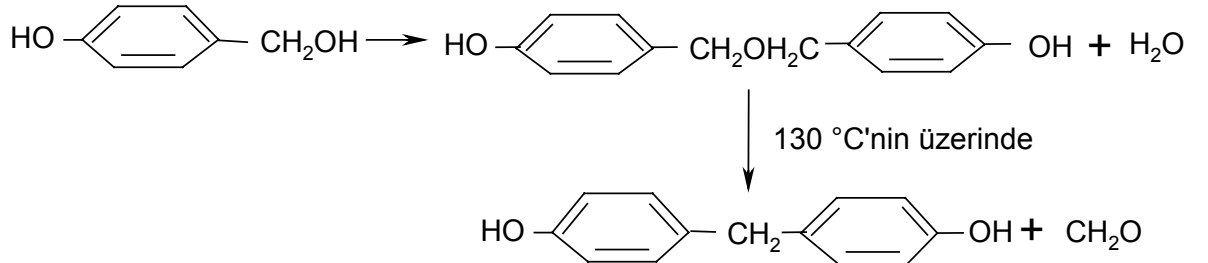
(2.1)

2. Metilen Köprüsü Oluşumu



(2.2)

3. Eter Oluşumu



(2.3)

Fenolik reçinelerin oluşumunu sağlayan bu reaksiyonlar, reaksiyon sıcaklığı ve zamanındaki değişimler, kullanılan başlangıç maddelerinin hepsinin birden veya yavaş yavaş ilavesi ve bu maddelerin mol oranlarının değişmesi, katalizör olarak özel bir asit veya alkali kullanılması ve katalizör pH'ının değiştirilmesi, özel bir fenol veya aldehit kullanılması, reaksiyon esnasında veya sonra modifiye edicilerin kullanılması gibi birçok değişik şartlar altında üretimi gerçekleştirerek elde edilen son ürüne istenilen özellikleri kazandırarak kontrol edilir ve yönlendirilebilir.

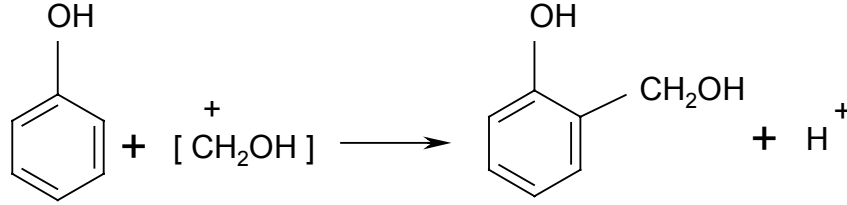
2.2. ALKALİ VE ASİT KATALİZÖR KULLANILARAK HAZIRLANAN FENOL-FORMALDEHİT REÇİNELERİ

Fenol ile formaldehit arasında reaksiyonun başlaması için mutlaka bir katalizöre ihtiyaç vardır. Buna göre fenol-formaldehit reçinelerinin kondenzasyon reaksiyonlarında asidik veya bazik bir katalizör kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra formaldehitin fenole mol oranının birden büyük ya da küçük olmasına göre polimerizasyon reaksiyonunda iki durum söz konusudur. Polimerizasyon reaksiyonunda pH'ı düşürmek için asit katalizör ilave edilebilir. Düşük pH değerlerinde reaksiyon çok hızlı olup, $[H^+]$ ile orantılıdır. Pratik olarak pH 0.5-1.5 arasındadır. pH'ı yükseltmek için alkali ilave edilebilir. Alkaliliğin artmasının etkisi ile reaksiyon hızlanır. Başlıca iki alkali aralığı belirtilmiş olup, bunlar orta pH aralığı olan 4-7 ile gerçek alkali aralığı olan 7-11'dir. pH 11'in üzerine çıktığında gerekli alkali miktarı katalizör miktarını geçeceğinden ve alkali miktarının molar oranlarda kalması istenildiğinden ilave bazı faktörler ortaya çıkmaktadır. Eğer alkali ile katalizlenmiş bir fenol-formaldehit karışımı 1 mol fenole 1 veya 1'den fazla formaldehit içeriyorsa termoset tipte bir reçine oluşumu için gerekli bileşen ve fonksiyonaliteye sahip olduğundan bu karışımdan tek adım reçinesi adı verilen termoset bir reçine elde edilir. Bu reçineye A-basamak halinde "Resol" adı verilmektedir. Böyle bir karışım asit ile katalizlendiğinde [7,8] kontrol edilemeyen bir ürün elde edilir. Ancak alkali ile katalizlendiğinde kontrol edilebilen bir reçine oluşur. Eğer reaksiyon karışımı 1 mol fenole 1 molen daha az formaldehit içeriyorsa, reaksiyon için yeterli fonksiyonaliteye sahiptir, fakat termoset reçine elde edebilmek için yeterli miktarda bağlanma meydana getirecek bileşene sahip değildir. Oran aynı kalmak üzere ve katalizör asidik olduğunda elde edilen ürün "Novolak" adı verilen termoplastik bir reçinedir. Bu tipteki reçine ancak çapraz bağlanma reaktifi kullanılarak termoset hale getirilebilir.

Asidik veya alkali katalizörler kullanılarak farklı iki şekilde oluşan birinci basamak fenol-formaldehit polimerlerinin kondenzasyon reaksiyonları fenol açısından ele alınırsa, her iki durumda da aromatik elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları olarak

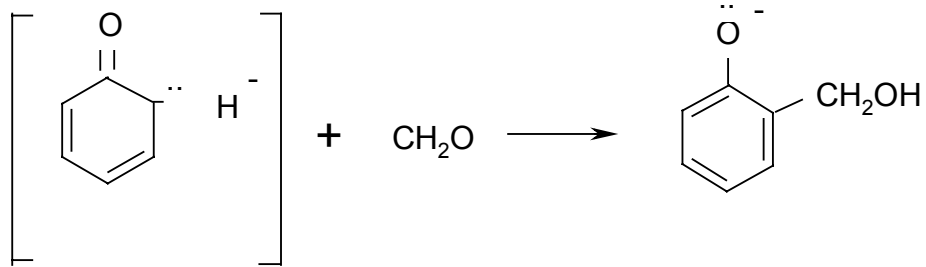
düşünülmelidir. Formaldehit açısından ise her iki reaksiyon da karbonil katılma-sübstitüsyon reaksiyonları olarak düşünülmektedir.

Asidik şartlar altındaki reaksiyon, aromatik halka üzerindeki bir pozisyonun karbonyum iyonu tarafından işgal edilmesini kapsayan bir mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir.



Şekil 2.1 Asidik Şartlar Altında Gerçekleşen Reaksiyon

Bazık şartlar altındaki reaksiyon ise, kinon tipindeki karbaniyonun oluşumu ve formaldehite ilavesi şeklinde olmaktadır.

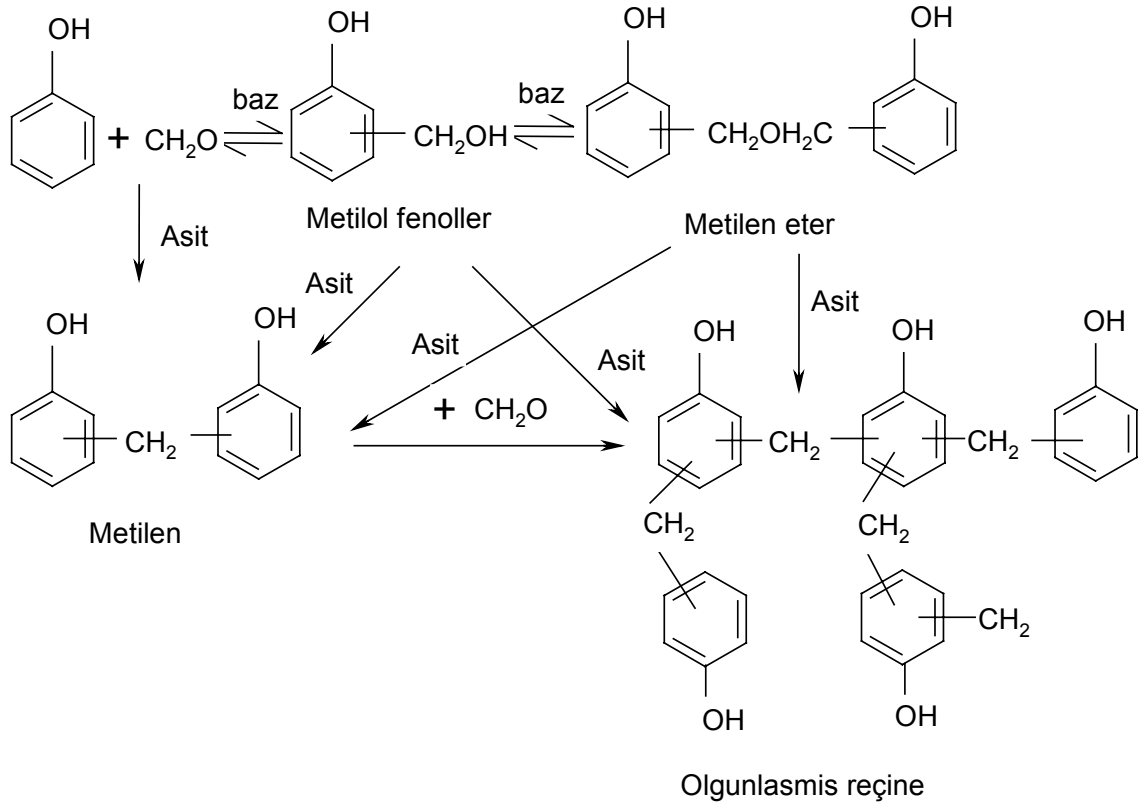


Şekil 2.2 Bazık Şartlar Altında Gerçekleşen Reaksiyon

Gerek asit katalizörle ve gerekse alkali katalizörle yapılan birinci basamak polimerizasyon reaksiyonları esas olarak birbirlerine benzemektedirler. Yukarıda verilen formüllerle de belirtildiği gibi her iki reaksiyonda da fenol alkollerini adı verilen o- ve p-metilol fenollerin oluşumu gerçekleşmektedir. Ancak bu iki reaksiyon kullanılan katalizörün tipine bağlı olarak şöyle farklılıklar gösterebilir:

Asidik şartlar altında birinci reaksiyonda belirtilen monomerik metilol türevleri çok küçük konsantrasyonlarda sadece geçici bir süre için ortamda bulunan ara ürünler olarak düşünülmelidir. Alkali şartlar altında ise ikinci reaksiyonda belirtilen, monomerik ve dimerik metilol türevleri stabil ve reaksiyonun herhangi bir anında ortamdaki ayrılabilen ürünlerdir. Bu yapılar adım büyüme polimerizasyon reaksiyonlarının uygulamasında ön polimerler olarak yardımcı olmaktadır.

Fenol ve formaldehitin asit veya alkali katalizörler ile reaksiyonlarından oluşan ürünlerin içerdiği başlıca gruplar ve son ürün olan olgunlaşmış yapıyı genel olarak şu şekilde özetleyebiliriz:

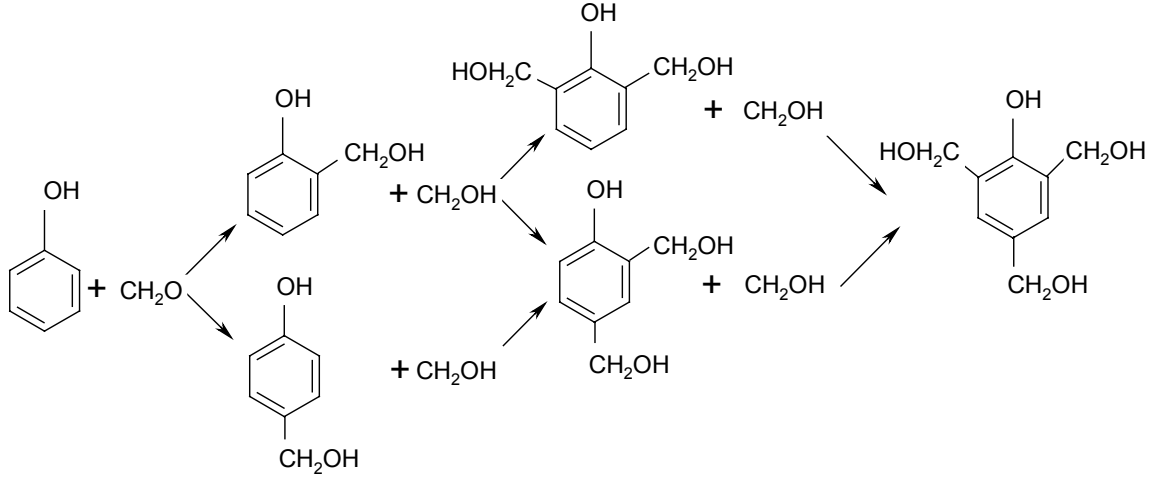


Şekil 2.3 Asit ve Alkali Katalizörler ile Oluşan Ürünlerin Şematik Gösterimi

2.2.1. Alkali Katalizör ile Hazırlanan Polimerler

Daha önce de belirtildiği gibi, 1 mol fenol için 1 veya daha fazla mol formaldehit ve alkali katalizör kullanıldığında, meydana gelen reaksiyonda kontrol edilebilir tek adım

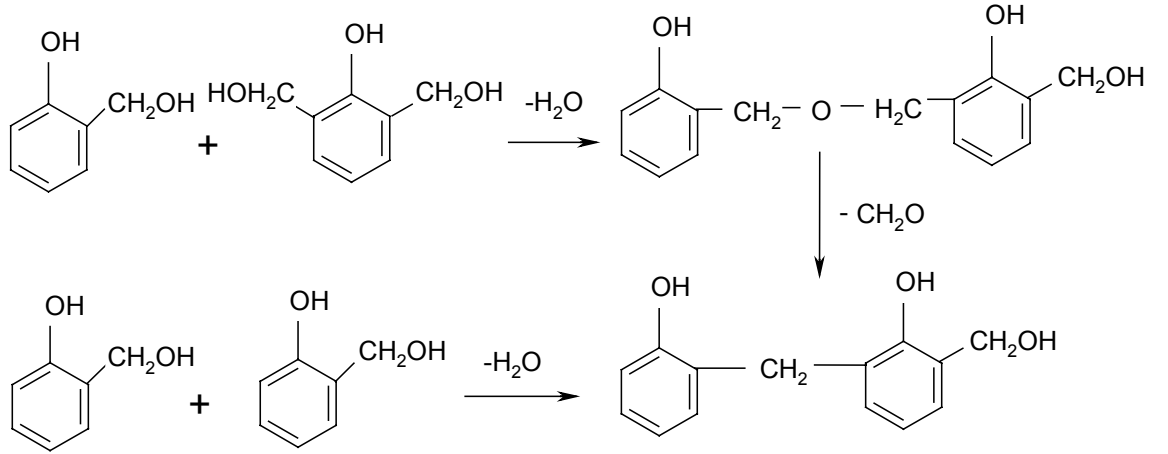
reçinesi adı verilen resol tipte bir fenol-formaldehit polimeri elde edilmektedir. $\text{pH} > 8$ değerlerinde fenol ile formaldehit arasındaki mümkün olabilen başlangıç reaksiyonları şu şekilde özetlenebilir:



Şekil 2.4 Alkali Katalizör ile Hazırlanan Polimerler

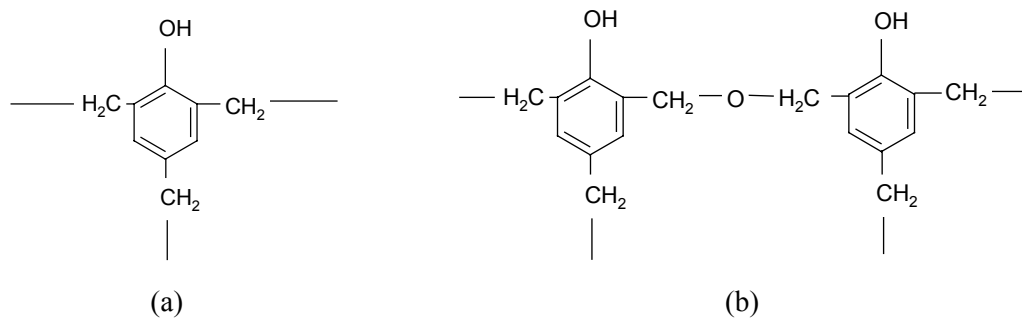
$\text{pH} 7-11$ arasında fenol çekirdeğinin para pozisyonu, iki orto pozisyonu kadar reaktif değildir [9]. Bundan dolayı başlangıç reaksiyonlarının ilk adımında orto metilol fenoller para metilol fenollerden daha fazla oluşmaktadır. Oluşan metilol fenol moleküllerinin formaldehite karşı reaktiviteleri fenole karşı olan reaktivitelerinden daha fazla olduğundan, formaldehitin o,o-dimetilol fenol meydana getirmek üzere o-metilol fenole katılma hızı ve o,p-dimetilol fenol meydana getirmek üzere p-metilol fenole katılma hızı, fenole katılma hızından 1-1.5 misli daha fazladır.

Dimetilol fenollerin meydana gelmesinde p-metilol türevinin, o-metilol türevine göre daha az reaktif olmasına karşılık, o,p-dimetilol fenol, trimetilol fenollerin meydana gelmesinde, o,o-dimetilol fenollere göre daha fazla reaktiftir. Bu şekilde meydana meydana gelen fenol alkollerini veya metilollenmiş fenollerin ısıtılmalarıyla, $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında kondenzasyonla metilen eter bağları meydana gelmekte, daha yüksek sıcaklıklarda stabil olmayan bu bağlar bozularak tekrar metilen köprülerini oluşturmaktadırlar.



Şekil 2.5 Metilen Köprülerinin Oluşumu

Fenol ile formaldehitin alkali ile katalizlenmiş reaksiyonundan elde edilen birinci basamak polimeri olan resollerde bifonksiyonel olan formaldehit miktarı fazla olduğundan ve trifonksiyonel olan fenol ile çok kolaylıkla kendiliğinden reaksiyona gireceğinden, başlangıçta oluşan monomer ve dimerlerin daha ileri derecede ısıtma ile reaksiyona girmeleri sonucunda, bu reçineler hiçbir yardımcı kimyasal çapraz bağlanma reaktifi ilave edilmeden kolaylıkla olgunlaşmaktadırlar. Reaksiyon durdurulmazsa polimer molekülünde meydana gelen karşıt bağlanma sonucunda jel halinde yapılar elde edilir. Böylece termoset bir fenolik reçinenin olgunlaşmasında reçine molekülleri çapraz bağlarla bağlanarak molekül ağırlığı da yeterli derecede yüksek bir değere ulaşır. Olgunlaşmış son yapı ve metilen eter bağı içeren olgunlaşmış yapı şematik olarak şu şekilde gösterilebilir:



Şekil 2.6 a) Olgunlaşmış Son Yapı b) Metilen Eter Bağı İçeren Olgunlaşmış Yapı

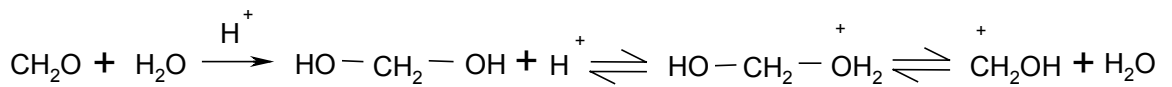
Yukarıda da belirtildiği gibi, resoller, metilol ve bir kısım metilen eter fenollerin bir karışımı ve ısıtılma ile reaksiyonun kendiliğinden ilerlemesi sonucu olgunlaşan polimerler olarak tanımlanmakta ve “tek-adım” reçinesi adını almaktadırlar.

Bunların üretimleri ve kullanılan reaktörler novolakların üretimi ile hemen hemen aynı şekilde olup, reaksiyon şartlarında reçine tipinden dolayı bazı farklanmalar mevcuttur. Şöyle ki; reaksiyon sıcaklığı vakum altında 60 °C’den düşük, atmosfer basıncında ise 102 °C’dir. Süre ise 1-3 saat arasında olup vakum dehidratasyonu daima 100 °C’nin altında olmalıdır. Çünkü pH 4-7’den daha yüksek ise, çok düşük molekül ağırlıklı ve suda çözünebilen reçinelerin üretiminde, ürün çok sayıda metilol grubu içerdiğinden ve bunların bu esnada reaksiyona girmeleri çok kolaylıkla olduğundan jellenme ihtimali çok fazladır. Bu nedenle bunların üretimi çok kontrollü olmalı, reaksiyon süresi dikkatle seçilirken sıcaklık da mümkün olduğu kadar düşük ve 50 °C’nin altında olmalıdır.

2.2.2. Asit Katalizör ile Hazırlanan Polimerler

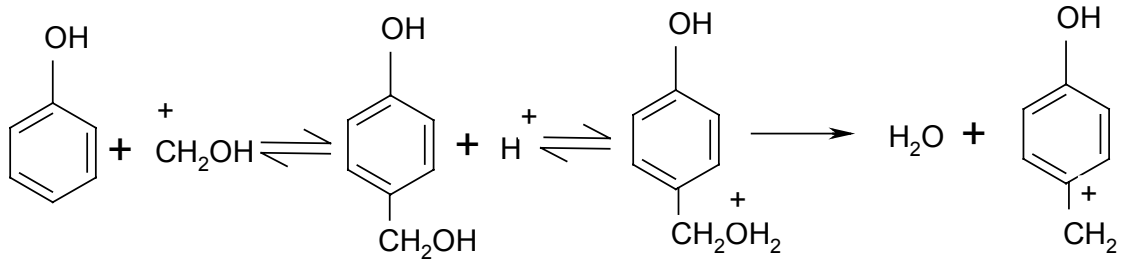
Daha öncede belirtildiği gibi, 1 mol fenole 1 molden daha az formaldehit alınarak ve asit katalizör kullanılarak novolak tipte fenol-formaldehit reçinesi elde edilmektedir.

Tek-adım reçinelerinden farklı olarak novolak reçineleri tamamlanmış bir reaksiyonu temsil ettikleri gibi, formaldehitin tamamı reaksiyona girdiğinde molekül ağırlığını büyütme için reaksiyonu kendi kendine veya ısı uygulama suretiyle devam ettirmek mümkün değildir. Bu durum ancak CH₂O ilavesi ile sağlanabilir. Novolak reçinelerinin reaksiyon kinetiği üzerinde yapılmış olan çalışmalarla [10], hidrojen iyonunun fenol ile formaldehit arasındaki reaksiyonun başlangıcında etkin bir katalizör olduğu gösterilmiştir. Reaksiyon mekanizması genel olarak, formaldehitin veya metilen glikol şeklinin protonlandırılması esasına dayanan bir elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu olarak görülmektedir.



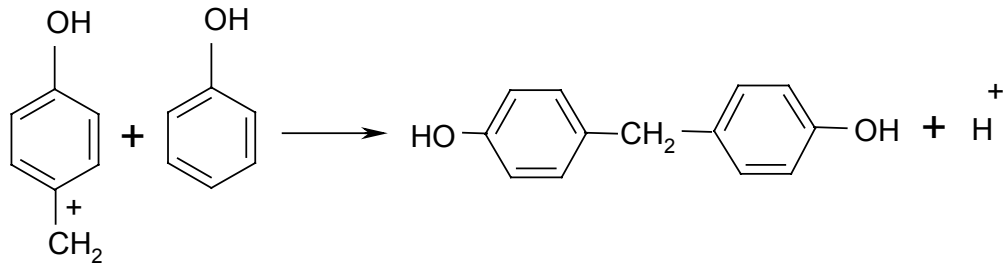
Şekil 2.7 Asit Katalizör ile Hazırlanan Polimerlerin Elektrofilik Süstitüsyon Reaksiyonu

Fenolik hidroksil grup o-p yönlendirici olduğundan, protonlandırılmış formaldehit halkaya o- veya p- pozisyonunda bağlanacaktır. Ancak ortam asitle katalizlenmiş olduğundan, para pozisyonu daha yüksek aktiviteye sahiptir ve reaksiyon büyük oranda para süstitüsyonuyla sonuçlanır. Oluşan hidrate karbonyum iyonu, fenolle reaksiyona girerek H₂O çıkışı ile birlikte, ortam asidik olduğu için kısa ömürlü ara ürün olan metilol fenollerini meydana getirirler.



Şekil 2.8 Asidik Ortamda Metilol Fenollerin Oluşumu ve Benzilik Karbonyum İyonlarına Dönüşümü

Böylece oluşan metilol fenoller su çıkışı ile birlikte benzilik karbonyum iyonlarına dönüşürler. Oluşan bu iyonlar elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarıyla dihidroksidifenil metanları meydana getirmek üzere diğer fenolik çekirdek ile hızla reaksiyona girerler.

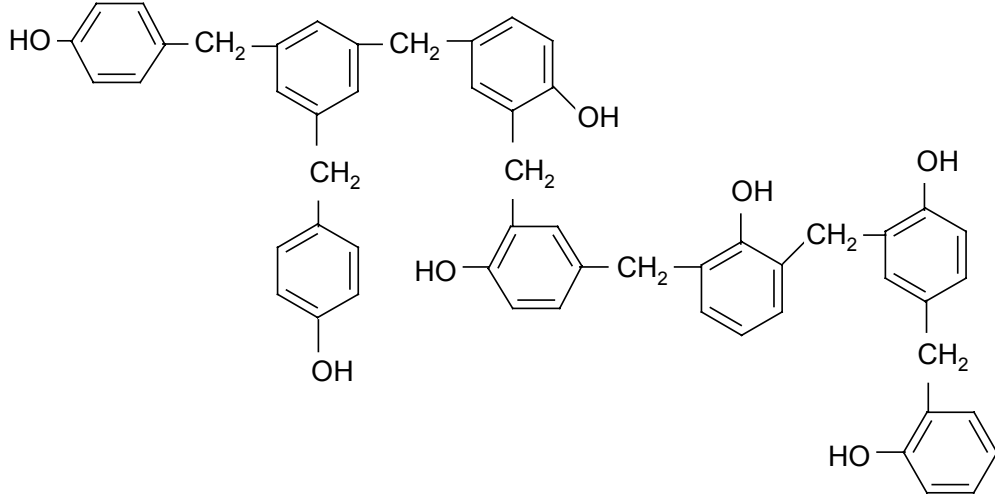


Şekil 2.9 Dihidroksidifenil Metanların Oluşumu

Görüldüğü gibi kuvvetli asidik şartlar altında metilol süstitüsyon ve metilen köprüsü oluşumu reaksiyonlarının her ikisi de başlıca 4,4'-dihidroksidifenil metan meydana getirmek üzere büyük oranda para pozisyonunda olmaktadır ve dolayısıyla bu şartlar altında oluşan kısa ömürlü metilol bileşiklerini düşük molekül ağırlıklı

poli(hidroksifenilen metilen) yapıları oluşturmak üzere hızla kondenzasyona uğramaktadırlar. Bu reaksiyonlar ardarda devam ederek novolak polimerlerini oluştururlar.

Bundan dolayı asit katalizörle hazırlanmış novolak fenol-formaldehit ön polimerleri metilen köprüleriyle bağlı fenolik ünitelerin tekrarından oluşan zincirsel ve az miktarda dallanmış düşük molekül ağırlıklı bir karışım olarak veya metilen fenollerden oluşmuş polimer maddeler olarak tanımlanmaktadır. Bu yapı şematik olarak şu şekilde gösterilebilir:



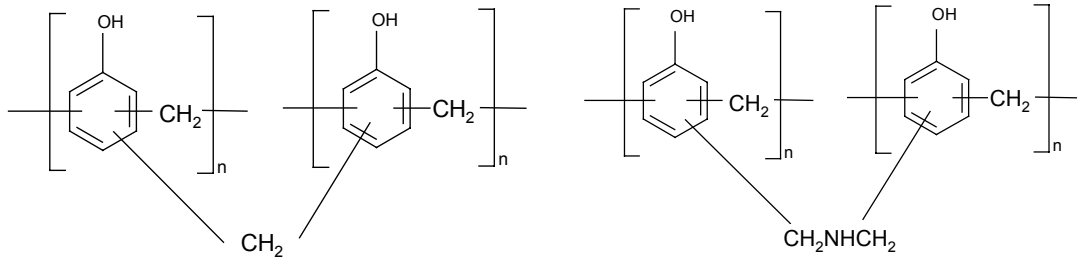
Şekil 2.10 Asit Katalizörle Hazırlanmış Novolak Fenol-Formaldehit Ön Polimerlerinin Şematik Gösterimi

Bu şekilde oluşan ürün termoplastik bir reçine olup, eğer reaksiyon esnasında ortamda yeteri kadar CH₂O bulunursa çapraz bağlı ürün elde edilmektedir. Novolakların molekül ağırlığı da diğer polimerler gibi reaksiyona giren maddelerin oranına bağlı olarak değişmektedir. Genellikle bu oran 1 mol fenol için 0.75-0.90 mol CH₂O olarak alındığında ortalama molekül ağırlığı 500-900 arasında değişmektedir.

Novolak reçineleri, ortamdaki formaldehit miktarı fazla olmadığından, resollerde olduğu gibi ısıtılmakla olgunlaştırılmazlar. Bunun için mutlaka yardımcı bir kimyasal çapraz bağlanma reaktifi gerektiğinden iki-adım reçinesi adını almaktadırlar. Bu amaçla en çok kullanılan bileşik kısaca "hekza" olarak bilinen ve (CH₂)₆N₄ formülü ile

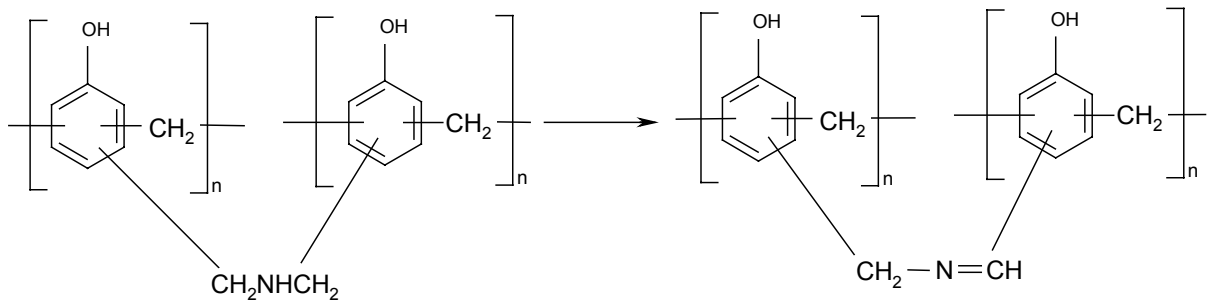
gösterilen heksametilentetramindir. “Hekza”nın novolak reçinelerinin olgunlaşması için gerekli bağlanmayı sağladığı 1911 yılında belirtilmiştir [11].

Novolak ön polimerleri ile hekza arasındaki reaksiyon ürünleri bu iki başlangıç maddesinin oranıyla tayin edilmektedir. Novolaklardaki fenol çekirdeklerinin hekzaya oranına bağlı olarak oluşan reaksiyonlarda metilen köprüsünün oluşumu ve muhtemelen sekonder ve tersiyer benzil aminlerin oluşumu görülmektedir [12].



Şekil 2.11 Sekonder ve Tersiyer Benzil Aminler

140 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, benzil amin gruplarının henüz tamamen aydınlatılmamış olan bir reaksiyonla bozularak, parçalanma ürünlerinin muhtemelen azometin bağlarının [6] yanı sıra metilen köprüleri olduğu belirtilmiştir.

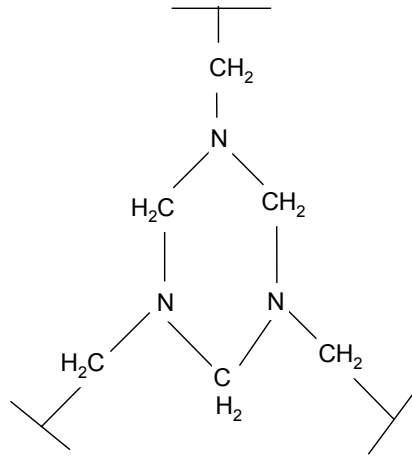


Şekil 2.12 Olgunlaştırılmış ve Çapraz Bağlanmış Novolak Reçineleri

Görüldüğü gibi olgunlaştırılmış ve dolayısıyla çapraz bağlanmış novolak reçineleri, metilen köprüleriyle bağlı fenol ünitelerinin üç boyutlu sisteme yayılması sonucu oluşan

ağ şeklindeki yapıdan meydana gelen yüksek derecede çapraz bağlanmış ürünler olarak tarif edilebilirler.

Novolak ön polimerleri ile hekza arasında çok muhtemel olarak meydana gelebilen diğer bir reaksiyon ise, hekza molekülündeki azot atomlarını birleştiren üç bağı açılması, bunların üç ayrı novolak zinciri gibi hareket etmesi sonucunda, novolak yapıdaki reaktif halka pozisyonlarıyla reaksiyona girmeleri sonucu aşağıda gösterilen şekilde bir bağlanma meydana gelmesidir.



Şekil 2.13 Hekzametilentetramin ve Novolak Arasındaki Reaksiyon Sonucu Oluşan Yapı

Ticari uygulamalarda kullanılan hekza miktarı % 6-14 arasında olup, % 6'nın altındaki kullanımlarda olgunlaşan yapılar yüksek sıcaklıklarda genellikle çok zayıf olurken ideal oran olarak % 10 kadar hekza kullanılmaktadır. Hekza kullanılması dışında novolak reçineleri, fazla CH_2O ile reaksiyona girerek de olgunlaştırılabilirler. Ancak ürün kalitesi çok iyi olmamaktadır. Bazı durumlarda tek-adım reçineleri olan resoller de novolakları çapraz bağlamak için kullanılmaktadırlar. Bu durumda resollerde mevcut olan serbest metilol grupları novolak yapıdaki serbest pozisyonlar üzerinde reaksiyon sağlamaktadır.

Fenol ve formaldehitin her ikisi de oldukça küçük moleküller olduğundan ve polimerizasyon sonunda oldukça sıkı şekilde örülmüş bir yapı meydana geldiğinden olgunlaşmış fenolik reçinelerin esneklik dereceleri düşük olup yüksek sıcaklığa

dayanıklılıkları iyidir. Ayrıca bunlar amorf ve kompleks bir yapıya sahiptirler. Kristalinitesinin zayıflığı X ışınları analizleriyle incelenmiş [13,14] ve yapının kimyasal olarak bağlanmış reçine misellerinden oluştuğu belirtilmiştir.

Novolak tipte reçinelerin sınav çapta üretimi genellikle bir karıştırıcı, kondenser ve ceket içeren paslanmaz çelikten yapılmış kazan tipi bir reaktörde gerçekleştirilir. Reaksiyon genellikle şu şekilde yapılır: Reaktördeki 60-65 °C sıcaklıktaki fenol 40 °C'deki (% 37-40'lık formalin halindeki) formaldehit ile belirli oranlarda karıştırılarak ortamın pH'ı tespit edilir. Sonra reaksiyonun başlaması için bir süre istem gönderilerek, ekzoterm olan reaksiyon başladığında istem kesilir. Reaksiyonun başlama sıcaklığı ortamın pH'ına göre 60-85 °C arasında değişmektedir. Eğer reaksiyon başlangıçta ılımlı bir şekilde devam ediyorsa reflüks sıcaklığına kadar atmosfer basıncında, aksi takdirde reaksiyon yavaşlayınca kadar vakum altında reflüsa devam edilir. Atmosfer basıncında, katalizör tipi ve formaldehit miktarına bağlı olarak 3-6 saat reaksiyona devam edilir. Bu sürenin sonunda ortamda mevcut olan H₂O ve diğer kondenzasyon ürünlerini uzaklaştırmak için destilasyon yapılır. H₂O'nun büyük bir kısmı giderildiğinde ve sıcaklık 120-150 °C'ye ulaştığında, geriye kalan H₂O ve reaksiyona girmemiş olan fenolü uzaklaştırmak için 140-160 °C'ye ulaşınca kadar vakum altında destilasyona devam edilir. Daha sonra destilasyon kesilerek bazı testler için örnek alınır, reçinenin tamamlandığı tespit edilince, boşaltma kapağı açılarak tümü boşaltılır.

Novolak reçineleri kullanım alanlarına göre çeşitli tiplerde üretilebilirler. Çözelti halinde kullanılmak isteniyorsa, reaktördeki kütle erimiş halde iken, atmosfer basıncında, uygun bir çözücü yavaş yavaş ilave edilerek elde elden çözelti depolanmak üzere hazırlanır.

Üretim için kullanılan reaktörler, üretilen reçinenin tipine bağlı olarak da bazı değişiklikler göstermektedir. Örneğin, katı ve öğütülebilen veya likit halde olmasına göre kazıyıcı bıçak halindeki karıştırıcılı ve hızlı karıştırma sağlayan aksesuarlarla donatılmış olabilirler.

2.2.3. Fazla Oranda Orto Pozisyonunda Metilen Köprüsü İçeren Fenol-Formaldehit Polimerleri

Yapılan bazı araştırmalarla [15], novolak tipteki fenol-formaldehit polimerlerinin, özel katalizörler kullanmak suretiyle, özel bir yapıda olmalarını sağlamanın mümkün olabileceği 1 mol fenole 1 mol veya daha az formaldehit ve Zn, Al, Mg gibi metallerin oksitlerini kullanarak pH= 4-7 aralığında formaldehitin büyük oranda orto pozisyonunda süstitüsyonunun sağlanacağı ve böylece sınaide önemli bir yer taşıyan yüksek derecede orto süstitüye novolak reçinelerinin hazırlanacağı ve ayrıca bu reçinelerin çok kısa olgunlaşma zamanına sahip oldukları gösterilmiştir. Yani bu ön polimerler, protonik asit katalizörler ile hazırlanan, gelişigüzel dizilmiş novolaklardan daha kolaylıkla çapraz bağlanma meydana getirmektedirler. Bunun nedeni de ikinci basamak reaksiyonunun gerçekleşmesi için uygun olan, son derece reaktif olan para pozisyonunun büyük bir oranda serbest olarak varlığından kaynaklanmaktadır. Aynı oluşum yukarıda belirtilenlerden başka özel alkali katalizörler kullanılarak da sağlanabilmektedir. Diğer bir araştırmada [16] ise; Cu, Cr, Mn, Ni, Co gibi transisyon metallerinin hidroksitlerinin katalizörlüğünde, sulu çözeltilerde pH= 4-5 aralığında hidroksimetilasyonun başlıca orto pozisyonunda meydana geldiği ve ayrıca ikinci orto pozisyonun da aktif olduğu ve o,o-di alkol (o,o-dihidroksimetilfenol) oluşumunun ilerlediği gösterilmiştir. Aynı zamanda K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg gibi alkali ve toprak alkali metallerinin hidroksitleri de katalizör olarak kullanıldığında süstitüsyonun büyük oranda orto pozisyonunda meydana geldiği dolayısıyla “yüksek orto” novolak polimerlerinin elde edileceği gösterilmiştir.

2.3. KİL MİNERALLERİ

2.3.1. Kil Minerallerinin Tanımı

19. yüzyıldan bu yana killer için birçok tanımlama yapılmaktadır. Bunlar killere ait özelliklerden yola çıkılarak yapılan tanımlamalardır. Killer parçacık boyutu 2 µm'den küçük tanecikler, sulu ortamda plastik özellik gösteren toprağın en küçük fraksiyonu [17] ve kolloidal özellik gösterebilen yüklü partiküllerden oluşan yapılar olarak

tanımlanırlar. AIPEA (Association Internationale Pour L'étude des Argiles) terimler komitesinin son raporuna göre kil ve kil mineralleri şöyle tanımlanmaktadır:

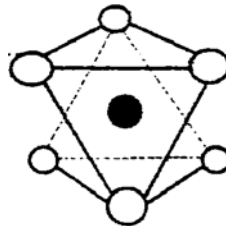
Kil ince taneli minerallerden oluşan ve toprağın doğal olarak meydana gelmiş kısmıdır[18]. Yapılan kimyasal analizlere göre killer silika, alumina, su ve bunlarla birlikte demir, alkali ve toprak alkalileri içerirler. Bazı killer kil minerali olmayan kuvars, kalkit, feldespat, pridine gibi mineralleri de içerirler.

Kil mineralleri 2 μm 'den küçük boyutlara sahiptirler. Yapılan analizler, killerin suda dağıldıklarında kolayca bu sınırın altına inebildiklerini göstermiştir. Yaprağımsı ya da pulsu görünümündedirler. Su ile karıştırıldıklarında plastik yapı gösterirler. Kurutulması durumunda katılaşırlar ve fırınladıklarında sertleşirler.

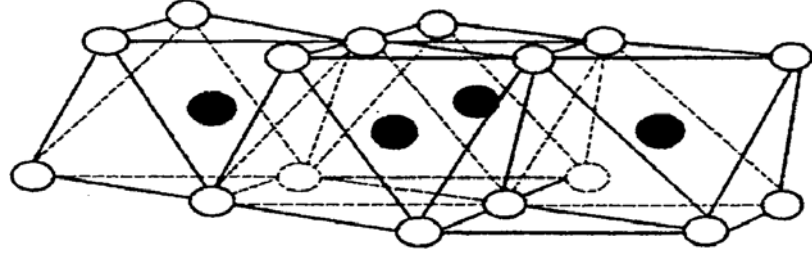
Killer tabakalı ya da lifli olmalarına göre sınıflandırılırlar. Önemli kil mineralleri smektit, illit, kaolin, holosit, paligorsit'tir. Önemli miktarda kaolin içeren killer kaolin olarak adlandırılırlar. Ana kil minerali montmorillonittir. Montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile türeyen smektit grubunun bir başka elemanı olan killere genel olarak bentonit denir. Bentonit terimi daha çok montmorillonit mineralinin ticari ismi olarak bilinir [19,20,21].

2.3.2. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı

Kil minerallerinin yapısı iki tip atomik kristal yapıdan oluşur. Bunlardan biri oktahedral yapıda diğeri tetrahedral yapıdadır. Oktahedral yapı üçer oksijen ya da hidroksilden oluşan iki tabaka arasında iyice paketlenmiş katyon (alüminyum, demir ya da magnezyum) atomu modelidir. Bu yapı ünitesine gibsit adı verilir.

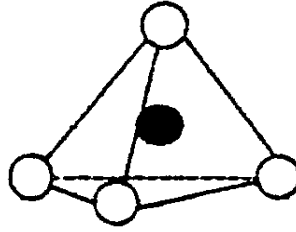


Şekil 2.14 Bir tane oktahedral hücre

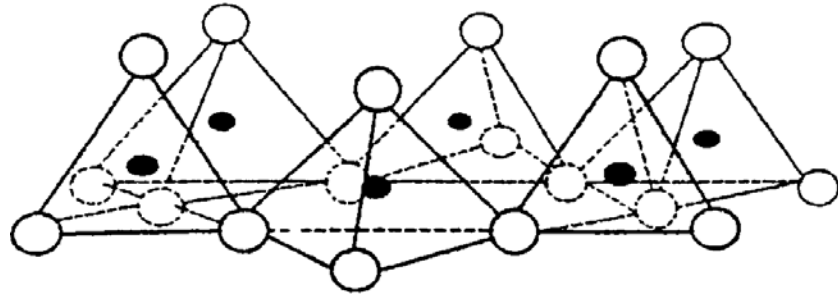


Şekil 2.15 Oktahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka

Diğer yapı birimi (silika) tetrahedral yapıda olup kenarlarda oksijen atomu bulunan bir düzgün dört yüzlünün ortasına bir Si atomunun yerleşmiş halidir. SiO_2 olarak ifade edilir.



Şekil 2.16 Bir tane tetrahedral hücre



Şekil 2.17 Tetrahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka

Kil minerallerinin kristal yapıları; bu temel ünitelerin oluşturdukları örgü tabakalarının değişik kombinasyonlarla üst üste gelmeleri ile oluşur. Kil mineralleri bu oluşumlara göre de sınıflandırılırlar. Oluşan tabakalar bir tetrahedral, bir oktahedral ise 1:1 tabakalı, iki tetrahedral, bir oktahedral ise 2:1 tabakalı, iki oktahedral, bir tetrahedral ve bir

oktahedral ise 2:1+1 tabakalı olarak adlandırılır. Kil minerallerinin tabaka tiplerine ve yüklerine göre sınıflandırması Tablo 2.1’de verilmiştir [20].

Tablo 2.1 Kil minerallerinin sınıflandırılması

Tabaka tipi	x= birim formül başına yük	alt grup	örnek
1:1	Serpantin, Kaolinit (x ~ 0)	Serpantinler Kaolinler	Krizolit, Antigorit Lizardit, Amesit Kaolinit, Dikit, Nakrit
2:1	Talk-pirofillit (x ~ 0)	Talklar (tri) Pirofillitler (di)	Talk, Villesit Pirofillit
	Smektit (x ~ 0.2-0.6)	Saponitler (tri) Montmorillonitler (di)	Saponit, Hektorit, Sakonit Montmorillonit, Baydelit, Notronit
	Vermikülit (x ~ 0.6-0.9)	Vermikülitler (tri) Vermikülitler (di)	Trioktahedral Vermikülit Dioktahedral Vermikülit
	Mika (x ~ 1.0)	Mikalar (tri) Mikalar (di)	Flogopit, Biotit, Lepidolit Muskovit, Paragonit
	Kırılğan mika (x ~ 2.0)	Kırılğan mika (tri) Kırılğan mika (di)	Klintonit, Anandit Margarit
	Klorit (x değişken)	Kloritler (tri) Kloritler (di) Kloritler (di ya da tri)	Klinoklor, Şamozit, Nimit Donbasit Kukeit, Sudoit
2:1 terslenen şeritler	Sepiolit, Paligorskit (x değişken)	Sepiolitler Paligorskitler	Sepiolit, Loglinit Paligorskit

(*) x; smektit, vermikülit, mika ve kırılğan mikanın bir $O_{10}(OH)_2$ birim formül için yükü.

2.3.3. Kimyasal Kompozisyon

Kimyasal kompozisyon her bir mineral ve bulunduğu yer (kaynak) için değişir. Smektitler için bazı kil mineralcileri, kimyasal kompozisyonun her bir birim hücre için değiştiğini söylerler. Bu durum herhangi bir kil minerali için kesin bir kimyasal formül verme konusunda analitik problemler olduğunu gösterir.

Literatürde verilen birim formül, numunenin toplam stokiyometrik kompozisyonunu temsil eder ve yarım birim hücre için hesaplanır. Smektit grubuna ait bazı minerallerin kimyasal formülleri aşağıda verilmiştir.

	Dioktahedral smektit
Montmorillonit	$(\text{OH})_4\text{Si}_8(\text{Al}_{3.34}\text{Mg}_{0.66})\text{O}_{20}$ $\text{Na}_{0.66}$
Beidellite	$(\text{OH})_4(\text{Si}_{6.34}\text{Al}_{1.66})\text{Al}_{4.34}\text{O}_{20}$ $\text{Na}_{0.66}$
Nontronit	$(\text{OH})_4(\text{Si}_{7.34}\text{Al}_{0.66})\text{Fe}_{4^{3+}}\text{O}_{20}$ $\text{Na}_{0.66}$
	Trioktahedral smektit
Hektorit	$(\text{OH})_4\text{Si}_8(\text{Al}_{0.66})\text{Mg}_6\text{O}_{20}$ $\text{Na}_{0.66}$
Saponit	$(\text{OH})_4(\text{Si}_{7.34}\text{Al}_{0.66})\text{Mg}_6\text{O}_{20}$ $\text{Na}_{0.66}$
Stevensite	$(\text{OH})_4\text{Si}_8(\text{Mg}_{5.70}\text{Ca}_{0.20}\text{Li}_{0.05}\text{Na}_{0.05})\text{O}_{20}$

2.3.4. Karakteristik Özellikler

Tüm killerde bulunan en temel karakteristik özellikler; değişebilir katyon ya da anyonların varlığı, yüzey yükleri, adsorpsiyon yetenekleri, suda şişebilmeleri, tanecik büyüklükleri, ısıya karşı davranışları ve yüklerin oluşturduğu elektriksel özelliklerdir. Tüm killerde bulunan bu özellikler kil çeşitlerine göre farklılıklar gösterirler.

2.3.4.1. Yüzey

Kil mineralleri tek T-O-T (Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral) ya da T-O tabakaları arasında iç ve dış kristal yüzeylerine sahiptirler. Sadece smektit ve vermikulitler su moleküllerinin içine girebileceği iç yüzeylere sahiptirler ve bu aralıklar 10 \AA 'dan daha büyük olabilen değişebilir basal mesafelerdir. Geniş yüzey alanları adsorpsiyon deneyleri için önem taşır.

2.3.4.2. Yük

Pek çok kil minerali net negatif tabaka yüküne sahiptir. Bu net negatif yük tabakalardaki elementlerin daha düşük değerlikli başka elementlerle yer değiştirmesi sonucunda oluşur. Oktahedral tabakada Al^{3+} , Mg^{2+} ile tetrahedral tabakadaki Si^{4+} , Al^{3+} ile yer

değiştirir. Negatif tabaka yükü montmorillonitte çoğunlukla oktahedral tabakadaki Al^{3+}/Fe^{3+} ,ün Mg^{2+}/Fe^{2+} ile yer değiştirmesi sonucunda oluşur. Böylece atomlar arasındaki bu yer değiştirme izomorf yer değiştirme olarak adlandırılır. Bu değişim kil mineraline ve kaynağına bağlıdır. Bunun sonucunda da pozitif yük eksikliği ya da diğer bir deyişle negatif yük fazlalığı doğar. Bu negatif yük fazlalığı Na^+ ve Ca^{2+} gibi katyonların tabaka yüzeyine adsorplanması ile karşılanır [21].

2.3.4.3. Tanecik boyutu

Killer sulu ortamlarda çok fazla şiştikleri için yani tabakalar arasında büyük oranda su molekülleri tutabildikleri için parçacık boyutlarının ölçüleri değişiklik gösterir. Suda tabakalar arası bu mesafeler 10 \AA uzunluğunu bulabilmektedir. Genel olarak ölçüm sonuçları bentonit için 0.002 \mu m ile 2 \mu m arasındadır. Killerde partikül boyutunu; değişebilir katyonların miktarı ve cinsi etkilemektedir. Örneğin Na bentonit Ca bentonite oranla daha küçük boyutta partiküller içerir [22].

Killerin tanecik şekli ve büyüklüğü endüstrideki kullanım alanları için çok önemlidir. Parçacık boyutu küçük olan killer daha viskoz karışımlar oluşturduğu için daha kullanışlıdır [23].

Partikül alanı küçüldükçe yüzey alanı artmaktadır. Yüzey alanı saf bir semektit için yaklaşık $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir [24].

2.3.4.4. Adsorplama Özelliği

Tabakalardan oluşan birim hücreler birbirlerine zayıf Van Der Waals bağları ile bağlıdır. Bu durum su ve sulu çözeltilerin kolayca hücreler arasına girmesine neden olur.

Killer yüzeylerinde negatif, kenarlarında ise pozitif yük taşırlar. İyonik yapıda organik malzemeli çözeltilerle karşılaştıklarında moleküllerin negatif uçları killerin pozitif kenarlarına, pozitif uçları ise negatif yüzeylerine tutunurlar. Su molekülleri de dipol özellik gösterdiklerinden dolayı aynı şekilde killer tarafından adsorplanırlar.

2.3.4.5. Değişebilir Katyonlar ve Katyon Değiştirme Kapasitesi (CEC)

Kil minerallerinin belirli katyon ve anyonları alma ve bunları değişebilir durumda tutma özellikleri vardır. Tutulan bu iyonlar, sulu bir çözeltide bulunan başka anyon ve katyonlar için değişebilir özelliktedir. Değişebilir iyonlar minerallerin yapısal birimlerinin dışında yer alırlar ve minerallerin yapısını etkilemezler. Kil minerallerinde bolluk sırasına göre en çok görülen değişebilir katyonlar; $Ca^{2+} > Mg^{2+} > H^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+$ dur. Doğal anyonlar ise SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} ve NO_3^- tır. Genel olarak iki değerlikli katyonlar tek değerliklilere oranla daha yüksek birleşme eğilimine sahiptirler. Bu nedenle doğal olarak oluşan pek çok smektit tabakalar arası katyon olarak Ca^{2+} iyonlarına sahiptirler. Sadece Wyoming smektiti doğal halinde Na^+ formundadır [25].

Ortamda su olduğunda tabaka yüzeyindeki negatif fazlalığı karşılayan katyonlar çözeltideki diğer katyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilirler. Katyon değişimi genellikle Schulze-Hardy kuralına uyar. Bu katyonların toplam miktarı analitik olarak saptanır. 100 g kuru kilin içerdiği değişebilir katyonların miliekivalenti olarak ifade edilir. Bu değer kilin katyon değiştirme kapasitesi olarak adlandırılır. Katyon değiştirme kapasitesi izomorf yer değiştirmenin bir ölçüsüdür [19].

Katyon değişim hızı,

- Kil minerallerinin türü, katyonların konsantrasyonu ve anyonların tabiatı ile ilgilidir. Örneğin, katyon değişimi; kaolinitte hızlı, montmorillonitte ve paligorskite yavaş, illitte ise saatlerce sürer.
- Tane boyu küçüldükçe kaolinit ve illitlerde iyon değişim hızı artar, montmorillonitte ise değişmez.
- Ayrıca, kil minerallerinin öğütülmesi sonucunda “spesifik yüzey”in büyümesi ve kopuk bağ sayısının artması nedeni ile de CEC artar.

2.3.4.6. Isının Kil Mineralleri Üzerine Etkisi

Çoğu hidrat mineralleri ısıtıldığı zaman su kaybederler. Kaolinit, nakrit ve diskrit; 450 °C'nin üzerine kadar ısıtıldığında su kaybederler. Çoğu kristal saf değildir ve bu safsızlıklar çeşitli reaksiyonların sıcaklıkları ve oluşan ürünler üzerinde önemli etkiler

yapabilirler. Kaolinit 450 °C'nin üzerine ısıtıldığında yapı suyu uzaklaşarak metakaolinite dönüşür.

Montmorillonit 100-200 °C arasında ısıtılırsa, tetrahedral tabakalar arasında tutulan su önce uzaklaşır, yaklaşık 700 °C'de kil minerallerindeki yapı suyu ayrılarak bozulur. Geriye metakaolinite benzer amorf bir silika kütlesi, alüminyum oksit ve magnezyum oksit kalır [21].

2.3.4.7. Kil Minerallerinin Şişmesi

Killerin en belirgin özelliği su ya da polar madde adsorpsiyonu ile hacminin değişmesidir. Bu açıdan kil mineralleri şişen (smektit) ve şişmeyen (mika) tip olarak sınıflanır. Doğal şişen kil mineralleri Na⁺, Li⁺ gibi hidratlı katyonlara sahiptirler. Smektitler hava neminin adsorplanmasıyla bile şişerler. Şişmeyen kil mineralleri genellikle tabakalar arası katyon olarak hidratlı olmayan K⁺ ve iki değerlikli katyon içerirler. Kil minerallerinin şişme özellikleri değişebilir katyonların tipine ve sayısına bağlıdır.

Montmorillonitler değişebilir katyon olarak çok değerlikli katyona sahip olduklarından çok fazla şişmezler. Bunun nedeni katyon ve silikat tabakaları arasındaki çekim kuvvetinin iyon hidrasyonunun itici etkisinden daha baskın olmasından kaynaklanmaktadır.

Montmorillonitler ayrıca polar ya da iyonik karakterdeki organik karışımların da tabakalar arasına girmesine olanak tanırırlar. Organik karışımların adsorpsiyonu organo-kompleks montmorillonitlerin oluşmasına neden olur [26]. Kil minerallerinin özellikle tabakalar arasına büyük moleküllerin girmesi ile şişmesi XRD çalışmaları ile saptanır [27,28].

2.4. BENTONİT

Volkanik kül veya tuf gibi, camsı volkanik gercin kimyasal ayrışmasıyla ve bozuluşuyla (izomorfik iyon değişimi) ortaya çıkan ve son derece küçük kristaller

halindeki kil minerallerinden oluşan ve büyük ölçüde kolloidal silisten ibaret, yumuşak, şekillenebilir, gözenekli ve açık renkli smektit grubu elemanı killere bentonit denir.

İlk kez ABD Wyoming Eyaleti Ford-Benton yakınında bulunan plastisitesi yüksek ve kolloidal yapı özelliği gösteren bir çeşit kile bentonit adı verilmiştir. Aynı özellikte başka bir kil Fransa'nın Montmorillon bölgesinde bulunmuş ve montmorillonit adı verilmiştir. Sementit kili ile aynı özelliklere sahip bu killerin grup adı Smektit olarak bilinmektedir.

Endüstride çok fazla kullanılan bentonit, montmorillonit mineralinin ticari ismi olarak bilinmektedir. Endüstride bu kadar çok tercih edilmelerinin sebebi kolloidal yapı göstermeleri, partiküllerin elektrik yüklü olmaları, gelişmiş sıvı emiciliği yetenekleri, suda çok fazla şişebilmeleri, boyutlarının küçük yüzey alanlarının büyük olmaları ve yüksek plastisite ile adsorpsiyon yeteneğine sahip olmalarıdır.

2.4.1. Bentonitin Kristal Yapısı

Tüm smektit grubunda olan killer gibi bentonit de 2:1 tabakalıdır. İki tetrahedral (silika) tabakası arasında bir oktahedral (gibsit) tabakası olan birim hücreye sahiptirler.

Montmorillonitler $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ formülünden türetilebilirler. Tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki benzer simetri ve aynı boyut, oksijen atomlarının bu tabakalar arasında paylaşılmasını olanaklı kılar. Tetrahedral tabakalardan çıkan dördüncü oksijen atomu oktahedral tabaka tarafından ortak kullanılır [18]. Bu durum yaprak tabakaların birbirlerine kuvvetli iyonik bağlarla bağlı olmasına neden olur.

Birim hücrelerin içlerindeki Si ve Al atomları daha az değerlikli atomlarla yer değiştirebilirler. Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ gibi atomlar geldiğinde yapının elektriksel dengesinin bozulmasına ve pozitif yük eksikliğinden dolayı yüzeylerin negatif ve kenarların pozitif yüklü olmalarına neden olabilirler.

Yaprak tabakalar arasında kuvvetli iyonik bağlar olmasına rağmen birim hücreler birbirlerine zayıf Van Der Waals bağlarıyla bağlıdır. Bu yüzden sulu ortamlarda su

molekülleri ve organik moleküller tabakalar arasına kolayca girip birim hücrenin genişlemesine yani kilin şişmesine neden olabilirler [22]. Birim hücreler arasına giren moleküller birim hücrelerin birbirinden oldukça uzak ya da oldukça yakın yapılar oluşturmalarına sebep olabilirler.

2.4.2. Bentonitlerin Karakteristik Özellikleri

2.4.2.1. Değişebilir Katyonlar

Bentonitlerin kristal yapısını oluşturan tetrahedral ve oktahedral yapıların içinde bulunan katyonlar (Si ve Al) birbirleriyle yer değiştirebilirler. Bu yer değiştirmeye izomorf yer değiştirme denir. Bu yer değiştirmeler sonunda katyonların farklı yük miktarlarından dolayı buldukları yapılarda elektriksel yük dengeleri bozulur ve pozitif yük fazlalıkları oluşur. Bu durum tabakaların yüzeylerinin negatif olarak yüklenmesine neden olur. Negatif yükler çevrelerinde bulunan katyonları adsorplarlar. Bu katyonlar elektriksel olarak nötrlenmeyi sağlarlar ve zayıf elektriksel kuvvetlerle tutunurlar. Adsorplanan bu katyonlar ortama eklenen başka katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu yüzden bunlara değişebilir katyonlar denir. En çok görülen değişebilir katyonlar H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ve Al^{3+} 'tür. Smektit grubunun doğal olarak oluşan tabakalar arası değişebilir katyonları genellikle Ca^{2+} iyonlarıdır [18]. Değişebilir katyonlar tabakaların içlerinde değil yüzeylerinde olduklarından temel yapıda değişiklikler oluşturmazlar.

Bentonit için değişebilen katyon kapasitesi 80-150 miliekivalanttır [22]. Kil minerallerinde bulunan değişebilir katyonların miktarı ve cinsi kilin özelliğini ve kolloidallığını etkiler. Bağıl nem, pH, spesifik iletkenlik, geçirgenlik, gözeneklilik, suda şişme kapasitesi, rehidrasyon hızı, disperse olabilme derecesi, partikül dağılımı gibi özellikler kilin net yük miktarına ve değişebilir katyonlarının cinsine bağlıdır [18,29].

2.4.2.2. Elektriksel Özellikler

Bentonit partikülleri birim hücrelerin içlerindeki katyonların izomorf yer değiştirmeleri sonucu yüzeyleri negatif elektrik yüklüdür. Kenarları kırılmalar nedeni ile pozitif yüklüdür. Hidroksil gruplarının çözünmesinden dolayı pH duyarlılıkları vardır.

Bir sıvı çözelti içerisinde özellikle elektrolit çözelti içerisinde atılan bentonitlerin yüzeyleri ve kenarları sıvı içerisindeki zıt yükler ile çevrelenir. İlk tabaka zıt yüklerle dolu daha yoğun bir tabakadır. Bu tabakaya Sabit Tabaka ya da Stern Tabakası denir. İkinci tabaka daha seyrek olarak zıt yüklerle yüklenmiştir. Bu tabakaya da Hareketli Tabaka ya da Gouy Tabakası adı verilir. Bu iki tabakaya birden Elektriksel Çift Tabaka denir. Aynı zamanda kili çevreleyen bu yükler yüzeyden difüze olma eğilimindedirler. Böylece aynı anda çekme ve itme kuvvetleri ortaya çıkar. İyonların yoğunluğu sebebi ile itme ve çekme kuvvetleri yüzeyden uzaklaştıkça eksponansiyel olarak azalır. Parçacık boyutu, çözeltinin iyonik şiddeti gibi büyüklükler elektriksel çift tabakayı etkileyen büyüklüklerdir.

2.4.3. Bentonitlerin Kullanım Alanları

Bentonit farklı özelliklerinden yararlanılarak çok eski çağlardan beri kullanılan bir kildir. Kullanım alanlarının başında seramik hamurunun plastikliğini arttırdığı için seramik sanayisi gelir. Kurumadan dolayı çatlamayı azaltır, kuru mukavemeti artırır, piştikten sonra kırılabilirliği azaltır, ateşe dayanıklıdır ve pişme renkleri beyaz olduğundan dolayı estetikdir [17].

Bağlayıcı ve ince taneli olmalarından dolayı döküm ve paketleme sanayiinde kum taneciklerini bağlayıcı olarak kullanılırlar. Şişme özelliklerinden dolayı az su gerektirirler. Yine şişme ve suyu çok fazla adsorplayarak suyu geçirmeme yeteneklerinden dolayı sondaj sanayiinde, yangın söndürücü yapımında kullanılır. Adsorbe edebilme özelliğinden dolayı boya, mürekkep, emaye endüstrisinde ve yağların ağartılmasında kullanılır. Şarap, bira ve meyve suyunun yapımında bulanıklık veren maddelerin floküle edilebilmesi için de bentonitler tercih edilirler. Bentonit minerallerinin arıtma işlemlerinde flokülasyonu istenirken dökümle şekillendirme yapılan seramik malzemelerin üretiminde kararlı bir dispersiyon oluşturması istenir. Merhemlerde dolgu maddesi olmak üzere ilaç sanayiinde, diş macunu ve bazı kozmetik ürünlerde de kullanılırlar. Katyon deşistirebilme özelliğinden dolayı gübre yapımında ve tüm özelliklerinden dolayı inşaat sektöründe oldukça çok kullanılırlar.

Son yıllarda nükleer enerjiden yararlanmak için yapılan çalışmalar sonucu, ortaya çıkan nükleer atıklar, radyoaktif elementlerin kil üzerine tutunma özelliklerinden yararlanılarak etkisiz hale getirilmeye çalışılmaktadır [30].

2.4.4. Türkiye Bentonit Yatakları

Dünyanın en önemli bentonit rezervleri Amerika Birleşik Devletleri, Rusya, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, İspanya ve İngiltere’de bulunmaktadır. Türkiye’nin önemli bentonit yatakları Çanakkale, Edirne, Ankara, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Çankırı, Konya, Çorum, Trabzon, Tokat ve Ordu illerinde bulunur.

Türkiye’nin toplam potansiyel bentonit rezervi 2000 yılı itibariyle 280,800,000 tondur. En büyük rezervler toplam 200 milyon ton ile Tokat Reşadiye-Akdoğan-Kaşpınar civarındadır. Bunu 50 milyon ton ile Edirne Enez izlemektedir. Çankırı bölgesinin rezervi ise 1,450,000 tondur [31].

2.5. ORGANO KİLLER

Organik anyonlar kil partiküllerinin kenarlarında, organik katyonlar ise kilin negatif yüklü yüzeylerinin üzerinde adsorplanırlar. Bu nedenle organik katyonlar için kil çok daha büyük bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Killerin özellikle adsorban olarak modifikasyonunda son yıllarda uzun zincirli alkil grupları içeren organik katyonların kullanılması yaygınlaşmaktadır. Bu işlem sonucu elde edilen ve organo kil ya da kil-organik kompleksi olarak adlandırılan adsorbanlar toksik organikler için güçlü bir potansiyel adsorban olacaktırlar.

Organik katyon olarak en yaygın kullanılan kimyasallar uzun zincirli amin tuzlarıdır. Bir amin tuzu ($R-NH_3^+Cl^-$) ya da kuarterner amonyum tuzu ($R_4N^+Cl^-$) veya bazı ($R_4N^+OH^-$) bir kil süspansiyonuna katıldığı zaman; kil yüzeyleri üzerinde asıl mevcut olan katyonlarla yer değiştirir. Amino grupları kil yüzeyine kuvvetli bir şekilde bağlanırlar.

2.6. SİLİKA

Silika, toprak materyalin ana elementi olmakla birlikte, silika ve bileşiklerinin incelenmesi uzun yıllar araştırma konusu olmuştur. Bunun birçok nedeni vardır. İlk nedeni, silikatlar hidroklorik asit hariç hiçbir çözültide çözünmezler, bu nedenle çözdürme metotları ile ayrılamaz veya incelenemezler. İkincisi, silika ile ilgili ısıl dönüşüm-geçiş-ergime veya donması belirsiz olup, bu nedenle silika bileşikleri ve saflığı hakkında ısı eğrilerinden yorum yapılamamaktadır. Üçüncüsü, bileşikler, katı çözültüler ve karışımlar arasındaki farklılıklar kesin değildir ve bu nedenle faz diyagramlarını çizmek zordur.

Araştırmalarda silikatların klasik kimyasal metotlara göre dayanıklı olması silikatların normal oksitlere, asitlere, bazlara ve inorganik kimya tuzlarına göre farklı bileşikler olduğunu göstermektedir.

2.6.1. Silikaların Oluşumu (Kristal Yapısı)

Silikat kimyasının ana birimi silisyum - oksijen dörtlüsü olmaktadır. Bu özellik, en basit tabii silikatlarda, ortosilikatlarda bulunmaktadır. Bu dört değerli $(\text{SiO}_4)^{-4}$ anyonunun kationlarla iyonik bağ yaptığı kristal bileşiklerdir ve bunların en belirgin bulunanı: % 85 magnezyum ve % 10 demir ortosilikatları içeren olivin mineralidir. Bu, refrakter mineral olup tabiatta nadiren bulunur, ancak bulunduğu zaman da büyük rezervler halinde bulunur. V.M. Goldschmidt'in yorumuna göre, yer kabuğunun alt yüzeyinde büyük miktarda olivin olup bunlar ortosilikat bünyesi şeklinde kristalleşmişlerdir.

Ana ortosilikat $(\text{SiO}_4)^{-4}$ dörtlüsü yalnız olarak nadiren bulunur (Olivinler, chondrodite serisi, phenacit, garnet ve silimanitler). Silisyum dörtlüsü hemen halkalar, zincirler, bantlar, levhalar ve üç boyutlu diziler oluşturur. Bir silisyum ile bağ yapan oksijen atomları tek bir negatif yük taşırlar. Toplam şarj sıfır olduğundan, negatif yükler kationlarla dengelenir ve silikatları oluşturur.

Silikatın erime noktası tam tanımlanamayan bir terim olup bugün belli bir viskoziteye erişme temperaturü Eşdeğer Seger Noktası ile değiştirilmiştir. Gerçekte katı madde sadece yumuşar ve yavaş yavaş daha az akıcı olur. SiO₄ esas ünitelerinin emmeyen özelliği nedeniyle, bağlar erime durumunda devamlı tekrar oluşmakta ve tekrar kırılmaktadır. Soğuduğu zaman daha viskoz durum alır ki, üniteler düzenli kristal kafes şebekesinde zor sıralanır ve komşu ünitelerle düzensiz bir şekilde birleşerek sıralanırlar. Bu işlem neticesinde cam oluşur [32].

2.7. KAOLİN

En basit kil mineral grubu kaolinit grubudur. Bu grupta; kaolin, dikit, nakrit, anauxit, halloisit, yüksek ve alçak temperatur mineral formları, livesit gibi mineraller bulunmaktadır. Bunlar dörütlü ve sekizli aralıklı farklı tabakaları verecek şekilde oksijen atomlarını içerirler. Bu tabaka yapılarında dörütlü aralıklar silisyum ile sekizli aralıkların üçte ikisi alüminyum atomu ile doldurulduğunda, genelde bulunan kaolin minerali ve daha düzenli ve daha nadir bulunan dikit ve nakrit mineralleri elde edilir [33].

2.7.1. Kaolinin Kristal Yapısı

Bir dörtyüzlülerden ve bir de sekizyüzlülerden oluşan birbirine bağlı iki tabaka, yapının birim tabakasını meydana getirir. Sekizyüzlüsel yerlerin ikisi dolu, birisi ise boştur (dioktahedral). Her tabaka çiftinde dörtyüzlüsel tabakalar aynı taraftadır. Bundan dolayı üst yüzey ile alt yüzey aynı değildir (polar). Tabakalar içinde elektriksel nötrlük sağlanmıştır. Tabakalar arasında ise zayıf van der Waals bağı vardır.

2.7.2. Görünüm

Toprağımsı kitleler halindedir. Elektron mikroskobunda altıgen şekilli pullar görülür. Beyaz, çoğunlukla kirli sarı veya kahverengi renktedir.

2.7.3. Kimyasal Bileşim

% 41.2 Al₂O₃, % 48.0 SiO₂, % 10.8 H₂.

2.7.4. Bulunuşu

Alüminosilikatların (özellikle feldspatların) bozunması veya düşük sıcaklıklardaki hidrotermal etmenlerle ayrışması ile kaolin mineralleri oluşur. Toprakların ve şeyllerin içinde yaygın olarak bulunurlar. Kaoline ayrışan kayalar daha çok granit, kuars diyorit gibi asit tipli olanlardır. Kalsiyum veya sodyumca zengin kayaların ayrışması ile genellikle montmorillonitler oluşur. Kaolinin oluşması için alkali koşulların bulunmaması, buna karşı montmorillonitlerin oluşması için de ayrışmanın alkali sularla gerçekleşmesi gerekir.

Kaolin ayrıca saf olmayan kalkerlerden, porfirik püskürük kayalardan türeyebilir ve bazen de kuars damarlarındaki boşluklarda rastlanır.

2.7.5. Kullanım Alanları

Saf halde porselen veya seramik sanayisinde, saf değilken tuğla yapımında kullanılır. Ayrıca tekstil ve kağıt sanayisinde beyazlatıcı olarak, kağıt, lastik v.b. yapımında dolgu maddesi olarak kullanılır.

2.7.6. Türkiye Kaolin Yatakları

Türkiye'nin önemli kaolin yatakları Balya (Balıkesir), Düvertepe (Sındırgı, Balıkesir), Borçak köyü ve Küreköy-Derbent (Söğüt, Bilecik), Deresakarı (Merkez, Bilecik), Yakıntaş köyü (M. Kemalpaşa, Bursa), Soğucak mevki (Çan, Çanakkale), Söğütgediği köyü (Bayramiç, Çanakkale), Başören köyü (Eskişehir), Alırözü-Delilerdamı (Mihalıççık, Eskişehir), Torul (Gümüşhane), M. Şevketpaşa köyü (Beykoz, İstanbul) v.b. 'de bulunmaktadır.

2.8. NANOKOMPOZİTLER

Kompozit malzeme, temel olarak iki veya daha fazla malzemenin bir arada kullanılmasıyla oluşturulan ve meydana geldiği malzemelerin en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin mikro veya makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelere denir.

Nanokompozitler ise, disperse olmuş partiküllerin boyutlarının en az bir tanesinin nanometre aralığında olduğu partikül dolgululu kompozit malzemelerin yeni bir sınıfıdır.

Kompozit yapı oluşumuyla geliştirilmesi istenen özelliklerin birkaçı şöyle sıralanabilir;

- yorulma dayanımı,
- aşınma dayanımı,
- korozyon dayanımı,
- kırılma tokluğu,
- yüksek sıcaklık özellikleri,
- elektrik iletkenliği,
- ısı iletkenlik,
- akustik iletkenlik,
- ağırlık,
- rijitlik,
- fiyat
- estetik görünüm gibidir [34].

Kompozit malzemeler reçine (Matrix) ve takviye (Reinforcement) bileşenlerinden oluşur. Kompozitler temel olarak kalıp görevi gören reçine içine gömülmüş sürekli veya kırılmış elyaflardan oluşmaktadır. Bu bileşenler birbirleri içinde çözülmezler veya karışmazlar. Kompozit malzemelerde elyaf sertlik, sağlamlık gibi yapısal özellikleri, plastik reçine malzemesi ise elyafın yapısal bütünlüğü oluşturması için birbirine bağlanması, yükün elyaf arasında dağılmasını ve elyafın kimyasal etkilerden ve atmosfer şartlarından korunmasını sağlar [35].

Kompozit malzemelerin genel avantajları şu şekilde sıralanabilir,

- 1) Farklı mekanik özellikler elde etmek için farklı katmanlardan ve farklı kombinasyonlarla kompozit malzeme inşa edilebilir.
- 2) Kompozit malzemeler kimyasallara, korozyona ve hava şartlarına dayanıklılık gösterir.

- 3) Karmaşık parçaların tek olarak üretilmesinden dolayı parça sayısının azalmasını sağlarlar. Böylece ara birleştirme detay ve parçaların azalmasıyla üretim süresi kısalmaktadır.
- 4) Yüksek dayanıklılık/yoğunluk oranı
- 5) Yüksek modülüs/ağırlık oranı

Bu malzemelerin dezavantajları ise;

- 1) Hammaddenin pahalı olması
- 2) Lamine edilmiş kompozitlerin özellikleri her zaman ideal değildir, kalınlık yönünde düşük dayanıklılık ve katlar arası düşük kesme dayanıklılık özelliği bulunmaktadır.
- 3) Malzemenin kalitesi üretim yöntemlerinin kalitesine bağlıdır, standartlaşmış bir kalite yoktur.
- 4) Kompozitler kırılğan (gevrek) malzeme olmalarından dolayı kolaylıkla zarar görürler, onarımları yeni problemler yaratabilir [35].

2.8.1. Nanokompozit Türleri

Nanokompozitler, bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşan maddelerdir [36]. Bu polimerlerin içinde en azından bir boyutta nanometrik olan parçacıklar bulunmaktadır. Nanokompozitler boyutlarına göre sınıflandırılırsa nano ebatta kaç boyutu olduğuna bakılır.

Nanokompozit üç boyutta da nanometrik seviyede ise 'isodimensional' nanopartiküller olarak adlandırılır ve 'eş-anlı' sol-gel metodu ile elde edilen kübik silis nano partikülleri buna bir örnek olarak verilebilir.

Eğer nanokompozit 2 boyutta nanometrik ve diğer boyutta daha büyük boyda ise nano tüpler veya kil kristalleri(whiskers) olarak adlandırılırlar. Selülozik kil kristalleri ve karbon nanotüpler bu tip nanokompozitlere örnek olarak verilebilir ve bunlar malzemelerin güçlendirmesinde nano dolgu maddesi olarak kullanılırlar.

Üçüncü çeşit nanokompozit ise sadece tek boyutta nanometrik seviyededir. Bu tür nanokompozitlerde dolgu malzemesi bir defter yaprağı gibi yalnızca tek bir boyutta nanometrik seviyededir, diğer boyutlarda ise yüzlerce yada binlerce nanometre boyutundadır. Bu kompozit ailesi kristal katmanlı polimer nanokompozitler adı altında toplanabilir. Bu aile neredeyse sadece polimerlerin interkalasyon metodu ile elde edilir ve bu da kristal tabaka galerilerinde gerçekleşir.

Bütün nanokompozit çeşitleri içinde doğal kile ve silikat tabakasına dayanan çeşitler en çok kullanılan türlerdir. Çünkü kil materyalleri çok kolay bulunabildikleri gibi, interkalasyon kimyası da üzerinde uzun zamandır çalışılan bir konudur. Dispersiyon ile elde edilen nanometrik boydaki partiküllere sahip olması bu nanokompozitlerin mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özelliklerinin saf polimerlere ve konvensiyonel kompozitlere oranla üstün olmasını sağlamaktadır. Nanokompozitlerin malzemeye getirdiği diğer üstünlükler de modülü arttırması, güçlendirmesi, ısı direncini arttırması, malzemeye gaz sızmasını engellemesi, yanıcılığını azaltması olarak sıralanabilir.[37]

2.8.2. Polimer-Kil Nanokompozitleri

Polimer-kil nanokompozitleri, 1-100 nm boyut aralığına sahip olup üstün termal ve mekanik özellikler gösteren yeni bir malzeme grubudur [39,42,44,45]. Nano boyutlara getirilmiş olan inorganik bir maddenin (kil) organik bir matriks (polimer) içerisinde homojen olarak dağıtılmasıyla elde edilen bu malzemeler, düşük termal genleşme özelliğine sahip olmaları nedeniyle genel olarak yüksek sıcaklıklarda oldukça iyi mekanik dayanım göstermektedirler. Ayrıca diğer üstün özellikleri sayesinde son 15 yıldır birçok malzemeye alternatif olarak kullanılmaktadırlar [38,39].

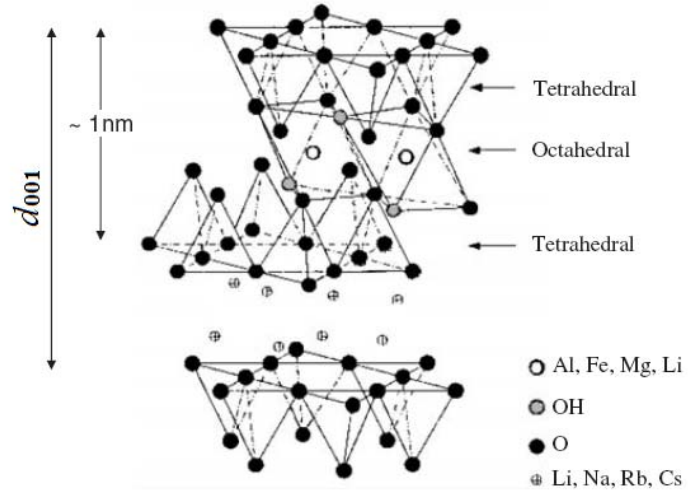
2.8.3. Polimer-Kil Nanokompozit Çeşitleri

Polimer-kil kompozitleri konvensiyonel kompozitler ve nanokompozitler olarak ikiye ayrılırlar. Konvensiyonel kompozitlerde kil mineralleri polimer matriksinde bulunurlar fakat polimer kompozit tabakaları arasına nüfuz etmemiştir. Bu kompozitlerdeki inorganik fazlar dolgu maddesi olarak görev alırlar ve ekonomik etkileri dışında çok

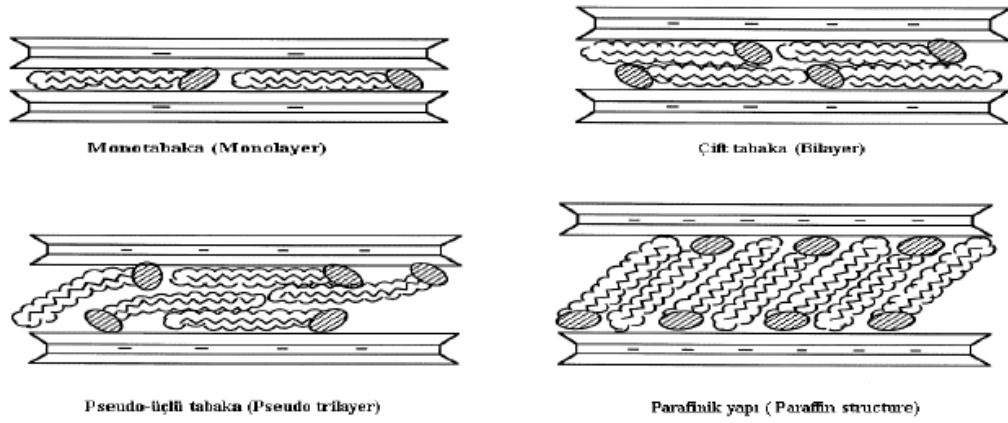
önemli bir görev yerine getirmezler. Bu kil mineralleri bazı durumlarda malzemenin modülünü veya optik özelliklerini geliştirebilirler fakat aynı anda malzemenin diğer özelliklerini (kırılma ve elastiklik) zayıflatırlar.

Nanokompozitler ise iki gruba ayrılırlar. Bunlar; 'İnterkalasyon (araya sokulan) yapılar' ve 'Exfoliye' ('delaminated(dökülen)') yapılarıdır. İnterkale nanokompozitlerde bir veya birden fazla polimer tabakası kil galerileri arasına girmiş şekildedir. Exfoliye yapıda ise tabakalı yapının parçalanmasıyla polimer ve katmanlı silikatlar arasında yeni bir faz tanımlanmıştır. Tekil kil tabakaları polimer matrisinde yayılmış halde bulunurlar. Silikat tabakalarını ayıran ortalama uzaklık malzemeye eklenen silikat oranına bağlıdır. Mikro yapıda silikat tabakaları birbirinden ayrı olarak fark edilemezler, tek tabaka halindedirler. Ayrıca kil tabakaları arasındaki etkileşim, polimer zincirleri ve kil yüzeyleri arasındaki etkileşime oranla çok daha alt düzeydedir. X-ışını difraksiyonu ile bu boşluk etkileşimi düzenlenebilir.

Şekil 2.18'de şematik olarak görülen smektit minerali tabakalı silikatlar içerisinde 2:1 grubuna ait önemli bir kil mineralidir. Tabakalarının arasında ise Na^+ ve Ca^{2+} gibi değişebilir iyonlar bulunmaktadır. Bu iyonlar, smektit kilinin organik olarak modifiye edilmesi durumunda ortamdaki organik katyonlarla yer değiştirebilmektedir. Bu yer değiştirme sonucu kil tabakalarının polaritesi değişmekte ve tabakalar arası genişlemektedir. Dolayısıyla, ortamdaki polimer molekülleri veya öncül polimerik gruplar, genişleyen bu tabakalar arasına kolayca girebilmektedir. Killerin alkil amonyum ile parafinik ortamda organik olarak modifiye edilmesi sonucu, kilin sahip olduğu yük yoğunluğuna ve kullanılan yüzey aktif maddelerin özelliklerine göre, polimer molekülleri tabakalar içerisinde değişik şekillerde yönlenebilirler (Şekil 2.19 ve Şekil 2.20).



Şekil 2.18 2:1 tipi kil minerallerinin şematik görünüşü [43]



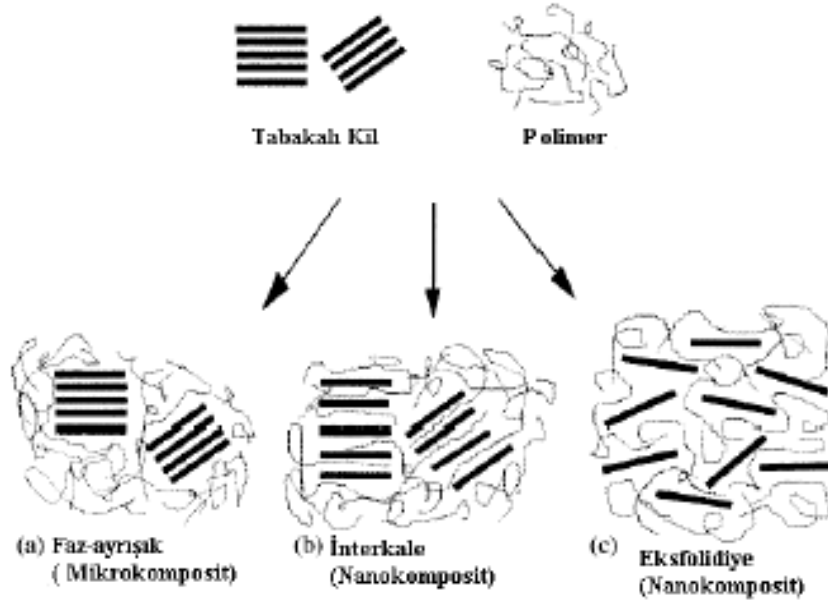
Şekil 2.19 Alkil amonyum iyonunun tabakalı killerde farklı tabakalar halinde yönelmesi [47]



Şekil 2.20 Organik olarak modifiye killerin polimerik öncül gruplar ile etkileşimi [47]

Modifiye killerin bir polimer matriks içinde dağılımı üç grupta toplanabilir. Bunlar;

- Tabakaların yeterince genişlemediği ve aralarına polimer matriksin yeterince kolay girmediği faz-ayrışık yapılar,
- Tabakaların iyice genişlediği ve aralarına polimer matriksin kolayca girebildiği interkalasyon yapılar veya
- Tabakalı yapının parçalanarak polimer matriks içerisinde homojen olarak tamamen dağıldığı exfolidiye yapılarıdır. (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 Polimer ve tabakalı killerin etkileşimi sonucu olabilecek kompozit yapılar

Bu yapıların karakterize edilmesinde başvuru en sık yöntem XRD yöntemidir [46].

2.8.4. Polimer/Kil Nanokompozitleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Nanokompozit üretimine yönelik olarak yapılan ilk öncül çalışmalar, 1990 yılında Toyota araştırma grubu tarafından poliamit (Naylon-6) içerisinde smektit türü killerin

kullanılmasıyla başlamıştır [40,43]. Toyota araştırma grubu, poliamitin sentezlenmesi için gerekli olan organik grupların eş-anlı polimerizasyonu sırasında sisteme ilave ettikleri smektit minerallerinin davranışlarını incelemiştir. Sonuç olarak, kil minerallerinin bu organik gruplarla etkileşime girdiği ve poliamitin termal kararlılığını ve mekanik dayanımını artırdığı anlaşılmıştır [41,43].

Fenolik matris kullanılarak yapılan tabakalı silikat-polimer nanokompozit çalışmaları ise aşağıdaki gibi özetlenebilir;

Bir araştırmada Choi ve arkadaşları [48] novolak tipi fenolik reçineleri kullanarak organokil dolgulu fenolik reçine nanokompozitleri hazırlamışlardır. Melt-interkalasyon yöntemiyle hazırladıkları fenolik reçine/katmanlı silikat nanokompozitlerinin karışık bağlanma (curing) davranışlarını ve son morfolojileri üzerindeki organosilikat katkısının etkilerini incelemiştir.

Wang ve arkadaşları [49] bir çalışmalarında novolak/katmanlı silikat nanokompozitlerini H-montmorillonit katalizörlüğünde fenol ve formaldehitin kondenzasyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlemiştir. Fenol ve formaldehitin kondenzasyon polimerizasyonu montmorillonitin varlığında gerçekleşirken, reaktanların kil galerilerine girdiklerini görmüşlerdir. H-montmorillonit, montmorillonitin hidroklorik asitle modifiye edilmiş halidir ve bu reaksiyonda katalizör olarak kullanılmıştır.

Yine Wang ve arkadaşları [50], asit-modifiye montmorillonit varlığında fenol ve formaldehitin interkalasyon polimerizasyonu yöntemiyle resol/katmanlı silikat nanokompozitleri hazırlamışlardır. % 5'in altında kil içeren bazı örneklerinde tamamen exfoliasyonu görmüşlerdir. Bu durum örneklerinin, T_g ve darbe dayanımları üzerinde pozitif bir etki göstermiştir.

Wu ve arkadaşları [51], novolak ve resol reçinelerin her ikisine de uygun olan bir süspansiyon kondenzasyon polimerizasyon yöntemi kullanarak fenolik reçine/kil nanokompozitlerini hazırlamışlardır. XRD ve TEM analizleri exfoliasyon ya da interkalasyonun novolakta resole göre daha kolay olduğunu göstermiştir. Ayrıca

novolak ya da resolle, benzen halkasıyla modifikasyonun alifatik bir modifiyerden daha uygun olduğunu bulmuşlardır ve nanokompozitler üzerine bir exfoliasyon-adsorpsiyon ve bir eş-anlı kondenzasyon mekanizması ileri sürmüşlerdir.

Yapılan kaynak araştırmasından görüleceği gibi, literatürde fenolik reçineler ile çeşitli kil tiplerinden nanokompozitlerin üretimine yönelik çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Ancak bu çalışmalar genellikle nanokompozit malzeme hazırlamaya yöneliktir ve yapılan çalışmalarda ya üretilen malzemelerin morfolojisi incelenmiş ya da bu malzemeler kalıp tarzında hazırlanarak mekanik özellikleri test edilmiştir. Bu çalışmada da “yüksek orto” novolak ve resol tipteki fenolik reçinelerin çeşitli kil türleri (silika, bentonit, kaolin ve organokil) ile dispersiyonu yoluyla nanokompozit harmanlarının hazırlanmasına çalışılmıştır. Ancak elde edilen bu nanokompozit harmanlardan, literatürden farklı olarak, filmler hazırlanmış ve bu filmlerin yüzey örtü maddesi olarak değerlendirilmesine çalışılmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Fenol

“Yüksek orto” novolak ve resol reçinelerinin hazırlanmasında monomer olarak “Merck” ürünü fenol kullanıldı.

Formaldehit

“Yüksek orto” novolak ve resol reçinelerinin hazırlanmasında monomer olarak “Merck” ürünü % 37’lik formaldehit kullanıldı.

Sodyum Hidroksit

Fenolik reçinelerin hazırlanmasında katalizör olarak ve formaldehit tayininde titrasyon çözeltisi olarak “Merck” ürünü sodyum hidroksit kullanıldı.

Paraformaldehit

“Yüksek orto” novolak reçinesinin karışıt bağlanması için “Merck” ürünü paraformaldehit kullanıldı.

Hekzametilentetramin

“Yüksek orto” novolak reçinesinin karışıt bağlanması için “Merck” ürünü hekzametilentetramin kullanıldı.

Kaolin

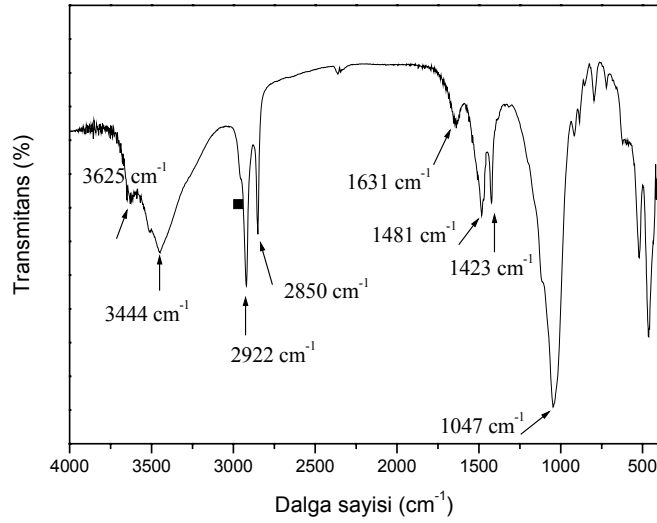
Fenolik reçine-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında Merck ürünü kaolin kullanıldı. Kaolinin bileşimi Tablo 3.1’de verilmiştir.

Bentonit

Fenolik reçine-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında Eskişehir Mihalıcık Yöresi bentonit kullanıldı. Bentonitin bileşimi Tablo 3.1’de verilmiştir.

Organokil

Fenolik reçine-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında Bensan firmasından temin edilen organokil kullanıldı. Organokil montmorillonit esaslı olup FTIR spektrumundan da görüleceği gibi, spektrumdaki 1631 cm^{-1} piki primer aminlerde $-\text{NH}_2$ gerilmesine aittir. 3444 cm^{-1} 'deki pik ise N-H gerilmesine aittir. Ayrıca 1481 cm^{-1} , 1423 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} ve 2922 cm^{-1} pikleri ise C-H titreşimlerine aittir. Bu piklere göre organokilin amin esaslı olduğu görülmektedir.



Şekil 3.1 Organokilin FTIR Spektrumu

Silika

Fenolik reçine-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında İnşaat Mühendisliği Bölümü'nden temin edilen silika kullanıldı. Silikanın bileşimi Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Bentonit, Silika ve Kaolinin Kimyasal Bileşimleri

Kil tipi	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	Cr ₂ O ₃ %	BaO %	SO ₃ %	KK %
Bentonit	66,74	17,1	1,29	0,20	2,72	5,09	0,11	0,17	0,005	0,01	0,13	6,44
Kaolin	43,15	39,4	0,76	1,60	0,05	0,00	0,08	0,18	0,019	0,02	0,23	14,51
Silika	95,41	0,05	0,048	0,005	0,10	1,25	0,57	2,30	0,018			0,25

Hidroksilamin Hidroklorür

Fenolik reçine üretimi reaksiyonlarının izlenmesinde formaldehit tayini için % 10'luk çözeltisi halinde "Merck" ürünü hidroksilamin hidroklorür kullanıldı.

Bromofenol Mavisi

Fenolik reçine üretimi reaksiyonlarının izlenmesinde formaldehit tayininde indikatör olarak "Merck" ürünü bromofenol mavisi kullanıldı.

Hidroklorik Asit

Fenolik reçine üretimi reaksiyonlarının izlenmesinde formaldehit tayininde pH ayarı için "Merck" ürünü hidroklorik asit kullanıldı.

Sülfürik Asit

Yüzey örtü filmlerinin asit dayanımı testi için "Merck" ürünü % 98'lik sülfürik asit kullanıldı.

Diğer Kimyasal Maddeler

Destile su ve etil alkol, metanol, toluen, metiletiketon, karbontetraklorür yüzey örtü filmlerinin su dayanımı ve çözücü dayanımı testlerinde kullanıldı.

3.2. ANALİZDE KULLANILAN YÖNTEMLER VE CİHAZLAR**3.2.1. Yöntemler***3.2.1.1. Formaldehit Tayini*

Reaktörden alınan 1 mL örnek alkolde çözülmüş, indikatör olarak bromofenol mavisi damlatılmıştır. Reaksiyon ortamının pH'ına bağlı olarak indikatör renklenmiştir (İndikatörün dönüm aralığı pH 3.0-4.6'dır). Buna göre yeşil renge kadar alkali ya da asitle reaksiyon katalizörüne bağlı olarak nötrleştirilmiştir. Daha sonra 10 mL hidroksilamin hidroklorür ilave edilmiş, reaksiyonun tamamlanması için 5 dakika

bekletilmiş ve N/3'lük KOH çözeltisiyle mavi renge kadar titre edilmiştir. Titrasyona ait reaksiyon denklemi ve formülasyon aşağıda verilmiştir.



100 mL reaksiyon karışımı için;

$$\% \text{ Formaldehit} = \frac{\text{E} \times \text{N} \times \text{F} \times \text{S}}{1000} \times 100$$

$$\% \text{ Formaldehit} = \text{F} \times \text{S} \text{ g CH}_2\text{O}/100 \text{ mL}$$

E= Formaldehitin ekivalen ağırlığı

N= Çözeltinin normalitesi

F= Çözeltinin faktörü

S= Çözeltinin sarfıyatı

3.2.2. Cihazlar

3.2.2.1. Etüv

Hazırlanan fenolik reçine-kil nanokompozit yüzey örtü filmlerinin kurutulması için Heraeus marka ASK 3 model etüv kullanılmıştır.

3.2.2.2. Rotaevaporator

Elde edilen “yüksek orto” novolak ve resol tipteki fenolik reçinelerin içerdikleri fazla fenol ve suyun uzaklaştırılması için Buchi R205 marka rotaevaporator kullanılmıştır.

3.2.2.3. Termogravimetri (TG)

Elde edilen fenolik reçine-kil nanokompozit filmlerinin bir kısmının ısıl bozunma davranışları Linseis L81 cihazında 10 °C/dak. ısıtma hızında, yaklaşık 20 mg örnek kullanılarak analiz edilmiştir. Diğer bir kısım örnek ise Schimadzu TG-60 WS cihazında analiz edilmiştir. 15-20 mg örnek, platin kroze içinde oda sıcaklığından 800

°C'a kadar 10 °C/dak ısıtma hızıyla, hava akımı (50 ml/dak) altında ısıtılarak termal-oksidatif bozunma davranışları tespit edilmiştir.

3.2.2.4. X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD)

Elde edilen fenolik reçine-kil nanokompozit filmlerinin XRD analizleri Rigaku D/Max Ultima + CuK α radyasyonlu (dalga boyu $\lambda = 1.5405\text{nm}$) X-ray difraktometre cihazı kullanılarak, 5° ile 40° arası 2°'lik adımlarla taranarak yapılmıştır.

3.2.2.5. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Kullanılan organokilin FTIR spektroskopisi analizlerinde Digilab marka Excalibur-FTS 3000 MX model Fourier Transform Infrared Spektroskopisi kullanılmıştır. FTIR analizleri, 1:200 oranında KBr ile seyreltilip öğütülen toz örneklerden hazırlanan tabletler ile gerçekleştirilmiştir.

3.3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.3.1. Fenolik Reçinelerin Üretimi

3.3.1.1. "Yüksek orto" Novolak ve Resol Reçinelerinin Üretimi

Reaksiyonlar beş boyunlu 2 L'lik kapaklı cam reaktör sisteminde yapıldı. Karıştırma 200 devir/dk hızla bir mekanik karıştırıcı ile sağlandı. Boyunlardan birine geri soğutucu, diğerine termometre takıldı, kalan diğer boyun ise örnek almak için kullanıldı. Isıtma bir su banyosu ile sağlanarak sıcaklık bir kontakt termometre-röle sistemiyle kontrol edildi. Fenol, formaldehit, katalizör reaktöre yüklendi ve 65 °C sıcaklıkta reaksiyona devam edildi. Reaksiyonun ilerleyişi formaldehit tayini ile takip edildi ve reaksiyonun bitiminde reçine nötralleştirildi.

Bu şekilde yürütülen reaksiyonlarda formaldehit/fenol mol oranı değiştirilerek "Yüksek orto" novolak ve resol tipte reçineler elde edilmiştir.

3.3.2. “Yüksek orto” Novolak ve Resol Reçinelerinin Saflaştırılması

3.3.1.1. kısmında nasıl üretildiği anlatılan “yüksek orto” novolak ve resol tipteki fenolik reçineler nötralleştirme kademesini takiben içerdikleri fazla fenol ve suyun uzaklaştırılması için döner buharlaştırıcıda vakum altında tutuldular.

Novolak reçinesi 110 °C’de, resol reçinesi 70 °C’de yaklaşık 20 mmHg basınçta ~ 4 saat vakumda tutularak saflaştırıldı.

3.3.3. Novolak-Kil ve Resol-Kil Nanokompozit Harmanlarının Hazırlanması

Novolak-kil ve resol-kil nanokompozit harmanlarının hazırlanmasında 3.3.1.1. kısmında nasıl üretildiği anlatılan “yüksek orto” novolak veya resol reçinesinden 250 mL’lik bir behere belli bir miktar alınıp erimesi sağlandıktan sonra, içerisine % 1, 2, 5 ve 10 oranlarında olacak şekilde nano ve mikro boyutlarda dört farklı kil (silika, organokil, bentonit ve kaolin) ilave edildi. Kil ilaveleri yüksek devirde karıştırma sağlayan bir mekanik karıştırıcı ile 900 devir/dk karıştırma hızında ve yaklaşık 2 saat sürede yapıldı. Kil ilavesi bittikten sonra aynı karıştırma hızında 16 saat daha karıştırmaya devam edildi. Elde edilen viskoz ürün daha sonra kullanılmak üzere ağzı kapaklı bir cam kavanoza alındı.

3.3.4. Novolak-Kil Nanokompozit Harmanlarından Yüzey Örtü Filmlerinin Hazırlanması ve Karşıt Bağlanması

3.3.3. kısmında anlatıldığı şekilde hazırlanan novolak-kil nanokompozit harmanlar, etil alkol ile % 60 katı maddeye seyreltildi. Novolak reçinesinin karşıt bağlanmasını sağlamak için etil alkol içeren bu çözeltiye, reçinenin % 40’ı kadar % 2’lik paraformaldehit çözeltisinden ilave edilerek karışması sağlandı. Novolak, etil alkol ve paraformaldehit içeren bu karışımdan 100 µ’luk aplikatörle 10x15 cm boyutlarındaki temizlenmiş cam ve metal levhalara filmler hazırlandı. Filmler karşıt bağlanmanın gerçekleşmesi için 170 °C’deki etüvde yarım saat tutularak paraformaldehit ile karşıt bağlanmış novolak-kil nanokompozit yüzey örtü filmleri hazırlandı.

Diğer bir grup denemede ise karşıt bağlama vasıtası değiştirilerek hekzametilentetramin kullanıldı. Yine hazırlanan novolak-kil nanokompozit harmanlar etil alkol ile % 60 katı maddeye seyreltildi ve reçinenin % 5'i kadar hekzametilen tetramin ilave edilerek karışması sağlandıktan sonra, 100 µ'luk aplikatörle yine 10x15 cm boyutlarındaki temizlenmiş cam ve metal levhalara filmler hazırlandı. Filmler karşıt bağlanmanın gerçekleşmesi için 170 °C'de yarım saat tutularak hekzametilentetraminle karşıt bağlanmış novolak-kil nanokompozit yüzey örtü filmleri hazırlandı.

3.3.5 Resol-Kil Nanokompozit Harmanlarından Yüzey Örtü Filmlerinin Hazırlanması ve Karşıt Bağlanması

3.3.3. kısmında anlatıldığı şekilde hazırlanan resol-kil nanokompozit harmanlar, etil alkol ile % 60 katı maddeye seyreltildi. Karşıt bağlanma için herhangi bir karşıt bağlama vasıtası kullanılmadan, 100 µ'luk aplikatörle 10x15 cm boyutlarındaki temizlenmiş cam ve metal levhalara filmler hazırlandı. Filmler karşıt bağlanmanın gerçekleşmesi için 170 °C'de yarım saat tutularak karşıt bağlanmış resol-kil nanokompozit yüzey örtü filmleri hazırlandı.

3.3.6. Yüzey Örtü Testlerinin Yapılması

3.3.6.1. Kuruma Zamanı Tayini [52]

Bu çalışmada DIN 53 150'ye uygun sonuçlar veren Erichsen firmasının tip 415/E kuruma derecesi tayin sistemi kullanılmıştır [53]. Asetonla silinerek temizlenmiş cam levhalar üzerine 100 µ'luk aplikatörle (Erichsen marka) filmler çekildi. 170 °C'de yarım saat kurutulup soğutulduktan sonra filmlerin kuruma dereceleri kontrol edildi.

Öncelikle parmağımızı dokundurma suretiyle filmin elimize yapışıp yapışmadığı test edilmiş, bu kademe aşıldıktan sonra, DIN 53 150'ye göre 7 kuruma derecesi test edilmiştir.

1. kuruma derecesi için, ~ 0.2 mm çapında cam kürecikler, film yüzeyinin 5 cm yukarisından bırakılarak, 10 saniye sonra yumuşak bir fırça ile yüzeyden

süpürülmüşlerdir. Eğer kürecikler yüzeyden yapışmadan kolaylıkla süpürülebiliyorsa 1. kuruma derecesine erişilmiştir.

2. ve 3. kuruma dereceleri için, kraft kağıdı film yüzeyine yerleştirildikten sonra, 5 g/cm² ve 50 g/cm²'lik basınçlar 60 saniye süre ile metal ağırlıklar yardımı ile uygulanmakta ve eğer kağıt yapışmazsa 2. ve 3. kuruma derecelerine erişildiği kabul edilmektedir.

4. ve 5. kuruma derecelerinde ise, 60 saniye süreyle, 500 g/cm²'lik basınç, Erichsen firmasının 415/E kuruma zamanı test aletinin manivela kolu yardımıyla uygulanmakta, 4. kuruma derecesine ulaşıldığında kağıt yapışmamakta, fakat iz bırakmakta, 5. kuruma derecesine ulaşıldığında ise, iz de kalmamaktadır.

Aynı şekilde, 6. ve 7. kuruma derecelerinde ise, aynı alet yardımıyla 5000 g/cm²'lik basınç 60 saniye uygulanmakta, 6. kuruma derecesinde kağıt yapışmamakta fakat iz kalmakta, 7. kuruma derecesine ulaşıldığında ise, iz de kalmamaktadır.

Sonuçlar, ele yapışma ve 1-7. kuruma dereceleri olarak verilmiştir.

3.3.6.2. Sertlik Tayini [54]

Sertlik testinde DIN 53 157 standardına uygun sonuçlar veren König sarkacı kullanılmıştır [53]. Cihaz iki parlatılmış tungsten karbür bilyası olan bir sarkaç ve örneğin yerleştirildiği tablası olan destekten ibarettir. Terazisine getirilen desteğin altında pandülün ucunun geldiği nokta civarında her iki taraftan 6°'lik açı ile işaretlenmiştir. Desteğe yerleştirilen kurumuş filmi taşıyan plaka üzerine pandül bir kol yardımıyla yavaşça 6°'lik açı verilip kendi ağırlığıyla sallanmaya bırakılmaktadır. Her iki taraftan birisinde 3°'lik açığı aşmadığı ana kadar geçen süre belirlenmiştir. Kullanılan aletin sarkaç ağırlığı 200 g'dır ve parlatılmış cam üzerinde salınma müddeti 255 sn'dir. Sertlik tayinleri 170 °C'de yarım saat etüvde fırınlanmış filmler için yapılmış ve sertlik sonuçları König saniyesi cinsinden verilmiştir.

3.3.6.3. Suya Dayanıklılık Testi [55]

Suya dayanıklılık testi ASTM 1647-59'a göre yapılmıştır [53]. Hazırlanan örnekler toluen ve aseton ile silinerek temizlenmiş 12.5x7.5x0.05 cm boyutlarında teneke plakalar üzerine dökülerek ve 80° açıda desteklenerek 170 °C'de yarım saat etüvde fırınlanmıştır. Bundan sonra örnekler beherlerdeki destile su içerisinde 18 saat bekletilmiş ve çıkarıldıktan sonra kurulan örnekler sudan çıkınca, 20 dak., 1 saat, 2 saat, 24 saat sonra kontrol edilerek, "Bulanık", "Şeffaf", "Şişme" ve "Kalkma" şeklinde durumlar tespit edilmiştir.

3.3.6.4. Adhezyon (Yapışma) Tayini[56]

Bu denemede herhangi bir cisimle çizilen yüzeyden dökülen veya kalan karelerin sayılması şeklinde bir ölçüm yapılmıştır. Erichsen GS 10 tipi şebeke kesicisiyle metal levha üzerine 100 µ'luk aplikatörle hazırlanmış filmlerde kareler oluşturulmuş ve fırça ile süpürüldükten sonra kalan kareler sayılarak sonuçlar adhezyon olarak verilmiştir.

3.3.6.5. Darbe Dayanıklılığı Tayini

Metal levhalar üzerine 100 µ'luk filmler hazırlanmış ve 170 °C'de yarım saat etüvde fırınlandıktan sonra FTMS 6226 Impact Flexibility cihazı kullanılarak darbe dayanıklılığı ölçülmüştür. Cihaz metal bir boru ve bir tarafında % 0.5, 1, 2, 5 ve 10, diğer tarafında % 20, 40 ve 60 uzamaya karşılık gelen çentikler içeren bir ağırlıktan oluşur. Darbe dayanımı ölçülecek film cihaza yerleştirilir ve söz konusu ağırlık üzerine düşürülür. Böylece filmin % 0.5'ten % 60'a kadar olan uzaması darbe dayanıklılığı (%) olarak bulunur.

3.3.6.6. Aşınma Dayanıklılığı

ASTM D 196 85 metoduna uygun Erichsen tip 251-II aleti kullanılmıştır [57]. Cihazın üstündeki huniye, 25 no'lu elekten geçen, 30 no'lu elek üzerinde kalan sert kum konarak 91.5 cm boyunda 29 mm iç çapında bir borudan 45°'lik açıda, cam levha üzerine çekilmiş filmin üzerine akıtılmıştır. Borunun bitim noktası ile yüzeyin ortama mesafesi 3.5 cm'dir. Test 170 °C'de yarım saat etüvde fırınlanmış örnekler için yapılmıştır. Sonuçlar, filmler üzerine akıtılan kumların ~ 4 mm çapında bir deliğin açılması için gerekli hacimce miktarı (mL kum) olarak verilmiştir.

3.3.6.7. Asit Dayanımı [55]

Asit dayanımı testi, ASTM D 1647'ye göre yapılmıştır [57]. % 60 katı maddeye seyreltilmiş ve çapraz bağlayıcı ilave edilmiş örneklere, 2.5 cm çapında ve 15 cm boyunda tüpler üçte ikisine kadar daldırılarak, ters çevrilip dik açıda bir müddet kendi halinde akmaya bırakılmışlar ve 170 °C'de yarım saat etüvde fırınlanmışlardır. Fırınlandıktan sonra 24 saat kuruma şartlarında bekletilmişlerdir. Asit dayanımı testinin uygulanmasında, % 0.3'lük H₂SO₄ çözeltisinden yararlanılmıştır. Örnekler asit çözeltisi içerisine 15 dak., ½ saat, 1 saat, 1.5 saat, 2 saat, 3 saat, 5 saat, 8 saat, 16 saat ve 24 saat daldırıldıktan sonra, asitten çıkarılarak destile su ile yıkanmış ve 30 dakika havada kurutulmuştur. Bu sürenin sonunda, filmlerin görünüşleri ile ilgili gözlemler kaydedilmiştir. Asit çözeltisinin etkilerini tarif etmek için "Büzülme" ve "Kalkma" terimleri kullanılmıştır.

3.3.6.8. Çözücü Dayanımı [58]

Çözücü içerisine daldırılıp emdirilen 2x2 cm ebatlarındaki gazlı bez parçaları cam levhalar üzerine 100 µ'luk aplikatörle çekilmiş filmlerin üzerine yerleştirilmiştir. Levhanın üzeri bir beher ile kapatılıp 23 °C'da 30 dakika bekletilmiştir. Çözücülerin etkilerini tarif etmek için "Büzülme" ve "Çözünme" ifadeleri kullanılmıştır [55].

4. BULGULAR

4.1. “YÜKSEK ORTO” NOVOLAK REÇİNESİNİN HAZIRLANMASI

Deneme 1 [59,60,61,62]

1000 g fenol (10.63 mol), formaldehit (% 31.8'lik) (1.99 mol), 1.946 g sodyum hidroksit reaktöre yüklendi. Yaklaşık 1 saat içinde 65 °C'a ulaşıldı ve bu sıcaklıkta formaldehit miktarı % 0.6 değerinde sabit kalana kadar reaksiyona devam edildi. Reaksiyon bitiminde reçine nötrleştirildi ve vakumda fenol fazlası giderildi. Daha sonra reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Fenol/formaldehit oranı 1/0.187 olan bu reçine N olarak isimlendirildi.

4.2. RESOL REÇİNESİNİN HAZIRLANMASI

Deneme 2 [63]

574.42 g fenol (0.5 mol), 481.69 g formaldehit (% 38'lik) (1.5 mol), 6.125 g sodyum hidroksit reaktöre yüklendi. Yaklaşık 1 saat içinde 65 °C'a ulaşıldı ve bu sıcaklıkta formaldehit miktarı % 1 değerinde sabit kalana kadar reaksiyona devam edildi. Reaksiyon bitiminde reçine nötrleştirildi ve vakumda suyu uzaklaştırılarak saflaştırıldı. Daha sonra reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Fenol/formaldehit oranı 0.5/1.5 olan bu reçine R olarak isimlendirildi.

4.3. “YÜKSEK ORTO” NOVOLAK-KİL NANOKOMPOZİT HARMANLARININ HAZIRLANDIĞI DENEMELER

Bu denemelerde 50 g “yüksek orto” novolak reçinesi 250 mL’lik bir beher içine tartılmış ve erimesi sağlandıktan sonra % 1, 2, 5 ve 10 oranlarında olacak şekilde kaolin, bentonit, silika ve organokil, 900 devir/dk hızla karıştırılan ortama yaklaşık 2 saat süre içinde ilave edilmiştir. İlave bitiminden sonra harman 16 saat daha aynı hızla karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen ürünlerin deneme numaraları, kodları ve harman bileşimleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 “Yüksek orto” Novolak-Kil Nanokompozit Harmanlarının Bileşimleri

DENEME NO	ÜRÜN	Novolak Reçinesi	Kaolin %	Bentonit %	Silika %	Organokil %
D3	N1K	100	1			
D4	N2K	100	2			
D5	N5K	100	5			
D6	N10K	100	10			
D7	N1B	100		1		
D8	N2B	100		2		
D9	N5B	100		5		
D10	N10B	100		10		
D11	N1S	100			1	
D12	N2S	100			2	
D13	N5S	100			5	
D14	N10S	100			10	
D15	N1O	100				1
D16	N2O	100				2
D17	N5O	100				5
D18	N10O	100				10

4.4. RESOL-KİL NANOKOMPOZİT HARMANLARININ HAZIRLANDIĞI DENEMELER

Bu denemelerde 50 g resol reçinesi 250 mL'lik bir beher içine tartılmış ve erimesi sağlandıktan sonra % 1, 2, 5 ve 10 oranlarında olacak şekilde kaolin, bentonit, silika ve organokil, 900 devir/dk hızla karıştırılan ortama yaklaşık 2 saat süre içinde ilave edilmiştir. İlave bitiminden sonra harman 16 saat daha aynı hızla karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen ürünlerin deneme numaraları, kodları ve harman bileşimleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 Resol-Kil Nanokompozit Harmanlarının Bileşimleri

DENEME NO	ÜRÜN	Resol Reçinesi	Kaolin %	Bentonit %	Silika %	Organokil %
D19	R1K	100	1			
D20	R2K	100	2			
D21	R5K	100	5			
D22	R10K	100	10			
D23	R1B	100		1		
D24	R2B	100		2		
D25	R5B	100		5		
D26	R10B	100		10		
D27	R1S	100			1	
D28	R2S	100			2	
D29	R5S	100			5	
D30	R10S	100			10	
D31	R1O	100				1
D32	R2O	100				2
D33	R5O	100				5
D34	R10O	100				10

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

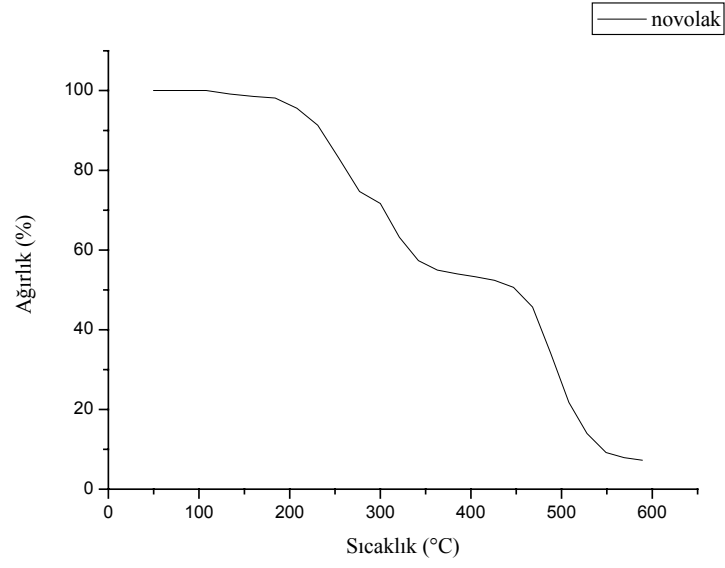
Bu çalışmada polimer-kil nanokompozitlerini elde edebilmek için öncelikle polimer matrisi olan novolak ve resol esaslı fenolik reçineler hazırlanmıştır. Daha sonra bu reçinelerin nano boyuttaki killer (bentonit, silika ve organokil) ve karşılaştırma amaçlı olarak mikro boyuttaki kaolin ile harmanlanması suretiyle fenolik esaslı nanokompozit/kompozit ürünler elde edilmiştir. Elde edilen bu ürünlerden filmler hazırlanarak, bu filmlerin yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilirlikleri literatürden farklı olarak ilk defa bu çalışma ile incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar, fenolik reçinelerin hazırlanması, fenolik reçine-kil nanokompozit harmanlarının hazırlanması ve bu nanokompozit harmanlardan yüzey örtü filmlerinin hazırlanması şeklinde üç kısım halinde incelenmiştir.

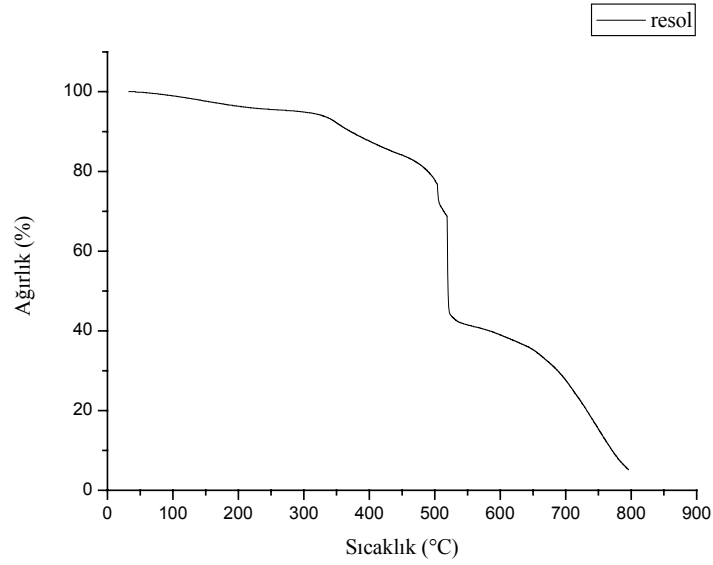
5.1. FENOLİK REÇİNELERİN HAZIRLANMASI

Bilindiği gibi fenolik reçineler en eski polimerlerdendir ve hazırlanma metotları genel bilgiler kısmında ayrıntılarıyla verilmiştir. Bu çalışmada da reçinelerin hazırlanmasında literatürde belirtilen formülasyonlar esas alınmış, yalnız novolak reçinesi olarak, daha reaktif olduğu bilinen “yüksek orto” novolak reçinesi hazırlanmıştır.

Hazırlanan “yüksek orto” novolak (N) ve resol tipi (R) fenolik reçine filmlerinin ısı özellikleri termogravimetrik analizle incelenmiştir. Şekil 5.1 ve 5.2 bu reçinelere ait TGA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 5.1 "Yüksek orto" Novolak Reçinesine Ait TGA Eğrisi



Şekil 5.2 Resol Reçinesine Ait TGA Eğrisi

Şekil 5.1 ve 5.2 "yüksek orto" novolak ve resol reçinelerinin termal oksidatif degradasyon eğrilerini göstermektedir. Fenolik reçineler literatürde de belirtildiği gibi 3 adımda degradasyona uğrarlar [62,64]. Bunlar başlangıç, orta ve son oksidatif degradasyon adımlarıdır.

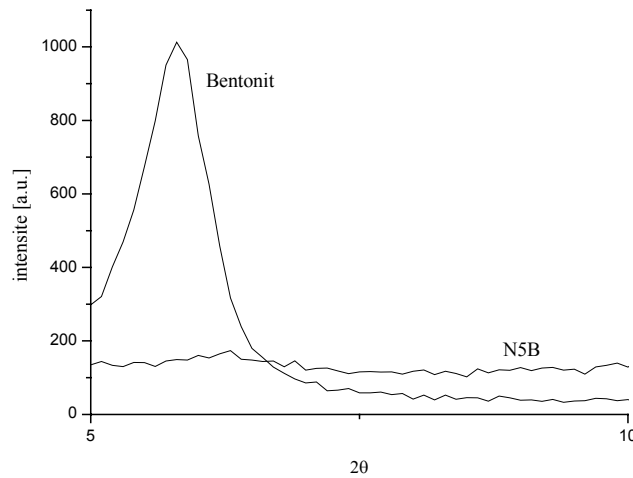
Şekil 5.1'den görüldüğü gibi novolak reçinesi yaklaşık 220 °C'larda ağırlığının % 10'unu kaybetmekte, 380 °C'larda % 50 ağırlık kaybına ulaşmaktadır. Resol reçinesi Şekil 5.2'den görüldüğü gibi 373 °C civarında ağırlığının % 10'unu kaybetmekte ve 518 °C civarında % 50 ağırlık kaybına ulaşmaktadır.

TGA eğrilerinden görüleceği gibi resol reçinesinin termal dayanımı novolak reçinesinden daha fazladır.

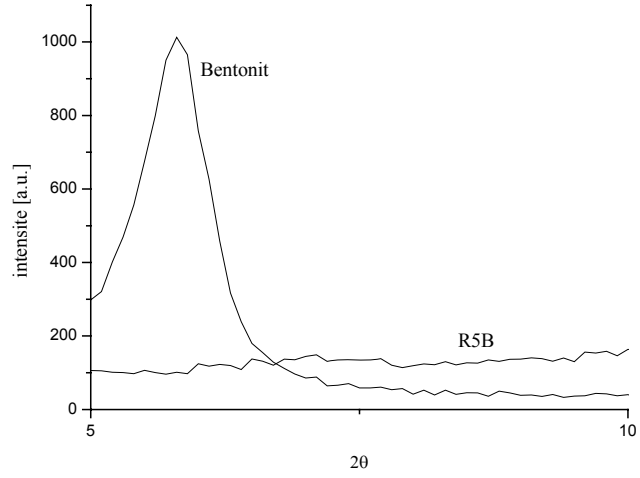
5.2. FENOLİK REÇİNE-KİL NANOKOMPOZİT HARMANLARININ HAZIRLANMASI

3.3.1.1 kısmında anlatıldığı şekilde hazırlanan fenolik reçineler dört farklı tipte kil (silika, organokil, kaolin ve bentonit) ile fiziksel olarak harmanlanarak fenolik reçine-kil nanokompozit harmanlar elde edilmiştir.

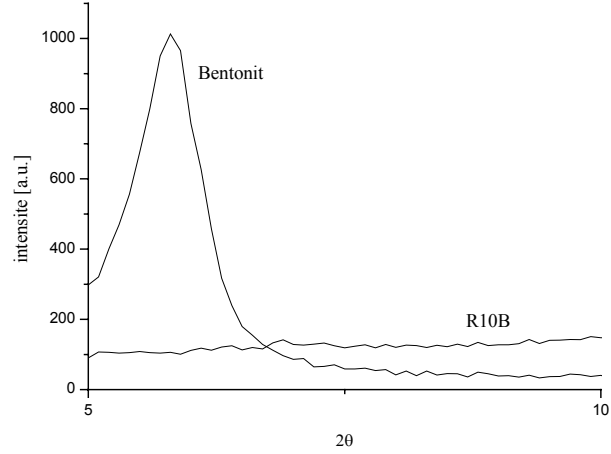
Hazırlanan fenolik reçine-kil nanokompozit harmanlarından seçilen bazı örneklerin (N5B, R5B, R10B) yapıları XRD ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Şekil 5.3, 5.4 ve 5.5 fenolik reçine-kil nanokompozit harmanlarının XRD eğrilerini, kullanılan saf kil ile karşılaştırmalı olarak göstermektedir.



Şekil 5.3 N5B Ürünü ve Saf Bentonitin XRD Eğrileri



Şekil 5.4 R5B Ürünü ve Saf Bentonitin XRD Eğrileri



Şekil 5.5 R10B Ürünü ve Saf Bentonitin XRD Eğrileri

Şekil 5.3, 5.4 VE 5.5'ten saf bentonit kilinin tabakalarının kristal morfolojisi görülmektedir. Bentonit 5° civarında (tepe noktası 5.8°) keskin bir pik vermektedir. Ancak bentonit kilinin novolak reçinesi ile % 5 veya resol reçinesi ile % 5 ve % 10 oranında hazırlanan harmanlarında (N5B, R5B ve R10B) Şekil 5.3, 5.4 ve 5.5'ten

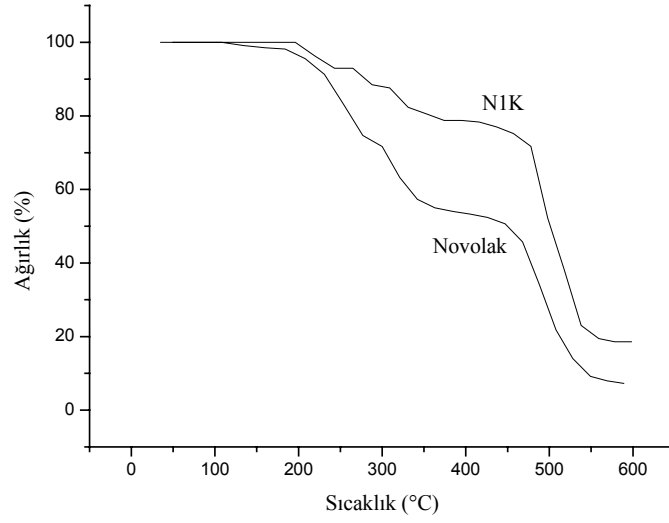
görüldüğü gibi bu pik ortadan kalkmaktadır. Bu durumun fenolik reçineler ile bentonitin 16 saat boyunca yüksek devirde (900 devir/dak.) yapılan dispersiyonu ile, bu karıştırma hızına ve süresine bağlı olarak bentonit tabakalarının exfolidiye olması ve reçine içinde kilin tamamen dağılmasından kaynaklandığı söylenebilir.

5.3. FENOLİK REÇİNE-KİL NANOKOMPOZİT HARMANLARINDAN YÜZEY ÖRTÜ FİMLERİNİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

3.3.3 kısmında anlatıldığı şekilde hazırlanan fenolik reçine-kil nanokompozit harmanları elde edildikten sonra, bu harmanlardan yüzey örtü filmleri hazırlanmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi fenolik reçine olarak “yüksek orto” novolak reçinesi ve resol reçinesi olmak üzere iki tip reçine kullanılmıştır. Dolayısıyla hazırlanan yüzey örtü filmleri de novolak-kil ve resol-kil filmleri olmak üzere iki gruptan oluşmaktadır.

Ayrıca bilindiği gibi novolak reçineler, tek başlarına karşıt bağlanamamakta ve mutlaka bir karşıt bağlama vasıtası gerektirmektedirler. Bu nedenle novolak-kil esaslı nanokompozit filmleri elde edebilmek için, bir grup denemede karşıt bağlama vasıtası olarak paraformaldehit, diğer bir grup denemede ise heksametilentetramin kullanılmış ve böylece iki ayrı novolak-kil yüzey örtü serisi elde edilmiştir.

Yüzey örtü filmlerini hazırlamak için fenolik reçine-kil harmanlanmasından elde edilen ürünler etil alkol ile % 60 katı maddeye seyreltilmiş ve novolak-kil serisi için % 2 paraformaldehit veya % 5 heksametilentetramin ilave edilerek iyice karışması sağlanmış, resol için herhangi bir karşıt bağlama vasıtası kullanılmadan 100 µ'luk aplikatörle 10x15 cm boyutlarında cam, teneke veya metal plakalar üzerine filmler hazırlanarak bu filmler 170 °C'da etüvde yarım saat tutularak karşıt bağlanmış ve yüzey örtü özellikleri test edilmiştir. Ayrıca elde edilen bu filmlerden seçilen bazı ürünlerin (N1K, R5K, R5S, R5B, R5O) ısıl özellikleri termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmeye çalışılmıştır. Şekil 5.6 “yüksek orto” novolak ve % 1 kaolin içeren “yüksek orto” novolak (N1K) nanokompozit filmlerine ait TGA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 5.6 Novolak ve N1K Nanokompozit Filmlerine Ait TGA Eğrileri

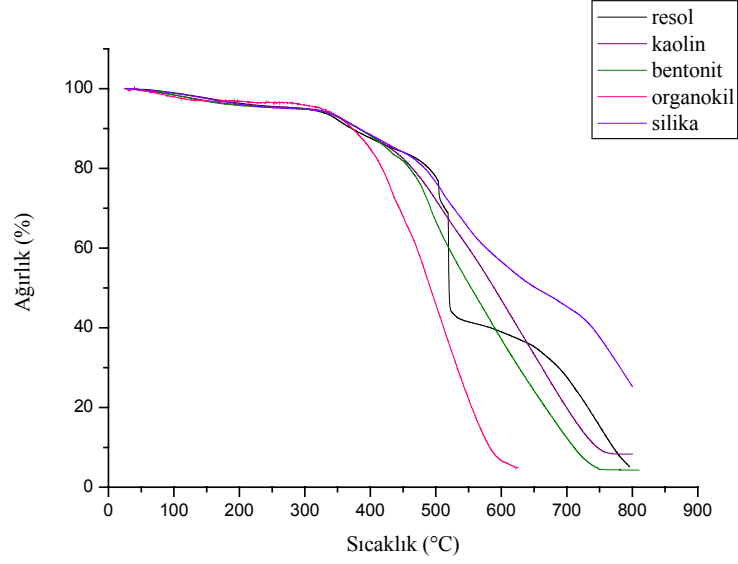
Bu nanokompozit filmlerin termal oksidatif degradasyon özellikleri Tablo 5.1’de özetlenmiştir.

Tablo 5.1 N ve N1K Nanokompozit Filmlerinin Termal Özellikleri

Reçine	Sıcaklık			
	% 10 ağırlık kaybı	% 30 ağırlık kaybı	% 50 ağırlık kaybı	% 70 ağırlık kaybı
N	220 °C	280 °C	380 °C	491 °C
N1K	287 °C	487 °C	508 °C	534 °C

Tablo 5.1’den da görüleceği gibi “yüksek orto” novolak reçinesine % 1 oranında kil katılması, reçinenin bozunma sıcaklığını daha yüksek değerlere kaydırmış ve N filmi 220 °C’da ağırlığının % 10’unu kaybederken, N1K nanokompozit filmde bu sıcaklık 287 °C’a yükselmiştir. Aynı şekilde % 30 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık 487 °C’a ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık 508 °C’a yükselmiştir. Bu durum “yüksek orto” novolak reçinesine % 1 oranında kaolin katılması ile elde edilen kompozit filmin, termal dayanımının mükemmel derecede iyileştiğini göstermektedir.

Şekil 5.7 ise resol reçinesine % 5 oranında kaolin, silika, bentonit ve organokil katılması ile elde edilen nanokompozit filmlere (R5K, R5S, R5B ve R5O) ait TGA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 5.7 Resol ve R5K, R5B, R5S, R5O Nanokompozit Filmlerine Ait TGA Eğrileri

Bu nanokompozit filmlerin termal oksidatif degradasyon özellikleri Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo5.2 R, R5K, R5S, R5B ve R5O Nanokompozit Filmlerinin Termal Özellikleri

Reçine	Sıcaklık			
	% 10 ağırlık kaybı	% 30 ağırlık kaybı	% 50 ağırlık kaybı	% 70 ağırlık kaybı
R	382 °C	523 °C	523 °C	686 °C
R5K	391 °C	519 °C	600 °C	664 °C
R5S	391 °C	536 °C	650 °C	782 °C
R5B	391 °C	500 °C	559 °C	627 °C
R5O	373 °C	445 °C	491 °C	536 °C

Tablo 5.2'den görüldüğü gibi, organokil dışında fenolik reçine içerisine katılan diğer bütün killer resol reçinesinin termal dayanımını artırıcı bir etki yapmıştır. Ancak resol-kil nanokompozit filmine % 5 oranında katılmış olan silika, bu kil türleri içerisinde en iyi termal dayanımı sağlamış ve reçinenin % 70 ağırlık kaybına uğradığı sıcaklığı yaklaşık 100 °C civarında arttırarak 782 °C'lara yükseltmiştir. Bu durum da kullanılan kil türleri içinde yalnızca silikanın % 95 SiO₂ içermesi ve dolayısıyla çok yüksek erime noktasına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlardan silika ilavesinin resol reçinesinin termal özelliklerini mükemmel derecede iyileştirdiği görülmektedir.

Hazırlanan tüm fenolik reçine-kil nanokompozit filmlerinin yüzey örtü özelliklerine ait test sonuçları Tablo 5.3-5.14'te verilmiştir.

Fenolik reçine-kil nanokompozit filmlerinin özellikleri takip kolaylığı açısından üç grup altında incelenmiştir. Bunlar aşağıda verilmiştir:

- 1) Paraformaldehit ile karşıt bağlanmış novolak-kil nanokompozit filmlerinin yüzey örtü özellikleri
- 2) Hekzametilentetramin ile karşıt bağlanmış novolak-kil nanokompozit filmlerinin yüzey örtü özellikleri
- 3) Resol-kil nanokompozit filmlerinin yüzey örtü özellikleri

1) Paraformaldehit ile karşıt bağlanmış novolak-kil nanokompozit filmlerinin yzey örtü özellikleri

Tablo 5.3 Paraformaldehit ile Karşıt Bağlanmış Novolak-Kil Nanokompozit Filmlerinin Kuruma Derecesi, Sertlik ve Adezyon Değerleri

DENEME NO	ÜRÜN	KURUMA DERECEĞİ	SERTLİK (KÖNİG SN)	ADEZYON (%)
D1	PN	7	122	36'dan küçük
D3	PN1K	6	206	36
D4	PN2K	6	225	36'dan küçük
D5	PN5K	7	172	36
D6	PN10K	7	166	36
D7	PN1B	6	138	36'dan küçük
D8	PN2B	7	212	36
D9	PN5B	7	177	52
D10	PN10B	7	107	84
D11	PN1S	7	201	36
D12	PN2S	7	205	36'dan küçük
D13	PN5S	7	183	52
D14	PN10S	7	179	36
D15	PN1O	6	140	36'dan küçük
D16	PN2O	7	204	36'dan küçük
D17	PN5O	7	167	36
D18	PN10O	7	113	52

Tablo 5.3 paraformaldehit ile karşıt bağlanmış novolak-kil nanokompozit filmlerinin kuruma derecesi, sertlik ve adezyon test sonuçlarını göstermektedir. Tablodan görüleceği gibi novolak reçinesinin kuruma derecesi 7'dir. Novolak reçinesine % 1 ve % 2 oranında kaolin katıldığında (PN1K ve PN2K) kuruma derecesi 6 değerinde kalmakta, kaolin miktarı % 5 ve %10'a çıkarıldığında ise (PN5K ve PN10K) hazırlanan filmler yine 7. kuruma derecesine ulaşmaktadır.

Novolak reçinesine bentonit ilavesinde ise % 1 bentonit oranında (PN1B) kuruma derecesi 6 olmakta, % 2, 5 ve 10 oranlarında (PN2B, PN5B ve PN10B) ise filmler 7. kuruma derecesine ulaşmaktadır.

Tablodan görüleceği gibi novolak reçinesi-silika harmanlarından hazırlanan bütün filmler (PN1S, PN2S, PN5S ve PN10S) 7. kuruma derecesine ulaşmaktadır.

Novolak reçinesine organokil ilavesinde ise % 1 organokil oranında (PN1O) kuruma derecesi 6 olmakta, % 2, 5 ve 10 oranlarında ise (PN2O, PN5O ve PN10O) filmler 7. kuruma derecesine ulaşmaktadır. Görüldüğü gibi genellikle filmlerin çoğu kuruma özelliği açısından saf novolak reçinesine benzemektedir.

Tablo 5.3'te verilen sertlik testi sonuçları incelendiğinde novolak reçinesinin sertliğinin 122 könig saniyesi olduğu görülmektedir. Novolak reçinesi-kaolin harmanlarından hazırlanan filmlerin sertlik değerleri, % 1 kaolin ilavesinde (PN1K) 206 könig saniyesi, % 2 kaolin ilavesinde (PN2K) 225 könig saniyesi olarak bir artış göstermekte ancak % 2 ilave oranından sonra sertlik 172 saniye (PN5K) ve 166 saniye (PN10K) değerlerine düşmektedir.

Novolak reçinesi-bentonit nanokompozit filmlerinin sertlik değerleri % 1 bentonit ilavesinde (PN1B) 138 saniye olmakta, % 2 bentonit (PN2B) ilavesiyle 212 könig saniyesi değerine kadar yükselmekte, ancak % 5 bentonit (PN5B) ilavesinde 177 könig saniyesi, %10 bentonit (PN10B) ilavesinde ise 107 könig saniyesi değerine düşmektedir.

Aynı durum novolak reçinesi-silika ve novolak reçinesi-organokil nanokompozit filmleri için de söz konusu olup, tablodan görüleceği gibi % 2 kil ilavesinden sonra sertlik değerleri belli bir azalma göstermektedir. Buradan film sertliği için % 2 oranında kil ilavesinin optimum bir değer olduğu söylenebilir.

Adezyon testi sonuçlarına göre, novolak reçinesinin adezyonu % 36'dan azdır. Tablodan görüleceği gibi % 10 kaolin ilavesi (PN10K) bu değeri ancak % 36'ya çıkarabilmiştir. Bentonit durumunda ise % 1 bentonit (PN1B) ilavesinde, adezyon

değeri novolak reçinesi ile aynı değere sahip olup % 36'dan azdır, ancak % 2 ve 5 bentonit (PN2B ve PN5B) ilavesinde bu değer sırasıyla 36 ve 52 olmuştur. % 10 bentonit (PN10B) ilavesi filmin sertliğini bir miktar düşürdüğünden (107 könig saniyesi) adezyon değerini oldukça iyileştirmiştir ve adezyon % 84'e ulaşmıştır.

Silika ve organokil ilavesinde adezyon değeri çok fazla değişmemiş, % 5 silika (PN5S) ilavesinde % 52 ve % 10 organokil (PN10O) ilavesinde yine % 52'ye yükselmiştir.

Tablodaki verilerden kil ilavelerinde adezyon testi için en iyi sonucun % 10 bentonit ilavesi ile sağlandığı (% 84 adezyon), silika ve organokilin de adezyon değerini oldukça yükselttiği görülmektedir. Adezyon değerlerindeki bu iyileşme, tablodan görüleceği gibi kil miktarının % 2'nin üzerine çıkması durumunda sertliğin önemli miktarda düşmesinden ileri gelmektedir.

Tablo 5.4 Paraformaldehitte Karşıt Bağlanmış Novolak-Kil Nanokompozit Filmlerinin Darbe Dayanımı ve Aşınma Dayanımı Değerleri

DENEME NO	ÜRÜN	DARBE DAYANIMI (%)	AŞINMA DAYANIMI (mL)
D1	PN	2	150
D3	PN1K	2	100
D4	PN2K	2	100
D5	PN5K	2	100
D6	PN10K	2	100
D7	PN1B	2	100
D8	PN2B	2	100
D9	PN5B	2	100
D10	PN10B	5	250
D11	PN1S	1	100
D12	PN2S	1	100
D13	PN5S	1	100
D14	PN10S	1	100
D15	PN1O	2	100
D16	PN2O	1	100
D17	PN5O	5	100
D18	PN10O	5	100

Tablo 5.4'te paraformaldehit ile karşıt bağlanmış novolak-kil nanokompozit filmlerinin darbe dayanımı ve aşınma dayanımı test sonuçları verilmiştir. Novolak reçinesinin darbe dayanımı % 2'dir. Tablodan görüleceği gibi kaolin ilavesi, novolak reçinesinin darbe dayanımını değiştirmemiş, bentonit ilavesinde ise % 10 bentonit ilavesinde (PN10B) adezyon % 5'e yükselmiştir. Silika ile hazırlanan harmanlardan elde edilen filmlerin darbe dayanımları % 1 olup bir iyileşme sağlamamıştır. Organokil ilavesinde ise % 5 ve % 10 oranında katılan organokil (PN50 ve PN100), novolak reçinesinin darbe dayanımını % 5'e yükseltmektedir.

Aşınma dayanımı test sonuçları incelenecek olursa, ortama katılan killerin bentonit dışında aşınma dayanımı açısından novolak reçinesine fazla bir katkı sağlamadığı ancak % 10 oranında katılan bentonitin film sertliğinin düşmesine bağlı olarak aşınma dayanımını 150 mL kum değerinden 250 mL kum değerine yükselttiği grlmştir.

Paraformaldehit ile karşıt bağlanmış novolak-kil nanokompozit filmlerinin yapılan asit dayanımı, çözücü dayanımı ve su dayanımı test sonuçlarından, filmlerin kimyasal dayanımlarının çok zayıf olduğu ve asit, çözücü ve sudan çok kısa sürede etkilenerak kalktığı/çözündüğü grlmştir.

2) Hekzametilentetramin ile karşıt bağlanmış novolak-kil nanokompozit filmlerinin yzzey örtü ozellikleri

Tablo 5.5 Hekzametilentetramin ile Karşıt Bağlanmış Novolak-Kil Nanokompozit Filmlerinin Kuruma Derecesi, Sertlik ve Adezyon Değerleri

DENEME NO	ÜRÜN	KURUMA DERECEĞİ	SERTLİK (KÖNİĞ SN)	ADEZYON (%)
D1	HN	7	165	36'dan küçük
D3	HN1K	7	174	36'dan küçük
D4	HN2K	7	195	36'dan küçük
D5	HN5K	7	204	36
D6	HN10K	7	146	100
D7	HN1B	7	213	36
D8	HN2B	7	218	36
D9	HN5B	7	229	68
D10	HN10B	7	151	100
D11	HN1S	7	180	36'dan küçük
D12	HN2S	7	189	36'dan küçük
D13	HN5S	7	208	36
D14	HN10S	7	168	36'dan küçük
D15	HN1O	7	157	36'dan küçük
D16	HN2O	7	174	36'dan küçük
D17	HN5O	7	185	36'dan küçük
D18	HN10O	7	100	84

Tablo 5.5'ten görüleceği gibi bütün kil türleriyle % 1-10 oranında hazırlanan nanokompozit filmlerin hepsi 7. kuruma derecesine ulaşmıştır. Sertlik test sonuçlarına göre, hekza ile karşıt bağlanmış novolak reçinesinin sertliği 165 könig saniyesidir. Sertlikler % 1, % 2 ve % 5 kaolin katılımlıyla (HN1K, HN2K ve HN5K) sırasıyla 174, 195 ve 204 könig saniyesi değerine yükselmekte, % 10 kaolin oranında (HN10K) ise 146 saniyeye düşmektedir. Aynı durum bentonit, silika ve organokil ilavesinde de söz

konusu olmakta ve % 5 bentonit (HN5B) için 229 saniye, % 5 silika (HN5S) için 208 saniye, % 5 organokil (HN5O) için 185 saniye değerlerine ulaştıktan sonra, % 10 kil oranına çıkıldığında sertlik değeri düşme göstermektedir. Bu sonuçlardan hekzametilen tetraminle karşıt bağlanmış novolak-kil nanokompozit filmlerinde sertlik testi için % 5 oranında kil katılmasının optimum bir değer olduğu söylenebilir.

Tablo 5.5'ten görüleceği gibi filmlerin adezyon değerlerinde % 5 kil oranına kadar önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. Ancak kil miktarı % 10 değerine çıktığında filmlerin sertliklerinde meydana gelen azalmadan dolayı, adezyon değerleri çok iyileşmekte ve % 10 kaolin (HN10K) ve % 10 bentonit (HN10B) için %100'e ulaşmakta, % 10 organokil (HN10O) için ise % 84 olmaktadır. Bu sonuçlardan kil katılması ile başlangıçta % 36'dan az olan saf novolak reçinesi adezyonunun mükemmel derecede iyileştirilebildiği görülmektedir.

Tablo 5.6 Hekzametilentetramin ile Karşıt Bağlanmış Novolak-Kil Nanokompozit Filmlerinin Darbe Dayanımı ve Aşınma Dayanımı Değerleri

DENEME NO	ÜRÜN	DARBE DAYANIMI (%)	AŞINMA DAYANIMI (mL)
D1	HN	10	500
D3	HN1K	20	700
D4	HN2K	5	700
D5	HN5K	5	750
D6	HN10K	5	1000
D7	HN1B	2	500
D8	HN2B	2	650
D9	HN5B	2	700
D10	HN10B	5	850
D11	HN1S	5	500
D12	HN2S	20	700
D13	HN5S	20	700
D14	HN10S	40	800
D15	HN1O	40	500
D16	HN2O	40	500
D17	HN5O	40	500
D18	HN10O	60'tan fazla	700

Tablo 5.6 hekza ile karşıt bağlanmış novolak-kil filmlerinin darbe dayanımı ve aşınma dayanımı test sonuçlarını göstermektedir. Novolak reçinesinin darbe dayanımı %

10'dur. Novolak reçinesine kaolin katılmasının, darbe dayanımını % 1 kaolin (HN1K) için % 20'ye yükselttiği ancak diğer oranlarda sertlikte meydana gelen artıştan dolayı darbe dayanımında %5'e kadar düşmeler olduğu görülmektedir. Aynı durum bentonit ilavesi için de geçerli olup, katılan bentonit yüzdeleriyle darbe dayanımı değerleri % 2 ve 5 arasında bir dağılım göstermektedir. Novolak-silika nanokompozit filmleri için % 1 silika (HN1S) ilavesiyle darbe dayanımı % 5'e düşmekte, ancak % 2 ve % 5 silika (HN2S ve HN5S) ilavelerinde film sertliğinin artmasına rağmen bu değer % 20'ye çıkmakta, % 10 silika (HN10S) ilavesinde ise % 40'a ulaşmaktadır. Novolak reçinesine organokil ilavesinde ise, % 1-5 oranlarında (HN1O, HN2O, HN5O) darbe dayanımı % 40'a, % 10 organokil (HN10O) durumunda ise % 60'ın üzerine çıkmaktadır.

Tablodan görüleceği gibi kil ilavesi ile saf novolak reçinesinin darbe dayanımı özellikle silika durumunda film sertliğini kaybetmeden önemli oranda iyileştirilmekte ve hem silika hem de organokil durumunda mükemmel sonuçlar elde edilmektedir.

Tablo 5.6'dan görüleceği gibi novolak reçinesinin aşınma dayanımı 500 mL kumdur. Kaolin ilavesi bu değeri yükselterek % 1 (HN1K) ve % 2 (HN2K) için 700 mL, % 5 için (HN5K) 750 mL ve % 10 (HN10K) için 1000 mL değerine ulaştırmıştır. Tablodan görüleceği gibi bentonit, silika ve organokil ilavelerinde de aşınma değerleri bir miktar yükselmiş ve böylece hem daha sert hem de aşınma dayanımı saf novolak reçinesine göre daha yüksek olan filmler elde edilmiştir.

Tablo 5.7 Hekzametilentetramin ile Karşıt Bağlanmış Novolak-Kil Nanokompozit Filmlerinin Su Dayanımları

DENEME NO	ÜRÜN	Sudan çıkınca	20 dakika sonra	1 saat sonra	2 saat sonra	24 saat sonra
D1	HN	Bulanık	Bulanık	Bulanık	Yarı şeffaf	Yarı şeffaf
D3	HN1K	Yarı şeffaf, şişme	Yarı şeffaf, şişme	Yarı şeffaf, şişme	Yarı şeffaf, şişme	Yarı şeffaf, kalkma
D4	HN2K	Bulanık	Bulanık	Yarı şeffaf	Yarı şeffaf	Yarı şeffaf
D5	HN5K	Bulanık, şişme	Bulanık, şişme	Bulanık, kısmi kalkma	Yarı şeffaf, kısmi kalkma	Yarı şeffaf, kalkma
D6	HN10K	Bulanık, kısmi kalkma	Bulanık, kısmi kalkma	Bulanık, kısmi kalkma	Bulanık, kısmi kalkma	Bulanık, kalkma
D7	HN1B	Yarı şeffaf, şişme	Yarı şeffaf, şişme	Yarı şeffaf, kısmi kalkma	Yarı şeffaf, kısmi kalkma	Yarı şeffaf, kalkma
D8	HN2B	Yarı şeffaf, şişme	Yarı şeffaf, şişme	Yarı şeffaf, kısmi kalkma	Yarı şeffaf, kısmi kalkma	Şeffaf, kalkma
D9	HN5B	Yarı şeffaf, şişme	Yarı şeffaf, şişme	Yarı şeffaf, kısmi kalkma	Yarı şeffaf, kısmi kalkma	Şeffaf, kalkma
D10	HN10B	Bulanık, şişme	Bulanık, şişme	Bulanık, şişme	Bulanık, şişme	Bulanık, kalkma
D11	HN1S	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, kısmi kalkma	Şeffaf, kalkma
D12	HN2S	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, kısmi kalkma	Şeffaf, kalkma
D13	HN5S	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, kısmi kalkma	Şeffaf, kalkma
D14	HN10S	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, kısmi şişme	Şeffaf, kalkma
D15	HN1O	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, kalkma
D16	HN2O	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, kalkma
D17	HN5O	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, şişme	Şeffaf, kalkma
D18	HN10O	Bulanık, kısmi şişme	Bulanık, kısmi şişme	Yarı şeffaf	Yarı şeffaf, kısmi şişme	Yarı şeffaf, kısmi kalkma

Tablo 5.7 hekza ile karşıit bağlanmış novolak-kil nanokompozit filmlerinin su dayanımı test sonuçlarını göstermektedir. Su dayanımı testleri deneysel kısımda da belirtildiği gibi, 18 saat suda bekletilen filmlerin sudan çıkınca, 20 dakika sonra, 1 saat, 2 saat ve 24 saat sonra görünümlerinin incelenmesi şeklinde yapılmıştır. Novolak reçinesi sudan çıkınca bulanıktır, 2 saat sonra yarı şeffaf hale gelmekte ve 24 saatin sonunda da yarı şeffaf görünümünü korumaktadır.

Novolak reçinesine % 1 kaolin (HN1K) ilavesi ile filmler yarı şeffaf hale geçmekte ancak filmlerde şişme görülmekte, 24 saat sonra ise film kalkmaktadır. % 2 kaolin ilavesiyle hazırlanan HN2K filmi ise sudan çıktığında bulanıktır, 1 saat sonra yarı şeffaf hale geçmekte ve 24 saat sonra yarı şeffaf görünümünü korumaktadır. Kaolin miktarının % 5 olduğu HN5K filmi ilk anda bulanıktır, 2 saat sonra yarı şeffaf hale gelmektedir ve 24 saatin sonunda da hala yarı şeffaf kalmaktadır ancak 1 saat sonra filmde kısmi kalkma ve 24 saatin sonunda ise kalkma gözlenmektedir. % 10 kaolin içeren HN10K filmi ise bulanıktır ve 24 saat sonra kalkmaktadır.

% 1 bentonit içeren HN1B filmi sudan çıktığında yarı şeffaftır ve 24 saat sonra yarı şeffaf görünümünü korumaktadır, ancak filmde 1 saat sonra kısmi kalkma gözlenmekte, 24 saatin sonunda ise film kalkmaktadır. % 2 ve % 5 bentonit içeren HN2B ve HN5B filmleri yarı şeffaftır ve 24 saat sonra da şeffaf hale geçmektedir, ancak filmler 24 saatin sonunda kalkmaktadır. Bentonit miktarı % 10'a çıkarıldığında ise (HN10B) film 24 saatin sonunda bulanıktır ve kalkmaktadır.

Silika içeren filmlerde ise % 1, 2, 5, 10 silika içeren filmler (HN1S, HN2S, HN5S ve HN10S) sudan çıkınca şeffaftır ve 24 saat sonra şeffaf görünümünü korumaktadır, ancak 2 saat sonra filmler kısmi kalkma göstermekte ve 24 saat sonra kalkmaktadır.

Tablo 5.7'den görüleceği gibi % 1, 2, 5 organokil içeren (HN1O, HN2O ve HN5O) filmler şeffaftır, ancak 24 saatin sonunda kalkmaktadır. % 10 organokil içeren HN10O filmi ise başlangıçta bulanıktır, 1 saat sonra yarı şeffaf hale geçmekte ve 24 saat sonra da yarı şeffaf kalmakta ancak kısmen kalkmaktadır.

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde kil ilavesinin saf novolak reçinesinin su dayanımını geliştirmede, genelde kil ilavesi ile filmlerin 24 saat sonunda şeffaf hale geçtiği ancak filmlerde kalkma olduğu görülmüştür.

Tablo 5.8 Hekzametilentetramin ile Karşıt Bağlanmış Novolak-Kil Nanokompozit Filmlerinin Çözücü Dayanımları

DENEME NO	ÜRÜN	Toluen	CCl ₄	MEK	Etil Alkol
D1	HN	Etki yok	Etki yok	Büzülme	Büzülme
D3	HN1K	Etki yok	Etki yok	Kısmi çözünme	Büzülme
D4	HN2K	Etki yok	Etki yok	Kısmi çözünme	Büzülme
D5	HN5K	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D6	HN10K	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D7	HN1B	Etki yok	Etki yok	Çözünme	Çözünme
D8	HN2B	Etki yok	Etki yok	Çözünme	Etki yok
D9	HN5B	Etki yok	Etki yok	Çözünme	Çözünme
D10	HN10B	Etki yok	Etki yok	Kısmi çözünme	Çözünme
D11	HN1S	Etki yok	Etki yok	Çözünme	Çözünme
D12	HN2S	Etki yok	Etki yok	Çözünme	Çözünme
D13	HN5S	Etki yok	Etki yok	Çözünme	Çözünme
D14	HN10S	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D15	HN1O	Etki yok	Etki yok	Çözünme	Çözünme
D16	HN2O	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D17	HN5O	Etki yok	Etki yok	Kısmi çözünme	Etki yok
D18	HN10O	Etki yok	Etki yok	Çözünme	Çözünme

Tablo 5.8’de novolak-kil nanokompozit filmlerinin çözücü dayanımı test sonuçları verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi novolak reçinesi filmi toluen ve karbontetraklorürden etkilenmemekte, metiletilketon ve etil alkolden ise etkilenerek büzülmektedir. Hazırlanan novolak-kil nanokompozit filminin aromatik çözücülerden etkilenmediği, alifatik çözücülerin ise bazı örneklerin yapısında etkilenmeye yol açtığı görülmektedir.

% 1-10 oranlarında kullanılan bütün kil türleriyle hazırlanan nanokompozit filmler de saf novolak reçinesi filmi gibi toluen ve karbontetraklorürden etkilenmemektedir. Metiletilketon durumunda novolak reçinesine % 5 ve % 10 kaolin (HN5K ve HN10K),

% 10 silika (HN10S) ve % 2 organokil (HN2O) katıldığında herhangi bir etkilenme olmamaktadır. Etil alkol durumunda ise % 5 ve % 10 kaolin (HN5K ve HN10K), % 2 bentonit (HN2B), % 10 silika (HN10S), % 2 ve % 5 organokil (HN2O ve HN5O) katıldığında filmler etkilenmemektedir. Farklı oranlardaki farklı kil türlerinin novolak reçinesi filminin çözücü dayanımını mükemmel derecede iyileştirdiği görülmektedir.

Tablo 5.9 Hekzametilentetramin ile Karşıt Bağlanmış Novolak-Kil Nanokompozit Filmlerinin Asit Dayanımları

DENEME NO	ÜRÜN	15 dakika	30 dakika	1 saat
D1	HN	Büzülme	-	-
D3	HN1K	Büzülme	-	-
D4	HN2K	Büzülme	-	-
D5	HN5K	Dayanıkl	Hafif Büzülme	Büzülme
D6	HN10K	Dayanıkl	Hafif Büzülme	Büzülme
D7	HN1B	Büzülme	-	-
D8	HN2B	Büzülme	-	-
D9	HN5B	Hafif Büzülme	Büzülme	-
D10	HN10B	Dayanıkl	Hafif Büzülme	Büzülme
D11	HN1S	Büzülme	-	-
D12	HN2S	Büzülme	-	-
D13	HN5S	Büzülme	-	-
D14	HN10S	Büzülme	-	-
D15	HN1O	Büzülme	-	-
D16	HN2O	Büzülme	-	-
D17	HN5O	Hafif Büzülme	Büzülme	-
D18	HN10O	Dayanıkl	Hafif Büzülme	Büzülme

Tablo 5.9'da hekza ile karşıt bağlanmış novolak-kil nanokompozit filmlerinin asit dayanımı testi sonuçları verilmiştir. Tablodan görüleceği gibi novolak reçinesi filmi 15 dakika sonunda asit çözeltisinden etkilenmekte ve büzülme göstermektedir.

% 1 ve % 2 kaolin içeren HN1K ve HN2K filmleri de saf novolak reçinesine benzer şekilde 15 dakikada büzülme göstermiştir. % 5 ve % 10 kaolin içeren HN5K ve HN10K

filmleri 15 dakikada asit çözeltisinden etkilenmemekte, 30 dakikada hafif büzülme, 1 saat sonra ise büzülme göstermektedir.

Tablodan görüleceği gibi bentonit ilavesi de novolak-kil filmlerinin asit dayanımında benzer etki yapmakta, % 10 bentonit (N10B) durumunda film, 15 dakikada asitten etkilenmemekte, 1 saatin sonunda büzülmektedir.

Tablo 5.9’da verildiği gibi novolak reçinesine silika ilavesinin filmin asit dayanımını iyileştirici bir etkisi olmamıştır. Novolak reçinesine organokil katılması ise bentonit katılmasına benzer bir etki göstermiş ve film 1 saatin sonunda büzülmüştür. Tablodan görüleceği gibi novolak-kil nanokompozit harmanlardan hazırlanan filmlerden bazıları asit çözeltilerinden 1 saatin sonunda etkilenerek büzülme göstermiş, yani kil katılması saf novolak reçinesinin büzülmesini bir miktar geciktirmiştir.

3) Resol-kil nanokompozit filmlerinin yüzey örtü özellikleri

Tablo 5.10 Resol-Kil Nanokompozit Filmlerinin Kuruma Derecesi, Sertlik ve Adezyon Değerleri

DENEME NO	ÜRÜN	KURUMA DERESESİ	SERTLİK (KÖNİG SN)	ADHEZYON (%)
D2	R	7	141	100
D19	R1K	7	161	100
D20	R2K	7	163	100
D21	R5K	7	168	100
D22	R10K	7	166	100
D23	R1B	7	170	100
D24	R2B	7	179	100
D25	R5B	7	187	100
D26	R10B	7	176	100
D27	R1S	7	180	100
D28	R2S	7	190	100
D29	R5S	7	198	100
D30	R10S	7	193	100
D31	R1O	7	171	100
D32	R2O	7	180	100
D33	R5O	7	184	100
D34	R10O	7	119	100

Tablo 5.10'da resol-kil nanokompozit filmlerinin kuruma derecesi, sertlik ve adezyon test sonuçları verilmiştir.

Tablodan görüldüğü gibi resol (R) reçinesinin kuruma derecesi 7'dir. Resol reçinesine % 1-10 oranında katılan kaolin, bentonit, silika ve organokil durumunda, hazırlanan tüm filmler 7. kuruma derecesine ulaşmaktadır.

Sertlik test sonuçları incelendiğinde, resol reçinesinin sertliği 141 könig saniyesidir. Reçineye katılan bütün kil türleri % 5 oranına kadar filmin sertliğini yükseltmekte ancak % 5'ten sonra yani % 10 oranındaki ilavelerde sertlikte bir miktar azalma meydana gelmektedir. Sertlik açısından değerlendirildiğinde reçineye katılan kil miktarının % 5 değerinde bir optimum gösterdiği söylenebilir.

Tablodan görüleceği gibi resol reçinesinin adezyonu % 100'dür ve hazırlanan resol-kil nanokompozit filmlerinin tümünün adezyonu da mükemmel olup % 100'dür.

Tablo 5.11 Resol-Kil Nanokompozit Filmlerinin Darbe Dayanımı ve Aşınma Dayanımı Değerleri

DENEME NO	ÜRÜN	DARBE DAYANIMI (%)	AŞINMA DAYANIMI (mL)
D2	R	1	3500
D19	R1K	1	2850
D20	R2K	1	4000
D21	R5K	2	4250
D22	R10K	5	2650
D23	R1B	1	2000
D24	R2B	2	2200
D25	R5B	2	1500
D26	R10B	2	1500
D27	R1S	1	1250
D28	R2S	1	3200
D29	R5S	1	4750
D30	R10S	1	2000
D31	R1O	2	1800
D32	R2O	2	3000
D33	R5O	2	5000
D34	R10O	5	2000

Tablo 5.11 resol-kil nanokompozit filmlerinin darbe dayanımı ve aşınma dayanımı test sonuçlarını göstermektedir. Resol reçinesinin darbe dayanımı oldukça düşük olup % 1'dir.

Reçineye % 1 ve % 2 oranında kaolin ilave edildiğinde (R1K ve R2K) darbe dayanımı değişmemekte, % 5 kaolin ilavesinde (R5K) % 2'ye yükselmekte, % 10 oranında ise (R10K) % 5 darbe dayanımına ulaşmaktadır.

Bentonit durumunda darbe dayanımında önemli bir iyileşme sağlanamamakta, % 2, 5 ve 10 oranlarında (R2B, R5B ve R10B) darbe dayanımı % 2 olmaktadır.

Silika ilavesinin resol reçinesinin darbe dayanımını değiştirmedeği, organokil durumunda ise % 10 oranında (R10O) darbe dayanımının % 5 değerine ulaştığı görülmektedir.

Tablo 5.11'den görüleceği gibi resol reçinesinin aşınma dayanımı 3500 mL kumdur. % 1 kaolin ilavesi (R1K) ilk anda sertlikte meydana gelen artıştan dolayı bu dayanımı biraz düşürmekte (2850 mL kum), % 2 ve % 5 ilavelerinde (R2K ve R5K) ise bu dayanım sertlik artışı ile birlikte 4000 mL kum ve 4250 mL kum değerlerine yükselmektedir. Ancak % 10 kaolin ilavesinde (R10K) bu değer bir miktar düşmektedir (2650 mL kum).

% 1 oranında bentonit ilavesi tablodan görüleceği gibi yine resol reçinesinin aşınma dayanımını bir miktar düşürmekte (2000 mL kum), bu düşme % 5 ve % 10 bentonit ilavesinde (R5B ve R10B) resol reçinesine göre yaklaşık % 50 kadar olmaktadır.

Silika durumunda % 1 oranında aşınma dayanımı yaklaşık % 50 oranında (1250 mL kum) azalsa da % 2 ve % 5 oranlarında (R2S ve R5S) bu değer 3200 mL kum ve 4750 mL kum değerlerine ulaşmaktadır. Silika miktarı %10 olduğunda ise aşınma dayanımı bir miktar azalmaktadır.

Organokil katılarak hazırlanan resol-kil nanokompozit filmler de aşınma dayanımı açısından silika içeren filmlere benzer özellikler göstermekte, % 1 organokil ilavesinde ilk anda sertlikte meydana gelen artmadan dolayı, aşınma dayanımı düşmekte (1800 mL kum) ve % 2 ve % 5 organokil ilavesinde (R2O ve R5S) aşınma dayanımı değerleri 3000 mL kum ve 5000 mL kum değerlerine yükselmektedir. % 10 organokil ilavesiyle (R10O) aşınma dayanımı 2000 mL kum değerine düşmektedir.

Bu sonuçlara bakıldığında aşınma dayanımı değerleri için yine % 5 kil ilave oranının optimum bir değer olduğunu söylemek mümkündür.

Tablo 5.12’de resol-kil nanokompozit filmlerinin su dayanımı test sonuçları verilmiştir. Resol reçinesi filmi (R) sudan çıkarıldığında şeffaftır ve 24 saat sonra da bu şeffaf görünümünü korumaktadır.

Resol reçinesine % 1, 2, 5 ve 10 oranlarında (R1K, R2K, R5K ve R10K) kaolin katılması, reçinenin su dayanımını etkilememiş ve 24 saat sonra da bu filmler şeffaf görünümünü korumuştur.

Bentonit durumunda, % 1-5 bentonit ilavesi ile hazırlanan nanokompozit filmler sudan çıkınca ve 24 saatin sonunda şeffaftırlar, ancak % 5 bentonit (R5B) oranında filmlerde hafif şişme ve 24 saatin sonunda hafif kalkma gözlenmiştir. % 10 bentonit (R10B) ilavesinde ise yine sudan çıkarılan filmler şeffaflığını korumuştur.

Silika ilavesi ile bütün oranlarda (% 1-10) hazırlanan nanokompozit filmler su dayanımı açısından mükemmel sonuçlar vererek 24 saat sonra da şeffaf kalmışlardır.

Organokil ilavesi ile hazırlanan % 1 (R1O) ve % 2 (R2O) organokil içeren filmler başlangıçta ve 24 saat sonra da şeffaftırlar. % 5 (R5O) ve % 10 (R10O) organokil ilavesi durumunda filmler başlangıçta bulanıktır, ancak 24 saat sonra şeffaf hale geçmiştir.

Tablo 5.12 Resol-Kil Nanokompozit Filmlerinin Su Dayanımları

DENEME NO	ÜRÜN	Sudan çıkınca	20 dakika sonra	1 saat sonra	2 saat sonra	24 saat sonra
D2	R	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
D19	R1K	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
D20	R2K	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
D21	R5K	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
D22	R10K	Yarı şeffaf	Yarı şeffaf	Yarı şeffaf	Yarı şeffaf	Yarı şeffaf
D23	R1B	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
D24	R2B	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
D25	R5B	Şeffaf, hafif şişme	Şeffaf, hafif şişme	Şeffaf, hafif şişme	Şeffaf, hafif şişme	Şeffaf, hafif kalkma
D26	R10B	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
D27	R1S	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
D28	R2S	Yarı şeffaf	Yarı şeffaf	Yarı şeffaf	Yarı şeffaf	Şeffaf
D29	R5S	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
D30	R10S	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
D31	R1O	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
D32	R2O	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Yarı şeffaf	Şeffaf
D33	R5O	Bulanık	Bulanık	Bulanık	Bulanık	Şeffaf
D34	R10O	Bulanık	Bulanık	Bulanık	Bulanık	Yarı şeffaf

Tablo 5.13 Resol-Kil Nanokompozit Filmlerinin Çözücü Dayanımları

DENEME NO	ÜRÜN	Toluen	CCl4	MEK	Etil Alkol
D2	R	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D19	R1K	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D20	R2K	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D21	R5K	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D22	R10K	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D23	R1B	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D24	R2B	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D25	R5B	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D26	R10B	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D27	R1S	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D28	R2S	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D29	R5S	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D30	R10S	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D31	R1O	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D32	R2O	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D33	R5O	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
D34	R10O	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok

Tablo 5.13'te resol-kil nanokompozit filmlerinin çözücü dayanımı test sonuçları verilmiştir.

Tablodan görüldüğü gibi resol reçinesinin filmi toluen, karbontetraklorür, metiletiketon ve etil alkolden etkilenmemektedir.

Bütün kil türleriyle % 1-10 oranında hazırlanan resol-kil nanokompozit filmlerin de mükemmel çözücü dayanımına sahip oldukları ve çözücülerden hiçbir şekilde etkilenmedikleri görülmektedir.

Tablo 5.14 Resol-Kil Nanokompozit Filmlerinin Asit Dayanımları

DENEME NO	ÜRÜN	16 saat	24 saat
D2	R	Büzülme, kalkma	-
D19	R1K	Büzülme	-
D20	R2K	Büzülme	-
D21	R5K	Büzülme	-
D22	R10K	Hafif Büzülme	Büzülme
D23	R1B	Büzülme	-
D24	R2B	Büzülme	-
D25	R5B	Büzülme	-
D26	R10B	Dayanıklı	Büzülme
D27	R1S	Büzülme	-
D28	R2S	Büzülme	-
D29	R5S	Büzülme	-
D30	R10S	Büzülme	-
D31	R1O	Büzülme	-
D32	R2O	Büzülme	-
D33	R5O	Büzülme	-
D34	R10O	Dayanıklı	Büzülme

Tablo 5.14 resol-kil nanokompozit filmlerinin asit dayanımı sonuçlarını göstermektedir. Resol reçinesinin filmi 16 saate kadar asitten etkilenmemekte, 16 saatin sonunda büzülerek kalkmaktadır.

Resol reçinesine % 1-5 oranında kaolin katılarak hazırlanan harmanlardan elde edilen filmlerin 16 saat sonunda büzülme gösterdiği, % 10 oranında kaolin içeren (R10K) nanokompozit filmin ise 16 saatin sonunda hafif büzülme, ancak 24 saatin sonunda büzülme gösterdiği görülmektedir.

Bentonit durumunda % 1-5 oranında hazırlanan harmanların filmleri 16 saat sonunda büzülmekte, ancak % 10 bentonit oranında (R10B) ise film 16 saatin sonunda asit  zeltisinden etkilenmemekte, ancak 24 saatin sonunda büzülmektedir.

Silika içeren nanokompozit filmler % 1-10 oranlarında 16 saatin sonunda büzülmekte, organokil durumunda ise benzer sonuçlar gözlenmekle beraber % 10 organokil durumunda (R10O) film 16 saatin sonunda asit  zeltisinden etkilenmemekte, 24 saatin sonunda büzülmektedir.

Bu sonuçlardan resol reçinesinin asit dayanımı 16 saat iken, bu reçineye % 10 bentonit ve % 10 organokil katıldığında asit dayanımının 24 saate kadar yükseldiği görülmektedir.

Bu tez çalışmasında elde edilen genel sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- “Yüksek orto” novolak-kil nanokompozit harmanlarından hazırlanan nanokompozit filmler durumunda, harmanlanan tüm killer başta bentonit olmak üzere, filmin yüzey örtü özelliklerini genellikle oldukça iyi düzeyde geliştirmiştir.
- Resol-kil nanokompozit filmleri durumunda ise, harmanlanan bütün kil türleri filmlerin yüzey örtü özelliklerine yine olumlu katkılar sağlayarak özelliklerini oldukça geliştirmiştir.
- “Yüksek orto” novolak-kil nanokompozit filmlerinin ısı dayanımları, ortama katılan kil nedeniyle mükemmel derecede iyileşmiş ve ilk bozunma sıcaklığı 220 °C’lardan 287 °C’lara kadar yükselmiştir.
- Resol-kil nanokompozit filmlerinin ısı dayanımları incelenecek olursa, organokil dışında, katılan diğer bütün killerin ısı dayanımı arttırıcı yönde etki ettiği, ancak bunlardan silikanın en önemli katkısı sağlayarak, nanokompozit filmin ısı dayanımını mükemmel derecede iyileştirdiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. BAEYER, A., *Ber.* 5, 1095 (1872).
2. SMITH, A., *Brit. Pat.* 16, 247 (Aug. 9, 1899) ; *U.S. Pat.* 643.012 (Feb. 6, 1900).
3. BACKELAND, L.H, *U.S. Pats.* 939, 966 (Nov. 16, 1909) ve 942, 852 (Dec. 7, 1909).
4. BACKELAND, L.H., 1909, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1 (8), 549-99.
5. KIENLE, R.H., 1930, *Ind. Eng. Chem.*, 22, 590-94.
6. MARTIN, R.W., 1956, *The Chemistry of Phenolic Resins*, Wiley, New York.
7. LUFT, A., 1902, *Ger. Pat.* 140.552; 1903, *U.S. Pat.* 735.278.
8. BLUMER, L., 1902, *Brit. Pat.* 12.880.
9. KLEEBERG, W., 1891, *Annalen* 263.283.
10. JONES, T.T., 1946, *J. Soc. Chem. Ind.* 65, 264-75.
11. AYLSWORTH, J.W., 1912, *U.S. Pat.* 1.020.593.
12. ZINKE, A., ZIGEUNER, G., WEISS, G., WIESENBERGER, E., 1949, *Monatsh.* 80, 160-9.
13. HOWINK, R., 1936, *Trans. Faraday Soc.* 32, 122-49.
14. HOWINK, R., 1934, *Physik. Eigen- und Feinbau von Natur- und Kunstharzen*, Akademie Verlag, Leipzig II, 225.
15. BENDER, H.L., 1953, *Mod. Plastics*, 30, 136-220; 1954, 31, 115-200.
16. PEER, H.G., 1959, *Rec. Trav. Chim.* 78, 851; 1960, 79, 825.
17. GÜNGÖR, N., 1981, *Bentonik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonların etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi*, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul.
18. ALEMDAR, A., 2001, *Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, koloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi*, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
19. OLPHEN, H., 1977, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Jhon Wiley & Sons, New York.

20. BAILEY, S.W., 1980, Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray Identification, *Minerological Society*, 5, Eds. Brindley, G. & Brown, W., London.
21. WORRAL, W.E., 1986, Clays and Ceramic Raw Materials, *Elsevier*, London.
22. GRIM, R.E., 1968, Clay Mineralogy, 2nd ed., *Mc Graw-Hill Book Company Inc.*, New York.
23. VELDE, B., 1992, Introduction to the Clay Minerals, *Chapman & Hall*, London.
24. OLPHEN, H., 1979, Data Handbook for Clay Materials and other non-Metallic Minerals, *Oxford Pergamon Press*.
25. JASMUND, K. and LAGALY, G., 1993, Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt 1, *Aufl. Steinkopff Verlag*, Darmstadt.
26. MEIER, L.P., 1998, Organic Cations-Related Adsorption Behaviour of Surface Modified Smectites, PhD Dissertation, *Swiss Federal Institute of Technology*, Zurich.
27. PARFITT, R.L. and GRENLAND, D.J., 1970, Clay Min. 8, 305-315.
28. DERAJ, R.N. and GUY, R.D., 1981, Clays and Clay Mineralogy, 29, 205-212.
29. YALÇIN, T., 2001, *Bentonit-Su Sistemlerinin Reolojik ve Elektrokinetik Özellikleri Üzerine Yüzey Aktif Maddelerinin Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
30. ALEMDAR, A., 1995, *Bentonitik Killerin Nötron Aktivasyonu ile Analizi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
31. Madencilik Sektörü, 2002, TMMOB Maden Mühendisleri Odası.
32. SÜMER, G., 1990, "Endüstriyel Seramikler", Anadolu Üniversitesi Uygulamalı Güzel Sanatlar Yüksekokulu Yayınları, Cilt 1, No 2, Eskişehir.
33. KUMBASAR, I., 1977, "Silikat Mineralleri", İ.T.Ü. Maden Fakültesi, İstanbul.
34. ULCAI, Y., AKYOL, M., GEMCİ, R., 2002, "Polimer Esaslı Lif Takviyeli Kompozit Malzemeleri Arabirim Mukavemeti Üzerine Farklı Kür Metodlarının Etkisinin İncelenmesi", Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Cilt 7, Sayı 1, Bursa.
35. ENŞİCİ, A., 2003, "Polimer Esaslı Kompozit Malzemeler ve Ürün Tasarımında Kullanımları", *Designophy Endüstriyel Tasarım Dergisi*, <http://designophy.wiliw.com/sayi02/elkitabi/kompozit.php>

36. UTRACKI, L.A., "Polymeric Nanocomposites", unpublished review.
37. KORNMANN, X., 2001, "Polymer Layered Silicate Nanocomposites", EMPA, Dübendorf, Switzerland.
38. NAH, C., HAN, S.H., LEE, J-H., LEE, M-H. and CHUNG, K.H., 2004-a, "Preparation and Properties of Montmorillonite-based Polyimide Nanocomposites, *Poly.Inter.*, 53 (7), 891-897.
39. CHANG, J-H., PARK, K., CHO, M.D., YANG, H.S. and IHN, K.J., 2001, "Preparation and Characterization of Polyimide Nanocomposites with Different Organo-montmorillonites, *Poly. Eng. & Sci.*, 49 (9), 1514-1520.
40. YEH, J-M., CHEN, C-L., KUO, T-H., SU, W-F., HUANG, H-Y., LIAW, D-J., LU, H-Y., LIU, C-F. and YU, Y-H., 2004, "Preparation and Properties of (BATB-ODPA) Polyimide-Clay Nanocomposite Materials", *J. App. Poly. Sci.*, 92 (2), 1072-1079.
41. YEH, J-M., HSIEH, C-F., JAW, J-H., KUO, T-H., HUANG, H-Y., LIN, C-L. and HSU, M-Y., 2005, Organo-soluble Polyimide (ODA-BSAA)/Montmorillonite Nanocomposite Materials Prepared by solution Dispersion Technique, *J. App. Poly. Sci.*, 95 (5), 1082-1090.
42. HSIAO, S-H., LIOU, G-S. and CHANG, L-M., 2001, "Synthesis and Properties of Organosoluble Polyimide/Clay Hybrids, *J. App. Poly. Sci.*, 80 (11), 2067-2072.
43. YANO, K., USUKI, A., OKADA, A., KURAUCHI, T. and KAMIGAITO, O., 1993, "Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid, *J. App. Poly. Sci.*, Part A: *Poly. r Chem.*, 31 (10), 2493-2498.
44. YANO, K., USUKI, A. and OKADA, 1977, "Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid Films, *J. App. Poly. Sci.*, Part A: *Poly. Chem.*, 35 (11), 2289-2294.
45. YU, Y-H., YEH, J-M., LIOU, S-J., CHEN, C.L., LIAW, D-J. and LU, H-J., 2004-a, "Preparation and Properties of Polyimide-Clay Nanocomposite Materials for Anticorrosion Application, *J. App. Poly. Sci.*, 92 (6), 3573-3582.
46. LEBARON, P.C., WANG, Z. and PINNAVALIA, T.J., 1999, "Polymer-Layered Silica Nanocomposites"; an Overview, *App. Clay Sci.*, 15, 11-29.
47. LAGALY, G., 1986, "Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds, *Sol. State Ionics*, 22, 43-51.

48. CHOI, M.H., CHUNG, I.J., LEE, J.D., 2000, "Morphology and Curing Behaviors of Phenolic Resin-Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation", *Chemistry of Materials*, Vol. 12, 2977-2983.
49. WANG, H., ZHAO, T., ZHI, L., YAN, Y., YU, Y., 2002, "Synthesis of Novolac/Layered Silicate Nanocomposites by Reaction Exfoliation Using Acid-Modified Montmorillonite", *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 23, 44-48.
50. WANG, H., ZHAO, T., YAN, Y., YU, Y., 2004, "Synthesis of Resol/Layered Silicate Nanocomposites by Reaction Exfoliation Using Acid-Modified Montmorillonite", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 791-797.
51. WU, Z., ZHOU, C., QI, R., "The Preparation of Phenolic Resin/Montmorillonite Nanocomposites by Suspension Condensation Polymerization and Their Morphology", 2002, *Polymer Composites*, Vol. 23, No. 4, 634-646.
52. ASTM Test Method D 1640-83, 1991, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 06,01, 223-226.
53. SWARD, G.G., 1972, "Paint Testing Manual", ASTM Special Technical Publication 500, Philadelphia, 04-50000-14.
54. ASTM Test Method D 1647-89, 1991, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 06,01, 236-237.
55. ASTM Test Method D 1647-59, 1977, *Annual Book of ASTM Standards*, Part 27.
56. ASTM Test Method D 3359-90, 1991, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 06,01, Test Method B, 511-514.
57. *Book of ASTM Standards*, 1967, Part 21, American Society, U.S.A., 40-10712.
58. TSUTOMU, M., KOJI, A., MASATOSHI, M., YOSHIHARU, K., 2006, "Application of Silica-Containing Nanocomposite Emulsion to Wall Paint: A new Environmentally Safe Paint of High Performance", *Progress in Organic Coatings*, 55, 276-283.
59. PEER, H.G., 1959, *Rec Trav Chim Part I*, 78, 631.
60. PEER, H.G., 1960, *Rec Trav Chim Part II*, 78, 851.
61. SHEPARD, F., DANNELS, B.F., 1968, *U.S. Pat*, 3, 398, 122.
62. TUĞTEPE, M., ÖZGÜMÜŞ, S., 1990, *Journal Applied Polymer Science*, 39,83.

63. BEVINGTON, J.C., 1989, Compherensive Polymer science, The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers, Sir Geoffrey Allen, FRS, Chilver Research and Engineering, London, UK.
64. LOCHTE, H.W., STRAUSS, E.L., CONLEY, R.T., 1965, Journal Applied Polymer Science, 9, 2799.

ÖZGEÇMİŞ

22.01.1983 yılında Konya'da doğdum. Lise eğitimimi 2000 yılında Antalya Metin Nuran Çakallıklı Anadolu Lisesin'de tamamladım. Aynı yıl, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimime başladım. 2005 yılında mezun olduktan sonra, aynı yıl İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimime başladım. MKS-DEVO Tekstil ve Kimyevi Maddeler Sanayii Tic. A.Ş.'de Arge Mühendisi olarak görev yaptım.