

**HİDROFOBİK KOMPOZİT MATERYALLERİN  
HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU**

**Hacı Hasan YOLCU**

**Doktora Tezi  
Kimya Eğitimi Bilim Dalı  
Prof. Dr. Ahmet GÜRSES  
2011**

(Her Haklı Saklıdır)

T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK EĞİTİMİ ANABİLİM DALI  
**KİMYA EĞİTİMİ BİLİM DALI**

**HİDROFOBİK KOMPOZİT MATERYALLERİN HAZIRLANMASI ve  
KARAKTERİZASYONU**

(Preparation and Characterization of Hydrophobic Composite Materials)

DOKTORA TEZİ

**Hacı Hasan YOLCU**

Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

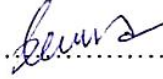
**ERZURUM**

Eylül, 2011

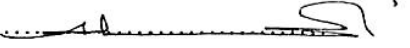
## KABUL VE ONAY

Prof. Dr. Ahmet GÜRSES danışmanlığında, Hacı Hasan YOLCU tarafından hazırlanan “Hidrofobik Kompozit Materyallerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” başlıklı çalışma 14/09/2011 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Orta Öğretim Fen ve Matematik Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

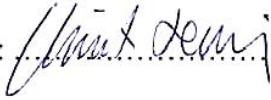
Başkan : Prof. Dr. Semra KARACA

İmza: .....

Danışman : Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

İmza: .....

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ümit DEMİR

İmza: .....

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Yaşar DEMİR

İmza: .....

Jüri Üyesi : Doç Dr. Çetin DOĞAR

İmza: .....

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.. / .. / ..

Prof. Dr. H. Ahmet KIRKILIÇ

Enstitü Müdürü

## TEZ ETİK VE BİLDİRİM SAYFASI

Doktora Tezi olarak sunduğum “Hidrofobik Kompozit Materyallerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” başlıklı çalışmanın, tarafımdan, bilimsel ahlâk ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın yazıldığını ve yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden olduğunu, bunlara atıf yapılarak yararlanılmış olduğunu belirtir ve onurumla doğrularım.

Tezimin kâğıt ve elektronik kopyalarının Atatürk Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü arşivlerinde aşağıda belirttiğim koşullarda saklanmasına izin verdiğimi onaylarım.

Lisansüstü Eğitim-Öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim.

Tezimin tamamı her yerden erişime açılabilir.

Tezim sadece Atatürk Üniversitesi yerleşkelerinden erişime açılabilir.

Tezimin bir yıl süreyle erişime açılmasını istemiyorum. Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin tamamı her yerden erişime açılabilir.

14 /09 /2011

Hacı Hasan YOLCU

## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

## HİDROFOBİK KOMPOZİT MATERYALLERİN HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

Hacı Hasan YOLCU

2011, 88 Sayfa

Zeminlerde kullanılan kilin, suyu adsorbe etmesi birçok problemi beraberinde getirmektedir. Özellikle taşıyıcı sistem olarak kullanılan kil su çektiğinde şişerek yapılar zarar vermektedir. Ayrıca, suyun kil tarafından adsorpsiyonu, kilin taşıma gücünü düşürerek toprak kayması ve heyelanlara neden olmaktadır. Bu çalışmada ilk olarak uzun zincirli hidrokarbon moleküllerinin CTAB çözeltilerinde dispers edilerek bunların CTA<sup>+</sup> iyonlarının hidrofob kuyruklarıyla etkileşimi gerçekleştirildi. Daha sonra hidrofobisite açısından etkinliği artırılmış olan CTA<sup>+</sup> iyonlarının kil yüzeyine adsorpsiyonuyla hem kilin yüzey özelliklerinin değiştirilerek hidrofiliği azaltılmış hem de kil tabakalarının aralanması sağlanmıştır. Aynı zamanda çeşitli yüzey aktif madde, hidrokarbon ve kil oranlarıyla hazırlanan kompozit malzemelerin zeta potansiyelleri, iletkenlik değerleri ve ıslanabilirliklerinin değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, hidrokarbon bağlı CTA<sup>+</sup> iyonlarının kil yüzeyine adsorpsiyonunun, kilin hidrofobisitesini önemli ölçüde artırdığı ve kil tabakaları arasındaki mesafenin genişlemesine yol açtığı belirlenmiştir. Ayrıca örnek hazırlama yöntemlerinin, pelet ve toz, kompozitlerin ıslanabilirlik karakteristiklerini önemli ölçüde etkilediği gözlenmiştir. Toz örneklerin hidrofobisitesinin pelet şeklindeki örneklere kıyasla çok daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu çalışma kapsamında organokiller (CTAB+kil ve CTAB+boyar madde+kil) ile çözelti interkalasyonu metodu ile yüksek yoğunluk polietilen (HDPE) ve düşük yoğunluk polietilen (LDPE) polimerleriyle superhidrofobik kompozit malzemeler üretilmiştir. Üretilen bu kompozit malzemelerin karakterizasyonu, temas açısı ölçümleri, SEM, XRD ve spektroskopik analizler ile yapılmıştır. Organokil ilavesinin %10 seviyesine kadar malzemenin hidrofobisitesinde artış sağladığı ve daha yüksek oranlarda ise hidrofobisiteyi düşürdüğü gözlemlenmiştir. Renkli organokilde ise hidrofobisite %5 kil oranına kadar artmaktadır.

**Anahtar Sözcükler:** Adsorpsiyon, Kil, Organo-kil, Hidrofobisite, Temas açısı, Histerisiz, Çözelti İnterkalasyonu, Yüksek Yoğunluk Polietilen (HDPE), Düşük Yoğunluk Polietilen (LDPE)

## ABSTRACT

### DOCTORAL DISSERTATION PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HYDROPHOBIC COMPOSITE MATERIALS

Hacı Hasan YOLCU

2011, 88Pages

Clays which have been used in the grounds and have a high sorption capacity of water lead to a lot problems. When the clay used as a carrier system, it could cause to damages at the buildings, due to swelling arise from the water adsorbed. Also, the water adsorption reduces the strength of clay carrying and so landslides may occur. In this study, firstly the long-chain hydrocarbon molecules were dispersed by using aqueous CTAB solutions and so provided the interaction between the hydrophobic tails of CTA<sup>+</sup> ions and they. Thus, CTA<sup>+</sup> ions improved in terms of hydrophobicity will be easily transferred to interlayer region and this interaction will be helpful at the exfoliation of clay plates. The both of values of zeta potential and conductivity of the composites, which were prepared by using surfactant, hydrocarbon and clay at various ratios, and their wetting characteristics, were investigated. From the results obtained, it is seen that the CTA<sup>+</sup> ions adsorption bonded with hydrocarbon onto the clay surface leads to a substantial increase in the hydrophobicity of clay, as well as the expansion of the interlayer distance. It has also been determined that the sample preparation methods, namely pellet and powder, markedly affected the wettability characteristic of the composites. Hydrophobicity of samples of the powdered is much higher than that of others. Superhydrophobic composites which contains organo-clay (CTAB<sup>+</sup> clay and CTAB<sup>+</sup> dye + clay) and both of high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE), were produced by using solution intercalation method. The characterization of the prepared composites was performed by using contact angle measurements, SEM images and XRD spectroscopic analyses. The addition of organo-clay up to 10% causes to increase in the hydrophobicity, but the addition of more organo-clay leads to reducing of hydrophobicity. In the case of colored organo clay, the hydrophobicity only increases up to 5%.

**Key Words:** Adsorption, Clay, Organo-clay, Hydrophobicity, Contact Angle, Hysteresis, Solution Intercalation, High Density Polyethylene (HDPE), Low Density Polyethylene (LDPE)

## TEŐEKKÖR

Çalıőmalarım da bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Ahmet GÖRSES'e en derin Őukranlarımı arz ediyorum.

Araőtırmalarım süresince değerlendirmeleriyle yol gösteren Prof. Dr. Semra KARACA, Prof.Dr. Yaşar DEMİR, Doç.Dr. Çetin DOĞAR ve Yrd. Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ'a teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu süreçte bana yakın ilgi gösteren ve yardımlarını esirgemeyen başta Doç. Dr. Nurtaç CANBOLAT, Doç.Dr. Tacettin PINARBAŐI ve Doç. Dr. Mustafa SÖZBİLİR olmak üzere Kazım Karabekir Eğitim Faköltesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalındaki bütün öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Bu süreçte en önemli destekçim değerli eőim H. Tuğba YOLCU' ya ve aileme sonsuz minnet duygularımı ifade etmek istiyorum.

**Erzurum - 2011**

**H. Hasan YOLCU**

## İÇİNDEKİLER

TEZKABUL VE ONAY TUTANAĞI .....	1
TEZ ETİK VE BİLDİRİM SAYFASI .....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
TABLolar DİZİNİ .....	xv

## BİRİNCİ BÖLÜM

<b>1.GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1.Killer .....	1
1.1.1.Kristal yapıları .....	1
1.1.2 Killerin özellikleri .....	3
1.1.3. Kil mineralleri .....	4
1.1.4. Kil minerallerinin sınıflandırılması .....	4
1.1.4.1. Kaolinit .....	5
1.1.4.2. Klorit grubu .....	5
1.1.4.3. İllit grubu .....	6
1.1.5. Organo-kil eldesi .....	6
1.2.Adsorpsiyon .....	7
1.2.1. Adsorpsiyon mekanizmaları .....	10
1.2.1.1. İyon değişimi .....	10
1.2.1.2. İyon çiftleşmesi .....	10
1.2.1.3. Hidrojen bağlanması .....	11
1.2.1.4. $\pi$ elektronlarının polarizasyonu ile adsorpsiyon .....	11
1.2.1.5. Dispersiyon kuvvetleriyle adsorpsiyon .....	12
1.2.1.6. Hidrofobik bağlanma .....	12
1.3.Elektriksel Çift Tabaka ile İlgili Modeller .....	12



1.3.1. Helmholtz modeli .....	13
1.3.2. Gouy-Chapman modeli .....	13
1.3.3. Stern modeli .....	13
1.4. Zeta Potansiyel (Elektrokinetik Potansiyel) .....	15
1.5. Hidrofobisite – Süperhidrofobisite .....	16
1.5.1. Sıvılar ve katılar arasındaki adhezyon kuvvetleri: temas açısı .....	17
1.5.2. Young eşitliği .....	18
1.5.3. Temas açısı karmaşası (histerisiz) .....	19
1.5.4. Wenzel ve Cassie-Baxter teorisi .....	21
1.5.5. Pürüzlülüğün temas açısı üzerine etkisi .....	21
1.6. Kompozit Malzemeler .....	24
1.6.1. Polimer nanokompozitler .....	24
1.7. Polimer/ Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması .....	24
1.7.1. Eriyik halde karıştırma yöntemi (melt blending) .....	24
1.7.2. Eş zamanlı polimerizasyon yöntemi (in-situ polymerization) .....	25
1.7.3. Çözelti ortamında hazırlama (solution intercalation) yöntemi .....	25
1.8. Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri .....	26
1.8.1. Mikro yapı (Morfoloji) .....	26
1.8.2. Mikrokompozit yapı .....	27
1.8.3. Tabakalar arası yada aralanmış tabakalı nanokompozit yapı (intercalated) .....	28
1.8.4. Dağılmış yada dağıtılmış nanokompozit yapı (exfoliated) .....	28

## İKİNCİ BÖLÜM

<b>2. KURAMSAL ÇERÇEVE İLE İLGİLİ ARAŞTIRMALAR .....</b>	<b>29</b>
--	-----------

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

<b>3. YÖNTEM .....</b>	<b>33</b>
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması .....	33
3.1.1. Kil örneğinin saflaştırılması .....	33
3.1.2. Kil örneğinin fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	33
3.1.3. Deneylerde kullanılan polimerler .....	38

3.1.4. Deneyselerde kullanılan çözücü.....	39
3.2. Deneysel Kısım .....	40
3.2.1. Hidrokarbon ve CTAB kombinasyonu ile organokilin hazırlanması .....	40
3.2.2. Renkli Organokil hazırlanması.....	42
3.2.3. Organokil- polimer kompozit malzemelerin hazırlanması .....	42
3.2.4. Renkli organokil - polimer kompozit malzemelerin hazırlanması .....	42
3.3. Zeta Potansiyeli ve İletkenlik Ölçümleri.....	42
3.4. Temas Açısı Ölçümleri.....	43
3.5. X- Ray Difraksiyon Analizleri .....	44
3.6. SEM (Scanning electron microscope) Analizleri.....	45

## **DÖRDÜNCÜ BÖLÜM**

<b>4. BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>46</b>
4.1. Hidrofobik Organo-Kil Üretimi İçin Yürütülen Deneyseler .....	46
4.1.1. Başlangıç CTAB konsantrasyonunun etkisi .....	46
4.1.2. Hidrokarbon miktarının etkisi.....	48
4.1.3. Sıcaklığın etkisi.....	51
4.1.4. Farklı miktarlarda hidrokarbon ilavesiyle, temas açısı ölçümlerinde kullanılan örnek hazırlama yöntemine temas açısı değerlerinin bağımlılığı.....	56
4.1.5. Sabit hidrokarbon miktarı ve çeşitli başlangıç CTAB konsantrasyonlarında hazırlanan örneklerin temas açısı değerleri ve damla görüntülerinin örnek hazırlama yöntemiyle değişimi.....	59
4.2. Hidrofob Kompozit Malzeme Üretimi İçin Yürütülen Deneyseler .....	62
4.2.1. Yüksek Yoğunluklu Polietilen İle Yürütülen Deneyseler.....	62
4.2.1.1. Organokil yüzdesi ile kompozit malzemenin ıslanabilirliğinin değişimi... ..	62
4.2.1.2. Renkli organokil yüzdesiyle kompozit malzemelerin ıslanabilirliğinin değişimi .....	67
4.2.2. Düşük Yoğunluklu Polietilen İle Yürütülen Deneyseler .....	72
4.2.2.1. Organokil yüzdesi ile kompozit malzemenin ıslanabilirliğinin değişimi... ..	72

4.2.2.2. Renkli organokil yüzdesiyle kompozit malzemelerin ıslanabilirliğinin değişimi.....	77
--	----

## **BEŞİNCİ BÖLÜM**

<b>5. SONUÇ.....</b>	<b>82</b>
KAYNAKÇA.....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	88

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Ca-M	Kalsiyum montmorillonit
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
$d_{(001)}$	Tabaka kalınlığı
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
K	Kelvin; Langmuir sabitleri
KDK	Kasyon değişim kapasitesi
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
m	Adsorbent miktarı
Na-B	Sodyum bentonit
Na-M	Sodyum montmorillonit
Q	Adsorplanan miktar
SEM	Tarama elektron mikroskobu
XRD	X-Ray difraksiyon spektrometresi
XRF	X ışınları floresans spektroskopisi
$\gamma_{kb}$	Katı-buhar ara yüzey gerilimi
$\gamma_{ks}$	Katı-sıvı ara yüzey gerilimi
$\gamma_{sb}$	Sıvı-buhar ara yüzey gerilimi
$\zeta$	Zeta potansiyeli

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kil minerallerinin yapısal birimleri a) Silika tetrahedronu b) Alumina oktahedronu .....	1
Şekil 1.2. Montmorillonit mineralinin tabakalı yapısı .....	2
Şekil 1.3. İyon değişimiyle killerin modifikasyonu .....	7
Şekil 1.4. Sürfaktantın iyon değişim mekanizmasıyla adsorpsiyonu.....	10
Şekil 1.5. Sürfaktantın iyon çiftleşmesiyle adsorpsiyonu .....	11
Şekil 1.6. Hidrojen bağı oluşumuyla adsorpsiyon .....	11
Şekil 1.7. Yüklü yüzeylerin etrafındaki iyonların dağılımı ve elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi.....	13
Şekil 1.8. Helmholtz modeline göre elektriksel çift tabakanın şematik temsili a) Yüklü yüzeyin yakınındaki karşı yüklü iyon dağılımı b) Elektriksel potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklıkla değişimi .....	13
Şekil 1.9. Gouy Chapman modeline göre elektriksel çift tabakanın şematik temsili a) Yüklü yüzeyin yakınındaki karşı yüklü iyon dağılımı b) Elektriksel potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklıkla değişimi .....	14
Şekil 1.10. Stern modeline göre elektriksel çift tabakanın şematik temsili a) Yüklü yüzeyin yakınındaki karşı yüklü iyon dağılımı b) Elektriksel potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklıkla değişimi .....	15
Şekil 1.11. Sulu dispersiyondaki bir katı taneciğin iyonik türlerle etkileşiminin ve elektriksel potansiyellerin yüzeyden uzaklaşma mesafesiyle değişiminin şematik gösterimi .....	16
Şekil 1.12. Katı yüzeyindeki sıvı damlası ile temas açısının ve ıslanabilirlik karakteristiğinin şematik temsili .....	18
Şekil.1.13. Düz bir katı yüzeydeki su damlasının oluşturduğu temas açısının yüzey gerilimleriyle ilişkisinin şematik temsili (S/G: sıvı/ gaz; K/G katı/ gaz; K/S; katı/sıvı) .....	18
Şekil 1.14. Düz ve yatay düzlemdeki su damlasının davranışının şematik temsili.....	19
Şekil 1.15. (a) İlerleme ve (b) gerileme temas açılarının oluşumunun şematik gösterimi.....	20

Şekil 1.16. Yüzey yapısının katının ıslanma davranışına etkisi a) Young modeline göre katı yüzeyindeki sıvı damlası b) Wenzel modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlasının şematik görünüşü.....	21
Şekil 1.17.a) 10nm b) 1nm lik ölçek de lotus yaprağına ait SEM görüntüleri.....	22
Şekil 1.18. Bir su böceğine ait a) su yüzeyindeki görüntüsü b) bacak uçlarının SEM görüntüsü.....	23
Şekil 1.19. Bir ağustos böceğinin kanatlarına ait SEM görüntüleri.....	23
Şekil 1.20. Polimer/ kil nano kompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan “Eriyik halde karıştırma” yönteminin şematik temsili.....	25
Şekil 1.21. Polimer / kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan “çözültiden interkalasyon” yönteminin şematik temsili.....	26
Şekil 1.22. Polimer/kil nanokompozitlerde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen farklı mikro yapılar.....	27
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan kil örneğinin XRD difraktogramı.....	35
Şekil 3.2. Remozal Red RB'nin molekül yapısı .....	38
Şekil 3.3. Zetameter 3.0 marka zeta potansiyel ölçüm cihazı.....	43
Şekil 3.4. CAM 101 marka gonyometre .....	44
Şekil 3.5. Rikagu D/Max – IIC marka XRD difraktometresi.....	44
Şekil4.1.Denge CTAB konsantrasyonunun, adsorplanan CTAB miktarı, zeta potansiyeli ve temas açısı değerleri üzerine etkisi.....	47
Şekil 4.2. Hidrokarbon miktarının, adsorplanan CTAB miktarı, zeta potansiyeli ve temas açısı değerleri üzerine etkisi.....	50
Şekil 4.3. Sıcaklığın adsorplanan CTAB miktarına, zeta potansiyeline ve temas açısına etkisi (240 mg/L).....	53
Şekil 4.4. Sıcaklığın adsorplanan CTAB miktarına, zeta potansiyeline ve temas açısına etkisi (320 mg/L).....	53
Şekil 4.5. Ham ve üretilen organokil örneklerinin XRD spektrumları.....	55
Şekil. 4.6. Farklı örnek hazırlama yöntemleriyle ölçülen temas açısı değerlerinin hidrokarbon miktarıyla değişimi.....	58
Şekil. 4.7. Farklı örnek hazırlama yöntemleriyle ölçülen temas açısı değerlerinin CTAB konsantrasyonu ile değişimi .....	61

Şekil 4.8. HDPE/Organokil kompozitlerinin statik temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi .....	63
Şekil 4.9. HDPE/Organokil kompozitlerinin ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi .....	63
Şekil 4.10. HDPE/Organokil kompozitlerinin histerisiz temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi .....	64
Şekil 4.11. Çeşitli organokil oranlarında hazırlanmış HDPE/ kil kompozitlerinin SEM görüntüleri.....	65
Şekil 4.12. Çeşitli organokil oranlarında hazırlanmış HDPE/ kil kompozitlerinin XRD difraktogramları .....	66
Şekil 4.13. HDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin statik temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi.....	68
Şekil 4.14. HDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi. ....	68
Şekil 4.15. HDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin histerisiz temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi .....	69
Şekil 4.16. Çeşitli renkli organokil oranlarında hazırlanmış HDPE/ kil kompozitlerinin SEM görüntüleri .....	70
Şekil 4.17. Çeşitli renkli organokil oranlarında hazırlanmış HDPE/ renkli organokil örneklerinin XRD difraktogramları.....	71
Şekil 4.18. LDPE/Organokil kompozitlerinin statik temas açısı değerlerinin organokil yüzdesiyle değişimi.....	73
Şekil 4.19. LDPE/Organokil kompozitlerinin ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi .....	73
Şekil 4.20. LDPE/Organokil kompozitlerinin histerisiz temas açısı değerlerinin organokil yüzdesiyle değişimi.....	74
Şekil 4.21. Çeşitli organokil oranlarında hazırlanmış LDPE/kil kompozitlerinin SEM görüntüleri.....	75
Şekil 4.22. Çeşitli organokil oranlarında hazırlanmış LDPE/kil kompozitlerinin XRD difraktogramları .....	76
Şekil 4.23. LDPE / Renkli organokil kompozitlerinin statik temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi.....	78

Şekil 4.24. LDPE / Renkli organokil kompozitlerinin ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi. ....	78
Şekil 4.25. LDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin histerisiz temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi .....	79
Şekil 4.26. Çeşitli renkli organokil oranlarında hazırlanmış LDPE/ kil kompozitlerinin SEM görüntüleri .....	80
Şekil 4.27. Çeşitli renkli organokil oranlarında hazırlanmış LDPE/ renkli organokil kompozitlerinin XRD difraktogramları.....	81



## TABLolar DİZİNİ

Tablo 3.1. Kil örneğinin fiziksel özellikleri .....	34
Tablo 3.2. Kil örneğinin XRF analiz sonuçları .....	35
Tablo 3.3. Kil örneğinin tane boyutu dağılımı .....	36
Tablo 3.4. Tüm kayaç ve kil fraksiyon analizi .....	36
Tablo 3.5. CTAB'ın kimyasal özellikleri .....	37
Tablo 3.6. Hidrokarbon örneğinin kısa analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri .....	37
Tablo 3.7. Deneylerde kullanılan HDPE ve LDPE' nin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	39
Tablo 3.8. Ksilenin bazı fiziksel özellikleri .....	40
Tablo 3.9. Organokil hazırlanmasında incelenen parametreler ve nicel değerleri .....	40
Tablo 4.1. 20 °C de 200 dak <sup>-1</sup> karıştırma hızında ve 30 dakika süreyle sabit hidrokarbon miktarı ve farklı başlangıç CTAB konsantrasyonlarında yürütülen deneylerden elde edilen sonuçlar .....	47
Tablo 4.2. 20 °C de 200 dak <sup>-1</sup> lik karıştırma hızında ve 30 dakika süreyle 240 mg/L sabit başlangıç CTAB konsantrasyonunda çeşitli hidrokarbon miktarlarıyla yürütülen deneylerden elde edilen sonuçlar .....	49
Tablo 4.3. 30 dakika süre ve 200 dak <sup>-1</sup> lik karıştırma hızında sabit hidrokarbon miktarı ve iki farklı başlangıç CTAB konsantrasyonunda (240 mg/L ve 320 mg/L) ve üç farklı sıcaklıklarda yürütülen deneylerden elde edilen sonuçlar .....	52
Tablo 4.4. Çeşitli hidrokarbon miktarında iki farklı (toz ve pelet) şekilde hazırlanmış örneklerin temas açısı değerleri ve damla görüntüleri .....	57
Tablo 4.5. Sabit hidrokarbon ve çeşitli başlangıç CTAB konsantrasyonların da iki farklı şekilde (toz ve pelet) hazırlanmış örneklerin temas açısı değerleri ve damla görüntüleri .....	60
Tablo 4.6. HDPE/ Organokil kompozitlerinin statik, ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin ve histerisiz değerlerinin organo- kil yüzdesiyle değişimine ait sonuçlar .....	62

Tablo 4.7. HDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin statik, ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin ve histerisiz değerlerinin organo- kil yüzdesiyle değişimine ait sonuçlar.....	67
Tablo 4.8. LDPE/ Organokil kompozitlerinin statik, ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin ve histerisiz değerlerinin organo- kil yüzdesiyle değişimine ait sonuçlar .....	72
Tablo 4.9. LDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin statik, ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin ve histerisiz değerlerinin organo- kil yüzdesiyle değişimine ait sonuçlar... ..	77

## BİRİNCİ BÖLÜM

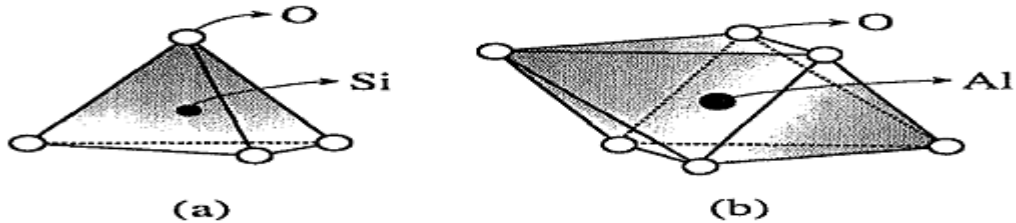
### 1. GİRİŞ

#### 1.1. Killer

Uzun süredir yaygın olarak kullanılan killer; porselen, tuğla, kiremit, plastik, kâğıt, kauçuk ve makyaj malzemelerinin ana bileşenidir (Bergaya, Theng ve Lagaly 2006). Killer, doğal olarak oluşmuş, tabiatta bol miktarda bulunan minerallerdendir. Genellikle 2 µm'den daha ince daneli olan killer, yalnızca elektron mikroskobu yardımıyla görülür. Saf kil bulmak oldukça zordur. Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit bulunur. Yapısı itibarıyla kilin su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir. Kili meydana getiren maddeler sulu alüminyum silikatlardır. Kil;  $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$  genel kimyasal bileşim formülü ile ifade edilir. Çok geniş bir endüstriyel kullanım alanına sahip olan killer, özellikle inşaat-çevre-ziraat mühendisliklerinde düşük geçirgenlik özellikleriyle, su ve sıvı atıkların hareketine karşı geçirimsiz malzeme olarak da kullanılır.

##### 1.1.1. Kristal yapıları

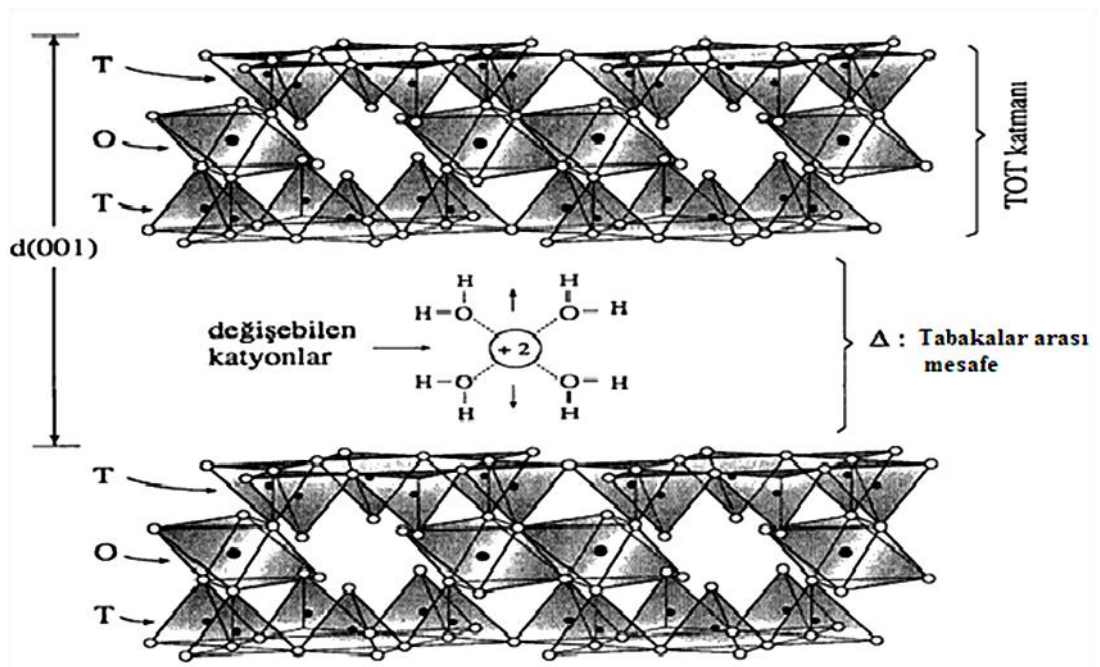
Kimyasal analiz sonuçlarının, L. Pauling tarafından 1930'lu yıllarda başlatılan X-ışınları difraksiyonu çalışmaları ile birleştirilmesinden kil minerallerinin Şekil 1.1'de görülen farklı iki yapı biriminden oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 1.1. Kil minerallerinin yapısal birimleri a) Silika tetrahedronu b) Alumina oktahedronu (Grim, 1969)

Merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen iyonları bulunan birinci yapı taşı düzgün dörtyüzlü (Tetrahedral) şeklindedir. Kimyasal formülü  $\text{SiO}_4^{-4}$  şeklinde yazılabilen bu düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlemde kalmak üzere köşelerinden oksijen köprüleri ile altılı halkalar vererek birleşmesinden tetrahedral tabakası (T) veya diğer adıyla silika tabakası ortaya çıkmaktadır.

Merkezinde alüminyum iyonu köşelerinde ise oksijen iyonları bulunan ikinci yapı taşı düzgün sekizyüzlü (oktahedral) şeklindedir. Kimyasal formülü  $\text{AlO}_6^{-6}$  şeklinde yazılabilen düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden oksijen köprüsü ile birleşmesinden oktahedral tabakası (O) ortaya çıkmaktadır. Bu tabakaya alümina tabakası denildiği gibi gibsit tabakası da denilmektedir. Kil mineralleri genellikle alümina silikat tabakalarının üst üste binmesiyle oluşan yapılardır. Smektit grubu killere dahil olan montmorillonitler 2:1 tabakalı yapıya sahiptirler. Çok sayıda TOT birim katmanının birbirine paralel olarak üst üste istiflenmesiyle montmorillonit partikülleri, bu partiküllerin gelişigüzel bir araya toplanması ile de mineralin kendisi ortaya çıkmaktadır.



Şekil 1.2. Montmorillonit mineralinin tabakalı yapısı (Toprakezer, 2009)

Silika tabakasındaki tetrahedrallerden bazılarının merkezlerine  $\text{Si}^{4+}$  yerine  $\text{Al}^{3+}$  ve  $\text{Fe}^{2+}$  gibi, alümina tabakasındaki oktahedrallerin bazılarının merkezlerine ise  $\text{Al}^{3+}$  yerine  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Li}^+$  gibi yükseltgenme basamağı daha küçük olan katyonların geçmesiyle montmorillonit minerali içinde eksi yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu eksi yük fazlalığı tabakalar arasına giren  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  gibi katyonlar tarafından dengelenir. Aynı zamanda bu iyonlara, inorganik ve organik tüm iyonlarla yer değiştirebildiklerinden dolayı değişebilen katyonlar denir. Montmorillonit ve diğer kil minerallerinin ya da killerin 100 gramı içinde bulunan değişebilen katyonların eş değer miktarına katyon değişim kapasitesi (KDK) adı verilir.

Değişebilen katyonlar, tabakalar arasındaki su içerisinde bulunurlar. Sodyum iyonunun bu özelliğinden dolayı tabakalar arasında çok miktarda suyun girerek mineralin fazla şişmesine yol açarken, kalsiyum iyonu daha az miktarda suyun girmesine ve mineralin de daha az şişmesine yol açmaktadır. Bu nedenle su ile çok şişen sodyum montmorillonit (Na-M) ve az şişen kalsiyum montmorillonit (Ca-M) minerallerinin birçok özelliği birbirinden farklıdır. Doğal Na-M ve Ca-M minerallerinin X-ışınları difraksiyonu ile belirlenen tabakalar arası mesafe sırasıyla  $d(001) = 1,2$  nm ve  $1,5$  nm civarındadır. Katmanlar arasındaki suyun uzaklaştırılmasıyla  $0,9$  nm civarına düşen tabakalar arası mesafe değişebilen katyonlar yerine büyük inorganik ve organik iyonların girmesiyle  $2,8$  nm'ye kadar yükselebilmektedir. Bununla birlikte iyon değişimi ile Na-M ve Ca-M birbirine tersinir olarak dönüştürülebilmektedir (Toprakezer2009).

### 1.1.2 Killerin özellikleri

Plastisite: Uygun miktarda su ile karıştırılan ezilmiş kilin işlenebilme ve şekillendirilme derecesi bu özellikle karakterize edilir.

Büzüşme (Rötre): Kil su ile yoğrulup şekillendikten sonra kurumaya terk edilirse, şekillendirme sırasında verilmiş olan ölçüleri küçülür. Kil hamurunun kuruma sırasında hacimsel değişiminin ölçüsü rötre'dir.

Kohezyon: Bu özellik kil hamurunun, kuruduğu zaman kendisine verilmiş olan şekli muhafaza etme kabiliyetini ifade eder.

Renk: Killer metal oksitlerle karışık bir şekilde bulduklarından doğal olarak renklenmiş durumdadırlar. Ayrıca organik maddeler de içerirler. Kilin saf olması halinde rengi beyaz olur ve alüminyum silikat (kaolin) adını alır. Dolayısıyla renk, killeri ayırt etmede kullanılan bir özelliktir.

Ayrıca, killerin karakterizasyonunda; kil minerallerinin miktarı ve türü, spesifik yüzey alanı, tabakaların üst üste diziliş düzeni, tetrahedron ve oktahedronlardaki iyonları türü ve sertlik ve parlaklık gibi fiziksel özellikleri de dikkate alınan diğer özelliklerdir.

### **1.1.3. Kil mineralleri**

Kil, tane boyutu 2 mikrondan küçük olan taneciklerin çoğunlukta olduğu, ısıtıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan, yapısında su molekülleri bulunan alüminyum silikat minerallerinden oluşan bir sistem olarak tanımlanabilir.

Killer, inorganik/organik hibrit malzeme hazırlamak için, doğada bol olması, ucuz olması, kimyasal kararlılığı, dayanımı ile iyi bir katkıdır ve yüksek boy/en oranına sahip olması nedeniyle nano katkı olarak kullanılmasına olanak vermiştir. Kilin nanokompozit hazırlamada tercih edilmesinin iki önemli nedeni de tabakalı yapıya sahip olması ve değişebilir katyonların bulunmasıdır. Tabakalı yapıda, her bir tabaka yaklaşık 1nm kalınlıkta olup tek tek ayrılabilir.

### **1.1.4. Kil minerallerinin sınıflandırılması**

Kil mineralleri kaolinit, illit, klorit ve smektit olmak üzere 4 gruba ayrılır.

### 1.1.4. 1. Kaolinit

Kaolinin kil çeşitleri içinde önemli bir yeri vardır. Dünyaca ünlü Çin porselenlerinin yapı maddesidir. İlk başta çanak çömlek yapımında yaygın olarak kullanılan kaolin, günümüzde pek çok ürünün üretiminde kullanılmaktadır. Yüksek kalitede, parlak kağıtların üretiminde kaolin kullanılır. Ayrıca boya, plastik eşya, yapay kauçuk, ilaç, gübre, mürekkep ve kozmetik ürünlerin yapımında da kaolinden yararlanılır.

#### Kaolinitin özellikleri

Tabakalar arası bağlanma, van der Waals çekim kuvvetleri ve hidrojen bağlarıyla sağlanır.

- Kaolinit düşük bir ıslanma özelliğine sahiptir ve dolayısıyla da şişmeyen bir mineraldir. Bu nedenle tabakalar arasında adsorplanmaz.
- Kaolinit diğer kil minerallerine göre daha küçük bazal boşluğa sahiptir.
- Düşük KDK değerine sahiptir 3-15 meq/100g
- Kaolin, granit kayalardan elde edilen bir kil türüdür. Bazı seramiklerin ve porselenlerin yapımında kullanılan oldukça saf beyaz ve yumuşak bir kil türüdür.
- Granit kayalar feldspat minerallerini içerir. Sert olan granit kayalar, atmosfer etkileri ve yer altındaki lavların sıcaklığının etkisiyle, ufalanır ve yumuşar. Bu şekilde uzun süreler sonucu feldspat mineralleri kaoline dönüşür.

### 1.1.4.2. Klorit grubu

Klorit grubu killeri ince taneli ve yeşil renklidir. Bu grup killeri bol miktarda, magnezyum, demir (II), demir (III) ve alümina içerir. Klorit grubu mineraller genellikle fillosilikatlar içinde aynı grup olarak bulunabilen ve genellikle killerin bir parçası olarak kabul edilmeyen gruplardır. Bu grubun amesit, nimit ve dafnit, panantit ve peninit gibi pek çok üyesi vardır.

### 1.1.4.3. İllit grubu

Bu gruba giren killerin mineral yapıları kaolinit gibi alüminyum silikat olmalarına karşılık çok farklı bir görünüm içerisindedirler. Yapılarında magnezyum, kalsiyum, demir, sodyum gibi elementler içerirler. Bir montmorillonit kristali genellikle 15 – 20 silikat biriminden oluşur. Smektit grubu, piropillit, talk, vermikülit, saulorit, sponit, nontronit ve montmorillonit minerallerinden oluşur. Bentonit terimi ise daha çok montmorillonit mineralinin saflaştırılmadan önceki hali için kullanılan ticari bir addir. Boya ve kauçuklarda, elektrige, ısıya ve aside dayanıklı porselenlerde dolgu maddesi olarak diğer materyaller ile kumun kalıplanmasında plastikleştirici olarak kullanılırlar.

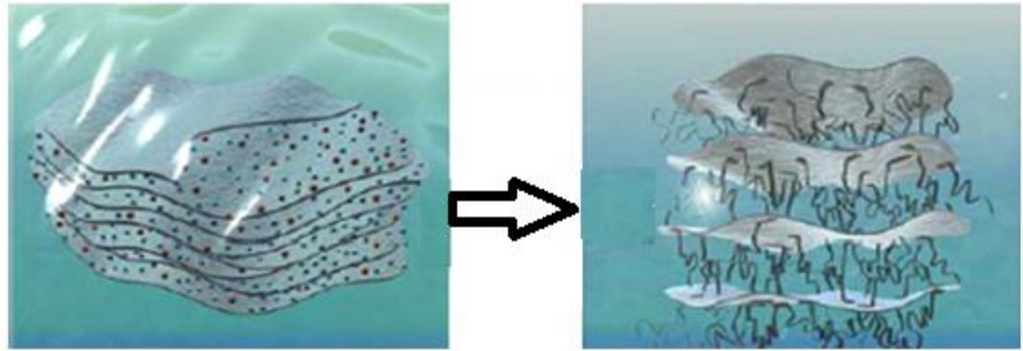
Montmorillonitin kristal yapısı, silisyum-oksijen (Si-O) tetrahedral tabaka ile iki Si-O tabaka arasında bulunan (Al-O-OH) oktahedral tabakadan meydana gelmiştir (T-O-T yapısı). (Si-O) tabakalarında, silisyum atomları 4 oksijen atomu ile bağlanmıştır. Oksijen atomları merkezde bir silisyum atomu olmak üzere düzenli bir tetrahedronun 4 köşesine yerleşmiştir. Tabakalarda herbir tetrahedronun 4 oksijen atomundan üçü komşu tetrahedral yapılar tarafından paylaşılır. Herbir tetrahedronun dördüncü oksijen atomu aşağıya doğru yönelmiş durumdadır ve alümina oktahedral tabakasının (OH) grupları ile aynı düzlemedir (Şener 2009).

### 1.1.5. Organo-kil eldesi

Killerin; inorganik tuz, yüzey aktif madde ve polimer gibi kimyasallarla muamele edilmesi sonucu pek çok özelliği değiştirilebilir (Alemdar et al, 2005). Yüzey aktif madde ile işlem görmüş kil, kompozit veya organo-kil olarak adlandırılır (Lagally, 1994). Polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanabilmesi için, doğal kil tabakalarının hidrofilik karakterli yüzeylerinin, polimer zincirleriyle uyumlu hale getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, doğal kile katyonik organik gruplarla iyon değişimi sonucu hidrofilik tabaka yüzeyleri organofilik hale getirilir. Kilin katyon değiştirme kapasitesine (KDK, cation exchange capacity, meq/g) bağlı olarak, organik bileşiklerin suda yada organik çözücülerdeki çözeltileri ile muamele edilerek iyon değişimi gerçekleştirilir. Bu işlem sırasında tabakaların yüzey enerjileri düşürülür ve yüzeylerinin fizikokimyasal yapısı değişirken aynı zamanda tabakalar arası doğal mesafe (~ 0.9-1.0 nm) bir miktar açılır ve elde edilen organo-kil (org-kil) tabakaları



arasına polimer zincirlerinin difüzyonu kolaylaştırılmış olur. Organo-kil hazırlanmasında en çok kullanılan bileşikler genellikle katyonik yüzey aktif madde olarak kullanılan kuaterner amonyum tuzlarıdır (Durmuş 2006). Son 50 yıldan beri, organo-killer, organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında, plastiklerde dolgu kuvvetlendirici olarak, alkali-kil nanokompozitler ve mezoporlu materyallerin hazırlanmasında en çok ilgi gören adsorbentlerdir (Hongping, Qin, Ray, Barry, Loc ve Theo, 2007).



Şekil 1.3. İyon değişimiyle killerin modifikasyonu(Şener 2009).

## 1.2.Adsorpsiyon

Akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasıdır (Gürses ve Bayrakçeken 1996).

Adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olmak üzere ikiye ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbent ile adsorbat arasındaki çekim kuvvetleri van der Waals kuvvetleri ve hidrofobik etkileşimler türünden olup, fiziksel karakterlidir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon nispeten zayıftır. Bu tip adsorpsiyona çekim kuvvetlerinden esinlenerek van der Waals adsorpsiyonunda denilmekte ve adsorpsiyon entalpisi genellikle 40 kJ'den daha düşük olmaktadır (Levine 1988; Sarıkaya 1993; Gürses ve Bayrakçeken 1996).

Kimyasal adsorpsiyonda ise, adsorplanan moleküller yüzeye tıpkı moleküllerde atomları bir arada tutan kovalent bağlar gibi tutunurlar. Bu yüzden kimyasal adsorpsiyonda bir mol molekülün adsorpsiyonu için gereken enerji genellikle kimyasal bağ için gerekli enerjiye yakın olup, 40 - 800 kJ arasında değişir (Levine 1988; Shah 1994; Sözbilir 1997).

Kimyasal adsorpsiyon yüksek bir aktivasyon enerjisi gerektirirken, fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaz. Bu yüzden daha düşük sıcaklıklarda ve daha hızlı gerçekleşir. İki adsorpsiyon türü arasındaki diğer bir farklılık, kimyasal adsorpsiyonun spesifik, fiziksel adsorpsiyon ise non-spesifik oluşudur. Belirgin farklılıklarından biriside adsorplanma şekli ve yoğunluğudur. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlı iken fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı adsorpsiyona müsaittir. Özellikle adsorpsiyon tekniğinin kullanıldığı arıtım proseslerinde ortaya çıkan en önemli problemlerden birisi, yüzeye tutunan moleküllerin tekrar yüzeyden uzaklaşıp geri desorbe olmalarıdır. Kimyasal adsorpsiyon genellikle desorpsiyon içermediği için dönüşümsüz bir proses olup, nadiren düşük sıcaklıklarda dönüşümlü olduğuna dair sonuçlara rastlanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ise dönüşümlü bir prostedir (Gürses ve Bayrakçeken 1996).

Adsorpsiyon prosesinin kinetiği; adsorbatın çözültiden, taneciklerin porlarına transfer hızını açıklar. Genellikle, adsorpsiyon süreci üç farklı mekanizmayla ilerler.

I. Adsorbe olacak molekül ilk olarak bulkten adsorbent yüzeyine taşınmalıdır. Bu transferin gerçekleşebilmesi için, molekülün adsorbenti çevreleyen çözücü filminden geçmesi gerekir ki bu olaya “film difüzyonu” adı verilir.

II. Adsorbat molekülü, adsorblanacağı porun iç yüzeyine taşınmalıdır. Bu proses ise “pordifüzyonu” olarak adlandırılır.

III. Adsorbat molekülünün porların iç yüzeyine adsorbe olması.

Adsorpsiyon hızını ve adsorbe olan miktarı etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametlerden başlıcaları; adsorbent yapısal karakteristikleri, adsorbatın çözünürlüğü, adsorbat moleküllerinin boyutu, karıştırma hızı, pH ve sıcaklıktır.

Adsorpsiyon hızı, sistemin karıştırma rejimine bağlı olarak hem film hem de por difüzyonu kontrollü olabilir. Nisbeten düşük karıştırma hızlarında, adsorbenti çevreleyen film tabakası kalınlaşmasına bağlı olarak film difüzyon basamağı hız sınırlayıcı basamak olabilecektir. Yeterince yüksek karıştırma hızlarında, film difüzyon ve por difüzyon kontrolü hız sınırlayıcı basamak olabilir. Ayrıca partikül boyutu, bir adsorbent için oldukça önemlidir. Partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyon hızı artar.

Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbentin toplam yüzey alanına bağlıdır. Bir molekülün adsorpsiyonunun gerçekleşebilmesi için öncelikle, molekülün çözücünden ayrılması ve adsorbat yüzeyine taşınması gerekir. İyi çözünebilen bileşikler çözücülerine karşı yüksek ilgi duyduklarından bu bileşiklerin adsorbe olmaları, az çözünen bileşiklerin adsorbe olmalarından daha zordur. Buna rağmen az çözünebilen bileşiklerin daha zor adsorblanabildiği, iyi çözünebilen bileşiklerin kolayca adsorblanabildiği istisnalarda vardır.

Adsorbat molekülünün adsorbe olabilmesi için, adsorbentin porlarına girmesi gerekmektedir. Çoğu atık sular oldukça geniş bir aralıkta geniş molekül boyutlarına sahip bileşikler içerirler. Bu gibi durumlarda, sterik etki ortaya çıkar. Porları tıkayan geniş moleküller, küçük moleküllerin porlara girmesini engeller. Buna rağmen, hem porların hem de moleküllerin düzensiz şekilleri böylesi bir por tıkanmasını önleyebilir. Ayrıca, küçük moleküllerin daha yüksek olan mobiliteleri, onların büyük moleküllerden daha hızlı difüze olmalarını sağlar.

Sulu çözeltinin pH'ındaki değişimler, iyonik surfaktantların yüklü adsorbentlere adsorpsiyonunda önemli değişimlere sebep olur. Sulu çözeltinin pH'ı düşüldükçe, katı yüzeyi genellikle daha fazla pozitif olur (çözeltiden protonların yüklü merkezlere adsorpsiyonundan dolayı). Buna bağlı olarak anyonik surfaktantların adsorpsiyonunda artma ve katyonik surfaktantların adsorpsiyonunda ise azalma meydana gelir.

Artan sıcaklıkla adsorpsiyonda meydana gelen değişim; pH düşüşünün sebep olduğu değişime göre nispi olarak daha küçük olmak kaydıyla, iyonik surfaktantların adsorpsiyon verim etkinliğinde bir azalmaya yol açabilir. Ancak, sıcaklıktaki bir artma genellikle hidrofilik grup olarak bir polietilenoksit içeren noniyonik surfaktantların

adsorpsiyonunda artmaya yol açabilir. Bu artış çözünen-çözücü etkileşmesinin azalmasına atfedilebilmektedir.

Bunların dışında adsorpsiyonu etkileyen pek çok faktör vardır. Bu yüzden adsorpsiyon oldukça karmaşık bir süreçtir ve optimum tesis dizaynının sağlanabilmesi için bu faktörlerin dikkatle analiz edilmesi gerekir. Bu faktörler aynı zamanda adsorpsiyon mekanizmasının etkinliğini ve verimini belirler (Benefield, Judkins ve Weand, 1982; Yıldız, 1998; Uğurlu, 2002).

### 1.2.1. Adsorpsiyon mekanizmaları

Yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerden adsorbentlere adsorplanabileceği birçok mekanizma vardır. Bu mekanizmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

#### 1.2.1.1. İyon değişimi

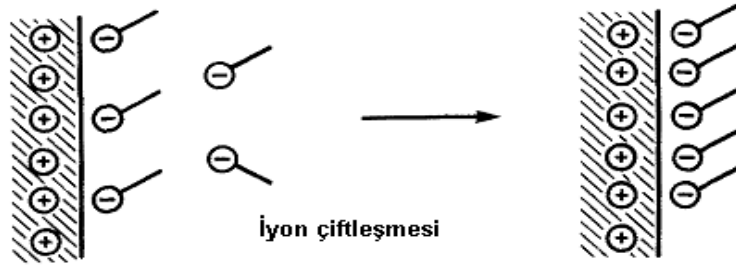
Adsorbent tarafından adsorplanmış zıt yüklü iyonların, benzer yüklü surfaktant iyonlarıyla yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşir. İyon değişimi yüzey yükünde değişikliğe yol açmaz. Bu durum Şekil 1.4'de şematize edilmiştir.



Şekil 1.4. Surfaktantın iyon değişim mekanizmasıyla adsorpsiyonu (Rosen,1975)

#### 1.2.1.2. İyon çiftleşmesi

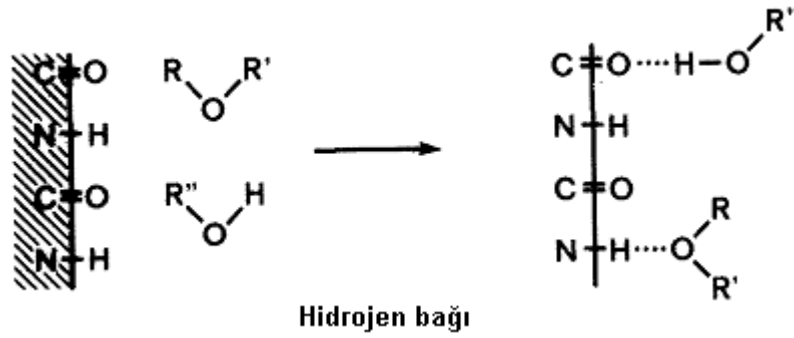
Zıt yüklü iyonlar tarafından işgal edilmemiş adsorbentin yüzeyinde bulunan zıt yüklü merkezlere, çözeltilerden surfaktant iyonlarının adsorbe olmasıdır. İyon çiftleşmesi, yüzey yükünde değişime ve hatta yükün işaret değiştirmesine yol açabilir. Bu durum Şekil 1.5'de şematize edilmiştir.



Şekil 1.5.Surfaktantın iyon çiftleşmesiyle adsorpsiyonu (Rosen, 1975)

### 1.2.1.3.Hidrojen bağlanması

Adsorpsiyon adsorbent ve adsorbat arasında hidrojen bağı oluşumu ile gerçekleşir. Bu bağlanma şekil 1,6'da şematize edilmiştir.



Şekil 1.6.Hidrojen bağı oluşumuyla adsorpsiyon (Rosen, 1975)

### 1.2.1.4. $\pi$ elektronlarının polarizasyonu ile adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon mekanizması, adsorbatın elektronca zengin aromatik bir grup, adsorbentın ise kuvvetlice pozitif merkezler içermesi durumunda meydana gelir(Rosen, 1975).

### 1.2.1.5. Dispersiyon kuvvetleriyle adsorpsiyon

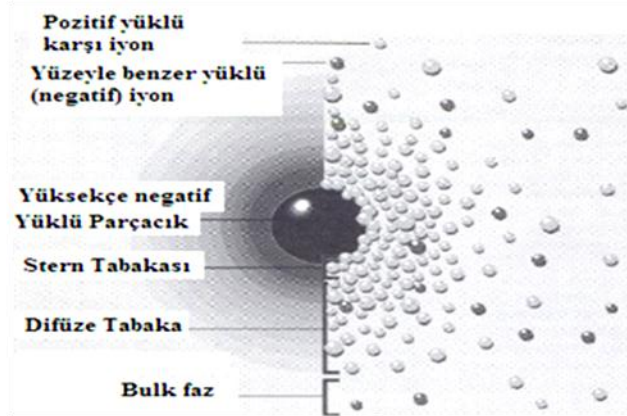
Adsorbent ve adsorbat arasında van der Waals dispersiyon kuvvetleri etkili olduğunda ortaya çıkan bir adsorpsiyon mekanizmasıdır. Bu mekanizma ile adsorpsiyon genellikle adsorbatın molar kütesinin artmasıyla artar ve sadece bağımsız mekanizma olarak değil, aynı zamanda diğer tüm mekanizma tiplerinde ön bir mekanizma olması önemlidir.

### 1.2.1.6. Hidrofobik bağlanma

Bu mekanizma adsorbat moleküllerinin sulu ortamdan kaçma eğiliminin olması ve bu eğilimin adsorbatın yapısında bulunan hidrofobik grupların agregasyonu ile, adsorbent üzerinde adsorplanmalarına yetecek kadar büyük olduğu zaman meydana gelir. Sürfaktant moleküllerinin sıvı fazdan adsorbente veya mevcut halde katıya adsorbe olmuş diğer komşu surfaktant moleküllerine adsorpsiyonu da bu mekanizmayla gerçekleşebilir (Rosen 1978).

## 1.3. Elektriksel Çift Tabaka ile İlgili Modeller

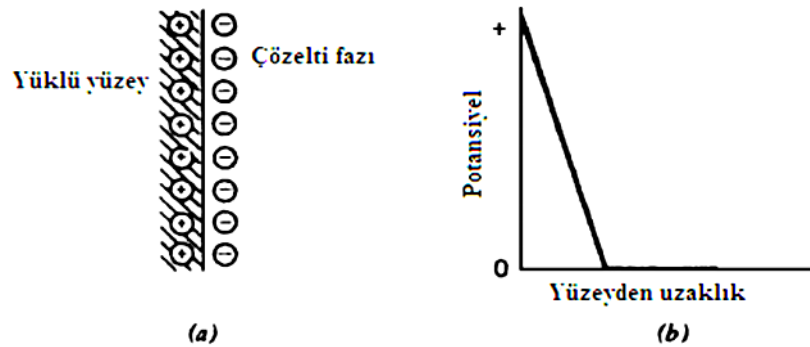
Her zaman bir ara yüzeyde iki faz arasında elektriksel yüklerin eşit olmayan dağılımı söz konusudur. Bu eşit olmayan dağılım ara yüzeyin bir tarafında belli işarete sahip net bir yükün kazanılmasına, diğer tarafında ise ara yüzey boyunca belli bir potansiyelin doğmasına yol açan zıt işaretli net bir yükün kazanılmasına sebep olur. Elektriksel nötralliğin sağlanması gerektiğinden, ara yüzeyin bir tarafındaki net yük, diğer taraftaki zıt işaretli net yükle dengelenmek zorundadır. Ana problem, yüklü yüzeyi çevreleyen çözeltideki nötralize olan yüklerin ne şekilde dağıldığının belirlenmesidir. Çünkü bu dağılım, elektriksel potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklaşma mesafesiyle değişim oranını belirler (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Yüklü yüzeylerin etrafındaki iyonların dağılımı ve elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi

### 1.3.1. Helmholtz modeli

Helmholtz, karşı yüklerin tümünün yaklaşık bir moleküler yarıçaplık mesafede, yüklü yüzeye paralel olarak yer dizildiklerini düşünmüştür. Model, karşı iyonların difüze olmadığını kabul edip, difüzyona yol açan termal hareketliliği ihmal etmek gibi zayıf bir yöne sahiptir (Rosen, 1978) (Şekil 1.8).



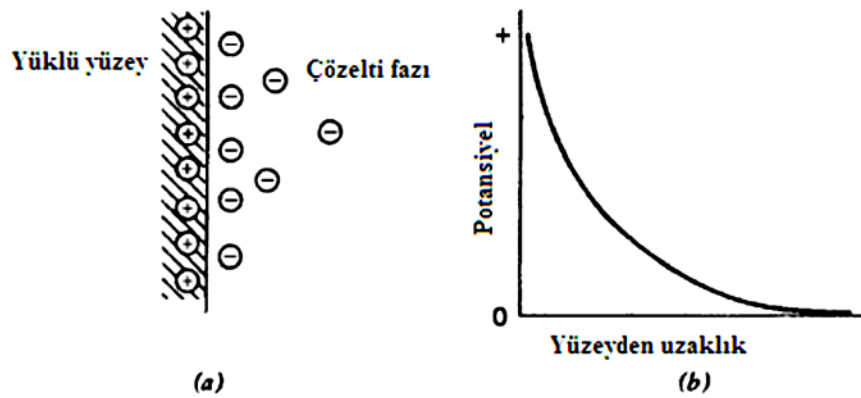
Şekil 1.8. Helmholtz modeline göre elektriksel çift tabakanın şematik temsili a) Yüklü yüzeyin yakınındaki karşı yüklü iyon dağılımı b) Elektriksel potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklıkla değişimi (Rosen, 1975)

### 1.3.2. Gouy-Chapman modeli

Bu model, karşı yüklü iyonların difüze dağılımını dikkate almış ve karşı iyon konsantrasyonunun ve potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklaştıkça ilk önce hızlı bir

şekilde, daha sonra perdeleme etkisinden dolayı dereceli bir şekilde düştüğünü ileri sürmüştür. Model, düşük yük yoğunluklu düzlemsel yüklü yüzeyler veya yüzeye uzak olan mesafeler için uygun olup, yüksek yük yoğunluklu yüzeyler ve yüklü yüzeylere yakın mesafeler için elverişli değildir (Rosen, 1978).

Çünkü model, çözeltideki yüklerin iyonik yarıçaplarını ihmal edip, onları nokta yükler olarak kabul eder (Şekil 1.9).

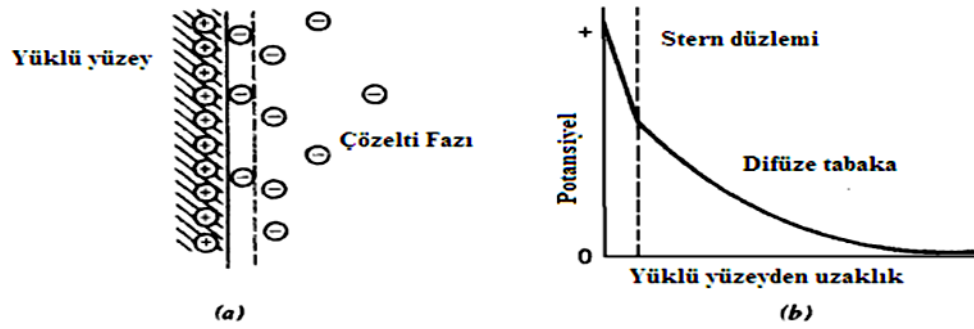


Şekil 1. 9. Gouy Chapman modeline göre elektriksiz çift tabakanın şematik temsili a)Yüklü yüzeyin yakınındaki karşı yüklü iyon dağılımı b) Elektriksiz potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklıkla değişimi (Rosen, 1978)

### 1.3.3. Stern modeli

Bu model ikinci modelin kusurunu düzeltmek için, karşı iyonların kuvvetlice tutunduğu ya da sabit merkezler üzerindeki yüklü yüzeye yakın olarak Langmuir tipi bir adsorpsiyonla adsorplandığı tabakadan bahseder (Şekil 1.10). Stern modeline göre, elektriksiz potansiyel çift tabakanın sabit kısmında hızlıca düşerken, difüze kısmında bu düşüş daha yavaştır (Rosen 1978).



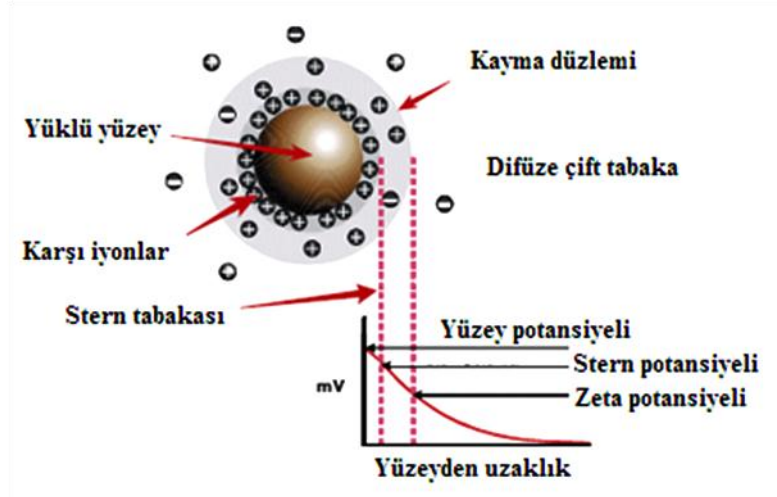


Şekil 1.10. Stern modeline göre elektriksel çift tabakanın şematik temsili a) Yüklü yüzeyin yakınındaki karşı yüklü iyon dağılımı b) Elektriksel potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklıkla değişimi (Rosen, 1978)

#### 1.4.Zeta Potansiyel (Elektrokinetik Potansiyel)

Elektriksel çift tabaka ile ilgili önemli bir kavram olan zeta potansiyel, yüklü bir taneciğin elektrokinetik olaylar dikkate alınarak hesaplanmış potansiyelidir. Zeta potansiyeli, tanecik ve çözelti birbirine göre hareket ettikçe, tanecik ve onun çevreleyen çözelti arasında kayma (shear) düzlemindeki yüklü yüzeyin potansiyelidir. Zeta potansiyel genellikle Stern tabakasının çözelti tarafının hemen ötesindeki ölçülen potansiyel olarak düşünülmektedir (Şekil 1.11).

Zeta potansiyel stern tabakasının çözelti tarafından hemen ötesindeki potansiyelolarak tanımlansa da, aslında kayma düzlemi gerektiği kadar stern tabakasının hemen yakınında değil; difüze kısmın daha dış tarafında, tam olarak tanımlanmayan bir uzaklıktadır. Çünkü yüklü tanecikle bağlı su ya da çözelti hareket ettiğinde, taneciğe tutunmuş olan su ile birlikte hareket ederler. Bu yüzden zeta potansiyeli stern potansiyelinden daha küçük fakat ne kadar küçük olduğu tam olarak bilinmemektedir (Kelly ve Spottiswood, 1982).



Şekil 1.11. Sulu dispersiyondaki bir katı taneciğin iyonik türlerle etkileşiminin ve elektriksel potansiyellerin yüzeyden uzaklaşma mesafesiyle değişiminin şematik gösterimi

### 1.5. Hidrofobisite – Süperhidrofobisite

Katı yüzeylerin ıslanma davranışları yüzey kimyası için oldukça önemlidir (Parkin ve Palgrave, 2005; Sun, Feng, Gao ve Jiang, 2005). Sıvı damlası katı yüzeyle temasa geldiğinde ya damla olarak kalır ya da yüzeyde ince bir film olarak yayılır. Normal olarak ıslanma, temas açısı (TA) ölçümleriyle karakterize edilir. Katı yüzeyler için su ve yağ damlasına ait temas açısı  $150^{\circ}$  den büyükse o madde süper hidrofobik olarak adlandırılır (Öner ve McCarthy, 2000). Su ve yağ damlasının katı yüzeyindeki temas açısı  $0^{\circ}$  ise süper hidrofilik veya süperolifilik madde olarak nitelendirilir (Wang ve diğerleri, 1998).

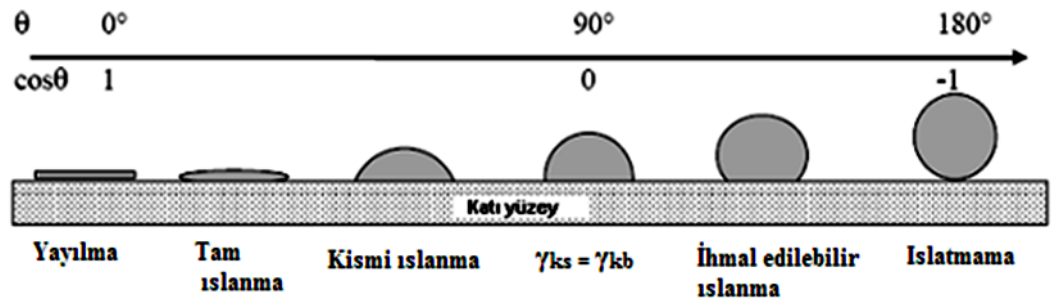
Doğada yaşayan hidrofobik yapıya sahip canlılardan (lotus bitkisi ve su yüzeyinde yürüeyebilen böcekler gibi) ilham alınarak yapay süper hidrofobik yüzeyler oluşturulmaya çalışılmıştır. Süper hidrofobik yüzeylerin oluşturulmasında iki farklı yaklaşım bulunmaktadır (Feng ve diğerleri, 2002).

- I. Hidrofobik yüzey üzerinde mikro/ nano boyutta pürüzlülük oluşturmak.
- II. Düşük yüzey enerjili malzemelerle yüzeyi mikro/nano boyutta modifiye etmek.

Yüzey pürüzlülüğünü elde etmek için kristalizasyon, faz dağılımı, elektrokimyasal çöktürme gibi farklı metotlar uygulanmaktadır (Shirtcliffe, Mchale, Newton, Chabrol ve Perry, 2004). Süper hidrofilik yüzeyler, yüzey pürüzlülüğünün ve yüzey serbest enerjisinin artırılmasıyla elde edilmektedir. Katı yüzeyler için mikro/nano yapı (yüksek yüzey pürüzlülüğü) ile yüksek yüzey enerjili hallerin varlığında süper-hidrofiliklik ve süper-olifiliklikaynı anda söz konusu olabilir ve oluşan yüzey süper-amfifilik olarak adlandırılır. Yüzey, pürüzlü yüzeyle birlikte düşük yüzey enerjisine sahip ise süper-hidrofobik ve süper-olifobik birlikte bulunur ve yüzey filmi süper-amfifilik olarak adlandırılır. Bu statik yüzey ıslanma özelliklerine ilaveten bazı durumlarda yüzeyin kimyasal bileşimi ve yüzey pürüzlülüğünün topoğrafyası dinamik olarak ayarlanabilir (Liu, Zhang ve Han, 2004). Bu yolla yüzeyler süper-hidrofilik/süper hidrofobik, süper-olifilik/süper-olofobik olarak ayarlanabilir. Katı yüzeyin ıslanabilirliği yüzey serbest enerjisi ve yüzey topoğrafyası ile kontrol edilmektedir.

#### **1.5.1. Sıvılar ve katılar arasındaki adhezyon kuvvetleri: temas açısı**

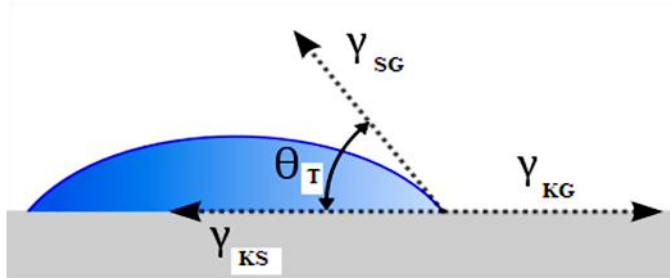
Katıların yüzey gerilimi henüz bağımsız olarak ölçülememiş olduğundan katı maddelerin yüzeylerinin karakterizasyonunda en hassas yöntemlerden biri katı-sıvı-gaz faz sınırındaki temas açısının tayinidir. Bir katı faz ile temastaki bir sıvı faz bir ara yüzey ve değişebilen bir açı oluşturur. Temas açısı adı verilen bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adhezyon kuvvetleri) göreceli büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü, adhezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı katı arasındaki temas açısı da o denli büyük olur (Doğancı 2007).



Şekil 1.12. Katı yüzeyindeki sıvı damlası ile temas açısının ve ıslanabilirlik karakteristiğinin şematik temsili (Doğancı 2007).

Şekil 1.11’de  $\theta$  açısı, temas açısı olarak adlandırılır ve sıvının ıslatma özelliğinin bir ölçüsü olarak kullanılır. Eğer  $\theta < 90^\circ$  ise sıvının katı yüzeyi ıslattığı,  $\theta > 90^\circ$  ise ıslatmadığı söylenebilir.

### 1.5.2. Young eşitliği



Şekil.1.13. Düz bir katı yüzeydeki su damlasının oluşturduğu temas açısının yüzey gerilimleriyle ilişkisinin şematik temsili (S/G: sıvı/ gaz; K/G katı/ gaz; K/S; katı/sıvı)

Düz bir katı yüzeyindeki (Şekil 1. 13) su damlası için ıslanabilirlik katının yüzey serbest enerji ile ilişkilendirilebilir ve bu ilişki matematiksel olarak Young denklemi olarak adlandırılan aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

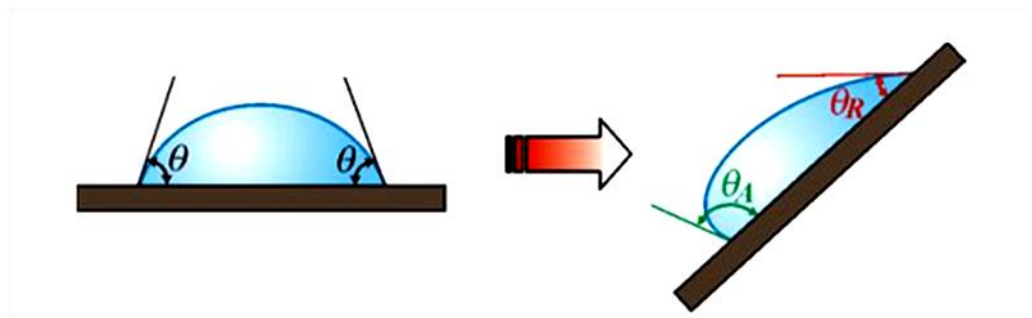
$$\cos \theta = (\gamma_{KG} - \gamma_{KS}) / \gamma_{SG} \quad (1.1)$$

Bu denklemde;  $\theta$ , Young temas açısını,  $\gamma_{kg}$ ,  $\gamma_{ks}$  ve  $\gamma_{sg}$  sırasıyla katı-gaz, katı-sıvı ve sıvı-gaz ara yüzey gerilimlerini ifade etmektedir (Erbil 2006).

Gerçekte çok az katı yüzeyi bütünüyle düzdür. Bu yüzden yüzey ıslanabilirliği hesaplanırken yüzey pürüzlülüğü dikkate alınmalıdır. Katı yüzeyindeki damlanın yüzey pürüzlülüğüyle olan ilişkisini Wenzel eşitliği ifade etmektedir.

### 1.5.3. Temas açısı karmaşası (histerisiz)

Young eşitliği yüzeylerin idealliğini esas alır. İdeal sistemler; kimyasal olarak homojen, mükemmel düzgünlükte (pürüzsüz) yani pürüzsüz olarak kabul edilirler. Buna göre, ideal sistemler için ilerleme ve gerileme temas açıları bakımından bir fark dolayısıyla histerisiz söz konusu değildir. Gerçek (heterojen ve pürüzlü) yüzeylerde ise damlanın temas ettiği hatlar boyunca farklı açılar oluşabileceğinden, tam olarak young denkleminin uyan bir açı gözlenemez. Ancak Şekil 1.14’de görüldüğü gibi ideal olmayan bir yüzey üzerinde bulunan bir damla için yüzeye eğim verilecek olursa temas açısı sıvının ilerleyen kısmında maksimum ve gerileyen sıvı kısmında minimum değerlere ulaşır. Bu yüzden maksimum ve minimum değerler sırasıyla “ilerleme” ve “gerileme” temas açıları olarak adlandırılır ve aralarındaki fark ise temas açısı karmaşası (hysteresis) olarak adlandırılır.

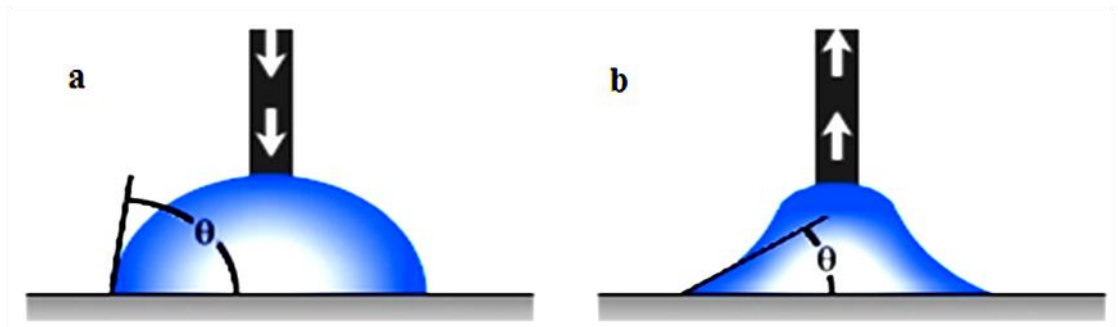


Şekil 1.14. Düz ve yatay düzlemdeki su damlasının davranışının şematik temsili

Denklemde  $\theta_{his}$ , histerisiz temas açısı;  $\theta_i$ , ilerleyen temas açısı;  $\theta_G$ , gerileyen temas açısı değeridir. Pratikte ilerleyen temas açısı gerileyen temas açısından büyüktür,

denge temas açısı ise ilerleyen ve gerileyen temas açılarının arasında bir değerdedir. Yüzey ne kadar temiz ve ideale yakın olursa, ilerleme ve gerileme açıları arasındaki fark o kadar az olur(Doğancı 2007).

Katı bir yüzey üzerinde bulunan bir damla için yüzeye eğim verilmeyerek de ilerleyen ve gerileyen temas açıları oluşturmak mümkündür. İlerleyen temas açısını ölçmek için Şekil 1.15’de görüldüğü gibi yüzey üzerinde şırınga ile oluşturulan su damlası ve şırınga birbiriyle temas ettirilerek su damlasının hacmi artırılır. Bu şekilde ölçülen temas açısı ilerleyen temas açısıdır ve denge temas açısından büyük bir değere sahiptir. Gerileyen temas açısını ölçerken ise, şırınga ve su damlası yine birbirleriyle temas ettirilir ve su damlasının hacmi çekilerek azaltılır. Bu şekilde ölçülen temas açısı da gerileyen temas açısıdır ve değeristatik temas açısından küçüktür(Doğancı 2007).

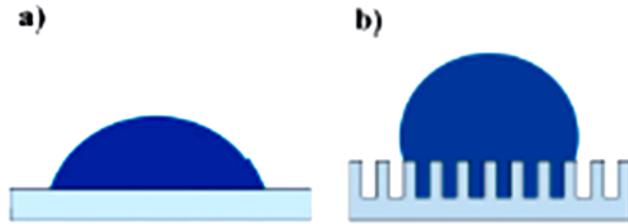


Şekil 1.15. (a) İlerleme ve (b) gerileme temas açılarının oluşumunun şematik gösterimi

Katı yüzeyindeki kimyasal ve fiziksel heterojenlik ve kirlilik, damla boyutu, moleküler yönelim ve deformasyon (yüzey konfügurasyonu) ve sıvı moleküllerin geçişi temas açısı karmaşasını etkileyen faktörlerdir. Temas açısı karmaşasında yüzey pürüzlülüğünün etkisinde son derece önemli olup, pürüzlülük arttıkça,  $\theta_I - \theta_G$  farkı yani histerisiz genişlemesi artmaktadır.

### 1.5.4. Wenzel ve Cassie-Baxter teorisi

Wenzel tarafından dikkate alınan ve Şekil 1.16.b de şematize edilmiş durumda sıvı katı yüzeyiyle temas geldiğine katı yüzeyindeki pürüzlülüğe yol açan topografik kanallar sıvı tarafından doldurulmaktadır.



Şekil 1.16. Yüzey yapısının katının ıslanma davranışına etkisi a) Young modeline göre katı yüzeyindeki sıvı damlası b) Wenzel modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlasının şematik görünüşü

$$\gamma_{SG} \cdot \cos \theta_w = r \cdot (\gamma_{KG} - \gamma_{KS}) \quad (1.2)$$

Bu denklemde;  $\theta_w$ , Wenzel temas açısına ve  $r$  ise yüzey pürüzlülük katsayısına,  $\gamma_{sg}$  = sıvı/gaz ara yüzey gerilimine;  $\gamma_{kg}$  = katı/ gaz ara yüzey gerilimine ve  $\gamma_{ks}$ ; katı/ sıvı ara yüzey gerilimine karşılık gelmektedir.

Eşitlik (1.1) ve (1.2)'nin birleştirilmesiyle Eşitlik (1.3) elde edilir.

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta \quad (1.3)$$

Eşitlik 3'den düz yüzeylerde  $90^\circ$ 'nin altında ölçülen temas açısı değerlerinin karşılığının pürüzlü yüzeyler için daha küçük, düz yüzeylerde  $90^\circ$ 'nin üzerinde ölçülen temas açısı değerlerinin karşılığının pürüzlü yüzeyler için daha büyük olacağı anlaşılmaktadır.  $\theta < 90^\circ$  ise  $\theta_w < \theta$ ,  $\theta > 90^\circ$  ise  $\theta_w > \theta$

### 1.5.5. Pürüzlülüğün temas açısı üzerine etkisi

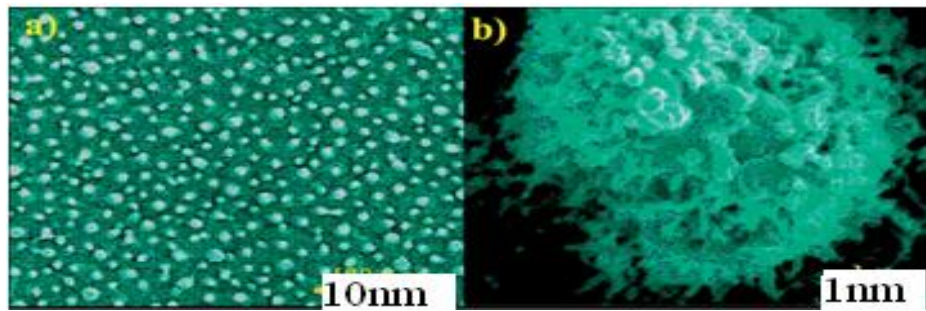
Temas açısı bir sıvının bir katı yüzey ile teması sonucu yüzeyde yayılmasına bağlı olarak yaptığı açı olarak farklı büyüklüklerde oluşan tanımlanmakta ve malzemenin

yüzey hidrofilitite/hidrofobisite oranının bir ölçüsü olmaktadır. Temas açısını etkileyen önemli etkenlerden biriside yüzey pürüzlülüğüdür.

Temas açısının düz yüzeylerde  $90^\circ$  den az olduğu hallerde, sıvı katıdaki gözeneklerin, çukurların çoğunu doldurur, böylece kısmen sıvının ve kısmen de katının gerçek bir parçası olarak düz bir yüzey ortaya çıkar. Diğer yandan,  $\theta$ , düz yüzeylerde  $90^\circ$  den büyükse, sıvı damla katıdaki muhtemel gözenek ve çukurları dolduramaz. Sıvı ile gözeneklerde tutulmuş hava arasında gerçekte anlamlı bir etkileşim olmadığından  $\theta$  artar ve böylece sıvının, katının hava ile birlikte oluşturduğu düz bir yüzey de yayıldığı kabul edilir (Baykut, 1986).

### **Doğadaki super hidrofobik yüzeyler**

Son yıllarda yapılan çalışmalarbiyolojik yüzeylerin makroskobik olarak düz olmasına rağmen mikroskobik olarak farklı ölçülerde pürüzlülüklerinin olduğunu ortaya koymuştur.Yüzeyinin hem mikro hem de nano yapısı ve kristalimsi ağdamsıyapısal özellikleri epicutilucular böceğinin yüzeyini super hidrofobik yapmaktadır. Ayrıca superhidrofobik lotus yaprakları uzun zamandan beri bilinmekte olup su damlası yaprakların üzerinde adsorplanmadan durabilmekte ve bu davranış lotus etkisi olarak adlandırılmaktadır. Lotus yapraklarının SEM görüntülerinden (Şekil 1. 17) yüzeylerinin mikro/ nano ölçekte pürüzlü yapılardan oluştuğu anlaşılmıştır.

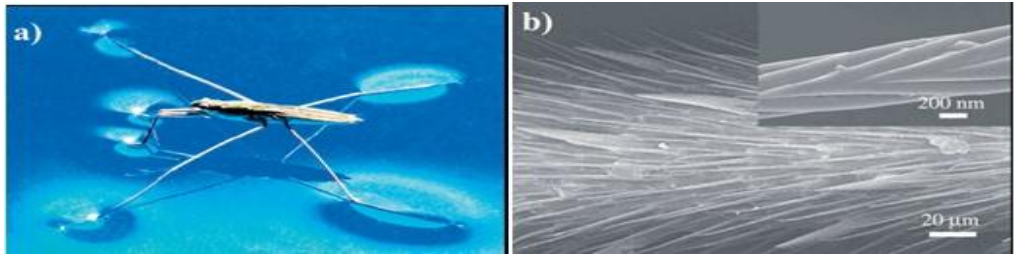


*Şekil 1.17.a) 10nm b) 1nm lik ölçekte lotus yaprağına ait SEM görüntüleri*

Buna yanında birçok bitki yapraklarında, su örümceğinde, kelebek ve ağustos böceği gibi birçok canlıda süperhidrofob yüzey karakteristiğine rastlanmaktadır. Bir su

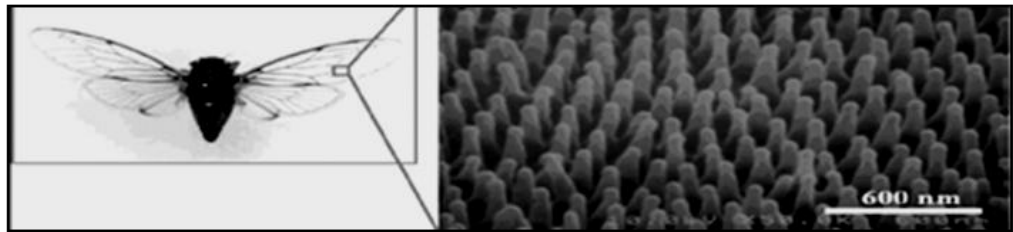


böceğinin her bir bacağına suyun birim yüzeyine uyguladığı kuvvet  $152 \text{ dyn}$  ( $1 \text{ dyn} = 1.10^{-5} \text{ N}$ ) büyüklüğünde olup bu kendi ağırlığının 15 katı kadardır. Bu canlının sem görüntüleri ortaya çıkarmıştır ki ayak tabanları nano ölçekte yarıklardan oluşmuştur. Bu yapı onun hidrofobik bacaklara sahip olmasını sağlamaktadır. Şekil 1.18 görüntülerinden, bacak uçlarında nano boyutta yarıkların mevcut olduğu anlaşılmaktadır. Bu yarıkların oluşturduğu pürüzlülük su yüzeyine dokunan su böceğinin bacaklarının ıslanmasını engellemektedir.



Şekil 1.18. Bir su böceğine ait a) su yüzeyindeki görüntüsü b) bacak uçlarının SEM görüntüsü

Ağustos böceği ve kelebekler kendi kanatlarını hareket halindeki toz parçacıklarından, nemden ve su damlalarından koruyabilmektedirler. Bu durum onların mikro/nano pürüzlü yapıdaki kanatlara sahip olmalarını bir sonucudur. Bir ağustos böceğinin kanadı birbirinden  $90 \text{ nm}$  uzaklıkta  $70 \text{ nm}$  kalınlıkta kolonlardan oluşmakta olup, bu durum kanatlarına kendi kendine temizleme özelliği kazandırmaktadır (Şekil 1.19).



Şekil 1.19. Bir ağustos böceğinin kanatlarına ait SEM görüntüleri

## **1.6.Kompozit Malzemeler**

Kompozit, belirli bir amaca yönelik olarak, en az iki farklı malzemenin uygun koşullarda bir araya getirilmesiyle oluşturulan ve kendisini oluşturan malzemelerin üstün özelliklerini üzerinde taşıması beklenen yeni bir malzeme türüdür. Kompozit malzemelerde yapıyı oluşturan bileşenler birbiri içinde çözünmezler, kimyasal olarak inert davranırlar (Makuloğulları 2009).

### **1.6.1. Polimer nanokompozitler**

Polimer/tabakalı silikat nanokompozitler, polimer matris içerisinde tabakalı silikat katkı maddelerinin dağılmasıyla hazırlanır ve bu işlem katkı çok az kullanıldığında polimerin optik homojenliğini bozmadan gerçekleştirilir. Polimer matriksi ve tabakalı silikat yapıları ile oluşturulan polimer-tabakalı silikat hibritlerinde, nanometre boyutunda faz karışması meydana geldiğinden mekanik ve fiziksel özelliklerinde önemli iyileşmeler meydana gelmektedir

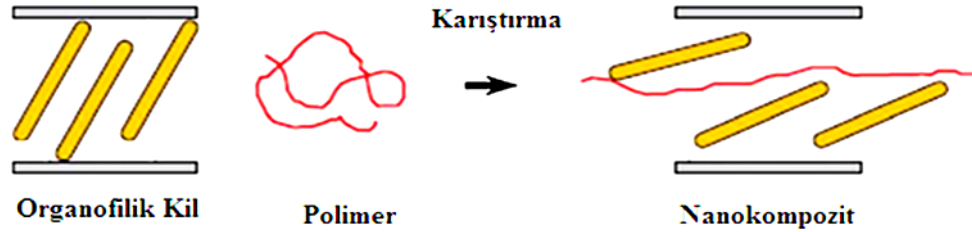
## **1.7. Polimer/ Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması**

Polimer/kil nanokompozitlerini hazırlamak için yaygın olarak üç yöntem kullanılır. Bunlar; eriyik halde karıştırma yöntemi (melt blending), monomerin polimerleşmesi sırasında organokil eklenmesi (in-situ polymerization) ve çözelti ortamında hazırlama (solvent based) yöntemleridir.

### **1.7.1. Eriyik halde karıştırma yöntemi (melt blending)**

Eriyik halde karıştırma yöntemi, yumuşama noktasının üzerinde ısıtılmış polimerin paralel kuvvet uygulanarak (shear), tabakalı silikat ile karıştırılması işlemidir. Bu işlem sırasında polimer zincirleri kil tabakaları arasına girer(Şekil 1.20).Bu yöntem yüksek düzeyde rastgele dağılmış yapının sağlanmasında kilit rol oynar. Öyle ki polimer nanokompozit elde etmek için birçok yöntem olmasına rağmen, çift vidalı

ekstruderlerde eriyik akış yöntemi kullanılarak yapılan nanokompozitler silikat tabakalarının daha iyi dağılmasını ve etkili rasgele dağılmış yapıların oluşmasını sağlamaktadır (Şener 2009).



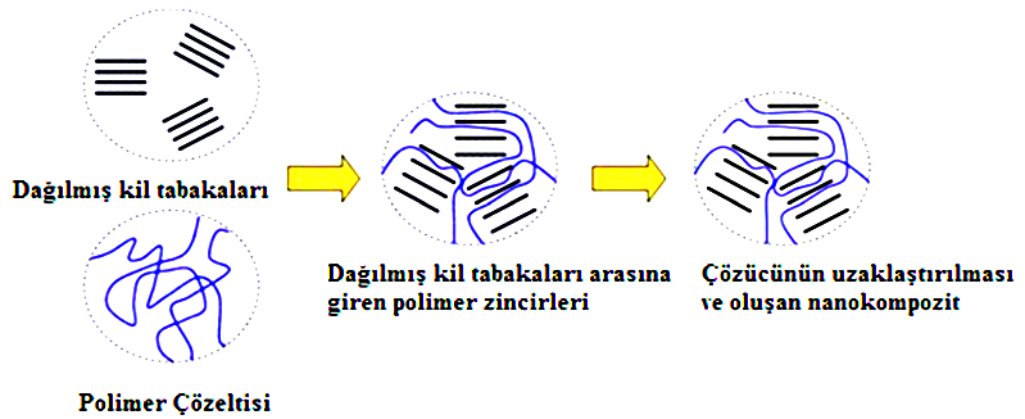
Şekil 1.20. Polimer/ kil nano kompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan “Eriyik halde karıştırma” yönteminin şematik temsili

### 1.7.2. Eş zamanlı polimerizasyon yöntemi (in-situ polymerization)

Kil/organokil, polimeri oluşturacak olan monomer ve başlatıcının içinde bulunduğu çözeltiye katılır ve şişmeleri sağlanır, daha sonra polimerizasyon gerçekleştirilir. Monomerler kil tabakalarının arasına girerek orada polimerleşir ve böylece kil tabakalarının arasının açılmasına neden olurlar. Bu polimerizasyon yöntemi killerin polimer içerisinde en fazla dağıldığı yöntem olarak bilinir. Polimerizasyon kil tabakaları arasında gerçekleştiği için kil tabakalarının birbirinden uzaklaşma olasılığının en fazla olduğu yöntemdir.

### 1.7.3. Çözelti ortamında hazırlama (solution intercalation) yöntemi

Organokil önceden bir çözücü içinde (kloroform, toluen gibi) dağıtılır ve şişmesi sağlanır. Aynı şekilde polimer de aynı çözücü içinde çözülür ya da sentezlenmek üzere çözücüye bırakılır. Daha sonra çözücü ile şişirilmiş organo kil ve polimer çözeltisi karıştırıldığında, polimer zincirlerinin tabakalar arasına difüzyonu gerçekleşir (Şekil 1.21). Bu yöntem sadece belirli polimer/çözücü çiftleri için kullanılabilir (Şener 2009).

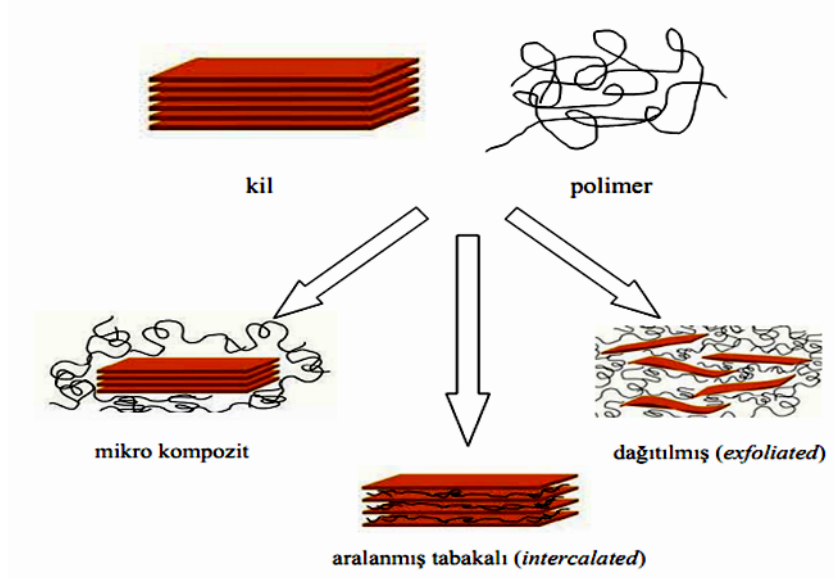


Şekil 1.21. Polimer / kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan “çözültiden interkalasyon” yönteminin şematik temsili

## 1.8. Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri

### 1.8.1. Mikro yapı (Morfoloji)

Polimer/kil nanokompozitlerinde, polimer ile kil tabakaları arasındaki etkileşimlere ve arayüzey ilişkilerine, dolayısıyla kil tabakalarının polimer fazı içindeki dağılımlarına bağlı olarak temelde 3 tip mikro yapı tanımlanmaktadır. Bunlar; mikrokompzit yapısı, tabakalar arası yada aralanmış tabakalı nanokompzit yapısı (intercalated) ve dağılmış yada dağıtılmış nanokompzit (exfoliated) yapılarıdır. Bu yapıların şematik gösterimi Şekil 1.22’de verilmiştir. Bir diğer nanokompzit yapısı da, genellikle eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan polimer-kil nanokompzitlerinde gözlenen dağılmış-aralanmış tabakalı karma yapı olarak tanımlanabilir (Durmuş 2006).



Şekil 1.22. Polimer/kil nanokompozitlerde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen farklı mikro yapılar

### 1.8.2. Mikrokompozit yapı

Bu tip mikro yapı oluşumu, polimer ve kil arasındaki yüzey etkileşimlerinin en zayıf olduğu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımının en düşük oranda gerçekleştiği kompozit türlerinde gözlenir. Genellikle, gerektiği halde uyumlaştırıcının kullanılmadığı yada gereğinden daha az kullanıldığı durumlarda karşılaşılan morfolojik yapı bu türdendir ve bu malzemelerden gerçek bir nanokompozit olarak bahsetmek pek mümkün değildir. Kompozitin yapısı, tek bir kil tabakasının boyutlarıyla karşılaştırıldığında, çok daha büyük mikro ölçekli dolgu maddelerine yakın boyutlarda kil yığılımları (agregat) içerdiğinden ve düşük oranlarda dolgu kullanımıyla (ağırlıkça %3-5) birlikte polimer-dolgu arayüzey etkileşimleri zayıf olduğundan, kompozit ürünün fiziksel özelliklerinde herhangi bir iyileşme sağlanamaz (Durmuş 2006).

### **1.8.3. Tabakalar arası yada aralanmış tabakalı nanokompozit yapı (intercalated)**

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı kompozitlerde gözlenen morfolojik yapıdır. Bu tür nanokompozitlerin X Işını Kırınımı (XRD), Küçük Açık X-Işını Saçılması (SAXS, Büyük Açık X-Işını Saçılması (WAXS) gibi cihazlarla gerçekleştirilen yapısal analizlerinde, düşük açılarda ( $2\theta$ ) kil tabakalarını belirten pikler gözlenmekte ve kil tabakaları arasındaki mesafelerin ( $d_{001}$ ) kantitatif olarak 2,5–4,0 nm arasında olduğu belirlenebilmektedir. Ayrıca geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri incelendiğinde, genişlemiş kil tabakaları birbirlerine paralel siyah bantlar şeklinde ortaya çıkar. Aralanmış nanokompozit yapı gösteren polimer/kil nanokompozitlerinde, kil tabakalarının genişlemesi yanında, org-kilin başlangıçtaki çoklu tabaka yığılmasının, proses şartları ve kombine etkilere bağlı olarak genellikle daha küçük yığılımlar (tactoid) halinde parçalandığı gözlenir.

### **1.8.4. Dağılmış yada dağıtılmış nanokompozit yapı (exfoliated)**

Dağılmış (eksfolie) nanokompozit yapı, polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığılım yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Aynı oranda kil içeren polimer/kil nanokompozit bileşimleri için, dağılmış polimer/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler tabakalar arası nanokompozit yapıları olanlara göre daha yüksektir. Bu sebeple dağılmış yapıları nanokompozitlerin eldesi genellikle çoğu polimer/kil nanokompoziti için hedeflenen durumdur. XRD analiz yöntemlerinde, kil tabakalarının düzenli yapısını belirten herhangi bir pik gözlenmez ve TEM fotoğraflarında kil tabakalarının boyutları ve dağılımı açıkça görülebilmektedir (Durmuş 2006).

## İKİNCİ BÖLÜM

### 1. KURAMSAL ÇERÇEVE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Carmody, Frost, Xi ve Kokot (2007 a) tarafından yapılan araştırmada; kum, kil, organo-kil ve pamuk ipliği üzerine petrol ve benzin adsorpsiyonunun Tip II ve Tip IV izoterm modellerine uyduğu, adsorpsiyonun dış yüzey ve porlar veya kapillerlerde gerçekleştiği belirtilmiştir. Ayrıca, pamuk ipliklerinin petrol adsorpsiyonu kapasitesinin çok daha yüksek olduğu ve pamuk liflerindeki yüzey çıkıntılarının daha fazla hidrofob yüzey oluşumuna yol açarak ve kapiler kanallar için daha düşük yüzey enerjili bir çevre oluşturarak adsorpsiyonu artırdığı tespit edilmiştir.

Carmody, Frost, Xi ve Kokot (2007 b) tarafından yürütülen çalışmada; Namontmorillonit ve üç farklı yüzey aktif madde kullanılarak iyon değişimi yoluyla sentezlenen organo killerin hidrokarbon adsorpsiyonları test edilmiştir. Dizel, hidrolik yağı, motor yağı ve diğer farklı hidrokarbonlarla sorbentin adsorpsiyon etkinliği değerlendirilmiştir. Hidrokarbon adsorpsiyon kapasitesinin organo kil sentezinde kullanılan yüzey aktif maddeye bağlı olduğu belirtilmiştir. Yüzey aktif maddenin iki veya daha fazla uzun hidrokarbon kuyruğu içermesi halinde yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edileceği yine bu çalışmada vurgulanmıştır.

Lizhung, Jianxi ve Liheng (2008); surfaktant adsorpsiyonu ile elde edilmiş organokillerinin naftalin adsorplama kapasitelerine karakterize etmeye çalışmışlardır. Naftalinin adsorpsiyonunun, kullanılan surfaktanta bağlı olduğunu küçük hacimli surfaktanların kilin yük yoğunluğunu azaltacağını ve adsorpsiyon kapasitesin artıracağı belirtilmiştir. Adsorpsiyon sabitinin maksimum bir seviyeye kadar dereceli olarak arttığını fakat surfaktant konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını bulmuşlardır.

Dudasova, Simon, Hemmingsen ve Sjoblem(2007); çeşitli inorganik maddelerin (kaolin, CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, FeS, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> ) asfalt üzerine adsorplanma

eğilimlerini incelemiştir. Bütün deneysel verilerin langmuir denklemine uyduğunu göstermişlerdir. Adsorpsiyondan polar etkileşimlerin sorumlu olduğunu ve asfalt içindeki azot miktarıyla adsorplanan miktar arasında anlamlı ilişki olduğunu bulmuşlardır. Azot miktarının artmasıyla adsorpsiyon artacağını belirtmişlerdir.

Jaynes ve Boyd (1991); Smektit yüzeyinin aromatik hidrokarbon adsorplama derecesini araştırmışlardır. Organo kil, smektit üzerindeki suyu seven inorganik gruplarla suyu sevmeyen, küçük, organik katyon olan trimetilamonyum (TMPA) ile yer değiştirmesiyle oluşturulmuş. TMPA- smektit organo kilinin benzen alkalibenzen ve naftalin adsorpsiyon izotermi TMPA miktarıyla ters orantılı olduğunu bulmuşlardır. Tabaka yükü ve TMPA miktarı azaldıkça adsorpsiyonun artacağını bunun sebebinde organik bileşiklerin silika yüzeyine adsorpsiyonu olduğu belirtmişlerdir. Adsorpsiyonun Langmuir denklemine uygunluğu tespit edilmiş ve TMPA katyonunun diğer bir fonksiyonunda smektit tabakalarının aralarındaki mesafeyi genişletmesi olduğunu söylemişlerdir.

Gürses, Bayrakçeken, Doymuş ve Gulaboğlu (1995) tarafından linyit üzerine sulu çözeltiden CTAB adsorpsiyonu araştırılmış, adsorpsiyon deneylerinde ham demineralize edilmiş, demineralize ve okside edilmiş linyit örnekleri kullanılmıştır. Deneyler 21<sup>0</sup>C ve 45<sup>0</sup>C'de yapılmış ve çözeltideki CTAB miktarı UV spektrofometre ile analiz edilmiştir. CTAB adsorpsiyonunun demineralizasyon ve oksidasyonla azaldığı, tüm örneklerde adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklıkla arttığı ve izosterik adsorpsiyon ısı ve entropi değişiminin negatif olduğu tespit edilmiştir. Demineralize edilmiş ve ham örneklerin  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerlerindeki belirgin farkın, demineralize edilmiş örnek yüzeyindeki CTAB moleküllerinin oryantasyonundan kaynaklandığı belirtilmiş; bu bağlamda ham örnek yüzeyindeki adsorpsiyonda elektrostatik etkileşmelerin baskın olduğu, demineralize edilmiş örnek üzerine CTAB adsorpsiyonunun ise elektrostatik etkileşmeler ve hidrofobik etkileşmelerle meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Gürses, Yalçın, Sözbilir ve Doğar (2003); aktif karbon (AC) üzerine CTAB adsorpsiyonu, termodinamik ve mekanistik açıdan incelendiği bir çalışmada sıcaklık



artışıyla adsorplanan CTAB miktarının azalmasının prosesin ekzotermik yapısını işaret ettiği, negatif bulunan izosterik adsorpsiyon entalpi değeri bunu desteklediği belirtilmiştir. Düşük CTAB konsantrasyonlarında iyon değişimi ve iyon çiftleşmesi, yüksek konsantrasyonlarda ise hidrofobik bağlanma mekanizmasının baskın olduğu ve adsorpsiyon dengesine erişme süresinin kısa oluşunun, adsorpsiyonun fiziksel etkileşmelerle gerçekleştiğini gösterdiği ifade edilmiştir.

Kil yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine adsorbent miktarı, karıştırma hızı, pH, sıcaklık, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresinin etkisinin incelendiği çalışmalarda; elde edilen adsorpsiyon verilerinin çeşitli adsorpsiyon izotermine uyumu incelenmiş ve adsorpsiyon kinetiği araştırılmıştır. Ayrıca kullanılan kilin adsorptif karakteristiğini ortaya koymak için, porozite ve BET yüzey alanı tayinleri yapılmış kilin mezoporoz yapıda ve BET yüzey alanının  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak amacıyla CEC, zeta potansiyeli ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmış ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeye uyduğu bulunmuştur. Tüm sıcaklıklarda adsorpsiyon dengesine erişmek için 1 saatlik ilk sürenin yeterli olduğu, adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklık, karıştırma hızı, ve pH (tabii pH dışında) ile azaldığı kil miktarının artmasıyla adsorplanan miktarın arttığı, başlangıç adsorbat konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon etkinliğinin arttığı bulunmuştur. Deneysel verilerin Langmuir, Halsey, Henderson ve Harkin –Jura izoterm modellerine uyduğu, özellikle yüksek boyar madde konsantrasyonlarında BET ve Freundlich modellerinden belirgin sapmaların gözlemlendiği belirtilmiştir. Hesaplanan termodinamik nicelikler adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermiştir. Bu bilgiler ışığında kilin, katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılmasında etkili ve düşük maliyetli bir adsorbent olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır (Gürses, Karaca, Doğar , Bayrak, 2004; Gürses ve diğerleri 2006)

Erbil, Demirel, Avcı ve Mert (2003) yaptıkları çalışmada, polipropilen(PP) polimerini ksilen de çözerek, cam lameller üzerinde ince polimer filmleri oluşturmuşlardır. Oluşturulan polimer filmlerinin temas açılarının kurutma sıcaklıkları ve polimerle etkileşmeyen sikloheksan ve izopropil alkol gibi çözücülerin ilavesiyle değişimini incelemiştirlerdir. Başlangıç polimer içeriğinin  $10 \text{ mg/ml}$  den  $40 \text{ mg/ml}$  ye

artırılmasıyla film kalınlığının ve yüzey pürüzlülüğünün artırdığını bulmuşlardır. Örneklerin temas açısı değerlerinin ise 123<sup>0</sup> den 149<sup>0</sup> ye yükseldiği rapor edilmektedir. Kurutma sıcaklığının artmasıyla kaplanmanın homojenliğini değiştirmediği gözenekliliğinin ise arttığı belirlenmiştir

Liu, Zhang, ve Han (2004), benzer bir çalışmada, düşük yoğunluk polipropilen(LDPP) polimerini yağ banyosunda 80<sup>0</sup>C de ksilende çözerek silikon plaka üzerinde ince bir polimer filmi oluşturmuşlardır. Kristallenme süresi ve nükleasyon hızını artırmak için 90<sup>0</sup>C de ortama inert çözücü olarak sikloheksan eklenmiş, daha sonra oda şartlardaki soğutma işlemini takiben çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Böylece, temas açısı değerinin 173 <sup>0</sup>C ye çıktığı gözlenmiş ve bu artış kristallenme derecesinin artmasıyla açıklanmıştır.

Yuan ve diğeri(2008) tarafından düşük yoğunluk polietilen(LDPE) polimerini 120<sup>0</sup>C de ksilende çözerek, karışıma 10 ml etanol ekleyip 2 dakika karıştırdıktan sonra 10 saat normal oda şartlarında kurutmuşlardır. Böylece 153<sup>0</sup> lik bir temas açısı elde etmişlerdir. Bu işlemde etanolün pürüzlülük oluşturmada koagulant olarak görev yaptığını belirtmişlerdir. Ayrıca, kontaminant inorganik maddelerin yüzey özelliklerine etkisi incelenmiş, yapay yağmurla 3 dakikalık yıkamanın kontaminantları % 99 oranında uzaklaştırdığı ve böylece malzemenin kendi kendini temizleme özelliği taşıdığı rapor edilmiştir. Pürüzlü yüzeydeki düşük temas alanı ve zayıf adezyon kuvvetleri, yüksek kinetik enerjili su damlacıklarının yerçekiminin de etkisiyle kolayca yüzeyden kolayca uzaklaşmasına yol açtığı belirtilmiştir. Ayrıca hidrofobisitenin pH ile değişimi incelenmiş ve pH 2-13 aralığında temas açısının 150<sup>0</sup> nin üzerinde olduğu, pH 1 ve 14 de ise 150<sup>0</sup> den düşük bir temas açılarının ortaya çıktığı bulunmuştur.

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### 3. YÖNTEM

#### 3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

##### 3.1.1. Kil örneğinin saflaştırılması

Bu çalışmada Erzurum'un Oltu ilçesinden temin edilen kil örneği adsorbent olarak kullanılmıştır. 75  $\mu\text{m}$ 'den daha küçük boyuta getirilen ham kil örneği dekantasyon yoluyla safsızlıklardan arındırılmıştır. Bunun için 1,5 kg kil üzerine 12 L saf su ilave edilerek hazırlanan süspansiyon, oda sıcaklığında 1 saat mekanik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra mezürlere konularak ve 24 saat beklemeye bırakılmıştır. Dibe çöken safsızlıkları ayırmak için üst kısımdaki faz başka bir kaba aktarılmış ve bu kısım üzerinde dekantasyon işlemi ilk tekrarda 2 L, diğer tekrarlarda 1 L saf su ilave edilmek suretiyle dört kez tekrar edilmiştir. Saflaştırılan örnek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kurutulmuş örnek öğütülüp ASTM standartlarındaki elekler kullanılarak elenmiştir. Tane boyutu 38-85  $\mu\text{m}$  (-180 + 400 mesh) aralığına getirilen kil örneği, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edilmiştir.

##### 3.1.2. Kil örneğinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Deneyleerde kullanılan saflaştırılmış kil örneğinin katyon değişim kapasitesi (CEC), amonyum asetat metoduna göre (Rhoades 1982); 16,7 meq / 100g kil olarak belirlenmiştir. Kil örneğinin BET yüzey alanı 77 K' deki N<sub>2</sub> gazı adsorpsiyonundan 64, 2 m<sup>2</sup> /g; kil/su ara yüzeyinde ölçülen temas açısı değeri ise 23<sup>0</sup> olarak bulunmuştur. Kil örneğinin bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.1 de verilmiştir.

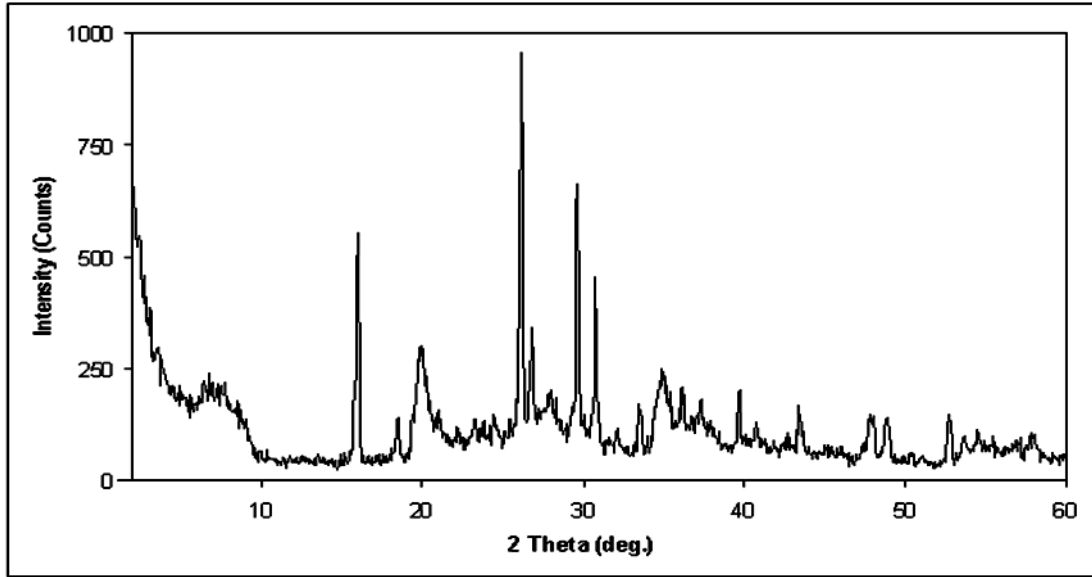
Tablo 3.1.

*Kil örneğinin fiziksel özellikleri*

CEC (meq/100 g)	16,7
Spesifik yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	2,6
Organik madde (%)	5,1
Likit limit, w <sub>L</sub> (%)	102,0
Plastik limit, w <sub>P</sub> (%)	35,0
Plastisite indisi, I <sub>p</sub> (w <sub>L</sub> - w <sub>P</sub> )	67,0
Temas açısı (°)	23
BET (N <sub>2</sub> ) yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	64,2

Tablo 3.1’de görülen likit limit (w<sub>L</sub>) kil/su karışımının sıvı halden plastiğe dönüştüğü su muhtevasını, plastik limiti (w<sub>P</sub>) su ile karıştırılan kile şekil verildiğinde, kilin bu şekli çatlamaadan aldığı ve değiştirmedığı en düşük su muhtevasını, plastisite indisi (I<sub>p</sub>) ise kil/ su karışımının plastik özellikler taşıdığı su muhtevasını göstermektedir (Önalp 2002).

Kullanılan kil örneğinin XRD difraktogramı Şekil 3.1’de, XRF analizinden elde edilen sonuçlar ise Tablo 3.2’ de, elek analizi sonuçları ise Tablo 3.3’ de verilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan kil örneğinin XRD difraktogramı

Tablo 3.2.

*Kil örneğinin XRF analiz sonuçları*

Bileşen	%
SiO <sub>2</sub>	56,77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,16
MgO	8,79
CaO	8,44
K <sub>2</sub> O	4,04
Na <sub>2</sub> O	4,20
SO <sub>3</sub>	0,91
TiO <sub>2</sub>	0,84
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,37

Tablo 3.3.

*Kil örneğinin tane boyutu dağılımı.*

<b>Tane Boyutu (X)</b>	<b>%</b>
X>85 µm	5,94
38µm < X < 85µm	92,93
X< 38 µm	1,13

Ham kil örneğine ait tüm kayaç analizi ve kil fraksiyon analiz sonuçları Tablo 3.4' de verilmiştir. Bu sonuçlardan, tüm kayacın % 76 oranında çeşitli kil minerallerini içerdiği ve bu oranın % 60'nı smektit ve klorit minerallerinin oluşturduğu görülmektedir.

Tablo 3.4.

*Tüm kayaç ve kil fraksiyon analizi*

<b>Tüm Kayaç Bileşenleri</b>	<b>%</b>	<b>Kil Bileşenleri</b>	<b>%</b>
Kil	76.0	Smektit	34,00
		Klorit	26,00
		İllit	22,00
		Kaolinit	18,00
Analsim	11.00		
Kalsit	7.00		
Kuartz	3.00		
Feldspat	3,00		

Deneylerde kullanılan yüzey aktif maddenin (CTAB) kimyasal özellikleri Tablo 3.5 de verilmiştir.

Tablo 3.5.

*CTAB'in kimyasal özellikleri*

<b>Kimyasal Adı</b>	Hexadecyltrimethylammonium bromide
<b>Formülü</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
<b>Molar Kütle</b>	364,48 g/mol
<b>CMC</b>	$9,10^{-4}$ mol/L (328 mg/L)

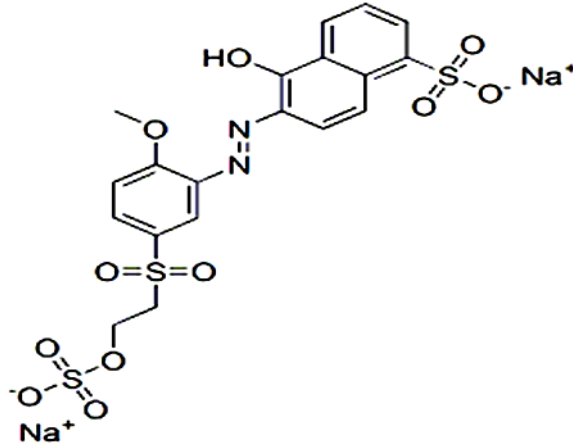
Deneylerde kullanılan hidrokarbon örneğinin özellikleri Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6.

*Hidrokarbon örneğinin kısa analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri*

<b>Bileşen</b>	<b>%</b>
C	83,42
H	11,93
N	0,80
S	1,48
Kül	0,031
Yoğunluk (15 °C), kg/m <sup>3</sup>	990,7
Kalori değeri, MJ/kg	42,74
Parlama noktası, °C	105,8

Deneylerde kullanılan boyar madde Remozal Red B'nin molekül yapısı Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Remozal Red RB'nin molekül yapısı

### 3.1.3. Deneylerde kullanılan polimerler

Deneylerde kullanılan yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve düşük yoğunluklu polietilenin (LDPE) özellikleri Tablo 3,7' de verilmiştir.



Tablo 3.7.

*Deneylerde kullanılan HDPE ve LDPE' nin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri*

<b>Polietilen - HDPE</b>		<b>Polietilen - LDPE</b>	
Yapı	Kristal	Yapı	Kristal
Yoğunluk(g/cm <sup>3</sup> )	0.95	Yoğunluk(g/cm <sup>3</sup> )	0,92
Erime Sıcaklığı (°C)	130	Erime Sıcaklığı(°C)	115
Kristalleşme Sıcaklığı(°C)	110	Kristalleşme Sıcaklığı(°C)	108
Camsı geçiş sıcaklığı(°C)	-78	Camsı geçiş sıcaklığı(°C)	-60

#### **3.1.4. Deneylerde kullanılan çözücü**

Deneylerde HDPE ve LDPE polimerin çözünmesinde ve organokil şişirilmesinde çözücü olarak ksilen kullanılmıştır. Bazı teknik özellikleri ise Tablo 3.8' de verilmiştir.

Tablo 3.8.

*Ksilenin bazı fiziksel özellikleri.*

<b>Kimyasal Bileşimi</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>
Molar kütle (g/mol)	106,17
Yoğunluk,(g/cm <sup>3</sup> ), (20°C /4°C)	0,860-0,866
Kaynama Sıcaklık Aralığı, (°C)	137-143
Safılık Oranı, (%)	99,6

### 3.2. Deneysel Kısım

#### 3.2.1. Hidrokarbon ve CTAB kombinasyonu ile organokilin hazırlanması

0.3-g hidrokarbon 500mL CTAB (240 mg/L) çözeltisiyle 30 dakika süreyle dispersiyonun sağlanması için karıştırıldı. Karışıma 1 g kil eklenerek farklı sıcaklıklarda (20, 40 ve 60 °C) 30 dakika süreyle sıcaklık kontrollü bir çalkalayıcıda 200dak<sup>-1</sup> lık bir hızla çalkalandı. Daha sonra karışım süzülde ve kalıntı 110 °C'de 2 saat süreyle kurutuldu. Organokil hazırlanmasında değiştirilen değişkenler ve onların değişim aralıkları Tablo 3.9' da verilmiştir.

Tablo 3.9.

*Organokil hazırlanmasında incelenen parametreler ve nicel değerleri*

<b>Parametreler</b>	<b>Nicel değerleri</b>
Başlangıç CTAB kons.(mg/g)	100, 200, 240, 260,300, 320
Hidrokarbon miktarı (g)	0,05, 0,1, 0,20, 0,30, 0,50, 0,65, 0,70, 0,75, 0,90, 1,00
Sıcaklık ( <sup>0</sup> C)	20, 40, 60

Yukarıdaki işlemler sonucu oluşan süzüntüden 10 mL alınarak 3500 dak<sup>-1</sup> lık bir hızla 10 dakika süreyle santrifüj edilerek çözeltide kalan CTA<sup>+</sup> iyonlarının konsantrasyonu 375 nm’de spektrofotometrik olarak belirlendi. Bu amaçla her 1 mL süzüntüye 0.4 mL 1,2-dikloreten eklendi ve bu karışıma 0,002 M NaOH bulunan 0,02 mL %1 pikrik asit çözeltisi eklenerek iyonların ekstraksiyonu sağlandı (Rosen 1972). Kilin birim miktarı tarafından adsorplanan CTAB miktarı adsorpsiyon öncesi ve sonrası konsantrasyon farkından hesaplandı (Eşitlik 3.1). Her bir deney serisinde CTAB içermeyen kör kullanıldı.

$$q \text{ (mg/g)} = (C_0 - C_d) \cdot V/m \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte  $C_0$  ve  $C_d$  sırasıyla CTAB’ın başlangıç ve denge konsantrasyonlarını (mg/L),  $V$  CTAB çözeltisinin toplam hacmini (L),  $m$  ise kil örneğinin miktarını (g) göstermektedir.

### 3.2.2. Renkli organokilin hazırlanması

Organokil üretiminde katı/sıvı oranı 2 g/L olacak şekilde 240 mg/L CTAB çözeltisine 50mg/L boyar madde (Remozal Red RB) ve ham kil ilavesi yapılarak hazırlanan süspansiyon 1 saat süreyle mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Süzülerek ayrılan organokil örnekler 110<sup>0</sup>C de 2 saat süreyle kurutulmuş ve sonraki deneyler için kapalı kaplarda saklanmıştır.

### 3.2.3. Organokil- polimer kompozit malzemelerin hazırlanması

HDPE ve LDPE polimerleri ve çözücü olarak ksilen kullanılarak 120 <sup>0</sup>C ksilende hazırlanan karışımlarda organokil/polimer oranı % 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 ve 15 olacak şekilde değiştirilmiş her bir oran için gerekli organokil örneği 10 dakika süreyle aynı çözücü kullanılarak şişirilmiştir. Böylece oluşan yüksek vizkoz her bir karışımdan lameller üzerine alınarak kalıntı çözücünün oda şartlarında uzaklaştırılması sağlanmıştır.

### 3.2.4. Renkli organokil -polimer kompozit malzemelerin hazırlanması

HDPE ve LDPE polimerleri ve çözücü olarak ksilen kullanılarak 120 <sup>0</sup>C ksilende hazırlanan karışımlarda renkli organokil/polimer oranı % 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 ve 15 olacak şekilde değiştirilmiş her bir oran için gerekli organokil örneği 10 dakika süreyle aynı çözücü kullanılarak şişirilmiştir. Böylece oluşan yüksek vizkoz her bir karışımdan lameller üzerine alınarak kalıntı çözücünün oda şartlarında uzaklaştırılması sağlanmıştır.

## 3.3. Zeta Potansiyeli ve İletkenlik Ölçümleri

Ham ve organokil örneklerinin sulu süspansiyonlarındaki katı taneciklerin zeta potansiyeli ve süpernatant çözeltilerinin iletkenlik değerleri, Zeta meter 3,0<sup>+</sup> cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 3.3). Cihazın çalışma prensibi mikroeletroforez tekniğine dayalı olup, bir kapiler içerisindeki süspansiyon ortamında bulunan parçacıkların elektriksel

alanda göç etme hızını dikkate alır. Elektroforez hücresi adı verilen bu kapilerin iki ucuna yerleştirilmiş elektrotlara bağlı bir güç kaynağı yardımıyla, kapiler içerisinde bir elektriksel alan oluşturulmakta ve kapiler içerisine transfer edilmiş süspansiyondaki koloidal taneciklerin hareketi mikroskop yardımıyla izlenerek elektroforetik mobilite otomatik olarak hesaplanıp, Eşitlik 3. 2’de verilen Smoluchowski denklemine göre (Adomson 1960) zeta potansiyeline dönüştürülmektedir.

$$\zeta = \frac{\eta}{D \cdot v} \quad (3.2)$$

Bu denklemde  $\zeta$ , zeta potansiyeli,  $\eta$ , süspansiyon sıvısının viskozitesi,  $D$  dielektrik sabitini,  $v$  ise elektroforetik mobilitedir.



Şekil 3.3. Zetameter 3.0<sup>+</sup> marka zeta potansiyel ölçüm cihazı

### 3.4. Temas Açısı Ölçümleri

Ham kil, organokil ve organokil/ polimer kompozit malzemelerin temas açısı değerlerini ölçmek için KSV Ins, CAM 101 ganyometre kullanıldı (Şekil 3.4 ). Denge temas açısı ölçümleri için yüzeyde 5µl hacminde saf su damlası dispenser kontrollü bir hipodermik şırınga-iğne kullanılarak oluşturuldu. Damlanın hacmini arttırarak ve azaltarak ilerleme (advancing) ve gerileme (receding) temas açıları tespit edildi. Tüm

temas açısı ölçümleri çekilen damla fotoğraflarının cihaz üzerindeki hazır paket programla geometrik analizi gerçekleştirildi.



Şekil 3.4. CAM 101 marka gonyometre

### 3.5. X- Ray Difraksiyon Analizleri

Üretilen kompozit malzemelerin XRD spektrumları Rikagu D/Max – IIC difraktometresi (Şekil 3.5) kullanılarak alınmıştır. Ölçümler esnasında difraktometrede bakır hedefe 40 kV'lık gerilim 20mA'lık akım uygulanarak elde edilen ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) dalga boylu Cu – K $\alpha$  ışınları gönderilmiştir.  $3 \leq 2\theta \leq 60$  aralığı için 0,01 örnekleme aralığı kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Rikagu D/Max – IIC marka XRD difraktometresi

### 3.6. SEM (Scanning electron microscope) Analizleri

Optik görüntüleme sistemlerinin yetersiz olduğu durumda elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanılması prensibine dayanan çok yüksek büyütme değerlerine sahip cihazlar geliştirilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) da bunlardan biridir. SEM’de görüntü; yüksek vakum altında ( $10^{-4}$ Torr) yüksek voltaj ile hızlandırılmış (20keV) elektronların örnek üzerine odaklanması, bu elektron demetinin örnek yüzeyini taraması sırasında elektron ve örnek atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. SEM’de örnek üzerine gönderilen elektron demetleri çok küçük alanlara odaklanabilmektedir. SEM ölçümleri Philips XL 30S FEG FEI Quanta 250FEG cihazında 3.00 kV altında yapılmıştır.

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

### 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

#### 4.1. Hidrofobik Organo-Kil Üretimi İçin Yürütülen Deneyler

##### 4.1.1. Başlangıç CTAB konsantrasyonunun etkisi

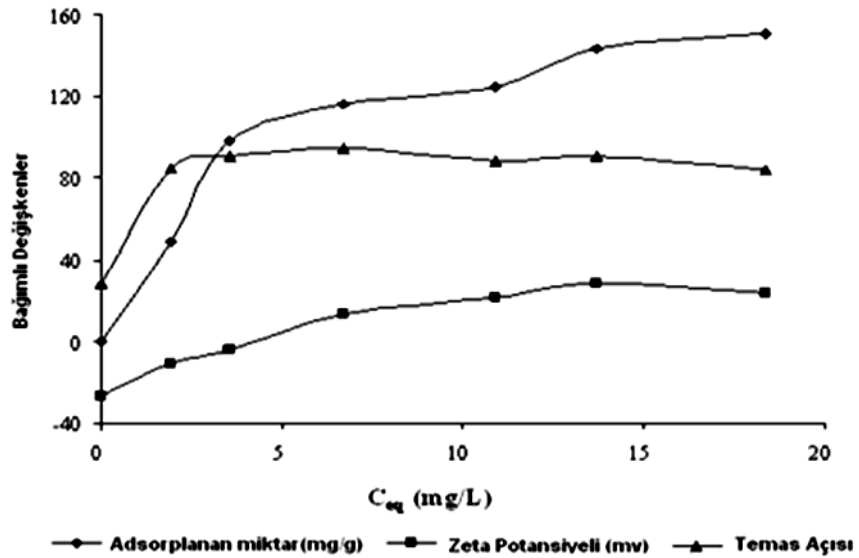
Başlangıç CTAB konsantrasyonunun, üretilen organo-kil örneklerinin hidrofobisitesi üzerine etkisinin incelenmesi için 0,3 g hidrokarbon farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip 500 mL CTAB (100, 200, 240, 260, 300 ve 320 mg/L) çözeltileriyle 20 °C'de 30 dakika süreyle karıştırıldıktan sonra, karışıma 1 g kil eklenmiş ve oluşan süspansiyonlar 30 dakika süreyle sıcaklık kontrollü çalkalayıcıda 200 dak<sup>-1</sup>lık hızda çalkalanmıştır. Karışım vakum altında süzüldükten sonra 2 saat süreyle 110 °C'de kurutulmuştur. Sabit bir hidrokarbon miktarında, denge CTAB konsantrasyonunun, kil tarafından adsorplanan CTAB miktarının, taneciklerin zeta potansiyel değerlerinin ve organo-kil örneklerinin temas açısı değerlerinin başlangıç CTAB konsantrasyonlarıyla değişiminin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 4,1'de verilmiştir. Ayrıca sabit hidrokarbon (0,3 g) miktarında; adsorplanan CTAB konsantrasyonunun, taneciklerin zeta potansiyellerinin ve üretilen organokil örneklerinin temas açısı değerlerinin denge CTAB konsantrasyonuyla değişimi Şekil 4,1'de grafik edilmiştir.



Tablo 4.1.

20 °C de 200 dak<sup>-1</sup> karıştırma hızında ve 30 dakika süreyle sabit hidrokarbon miktarı ve farklı başlangıç CTAB konsantrasyonlarında yürütülen deneylerden elde edilen sonuçlar

$C_0$ (mg/L)	$C_a$ (mg/L)	$q$ ( mg/g)	Zeta potansiyeli (mV)	Temas Açısı ( $\theta$ )
0	0	0	-26,4	28,8
100	1,93	49,0	-10,4	84,5
200	3,57	98,2	-4,1	90,5
240	6,71	116,6	+13,3	94,7
260	10,90	124,6	+21,6	88,6
300	13,70	143,2	+28,7	90,7
320	18,40	150,8	+23,6	83,7



Şekil 4.1. Denge CTAB konsantrasyonunun, adsorplanan CTAB miktarı, zeta potansiyeli ve temas açısı değerleri üzerine etkisi

Bu şekilden düşük denge konsantrasyonlarında yüksek adsorpsiyon eğilimini takiben orta ve yüksek konsantrasyonlarda kademeli olarak ortaya çıkan iki plato oluşumu görülmektedir. Düşük denge konsantrasyonlarındaki yüksek adsorpsiyon eğilimi kil üzerindeki yüklü yüzeylerle hidrokarbon bağlanmış  $CTA^+$  iyonları arasındaki güçlü etkileşimlere atfedilebilir (Rosen 1978; Kabawata 1990). Hidrokarbon bağlı  $CTA^+$  iyonlarının ara yüzeye kaçma eğilimi açısından serbest  $CTA^+$  iyonlarına göre daha avantajlıdır. Denge CTAB konsantrasyonunun artması ilk plato oluşur ve CTAB miktarındaki daha fazla artma, adsorplanan miktardaki artışa paralel olarak ikinci platonun oluşumuna sebep olur. Sekil 4.1' den görüldüğü gibi, düşük denge CTAB konsantrasyonlarında adsorplanan CTAB miktarındaki artma zeta potansiyelini eksi değerden artı değere doğru değiştirmektedir. Bu artış 0 mV potansiyele karşılık gelen ilk platonun oluşumuna kadar devam etmektedir. Bu noktadan sonra zeta potansiyel değeri hızlı bir şekilde artar. Bu artmanın ilk platonun oluştuğu noktada yarı misel oluşumundan kaynaklandığı söylenebilir. Yüksek CTAB konsantrasyonlarının da zeta potansiyeli sabit kalma eğilimindedir. Yüksek denge konsantrasyonlarında yüksek fakat nispeten sabit kalan zeta potansiyeli değerleri bu bölgede adsorpsiyonun çoğunlukla hidrofobik etkileşimden kaynaklandığını gösterir (Gürses ve diğerleri 2003). Hidrokarbon bağlı  $CTA^+$  iyonlarının artması çözeltilerden kaçma eğilimini artırır. Yüksek Hidrokarbon bağlı  $CTA^+$  iyonlarının artması çözeltilerden kaçma eğilimini artırır. Yüksek konsantrasyonlarda  $CTA^+$  ve hidrokarbon arasındaki etkileşim elektrostatik etkileşiminden değil ara yüzey gerilimini düşürme eğiliminden kaynaklandığı düşünülebilir. Oluşturulan organokilin zeta potansiyeli ile CTAB denge konsantrasyonunun değişimi bu sonucu destekler. Sadece CTAB kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen örneklerin temas açısı değerleri hidrokarbon kullanarak elde edilen örneklerin temas açısı değerlerinin yaklaşık yarısı kadardır. Bu durum hidrokarbon ilavesinin kil hidrofobisitesini %100 oranında iyileştirdiğini gösterir

#### **4.1.2. Hidrokarbon miktarının etkisi**

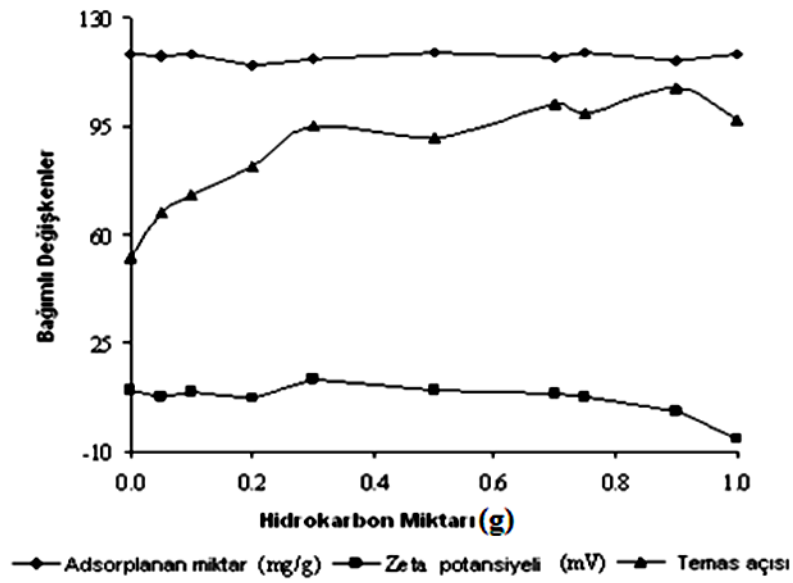
Hidrokarbon miktarının üretilen organo-kil örneklerinin hidrofobisitesi üzerine etkisinin incelenmesi için farklı miktarlarda hidrokarbon (0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,65, 0,7, 0,75, 0,9 ve 1,0 g) 240 mg/L CTAB çözeltisinin 500 mL siyle karıştırılmıştır. Karışım 20 °C'de 30 dakika süreyle karıştırıldıktan sonra 1 g kil CTAB çözeltisiyle bu

karışıma eklenmiş ve oluşan süspansiyonlar 30 dakika süreyle sıcaklık kontrollü çalkalayıcıda  $200 \text{ dak}^{-1}$  lik hızla çalkalanmıştır. Karışım vakum altında süzildükten sonra 2 saat süreyle  $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Sabit başlangıç CTAB konsantrasyonunda, denge CTAB konsantrasyonunun, kil tarafından adsorplanan CTAB miktarının, taneciklerin zeta potansiyel değerlerinin ve organo-kil örneklerinin temas açısı değerlerinin hidrokarbon miktarıyla değişiminin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de topluca verilmiştir. Ayrıca  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  de  $240 \text{ mg/L}$  başlangıç CTAB konsantrasyonunda adsorplanan miktar, zeta potansiyeli ve temas açısı değerlerinin hidrokarbon miktarıyla değişimi Şekil 4.2' de grafik edilmiştir

Tablo 4.2.

*20 °C de 200 dak<sup>-1</sup> lik karıştırma hızında ve 30 dakika süreyle 240 mg/L sabit başlangıç CTAB konsantrasyonunda çeşitli hidrokarbon miktarlarıyla yürütülen deneylerden elde edilen sonuçlar*

Hidrokarbon miktarı (g)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>d</sub> (mg/L)	q (mg/g)	Zeta potansiyeli (mV)	Temas açısı(θ)
0,00	240	1,97	118,03	+9,60	52,40
0,05	240	5,21	117,39	+7,37	66,74
0,10	240	4,14	117,93	+9,36	72,69
0,20	240	11,42	114,29	+7,0	82,10
0,30	240	6,71	116,64	+13,34	94,70
0,50	240	2,58	118,71	+9,64	91,11
0,65	240	3,36	118,32	+4,22	93,67
0,70	240	6,28	116,86	+8,76	102,22
0,75	240	2,79	118,60	+7,75	99,09
0,90	240	7,66	116,27	+2,75	107,07
1,00	240	3,47	118,26	-6,0	96,97



Şekil 4.2. Hidrokarbon miktarının, adsorplanan CTAB miktarı, zeta potansiyeli ve temas açısı değerleri üzerine etkisi

Şekil 4.2 den görüleceği gibi hidrokarbon miktarı CTAB adsorpsiyonu etkilememektedir. Adsorpsiyon kil yüzeyindeki aktif merkezlerde  $CTA^+$  iyonları arasında iyon değişimi ve iyon çiftleşmesi mekanizmalarıyla gerçekleşmektedir (Gürses ve diğerleri, 2003; Alkan, Karadaş, Doğar ve Demirbaş 2005). Hidrokarbon miktarındaki artış zeta potansiyelinde bir miktar düşüşe neden olmakta ve oluşan organokilin temas açısı değerlerini de dereceli olarak artırmaktadır. Hidrokarbon miktarındaki bir artış hidrofobik etkileşimleri artırmakta yüksek hidrokarbon konsantrasyonlarında adsorplanmış CTAB miktarının değişmemesine karşılık zeta potansiyeli değerleri düşmektedir. Bu durum hidrokarbon bağlı  $CTA^+$  iyonlarının kil su ara yüzeyine adsorplanmak yerine serbest hidrokarbon molekülleriyle iki ve/veya üç boyutlu etkileşimi tercih etmeleriyle açıklanabilir.

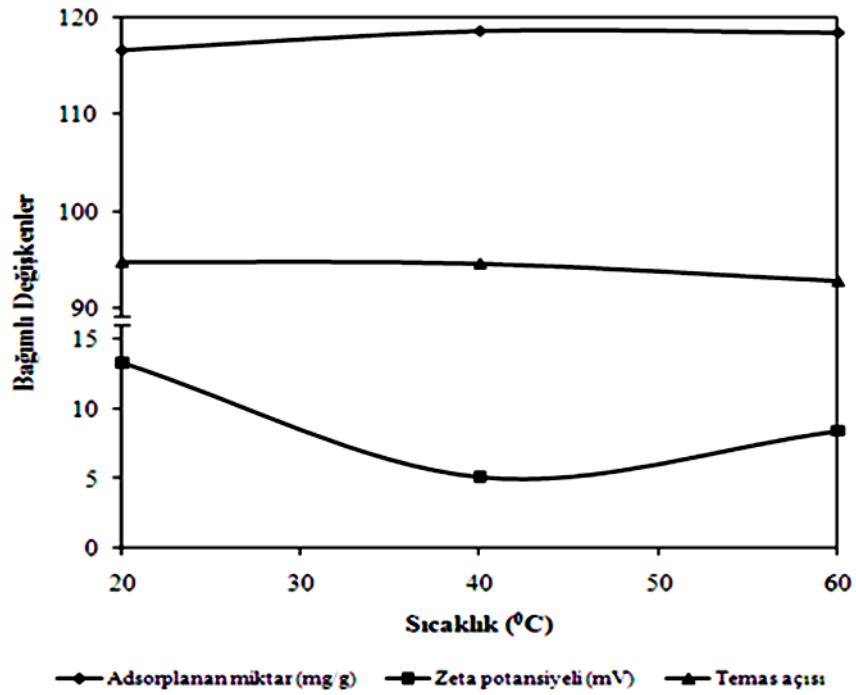
### 4.1.3. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın üretilen organo-kil örneklerinin hidrofobitesiyüzüne etkisinin incelenmesi için; 0,3 g hidrokarbon ve iki farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip 500 mL CTAB (240 ve 320 mg/L) çözeltileriyle karıştırılmıştır. Karışım farklı sıcaklıklarda (20, 40 ve 60<sup>0</sup>C) 30 dakika süreyle karıştırıldıktan sonra 1 g kil bu karışıma eklenmiş ve oluşan süspansiyonlar 30 dakika süreyle sıcaklık kontrollü çalkalayıcıda 200 dak<sup>-1</sup> lik hızda çalkalanmıştır. Karışım vakum altında süzöldükten sonra 2 saat süreyle 110 <sup>0</sup>C'de kurutulmuştur. Sabit hidrokarbon miktarı ve iki farklı başlangıç CTAB konsantrasyonu için, denge CTAB konsantrasyonunun, kil tarafından adsorplanan CTAB miktarının, taneciklerin zeta potansiyel değerlerinin ve organo-kil örneklerinin temas açısı değerlerinin sıcaklıkla değişiminin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'de verilmiştir. Ayrıca iki farklı başlangıç CTAB konsantrasyonu (240, 320 mg/L) ile 20, 40 ve 60 <sup>0</sup>C'de gerçekleştirilen deneylerde süspansiyondaki partiküllerin zeta potansiyeli değerlerinin ve oluşan organokillerin temas açısı değerlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4'de grafik edilmiştir.

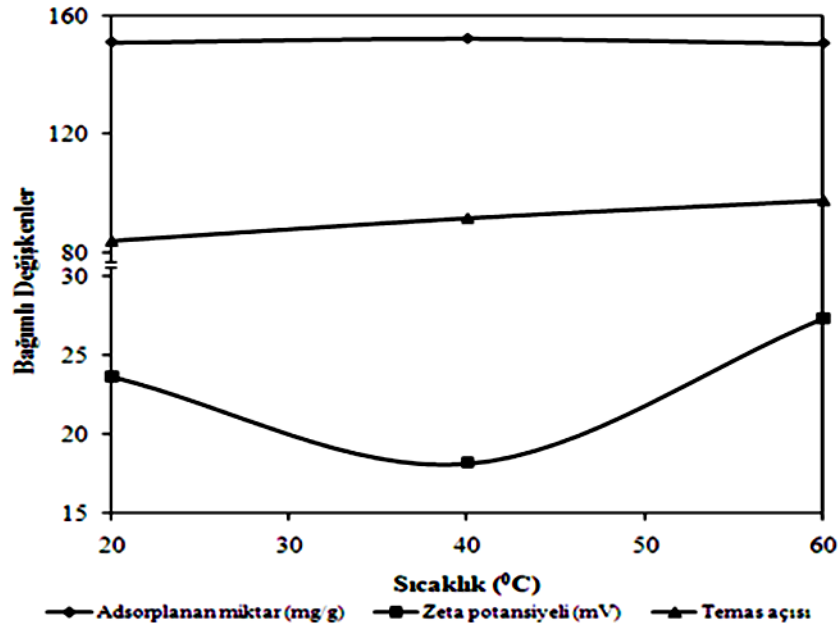
Tablo 4.3.

*30 dakika süre ve 200 dak<sup>-1</sup> lik karıştırma hızında sabit hidrokarbon miktarı ve iki farklı başlangıç CTAB konsantrasyonunda (240 mg/L ve 320 mg/L) ve üç farklı sıcaklıklarda yürütülen deneylerden elde edilen sonuçlar*

$\theta(^{\circ}\text{C})$	$C_0$ (mg/L)	$C_a$ (mg/L)	$q$ (mg/g)	Zeta potansiyel(mv)	Temas Açısı( $\theta$ )
20	240	6,71	116,6	+13,30	94,70
40	240	2,92	118,54	+5,10	94,53
60	240	3,27	118,37	+8,40	92,75
20	320	18,40	150,8	+23,60	83,70
40	320	16,01	152,0	+18,13	91,40
60	320	19,13	150,044	+27,27	97,36



Şekil 4.3. Sıcaklığın adsorplanan CTAB miktarına, zeta potansiyeline ve temas açısına etkisi (240 mg/L).



Şekil 4.4. Sıcaklığın adsorplanan CTAB miktarına, zeta potansiyeline ve temas açısına etkisi (320 mg/L).

Bu şekillerden görüldüğü gibi sıcaklığın 40 °C'ye çıkarılmasıyla her iki konsantrasyonda zeta potansiyeli değerlerinde azalmakta, 60 °C'de ölçülen zeta potansiyeli değeri ise 20 °C'deki değere göre nispeten düşükken 320 mg/L'de ve 60 °C'de ölçülen zeta potansiyeli değeri 20 °C' de ölçülen değere göre büyüktür. Buna göre proseste iki farklı faktörün yarışmalı olarak etkin olduğu söylenebilir:

- i) Sıcaklık artışı viskoz bir karışım olan hidrokarbon örneğinin dispersibilitesini iyileştirerek CTAB'ın hidrofob kuyruklarıyla hidrofobik etkileşmelerin daha etkin gerçekleşmesini sağlayabilir. Bu özellikle yüksek CTAB konsantrasyonlarında hidrokarbon bağlı CTA<sup>+</sup> konsantrasyonunun artmasına ve kil yüzeyinde yarı misel oluşturma eğiliminin etkinlik kazanmasına yol açabilir (Gürses ve diğerleri, 2009).
- ii) Sıcaklık artışı hidrokarbon bağlı CTA<sup>+</sup> iyonlarının tabakalar arasına difüzyonunu kolaylaştırabilir (Karaca, Gurses, Ejder ve Açıkyıldız 2004).

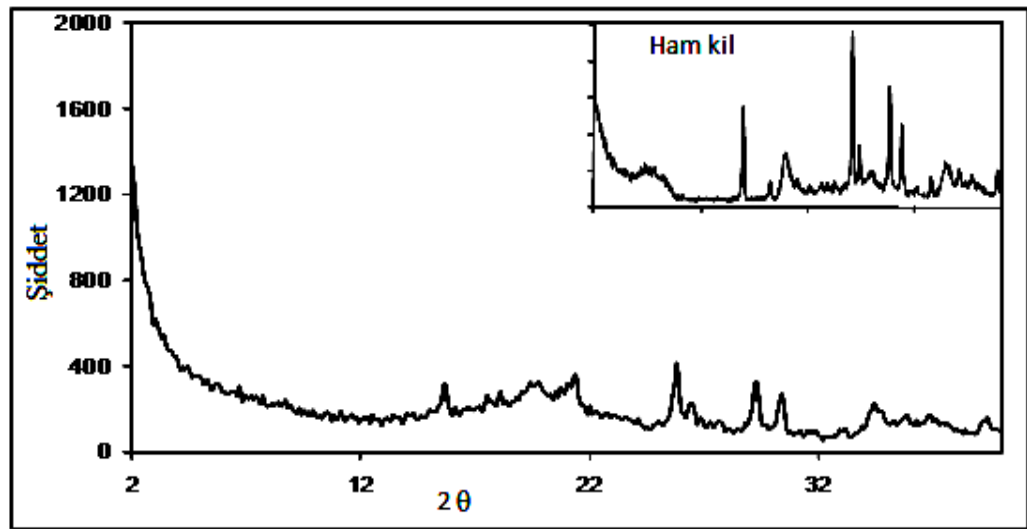
Diğer yandan 40 °C'de zeta potansiyeli değerinde gözlenen belirgin düşüş, her iki konsantrasyonda da CTA<sup>+</sup> iyonlarının termal hareketliliğinin artmasına paralel olarak hidrokarbon tarafından tutulan ve köprüleyici olarak ta kullanılmış olabilen CTA<sup>+</sup> iyonlarının miktarında artışa neden olmasına ve böylece yarı misel oluşturma eğiliminin kısmen azalmasına ve termal hareketin artmasına atfedilebilir. Diğer yandan, adsorplanan CTAB miktarı, temas açısı ve zeta potansiyeli değerlerinin sıcaklıkla değişimine ait sonuçlar şekil 4.3' de grafik edilmiştir. Şekil 5,3'deki temas açısı değerlerinin sıcaklıkla değişimi de bu açıklamaları desteklemektedir (320 mg/L için). 240 mg/L CTAB konsantrasyonunda ise sıcaklığın dispersibilite üzerindeki etkisi daha baskın olduğu söylenebilir. Nispi olarak yeterli CTA<sup>+</sup> iyonu olmadığı için CTA<sup>+</sup> ile hidrokarbon arasındaki hidrofobik etkileşmeler nispeten düşüktür.

### **Organokil örneğinin XRD analizleri**

Ham kilin ve organokilin XRD spektrumu Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Ham kil farklı kil minerallerinin ve kil olmayan minerallerin bir karışımı olduğu için çok sayıda pik gözlenmiştir. Ham kilde gözlenen bu keskin piklerin organokil örneklerinde şiddetleri önemli ölçüde azalmıştır. Bu durum kil tabakaları arasındaki mesafenin



açılmasına atfedilebilir. Ayrıca, hidrokarbon bağlı  $CTA^+$  iyonları ile tabakalar arasındaki bölgede bulunan katyonlar arasındaki iyon değişimi etkileşimlere dayalı olarak tabakalar arası mesafenin açıldığı ve hidrofobik ve/veya dispersiyon etkileşimleriyle minerallerin organik matrikste dağıldığı söylenebilir. Organokil örneğinin spesifik yüzey alanındaki önemli azalma ( $1.34 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ham kilin ( $64 \text{ m}^2/\text{g}$ ) porozite kaybı ve hidrokarbon bağlı  $CTA^+$  iyonlarının kil yüzeyindeki aktif merkezlerle yoğun etkileşimiyle ilişkilendirilebilir.















Şekil 4.5. Ham ve üretilen organokil örneklerinin XRD spektrumları

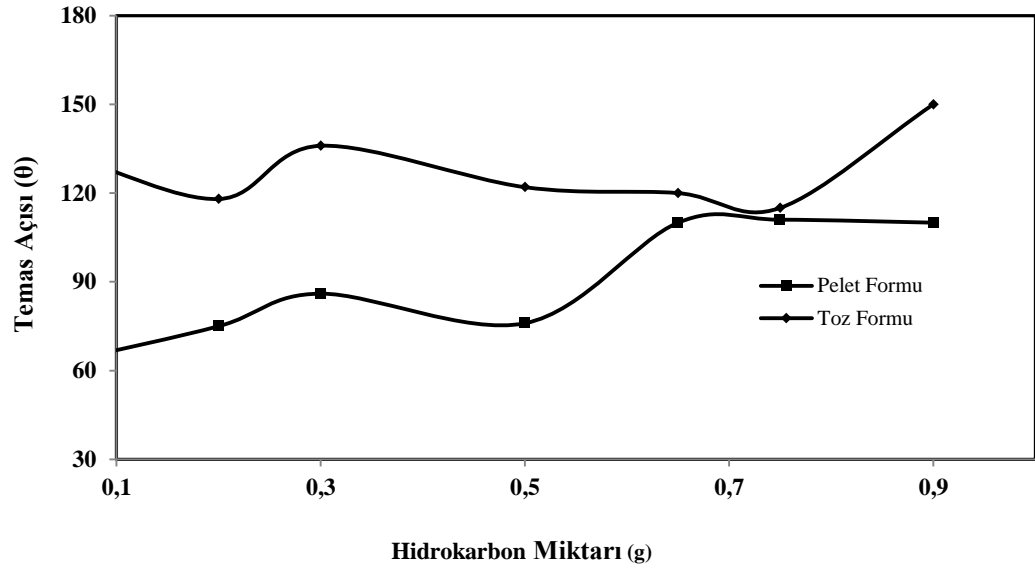
#### **4.1.4. Farklı miktarlarda hidrokarbon ilavesiyle, temas açısı ölçümlerinde kullanılan örnek hazırlama yöntemine temas açısı değerlerinin bağımlılığı**

Farklı hidrokarbon miktarlarında üretilen organo-kil örneklerinin temas açısı değerlerinin örnek hazırlama yöntemiyle değişiminin incelenmesi için farklı miktarlarda hidrokarbon (0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,65, 0,7, 0,75, 0,9 ve 1,0 g) 500 mL CTAB (240 mg/L) çözeltisiyle karıştırılmıştır. Karışım 20 °C'de 30 dakika süreyle karıştırıldıktan sonra 1 g kil örneği bu karışıma eklenmiş ve oluşan süspansiyonlar 30 dakika süreyle sıcaklık kontrollü çalkalayıcıda 200 dak<sup>-1</sup> lik hızda çalkalanmıştır. Vakum altında süzildükten sonra 2 saat süreyle 110 °C'de kurutulmuştur. Oluşturulan organo killer havanda öğütüldükten sonra, toz ve pelet halinde iki farklı şekilde örnekler hazırlanmış ve bu örneklerin ölçülen temas açısı değerleri, damla görüntüleriyle birlikte Tablo 4.4' de verilmiştir. Ayrıca iki farklı şekilde (toz ve pelet) hazırlanmış örneklerin ölçülen temas açısı değerlerinin hidrokarbon miktarıyla değişimi Şekil 4.6' de grafik edilmiştir.

Tablo 4.4.

*Çeşitli hidrokarbon miktarında iki farklı (toz ve pelet) şekilde hazırlanmış örneklerin temas açısı değerleri ve damla görüntüleri*

Hidrokarbon miktarı (g)	Temas açısı ( $\theta$ )	
	Pelet	Toz
0,05		
	63	133
0,2		
	75	118
0,3		
	86	136
0,5		
	76	122
0,65		
	110	120
0,75		
	111	115



Şekil 4.6. Farklı örnek hazırlama yöntemleriyle ölçülen temas açısı değerlerinin hidrokarbon miktarıyla değişimi













Hidrokarbon miktarının değişimi hem toz hem pelet şeklindeki örneklerin temas açısı değerlerinde fazla bir değişime neden olmamaktadır. Toz formunun temas açısı  $130^{\circ}$ , pelet formunun ise  $85^{\circ}$  seviyelerine seyretmektedir. 0,75 g kadar toz ve pelet formu arasındaki temas açısı aralığı dereceli olarak azalmaktadır. 0,75g hidrokarbon ilavesinden sonra toz ve pelet formu temas açıları değerleri birbirine çok yakın değerlerde seyretmektedir. Oluşturulan pürüzlülüğün malzemenin hidrofofobluğuna etkisi hidrokarbon miktarının artışıyla azalmaktadır. Malzeme hidrokarbon artışıyla daha düşük yüzey enerjili malzemeye dönüştüğü için pürüzlülüğün etkisi azalmaktadır.

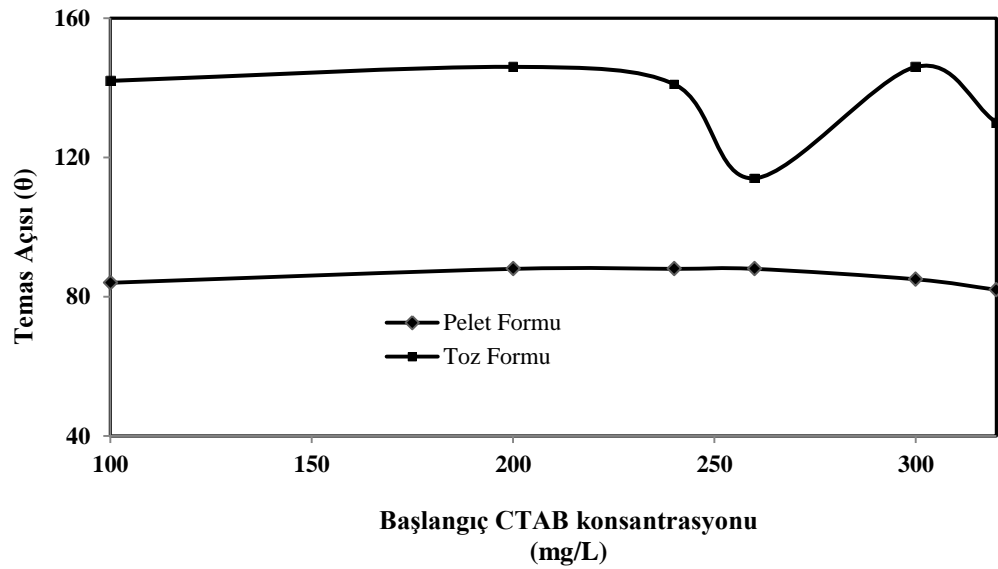
#### **4.1.5. Sabit hidrokarbon miktarı ve çeşitli başlangıç CTAB konsantrasyonlarında hazırlanan örneklerin temas açısı değerleri ve damla görüntülerinin örnek hazırlama yöntemiyle değişimi**

Örnek hazırlama yöntemiyle temas açısı değerleri ve damla görüntülerinin değişiminin incelenmesi için 0,3 g hidrokarbon farklı başlangıç CTAB konsantrasyonlarına sahip 500 mL (100, 200, 240, 260, 300 ve 320 mg/L) çözeltileriyle 20 °C'de 30 dakika süreyle karıştırıldıktan sonra, bu karışıma 1 g kil örneği bu karışıma eklenmiş ve oluşan süspansiyonlar ilave 30 dakika süreyle sıcaklık kontrollü çalkalayıcıda 200 dak<sup>-1</sup> lik hızda çalkalanmıştır. Karışım vakum altında süzüldükten sonra, 2 saat süreyle 110 °C'de kurutulmuştur. Oluşturulan organo killer havanda öğütüldükten sonra, toz ve pelet şekillerinin temas açısı değerleri ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar, damla görüntüleriyle birlikte Tablo 4.5' de verilmiştir. İki farklı şekilde (toz ve pelet) hazırlanmış örneklerin temas açısı değerlerinin başlangıç CTAB konsantrasyonuyla değişimi Şekil 4.7' de grafikedilmiştir.

Tablo 4. 5.

*Sabit hidrokarbon ve çeşitli başlangıç CTAB konsantrasyonların da iki farklı şekilde (toz ve pelet) hazırlanmış örneklerin temas açısı değerleri ve damla görüntüleri*

Başlangıç CTAB konsantrasyonu (mg/L)	Temas açısı ( $\theta$ )	
	Pelet	Toz
100	 84	 142
200	 88	 146
240	 88	 141
260	 88	 114
300	 85	 146
320	 82	 130



Şekil. 4.7.Farklı örnek hazırlama yöntemleriyle ölçülen temas açısı değerlerinin CTAB konsantrasyonu ile değişimi

Genel olarak başlangıç CTAB konsantrasyonu malzemenin toz ve pelet formunun ıslanabilirliğini değiştirmemektedir. Toz formunun temas açısı değerleri  $140^{\circ}$  pelet formunun ise  $80^{\circ}$  civarlarında seyretmektedir. Bu durum oluşturulan malzemenin ıslanabilirliğinde CTAB konsantrasyonunun değil de hidrokarbon miktarının etkin olduğunu göstermektedir.

## 4.2. Hidrofob Kompozit Malzeme Üretimi İçin Yürütülen Deneyler

### 4.2.1. Yüksek Yoğunluklu Polietilen ile Yürütülen Deneyler

#### 4.2.1.1. Organokil yüzdesi ile kompozit malzemenin ıslanabilirliğinin değişimi

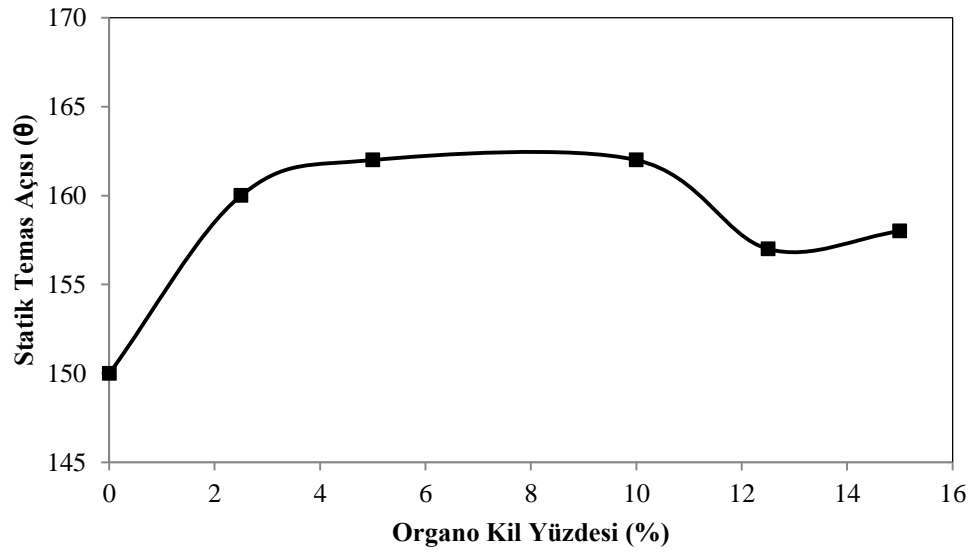
Farklı organokil yüzdelinde üretilen HDPE/ organokil kompozitlerinin statik, ilerleme ve gerileme temas açısı değerleri ve histerisiz değerlerinin organokil yüzdesiyle değişimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.8 de verilmiştir. Her bir temas açısı ölçümü dört kez tekrarlanıp ortalamaları alınmıştır. Farklı organokil yüzdelinde üretilen HDPE/ organokil kompozitlerinin, organo- kil yüzdesiyle statik temas açısı değerlerinin değişimi Şekil 4.8’de, ilerleme ve gerileme temas açılarının değişimi Şekil 4.9’de, histerisiz temas açısı değerlerinin değişimi ise Şekil 4.10’da grafik edilmiştir. Ayrıca, % 2,5; 5,0; 10,0; 12,5 ve 15,0 organokil oranlarında hazırlanmış HDPE/ kil kompozit örneklerinin SEM görüntüleri ve XRD difraktogramları; saf polimerleriyle birlikte sırasıyla Şekil 4.11 ve 4.12 de gösterilmiştir.

Tablo 4.6.

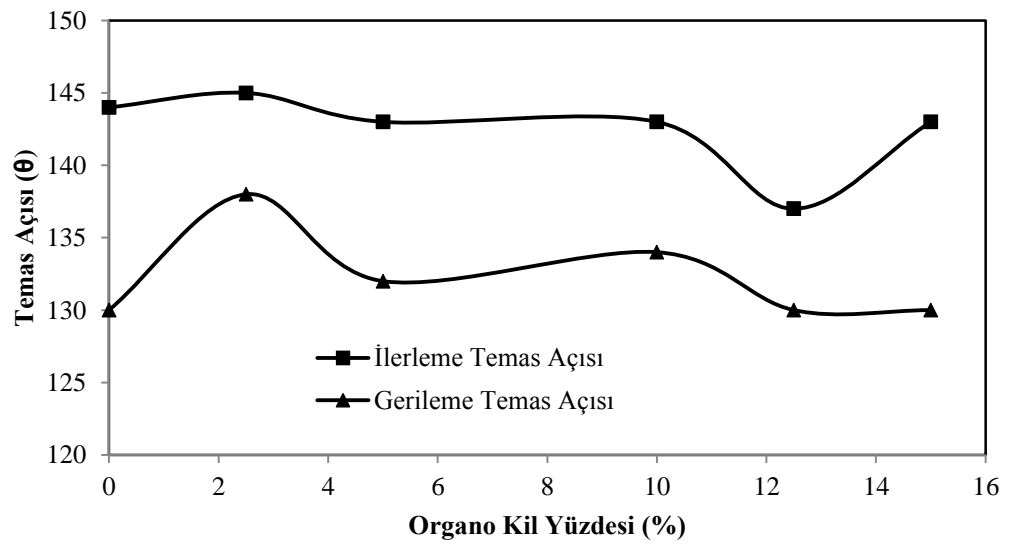
*HDPE/Organokil kompozitlerinin statik, ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin ve histerisiz değerlerinin organo- kil yüzdesiyle değişimine ait sonuçlar*

		Organokil oranı (%)					
		0,0	2,5	5,0	10,0	12,5	15,0
Temas açıları (θ)	Statik	150	160	162	162	157	158
	İlerleme	144	145	143	143	137	143
	Gerileme	130	138	132	134	130	130
	Histerisiz	14	7	11	9	7	13

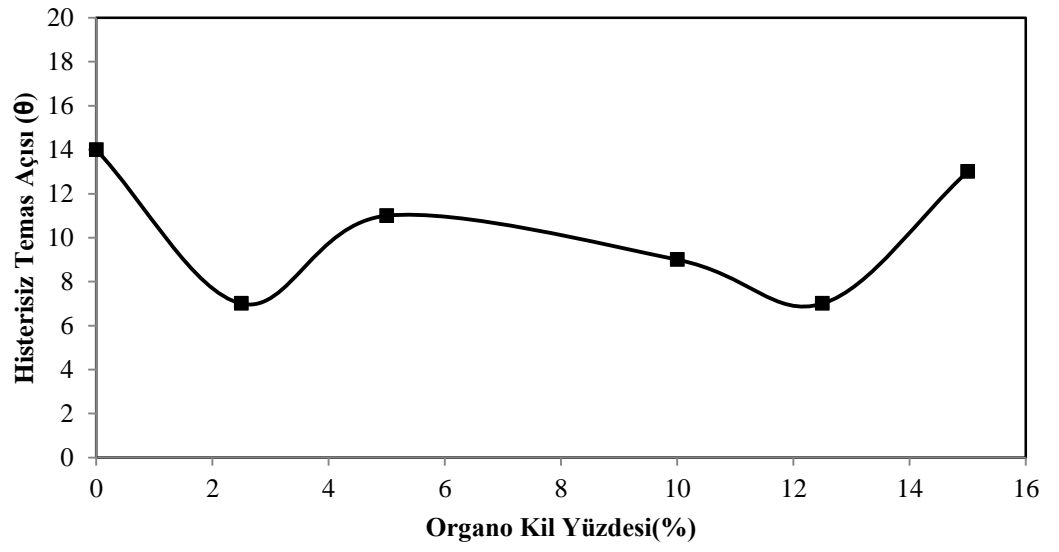




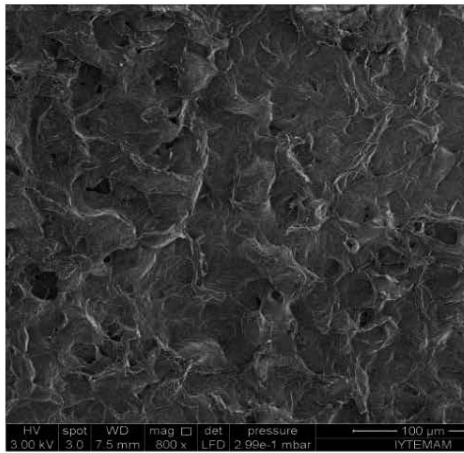
Şekil 4.8. HDPE/Organokil kompozitlerinin statik temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi



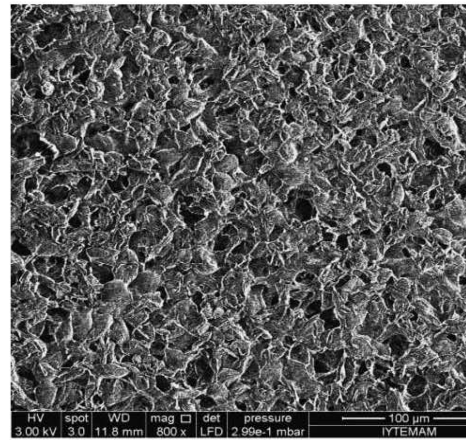
Şekil 4.9. HDPE/Organokil kompozitlerinin ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi



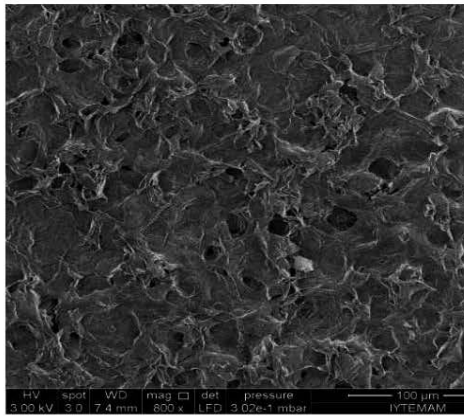
Şekil 4.10. HDPE/Organokil kompozitlerinin histerisiz temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi



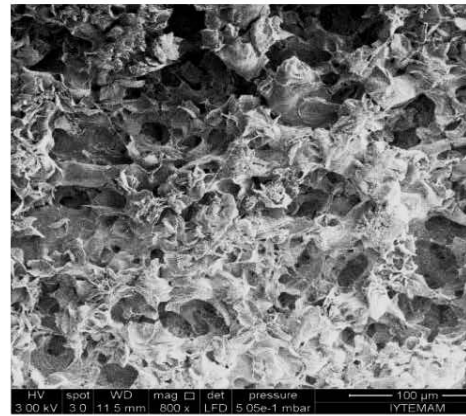
%0 HDPE



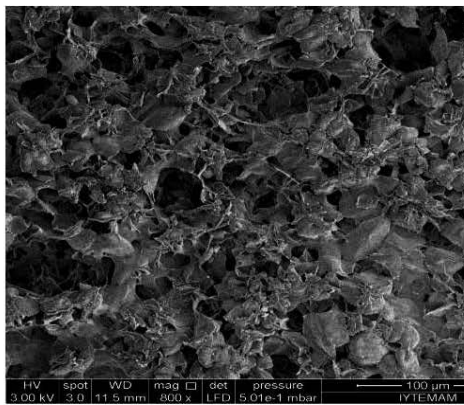
% 2,5 HDPE



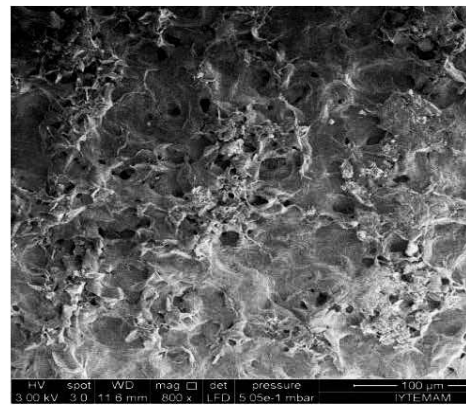
% 5 HDPE



% 10 HDPE

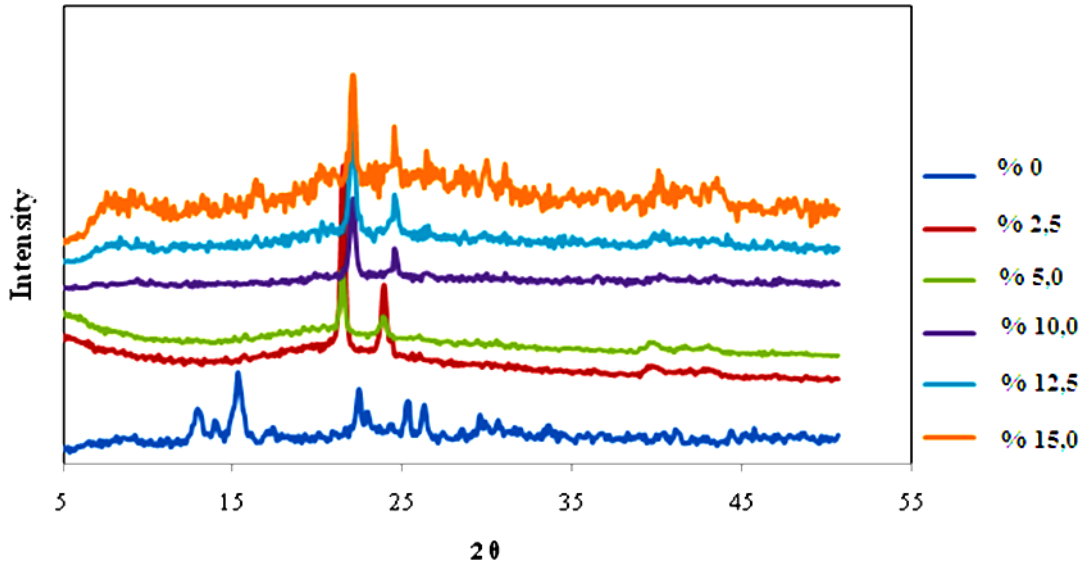


% 12,5 HDPE



%15 HDPE

Şekil 4.11.Çeşitli organokil oranlarında hazırlanmış HDPE/ kil kompozitlerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.12.Çeşitli organokil oranlarında hazırlanmış HDPE/ kil kompozitlerinin XRD difraktogramları

Şekil 4,8'den de görülebileceği gibi % 2,5 oranında organokil ilavesi HDPE – organokil kompozit malzemenin yüzey statik temas açısını arttırmıştır. % 2,5; 5,0; 7,5; 10 organokil ilaveleri ise temas açısında önemli bir artışa sebep olmamıştır. % 10,0 ve 12,5 lik organokil oranlarında ise temas açısı azalmıştır. Organokil yüzdesinin 2,5 lik organokil oranında meydana gelen artış, exfoliye olmuş kil tabakalarının polimerlerin kristalizasyonunda çekideleşmeyi kolaylaştırıcı etki yaptığı ve bununda pürüzlülüğün artmasına sebep ve böylece malzemenin hidrofobitesinin arttığı söylenebilir. % 5' in üzerindeki organokil oranlarında temas açısı değerlerinde gözlenen azalma, pürüzlülükteki homojenliğin azalmasıyla yani kil tabakalarının polimer matriksinde daha heterojen dağılımıyla açıklanabilir.

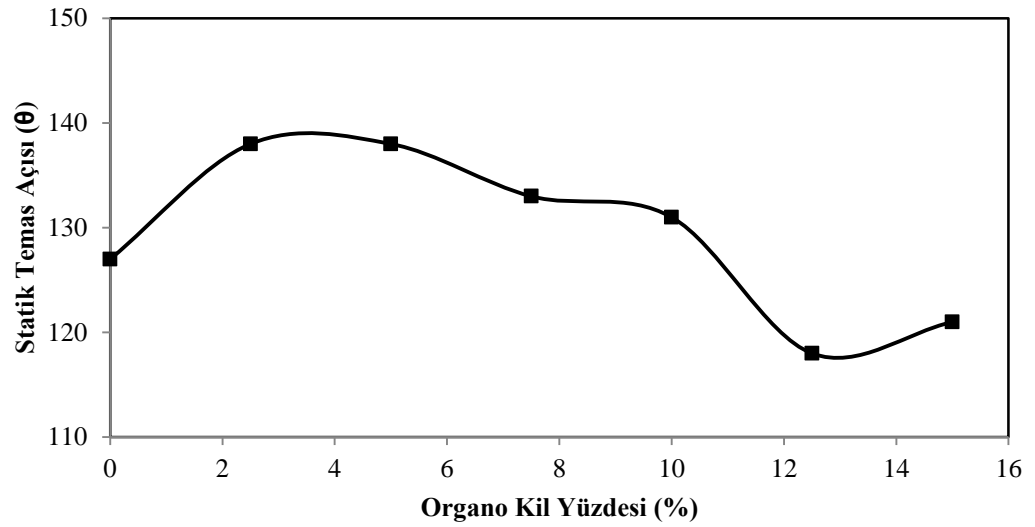
#### 4.2.1.2. Renkli organokil yüzdesiyle kompozit malzemenin ıslanabilirliğinin değişimi

Farklı organokil yüzdelerinde üretilen HDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin statik, ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin ve histerisiz değerlerinin organokil yüzdesiyle değişimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.7 de verilmiştir. Her bir temas açısı ölçümü dört kez tekrarlanıp ortalamaları alınmıştır. Çeşitli renkli organokil yüzdelerinde üretilen HDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin, organo- kil yüzdesiyle statik temas açısı değerlerinin değişimi Şekil 4.13'de, ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin değişimi Şekil 4.14'de histerisiz temas açısı değerleri ile değişimi ise Şekil 4.15'de grafik edilmiştir. Ayrıca, % 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 renkli organokil oranlarında hazırlanmış HDPE/ renkli organokil kompozit örneklerinin SEM görüntüleri ve XRD difraktogramları saf polimerleriyle birlikte sırasıyla Şekil 4.16 ve 4,17 da gösterilmiştir.

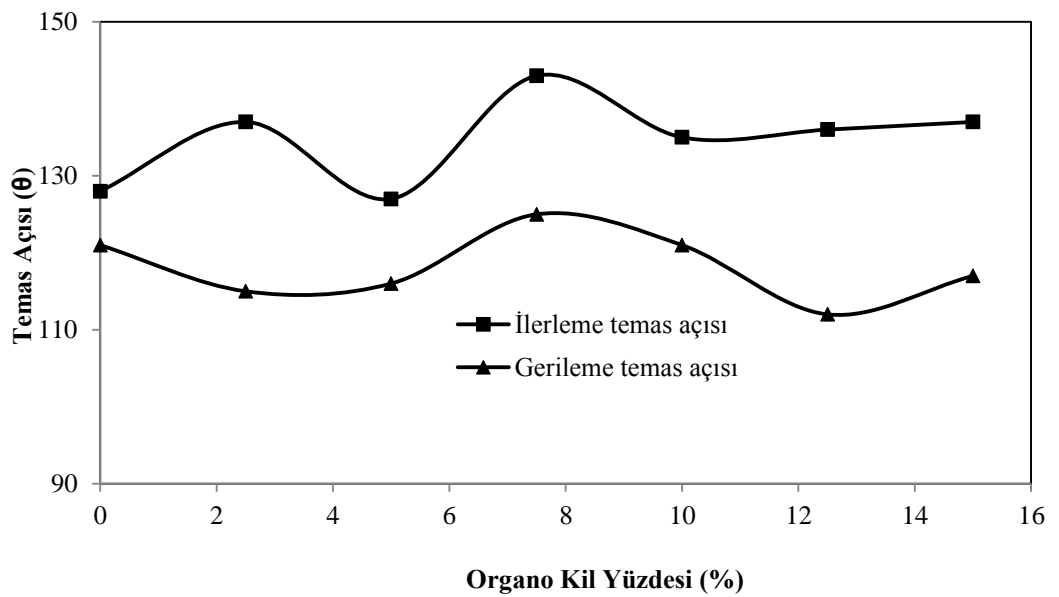
Tablo 4.7.

*HDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin statik, ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin ve histerisiz değerlerinin organo- kil yüzdesiyle değişimine ait sonuçlar*

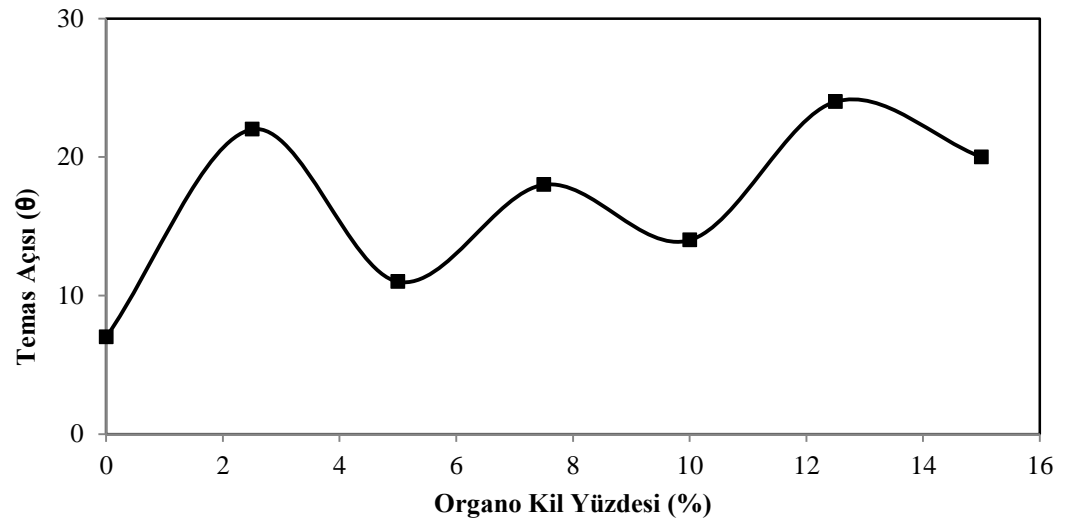
		Organokil oranı (%)						
		0,0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Temas açıları (θ)	Statik	127	138	138	133	131	118	121
	İlerleme	128	137	127	143	135	136	137
	Gerileme	121	115	116	125	121	112	117
	Histerisiz	7	22	11	18	14	24	20



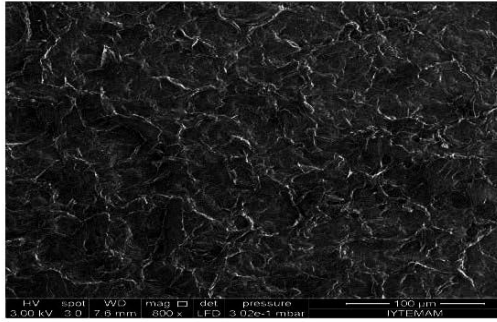
Şekil 4.13. HDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin statik temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi



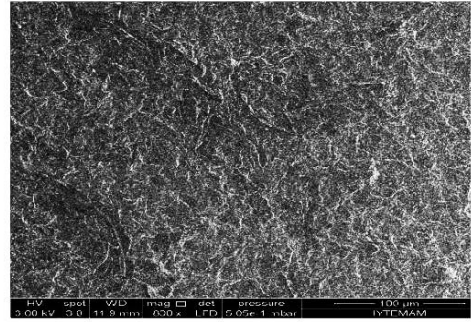
Şekil 4.14. HDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi.



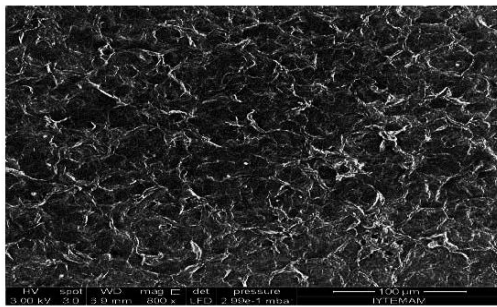
Şekil 4.15. HDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin histerisiz temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi



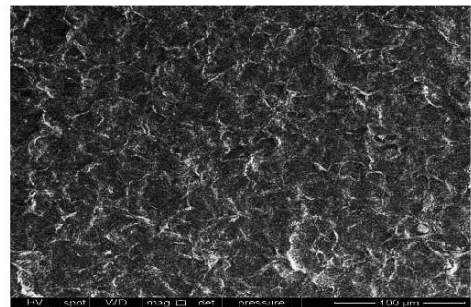
% 0 Renkli HDPE



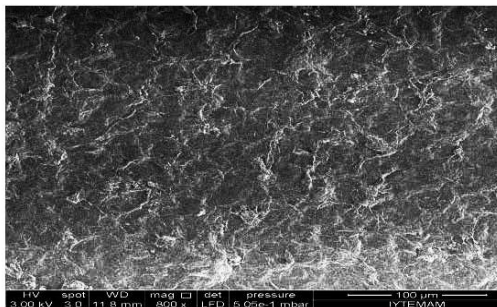
%2,5 Renkli HDPE



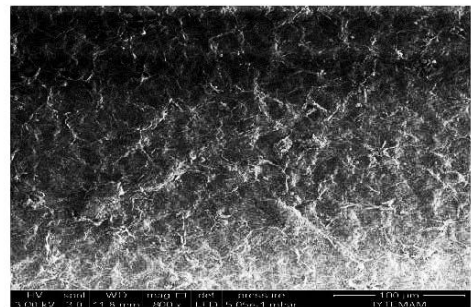
% 5 Renkli HDPE



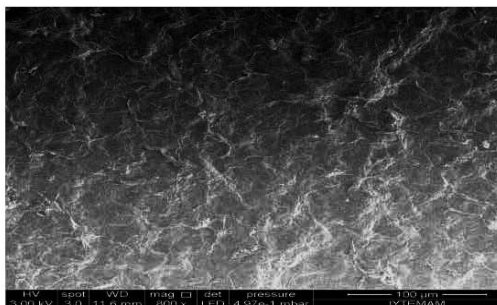
% 7,5 Renkli HDPE



% 10 Renkli HDPE



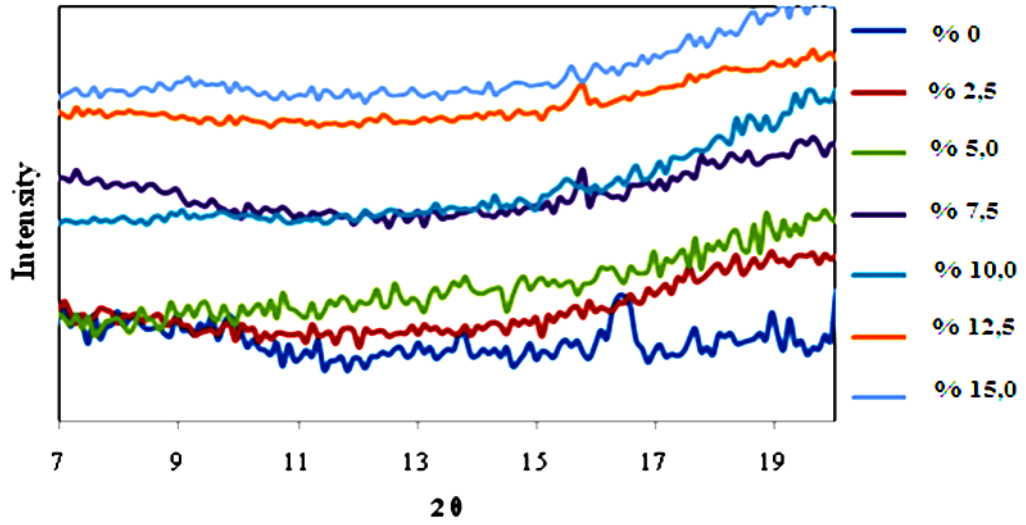
% 12,5 Renkli HDPE



% 15 Renkli HDPE

Şekil 4.16.Çeşitli renkli organokil oranlarında hazırlanmış HDPE/ kil kompozitlerinin SEM görüntüleri





Şekil 4.17.Çeşitli renkli organokil oranlarında hazırlanmış HDPE/ renkli organokil örneklerinin XRD difraktogramları

Şekil 4.13’de görülebileceği gibi % 2,5 oranındaki renkli organokil ilavesi statik temas açısını arttırmaktadır. Organokil oranının daha fazla artışıyla temas açısı değerleri önce yavaş daha sonra hızlıca azalmaktadır. Artan kil oranlarıyla temas açısı değerlerinde gözlenen bu değişim, boyarmadde kullanılmadan hazırlanmış organokillerden üretilen polimer/ kil kompozit örneklerinin davranışına benzerlik göstermektedir. Buna göre boyar madde ilavesinin temas açısı değerleri üzerinde yani üretilen malzemenin hidrofobisitesi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı ve hidrofobisite değişimlerinde pürüzlülük ve pürüzlülüğün homojenlik derecesinin sorumlu olduğu söylenebilir.

## 4.2.2. Düşük Yoğunluklu Polietilen İle Yürütülen Deneyler

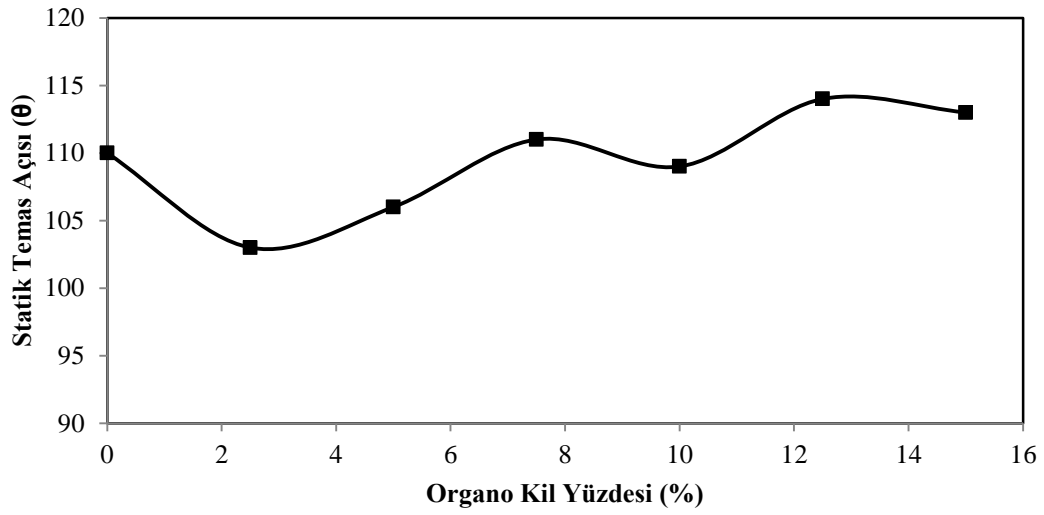
### 4.2.2.1. Organo kil yüzdesi ile kompozit malzemenin ıslanabilirliğinin değişimi

Farklı organokil yüzdelinde (0; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15,0) üretilen LDPE/ organokil kompozitlerinin statik, ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin ve histerisiz değerlerinin organo- kil yüzdesiyle değişimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.8 de topluca verilmiştir. Her bir temas açısı ölçümü dört kez tekrarlanıp ortalamaları alınmıştır. Farklı organokil yüzdelinde üretilen LDPE/ organokil kompozitlerinin, organo- kil yüzdesiyle statik temas açısı değerleri değişimi Şekil 4.18'de, ilerleme ve gerileme temas açılarının değişimi Şekil 4.19'de, histerisiz temas açısı değerlerinin değişimi ise Şekil 4.20'de grafik edilmiştir. Ayrıca, % 2,5; 5,0; 10,0; 12,5 ve 15,0 organokil oranlarında hazırlanmış LDPE/ kil kompozit örneklerinin SEM görüntüleri ve XRD difraktogramları; saf polimerleriyle birlikte sırasıyla Şekil 4.21 ve 4.22'de gösterilmiştir.

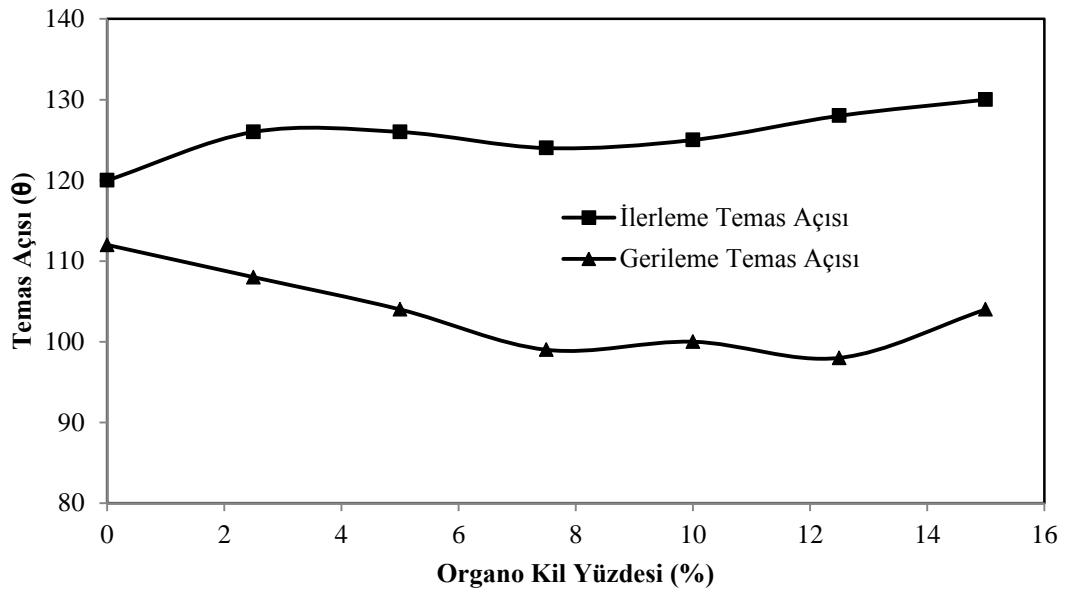
Tablo 4.8.

*LDPE/Organokil kompozitlerinin statik, ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin ve histerisiz değerlerinin organo- kil yüzdesiyle değişimine ait sonuçlar*

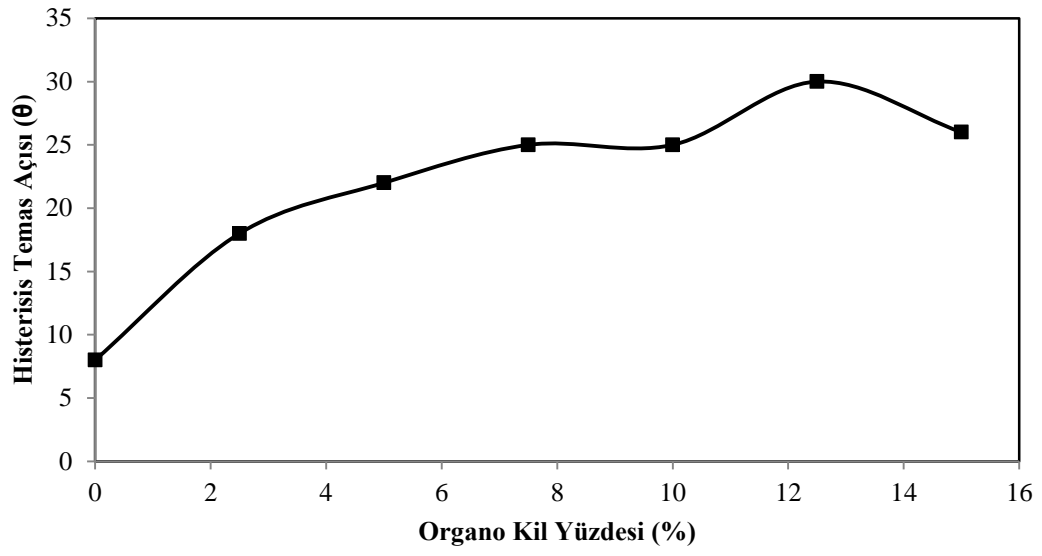
		Organokil oranı (%)						
		0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Temas açıları ( $\theta$ )	Statik	133	117	124	137	122	118	127
	İlerleme	138	129	139	136	132	124	124
	Gerileme	96	79	118	105	107	95	105
	Histerisiz	42	50	21	31	25	29	19



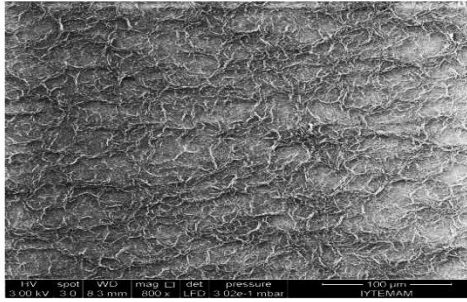
Şekil 4.18. LDPE/Organokil kompozitlerinin statik temas açısı değerlerinin organokil yüzdesiyle değişimi



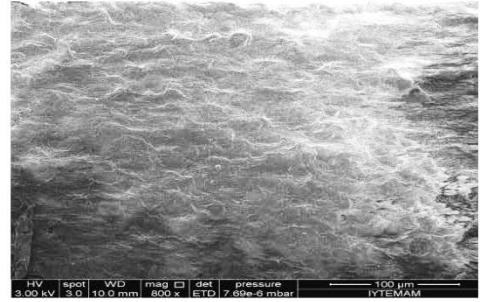
Şekil 4.19. LDPE/Organokil kompozitlerinin statik temas açısı değerlerinin organokil yüzdesiyle değişimi



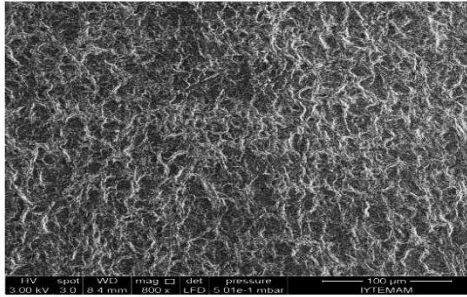
Şekil 4.20. LDPE/Organokil kompozitlerinin histerisiz temas açısı değerlerinin organokil yüzdesiyle değişimi



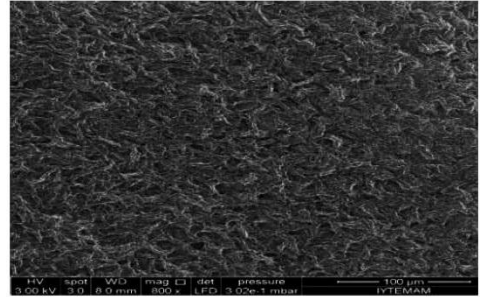
% 0 LDPE



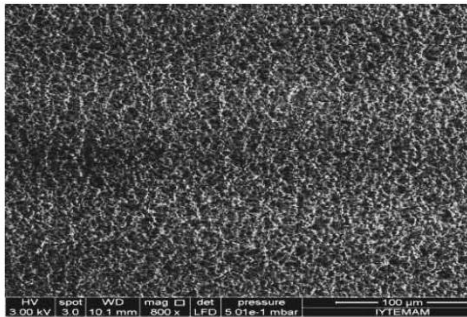
%2,5 LDPE



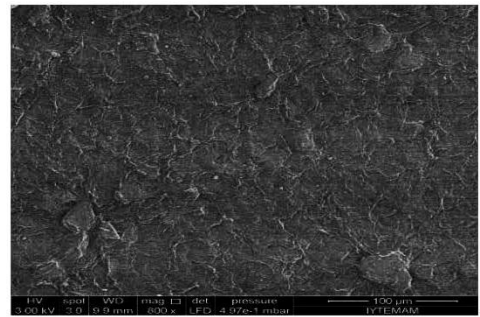
% 5 LDPE



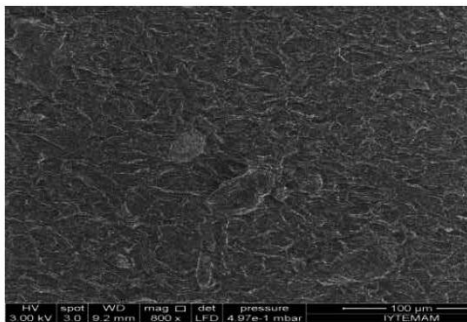
% 7,5 LDPE



% 10 LDPE

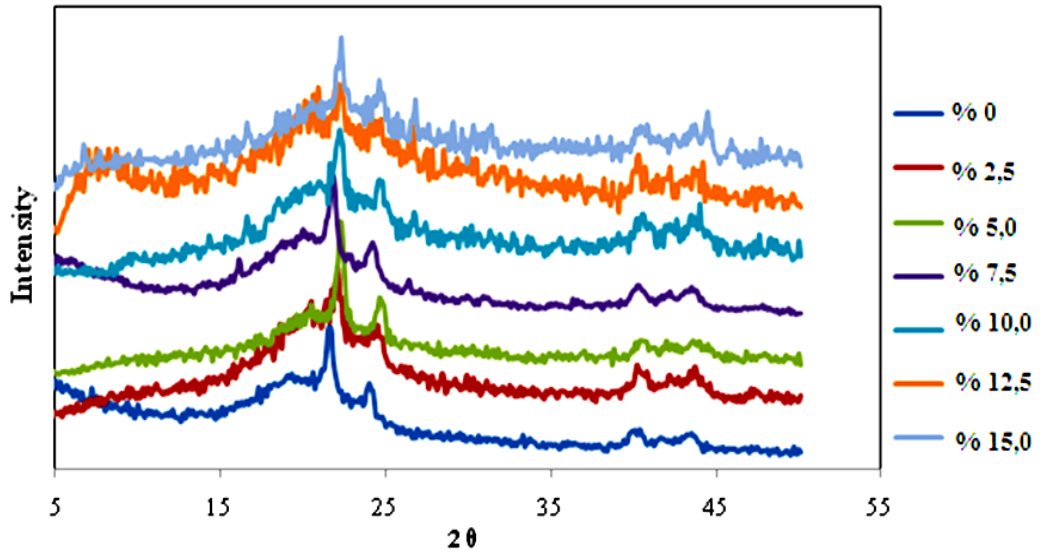


% 12,5 LDPE



% 15 LDPE

Şekil 4.21.Çeşitli organokil oranlarında hazırlanmış LDPE/kil kompozitlerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.22.Çeşitli organokil oranlarında hazırlanmış LDPE/kilkompozitlerinin XRD difraktogramları

Şekil 4.18’de görüleceği gibi statik temas açısı değerleri artan organokil oranıyla önce azalma daha sonra kısmen artma eğilimi göstermektedir. Diğer yandan; Şekil 4.19’den, ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin artan kil oranıyla değişiminin gerilemede azalma ilerlemede ise kısmen artma yönünde olduğu anlaşılmaktadır. Böylece, bu örneklerde histerisiz değerleri artan kil oranıyla artmakta ve oldukça homojen bir pürüzlülüğü geliştiğini işaret etmektedir. Düşük organokil oranlarında polimer kristalizasyonunun kil taneciklerinin varlığında olumsuz etkilendiği ve böylece heterojen bir pürüzlülüğün geliştiği (bkz Şekil 4.21) ancak artan kil tanecikleri sayısıyla bunların kristalizasyonda çekirdeklenme yapma etkisinin baskınlık kazandığı söylenebilir. Hemen hemen tüm kil oranlarında kil tabakalarının polimer matrisinde ekfoliye olduğu yani kil tabakalarının tamamen dağıldığı XRD difraktogramlarının incelenmesinden anlaşılmaktadır.

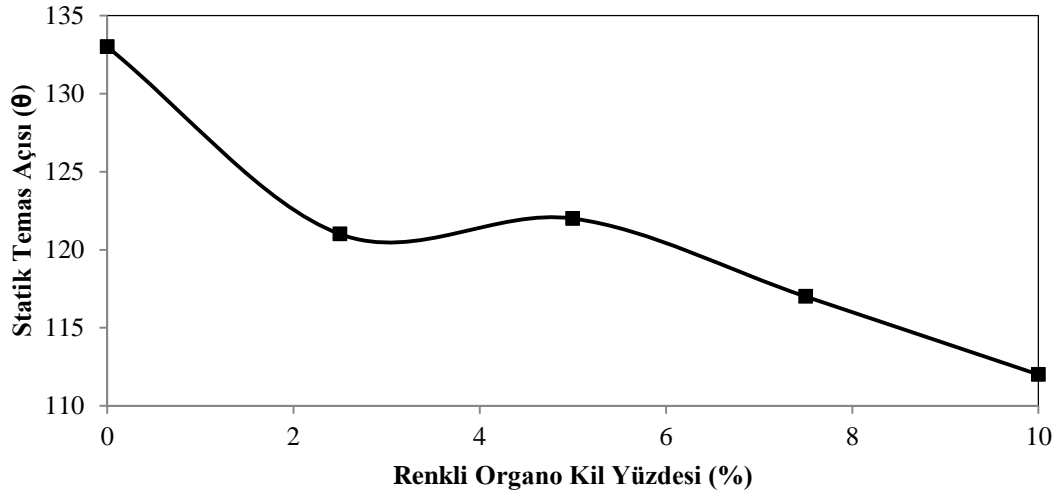
#### 4.2.2.2. Renkli organokil yüzdesiyle kompozit malzemenin ıslanabilirliğinin değişimi

Farklı organokil yüzdelerinde üretilen LDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin statik, ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin ve histerisiz değerlerinin organokil yüzdesiyle değişimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.9 de topluca verilmiştir. Her bir temas açısı ölçümü dört kez tekrarlanıp ortalamaları alınmıştır. Çeşitli renkli organokil yüzdelerinde üretilen LDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin organo- kil yüzdesiyle statik temas açısı değerlerinin değişimi Şekil 4.23'de, ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin değişimi Şekil 4.24'de histerisiz temas açısı değerleri ile değişimi ise Şekil 4.25'de grafik edilmiştir. Ayrıca, % 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 renkli organokil oranlarında hazırlanmış LDPE/ renkli organokil kompozit örneklerinin SEM görüntüleri ve XRD difraktogramları saf polimerleriyle birlikte sırasıyla Şekil 4.26 ve 4,27 de gösterilmiştir.

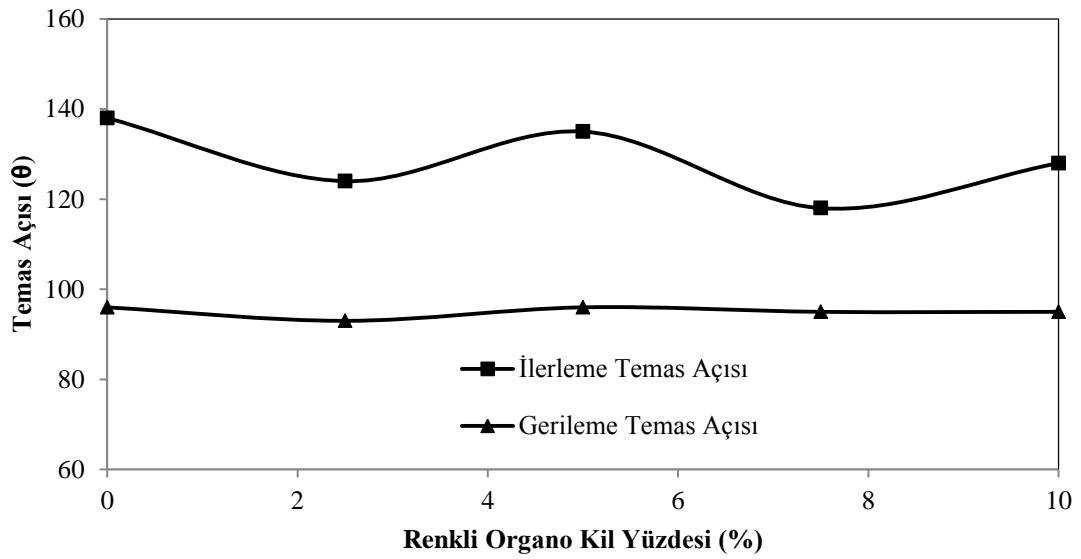
Tablo 4.9.

*LDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin statik, ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin ve histerisiz değerlerinin organo- kil yüzdesiyle değişimine ait sonuçlar*

		Organokil oranı (%)						
		0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Temas açıları (θ)	<b>Statik</b>	133	121	122	117	112	130	128
	<b>İlerleme</b>	138	124	135	118	128	130	132
	<b>Gerileme</b>	96	93	96	95	95	98	109
	<b>Histerisiz</b>	42	31	39	23	33	32	23

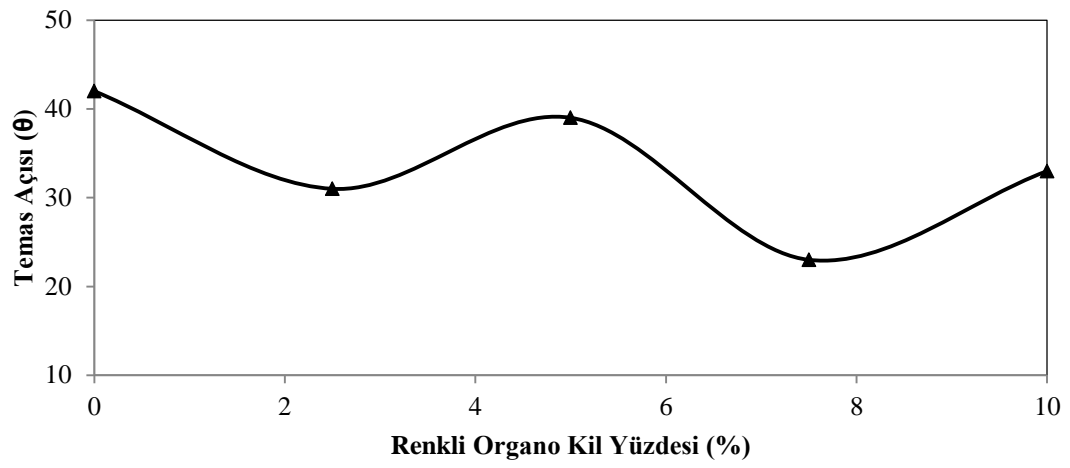


Şekil 4.23. LDPE / Renkli organokil kompozitlerinin statik temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi

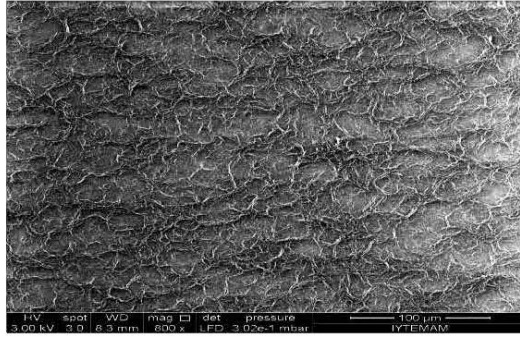


Şekil 4.24. LDPE / Renkli organokil kompozitlerinin ilerleme ve gerileme temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi.

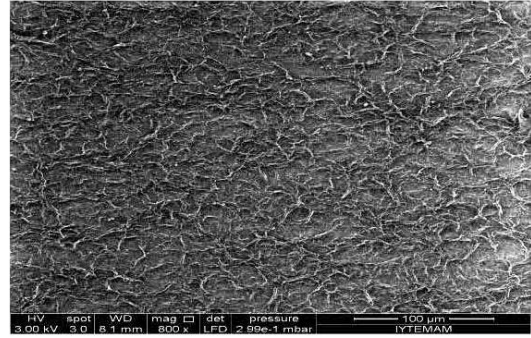




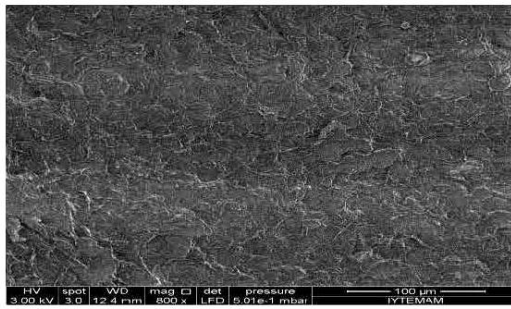
Şekil 4.25.LDPE/ Renkli organokil kompozitlerinin histerisiz temas açısı değerlerinin kil yüzdesiyle değişimi



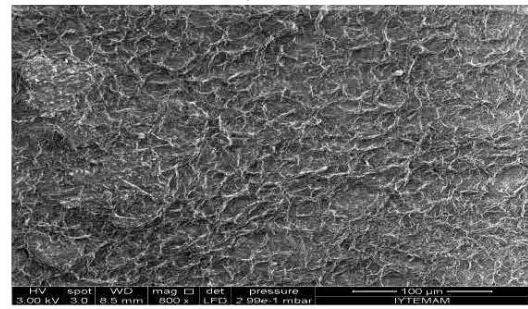
% 0 Renkli LDPE



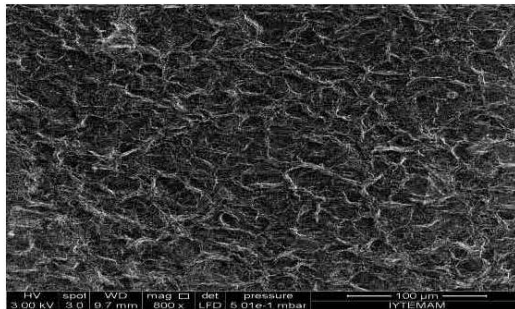
% 2,5 Renkli LDPE



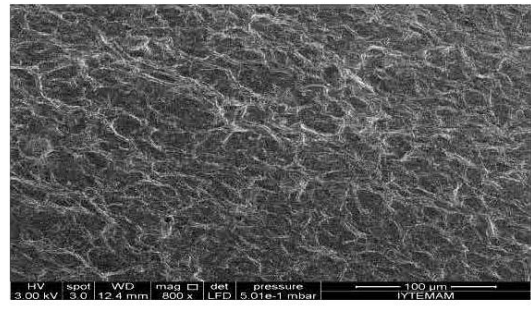
% 5 Renkli LDPE



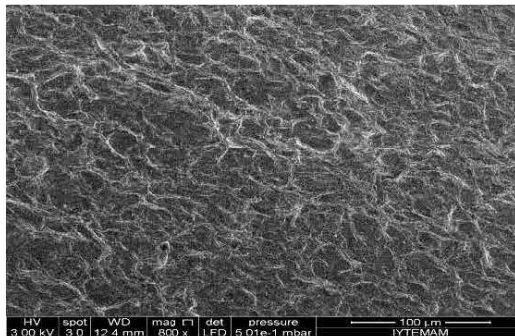
% 7,5 Renkli LDPE



% 10 Renkli LDPE

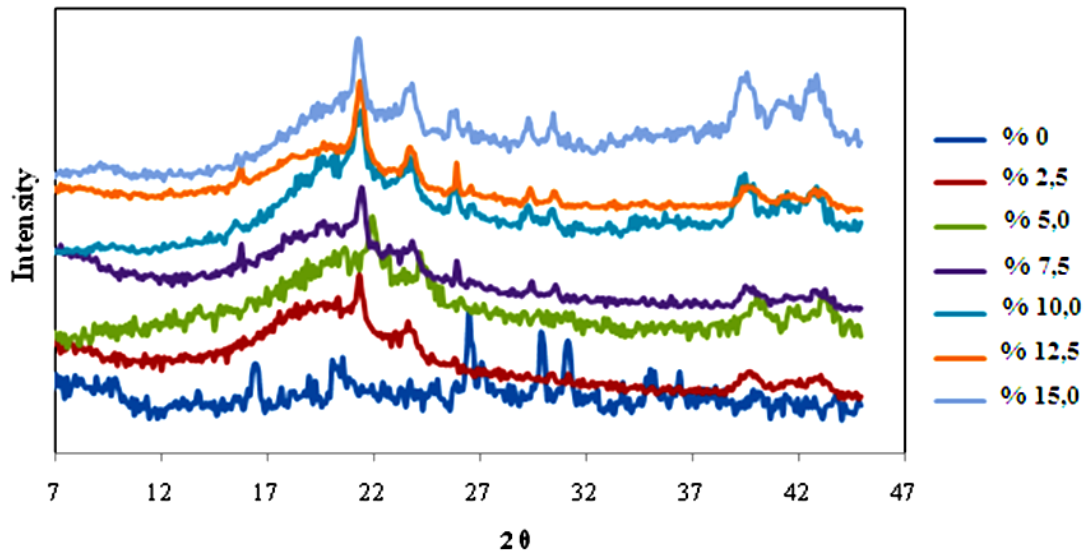


%12,5 Renkli LDPE



%15 Renkli LDPE

Şekil 4.26.Çeşitli renkli organokil oranlarında hazırlanmış LDPE/ kil kompozitlerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.27 Çeşitli renkli organokil oranlarında hazırlanmış LDPE/ renkli organokil kompozitlerinin XRD difraktogramları

Şekil 4.23'de görüldüğü gibi; artan renkli organokil oranıyla örneklerin statik temas açısı değerleri azalmaktadır. Buna göre, boyar maddenin kil yüzeyinde yüzey aktif maddeyle birlikte adsorpsiyonu yüzey enerjisinde artmaya yol açtığı ve bunun kil ilavesinin polimer kristalizasyonu ve homojen pürüzlülük gelişimi üzerindeki olumlu etkisine baskın olduğu söylenebilir. Başka bir ifadeyle pürüzlülükteki artan gelişim; artan kil oranıyla artan yüzey enerjisiyle karşılanmakta ve böylece kompozit ıslanabilirliği artmaktadır.

## BEŞİNCİ BÖLÜM

### 5. SONUÇ

Bu çalışmada,Erzurum Oltu yöresinden temin edilen kil örneğinin yüzey özellikleri değiştirilerek, organo-kil ve organo-kil/polimer kompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bunun için, bir katyonik yüzey aktif madde olan CTAB ve yaygın bir hidrokarbon örneği modifiyer olarak kullanılmıştır. Örneklerin modifikasyon düzeyleri temas açısı ölçüleriyle değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlardan, yalnızca CTAB kullanılarak hazırlanan organo-kil örneklerinin temas açısı değerlerinin hidrokarbon ilavesiyle hazırlanan örneklerle kıyasla çok daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu durum hidrokarbon ilavesinin kil hidrofobitesinde yaklaşık %100 oranında iyileşme yol açtığını göstermektedir.

Oluşturulan organokillerin, toz formlarının lotus etkisinden kaynaklanan süperhidrofobite özelliği gösterdiği bulunmuştur. Farklı CTAB konsantrasyonlarında yapılan deneylerde adsorplanan CTAB miktarının sabit kaldığı bulunmuştur. Hidrofobite açısından baskın olan etkinin hidrokarbon konsantrasyonu olduğu tespit edilmiştir. Hidrokarbon artışıyla pürüzlülüğün etkisinin azaldığı toz ve pellet formlarının kıyaslanmasından anlaşılmıştır.

Son zamanlarda kompozit malzemelerin endüstride kullanımında önemli artış olmuştur. Hidrofobik kompozit malzeme oluşturmak amacıyla katyonik yüzey aktif madde eşliğinde oluşturulan organokillerle yüksek yoğunluk ve düşük yoğunluk polietilen ile hidrofob kompozit malzemeler oluşturulmuştur. Yüksek yoğunluk polietilen ile oluşturulan kompozit malzemelerde %2,5 organokil ilavesinin malzemenin hidrofobitesinde artışa neden olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlardan, organo kil ilavesiyle hazırlanan kompozitte etkin pürüzlü yapının oluştuğu tahmin edilmektedir. %5,0; 7,5; 10 ilaveleri ise bir artışa sebep olmamakla birlikte düşüşe de neden olmamaktadır. %>10 ilaveler ise hidrofobisitede düşüslere neden olmuştur. Renkli organokil ilavesinde ise % 2,5 lük organokil ilavesi hidrofobisitede artışa neden olmakta

fakat  $\% > 5,0$ ; 7,5; 10,0 ilaveler ise düşüğe neden olmaktadır. Bu durum ise boyar maddeden kaynaklanan yüzey enerjisi artışı ile açıklanabilir.

Düşük yoğunluk polietilen ile yapılan çalışmalarda ise  $\% 2,5$  lik organokil ilavesi statik temas açısını düşürmektedir. Fakat  $> \% 2,5$  ilaveler ise hidrofobisitede artışlara neden olmaktadır. Bu durum yüksek yoğunluk polietilen kıyaslandığında yoğunluk düşüğüyle etkin bir pürüzlü yapının oluşması için gerekli olan organokil miktarının artışıyla açıklanabilir. Renkli organokil ile oluşturulan örneklerde ise yüzey enerjisinin artışı pürüzlü yapıya baskın gelmesiyle renkli organokil ilavesiyle oluşturulan kompozit malzemelerin hidrofobisite değerleri düşmektedir.

Genel olarak polimerle oluşturulan kompozit malzemelerde kil tabakalarının dağıldığı yani exfoliyeye olduğu, XRD difraktometrelerinden anlaşılmaktadır. Katyonik yüzey aktif madde ilavesiyle kısmen açılan kil tabakalarının polimer ilavesinden sonra gerçekleşen interkalasyona dayalı olarak tamamen exfoliyeye olduğu söyleyebilir. Kil ilavesiyle oluşturulan kısmen superhidrofobik bu kompozit malzemeler literatüreyenilik getirecek niteliktedir. Ayrıca kullanılan kil örneğinin yöresel nitelikte olması sonuçların anlamlılığını artırmaktadır.

## KAYNAKLAR

Adamson, A. W. (1960). *Physical Chemistry of Surfaces*. Interscience publishers, 629 p, New York.

Aksakal, F. (2008). *CTAB'in kil/su arayüzeyine monomerik ve miseller adsorpsiyonu*. Yayınlanmamış yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Alemdar, A., Güngör, N., Ece, Ö. I., and Atıcı, O. (2005). The rheological properties of bentonite suspension in the presence of non-ionic polymer PEG. *Journal of Materials Science*, 40, 171-177.

Alkan, M., Karadas, M., Doğan M., ve Demirbas, Ö. (2005). Adsorption of CTAB onto perlite samples from aqueous solutions. *Journal of Colloid Interface Science*, 291, 309–318.

Baykut, S., and Biran, M. (1986). *Yüzey aktif maddeler ve fizikokimyası, Üniversitesi Yayınları*, 3385, 68, (92-93, 109-112), İstanbul.

Benfield, L.D., Judkins, J. F., and Weand, B.L. (1982). *Process chemistry for water and wastewater treatment*, 201-205, New Jersey.

Bergaya, F., Theng, B. K. G., and Lagaly, G (Eds). (2006). *General Introduction: clays and clay minerals*, Handbook of clay science developments in clay science, Vol. 1. Germany. Elsevier Ltd.

Carmody, O., Frost, R., Xi, Y., and Kokot, S.(2007b). Adsorption of hydrocarbons on organo-clays-Implications for oil spill remediation. *Journal of Colloid Interface Science*, 305 (1), 17–24.

Carmody, O., Frost, R., Xi, Y., and Kokot, S. (2007a). Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels. *Surface Science*, 601 (9), 2066–2076.

Doğancı, E. (2007). *Cyclic Olefin Kopolimerden Süperhidrofobik Yüzey sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, İstanbul.

Dudasova, D., Simon, S., Hemmingsen, P. V., and Sjöblom, J. (2008). Study of asphaltene adsorption onto different minerals and clays Part 1. Experimental adsorption with UV depletion detection. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317, 1–9.

Durmuş, A. (2006). *Poliolenin Nanokompozitlerin Hazırlanması*. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Erbil, H. Y. (2006). *Solid and liquid interfaces*. Gebze: Balckwell Publishing.

Erbil, H.Y., Demirel, A.L., Avcı, Y., and Mert, O. (2003). Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface, *Science*, 299, 1377–1380

Feng, L., Li, S. H., Li, Y. S., Li, H. J., Zhang, L. J., J. Zhai, Y. L., Song, B. Q., Liu, L. Jiang., and Zhu, D. B. (2002). Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial, *Advanced Materials*, 14, 1857.

Grim, R. E. (1969). *Clay mineralogy*, 2nd ed. New York. McGrawHill.

Gürses, A. Bayrakçeken, S. (1996). *Deneyisel Fizikokimya*, Atatürk Üniversitesi Yayın No: 807, Erzurum, 59-65.

Gürses, A., Bayrakçeken, S., Doymuş, K ve Gulaboğlu, M. S. (1995). Adsorption of CTAB at lignite-aqueous solution interface. *Fuel Processing Technology*, 45 ( 2), 75-84.

Gürses, A., Karaca, S., Acikyildiz, M., and Ejder (Korucu), M. (2009). Thermodynamics and mechanism of cetyltrimethylammonium adsorption onto clayey soil from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 147, 194–201

Gürses, A., Karaca, S., Doğar, Ç., Bayrak, R., Açıkıldız, M., and Yalçın, M. (2004). Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269 (2), 310-314.

Gürses, A., Karaca, S., Doğar, Ç., Bayrak, R., Açıkıldız, M., and Yalçın, M. (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. Journal of adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, 131(1-3), 217-228.

Gürses, A., Yalçın, M., Sozbilir, M., and Doğar, C. (2003). The investigation of adsorption ther-modynamics and mechanism of a cationic surfactant, CTAB, onto powdered active carbon, *Fuel Process Technol*, 8, 57–66.

Gurses, A., Yolcu, H., Karaca S., and Açıkıldız, M. (2008-October). *Method for preparing hydrophobic clay surfaces and its characterization*. XXII National Chemistry Conference. Magusa/ Kıbrıs T.C. 216

Hongping, H., Qin, Z., Ray, L. F., Barry, J. W., Loc, V. D., and Theo, J. K. (2007). X- ray photoelectron spectroscopy study of HDTMAB distribution within organo-clays. *Spectrochimica Acta Part A*. 66, 1180-1188.

Jaynes, W.F., and Boyd, S.A. (1991). Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays and Clay Minerals*, 39, 428–436.

Karaca, S., Gurses, A., Ejder, M., and Acikyildiz, M. (2004). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. *Journal of Colloid Interface Science*, 277, 257–263.

Kawabata, N., Sumiyoshi, K., and Tanaka, M. (1990). Selective adsorption of cationic surfactants on crosslinked poly (p-hydroxystyrene), *Indian Engineering Chemistry Research*, 29, 1889–1893.

Kelly, E. G., and Spottiswood, D. J. (1982). Introduction to mineral Processing. Wiley, 95p New York.

Lagally, G. (1994). *Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals, Layer charge determination alkylammonium ions*, The Clay Mineral Society, J. R. Walker, editor, vol Boulder, 6.

- Levine, I. M. (1988). *Physical Chemistry 3th. Edition*. Mc Graw-Hill. Inc, 364-379, U. S. A.
- Liu, X. Y., Zhang, C. C., and Han, Y. C. (2004). Low-density polyethylene superhydrophobic surface by control of its crystallization behavior. *Macromolecules Rapid Communication*, 25, 1606–10.
- Lizhung, R. Z., Jianxi, Z., and Liheng, X. (2008). Structure of surfactant–clay complexes and their sorptive characteristics toward HOCs, *Separation and Purification Technology*, SEPPUR-9233. 7.
- Makuloğulları, M. (2009). *Poliindol/polietilen Kompozitin Elektroeolojik Özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Önalp, A. (2002). *Geoteknik Bilgisi I Çözümlü Problemlerle Zeminler ve Mekanığı*, İstanbul: Birsen Yayınevi
- Öner, D., and McCarthy, T. J. (2000). Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability, *Langmuir*, 16, 7777.
- Parkin, P and Palgra, R. G. (2005). Self-cleaning coatings, *Journals of Material Chemistry*, 15, 1689
- Rhodas, M.J. (1978). *Cation exchange capacity. Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties*, 2<sup>nd</sup> Ed: A. L. Page. Soil Science Society of America Inc., Madison, Wisconsin, 149-157.
- Rosen, M.J. (1975). Relationship of structure to properties in surfactants. Adsorption at the Solid-liquid interface from aqueous Solution, *Journal of American Oil Chemistry Society*, 52 431.
- Rosen, M. J. (1978). *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, Interscience publication, 304p, New York, USA.
- Sarıkaya, Y. (1993). *Yüzey Kimyası ve Kolloitler*, Fizikokimya, I. Baskı, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 633-650.
- Şener, F. (2009). *Metalosen Poliolefinlerle Polimer Nanokompozit Eldesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Shah, D.B. (1994). Fundamental of Adsorption. *Chemical Engineering Education*, Fall, 250-253.
- Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Newton, M. I., Chabrol, G., and Perry, C. C.(2004). Dual-scale roughness produces unusually water-repellent surfaces. *Advanced Materials*, 16, 1929.
- Sözbilir, M. (1997). *Yüzey Aktif Maddelerin Aktif Karbon Yüzeyindeki Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, 9-10, Erzurum.
- Sun, T. L., Feng, L., Gao, X. F., and Jiang, L. (2005). Bioinspired surfaces with special wettability. *Account of Chemical Research*, 38, 644.
- Toprakezer, F. (2009). *Nanokompozit Sentezinde Kullanılacak Na-Bentonit Kilinin Saflaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.



Uğurlu, M. (2002). *Kağıt Endüstri Atık Sularının Adsorpsiyon ve Elektrokimyasal metotlarla Arıtılması*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., and Watanabe, T. (1998). Photogeneration of highly amphiphilic TiO<sub>2</sub> surfaces, *Advanced Materials*, 10, 135.

Yıldız, Y. Ş. (1998). *Endüstriyel Atık Sulardan MF- PAC Projesi ile Fenol Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Yolcu, H., Gurses., and Açıkıldız, M. (2010- June). *Fabrication of hydrophobic clay with long chain Hydrocarbon*. 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference. İzmir.

Yuan, Z., Chen, H., Zhang, J., Zhao, D., Liu, Yuejun., Xiaoyuan, Z., Li, Song., Shi, P., Tang, J., and Chen, X. (2008). Preparation and characterization of self-cleaning stable superhydrophobic linear low-density polyethylene. *Science Technology Advanced Materials*, 9, 045007 (5pp)

## ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Bayburt'da doğdu. İlköğrenimini Bayburt, orta öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 2004 yılında Atatürk üniversitesi OFMA Kimya Öğretmenliği Bölümünün den mezun oldu. 2005 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü bünyesinde başlamış olduğu doktora öğrenimine 2011 yılından itibaren Atatürk Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü Kimya Eğitimi Bilim Dalında devam etti. 2004-2005 Kafkas Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi bölümünde 2005-2011 yıllarında ise Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmıştır.