

**T.C.  
HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MALEİK ANHİDRİT- AKRİLİK ASİT KOPOLİMERİ  
İLE SERAMİK KOMPOZİTİNİN HAZIRLANMASI VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Semin BAYRAK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Satılmış BASAN**

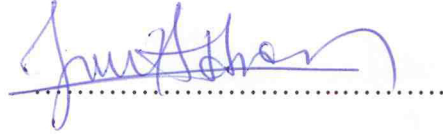
**OCAK 2012  
ÇORUM**

Semin Bayrak tarafından hazırlanan "Maleik Anhidrit-Akrilik Asit Kopolimeri ile Seramik Kompozitinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu" adlı tez çalışması 17/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Satılmış BASAN



Doç. Dr. Uğur Adnan SEVİL



Yard. Doç. Dr. Naki ÇOLAK



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/01/2012 tarih ve 2012/03.. sayılı kararı ile Semin Bayrak'ın Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



Doç. Dr. Ali KILIÇASLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BEYANI**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Semin BAYRAK

# MALEİK ANHİDRİT- AKRİLİK ASİT KOPOLİMERİ İLE SERAMİK KOMPOZİTİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Semin BAYRAK

HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2012

## ÖZET

Günümüz koşullarında malzeme sektöründeki ihtiyaçların artması, daha ucuz ve dayanıklı malzemelere olan ilginin artmasına neden olmuştur. Bu nedenle özellikle son yıllarda kompozit malzeme alanında çalışma eğilimleri artmıştır.

Temel olarak kompozit malzeme oluşturmanın amacı, malzemelerin zayıf yönlerinin düzeltilmesi ve onlara daha üstün özellikler kazandırılmasıdır. Kompozit malzemeler, çoğunlukla ileri teknoloji ve bilgi ürünü, katma değeri yüksek ve endüstriyel açıdan önemli malzemelerdir. Kompozit malzemelerde farklı matrisler kullanılmasına rağmen yaklaşık % 90'ı polimer malzemelerden oluşmaktadır. Polimerlerin kullanım alanlarının çeşitlenerek artması, kullanımlarının gerektirdiği mekanik, ısıl ve elektriksel özellikleri sağlayan polimerlerin geliştirilmesi ya da malzemelerin polimer katkı maddeleri ile istenilen özelliklere getirilmesi önem kazanmış ve bu yönde yapılan çalışmalar artmıştır.

Bu çalışmada vitrifiye seramik üretimi sırasında şekillendirme ve pişirme işlemleri sırasında meydana gelen olumsuzlukların önlenmesi için uygun polimerin bulunması amaçlanmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda altı farklı kopolimer sentezlenmiş ve maleik anhidrit-akrilik asit (MA-AA) kopolimeri çalışmamız için uygun bulunmuştur. Kopolimerin karakterizasyonu için FT-IR, GPC, TGA analizleri yapılmıştır. Kopolimer katılan örneklerin TGA, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Ayrıca numunelerin kuru dayanımları, pişme dayanımları ve pişme deformasyonlarındaki değişimler incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Seramik, poli (MA-co-AA), XRD, SEM, kopolimer, maleik anhidrit, akrilik asit.

**PREPARATION OF CERAMIC COMPOSITE WITH MALEIC  
ANHYDRIDE- ACRYLIC ACID COPOLYMER AND  
CHARACTERIZATION**

Semin BAYRAK

HITIT UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2012

**ABSTRACT**

Today material sector needs increase, less expensive and durable material that has been caused by multiplying the interest. For this reason, especially in recent years there has been significant progress in the field of composite materials.

The purpose of creating a composite material as the basis for fixing the weak aspects of the materials, and yet more great features to them. Composite materials for the most part, advanced technology and high value added information products, and industrial aspects of important materials. Despite the use of composite materials with different matrices, approximately 90% of polymer materials. Increased use of polymers, which are required by mechanical, thermal and electrical properties, or the development of polymer additives with the desired characteristics of the materials to be made in this direction have increased in importance and studies.

In this work, vitrified ceramics during cooking and shaping during the production of the negativity is intended to be appropriate to limit in available polymer. In this aim, six different copolymers was synthesized. Maleic anhydride-acrylic acid (MA-AA) copolymer was approved for study. The copolymer was characterized with FT-IR, TGA and GPC analyses. The specimens was analyzed TGA, XRD and SEM. In addition, the clearance their dry and cooking strength and their cooking deformation changes.

Key words: Ceramic, poly (MA-co-AA), XRD, SEM, copolymer, maleic anhydride, acrylic acid.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve tez çalışmalarımı yönlendiren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Satılmış BASAN'a teşekkür ederim. Çalışmam süresince gerekli olan seramik çamurunun temininde ve ihtiyaç duyulan bazı analizlerin gerçekleştirilmesinde katkı sağlayan Ece Banyo Gereçleri A.Ş.'ye ve Sayın Mustafa YAMAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışması süresince benden her türlü desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Araş. Gör. Fatma ŞAHİN, Araş. Gör. Filiz BEKTAŞ ve Uzm. Bengi ÖZKAHRAMAN'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve benden hiçbir konuda desteğini esirgemeyen sevgili eşim Yasin BAYRAK'a ayrıca çok teşekkür ederim.

Hitit Üniversitesi BAP birimine, MUH.01.10.02 numaralı projeye katkılarından dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|   | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| ÖZET.....   | i               |
| ABSTRACT .....  | iii             |
| TEŞEKKÜR .....  | iv              |
| İÇİNDEKİLER.....  | v               |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                     | viii            |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                       | ix              |
| RESİMLER DİZİNİ.....  | xi              |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                | xii             |
| 1. GİRİŞ .....  | 1               |
| 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI .....            | 3               |
| 2.1. Kompozit Malzemeler .....                              | 3               |
| 2.1.1. Kompozit malzemelerin kullanım alanları.....         | 4               |
| 2.1.2. Kompozit malzemelerin avantaj ve dezavantajları..... | 5               |
| 2.1.3. Kompozit malzemelerin yapısı .....                   | 7               |
| 2.1.3.1. Matris elemanı .....                               | 7               |
| 2.1.3.2. Takviye elemanı .....                              | 10              |
| 2.1.3.3. Katkı maddeleri .....                              | 11              |
| 2.1.4. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması.....         | 11              |
| 2.1.4.1. Yapılarını oluşturan malzemelere göre .....        | 12              |
| 2.1.4.2. Yapı bileşenlerinin şekline göre .....             | 14              |
| 2.2. Seramik Malzemeler .....                               | 18              |
| 2.2.1. Vitrifiye seramikler .....                           | 18              |
| 2.2.2. Seramik hammaddeleri.....                            | 19              |
| 2.2.2.1. Kil ve kaolen grubu hammaddeler .....              | 20              |



|  |    |
|--|----|
| 2.2.2.2. Kuvars grubu hammaddeler.....   | 21 |
| 2.2.2.3. Feldspat grubu hammaddeler.....                                       | 22 |
| 2.2.3. Vitrikiye seramiklerin üretim süreci .....                              | 23 |
| 2.2.3.1. Çamur hazırlama ve şekillendirme.....                                 | 24 |
| 2.2.3.2. Fırınlama süreci ve tepkimeleri .....                                 | 25 |
| 2.3. Polimerler .....  | 32 |
| 2.3.1. Polimerlerle ilgili temel kavramlar.....                                | 32 |
| 2.3.2. Zincir (katılma) polimerleşmesi .....                                   | 36 |
| 2.3.2.1. Serbest radikal zincir polimerleşmesi .....                           | 40 |
| 2.3.3. Basamaklı polimerleşme (Kondenzasyon polimerleşmesi) .....              | 42 |
| 2.3.4. Kopolimerleşme.....   | 43 |
| 2.3.4.1. Serbest radikal zincir kopolimerleşmesi .....                         | 44 |
| 2.3.4.2. İyonik kopolimerleşme .....   | 49 |
| 2.3.4.3. Basamaklı kopolimerleşme.....   | 49 |
| 2.3.4.4. Blok ve aş kopolimerleşmesi.....                                      | 50 |
| 2.3.5. Polimerlerin ortalama mol kütleleri.....                                | 51 |
| 2.3.6. Polimerlerin çözünürlüğü.....   | 54 |
| 3. KULLANILAN MALZEME VE YÖNTEM.....   | 57 |
| 3.1. Kullanılan Malzemelerin Özellikleri .....                                 | 57 |
| 3.1.1. MA-AA kopolimerinin sentezinde kullanılan malzemeler .....              | 57 |
| 3.1.2. Seramik-polimer örneklerinin hazırlanması için kullanılan malzemeler .  | 61 |
| 3.2. Deneysel Yöntem.....  | 61 |
| 3.2.1. MA-AA kopolimerinin sentezlenmesi .....                                 | 61 |
| 3.3. Sentezlenen Kopolimerin Analizleri.....                                   | 65 |
| 3.3.1. FT-IR spektroskopisi (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi)..... | 65 |
| 3.3.2. TGA (Termogravimetrik analiz) .....                                     | 66 |
| 3.3.3. GPC (Jel geçirgenlik kromatografisi).....                               | 66 |

|  |    |
|--|----|
| 3.3.4. XRD (X-ışını kırınım difraktometresi) .....                           | 67 |
| 3.3.5. SEM (Taramalı elektron mikroskopisi) .....                            | 67 |
| 3.4. Hazırlanan Seramik-Polimer Kompozit Örneklerinin Analizleri .....       | 67 |
| 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....                                      | 70 |
| 4.1. MA-AA Kopolimerinin FT-IR Spektrumu .....                               | 70 |
| 4.2. TGA Eğrileri .....  | 71 |
| 4.3. GPC Sonuçları.....  | 72 |
| 4.4. Seramik Örneklerin Döküm Hızı ve Dayanım Sonuçları .....                | 73 |
| 4.5. XRD Analiz Sonuçları.....   | 77 |
| 4.6. SEM Analiz Sonuçları .....  | 82 |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....  | 84 |
| 6. KAYNAKLAR.....  | 87 |
| EK-1 .....   | 90 |
| Çalışma kapsamında sentezlenmiş olan kopolimerlerin FT-IR spektrumları ..... | 90 |
| A. Sentezlenen MA-St kopolimerinin FT-IR spektrumu .....                     | 90 |
| B. Sentezlenen MMA-VA kopolimerinin FT-IR spektrumu .....                    | 90 |
| C. Sentezlenen MA-AA-St terpolimerinin FT-IR spektrumu .....                 | 91 |
| D. Sentezlenen MA-VA kopolimerinin FT-IR spektrumu .....                     | 91 |
| E. Sentezlenen MAA-VA kopolimerinin FT-IR spektrumu .....                    | 92 |
| ÖZGEÇMİŞ .....   | 93 |

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

| <b><u>Çizelge</u></b>   | <b><u>Sayfa No</u></b> |
|---|------------------------|
| Çizelge 2.1. Başlıca seramik ürünlerin bağlanma sistemleri.....   | 26                     |
| Çizelge 2.2. Polimerlerin mol kütlelerini belirlemede kullanılan yöntemlerle elde edilecek mol kütlesi türleri .....  | 51                     |
| Çizelge 3.1. Hazırlanan örnekler .....  | 61                     |
| Çizelge 4.1. MA-AA kopolimerinin GPC ile bulunan ortalama mol kütleleri .....   | 72                     |
| Çizelge 4.2. MA-AA kopolimeri katılan seramik çamurlarının litre ağırlıkları, viskozite ve tiksotropi değerleri ..... | 73                     |
| Çizelge 4.3. MA-AA kopolimeri eklenen seramik çamuru için kalınlık alma değerleri.....                                | 74                     |
| Çizelge 4.4. MA-AA kopolimeri eklenmiş seramik çamurlarının döküm hızları.....  | 75                     |
| Çizelge 4.5. MA-AA kopolimeri eklenmiş ve eklenmemiş seramik çamurlarının kuru dayanım değerleri.....                 | 75                     |
| Çizelge 4.6. MA-AA kopolimeri eklenmiş ve eklenmemiş seramik çamurlarının pişme dayanım değerleri .....               | 76                     |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Şekil</u>   | <u>Sayfa No</u> |
|--|-----------------|
| Şekil 2.1. Kompozit malzemelerin takviye elemanının şekline göre sınıflandırılması .....   | 16              |
| Şekil 2.2. Vitrifiye seramik üretim süreci .....   | 23              |
| Şekil 2.3. Seramik çamurunun kalıplara dökülmesi.....  | 25              |
| Şekil 2.4. Pişme sırasında porselende oluşan değişimler .....  | 28              |
| Şekil 2.5. (a) Temas halindeki komşu parçacıklar, (b) Gaz faz malzeme taşınması ile boyun oluşumu, (c) Gaz faz taşınımının tamamlanması: Parçacık büyür, gözeneklerin şekli değişir, büzülme olmaz ..... | 29              |
| Şekil 2.6. (a) Temas halindeki komşu tanecikler, (b) Difüzyon ile boyun oluşumu, (c) Taneciklerin merkezleri arasındaki mesafe azalarak, gözeneklerin küçülmesi .....                                    | 29              |
| Şekil 2.7. Monomer moleküllerinin polimerleşmesi .....   | 33              |
| Şekil 2.8. Yan-dallanmış polietilen .....  | 34              |
| Şekil 2.9. Sıvı durumdaki çapraz bağlı polietilenin moleküler yapısı .....   | 35              |
| Şekil 2.10. Polietilenin etilenden şekil olarak sentezi .....  | 36              |
| Şekil 2.11. Polietilen molekülünün büyüme basamağı .....   | 38              |
| Şekil 2.12. Serbest radikal polimerleşmesi ile polietilen molekülünün sentezinde bir basamak .....   | 38              |
| Şekil 2.13. Polietilenin zincir polimerleşme tepkimesindeki sonlanma basamağı ....   | 39              |
| Şekil 2.14. Polietilendeki yan dalların back-biting ile oluşması .....   | 39              |
| Şekil 2.15. Ziegler-Natta katalizörü ile polimerleşme. Monomerler katalizörün yüzeyine difüzlenir ve yüzeydeki büyüme noktalarına göç eder .....   | 40              |
| Şekil 2.16. Nylon 6.6.'nın basamaklı polimerleşme ile elde edilmesi .....  | 42              |
| Şekil 2.17. Polyesterin basamaklı polimerleşme ile elde edilmesi .....   | 43              |
| Şekil 2.18. Blok ve aşırı kopolimer yapıları.....  | 44              |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 2.19. Stirenin metil metakrilat ile kopolimerleşmesinde radikal oluşumu.....                                       | 44 |
| Şekil 2.20. Adipik asit, süksinik asit ve etilen glikolün basamaklı kopolimerleşmesi .....                               | 50 |
| Şekil 3.1. Maleik anhidritin kimyasal yapısı .....   | 58 |
| Şekil 3.2. Akrilik asitin kimyasal yapısı .....  | 60 |
| Şekil 3.3. Benzoil peroksitin kimyasal yapısı.....   | 60 |
| Şekil 3.4. Benzoil peroksitin ısısal bozunma tepkimesi .....   | 60 |
| Şekil 3.5. MA-AA kopolimerinin kimyasal yapısı .....   | 63 |
| Şekil 4.1. MA-AA kopolimerinin FT-IR spektrumu .....   | 70 |
| Şekil 4.2. MA-AA kopolimerinin TGA eğrisi.....   | 71 |
| Şekil 4.3. S3 örneğinin TGA grafiği .....  | 71 |
| Şekil 4.4. MA-AA kopolimeri katılan seramik çamurlarının döküm hızı grafiği... 74  |    |
| Şekil 4.5. MA-AA kopolimeri eklenmiş ve eklenmemiş seramik çamurlarının kuru dayanım değerlerinin değişim grafiği .....  | 76 |
| Şekil 4.6. MA-AA kopolimeri eklenmiş ve eklenmemiş seramik çamurlarının pişme dayanım değerlerinin değişim grafiği ..... | 77 |
| Şekil 4.7. SP örneği XRD spektrumu.....  | 78 |
| Şekil 4.8. S <sub>0</sub> örneği XRD spektrumu .....   | 79 |
| Şekil 4.9. S <sub>1</sub> örneği XRD spektrumu .....   | 80 |
| Şekil 4.10. S <sub>3</sub> örneği XRD spektrumu .....  | 80 |
| Şekil 4.11. S <sub>5</sub> örneği XRD spektrumu .....  | 81 |

## RESİMLER DİZİNİ

| <u>Resim</u>  | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| Resim 2.1. (a) Pişirme işlemi yapılmamış porselen, (b) Pişirme işlemi sonrası porselen yapı.....  | 27              |
| Resim 3.1. MA-AA kopolimerinin sentezlendiği deney düzeneği .....   | 62              |
| Resim 3.2. MA-AA kopolimeri .....   | 63              |
| Resim 3.3. Kopolimer katılan döküm çamuru örnekleri.....  | 64              |
| Resim 3.4. (a)Seramik çamurlarının kuru dayanımları için kullanılan kalıplar, (b)Kalıba çamurun dökülmesi, (c) Kalıplardan çıkarılan örnekler.....  | 64              |
| Resim 3.5. Seramik çamurunun döküm hızının belirlendiği kalıp.....  | 65              |
| Resim 3.6. Nicolet 6700 FT-IR cihazı .....  | 66              |
| Resim 3.7. Brookfield DV-II Pro Viskometre.....   | 68              |
| Resim 3.8. Kuru dayanım test cihazı .....   | 68              |
| Resim 3.9. Pişme deformasyonu için kullanılan rulo fırın .....  | 69              |
| Resim 3.10. Pişme deformasyonuna uğramamış örnekler .....   | 69              |
| Resim 3.11. Pişme deformasyonuna uğramış örnekler .....   | 69              |
| Resim 4.1. Kopolimer katılmış ve katılmamış örneklerin SEM görüntüleri (a) S <sub>0</sub> örneği, (b) S <sub>1</sub> örneği, (c) S <sub>2</sub> örneği, (d) S <sub>3</sub> örneği, (e) S <sub>4</sub> örneği, (f) S <sub>5</sub> örneği ..... | 82              |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| <b>Simge</b>       | <b>Açıklama</b>                             |
|--------------------|---|
| <b>cp</b>          | Santipoise                                  |
| <b>mm</b>          | Milimetre                                   |
| <b>dk</b>          | Dakika                                      |
| <b>g</b>           | Gram  |
| <b>L</b>           | Litre                                       |
| <b>cm</b>          | Santimetre                                  |
| <b>N</b>           | Newton                                      |
| <b>mL</b>          | Mililitre                                   |
| <b>rpm</b>         | Revolutions per minute                      |
| <b>kV</b>          | Kilovolt                                    |
| <b>mA</b>          | Miliamper                                   |
| <b>Kısaltmalar</b> | <b>Açıklama</b>                             |
| <b>MA</b>          | Maleik anhidrit                             |
| <b>AA</b>          | Akrilik asit                                |
| <b>VA</b>          | Vinil asetat                                |
| <b>MMA</b>         | Metil metakrilat                            |
| <b>MAA</b>         | Metakrilik asit                             |
| <b>FT-IR</b>       | Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi |
| <b>TGA</b>         | Termogravimetrik analiz                     |
| <b>GPC</b>         | Jel geçirgenlik kromatografisi              |
| <b>St</b>          | Stiren                                      |
| <b>ABS</b>         | Akrilonitril bütadien stiren                |
| <b>UV</b>          | Ultraviyole                                 |
| <b>XRD</b>         | X- Işını Kırınım                            |
| <b>SEM</b>         | Taramalı Elektron Mikroskopisi              |

## 1. GİRİŞ

Seramik insanlığın kullandığı en eski kompozit malzemelerden biridir. Geleneksel seramik malzemeler üç temel bileşen içerir. Bu bileşenler kil (kaolen), silika (saf kum) ve feldspattır. Seramik malzemelerin hammaddelerinin kolay ulaşılabilir ve bol olması, kolay işlenebilme özellikleri, üretim sürecinin basit olması, nispeten düşük maliyetleri ve kullanma rahatlığı gibi nedenler ile sertliği, ısıya dayanıklı olmaları da seramik malzemelerin kullanım alanlarını büyük ölçüde önemli kılmaktadır. Seramik sektöründe üretim genelde geleneksel yöntemlerle sürdürülmekte ve üreticiler üretim prosesi ya da girdiler üzerinde herhangi bir değişiklik yapmaktan çekinmektedirler. Bunun nedeni olarak, seramik üretim sürecinde meydana gelen malzeme değişim sürecinin karmaşık olması ve yapılacak değişikliklerin ve eklenecek yeni malzemelerin yapıya etkilerinin bilinmemesi gösterilebilir.

Son yıllarda polimerlerin çeşitli malzemelerle birleştirilerek bu malzemelerin özelliklerini geliştirmek için yapılan çalışmalar hız kazanmışlardır. Polimerlerin hafif, ucuz, kolay şekillendirilebilir, değişik amaçlar için kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddeler olması nedeniyle makine, tekstil, kimya gibi hemen hemen her alanda çalışanların dikkatini çeken malzemelerdir. Özellikle kompozit malzemelerin kullanım alanlarının hızla artması, malzemedeki istenen özellikleri sağlamaları ve düşük maliyetleri nedeniyle polimerler bu alanda dikkat çekmektedirler.

Hemen hemen her alanda kullanılan polimerler polielektrolitlerin katkı olarak kullanımı ile seramik sektöründe de yer almışlardır. Ancak bu alandaki çalışmalar yeni olduğundan katkı olarak kullanılacak polimerlerin seçimi, iyileştirilmesi istenen özelliğe göre dikkatle belirlenmelidir.

Yapılan çalışmada amaç, vitrifiye seramik sektöründe kullanılan seramik çamuruna uygun polimer ilavesiyle seramik çamurunun döküm ile şekillendirilmesi ve pişirilmesi sırasında oluşan olumsuzlukların ortadan kaldırılması, şekillendirmenin daha kolay hale getirilmesi ve seramik çamurunun dayanımının artırılmasıdır.



Bu amaçla öncelikle seramik çamuru içerisine seçilen monomerler aynı anda katılarak yerinde (in-situ) polimerleşme denenmiş, ancak seramik çamurunun içinde monomer ve başlatıcının, yoğun karıştırma yapılması durumunda bile, istenen şekilde bir araya gelmediği görülmüştür. Bu nedenle polimerleşmenin zorlaştığı, seramik çamuru örneklerinin kalıplanma özelliklerinin azaldığı ve kuruma sırasında çatlama oluştuğu görülmüştür. Bu olumsuzluklar nedeniyle, daha sonra yapılan çalışmada polimerler ayrı olarak sentezlenmiş, belirli oranlarda hazırlanan sulu çözeltileri çamur içine katılmıştır. Yapılan denemeler sonucu seramik çamuruna nispeten daha iyi uyum sağlayan MA-AA kopolimeri katkı olarak seçilmiştir. Kopolimerin GPC, XRD, TGA ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Hazırlanan numunelerin XRD analizleri yapılmış, SEM resimleri çekilmiştir ve en iyi sonucun elde edildiği örneğin TGA analizi yapılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Kompozit Malzemeler

Günlük hayatımızda kullandığımız kauçuk, yün, ipek gibi pek çok malzeme doğal malzemelerdir. Bitki ve hayvanlardan doğal yollarla üretilen bu malzemeler çok çeşitli ancak sınırlıdır. Bu malzemeler doğal oldukları için insan ve çevre sağlığına uygun malzemelerdir, ancak bulunmaları nispeten zor ve işlenmeleri pahalı olduğu için yaygın olarak kullanılamamaktadırlar. Bu nedenle, son yıllarda bu malzemelere alternatif olarak daha iyi özelliklere sahip ve ucuz olan malzeme araştırmaları hız kazanmıştır. Bu araştırmalar sonucunda da geliştirilen, özellikle polimer kompozit malzemeler, polietilen poşet ve bardaklardan lastiklere, sporcu malzemelerinden diş dolgularına, giydiğimiz ayakkabılardan giysilerimize kadar, birçok alanda kullanılır hale gelmişlerdir.

Bu konuda çalışmalar yapan bilim adamları, kullanım alanlarını yaygınlaştırmak ve malzemelerin özelliklerini daha da iyileştirmek için polimerler ya da kopolimerler sentezleyerek bunları katkı olarak kullanmışlardır.

Birden fazla sayıda aynı ya da farklı kimyasal özellikteki, birbiri içinde pratik olarak çözünmeyen malzemelerin, sahip oldukları özelliklerini daha iyi bir hale getirmek ya da onlara yeni ve daha iyi özellikler kazandırmak amacı ile makro seviyede birleştirilmeleri sonucunda oluşan malzemelere kompozit malzeme denir (ÇELİK, 2007; Aricasoy, 2006).

Kompozit malzemelerin yapı bileşenlerinin makroskobik olarak ayırt edilmesi mümkündür. Kompozit malzemeler ile yapılarında birden fazla sayıda fazın yer aldığı klasik alaşımların farkı, alaşımların makro ölçüde homojen olmalarına rağmen mikro ölçüde heterojen olmalarından kaynaklanır.

Temel olarak kompozit malzeme oluşturmanın amacı, malzemelerin zayıf yönlerinin düzeltilmesi ve onlara daha üstün özellikler kazandırılmasıdır. Kompozit malzemeler çoğunlukla ileri teknoloji ve bilgi ürünü, katma değeri yüksek ve endüstriyel açıdan önemli malzemelerdir.

Malzeme teknolojisinde 1970'li yılların sonlarında başlayan hızlı gelişmeler sonucunda, daha üstün özelliklere sahip yeni malzemeler mühendislik uygulamalarında ve yeni sistemlerin tasarımında yaygın olarak kullanılmaya başlamışlardır. Kompozit malzemeler günümüzde, ekonomik, yüksek dayanımlı ve hafif olmaları nedeniyle çeşitli sanayi alanlarında vazgeçilmez olmuşlardır.

Kompozitlere en basit örnek olarak yapı sektöründe kullanılan çelik malzemeler ile desteklenen ve çimento ve kumdan meydana gelen beton verilebilir. Bir diğer tanınmış kompozit malzeme çamur ve samanın karıştırılması ile oluşturulan ve kerpiç olarak bilinen en eski yapı malzemesidir ve halen Türkiye'de kırsal kesimde kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan polimer matrisli bir kompozit de anorganik ve fiberglas, karbon ve aramid gibi organik elyafların kullanıldığı fiberglas kompozit malzemelerdir (Aricasoy, 2006).

### **2.1.1. Kompozit malzemelerin kullanım alanları**

Kompozit malzemelerin kullanım alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. Sanayide kullanılan geleneksel malzemelerin (örneğin, çelik, metaller, beton, plastikler, klasik seramikler) yeni üretim, süreç denetim ve geri kazanım teknolojileriyle işlenmesi, maliyetlerinin düşürülmesi, işlevselliklerinin ve katma değerlerinin artırılması amacıyla, bu malzemelerden kompozit malzemeler üretilebilir. Ayrıca, kompozit malzeme oluşturulması ile bu geleneksel malzemeler ileri teknoloji uygulamalarıyla bütünleştirilerek, yeni malzeme sistemlerine uyumlu olarak performansları artırılabilir.

2. Kompozit malzemeler, katma değeri yüksek, yeni ve gelişmiş özelliklere sahip, yüksek performanslı ve karmaşık işlevleri yerine getirebilecek "İleri Malzeme" uygulamalarında kullanılabilirler. Buna uygun olarak kompozit malzemeler için, ileri üretim ve süreç denetim teknolojilerinin uygulanması (örnek olarak "near – net shape" süreçler, kaplama teknikleri, toz metalürjisi, yeni ısıl işlem teknikleri) gereklidir.

3. Kompozit malzemeler alanında, henüz endüstriyel anlamda kullanıma geçmemiş, ancak bilimsel çalışmaların sonuçları ışığında yüksek potansiyele sahip, gelecekte teknolojik olarak önemli gelişmeler yaptırabilecek uzun dönemli çalışmalar yapılmaktadır. Örnek olarak Karbon-60, düşük basınç, düşük sıcaklık elmas kaplamalar, intermetalikler, karbonitrür (CN) sentezi, süper iletkenler, biyomimik malzemeler, nanoparçacık malzemeler, ultra-saf malzemeler verilebilir.

### **2.1.2. Kompozit malzemelerin avantaj ve dezavantajları**

Kompozit malzemelerin diğer malzemelerden daha fazla önem kazanmasının nedeni, değişik uygulamalarda, belirgin olarak mekanik özelliklerinin (çekme, eğilme, basma dayanımı, sertlik, tokluk v.b.), fiziksel özelliklerinin (elektriksel iletkenlik, magnetik özellikler v.b.) ve kimyasal özelliklerinin (kararlılık, korozyon direnci v.b.) diğer malzemelerden daha iyi olmasıdır. Özellikle, belirli bir özellikte malzeme seçimi ve tasarımıda önem kazanan bu özelliklerinin yanında, malzemenin birim maliyeti, ihtiyaç duyulan malzemenin miktarı, kolay bulunabilirlik, işlenebilme ve şekillendirebilme gibi özellikler de malzeme seçiminde önem taşır. Uygulama sırasında kullanılan malzemenin uygun olan özelliklerinin en üstün olması istenir.

Kompozit malzemelerin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Akma dayanımı,
- Rijitlik (elastisite modülü),
- Kırılma tokluğu (çatlak yayılmasına karşı dayanma direnci),
- Yoğunluk (birim hacim kütlesi),
- Yüksek dayanım: Kompozit malzemelerin çekme, eğilme ve basma dayanımları birçok metal malzemeye göre çok daha yüksektir. Ayrıca şekillendirme özellikleri iyi olduğundan kalıplanma sırasında istenen yönde ve istenen bölgede dayanım verilebilir. Böylece daha hafif, daha dayanıklı ve ucuz ürünler elde edilebilir.
- Korozyon direnci: Kompozitler, hava etkilerinden, korozyondan ve çoğu kimyasal etkilerden zarar görmediklerinden kimyevi madde tankları, korozif malzemelerin taşındığı borular, tekne ve deniz araçları, jet ve uzay araçlarının yapımında güvenle kullanılmaktadır.

- Aşınma dayanımı: Kompozit malzemeler aşınma dirençlerinin yüksek olması nedeniyle motor aksamlarındaki parçalarda kullanılmaktadır.
- Estetiklik: Kompozit malzemelerin görünüşleri diğer malzemelere göre daha güzeldir.
- Hafiflik: Yapılarında bulunan polimer nedeniyle kompozit malzemeler diğer malzemelere oranla daha hafiftir. Bu nedenle, nakliye ve işçilik maliyetleri diğer malzemelerden daha ucuzdur.
- Yorulma ömürleri diğer malzemelere kıyasla daha uzundur.
- Kolay şekillendirilebilme: Büyük ve karmaşık parçalar, tek bir işlem uygulanarak tek parça halinde kalıplanabilir. Bu da malzeme ve işçilikten kazanç sağlar.
- Isıya ve ateşe dayanıklılık: Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşturulan kompozitlerin ısıya dayanıklılık özellikleri, yüksek sıcaklıklarda çalışılan koşullarda kullanılabilmelerine olanak sağlar. Hatta bu malzemelere uygun katkı maddelerinin eklenmesiyle bu özellik daha da artırılabilir.
- Ses yalıtımı.
- Titreşim sönmülendirme: Kompozit malzemelerin, elastik olmaları nedeniyle doğal bir titreşim sönmülendirme ve metallere göre daha fazla darbe şoklarını yutma özellikleri vardır. Bu özellikleri nedeniyle, kompozit malzemelerde çatlak yürümesi olayı da azdır.

Kompozit malzemelerin oluşturulma yönteminin mantığı nedeniyle, kompoziti oluşturan malzemelerin olumsuz özellikleri de malzemeyi etkiler. Örneğin, kompoziti oluşturan matris kırılabilir bir yapıda ise bu özellik oluşturulan kompozitin ısıya dayanımını etkileyecektir. Yani, bu malzeme çok yüksek sıcaklıklara dayanamayacaktır.

Görüldüğü gibi, kompozitlerin avantajlarının olması yanında bazı dezavantajları da vardır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

- Kompozit malzemeler içinde hava zerrecikleri bulunabilir. Bu da malzemenin yorulma özelliklerini olumsuz etkiler.
- Kompozit malzemeler, değişik doğrultularda, değişik özellikler gösterirler.

- Çekme, basma, kesme işlemleri uygulanan aynı kompozit numunelerin liflerinde açılma meydana geldiği için, kompozit malzemelerde hassas imalat yapılamaz.
- Eğer tasarım parametreleri iyi belirlenmezse, kompozit malzemeyi oluşturan bileşenler açısından yüksek bir imalat verimliliği elde edilemez.

Görüldüğü gibi kompozit malzemeler bazı dezavantajları olmasına rağmen, diğer malzemelere kıyasla birçok avantaja sahiptir. Bu avantajları nedeniyle, kompozitler birçok sanayi kolunda malzeme seçimi nedeniyle karşılaşılan sorunları çözümlenebilirler.

### **2.1.3. Kompozit malzemelerin yapısı**

Kompozitler genel olarak matris, takviye ve katkı elemanlarından oluşurlar. Bu malzemeler birbirlerinden farklı fiziksel özelliklere sahiptir ve bir araya getirilmeleri ile oluşan kompozit malzeme bu malzemelerden farklı ve daha üstün özelliklere kavuşur. Genel olarak, takviye malzemesi taşıyıcı görev üstlenir, etrafında bulunan matris faz ise onu destekler ve bir arada durmasını sağlar (Çelik, 2007; Aricasoy, 2006; Soy, 2009).

#### **2.1.3.1. Matris elemanı**

Kompozit malzemelerde matrisin üç görevi vardır. Bunlar, elyafları bir arada tutmak, yükü elyaflara dağıtmak ve elyafları çevresel etkilerden korumaktır. İyi bir matris malzemesi başlangıçta düşük viskoziteli, akışkan bir yapıda iken daha sonra elyafları sağlam ve uygun bir şekilde bütünleştirebilecek katı forma kolaylıkla geçebilmelidir. Matris malzeme, kompozit malzemeye yüksek dayanım ve yüksek sertlik sağlamalı ancak gevrek bir malzemenin sahip olduğu olumsuzluklardan dolayı performansı düşmemelidir. Bu özellikleri sağlayabilen matris malzemeleri, termoset veya termoplastik polimer malzeme olabilir.

#### **1. Termoset matrisler**

Termoset matrisler en çok kullanılan matris elemanlarıdır. Termoset plastikler sıvı halde bulunurlar, ısıtılarak ve kimyasal tepkimelerle sertleşir ve sağlamlaşırlar.

Ancak, termosetlerin polimerleşme sürecinin termoplastiklerden farklı olarak geri dönüşü yoktur. Termoset polimerler yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Çoğu termoset polimerler genelde sertleşmemeleri için soğuk bir ortamda korunmalıdırlar. Ayrıca termosetler kimyasal etkilere de dayanıklıdır. En çok kullanılanları polyesterlerdir. Bunun yanı sıra vinil ester/bisfenol, epoksi reçine ve fenolik reçineler de giderek yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Aşağıda en çok kullanılan termoset matrisler sıralanmıştır.

### *Polyester*

Denizcilik ve inşaat alanında yaygın olarak kullanım alanı bulmuş olan bir termoset polimerdir. Kompozit malzemelerde ortoftalik ve isoftalik olmak üzere iki türü kullanılmaktadır. Ortoftalik olan polyester isoftalige göre daha ekonomiktir. Buna karşın, isoftalik polyester suya dayanım gibi daha iyi özelliklere sahiptir. Polyesterler polimerleşmelerinin tamamlanması için katalizörlere ihtiyaç duyarlar. Polyesterlerin kolay kullanım, çok düşük maliyet gibi avantajlarının yanı sıra sertleşme sırasında yüksek oranda çekme, orta mekanik özelliklere sahip olma, kısa raf ömrü gibi dezavantajları vardır.

### *Epoksiler*

Havacılık, spor, ulaşım, askeri ve deniz araçları elemanları gibi yaygın kullanım alanına sahiptirler. İyi mekanik özelliklere sahip olma, suya dayanım, ıslakken 140°C, kuruyken 220°C 'ye kadar ısı dayanımı, sertleşme sırasında düşük oranda çekme avantajlarının yanı sıra, yüksek maliyet, cilde aşırı zararlı olma, doğru karışımın bulunma zorluğu gibi dezavantajları vardır.

### *Vinil ester*

Son derece yüksek kimyasal ve çevresel dayanım ve polyesterden daha yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Ancak aşırı stiren içerir, polyesterden daha pahalıdır, iyi özellikler için ikincil kür işlemi gerekir. Ayrıca sertleşme sırasında yüksek oranda çekme meydana gelir.

### *Bismaleimid (bmi)*

Uçak motorlarında ve yüksek ısıya maruz kalan parçalarda kullanılır. Son derece yüksek ısı dayanımına sahiptir (ıslakken 230°C, kuru halde 250°C). Çok yüksek maliyetlidir.

### *Fenolikler*

Yüksek sıcaklık dayanımına ihtiyaç duyulan yerlerde kullanılır. Kür işleminin buharlaşma özelliği nedeniyle hava boşlukları oluşabilir ve yüzey kalitesi düşer. Uçakların iç bölümlerinde, deniz araçlarının motorlarında ve demiryollarında kullanılır. Maliyeti düşüktür, ancak, yaş halde oldukça zararlıdır, oldukça kırılabilir bir yapıya sahiptir ve yüzey kalitesi düşüktür.

### *Silikon*

Yüksek ısı dayanımına sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda ürün özelliklerini korur.

### *Cynate esters*

Esas olarak uçak endüstrisinde kullanılır. Mükemmel yalıtıcılık özelliğine sahiptir. Yaş durumda 200 °C'ye kadar sıcaklığa dayanabilir.

## 2. Termoplastik matrisler

Termoplastik polimerlerde çeşitlilik çok fazla olmasına rağmen, bunların çok azı matris olarak kullanıma uygundur. Termoplastikler ısıtıldıklarında yumuşarlar ve soğudukları zaman tekrar sertleşirler. Termosetlere göre matris olarak kullanımları daha azdır ancak üstün kırılma tokluğu, hammaddenin raf ömrünün uzun olması, geri dönüşüme uygun olmaları ve sertleşme sürecinde organik çözücülere gerek duyulmamasından dolayı güvenli çalışma ortamı sağlamaları gibi avantajları bulunmaktadır. Termosetlerden farklı olarak işlem sonrası ısıtılarak yeniden şekillendirilebilir. Oda sıcaklığında katı halde bulunan termoplastikler ilave bir soğutma işlemine gerek duyulmadan depolanabilir. Termoplastikler yüksek sertlik ve çarpma dayanımı özelliğine de sahiptirler.



Termoplastiklerin kompozit malzemelerde matris olarak tercih edilmemelerinin başlıca nedenleri üretimindeki zorluklar ve maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Oda sıcaklığında işletme kaliteleri düşüktür, bu da üretimde zaman açısından kayıplara neden olabilir. Termoplastikleri şekillendirme sırasında bazı durumlarda ek olarak organik çözücü kullanımı gerekebilir. Bu da maliyetin artmasına ve çevresel tehlikelere yol açabilir. Termoplastikler 60 °C ile 245 °C arasında değişebilen sıcaklıklarda kullanım alanı bulabilirler.

Başlangıçta amorf yapılı reçineler olan polietersulfon (PES) ve polieterimid (PEI) matris olarak kullanılmaktaydı. Sonraki uygulamalarda çözücülere karşı direnç ve aşınma dayanımı özellikle havacılık sektöründe ihtiyaç duyulan özellikler olduğundan polietereterketon (PEEK) ve polifenilen sülfid (PPS) gibi yarı-kristal yapılı plastik malzemeler geliştirilmiştir. Diğer termoplastiklerden farklı olarak polimerleşmelerini kür aşamasında tamamlayan poliamidimid (PAI) ve poliimid (PI) gibi plastiklerde bu alanlarda kullanılmıştır. En yoğun çalışmalar ise poliakrilat (PA), polibütilen tereftalat/polietilen (PBT/PET) ve polipropilen (PP) gibi düşük sıcaklıklarda kullanılan polimerlerin üzerine yapılmıştır. Tüm bu polimerlerin haricinde akrilonitril bütadien stiren (ABS), stiren akrilonitril (SAN), stiren maleikanhidrit (SMA), polisülfon (PSU), polifenilen eter (PPE) gibi termoplastikler de yaygın olarak matris olarak kullanılır.

Termoplastik polimerler genelde malzemenin çekme ve eğilme dayanımlarının artırılması için kullanılırlar. Termoplastikler genelde yüksek performanslı malzemelerin ihtiyaç duyulduğu otomotiv ve uçak sanayisinde kullanılmaktadır. Çoğunlukla enjeksiyon ve ekstrüzyon kalıplama yöntemleri ile üretilirler. Ayrıca son yıllarda GMT (Glass Mat Reinforced Thermoplastics / Preslenebilir Takviyeli Termoplastik) yöntemi ile de üretilmeye başlamışlardır. Bu yöntemle hazırlanan takviyeli termoplastikler soğuk plakaların preslenebilmesi ve geri dönüşüm sürecine uygunluğundan dolayı özellikle otomotiv sektöründe tercih edilmektedirler.

### **2.1.3.2. Takviye elemanı**

Matris malzeme içinde yer alan takviye elemanı kompozit yapının dayanım özelliklerini güçlendiren elemanlarıdır. Günümüzde kompozit yapılarda yaygın

olarak kullanılan en önemli takviye malzemeleri sürekli elyaflardır. Düşük yoğunlukta, yüksek elastite modülüne ve sertliğe sahip olan elyaflar kimyasal korozyona karşı da dirençlidir. Bu elyaflar özellikle ileri teknoloji kompozitlerinin oluşturulmasında rol oynarlar. Bu kompozitlerde aramid, karbon, grafit, boron, silisyum karbür (SiC), alümina, cam ve polietilen malzemeler kısa veya uzun sürekli elyaf formunda kullanılır ve matris üzerinde yaklaşık % 60 hacim oranında pekiştirici işlevleri vardır.

### **2.1.3.3. Katkı maddeleri**

Dolgular, kimyasallar ve diğer katkıları matrisin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla ilave edilirler.

Dolgu maddeleri ile oluşturulan kompozit malzemeler uçak-uzay, savunma, yapı- inşaat, tüketim mallarında, korozyon dayanımı gerektiren uygulamalarda, elektrik- elektronik, denizcilik, kara taşıtlarında ve özel amaçlı uygulamalarda kullanılmaktadır. Özellikle otomotiv sektöründe kullanım alanı bulmaktadırlar.

### **2.1.4. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması**

Kompozit malzemeler, yapılarını oluşturan malzemeler ve yapı bileşenlerinin şekillerine göre iki şekilde sınıflandırılabilirler (Çelik, 2007).

1. Matris malzemesinin türüne göre;
  - ✓ Plastik kompozitler,
  - ✓ Metalik kompozitler,
  - ✓ Seramik kompozitler.
2. Yapı bileşenlerinin şekillerine göre;
  - ✓ Partikül esaslı kompozitler,
  - ✓ Lamel esaslı,
  - ✓ Fiber esaslı kompozitler,
  - ✓ Dolgulu (kafes) kompozitler,

- ✓ Tabaka yapılı kompozitler şeklinde sınıflandırılabilir.

#### **2.1.4.1. Yapılarını oluşturan malzemelere göre**

##### 1. Plastik Kompozitler

Plastik kompozitler takviye elemanlarına göre dört gruba ayrılırlar.

a) Plastik – Plastik Kompozitler: Takviye ve matris elemanı plastik olan malzemelerdir. Bu malzemelerde takviye olarak kullanılan plastik yük taşıyıcı işlevi görür. Matris olarak kullanılan plastik ise, esneklik verici, darbe emici ya da istenen amaca göre kullanılan plastiğin özelliğine sahip olmaktadır.

b) Plastik – Metal Fiber Kompozitler: Metal fiber takviyeli plastikten oluşan bu kompozitler oldukça dayanımlı ve hafif bir ürün olmaları nedeniyle pek çok endüstri kolunda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu kompozitler, metal fiberlerin (bakır, bronz, alüminyum, çelik vs.), polietilen ve polipropilen plastiklerini takviyelendirmesi ile elde edilirler. Bu şekilde oluşan kompozitler özellikle deformasyona karşı oldukça dayanıklıdırlar.

c) Plastik – Cam Elyaf Kompozitler: Bu kompozitler isteğe göre termoplastik veya termoset plastikten oluşan matrisle cam liflerinden oluşan takviye elemanının uygun oranlarda birleştirilmeleri ile üretilmektedir. Mekanik ve fiziksel özellikleri nedeniyle cam lifler birçok durumda metal, asbest, sentetik elyaf ve pamuk ipliği gibi liflere tercih edilebilirler. Bu kompozitler büyük kuvvetleri iletebilirler ama camın kırılma özelliğinden dolayı dirençleri küçüktür.

Ancak uygun plastikler seçilirse bu malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri istenen şekilde ve oranda iyileştirilebilir. Cam elyaf takviyeleri ile en çok kullanılan plastik matrisler, polyesterlerdir.

d) Plastik – Köpük Kompozitler: Bu tür kompozitlerde fiber olarak plastik kullanılır, köpük ise matris görevini üstlenir. Köpükler, hücreli yapıya sahip, düşük yoğunlukta, gözenekli ve doğal halde bulunabilir, büyük bir kısmı yapay olarak imal edilirler ve oldukça hafif maddelerdir. Köpüğün hücre yapısına göre sert, kırılma,

yumuşak ya da elastik olabilmektedirler. Kullanılan plastiğin ve köpüğün özelliğinin çeşitlenmesi ile çok farklı kompozit çeşitleri elde edilebilir.

## 2. Metal Matrisli Kompozitler

Metaller ve metal alaşımlarının çoğu, yüksek sıcaklıkta bazı özellikleri sağlamalarına rağmen kırılğan bir yapıda bulunurlar. Fakat takviye olarak metal fiberlerin kullanıldığı metal matrisli kompozitler, her iki fazın uyumlu bir şekilde bütünleşmesi ile yüksek sıcaklıkta da yüksek dayanıma sahip olabilirler.

Bakır ve Alüminyum matrisli, Wolfram veya Molibden fiberli kompozitler ve Al – Cu kompoziti, bize bu kompozisyonu veren en iyi örneklerdir (Çelik, 2007). Bu kompozitler ekonomik bir şekilde matris olarak kullanılan metalin özelliklerini ekonomik olarak iyileştirmeye olanak sağlarlar. Bu tür kompozitlerde takviye olarak kullanılan metal fiberler sürekli ya da gelişi güzel dağıtılmış küçük parçalar şeklinde olabilir.

## 3. Seramik Kompozitler

Seramik kompozitler, metal veya metal olmayan malzemelerin birleşimlerinden elde edilirler. Bu kompozitlerin ısıl dayanımları çok iyi olmasına rağmen katı ve gevrek bir yapıları vardır. Çok iyi bir yalıtkanlık özelliği de gösterirler.

Seramik kompozitleri üç ana grupta toplayabiliriz:

- a) Seramik - Seramik Kompozitler: İki seramik fazın birleştirilmesinden meydana gelmişlerdir. Örnek olarak saf çini verilebilir.
- b) Seramik - Cam Kompozitler: Takviye elemanı olan kuvars fiberlerin bir cam matris içersine çini ile birlikte hamurlanıp yerleştirilmesiyle oluşmuştur.
- c) Seramik - Metal Kompozitler: Çok fazlı yapıya sahip bu kompozitlerde bir metal faz, bir seramik faz, bir gözenek fazı ve daha çok karmaşık formlarda seramik ve metalin ilave fazları bulunur. Bu tür kompozitlere, endüstride kullanılan ve bir kobalt matris içine dağılmış tungsten karpit parçalarından oluşan elmas kesiciler örnek verilebilir.

## **2.1.4.2. Yapı bileşenlerinin şekline göre**

### 1. Parçacık esaslı kompozitler

Rijitliğin ve dayanımın yüksek olması için küçük granül dolgu maddesi ilavesiyle şekillendirilerek üretilirler. Parçacık esaslı kompozitler, bir veya iki boyutlu makroskobik parçacıkların veya sıfır boyutlu olarak kabul edilen çok küçük mikroskobik parçacıkların bir matris içinde dağıtılarak oluşturdukları malzemelerdir. Parçacıkların makroskobik veya mikroskobik boyutta olmaları kompozit malzemenin özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Parçacık takviyeli kompozitler, yapılarında bulunan parçacıkların matris içinde tamamen rastgele dağılması ve bu nedenle malzemenin izotropik özellik göstermesi nedeniyle, fiber ve pul kompozitlerden ayrılırlar. Bu kompozitler düşük maliyetli ve yüksek rijitliğe sahip malzemelerdir.

Kompozit malzemenin dayanım özelliği parçacıkların sertliğine bağlıdır. En yaygın olarak kullanılan türü plastik matris içinde yer alan metal parçacıklardır. Metal parçacıklar malzemenin ısı ve elektriksel iletkenlik özelliklerini sağlar. Metal matris içinde seramik parçacıklar içeren yapıların, sertlikleri ve yüksek sıcaklık dayanımları nedeniyle günümüzde uçak parçalarının üretilmesinde kullanılırlar. Ortalama gömülen parçacık boyutu 1 mm' den büyük ve takviye hacim oranı genelde % 50'den fazla kullanılmamaktadır (Soy, 2009).

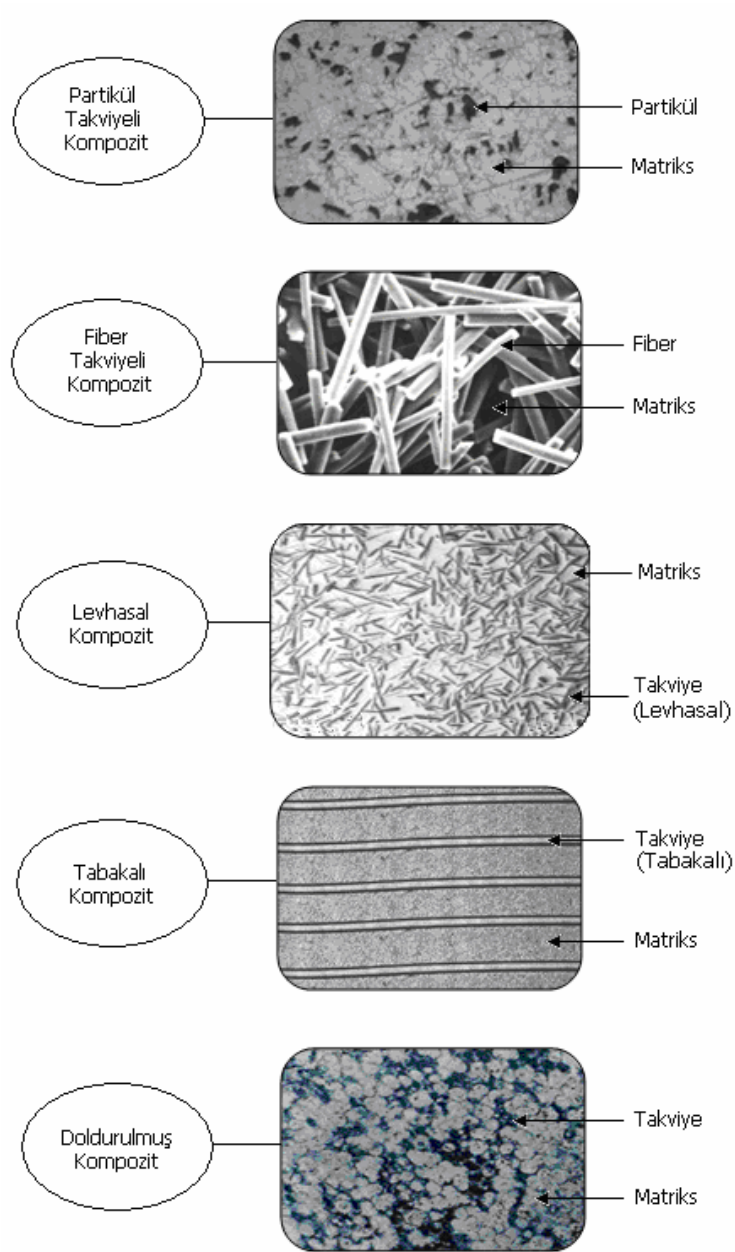
### 2. Lamel esaslı kompozitler

Uzunluk / çap oranları büyük, yüksek yük taşıma özelliği olan dolgu malzemesinin kullanıldığı kompozitlerdir. Eğer matris içinde dağıtılmış olan pulların konsantrasyonu yüksek değerlerde olursa birbirleri ile temas halinde olabilirler. Pullar genelde, paketlenme sistemi ile, düzlemsel yapıya sahip olacak şekilde yerleştirilirler. Maliyeti biraz daha fazla olan bu sistemin dayanım özellikleri iyidir.

### 3. Fiber esaslı kompozitler

Bu tip kompozitler, malzemenin pek çok mekanik özelliğinde artış sağlayan, yüksek etkinliğe sahip, çok sert yapıda liflerin takviye olarak matris malzeme içine belirli doğrultularda serpilmesiyle elde edilirler. Belirli doğrultularda takviye edilen malzemenin böylelikle dayanım, korozyon ve aşınma direnci, ısı yalıtımı, rijitlik ve ağırlık gibi özellikleri daha iyi hale getirilir. Özellikle mühendislik alanlarında kullanılan çoğu malzeme üstün özelliklere sahip olmaları istendiği için bu şekilde üretilirler. Örneğin karbon fiberlerin çekme dayanımı kütle halindeki grafitten 50 kat ve rijitliği de 3 kat kadar daha yüksek olur (Çelik, 2007).

Fiberler, yapı içerisinde kesintisiz uzayan sürekli fiberler, uzun fiberlerin kesilmesiyle elde edilen süreksiz fiberler ya da elyaflar şeklinde olabilir (Çelik, 2007).



Şekil 2.1. Kompozit malzemelerin takviye elemanının şekline göre sınıflandırılması (Soy, 2009)

Fiber - matris kompozitlerinin mühendislik performansını etkileyen en önemli faktörler fiberlerin şekli, uzunluğu, yönlenmesi, matrisin mekanik özellikleri ve fiber - matris ara yüzey özellikleridir (Çelik, 2007). Fiberler genelde dairesel olmakla beraber daha az sıklıkla dikdörtgen, heksagonal, poligonal ve içi boş dairesel kesitli olabilir. Bu kesitlerin yüksek dayanım gibi iyi özellikleri bulunmasına rağmen maliyeti ve kullanım kolaylığı dairesel kesitli olanları daha üstün kılmaktadır. Sürekli fiberlerde tasarım olanakları süreksiz fiberlere oranla daha sınırlı olmasına rağmen

bu fiberler çalışma kolaylığı sunarlar. Sürekli fiberlerin yönlenmeleri süreksizlerden daha iyi sonuçlar vermektedir, ancak süreksiz fiberlerin kullanılması daha pratik sonuçlar vermektedir. Bu kompozitlerde kullanılan bazı elyaf türleri şunlardır (Aricasoy, 2009):

- ✓ Karbon (graphite) elyafı,
- ✓ PAN (poliakrilonitril ve zift kökenli)
- ✓ Aramid (aromatic poliamid) elyafı, (ticari ismi; Kevlar-DuPont)
- ✓ Bor elyafı
- ✓ Oksit elyafı
- ✓ Yüksek yoğunluklu polietilen elyafı
- ✓ Poliamid elyafı
- ✓ Polyester elyafı
- ✓ Doğal organik elyaflar

#### 4. Dolgu kompozitler

Bu kompozit malzemelerde matris üç boyutlu sürekli bir malzemedir ve yine üç boyutlu dolgu maddesi ile doldurulmuştur. Matris iskeleti çeşitli geometrik şekillerde, şebekeler şeklinde sıralanan düzgün petekler, hücreler veya süngere benzeyen gözenekli yapılar şeklinde olabilir. Bu yapılar arasında da metalik, organik veya seramik esaslı dolgu maddeleri yer alır. Üretilecek kompozitlerin optimum özelliklere sahip olması için birbiri içinde çözünmeyen ve kimyasal tepkimeye girmeyen bileşenler seçilmelidir.

#### 5. Tabaka yapıları kompozitler

Farklı özelliklere sahip olan en az iki tabakanın birleşiminden oluşurlar. Değişik özellikte pek çok kompozitin üretilmesine olanak sağlar. Korozyon direnci zayıf metaller yüksek dirençli metallerle veya plastik malzemelerle kaplanarak korozyon özelliği geliştirilebilir. Yumuşak metaller daha sert malzemelerle birleştirilerek sertlik ve aşınma dirençleri, farklı fiber yönlenmesine sahip tek tabakalar birleştirilerek de çok yönlü yük taşıma özelliği geliştirilebilir.



## 2.2. Seramik Malzemeler

Seramik teknolojisi, anorganik maddelerin belirli oranlarda karıştırılması, daha sonra elle ya da kalıplar vasıtasıyla şekillendirilmesi, sırlanarak ya da sırlanmadan sert bir ürün elde edilebilecek kadar yüksek sıcaklıkta fırınlanarak, pişirilmesi sürecini kapsayan bir endüstri dalıdır (Uysal, 2004; İpek, 2003). Seramik bünye ise bu anorganik maddelerin karıştırılması ile oluşan sulu çamurdur. Seramik malzemeler, insanoğlunun tarihinde kullandığı en eski malzemelerdendir. Bu malzemelerin ilk kullanımına örnek olarak pişirilme yapılmadan, topraktan yapılan çanak ve çömlekler verilebilir (Uysal, 2004). Günümüzde kullanılan seramik malzemelere örnek olarak tuğla, kiremit, taş, beton, aşındırıcı tozlar, porselen ve refrakter malzemeler verilebilir. Seramik teknolojisi, insanların malzemede konfor ve dayanıklılık taleplerinin artmasına paralel olarak gittikçe gelişmektedir.

Seramik bünyeyi meydana getiren çamur içinde istenen malzemenin özelliğine göre belirlenen oranlarda kil, kaolen, feldspat ve kuvars bulunur. Bu malzemeler seramik bünyenin kendi içinde olması gereken plastiklik, dayanım, küçülme, pişme sıcaklıkları ve görünüm özelliklerini belirler (Uysal, 2004; İpek, 2003).

Seramik teknolojisinin pek çok alanı seramikleri geleneksel seramikler ve ileri teknoloji seramikleri olarak iki ana gruba ayırırlar. Aynı zamanda Norton ve Saito tarafından “fine seramikler” olarak da adlandırılan ileri teknoloji seramikleri, genellikle daha sert, daha dayanıklı ya da kimyasal ve ısı direncin daha fazla olmasının istendiği alanlarda kullanılırlar (Harper, 2001). İleri teknoloji ürünü seramik malzemeler roket, uçak, dişçilik, zırh ekipmanları, kesici takım uçları gibi alanlarda kullanılırlar.

Bu çalışmada geleneksel seramik malzeme olan vitrifiye seramik çamuru kullanıldığı için ileri teknoloji seramiklerine girilmeyecektir.

### 2.2.1. Vitrifiye seramikler

Vitrifiye seramikler, anorganik hammaddelerin belirli oranlarda akışkan bir çamur haline getirilene kadar karıştırılıp alçı ya da sentetik reçine kalıplara dökülmeleri,

malzeme nemliyen şekillendirilmeleri ve yaklaşık 1200-1300 °C sıcaklıktaki fırınlarda pişirilerek sertleştirilmeleri ile elde edilen ürünlerdir (Harper, 2001; İpek, 2003; Anonim, 2001). Bu seramik malzemeler sektör içinde seramik sağlık ürünleri olarak adlandırılırlar.

İdeal bir seramik sağlık ürünü elde etmek için hazırlanacak seramik çamuru reçetesi ortalama olarak % 50 plastik kil-kaolen karışımı (ortalama kil % 30-35, kaolen % 15-20), % 25 feldspat ve % 25 kuvars karışımından oluşmaktadır (Eygi ve Ateşok, 2007; İpek, 2003).

Vitrikiye ürünlerin üretim aşamaları şu şekilde sıralanabilir (Anonim, 2001; Özmen, 2007)

- Kil, kaolen, kuvars, feldspat ve diğer yardımcı hammaddeler sulu bir şekilde değirmende öğütülerek çamur elde edilir.
- İstenilen kıvama getirilen çamur farklı döküm teknolojileri ile alçı veya sentetik reçine (plastik) kalıplarda şekillendirilir.
- Şekillendirilen ürünler, seramik bünyede nem halinde bulunan suyun buharlaştırılması için kurutulur.
- Kurutulmuş ürünler yarı ürün halinde robot veya el ile sırlanır. Sırlı yarı ürünler yaklaşık 1250 °C civarında pişirilir.
- Pişirim sonrası tamir edilebilir hatası olan ürünler tamir edilerek, yaklaşık 1200 °C civarında 2. pişirime tabi tutulur.

Seramik bünye içinde yer alan hammaddelerin hepsinin malzemenin özellikleri üzerinde ayrı olarak etkisi vardır.

### **2.2.2. Seramik hammaddeleri**

Seramik hammaddeler genel olarak üç grupta toplanabilir.

1. Kil ve kaolen grubu hammaddeler,
2. Kuvars grubu hammaddeler,
3. Feldspat grubu hammaddeler.

### 2.2.2.1. Kil ve kaolen grubu hammaddeler

Kil doğal olarak oluşmuş, tane boyutu  $2\mu$ 'dan küçük minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su katılınca genellikle plastikleşen, kurutma ve pişmeyle sertleşebilen hidrate alüminyum silikat minerallerinden oluşan kayalara verilen addır (Ateşok ve ark., 2008; Eygi ve Ateşok, 2007; Özmen, 2007). Killer doğada saf halde bulunmazlar. Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit bulunur.

Killer seramik bünye içinde ilave edilen su miktarına bağlı olarak plastiklik, akıcılık, kolloid ve tiksotropik özelliklerin değişiminde etkilidirler (Özmen, 2007).

Kaolen, kil mineralleri sınıflandırması içinde bir grup kil mineraline verilen isimdir. Kaolen hammaddesini oluşturan en önemli mineral kaolinit ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) olup alüminyum hidrasilikat bileşimli ve çeşitli endüstri kollarında sıklıkla kullanılan bir kil mineralidir (Sjöberg ve ark., 1999).

Mineralojik açıdan, saf bir kaolenin yapısı teorik olarak % 46,54  $SiO_2$ , % 39,5  $Al_2O_3$  ve % 13,96  $H_2O$ 'dur. Ancak yapısında bulunabilen alkali ve toprak alkali iyonlar ile  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  gibi renk verici oksitler ve organik madde miktarına bağlı olarak saflık derecesi değişebilir. Yüksek oranda saf oldukları için en yüksek refrakterliğe ve en beyaz pişme rengine sahip olan seramik kili kaolendir. Üstelik döküm konsantrasyonu ve döküm hızı yüksek, kuruma ve pişme sonrası küçülme değerleri ise son derece düşüktür. Dolayısıyla, yukarıda sayılan saniter ürün reçetelerinde kaolenin yüksek oranlarda kullanılması tercih edilir. Ancak kaolen, diğer seramik killere nazaran ham dayanımı düşük bir kildir. Bu nedenle kaolence zengin bir seramik bünyenin pişirilmeden önceki kuru dayanımı oldukça düşük olmaktadır. Dayanımın düşük olması demek, kalıplardan çıkarıldıktan sonra ham seramik ürününün tesisdeki kurutma odaları ve fırınlara taşınması esnasında maruz kalacağı muhtemel bir darbe ya da devrilme sonucu o ürünün zarar görmesi demektir ki bu durum seramik tesislerinde çok sık karşılaşılan bir durumdur (Ateşok ve ark., 2008).

Kil ve kaolenlerin plastisite, su emme, kırılmaya karşı dayanım, refrakterlik, kuruma (hacim küçülmesi), camlaşma (vitrikasyon) ve renk gibi karakteristik fiziksel

özellikleri yapılarında bulunan bileşikler tarafından etkilenirler (Ateşok ve ark., 2008).

Seramik sektöründe kullanılan kaolen, çamur halinde gri renktedir, piştiğinde ise beyaz renk alır. Seramikte eritici madde olarak kullanılan feldspat ve kuvars 1150 °C civarında erirler ve sinterleşme ile kaoleni bağlarlar. Erime ile sinterleşme arasındaki mesafe büyük olmalıdır. Kaolen içinde karbonatlar varsa bu mesafe kısalmır. Bu yüzden karbonat içeren kaolenlerin kullanılması sakıncalıdır (İpek, 2003).

### 2.2.2.2. Kuvars grubu hammaddeler

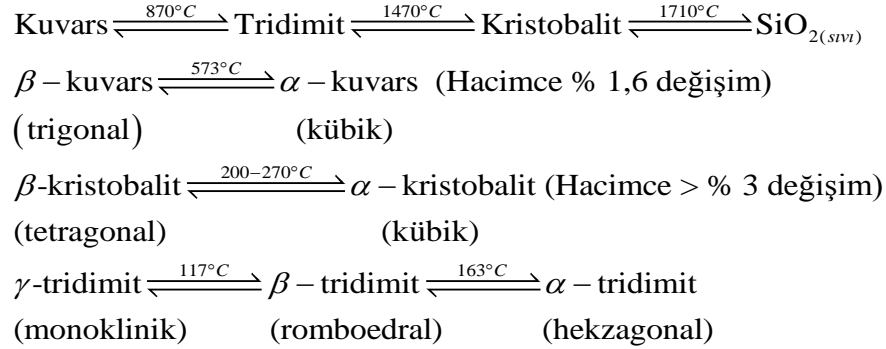
Yeryüzünde % 25 oranla en fazla bulunan silisyum (SiO<sub>2</sub>) bileşiğidir. Saf kuvars % 46,7 Si ve % 53,3 O<sub>2</sub> içerir (Özmen, 2007). Yoğunluğu 2,65 g/cm<sup>3</sup>, sertliği ise 7'dir. Saf hali renksizdir, kırılma yüzeyleri yoktur (İpek, 2003). Kuvars seramik bünyenin iskeletini oluşturur. Kuvars oranı arttıkça sertlik ve sıcaklık artar. 573 °C- 870 °C iki basamakta genişleme görülür ve bu sıcaklıklar yavaş geçilir.

Kuvars dışında seramik hammaddelerinin hepsi ısıtıldıklarında hacimce küçülürler. Oysa kuvarsın hacmi ısı dönüşümler sırasında büyür. Bu nedenle seramik ürünleri pişirirken dönüşüm sıcaklıklarındaki kritik noktalarda ısıtma ve soğutma hızlarına dikkat edilmelidir (Özmen, 2007).

Kuvarsın seramik bünyede pek çok görevi vardır. Seramik bünyedeki sertliği artırır, deformasyonu önler. Seramik çamur içindeki kuvars miktarının etkileri şu şekilde sıralanabilir (İpek, 2003):

- Çamurun bağlayıcı özelliği ve kuru direnci, katkı miktarı arttıkça azalır.
- Pişmiş çamurda gözeneklilik ve su emme artar.
- Kuru ve pişme küçülmesi değerlerinde azalma gözlenir. Ancak katkı oranı çok arttırılırsa tam tersi bir etki görülür.
- Asitlere dayanıklılığı artırır.
- Isı genişlemesini düşürerek kılcal çatlamları engeller.
- Camsı fazın oluşmasında rol oynar. Ancak fazla miktarda bulunursa kristalin ayrışmasına neden olur.

SiO<sub>2</sub> polimorfik bir bileşiktir. Seramiğin pişirilmesi sırasında uygulanan sıcaklıklarda aşağıdaki şekilde polimorfik değişime uğrar (Özmen, 2007).



### 2.2.2.3. Feldspat grubu hammaddeler

Feldspatlar, potasyum, sodyum, kalsiyum, nadiren baryumlu alüminyum silikatlardır ve en önemli mineral grubunu oluştururlar. Sertlikleri 6, yoğunlukları 2,55-2,76 g/cm<sup>3</sup> arasındadır. Genelde alkali feldspatlar ve plajioklaslar olarak iki ana gruba ayrılırlar. Seramik çamuru içinde belli sıcaklığa çıkıldığında eriticilik özelliği gösterirler (İpek, 2003; Özmen, 2007).

Seramik bünyelerde, potasyum-feldspatlar en çok kullanılan feldspat grubudur. Potasyum-feldspatın yumuşama ve ergime sıcaklık aralığı sodyum-feldspat ve diğerlerine oranla daha geniştir, ayrıca ergime öncesi viskoz davranış gösterirler. Seramik ürünlerin reçetelerinde kullanılan feldspat, sinterleme noktasını düşürür (Özmen, 2007).

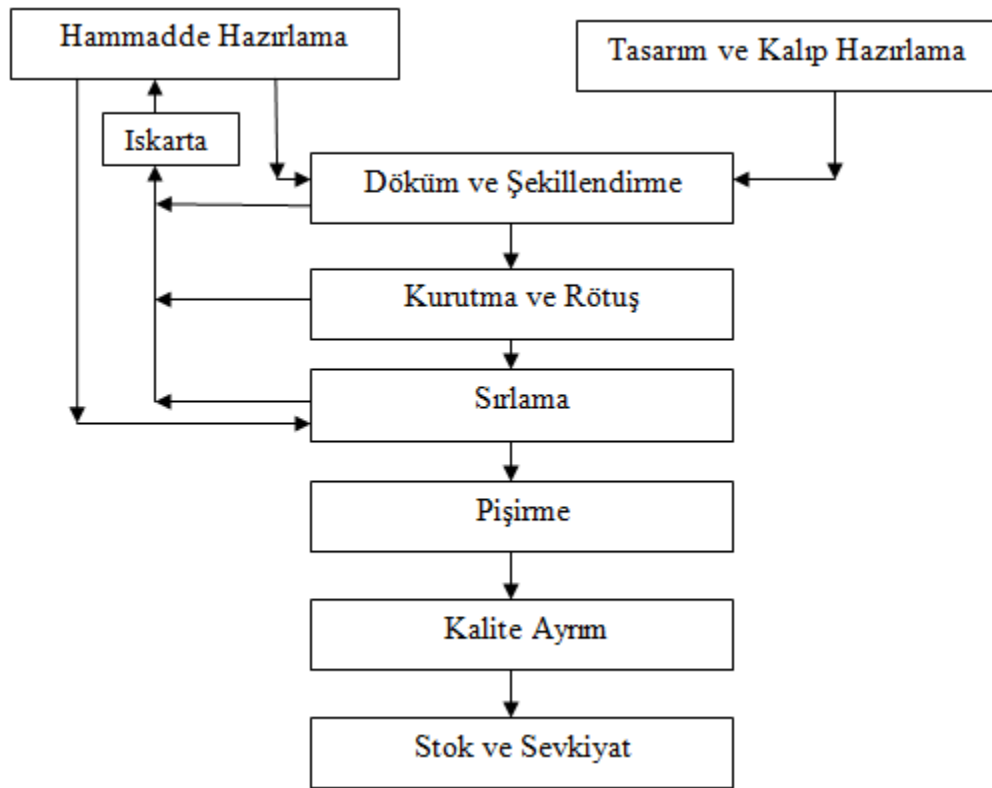
Seramik çamurunda kullanılan feldspatın başlıca etkileri şunlardır:

- Beyaz seramiklerin yapımında feldspatlar, bünye pişirildiğinde sıvı oluşumunu sağlayarak, sinterleme sıcaklığının düşürülmesi amacıyla kullanılır.
- Fırın rejimini belirlerler.
- Kullanılan feldspatın türü ve miktarı, pişme sırasında bünyenin camlaşma derecesini kontrol eder ve ürünün pişme sırasında istenen camlaşma derecesine ulaşmasını sağlar.

- Feldspatların eritici özelliğini silika içeriği, bünye bileşimi ve daha önemli olarak toplam alkali içeriği ile  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  gibi alkali oksitlerin oranları etkiler.

### 2.2.3. Vitrikiye seramiklerin üretim süreci

Vitrikiye seramik üretiminde kullanılan teknolojiler farklılık gösterse de temel olarak üretim süreci çoğunlukla aynıdır. Seramik üretimi için öncelikle hammaddelerin hazırlanması ve seramik çamurun reçetesinin belirlenmesi gerekir. Daha sonraki işlemler temel olarak kalıplara dökülerek şekil verilme, sırlama ve pişirme olarak sıralanabilir. Bu ana işlemler arasında ara işlemler de uygulanır. Şekillendirme için alçı kalıpların yanı sıra son yıllarda basınçlı polimer kalıplar da kullanılmaya başlanmıştır. Sırlama elle ya da otomatik olarak robotlar vasıtasıyla yapılabilir. Aynı şekilde birçok fırın çeşidi bulunmakla birlikte en çok tercih edilen fırınlar tünel fırınlar olup, dekor ve tamir pişirimi için jet brülörlü kamara tip fırınlar kullanılmaktadır (Özmen, 2007).



Şekil 2.2. Vitrikiye seramik üretim süreci (Özmen, 2007)

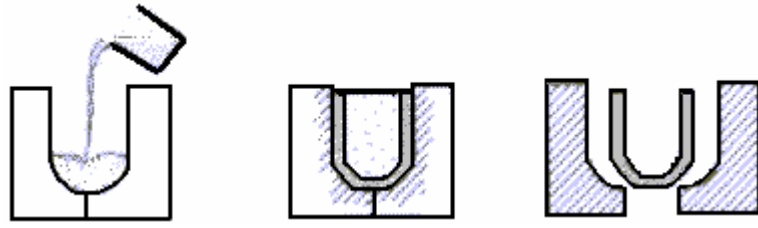
### 2.2.3.1. Çamur hazırlama ve şekillendirme

Seramik çamurunu oluşturan kil, kaolen, kuvars, feldspat gibi hammaddeler öncelikle istenen boyuta getirilmeleri için kırılır ve genellikle kirli hammaddelerin ürünün rengini etkilememesi için yıkanır. Yıkanan hammaddeler değirmene taşınır ve burada öğütülürler. Değirmenler genelde 1/3'ü bilye, 1/3'ü su ve 1/3'ü de kuru hammadde olacak şekilde doldurulur. Devirleri 5000 ile 10000 arasında değişen değirmenlerde hammaddeler su ile 16-18 saat arasında öğütülürler (Özmen, 2007).

Değirmenden alınan kıvamlı çamur buradan açıcılara gönderilir. Açıcıların görevi çamuru istenen akıcılığa getirmektir. Çamura eklenecek katkılar açıcılarda ilave edilir. Açıcılar basit olarak karıştırıcı düzeneği olarak görülebilir. Burada çamurun litre ağırlığı ayarlanır. Genelde seramik çamuru için litre ağırlığı 1790 g olarak ayarlanır. Açıcılarda alınan çamur dökümhaneye gönderilmeden önce tampon elek ve magnetik eleklerden geçirilir. Bu eleklerin amacı, tane büyüklüğünün ayarlanması ve çamur içindeki demir ve demir bileşiklerinin uzaklaştırılmasıdır (Özmen, 2007).

Dökümhaneye gönderilen çamurun bazı özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Bunlar;

- Çamurun hazırlandığı hammaddelerin kimyasal bileşimlerinin, tane yapısı ve tane büyüklüklerinin, içerdiği mineraller ve bunların kristal yapılarının ve akışkan olabilme yetenekleri ve bunu etkileyen parametrelerin bilinmesi gerekir.
- Çamurda istenen mineral içeriği ve kristal yapı, tüm hammaddelerin kimyasal bileşimlerinden hesaplanmalıdır.
- Çamura katılacak olan suyun oranı, fiziksel ve kimyasal yapısı bilinmelidir.
- Kullanılacak olan elektrolit seçilmeli ve hangi miktarda kullanılacağı belirlenmelidir.
- Hammaddelerin öğütülme süresi ve tüm çamurun tane iriliği dağılımının uygunluğuna dikkat edilmelidir.
- Döküm çamurunun litre ağırlığı ve viskozitesi bilinmelidir (Özmen, 2007) .



Şekil 2.3. Seramik çamurunun kalıplara dökülmesi (Özmen, 2007)

İstenen özellikleri sağlayacak şekilde hazırlanan çamur alçıdan hazırlanmış kalıplara dökülür. Alçının su emme özelliği olduğundan alçı kalıp çamurun içindeki suyu emerek, çamurun kalıba değdiği kenarlardan sertleşmeye başlar. Böylece kalıbın kenarlarında sert bir çamur tabakası oluşur. Bu tabaka belli bir kalınlığa ulaştığında, kalıbın içinde kalan akışkan çamur boşaltılır, kalıp açılarak yarı ürün alınır ve kurutmaya gönderilir (Özmen, 2007). Kuruyan ürün sırlanarak pişirilmek üzere fırına verilir.

### 2.2.3.2. Fırınlama süreci ve tepkimeleri

Fırınlama süreci faydalı ve istenen özellikleri geliştirecek bir sıcaklığa kadar çamurun ısıtılmasıdır (Remmey, 1994).

Fırınlama sırasında porozite kaybolur ve sıklıkla yoğunluk artışıyla beraber seramik bünyede fiziksel ve kimyasal pek çok değişiklik olur. Seramik bünyeler, pişme ile sinterleme ya da cam biçimlenmesini kapsayan vitrifikasyon ile bir katı matriste birbirleriyle bağlanmış bir yapıya kavuşur.

Başlıca seramik ürün grupları ve onların bağlanma sistemleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.



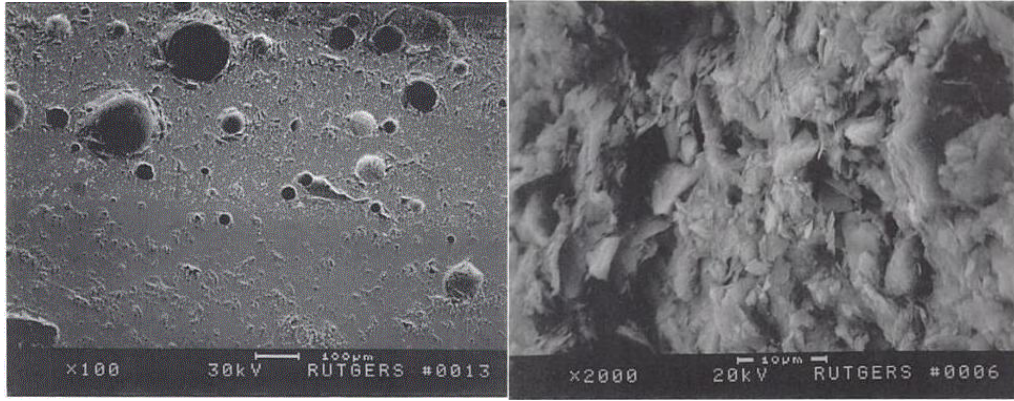
Çizelge 2.1. Başlıca seramik ürünlerin bağlanma sistemleri (Remmey, 1994)

| Seramik Ürün                  | Bağlanma Sistemi      |
|-------------------------------|-----------------------|
| Yapısal kil                   | Vitrifikasyon         |
| Vitrifiye seramikler          |                       |
| Aşındırıcılar                 |                       |
| Yüksek alümina                | Sinterleme – katı faz |
| Ateş tuğlası                  |                       |
| Ferritler                     | Sinterleme – sıvı faz |
| Saf oksitler ve saf karbidler |                       |

### 1. Vitrifikasyon

Vitrifikasyon ısı işleminin bir sonucu olarak bir cam fazın oluşması ile seramik bünyenin porozitesinin aşamalı olarak azalarak tamamen kaybolması olarak tanımlanabilir. Cam faz oluşumu genelde 1100 °C civarında oluşmaya başlar ve sıcaklık yükseldikçe hızlanır. Camlı fazın miktarı üründe bulunması arzu edilen özelliklere göre belirlenir. Camlı fazın çok olması istenen durumlarda, pişirilme sıcaklığının yükseltilmesi ya da ürünün sıcaklıkta daha uzun süre bırakılması yeterlidir (Remmey, 1994).

Arzu edilen pürüzsüzlük sağlandığında ürünün pişirilmesi biter ve soğutma başlatılır. Soğutma sırasında camlı faz donar ve yapının kristalin fazlarıyla güçlü bir bağ kurarak katı hale gelir (Remmey, 1994). Resim 2.1.'de henüz pişirilme işlemi yapılmamış bir porselen yapı (a) ile pişirilme işlemi sonrasında aynı porselen yapıda meydana gelen değişimler (b) görülmektedir. Resim 2.1.(a) incelenirse yapısında çok sayıda küçük ve açık gözenek bulunduğu görülebilir. Resim 2.1. (b)'de ise açık olan gözeneklerin pişme sonrasında kapandıkları ve sayılarının azaldığı görülebilir.



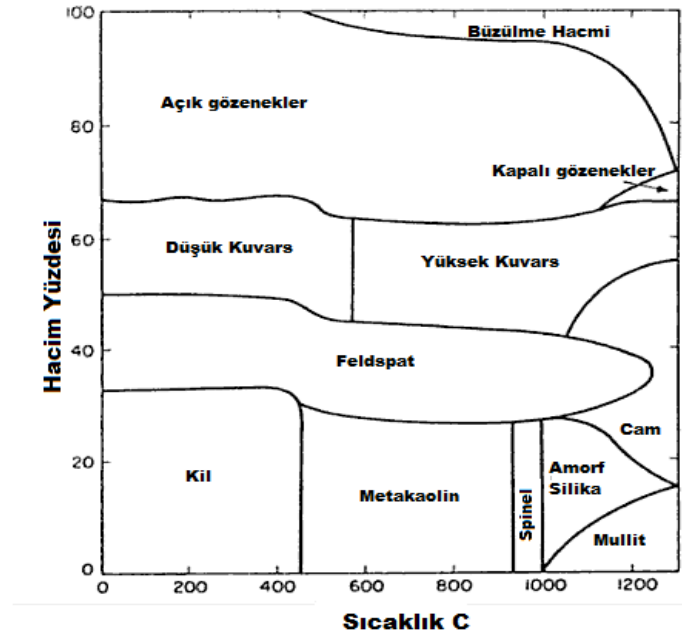
(a)

(b)

Resim 2.1. (a) Pişirme işlemi yapılmamış porselen, (b) Pişirme işlemi sonrası porselen yapı (Remmey, 1994)

Vitrifikasyon süreci sırasında seramik yapıda açık gözeneklerin yok olmasından dolayı büzülme olur. Aynı zamanda kapalı gözenekler ilerler ve yapı gözeneksiz bir hale kavuşur. Ayrıca camlı faz da giderek artar (Remmey, 1994).

Bu fiziksel değişiklikler Şekil 2.4. incelenerek daha iyi anlaşılabilir. Bir seramik yapı piştiğinde açık gözeneklerin oranı % 33'den neredeyse sıfıra kadar azalır. Kapalı gözeneklerin sayısı, 1100 °C civarında artmaya başlar ve pişmiş hacmin % 7'si olduğunda biter. Camlı faz bu durumda pişmiş hacmin yaklaşık % 57'si olur (Remmey, 1994).



Şekil 2.4. Pişme sırasında porselende oluşan değişimler (Remmey, 1994)

## 2. Sinterleme

Sinterleme, toz halindeki malzemenin erime sıcaklığı altındaki bir sıcaklığa belli bir süre maruz bırakılarak taneciklerin birbirlerine değdikleri noktalardan başlayarak kaynaşmasına denir. Bu, tanecik birleşmesi ve tanecik büyümesi mekanizmaları ile azaltılan gözeneklilik ile beraber kalıcı fiziksel ve kimyasal değişikliklerin olduğu bir süreçtir. Sinterleme sıcaklığı sinterlenen malzemenin türüne göre değişir. Bazı ferritler 1250 °C'den daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilirken, alümina 1800 °C'de sinterlenebilir (Remmey, 1994).

Sinterleme mekanizması temel olarak şu aşamaları içerir (Remmey, 1994):

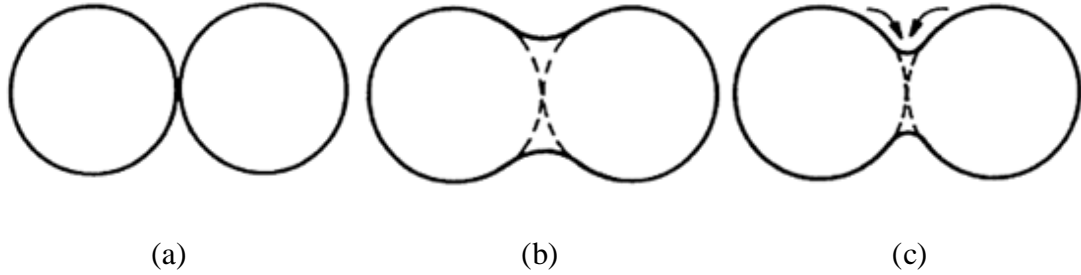
### 1. Katı hal sinterleme

- ✓ Tanecikler arasında gaz taşınması ile malzeme taşınımı,
- ✓ Katı hal difüzyonu ile malzeme taşınımı.

### 2. Sıvı hal sinterleme

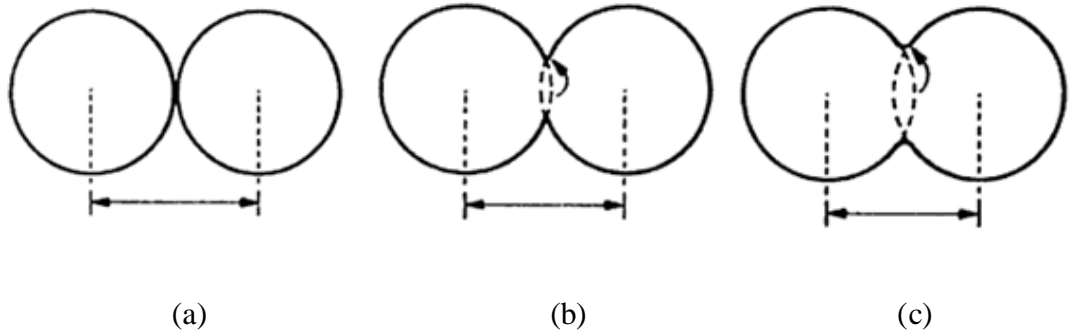
- ✓ Çözünürlük ve sıvı fazda çökeltme ile malzeme taşınımı.

Şekil 2.5. şematik bir gaz-faz malzeme taşınımını göstermektedir. Böylelikle daha büyük parçacık oluşturmak için küçük parçacıklar birleşirken büzülme meydana gelmez (Remmey, 1994).



Şekil 2.5. (a) Temas halindeki komşu parçacıklar, (b) Gaz faz malzeme taşınması ile boyun oluşumu, (c) Gaz faz taşınımının tamamlanması: Parçacık büyür, gözeneklerin şekli değişir, büzülme olmaz (Remmey, 1994)

Şekil 2.6. difüzyonla katı hal malzeme taşınımını göstermektedir. Difüzyon, tane sınırına veya örgü difüzyon olarak bilinen tanenin kendisine atom atlaması olarak bilinen atom hareketidir. Bu difüzyon büzülmeye yol açar (Remmey, 1994).



Şekil 2.6. (a) Temas halindeki komşu tanecikler, (b) Difüzyon ile boyun oluşumu, (c) Taneciklerin merkezleri arasındaki mesafenin azalması, gözeneklerin küçülmesi (Remmey, 1994)

### 3. Pişme sırasında gerçekleşen diğer olaylar

Pişme sırasında sinterleme ve vitrifikasyon dışında pek çok olay meydana gelir. Bunlar şu şekilde sıralanabilir (Remmey, 1994):

1. Fiziksel suyun uzaklaşması,
2. Oksidasyon,
3. Ayırışma,
4. Kuvars dönüşümleri.

#### *1. Fiziksel Suyun Uzaklaşması*

Çoğu sinterlenmemiş seramik bünye fırınlanma işleminden önce % 1-3 arasında fiziksel su içerir. Pişme sırasında bünyenin ihtiva ettiği bu fiziksel su 100-200 °C arasında buharlaşarak uçar (Remmey, 1994).

Ancak seramik malzemeleri fırında kurutma işlemi pişme süresini dolayısıyla fırında kalma zamanını arttırdığı için pek tercih edilmez. Bunun yerine fırından daha ekonomik olan fırınlama öncesi ayrı bir kurutma fırını kullanılır. Bu kurutma fırınları genelde fırınlardan çıkan atık ısı ile ısıtılırlar. Kurutma fırınlarında seramik bünye içindeki nem % 1'den daha az olacak şekilde kurutulurlar (Remmey, 1994).

#### *2. Oksidasyon*

Organik maddeler tipik olarak 300-400 °C sıcaklıkta yanarlar. Organik maddeler seramik için kullanılan hammaddelerin içeriğinde bulunabildiği gibi geçici bağlayıcılar olarak sonradan eklenmiş de olabilirler. Geçici bağlayıcı olarak eklenmelerinin nedeni, pişmemiş seramiğin şekillendirme sırasında ve fırınlamada yer almasına kadar geçen süreç içinde bir arada durmasını sağlamaktır (Remmey, 1994).

Bu organik maddelerdeki karbon, ekzotermik bir tepkime ile karbondioksit oksitlenir. Organik madde miktarının çok fazla olduğu durumlarda bu gerekli bir süreçtir. Ancak fırının içindeki oksijen miktarı az olduğu için, oksidasyon yavaş bir

şekilde gerçekleşebilir. Bu durumda CO<sub>2</sub> dönüşümü nedeniyle içerdeki ısı hızlı bir şekilde yükselebilir, bu da seramikte krakingi engeller (Remmey, 1994).

Burada önemli olan seramik bünye içindeki tüm karbonların oksidize olması ve densifikasyon sırasında gözenekler kapanmadan önce açık gözeneklerden çıkarak uzaklaşmasıdır. Eğer bu gerçekleşmezse, parçaların içinde saf karbon oluşur ve bu siyah lekeler oluşmasına neden olur. Başka bir olasılık da kapanan gözenekler içinde CO<sub>2</sub> ya da CO'nin sıkışıp kalması nedeniyle şişme olmasıdır. Siyah leke ve şişme olaylarının engellenmesi için pişirme hızının oksidasyon sırasında yavaş olması gereklidir (Remmey, 1994). Bu nedenle genelde rejimi değişken fırınlar kullanılır. Ayrıca fırın rejimi ayarlanırken ürünlerin boyutu da dikkate alınır. Eğer fırında büyük parçalar pişiriliyorsa doğal olarak içerdikleri organik madde miktarı da fazla olacağı için daha yavaş pişme hızı uygulanır.

Organik maddelerin dışında, sülfidler de pişme sırasında okside olurlar. Sülfidler 380-800 °C arasında SO<sub>2</sub> gazına dönüşürler (Remmey, 1994).

### 3. Ayrışma

Bu olay kimyasal suyun uzaklaşması olarak da adlandırılır. Kil, 480-700 °C arasında yapısındaki kimyasal suyu kaybeder. Bazı diğer maddeler ve onların ayrışma sıcaklıkları şu şekildedir (Remmey, 1994):

Hidratlar : 100-1000 °C arasında H<sub>2</sub>O çıkar.

Karbonatlar : 400-1000 °C arasında CO<sub>2</sub> çıkar.

Sülfatlar : 1000-1200 °C arasında SO<sub>2</sub> çıkar.

Metakaolen : 1000-1200 °C arasında mullit ve silikaya dönüşür.

Kyanit : 1300-1450 °C arasında hacimdeki artışla mullit ve silikaya ayrışır.

### 4. Kuvars Dönüşümleri

Silika ısıtma sırasında çeşitli polimorfoz değişimlerden geçer (Remmey, 1994).

573 °C'nin altında  $\alpha$ -kuvars,

573-867 °C'de  $\beta$ -kuvars,

867-1470 °C'de tridimit,

1470-1710 °C'de kristobalit,

1710 °C'nin üstünde sıvı.

## 2.3. Polimerler

### 2.3.1. Polimerlerle ilgili temel kavramlar

“Polimer” kelimesi Yunanca poly-çok ve meros-parça kelimelerinin bir araya gelmesi ile oluşan çok parça anlamında bir kelimedir (Hall, 1987). Polimerler çok sayıda küçük birimin ucuca eklenmesiyle oluşan büyük dev moleküllerdir. Polimerleri oluşturan uygun fonksiyonel grup içeren küçük moleküller monomerler olarak adlandırılır (Basan, 2001; McCrum ve ark., 1996).

Monomer birimlerinin bir araya gelerek dev polimer moleküllerinin oluşmasına yol açan tepkimelere polimerleşme ya da polimerleşme tepkimeleri denir. Polimerleşme tepkimeleri sonucu oluşan polimerler, yüzlerce hatta binlerce monomerin tekrarlanması sonucu oluşurlar (Bkz. Şekil 2.7.). Makromoleküllerin içinde bulunan tekrarlanan gruplara değişik kaynaklarda yinelenen birim, tekrarlanan birim ya da elementel birim gibi isimler verilebilir. Herhangi bir küçük molekül kütleli bileşiğin monomer olarak adlandırılabilmesi ve polimerleşme tepkimesi verebilmesi için o bileşiğin iki veya daha fazla fonksiyonelliğe sahip olması gerekir. Bir monomerdeki tepkime verebilecek aktif merkezlerin veya fonksiyonel grupların sayısına fonksiyonellik denir (Basan, 2001; Saçak 2002).

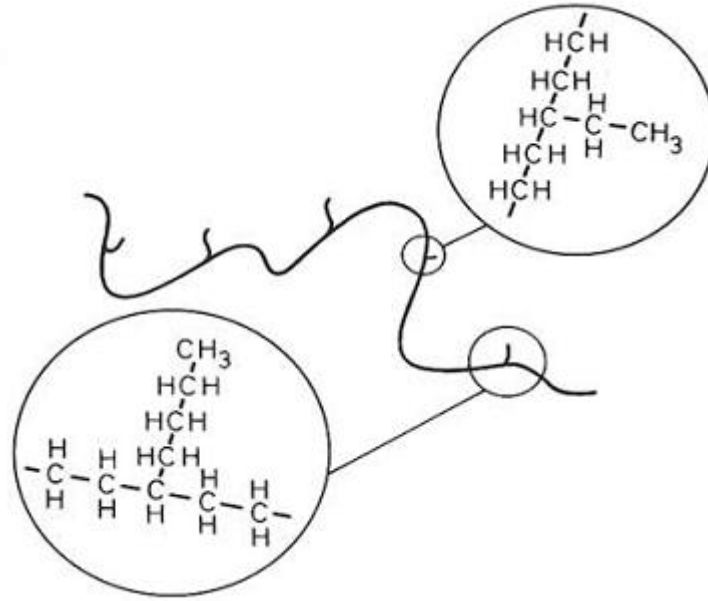


Şekil 2.7. Monomer moleküllerinin polimerleşmesi (Saçak, 2002)

Polietilen,  $\Phi_1-(CH_2-CH_2)_n-\Phi_2$ , tipik bir sentetik polimer örneği olarak bize kılavuz olabilecek en basit polimerdir. “n” ile gösterilen etilen monomerlerinin sayısı genellikle  $10^4$ ’tür, ancak  $10^6$ ’dan fazla ya da  $10^3$ ’den az olabilir. Sonlanma grupları olarak adlandırılan küçük  $\Phi_1$  ve  $\Phi_2$  grupları, ortamda düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Bu grupların kimyasal kararlılık etkileri bir dereceye kadar ihmal edilirse, polimerin mekanik özellikleri üzerine etkileri yoktur, ancak bazı polimerlerin içerdiği kararsız son gruplar ısıtma ile ya da ışık ile ışınlandığında molekülün bozunmaya başlamasına neden olabilir. Bundan ayrı olarak, bir polimerin mekanik özelliklerini etkileyen iki moleküler faktör vardır. Bunlardan birincisi, n ile orantılı olan ve moleküler büyüklük ya da bağıl (relatif) moleküler kütleyle orantılı olmasından dolayı molekül uzunluğudur. İkincisi ise molekülün şeklidir (McCrum ve ark., 1996).

Örneğin, polietilenin ilk polimerleşmesinde (1935), birkaç (iki ya da dört) karbon atomu içeren küçük yan dalları olan bir molekül üretilmiştir (Bkz. Şekil 2.8.).





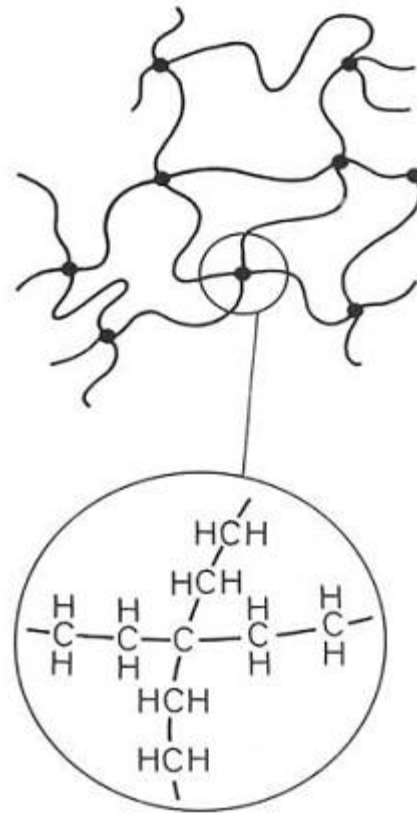
Şekil 2.8. Yan-dallanmış polietilen (McCrum ve ark., 1996)

Polimerleşme koşulları değiştirilerek yan dalların sayısı çeşitlendirilebilir. Hatta yan zincirlerin sayısındaki küçük farklılıklar bile teknolojik öneme sahip olabilir ve örneğin elastiklik modülü, sürtünme direnci ve tokluk özelliklerinde gözle görülebilir değişikliklere neden olabilir. Yan-dallanmış polietilenin ticari şekilleri 100 karbon atomlu ana zincir başına üç yan dal içerirler. Bu formlar uygun bir başlatıcı varlığında etilen gazının 2000 atm'lik yüksek basınç altında ve 200 °C'de ısıtılmasıyla elde edilirler (McCrum ve ark., 1996).

Polietilenin neredeyse hiç yan dal içermeyen formları etilen gazını ısıtmadan ya da sıkıştırmadan sentezlenebilir. Bu daha basit olan yöntem 1950'lerin başından beri uygulanmaktadır. Etilen gazı Ziegler-Natta katalizörü içeren uygun bir sıvı içinde köpürtülür. Katalizörün yüzeyinde polimer şekillenir. Polietilenin bu formu 100 karbon atomu başına birden az yan dal içerir ve bir termoplastik olarak doğrusal polietilen olarak bilinir (Lineer zincirli aynı zamanda termoplastiktir.) (McCrum ve ark., 1996).

Çapraz bağlı bir polimerde zincirler kimyasal olarak bağ noktalarına bağlanırlar. Çapraz bağlı bir ağ örgüsü hazırlamanın birçok yolu vardır. Polietilen için en basit yol,  $\beta$  ya da  $\gamma$ -ışınları gibi iyonize edilmiş ışınlar ile erimiş polimerin ışınlanmasıdır.

Zincirler çapraz olarak bağlandıktan sonra, yapı tek bir dev moleküler ağ örgüsü haline gelir (Bkz. Şekil 2.9.). Sıvı halde çapraz bağlar akmaya karşı direnç gösterirler. Bu nedenle polimer kalıcı, değişmez bir şekle ve lastiğin tipik özelliklerine sahip olur. Çapraz olarak bağlanan numunenin şekli sabitlenir; ısıtıldığında ve farklı bir şekil verilmek istendiğinde, gerilim altında deformasyona uğrayabilirler. Yeterli derecede düşük sıcaklığa soğutulduğunda dondurulabilirler, ancak yeniden ısıtıldıklarında şekillerini geri kazanırlar. Bu şekil ancak, bağların bozunması (örneğin yanma) ile değiştirilebilir (McCrum ve ark., 1996).



Şekil 2.9. Sıvı durumdaki çapraz bağlı polietilenin moleküler yapısı (McCrum ve ark., 1996)

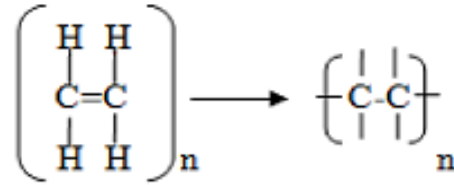
Çoğu çapraz bağlı ağ örgüleri ısıtma ile başlayan kimyasal tepkimeler ile üretilirler. Isıtmadan sonra, ağ örgüsü (ve dolayısıyla örneğin şekli) sabitlenir (set), termoset terimi buradan gelir (McCrum ve ark., 1996).

Çok fazla sayıda polimerleşen monomer vardır. Sonuç olarak, polimerleri polimerleşme mekanizmasına göre iki sınıfa ayırabiliriz: Basamaklı (kondenzasyon)

polimerler ve zincir (katılma) polimerleri. Bu iki polimerleşme metodu da teknolojik olarak öneme sahip polimerlerin elde edilmesinde kullanılmaktadırlar (McCrum ve ark., 1996).

### 2.3.2. Zincir (katılma) polimerleşmesi

Zincir polimerleri büyüyen zincire doymamış monomerlerin katılması ile sentezlenir (McCrum ve ark., 1996). Bu polimerleşme tepkimesinin temel özelliği, monomer moleküllerinin birbiri ile birleştiklerinde polimer dışında başka bir maddenin oluşmaması ve oluşan polimer molekülünün monomer molekülü ile aynı kimyasal bileşime sahip olmasıdır (Basan, 2001).

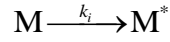


Şekil 2.10. Polietilenin etilenden şekil olarak sentezi (McCrum ve ark., 1996)

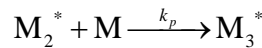
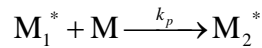
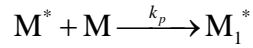
Zincir mekanizmasında, tepkimeye giren monomerin kolaylıkla iyon veya radikal oluşturabilmesi veya molekülün yeniden düzenlenebilmesi gerekir. Bunun için monomer en az bir tane çift bağ içeriyor olmalıdır. Monomerdeki çift bağın herhangi bir dış etkiyle kırılması ile oluşan serbest radikal ya da iyonlar birbirleri ile tepkimeye girerler. Zincir polimerleşmesinde tepkimeyi yürüten ana unsur vinilik çift bağlardır (Basan, 2001).

Zincir polimerleşmesi çok büyük bir hızda yürür ve sonuçta büyük molekül kütleli polimerler elde edilir. Molekül kütesinin artışı yavaş yavaş değil çok büyük bir hızla olur. Zincir polimerleşme tepkimeleri aktif merkezlerin oluşması, zincir büyümesi ve zincir sonlanması olmak üzere üç basamakta gerçekleşir. Zincir polimerleşme mekanizmasının genel şekli aşağıda verilmiştir (Basan, 2001).

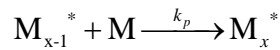
Aktif merkezin oluşması:



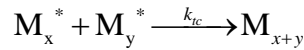
Zincirin büyümesi:



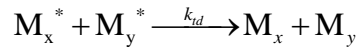
.....



Zincirin sonlanması: Birleşme ile sonlanma,



ve ayrı ayrı sonlanma,

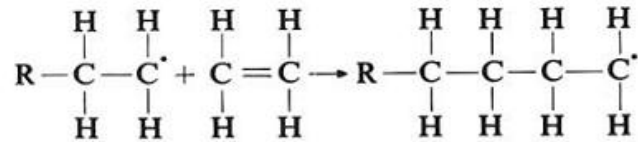


Burada M, monomer molekülü; M\* aktif merkez; M\*<sub>1</sub>, M\*<sub>2</sub>, M\*<sub>3</sub> ve M\*<sub>x</sub> ve M\*<sub>y</sub> büyüyen aktif zincirler; M<sub>x</sub>, M<sub>y</sub>, ve M<sub>x+y</sub> ise polimer molekülleridir. Bu tepkime mekanizması incelenirse, zincir polimerleşmesinin başlaması için zorunlu koşul, ortamda tepkimeye girme yeteneği yüksek olan serbest radikaller ve iyonlar gibi aktif taneciklerin olmasıdır. Oluşan aktif merkezlerin serbest radikal veya iyon olmasına göre iki tip zincir polimerleşmesi vardır. Bunlar; serbest radikal zincir polimerleşmesi ve iyonik zincir polimerleşmesidir (Basan, 2001).

Zincir polimerleşmesi ile oluşan polimerlerin özellikleri, polimerleşme basamaklarının özelliklerine ve hızları oranına bağlıdır. Aktif merkezlerin oluşması, büyük miktarda enerji harcanmasını gerektirir ve daha düşük bir hızda gerçekleşir. Zincirin büyüme ve sonlanma basamakları ise daha küçük aktifleşme enerjisine sahiptir ve bu basamakların hızları çok büyüktür. Büyüme ve sonlanma basamağının hızları oranlandığında, elde edilen polimerin ortalama molekül kütlesinin

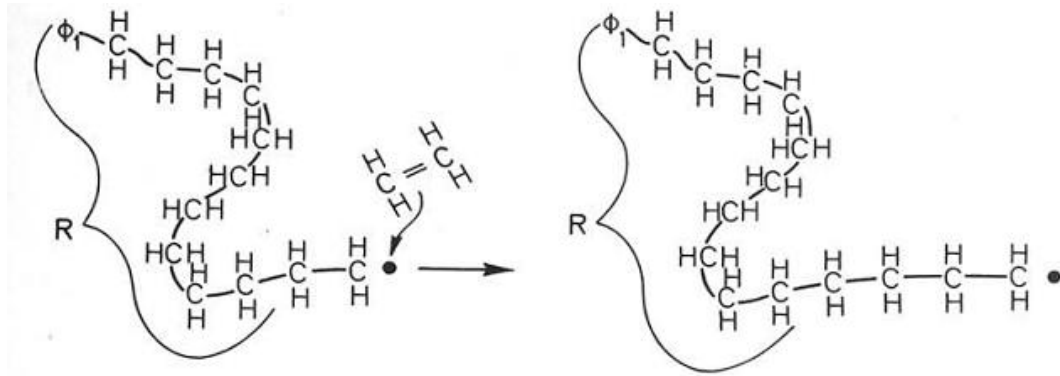
büyükliğini verir. Eğer büyüme basamağının hızı sonlanma basamağının hızından büyük ise oluşan polimerin ortalama molekül kütlesi de büyüktür (Basan, 2001).

Anlaşılabileceği üzere zincir polimerleşmesinde, polimerin oluşması için n monomerin eklenmesiyle birbirinin aynı fakat ayrı olan n basamakta polimer oluşur. Örneğin, bir polietilen molekülü son grup  $\phi_1$ 'de başlatılmış ve büyümenin görüldüğü Şekil 2.11'deki basamağa ulaşılmış olsun. Molekülün büyüme sonunda nokta ile gösterilen ortaklanmamış elektron kararsızdır. Bir etilen monomeri, molekülün büyüyen sonuna yaklaşırsa monomer yakalanır (McCrum ve ark., 1996).



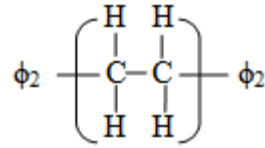
Şekil 2.11. Polietilen molekülünün büyüme basamağı (McCrum ve ark., 1996)

Yakalanan etilen monomerinin çift bağı açılır, monomer moleküle eklenir ve ortaklanmamış elektron Şekil 2.11.'de ve Şekil 2.12.'de gösterildiği gibi zincir boyunca aktarılır.



Şekil 2.12. Serbest radikal polimerleşmesi ile polietilen molekülünün sentezinde bir basamak (McCrum ve ark., 1996)

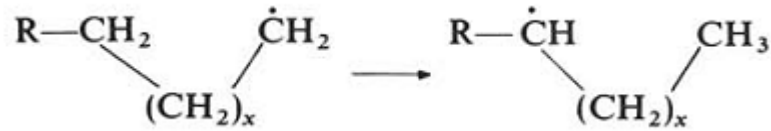
Polietilen zincirinin büyümesi, zincir sonlanma tepkimesi meydana gelene, bir kararlı son grup,  $\phi_2$ , oluşana kadar devam eder.



Şekil 2.13. Polietilenin zincir polimerleşme tepkimesindeki sonlanma basamağı (McCrum ve ark., 1996)

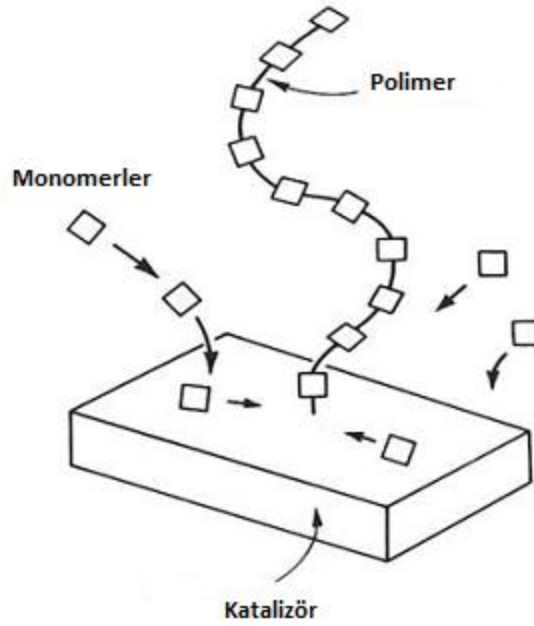
Beklenen polimer, Şekil 2.11'deki tepkime örneğindeki gibi, monomerin yapısından hareketle mantıklı bir şekilde önceden tahmin edilebilir. Polietilenin yapısı için mantıklı olabilecek öngörü oldukça açıktır ve bu yapı için ilk öneri Şekil 2.11. ve Şekil 2.12'de verilen serbest radikal tepkimesi olarak 1936'da önerildi. Beş yıl sonra bu tahminin çok doğru olmadığı fark edildi ve polimer gerçekte birkaç yan dal içermektedir. Yan dalların en basit açıklaması, polimer büyümesi sırasında arada bir, Şekil 2.14.'e göre büyüyen makromolekül veya oligomerdeki kinetik zincir taşıyıcının aktivitesinin diğer bir moleküle veya aynı molekülün diğer bir kısmına (back-biting) transfer olmasıdır (McCrum ve ark., 1996).

Bu şekilde gerçekleşen zincir transfer tepkimeleri, büyüyen radikallerin nötral polimer moleküllerine, elektron alan nötral moleküllerin de serbest radikallere dönüşmesine neden olur (Basan, 2001).



Şekil 2.14. Polietilendeki yan dalların back-biting ile oluşması (McCrum ve ark., 1996)

Zincir transferi (back-biting) ile, büyüyen polimerin sonundaki serbest radikal, önceden şekillenmiş olan ana zincirdeki bir CH<sub>2</sub> grubundan bir hidrojen atomu taşır. Polimer sonra ana zincirdeki bu noktadan büyümeye devam eder. Bu yapılar x+1 karbon atomlarının tamamıyla doymuş yan gruplardır. Serbest radikal polimerleşmesi yüksek sıcaklıkta yürütülür (~200 °C), böylece zincir transferinin gerçekleşmesi için gerekli bükülmeyi sağlayan zincir esnekliği arttırılmış olur (McCrum ve ark., 1996).



Şekil 2.15. Ziegler-Natta katalizörü ile polimerleşme. Monomerler katalizörün yüzeyine difüzlendir ve yüzeydeki büyüme noktalarına göç eder (McCrum ve ark., 1996)

Ziegler-Natta katalizörü üzerinde bir polimerin sentezlenmesinde molekül, bir saç biçiminde büyür. Büyüme noktası katalizör yüzeyindedir. Monomerler, katalizör yüzeyine çözücü aracılığıyla difüzlendir ve bu nedenle büyüme noktası buradadır. Monomerler burada tepkimeye girer ve polimer katalizörün yüzeyinin dışında büyür. Molekülün şekillenmesinde katalizör yüzeyinin etkisi çok önemlidir. Monomer kendine özgü ve tekrarlanabilir bir tarzda araya eklenir. Çünkü büyüme noktası zincir transferi olasılığının olmadığı katalizör yüzeyine sıkı sıkıya bağlıdır. Böylece bu katalizörler üzerinde sentezlenen polietilenin neden ihmal edilebilecek kadar az yan zinciri olduğu açıklanabilir (McCrum ve ark., 1996).

### 2.3.2.1. Serbest radikal zincir polimerleşmesi

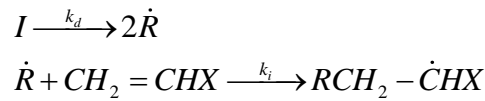
Serbest radikal zincir polimerleşmesinde, aktif merkezler, tek elektronları olan serbest radikallerdir. Bu serbest radikaller tepkimenin başından sonuna kadar ortamda bulunurlar. Serbest radikallerin varlığını sürdürmesi, başlama basamağında oluşan serbest radikallerin monomer moleküllerine bağlanarak yeni serbest radikaller oluşturmasının sonucudur. Sonlanma meydana gelinceye kadar bu serbest radikaller monomer moleküllerini bağlarlar. Yüksek tepkime verme yeteneğine sahip olan

serbest radikaller, hem birbirleri ile hem de ortamda bulunan diğer radikal tutucular ile etkileşerek, radikalik özelliği olmayan polimer molekülü oluşur. Böylece serbest radikal zincir polimerleşmesi sonlanır (Basan, 2001).

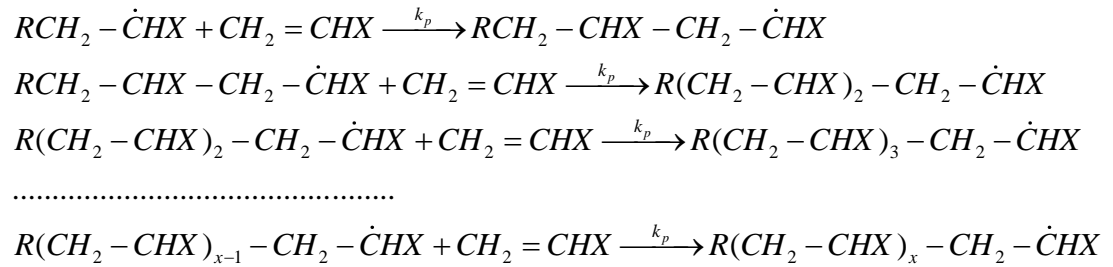
Serbest radikal oluşturmak için gereken bu enerji moleküllere çeşitli şekillerde verilebilir. Bu enerjinin verilmiş şekline göre; ısı ile başlatılan, fotokimyasal olarak başlatılan, yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan ve kimyasal başlatıcılı radikal zincir polimerleşmesi olarak dört tür radikal zincir polimerleşmesi vardır (Basan, 2001).

Serbest radikal zincir polimerleşmesinin basamakları genel olarak aşağıdaki şekilde verilebilir (Basan, 2001).

1. Başlama basamağı: Bu basamakta ilk olarak başlatıcı molekülü olan “I” parçalanarak serbest radikali ( $\dot{R}$ ) oluşturur. Daha sonra bir monomer katılarak aktif merkez oluşur (Basan, 2001).

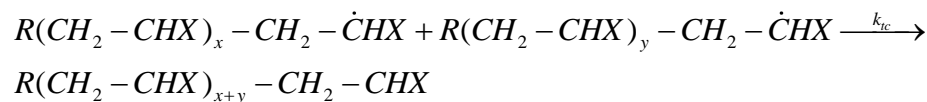


2. Zincirin büyümesi:



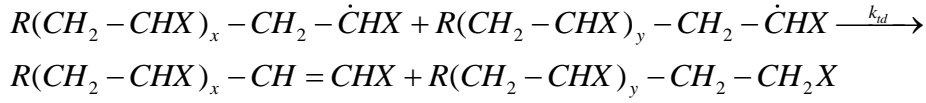
3. Zincirin sonlanması: Birleşme ile sonlanma ve ayrı ayrı sonlanma olmak üzere iki temel sonlanma mekanizması vardır.

Birleşme ile sonlanma;





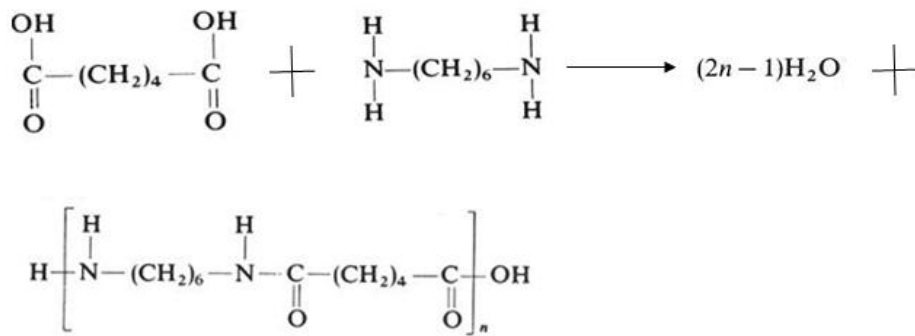
Ayrı ayrı sonlanma;



### 2.3.3. Basamaklı polimerleşme (Kondenzasyon polimerleşmesi)

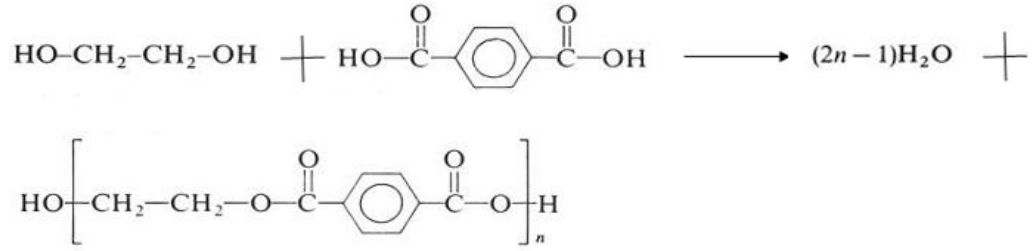
Basamaklı polimerleşme tepkimeleri, molekülünde iki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren monomerlerin polimerleşme tepkimeleridir. Bundan dolayı, her bir basit katılma sonucunda oluşan bileşik monomerlerle aynı fonksiyonelliğe sahip olur. Bu nedenle, birçok monomerin katılması ile oluşan polimer zincirine diğer monomerler de katılabilir. Böylece bu katılmaların defalarca tekrarlanması ile polimer zinciri uzayarak polimer molekülü meydana gelir. Değişik sayıda monomer molekülünün birleşmesi sonucunda oluşan dimer, trimer, tetramer vb. büyümekte olan zincirler aktif fonksiyonel gruplar içerdikleri için yeni monomerler katabilirler veya kendi aralarında birleşebilirler (Basan, 2001).

Kondenzasyon polimerlerinin sentezinin her bir basamağında bir küçük molekül, genellikle su, ayrılır. Örneğin, heksametilen daiminin ve adipik asitin tepkimesinde ürünler,  $(2n-1) H_2O$  ve nylon 6.6. olarak bilinen poliamittir.



Şekil 2.16. Nylon 6.6.'nın basamaklı polimerleşme ile elde edilmesi (McCrum ve ark., 1996)

İkinci bir örnek etilen glikol ile tereftalik asitin tepkimesidir. bu tepkimede ürünler  $(2n-1) H_2O$  ve polyester poli (etilen tereftalat)'tır.



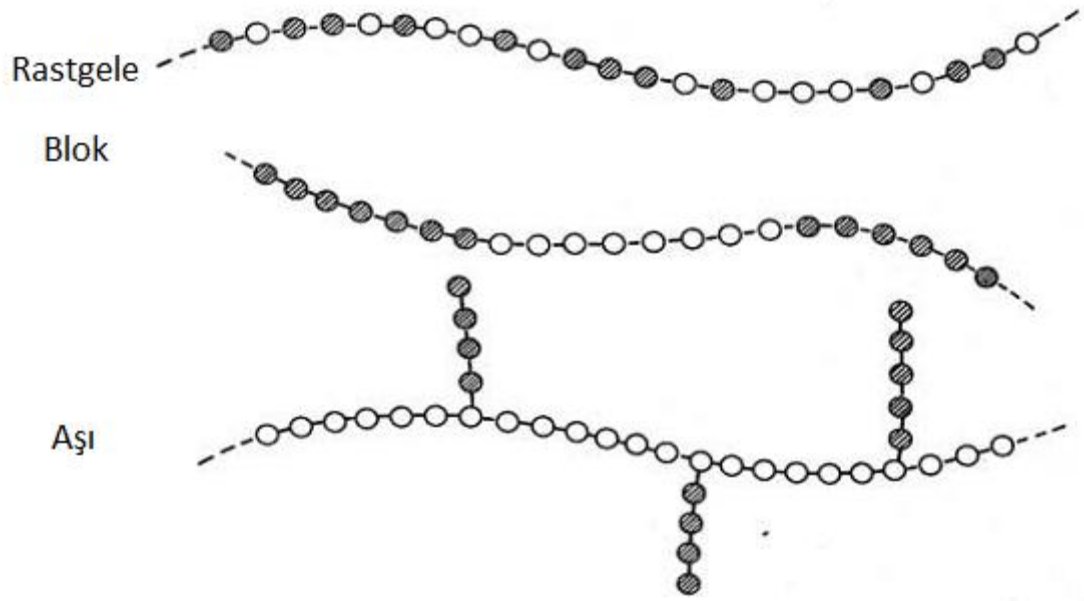
Şekil 2.17. Polyesterin basamaklı polimerleşme ile elde edilmesi (McCrum ve ark., 1996)

Bu kondenzasyon polimerleri  $-A-B-A-B-A-B-$  şeklindedir. Monomerlerin yerleşiminin bu sıkı düzenliliği, molekülün sıvı durumdan soğutulduğunda kristaller olarak şekillenme eğilimini güçlendirir (McCrum ve ark., 1996).

#### 2.3.4. Kopolimerleşme

Kopolimerler iki ya da daha fazla farklı monomerden oluşan polimerlerdir. Örneğin, etilen ve propilen aynı anda (eş zamanlı) polimerleştirildiğinde, polimer etilen ve propilen birimlerinin her ikisini de içerecektir. Eğer, gaz halindeki monomerlerin karışımı ağırlıklı olarak etilen ise, bu durumda kopolimer lineer etilen zincirlerinin arasında propilen birimlerini içerecektir. Tam aksine, ortamda az bir miktar etilen var ise polimerleşme sonucunda propilenin lineer zincirleriyle ara sıra etilen birimleri oluşur. Bu durumda ilk kopolimerin polietilenin özelliklerini, ikincisinde ise polipropilenin özelliklerini sergileyeceği açıktır (McCrum ve ark., 1996).

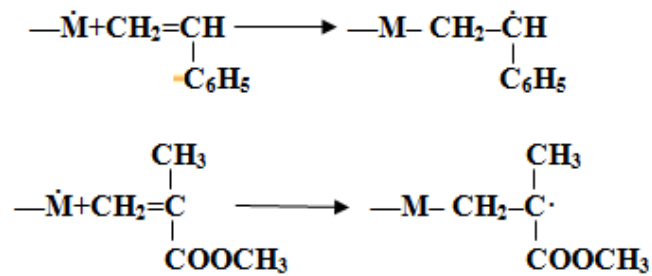
Monomerlerin birleşmesiyle oluşan kopolimerler, alaşım oluşumunun temeli olan katı karışımlardan oluşan metallerin karışımıyla kıyaslanabilir. Bir kimya mühendisi, kopolimer kompozisyonundaki küçük değişikliklerle farklı özelliklerde kopolimerler sentezleyebilir. Kopolimer kompozisyonundaki değişiklikler ile kontrol edilen özellikler elastiklik modülü, tokluk, eriyik viskozitesi ve ısıl kararlılıktır. Kopolimerler, belirli amaçlar için blok ya da aşı yapılarının her ikisi şeklinde polimerleştirilebilirler (McCrum ve ark., 1996).



Şekil 2.18. Blok ve aşı kopolimer yapıları (McCrum ve ark., 1996)

### 2.3.4.1. Serbest radikal zincir kopolimerleşmesi

Radikal kopolimerleşmede, tepkimeye giren monomerin sayısına ve yapısına bağlı olarak değişik uçlara sahip radikaller meydana gelir ve bunların oluşturdukları zincirler de birbirlerinden farklı hızlarda büyürler. Örneğin, stirenin metil metakrilat ile kopolimerleşmesinde büyümekte olan zincirin sonunda hem stiren hem de metilmetakrilat birimi bulunan radikaller bulunur (Basan, 2001).



Şekil 2.19. Stirenin metil metakrilat ile kopolimerleşmesinde radikal oluşumu (Basan, 2001)

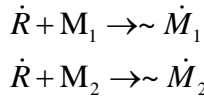
Burada  $\dot{\text{M}}$  büyümekte olan radikaldir ve farklı radikallerin tepkime verme yetenekleri de farklıdır. Bileşime göre farklı kopolimerlerin oluşmasının nedeni budur.

Kopolimerleşme tepkimesi sonucunda oluşan kopolimerlerin çoğu yapı ve bileşim bakımından düzensizdir. Diğer bir deyişle, kopolimer moleküllerinde kimyasal bileşimi farklı birimler rastgele dizilmişlerdir. Ancak stiren-maleik anhidrit, alil fenil eteri maleik anhidrit gibi bazı kopolimerlerde farklı birimler düzenli bir şekilde ardışık olarak birbirlerine bağlanırlar (Basan, 2001).

Kopolimerleşme tepkimesine giren monomer sayısı arttıkça elde edilen kopolimerin karakterizasyonu karmaşık hale gelir ve polimerleşme tepkimesinin incelenmesi zorlaşır. Bu nedenle literatürde genelde iki monomerin polimerleşmeye girdiği kopolimerleşme tepkimeleri araştırılmıştır (Basan, 2001).

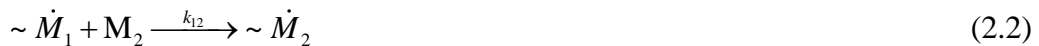
#### **2.3.4.1.1.Serbest radikal zincir kopolimerleşme mekanizması ve kopolimerleşme eşitliği**

$M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin polimerleşme tepkimesine girdiği kopolimerleşmede, başlatıcının bozunması ile oluşan serbest radikaller monomerler ile etkileşerek iki tür aktif merkez meydana getirirler.



Burada  $\sim \dot{M}_1$  ve  $\sim \dot{M}_2$  farklı uzunluklardaki büyümekte olan radikallerdir (Basan, 2001).

Bu aktif birimler her iki monomeri de katabilirler. Bu nedenle iki farklı aktif merkezle yürüyen dört farklı büyüme tepkimesi aynı anda olur (Basan, 2001).



Bu tepkimelerden (1) ve (3) homopolimerleşme, (2) ve (4) heteropolimerleşme tepkimesidir. bu kopolimerleşme mekanizmasında  $\sim \dot{M}_1$  ve  $\sim \dot{M}_2$  büyümekte olan makroradikaller,  $M_1$  ve  $M_2$  monomerler,  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{22}$ ,  $k_{21}$  büyüme tepkimelerinin hız

sabitleridir. Bu kopolimerleşme mekanizmasında verilen dört büyüme tepkimesinin diferansiyel hız denklemleri aşağıdaki şekilde verilir (Basan, 2001).

$$V_{11} = -\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [\dot{M}_1] [M_1] \quad (2.5)$$

$$V_{12} = -\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [\dot{M}_1] [M_2] \quad (2.6)$$

$$V_{22} = -\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22} [\dot{M}_2] [M_2] \quad (2.7)$$

$$V_{21} = -\frac{d[M_1]}{dt} = k_{21} [\dot{M}_2] [M_1] \quad (2.8)$$

Bu denklemlere göre monomerlerin harcanma hızları için verilen diferansiyel eşitlikler aşağıdadır.

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [\dot{M}_1] [M_1] + k_{21} [\dot{M}_2] [M_1] \quad (2.9)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22} [\dot{M}_2] [M_2] + k_{12} [\dot{M}_1] [M_2] \quad (2.10)$$

Yukarıdaki iki eşitlik taraf tarafa bölüldüğünde;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [\dot{M}_1] [M_1] + k_{21} [\dot{M}_2] [M_1]}{k_{22} [\dot{M}_2] [M_2] + k_{12} [\dot{M}_1] [M_2]} \quad (2.11)$$

Kopolimerleşme mekanizmasında verilen Eş. (2.1) ve Eş. (2.3) basit tepkimeleri radikal ucundaki monomerik birimle aynı tür monomeri kattıklarından dolayı girdi radikaller ile aynı tür radikalleri verirler. Bunun aksine Eş. (2.2) ve Eş. (2.4) tepkimeleri farklı tür radikaller üzerinden yürürler ve girdi radikallerden farklı türde radikal ürün verirler. Yani bu tepkimelerde yeni radikaller oluşur ve bunlar harcanır. Büyüme tepkimelerinin hız sabitlerinin sonlanma hız sabitlerine oranla çok büyük olduğu kabul edildiğinde bu iki tepkime birbirini hızlandıracak ve radikallerin

oluşma ve kaybolma hızları birbirine eşit olduğunda aralarında dinamik denge kurulacaktır (Basan, 2001). Buna göre,

$$k_{12} [\dot{M}_1] [M_2] = k_{21} [\dot{M}_2] [M_1] \quad (2.12)$$

buradan ( $\dot{M}_2$ ) çekildiğinde;

$$[\dot{M}_2] = \frac{k_{12} [\dot{M}_1] [M_2]}{k_{21} [M_1]} \quad (2.13)$$

elde edilir. Eş. 2.12 ve Eş. 2.13, Eş. 2.11'de yazılır ve gerekli sadeleştirmeler yapılırsa;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [M_1] + k_{12} [M_2]}{k_{22} k_{12} [M_2]^2 / k_{21} [M_1] + k_{12} [M_2]} \quad (2.14)$$

Bu eşitliğin sağ tarafının pay ve paydası ( $M_1$ )/ $k_{12}$  ile çarpılıp sadeleştirmeler yapıldığında Eş. 2.15 elde edilir.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] k_{11} / k_{12} [M_1] + [M_2]}{[M_2] k_{22} / k_{21} [M_2] + [M_1]} \quad (2.15)$$

Eş. 2.15'de  $k_{11}/k_{12} = r_1$  ve  $k_{22}/k_{21} = r_2$  olarak yazılır ve yerine konursa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (2.16)$$

Eş. 2.15, Mayo ve Lewis tarafından diferansiyel kopolimerleşme eşitliği olarak adlandırılmıştır. Bu eşitlikte  $d(M_1)/d(M_2)$  oranına kopolimerin diferansiyel bileşimi denir. Elde edilen kopolimerde yer alan iki farklı monomerik birim değişimlerinin oranına da kopolimerin integral bileşimi denir. Bu yüzden, Eş. 2.16 kopolimerleşme tepkimesinin hızını değil, verilen anda elde edilen kopolimerdeki monomer bileşiminin ilk karışımdaki monomerlerin mol oranlarına bağlılığını ifade eder.

Burada *kopolimer bileşimi*, elde edilen kopolimerde yer alan iki farklı monomerik birimin mol oranını; *monomer oranı* ise kopolimerleşme başlamadan önce ortamda bulunan monomerlerin mol oranını tanımlar (Basan, 2001).

### 2.3.4.1.2. Kopolimerleşme sabitleri veya reaktivlik oranları

$r_1$  ve  $r_2$  büyüklüklerine kopolimerleşme sabitleri veya reaktivlik oranları denir. Bu sabitler monomerlerin tepkimeye girme yeteneğini gösterirler. Bu değerler, denel olarak belirlenir ve kopolimer bileşimi hakkında bilgi verir.  $r_1$  ve  $r_2$ 'nin alacağı değerlere göre olabilecek durumlar aşağıda verilmiştir (Basan, 2001).

1.  $r_1=r_2=1$  yani  $k_{11}=k_{12}$  ve  $k_{22}=k_{21}$  olduğunda;  $M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin birbirleri ile tepkimeye girme yetenekleri aynıdır. Bu durumda, tüm monomer oranlarında elde edilen kopolimerin bileşimi ile başlangıçtaki monomer oranı aynıdır. Bu durumda  $M_1$  ve  $M_2$  monomer birimleri polimer molekülünde gelişigüzel dizilerler. Bu şekilde ideal ya da gelişigüzel kopolimer oluşur. Ancak bu duruma çok nadir rastlanır.
2.  $r_1>1$  ve  $r_2<1$  yani  $k_{11}>k_{12}$  ve  $k_{22}<k_{21}$  olduğunda; kopolimerleşme sırasında ortamda bulunan radikaller  $M_1$  monomeri ile daha kolay tepkimeye girerler ve kopolimer zincirleri  $M_1$  monomeri açısından zengin olurlar. Eğer,  $r_1>>1$  ise,  $M_1$  monomeri homopolimerleşir. Ancak  $M_2:M_1$  oranının çok büyük değerlerde olması durumunda kopolimer zincirinde  $M_2$  monomeri bulunabilir.
3.  $r_1<1$  ve  $r_2>1$  yani  $k_{11}<k_{12}$  ve  $k_{22}>k_{21}$  olduğunda;  $M_2$  monomeri serbest radikallere daha kolay katılır. Bu durumda kopolimerde  $M_2$  monomeri  $M_1$  monomerinden daha fazla bulunur.
4.  $r_1<1$  ve  $r_2<1$  yani  $k_{11}<k_{12}$  ve  $k_{22}<k_{21}$  olduğunda; her iki monomerin de kopolimerleşme eğilimi yüksektir.  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri birden ne kadar küçükse  $M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin elde edilen kopolimerdeki dizilişleri o kadar düzenli olur ve sonuç olarak ardışık (alternatif) kopolimer elde edilir. Kopolimer bileşiminde hangi monomerin daha fazla bulunacağı başlangıçtaki monomer oranı tarafından belirlenir. Yani elde edilen kopolimer başlangıçta fazla olan monomer açısından zengin olacaktır.

5.  $r_1 > 1$  ve  $r_2 > 1$  yani  $k_{11} > k_{12}$  ve  $k_{22} > k_{21}$  olduğunda; monomerlerin birbirleri ile kopolimer oluşturma olasılığı ayrı ayrı homopolimer oluşturma olasılıklarından daha düşüktür. Bu durumda kopolimer veya bir homopolimer karışımının elde edilmesi  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri arasındaki farka bağlıdır.  $r_1$  ve  $r_2$  arasındaki fark az ise blok kopolimer, bu fark çok fazla olursa kopolimer değil ayrı ayrı monomerlerin homopolimerlerinden oluşan bir homopolimer karışımı elde edilir.

#### **2.3.4.2. İyonik kopolimerleşme**

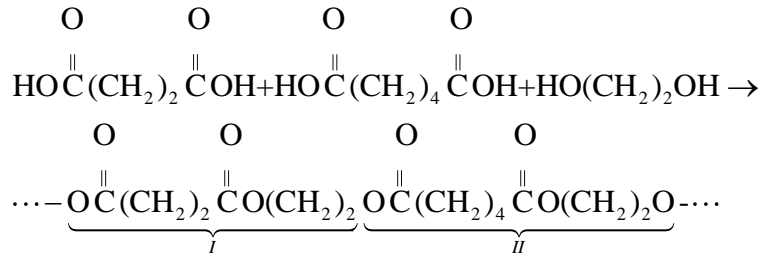
Homopolimerleşme gibi kopolimerleşmede de zincir tepkimesi bir iyon olan aktif merkez tarafından başlatılabilir. Bu iyon bir anyon ya da bir katyon olabilir. Katyonik kopolimerleşmede monomerlerin reaktiflik sırası serbest radikal zincir polimerleşmesinden daha farklıdır. Reaktiflik farkları elektronların çift bağda bulunabilirlik olasılıklarının farklılığından ve oluşan karbonyum iyonunun rezonans kararlılığından kaynaklanır (Basan, 2001).

Anyonik kopolimerleşmede ise monomerlerin reaktiflik sırası, serbest radikal kopolimerleşme ve katyonik kopolimerleşmeden çok daha farklıdır. Anyonik kopolimerleşmede reaktiflik sırası yan grupların çift bağdan elektron çekme gücü ve oluşan karbonyum iyonunun kararlı kılma özelliği ile belirlenir. Monomerlerin elektronegatiflikleri birbirinden çok farklı olduğunda büyüme basamağında farklı monomerlerin katılma hızı da farklı olacaktır. Bu nedenle genelde benzer elektronegatifliklere sahip olan monomerlerin anyonik kopolimerleşmeleri idealdir (Basan, 2001).

#### **2.3.4.3. Basamaklı kopolimerleşme**

Bir basamaklı kopolimerleşmede, biri diğeri ile aynı fonksiyonel gruplara sahip olan en az üç bifonksiyonel monomer tepkimeye girmelidir. Şekil 2.20.'de adipik asit, süksinik asit ve etilen glikolün basamaklı kopolimerleşmesi görülmektedir (Basan, 2001).





Şekil 2.20. Adipik asit, süksinik asit ve etilen glikolün basamaklı kopolimerleşmesi (Basan, 2001)

Basit bir bifonksiyonel basamaklı polimerleşmede, tüm fonksiyonel grupların reaktivlikleri aslında aynıdır. Bu nedenle, böyle bir sistemde bulunan komonomerler zincir boyunca derişimleri ile orantılı olacak şekilde rastgele dağılırlar yani basamaklı polimerleşmede reaktivlik oranları birdir (Basan, 2001).

#### 2.3.4.4. Blok ve aş kopolimerleşmesi

Polimerleşme ortamında bir monomer çok fazla miktarda bulunmadığı zamanlar hariç, yaygın olan rastgele kopolimerlerde bir monomerin uzun zincirler halinde bulunması çok zayıf bir olasılıktır. İki monomerden oluşan uzun zincirlere sahip olan polimerler iki farklı zincir düzeninde bulunabilirler. Bunlar blok kopolimer ve aş kopolimerleridir.

Blok kopolimer oluşturmak için en yaygın olan yöntem farklı koşullarda tepkimeye girebilen uç gruplu bir polimer kullanılmasıdır. Bu tip polimerler oynak uç gruplu polimerlerdir. Örneğin, farklı tipte iki poliester ayrı olarak hazırlanarak karıştırılır ve daha fazla polimerleşmesine izin verilir. Halka açılması ile polimerleşme de bu amaçla kullanılır (Basan, 2001).

Serbest radikal polimerleşmesi ile blok kopolimer birkaç yolla sentezlenebilir. Blok kopolimer elde etmek için iki farklı başlatıcı grup birbirinden bağımsız olarak parçalanacaksa difonksiyonel başlatıcılar kullanılır. Blok kopolimerlerin en önemli sentez yöntemi Szwarc'ın sonlanmamış anyonik polimerleşme ile canlı polimer üretme yöntemidir. Halen aktif olan polimere ikinci bir monomer eklenir. Böylece homopolimer ile kirlenmemiş ve uzunluğu doğru olarak bilinen ve kontrol edilen bir kopolimer oluşur. Birçok ticari polimer bu metotla üretilmektedir (Basan, 2001).

Bir polimer molekülünün ucundan başka bir noktasında aktif bir yörenin oluşması sonucu aşî kopolimerleşmesi meydana gelir. Çoğu aşî kopolimeri radikal zincir polimerleşmesi ile oluşsa da esas aktifleşme tepkimesi polimere zincir transferi ile olur. Ticari açıdan önemli bir uygulama olarak ABS reçinelerinin üretimi sırasında stirenin veya stiren-akrilonitril kopolimerinin bütadien veya akrilonitril-bütadien kopolimeri üzerine aşîlanması gösterilebilir. Bunun dışında UV veya iyonlaştırıcı ışınlar ile redoks başlatıcıları aşî kopolimeri üretiminde kullanılabilir (Basan, 2001).

### 2.3.5. Polimerlerin ortalama mol kütleleri

Polimerlerin mol kütleleri, polimer çözeltilerinin herhangi bir özelliğinin uygun bir yöntem kullanılarak izlenmesi sonucunda bulunur. Bu incelenen özellik polimerin hangi özelliğiye mol kütlesi de buna göre isim alır. Buna göre ;

- i. Sayıca ortalama mol kütlesi ( $M_n$ ),
- ii. Kütlece ortalama mol kütlesi ( $M_w$ ),
- iii. Viskozite ortalama mol kütlesi ( $M_v$ ),

olarak genelde üç tür polimer ortalama mol kütlesi tanımlanır (Basan, 2001; Saçak, 2006). Çizelge 2.2.'de polimerlerin mol kütlelerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemle bağı olarak hangi mol kütlelerinin elde edileceği gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Polimerlerin mol kütlelerini belirlemede kullanılan yöntemlerle elde edilecek mol kütlesi türleri (Saçak, 2006)

| Yöntem   | Mol Kütleli Türü  |
|--|-------------------|
| Sayısal Özellikler<br><i>Buhar basıncı düşmesi</i><br><i>Kaynama noktası yükselmesi</i><br><i>Donma noktası alçalması</i><br><i>Ozmotik basınç</i> | $M_n$             |
| Son grup analizi   | $M_n$             |
| Işık Saçılması ve Sedimentasyon Hızı   | $M_w$             |
| Viskozite  | $M_v$             |
| Jel Geçirgenlik Kromatografisi(GPC)  | $(M_n M_w)^{1/2}$ |

### 1. Sayıca ortalama mol kütlesi

Sayıca ortalama mol kütlesi, polimerin tanecik sayısına göre değişen bir özelliği izlenerek bulunan mol kütlesidir. Bu mol kütlesi, Avogadro sayısı ( $6,02 \times 10^{23}$  tane) kadar molekülün kütlesine karşılık gelir (Saçak, 2006).

Sayıca ortalama mol kütlesi, polimer örneği içinde bulunan molekül kütlelerinin basit matematiksel ortalaması olarak da tanımlanabilir (Basan, 2001).

Eğer bir polimer örneğinde mol kütlesi  $M_i$  olan  $i$  tane tekrarlanan birim içeren molekülden  $N_i$  tane zincir varsa;

$$M_n = \frac{\text{Toplam kütle}}{\text{Toplam mol sayısı}} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.17)$$

eşitliği sayıca ortalama mol kütlesini hesaplamak için verilir. Eğer mol kütlesi  $M_i$  olan moleküllerin kütlesi olarak  $W_i$  ve  $N_i$  bilindiği takdirde;

$$M_n = \frac{\sum W_i}{\sum N_i} \quad (2.18)$$

eşitliği ile sayıca ortalama mol kütlesi bulunur. Bu eşitlikte  $W_i = N_i M_i$ , polimer örneği içindeki değişik sayıda tekrarlanan birim içeren moleküllerden mol kütlesi  $M_i$  olan moleküllerin toplam kütlesidir (Basan, 2001).

### 2. Kütlece ortalama mol kütlesi

Kütlece ortalama mol kütlesi sayıca ortalama mol kütlesini veren Eş. 2.17'nin pay ve paydasının  $M_i$  ile çarpılması ile elde edilebilir.

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2.19)$$

Bu eşitliğin payında bulunan terim, ortamda bulunan her boydaki zincirlerin mol kütlelerinin karesidir (Saçak, 2006).

Başka bir deyişle kütlece ortalama mol kütlesi, bir polimer örneğinde bulunan  $M_i$  kütleli moleküllerin kütesinin örneğin toplam kütesine oranı olarak ifade edilebilir. Eş. 2.19'da  $W_i=N_iM_i$  yazılırsa;

$$M_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad (2.20)$$

eşitliği elde edilir. Matematiksel olarak ifade edildiğinde kütlece ortalama mol kütlesi, bir polimer örneğinde bulunan her bir molekülün kütesel kesrinin mol kütlesi ile çarpımlarının toplamı olarak ifade edilir.

$$M_w = \sum w_i M_i \quad (2.21)$$

Eş. 2.21'de verilen  $w_i$ , bir polimer örneğinde bulunan ve mol kütlesi  $M_i$  olan moleküllerin kütesinin örneğin toplam kütesine oranıdır ve mol kütlesi  $M_i$  olan moleküllerin kütesel kesri olarak adlandırılır (Basan, 2001).

$$w_i = \frac{W_i}{\sum W_i} \quad (2.22)$$

### 3. Viskozite ortalama mol kütlesi

Viskozite ortalama mol kütlesi, polimer çözeltilerinin viskozitelerinin ölçülmesiyle elde edilen mol kütlesidir.

$$M_v = \left( \sum W_i M_i \right)^{1/a} = \left( \frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a} \quad (2.23)$$

Eş. 2.23'de verilen "a" zincir şekline göre değişen bir sabit sayıdır. Bazı polimerler için bu değerler literatür kaynaklarından bulunabilir. Düz zincirli rastgele yumak şeklindeki polimerler için a değeri genelde 0,5-0,8 arasında bir değer alır. Bu nedenle, viskozite ortalama mol kütlesi büyüklük bakımından  $M_n$  ve  $M_w$  arasında ama  $M_w$  değerine daha yakındır.  $a=1$  olursa  $M_v=M_w$  olur (Basan, 2001).

### 2.3.6. Polimerlerin çözünlüğü

Polimer zincirleri, iri yapıları, zincirler arası ikincil etkileşim kuvvetleri ve zincir dolaşmaları sebebiyle birbirlerine diğer küçük yapılı moleküllerden çok daha sıkı biçimde tutunurlar. Bu nedenle çözücü moleküllerin bu yapının içine difüzlenerak zincirleri birbirinden ayırarak çözeltili içine çekmesi çok kolay olmaz. Bir polimerin uygun bir çözücüde çözünlmesi bazen günler alabilir (Saçak, 2006).

Polimerler iki aşamalı olarak çözünlürler. İlk aşamada, çözücü molekülleri polimer örgüsü içine difüzlener ve polimeri şişirir. Sistem bu sırada jel görüntüsü alır. İkinci aşamada, ilk aşamada oluşan jel, çözeltili oluşturacak şekilde çözücü içerisinde dağılır (Saçak, 2006).

Çözeltili içinde bulunan çözücü molekülleriyle çevrilmiş polimer moleküllerinin kapladığı hacim hidrodinamik hacim olarak tanımlanır. Hidrodinamik hacmin büyüklüğü, polimerin mol kütlesi ve polimer-çözücü etkileşiminin türüne bağlı olarak değişir (Saçak, 2006).

Küçük mol kütleli kimyasallar için geçerli olan benzer benzeri çözer kuralı polimerler için de geçerlidir. Polimerler de kimyasal ve fiziksel özellikleri kendisine yakın olan çözücülerde daha kolay çözünlürler. Örneğin, benzen, toluen ve etil benzen, kimyasal yapıları benzediği için polistiren için iyi çözücüdürler (Saçak, 2006).

Sabit sıcaklık (T) ve sabit basınçta bir çözücü içinde bulunan bir polimer örneği karışımının Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ )

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.24)$$

bağıntısına eşit olur. Termodinamik olarak polimerin çözünlmesi  $\Delta G$ 'nin eksi işaretli olması gereklidir ( $T\Delta S > \Delta H$ ). Eş. 2.24'de T her zaman ve  $\Delta S$  genelde artı işaretlidir.

Çözünen veya çözücü molekülleri çözelti içinde herhangi bir yerde olabilir. Bu olasılık  $W$  ile gösterildiğinde çözünme sırasında gözlenen entropi değişimi Boltzmann eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikteki  $k$ , Boltzmann sabitidir.

$$\Delta S = k \ln W \quad (2.25)$$

Küçük molekülü maddelerin çözeltilerinde bulunan moleküller birbirinden bağımsız hareket edebilecekleri için çözeltide bulunabilecekleri olası yer sayısı fazladır. Bu  $W$  değerinin büyük olması demektir ve Eş. 2.25'e göre çözünme entropisi değişimi de yüksek olacaktır. Ancak polimer çözeltileri içinde bulunan polimer zincirleri daha fazla yer kapladıkları için çözelti içinde bulunan moleküller bağımsız olarak hareket edemeyeceklerinden dolayı  $W$  değeri daha küçük olacaktır. Bunun sonucunda, polimerlerin çözünmesi sırasında gözlenen entropi değişimi küçük molekülü maddelerin çözünme entropilerinden daha düşük olur (Saçak, 2006).

Yapılan açıklamalara bakıldığında, polimer çözeltilerinde  $\Delta G$  üzerine  $\Delta S$ 'nin fazlaca etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle polimerlerin çözünürlüğünü belirleyen etken  $\Delta H$  değeridir. Polimer ve çözücü türüne göre  $\Delta H$ 'nin değeri artı ya da eksi olarak değişebilir (ekzotermik ya da endotermik çözünme). Ekzotermik çözünmede polimer-çözücü etkileşimleri, çözücü-çözücü ve polimer-polimer etkileşimlerinden daha güçlüdür. Aynı şekilde endotermik çözünme de bunun tersi durum söz konusu olacaktır (Saçak, 2006).

Polimerlerin çözünürlüğü; zincir dallanmaları, çapraz bağların olması, kristallik ve kristalliğin derecesi, ana zincir veya yan grupların polarlığı, mol kütlesi gibi faktörlerden etkilenir (Saçak, 2006).

Doğrusal ve dallanmış polimerler, doğru çözücünün seçilmesi, ısıtma, bekletme, karıştırma gibi uygun şartların sağlanması ile çözünürler. Dallanmış polimerler doğrusal polimerlerden daha kolay çözünürler. Bunun nedeni, çözücü moleküllerinin kısa yan dallar nedeniyle, birbirlerinden kısmen ayrı duran polimer zincirleri arasına zorlanmadan difüzyonudur. Bunun sonucunda polimer zincirleri birbirinden ayrılarak çözelti içine çekilirler. Yan dal uzunluğunun belli bir değere yükselmesi, zincirler arası dolaşmaları arttırır ve çözücü moleküllerinin difüzyonunu

güçleştirerek çözünürlüğü azaltabilir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, belli derecelerde şişerek jel haline geçerler (Saçak, 2006).

Çözünürlüğü etkileyen bir diğer faktör kristal yapıdır. Erime noktası 135 °C dolayında olan kristalliği yüksek doğrusal polietilen birkaç çözücüde ancak 100 °C dolayındaki sıcaklıklarda çözünebilir. Kristalitesi yüksek olan naylon 6.6., oda sıcaklığında ve hidrojen bağ etkileşimlerini kırabilecek olan çözücülerde çözünür (Saçak, 2006).

Zincirler arası etkileşim kuvvetleri arttıkça polimerin çözünmesi güçleşir. Selüloz gibi zincirleri arasında yoğun hidrojen bağları olan polimerler çözünmezler. Polimerin mol kütlesi arttıkça polimer zincirlerinin boyu artacağından, zincir dolaşimleri ve etkileşimleri de artar, bu da çözünürlüğü azaltır (Saçak, 2006).

### 3. KULLANILAN MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışma Haziran 2010 – Aralık 2011 tarihleri arasında Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı ve Ece Banyo Gereçleri A.Ş. Ar-Ge Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Yapılan çalışmada Ece Banyo Gereçleri A.Ş.'den temin edilen seramik döküm çamuru içine maleik anhidrit-akrilik asit (MA-AA) kopolimerinin ilavesi ile seramiğin dayanımının ve diğer özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Maleik anhidritin (MA) kopolimerleşmesi için, literatürde çoğunlukla tercih edilen, çözelti polimerleşme yöntemi ile serbest radikal başlatıcı kullanılmıştır. Bu kopolimerin seçilmesinin nedeni seramik çamuruna katılan anyonik karakterli polielektrolitlerin seramik özellikleri üzerine iyileştirici etki yapmalarıdır.

Sentezlenen MA-AA kopolimerinin FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi), XRD (X-Işını Kırınım Yöntemi), TGA (Termogravimetrik Analiz) analizleri yapılmıştır.

Döküm çamurlarının litre ağırlıkları, viskoziteleri, kalınlık almaları, döküm hızları ve kuru dayanımları; pişen yarı mamullerin de pişme dayanımları ölçülmüştür. Ayrıca en iyi dayanım değerinin elde edildiği örneğin TGA analizi; kopolimer ve S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>3</sub> ve S<sub>5</sub> örneklerinin XRD analizleri yapılmış ve tüm kopolimer katılmış olan çamur örneklerinin SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) resimleri çekilmiştir.

Kopolimerin GPC analizi, örneklerin XRD, TGA ve SEM analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nın AR-GE Eğitim ve Ölçme Birimi'nde yaptırılmıştır.

#### 3.1. Kullanılan Malzemelerin Özellikleri

##### 3.1.1. MA-AA kopolimerinin sentezinde kullanılan malzemeler

Yapılan çalışmada kullanılan seramik çamuru Ece Banyo Gereçleri A.Ş.'den temin edilmiştir. Kullanılan maleik anhidrit (MERCK) benzende kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Akrilik asit alümina kolondan geçirilip inhibitörü uzaklaştırıldıktan sonra kullanılmıştır. Başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksit (MERCK) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Kopolimer sentezi için geri



soğutucu, termometre ve damlatma hunisi takılmış olan 500 mL'lik üç boyunlu balon kullanılmıştır. İşlemler azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

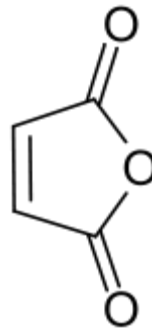
### 1. Maleik anhidrit

Maleik anhidrit (MA), önemli ölçüde ticari önemi olan bir kimyasal olarak, polimerik malzemeleri hazırlamada kullanılan büyük monomer ailesinin eşsiz bir yerinde bulunur. Maleik anhidrite eşsiz özellikler veren çift bağ ve anhidrit kısmının yanında zincir büyümesi ve basamaklı polimerleşmenin her ikisinde de kullanılabilen bir monomer olma özelliğini aynı anda taşır (Culbertson, 1987).

Maleik anhidrit, doymamış poliester üretiminde kullanılan bir girdidir. Benzenden elde edilen maleik asit ısıtıldığında maleik anhidrite dönüşür (Saçak, 2006).

Molekül formülü  $\text{CHCH}(\text{CO})_2\text{O}$  olan, saf halde renksiz ya da beyaz renkli, keskin kokulu ve katı haldedir. Erime noktası  $52,8\text{ }^\circ\text{C}$ , kaynama noktası  $202\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

Maleik anhidrit, maleik asitteki karboksil gruplarının esterleşmesiyle oluşur. En büyük özelliği radikal polimerleşmede kompleks oluşturmasıdır. Kompleks oluşturucu maddeler polimerleşme eğilimi az olan monomerlerin polimerleşme eğilimlerini arttırarak kopolimer oluşturabilirler. Maleik anhidrit genellikle bu kompleks üzerinden kopolimer oluşturur ve bu oluşan kompleks yük-transfer kompleksi olarak adlandırılır (Boztuğ, 1995).



Şekil 3.1. Maleik anhidritin kimyasal yapısı

Maleik anhidrit tek başına polimerleşmez. Ancak diğer monomerlerle beraber ardışık, rastgele ya da blok kopolimerler oluşturabilir. Yine de çoğu kopolimerleşme

için MA ardışık kopolimer oluşturmayı tercih eder (Seymour ve ark., 1949; Culbertson, 1987). Ancak maleik anhidritin sulu ortamdaki kopolimerleşmesinde maleik anhidritin maleik asite dönüşmemesine dikkat edilmelidir. Çünkü maleik asit, maleik anhidrit kadar kolay kopolimerleşmeye uğramaz (Seymour ve ark., 1949).

MA kopolimerleşmeleri, polimerlerin polarite, zincir rijitliği, camsı geçiş sıcaklığı ve reaktivite gibi fizikokimyasal özelliklerini geliştiren bir teknik olarak çok önem taşır. Polimer zincirlerindeki MA yapıları hidrofilitik, adhezyon, boyanabilirlik, ısı ile bozulma sıcaklığının artışı ve diğer polimerlerle birleşebilme özelliklerini geliştirir. Daha da önemlisi MA yapısındaki anhidrit ya da karboksilik asit kısmı kimyasal tepkimeler ve /veya çapraz bağlanmaya olanak sağlar (Culbertson, 1987).

Maleik anhidritin vinil sübtitüe aromatikleriyle, vinil halojenürleri, vinil esterleri, akrilik asit, akrilik ve metakrilik esterler, akrilamid, olefinler, akrilonitril ve bilinen diğer tip monomerlerle eş molar ve eş molar olmayan kopolimerleriyle ilgili birçok patent bulunmaktadır. Aynı zamanda maleik anhidritin iki ya da daha fazla farklı monomerlerle terpolimerleri de araştırılmaktadır (Culbertson, 1987).

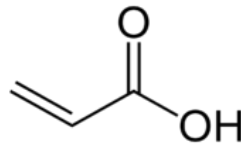
Maleik anhidrit, tipik radikal başlatıcılı kopolimerleşme ile rastgele kopolimerler verir. Aksine, belli bazı monomer çiftleri, maleik anhidrit dahil çeşitli komonomerler, besleme oranlarına bakmaksızın, blok ya da eş molar polimerleşir (Culbertson, 1987).

Maleik anhidrit kopolimerleri ilk olarak biomedikal uygulamalarda kullanılmakla beraber aynı zamanda kazan taşı oluşumunu engelleme ajanı olarak, deterjanlarda, dağıtıcılar olarak, yumaklaştırıcı olarak, toprak şartlandırıcısı olarak kullanılmaktadır. Suda, sulu çözeltilerindeki davranışları çoğunlukla poliyonlar ve karşıt iyonlar arasında elektrostatik etkileşimlerle etkilenen, karboksilik polielektrolitler vererek hidroliz olurlar. Bu davranış aynı zamanda polimerin şekli, komonomerin hidrofilitik/hidrofobik karakteri, maleik birimlerinde iki komşu karboksilik grubun bulunması gibi maleik asit kopolimerlerinin yapısal karakteristikleriyle de etkilenir. Tüm bu etkiler maleik asit polielektrolitlerinin bazı belirleyici özelliklerini belirler. Bunlar iki basamaklı çözünme, karşıt iyonların tipik

bağlayıcılığı, pH değişimleriyle uygun geçişlere neden olmak olarak sıralanabilir (Chitanu ve ark., 2006).

## 2. Akriklik Asit (AA)

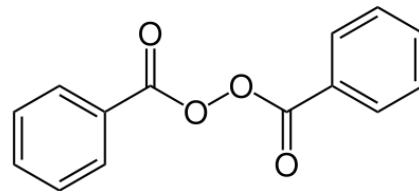
Molekül formülü  $C_3H_4O_2$ , oda sıcaklığı ve basıncında renksiz, keskin kokulu sıvı haldedir.



Şekil 3.2. Akriklik asitin kimyasal yapısı

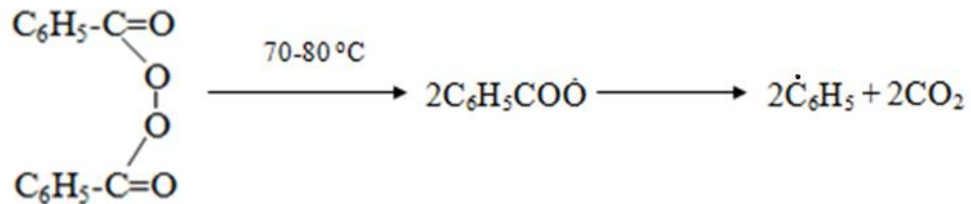
## 3. Benzoil peroksit:

Molekül formülü  $C_{14}H_{10}O_4$  olan, saf halde beyaz renkli toz şeklinde katı haldedir. Erime noktası  $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir.



Şekil 3.3. Benzoil peroksitin kimyasal yapısı

Benzoil peroksitin parçalanma tepkimesi ve sıcaklığı Şekil. 3.4.'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Benzoil peroksitin ısısal bozunma tepkimesi (Basan, 2001)

### 3.1.2. Seramik-polimer örneklerinin hazırlanması için kullanılan malzemeler

Seramik-polimer örneklerinin hazırlanması için 2000 mL'lik beherler ve magnetik karıştırıcılar kullanılmıştır. Belirlenen oranlarda tartılan seramik döküm çamuru ve kopolimer beher içinde mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak toplam altı adet örnek hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler sırasıyla Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hazırlanan örnekler

| Polimer Miktarı (%) | 0              | 1              | 2              | 3              | 4              | 5              |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Numune adı          | S <sub>0</sub> | S <sub>1</sub> | S <sub>2</sub> | S <sub>3</sub> | S <sub>4</sub> | S <sub>5</sub> |

Hazırlanan örnekler şekillendirmek amacıyla alçı kalıplara dökülmüştür. Kullanılan kalıplar Ece Banyo Gereçleri A.Ş.'den temin edilmiştir.

## 3.2. Deneysel Yöntem

### 3.2.1. MA-AA kopolimerinin sentezlenmesi

MA-AA kopolimerinin sentez yöntemi için literatürden faydalanılmıştır (Lim ve ark., 1999; Al-Roomi ve Hussain, 2005; Popa ve ark., 1997; Kavlak ve ark, 2003). Maleik anhidrit diğer monomerlerle 1:1 molar oranında kopolimerleşmeye girmektedir (Chitanu ve ark., 2006). Bu nedenle MA-AA kopolimeri için akrilik asit ve maleik anhidrit molar olarak 1:1 oranında alınmıştır. Tüm işlemler azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Kopolimerin sentezi için, 98,06 g maleik anhidrit geri soğutucu, termometre ve damlatma hunisi takılmış 500 mL'lik cam balonun içinde, 100 mL suda, 40 °C sıcaklıkta karıştırılarak çözülmüştür. Deney düzeneği Resim 3.1.'de gösterilmiştir.

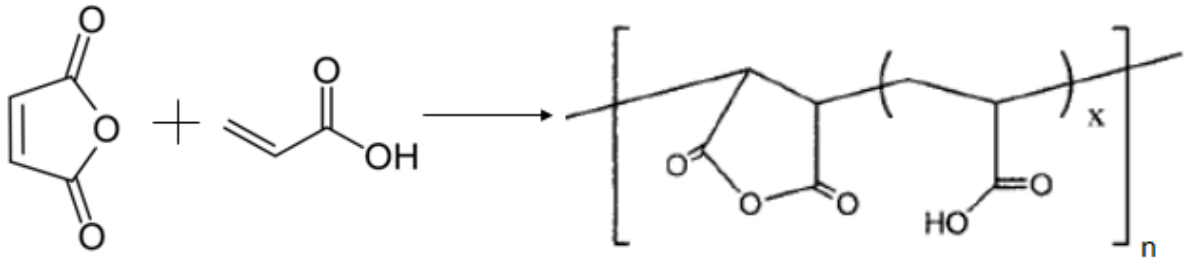


Resim 3.1. MA-AA kopolimerinin sentezlendiği deney düzeneği

Daha sonra sıcaklık artırılırken çözelti içine kısmi nötralleşmeyi sağlamak için yavaş yavaş % 40'lık NaOH çözeltisi eklenmiştir. Bu esnada pH ölçülerek 8-9 arasında kalması sağlanmıştır. Sıcaklık 60 °C'ye ulaştığında bu çözelti içine ikinci monomer olan 72,06 g akrilik asit eklenmiştir. Akrilik asit eklendikten sonra balonun içine monomer miktarının % 1'i oranında benzoil peroksit katılarak sıcaklık 70-75 °C arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. 2 saat sonunda kopolimerleşme tamamlandığında elde edilen ürün beyaz renkli, pH ~5 olan katıdır. Elde edilen ürün oda sıcaklığında suda çözülerek, sulu polimer çözeltisi yavaş yavaş bir magnetik karıştırıcı yardımıyla devamlı karıştırılan metanolde çöktürülmüştür. Çöktürme sonunda elde edilen yarı şeffaf, beyaz renkli kopolimer vakum etüvünde 20 °C'de 24 saat kurutulmuştur.



Resim 3.2. MA-AA kopolimeri



Şekil 3.5. MA-AA kopolimerinin kimyasal yapısı (Kavlak ve ark., 2005; Can ve ark., 2004; Yang ve ark., 2010)

Elde edilen MA-AA kopolimeri daha sonra % 1, % 2, % 3, % 4 ve % 5 oranlarında seramik çamuruna katılmıştır. Guldborg-Pedersen ve Bergström (2000) yaptıkları çalışmada polielektrolit olarak poliakrilik asit kullanmışlar ve bu polimerin seramik bünyeye en iyi adsorpsiyon özelliklerini pH'nın 4,5 olduğu zaman gösterdiğini bulmuşlardır. Bu nedenle kopolimerin katıldığı ortamın pH'ı çalışmalarda 4,5-5 aralığında tutulmuştur. Kopolimer katılan çamur 6 saat boyunca mekanik karıştırıcı ile 700 rpm hızda karıştırılmış ve viskozitesi işletme çamuruna göre ayarlanmıştır. Viskoziteleri ayarlanan çamurların yoğunlukları da ölçülmüştür.



Resim 3.3. Kopolimer katılan döküm çamuru örnekleri

Viskoziteyi ayarlamak için sodyum silikat ve su kullanılmıştır. Kuru dayanım için özel yapılmış alçı kalıba dökülen çamur örnekleri 16 saat kalıpta bekletildikten sonra kalıptan çıkartılmış ve önce oda sıcaklığında 2 saat, daha sonra 40 °C sıcaklıktaki etüvde 2 saat bekletilmişlerdir.



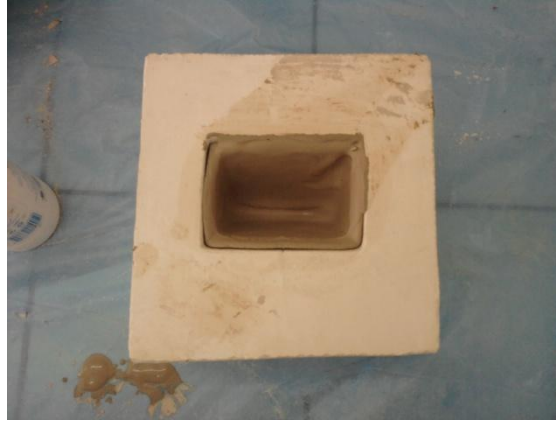
(a)

(b)

(c)

Resim 3.4. (a) Seramik çamurlarının kuru dayanımları için kullanılan kalıplar, (b) Kalıba çamurun dökülmesi, (c) Kalıplardan çıkarılan örnekler

Döküm hızı için ayrılan çamur örnekleri özel olarak hazırlanan alçı kalıplara aynı anda hızlı bir şekilde dökülmüştür. 5, 10, 15 dakika boyunca bu özel kalıplarda bekletilen çamurların halen katılaşmayan kısımları hızlı bir şekilde kalıplardan boşaltılmıştır.



Resim 3.5. Seramik çamurunun döküm hızının belirlendiği kalıp

Kalıplar içinde kuruyup belli bir et kalınlığına ulaşan deney örnekleri kalıplar içinden 16 saat sonra çıkartılmış ve 2 saat oda sıcaklığında ve 2 saat etüvde bekletilmişlerdir. Kuruyan örneklerin aldıkları et kalınlıkları kumpas yardımıyla değişik noktalardan ölçülerek bu değerlerin ortalamaları alınmıştır. Daha sonra bu değerler grafiğe geçirilmiş ve bu grafiğin eğiminden döküm hızı ( $\text{mm}^2/\text{dk}$ ) tespit edilmiştir.

### 3.3. Sentezlenen Kopolimerin Analizleri

#### 3.3.1. FT-IR spektroskopisi (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi)

Seramik çamuru ile uyum gösteren MA-AA kopolimerinin yapısının belirlenmesi için FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. IR spektrumları Nicolet 6700 marka FT-IR'de ATR yöntemi ile oda sıcaklığında,  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  aralığında alınmıştır. Her bir örnek için 32 tarama yapılmıştır.





Resim 3.6. Nicolet 6700 FT-IR cihazı

### 3.3.2. TGA (Termogravimetrik analiz)

TGA analizi MA-AA kopolimeri ve dayanım ve döküm sonuçları en iyi çıkan S<sub>3</sub> örneği için yapılmıştır. Her iki örnek için numunedeki ağırlık kaybı Perkin Elmer Pyris 1 TGA & Spectrum 1 FT-IR Spectrometer cihazında N<sub>2</sub> gaz ortamında, 30 °C-980 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızında ölçülerek belirlenmiştir.

### 3.3.3. GPC (Jel geçirgenlik kromatografisi)

Büyükölçekli Ayırma Kromatografisi (SEC) olarak da bilinen, Jel Geçirgenlik Kromatografisi, molekülleri tanecik boyutlarına göre ayırıştıran bir kromatografik yöntemdir. Bu yöntem polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı tayininde hızlı ve kesin sonuç almak için kullanılır. Yapılan analizde Polymer Laboratories PL-GPC 220 cihazı kullanılmıştır. Kolon fırını; 30 cm'lik iki GPC kolonu, RI detektörü ve enjeksiyon vanası içermektedir. Sisteme aynı zamanda viskometre detektörü ve iki açılı (15° ve 90°) ışık saçılımı detektörü bağlıdır. GPC değişik kalibrasyon yöntemleri gerektirir. Kalibrasyon için dar molekül ağırlığı dağılımına sahip, anyonik olarak sentezlenmiş, polistiren ve polietilen oksit kullanılmaktadır. Cihaz 30-200 °C sıcaklık aralığında çalışmaktadır.

### **3.3.4. XRD (X-ışını kırınım difraktometresi)**

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. XRD analizlerinde Rigaku Ultima IV X-ışını Difraktometresi, kullanılmıştır. Cihaz bakır hedefli X-ışını tüpüne ve tüpteki ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna sahiptir. Cihazda, monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan, yüksek çözünürlükte grafit monokromatör kullanılmaktadır. Örnekler 40 kV ve 30 mA'de bir CuK $\alpha$  kaynağı kullanılarak analiz edilmiş ve XRD grafiği 2 $\theta$  açısının 5- 90° aralığında dakikada 2° tarama hızıyla elde edilmiştir. MA-AA kopolimeri ve polimer katılmış ve katılmamış örneklerin XRD analizleri yapılmıştır.

### **3.3.5. SEM (Taramalı elektron mikroskopisi)**

Örneklerin SEM fotoğrafları QUANTA 400F Field Emission SEM cihazında, düşük vakumda 5,00 kX oranında büyütülerek alınmıştır.

## **3.4. Hazırlanan Seramik-Polimer Kompozit Örneklerinin Analizleri**

Kopolimer katılarak hazırlanan seramik çamuru örneklerinin litre ağırlıkları, viskoziteleri ve tiksotropileri ölçülerek uygun değerlere ayarlanmıştır.

Hazırlanan çamur örneklerinin litre ağırlıkları 1 L seramik çamurunun ağırlığı olarak ölçülmüştür.

Örneklerin viskozite ve tiksotropi ölçümleri Brookfield DV-II Pro viskometre cihazında 20 rpm dönme hızında 20 °C gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.7. Brookfield DV-II Pro Viskometre

Örneklerin kuru dayanımları Ece Banyo Gereçleri A.Ş. 'de işletme koşullarında yapılmıştır.



Resim 3.8. Kuru dayanım test cihazı

Kuru dayanımları ölçülen örnekler işletme koşullarında rulo fırında yaklaşık 1200 °C'de pişirilerek pişme deformasyonlarına ve pişme dayanımlarına bakılmıştır.



Resim 3.9. Pişme deformasyonu için kullanılan rulo fırın



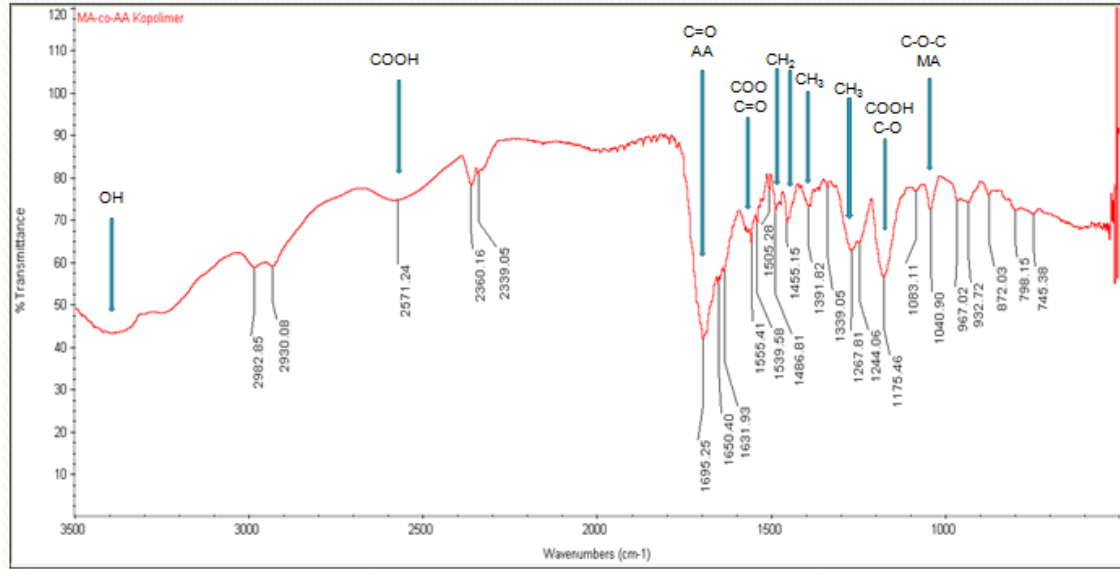
Resim 3.10. Pişme deformasyonuna uğramamış örnekler



Resim 3.11. Pişme deformasyonuna uğramış örnekler

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

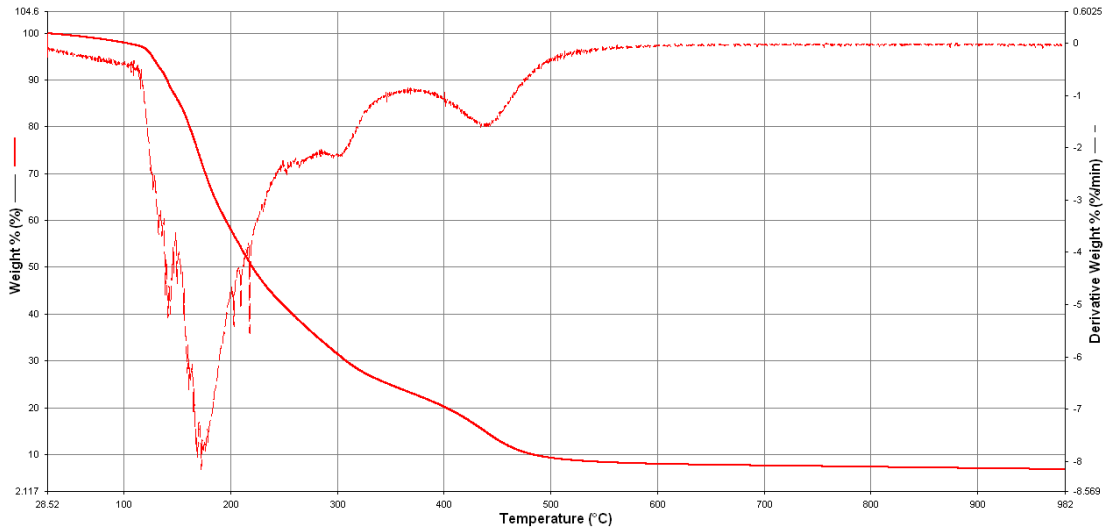
### 4.1. MA-AA Kopolimerinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.1. MA-AA kopolimerinin FT-IR spektrumu

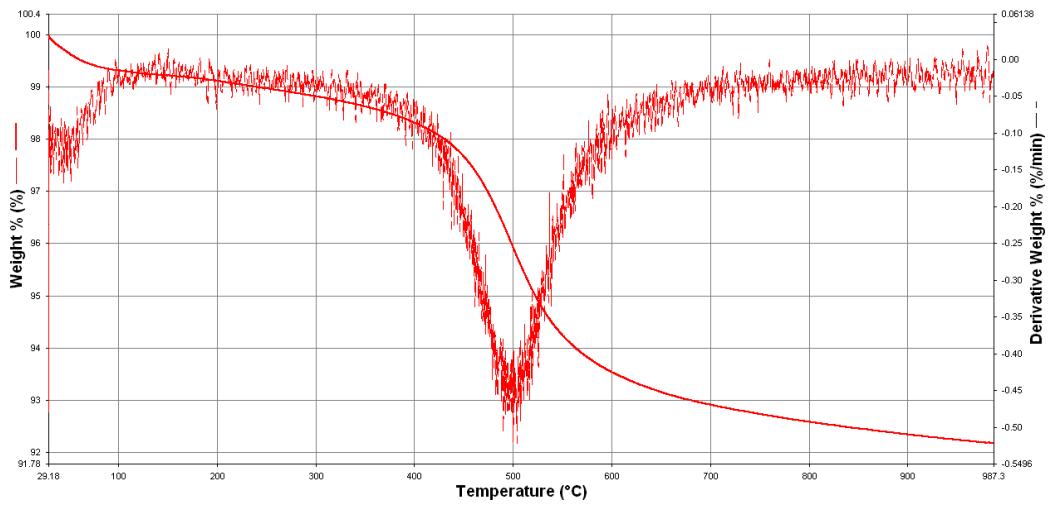
MA-AA kopolimerinin FT-IR spektrumundaki 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki geniş pik COOH grubundaki OH gerilmesinden kaynaklanır. 1800-1650  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen şiddetli pik akrilik asitin yapısında bulunan C=O gerilmesi sonucunda oluşan piktir. 1040  $\text{cm}^{-1}$  anhidrit yapısındaki C-O-C, 1555  $\text{cm}^{-1}$  COO grubundaki C=O, 2571  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş pik COOH grubundan, 1244  $\text{cm}^{-1}$  ve 1175  $\text{cm}^{-1}$ 'deki şiddetli pikler sırayla ester ve karboksil yapısındaki C-O grubundan, 1391 ve 1339  $\text{cm}^{-1}$  CH<sub>3</sub> gruplarından, 1486 ve 1455  $\text{cm}^{-1}$  CH<sub>2</sub> gruplarından kaynaklanmaktadır (Chitanu ve ark., 2006; Kavlak ve ark., 2003; Yang ve ark., 2010).

## 4.2. TGA Eğrileri



Şekil 4.2. MA-AA kopolimerinin TGA eğrisi

Şekil 4.2.'deki MA-AA kopolimerinin TGA eğrisi incelendiğinde 130 °C'ye kadar olan az miktardaki kütle azalması için kopolimer içindeki kalmış olan suyun uzaklaştığı söylenebilir. Daha sonra 130-400 °C arasında görülen hızlı ve geniş kütle azalması için kopolimerin yapısında bulunan karboksilik grupların bozulduğunu göstermektedir. 400-500 °C aralığında polimer zincirinin kopmasından kaynaklanan bozulma aşaması görülmektedir (Kavlak ve ark., 2006). 400 °C' ye kadar olan bozunma sırasında toplam kütle % 80'i kaybolmuştur. Sıcaklık 500 °C'ye geldiğinde ise toplam kütle kalan miktar % 8 kadardır.



Şekil 4.3. S<sub>3</sub> örneğinin TGA eğrisi

Kopolimer katkılı seramik örneğin TGA eğrisi incelendiğinde 100 °C'ye kadar olan basamakta suyun uzaklaştığı söylenebilir. Bu sıcaklığa kadar toplam kütlenin yaklaşık % 1'i kaybolmuştur. 100-450 °C arasındaki basamak kopolimerdeki kadar keskin bir düşüş göstermemektedir. Buradan kil ve diğer malzemelerin kopolimerin ısıl kararlılığını arttırdığını söyleyebiliriz. Kopolimerde 400 °C'de gerçekleşen karboksilik grupların bozulma sıcaklığı S<sub>3</sub> örneğinde yaklaşık 450 °C'de gerçekleşmektedir. 450-580 °C aralığındaki basamak hem seramik bünye içindeki organik maddelerin yanmasından kaynaklanan CO<sub>2</sub>'nin uzaklaşmasını hem de polimer zincirinin bozulmasını içerir. Ancak daha sonraki basamak ısıtma sıcaklığının sınırlı olmasından dolayı tam olarak görülememektedir. Bu basamakta organik maddeler yanmaya devam ettiklerinden dolayı halen kütle kaybı olmaktadır.

### 4.3. GPC Sonuçları

MA-AA kopolimerinin GPC analizleri için örnek THF'de çözülerek polistiren kalibrasyon metodu ile analiz edilmiştir. Kopolimerin elde edilen ortalama mol kütleleri ve değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. MA-AA kopolimerinin GPC ile bulunan ortalama mol kütleleri

| Ortalama Mol Kütle Türü             | Ortalama Mol Kütle |
|-------------------------------------|--------------------|
| $M_p$                               | 10150              |
| $M_n$<br>Sayıca ortalama mol kütle  | 12314              |
| $M_w$<br>Kütlece ortalama mol kütle | 13041              |
| $M_z$<br>Z ortalama mol kütle       | 13892              |
| $M_{z+1}$                           | 14833              |

Çizelge 4.1'de verilen değerler incelendiğinde  $M_z > M_w > M_n$  olduğu görülmektedir. Ancak literatürden bilinmektedir ki molekül uzunluğu birbirinin aynı olan tek tip moleküllerden meydana gelen ideal bir polimer örneğinde  $M_n = M_w = M_z$  olacaktır (Basan, 2001). Bu durum pratikte pek mümkün olmamaktadır. MA-AA kopolimeri

düşük molekül kütlesine sahip olan bir kopolimerdir. GPC sonuçları incelenirse elde edilen kopolimerin düşük molekül kütlesine sahip olduğu söylenebilir. Bu durum literatür ile paralellik göstermektedir.

#### 4.4. Seramik Örneklerin Döküm Hızı ve Dayanım Sonuçları

Öncelikle hazırlanan kopolimer katılmış örneklerin litre ağırlıkları, viskoziteleri ve tiksotropileri ölçülmüştür. Tiksotropi değerleri seramik çamuruna polimer katılıp 6 saat karıştırma sonrasında ölçülen viskozite değeri ile aynı çamurun 1 saat bekletildikten sonra ölçülen viskozite değerleri arasındaki fark olarak alınmıştır. İşletmenin seramik çamuru ile bu değerler kıyaslanarak kopolimer katkılı örneklerin tiksotropileri işletme çamuruna uygun hale getirilmiştir.

MA-AA kopolimeri katılmış olan seramik çamurlarının litre ağırlıkları, viskozite ve tiksotropi değerleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. MA-AA kopolimeri katılan seramik çamurlarının litre ağırlıkları, viskozite ve tiksotropi değerleri

| <b>Deney</b>                | <b>S<sub>0</sub></b> | <b>S<sub>1</sub></b> | <b>S<sub>2</sub></b> | <b>S<sub>3</sub></b> | <b>S<sub>4</sub></b> | <b>S<sub>5</sub></b> |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <b>Litre ağırlığı (g/L)</b> | 1781                 | 1456                 | 1463                 | 1469                 | 1475                 | 1482                 |
| <b>Viskozite(cp)</b>        | 3478                 | 5159                 | 3059                 | 4619                 | 6876                 | 9088                 |
| <b>Tiksotropi</b>           | 989                  | 939                  | 945                  | 1924                 | 2134                 | 2146                 |

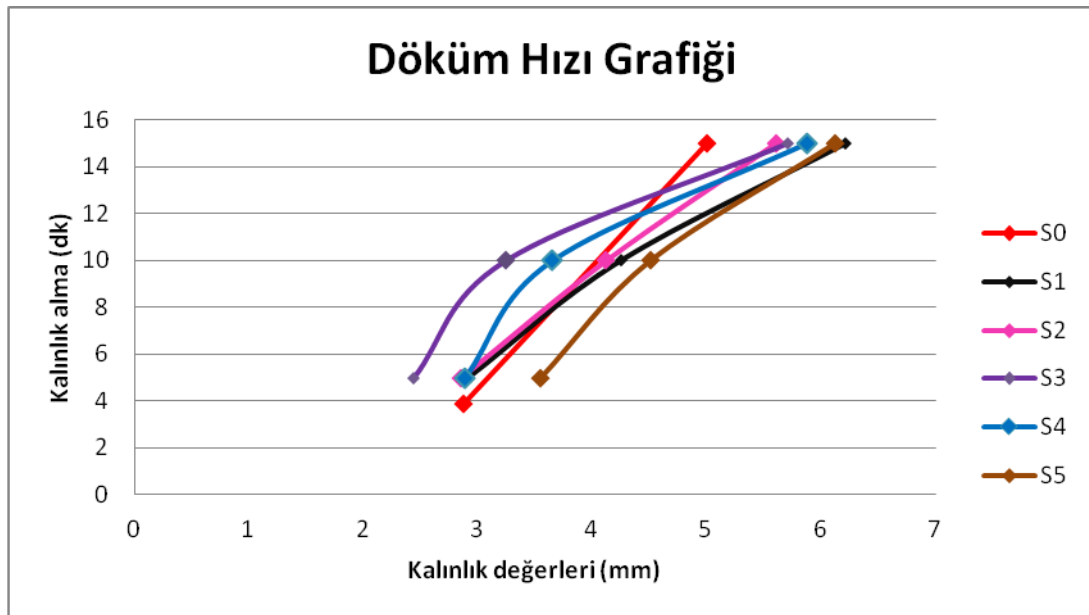
MA-AA kopolimeri eklenen seramik çamuru için kalınlık alma değerleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir.



Çizelge 4.3. MA-AA kopolimeri eklenen seramik çamuru için kalınlık alma değerleri

| Kalınlık alma süresi (dk) | Kalınlık Değerleri (cm) |                |                |                |                |                |
|---------------------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                           | S <sub>0</sub>          | S <sub>1</sub> | S <sub>2</sub> | S <sub>3</sub> | S <sub>4</sub> | S <sub>5</sub> |
| 5                         | 0,2875                  | 0,2915         | 0,2855         | 0,2445         | 0,2885         | 0,3550         |
| 10                        | 0,3235                  | 0,4250         | 0,4125         | 0,3250         | 0,3650         | 0,4510         |
| 15                        | 0,3895                  | 0,6215         | 0,56125        | 0,5715         | 0,5875         | 0,6125         |

Çizelge 4.3.'de verilen kalınlık alma değerleri kullanılarak çizilen döküm hızı grafiği Şekil 4.4.'de verilmiştir.



Şekil 4.4. MA-AA kopolimeri katılan seramik çamurlarının döküm hızı grafiği

Şekil 4.4.'deki grafiklerin eğiminden hesaplanan döküm hızları Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. MA-AA kopolimeri eklenmiş seramik çamurlarının döküm hızları

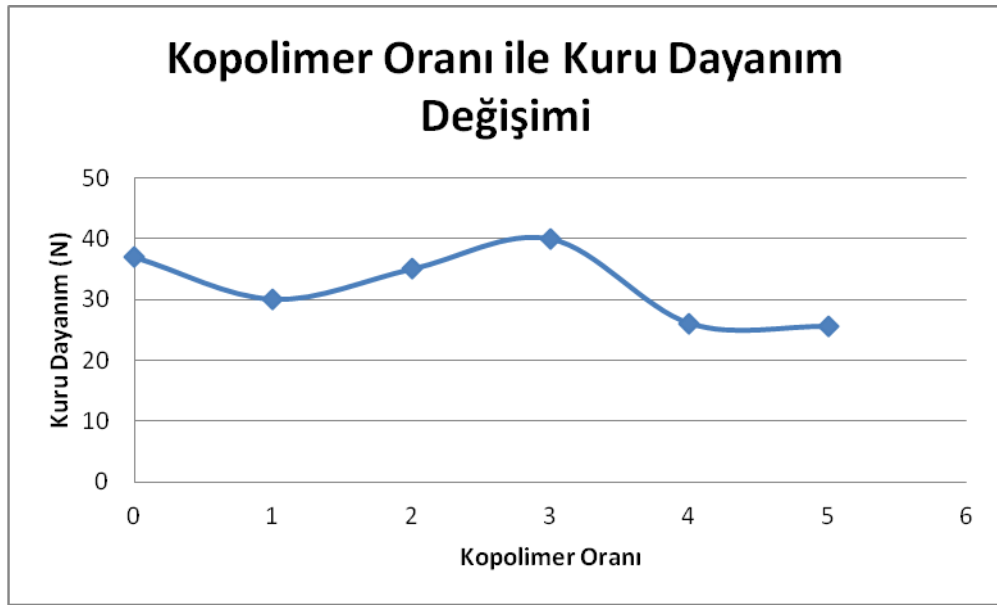
| Örnekler                                       | S <sub>0</sub> | S <sub>1</sub> | S <sub>2</sub> | S <sub>3</sub> | S <sub>4</sub> | S <sub>5</sub> |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Döküm Hızı</b><br><br>(mm <sup>2</sup> /dk) | 0,9207         | 4,0172         | 3,1132         | 3,5578         | 3,4923         | 3,3218         |

Seramik örneklerin kuru dayanımları ve pişme dayanımları Ece Banyo Gereçleri A.Ş. Ar-Ge Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Elde edilen kuru dayanım değerleri Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. MA-AA kopolimeri eklenmiş ve eklenmemiş seramik çamurlarının kuru dayanım değerleri

| Örnekler                       | S <sub>0</sub> | S <sub>1</sub> | S <sub>2</sub> | S <sub>3</sub> | S <sub>4</sub> | S <sub>5</sub> |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Kuru Dayanım</b><br><br>(N) | 37             | 35             | 35             | 40             | 26             | 25,5           |

Çizelge 4.5.'deki değerler kullanılarak çizilen kopolimer oranı ile kuru dayanım değişim grafiği Şekil 4.5.'de verilmiştir.

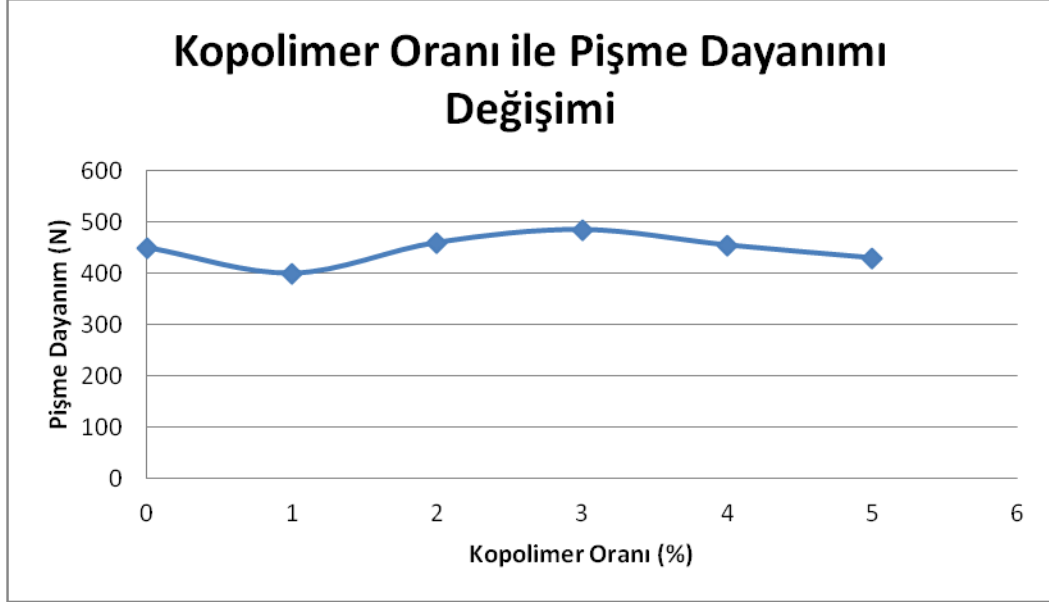


Şekil 4.5. MA-AA kopolimeri eklenmiş ve eklenmemiş seramik çamurlarının kuru dayanım değerlerinin değişim grafiği

Çizelge 4.6. MA-AA kopolimeri eklenmiş ve eklenmemiş seramik çamurlarının pişme dayanım değerleri

| Örnekler       | S <sub>0</sub> | S <sub>1</sub> | S <sub>2</sub> | S <sub>3</sub> | S <sub>4</sub> | S <sub>5</sub> |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Pişme Dayanımı | 450            | 400            | 460            | 485            | 455            | 430            |
| (N)            |                |                |                |                |                |                |

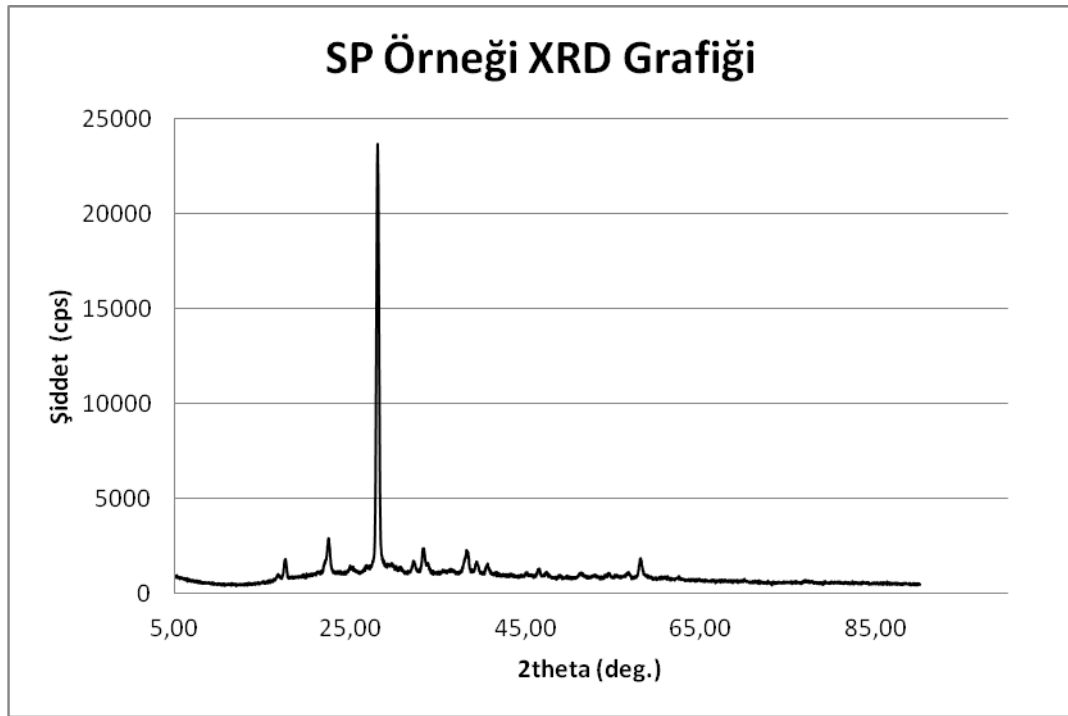
Çizelge 4.6.'da verilen pişme dayanımı değerleri kullanılarak çizilen kopolimer oranı ile pişme dayanımı değişimini veren grafik Şekil 4.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.6. MA-AA kopolimeri eklenmiş ve eklenmemiş seramik çamurlarının pişme dayanım değerlerinin değişim grafiği

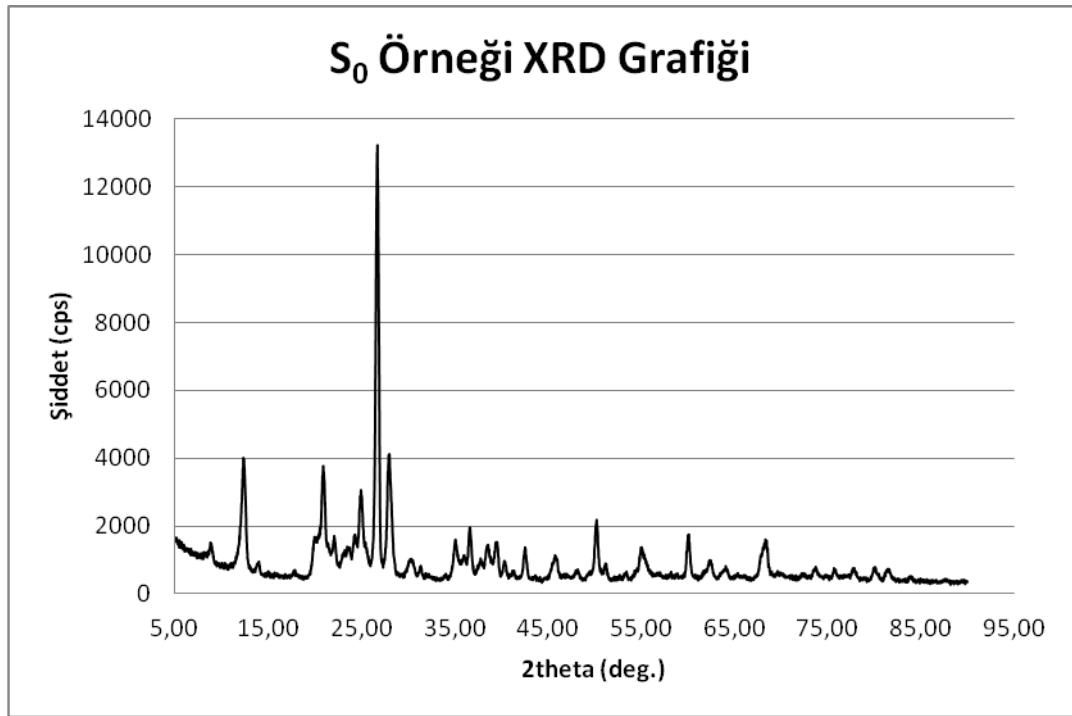
#### 4.5. XRD Analiz Sonuçları

Kopolimer katılmış olan  $S_1$ ,  $S_3$  ve  $S_5$  örnekleri ile kopolimerin (SP) ve kopolimer katılmamış örneğin ( $S_0$ ) XRD grafikleri aşağıda verilmiştir. MA-AA kopolimer örneği grafiklerde SP olarak gösterilmiştir.



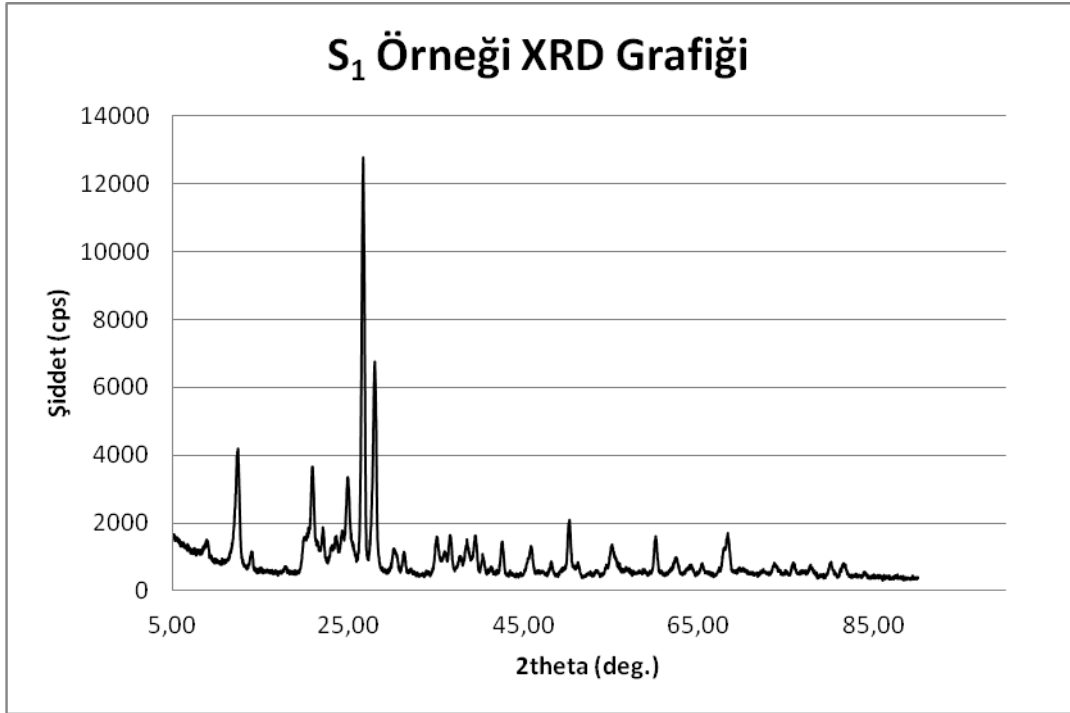
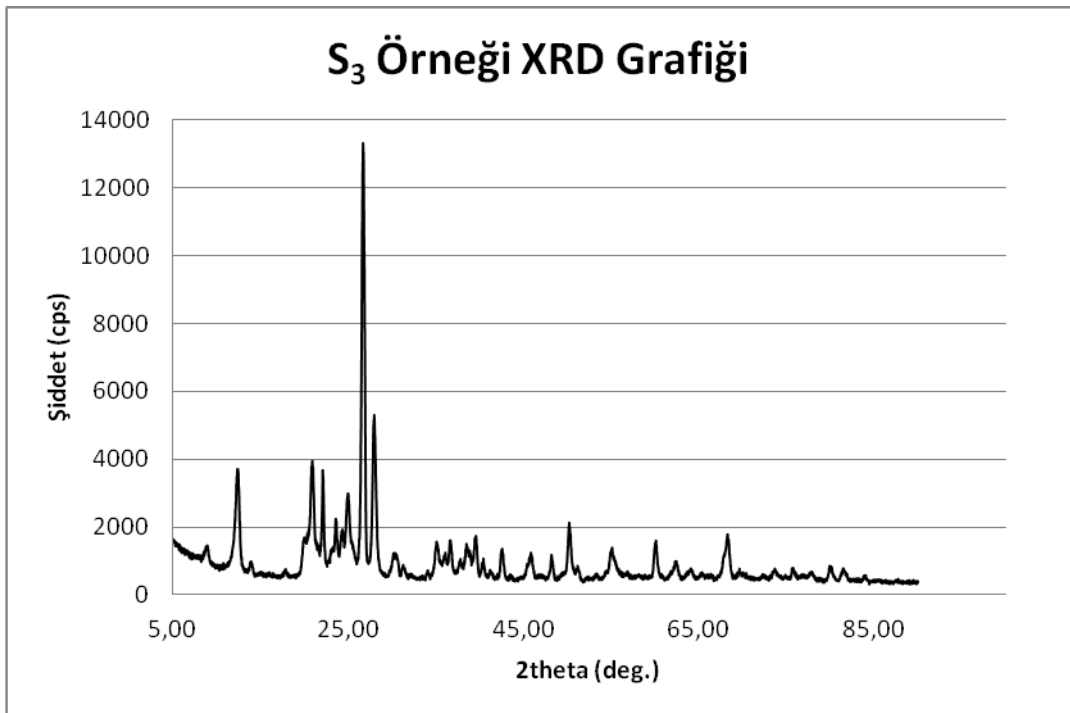
Şekil 4.7. SP örneğinin XRD spektrumu

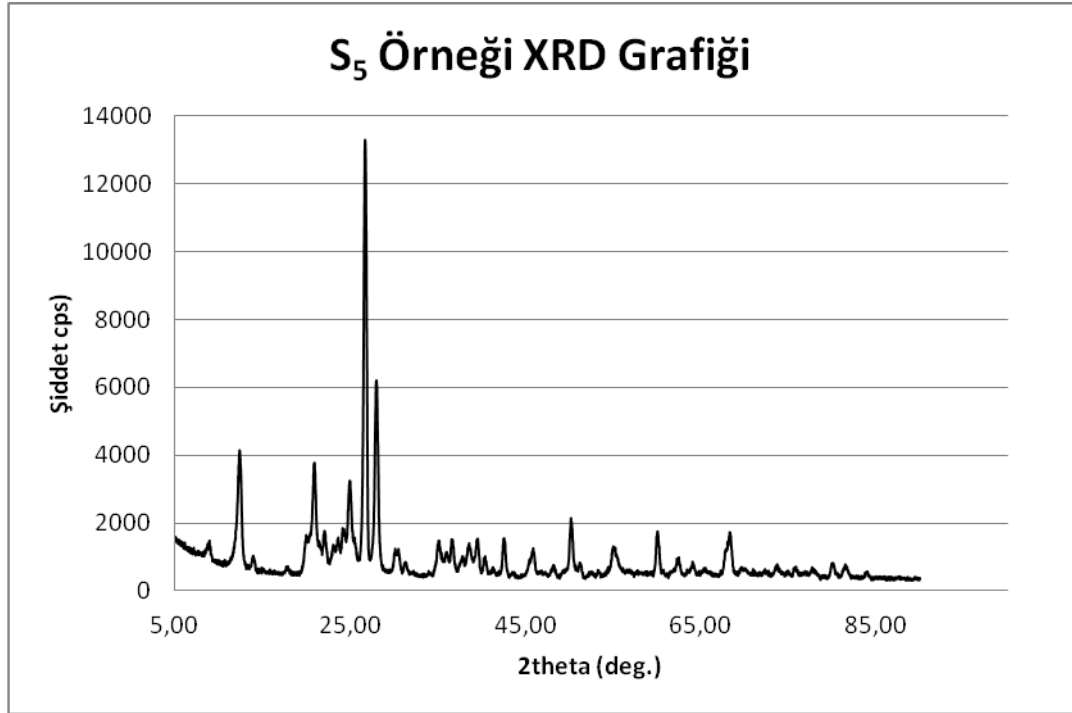
Kopolimer örneğinin XRD spektrumu Şekil 4.7'de görölmektedir. Spektrum incelendiğinde kopolimerin  $2\theta$  değeri  $28,078^\circ$  ve  $d$  değeri  $3,1753 \text{ \AA}$ 'dur. Ayrıca  $2\theta=28,078^\circ$ 'de yer alan pik kopolimerin kristal yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. S<sub>0</sub> örneği XRD spektrumu

Şekil 4.8’de görülen XRD spektrumu kopolimer katkısız seramik döküm çamuruna aittir. Literatüre göre döküm çamurunda bulunan kaolenin pikleri 13°’de ve 25°’de görülen piklerdir. Feldspata ait olan pikler ise 20°, 24°, 28° ve 42°’deki piklerdir. Kuvarın karakteristik pikleri ise 21°, 27°, 40° ve 60°’deki piklerdir. Şekil 4.8’de verilen spektrum incelenirse 12,389°’de ve 24,851°’deki pikler kaolene, 20,880°, 24,20°, 27,908° ve 42,501°’deki pikler feldspata ve 26,683°, 20,880°, 40,31° ve 59,996° ’deki pikler kuvarsa ait olan piklerdir (Kayacı, 2006; Kayacı ve ark., 2009; Karasu ve ark., 2000; Gürpınar, 2007).

Şekil 4.9. S<sub>1</sub> örneği XRD spektrumuŞekil 4.10. S<sub>3</sub> örneği XRD spektrumu



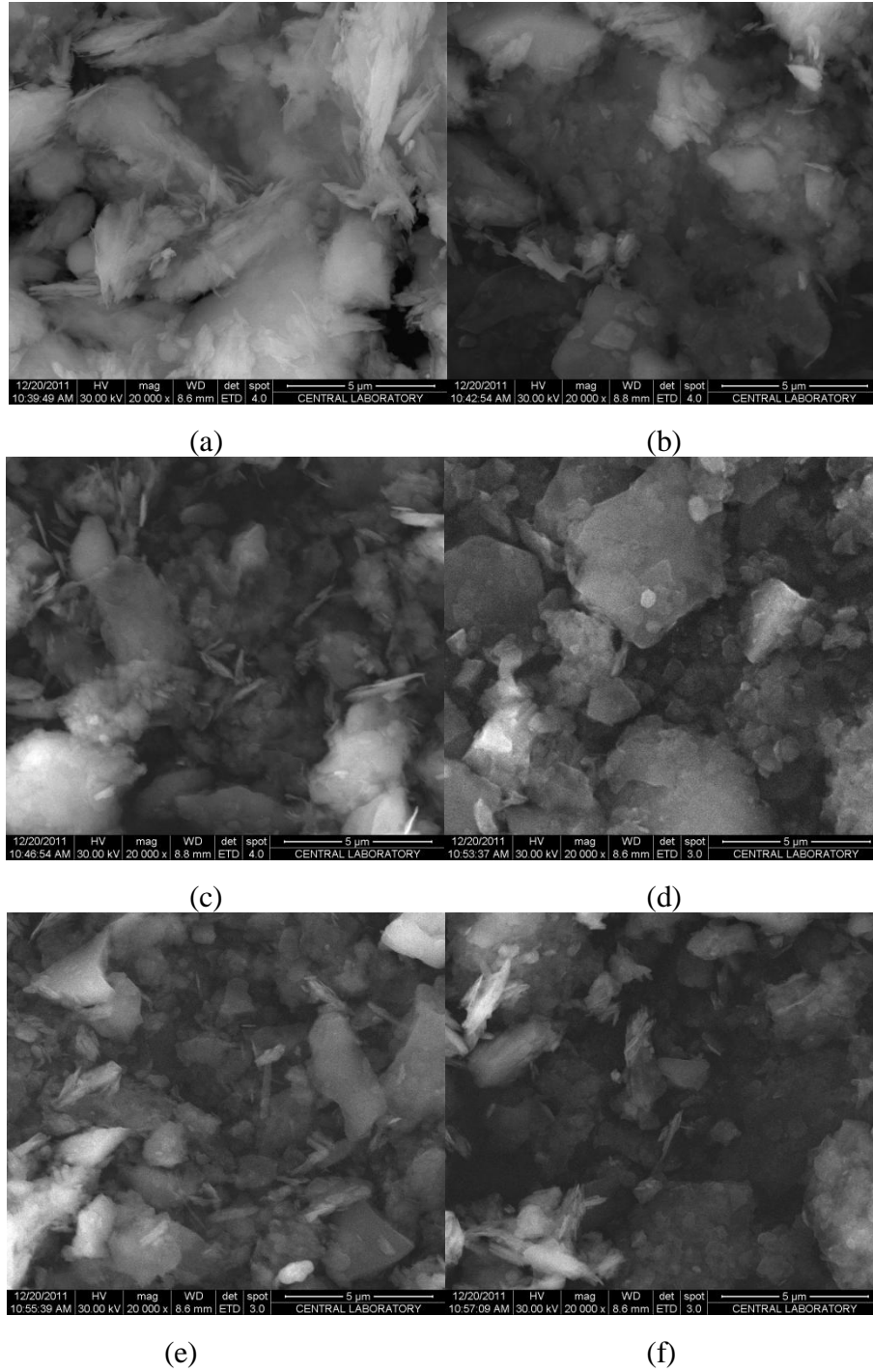
Şekil 4.11. S<sub>5</sub> örneği XRD spektrumu

Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilen spektrumlar kopolimer katkılı olan seçilmiş üç adet örneğe ait olan XRD spektrumlarıdır. Bu spektrumlar kopolimer katılmamış olan S<sub>0</sub> örneğinin spektrumuyla karşılaştırıldığında kopolimer eklenmesinin kuvars piklerini değiştirmedeği, feldspatın ve kaolenin piklerinde bir miktar kayma olduğu görülmektedir. Bu pikler S<sub>3</sub> örneğinde daha düşük derecelere doğru kaymışlardır. Bu kaolen tabakalarının aralandığı ancak kopolimerin kaolenin tabakalarının arasına girmeden katı-sıvı ara yüzeyinde adsorplandığını göstermektedir. Ayrıca kopolimer eklenmiş olan örneklerin pikleri incelendiğinde bu piklerin kopolimer içermeyen örneğin piklerine benzediği görülmektedir. Kopolimerin ve seramiğin her ikisinin kristal yapıda olması nedeniyle kopolimerin karakteristik piki diğer örneklerde görülmemektedir. Bu kopolimerin seramik bünyeyi modifiye etmediğini göstermektedir. Ayrıca kopolimerin kristal yapıda olması nedeniyle XRD pikinin şiddeti örneklerde azalmıştır. Literatürde yer alan çalışmalar da polielektrolitlerin seramik süspansiyonlarda katı-sıvı ara yüzeylerinde adsorplandığını desteklemektedir (Geldberg-Pedersen ve ark., 2000).



#### 4.6. SEM Analiz Sonuçları

Kopolimer katılmış olan ve kopolimersiz örneklerin SEM fotoğrafları Resim 4.1.'de verilmiştir.



Resim 4.1. Kopolimer katılmış ve katılmamış örneklerin SEM görüntüleri (a)  $S_0$  örneği, (b)  $S_1$  örneği, (c)  $S_2$  örneği, (d)  $S_3$  örneği, (e)  $S_4$  örneği, (f)  $S_5$  örneği

SEM analizi yapılacak olan örnekler toz haline getirilerek 32 µm elekten geçirilmişlerdir. SEM görüntüleri düşük vakumda 5,00 kX oranında büyütülerek alınmıştır.

Örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde kopolimer katılmamış olan S<sub>0</sub> örneğinde sıkı tabakalı ve kristalimsi yapının bulunduğu, diğer örneklerde kopolimerin bu tabakalı yapılar üzerinde kaplandığı görülmektedir. Ayrıca kopolimersiz yapı ile kopolimerli olan yapılar incelendiğinde partiküller arası boşlukların oluştuğu, S<sub>0</sub> örneğindeki sıkı partikül yapısının yavaş yavaş kaybolduğu görülmektedir. Bu durum kopolimerin tabakaların arasına girmediği, partiküllerin üzerinde katı-sıvı ara yüzeyinde adsorplandığı sonucunu desteklemektedir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışma seramik-polimer kompozit malzeme elde edilebilmesi için, uygun özellikte polimer sentezlenmesi ve böylece seramiğin özelliklerinde gelişme sağlanabilmesi amacıyla yapılmıştır.

Öncelikle seramik çamurunun içine katılacak monomerler seçilmiştir. Denemeler sırasında stiren (St), metilmetakrilat (MMA), vinil asetat (VA), maleik anhidrit, metakrilik asit (MAA), akrilik asit monomerleri kullanılmıştır. Bu monomerler kullanılarak MA-AA-St terpolimeri, MA-St çapraz bağlı kopolimeri, MAA-VA, MA-VA, MA-AA ve MMA-VA kopolimerleri sentezlenmiş ancak içlerinden MA-AA kopolimeri kullanıldığında, seramik çamuru ile istenen sonuçlar elde edilebilmiştir. Diğer kopolimerler seramik çamuru içinde çözünmemiş, kalıplanamamış dolayısıyla kompozitler şekillendirilememişlerdir. Sentezlenen ancak çalışmada verimli sonuçların alınamadığı tüm kopolimerlerin FT-IR spektrumları Ek-1’de verilmiştir.

İlk olarak denenen yerinde (in-situ) polimerleşme yöntemi ise, seramik çamurunun yapısının % 55’ini oluşturan kilin yapısında su tutma özelliği nedeniyle, kurutma sırasında şekillendirilmiş olan örneklerde çatlamalara yol açmıştır. Bu nedenle, yapılan çalışmalar sonuçlandırılmamıştır. Ayrıca karıştırıcıda yapılan karıştırma işlemi yetersiz kalmış, monomerlerin kil tabakalarının arasında başlatıcı ile buluşarak aktif merkezler oluşturması zorlaşmış ve polimerleşme verimini düşürerek çamur içinde monomer kalıntılarının bulunmasına yol açmıştır. Bu nedenle, kopolimer ayrı olarak sentezlenmiş, daha sonra belirli oranlarda seramik döküm çamuru içine katılmıştır.

Çalışmada kopolimer olarak MA-AA kopolimerinin seçilmesinin nedeni, bu kopolimerin yapısında bulunan anhidrit ve karboksil gruplarının hidrofilik özellik taşımasıdır. Ayrıca MA’nın yapısında bulunan çift bağ ve anhidrit kısımları zincir ve basamak polimerleşmesinin her ikisinde de kullanılabilen reaktif bir monomer olmasına olanak sağlar. Akrilik asit hem reaktivitesi yüksek hem de suda çözünebilen kopolimerler oluşturur. Ayrıca polimerleri biyobozunabilir. Maleik

anhidrit ve akrilik asit monomerlerinin kopolimeri suda çözünebilen ve biyobozunan bir yapıdadır. Bu nedenle, çalışmada MA-AA kopolimeri seçilmiştir.

MA-AA kopolimerinin FTIR analizi,  $1040\text{ cm}^{-1}$ 'de anhidrit yapısındaki C-O-C ve  $1555\text{ cm}^{-1}$ 'de COO grubundaki C=O gerilmelerine ait olan pikleri içermektedir. Ayrıca,  $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  aralığında akrilik asitin yapısında bulunan COOH grubundaki OH gerilmesinden kaynaklanan geniş pik yer almaktadır.

Kopolimerin TGA analizi incelendiğinde, kopolimerin  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de karboksilik gruplarının ve  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de polimer zincirlerinin bozunduğu iki basamaklı bir bozunmaya uğradığı söylenebilir.

MA-AA kopolimerinin katılması ile elde edilen çamurların litre ağırlıkları, viskoziteleri ve tiksotropileri incelenmiştir. Örneklerin viskoziteleri işletme çamurununkine ayarlanmıştır. Ancak yapılan çalışmalar sonucunda, kopolimer katılmasının örneklerin tiksotropilerini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür.

MA-AA kopolimerinin katıldığı çamurlar kalıplama ve döküm özellikleri açısından nispeten daha iyi sonuçlar vermiştir. Ancak, bu kopolimer laboratuvar koşullarında fazla miktarda sentezlenemediği ve kullanılan monomerlerin nispeten pahalı olması nedeniyle daha az oranlarda seramik çamuruna katılmıştır. Yapılan denemelerde fazla miktarda katılan kopolimerin çamur içinde homojen dağılmadığı, ayrıca ortamdaki suyu bünyesine alarak şiştiği ve çamurun akma özelliklerini kötü olarak etkilediği görülmüştür.

Hazırlanan örneklerin viskoziteleri, kopolimerin suyu tutması ve çözünürken şişmesi nedeniyle işletme çamurunun viskozite değerinden daha yüksek çıkmıştır. Viskoziteleri düşürmek için örneklere su katılması ise katı madde oranının azalmasına neden olduğu için şekillendirme sorunları ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, denemeler sonunda, örneklerin şekillendirilebildiği viskozite değerleri seçilmiştir. Örneklerin viskozite değerlerinin işletme çamurunun viskozitesinden daha yüksek olması tiksotropi değerlerinin de yüksek çıkmasına neden olmuştur.

Örneklerin kuru dayanım değerleri incelendiğinde en yüksek kuru dayanım değeri 40 N ile % 3 kopolimer içeren S<sub>3</sub> örneğine aittir. En düşük dayanım değeri ise 25,5 N ile % 5 kopolimer içeren S<sub>5</sub> örneğine aittir. Kuru dayanım değerlerinin kopolimer oranı ile değişimini veren Şekil 4.5 incelendiğinde diğer örneklerin kuru dayanım değerlerinin, S<sub>3</sub> örneğinden daha düşük olduğu görülmektedir. Görülen bu dalgalanmalar kopolimer katkılı çamurların şekillendirilmesi sırasında alçı kalıpların cidarları ile oluşan adezyon-kohezyon kuvvetinden dolayı, çamurun hızlı bir şekilde suyunu kaybetmesi nedeni ile oluşan boşluklardan dolayıdır. Tüm örnekler için pişme deformasyonları işletme çamurununki ile aynı oranlardadır. Bu, kopolimer katılmasının pişme sırasında daha fazla deformasyona neden olmadığını göstermektedir.

Örneklerin pişme dayanım değerleri, 20 cm uzunluğundaki kalıplanmış örneklerin yaklaşık 1200 °C'lik rulo fırında pişirilmesi ardından elde edilen sonuçlardır. Şekil 4.6. incelendiğinde % 3 kopolimer oranına sahip olan S<sub>3</sub> örneğinin pişme dayanım değeri 485 N ile diğerlerinden daha yüksektir. En düşük pişme dayanım değeri 400 N ile % 1 kopolimer oranına sahip olan S<sub>1</sub> örneğine aittir.

Örneklerin XRD analizlerinde kopolimer eklenmesinin, kaolen piklerini az da olsa düşük derecelere kaydırması görülmüştür. Bu, kaolen tabakalarının az da olsa aralandığını, ancak, kopolimerin tabakaların arasına girmeden katı-sıvı arayüzeyinde adsorplandığını göstermektedir. Örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde kristal yapıdaki kopolimerin kaolen tabakaların üzerinde adsorplandığı ve bu durumun XRD sonuçlarını desteklediği görülmüştür.

Yapılan çalışma sonucunda incelenen MA-AA kopolimerinin seramik çamurunun özelliklerini az miktarda olsa da geliştirerek daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Çalışmanın geliştirilmesi için farklı kopolimerler kullanılarak bunlar arasında kıyaslamalar yapılmalıdır. Ancak, seramik döküm çamuru sulu bir ortam olduğundan seçilecek kopolimerlerin suda çözünebilir olmaları gerekmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Anonim, 2001. Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Seramik Kaplama Malzemeleri, Seramik Sağlık Gereçleri, Teknik Seramik). Devlet Planlama Teşkilatı, 2552 – ÖİK: 568, 84 s.
- Aricasoy, O., 2006. Kompozit Sektör Raporu. İstanbul Ticaret Odası, İstanbul.
- Ateşok, M.G., Eygi, M.S., Özer, M., 2008. Kaolenin, Polimer Kullanımıyla Uygun Fiziksel Özellikte Seramik Hammaddesi Haline Getirilebilirliğinin Araştırılması. Tübitak, İstanbul.
- Basan, S., 2001. Polimer Kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas, 367 s.
- Boztuğ, A., Basan, S., 2004. Characterization and Synthesis of Maleic Anhydride-Styrene-Vinyl Acetate Terpolymer Ester Derivatives. *Journal of Materials Science*, 39 (2004), 6843 – 6846.
- Can, H.K., Doğan, A.L., Rzaev, Z.M.O., Üner, A.H., Güner, A., 2006. Synthesis, characterization, and antitumor activity of poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate-co-acrylic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 100(5), 3425-32.
- Ceserano III, J., Aksay, İ. A., 1988. Processing of Highly Concentrated Aqueous  $\alpha$ -Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(12), 1062-67.
- Chitanu, G.C., Popescu, I., Carpov, A., 2007. Synthesis and Characterization of Maleic Anhydride Copolymers and Their Derivatives. *Revue Roumaine de Chimie*, 52(1-2), 135-141.
- Culbertson, B.M., 1987. Maleic Anhydride Uses in Resins and Polymers. *Catalysis Today*, 1, 609-29.
- Çelik, M.E., 2007. Pim Bağlantılı Kompozit Malzemelerin Dizaynı. Bitirme Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İzmir.
- Enşici, A., 2004. Polimer Esaslı Kompozit Malzemeler ve Ürün Tasarımında Kullanımları, <http://www.turkcadcam.net/rapor/kompozit-malzemeler/index.html> (15.05.2011)
- Eygi, M.S., Ateşok, G., 2007. An Investigation on Utilization of Poly-Electrolytes as Dispersant For Kaolen Slurry and Its Slip Casting Properties. *Ceramics International*, 34 (2008), 1903–1908.

- Guldberg-Pedersen, H., Bergström, L., 2000. Stabilizing Ceramic Suspensions Using Anionic Polyelectrolytes: Adsorption Kinetics and Interparticle Forces. *Acta Materialia*, 48 (2000), 4563–70.
- Gürpınar, G., 2007. Ses Ötesi Dalgaların Cevher Zenginleştirmede Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Gürsoy, H., 2009. Kompozit Malzemeler Hakkında Herşey, <http://www.bilgiustam.com/kompozit-malzemeler-hakkinda-hersey/> (12.03.2011)
- Hall, R.J., 1987. Introduction to Polymer. Londra, İngiltere
- Harper, C.A., 2001. Handbook of Ceramics, Glasses and Diamonds. McGraw Hills Companies, New York, USA, 848 s.
- İpek, H., 2003. Seramik Hammadde Karışımlarının Öğütülebilirlik Özelliklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Karasu, B., Çakı, M., Yeşilbaş, M.G., 2000. The Effect of Albite Wastes on Glaze Properties and Microstructure of Soft Porcelain Zinc Crystal Glazes. *Journal of The European Ceramic Society*, 21 (2001), 1131-1138.
- Kavlak, S., Can, H.K., Rzaev, Z.M.O., Güner, A., 2006. Thermal Properties of Poly(Maleic Anhydride-alt-Acrylic Acid) In The Presence Of Certain Metal Chlorides. *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (5), 3926–3930.
- Kayacı, B., 2006. Proses Ham Atığının Seramik Karo Bünyelerde Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kayacı, K., Erdoğan, M., 2009. Alternatif Bir Ergitici Olarak Mikrogranitin Sırlı Porselen Karo Bünyelerde Kullanım Olanaklarının Araştırılması. *İTÜ Dergisi*, 8 (5), 55-66.
- Marco, P., Labanda J., Llorens, J., 2004. The Effects of Some Polyelectrolyte Chemical Compositions on Therheological Behaviour Of Kaolen Suspensions. *Powder Technology*, 148 (2004), 43 – 47.
- McCrum N.G., Buckley C.P., Bucknall C.B., 1996. Principles of Polymer Engineering. Oxford University Press, New York, USA, 383 s.
- Özmen, K., 2007. Pomzanın Vitrikiye Seramik Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

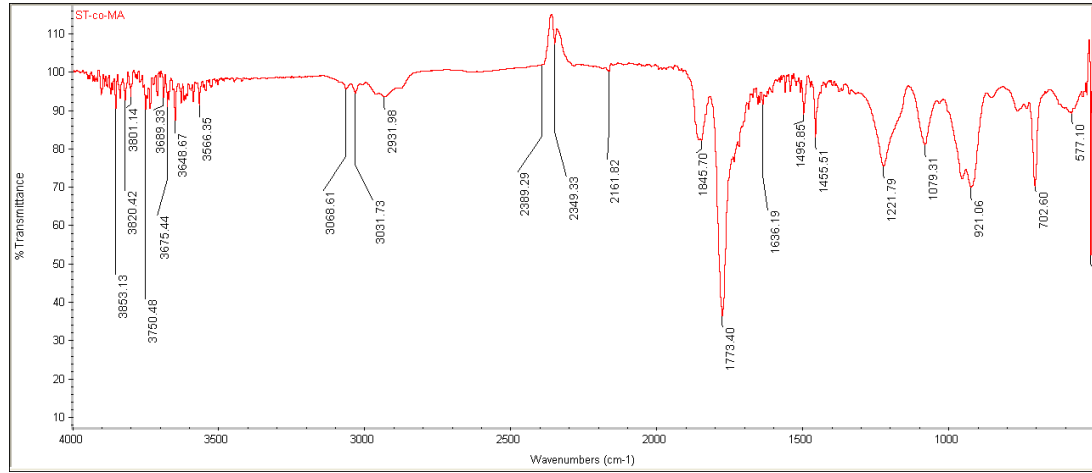
- Remmey, G.B., 1994. Firing Ceramics, Advanced Series in Ceramics Vol.2. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., London, UK, 225 s.
- Saçak, M., 2006. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara, 525 s.
- Saçak M., 2005. Polimer Teknolojisi. Gazi Kitabevi, Ankara, 431 s.
- Seymour, R.B., Harris, F.F., Branum, I., 1949. Copolymers of Vinyl Compounds and Maleic Anhydride. Industrial and Engineering Chemistry, 41(7), 1509-13.
- Sjöberg, M., Bergström, L., Larsson, A., Sjöström, E., 1999. The Effect of Polymer and Surfactant Adsorption on The Colloidal Stability and Rheology of Kaolen Dispersions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 159 (1999), 197 – 208.
- Soy, U., 2009. Kompozit Malzemeler. Sakarya Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Fotokopi Merkezi, Sakarya.
- Uysal, A., 2004. Seramik Eğitiminde Değişik Kil Karışımları Kullanmanın Getireceği Yenilikler. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ankara.



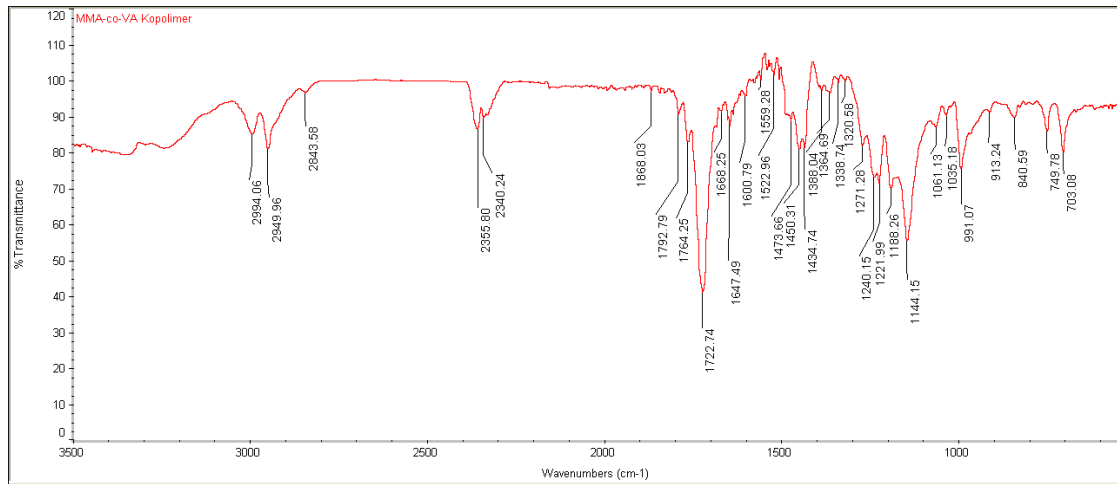
## EK-1

## Çalışma kapsamında sentezlenmiş olan kopolimerlerin FT-IR spektrumları

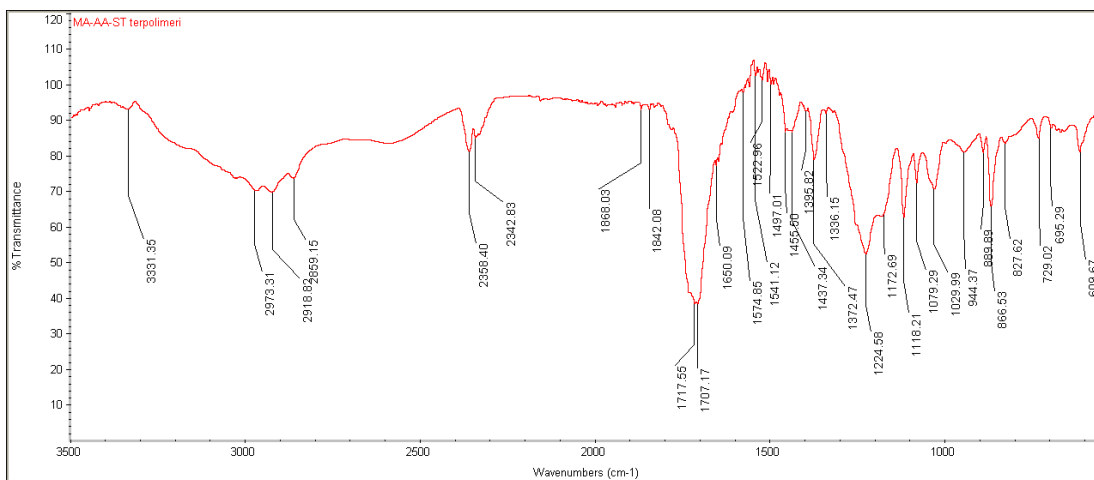
## A. Sentezlenen MA-St kopolimerinin FT-IR spektrumu



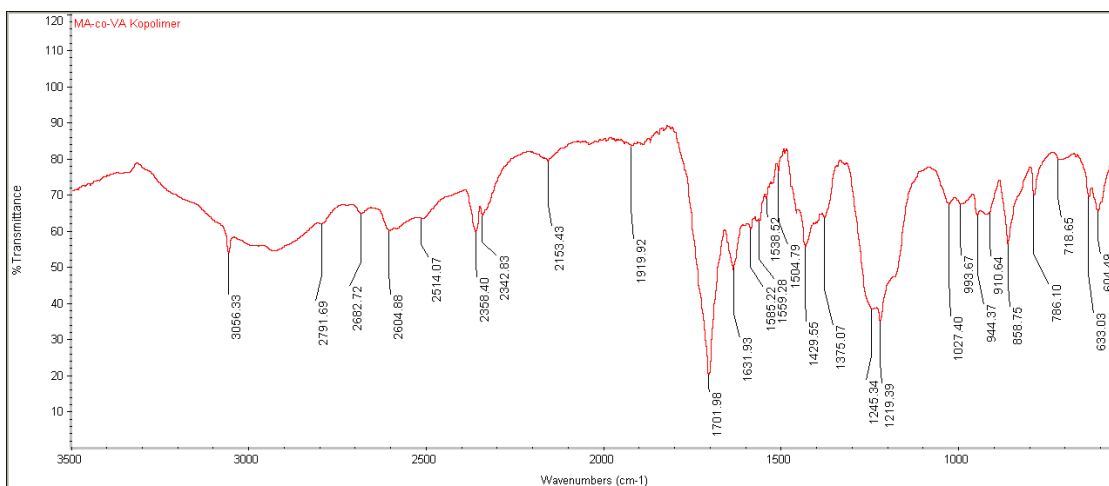
## B. Sentezlenen MMA-VA kopolimerinin FT-IR spektrumu



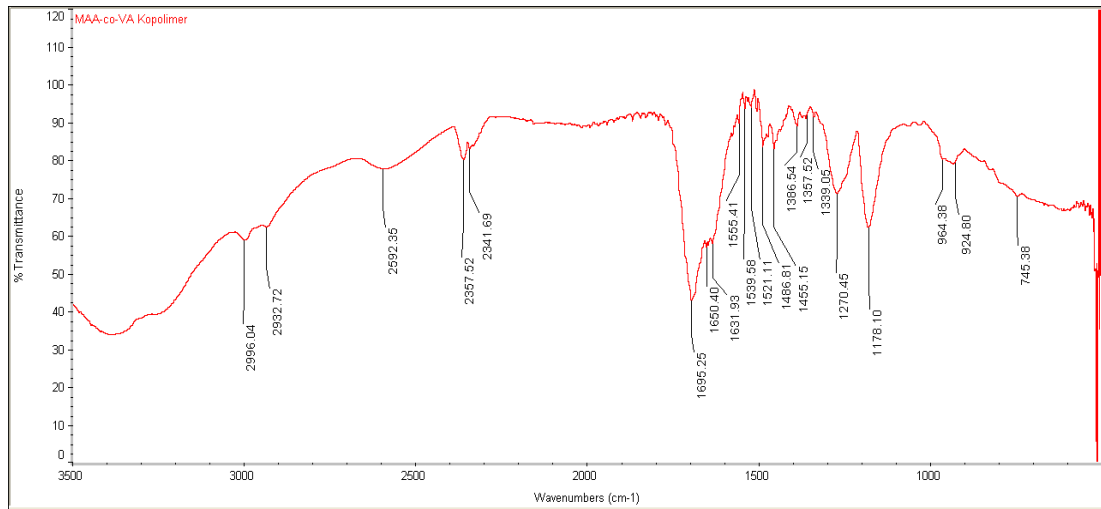
### C. Sentezlenen MA-AA-St terpolimerinin FT-IR spektrumu



### D. Sentezlenen MA-VA kopolimerinin FT-IR spektrumu



### E. Sentezlenen MAA-VA kopolimerinin FT-IR spektrumu



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : BAYRAK, Semin  
 Uyuğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 27.04.1978 - İstanbul  
 Medeni hali : Evli  
 Telefon : 0537 7981668  
 e-mail : [seminbayrak@gmail.com](mailto:seminbayrak@gmail.com)

### Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi           | Mezuniyet tarihi |
|--------|-------------------------|------------------|
| Lisans | Gazi Üniversitesi       | 2007             |
| Lise   | Bursa Cumhuriyet Lisesi | 1995             |

### İş Deneyimi

| Yıl       | Yer                      | Görev    |
|-----------|--------------------------|----------|
| 2007-2009 | Ece Banyo Gereçleri A.Ş. | Mühendis |
| 2009-2011 | Hitit Üniversitesi       | Uzman    |

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayınlar

1. Basan. S., Karadeniz. Z., Bayrak. S., “Polimer-Alçı-Çimento Kompozitlerinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi”, , 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara, 22-25 Haziran 2010.

2. Bayrak. S., Karadurmuş. E., “Tıbbi Atıkların Kuru Isı ve Buhar Sterilizasyonu İle Bertaraf Yöntemlerinin Karşılaştırılması”, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara, 22-25 Haziran 2010.
3. Basan. S., Balhan. A.B., Bayrak. S., “Vinil Asetat-Vinil Versatet Kopolimerinin Seramik Yapıştırıcısının Yapışma Dayanımına Etkisi”, 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, İzmit, 12-14 Mayıs 2010.
4. Yılmaz. S., Bayrak. S., Okutan. M., Karadurmuş. E., “Tıbbi Atıkların Kuru Isı Sterilizasyon Yöntemi İle Bertarafı”, Üniversite Öğrencileri 5. Çevre Sorunları Kongresi, İstanbul, 20-21 Mayıs 2010.
5. Karadurmuş. E., Küçükşahin. E., Özkaya. O., Bayrak. S., “Tıbbi Atıkların Buhar Sterilizasyonu Yöntemi İle Bertaraf Edilmesi ve Bu Yöntemin Çorum İlindeki Tıbbi Atık Tesisinde İncelenmesi”, Üniversite Öğrencileri 3. Çevre Sorunları Kongresi, İstanbul, 16-18 Mayıs 2008
6. Bayrak. S., Karadurmuş. E., “Tıbbi Atıkların Buhar İle Sterilizasyonu Sonucunda Oluşan Bioemisyonların Ölçümü ve Kullanılacak Bioindikatörlerin Seçimi”, Üniversite Öğrencileri 2. Çevre Sorunları Kongresi, İstanbul, 16–18 Mayıs 2007.