



**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**POLİSTİRENLE MODİFİYE EPOKSİ REÇİNE**  
**BAZLI NANOKOMPOZİT VE HİBRİT**  
**KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**Nimet ÖZMERAL**

**YÜKSEK LİSANS**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Mart-2023**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Nimet ÖZMERAL tarafından hazırlanan “Polistirenle Modifiye Epoksi Reçine Bazlı Nanokompozit ve Hibrit Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 10/03/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Dr. Öğr. Üyesi Alaaddin CERİT

#### Danışman

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

#### Üye

Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN

### İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN  
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 221016004 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Nimet ÖZMERAL

Tarih:

## ÖZET

# POLİSTİRENLE MODİFİYE EPOKSİ REÇİNE BAZLI NANOKOMPOZİT VE HİBRİT KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

**Nimet ÖZMERAL**

**Konya Teknik Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ**

**2023, 82 Sayfa**

**Jüri**

**Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ  
Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN  
Dr. Öğr. Üyesi Alaaddin CERİT**

Bu çalışmada, matris belirlenmesinde ilk önce bisfenol-A tipi epoksi reçine ile epoksi fenolik novolak (EFN) reçinelerinin kürleşme dereceleri hesaplanmış ve çalışmaya EFN ile devam edilmesine karar verilmiştir. EFN reçinesi, kütlece %1-5 termoplastik polistiren (PS) atığı ile modifiye edilerek en uygun oran %4 PS seçilerek ilk kez polimer matris olarak kullanılmıştır. İki tip kompozit hazırlanmıştır: (i) kütlece %1-4 nanokil (NK) içeren nanokompozitler ve (ii) hibrit kompozitler. Saf (NK) ve tetrametilamonyum klorür (TMAC) ile modifiye edilmiş nanokil (MNK), kütlece %15-35 kırmızı çamur atığı (KÇ) içeren hibrit kompozitlerde en uygun kütlece %2 oranında kullanılmıştır. Nanokillerin kimyasal yapıları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile aydınlatılmış, partikül boyutu analizi ile karakterize edilmiştir. Nano ve hibrit kompozitlerin yüzey morfolojisi, Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. PS, NK ve KÇ'nin kompozitlerin mekanik, dinamik-mekanik, termal ve yanıcılık özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. EFN-PS matrisinin yanması, NK/MNK ve KÇ eklenmesiyle azalmıştır.

Ayrıca, hibrit kompozit kaplamaların korozyona karşı koruma özellikleri, %5 NaOH, HCl ve NaCl çözeltilerine daldırma testi ile belirlenmiştir. Hibrit kompozitlerin su sorpsiyonu %1-3,6 ile %1-5,3 arasında değişirken EFN-PS/NK nanokompozitlerde %0,82-1,02 arasında değişmiştir. Hibrit kompozitlerin korozif ortamda baz ve tuz çözeltileri için kütle artış yüzde değerleri (sırasıyla %0,59-0,75 ve %0,46-0,59) su sorpsiyonuna göre çok daha düşük olarak belirlenmiştir. Hibrit kompozit kaplamaların morfolojileri, korozyon testlerinden önce ve sonra taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile, yüzey özellikleri ise mikroskop ile incelenmiştir. %2 MNK-%30 KÇ hibrit kompozit, bazik ve tuzlu ortamlardaki yüksek korozyon direnci, depolama modülü, kayıp modülü ve camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) değerleri (90,6°C) nedeniyle %2 NK-%30 KÇ kompozitine göre daha uygun bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** epoksi fenolik novolak reçinesi, polistiren, nanokil, kırmızı çamur, kompozit

## **ABSTRACT**

## **MS THESIS**

# **FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF POLYSTYRENE MODIFIED EPOXY RESIN BASED NANOCOMPOSITE AND HYBRID COMPOSITES**

**Nimet OZMERAL**

**Konya Technical University  
Institute of Graduate Studies  
Department of Chemical Engineering**

**Advisor: Prof. Dr. Gulnare AHMETLI**

**2023, 82 Pages**

**Jury  
Prof. Dr. Gulnare AHMETLI  
Assoc. Prof. Dr. Suheyla KOCAMAN  
Asst. Prof. Dr. Alaaddin CERIT**

In this study, firstly, the curing degrees of bisphenol-A type epoxy resin and epoxy phenolic novolac (EPN) resins were calculated for matrix determination and it was decided to continue with EPN. EPN resin was modified with 1-5% by mass of thermoplastic polystyrene (PS) waste and the most suitable ratio was selected as 4% PS and used as the polymer matrix for the first time. Two types of composites were prepared: (i) nanocomposites containing 1-4% by mass of nanoclay (NC) and (ii) hybrid composites. Pure (NC) and tetramethylammonium chloride (TMAC) modified nanoclay (MNC) were used in hybrid composites containing 15-35% by mass of red mud waste (RMW) at the most appropriate rate of 2% by mass. The chemical structures of nanoclays were elucidated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and characterized by particle size analysis. The surface morphology of nano and hybrid composites was characterized by Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The effects of PS, NC, and RMW on the mechanical, dynamic-mechanical, thermal and flammability properties of composites were investigated. Burning of the EPN-PS matrix decreased with the addition of NC or MNC and RMW.

In addition, the corrosion protection properties of hybrid composite coatings were determined by immersion test in 5% NaOH, HCl, and NaCl solutions. The water sorption of hybrid composites ranged from 1-3.6% to 1-5.3%, while it ranged from 0.82 to 1.02% in EPN-PS/NC nanocomposites. The mass increase percentage values (0.59-0.75% and 0.46-0.59%, respectively) of the hybrid composites for the base and salt solutions in the corrosive environment were determined to be much lower than the water sorption. The morphologies of hybrid composite coatings were examined with scanning electron microscopy (SEM) before and after corrosion tests, and surface properties were examined with a microscope. 2% MNC-30% WC hybrid composite is more suitable than 2% NC-30% WC composite due to its high corrosion resistance, storage modulus, loss modulus, and glass transition temperature ( $T_g$ ) values (90.6°C) in basic and salty environments found.

**Keywords:** epoxy phenolic novolac resin, polystyrene, nanoclay, red mud, composite

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca danışmanlığımı yapan, tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesinde destek olan, akademik alanda ilerlememe imkân sağlayan, katıldığım projeler ve yaptığım çalışmalarına büyük katkısı olan ve bu konuda desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Yine yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca yaptığım gerek laboratuvar çalışmalarında ve gerekse akademi alanındakiengin tecrübelerini bana aktaran Sayın Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmamda test ve analizlerde yardımcı olan hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Ülkü SOYDAL ve Doç. Dr. İmran ORAL'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans döneminde beraber yaptığımız ve birincilik elde ettiğimiz projede ekip arkadaşım olan ve yüksek lisans sürecinde bana destek olan Hüsne TEMUR'a dostluğu için teşekkür ederim.

Ailem ve teyzem Sultan ÖKSÜZ'e eğitim hayatım boyunca verdiği sonsuz desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında olduğu gibi tez çalışmamda da her aşamada yanımda olan sevgili eşim Mustafa ÖZMERAL'e teşekkür ederim.

Nimet ÖZMERAL  
KONYA-2023

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET .....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>v</b>
<b>ÖNSÖZ .....</b>	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ.....</b>	<b>ix</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ.....</b>	<b>xi</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR .....</b>	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Mühendislikte Kullanılan Malzemeler .....	2
1.1.1. Metaller .....	3
1.1.2. Plastikler .....	3
1.1.2. Seramikler .....	4
1.2. Kompozitler .....	6
1.2.1. Kompozit malzemelerin temel bileşenleri .....	7
1.2.1.2. Dolgu ve takviye maddeleri .....	13
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>17</b>
2.1. Killerle yapılan çalışmalar .....	17
2.2. Kırmızı çamurla yapılan çalışmalar .....	20
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>23</b>
3.1. Kullanılan kimyasallar .....	23
3.1.1. Epoksi reçineler.....	23
3.1.2. Kürleştirici .....	24
3.1.3. Hızlandırıcı .....	24
3.1.4. Nanokil (NK) .....	24
3.1.5. NK modifikasyonunda kullanılan kimyasal .....	26
3.1.6. Kırmızı çamur (KÇ).....	26
3.2. Kürleşme derecesinin hesaplanması .....	27
3.3. EFN reçinesinin Polistirenle (PS) Modifikasyonu.....	27
3.4. NK'nin Modifikasyonu.....	28
3.5. Kompozitlerin Hazırlanması.....	29
3.5.1. NK kompozitlerinin hazırlanması.....	29
3.5.2. Hibrit kompozitlerin hazırlanması .....	30
3.6. Analizler ve Testler.....	31
3.6.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) analizi .....	31
3.6.2. Partikül boyutu dağılımı .....	31

3.6.3. SEM .....	31
3.6.4. TGA .....	31
3.6.5. XRD .....	32
3.6.6. DMA .....	32
3.6.7. Temas açısı (TA) tayini .....	32
3.6.8. Mikroskop görüntüsü .....	33
3.6.9. Çekme testi .....	34
<b>3.6.10. Sertlik testi</b> .....	<b>35</b>
3.6.12. Yoğunluk testi.....	36
3.6.13. Korozyon testi.....	36
3.6.14. Yanma testi .....	37
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>39</b>
4.1. Epoksi Reçine- Kürleştirici Sisteminin Belirlenmesi ve Modifikasyonu .....	39
4.2. Nanokil (NK) Karakterizasyonu .....	41
4.2.1. FTIR.....	41
4.3. Kompozitlerin Karakterizasyonu .....	44
4.3.2. XRD .....	47
4.3.3. Mekanik özellikler .....	49
4.3.4. Dinamik mekanik özellikler.....	51
4.3.5. Termal özellikler.....	53
4.3.6. Su sorpsiyonu.....	55
4.3.7. Yüzey ıslanabilirliği.....	57
4.3.8. Korozyon özellikleri .....	60
4.3.9. Yanma özellikleri.....	65
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>70</b>
5.1. Sonuçlar .....	70
5.2. Öneriler .....	71
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>72</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Mühendislikte kullanılan metal ve metal alaşımları.....	3
Şekil 1.2. Plastik ürünler: a) termoplastik ürünler; b) termoset ürünler .....	4
Şekil 1.3. Seramik ürünler .....	5
Şekil 1.4. Metaller, seramikler ve polimerlerin karşılaştırılması .....	5
Şekil 1.5. Kompozit malzeme bileşenleri: a) elyaf takviye; b) partikül dolgu .....	6
Şekil 1.6. Kompozit malzemeler için bazı sınıflandırmalar. ....	7
Şekil 1.7. Polimer matrisli kompozitlerde kullanılan polimer türleri .....	9
Şekil 1.8. Polimer matrisli kompozit bileşenlerine örnek .....	9
Şekil 1.9. Bisfenol-A tipi epoksi reçine sentezi ve kimyasal yapısı.....	11
Şekil 1.10. Epoksi reçine grupları ve reçine özelliklerine etkileri.....	11
Şekil 1.11. Bazı amin türü kürleştirilerin kimyasal yapıları.....	11
Şekil 1.12. Epoksi reçinenin: a) katalizörle; b) diaminle çapraz bağlanması .....	12
Şekil 1.13. Epoksi fenolik novolak reçinesinin kimyasal formülü.....	13
Şekil 1.14. Killerin sınıflandırılması .....	15
Şekil 1.15. Bazı bitki temelli doğal atık elyaf ve kabuklar.....	16
Şekil 1.16. Kompozitlerde kullanılan bazı sanayi atıkları.....	16
Şekil 3.1. Bisfenol-A tipi epoksi reçinenin (ER) kimyasal formülü .....	23
Şekil 3.2. Epoksi fenolik novolak reçinesinin (EFN) kimyasal formülü.....	23
Şekil 3.3. 2,4,6-tris (dimetilaminometil)fenol'ün kimyasal formülü .....	24
Şekil 3.4. Montmorillonit kilinin yapısı .....	25
Şekil 3.5. Kullanılan nanokilin (NK) görüntüsü.....	25
Şekil 3.6. Tetrametilamonyum klorür (TMAC)'ın kimyasal formülü.....	26
Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan a) KÇ atığı; b) $\leq 53 \mu\text{m}$ boyutunda elek altı KÇ atığı. 26	
Şekil 3.8. PS ile modifiye EFN karışımı .....	28
Şekil 3.9. NK'nin modifiye edilme aşamaları .....	29
Şekil 3.10. Kompozit numunelerin boyutları .....	29
Şekil 3.11. NK kompozit numunelerinin kalıpta görüntüsü.....	30
Şekil 3.12. Hibrit kompozit numunelerinin kalıpta görüntüsü .....	30
Şekil 3.13. DMA testi cihazı .....	32
Şekil 3.14. Temas açısı tayini cihazı .....	33
Şekil 3.15. Hibrit ve nanokompozitlerin temas açısı tayininin yapıma görüntüleri.....	33
Şekil 3.16. Kaplanmış metal numunenin mikroskop görüntüsünün alınması .....	34
Şekil 3.17. Çekme testi cihazı ve çekme testi yapılan numune görüntüsü.....	34
Şekil 3.18. Sertlik testi cihazı .....	35
Şekil 3.19. Hibrit ve nanokompozitlerin su sorpsiyonu testi.....	36
Şekil 3.20. Densimetre.....	36
Şekil 3.21. Kompozit numunelerin asidik, bazik ve tuz çözeltileri içerisinde bekletilme görüntüleri.....	37
Şekil 3.22. Kaplanmış metal numunelerin askıda kurumaya bırakılması .....	37
Şekil 3.23. Kaplanmış metal numunelerin korozyon testi.....	37
Şekil 3.24. Nano ve hibrit kompozit numunelerin yanma görüntüleri .....	38
Şekil 4.1. a) kürleşmemiş ER; b) kürleşmiş ER; c) kürleşmemiş EFN; d) kürleşmiş EFN; e) kürleşmiş EFN-PS'nin FTIR spektrumları .....	40
Şekil 4.2. Saf NK'nin FTIR spektrumu .....	42
Şekil 4.3. MNK'nin FTIR spektrumu.....	42
Şekil 4.4. a) Saf nanokilin (NK); b) modifiye nanokilin (MNK); c) kırmızı çamur atığının (KÇ) parçacık boyut dağılımı grafikleri .....	44

<b>Şekil 4.5.</b> EFN, EFN-PS matrisi ve NK kompozitlerinin SEM görüntüleri: a) EFN; b) EFN-PS; c) EFN-PS/%1 NK; d) EFN-PS/%2 NK; e) EFN-PS/%3 NK; (Mag.: 1.00 KX, 100 µm).....	45
<b>Şekil 4.6.</b> NK (veya MNK) ve KÇ ile oluşturulan hibrit kompozitlerin SEM görüntüleri: a) EFN-PS/NK-%25 KÇ; b) EFN-PS/NK-%30 KÇ; c) EFN-PS/NK-%35 KÇ; d) EFN-PS/MNK-%25 KÇ; e) EFN-PS/MNK-%30 KÇ; f) EFN-PS/MNK-%35 KÇ (Mag.: 5.00 KX, 20 µm).....	46
<b>Şekil 4.7.</b> XRD görüntüleri: a) saf EFN ve EFN-PS'nin XRD modelleri; b) EFN-PS/(1-2-3) NK kompozitleri.....	48
<b>Şekil 4.8.</b> Hibrit kompozitlerin XRD görüntüleri: a) EFN-PS/MNK-%25KÇ b) EFN-PS/MNK-%30KÇ; c) EFN-PS/MNK-%35KÇ.....	49
<b>Şekil 4.9.</b> EFN, EFN-PS ve kompozitlerin DMA eğrileri.....	52
<b>Şekil 4.10.</b> TGA eğrileri ve LOI değerleri: a) EFN, EFN -PS, ve EFN-PS / %2 NK; b) EFN-PS / % 2 NK-% (25-30-35) KÇ hibrit kompozitler; c) EFN-PS / %2 MNK- % (25-30-35)KÇ hibrit kompozitler.....	53
<b>Şekil 4.11.</b> Su sorpsiyon eğrileri: a) EFN ve EFN -PS; b) % (1-2-3) NK kompozitleri; c) %2 NK-% (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri; d) %2 MNK- % (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri.....	57
<b>Şekil 4.12.</b> Saf EFN reçinesi, EFN-PS reçinesi ve EFN-PS /%2 NK kompozitinin temas açısı görüntüleri.....	57
<b>Şekil 4.13.</b> NK ve KÇ ile oluşturulan hibrit kompozitlerin temas açısı görüntüleri.....	58
<b>Şekil 4.14.</b> MNK ve KÇ ile oluşturulan hibrit kompozitlerin temas açısı görüntüleri... 58	
<b>Şekil 4.15.</b> Hibrit kompozitlerin korozyon testinden önceki SEM görüntüleri: (a-b-c) %2 NK-% (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri; (d-e-f) %2 MNK- % (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri (Mag.: 5.00 KX, 20 µm).....	60
<b>Şekil 4.16.</b> %5'lik NaOH baz çözeltisinde 15 günlük sürede bekletilen hibrit kompozitlerin SEM görüntüleri: a) %2 NK-%25 KÇ; b) %2 NK-%30 KÇ; c) %2 NK-%35 KÇ; d) %2 MNK-%25 KÇ;.....	61
e) %2 MNK-%30 KÇ; f) %2 MNK-%35 KÇ (Mag.: 5.00 KX, 20 µm).....	61
<b>Şekil 4.17.</b> %5'lik HCl asit çözeltisinde 15 günlük sürede bekletilen hibrit kompozitlerin SEM görüntüleri: a) %2 MNK-%25 KÇ; b) %2 MNK-%30 KÇ; c) %2 MNK-%35 KÇ (Mag.: 5.00 KX, 20 µm).....	61
<b>Şekil 4.18.</b> %5'lik NaCl tuz çözeltisinde 15 günlük sürede bekletilen hibrit kompozitlerin SEM görüntüleri: a) %2 MNK-%25 KÇ; b) %2 MNK-%30 KÇ; c) %2 MNK-%35 KÇ (Mag.: 5.00 KX, 20 µm).....	61
<b>Şekil 4.19.</b> NaOH çözeltisinde 14 günlük korozyon testi sonrası hibrit kompozit kaplamaların mikroskop görüntüleri: (a-b-c) %2 NK-% (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri; (d-e-f) %2 MNK- % (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri.....	63
<b>Şekil 4.20.</b> Korozyon testi sonrası hibrit kompozit kaplamaların mikroskop görüntüleri: (a-b-c) HCl çözeltisinde %2 NK-% (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri; (d-e-f) NaCl çözeltisinde %2 MNK- % (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri.....	63
<b>Şekil 4.21.</b> Kütle değişim eğrileri: a) NaOH çözeltisinde %2 NK-% (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri; b) NaOH çözeltisinde %2 MNK- % (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri; c) HCl çözeltisinde %2 MNK- % (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri; d) NaCl çözeltisinde %2 MNK- % (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri.....	65
<b>Şekil 4.22.</b> Yanma fotoğrafları: a) saf EFN; b) EFN-PS; c) EFN-PS/%2 NK kompoziti; d) %2 NK-%30 KÇ kompoziti; e) %2 MNK-%30 KÇ kompoziti.....	67

## ÇİZELGE LİSTESİ

<b>Tablo 4.1.</b> Saf ER ve EFN reçinelerinin çekme testi sonuçları.....	40
<b>Tablo 4.2.</b> Saf EFN, PS ve PS'le modifiye EFN reçinesinin çekme testi sonuçları ..... (kürleştirici – kütlece %40 IPOX) .....	41
<b>Tablo 4.3.</b> EFN-PS/NK kompozitlerinin çekme testi sonuçları..... (kürleştirici – kütlece %40 IPOX) .....	50
<b>Tablo 4.4.</b> EFN-PS/NK-KÇ ve EFN-PS/MNK-KÇ hibrit kompozitlerinin çekme testi sonuçları (kürleştirici – kütlece %40 IPOX).....	50
<b>Tablo 4.5.</b> Saf EFN, EFN-PS kompozitlerinin TGA verileri .....	54



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

cm: Santimetre  
dk: Dakika  
E: Elastisite modülü  
g: Gram  
mol: Madde miktarı birimi  
m: Metre  
mL: Mililitre  
°C: Santigrat derece

### Kısaltmalar

AgNO<sub>3</sub>: Gümüş nitrat  
ASTM: Uluslararası Amerikan test ve materyalleri topluluğu  
BPA: Bisfenol-A  
EPN: Epoksi fenolik reçine  
ER: Bisfenol-A tipi epoksi reçine  
KÇ: Kırmızı çamur  
NK: Nanokil  
MNK: Modifiye nanokil  
MMT: montmorillonit  
PS: Polistiren  
THF: Tetrahidrofuran  
TMAC: Tetrametilamonyum klorür  
T<sub>5</sub>, T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub>: %5, %10 ve %50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar  
SEM: Taramalı elektron mikroskobu  
TGA: Termogravimetrik analiz  
FTIR-Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi  
XRD: X-Işını kırınım yöntemi

## 1. GİRİŞ

Alışlagelmiş metal ve metal alaşımlarının yerine çeşitli yapılara sahip kompozit malzemelerin kullanılmasının doğal bir sonucu olarak, kompozit malzemelerin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Dolayısıyla, farklı matrislere ve takviye elemanlarına sahip üstün özellikli kompozitlerin üretilmesi ve geliştirilmesi oldukça önemli hale gelmiştir. Bu bağlamda yapılan çalışmalar sonucu polimerik nano ve hibrit kompozit malzemeler en son geliştirilen kompozit malzemeler grubunu oluşturmaktadır. Nano boyutta takviye taneciklerine sahip bu tür kompozitlerin geliştirilmesi, üretimi, malzeme özelliklerinin belirlenmesi ve farklı alanlara uygulanması son zamanlarda oldukça önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Kompozit malzeme uygulamaları, özellikle binek otomobil üretiminde önemli ölçüde hafiflik sağladığı için sıklıkla kullanılmaktadır. Kompozit malzemelerin kullanıldığı diğer endüstri kollarına inşaat/yapı, elektrik/elektronik, denizcilik, rüzgâr enerjisi, hafif raylı taşımacılığı ve tüketim malları örnek gösterilebilir. Kompozit malzemeler ülkemizde ağırlıklı olarak yapı/inşaat, otomotiv ve boru sektörlerinde kullanılmaktadır. Bu sektörler kompozit malzeme tüketiminin yaklaşık %85'ini oluşturmaktadır. Türkiye'de, ileri teknolojiye duyulan gereksinimin artması, havacılık, uzay, otomotiv, elektrik ve elektronik sanayilerinin gelişimi ile kompozit malzeme üretim ve tüketiminde artış beklenmektedir. Kompozit malzemelerde matris olarak polimer esaslı malzemelerin yanı sıra metal, seramik türevi malzemeler de kullanılmaktadır. Bununla birlikte kompozit malzemelerin %90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir. Polimerik malzemeler uzun süredir kullanılmakta ve günümüzde önemli rollerini sürdürmektedir. Düşük mukavemet ve sertlik gibi bazı sınırlamaları olan saf polimerlerin yanı sıra, ortak matrise inorganik partikül dolgu maddeleri eklenerek çeşitli alanlardaki performansları artırılabilir ve bu da mukavemet, modül, tokluk vb. bazı mekanik özelliklerde artışa neden olur. Ayrıca, bazıları önemli bir maliyet düşüşü sağlayabilir (Erkliğ ve ark., 2016). Polimerlerin kullanım alanlarının çeşitlenerek artmasıyla birlikte yüksek mekanik, ısı ve elektriksel özellikli polimerlerin geliştirilmesi ya da mevcut polimerlerin katkı maddeleri kullanılarak istenilen özelliklere getirilmesi önem kazanmış ve bu yönde yapılan çalışmalar artmıştır.

Doğal kaynakların son yıllarda artan nüfusla birlikte hızlı bir şekilde tükenmesi geri dönüşüme yönelik çalışmalarını ön plana çıkartmaktadır. Mobilya, ambalaj,

kaplama ve inşaat sektörlerinde oldukça yaygın olarak kullanılan plastik malzemelerde ucuz ve atık olan alternatif dolguların arayışı önem kazanmıştır. Araştırmalar, geri dönüştürülebilir maddelerin tekrar ham madde olarak kullanılmasının büyük miktarda enerji tasarrufu da sağladığını göstermektedir. Sanayi ve evsel atıklar göz önüne alındığında kâğıt, plastik, ahşap, tekstil ürünleri, işlenebilir metaller başlıca atık türleri arasında gelmektedir (Ozmen ve Balcioglu, 2020). Bu amaç doğrultusunda da ülkelerin mevcut atıklarının geri dönüşüm yolları aranmaktadır. Bunun sonucu olarak araştırmacılar polimerleri bu atıklarla katkılayarak hem üretilen atık miktarını azaltmayı hem de yeni malzemeler üretmeyi amaçlayan çalışmalar gerçekleştirmektedir. Polimerler genelde ticari olarak üretilen elyaflar ve partikül parçacıklar ile takviye edilmektedir. Fakat günümüzde polimer matrislerde atık maddeler de dolgu olarak yaygın kullanılmaya başlamıştır. Endüstriyel atıklardan uçucu kül ve pirinç kabuğu külü veya geleneksel seramik tozları gibi birçok partikül dolgu maddesi türü, mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için polimer matrisine dahil edilmiştir. Tüm bunların yanında kompozit üretiminde atık madde kullanımı, üretilen malzemelerin maliyetini de düşürerek ekonomiye katkı sağlamaktadır.

Bu çalışmanın temel amacı, ticari termoset reçine olan epoksi fenol novolak reçinesinin (EFN) plastik atık olan polistirenle (PS) modifiye ederek yeni bir matris elde etmek ve kompozit yapımında kullanmaktır. Diğer amaç, 2 farklı tür takviye ve dolgu: nanokil (NK) ve sanayi atığı olan kırmızı çamurla (KÇ) modifiye EFN'nin takviyelendirilerek literatürde rapor edilmeyen yeni tür hibrit nanokompozitler üretilmesidir. Tez çalışmasında hibrit takviye kullanılması ile mekanik, termal gibi özelliklerinin artırılması diğer bir amaçtır. Ayrıca, bu çalışmada ilk kez PS'le modifiye EFN epoksi reçinesi matris olarak kullanılarak nano- ve hibrit kompozitlerin diğer özelliklerinin (yanma, kaplama vb.) de geliştirilmesi hedeflenen amaçlardan bir diğeridir.

### **1.1. Mühendislikte Kullanılan Malzemeler**

Mühendislik alanında kullanılabilecek 50,000'den fazla malzeme olabileceği düşünülmektedir. Bir cihaz veya yapı tasarımı esnasında bu geniş yelpazeden amaca en uygun malzeme seçimi önemli bir sorundur (Rösler ve ark., 2007). Aynı zamanda bu çeşitlilik, mühendislerin belirli bir bileşen için en uygun olanı seçmesini de sağlamaktadır. Fakat bunun için malzemenin mekanik ve kimyasal özelliklerini iyi

anlamak gereklidir. Farklı özelliklere göre metaller, plastikler, seramikler ve kompozitler olarak sınıflandırılabilirler. Mühendislik yapıları diğer katı sınıflarından daha fazla metal ve alaşımlardan oluşmaktadır. Ancak giderek artan bir şekilde polimerler ve kompozitler, daha çekici gelen özellik kombinasyonları sundukları için metallerin yerini almaktadır (Rösler ve ark., 2007)

### 1.1.1. Metaller

Metaller mühendislik açısından en önemli malzeme sınıflarından biridir. Diğer malzemelerden ısı ve elektrik iletkenliklerinin yüksek olması, süneklik özelliği ve karakteristik yüzey parlaklığı gibi özellikleri ile ayrılmaktadır. Metallerin alaşımlama ile yüksek mukavemet ve süneklik kazanması, onları mühendislik malzemesi olarak çekici kılan en önemli özelliktir. Metaller saf halde doğada nadir bulunmaktadır ve bunun nedeni yüksek oksidasyon eğilimidir. Ayrıca çok sayıda metalik element olması da geniş alaşım yelpazesi sunmaktadır. Mühendisler geniş tasarım ve işleme kolaylığından faydalanarak endüstride birçok alanda kullanılmaktadır. En çok kullanılan metaller ise demir, alüminyum, bakır, magnezyum, çinko, kurşun, nikel ve titanyum olarak sıralanabilir. Şekil 1.1'de bu metallere örnekler görülmektedir (Rösler ve ark., 2007).



Şekil 1.1. Mühendislikte kullanılan metal ve metal alaşımları

### 1.1.2. Plastikler

İnsanlar doğal kauçuğu toplayarak, ilk kez işledikleri MÖ 1600'den beri polimerlerin kullanımından yararlanmıştır (Hosler ve ark., 1999). İnsanlık modern termoplastiklerin gelişiminin başladığı on dokuzuncu yüzyıla kadar boynuz, mum, doğal kauçuk ve reçineler kullanmıştır. Yirminci yüzyılın ilk 50 yılında modern

plastiklerin gelişim süreci oldukça hız kazanmıştır (Andrady ve Neal, 2009). Endüstriyel plastik üretimi, petrokimya kaynaklarından polimer üretiminin farklı yollarının bulunmasından itibaren kayda değer ölçüde gelişmiştir (Hopewell ve ark., 2009). Plastikler; doğal polimerler, modifiye edilmiş doğal polimerler, ısıyla sertleşen plastikler, termoplastikler ve daha yakın zamanda biyolojik olarak parçalanabilen plastikler olarak sınıflandırılabilir. Plastikleri diğer malzemelerden ayıran benzersiz özelliklerine örnek olarak çok geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilir olmaları, kimyasallara ve ışığa karşı dirençli olmaları ve çok güçlü ve dayanıklı olmalarına karşın sıcak eriyik olarak kolayca işlenebilir olmaları verilebilir. Bu özelliklere ek olarak düşük maliyetli olmaları plastiklerin yaygın şekilde kullanımına sebep olmaktadır (Andrady ve Neal, 2009)



Şekil 1.2. Plastik ürünler: a) termoplastik ürünler; b) termoset ürünler

Plastik kimyasındaki gelişmeler sonucu, endüstriyel üreticiler ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi ilgili işleme teknolojilerini geliştirmiştir. Termoset ürünler için ise elle yatırma kalıplama işlemleri uygulanmaktadır (Şekil 1.2). Plastik kimyasında ve işleme tesislerinde meydana gelen eş zamanlı gelişim, tıp, ulaşım, elektrik ve elektronik ve inşaat gibi alanlardaki teknik gelişime önderlik etmiştir (Shamsuyeva ve Endres, 2021).

### 1.1.2. Seramikler

Yunanca 'keramos' kelimesinden türetilen seramik kelimesi, tam kelime anlamı olarak “yanmış madde” demektir ancak daha spesifik olarak “yakılarak veya pişirilerek üretilmiş malzeme” anlamı taşımaktadır (Ho ve Matinlinna, 2011). Bir seramik genellikle silikat yapıya sahip toprak malzemesidir. Bir veya daha fazla metalin metal



olmayan elementle (genellikle oksijen) kombinasyonu olarak tanımlanmaktadır (Babu ve ark., 2015). Amerikan Seramik Derneği, seramikleri, doğada tipik olarak kristal yapıda olan, alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ), kalsiyum oksit ( $CaO$ ), silisyum nitrür ( $Si_3N_4$ ) gibi metal-ametale bileşikler olan inorganik ve metal olmayan maddeler olarak tanımlamaktadır. Seramikler, sertlikleri, ateşe ve ısıya dayanıklı yapıları, kimyasal inertlikleri, biyoyumlu doğaları ile karakterize edilir (Babu ve ark., 2015). Seramik malzemeler, mühendislik malzemelerinin en yüksek erime noktasına sahip olan malzemelerdir. Şekil 1.3'te gösterildiği gibi, uygulama alanları oldukça geniştir. Özellikle porselen camlarda, refrakter malzeme olarak, aşındırıcı olarak, uzay mekiğinde ısı kalkanları olarak, spor arabaların fren disklerinde ve implant malzeme olarak kullanılmaktadır (Ho ve Matinlinna, 2011; Babu ve ark., 2015).



Şekil 1.3. Seramik ürünler

Şekil 1.4'te ise metaller, seramikler ve polimerlerin karşılaştırılması yapılmıştır:

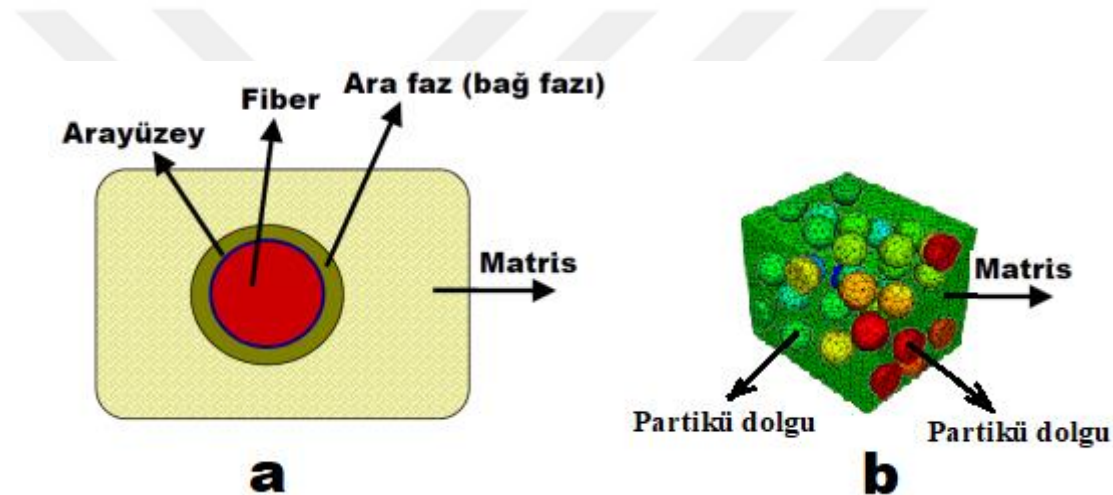
#### Malzeme Türleri

Metaller	Seramikler	Polimerler
• <b>Yüksek yoğunluk</b>	• <b>Düşük yoğunluk</b>	• <b>Çok düşük yoğunluk</b>
• <b>Orta ve yüksek ergime noktası</b>	• <b>Yüksek ergime noktası</b>	• <b>Düşük ergime noktası</b>
• <b>Orta ve yüksek elastik modül</b>	• <b>Çok yüksek elastik modül</b>	• <b>Çok düşük elastik modül</b>
• <b>Reaktif</b>	• <b>Reaktif değil</b>	• <b>Çok reaktif</b>
• <b>Sünek</b>	• <b>Gevrek</b>	• <b>Sünek ve gevrek</b>

Şekil 1.4. Metaller, seramikler ve polimerlerin karşılaştırılması (Anonim 1)

## 1.2. Kompozitler

Kompozit malzemeler, yeni bir malzeme eldesi için iki veya daha fazla malzemenin harmanlanması işlemidir; elde edilen yeni malzeme, bileşenlerin her birinden üstün özelliklere sahiptir (Hsissou ve ark., 2021). Kompozit malzeme kullanımı oldukça eskiye dayanmaktadır. Kompozit malzemeler insan hayatında öteden beri yer bulmuşlardır. Anlam olarak 'kompozit' kelimesini tanımlamak oldukça zordur (Rösler ve ark., 2007). En geniş anlamıyla, her malzeme fiziksel olarak farklı iki fazdan oluşan bir kompozit olarak düşünülebilir. Kompozit malzeme yaygın olarak bir matris içine gömülü olan takviye veya dolgu malzemesinden elde edilmektedir. Şekil 1.5'te bir kompozit malzemenin bileşenleri gösterilmiştir.



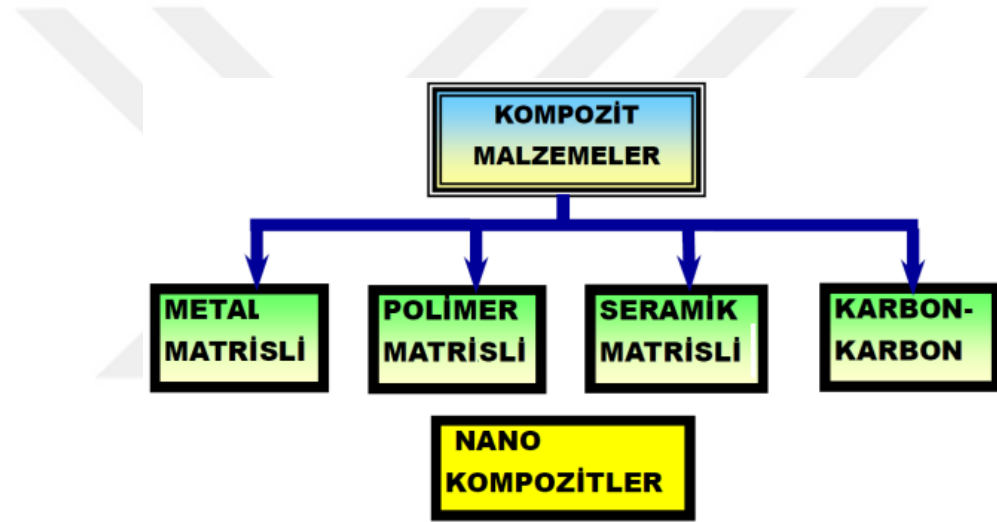
Şekil 1.5. Kompozit malzeme bileşenleri: a) elyaf takviye; b) partikül dolgu (Anonim 1)

Matris ve takviye metal, seramik veya plastik olabilir, bu da çok sayıda kombinasyonun tasarlanmasını mümkün kılar. Kompozit malzeme, genel durumda, sürekli bir fazlara dağıtılmış bir veya daha fazla süreksiz fazdan oluşur. Farklı yapıdaki birkaç süreksiz faz olması durumunda, kompozitin "hibrit" olduğu söylenir. Sürekli faza "matris", süreksiz faza ise "takviye" veya "takviye malzemesi" denir. Kompozit malzemelerde tamamlayıcı fiziksel ve mekanik özelliklere sahip bileşenler birleştirilir. Kompozit malzemeler matris tipine göre organik, mineral ve metalik olmak üzere üç kategoriye ayrılır. Organik kompozitlere örnek olarak reçineler ve selüloz elyaflar veya takviyeli plastikler gösterilebilir. Mineral kompozitler arasında beton, karbon-karbon kompozitleri ve seramik kompozitleri bulunur. Metalik kompozitlere ise alüminyum/bor fiberler ve alüminyum/karbon fiberler örnek verilebilir. Bu kompozit malzemeler;

paketlenme, otomotiv, inşaat mühendisliği, havacılık, spor, biyotıp, termomekanik bileşenler ve havacılık gibi çeşitli uygulama alanlarında tercih edilebilir (Giurgiutiu, 2016; Akgöl ve ark., 2021; Gurbanov ve ark., 2021).

### 1.2.1. Kompozit malzemelerin temel bileşenleri

Kompozit malzemeler matrislerine göre esasen 3 gruba ayrılırlar. Bunun dışında, başka sınıflandırmalar da yapılmaktadır, örn., karbon-karbon veya nanokompozitler gibi (Şekil 1.6):



Şekil 1.6. Kompozit malzemeler için bazı sınıflandırmalar (Anonim 1).

#### *Metal matrisler*

Metaller, bir kompozitte matris malzemesi olarak ilgi çekici malzemelerdir. Matrisin kırılma gerinimi, yaygın fiber malzemelerinkine göre çok daha büyük olduğu için, fiber gücünden tam olarak yararlanılabilir. Ayrıca arayüze yakın yerel gerinim konsantrasyonu, kompozit dayanımı için önemsizdir. Fiber ve matris arasındaki yapışma, metal matrisli kompozitlerde diğerlerine göre sıklıkla güçlü olmaktadır. Matrisin büyük Young modülü ve akma mukavemeti de kuvvetlendirici liflerin bükülmesini önemli ölçüde önlediği için yüksek basınç mukavemetine yol açmaktadır.

Metal matrisli kompozitler, matrisin ısı dayanıklılığı daha büyük olduğundan dolayı polimer matrisli kompozitlerden daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. Buna karşın, dezavantaj olarak metal matrisli kompozitlerin, polimer matrisli kompozitlere

kıyasla daha pahalı olması gösterilebilir. Kompozitlerde matris olarak kullanıma en uygun malzemeler esas olarak hafif metaller olan alüminyum, titanyum ve magnezyumdur. Metal matrisli kompozitler uzay sanayisi yanında yüksek sıcaklık özellikleri çok iyi olduğundan otomotiv sanayide de kullanılmaktadır (Rösler ve ark., 2007; Callister Jr ve Rethwisch, 2020).

### ***Seramik matrisler***

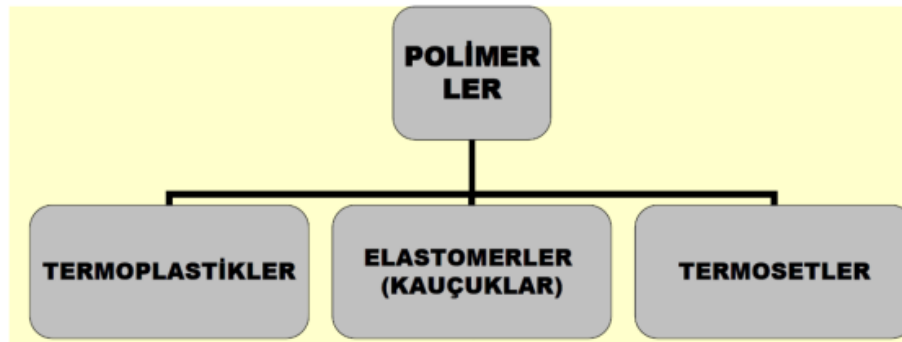
Seramikler yüksek sıcaklık direnci, yüksek mukavemet ve sertlik, düşük yoğunluk ve birçok agresif ortama karşı yüksek direnç gibi özelliklere sahiptir. Bu da seramikleri matris malzemesi olarak oldukça çekici hale getirmektedir. Başlıca dezavantajları ise, düşük kırılma toklukları ve bunun sonucunda küçük kusurlara karşı hassas olmalarıdır. Kırılma tokluğunu arttırmak, seramiklerin takviye malzemeleri ile güçlendirilmesindeki temel amaçtır. Seramik matrisli kompozitlerde kullanılan en uygun dolgu malzemeleri, seramikler (örneğin silisyum karbür veya alüminyum oksit), karbon, bor veya tungsten gibi yüksek erime noktalı metallerdir. En sık kullanılan matris malzemeleri alüminyum oksit, silisyum karbür veya silisyum nitrürdür.

Seramiklerin mükemmel yüksek sıcaklık dayanımı özelliğinden dolayı seramik matrisli kompozitler esas olarak havacılıkla uzay endüstrisinde ve enerji mühendisliğinde kullanılmaktadır. Örneğin, gaz türbinleri, roket motorları veya ısı kalkanları için bileşenler seramik matris kompozitlerden yapılabilmektedir. Ayrıca uçaklardaki veya lüks otomobillerdeki fren disklerinde de kullanılabilir (Rösler ve ark., 2007).

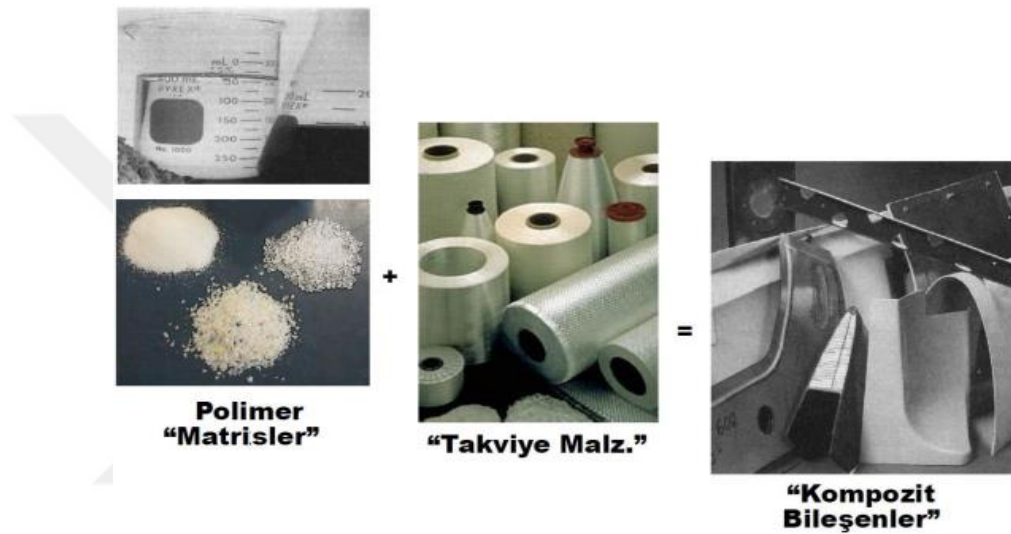
### ***Polimer matrisler***

Polimerler, düşük yoğunluk ve düşük işlem sıcaklıklarına sahip olması nedeniyle matris malzemeleri olarak çok yaygın kullanılmaktadır. Özellikle, havacılık endüstrisinde ve diğer birçok alanda vazgeçilmezdirler (Rösler ve ark., 2007). Polimer matrisli kompozitleri kendi içinde 3 grupta incelemek mümkündür (Şekil 1.7).

Termoplastik matrisler, geri dönüştürülebilir doğrusal zincirler biçimindeki malzemelerdir. İmalat prosesinde kompozit malzemeler, termoplastik matrislerin ısıtılarak kalıplama, ekstrüzyon, enjeksiyon veya ısıl şekillendirmesi ile oluşturulmaktadır. Bugün farklı özelliklere sahip birçok termoplastik türü (örn., polipropilen (PP), polietilen (PE), polieter eter keton (PEEK) vb.) araştırmacılar ve üreticiler tarafından kullanılmaktadır (Şekil 1.8).



Şekil 1.7. Polimer matrisli kompozitlerde kullanılan polimer türleri (Anonim 1).



Şekil 1.8. Polimer matrisli kompozit bileşenlerine örnek (Anonim 1)

Birçok üründe kullanılmak üzere polimer matrisli kompozitler kauçuk kadar esnek, metal ve beton kadar sert veya cam kadar şeffaf hale getirilebilir. Oksitlenmeye karşı dirençlidirler, ayrıca yüksek korozyon direncine sahiptirler ve mükemmel ısı ve elektrik yalıtkanlarıdır. Yüksek mekanik mukavemetleri, hafiflikleri ve çevresel etkilere karşı oldukça dirençli olmaları nedeniyle termoplastikler birçok uygulama için ideal malzemelerdir (Hsissou ve ark., 2021).

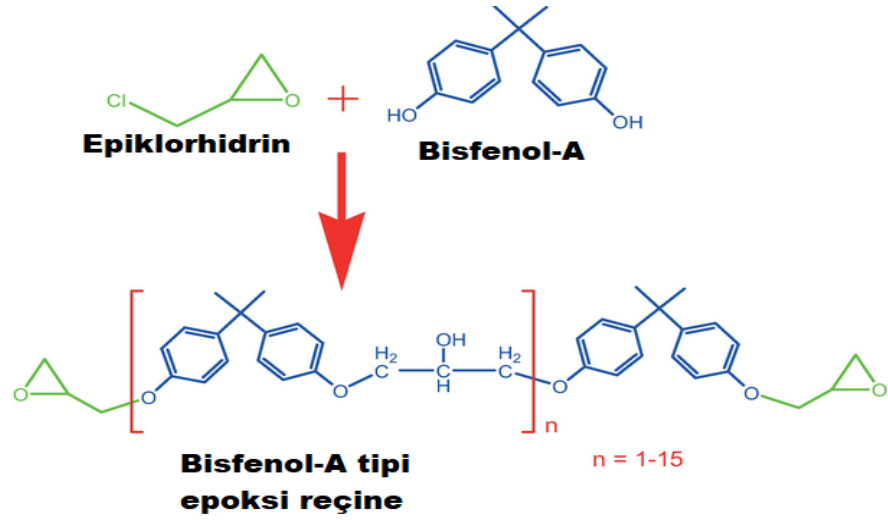
Termoset matrisler ise genellikle oda sıcaklığında sıvıdır, uygulama sırasında ısı ve "sertleştirici" veya "kürleştirici" adı verilen bir katkı maddesinin etkisiyle katılaşır. Böylece üç boyutlu moleküller arasında çok güçlü bir bağdan oluşan bir yapıya dönüştürülürler. Bu işlem geri döndürülemez ve bu şekilde işlenen malzeme çoğu çözücüde (alkoller, ketonlar ve hidrokarbonlar) çözünmez ve ayrıca, erimez hale gelir. Genel olarak, termoplastik matrislerden daha serttirler, sürünmeye daha iyi direnç gösterirler ve kısa, uzun veya dokuma liflerle büyük parçaların kalıplanması için

uygundur. En sık kullanılan termoset matrisler doymamış polyesterler, epoksi reçineler, poliüretanlar ve alkid reçineleridir (Hsissou ve ark., 2021). Bu çalışmada kullanılan matris türü de termoset bir matristir.

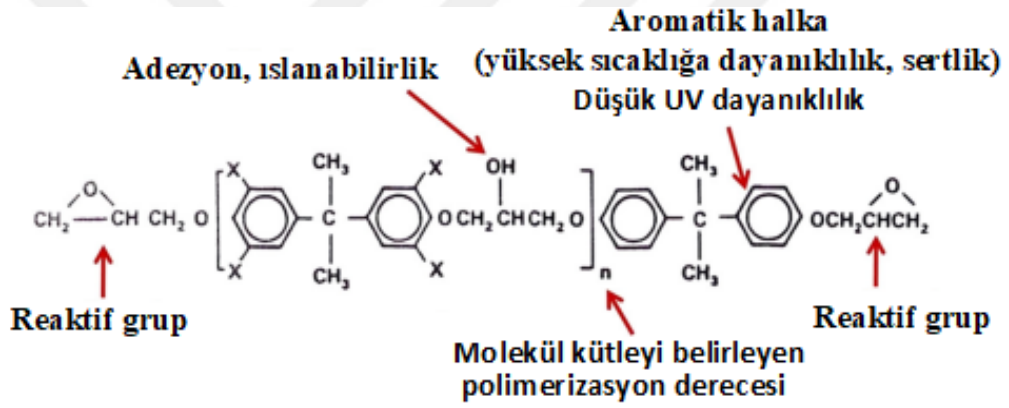
## Epoksi reçineler

Epoksi reçine, genel olarak bir “oksiran halkası” olarak da adlandırılan bir epoksit halkası (oksijen ve karbon içeren üç üyeli bir halka) içeren polimerdir. 1970’li yıllarda ise Türkiye’de başta petrokimya endüstrisi olmak üzere sanayinin bazı kollarında kullanılmaya başlanmış ve son yıllarda da yaygın olarak tercih edilmeye başlamıştır. Epoksi reçineler, yüksek mekanik ve termal streslere maruz kalan elemanların imalatı için kullanılan ısıyla sertleşen malzemelerdir. Epoksi reçineler, polyesterlere göre daha iyi mekanik ve termal direnç, çözücüsüz uygulama, kimyasal maddelere karşı iyi direnç, daldırma sırasında çok düşük nem alımı ve liflere ve metallere mükemmel yapışma ile karakterize edilmektedir. Ticari olarak üretilen en yaygın epoksi reçinesi, en az iki aktif hidrojen atomu içeren bileşik ve epiklorohidrinin sentez reaksiyonu ve ardından bir dehidrohalojenasyon işleminden oluşur. Epiklorohidrininden türetilen epoksi reçineleri, glisidil bazlı reçineler olarak adlandırılır (Sukanto ve ark., 2021). Şekil 1.9’da iki fonksiyonelliğe sahip bisfenol-A (BPA) tipi epoksi reçinenin sentez reaksiyonu ve kimyasal yapısı gösterilmiştir. Şekil 1.10’da ise epoksi reçineye bazı özellikler kazandıran grupların açıklamaları verilmiştir.

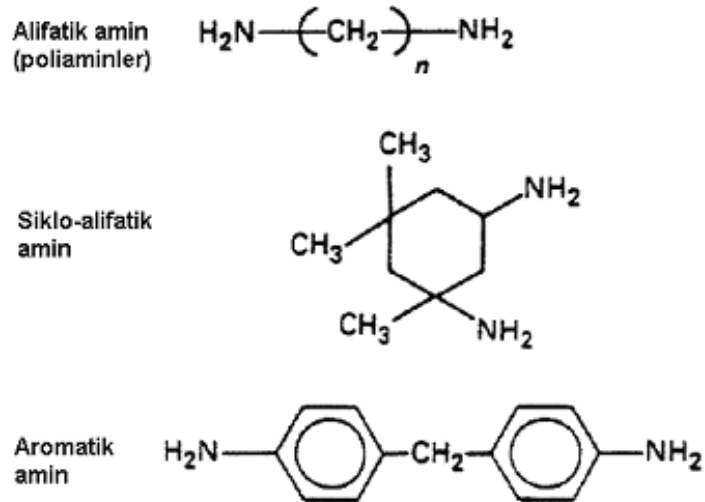
Epoksi reçinelerin sıvı halden katı ve sert termosetlere dönüştürülmesi, birkaç çapraz bağlama mekanizması yoluyla gerçekleşebilir. Epoksiler, katalitik homopolimerizasyon olabilir veya fonksiyonel epoksit grupları ve kürleştirme ajanları ile çapraz bağlı heteropolimerler oluşturabilir (Sukanto ve ark., 2021). Şekil 1.11’de bazı amin türü kürleştiriciler verilmiştir. Epoksi homopolimerizasyonu genellikle üçüncül aminler, imidazol ve kompleks reaksiyonlar içeren amonyum tuzları ile başlatılır. Bir kürleştirici ajan ise, örn., kaplama reçine sisteminin kimyasal yapısı ve işlevselliği; kaplamanın son kullanımı ve uygulama şartları dikkate alınarak seçilir (Şekil 1.12). Alifatik amin türü kürleştiriciler kaplamaya kimyasal direnç, renk değişimi direnci, su lekesi direnci ve adezyon gibi hedeflenmiş gelişmiş özellikler kazandırır.



Şekil 1.9. Bisfenol-A tipi epoksi reçine sentezi ve kimyasal yapısı (Sukanto ve ark., 2021).

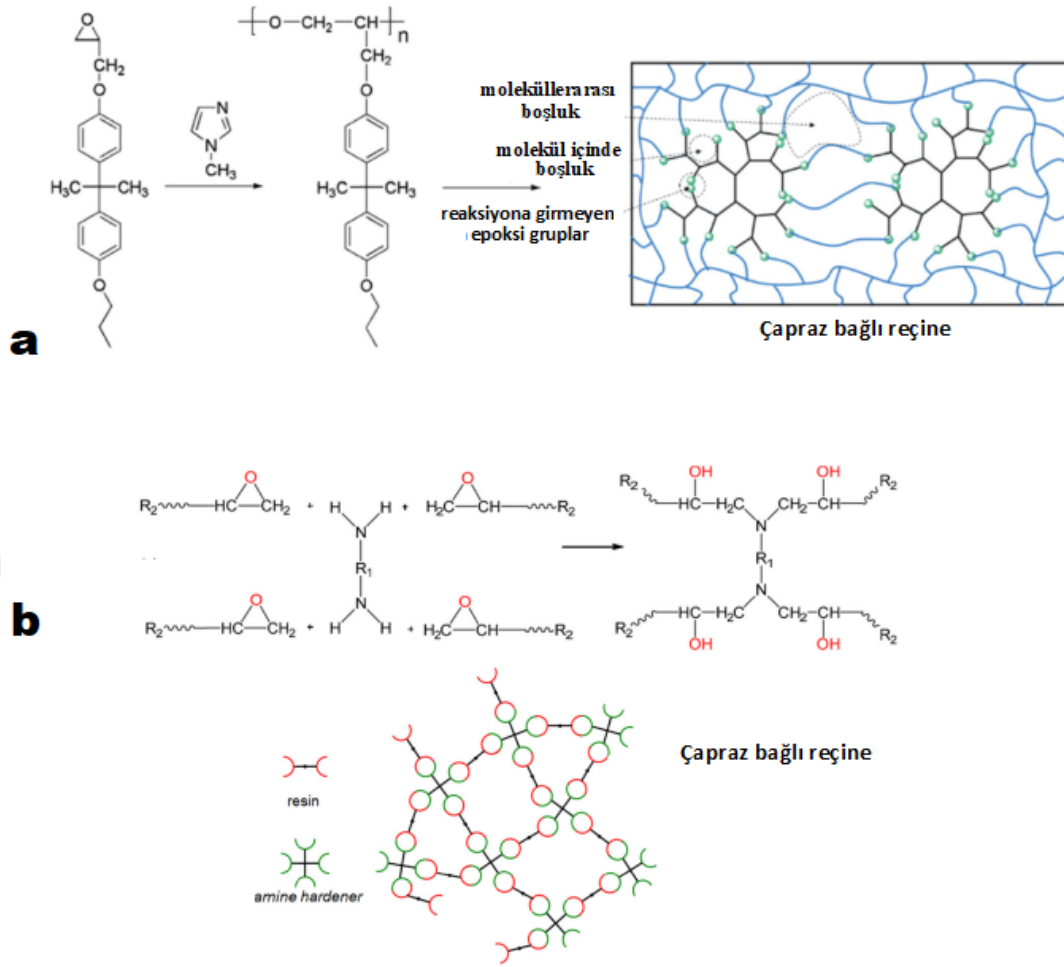


Şekil 1.10. Epoksi reçine grupları ve reçine özelliklerine etkileri (Sukanto ve ark., 2021)



Şekil 1.11. Bazı amin türü kürleştirilerin kimyasal yapıları





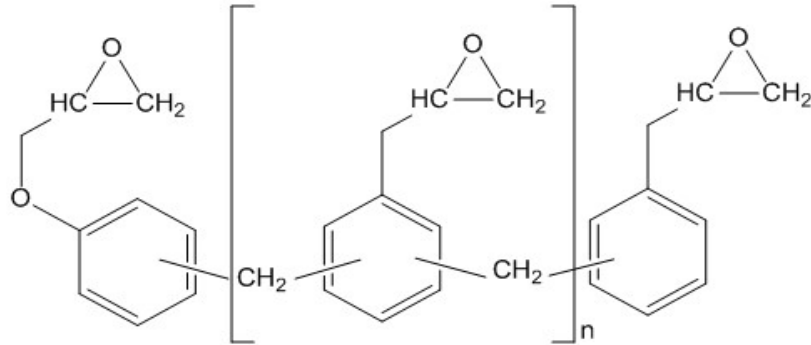
Şekil 1.12. Epoksi reçinenin: a) katalizörle; b) diaminle çapraz bağlanması (Sukanto ve ark., 2021)

### *Epoksi fenolik novolak reçineler*

Epoksi reçineler şimdiye kadar endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır ve havacılık, otomotiv ve elektronik endüstrileri alanındaki kaplamalar için performansı artırılarak sürekli genişlemektedir. Bu amaçla standart BPA esaslı reçinelere göre kendi avantajları olan çok fonksiyonlu epoksi reçineler de yapmak mümkündür. Örn., çok fonksiyonlu epoksi reçine yapmak için epiklorhidrinin fenol-novolaklarla reaksiyonu gerçekleştirilir. Fenol ve formaldehit oranını değiştirerek elde edilebilecek novolak reçinelerinin molekül kütleindeki artış, epoksi reçine işlevselliğinin artışı üzerinde bir etkiye sahiptir, çünkü epoksi novolak reçinelerindeki epoksit grubu, yüksek çapraz bağlantı yoğunluklarına katkıda bulunur (Şekil 1.13) ve bu nedenle hem kompozit yapıştırıcılar hem de matrisler için ideal olan termal ve kimyasal özelliklere sahiptirler.



Bu reçineler yüksek oranda viskoz olma eğilimindedir ve kaplamanın yüksek kimyasal direnç gerektiği ortamlarda kullanılır.



Şekil 1.13. Epoksi fenolik novolak reçinesinin kimyasal formülü (Alizada, 2021)

### 1.2.1.2. Dolgu ve takviye maddeleri

Dolgu maddesi, matrise eklendiği zaman, mekanik, elektriksel veya termal özellikleri önemli ölçüde değiştirerek, yüzey görünümünü iyileştiren veya aynı zamanda malzemenin maliyetini düşürmeyi mümkün kılan herhangi bir atık madde olarak tanımlanabilir (Souza ve ark., 2020). Termoset malzemeler, çoğunlukla kütlece %60'a kadar çıkabilen yüksek oranlarda, çeşitli tür ve şekillerde dolgu maddeleri içerebilir. Bir polimer için dolgu seçimi, istenen kompozit için aranan özelliklere göre belirlenmelidir. Bir malzeme dolgu malzemesi olarak kullanılmak istendiği takdirde bazı özellikleri karşılaması beklenir. Bunlar;

- Matris reçine ile uyumlu olma
- toksik etki göstermeme,
- kimyasal atalet ve nötrlük,
- ısı ve ışık stabilitesi,
- su emme kapasitesinin düşük olması,
- polimerin veya renginin stabilitesi üzerinde hiçbir etkisi olmaması,
- polimer matrisinde dolgu malzemesinin homojen dağılmış olması veya matris polimere yapışması,
- homojen bir yapı ve tane boyutuna sahip olması,
- aşındırıcı etkinin düşük olması

şeklinde sıralanabilir (Hsissou ve ark., 2021).

## **İnorganik dolgu ve takviyeler**

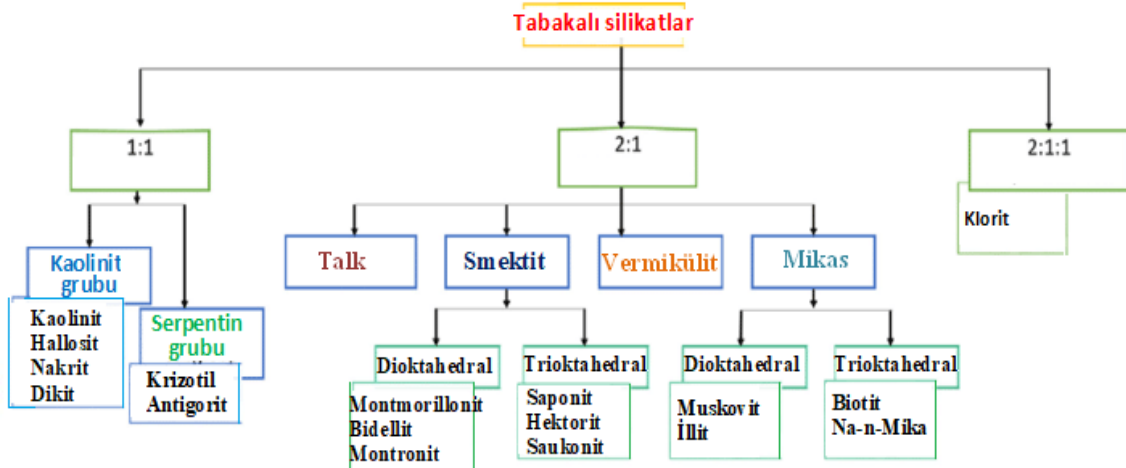
Dolgu maddeleri yapılarına göre organik ve inorganik dolgu maddeleri olarak iki başlıkta incelenebilir. Aşağıda sıralanan maddeler inorganik dolgu maddelerine örnek gösterilebilir.

- Karbonatlar
- Silika
- Talk
- Titanyum dioksit
- Çinko ve magnezyum oksit
- Alümina
- Karbon siyahı ve nanotüp
- Killer

### ***Killer***

Boyutu 2 mikrondan küçük olan taneciklerden oluşan kil minerali düşük miktarlarda safsızlık içeren sulu alüminyum silikatlar olarak tanımlanmaktadır. Kil minerali ısıtıldığında plastik gibi davranırken pişirildiğinde sürekli olarak sert kalabilmektedir. Önceleri amorf yapıda olduğu düşünülse de kil konusunda yapılan çalışmalar tabakalı yapıda olduğunu ortaya koymuştur. Kilin kristal yapısı düzgün dört yüzlü ve düzgün sekiz yüzlü olmak üzere iki tür atomik hücre yapısıyla tanımlanmıştır (Velde, 1992; Alparslan, 2013).

Birbirinden farklı birkaç mineralin oluşturduğu yapılar olan killer, kimyasal yapılarına ve mineral içeriklerine bağlı olarak beyaz, mavi, gri, pembe ve kahverenginin farklı tonlarında olabilmektedir (Şekil 1.14). Kil minerali, tabakalı yapısı ve uygun koşullar altında bu tabakaların kolayca dispers olması sebebiyle nanokompozit eldesinde takviye maddesi olarak sıkça kullanılmaktadır. Kil mineralinin hidrofilik olmasına sebep olan hidroksil (OH) grupları içermesinden dolayı organik kimyasallarla modifiye edilmelidirler. Modifiye edilen kil, nanokompozit eldesi için daha uygundur ve kompozitin termal, mekanik ve kimyasal özelliklerini artırmaktadır (Velde, 1992; Alparslan, 2013).



Şekil 1.14. Killerin sınıflandırılması (Pavón ve Alba, 2021).

### Doğal/sanayi kökenli atık dolgu malzemeleri

Son yıllarda çevre kirliliğinin artması ile polimerlerde biyobazlı dolgu olarak doğal malzemeler veya maliyeti düşürmek ve geri dönüşüme katkıda bulunmak için atık malzemelerin kullanımına yönelik çalışmalar artırmıştır. Petrol bazlı epoksi matrislerin dışında, takviye olarak kullanılan cam, karbon, aramid elyaflar gibi malzemelerin doğada parçalanma ömürlerinin uzun ve üretim maliyetlerinin yüksek olması, bu takviyelerin yerine doğal lif veya kabukların kullanımına yol açmıştır. Böylece doğal olan bitki lif ve kabukları bu tür sentetik malzemelere alternatif olabilir (Balcıoğlu ve ark., 2012). Kompozitlerde kullanılan bazı doğal dolgu malzemeleri Şekil 1.15'te gösterilmiştir.

Artan petrol fiyatları nedeniyle petrol kökenli reçine fiyatlarında da devamlı artış olacağından, çevresel sürdürülebilirlik için atık malzemelerin kullanımı da güncel konulardandır. Ayrıca, doğru değerlendirilmediğinde bu atıklar çevre ve sağlık açısından tehlike oluşturabilirler. Örn., ömrünü tamamlamış lastik atıklarının depolanması yangınlara ve bulaşıcı hastalıkların yayılmasına neden olmaktadır. 21. yüzyıla girerken, gerekli önlemler alınmazsa atıkların miktar ve çeşitliliğinin artması ve 2025 yılında bugünkü seviyenin 4-5 katı olacağı öngörülmektedir; bu da atıkların bertarafı için daha büyük maliyetler ödeneceği anlamına gelmektedir (Sirman ve ark., 1998). Kauçuk atıkları (örn., atık lastik, EPDM), piroliz katı atık ürünleri (çarlar) ve bazı sanayi atıkları (örn., kırmızı çamur) hem termoplastik hem de termoset reçinelerde

dolgu olarak kullanılabilir atıklardır (Türkben, 2019; Sogancioglu ve ark., 2020; Kusakli ve ark., 2021).



Şekil 1.15. Bazı bitki temelli doğal atık elyaf ve kabuklar (Udhayasankar ve Balakrishnan, 2015; Yalçın, 2020)



Şekil 1.16. Kompozitlerde kullanılan bazı sanayi atıkları

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Termoset polimerler arasında özellikle epoksi reçineler, gelişmiş polimer nanokompozitler ve hibrit kompozitler gibi kompozit malzemeler için polimer matrisler olarak giderek daha fazla kullanılmakta ve bu konuda çok sayıda araştırma rapor edilmektedir. Nanokiller, çeşitli iyileştirici özelliklere sahip kil mineralleridir ve çeşitli nanoparçacıklar arasında epoksi ve diğer polimer kompozitler için yaygın olarak kullanılan takviye maddeleri haline gelmiştir. Bu çalışmada hibrit dolgu karışımının diğer malzemesi endüstriyel bir atık olan kırmızı çamur atığıdır. Aşağıda, literatürde killerle ve kırmızı çamurla yapılan bazı kompozit çalışmaları özetlenmiştir. Literatürden elde ettiğimiz bilgilere göre, nanokil (NK) ve kırmızı çamurun (KÇ) birlikte kullanıldığı hibrit kompozit konusunda, ayrıca bu hibrit dolgunun PS'le modifiye EFN reçinesinde kullanımı konusunda bir çalışma yapılmamıştır.

### 2.1. Killerle yapılan çalışmalar

Literatürde yapılan çalışmada, nano takviyenin nanokompozitlerin çekme ve eğilme özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için montmorillonit (MMT) nanokil takviyeli epoksi kompozitleri hazırlanmıştır. MMT, ilk olarak, oranın 50 mL aseton: 1g kil olduğu bir aseton ile 2 saat sürede sonike edilmiş, daha sonra 80°C'da bir epoksi reçine matrisine ilave edilerek aseton uzaklaşana kadar karıştırılmıştır. Kilin MMT ile güçlendirilmiş epoksi nanokompozitin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini anlamak için çekme ve eğilme testleri yapılmıştır. Genel olarak, MMT/epoksi nanokompozitlerin mekanik özellikleri, kil yüklemesi 1 phr'a kadar artırıldıkça biraz artmıştır. Bununla birlikte, 1 phr'den fazla nanokil miktarı için sonuç, mekanik özelliklerde önemli ölçüde azalma göstermiştir. Nanokil 1 phr'a kadar eklendiğinde Young ve eğilme modülünün sırasıyla %6.75 ve %6.61 civarında arttığı bulunmuştur. Nanokil, epoksi reçineye kıyasla daha yüksek elastik modülüne sahip olduğundan, kil ilavesi nanokompozitlerinin modülünü arttırmıştır. Öte yandan, 2 phr nanokilde çekme mukavemeti, Young modülü, eğilme mukavemeti ve eğilme modülü, saf epoksiye kıyasla sırasıyla yaklaşık %44.12, %17.24, %17.84 ve %10.77 oranında azalmıştır. 1 phr'den fazla dolgu için kil partikülleri iyi dağılmadığı ve bu nedenle kompozitlerde daha fazla aglomerasyon meydana geldiği açıklanmıştır. 1 phr MMT dolgunun çekme

ve eğilme özellikleri açısından epoksi reçine ile güçlendirilebilecek optimum miktar olduğu sonucuna varılmıştır (Alsagayar ve ark., 2015).

Nguyen ve ark. (2020), montmorillonit nanokompozit malzemelerin mekanik özelliklerini ve yangın direncini etkileyen karıştırma hızı, mekanik karıştırma sıcaklığı, ultrasonik karıştırma süresi ve ultrasonik karıştırma kapasitesi gibi uygun dağılım koşullarını araştırmışlardır. Çalışmada, FE-SEM, XRD ve alev geciktirici değerlendirme yöntemleri: *LOI* ve UL 94HB kullanılmıştır. Mekanik özelliklerden, çekme mukavemeti, eğilme mukavemeti, sıkıştırma mukavemeti ve darbe mukavemeti incelenmiştir. Sonuçlar, epoksi/nanokil nanokompozit malzemesinin daha yüksek mekanik özelliklere sahip olduğunu ve az miktarda nanokil ilavesiyle (kütlece %2) geliştirilmiş yangın geciktiriciliği olduğunu göstermiştir. Çekme mukavemetinin 63.5 MPa'ya, (%13.59 arttı), eğilme mukavemetinin 116.80 MPa'ya (%34.63 arttı), basınç mukavemetinin 179.67 MPa'ya (%15.11 arttı), Izod darbe direncinin 12.81 KJ/m<sup>2</sup>'ye (%80.16 arttı), *LOI* değerinin %23.7'ye ve yanma hızının 24.5 mm/dak'ya; UL 94HB'ye göre yanma hızının ise 22.59 mm/dk'ya ulaştığı rapor edilmiştir.

Kusmono ve ark. (2013), montmorillonit türü kil ilavesinin epoksi/kil nanokompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini, çekme, eğilme, darbe dayanımı ve kırılma tokluğu testleri ile incelemişlerdir. Epoksi/kil nanokompozitlerin morfolojisi ve triboloji davranışı sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD) ve aşınma testi ile belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada nanokompozitlerin su emme özelliği de araştırılmıştır. XRD analizi, epoksi nanokompozitlerde kütlece %3 kil ile pul pul dökülme yapısının gözlemlendiğini göstermiştir. %3'e kadar kil ilavesinin çekme mukavemetini, eğilme mukavemetini, darbe mukavemetini ve kırılma tokluğunu arttırdığı bulunmuştur. Aksine, %3'ün üzerinde kilin varlığı ters bir etki yaratmıştır. Sonuç olarak, kütlece %3 kil içeren epoksi nanokompozitler için mekanik, aşınma direnci ve su direncinde en iyi özelliklerin elde edildiği sonucuna varmışlardır.

Rajaei ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada iki nanokil, halloysit nano-tüp (HNT) ve katmanlı çift hidroksit (LDH), ayrıca amonyum polifosfata (APP) dayalı epoksi kompozitlerin ve iki nano-kilden her birinin yangın ve mekanik özelliklerini karşılaştırmak için kullanmışlardır. Sonuçlar, APP ve nano-kil kombinasyonunun, epoksi reçinenin en yüksek ısı salma hızında önemli bir azalma (yaklaşık %87) sağladığını göstermiştir. Karşılaştırmalı analiz ayrıca HNT dahil olmak üzere kompozitin toplam ısı salınımının yaklaşık LDH bazlı kompozitten %18 daha düşük olduğunu göstermiştir. Ayrıca, HNT kompozitte daha yüksek çekme özellikleri

gözlemlenmiştir. Genel olarak, HNT (~1.5 USD/kg), yangın direncini etkin bir şekilde geliştirmek ve epoksi kompozitlerin mekanik özelliklerini korumak için LDH'den (~180 USD/kg) daha uygun maliyetli bir nano-kil olduğu açıklanmıştır.

Sedaghat ve ark. (2013), kil-karbon nanotüplerin (CNT'ler) nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Takviye malzemesi olarak karboksil ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler ve amino işlevli organofilik montmorillonit kullanmışlardır. Elde ettikleri nanokompozitlerin morfolojisi Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, nanokompozitin ek tip dağılıma ve benzersiz morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir.

Dewan ve ark. (2013), nano kil takviyeli jüt lifi/polyester kompozitler üreterek termomekanik özelliklerinin üzerinde nano kilin etkisini araştırmak için sistematik bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Kompozitler vakum destekli reçine transfer kalıplama yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Mekanik karıştırma ve sonikasyon işlemi kullanılarak, ağırlıkça %1 ve %2 montmorillonit B-440 birinci sınıf polyester reçineye ilave edilmiştir. Bu biyokompozitlerde uygun ortalama lif hacminin %40 civarında olduğu belirlenmiş ve yüzey işleminin yanı sıra nanokil infüzyonu nedeniyle boşluk fraksiyonunun önemli miktarda azaldığı tespit edilmiştir.

Hossen ve ark. (2015), kimyasal olarak modifiye edilmiş elyaf takviyeli polietilen/kil nanokompozitlerin çekme özelliklerini inceleyen bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Nanokompozitler hem modifiyeli hem de modifiye edilmemiş lifler için değişen lif oranlarında (kütlece %5, 10, 15 ve 20) sıcak pres kalıplama tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Ham lifler, polietilen matris ile uyumluluklarını arttırmak için benzen diazonyum tuzu ile kimyasal olarak modifiye edilmiştir. Elde edilen kompozitler Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Çekme testi işlemi yapılarak mekanik karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar işlem görmüş elyaf takviyeli kompozitlerin, işlem görmemiş olanlara kıyasla daha iyi çekme özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir.

Li ve ark. (2010), matris olarak epoksi reçine kullanmışlar ve modifiye edilmemiş kili yeni bir ultra ince tam vulkanize toz kauçuk yardımıyla pul şeklinde matrise ekleyerek yeni bir nanokompozit malzeme elde etmişlerdir. Elde edilen nanokompozit X-ışını kırınımı ve transmisyon elektron mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiş ve elde edilen kompozitte kilin homojen bir şekilde dağıldığı saptanmıştır. Araştırmacılar elde ettikleri nanokompozitle saf epoksi reçineyi bir dizi

teste tabi tutarak mekanik ve termal özelliklerini karşılaştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar nanokompozitin darbe dayanımının saf epoksiye göre %107 arttığını göstermiştir. Ayrıca termal analizler nanokompozitin termal stabilitesinin çok daha iyi olduğunu göstermiştir.

Kushwaha ve Kumar (2011), bambu ve nanokil takviyeli hibrit kompozitleri üretmek için matris olarak termoset polimerler kullanmışlardır. Kullanılan termoset polimerler epoksi ve polyester reçinelerdir. Hibrit kompozitler hazırlanırken ilave edilen kil yüzdesi kütlece %0.25, %0.5 ve %1 olarak seçilmiştir. Numunelerin mekanik ve termal özellikleri ve su emme kapasiteleri incelenmiş ve hibrit olmayan kompozitlerle karşılaştırılmıştır. Epoksi ve polyester esaslı kompozitler için farklı optimal numune hazırlama koşulları bulunmuştur. Epoksi kompozit durumunda, %1 kil içeriğinde elastik modülü %16.25 artmıştır ve su emme kapasitesi %22.38 düşmüştür. Polyester matrisli kompozitlerde ise elastik modüldeki artış, %0.5 kil içeriğinde %43.41 olmuştur. Hibritlerin termogravimetrik analizi (TGA), kil ilavesinin termal stabiliteyi arttırdığını göstermiştir.

Uddin ve ark. (2013), organik kil minerali kullanarak polimer malzemelerin performansında meydana gelen değişiklikleri incelemeyi amaçlamışlardır. Elde edilen kompozitler literatürde bilinen örneklerle kıyaslanmıştır. Geleneksel kompozit malzemelerde kullanılan dolgu maddesi oranının çok altında olan %5 ve %7 kil katkıli kompozitlerin termal ve fiziksel stabiliteleri önemli ölçüde artmıştır.

Zhang ve ark. (2015), hibrit nanokompozitleri hazırlamak için metal nanoparçacıklar ve çift katmanlı ve nanotübüler yapıya sahip bir kil minerali olan halloysit kullanmışlardır. Çalışmada metal-halloysit kompozitlerin uygulamasına ek olarak halloysit ve metal nanopartiküller arasındaki arayüzey özellikleri de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında nanokilin polimere entegrasyonu yanmayı önleyen koruyucu tabaka oluşturması nedeniyle yanıcı madde miktarını azalttığı bulunmuştur.

## **2.2. Kırmızı çamurla yapılan çalışmalar**

Akinci ve ark. (2007) kompozit malzeme üretiminde dolgu malzemesi olarak endüstriyel atık olan kırmızı çamuru kullanmışlardır. Ürettikleri kompozit malzeme matris olarak polipropilen kullanmışlardır. Kompozit üzerinde fiziksel ve termal testler yapılarak çeşitli karakterizasyon metodlarıyla kırmızı çamur içeriği, partikül boyutu ve



özellikleri arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Araştırmacılar kırmızı çamur hacminin artmasıyla kristal oryantasyon hızının ve erime entalpisinin arttığını bildirmişlerdir, ancak erime sıcaklığının kırmızı çamur hacminin artışından kayda değer ölçüde etkilenmediği sonucuna varmışlardır.

Singh ve ark. (1995), polyester reçine üzerine işlenmiş sisal lifleri ve kırmızı çamur ilavesiyle elde edilen hibrit kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Dolgu malzemeleri, titanyum oksit ve silikon bazlı çeşitli hidrofobik şelatlarla işlenmiştir. Dolgu malzemelerinin fiber uzunluğu, fiber içeriği, sisal/cam fiberler ve sisal/cam/kırmızı çamur kombinasyonlarının bir fonksiyonu olarak kompozitlerin fiziko-mekanik özellikleri incelenmiştir. Hibrit kompozitlerin, sisal/polyester, saf ve dolgulu doymamış polyester reçineden daha üstün fiziko-mekanik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur.

Biswas ve Satapathy (2010), bambu elyaf takviyeli epoksi matrise farklı ağırlık oranlarında kırmızı çamur ilave ederek kompozit elde etmişlerdir. Kompozitlerin mekanik özelliklerini değerlendiren araştırmacılar benzer bir cam-epoksi kompozit ile karşılaştırmıştır. Bambu-epoksi kompozitlerin katı partikül aşınma özellikleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar, yayınlanmış olan benzer test koşulları altında cam-epoksi kompozitlerle elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. Yapılan bu karşılaştırmalı çalışma, bambu bazlı kompozitlerin nispeten daha düşük mekanik özellikler sergilemesine rağmen, aşınma direncinin cam elyaf takviyeli kompozitlerden daha iyi olduğunu göstermiştir. Ayrıca, kırmızı çamur partiküllerinin dahil edilmesi hem bambu hem de cam elyaf kompozitlerinin erozyon aşınma direncini önemli ölçüde iyileştirmiştir.

Prabu ve ark. (2012), sisal lifi ve muz lifi katkılı doymamış polyester matris olarak kullandıkları çalışmada endüstriyel atık olan kırmızı çamuru dolgu malzemesi olarak kullanmışlardır. Kompozitleri sisal-polyester ve muz-polyester ile ayrı ayrı üretmişler ve her birini üretirken sıkıştırma kalıplama yöntemini kullanmışlardır. Çekme, eğilme, darbe gibi statik mekanik testler yapmışlardır. Deneysel sonuçlar, kırmızı çamur ilavesinin mekanik mukavemette marjinal bir artışı desteklediğini göstermiştir.

Kuşaklı ve ark. (2021), yapmış oldukları çalışmada, borik asit ( $H_3BO_3$ ) ve amonyum hidrodiflorür ( $NH_4HF_2$ ) kullanılarak yeni bir alev geciktirici amonyum tetraflorboratı (ATFB) başarıyla sentezlemişlerdir. Sentezlenen alev geciktiriciye alüminyum hidroksit ( $Al(OH)_3$ ) de ilave edilmiş ve dolgu maddesi olarak kırmızı çamur

atığı kullanarak yeni hibrit kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Hem yanma hem de mekanik özellikler açısından en uygun kırmızı çamur:ATFB:Al(OH)<sub>3</sub> oranı kütlece %15:10:5 olarak bulunmuştur. Ayrıca, kırmızı çamurun da kompozitin yanma özelliğini azaltma yönünde etkisi olduğu açıklanmıştır.

Vigneshwaran ve ark. (2020), polyester matriste dolgu olarak mineralce oldukça zengin olan kırmızı çamur ve takviye edici olarak sisal lif kullanarak hibrit kompozit üretmişlerdir. Kırmızı çamur ilavesinin hibrit kompozit yoğunluğu, boşluk, çekme mukavemeti, darbe mukavemeti, sertlik ve su emme davranışı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Geliştirilen hibrit kompozitlerin mekanik özelliklerinin, dolgusuz sisal/polyester kompozitlere kıyasla önemli ölçüde iyi olduğu bulunmuştur. Hibrit kompozitlerin su emilimi yüzdesinde azalma gözlenmiştir ancak kırmızı çamur ağırlık yüzdesinin artması ile su alım yüzdesinde bir artış gözlenmiştir. Sonuç olarak, kırmızı çamur dolgulu kompozitlerin kırmızı çamur atık yönetimi için sürdürülebilir ve ekonomik bir çözüm olduğu bildirilmiştir.

He ve ark. (2013), her ikisi de endüstriyel atık olan kırmızı çamur ve pirinç kabuğu külünden değişen karışım oranlarında yeni bir tür jeopolimer kompozit sentezlemişlerdir. Elde edilen kompozitler mekanik sıkıştırma testine tabi tutulmuş ve X-ışını kırınımı ve SEM ile karakterize edilmiştir. Mikroyapısal ve bileşimsel analizler, nihai ürünlerin esas olarak dolgu maddesi olarak hem kalıtsal hem de neo-biçimlendirilmiş kristal fazlar ile amorf jeopolimer bağlayıcıdan oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca, kompozitler için basınç dayanımı 3.2 ila 20.5 MPa arasında değişmiştir.

Gök ve ark. (2007), inorganik malzeme olarak kırmızı çamur ve iletken faz olarak polianilin kullanarak yeni tip iletken kompozitler hazırlamışlardır. Kırmızı çamur/polianilin kompozitleri oksidan olarak amonyum peroksidisülfat kullanılarak anilinin kimyasal oksidatif polimerizasyonu ile asidik sulu çözelti içinde sentezlenmiştir. Kızılötesi ve UV-vis spektroskopisi, SEM ve X-ışını kırınımı ile karakterize edilmişlerdir. Sonuçlar kompozitlerin küresel bir yapıya sahip olduğunu ve polianilinin kırmızı çamur yüzeyinde biriktiğini göstermiştir. Kompozitlerin termal stabilitesinin araştırılması için termogravimetrik analiz kullanılmıştır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

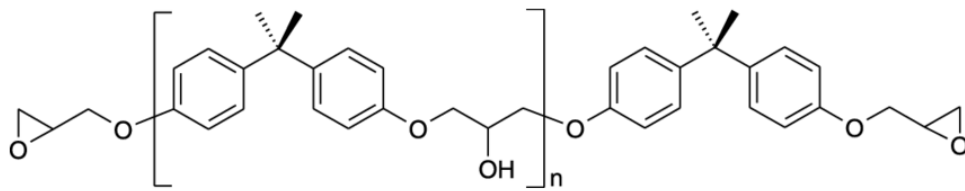
Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar, nanokil modifikasyonu ve kompozitlerin hazırlanma yöntemleri, karakterizasyon için yapılan analiz ve testler aşağıda detaylı verilmiştir.

#### 3.1. Kullanılan kimyasallar

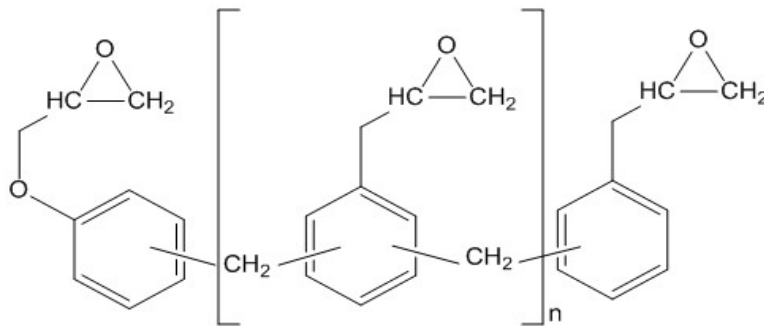
##### 3.1.1. Epoksi reçineler

Tezin başlangıç aşamasında 2 tür reçine kullanılmıştır: 1) kısaltılmış ER olarak adlandırılan bisfenol-A tipi epoksi reçine (NPEK 114) Konuray Kimya Sanayi ve Tic. Ltd. Şti.'den (Türkiye); 2) kısaltılmış EFN olarak adlandırılan epoksi fenolik novolak reçinesi (YDPN-631) KUKDO Chemical Co. Ürünlerini pazarlayan Sar Kimya Sanayi ve Tic. A.Ş.'den (Türkiye) satın alınmıştır. Modifikasyon için kullanılan polistiren (PS), evsel atık malzeme olarak temin edilmiştir.

Ticari olarak temin edilen bisfenol-A tipi epoksi reçine (ER), bisfenol-A ile epiklorhidrinin reaksiyonundan sentezlenmiş olup kimyasal formülü Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Çok fonksiyonlu fenolik novolak epoksi reçineleri (EFN) ise epiklorhidrinin fenol-novolaklarla reaksiyonu ile elde edilmektedir. ER'den farklı olarak EFN, yapısında çok sayıda epoksi grubu içerir (Şekil 3.2).



Şekil 3.1. Bisfenol-A tipi epoksi reçinenin (ER) kimyasal formülü



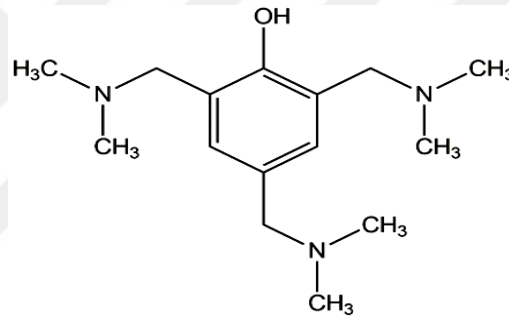
Şekil 3.2. Epoksi fenolik novolak reçinesinin (EFN) kimyasal formülü

### 3.1.2. Kürleştirici

Çalışmada kürleştirici olarak da toplam amin değeri (TAD) farklı olan iki tür modifiye sikloalifatik amin: KH 816 (TAD=220-320 mgKOH/g) ve IPOX EH 2041 (TAD=305-335 mgKOH/g) kullanılmıştır. Bu kimyasallar Sar Kimya Sanayi ve Tic. A.Ş.'den (Türkiye) temin edilmiştir.

### 3.1.3. Hızlandırıcı

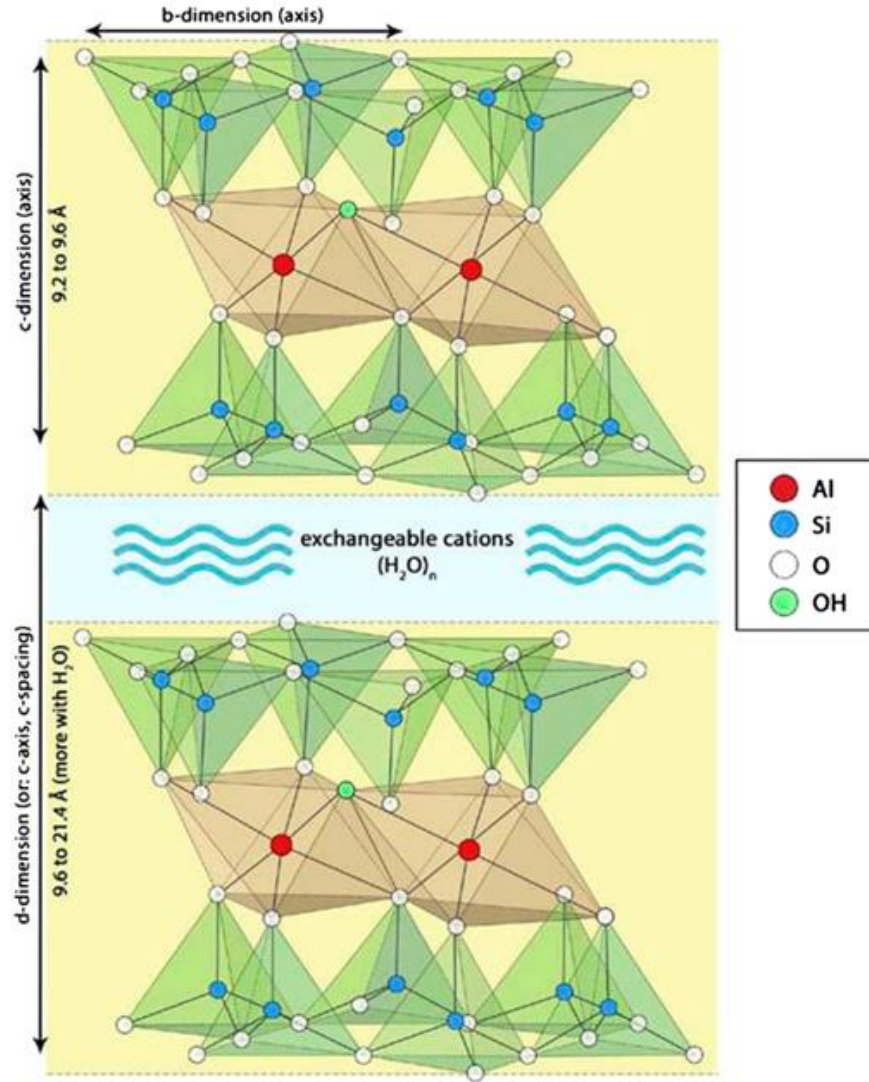
Hızlandırıcı olarak 2,4,6-tris (dimetilaminometil)fenol kullanılmıştır. Hızlandırıcının kapalı formülü  $C_{15}H_{27}N_3O$  ve yoğunluğu  $25^{\circ}C$ 'da  $0.969 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Kimyasal formülü Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. 2,4,6-tris (dimetilaminometil)fenol'ün kimyasal formülü

### 3.1.4. Nanokil (NK)

Nanokil, yüksek performanslı nanokompozitlerin üretiminde katkı maddesi olarak iyi bir uygulama bulmuştur. Nanokil, amorf metakaolin oluşturmak için yüksek saflıkta kaolinin  $800-900^{\circ}C$ 'da pişirilmesiyle hazırlanabilir. Nanokil genellikle yaklaşık 1 nm kalınlığında ve ortalama partikül boyutu 50-100 nm olan fillosilikat bir tabaka yapısına sahiptir. Nanokiller kolayca temin edilebilir, uygun maliyetlidir ve çevre dostu olarak kabul edilir (Jindal ve Sharma, 2021). Montmorillonit (MMT) (Şekil 3.4), %60-80 montmorillonit içeren bentonit kilinden elde edilir (Barakan ve Aghazadeh, 2019).



**Şekil 3.4.** Montmorillonit (MMT) kilinin yapısı (MMT, bir oktahedral alüminyum kristal tabakasını çevreleyen iki tabaka tetrahedral silikon kristalden oluşan bir tabaka-kafes yapısına sahiptir. Su ve yüzey katyonları bitişik silikon tabakalar arasında girerek malzemenin genişlemesine neden olur) (Sachs-Barrable ve ark., 2014).

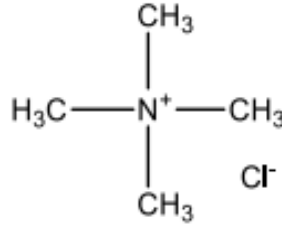
Çalışmada kullanılan nanokil (NK), MMT türü kil olup (safılık: %99.9; boyut: 800 nm), Nanografi Nanoteknoloji Ltd. Şti.'den (Türkiye) temin edilmiştir (Şekil 3.5).



**Şekil 3.5.** Kullanılan nanokilin (NK) görüntüsü

### 3.1.5. NK modifikasyonunda kullanılan kimyasal

NK modifikasyonunda farklı kuvarterner tuzları kullanılabilir (Vargün ve ark., 2017). Tez çalışmasında bu amaçla kullanılan tetrametilamonyum klorür (TMAC), MERCK firmasından temin edilmiştir. TMAC'ın kimyasal formülü Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Tetrametilamonyum klorür (TMAC)'ın kimyasal formülü

### 3.1.6. Kırmızı çamur (KÇ)

Kırmızı çamur (KÇ) (Şekil 3.7a), Bayer prosesi ile boksitten alümina üretimi esnasında oluşan bir atık maddedir (Demir ve ark., 2014). Çalışmada kullanılan pH değeri 13.5 olan KÇ, Eti Alüminyum A.Ş. Maden İşletmeleri tarafından temin edilmiş ve  $\leq 53 \mu\text{m}$  boyutunda elenerek kullanılmıştır (Şekil 3.7b). KÇ yapısını genelde oluşturan bileşikler Tablo 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan a) KÇ atığı; b)  $\leq 53 \mu\text{m}$  boyutunda elek altı KÇ atığı

**Tablo 3.1.** Kırmızı çamur (KÇ) bileşenleri (Patel ve ark., 1992).

Bileşik	%
SiO <sub>2</sub>	14.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.86
TiO <sub>2</sub>	4.45
CaO	1.98
Na <sub>2</sub> O	9.47
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.077
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.031
CO <sub>2</sub>	1.56
S	0.18

### 3.2. Kürleşme derecesinin hesaplanması

Beer-Lambert yasasına göre, bir benzen halkasının 1600-1616 cm<sup>-1</sup>'deki absorpsiyon zirvesi bir iç standart olarak kabul edilebilir. 913 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise epoksi grubuna aittir. Kürleşmemiş ve kürleşmiş epoksi reçinelerin FTIR spektrumlarından Denklem 1'e göre kürleşme derecesi ( $\alpha$ ) hesaplanabilir (Ozaytekin ve ark., 2016).

$$\alpha = \frac{A_{\text{kürleşmiş}}^{1600} A_{\text{kürleşmemiş}}^{913} - A_{\text{kürleşmiş}}^{913} A_{\text{kürleşmemiş}}^{1600}}{A_{\text{kürleşmiş}}^{1600} A_{\text{kürleşmemiş}}^{913}} \quad (1)$$

$A_{\text{kürleşmemiş}}$ , 1600 cm<sup>-1</sup> ve 913 cm<sup>-1</sup>'de saf epoksinin kürleşmeden orijinal absorpsiyon zirvesidir;  $A_{\text{kürleşmiş}}$ , 1600 cm<sup>-1</sup> ve 913 cm<sup>-1</sup>'de kürleşmiş modifiye epoksinin absorpsiyon zirveleridir.

### 3.3. EFN reçinesinin Polistirenle (PS) Modifikasyonu

Polistirenle (PS) kimyasal modifikasyon işleminde çözücü olarak kısaca THF olarak bilinen (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O formüllü ve bir siklik eter olan tetrahidrofuran kullanılmıştır. Modifikasyon işlemi için EFN reçine miktarına göre kütlece %1-2-3-4-5 miktarlarında PS, az miktar THF ile çözülüp epoksi reçineye ilave edilmiştir. İşlem sonunda elde edilen karışım 70°C'da ultrasonik banyoda 45 dakika tutularak çözücü uzaklaştırıldıktan



sonra 300 rpm hızla mekanik karıştırıcıda 15 dk karıştırılmıştır. Son olarak kütlece %40 IPOX sertleştirici ve ağırlıkça %1 hızlandırıcı ilave edilerek elde edilen homojen karışım (Şekil 3.8), ASTM D 638 standardına göre hazırlanmış kalıba dökülmüş ve 80°C’da 24 saat boyunca kürleşme işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.8. PS ile modifiye EFN karışımı

### 3.4. NK'nin Modifikasyonu

Çalışmada kullanılan NK hem saf hem de TMAC ile modifiye edilerek kullanılmıştır. Önce TMAC çözeltisi (5g/0.5 L) ve 0.1 M 100 mL  $AgNO_3$  çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra NK üzerine 15 g/L olacak şekilde saf su ilave edilerek oluşan çözelti mekanik karıştırıcıda 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Çöken karışımın üzerindeki saf suyun bir kısmı dökülmüş ve önceden hazırlanmış olan TMAC çözeltisi, NK-saf su çözeltisine damla-damla ilave edilmiştir. Elde edilen karışım mekanik karıştırıcıda oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak çökmeye bırakılmıştır. İlave olarak nanokili tamamen çöktürmek için santrifüj işlemi de gerçekleştirilmiştir. Süzüntüden ayrılan NK, saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Her defasında yıkama suyu önceden hazırlanan  $AgNO_3$  ile titre edilerek Cl<sup>-</sup> iyonu kontrol edilmiştir. Bu istenmeyen iyon uzaklaşmaya dek saf su ile yıkama işlemine devam edilmiştir. İstenmeyen iyon uzaklaştıktan sonra süzgeç kağıdından geçirilen karışım petri kaplarına alınarak etüvde 60°C’da 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan modifiye nanokil (MNK) havanda dövülerek 53 mikronluk elekten geçirilmiştir. NK'nin modifikasyon aşamaları Şekil 3.9’da verilmiştir.

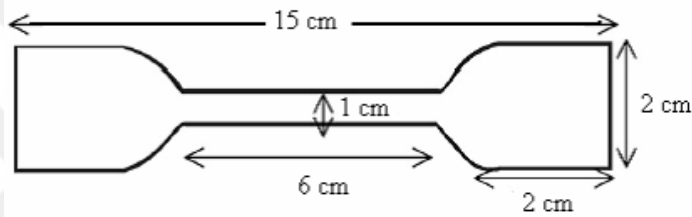




Şekil 3.9. NK'nin modifiye edilme aşamaları

### 3.5. Kompozitlerin Hazırlanması

Kompozit numuneler, ASTM D 638 standardına göre hazırlanmış kalıplarda elde edilmiştir. Numune boyutları Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Kompozit numunelerin boyutları

#### 3.5.1. NK kompozitlerinin hazırlanması

Nanokompozitler hazırlanırken, epoksi reçinede PS oranları içinde uygun olarak belirlenen %4 PS oranı sabit tutulmuştur. Matrise göre kütlece %1-1.5-2-2.5-3-3.5-4 oranlarında NK miktarları, (EFN-%4 PS) karışımına ilave edilerek oluşan yeni karışım 45 dk ve 60°C'da ultrasonik banyoda bekletilmiş, daha sonra mekanik karıştırıcıda 15 dk karıştırılmıştır. Karıştırıcıdan alınan karışıma, epoksi reçine miktarına göre kütlece %40 kürleştirici ve %1 hızlandırıcı eklenmiş ve homojen karışım ASTM D 638 standardına göre daha önceden hazırlanmış olan kalıba dökülmüştür. Kalıplar, numuneler üzerinde hava kabarcığı kalmayınca kadar oda sıcaklığında bekletilmiş, ardından 80°C'da 24 saat boyunca etüvde kürleşme işlemine tabi tutulmuştur. Son olarak kalıplar soğuduktan sonra numuneler kalıplardan çıkarılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. NK kompozit numunelerinin kalıpta görüntüsü

### 3.5.2. Hibrit kompozitlerin hazırlanması

En uygun NK oranı kütlece %2 olarak belirlendiğinden, bu oran hibrit kompozitlerde sabit tutulmuş, kırmızı çamur (KÇ) oranı ise kütlece %15-20-25-30-35 aralığında değiştirilerek EFN-%4 PS matrisi ile hibrit kompozitler oluşturulmuştur. Kompozit karışımı hazırlama işlemleri NK kompozitleri için uygulanan işlemlerle aynı yapılmıştır. Hibrit kompozitlerde de kütlece %40 kürleştirici ve %1 hızlandırıcı kullanılmış, elde edilen kompozitlerin görüntüleri Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.12. Hibrit kompozit numunelerinin kalıpta görüntüsü

### 3.6. Analizler ve Testler

#### 3.6.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) analizi

FTIR analizi, Bruker-Platinum ATR-vertex 70 cihazı (Almanya) ile yapılarak saf (NK) ve modifiye edilmiş (MNK) nanokillerin kimyasal yapıları aydınlatılmıştır. FTIR spektrumları için 4000–500 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığı ve 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlük kullanılmıştır.

#### 3.6.2. Partikül boyutu dağılımı

NK, MNK ve KÇ parçacık boyutu karakterizasyonu için Malvern/DLS MPT2 ve CILAS 1190 lazer parçacık boyutu analizörleri kullanılmıştır.

#### 3.6.3. SEM

Kompozitlerin yüzey morfolojisi, Zeiss EVO LS10 taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazında elde edilen görüntülerle incelenmiştir. Kompozit numunelerin SEM analizi altın kaplama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

#### 3.6.4. TGA

Termogravimetrik analiz ile (TGA) bileşiklerin yüksek sıcaklığın sebep olduğu ağırlık değişimi elde edilir. Bileşiklerin kütledeki yüzde değişim sıcaklık cinsinden kaydedilir ve termogram olarak adlandırılan eğri ortaya çıkar. Kompozit malzemenin termal özelliklerini belirlemek için Mettler Toledo TGA/DSC 2 yıldız sistemi kullanılmıştır. TGA analizi, azot atmosferi altında 25-800°C aralığında 10°C/dk hızla yapılmıştır. Kalıntı yüzdesine göre *LOI* (Limited Oxygen Index) değeri, Van Krevelen ve Hoftzyer denklemine (Denklemler 1) göre hesaplanmıştır (Van Krevelen ve de Nijenhuis, 2009).

$$\text{Hesaplanmış } LOI (\%) = 17.5 + 0.4 \times \text{Kalıntı yüzdesi} \quad (1)$$

### 3.6.5. XRD

Toz X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, Cu-K  $\alpha$  radyasyonlu bir Bruker D8 Advance Toz Difraktometresi ( $\lambda = 1.5406$ ) kullanılarak yapılmıştır. Tüm XRD analizleri oda sıcaklığında yapılmış ve tarama  $0^\circ$  ile  $80^\circ$  arasında değişmiştir.

### 3.6.6. DMA

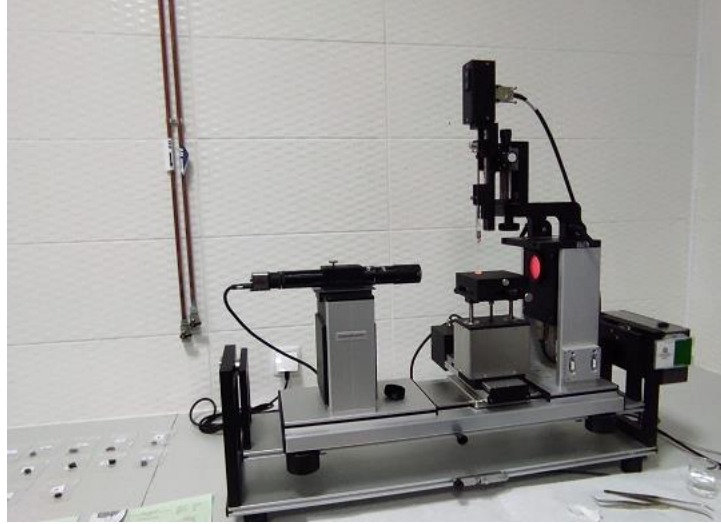
Dinamik mekanik özellikler, bir Perkin Elmer mekanik analizörü (üç noktalı bükülme ile DMA) ile araştırılmıştır (Şekil 3.13). 1.0 Hz'lik bir salınım frekansında (mod). Veriler,  $160^\circ\text{C}$ 'a kadar  $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ 'lık bir tarama hızında elde edilmiştir.



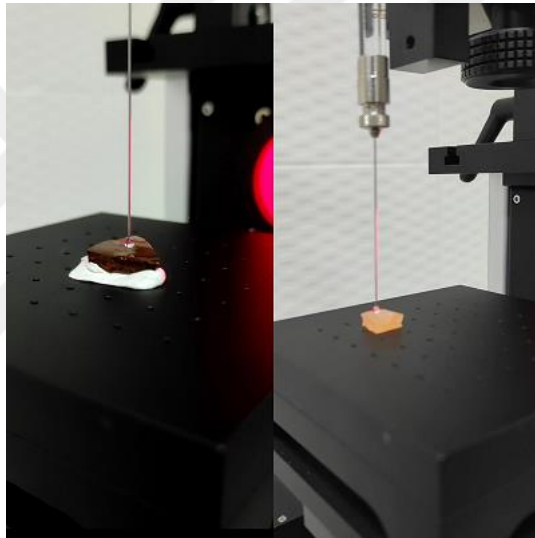
Şekil 3.13. DMA testi cihazı

### 3.6.7. Temas açısı (TA) tayini

Statik temas açısı ölçümleri,  $2,0 \mu\text{L}$  deiyonize su kullanılarak bir TA gonyometresi (Kruss Easy Drop) cihazı kullanılarak numuneler üzerinde 10 farklı noktada yapılmıştır (Şekil 3.14 ve 3.15).



Şekil 3.14. Temas açısı tayini cihazı



Şekil 3.15. Hibrit ve nanokompozitlerin temas açısı tayininin yapıma görüntüleri

### 3.6.8. Mikroskop görüntüsü

Metal plaka yüzeylerinde oluşan hibrit kompozit kaplamaların (100-120  $\mu\text{m}$  kalınlığında) korozyon direncini belirlemek için 15 gün boyunca NaCl, NaOH ve HCl çözeltileri içerisinde tutulmuştur. Kaplanmış metallerin, çözeltilerin içerisinde çıkarılmasının ardından, çelik plakalar üzerine uygulanan kompozit kaplamalarda oluşabilecek herhangi bir kusurun (renk değişimi, şişme, bulanıklık vb.) olup olmadığını belirlemek için dijital mikroskop cihazında görüntüleri alınmıştır (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Kaplanmış metal numunenin mikroskop görüntüsünün alınması

### 3.6.9. Çekme testi

Çekme testi kompozit malzeme numunelerinin laboratuvar ortamında dik ekseninde belirli bir hızda koparılmaya kadar çekilmesidir. Polimerlerin mekanik özelliklerini belirlemede en sık başvurulan yöntem olup numuneler belli bir standarta göre hazırlanmış ve şekli dikdörtgen veya kaşık numunesi şeklindedir. Çekme modülü ile malzemenin deformasyona ne kadar iyi dayanıklılık gösterdiği anlaşılır.

Numunelerin çekme testleri TST-Mares/TS mxe markalı, bilgisayar kontrolündeki cihazda oda şartlarında numunelerin üst ve alt kısmına eşit oranda yük uygulanarak yapılmıştır (Şekil 3.17). Test sonuçları üçer kez tekrarlanarak ortalama değerler elde edilmiştir.



Şekil 3.17. Çekme testi cihazı ve çekme testi yapılan numune görüntüsü



### 3.6.10. Sertlik testi

Numuneler Shore Durometer TH 210 sertlik tayini ölçüm cihazına (Şekil 3.18) yerleştirilip ön ve arka yüzeylerden toplamda 5 kez ölçüm alındıktan sonra çıkarılan ortalama değer numunelerin sertlik değerlerini vermiştir.



Şekil 3.18. Sertlik testi cihazı

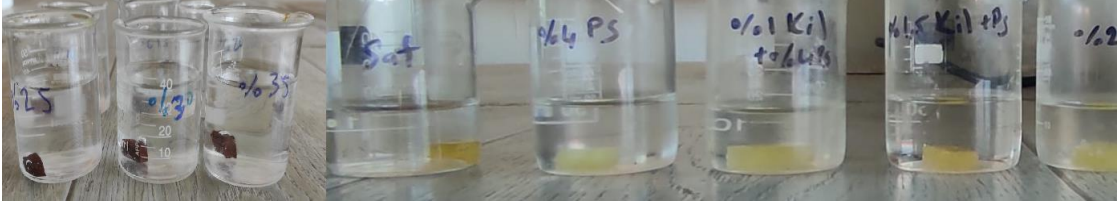
### 3.6.11. Su sorpsiyonu testi

Saf EFN-PS matrisi ve kompozitlerin su sorpsiyonunu gravimetrik yöntemle değerlendirmek için oda sıcaklığında saf suda 30 gün bekletilmiştir. Su sorpsiyonu aşağıdaki Denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Su sorpsiyonu } \% = \frac{W_t - W_i}{W_i} \times 100 \quad (2)$$

Burada  $W_0$ - test edilen numunenin başlangıç kütlesidir;  $W_t$  ise belirli bir süre boyunca suda tutulma süresine karşılık gelen numunenin kütlesidir.

Su sorpsyon test görüntüleri Şekil 3.19'da gösterilmiştir.



Şekil 3.19. Hibrit ve nanokompozitlerin su sorpsiyonu testi

### 3.6.12. Yoğunluk testi

Saf EFN-PS matrisi ve kompozitlerin yoğunluk ölçümleri, ASTM D792-20'ye göre Arşimet prensibi kullanılarak densimetre cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.20).



Şekil 3.20. Densimetre

### 3.6.13. Korozyon testi

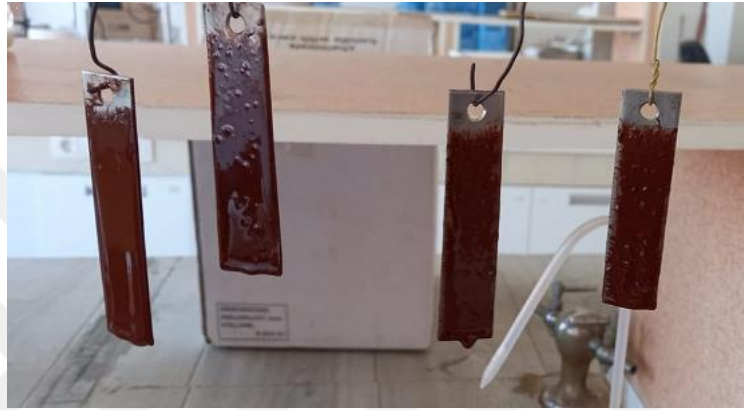
Hazırlanan hibrit kompozit numunelerinin kuru tartım ağırlığı alınıp not edilerek %10'luk NaOH, %10'luk HCl ve %3'lük NaCl çözeltileri içerisinde 15 gün bekletilmiş (Şekil 3.21) ve her gün ağırlıkları not edilmiş ve numunelerin korozif ortamlardaki kütle değişimleri gravimetrik yöntemle incelenmiştir. Test edilen kompozitlerin morfolojik yapılarının incelenmesi SEM ile gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca, asit baz ve tuz çözeltilerinin kompozit kaplamalar üzerindeki etkisi de gözlemlenmiştir (Şekil 3.22 ve 3.23).





Şekil 3.21. Kompozit numunelerin asidik, bazik ve tuz çözeltileri içerisinde bekletilme görüntüleri



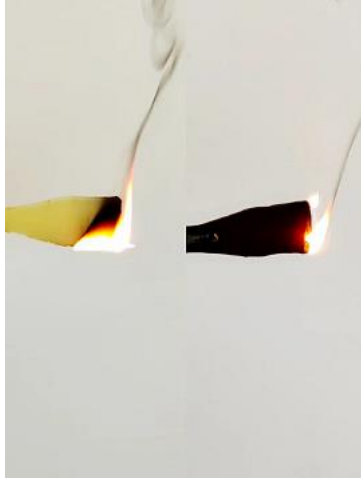
Şekil 3.22. Kaplanmış metal numunelerin askıda kurumaya bırakılması



Şekil 3.23. Kaplanmış metal numunelerin korozyon testi

#### 3.6.14. Yanma testi

Kompozit numunelerin yanma özellikleri ve tutuşma süreleri laboratuvar ortamında yatay yanma testi ile belirlenmiştir (Şekil 3.24).



**Şekil 3.24.** Nano ve hibrit kompozit numunelerin yanma görüntüleri



#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

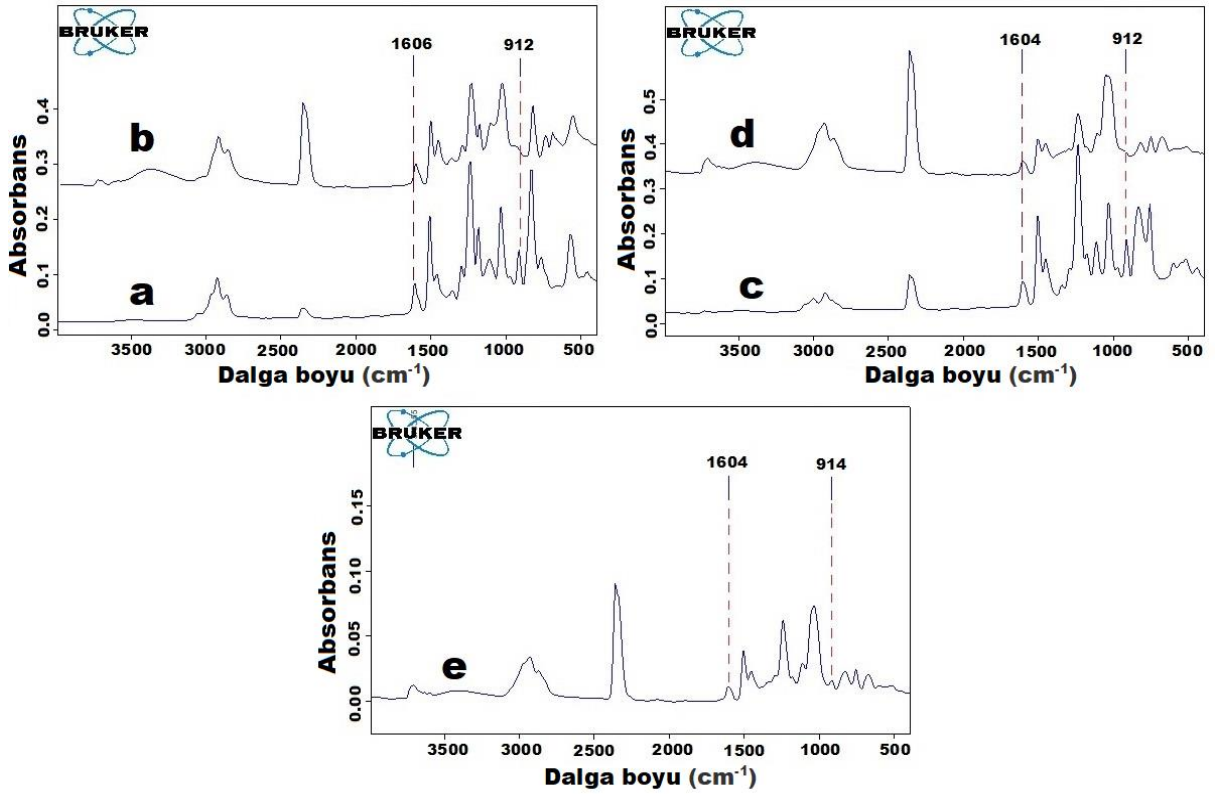
Yapılan tez çalışmasında, ilk aşama olarak reçine ve kürleştirici sistemi belirlenmiş, sonrasında seçilen epoksi sistemi polistirenle (PS) modifiye edilerek ilk kez kompozitlerde matris olarak kullanılmıştır. Ayrıca, nanokil (NK)-kırmızı çamur atığı (KÇ) hibrit dolgu sistemi de ilk olarak bu çalışmada kullanılarak yeni kompozit malzemeler oluşturulmuş ve özellikleri incelenmiştir.

##### 4.1. Epoksi Reçine- Kürleştirici Sisteminin Belirlenmesi ve Modifikasyonu

Her iki reçinede KH 816 kürleştiricisi kütlece %30 oranında, IPOX kürleştiricisi ise kütlece %40 oranında kullanılmış, kürleşen saf epoksi numunelerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de özetlenmiş, %40 IPOX ile daha yüksek çekme dayanımı ve elastisite modülü (Young modülü) değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Ayrıca, her iki kürleştirici türünde de EFN reçinesinin mekanik özellikleri daha yüksek bulunmuştur (Tablo 4.1). Bunun nedeni, hem EFN reçinesinin daha fazla sayıda epoksi grubu, hem de IPOX'un daha fazla amin grubu içermesi nedeniyle kürleşme derecesinin (oranının) daha yüksek olabileceği ile açıklanabilir. Bunun için sıvı ve kütlece %40 IPOX'la kürleşmiş epoksi reçinelerin FTIR analizi yapılmış (Şekil 4.1) ve kürleşme dereceleri Denklem 1'e göre hesaplanmıştır. Benzen halkasının  $828\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki pik ile komşu iki hidrojen atomunun titreşim pik değeri örtüşebilir, bu nedenle epoksi grubuna ait  $913\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant dikkate alınır.  $913\text{ cm}^{-1}$  bandı, epoksi grubu değişikliklerine duyarlıdır ve artan epoksi kürlenme dereceleri ile azalmaktadır (Şekil 4.1a-d). Sonuç olarak, ER'nin kürleşme derecesi %99.3, EFN reçinesinin ise %99.9 olarak bulunmuştur.

Bu nedenle, çalışmanın devamı için EFN reçinesi ve %40 IPOX seçilmiş, ilk kez polistirenle (PS) modifiye edilerek en uygun PS oranı belirlenmiştir. Modifikasyonda PS oranı kütlece %1-2-3-4-5 oranında değiştirilmiş ve modifiye epoksi reçinenin mekanik özellikleri belirlenmiştir. Literatür bilgilerinden, saf PS'nin çekme dayanımı EFN reçinesine göre bir hayli düşük olup 34-60 MPa arasında değişmektedir (Anonim 2). Buradan, PS'nin EFN reçinesinin çekme dayanımını düşüreceği muhtemeldir. Elde edilen sonuçlardan da karışımda PS oranı arttıkça çekme dayanımı değerinin azaldığı görülmüş, fakat elastisite modül değerinde keskin düşüş %5 PS oranı için tespit edilmiştir (Tablo 4.2). Buna bağlı olarak, %4 PS oranının üzerinde modifiye epoksi

reçine çok sünek hale gelmiş ve sertliğini kaybetmiştir. Bundan dolayı, EFN'nin modifikasyonu için %4 PS oranına karar verilmiş ve bu karışım kompozitler için matris olarak seçilmiştir. Kütlece %4 PS'le modifiye EFN reçinesinin (EFN-PS) kürleşme derecesi FTIR spektrumundan (Şekil 4.1e) % 86.5 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.1. a) kürleşmemiş ER; b) kürleşmiş ER; c) kürleşmemiş EFN; d) kürleşmiş EFN; e) kürleşmiş EFN-PS'nin FTIR spektrumları

Tablo 4.1. Saf ER ve EFN reçinelerinin çekme testi sonuçları

PS (kütlece %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	E-modül (GPa)	Sertlik (Shore D)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Saf ER (kürleştirici- küt. %30 KH 816)</b>					
-	1.001	80	5.5	81	1.1233
<b>Saf EFN (kürleştirici- küt. %30 KH 816)</b>					
-	1.022	112	6.3	80.0	1.1269
<b>Saf ER (kürleştirici- küt. %40 IPOX)</b>					
-	1.056	140	5.2	82	1.1647
<b>Saf EFN (kürleştirici- küt. %40 IPOX)</b>					
-	1.026	158	6.8	82.8	1.1834

**Tablo 4.2.** Saf EFN, PS ve PS'le modifiye EFN reçinesinin çekme testi sonuçları (kürleştirici – kütlece %40 IPOX)

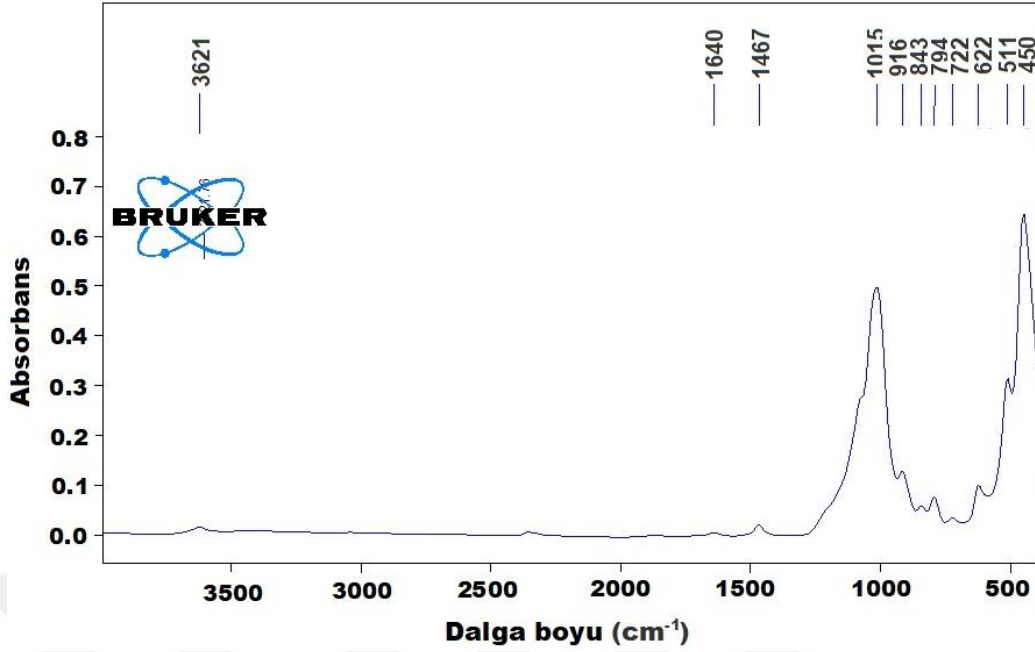
PS (kütlece %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	E-modül (GPa)	Sertlik (Shore D)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
<b>saf EFN</b>					
-	1.026	158	6.8	82.8	1.1834
<b>saf PS (Anonim 2)</b>					
100	1.600-3.400	34-60	3.5	72.5	1.0700
<b>PS ile modifiye EFN</b>					
1	1.016	151	7.5	79.3	1.1518
2	1.023	153	7.9	78.2	1.1556
3	1.051	147	7.2	77.8	1.1504
4	1.052	112	7.2	76.0	1.1480
5	1.056	101	4.9	70.0	1.1415

## 4.2. Nanokil (NK) Karakterizasyonu

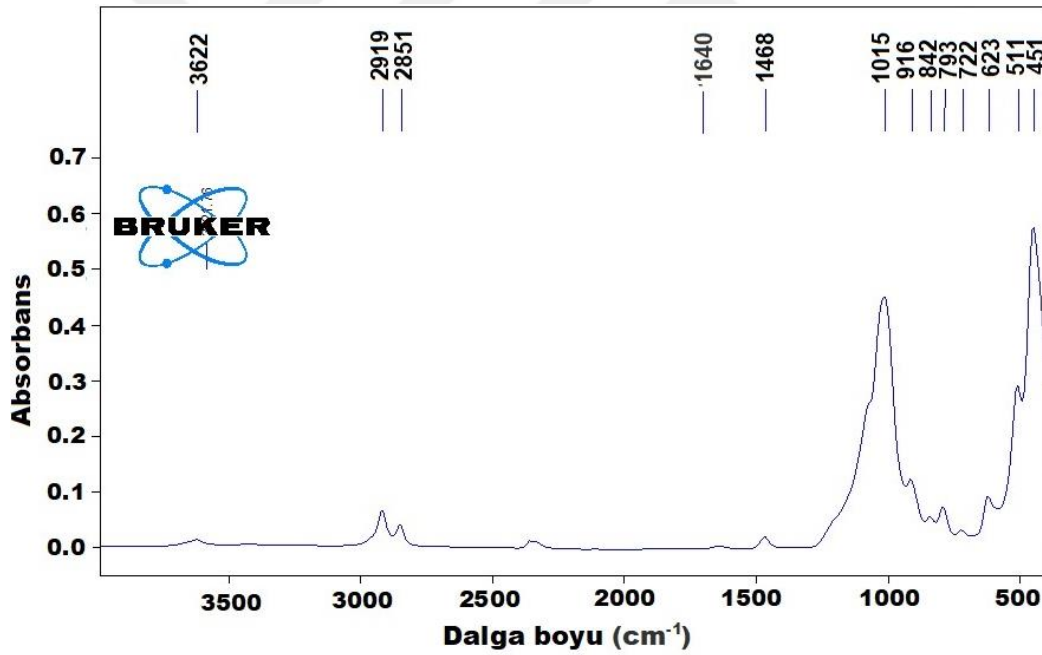
Kil mineralleri doğada hidrofilik iken polimer molekülleri genellikle hidrofobiktir. Killerin yüzey modifikasyonu, hidrofilik kil tabakaları ile hidrofobik polimerler arasındaki uyumun sağlanması ihtiyacına göre polimer nanokompozit çalışmalarında uygulanan yaygın bir yöntemdir (Nakas ve Kaynak, 2009). Bu amaçla yapılan çalışmada saf nanokil (NK), alkil amonyum tuzu TMAC ile yüzey modifiye edilmiştir. Organokiller, organik moleküllerin, çoğunlukla kuaterner amonyum katyonlarının kil mineral yapısına katılmasıyla hazırlanır (Sarkar ve ark., 2012).

### 4.2.1. FTIR

Saf ve modifiye nanokillerin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.2 ve 4.3'te verilmiştir. FTIR spektrumlarının karşılaştırılması, her iki numunede aynı piklerin varlığını göstermiştir. Bu sonuç, nanokil yapısının TMAC'la modifikasyon işleminden sonra da korunduğunu göstermektedir (Vargün ve ark., 2017). Her iki spektrumda da birkaç ayırt edici ortak bölge vardır: (1) kilin ara tabakası içinde adsorbe edilen su moleküllerine ait 3700–3400 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen OH gerilme bandı (3621-3622 cm<sup>-1</sup>) ve 1700–1600 cm<sup>-1</sup> bölgesindeki HOH eğilme titreşimi (1640 cm<sup>-1</sup>); (2) 1040–1030 cm<sup>-1</sup> bölgesinde Si-O-Si gerilmesi (1015 cm<sup>-1</sup>); (3) 480–460 cm<sup>-1</sup> aralığında Si-O-Si eğilmesi (450 cm<sup>-1</sup>) ve (4) Al-Si-O eğilmesi (511 cm<sup>-1</sup>) (Şekil 4.2 ve 4.3).



Şekil 4.2. Saf NK'nin FTIR spektrumu



Şekil 4.3. MNK'nin FTIR spektrumu

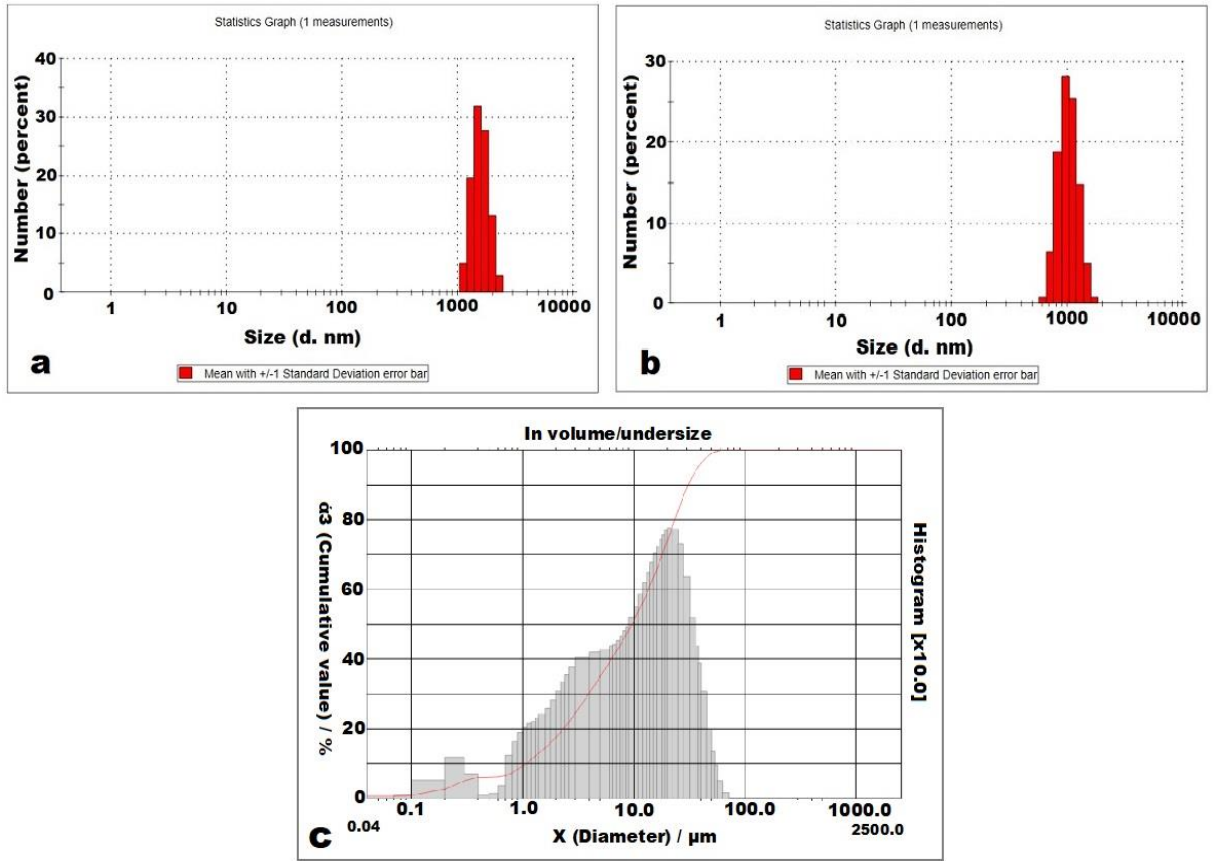
Yaklaşık  $472\text{ cm}^{-1}$  ve  $800\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bantlarının, sırasıyla Al–O ve Si–O gerilmesi ve eğilmesine;  $1024\text{ cm}^{-1}$ 'e yakın bantın ise Si–O–Si gerilmesine ait olduğu Zhang ve ark. (2016) tarafından da rapor edilmiştir. Danková ve ark. (2014) da yaptıkları çalışmada, montmorillonitin FTIR spektrumunda görülen bantları aşağıdaki şekilde açıklamışlardır: AlAlOH ve AlMgOH eğilme titreşimlerine karşılık gelen bantlar, sırasıyla  $916\text{ cm}^{-1}$  ve  $840\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür.  $1040\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant Si–O

gruplarının gerilme titreşimleriyle ilgiliyken,  $523\text{ cm}^{-1}$  ve  $470\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar sırasıyla Al–O–Si ve Si–O–Si eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.  $625\text{ cm}^{-1}$  konumundaki bant, düzlem titreşimlerinden Al–O ve Si–O çiftine ait olmaktadır (Danková ve ark., 2014). Montmorillonit içindeki su, H-O gerilme titreşimlerine karşılık gelen yaklaşık  $3420\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir bant vermiştir. Ek olarak, MNK'nin FTIR spektrumunda (Şekil 4.3),  $\text{CH}_3$  simetrik ve asimetric gerilme titreşimlerine karşılık gelen  $2919\text{ cm}^{-1}$  ve  $2851\text{ cm}^{-1}$ 'de iki yeni absorpsiyon tepe noktası görülmüştür (Yang ve ark., 2019).

#### 4.2.2. Parçacık boyutu dağılımı

Nanopartiküller kolayca yığın haline gelebilir ve topaklanabilir. Hem agregasyon hem de aglomerasyon, nano parçacık topluluklarıdır. Agregasyon parçacıkların gevşek bir şekilde toplanmasıdır ve mekanik kuvvetlerle kolayca kırılabilirken, topaklardaki parçacıklar, agregalardan daha güçlü etkileşimlerle bağlanır. Dolgu maddelerinin partikül boyutu küçüldüğü için partiküllerin temas yüzeyi artar ve agregasyon eğilimi de artar. Topaklanmayı/aglomerasyonu önlemek için partikül yüzeyleri kaplanabilir veya bir bağdaştırıcı uygulanabilir (Zare, 2016). Saf ve modifiye edilmiş montmorillonitlerin (MMT'ler) genellikle çok çeşitli partikül boyutları vardır (Majdzadeh-Ardakani ve ark., 2014). Modifikasyon işleminden sonra MMT'deki aglomerasyonların azaldığı ve nanokil aglomeralarının boyutunun küçüldüğü bildirilmiştir (Yadav ve Yusoh, 2016).

Modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş NK'lerin partikül boyutu dağılımı Şekil 4.4'te sunulmaktadır. Modifikasyon sonrası NK parçacıklarının boyutunun küçüldüğü tespit edilmiştir. NK ve MNK için ortalama boyutlar sırasıyla  $1631\text{ d.nm}$  ve  $1064\text{ d.nm}$  olarak belirlenmiştir (Şekil 4.4a ve 4.4b). Parçacık boyutu dağılımının analizi ile modifikasyondan sonra nanokilin boyut küçülmesinin belirlenmesi Majdzadeh-Ardakani ve ark. (2014) tarafından da rapor edilmiştir. Ayrıca, Liu ve ark. (2020) alev geciktirici bileşimin dağılımının şişen kaplamanın yangın direncinde önemli bir rol oynadığını,  $3500\text{--}6500\text{ nm}$  partikül boyutunun homojen dağılıma katkı sağladığını açıklamışlardır. Şekil 4.4c, KÇ'nin parçacık boyutu dağılımını göstermektedir. Analiz verilerine göre, %90, %50 ve %10 dağılımlarındaki partiküllerin çapları sırasıyla  $31.09\text{ }\mu\text{m}$ ,  $9.63\text{ }\mu\text{m}$  ve  $1.07\text{ }\mu\text{m}$  altında olmuştur. Ortalama çap ise  $13.29\text{ }\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4. a) Saf nanokilin (NK); b) modifiye nanokilin (MNK); c) kırmızı çamur atığının (KÇ) parçacık boyut dağılımı grafikleri

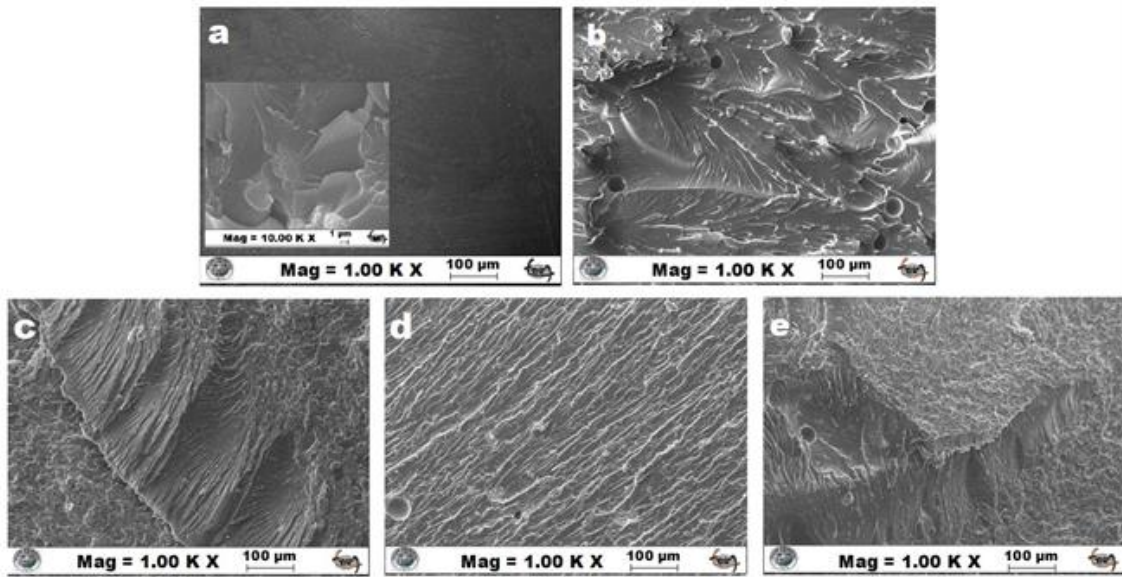
### 4.3. Kompozitlerin Karakterizasyonu

Nanokompozit özellikleri büyük ölçüde organik katyonların ve polimer zincirlerin kimyasal yapısına ve nanokompoziti oluştururken kullanılan kili dağıtmak için kullanılan yöntemle bağlıdır. Plaka benzeri montmorillonit (MMT) yeni malzemelerin geliştirilmesinde kullanılan en yaygın kullanılan kildir. Kil tabakalarının yüzey modifikasyonu nedeniyle MMT tamamen ayrılarak polimer-kil nanokompozit oluşumunda çok yüksek ( $\text{nm} \times \mu\text{m}$ ) en boy oranına sahip plaka benzeri nanoparçacıklar oluşturur (Yao ve You, 2016). Nanokil kompozitlerin karakterizasyonunda yangın direncini belirlemeye yönelik yöntemler dışında, SEM, XRD, termal, mekanik vb. analiz ve testler de en çok kullanılan yöntemlerdir (Bozkurt ve ark., 2007; Nakas ve Kaynak, 2009; Zabihi ve ark., 2016; Goh ve ark., 2019)



### 4.3.1. SEM

Literatürde bildirildiği gibi, kürlenme sıcaklığı, kürlenme ajanları, epoksi-amin stokiyometrik oranı ve ayrıca termoplastik oranı, moleküler ağırlık ve termoplastik uç grup işlevselliği gibi birçok faktör, epoksi/termoplastik morfolojilerini çeşitli şekillerde değiştirebilir (Mimura ve ark., 2001; Yu ve ark., 2008; Man ve ark., 2009). EFN, EFN-PS matrisi ve kütlece %1-3 NK kompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.5'te, hibrit kompozitlerin SEM görüntüleri ise Şekil 4.6'da gösterilmektedir.

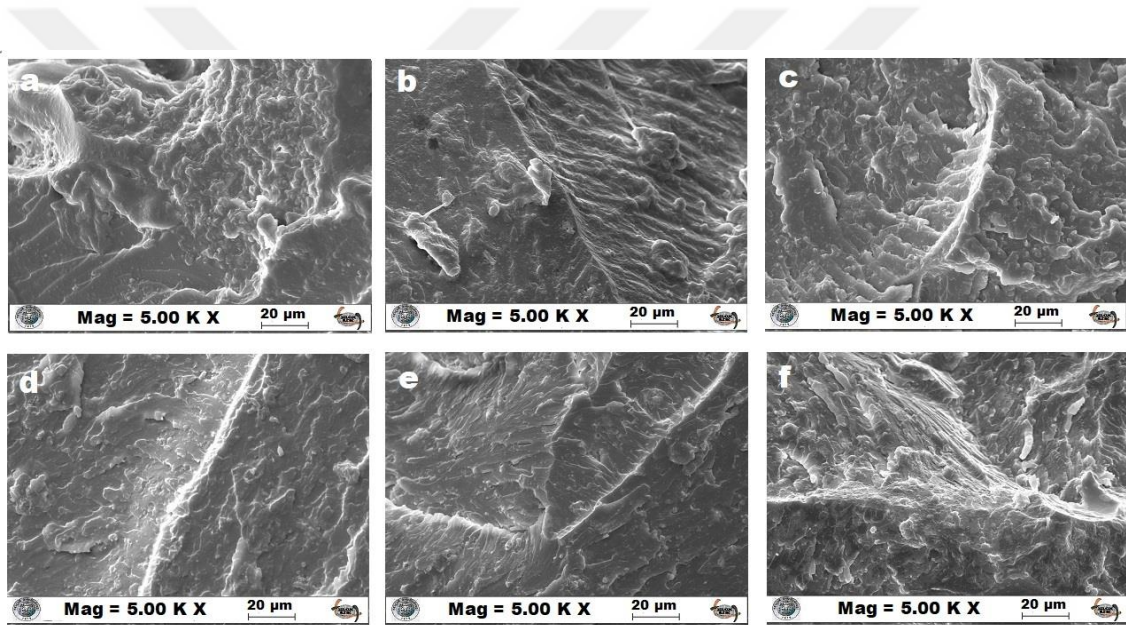


**Şekil 4.5.** EFN, EFN-PS matrisi ve NK kompozitlerinin SEM görüntüleri: a) EFN; b) EFN-PS; c) EFN-PS/%1 NK; d) EFN-PS/%2 NK; e) EFN-PS/%3 NK; (Mag.: 1.00 KX, 100 µm)

Birbirine paralel düzenlenmiş şeritler halindeki SEM görüntüleri, epoksi reçinelerinin sert ve kırılğan olduğu anlamına gelir. EFN epoksi kırılma yüzeyi de bu tür kırılğan bir yapının özelliği olan pürüzsüz yüzeye sahiptir (Şekil 4.5a) (Kusakli ve ark., 2021; Yanardag ve ark., 2022). Ancak PS ile yapılan modifikasyonun, şeritlerin daha az belirgin olması ve yüzey pürüzlülüğünün artması nedeniyle bu yapıyı değiştirdiği anlaşılmaktadır (Şekil 4.5b). Öte yandan, pürüzlü yüzeyli polimerler plastik deformasyona uğrayabilir ancak birkaç küçük derin boşluk içeren nodül içermeyen EFN-PS kırılma yüzeyi plastik deformasyon olmadığını göstermektedir (Mellor, 2006; Kocaman ve Ahmetli, 2020).

Epoksi reçinelerde pürüzlü yüzey ve nano dolgu maddelerinin eklenmesi çatlak oluşumunu önlemektedir (Yanardag ve ark., 2022). Bu çalışmada nanokil içeriğinin

farklı oranlarda artması ile malzemenin kesit yüzeyinin orijinal epoksi matrisinden daha kaba hale geldiği görülmektedir. NK'nin EFN-PS matrisine dahil edilmesinin yüzey pürüzlülüğünü daha da artırmasına rağmen, sadece %2 NK'ye kadar daha iyi takviye-matris yapışması gözlenmiştir. Eğer kompozit malzemede çatlaklar oluşursa nanokil tabakaları ile karşı karşıya kalacak ve bunun sonucunda çatlağın yolu yön değiştirecek veya kesintiye uğrayacak. Bu nedenle, malzemeyi deforme etmek için daha fazla enerji sağlamak gerekecek, bu da nanokompozit malzemenin mekanik mukavemetinde bir artışa yol açacaktır (Nguyen ve ark., 2020). Görüldüğü gibi, kütlece %3 NK içeriğine kadar çatlak veya boşluk yoktur (Şekil 4.5c ve 4.5d). Bununla birlikte, NK içeriği %2'yi aşarsa, bu, epoksi ile uyumluluğun azalmasına, nanokil parçacıklarının birikmesine ve sonuç olarak kaba ve düz olmayan bir yüzeye yol açar (Şekil 4.5e).



**Şekil 4.6.** NK (veya MNK) ve KÇ ile oluşturulan hibrit kompozitlerin SEM görüntüleri: a) EFN-PS/NK-%25 KÇ; b) EFN-PS/NK-%30 KÇ; c) EFN-PS/NK-%35 KÇ; d) EFN-PS/MNK-%25 KÇ; e) EFN-PS/MNK-%30 KÇ; f) EFN-PS/MNK-%35 KÇ (Mag.: 5.00 KX, 20 µm)

Şekil 4.6a-c'den görüldüğü gibi, hibrit kompozitlerde, hatta NK-KÇ kompozitleri durumunda yüzey pürüzlülüğü daha fazla artmıştır. Birbirine karışmayan yapıda, genelde nanokil polimer matrisinde agregalar oluşturur. Bu tür kompozitlerde saf kil kullanıldığı için, dolgu malzemeleri arasındaki uyumun iyi olmadığı topaklanma ve vadi benzeri derin çukurlardan kolaylıkla anlaşılabilir. Liu ve ark. (2004), epoksi/kil sisteminde çatlak sapması, mikro-boşluk ve kil ile epoksi arasındaki bağın ayrılması gibi çoklu kütle mekanizmalarının meydana geldiğini bildirmişlerdir. Çalışmamızda nanokilin modifikasyonu, hibrit kompozitlerde dolgu maddelerinin uyumluluğunun

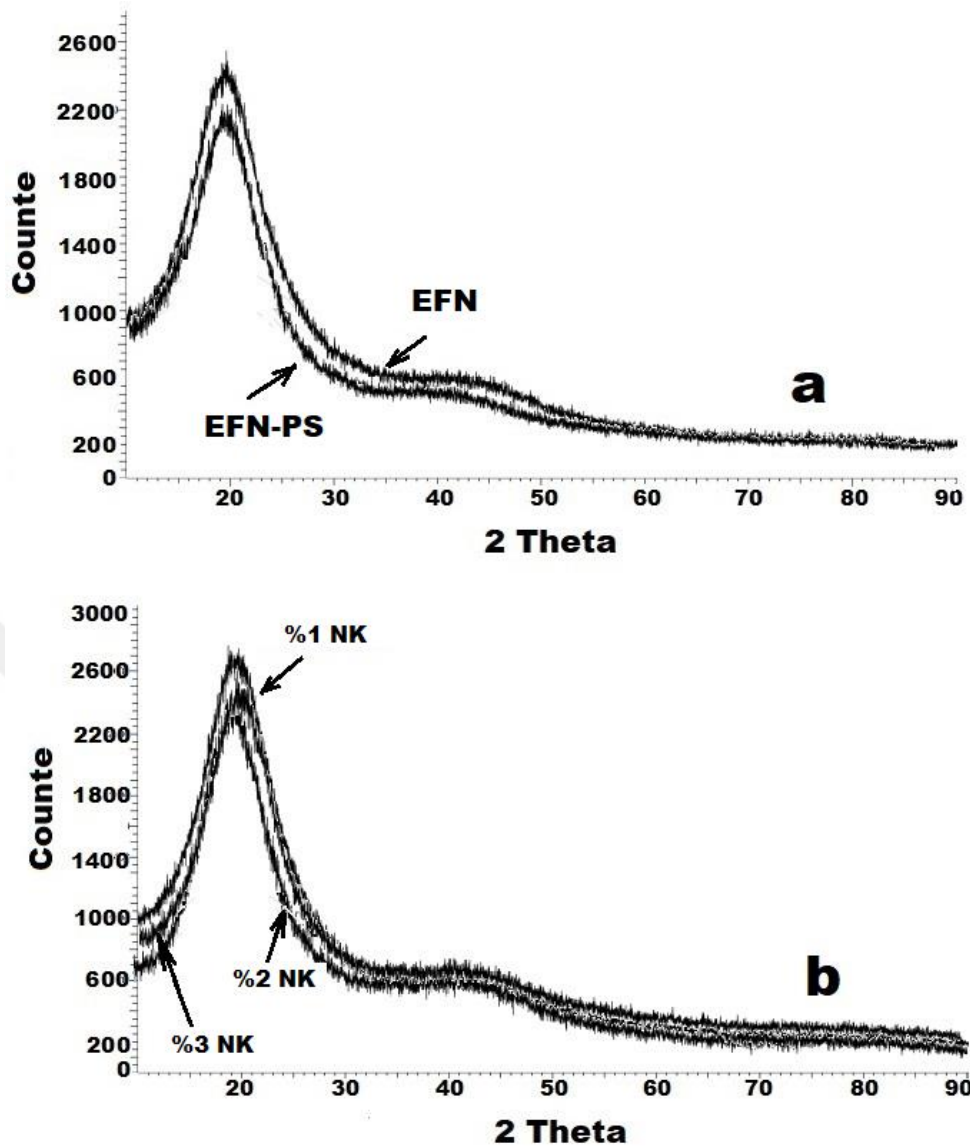
artmasına neden olmuş ve bu tür oluşabilecek sorunları büyük ölçüde ortadan kaldırmıştır (Şekil 4.6d-f) (Liu ve ark., 2004). Mustafa ve ark. (2013), az sayıda çatlaklara sahip malzemenin çatlak ilerlemesine karşı direnç ve iyi darbe dayanımı sunduğunu bildirmişlerdir. Her iki hibrit kompozit tipinde de kütlece %30 doluluk oranının daha uygun olduğu ve bu oranın üzerinde kompozit yapıdaki uzun çukurların derinleştiği belirlenmiştir (Mustata ve ark., 2013).

#### 4.3.2. XRD

Saf EFN reçinesinin morfolojisi ile EFN-PS matrisi arasındaki fark, numunelerin X-ışını kırınım eğrilerinden de görülmektedir (Şekil 4.7a). Ayrıca nano- (Şekil 4.7b) ve hibrit dolgu malzemesinin (Şekil 4.8a-c) EFN-PS matrisindeki dağılım durumu ile bilgi elde edilebilir (Das ve Karak, 2009).

KÇ kristal bir yapıya sahiptir ve esas olarak toplamda %65.5 oranında hematit ve sodyum alüminyum silikat içerir. Örneğin, literatürde bildirildiği gibi, hematit pikleri  $2\theta = 24.5^\circ, 33^\circ, 36^\circ, 41^\circ, 50^\circ, 54.3^\circ, 63^\circ$  ve  $64.5^\circ$ 'de görülmektedir (Kusakli ve ark., 2021). Aksine, kürlenmiş epoksi reçineler amorf bir yapıya sahiptirler (Kocaman ve Ahmetli, 2020; Kocaman ve ark., 2020; Yanardag ve ark., 2022). EFN'nin XRD grafiğinde de görülen  $2\theta = 20^\circ$ 'de geniş ve yüksek bir tepe noktası ve  $43^\circ$ 'de zayıf bir tepe noktası, reçinenin amorf olduğunu kanıtlar. Aynı pikler, EFN-PS'nin XRD eğrisinde de görülmüştür, ancak şiddetleri biraz daha düşüktür. Bu küçük düşüşün PS'nin amorf yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.7a).

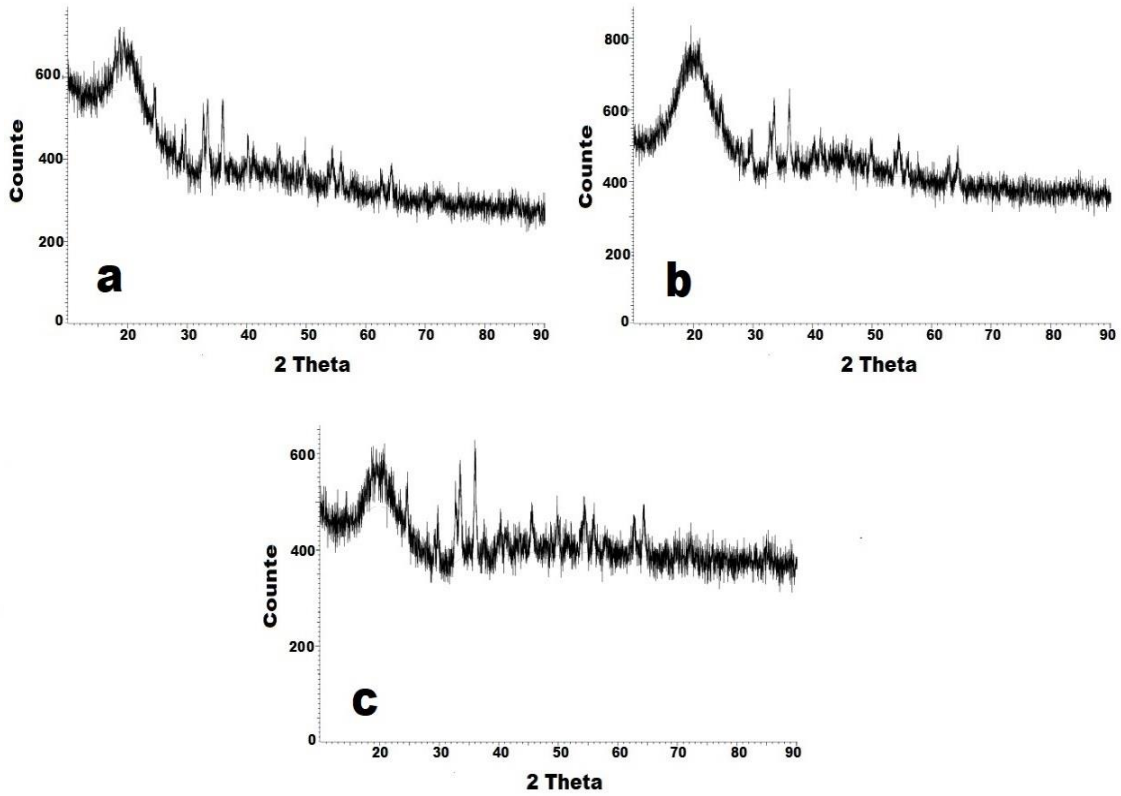
Daha sonra, EFN-PS matrisine kütlece %1-3 NK eklenmesi, modifiye EFN'nin XRD eğrisinde herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır (Şekil 4.7b). MMT kilinin difraktogramdaki ana yansımaları yaklaşık  $2\theta = 4.15^\circ, 20^\circ$  ve  $27^\circ$  civarındadır (Das ve Karak, 2009). Kompozit oluşumunda, epoksi molekülleri nanokil tabakaları arasındaki boşluğa yerleşerek nanokil yapısının değişmesine neden olur. Başka bir deyişle, organokil silikat katmanları polimer matris içinde pul pul dökülebilir. Bu nedenle montmorillonite ait net bir pik gözlenmemiştir (Das ve Karak, 2009; Nguyen ve ark., 2020).



Şekil 4.7. XRD görüntüleri: a) saf EFN ve EFN-PS'nin XRD modelleri; b) EFN-PS/% (1-2-3) NK kompozitleri

Hibrit kompozitler söz konusu olduğunda, EFN-PS/kütlece %2 MNK-(kütlece %25-35) KÇ kompozitlerinde, özellikle  $2\theta = 33^\circ$  ve  $36^\circ$ 'da KÇ'ye karşılık gelen birçok zayıf tepe gözlemlenmiştir (Şekil 4.8a-c). Aynı sonuçlar, literatürde de bildirilmiştir (Kusakli ve ark., 2021). Bununla birlikte, kompozitlerde çok yoğun veya keskin kırınım olmaması ve  $2\theta = 20-45^\circ$ 'lik nispeten geniş kırınım, kürlenmiş epoksinin amorf doğasını ortaya koymaktadır. Bu sonuçlara dayanarak, kompozitlerin amorf malzemeler olduğu söylenebilir. Akinci ve ark. (2007) ayrıca polipropilen matriste kırmızı çamur ve endüstriyel atıkları kullanmış ve kompozitlerin kütlece %10'un üzerindeki kırmızı çamur içeriği miktarının kristalleşme üzerinde çok az etkiye sahip olduğunu XRD analizi ile belirlemişlerdir.





**Şekil 4.8.** Hibrit kompozitlerin XRD görüntüleri: a) EFN-PS/MNK-%25KÇ b) EFN-PS/MNK-%30KÇ; c) EFN-PS/MNK-%35KÇ

#### 4.3.3. Mekanik özellikler

Nano- ve hibrit kompozitlerin çekme ve sertlik testi sonuçları Tablo 4.3 ve 4.4'te özetlenmiştir. Nanokil dolgu maddeleri ile polimer matris arasındaki arayüzey etkileşimi ve buna bağlı olarak nanokil dağılımının kalitesi, polimer/nanokil kompozitlerin morfolojisini ve elastik modül, termal kararlılık, mukavemet gibi birçok özelliğini belirler (Guo ve ark., 2018). Literatürde kütlece %10'dan daha az nanokilin epoksinin mekanik özelliklerini, özellikle gerilme mukavemetini ve gerilme modülünü iyileştirdiği bildirilmiştir (Goh ve ark., 2019). Nguyen ve ark. (2020) epoksi/montmorillonit nanokompozitlerin mekanik davranışını değerlendirmek için çekme testi yapmışlar ve epoksi reçine performansındaki en önemli gelişmenin kütlece %2 nanokil yükleme ile elde edildiğini rapor etmişlerdir. Goh ve ark. (2019) kütlece %2-3-4-5 montmorillonit nanokilin Napier/epoksi kompozitler üzerindeki etkisini araştırmış ve hibrit kompozitin, %3 nanokil dolgu maddesi durumunda en yüksek eğilme mukavemetini gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Ancak bazı çalışmalarda kütlece %5 nanokil oranının epoksi kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği bildirilmiş

olsa da (Karippal ve ark., 2011; Shettar ve ark., 2020) bu çalışmada nanokil oranı %1-4 aralığında seçilmiştir.

**Tablo 4.3.** EFN-PS/NK kompozitlerinin çekme testi sonuçları  
(kürleştirici – kütlece %40 IPOX)

Saf NK (küt. %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	E-modül (GPa)	Sertlik (Shore D)
<b>EFN-PS</b>				
-	1.052	112	7.2	76.0
<b>EFN-PS/NK kompozitleri</b>				
1.0	1.032	145	6.4	79.0
1.5	1.024	165	7.8	77.5
<b>2.0</b>	<b>1.029</b>	<b>173</b>	<b>7.8</b>	<b>80.0</b>
2.5	1.027	121	6.5	80.3
3.0	0.763	81	4.4	77.5
4.0	0.541	50	4.8	72.7

**Tablo 4.4.** EFN-PS/NK-KÇ ve EFN-PS/MNK-KÇ hibrit kompozitlerinin çekme testi sonuçları  
(kürleştirici – kütlece %40 IPOX)

KÇ (kütlece %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	E-modül (GPa)	Sertlik (Shore D)
<b>EFN-PS/kütlece %2 NK</b>				
-	1.029	173	7.8	80.0
<b>EFN-PS /NK-KÇ hibrit kompozitleri</b>				
15	0.799	67	7.7	79.7
20	0.604	73	7.4	80.1
25	0.724	64	7.9	81.0
<b>30</b>	<b>0.729</b>	<b>88</b>	<b>7.8</b>	<b>81.7</b>
35	0.666	72	4.3	77.9
<b>EFN-PS/MNK-KÇ hibrit kompozitleri</b>				
15	1.092	105	7.2	79.8
20	1.039	132	7.0	77.9
25	1.029	135	8.0	77.8
<b>30</b>	<b>1.022</b>	<b>153</b>	<b>8.6</b>	<b>79.4</b>
35	1.020	126	8.1	76.9

EFN-PS matrisine NK ilavesi ile nanokompozitlerin çekme dayanımı %29.5-54.5 oranında %2'ye kadar artmış ve daha sonra NK oranlarının artması ile azalmıştır. EFN-PS matrisinin çekme dayanımı 112 MPa iken kütlece %2 NK içeren nanokompozit için 173 MPa olarak belirlenmiştir. Kütlece %2.5 NK oranında kompozitinin çekme dayanımının düşmesine rağmen, yine de matristen daha yüksek olmuştur. Ancak kütlece %3 ve %4 NK kompozitlerinin çekme dayanımları matristen daha düşük bulunmuştur

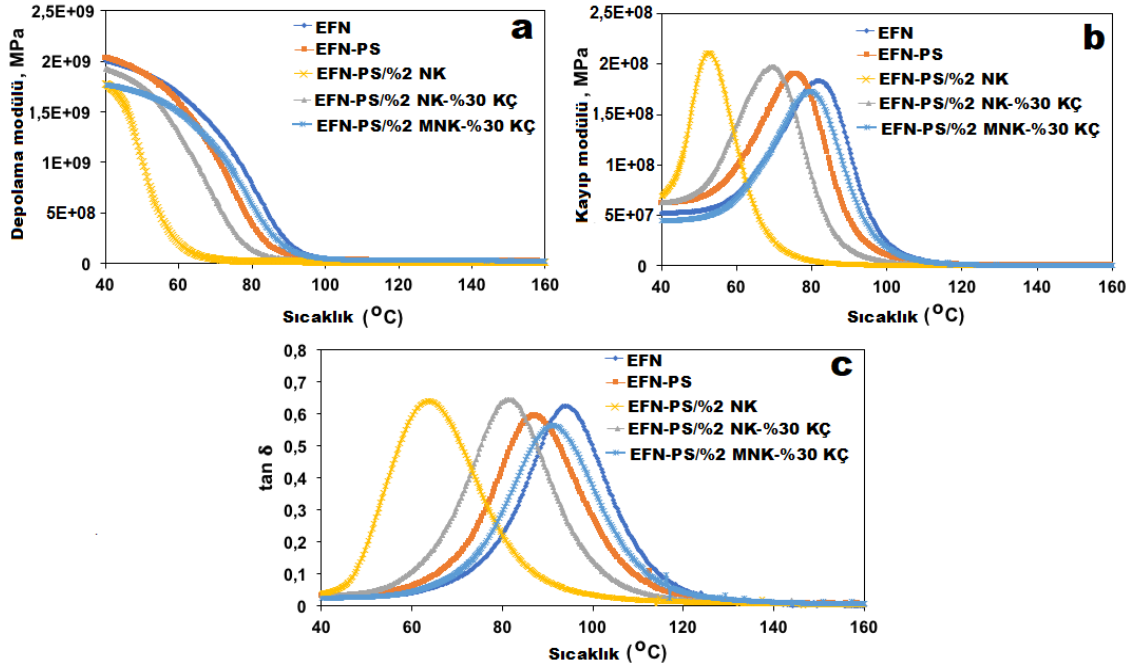
(Tablo 4.3). Benzer şekilde, Kusmano ve ark. (2013) ve Zhou ve ark. (2006) nano takviye miktarını artırmanın çekme dayanımını önemli ölçüde iyileştirebileceğini, ancak kompozit formülasyondaki daha sonraki artışın çekme dayanımını azalttığını bildirmişlerdir. Ayrıca, Young modülü değerlerinde de kütlece %2 NK üzerinde bir düşüş olmuştur (Zhou ve ark., 2006). Ek olarak, Muralishwara ve ark. (2021) kütlece %4 yüklemde nanokilin zayıf dağılımının ve aglomerasyonunun, epoksi kaplamanın daha düşük sertliğinin nedeni olduğunu açıklamışlardır. Benzer şekilde, çalışmamızda %2.5 NK üzerinde nanokompozitlerin sertliğinin azaldığı gözlenmiştir (Tablo 4.3). Bu durum, fazla NK'nin, malzemede %2 NK içeren numunelere kıyasla mekanik özellikleri azaltan derin çukurlar oluşturduğu ile açıklanabilir (Nguyen ve ark., 2020). Her iki hibrit kompozit türünde de e-modül ve çekme mukavemeti gibi değerlerinin kütlece %30 KÇ oranına kadar arttığı ve bunun ötesinde azaldığı bulunmuştur (Tablo 4.4). Kuşaklı ve ark. (2021), KÇ atığının epoksi kompozitin mekanik özelliklerini arttırdığını ve aynı KÇ oranının uygun olduğunu bildirmişlerdir. Genel olarak MNK'li hibrit kompozitlerin çekme dayanımı ve e-modül değerleri diğer hibrit kompozitlere göre daha yüksek belirlenmiştir. Bu sonuç, nanokil modifikasyonunun hibrit dolgular arasındaki arayüzey etkileşimini olumlu yönde etkilemesi ile açıklanabilir. Kompozitlerin sertlik değerleri birbirine yakın bulunmuştur. Tüm nano ve hibrit kompozitlerde, çekme uzaması dolgu oranı arttıkça azalmıştır.

#### 4.3.4. Dinamik mekanik özellikler

Kimbell ve Azad (2021), bir polimerin katı benzeri karakterini belirleyen depolama modülünün ne kadar yüksek olursa onu parçalamanın o kadar zor olduğunu bildirmişlerdir. Sonuç olarak, kompozitlerde, yüksek depolama modülü, iyi fiber-matris etkileşimini gösterir. Sıcaklığa bağlı tan delta ( $\tan \delta$ ) ile depolama ve kayıp modülleri eğrileri Şekil 4.9'da verilmiştir.

Şekil 4.9a'ya göre depolama modülü sıcaklıkla ters orantılı olarak değişir. Sıcaklık artışıyla oluşan depolama modülündeki bu azalma, EFN, EFN-PS ve kompozitlerin mekanik dayanım ve rijitliklerinin sıcaklıkla azaldığını göstermektedir. 50°C'a kadar EFN-PS matrisi, saf EFN ile aynı depolama modülü değerine sahip olmuştur. NK'nin modifikasyonu ve KÇ'nin eklenmesi, EFN-PS/%2 NK kompozitinin depolama modülünü artırmıştır. Yaklaşık 65-100°C aralığında, MNK-KÇ hibrit kompozitinin depolama modülü değerleri hem matris hem de NK ve NK-KÇ

kompozitlerinden daha yüksek bulunmuştur. Bu kompozitin depolama modülü eğrisindeki  $T_{onset}$  değerinin ( $57.17^{\circ}\text{C}$ ), EFN-PS matrisinden ( $51.84^{\circ}\text{C}$ ) biraz daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.9. EFN, EFN-PS ve kompozitlerin DMA eğrileri

Depolama modülü elastik davranış sergilerken, kayıp modülü polimerin viskoz davranışı hakkında bilgi sağlar. Kayıp modülü ( $E''$ ), malzemelerin viskoz bir tepkisi ve malzemeye uygulanan enerjiyi dağıtma eğilimi olarak açıklanabilir. Ayrıca, kayıp modülü genellikle "iç sürtünme" ile ilişkilendirilir ve farklı moleküler hareket türlerine, gevşeme süreçlerine, morfolojiye, geçişlere ve diğer yapısal heterojenliklere karşı hassastır (Jawaid ve ark., 2013; Saba ve ark., 2016). Tüm numunelerin kayıp modülü değerleri sıcaklık artışı ile önemli ölçüde azalmaktadır (Şekil 4.9b). Genel olarak, dolgu maddelerinin üniform ve homojen dağılımı, kayıp modülünü iyileştirir ve tepe noktasını daha yüksek bir sıcaklığa kaydırır, bu da camsı geçiş sıcaklığındaki ( $T_g$ ) gelişmenin göstergesidir (Panwar ve Pal, 2017) (Şekil 4.9c). Ayrıca, kayıp modülü piklerinin genişliğinin artmasıyla malzemenin daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu sonucuna varılabilir. Şekil 4.9b'de görüldüğü gibi, MNK-KÇ kompoziti, kompozitler arasında en yüksek kayıp modülüne sahiptir.

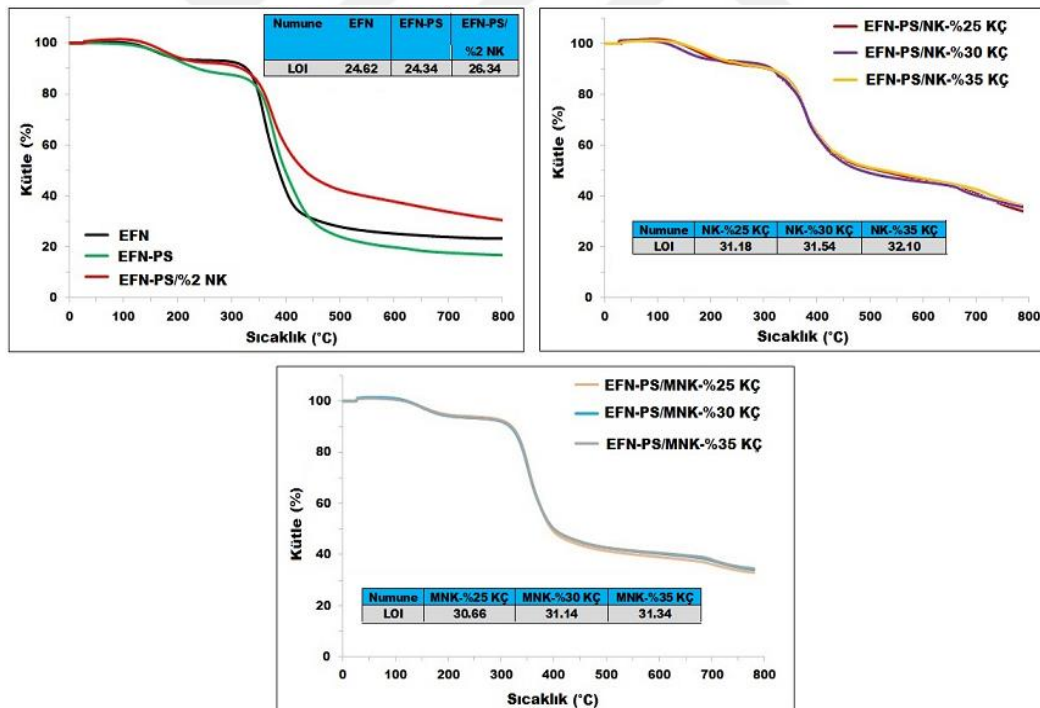
Tan  $\delta$  zirvesinin maksimum değeri ile gösterilen sıcaklık değeri, malzemenin  $T_g$  değerini verir. EFN'nin PS ile modifikasyonu,  $T_g$  değerinin  $93.4^{\circ}\text{C}$ 'dan  $87.2^{\circ}\text{C}$ 'a düşmesine neden olmuştur. Saf NK'li kompozitin  $T_g$  değeri de ( $63.4^{\circ}\text{C}$ ) matristen daha



düşüktür, ancak KÇ'nin eklenmesi  $T_g$ 'de bir artışa neden olmuştur. Bu, NK veya MNK ve KÇ ile güçlendirilmiş EFN-PS matrisindeki hibrit dolgunun, polimer moleküllerinin hareketliliğini zorlaştırdığını ve dolayısıyla  $T_g$ 'yi arttırdığını gösterir. NK ve MNK'li hibrit kompozitlerin  $\tan \delta$  eğrisi daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymış ve  $T_g$ 'de sırasıyla  $80.8^\circ\text{C}$  ve  $90.6^\circ\text{C}$ 'a bir artış göstermiştir (Şekil 4.9c). Bu durum nanokil modifikasyonunun hibrit kompozitin termal özellikleri üzerindeki olumlu etkisinin bir sonucu olarak değerlendirilebilir. Kusakli ve ark. (2021) da kütlece %30 KÇ içeren epoksi kompozitin  $T_g$  değerinin diğer kompozitlere ve saf epoksi matrise göre daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

#### 4.3.5. Termal özellikler

EFN, EFN-PS, EFN-PS/%2 NK ve hibrit kompozitlerin TGA eğrileri Şekil 4.10'da verilmiştir. Bu eğrilere göre belirlenen termal veriler ( $T_5$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  ve  $800^\circ\text{C}$ 'da kalıntı) Tablo 4.5'te özetlenmiştir.



Şekil 4.10. TGA eğrileri ve LOI değerleri: a) EFN, EFN -PS, ve EFN-PS / %2 NK; b) EFN-PS / % 2 NK- % (25-30-35) KÇ hibrit kompozitler; c) EFN-PS / %2 MNK- % (25-30-35)KÇ hibrit kompozitler

**Tablo 4.5.** Saf EFN, EFN-PS kompozitlerinin TGA verileri

<b>KÇ</b> <b>(küt. %)</b>	<b>T<sub>5</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>10</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>50</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>800°C'da kalıntı</b> <b>(%)</b>
<b>Saf EFN</b>				
-	180	328	387	17.8
<b>EFN-PS</b>				
	179	246	400	17.1
<b>EFN-PS / kütlece %2 NK kompozit</b>				
-	193	318	435	22.1
<b>Kütlece %2 NK ve %25-35 KÇ içeren hibrit kompozitler</b>				
25	194	310	528	34.2
30	174	314	519	35.1
35	205	311	539	36.5
<b>Kütlece %2 MNK ve %25-35 KÇ içeren hibrit kompozitler</b>				
25	182	321	496	32.9
30	189	327	511	34.1
35	192	329	512	34.6

Literatürde bildirildiği üzere, PS'nin ilk ayrışma sıcaklığı yaklaşık 373°C'dır ve PS, 500°C civarında hiç kalıntı bırakmaz (Hachani ve ark., 2018). Bu nedenle EFN-PS'nin T<sub>50</sub> değerinde hafif bir artış olurken, 800°C'da kalıntı (çar) yüzdesinde EFN'ye göre düşüş olmuştur. Ancak T<sub>10</sub> değerindeki düşüş, yapıda az sayıda bulunan boşluklardan da kaynaklanmış olabilir (Lee ve ark., 2020). Olopade ve ark. (2020) tarafından bildirildiği üzere MMT kili su içerir, bu nedenle ilk bozunması 100°C civarında başlar, ikinci bozunma 345.90°C'da, üçüncü bozunma ise 641.89°C'da gerçekleşmiştir. Buna göre, EFN-PS matrisine kütlece %2 NK eklenmesi, kalıntı dahil tüm termal değerleri artırmıştır. Miyagawa ve Drzal (2004), MMT tipi nanokil kalıntı yüzdesinin %60'ın üzerinde olduğunu ve termal kararlılığının amonyum tuzları modifiye edicilerin farklı kimyasal yapılarından etkilendiğini göstermişlerdir. Ayrıca, epoksi kompozitte daha yüksek çar oluşumu kilin varlığında meydana gelir, çünkü kil çar üretiminde katalizör görevi görebilir (Mazlan ve ark., 2021).

Hibrit kompozitlerin termal kararlılığının KÇ nedeniyle daha da arttığı gözlenmiştir. Atalay Kalsen ve ark. (2019), Eti Alüminyum Fabrikası'ndan (Türkiye) gelen kırmızı çamurun termal davranışını araştırmış ve kayıp kütlelerin yalnızca %7

olduğunu belirleyerek katı atığın yüksek termal kararlılığını doğruladılar. Ayrıca, bu bozunmanın yaklaşık %5'i 500°C'a kadar meydana gelmiştir (Atalay Kalsen ve ark., 2019). Bu nedenle, özellikle hibrit kompozitlerin  $T_{50}$  ve kalıntı yüzde değerlerinde önemli bir artış tespit edilmiştir. Hibrit kompozitler kendi aralarında karşılaştırıldığında MNK-KÇ kompozitlerinin termal verilerinin NK ile hazırlananlara göre biraz daha düşük olduğu görülmüştür (Tablo 4.5). Relosi ve ark. (2018), modifiye edilmiş MMT takviyeli epoksi/polyester kompozitlerin bozunma sıcaklıklarındaki düşüşün, kilin kütle kaybını hızlandıran organik modifiye edici ayrışmasıyla ilişkilendirilebileceğini açıklamışlardır.

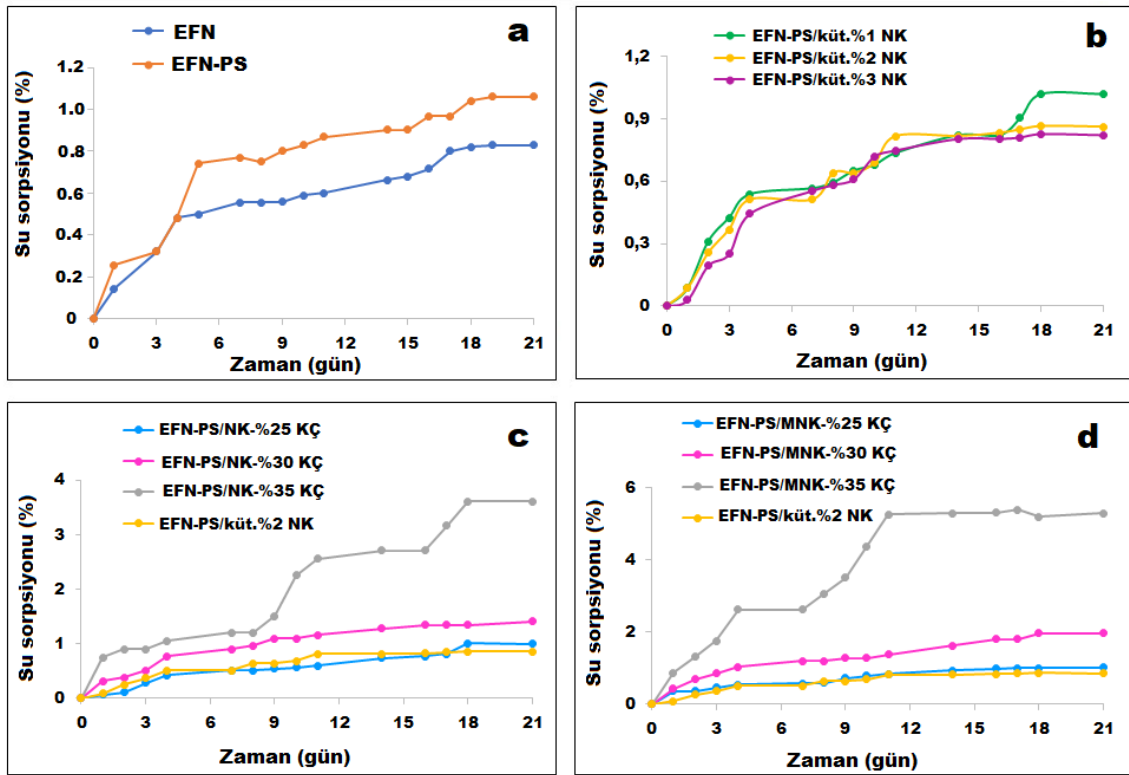
#### 4.3.6. Su sorpsiyonu

Nanokillerin hidrofilikliği, nanokil parçacıklarının suyu emebilmesi için değiştirilebilir hidrofilik katyonlar kullanılarak elde edilebilir. Bu nedenle, nanokillerin su emme kapasitesi, ara katmandaki değişebilir katyonların sayısına bağlıdır (Kausar, 2020). Ayrıca, KÇ'nin su emilimi, yalnızca yapısındaki CaO veya Na<sub>2</sub>O gibi bazı oksitlerle suyun reaksiyonu sonucunda meydana gelmeyebilir, aynı zamanda daha gevşek matrisin bir sonucu olarak da görülebilir. KÇ'nin malzemelerin su emilimini arttırdığı literatür çalışmalarında da bildirilmektedir (Singh ve Gupta, 1995). Örneğin, alkali ile aktifleştirilmiş cüruf ve kırmızı çamur (RM) ile sentezlenen Portland çimentosu numunelerinin su emilimi, RM konsantrasyonu arttıkça artmıştır (Kang ve Kwon, 2017). RM/hindistan cevizi lifi kompozitlerinin su emilimi de RM oranıyla birlikte artmıştır (Vigneshwaran ve ark., 2020). Nanokil içeren malzemelerin su absorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda ise durum KÇ'den farklı olup, ilginç sonuçlar bildirilmiştir. Alamri ve Low (2013) tarafından, selüloz elyaf takviyeli epoksi/kil nanokompozitlerinin su sorpsiyonunun, artan metil-mumyağı-bis-2-hidroksietil kuaterner amonyum klorür ile modifiye edilmiş montmorillonit türü kil içeriği ile azaldığı bulunmuştur. Shettar ve ark. (2022), trimetil stearyl amonyum yüzeyi modifiye edilmiş nanokilin epoksi kompozitlerde su emilimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar, nanokil varlığının mekanik özellikleri iyileştirdiğini ve su alma yüzdesini düşürdüğünü göstermiştir. Öte yandan, Reddy ve ark. (2010), polipropilen-buğday samanı-organik-modifiye kil kompozitlerinin su sorpsiyonundaki artışın kil modifikasyonundan kaynaklandığını açıklamışlardır. Ayrıca amonyum modifiyeli kil ilavesinin, kompozitlerin su absorpsiyonunu azaltmada fosfonyum

modifiyeli kil ilavesine göre daha etkili olduğu Rull ve ark. (2015) tarafından belirlenmiştir. KÇ ve nanokilden farklı olarak, PS ve kompozitlerinin su sorpsiyonu üzerine sınırlı çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan birinde emülsiyon polimerizasyonu ile PS/kil kompozitleri hazırlanmış, kil oranı ve partikül boyutunun su sorpsiyonu özelliklerine etkisi incelenmiştir. Artan kil içeriği ve partikül boyutu ile su emiliminin arttığı belirlenmiştir (Koralege ve Jayasuriya, 2015).

Şekil 4.11, 21 gün boyunca EFN, EFN-PS matrisi ve kompozitlerin su sorpsiyonu grafiklerini göstermektedir. Su sorpsiyonu değerleri EFN ve EFN-PS için sırasıyla %0.83 ve %1.06 olarak bulunmuştur (Şekil 4.11a). Ekstrüde polistirenin (XPS) su sorpsiyonu çok düşük olmaktadır (yaklaşık %0.5) (Pakkala ve Lahdensivu, 2014) ve bu nedenle artan PS oranı ile kompozitlerin su sorpsiyonunda azalma gözlenmiştir (Zegardło ve Kobyliński, 2021). Ayrıca, Mwasha ve Ramdhanie (2018) su sorpsiyonunun talaş/atık PS kompozitlerinde, esas olarak ahşapta ince gözeneklerin varlığından ve ayrıca arayüzlerdeki boşluklar ve kusurlardan kaynaklandığını açıklamışlardır. PS'nin su sorpsiyonunun düşük olmasına rağmen, bu değer EFN-PS karışımı için EFN'ye göre biraz daha yüksektir, bunun nedeni yapısındaki daha az sayıda boşluklardan kaynaklı olması olabilir (Şekil 4.5).

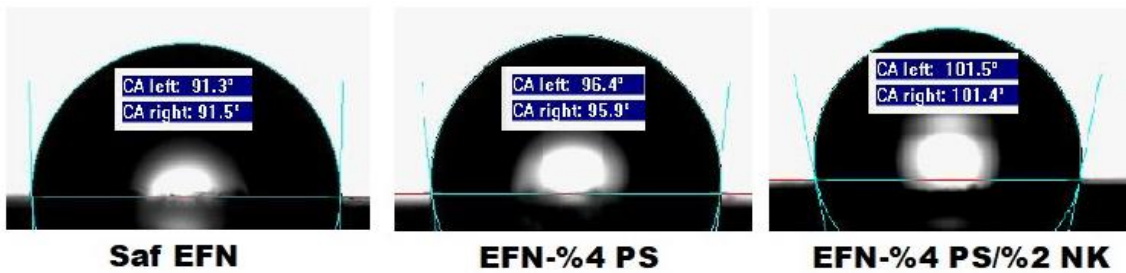
EFN-PS'ye eklenen NK, su alımını ihmal edilebilecek kadar azaltmış ve kompozitlerin su sorpsiyonu değerleri %0.82-1.02 aralığında değişmiştir. Ek olarak, kompozitlerin su sorpsiyonu, NK oranının kütlece %1'den %3'e artmasıyla hafif azalmıştır (Şekil 4.11b). Chee ve ark (2020), doğal fiber-epoksi kompozite nanokilin dahil edilmesinin, tüm hibrit nanokompozitlerin su alımını etkili bir şekilde azalttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca nanokil kompozitlerde boşluk oranı ile su sorpsiyonu arasındaki ilişkiyi değerlendirmiş ve doğrusal bir ilişki olduğunu açıklamışlardır (Chee ve ark., 2020). NK/KÇ veya MNK-KÇ hibrit kompozitlerde, yüksek KÇ içeriği nedeniyle su emilimindeki artış daha belirgindir. Singh ve ark. (2020), RM konsantrasyonunun %10'dan %30'a çıkarılmasının su sorpsiyonunu %5 oranında hafif artırdığını, ancak RM oranı %30 ila %50 arasında değiştiğinde daha fazla olduğunu rapor etmişlerdir. Bu çalışmada da benzer bir durum gözlenmiş ve kütlece %30 KÇ'nin üzerinde su sorpsiyonunda daha büyük bir artış tespit edilmiştir. Kütlece %2 NK içeren kompozitin su sorpsiyonu %0.86 olarak belirlenmiştir. Ayrıca modifikasyon su sorpsiyonunda hafif bir artışa neden olmuş ve hibrit kompozitler için bu değerler NK ve MNK durumunda sırasıyla %1.0-3.6 ve %1.0-5.3 olarak bulunmuştur (Şekil 4.11c ve 4.11d) (Özmeral ve ark., 2023).



Şekil 4.11. Su sorpsiyon eğrileri: a) EFN ve EFN -PS; b) % (1-2-3) NK kompozitleri; c) %2 NK-% (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri; d) %2 MNK- % (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri

#### 4.3.7. Yüzey ıslanabilirliği

Saf EFN, EFN-PS, EFN-PS/kütlece %2 NK ve kütlece %25-35 KÇ içeren hibrit kompozitler için temas açısı (TA) ölçümleri yapılmıştır. Islanabilirlik görüntüleri ve TA değerleri Şekil 4.12-4.14'te sunulmuştur.



Şekil 4.12. Saf EFN reçinesi, EFN-PS reçinesi ve EFN-PS /%2 NK kompozitinin temas açısı görüntüleri



Şekil 4.13. NK ve KÇ ile oluşturulan hibrit kompozitlerin temas açısı görüntüleri



Şekil 4.14. MNK ve KÇ ile oluşturulan hibrit kompozitlerin temas açısı görüntüleri

Düz bir yüzeye sahip PS hidrofobiktir ve  $94^\circ$ 'lik bir su TA değerine sahipken, petek şeklindeki bir yüzey, yüzey pürüzlülüğündeki artış nedeniyle  $107^\circ$ 'lik bir TA değerine sahip olmaktadır (Brown ve ark., 2017) ve sonuç olarak, PS ile kaplanmış partiküller de hidrofobik bir yüzeye sahip olacaklardır. Hachani ve ark. (2016), PS/magnezya (MgO) kompozitlerinin ıslana bilirliliğini incelemiş ve PS matrisine magnezya partiküllerinin eklenmesinin ıslanabilirliği artırdığını gözlemlemişlerdir. Yani PS'nin TA değeri  $91.5^\circ$  iken magnezya kompozitlerinde bu değer  $75.5-86.8^\circ$ 'ye düşmüştür. EFN reçinesi için TA değerinin  $89.7^\circ$  olduğu literatürde bildirilmiştir (Kocaman ve Ahmetli, 2020). Ayrıca malzemelerin yüzey hidrofobikliğini artırmak için ya malzeme yüzeyi düşük enerjili malzemelerle kaplanarak yüzey enerjisi azaltılır ya da nano/mikro boyutlu parçacıklar ile yüzey pürüzlülüğü artırılır (Lorwanishpaisarn ve ark., 2019).

Bu çalışmada EFN ve EFN-PS'nin TA değerleri, sırasıyla  $91.3^\circ$  ve  $96.4^\circ$  olarak bulunmuştur (Şekil 4.12). TA değeri  $90^\circ$ 'nin altında ve ne kadar düşükse, ıslanabilirlik ve genel olarak su sorpsiyonu da o kadar yüksektir (Gürsoy ve Karaman, 2016). Bununla birlikte, EFN-PS karışımının su sorpsiyonunun EFN'den daha yüksek bulunmasına rağmen, daha yüksek yüzey hidrofobikliğı, biraz daha yüksek su alımına neden olan boşlukların yüzeyde değil de malzemenin iç yapısında olmasından

kaynaklandığı düşünülmektedir. Chen ve ark. (2021), MMT'nin, film yüzeyinin hidrofobikliğini önemli ölçüde artırdığını bildirmişlerdir. Kütlece %2 NK içeren nanokompozitin TA değeri  $101.5^\circ$  olarak belirlenmiştir (Şekil 4.12). Bununla birlikte, kilin modifikasyonu da yüzey hidrofobikliğini etkiler. Shah ve ark. (2013), MMT kilini farklı alkil zincir uzunluklarına ve bir benzil grubuna sahip olan kuarterner amonyum tuzları ile modifiye etmişlerdir. Aromatik kuarterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş kil, suda ıslanmayan hidrofobik bir yüzeye sahipken, alkil gruplu kuarterner amonyum tuzu ile modifikasyon sonucu elde edilen kil, saf kile göre daha ıslanabilir ve hidrofilik olmuştur. Ayrıca alkil grubunun uzunluğu azaldıkça hidrofiliklik artmış, yani TA değerleri azalmıştır (Shah ve ark., 2013). Bildirildiği üzere, saf MMT'nin temas açısı  $76^\circ$  iken, modifiye edilenlerin TA değerleri azalmış ve alkil grup uzunluğuna bağlı olarak  $62-72^\circ$  aralığında bulunmuştur. Hidrofilik MMT yüzeyi, uzun alkil zincir uzunluğuna sahip oktadesilamin ile modifiye edildiğinde yaklaşık  $95^\circ$ 'lik yüzey hidrofobikliğı elde edilebilir (Rezaei-DashtArzhandi ve ark., 2015). Bu çalışmada kullanılan TMAC yapısındaki alkil grupları, en küçük olan metil gruplarıdır. Dolayısıyla MNK ile oluşturulan hibrit kompozitlerin TA değerleri  $85.9-90.9^\circ$  aralığında olup (Şekil 4.14) NK kompozitlerine (Şekil 4.13) kıyasla bu değerlerdeki hafif düşüş yukarıda verilen literatür bilgilerine dayanarak buna bağlanabilir.

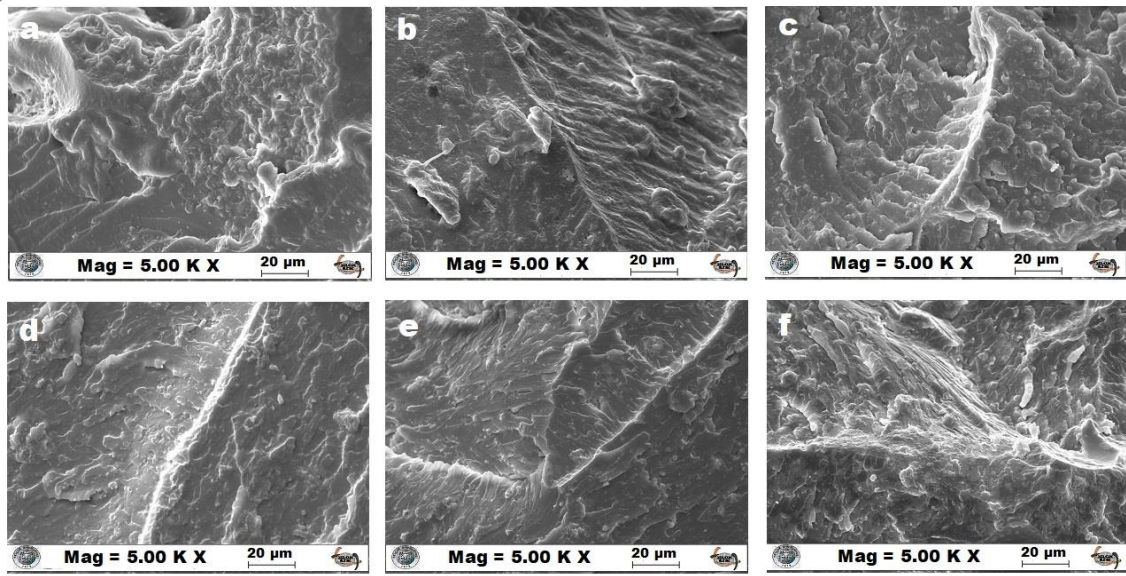
Yüzey kimyasal bileşimlerinin (dolgu maddesinin ve matrisin kimyasal bileşimi) yanı sıra pürüzlülük gibi faktörler de yüzey ıslanabilirliğini etkileyebilir. Pürüzlülük, hidrofobik bir yüzeyi orijinal olarak hidrofobik ise daha hidrofobik veya yüzey orijinal olarak hidrofilik ise daha hidrofilik yapar (Kasalkova ve ark., 2015). MNK-KÇ kompozitlerinin pürüzlülüğünün NK-KÇ kompozitlerinden daha düşük olması, bu kompozitlerin TA değerlerinin daha düşük olmasının bir başka nedeni olabilir (Şekil 4.15). Ayrıca, MNK-KÇ kompozitlerinin su emilimi de NK-KÇ kompozitlerinden biraz daha yüksek bulunmuştur. Şekil 4.13, NK-KÇ hibrit kompozitlerinin TA değerlerinin  $90^\circ$ 'nin üzerinde olduğunu, ancak KÇ oranı ile  $97.5^\circ$ 'den  $93.2^\circ$ 'ye düştüğünü göstermektedir.



### 4.3.8. Korozyon özellikleri

#### 4.3.8.1. SEM

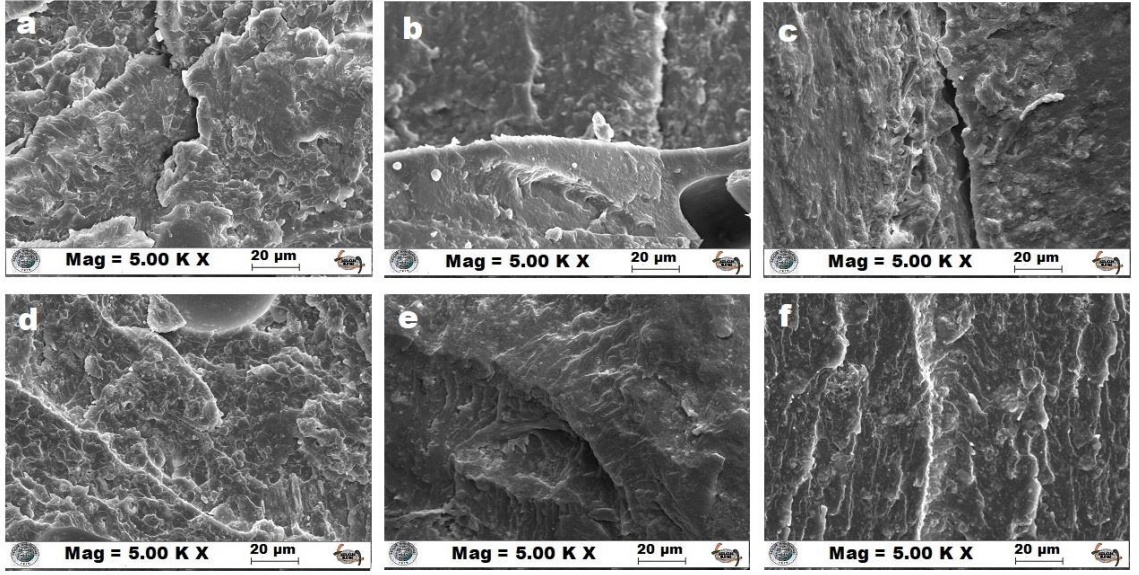
Şekil 4.15, hibrit kompozitlerin korozyon testinden önceki SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 ise sırasıyla bazik, asidik ve tuzlu ortamlarda korozyon testi sonrası hibrit kompozitlerin SEM görüntülerini göstermektedir.



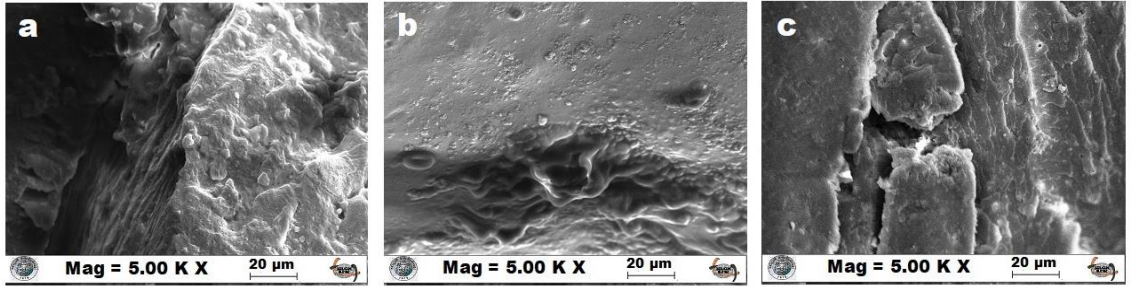
**Şekil 4.15.** Hibrit kompozitlerin korozyon testinden önceki SEM görüntüleri: (a-b-c) %2 NK-% (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri; (d-e-f) %2 MNK-% (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri (Mag.: 5.00 KX, 20 µm)

Şekil 4.15'ten, hibrit kompozitlerin morfolojisinde derin çatlak veya çukurların oluşumu gözlenmemiştir. Ancak bazik ortamdaki test sonucu kompozitlerde bazı değişimler tespit edilmiştir (Şekil 4.16). Özellikle değişimlerin çoğu NK kompozitlerde gerçekleşmiş olup boşluk ve çatlak oluşumu MNK kompozitlere göre daha fazla gözlenmiştir (Şekil 4.16a-c). KÇ oranının kütlece %25'ten %35'e çıkarılmasıyla bu olumsuz durumların azaldığı ve en iyi sonucun %2 MNK-%35 KÇ kompoziti ile elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 4.16f).

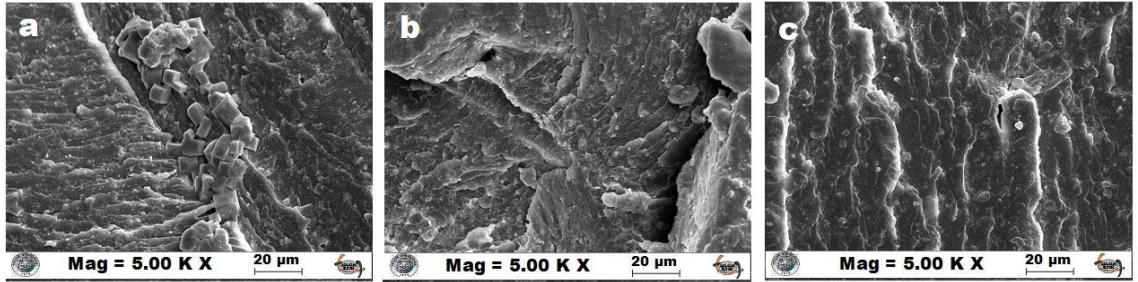




**Şekil 4.16.** %5'lik NaOH baz çözeltisinde 15 günlük sürede bekletilen hibrit kompozitlerin SEM görüntüleri: a) %2 NK-%25 KÇ; b) %2 NK-%30 KÇ; c) %2 NK-%35 KÇ; d) %2 MNK-%25 KÇ; e) %2 MNK-%30 KÇ; f) %2 MNK-%35 KÇ (Mag.: 5.00 KX, 20 µm)



**Şekil 4.17.** %5'lik HCl asit çözeltisinde 15 günlük sürede bekletilen hibrit kompozitlerin SEM görüntüleri: a) %2 MNK-%25 KÇ; b) %2 MNK-%30 KÇ; c) %2 MNK-%35 KÇ (Mag.: 5.00 KX, 20 µm)



**Şekil 4.18.** %5'lik NaCl tuz çözeltisinde 15 günlük sürede bekletilen hibrit kompozitlerin SEM görüntüleri: a) %2 MNK-%25 KÇ; b) %2 MNK-%30 KÇ; c) %2 MNK-%35 KÇ (Mag.: 5.00 KX, 20 µm)

KÇ, muhtemelen yüzeyde sodyum oksit varlığından dolayı yüksek bir pH ile oldukça baziktir (Park ve Jun, 2005) ve pH'ı 10-13,53 arasında değişebilir. Bu nedenle, asidik bir ortamda, KÇ yapısındaki bazik metal oksitler ve hidroksitler asitle reaksiyona girerek kompozitte derin çatlaklar, vadi benzeri derin çukurlar ve yüzey aşınmaları oluşturur. Bu tür kusurların KÇ oranına bağlı olarak arttığı da belirlenmiştir (Şekil

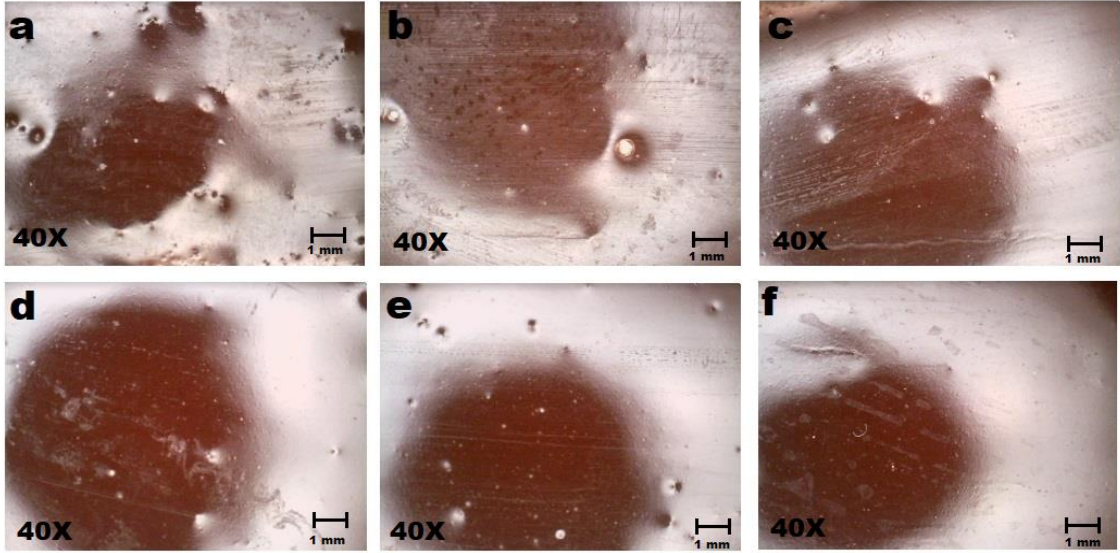
4.17a-c). En az yan etki tuzlu ortamda gözlenmiştir. KÇ oranı kütlece %25 olduğunda, tuz moleküllerinin kompozit yapı içerisine difüze olundukları görülmektedir (Şekil 4.18a). Bununla birlikte, bu oran arttıkça, KÇ bir bariyer görevi görmüş (Vigneshwaran ve ark., 2020) ve KÇ'nin kütlece %35'i için herhangi bir çatlak veya başka kusur tespit edilmemiştir (Şekil 4.18c). Bir önceki çalışmada da bildirildiği üzere tuzlu ortamda ağırlıkça %0.3 gibi düşük grafen (GNP) oranında dikdörtgen ve kare NaCl kristalleri kompozit yapıya nüfuz etmiş ancak daha yüksek bir GNP oranı için bu durum tespit edilmemiştir (Yanardag ve ark., 2022).

Literatürde nanokompozit kaplamaların korozyona karşı koruma performansının doygunluk seviyesine kadar kil yüklenmesine bağlı olduğu bildirilmiştir. Bu optimum oranlı epoksi-kil nanokompozitler, mükemmel mekanik özelliklere, termal kararlılığa ve yüksek korozyon korumasına sahiptir ve bu da onları çeşitli kaplama uygulamaları için çekici adaylar yapar (Shah ve ark., 2013). Bu çalışmada, kaplamalar için, kütlece %2 NK veya MNK ve kütlece %30 KÇ içeren hibrit kompozitler kullanılmıştır.

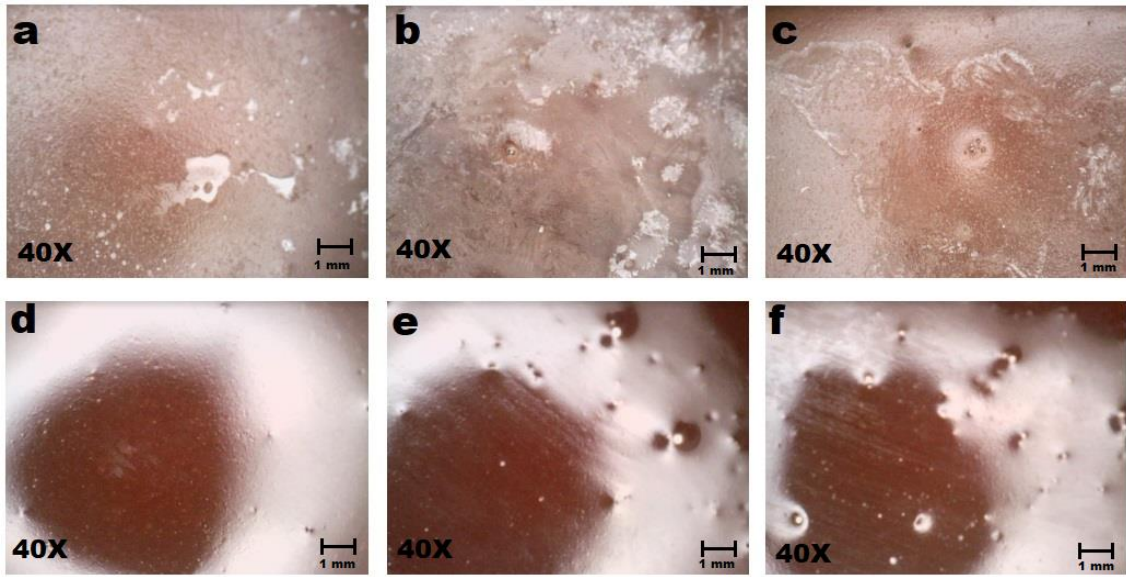
#### **4.3.8.2. Asit, baz ve tuz ortamında bekletilen kompozit kaplamaların mikroskopla incelenmesi**

Metal plakaların yüzeyine uygulanan hibrit kompozit kaplamaların mikroskop görüntüleri Şekil 4.19 ve 4.20'de verilmiştir. Mikroskop görüntüleri, kompozitlerin korozyon testi sonrası SEM görüntülerinden elde edilen sonuçları doğrulamıştır (Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18).

NaOH ortamında NK-KÇ kaplamaların dış görünümünde yüzeysel çukurların olduğu Şekil 4.19a-c'den görülebilmektedir. Buna karşılık, MNK-KÇ kaplamalarda, bu çukurların çapı çok küçülmüş ve KÇ oranı arttıkça sayıları azalmıştır (Şekil 4.19d-f). Ayrıca MNK-KÇ kaplamaların yüzey görünümü NK içeren kaplamalara göre daha az pürüzlüdür. Bu sonuç kil modifikasyonu sonucunda kaplama yapısında daha az topaklanma oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.19.** NaOH çözeltisinde 14 günlük korozyon testi sonrası hibrit kompozit kaplamaların mikroskop görüntüleri: (a-b-c) %2 NK-% (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri; (d-e-f) %2 MNK- % (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri



**Şekil 4.20.** Korozyon testi sonrası hibrit kompozit kaplamaların mikroskop görüntüleri: (a-b-c) HCl çözeltisinde %2 NK-% (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri; (d-e-f) NaCl çözeltisinde %2 MNK- % (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri

Asidik ortam SEM görüntülerinde tespit edilen aşınmalar, derin çatlaklar ve gözenekler, mikroskop görüntülerinden de görülebilmektedir (Şekil 4.20a-c). Tuz ortamına daldırılan kaplamaların dış görünümünde herhangi bir olumsuz değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 4.20d-f). Sonuç olarak, daldırma testi sonrası SEM ve mikroskop görüntüleri, kaplamaların daha yüksek KÇ oranlarında, özellikle kütlece %2 MNK-%35

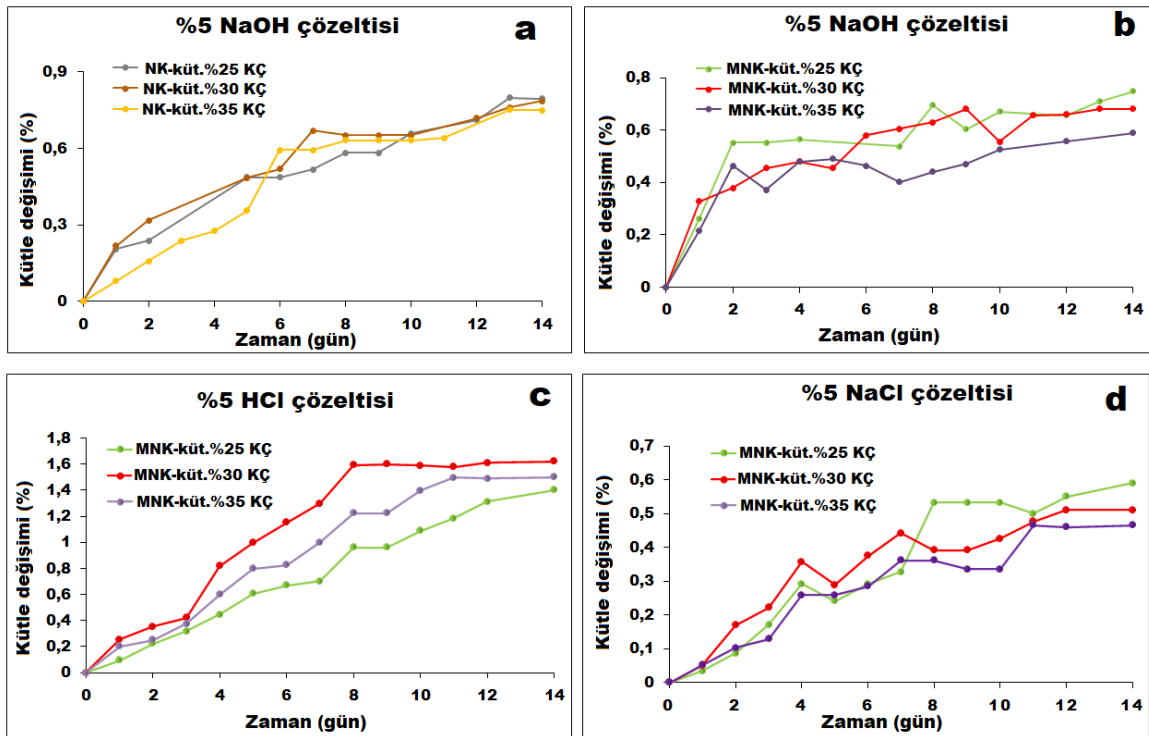


KÇ nanokompozit kaplamanın bazik ve tuzlu ortamlarda korozyona karşı iyi bir dayanıklılık gösterdiğini kanıtlamıştır.

#### 4.3.8.3. Asit, baz ve tuz ortamında bekletilen kompozit numunelerin kütle değişimi

Şekil 4.21, kompozit numunelerin oda sıcaklığında farklı korozif ortamlarda 14 gün boyunca kütle değişimlerini göstermektedir. Farklı korozif ortamların kütle değişimini farklı şekilde etkilediği grafiklerden de tespit edilebilir. Modifiye edilmemiş NK-KÇ hibrit kompozitlerinin bazik ortamdaki kütle değişimlerinin birbirine yakın olmasına rağmen (Şekil 4.21a), MNK-KÇ kompozitlerinde modifikasyon etkisi gözlenmiş ve kütle artışları arasındaki fark daha yüksek olmuştur (Şekil 4.21b). Bu değerler kütlece %35 KÇ içeren NK ve MNK hibrit kompozitler için %0.75 ve %0.59 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, MNK-KÇ hibrit kompozitlerinin bazik ortama karşı daha dayanıklı olduğunu göstermektedir. Daha önceki bir çalışmada da PGMA ile modifiye edilmiş nanografen (GNP) kompozitlerinin genellikle modifiye edilmemiş GNP kompozitlerinden daha az kütle artışına sahip olduğunu ve korozyona karşı daha dirençli kabul edildiği bildirilmiştir (Yanardag ve ark., 2022). Her iki kompozit türünde de KÇ oranı arttıkça kütle artış değerleri azalmıştır. Bazik ortamın aksine, asidik ortamda MNK-KÇ hibrit kompozitlerde kütle artışlarının daha fazla olduğu ve bu değerlerin KÇ oranına bağlı olarak %1.62'ye kadar çıktığı belirlenmiştir (Şekil 4.21c). SEM görüntülerinden de kompozitlerin asidik ortamda daha fazla tahriş olduğu ve kompozitlerde derin çatlakların oluşması (Şekil 4.17), yapının daha fazla su ve asit molekülü emmesine neden olduğu düşünülmektedir. En az kütle artışının tuzlu ortamda olması (Şekil 4.20d) kompozitlerin SEM görüntüleri ile de açıklanabilir (Şekil 4.18). KÇ oranı kütlece %25'ten kütlece %30'a çıktıkça kompozitte sadece yüzeysel çatlak oluşumu gözlenmiş, kütlece %35'e çıktığında ise çatlak veya boşluk oluşmamıştır. Bu nedenle hibrit kompozitlerde KÇ oranı arttıkça kütle artışı %0.59'dan %0.46'ya düşmüştür. Sonuç olarak hibrit kompozitler, aside kıyasla alkali ve tuzlu ortamlarda daha az kimyasal alımı veya daha yüksek kimyasal direnç göstermiştir. Vigneshwaran ve ark. (2020) aynı yöntemi uygulayarak kırmızı çamur (RM) ve Hindistan cevizi lifinden oluşan kompozit malzemelerin farklı kimyasallarda (asit, baz, deniz suyu, aromatik organikler vb.) SEM ve kütle değişimi ile korozyon direncini araştırmışlardır. Kompozitler kütle artış yüzdesinde artış göstermiş ve maksimum kütle artışı nitrik ve hidroklorik asit çözeltilerinde, en az ise deniz suyunda kaydedilmiştir. Ayrıca RM bazlı

kompozitlerin suya dayanıklılık özelliğinin kimyasal direnç özelliklerine benzer olduğunu ancak suya dayanıklılık testinde kütle artış yüzdesinin daha düşük olduğunu belirtmişlerdir (Vigneshwaran ve ark., 2020). Bu çalışmada, korozif ortamlardaki kütle artış yüzdesi değerleri su sorpsiyonu değerleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.11), bu değerlerin baz ve tuz çözeltilerinde daha düşük, asit çözeltilerinde ise daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Zhan ve ark. (2018) ayrıca modifiye grafen oksit/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> içeren hibrit epoksi kompozit kaplamanın %3.5'lük NaCl çözeltisinde en iyi korozyon önleme performansını gösterdiğini bildirmişlerdir.



Şekil 4.21. Kütle değişim eğrileri: a) NaOH çözeltisinde %2 NK-% (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri; b) NaOH çözeltisinde %2 MNK- % (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri; c) HCl çözeltisinde %2 MNK- % (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri; d) NaCl çözeltisinde %2 MNK- % (25-30-35) KÇ hibrit kompozitleri

#### 4.3.9. Yanma özellikleri

Yanma zamanı kalıntı (çar) oluşturmayan malzemelerin tamamen yandığı ve nanokompozit malzemeler oluşturmakla polimerin yanma davranışının değiştirilerek kömürleşmemiş halden kömürleşmiş veya kalıntı oluşturabilir duruma gelmesi bildirilmiştir (Martins ve ark., 2017). Örn., yanma sonrası polietilen/modifiye kırmızı çamur (Ti-MRM) kompozitlerinin karbon tabakası daha yoğun olmuş ve sonuç olarak Ti-MRM içeren kompozitin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) ve UL-94 değerleri

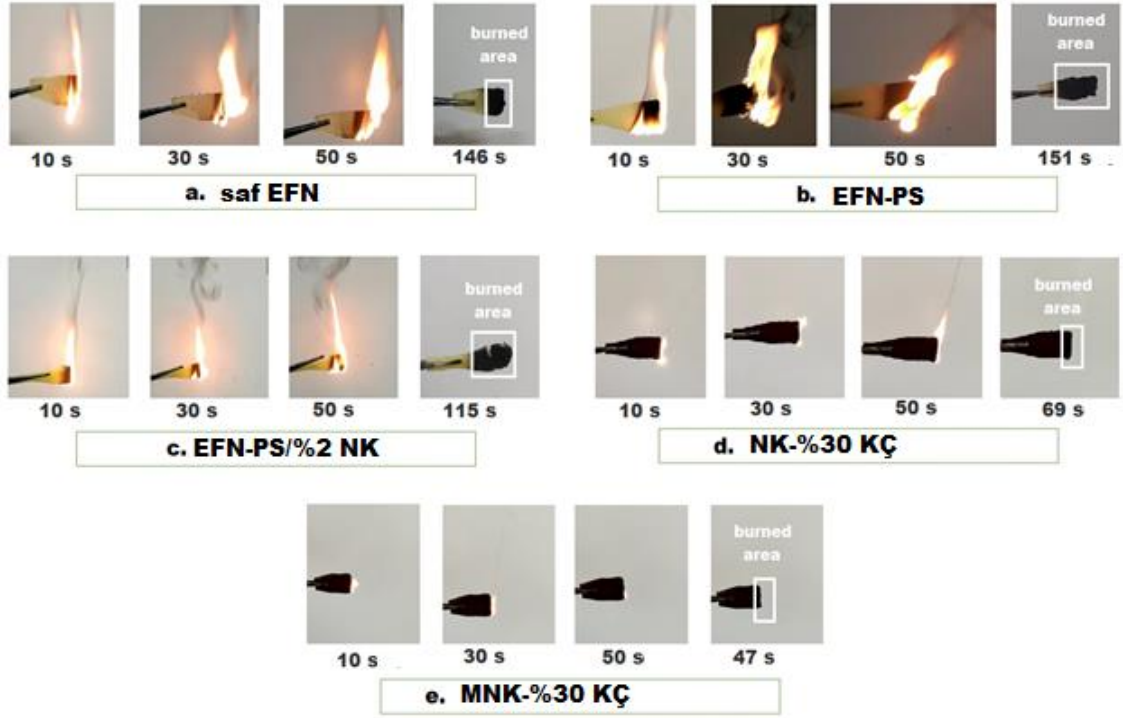
sırasıyla %32.2 ve V-0 seviyelerine ulaşırken, Ti-MRM'siz kompozit için bu değerler sırasıyla %27.5 ve V-2 olarak tespit edilmiştir (Li ve ark., 2010). Ayrıca, Mishra ve ark. (2022), novolak epoksi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanokompozitlerinin *LOI* değerlerini, Van Krevelen ve Hoftyzer denklemine göre çar yüzdelelerini kullanarak hesaplamışlardır. Saf novolak epoksi reçinesinin yangın geciktirici özellikler gösterdiğini, yani *LOI* değerinin %27'den büyük olduğunu belirlemişlerdir. Nanokompozit numunelerin *LOI* değerleri ise matristen daha yüksek olup örn., kütlece %2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranında %30'un üzerinde olduğunu ve nano takviye oranına bağlı olarak da arttığını rapor etmişlerdir (Mishra ve ark., 2022).

TGA sonuçlarına göre hesaplanan matris ve kompozitlerin tahmini *LOI* değerleri de Şekil 4.10'da verilmiştir. Literatürde saf PS'nin *LOI* değeri %17.2 olarak bildirilmiştir (Florencio ve ark., 2018). Kompozit üretiminde kullanılan termoset reçineler farklı yangın dayanım özelliklerine sahiptir ve şu şekilde sıralanabilir: fenolik > poliimid > bismaleimid > epoksi > polyester ve vinil ester. Bu nedenle fenolik reçinenin *LOI* değeri de diğerlerinden daha yüksek olacaktır ve örn., ticari DGEBA'ya yüksek termal kararlılık ve alev geciktiricilik kazandırmak için kresol novolak fenolik reçine ile kopolimerize edilebilir (Kandola ve Kandare, 2008). Sonuç olarak, önce yapılan bir çalışmada kütlece %30 sikloalifatik amin sertleştirici KH 81674 ile kürlenmiş EFN'nin tahmini *LOI* değeri (%22.5 olarak) DGEBA tipi epoksi reçineden (%20.8) daha yüksek bulunmuştur (Kusakli ve ark., 2021). Bu çalışmada kütlece %40 oranında sikloalifatik amin tipi IPOX EH 2041 ile kürlenmiş EFN ve EFN-PS için *LOI* değerleri, sırasıyla %24.62 ve %24.34 olarak hesaplanmıştır. Kütlece %2 NK'nin eklenmesi, kalıntı (çar) yüzdesini %22.1'e yükseltmiş ve sonuç olarak, tahmini *LOI* değeri de %26.34 olarak daha yüksek hesaplanmıştır (Şekil 4.10a). Hibrit kompozitlerde kütlece %25-35 KÇ bulunması da çar yüzdesinde önemli bir artışa neden olmuş ve %32'nin üzerinde bulunmuştur. Tahmini *LOI* değerleri, NK-KÇ ve MNK-KÇ hibrit kompozitler için sırasıyla %31.18-32.10 ve %30.66-31.34 aralığında değişmiştir (Şekil 4.10b ve 4.10c).

World Centric Journal'dan alınan bilgilere göre PS, modern yakma fırınlarında 800-900°C sıcaklıklarda yakıldığında, emisyonlar polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) dahil 90'dan fazla farklı bileşik içerebilir. PAH'ların yanı sıra kanserojen stiren monomerleri ve ölümcül karbon monoksit, PS'nin tipik bir kamp ateşi veya ev şöminesi gibi daha düşük sıcaklıklarda yakıldığında oluşabilir (World Centric, 2019). Bu nedenle, PS ev yalıtımında ve endüstriyel sektörde sıklıkla kullanıldığı için, çeşitli

dolgu ve takviyelerin PS içeren malzemelerin yanmasını nasıl etkilediğini ortaya koyan testler önemli bilgiler sağlayacaktır.

Bazı literatür çalışmalarında laboratuvar koşullarında gerçekleştirilen alev testi, numunenin tutuşturulduğu bir alev kaynağı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Örn., yangına dayanıklılık performansını belirlemek için saf poliüretan ve bunun kırmızı çamurlu kompozitinin yanma süreci havada incelenmiştir (Zhang ve ark., 2016). Kumar ve ark. (2020), karbon-kırmızı çamur hibrit köpüğün alev testi için aynı yöntemi kullanmışlardır. Bu çalışmada benzer bir yöntem uygulanmış ve EFN, EFN-PS matrisi ve kütlece %2 NK-%30 KÇ ve %2 MNK-%30 KÇ içeren seçilmiş iki kompozitin yanma süreleri test edilmiştir. Daha önceki bazı çalışmalarda da aynı yanma testi ile bazı kompozitlerin yanıcılık özellikleri belirlenmiştir (Kocaman ve ark., 2017; Kocaman ve ark., 2021; Kusakli ve ark., 2021). Yanma testi fotoğrafları Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.22. Yanma fotoğrafları: a) saf EFN; b) EFN-PS; c) EFN-PS/%2 NK kompoziti; d) %2 NK-%30 KÇ kompoziti; e) %2 MNK-%30 KÇ kompoziti

İlk olarak yanma testi ile numunelerin tutuşma süreleri (TS) belirlenmiş ve bu sürelerin 6-9 sn aralığında değiştiği görülmüştür: EFN- 8 sn, EFN-PS - 6 sn, %2 NK kompoziti - 9 sn, %2 NK-%30 KÇ kompoziti - 9 sn ve %2 MNK-%30 KÇ kompoziti - 6 sn. %2 MNK-%30 KÇ içeren hibrit numunenin tespit edilen TS değerinde, %2 NK-



%30 KÇ'ye kıyasla bir azalma olmuştur. Bu sonuç, yanmanın erken aşamasında organokildeki sürfaktanın kısmi termal bozunmasına bağlanabilir (Amiri ve ark., 2013). Bisfenol A tipi epoksi ve novolak tipi fenolik reçinelerin tutuşma süreleri de Auad ve diğerleri tarafından rapor edildiği gibi daha düşüktür (sırasıyla 2.3 ve 6 sn) (Auad ve ark., 2007).

EFN hızlı yanmıştır, EFN-PS'nin ise sarı alevle EFN'den daha hızlı ve yoğun yanarak yoğun siyah duman oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 4.22a ve 4.22b). Alev kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra her iki numune de yanmaya devam etmiştir. EFN ve EFN-PS'nin alev sönme süreleri sırasıyla 146 sn ve 151 sn olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, EFN-PS'nin yanma alanının da daha büyük olduğu görülmüştür. Önceki bir çalışmada, yazarlar EFN/pamuk atığı kompozitlerinin tutuşma özelliklerini araştırmışlardır (Kocaman ve Ahmetli, 2020). Sonuç olarak, EFN 185 sn'den önce kendi kendine sönmemiş ve yanma sırasında damlamalar ve parçalı kırılmalar meydana gelmiştir. Başka bir çalışmada EPS köpüğünün son derece yanıcı olduğu ve saf EPS numunesinin kuvvetli bir şekilde eriyerek büyük miktarda dumanlı ve isli alev ürettiği, ayrıca yanma sonrasında neredeyse hiç kalıntı (çar) kalmadığı bildirilmiştir (Wang ve ark., 2018). Bu nedenle, EFN'nin PS ile modifikasyonu sonucunda sönme süresi artar. EFN-PS'ye kütlece %2 NK eklenmesi bu süreyi 115 sn'ye indirmiştir (Şekil 4.22c). Ayrıca, %2 NK-%30 KÇ'ye sahip hibrit kompozitlerin yanma alanları, EFN-PS matrisi ile kıyaslandığında daha küçük olmuştur.

Alev geciktirici uygulamalarda polimer/kil nanokompozitlerin kullanılabilirliğine ilişkin bazı araştırmalar, özellikle yüksek alev geciktiricilik için düşük nanokil yüklemesinin kullanımına odaklanmıştır. Ek olarak, nano dolgu malzemesinin yüksek yüzey/hacim oranı, polimer-dolgu etkileşimini kolaylaştırarak nanokompozitlerin alev stabilitesini iyileştirebilir (Kausar, 2020). Bozkurt ve ark. (2007), modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş MMT nanokilin, epoksi matris kompozitlerin yanıcılık özellikleri üzerindeki etkisini araştırmış, kütlece %3 ve %10 nanokil ilavesinin ortalama yanma süresini önemli ölçüde azalttığını açıklamışlardır. Alev geciktirme özelliğindeki bu gelişmenin, modifiye edilmiş kilin epoksi matriste daha iyi dağılması nedeniyle daha da yüksek olduğunu da açıklamışlardır. Romanzini ve ark. (2017), kil içeren kompozitlerin, kalsiyum karbonat içerenlere kıyasla daha kısa yanma süreleri, yavaş büyüyen yanma ve gelişmiş mekanik özellikler gösterdiğini bildirmişlerdir. Bu nedenle, polyester/cam elyaf sistemlerine kütlece %3 kil ilavesinin geleneksel alev geciktiricilerle birleştirilmesini tavsiye etmişlerdir. Nguyen ve ark.

(2020) tarafından elde edilen sonuçlar, epoksi/nanokil kompozitinin alev geciktiriciliğinin az miktarda nanokil (kütlice %2) eklenmesiyle iyileştirildiğini göstermiştir.

Kütlice %2 NK-%30 KÇ ve %2 MNK-%30 KÇ içeren hibrit kompozitlerde, alev sönme süreleri 69 sn ve 47 sn'ye kadar azalmıştır ve bunlar EFN-PS/%2 NK kompozitine göre daha yavaş yanmıştır. (Şekil 4.22d ve 4.22e). Ayrıca NK ilavesi ile sisli duman oluşumu azalmış, kompozit yapıda KÇ'nin varlığı ile neredeyse tamamen ortadan kalkmıştır. Yapılan bir çalışmada, alev geciktirici köpürtücü ajan formülasyonunda sırasıyla %25-75 ve %5-15 oranlarında asitleştirilmiş kırmızı çamur ve yüksek viskoziteli atapuljit kil tozu kullanılmıştır (Liu ve ark., 2018). Yanma testi, poliüretan/kırmızı çamur kompozitinin (PRC) saf poliüretandan (PU) daha iyi yangın direnci performansına sahip olduğunu doğrulamıştır çünkü PU 20 sn sürede neredeyse tamamen yanarken, PRC 40 sn yanma sırasında şeklini korumuştur (Zhang ve ark., 2018). Kusakli ve ark. (2021) ayrıca kırmızı çamur atığının epoksi kompozitin yangına dayanıklılık özelliklerini arttırdığını bildirmişlerdir. Literatür bilgilerinden, *LOI* değerine göre malzemelerin yanması şu şekilde değerlendirilebilir: (i) *LOI* değeri %21'in altında olan malzemeler havada kolayca yanar; (ii) 26'nın altında *LOI* değerleri sergileyen malzemeler yanıcı kabul edilir; (iii) *LOI* değeri 28'den büyük olan malzemeler kendiliğinden sönen olarak sınıflandırılabilir (Kocaman ve Ahmetli, 2020; Kocaman ve ark., 2021; Kusakli ve ark., 2021). Bu durumda, yanma testi sonuçları da dikkate alındığında, %2 NK ve hibrit kompozitler kütlice en az yaklaşık %25-30 KÇ içeriği ile kendiliğinden sönen malzemeler olarak kabul edilebilir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

- Bu çalışmada, iki farklı sertleştirici türü ve oranı incelenerek, kütlece %40 IPOX ile kürlenen reçinelerin yoğunluklarının, kütlece %30 KH 816 ile kürlenen reçinelerin yoğunluklarından daha yüksek olduğu bulunmuştur. EFN modifikasyonu için uygun oran kütlece %4 olarak seçilmiştir. EFN-%4 PS karışımının kürleşme derecesi EFN'den daha düşük bulunmuş ve bu, modifiye EFN sistemlerinde yoğunluk ile doğrusal ilişki olduğunu göstermiştir.
- EFN ve kütlece %4 PS atığından oluşan bir karışım (EFN-PS), matris olarak ilk kez kullanılmıştır. Hibrit kompozitler, NK veya TMAC ile modifiye edilmiş MNK ve KÇ kullanılarak oluşturulmuştur.
- TMAC ile modifikasyon sonrası NK parçacık boyutunda azalma gözlenmiştir.
- EFN-PS matrisine NK ve KÇ eklenmesinin XRD eğrilerinde önemli bir değişikliğe neden olmaması, kompozitlerin amorf yapıda olduğunu göstermiştir.
- NK kompozitlerinde en yüksek mekanik özellikler kütlece %2 kil için belirlenmiş ve hibrit kompozitlerde bu oran sabit tutulmuştur. Hibrit dolgu maddesinde KÇ için kütlece %30 en uygun oran olarak kabul edilmiştir.
- NK modifikasyonu, hibrit dolgu maddeleri arasındaki arayüzey etkileşimini olumlu yönde etkilemiş ve genel olarak modifiyeli nanokil (MNK)'li hibrit kompozitlerin çekme dayanımı ve Young modülü değerleri diğer hibrit kompozitlere göre daha yüksek belirlenmiştir.
- Hibrit kompozitlerin termal değerlerinin ise NK kompozitlerine göre biraz daha düşük olduğu görülmüştür. Tüm kompozitlerin tahmini *LOI* değerleri EFN-PS'den yüksek bulunmuştur. NK ve KÇ, matrisin alev dayanıklılık özelliğini artırmıştır.
- NK kompozitlerde su sorpsiyonu kil oranına bağlı olarak bir miktar azalırken, hibrit kompozitlerde KÇ oranı ile artmıştır. KÇ'nin dahil edilmesi ayrıca kompozitlerin ıslanmasını ve hidrofiliğini artırmıştır. NK'li hibrit kompozitler hidrofobik yüzeyler sergilerken, NK'nin modifikasyonu TA değerlerini biraz düşürmüştür.
- Hibrit kompozitlerle alkali ve tuzlu ortamlarda yüksek korozyon direnci elde edilmiştir. KÇ yapısındaki bazı metal oksitler ve hidroksitler asitle reaksiyona

girerek kompozitte derin çatlaklar, vadi benzeri derin çukurlar ve yüzey aşınmalarına yol açtığı için korozyon dayanımının asidik ortamda daha düşük olduğu belirlenmiştir. Aşındırıcı ortamlardaki kütle artışı yüzde değerleri bazik ve tuz çözeltileri için daha düşük, asit çözeltilisinde ise su sorpsiyon değerlerine göre daha yüksek olmuştur.

- Dinamik mekanik analiz, MNK ile oluşturulan hibrit kompozitin mekanik özelliklerinin, daha yüksek depolama ve kayıp modülünün yanı sıra iyileştirilmiş çapraz bağ yoğunluğunun sonuçlarına göre arttığını göstermiştir.
- Tüm kompozitlerin tahmini *LOI* değerleri EFN-PS'den yüksek bulunmuştur.
- NK ve KÇ, matrisin aleve dayanıklılık özelliğini artırmış, %2 NK ve kütlece en az yaklaşık %25-30 KÇ içeriği ile hibrit kompozitlerin kendiliğinden sönen malzemeler olarak kabul edilebilirliği görülmüştür.

## 5.2. Öneriler

Bu çalışma, hibrit kompozitlerde nanokil ve atık kırmızı çamurun birlikte kullanılabilirliğini göstermiş ve nanokil ile farklı doğal veya sanayi atıklarının hibrit dolgu olarak kullanılması için referans olacaktır. Çalışmada, nanokil sadece TMAC ile modifiye edilmiştir. Nanokil ve epoksi matrisin modifikasyonu için daha farklı kimyasallar denenerak bu konuda farklı sonuçlar ortaya konabilir. Ayrıca, hibrit dolguda atık malzeme kullanımı, çevre kirliliği probleminin çözülmesine de katkıda bulunacaktır.

## KAYNAKLAR

- Akgöl, S., Ulucan-Karnak, F., Kuru, C.I. and Kuşat, K., 2021, The usage of composite nanomaterials in biomedical engineering applications, *Biotechnology and Bioengineering*, 118, 2906-2922.
- Akinci, A., Akbulut, H. and Yilmaz, F., 2007, The effect of the red mud on polymer crystallization and the interaction between the polymer-filler, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46 (1), 31-36.
- Alamri, H. and Low, I. M., 2013, Effect of water absorption on the mechanical properties of nanoclay filled recycled cellulose fibre reinforced epoxy hybrid nanocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 44, 23-31.
- Alizada, A., 2021, Alkali ve çeşitli asitlerle modifiye ceviz kabuğu atığının fenolik epoksi reçinede dolgu olarak kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Alparslan, M., 2013, Polimer-kil kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yozgat.
- Alsagayar, Z. S., Rahmat, A. R., Arsad, A., Hidayah, S.N. and Mustapha, S.N.H., 2015, Tensile and flexural properties of montmorillonite nanoclay reinforced epoxy resin composites, *Advanced Materials Research*, 1112, 373-376.
- Amiri, R. S. N., Tirri, T. and Wilen, C. E., 2013, Flame retardant polyurethane nanocomposite: study of clay dispersion and its synergistic effect with dolomite, *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (4), 1678-1685.
- Andrady, A. L. and Neal, M. A., 2009, Applications and societal benefits of plastics, *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364 (1526), 1977-1984.
- Anonim 1. <https://cdn.bartın.edu.tr/metalurji/d7ee7cd9-f063-4669-8e1c-393503ed6ffb/finale-ek-kompozit-malzemeler-dersi-calisma-konulari-ve-calisma-sorulari.pdf> [Ziyaret tarihi: 19.10.2022]
- Anonim 2. Polystyrene (PS), 2021. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=798> [Ziyaret tarihi: 22.11.2022]
- Atalay Kalsen, T. S., Karadağ, H. B., Eker, Y. R. and Kerti, I., 2019, Chemical composition simplification of the seydişehir (Konya, Turkey) alumina plant waste, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 5 (4), 482-496.
- Auad, M. L., Zhao, L., Shen, H., Nutt, S. R. and Sorathia, U., 2007, Flammability properties and mechanical performance of epoxy modified phenolic foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (3), 1399-1407.

- Babu, P. J., Alla, R. K., Alluri, V. R., Datla, S. R. and Konakanchi, A., 2015, Dental ceramics: Part I—An overview of composition, structure and properties, *American Journal of Materials Engineering and Technology*, 3 (1), 13-18.
- Balcıoğlu, H. E., Önder Yeşil, Ö. ve Aktaş, M., 2012, *1. Ulusal Geri Kazanım Kongre ve Sergisi*, Uşak Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, 02- 04 Mayıs, 40-47.
- Barakan, S. and Aghazadeh, V., 2019, Separation and characterisation of montmorillonite from a low-grade natural bentonite: using a non-destructive method, *Micro & Nano Letters*, 14 (6), 688-693.
- Biswas, S. and Satapathy, A., 2010, A comparative study on erosion characteristics of red mud filled bamboo–epoxy and glass–epoxy composites, *Materials & Design*, 31 (4), 1752-1767.
- Bozkurt, E., Kaya, E. and Tanoğlu, M., 2007, Mechanical and thermal behavior of non-crimp glass fiber reinforced layered clay/epoxy nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 67 (15-16), 3394-3403.
- Brown, P.S. and Bhushan, B., 2017, Mechanically durable liquidimpregnated honeycomb surfaces, *Scientific Reports*, 7, e6083.
- Callister Jr, W. D. and Rethwisch, D. G., 2020, Materials science and engineering, *John Wiley & Sons*, USA.
- Chee, S. S., Jawaid, M., Sultan, M., Alothman, O. Y. and Abdullah, L. C., 2020, Effects of nanoclay on physical and dimensional stability of bamboo/kenaf/nanoclay reinforced epoxy hybrid nanocomposites, *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (3), 5871-5880.
- Chen, P., Xie, F., Tang, F. and McNally, T., 2021, Influence of plasticiser type and nanoclay on the properties of chitosan-based materials, *European Polymer Journal*, 144, e110225.
- Danková, Z., Mockovčiaková, A. and Dolinská, S., 2014, Influence of ultrasound irradiation on cadmium cations adsorption by montmorillonite, *Desalination and Water Treatment*, 52 (28-30), 5462-5469.
- Das, G. and Karak, N., 2009, Vegetable oil-based flame retardant epoxy/clay nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 94 (11), 1948-1954.
- Demir, İ., Başpınar, S.M. ve Kahraman, E., 2014, Kırmızı çamur katkılı tuğla üretiminin araştırılması, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14 (3), OZ5785, 537-540.
- Dewan, M. W., Hossain, M. K., Hosur, M. and Jeelani, S., 2013, Thermomechanical properties of alkali treated jute-polyester/nanoclay biocomposites fabricated by VARTM process, *Journal of Applied Polymer Science*, 128 (6), 4110-4123.

- Erkliž, A., Alsaadi, M. and Bulut, M., 2016, A comparative study on industrial waste fillers affecting mechanical properties of polymer-matrix composites, *Materials Research Express*, 3 (10), e105302.
- Florencio, D., Vasquez, M. R., de Luna, M. D. G. and Paoprasert, P., 2018, Flammability of polystyrene with multiple flame retardants: preparation, characterization, and response surface methodology optimization, *Thai Journal of Science and Technology*, 7 (4), 319-332.
- Giurgiutiu, V., 2016, Structural health monitoring of aerospace composites, *Academic Press*, Elsevier, UK.
- Goh, K.L., Thomas, S., De Silva, R. T. and Aswathi, M., 2019, Interfaces in particle and fibre reinforced composites: Current perspectives on polymer, ceramic, metal and extracellular matrices, *Woodhead Publishing*, Elsevier, Cambridge.
- Gök, A., Omastova, M. and Prokeš, J., 2007, Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: electrical properties and thermal stability, *European Polymer Journal*, 43 (6), 2471-2480.
- Guo, F., Aryana, S., Han, Y. and Jiao, Y., 2018, A review of the synthesis and applications of polymer–nanoclay composites, *Applied Sciences*, 8 (9), e1696.
- Gurbanov, N., Sidorov, R. and Ismailova, K., 2021, Composite materials, general properties and usage areas, *Sciences of Europe*, 78, 25-27.
- Gürsoy, M. and Karaman, M., 2016, Hydrophobic coating of expanded perlite particles by plasma polymerization, *Chemical Engineering Journal*, 284, 343-350.
- Hachani, S., Meghezzi, A., M, S. and Nadia, N., 2016, Influence of talc incorporation on the thermal properties of polystyrene composites, *International Journal of Chemical Sciences*, 14, 1236-1242.
- Hachani, S. E., Necira, Z., Nebbache, N., Meghezzi, A. and Ozkoc, G., 2018, Effects of magnesia incorporation on properties of polystyrene/magnesia composites, *Acta Chimica Slovenica*, 65 (3), 646-651.
- He, J., Jie, Y., Zhang, J., Yu, Y. and Zhang, G., 2013, Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites, *Cement and Concrete Composites*, 37, 108-118.
- Ho, G. W. and Matinlinna, J. P., 2011, Insights on ceramics as dental materials. Part I: ceramic material types in dentistry, *Silicon*, 3 (3), 109-115.
- Hopewell, J., Dvorak, R. and Kosior, E., 2009, Plastics recycling: challenges and opportunities, *Philosophical Transactions of The Royal Society B: Biological Sciences*, 364 (1526), 2115-2126.
- Hosler, D., Burkett, S. L. and Tarkanian, M. J., 1999, Prehistoric polymers: rubber processing in ancient mesoamerica, *Science*, 284 (5422), 1988-1991.



- Hossen, M. F., Hamdan, S., Rahman, M. R., Rahman, M. M., Liew, F. K. and Lai, J. C., 2015, Effect of fiber treatment and nanoclay on the tensile properties of jute fiber reinforced polyethylene/clay nanocomposites, *Fibers and Polymers*, 16, 479-485.
- Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M. and Elharfi, A., 2021, Polymer composite materials: A comprehensive review, *Composite Structures*, 262, e113640.
- Jawaid, M., Khalil, H. A., Hassan, A., Dungani, R. and Hadiyane, A., 2013, Effect of jute fibre loading on tensile and dynamic mechanical properties of oil palm epoxy composites, *Composites Part B: Engineering*, 45 (1), 619-624.
- Jindal, B. and Sharma, S., 2021, Geopolymer composites modified with nanomaterials, in: Composite materials. Manufacturing, properties and applications (Eds: Low, I.M., Dong, Y.), *Elsevier*, p. 25-51.
- Kandola, B. and Kandare, E., 2008, Composites having improved fire resistance, in: Advances in fire retardant materials (Eds: Horrocks, A.R., Price, D.), *Woodhead Publishing*, p. 398-442.
- Kang, S.-P. and Kwon, S.-J., 2017, Effects of red mud and alkali-activated slag cement on efflorescence in cement mortar, *Construction and Building Materials*, 133, 459-467.
- Karippal, J. J., Narasimha Murthy, H., Rai, K., Sreejith, M. and Krishna, M., 2011, Study of mechanical properties of epoxy/glass/nanoclay hybrid composites, *Journal of Composite Materials*, 45 (18), 1893-1899.
- Kasalkova, N. S., Slepicka, P., Kolska, Z. and Svorcik, V., 2015, Wettability and other surface properties of modified polymers, in: Wetting and wettability (Ed: Aliofkhazraei, M.), *IntechOpen*, London.
- Kausar, A., 2020, Flame retardant potential of clay nanoparticles, In: Clay nanoparticles (Eds: Cavallaro, G., Fakhrullin, R., Pasbakhsh, P.), *Elsevier*, p. 169-184.
- Kimbell, G. and Azad, M. A., 2021, 3D printing: Bioinspired materials for drug delivery, in Bioinspired and biomimetic materials for drug delivery (Ed: M. Nurunnabi), *Woodhead Publishing*, Elsevier, p. 295-318.
- Kocaman, S., Karaman, M., Gursoy, M. and Ahmetli, G., 2017, Chemical and plasma surface modification of lignocellulose coconut waste for the preparation of advanced biobased composite materials, *Carbohydrate Polymers*, 159, 48-57.
- Kocaman, S. and Ahmetli, G., 2020, Effects of various methods of chemical modification of lignocellulose hazelnut shell waste on a newly synthesized bio-based epoxy composite, *Journal of Polymers and The Environment*, 28 (4), 1190-1203.

- Kocaman, S., Gursoy, M., Karaman, M. and Ahmetli, G., 2020, Synthesis and plasma surface functionalization of carbon nanotubes for using in advanced epoxy-based nanocomposites, *Surface and Coatings Technology*, 399, e126144.
- Kocaman, S., Soydal, U. and Ahmetli, G., 2021, Influence of cotton waste and flame-retardant additives on the mechanical, thermal, and flammability properties of phenolic novolac epoxy composites, *Cellulose*, 28 (12), 7765-7780.
- Koralege, R. and Jayasuriya, C., 2015, Synthesis and characterization of polystyrene-clay composites, *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences*, 6 (4), 248-252.
- Kumar, R., Sharma, A., Pandey, A., Chaudhary, A., Dwivedi, N., Shafeeq M, M., Mondal, D. and Srivastava, A., 2020, Lightweight carbon-red mud hybrid foam toward fire-resistant and efficient shield against electromagnetic interference, *Scientific Reports*, 10 (1), 1-12.
- Kusakli, S., Kocaman, S., Ceyhan, A. A. and Ahmetli, G., 2021, Improving the flame retardancy and mechanical properties of epoxy composites using flame retardants with red mud waste, *Journal of Applied Polymer Science*, 138 (13), e50106.
- Kushwaha, P. K. and Kumar, R., 2011, Reinforcing effect of nanoclay in bamboo-reinforced thermosetting resin composites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50 (2), 127-135.
- Lee, C., Pang, M. M., Koay, S. C., Choo, H. L. and Tshai, K. Y., 2020, Talc filled polylactic-acid biobased polymer composites: tensile, thermal and morphological properties, *SN Applied Sciences*, 2, e354.
- Li, B., Zhang, X., Gao, J., Song, Z., Qi, G., Liu, Y. and Qiao, J., 2010, Epoxy based nanocomposites with fully exfoliated unmodified clay: mechanical and thermal properties, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 (9), 5864-5868.
- Liu, J., Li, X. and Zhou, C., 2018, Mechanical and thermal properties of modified red mud-reinforced phenolic foams, *Polymer International*, 67 (5), 528-534.
- Liu, S., Wang, C., Hu, Q., Huo, S., Zhang, Q. and Liu, Z., 2020, Intumescent fire retardant coating with recycled powder from industrial effluent optimized using response surface methodology, *Progress in Organic Coatings*, 140, e105494.
- Liu, T., Tjiu, W. C., Tong, Y., He, C., Goh, S. S. and Chung, T. S., 2004, Morphology and fracture behavior of intercalated epoxy/clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 94 (3), 1236-1244.
- Yao, H. and You, Z., 2016, Nanoclay modified asphalt, Chapter 9, in: Innovative developments of advanced multifunctional nanocomposites in civil and structural engineering (Eds: Loh, K.J., Nagarajaiah, S.), *Woodhead Publishing, Elsevier*, p. 183-214.

- Lorwanishpaisarn, N., Kasemsiri, P., Srikhao, N., Jetsrisuparb, K., Knijnenburg, J. T., Hiziroglu, S., Pongsa, U. and Chindaprasirt, P., 2019, Fabrication of durable superhydrophobic epoxy/cashew nut shell liquid based coating containing flower-like zinc oxide for continuous oil/water separation, *Surface and Coatings Technology*, 366, 106-113.
- Majdzadeh-Ardakani, K., Lofgren, E. A. and Jabarin, S. A., 2014, The effect of particle size distribution on the dispersion of nanoclays in poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33 (4), 358-368.
- Man, Z., Stanford, J. and Dutta, B. K., 2009, Reaction kinetics of epoxy resin modified with reactive and nonreactive thermoplastic copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 112 (4), 2391-2400.
- Martins, M. S., Schartel, B., Magalhães, F. D. and Pereira, C., 2017, The effect of traditional flame retardants, nanoclays and carbon nanotubes in the fire performance of epoxy resin composites, *Fire and Materials*, 41 (2), 111-130.
- Mazlan, N., Chai Hua, T., Sultan, M. T. H. and Abdan, K., 2021, Thermogravimetric and dynamic mechanical analysis of woven glass/kenaf/epoxy hybrid nanocomposite filled with clay, *Advances in Materials and Processing Technologies*, 7 (1), 166-179.
- Mellor, B.G., 2006, Surface coatings for protection against wear, *CRC Press*, Boca Raton, USA.
- Mimura, K., Ito, H. and Fujioka, H., 2001, Toughening of epoxy resin modified with in situ polymerized thermoplastic polymers, *Polymer*, 42 (22), 9223-9233.
- Mishra, A., Shukla, M., Shukla, M. K., Srivastava, D. and Nagpal, A. K., 2022, Thermal and mechanical characterization of alumina modified multifunctional novolac epoxy nanocomposites, *Polymers and Polymer Composites*, 30, In Press. doi:[10.1177/09673911221081827](https://doi.org/10.1177/09673911221081827)
- Miyagawa, H. and Drzal, L. T., 2004, The effect of chemical modification on the fracture toughness of montmorillonite clay/epoxy nanocomposites, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 18 (13), 1571-1588.
- Muralishwara, K., Kini, U. A. and Sharma, S., 2021, Surface properties of epoxy clay nanocomposite coating, *Materials Today: Proceedings*, 38, 2725-2731.
- Mustata, F. R., Tudorachi, N. and Bicu, I., 2013, Biobased epoxy matrix from diglycidyl ether of bisphenol A and epoxidized corn oil, cross-linked with Diels–Alder adduct of levopimaric acid with acrylic acid, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (48), 17099-17110.

- Mwasha, A. and Ramdhanie, D., 2018, Innovative technologies of waste recycling with production of high performance panels, in: Proceedings of the International Conference on Industrial Engineering and Operations Management Pretoria/Johannesburg, *IEOM Society International*, October 29–November 1, South Africa.
- Nakas, G. I. and Kaynak, C., 2009, Use of different alkylammonium salts in clay surface modification for epoxy-based nanocomposites, *Polymer Composites*, 30 (3), 357-363.
- Nguyen, T. A., Pham, T. M. H., Dang, T. H., Do, T. H. and Nguyen, Q. T., 2020, Study on mechanical properties and fire resistance of epoxy nanocomposite reinforced with environmentally friendly additive: nanoclay I. 30E, *Journal of Chemistry*, 2020, Article ID 3460645, 1-13.
- Olopade, B. K., Nwinyi, O. C., Adekoya, J. A., Lawal, I. A., Abiodun, O. A., Oranusi, S. U. and Njobeh, P. B., 2020, Thermogravimetric analysis of modified montmorillonite clay for mycotoxin decontamination in cereal grains, *The Scientific World Journal*, 2020, Article ID 6943514, 1-5.
- Ozaytekin, I., Turedi, H. E. and Ahmetli, G., 2016, Preparation of epoxy composites with CTAB-modified BN and MWCNTs, *Polymer Composites*, 37 (12), 3423-3432.
- Ozmen, H. B. and Balcioglu, H. E., 2020, Fracture mechanics applications, *IntechOpen*, London.
- Özmeral, N., Kocaman, S., Soydal, U. and Ahmetli, G., 2023, Polystyrene waste-modified epoxy/nanoclay and hybrid composite coatings, *Journal of Applied Polymer Science*, 140 (8), e53504.
- Pakkala, T. A. and Lahdensivu, J., 2014, Long-term water absorption tests for frost insulation materials taking into account frost attack, *Case Studies in Construction Materials*, 1, 40-45.
- Panwar, V. and Pal, K., 2017, Chapter 12, Dynamic mechanical analysis of clay-polymer nanocomposites, In: Clay-polymer nanocomposites (Eds: Jlassi, K., Chehimi, M. M., Thomas, S.), *Elsevier*, Oxford, England, 2017.
- Park, S. J. and Jun, B. R., 2005, Improvement of red mud polymer-matrix nanocomposites by red mud surface treatment, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284 (1), 204-209.
- Patel, M., Padhi, B., Vidyasagar, P. and Pattnaik, A., 1992, Extraction of titanium-dioxide and production of building bricks from red mud, *Research and Industry*, 37 (3), 154-157.
- Pavón, E. and Alba, M. D., 2021, Swelling layered minerals applications: A solid state NMR overview, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 124-125, 99-128.

- Prabu, V. A., Manikandan, V., Uthayakumar, M. and Kalirasu, S., 2012, Investigations on the mechanical properties of red mud filled sisal and banana fiber reinforced polyester composites, *Materials Physics and Mechanics*, 15 (2), 173-179.
- Rajaei, M., Kim, N., Bickerton, S. and Bhattacharyya, D., 2019, A comparative study on effects of natural and synthesised nano-clays on the fire and mechanical properties of epoxy composites, *Composites Part B: Engineering*, 165, 65-74.
- Reddy, C. R., Sardashti, A. P. and Simon, L. C., 2010, Preparation and characterization of polypropylene-wheat straw-clay composites, *Composites Science and Technology*, 70 (12), 1674-1680.
- Relosi, N., Neuwald, O. A., Zattera, A. J., Piazza, D., Kunst, S. R. and Birriel, E. J., 2018, Effect of addition of clay minerals on the properties of epoxy/polyester powder coatings, *Polímeros*, 28, 355-367.
- Rezaei-DashtArzhandi, M., Ismail, A., Bakeri, G., Hashemifard, S. and Matsuura, T., 2015, Effect of hydrophobic montmorillonite (MMT) on PVDF and PEI hollow fiber membranes in gas-liquid contacting process: a comparative study, *RSC Advances*, 5 (126), 103811-103821.
- Romanzini, D., Cuttica, F., Frache, A., Zattera, A. J. and Amico, S. C., 2017, Thermal and fire retardancy studies of clay-modified unsaturated polyester/glass fiber composites, *Polymer Composites*, 38 (12), 2743-2752.
- Rösler, J., Harders, H. and Bäker, M., 2007, Mechanical behaviour of engineering materials: metals, ceramics, polymers, and composites, *Springer*, Heidelberg.
- Rull, N., Ollier, R., Francucci, G., Rodriguez, E. S. and Alvarez, V. A., 2015, Effect of the addition of nanoclays on the water absorption and mechanical properties of glass fiber/up resin composites, *Journal of Composite Materials*, 49 (13), 1629-1637.
- Saba, N., Paridah, M., Abdan, K. and Ibrahim, N. A., 2016, Dynamic mechanical properties of oil palm nano filler/kenaf/epoxy hybrid nanocomposites, *Construction and Building Materials*, 124, 133-138.
- Sachs-Barrable, K., Darlington, J. W. and Wasan, K. M., 2014, The effect of two novel cholesterol-lowering agents, disodium ascorbyl phytostanol phosphate (DAPP) and nanostructured aluminosilicate (NSAS) on the expression and activity of P-glycoprotein within Caco-2 cells, *Lipids in Health and Disease*, 13 (1), 1-10.
- Sarkar, B., Xi, Y., Megharaj, M., Krishnamurti, G. S., Bowman, M., Rose, H. and Naidu, R., 2012, Bioreactive organoclay: a new technology for environmental remediation, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42 (5), 435-488.
- Sedaghat, S., 2013, Synthesis of clay-CNTs nanocomposite, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3 (1), 1-4.

- Shah, K. J., Mishra, M. K., Shukla, A. D., Imae, T. and Shah, D. O., 2013, Controlling wettability and hydrophobicity of organoclays modified with quaternary ammonium surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, 407, 493-499.
- Shamsuyeva, M. and Endres, H.-J., 2021, Plastics in the context of the circular economy and sustainable plastics recycling: Comprehensive review on research development, standardization and market, *Composites Part C: Open Access*, 6, e100168.
- Shettar, M., Kowshik, C. S., Manjunath, M. and Hiremath, P., 2020, Experimental investigation on mechanical and wear properties of nanoclay–epoxy composites, *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (4), 9108-9116.
- Shettar, M., Kowshik, S., Hiremath, P. and Sharma, S., 2022, Water sorption-desorption-resorption effects on mechanical properties of epoxy-nanoclay nanocomposites, *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, 19 (1), 9478-9486.
- Singh, B. and Gupta, M., 1995, Surface treatment of red mud and its influence on the properties of particulate-filled polyester composites, *Bulletin of Materials Science*, 18 (5), 603-621.
- Singh, S., Aswath, M. and Ranganath, R., 2020, Performance assessment of bricks and prisms: Red mud based geopolymer composite, *Journal of Building Engineering*, 32, e101462.
- Sirman, N., Eriş, N. ve Ünlü, H., 1998, Sanayide atık yönetimi: Atıkların azaltılması, geri kazanımı ve bertarafı, Seminer Notları, *Rem Ofset Matbaacılık San. ve Tic. Ltd. Şti.*, İstanbul.
- Sogancioglu, M., Yel, E. and Ahmetli, G., 2020, Behaviour of waste polypropylene pyrolysis char-based epoxy composite materials, *Environmental Science and Pollution Research*, 27 (4), 3871-3884.
- Souza, P. R., Nunes, C. S., Freitas, A. R., Belinato, J. R., Pilau, E. J., Fajardo, A. R., da Silva Filho, E. A., Schreiner, W. H. and Muniz, E. C., 2020, Sub- and supercritical D-limonene technology as a green process to recover glass fibres from glass fibre-reinforced polyester composites, *Journal of Cleaner Production*, 254, e119984.
- Sukanto, H., Raharjo, W. W., Ariawan, D., Triyono, J. and Kaavesina, M., 2021, Epoxy resins thermosetting for mechanical engineering, *Open Engineering*, 11 (1), 797-814.
- Türkben, M., 2019, Lastik ve EPDM kauçuğu atıklarının kompozit malzemede kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, *Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Konya.

- Uddin, F., 2013, Studies in finishing effects of clay mineral in polymers and synthetic fibers, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, Article ID 243515.
- Udhayasankar, R. and Balakrishnan, K., 2015, A review on coconut shell reinforced composites, *International Journal of ChemTech Research*, 8(11), 624-637.
- Van Krevelen, D.W. and Te Nijenhuis, K., 2009, Properties of polymers, *Elsevier Science*, Amsterdam, Netherlands.
- Vargün, E., Küçükuysal, C., Evren, Ö., Gülcan, M., Ataytür, Ö. and Güngör, C., 2017, The effects of type and amount of quaternary salts on modification of Canakkale bentonite, *Mugla Journal of Science and Technology*, 3 (2), 178-183.
- Velde, B., 1992, Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance, *Springer*, Dordrecht.
- Vigneshwaran, S., Uthayakumar, M. and Arumugaprabu, V., 2020, Potential use of industrial waste-red mud in developing hybrid composites: A waste management approach, *Journal of Cleaner Production*, 276, e124278.
- Wang, L., Wang, C., Liu, P., Jing, Z., Ge, X. and Jiang, Y., 2018, The flame resistance properties of expandable polystyrene foams coated with a cheap and effective barrier layer, *Construction and Building Materials*, 176, 403-414.
- Wildan, M. and Mohd Ishak, Z., 2013, Preparation and properties of clay-reinforced epoxy nanocomposites, *International Journal of Polymer Science*, 2013, Article ID 690675.
- World Centric, 2019, Impacts and risks of polystyrene, *World Centric Journal*, <https://www.worldcentric.com/journal/impacts-and-risks-of-styrofoam>
- Yadav, S. M. and Yusoh, K. B., 2016, Modification of pristine nanoclay and its application in wood-plastic composite, *e-Polymers*, 16 (6), 447-461.
- Yalçın, R., 2020, Fındık, fıstık ve kayısı çekirdiği kabuğu tozları ile küllerinin karakterizasyonu ve kompozit özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Batman.
- Yanardag, D., Ahmetli, G., Karaman, M. and Kocaman, S., 2022, PECVD application to obtain polymer coated graphene nanoplatelets and development of new epoxy nanocomposites, *Express Polymer Letters*, 16 (1), 2-20.
- Yang, Z., Wang, W., Tai, X. and Wang, G., 2019, Preparation of modified montmorillonite with different quaternary ammonium salts and application in pickering emulsion, *New Journal of Chemistry*, 43 (29), 11543-11548.
- Yu, Y., Wang, M., Foix, D. and Li, S., 2008, Rheological study of epoxy systems blended with poly (ether sulfone) of different molecular weights, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (23), 9361-9369.



- Zabihi, O., Ahmadi, M., Khayyam, H. and Naebe, M., 2016, Fish DNA-modified clays: Towards highly flame retardant polymer nanocomposite with improved interfacial and mechanical performance, *Scientific Reports*, 6 (1), 1-17.
- Zare, Y., 2016, Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 84, 158-164.
- Zegardło, B. and Kobylński, K., 2021, Analysis of the possibility of using extruded polystyrene (XPS) wastes to make lightweight cement composites, *Journal of Ecological Engineering*, 22 (7), 123-131.
- Zhan, Y., Zhang, J., Wan, X., Long, Z., He, S. and He, Y., 2018, Epoxy composites coating with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> decorated graphene oxide: Modified bio-inspired surface chemistry, synergistic effect and improved anti-corrosion performance, *Applied Surface Science*, 436, 756-767.
- Zhang, C., Shuai, B., Zhang, X., Hu, X., Zhang, H., Jia, Y., Yang, Z. and Guan, X., 2018, Polyurethane/red mud composites with flexibility, stretchability, and flame retardancy for grouting, *Polymers*, 10 (8), e906.
- Zhang, H., Ren, T., Ji, Y., Han, L., Wu, Y., Song, H., Bai, L. and Ba, X., 2015, Selective modification of halloysite nanotubes with 1-pyrenylboronic acid: a novel fluorescence probe with highly selective and sensitive response to hyperoxide, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (42), 23805-23811.
- Zhang, Q., Li, D., Lai, D., You, Y. and Ou, B., 2016, Preparation, microstructure, mechanical, and thermal properties of in situ polymerized polyimide/organically modified sericite mica composites, *Polymer Composites*, 37 (7), 2243-2251.
- Zhou, Y., Pervin, F., Biswas, M. A., Rangari, V. K. and Jeelani, S., 2006, Fabrication and characterization of montmorillonite clay-filled SC-15 epoxy, *Materials Letters*, 60 (7), 869-873.