T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANILMAK ÜZERE ÇİNKO BORAT KATKILI PLASTİK AKSAMLARIN TERMAL, FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

AYLİN ÇAKIRSOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. NİL ACARALI

İSTANBUL, 2017

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANILMAK ÜZERE ÇİNKO BORAT KATKILI PLASTİK AKSAMLARIN TERMAL, FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Aylin ÇAKIRSOY tarafından hazırlanan tez çalışması 11.05.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Nil ACARALI

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Nil ACARALI

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Jale GÜLEN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ

İstanbul Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Otomotiv sektöründe plastik kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Plastik malzeme kullanımı ekonomik, çevresel, güvenilirlik ve estetiklik gibi birçok açıdan avantajlıdır. Fakat plastiklerin en önemli sorunlarından biri yanmadır. Plastiklerde yanmayı yavaşlatabilmek amacıyla kullanılan, birçok yönüyle en uygun alev geciktirici çinko borattır. Çinko boratın plastiklerin yapısına eklenmesiyle birlikte alevlenme sorunu azalacak ve otomotiv sektöründe plastikler daha güvenli bir şekilde kullanılabilecektir.

Bu çalışmada, polimer malzemelere çinko borat ve talk eklenip fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri geliştirilerek otomotiv endüstrisinde kullanılması hedeflenmiştir. Çalışmamda hem bilgisiyle beni aydınlatan hem de pozitif yaklaşımıyla her anlamda beni destekleyen çok değerli hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Nil ACARALI'ya, çalışmalarımızda bize destek olan Uzman Hediye İrem ÖZGÜNDÜZ'e, yapılan analizlerde yardımlarından dolayı Arş. Gör. Zekeriya Yaşar CÖMERT'e, her zaman beni destekleyen arkadaşlarıma ve aileme teşekkür ederim.

Mayıs, 2017

Aylin ÇAKIRSOY

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vi

KISALTMA LİSTESİ vii

ŞEKİL LİSTESİ ix

ÇİZELGE LİSTESİ xi

ÖZET xii

ABSTRACT xiii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 2

BÖLÜM 2

BOR 3

2.1 Bor Mineralleri 5
2.1.1 Tinkal (Boraks) 5
2.1.2 Kernit (Razorit) 6
2.1.3 Kolemanit 6
2.1.4 Pandermit 6
2.1.5 Üleksit 6
2.1.6 Probertit 6
2.1.7 Hidroborasit 7
2.2 Bor Rezervleri 7
2.3 Bor Kullanım Alanları 8

BÖLÜM 3

BORATLAR 10

3.1 Metal Boratlar 10
3.2 Boratların Kullanım Alanları 11

BÖLÜM 4

ÇİNKO BORATLAR 12

4.1 Çinko Borat Uygulamaları 14
4.2 Çinko Borat Üretimi 16
4.2.1 Mikro Boyutta Çinko Borat Üretimi 17
4.2.2 Nano Boyutta Çinko Borat Üretimi 19

BÖLÜM 5

OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANILAN PLASTİK AKSAMLAR 22

BÖLÜM 6

KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR 26

BÖLÜM 7

DENEYSEL TASARIM 34

7.1 Taguchi Metodu 35

BÖLÜM 8

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 37

8.1 Kullanılan Materyal ve Ekipmanlar 37
8.2 Çinko Borat Polimer Kompozitlerinin Hazırlanışı 38
8.3 Karakterizasyon 42

BÖLÜM 9

SONUÇLAR VE TARTIŞMA 46

9.1 Taguchi Metod Sonuçları 46
9.2 Termal Analiz Sonuçları 48
9.3 Fiziksel Analiz Sonuçları 55
9.4 Kimyasal Analiz Sonuçları 59

BÖLÜM 10

SONUÇ VE ÖNERİLER 62

KAYNAKLAR 64

ÖZGEÇMİŞ 69

SİMGE LİSTESİ

atm	Atmosfer
C	Karbon
cm	Santimetre
cp	Centipoise
g	Gram
GPa	Gigapaskal
H	Hidrojen
J	Joule
K	Kelvin
kJ	Kilojoule
kPa	Kilopascal
L	Ortogonal dizi
m	Metre
M	Molar
ml	Mililitre
mm	Milimetre
MN	Meganewton
MPa	Megapaskal
N	Gürültü
nm	Nanometre
O	Oksijen
^{o}C	Santigrad derece
P	Fosfor
Pa	Pascal
ppm	Milyonda bir
rpm	Dakikadaki devir sayısı
S	Sinyal
S/N	Gürültü oranı
W	Watt
w/w	Ağırlık/ağırlık
B	Bor
µm	Mikrometre
µS	Mikrosiemens

KISALTMA LİSTESİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
ABS/MAT	Fiberglass ile güçlendirilmiş ABS
APP	Amonyum Polifosfat
ATH	Alüminyum Trihidroksit
ATR	Zayıflatılmış Toplam Yansıtma
CCT	Koni Kalorimetre Testi
CONE	Koni Kalorimetresi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EAİ	Ergiyik Akış İndeksi
EDS	Enerji Dağılımlı Spekrometri
EP	Epoksi
EPDM	Etilen Propilen Dien Monomeri
FESEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HRR	Isı Salınım Oranı
IR	Kızılötesi Işınım
LOI	Limit Oksijen İndeksi
M.S.	Milattan Sonra
MLC	Kütle Kaybı Konik Kalorimetre
MLC	Kütle Kaybı Konik Kalorimetresi
OIT	Oksidasyon İndüksiyon Süresi
PA	Poliamid
PC	Polikarbonat
PE	Polietilen
PEG	Polietilen Glikol
PET	Polietilen Tereftalat
PP	Polipropilen
PRO	Polipropilenoksit
PS	Polistiren
PSMA	Poli(Stiren-ko-maleik) Anhidrit
PU	Poliüretan
PVC	Polivinil Klorür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

TCPP	Tris (1-kloro-2-propil) fosfat
TEM	İletim Elektron Mikroskobu
TG/DTA	Termogravimetri/Diferansiyel Taramalı Analiz
UL-94	Dikey Alevlenme Testi
WF	Ahşap Unu
XRD	X Işını Kırınımı
ZB	Çinko Borat

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Elementel bor 4
Şekil 2. 2 Dünyada bor ürünlerinin kullanım alanları 8
Şekil 4. 1 Çinko borat üretim şeması 16
Şekil 8. 1 Çözünmüş polimer 38
Şekil 8. 2 Çinko borat ve talk 38
Şekil 8. 3 Manyetik karıştırıcı 39
Şekil 8. 4 Çinko borat, talk, polimer karışımı 39
Şekil 8. 5 Etüv 39
Şekil 8. 6 PS Taguchi deney setleri 41
Şekil 8. 7 PVC Taguchi deney setleri 42
Şekil 8. 8 Viskozimetre 43
Şekil 8. 9 FT-IR 43
Şekil 8. 10 TG/DTA 44
Şekil 8. 11 SEM 45
Şekil 8. 12 Basma- çekme test cihazı 45
Şekil 9. 1 Ortalamalar için ana etki değerleri (PVC) 46
Şekil 9. 2 S/N oranı için ana etki değerleri (PVC) 47
Şekil 9. 3 Ortalamalar için ana etki değerleri (PS) 47
Şekil 9. 4 S/N oranı için ana etki değerleri (PS) 47
Şekil 9. 5 Talk için TG/DTA analizi 48
Şekil 9. 6 Çinko borat için TG/DTA analizi 49
Şekil 9. 7 PS için TG/DTA analizi 49
Şekil 9. 8 Hazırlanan PS kompoziti için TG/DTA analizi 50
Şekil 9. 9 PVC için TG/DTA analizi 51
Şekil 9. 10 Hazırlanan PVC kompoziti için TG/DTA analizi 51
Şekil 9. 11 Çinko borat için OIT analizi 52
Şekil 9. 12 PS için OIT analizi 53
Şekil 9. 13 Hazırlanan PS kompoziti için OIT analizi 53
Şekil 9. 14 PVC için OIT analizi 54
Şekil 9. 15 Hazırlanan PVC kompoziti için OIT analizi 54
Şekil 9. 16 Talk için SEM analizi 56
Şekil 9. 17 Çinko borat için SEM analizi 57
Şekil 9. 18 PS için SEM analizi 57
Şekil 9. 19 Hazırlanan PS kompoziti için SEM analizi 58
Şekil 9. 20 PVC için SEM analizi 58

Şekil 9. 21 Hazırlanan PVC kompoziti için SEM analizi 59
Şekil 9. 22 Hammaddelerin FT-IR analizleri 60
Şekil 9. 23 Hazırlanan PVC kompoziti için FT-IR analizi 61
Şekil 9. 24 Hazırlanan PS kompoziti için FT-IR analizi 61

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Bor elementinin fiziksel özellikleri 4
Çizelge 2. 2 Ticari değere sahip bazı bor mineralleri..... 5
Çizelge 2. 3 Dünya bor rezervleri 7
Çizelge 2. 4 Türkiye bor mineral rezervleri..... 8
Çizelge 2. 5 Bazı önemli bor ürünlerinin kullanım alanları..... 9
Çizelge 4. 1 Çinko boratın başlıca fiziksel özellikleri..... 12
Çizelge 5. 1 Otomotiv alanında kullanılan plastikler 24
Çizelge 8. 1 Taguchi optimizasyon metodu..... 40
Çizelge 9. 1 Parametreler ve deneylerin optimizasyon parametre seviyeleri 46
Çizelge 9. 2 Hazırlanan kompozit malzemelerin viskozite değerleri..... 55
Çizelge 9. 3 Hazırlanan PVC kompozitlerinin basma dayanımı değerleri..... 55
Çizelge 9. 4 Hazırlanan PS kompozitlerinin basma dayanımı değerleri 56

OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANILMAK ÜZERE ÇİNKO BORAT KATKILI PLASTİK AKSAMLARIN TERMAL, FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Aylin ÇAKIRSOY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nil ACARALI

Yapılan çalışmada, polimer malzemelere çinko borat ve talk ilave edilerek, elde edilen malzemenin fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Polistiren, polivinil klorür çözücü madde içinde çözünerek kompozit malzeme oluşabilmesi için uygun hale getirilmiştir. Çözünmüş polimerlerin içine farklı oranlarda çinko borat ve talk ilave edilmiştir. Karışımlar ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda farklı sıcaklık ve hızlarda karıştırıldıktan sonra çözücüyü buharlaştırmak amacıyla etüvde bekletilmiştir. Denemeler için Taguchi deneysel tasarım metodu kullanılmıştır. Denemeler, 4 seviye 4 parametre (çinko borat yüzdesi, talk yüzdesi, karıştırma süresi, sıcaklık) seçilerek L-16 ortogonal diziye göre hazırlanmıştır. 2 farklı polimer için toplam 32 deney yapılmıştır. Çinko borat % 5-20 (w/w), talk % 5-20 (w/w), karıştırma süresi 5-20 dakika ve sıcaklık 50-80^{o}C aralıklarında incelenmiştir. Hazırlanan polimerlere darbe dayanımı testi uygulanmıştır. Elde edilen değerlere göre 2 set için en uygun polimerler belirlenmiştir. Belirlenen polimerler, FT-IR, SEM, TG/DTA ve OIT analizleri ile karakterize edilmiştir. Sonuç olarak, çinko borat katkılı plastik malzemelerin termal, fiziksel, kimyasal özelliklerinin geliştirildiği ve hazırlanan yeni ürünlerin otomotiv sektöründe değerlendirilebileceği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Polistiren, polivinil klorür, çinko borat, talk

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE THERMAL, PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF PLASTIC PARTS WITH ZINC BORATE ADDITIVES USING IN AUTOMOTIVE SECTOR

Aylin ÇAKIRSOY

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Nil Acaralı

In the work done, zinc borate and talc were added to the polymer materials and physical, chemical and thermal properties of the material were investigated in detail. The polystyrene, the polyvinyl chloride are dissolved in the solvent to make the composite material suitable. Zinc borate and talc were added at different ratios into the dissolved polymers. The mixtures were mixed in a heated magnetic stirrer at different temperatures and speeds and then the solvent was keep waited to evaporate the solvent. For the experiments, the Taguchi experimental design method was used. Experiments were prepared according to L-16 orthogonal array by selecting 4 levels 4 parameters (zinc borate percentage, talc percentage, mixing time, temperature). A total of 32 experiments were performed for 2 different polymers. Zinc borate 5-20% (w/w), talk 5-20% (w/w), stirring time 5-20 minutes and temperature 50-80^{o}C. Impact resistance test was applied to prepared polymers. The most suitable polymers for 2 sets were determined according to the obtained values. The identified polymers were characterized by FT-IR, SEM, TG/DTA and OIT analyzes. As a result, thermal, physical and chemical properties of zinc borate added plastic materials are improved and new products prepared can be evaluated in the automotive sector.

Keywords: Polystyrene, polyvinyl chloride, zinc borate, talc

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

İncelenen literatür çalışmalarında çeşitli polimer malzemelere farklı alev geciktiriciler ve mineraller eklenmiştir. Ticari olarak kullanılan birçok alev geciktirici vardır. Bunlardan bazıları; bor, fosfor, antimon, klor, brom gibi elementlerden oluşan bileşiklerdir [1]. Bu bileşiklerden antimon trioksit ve antimon trioksit-halojen karışımlarının yanma sırasında zehirli duman oluşuma sebep olmasından dolayı kullanımı yasaklanmıştır [2]. Çinko borat ise birçok plastik malzemede etkili olması, toksik olmaması, duman bastırıcı olması ve ekonomik olması gibi özelliklerinden dolayı oldukça tercih edilmektedir [3]. Yapılan çalışmalarda, farklı polimer malzemelere çeşitli alev geciktiriciler ve mineraller ilave edilerek, polimerlerin yanma ve fiziksel dayanım gibi özellikleri incelenmiştir.

Yapılan bir çalışmada, farklı yapıda hazırlanan çinko boratların polivinil alkolün termal ve oksidatif stabilitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar yapıda bulunan çinko boratın polimerin termal ve oksidatif stabilitesini arttırdığını göstermiştir [4].
Başka bir çalışmada, farklı çinko boratların poliüretan köpük üzerindeki alev geciktirici özelliğini incelemişlerdir. Yapılan analizlerden sonra poliüretan köpüğün maksimum bozunma sıcaklığının arttığı görülmüştür [5].

Baltacı'nın yaptığı çalışmada, çinko borat sentezleyerek, diğer alev geciktirici maddelerle birlikte PET'e ekleyip, yanma özellikleri ve darbe dayanımını araştırmıştır. Sonuçlara bakıldığında, çinko borat içeren PET'in saf PET'e göre daha yüksek alev ve darbe dayanımına sahip olduğu görülmüştür [6].

Farklı bir çalışmada, çinko borat ve kolemanit katkılı polipropilen kompozitler üretilerek karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada oksitlenmeyi önlemek amacıyla antioksidan kullanılmıştır. Üretilen kompozitlerin reolojik özellikleri belirlenmiştir. Kompozitlere darbe, çekme ve üç noktadan eğme testleri ile LOI analizi yapılmıştır [7].

1.2 Tezin Amacı

Günümüzde otomotiv sektöründe plastik malzeme kullanımı oldukça artmıştır. Diğer malzemelere oranla avantajlı olan plastik malzemenin kullanımını daha fazla arttırmak amacıyla yapılan çalışmalar devam etmektedir. Fakat plastiklerde yanma önemli bir sorundur. Otomotiv sektörüne ışık tutması amacıyla yapılan bu çalışmada plastik malzeme içerisine çinko borat ve talk eklenerek; malzemenin termal, fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi incelenmiştir.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, literatürde yer alan diğer çalışmalardan farklı olarak, sanayi açısından önemli olan plastiklerde alev geciktiricilik ve sağlamlık üzerine çalışılmıştır. Firmalardan temin edilen otomotiv sektöründe kullanılan plastik maddelerin içerisine çinko borat ve talk eklenmiştir. Verimliliği artırmak ve optimum parametreleri tanımlamak amacıyla Taguchi optimizasyon metodu kullanılmıştır. Hazırlanan kompozitlerin FT-IR, SEM, TG/DTA, OIT ve darbe dayanımı testleri yapılmıştır.

BÖLÜM 2

BOR

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan ithal ettikleri boraksı altın işletmeciliğinde kullanmışlardır. Mısırlılarında; mumyalamada, tıpta ve metalürji uygulamalarında bor elementini kullandıkları bilinmektedir. Kullanılan ilk boraks kaynağı Tibet Göllerinden elde edilmiştir. 1700'lü yılların başında borakstan borik asit yapılmıştır [8]. Eski Yunanlılar ve Romalıların temizlik maddesi olarak kullandığı boratlar, ilaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Bor bileşikleri binlerce yıldır bilinmesine rağmen elementel bor 1808 yılında Sir Humphry ve Gay Lussac tarafından keşfedilmiştir [9].

Atom numarası 5 olan bor elementi periyodik sistemin III A grubunun metal olmayan tek elementidir. Kimyasal sembolü (B) olup, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopu bulunur. Bor madeni ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, amorf toz halindeki rengi koyu kahverengidir. Çok gevrek ve sert yapılı mono klinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip, ısıya dayanıklı ve çok sert olan bor elementi, elmastan sonra en sert elementtir. Şekil 2.1' de elementel bor gösterilmiştir [9], [10].

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne göre değişir. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve yüksek hızda reaksiyona girerken, kristal haldeki bor kolay reaksiyona girmez. Yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona giren bor, borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir, ana ürün olarak borik asit oluşur [9].



Şekil 2. 1 Elementel bor [11]

Bor elementinin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 2. 1 Bor elementinin fiziksel özellikleri [12]

Fiziksel Özellikler	
Atom kütlesi	10,811 (g/mol)
Kaynama noktası	3727 ($^{\circ}$C)
Termal genleşme katsayısı	8,3 (µm/m.K), (0 $^{\circ}$C'de)
Elektriksel iletkenlik	1,0 E^{-12} (µS/cm)
Isıl iletkenlik	0,274 (W/cm.K)
Yoğunluk	2,34 g/cm^3, (25 $^{\circ}$C'de)
Görünüş	Sarı- Kahverengi ametal kristal
Elastik modülü	Kütle: 320/GPa
Atomizasyon entalpisi	573,2 (kJ/mol), (25 ^{o}C'de)
Füzyon entalpisi	22,18 (kJ/mol)
Buharlaşma entalpisi	480 (kJ/mol)
Sertlik	Mohs: 9,3 Vickers: 49000 ($MN.m^{-2}$)
Buharlaşma ısısı	489,7 (kJ/mol)
Ergime noktası	2075 $^{\circ}$C
Molar hacmi	4,68 cm^3/mol
Fiziksel durumu	Katı, (20 $^{\circ}$C ve 1 atm'de)
Spesifik ısısı	1,02 (J/g.K)
Buhar basıncı	0,348 Pa (300 $^{\circ}$C'de)

Yerküreyi oluşturan 92 elementten birisi olan bor elementi, çevremizdeki toprak, su, bitki ve diğer canlılarda belli miktarlarda bulunabilir. Doğada serbest halde bulunmayan bor elementi, genellikle oksijen ve diğer elementler ile birlikte bor tuzlarını oluşturur. Yer kabuğunda toprak, su ve kayada yaygın olarak bulunan kristal ya da amorf yapıdaki bor miktarı ortalama 10 ppm düzeyindedir [13].

2.1 Bor Mineralleri

Bor elementi çok çeşitli bileşik yapma kapasitesine ve nötronları absorbe etme özelliğine sahip olduğundan dolayı sanayinin vazgeçilmez hammaddelerinden biridir [10].

Doğada 250'den fazla bor minerali tespit edilmiştir. En yaygın olanları sodyum, kalsiyum ve magnezyum tuzlarıdır. Küresel ölçekte kıtasal ortamlarda dört ana metalojenik bor bölgesi vardır. Bunlar Anadolu (Türkiye), Tibet (Orta Asya), Kaliforniya (ABD) ve Orta Andlar (Güney Amerika)'dır. Bor yataklarının çökelme ortamı kapalı havzalara, volkanizmaya, sıcak su etkinliğine ve kurak iklimlere bağlıdır [13].

Bor mineralleri, içlerinde farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olup, dünyada bor elementi içeren yüzlerce mineral bulunmasına rağmen ticari öneme sahip olanları azdır. Bor minerallerinin ticari değerleri içerdikleri B_2O_3 ile orantılıdır. Ticari değere sahip olan bazı bor mineralleri Çizelge 2.2'de verilmiştir [11].

Çizelge 2. 2 Ticari değere sahip bazı bor mineralleri [11]

Yapı	Mineral adı	Kimyasal formül	% B_2O_3	Bulunduğu Yer
Sodyum borat	Tinkal	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36,5	Kırka, Emet, Bigadiç, ABD
	Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	51,0	Kırka, ABD, Arjantin
Kalsiyum borat	Kolemanit	$Ca_4B_6O_{11}.5H_2O$	50,8	Emet, Bigadiç, ABD
	Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Sodyum-Kalsiyum borat	Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
	Probertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	49,6	Kestelek, Emet, ABD
Magnezyum-Kalsiyum borat	Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	50,5	Emet

2.1.1 Tinkal (Boraks)

Doğada genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2- 2,5; özgül ağırlığı 1,7 g/cm³ ve içindeki B_2O_3 miktarı % 36,5'dir. Tinkal suyunu kaybederek tinkalkonite

dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir [8].

2.1.2 Kernit (Razorit)

Doğada renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunan kernitin sertliği 3, öz ağırlığı 1,95 g/cm^3 ve içerdiği B_2O_3 miktarı % 51'dir. Soğuk suda az miktarda çözünür [9]. Türkiye'de Kırka bölgesinde, Dünya'da ise Arjantin ve ABD'de bulunur [11].

2.1.3 Kolemanit

Mono klinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5, öz ağırlığı 2,42 g/cm³'dir. İçerdiği B_2O_3 miktarı % 50,8'dir. Suda yavaş çözünen kolemanit HCl içerisinde hızlı çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olan bileşiktir. Türkiye'de Kestelek, Emet ve Bigadiç yataklarında, Dünya'da ABD 'de bulunur [8].

2.1.4 Pandermit

Beyaz renkte ve bütün olarak kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında bulunmaktadır. B_2O_3 içeriği % 49,8'dir [11].

2.1.5 Üleksit

Tabiatta lifsi yapıda ve sütun şeklinde bulunan üleksitin saf olanı, beyaz tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte bulunan üleksitin B_2O_3 içeriği % 43'tür. Ülkemizde Emet, Kırka ve Bigadiç yörelerinde, dünyada ise Arjantin civarında bulunmaktadır.

2.1.6 Probertit

Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup lifsi kristaller şeklinde bulunan probertitin kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. İçerdiği B_2O_3 miktarı % 49,6'dır. Probertit, Kestelek yataklarında ikincil mineral olarak gözlenirken, Emet'te tekdüze tabakalı birincil mineral olarak gözlenir [8].

2.1.7 Hidroborasit

Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönlenmesi ile birbirini kesen kümeler halinde bulunan hidroborasit lifsi bir dokuya sahiptir. İçerdiği B_2O_3 miktarı % 50,5'tir. Genelde beyaz renkte olan hidroborasit, bazen içerisindeki bileşenlere bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, tunalit, probertit, üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, İğdeköy, Doğanlar yöreleri ile Kestelek'te bulunmaktadır [11].

2.2 Bor Rezervleri

Dünyada bor üreten en önemli ülkeler Dünyadaki mevcut bor rezervlerine sahip olan ülkelerdir. Bu ülkelere başta Türkiye olmak üzere ABD, Rusya, Kazakistan, Çin, Arjantin ve Şili'dir [9]. Dünya bor rezervleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2. 3 Dünya bor rezervleri [13]

Ülkeler	**Toplam Rezerv (Bin Ton B_2O_3)**	**Dağılım (%)**
Türkiye	953.300	72,8
A.B.D	80.000	6,1
Rusya	100.000	7,6
Çin	47.000	3,6
Arjantin	9.000	0,7
Bolivya	19.000	1,5
Şili	41.000	3,1
Peru	22.000	1,7
Kazakistan	15.000	1,1
Sırbistan	24.000	1,8
TOPLAM	1.310.300	100

Bor rezervi açısından en önemli ülke olan Türkiye aynı zamanda, dünya bor minerali üretim miktarı ve oranları bakımından da yine ilk sıradadır [14]. Türkiye'yi ikinci sırada Birleşik Devletler izlemektedir [15]. Türkiye'deki önemli bor yatakları Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç, Bursa-Kestelek ve Eskişehir-Kırka yataklarıdır [16]. Türkiye bor minerallerinin rezervleri Çizelge 2.4'te verilmiştir.

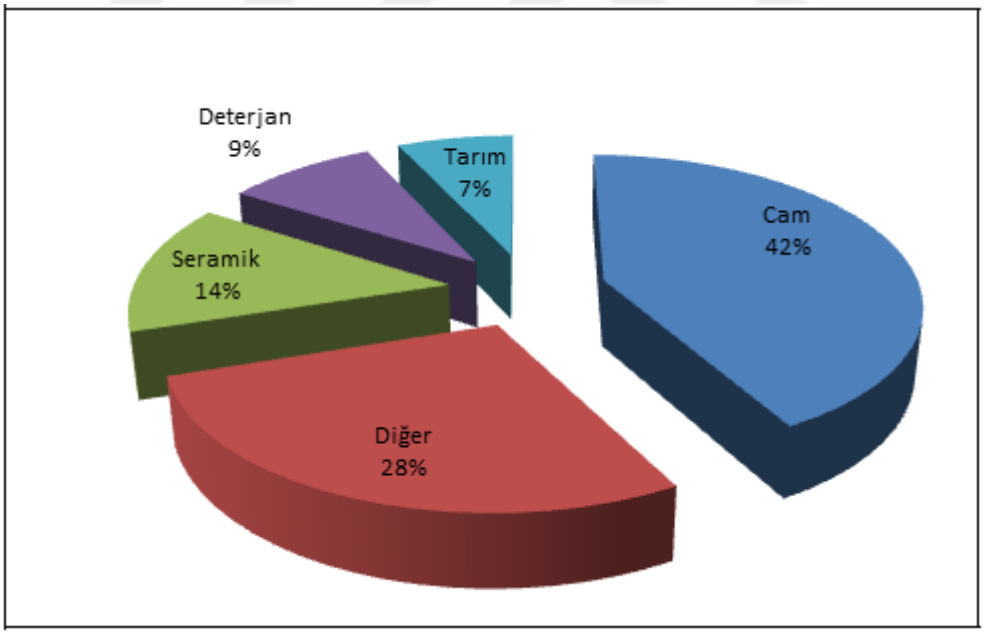
Çizelge ülkemiz rezervlerinin ağırlıklı olarak kolemanitten oluştuğunu göstermektedir. Diğer ülkelerdeki toplam kolemanit rezerv miktarı 100 milyon ton civarında olmasına rağmen ülkemizdeki kolemanit rezervi 2,4 milyar ton dolaylarındadır [13].

Çizelge 2. 4 Türkiye bor mineral rezervleri [13]

Cevher Cinsi	Toplam (Milyon ton)	Pay (%)
Kolemanit (Bigadiç)	586,3	17,9
Üleksit (Bigadiç)	45,5	1,38
Tinkal (Kırka)	832,7	25,3
Kolemanit + Probertit + Üleksit (Emet)	1.815,3	55,2
Kolemanit (Kestelek)	5,3	0,22
TOPLAM	3.285,1	100

2.3 Bor Kullanım Alanları

Dünyada bor ürünlerinin kullanım alanları Şekil 2.2'de verilmiştir. Birçok farklı sanayi kolunda 500'e yakın kullanım alanı olan bor ürünlerinin başlıca kullanım alanları; cam, uzay ve havacılık, metalürji, seramik, nükleer, ilaç ve kozmetik, elektrik-elektronik, deterjan, bilgisayar, inşaat-çimento, tekstil, enerji, kağıt, ulaşım, kimya, tarımdır. Bor ürünleri hem ekonomik hem de stratejik açıdan son derece önemli bir yere sahiptir [17]. Bazı önemli bor ürünleri ve kullanım alanları Çizelge 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2. 2 Dünyada bor ürünlerinin kullanım alanları [18]

Çizelge 2. 5 Bazı önemli bor ürünlerinin kullanım alanları [17]

Ürün	**Kullanım Alanları**
Kalsiyum bor cevheri (Kolemanit)	Metalürjik cüruf yapıcı, tekstil kalite cam elyafı, nükleer atık depolama, bor alaşımları
Sodyum bor cevherleri (Üleksit ve probertit)	Gübre, borosilikat camlar, yalıtım cam elyafı
Tinkal	Rafine borların üretimi, susuz boraks, sodyum pentaborat, metaborat, disodyum oktaborat, pentaborat
Borik asit	Yangın geciktiriciler, antiseptikler, kozmetik, bor alaşımları, nükleer uygulamalar, tekstil, naylon, katalistler, fotoğrafçılık, sır, gübre, cam, emaye, cam elyaf
Susuz boraks	Kaynak- lehimcilik, gübreler, cam, emaye, cam elyaf, sır, metalürjik cüruf yapıcı, yangın geciktirici
Sodyum perborat	Dezenfektan ve bazı diş macunları, deterjan ve beyazlatıcılar, tekstil
Disodyum metaborat	Tekstil, yapıştırıcı, deterjanlar, fotoğrafçılık, zirai ilaçlama
Sodyum pentaborat	Yangın geciktiriciler, gübreler
Rafine boraks dekahidrat	Yapıştırıcılar
Rafine boraks pentahidrat	Çimento, deri ve tekstil, ilaç ve kozmetikler, böcek ve bitki öldürücü, elektrolitik rafinasyon, korozyon önleyici, yangın geciktiriciler, böcek ve mantar zehirleri, cam, cam elyafı, gübreler
Disodyum oktaborat tetrahidrat	Tarım ilaçları ve ağaç koruyucular, yangın söndürücüler, gübreler

BÖLÜM 3

BORATLAR

Tabiatta kendiliğinden oluşan boratlar, endüstride kullanılmak üzere geliştirilen üstün özellikli maddelerdir. Doğada saf halde bulunamayan bor elementi, genelde oksijen, hidrojen ve metaller ile birleşerek borik asit ve boratlar denen inorganik tuzları oluşturur [2]. Her yıl tonlarca borat madeninin çıkarılıp işlenmesi ve dünyaya dağıtılmasına rağmen kullanılan ticari boratın en az iki katı yağmur, volkanik faaliyetler ve diğer atmosferik olaylarla yeniden oluşur [19].

Boratlar, bor atomunun oksijenle oluşturduğu BO_3 ya da BO_4 yapılarını içeren, üç ya da dört oksijen atomuna bağlı gruplardır [20]. Boşluklarında H_2O molekülü bulunan bu yapılarda B-OH grupları bulunmaktadır. Hidroksilli boratların çoklu anyonlarında iki bor ile paylaşılan oksijenlere bir proton eklenerek hidroksil grupları oluşur. Bu B-O üç yüzlüleri ve dört yüzlüleri çoklu çekirdek yapısındaki anyonları oluşturup aynı yapıda bulunan tek oksijeni paylaşarak ya da hidroksil grubu içeren metal iyonlarıyla bağlanarak ileri bor-oksijen ağ yapılarını oluşturabilmektedir. Böylece bu gruplar bağımsız çok yüzlü birimler veya polimerleşip sonlu/sonsuz yumaklar, zincirler, sonsuz düzlem ve çerçeveler meydana getirmektedir [19]. Son zamanlarda, borat mineralleri için geliştirilmiş olan yapı kararlılık teorileri, yapay boratlara uygulanmamaktadır [2].

3.1 Metal Boratlar

Metal boratların doğal ve sentetik birçok formu vardır ve endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Pek çok sentetik metal borat, izole poliborat anyonlar veya karmaşık poliborat halkalar, zincirler ve levhalar içeren yapıdaki minerallere

benzer. Metal boratlar, hidratlı ve susuz olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir [21]. Bilinen bor minerallerinin ve sanayi tarafından tüketilen sentetik boratların çoğunluğunu oluşturan hidratlı boratlar, B-OH grupları (hidroksil hidratlı boratlar) içeren yapılara sahiptir ve ayrıca hidratlı su içerebilirler [21].

Kristal suyu içeren ve içermeyen metal borat tuzları ve bileşiklerini oluşturmak için reaksiyon koşullarını ve/veya hammadde koşullarını değiştirmek gerekir. Metal boratların yalnızca bazıları ticari öneme sahiptir [19].

3.2 Boratların Kullanım Alanları

Normal koşullarda kullanımında doğaya, insanlara ya da diğer canlılara zehirli etkisi olmayan boratların üstün özelliklerinden dolayı sanayide birçok kullanım alanı vardır. Bunlardan bazıları;

- Ev aletleri
- Sır ve emaye
- Naylon halı
- Seramik ve çanaklar
- Gübre
- Elektronikler
- Isıya dayanıklı cam [19]

BÖLÜM 4

ÇİNKO BORATLAR

Çinko boratlar, geçiş metal boratlar grubuna giren, sentetik, $xZnO.yB_2O_3.zH_2O$ kimyasal bileşimindeki moleküllerdir. Kristal suyu içeren ve içermeyen olarak iki ana grupta incelenen metal boratların üyelerinden olan çinko boratların çok çeşitli bileşimlerde üretilebilmesi reaksiyon koşullarına bağlıdır [20]. En fazla kullanılan çinko boratın kimyasal formülü $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$'dur. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bu bileşiğin molekül formülünün $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ şeklinde olduğu gösterilmiştir [22]. Bunun yanı sıra $4ZnO.B_20_3.H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.9H_2O$, $ZnO.B_2O_3.2H_20$, $6ZnO.5B_2O_3.3H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$, $3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$ ve $ZnO.5B_2O_3.4,5H_2O$ gibi çinko borat çeşitleri de vardır [23].

Çinko borat; beyaz, nem çekmez, yarı kristal toz bir üründür. Çinko boratın suda düşük çözünürlüğe sahip olması ve yüksek dehidrasyon sıcaklığı en önemli özellikleridir [2]. Çinko boratın fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 4. 1 Çinko boratın başlıca fiziksel özellikleri [2]

Fiziksel özellikler	
% B_2O_3	48,05
% ZnO	37,45
% Kristal suyu	14,50
Ortalama tanecik boyutu	7-12 µm
Çözünürlüğü (Oda sıcaklığında)	<0,28 (ağırlıkça)
Özgül ağırlığı	2,77
Kırılma indisi	1,58

Öncelikle polimer katkısı ve ahşap kompozitlerde bir koruyucu olarak kullanılan çinko borat elektrik, ilaç, seramik endüstirisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [21]. Bunlardan bazıları;

- Polivinil klorür, poliolefin, poliamid, elastomer ve plastik reçinelerde yanma geciktirici olarak kullanılır.
- Diğer alev geciktirici katkı maddeleri ile birlikte sinerjik etki sağlayarak polimerlerde yanmayı geciktirici özelliği arttırmak, dumanlanmayı azaltmak ve alev geciktirici özelliklerin dengesini mekaniksel, elektriksel ve diğer özelliklere karşı ayarlamak için kullanılabilmektedirler.
- Kumaşlarda, kablolarda, yanmaya dayanıklı boya ve halı kaplamalarda, otomobil/uçak iç aksamlarında, tekstil ve kâğıt sanayisinde, elektrik/elektronik parçalarda kullanılır.
- Kızılötesi adsorpsiyonu, anti-koroziv ve antimikrobiyal madde üretimi, biyostatik ve eritiş malzemesi olarak da kullanılmaktadırlar.
- Yüksek dehidrasyon sıcaklığına (290-300°C gibi) sahip olduğundan dolayı yanmayı geciktirici malzeme olarak plastiklerin imalatında yaygın olarak kullanılır.
- Seramik endüstrisinde ergime noktasını düşürmek için, mantar ve böcek öldürücü olarak ahşap aksamlarda ve borosilikat cam hammaddesi olarak kullanılabilmektedir.
- Termoplastiklerde hem yanmayı geciktirici hem de duman önleyici olarak kullanılmaktadırlar.
- Halojen içeren ve içermeyen polimerlerde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır.
- Madeni yağlarda sürtünmeyi azaltıcı katkı maddesi olarak kullanılan boratlar alternatiflerine göre daha düşük erime noktasına sahip olduğundan ve daha düşük sıcaklıklarda iyonsal olarak kutuplaşabildiğinden dolayı elektronik ürünlerde tercih edilmektedir.
- Duman ve kızıllık bastırıcı olarak kullanım alanı vardır.
- Boyalarda ve korozyon inhibitörü, koruyucu, alev geciktirici, küf, tanen ve leke önleyici gibi fonksiyonları olan kaplamalarda kullanılmaktadır [19].

4.1 Çinko Borat Uygulamaları

Yanma, yanıcı maddenin tutuşma sıcaklığına ulaşıldığında oksijenle verdiği ekzotermik bir tepkimedir [24].

Farklı aşamalardan oluşan bir yangının birinci aşaması, başlangıç aşaması, ikincisi büyüme aşaması, üçüncüsü kararlı hal aşaması (yangının malzemeyi kaplaması), son aşama ise maddenin tamamen bozunduğu aşamadır [3].

Yanabilirlik polimerler için önemli bir sorundur [25]. Polimerlerde yanma esnasında polimer zincirleri daha yanıcı olan küçük zincirlere veya moleküllere parçalandığından dolayı alevlenme özelliği sürekli artış göstermektedir [2]. Polimerlerde yanmayı geciktirmek veya önlemek için birçok çalışma yapılmıştır, ancak alev geciktiricileri kullanmak en etkili yöntemlerden biridir [25].

Polimerin çeşidine göre alev geciktiriciler, yanma tepkimesinin çeşitli kademelerinde engelleyici olabilir. Duman oluşumu, ısınma, kararlı hal, bozunma engellenen bazı durumlardır. Alev geciktiriciler malzeme yapısının korunmasını sağlar. Ayrıca, ısıya maruz kaldıklarında alevlenmeyen gaz çıkışı olur. Bu gazlar hem alevin yayılmasını engeller hem de şiddetini azaltır. Polimerin ve katkı maddelerinin yapısına bağlı olarak yanma sırasında oluşacak gazların türü değişir. Yanmayı geciktirici malzemeler, alev ve yanmamış malzeme arasında katı bir artık oluşturur. Bu katı artık yangına müdahaleyi kolaylaştırmaktadır.

Alev geciktiriciler ve çeşitleri gaz fazında gerçekleşen yanma olayının radikal mekanizmasını durdururlar. Böylece ekzotermik prosesler durdurularak sistemin soğuması ve yanıcı gazların azalması sağlanmaktadır [3].

Çok işlevli bir alev geciktirici olan çinko borat, farklı oranda çinko ve borik oksitler içerir. Daha önce yapılan çalışmalara bakıldığında polivinil klorid (PVC), polipropilen (PP), poliamidler ve epoksi reçinelerde çinko borat yaygın olarak kullanılmaktadır [26].

Çinko boratın yapısındaki hidratasyon suyunun buharlaştırılması üzerine, polimerler şişer ve ısı kaynağından polimerin hacmini yalıtan yüzey üzerinde şişen bir kaplama oluşur. Bor içeren katkı maddelerinin alev geciktirici olabilmesinin nedenleri köpük oluşumunun arttırılması, endotermik dehidrasyon işlemi ve gazdan arındırma ürünlerinin salınan su ile seyreltilmesi olabilir [1]. Ek olarak, borun ortamda halojen var

olması durumunda halojenle oluşturduğu bileşiğin yanması sırasında açığa çıkan hidrojen halojen bileşikleri yüksek aktivitedeki serbest radikal gruplarla zincir reaksiyonunun engellenmesi için katalizör görevi görür ve alev geciktirici malzemenin daha etkili olmasını sağlar [2]. Yanma sırasında borik asit varlığı dehidratasyona neden olur ve karbonlaşmış bir kül tabakanın oluşumuna neden olur. Bu katman, polimerin ısı ve oksijenden korunmasını sağlar. Böylece yanıcı gazların salınması azaltılmış olur [1]. Ayrıca çinko borat yüksek ısısal kararlılık ve dehidrasyon sıcaklığına sahip olduğundan alevlenme sıcaklığına ulaşmadan kompozit malzemedeki su moleküllerini uzaklaştırır. Böylece piroliz sıcaklığı yükselerek malzemenin ısıya karşı dayanıklılığı artmış olur.

Çinko borat haricinde sanayide kullanılan diğer önemli alev geciktiricilerin bazıları şunlardır; bor, alüminyum, klor, fosfor, brom, antimon gibi elementlerden oluşan, alüminyum trihidrat, antimon bileşikleri, magnezyum hidroksit, bromlu feniller, triazinler, fosfazinler, fosfat, klorür ve bromür bileşikleridir [2]. Bunlardan antimon trioksit ve halojen karışımlarının, yanarken aşındırıcı ve zehirli duman açığa çıkarmalarından dolayı kullanımları yasaklanmıştır. Alüminyum trihidrat ise ucuzdur, toksik değildir fakat diğer alev geciktiriciler kadar etkili değildir. Ekonomik olan çinko borat ise diğer alev geciktiricilerin sebep olduğu aşındırıcı ve zehirli gazların oluşumuna neden olmadığından dolayı çevre dostu bir alev geciktiricidir. Ayrıca antibakteriyel olarak da kullanılabilir [25]. Çinko boratın diğer alev geciktiricilere göre bazı avantajları vardır. Bunlar:

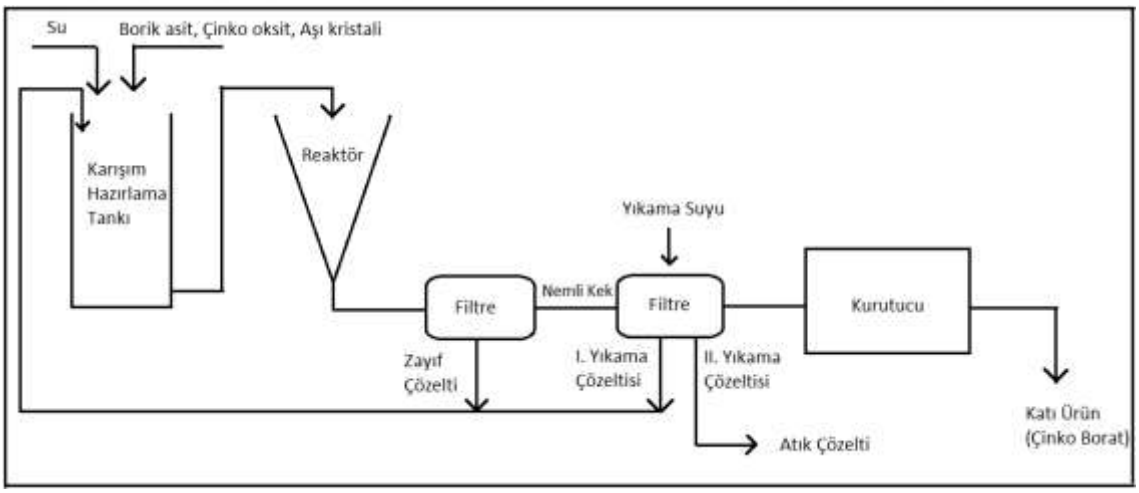
- Duman emisyonunu azaltabilir ve kömürleşmeyi hızlandırır.
- Birçok plastik malzemede etkili olarak alev geciktirici özelliği gösterir.
- Suda çözünmeyen çinko borat nem adsorplamaz.
- Elektriksel yalıtım sağlamada başarılıdır.
- Plastikler ve metaller arasındaki yapışmayı kuvvetlendirir.
- Çinko borat zehirli değildir, bu nedenle reçinelere ilave edilirken özel aletlere gerek duyulmaz.
- Zor okside olan çinko borat antimon ile birlikte kullanıldığında alev geciktirici özelliği artar.

- ATH ile birlikte kullanılarak duman bastırma özelliği kuvvetlendirilir [23].

4.2 Çinko Borat Üretimi

Genel olarak çinko borat ($2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$) borik asit veya boraks ile çinko içeren çinko oksit, çinko karbonat ve çinko sülfat gibi hammaddelerin reaksiyonu ile üretilmektedir [27]. 95°C–98°C sıcaklıkta borlu bileşik su içerisinde çözülür ve belirli miktarda toz halindeki çinko oksit ile aşı kristali olarak kullanılmak üzere çinko borat çözelti içerisine eklenir. Elde edilen karışım reaksiyon süresince bir reaktörde karıştırılır. Reaksiyon sonucunda zayıf borik asit çözeltisi ve katı çinko borat oluşur. (4.1) eşitliğinde çinko borat sentez denklemi verilmiştir. Elde edilen karışıma katı-sıvı ayrımı uygulanır. Çinko borat kekine kademeli olarak sıcak ve soğuk yıkama uygulanarak kekin tuttuğu çözeltideki borik asit geri kazanılır ve elde edilen zayıf borik asit çözeltisi sisteme geri döndürülmektedir. Yıkanan çinko borat keki ise paketleme ünitesine gönderilmeden önce bir kurutucuda kurutulmaktadır [28]. Şekil 4.1'de çinko boratın üretim aşamaları gösterilmiştir.

$$2ZnO(k) + 6H_3BO_3(ç) \rightarrow 2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O\ (k) + 5.5H_2O\ (s)\ [6] \qquad (4.1)$$



Şekil 4. 1 Çinko borat üretim şeması [20]

Çinko borat üretimi ile ilgili yapılan diğer bazı çalışmalar şöyledir:

Nies ve Hulbert, suda çözünür çinko bileşikleri ile potasyum veya sodyum tetraborat kullanarak 90-100°C 'de $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3,5H_2O$ bileşiği sentezlemişlerdir. Bu çalışmada çinko tuzu/borat molar oranının 1/1,5 olması ve tepkime sonunda ortamda fazladan bir miktar borik asit kalması gerekmektedir. Ek olarak aşı kristali olarak kullanılmak üzere

ortama bir miktar çinko borat ilave edilirse kristallenmenin hızlanabileceği belirtilmiştir [29].

Shubert patent çalışmalarında, $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ ile gereken stokiometrik miktardaki çinko oksitin su içinde reaksiyonundan riflaks uygulanarak $4ZnO.B_2O_3.3H_2O$ yapısındaki çinko borat hazırlanabilmektedir. Reaksiyona $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ aşı kristali eklenmesinin veya çinko sülfat/çinko klorür ilavesiyle bir miktar çinko iyonunun karışımda bulunmasının reaksiyonun hızını artıracağı belirtilmiştir [22].

Diğer bir üretim şeklinde ise; boraks pentahidrat ($Na_2B_4O_7.5H_2O$), borik asit (H_3BO_3) ve su içeren bir çözelti ile çinko oksit (ZnO), % 96'lık sülfürik asit (H_2SO_4) ve su içeren ikinci bir çözelti yavaşça karıştırılmaktadır. Elde edilen karışıma aşı kristali olarak kullanılacak çinko borat eklenerek karışım 40°C'de bir gece boyunca karıştırılmaktadır. Daha sonra oluşan kristaller filtrasyon yöntemiyle ayrıldıktan sonra su ve asetonla yıkanmaktadır. Oluşan çinko boratın, molekül formülü $2ZnO.3B_2O_3.9H_2O$ olan çinko boratın X-ışını kırınım desenine uyduğu görülmektedir [19].

4.2.1 Mikro Boyutta Çinko Borat Üretimi

Çinko boratın mikro boyutta üretimi için farklı yöntemler uygulanmıştır. Bunlardan bazıları şöyledir:

1943 yılında yapılan bir çalışmada, hammadde olarak boraks ve çinko sülfat kullanılmıştır. Hammaddeler su içerisinde 30 dakika karıştırılmış sonra karışıma çinko hidroksit eklenmiş ve karışım 18-20 saat karıştırılmış ve formülü $2Zn0.3B_20_3.7H_20$ olan çinko borat elde edilmiştir. Boraks çözeltisi ile çinko sülfatın karıştırılma hızı ve karıştırma tipi çinko borat kristallerinin parçacık boyutunu etkilemiştir. Bu işlemde eğer boraks karışıma çok yavaş eklenir ve çinko sülfat konsantrasyonu yüksek olursa, üretilen çinko borat kristalleri daha büyük ve dayanıklı olur. Eğer, boraks eklemesi hızlı olur ve çinko sülfat konsantrasyonu düşük olursa bu durum çinko borat kristallerinin ince olmasına yol açar.

Mergen ve ark. tarafından 2003 yılında yürütülen bir çalışmada, $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ formülüne sahip bir çinko borat hidrotermal bir yöntemle üretilmiştir. Başlangıç kimyasalları olarak borik asit ve çinko borat kullanılmıştır. Bu çalışmada çinko borat oluşumu üzerine farklı parametrelerin (borik asit/çinko oksit oranı, karıştırma hızı,

reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı) etkisi araştırılmıştır. Optimum üretim şartları, borik asit/çinko oksit oranı: 5,37, reaksiyon süresi: 8 saat ve sıcaklık: 95°C olarak hesaplanmıştır. Karıştırma hızının çinko borat tozu yoğunluğu üzerinde hiçbir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Optimum koşullar kullanılarak üretilen çinko borat tozları 0,68 g/cm^3'lük bir yığın yoğunluğu değerine ve ortalama 10 µm'lik parçacık boyutuna sahiptir. Çinko borat kristal parçacıkları, çok küçükten yaklaşık 4x7 µm' ye kadar değişirken, düzgün elmas şekline sahiptir [30].

$2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ molekül formülüne sahip çinko borat üretimi ile ilgili yapılan bir çalışmada, borik asit ve boraks pentahidratın su içindeki çözeltileri, sülfürik asit içinde çinko oksit çözeltisi ile karıştırılmış ve çinko borat aşı kristalleri ile aşılanmıştır. Daha sonra gece boyunca 95-96°C'de karışım sürekli olarak karıştırılmış ve 3,5 mol su ile çinko borat elde edilmiştir. Elde edilen kristallerin elmas şekli bozulmuş ve boyutlarının 6*10-3*20 µm arasında değiştiği belirtilmiştir. Aynı çözeltiler kullanılarak 46°C ve 62°C'de gece boyunca karıştırma işlemi yapıldıktan sonra sırasıyla 3,5 mol su ile çinko borat yerine $2ZnO.3B_2O_3.9H_20$ ve $2Zn0.3B_20_3.9.52H_20$ formüllerine sahip çinko boratlar elde edilmiştir [28].

Gürhan ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptığı incelemede, $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ molekül formülüne sahip olan çinko borat üretiminde reaksiyon parametrelerinin ürün özellikleri ve reaksiyon kinetiği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Aşı kristalleri varlığında borik asit ve çinko oksit, çinko borat üretmek üzere sıcaklık kontrollü bir 1,5 L kesikli reaktörde sürekli karıştırılmıştır. Çinko oksit ile borik asit arasındaki reaksiyon, genellikle biyolojik sistemlerde büyüme için kullanılan lojistik modele uygundur. Çinko borat numunelerinin reaksiyon hızı, reaksiyon tamamlama süresi, kompozisyonu ve partikül büyüklüğü dağılımı aşağıdaki parametrelerle incelenmiştir; farklı tepkenlerin oranı (H_3BO_3: ZnO, borik asit ile çinko oksidin başlangıç mol oranı 3:1, 3.5:1, 5:1, 7:1), karıştırma hızı (275, 400, 800 ve 1600 rpm), sıcaklık (75, 85 ve 95°C), çinko oksidin parçacık boyutu (10 ve 25 µm) ve aşı kristallerinin büyüklüğü (10 ve 2 µm). H_3BO_3: ZnO molar oranı, karıştırma hızı ve sıcaklıktaki artış ile reaksiyon oranının arttığı görülmüştür. Bu nedenle reaksiyonun tamamlanması için gereken süre düşürülmüştür. Öte yandan, çinko borat aşı kristalleri boyutunun, reaksiyon hızı ve tamamlanma süresi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Elde edilen çinko borat

numuneleri partikül büyüklüğü dağılımı açısından analiz edilmiştir. Çinko boratın tanecik boyutu, belirli bir limite (800 rpm) kadar karıştırma oranından etkilenmiştir ancak bu sınırın artmasından sonra, karıştırma hızının artması ürünün parçacık boyutunda önemli bir değişiklik meydana getirmemiştir. Çinko oksidin parçacık boyutunun reaksiyon hızı ve çinko boratın son boyutu üzerinde önemli bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Üretilen çinko boratın ortalama parçacık boyutları, ıslak dispersiyon analizine göre 4,3-16,6 µm arasındadır. İnce çinko borat (3-5 µm) üretmek için optimum deneysel koşullar şu şekilde özetlenmiştir: H_3BO_3: ZnO molar oranı 5:1, çinko oksit parçacık boyutu 10-25 µm, karıştırma hızı 800-1600 rpm, reaksiyon sıcaklığı 85 -95°C ve aşı kristalleri parçacık boyutu 2-10 µm [30].

4.2.2 Nano Boyutta Çinko Borat Üretimi

Mikrometre boyutundaki çinko borat tozları, polimer (reçine) içinde düzgün şekilde dağılmamaktadır. Çinko boratlar rastgele yığınlar oluşturarak daha yoğun yapılar elde edilir. Bu çinko borat tozları polimerler içinde kötü dağılım göstererek polimerlerin yüzey parlaklığını düşürür ve olumsuz bir görünüm yaratır. Ayrıca, mikron boyutlu tozların iyi bir dağılım göstermemesinden dolayı yanma mukavemeti düşer ve mekanik özellikleri de olumsuz etkilenir. Bundan dolayı, nano boyutlu çinko borat üretimi önem taşımaktadır [28].

Nano malzemeler, nanokristalin malzemeler ve nano tanecikler adı altında genel olarak sınıflandırılmaktadır. Eşdeğer çapları 100 nm'nin altında olan disperse tanecikler nano taneciklerdir. Boyutları 100 nm'nin altında olan polikristal birimlerin bir araya gelmesiyle oluşan kütlesel malzemeler ise nanokristalin malzemelerdir. Buna göre nano tanecikler nanokristalin malzemelerin yapı taşlarıdır. Yüzey/hacim oranlarının; buna bağlı olarak yüzey atomlarının sayısının mikro taneciklere göre çok daha fazla olması nano taneciklerin en önemli özelliğidir. Bu nedenle nano malzemeler mekanik dayanıklılık, elektriksel direnç, ısı kapasitesi, difüzyon vb. fiziksel ve mekanik özelliklerde diğer büyük tanecikli malzemelere göre farklılıklar göstermektedir [22].

Bugüne kadar nano boyutlu çinko borat üretimi için yapılan çalışmalarda, tek adımda çöktürme, hidrotermal sentez, homojen çöktürme ve mikroemülsiyon gibi farklı yöntemler kullanılmıştır [31]. Bu çalışmalardan bazıları şöyledir:

Yapılan bir çalışmada, partikül boyutu 20-50 nm olan nanokristal çinko borat, etanol süper kritik akışkan kurutma tekniği kullanılarak sürtünme eş gücünün azaltılması ve aşınma direncinin arttırılması amacıyla hazırlanmıştır. Temel amaç, yağa çinko borat eklenerek aşınma direnci ve yüksek taşıma sağlamaktır. Bu çalışma için çinko borat formülü verilmemiştir. Bu çalışmada, başlangıç kimyasalları olarak çinko nitrat ve boraks kullanılmış, çinko nitrat sulu boraks çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra çinko borat çökeltileri oluşturulmuş, bunlar damıtılmış su ve etil alkol ile yıkanmıştır. Yıkanmış çökelti yeniden etil alkol ile karıştırılmış ve daha sonra otoklav içinde 536 K'de 8,3 MPa'da 30 dakika tutulmuştur. Oluşan çinko borat tozlarının boyutu 20-50 nm aralığındadır. Bu uygulamayı pratik olarak endüstriyel uygulamalarda kullanmak çok uygun değildir, çünkü yüksek sıcaklık ve basınç gerektirdiğinden maliyeti arttırır [30].

$Zn_2B_6O_{11}.3H_2O$ hidrofobik nano diskleri üretmek için yapılan çalışmada, başlangıç kimyasalları olarak boraks ve çinko sülfat, tamamlayıcı olarak ise oleik asit kullanılmıştır. %1 ekstra oleik asit optimum değer olarak tespit edilmiştir. Oleik asit, sadece bir hidrojen bağı ile çinko borat yüzeyine bağlanır. Etanol içinde boraks çözeltisi hazırlandıktan sonra, bu karışıma oleik asit ilave edilmiş ve 70°C'ye kadar ısıtılmıştır. Sıcak çözeltiye çinko sülfat ilave edilmiş ve 6,5 saat boyunca sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Üretilen $Zn_2B_6O_{11}.3H_2O$ nano tozları disk morfolojisine sahiptir ve diskler 100-500 nm çap ve 30 nm kalınlığa sahiptir. Nano disk $Zn_2B_6O_{11}.3H_2O$, hidrofobik bir özelliğe sahiptir ve sürtünme katsayısını azaltmak için yağlara ilave edilmesi amacı ile üretilmiştir [28].

2006 yılında Tian Y. ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ve $ZnSO_4.7H_2O$'ın sulu çözeltileri kullanılarak tek adımda çöktürme yöntemiyle $Zn_2B_6O_{11}.3H_2O$ bileşimine sahip çinko borat üretilmiştir. Üç boyunlu, cam bir reaktörde gerçekleştirilen deneylerde 100 ml, 0,1 M $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ve 30 ml etil alkol kullanılmıştır. 20 ml, 1 M $ZnSO_4.7H_2O$ reaksiyon ortamına 30 dakika boyunca damla damla ve sürekli bir karıştırma sağlanarak eklenmiştir. Daha sonra reaksiyon 6,5 saat devam ettirilmiş ve sürekli karıştırma sağlanmıştır. Başlangıçta ortamda, ZnO/B_2O_3 oranı 1: 1 olarak verilmiştir.

2008 yılında Ting, C. ve arkadaşları homojen çöktürme yöntemiyle çinko borat üretmiştir. Bu çalışmada, başlangıçta ZnO ve H_3BO_3 hammadde olarak kullanılmış,

$ZnO.yB_2O_3.zH_2O$ (y=0,3–0,4, z=1,0–1,4) bileşiminde çinko borat üretilmiştir. Yapılan denemede, başlangıçtaki $ZnO:B_2O_3$ mol oranı 1/1,5'tur. 0,05 mol ZnO, 100 ml 1,5 M H_3BO_3 çözeltisine eklenir, daha sonra sürekli karıştırma sağlanan ortama oda sıcaklığında belirli bir miktar amonyak ilave edilir. Oluşan kompleks çözelti 150 ml deiyonize suya eklenmiş ve sürekli karıştırma sağlanarak 45°C'de reaksiyon devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonucunda, çinko borat beyaz bir çökelti halinde elde edilmiştir [31].

2006 yılında yapılan başka bir çalışmada ise, yangın geciktirici nanometre çinko borat, çinko oksit ve borik asit kullanılarak bilyeli değirmeyle klasik katı faz reaksiyonu ile üretilmiştir.

2007'de yapılan bir çalışmada, 70 nm kalınlık, 150-800 nm genişlik ve birkaç µm uzunluğa sahip dikdörtgen çubuk şeklinde $4ZnO.B_2O_3.H_2O$'nun bir boyutlu nano yapısı, hidrotermal yolla üretilmiştir. Bu çalışmada başlangıç kimyasalları olarak çinko sülfat ve boraks, yüzey aktif olarak polietilen glikol (PEG-300) kullanılmıştır. Nano çubuk çinko boratlar, 100°C ve 180°C sıcaklıklarda, reaksiyon süresi 24 saat ve pH' 8 olan optimum koşullara sahip hidrotermal bir yöntemle paslanmaz çelik otoklavda üretilmiştir [30].

BÖLÜM 5

OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANILAN PLASTİK AKSAMLAR

Plastik yunanca “plastikos” sözcüğünden gelmektedir. “Plastikos” kolay şekillenebilen veya deforme olabilen anlamındadır. Yüksek molekül ağırlıklı organik moleküllerden ya da polimerlerden oluşan plastiklerin temel özelliği, kolayca şekil değiştirmeleri ve kalıplama ya da haddeleme gibi çeşitli işlemlerle farklı biçimlere girebilmeleridir. Organik moleküller ve polimerler, kimyasal bağlı birimlerin tekrar etmesiyle oluşan zincir yapılardır. Plastiklerin temel maddeleri hidrokarbonlardır. Plastikler genellikle petrol, kömür, doğalgaz gibi kaynaklardan üretilen hidrokarbonlar kullanılarak elde edilmektedir. Plastikler, monomerlerin kimyasal bağlarla polimere dönüşmesi ile elde edildiğinden polimer molekülünün büyüklüğü ve yapısı oluşan plastiğin özelliklerini belirlemektedir [32].

Plastiklerin en önemli sınıflandırma şekli, işleme yöntemlerine göre yapılan “termoplastik” ve termoset” sınıflandırmasıdır. Termoplastik malzemeler ısıtıldığında akıcı hale gelir ve soğuduğu zaman bulundukları kabın şeklini alabilir yani kalıcı değişime girmez ve yeniden ısıtıldığında yumuşayarak tekrar şekil değiştirebilirler. Bu işlemler sırasında kimyasal değişim geçirmezler. Molekülleri çapraz bağlanamaz ve lineerdir. Termoset plastikler ise genellikle çapraz bağlanabilirler ve kısmi polimerleşme esnasında ısıtılarak kalıplanır. Kalıplama işleminde polimerleşme reaksiyonu ilerleyerek çapraz bağlama gerçekleşir ve akma özelliğini kaybeder. Bu plastikler ısı işlemiyle yalnız bir defa istenilen şekli alabilir yani ısıtmakla tekrar şekillendirilmesi mümkün değildir [7].

Otomotiv sektöründe kullanılan bazı önemli plastik malzemeler şöyledir:

- ABS (Akrilonitril Butadien Stiren)

ABS plastikleri; darbe dayanımı çok yüksek, işlenmesi kolay, metal ve tahtaya alternatif, askeri ve sivil alanlarda sıklıkla kullanılan bir termoplastiktir [33].

Kullanımı: Otomotiv endüstrisinde döşemeler, başlıklar, farların ve aynaların üretiminde kullanılmaktadır [34].

- PP (Polipropilen)

Polipropilen lineer yapılı termoplastik bir malzemedir. İyi kimyasal ve elektriksel özelliklere sahiptir. Yüksek sıcaklığa karşı dayanıklıdır [33].

Kullanımı: Otomotiv endüstrisinde tampon kaplamaları, yanal yanlar, gösterge panelleri, gövde panelleri, konsollar, iç çamurluk, radyatör örtüsü gibi birçok parçada kullanılmaktadır [34].

- PS (Polistiren)

Polistiren çok yönlü, kullanılışlı termoplastik bir üründür. Birçok iyi özelliğe sahip olan, opak ve saydam çeşitleri bulunan, çok üretilen ve çok kullanılan bir plastiktir.

Kullanımı: Otomotiv sektöründe birçok parçanın üretiminde kullanılmaktadır.

- PE (Polietilen)

Polietilen günümüzde en çok üretilen plastik çeşididir. %40 kullanım oranıyla tüm plastikler içinde en çok tüketimi olan polietilen kolay üretilen, ucuz, kimyasal direnci yüksek bir termoplastik çeşididir.

Kullanımı: Otomotiv sanayiinde iç çamurluk panelleri gibi çeşitli parçaların üretiminde kullanılır.

- PVC (Polivinil Klorür)

Polivinil klorür termoplastik bir malzemedir. Sert, yumuşak, opak ve saydam çeşitleriyle yaygın olarak kullanılan bir plastiktir.

Kullanımı: Otomotivde koltuk üretimi ve kablo bağlantıları yapımında kullanılmaktadır [33].

Yukarıda verilenler dışında kullanılan diğer plastikler Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5. 1 Otomotiv alanında kullanılan plastikler [35]

Sembol	**Kimyasal adı**	**Termoset/ Termoplastik**	**Uygulamaları**
ABS/MAT	Fiberglass ile güçlendirilmiş sert ABS	Termoset	Gövde panelleri
ABS/PVC	ABS/Polivinil klorid	Termoplastik	Kapı ek panelleri
EP	Epoksi	Termoset	Fiberglass gövde panelleri
EPDM	Etilen-propilen-dien monomer	Termoset	Tampon iç destekleri, gövde panelleri
PA	Poliamid	Termoset	Dış ek panelleri
PC	Polikarbonat	Termoplastik	Izgaralar, gösterge panelleri, mercekler
PRO	Polipropilenoksit	Termoset	Izgaralar, far yuvaları, süslemeler
PU	Poliüretan	Termoset	Tampon kaplamaları, ön- arka gövde panelleri

Otomotiv endüstrisinde sürücülerden gelen talepler hızla artmaktadır. Bunlar:

- Daha yüksek performans,
- Daha yüksek konfor,
- Daha güzel stil,
- Daha çok yakıt tasarrufu,
- Daha düşük fiyatlar,
- Daha üstün güvenilirlik ve güvenlik ile çevre dostu olması yönünde toplumsal beklentiler vardır.

Bu beklentiler birbirine zıttır. Ancak bunları en uygun şekilde karşılayabilecek ve otomobilleri gelecekte en iyi şekillendirecek olan tek malzemenin plastik olduğu görülmektedir [36].

Taşıtlarda plastik kullanımıyla geliştirilebilen en önemli özellikler şunlardır:

- Daha yüksek konfor sağlar.
- Daha hafif ve daha güçlüdür.
- Geri dönüşümleri kolay olduğundan dolayı çevre dostudur.
- Araçta yüksek performans sağlarken araç üretim ve kullanım maliyetini düşürür.
- Güvenilir olup yüksek güvenlik sağlar.
- Elektronik olarak da maliyeti azaltacak şekilde kullanılabilir.
- Daha hafif olduğundan dolayı yakıt tüketimini azaltır.
- Çok yönlü ve esnek kullanımına sahip olduğundan dolayı tasarım değişikliğine olanak sağlar [37].

Günümüzde otomotiv endüstrisinde malzeme geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Yüksek sıcaklık ve darbe dayanımı, daha iyi boyanabilirlik, esneklik ve sertlik gibi birçok özellik geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bundan dolayı yeni modellerle birlikte kullanılan plastik miktarı da her geçen gün artmaktadır [33].

BÖLÜM 6

KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Gao vd. (2013), çinko boratı farklı yapı ve morfolojilerde hazırlayarak, hazırlanan boratların polivinil alkolün termal ve oksidatif stabilitesi üzerine etkisini araştırmışlardır. Çinko sülfat hidroksid ($Zn_4SO_4(OH)_6$) ve sulu çözeltide borik asitten başlayarak farklı yapı ve morfolojilere sahip çinko boratlar seçilerek hazırlanmıştır. Reaksiyon sıcaklıkları 80 ve 90°C olduğunda, sırasıyla $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ formülü ile trombosit benzeri ve çok yüzlü çinko boratlar oluşturulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 80°C'den düşük olduğunda, $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ formülü ile çubuk benzeri heptahidrat çinko boratları oluşturulmuştur. Çinko boratların ($2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$) morfolojisi tepkime çözeltisinde su içeriğini arttırarak 90°C'lik reaksiyon sıcaklığında trombositten çok yüzlüye dönüşmüştür. Reaksiyon çözeltisinde polietilen glikol ve sodyum dodesil benzen sülfonat varlığı küçük boyutlu çok yüzlü $2ZnO.3B_2O_3.3H_20$ parçacıklarının oluşumunu desteklemiştir. Sitrik asidin varlığı, $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ trombositlerinin oluşumunu desteklemiştir. Çinko boratların kimyasal yapısı ve morfolojisi polivinil alkolün termal ve oksidatif stabilitesini arttırma konusundaki performanslarını önemli ölçüde etkilemiştir [4].

Baltacı vd. (2013), yüzey aktifleştirici modifiyeli çinko borat sentezlemiş ve onun PET'in özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Çinko borat, çeşitli konsantrasyonlarda (ağırlıkça, su üzerinden %0,1-1) bir sürfaktan olarak ilave edilen kümene sonlanan poli (stiren-ko-maleik anhidrit), PSMA yokluğunda ve varlığında çinko oksit ve borik asit reaksiyonundan hazırlanmış ve reaksiyon sırasında parçacıkların büyümesi ve aglomerasyonu üzerindeki etkisini araştırmak için reaksiyon ortamına ilave edilmiştir.

Sentezlenmiş çinko boratların modifiye edilmemiş çinko boratla karşılaştırılarak X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar çinko boratın (moleküler formül $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$) düzensiz trombosit olarak oluştuğunu ortaya koymuştur. Ürün hidratasyon suyunu 300°C'ye kadar muhafaza etmiştir. Yüzey modifiye edilmiş çinko boratlar, bor fosfat ile birlikte, PET polietilen tereftalat için alev geciktirici olarak kullanılmıştır. Bileşiklerin alev geciktiriciliği sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testi ile belirlenmiştir. Işık geçirgenliği bakımından, yangın esnasında duman emisyonu da ölçülmüştür. %3'lük bor fosfat ve %2'lik PSMA modifiye çinko borat ilavesi, saf PET'in %22,5 olan LOI değerini %26'ya yükseltmiştir. Aynı PET esaslı kompozit için darbe mukavemeti saf PET'in 9,6 kJ/m^2 olan değerinden 11,4 kJ/m^2'ye yükseltilmiştir [38].

Yıldız vd. (2009), poliüretan-çinko borat kompozitlerin yüksek oksidasyon kararlılığı ve alev geciktiriciliğini incelemişlerdir. Yeni poliüretan çinko borat kompozitler poliüretanın alev geciktiriciliğini arttırmak amacıyla hazırlanmıştır. Çinko boratın, ilk önce oksijen indüksiyon zamanı testleri ile gözlemlenen ve gerçek hava koşulları odasının testleriyle desteklendiği, saf polimerin oksidatif stabilitesi üzerinde çok önemli etkileri olduğu keşfedilmiştir. Çinko borat doldurulmuş poliüretanın oksidatif kararlılığı, saf poliüretan ile karşılaştırılmıştır. Çinko boratla doldurulmuş poliüretanın performansının, oksijen indüksiyon süreleri ve hava koşulları odası testleri ile gösterildiği gibi saf poliüretana göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca alev geciktirme ölçülmüş ve önemli derecede alev geciktirme sağlanmıştır. Ürünleri karakterize etmek için mekanik testler, termogravimetrik analiz ve taramalı elektron mikroskopu çalışmaları yapılmıştır [25].

Fang vd. (2013), çinko boratın ve odun ununun, polivinil klorür (PVC) kompozitlerinin ısıl bozunması ve yangın geciktirmesine etkisini incelemişlerdir. Ahşap unu-polivinil klorür kompozitlerinin (WF-PVC) termal bozunma, alev geciktirme ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA) testleri, ahşap unu (WF) ve çinko boratın (ZB), PVC ve WF-PVC kompozitinin termal bozunum davranışını önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. WF, PVC'nin termal bozunmanın başlangıç sıcaklığını düşürürken, ZB, WF-PVC'nin başlangıç sıcaklığını az etkilemiştir. WF, PVC'nin erken evresindeki termal ayrışmayı geciktirirken, ZB en hızlı bozunma sıcaklığını arttırmış ve

WF-PVC'nin ayrışma oranını düşürmüştür. Bileşiğin termal parçalanma mekanizması, zayıflatılmış toplam yansıtma (ATR) metodu kullanılarak FTIR ile analiz edilmiştir. C-H bağları azalırken C-C bağlarının artması, WF ve ZB'nin PVC'nin çapraz bağlanma ve yanma reaksiyonlarını desteklediğini göstermiştir. Koni kalorimetresi (CONE) testlerine göre, WF, PVC'nin yanma performansı üzerinde olumlu bir etkiye sahipken duman bastırma özelliği üzerinde çok az etkili olmuştur. Bunun aksine, ZB eklenmesi WF-PVC'nin alev geciktiriciliği üzerinde az etkiye sahipken, toplam dumanı %50 oranında azalttığı gözlemlenmiştir [39].

Feng vd. (2015), çinko boratın, şişen alevi geciktirici polipropilen kompozitlerin alev geciktiriciliği ve termal stabilitesi üzerine etkisini araştırmışlardır. Çinko boratın, amonyum polifosfat (APP) içeren şişmiş polipropilen kompozitlerinin (PP/IFR) alev geciktiriciliği ve termal kararlılığı üzerindeki etkisi, oksijen endeksini sınırlayan (LOI), koni kalorimetre testi (CCT), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektrometri (EDS) ve termogravimetri analizi (TGA) ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, az miktarda ZB'nin, PP/IFR sistemlerinin UL derecelendirmesini, LOI değerini etkili bir şekilde iyileştirebileceğini ve ısı salınım oranı (HRR), toplam ısı çıkışı dahil PP/IFR sistemlerinin CCT testinden kaynaklanan yanma performansını, duman üretim oranı ve toplam duman üretimini azaltabileceğini ortaya koymuştur. Katalitik etkililik sonuçları, %1 ZB'nin PP/IFR'ye eklenmesiyle, PP/IFR'nin en yüksek katalitik etkiye sahip olduğunu ve LOI değerini 27,1'den 30,7'ye yükseltebileceğini göstermiştir. Dijital fotoğraflar ve SEM ile gözlemlenen morfolojik yapılar, ZB'nin daha fazla P ve O kalması için teşvik edebileceğini ve B'nin, ısı dağılımını ve oksijen iletimini engellemek için karakter yüzeyinde kalıcı ve sıkı şişen karakter tabakası oluşturmak üzere bağlanma tepkimesine katlanabileceğini etkili bir şekilde belirtmiştir. TGA verileri, ZB'nin IFR ve PP/IFR'nin bozunma davranışlarını değiştirebileceğini, yüksek sıcaklıkta PP/IFR sistemlerinin termal stabilitesini geliştirdiğini ve kalıntı artışı sağlayabileceğini ortaya koymuştur [40].

Gao vd. (2011), poliüretan/çinko borat nanokompozitlerini sentezleyerek incelemesini yapmışlardır. Poliüretan/çinko borat nanokompozitleri, poliüretanın alev geciktiriciliğini arttırmak amacıyla hazırlanmıştır. Çinko borat (ZB) nanopartiküller poli (propilen glikol) fosfat ester (PPG-P) ve oleik asit (OA) ile modifiye edilmiştir. ZB'nin

yüzey modifikasyonu, mikroyapısı ve nanokompozitlerin özellikleri su temas açısı, termogravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elemental analiz ile araştırılmıştır. Az miktarda OA ilavesinin, ZB nano parçacıklarının dağılımını büyük ölçüde geliştirdiği, bu arada OA ile modifiye ZB'nin poliüretanın termal kararlılığı üzerinde çok önemli etkiye sahip olduğu bulunmuştur [41].

Cui vd. (2012), üç çeşit çinko borat sentezlemiş ve onların poliüretan köpükte alev geciktirici özelliklerini incelemişlerdir. ZnO: B_2O_3: H_2O'nun molar oranlarına bağlı olarak, çinko boratlar birçok kategoriye ayrılabilir. Bu yazıda reaktant olarak $Na_2B_4O_7.10H_2O$, H_3BO_3 ve $Zn(NO_3)_2.6H_20$ kullanılarak kontrollü reaksiyon koşulları altında üç çeşit çinko borat ($2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ ve $3ZnO.3B_2O_3.5H2O$) sentezlenmiştir. Bu üç çinko borat, reaksiyon koşulları uygun bir şekilde kontrol edilmişse birbirleriyle dönüşür. Sentezlenen $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$, anormal küresel benzeri veya pul pul, $3ZnO.3B_2O_3.5H_2O$ çiçek benzeri ve $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ sopa şeklindedir. Üç çeşit çinko boratın termodinamik performansına göre, en iyi alev geciktirici özelliklere sahip olan $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$'yu seçtikten sonra poliüretan/çinko borat malzemelerini sentezlemek için poliüretana karıştırılmıştır. Çinko borat katkılı poliüretan köpüğün 300^oC'den önce maksimum bozunma sıcaklığı 54^oC artmıştır. Ayrıca, 400^oC'den sonra maksimum bozunma sıcaklığı 104^oC artmıştır [5].

Mergen vd. (2012), $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ formülüne sahip nano çinko borat üretmiş ve PVC üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada, $4ZnO.B_2O_3.H_20$ formülüne sahip nano boyutlu çinko borat tozu, başlangıç kimyasal maddesi olarak ıslak kimyasal yöntemle üretilen $2ZnO.3B_2O_3.3.0\text{-}3.5H_2O$ kullanılarak sentezlenmiştir. Amonyak çözeltisi içinde $2ZnO.3B_20_3.3.0\text{-}3.5H_2O$ çözündükten sonra berrak çözelti, beyaz bir toz oluşana kadar kaynatılmıştır. Elde edilen toz XRD, FT-IR, TGA ve TEM ile karakterize edilmiştir. XRD, FTIR ve TGA sonuçları tozun $4ZnO.B_2O_3.H_2O$'ya ait olduğunu kanıtlamıştır. Alev geciktiriciliğini arttırmak için PVC'ye %1 ve %5 çinko borat tozu ilave edilerek enjeksiyon kalıplama ile $4ZnO.B_2O_3.H_2O$-polivinil klorür (PVC) nanokompozitleri üretilmiştir. Saf PVC'nin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), sırasıyla %1 (w/w) ve %5 (w/w)'lik çinko borat eklenmiş PVC için %41'den %47'ye ve %54'e yükselmiştir. Çinko

borat-PVC kompozitlerin mekanik özelliklerinde PVC'ye nano çinko borat ilavesinin ağırlıkça %5 yüksek miktarlarda bile önemli bir olumsuz etki yapmadığı görülmektedir [42].

Yıldız (2006), çinko borat katkılı poliüretan filmler hazırlayarak, filmlerin karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan poliüretanlar suni deri endüstrisinde kullanılan, alifatik ve aromatik polyester bazlıdır. Poliüretanlar, farklı miktarlarda çinko borat ile karıştırılarak aynı kalınlıklarda filmler oluşturulmuştur. Elde edilen filmlerin farklı yöntemler ile karakterizasyonu yapılmıştır. Sonuçlara göre, poliüretan içinde çinko boratın dağıldığı, poliüretan filmlere alev geciktirici özellik kazandırdığı, antioksidan etkisi göstererek filmin bozunmasını yavaşlattığı, filmleri matlaştırdığı görülürken; poliüretanın mekanik özelliklerine etkisinin olmadığı görülmüştür [43].

Baltacı (2010), nano çinko borat sentezleyerek polimerler üzerindeki alev geciktirici özelliğini araştırmıştır. Yapılan çalışmanın amacı mikron altı boyutta çinko borat sentezleyerek, bunu diğer yanmayı geciktirici maddelerle birlikte poli(etilen tereftalat) (PET) bazlı kompozitlere ekleyip, polimerdeki etkisini incelemektir. Çalışmanın ilk bölümünde, çinko oksit ile borik asidin tepkimesiyle mikron altı boyutta çinko borat ($2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$) sentezlemek amaçlanmıştır. Kümelenmeyi ortadan kaldırmak ve parçacık boyutunu küçültmek için sentez aşamasında düşük molekül ağırlığındaki katkı maddeleri veya yüzey etkin maddeler kullanılmıştır. Kullanılan yüzey etkin madde türünün, nano boyutta çinko oksit kullanılmasının ve konsantrasyonun, ürününün özelliklerine ve morfolojisine olan etkisi araştırılmıştır. Üretilen çinko boratın, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-Işını kırınımı (XRD) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterizasyonu yapılmıştır. Analiz sonuçları ticari bir çinko borat ile karşılaştırıldığında, en az bir boyutta mikron altı seviyenin üretildiğini göstermiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde, üretilen mikron altı boyuttaki çinko boratların içine katıldığı PET bazlı kompozitler çift vidalı ekstruder ve enjeksiyonlu kalıplama cihazlarıyla elde edilmiştir. Bor fosfat ve trifenilfosfat gibi sinerjist maddeler de kompozitler için kullanılmıştır. Elde edilen kompozitlerin mekanik ve yanma özellikleri karakterize edilmiştir. Kompozitlerin yanıcılığı Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) testiyle incelenmiştir. Darbe dayanımı, çekme gerilimi, kopma anında uzama ve elastik modülü

gibi mekanik özellikler de incelenmiştir. LOI ve darbe dayanımı testlerininin sonuçlarına bakıldığında, ağırlıkça %3 Bor fosfat ve %2 poli(stiren-ko-maleik anhidrit) ile modifiye edilmiş çinko borat içeren kompozitler, saf PET ile kıyaslandığında daha yüksek LOI ve darbe dayanımı değeri göstermiştir [6].

Özkaraca (2011), ABS'de çinko boratın alev geciktirici etkilerini ve PET'de bor bileşiklerinin etkisini incelemiştir. Yapılan çalışmanın iki ana amacı vardır. Birinci amaç, çinko boratın tek başına ve geleneksel bromlu alev geciktirici/antimon trioksit sistemi ile beraber ABS'nin alevlenme dayanımına etkilerini incelemektir. Diğer amaç ise, yine ABS için, aynı geleneksel bromlu alev geciktirici ile antimon trioksit ve çinko boratın çeşitli kombinasyonlarının alevlenme dayanımlarına nanokilin etkisini incelemektir. Malzemelere, laboratuvar boyutlu çift vidalı ekstrüder ile eriyik halinde karıştırma yöntemi uygulanmış, numuneler ise enjeksiyon ve basınçlı kalıplama yöntemleri ile elde edilmiştir. Numunelerin alevlenme dayanımı; Kütle Kaybı Konik Kalorimetre (MLC), Oksijen Limiti İndeksi (LOI) ve UL- 94 Dikey Alevlenme testleri ile araştırılmıştır. Yapılan diğer karakterizasyon teknikleri ise şunlardır; Termogravimetrik analiz, X-ışını kırınımı analizi, çekme testleri ve taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu. Çalışmalar, antimon trioksitin 1: 3 oranına kadar çinko borat ile değiştirilmesi, numunelerin alevlenme dayanımı parametrelerinin çoğunu koruduğunu göstermiştir. Kalıntı analizlerine göre, geleneksel sistemin alevlenme dayanımı mekanizması gaz fazda, çinko borat ise daha güçlü ve kalın kül yapısı oluşturarak katı fazda çalışmıştır. İkinci amaç doğrultusunda yapılan incelemelerin sonucunda nanokil, tüm alevlenme dayanımı parametrelerini önemli oranda iyileştirmiştir. Nanokil katkısının, karbonca zengin-silikatlı güçlü kül yapısı oluşturarak yanıcı gazlar ve ısıya karşı bariyer etkisi oluşturduğu gözlenmiştir. Ayrıca üç borlu bileşiğin (çinko borat, bor oksit ve borik asit), iki geleneksel alev geciktirici (organik fosfinat ve melamin siyanürat) ile birlikte PET ve geri dönüştürülmüş PET'de kullanılabilirliği incelenmiş ve bazı olumlu parametrelere ulaşılmıştır [44].

Değirmenci (2011), çinko boratın alev geciktirici ve duman önleyici etkisini araştırmıştır. Yapılan çalışmada PVC için alev geciktiricilik denemeleri çinko borat, ATH ve hidro talsit gibi malzemelerle yapılmıştır. Elde edilen en iyi sonuçlar çinko boratın ağırlıkça %18 ve ATH'ın da ağırlıkça %18 oranında karışıma eklenmesiyle elde

edilmiştir. Benzer şekilde poliüretanın yanmazlığı için de çinko borat, modifiye çinko borat, ATH, TCPP ve sentetik boratlar kullanılmıştır. Yanmazlık etkisine ancak yüksek miktarlarda alev geciktiricilerin eklenmesiyle ulaşılmıştır. Elde edilen en iyi sonuç çinko boratın ağırlıkça %10, ATH'ın ağırlıkça %40 ve TCPP'nin ağırlıkça %8 oranında eklenmesiyle sağlanmıştır [45].

Çankaya (2014), çinko borat ve kolemanit katkılı polipropilen kompozitleri üreterek karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Yapılan bu çalışmada; toz haldeki polipropilen (PP) malzemeye %5; %7,5; %11,25; %16,875 ve %25,3125 oranlarında çinko borat ve kolemanit eklenerek polipropilen granülleri elde edilmiştir. Çinko borat ve kolemanit katkılı polipropilen granül üretimi sırasında karışıma, oksitlenmeyi önlemek amacıyla %0,2 oranında antioksidan eklenmiştir. Üretildikten sonra ergiyik akış indeksi (EAİ) cihazı kullanılarak hazırlanan granüllerin reolojik özellikleri belirlenmiştir. Dört farklı basınç (298,2 kPa, 524 kPa, 689,5 kPa ve 987,4 kPa) ve dört farklı sıcaklıkta (190°C, 200°C, 210°C ve 220°C) deneyler yapılmıştır. Polipropilene katılan her bir çinko borat ve kolemanit katkı oranı için; kayma hızı, ergiyik akış indeksi ve viskozite grafikleri oluşturularak çinko borat ve kolemanit katkı oranlarının etkisi incelenmiştir. Ayrıca, değişik oranlarda çinko borat ve kolemanit katkılı polipropilenin mekanik ve ısıl değişimlerini belirlemek için deney numuneleri hazırlanmıştır. Malzemelerin; darbe, çekme ve üç noktadan eğilme testleri yapılmıştır. Ek olarak, çinko borat ve kolemanit katkılı polipropilen malzemelerin yanma özellikleri limit oksijen indisi (LOI) deneyleri yapılarak belirlenmiştir. Numunelerin ısıl özellikleri de diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizinden elde edilen termogramlar ile tespit edilmiştir [7].

Gao and Zhang (2015), çinko borat sentezleyerek karakterize etmiş ve polistirendeki alevlenmeyi azaltıcı etkisini incelemişlerdir. Çinko borat ($4ZnO.B_2O_3.2H_2O$) bir basamaklı çöktürme reaksiyonu ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının etkisini değerlendirmek için bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın 70°C'ye yükselmesi, 50 nm ila 100 nm çapında ve yaklaşık 1 µm uzunluğunda monoklinik bir kristal yapıya sahip yüksek saflıkta çinko boratlar sağlamıştır. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklık, diğer stillerdeki çinko boratın ortaya çıkması nedeniyle kristalleşmeyi azaltmıştır. Polistiren ve çinko boratın aleve dayanıklı nanokompozitleri de başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Numuneler XRD, FESEM, FTIR ve TG ile

incelenmiştir. Kompozitlerin mekanik özellikleri de test edilmiştir. Çinko boratların bir araya getirilmesi polistirenin termal ve mekanik özelliklerini geliştirmiştir. FESEM görüntüleri, çinko borat kompozitlerinin pürüzsüzlüğünü arttırdığını göstermektedir. Bileşikler LOI ile ilişkili olarak, iyi yanıcı davranış sergilemiş ve yeşil alev geciktiriciler için uygun hale gelmiştir [46].

Güldaş vd. (2014), çinko borat katkılı polipropilenin reolojik özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, toz haldeki polipropilene ağırlıkça %5; %7,5; %11,25; %16,875 ve %25,3125 oranlarında çinko borat ilave edilerek polipropilen granülleri üretilmiştir. Granülün üretimi sırasında karışıma, oksitlenmeyi önlemek için %0,2 oranında antioksidan olarak maleik anhidrit eklenmiştir. Kompozit granül hazırlandıktan sonra ergiyik akış indeksi (EAİ) cihazı ile hazırlanan polipropilenin reolojik özellikleri belirlenmiştir. Dört farklı basınç (298,2 kPa, 524 kPa, 689,5 kPa ve 987,4 kPa) ve dört farklı sıcaklık (190°C, 200°C, 210°C ve 220°C) altında gerçekleştirilen deneylerde malzemelerin EAİ kayma gerilmesi, kayma hızı ve viskozite değerleri belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, çinko borat katkı oranı arttıkça viskozite değerinin arttığı, ancak sıcaklık ve basınç arttıkça viskozitenin azaldığı görülmüştür. Sıcaklık ve basınç arttıkça EAİ değeri artarken, çinko borat arttıkça EAİ'de azalma olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, artan katkı oranına bağlı olarak kayma hızının azaldığı fakat artan sıcaklık ve basınç ile birlikte kayma hızının da arttığı tespit edilmiştir [47].

Al-Mosawi vd. (2012), Çinko boratın, polimerik kompozit malzemenin yanıcı özelliklerine etkisini deneysel olarak araştırmışlardır. Yapılan çalışmanın temel amacı, çinko borattan (4mm) kalınlığında bir yüzey kaplama katmanı eklenerek kevlar-karbon elyaf takviyeli araldit kompozit malzemenin alevlenebilirlik seviyesinin araştırılmasıdır. Bu sistem oksi asetilen ve gaz alevinden üretilen bir aleve, farklı aralıklarda (10,15 ve 20 mm) maruz bırakılmıştır ve alev geciktirici malzeme tabakasının alevlere karşı direnç aralığı incelenmiştir. Analizler sonucunda, çinko borat koruyucu tabakanın %30 olduğu ve maruz bırakılma aralığının büyük olduğu durumda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir [48].

BÖLÜM 7

DENEYSEL TASARIM

Firmalar arası rekabetin oldukça arttığı günlerde işletmelerin piyasada tutunabilmesini sağlayan önemli faktörlerden biri kalitedir [49]. Bir ürünün kaliteli olmasını sağlayabilmek, ürünün kalitesinde rol oynayan tüm faktörlere bağlıdır [50]. Ayrıca, ürün ve hizmetler ile ilgili tasarım ve imalat maliyetleri ve işletme maliyetlerinin az olması her zaman istenen bir durumdur. Aynı şekilde, tasarımdan üretime ve satışa kadar geçen süredeki azalma ürünler için de tercih edilmektedir. Sonuç olarak, tasarım aşamasında harcanan zaman, çaba ve kaynaklar üründe genel bir maliyet artışına neden olabilir [51]. Deney tasarımı yapmak hem kaliteli ürün elde etmek hem de tasarruf yapmak için faydalı bir işlemdir [49].

Deney, bir sistem üzerindeki bir gerçeği, bir özelliği veya detayları incelemek için belirli yöntem ve kurallara uygun olarak gerçekleştirilen işlemdir [52]. Deneyde, süreci etkileyen her türlü etkene “parametre” adı verilir. Parametrelerin çeşitli kategorileri, dereceleri ve yoğunluklarına ise “seviye” adı verilir.

Deney Tasarımı; sonuca etki eden parametreler ve seviyelerinin tespiti, her parametre için kaç tekrar yapılacağının belirlenmesi, veri analizinde gerekli tekniklerin belirlenmesi ve oluşan deneysel veri sonuçlarının yorumlanması işlemlerini kapsar. İngiliz istatistikçi Sir Ronald Fisher tarım alanında çalışmalar yaparken deney tasarımı yöntemini bulmuş ve geliştirmiştir. Ek olarak Fisher, deney verilerinin analizi için "varyans analizi" (anova) yöntemini de geliştirmiştir [50].

Deney tasarımı yapılırken birden fazla parametre ve seviye grupları olabilir. Tek ve çok parametreli deneyler, bir veya birden çok parametrenin bir durum veya proses

üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla sadece o an için tasarlanan şartlarda yapılan deneylerdir. Bir prosese deney tasarımı uygulanmasıyla daha az süre ve daha az maliyetle daha kaliteli ürün elde edilebilir [52].

Deney tasarımı için çeşitli uygulama yöntemleri geliştirilmiştir [49]. Önceden yapılan çalışmalarda genellikle klasik deney tasarımları tercih edilirken, zamanla parametre sayısının artması ile hem deneylerin daha kısa sürede gerçekleştirilmesi hem de sonuçların daha doğru şekilde elde edilebilmesi için Taguchi metodu tercih edilmektedir [50].

7.1 Taguchi Metodu

Taguchi metodu Dr. Genichi Taguchi tarafından geliştirilmiştir [49]. Bu metodun temel ilkesi değişkenlerin süreç üzerindeki etkilerini incelerken ortagonal dizinleri kullanarak deney sayısını asgariye indirmektir. Bu yöntem aynı zamanda kontrol edilemeyen parametrelerin etkilerini en aza indirgemeye çalışır. İşlemde en uygun sonuçları elde etmek için uygun kontrol parametreleri tanımlanırken ürün kalitesinin iyileşmesine katkı sağlar [53], [54]. Taguchi metodu deney sayısını büyük ölçüde azalttığından maliyetlerin düşmesini sağlar [56]. Taguchi, birçok mühendislik uygulamasında, en iyi deneysel tasarıma ulaşmak ve parametreleri iyi bir şekilde optimize etmek amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır [56].

Çıktı üzerinde oluşan varyansın küçülmesini hedef alan Taguchi metodu, ortagonal dizileri kullanarak klasik deney tasarımını basitleştirmiştir. Taguchi'nin varyans küçültme amacıyla sinyal (S) ve gürültü (N) oranlarını kullanması deney tasarımında bir ilk olarak kullanılmıştır [57]. S/N oranları değerlendirilirken küçük değer iyi, nominal değer iyi ve büyük değer iyi seçenekleri arasından uygun olanı belirlenmelidir [51]. Bu seçeneklerin hepsinde de, elde edilen S/N oranlarının büyük olması sonuçların iyi olduğunu göstermektedir [57].

Taguchi yöntemi üç aşamadan meydana gelir. Bunlar; sistem tasarımı, parametre tasarımı ve tolerans tasarımıdır.

Sistem tasarımı; yöntemin ilk aşamasıdır. Bu adımda var olan bütün materyaller değerlendirilir, mevcut teknolojik yenilikler incelenir ve sistemde kullanılabilirliği

üzerine fizibilitesi yapılır. Sistem tasarımında amaç en az maliyetle en iyi ürün tasarımı ve maksimum müşteri memnuniyetidir.

Parametre tasarımı; süreç yenilemesi ve iyileştirmesinin en önemli adımıdır. Bu adımda üretilecek ya da geliştirilecek olan ürün özelliklerinin maksimum düzeye getirilebilmesi için üretimdeki parametrelerin iyileştirilmesi sağlanır. Parametreler için en iyi düzeyler belirlenir. Üretim sırasında kontrol edilemeyecek, ürün kalitesini olumsuz etkileyecek parametreler belirlenir. Bu parametrelerin etkileri minimuma indirilir. Bu parametreler bloklanırken ortagonal diziler kullanılır [58].

Tolerans tasarımı; parametre tasarımı sonucunda beklenen hedefe ulaşılamadığı takdirde yapılacak çalışmalardan oluşur. Ulaşılan değerlerden yararlanılarak ürünün hedef değerden sapma göstermesinin getirdiği kayıplar bulunur. Tolerans aralığının geniş olması genellikle tercih edilmez [59].

BÖLÜM 8

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1 Kullanılan Materyal ve Ekipmanlar

- Polistiren (Sigma-Aldrich)
- Polivinil klorür (Sigma-Aldrich)
- Çinko borat (Melos A.Ş.)
- Talk
- Diklorometan (Merck)
- Hassas terazi (Radwag, AS 310/C/2)
- Manyetik karıştırıcı (Mtops, MS300HS)
- Etüv (Nüve, EV 018)
- Viskozimetre (Lamy Rheology, RM 100 touch)
- Basma- Çekme (Mohr& Federhaff Ag)
- FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) (Perkin Elmer, Spectrum 100)
- TG/DTA (Termogravimetri/Diferansiyel Taramalı Analiz) (SII Nanotechnology, SII6000 Exstar TG/DTA 6300)
- SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) (Zeiss, EVO® LS 10)

8.2 Çinko Borat Polimer Kompozitlerinin Hazırlanışı

Öncelikle polimerler diklorometan içerisinde çözünerek diğer malzemelerle karışmaya hazır hale getirilmiştir. Şekil 8.1'de polimerin çözünmüş hali gösterilmiştir.



Şekil 8. 1 Çözünmüş polimer

10 g polimer üzerinden, %5-20 (w/w) arasında belirli oranlarda çinko borat ve talk eklenmiştir. Çinko borat ve talk Şekil 8.2'de gösterilmiştir.



Şekil 8. 2 Çinko borat ve talk

Karışım manyetik karıştırıcıda 50-80°C arasında belirlenen sıcaklıklarda ve 5-20 dakika arasında belirli zaman süresince karıştırılmış, oluşan karışım çözücüyü uzaklaştırmak amacıyla etüvde bekletilmiştir.

Manyetik karıştırıcı, çinko borat-talk-polimer karışımı, etüv sırasıyla Şekil 8.3, Şekil 8.4 ve Şekil 8.5'te gösterilmiştir.



Şekil 8. 3 Manyetik karıştırıcı



Şekil 8. 4 Çinko borat, talk, polimer karışımı

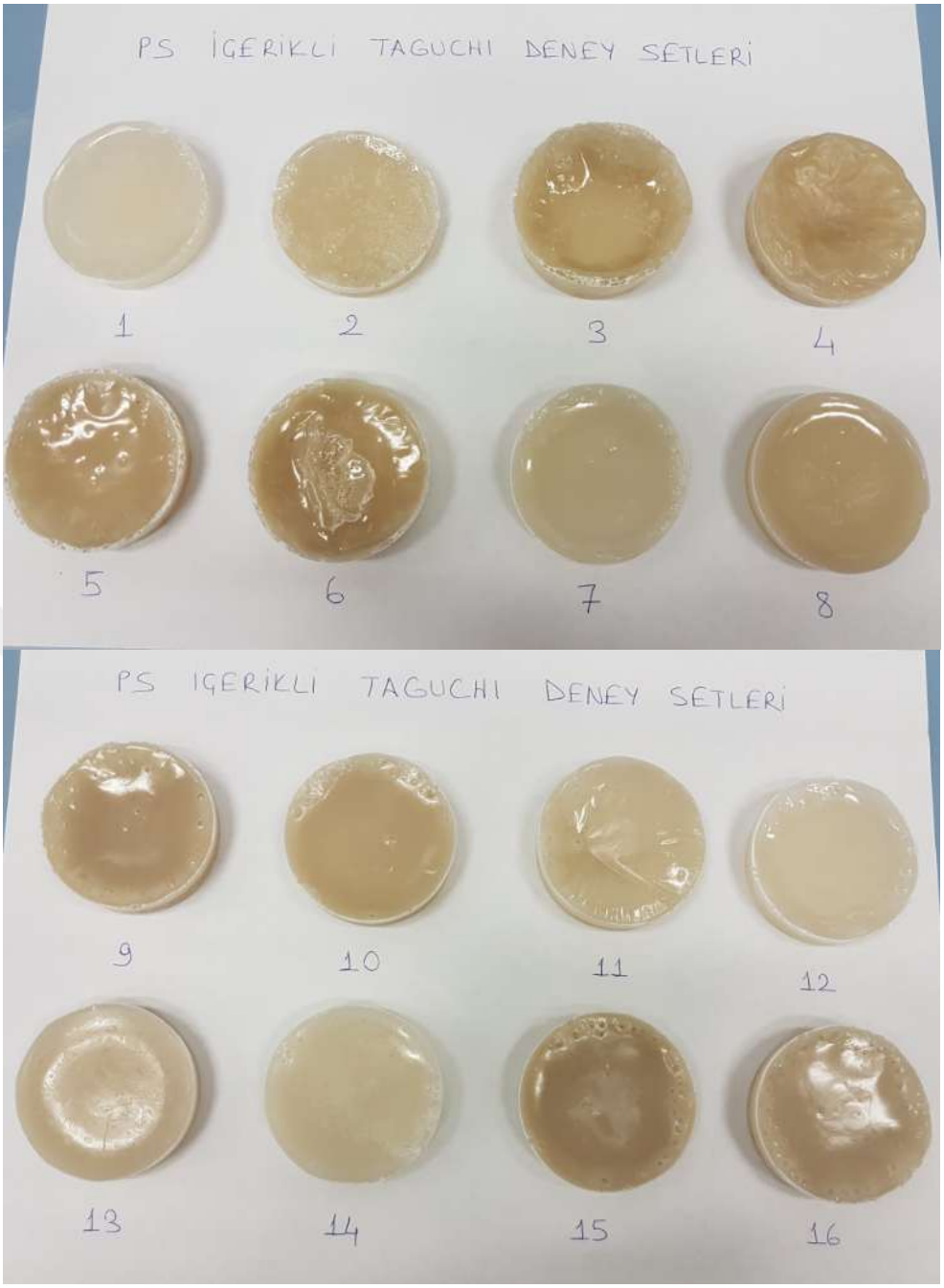


Şekil 8. 5 Etüv

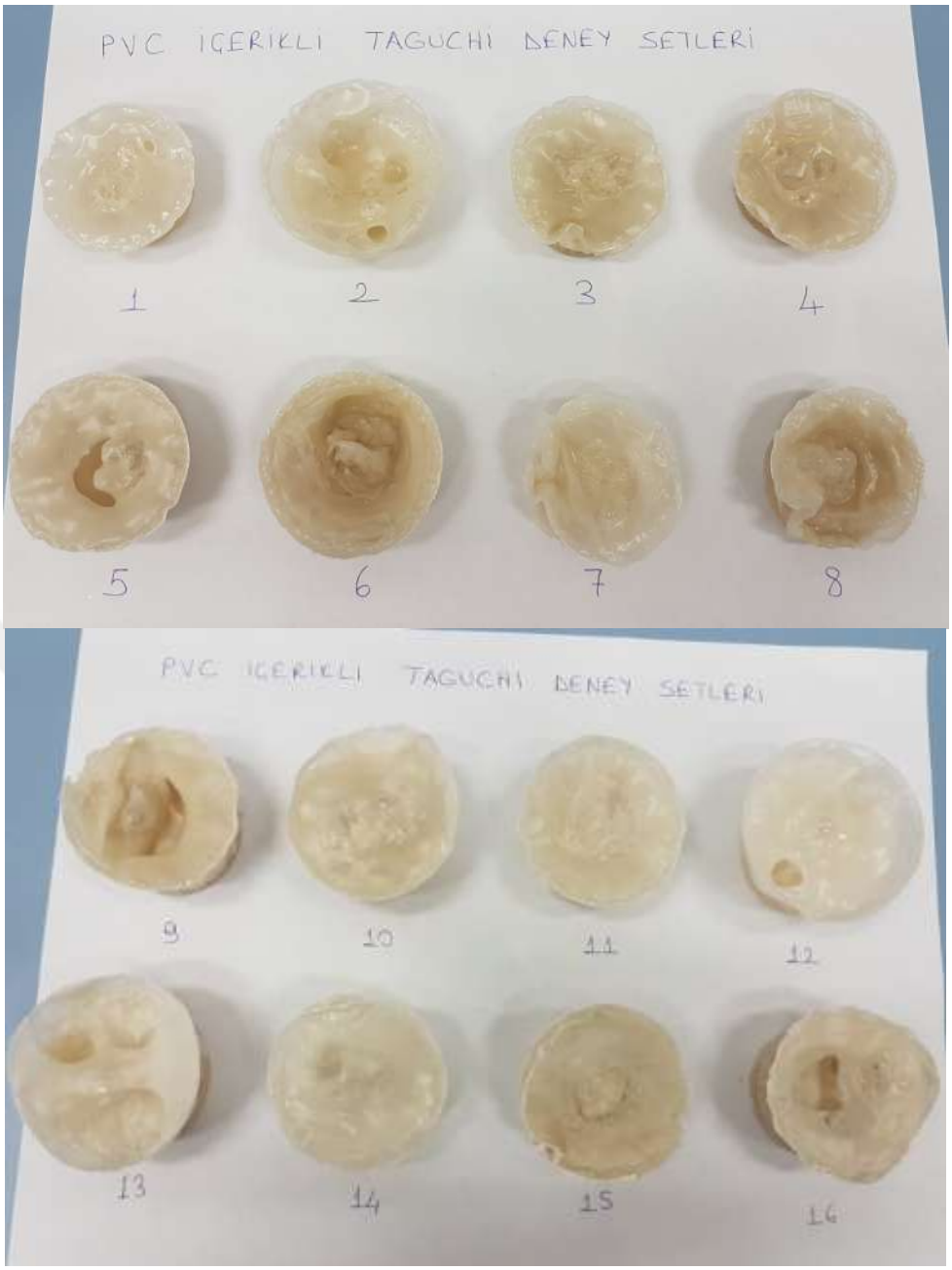
Bu işlem sonucunda çinko borat polimer kompozitleri elde edilmiştir. Bu işlemlerin her biri polivinil klorür ve polistiren için Taguchi optimizasyon metoduna göre 4 seviye 4 parametre olarak 16'şar deney toplamda 32 deney için tekrar edilmiştir. Şekil 8.6' da PS Taguchi deney setleri ve Şekil 8.7'de PVC Taguchi deney setleri verilmiştir. Çizelge 8.1'de Taguchi optimizasyon metodu verilmiştir.

Çizelge 8. 1 Taguchi optimizasyon metodu

	Çinko Borat (%)	**Sıcaklık (^{o}C)**	**Karıştırma Süresi (dk)**	**Talk (%)**
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	1	4	4	4
5	2	1	2	3
6	2	2	1	4
7	2	3	4	1
8	2	4	3	2
9	3	1	3	4
10	3	2	4	3
11	3	3	1	2
12	3	4	2	1
13	4	1	4	2
14	4	2	3	1
15	4	3	2	4
16	4	4	1	3



Şekil 8. 6 PS Taguchi deney setleri



Şekil 8. 7 PVC Taguchi deney setleri

8.3 Karakterizasyon

Viskozite, akışkanın akma davranışında etkili olan bir özelliktir ve akışkanın kayma gerilimine karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır [60]. Viskozite arttıkça direnç artar. Sıvıların viskozitesi bileşimine bağlıdır. Yoğunluk ve ağır bileşen miktarı arttıkça viskozite de artar. Sıcaklık ve gaz miktarı arttıkça viskozite düşer. Lamy Rheology marka RM 100 touch model viskozimetre ile ürünlerin viskozite değeri belirlenmiştir. Şekil 8.8' de viskozimetre cihazı gösterilmiştir.



Şekil 8. 8 Viskozimetre

FT-IR yöntemi, kızıl ötesi (IR) radyasyonun absorbsiyonu ile kimyasal bağların titreşiminin ölçülmesi temeline dayanmaktadır [61]. Molekülleri meydana getiren atomlar sürekli hareket halinde olduklarından, molekülün öteleme ve dönme hareketleri ile bir kimyasal bağın uzunluğunun artıp azalmasına veya moleküldeki açıların değişmesine neden olan titreşim hareketleri oluşur. Oluşan titreşimler; bükülme, büzülme ve gerilme hareketlerine neden olur. Bir molokülün FT-IR absorplayabilmesi molekülün titreşim hareketlerinde bir değişim oluşmasına bağlıdır [62]. Katı ya da sıvı maddelerin yapısındaki fonksiyonel grupları ve yapıdaki bağları analiz edebilen Perkin Elmer markalı Spectrum 100 modeline sahip FT-IR cihazı ile kullanılan hammaddeler ve elde edilen ürünlerin yapıları tespit edilmiştir. Şekil 8.9' da FT-IR cihazı gösterilmiştir.



Şekil 8. 9 FT-IR

Termogravimetrik analiz, numunenin kütlesinin sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa karşı ölçülmesidir. Numunenin genellikle doğrusal hızda ısıtılmasıyla

ağırlığının sürekli belirlendiği bir yöntemdir. Oluşan kütle değişiminin sıcaklığa karşı çizilen grafiği, orijinal örneğin, ara maddenin ve kalan maddenin bileşimi ve termal kararlılığı hakkında bilgi verir [63]. Oksijen İndüksiyon Testi ise malzemeye yüksek sıcaklık altında oksijen verilerek malzemenin bozunma süresinin belirlendiği analizdir. Sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybı, zamana bağlı olarak kütle kaybı, sıcaklığa ve zamana bağlı enerji geçişleri, reaksiyon hızı ve bozunma testleri, su ve kül içeriği, dekompozisyon, oksidasyon ve ısı direncinin değerlendirilmesi amacıyla kullanılabilen SII Nanotechnology markalı SII6000 Exstar TG/DTA 6300 model cihazda kullanılan hammaddelerin ve oluşan ürünlerin bozunma sıcaklıklarının değerlendirilmesi amacıyla analiz yapılmıştır. Şekil 8.10' da TG/DTA cihazı gösterilmiştir.



Şekil 8. 10 TG/DTA

İnsan gözü en fazla 100 m uzaklıkta ve aralarında 2,5 cm mesafe olan iki noktayı ayrı görme özelliğine sahiptir. Yani, insanın çok ince ayrıntıları görebilme yeteneği, ayrım gücü sınırlıdır. Bu nedenle görüntünün ulaşmasını sağlayan ışık yolları merceklerle değiştirilerek, çok küçük detayların görülmesini sağlayan çeşitli cihazlar geliştirilmiştir. Bu cihazlardan biri olan SEM ayırım gücünün yüksek olması ve görüntü ile numune analizini birleştirebilme özelliğine sahip olmasından dolayı araştırmalarda geniş ölçüde kullanılan bir cihazdır [64]. Minerallerin kompozisyonunun belirlenmesi, malzemelerin sahip olduğu kusurların saptanması, malzemelerin yüzey özellikleri, partikül boyutu ve morfolojisinin belirlenmesi gibi alanlarda kullanılabilen Zeiss markalı EVO® LS 10 model cihazda elde edilen ürünlerin morfolojisinin belirlenmesi için analiz yapılmıştır. Şekil 8.11' de SEM cihazı verilmiştir.



Şekil 8. 11 SEM

Çekme ve basma cihazları kontrollü bir hızla eksenel kuvvet uygulayarak maddenin dayanımını ölçer. Çekme testinde numune eksenel olarak çekilir ve bu deneyde numunenin elastik sınırı, maksimum çekme gerilimi, akma noktası, uzaması ve kesit daralması ölçülür. Basma testinin farkı ise uygulanan eksenel kuvvetin yönünün çekme kuvvetinin ters yönünde olmasıdır [65]. Mohr&Federhaff Ag markalı test cihazında malzeme dayanımını incelemek için test yapılmıştır. Şekil 8.12' de Basma-çekme test cihazı gösterilmiştir.



Şekil 8. 12 Basma- çekme test cihazı

BÖLÜM 9

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

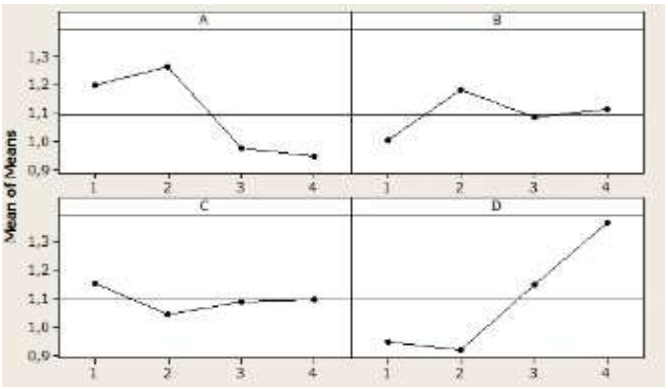
9.1 Taguchi Metod Sonuçları

Bu çalışmada Taguchi L-16 ortogonal dizi, 4 seviye 4 parametredeki deneyleri yapmak için kullanılmıştır. Deneylerin optimizasyon parametre seviyeleri Çizelge 9.1' de verilmiştir.

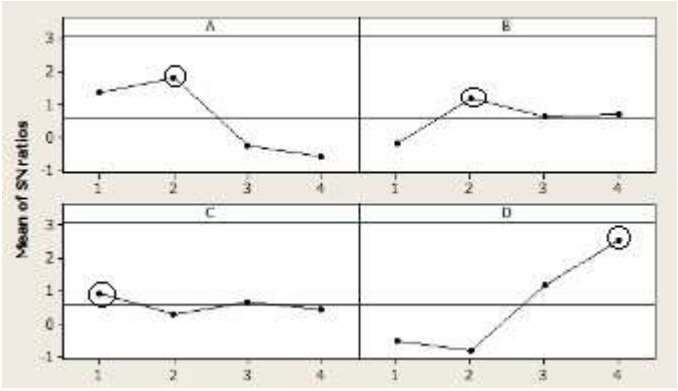
Çizelge 9. 1 Parametreler ve deneylerin optimizasyon parametre seviyeleri

Parametreler	**Seviye 1**	**Seviye 2**	**Seviye 3**	**Seviye 4**
Çinko borat (%)	5	10	15	20
Sıcaklık (^{o}C)	50	60	70	80
Karıştırma süresi (dk)	5	10	15	20
Talk (%)	5	10	15	20

Polivinil klorür için Taguchi metoduyla hesaplanan ortalama değerler grafiği ve S/N değerler grafiği, Şekil 9.1 ve Şekil 9.2' de verilmiştir.



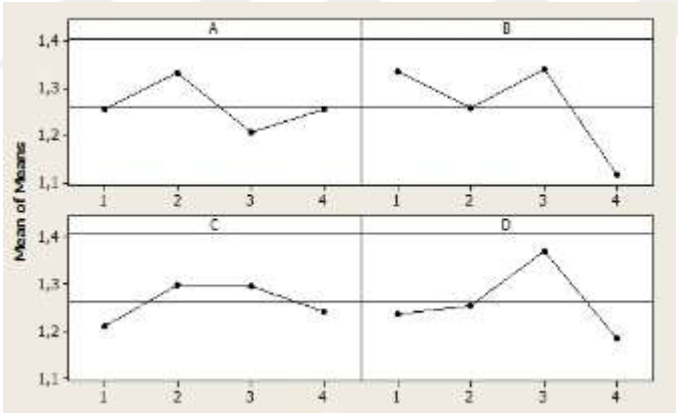
Şekil 9. 1 Ortalamalar için ana etki değerleri (PVC)



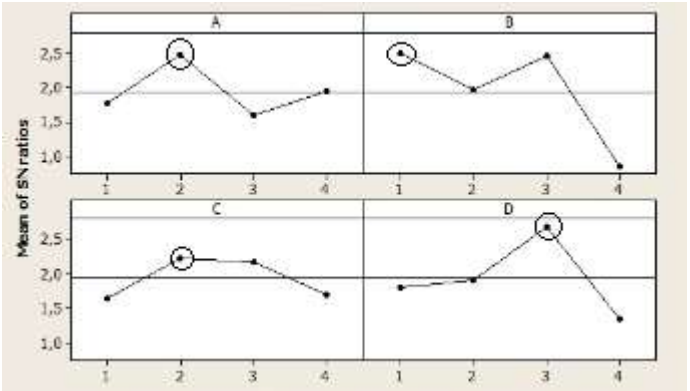
Şekil 9. 2 S/N oranı için ana etki değerleri (PVC)

Basma çekme cihazının verdiği ölçümlere göre hesaplanan darbe dayanımı sonuçları esas alındığında ‘En büyük en iyidir.’ prensibine göre; Şekil 9.2’ deki değerlere bakılarak çinko borat katkı oranı için ikinci, sıcaklık için ikinci, karıştırma süresi için birinci ve talk için dördüncü seviyelerin kullanıldığı 6 numaralı deneyin polivinil klorür ile hazırlanan kompozit malzeme için optimum sonucu verdiği görülmüştür.

Polistiren için Taguchi metoduyla hesaplanan ortalama değerler grafiği ve S/N değerler grafiği, Şekil 9.3 ve Şekil 9.4’ te verilmiştir.



Şekil 9. 3 Ortalamalar için ana etki değerleri (PS)



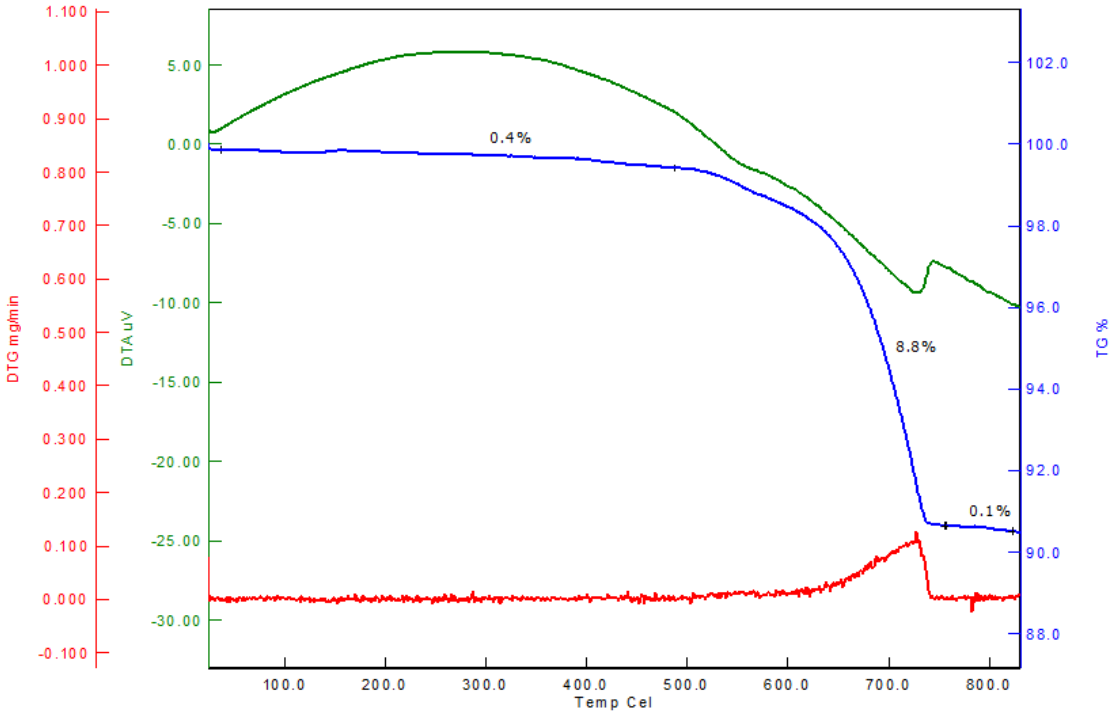
Şekil 9. 4 S/N oranı için ana etki değerleri (PS)

Basma çekme cihazının verdiği ölçümlere göre hesaplanan darbe dayanımı sonuçları esas alındığında ‘En büyük en iyidir.’ prensibine göre; Şekil 9.4’ teki değerlere bakılarak çinko borat katkı oranı için ikinci, sıcaklık için birinci, karıştırma süresi için ikinci ve talk için üçüncü seviyelerin kullanıldığı 5 numaralı deneyin polistiren ile hazırlanan kompozit malzeme için optimum sonucu verdiği görülmüştür.

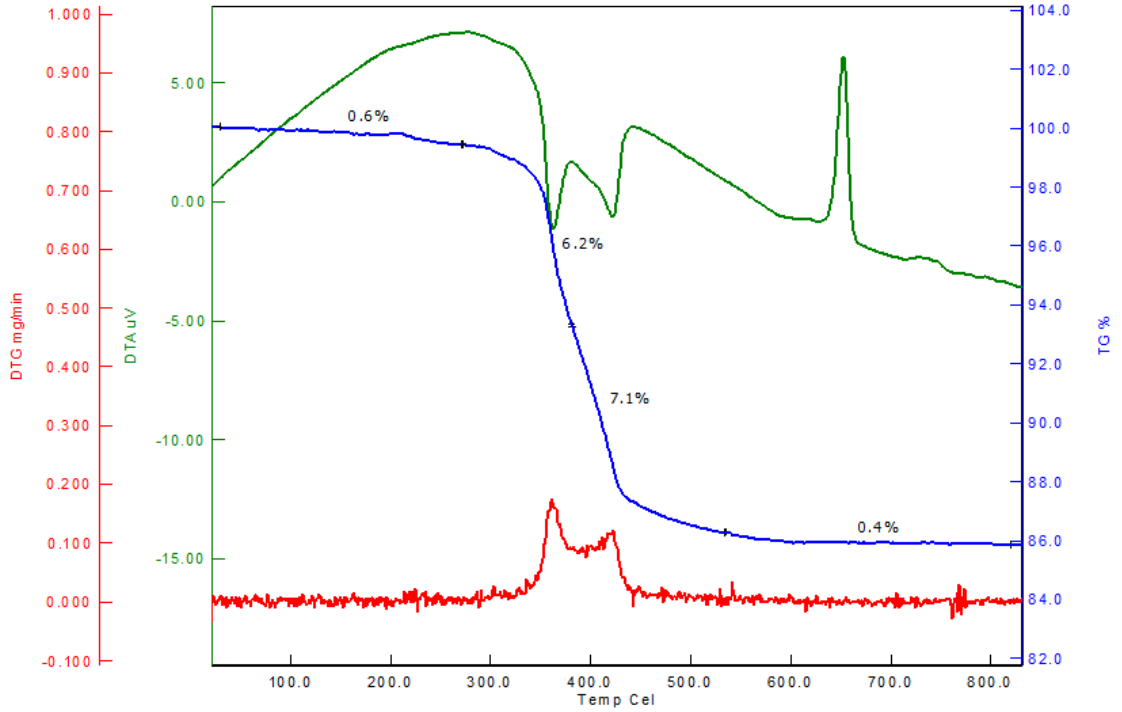
9.2 Termal Analiz Sonuçları

Çalışmada kullanılan hammaddeler ve elde edilen kompozitlerin TG/DTA ve OIT analizleri yapılmıştır.

Şekil 9.5’te talk için TG/DTA eğrisi verilmiştir. Analiz incelendiğinde TG eğrisinde 50^{o}C ile 500^{o}C arasında %0,4’lük bir kütle kaybı görülmektedir. 500°C ile 750°C arasında %8,8’lik 2. Kütle kaybı görülmektedir. 750°C ile 850°C arasında %0,1’lik 3. bir kütle kaybı görülmektedir. DTA eğrisi incelendiğinde yaklaşık 750°C’de endotermik bir pik olduğu görülmektedir.

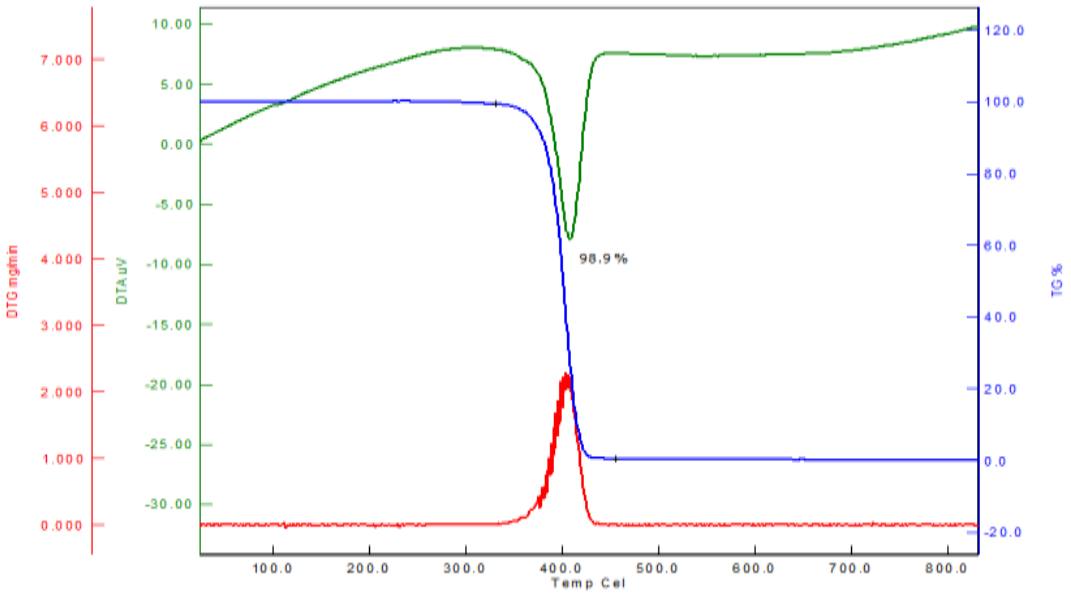


Şekil 9. 5 Talk için TG/DTA analizi



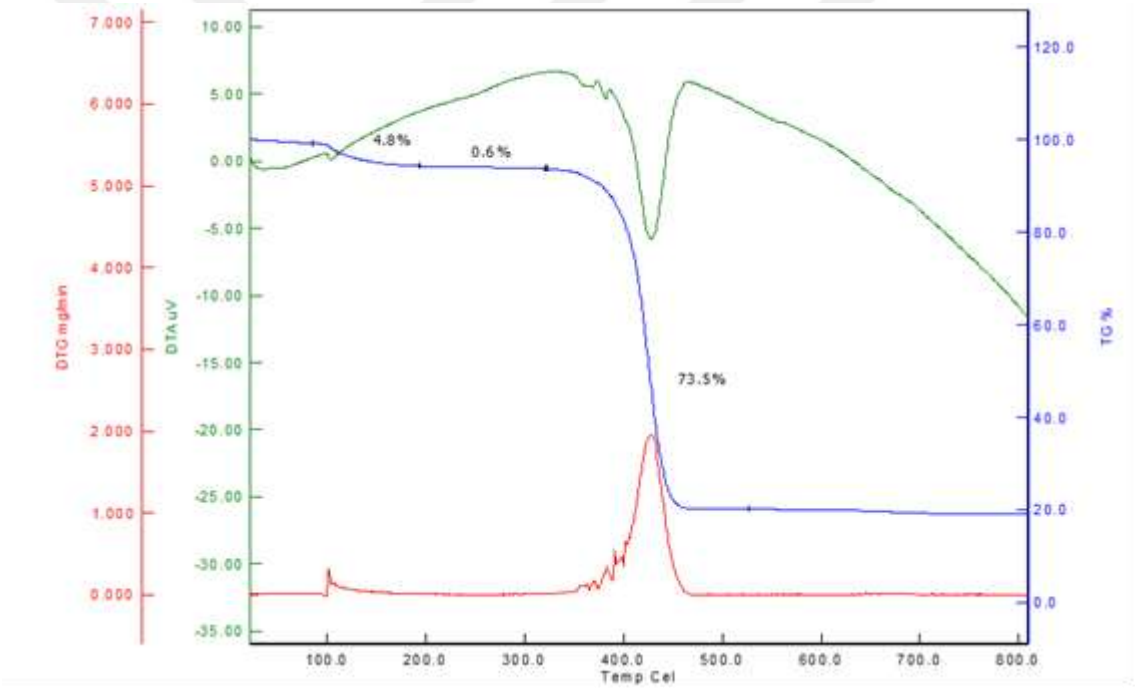
Şekil 9. 6 Çinko borat için TG/DTA analizi

Şekil 9.6'da çinko borat için TG/DTA analiz eğrisi verilmiştir. TG eğrisinde 50°C ile 300°C arasında %0,6'lık bir kütle kaybı görülmektedir. 300°C ile 390°C arasında %6,2'lik bir kütle kaybı daha görülmektedir. 390°C ile 550°C arasında %7,1'lik bir 3. kütle kaybı gözlenmektedir. Son kütle kaybı ise 550°C ile 830°C arasında görülmektedir. DTA eğrisinde yaklaşık 380°C ve 440°C civarlarında iki endotermik pik, 650°C civarında ise bir ekzotermik pik görülmektedir.

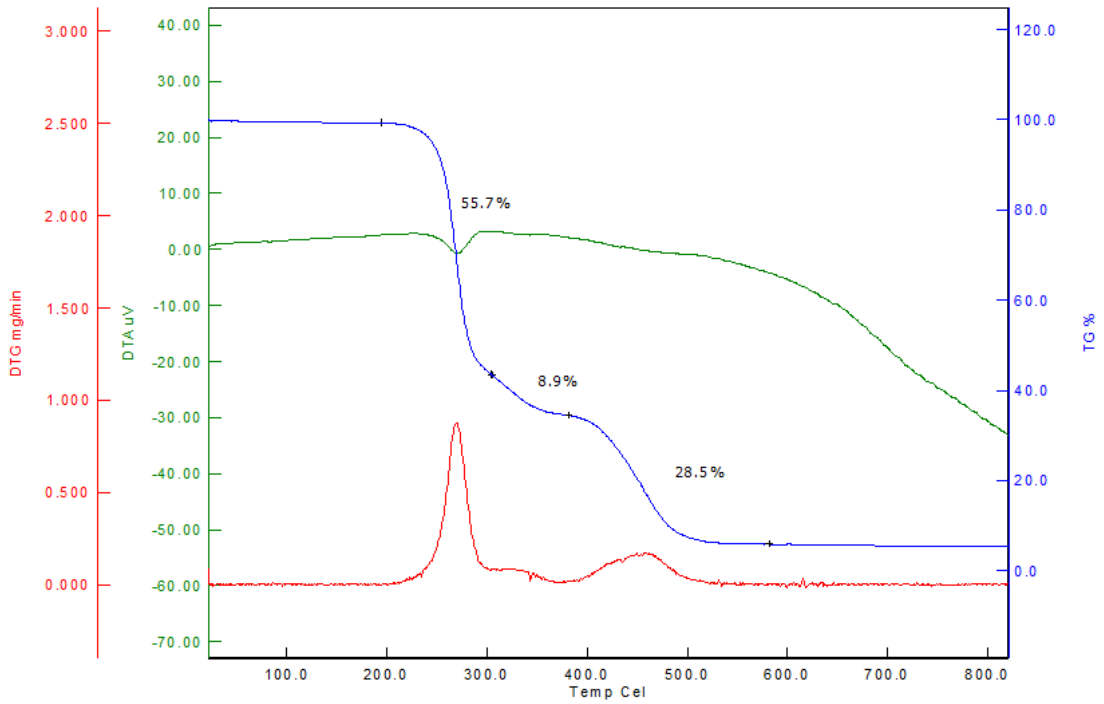


Şekil 9. 7 PS için TG/DTA analizi

Şekil 9.7 ve Şekil 9.8'de sırasıyla PS ve PS'den hazırlanan kompozit için TG/DTA eğrileri verilmiştir. Şekil 9.7'deki PS eğrileri incelendiğinde TG'de yaklaşık 350°C ve 450°C arasında %98,9'luk bir kütle kaybı görülmektedir. PS'nin DTA eğrisinde 350°C ve 450°C arasında endotermik bir pik görülmektedir. Şekil 9.8 incelendiğinde TG eğrisinde 100°C ile 200°C arasında %4,8'lik bir kütle kaybı, 200°C ile 350°C aralığında %0,6'lık ikinci kütle kaybı görülmektedir. Son olarak 350°C ile 550°C arasında %73,5'lik bir kütle kaybı görülmektedir. DTA eğrisinde ise üç farklı endotermik pik görülmektedir. Genel olarak iki eğri karşılaştırıldığında, toplam kütle kaybı saf PS'de %98,9 iken hazırlanan kompozitte toplam kütle kaybı %78,9'dur. Yani malzemenin bozunması eklenen katkılarla azaltılmıştır. Ayrıca hazırlanan kompozitte saf PS'ye göre bozunmanın daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştirdiği görülmektedir.

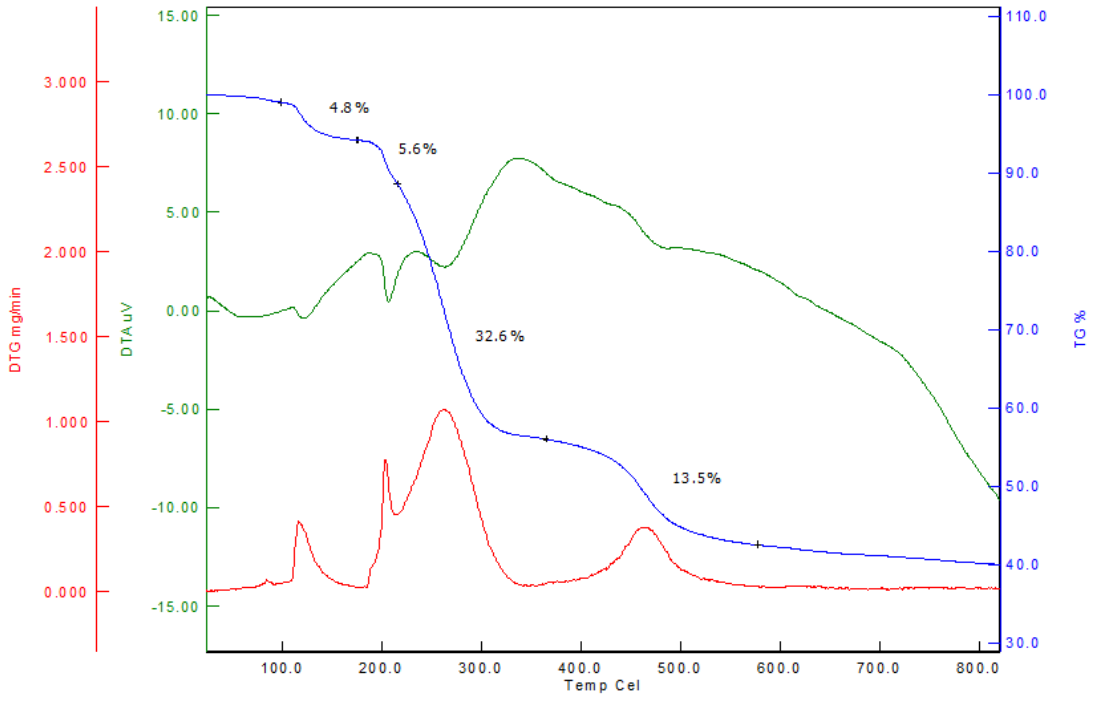


Şekil 9. 8 Hazırlanan PS kompoziti için TG/DTA analizi



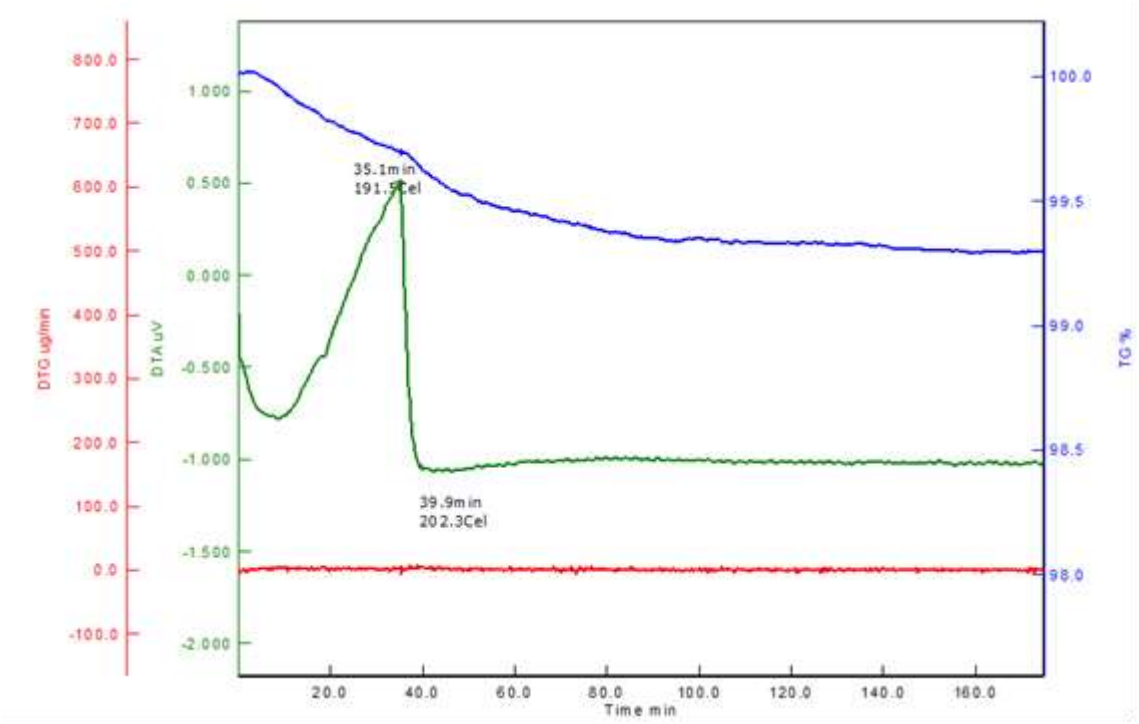
Şekil 9. 9 PVC için TG/DTA analizi

Şekil 9.9'da PVC için TG/DTA eğrisi verilmiştir. TG eğrisinde 3 adımda kütle kaybı görülmektedir. Bunlar; 180°C ve 310°C arasında %55,7, 310°C ile 390°C arasında %8,9 ve 390°C ile 590°C arasında %28,5'liktir. DTA eğrisinde yaklaşık 300°C'de endotermik bir pik görülmektedir.



Şekil 9. 10 Hazırlanan PVC kompoziti için TG/DTA analizi

Şekil 9.10'da hazırlanan PVC kompoziti için TG/DTA eğrisi verilmiştir. TG eğrisinde 4 adımda kütle kaybı görülmektedir. Bunlar; 110°C ile 180°C arasında %4,8'lik, 180°C ve 220°C arasında %5,6'lık, 220°C ile 375°C arasında %32,6'lık ve 375°C ile 580°C arasında %13,5'liktir. DTA eğrisinde ise endotermik 4 pik görülmüştür. İki eğri karşılaştırıldığında saf PVC'de kütle kaybı %93,1 iken kompozit malzemede %56,5 olduğu görülmüştür. Yani eklenen katkılarla PVC'nin bozunmasının azaldığı görülmüştür.

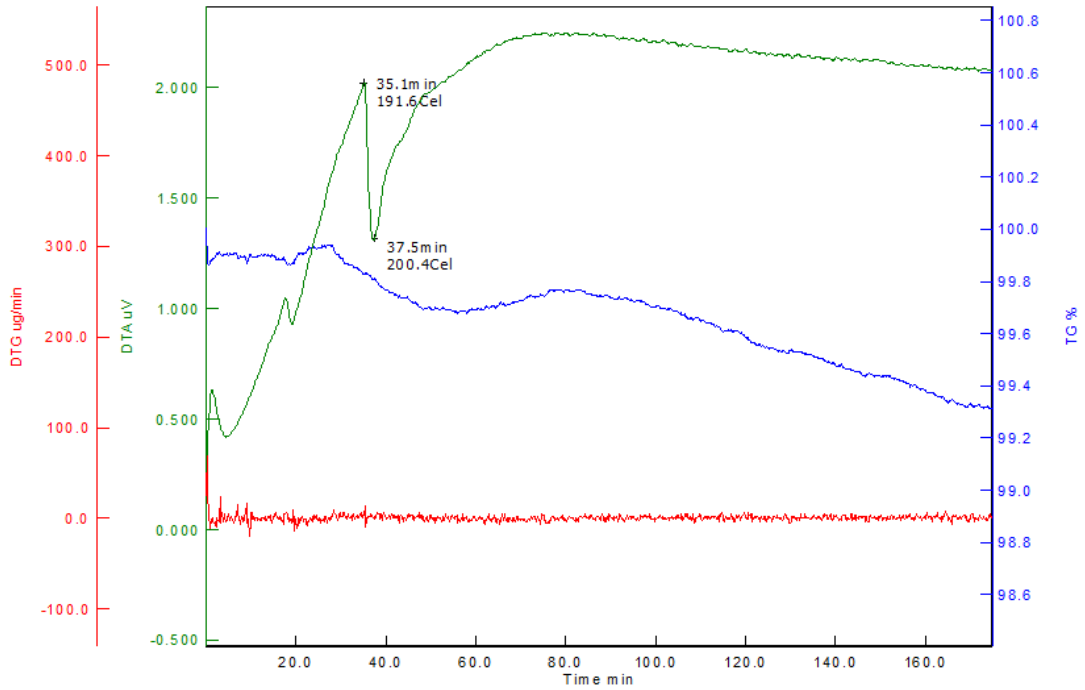


Şekil 9. 11 Çinko borat için OIT analizi

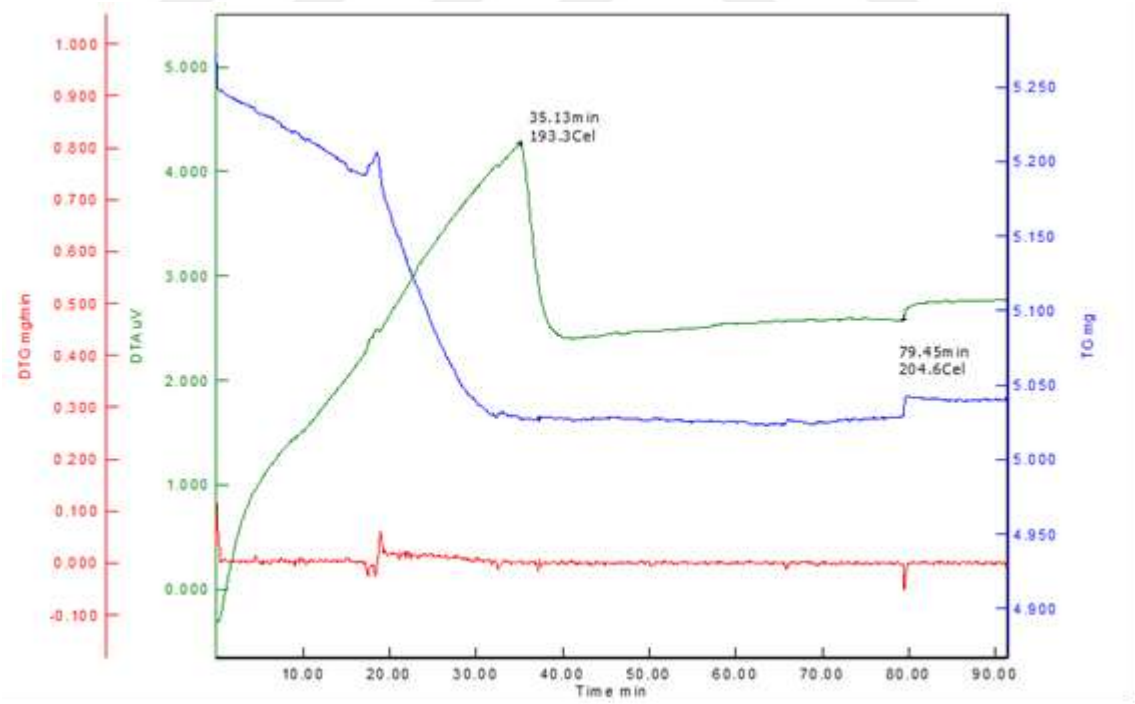
Şekil 9.11'de çinko borat için yapılan OIT analizi verilmiştir. Çinko borat 191,5°C'ye kadar ortama nitrojen verilerek ısıtılmıştır. 191,5°C'den itibaren ortama oksijen gazı verilmiş ve malzemenin 39,9 dk-35,1 dk aralığında 4,8 dakika boyunca yanmadığı görülmüştür. 39,9. dakikada 202,3°C'den itibaren yanmaya başlamıştır.

Şekil 9.12'de PS için yapılan OIT analizi incelendiğinde 191,6°C'ye kadar ortama nitrojen gazı verilerek ısıtılmıştır. 191,6°C'de ortama oksijen gazı verilmeye başlanmıştır. PS 37,5'inci dakikaya kadar 37,5 dk -35,1 dk aralığında 2,4 dakika boyunca yanmamıştır. Malzeme 200,4°C'den itibaren yanmaya başlamıştır. Şekil 9.13'de hazırlanan PS kompoziti için OIT eğrisi verilmiştir. Kompozit malzeme 193,3°C'ye kadar ortama nitrojen verilerek ısıtılmıştır. 193,3°C'den sonra ortama oksijen verilmiştir. Malzeme 79,4 dk-35,13 dk aralığında 44,27 dk boyunca, 204,6°C'ye kadar yanmamıştır.

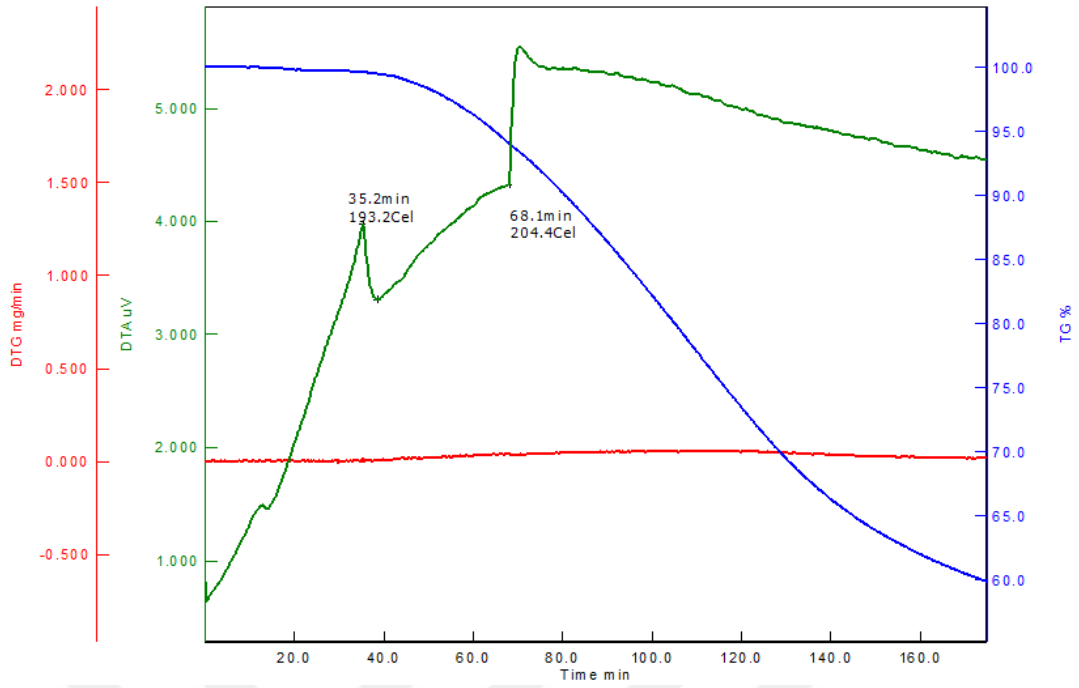
Şekil 9.12 ve Şekil 9.13 kıyaslandığında hazırlanan kompozit malzemenin saf PS'ye göre oksijenli ortamda daha geç yandığı yani daha dayanıklı olduğu görülmüştür.



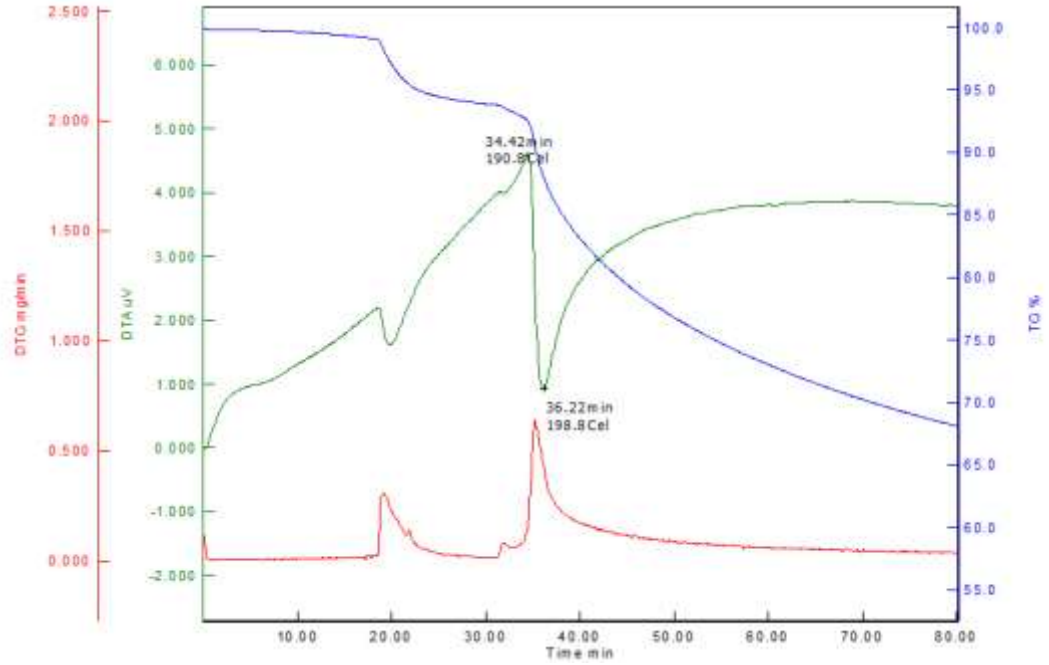
Şekil 9. 12 PS için OIT analizi



Şekil 9. 13 Hazırlanan PS kompoziti için OIT analizi



Şekil 9. 14 PVC için OIT analizi



Şekil 9. 15 Hazırlanan PVC kompoziti için OIT analizi

Şekil 9.14'de PVC için yapılan OIT analizi verilmiştir. Malzeme 193,2°C'ye kadar nitrojen ortamında ısıtılmıştır. 193,2°C'den itibaren ortama oksijen gazı verilmiştir. PVC 68,1 dk-35,2 dk arasında 32,9 dk boyunca yanmamıştır. 204,4°C'den itibaren yanmaya başlamıştır. Şekil 9.15'te Hazırlanan PVC kompozitinin OIT eğrisi verilmiştir. Malzeme 190,8°C'ye kadar nitrojen ortamında ısıtılmıştır. 190,8°C'den itibaren ortama oksijen

gazı verilmiştir. PVC kompozit 36,22 dk- 34,42 dk arasında 1,8 dk boyunca yanmamıştır. 198,8°C'den itibaren yanmaya başlamıştır.

9.3 Fiziksel Analiz Sonuçları

Hazırlanan PS ve PVC kompozitlerinden Taguchi metoduyla belirlenen optimum 2 set için üçer kez viskozite ölçümü yapılarak, ortalamaları alınmış ve elde edilen değerler Çizelge 9.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 9. 2 Hazırlanan kompozit malzemelerin viskozite değerleri

	Polistiren içeren plastik	**Polivinil klorür içeren plastik**
1.ölçüm	184 cp	598 cp
2.ölçüm	185 cp	600 cp
3.ölçüm	186 cp	601 cp
Ortalama değer	185 cp	599.6 cp

Yapılan deneylerde 16 PVC ve 16 PS olmak üzere toplam 32 polimer kompozit elde edilmiştir. Elde edilen polimerlerin Basma-Çekme Test Cihazında analizi yapılmış ve basma dayanımı değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler PVC için Çizelge 9.3'te, PS için Çizelge 9.4'te verilmiştir.

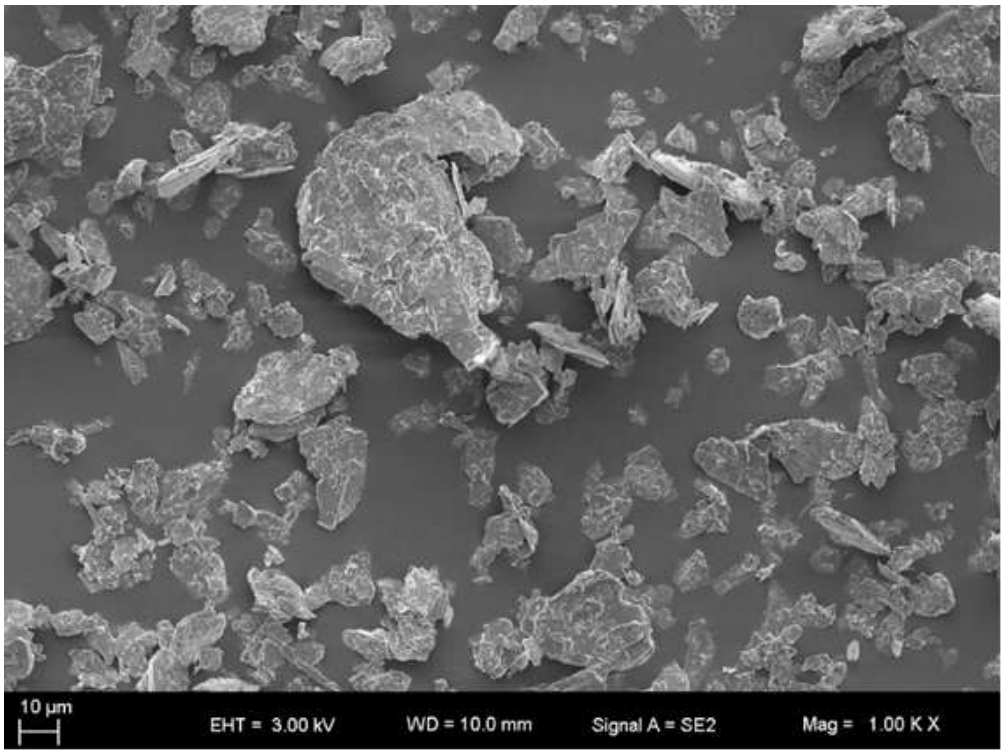
Çizelge 9. 3 Hazırlanan PVC kompozitlerinin basma dayanımı değerleri

No	**PVC (Newton)**	**Çap (m)**	**Basma Dayanımı (N/mm^2)**
1	1000	0,03616	0,881
2	1130	0,03763	1,063
3	1190	0,03695	1,282
4	1255	0,03645	1,566
5	1200	0,03808	1,254
6	1265	0,03893	1,725
7	1030	0,03703	1,107
8	1150	0,03802	0,963
9	1250	0,04313	1,154
10	1220	0,03958	0,982
11	1160	0,03998	0,924
12	1050	0,03970	0,842
13	1175	0,04301	0,725
14	1090	0,04029	0,957
15	1300	0,04052	1,022
16	1240	0,04046	1,084

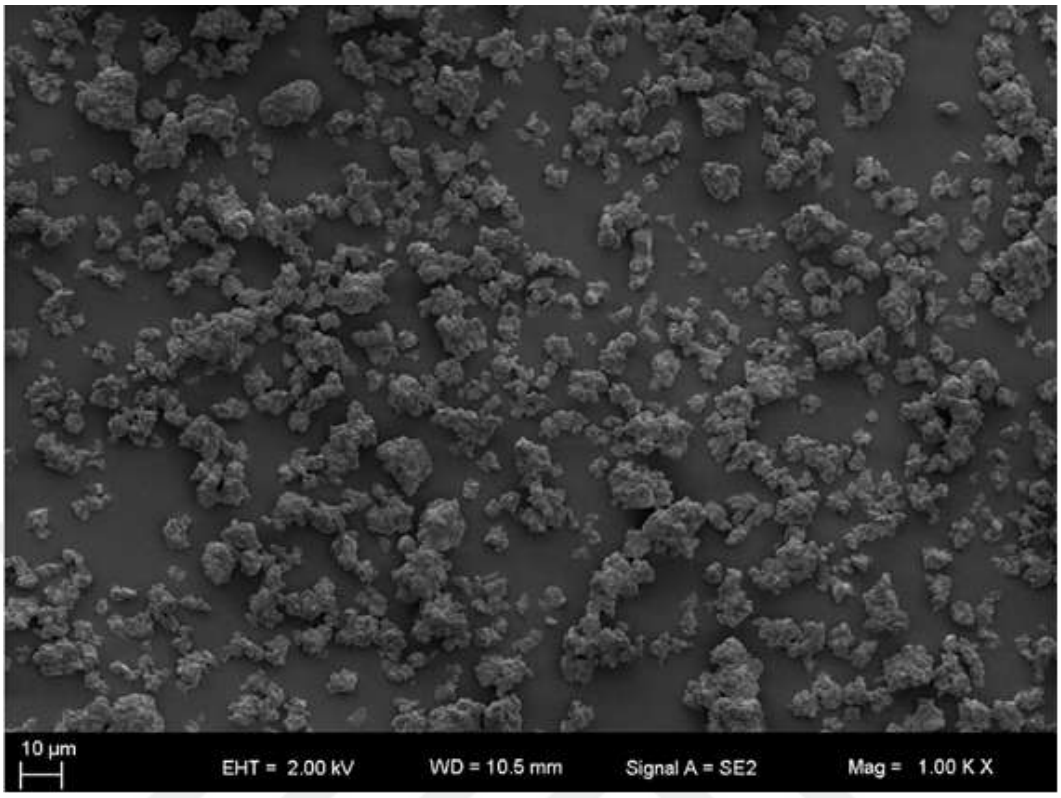
Çizelge 9. 4 Hazırlanan PS kompozitlerinin basma dayanımı değerleri

No	PS (Newton)	Çap (m)	Basma Dayanımı (N/mm^2)
1	1800	0,05156	1,235
2	1930	0,05053	1,352
3	1990	0,05045	1,570
4	2055	0,05065	0,861
5	2000	0,05065	1,397
6	2065	0,05071	1,297
7	1830	0,05062	1,439
8	1950	0,05190	1,197
9	2080	0,05057	1,310
10	2020	0,05062	1,271
11	1960	0,05272	1,076
12	1850	0,05072	1,162
13	1975	0,05023	1,391
14	1890	0,05424	1,110
15	2100	0,05237	1,277
16	2040	0,05240	1,240

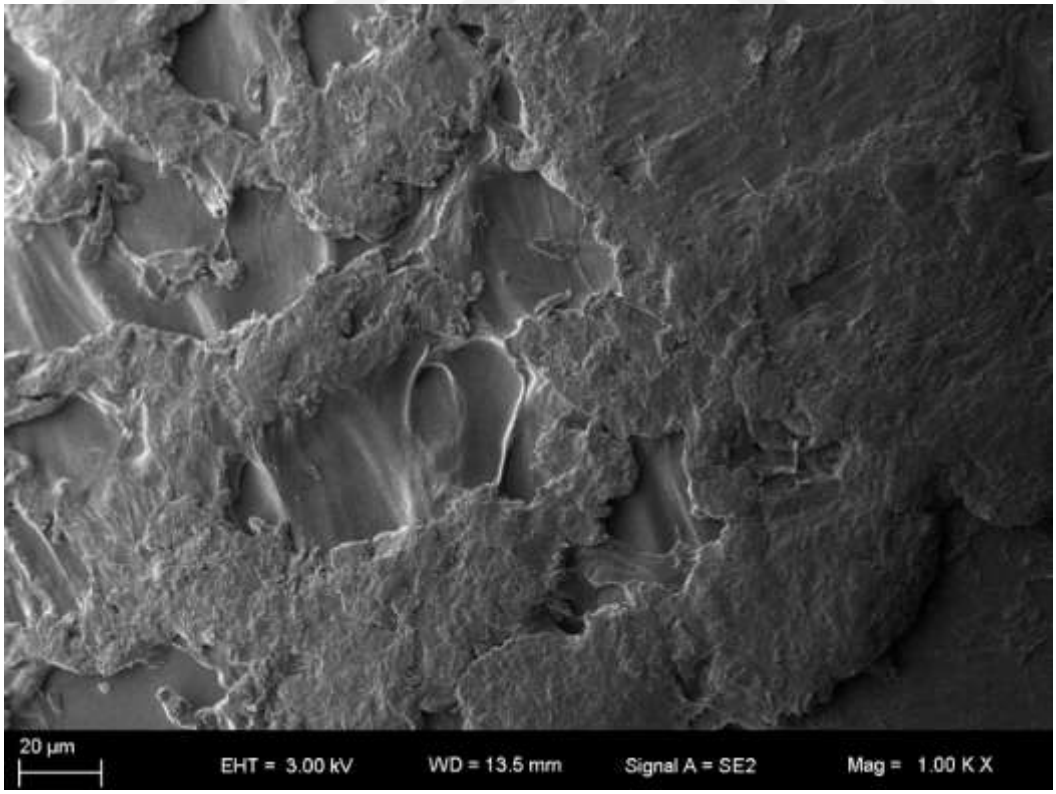
Denemelerde kullanılan hammaddelere ve elde edilen kompozitlere SEM analizi yapılmıştır. Şekil 9.16 ve Şekil 9.17'de sırasıyla talk ve çinko borat için yapılan SEM analiz sonucu verilmiştir.



Şekil 9. 16 Talk için SEM analizi

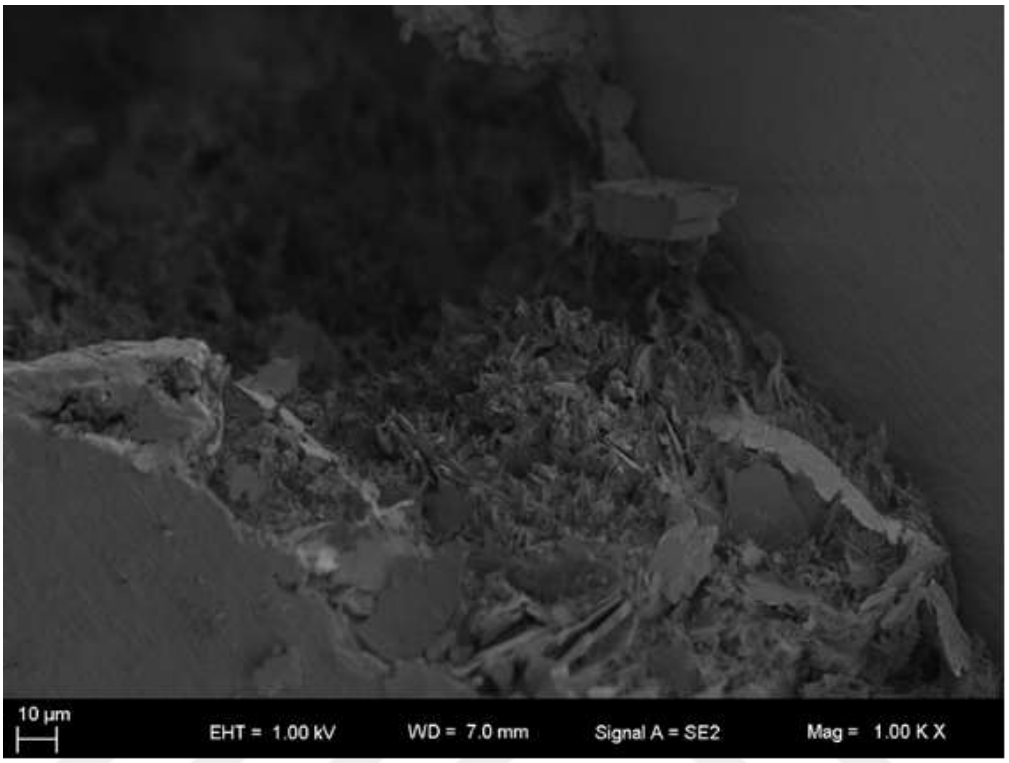


Şekil 9. 17 Çinko borat için SEM analizi

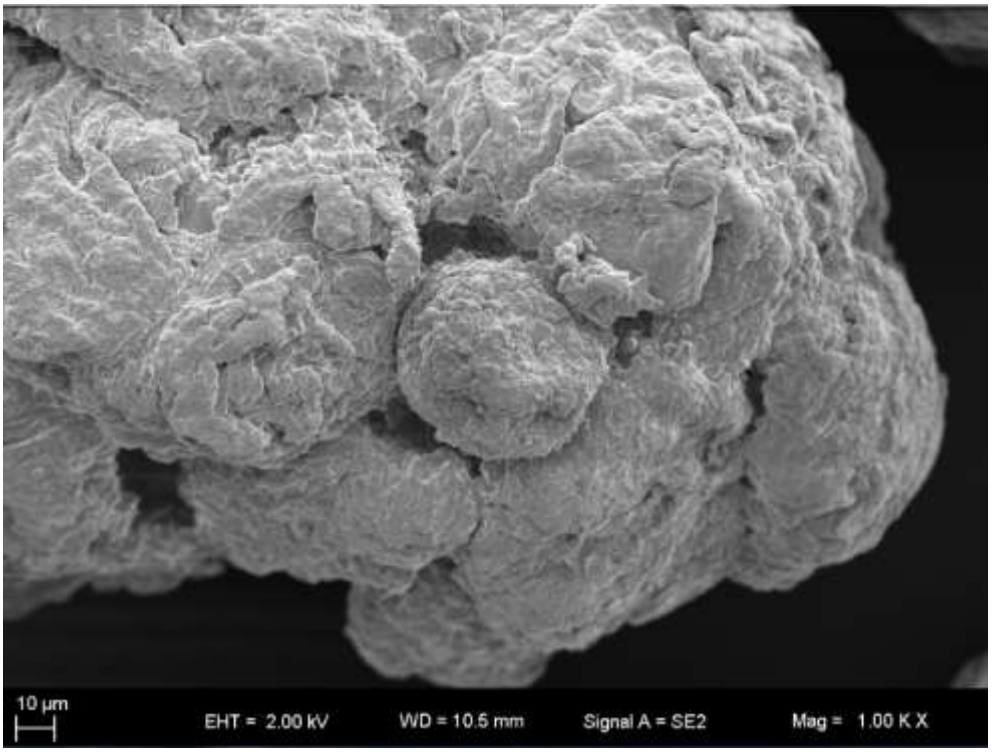


Şekil 9. 18 PS için SEM analizi

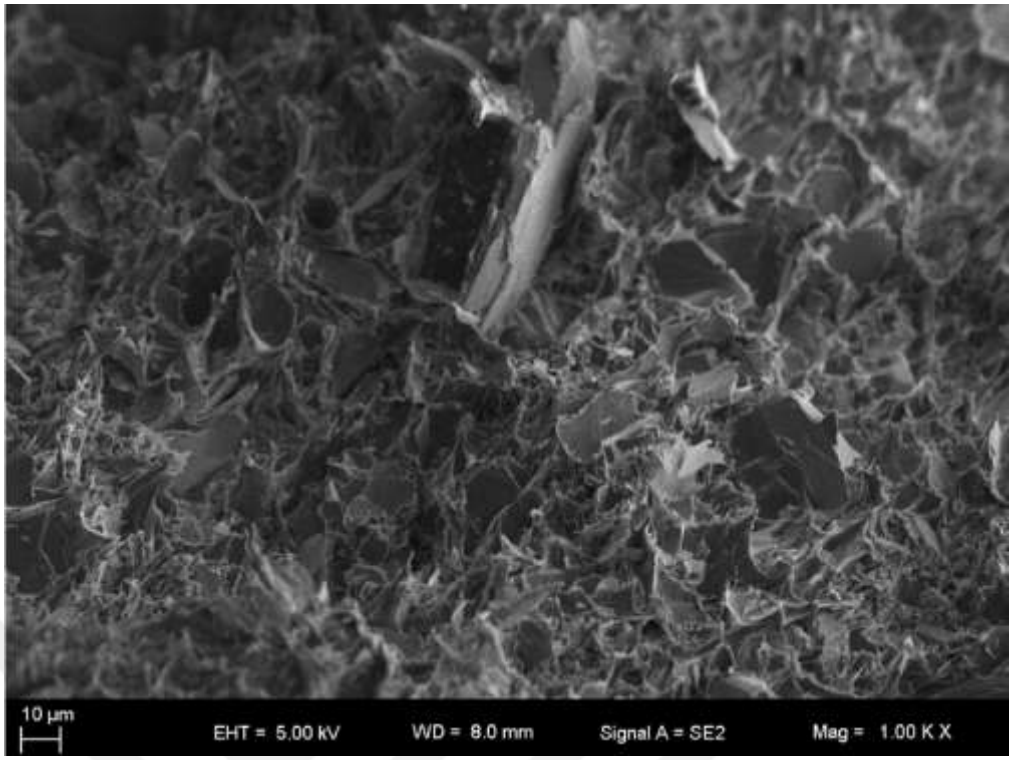
PS ve PS'den hazırlanan kompozit için SEM analizleri sırasıyla Şekil 9.18 ve Şekil 9.19'da verilmiştir. Şekil 9.19 morfolojik olarak incelendiğinde çinko boratın yapıda kitleler halinde dağıldığı görülmüştür.



Şekil 9. 19 Hazırlanan PS kompoziti için SEM analizi



Şekil 9. 20 PVC için SEM analizi



Şekil 9. 21 Hazırlanan PVC kompoziti için SEM analizi

Şekil 9.20 ve Şekil 9.21'de PVC ve PVC'den hazırlanan kompozit için SEM analizleri verilmiştir. Şekil 9.21 morfolojik açıdan incelendiğinde çinko boratın yapıda aglomere olduğu görülmüştür.

9.4 Kimyasal Analiz Sonuçları

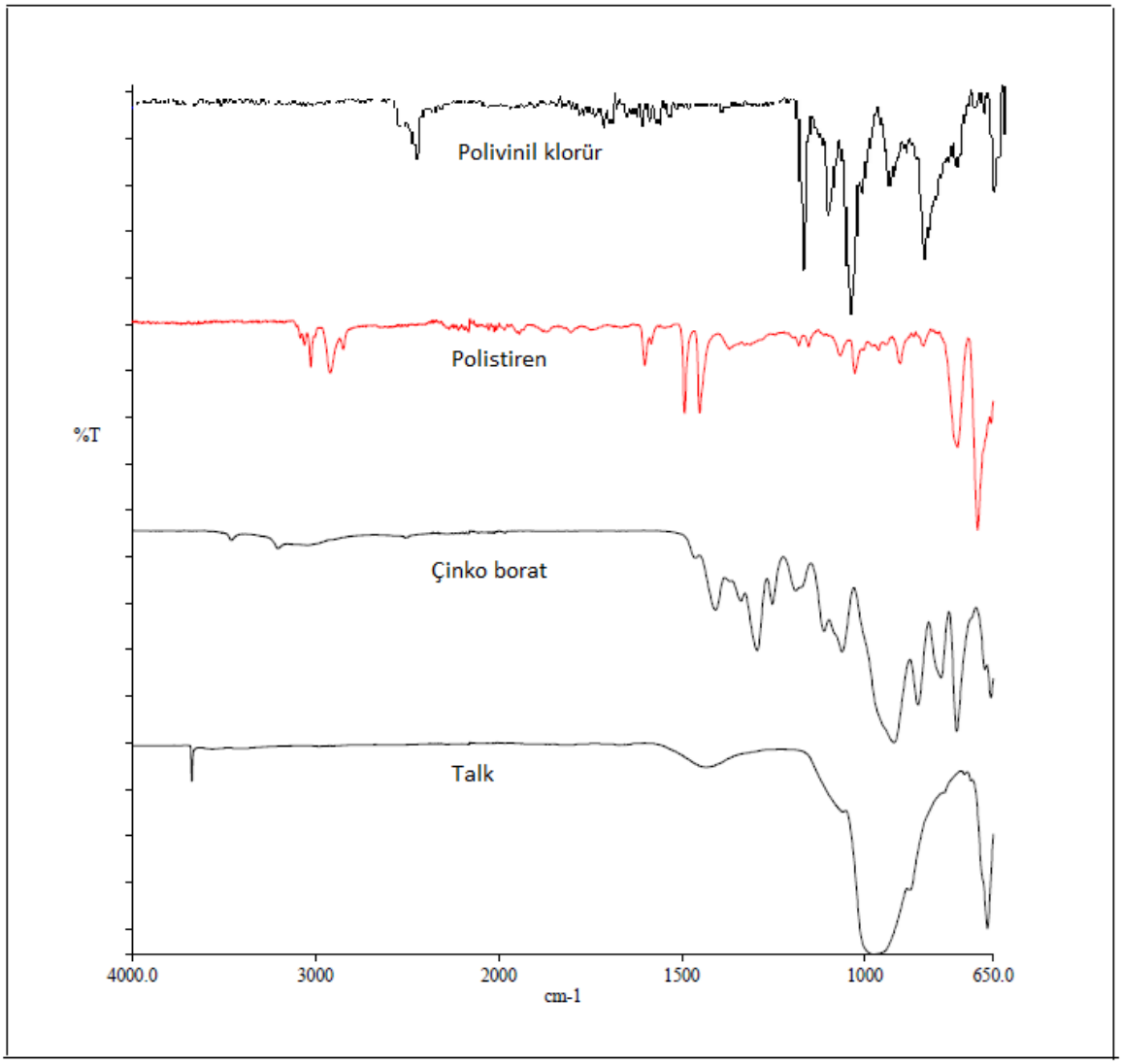
Çalışmada deneylerde hammadde olarak kullanılan polivinil klorür, polistiren, çinko borat ve talka ait FT-IR analizi spektrumu yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 9. 22' de verilmiştir.

Şekil 9.22'de polivinil klorürün FT-IR analizinde, 2800-3000 cm^{-1} arasında görülen pikler C-H gerilimini ifade etmektedir. 1300-1500 cm^{-1}'de görülen pikler C-H alifatik bükülme bağını göstermektedir. Yaklaşık 1250' deki pik noktası ise Cl yakınlarındaki C-H bükülme bağını ifade etmektedir. PVC omurga zincirinin C-C uzatma bağının oluşumu 1000-1100 cm^{-1} aralığındaki piklerde görülmektedir. Son olarak 600-700 cm^{-1} aralığındaki pik C-Cl gauche bağını ifade etmektedir. Analiz sonuçlarının literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [66].

Şekil 9.22'de polistirenin FT-IR analizinde, 2850-3100 cm^{-1} aralığında aromatik C-H gerilme pikleri görülmektedir. 1700 ile 2100 cm^{-1} aralığında aromatik C-H frekansları görülmektedir. Aromatik C-C bağı gerilme titreşim pikleri 1450-1600 cm^{-1} aralığında

ifade edilmiştir. Aromatik C-H deformasyon gerilmeleri 900-1200 cm^{-1} aralığındadır. 650-900 cm^{-1} aralığında C-H deformasyon gerilim pikleri ifade edilmiştir. PS için FT-IR analiz sonuçlarının literatür sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür [67].

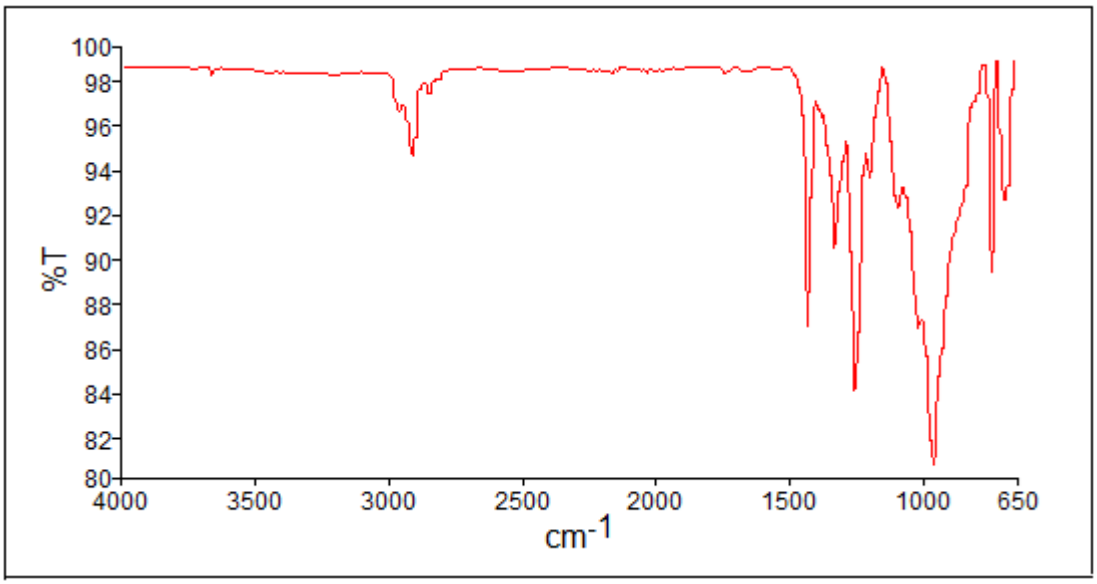
Şekil 9.22'de verilen çinko borat FT-IR analizinde, 3200-3450 cm^{-1} aralığında hidroksil gruplarının pikleri görülmektedir. 650-1400 cm^{-1} aralığındaki pikler karakteristik bor-oksijen bağlarını ifade etmektedir. 900-1300 cm^{-1} aralığındaki pikler çinko borat karakteristik pikleridir. $ZnO.B_2O_3$ yapısını belirten ana pik yaklaşık 3200 cm^{-1}'de olan piktir. Çinko borat FT-IR sonuçlarının literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [20].



Şekil 9. 22 Hammaddelerin FT-IR analizleri

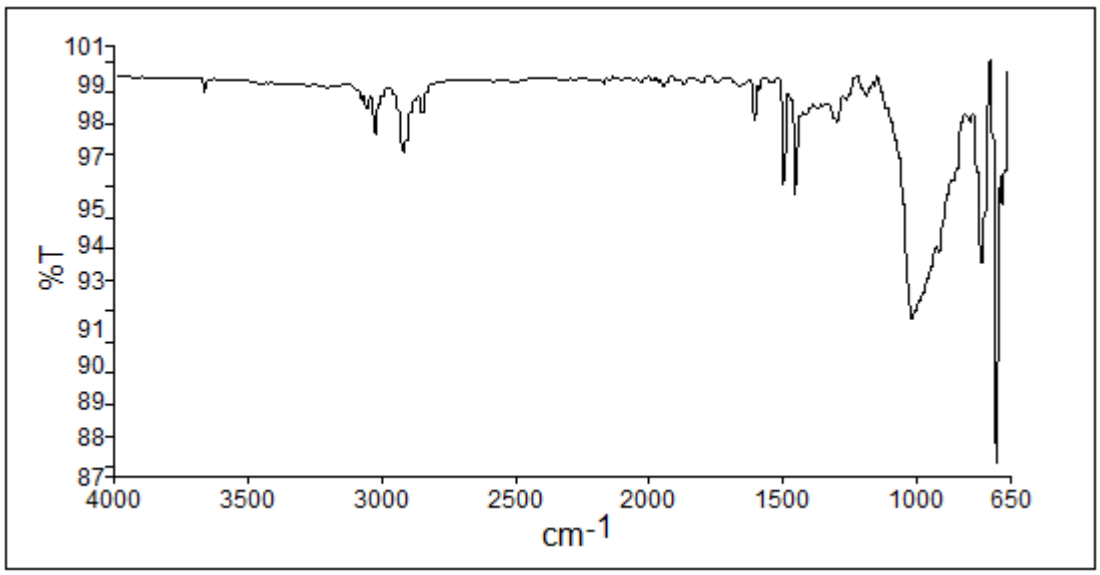
Şekil 9.22'deki FT-IR analizinde talk için, 3650 ve 3450 cm^{-1} noktalarında Mg(Mg-OH) ve Si(Si-OH) ile bağlantılı hidroksil gruplarının pikleri görülmektedir. Yaklaşık 1040 cm^{-1}'de görülen pik, Si-O-Si bağlarını ifade etmektedir. 650 cm^{-1} civarında görülen pik Si-O-Mg

bağı titreşimini göstermektedir. Talk için incelenen FT-IR eğrisinin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [68].



Şekil 9. 23 Hazırlanan PVC kompoziti için FT-IR analizi

Şekil 9.23'te hazırlanan PVC kompoziti için FT-IR analizi verilmiştir. Saf PVC'nin FT-IR analizi ile karşılaştırıldığında, PVC'nin kimyasal yapısında önemli bir değişikliğin olmadığı, yapıdaki hidroksil grubu 3500-3800 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.



Şekil 9. 24 Hazırlanan PS kompoziti için FT-IR analizi

Şekil 9.24'te hazırlanan PS kompoziti için FT-IR analizi görülmektedir. Saf PS'nin FT-IR'ı ile kıyaslandığında, PS'nin kimyasal yapısında önemli bir değişikliğin olmadığı, 3500-3800 cm^{-1} aralığında yapıdaki hidroksil grubu görülmektedir.

BÖLÜM 10

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, plastik malzemelerin içerisine çeşitli katkı maddeleri eklenerek, malzeme fiziksel, kimyasal ve termal olarak incelenmiştir. Yapılan çalışmada; polistiren, polivinil klorür içerisine çinko borat ve talk katılarak, kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Polistiren, polivinil klorür diklorometan içerisinde çözünerek diğer katkılarla karışıma hazır hale getirilmiştir. Polimer malzemenin ağırlığına göre %5-20 arasında çinko borat ve talk, 50 ^{o}C-80^{o}C arasında sıcaklık ve 5-20 dk arasında zaman belirlenmiştir. Polimer malzeme çözücü içerisinde çözündükten sonra çinko borat ve talk eklenerek manyetik karıştırıcıda karıştırılmış, daha sonra çözücüyü buharlaştırmak amacıyla etüvde bekletilmiştir. Taguchi L-16 ortogonal diziye göre, 4 seviyede 4 parametre seçilerek PVC ve PS için 16'şar olmak üzere toplam 32 deneme yapılmıştır.

Hazırlanan 32 kompozite darbe dayanımı testi yapılmış ve sonuçlara göre 'En büyük en iyidir.' seçimiyle Taguchi metoduna göre; S/N için ana etki değerleri üzerinden PVC için 6 numaralı set, PS için 5 numaralı set optimum seçilmiştir. Seçilen 2 set için FT-IR, TG/DTA, OIT, SEM analizleri ile viskozite ölçümleri yapılmıştır.

Yapılan FT-IR analizlerinde hazırlanan kompozitler saf polimerler ile karşılaştırıldığında kimyasal yapılarında önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir.

Yapılan TG/DTA analizleri incelendiğinde yapısına çinko borat eklenen kompozit malzemelerin saf malzemelere göre daha yüksek sıcaklıkta, daha az ve daha yavaş bozunduğu görülmüştür.

OIT analiz sonuçlarına göre, hazırlanan PS örneklerinin PVC'ye göre yanmaya daha dayanıklı olduğu görülmüştür.

Otomotiv sektörüne ışık tutması amacıyla yapılan bu çalışmayla polimer malzemelerin özelliklerinin geliştirildiği görülmüştür. Bu doğrultuda, bu çalışmanın otomotiv sektöründe değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Kılınç, M., (2009). Production and Characterization of Boron Based Additives and The Effect of Flame Retardant Additives on PET Based Composites, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[2] Akgül, Ö., (2010). Farklı Bor Minerallerinden Çinko Borat Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[3] Ayar, B., (2007). Çinko Borat Sentezi ve Yüksek Sıcaklıkta Pigment Olarak Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[4] Gao, J., Yin, H., Wang, A. ve Jiang, T., (2013). "Preparation of Zinc Borates with Different Structures and Morphologies and Their Effect on Thermal and Oxidative Stability of Polyvinyl Alcohol", Powder Technology, 237: 537-542.

[5] Cui, Y., Liu, X., Tian, Y., Ding, N. ve Wang, Z., (2012). "Controllable Synthesis of Three Kinds of Zinc Borates and Flame Retardant Properties in Polyurethane Foam", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 414: 274-280.

[6] Baltacı, B., (2010). Synthesis and Characterization of Nano Zinc Borate and Its Usage As a Flame Retardant for Polymers, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[7] Çankaya, A., (2014). Çinko Borat ve Kolemanit Katkılı Polipropilen Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[8] Yenialaca, Ç., (2009). Bor ve Kullanım Alanları, Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Ankara.

[9] Bilgiç, M. ve Dayık M., (2013). "Borun Özellikleri ve Tekstil Endüstrisinde Kullanımıyla Sağladığı Avantajlar", Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 7: 27-37.

[10] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, (2014). Bor Sektör Raporu 2013, Ankara.

[11] Demir, C., (2006). Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

[12] Tombal, T. D., Özkan, Ş. G., Ünver, K. İ. ve Osmanlıoğlu, A. E., (2016). "Bor Bileşiklerinin Özellikleri, Üretimi, Kullanımı ve Nükleer Reaktör Teknolojisinde Önemi", Bor Dergisi, 1: 86-95.

[13] Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, (2016). Bor Raporu, 978-605-01-0883-5, Ankara.

[14] Yenmez, N., (2009). "Stratejik Bir Maden Olarak Bor Minerallerin Türkiye İçin Önemi", Coğrafya Dergisi, 19: 59-94.

[15] Celik, M. S., Hancer, M. ve Miller, J. D., (2002). "Flotation Chemistry of Boron Minerals", Journal of Colloid and Interface Science, 256: 121-131.

[16] Helvacı, C. ve Alonso, R. N., (2000). "Borate Deposits of Turkey and Argentina; A Summary and Geological Comparison", Turkish Journal of Earth Sciences, 9: 1-27.

[17] Petrol-İş, (2012). Türkiye'de Bor Mineralleri ve Eti Maden'in Konumu, 116, İstanbul.

[18] İstanbul Ticaret Odası, (2006). Bor Sektör Profili, İstanbul.

[19] Öztürk, E., (2011). Çeşitli Bor Minerallerinden Hidrofobik ve Nanoyapılı Çinko Borat Üretim Yöntemlerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[20] Bardakcı, M., (2011). Çeşitli Bor Minerallerinden Hidrofobik Çinko Borat Üretim Yöntemlerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[21] Kılınç, M., Çakal, G. Ö., Yeşil, S., Bayram, G., Eroğlu, İ. ve Özkar, S., (2010). "Scale-up Synthesis of Zinc Borate From The Reaction of Zinc Oxide and Boric Acid in Aqueous Medium", Journal of Crystal Growth, 312: 3361-3366.

[22] Yüce, S., (2009). Çinko Borat Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[23] Engin, B., (2009). Çinko Borat Üretimi Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

[24] Kayran, B., (2013). Su Bazlı-Stiren Akrilik Esaslı-Çinko Borat Katkılı Boyaların Alev Geciktirme, Duman Bastırma ve Antibakteriyel Etkinlikleri, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[25] Yıldız, B., Seydibeyoğlu, M. Ö. ve Güner, F. S., (2009). "Polyurethane–Zinc Borate Composites With High Oxidative Stability and Flame Retardancy", Polymer Degradation and Stability, 94: 1072-1075.

[26] Ting, C., Jian-Cheng, D., Long-Shuo, W. ve Gang F., (2009). "Preparation and Characterization of Nano-Zinc Borate by a New Method", Journal of Materials Processing Technology, 209: 4076-4079.

[27] Gönen, M., (2009). Nanosized Zinc Borate Production, Doktora Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Bilimler Enstitüsü, İzmir.

[28] Keskin, İ., (2009). Nanosized Zinc Borate Production by Chemical Methods, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[29] Alp, B., (2006). $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ve $ZnCl_2$ Kullanılarak Yeni Çinko Borat Bileşikleri Eldesi Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[30] Bölek, H., (2011). Production and Characterization of Zinc Borate-Polymer Nano Composites, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[31] İnan, Y., (2012). Nano Boyutlu Çinko Borat Sentezinde Reaksiyon Koşullarının Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[32] Yavuz, H., (2007). Plazma Polimerizasyon Yöntemiyle Polimerik Malzemelere Yanmazlık Özelliğinin Kazandırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[33] Yeter, A., (2010). Otomotiv Sanayiinde Kullanılan Polimerik Malzemeler, https://biltek.sanayi.gov.tr/Bilimsel%20almalarmz/Otomotiv_Plastikleri.pdf, 12 Mart 2017.

[34] Dokbua, K., (2014). Plastic in Car: Trend, Application and Their Business, Partnership & Strengthening for Sustainability, 29 Ağustos 2014, Tailand.

[35] Vatan, C., (2002). Plastik Malzemelerin Geri Dönüşümü: Otomotiv Endüstrisinden Örnekler, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[36] PLASFED, (2013). 2012 Türkiye Otomotiv Plastikleri Sektör Raporu, İstanbul.

[37] PAGEV, (2016). Türkiye Otomotiv Plastikleri Sektör Raporu, İstanbul.

[38] Baltaci, B., Çakal, G. Ö., Bayram, G., Eroğlu, İ. ve Özkar, S., (2013). "Surfactant Modified Zinc Borate Synthesis and Its Effect on The Properties of PET", Powder Technology, 244: 38-44.

[39] Fang, Y., Wang, Q., Guo, C., Song, Y. ve Cooper, P.A., (2013). "Effect of Zinc Borate and Wood Flour on Thermal Degradation and Fire Retardancy of Polyvinyl Chloride (PVC) Composites", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 100: 230-236.

[40] Feng, C., Zhang, Y., Liang, D., Liu, S., Chi, Z. ve Xu, J., (2015). "Influence of Zinc Borate on the Flame Retardancy and Thermal Stability of Intumescent Flame Retardant Polypropylene Composites", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 115: 224-232.

[41] Gao, X., Guo, Y., Tian, Y., Li, S., Zhou, S. ve Wang, Z., (2011). "Synthesis and Characterization of Polyurethane/Zinc Borate Nanocomposites", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 384: 2-8.

[42] Mergen, A., İpek, Y., Bölek, H. ve Öksüz, M., (2012). "Production of Nano Zinc Borate ($4ZnO.B_2O_3.H_2O$) and Its Effect on PVC", Journal of the European Ceramic Society, 32: 2001-2005.

[43] Yıldız, B., (2006). Çinko Borat Katkılı Poliüretan Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[44] Özkaraca, A. Ç., (2011). Flame Retardancy Effects of Zinc Borate and Nanoclay in ABS, and Boron Compounds in PET, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[45] Değirmenci, B., (2011). Zinc Borate as a Flame Retardant and Smoke Suppressant Agent, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[46] Gao, P. ve Zhang, Y., (2015). "Synthesis and Characterization of Zinc Borate Nanowhiskers and Their Inflaming Retarding Effect in Polystyrene", Journal of Nanomaterials, 925060: 6 pages.

[47] Güldaş, A., Çankaya, A., Güllü A. ve Gürü, M., (2014). "Çinko Borat Katkılı Polipropilen'in Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi", Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 29 (2): 227-234.

[48] Al-Mosawi, A., Sakhir, A. A., Albdiry, M. T. ve Majeed, T., (2012). "Experimental Investigation in Zinc Borate Effect on Flammability Characteristics of Polymeric Composite Material", Academic Research International, 3 (2): 70-74.

[49] Şanyılmaz, M., (2006). Deney Tasarımı ve Kalite Geliştirme Faaliyetlerinde Taguchi Yöntemi İle Bir Uygulama, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

[50] Aytaç, A., İlivan, M. ve Öztürk, U., (2016). "Taguchi ve Klasik Deneysel Tasarım Yöntemlerinin Karşılaştırılması: İnce Film Kaplamaların Aşınma Davranışı", Electronic Journal of Vocational Colleges, 87-96.

[51] Mitra, A., (2011). "The Taguchi Method", WIREs Computational Statistics, 3: 472-480.

[52] Aksu, B., (2010). Shainin ve Taguchi Yöntemleri ve Bir Uygulama Üzerinde Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

[53] Athreya, S., ve Venkatesh, Y. D., (2012). "Application Of Taguchi Method For Optimization Of Process Parameters In Improving The Surface Roughness Of Lathe Facing Operation", International Refereed Journal of Engineering and Science, 1 (3): 13-19.

[54] Chiang, Y. D., Lian, H. Y., Leo, S. Y., Wang, S. G., Yamauchi Y. ve Wu, K. C. W., (2011). "Controlling Particle Size and Structural Properties of Mesoporous Silica Nanoparticles Using the Taguchi Method", The Journal of Physical Chemistry, 115: 13158-13165.

[55] Baloni, B. D., Pathak, Y. ve Channiwala, S. A., (2015). "Centrifugal Blower Volute Optimization Based on Taguchi Method", Computers & Fluids, 112: 72-78.

[56] Chauhan, R., Singh, T., Kumar, N., Patnaik, A. ve Thakur, N. S., (2017). " Experimental Investigation and Optimization of Impinging Jet Solar Thermal Collector by Taguchi Method", Applied Thermal Engineering, 116: 100-109.

[57] Sünkür, E., (2016). Ekstrüzyon İşleminde Proses Parametrelerinin Etkisinin Sonlu Elemanlar ile Analizi ve Taguchi Yöntemi ile Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

[58] Gökçe, B. ve Taşgetiren, S., (2009). "Kalite İçin Deney Tasarımı", Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 6 (1): 71-83.

[59] Aydın, M. E., (1994). Taguchi Metodu ve Bir Uygulama, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.

[60] Erzengin, G., (2015). Özgül Ağırlık ve Viskozite Ölçümleri, Kimya Mühendisliği Laboratuvarı, Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Isparta.

[61] Kılıç, G. B., ve Karahan, A. G., (2010), "Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi ve Laktik Asit Bakterilerinin Tanısında Kullanılması", Gıda Teknolojisi Derneği, 35 (6): 445-452.

[62] Gümüş, H., (2010). Ham ve Ön-İşlem Görmüş Sepiyolit Numunelerinin Cu(II) ve Pb(II) Alıkoyma Davranışlarının XRD, XRF, FT-IR, Termik Analiz (TG-DTA), Atomik Absorpsiyon Teknikleriyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

[63] Polat, S., (2014). Farklı Atıkların TGA-FTIR-MS ile Isıl Davranışlarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[64] Erdin, N., (1986). "Tarama Elektron Mikroskobunun Temel Prensipleri ve Numune Hazırlama", İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 36 (2): 102-124.

[65] Birbil, G., Çekme ve Basma Testlerinde Kullanılan Malzeme Test Makinalarının Yerinde Muayene ve Kalibrasyonu,

http://www1.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/fa08f1b1f0d76c4_ek.pdf, 02 Nisan 2017.

[66] Salhabi, E. H. M., (2014). Chemical Modification of Polyvinyl Chloride (PVC) in Wet Process, Yüksek Lisans Tezi, Pekin Kimyasal Teknoloji Üniversitesi, Pekin-Çin.

[67] Yusof, A., Zakaria, D., Maamor, A. M., Abdullah, A. H. ve Haron, J., (2013). "Synthesis and Characterization of Molecularly Imprinted Polymer Membrane for the Removal of 2,4-Dinitrophenol", International Journal of Molecular Sciences, 14: 3993-4004.

[68] Ossman, M. E., Mansour, M. S., Fattah, M. A., Taha, N. ve Kiros, Y., (2014). "Peanut Shells And Talc Powder For Removal Of Hexavalent Chromium From Aqueous Solutions", Bulgarian Chemical Communications, 46 (3): 629-639.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aylin ÇAKIRSOY

Doğum Tarihi ve Yeri : 20.04.1992, Üsküdar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : aylin_cakirsoy@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2017
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Sayısal	Kırımlı Fazilet Olcay Anadolu Lisesi	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015-2017	Yapıchem Kimya Sanayi A.Ş	Kimya Mühendisi Ar-Ge

YAYINLARI

Bildiri

1. Çakırsoy, A., Öztürk, A. B., Özgündüz, H. İ. ve Acaralı, N., (2016). “An Investigation of Energy Saving with Thermal, Physical and Chemical Properties of Plastic Parts Containing Zinc Borate in Automotive Industry”, ICES 2016, 21-23 Aralık 2016, İstanbul, Türkiye.

2. Çakırsoy, A., Karapınar, D., Acaralı, N. Ve Saraç, H., (2015). “Pirinç Unundan Elde Edilen Helal Jelatinin Optimizasyonu”, 3. Uluslararası Helal ve Sağlıklı Gıda Kongresi, 30-31 Ekim 2015, İstanbul, Türkiye.

3. Çakırsoy, A., Karapınar, D., Baran Acaralı, N., ve Saraç, H., (2015). “Bitkisel Kaynaklı Mısır Nişastasının Jelatinizasyonu ve Optimizasyonu”, 5. Gıda Güvenliği Kongresi, 7-8 Mayıs 2015, İstanbul, Türkiye.

ÖDÜLLERİ

1. 3. Uluslararası Helal ve Sağlıklı Gıda Kongresi, “Pirinç Unundan Elde Edilen Helal Jelatinin Optimizasyonu”, En İyi Poster Ödülü, 2015, İstanbul.