



---

**Makale / Research Paper**

---

**Silan ile Modifiye Edilmiş Mermer Toz Atıklarının Epoksi Polimer Dolgusu Olarak Kullanımının Araştırılması**

Süleyman AKPINAR<sup>a\*</sup>, Atilla EVCİN<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 03200 Afyonkarahisar/TÜRKİYE  
\*akpinar@aku.edu.tr

Received/Geliş: 10.06.2019

Accepted/Kabul: 26.08.2019

**Öz:** Ülkemizde mermer ve bor gibi önemli minerallerin sanayi atıkları mevcuttur. Mermerin ocaktan çıkarılıp piyasaya işlenmiş ürün olarak sunulmasına kadar çeşitli aşamalarda farklı boyutlarda ve özelliklerde atıklar meydana gelmektedir. Mermer atıkları kalsiyum karbonat kaynaklarından birisi olup, plastik, kauçuk ve boya gibi endüstrilerde dolgu maddesi olarak kullanılabilmekte ve ürünlere çeşitli özellikler kazandırabilmektedir. Mermer atıklarının dolgu maddesi olarak kullanılabilmesi için; yüksek derecede hidrofobiklik ve beyazlık özelliklerine sahip olması ve mikronize boyuta kadar öğütülebilmesi gereklidir. Çok ince boyutlara öğütülse bile mikronize mermer atığı hidrofilik yapısı nedeniyle, genellikle plastik endüstrisi gibi alanlarda doğrudan kullanımı çoğu zaman mümkün olmamaktadır. Bu nedenle, hidrofilik özellikteki mermer atıkları teknik bir gereklilik olan bir yüzey modifikasyonu işlemi ile hidrofobik hale getirilmelidir. Yağ asitleri ve türevleri, surfaktantlar, reçine, çeşitli organo-metalik bileşikler, titanat ve silan gibi çeşitli organik yüzey modifiye edici maddeler ile oksit yüzeylerindeki hidroksil gruplarının miktarı azaltılarak hidrofilik türler hidrofobikler ile değiştirilebilir. Bu çalışmada, doğaya atılan mermer atıklarını değerlendirmek amacı ile yüzeylerinin çeşitli silan maddeleri ile modifiye edilerek epoksi polimerlerde dolgu maddesi olarak kullanım imkânı araştırılmıştır. Bu kapsamda; farklı konsantrasyonlarda (1, 5 ve 10 mL) 3-aminopropyltriethoxysilane (3-APTES), 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate (TMPSM) ve N-(2-Aminoethyl)-3-(trimethoxysilyl) propylamine (N2AE-3APTMS) gibi silan bileşikleriyle yüzeyleri modifiye edilen mermer atıklarının polimer yapısına farklı oranlarda (% 0, 5, 10) ilavesi ile üretilen kompozit numunelerin yüzey temas açıları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Modifikasyonda kullanılan silan miktarının 1 mL'den 10 mL'ye artırılması durumunda temas açısının arttığı görülmüştür. Aynı şekilde katkısız epoksinin temas açısı 88,88°'den % 5 yüzey modifiyesiz (99,35°) ve % 10 yüzey modifiyeli (99,16°) mermer atığı katkılı kompozitlerde temas açısını artırarak hidrofobik karakteri yükseltmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Mermer atıkları, Yüzey modifikasyonu, Silan, Temas açısı.

---

**Investigation of the Use of Silane Modified Marble Powder Wastes as Epoxy Polymer Filler**

---

**Abstract:** Our country has got important quantity of industrial minerals wastes, such as marble and boron. The marble wastes at different sizes and properties occur at various stages from the removal of the marble to the introduction to the market. Marble wastes are one of the sources of calcium carbonate and can be used as filler in industries such as plastics, rubber, and paint, and various properties can be imparted to the products. In order to use marble wastes as fillers; they have to be milled to micronized size and have a hydrophobic property and a high degree of whiteness. Due to the hydrophilic nature of micronized marble waste, it is often not possible to use it directly in areas such as the plastics industry, even if they were ground to very fine sizes. Therefore, hydrophilic marble wastes should be made hydrophobic by a surface modification process, which is a technical requirement. Hydrophilic entities can be changed to hydrophobic ones by reducing the amount of hydroxyl groups on the oxide surfaces using various modifier agents such as surfactants, resins, fatty acids, and silanes. In

*Bu makaleye atıf yapmak için*

Akpınar S. Evcin, A., "Silan ile modifiye edilmiş mermer toz atıklarının epoksi polimer dolgusu olarak kullanımının araştırılması". El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi 2019, 6(3); 712-725.

*How to cite this article*

Akpınar S. Evcin, A., "Investigation of the use of silane modified marble powder wastes as epoxy polymer filler" El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 2019, 6(3); 712-725.

this study, in order to evaluate the marble wastes thrown into the nature, its surface was modified with various silane materials and the possibility of using as filler in epoxy polymers was investigated. Surface modification of marble wastes was performed via silanes such as 3 aminopropyltriethoxysilane (3-APTES), 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate (TMPSM) and N-(2-Aminoethyl)-3-(trimethoxysilyl) propylamine (N2AE-3APTMS) at different concentrations (1, 5, and 10 mL). The surface properties of the samples produced by adding different amounts of surface modified marble wastes to polymer structure and their effects on final material properties were investigated. When the amount of silane used in the modification was increased from 1 mL to 10 mL, the contact angle increased.

**Keywords:** Marble wastes, Surface modification, Silane, Contact angle.

## 1. Giriş

Günümüzde sanayi faaliyetleri, kâğıt ve tekstil endüstrisi atıkları, petrol atığı, kentsel atıklar, mermer atıkları ve küller gibi çeşitli katı atıkların üretilmesinden sorumludur [1-4]. Türkiye İstatistik Kurumu (TİK) raporlarında, 2010 yılında yaklaşık 850.000 ton atığın düzensiz olarak elden çıkarıldığı belirtilmektedir. Bu tür düzenlenmemiş atık imhası, atığın depolanması ve taşınması ile ilgili ciddi sorunlara yol açmakta ve ayrıca çevre kirliliğine neden olmaktadır [5]. Sanayi faaliyetleri, büyük miktarda katı atıkların (kâğıt ve tekstil endüstrileri, petrol atığı, kentsel atıklar, mermer atıkları, küller, vb.) üretilmesinden sorumludur. Günümüzde, endüstriyel üretimde atık olarak ortaya çıkan malzemelerin geri dönüşümü ile üretimde tekrar kullanımı önemli araştırmalara konu olmaktadır. Bu araştırmalarda atıklardan yeni ürünler elde edilmesi veya bunların katkı maddesi olarak kullanılması amaçlanmaktadır. Bu sayede, sınırlı olan doğal kaynakların kullanımının azaltılarak doğanın tahribatının önlenmesi, üretimdeki verimliliğin artırılması ve atıkların depolanması sonucu oluşacak çevre problemlerinin en aza indirilmesi hedeflenmektedir.

Afyon-İscehisar bölgesi zengin mermer rezervleri ile mermer ürünlerinin yurt içi ve yurt dışı pazarda kullanımı ülke ekonomisi için büyük katkılar sağlamaktadır. Ancak, ocaktan çıkarılan büyük mermer bloklarının özellikle kesme makineleri ile kesilmesi sırasında büyük miktarlarda atık tozlar ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların stoklanması ve çevreye olan zararları günümüzün önemli sorunlarından birisidir [6]. Mermer fabrikası işletmecilerinin, toz atıkları değerlendirememekle birlikte berterafında da güçlük çektikleri bilinmektedir. Piyasada faaliyet gösteren mermer fabrikalarında yapılan gözlemler sonucunda, mermer atıklarının susuzlaştırıldıktan sonra genellikle belediyelere ait katı atık depo alanlarına bir nevi çöp olarak atıldığı saptanmıştır [7]. Bu atıkların çok az bir kısmı seramik sektöründe bünye ve sır uygulamalarında nispeten değerlendirilebilse de, hâlâ büyük bir kısmı ise herhangi bir işlem yapılmaksızın doğaya atılmakta ve ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır [8]. Bu nedenle, çevresel açıdan sorumlu ve sürdürülebilir bir yaklaşım, endüstriyel üretimde ortaya çıkan bu tür atıkların, doğal kaynakları korumaya, hammadde maliyetlerini en aza indirmeye ve atık kaynaklı kirliliği yönetmeye yardımcı olacak şekilde yeniden kullanmaktır [5].

Mermer, yüksek sıcaklık ve basınç altında başkalaşım süreci geçiren kalker ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomit  $\text{CaMg}(\text{CaCO}_3)_2$  gibi karbonat bileşimi kayalık türüdür [9]. Maden Tetkik Arama (MTA) raporlarına göre, Türkiye 5 milyar  $\text{m}^3$  mermer rezervi (görünür + muhtemel + mümkün) ile dünya mermer potansiyelinin % 40'ına sahiptir. 1,6 milyar ton civarındaki görünür rezervi ile ülkemiz dünya tüketimini 80 yıl karşılayabilecek düzeydedir. Türkiye'de yaklaşık 800 ocak, 1500 fabrika ve 7000 civarında atölye faaliyet göstermektedir. Mevcut ocakların % 27'si Balıkesir, % 24'ü Afyonkarahisar, % 12'si Bilecik, % 8'i Denizli, % 6'sı Muğla ve % 4'ü Eskişehir illerinde yer almaktadır [10].

Mermerin ocaktan çıkarılmasından piyasaya işlenmiş ürün olarak sunulmasına kadar çeşitli aşamalarda farklı boyutlarda atıklar meydana gelmektedir. Dünyada mermerlerin üretimi aşamasında oluşan atık oranı ~% 40 seviyelerindedir. Atık miktarı ve boyutu, mermerin fabrikalarda değişik kullanım amaçlarına yönelik olarak işlenmesine bağlı olarak değişmektedir. Mermer atıklarının değişik alanlarda kullanılabilme imkânını belirleyen en önemli özellikler; kimyasal bileşim, tane boyutu ve renktir. Mermer tozlarının kimyasal bileşimindeki  $\text{CaCO}_3$  oranının fazlalığı, kullanım alanını genişletmekte ve endüstride oldukça fazla ihtiyaç duyulan kalsitin yerine kullanılabilme imkânını sağlamaktadır. Ancak mermer tozunun kalsit yerine kullanılabilme kriterleri, yüksek  $\text{CaCO}_3$  yüzdesi ve beyazlıktır. Tane boyutu ise kullanılan sektöre göre 1-2  $\mu\text{m}$ 'den 50-100  $\mu\text{m}$ 'ye kadar küçük boyutlarda istenmektedir [9].

Mermer atıkları, kalsit yerine ikame edilebilir kalsiyum karbonat kaynağı olmasının yanı sıra, plastik, kauçuk ve boya gibi endüstrilerde dolgu maddesi olarak kullanılabilmekte ve ürüne çeşitli özellikler kazandırılmaktadır. Mermer atıklarının, kalsit yerine dolgu maddesi olarak kullanılabilmesi için; yüksek derecede hidrofobiklik ve beyazlık özelliklerine sahip olması ve mikronize boyuta kadar öğütülebilmesi gereklidir. Çok ince boyutlara öğütülse bile mermer atıklarının hidrofilik yapısı nedeniyle, genellikle plastik endüstrisi gibi alanlarda doğrudan kullanımı çoğu zaman mümkün olmamaktadır [11].

Dolgu maddesinin bir polimer yapısındaki etkisini en üst düzeye çıkarmak için daha küçük boyutlara indirgenme ihtiyacı, taneciklerin azalan tane boyutuyla birlikte yüzey enerjisini artırmakta, bu da yüksek yüzey enerjili tanelerin topaklanması nedeniyle dolgu maddesinin polimer içerisinde dağılılabirliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Dolayısıyla, bir plastik sistemde dağılılabirliği, su direncini, mekanik özellikleri ve takviyeyi iyileştirmek için genellikle dolgu maddesinin yüzey özelliklerinin değiştirilmesi gereklidir. Mermer atıklarının polimer endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanılabilirliği, yüzey modifiye edici maddelerle yüzey özelliklerini değiştirerek önemli ölçüde iyileştirilebilir. Bu sayede, pahalı reçinenin miktarını ucuz kalsiyum karbonat dolgu maddesiyle değiştirerek polimer kompozitlerin maliyeti önemli ölçüde azaltılabilir [12-15].

Bu çalışmada çeşitli silan bileşiklerinin mermer atığı tozlarının yüzey özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Epoksi reçine içerisine farklı oranlarda dolgu olarak yüzeyleri silanlar ile modifiye edilmiş ve edilmemiş mermer tozu atıklarını ilave etmek suretiyle şekillendirilerek temas açılarının değişimi incelenmiştir. Hem silan türünün hem de silan miktarının modifikasyon üzerine etkisi ortaya konulmuştur. Yüzeyleri modifiye edilmiş hali ile mermer atığı tozlarının farklı oranlarda Epoksi reçineye ilave edilerek, epoksinin yüzey temas açısını düşürmediği dolgu miktarının tespiti ile belirlenen miktarda epoksi kullanımının azaltılarak ürün maliyetinin azaltılacağı öngörülmektedir.

## 2. Yüzey Modifikasyonu

Yüzey modifikasyonu, partiküllere doğasında olmayan belirli özelliklerin kazandırılmasına veya modifiye edilerek geliştirmesine yönelik bir yöntemdir. Yüzey modifikasyonu; ilaç, gıda, kozmetik, seramik, elektronik ve özel kimyasallar dahil olmak üzere birçok endüstride, arzu edilen son kullanım özelliklerine sahip kompozit malzemelerin sentezi için kullanılmaktadır [16].

### 2.1. Kuru Yöntemle Yüzey Modifikasyonu

Kuru yöntemle yüzey modifikasyonu için, çözücü (solvent), bağlayıcı ve hatta su kullanılmadan mikron boyutundaki partiküllerin yüzeyine mikron altı incelikte partikülleri kaplamak için mekanik kuvvetler (mekanik etki, kayma vb.) kullanılır. Kuru kaplama, partikül özelliklerinin modifiye

edilmesi veya partikül işlevselliğinin artırılması ve yeni kompozit partiküllerin eldesi için kullanılır. Geliştirilebilir veya değiştirilebilir yüzey özelliklerine bazı örnekler akışkanlık, dağılılabirlik, çözünürlük, ıslatılabilirlik (hidrofobik/hidrofilik özellikleri), elektrostatik, elektrik, manyetik, optik, renk, lezzet, tat, partikül şekli / küresellik, sinterleşme ve katı faz reaktivitesidir. Farklı işlevsellikte malzemelerin üretimine ilaveten, kuru kaplama yöntemi, yüksek maliyetli veya nadir bulunan malzeme kullanımını azaltması ve solvent uzaklaştırma gibi işlem adımlarının olmaması dolayısıyla önemli kazanımlar sağlar [16, 17].

## 2.2. Yaş Yöntemle Yüzey Modifikasyonu

Günümüzde birçok ticari toz kaplamalar sol-jel işlemleri, yaş kimyasal çöktürme, püskürtme ile kaplama, daldırma ile kaplama, döner disk kaplama ve akışkan yatakta kaplama gibi çeşitli yaş kaplama yöntemleri ile yapılır. Yaş kaplama temel olarak partikül ve çevresi arasında bir bariyer tabakası ya da film oluşturulması için kullanılmaktadır. Kaplama malzemesi, genellikle organik bir çözücü ya da sulu süspansiyon içinde çözülmüş bir çözülden oluşur [16].

Hidrofobik bir yüzey eldesi için iki temel yol vardır. (I) yüzey enerjisi yüzey kimyasal bileşimi ayarlanarak değiştirilebilir. (II) yüzey pürüzlülüğü yüzey morfolojisinin ayarlanması ile değiştirilebilir [18].

Yüzey enerjisini azaltıcı reaktif bir kimyasal ile yüzey özelliklerini değiştirerek hidrofobik bir yüzey oluşturmak için pek çok yöntem vardır. Yağ asitleri ve türevleri, surfektantlar, reçine, çeşitli organo-metalik bileşikler, titanat ve silan gibi çeşitli organik yüzey modifiye edici maddeler ile partikül yüzeyi üzerindeki hidroksil gruplarının miktarı azaltılarak, hidrofilik türler hidrofobikler ile değiştirilebilir [19].

Silanlar, yüzeylere hidrofobik (su itici) ve/veya oleofobik (yağ ve leke tutmaz) özelliklerini kazandırmak için kullanılırlar. Silikon esaslı kimyasallar içinde monomerik olanlar silanlar olarak bilinir. En az bir karbon-silikon bağ ( $\text{CH}_3\text{-Si}$ ) yapısını içeren silanlar, organosilan olarak adlandırılır. Karbon-silikon bağı çok kararlı olup, düşük yüzey enerjisi ile hidrofobik etkilere neden olur [20].

Organo-silikon ailesinden birisi olan silanlar,  $\text{R-SiX}_3$  genel yapısı ile karakterize edilirler. R, hidrolitik olarak kararlı bir şekilde silikona bağlı bir organik fonksiyonel gruptur. Bu grup, alkil, aromatik, organo-fonksiyonel veya bunların kombinasyonu şeklinde olabilen ve hidrolize edilemeyen bir organik parçadır. Bu gruplar, silanların polimer kaplamaları ile reaksiyona girmesinde organik uyumluluk sağlar. X, çeşitli formlarda hidroksil gruplar ile reaksiyona girerek metanol veya etanol açığa çıkaran (silanol) metoksi ( $-\text{OCH}_3$ ) veya etoksi ( $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ) gibi hidrolize olabilen alkil grupları temsil eder. Bu gruplar inorganik yüzeyler, pigmentler veya dolgu maddelerine bağlanarak kaplama bütünlüğü ve yapışmayı artırır [21-22].

Silanların seçimi; kimyasal reaksiyon, çözünürlük karakteristikleri, yapısal özellikler ve organo-silanların termal kararlılığının matris yapısındaki aynı parametrelerle uyumluluğunu gerektirir [23]. Başarılı bir silan kaplama (silanizasyon), partikül yüzeylerinin reaktivitesine (örneğin; yüzey hidroksil yoğunluğu), silanın özelliklerine (örneğin; fonksiyonel grupların sayısına ve konfigürasyonuna) ve reaksiyon koşullarına (örneğin; çözücünün polaritesine, zamana ve sıcaklığa) bağlıdır [24].

Mermer atıklarının yüzey kimyasını değiştirmeye yönelik uygulanacak yüzey modifikasyonu işlemi için literatürde yer alan benzer nitelikteki bazı çalışmalar incelenmiştir. Bu çalışmalarda ağırlıklı olarak geleneksel seramiklerin bileşiminde yer alan mikronize boyuttaki oksit esaslı bazı inorganik hammaddelerin metalik stearatlar, stearik asit, oleik asit ve çeşitli silan kimyasalları ile yüzey

modifikasyonuna yönelik başarılı sonuçlar yer almaktadır. Bu çalışmada ise mermer atığı tozlarının yüzeylerinin kaplanmasında silan kimyasalları tercih edilmiştir. Ayrıca, mermer atıklarının sulu ortamda hidrasyon, çökme ve nisbi çözünme gibi sulu ortam koşullarından etkilenmemesi için kaplama ortamı olarak susuz solvent kullanımı tercih edilmiştir. Yüzeyleri kaplandıktan sonra mermer atıkları epoksi polimer bileşimine farklı oranlarda ilave edilerek çeşitli polimer örnekleri hazırlanmıştır. Hidrofilik özelliğe sahip mermer atığı tozlarının yüzeylerinin uygun kimyasallar ile modifiye edilip hidrofobik özellik kazandırıldıktan sonra, epoksi reçine içerisine ilave edilerek geri dönüşümünün sağlanması ve epoksi polimer maliyetinin azaltılması hedeflenmiştir. Laboratuvar koşullarında üretilen polimer örneklerin yüzey karakteristikleri tespit edilerek, mermer atıklarının epoksi polimerlerde hangi miktarlarda dolgu maddesi olarak kullanılabileceği araştırılmıştır.

### 3. Deneysel Çalışmalar

#### 3.1. Kullanılan malzemeler

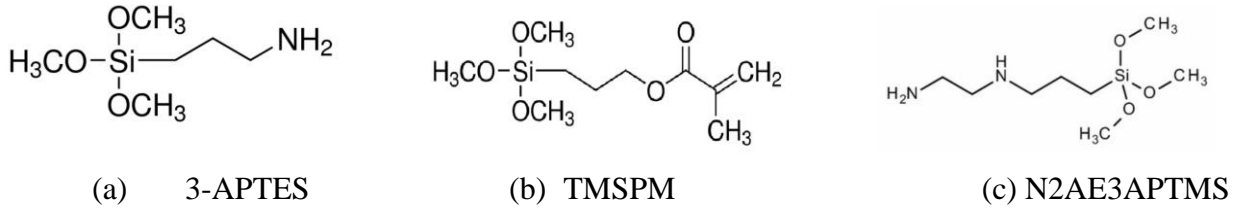
Epoksi polimer dolgu maddesi olarak kullanımı araştırılan mermer atıkları İncehisar/Afyondaki mermer fabrikalarından temin edilmiştir. Mermer atıklarının yüzey kimyasını değiştirmeye yönelik modifiye maddeleri olarak ise Sigma-Aldrich firmasından temin edilen silan kimyasalları kullanılmıştır.

Mermer atıklarının silan kimyasalları ile yüzey modifikasyonuna yönelik deney tasarımının oluşturulması için literatürde incelenen çalışmalarda hidrofobik yüzey eldesi amacı ile kullanılan silan türleri, miktarları ve kaplama için uygun çözücü ortamları belirlenmiştir. Söz konusu çalışmalarda silan türü olarak 3-aminopropyltriethoxysilane (3-APTES), 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate (TMPSM) ve N-(2-Aminoethyl)-3-(trimethoxysilyl) propylamine (N2AE-3APTMS); çözücü ortam olarak ise toluen, etanol ve etil asetatın öne çıktığı görülmüştür. Aynı çalışmalarda silan miktarlarının farklı hammaddeler için farklı değerlerde olduğu; örneğin kaolen ile ilgili çalışmada kaolen miktarı kadar, silika için yarısı kadar, feldspat için %5'i gibi çeşitli konsantrasyonlarda kullanıldığı görülmüştür.

Literatür çalışmalarından esinlenerek mermer atıklarının yaş yöntem ile yüzeylerinin modifikasyonuna yönelik silan türü, miktarı ve kaplama ortamının değişimine bağlı olarak deney tasarımı oluşturulmuştur. Silan türü olarak, literatürde en fazla çalışılan etoksi grubuna sahip 3-aminopropyl-Triethoxysilane (3-APTES; CAS No:919-30-2), metoksi grubuna sahip 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate (TMSPM; CAS No:2530-85-0) ve N-(2-Aminoethyl)-3-(trimethoxysilyl)propylamine (N2AE-3APTMS; CAS No: 1760-24-3) tercih edilmiştir. Çalışmada kullanılan silanlar ile ilgili bazı karakteristik özellikler Şekil 1 ve Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Mermer atıklarının yaş yöntem ile kaplanmasında kullanılan silanlar

Özellik	3-aminopropyl-Triethoxysilane (3-APTES)	3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate (TMSPM)	N-(2-Aminoethyl)-3-(trimethoxysilyl) propylamine (N2AE-3APTMS)
<b>Kimyasal Ailesi</b>	Organoetoksisilan	Organometoksisilan	Organometoksisilan
<b>Formül</b>	$C_9H_{23}NO_3Si$	$C_{10}H_{20}O_5Si$	$C_8H_{22}N_2O_3Si$
<b>Bağlı Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,946	1,045	1,028
<b>Kaynama Noktası (°C)</b>	217	190	146
<b>Molekül Ağırlığı (g/mol)</b>	221,37	248,35	222,36



Şekil 1. Silanların moleküler gösterimi

### 3.2. Yaş Yöntem ile Mermer Atıklarının Yüzey Modifikasyonu

Yaş yöntem ile yüzey modifikasyonu için belirlenen 3 silan türünün sıvı olarak temin edilmesi dolayısıyla solüsyon hazırlama aşamasında işlem kolaylığı açısından kaplama işlemlerinde hacimce ilave edilmiş ve her 10 gr mermer atığına karşılık olarak 1, 5 ve 10 mL konsantrasyonlarda silan kimyasalları kullanılmıştır.

Yaş yöntemle kaplama işlemlerinde silan, hammadde ve solventin hangi sıra ile karıştırılacağı literatür kaynaklarının incelenmesi ve sonrasındaki denemeler neticesinde belirlenmiştir. İncelenen çalışmaların bazılarında silanlar (örneğin; 3-APTES) solvent içerisine (örneğin; toluen, etanol ve etanol+su) hammadde ilavesinden önce, bazılarında da hammaddeler söz konusu çözeltilerde karıştırıldıktan sonra dahil edilmiştir [25]. Ayrıca, silanların solvent ve hammadde karışımına seyreltilerek belli aralıklarla azar azar [19,25] veya seyreltilmeden tek seferde ilave edildiği [26] ve buna bağlı olarak da karıştırma süresinin 1-24 saat arasında değiştiği görülmüştür. Silanların solvent içerisine dahil edilme prosedürünün belirlenmesi için, 3-APTES-etil asetat seyreltisi (1 mL silan/9 ml solvent) hazırlanmış ve 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda karışımda büyük miktarda tortulaşma görülmüştür. Bu nedenle aynı seyrelti 24 saat bekletilmeksizin, solvent ve hammadde manyetik karıştırıcıda karıştırırken, 15 dakikada bir 1 mL ilave edilerek kaplama denenmiştir. Bu durum 2,5 mL silanın 25 mL seyrelti içerisinde ilave edilmesini gerektirmiştir. Bu da 6 saatten daha fazla (25 defa x 1mL seyrelti x 15dk) bir karıştırma süresi ile sonuçlandığından, silan maddesinin ilk olarak solvent içerisine dahil edilmesi ve sonrasında da mermer atıklarının ilave edilmiştir.

Şekil 2’de görüldüğü gibi mermer atıklarının yüzey modifikasyonu için uygun olarak düşünülen yaş kaplama prosedürüne göre; 250 mL’lik beher içerisindeki 100 mL çözücüye (solvent) belirlenen konsantrasyonlarda silan ve sonrasında 10 gr hammadde ilave edilerek 750 devir/dakika ile oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan solüsyonların filtrasyonu ile filtre kâğıdı üzerinde kalan tozlar 60°C’de sabit tartıma gelinceye kadar yaklaşık olarak 48-72 saat süre ile kurutmaya tabi tutulmuştur. Sabit tartıma gelen tozlar, ağzı kilitli numune poşetlerine alınarak karakterizasyon aşamasında ve polimer dolgu maddesi olarak kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir.



Şekil 2: Mermer atıkların yaş kaplama işlemi



### 3.3. Kaplama Başarısı Tayini

Yaş yöntem ile kaplama sonrası mermer atığı tozlarının yüzey karakteristiğinin (hidrofobik/hidrofilik) belirlenmesi amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kaplanan tozlardan 2'şer gr alınarak tek eksenli hidrolik preste 10 kN basınç altında silindirik numuneler şekillendirilmiştir. Bu numuneler üzerinde her bir seriyi temsilen 3 adet olmak üzere temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3: Temas açısı ölçümü için hazırlanmış numunelerin görüntüsü

### 3.4. Epoksi Polimere Dolgu İşlemi

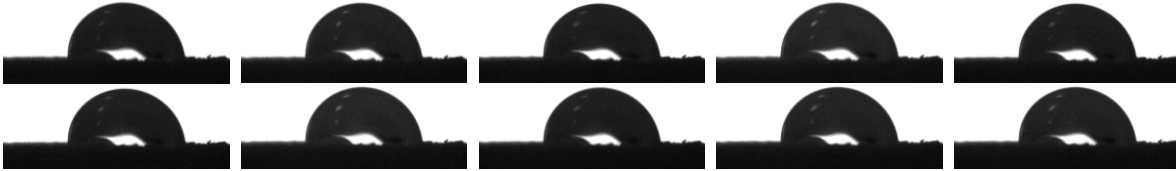
Silan kaplı mermer atığı tozları farklı oranlarda (% 0-5-10 ağırlıkça) epoksi polimer içerisine katılıp homojen bir yapı elde edilene kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımlar, daha sonra bir kalıp içerisine dökülerek yığın halde numuneler elde edilmiş (Şekil 4) ve yüzey özellikleri karakterize edilmiştir.



Şekil 4. Dolgusuz (a) ve yüzeyleri silan modifiye mermer atığı dolgulu (b) epoksi reçine numuneleri

### 3.5. Karakterizasyon

Mermer atığı dolgulu epoksi polimer örneklerin ıslatma özelliğinin belirlenmesi amacıyla temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Cihazın çalışma prensibi; sıvının (saf su) Hamilton mikro şırınga vasıtasıyla katı yüzeyine damlatılması ve bu damlanın katı yüzeyinde oluşturduğu temas açısının optik kamera ile hassas şekilde görüntüsünün alınması ve akabinde bu görüntü üzerinde dijital goniometre yardımıyla temas açısının ölçülmesine dayanır. Şekil 5’de görüldüğü gibi sıvı yüzeye damlatılır damlatılmaz kısa süre içerisinde (milisaniye gibi zaman dilimlerinde) 10 farklı görüntüsü alınıp kaydedilir. Eğer yüzey pürüzlü ve hidrofilik ise sıvı damlası yüzey tarafından emilerek her bir resimde farklı bir açı elde edilir. Yüzeyin pürüzsüz ve hidrofobik olduğu durumda ise elde edilen görüntüler ya anı ya da 1 derece fark gösterir. Sonra her bir görüntüdeki su damlasının yüzeyle yaptığı temas açısı belirlenir ki bu açı sıvı damlasının her iki yönde yaptığı açının ortalamasıdır. Sonrasında diğer her bir görüntü üzerinde benzer şekilde temas açıları ölçülür ve tüm bu ölçümlerin aritmetik ortalaması alınır. Bu şekilde yüzeyde farklı 3 noktadaki temas açısı belirlenerek yeniden bunların aritmetik ortalaması alınarak o numunenin nihai anlamda sıvı ile temas açısı belirlenmiş olur [27].



Şekil 5. Sıvı damlasının yüzeye damlaması sırasında cihaz tarafından çekilen 10 farklı görüntü

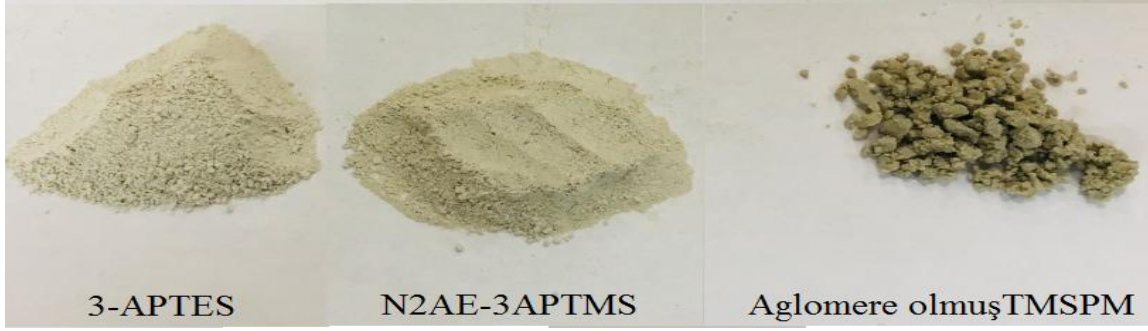
Katkısız epoksi polimer ve yüzeyleri modifiye mermer atığı katkılı epoksi polimer örneklerin yüzeyleri üzerine su damlacıkları damlatılarak her bir örnek için 3 farklı noktadan ölçüm alınmıştır. Alınan ölçümlerin ortalama değerleri her bir numuneyi temsilen sonuçlar kısmında verilmiştir.

### 4. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Yüzeyleri 3 farklı tür silan kimyasalları ile farklı konsantrasyonlarda (1, 5 ve 10 mL) kaplanarak modifiye edilmiş mermer atıklarının epoksi polimer içerisinde dolgu maddesi olarak kullanılmadan önce temas açısı ölçüm sonuçları Tablo 2’de sunulmuştur.

Tablo 2’de mermer atıklarının yüzeyleri modifiye edilmemiş halde ölçülen temas açısı değerinin  $73,35^\circ$  olduğu görülmekte ve yüzey karakteristiğinin hidrofilik özellikte olduğu anlaşılmaktadır. Mermer atıklarının yüzeyleri 3-APTES silanı ile kaplandığında, temas açısı değerlerinin 10 mL silan konsantrasyonuna kadar arttığı, 10 mL konsantrasyonda ise biraz azaldığı görülmektedir. 5 mL konsantrasyonda 3-APTES silanı ile mermer atıklarının yüzeylerinin en yüksek temas açısı değerine ( $104,13^\circ$ ) ulaştığı görülmekte ve yüzeylerinin tamamen hidrofobik özellikte olduğu anlaşılmaktadır. Mermer atıklarının yüzeyleri N2AE-3APTMS silanı ile kaplandığında, ölçülen temas açısı değerleri 1 mL konsantrasyon için  $80,38^\circ$ ’e artmış ancak artan silan konsantrasyonu ile birlikte  $26,13^\circ$  değerine kadar azalmıştır. Mermer atıklarının yüzeyleri 1mL konsantrasyonda TMSPM silanı ile kaplandığında N2AE-3APTMS silanı ile benzer temas açısı değeri ( $80,72^\circ$ ) ölçülmekle birlikte, artan silan konsantrasyonlarında tozların aglomere olup birbirine kuvvetli bir şekilde bağlandığı, yapışkan bir kıvamda viskoz bir sıvıya dönüştüğü tespit edilmiştir (Şekil 6). Bu nedenle, TMSPM silanı ile kaplanmış mermer atıklarının temas açısı değerleri 5 ve 10 mL konsantrasyonlar için ölçülemez. Sonuç olarak mermer atıklarının yüzeyleri en iyi 3-APTES silanı ile modifiye edilmiş ve en yüksek hidrofobiklik değerine 5 mL konsantrasyonda ulaşılmıştır.





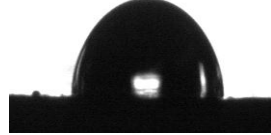

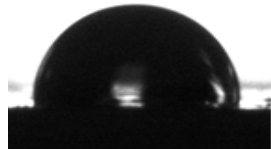
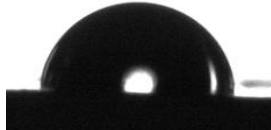
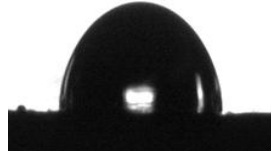
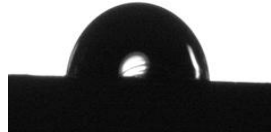
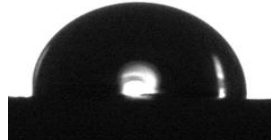
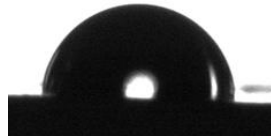
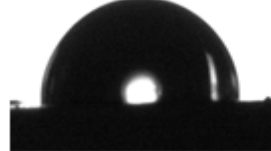
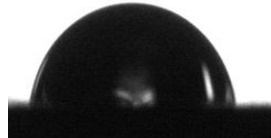
Şekil 6. Modifiye tozların görünümü

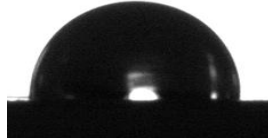
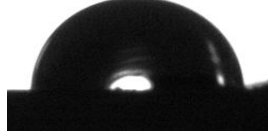
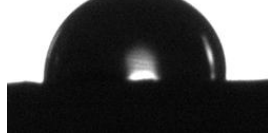

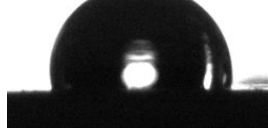


Tablo 2. Yüzeyleri silan kaplı mermer atıklarının temas açıları.

Silan Türü	Silan Miktarı (mL)	Temas Açısı (°)	Görüntü
Yüzeyi modifiye edilmemiş	0	73,35±0,85	
3-APTES	1	88,34±1,54	
3-APTES	5	104,13±0,52	
3-APTES	10	92,18±0,59	
N2AE-3APTMS	1	80,38±0,92	
N2AE-3APTMS	5	28,08±1,34	
N2AE-3APTMS	10	26,13±0,86	
TMSPM	1	80,72±0,45	
TMSPM	5	-	-
TMSPM	10	-	-

Yüzeyleri 3 farklı tür silan kimyasalları ile farklı konsantrasyonlarda (1, 5 ve 10 mL) kaplanarak modifiye edilmiş mermer atıklarının epoksi polimer içerisinde dolgu maddesi olarak dahil edildikten sonraki ölçülen temas açısı değerleri Tablo 3’de sunulmuştur.

Tablo 3. Yüzeyleri silan kaplı mermer atıkları ile dolgulandırılmış epoksi polimerlerin temas açıları.

Dolgu Türü	Dolgu Miktarı (%)	Temas Açısı (°)	Görüntü
Dolgusuz epoksi	0	88,88±0,17	
Yüzeyi modifiyesiz mermer atığı	5	99,35±3,46	
Yüzeyi modifiyesiz mermer atığı	10	95,59±7,35	
1mL 3-APTES ile modifiye mermer atığı	5	84,25±0,59	
1mL 3-APTES ile modifiye mermer atığı	10	84,83±0,47	
5 mL 3-APTES ile modifiye mermer atığı	5	87,64±0,48	
5 mL 3-APTES ile modifiye mermer atığı	10	95,07±0,53	
10 mL 3-APTES ile modifiye mermer atığı	5	90,40±0,47	
10 mL 3-APTES ile modifiye mermer atığı	10	92,16±0,62	
1mL N2AE-3APTMS ile modifiye mermer atığı	5	88,26±8,30	

1mL N2AE-3APTMS ile modifiye mermer atığı	10	99,16±5,60	
5 mL N2AE-3APTMS ile modifiye mermer atığı	5	89,11±3,81	
5 mL N2AE-3APTMS ile modifiye mermer atığı	10	94,11±4,18	
10 mL N2AE-3APTMS ile modifiye mermer atığı	5	95,91±5,53	
10 mL N2AE-3APTMS ile modifiye mermer atığı	10	98,20±9,45	
1mL TMSPM ile modifiye mermer atığı	5	97,06±4,00	
1mL TMSPM ile modifiye mermer atığı	10	86,40±4,11	

Tablo 3’de epoksi polimerlerin mermer atıkları ile dolgulandırılmadan önce ölçülen temas açısı değerinin 88,88° olduğu görülmekte ve yüzeylerinin tamamen olmasa da büyük ölçüde hidrofobik karakterde olduğu anlaşılmaktadır. Epoksi polimer içerisine mermer atıkları yüzeyleri modifiye edilmemiş hali ile dahil edildiklerinde temas açısı değerlerinin %5 katkısında 99,35°’ye arttığı, %10 katkısında ise % 5’e göre biraz azalsa da katkısız haldekine göre artarak 95,95°’ye ulaştığı görülmektedir. Ancak artan mermer atığı miktarı ile birlikte ölçülen temas açısı değerlerindeki standart sapma değerlerinin çok fazla arttığı görülmektedir. Bu sonuç mermer atıklarının epoksi polimer içerisinde homojen bir şekilde dağılamadığını göstermektedir.

## 5. Sonuçlar ve Tartışma

1 mL 3-APTMS silanı ile yüzeyleri modifiye edilmiş mermer atıkları epoksi polimer içerisinde dahil edildiklerinde ölçülen temas açısı değerlerinin hem katkısız hem de modifiye edilmemiş halde mermer atığı katkılı numunelerinkine kıyasla azaldığı görülmektedir. 3-APTMS konsantrasyonu 5 mL’ye çıkarıldığında %5 oranında yüzeyi modifiye edilmiş mermer atığı katkılı polimer numunelerin ölçülen temas açısı değerlerinin dolgunsuz polimerinki ile hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Mermer atığı katkısı %10’a çıkarıldığında temas açısı değerinin 95,07°’ye arttığı görülmüştür. 3-APTMS konsantrasyonu 10 mL’ye çıkarıldığında ise temas açısı değerlerinin 5 mL konsantrasyonda elde edilen değerlere göre biraz azaldığı ancak 1 mL’den yüksek olduğu tespit edilmiştir. Diğer yandan, tüm silan konsantrasyonlarında ve dolgu miktarlarında ölçülen standart sapma değerlerinin çok düşük olması, mermer atıklarının 3-APTMS silanı ile yüzeylerinin modifiye edildiğinde epoksi içerisinde çok homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Sonuç olarak, 5 mL 3-APTMS silanı

ile yüzeyleri modifiye edilmiş mermer atıklarının %10 oranında epoksi polimer içerisine dahil edildiğinde 95,07° ile bu silan türü için en yüksek temas açısı değeri sağladığı tespit edilmiştir.

1 mL N2AE-3APTMS silanı ile yüzeyleri modifiye edilmiş mermer atıkları epoksi polimer içerisinde dahil ediklerinde ölçülen temas açısı değerlerinin %5 mermer atığı katkısında dolgunsuz polimerinki ile hemen hemen aynı olduğu görülmekte, %10 katkısında ise 99,16° ile çalışmada elde edilen en yüksek değere ulaştığı görülmektedir. N2AE-3APTMS konsantrasyonu 5 mL'ye çıkarıldığında %5 ve 10 mermer atığı katkılarında ölçülen temas açısı değerlerinin sırasıyla 89,11 ve 94,11°, silan konsantrasyonu 10 mL'ye çıkarıldığında ise aynı katkı oranları için değerlerin 95,91 ve 98,20° olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar 3-APTES silanındaki sonuçlar ile mukayese edildiğinde N2AE-3APTMS silanı ile yüzey modifikasyonu sonrası biraz daha yüksek temas açısı değerleri elde edilmiş olsa da ölçülen değerlerdeki sapma miktarlarının arttığı dolayısıyla, mermer atıklarının epoksi polimer içerisinde 3-APTES silanındaki kadar homojen bir şekilde dağılamadığı anlaşılmıştır.

TMSPM silanının ise N2AE-3APTMS silanına benzer şekilde standart sapma değerleri yüksek temas açısı değerleri sağladığı görülmüş ve katkı miktarı arttığında temas açısı değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir.

Elde edilen bulgular ile mermer atığı dolgusu ile epoksi reçinenin yüzey özelliklerinin önemli ölçüde geliştirilebildiği, özellikle 3-APTES silanı ile yüzeyleri modifiye edildiğinde mermer atıklarının %10 seviyelerinde polimerin yapısında homojen olarak dağılabilen ve yüksek hidrofobiklik değeri sağlayan bir dolgu maddesi olarak kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır.

Sonuç olarak, mermer atıklarının polimer dolgusu olarak kullanılabilme imkânını araştırmaya yönelik bu çalışma ile gerek epoksi polimer maliyetinde düşüş sağlayabilecek miktarlarda mermer atığı ile epoksi polimerin değiştirilmesi gerekse de söz konusu atıkların faydalı bir şekilde değerlendirilebileceği kanaatine varılmıştır.

## Teşekkür

Bu çalışma, Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından finansal olarak desteklenmiştir (No: 18.KARİYER.110).

## Kaynaklar

- [1] Vieira C.M.F., Monteiro S.N. Effect of grog addition on the properties and microstructure of a red ceramic body for brick production. *Construction and Building Materials*, 2007, 21, 1754-59. doi: 10.1016/conbuildmat.2006.05.013
- [2] Acchar W., Vieira F.A., Hotza D. Effect of marble and granite sludge in clay materials. *Materials Science and Engineering A* 2006, 419: 306–309. doi: 10.1016/j.msea.2006.01.021
- [3] Ferreira J.M.F., Guedes P.J., Torres P., Manjate R..S., Fernandes H.R. in: Pecchio, et al. (Eds.), *Recycling of Industrial Wastes- Overview about Successful Case Studies*, Applied Mineralogy, ICAM-BR, Sao Paulo, 2004, p. 33
- [4] Barbieri L., Andreola F., Lancellotti I., Taurino R. Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks. *Waste Management*, 2013, 33, 2307–2315. doi: 10.1016/j.wasman.2013.03.014
- [5] Tarhan B., Tarhan M., Aydın T. Reusing sanitary ware waste products in glazed porcelain tile production. *Ceramics International*, 2017, 43, 3107–3112. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.11.123
- [6] Taş B., Çakır M. Marble industry and environmental problems in Iscehisar district. *Eastern Geographical Review*, 2015, 34, 25–34. doi: 10.17295/dcd.25912

- [7] Tosun İ.Y. Mermer Toz Atıklarının Temizlenmesi. Doğal Yapı ve Kaplama Taşı Mermer Teknolojisi Dergisi, 1996, Sayı: 1, 15-18
- [8] Kore S.D., Vyas A.K. Impact of marble waste as coarse aggregate on properties of lean cement concrete. *Case Studies in Construction Materials*, 2016, 4, 85-92. doi: 10.1016/j.cscm.2016.01.002
- [9] DPT Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri I, Çalışma Grubu Raporu, 2001, DPT:2618- ÖİK:629, 99sf
- [10] Stone, Doğal Taş ve Endüstri Kataloğu. 2007, s:242-249
- [11] Uçurum M. Kaplı kalsit üretimi ve ürün özellikleri, *MT Bilimsel Yer Altı Kaynakları Dergisi*, 2014, 6, 1-10
- [12] Wang C., Piao C., Zhai X., Hickman F.N., Li J. Synthesis and characterization of hydrophobic calcium carbonate particles via a dodecanoic acid inducing process. *Powder Technology*, 2010, 198,131–134. doi: 10.1016/j.powtec.2009.10.026
- [13] Atta A.M., Al-Lohedan H.A., Ezzat A.O., Al-Hussain S.A. Characterization of superhydrophobic epoxy coatings embedded by modified calcium carbonate nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101, 577–586. doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.10.008
- [14] Cao Z., Daly M., Clémence L., Geever L.M., Major I., Higginbotham C.L., Devine D.M. Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods. *Applied Surface Science*, 2016, 378,320–329. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.03.205
- [15] Jeong S.B., Yang Y.C., Chae Y.B., Kim B.G. Characteristics of the treated ground calcium carbonate powder with stearic acid using the dry process coating system. *Materials Transactions*, 2009, 50, 2, 409-414. doi: 10.2320/matertrans.MRP2008351
- [16] Otles M.S. Modification of surface properties of biopowders by dry particle coating, PhD Thesis, 2008, Université de Toulouse
- [17] Pfeffer R., Dave R.N., Dongguang W., Ramlakhan M. Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating. *Powder Technology*, 2001, 117, 40–67. doi: 10.1016/S0032-5910(01)00314-X
- [18] Zhang Y., Fang F., Wang C., Wang L., Wang X., Chu X., Li J., Fang X., Wei Z., Wang X. Hydrophobic modification of ZnO nanostructures surface using silane coupling agent. *Polymer Composites*, 2014, 35, 6, 1204–1211. doi: 10.1002/pc.22769
- [19] Yusoff S.M., Ahmad M.S.B., Akil H.M., Ariffin K.S., Ariffin A. Contact angle of untreated-treated kaolin and its correlation with the mechanical properties of PP-kaolin composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010, 29 (23), 3442–3449. doi: 10.1177/0731684410372263
- [20] Materne T., Buyl F., Witucki G.L. Organosilane technology in coating applications: Review and perspectives, 9th Congresso Internacional de Tintas-ABRAFATI 2005, September 14–16, Sao Paulo, Brazil
- [21] Demirbaş Ö., Alkan M., Doğan M., Turhan Y., Namlı H., Turan P. Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149, 650–656. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.036
- [22] Witucki G.L. A silane primer: Chemistry and applications of alkoxy silanes. *Journal of Coatings Technology*, 1993, 65 (822), 57–60
- [23] Hu Y., Xiong P., Yang X. Synthesis and characterization of surface-modified tourmaline with aluminic ester. *IEIT Journal of Adaptive & Dynamic Computing*, 2011, 1(3), 6–11. doi: 10.5813/www.ieit-web.org/IJADC/2011.3.2
- [24] Yoshihara I., Pieper W. Hybridization technology for surface modification of powders without binders. *Swiss Pharma* 1999, 6, 21
- [25] Tao Q., Su L., Frost L., Zhang D., Chen M., Shen W., He H. Silylation of mechanically ground kaolinite. *Clay Minerals*, 2014, 49, 559–568. doi: 10.11180/claymin.2014.049.4.06
- [26] Kang J.S., Yu C.L., Zhang F.A. Effect of silane modified SiO<sub>2</sub> particles on poly(MMA-HEMA) soap free emulsion polymerization. *Iranian Polymer Journal*, 2009, 18(12), 927–935

- [27] Arsoy Z., Ersoy B., Dikmen S., Evcin A., Müdürođlu M. Öğütölmüş talkın damla yayınım yöntemiyle temas açısı ölçümleri ve serbest yüzey enerjisi hesaplamaları, 9.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 2015, İzmir
- [28] Atilla Evcin, Bahri Ersoy, Tayfun Uygunođlu, İbrahim Güneş, Farklı mineral katkıların epoksi zemin kaplama malzemesinin ıslanmazlığına ve yüzey enerjisine etkisi, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 33:2 (2018) 581-590