



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL ATIK TAKVİYELİ BİYOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Büşra DÖNMEZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2019
KONYA

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞAL ATIK TAKVİYELİ BİYOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Büşra DÖNMEZ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

2019, 70 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Doç. Dr. Özlem ŞAHİN
Dr. Öğr. Üyesi Ülkü SOYDAL

Bu çalışmada, DGEBA tipi epoksi reçine bazlı kompozit malzemeler hazırlamak için iki farklı kimyasal madde ile modifiye edilmiş fındık kabukları (FK) kullanılmıştır. Kürleşme ajanı olarak poliamin türü sertleştirici kullanılmıştır. Kompozitler işlenmemiş, EDTA ve asetik anhidrit (AA) ile modifiye edilmiş FK'lar ile çeşitli oranlarda (kütlece %10-20-30-40-50) hazırlanmıştır. Kompozitlerin karakterizasyonunda Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve X-Işını Kırınımı (XRD) kullanılmıştır. Ayrıca fındık kabuğu parçacık yüzey modifikasyonunun, epoksi reçine kompozitlerinin mekanik ve su emme özellikleri üzerindeki etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Çekme mukavemeti ve Young modülü, AA ile muamele edilmiş fındık kabuğu dolgulu kompozitlerde, genel olarak muamele edilmemiş ve EDTA ile muamele edilmiş fındık kabuğuna sahip kompozitlerden daha yüksek bulunmuştur. Kütlece %40 AA ile modifiye FK, EDTA ile modifiye FK ve işlenmemiş fındık kabuğu parçacıkları ile güçlendirilmiş kompozitler için sırasıyla; 100 MPa, 93 MPa ve 78 MPa çekme mukavemeti değerleri gözlenmiştir. Kimyasal işlem görmüş fındık kabuğu parçacıklarının, kompozitlerin mekanik ve su tutma özellikleri üzerinde olumlu etkileri olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Fındık Kabuğu, Kimyasal Modifikasyon, Kompozit

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF NATURAL WASTE REINFORCED BIOCOMPOSITE

Busra DONMEZ

THE GRADUATE EDUCATION SCHOOL OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Gulnare AHMETLI

2019, 70 Pages

Jury
Prof. Dr. Gulnare AHMETLI
Assoc. Prof. Dr. Ozlem SAHIN
Asst. Prof. Dr. Ulku SOYDAL

In this study, two different chemicals modified hazelnut shells (HSh) were used to prepare DGEBA type epoxy resin based composite materials. Polyamine type hardener was used as curing agent. Composites were prepared in various proportions (10-20-30-40-50% by mass) with untreated, EDTA and acetic anhydride (AA) modified HSh. Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and X-Ray Diffraction (XRD) were used to characterize the composites. In addition, the effect of hazelnut shell particle surface modification on the mechanical and water sorption properties of epoxy resin composites were examined in detail. Tensile strength and Young's modulus were found to be higher in AA treated hazelnut shell filled composites than in untreated and EDTA treated hazelnut shell composites. Tensile strength values of composites, reinforced with 40% by mass AA modified HSh, EDTA modified HSh and untreated hazelnut shell particles were observed and respectively; 100 MPa, 93 MPa and 78 MPa. Chemically modified hazelnut shell particles have positive effects on the mechanical and water sorption properties of composites.

Keywords: Chemical Modification, Composite, Hazelnut Shell

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ'nin danışmanlığında hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde bilgi ve tecrübeleri ile beni aydınlatan ve çalışmaların yürütülmesinde gerekli desteğini esirgemeyen kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ'ye teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Tez çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana laboratuvar imkanı sağlayan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve Kimya Mühendisliği bölümünde görev yapan hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmamda konu, kaynak ve yöntem açısından bana yardımda bulunarak yol gösteren ve hem okul içi hem okul dışı yakınlığı ile desteğini esirgemeyen sevgili hocam Arş. Gör. Dr. Süheyla KOCAMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Aynı laboratuvar ortamını paylaştığım ve yüksek lisans tez çalışmalarım süresince benden yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, yakınlığı ile çalışmalarıma destek sağlayan sevgili dostum Pınar ULUSOY'a ve laboratuvar arkadaşlarım Anıl Selami KARA, Sefa KUŞAKLI, Jannat HAKEEM ve Nurcan BEHJET'e dostluklarından dolayı teşekkür ederim.

Bu hayatta en büyük şansım olan ve yüksek lisans eğitimim boyunca maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen değerli babam Salih DÖNMEZ'e, sevgili annem Yasemin DÖNMEZ'e, kardeşlerim Kübra DÖNMEZ ve Furkan Tayyib DÖNMEZ'e ve hayatımdaki değerli insan sevgili Numan YÜKSEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmamla ilgili projeye maddi destek sağladığı için Selçuk Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Büşra DÖNMEZ
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **ix**

ÇİZELGE LİSTESİ ..... **x**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xi**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Biyokompozitler 3
1.2. Dolgu Malzemesi Olarak Doğal Atıklar 4
1.2.1. Fındık kabuğu 7
1.2.2. Fındık kabuğu dönüşüm süreçleri 7

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **10**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **15**

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler 15
3.1.1. Ticari epoksi reçine (ER) 15
3.1.2. Kürleştirici 16
3.1.3. Hızlandırıcı 16
3.2. Takviye Malzemesi 16
3.3. Takviye Malzemesinin Modifikasyon İşlemleri 17
3.3.1. Fındık kabuğunun alkali ile işlenmesi 18
3.3.2. Fındık kabuğunun asetik anhidrit (AA) ile modifikasyonu 19
3.3.3. Fındık kabuğunun etilendiamin-tetraasetik asit (EDTA) ile modifikasyonu 20
3.3.4. Biyokompozitlerin hazırlanması 20
3.4. Kullanılan Cihazlar 21
3.5. Biyokompozitlere Uygulanan Testler ve Analizler 22
3.5.1. Uygulanan mekanik testler 22
3.5.1.1. Çekme testi 22
3.5.1.2. Sertlik testi 23
3.5.2. Su sorpsiyonu testi 23
3.5.3. X ışını kırınımı (XRD) analizi 24
3.5.4. Termogravimetrik analiz (TGA) 25
3.5.5. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) analizi 25
3.5.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi 25
3.5.7. Fındık kabuğunun kimyasal bileşiminin tayini 25

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **27**

4.1. FK'nın Kimyasal Modifikasyonu 27
4.2. İşlenmemiş (saf) ve Modifiye Edilmiş Fındık Kabuğu (FK) Numunelerinin Karakterizasyonu 30
4.2.1. Hemiselüloz, selüloz ve lignin içeriği tayin sonuçları 30
4.2.2. FTIR analizi sonuçları 33
4.2.3. XRD sonuçları 35
4.2.4. TGA sonuçları 36
4.3. Kompozitlerin Karakterizasyonu 38
4.3.1. SEM analizi sonuçları 38
4.3.2. XRD analizi sonuçları 40
4.3.3. Kompozitlerin mekanik özellikleri 42
4.3.4. Kompozitlerin termal özellikleri 46
4.3.5. Kompozitlerin su sorpsiyonu 48

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 52

5.1. Sonuçlar 52
5.2. Öneriler 52

KAYNAKLAR 54

EKLER 62

ÖZGEÇMİŞ 70

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Kompozit malzeme genel bileşimi 1
Şekil 1.2. Doğal liflerin sınıflandırılması 5
Şekil 3.1. Epoksi reçine bisfenol A'nın kimyasal yapısı (Karadurmuş, 2017)..... 15
Şekil 3.2. Hızlandırıcı 2,4,6-tris (dimetilaminometil)fenol'ün molekül yapısı 16
Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan fındık kabuğu 16
Şekil 3.4. Öğütücü cihazı 17
Şekil 3.5. Fındık kabuğu parçacıklarının elek altı görüntüsü 17
Şekil 3.6. Asetik anhidrit bileşiğinin kimyasal formülü 19
Şekil 4.1. a) Muamele edilmemiş ve b) alkali işlenmiş lignoselülozik yapı (Kabir ve ark., 2012) 28
Şekil 4.2. FK'nın alkali modifikasyonu 29
Şekil 4.3. Asetik anhidritle kimyasal modifikasyon reaksiyonu 29
Şekil 4.4. EDTA ile kimyasal modifikasyon reaksiyonu 30
Şekil 4.5. Lignoselülozik yapının şematik gösterimi (Bessadok ve ark., 2009)..... 31
Şekil 4.6. Hemiselüloz molekülünün kimyasal yapısı (Kulkarni Vishakha ve ark., 2012) 31
Şekil 4.7. Selüloz molekülünün kimyasal yapısı (Ghanbarzadeh ve Almasi, 2013) 31
Şekil 4.8. Lignin molekülünün kimyasal yapısı (Brebu ve Vasile, 2010) 32
Şekil 4.9. Saf ve modifiye edilmiş FK'ların FTIR spektrumları 33
Şekil 4.10. Saf FK'nın FTIR spektrumu 34
Şekil 4.11. EDTA ile modifiye FK'nın FTIR spektrumu 34
Şekil 4.12. AA ile modifiye FK'nın FTIR spektrumu 35
Şekil 4.13. a) Saf FK ve b) alkali ile işlenmiş FK'nın XRD eğrileri 35
Şekil 4.14. Saf FK'nın TG eğrisi 37
Şekil 4.15. ER/saf FK kompozitlerinin SEM görüntüleri (Mag = 5.00 K X, 2 μm) 38
Şekil 4.16. ER/AA ile modifiye FK kompozitlerinin SEM görüntüleri (Mag = 5.00 K X, 2 μm)..... 39
Şekil 4.17. ER/EDTA ile modifiye FK kompozitlerinin SEM görüntüleri (Mag = 5.00 K X, 2 μm)..... 39
Şekil 4.18. Saf ER'nin XRD eğrisi 40
Şekil 4.19. Saf FK kompozitlerinin XRD eğrileri 41
Şekil 4.20. AA ile modifiye FK kompozitlerinin XRD eğrileri 41
Şekil 4.21. EDTA ile modifiye FK kompozitlerinin XRD eğrileri 42
Şekil 4.22. Saf ER ve kompozitlerin çekme uzaması grafiği 44
Şekil 4.23. Saf ER ve kompozitlerin çekme dayanımı grafiği..... 44
Şekil 4.24. Saf ER ve kompozitlerin e-modül grafiği..... 45
Şekil 4.25. Saf ER ve kompozitlerin sertlik grafiği 45
Şekil 4.26. Saf, EDTA ve AA ile modifiye FK kompozitlerinin TGA eğrileri..... 46
Şekil 4.27. Saf ER'nin % su sorpsiyonu eğrisi 49
Şekil 4.28. ER/saf FK kompozitlerinin % su sorpsiyonu eğrileri..... 50
Şekil 4.29. ER/AA ile modifiye FK kompozitlerinin % su sorpsiyonu eğrileri 50
Şekil 4.30. ER/EDTA ile modifiye FK kompozitlerinin % su sorpsiyonu eğrileri 51

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1. NPEK 114 epoksi reçinesinin özellikleri (Kocaman ve ark., 2018)..... 15
Çizelge 3.2. Biyokompozit malzeme kompozisyonu 21
Çizelge 3.3 Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları..... 21
Çizelge 4.1. Hemiselüloz, selüloz ve lignin tayin sonuçları..... 32
Çizelge 4.2. NPEK 114 (ER) epoksi reçine bazlı kompozitlerin çekme testi sonuçları. 43
Çizelge 4.3. FK kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları..... 47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

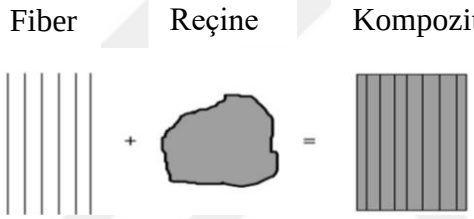
CrI	: kristallenme İndisi
I_{002}	: yaklaşık 2θ=22º deki max pikin şiddeti
I_{amorf}	: yaklaşık 2θ=18º de amorf bölgedeki min pikin şiddeti
s	: saniye
g	: gram
ºC	: derece santigrat
ρ	: yoğunluk (g/cm^3)
mm	: milimetre
µm	: mikrometre
Tg	: camsı geçiş sıcaklığı
Wo	: kompozitlerin suya bırakılmadan önceki ağırlığı
Wt	: kompozitlerin sudan çıkarıldıktan sonraki ağırlığı

Kısaltmalar

AA	: Asetik anhidrit
BBS	: Birinci bozunma sıcaklığı
EDTA	: Etilen diamin tetra asetik asit
ER	: Epoksi reçine
FK	: Fındık kabuğu
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopisi
T_5, T_{10}, T_{50}	: %5, %10 ve %50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar
XRD	: X-ışını Kırınım Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Gelişmekte olan teknoloji ve sanayileşmeden kaynaklanan malzeme ihtiyacı, kompozit malzemelerin bulunup, geliştirilmesine sebep olmuştur. Kompozit malzemeler geleceğin kimyası olarak nitelendirilip, hakkında çalışmalar yapılan oldukça değerli bir malzeme türüdür. İstenilen özelliklere sahip bir malzemeye ulaşmak amacıyla, özellikleri ve kimyasal bileşenleri birbirinden farklı olan, birbiri içerisinde makro anlamda çözünemeyen iki veya daha fazla malzemenin birleştirilmesi ile oluşan yeni malzeme kompozit malzeme olarak adlandırılır. Kompozit malzemeler, matris ve takviye elemanlarından oluşmaktadır (Şekil 1.1). Takviye elemanı yük taşır ve mukavemeti artırır, matris ise takviyeyi tutmakla görevli, hacimsel olarak genelde büyük kısmı oluşturan bir ana malzemedir (Bulut, 2014).



Şekil 1.1. Kompozit malzeme genel bileşimi

Günümüzde yaşanan iklim değişikliği ve azalan kaynaklar, malzeme seçimi ve kullanımına alternatif yaklaşımların geliştirilmesini teşvik etmektedir (Le Duigou ve ark., 2011). Tüketici talepleri ve beklentileri ile bağlantılı teknolojik gelişmeler, küresel kaynaklara olan talepleri artırmaya devam ederek maddi mevcudiyet ve çevresel sürdürülebilirliğin önemli sorunlarına yol açmaktadır. Çevre ve sürdürülebilirlik sorunları nedeniyle bu yüzyıl, biyokompozitlerin geliştirilmesi amacıyla malzeme bilimi alanında "yeşil" teknolojide dikkate değer başarılara tanık olmuştur. Doğal kaynaklardan yapılan yüksek performanslı malzemelerin geliştirilmesi dünyada geniş çapta artmaktadır (Faruk ve ark., 2012). Petrol bazlı ürünlerin neden olduğu çevre kirliliğinin azaltılmasına yardımcı olmak, yenilenemeyen kaynaklara olan bağımlılığı azaltmak ve CO_2 salınım yasaklarını sürdürmek için malzeme bilimcileri ve mühendisleri, kontrollü özelliklere sahip biyolojik bazlı malzemeler geliştirmektelerdir (Qu ve ark., 2010).

Yenilenebilir hammaddelerden meydana getirilen kompozitlerin incelenmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Yenilenebilir malzemelerden yapılan farklı

polimerler de vardır. Polilaktik asit, selüloz esterler, polihidroksil bütiratlar, nişasta ve lignin bazlı plastikler örnek olarak verilebilir. Bu polimerlerdeki problemler, ticari mevcudiyet, zayıf işlenebilirlik, düşük tokluk, yüksek fiyat ve düşük nem stabilitesi olmuştur. Özellikle tek kullanımlık uygulamalar değilse, yenilenebilir malzemelerin uzun vadeli özellikleri de çok önemlidir (Oksman ve ark., 2003).

Son yıllarda, polimerler ve polimer kompozitler alanında yüksek çevre dostu malzemelerin geliştirilmesinde kayda değer bir artış gerçekleşmektedir. Toplumun çevre koruma konusundaki kaygısı, yeni "eko-", "biyo-" veya "yeşil" materyallerin geliştirilmesini desteklemiştir. Bu yeni malzemelerin ana özelliklerinden biri doğal kökenleri ve potansiyel biyobozunabilirliğidir. Polimer kompozitlerle ilgili olarak, bitkisel lifler (jüt, kenevir, keten, sisal, Posidonia oceanica, vb) veya odunsu-selülozik partiküller (talaş, fıstık kabuğu, badem kabuğu, pirinç kabuğu) gibi doğal takviye ve diğer selüloz partikülleri kullanarak, yeni ve yüksek çevre dostu kompozit materyallerin elde edilmesine katkıda bulunulabilir (Balart ve ark., 2016).

Günümüz polimer endüstrisinde, doğal lifler ve nanomalzemeler iki nedenden dolayı artan bir ilgi görmektedir. Bunlardan biri, elyaf takviyeli kompozitlerde sentetik elyaflara alternatif olarak doğal elyaflar kullanılarak "çevre dostu malzemeler" meydana getirmek, bir diğeri ise nanopartiküller ekleyerek polimer matrisinin özelliklerini geliştirmektir. Dünyada her yıl büyük miktarlarda üretilen tarımsal artıklar, yenilenebilir takviyelere alternatif kaynaklardır (Zahedi ve ark., 2015). Polimer kompozitler çeşitli türlerde odun ve mısır koçanı, fındık kabuğu, biber kökü, tahıl samanı ve hatta selüloz atıkları gibi organik dolgu maddeleri ve polietilen, polipropilen ve polivinil klorür gibi polimerler olabilir. Düşük yoğunluklu, yüksek özgül özellikleri, düşük higroskopisitesi ve yüksek boyutsal kararlılığı, organik malzemelerle doldurulmuş polimer kompozitlerin avantajları arasında sayılabilir. Bu nedenle çeşitli kompozit atıkların polimer kompozitlerde dolgu maddesi ve güçlendirici olarak kullanılması araştırılmaktadır (Akbaş ve ark., 2013).

Doğal takviye/dolgu ve polimerik matrisler tarafından oluşturulan kompozit malzemeler, kompozit araştırmalarında mevcut ilgi alanını oluşturmaktadır. Epoksi ile birlikte, takviye malzemesi olarak özellikle doğal atıkların kullanımı kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirmek için basit ve pozitif bir yaklaşımdır. Kompozitlerde takviye olarak ceviz kabuğu, badem kabuğu, ananas, sisal, Hindistan cevizi kabuğu ve lifi, jüt, hurma, pamuk, pirinç kabuğu, bambu, ağaç vb. doğal dolgu maddelerinin kullanımı literatürde bildirilmiştir. Bu tür çalışmaların çoğu, partikül

takviyeli sistemler veya fiber takviye sistemi üzerinde yoğunlaşmıştır. Çevre ve sürdürülebilirlik sorunlar nedeniyle XXI yüzyıl, biyotakviyelerin kullanıldığı biyokompozitlerin geliştirilmesi yoluyla malzeme bilimi alanında kayda değer başarılara tanık olmaktadır (Gope ve ark., 2015).

Yapılan tez çalışmasında fındık kabuğunun (FK) asetik anhidirt ve EDTA ile kimyasal modifikasyonu ilk kez tarafımızdan yapılmıştır. Modifiye FK, epoksi kompozit yapımında dolgu olarak kullanılmış, modifikasyon işleminindeki farklı asit yapılarının kompozit özelliklerine etkisi incelenmiştir.

1.1. Biyokompozitler

Son yıllarda toplum ve çevre bilincinin artması ile birlikte yenilenebilir kaynakların uygulanmasına, sürdürülebilir işleme ve verimli atık yönetimine yönelik endüstride ciddi bir baskı oluşması dikkat çekmektedir. Şu anda radikal bir dönüşüm geçirmekte olan, yeşil teknolojide önemli başarılara imza atan başlıca endüstrilerden birisi malzeme endüstrisidir (Uitterhaegen ve ark., 2018).

Artan çevre bilinci nedeniyle, doğal elyaf kompozitler kullanımda daha yaygın hale gelmektedir. Ayrıca doğal elyafların, nispeten düşük maliyet ve düşük yoğunluklu, kabul edilebilir spesifik özellikleri, ayırma kolaylığı, artırılmış enerji geri kazanımı, CO_2 nötrlüğü, biyo-bozunabilirliği ve geri dönüştürülebilir özellikleri kompozitlerde doğal elyaf kullanımı konusuna odaklanan çalışmaları artırmıştır. Dayanıklı, güvenilir, hafif ve mükemmel mekanik özelliklere sahip, geleneksel malzemelerden önemli ölçüde daha iyi olan bu malzemelerin; otomotiv, inşaat ve çeşitli endüstrilerde doğal elyafa olan talebi artırmakta olduğu görülmektedir. (Faruk ve ark., 2014).

Biyokompozitler, biyolojik bir kaynaktan türetilen bir veya daha fazla fazı içeren kompozit malzemelerdir. Takviye açısından, pamuk, keten, kenevir ve benzeri gibi bitkisel lifleri veya geri dönüştürülmüş ahşap veya atık kağıttan elde edilen lifleri, hatta gıda ürünlerinden elde edilen yan ürünleri içerebilir. Matrisler, ideal olarak bitkisel yağlar veya nişastalar gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerler olabilir.

Son 80 yılda, cam elyaf takviyeli sentetik reçine matrislerinin kullanımındaki istisnai bir büyüme döneminin ardından, havacılık ve ısı yalıtımı kadar çeşitlilik gösteren uygulamalarda, son birkaç yılda geleneksel öncülerine olan eğilim yeniden canlanmıştır. Bu eğilim, artan çevresel ve sağlık endişeleri, daha sürdürülebilir üretim yöntemleri ve daha hafif yapılar için bir hedefi destekleyen daha az enerji tüketimi gibi

bir dizi faktörden etkilenmiştir. Sadece takviye elemanının değil, kompozit malzemelerin matris fazının yerine de yenilenebilir kaynaklardan elde edilen malzemeler aranır ve böylece kompozitlerde sentetiklerin kullanımı ile ilgili bazı sürdürülebilirlik sorunlarının hafifletilmesi hedeflenir (Fowler ve ark., 2006).

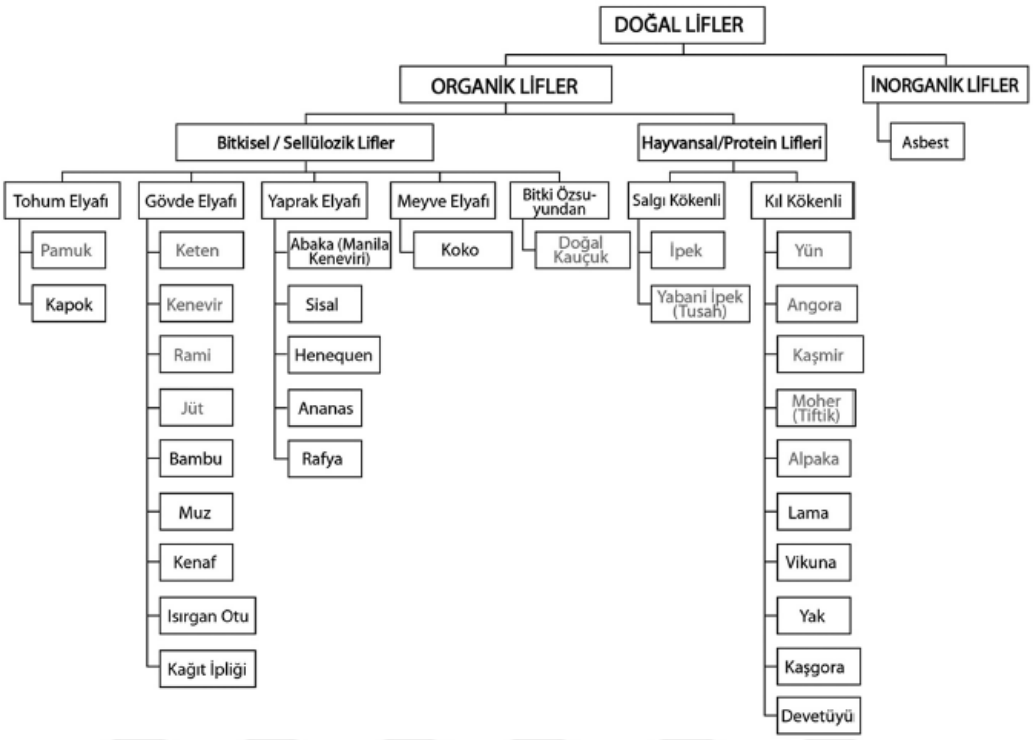
Gerçek bir biyokompozit üretimi büyük ölçüde yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bir matris fazını gerektirse de, biyopolimer teknolojisinin şu an ki durumu genellikle ticari biyo-kompozit üretiminde, polietilen ve polipropilen gibi sentetik termoplastiklerin veya ısıyla sertleşen malzemelerin kullanılmasını gerektirmektedir. Yenilenebilir kaynaklardan termoset malzemelerin geliştirilmesine hala büyük bir ihtiyaç vardır. Bu tür gelişmelerin son örnekleri epoksitler, maleatlar, aldehitler ve izosiyanatlar gibi çapraz bağlanabilir moleküller oluşturmak üzere modifiye edilebilen ve ısıyla sertleşen reçinelerin yapılması için bitkisel yağların kullanımını içerir (Fowler ve ark., 2006). Burada bitkisel lifler ve biyo-bazlı polimerler gibi yenilenebilir hammaddelerin kullanımı, geleneksel petrol bazlı malzemelerin yanı sıra yeni uygulamaların geliştirilmesi için geçerli bir alternatif olarak yaygınlaşmıştır. Günümüzde biyokompozit malzemeler için ana pazarlar otomotiv ve inşaat sektörlerindedir. Bununla birlikte, performanstaki ilave gelişmeler ve iyileştirmelerle birlikte, yeni fırsatlar ve uygulamalar ortaya çıkacaktır.

Çevre bilincinin artması ile yeni kurallar ve yönetmelikler, endüstrileri daha çevre dostu malzemeler aramaya zorlamaktadır (Oksman ve ark., 2003). Petrol ürünlerindeki dışa bağımlılık ve yenilenebilir çözümler bulma ihtiyacı nedeniyle, daha fazla şirket doğal elyaf kompozit malzemelerle ilgilenmektedir (Faruk ve ark., 2014). Son zamanlarda doğal elyaf takviyeli biyokompozitler, iyi mekanik özellikleri ve hafiflikleri nedeniyle otomotiv parçaları olarak kullanılmaktadır (Huda ve ark., 2008).

1.2. Dolgu Malzemesi Olarak Doğal Atıklar

3000 yıldan uzun süredir malzemeleri güçlendirmek için doğal elyaf kullanılmaktadır. Bu malzemelerin plastiklerle birlikte kullanımları son zamanlarda artış göstermektedir. Plastiklerle kullanılmak üzere; keten, kenevir, jüt, saman, pirinç kabuğu, buğday, arpa, yulaf, çavdar, kamış (şeker ve bambu), ot sazları, kenaf, hindistan cevizi ve muz lifi gibi doğal lifler araştırılmaktadır (Şekil 1.2) (Taj ve ark., 2007). Doğal elyafların avantajları arasında düşük maliyetli ve bol miktarda kullanılabilirliğin yanı sıra, cam elyafı gibi geleneksel dolgu maddelerine kıyasla iyi bir

takviye etkinliğine sahip, düşük yoğunluklu ve tatmin edici performans özellikleri bulunmaktadır (Uitterhaegen ve ark., 2018).



Şekil 1.2. Doğal liflerin sınıflandırılması

Bitkisel liflerin bolluğu ve erişilebilirliği, sürdürülebilir teknolojiye yeni bir ilgi duymanın başlıca nedenleridir. Kompozit malzemelere odaklanırken dikkate alınması gereken ana noktalar, yüksek özgü özelliklere sahip, çevre dostu ve hafif olmalarıdır. Son yıllar "yeşil" teknoloji ve malzeme bilimi alanında kayda değer başarılara tanıklık etmekte ve doğal kaynaklardan yapılan yüksek performanslı malzemelerin geliştirilmesi dünya çapında artmaktadır. Yeni malzemelerin üretiminde çevresel ve ekonomik kaygılara değinmek için bir baskı vardır ve bu nedenle, bitki lifleri ve biyoreçineleri temel alarak üretilen malzemeler "yeşil malzeme" olarak adlandırılabilir. Çözüm yöntemlerinden biri, tarımdan elde edilen doğal lifli kaynakları kullanmaktır. Başka bir umut verici yöntem, endüstriyel atık veya endüstriyel geri dönüştürülmüş malzemeler kullanmaktır. Son yıllarda, bitki lifleri önemli bir takviye malzemesi sınıfı haline gelmiştir (Ramesh ve ark., 2017). Doğal lifler sentetik liflere kıyasla biyolojik olarak parçalanabilirlik gibi birçok avantaja sahip olup ayrıca, yenilenebilirdirler. Nispeten yüksek mukavemet ve sertliğe sahiptirler ve cilt tahrişlerine neden olmazlar (Oksman ve ark., 2003). Bunun yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Doğal liflerin kompozitlere

takviye edilmesindeki temel dezavantajları; lif ve matrisin nem emilimi arasındaki zayıf uyumluluktur. Bu nedenle, farklı matrislerle yapışmalarını geliştirmek için fiber yüzey özelliklerini değiştirmede doğal lif modifikasyonları dikkate alınır. Örnek niteliğindeki bir mukavemet ve sertlik, güçlü bir arayüzeyle sağlanabilir. Matristen fibere stres aktarımının etkinliği daha zayıf bir arayüzeyle azaltılabilir (Faruk ve ark., 2014). Çoğu uygulama, teknik uygulamalar için doğal liflerin potansiyel kullanımını incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir ve yalnızca güçlendirilmiş kompozit malzemeler içinde en çok incelenen ve kullanılan doğal elyafları kapsamıştır (Faruk ve ark., 2014).

Doğal lifler üreten bitkiler, kullanımlarına bağlı olarak birincil ve ikincil olarak sınıflandırılır. Birincil bitkiler, lif içeriği için yetiştirilenlerdir. İkincil bitkiler ise liflerin bir yan ürün olarak üretildiği bitkilerdir. Jüt, kenevir, kenaf ve sisal, birincil bitkilerin örnekleridir. Ananas, hurma ve hindistan cevizi ikincil bitkilerin örnekleridir. Doğal lifler altı temel gruba ayrılır: bast lifler (jüt, keten, kenevir, rami ve kenaf), yaprak lifleri (abaca, sisal ve ananas), tohum lifleri (hindistan cevizi, pamuk ve kapok), çekirdekli lifler (kenaf, kenevir ve jüt), ot ve kamış lifler (buğday, mısır ve pirinç) ve (odun ve kökler gibi) diğer tüm türlerdir (Faruk ve ark., 2014). Doğal lifler temel olarak üç bileşen içerir. Bunlar; selüloz, hemiselüloz ve lignindir (Doğu, 2015).

Doğal elyafların aramid, karbon veya cam elyaf gibi sentetik elyaflara olan avantajları; düşük yoğunlukları, aşındırıcı ve toksik olmamaları, yüksek sertlik ve spesifik özellikleri, biyolojik olarak parçalanabilmeleri, düşük maliyetli olmaları, iyi termal ve akustik özelliklere bağlı yüksek dolgu seviyeleridir. Doğal elyafların termal olarak geri dönüştürülebilmesi ve liflerin yenilenebilir bir kaynaktan gelmesi nedeniyle çevresel zararı daha azdır. Bunlara ek olarak doğal elyaflar, gelişmekte olan ülkelere kendi doğal kaynaklarını kompozit işleme endüstrilerinde kullanma olanağı da sunmaktadır (G U ve ark., 2012).

Fiber takviyeli kompozitlerde matrisin rolü, lifler arasındaki stresi transfer etmek, olumsuz bir ortama karşı bir bariyer sağlamak ve fiberlerin yüzeyini mekanik aşınmadan korumaktır. Doğal elyaf kompozitlerin matrisleri olarak çeşitli tiplerde polimerler kullanılmıştır. En yaygın olarak kullanılan termoset polimerler epoksi reçineler ve doymamış polyester reçineler, vinil ester, fenolik epoksi ve novolak gibi diğer reçinelerdir (Taj ve ark., 2007).

Doğal elyaf takviyeli kompozitler düşük maliyet, düşük yoğunluk ve yüksek özgül mukavemet nedeniyle son birkaç yıldır önemli ölçüde gelişmiş olsa da fiber ve matris arasındaki arayüzey yapışması hala bir sorun olmaktadır (Faruk ve ark., 2014).

1.2.1. Fındık kabuğu

Enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi ve sürdürülebilirliğin sağlanması esastır. Tarımsal artıklar dünya çapında büyük miktarlarda üretilmektedir ve bu kalıntının çoğu, enerji üretimi için kullanılabilecek biyokütleden oluşur. Meyve kabukları ve diğer tarımsal atık maddeler Türkiye için potansiyel önemli bir enerji kaynağıdır. Fındık kabuğu, henüz endüstriyel olarak kullanılmayan yenilenebilir bir doğal kaynaktır. Önemli bir tarımsal kalıntı olan fındık kabuğunun Türkiye'de yıllık olarak üretilen miktarının yaklaşık 300 000 ton olduğu tahmin edilmektedir. Çekirdek toplanmasından sonra, kabuk ya tarlada kalır, ya yakılır veya toprak zenginleşmesi için biyobozunması için bırakılır. Bu nedenle, orman endüstrisinde fındık kabuklarını kullanma olanakları hakkında çok sınırlı çalışmalar bulunmaktadır.

Tarımsal artıklar büyük miktarlarda lignoselüloz içerir. Fındık kabuğu da lignoselülozik bir maddedir. Lignoselülozik malzeme bitki materyallerinin nişastalı, lifli kısmıdır. Selüloz, hemiselüloz ve lignin üç ana bileşenidir. Karbonhidrat veya nişastanın aksine, lignoselüloz insanlar tarafından kolayca sindirilemez. Lignoselülozik biyokütle, insan besin zincirinin bir parçası değildir ve bu nedenle biyogaz veya biyo-yağ için kullanımı, dünyadaki besin kaynaklarını tehdit etmemektedir (Guney, 2013).

1.2.2. Fındık kabuğu dönüşüm süreçleri

Günümüzde, enerjinin esas olarak yenilenemeyen kaynaklardan elde edilmesine rağmen, geleneksel olmayan enerjide de uygun ikameler aranmaktadır. Petrol veya petrol kaynaklı yakıt tüketiminin olumsuz sonuçları bu tür faaliyetlere katkıda bulunmuştur. Yenilenebilir kaynakların geliştirilmesi stratejisinde baskın rol biyokütleye verilmiştir (Hebda ve ark., 2018). Dünya enerji piyasaları, ağır fosil yakıtlara dayanmaktadır. Enerjinin biyokütleden elde edilmesi insanlığın evriminde kilit bir rol oynamıştır. Biyokütle nispeten yakın zamana kadar insanlar tarafından faydalı bir şekilde kullanılan tek enerji şekliydi ve hala evsel enerji ihtiyaçları için dünya nüfusunun yarısından fazlası için ana enerji kaynağıdır (Sriram ve Shahidehpour, 2005).

Biyokütle, yenilenebilir ve sürdürülebilir organik materyal olarak adlandırılır. Biyokütlenin, dünyanın birincil enerji ihtiyacının %14'ünü karşılayan dördüncü büyük enerji kaynağı olmasının yanı sıra, genellikle kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların aksine karbonu nötr bir kaynak olarak bahsedilir. Oksijen, karbondioksit

üretmek için karbonhidrat ürünlerindeki karbonu okside eder ve karbondioksit diğer biyokütle tarafından emilir. Bu nedenle, bu işlemin atmosferdeki karbondioksite herhangi bir katkısı yoktur (Kurchania, 2012). Bu şekilde biyokütle, güneş enerjisini depolamak için bir tür doğal pil işlevi görür (Sriram ve Shahidehpour, 2005). Çok çeşitli potansiyel hammaddeler ve bunları üretmek ve işlemek için kullanılan teknolojilerin çeşitliliği nedeniyle, biyoenerji genellikle birçok farklı hammadde/teknoloji kombinasyonunun bir dizisi olarak kabul edilir (Kurchania, 2012). Badem, ceviz, kaju fıstığı ve fındık gibi fındık kabukları, enerji üretmek için kullanılabilecek odun atıklarıdır (Hebda ve ark., 2018). Biyokütle; selüloz, hemiselüloz, lignin ve kül içinde az miktarda inorganik madde içeren organik maddelerin heterojen karışımlarıdır. Lignoselülozik biyokütle bileşimi, biyokütle tipine, doku tipine, büyüme aşamasına ve büyüme şartlarına göre değişmekle birlikte, genellikle %38-50 selüloz, %23-32 hemiselüloz ve %15-25 ligninden oluşur. Bununla birlikte, selüloz ve hemiselüloz, biyokütlenin karbonhidrat bölümünü oluşturur; lignin karbonhidrat olmayan kısmını oluşturur. Ayrıca, selüloz ve hemiselüloz, bitkiye yapısal ve mekanik güç sağlarken lignin bu yapıların stabilitesini arttırır (Gözaydın, 2016).

Biyokütle, çeşitli dönüşüm işlemleriyle termal enerjiye, sıvıya, katı veya gaz halindeki yakıtlara ve diğer kimyasal ürünlere dönüştürülebilir (Sriram ve Shahidehpour, 2005). Biyokütle dönüşüm işlemleri biyokütle türüne göre belirlenir. Örneğin, otsu bitki ve şeker kamışı gibi yüksek nem içeriğine sahip biyokütle için fermantasyon tercih edilirken, gazlaştırma, piroliz ve yanma odunsu bitkiler gibi kuru bir biyokütle için daha uygundur. Dönüşüm teknolojilerinin seçimi; biyokütle türü ve miktarı, çevresel kaygılar, son kullanım gereksinimleri, ekonomik koşullar gibi birkaç faktörden etkilenebilir (Kurchania, 2012).

Biyokütle dönüşüm teknolojileri termokimyasal ve biyokimyasal dönüşüm olmak üzere genellikle iki gruba ayrılır. Termokimyasal dönüşüm işlemleri, biyokütlenin termal parçalanmasına ve biyokütlenin enzimatik parçalanmasına maruz kalan biyokimyasal dönüşüm işlemlerine bağlıdır. Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinde, biyokütle, değerli kimyasallara ve ısıya sahip yakıtlara dönüşür. Piroliz, düşük molekül ağırlıklı sıvı (biyo-yağ), katı (kömür) ve gaz halindeki ürünün organik biyokütlenin 300-600°C sıcaklık aralığında ayrışmasından üretildiği termokimyasal işlemlerden biridir. Piroliz, karbon dioksit oluşturmak üzere yanmayı engellemek için hava veya oksijen yokluğunda gerçekleştirilir (McKendry, 2002). Genel olarak organik maddelerin pirolizi ile gaz ve sıvı ürünler üretilir ve karbon içeriği

bakımından daha zengin bir katı madde atık olarak oluşur. Kalıntı olarak çoğunlukla karbon bırakan aşırı piroliz "karbonizasyon" olarak adlandırılır. Biyokütle, tek karbonlu bileşik moleküllerine (CH_4 ve CO) parçalanır ve H_2 ile "üretici gaz" olarak adlandırılan gaz halinde bir karışım elde edilir. Sıvı faz ürünleri, katran, yağ, metanol, aseton vb. üretimi ile sonuçlanır. Tüm uçucular uzaklaştırıldıktan sonra artık biyokütle neredeyse saf karbon olan çar şeklindedir. Piroliz işlemi kimya endüstrisinde, örneğin odun kömürü, aktif karbon, metanol ve ahşaptan diğer kimyasalları üretmek, biyokütleyi sentez gaza dönüştürmek orta ağırlıktaki yağlı hidrokarbonları benzin gibi daha hafif olanlara dönüştürmek için kullanılır (Clark ve Deswarte, 2015).

Yanma, biyokütlenin havanın varlığında yakıldığı en eski ve en çok tercih edilen işlemdir. Yanma işleminde üretilen yakıt gazları, oksijen varlığında daha fazla ısı enerjisi elde etmek için oksitlenir. Üretilen enerji; kazan, brülör, türbin veya içten yanmalı motor jeneratörleri tarafından elektriğe dönüştürülür. Talaş, orman atığı ve hayvan dışkısı gibi çeşitli biyokütle yakma için kullanılabilir. (McKendry, 2002; Christensen, 2014).

Kömürleşme (karbonizasyon), hava ya da oksijen olmadığında katı biyokütleden kömür üretmek için çevre dostu ve ucuz bir işlemdir. Hidrotermal kömürleşme hafif sıcaklıklarda ($\leq 200°C$) ve basınç altında gerçekleşir. Biyokütle ısıtma yoluyla hızlı bir şekilde katı karbona kömürleşir. Hidrotermal karbonizasyon, geleneksel karbonizasyona göre; düşük reaksiyon sıcaklığı gerektirmesi, kısa sürede daha yüksek ürün verimi elde etmesi, ucuz ve yenilenebilir malzemelerin kullanılması ve sulu faz sentezi gibi bazı avantajlar içerir (Tekin ve ark., 2014).

Gazlaştırma, biyokütlenin bir oksitleyici madde varlığında biyokütlenin kısmi oksidasyonu yoluyla sentez gaza çevrildiği bir ısıl işlemdir. Gazlaştırma, daha yüksek gaz verimi (%85) ile 700-1000°C aralığında değişen yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Biyokütlede bağların parçalanmasıyla bir CO, CO_2, CH_4 ve H_2 karışımı üretilir. Ayrıca, katran, çar, kükürt bileşikleri ve azot bileşikleri gibi bazı safsızlıklar üretilir. Tarımsal ve organik belediye atıkları, yemek atıkları ve orman atıkları gazlaştırma için yaygın olarak kullanılmaktadır (Clark ve Deswarte, 2015).

Biyokütle enerjisi, bol, güvenli, çevre dostu ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütlenin en büyük avantajlarından biri, aynı ekipmanla veya şu anda fosil yakıtları yakmakta olan aynı santrallerde elektrik üretmek için kullanılabilmesidir. Biyokütle tarafından üretilen alkoller ve diğer yakıtlar verimli, uygulanabilir ve göreceli olarak temiz yanmadır (Sriram ve Shahidehpour, 2005).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatür incelendiğinde kompozit üretiminde epoksi reçinenin kullanımına ait birçok çalışmaya rastlanmıştır. Bu kompozitlerin birbirinden farkı, genellikle kullanılan farklı tür reçine ve takviye maddelerinden kaynaklanmaktadır. Doğal atık takviyeli epoksi kompozit hazırlanmasında hindistan cevizi kabuğu, ceviz kabuğu gibi çeşitli bitki atıklarının kullanılması ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Fakat fındık kabuğu (FK) atıklarının dolgu malzemesi olarak kullanıldığı kompozitlerle alakalı çok az sayıda çalışma mevcuttur; bu çalışmalarda ise matris olarak polilaktik asit (PLA), çimento ve fenolik reçine gibi polimerler ile çalışılmıştır. Fakat fındık kabuğunun epoksi reçinede kullanımına ve EDTA, asetik anhidrit gibi farklı kimyasallar ile modifiye edilmiş FK ve kimyasal modifikasyon işlemlerinin, kompozitlerin mekanik, termal ve su sorpsiyonu davranışlarına etkisinin kıyaslamalı olarak araştırılması ile alakalı bir bulguyla karşılaşılmamıştır.

Poli (ε-kaprolakton), PCL, mikroorganizmaların bozunması, gıda ambalajı gibi büyük uygulamalarda potansiyel kullanım için ilgi çekicidir. PCL'nin tarımsal ve gıda işleme atıklarından elde edilen doğal liflerle harmanlanmasının, hem malzeme maliyetlerinde önemli bir düşüşe neden olduğu, aynı zamanda mekanik özelliklerde etkili olduğu kanıtlanmıştır. Garcia ve ark. bu çalışmada, farklı içeriklerde (kütlece % 0, 10, 20 ve 30) PCL ve badem kabuğu (AS) dolgusuna dayanan yeni biyokompozitlerin morfolojik, mekanik, termal, bariyer özelliklerinin ve bozulmanın değerlendirilmesi üzerine odaklanmışlardır. Sonuçlar, %10 partikül yüklemesinde elastik modülde %17'lik bir gelişme göstermiştir. Dolgu içeriği arttırılmış kompozitler için ısıl kararlılıkta bir miktar azalma ve oksijen ve su buharı bariyer özelliklerinde bir artış gözlenmiştir. PCL/AS kompozitleri, saf PCL'den daha yüksek biyobozunurluk göstermiştir. % 10'luk badem kabuğu dolgusu ile güçlendirilmiş PCL bazlı kompozitler, gıda ambalajları için yüksek bir parçalanma oranı gösteren, tarımsal atıkların katma değer potansiyelini artıran ve paketleme maliyetini azaltan, çevre dostu malzemeler vaat ediyor olduğu görülmüştür (Valdés García ve ark., 2014).

Diğer bir çalışmada, ticari sodyum bikarbonat (örneğin kabartma tozu) kullanımına dayanan, çevre dostu ve uygun maliyetli bir yüzey işleme yönteminin sisal fiber ve epoksi kompozitlerinin özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmeyi amaçlanmıştır. Özellikle, çiğ sisal liflerini oda sıcaklığında, farklı periyotlarda (24, 120 ve 240 saat) %10'luk sodyum bikarbonat çözeltisi ile muamele etmişlerdir. Sisal

liflerinde meydana gelen değişiklikler Taramalı Elektron Mikroskobu, Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi, Termogravimetrik Analiz analizi ile tanımlanmıştır. Liflerin enine boyutu ve gerilme özellikleri arasındaki ilişkiyi araştırmak için bir matematiksel model de uygulanmıştır. Sisal lifinin epoksi matris ile arayüzey yapışması, tek lif çekme tekniği kullanılarak incelenmiştir. Muamele edilen liflerin, ham olana kıyasla, mekanik özelliklerde dikkate değer bir gelişme gösterdiği görülmüştür. Deneysel sonuçlar, 120 saatin, sisal lifi işlemden geçirmenin en yüksek arayüzey adezyonunu ve epoksi matrisiyle mekanik özellikleri elde etmek için en uygun zaman olduğunu göstermiştir (Fiore ve ark., 2016).

Hurma lifleri, Kuzey Afrika ve Orta Doğu'daki en uygun doğal liflerden biridir. Önemli miktarda hurma elyafı biyokütlesi atığı yıllık olarak boşa harcanmakta ve düşük değerli ürünlerde sadece sınırlı miktarlarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada, biyobozunur, lignoselülozik biyokütle ile güçlendirilmiş polikaprolakton (PCL) biyokompozitlerinin gerilme ve düşük hızlı darbe dayanımları incelenmiştir. Tarımsal atıklardan elde edilen hurma lifi ile güçlendirilmiş iki farklı tip laminat, ekstrüzyon işlemi kullanılarak üretilmiştir. Vida dönme hızı gibi işleme parametrelerinin gerilme ve düşük hızda darbe hasarı özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Çekme mukavemeti saf PCL ile karşılaştırıldığında kütlece %28 hurma elyafı takviyesi ile 19 MPa'dan 25 MPa'a yükselmiştir. Benzer şekilde, PCL'nin gerilme modülü takviye ile 140 MPa'dan 282 MPa'a yükselmiştir. Bu çalışmada geliştirilen biyokompozitlerin, otomotiv ve denizcilik sektörlerindeki uygulamalar için ekonomik ve çevresel açıdan çekici bir alternatif malzeme olarak kullanılabileceği bildirilmiştir (Dhakal ve ark., 2018).

Yapılan çalışmalardan birisinde toz ceviz kabuğunun düşük yoğunluklu polietilenin (LDPE) alev direnci ve mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Ceviz kabuğu kütlece %2,5-25 olarak LDPE'ye eklenmiştir ve en uygun oran %10 ve %15 ceviz kabuğu numunelerinde gözlemlenmiştir. Hazırlanan bütün kompozitlerde takviye malzemesinin, LDPE matrisinde iyi dağılım gösterdiği görülmüştür. Bütün kompozit numuneleri saf LDPE'ye oranla daha düşük kopma uzaması göstermişlerdir. İlave edilen en iyi oran LDPE ağırlığının %15'idir. Ayrıca, dolgu maddesi içeriğinin artmasıyla elastikiyet modülünün arttığı bulunmuştur (Mohammed, 2014).

Polimer matrisli kompozitlerde ceviz kabuğu atıklarının dolgu maddesi olarak kıllanılan araştırmada, polipropilen (PP) ile yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) matrisli kompozitlerde ceviz kabuğu (WS) uygulanabilirliği, bulunabilirliği ve sertlik özelliği sebebiyle takviye olarak seçilmiştir. Bir birleştirici materyal bulundurmayan,

%50 WS içeren örneklerin ortalama elastisite modül sonucunun 1280 MPa ile 1461 MPa olduğu görülmüş ve bu örneklere %3'lük birleştirme ajanı ihtiva edildiğinde örneklerin eğilme özellikleri değeri 1340 MPa ile 1514 MPa'a artmıştır. En iyi dayanım değeri, %3'lük birleştirme ajanı ile %47 PP ihtiva ettiğinde gözlemlenmiştir (Akbaş ve ark., 2013).

Balart ve ark., epoksitlenmiş keten tohumu yağı (ELO)'dan meydana getirilen plastikleştirici ihtiva eden PLA ile fındık kabuğu unu (HSF) temelli çevresel olarak yüksek verimli kompozitler üretip karakterize etmişlerdir. Plastikleştirici etki oluşturmak ve PLA/HSF kompozit numunelerinin düşük olan içsel sünek özelliklerini iyileştirmek maksadıyla fındık kabuk unu (HSF) ve polilaktik asit (PLA) kompozit numunelerine çeşitli ölçülerde epoksitlenmiş keten tohumu yağı (ELO) eklenmiştir. Numunelerin termal, mekanik, termo-mekanik ayrıca dinamik mekanik özellikleri epoksitlenmiş keten tohumu yağının ağırlık yüzdesi bakımından araştırılmıştır. Mekanik direnç nitelikleri, çekme ile eğilme testlerinde ağırlıkça % ELO ile düşerken, % ELO sayesinde önemli bir artışa ulaşılmıştır. PLA/HSF kompozit numunelerinde epoksitlenmiş keten tohumu kullanılmasının, biyokompozitlerin düşük intrinsik kırılganlığı değerini yükseltmek amacıyla önemli olduğu ortaya çıkarılmıştır. Buna ek olarak epoksitlenmiş keten tohumu yağı, termal kararlılık ve polimer matris ile lignoselüloz yapıdaki dolgu maddesi arasındaki bağlanma etkisi üzerinde de iyileşme sağladığı belirtilmiştir (Balart ve ark., 2016).

200-800 µm boyutunda Hindistan cevizi kabuğu %20-35 oranında epoksi reçine kullanılarak kompozitler hazırlanmış ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Kompozitler açık kalıpta döküm yöntemi ile üretilmiştir. Saf epoksinin çekme dayanımı 43 MPa, elastisite modülü 8000 MPa olarak belirlenmiştir. Deney sonuçları, kompozitlerin yoğunluğu, dayanımı, elastisite modülü ve % uzamasının kabuk oranı arttıkça azaldığını göstermiştir. %35 kabuk oranında kompozitin çekme dayanımı 25 MPa, elastisite modülü 654 MPa olmuştur. Kompozitlerin yoğunlukları 1.293-1.170 g/cm^3, % uzama değerleri ise %25.44-21 aralığında değişmiştir. Çekme dayanımındaki azalma parçacık boyutuna bağlı olarak açıklanmıştır. Literatürde, parçacık boyutunun 250 µm ye kadar olması durumunda kompozitlerin çekme dayanımının arttığının rapor edildiği gösterilmiştir (Singh ve Bhaskar, 2013).

Bu çalışmada, kişniş samanı elyafı, çift vidalı ekstrüzyonla birleştirme ve enjeksiyonla kalıplama yoluyla biyobazlı polipropilen ve düşük yoğunluklu polietilen kompozit malzemelere takviye edici bir dolgu maddesi olarak etkili bir şekilde dahil

edilmiştir. Maleik anhidrit aşılanmış kopolimerler, bir birleştirme maddesi olarak ilave edilmiş ve etkin bir şekilde fiber/matris uyumlaştırması sağlanmıştır. Önemli bir takviye edici etki ile, doğal polimere kıyasla bükülme ve gerilme mukavemetinde (sırasıyla 19 MPa'dan 28 MPa'a ve sırasıyla 12 MPa'dan 17 MPa'a kadar) %50'lik bir artışla sonuçlanan, kişniş samanı, ticari odun lifi ile kıyaslanabilen, yeterli mekanik özelliklere sahip %40 dolgulu termoplastik biyokompozitler, UV ve hidrotermal ayrışma açısından mükemmel dayanıklılık ve geri dönüşüm için yüksek potansiyel olduğu görülmüştür. Aynı zamanda, bu tür biyokompozitler, ahşap lifli kompozitlere kıyasla granül maliyetinde %28 azalma ile uygun bir maliyet göstermektedir (Uitterhaegen ve ark., 2018).

PLA polimerinin kırılgan yapısına bağlı olarak pratik uygulamalar için modifikasyonu gereklidir. PLA'nın özelliklerinin geliştirilmesi, dolgu maddeleri veya takviyelerin eklenmesiyle gerçekleştirilebilir. Bu amaçla Nuthong ve ark., PLA kompozitlerinde takviye olarak bambu elyafı, vetiver (güve otu) çim lifi ve Hindistan cevizi lifi kullanılmıştır. Doğal elyaflar için yüzey işleminde esnek epoksi reçine olan epoksitlenmiş polibütadien kullanılmıştır. Muamele edilmemiş ve esnek epoksi muamelesi görmüş çeşitli takviye içeriğindeki kompozitlerin enjeksiyon kalıplama ile hazırlandığı bildirilmiştir. Doğal lif takviyeli PLA kompozitlerinin darbe mukavemeti lif içeriğinin artması ile azalmış, darbe mukavemetinde maksimum azalma ise bambu elyaf/PLA, vetiver çimen lifi/PLA ve Hindistan cevizi elyafı/PLA kompozitleri için sırasıyla %23.8, %27.3 ve %56.2 olduğu belirtilmiştir. Esnek epoksi yüzey işlemi, işlenmemiş kompozitlere kıyasla bambu elyaf/PLA ve Hindistan cevizi elyafı/PLA kompozitlerinin, darbe dayanımı özelliğini geliştirmiştir (Nuthong ve ark., 2013).

Bu çalışmada, pirinç kabuğu ile Hindistan cevizi lifi hibrit kompozit yapımında kullanılmışdır. Fenol-formaldehit reçinesi ve polimerik metilen difenil diizosiyanat reçineleri yapıştırıcı olarak uygulanmıştır. Her 2 dolgu malzemesi %1.5'lik NaOH çözeltisiile işleme tabi tutulmuştur. Alkali işlenmiş dolguların morfolojileri SEM ile incelenmiş ve yüzylerin daha pürüzlü hale geldiği belirlenmiştir. Pirinç kabuğu/Hindistan cevizi lif oranının kompozitlerin fiziksel (kalınlık şişmesi) ve mekanik (kırılma modülü, elastisite modülü) özelliklerine etkisi araştırılıştır. Pirinç kabuğu parçacıklarının temas açısı sonuçlarından; 900 sn. sürede işlem görmemiş pirinç kabuğu için 90º olarak görüldüğü halde, NaOH'le işlemgörmüş pirinç kabuğu içi bu değer 50º bulunmuştur. Buradan, alkali işlemin yüzey ıslana bilirliğini artırdığı gözlemlenmiştir. Hibrit yapıda Hindistan cevizi lif oranının %0'dan %100'e değişmesi,

kalınlık şişmesini %40.34 azaltarak suya dayanıklılığı arttırmıştır. En iyi pirinç kabuğu/Hindistan cevizi lif oranı ise 60/40 olarak belirlenmiştir (Zhang ve Hu, 2014).

Gu, Hindistan cevizi lifini sodyum hidroksit ile modifiye ederek polipropilen ihtiva eden kompozitlerde kullanmış ve mekanik özelliklerden çekme özellikleri üzerine etkisini incelemiştir. Sodyum hidroksit çözeltisi farklı derişimlerde (%2-%10) uygulanmış, Hindistan cevizi lifinin çekme dayanımı değerinin derişim oranı çoğaldıkça düştüğü, lakin çekme uzama değerinin kayda değer şekilde çoğaldığı görülmüştür. Çekme dayanımı bakımından dikkate değer gelişmiş sonuçlar, %2 derişime sahip sodyum hidroksit çözeltisiyle muamele görmüş PP/Hindistan cevizi lifi kompozitinde gözlemlenmiştir (Gu, 2009).

Bu çalışmada, ceviz kabuğunun levha üretimi için yenilenebilir bir tarım kalıntısı olarak uygulanabilirliği araştırılmıştır. Yonga levhaları farklı oranlarda ceviz kabuğu partikülleri içeren (0%, 10%, 20%, 30%, 40% ve 100%) üre formaldehit reçinesi (UF) kullanılarak yapılmıştır. Ceviz kabuğunun bazı fiziksel ve yapısal (holoselüloz, alfa selüloz, lignin ve kül içeriği, alkol-benzen çözünürlüğü, %1 NaOH çözünürlüğü, sıcak ve soğuk su çözünürlüğü), mekanik (kopma modülü, elastikiyet modülü ve iç bağ kuvveti) ve yonga levhanın fiziksel özellikleri (kalınlık şişmesi ve su emme) belirlenmiştir. Mekanik özellik sonuçları, genel amaçlı kullanım için %20'ye kadar ceviz kabuğu parçacıklarının kullanılarak üretilebileceğini göstermiştir (Pirayesh ve ark., 2012).

Diğer bir çalışmada, ceviz kabuğu/polipropilen kompozitlerini hazırlanıp karakterize edilmiş ve odun talaşı/polipropilen kompozitleri ile karşılaştırılmıştır. Takviye elemanı olarak kullanılan OMMT (organik modifiye edilmiş montmorillonit) (kütlece % 0, %3 ve %5) ve bağlantı elemanı olarak kullanılan maleik anhidritin (MAPP, kütlece %4 ve %6) fiziksel ve mekanik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak ceviz kabuğu/PP kompozitleri; odun talaşı ile kabul edilebilir ve karşılaştırılabilir özelliklere sahip olmuştur. Çalışmanın deneysel sonuçları, ceviz kabuğu/PP kompozitlerinin bükülme özellikleri ve gerilme özelliklerinin, kütlece %3 organokil ilavesiyle geliştiğini göstermiştir. Organo-kil içeriğindeki artış ile kompozitlerin su emme ve kalınlık şişmelerinin azaldığı tespit edilmiştir. Ek olarak, kütlece %6 MAPP dahil edilmesi, kompozitlerin mekanik ve fiziksel özellikleri daha iyi etkilemiştir.Mekanik özelliklerde en yüksek gelişme %3 organokil yüklemesi ile sağlanmıştır. TEM çalışması, %3 kil ile yüklenmiş polimer matris kompozitlerde silika tabakalarının daha iyi yayıldığını ortaya çıkarmıştır (Zahedi ve ark., 2013).

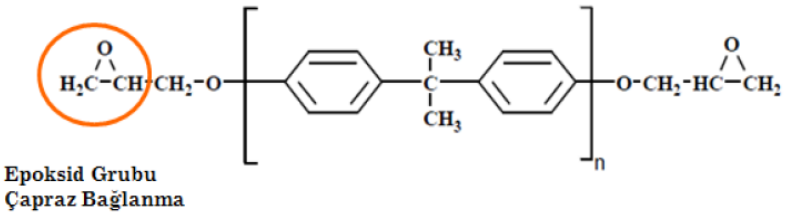
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalar sırasında ticari olarak temin edilebilen bir reçine olan bisfenol-A tipi epoksi reçine (NPEK 114) kullanılmıştır. Kürleştirici olarak IPOX EH 2041 ve hızlandırıcı olarak ise 2,4,6-tris(dimetilaminometil) fenol (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Takviye malzemesi olarak kullanılan fındık kabuğu ise Ordu ilimizden temin edilmiştir.

3.1.1. Ticari epoksi reçine (ER)

Epoksi reçine, yüksek mukavemet ve mekanik yapışkanlık özellikleri nedeniyle endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Deneysel çalışmada matris olarak bisfenol-A tipi epoksi reçine (NPEK 114) kullanılmıştır (Şekil 3.1). Kullanılan reçinenin özellikleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Epoksi reçine bisfenol A'nın kimyasal yapısı (Karadurmuş, 2017)

Çizelge 3.1. NPEK 114 epoksi reçinesinin özellikleri (Kocaman ve ark., 2018)

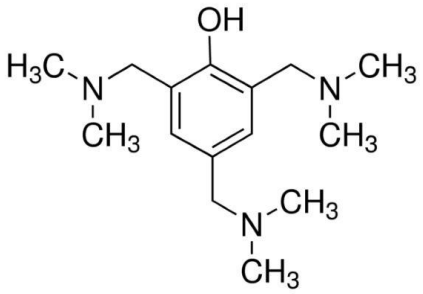
Özellikler	Değer
Epoksi eşdeğer ağırlık (g/eq)	190-210
Viskozite (cps, at 25 °C)	600-1200
Renk (Gardner)	1,0 mak.

3.1.2. Kürleştirici

Çalışmalarda kürleştirici olarak IPOX EH 2041 kullanılmıştır. İPOX EH 2041, reçineye mükemmel yüzey özellikleri, çok iyi kimyasal direnç, T>10°C ta hızlı kürleşme, uzun işlenebilirlik süresi ve düşük sararma eğilimi gibi özellikler kazandırır.

3.1.3. Hızlandırıcı

Çalışmalarda hızlandırıcı olarak 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Kimyasal formülü $C_{15}H_{27}N_3O$ olan hızlandırıcının molekül yapısı Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Hızlandırıcı 2,4,6-tris (dimetilaminometil)fenol'ün molekül yapısı

3.2. Takviye Malzemesi

Takviye malzemesi olarak kullanılan fındık kabuğu, Türkiye ve Dünya'daki diğer fındık üreticisi ülkelerde yetişen önemli bir tarımsal yan üründür (Demirbas, 2008). Çalışmalarda kullanılan fındık kabukları Ordu ilimizden temin edilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan fındık kabuğu

Bu çalışmada fındık kabuğu; saf (işlenmemiş) ve önce alkali işlem görüp daha sonra:

- EDTA ile
- asetik anhidrit (AA) ile modifiye edilip, cihazda öğütülerek 63 µm elekten elenmiş ve toz halinde takviye malzemesi olarak kullanıma hazırlanmıştır (Şekil 3.4 ve Şekil 3.5).



Şekil 3.4. Öğütücü cihazı

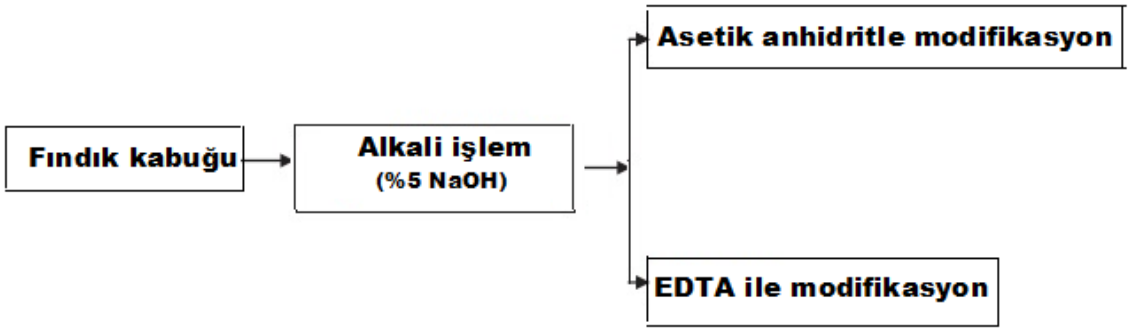


Şekil 3.5. Fındık kabuğu parçacıklarının elek altı görüntüsü

3.3. Takviye Malzemesinin Modifikasyon İşlemleri

Doğal lifler düşük yoğunluklu, düşük maliyetli ve biyolojik bozunabilirlik gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, kompozitlerde doğal liflerin ana dezavantajları, lif ve matris ile nispi yüksek nem emilimi arasındaki zayıf uyumluluktur. Bu nedenle, fiber yüzey özelliklerinin değiştirilmesinde kimyasal işlemler göz önünde bulundurulur. Elyaf yüzeyi ve polimer matrisi arasındaki yapışmayı arttırmayı amaçlayan elyafın kimyasal işlemi, sadece elyaf yüzeyini değiştirmeyebilir, aynı zamanda elyaf mukavemetini de arttırabilir (Li ve ark., 2007).

Bu çalışmada saf fındık kabukları dışındaki fındık kabukları, EDTA ve asetik anhidrit (AA) ile modifiye edilmeden önce alkali işleme tabi tutulmuştur (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Fındık kabuğunun kimyasal modifikasyon şeması

3.3.1. Fındık kabuğunun alkali ile işlenmesi

Alkali muamele, doğal lifler termoplastikleri ve termosetleri güçlendirmek amacıyla kullanıldığında onlar için en çok kullanılan kimyasal işlemlerinden biridir. Alkali muamele ile yapılan önemli modifikasyon ağ yapısındaki hidrojen bağlanmasının bozulması ve böylece yüzey pürüzlülüğünün artmasıdır. Bu işlem, lignoselülozik yapıdaki takviye malzemelerinin farklı konsantrasyonlarda sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanarak farklı süre veya sıcaklıkta muamele edilmesidir. Bitkisel liflerin yapısında bulunan lignin, hemiselüloz ve pektin gibi maddelerdeki yüksek miktarlardaki hidroksil grupları, ara yüzeyi zayıflatmakta ve matris polimeri ile liflerin birbirine bağlanmasını engelleyip kompozitlerin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Alkali işlemde amaç, bir miktar hemiselüloz, lignin, pektin vb. maddeleri yüzeyden uzaklaştırmaktır (Li ve ark., 2007).

Çalışmamızda alkali işlem için hazırlanan %5'lik NaOH çözeltisinde fındık kabuğu 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak bekletilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Alkali çözeltisindeki fındık kabuklarının görüntüsü

24 saatin sonunda fındık kabukları süzülerek ilk önce çeşme suyunda, daha sonra saf suda yıkanmıştır (Şekil 3.8). Süzülen kabuklar daha sonra etüvde 60°C ta 24 saat kurumaya bırakılmıştır.

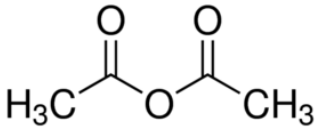


Şekil 3.8. Alkali işlem sonrası fındık kabuğu görüntüsü

3.3.2. Fındık kabuğunun asetik anhidrit (AA) ile modifikasyonu

Asetilasyon, bir asetil fonksiyonel grubunu ($CH_3COO–$) organik bir bileşiğe dahil eden bir reaksiyonu tarif eder. Reaksiyon, lif kullanılmadan önce lignoselülozik malzemeden uzaklaştırılması gereken yan ürün olarak asetik asit (CH_3COOH) oluşumunu içerir. Bu işlem, doğal liflerin higroskopik yapısını azaltabilir ve kompozitlerin boyutsal stabilitesini artırır (Li ve ark., 2007).

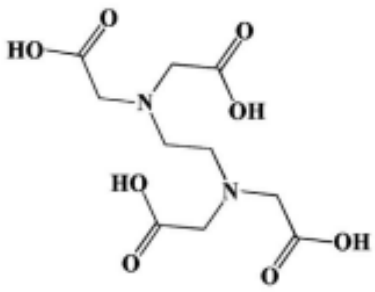
Çalışmada alkali işlem görmüş fındık kabuklarının üzerini örtene kadar asetik asit eklenmiş ve 30°C ta 1 saat karıştırılmıştır. Sonra fındık kabukları süzülüp üzerini örtene kadar asetik anhidrit ve 2 damla sülfürik asit (H_2SO_4) eklenmiş, 5 dakika karıştırılmıştır. Bu süre sonunda fındık kabukları süzülüp saf su ile iyice yıkanmıştır. Etüvde 80°C ta 1-2 gün kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan fındık kabukları önce öğütülmüş daha sonra 63 μm elekten geçirilmiştir. Toz haline gelen fındık kabukları biyokompozit malzeme hazırlamak için numune olarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. AA bileşiğinin yapısı Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Asetik anhidrit bileşiğinin kimyasal formülü

3.3.3. Fındık kabuğunun etilendiamin-tetraasetik asit (EDTA) ile modifikasyonu

Bu işlemde 5 g EDTA üzerine 995 mL saf su eklenerek hazırlanan çözeltiye daha önceden alkali işlem görmüş fındık kabukları eklenmiştir ve 3 saat boyunca çözeltide bekletilmiştir. Fazla EDTA'nın uzaklaştırılmasını sağlamak için saf su ile iyice yıkanmıştır. Kabuklar daha sonra etüvde 50°C ta 48 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır (Terpáková ve ark., 2012). Kuruyan kabuklar önce öğütülüp daha sonra 63 μm elekten geçirilmiştir. Toz haline gelen fındık kabukları kompozit malzeme hazırlamak için numune olarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. EDTA bileşiğinin kimyasal formülü Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. EDTA bileşiğinin kimyasal formülü

3.3.4. Biyokompozitlerin hazırlanması

İşlenmemiş (saf) ve modifiye edilen fındık kabukları (partikül büyüklüğü <63 μm 230 mesh elek kullanılarak elde edilmiştir) epoksi reçineye kütlece %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarında eklenmiş ve 1200 rpm de ve oda sıcaklığında 30 dk. boyunca mekanik olarak karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda Çizelge 3.2'de belirtilen oranlarda epoksi kürleştirici ve hızlandırıcı ilave edilip hızlı bir şekilde karıştırılmıştır. Hazırlanan kompozit ASTM D 638 standardına uygun hazırlanmış kalıba dökülmüştür (Şekil 3.11).

Kalıba dökülen biyokompozit numuneleri üzerinde oluşan hava kabarcıklarının giderilmesi için ilk olarak 30 dk. oda sıcaklığında bekletilmiştir. Kürleşme işlemi için kalıp, 72 saat 60°C ta etüvde bekletilmiştir.

Çizelge 3.2. Biyokompozit malzeme kompozisyonu

FK (epoksiye göre küt.%)	Kürleştirici (epoksiye göre küt.%)	Hızlandırıcı (epoksiye göre küt.%)
10	30	1
20	30	1
30	30	1
40	30	1
50	30	1



Şekil 3.11. Kalıba dökülen biyokompozit numuneleri

3.4. Kullanılan Cihazlar

Çizelge 3.3 Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Adı/modeli	Kullanım amacı
Çekme-Basma Test Cihazı/TST-Mares/TS-mxe	Kompozitlerin çekme dayanımı, elastisite modülü ve çekme uzaması tayini için
Sertlik Tayin Cihazı/Shore Durometer TH 210	Kompozitlerin sertlik değerlerinin tayini
İnfrared Spektroskopi/Bruker-Platinum ATR-verteks 70, 500 ve 4000 cm-1 arasında dalga boyu	Kimyasal yapıların aydınlatılması
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)/ Zeiss Evo LS 10	Kompozit yüzey morfolojisinin incelenmesi
Analitik terazi/Presica XP 220 A	Kompozit karışımların hazırlanması
Etüv/Nüve FN 500-Memmert UN 110	Kompozitlerin kürlenme işlemi için
Mekanik karıştırıcı/VELP DLS overhead stirrer	Kompozitlerin hazırlanması
Homojenizatör/IKA T18 dijital ultra turrax rpm×1000	Kompozitlerin hazırlanması sırasında topaklanmayı engellemek ve homojen karışım elde etmek için
Termal Gravimetrik Analiz Cihazı (TGA)/Mettler ToledoTGA/DSC 2 Star System	Kompozitlerin termal özelliklerinin incemek için
X-ışını Kırınım Analizi (XRD)/Bruker D8 Advance	Numunelerin kristal yapısının incelenmesi
Öğütücü/IKA A11 basic	Fındık kabuğunun öğütülmesi

Çalışmada kullanılan cihazlar ile onların kullanım amaçları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

3.5. Biyokompozitlere Uygulanan Testler ve Analizler

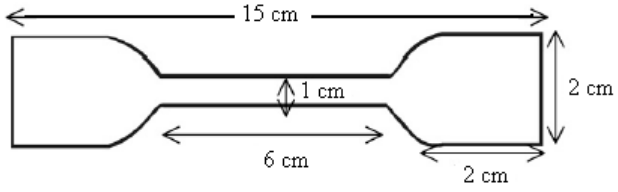
3.5.1. Uygulanan mekanik testler

Biyokompozitlere uygulanan mekanik testler;

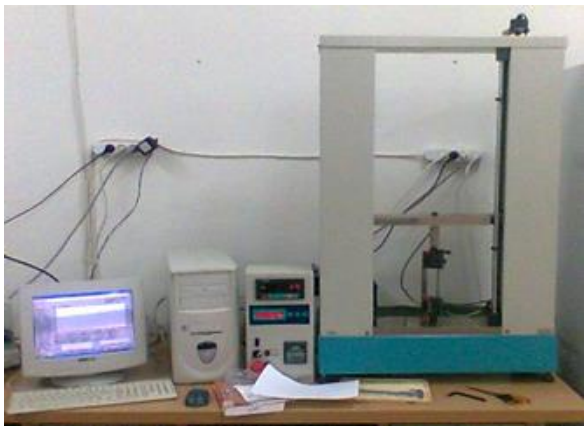
- çekme dayanımı,
- kopma uzaması,
- Young (elastisite) modülü ve sertliği gibi özelliklerini biyotakviye malzemelerinin ne ölçüde değiştirdiğini incelemek için yapılmıştır.

3.5.1.1. Çekme testi

Çekme testinde kompozit malzemeye kendi uzunluğu boyunca tek eksen üzerinde kırılana kadar çekme kuvveti uygulanır. Bu test sonucunda malzemenin gerilim/dayanım oranı ortaya çıkarılır (Demirel, 2007). Çekme testi için biyokompozitler ASTM D 638 standardına göre hazırlanmıştır (Şekil 3.12). Kompozitlerin çekme testi bilgisayar kontrollü TST-Mares/TS-mxe marka, Şekil 3.13'te gösterilen cihazda oda sıcaklığında alt ve üst kısımlarına eşit oranda yük uygulanarak 5 mm/dk hızla yapılmıştır (Kocaman ve Ahmetli, 2016).



Şekil 3.12. Biyokompozitlerin kalıplanmış boyutu



Şekil 3.13. Kullanılan çekme testi cihazı

3.5.1.2. Sertlik testi

Biyokompozitler, sertlik değerlerinin belirlenmesi için Shore Durometer TH 210 sertlik tayin cihazına yerleştirilmiştir (Şekil 3.14). Malzemelere en az 3 defa kuvvet uygulanmış ve bu 3 değerin ortalaması hesaplanarak Shore D sertliği olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.14. Sertlik cihazı

3.5.2. Su sorpsiyonu testi

Hazırlanan biyokompozit malzemelerin su tutma özelliğini incelemek için kompozit malzemelerden gelişigüzel şekilde alınan küçük parçalar yaklaşık bir ay boyunca oda sıcaklığında saf su içerisinde bekletilmiştir (Şekil 3.15). Numunelerin saf suya batırılmadan önce ağırlıkları ölçülmüştür ve m_1 olarak kaydedilmiştir. Kompozit

numuneleri her gün sudan çıkarılarak tartılmıştır ve ağırlıkları m_2 olarak kaydedilmiştir. Denklem 3.1 kullanılarak kompozit malzemelerin su tutma yüzdeleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su sorpsiyonu} = [m_1\text{-}m_2/m_2]x\ 100 \quad (3.1)$$

m_1 : malzemenin herhangi bir zamandaki kütlesi

m_2 : malzemenin başlangıçtaki kütlesi



Şekil 3.15. Biyokompozitlerin su sorpsiyon testi

3.5.3. X ışını kırınımı (XRD) analizi

Toz halindeki biyokompozit numunelerinin XRD analizi, Cu-K α radyasyon (λ = 1.5406 A, güç = 40 kW) ile Bruker D8 Advance toz difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler oda sıcaklığında 0^o ile 60^o tarama aralığında yapılmıştır (Kocaman ve ark., 2017). XRD verilerinden Segal denklemi (Denklem 3.2) kullanılarak kristallenme indeksi (CrI) hesaplanmıştır (Karimi ve Taherzadeh, 2016).

$$CrI\ (\%) = (I_{002} - I_{amorf})/ I_{002} \quad (3.2)$$

I_{002} : yaklaşık $2\theta=22^o$ deki maksimum pikin şiddeti

I_{amorf} : yaklaşık $2\theta=18^o$ de amorf bölgedeki minimum pikin şiddeti

3.5.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri, Mettler Toledo TGA/DSC 2 Yıldız Sistemi kullanılarak yapılmıştır. Deneyler, azot gazı atmosferinde ve 25°C ile 800°C arasında sabit 20°C/dk hızda gerçekleştirilmiştir.

3.5.5. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) analizi

FTIR spektrumu, fındık kabuğu takviyeli kompozit numunelerinin kimyasal yapılarını tayin etmek için Bruker-Platinum cihazı kullanılarak 70, 500 ve 4000 cm^{-1} arası dalga boyunda, zayıflatılmış toplam reflektans (ATR) aksesuarı ile 4 cm^{-1} 'lik çözünürlükte kaydedilmiştir (Kocaman ve Ahmetli, 2016).

3.5.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Fındık kabuğu takviye malzemesi ve polimerik matris olan epoksi reçine kompozitlerinin yüzey morfolojisi Philips XL30 SFEG SEM cihazı ile araştırılmıştır.

3.5.7. Fındık kabuğunun kimyasal bileşiminin tayini

3.5.7.1. Homojenize materyal hazırlama

63 µm partikül boyutundaki fındık kabuğu numunesinden 2.5 g tartılıp 100 mL saf suya eklenmiş ve 95^{o}C ta üç saat süre ile sıcak su ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon kalıntısına 60 mL aseton ilave edilmiş, oda sıcaklığında tekrar ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. 24 saatin sonunda ekstraksiyon kalıntısı süzülmüş ve 30^{o}C ta 24 saat etüvde kurumaya bırakılmıştır.

3.5.7.2. Hemiselüloz içeriği tayini

Hazırlanan homojenize materyalden 1 g tartılmıştır ve hazırlanan 150 mL 500 mol/m^3 NaOH çözeltisine eklenmiştir. Saf su ile 3.5 saat kaynatılan bu karışım vakum filtrasyon ile soğutulduktan sonra süzülüp saf su ile pH nötrleninceye dek yıkanmıştır. Elde edilen kalıntı 105^{o}C ta 24 saat etüvde kurumaya bırakılmıştır. Numunenin

başlangıçtaki ağırlığı ile kurutma sonrası ağırlığı arasındaki fark, kuru biyokütlenin hemiselüloz içeriğidir (Li ve ark., 2007).

3.5.7.3. Selüloz içeriği tayini

Homojenize materyalden 1 g tartılmış, hazırlanan (20 mL etil alkol + 5 mL HNO_3) karışımına eklenmiştir. Karışım 100ºC ta geri soğutucu altında 1 saat kaynatılmıştır. 1 saat arayla aynı işlem 3 kez daha tekrarlanmıştır. Kaynama işlemi tamamlandığında karışım süzülüp sıcak su ile yıkanmıştır. 35ºC ta 24 saat etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan numunenin ağırlığı tartılıp yaş numune ağırlığına oranı yüzde olarak hesaplanmıştır (Yang ve ark., 2007).

3.5.7.4. Lignin içeriği tayini

Hazırlanan homojenize materyalden 1 g tartılıp, %72'lik H_2SO_4 çözeltisinden 15 mL ilave edilip 24 saat süreyle oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda hidroliz uygulanmıştır. 24 saatin sonunda karışıma 545 mL saf su ilave edilip 4 saat kaynatılmıştır. İşlem sonunda kalıntı süzülmüş saf su ile yıkanmıştır. 30ºC ta 24 saat etüvde kurumaya bırakılmıştır. Tam kuru numune yüzdesi olarak asitte çözünmeyen lignin miktarı belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Biyokompozitlerin üretimi için, biyobazlı termoplastiklerde veya termosetlerde birçok bitkisel takviyeler kullanılmıştır. Malzeme karakterizasyonu, bu kompozitlerin performanslarını belirli bir çevre altında anlamak için önemlidir. Fiziko-kimyasal karakterizasyon kimyasal bileşim, yoğunluk, viskozite, moleküler ağırlık, erime sıcaklığı, kristallik, morfoloji, ıslanabilirlik, yüzey gerilimi, su bağlama kapasitesi, elektriksel iletkenlik, yanıcılık, ısıl stabilite ve şişmeyi içerir. Mekanik karakterizasyon, çekme, bükülme, darbe, basınç, kayma, tokluk, sertlik, kırılganlık, süneklik, sürünme, yorulma ve dinamik mekanik analizleri içerir (Vroman ve Tighzert, 2009).

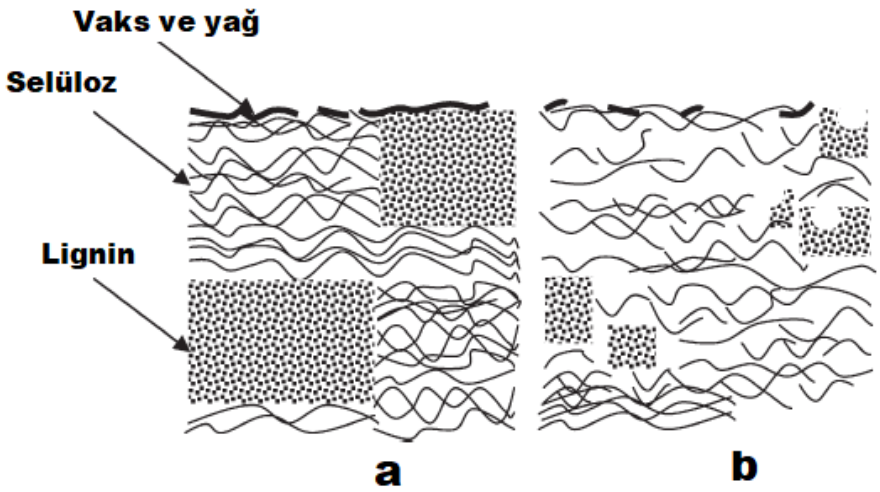
Takviye ve matrisin bileşimi kompozit özelliklerini etkiler. Doğal lif ve bitki atıklarının çoğu esas olarak selüloz, hemiselüloz, lignin, pektin, balmumu ve nemden oluşur. Her bir bileşenin miktarı büyük ölçüde bitkiden bitkiye değişir. Doğal takviye-matris etkileşimi ve kompozit özellikleri, büyük ölçüde bitkinin ve matrisin kimyasal bileşiminden etkilenir. Selülozik liflerdeki kutupsal gruplar sıklıkla polar olmayan matris ile birleştirilir ve bu da zayıf lif-matris arayüzüyle sonuçlanır. Takviye ön muameleleri, selülozik maddelerde takviye-matris arayüzü kimyasını değiştirmek için yaygındır (Ramamoorthy ve ark., 2015).

4.1. FK'nın Kimyasal Modifikasyonu

Kompozit içerisinde iyi bir bitkisel takviyenin elde edilmesindeki en önemli faktör, matris polimeri ve fiber arasındaki ara yüzeyin yapışmasıdır. Pek çok fiber takviyeli kompozitin ortak eksikliği, dolgu maddesi ile matris arasında ara yüzeyde gerçekleşen yapışmanın zayıflığıdır (Nam ve ark., 2011). Bu sebeple, gelişmiş mekanik özelliklere sahip kompozitler hazırlanabilmesi için uygun kimyasallar kullanılarak liflere yüzey pürüzlülüğü kazandırılması gerekmektedir (Kalia ve ark., 2009a; Roy ve ark., 2012). Bitkisel liflerin farklı uygulamalarda daha iyi kullanımları için yüzey modifikasyonu, fiziksel yöntemler, kimyasal modifikasyon ve bazı yeşil yaklaşımlar gibi birkaç yöntemle yapılabilir. Kimyasal modifikasyonun avantajları arasında temizlenmiş lif yüzeyi, yüzeyin kimyasal olarak değiştirilmesi, yüzey pürüzlülüğünün arttırılması, iyi arayüzey yapışması, geliştirilmiş lif mukavemetinin arttırılması gibi özellikler yer almaktadır (Kalia ve ark., 2013). Lignoselülozik maddelerdeki selülozun çok reaktif alkolik hidroksil grupları vardır, bunlar lignin, hemiselülozlar ve pektin gibi

maddelerle sarılarak bloke edilmişlerdir. Kompozit imalat sırasında fiber/matris arayüzey yapışmasını iyileştirmek için merserizasyon, asetilasyon gibi çeşitli yüzey modifikasyon teknikleri literatürde yapılan çalışmalarda kullanılmıştır (Khan, 2013; Narendar ve Dasan, 2014).

Lignoselülozik yapıdaki maddelerin alkali ile işlenmesindeki birincil amaç bu malzemelerin yüzeylerinde bulunan hemiselüloz, pektin, vaks ve ligninin uzaklaştırılması (Şekil 4.1), polimerik matris ile ara yüzey adezyonunun artırılması ve matris ile daha iyi ıslanabilirlik sağlamaktır (Cai ve ark., 2016). Alkali muamelesi, amorf selüloz miktarında artışa yol açar (Jacob John ve Anandjiwala, 2008). Alkali işlem için %2-10 aralığındaki farklı konsantrasyonlarda çözeltiler denenmiş (Gomes ve ark., 2007; Saha ve ark., 2010; Manalo ve ark., 2015) ve yapılan çalışmalardan kompozit uygulamalar için selüloz bazlı doğal elyafların mekanik özelliklerini geliştirmek için en iyi alkali işlemenin ne olduğu açık olmaması ile birlikte daha çok %5'lik NaOH çözeltisi önerilmiştir. Hossain ve ark., %5'lik bir alkali çözeltisinin şeker kamışı lifi için en iyi mekanik özellikleri sağladığını bildirmiştir (Hossain ve ark., 2014). Abaca lif gücünün alkali ile değiştiği ve %5'lik bir NaOH konsantrasyonu ile işlemle optimal seviyeye yakınlaştığı rapor edilmiştir (Cai ve ark., 2015).



Şekil 4.1. a) Muamele edilmemiş ve b) alkali işlenmiş lignoselülozik yapı (Kabir ve ark., 2012)

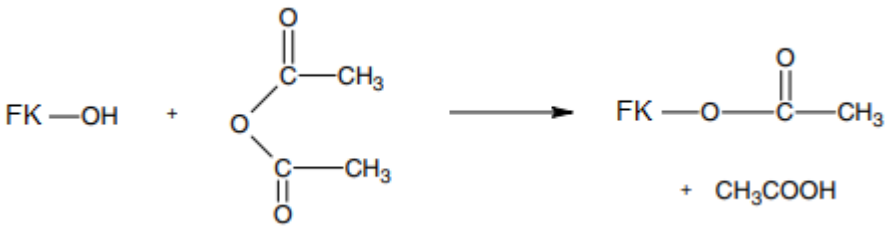
Alkali işlem yüzey pürüzlülüğünü arttırır ve daha iyi mekanik kilitleme ile lif yüzeyinde daha fazla selüloz görülmesi ile sonuçlanır. Alkali işlemin, yapıdaki hidrojen bağlarını koparmakla kristalin selülozün bir kısmının giderilmesi ve amorf selülozda bir artışa neden olduğu bildirilmiştir. Alkali ile muamele edilmiş fiber pürüzlü bir yüzey topografisine sahiptir ve daha iyi fiber/matris arayüzüne sahip olarak mekanik

özellikleri artırır (Khan, 2013). Alkali modifkasyonda oluşan reaksiyon Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. FK'nın alkali modifikasyonu

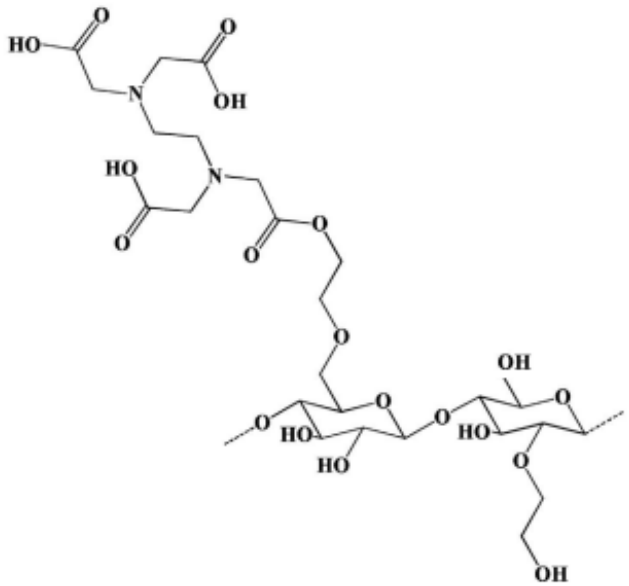
Selülozik lifin asetilasyonu, iyi bilinen bir esterifikasyon yöntemi olup lifin plastikleşmesine neden olmaktadır. Reaksiyona giren hidroksil grupları, fiberin küçük bileşenlerinden, yani lignin ve hemiselülozlardan ve amorf selülozdan oluşur. Elyafın kristalin bölgelerindeki hidroksil grupları, güçlü zincirler arası bağlanma ile yakından doludur ve kimyasal reaktiflere erişilemez (Jacob John ve Anandjiwala, 2008). Asetil grupları içeren selülozik lifin hidroksil grupları, polimerlerin özelliklerini hidrofobik hale gelebilecek şekilde değiştirebilir; bu, elyafı neme karşı stabilize edebilir ve çevresel bozulmayı iyileştirebilir. Yağ asitlerinin varlığında asetik anhidritin, kompozitler için takviye elemanları hazırlamak için çok yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir (Khan, 2013). FK'nın asetik anhidiritle kimyasal modifikasyonu tarafımızdan ilk kez yapılmış olup reaksiyonu Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Asetik anhidritle kimyasal modifikasyon reaksiyonu

Literatürde selüloz yapılı maddelerin EDTA ile modifikasyonu konusunda az sayıda çalışma olup genelde modifiye biyosorbanlar elde etmek için yapıldığı görülmektedir (Jilal ve ark., 2018). Fakat bazı çalışmalarda da sadece doğal liflere uygulanmasına rastlanmakta olup (Terpáková ve ark., 2012; Stevulova ve ark., 2014) kompozitte takviye olarak kullanımı ile ilgili çalışma sayısı kısıtlıdır (Le Troëdec ve ark., 2009; Liu ve ark., 2016). Le Troëdec ve ark. (2011), yaptıkları çalışmada alkali ile işlemin hemiselülozları, EDTA ile modifikasyonun ise pektinleri uzaklaştırdığını rapor etmişlerdir. Ayrıca, pektinlerin artan EDTA konsantrasyonu ile kenevir liflerinden kademeli olarak çıkarıldığını, buna bağlı olarak ta selüloz mikrofibrilleri ve selülozik olmayan matrisler arasındaki bağın zayıfladığını ve böylece mekanik özellikleri

düşeceğini açıklamışlardır.Fındık kabuğunun EDTA ile modifikasyonu ise ilk kez tarafımızdan yapılmıştır. EDTA da diğer asitler gibi lignodelülozik maddedeki selülozun -OH grupları ile esterleşme reaksiyonuna girer (Şekil 4.4).

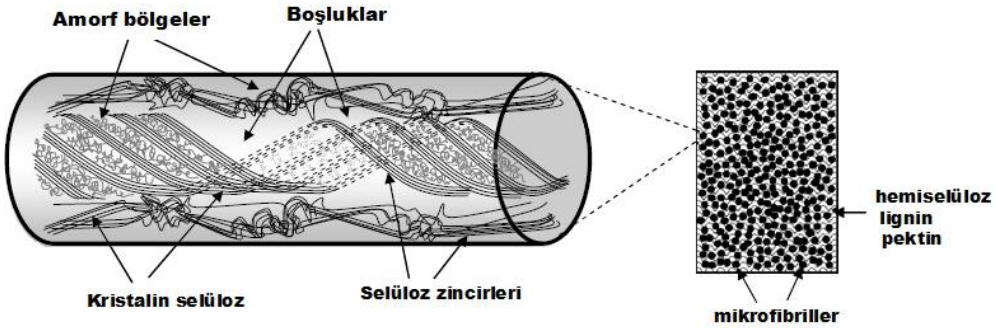


Şekil 4.4. EDTA ile kimyasal modifikasyon reaksiyonu

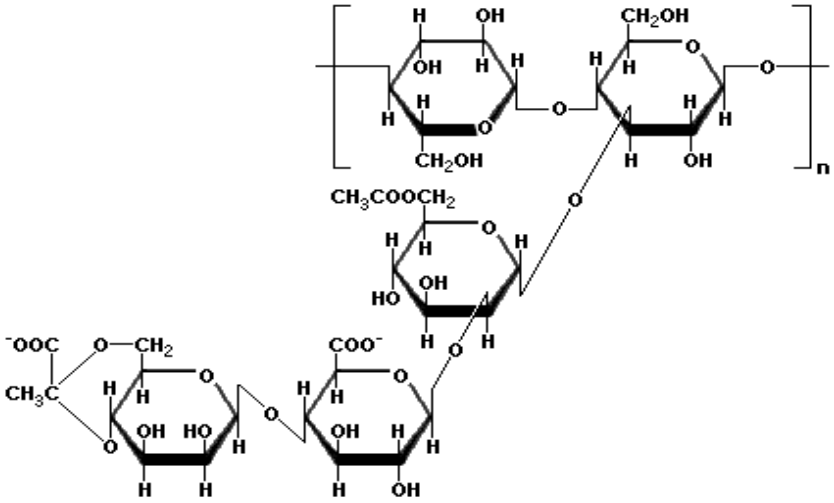
4.2. İşlenmemiş (saf) ve Modifiye Edilmiş Fındık Kabuğu (FK) Numunelerinin Karakterizasyonu

4.2.1. Hemiselüloz, selüloz ve lignin içeriği tayin sonuçları

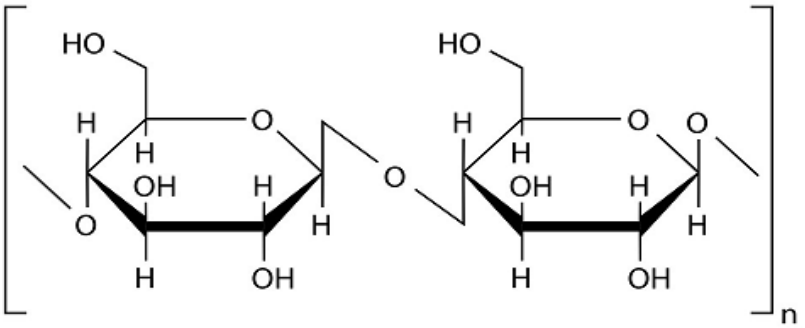
Lignoselülozik yapının şematik diyagramı Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Lignoselülozik malzemelerde selüloz hemiselüloz, lignin ve diğer karbonhidrat polimerlerinden oluşan bir jel matrisinde gömülmüş olarak bulunmaktadır. Hemiselüloz, selüloz ve ligninin kimyasal yapıları ise sırasıyla Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Lignoselülozik yapının şematik gösterimi (Bessadok ve ark., 2009)



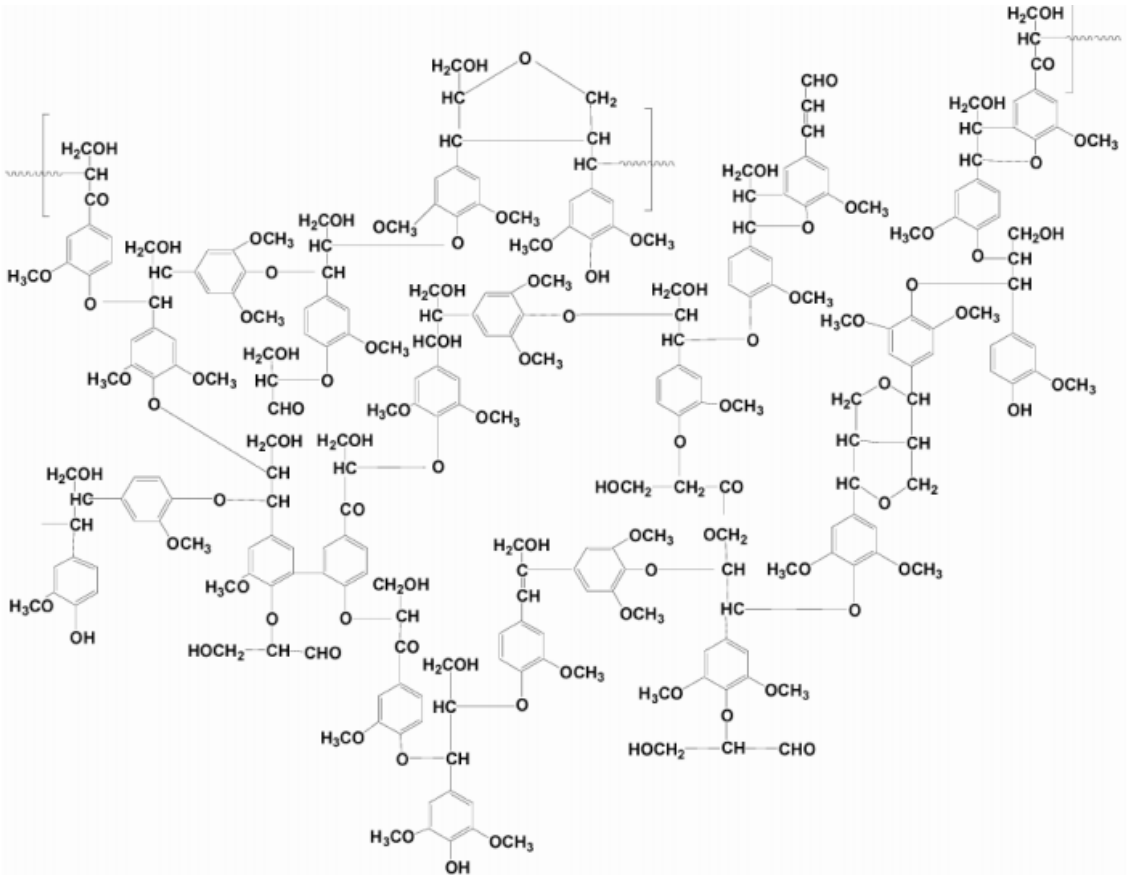
Şekil 4.6. Hemiselüloz molekülünün kimyasal yapısı (Kulkarni Vishakha ve ark., 2012)



Şekil 4.7. Selüloz molekülünün kimyasal yapısı (Ghanbarzadeh ve Almasi, 2013)

Alkali ön işlem ile hemiselüloz ve lignin kaplamaları ve hidroksil grupları elyaftan çıkarılmaktadır. Daha ileri işlem olan asetilasyon ise selüloz mikrofibrillerinden daha fazla kaplama malzemesi kaybı yaratır. Ayrıca, asetil muameleleri sırasında, hemiselülozda mevcut olan hidroksil grupları asetil grupları tarafından esterleştirilir ve sonuçta elyaftan çıkarılır. Genelde kimyasal işlenmelerle selüloz mikrofibrillerinden hemiselüloz ve ligninin örtü tabakalarının bazı kısımları da çıkarılmaktadır (Kabir ve ark., 2013).

Saf FK'nın NaOH ile işlenmesi sonucunda kabuk ağırlığında alkali işlen sonucu uzaklaşan hemislüloz ve ligninden dolayı %15.2 kütle kaybı olmuştur. %5'lik alkali çözelti pH'ı ise 13.62'den işlem sonrası 13.51'e azalmıştır. Bu çözeltiye geçen ligninden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.8. Lignin molekülünün kimyasal yapısı (Brebu ve Vasile, 2010)

Saf ve modifiye FK'ların hemiselüloz, selüloz ve lignin tayini sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Hemiselüloz, selüloz ve lignin tayin sonuçları

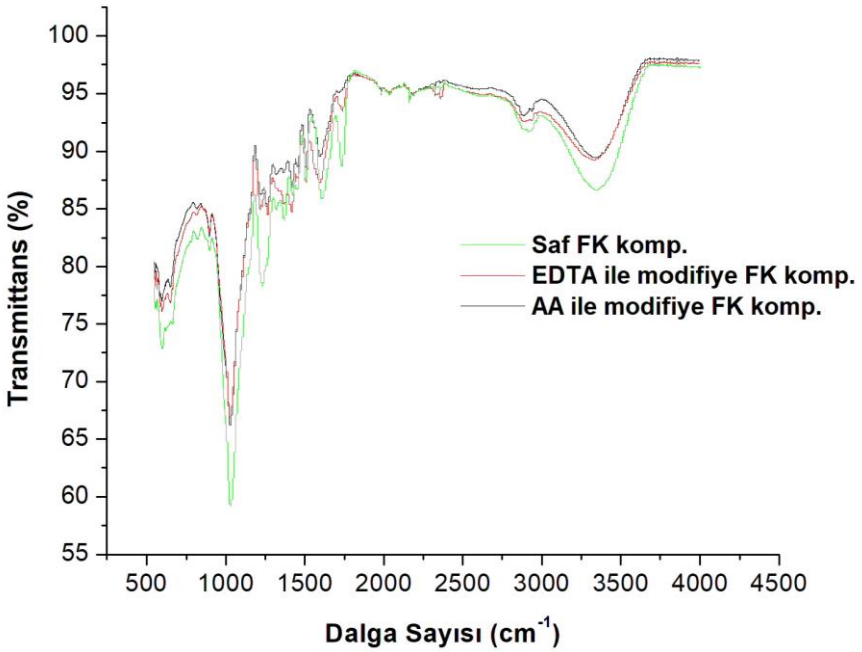
FK	Hemiselüloz (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)
Saf	24.05	27.02	43.70
NaOH'le işlenmiş	18.32	32	38.92
AA ile modifiye	13.05	31.30	34.80

Çizelgedeki verilere göre NaOH ile modifiye sonunda FK'nın hemiselüloz ve lignin içeriği azalmıştır ve buna bağlı olarak selüloz oranı artmıştır. Selüloz içeriği alkali işlemden sonra artarken hemiselüloz içeriği azalması literatürde de bildirilmiştir (Sonia ve Priya Dasan, 2013). Bu, esas olarak belirli hemiselülozların yüzeyden çözünmesinden kaynaklanmaktadır (Obi Reddy ve ark., 2013).

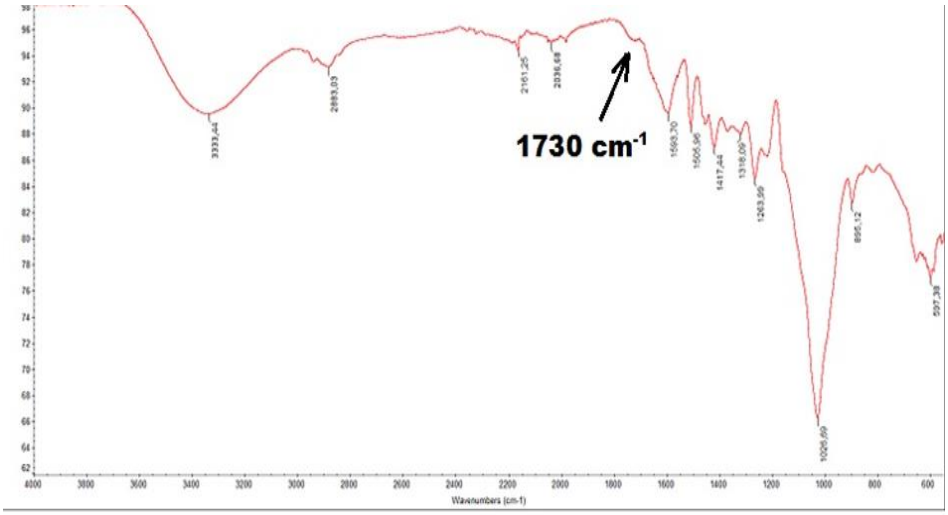
Alkali işlem sonrası AA ile modifikasyonda selüloz oranında fazla değişim gözlemlenmezken hemiselüloz ve lignin oranları düşmüştür; bu da AA'nın daha çok hemiselüloz ve lignindeki OH gruplarına bağlandığını göstermektedir.

4.2.2. FTIR analizi sonuçları

Saf, AA ile modifiye ve EDTA ile modifiye FK parçacıklarının birlikte FTIR spektrumları Şekil 4.9'da, ayrı ayrı spektrumları ise Şekil 4.10-4.12'de verilmiştir.

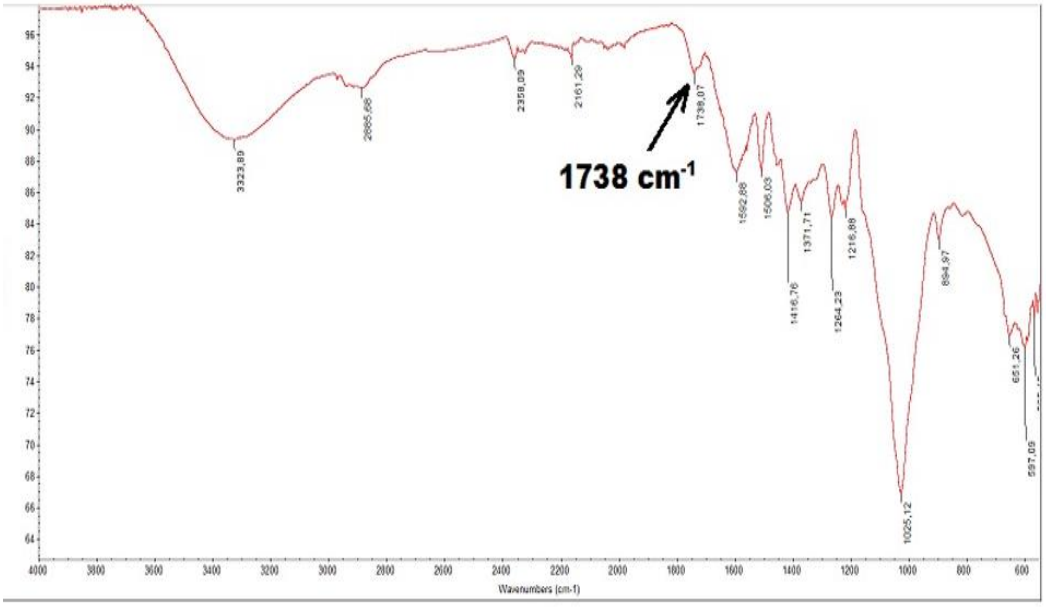


Şekil 4.9. Saf ve modifiye edilmiş FK'ların FTIR spektrumları

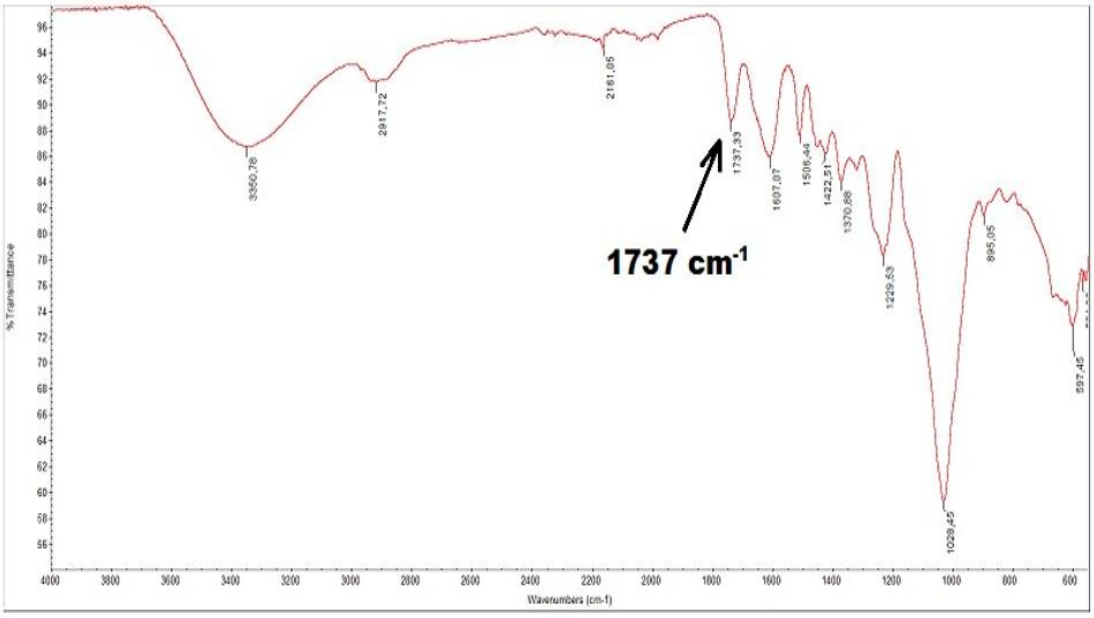


Şekil 4.10. Saf FK'nın FTIR spektrumu

Saf FK'nın FTIR spektrumunda; 3333 cm^{-1} de O-H gerilmesi; 1593 ve 1505 cm^{-1} de aromatik C=C gerilmesi; 1731 cm^{-1} de polisakkaritlerde ve ksilenlerde bulunan konjuge olmayan C=O grubunun gerilmesi; 2885, 1460 ve 1370 cm^{-1} de $-CH_2-$ ve $-CH_3$ gruplarının C-H gerilmesi; 1417 cm^{-1} dalga boyunda ise C-H aromatik halka titreşimi olduğu görülmektedir.



Şekil 4.11. EDTA ile modifiye FK'nın FTIR spektrumu



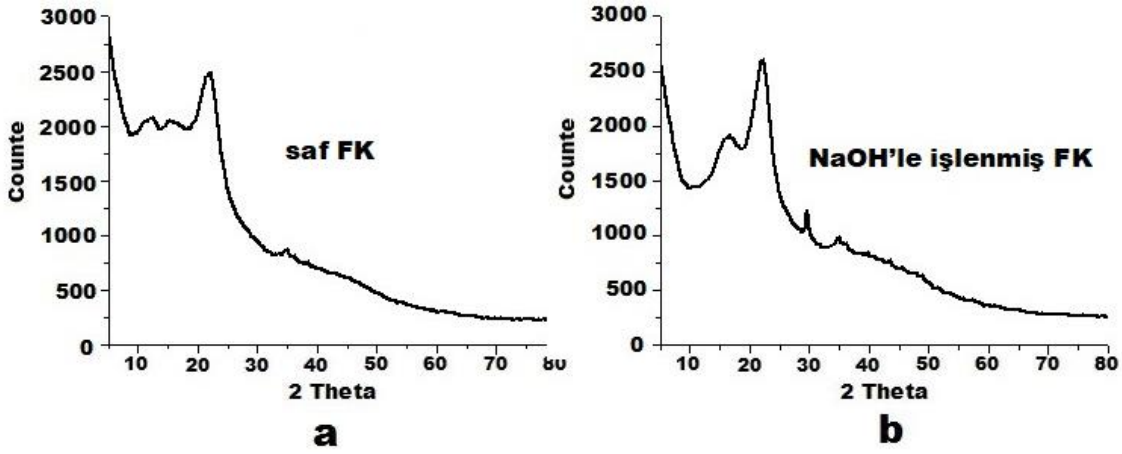
Şekil 4.12. AA ile modifiye FK'nın FTIR spektrumu

EDTA ile modifiye FK'nın FTIR spektrumunda da aynı bantlar görülmüş, fakat esterleşme reaksiyonu sonucu 1738 cm^{-1} de karbonil grubuna (C = O) ait bant şiddetinin biraz daha arttığı tespit edilmiştir.

AA ile modifiye FK'nın FTIR spektrumunda ise 1737 cm^{-1} de karbonil grubuna (C=O) ait bandın daha şiddetli olduğu görülmektedir; bu sonuç esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini desteklemektedir.

4.2.3. XRD sonuçları

Saf FK ve alkali ile işlenmiş FK'nın XRD eğrileri Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13. a) Saf FK ve b) alkali ile işlenmiş FK'nın XRD eğrileri

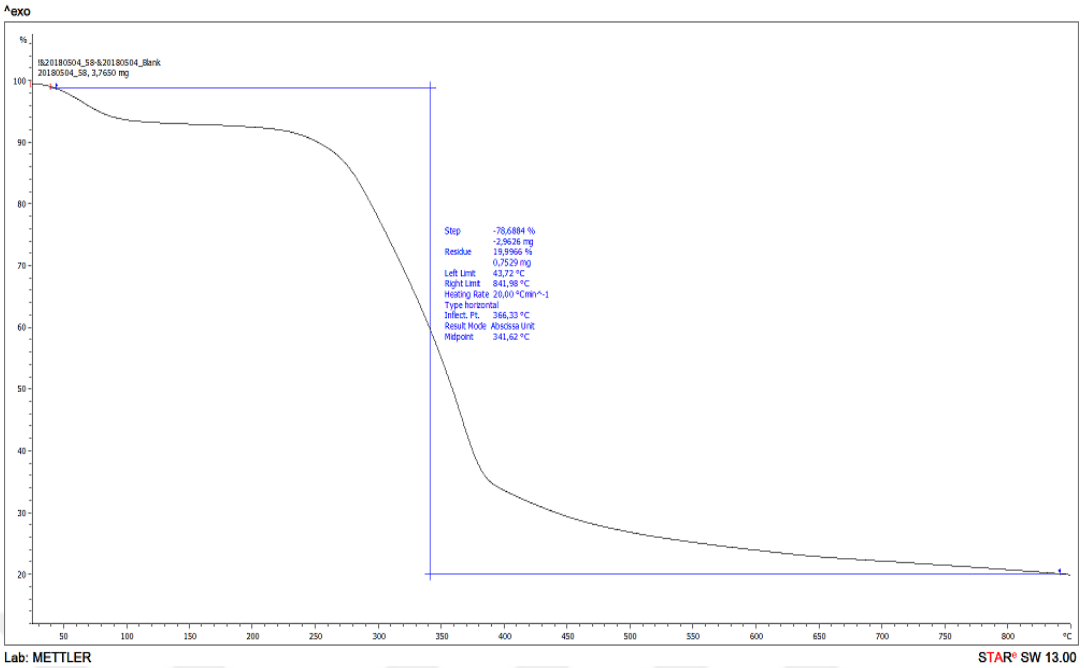
Selülozik bir doğal lifin kristal oranı FTIR spektrumundan hesaplanabilir. Kızılötesi kristallilik oranı (IR oranı), 3400 ve 1320 cm^{-1} deki bantlar kullanılarak hesaplanır. Selülozik elyafların kristalinite derecesini hesaplamak için başka birçok emme bandı da kullanılabilir. Ancak FTIR spektrumlarındaki hesaplamalar çoğunlukla niteldir. Bu nedenle, nicel analizden X-ışını Kırınım yöntemi kullanılır (Carrillo ve ark., 2004).

Saf ve NaOH ile işlenmiş FK'lar için hesaplanmış Segal Kristalinite İndeksi (CrI) değerleri, sırasıyla %24 ve %33.33 olmuştur. Buna benzer olarak, özellikle %5'lik NaOH ile işlendikten sonra abaca liflerinin de muamele edilmemiş liflere kıyasla artan kristalinite, gerilme mukavemeti ve Young modülünün yanı sıra, bir epoksi ile iyileştirilmiş arayüzey kayma mukavemeti gösterdiği literatürde bildirilmiştir (Cai ve ark., 2016).

FK'ların XRD eğrilerinde genellikle 15-16º, 22º ve 35º civarında 2θ değerlerinde pikler görülmüştür. 22º deki pik, selüloz I'in karakteristiğidir. Alkali muameleden sonra, amorf bölgede bulunan 12º deki pikin kaybolması, 22º deki pik şiddetinin ise FK yüzeyinden amorf hemiselülozun çıkarılması ve kristalinitenin artması nedeniyle arttığı görülmektedir (Obi Reddy ve ark., 2013; Kocaman ve ark., 2017). Hindistan cevizi atığı ve kraft hamuru liflerinin alkali muamelesiyle kristallinitede değişiklik olduğu literatürde bildirilmiştir (Mulinari ve ark., 2011; Choi ve ark., 2016; Kocaman ve ark., 2017). Alkali işlem görmüş liflerin kristalinite indeksi yüzdesindeki artış, selüloz zincirlerinin daha iyi düzenlenmesine yol açan sertlik veren maddelerin uzaklaştırılması nedeniyle oluşmaktadır (Bledzki ve Gassan, 1999).

4.2.4. TGA sonuçları

Biyokompozitlerin ve bileşenlerin ısıl kararlılığı, genellikle bir sıcaklık aralığı boyunca karakterize edilir. Termogravimetrik analiz (TGA), zamana bağlı olarak gravimetrik ağırlık kaybını izleyerek termal ayrışmanın analiz edildiği ortak bir analitik yöntemdir. Malzeme sabit bir oranda ısıtılır ve kütle kaybı fiziksel ve kimyasal değişikliklerle ilgili bilgi verir. Saf FK'nın TG eğrisi Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.14. Saf FK'nın TG eğrisi

İşlem görmemiş FK'nın termogravimetri eğrisi, yaklaşık 40°C ila 95°C arasında bir başlangıç azalması göstermiştir; bu, ağırlıkça yaklaşık %6'lık bir absorplanan nem kütlesinin kaybına karşılık gelmektedir (Terpakova ve ark., 2012). FK'nın esas bozunması 190ºC ta başlamış, 390ºC a kadar hızlı devam etmiştir. 390-800ºC arası bozunma daha yavaş gerçekleşmiştir. FK için T_5, T_{10} ve $T_{5}o$ değerleri, sırasıyla 70ºC, 250ºC ve 366ºC olarak tespit edilmiştir. Saf FK, 800ºC ta %20 kalıntı (çar) yüzdesi göstermiştir. Lignindeki fonksiyonel grupların bölünmesi düşük molekül ağırlıklı ürünler verirken yüksek sıcaklıklarda ana yapı ağırlıkça %30-50 çar ve uçucu ürünlerin salınmasına yol açar (Brebu ve Vasile, 2010).

FK, lignoselülozik yapılı olduğu için:

- 190-290°C arası gerçekleşen bozunma, %11 kütle kaybı olarak hemiselüloz (sakaritler, ksiloz, manoz, glukoz ve galaktozdan oluşan) veya pektinin termal depolimerizasyonuna atfedilebilir;
- yaklaşık 300-380°C taki bozunma selüloz ayrışmasına bağlıdır (yaklaşık %34 kütle kaybı);
- Çeşitli aromatik gruplardan, eter bağlantılarından ve karbon-karbon bağlarından oluşan lignin, daha yüksek bir bozunma sıcaklığına sahiptir.

- Hemiselüloz ve selülozdan farklı olarak yavaş ayrışan lignin, TG eğrisinde 280°C ila 500°C arasında geniş bir azalan aralık sunarak (yaklaşık %55 kütle kaybı), bozunması 900°C'a kadar da devam edebilir (Brebu ve Vasile, 2010; Albano ve ark., 2012; Chandy ve ark., 2015).

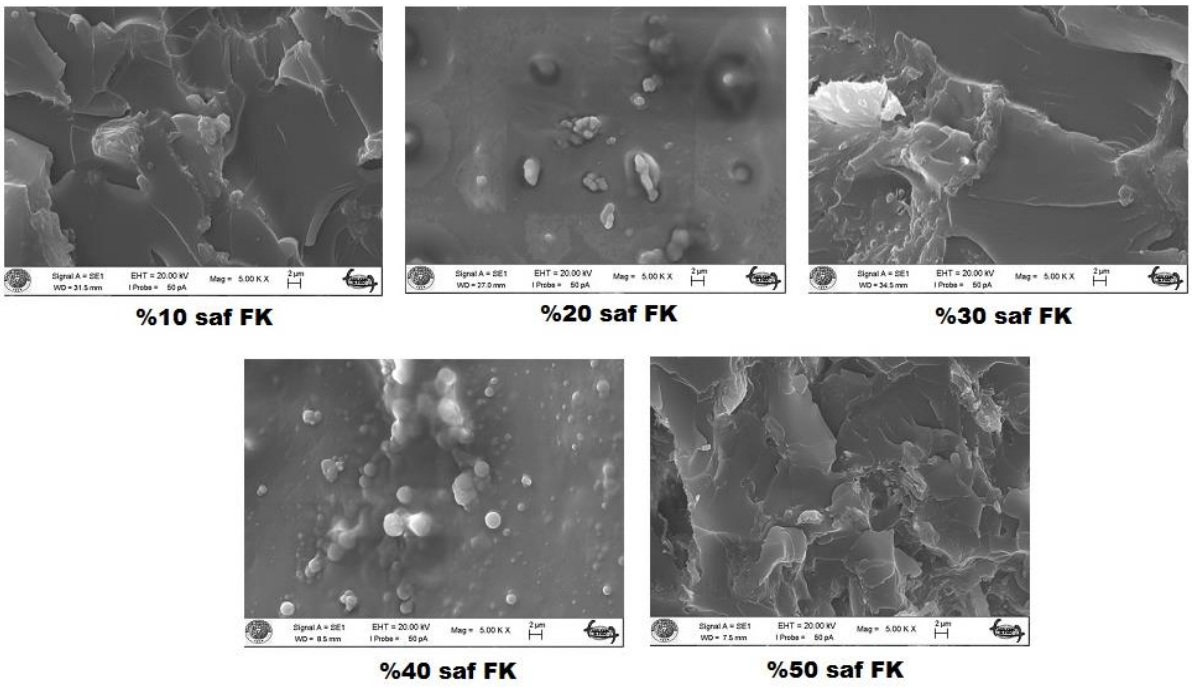
Saf FK'nın TG eğrisinden hemiselüloz, selüloz ve lignin için bulunan değerlerin, kimyasal yöntemle bulunan değerlere de (Çizelge 4.1) yakın olduğu görülmüştür.

4.3. Kompozitlerin Karakterizasyonu

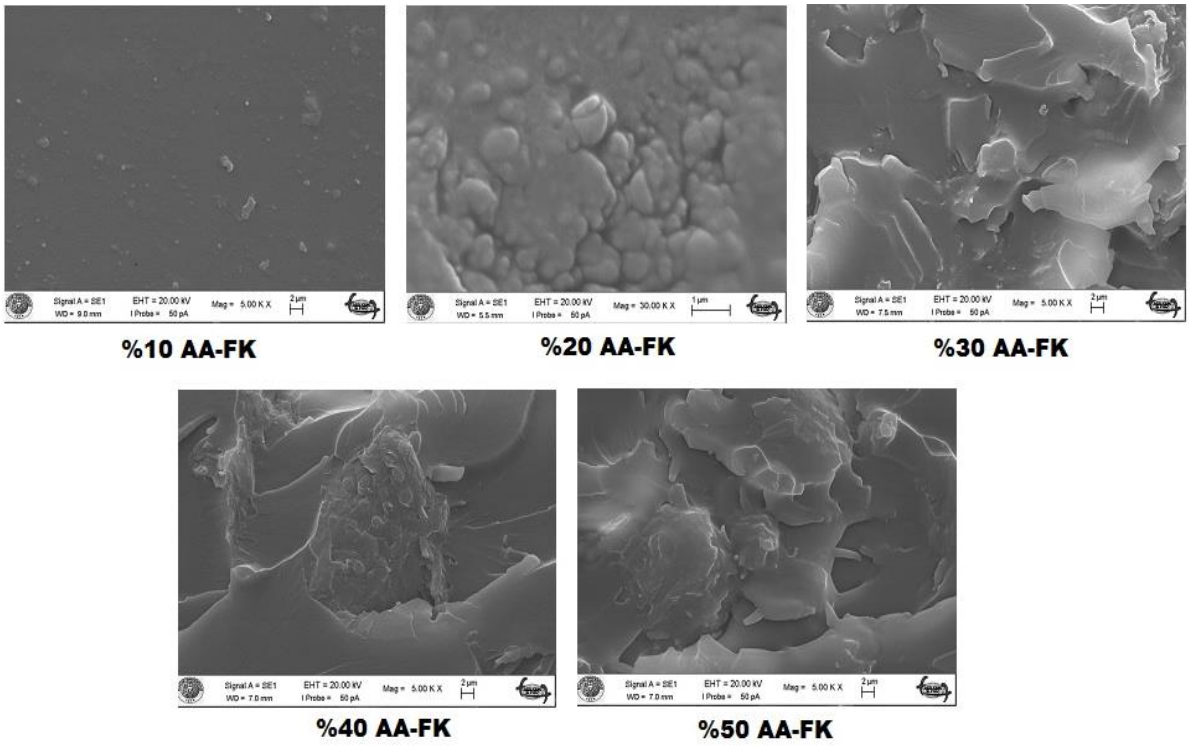
4.3.1. SEM analizi sonuçları

İşlem görmemiş (saf), AA ile modifiye ve EDTA ile modifiye FK kompozitlerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17'de verilmiştir.

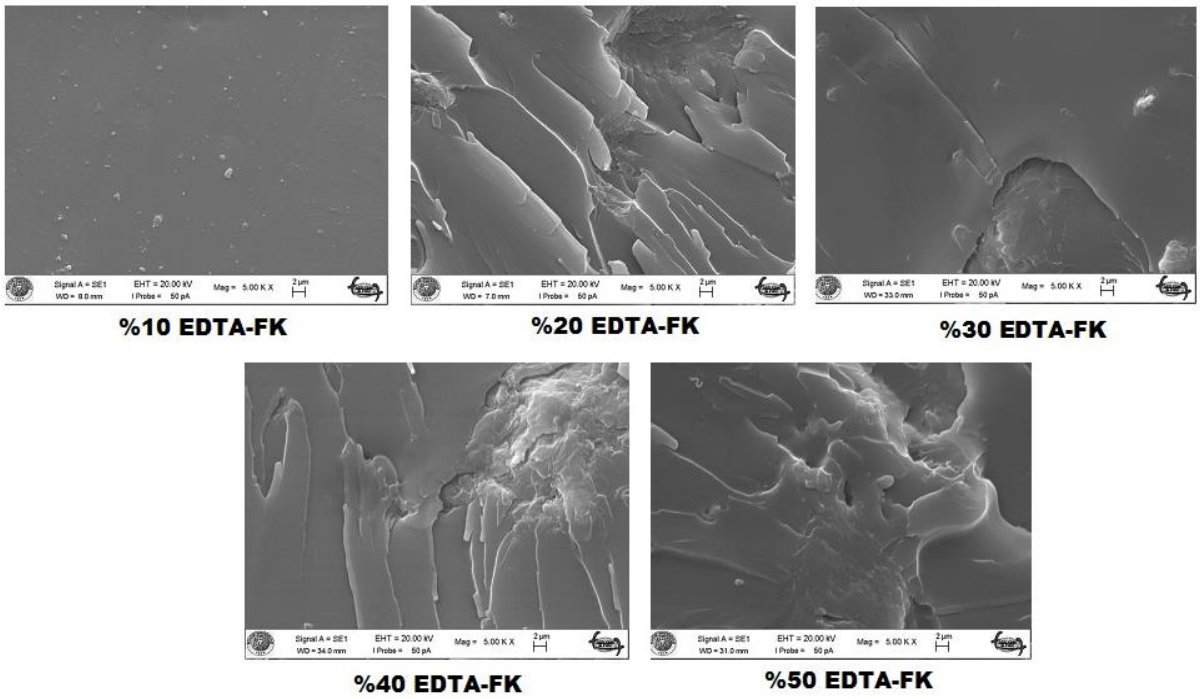
Şekil 4.15'te saf FK kompozitlerinin heterojen yapıya sahip oldukları açıkça görülmektedir. AA ile kimyasal modifikasyon işleminin ise FK'nın epoksi içinde daha homojen dağılımına neden olduğu görülmüştür (Şekil 4.16). EDTA ile FK'nın modifikasyonu sonucu dolgu maddesinin epoksi matris ile arayüzey adezyonunun arttığı ve bunun sonucu FK'nın daha homojen dağılımı tespit edilmiştir (Şekil 4.17).



Şekil 4.15. ER/saf FK kompozitlerinin SEM görüntüleri (Mag = 5.00 K X, 2 µm)



Şekil 4.16. ER/AA ile modifiye FK kompozitlerinin SEM görüntüleri (Mag = 5.00 K X, 2 µm)



Şekil 4.17. ER/EDTA ile modifiye FK kompozitlerinin SEM görüntüleri (Mag = 5.00 K X, 2 µm)

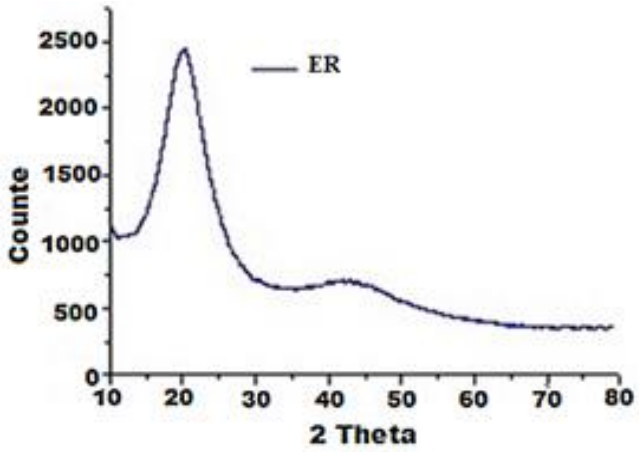
4.3.2. XRD analizi sonuçları

Matris ve liflerin kristalinite derecesi, kompozitlerin fiziko-mekanik özelliklerinden sertlik, modül, gerilme mukavemeti ve erime noktası gibi özelliklerini etkiler. Doğal lifler çoğunlukla kristalimsi ve amorf bölgelere sahip selülozdan oluşur. Doğal liflerin kristalinite derecesi, kökene ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak büyük ölçüde değişir (Jamshidian ve ark., 2010).

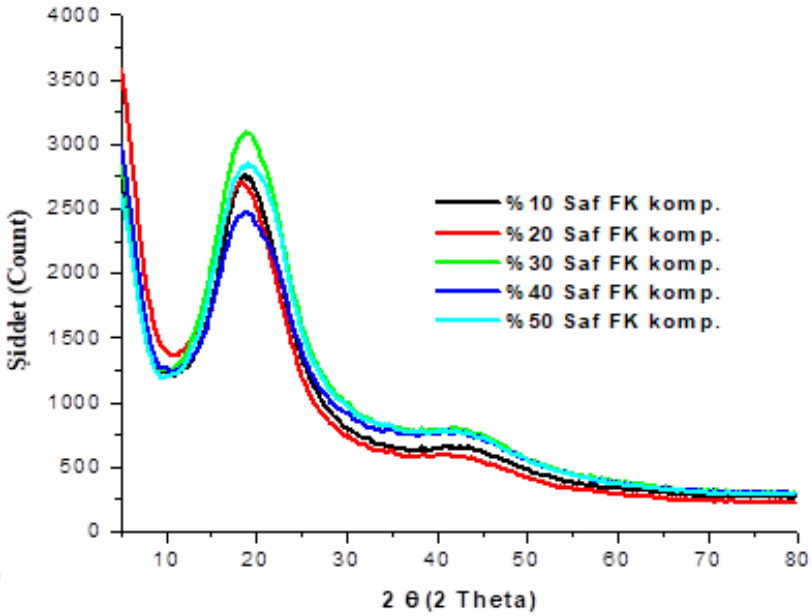
Saf epoksi reçinenin XRD eğrisi Şekil 4.18'de verilmiştir. Saf, AA ve EDTA ile modifiye FK kompozitlerinin XRD eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.19, 4.20 ve 4.21'de verilmiştir.

Epoksi reçineler amorf yapıda olup yüksek sıcaklık derecelerinde çapraz bağlanabildikleri için kristalimsi yapıda değildirler. Su ve ark., belirttiği gibi, epoksi numunesinin opak olması kristal yapılı olduğunu göstermektedir (Su ve ark., 2000). Çalışmamızda kürleşmiş epoksi matris de şeffaf görünümlüdür. ER'nin XRD eğrisi (Şekil 4.15) 2θ =22º merkezli geniş ve güçlü bir pik; 42.5° de ise zayıf bir pik göstermiştir.

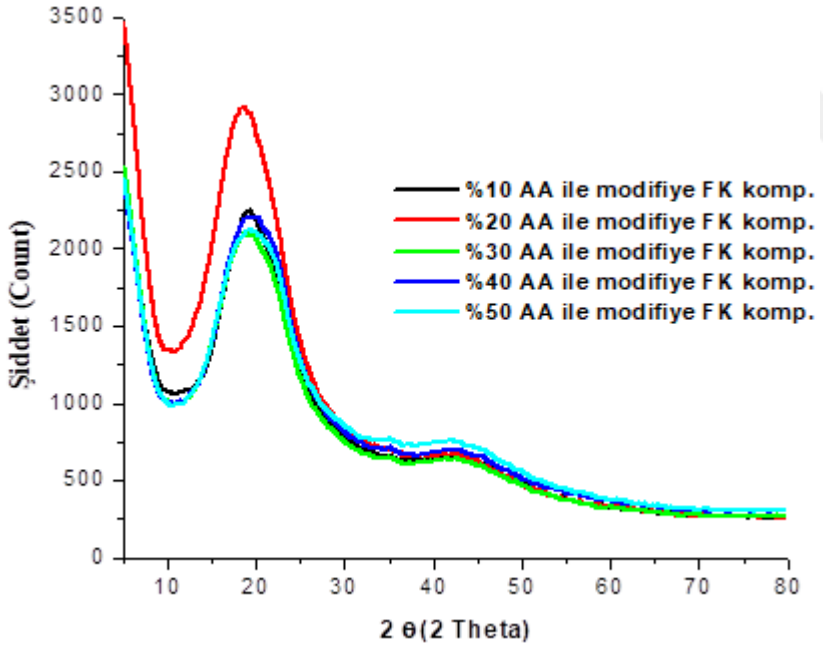
Kompozitlerin XRD eğrilerindeki 2θ = 21° merkezli geniş ve güçlü bir pik; 42.5° de ise zayıf bir pik epoksiye aittir. Kompozitlerde de matrise benzer kırınım (XRD) modelleri olması FK'nın epoksi sisteminde iyi dağılımını göstermektedir. 2θ = 15-16º, 22º ve 35º civarındaki FK'ya ait piklerin kaybolması da bunu desteklemektedir. Ayrıca, kompozitlerde yaklaşık 2θ = 22º deki pik aynı zamanda selüloz I'e aittir ki bu da ek olarak selülozun orijinal kristal yapısının korunmasının kanıtıdır. XRD eğrilerinden kompozitlerin de amorf yapıda oldukları görülmektedir.



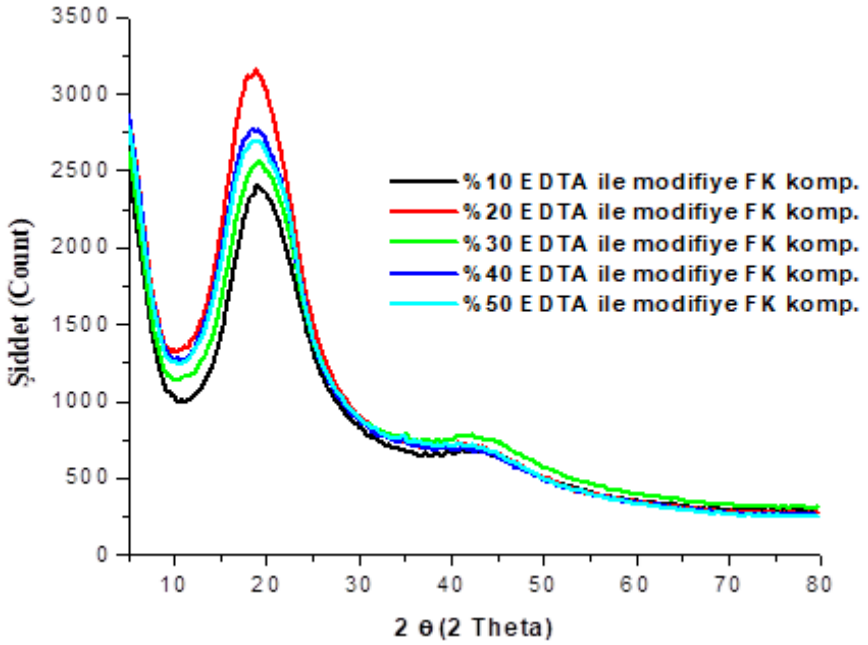
Şekil 4.18. Saf ER'nin XRD eğrisi



Şekil 4.19. Saf FK kompozitlerinin XRD eğrileri



Şekil 4.20. AA ile modifiye FK kompozitlerinin XRD eğrileri



Şekil 4.21. EDTA ile modifiye FK kompozitlerinin XRD eğrileri

4.3.3. Kompozitlerin mekanik özellikleri

Çekme davranışı, kompozitlerin yapısal tasarımı için bilinmesi gereken en temel mekanik özelliklerden biridir. İşleme koşulları, kompozitlerin mekanik özelliklerini, lif kırılması, oryantasyon, lif uzunluğu ve çapının azaltılması vs. açısından etkileyebilir. En çok çalışılan çekme özellikleri, çekme dayanımı, elastisite (Young) modülü ve çekme uzamasıdır. Genel olarak, kompozit içindeki doğal takviye içeriğinin artışı, takviyenin reçine tarafından tam olarak ıslanmasına kadar mukavemeti ve modülü arttırır. Yetersiz ıslanma, matrisin düzensiz yayılmasına neden olur; bu, takviye ve matris arasındaki verimsiz gerilme transferi nedeniyle gerilme özelliklerini etkiler. Bazı araştırmacılar, alkali, silan, asetik asit, akrilik asit, izosiyanatlar, permanganatlar vb. gibi kimyasallarla takviye maddesinin işlenmesinin biyobileşiklerin gerilme özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Kimyasal işlem, elyaf yüzeyi ile polimer matrisi arasındaki yapışmayı geliştirmeyi amaçlar (Joseph ve ark., 1999). Bir biyokompozit, gerilim altında belirgin bir deformasyonla veya deformasyon olmadan kırıldığında kırılgan veya esnek bir materyal olarak tanımlanabilir. Termoset reçinelerde çapraz bağlama, sertleşmiş reçinenin kırılganlığını etkiler. Yüksek oranda çapraz bağlanmış reçine, düşük gerilmede kırılma eğilimindedir (Kaiser ve ark., 2011).

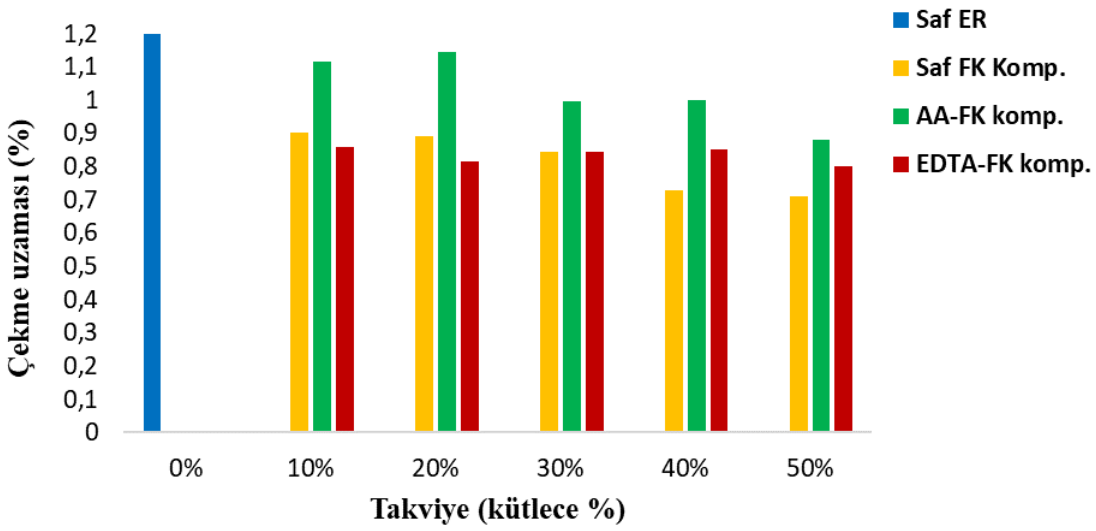
Kompozitlere uygulanan mekanik testler kompozitlerin; çekme dayanımı, kopma uzaması, Young (elastisite) modülü ve sertliği gibi özelliklerini biyotakviye

malzemelerinin ne ölçüde değiştirdiğini incelemek amacıyla yapılmıştır. Kompozitlerin çekme testi sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çekme uzaması, çekme dayanımı, e-modül ve sertlik grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.22, 4.23, 4.24 ve 4.25'te gösterilmiştir.

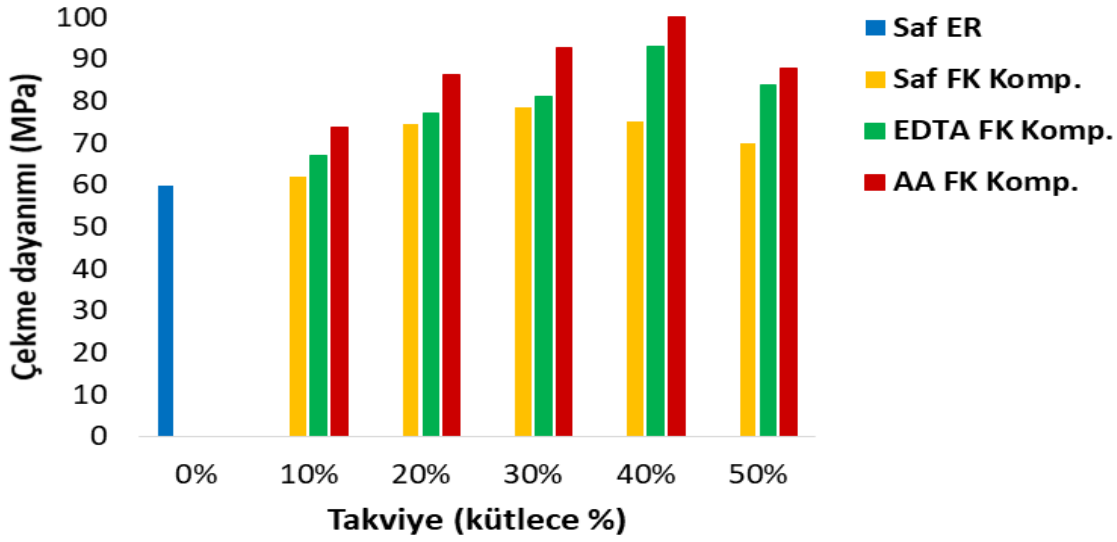
Saf FK kompozitlerinin çekme uzaması FK oranına bağlı olarak azalmıştır. Modifiye FK kompozitlerinin çekme uzaması değerleri hem saf ER'den, hem de saf FK kompozitlerinden daha yüksek olmuştur. Çekme uzaması değerlerinde genelde AA ile modifikasyonun daha etkili olduğu görülmüştür. Bu durum, "FK yüzeyinde ester bağlarının oluşumunun, yapının sertliğini azalttığı ve buna bağlı olarak asitle modifiye FK kompozitlerinin çekme uzamalarında saf FK kompozitlerine göre bir artışa neden olduğu" şeklinde yorumlanabilir (Kalia ve ark., 2009b). Çekme yüklemesi sırasında, farklı kimyasallarla modifiye edilmiş lifler mikroliflerin geri dönüşü olmayan kaymasına karşı daha yüksek sürtünme dirençleri gösterir ve bu nedenle NaOH ile muamele edilmiş elyaflara kıyasla daha yüksek mukavemet sergileler. Kimyasal işlemler sırasında ayrıca hemiselüloz ve lignin bileşenleri ile reaksiyona girilir ve sonuç olarak liflerin içindeki oranlarını yeniden yapılanmasına neden olur. Bu değişiklikler lif kuvvetlerini etkilemede bir rol oynar (Kabir ve ark., 2013).

Çizelge 4.2. NPEK 114 (ER) epoksi reçine bazlı kompozitlerin çekme testi sonuçları

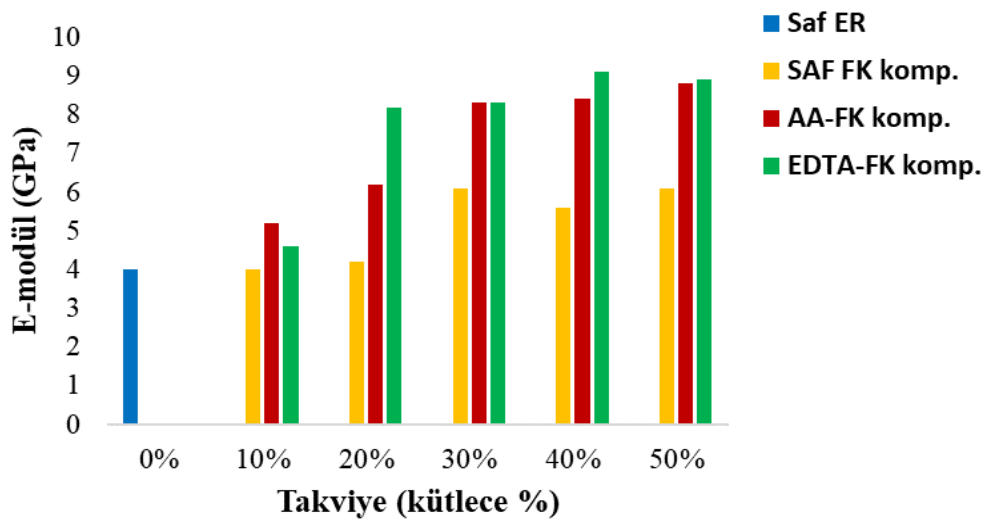
FK (kütlece %)	Çekme uzaması (%)	E-modül (GPa)	Çekme dayanımı (MPa)	Sertlik (Shore D)
NPEK 114 (ER)				
-	1.200	4.0	60	83
ER/saf FK kompozitleri				
10	0.901	4.0	62	80.7
20	0.890	4.2	75	81.5
30	0.845	6.1	79	81.5
40	0.730	5.6	75	83.2
50	0.712	6.1	70	80.3
ER/EDTA ile modifiye FK kompozitleri				
10	0.860	4.6	67	85.5
20	0.816	8.2	77	84.3
30	0.843	8.3	81	82.4
40	0.852	9.1	93	85.2
50	0.803	8.9	84	84.2
ER/AA ile modifiye FK kompozitleri				
10	1.117	5.2	74	80.3
20	1.146	6.2	86	84
30	0.996	8.3	93	80.8
40	1.001	8.4	100	82.2
50	0.880	8.8	88	82.3



Şekil 4.22. Saf ER ve kompozitlerin çekme uzaması grafiği

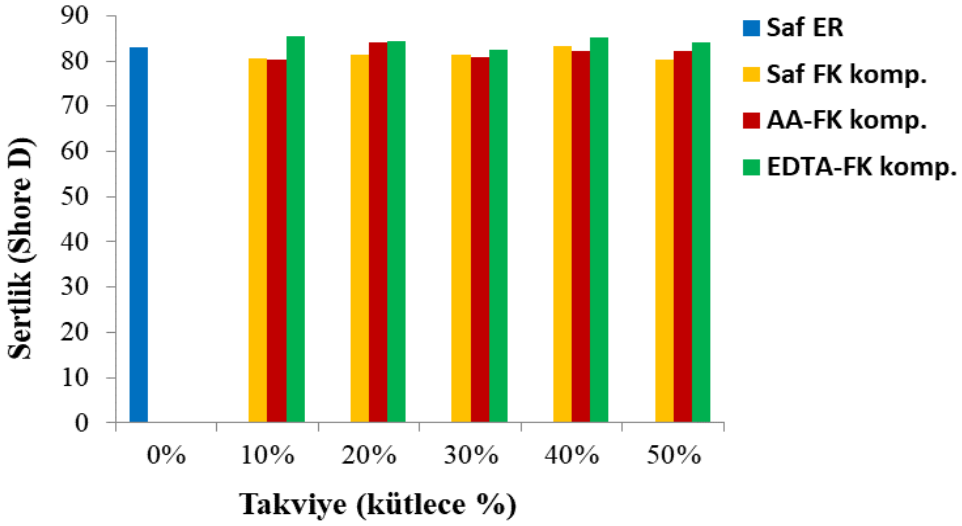


Şekil 4.23. Saf ER ve kompozitlerin çekme dayanımı grafiği



Şekil 4.24. Saf ER ve kompozitlerin e-modül grafiği

Tüm kompozitlerin çekme dayanımı saf epoksiden yüksek bulunmuştur. Genel olarak, doğal elyafın çekme mukavemeti ve Young modülü, artan selüloz içeriği ile artmaktadır (Jacob John ve Anandjiwala, 2008). Kompozitlerin çekme dayanımları karşılaştırıldığında da EDTA'ya kıyasla AA ile modifikasyonun daha iyi sonuçlar elde edilmesine neden olduğu görülmüştür. En uygun dolgu oranları; saf FK, EDTA-FK ve AA-FK için sırasıyla %30, %40 ve %40 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.25. Saf ER ve kompozitlerin sertlik grafiği

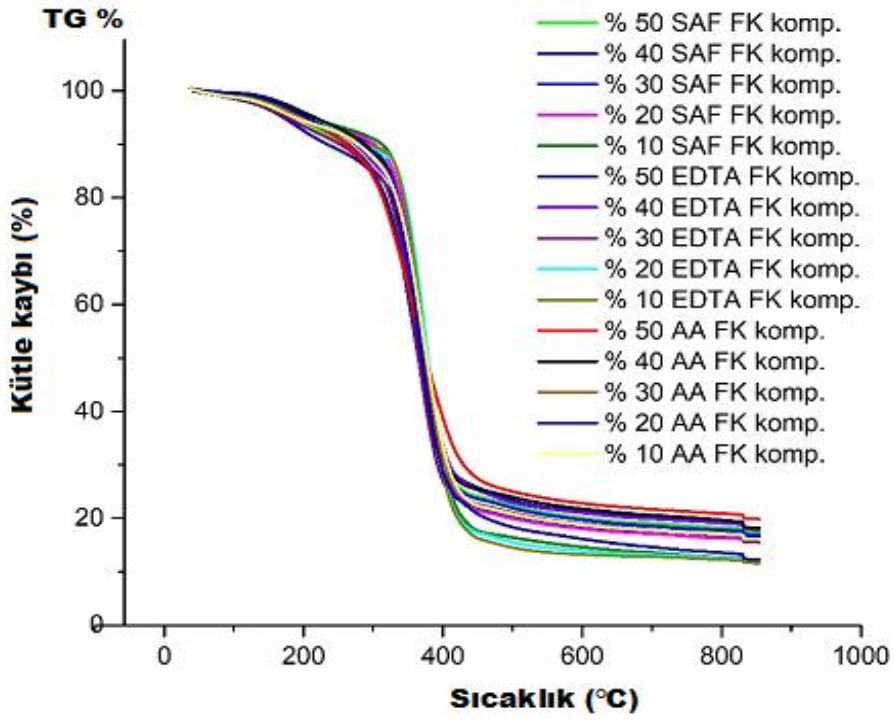
Kompozitlerin e-modül değerlerinin saf epoksiye göre yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca FK'nın kimyasal modifikasyonu bu değerleri önemli derecede

artırmıştır. Kompozitlerin sertlik değerleri hem saf epoksi, hem de birbirlerine kıyasla yakın olmuştur.

Dolgu miktarındaki artış ile gerilme mukavemetindeki azalma, hidrofilik dolgu maddesi ile hidrofobik matris arasındaki yetersiz arayüz yapışması nedeniyle lignoselülozik dolgu maddesi ile takviye tüm polimerler için yaygındır. Sonuç olarak; mekanik özelliklerde dolgu miktarı ve modifikasyonun yanı sıra kompozitlerde oluşabilecek boşlukların etkisi ve çapraz bağlama yoğunluğundaki değişiklikler gibi faktörlerin de göz ardı edilmemesi gerekiyor (Barczewski ve ark., 2019).

4.3.4. Kompozitlerin termal özellikleri

Tüm kompozitlerin birleştirilmiş TGA eğrileri Şekil 4.26'da gösterilmiş ve TGA eğrilerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te özetlenmiştir. Kompozitlerin orijinal TGA eğrileri EK 1-15'te verilmiştir.



Şekil 4.26. Saf, EDTA ve AA ile modifiye FK kompozitlerinin TGA eğrileri

Kompozitin bozunması, kompozit içindeki her bir bileşenin ayrışmasından dolayı yaygın olarak birkaç aşamada meydana gelir. Doğal liflerin yüksek sıcaklıkta ısıl

bozulması açıktır ve üç farklı aşamada ortaya çıkar: yaklaşık 110°C ta ilk kütle kaybı nem buharlaşmasından kaynaklanır. İkinci kütle kaybı 275-370°C arasında gerçekleşir ve bu selülozun termal ayrışmasına bağlanır. Üçüncü kütle kaybı, selülozun ayrışmasına ve parçalanmasına bağlanan 370°C sıcaklığın üzerinde gerçekleşir. Selülozun hızlı ayrışması 300-370°C arasında gerçekleşir. Selüloz türevlerinin 358°C sıcaklıkta parçalandığı da bilinmektedir (Yao ve ark., 2008).

Çizelge 4.3. FK kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları

FK (küt. %)	**İBS (ºC)**	**T_5 (ºC)**	**T_{10} (ºC)**	**T_{50} (ºC)**	**800ºC'da kalıntı (%)**
NPEK-114 (ER)					
-	310	240	272	394	8
Saf FK					
100	245	76	250	358	20
ER/saf FK kompozitleri					
10	300	204	308	375	12.6
20	284	200	295	373	16.2
30	280	210	290	370	17.8
40	275	204	225	366	16.9
50	268	200	228	360	18.2
ER/EDTA ile modifiye FK kompozitleri					
10	306	190	280	375	12.2
20	315	200	275	376	12.5
30	310	186	260	367	16.8
40	320	204	270	375	19.1
50	250	180	270	375	19.1
ER/AA ile modifiye FK kompozitleri					
10	250	272	320	375	13.1
20	300	212	275	370	13.6
30	290	200	280	370	17.3
40	286	210	275	368	19.7
50	275	200	275	370	20.9

Alkali işlemle ligninin bir kısmı uzaklaştırılmaktadır. Bu nedenle, EDTA ve AA ile modifikasyon için alkali işlem görmüş FK kullanıldığından T_5 ve T_{10} değerlerinde bir azalma olsa da T_{50} değerinde bir değişiklik olmamıştır. Kompozitlerin kalıntı yüzdeleri de birbirine yakındır. Yani, modifikasyon işlemi termal özellikleri fazla etkilememiştir. Çizelge 4.3'te verilen değerlere göre, saf ve modifiye FK takviyesi epoksi reçinenin termal dayanımında, FK'nın epoksi reçineye göre daha düşük sıcaklıklarda parçalanmasından dolayı azalmaya neden olsa da buna karşın çar yüzdesini artırmıştır.

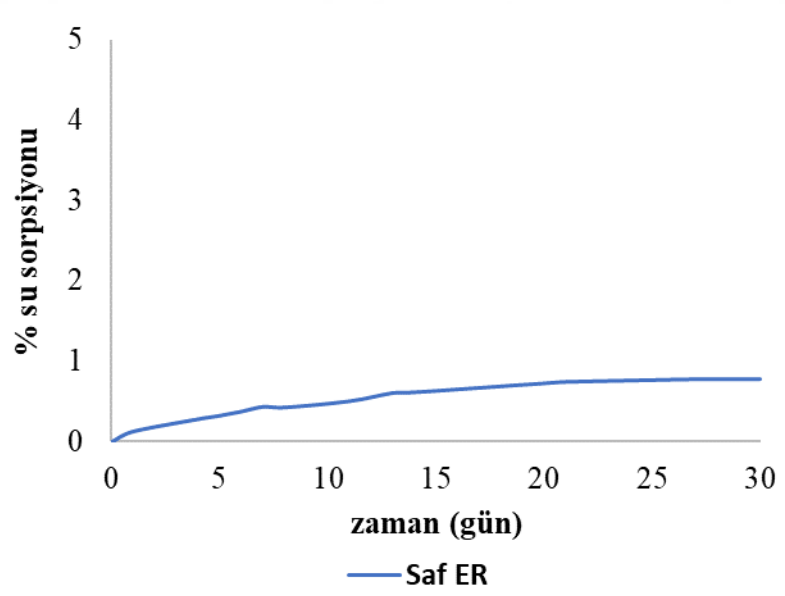
4.3.5. Kompozitlerin su sorpsiyonu

Islanabilirlik, bir sıvının katı bir yüzeye temas ettiği zaman oluşan etkileşimleri ifade eder. Katı-sıvı arasındaki açı "temas açısı" olarak bilinir. Temas açısı, katının yüzey enerjisinin ve sıvının yüzey geriliminin bir işlevidir. 90° nin altındaki bir açı katı fazın ıslanmasını temsil eder ve 90° nin üzerindeki bir açı ıslanamazlığı temsil eder (Van de Velde ve Kiekens, 1999). Doğal lifler, doğada hidrofilik olduklarından iyi su emme kapasitesine sahiptir. Pek çok biyopolimer hidrofiliktir ve su molekülleri bir polimerdeki amorf bölgelere de yayılabilir. Bitkisel yağlardan yapılan bazı termosetler doğada daha hidrofobiktir ve bu yüzden özellikleri suya maruz kaldığında daha az etkilenir. Bir biyokompozitte su, ayrıca kompozit özelliklerinin bozulmasına neden olacak gözeneklere ve fiber-matris arayüzüne nüfuz edebilir. Hidrofilik elyaflar suyla bir bağ oluşturabilir ve daha sonra çatlakları başlatan şişmeye neden olabilir ve sonuçta elyaf-matris parçalanmasına neden olabilir. Elyaflar üzerindeki kimyasal işlemler ve kompozitlerde bağdaştırıcıların kullanılması, nem hassasiyetini azaltmak ve nemli koşullarda stabiliteyi arttırmak için bilinmektedir. Kompozitlerin su ortamındaki stabilitesini belirlemek için çeşitli su emme çalışmaları yapılır. Su emme çalışmaları çeşitli yöntemlerle yapılır (Alvarez ve ark., 2003).

Doğal selülozik takviyelerin kullanımını engelleyen bir zorluk, polimerik matrislerle iyi yapışma eksikliğidir. Özellikle, doğal liflerin büyük nem emme özelliği, bozulma ve güç kaybı ile erken yaşlanmaya yol açan hidrofobik matris ile yapışmayı olumsuz yönde etkiler (Bledzki ve Gassan, 1999; Kostic ve ark., 2008). Park modeli öncelikle su moleküllerinin bir kısmının spesifik emilim bölgelerinde adsorbe edilebilir olmasını varsayıyor. Bu davranış, iki işlemin kombinasyonundan kaynaklanır: mikroboşlukların (serbest hacim, mikro gözenekler) yüzeyindeki adsorpsiyon ve hidrofilik grupların (selüloz hidroksil grupları) varlığına bağlı bir adsorpsiyon (Bessadok ve ark., 2009). Amorf hemiselüloz ve ligninde bulunan hidroksil grupları başlangıçta elyaf yüzeyine nüfuz etmek için su moleküllerinin erişimini sağlar. Su molekülleri daha sonra selülozün amorf bölgesindeki bulunan hidroksil grupları ile birleştirir ve lif yapısında kalır; bu da elyafı hidrofilik ve polar yapıda yapar. Hidrofilik lifler kompozit hazırlama sırasında çoğu hidrofobik bağlayıcı madde ile yapışkanlık özelliklerini kötüleştirebilir; sonuç olarak, elyaf ve bağlayıcı maddeler arasında güçlü bağlanma tehlikeye girer ve bu kompozitin mekanik özelliklerini düşürebilir (Bessadok ve ark., 2007; Kabir ve ark., 2013). Arayüzey yapışma ve doğal lifli kompozitlerin nem

emilimine karşı direnci, bu liflere bazı uygun kimyasal reaksiyonlarla işlenerek iyileştirilebilir (Alix ve ark., 2009). Çeşitli lignoselüloz malzemeler lignin, hemiselüloz ve selüloz muhtevasında geniş ölçüde farklılık gösterdiğinden, asetat esas olarak lignin ve hemiselüloz polimerinde bulunduğundan ve izole selülozün kullanılan prosedürle asetil oluşturmadığından, asetilasyon, hücre duvarındaki lignin ve hemiselüloz polimerlerinden kaynaklanan nem hassasiyetini kontrol ediyor olabilir, fakat selüloz polimerinde nemin emilimini azaltmaz (Rowell, 1998).

Hazırlanan kompozitlerin su tutma özellikleri, saf suda oda sıcaklığında 30 gün boyunca test edilmiştir. ER matrisi ve kompozitlerin su sorpsiyonu eğrileri Şekil 4.28-4.30'da verilmiştir.



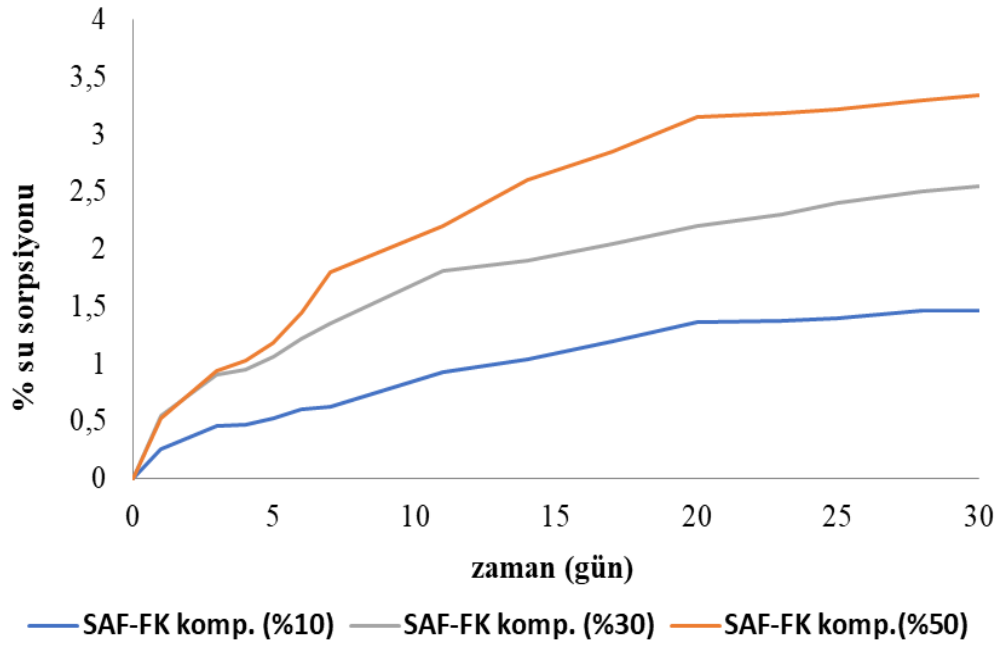
Şekil 4.27. Saf ER'nin % su sorpsiyonu eğrisi

FK'nın dolgu olarak kullanımı epoksinin su sorpsiyonunu arttırmıştır. Kompozitlerde FK oranı arttıkça absorplanan su yüzdesi de artmıştır. Su molekülleri de çoğunlukla epoksi reçinedeki polar gruplara bağlanmaktadır. Fonksiyonel gruplar polaritelerine göre: *karboksil* > *amid* > *hidroksil, keton, aldehit* > *amin* > *ester* > *eter* > *alken* > *alkan* şeklinde sıralanabilir.

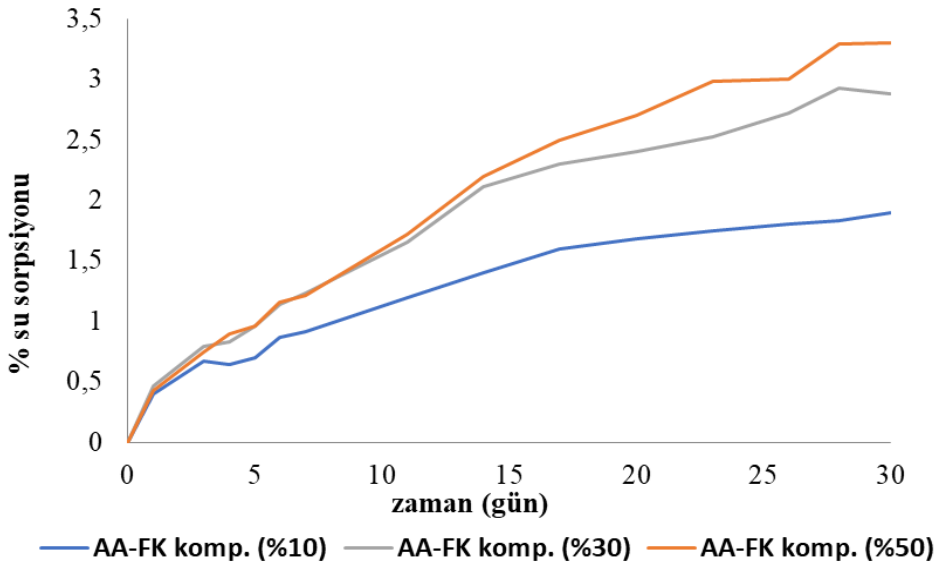
Su sorpsiyonunun yüksek olması istenmez çünkü kompozit malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin azalmasına, renklenme, kırılma gibi mekanik özelliklerin zayıflamasına neden olmaktadır. 30 günlük suda bekletme sonrası poliaminle

kürleştirilen ER'nin su sorpsiyon dengesi, literatürle uyumlu olarak %0.78 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.27).

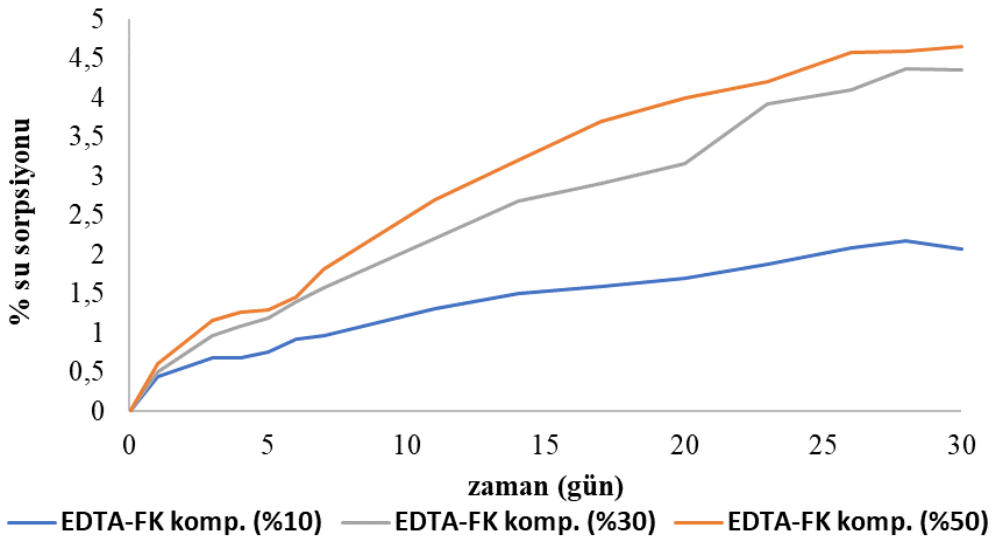
Saf FK kompozitlerinin su sorpsiyonu saf ER'ye göre yüksek bulunmuştur (Şekil 4.28). AA-FK ve EDTA-FK kompozitlerinde de aynı durum tespit edilmiştir. Pektin ve hemiselüloz moleküllerinin NaOH işlemi ile elyaf yüzeyinden çıkarılmasının kenevir liflerini daha hidrofilik hale getirmesi literatürde bildirilmiştir (Le Troëdec ve ark., 2011).



Şekil 4.28. ER/saf FK kompozitlerinin % su sorpsiyonu eğrileri



Şekil 4.29. ER/AA ile modifiye FK kompozitlerinin % su sorpsiyonu eğrileri



Şekil 4.30. ER/EDTA ile modifiye FK kompozitlerinin % su sorpsiyonu eğrileri

FK'ya, AA ve EDTA ile modifikasyon öncesi alkali ile ön işlem yapılması da su sorpsiyonuna etki etmiştir. Ayrıca, tüm kompozitlerde dolgu oranı arttıkça su sorpsiyonu da artmıştır. %50 saf FK kompozitinin su sorpsiyonu %3.34 olarak belirlenmiştir. %50 AA-FK kompozitinin su sorpsiyonu %3.3 olarak saf FK kompozitine yakın değerde, %50 EDTA-FK kompozitleri için su sorpsiyon değeri ise %4.66 olarak bulunmuştur. %50 EDTA-FK kompozitinin diğerlerine göre daha fazla su sorplaması, EDTA'nın kimyasal yapısından kaynaklanarak tepkimeye girmeyen ve ester grubuna göre daha polar olan karboksil grupları ile açıklanabilir (Şekil 4.4). Yapılan bir çalışmada da NaOH ve EDTA ile modifiye edilmiş kenevir liflerinin su sorpsiyonu incelenmiş ve EDTA ile modifikasyonda su sorpsiyonu az daha yüksek bulunmuştur (Stevulova ve ark., 2014). Soles ve ark. (1998), su moleküllerinin çoğunlukla epoksi reçinedeki polar gruplarına bağlanacağını açıklamıştır. Ayrıca, literatürde verilen bilgiye götre ticari epoksi reçinelerin 1 gün süredeki su sorpsiyon değeri %1 değerindedir. Kimyasal yapıya bağlı olarak ise genelde toplam %0,1-5 aralığında su absorplayabilir. Formülasyonda yapılan bazı değişiklikler (dolgu maddesinin türü ve miktarı, çapraz bağlanma derecesi, molekülde polar grupların varlığı vb.) su sorpsiyonunda fark yaratabilir (Licari, 2003). %50'lik FK kompozitlerinin su sorpsiyon değerlerini ticari reçineler için veilen değerle karşılaştırdığımızda, %5'den daha düşük oldukları için kabul edilebilir değerler oldukları görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Hazırlanan kompozitlerde dolgu malzemesi olarak ucuz ve kolay bulunabilen bir tarımsal atık olan fındık kabuğu (FK) kullanılmıştır.

Kompozit özelliklerini iyileştirmek için fındık kabuğu iki farklı kimyasal ile modifiye edilmiştir.

- Saf ve modifiye FK'ların kimyasal yapıları FTIR ile aydınlatılmıştır. Farklı asitlerle modifiye FK'nın FTIR spektrumlarında 1738 cm^{-1} ve 1737 cm^{-1} de görülen C=O grubuna ait bantlar, esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir.

Kompozitlerin karakterizasyonunda:

- SEM ve XRD kullanılmıştır. AA ve EDTA ile modifiye FK kompozitlerinin SEM görüntülerinden EDTA ile FK'nın modifikasyonu sonucu epoksi matriks ile arayüzey adezyonunun arttığı ve bunun sonucu FK'nın homojen dağılımı görülmektedir. AA ile modifikasyonda FK'nın epoksi içinde daha homojen dağılımına neden olmuştur. Kompozitlerde de matrise benzer kırınım (XRD) modelleri olması FK'nın epoksi sisteminde iyi dağılımını göstermiştir.
- Mekanik testler sonucunda kompozitlerin çekme uzaması, çekme dayanımı, e-modül ve sertlik değerleri tespit edilmiştir. Mekanik özelliklerde iyi sonuç AA ile modifikasyonda ile elde edilmiştir.
- Kompozit malzemelerin su sorpsiyonu özellikleri incelenmiştir. Fındık kabuğunun dolgu olarak kullanımı epoksinin su sorpsiyonunu artırmıştır. Kompozitlerin su sorpsiyon değerlerine göre sıralaması; EDTA FK > Saf FK > AA FK şeklinde olmuştur.
- TGA ile kompozitlerin termal dayanımları incelenmiş ve modifiye işlemlerinin termal dayanımı fazla etkilemediği tespit edilmiştir.
- Sonuç olarak; mekanik ve su sorpsiyonu özelliklerinde en iyi sonuçlar asetik anhidrit (AA) ile modifiye FK ile elde edilmiştir.

5.2. Öneriler

Doğal lifler, cam ve karbon gibi geleneksel güçlendirici fiberlere göre maliyet ve enerji avantajlarına sahiptir. Fındık kabuğunun epoksi reçinede dolgu malzemesi olarak kullanımı biyokompozitlerin geliştirilmesine yönelik bir çalışmadır. Bu tür doğal atıkların kompozit malzeme üretiminde kullanılması ekonomik yönden kompozitlerin maliyetini düşürmektedir. Ayrıca çevre dostu malzemeler olması sebebiyle doğada kendiliğinden parçalanabilecek ve çevre kirliliğini önleyecektir.

KAYNAKLAR

Akbaş, S., Tufan, M., Güleç, T. ve Temiz, A., 2013, Utilization of walnut shells as filler in polymer composites, *International Caucasian Forestry Symposium*, Artvin, Turkey, 947-953.

Albano, C., Ichazo, M., Boyer, I., Hernández, M., González, J., Karam, A. ve Covis, M., 2012, Study of the thermal stability of nitrile rubber-coconut flour compounds, *Polymer Degradation and Stability*, 97 (11), 2202-2211.

Alix, S., Philippe, E., Bessadok, A., Lebrun, L., Morvan, C. ve Marais, S., 2009, Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres, *Bioresource Technology*, 100 (20), 4742-4749.

Alvarez, V. A., Ruscekaite, R. A. ve Vazquez, A., 2003, Mechanical properties and water absorption behavior of composites made from a biodegradable matrix and alkaline-treated sisal fibers, *Journal of Composite Materials*, 37 (17), 1575-1588.

Balart, J. F., Fombuena, V., Fenollar, O., Boronat, T. ve Sánchez-Nacher, L., 2016, Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO), *Composites Part B: Engineering*, 86, 168-177.

Barczewski, M., Sałasińska, K. ve Szulc, J., 2019, Application of sunflower husk, hazelnut shell and walnut shell as waste agricultural fillers for epoxy-based composites: A study into mechanical behavior related to structural and rheological properties, *Polymer Testing*, 75, 1–11.

Bessadok, A., Marais, S., Gouanvé, F., Colasse, L., Zimmerlin, I., Roudesli, S. ve Métayer, M., 2007, Effect of chemical treatments of Alfa (Stipa tenacissima) fibres on water-sorption properties, *Composites Science and Technology*, 67 (3-4), 685-697.

Bessadok, A., Langevin, D., Gouanvé, F., Chappey, C., Roudesli, S. ve Marais, S., 2009, Study of water sorption on modified Agave fibres, *Carbohydrate Polymers*, 76 (1), 74-85.

Bledzki, A. ve Gassan, J., 1999, Composites reinforced with cellulose based fibres, *Progress in Polymer Science*, 24 (2), 221-274.

Brebu, M. ve Vasile, C., 2010, Thermal degradation of lignin—A review, *Cellulose Chemistry & Technology*, 44 (9), 353-363.

Bulut, M., 2014, Türkiyede kompozit malzeme üretimi ve kompozit malzeme sektörünün genel değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 77.

Cai, M., Takagi, H., Nakagaito, A. N., Katoh, M., Ueki, T., Waterhouse, G. I. ve Li, Y., 2015, Influence of alkali treatment on internal microstructure and tensile properties of abaca fibers, *Industrial Crops and Products*, 65, 27-35.

Cai, M., Takagi, H., Nakagaito, A. N., Li, Y. ve Waterhouse, G. I., 2016, Effect of alkali treatment on interfacial bonding in abaca fiber-reinforced composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 90, 589-597.

Carrillo, F., Colom, X., Sunol, J. ve Saurina, J., 2004, Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres, *European Polymer Journal*, 40 (9), 2229-2234.

Chandy, M., Sarma, U. S., Latha, M. S., Anilkumar, K. P. V. ve Shreekrishna Kumar, K., 2015, Characterisations of the electron beam impact on natural coir fibers, *International Journal of Advanced Research*, 3 (8), 140-145.

Choi, K.-H., Kim, A. R. ve Cho, B.-U., 2016, Effects of alkali swelling and beating treatments on properties of kraft pulp fibers, *Bioresources*, 11 (2), 3769-3782.

Christensen, P. S., 2014, Hydrothermal liquefaction of waste biomass: Optimizing reaction parametersoptimering af reaktionsparametre, *Institut for Kemi, Aarhus Universitet*.

Clark, J. H. ve Deswarte, F., 2015, Introduction to chemicals from biomass, *John Wiley & Sons*, Chapter 1, 1-20.

Demirbas, A., 2008, Oils from hazelnut shell and hazelnut kernel husk for biodiesel production, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30 (20), 1870-1875.

Demirel, A., 2007, Karbon elyaf takviyeli epoksi kompozit malzemelerin karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* Ankara, 135.

Dhakal, H., Bourmaud, A., Berzin, F., Almansour, F., Zhang, Z., Shah, D. U. ve Beaugrand, J., 2018, Mechanical properties of leaf sheath date palm fibre waste biomass reinforced polycaprolactone (PCL) biocomposites, *Industrial Crops and Products*, 126, 394-402.

Doğu, B., 2015, Behaviors of polylactide biocomposites reinforced with microcrystalline cellulose, Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 90.

Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P. ve Sain, M., 2012, Biocomposites reinforced with natural fibers: Report on natural fiber reinforced composites, 2000–2010, *Progress in Polymer Science*, 37 (11), 1552-1596.

Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P. ve Sain, M., 2014, Progress report on natural fiber reinforced composites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 299 (1), 9-26.

Fiore, V., Scalici, T., Nicoletti, F., Vitale, G., Prestipino, M. ve Valenza, A., 2016, A new eco-friendly chemical treatment of natural fibres: Effect of sodium bicarbonate on properties of sisal fibre and its epoxy composites, *Composites Part B: Engineering*, 85, 150-160.

Fowler, P. A., Hughes, J. M. ve Elias, R. M., 2006, Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86 (12), 1781-1789.

Gu, R., Kumarappa, S. ve Gaitonde, V., 2012, Mechanical and physical characterization of agricultural waste reinforced polymer composites, *Journal of Materials and Environmental Science*, 3 (5), 907-916.

Ghanbarzadeh, B. ve Almasi, H., 2013, Biodegradable polymers, in Chamy, R., Rosenkranz, F. (eds) *Biodegradation-life of Science*, InTech.

Gomes, A., Matsuo, T., Goda, K. ve Ohgi, J., 2007, Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38 (8), 1811-1820.

Gope, P. C., Singh, V. K. ve Rao, D. K., 2015, Mode I fracture toughness of bio-fiber and bio-shell particle reinforced epoxy bio-composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 34 (13), 1075-1089.

Gözaydın, G., 2016, Conversion of hazelnut shell into value-added chemicals by using sub-critical water as a reaction medium, Yüksek Lisans Tezi, *İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 85.

Gu, H., 2009, Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment, *Materials & Design*, 30 (9), 3931-3934.

Guney, M. S., 2013, Utilization of hazelnut husk as biomass, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 4, 72-77.

Hebda, T., Brzychczyk, B., Francik, S. ve Pedryc, N., 2018, Evaluation of suitability of hazelnut shell energy for production of biofuels, *17th International Scientific Conference Engineering for Rural Development*, Jelgava.

Hossain, M. K., Karim, M. R., Chowdhury, M. R., Imam, M. A., Hosur, M., Jeelani, S. ve Farag, R., 2014, Comparative mechanical and thermal study of chemically treated and untreated single sugarcane fiber bundle, *Industrial Crops and Products*, 58, 78-90.

Huda, M. S., Drzal, L. T., Mohanty, A. K. ve Misra, M., 2008, Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers, *Composites Science and Technology*, 68 (2), 424-432.

Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M. ve Desobry, S., 2010, Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9 (5), 552-571

Jilal, I., Barkany, S., Bahari, Z., Sundman, O., El Idrissi, A., Abou-Salama, M., Abderrahmane, R., Zannagui, C. ve Hassan, A., 2018, New quaternized cellulose based on hydroxyethyl cellulose (HEC) grafted EDTA: Synthesis, Characterization and Application for Pb (II) and Cu (II) removal, *Carbohydrate Polymers*, 180, 156-167.

Jacob John, M. ve Anandjiwala, R.D., 2008, Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites, *Polymer Composites*, 29 (2), 187-207.

Joseph, P. V., Joseph, K. ve Thomas, S., 1999, Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites, *Composites Science and Technology*, 59 (11), 1625-1640.

Kabir, M., Wang, H., Lau, K. ve Cardona, F., 2012, Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview, *Composites Part B: Engineering*, 43 (7), 2883-2892.

Kabir, M., Wang, H., Lau, K. ve Cardona, F., 2013, Tensile properties of chemically treated hemp fibres as reinforcement for composites, *Composites Part B: Engineering*, 53, 362-368.

Kaiser, M. R., Anuar, H. ve Razak, S. B. A., 2011, Ductile–brittle transition temperature of polylactic acid-based biocomposite, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 26 (2), 216-226.

Kalia, S., Kaith, B. ve Kaur, I., 2009, Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review, *Polymer Engineering & Science*, 49 (7), 1253-1272.

Kalia, S., Thakur, K., Celli, A., Kiechel, M. A. ve Schauer, C. L., 2013, Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (3), 97-112.

Karadurmuş, M., 2017, Epoksi reçine ile hazırlanan kompozit malzemelerin mekanik ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 73.

Karimi, K. ve Taherzadeh, M. J., 2016, A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity, *Bioresource Technology*, 200, 1008-1018.

Khan, G. M., 2013, Influence of chemical treatment on the properties of banana stem fiber and banana stem fiber/coir hybrid fiber reinforced maleic anhydride grafted polypropylene/low-density polyethylene composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 128(2), 1020-1029.

Kocaman, S. ve Ahmetli, G., 2016, A study of coating properties of biobased modified epoxy resin with different hardeners, *Progress in Organic Coatings*, 97, 53-64.

Kocaman, S., Karaman, M., Gursoy, M. ve Ahmetli, G., 2017, Chemical and plasma surface modification of lignocellulose coconut waste for the preparation of advanced biobased composite materials, *Carbohydrate Polymers*, 159, 48-57.

Kocaman, S., Ahmetli, G. ve Soğancıoğlu, M., 2018, Doğal atık malzemeler ve biyoçarları ile biyobozunur özellikte yeni epoksi-bazlı kompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, *Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture*, 33 (2), 261-272.

Kostic, M., Pejic, B. ve Skundric, P., 2008, Quality of chemically modified hemp fibers, *Bioresource Technology*, 99 (1), 94-99.

Kulkarni Vishakha, S., Butte Kishor, D. ve Rathod Sudha, S., 2012, Natural polymers–A comprehensive review, *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, 3 (4), 1597-1613.

Kurchania, A. K., 2012, Biomass Energy, in: Biomass Conversion (eds: Baskar, Ch., Baskar, Sh., Dhillon, R.S.), *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 91-122.

Le Duigou, A., Davies, P. ve Baley, C., 2011, Environmental impact analysis of the production of flax fibres to be used as composite material reinforcement, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 5 (1), 153-165.

Le Troëdec, M., Peyratout, C. S., Smith, A. ve Chotard, T., 2009, Influence of various chemical treatments on the interactions between hemp fibres and a lime matrix, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (10), 1861-1868.

Le Troëdec, M., Rachini, A., Peyratout, C., Rossignol, S., Max, E., Kaftan, O., Fery, A. ve Smith, A., 2011, Influence of chemical treatments on adhesion properties of hemp fibres, *Journal of Colloid and Interface Science*, 356, 303–310.

Li, X., Tabil, L. G. ve Panigrahi, S., 2007, Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A Review, *Journal of Polymers and the Environment*, 15 (1), 25-33.

Licari, J. J., 2003, Coating materials for electronic applications, USA, *Noyes Publications*.

Liu, M., Meyer, A. S., Fernando, D., Silva, D. A. S., Daniel, G. ve Thygesen, A., 2016, Effect of pectin and hemicellulose removal from hemp fibres on the mechanical properties of unidirectional hemp/epoxy composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 90, 724-735.

Manalo, A. C., Wani, E., Zukarnain, N. A., Karunasena, W. ve Lau, K. T., 2015, Effects of alkali treatment and elevated temperature on the mechanical properties of bamboo fibre–polyester composites, *Composites Part B: Engineering*, 80, 73-83.

McKendry, P., 2002, Energy production from biomass (Part 1): Overview of biomass, *Bioresource Technology*, 83 (1), 37-46.

Mohammed, A., 2014, Study the effect of adding powder walnut shells on the mechanical properties and the flame resistance for Low Density Polyethylene (LDPE), *International Journal of Science and Technology*, (3), No. 1, 18-22.

Mulinari, D., Baptista, C., Souza, J. ve Voorwald, H., 2011, Mechanical properties of coconut fibers reinforced polyester composites, *Procedia Engineering*, 10, 2074-2079.

Nam, T. H., Ogihara, S., Tung, N. H. ve Kobayashi, S., 2011, Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly(butylene succinate) biodegradable composites, *Composites Part B: Engineering*, 42 (6), 1648-1656.

Narendar, R. ve Dasan, P., 2014, Chemical treatments of coir pith: Morphology, chemical composition, thermal and water retention behavior, *Composites Part B: Engineering*, 56, 770-779.

Nuthong, W., Uawongsuwan, P., Pivsa-Art, W. ve Hamada, H., 2013, Impact property of flexible epoxy treated natural fiber reinforced PLA composites, *Energy Procedia*, (34), 839-847.

Obi Reddy, K., Uma Maheswari, C., Shukla, M., Song, J. I. ve Varada Rajulu, A., 2013, Tensile and structural characterization of alkali treated Borassus fruit fine fibers, *Composites Part B: Engineering*, 44 (1), 433-438.

Oksman, K., Skrifvars, M. ve Selin, J. F., 2003, Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites, *Composites Science and Technology*, 63 (9), 1317-1324.

Pirayesh, H., Khazaeian, A. ve Tabarsa, T., 2012, The potential for using walnut (Juglans regia L.) shell as a raw material for wood-based particleboard manufacturing, *Composites Part B: Engineering*, 43 (8), 3276-3280.

Qu, P., Gao, Y., Wu, G. F. ve Zhang, L. P., 2010, Nanocomposites of poly(lactic acid) reinforced with cellulose nanofibrils, *Bioresources*, 5(3), 1811-1823.

Ramamoorthy, S. K., Skrifvars, M. ve Persson, A., 2015, A review of natural fibers used in biocomposites: plant, animal and regenerated cellulose fibers, *Polymer Reviews*, 55 (1), 107-162.

Ramesh, M., Palanikumar, K. ve Reddy, K. H., 2017, Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 558-584.

Roy, A., Chakraborty, S., Kundu, S. P., Basak, R. K., Majumder, S. B. ve Adhikari, B., 2012, Improvement in mechanical properties of jute fibres through mild alkali

treatment as demonstrated by utilisation of the Weibull distribution model, *Bioresource Technology*, 107, 222-228.

Rowell, R.M., 1998, Property enhanced natural fiber composıte materials based on chemical modification, in: Science and Technology of Polymers and Advanced Materials, *Plenum Press*, New York.

Saha, P., Manna, S., Chowdhury, S. R., Sen, R., Roy, D. ve Adhikari, B., 2010, Enhancement of tensile strength of lignocellulosic jute fibers by alkali-steam treatment, *Bioresource Technology*, 101 (9), 3182-3187.

Singh, V. ve Bhaskar, J., 2013, Physical and mechanical properties of coconut shell particles reinforced-epoxy composite, *Journal of Materials and Environmental Science*, 4(2), 227-232.

Soles, C. L., Chang, F. T., Bolan, B. A., Hristov, H. A., Gidley, D. W. ve Yee, A. F., 1998, Contributions of the nanovoid structure to the moisture absorption properties of epoxy resins, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36 (17), 3035-3048.

Sonia, A. ve Priya Dasan, K., 2013, Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibers obtained from Hibiscus sabdariffa, *Carbohydrate Polymers*, 92 (1), 668-674.

Sriram, N. ve Shahidehpour, M., 2005, Renewable biomass energy, *Power Engineering Society General Meeting, 2005. IEEE*, 612-617.

Stevulova, N., Cigasova, J., Estokova, A., Terpakova, E., Geffert, A., Kacik, F., Singovszka, E. ve Holub, M., 2014, Properties characterization of chemically modified hemp hurds, *Materials*, 7 (12), 8131-8150.

Su, W. F., Chen, K. ve Tseng, S., 2000, Effects of chemical structure changes on thermal, mechanical, and crystalline properties of rigid rod epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 78 (2), 446-451.

Taj, S., Munawar, M. ve Ullah Khan, S., 2007, Natural fiber-reinforced polymer composites, *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences*, 44 (2), 129-144.

Tekin, K., Karagöz, S. ve Bektaş, S., 2014, A review of hydrothermal biomass processing, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673-687.

Terpakova, E., Kidalova, L., Eštoková, A., Čigášová, J. ve Števulová, N., 2012, Chemical modification of hemp shives and their characterization, *Procedia Engineering*, 42, 931-941.

Uitterhaegen, E., Parinet, J., Labonne, L., Mérian, T., Ballas, S., Véronèse, T., Merah, O., Talou, T., Stevens, C. V., Chabert, F. ve Evon, P., 2018, Performance, durability and recycling of thermoplastic biocomposites reinforced with coriander straw, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 113, 254-263.

Valdés García, A., Ramos Santonja, M., Sanahuja, A. B. ve Selva, M. d. C. G., 2014, Characterization and degradation characteristics of poly(ε-caprolactone)-based composites reinforced with almond skin residues, *Polymer Degradation and Stability*, 108, 269-279.

Van de Velde, K. ve Kiekens, P., 1999, Wettability of natural fibres used as reinforcement for composites, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 272 (1), 87-93.

Vroman, I. ve Tighzert, L., 2009, Biodegradable polymers, *Materials*, 2 (2), 307-344.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. ve Zheng, C., 2007, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86 (12-13), 1781-1788.

Yao, F., Wu, Q., Lei, Y., Guo, W. ve Xu, Y., 2008, Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (1), 90-98.

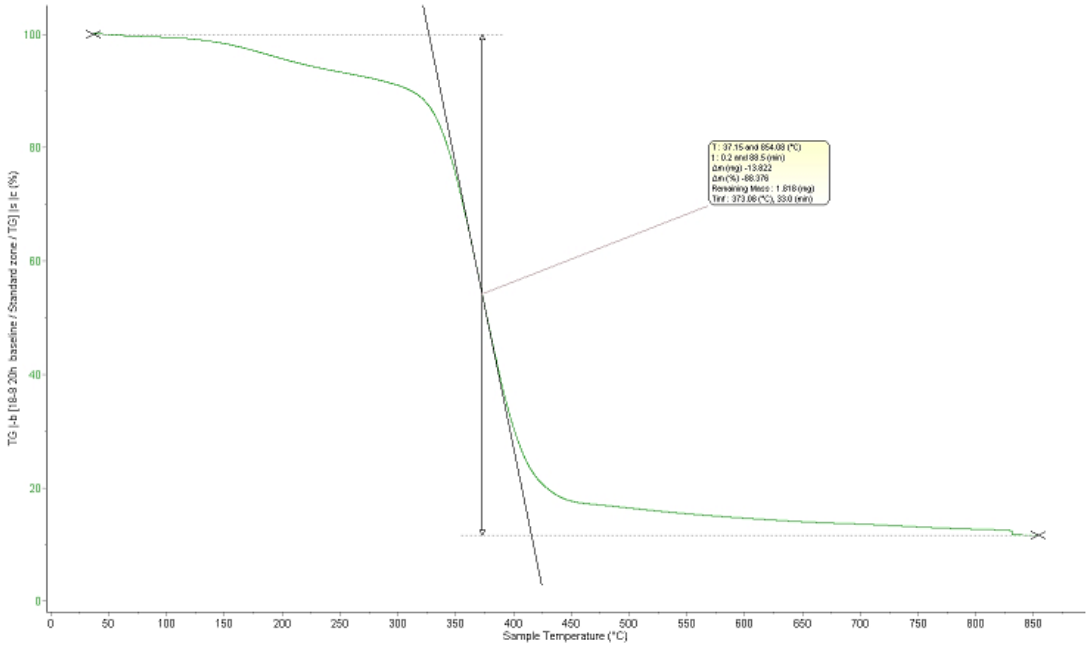
Zahedi, M., Pirayesh, H., Khanjanzadeh, H. ve Tabar, M. M., 2013, Organo-modified montmorillonite reinforced walnut shell/polypropylene composites, *Materials & Design*, 51, 803-809.

Zahedi, M., Khanjanzadeh, H., Pirayesh, H. ve Saadatnia, M. A., 2015, Utilization of natural montmorillonite modified with dimethyl, dehydrogenated tallow quaternary ammonium salt as reinforcement in almond shell flour–polypropylene bio-nanocomposites, *Composites Part B: Engineering*, 71, 143-151.

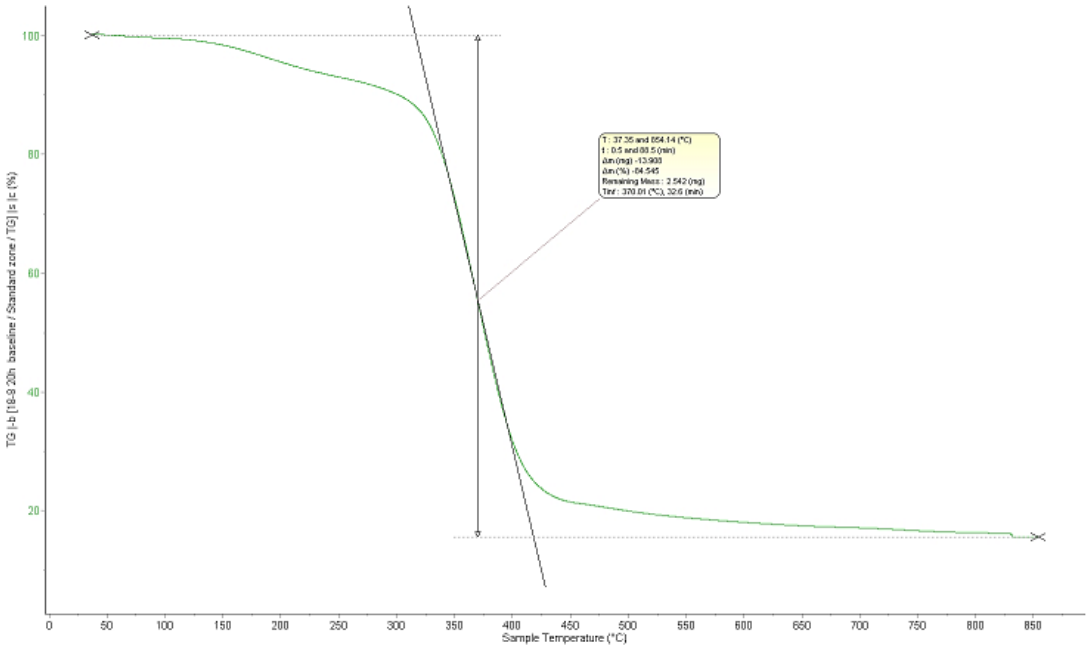
Zhang, L. ve Hu, Y., 2014, Novel lignocellulosic hybrid particleboard composites made from rice straws and coir fibers, *Materials & Design*, 55, 19-26.

EKLER

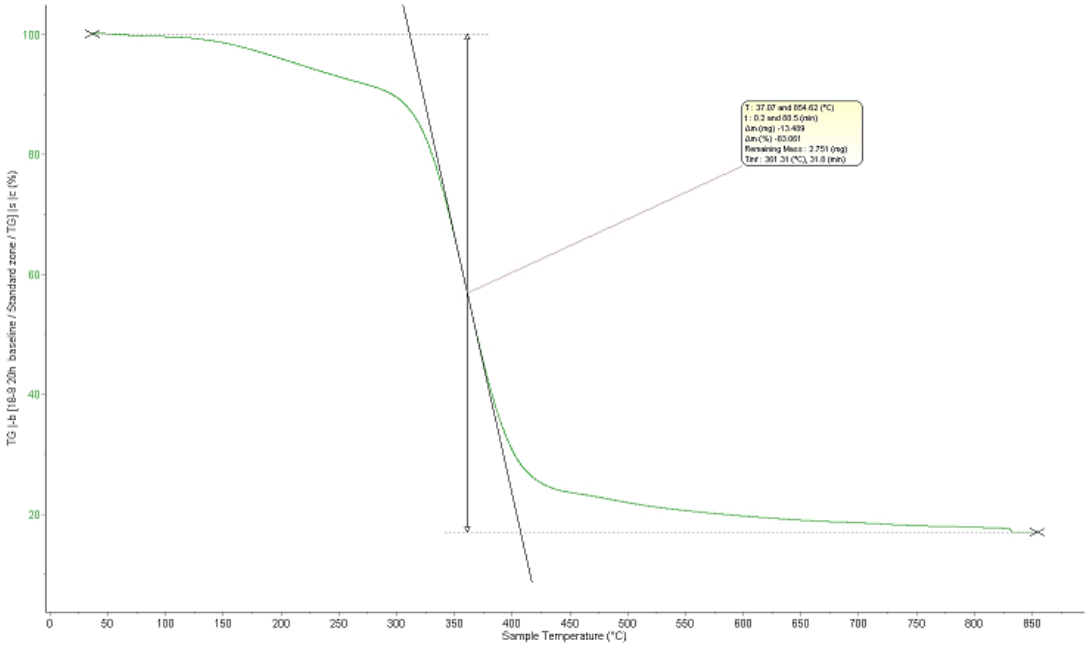
EK-1. %10 saf FK kompozitinin TGA eğrisi



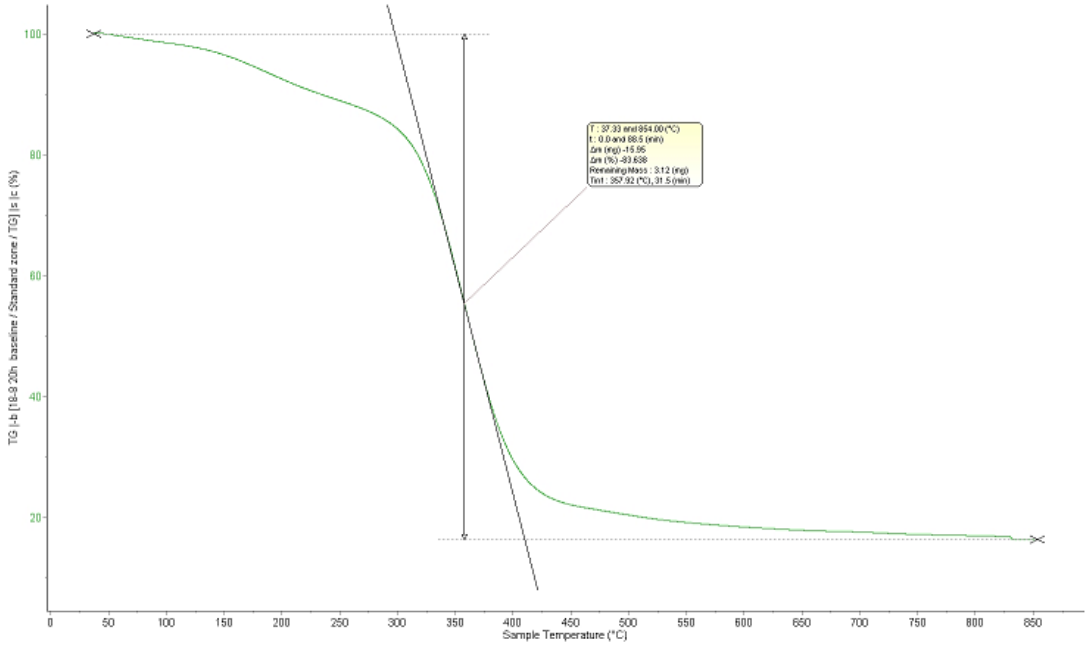
EK-2. %20 saf FK kompozitinin TGA eğrisi



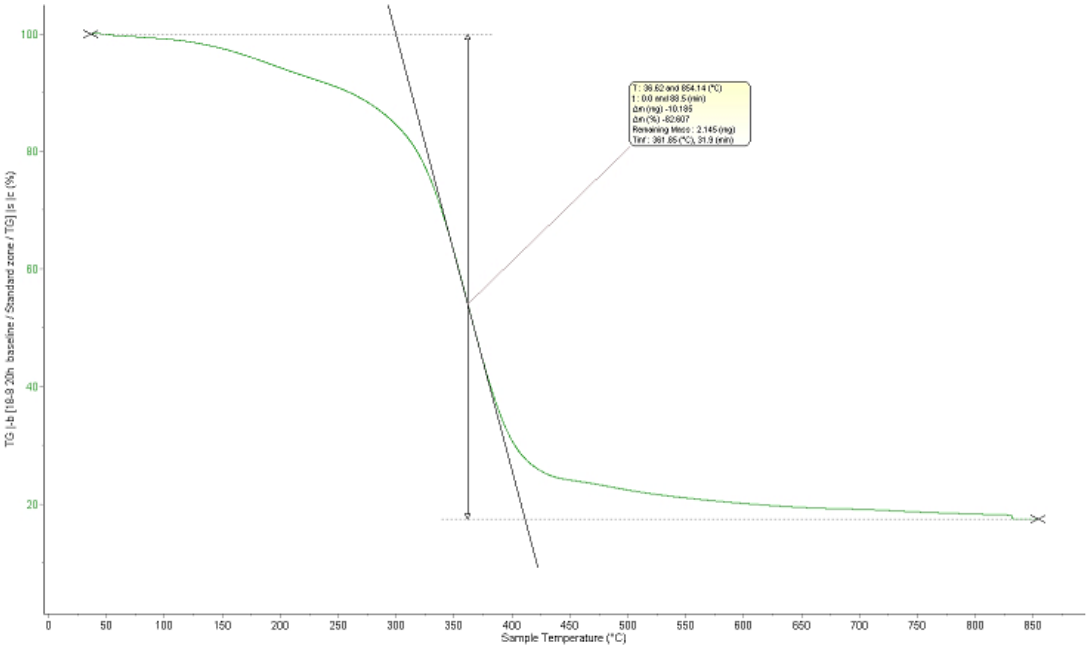
EK-3. %30 saf FK kompozitinin TGA eğrisi



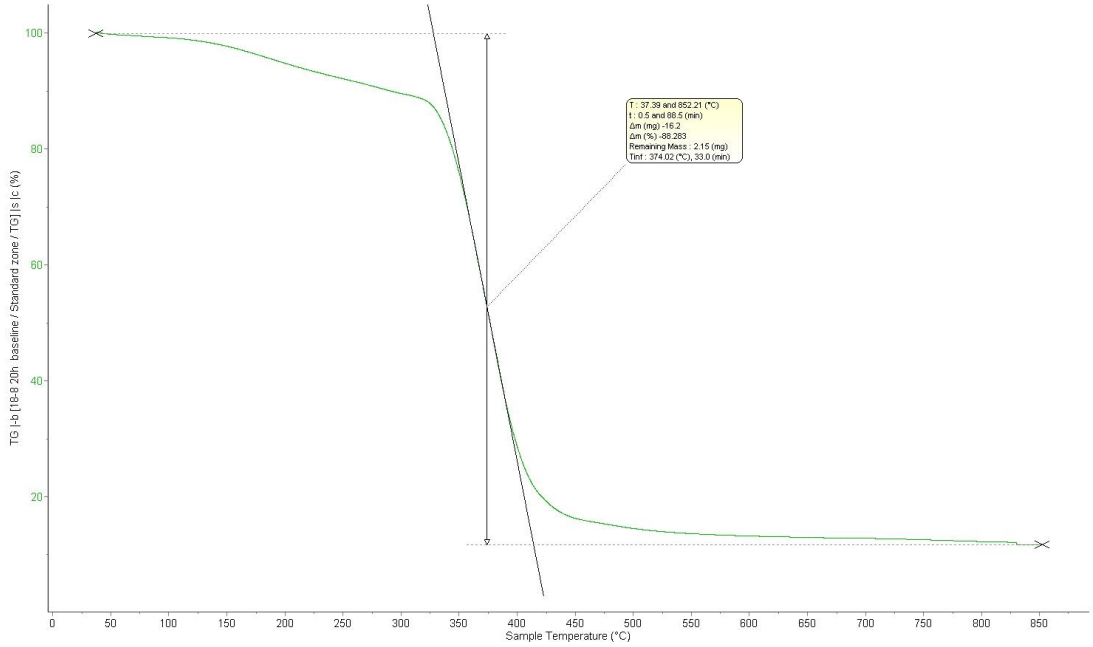
EK-4. %40 saf FK kompozitinin TGA eğrisi



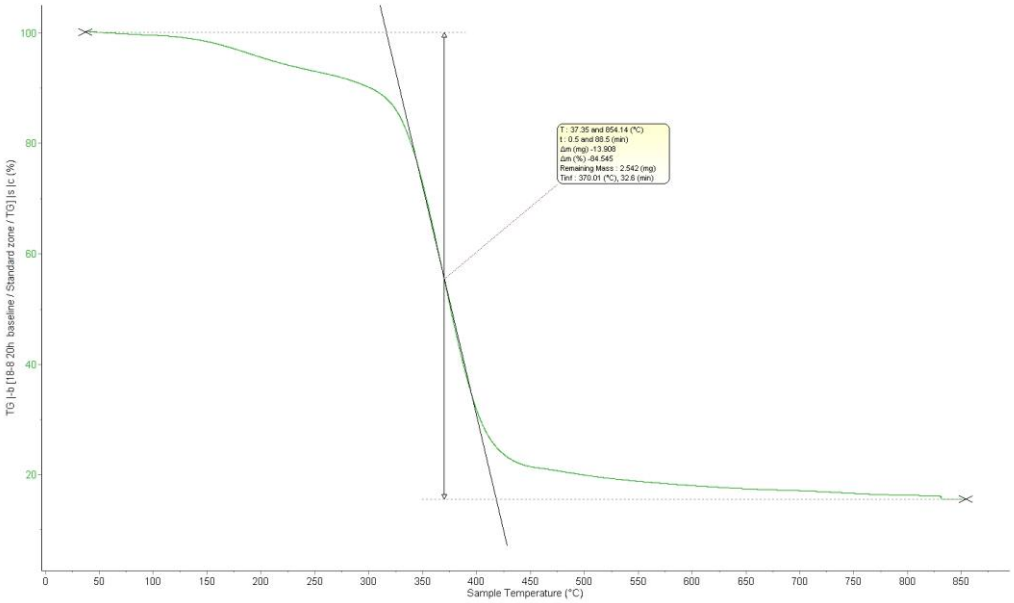
EK-5. %50 saf FK kompozitinin TGA eğrisi



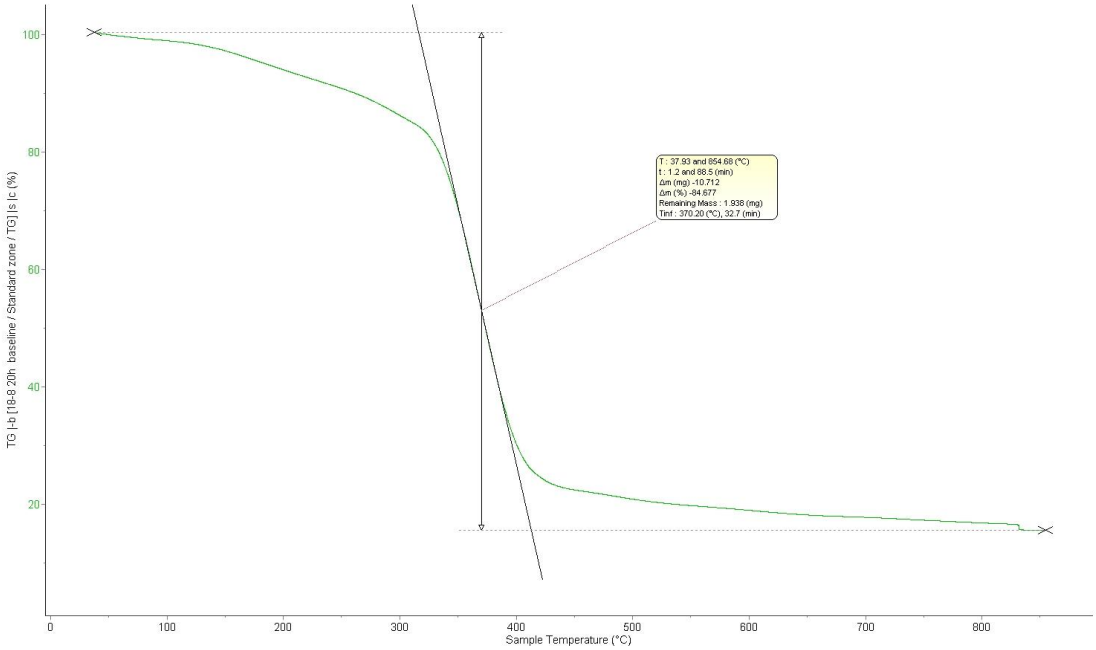
EK-6. %10 EDTA FK kompozitinin TGA eğrisi



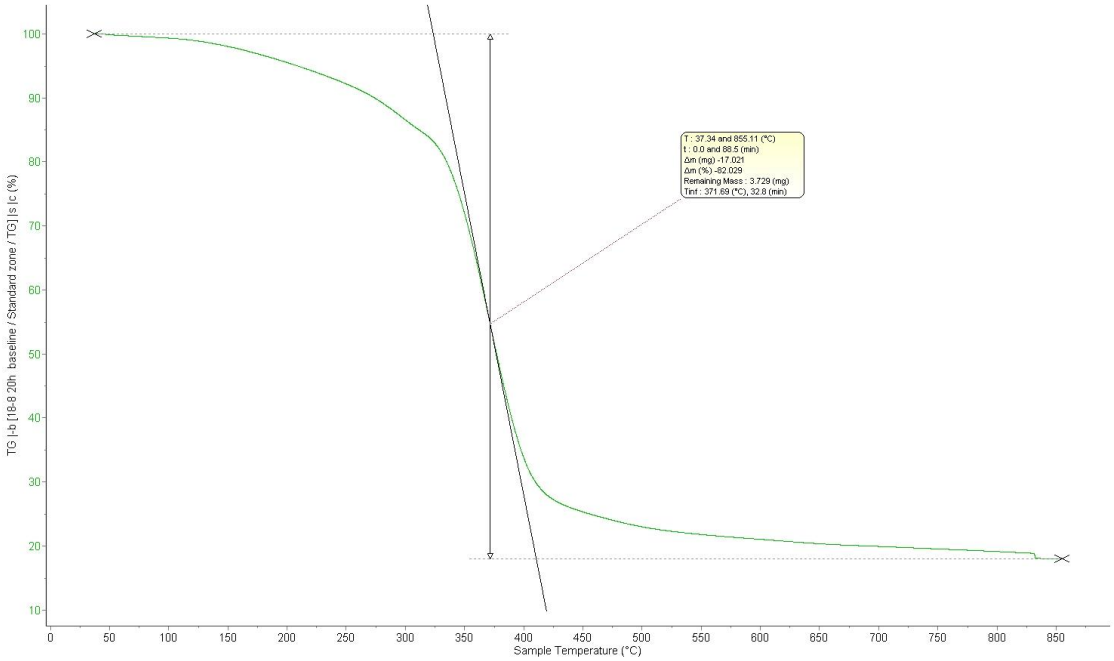
EK-7. %20 EDTA FK kompozitinin TGA eğrisi



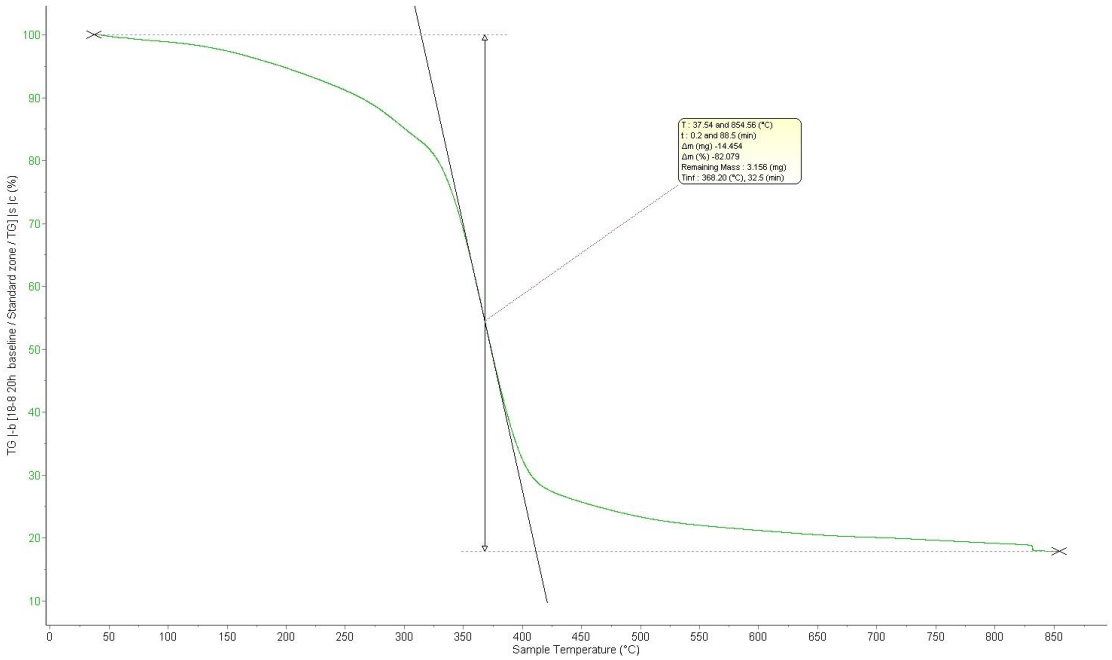
EK-8. %30 EDTA FK kompozitinin TGA eğrisi



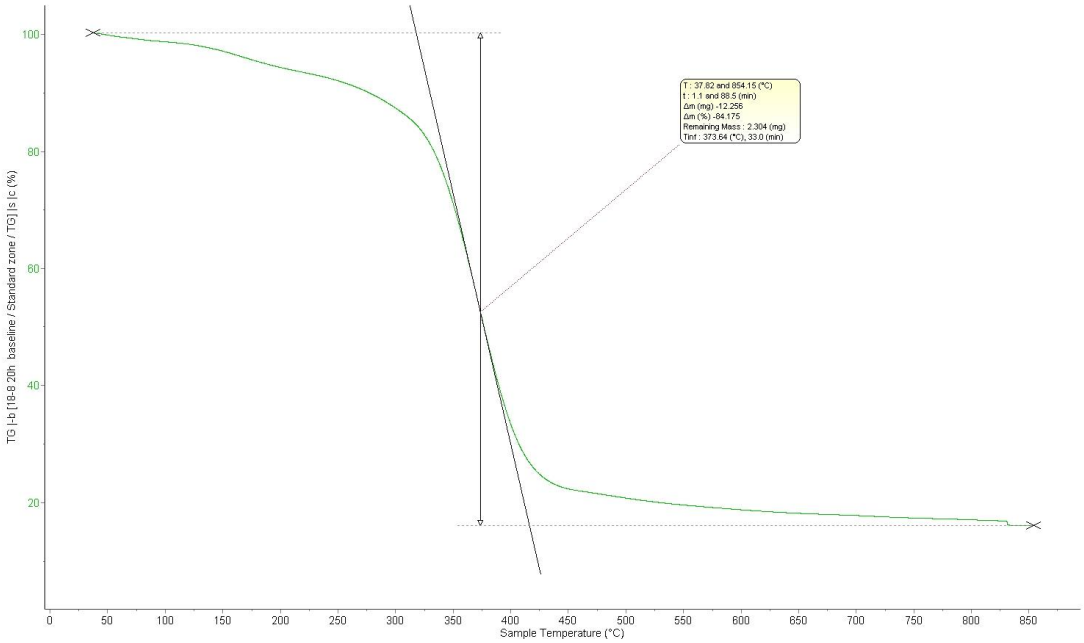
EK-9. %40 EDTA FK kompozitinin TGA eğrisi



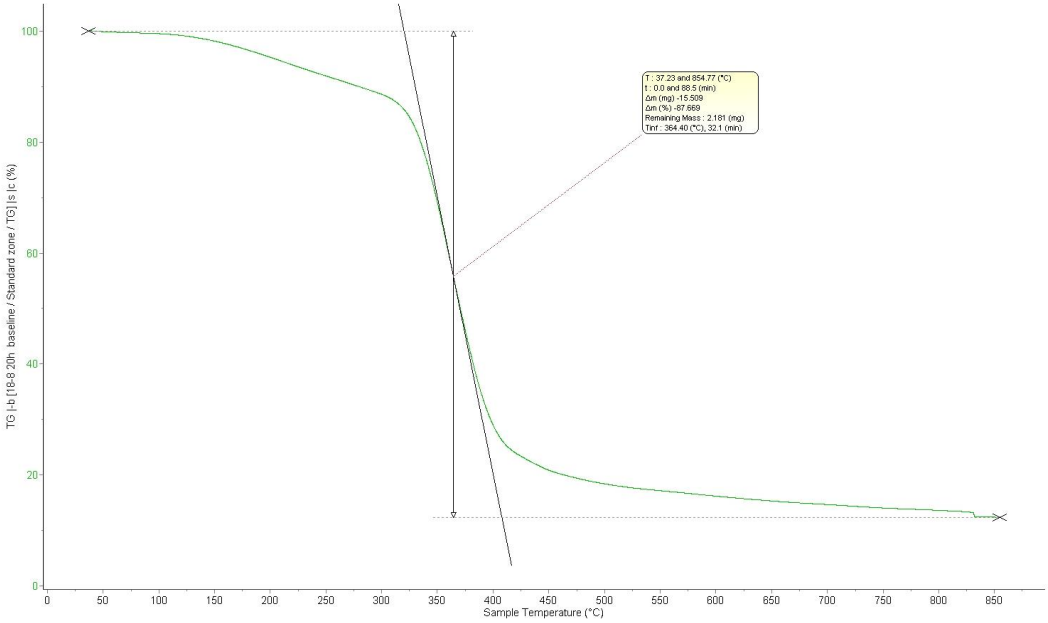
EK-10. %50 EDTA FK kompozitinin TGA eğrisi



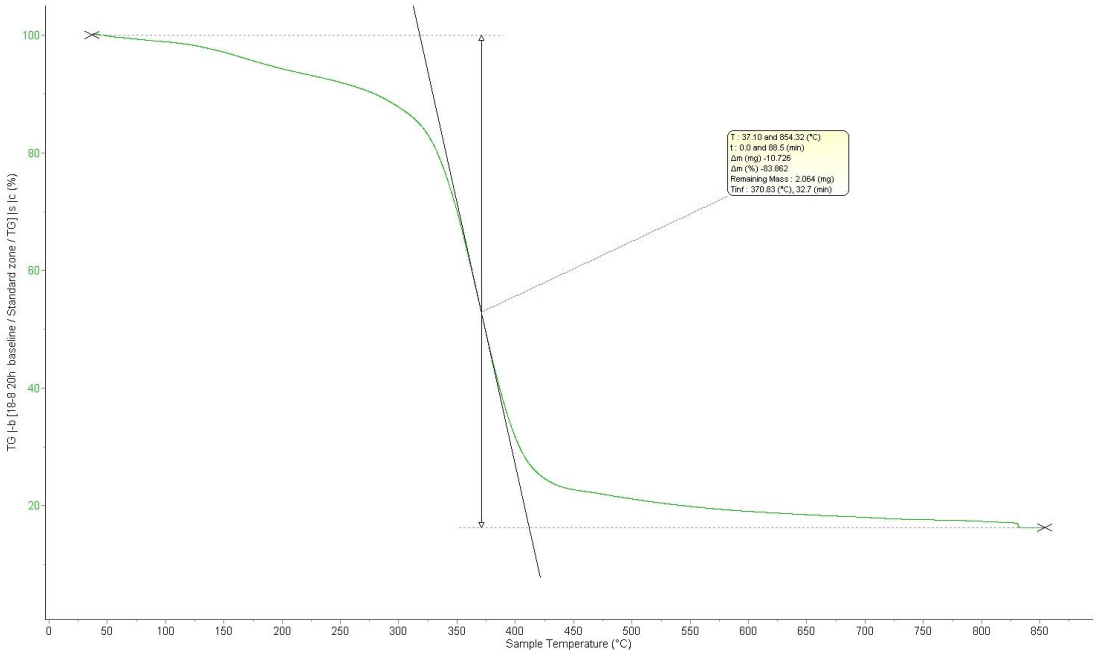
EK-11. %10 AA FK kompozitinin TGA eğrisi



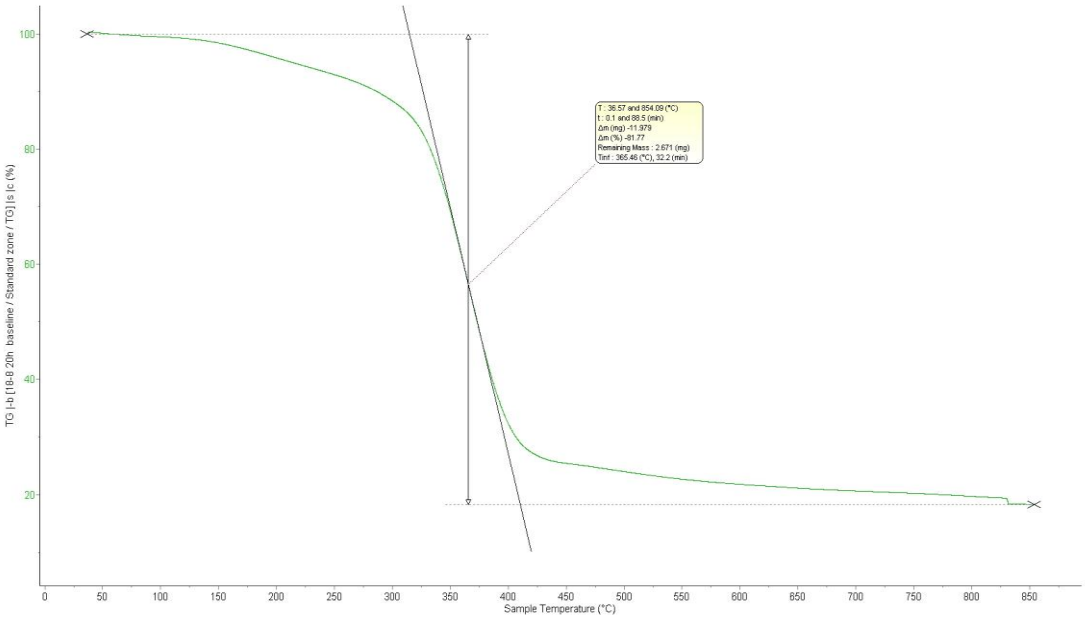
EK-12. %20 AA FK kompozitinin TGA eğrisi



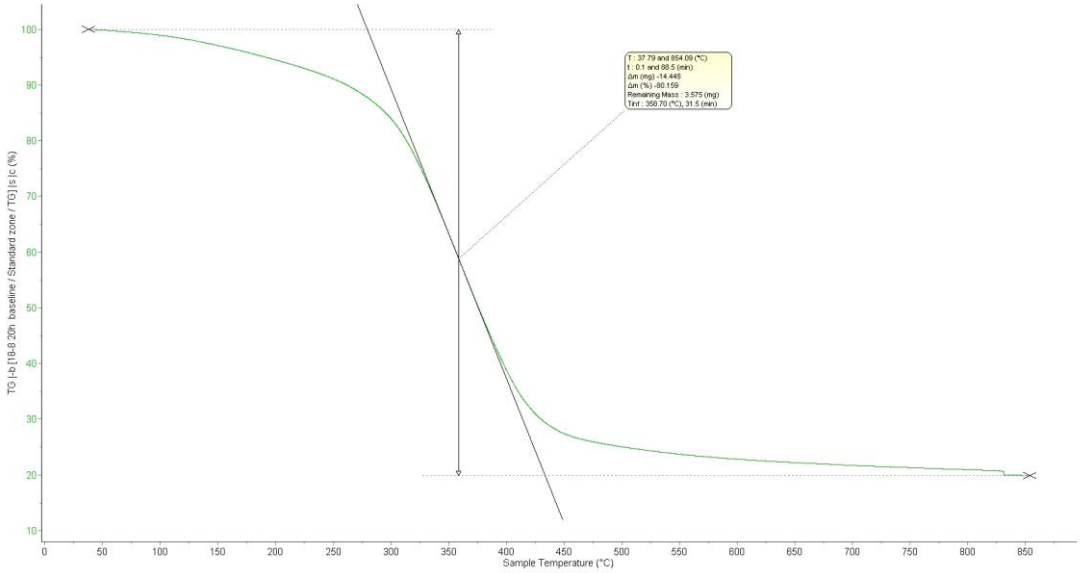
EK-13. %30 AA FK kompozitinin TGA eğrisi



EK-14. %40 AA FK kompozitinin TGA eğrisi



EK-15. %50 AA FK kompozitinin TGA eğrisi



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Büşra DÖNMEZ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : ANKARA / 21.10.1993
Telefon : 0554 856 12 79
Faks : -
e-mail : busradonmez93@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Dede Korkut Anadolu Lisesi**	**2011**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi**	**2016**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi**	**2019**
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2017 - 2018	İlko İlaç Fabrikası	Kalite Kontrol Uzm.Yrd.

UZMANLIK ALANI: Kompozit Malzemeler

YABANCI DİLLER: İngilizce

YAYINLAR

- **B. Donmez**, S. Kocaman, G. Ahmetli, 2017, "Effect of chemical modificatıon of lignocellulose hazelnut shell waste on the properties of composite materials", Oral Presentation, *International Conference on Technology, Engineering and Science, (IconTes),* Antalya, Turkey.