T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBOKSİLİK ASİTLERLE MODİFİYE EDİLMİŞ CEVİZ KABUĞU ATIĞI ESASLI EPOKSİ KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ruya Isam Bakr ALBAKER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

KARBOKSİLİK ASİTLERLE MODİFİYE EDİLMİŞ CEVİZ KABUĞU ATIĞI ESASLI EPOKSİ KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ruya Isam Bakr ALBAKER

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI
II. Danışman: Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

2019, 62 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI
Dr. Öğr. Üyesi Ülkü SOYDAL
Doç. Dr. Özlem ŞAHİN

Bu çalışmada, biyolojik tabanlı epoksi kompozit materyallerin elde edilmesi için farklı kimyasallarla modifiye edilmiş ceviz kabuğu (CK) dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Matris olarak bisfenol-A tipi epoksi reçine seçilmiştir. Alkali modifiyeden sonra CK, üç farklı karboksilik asit, formik asit (FA), oksalik asit (OA) ve sitrik asit (SA) kullanılarak modifiye edilmiştir. Kompozitler, CK ile kalıplama tekniği kullanılarak çeşitli dolgu ağırlık oranları (%10-20-30-40-50) kullanılarak hazırlanmıştır. Kompozitlerin morfolojisi, X-Işını Kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir. Asit türü ve CK ekleme yüzdesinin kompozitlerin mekanik, termal ve su sorpsiyon özelliklerine etkileri araştırılmıştır. En yüksek çekme dayanımı değerleri SA ile modifiye edilmiş CK kompozitleri ile elde edilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin çekme dayanımına göre sıralaması: SA ile modifiye CK komp.> OA ile modifiye CK komp. > FA ile modifiye CK komp. > saf CK komp. şeklinde olmuştur. Tüm kompozitler için en uygun CK ekleme oranı %20 olarak kabul edilmiştir. Tüm kompozitlerin e-modül sonuçları saf epoksiye göre yüksek olmuştur. Sertlik testinden elde edilen sonuç, kompozitler arasında daha düşük farklılıklar olduğunu göstermiştir. Kompozitlerdeki CK miktarı arttıkça su sorpsiyon yüzdesi artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyo-kompozit, epoksi reçine, ceviz kabuğu, karboksilik asitler, modifikasyon

ABSTRACT

MS THESIS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF EPOXY COMPOSITES BASED ON WALNUT SHELL WASTE MODIFIED WITH CARBOXYLIC ACIDS

Ruya Isam Bakr ALBAKER

The Graduate School of Natural and Applied Science of Selçuk University the Degree of Master of Science in Chemistry Engineering

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI
2nd Advisor: Prof. Dr. Gulnare AHMETLI

2019, 62 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI
Asst. Prof. Dr. Ulku SOYDAL
Assoc. Prof. Dr. Ozlem SAHIN

In this study, walnut shells (WS) that were modified with different chemicals were employed as the filling material to obtain biological-based epoxy composite materials. Bisphenol-A type epoxy resin was selected as the matrix. Walnut shells were modified with three different carboxylic acids, formic acid (FA), oxalic acid (OA) and citric acid (SA) after the alkaline modification. Composites were prepared using a variety of filler weight ratios (10-20-30-40-50%). The morphology of the composites is characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The effects of acid type and WS addition percent on the mechanical, thermal and water sorption properties of composites were investigated. The highest tensile strength values were obtained with the composites contain SA-modified WS. The order of prepared composites according to tensile strength was Comp. with WS modified with SA > Comp. with WS modified with OA > Comp. with WS modified with FA > Comp. with WS (unmodified). The optimum WS addition ratio was accepted as 20% for all composites. The e-modulus results of all composites were higher than that of pure epoxy. The results of the hardness tests showed that the differences of the values obtained with the composites were low. As the WS amount increased in the composites, the percentage of water sorption increased.

Keywords: Bio-composite, epoxy resin, walnut shell, carboxylic acids, modification

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, tez sürem boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışmanlarım Sayın Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI'ya ve Sayın Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın büyük kısmında bana yol gösteren ve yardımcı olan değerli hocam Dr. Süheyla KOCAMAN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bana destek olan ve bilgilerini benden esirgemeyen değerli hocam Hani ZEİDAN'a teşekkür ederim.

Tez yazım aşamasında bana yardımcı olan değerli arkadaşlarım Hüseyin ORHAN, Nurdan FIRAT ve Sinem ALTINIŞIK'a teşekkür ederim.

Zor anlarımda benimle olan ve beni yalnız bırakmayan bu dünyadan kız kardeşim Zainab JALIL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca sevgilerini ve desteklerini eksik etmeyen babam Isam BAKR, annem Dhekra MOHAMMED, ablalarım Lubna ISAM ve Maroa ISAM ve abim Hisham ISAM'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ruya Isam Bakr ALBAKER
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**

ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Kompozit Malzemeler 2
1.1.1. Matris türlerine göre kompozitler 3
1.1.2. Takviye şekillerine göre kompozit sınıflandırma 3
1.1.3. Doğal takviye ve dolgular 5
1.1.3.1. Ceviz kabuğu 5
1.1.3.2. Hindistan cevizi kabuğu 6
1.1.3.3. Fındık kabuğu 7
1.1.4. Kompozit malzemelerin avantajları ve dezavantajları 8
1.2. Epoksi Reçine 8

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **11**

2.1. Ceviz Kabukları ile Kompozit Sentezi Üzerine Çalışmalar 11
2.2. Doğal Lifler/Atıklar ile Kompozit Sentezi Üzerine Çalışmalar 15

3. MATERYAL VE YÖNTEM **18**

3.1. Kompozit Hazırlama 18
3.1.1. Ceviz kabuğu 18
3.1.2. Kimyasallar 18
3.2. Cihazlar 19
3.3. Ceviz Kabuğunun Kimyasal Modifikasyonu 20
3.3.1. Alkali işlem 20
3.3.2. Formik asit ile modifikasyon 20
3.3.3. Oksalik asit ile modifikasyon 20
3.3.4. Sitrik asit ile modifikasyon 21
3.4. Kompozit Hazırlama Yöntemi 21
3.5. Ceviz Kabuğunun Yapısal Bileşen Tayini 23
3.5.1. Ekstraktif malzeme hazırlama 23
3.5.2. Hemiselüloz tayini 24
3.5.3. Lignin tayini 24
3.5.4. Kül tayini 24

3.5.5. Selüloz tayini 25
3.6. Karakterizasyon Analizleri 25
3.6.1. SEM analizi 25
3.6.2. FTIR analizi 25
3.6.3. Termogravimetrik analiz (TGA) 25
3.6.4. X-Işını Kırınım analizi (XRD) 26
3.7. Mekanik Testler 26
3.7.1. Çekme testi 26
3.7.2. Sertlik testi 27
3.8. Su Sorpsiyon Testi 28

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 29

4.1. Ceviz Kabuğu Numunelerinin Karakterizasyonu 30
4.1.1. Cevizi kabuğu numunelerinin FTIR analizi 30
4.1.2. Hemiselüloz, selüloz ve lignin tayin sonuçları 34
4.2. Kompozitlerin Karakterizasyonu 35
4.2.1. SEM analiz sonuçları 35
4.2.2. Kompozitlerin XRD analiz sonuçları 36
4.2.3. Kompozitlerin mekanik özellikleri 39
4.2.4. Kompozitlerin termal özellikleri 44
4.2.5. Kompozitlerin su sorpsiyonu özellikleri 50

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 54

5.1. Sonuçlar 54
5.2. Öneriler 55

KAYNAKLAR 56

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırması 3
Şekil 1.2. Doğal takviye türleri 5
Şekil 1.3. Ceviz kabuğu 6
Şekil 1.4. a) Hindistan cevizinin yapısı b) Öğütülmüş hindistan cevizi kabuğu ve lifi 7
Şekil 1.5. Fındık meyvesi ve fındık kabuğu 7
Şekil 1.6. Epoksi reçine çeşitleri 9
Şekil 3.1. NaOH ile modifiye edilen ceviz kabuğu 20
Şekil 3.2. Karboksilik asitlerle modifikasyon 21
Şekil 3.3. Öğütülmüş ceviz kabuğu 21
Şekil 3.4. Ultrasonik banyo 22
Şekil 3.5. Kompozit numunelerin: a) Kalıplardaki; b) Kalıplardan çıkarıldıktan sonraki görüntüleri 22
Şekil 3.6. Ekstraktif malzeme hazırlama, hemiselüloz tayini ve lignin tayini 23
Şekil 3.7. Kompozit malzemelerin boyutu 26
Şekil 3.8. Çekme testi cihazı 27
Şekil 3.9. Sertlik testi cihazı 27
Şekil 4.1. a) Muamele edilmemiş ve b) Alkali işlenmiş lignoselülozik yapı 29
Şekil 4.2. Saf ve modifiye edilmiş ceviz kabuklarının çakıştırmalı FTIR spektrumları 31
Şekil 4.3. Saf ceviz kabuklarının FTIR spektrumu 31
Şekil 4.4. Formik asit ile modifiye edilmiş ceviz kabuklarının FTIR spektrumu 32
Şekil 4.5. Oksalik asit ile modifiye edilmiş ceviz kabuklarının FTIR spektrumu 32
Şekil 4.6. Sitrik asit ile modifiye edilmiş ceviz kabuklarının FTIR spektrumu 33
Şekil 4.7. Lignoselülozik madde içeriklerinin kimyasal yapıları: a) Selüloz; b) Hemiselüloz; c) Lignin 34
Şekil 4.8. Saf CK kompozitlerinin SEM görüntüleri 35
Şekil 4.9. Formik, oksalik ve sitrik asit ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinin SEM görüntüleri 36
Şekil 4.10. Saf ER'nin XRD eğrisi 37
Şekil 4.11. Saf CK kompozitlerinin XRD eğrileri 37
Şekil 4.12. Formik asit ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinin XRD eğrileri 38
Şekil 4.13. Oksalik asit ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinin XRD eğrileri 38
Şekil 4.14. Sitrik asit ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinin XRD eğirleri 39
Şekil 4.15. Saf ER ve kompozitlerin çekme uzaması grafiği 41
Şekil 4.16. Saf ER ve kompozitlerin çekme dayanımı grafiği 41
Şekil 4.17. Saf ER ve kompozitlerin e-modül grafiği 42
Şekil 4.18. Saf ER ve kompozitlerin sertlik grafiği 43
Şekil 4.19. Saf NPEK reçinesinin TGA eğrisi 44
Şekil 4.20. %10 saf CK kompozitinin TGA eğrisi 45
Şekil 4.21. %30 saf CK kompozitinin TGA eğrisi 45
Şekil 4.22. %50 saf CK kompozitinin TGA eğrisi 45
Şekil 4.23. %10 FA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi 46
Şekil 4.24. %30 FA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi 46
Şekil 4.25. %50 FA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi 46
Şekil 4.26. %10 OA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi 47
Şekil 4.27. %30 OA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi 47
Şekil 4.28. %50 OA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi 47
Şekil 4.29. %10 SA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi 48
Şekil 4.30. %30 SA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi 48

Şekil 4.31. %50 SA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi..... 48
Şekil 4.32. Saf epoksi reçinenin % su sorpsiyon eğrisi 51
Şekil 4.33. Saf CK kompozitlerinin % su sorpsiyon eğrileri..... 51
Şekil 4.34. FA ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinin % su sorpsiyon eğrileri..... 51
Şekil 4.35. OA ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinin % su sorpsiyon eğrileri 52
Şekil 4.36. SA ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinin % su sorpsiyon eğrileri..... 52

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1. Ceviz kabuğu parçalarının fiziksel özellikleri 6
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri 18
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları 19
Çizelge 3.3. Kullanılan bileşiklerin oranları 23
Çizelge 4.1. Selüloz, hemiselüloz ve lignin tayin sonuçları 34
Çizelge 4.2. Saf ER ve CK kompozitlerinin çekme testi sonuçları 40
Çizelge 4.3. CK kompozitlerinin bozunma sıcaklıkları ve kalıntı kütleleri 49

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

cm	Santimetre
dk	Dakika
E	Elastisite modül
g	Gram
mol	Madde miktarı birimi
m	Metre
mL	Mililitre
W_T	Kompozitlerin suya bırakılmadan önceki ağırlığı
W_O	Kompozitlerin suya çıkarıldıktan sonraki ağırlığı
°C	Santigrat derece

Kısaltmalar

ASTM	Uluslararası amerikan test ve materyalleri topluluğ
BBS	Birinci bozunma sıcaklığı
CK	Ceviz kabuğu
ER	Epoxy reçine
FA	Formik asit
FTIR	İnfrared spektrometre
İBS	İkinci bozunma sıcaklığı
NAOH	Sodyum hidroksit
OA	Oksalik asit
SA	Sitrik asit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
T_5, T_{10}, T_{50}	%5, %10 ve %50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-Işınım difraksiyonu

1. GİRİŞ

Son yıllarda çevre dostu kompozitlere diğer bir deyişle yeşil kompozitlere ilgi artmıştır. Özellikle bu malzemelerin hazırlanması sırasında atık kaynakların kullanımı pek çok çevre probleminin önüne geçilmesine yardımcı olmuştur. Bu sebeple literatürde ve endüstride farklı alan ve uygulamalarda kullanılmak üzere biyolojik tabanlı malzemelerin sentezlenmesi ve elde edilmesi üzerine yürütülen çalışmalarda artış görülmektedir (Pazarlioglu, 2012).

Petrol kaynaklarının sürdürülemez olması ve petrol tabanlı ürünlerin sebep olduğu önemli çevre problemleri üretimlerde çevre dostu malzemelerin daha yaygın kullanımını gerektirmiştir. Bu malzemelerden biri olan atık doğal lifler, çevre dostu ve sürdürülebilir olmaları nedeniyle polimerik kompozitlerin hazırlanmasında kullanılma potansiyeline sahiptirler. Sentetik liflere kıyasla daha iyi özelliklere sahip olan doğal lifler pek çok araştırmacının dikkatini çekmiş ve avantajlı çevre dostu malzemelerden biri olarak kabul edilmiştir (Abd Ali ve ark., 2015). Sisal, muz, jüt, kenaf ve hindistan cevizi lifi gibi doğal lifler pek çok uygulamada güçlendirilmiş kompozitlerde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Saf matrislerde liflerin kullanımı, hem fiber hem de matrisin özelliklerini içeren üstün mekanik özelliklere sahip yeni malzemelerin elde edilmesini sağlamıştır (Abbood, 2017). "Doğal lif" kelimesi aslında çok çeşitli bitkisel, hayvansal ve inorganik lifleri kapsamaktadır. Bununla birlikte kompozit üretimlerinde zaman zaman ahşap liflerin ve zirai tabanlı bast, tohum, yaprak ve kök liflerinin kullanımı da görülür. Doğal elyaflara olan ilgiye ve ekolojik ihtiyaçlara karşın sentetik elyaflar ile hazırlanan polimerik kompozitlerin temel uygulamalarla kullanımı düşük mukavemetleri sebebiyle sınırlıdır (Albu-khaleefah, 2017). Doğal liflerin en önemli avantajları düşük maliyetleri ve yoğunlukları, kabul edilebilir özgül mukavemetleri, iyi ısı yalıtımı özellikleri, yenilenebilir olmaları ve çevreyi etkilemeden geri dönüştürülebilmeleridir (Pazarlioglu, 2012). Fakat doğal lifli materyallerin selüloz, hemiselüloz, lignin ve mumsu maddelerden oluşması nedeniyle neme duyarlılıkları vardır. Bunun sonucu olarak fiber ve polimer arasındaki bağları zayıflatırlar (Ray ve Bousmina, 2005). Bununla birlikte, özellikle son yıllarda, doğal dolgu malzemelerinin katma değeri yüksek ürünlerin üretimi ve sentezinde kullanılabileceği çevre dostu çözümler bulmak için gerçekleştirilen araştırma çalışmalarında önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Doğal dolgu maddeleri, polimerik kompozitlerin güçlendirilmesinde

yapay dolgu maddelerinin yerine kullanılmaya başlanmış, avantajlı sonuçlar elde edilmiştir (Albu-khaleefah, 2017).

Doğal liflerin su-sever (hidrofilik) yapısı bu atıkların kullanımında yapısal sorunlara sebep olmaktadır. Bu problemleri ortadan kaldırmak amacıyla fiber ve polimer matrisi arasındaki düşük ara yüzey özelliklerini artırmak ve yüzeyin birbirine yapışmasını sağlamak için doğal liflerin kimyasal modifikasyonu üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Li ve ark., 2007). Yapılan bu çalışmalar sonucunda liflerin hidrofilik davranışını azaltan, mekanik dayanımını artıran, kimyasal modifikasyon ile bağları zayıflatan hidroksil gruplarının azaldığı ve güçlendirilmiş polimerik malzemelerin elde edilebildiği görülmüştür (Abd Ali ve ark., 2015).

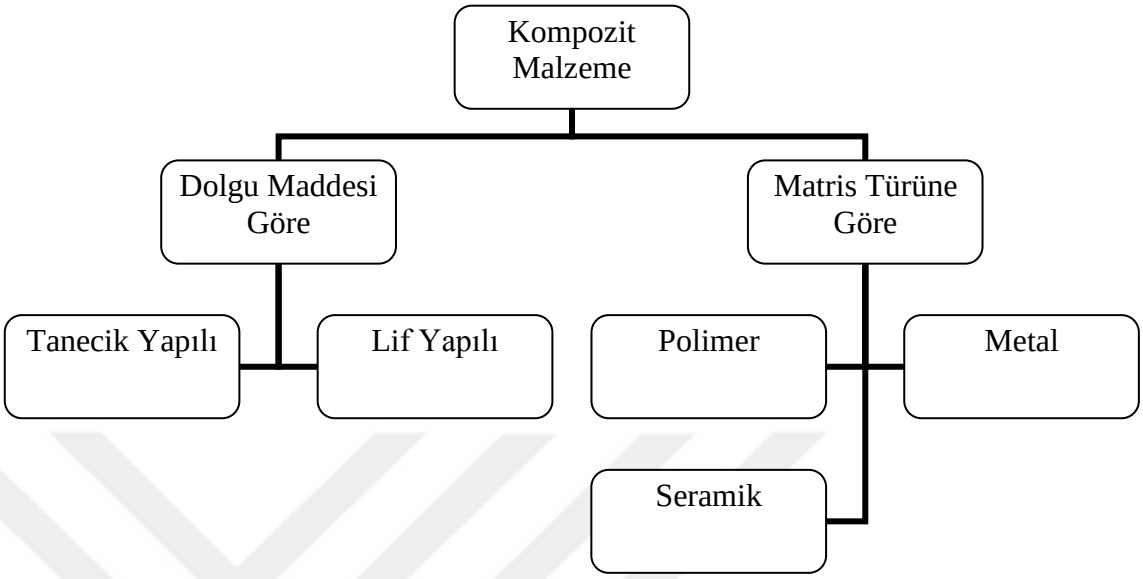
Bu çalışmada epoksi ve doğal bir atığın birlikte kullanımı sonucu çevre dostu ve biyolojik tabanlı yeni bir kompozit hazırlanmıştır. Çalışmada ceviz kabuğu (CK) farklı karboksilik asitler ile modifiye edilerek dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Ceviz kabuğunun doğal hali ve modifiye edilmiş numunelerinin kimyasal yapılarının aydınlatılmasında FTIR analizi uygulanmıştır. Daha sonra hem bu tip dolgu maddeleri ile oluşturulan kompozitler hem de saf epoksi için SEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Epoksi kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinden çekme direnci ve kopma anında elastisite modülü çekme-basma test cihazında belirlenirken sertlik testleri Shore Durometre cihazında belirlenmiştir. Numunelerin yüksek sıcaklığa dayanımlarının tayininde TGA analizinden yararlanılmıştır. Su sorpsiyon testi de kompozitlerin su tutma özelliği hakkında bilgi vermiştir.

1.1. Kompozit Malzemeler

Birden fazla malzemenin bir araya getirilmesi ile oluşturulan maddelere kompozit malzemeler denir. Tek başlarına iken kısıtlı özelliklere sahip malzemelerin birleştirilmesi suretiyle kompozit malzemeler meydana getirilir ve bu sayede daha fazla özelliğe sahip yeni malzemeler elde edilmiş olunur. Genel olarak kompozit malzemeler bir matris ve takviye malzemesinden oluşur (Şekil 1.1). Güçlendirici malzeme genellikle mukavemet, sertlik, yorulma, sürünme ve diğer malzeme özelliklerini artırmak için matrise ilave edilir.

1.1.1. Matris türlerine göre kompozitler

Kompozitler matris türlerine göre üç ana gruba ayrılırlar (Şekil 1.1):



Şekil 1.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırması (Güzel, 2016)

- **Polimerik matrisli kompozitler:** Bu kompozitlerin matris yapısı polimerik tabanlı reçinelerden oluşur. Takviye malzemesi olarak genellikle cam, karbon, aramid, bor vb. malzemeler kullanılır. Epoksi reçineli kompozitler, sentezlerinde yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaması sebebiyle endüstride en çok tercih edilen malzemelerdendir.
- **Metalik matrisli kompozitler**: Bu malzemelerde alüminyum, magnezyum, titanyum, bakır vb. alaşımlar genellikle matris olarak kullanılır. Karbon, bor, seramik oksitler, karbürler, fiber, parçacık veya lif şeklinde takviye malzemesi olarak kullanılır.
- **Seramik matrisli kompozitler:** Bu kompozitler yüksek oksidasyon dirençleri ile dikkat çekmişlerdir. Genellikle motor parçalarında ve havacılık sektörü gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmaktadırlar (Keleş, 2008).

1.1.2. Takviye şekillerine göre kompozit sınıflandırma

Takviye şekillerine göre kompozitler, parçacık takviyeli ve fiber takviyeli olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bunlar hem mekanik özellikleri hem de imalat teknikleri açısından farklılık göstermektedirler.

Parçacık takviyeli kompozit

Bir matris içinde parçacıklar halinde bulunan başka bir malzemenin (parçacık boyutu l μm'den büyük) dağıtılması ile elde edilir. En çok kullanılan parçacıklar ise Al_2O_3 ve SiC'den oluşan seramiklerdir. Parçacık takviyeler matrisin modülünü artırmak ve matrisin sünekliğini azaltmak için kullanılırlar. İmalat yöntemleri daha kolay ve ucuzdur. Polimer matrisli kompozitler metallerden veya seramiklerden daha az yoğun, atmosferik ve diğer korozyon şekillerine dayanabilir ve elektrik akımının iletilmesine karşı üstün direnç sergilerler (Khantwal ve ark., 2016).

Fiber takviyeli kompozit

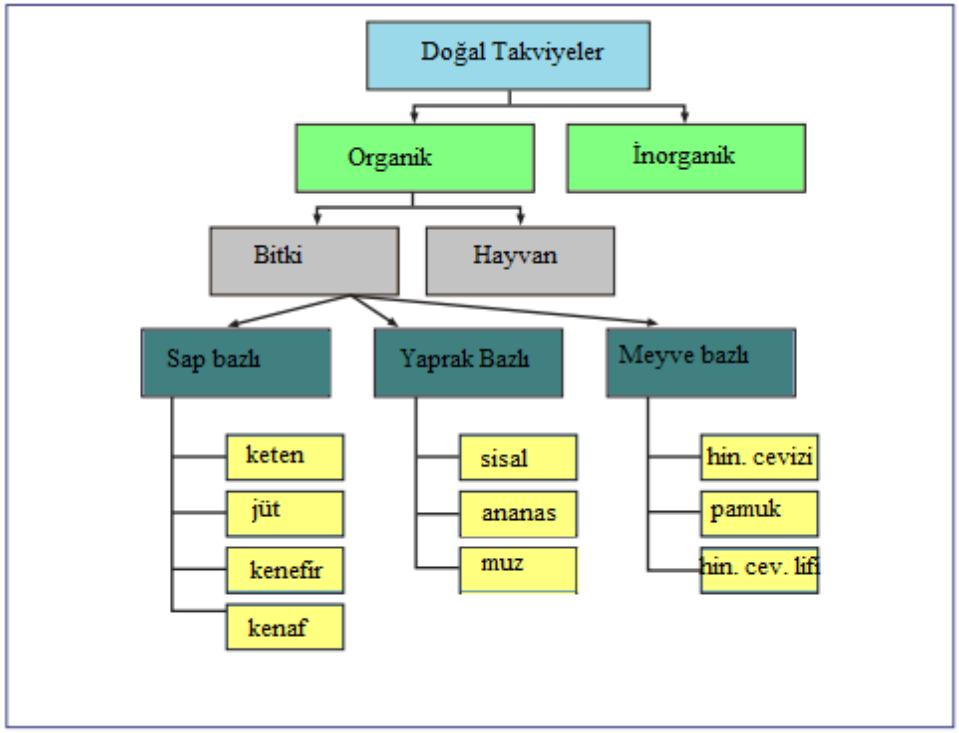
Genel olarak fiber takviyeli kompozitler, lifler ve bir matristen oluşurlar. Yaygın fiber takviye maddeleri arasında asbest, karbon/grafit elyaf, berilyum, berilyum karbür, berilyum oksit, molibden, alüminyum oksit, cam elyafı, polyamid, doğal elyaf vb. sayılabilir. Bu malzemeler matrisin sünekliğini azaltır. Fiber takviyeli kompozitlerde matris malzemesi olarak genellikle epoksi, polyester, poliüretan, polietereterketon ve fenolik malzemeler kullanılır.

Lifler kolaylıkla sürekli veya kesilmiş parçalar haline getirilebilirler. Bu yapılar kumaş dokunur gibi birbiri üzerine sarılabilir, keçe veya kâğıt gibi düz yüzeylere dönüştürülebilir. Bu özellikleri sayesinde kompozit malzemelere destek olarak kullanılabilir. Lifler doğal ve sentetik (insan yapısı) olarak ikiye ayrılırlar (Khantwal ve ark., 2016).

Kompozitler başta yapı, elektronik ve biyomedikal alanlarında olmak üzere pek çok endüstriyel uygulamada kullanılabilirler. Yüksek elastisite modülü, çekme mukavemeti, yüksek sıcaklık kararlılığı, yorulma, aşınma direnci, elektriksel iletkenlik ve düşük termal genleşme nedeniyle uygulamalar için uygundurlar. Havacılık ve otomotiv endüstrilerindeki araştırmacılar halen düşük yoğunluklu, yüksek sertlik ve mukavemete sahip yeni kompozit malzemeler elde edebilmek amacıyla çalışmalara devam etmektedirler (Keleş, 2008).

1.1.3. Doğal takviye ve dolgular

Kompozitlerde kullanılan doğal takviyelerin sınuflandırılması Şekil 1.2'de gösterilmiştir. Biyopolimer ve biyokompozitler petrol türevi polimerik malzemelerin sebep olduğu çevre kirliliğinin azaltılmasına bir çözüm olarak gösterilmektedir. Hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu, ceviz kabuğu gibi birçok atık bitki kabukları biyobozunma özellikleri, düşük maliyet, düşük yoğunluk, iyi dayanıklılık ve elastisite modülüne sahip olmaları nedeniyle geleneksel cam elyafından daha çok tercih edilen bitki türevli doğal dolgu malzemelerindendir (Geethamma ve ark., 2005; Kocaman, 2017; Ulusoy, 2019).



Şekil 1.2. Doğal takviye türleri (Kotek, 2006)

1.1.3.1. Ceviz kabuğu

Ceviz sert kabuklu bir meyvedir (Şekil 1.3). Farklı kabuk kalınlığında 18 farklı ceviz türü bulunmaktadır ve doymamış yağ asitlerini içerdiği için değerli bir besin kaynağı olarak kabul edilmektedir (Balcıoğlu, 2012). Ülkemiz yıllık yaklaşık 178.142 ton ile birlikte Çin, ABD ve İran'dan sonra ceviz üretiminde dünyada 4. sırada yer almaktadır (Pazarlioglu, 2012).

Ceviz kabuğu (CK) toplam meyve ağırlığının %67'sini oluşturmaktadır. Cevizin meyve olarak tüketilmesine ek olarak pek çok diğer kullanım alanının da olması sebebiyle her yıl dünyada yaklaşık 1,5 milyon ton CK çıkmaktadır. Ceviz kabuğu lignoselülozik bir malzemedir. Ayrıca aşındırıcı özellikte olup yumuşak metallerin, çeşitli taşların, ahşap ve plastik malzemelerin temizlenmesi ve parlatılmasında kullanılır. Bunlara ek olarak yanma ve gübreleme gibi uygulamalarda da kullanılmıştır (Akbaş ve ark., 2013).



Şekil 1.3. Ceviz kabuğu

Güçlendirici dolgu maddesi olarak CK hem termoplastik kompozitler için hem de güverte döşeme veya kaplama gibi yüksek boyutsal kararlılık gerektiren dış mekan uygulamaları için önemli avantajlara sahiptir (Çizelge 1.1). Odun ile karşılaştırıldığında ceviz kabuğunun hücre duvarlarında higroskopik malzemelerin (selüloz ve hemiselüloz) daha düşük ve hidrofobik madde miktarının (lignin) daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir (Ayrilmis ve ark., 2013).

Çizelge 1.1. Ceviz kabuğu parçalarının fiziksel özellikleri (Balcıoğlu, 2012)

Sertlik	Yaklaşık 2.5-3.5 mohs
Tane yapısı	Köşeli
Ateşleme sıcaklığı	Yaklaşık 170 °C
Özgül ağırlık	1,0-1.2 g/cm^3
Tane iriliğine göre dökme ağırlığı	Yaklaşık 0.7 g/cm^3

1.1.3.2. Hindistan cevizi kabuğu

Hindistan cevizi lifi ve kabuğu, yüksek lignin ve selüloz içeriğine sahiptir, bunun sonucu olarak esnek, güçlü ve oldukça dayanıklıdır. Hindistan cevizi lifi tekstil

endüstrisinde kullanılabilen tek meyve lifidir. Ayrıca suya karşı direnci de oldukça fazladır (Reddy, 2013).



Şekil 1.4. a) Hindistan cevizinin yapısı b) Öğütülmüş hindistan cevizi kabuğu ve lifi (Kocaman, 2017)

1.1.3.3. Fındık kabuğu

Ülkemizde çok uzun yıllardır yetiştirilen ve önemli tarım ürünlerinden biri olan fındığın çok büyük bir kısmı, ekolojik uygunluklar açısından Karadeniz Bölgesi'nde yetiştirilmektedir (Demir ve Beyhan, 2000). Karadeniz Bölgesi'nde Ordu, Giresun, Trabzon, Sakarya ve Samsun başta olmak üzere birçok ilde fındık yetiştiriciliği ekonomik anlamda çok önemli bir konumdadır. Bunun sonucu olarak çok büyük miktarda fındık kabuğu ortaya çıkmaktadır. Fındık kabuğu lignoselülozik bileşenlerden oluşan bitki atığıdır (Şekil 1.5). Lignoselülozik doğal kaynaklar kolay elde edilebilmeleri, ucuz olmaları, sera gazının artışına herhangi bir katkıda bulunmayışı, yenilenebilir ve sürdürülebilir olmalarından dolayı son yıllarda kompozit yapımında dolgu malzemesi olarak tercih edilmektedir.



Şekil 1.5. Fındık meyvesi ve fındık kabuğu (Ulusoy, 2019)

1.1.4. Kompozit malzemelerin avantajları ve dezavantajları

Kompozit malzemelerin avantajları aşağıda verilmiştir:

- Çekme mukavemetinin fazla olması
- Saf malzemelere kıyasla daha fazla bükülebilir olması
- Düşük yoğunluğa sahip olması
- Çeşitli atıkların kullanılabilmesi nedeniyle daha ucuz olması
- Mükemmel korozyon direnci olması
- Pek çok kimyasal maddeye karşı dayanıklı olması
- Yüksek yorulma direncine sahip olması
- Isı transfer katsayısı az olan bileşiklerin eklenmesiyle yüksek sıcaklık altında kullanılabilir olması
- Karmaşık yapıların kolayca sentezlenebilir olması.

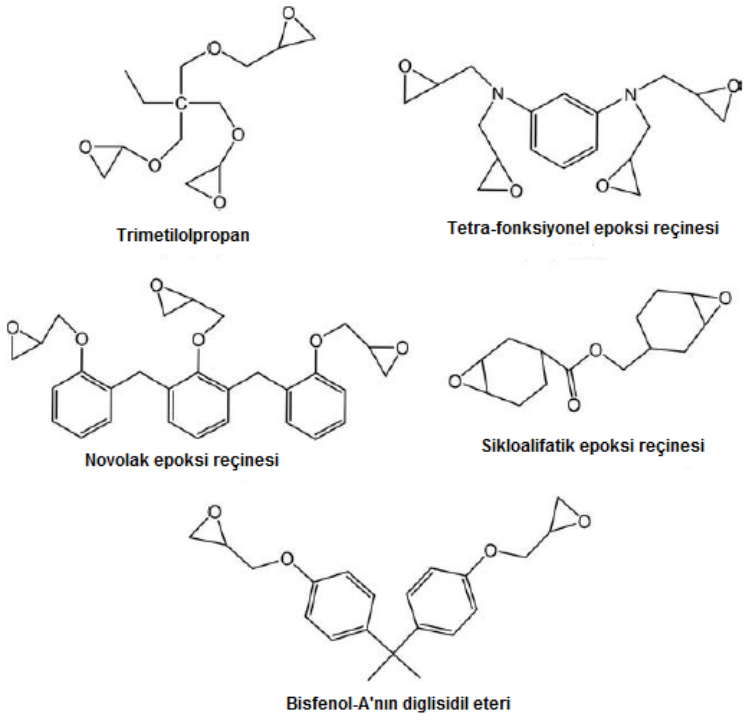
Kompozit malzemelerin dezavantajları aşağıda sıralanmıştır:

- Yaygın olarak kullanılan matris sistemlerinin yüksek maliyeti
- Aynı bileşikte farklı gerilme, basınç ve eğilme değerlerinin görülebilmesi
- Sentez sırasında oluşan hava kabarcıklarının malzemenin özelliklerini olumsuz yönde etkilemesi
- Malzemenin kalitesinin üretim yönteminin kalitesine bağlı olarak değişme ihtimali (Güzel, 2016)

1.2. Epoksi Reçine

Epoksi reçine ilk defa 1909 yılında Prileschajew tarafından sentezlenmiştir. Epoksi reçinelerin çeşitli tipleri vardır (Şekil 1.6). Bisfenol-A tipi epoksi reçine, bazik bir katalizör varlığında epiklorohidrin ile bisfenol-A'nın tepkimesi ile hazırlanan bir epoksi reçine türüdür. Özellikleri monomer sayısına bağlıdır. Düşük molekül ağırlıklı yüksek viskoziteye sahip olanlar sıvı halde bulunurken, yüksek molekül ağırlığına sahip olanlar ise katı halde bulunurlar (Jin ve ark., 2011). Sikloalifatik epoksi reçine, perasetik asidin siklohekzenilmetil ve siklohekzen karboksilat tepkimesi ile hazırlanır. Tamamen doymuş moleküler yapıya sahip alifatik omurgaya sahiptir. Bu tip yapılar mükemmel

UV ve termal kararlılığa, elektriksel özelliklere ve hava şartlarına dayanıklılığa sahiptirler (Yoo ve ark., 2010). Trimetilolpropan ve epiklorohidrin arasındaki tepkimeden trifonksiyonel epoksi reçine üretilir ki bu epoksi reçine düşük sıcaklıkta bile sertleştirilebilir. Kristalleşmemiş, düşük viskoziteli bir plastik malzemedir (Kwak ve ark., 2000). Tetra-fonksiyonel epoksi reçine ise diaminobenzen ile epiklorohidrin arasındaki tepkimeden elde edilebilir. Bu tip epoksi reçinelerde çapraz bağlanma yoğunluğu çok yüksektir. Bu sebeple yüksek termal direncin gerekli olduğu uygulamalarda kullanılabilirler (Park ve ark., 2004). Novolak epoksi reçinesi, aromatik novolac reçinesinin epiklorohidrin reaksiyonu ile üretilir. Yüksek çapraz bağlama yoğunluklarına sahiptirler ve mükemmel termal ve çözücülere karşı direnç özellikleri gösterirler (Lee ve ark., 1996). Bu reçineler uygun ajanların kullanıldığı kürleşme reaksiyonlarıyla çok geniş aralıkta uygulama alanı bulan termoset reçinelerdir.



Şekil 1.6. Epoksi reçine çeşitleri (Anwar ve ark., 2015)

Kürleştirici maddelerin çeşitli türleri vardır. Özellikleri, kürleştirici yapısında bulunan fonksiyonel gruba bağlıdır (Bascom ve ark., 1975). Epoksi karışımının uygulamalardaki ihtiyaçlara yeterince karşılık verebilmesi için doğru kürleştirici seçimi önemlidir. Epoksi kürleştiricilerin yaygın örnekleri arasında alifatik, sikloalifatik veya aromatik yapılı aminler, anhidritler ve poliamitler yer almaktadırlar. Bununla birlikte,

sadece bir epoksi reçineye kürleştirici eklemek bazen epoksi karışımının yeterince hızlı bir şekilde kürleşmesine neden olmayabilir. Bu durumda farklı bir kürleştirici ve katalizör gerekebilir (Freeman, 2017). Kürleştirilmiş epoksi reçinelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) kürleştirici kürleşme mekanizmasına, kürleştiricideki fonksiyonel grupların türüne, reçine ve sertleştiricilerdeki fonksiyonel grupların sayısına, çapraz bağlanma yoğunluğuna, reçine ve sertleştiricilerin molar oranına ve kürleşme koşullarına bağlıdır. Temel kürleştirici ajanlardan biri de amin tipi kürleştiricilerdir. Bunlar alifatik, sikloalifatik ve aromatik aminler olmak üzere çeşitli sınıflara ayrılırlar. Diğer bir tür olan alkali tipi sertleştirme ajanı ise imidazoldür. Epoksi ve diğer kürleştirici maddelerin reaksiyonunda hızlandırıcı olarak da kullanılabilir (Ferdosian ve ark., 2013). Anhidrit tipi kürleştiriciler reçineye mükemmel kimyasal, fiziksel ve elektriksel özellikler kazandırır ve kürleştirme sırasında amin genellikle bir katalizör olarak kullanılır (Hsu ve ark., 2012). Epoksi reçinedeki epoksinin üç boyutlu yüksek çapraz bağlı ağlar oluşturmak için kürleştirici ajanlarla kimyasal reaksiyonu çeşitli şartlarda, örneğin; oda sıcaklığında, ışın veya ısı ile gerçekleştirilebilir (Fan ve ark., 2013). Alifatik poliaminler, düşük molekül ağırlıklı poliamit, alisiklik poliaminler ve işlevselleştirilmiş aromatik aminler gibi sertleştirme ajanları kullanılarak da epoksi reçinenin kürleştirilmesi oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir (Ahmad ve ark., 2010). Oda sıcaklığında kürleşme ile daha düşük T_g, daha yüksek esneklik, daha büyük darbe direnci ve daha fazla elektriksel ve termal direnç sağlanır. Yüksek sıcaklıkta sertleşen epoksi reçineler, ısı ile sertleşen epoksi reçineler olarak bilinir (Jiang ve ark., 2012).

Epoksi reçinelerin temel özelliklerine örnek olarak:

- yüksek dayanıklılık, sertlik ve sürtünme direnci gibi mekanik özellikleri
- iyi derecede elektrik yalıtımı
- yüksek ısı direnci
- metal, ahşap, cam, seramik ve plastik gibi çok çeşitli malzemelerde yüksek yapışkanlık (yapışma polimerik zincirlerde epoksi ve hidroksil gruplarının varlığına bağlıdır)
- yüksek kimyasal direnç gösterilebilir (Güzel, 2016).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Epoksi reçineler gerek literatürde gerekse de endüstride kompozit yapımında yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Son yıllarda, kompozitlerde dolgu maddesi olarak sentetik elyaflar yerine doğal elyafların kullanımı artmış olup, bu konuda pek çok çalışma yapılmıştır. Doğal fiberlerin takviye malzemesi olarak kullanımının termoplastik ve termoset matrislerde önemli avantajlar sağladığı gözlenmiştir. Aşağıda epoksi reçineler ve doğal elyaflar kullanılarak hazırlanan kompozitlere ait özet literatür taramasına yer verilmiştir. Farklı dolgu maddelerinin ve miktarının kompozit malzemelerin gerilme, bükülme, darbe dayanımı gibi özellikleri üzerine etkileri anlatılmıştır.

2.1. Ceviz Kabukları ile Kompozit Sentezi Üzerine Çalışmalar

Serivastava ve ark. (2013) epoksi reçine ve ceviz kabuğu (CK) parçacıklarını ağırlıkça %10-40 oranında takviye malzemesi olarak kullanarak yeni bir epoksi kompozit malzeme hazırlamışlardır. Su sorpsiyon kapasitesi CK parçacık ağırlığı ile doğru orantılı olarak artmıştır. Mekanik test sonuçları en yüksek çekme dayanımı değerine ağırlıkça %30 CK katkılı kompozit malzeme ile ulaşıldığını göstermiştir (Srivastava ve ark., 2013).

Nitin ve Singh (2013) CK parçacıklarını dolgu maddesi olarak yine ağırlıkça %10-40 oranında ekleyerek epoksi matris ile kompozitler hazırlamış ve kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini değerlendirmişlerdir. Ağırlıkça %10'luk CK parçacığı katkılı kompozitin 42.95 MPa'lık maksimum gerilme mukavemetine sahip olduğu bildirilmiştir. Dolgu maddesi miktarı arttıkça gerilme mukavemeti değerlerinin 34.0 MPa'ya kadar düştüğü görülmüştür. Araştırmacılar elastisite modülünde hemen hemen hiç değişme olmadığını rapor etmişlerdir (Nitin ve Singh, 2013).

Ayrılmış ve ark. (2013) dolgu maddesi olarak CK tozu kullanırken polimerik matris olarak polipropilen (PP) ve bağlama maddesi olarak ise maleik anhidrit aşılı polipropilen (MAPP) kullanmışlardır. Kompozitlerin hazırlanması için enjeksiyon yöntemini önermişlerdir. Kompozit malzemelerde CK tozu ağırlıkça %40-60 oranında katılmıştır. Dolgu maddesi içeriğinin artırılmasıyla kompozitlerin eğilme ve gerilme modülünün önemli ölçüde arttığı bildirilmiştir. Ayrıca su sorpsiyonu ve kompozitlerin

kalınlık şişmesinin de arttığını gözlemlemişlerdir. Buna ek olarak, polipropilenden daha yüksek termal kararlılığa sahip bir malzeme elde edilmiştir. Ayrıca, polipropilenin kristalite indeksi CK tozu ilavesiyle azalmıştır. Maleik anhidrit aşılı polipropilen CK tozu ve polimer matrisi arasındaki ara yüzey yapışmasını geliştirmiştir. CK tozu/PP/MAPP yüzdelerinin sırasıyla 40/57/3 olduğu kompozitlerin yüksek boyutsal kararlılık gerektiren dış mekan uygulamalarında kullanılabileceği belirtilmiştir (Ayrilmis ve ark., 2013).

Akbaş ve ark. (2013) PP ve yüksek yoğunluklu polietileni (HDPE) polimerik matris olarak kullanırken CK tozunu dolgu malzemesi olarak test etmişlerdir. Kompozit malzemeye MAPP/PP bağlama maddesi olarak ilave edilmiştir. Kompozitlerin gerilme, eğilme ve darbe mukavemeti özellikleri incelenmiştir. En iyi sonuçlara sırasıyla %47, %3 ve %50 CK tozu-MAPP-PP içeren kompozitler ile ulaşılmıştır. Bağlama maddesi kullanımı gerilme ve eğilme mukavemetini iyileştirmiş, ancak PE-tabanlı kompozitlerin darbe mukavemetine önemli ölçüde etki etmemiştir. Termogravimetrik (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analiz sonuçlarına göre polimerlerin termal kararlılığının MAPP ile arttığı gözlenmiştir (Akbaş ve ark., 2013).

Mohammed (2014) ağırlıkça %0, %2, %5, %10, %20 ve %25 oranlarında CK tozu ekleyerek düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ile üretilecek kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini irdelemiştir. Deneylerde artan dolgu maddesi ile birlikte elastisite modülünün arttığı tespit edilmiştir. En başarılı mekanik özelliklere %5 ve %10 CK içeren kompozitlerle erişilmiştir. Tüm kompozitler saf LDPE ile karşılaştırıldığında düşük kırılma uzaması göstermişlerdir (Mohammed, 2014).

Obidiegwu ve ark. (2014) matris malzemesi olarak PP ve ağırlıkça %0-20 oranında CK tozu kullanarak kompozitler hazırlamışlardır. Dolgu maddesi artışı ile birlikte gerilme dayanımının azaldığını belirlemişlerdir. Ayrıca kopma uzamasında da azalma olduğu rapor edilmiştir. Kompozitlerin sertliği ve su sorpsiyonu dolgu maddesi miktarı ile birlikte artmıştır. Gerilme özelliklerinde ise önemli bir gelişme kaydedilmemiştir (Obidiegwu ve ark., 2014).

Talikoti ve ark. (2015) matris malzemesi olarak Bisphenol-A epoksi adlı termoset tipi bir polimer ve takviye malzemesi olarak da CK tozu kullanmışlardır. Kompozitin mekanik özelliklerini belirlemek için gerilme, eğilme ve basınç testleri yapmışlardır. Ceviz kabuğu tozunun epoksiye ilavesi gerilme, eğilme ve basınç kuvvetlerinde sırasıyla %10.4, %17.6 ve %42 oranında artışa neden olmuştur. Saf

epoksi kompozit için yük taşıma kapasitesinin CK tozu takviyeli kompozit ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu bulunmuştur (Talikoti ve ark., 2015).

Rao ve ark. (2015) CK parçacıklarını ve hindistan cevizi liflerini epoksi reçineye ağırlıkça sırasıyla %20 ve %10 oranlarında takviye malzemesi olarak eklemişlerdir. Numuneler ASTM D 790'a göre hazırlanmıştır. Yazarlar nihai mukavemet, elastisite modülü ve akma mukavemeti değerlerinin saf epoksi ile elde edilen değerlerin yaklaşık sırasıyla %54.3, %86.4 ve %88.3'ü mertebelerinde olduğunu belirtmişlerdir. Buna ek olarak, kompozitin eğilme modülü saf epoksiye oranla yaklaşık %15 düşük olup 1706.15 MPa'dır. Eğilme mukavemeti ise yine saf epoksi ile elde edilen değerin %35.7'i olup 34.04 MPa'dır (Rao ve ark., 2015).

Sarsari ve ark. (2016) dolgu malzemesi olarak CK tozu, matris olarak termoplastik nişasta (TPS) ve bağlama maddesi olarak MAPP kullanmışlardır. Kompozitler için yapılan test sonuçlarına göre %40 ve %50 CK kullanımının kompozitlerin mekanik özelliklerini saf TPS'ye göre kayda değer şekilde iyileştirmiştir. Nanokil partikülü ve CK içeren kompozitler hazırlanmış, gerilme, eğilme ve darbe dayanımının artmış olduğu rapor edilmiştir. Kompozitlerin eğilme ve gerilme özellikleri ağırlıkça %5 nanokil ilavesiyle geliştirilmiştir. Kompozitin su sorpsiyonu ve kalınlık şişmesi nanokil içeriği arttıkça düşmüştür (Sarsari ve ark., 2016).

Pashaei ve Hosseinzadeh (2017) CK tozu ile güçlendirilmiş vinil ester kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini değerlendirmişlerdir. Vinil ester matrisindeki dolgu maddesi içeriği arttıkça gerilme modülünde ve yüzey sertliğinde gelişme olduğu gözlenmiştir. Kompozitlerde CK tozu içeriği arttığında aşınma direnci de artmıştır. Ağırlıkça %10'luk CK tozu içeren kompozitler ile en düşük spesifik aşınma oranlarına erişilmiştir. Ayrıca CK tozunun matris polimerine eklenmesiyle aşınma oranı ve sürtünme katsayısı azalmıştır (Pashaei ve Hosseinzadeh, 2017).

Patil ve ark. (2017) polyester kompozit numunelerine ağırlıkça %0-40 oranında CK tozu eklemişlerdir. Aşınma testlerinde CK tozu ilavesi ile birlikte kompozitlerde aşınma kapasitesinin %40'a kadar arttığını görülmüştür. Charpy testi ise CK tozunun miktarı arttıkça numunelerin absorplanma enerjisinin arttığını göstermiştir. En yüksek gerilme dayanımı değerine %40 CK tozu içeren kompozit ile ulaşılırken en düşük değere %10 CK tozu içeren kompozit ile erişilmiştir. Basınç testi artan takviye malzemesi yüzdesi ile birlikte basınç dayanımının da kademeli olarak arttığını ortaya koymuştur (Patil ve ark., 2017).

Salasinska ve ark. (2017) epoksi kompozitin özelliklerini modifiye etmek amacıyla lingo-selülozik bir tarımsal atık olan CK tozunu değerlendirmişlerdir. Matris olarak Bisfenol-A tabanlı epoksi reçine ve kür maddesi olarak izoforondiamin kullanımını önermişlerdir. Dolgu maddesinin etkisi ağırlıkça %20-50 aralığında incelenmiştir. Numuneler bir çözücü madde ile kaplanmış ve sıcak formlarda kalıplanarak oluşturulmuştur. Doğal dolgu maddesi ile birlikte gerilme ve darbe dayanımı azalırken sertlik kayda değer ölçüde artmıştır. Sonuçlar en uygun dolgu maddesi ekleme oranının ağırlıkça %30 olduğunu ortaya koymuştur (Salasinska ve ark., 2017).

Kamal ve ark. (2017) doğal kaynak kullanımı ile maliyetin azaltılması, atık depolama alanlarının en aza indirilmesi ve betonun özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla betonda ceviz kabuğunun kullanımını ele almışlardır. Ceviz kabuğu miktarının ve su/çimento oranının betonun su sorpsiyonu, basınç dayanımı ve yoğunluk gibi özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Veriler yüzey tepki yöntemi (RSM) ile optimize edilmiş ve modellenmiştir. Analiz sonuçları CK içeriğinin basınç dayanımı ve yoğunluk üzerindeki etkisini vurgularken su/çimento oranının özellikle su sorpsiyonunda önemli etkisinin olduğunu göstermiştir. Çalışmada ağırlıkça %30 CK içeren çimento ile hazırlanmış beton ile Portland çimentosu betonu karşılaştırılmış ve basınç dayanım değerlerinin kıyaslanabilir seviyelerde olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca hazırlanan yeni betonun ticari çimento ile hazırlanana kıyasla daha düşük yoğunluk ve su sorpsiyonu özelliklerine sahip olduğu eklenmiştir (Kamal ve ark., 2017).

Pashaei ve Hosseinzadeh (2018) matris olarak poliüretan (PU), dolgu maddesi olarak dipodalsilan ile modifiye edilmiş CK kullanmışlardır. Dolgu maddesi ile birlikte yüzey sertliği, gerilme dayanımı, kırılma uzaması ve gerilme modülü değerlerinin önemli ölçüde geliştirildiği görülmüştür. Kompozit malzeme ağır metallerin sulu çözeltilerden adsorpsiyon ile gideriminde test edilmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri PU matrisinde dolgu maddesinin homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir (Pashaei ve Hosseinzadeh, 2018).

Lala ve ark. (2018) epoksi matrisinde CK kullanarak yeni kompozitler sentezlemiş ve daha elverişli bir malzeme elde etmeye çalışmışlardır. Ceviz kabuğunu farklı ağırlık yüzdelerinde (%0-20) eklemişlerdir. Testler ağırlıkça %5 oranında dolgu malzemesi kullanıldığı durumda kompozit için gerilme kuvvetinin maksimum değerine

ulaştığını (36 MPa) göstermektedir. Ağırlık yüzdesi oranı arttıkça gerilme kuvvetinin azaldığı görülmüştür. Ağırlıkça %10 dolgu maddesi kullanıldığında ise en yüksek basınç kuvvetinin 130,13 MPa olduğu gözlemlenmiştir. Su sorpsiyonu, ağırlıkça %5 kompoziti için en düşük seviyede olmuş ve CK içeriği arttıkça su sorpsiyonu artmıştır (Lala ve ark., 2018).

2.2. Doğal Lifler/Atıklar ile Kompozit Sentezi Üzerine Çalışmalar

Zabihzadeh ve ark. (2011) kolza tohumu dolgu maddesinin termoplastik polimer kompozitin eğilme ve fiziksel özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Test sonuçları elastisite modülünün ve eğilme dayanımının temel olarak dolgu maddesi içeriğinden etkilendiğini göstermiştir. Eğilme dayanımının dolgu maddesi içeriğindeki artışla azaldığı bulunmuştur (Zabihzadeh ve ark., 2011).

Agunsoye ve ark. (2012) hindistan cevizi kabuğu ile güçlendirilmiş LDPE kompozit malzemelerin üzerine çalışma yapmışlardır. Ağırlıkça %5-25 oranında hindistan cevizi kabuğu partikülleri katılmıştır. Sonuçlar hindistan cevizi kabuğu miktarı artışı ile birlikte kompozit sertliğinin arttığını fakat gerilme mukavemeti, elastisite modülü, darbe enerjisi ve sünekliğin azaldığını göstermiştir. Ayrıca gözeneklilik yüzdesinde de azalma olduğu belirtilmiştir (Agunsoye ve ark., 2012).

Mohammed (2013) ayçiçeği ve su-kavun tohum kabuklarıyla karıştırılmış doymamış polyesterin mekanik özelliklerini incelemiştir. Sonuçlar bükme mukavemeti, elastisite modülü, basınç dayanımı ve rijit yapının kabuk tozu miktarı ile birlikte arttığını göstermiştir. Ayrıca çalışmada toz içeriği artıkça darbe mukavemeti azalmıştır (Mohammed, 2013).

Wahyuni ve ark. (2014) çimento miktarına bağlı olarak ağırlıkça %0,5 bambu lifi ilave etmiş ve elde edilen betonun gerilme mukavemetindeki değişimi araştırmışlardır. Ayrıca betonun dayanımını artırmak için pirinç kabuğu külü ve deniz kabuğu külü karışımı da ağırlıkça %10, %20, %30 ve %40 oranlarında eklenmiştir. Deneysel çalışmada 28 ve 90 günlük periyotlarda gerilme mukavemetlerini karşılaştırmak amacıyla 13 farklı tipte beton döküm hazırlanmıştır. Genel olarak modifiye edilmiş betonun gerilme kuvveti normal betona kıyasla yüksek olmuştur (Wahyuni ve ark., 2014).

Shehu ve ark. (2014) polyester/hurma çekirdeği kabuğu partiküllü kompozitler hazırlamışlardır. Araştırmacılar parçacık boyutunun çeşitli özellikler üzerine etkilerini araştırmışlardır. Hurma çekirdeği kabuğu parçacıkları %0, %10, %20, %30, %40 ağırlık oranlarında ve 75 μm, 150 μm ve 300 μm olmak üzere üç farklı parçacık boyutunda eklenmiştir. Deneysel sonuçlar, polyester ve hurma çekirdeği kabuğu parçacıklarının 300 μm boyutunda daha iyi etkileşime girdiğini göstermiştir. Hurma çekirdeği kabuğu parçacıkları yüzdesi arttıkça yoğunluk, su sorpsiyon, nihai çekme dayanımı ve darbe enerjisinin arttığı, sertliğinin ise azaldığı gözlenmiştir (Shehu ve ark., 2014).

Manohara ve ark. (2014) deniz kabuğu-jüt kumaşı ile güçlendirilmiş kompozitlerin gerilme performansını incelemişlerdir. Kompozitleri hazırlamak için, epoksi kompozit ile güçlendirilmiş jüt kumaşı, dolgu malzemesi olarak ise deniz kabuğu tozu kullanılmıştır. Jüt kumaşla güçlendirilmiş ağırlıkça %5 deniz kabuğu dolgusu içeren kompozitin maksimum gerilme dayanımının 8400 N olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ile desteklenmiştir (Manohara ve ark., 2014).

Padal ve ark. (2014) jüt nanofiber takviyeli kompozitler hazırlamışlardır. Kompozitler ağırlıkça %50 cam elyaf ve %50 epoksi reçineden oluşmuştur. Nanofiberlere kompozit yapmak için çeşitli ağırlık oranlarında (%1-5) epoksi matris takviye edilmiştir. %3 nanofiber takviyesi ile birlikte gerilme mukavemetinin %96'ya varan oranlarda artırılabildiği bulunmuştur. Ayrıca nanofiber kompozitlerin normal kompozitlere oranla sönümleme parametrelerinin çok daha başarılı olduğu gösterilmiştir (Padal ve ark., 2014).

Vasu ve ark. (2015) kompozit hazırlamak için hindistan cevizi kabuğu tozu ve HDPE kullanmışlar ve malzemeler sırasıyla 0:100, 10:90, 20:80, 30:70 ve 40:60 ağırlık oranlarında eklenmiştir. Deneysel sonuçlar maksimum gerilme kuvvetinin %10 dolgu maddesi ile hazırlanan kompozit ile elde edildiğini ve yaklaşık %40 daha az gerilme kuvvetine ulaşıldığını göstermiştir (Vasu ve ark., 2015).

Mohammed (2015) hurma çekirdeği ve zeytin çekirdeği parçacıkları ile desteklenmiş epoksi reçineler için gerilme ve darbe karakteristiği etkilerini incelemiştir. Hurma çekirdeği ve zeytin çekirdeği parçacıkları ağırlıkça %0, %8, %13 ve %18 oranlarında 300, 450 ve 600 μm tane büyüklüklerinde ilave edilmiştir. Zeytin çekirdeği parçacığı ile güçlendirilmiş numunelerde en yüksek elastisite modülü ve gerilme dayanımı değerlerine %18 ekleme oranında ve 300 μm parçacık boyutunda ulaşılmıştır.

Ancak kırılmadaki uzama yüzdesinin ve darbe dayanımının bu kompozitlerde en düşük olduğu görülmüştür. Parçacıkların ağırlıkça oranının tanecik boyutundan daha yüksek etkiye sahip olduğu gösterilmiştir (Mohammed, 2015).

Al-Zubaidi (2015) fasülye kabuğu tozunun polyester kompozitlere etkisini incelemiştir. Elde edilen en iyi sonuç ağırlıkça %10 dolgu yüklemesinde elde edilmiştir. Gerilme özelliklerinde %79 ve darbe dayanımında %66 artış olmuştur (Al-Zubaidi, 2015).

Adeosun ve ark. (2015) hindistan cevizi ve salyangoz kabukları ile güçlendirilmiş doymamış polyesterin termo-mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Deneysel sonuçlar hindistan cevizi kabuğunun polyester kompozitin gerilme mukavemetini artırdığını göstermiştir. Ayrıca hindistan cevizi kabuğu ile güçlendirilmiş polyesterin salyangoz kabuğu ile güçlendirilmiş polyesterden daha az termal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür (Adeosun ve ark., 2015).

Baştürk ve ark. (2015) meşe palamudu ve çam kozalağını ağırlıkça %10, %20 ve %30 oranlarında atık dolgu maddesi olarak döküm yöntemiyle üretilen polimerik kompozitlerin içine eklemişlerdir. Sonuçlar çam kozalağı tabanlı kompozitlerin meşe palamudu ile güçlendirilmiş kompozitlere göre daha başarılı olduğunu göstermiştir. Test sonuçlarına göre, %10 ve %20 ağırlık oranında atık dolgu maddesi kullanımı gerilme parametrelerini düşürmüş ve %30 ağırlık oranında ise maksimum gerilme değerine erişilmiştir (Baştürk ve ark., 2015).

Sahari ve Maleque (2016) matris olarak doymamış polyester ve takviye malzemesi olarak yağ hurması kabuğunu (%0, %10, %20 ve %30) kullanmışlardır. Araştırmacılar kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Sonuçlar ışığında kompozitlerin gerilme mukavemeti ve gerilme modülünün takviye malzemesi ile birlikte arttığını rapor etmişlerdir (Sahari ve Maleque, 2016).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde NaOH ve üç farklı karboksilik asit (formik, oksalik ve sitrik asitler) ile kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilen CK takviyeli epoksi reçine matrisli doğal kompozitlerin yapımı, testleri ve deneysel sistemi anlatılmıştır.

3.1. Kompozit Hazırlama

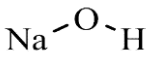
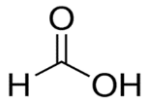
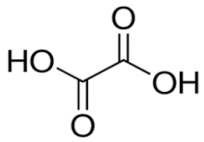
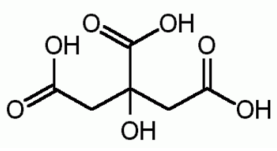
3.1.1. Ceviz kabuğu

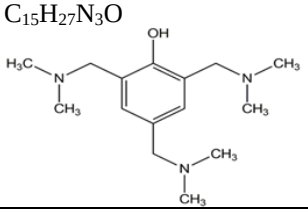
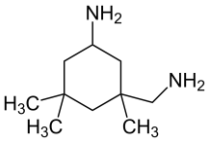
Deneylerde kompozit dolgu malzemesi olarak kullanılan CK, yerel marketten temin edilen ceviz meyvesinden elde edilmiştir.

3.1.2. Kimyasallar

Kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri

Kimyasal adı	Formülü	Özellikleri	Tezde kullanım amacı
Sodyum hidroksit	NaOH 	• Molekül ağırlığı: 40 g/mol • Yoğunluk: 2.1 g/cm^3 • Erime noktası: 318°C • Kaynama noktası: 1390°C	Kimyasal modifikasyon
Formik asit	CH_2O_2 	• Molekül ağırlığı: 46 g/mol • Yoğunluk: 2.1 g/cm^3 • Erime noktası: 8.4°C • Kaynama noktası: 100.8°C	Kimyasal modifikasyon
Oksalik asit	$C_2H_2O_4$ 	• Molekül ağırlığı: 90 g/mol • Yoğunluk: 1.9 g/cm^3 • Erime noktası: 189.5°C • Kaynama noktası: 149°C	Kimyasal modifikasyon
Sitrik asit	$C_6H_8O_7$ 	• Molekül ağırlığı: 192 g/mol • Yoğunluk: 1.66 g/cm^3 • Erime noktası: 153°C • Kaynama noktası: 310°C	Kimyasal modifikasyon

Epoksi reçine (NPEK 114)	Bisfenol-A tipi	• Viskozite: 550-750 cps (25℃) • Renk: 1.0 max • Solventsiz, C12-C14 alkil glisidil eterle seyreltilmiş	Matris malzeme
2,4,6 tri(dimetilaminometil) fenol	$C_{15}H_{27}N_3O$ 	• Molekül ağırlığı: 265 g/mol • Yoğunluk: 0.069 g/cm^3 • Erime noktası: 124°C • Kaynama noktası: 130-135°C	Kürleştirme hızlandırıcısı
Sikloalifatik amin (KH 816)	$(CH_3)_3C_6H_7(NH_2)(CH_2NH_2)$ 	• Molekül ağırlığı: 170 g/mol • Yoğunluk: 1.03 g/cm^3 • Erime noktası: 15°C • Kaynama noktası: 100-205°C	Kürleştirici

3.2. Cihazlar

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Cihaz	Modeli	Kullanım amacı
Öğütücü	IKA A11 basic	Ceviz kabuğunun öğütülmesi
pH ölçer	Starter 300	Sulu çözelti pH değeri ölçümü
Analitik terazi (0.0001 g duyarlıkta)	Precisa XB 220 A	Tartım
Mekanik karıştırıcı	VELP scientifica DSL overhead stirrer	Kompozitlerin hazırlanması sırasında karıştırma
Etüv	Nüve FN 500-Memmert UN 110	Belirli sıcaklıklarda kompozitlerin kürleştirilmesi
Ultrasonik banyo	Bandelin Sonorex/Electronic RK 100 H/ 0-80˚C	Karıştırma
Çekme-Basma Test Cihazı	TST-Mares/TS-mey	Kompozitlerin çekme dayanımı, elastisite modülü ve çekme uzaması tayini
Sertlik Tayin Cihazı	Shore Durometer TH210	Kompozitlerin sertlik tayini
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Zeiss Evo LS 10	Yüzey morfolojisinin incelenmesi
Termal Gravimetrik Analiz Cihazı (TGA)	Mettler Toledo TGA/DSC 2 Star System	Kompozitlerin termal özelliklerinin incelenmesi
X-ışını Kırınım Cihazı (XRD)	Bruker D8 Advance	Numunelerin kristal yapısının incelenmesi
FTIR	Bruker-Platinum ATR-Vertek 70	Kimyasal yapıların aydınlatılması

3.3. Ceviz Kabuğunun Kimyasal Modifikasyonu

3.3.1. Alkali işlem

Ceviz kabuğu numunesi tartılmış, üzerine kütlece 10 katı olacak şekilde %5'lik NaOH çözeltisi eklenmiş ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak bekletilmiştir (Şekil 3.1). NaOH ile modifiye edilmiş CK 24 saat sonra süzülmüş ve çeşme suyu ile iyice yıkanmıştır. Ardından saf su ile yıkanmış ve etüvde 40ºC'da 24 saat tutularak kurutulmuştur (Kocaman ve ark., 2017).



Şekil 3.1. NaOH ile modifiye edilen ceviz kabuğu

3.3.2. Formik asit ile modifikasyon

Başlangıçta 200 g/L'lik formik asit (FA) çözeltisi hazırlanmış ve 150 g NaOH modifiye CK tartılmıştır. Ceviz kabuğu behere alınarak üzerine 375 mL FA çözeltisi ilave edilmiş ve yarım saat karıştırıcı ile karıştırılmıştır (Şekil 3.2). Karıştırıldıktan sonra asit süzülmüş ve modifiye edilmiş CK etüvde 60°C'de 3.5 saat ve 80°C'de 9 saat süreyle bırakılmıştır. Soğuduktan sonra saf su ile 1.5 saat karıştırılmış ve süzüldükten sonra 45°C'de 16 saat etüvde kuruması için bekletilmiştir (Mcsweeny ve ark., 2006).

3.3.3. Oksalik asit ile modifikasyon

Başlangıçta 108 g/L'lik oksalik asit (OA) çözeltisi hazırlanmış ve içerisine 70 g CK ilave edilmiştir (Şekil 3.2). Yarım saat boyunca karıştırıldıktan sonra asit süzülmüş, kabuklar etüvde bir gece boyunca 50°C'da bırakılmıştır. Bu işlemden sonra 2 saat

boyunca 140°C'a ayarlanmış, sonra saf suyla yıkanmış ve 24 saat boyunca 50°C'da etüvde bekletilmiştir (Zou ve ark., 2011).

3.3.4. Sitrik asit ile modifikasyon

Başlangıçta 200 g/L lik bir sitrik asit (SA) çözeltisi hazırlanmıştır. 150 g CK behere ilave edilmiş ve yarım saat boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3.2). Karıştırıldıktan sonra süzülen modifiye edilmiş CK 60°C'da 3.5 saat ve 120°C'de 7 saat süreyle etüvde bekletilmiştir. Soğutulduktan sonra ceviz kabuğuna 1125 mL saf su ilave edilmiş ve 1.5 saat karıştırıcı ile karıştırılmış, sonra süzülerek saf suyla yıkanmıştır. Daha sonra 45°C'de etüvde 16 saat boyunca kuruması için bekletilmiştir (Mcsweeny ve ark., 2006).



Şekil 3.2. Karboksilik asitlerle modifikasyon

3.4. Kompozit Hazırlama Yöntemi

1. Karboksilik asitlerle modifiye edilmiş ve edilmemiş CK kuruduktan sonra öğütülmüş ve daha sonra elekte elenmiştir (<53µ) (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Öğütülmüş ceviz kabuğu

2. Epoksi reçineden yaklaşık 10 g 50 mL'lik beherlere alınmıştır.
3. Reçinenin kütlece %10, %20, %30, %40, %50'si kadar CK beherlere eklenmiştir. Kullanılan bileşiklerin oranları Çizelge 3.3'de verilmiştir.
4. Numuneler 5 dakika elde karıştırılmış, sonra ultrasonik banyonda 60ºC'da 1 saat boyunca bekletilmiştir.
5. Numuneler ultrasonik banyodan çıkarıldıktan sonra soğuyana kadar bekletilmiştir. Daha sonra reçinenin kütlece %30'u kadar KH816 (sertleştirici) ve %1'i kadar hızlandırıcı eklenerek 10 dakika mekanik karıştırıcıyla karıştırılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Ultrasonik banyo

6. Elde edilen kompozitler ASTM D638 standartlarına göre hazırlanmış kalıplara dökülmüştür (Şekil 3.5).
7. Kalıplar önce 24 saat 40ºC'da etüvde bekletilmiştir. Daha sonra etüvün sıcaklığı 80ºC'a çıkarılmış ve kalıplar 24 saat etüvde tutulmuştur.
8. Kalıplar soğuduktan sonra kompozitler kalıplardan çıkartılmış ve alkol ile silinerek temizlendikten sonra testlerde kullanılmışlardır (Şekil 3.5).



a **b**

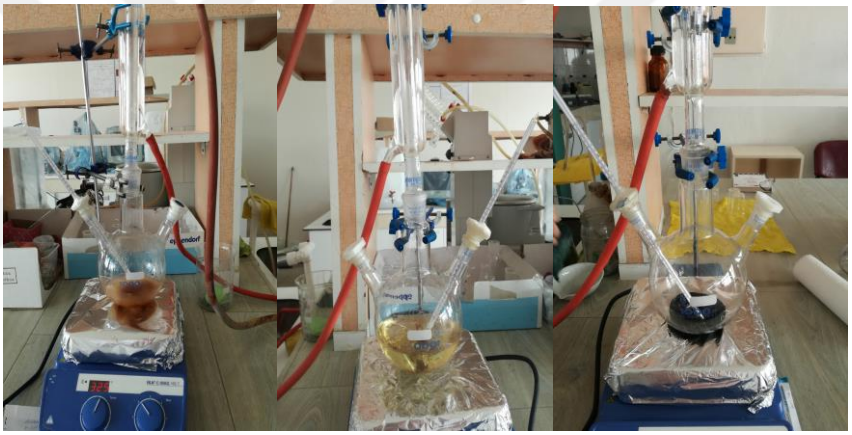
Şekil 3.5. Kompozit numunelerin: a) Kalıplardaki; b) Kalıplardan çıkarıldıktan sonraki görüntüleri

Çizelge 3.3. Kullanılan bileşiklerin oranları

CK (epoksiye göre kütlece%)	Kürleştirici (epoksiye göre kütlece%)	Hızlandırıcı (epoksiye göre kütlece%)
10	30	1
20	30	1
30	30	1
40	30	1
50	30	1

3.5. Ceviz Kabuğunun Yapısal Bileşen Tayini

Aşağıda belirtilen tayinler (ekstraktif madde, selüloz, hemiselüloz ve lignin) ceviz kabuğunun ana bileşiminin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Ekstraktif malzeme hazırlama, hemiselüloz tayini ve lignin tayini

3.5.1. Ekstraktif malzeme hazırlama

Kurutulmuş numune (G_0, g) (3 g) tartılmış, 200 mL benzen:etanol karışımına (hacimce 2:1 oranında) ilave edilmiş ve 3 saat boyunca sabit sıcaklıkta kaynatılarak karıştırılmıştır. Daha sonra kalıntı süzülmüş ve kalan madde 105-110ºC'da kurutulmuş ve soğuduktan sonra tartılmış (G_1, g) ve ekstraktif madde miktarı Denklem 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$W_1(\%) = [\ (G_0-G_1)\ /G_0]\times 100 \qquad (3.1)$$

3.5.2. Hemiselüloz tayini

Kurutulmuş ekstraktif maddeden (G_1) 1 g tartılmış, üzerine 150 mL NaOH (20 g/L) ilave edilmiş ve 3.5 saat boyunca karıştırılarak kaynatılmıştır. Daha sonra karışım süzülmüş ve sodyumun tamamı giderilinceye kadar yıkanmış ve etüvde 105ºC'da kurutulmuştur. Soğuduktan sonra tartılarak (G_2) hemisellüloz yüzdesi Denklem 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$W_2(\%) = [\ (G_1-G_2)\ /G_0]\times 100 \qquad (3.2)$$

3.5.3. Lignin tayini

Kurutulmuş ekstraktif maddeden (G_3) 1 g tartılmış, üzerine 30 mL %72'lik H_2SO_4 ilave edilmiş ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra 300 mL saf su eklenmiş ve 1 saat soğutucu altında kaynatılmıştır. Kalan madde süzülmüş ve saf su ile sülfat iyonları tamamen uzaklaştırılıncaya kadar (%10'luk $BaCl_2$ ile bakılarak) yıkanmıştır. Kalan madde 105ºC'da etüvde kurutulmuştur. Soğuduktan sonra tartılmış (G_4), lignin yüzdesi Denklem 3.3'e göre hesaplanmıştır:

$$W_3(\%) = [G_4(1-W_1)\ /G_3]\times 100 \qquad (3.3)$$

3.5.4. Kül tayini

Ceviz kabuğunun kül içeriği tayini ASTM 1983D 1102-84 metoduna göre belirlenmiştir. Öncelikle porselen kroze ve kapağı 600°C'da kül fırınında iki tartım arasındaki fark 0,1 mg olana kadar tutularak sabit tartıma getirilmiştir. Krozeye numuneden yaklaşık olarak 2 g tartılarak ilave edilmiş, kroze ile birlikte tartımı alınan örnek 105±5°C sıcaklıkta olan etüvde 1 saat bekletilmiş, sonra krozenin kapağı kapatılarak desikatöre alınıp soğutulmuş ve tartılmıştır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar devam edilmiştir.

Numune ihtiva eden kroze, kademeli olarak ısıtılan kül fırınında 580-600°C sıcaklık aralığında ısıtılmıştır. Bu işlemde numunenin alev almaması için ısıtma işlemi yavaş yavaş yapılmalıdır. İşlem sonunda kroze tartılmış ve aynı kroze 30 dakika daha fırında tutularak tekrar tartılmıştır. Bu iki tartım arasındaki fark 0.2 mg oluncaya kadar işleme devam edilmiştir. Kül yüzdesi Denklem 3.4'e göre hesaplanmıştır:

$$\text{Kül (\%)} = m_1 \times 100/m_2 \quad (3.4)$$

mı : kül ağrılığı, g

m_2 : kuru numune ağırlığı, g

3.5.5. Selüloz tayini

Selüloz yüzdesi Denklem 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$W_4(\%) = 100-(\text{kül}+W_1+W_2+W_3) \quad (3.5)$$

3.6. Karakterizasyon Analizleri

3.6.1. SEM analizi

Mekanik testler sonrasında taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. Bu sayede kompozitlerin yüzey morfolojileri incelenebilmiştir.

3.6.2. FTIR analizi

Saf ve modifiye ceviz kabuklarının kimyasal yapılarını incelemek için Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) kullanılmıştır.

3.6.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) kimyasal bileşiklerin yüksek sıcaklıktan kaynaklanan ağırlık değişimlerini ölçer. Numunenin kütlesindeki değişim, sıcaklık veya

zaman cinsinden kaydedilir ve ortaya çıkan eğri termogram olarak adlandırılır. Bu yöntem, bir veya daha fazla bileşeni analiz edebilir. TGA analizi için numuneler toz haline getirilmiştir. Deneyler azot atmosferi altında 25°C-800°C sıcaklık arasında 10°C/dk hızla ısıtılmıştır.

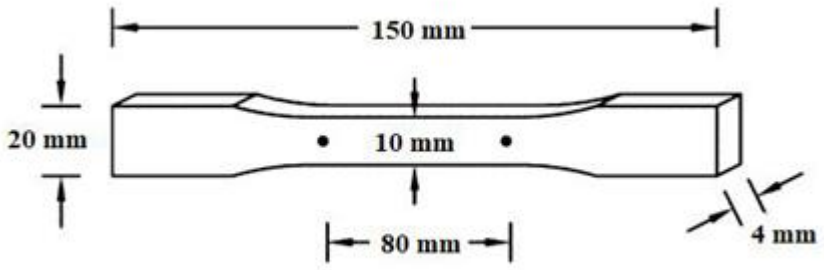
3.6.4. X-Işını Kırınım analizi (XRD)

X-Işını Kırınım analizi (XRD) bir kristalin atomik ve moleküler yapısını incelemek için kullanılan ve kristalleşmiş atomların bir X-ışını demetindeki ışınların kristale özel çeşitli yönlerde kırınımı olayına dayanan bir tekniktir. Kırınıma uğrayan bu demetlerin açılarını ve genliklerini ölçerek bir kristalografi uzmanı kristaldeki elektronların yoğunluğunun üç boyutlu bir görüntüsünü elde edebilir. Bu elektron yoğunluğundan kristaldeki atomların kimyasal bağları, kristal yapıdaki düzensizlikler ve diğer bilgiler ile birlikte ortalama konumları tespit edilebilir. X-Işını Kırınım analizi Cu-K α radyasyonu (λ = 1.5406 A, power = 40 kV) ile Bruker D8 Advance X-Işını Kırınım cihazı kullanılarak yapılmıştır. Tarama aralığı 0º ile 80º'dir.

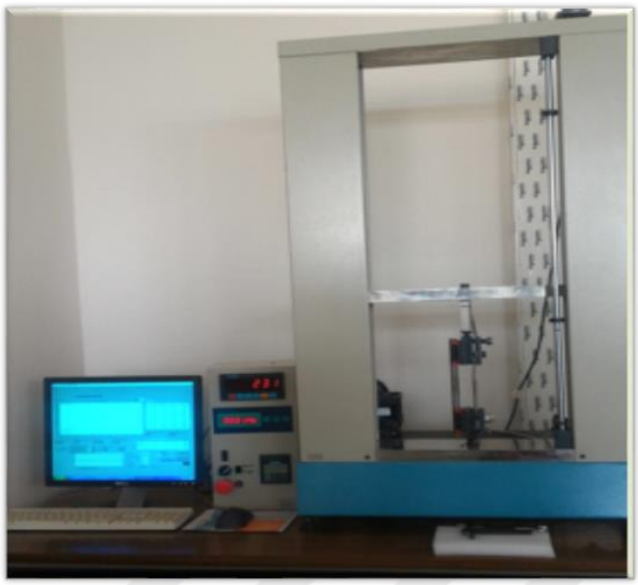
3.7. Mekanik Testler

3.7.1. Çekme testi

Çekme testi, polimerlerde mekanik özelliklerinin belirlenmesinde en sık kullanılan test yöntemi olup standartlara göre hazırlanmış numunenin tek eksende, belirli bir hızla ve sabit sıcaklıkta koparılıncaya kadar çekilmesidir (Şekil 3.8). Bu yöntemde kullanılan numune Şekil 3.7'de görüldüğü gibi dikdörtgen veya kaşık numunesi şeklindedir.



Şekil 3.7. Kompozit malzemelerin boyutu



Şekil 3.8. Çekme testi cihazı

Çekme modülü (e-modül veya Young modülü) bir malzemenin orantısal limitinin altında kalan gerilim/dayanım oranıdır. Malzemenin deformasyona ne kadar iyi dayandığı hakkında fikir verir. Çekme modülü belli bir oranda çekme geriliminin uzama değerine bölünmesi ile elde edilir.

3.7.2. Sertlik testi

Sertliği ölçülecek numuneler Shore Durometer TH 210 sertlik tayin cihazına yerleştirilmiştir (Şekil 3.9). Daha sonra en az 3 kez numunelere kuvvet uygulanmış, değerlerin ortalaması alınmış ve kompozit malzemelerin sertliği Shore D değeri olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.9. Sertlik testi cihazı

3.8. Su Sorpsiyon Testi

Gravimetrik yöntem ile kompozitlerin su tutma kapasiteleri incelenmiştir. Kompozitler 30 gün boyunca deiyonize su içinde tutulmuş ve ağırlıkları ölçülmüştür. Numuneler her gün sudan çıkarılmış ve kuruduktan sonra tartılmışlardır. Daha sonra Denklem 3.6 kullanılarak kompozitlerin su tutma yüzdeleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su sorpsiyonu} = \lfloor (W_t - W_o) / W_o \rfloor \times 100 \quad (3.6)$$

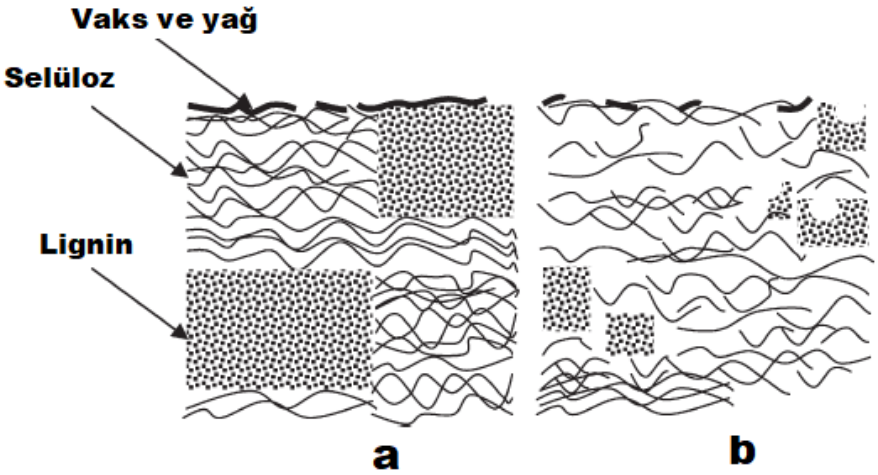
W_o: numunenin ağırlığı

W_t: t zamanında sudan çıkarılmış numunenin ağırlığı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Kompozit malzemede iyi bir lignoselülozik takviyenin elde edilebilmesi matris polimeri ile fiber arasındaki ara yüzey yapışmasına bağlıdır. Pek çok fiber takviyeli kompozitin ortak sorunu dolgu maddesi ile matris arasındaki 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., 2009; Roy ve ark., 2012). Lignoselülozik maddelerin uygun kimyasallar kullanılarak işlem görmesi ile birlikte yüzey topografyası ve kimyasal gruplarında değişiklikler olur ve malzeme yapısal açıdan modifikasyona uğrar (Shih, 2007; Kabir ve ark., 2012; Shih ve ark., 2012). Kimyasal işlemler elyaf yüzeyinde daha reaktif grupların ortaya çıkmasına sebep olur ve böylece matris ile birleşmeyi kolaylaştırır. Sonuç olarak daha iyi mekanik özelliklere sahip kompozitler elde edilebilir (Dash ve ark., 2000).

Lignoselülozik yapıdaki maddelerin alkali kimyasallar 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).



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

Literatürde lignoselülozik liflerin sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılarak farklı süre ve/veya sıcaklık mertebelerinde alkali işlemlere tabi tutulması üzerine çok sayıda çalışma vardır. Bu çalışmalarda NaOH derişiminin %6'nın üzerinde olması durumunda lignoselülozik liflerin mekanik özelliklerinin olumsuz etkilendiği

rapor edilmiştir (Li ve ark., 2007; Gu, 2009; Faruk ve ark., 2012; Cai ve ark., 2016). Bu nedenle çalışmamızda alkali işlem %5'lik NaOH çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. NaOH ile CK yüzeyindeki erişilebilir hidroksil grupları arasındaki tepkime Denklem 4.1'de gösterilmiştir:

$$CK\text{-}OH + NaOH \rightarrow CK\text{-}O^{-}Na^{+} + H_2O \quad (4.1)$$

Lignoselüloz yapıda bir takviye malzemesinin alkali dışında farklı asitlerle modifikasyonu konusunda yapılan çalışmalarda 2 yol izlenmiştir: 1) Malzeme önce alkali ile muamele edilip daha sonra asitle modifiye edilir (Li ve ark., 2007; Narendar ve Dasan, 2014; Abd Ali ve ark., 2015; Arfaoui ve ark., 2016). 2) Malzeme doğrudan asitle muamele edilerek modifikasyon işlemi gerçekleştirilir (Shibata ve ark., 2003; Banerjee ve ark., 2006; Zhu ve ark., 2016). Bu tez çalışmasında CK önce alkali ajanla muamele edilmiş daha sonra farklı kimyasal yapılara sahip mono-, di- ve trikarboksilik asitlerle modifiye edilmiştir. Oluşan esterleşme tepkimeleri FA, OA ve SA için sırasıyla Denklem 4.2, 4.3 ve 4.4'de verilmiştir.

$$CK\text{-}OH + HCOOH \rightarrow CK\text{-}OCOH + H_2O \quad (4.2)$$

$$CK\text{-}OH + HOOC\text{-}COOH \rightarrow CK\text{-}OCOCOOH + H_2O \quad (4.3)$$

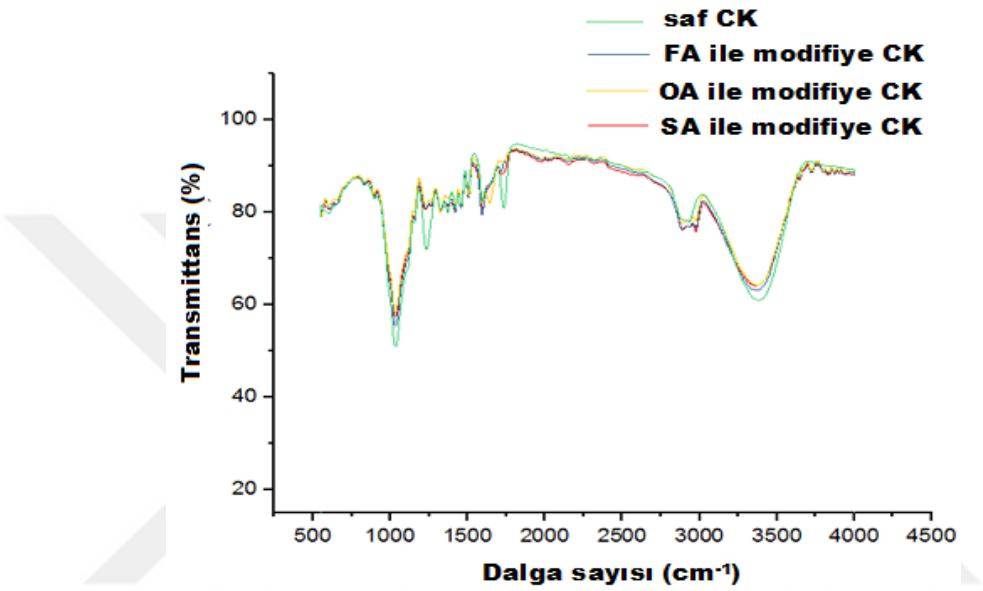
$$CK\text{-}OH + HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH \rightarrow \rightarrow CK\text{-}OCOCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH + H_2O \quad (4.4)$$

4.1. Ceviz Kabuğu Numunelerinin Karakterizasyonu

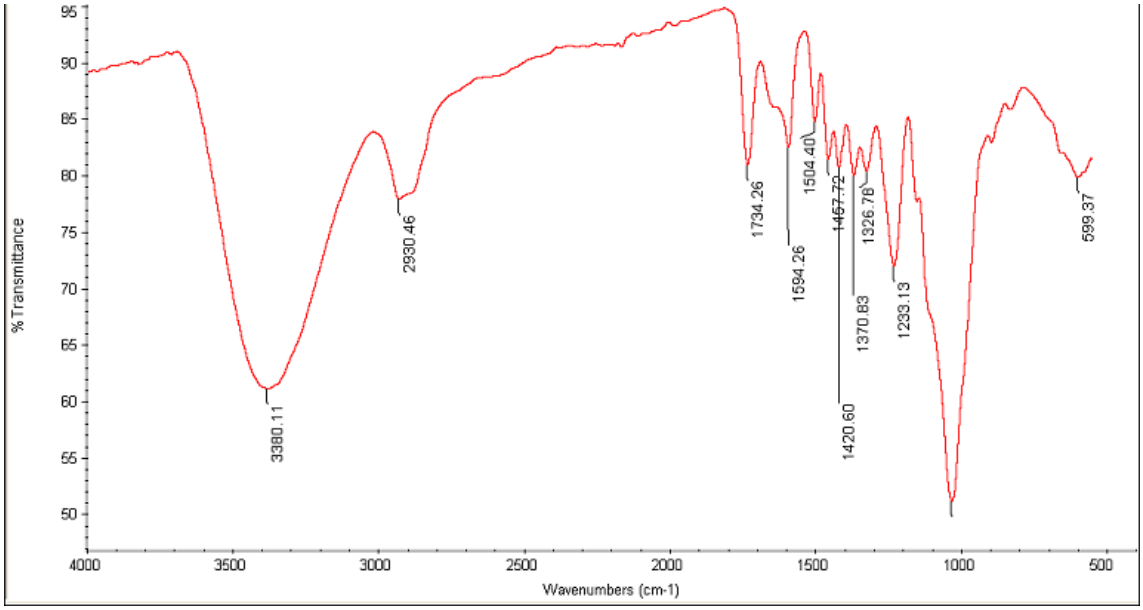
4.1.1. Cevizi kabuğu numunelerinin FTIR analizi

Saf CK ve karboksilik asitler (FA, OA ve SA) ile modifiye edilmiş CK parçacıklarının kimyasal yapıları FTIR analizi ile incelenmiştir. Tüm ceviz kabuklarının FTIR spektrumları çakıştırmalı olarak Şekil 4.2'de verilmiştir. Saf CK, FA ile modifiye edilmiş, OA ile modifiye edilmiş- ve SA ile modifiye edilmiş ceviz kabuklarının FTIR spektrumları ise sırasıyla Şekil 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

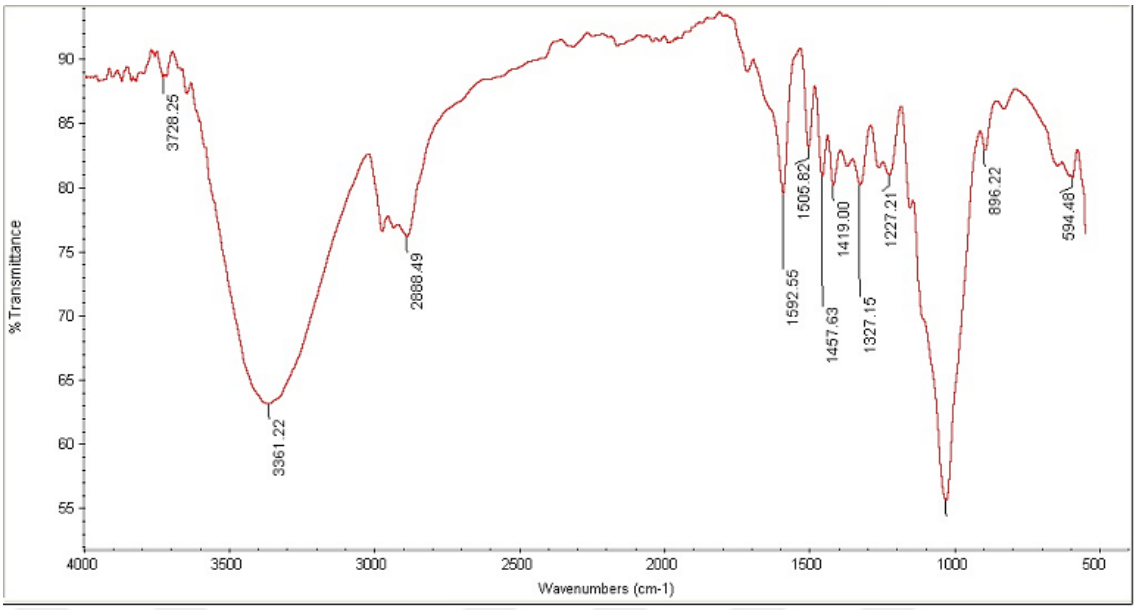
Saf CK'nın FTIR spektrumunda (Şekil 4.3) 3380 cm^{-1}'de O-H gerilmesi; 1594 ve 1504 cm^{1}'de aromatik C=C gerilmesi; 2930, 1467 ve 1370 cm^{-1} de $-CH_2-$ ve $-CH_3$ gruplarının C-H gerilmesi; 1420 cm^{-1} dalga boyunda ise C-H aromatik halka titreşimi olduğu görülmektedir. 1734 cm^{-1}'de gözlemlenen bant, hemiselülozlar ve pektin içindeki karboksilik grupların karbonil C=O gerilmesi için karakteristiktir. 1233 cm^{-1}'deki bant, lignin içindeki asetil gruplarının C-O gerilme koduna ait olabilir.



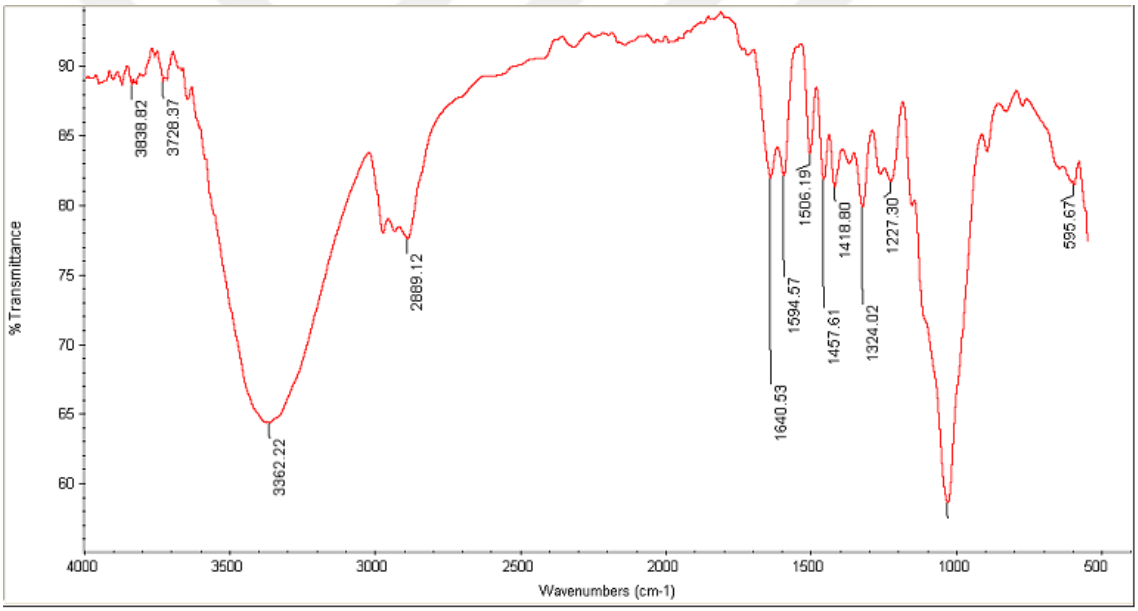
Şekil 4.2. Saf ve modifiye edilmiş ceviz kabuklarının çakıştırmalı FTIR spektrumları



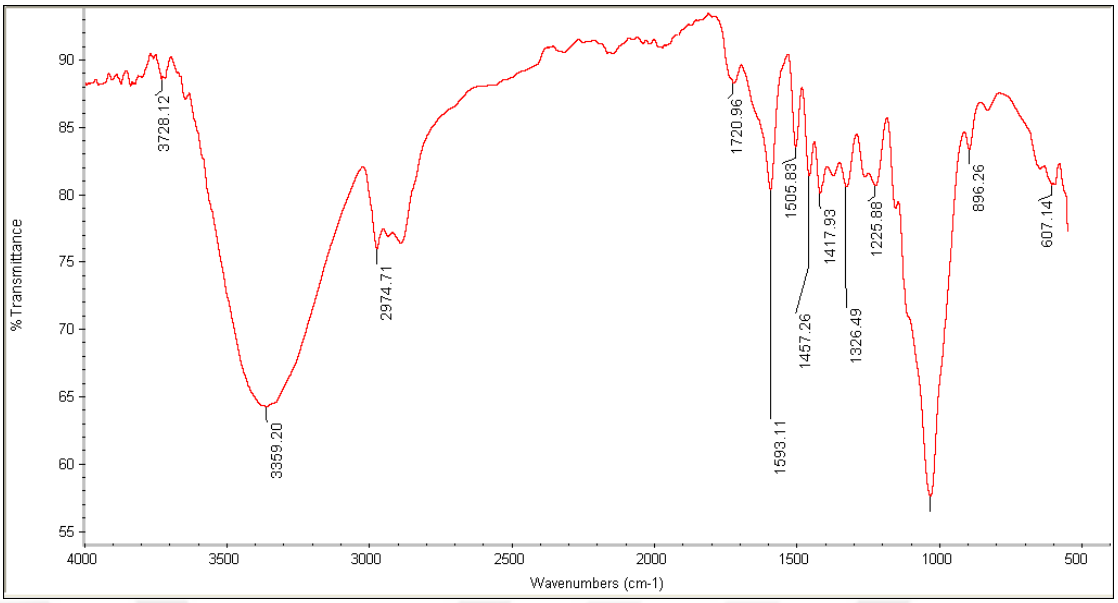
Şekil 4.3. Saf ceviz kabuklarının FTIR spektrumu



Şekil 4.4. Formik asit ile modifiye edilmiş ceviz kabuklarının FTIR spektrumu



Şekil 4.5. Oksalik asit ile modifiye edilmiş ceviz kabuklarının FTIR spektrumu



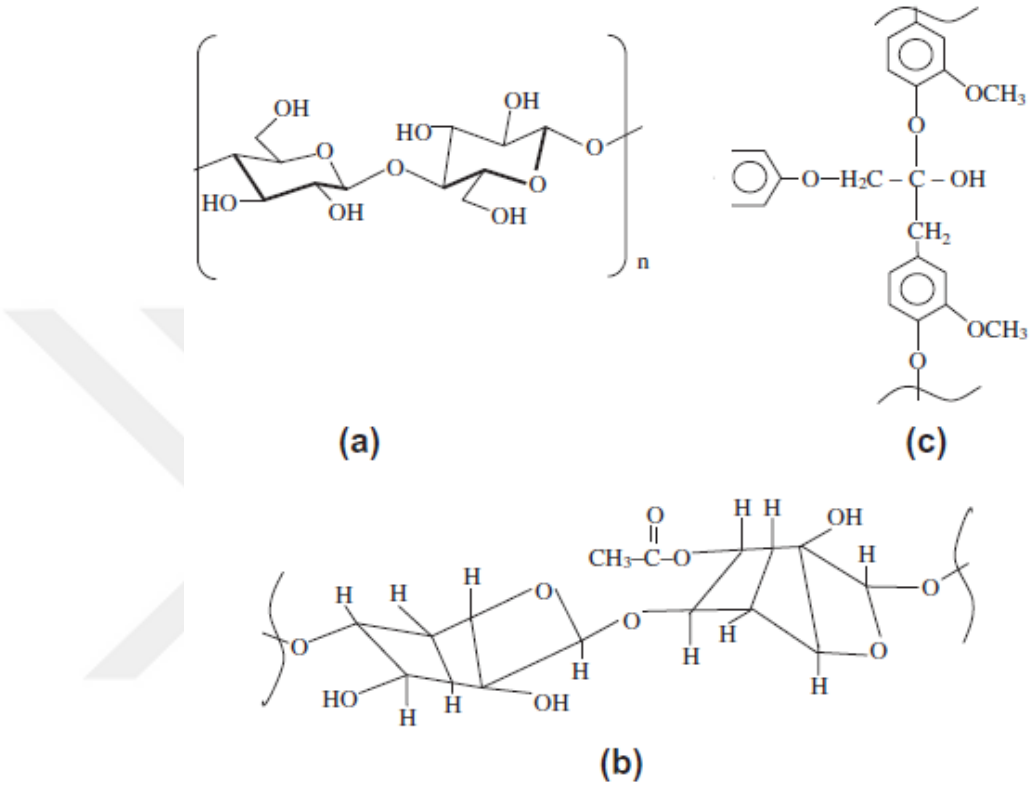
Şekil 4.6. Sitrik asit ile modifiye edilmiş ceviz kabuklarının FTIR spektrumu

Literatürde yapılan çalışmalarda alkali işlem sonrası 1740-1720 cm^{-1} ve 1230-1220 cm^{-1}'deki bantların kaybolması veya küçülmesi görülmüştür ki bu da karboksilik asit ve asetil gruplarının ya alkali işlem ile tahrip edildiğini ya da bu fonksiyonel grupları içeren makromoleküllerin güçlü alkali koşullar altında elyaf demetlerinden seçici olarak çözünmüş olabileceğini göstermektedir (Vallo ve ark., 2004; Cai ve ark., 2016; Kocaman ve ark., 2017).

Saf CK kabuğu asitlerle modifiye edilmeden önce alkali işleme tabi tutulmuştur. Tüm FTIR spektrumlarında 3000-3500 cm^{-1} alanında maksimum 3380-3360 cm^{-1}'de bulunan geniş bant hidroksil grubuna aittir. Asitlerle modifiye edilmiş CK'ların FTIR spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.4-4.6), 1720 cm^{-1}'de ester C=O bant şiddetinin saf CK'nın FTIR spektrumundaki banttan daha küçük olduğu gözlenmiştir ki bu alkali işlem sonrası asitlerle modifikasyondan bu bantların yeniden oluştuğunu ve asitlerin kimyasal bağlarla CK yüzeyine bağlandığını göstermektedir. Buna ek olarak, C-O-C gerilmesine ait saf CK için 1233 cm^{-1}'de ve modifiye CK'larda 1227 cm^{-1}'de görülen bantlarla da aynı sonuç gözlemlenmiştir. Ayrıca, saf CK'nın 2930 cm^{-1}'de görülen alifatik C-H gerilmesine ait bandın şiddetinin de asitlerle modifikasyon sonrası azalmış olması, alkali işlem ve kimyasal modifikasyon sonrası yüzeyden hemiselülozun ve ligninin uzaklaşması şeklinde yorumlanabilir.

4.1.2. Hemiselüloz, selüloz ve lignin tayin sonuçları

Şekil 4.7'de selüloz, hemiselüloz ve ligninin kimyasal yapıları gösterilmiştir. Saf ve modifiye edilmiş ceviz kabuklarının hemiselüloz, selüloz ve lignin tayin sonuçları Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.



Şekil 4.7. Lignoselülozik madde içeriklerinin kimyasal yapıları: a) Selüloz; b) Hemiselüloz; c) Lignin (Bledzki ve Gassan, 1999)

Çizelge 4.1. Selüloz, hemiselüloz ve lignin tayin sonuçları

CK	Kül (%)	Ekstaktif madde (%)	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Saf	0.41	9.32	38.68	7.49	44.1
FA-CK	1.02	3.01	50.54	3.78	38.25
OA-CK	1.12	5.33	43.75	6.65	43.14
SA-CK	1.32	5.27	46.83	4.61	41.97

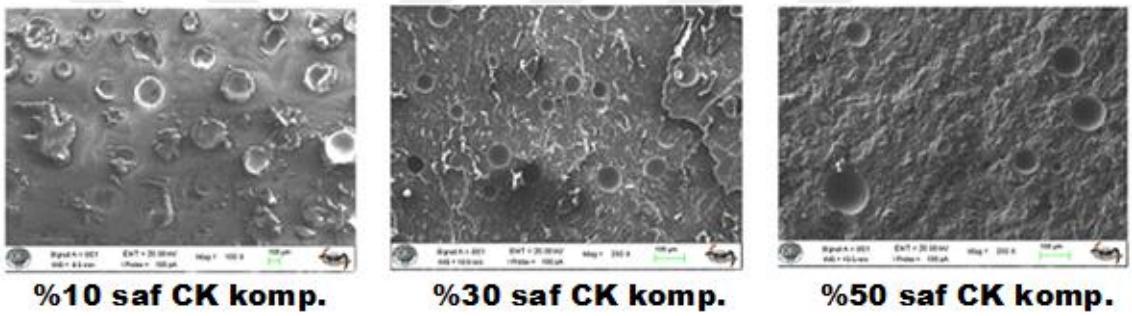
Karboksilik asitler ile modifiye edilmiş ceviz kabukları saf kabuklar ile karşılaştırıldıklarında işlem sonucu hemiselüloz ve lignin içeriğinin azalmış olduğu buna karşın selüloz oranının arttığı gözlenmiştir (Çizelge 4.1). Alkali işleminin ardından

asit ile modifikasyon sonucu CK yüzeyinden hemiselüloz ve ligninin uzaklaştığı bilinmektedir. Fakat asit yapılarındaki farklılıklar ve farklı modifikasyon yöntemleri nedeniyle sonuçlar arasındaki farklılıklar gözlenmiştir. Bu da farklı lignin, selüloz ve hemiselüloz değerlerinin elde edilmesine yol açmıştır.

4.2. Kompozitlerin Karakterizasyonu

4.2.1. SEM analiz sonuçları

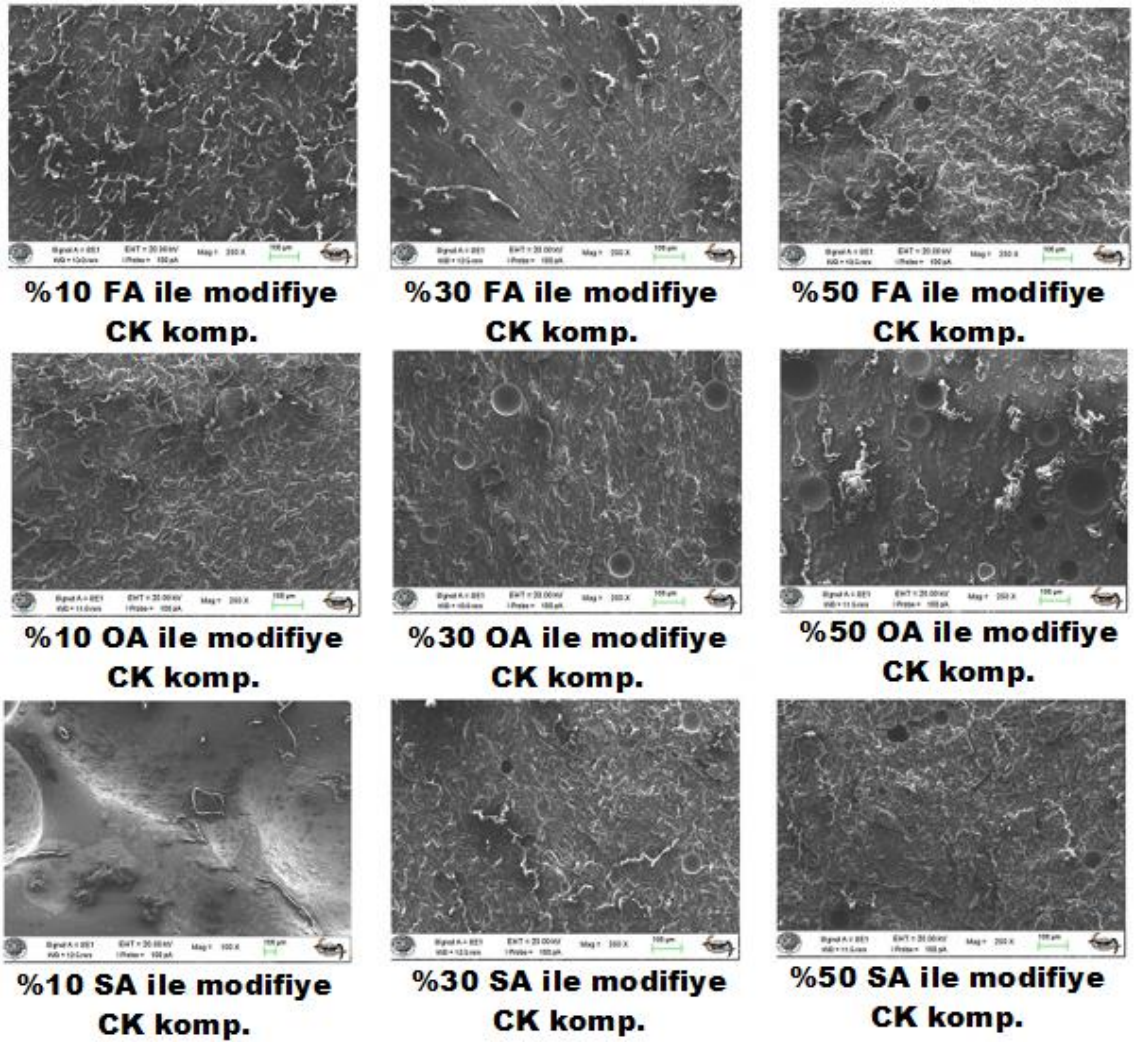
Saf CK kompozitleri ile çeşitli asitlerle modifiye CK kompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.8-4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Saf CK kompozitlerinin SEM görüntüleri

Ceviz kabukları ve matris arasındaki uyumluluğun zayıf olduğu, kompozitlerin SEM görüntüleri yardımıyla görülebilmektedir (Şekil 4.8). Yapıdaki çukurlar ve topaklanmalar bu durumu kanıtlamaktadır.

Ceviz kabuklarının asitlerle modifikasyonundan sonra kompozitlerdeki çukurlar ve boşluklar dolgunun matrisle ara yüzey adezyonunun geliştirilmiş olması sonucu azalmıştır (Şekil 4.9). Asitlerle modifiye edilmiş CK kompozitlerinin SEM görüntülerinden de görüleceği gibi modifiye edilmiş CK parçacıkları yüzey boyunca özellikle kütlece %30 oranına kadar homojen olarak dağılmıştır. Bu da çekme dayanımı gibi gelişmiş mekanik özellikler ile sonuçlanmıştır. Özellikle SA ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinde yoğun örgü dokuya benzer bir görüntü gözlenmiştir ki bu dolgu ile matris arasında daha iyi bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Bu durum mekanik test sonuçlarıyla da uyumludur.



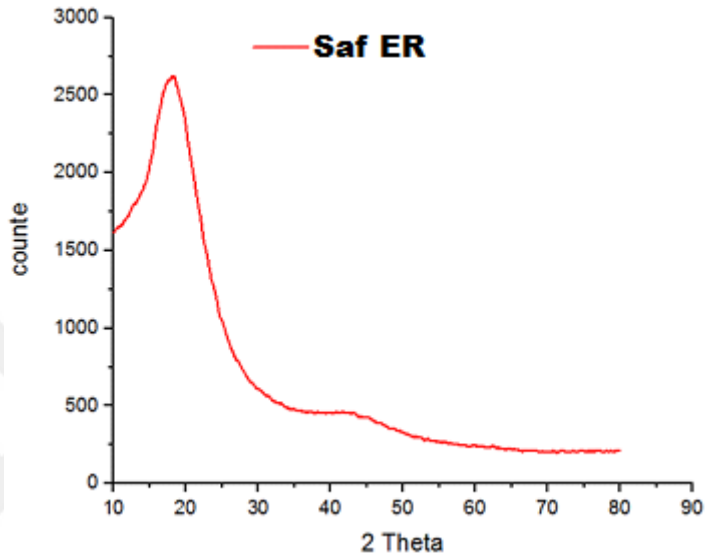
Şekil 4.9. Formik, oksalik ve sitrik asit ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinin SEM görüntüleri

4.2.2. Kompozitlerin XRD analiz sonuçları

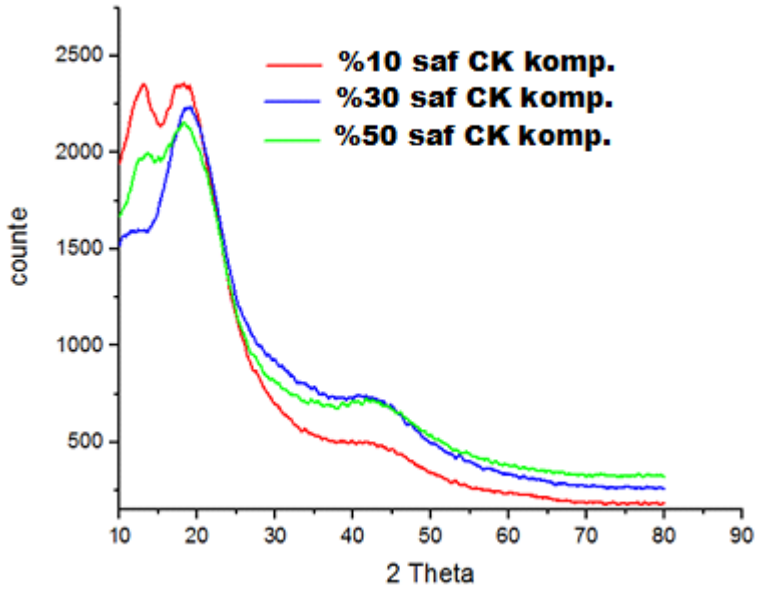
Selüloz kristalinitesi bitkisel liflerin önemli bir özelliğidir. Kompozit uygulamaları için yüksek kristaliniteye sahip selülozlu bitki lifleri daha çok tercih edilir çünkü kristalinite özelliği doğrudan lif mukavemeti ve sertliği ile ilişkilidir. Bu sebeple, kompozit malzemelerde takviye maddesi olarak kullanılacak bitki liflerini hazırlamak için uygulanacak işlemlerin liflerin doğal selüloz kristalliğini tehlikeye atmadığından emin olunmalıdır. Selüloz, 2θ=15.5-16.5 ve 22.8'deki XRD pikleri ile karakterize edilir. (0 0 2) yansıması selüloz I'in önemli kristalinite pikidir (Cai ve ark., 2016). Sürecin yüksek alkali derişimlerinde yürütülmesi selüloz liflerinin yapısal bozunma ve kristallik kaybıyla sonuçlanır. Selüloz I'in selüloz II'ye dönüşümü daha çok %10 ile %15 NaOH derişimleri arasında gerçekleşmektedir (Oudiani ve ark., 2011). Fakat %2-5'lik alkali

derişimlerinde yürütülen işlemlerin ve diğer kimyasal modifikasyonların selüloz I'in kristal yapısını bozmadığı literatürde rapor edilmiştir (Oudiani ve ark., 2011; Obi Reddy ve ark., 2013; Kocaman ve ark., 2017).

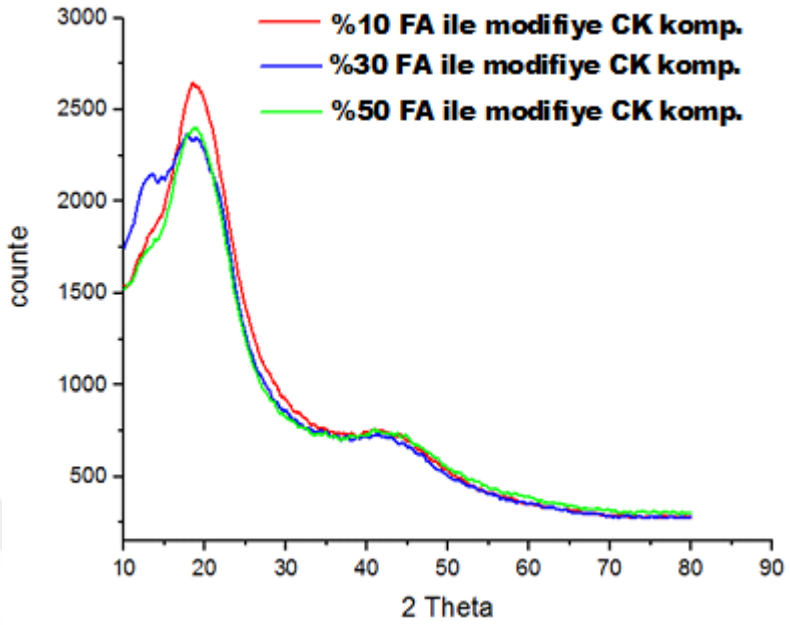
Saf ER ile işlem yapılmamış ve modifiye edilmiş CK kompozitlerinin XRD eğrileri Şekil 4.10-4.14'de verilmiştir.



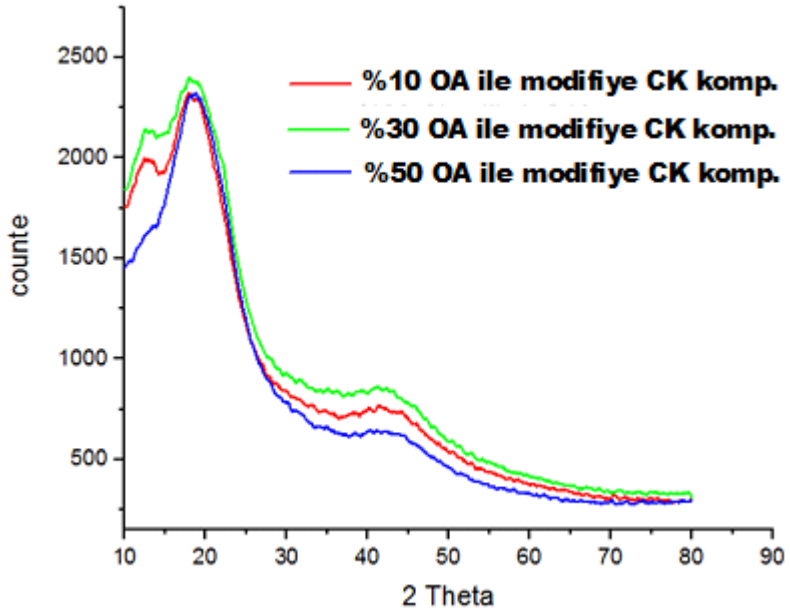
Şekil 4.10. Saf ER'nin XRD eğrisi



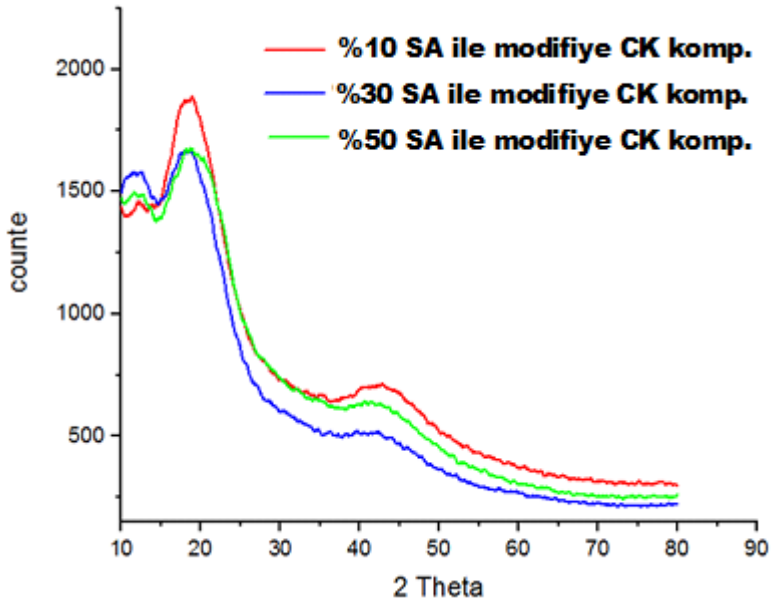
Şekil 4.11. Saf CK kompozitlerinin XRD eğrileri



Şekil 4.12. Formik asit ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinin XRD eğrileri



Şekil 4.13. Oksalik asit ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinin XRD eğrileri



Şekil 4.14. Sitrik asit ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinin XRD eğirleri

XRD eğrileri kompozitlerin keskin piklere sahip olmamaları nedeniyle amorf yapıda olduklarını göstermektedir. Epoksi reçinenin XRD eğrisinde 2θ =21° merkezli geniş ve güçlü bir pik ve 2θ =42°'de zayıf bir pik görülmüştür. Epoksi reçine (ER) sisteminin pikleri ile kompozitlerin kırınım pikleri kıyaslandığında kompozitlerde matrisle aynı kırınım (XRD) modelleri olduğu açıkça görülmektedir. Kompozitler, ER'ye karşılık gelen yaklaşık 19-21^0 ve 42-44^0 merkezli yoğun pikler içermektedir. Bu sonuç, modifiye CK parçacıklarının epoksi sisteminde iyi bir dağılım sergilediğini göstermektedir (Kocaman ve ark., 2017).

4.2.3. Kompozitlerin mekanik özellikleri

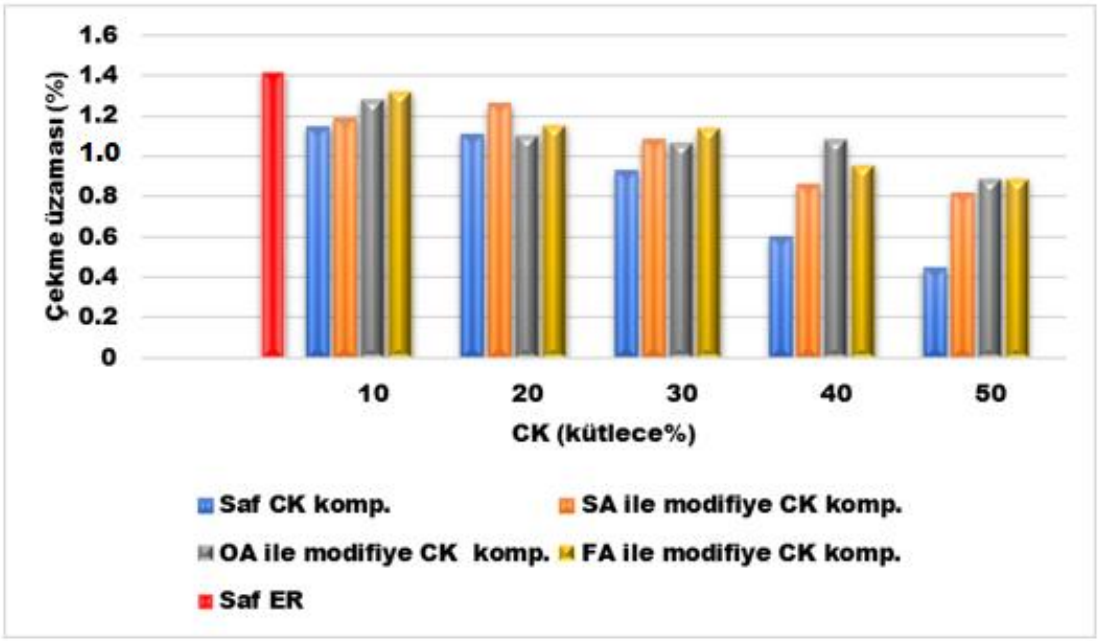
Mekanik testler mühendislik uygulamaları için büyük önem taşır. Bu testler malzemelerin gerilme, basma ve darbe dayanımı gibi mekanik özelliklerini tayin ederek hangi şartlar altında ve uygulamalarda kullanılabileceklerini ve hangi malzemelerle karşılaştırılabilecekleri hakkında bilgi verir. Seramik gibi gevrek malzemeler plastik deformasyonuna uğramazlar ve düşük gerilim altında kırılırlar (Beer ve ark., 2009). Bu yüzden sert ve kırılgan polimerlerin Young modülü yüksek, kopma uzamaları ise düşüktür (Billmeyer, 1984). Yumuşak bir polimer için ise Young modülü düşük fakat kopma uzaması yüksektir (Maiti ve ark., 2008).

Alkali işlem, selüloz makromolekülündeki birimlerin düzeninde değişiklik yapmanın yanı sıra, elyaf yüzeyinden doğal ve yapay yabancı maddelerin uzaklaştırılmasını da sağladığı için elyaf-matris yapışmasını iyileştirir. Ayrıca alkali muamelesi ve kimyasal modifikasyonlar yüzey pürüzlülüğünü ve elyaf yüzeyinde açığa çıkan selüloz miktarını artırır ve daha iyi mekanik özelliklere sahip olunmasını sağlar. Bu yüzden pürüzlü bir yüzey daha iyi bir lif-matris ara yüzey bağı sağlar ve bu da kompozitlerde mekanik özelliklerin artışına sebep olur (Nam ve ark., 2011).

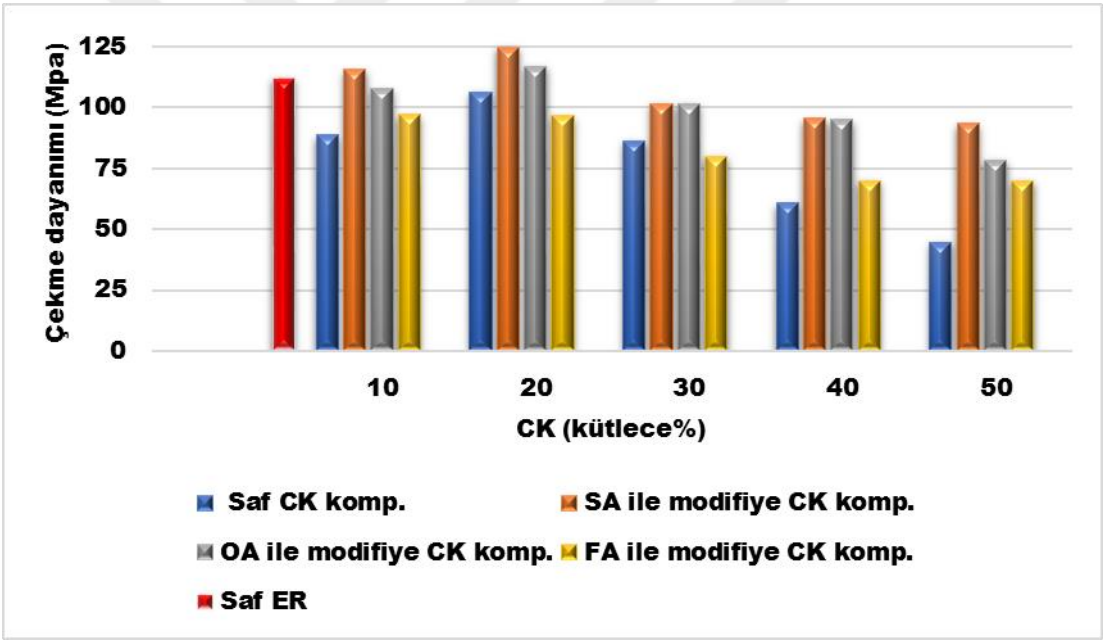
Saf CK ve çeşitli asitlerle modifiye edilmiş CK kompozitlerinin çekme testi sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çekme uzaması, çekme dayanımı, e-modül ve sertlik grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.15, 4.16, 4.17 ve 4.18'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Saf ER ve CK kompozitlerinin çekme testi sonuçları

CK (kütlece %)	**Çekme uzaması (%)**	**Çekme dayanımı (MPa)**	**E-modül (GPa)**	**Sertlik (Shore D)**
Saf ER				
-	1.411	112.3	5.5	81
ER/saf CK kompozitleri				
10	1.146	88.8	6.0	83
20	1.110	106.4	6.8	82
30	0.931	86.4	6.2	82
40	0.602	60.6	6.0	81
50	0.444	44.6	6.1	81
ER/FA ile modifiye CK kompozitleri				
10	1.320	97.0	5.8	81
20	1.154	96.5	5.8	82
30	1,138	80.0	6.1	83
40	0.954	70.0	6.4	83
50	0.886	70.0	6.6	84
ER/OA ile modifiye CK kompozitleri				
10	1.280	107.6	5.9	80
20	1.103	117.0	6.0	81
30	1.067	101.5	6.3	83
40	1.081	95.0	6.2	82
50	0.886	78.5	6.1	82
ER/SA ile modifiye CK kompozitleri				
10	1.189	115.5	6.2	80
20	1.261	124.8	6.7	82
30	1.085	101.7	6.3	82
40	0.859	95.6	6.8	83
50	0.816	93.5	8.3	84



Şekil 4.15. Saf ER ve kompozitlerin çekme uzaması grafiği

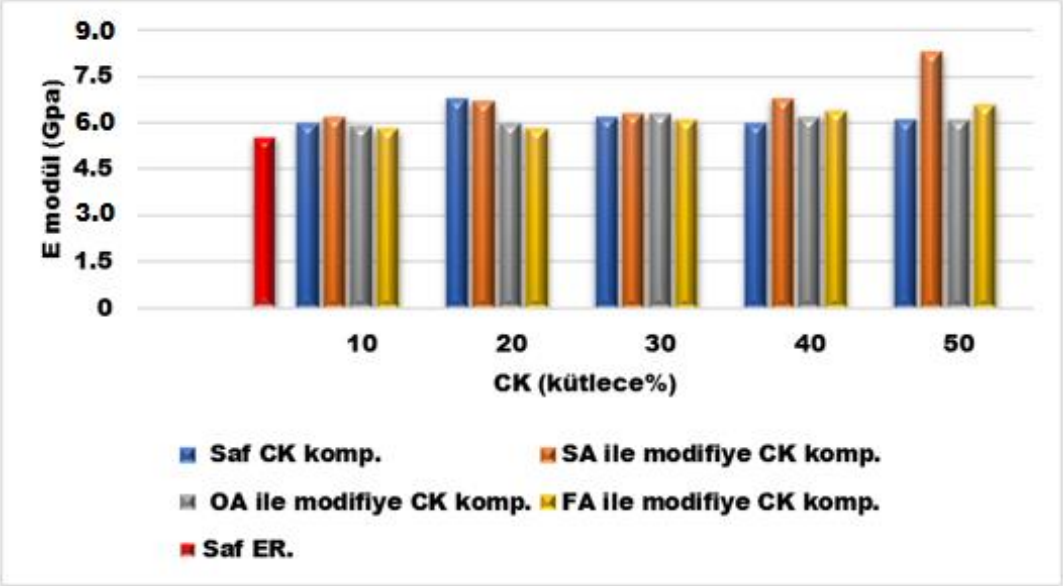


Şekil 4.16. Saf ER ve kompozitlerin çekme dayanımı grafiği

Ceviz kabuğu kompozitlerinin tümünde çekme uzaması dolgu maddesi içeriği arttıkça azalmıştır (Şekil 4.15). Bunun nedeni, artan lignoselülozik takviye malzemesi miktarı ile birlikte kompozitin sertleşmesidir. Ceviz kabuğu parçacıkları ile takviyelendirilmiş kompozitlerin sünekliği de büyük ölçüde azaltılmıştır ki bu durum literatürdeki çalışmalar ve sonuçlar ile tutarlılık göstermektedir (Nam ve ark., 2011; Kocaman ve ark., 2017; Soydal ve ark., 2018a; Soydal ve ark., 2018b). Kompozitler kendi aralarında karşılaştırıldıklarında, ceviz kabuklarının asitlerle modifikasyonu sonucu CK yüzeyinde ester bağlarının oluşumunun, yapının sertliğini azalttığı ve buna

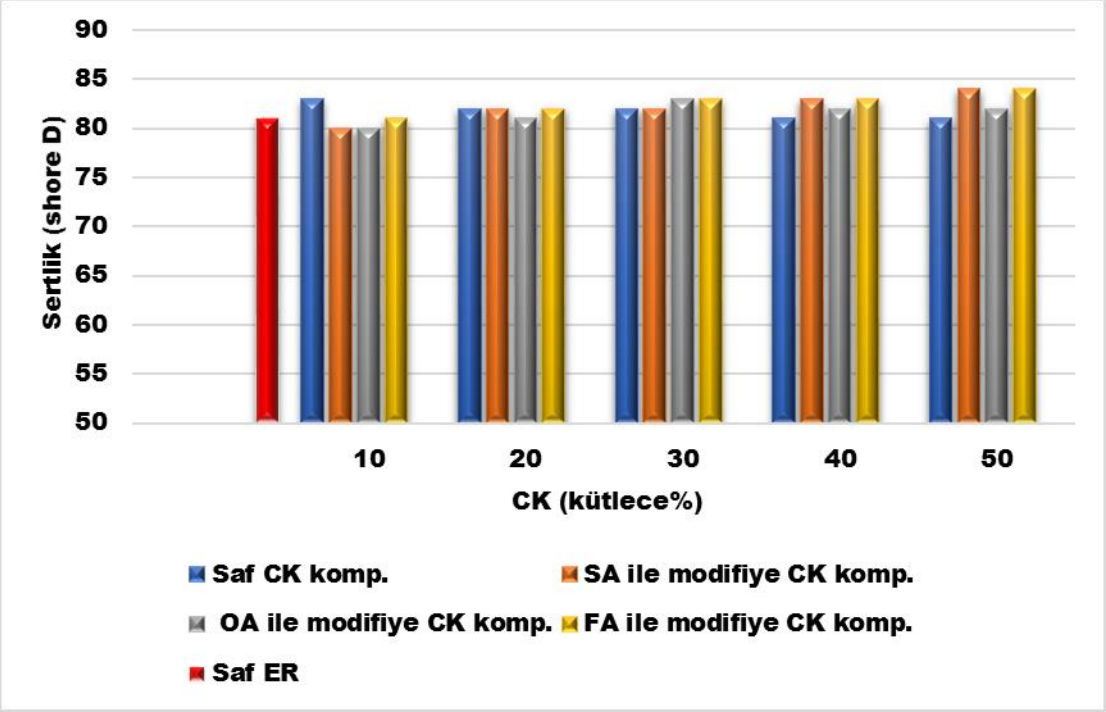
bağlı olarak modifiye CK kompozitlerinin çekme uzamalarında saf CK kompozitlerine göre daha az bir artışa neden olduğu düşünülmektedir (Kalia ve ark., 2009).

İşlem görmemiş CK kompozitlerinin çekme dayanımı saf ER ile karşılaştırıldığında daha düşük bulunmuş ve dolgu oranı %20'nin üzerinde azalma göstermiştir (Şekil 4.16). Saf epoksi reçinenin çekme dayanımı 112.5 MPa iken saf CK kompozitlerinin çekme dayanımları 44.6-106.4 MPa aralığında değişmiştir. Dolgu maddesinin çeşitli asitlerle modifikasyonu kompozitlerin çekme dayanımında artışa neden olmuştur. En yüksek çekme dayanımı değerleri SA ile modifiye edilmiş CK kompozitleri ile birlikte görülmüştür. Bu sonuç daha önce kompozitlerin SEM görüntülerinde de görülen ve en iyi CK-matris uyumunun SA ile modifiye edilmiş CK kompozitleri için olduğunu gösteren bulgularla tutarlılık göstermektedir (Şekil 4.9). Tüm kompozitler için en uygun CK ekleme oranının %20 olduğu kabul edilmiştir. Çünkü tüm kompozitlerde %20 dolgu oranından sonra çekme dayanımı değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. En yüksek çekme dayanımına SA ile modifiye edilmiş CK dolgu malzemesini %20 oranında içeren kompozitler ile birlikte ulaşılmıştır (124.8 MPa). Hazırlanan kompozitlerin çekme dayanımı sırasıyla SA ile modifiye edilmiş CK komp.> OA ile modifiye edilmiş CK komp. > FA ile modifiye edilmiş CK komp. > saf CK komp. şeklinde olmuştur. Bu sıralamadan da görüldüğü gibi asit yapısındaki karboksil grubu sayısının artması kimyasal modifikasyona olumlu etki göstermiş ve CK ile epoksi matris arasında ara yüzey adezyonunu daha da artırmıştır. Bu da sonuç olarak çekme dayanımında artışa neden olmuştur.



Şekil 4.17. Saf ER ve kompozitlerin e-modül grafiği

Cai ve ark. (2016) abaka lifini %5-15 konsantrasyon aralığındaki NaOH çözeltileri ile muamele ederek liflerin mekanik özelliklerini incelemiş, en yüksek Young modülü değerine %5'lik NaOH'le işlenmiş abaka lifinin sahip olduğunu rapor etmişlerdir (Cai ve ark., 2016). Modifikasyon işlemi ile birlikte çekme dayanımının %8 ve Young modülünün %36 arttığı belirlenmiştir. Ayrıca kompozitlerde kullanılan lignoselülozik yapıdaki takviye malzemelerinin alkali ve kimyasal muamelelere tabi tutulmaları sonrasında kompozitlerin çekme dayanımı ve e-modül değerlerinin arttığı literatürde de daha önce çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Vallo ve ark., 2004; Li ve ark., 2007). Literatür ile uyumlu bir şekilde bizim çalışmamızda da ceviz kabuklarının asitlerle modifikasyonu e-modül değerlerinde artışa sebep olmuştur. Tüm kompozitlerin e-modül sonuçları saf epoksiye göre yüksek bulunmuştur. Saf epoksinin e-modül değeri 5.5 GPa iken saf ve modifiye edilmiş CK kompozitlerinin e-modül değeleri 5.5-8.3 GPa arasında değişmiştir. En yüksek e-modül değeri, %50 dolgu oranındaki SA ile modifiye edilmiş CK kompoziti ile 8.3 GPa olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.17).



Şekil 4.18. Saf ER ve kompozitlerin sertlik grafiği

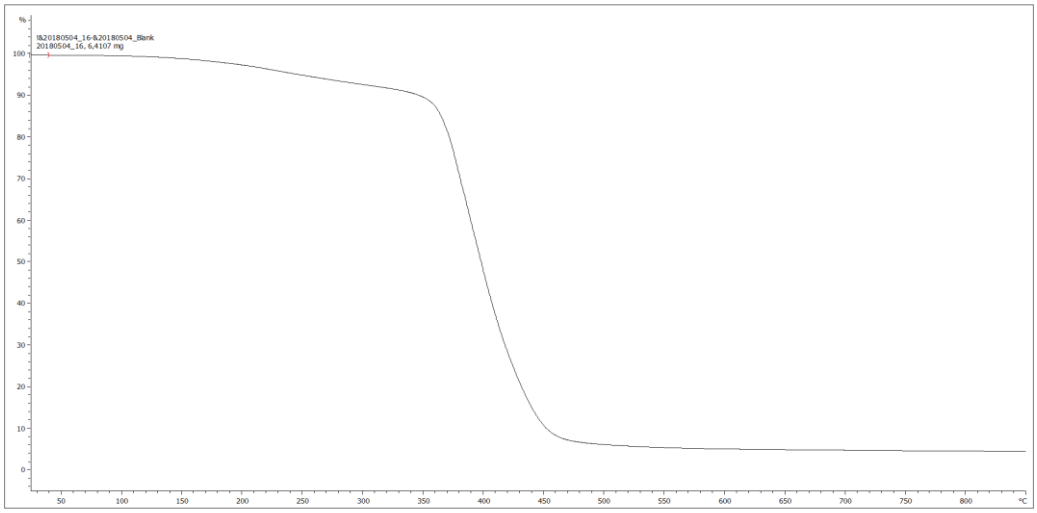
Sertlik testinden elde edilen sonuç kompozitler arasındaki farkın çok da yüksek olmadığını ortaya koymaktadır. En yüksek sertlik değeri %50'lik FA ile modifiye

edilmiş CK kompoziti ile 84 Shore D olarak bulunmuşken en düşük değer %10'luk OA ile modifiye edilmiş CK kompoziti ile 80 Shore D olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.18).

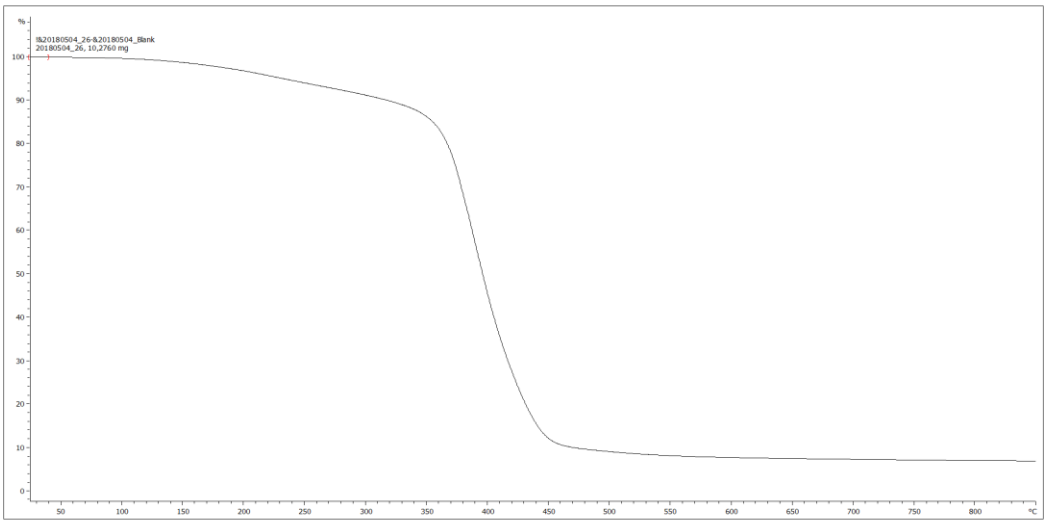
4.2.4. Kompozitlerin termal özellikleri

Yüksek performanslı termoset kompozitlerin oluşumu için dolgu maddelerinin ısıl kararlılığı önemli bir fonksiyondur. Yüksek performanslı termosetler genellikle 150-220°C civarında kürleme sıcaklıklarına sahiptirler. Doğal biyokütleler ise bu sıcaklık aralığında nispeten yüksek bozunma oranlarına sahiplerdir ki bu da kompozitlerde etkin bir şekilde kullanımlarını kısıtlamaktadır. Bu problem dolgu maddelerinin kimyasal olarak muamele edilmeleri suretiyle çözülebilir. Kimyasal modifikasyon işlemi dolgu maddelerinin bu sıcaklık aralığında minimum ölçüde bozunmasını sağlayacak şekilde kararlılığa erişmesini sağlar (Shah ve ark., 2018). Ceviz kabuğu da diğer tüm lignoselülozik malzemeler gibi temelde hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluşmuştur. Hemiselüloz ayrışması yaklaşık 200°C mertebelerinde başlar. Lignin ve selülozik bileşenler ise daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğrarlar. Selülozun glikosidik bağlantılarının bölünmesi 230-370°C sıcaklık aralığında meydana gelir. 380°C'dan sonra ise kalıntı ayrışma ürünleri yavaş bir bozunma profilini gösterirler (Liyanage ve Pieris, 2015; Uzun ve Yaman, 2015).

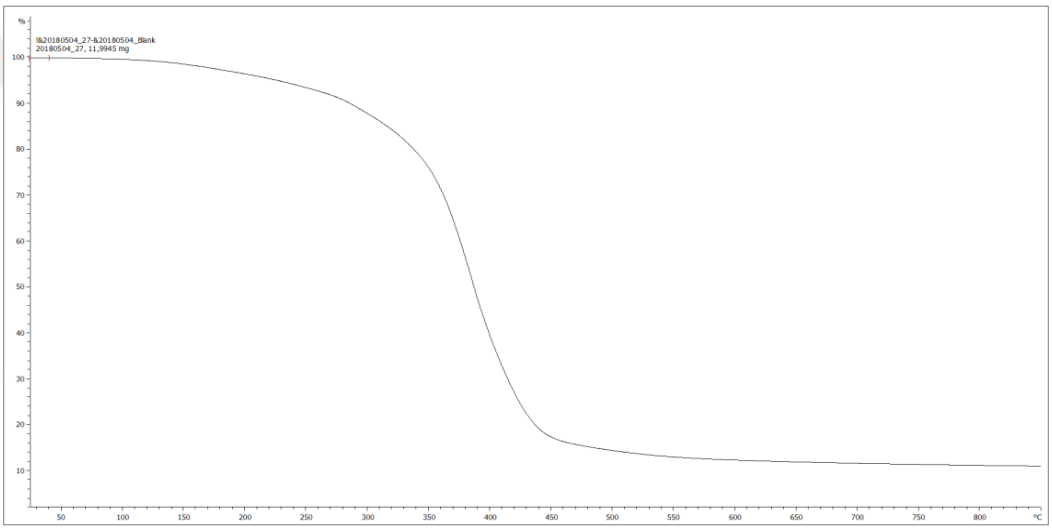
Saf epoksi reçinenin TGA eğrisi Şekil 4.19'da, kompozitlerin TGA eğrileri ise Şekil 4.20-4.31'de verilmiştir. TGA eğrilerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de özetlenmiştir.



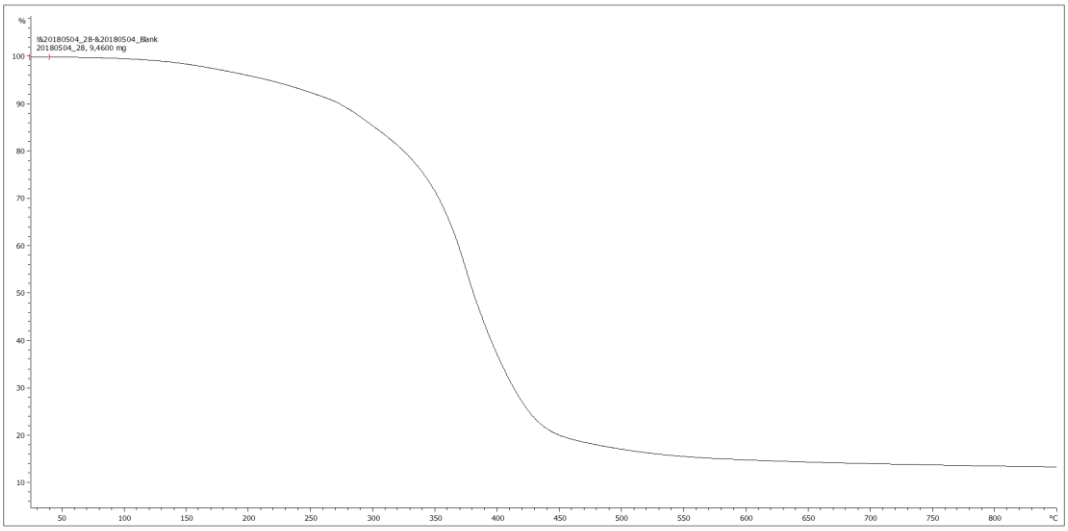
Şekil 4.19. Saf NPEK reçinesinin TGA eğrisi



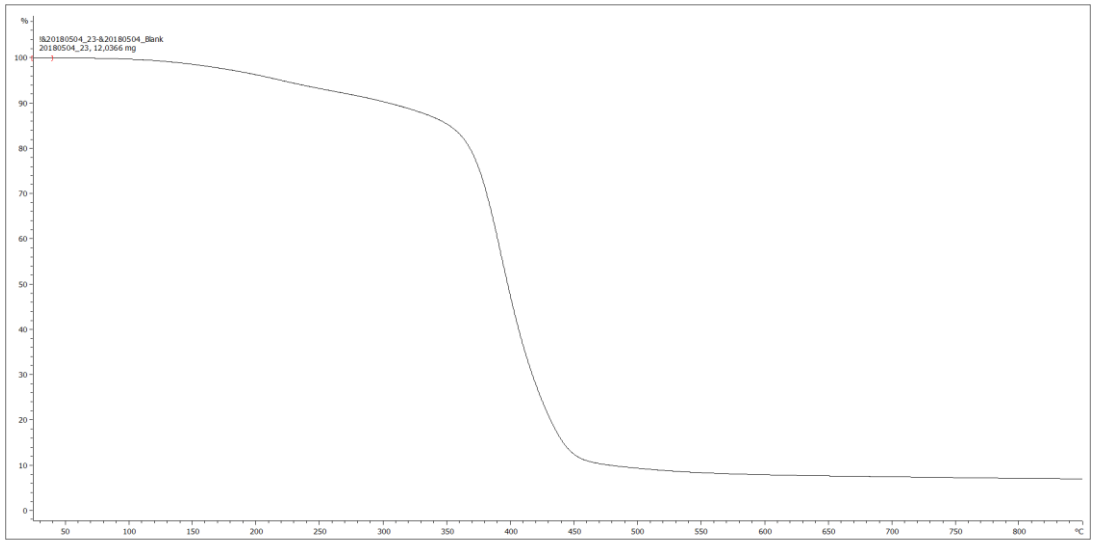
Şekil 4.20. %10 saf CK kompozitinin TGA eğrisi



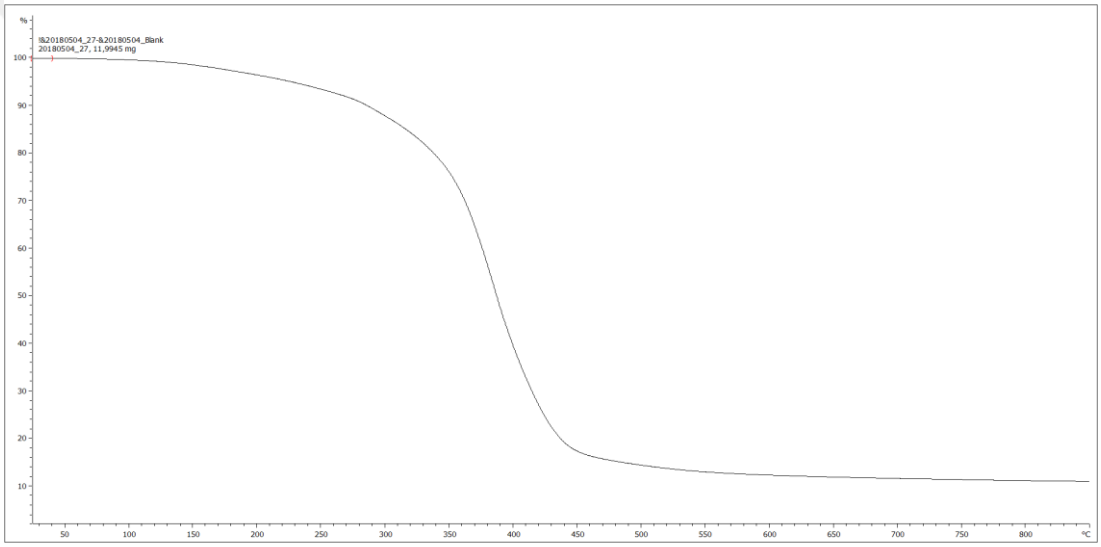
Şekil 4.21. %30 saf CK kompozitinin TGA eğrisi



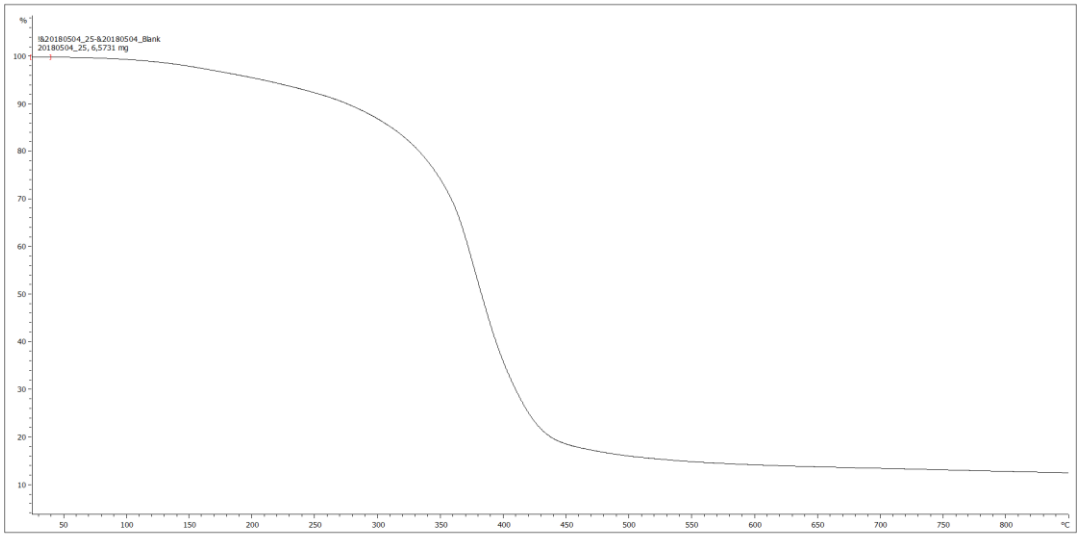
Şekil 4.22. %50 saf CK kompozitinin TGA eğrisi



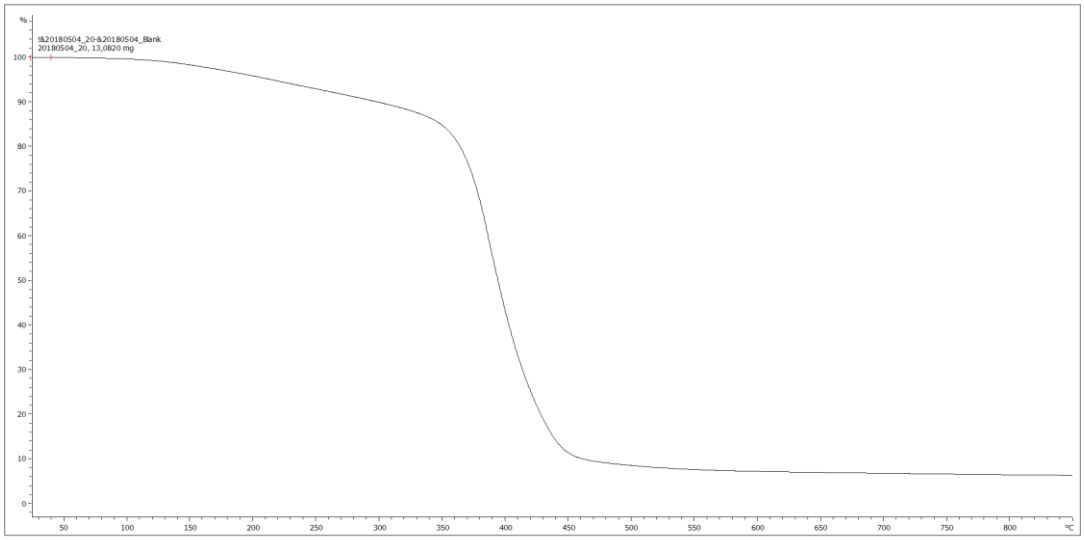
Şekil 4.23. %10 FA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi



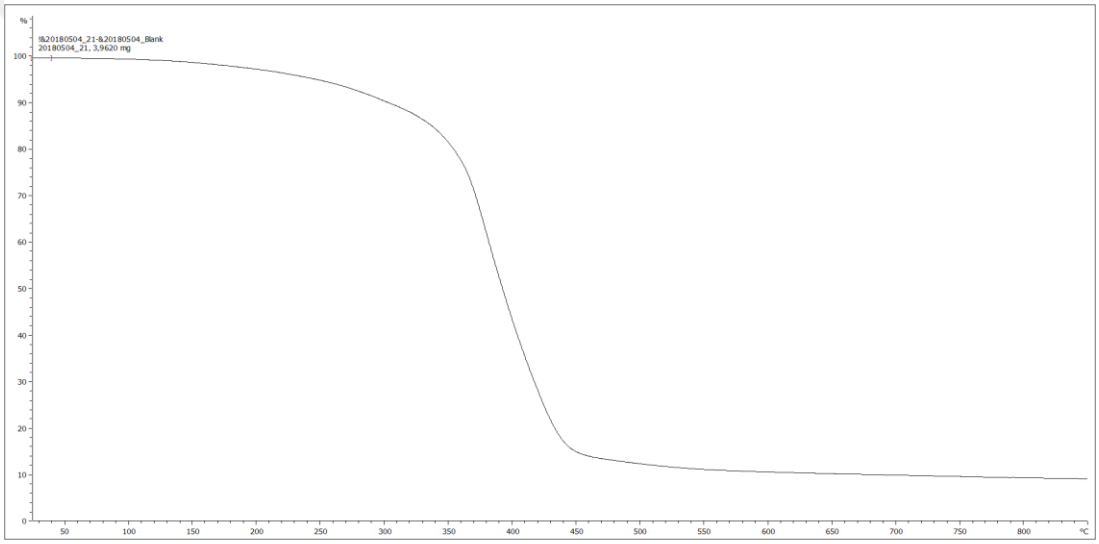
Şekil 4.24. %30 FA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi



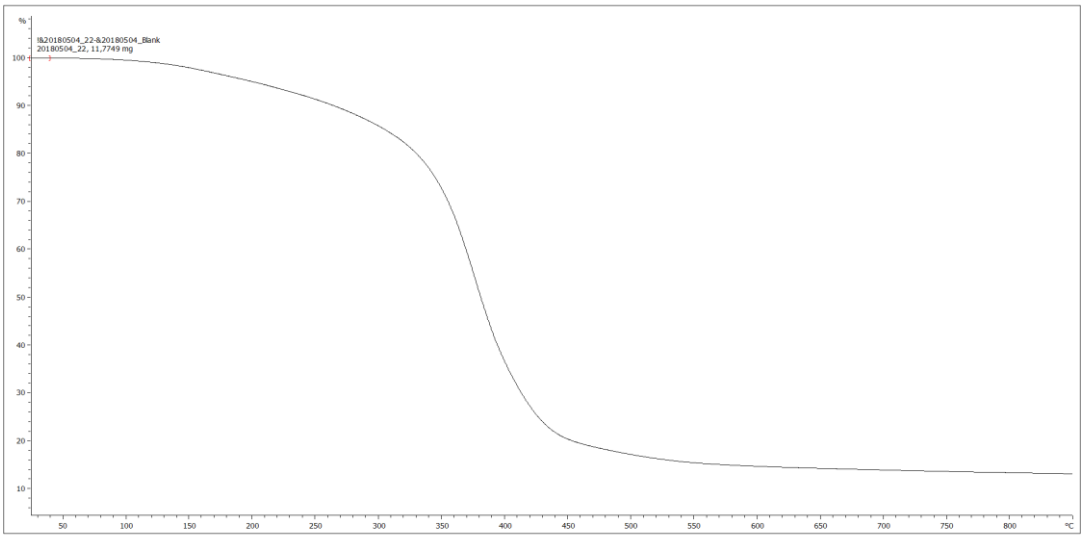
Şekil 4.25. %50 FA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi



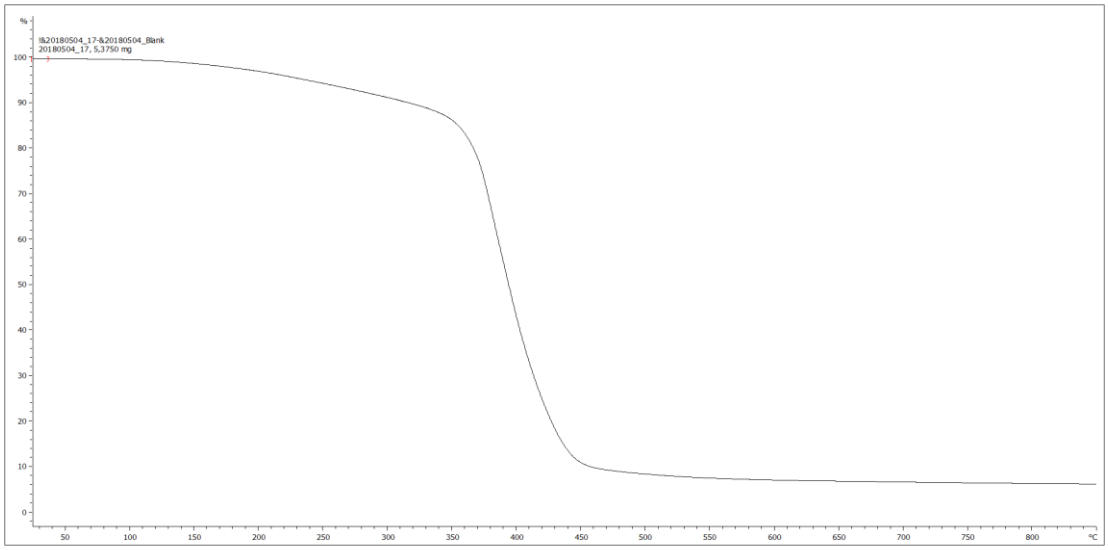
Şekil 4.26. %10 OA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi



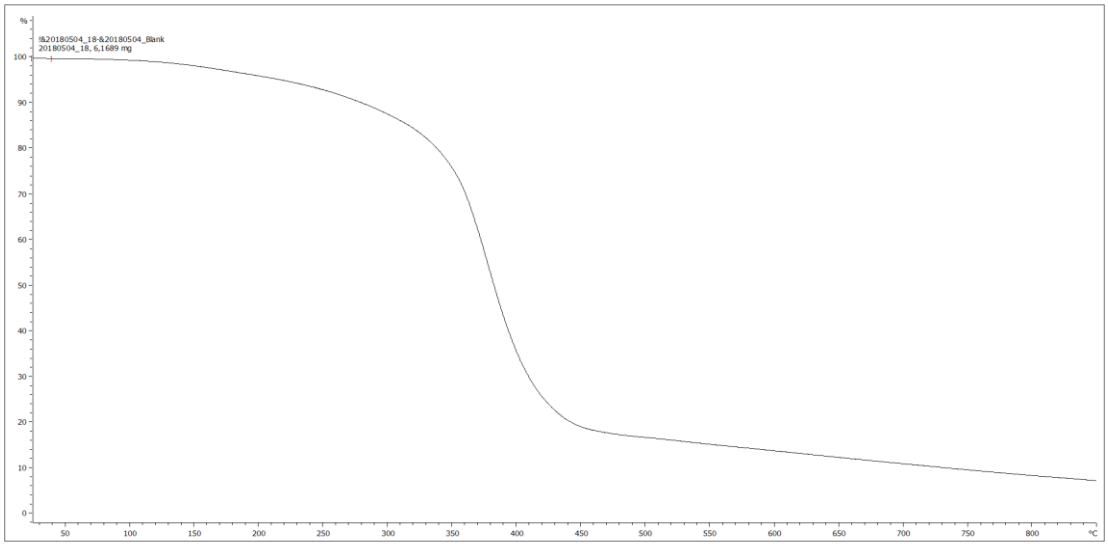
Şekil 4.27. %30 OA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi



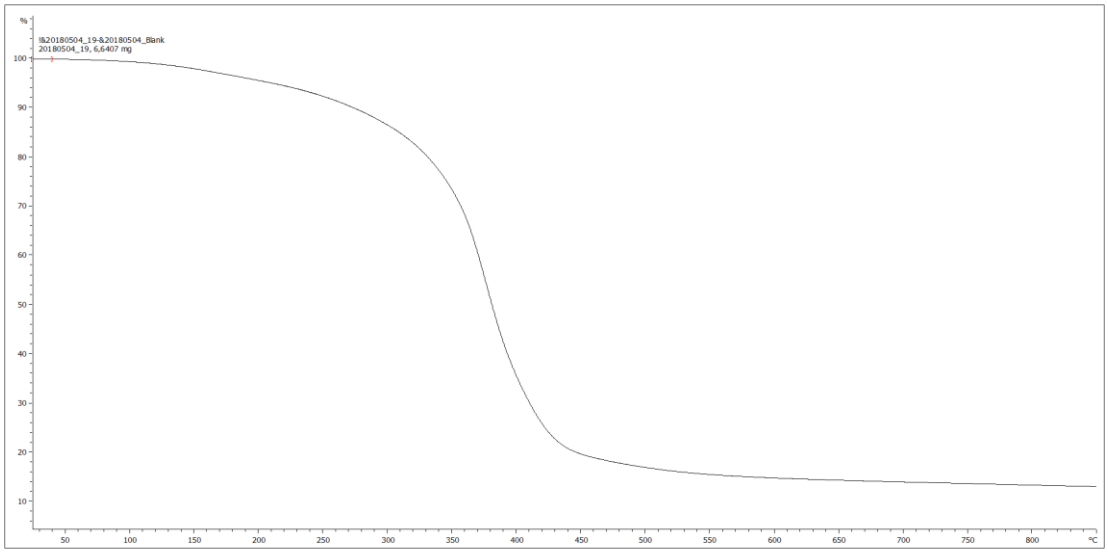
Şekil 4.28. %50 OA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi



Şekil 4.29. %10 SA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi



Şekil 4.30. %30 SA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi



Şekil 4.31. %50 SA ile modifiye edilmiş CK kompozitinin TGA eğrisi

Çizelge 4.3. CK kompozitlerinin bozunma sıcaklıkları ve kalıntı kütleleri

CK (%)	BBS (°C)	İBS (°C)	T_5 (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	800°C de Kalıntı (%)
Saf ER						
	134	365	245	345	398	4
ER/saf CK kompozitleri						
10	124	355	234	329	399	7
30	122	320	249	289	390	11
50	123	310	215	279	384	13.5
ER/FA ile modifiye CK kompozitleri						
10	127	360	226	310	401	7
30	122	320	196	270	389	12
50	121	310	226	284	388	13
ER/OA ile modifiye CK kompozitleri						
10	123	345	219	310	398	6.5
30	130	342	255	311	396	9
50	112	320	204	269	382	13
ER/SA ile modifiye CK kompozitleri						
10	131	358	259	330	398	6.3
30	125	310	232	289	388	8
50	117	311	219	280	384	13

TGA eğrilerinde görülen yaklaşık 112-134°C'daki ağırlık kaybı kompozitlerde bulunan nem ile bağlantılıdır. Hemiselülozların ayrışması saf CK ve FA, OA, SA ile modifiye edilmiş CK kompozitleri için sırasıyla yaklaşık 200, 210, 190 ve 210°C'da başlayıp ve yaklaşık 355, 360, 345 ve 358°C'da bitmiştir. Selülozun parçalanması yaklaşık 355, 360, 345 ve 358°C'da başlayıp yaklaşık 397, 404, 396 ve 398°C'da tamamlanmıştır. Tüm kompozitlerde lignin ayrışmasının 397-800°C aralığında gerçekleştiği görülmüştür.

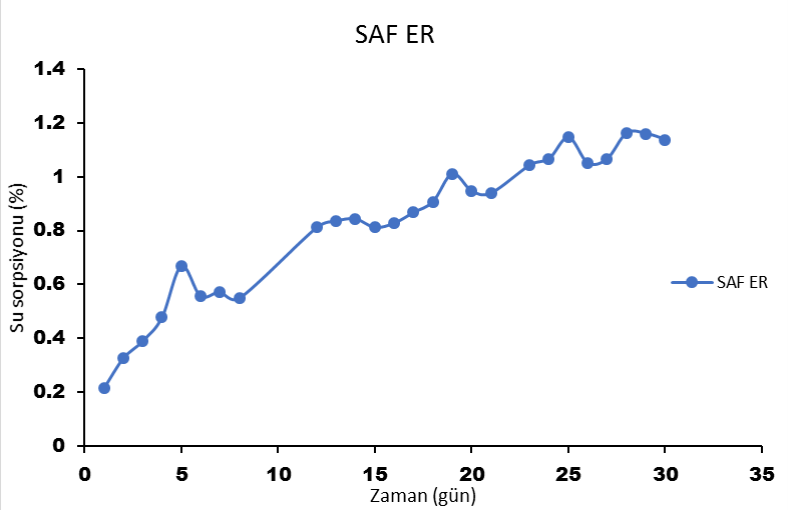
Çizelge 4.3'e göre ER'ye saf ve muamele edilmiş CK ilave edildiğinde genelde BBS, İBS, T_5, T_{10}, T_{50} sıcaklık değerlerinde biraz azalma olduğu görülmüştür. Saf CK kompozit modifiye edilmiş CK kompozitleriyle karşılaştırıldığında termal dayanım sıcaklığında da çok düşük farklar olduğu görülmektedir. Bu sonuç muhtemelen CK'nın farklı kimyasal modifikasyonlarından kaynaklanmaktadır (Siakeng ve ark., 2018). %50 bozunma için gerekli ortam sıcaklığı saf ER için 398°C ve %10, 30, 50 saf CK ve FA, OA ve SA ile modifiye edilmiş CK kompozitleri için sırasıyla 399-390-384°C, 401-389-388°C, 398-396-382°C, 398-388-384°C olarak belirlenmiştir. Sonuçlar T_5, T_{10} ve T_{50}'nin ayrışma sıcaklıklarının saf reçineye yakın veya biraz düşük olmasına karşın CK partiküllerinin çar oranını artırdığına işaret etmektedir. Bu durum lignin yapısının aromatik olması ve yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlı epoksi ile birlikte aromatikliğin artarak çar oluşumunun artmasına sebep olduğu şeklinde yorumlanabilir (Shah ve ark.,

2018). Doğal elyaftaki yüksek lignin içeriğinin çar oranının artırmasına sebep olmasına karşın bozunma sıcaklıklarını düşürdüğü ve biyofiberlerin termal bozunma sıcaklıklarının T_g değerlerinden düşük olup kolayca ayrışabildiği veya alev alabilir özelliğe sahip olabilecekleri literatürde daha önce bildirilmiştir (Mngomezulu ve ark., 2014).

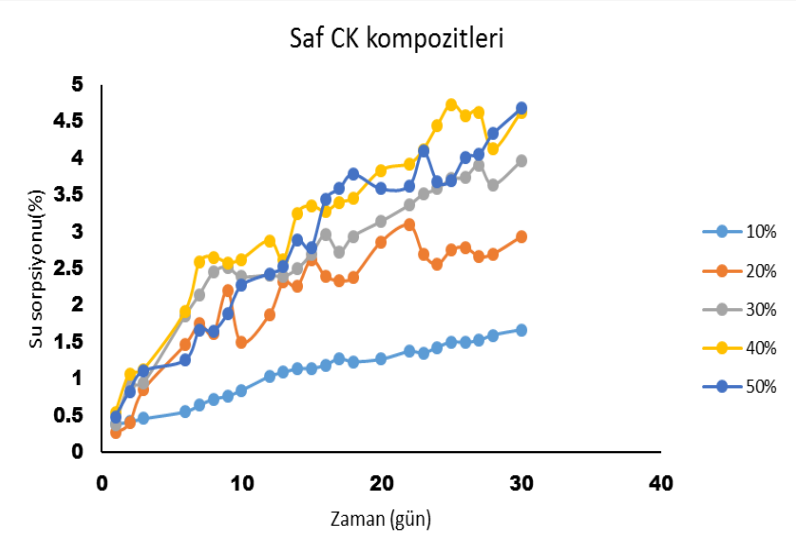
4.2.5. Kompozitlerin su sorpsiyonu özellikleri

Reçinelerin önemli özelliklerinden biri de su ile temasından kaynaklanan bozunmaya dayanabilmesi veya karşı koyabilmesidir. Reçinelerin bir miktar nemi bünyesine alması beklenen bir durum olmakla birlikte asıl önemli olan emilen suyun kompozitteki reçine ve reçine-elyaf temasını nasıl etkilediği ve mekanik özelliklerde kademeli veya uzun vadeli bir kayba yol açıp açmadığıdır. Hem polyester hem de vinil ester reçineleri, moleküler yapılarında hidrolizlenebilir ester gruplarının bulunması nedeniyle su bozunmalarına yatkındırlar. İnce bir polyester laminatın bir yıl süreyle suya batırıldıktan sonra laminer arası kayma mukavemetinin sadece %65'ini koruması beklenirken, aynı süre için daldırılmış bir epoksi kompozit %90'ını koruyacaktır. Epoksi grubuna sahip polimer zincirlerinin suyun etkilerine karşı direnç göstermedeki gücü diğer birçok reçine sisteminden büyük ölçüde daha iyidir. Bu tür sistemlerin mükemmel kimyasal ve su direnci, düşük su iletim hızı ve polimere çok iyi mekanik özellikler kazandırdığı bilinmektedir (Anonim1, 2019).

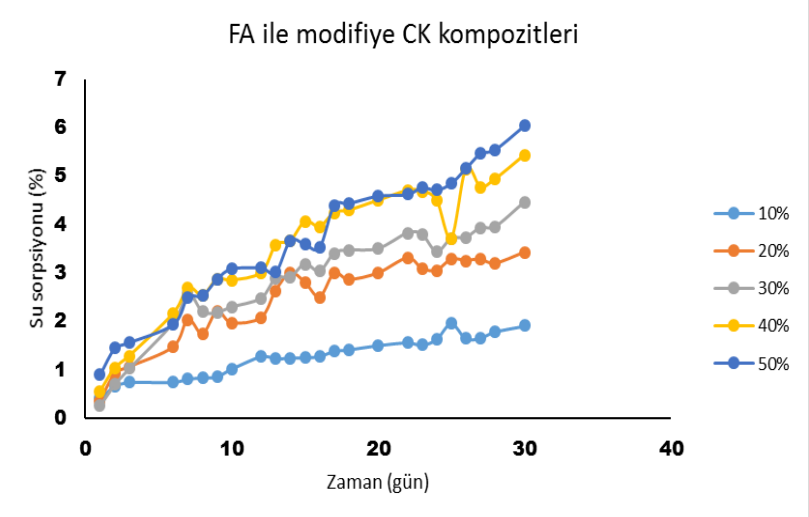
Tez çalışmasında hazırlanan kompozitlerin su sorpsiyon özelliklerini incelemek amacıyla epoksi tabanlı CK kompozitleri deiyonize suda oda sıcaklığında 30 gün boyunca test edilmiştir. Saf reçine ve kompozitlerin su sorpsiyonu değerleri Şekil 4.32-4.36'da verilmiştir.



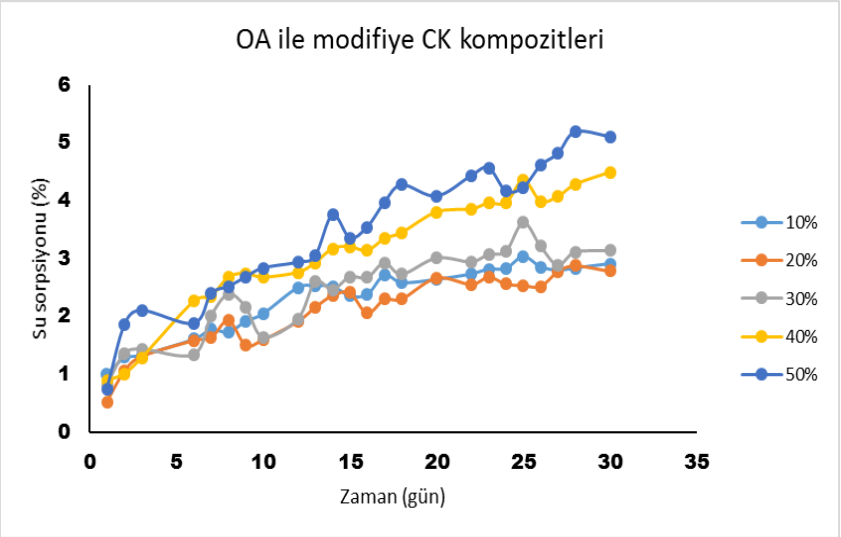
Şekil 4.32. Saf epoksi reçinenin % su sorpsiyon eğrisi



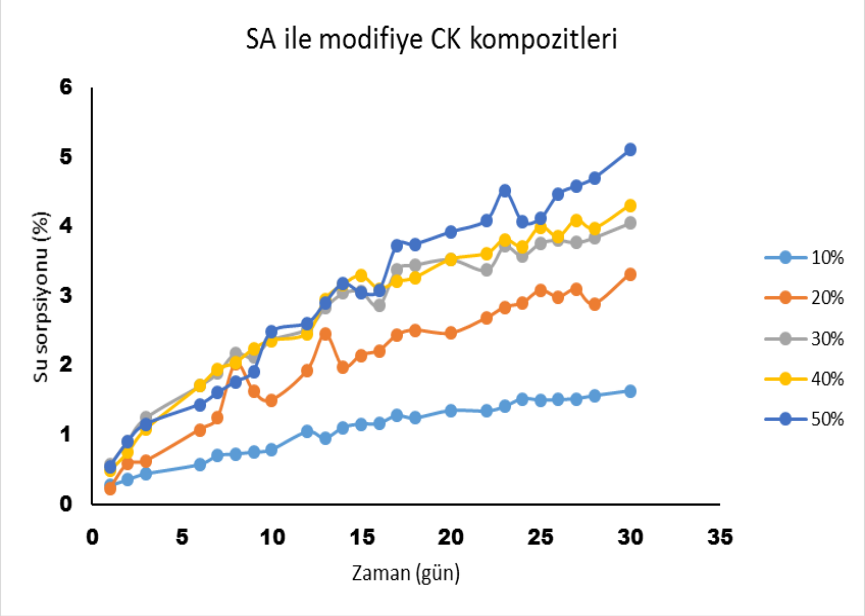
Şekil 4.33. Saf CK kompozitlerinin % su sorpsiyon eğrileri



Şekil 4.34. FA ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinin % su sorpsiyon eğrileri



Şekil 4.35. OA ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinin % su sorpsiyon eğrileri



Şekil 4.36. SA ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinin % su sorpsiyon eğrileri

Saf epoksi reçinenin su sorpsiyon değeri 30 gün sonunda %1.13 olarak tespit edilmiştir. Reçineye CK takviye edilmesi ile matrisin su sorpsiyon kapasitesi artmıştır. Ceviz kabuğu oranı arttıkça su sorpsiyon yüzdesi artmış ve %50 CK içeren kompozitler için en yüksek su sorpsiyon değerleri görülmüştür. Bu kütle oranı için su sorpsiyonu, saf CK, FA, OA ve SA ile modifiye edilmiş CK için sırasıyla %4.68, %6.04, %5.11 ve %5.10 olduğu belirlenmiştir. Tüm kompozitlerin su sorpsiyon değerlerinin saf reçineden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Tüm doğal fiberlerin, özellikle hemiselülozların ve selülozun kristalimsi olmayan kısımları nedeniyle hidrofilik olduğu açıkça görülmüştür. Kompozitlerin su emiliminin CK yüzeyindeki serbest erişilebilir hidroksil

mevcudiyetine bağlı olduğu düşünülmüştür. Genellikle hemiselülozların uzaklaştırılması ve selülozun hidroksil gruplarının NaOH ile tepkimeye girmesi nedeniyle elyafların alkali işlemleri gerçekleştirilir. Bu sayede su emme kabiliyeti ve kompozitlerin hidrofilik özelliği azalır. Fakat alkali işlem su sorpsiyonunda iki zıt etkiye sahiptir. Bunlardan birincisinde su sorpsiyonu ligninin uzaklaştırılması ile artar. Öteki taraftan hemiselülozun azalması ve selülozdaki hidroksil gruplarının NaOH ile tepkimeye sokulması ile birlikte su sorpsiyonu azalır (Kocaman ve ark., 2017). Örneğin lignini uzaklaştırılmış kenevir lifleri, modifiye edilmemiş ve alkali işlemden geçirilmiş elyaftan daha fazla su tutabilmektedir. Buna karşın alkali ile muamele (hemiselülozların uzaklaştırılması) modifiye edilmemiş kenevir liflerinin değerinden daha düşük su tutma değerlerine sahip olmasını sağlamıştır. Ligninin yaklaşık %40'ının uzaklaştırılması saf kenevir lifleri ile karşılaştırıldığında su sorpsiyonunun %20 artmasına sebep olmuştur. Modifiye edilmiş kenevir liflerinin nem emilimindeki değişikliklerin kimyasal bileşim, kristalinite ve gözenek yapısındaki değişiklikleri yansıttığı da rapor edilmiştir. (Pejic ve ark., 2008).

Çizelge 4.1'deki verilere göre, FA yapısında tek bir karboksil grubu olması sebebiyle esterleşme sonrası yüzeyde karboksil grupları bulunmamasına karşın, en fazla lignin uzaklaşması bu asitle modifikasyon sonrasında görülmüştür. Dolayısıyla su sorpsiyonu değerlerinin FA ile modifiye edilmiş kompozitler için daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca, asitle modifiye edilmiş CK kompozitlerinde oluşan su sorpsiyondaki kısmi artış, kompozit yapılarında görülen çukur ve boşlukların azalmasına karşın modifikasyondan sonra kabuk yüzeyindeki OA ve SA'nın kimyasal yapısından kaynaklanan ve tepkimeye girmeyen ve ester grubuna göre daha polar olan karboksil grupları ile açıklanabilir. Fakat OA ve SA ile modifikasyonda lignin uzaklaşması hemiselülozle karşılaştırıldığında sırasıyla %0.12 ve %0.75 daha fazla olmuştur. Bu durumun OA ve SA ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinin su sorpsiyonu değerlerinin birbirlerine yakın olmasına ve FA ile modifiye edilmiş CK kompozitlerinden daha düşüş çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada ceviz kabuğu (CK), epoksi tabanlı kompozitlerde ucuz dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Doğal atık olarak ceviz kabuğunun epoksi reçinede dolgu maddesi olarak kullanılabilirliği, diğer benzer doğal atıkların da biyolojik tabanlı kompozitlerin hazırlanmasında kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Dolgu maddesi ve matris ara yüzey etkileşimini iyileştirmek için saf CK, önce alkali ile işlenmiş ardından da farklı sayıda karboksil grubuna sahip asitlerle (FA, OA ve SA) modifiye edilmiştir.

- Saf ve modifiye edilmiş ceviz kabuklarının kimyasal yapıları FTIR ile incelenmiştir. 1734 cm^{-1}'de gözlenen bant saf CK'nın FTIR spektrumunda hemiselülozlar ve pektin içindeki karboksilik gruplarındaki karbonil C=O grubu gerilmesi için karakteristik olup alkali işlem sonrası genelde kaybolmuştur. Ceviz kabuklarının asitlerle modifikasyonu sonucu bu bandın yeniden gözlemlenmesi kimyasal modifikasyonun gerçekleştiğini göstermiştir.
- Modifikasyon sonucu saf ceviz kabuklarının hemiselüloz ve lignin içeriği azalmış, selüloz oranı ise artmıştır.
- Saf CK kompozitlerinin SEM görüntülerinde görülen çukurlar ve topaklanmalar CK ve matris arasındaki yapısal uyumluluğun zayıf olduğunu kanıtlamıştır. Ceviz kabuklarının asitlerle modifikasyonundan sonra kompozitlerdeki bu çukur ve boşluklar dolgunun matrisle ara yüzey adezyonunun geliştirilmiş olması sebebiyle azalmıştır.
- XRD eğrilerinde şiddetli piklere rastlanmaması nedeniyle hazırlanan tüm kompozitlerin amorf yapıda oldukları tahmin edilmiştir.
- Kompozitlerin çekme uzaması, dolgu maddesi içeriği arttıkça azalmış ve saf ER'ye göre daha düşük bulunmuştur. Kompozitler kendi içlerinde karşılaştırıldıklarında asitle modifikasyon sonucunda CK yüzeyinde ester bağlarının oluşumunun yapının sertliğini azalttığı ve buna bağlı olarak da modifiye edilmiş CK kompozitlerinin çekme uzamalarında saf CK kompozitlerine göre kısmi artışa sebep olduğu düşünülmüştür.
- İşlem görmemiş CK kompozitlerinin çekme dayanımı saf ER ile karşılaştırıldığında daha düşük bulunmuş fakat dolgu maddesi oranı %20'nin üzerinde olduğunda değerlerde düşüş gözlenmiştir. Ceviz kabuğunun çeşitli

asitlerle modifikasyonu kompozitlerin çekme dayanımında artışa neden olmuştur. En yüksek çekme dayanımı değerleri SA ile modifiye edilmiş CK kompozitleri ile elde edilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin çekme dayanımına göre sıralaması: SA ile modifiye CK komp. > OA ile modifiye CK komp. > FA ile modifiye CK komp. > saf CK komp. şeklinde olmuştur.

- Tüm kompozitlerin e-modül değerleri saf epoksiye nazaran daha yüksek olmuştur.
- Sertlik testi kompozitlerin sertlikleri arasında düşük farklılıklar olduğunu göstermiştir.
- Kompozitlerin TGA sonuçları modifikasyonun kompozitlerin termal dayanımlarına fazla etkisinin olmadığını göstermiştir.
- Saf reçinenin su sorpsiyonu değeri 30 gün sonunda %1.13 olarak tespit edilmiştir. Epoksi reçinenin çeşitli ceviz kabukları ile takviye edilmesi matrisin su sorpsiyon kapasitesini artırmıştır. Kompozitlerde ceviz kabuğu oranı arttıkça su sorpsiyon yüzdesi artmıştır. Kütlece %50 modifiye oranı için su sorpsiyonu, saf CK, FA, OA ve SA ile modifiye edilmiş CK kompozitleri için sırasıyla %4.68, %6.04, %5.11 ve %5.10 olarak tespit edilmiştir.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışması biyolojik tabanlı kompozitlerin elde edilmesi sırasında ceviz kabuğuna benzer başka doğal atıkların ve farklı reçinelerin kullanılması ile yeni malzemelerin üretilebileceğini göstermiştir. Ayrıca farklı kimyasal modifikasyon yöntemleri kullanılarak CK takviyeli yeni kompozitler hazırlanabilir. Tüm bu farklı öneriler ışığında önem arz eden yeni kompozit malzemelerin hazırlandığı çalışmalar gerçekleştirilebilir. Bu tür biyo-bozunur doğal atıkların takviye malzemesi olarak kullanımı hem kompozit maliyetlerini düşürecek hem de çevre kirliliğinin azaltılmasına katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

Abbood, A. S., 2017, Effect of olive pomace on the mechanical properties of polymer composite material, MS Thesis,, *University of Gaziantep*, 55.

Abd Ali, L., Ansari, M. N. M., Pua, G., Jawaid, M. ve Islam, M., 2015, A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications, *International Journal of Polymer Science*, 2015, 1-15.

Adeosun, S., Akpan, E. ve Akanegbu, H., 2015, Thermo-mechanical properties of unsaturated polyester reinforced with coconut and snail shells, *International Journal of Composite Materials*, 5 (3), 52-64.

Agunsoye, J. O., Isaac, T. S. ve Samuel, S. O., 2012, Study of mechanical behaviour of coconut shell reinforced polymer matrix composite, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 11 (8), 774-779.

Ahmad, Z., Ansell, M. P. ve Smedley, D., 2010, Effect of nano-and micro-particle additions on moisture absorption in thixotropic room temperature cure epoxy-based adhesives for bonded-in timber connections, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30 (6), 448-455.

Akbaş, S., Tufan, M., Güleç, T. ve Temiz, A., 2013, Utilization of walnut shells as filler in polymer composites, *International Caucasian Forestry Symposium*, 974-953.

Al-Zubaidi, A., 2015, Effect of addition bio filler (beans shell powder) reinforcement by polyester composites, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 6 (2), 1103-1106.

Albu-khaleefah, K. M. T., 2017, A research on effect of pistachio shell on the mechanical properties of composite material, MS.Thesis, *University of Gaziantep*, 65.

Anonim1, https://netcomposites.com/guide-tools/guide/resin-systems/water-ingress/ [Ziyaret Tarihi: 12 Mayıs 2019]

Anwar, Z., Kausar, A., Rafique, I. ve Muhammad, B., 2015, Advances in epoxy/graphene nanoplatelet composite with enhanced physical properties: a review, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55 (6), 643-662.

Arfaoui, M., Dolez, P., Dubé, M. ve David, E., 2016, Development and characterization of a hydrophobic treatment for jute fibres based on zinc oxide nanoparticles and a fatty acid, *Applied Surface Science*, 397, 19-29.

Ayrilmis, N., Kaymakci, A. ve Ozdemir, F., 2013, Physical, mechanical, and thermal properties of polypropylene composites filled with walnut shell flour, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (3), 908-914.

Balcıoğlu, H., 2012, Ceviz kabuğu takviyeli polyester reçinenin aşınma dirençlerinin belirlenmesi. *1. Ulusal Geri Kazanım Kongre ve Sergisi*, 1-6.

Banerjee, S., V Joshi, M. ve V Jayaram, R., 2006, Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust, *Chemosphere*, 64, 1026-1031.

Bascom, W., Cottington, R., Jones, R. ve Peyser, P., 1975, The fracture of epoxy-and elastomer-modified epoxy polymers in bulk and as adhesives, *Journal of Applied Polymer Science*, 19 (9), 2545-2562.

Baştürk, B., Kanbur, K., Polatoglu, I. ve Yürekli, Y., 2015, Mechanical properties of acorn and pine cone filled polymer composites, *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences*, 14, 144-153.

Beer, F. P., E. Russell Johnston, J., DeWolf, J. T. ve Mazurek, D. F., 2009, Mechanics of materials, *McGraw-Hill*, NewYork.

Billmeyer, F. W., 1984, Textbook of polymer science, *Wiley-Interscience*, NewYork.

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

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.

Dash, B., Rana, A., Mishra, S., Mishra, H., Nayak, S. ve Tripathy, S., 2000, Novel low-cost jute–polyester composite. II. SEM observation of the fractured surfaces, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 39 (2), 333-350.

Demir, T. ve Beyhan, N., 2000, Samsun ilinde yetiştirilen fındıkların seleksiyonu üzerine bir araştırma, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 24, 173-183.

Fan, M., Liu, J., Li, X., Cheng, J. ve Zhang, J., 2013, Curing behaviors and properties of an extrinsic toughened epoxy/anhydride system and an intrinsic toughened epoxy/anhydride system, *Thermochimica Acta*, 554, 39-47.

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

Ferdosian, F., Ebrahimi, M. ve Jannesari, A., 2013, Curing kinetics of solid epoxy/DDM/nanoclay: Isoconversional models versus fitting model, *Thermochimica Acta*, 568, 67-73.

Freeman, T., 2017, https://www.corrosionpedia.com/definition/617/hardener: [12-09].

Geethamma, V., Kalaprasad, G., Groeninckx, G. ve Thomas, S., 2005, Dynamic mechanical behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36 (11), 1499-1506.

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

Güzel, G., 2016, Epoksi reçinesi-yüksek fırın cürufu / yerfıstığı kabuğu tozu kompozitlerinin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, 102.

Hsu, Y.-G., Lin, K.-H., Lin, T.-Y., Fang, Y.-L., Chen, S.-C. ve Sung, Y.-C., 2012, Properties of epoxy-amine networks containing nanostructured ether-crosslinked domains, *Materials Chemistry and Physics*, 132 (2-3), 688-702.

Jiang, W., Jin, F.-L. ve Park, S.-J., 2012, Thermo-mechanical behaviors of epoxy resins reinforced with nano-Al2O3 particles, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2), 594-596.

Jin, F.-L., Ma, C.-J. ve Park, S.-J., 2011, Thermal and mechanical interfacial properties of epoxy composites based on functionalized carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering: A*, 528 (29), 8517-8522.

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.

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.

Kamal, I., Sherwani, A. F., Ali, A., Khalid, A., Saadi, I. ve Harbi, A., 2017, Walnut shell for partial replacement of fine aggregate in concrete: modeling and optimization, *Journal of Civil Engineering Research*, 7 (4), 109-119.

Keleş, Ö., 2008, Productıon and characterızatıon of alumina fiber reinforced squeeze cast aluminum alloy matrix composites, MS Thesis, *Middle East Technical University*, 113.

Khantwal, R., Gupta, G. ve Singh Negi, R., 2016, Walnut shell reinforced composite: a review, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 7 (5), 179-189.

Kocaman, S., 2017, Biyobazlı polimer kompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

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.

Kotek, R., 2006, Regenerated cellulose fibers, Fiber chemistry, Third Edition, *CRC Press*.

Kwak, G. H., Park, S. J. ve Lee, J. R., 2000, Thermal stability and mechanical behavior of cycloaliphatic–DGEBA epoxy blend system initiated by cationic latent catalyst, *Journal of Applied Polymer Science*, 78 (2), 290-297.

Lala, S., Deoghare, A. ve Chatterjee, S., 2018, Mechanical and morphological characterization of walnut shell reinforced epoxy composite, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 012011.

Lee, M. C., Ho, T. H. ve Wang, C. S., 1996, Synthesis of tetrafunctional epoxy resins and their modification with polydimethylsiloxane for electronic application, *Journal of Applied Polymer Science*, 62 (1), 217-225.

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.

Liyanage, C. D. ve Pieris, M., 2015, A physico-chemical analysis of coconut shell powder, *Procedia Chemistry*, 16, 222-228.

Maiti, S., Banerjee, P., Purakayastha, S. ve Ghosh, B., 2008, Silicon-doped carbon semiconductor from rice husk char, *Materials Chemistry and Physics*, 109, 169-173.

Manohara, V., Sreenivasa, C. ve Bharath, K., 2014, Evaluation of tensile behavior of sea shell-jute fabric reinforced composite, *International Journal of Advanced Research in Mechanical and Production Engineering and Development*, 1 (3), 141-147.

Mcsweeny, J. D., Rowell, R. M. ve Min, S.-H., 2006, Effect of citric acid modification of aspen wood on sorption of copper ion, *Journal of Natural Fibers*, 3 (1), 43-58.

Mngomezulu, M., John, M., Jacobs, V. ve Luyt, A., 2014, Review on flammability of biofibres and biocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 111, 149–182.

Mohammed, A. A., 2015, Investigation of tensile and impact of composite materials reinforced with natural materials, *Engineering and Technology Journal*, 33 (4), 919-933.

Mohammed, A. J., 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 (1), 18-22.

Mohammed, M. R., 2013, Study of some mechanical properties of unsaturated polyester filled with the seed shells of sunflower and water-melon, *Journal of University of Babylon*, 21 (4), 1270-1277.

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*, 56, 770–779.

Nitin, S. ve Singh, V., 2013, Mechanical behavior of walnut reinforced composite, *Journal of Materials and Environmental Science*, 4 (2), 2013.

Obi Reddy, K., Uma Maheswari, C., Shukla, D. M., Song, J. ve Rajulu, A. V., 2013, Tensile and structural characterization of alkali treated borassus fruit fine fibers, *Composites: Part B*, 44, 433–438.

Obidiegwu, M., Nwanonenyi, S., Eze, I. ve Egbuna, I., 2014, The effect of walnut shell powder on the properties of polypropylene filled composite, *The International Asian Research Journal*, 2 (01), 22-29.

Oudiani, A., Chaabouni, Y., Msahli, S. ve Faouzi, S., 2011, Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated Agave americana L. fibre, *Carbohydrate Polymers*, 86, 1221– 1229.

Padal, K., Ramji, K. ve Prasad, V., 2014, Damping behaviour of jute nano fibre reinforced composites, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 4, 753-759.

Park, S.-J., Jin, F.-L. ve Lee, J.-R., 2004, Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil, *Materials Science and Engineering: A*, 374 (1-2), 109-114.

Pashaei, S. ve Hosseinzadeh, S., 2017, Sliding wear behaviour of walnut shell powder filled vinyl ester/WSP green composites, *Iranian Chemical Communication*, 5, 138-146.

Pashaei, S. ve Hosseinzadeh, S., 2018, Investigation on physicomechanical, thermal, and morphological of dipodal silane-modified walnut shell powder-filled polyurethane green composites and their application for removal of heavy metal ions from water, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57 (12), 1197-1208.

Patil, A. A., Malagi, S. ve Pol, A., 2017, To study of mechanical testing's for walnut shell and polyester resin with fiber glass composites, *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, 4 (11), 54-63.

Pazarlioglu, S., 2012, Thermal and mechanical properties of walnut shell and glass fiber reinforced thermoset polyster composites, *Asian Journal of Chemistry*, 25, 1947-1952.

Pejic, B. M., Kostic, M. M., Skundric, P. D. ve Praskalo, J. Z., 2008, The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers, *Bioresource Technology*, 99 (15), 7152-7159.

Rao, D., Saxena, A., Kumar, S., Kishore Joshi, N. ve Poonam, P., 2015, Tensile and flexural behaviour with characterization of hybrid bio - composite reinforced wıth walnut shell partıcles and coconut fıbres, *Journal of Technological Advances and Scientific Research*, 1, 94-102.

Ray, S. S. ve Bousmina, M., 2005, Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world, *Progress in Materials Science*, 50 (8), 962-1079.

Reddy, T. B., 2013, Mechanical performance of green coconut fiber/HDPE composites, *International Journal of Engineering Research and Applications*, 3 (6), 1262-1270.

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.

Sahari, J. ve Maleque, M., 2016, Mechanical properties of oil palm shell composites, *International Journal of Polymer Science*, 2016, 1-7.

Salasinska, K., Barczewski, M., Górny, R. ve Kloziński, A., 2017, Evaluation of highly filled epoxy composites modified with walnut shell waste filler, *Polymer Bulletin*, 75, 2511–2528.

Sarsari, N. A., Pourmousa, S. ve Tajdini, A., 2016, Physical and mechanical properties of walnut shell flour-filled thermoplastic starch composites, *BioResources*, 11 (3), 6968-6983.

Shah, A., Li, X., Xu, X., Wang, S., Bai, J., Wang, J. ve Liu, W., 2018, Effect of alkali treated walnut shell (juglansregia) on high performance thermosets. Study of curing behavior, thermal and thermomechanical properties, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 13 (3), 857-873.

Shehu, U., Aponbiede, O., Ause, T. ve Obiodunukwe, E., 2014, Effect of particle size on the properties of polyester/palm kernel shell (PKS) particulate composites, *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 5 (2), 366-373.

Shibata, M., Ozawa, K., Teramoto, N., Yosomiya, R. ve Takeishi, H., 2003, Biocomposites made from short abaca fiber and biodegradable polyesters, *Macromolecular Materials and Engineering*, 288, 35-43.

Shih, Y.-F., 2007, Mechanical and thermal properties of waste water bamboo husk fiber reinforced epoxy composites, *Materials Science and Engineering: A*, 445, 289-295.

Shih, Y.-F., Cai, J.-X., Kuan, C.-S. ve Hsieh, C.-F., 2012, Plant fibers and wasted fiber/epoxy green composites, *Composites Part B: Engineering*, 43 (7), 2817-2821.

Siakeng, R., Jawaid, M., Ariffin, H. ve Sapuan, S., 2018, Thermal properties of coir and pineapple leaf fibre reinforced polylactic acid hybrid composites, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 012019.

Soydal, U., Kocaman, S., Marti, M. ve Ahmetli, G., 2018a, Study on the reuse of marble and andesite wastes in epoxy-based composites, *Polymer Composites*, 39 (3), 3081-3091.

Soydal, U., Marti, M., Kocaman, S. ve Ahmetli, G., 2018b, Evaluation of sugar mill lime waste in biobased epoxy composites, *Polymer Composites*, 39 (3), 924-935.

Srivastava, N., Singh, V. ve Bhaskar, J., 2013, Compressive behavior of walnut (Juglans L.) shell particles reinforced composite, *Usak University Journal of Material Sciences*, 1, 23-30.

Talikoti, C., Hawal, T., P Kakkamari, P. ve Patil, 2015, Preparation and characterization of epoxy composite reinforced with walnut shell powder, *International Research Journal of Engineering and Technology*, 2 (5), 721-725.

Ulusoy, P., 2019, Alkali ve çeşitli asitlerle modifiye fındık kabuğu atığı esaslı bioepoksi kompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi,, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

Uzun, B. ve Yaman, E., 2015, Thermogravimetric pyrolysis of walnut shell an assessment of kinetic modeling, *International conference on "Industrial Waste and Waste Water Treatment Valorization" Athens*, Greece, 21st–23rd May.

Vallo, C., Kenny, J., Vázquez, A. ve Cyras, V., 2004, Effect of chemical treatment on the mechanical properties of starch-based blends reinforced with sisal fibre, *Journal of Composite Materials*, 38 (16), 1387-1399.

Vasu, A., Sai, T., Chandra, S., Subbarami Reddy, B., Chauhan, R. N., Malkapuram, R. ve Chavali, M., 2015, Coconut shell powder for composıte to improve the mechanical properties, *İnternational Journal of Mechanical and Production Engineering*, 3 (9), 7-11.

Wahyuni, A. S., Supriani, F. ve Gunawan, A., 2014, The performance of concrete with rice husk ash, sea shell ash and bamboo fibre addition, *Procedia Engineering*, 95, 473-478.

Yoo, M. J., Kim, S. H., Park, S. D., Lee, W. S., Sun, J.-W., Choi, J.-H. ve Nahm, S., 2010, Investigation of curing kinetics of various cycloaliphatic epoxy resins using dynamic thermal analysis, *European Polymer Journal*, 46 (5), 1158-1162.

Zabihzadeh, S. M., Omidvar, A., Marandi, M. A. B., Mirmehdi, S. M. ve Dastoorian, F., 2011, Physical and mechanical properties of rapeseed waste-filled LLDPE composites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 24 (4), 447-458.

Zhu, M., Yao, J., Dong, L. ve Sun, J., 2016, Adsorption of naphthalene from aqueous solution onto fatty acid modified walnut shells, *Chemosphere*, 144, 1639-1645.

Zou, W., Li, K., Bai, H., Shi, X. ve Han, R., 2011, Enhanced cationic dyes removal from aqueous solution by oxalic acid modified rice husk, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56 (5), 1882-1891.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Ruya Isam Bakr ALBAKER
Uyruğu	**:**	Irak
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Kerkuk - 1993
Telefon	**:**	+90 537 790 1502
Faks	**:**	
e-mail	**:**	ruyaisam93@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Kerkük Kız Lisesi	2011
Üniversite	:	Kerkük Teknik Üniversitesi	2015
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi-Selçuklu-Konya	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**

YABANCI DİLLER

İngilizce, Arapça

YAYINLAR

Isam Bakr Albaker, R., Kocaman, S., Martı, M.E., Ahmetli, G., 2018, "Effect of various acids modification on walnut shell epoxy composites", *International Conference on Engineering Technologies (ICENTE'18)*, Oral presentation, October 26-28, p. 94, Konya, Turkey. **(YL Tezinden yapılmıştır)**