

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KOMPOZİT MODİFİYE KETONİK REÇİNELER



DOKTORA TEZİ

Selda SERT

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

NİSAN 2021

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KOMPOZİT MODİFİYE KETONİK REÇİNELER

DOKTORA TEZİ

**Selda SERT
(509142013)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN

NİSAN 2021

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 509142013 numaralı Doktora Öğrencisi Selda SERT, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “KOMPOZİT MODİFİYE KETONİK REÇİNELER” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Yeşim GÜRSEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Dolunay ŞAKAR DAŞDAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 24/02/2021
Savunma Tarihi : 16/04/2021





Canım aileme,



ÖNSÖZ

Öncelikle tez çalışmamı “(Proje ID:41466) Kompozit Modifiye Ketonik Reçineler” isimli doktora tez projesi olarak destekleyen İTÜ BAP Birimi’ne çok teşekkür ederiz. İş hayatı ile birlikte yürüttüğüm doktora yolculuğumun her adımında engin bilgisi ve tecrübesi ile yanımda olan; derin samimiyeti, sevgisi, sabrı ve anlayışı ile bana her zaman bir anne şefkati ile yaklaşan değerli tez danışmanım Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Karakterizasyon çalışmaları ve elektrokimyasal analizlerdeki yardımları ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK ve Kimyager Sebahat TOPAL’a çok teşekkür ederim. Parlaklık ve yapışma deneylerindeki yardımları ve desteklerinden dolayı TSE Kimya Laboratuvarı Gebze Müdürlüğü Boya ve Hazır Sıva Bölümü Laboratuvar Sorumlusu Kimya Mühendisi Abdulkadir Çağrı GÜLEN’e çok teşekkür ederim. Doktora çalışmalarım boyunca bana her zaman moral ve teknik destek veren TSE Kimya Laboratuvarı Gebze Müdürlüğü Polimer ve Boru Performans Laboratuvarları Teknik Şefliği’nde görevli iş arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Doktora Yeterlik Sınavıma hazırlanmamdaki yardımları ve desteklerinden dolayı Dr. Cansu AYDOĞAN’a çok teşekkür ederim. Çalışanlarını, iş hayatının yanında lisansüstü çalışmalara teşvik ederek kişisel gelişimleri ve bilgi birikimlerini arttırmaları konusunda cesaretlendiren ve destekleyen Türk Standardları Enstitüsü’ne çok teşekkür ederim. Bu süreçte tanıma ve çalışma fırsatı bulduğum, üzerimde emeği olan, yardımlarını esirgemeyen bütün hocalarıma ve laboratuvar arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Beni bugünlere getiren; desteklerini, sevgilerini ve güvenlerini her zaman yanımda hissettiğim, hiçbir zaman haklarını ödeyemeyeceğim canım ailem, babam Kadir SERT’e, annem Gülseren SERT’e, ablam Serap SERT’e ve kardeşim Fikret Sedat SERT’e sonsuza dek minnettarım.

Nisan 2021

Selda SERT
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOL LİSTESİ	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Reçineler Hakkında Genel Bilgi.....	3
2.2 Ketonik Reçineler Hakkında Genel Bilgi.....	4
2.2.1 Karbonil grubu.....	4
2.2.1.1 Karbonil grubuna nükleofilik katılma tepkimeleri.....	4
2.2.1.2 α -Hidrojenlerin asitliği ve tepkimeleri	6
2.2.1.2.1 Aldol kondenzasyonları	6
2.2.1.2.2 Çapraz aldol kondenzasyonu	7
2.2.1.2.3 Keton-formaldehit kondenzasyonu.....	8
2.2.1.3 Ketonik reçineler.....	8
2.2.1.4 Ketonik reçinelerin modifikasyonları	9
2.3 Kompozitler Hakkında Genel Bilgi	9
2.3.1 Sikloheksanon formaldehit reçinesinin nanokompozitleri	11
2.4 Tanenler Hakkında Genel Bilgi.....	11
2.5 Grafen Oksit ve Karbon Nanotüpler Hakkında Genel Bilgi.....	15
2.6 Pirina Hakkında Genel Bilgi.....	20
2.7 Süper Kapasitörler.....	22
2.7.1 Elektriksel çift-tabakalı kapasitörler.....	24
2.7.2 Pseudo kapasitörler	25
2.7.3 Hibrit kapasitörler.....	26
3. DENEYSEL KISIM	27
3.1 Kullanılan Kimyasallar	27
3.2 Kullanılan Reaksiyon Sistemi.....	27
3.3 Kullanılan Cihaz ve Yöntemler	28
3.3.1 DSC analizleri.....	28
3.3.2 TGA analizleri.....	28
3.3.3 XRD analizleri.....	29
3.3.4 SEM analizleri.....	29
3.3.5 FTIR analizleri.....	30
3.3.6 ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizleri	30
3.3.7 İletkenlik ölçümleri	30

3.2.8 Döngüsel voltametri	31
3.3.9 Elektrokimyasal direnç ölçümleri.....	31
3.3.10 Kalınlık, parlaklık ve yapışma deneyleri.....	32
3.3.11 Çözünürlük deneyleri.....	33
3.3.12 Su absorpsiyon deneyleri.....	33
3.4 Sentezler.....	33
3.4.1 Sikloheksanon formaldehit (CF) reçinesi (CFR) sentezi.....	33
3.4.2 Tanen (T) modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesi (TCFR) sentezi.....	34
3.4.3 Grafen oksit (GO) modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesi (GOCFR) sentezi.....	34
3.4.4 Karbon nanotüp (MWCNT) modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesi (MWCNTCFR) sentezi	35
3.4.5 %5'lik ve %10'luk Pirina (OP) modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesi (OPCFR5 ve OPCFR10) sentezi	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1 Sikloheksanon Formaldehit (CF) Reçinesi (CFR).....	37
4.2 Tanen (T) ve Tanen Modifiye Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi (TCFR).....	41
4.3 Grafen Oksit (GO) Modifiye Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi (GOCFR)	49
4.4 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT) ve Karbon Nanotüp Modifiye Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi (MWCNTCFR).....	57
4.5 Pirina (OP), %5'lik ve %10'luk Pirina Modifiye Sikloheksanon Formaldehit Reçineleri (OPCFR5 ve OPCFR10).....	62
5. SONUÇLAR	79
KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	89

KISALTMALAR

CFR	: Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi
DCM	: Diklorometan
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DV	: Döngüsel Voltametri
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi
GOCFR	: Grafen Oksit Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
MWCNTCFR	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
OPCFR5	: %5 Pirina Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi
OPCFR10	: %10 Pirina Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TCFR	: Tanen Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofuran
TMS	: Tetrametilsilan
XRD	: X-Işınları Kırınımı



SEMBOL LİSTESİ

0D	: 0 Boyutlu
1D	: 1 Boyutlu
2D	: 2 Boyutlu
3D	: 3 Boyutlu
B	: Bor
FF	: Dolum Çarpanı
H₂O	: Su
hs	: Sıcak Çözünür
hsl	: Sıcakta Hafif Çözünür
i	: Çözünmez
μ	: Mikrometre
N	: Azot
nm	: Nanometre
-NH₂	: Amino Grubu
-NO₂	: Nitro Grubu
O	: Oksijen
-OH	: Hidroksil Grubu
P	: Fosfor
-R	: Alkil Grubu
s	: Çözünür
sl	: Hafif Çözünür
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	: Erime Sıcaklığı
T_{%50}	: Reçinenin Yarisının Tükendiği Sıcaklık
-X	: Halojenler Grubu



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1 : CFR ve TCFR'nin TGA sonuçları.....	44
Çizelge 4.2 : Tanen, CFR ve TCFR nanokompozitlerinin XRD katman alanı sonuçları.....	46
Çizelge 4.3 : Cam plakaya kaplanan reçine filmlerinin parlaklık ve yapışma testleri.....	47
Çizelge 4.4 : Grafen oksit, CFR ve GOCFR nanokompozitlerinin XRD katman alanı sonuçları.....	53
Çizelge 4.5 : Cam plakaya kaplanan reçine filmlerinin parlaklık ve yapışma testleri.....	53
Çizelge 4.6 : CFR, GOCFR ve MWCNTCFR'nin TGA sonuçları.....	58
Çizelge 4.7 : Çok duvarlı karbon nanotüp ve MWCNTCFR nanokompozitlerinin XRD katman alanı sonuçları.....	60
Çizelge 4.8 : Cam plakaya kaplanan reçine filmlerinin parlaklık ve yapışma testleri.....	61
Çizelge 4.9 : CFR, OPCFR5 ve OPCFR10'un TGA sonuçları.....	70
Çizelge 4.10 : CFR, pirina, OPCFR5 ve OPCFR10'un SEM EDAX yarı kantitatif analiz sonuçları.....	72
Çizelge 4.11 : Pirina, OPCFR5 ve OPCFR10 nanokompozitlerinin XRD katman alanı sonuçları.....	74
Çizelge 4.12 : Cam plakaya kaplanan reçine filmlerinin parlaklık ve yapışma testleri.....	75
Çizelge 4.13 : İnce film reçinelerinin sudaki davranışı.....	76
Çizelge 4.14 : Tüm reçinelerin çözünürlükleri.....	76
Çizelge 4.15 : Tüm reçinelerin termal özellikleri.....	77
Çizelge 4.16 : Tüm reçinelerin kalınlık, parlaklık ve yapışma sonuçları.....	78



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Karbonil grubunun keto-enol tautomerisi.....	6
Şekil 2.2 : Bazik ortamda aldol kondenzasyonunun 1. aşaması.....	7
Şekil 2.3 : Bazik ortamda aldol kondenzasyonunun 2. aşaması.....	7
Şekil 2.4 : Bazik ortamda aldol kondenzasyonunun 3. aşaması.....	7
Şekil 2.5 : Siklohekzanon formaldehit reçinesi (CFR) oluşumu.....	8
Şekil 2.6 : Polimer güçlendirme geometrisi.....	11
Şekil 2.7 : Tanen örneği.....	12
Şekil 2.8 : Tanenlerin sınıflandırılması.....	13
Şekil 2.9 : Grafenin temsili bal peteği örgü yapısı ve birim hücreleri.....	17
Şekil 2.10 : Grafen oksidin en gelişmiş yapısal modeli.....	18
Şekil 2.11 : Tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) şematik çizimleri.....	19
Şekil 2.12 : Pirina örneği.....	20
Şekil 2.13 : Zeytin posasından elde edilen bir arabinanın taslak yapısı.....	21
Şekil 2.14 : Süper kapasitörün yapısı.....	23
Şekil 3.1 : Reaksiyon sistemi.....	28
Şekil 3.2 : DSC cihazı.....	29
Şekil 3.3 : SEM cihazı.....	30
Şekil 3.4 : İletkenlik ölçüm sistemi.....	31
Şekil 3.5 : Elektrokimyasal polimerleşmede kullanılan potansiyostat ve hücre.....	32
Şekil 3.6 : Kuru film kalınlık ölçer cihazı, glossmetre cihazı ve yapışma test bıçağı.....	33
Şekil 3.7 : Ultrasonikatör cihaz.....	35
Şekil 4.1 : CFR'nin oluşum reaksiyonları.....	37
Şekil 4.2 : CFR'nin FTIR spektrumu.....	38
Şekil 4.3 : CFR'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	38
Şekil 4.4 : CFR'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.5 : CFR'nin XRD spektrumu.....	39
Şekil 4.6 : CFR'ye ait SEM mikrografı.....	40
Şekil 4.7 : Aplikatör yardımıyla alüminyum bir yüzeye uygulanan CFR görüntüsü.....	41
Şekil 4.8 : TCFR'nin oluşum reaksiyonu.....	42
Şekil 4.9 : CFR ve TCFR'nin FTIR spektrumları.....	43
Şekil 4.10 : CFR ve TCFR'nin TGA diyagramları.....	43
Şekil 4.11 : Tanenin XRD diyagramı.....	44
Şekil 4.12 : TCFR'nin XRD diyagramı.....	45
Şekil 4.13 : Tanen, CFR ve TCFR'nin XRD diyagramı.....	46
Şekil 4.14 : Aplikatör yardımıyla alüminyum bir yüzeye uygulanan TCFR görüntüsü.....	47
Şekil 4.15 : Tanene ait SEM mikrografı.....	48

Şekil 4.16 : TCFR'ye ait SEM mikrografı.....	48
Şekil 4.17 : CFR, tanen ve TCFR'ye ait SEM mikrografları.....	49
Şekil 4.18 : GOCFR'ye ait FTIR spektrumu.....	50
Şekil 4.19 : CFR ve GOCFR'ye ait FTIR spektrumları.....	50
Şekil 4.20 : Grafen okside ait SEM mikrografı.....	51
Şekil 4.21 : GOCFR'ye ait SEM mikrografı.....	51
Şekil 4.22 : Grafen okside ait XRD diyagramı.....	52
Şekil 4.23 : GOCFR'ye ait XRD diyagramı.....	52
Şekil 4.24 : Aplikatör yardımıyla alüminyum bir yüzeye uygulanan GOCFR görüntüsü.....	54
Şekil 4.25 : Grafen oksidin farklı gerilimlerde alınan CV diyagramı.....	54
Şekil 4.26 : GOCFR'nin farklı gerilimlerde alınan CV diyagramı.....	55
Şekil 4.27 : Grafen oksit ve GOCFR'nin CV diyagramlarının karşılaştırılması.....	55
Şekil 4.28 : GOCFR'nin farklı akımlarda alınan GCD diyagramı.....	56
Şekil 4.29 : Grafen oksit ve GOCFR'nin GCD diyagramlarının karşılaştırılması.....	56
Şekil 4.30 : Grafen oksit ve GOCFR'nin EIS diyagramlarının karşılaştırması.....	56
Şekil 4.31 : MWCNTCFR'ye ait FTIR spektrumu.....	57
Şekil 4.32 : CFR ve MWCNTCFR'ye ait FTIR spektrumları.....	57
Şekil 4.33 : CFR, GOCFR ve MWCNTCFR'nin TGA diyagramı.....	58
Şekil 4.34 : Çok duvarlı karbon nanotübe ait SEM mikrografı.....	59
Şekil 4.35 : MWCNTCFR'ye ait SEM mikrografı.....	59
Şekil 4.36 : Çok duvarlı karbon nanotübe ait XRD diyagramı.....	60
Şekil 4.37 : MWCNTCFR'ye ait XRD diyagramı.....	60
Şekil 4.38 : Aplikatör yardımıyla alüminyum bir yüzeye uygulanan MWCNTCFR görüntüsü.....	61
Şekil 4.39 : Pirina içerisindeki hemiselüloz yapısı.....	62
Şekil 4.40 : Bir lignin parçasının kısmi yapısı (16 aromatik birim)	63
Şekil 4.41 : OPCFR'nin oluşum reaksiyonu.....	64
Şekil 4.42 : Pirinaya ait FTIR spektrumu.....	65
Şekil 4.43 : Pirina, CFR, OPCFR5 ve OPCFR10'a ait FTIR spektrumu.....	66
Şekil 4.44 : CFR, OPCFR5 ve OPCFR10'a ait ¹ H-NMR spektrumları.....	67
Şekil 4.45 : OPCFR5 ve OPCFR10'a ait ¹³ C-NMR spektrumları.....	68
Şekil 4.46 : OPCFR5 ve OPCFR10'a ait TGA diyagramı.....	69
Şekil 4.47 : Pirinaya ait SEM mikrografı.....	70
Şekil 4.48 : OPCFR5'e ait SEM mikrografı.....	71
Şekil 4.49 : OPCFR10'a ait SEM mikrografı.....	71
Şekil 4.50 : CFR, pirina, OPCFR5 ve OPCFR10'un SEM EDAX elementel analizi.....	72
Şekil 4.51 : Pirinaya ait XRD diyagramı.....	73
Şekil 4.52 : OPCFR5'e ait XRD diyagramı.....	73
Şekil 4.53 : OPCFR10'a ait XRD diyagramı.....	74
Şekil 4.54 : CFR, pirina, OPCFR5 ve OPCFR10'a ait XRD diyagramı.....	74

KOMPOZİT MODİFİYE KETONİK REÇİNELER

ÖZET

Ketonik reçineler; α -hidrojeni içeren ketonların, bazik ortamda formaldehit ile aldol kondenzasyonundan daha kuvvetli şartlarda tepkimeye sokulması sonucu oluşan reçinelerdir. Ketonik reçineler, endüstriyel olarak genellikle mürekkep, boya, yapıştırıcı ve kaplama sektörlerinde kullanılır. Sikloheksanon formaldehit reçinesi (CFR), ketonik reçineler içerisinde en çok kullanılan reçinedir.

CFR; açık sarı renkli, şeffaf, parlak bir fiziksel görünüme sahiptir. Reçinelerin fiziksel özellikleri modifikasyonla değiştirilebilir. Bu değişiklikler, reçinelerin kullanım alanlarının genişlemesini sağlar. Reçinenin modifikasyonunda kullanılan bileşikler, reaksiyon sırasında veya reçine üretildikten sonra ortama eklenebilir.

Bu çalışmada; termoplastik reçineler sınıfına giren ketonik reçinelerden biri olan CFR'nin, bazik ortamda üretimi esnasında tanen (T), grafen oksit (GO), karbon nanotüp (CNT) ve pirina (OP) ile modifikasyonları yapılmış ve yeni kompozit ketonik reçineler üretilmiştir.

Tanenler; ucuz, kolay bulunabilir ve doğal bitkisel ürünlerdir. Karmaşık fenolik bileşiklere sahip olan tanenleri; hidrolize edilebilir ve kondense tanenler olarak iki ana sınıfa ayırmak mümkündür. Kondense tanenler genellikle çeşitli ağaçların kabuğundan çıkarılır. Çam, pinus radiat ve pinaster, üzüm posası, mimoza vb. tanen-aldehit ve kondense tanen reçineleri, ahşap yapıştırıcıları için sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Tanen bazlı reçinelerin reaktivitesi, fenolik reçinelere kıyasla benzer bir pH bağımlılığı sergiler. Çok yüksek pH'ta ve çok düşük pH'ta, en yüksek reaktivite ve dolayısıyla en düşük jel süreleri gözlenir. pH düştükçe (yüksek asidik koşullardan) veya yükseldikçe (oldukça bazik koşullardan) 3-4'te doğal pH'a doğru reaktivite azalır. Polikondenzasyon için kullanılan pH, yalnızca reaksiyon hızını değil, aynı zamanda ağın moleküler yapısını da etkiler. Asit katalizi ortamda novolak tipi reçinelere, bazik katalizli ortam ise resol tipi reçinelere benzer reaksiyon gösterirler.

Tez çalışmasının ilk aşamasında; çevre dostu reçine yapmak ve petrolden türetilmiş ürünlerin kullanımını azaltmak için termoplastik sikloheksanon formaldehit reçinesi, doğal bir bileşik olan çam taneni ile modifiye edilmiştir. Tanen yapısı, bazik ortamda resol reçinesi gibi davranarak sikloheksanon formaldehit reçinesinin üretimi esnasında CFR'nin yapısına kimyasal olarak bağlanmıştır. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işınları Kırınımı (XRD) gibi çeşitli yöntemler ile tanen modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesi (TCFR)'nin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemi ile TCFR ve CFR'nin ısısal dirençleri karşılaştırılmıştır. Parlaklık ve çapraz yapışma özellikleri araştırılmıştır. TCFR, bilinen organik çözücülerde çözünür ve koyu kırmızı renklidir. TCFR, CFR'nin ısısal direncini

kayda değer oranda arttırmıştır. Tanenlerin; daha az maliyetli, biyo-uyumlu, çevre dostu kompozit reçinelerin sentezlenmesini sağlayabildiği öngörülmektedir.

Grafen oksit, ilk kez 1859'da sentezlenmesine rağmen akademik ve endüstriyel önemini son 20 yılda kazanmıştır. Grafen oksit yapısında epoksi, karbonil, hidroksil ve karboksil gibi oksijen fonksiyonel gruplar barındırmaktadır. Karbon nanotüplerin (CNTs) kavramsal olarak icadı, 1950'ler ve 1970'ler arasında meydana gelmiştir. Önem kazanması ise 1990'ların başlarında gerçekleşmiştir. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNTs), dürülmüş halde tek tabaka bir grafenden oluşmaktadır. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) ise tek duvarlı karbon nanotüplere benzemekle birlikte birbirleri içerisine yerleştirilmiş eşmerkezli birçok grafen tüplerinden oluşmaktadır. Karbon nanotüplerin boyutları birkaç nanometreden onlarca nanometreye kadar değişmekte, uzunlukları ise onlarca mikrona kadar varmaktadır.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında; üç boyutlu (3D) grafen oksit (GO) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ile sikloheksanon-formaldehit reçinesi (CFR)'nin, *in situ* polimerizasyon yöntemi ile ketonik reçine esaslı gözenekli kompozit reçineleri hazırlanmıştır. FTIR, SEM, XRD gibi çeşitli yöntemler ile grafen oksit modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesi (GOCFR) ve çok duvarlı karbon nanotüp modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesi (MWCNTCFR)'nin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemi ile ısısal dirençleri karşılaştırılmıştır. Parlaklık ve çapraz yapışma özellikleri araştırılmıştır. Bunların yanı sıra GO ve GOCFR'nin elektrokimyasal özellikleri ve spesifik yüzey alanları; döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj - deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir. GO, CFR ve GOCFR'nin süper kapasitör çalışmaları yapılmıştır. GO'nun reçineye bağlanması ile elde edilen yüksek performanslı modifiye reçine, iletkenliği ve suya karşı direnci arttırmıştır. Sabit akım yoğunluklu GO, CFR ve GOCFR'nin ayrı ayrı spesifik kapasitansları tespit edilmiş ve nanokompozit yapının, grafen oksidin kapasitansını iyileştirdiği görülmüştür. Yapılan bu çalışmalar ile GOCFR elektrotlarının, enerji depolama ve süper kapasitör uygulamaları alanlarında yeni fırsatlar sağlayabileceği önerilmektedir.

Pirina, zeytinyağı üretimi sırasında zeytinin kırılıp parçalanması sonucu elde edilir. Yaędan tamamen ya da büyük ölçüde ayrılmış olan pirina; zeytinin çekirdek parçaları, kabuğu ve posasından oluşur. Türkiye'de İzmir, Manisa, Çanakkale, Balıkesir gibi birçok ilde zeytin yetiştiriciliği yapılmaktadır. Zeytin yetiştiriciliğinin yapıldığı yerlerde pirina, bir atık olarak kabul edilmekte ve ısınma amacıyla yakıt olarak ya da gübre olarak kullanılmaktadır.

Tez çalışmasının son aşamasında; pirinanın endüstriyel anlamda işlevsellik kazandırılması hedeflenmiştir. Kuru pirinanın; lignin, selüloz ve fenoller içeren yapısının reçineler ile uyumlu olabileceği düşünülmüştür. Kompozit reçine sentezinde kullanılan pirina, Balıkesir'in Edremit Körfezi bölgesinden alınmış ve sikloheksanonun ağrılıkça % 5'i ve % 10'u oranında reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Yağından tamamen ayrılmış, kuru toz ve iri taneli bir yapıdadır. CFR ile aynı reaksiyon sıcaklığına sahip tek aşamalı bir yöntem ile sentezlenen pirina modifiye sikloheksanon formaldehit reçineleri OPCFR5 ve OPCFR10'un; FTIR, SEM, XRD gibi çeşitli yöntemler ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemi ile ısısal dirençleri karşılaştırılmıştır. Su absorpsiyon, parlaklık ve çapraz yapışma özellikleri araştırılmıştır. OPCFR10 ve

özellikle OPCFR5, CFR'nin ısısal direncini önemli oranda arttırmıştır. Tarımsal atık olan pirinanın; biyo-uyumlu, çevre dostu kompozit reçinelerin sentezlenmesini sağlayabildiği öngörülmektedir.





COMPOSITE MODIFIED KETONIC RESINS

SUMMARY

Ketonic resins are the resins formed by the reaction of ketones which contain α -hydrogen with formaldehyde under stronger conditions than aldol condensation in basic medium. Resins are generally used in the ink, paint, adhesive and coating industries. Cyclohexanone formaldehyde resin (CFR) is the most used resin among ketonic resins.

CFR has a light yellow coloured, transparent and bright physical appearance. The physical properties of the resins can be changed by modification. These changes provide them a wider fields of usage. Compounds used in the modification of the resin can be added to the media during the reaction or after the production of the resin.

In this study; CFR, one of the ketonic resins which belong to the thermoplastic resins' class, was modified with tannin (T), graphene oxide (GO), carbon nanotube (CNT) and olive pomace (OP) during its production in basic medium and new composite ketonic resins were produced.

Tannins are inexpensive, readily available and natural herbal products. It is possible to divide tannins which contain complex phenolic compounds into two main classes as hydrolyzable and condensed tannins. Condensed tannins are usually extracted from the bark of various trees. Pine, pinus radiata and pinaster, grape pulp, mimosa, etc. tannin-aldehyde and condensed tannin resins have been synthesized and characterized for wood adhesives. The reactivity of tannin-based resins exhibits a similar pH dependence compared to phenolic resins. At very high pH and very low pH, the highest reactivity and hence the lowest gel times are observed. As the pH decreases (from highly acidic conditions) or as it rises (from very basic conditions), the reactivity decreases towards the natural pH at 3-4. The pH used for polycondensation affects not only the reaction rate but also the molecular structure of the network. Acid catalyzed media react similarly to novolak type resins and basic catalyzed media to resol type resins.

In the first stage of the thesis work, thermoplastic cyclohexanone formaldehyde resin has been modified with the pine tannin which is a natural compound to make environmentally friendly resin and reduce the use of products derived from petroleum. The tannin structure was chemically bonded to the structure of the CFR during the production of cyclohexanone formaldehyde resin, acting as resol resin in basic medium. The characterization studies of tannin modified cyclohexanone formaldehyde resin (TCFR) were carried out by various methods such as Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR), Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffraction (XRD). Thermal resistances of TCFR and CFR were compared with Thermogravimetric Analysis (TGA) method. Gloss and cross adhesion properties

have been investigated. TCFR is soluble in known organic solvents and has a dark red colour. TCFR has significantly increased the thermal resistance of the CFR. It is predicted that tannins can enable the synthesis of less costly, biocompatible, environmentally friendly composite resins.

Graphene and carbon nanotubes are the most popular and studied carbon-based nano composites among all of the nano composites. Graphene became the emerging mainstream materials science since its discovery in 2004 by Andre Geim and Kostya Novoselov. It is a single carbon packed in hexagonal mesh type and a suitable nanofiller material for obtaining high performance polymer nanocomposites with very good mechanical performance. The carbon-carbon bond (sp^2), approximately 0.142 nm in length, consists of a hybridized single layer of carbon atoms and is a 2-dimensional layer with a thickness of approximately 0.35 nm. Graphene can create zero-dimensional (0D), one-dimensional (1D), two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) flexible structures with many elements or functional groups. In this way, it is possible to adjust the surface area as desired but the effect of these structures on capacitance can be positive or negative. Graphene oxide, which has a 3D structure, was first synthesized by Sir Benjamin Collins Brodie in 1859 by the oxidation of bulk graphite with potassium chlorate and nitric acid. Although graphene oxide was synthesized much earlier than graphene, it gained its academic and industrial importance in the last 20 years. Graphene oxide contains oxygen functional groups such as epoxy, carbonyl, hydroxyl, carboxyl and phenol groups. The conceptual invention of carbon nanotubes (CNTs) coincides with the 1950s and 1970s. It is discovered by physicist Iijima in 1991 using High Resolution Electron Microscope (HREM). Carbon nanotubes are carbon allotropes obtained by winding the planar graphene. The chemical bond structure of the carbon atoms in carbon nanotubes consists of sp^2 bonds as in graphene. This hybridization, which is not present in other allotropes of carbon, is the characteristics that gives carbon nanotubes their unique mechanical strength and electrical conductivity. Synthesis of carbon nanotubes requires a carbon source, an energy source, and usually a catalyst. Carbon nanotubes range in size from a few nanometers to tens of nanometers, with lengths up to tens of microns. Carbon nanotubes can have 4 different shapes: zigzag, seat, chiral and spiral. Carbon nanotubes that can be used in many different fields due to their lightness, high Young's modulus (E), high thermal conductivity and good electronic properties as well as their superior appearance, textural and structural properties. It can be produced in two types as single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). SWCNTs consist of a single cylindrical graphene sheet ranging in diameter from 0.4-2 nm. MWCNTs which are similar to SWCNTs with an outer diameter of 2-100 nm and an inner diameter of 1-3 nm consist of many concentric graphene tubes placed within each other.

In the second stage of the thesis study, ketonic resin based porous composite resins of cyclohexanone-formaldehyde resin (CFR) with 3D graphene oxide (GO) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were prepared by in situ polymerization method. The characterization studies of graphene oxide modified cyclohexanone formaldehyde resin (GOCFR) and multi-walled carbon nanotube modified cyclohexanone formaldehyde resin (MWCNTCFR) were carried out by various methods such as FTIR, SEM, XRD. Their thermal resistances were compared using the Thermogravimetric Analysis (TGA) method. Gloss and cross adhesion properties have been investigated. In addition to these, electrochemical properties and specific

surface areas of GO and GOCFR; It was studied by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge - discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Super capacitor studies of GO, CFR and GOCFR have been done. The high performance modified resin obtained by binding GO to the resin has increased conductivity and resistance to water. The specific capacitances of constant current density GO, CFR and GOCFR have been determined separately and it has been observed that the nanocomposite structure improves the capacitance of graphene oxide. With these studies, it is suggested that GOCFR electrodes can provide new opportunities in energy storage and super capacitor applications.

Olive pomace is obtained by crushing and breaking olives during olive oil production. Olive pomace, which is completely or largely separated from the oil, consists of olive core pieces, peel and pulp. Marmara and Aegean regions have the most appropriate climate and the soil structure for the growth of olive trees in Turkey. Olive cultivation is carried out in many provinces of Turkey such as Bursa, İzmir, Manisa, Çanakkale, Balıkesir. In these areas olive pomace is considered as a waste and is used as a fuel or as a fertilizer for heating.

At the last stage of the thesis study, it is aimed to give an industrial functionality to olive pomace. It was thought that the structure of olive pomace contains lignin, cellulose and phenols could be compatible with resins. The olive pomace used in the synthesis of composite resin was taken from the Edremit Gulf region of Balıkesir and it was added 5% and 10% by weight of cyclohexanone to the reaction media. It has a dry powder and coarse structure, completely separated from its oil. The olive pomace modified cyclohexanone formaldehyde resins OPCFR5 and OPCFR10 synthesized by a one-step method with the same reaction temperature as CFR. The characterization studies have been carried out with various methods such as FTIR, SEM, XRD. Their thermal resistances were compared using the Thermogravimetric Analysis (TGA) method. Water absorption, gloss and cross adhesion properties were investigated. OPCFR10 and especially OPCFR5 significantly increased the thermal resistance of CFR. It is predicted that olive pomace, an agricultural waste, can enable the synthesis of biocompatible, environmentally friendly composite resins.



1. GİRİŞ

Kompozit reçineler; inşaat, otomotiv, elektronik, sürdürülebilir enerji ve uzay-havacılık gibi alanlarda kullanılan ve oldukça yüksek bir pazar payına sahip olan malzemelerdir (BASF, Bayer, Huntsman, Dow Chemical ve Wanhua Chemical, 2013). Bu tarz katma değeri yüksek ve üretim sektörünün yabancı şirketlerin elinde olduğu ürünlerin, ülkemiz sınırları içerisinde ve milli kaynaklarla ticarileşmesinin ekonomik ve ulusal kazanımları büyük olacaktır.

Bitkilerin kabuk, kök gibi kısımlarından elde edilen ve dericilikten tıpa birçok farklı alanda kullanılan tanenin, ketonik reçineler ile oluşturulacak kompozitleri ile bu malzemenin mobilya sektöründe de kullanılabileceği ön görülmüştür. Yine atık olarak kullanılan zeytin posası pirinanın, takviye elemanı olarak görev yapacağı ketonik reçine kompozitlerinin sentezi ile petrol türevi ürünlerin kullanımının azaltılabileceği düşünülmüştür.

Tezin temel amacı; nanopartikül veya elyaf takviyeli polimerik kompozit malzeme uygulamalarında kullanılmak üzere ketonik reçinelerin sentezlenmesi ile sikloheksanon-formaldehit reçinelerinin kompozitlerinin üretilmesidir.

Özel amacı olarak ise yüksek teknolojik özelliklere sahip malzemelerin ülkemizde üretilmesi, yerli kompozit üreticilerinin yurtdışına bağımlılığının azaltılması, piyasada kullanılabilecek bir ürün geliştirilmesi ve farklı proseslerde kullanılabilecek ketonik reçine formülasyonları geliştirilmesi sayılabilir.

Tezin yenilikçi yönleri; geleneksel reçine ihtiyaçlarını karşılayacak reçine sentezi, dünyada ilk kez tanen-ketonik reçine ve pirina-ketonik reçine sentezi, ilk yerli grafen oksit-ketonik reçine ve karbon nanotüp-ketonik reçine sentezi ile mekanik özellikleri iyileştirilmiş kompozit malzeme üretimi, çevreci ve yenilenebilir bir kaynak olarak pirina-ketonik reçine sentezi ile atık olarak kullanılan zeytin posası pirinanın reçine sentezinin sistem formülasyonuna entegre edilmesi olarak gösterilebilir.

Kompozit reçine pazarının sektör eğilimi; büyük hacimli uygulamalarda termoplastik özelliğe sahip, yüksek mukavemetli reçine üretimi, uzun rüzgar türbini bıçakları ve

büyük otomotiv parçaları vb. endüstriyel uygulamalarda ise optimum jelleşme süresine sahip reçinelerin geliştirilmesi yönündedir.

Bu bağlamda önerilen tez kapsamında kolay proseslenebilir kompozit malzemelerin üretim kapasitesinin arttırılması ve yenilenebilir temelli termoplastik sistemler içeren, kompozit sektörünün beklentilerini karşılayacak özelliklerde sistemler geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu sayede geniş uygulama alanları bulunan ve katma değeri yüksek olan kompozit reçine pazarından ulusal bazda pay alabilmek amaçlanmaktadır. Ayrıca elde edilen sonuçlar, bugüne kadar elden geldiğince ulusal ve uluslararası platformlarda sunulmaya çalışılmış, bundan sonra da sunulmaya devam edecektir.

Bu çalışma, İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimince desteklenmiştir. Proje numarası: TDK-2018-41466 (This work was supported by the Research Fund of Istanbul Technical University. Project number: TDK-2018-41466).

2. TEORİK KISIM

2.1 Reçineler Hakkında Genel Bilgi

Reçineler, iyi kimyasal ve mekanik özellikleri sayesinde plastik, tekstil, elektrik ve elektronik, kağıt, boya ve inşaat sektörü gibi birçok farklı alanda kendisine yer edinmiş ve molekül ağırlığı 1000 ile 5000 g/mol aralığında değişen organik maddelerdir (Kızılcan ve Özkaraman, 2013; Dinda ve diğ., 2015; Naidu ve Dinda, 2015).

Reçineler, doğal ve sentetik olmak üzere iki şekilde sınıflandırılırlar. Doğal ve sentetik reçinelerin çoğu suda çözünmeyip propanol, bütanol, kloroform, klorobenzen, siklopentanon, sikloheksanon ve toluen gibi organik çözücülerde çözünürler.

Dammar, şellak ve damla sakızı gibi doğal reçineler; bitkisel veya hayvansal kaynaklıdır. Bitkisel reçineler, ağaç kabuğunun yaralanması ile açığa çıkan; hayvansal reçineler ise bazı böceklerin kendilerini düşmanlardan korumak için salgıladıkları bir maddenin, ağaç kabuğunun kazınması ile elde edilen vizkoz sıvılardır (Naidu ve Dinda, 2015).

Sentetik reçineler ise farklı alanlarda geniş uygulama alanlarına sahip, çeşitli termoplastik ve termoset reçineler hazırlamak amacıyla kullanılan ve basit moleküller veya monomerlerden oluşan bir polimer türüdür (Dinda ve diğ., 2015; Naidu ve Dinda, 2015). Bu polimerlerin elde edilmesinde kullanılan iki genel metot vardır. Bunlar; katılma polimerizasyonu ve kondenzasyon polimerizasyonudur ve hangi metodun kullanılacağı, monomerin tipine bağlıdır (Naidu ve Dinda, 2015).

Sentetik reçineler içerisinde polisikloheksanon, Badische Anilin- & Sodafabrik (BASF) tarafından 1930'da patenti alınan ilk reçinedir (Dinda ve diğ., 2015). Sentetik reçinelerin günümüzde en çok kullanılanları ve bilinenleri; epoksi reçineler, alkid reçineler, poli-amid reçineler, vinil reçineler, poli-üretan reçineler, poli-stiren

reçineler, akrilik reçineler, fenolik reçineler ve ketonik reçinelerdir (Naidu ve Dinda, 2015).

2.2 Ketonik Reçineler Hakkında Genel Bilgi

1920’li yıllarda çalışılmaya başlanan ketonik reçinelerin en önemlileri olarak siklohekzanon-formaldehit, etil metil keton-formaldehit, aseton-formaldehit ve asetofenon-formaldehit reçinelerini saymak mümkündür. Üretilen ilk ketonik reçineler 1932 yılında W. Flemming ve D. Horst tarafından patentleri alınan aseton-formaldehit ve etil metil keton-formaldehit reçineleridir (Flemming ve Horst, 1932). Siklohekzanon-formaldehit reçinesi, 1952 yılında M. N. Tilichenko ve L.V. Zykova tarafından sentezlenmiştir (Tilichenko ve Zykova, 1952). Siklohekzanon-formaldehit reçinesinin kurumayı hızlandırıcı, sertlik ve parlaklığı artırıcı özelliğinden yararlanarak bu reçineyi endüstriyel olarak yüzey kaplama malzemelerinde ilk kez uygulayan 1953 yılında A. A. Blagoniavova ve arkadaşları olmuştur (Blagoniavova ve ark., 1953). Asetofenon-formaldehit reçinesine ait çalışmalar ise 1960’lı yıllara dayanmaktadır.

2.2.1 Karbonil grubu

Ketonik reçinelerin oluşumundaki kilit nokta, ketonların yapısında bulunan α -hidrojenidir. Fonksiyonel grup olarak yalnızca karbonil grubu içeren aldehytler ve ketonlar, karbon oksijen çift bağından dolayı çeşitli fiziksel ve kimyasal tepkimeler verirler. Karbonil grubundaki karbon atomunun kısmi pozitif yük taşıması nedeniyle nükleofilik katılma tepkimeleri veren ketonlar, karbonil grubundaki α -hidrojenlerinin asit karakterli olmasından dolayı keto-enol tautomerisi gösterirler ve nükleofil gibi hareket ederek çeşitli tepkimeler verirler.

2.2.1.1 Karbonil grubuna nükleofilik katılma tepkimeleri

Aldehytler ve ketonların karbonil gruplarındaki π elektronları, karbonil grubundaki oksijen tarafından kuvvetle çekildikleri için karbonil grubundaki karbon elektronca fakir, oksijen ise elektronca zengindir. Karbonil karbonunun kısmi pozitif yük taşıması, onu nükleofil reaktiflerin hedefi haline getirir. Düzlemsel bir yapıya sahip olan karbonil grubu, altından veya üstünden gelebilecek nükleofilik saldırılara büyük ölçüde açıktır.

Nükleofilik katılma sonrası karbonil grubunun düzlemsel yapısı yerini tetrahedral bir katılma ürününe bırakır. Katılma ürününe H_2O veya bir asit ilavesiyle istenilen tepkime ürünü elde edilebilir.

Karbonil oksijeni kısmi negatif yük taşıdığı için asidik ortamda kolayca protonlanabilir. Bu sayede daha da elektropozitif hale gelen karbonil karbonuna, nükleofilik saldırılar daha kolay ve daha hızlı olur. Lewis asitlerinin aldehitler ve ketonlara nükleofilik katılma tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmasının nedeni budur.

Ortamın asitliği arttıkça nükleofil, daha zayıf bir elektrofil olan karbonil karbonu yerine daha güçlü bir elektrofil olan asit protonuna bağlanmayı tercih eder. Bu nedenle ortamdaki nükleofilin derişimi azalır. Nükleofilin karbonil karbonuyla en yüksek hızda nükleofilik katılma tepkimesi vermesi, pH=4-5 civarındayken gerçekleşir. Düşük veya yüksek pH'larda katılma hızı düşer.

Karbonil karbonunun pozitifliği, katılma tepkimesinin hızını etkileyen bir diğer etmendir. Karbonil grubuna bağlı grupların elektron sağlama niteliğinin azalması, katılma tepkimesinin hızını arttırır. Bu nedenle katılma hızı, formaldehit > aldehit > keton > ester şeklindedir.

Karbonil karbonuna aromatik halka bağlanması, katılma tepkimesi etkinliğini azaltır. Bunun nedeni aromatik halkanın karbonil karbonundan indüktif etki ile elektron çekerek karbonil karbonunun pozitifliğini arttırmasına rağmen aynı zamanda rezonansla elektron sağlayarak karbonil karbonunun elektron gereksinimini ve ayrıca çift bağ özelliğini azaltmasıdır.

Aromatik halkanın $-R$, $-OH$ ve $-NH_2$ gibi elektron sağlayıcı gruplar içermesi, aromatik halkanın karbonil grubu üzerindeki etkisini arttırarak katılma etkinliğini daha da azaltır. Tam tersi olarak $-NO_2$ ve $-X$ gibi elektron çekici gruplar ise aromatik halkanın karbonil grubu üzerindeki etkisini azaltarak katılma etkinliğini arttırır.

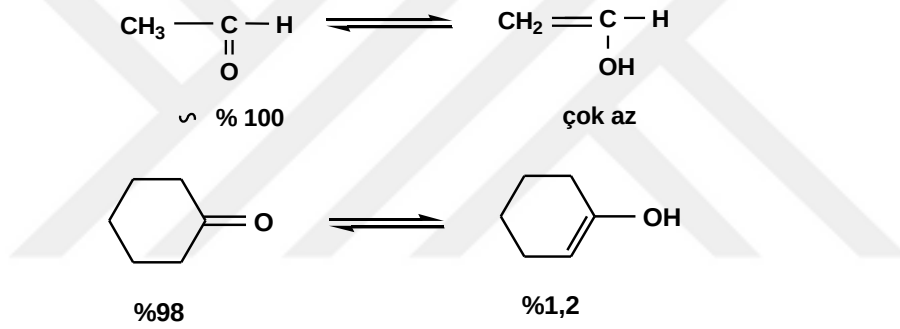
Alifatik gruplar için de benzer bir durum söz konusudur. Karbonil bileşığının özellikle α -karbonuna bağlı gruplar, katılma hızını daha çok etkiler. $-R$, $-OH$ ve $-NH_2$ gibi elektron sağlayıcı gruplar katılma hızını azaltırken, $-NO_2$ ve $-X$ gibi elektron çekici gruplar ise katılma hızını arttırır. Karbonil grubunun katılma tepkimelerine olan yatkınlığını etkileyen bir diğer etmen, sterik etkidir. Aromatik ve

alifatik grupların hacimleri ne kadar artarsa, nükleofilin karbonil karbonuna yaklaşması o denli zorlaşacağından tepkimenin gerçekleşme ihtimali de o kadar azalır.

2.2.1.2 α -Hidrojenlerin asitliği ve tepkimeleri

Ketonların karbonil grubuna komşu karbon atomuna bağlı hidrojenler olan α -hidrojenlerin ayrılmasıyla oluşan anyonların rezonans kararlılığı kazanmasından dolayı bu hidrojenlerin asitliği yüksektir. α -hidrojenlerin asitliği, karbonil gruplarının keto-enol tautomerisine uğramasına neden olur. Keto ve enol formları arasındaki denge, az miktardaki asit ve baz katalizi ile gerçekleşir. Bu dengedeki enol formu; karbon-oksijen arasındaki π bağının, karbon-karbon arasındaki π bağından daha güçlü olması sebebiyle oldukça azdır.

Bu durum, Şekil 2.1’de görülmektedir.



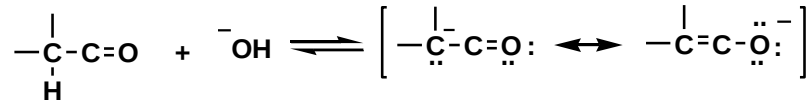
Şekil 2.1 : Karbonil grubunun keto-enol tautomerisi.

2.2.1.2.1 Aldol kondenzasyonları

Karbonil bileşikleri, α -hidrojenlerinin asitliği ve karbonil gruplarının nükleofilik katılmaya olan eğilimi nedeniyle uygun özellik ve miktardaki asit ve baz katalizörleri aracılığıyla diğer karbonil bileşikleriyle aldol oluştururlar. Oluşan bu yeni yapı; hidroksil ve karbonil gruplarına ve yeni bir karbon-karbon bağına sahip, tepkimelere açık bir bileşiktir.

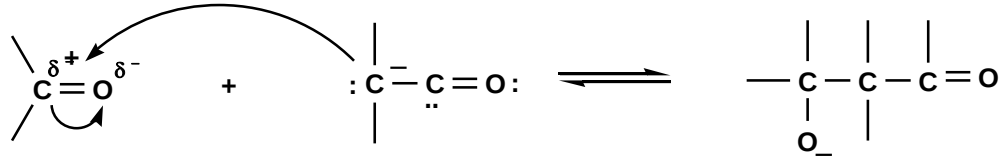
Bazı ortamdaki aldol kondenzasyonu; α -hidrojeninin baz tarafından koparılması ve enolat anyonu oluşması, bu anyonun nükleofil gibi davranarak diğer karbonil karbonuna katılması ve alkoksit oluşması ve bu anyonun sudan bir proton kopararak aldol şeklini alması olmak üzere üç adımda gerçekleşir.

1. Aşama, Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2 : Bazik ortamda aldol kondenzasyonunun 1. aşaması.

2. Aşama, Şekil 2.3’te görülmektedir.



Şekil 2.3 : Bazik ortamda aldol kondenzasyonunun 2. aşaması.

3. Aşama ise Şekil 2.4’te görülmektedir.



Şekil 2.4 : Bazik ortamda aldol kondenzasyonunun 3. aşaması.

Asidik ortamdaki aldol kondenzasyonu ise karbonil grubunun protonlanması ve enol oluşumu, oluşan bu enolün diğer bir karbonil bileşiğinin protonlanmış karboniline katılması ve proton aktarımı ve su ayrılması olmak üzere yine üç adımda gerçekleşir.

2.2.1.2.2 Çapraz aldol kondenzasyonu

α -hidrojeni içeren iki farklı karbonil bileşiğinin aldol kondenzasyonu tepkimesi ile ikisi kendi molekülleri arasında, ikisi de karşılıklı moleküller arasında olmak üzere dört farklı ürün oluşur.

Bu tür kondenzasyonlara çapraz aldol kondenzasyonu denir. Bu konuda Lieben bir seri çalışma yaparak reaksiyonlarda elde edilen ürün karışımlarını belirli bir kuralla açıklamaya çalışmıştır. Lieben’e göre; iki karbonil bileşiği α -hidrojeni taşıyorsa ve aldol reaksiyonlarından sonra oluşan ürün karışımlarındaki ana ürün α -karbonunda en az dallanmayı içeren aldol ürünüdür (Ho, 1979).

Genellikle ürünler karışımı istenmediğinden, bileşiklerden bir tanesi α -hidrojeni içermeyecek şekilde seçilir. Bu durumda çoğu kez tek ürün oluşur. α -hidrojen

içermeyen bileşik olarak, formaldehit, benzaldehit, glioksal alınabilir. Çapraz aldol kondenzasyonu, aldehitlerden biri α -hidrojeni taşımadığı zaman önem kazanır.

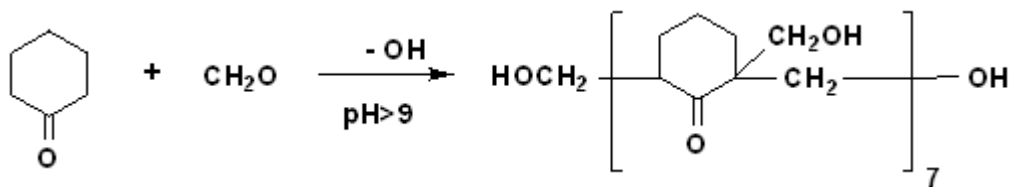
2.2.1.2.3 Keton-formaldehit kondenzasyonu

Ketonlar, α -hidrojenine sahip olmayan formaldehit ile monometilol bileşiği oluştururlar. Bu bileşikler ise ortamdaki keton ve formaldehit miktarına, sıcaklığa, katalizörün cinsine ve miktarına bağlı olarak başka bir formaldehit ile aldol kondenzasyonu tepkimesine girerek dimetilol bileşiği oluşturabilir veya başka bir keton ile bis-keton ürünleri verebilir. Eğer metiloller arasında tepkime devam ederse reçine oluşumu sağlanır. Ele geçen bu dört farklı ürünün oranı; katalizör cinsi ve miktarı, ortamın pH'sı ve sıcaklığı ve keton/formaldehit mol oranına göre değişiklik gösterir.

2.2.1.3 Ketonik reçineler

α -hidrojeni içeren ketonların, bazik ortamda formaldehit ile aldol kondenzasyonundan daha kuvvetli şartlarda tepkimeye sokulması sonucu keton-formaldehit reçineleri oluşur (Kızılcın ve Akar, 1999). Sikloheksanon formaldehit, etil metil keton formaldehit ve asetofenon formaldehit gibi keton formaldehit reçinelerin, ticari anlamda büyük önem taşıyan termoset fenol-formaldehit reçinelerinden farkı, termoplastik özellikte olmalarıdır.

Halka yapılı alifatik bir keton olan sikloheksanon ve formaldehitin reçineleşmesi sonucu elde edilen sikloheksanon formaldehit reçinesi (CFR), düşük molekül ağırlığına sahip olup birçok polimer ile eşsiz bir uyumluluk gösterir ve ketonlar, esterler ve alkoller dahil olmak üzere birçok organik çözücünde çözünebilir. Uyumluluk özelliği nedeniyle genellikle kaplama katkı maddesi olarak kullanılır (Kızılcın ve Dinçer, 2013). Bazik şartlarda CFR oluşumu, Şekil 2.5'teki reaksiyon ile gerçekleşmektedir.



Şekil 2.5 : Sikloheksanon formaldehit reçinesi (CFR) oluşumu.

Siklohekzanon reçinesi; alkid reçinesi, vinil klorür kopolimeri, selüloz nitrat, aromatik ve alifatik epoksi reçineleri ve ftalat plastikleştiricileri ile oldukça uyumludur (Dinda ve diğ, 2015).

2.2.1.4 Ketonik reçinelerin modifikasyonları

Ketonik reçineler, karıştırıldıkları malzemeye yapışmayı ve ışığa dayanımı artırıcı ve parlaklık verici özellikler kazandırır. Ketonik reçineler, metilen ve hidroksimetil grupları sayesinde nispeten yüksek serbest dönme ve hareketlilik özelliğine sahiptirler (Kızılcan ve Dinçer, 2013). Bu reçinelerin karbonil grubu ve hidroksil grubu tepkimelerinden faydalanılarak yeni ketonik reçine türevleri elde edilebilir (Kızılcan ve Akar, 1996; Kızılcan ve Akar, 1997; Kızılcan ve Akar, 1999).

Bu tepkimeler haricinde ketonik reçinelerin *in situ* modifikasyonlarının sentezlenmesi de söz konusudur. Ketonik reçine üretiminde keton ve formaldehitin yanında ortama formaldehit ile tepkime veren başka bir bileşiğin ilave edilmesi ile hem keton hem de bu bileşik formaldehit ile kondenzasyona girer ve ortamda keton metiloller ile birlikte bu bileşiğe ait metilol türü bileşikler bulunur. Tepkimenin ileri aşamalarında ise bu metiloller de kondenzasyona girerek *in situ* modifiye ketonik reçine oluşturabilirler.

Bu farklı modifikasyonlar ile fiziksel özellikleri iyileştirilmiş, farklı çözünürlük ve erime noktalarına sahip, yeni fonksiyonel gruplar sayesinde diğer reçineler ile daha uyumlu ve reaktif, birçok farklı alanda kullanılabilecek reçineler elde etmek amaçlanmaktadır. Ketonik reçinelerin modifiye edilmesi, onların daha iyi fiziksel özellikler kazanarak uygulama alanlarının genişlemesini sağlayabilir (Kızılcan ve Akar, 2005; Ateş ve Kızılcan, 2011; Kızılcan ve diğ, 2011; Ateş ve Kızılcan, 2012; Kızılcan ve Dinçer, 2013; Kızılcan ve İstif, 2014; Ateş ve diğ, 2015; Kızılcan ve Erson, 2015).

2.3 Kompozitler Hakkında Genel Bilgi

Kompozitler, birbirlerinden farklı özelliklere sahip iki veya daha fazla malzemenin, makro moleküler düzeyde birleştirilmesi ile elde edilen malzemelerdir. Metal alaşımlarının aksine kompozitlerdeki bileşenler, kompozit içerisinde tamamen çözünmez veya kaynaşmazlar fakat tekmiş gibi davranırlar. Kompozit içerisinde rahatlıkla ayırt edilebilen ve farklı özelliklere sahip bileşenlerin her biri kimyasal,

fiziksel ve mekanik özelliklerini kompozit içerisinde de korumaya devam eder. Kompozit ise bu bireysel özelliklerden daha üstün ve özgün özelliklere sahiptir (Campbell, 2010).

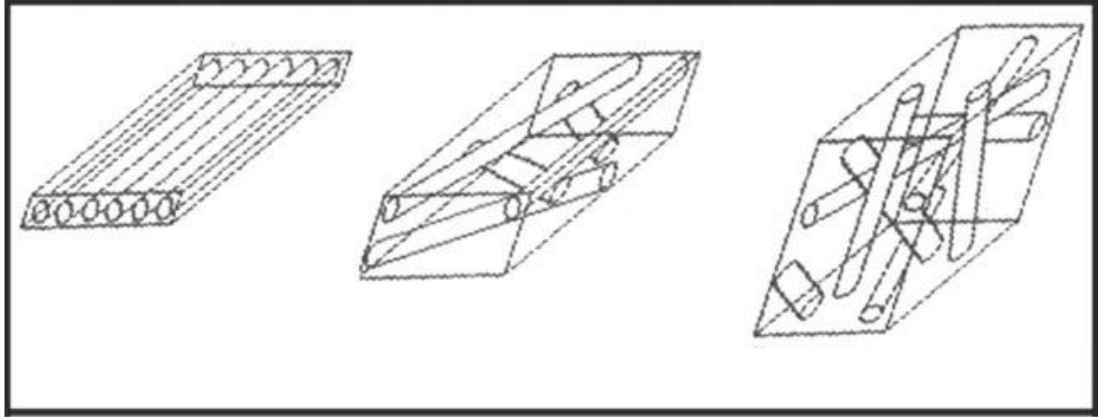
Gelişmiş bir kompozit malzeme; genellikle lifli bir malzemenin, malzemeye mukavemet ve rijitlik vermesi amacıyla değişik yönlerde tabakalar halinde konumlandırılmış olduğu bir reçine matriksi içerisine gömülmesi ile elde edilirler. Kompozit malzemelerdeki yük taşıyıcı ana bileşen, takviye malzemesi olduğu için kompozitler yalnızca bu takviye malzemesi istikametinde dayanıklı ve rijittir. Dolayısıyla kompozitler, tüm yönlerinde aynı özelliklere sahip olan izotropik malzemelerin zıttı olarak oldukça anizotropiktir. Kompozitler üzerinde yapılan deneylerden elde edilecek test değerleri, numunelerin çıkarıldığı yere bağımlıdır (Campbell, 2010; Aviation Maintenance Technician Handbook-Airframe, 2012).

Hayvanlarda bulunan doğal kompozitlere örnek olarak hidroksiapatit adı verilen sert fakat kırılğan bir malzeme ile kollajen adı verilen yumuşak ve esnek bir malzemenin bir araya gelmesi sonucu oluşan kemik verilebilir. Bitkilerde bulunan doğal kompozitlere en yaygın örnek ise uzun selüloz elyaflarının, lignin denilen bir malzeme ile bir arada tutulması sonucu oluşan ahşaptır. Tek başına iken her ikisi de zayıf özellikler gösteren bu iki malzeme, birleştğinde çok daha mukavim bir yapı ortaya çıkmaktadır.

İnsanlar, binlerce yıldır günlük hayatlarını kolaylaştırmak amacıyla ellerinin altında bulunan malzemelerden basit yollarla kompozit yapmaktadırlar. Bunların en eski örnekleri çimento ve kerpiçtir. Modern anlamda ilk kompozit ise günümüzde de birçok kullanım alanı olan cam elyaf takviyeli polimerlerdir. Uygulama yerine göre bazen karbon elyaflar ve nanotüpler, cam elyaflara tercih edilmektedir. Modern kompozitlerin en önemli avantajları; hafif, güçlü ve farklı şekillerde tasarlanabilir olmalarıdır (Aviation Maintenance Technician Handbook-Airframe, 2012).

Kompozitler; şekillerine, en-boy oranlarına, geometrik düzenlerine ve konsantrasyonlarına göre sınıflandırılabilirler. Kompozitleri; takviye/elyaf, lamina, laminatlar ve bileşenler olmak üzere 4 sınıfa ayırmak mümkündür (Subramanian, 2017).

Polimer güçlendirme (takviye) geometrisi, Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6 : Polimer güçlendirme geometrisi (Subramanian, 2017).

2.3.1 Siklohekzanon formaldehit reçinesinin nanokompozitleri

Siklohekzanon formaldehit reçinesi üretim esnasında mantmorillant Kızılcın ve Mermutlu (2014), sepiolit Yivlik ve diğ. (2019) gibi nanokilllellerle modifiye edilmiş ve dayanıklı hale getirilmiştir.

2.4 Tanenler Hakkında Genel Bilgi

Tanen ismi, tabaklamada kullanılan çalı meşesi ve benzeri ağaçların kabuğu anlamına gelen Fransızca “*tan/tanin*” (tabaklama maddesi) kelimesinden türemiştir (Khanbabaee ve Ree, 2001; Frutos ve diğ., 2004). Maitland ve arkadaşları, Bates-Smith ve Swain, tannik asit olarak da bilinen tanenleri; genellikle suda çözünebilen, moleköl ağırlığı 300 ile 3000 g/mol arasında değışen ve gösterdikleri olağan fenol reaksiyonlarının yanında kalsiyum oksit (kireç), kurşun asetat, alkaloidler, jelatin, albümin ve diğler proteinleri çöktürme özellikleri ve demir, bakır ve çinko gibi metallerle metal iyon kompleksi oluşturabilme yetenekleri ile diğler fenolik bileşiklerden ayrılan doğal polifenoller olarak tanımlamışlardır (Chung ve diğ., 1998; Khanbabaee ve Ree, 2001; Naumann ve diğ., 2017). Son zamanlarda moleköl ağırlığı 20000 g/molün üzerine kadar çıkabilen tanenler de izole edilmiştir (Khanbabaee ve Ree, 2001; Li ve diğ., 2016). Tanenin görünüşü, Şekil 2.7’de görölmektedir.

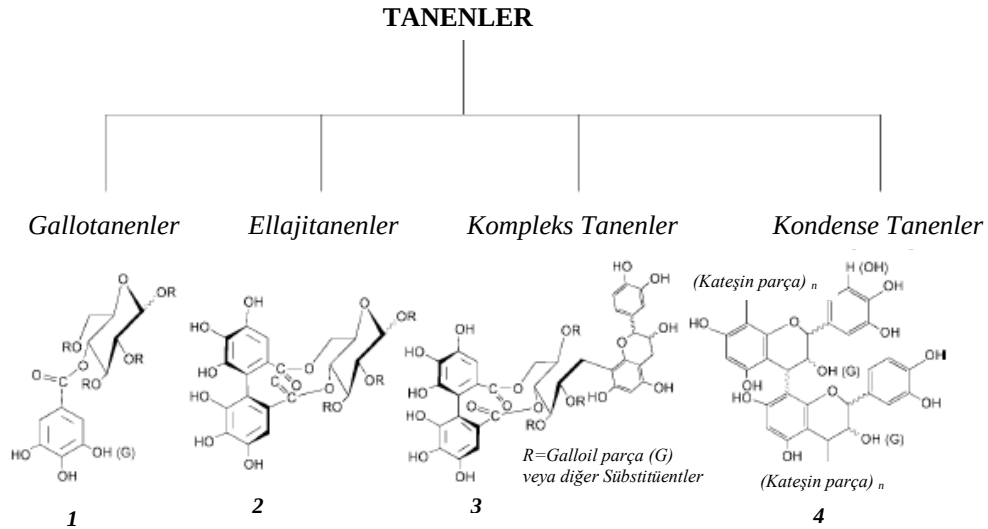


Şekil 2.7 : Tanen örneği (Simon A. Eugster).

Tanenler olarak adlandırılan bileşik ailesi, yalnızca bitkiler tarafından üretilen, geniş bir hidroksilatlı aromatik sistemler grubuna girmektedir (Alonso-Amelot, 2011). Tanenler, serbest fenolik gruplar gibi çoklu yapı birimlerine sahip olan oligomerik bileşiklerdir. Tanenler, yapı olarak fenole benzer fakat fenolden daha fazla fenolik hidroksil grubuna sahiptir (Li ve diğ., 2016).

Griffith, Haslam, Ferreira ve ark. ile Gross gibi bilim insanları, tanenleri farklı parametreleri göz önünde bulundurarak kendilerine göre farklı sınıflara ayırmışlardır (Khanbabaee ve Ree, 2001). Bunlardan ilki tanenleri suda çözünmelerine göre Kondense Tanenler (CT) ve Hidrolizlenebilir Tanenler (HT) olmak üzere iki gruba ayıran sınıflandırmadır (Ramakrishnan ve Krishnan, 1994; Naumann ve diğ., 2017). Hidrolizlenebilir tanenler, tipik olarak glikoz gibi bir poliolün merkezine bağlanmış gallik veya ellajik asit esterleridir. Kondense tanenler, bir diğer adıyla proantosiyanidinler ise oligomerler ve polimerler oluşturmak üzere birbirlerine bağlanmış olan flavan-3-ol alt birimlerinden meydana gelmiş bileşiklerdir (Naumann ve diğ., 2017).

Tanenlerin bir diğer belki de en geçerli ve mantıklı sınıflandırması, yapısal karakteristiklerine uygun olarak yapılan sınıflandırma olacaktır. Gallotanenler, Ellajitanenler, Kompleks Tanenler ve Kondense Tanenler olmak üzere tanenleri dört temel gruba ayıran bu sınıflandırmanın şematik gösterimi, Şekil 2.8’de görülmektedir (Khanbabaee ve Ree, 2001).



Şekil 2.8 : Tanenlerin sınıflandırılması (Khanbabaee ve Ree, 2001).

Selüloz, hemiselüloz ve ligninden sonra doğada kestane ve meşe ağaçları başta olmak üzere birçok damarlı bitki tarafından ikincil metabolit olarak üretilen en bol bileşikler olan tanenlerin; enfeksiyon, böcekler veya otçul hayvanlara karşı bu ağaçları koruduğu düşünülmektedir (Alonso-Amelot, 2011; Decandia ve diğ., 2011; Khanbabaee ve Ree, 2001; Mlambo ve Mapiye, 2015). Bitkiler ve onların potansiyel tüketicileri arasındaki iletişimde söz sahibi olan tanenler; proteinler, nişasta ve sindirim enzimleri ile kompleks oluşturarak gıdaların besin değerinde azalmaya neden olurlar (Decandia ve diğ. 2011; Ergezer ve Çam, 2008).

Tanenler fiziksel olarak açık sarı, kahverengi veya beyaz renkte ve toz şeklinde olabildiği gibi parlak, hemen hemen renksiz, irili ufaklı parçalar halinde de olabilirler. Tuhaf bir kokuya ve ekşimtırak bir tada sahip olan bu bileşikler, M.Ö. 1500'lü yıllardan beri gıda sanayiinden tıbbı oldukça farklı alanlarda insanlar tarafından kullanılmaktadır (Khanbabaee ve Ree, 2001). Günümüzde tanenler; keyfi arttırıcı ve yorgunluğu azaltıcı etkisi nedeniyle çay, kahve, şarap, bira gibi farklı formlarda dünya nüfusunun %80'inden daha fazlası tarafından tüketilmektedir (Sharma ve diğ., 2019).

Fenolik bileşiklerin mono- veya poli- aromatik karakteri, onlara sağlam bir ultraviyole (UV) ışığı süzme gücü verir ve bu da fotosistem II proteinleri ve DNA için biraz koruma sağlar (Alonso-Amelot ve diğ., 2007). Bunun yanında tanenlerin antitoksik, antialerjik, antikanserik ve antimikrobiyal etki gibi çeşitli farmakolojik özellikleri ile antinutrient, mutajenik, karsinojenik ve hepatotoksik aktivite gibi istenmeyen etkilere de sahip olduğu bilinmektedir (Sharma ve diğ., 2019).

Farklı bitki türlerine ait tanenler; farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere, dolayısıyla çok farklı biyolojik özelliklere sahiptirler (Frutos ve diğ., 2004). Tanenler; ana bileşen olarak naftalenler, krezoller ve daha yüksek hidrokarbonların kullanılmasıyla yapay olarak da sentezlenebilirler (Sharma ve diğ., 2019).

Tanen bazlı yapıştırıcılar, bugüne kadar birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre tanenle modifiye edilmiş yapıştırıcıların hemen hemen hepsi; modifiye edilmemiş yapıştırıcılardan daha zayıf bağlanma gücüne, daha kısa depolama ömrüne, daha uzun kürlenme süresine, suya karşı daha az dayanıklılığa sahip olduğu ve üretim maliyetlerinin de daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ise tanen makromoleküllerinin hidroksil grupları arasındaki bariyerdir. Bu yüksek sterik engel, kopolikondenzasyonda zorluklara neden olur. Bu sorunun, fenolik kısımlarla tanen moleküllerinin bağlanmasına katkıda bulunabilecek yapılar ile giderilerek safsızlık artsa da rağmen çapraz bağlanma derecesi arttırılabilir, kürlenme süresi kısaltılabilir. Ayrıca elde edilecek olan kompozitlerin hem maliyeti hem de formaldehit emisyonu, modifiye edilmemiş yapıştırıcılardan daha düşük olacaktır.

Ahşap esaslı levha uygulamalarında kullanılan sentetik reçinelerin tanin ve lignin gibi yenilenebilir, doğal ve ekonomik kaynaklarla modifiye edilmesinin; çevresel toksisitenin azaltılması, yüksek maliyetlerin önüne geçilmesi ve ürünün depolanma esnasındaki kararsızlığının azaltılmasında fayda sağlayabileceği düşünülmektedir. Tanenlerin sentetik reçinelere modifiye edilmesi 1950'lerden beri yaygın olarak kullanılmaktadır (Li ve diğ., 2016).

Tanen bazlı yapıştırıcılar, poliflavonoidlerin yüksek nükleofilisite ve reaktivitesi nedeniyle fenol bazlı reçinelerden daha kısa kullanma ömrüne sahiptir. Buna rağmen tanen bazlı reçinelerin reaktivitesi, fenolik reçinelerinkine benzer bir pH bağımlılığı sergiler. Çok yüksek ve çok düşük pH'da en yüksek reaktivite bu nedenle de en düşük jelleşme süreleri gözlenmiştir.

Tanenlerin doğal pH'sı olan 3-4'e doğru gidildikçe (yüksek asidik ortamlardan) pH düştükçe reaktivite azalır; (yüksek bazik ortamlardan) ise artar. Polikondenzasyon için kullanılan ortam pH'sı yalnızca tepkime hızını değil, aynı zamanda ağır moleküler yapısını da etkiler. Asit katalizi, novolak tipi reçinelerin oluşumuna; baz katalizi ise resol tipi reçinelerin oluşumuna neden olur.

Prosiyanidin tanen bazlı yapıştırıcılarla ilgili yapılan çalışmalarda, polikondenzasyonun oluşması için tanenlerin doğal pH'sı seçilmiştir ve karşılığında

düşük tepkime hızı ve en kontrol edilebilir kinetik gözlenmiştir. Bu reçineler, novolak tipi reçine olarak karakterize edilebilir. Tanenlerle resol tipi reçineler de elde edilebilir fakat bu durumda tanenler, yalnızca sentetik fenolik reçine formülasyonlarında katkı maddesi olarak kullanılmıştır.

Tanenlerde bulunan A halkası, tanenin reaktivitesini belirleyen etmendir. Çam gibi prosiyanidin/prodelfinidin tipi tanen içeren ve yüksek miktarda foloroglusinol A halkalarına sahip olan bitkiler, aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarında mimoza, quebracho gibi profisetinidin/prorobinetinidin tipi tanen içeren ve yüksek miktarda resorsinol A halkalarına sahip olan bitkilerden genellikle daha yüksek reaktiviteye sahiptir (Thébault ve diğ, 2017).

2.5 Grafen Oksit ve Karbon Nanotüpler Hakkında Genel Bilgi

Genellikle düşük yoğunluk, esneklik, kolay işlenebilirlik ve makul dayanıklılık gibi kendine mahsus birçok özelliğe sahip olan polimerlerin mühendislik uygulamalarında kullanılabilmesi, mekanik özelliklerinin de iyileştirilmesini gerektirmekteydi. Mekanik mukavemetin artırılması ilk olarak farklı özelliklerde polimerlerin birbirleriyle harmanlanması ile sağlanmaya çalışılmışsa da bu yöntem polimerlerin fiziksel özelliklerini az oranda iyileştirmiştir. Bu nedenle sonraki yöntem olarak organik ve inorganik dolguların kullanılması denenmiş ve başarılı olunmuştur. Fakat bu kez de bazı dezavantajlar ortaya çıkmıştır.

Polimerlerin dayanıklılığının artırılması için içerisine kauçuk ve elastomer gibi yumuşak veya esnek polimerler ilave edilmektedir. Fakat kırılğan polimerlerin dayanıklılığının etkin bir şekilde artırılabilmesi için oldukça fazla miktarda esnek polimer gerekmektedir. Bu da ilave edilen polimerin düşük modül ve dayanıma sahip olmasından dolayı bu polimer karışımlarının dayanımını önemli ölçüde azaltmaktadır.

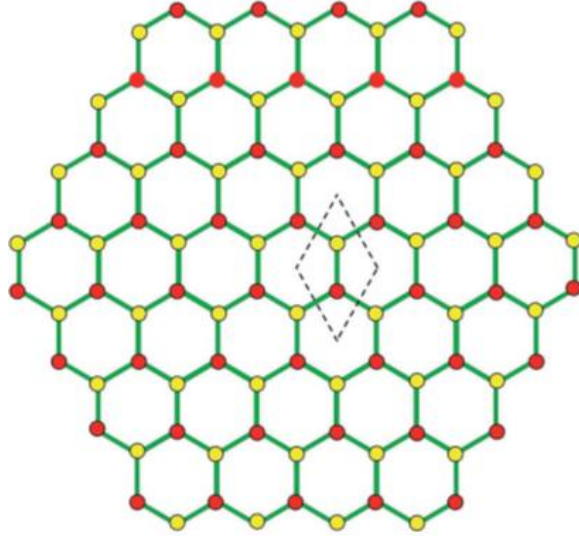
Polimerlerin kırılğanlığının azaltılması için kullanılan bir başka yöntem de içerisine kil veya nanokil, kalsiyum karbonat, cam parçacıkları ve karbon nanomateryalleri gibi inorganik dolgu maddelerinin ilave edilmesidir. Fakat bu yöntemle elde edilen polimer karışımlarının dayanımı, esnek polimer ilavesi ile elde edilenden bile daha düşük olmaktadır. Buna çözüm olarak kauçuk ve uzun cam elyaf, karbon elyaf, kalsiyum karbonat, karbon nanotüp ve karbon siyahı gibi rijit inorganik güçlendirici dolgular içeren üçlü polimer kompozitler adapte edilmiştir.

İkili polimer sistemlerine kıyasla üçlü polimer sistemlerinin kauçuk fazının morfolojisi ve rijit dolgunun dağılımını ayarlamak güçtür. Ayrıca rijit güçlendirici dolguların yüksek miktarlarda ilave edilmesi, üçlü polimer sistemlerinin ağırlığını arttırmaktadır. Tüm bu nedenlerden dolayı polimerlerin daha dayanıklı hale getirilmesi için daha etkili ve kolay bir yola ihtiyaç duyulmaktadır (Jiacheng ve diğ, 2015).

Uzun elyaf takviyeli termoset polimerlerin işlenmesinin zorluğu, kısa elyaf veya parçacık dolgulu çok küçük faz dağılıma sahip kompozitlerin istenen özelliklere sahip olabilmesi için yüksek dolgu yüklemesi gerektirmesi ve bunun da maliyeti yükseltmesi, ayrıca bu takviye ajanlarını polimer matriksine dağıtmanın zorluğu, akademisyenleri ve sanayicileri hem düşük dolgu yüklemesi yapılabilecek hem de maliyeti uygun yeni malzemeleri üretmeye itmiştir. Burada karşımıza polimer nano kompozitler çıkmaktadır (Choudhary ve Gupta, 2011; Subramanian, 2017). Nano kompozitler içerisinde karbon bazlı olanlardan en popüler olanları ve en çok çalışılanları grafen ve karbon nanotüplerdir (Pampaloni ve diğ, 2019).

İlk olarak Andre Geim ve Kostya Novoselov tarafından 2004 yılında keşfedilen grafen, o tarihten itibaren malzeme biliminin yükselen yıldızı haline gelmiştir (Balasubramanian ve Chowdhury, 2015). Grafen, hekzagonal yani bal peteği şeklindeki bir örgü kafes içerisinde paketlenmiş halde bulunan tek katmanlı bir karbondur (Han ve diğ, 2019).

Grafenin temsili bal peteği örgü yapısı ve birim hücreleri, Şekil 2.9'da görülmektedir.



Şekil 2.9 : Grafenin temsili bal peteği örgü yapısı ve birim hücreleri (Han ve diğ., 2019).

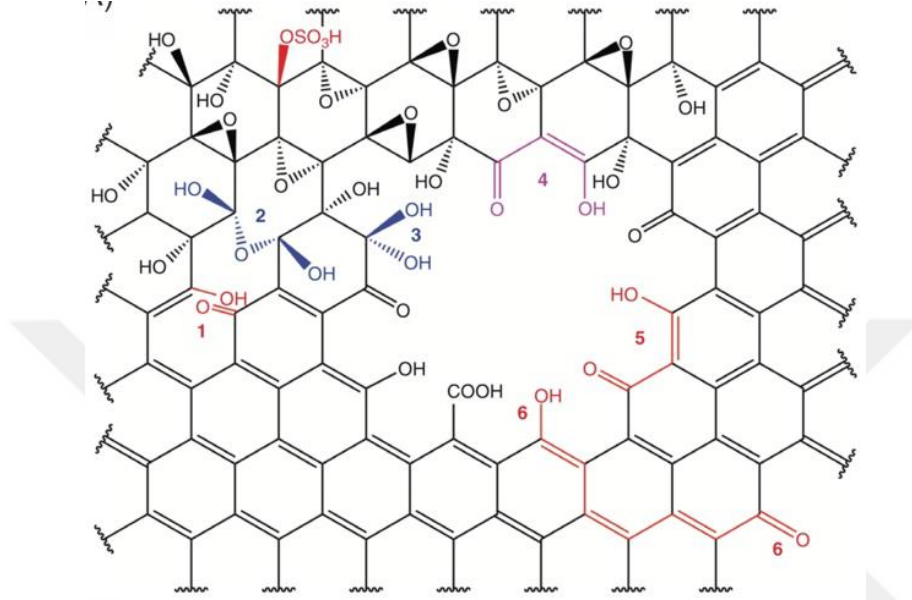
Grafen, çok iyi mekanik performansı sebebiyle yüksek performansa sahip polimer nanokompozitler elde edilmesinde kullanılabilecek uygun bir nanodolgu maddesidir (Swain, 2013). Uzunluğu yaklaşık 0.142 nm olan karbon-karbon bağı (sp^2) melezleştirilmiş tek katman karbon atomlarından oluşur ve yaklaşık 0.35 nm kalınlığa sahip 2-boyutlu bir tabakadır (Han ve diğ., 2019; Swain, 2013). 2630 m²/g gibi oldukça geniş spesifik bir yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle grafenin, π - π elektron eşleşmesi veya van der Waals etkileşimleri aracılığıyla aromatik organik bileşikler adsorplamak için çok iyi potansiyelinin olduğu düşünülmektedir (Wang ve diğ., 2019).

Grafenin bu kadar ilgi görmesinin nedeni, birçok spesifik ve kullanışlı özelliğe sahip olmasıdır. Bunlar; geniş yüzey alanı, üstün ısı iletkenlik, çok yüksek Young modülü, yüksek değerde beyaz ışık geçirgenliği ve son derece yüksek oda sıcaklığı elektron hareketliliğidir (Balasubramanian ve Chowdhury, 2015). Grafen günümüzde yalnızca akademik meraktan değil aynı zamanda nanoteknolojik uygulamalardaki potansiyeli nedeniyle araştırılan en heyecan verici malzemelerden biridir (Han ve diğ., 2019).

Grafen, birçok element veya fonksiyonel grup ile 0D, 1D, 2D ve 3D esnek yapılar oluşturabilir. Bu sayede yüzey alanının istenen şekilde ayarlanması mümkün olur fakat oluşan bu yapıların kapasitansa etkisi olumlu da olabilir olumsuz da (Najib ve Erdem, 2019).

3D yapıya sahip olan grafen oksit, ilk kez 1859'da Sir Benjamin Collins Brodie tarafından yığın grafitin potasyum klorat ve nitrik asit ile oksidasyonu yoluyla

sentezlenmiştir (Perrozzi ve diğ., 2015). Grafen oksit, grafenden çok daha önce sentezlenmesine rağmen akademik ve endüstriyel önemini son 20 yılda kazanmıştır. Grafen oksit yapısında epoksi, karbonil, hidroksil, karboksil, fenol ve hatta organosülfat grupları gibi oksijen fonksiyonel gruplar barındırmaktadır (Sun, 2019). Grafen oksidin en gelişmiş yapısal modeli, Şekil 2.10'da görülmektedir.



Şekil 2.10 : Grafen oksidin en gelişmiş yapısal modeli (Feicht ve Eigler, 2018).

Karbon nanotüplerin (CNTs) kavramsal olarak icadı, 1950'ler ve 1970'ler arasında denk gelmektedir (Han ve diğ., 2019). Keşfi ise 1991 yılında fizikçi Iijima tarafından Yüksek Çözünürlüklü Elektron Mikroskobu (HREM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karbon nanotüpler, düzlemsel yapıdaki grafenin sarılması ile elde edilen karbon allotroplardır (Pandey ve Dahiya, 2016).

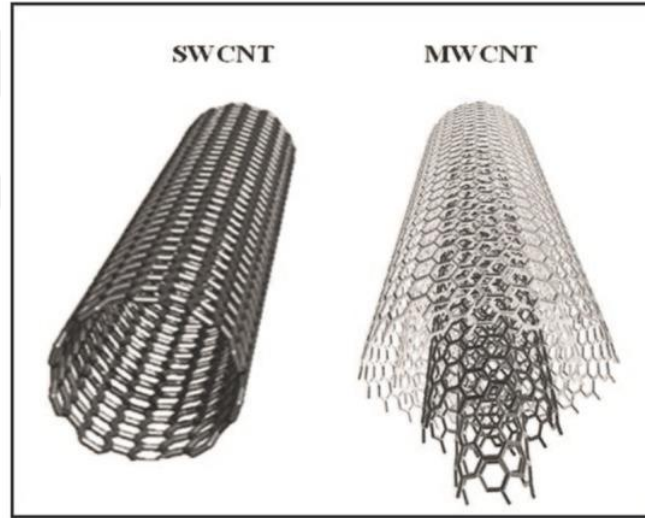
Karbon nanotüplerde bulunan karbon atomlarının kimyasal bağ yapısı, grafende olduğu gibi sp^2 bağlarından oluşmaktadır. Karbonun diğer allotroplarında olmayan bu hibritleşme, karbon nanotüplere eşsiz mekanik dayanıklılık ve elektriksel iletkenliğini veren özelliğidir (Pampaloni ve diğ., 2019). Karbon nanotüplerin sentezi için bir karbon kaynağı, bir enerji kaynağı ve genellikle bir katalizöre ihtiyaç vardır (Monthioux ve diğ., 2010).

Karbon nanotüplerin boyutları birkaç nanometreden onlarca nanometreye kadar değişmekte, uzunlukları ise onlarca mikrona kadar varmaktadır. Karbon nanotüpler; zigzag, koltuk, kiral ve sarmal olmak üzere 4 farklı şekle sahip olabilir.

Hafifliği, yüksek Young modülü (E), yüksek ısı iletkenliği ve iyi elektronik özelliklerinin yanı sıra üstün dış görünüşsel, dokusal ve yapısal özellikleri sebebiyle birçok farklı alanda kullanılabilen karbon nanotüpler; tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNTs) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) olmak üzere iki tipte üretilmektedir (Han ve diğ., 2019; Monthieux ve diğ., 2010; Pandey ve Dahiya, 2016).

Tek duvarlı karbon nanotüpler, çapı 0.4-2 nm arasında değişen tek bir silindirik grafen tabakasından oluşmaktadır. Dış çapı 2-100 nm, iç çapı ise 1-3 nm arasında değişen çok duvarlı karbon nanotüpler ise tek duvarlı karbon nanotüplere benzemekle birlikte birbirleri içerisine yerleştirilmiş eşmerkezli birçok grafen tüplerinden oluşmaktadır.

Tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) şematik çizimleri, Şekil 2.11’de görülmektedir.



Şekil 2.11 : Tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) şematik çizimleri (Choudhary ve Gupta, 2011).

Her iki tipin de birbirinden üstün olduğu durumlar ve kullanımının daha avantajlı olduğu alanlar vardır. Çok duvarlı karbon nanotüplerin saflığı, tek duvarlı karbon nanotüplerden daha yüksek olsa da tek duvarlı karbon nanotüplerden daha az esnek ve yapısal kusurlarının daha fazla olduğu da bilinmektedir (Pandey ve Dahiya, 2016; Han ve diğ., 2019).

Karbon nanotüplerdeki elektrik iletimi, balistik taşınma yoluyla sağlanır. Bunun anlamı, yük taşıyıcılarının saçılmaya maruz kalmadan çok yüksek ortalama serbest

yola sahip olmasıdır. Bu nedenle Joule ısıtma gerçekleşmez. Elektrik iletimi esnasında ısınmanın meydana gelmemesi, karbon nanotüplerin en iyi özelliklerinden biridir (Najib ve Erdem, 2019).

2.6 Pirina Hakkında Genel Bilgi

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer alan biyokütle; ısınma, elektrik ve ulaşım için kullanılabilir. Ayrıca diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının aksine depolanabilir. Bu özelliklerinden dolayı oldukça ilginç bir enerji kaynağı olarak görülmektedir (Barbanera ve diğ, 2016).

Dünya genelinde zeytinyağı üretimi esnasında ortaya çıkan ve genellikle yakıt olarak tüketilen tonlarca pirina Moraes Crizel ve diğ. (2018), zeytinyağı üretimi esnasında kimyasal bir müdahale olmaksızın yalnızca zeytinin sıkıştırılması ile elde edilen bir yan üründür (Cardoso ve diğ, 2002). Pirinanın görünüşü, Şekil 2.12’de verilmiştir.



Şekil 2.12 : Pirina örneği (Anadolu Ajansı).

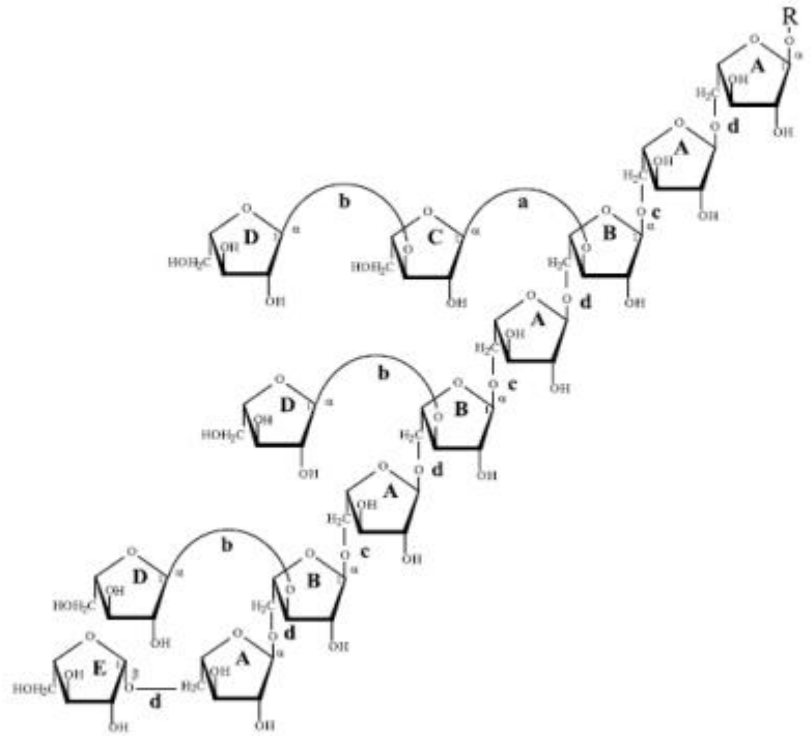
Kırma, ezme ve yoğurma işlemleriyle sıkıştırılarak hamur haline getirilen zeytin ezmesi içerisindeki yağ, karasu ve pirinanın birbirinden ayrılması için iki fazlı sistem ve üç fazlı sistem dahil olmak üzere farklı yöntemler kullanılabilir (Barbanera ve diğ, 2016).

Pirina; besinsel lif, lignin, selüloz, hemiselüloz, mineral bileşenleri, su, karbonhidratlar, protein, azot, kükürt, yağ, kül, üronik asitler, oleik asit, palmitik asit ve stearik asit gibi yağ asitleri, α -tokoferol ve α -tokotrienol gibi E vitamini formları ve ona muhtemel antioksidan özelliğini veren karotenoidler ve önemli miktarda

oleuropein, tirozol, hidroksitirozol, komselogosit, pinoresinol ve elenolik asit türevi gibi polifenol bileşikleri içermektedir (Albahari ve diğ., 2018; Antónia Nunes ve diğ., 2018; Martin-Lara ve diğ., 2008; Moraes Crizel ve diğ., 2018; Tekin ve Dalgıç, 2000).

Bu karmaşık ortam; karboksil, hidroksil ve metoksil gibi çok sayıda sabit çok değerlikli fonksiyonel gruba ve yüksek miktarda sabit anyonik ve katyonik fonksiyonel gruba sahiptir (Martin-Lara ve diğ., 2008).

Pirinin hücre duvarlarında bulunan arabinöz yönünden zengin pektin polisakkaritlerinin birçok endüstriyel uygulaması mevcuttur. En önemli üç pektik polisakkariti; homogalakturonan, ramnogalakturonan I (RG-I) ve ramnogalakturonan II (RG-II)'dir. Bunlardan homogalakturonan ve RG-I, lineer; RG-II ise dallanmış polimerlerdir (Cardoso ve diğ., 2002). Zeytin posasından elde edilen bir arabinanın taslak yapısı, Şekil 2.13'te görülmektedir.



Şekil 2.13 : Zeytin posasından elde edilen bir arabinanın taslak yapısı (Cardoso ve diğ., 2002).

Pirina da bulunan ve ekosistem üzerinde negatif etkileri bulunan fenolik bileşiklerin, insan vücudu üzerinde ise ilginç pozitif etkileri bulunabilmektedir (Albahari ve ark., 2018). Doğal antioksidan bileşenleri yönüyle oldukça zengin olan pirina ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada, pirininanin çitosan bazlı filmlere ilavesi ile filmlerin

antioksidan özelliklerini önemli ölçüde arttırdığı bulunmuştur (Moraes Crizel ve ark., 2018).

Yanması sonucu ortaya çıkan kül miktarı ve azotun yüksek seviyelere ulaşabilmesi bazı sıkıntılara yol açabilse de pirina, ısınma amaçlı biyoyakıt olarak kabul edilebilir değerlere sahiptir (Miranda ve ark., 2012). Mikrobiyal lipaz enziminin pirinaya kovalent bağla bağlanması ile biyoyakıt üretimi yapılabilmesi (Yücel, 2011) ve pirinanın anaerobik olarak sindirilebilen bir malzeme olmasından faydalanılarak anaerobik çürükçüller yardımıyla metan biyogazı üretimi için kullanılması (Tekin ve Dalgıç, 2000) oldukça ilginç çalışmalardır.

Pirina, ağır metallerle kontamine suların temizlenmesi için ucuz ve etkin bir biosorpsiyon bileşiği olarak da kullanılabilir. Hidrojen peroksit ve fosforik asit gibi yükseltgenler sayesinde pirinanın biosorpsiyon kapasitesinde artış sağlanabilmektedir (Martín-Lara ve ark., 2008).

2.7 Süper Kapasitörler

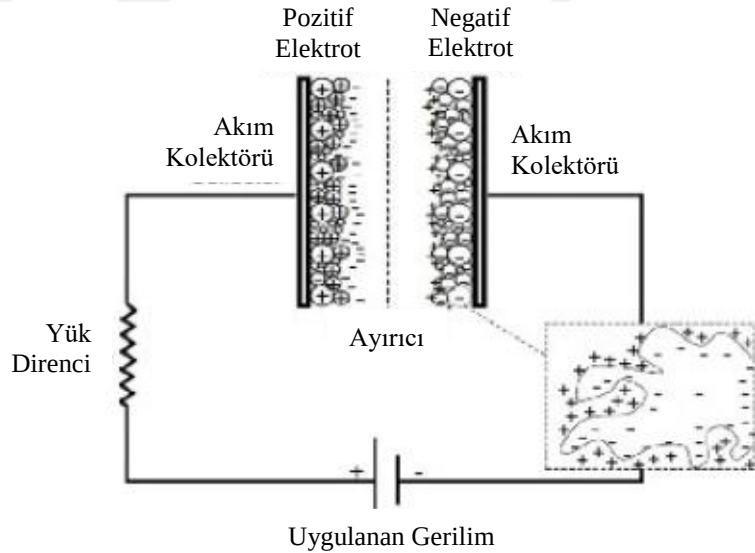
Küresel ekonomideki çok hızlı büyüme, azalan fosil enerjisinden kaynaklı petrol krizi ve küresel ısınma ile ilgili artan endişeler; devletleri yenilenebilir, yüksek verimli enerji dönüşümü ve depolama teknolojilerine dayalı temiz ve sürdürülebilir enerji ekonomisini geliştirmeye itmiştir (Tao ve diğ., 2014; Wang ve diğ., 2017; Zhang ve diğ., 2011).

Yenilenebilir enerji kaynaklarının dezavantajı, dış koşullardan kolayca etkilenmeleridir. Yakıt pilleri ve lityum-iyon bataryalar gibi yenilenebilir enerjiler geliştirilmiş olsa da, elde edilen enerjiyi depolamak için daha uygun ve özellikle çevre dostu teknolojilerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Burada devreye süper kapasitörler girmektedir. Geleneksel dielektrik kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğuna, bataryalardan ise daha geniş güç yoğunluğuna sahip olan süper kapasitörler, bu özelliklerine ek olarak uzun çevrim ömürleri, hızlı şarj/deşarj işlemleri ve emniyetli çalışma şartları ile yeni nesil enerji depolama aygıtları olarak görülebilir (Xue ve diğ., 2011; Wang ve diğ., 2017).

Askeri mühimmat, otomobiller, kameralar, cep telefonları ve video kaydediciler, süper kapasitörlerin en çok kullanıldığı aletlerdir (Zheng ve Gao, 2011) (Najib ve

Erdem, 2019). Son yıllarda oldukça popüler hale gelen elektrikli ve hibrit araçların, 2038 yılı civarında yeni araba piyasasının önemli bir kısmını temsil edeceği öngörülmektedir. Emisyonları azaltarak çevrenin korunmasına katkı sağlayacağı düşünülen sürücüsüz teknoloji, şebeke altyapısı, hafif raylı ve otobüs gibi toplu taşıma sistemlerinin gelişimi gibi elektrikli araçların daha çok benimsenmesini etkileyen başka itici güçler de vardır. Tüm bu etkenlerin, elektrikli araçların geleneksel pazara geçişini hızlı ve yenilikçi bir şekilde gerçekleştireceği tahmin edilmektedir (Horn ve diğ., 2019). Bu da elektrikli alet ve araçlarda kullanılabilen süper kapasitörlerin gelecekteki önemini daha da arttırmaktadır.

Bir süper kapasitör, bir elektrolit içerisindeki ayırıcı yardımıyla birbirlerinden ayrılmış olan üst üste iki elektrottan ibarettir (Zhang ve diğ., 2011). Süper kapasitörün yapısı, Şekil 2.14’te görülmektedir.



Şekil 2.14 : Süper kapasitörün yapısı (Yadav ve Bhardwaj, 2013).

Süper kapasitörlerin performansını artırmak için kullanılan yöntemler; yenilikçi elektrot malzemeleri geliştirmek, uygun elektroliti seçmek ve elektrot/elektrolit arayüz özelliklerini ayarlamak şeklinde özetlenebilir (Zhang ve diğ., 2011). Süper kapasitörlerin kapasitesi, yapımlarında kullanılan elektrot malzemelerinin yüzey işlevselliği, gözenek büyüklüğü dağılımı gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve elektrot/elektrolit arayüzündeki yük birikimine doğrudan bağlıdır (Lee, 2015; Xue ve diğ., 2011; Zhou ve diğ., 2015).

Süper kapasitörlerin performansı, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu olmak üzere iki parametreden çok fazla etkilenir. Bu iki parametre ise en çok özgül kapasitans,

potansiyel aralık ve eşdeğer seri dirençten (ESR) etkilenmektedir. Bu durumda standart bir kapasitörün yapımında kullanılan elektrodun malzemesinin potansiyel aralığı ne kadar geniş, kapasitansı ne kadar yüksek, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğuna direnci ne kadar düşük olursa o kadar iyi bir kapasitör elde etmek mümkün hale gelir (Wang ve diğ., 2017).

Bunun yanında karbon malzemesinin yüzey modifikasyonu da çok önemlidir. Yüzey modifikasyonu, elektrot ve elektrolit arasındaki ilişkiyi etkileyebilir. Karbon yüzeyinin modifikasyonu için kimyasal işlem, plazma, alev, sargın boşalım ve doğrudan florlama gibi birçok yüzey modifikasyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları, karbonun dokusal özelliklerini kontrol edebilir ve yüzeyin kutuplaşmasını arttırabilir (Lee, 2015).

Süper kapasitörlerde polimer bazlı elektrolitlerin kullanımı son yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır. Elektrolit sistemleri, yapım ve kullanım esnasında mekanik dayanıklılığı arttırmak amacıyla sıklıkla jelleşmiş veya doldurulmuş olarak kullanılır. Buharlaştırmanın azalması ve karakter şekillendirme yeteneği, emniyet ve kullanım ömrünü arttırabilir. Yüksek mekanik dayanım ve iyonik iletkenliği birleştiren çok fonksiyonlu elektrolitlerin sayısı çok azdır. Bu tarz elektrolitler, ağırlık ve hacim tasarrufu aranan taşınabilir cihazlar için çok caziptir. Karbonlu malzemelerin hem elektrot hem de güçlendirici olarak kullanıldığı bataryalar, yakıt pilleri ve süper kapasitörlerde mekanik yükün aktarımı ve iyonik iletkenliğin sağlanması açısından çok fonksiyonlu bir ortam gerekliliği kaçınılmazdır (Shirshova ve diğ., 2013).

Elektrokimyasal kapasitörler, ultra kapasitörler, altın kapasitörler, güç kapasitörleri veya güç ön bellekleri olarak da adlandırılan süper kapasitörleri; elektriksel çift-tabakalı kapasitörler (EDLCs), pseudo kapasitörler (PCs) ve hibrit süper kapasitörler olmak üzere üç tipe ayırmak mümkündür (Lee, 2015; Najib ve Erdem, 2019).

2.7.1 Elektriksel çift-tabakalı kapasitörler

Elektriksel çift-tabakalı kapasitörlerin pratiksel uygulamasını ilk olarak, Helmholtz tarafından 1874'te ortaya konan elektriksel çift-tabaka teorisinden yola çıkarak 1957'de H.I. Becker yapmıştır. Elektriksel çift-tabakalı kapasitörlerin çalışma prensibi; elektrotların aktif malzemeleri ve elektrolitlerin arayüzlerindeki fiziksel yük birikimine dayanır (Wang ve diğ., 2017). Oldukça yüksek çevrim ömrüne ve çok hızlı şarj/deşarj özelliğine sahip olan elektriksel çift-tabakalı kapasitörlere örnek

olarak grafen, karbon nanotüp, aktif karbon ve karbon aerojel kapasitörler verilebilir (Najib ve Erdem, 2019).

Bu kapasitörlerin gücü, özgül yüzeylerden çok etkilenir. Karbon içeren malzemeler; yüksek özgül yüzeyleri, iyi elektrik iletkenlikleri, düşük dirençleri ve iyi mekanik mukavemetleri nedeniyle bu kapasitörlerin yapımında oldukça uygun olsa da, düşük enerji yoğunlukları ve kısıtlı özgül kapasitansları kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır (Wang ve diğ., 2017).

Yüksek noktasal gözenekliliği ve düşük maliyeti nedeniyle elektriksel çift-tabakalı kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak en yaygın şekilde kullanılan Aktif karbon (AC), düşük özgül kapasitans ve enerji yoğunluğuna sahip süper kapasitörlere örnek olarak verilebilir (Chen ve ark., 2014; Lee, 2015).

Elektriksel çift-tabakalı kapasitörlerde elektrot olarak kullanılan karbonlu malzemelerde kapasitansı arttırmanın yollarından biri, malzemenin dielektrik sabitinin ve yüzey alanının artması ve düzlemlerarası kalınlığın azaltılması olabilir. Diğer bir yol ise demir, krom gibi metal iyon katkısı ile malzemenin elektrik iletkenliği arttırmak olabilir (Najib ve Erdem, 2019).

2.7.2 Pseudo kapasitörler

İlk kez 1960'larda Conway tarafından incelenen Pseudo kapasitörlerin çalışma prensibi; yüzeyde meydana gelen hızlı tersinir faradaik redoks tepkimelerine dayanır. Elektriksel çift-tabakalı kapasitörlere nispeten daha kısa kullanım süresi ve güç yoğunluğuna sahip olan pseudo kapasitörlere örnek olarak geçiş metali oksitleri/hidroksitleri (TMO/Hs), iletken polimerler ve heteroatomlarla zenginleştirilmiş karbonlu kapasitörler verilebilir (Wang ve diğ., 2017; Najib ve Erdem, 2019). İletken polimerler, düşük eşdeğer seri direnç (ESR) ve düşük maliyetleri yönüyle elektriksel çift-tabakalı kapasitörlerden üstündür (Najib ve Erdem, 2019).

Pseudo kapasitörlerde elektrot olarak kullanılan karbonlu malzemelerde kapasitansı arttırmanın yolu; O, P, B ve N gibi hetero atomlarla içsel veya yüzeysel olarak zenginleştirilmiş reçine bazlı karbonlu malzemeler elde etmek suretiyle, elektrodun kendi iyi özelliklerini de koruyarak daha yüksek özgül kapasitans, çevrimsel kararlılık ve güç kapasitesi gibi çok iyi elektrokimyasal performansla sahip elektrotlar hazırlamak olabilir (Chen ve diğ., 2014; Li ve Xue, 2014; Li ve diğ., 2015; Zhou ve

diğ., 2015). Özellikle azot fonksiyonel grupları, karbon bazlı malzemelere pseudo kapasitansını redoks tepkimesi yoluyla gösterebilme özelliği ve bu malzemelerin elektrolit çözeltisindeki ıslanabilirliğini geliştirme suretiyle bu elektrolitlerin elektrik iletkenliğinin artmasını sağlayabilir (Sun ve diğ., 2016).

2.7.3 Hibrit kapasitörler

Hibrit süper kapasitörlerin çalışma prensibi ise adından da anlaşılacağı üzere diğer iki tip süper kapasitörün çalışma prensiplerinin birlikte uygulanmasına dayanır. Hibrit süper kapasitörlere örnek olarak kompozitler, asimetrik pseudo/EDLC kapasitörler ve yeniden şarj edilebilir batarya tipi kapasitörler verilebilir. Bu tip kapasitörler; karbon bazlı, kutuplaşabilen elektrotlar ile iletken polimer veya metal bazlı, kutuplaşamayan elektrotları birleştirir. Bu sayede her iki tip kapasitörün en iyi özellikleri harmanlanarak daha iyi çevrim performansı gösteren ve nispeten daha ucuz kapasitörler elde etmek amaçlanmıştır. Geçiş metal oksitlerinin karbonlu malzemeler ile birleştirilmesi yoluyla elde edilen nano yapılar üzerinde yapılan çalışma, ultra yüksek özgül kapasitansa sahip kapasitörler olduğunu göstermiştir (Najib ve Erdem, 2019).

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Sikloheksanon (Fluka), formalin (%37'lik sulu çözelti, Merck), sikloheksan (Sigma–Aldrich), sodyum hidroksit (%20'lik sulu çözelti, Sigma–Aldrich), kondense çam taneni (Kastamonu Entegre A.Ş. firmasından alınmıştır.), grafen oksit, çok duvarlı karbon nanotüp ve pirina (Türkiye Edremit'deki Solvent Bitkisel Yağlar SAN. VE TİC. LTD. ŞTİ. firmasından alınmıştır. Zeytinyağı üretim tesisi tarafından preslenmiş ve kuru diskler olarak temin edilmiştir. Katı numuneler, bir elektrikli karıştırıcı ile öğütülmüş ve otomatik bir elek kullanılarak partikül boyut dağılımı belirlenmiştir.).

3.2 Kullanılan Reaksiyon Sistemi

Tez kapsamında sentez çalışmaları; Şekil 3.1'de görüleceği üzere 3 boyunlu balon, sıcaklık kontrollü yağ banyosu, geri soğutucu ve mekanik karıştırıcılı reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 : Reaksiyon sistemi.

3.3 Kullanılan Cihaz ve Yöntemler

3.3.1 DSC analizleri

Reçinelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) değerleri, Seiko (SII) EXSTAR 7020 marka DSC cihazı kullanılarak belirlendi. Her örnek için 3-4 mg alınarak azot atmosferi altında, 300°C/10 dak. metodu uygulandı.

3.3.2 TGA analizleri

Reçinelerin degradasyonunun başladığı sıcaklık, T%50, 500°C'deki artık miktarı ve 900°C'deki artık miktarı değerleri, Seiko (SII) EXSTAR 7020 marka DSC cihazı kullanılarak belirlendi. Her örnek için 3-4 mg alınarak azot atmosferi altında, 950°C/10 dak. metodu uygulandı. Termal analizler için kullanılan DSC cihazı, Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2 : DSC cihazı.

3.3.3 XRD analizleri

Ölçümler, Shimadzu XRD 6000 marka difraktometrenin $\text{CuK}\alpha$ ışıması kullanılarak yapıldı. $2^\circ < 2\theta < 10^\circ$ aralığında $\lambda = 1,5405$ nm dalga boyu ile çalışıldı. Bragg eşitliğinden ($n\lambda = 2.d.\sin\theta$) elde edilen tabakalar arası uzaklık (d) değerleri hesaplandı.

3.3.4 SEM analizleri

Örneklerin yüzey özellikleri Zeiss EVO® LS 10 ve ESEM XL30 ESEM-FEG Philips marka taramalı elektron mikroskopları ile incelendi. SEM analizleri için kullanılan ESEM cihazı, Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3 : SEM cihazı.

3.3.5 FTIR analizleri

FTIR spektrumları, BRUKER TENSOR 27 ve Agilent marka FTIR cihazları ile katı toz numunelerden hazırlanan KBR pelletlerinden elde edildi.

3.3.6 ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizleri

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, Varian Mercury 500 MHz marka NMR cihazı ile kimyasal kaymaların tetrametilsilan (TMS) referansına karşı ppm olarak kaydedilmesiyle elde edildi.

3.3.7 İletkenlik ölçümleri

İletkenlik ölçümleri için öğütme işlemi ile ince toz haline getirilen grafen oksit ve GOCFR reçinesine 10 ton basınç uygulanarak, 13 mm yarıçapa sahip diskler hazırlandı. İletkenlik ölçümlerinde 4 nokta prop tekniği kullanıldı.



Şekil 3.4 : İletkenlik ölçüm sistemi.

Lucas Labs 4 nokta prop resistivity stand (S-302-4) ve Signatone 4 nokta prop başlığı (SP4-40-085-TFS) kullanılarak, disklerin elektrik akımı ile teması sağlandı. Keithley 2400 programlanabilir multimetre ile dışta kalan proplardan sabit akım uygulanırken, içte kalan iki prop arasında meydana gelen potansiyel ölçüldü (Şekil 3.4). Polimerlerin iletkenlik değerleri Van Der Pauw eşitliği (3.1) ile hesaplandı:

$$\sigma = \ln 2 / \pi d (I/V) \quad (3.1)$$

V, volt cinsinden uygulanan potansiyel; I amper cinsinden akım; d ise örneğin cm cinsinden disk kalınlığıdır.

3.3.8 Döngüsel voltametri

Elektrokimyasal polimerleşmede, döngüsel voltametri yöntemi (potansiyodinamik yöntem) kullanıldı. Deneyler PARSTAT 2263 marka potansiyostat ve PowerSuite-PowerCV yazılımı kullanılarak yürütüldü. Platin disk (çalışma elektrodu), platin spiral tel (karşı/yardımcı elektrot) ve gümüş telden (referans elektrot) oluşan standart üçlü elektrot sistemi kullanıldı. Destek elektrolit çözeltisi olarak 1×10^{-1} M Bu₄NClO₄/CH₂Cl₂ (TBAPC/DCM) kullanıldı.

3.3.9 Elektrokimyasal direnç ölçümleri

Grafen oksit ve GOCFR elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri ve spesifik yüzey alanları, Dönüşümlü Voltametri (CV), Sabit Akım Şarj Deşarj (GCD) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile incelendi. Polimerlerin korozyon davranışları, Grafen oksit ve GOCFR reçineleriyle oluşturulan elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri oda sıcaklığında (25°C) üçlü elektrot sistemi kullanarak incelendi. Çalışma elektrodu olarak 316L paslanmaz çelik malzemeden yapılan disk elektrot, karşı elektrot olarak platin tel, referans

elektrot olarak ise gümüş tel elektrot kullanıldı. 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içeren elektrokimyasal hücre, potansiyostata (PARSTAT 2263) ve bilgisayara bağlandı. Polarizasyon ölçümleri PowerSuite–PowerCorr yazılımı ile 1 mV.s⁻¹ tarama hızında, EIS ölçümleri PowerSuite-PowerSine yazılımı ile 1 MHz-10 mHz frekans aralığında yapıldı. Elektrokimyasal polimerleşmede kullanılan potansiyostat ve hücre, Şekil 3.5’te görülmektedir.



Şekil 3.5 : Elektrokimyasal polimerleşmede kullanılan potansiyostat ve hücre.

3.3.10 Kalınlık, parlaklık ve yapışma deneyleri

CFR’nin diklorometanda, TCFR, GOCFR ve MWCNTCFR’nin tetrahidrofuranda, OPCFR5 ve OPCFR10’un metanolde çözünmesi ile elde edilen çözeltilerin, aplikatör yardımıyla alüminyum yüzeylere uygulanması sonucu film tabakaları elde edildi.

Bu filmler, 24 saat kurutulduktan sonra TS EN ISO 2808 sayılı “Boyalar ve Vernikler-Film Kalınlığı Tayini” Türk standardına göre reçinelerin kalınlıkları ölçüldü. Daha sonra TS EN ISO 2813 sayılı “Boyalar ve vernikler - Metalik Olmayan Boya Filmlerinin 20°, 60° ve 85°’lik Açılarda Parlaklık Tayini” Türk standardına göre reçinelerin parlaklıkları ölçüldü. Son olarak TS EN ISO 2409 sayılı “Boyalar ve Vernikler - Çapraz Kesme Deneyi” Türk standardına göre reçinelerin yapışma güçleri belirlendi.

Reçinelerin kuru film kalınlıkları, Sheen marka kuru film kalınlık ölçer cihazı ile parlaklıkları, BYK Gardner marka glossmetre cihazı ile ölçüldü. Yapışma güçleri ise Sheen marka yapışma test bıçağı ile belirlendi.

Kalınlık, parlaklık ve yapışma deneyleri için kullanılan cihaz ve aparatlar, Şekil 3.6’da görülmektedir.



Şekil 3.6 : Kuru film kalınlık ölçer cihazı, glossmetre cihazı ve yapışma test bıçağı.

3.3.11 Çözünürlük deneyleri

Reçinelerin çözücülere karşı dayanımları, 11 farklı çözücü ile test edildi. Yaygın kullanımları ve ulaşım kolaylıkları nedeniyle su, aseton, diklorometan (DCM), dimetil sülfoksit (DMSO), etanol, kloroform, tetrahidrofur (THF), metanol, toluen, dimetilformamid (DMF) ve ksilen çözücüleri seçildi.

3.3.12 Su absorpsiyon deneyleri

Sudaki çözünürlükleri belirlenen pirina, OPCFR5 ve OPCFR10, su absorpsiyon kapasitelerinin gözlenmesi amacıyla suya daldırıldı. Kuru ağırlıkları (m_1) alınan reçineler, 24 saat boyunca suda bekletildi. Bu süre sonunda sudan çıkarılan reçinelerin ağırlıkları (m_2) tartıldı. Daha sonra etüvde 6 saat bekletilen reçinelerin son ağırlıkları (m_3) alındı.

3.4 Sentezler

3.4.1 Sikloheksanon formaldehit (CF) reçinesi (CFR) sentezi

30 ml formalin, 104 ml sikloheksanon ve 25 ml sikloheksan, 3 boyunlu balona ve yağ banyosuna konulur. Sıcaklık 60°C'ye gelene kadar mekanik karıştırıcı ile karıştırılan sisteme, %20'lik NaOH çözeltisinden 3 kez 0.12 ml (toplam 0.36 ml) damla damla ilave edilir. Bu sırada riflaks başlar ve sıcaklık 70-80°C'de iken içerisine 3.64 ml %20'lik NaOH çözeltisi katılmış olan 100 ml formalin, balona damla damla 30 dakikada katılır (pH=10-11). Karıştırma hızı biraz daha arttırılarak sıcaklık 85°C'de, pH=10-11'de tutulur. Reaksiyon 3 saat sonunda tamamlanır. Dipte

macun kıvamında yer alan reçine su fazından dekantasyonla ayrılır. 5-6 kez su ile yıkanarak ayrı bir kaba alınır. Krem renkli macun kıvamında ele geçen reçine, 110-120°C'lik etüvde 4-5 saat kurutulur. Sonunda krem renkli katı reçine elde edilir.

3.4.2 Tanen (T) modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesi (TCFR) sentezi

30 ml formalin, 93.5 ml sikloheksanon, 25 ml sikloheksan ve 12 gram toz haldeki tanen bileşiği, 3 boyunlu balona ve yağ banyosuna konulur. Sıcaklık 60°C'ye gelene kadar mekanik karıştırıcı ile karıştırılan sisteme, %20'lik NaOH çözeltisinden 3 kez 0.12 ml (toplam 0.36 ml) damla damla ilave edilir. Bu sırada riflaks başlar ve sıcaklık 70-80°C'de iken içerisine 3.64 ml %20'lik NaOH çözeltisi katılmış olan 100 ml formalin, balona damla damla 30 dakikada katılır (pH=10-11). Karıştırma hızı biraz daha arttırılarak sıcaklık 85°C'de, pH=10-11'de tutulur. Reaksiyon 4 saat sonunda tamamlanır. Reaksiyon balonunda suda çözünen reçine ele geçti. Sonra reaksiyon balonundaki su uzaklaştırılarak kıvamlı sıvı elde edildi. Su fazı üstte, reçine fazı altta olacak şekilde 2 ayrı faz halinde bulunan kıvamlı reçine elde edildi. Macun halinde ele geçen reçine 5-6 kez su ile yıkanarak saflaştırıldı. Kızıl-kahve renkli macun kıvamında ele geçen reçine, etüvde 110-120°C'de 4-5 saat kurutulur. Koyu kahve renkli katı reçine ele geçirildi.

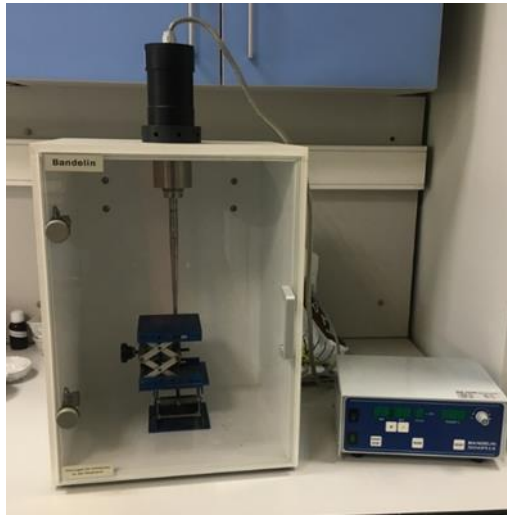
3.4.3 Grafen oksit (GO) modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesi (GOCFR) sentezi

3.75 ml formalin, 13 ml (12.25 g) sikloheksanon, 3.125 ml (2.5 g) sikloheksan ve 0.125 gram toz haldeki grafen oksit, 3 boyunlu balona konulur. Mekanik karıştırıcı ile karıştırılan sisteme, sıcaklık 60°C'ye ulaşınca kadar %20'lik NaOH çözeltisinden 3 kez 0.015 ml (toplam 0.045 ml) damla damla ilave edilir. Sistem, 70°C'ye geldiğinde riflaks görülür. 90°C'ye çıkarılan sisteme, %20'lik NaOH çözeltisinden 0.455 ml ilave edilir. Daha sonra 12.5 ml formalin, balona damla damla 30 dakikada katılır (pH=10-11). Karıştırma hızı biraz daha arttırılarak sıcaklık 90°C'de sabit tutulur. pH=10-11'de olması sağlanır. Reaksiyon 3.5 saat sonunda tamamlanır. Dipte macun kıvamında yer alan reçine su fazından dekantasyonla ayrılır. 5-6 kez su ile yıkanarak ayrı bir kaba alınır. Siyah renkli macun kıvamında ele geçen reçine, 110-120°C'lik etüvde 4-5 saat kurutulur. Sonunda siyah renkli katı reçine elde edilir.

3.4.4 Karbon nanotüp (MWCNT) modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesi (MWCNTCFR) sentezi

3.75 ml formalin, 13 ml (12.25 g) sikloheksanon, 3.125 ml (2.5 g) sikloheksan ve 0.125 gram toz haldeki CNT 100 ml lik behere konulur ve Ultrasonikatörde 5 dakika karıştırılır. CNT nin homojen dağılımı sağlandıktan sonra 3 boyunlu, mekanik karıştırıcılı sistemde reaksiyona devam edilir. Sıcaklık 60°C'ye ulaşınca kadar %20'lik NaOH çözeltisinden 3 kez 0.015 ml (toplam 0.045 ml) damla damla ilave edilir. Sistem, 70°C'ye geldiğinde riflaks görülür. 90°C'ye çıkarılan sisteme, %20'lik NaOH çözeltisinden 0.455 ml ilave edilir. Daha sonra 12.5 ml formalin, balona damla damla 30 dakikada katılır (pH=10-11). Karıştırma hızı biraz daha arttırılarak sıcaklık 90°C'de sabit tutulur. pH=10-11'de olması sağlanır. Reaksiyon 3.5 saat sonunda tamamlanır. Dipte macun şeklinde yer alan reçine su fazından dekantasyonla ayrılır ve 5-6 kez su ile yıkanarak saflaştırılır. Siyah renkli macun kıvamında ele geçen katı reçine, 110-120°C'lik etüvde 4-5 saat kurutulur. Sonunda siyah renkli katı reçine elde edilir.

Grafen oksit ve CNT'nin formalin, sikloheksanon ve sikloheksan ile homojen olarak karışabilmesi için kullanılmış olan Ultrasonikatör cihazı, Şekil 3.7'de görülmektedir.



Şekil 3.7 : Ultrasonikatör cihazı.

3.4.5 %5'lik ve %10'luk Pirina (OP) modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesi (OPCFR5/ OPCFR10) sentezi

30 ml formalin, 88 ml sikloheksanon, 25 ml sikloheksan ve 5/ 10 gram toz haldeki pirina, 3 boyunlu balona ve yağ banyosuna konulur. Sıcaklık 60°C'ye gelene kadar

mekanik karıştırıcı ile karıştırılan sisteme, %20'lik NaOH çözeltisinden 3 kez 0 (toplam 0.36 ml) damla damla ilave edilir. Bu sırada reflaks başlar ve sıcaklık 70-80°C'de iken içerisine 3.64 ml %20'lik NaOH çözeltisi katılmış olan 100 ml formalin, balona damla damla 30 dakikada katılır (pH=10-11). Karıştırma hızı biraz daha arttırılarak sıcaklık 85°C'de, pH=10-11'de tutulur. Reaksiyon 4 saat sonunda tamamlanır. Reaksiyon balonunda suda çözünen reçine ele geçti. Sonra reaksiyon balonundaki su uzaklaştırılarak kıvamlı sıvı elde edildi. Su fazı üstte, reçine fazı altta olacak şekilde 2 ayrı faz halinde bulunan kıvamlı reçine elde edildi. Macun halinde ele geçen reçine 5-6 kez su ile yıkanarak saflaştırıldı. Kahve renkli macun kıvamında ele geçen reçine, etüvde 110-120°C'de 4-5 saat kurutulur. Kahve renkli katı reçine ele geçirildi.

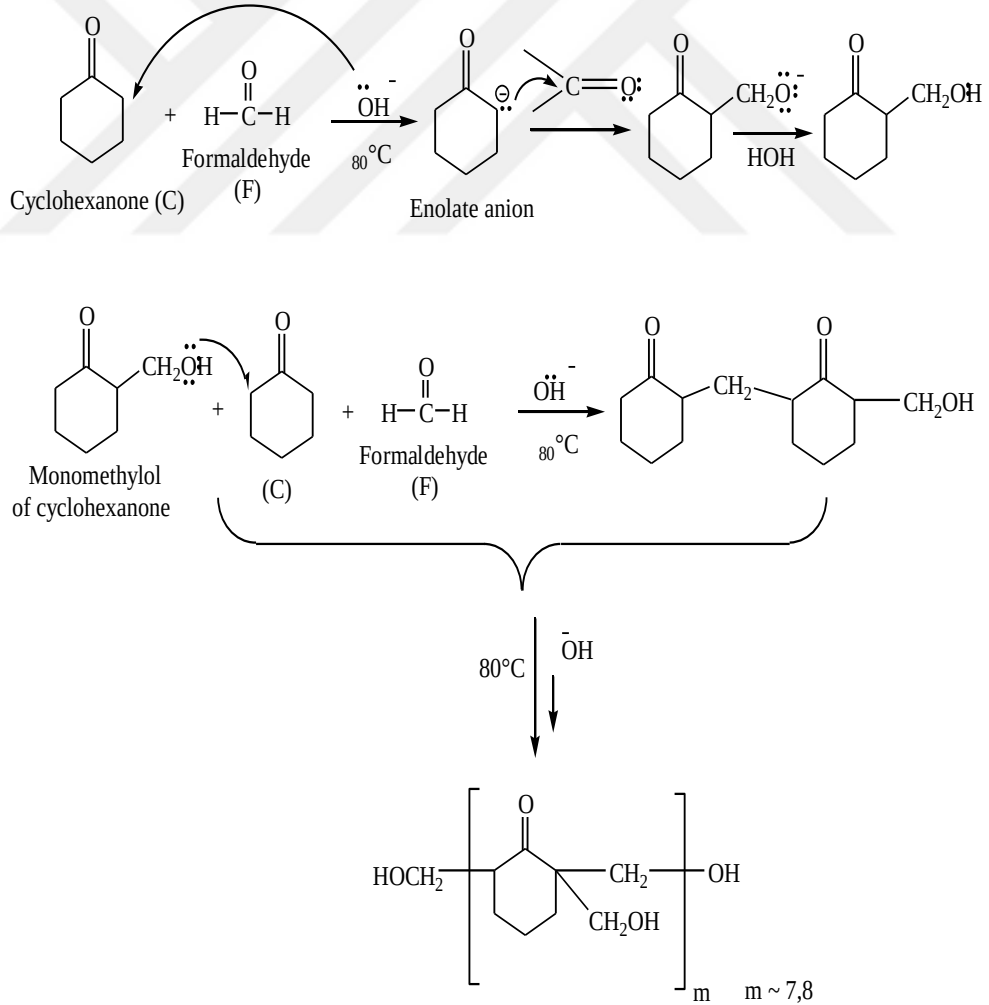


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Sikloheksanon Formaldehit (CF) Reçinesi (CFR)

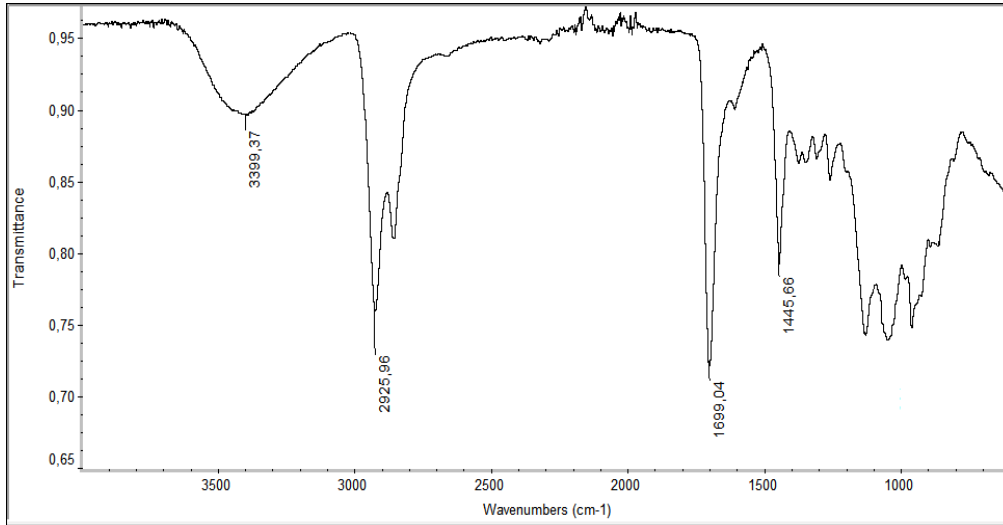
Sikloheksanon formaldehit reçinesi (CFR), alifatik yapıya sahip bir reçinedir. *In situ* üretiminden sonra modifikasyonları yapılarak kopolimerler sentezlemek için başlangıç maddesi olarak veya malzeme olarak kullanılabilir.

CFR'nin oluşum reaksiyonu ve ileri sürülen yapısı aşağıda yer alan Şekil 4.1'deki gibi gösterilmektedir. Bu yapı spektroskopik yöntemler ile ortaya konabilir.



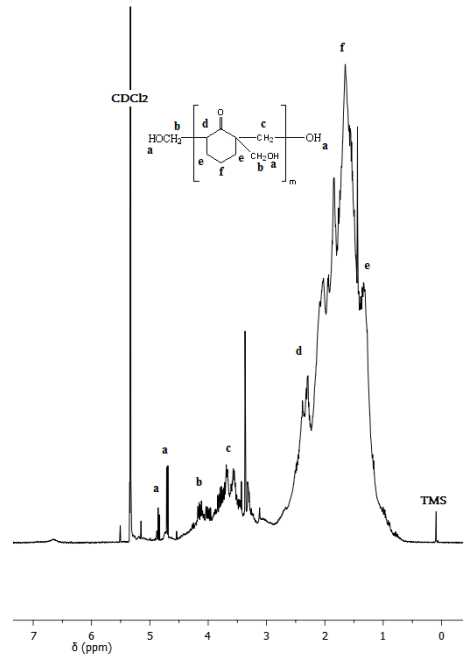
Şekil 4.1 : CFR'nin oluşum reaksiyonları.

Şekil 4.2’de verilen CFR’nin FT-IR spektrumunda 3400 cm^{-1} ’de geniş OH piki, 1698 cm^{-1} de karakteristik karbonil grubu piki ve 1450 cm^{-1} ’ de ise $-\text{CH}_2$ grubu pikleri görülmektedir.



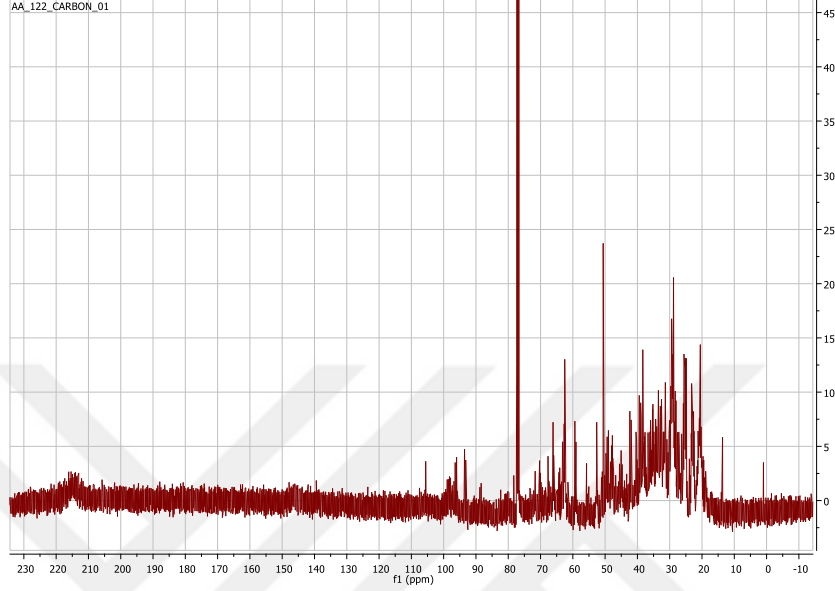
Şekil 4.2 : CFR’nin FTIR spektrumu.

CFR’ye ait şekil 4.3’te verilen ^1H -NMR spektrumu, dötero diklorometanda çekilmiştir. Sikloheksanon halkasında yer alan $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}-$ grubuna ait protonlar 1.2 ile 2.3 ppm arasında, metilol grubu protonları 3.2-4.2 ppm arasında görülmektedir.



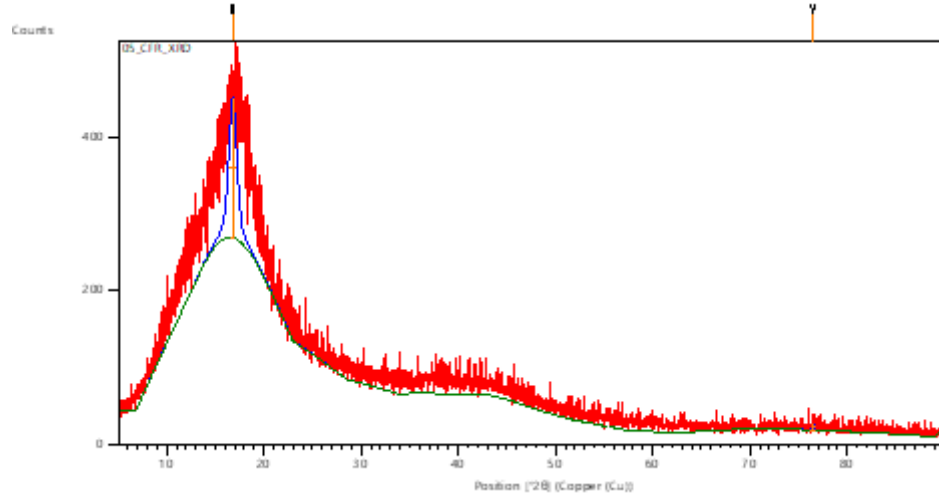
Şekil 4.3 : CFR’nin ^1H -NMR spektrumu.

CFR'nin ^{13}C -NMR spektrumu, Şekil 4.4'te verilmiştir. Dötero kloroformda çekilen ^{13}C -NMR spektrumuna bakıldığında, 220 ppm'de sikloheksanon karbonil karbonu, 20-40 ppm arasında ise karbonil grubuna yakınlığına göre sıralanmış alifatik karbonlar gözlenmektedir.



Şekil 4.4 : CFR'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

CFR reçinesinin polikristal XRD desen kırınım grafiği, Şekil 4.5'te verilmiştir. 5 ile 90 derece aralığında ölçüm yapılmıştır. Buna göre CFR'nin 2θ değeri 16.77 ve d_{001} (Å) aralıkları 5.28 Å dur.



Şekil 4.5 : CFR'nin XRD spektrumu.

Bragg eşitliği (4.1), katmanlar arasındaki mesafeyi hesaplamak için kullanılır.

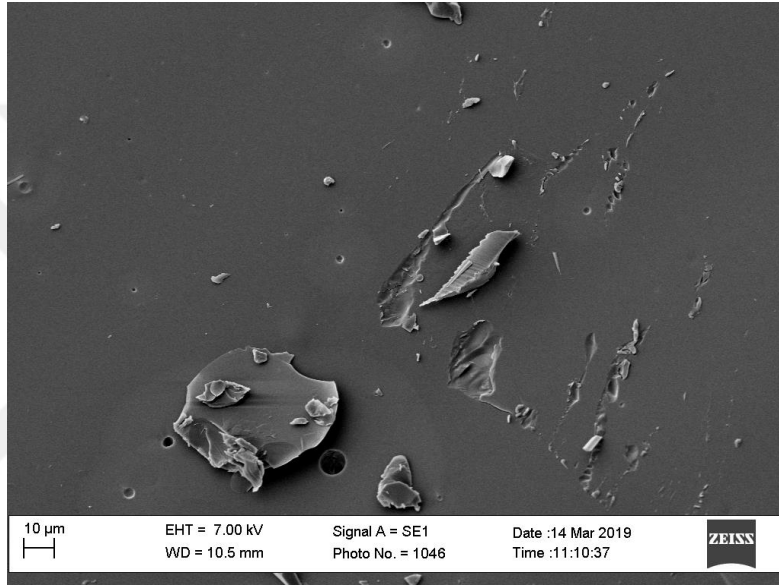
$$n.\lambda=2.d.\sin\theta$$

$$\lambda=1.5406 \text{ \AA}$$

$$n=1$$

$$d= n.\lambda/2.\sin\theta \text{ dır.} \quad (4.1)$$

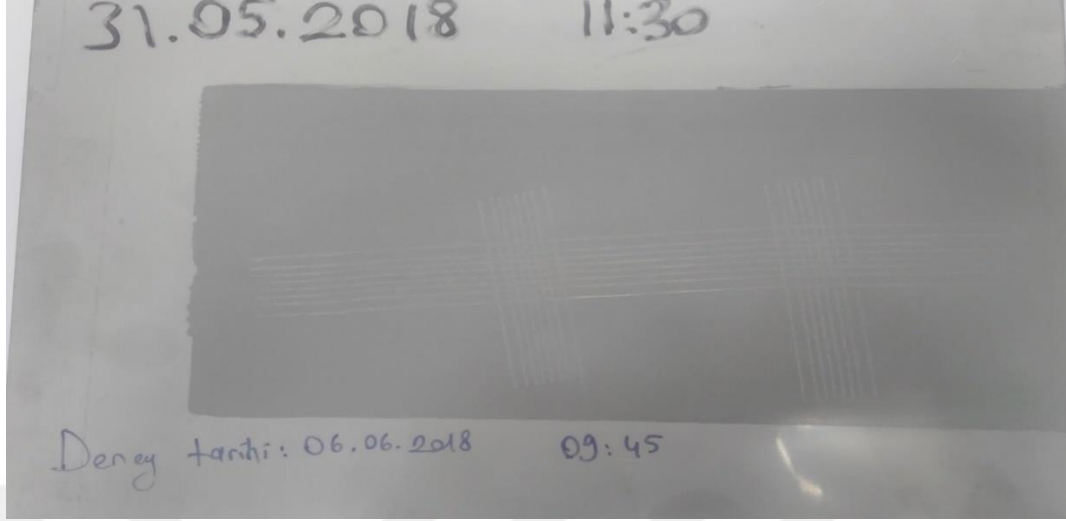
Şekil 4.6’da CFR’ye ait SEM mikrografı görülmektedir. CFR’nin yüzeyinin oldukça pürüzsüz olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6 : CFR’ye ait SEM mikrografı.

CFR’nin alüminyum ve cam plaka yüzeylere ince film kaplamaları yapılarak parlaklık ölçümleri yapılmıştır ve yapışkanlık testleri yapılmıştır. CFR’nin alüminyum plakada, ortalama kuru film kalınlığı 21 µm; cam plakada ise 16 µm olarak ölçülmüştür. CFR’nin parlaklığı alüminyum plakada 20°’lik açıda 28, 60°’lik açıda 53 ve 85°’lik açıda 65 Gloss ve cam plakada 20° lik açıda 48, 60°’lik açıda 73, 85°’lik açıda 85 Gloss olarak ölçülmüştür. CFR’nin yapışması, dikey ve yatay yönde her iki plakada da çok iyi çıkmıştır. Yüzeyde herhangi bir kalkma meydana gelmemiştir. Standarda göre sınıflandırması ise 0’dır (Kesiklerin kenarları tamamen düzgündür; kafesteki karelerin hiçbiri koparak ayrılmaz).

Aplikatör yardımıyla alüminyum bir yüzeye uygulanan CFR görüntüsü, Şekil 4.7’de görülmektedir.

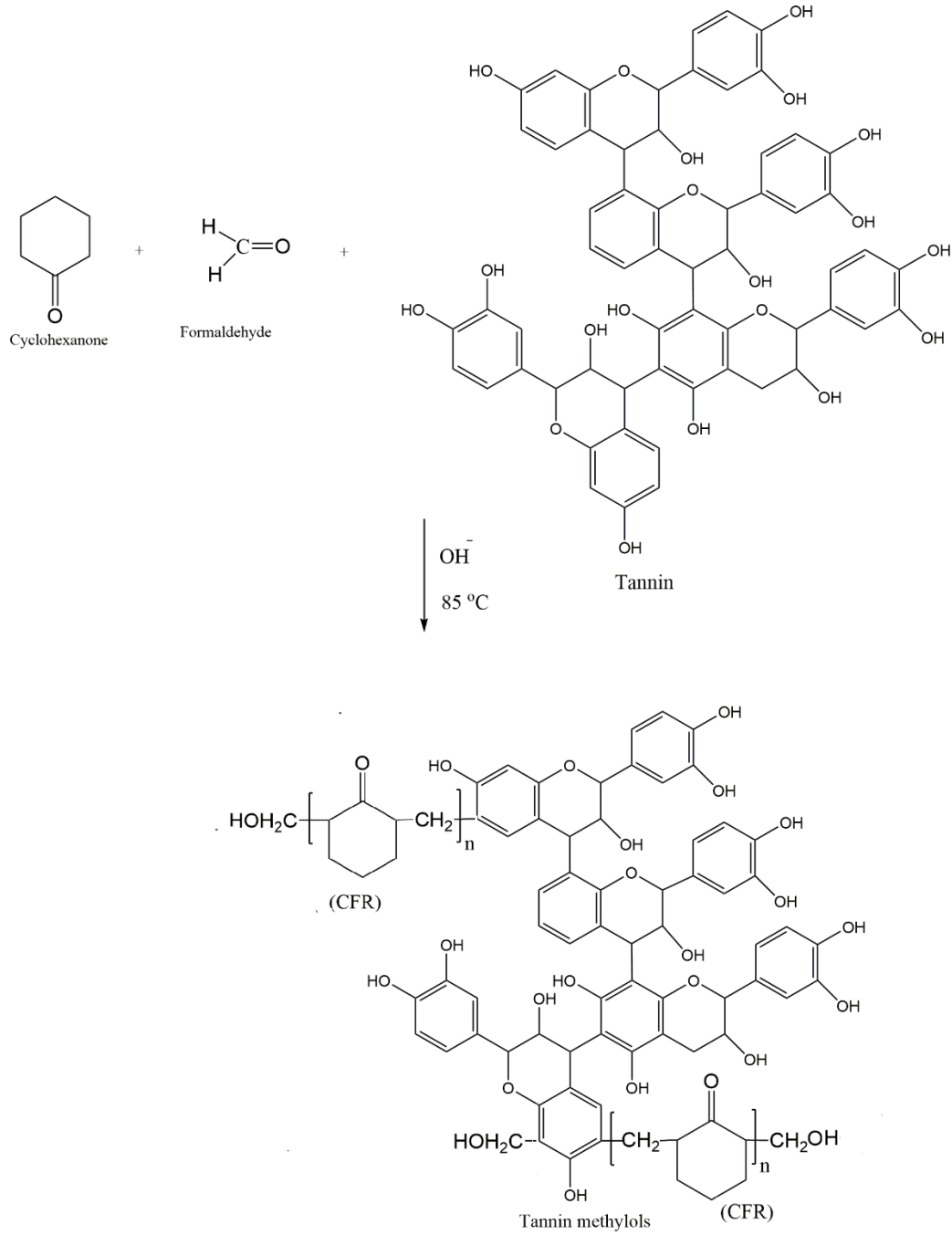


Şekil 4.7 : Aplikatör yardımıyla alüminyum bir yüzeye uygulanan CFR görüntüsü.

4.2 Tanen (T) ve Tanen Modifiye Siklohekzanon Formaldehit Reçinesi (TCFR)

Siklohekzanon formaldehit reçinesi, ağırlıkça siklohekzanonun % 12’si oranında doğal bir bileşik olan çam taneni kullanılarak *in situ* polimerleşme yöntemi ile modifiye edilmiştir. Tanenin yapısındaki fenolik yapılar, formaldehit ile bazik ortamda resol tipi reaksiyon vererek orto ve para pozisyonlarından metilol oluşturabilirler. Bu metiloller ile siklohekzanonun da formaldehit ile aldol kondenzasyonu reaksiyonu sonucu oluşan metilolleri, metilen bağları ile tanen ve siklohekzanon formaldehit reçinesi birbirine bağlanarak yeni tip bir modifiye ketonik reçine oluştururlar.

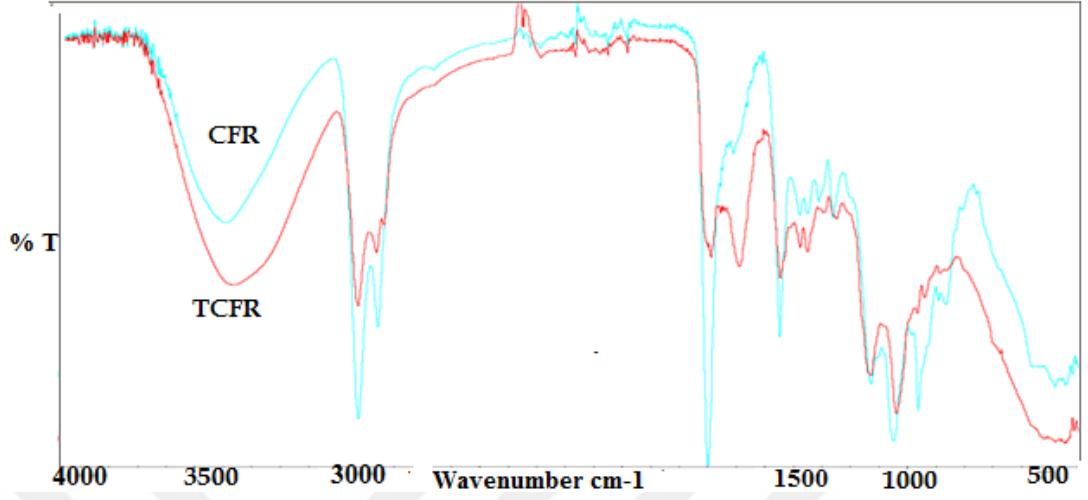
Tanen modifiye siklohekzanon formaldehit reçinesi (TCFR)’nin muhtemel yapısı ve oluşum reaksiyonu, Şekil 4.8’de verildiği gibi önerilmektedir.



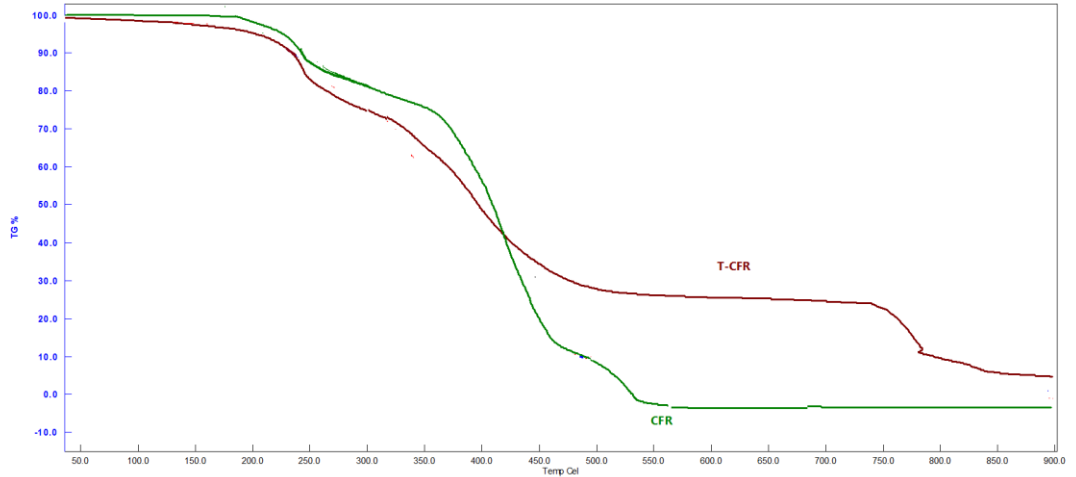
Şekil 4.8 : TCFR'nin oluşum reaksiyonu.

TCFR'nin kimyasal yapısını karakterize etmek için FTIR spektrumu alındı. CFR ve TCFR'nin FTIR spektrumları, Şekil 4.9'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. CFR'nin FTIR spektrumunda yer alan 3400 cm^{-1} 'de geniş OH piki, 1700 cm^{-1} 'de karakteristik karbonil grubu piki, $2950\text{-}2800$ ve 1450 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_2$ grubu pikleri ve 1100 cm^{-1} 'de ise $-\text{C}-\text{O}-$ grubuna ait pikler her iki reçinede de aynen görülmektedir.

TCFR'de, CFR'den farklı olarak 1608 cm^{-1} 'de tanendeki fenolik bileşiklerin aromatik karbon-karbon çifte bağına ait pikler, 1220 cm^{-1} 'de ve 1123 cm^{-1} 'de (C-C, C-O stretching) ise sekonder alkollere ait pikler görülmektedir.



Şekil 4.9 : CFR ve TCFR'nin FTIR spektrumları.



Şekil 4.10 : CFR ve TCFR'nin TGA diyagramı.

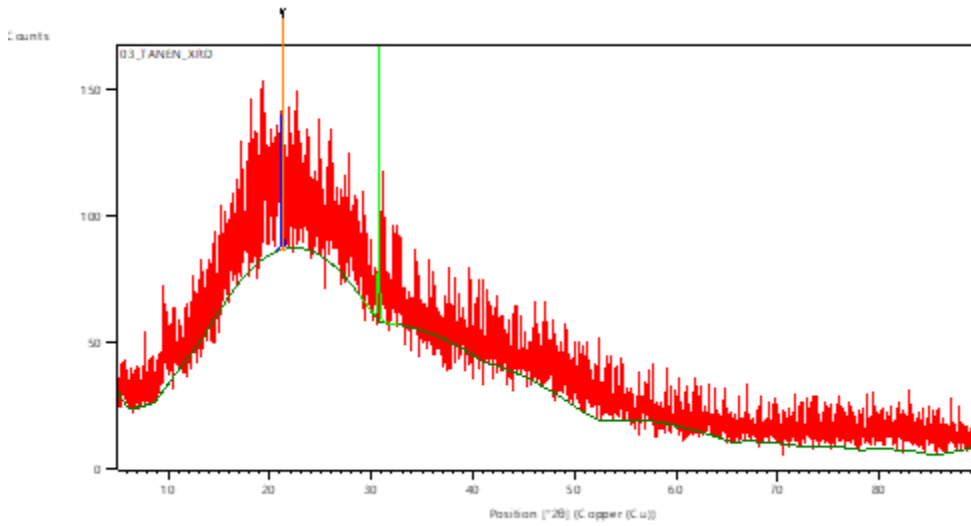
CFR ve TCFR'nin ısısal davranışı TGA ölçümleri ile belirlendi. CFR ve TCFR'nin TGA ve DTG greftleri, Şekil 4.10'da gösterilmektedir. CFR, yaklaşık 141°C 'de başlangıç bozunma sıcaklığını gösterir ve maksimum kütle kaybı oranı, 410°C 'dir. TCFR'nin başlangıç bozunma sıcaklığı 160°C 'ye sahiptir ve TCFR'nin maksimum kütle kaybı oranına karşılık gelen sıcaklık yaklaşık 440°C 'dir. Bununla birlikte TCFR'nin nihai kömür kalıntısı, CFR'den daha yüksek % 4.9'dur. Isısal bozunma sırasında, tanenin varlığı, karbonizasyon işlemi ile bariyer kömürünün oluşumunu teşvik eder. Bozunma, maksimum 900°C sıcaklığa kadar statik hava atmosferinde gerçekleştirildi. 500°C ve 900°C 'deki kalıntı miktarları, bozunma başlangıç sıcaklığı,

% 50 kalıntı miktarının olduğu sıcaklık ve kalıntı miktarı (%) hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.2.3’te açıkça görülebileceği gibi reçine ortamına tanen ilavesi, saf CFR’nin termal direncinin iyileştirilmesine yardımcı olmuştur.

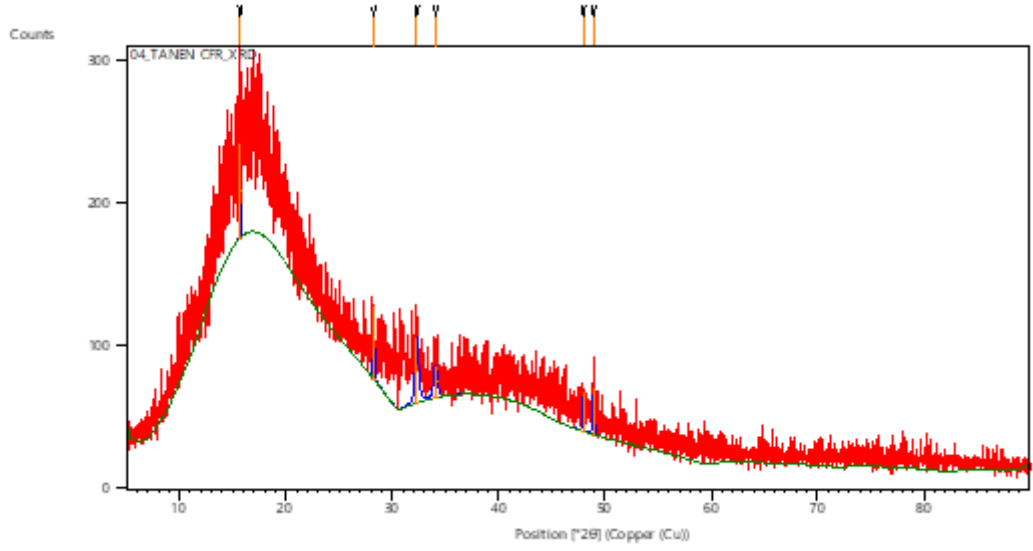
Çizelge 4.1 : CFR ve TCFR’nin TGA sonuçları.

Reçine	İlk bozunma sıcaklığı (°C)	T (°C) %50 kalıntı	500 °C (%) kalıntı	900 °C (%) kalıntı
CFR	141	368	3.7	0.2
TCFR	160	430	17	4.9

Tanen ve TCFR’nin XRD grafikleri, 5°’den 90°’ye kadar taranarak Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir.

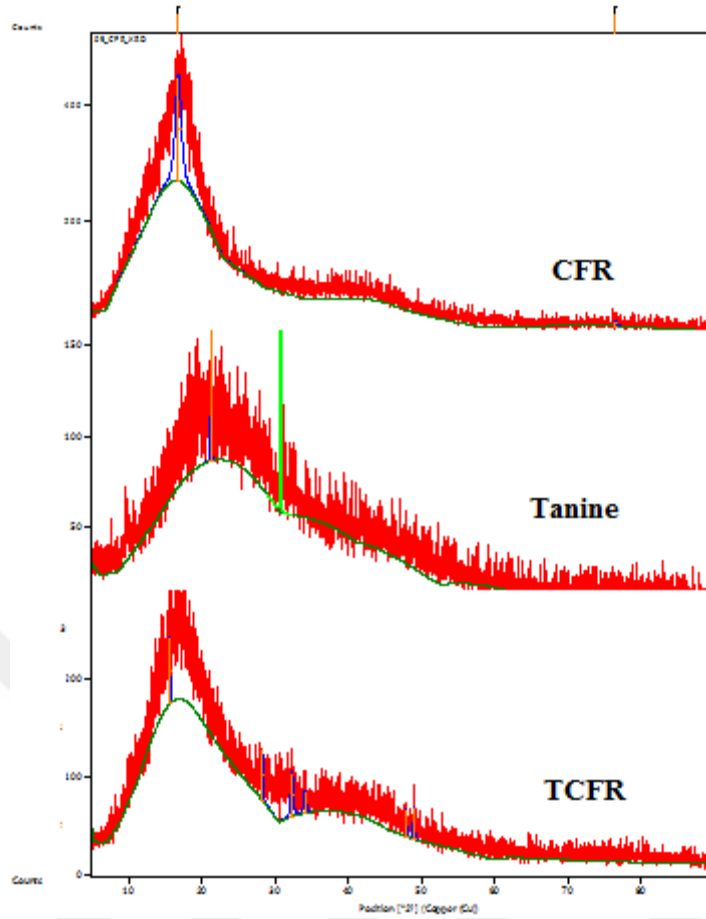


Şekil 4.11 : Tanenin XRD diyagramı.



Şekil 4.12 : TCFR'nin XRD diyagramı.

Tanen, CFR ve TCFR'nin bir arada XRD grafikleri, Şekil 4.13'te ve katman alanı sonuçları, Çizelge 4.2'de verilmiştir. Tanene ait XRD diyagramında görülen pik, bize tanenin amorf yapılı olduğu ve TCFR'ye ait XRD diyagramında bu açıda bir sinyalin olmadığı exfoliated ve tanenin, reçine içine homojen olarak dağıldığı amorf yapıda bir kompozit reçine elde ettiğimizi söyleyebiliriz.



Şekil 4.13 : Tanen, CFR ve TCFR'nin XRD Diyagramı.

Çizelge 4.2: Tanen, CFR ve TCFR nanokompozitlerinin XRD katman alanı sonuçları.

Örnek Adı	2θ (°)	d ₀₀₁ (Å)
Tanen	21.2	4.17
CFR	16.7	5.8
TCFR	15.6	5.6
	28	3.1

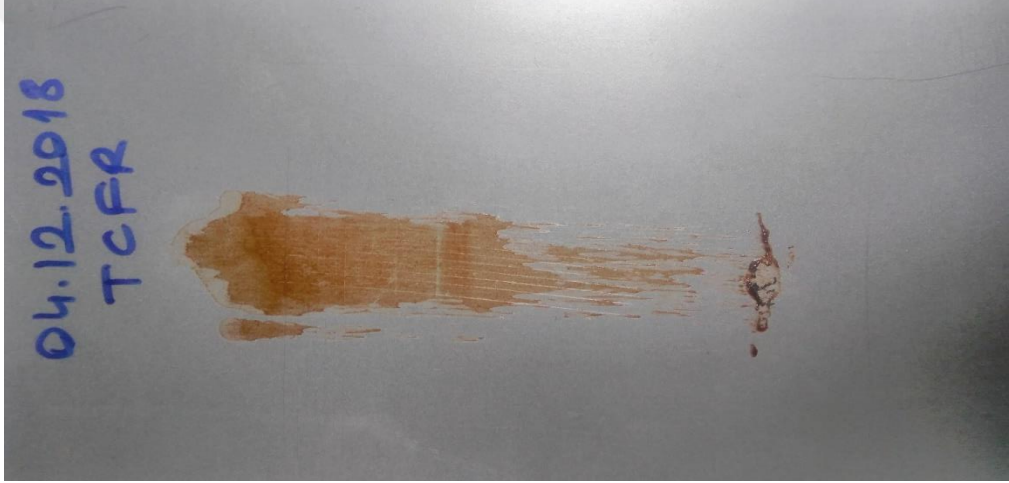
TCFR'nin parlaklık ve yapışkanlık özelliğine bakmak için reçine, alüminyum ve cam plakalara aplikatör yardımıyla kaplandı. TCFR'nin cam plakada ortalama kuru film kalınlığı 18 mikron olarak ölçülmüştür. TCFR'nin parlaklığı 20°'lik açıda 26, 60°'lik açıda 53 ve 85°'lik açıda 65 Gloss olarak ölçülmüştür. TCFR'nin yapışması, dikey ve yatay yönde çok iyi çıkmıştır. Yüzeyde herhangi bir kalkma meydana gelmemiştir. Standartta göre sınıflandırması ise 0'dır (Kesiklerin kenarları tamamen düzgündür; kafesteki karelerin hiçbiri koparak ayrılmaz).

Ölçülen değerler, Çizelge 4.3'te görülmektedir.

Çizelge 4.3: Cam plakaya kaplanan reçine filmlerinin parlaklık ve yapışma testleri.

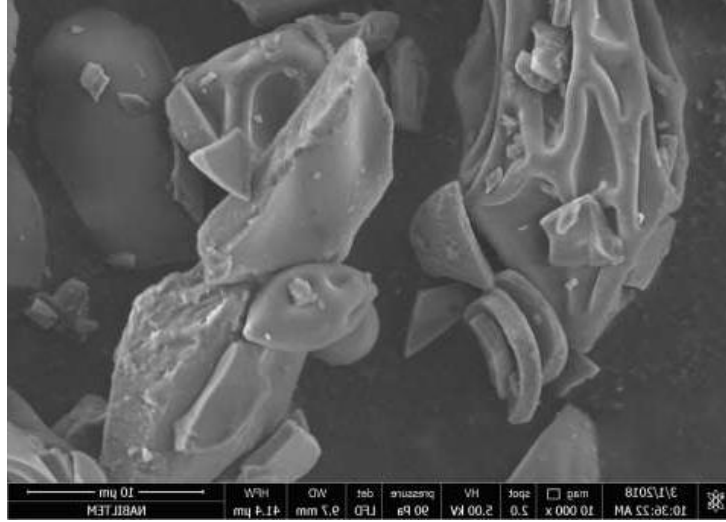
Reçine Adı	Kalınlık (μm)	Gloss 20°	Gloss 60°	Gloss 85°	Cross-cut Yapışma
CFR	16	48	73	85	0
TCFR	18	26	53	65	0

Aplikatör yardımıyla alüminyum bir yüzeye uygulanan TCFR görüntüsü, Şekil 4.14'te görülmektedir.

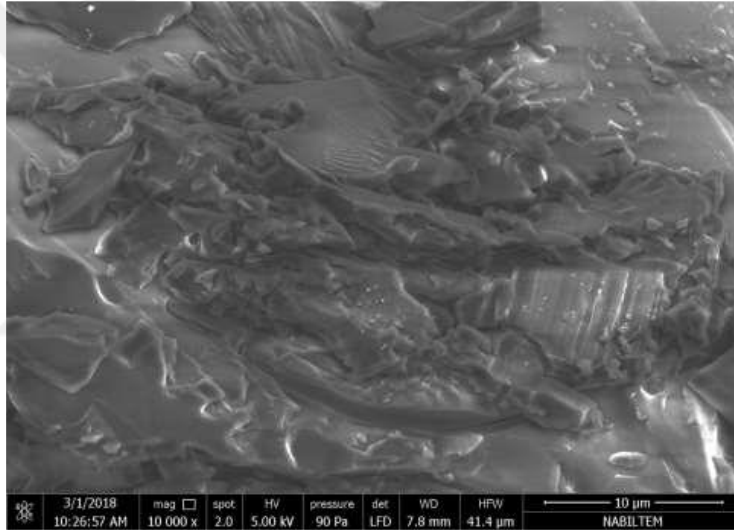


Şekil 4.14 : Aplikatör yardımıyla alüminyum bir yüzeye uygulanan TCFR görüntüsü.

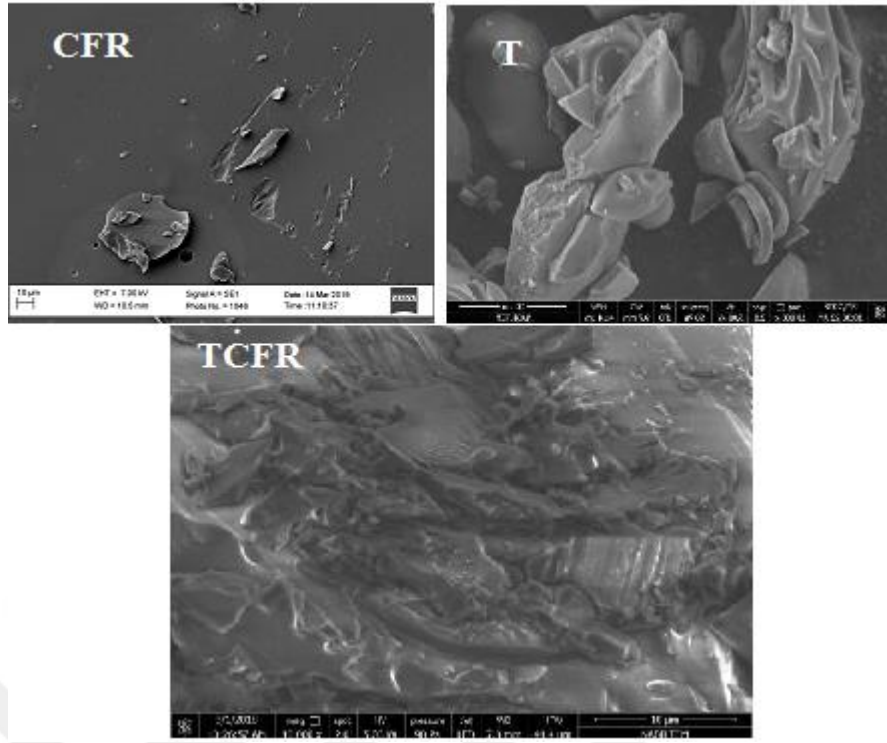
Şekil 4.15'te tanen, Şekil 4.16'da TCFR ve Şekil 4.17'de sırasıyla CFR, tanen ve TCFR'nin SEM mikrografları verilmiştir.



Şekil 4.15 : Tanene ait SEM mikrografı.



Şekil 4.16 : TCFR'ye ait SEM mikrografı.

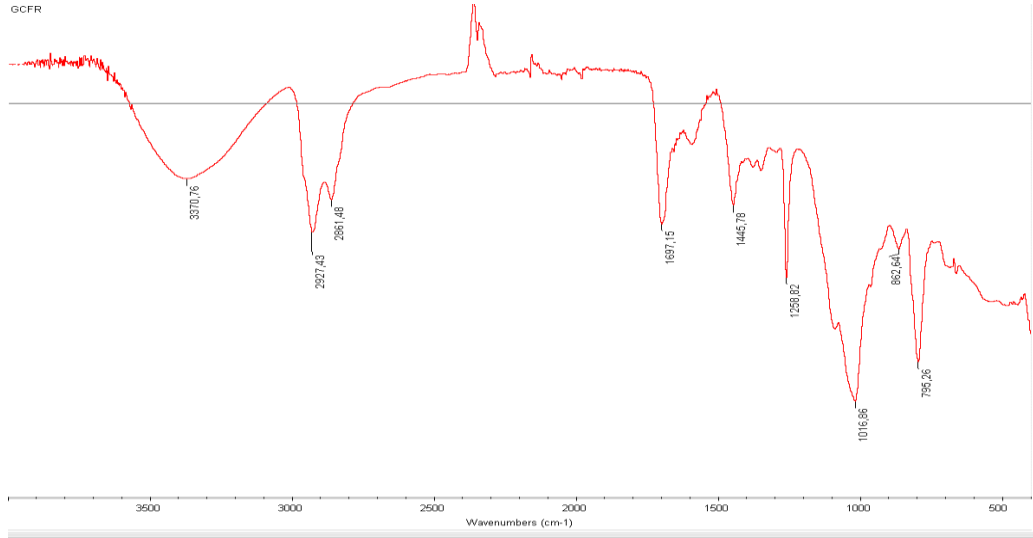


Şekil 4.17 : CFR, Tanen ve TCFR'ye ait SEM mikrografları.

SEM görüntülerine bakıldığında, nano boyutta olan tanen bileşiği ile CFR'nin modifiye edilmesi ile nanokompozit yapısında yeni bir ketonik reçine elde edildiği görülmektedir.

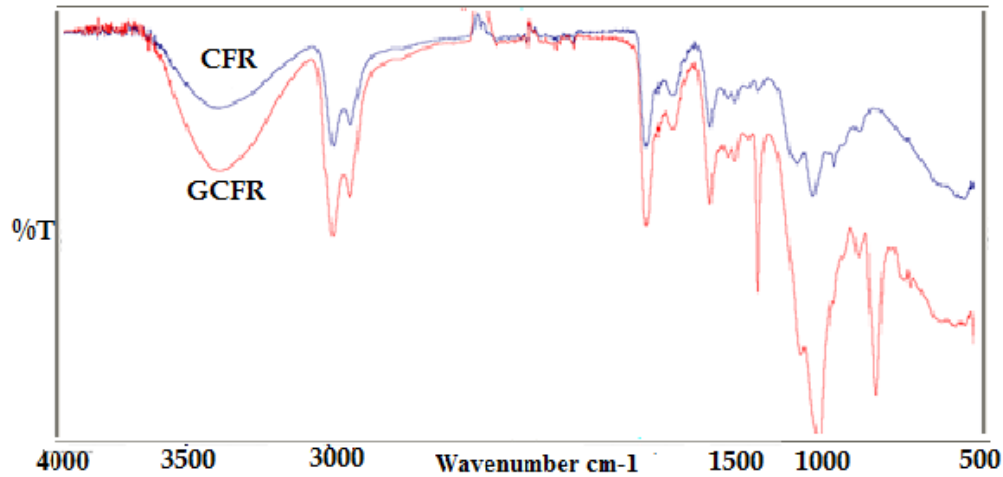
4.3 Grafen Oksit (GO) Modifiye Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi (GOCFR)

Sikloheksanon formaldehit reçinesi, ağırlıkça sikloheksanonun % 1'i oranında grafen oksit kullanılarak *in situ* polimerleşme yöntemi ile grafen oksidin reçine sistemine bağlanması sağlanmıştır. GOCFR reçinesinin kimyasal yapısını karakterize etmek için alınan FTIR spektrumu Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18 : GOCFR'ye ait FTIR spektrumu.

CFR ve GOCFR'nin FTIR spektrumları, Şekil 4.19'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

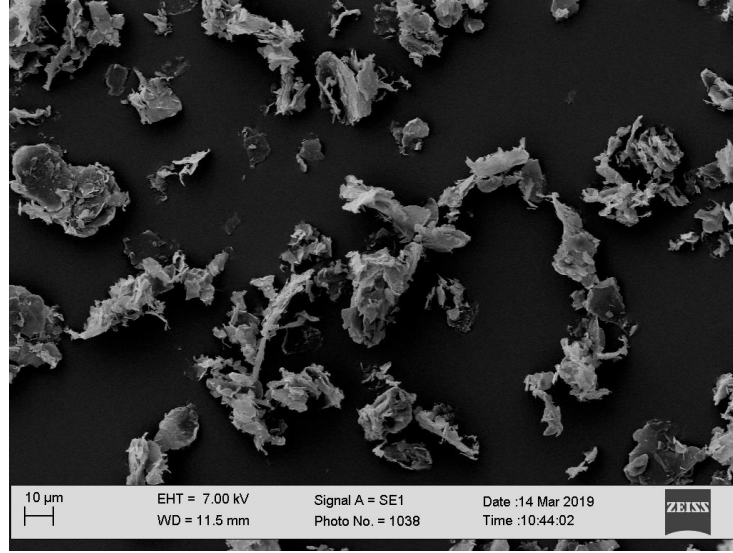


Şekil 4.19 : CFR ve GOCFR'ye ait FTIR spektrumları.

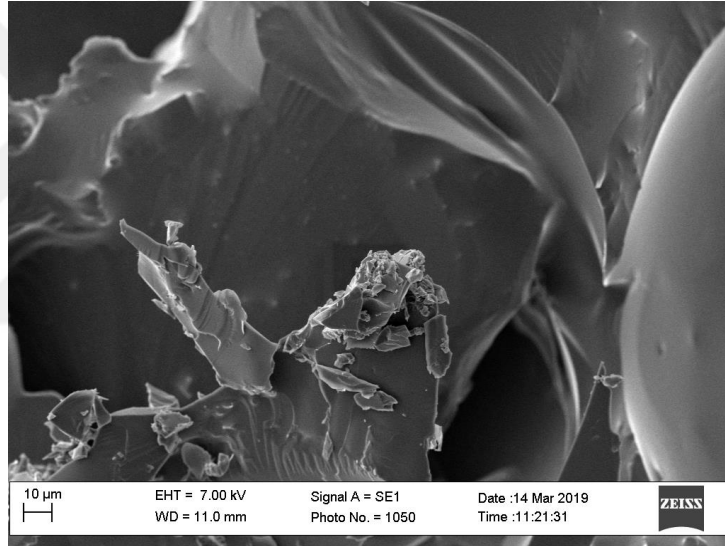
CFR'nin FTIR spektrumunda, 3371 cm^{-1} 'de geniş OH piki, 1697 cm^{-1} de karakteristik karbonil grubu piki, $2927\text{--}2861$ ve 1446 cm^{-1} 'de ise alifatik --CH_2 grubu pikleri ve 1100 cm^{-1} 'de --C--O-- grubuna ait pikler her iki reçinede de aynen görülmektedir.

GOCFR'de, grafen oksitte bulunan hidroksil, karboksil ve epoksi grupları gibi çeşitli oksijen fonksiyonel gruplarına ait 1259 cm^{-1} , 1017 cm^{-1} , 863 cm^{-1} ve 795 cm^{-1} 'deki pikler, CFR'den farklı olarak Şekil 4.19'da görülmektedir.

Şekil 4.20'de grafen oksit (GO) ve Şekil 4.21'de GOCFR'ye ait SEM mikrografları verilmiştir.



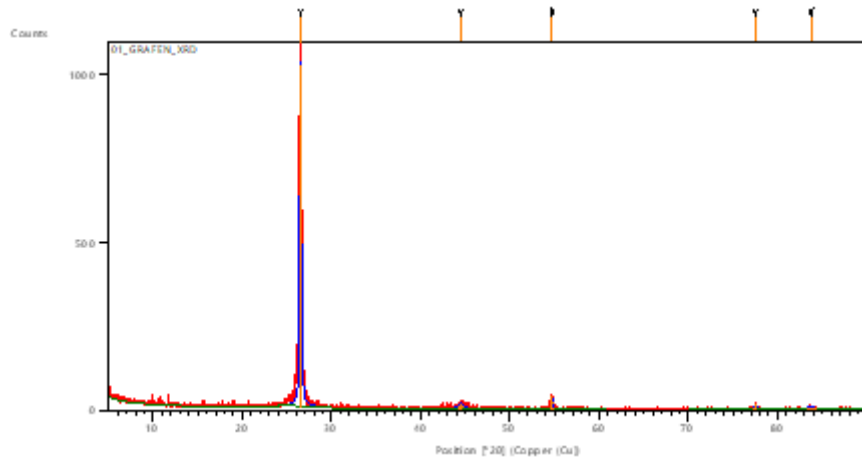
Şekil 4.20 : Grafen okside ait SEM mikrografı.



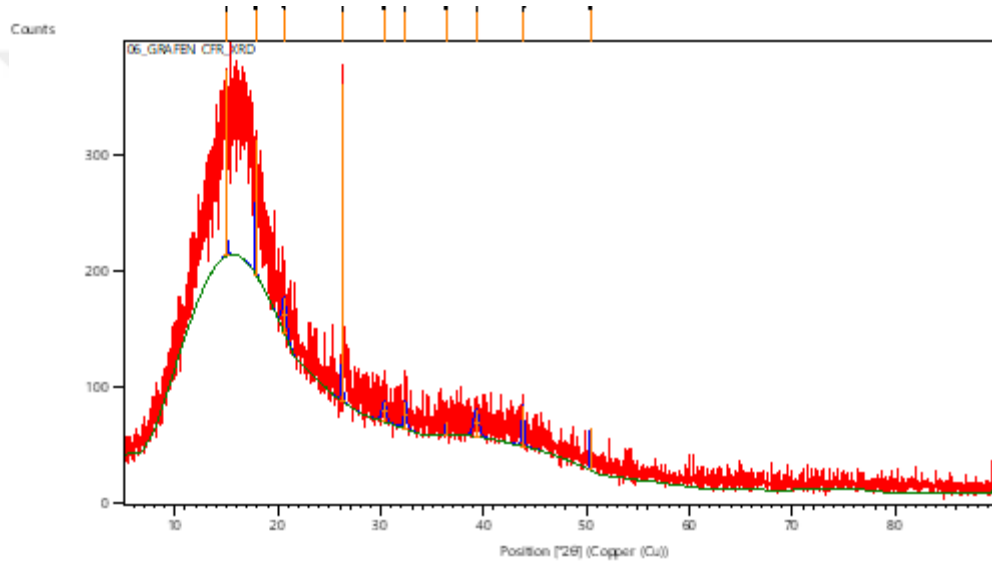
Şekil 4.21 : GOCFR'ye ait SEM mikrografı.

SEM görüntülerine bakıldığında, nano boyutta olan grafen oksit ile CFR'nin modifiye edilmesi ile nanokompozit yapısında yeni bir ketonik reçine elde edildiği görülmektedir.

Şekil 4.22'de grafen oksit ve Şekil 4.23'te GOCFR'ye ait XRD grafikleri ile katman alanı sonuçları, Çizelge 4.4'te verilmiştir. Grafen okside ait XRD diyagramında görülen pik, bize grafen oksidin kristal yapılı olduğu ve GOCFR'ye ait XRD diyagramında bu açıda bir sinyalin olmadığı exfoliated ve grafen oksidin, reçine içine homojen olarak dağıldığı amorf yapıda bir kompozit reçine elde ettiğimizi söyleyebiliriz.



Şekil 4.22 : Grafen okside ait XRD diyagramı.



Şekil 4.23 : GOCFR'ye ait XRD diyagramı.

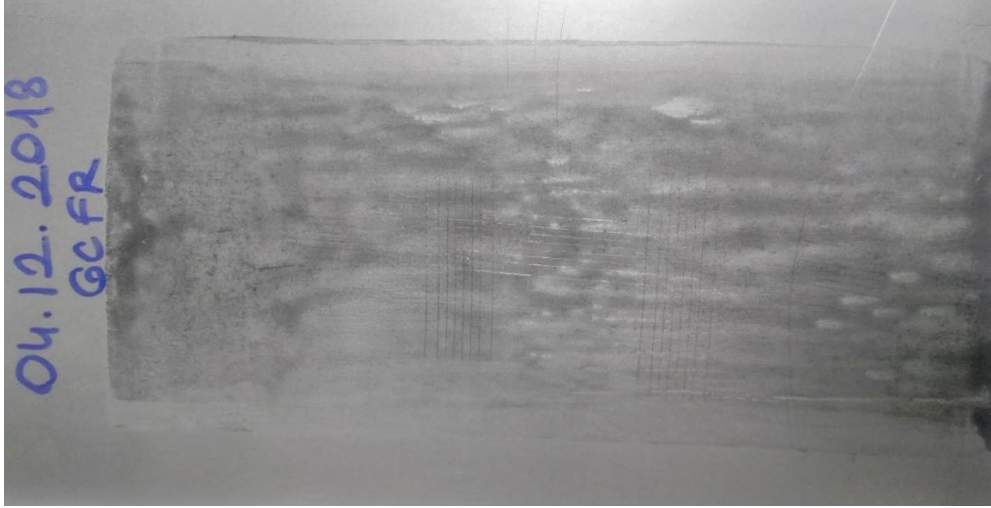
Çizelge 4.4 : Grafen oksit, CFR ve GOCFR nanokompozitlerinin XRD katman alanı sonuçları.

Reçine Adı	Kalınlık (μm)	Gloss 20°	Gloss 60°	Gloss 85°	Cross-cut Yapışma
CFR	16	48	73	85	0
GOCFR	48	40	75	80	0

GOCFR'nin parlaklık ve yapışkanlık özelliğine bakmak için reçine, alüminyum ve cam plakalara aplikatör yardımıyla kaplandı. GOCFR'nin cam plakada ortalama kuru film kalınlığı 48 μm olarak ölçülmüştür. GOCFR'nin parlaklığı 20°'lik açıda 40, 60°'lik açıda 75 ve 85°'lik açıda 80 Gloss olarak ölçülmüştür. GOCFR'nin yapışması, dikey ve yatay yönde çok iyi çıkmıştır. Yüzeyde herhangi bir kalkma meydana gelmemiştir. Standarda göre sınıflandırması ise 0'dır (Kesiklerin kenarları tamamen düzgündür; kafesteki karelerin hiçbirisi koparak ayrılmaz). Ölçülen değerler, Çizelge 4.5'te görülmektedir. Aplikatör yardımıyla alüminyum bir yüzeye uygulanan GOCFR ise Şekil 4.24'te görülmektedir.

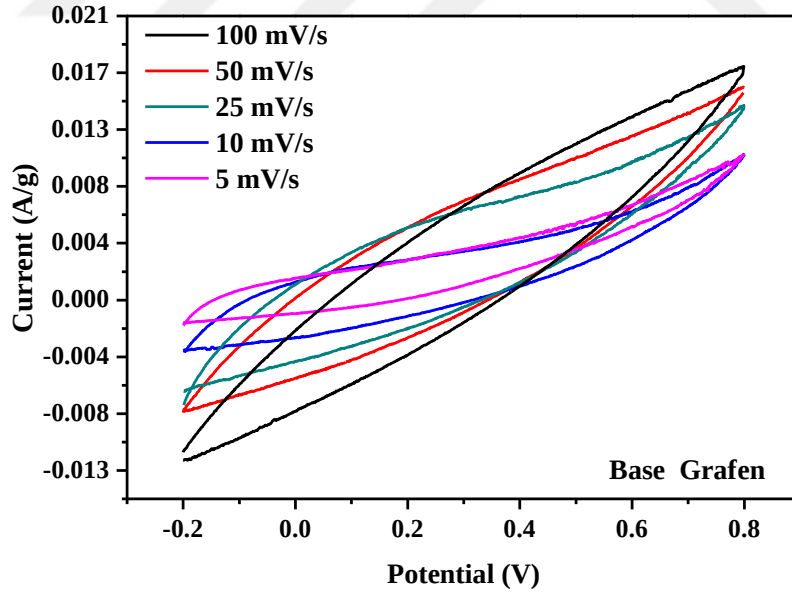
Çizelge 4.5 : Cam plakaya kaplanan reçine filmlerinin parlaklık ve yapışma testleri.

Örnek Adı	2 θ (°)	d ₀₀₁ (Å)
GO	26.52	3.35
	44.48	2.04
CFR	16.7	5.88
GOCFR	15.03	5.88
	17.84	4.96
	26.26	3.39
	43.8	2.06

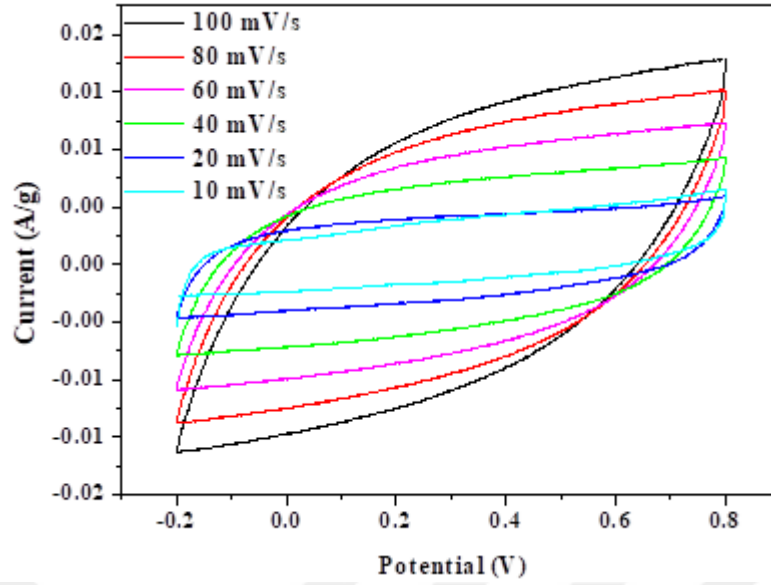


Şekil 4.24 : Aplikatör yardımıyla alüminyum bir yüzeye uygulanan GOCFR görüntüsü.

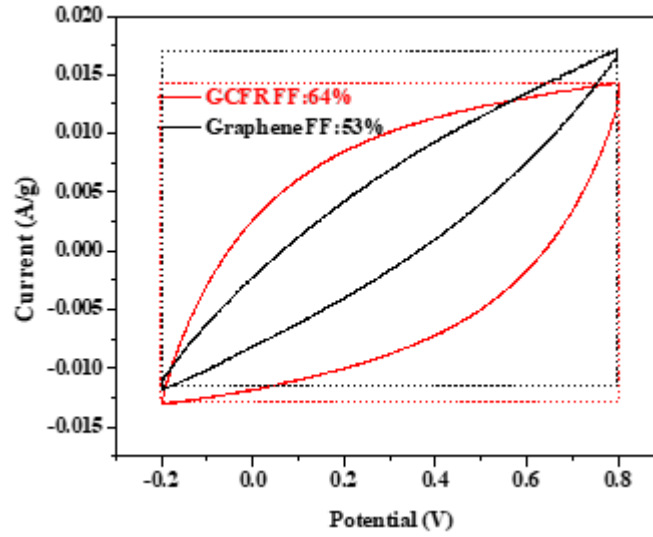
Grafen oksit ve GOCFR elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri ve spesifik yüzey alanları, Dönüşümlü Voltametri (CV), Sabit Akım Şarj Deşarj (GCD) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir. Grafen oksit ve GOCFR'nin farklı gerilimlerde alınan CV diyagramları, sırasıyla Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmiştir. Grafen oksit ve GOCFR'nin CV diyagramlarının karşılaştırılması ise Şekil 4.27'de görülmektedir.



Şekil 4.25 : Grafen oksidin farklı gerilimlerde alınan CV diyagramı.

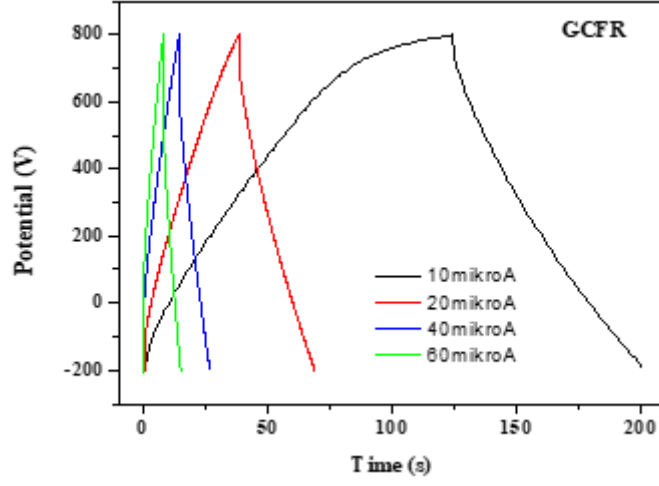


Şekil 4.26 : GOCFR'nin farklı gerilimlerde alınan CV diyagramı.

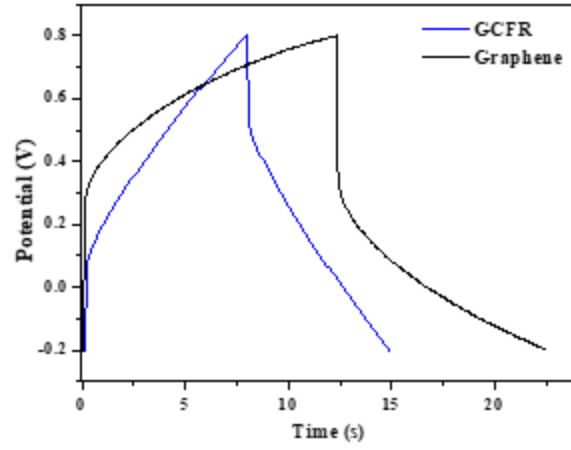


Şekil 4.27 : Grafen oksit ve GOCFR'nin CV diyagramlarının karşılaştırılması.

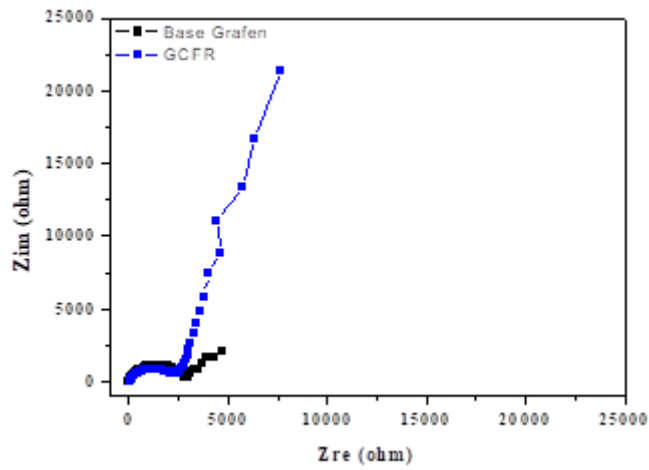
GOCFR'nin farklı akımlarda alınan GCD diyagramı, Şekil 4.28'de verilmiştir. Grafen oksit ve GOCFR'nin GCD ve EIS diyagramlarının karşılaştırmaları ise sırasıyla Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da görülmektedir.



Şekil 4.28 : GOCFR'nin farklı akımlarda alınan GCD diyagramı.



Şekil 4.29 : Grafen oksit ve GOCFR'nin GCD diyagramlarının karşılaştırılması.



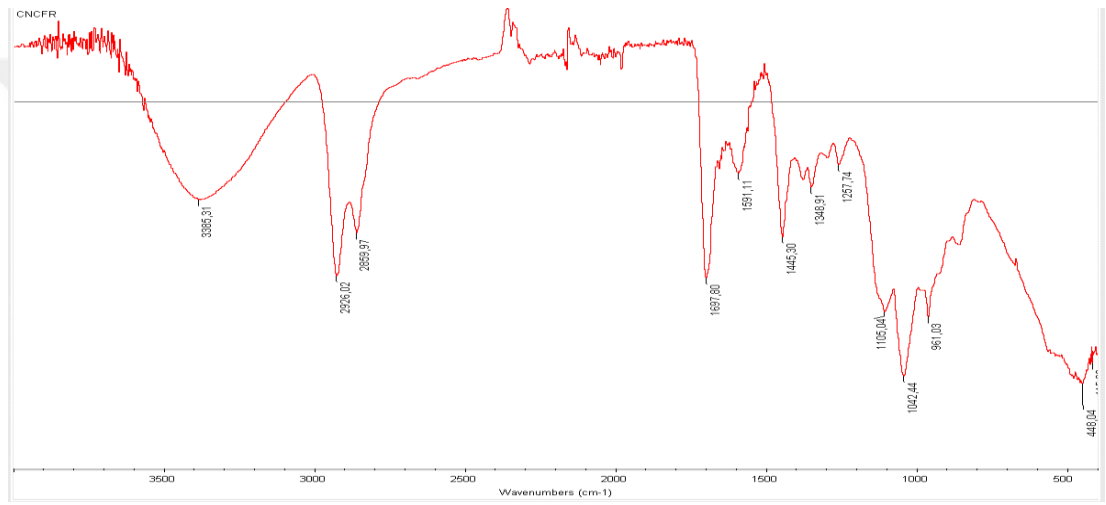
Şekil 4.30 : Grafen oksit ve GOCFR'nin EIS diyagramlarının karşılaştırması.

Grafen oksit ve GOCFR'nin karşılaştırmalı CV, GCD ve EIS diyagramlarına bakıldığında; GOCFR'nin FF kapasitans değerinin grafen okside oranla daha yüksek

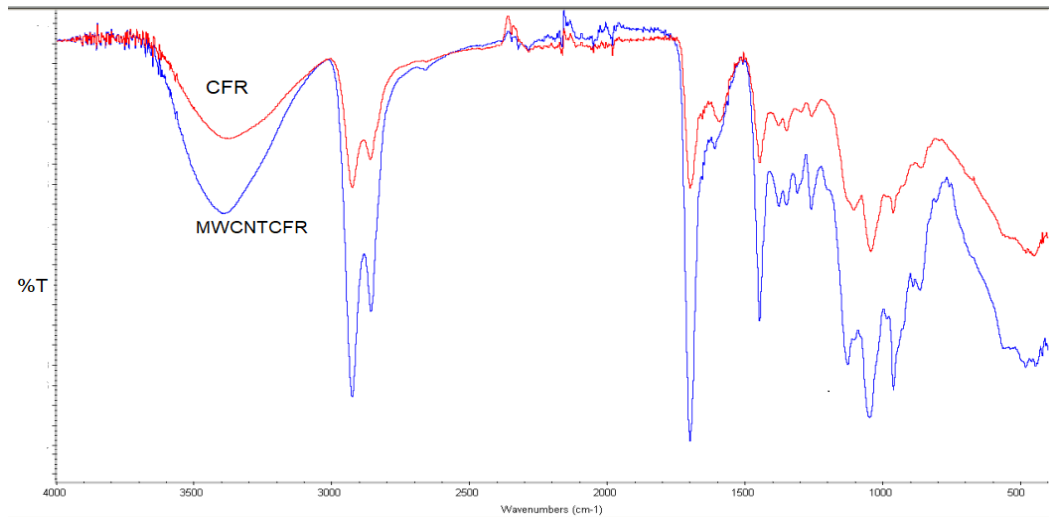
ve kapasitif akımının daha dikdörtgensel olduğu, ayrıca yük boşalımı bölgesinde gerilim düşüşü yaşandığı görüldü. Bu bilgiler ışığında kompozit yapının, grafen oksidin kapasitansını iyileştirdiğini söyleyebiliriz.

4.4 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT) ve Karbon Nanotüp Modifiye Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi (MWCNTCFR)

Sikloheksanon formaldehit reçinesi, ağırlıkça sikloheksanonun % 1'i oranında çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak *in situ* polimerleşme yöntemi ile karbon nanotübün reçine sistemine bağlanması sağlanmıştır. MWCNTCFR'nin FTIR spektrumu, Şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.31 : MWCNTCFR'ye ait FTIR spektrumu.

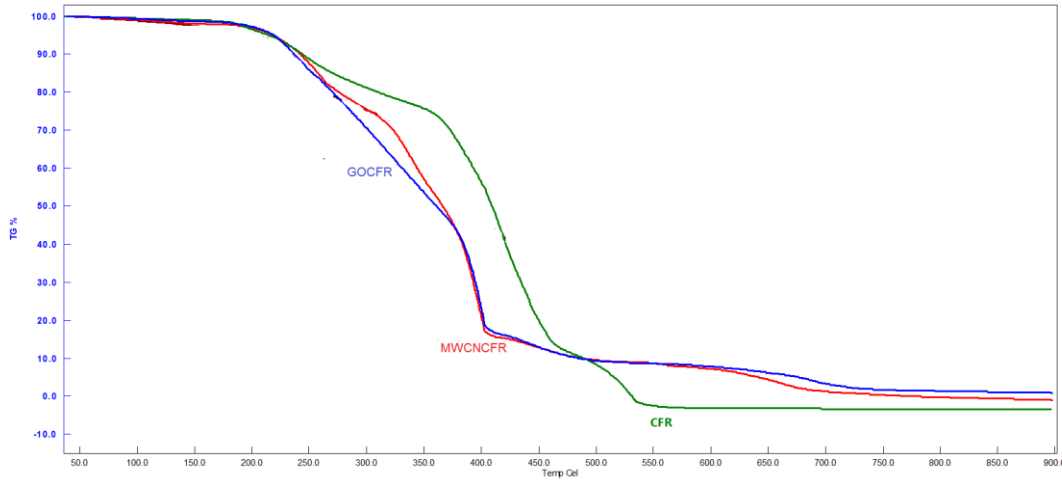


Şekil 4.32 : CFR ve MWCNTCFR'ye ait FTIR spektrumları.

MWCNTCFR reçinesinin kimyasal yapısını karakterize etmek için, FTIR spektrumu alındı. CFR ve MWCNTCFR'nin FTIR spektrumları, Şekil 4.32'de karşılaştırmalı

olarak verilmiştir. CFR'nin FTIR spektrumunda, 3371 cm^{-1} 'de geniş OH piki, 1697 cm^{-1} de karakteristik karbonil grubu piki, 2927-2861 ve 1446 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_2$ grubu pikleri ve 1100 cm^{-1} 'de ise $-\text{C}-\text{O}-$ grubuna ait pikler her iki reçinede de aynen görülmektedir.

Şekil 4.33 ve Çizelge 4.6'da bakıldığında reçine ortamına grafen oksit ve karbon nanotüp ilavesinin, saf CFR'nin termal direncini biraz da olsa iyileştirdiği görülmektedir.

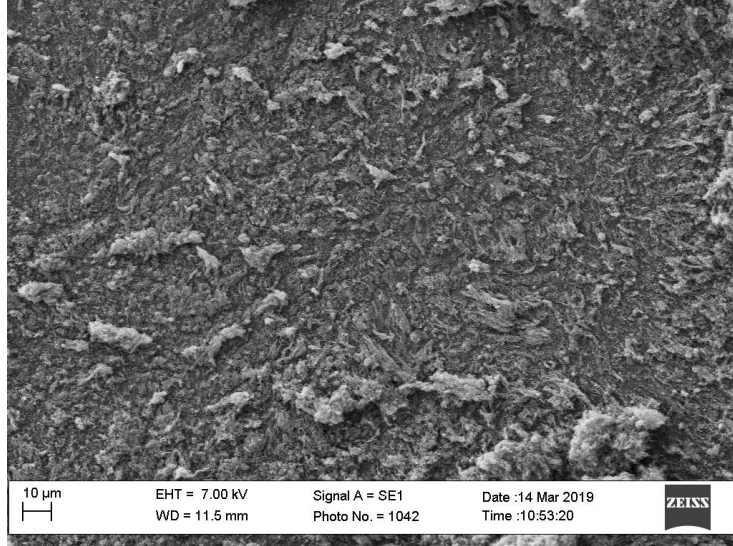


Şekil 4.33 : CFR, GOCFR ve MWCNTCFR'nin TGA diyagramı.

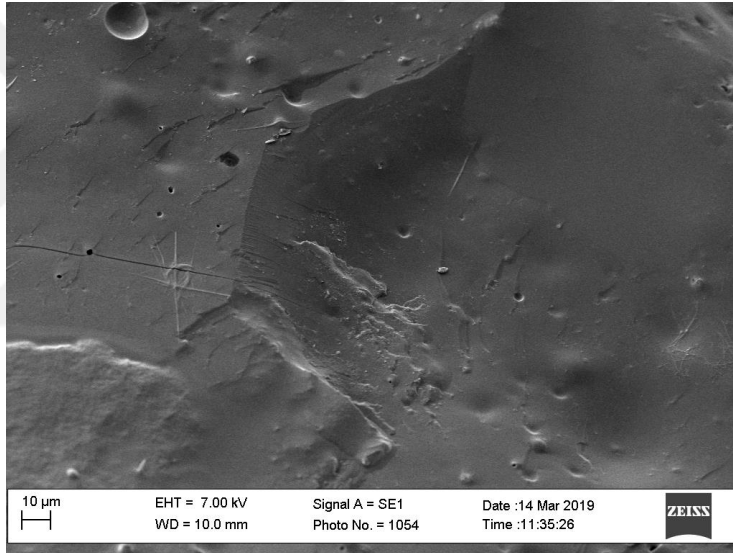
Çizelge 4.6 : CFR, GOCFR ve MWCNTCFR'nin TGA sonuçları.

Reçine	İlk bozunma sıcaklığı (°C)	T (°C) %50 kalıntı	500 °C (%) kalıntı	900 °C (%) kalıntı
CFR	141	368	3.7	0.2
GOCFR	200	350	10	2
MWCNTCFR	190	370	7.5	1.9

Şekil 4.34'de çok duvarlı karbon nanotüp, Şekil 4.35'te ise MWCNTCFR'ye ait SEM mikrografları verilmiştir.



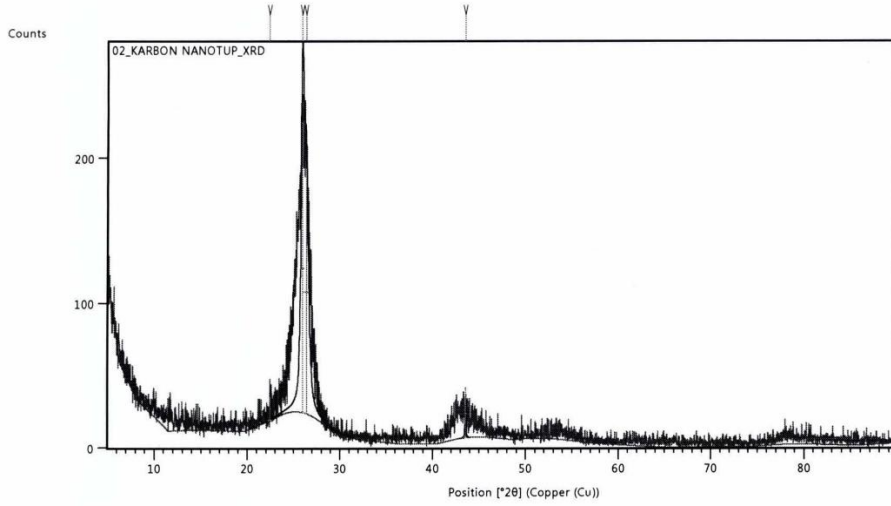
Şekil 4.34 : Çok duvarlı karbon nanotübe ait SEM mikrografı.



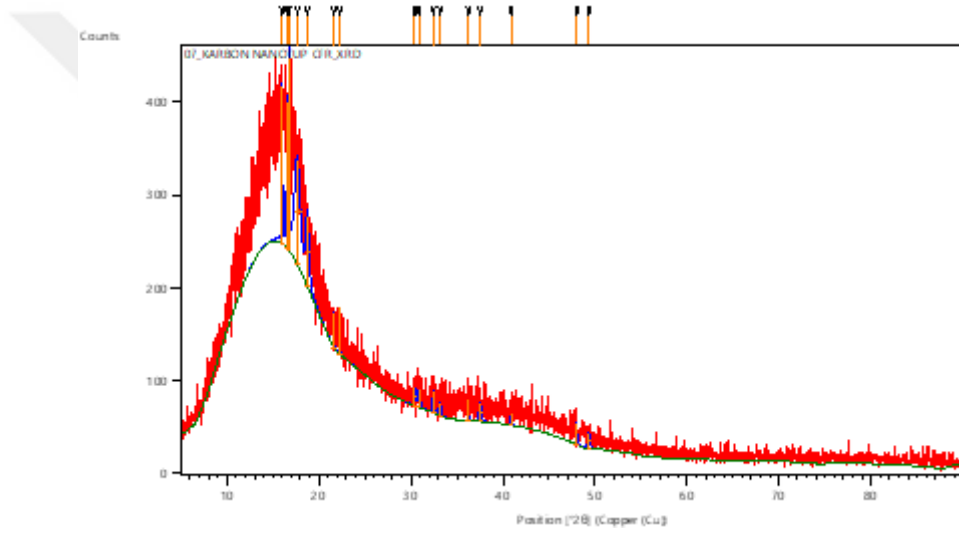
Şekil 4.35 : MWCNT/CFR'ye ait SEM mikrografı.

SEM görüntülerine bakıldığında, nano boyutta olan karbon nanotüp ile CFR'nin modifiye edilmesi ile nanokompozit yapısında yeni bir ketonik reçine elde edildiği görülmektedir.

Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de sırasıyla çok duvarlı karbon nanotüp ve MWCNT/CFR'ye ait XRD grafikleri, Çizelge 4.7'de ise katman alanı sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.36 : Çok duvarlı karbon nanotübe ait XRD diyagramı.



Şekil 4.37 : MWCNT/CFR'ye ait XRD diyagramı.

Çizelge 4.7 : Çok duvarlı karbon nanotüp ve MWCNT/CFR nanokompozitlerinin XRD katman alanı sonuçları.

Örnek Adı	2θ (°)	d ₀₀₁ (Å)
MWCNT	21.45	4.14
	27.80	3.21
CFR	16.77	5.88
MWCNT/CFR	17.52	5.06

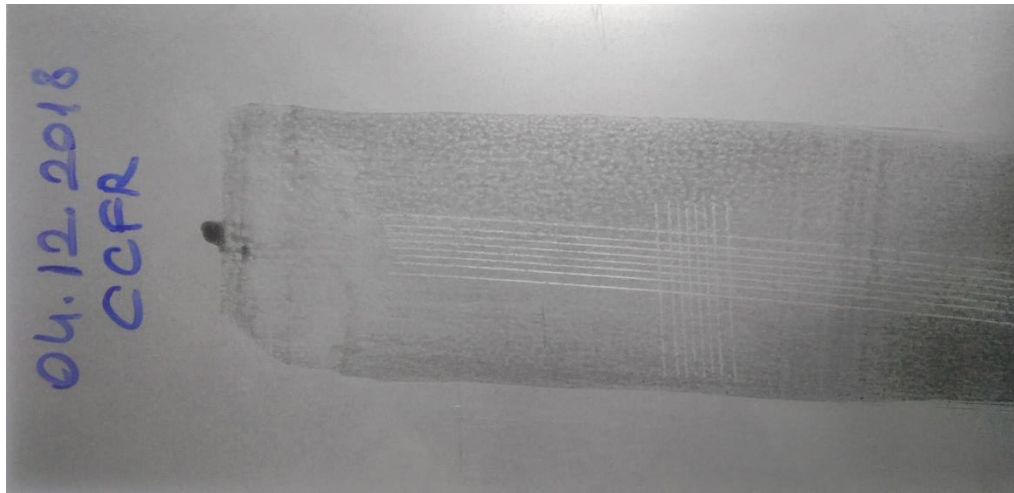
Şekil 4.36'da karbon nanotübe ait XRD diyagramında 2θ değeri 21.45 (°)'de görülen pik, bize karbon nanotübün kristal yapılı olduğu ve Şekil 4.37'de MWCNT/CFR'ye ait XRD diyagramında bu açıda bir sinyalin olmadığı interpolated ve karbon

nanotübün, reçinenin katmanları arasına yerleştiği amorf yapıda bir kompozit yapının oluştuğunu söyleyebiliriz.

MWCNTCFR'nin parlaklık ve yapışkanlık özelliğine bakmak için reçine, alüminyum ve cam plakalara aplikatör yardımıyla kaplandı. MWCNTCFR'nin cam plakada ortalama kuru film kalınlığı 19 μm olarak ölçülmüştür. MWCNTCFR'nin parlaklığı 20°'lik açıda 32, 60°'lik açıda 61 ve 85°'lik açıda 70 Gloss olarak ölçülmüştür. MWCNTCFR'nin yapışması, dikey ve yatay yönde çok iyi çıkmıştır. Yüzeyde herhangi bir kalkma meydana gelmemiştir. Standartta göre sınıflandırması ise 0'dır (Kesiklerin kenarları tamamen düzgündür; kafesteki karelerin hiçbirisi koparak ayrılmaz). Ölçülen değerler, Çizelge 4.8'de görülmektedir. Aplikatör yardımıyla alüminyum bir yüzeye uygulanan MWCNTCFR ise Şekil 4.38'de görülmektedir.

Çizelge 4.8 : Cam plakaya kaplanan reçine filmlerinin parlaklık ve yapışma testleri.

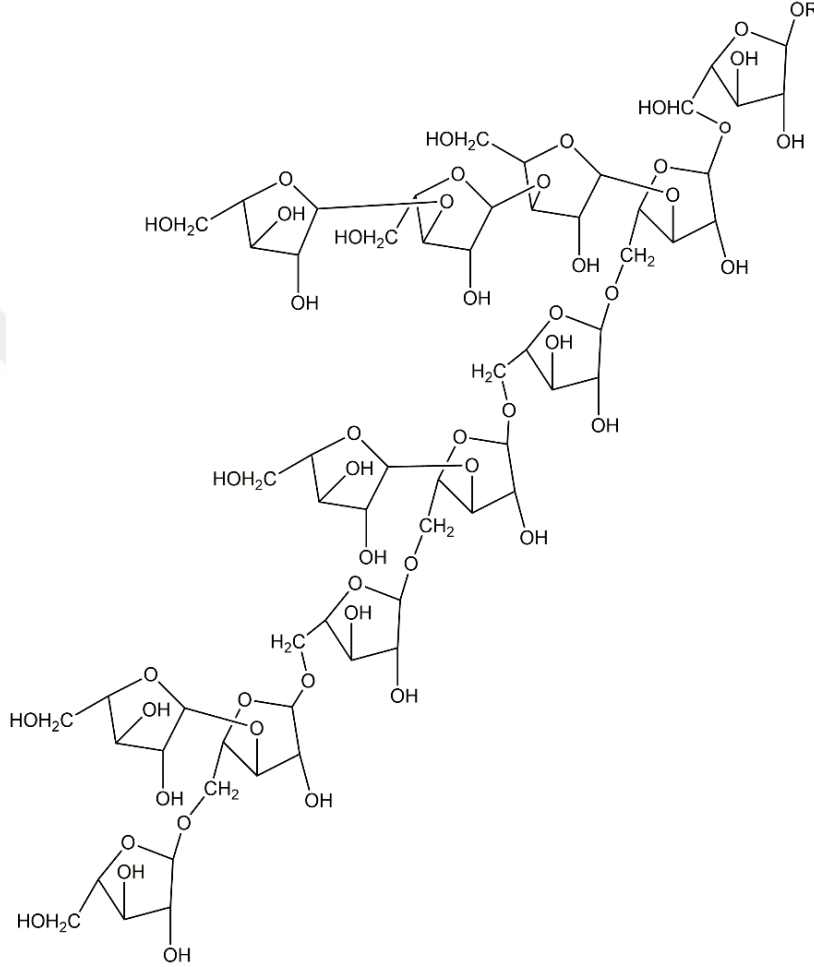
Reçine Adı	Kalınlık (μm)	Gloss 20°	Gloss 60°	Gloss 85°	Cross-cut Yapışma
CFR	16	48	73	85	0
MWCNTCFR	19	32	61	70	0



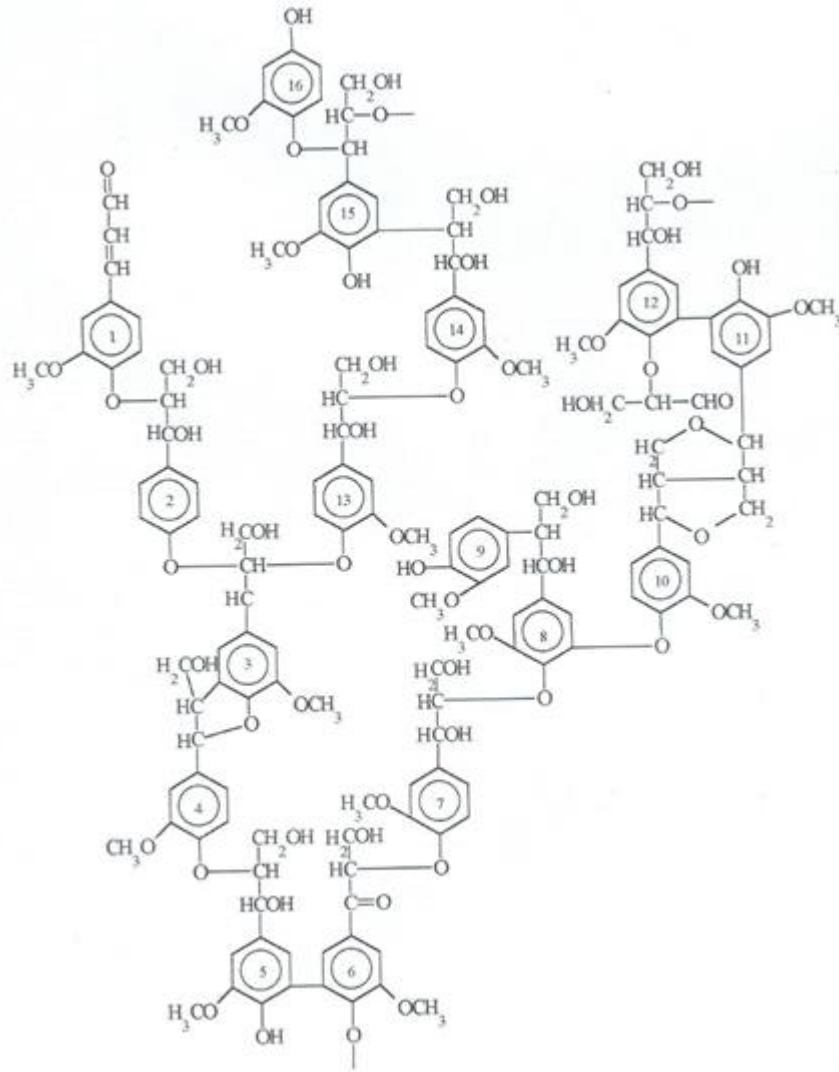
Şekil 4.38 : Aplikatör yardımıyla alüminyum bir yüzeye uygulanan MWCNTCFR.

4.5 Pirina (OP), %5'lik ve %10'luk Pirina Modifiye Sikloheksanon Formaldehit Reçineleri (OPCFR5 ve OPCFR10)

Pirina içerisindeki hemiselüloz yapısının ve bir lignin parçasının kısmi yapısının, Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'taki gibi olduğu önerilmektedir.



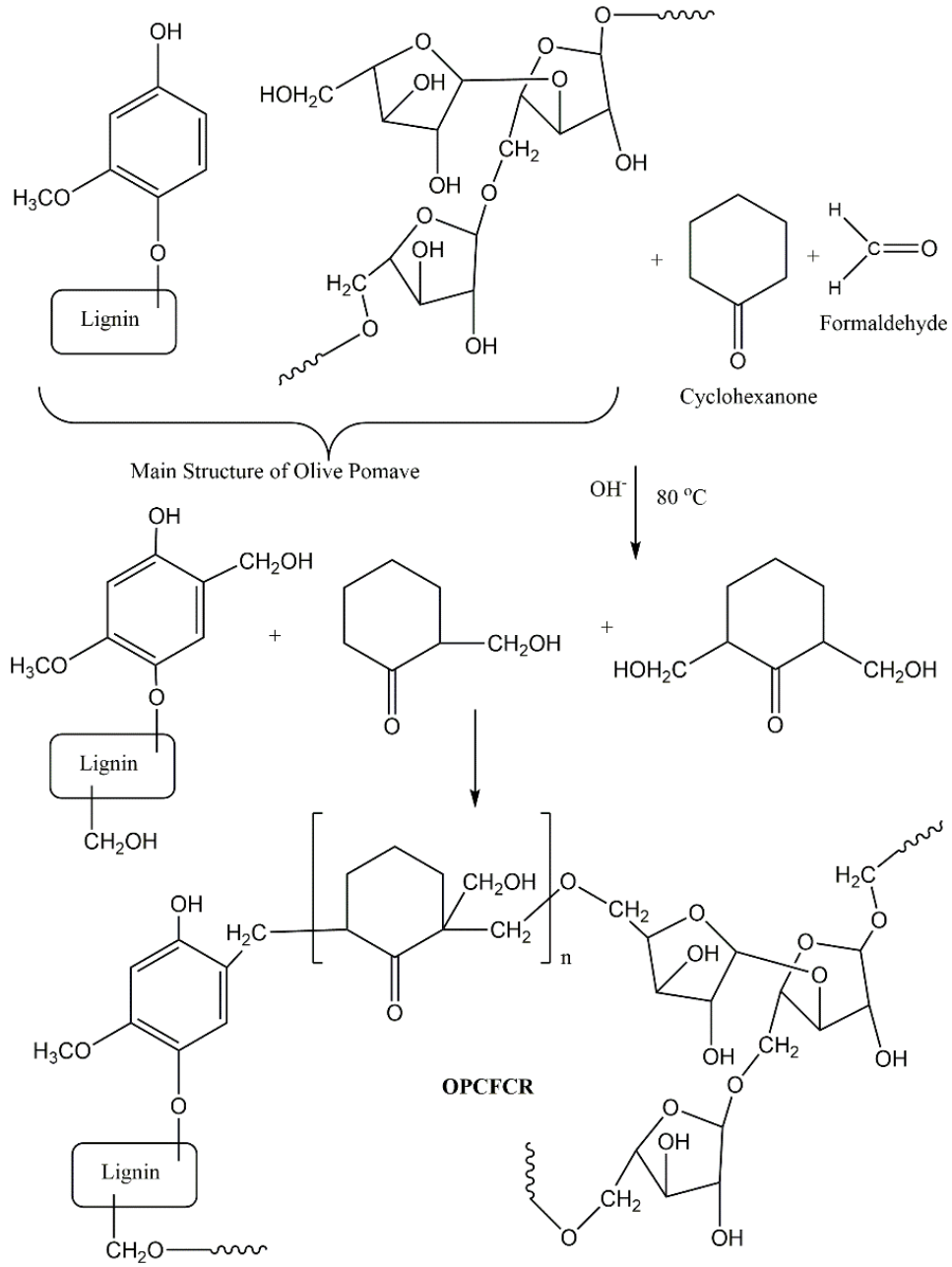
Şekil 4.39 : Pirina içerisindeki hemiselüloz yapısı.



Şekil 4.40 : Bir lignin parçasının kısmi yapısı (16 aromatik birim).

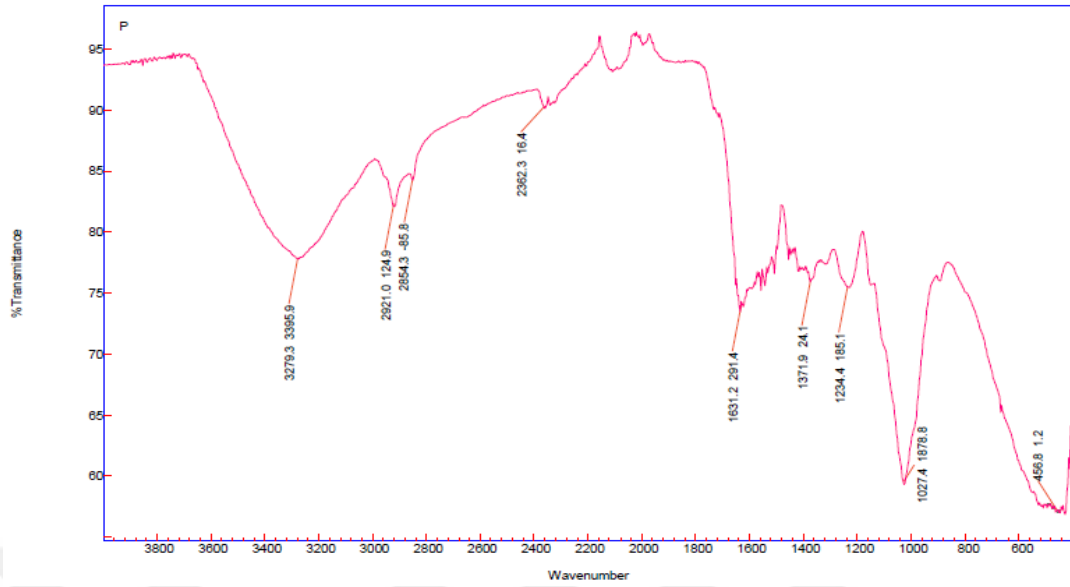
Sikloheksanon formaldehit reçinesi, ağırlıkça sikloheksanonun % 5'i ve % 10'u oranında doğal bir bileşik olan pirina kullanılarak *in situ* polimerleşme yöntemi ile modifiye edilmiştir. Pirina, formaldehit ile bazık ortamda orto pozisyonundan metilol oluşturabilirler. Bu metiloller ile sikloheksanonun da formaldehit ile aldol kondenzasyonu reaksiyonu sonucu oluşan metilolleri, metilen bağları ile pirina ve sikloheksanon formaldehit reçinesi birbirine bağlanarak yeni tip bir modifiye ketonik reçine oluştururlar.

Pirina modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesi (OPCFR)'nin muhtemel yapısı ve oluşum reaksiyonu, Şekil 4.41'deki verilmiştir.



Şekil 4.41 : OPCFR'nin oluşum reaksiyonu.

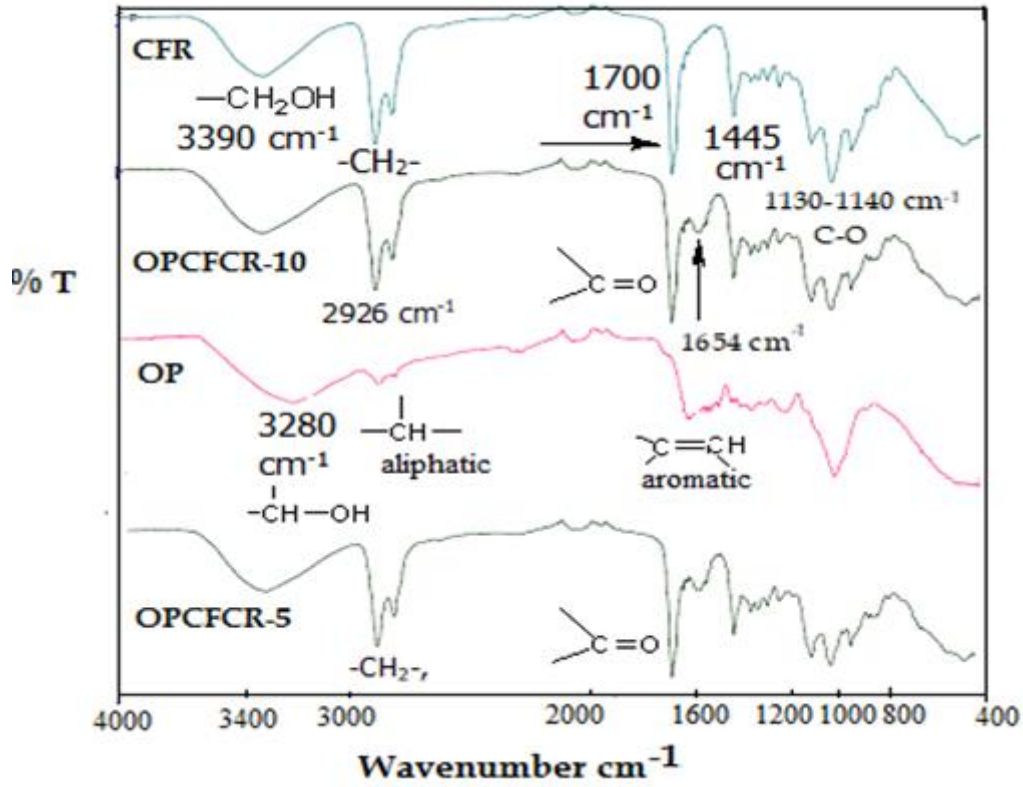
Pirinanın FTIR spektrumu, Şekil 4.42’de verilmiştir.



Şekil 4.42 : Pirinaya ait FTIR spektrumu.

Pirina FTIR spektrumunda 3280 cm^{-1} 'de keskin OH piki, pirina yapısındaki lignin ve polifenolik yapılara bağlı hidroksil grupları ile beraber selülozik yapı hidroksil gruplarına aittir. $2920\text{-}2854$ ve 1443 cm^{-1} 'de ise alifatik -CH_2 grubu pikleri; 1654 , 1592 , 1371 , cm^{-1} 'de fenolik grupların aromatik karbon-karbon çifte bağına ait pikleri, $1257\text{-}1246\text{ cm}^{-1}$ 'de (C-C, C-O stretching) sekonder alkol pikleri, 1027 cm^{-1} 'de ise -C-O- grubuna ait pikler görülmektedir.

Pirina, CFR, OPCFCR5 ve OPCFCR10'un kimyasal yapısını kıyaslamak amacıyla üst üste çizilmiş FTIR spektrumu, Şekil 4.43'te verilmiştir.

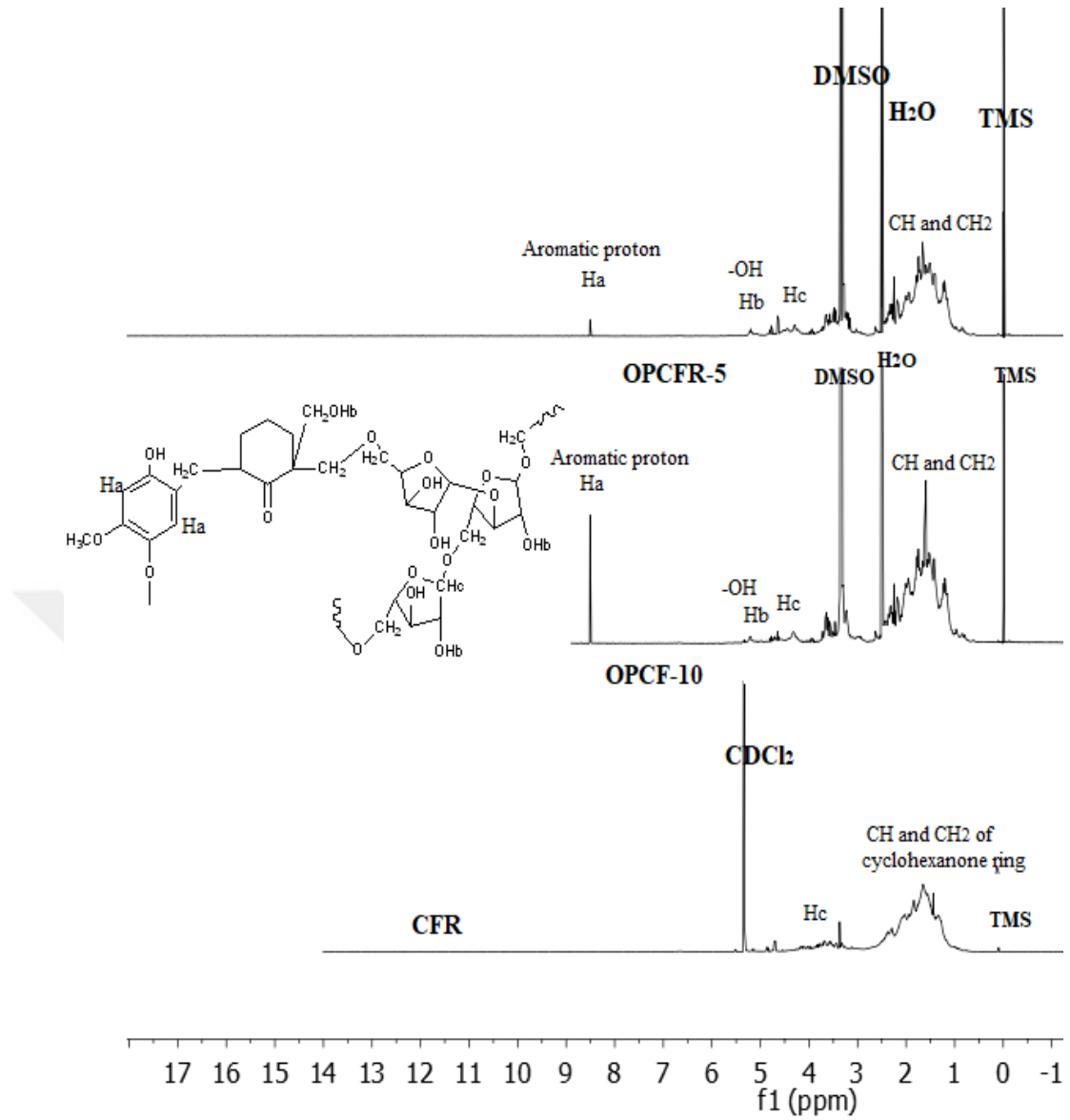


Şekil 4.43 : Pirina, CFR, OPCFR5 ve OPCFR10'a ait FTIR spektrumu.

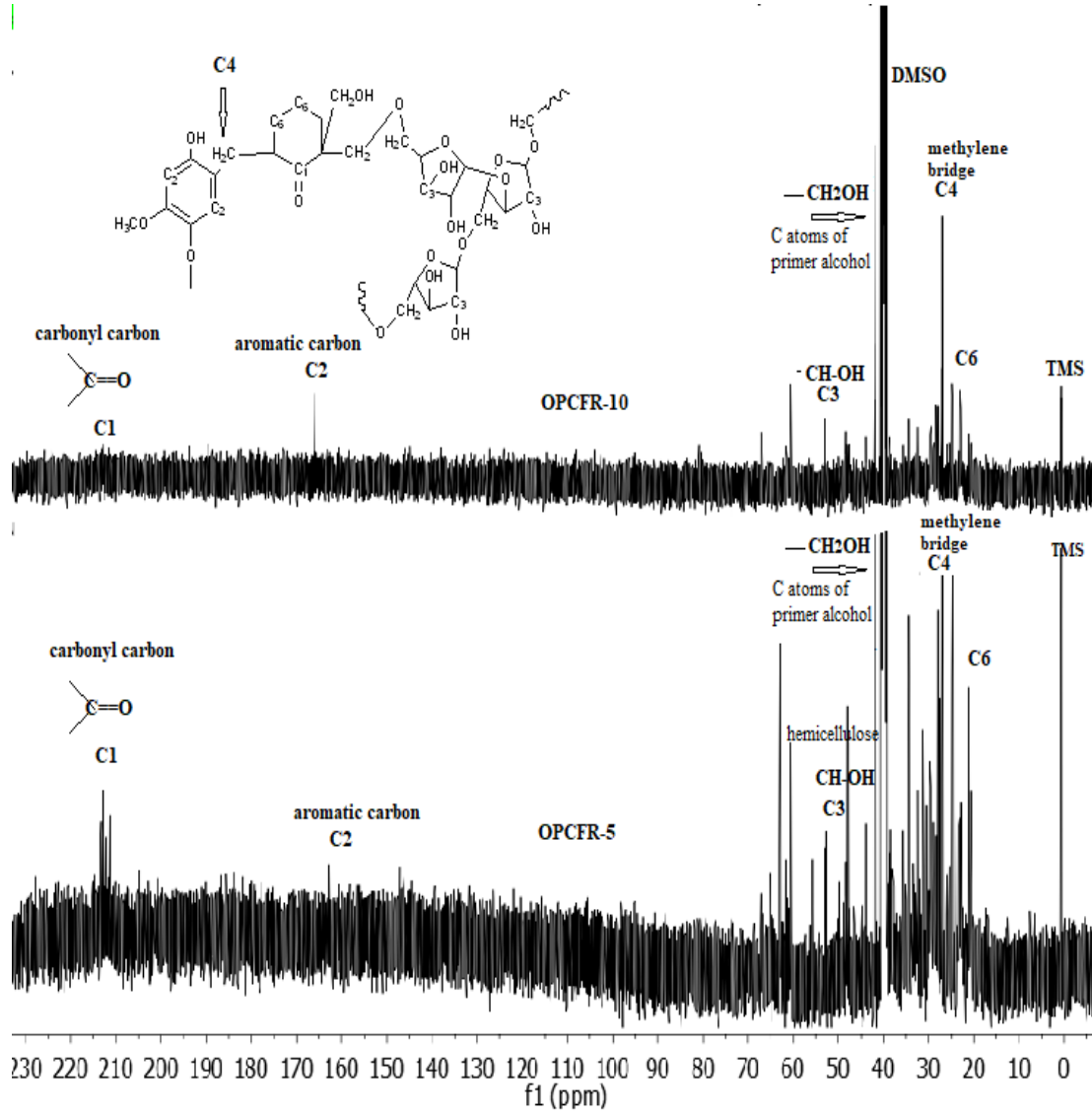
CFR'nin FTIR spektrumunda yer alan 3390 cm^{-1} 'de geniş OH piki, 1700 cm^{-1} 'de karakteristik karbonil grubu piki, 2926 ve 1445 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_2-$ grubu pikleri ve $1130-1140\text{ cm}^{-1}$ 'de ise $-\text{C}-\text{O}-$ grubuna ait pikler, her iki reçinede de aynen görülmektedir.

OPCFR5 ve OPCFR10'da CFR'den farklı olarak $1592-1375-1346-1309\text{ cm}^{-1}$ 'de pirinadaki fenolik grupların aromatik karbon-karbon çifte bağına ait pikleri ve $1257-1246\text{ cm}^{-1}$ 'de (C-C, C-O stretching) sekonder alkol pikleri, $1045-1027\text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{C}-\text{O}-$ grubuna ait pikler görülmektedir.

CFR, OPCFR5 ve OPCFR10 reçinelerine ait karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumları, Şekil 4.44'te ve OPCFR5 ve OPCFR10 reçinelerine ait karşılaştırmalı ^{13}C -NMR spektrumları ise Şekil 4.45'te verilmiştir.



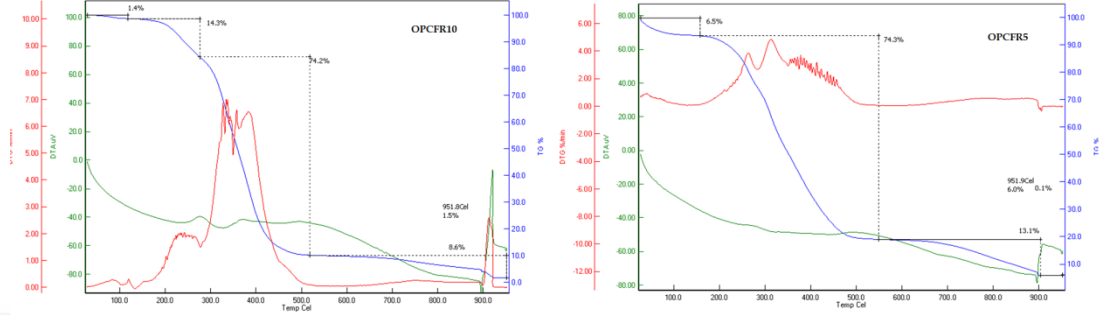
Şekil 4.44 : CFR, OPCFR5 ve OPCFR10'a ait ^1H -NMR spektrumları.



Şekil 4.45 : OPCFR5 ve OPCFR10'a ait ^{13}C -NMR spektrumları.

OPCFR'lerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarının, FTIR spektrumları ile tespit edilen yapıyı onayladığı görülmektedir. OPCFR'lerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, dötero dimetil sülfoksitte çekilmiştir. CFR, OPCFR5 ve OPCFR10'un ^1H -NMR spektrumlarında; 1-2.5 ppm bölgesinde gözlenen pikler ana zincir karbonlarına ait metilen protonlarından, 3.2-4.5 ppm bölgesinde gözlenen pikler karbonil grubunun α -karbonundan, 8.5 ppm bölgesinde gözlenen pikler ise C-H protonlarından kaynaklanmaktadır. OPCFR5'in ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, OPCFR10'unkine benzerdir. Pirininin ^1H -NMR spektrumunda 5.5 ppm (Hb) bölgesinde hemiselülozun metilen protonları ve 8.5 ppm (Ha) bölgesinde ligninin aromatik protonlarından kaynaklanan pikler, farklı ketonik reçine protonlarıdır. OPCFR5 ve OPCFR10'un ^{13}C -NMR spektrumlarında karbonil karbonu (C1) 210-215 ppm bölgesinde, ligninden kaynaklı aromatik karbonlar 165 ppm bölgesinde,

alifatik ana zincir karbonları ise 5-70 ppm arasında görülmektedir. 42 ve 40 ppm bölgesindeki küçük pikler her biri 2 hidrojen içeren metilol bağı karbonlarından, 50-55 ppm bölgesindeki pikler, hemiselülozun sekonder alkollerinden, 20-30 ppm arasındaki pikler ise her biri 1 hidrojen (C6) içeren sikloheksanon halkalarının CH'larından ve metilen köprüsünün CH₂'lerinden gelmektedir.



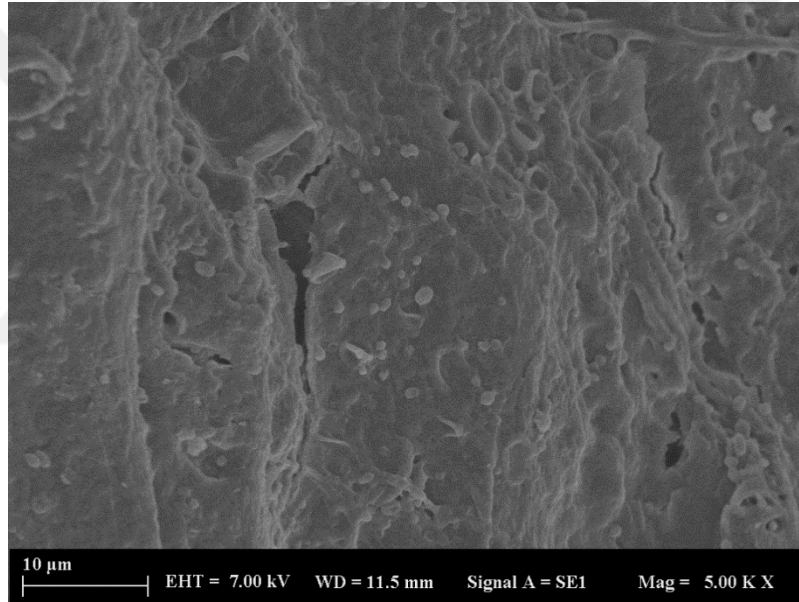
Şekil 4.46 : OPCFR5 ve OPCFR10'a ait TGA diyagramı.

OPCFR5 ve OPCFR10'un ısısal davranışı TGA ve DTA ölçümleri ile belirlendi. OPCFR5 ve OPCFR10'un TGA ve DTG grafikleri Şekil 4.5.8'de gösterilmektedir. CFR, yaklaşık 141°C'de başlangıç bozunma sıcaklığını gösterir ve maksimum kütle kaybı oranı yaklaşık 410°C'dir (Şekil 4.46). OPCFR5, yaklaşık 163°C'de başlangıç bozunma sıcaklığını gösterir ve maksimum kütle kaybı oranı yaklaşık 445°C'dir. OPCFR10, 163°C'de başlangıç bozunma sıcaklığına sahiptir ve OPCFR10'un maksimum kütle kaybı oranına karşılık gelen sıcaklık yaklaşık 340°C'dir. OPCFR'lerde, 440°C civarında ikinci bozunma gerçekleşir. OPCFR'nin bozulması, 342°C, 352°C ve 358°C sıcaklıklarda, karşılık gelen tepe sıcaklıklarından önce küçük bir omuz ile bir tepe gösterdi. DTG eğrisinin her birindeki küçük omuz, hemiselülozun termal ayrışmasını temsil eder ve ana tepe, selülozun termal ayrışmasını temsil eder. Bununla birlikte, OPCFR5'in nihai kömür kalıntısı % 6'dır, OPCFR10 ve CFR'den daha yüksektir. Isısal bozunma işlemi sırasında, OP varlığı, reçinenin karbonizasyon işlemi ile bariyer kömürünün oluşumunu teşvik eder. Bozunma, maksimum 900°C sıcaklığa kadar statik hava atmosferinde gerçekleştirildi. 500°C ve 900°C'de bozunma başlangıç sıcaklığı (°C), % 50 kalıntı miktarında sıcaklık ve kalıntı miktarı (%) hesaplanmış ve Çizelge 4.9'da verilmiştir.

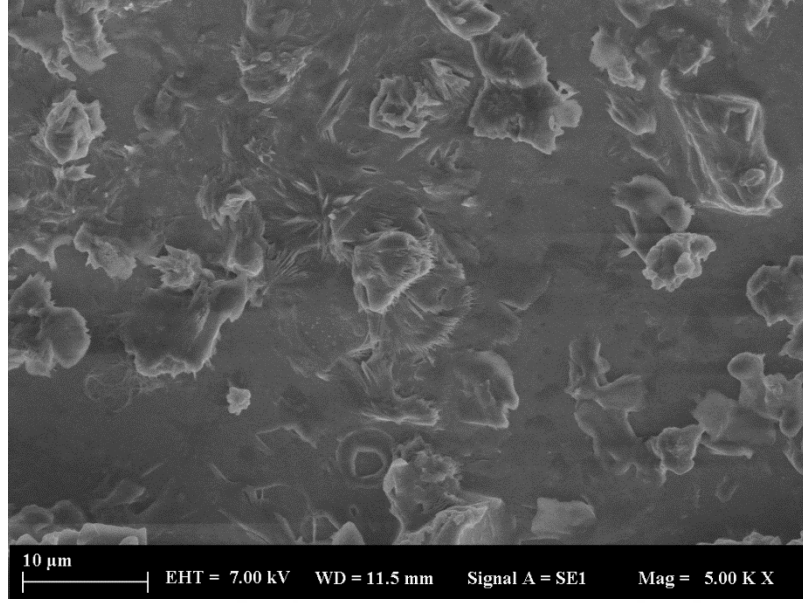
Çizelge 4.9 : CFR, OPCFR5 ve OPCFR10'un TGA sonuçları.

Reçine	İlk bozunma sıcaklığı (°C)	T (°C) %50 kalıntı	500 °C (%) kalıntı	900 °C (%) kalıntı
CFR	141	368	3.7	0.2
OPCFR5	163	345	20	6.0
OPCFR10	161	340	10	3.9

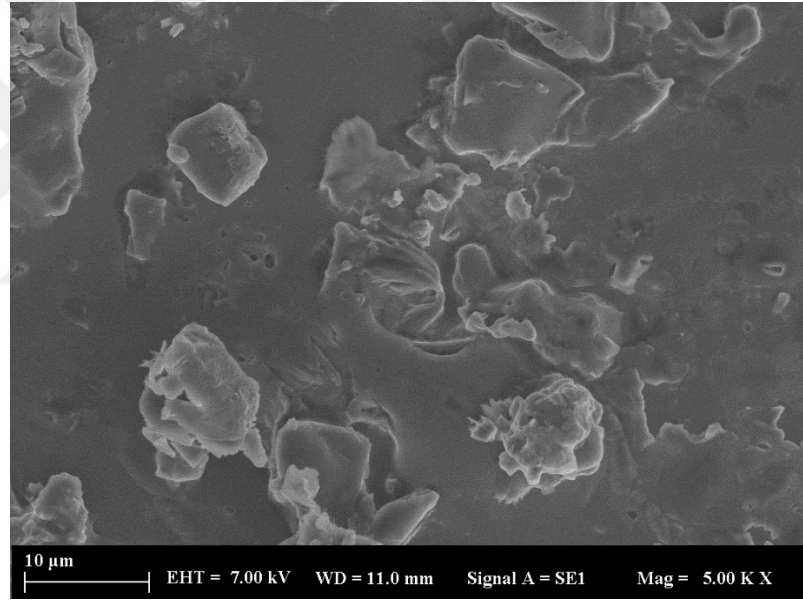
Şekil 4.47’de pirina, Şekil 4.48’de OPCFR5 ve Şekil 4.49’da OPCFR10’a ait SEM mikrografları verilmiştir. CFR, pirina, OPCFR5 ve OPCFR10’un SEM EDAX ile yapılan elementel analizi Şekil 4.50’de ve yarı kantitatif analiz sonuçları ise Çizelge 4.10’da verilmiştir.



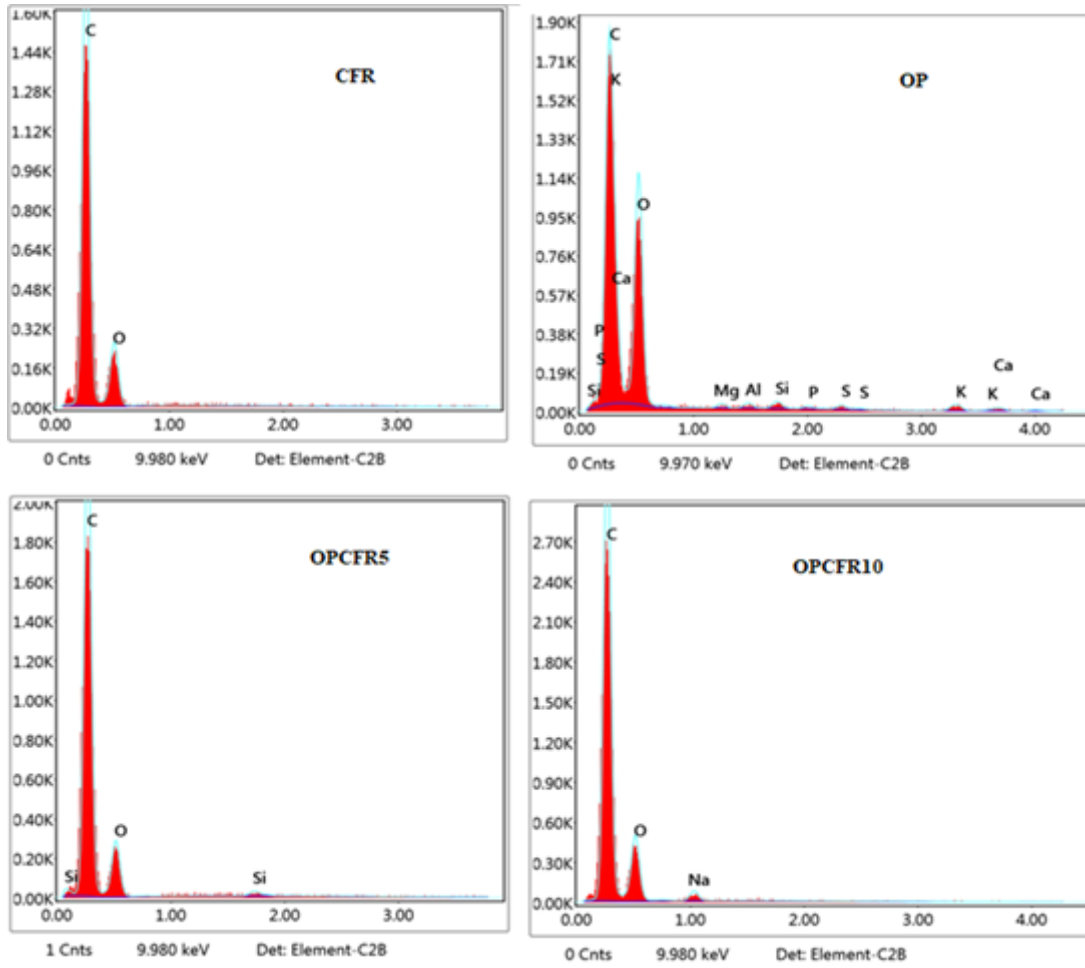
Şekil 4.47 : Pirinaya ait SEM mikrografı.



Şekil 4.48 : OPCFR5'e ait SEM mikrografı.



Şekil 4.49 : OPCFR10'a ait SEM mikrografı.



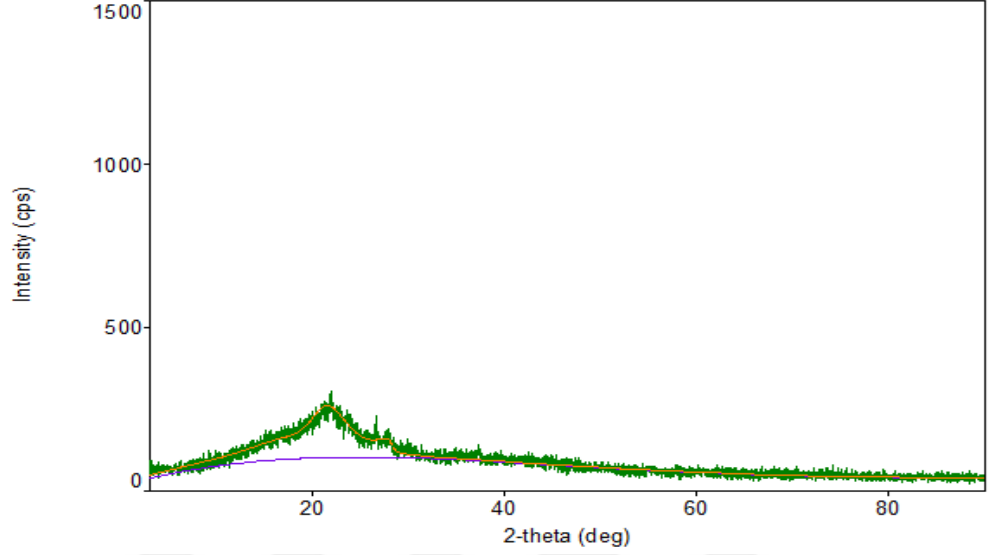
Şekil 4.50 : CFR, pirina, OPCFR5 ve OPCFR10'un SEM EDAX elementel analizi.

Çizelge 4.10 : CFR, pirina, OPCFR5 ve OPCFR10'un SEM EDAX yarı kantitatif analiz sonuçları.

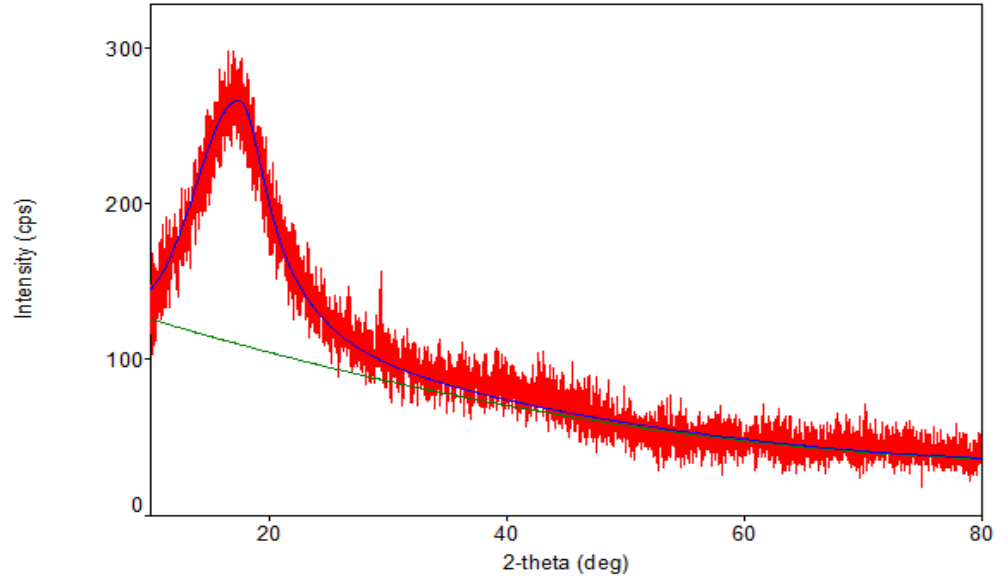
Reçine	C %	O %	P %	Si %	Mg %	Al %	Ca %	K %	S %	Na %
Pirina	49.04	45.03	0.40	0.74	0.45	0.55	0.91	1.40	0.58	-
CFR	71.00	29.00	-	-	-	-	-	-	-	-
OPCFR5	75.32	24.10	-	0.58	-	-	-	-	-	-
OPCFR10	73.78	25.2	-	-	-	-	-	-	-	1.02

SEM görüntülerine bakıldığında, pirina ile CFR'nin farklı oranlarda modifiye edilmesi ile nanokompozit reçinenin morfolojik yapısındaki farklılıktan yeni ketonik reçinelerin elde edildiği görülmektedir.

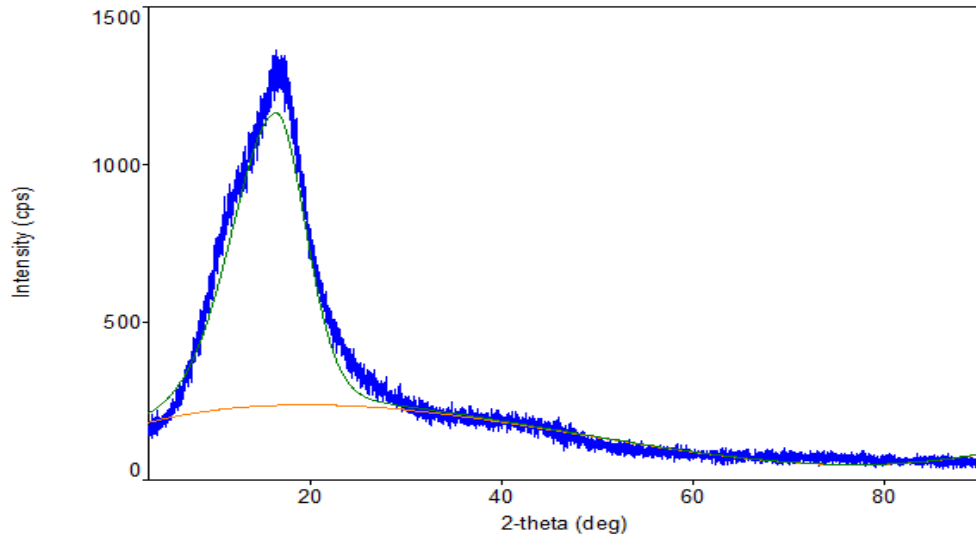
Şekil 4.51'de pirina ve Şekil 4.52 ve 4.53'te sırasıyla OPCFR5 ile OPCFR10'a ait XRD grafikleri, Çizelge 4.11'de ise katman alanı sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.51 : Pirinaya ait XRD diyagramı.



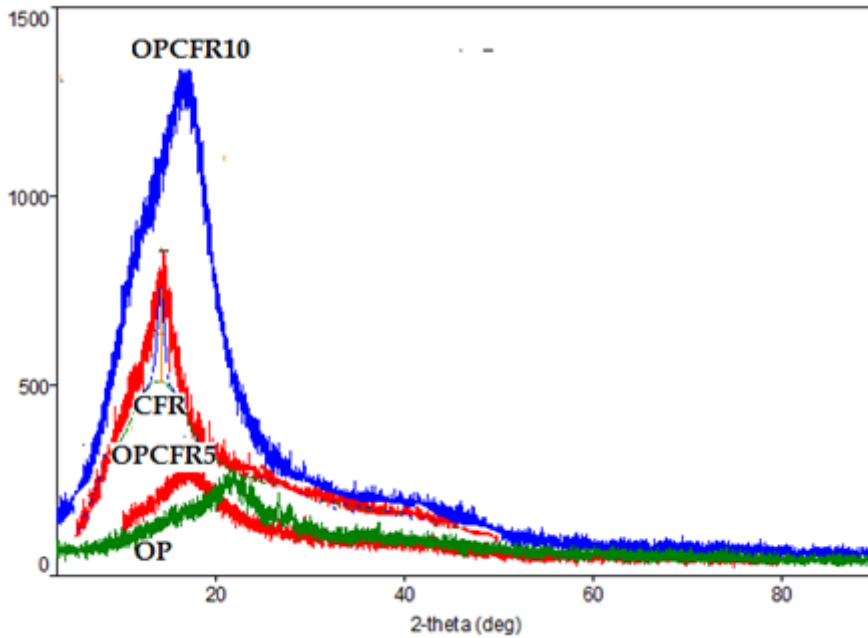
Şekil 4.52 : OPCFR5'e ait XRD diyagramı.



Şekil 4.53 : OPCFR10'a ait XRD diyagramı.

Çizelge 4.11 : Pirina, OPCFR5 ve OPCFR10 nanokompozitlerinin XRD katman alanı sonuçları.

Örnek Adı	2 θ (°)	d ₀₀₁ (Å)
Pirina	21.45	4.14
	27.80	3.21
CFR	16.77	5.88
OPCFR5	17.52	5.06
OPCFR10	16.31	5.43



Şekil 4.54 : CFR, pirina, OPCFR5 ve OPCFR10'a ait XRD diyagramı.

Çizelge 4.12 : Cam plakaya kaplanan reçine filmlerinin parlaklık ve yapışma testleri.

Reçine Adı	Kalınlık (μm)	Gloss 20°	Gloss 60°	Gloss 85°	Cross-cut Yapışma
CFR	16	48	73	85	0
OPCFR5	30	24	49	55	0
OPCFR10	32	21	45	50	0

Şekil 4.54'te yer alan CFR, pirina ve pirina modifiye CFR XRD diyagramlarına bakıldığında, hepsinin amorf yapıda olduğu ve pirinanın reçine içine homojen olarak dağıldığı bir kompozit yapının oluştuğunu söyleyebiliriz.

OPCFR5 ve OPCFR10'un parlaklık ve yapışkanlık özelliklerine bakmak için reçineler, alüminyum ve cam plakalara aplikatör yardımıyla kaplandı. OPCFR5'in cam plakada ortalama kuru film kalınlığı 30 μm ; OPCFR10'un ise 32 μm olarak ölçülmüştür. OPCFR5'in parlaklığı 20°'lik açıda 24, 60°'lik açıda 49 ve 85°'lik açıda 55 Gloss olarak ölçülmüştür. OPCFR10'un parlaklığı ise 20°'lik açıda 21, 60°'lik açıda 45 ve 85°'lik açıda 50 Gloss olarak ölçülmüştür. OPCFR5 ve OPCFR10'un yapışması, dikey ve yatay yönde çok iyi çıkmıştır. Yüzeyde herhangi bir kalkma meydana gelmemiştir. Standarda göre sınıflandırması ise 0'dır (Kesiklerin kenarları tamamen düzgündür; kafesteki karelerin hiçbiri koparak ayrılmaz). Ölçülen değerler, Çizelge 4.12'de görülmektedir.

CFR ve pirina modifiye CFR'lerin su absorpsiyon kapasitelerini ve sudaki çözünürlüklerini gözlemlemek adına reçineler ince film haline getirildi. Kuru örneklerin ilk ağırlıkları (m_1) alındı ve 24 saat boyunca suya daldırıldı. 24 saat sonunda sudan çıkarılan örneklerin ikinci ağırlıkları (m_2) alındı. Daha sonra etüvde yeniden kurutulan örneklerin son ağırlıkları (m_3) alındı. Yapılan absorpsiyon hesabı sonucunda pirinanın varlığının, CFR'nin su absorpsiyon kapasitesini yüksek oranda arttırdığı görüldü. Dahası bu kapasitenin, reçine içerisindeki pirina miktarıyla doğru orantılı olarak arttığı gözlemlendi. Bunun nedeninin pirinanın lignoselülozik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan çözünürlük hesabı ile reçinelerin sudaki çözünürlüklerinin de yine absorpsiyon kapasitesine benzer bir karakteristik özellik gösterdiği görüldü.

Su absorpsiyonu ve su çözünürlüklerin hesaplanmasında sırasıyla (4.2) ve (4.3) denklemleri kullanılmıştır.

m_1 : Alınan ilk kuru ağırlık.

m_2 : 24 saat sonunda alınan ağırlık.

m_3 : Etüvde kurutma sonrası alınan ağırlık.

$$W_{\text{absorpsiyon}} = (m_2 - m_3) * (1 \text{ ml/g}) / m_3 \quad (4.2)$$

$$W_{\text{çözünürlük}} = (m_1 - m_3) / V_{\text{su}} \quad (4.3)$$

CFR, OPCFR5 ve OPCFR10'un sudaki davranış özellikleri, Çizelge 4.13'te verilmektedir.

Çizelge 4.13 : İnce film reçinelerinin sudaki davranışı.

Reçineler	Su Absorpsiyonu (%)	Sudaki Çözünürlük (g/ml)
CFR	23	0.016
OPCFR5	43	0.026
OPCFR10	56	0.038

Sentezlenen tüm reçinelerin çözünürlük özellikleri, Çizelge 4.14'te verilmektedir.

Çizelge 4.14 : Tüm reçinelerin çözünürlükleri.

Reçineler	Çözünürlük						
	Su	THF	DMSO	CHCl ₃	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	DMF
CFR	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>sl</i>	<i>s</i>	<i>s</i>
TCFR	<i>sl</i>	<i>hs</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>s</i>
GOCFR	<i>hsl</i>	<i>hs</i>	<i>s</i>	<i>hs</i>	<i>s</i>	<i>hs</i>	<i>hs</i>
MWCNTCFR	<i>hsl</i>	<i>hs</i>	<i>s</i>	<i>hs</i>	<i>s</i>	<i>hs</i>	<i>hs</i>
OPCFR5	<i>sl</i>	<i>hs</i>	<i>hs</i>	<i>hs</i>	<i>s</i>	<i>hs</i>	<i>hs</i>
OPCFR10	<i>sl</i>	<i>hs</i>	<i>hs</i>	<i>hs</i>	<i>s</i>	<i>hs</i>	<i>hs</i>

s: çözünür, sl: hafif çözünür, hs: sıcak çözünür, hsl: sıcak hafif çözünür, i: çözünmez

Tüm reçinelerin termal özellikleri, birbirleriyle karşılaştırmak amacıyla Çizelge 4.15'te topluca verilmiştir.

Çizelge 4.15 : Tüm reçinelerin termal özellikleri.

Reçineler	T _g (°C) ^a	T _m (°C) ^a	Degradasyonun Başladığı Sıcaklık (°C) ^b	T _{%50} (°C) ^b	500°C'deki Artık Miktarı (%) ^b	900°C'deki Artık Miktarı (%) ^b
CFR	37	-	141	368	3.7	0.2
TCFR	44	-	160	430	17	4.9
GOCFR	46	-	200	350	10	2
MWCNTCFR	79	-	190	370	7.5	1.9
OPCFR5	54	-	163	345	20	6
OPCFR10	59	-	161	340	10	3.9

^a DSC ile tayin edilmiştir.

^b TGA ile tayin edilmiştir.

T_g: Camı geçiş sıcaklığı.

T_m: Erime sıcaklığı.

T_{%50}: Reçinenin yarısının tükendiği sıcaklık.

Tüm reçinelerin kalınlık, parlaklık ve yapışma özellikleri, birbirleriyle karşılaştırmak amacıyla Çizelge 4.16’da topluca verilmiştir.

Çizelge 4.16 : Tüm reçinelerin kalınlık, parlaklık ve yapışma sonuçları.

Reçineler	Kalınlık (µm)	Gloss 20°	Gloss 60°	Gloss 85°	Cross-cut Yapışma
CFR	16	48	73	85	0
TCFR	18	26	53	65	0
GOCFR	48	40	75	80	0
CNCFR	19	32	61	70	0
OPCFR5	30	24	49	55	0
OPCFR10	32	21	45	50	0

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında; sikloheksanon formaldehit reçinesinin, tanen, grafen oksit, çok duvarlı karbon nanotüp ve pirina ile farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip nanokompozitleri hazırlanmıştır.

Kondenzasyon polimerizasyon yöntemi ile üretilen ketonik reçineler, lif yapısı içeren tanen, pirina, grafen oksit ve çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edildiği zaman, katma değeri yüksek ve tek başlarına mühendislik malzemesi olarak kullanılabilir olan yeni kompozit malzemeler haline gelmişlerdir.

Sentezlenen reçinelerin FTIR-ATR ve XRD ile karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterize edilen reçinelerin çözünürlük, yapışkanlık, parlaklık ve su absorpsiyon testleri ile fiziksel özellikleri; DSC ve TGA ile ısı dayanım özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca taramalı elektron mikroskop ile yüzey morfolojileri tespit edilmiştir.

Karakterizasyon çalışmaları ile absorpsiyon bantlarındaki, yüzey yapılarındaki ve nanoparçacıkların yığılma derecelerindeki değişimler, yapısal farklılıklar ve kristal katmanları arasındaki mesafeler tespit edilmiştir.

Tüm reçinelerin yatay ve dikey yönde yapıştırıcı özelliklerinin, oldukça iyi olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen reçineler, termoplastik özelliktedir ve modifikasyon ile çözünürlüğün zorlaştığı görülmüştür. T_g ve T_m değerlerinden yalnızca T_g , tüm reçinelerde tespit edilebilmiştir. Reçinelerde erime görülmemiş, yüksek sıcaklıkta yumuşama görülmüştür. Bu veriler ile elde edilen bu reçinelerin amorf yapıda olduğunu söylemek mümkündür. CFR'ye farklı yapıların modifiye edilmesi, ısısal davranışında farklılaşmaya yol açmıştır. Reçinenin saflığının azalması ile T_g değerlerinin arttığı görülmüştür. Bunun nedeninin, nanoparçacıkların kompozit içerisindeki dağılımı ve bu nanoparçacıklarla polimer zincirleri arasındaki etkileşim olduğu önerilmektedir (George ve diğ., 2015). 900°C'deki artık miktarları karşılaştırıldığında ise özellikle TCFR ve özellikle OPCFR5'in, CFR'ye oranla oldukça dayanıklı olduğu görülmektedir.

Tanenler; ucuz, kolay bulunabilir ve doğal bitkisel ürünlerdir. Tanenler, yapılarında fenolden daha fazla fenolik hidroksil grubu barındırırlar. Tüm bu özellikleri sayesinde tanenlerin, CFR ile oluşturulan nanokompozit reçinelerinin, mobilya sektörü başta olmak üzere petrol türevi ürünlerin kullanımını azaltabileceği ve daha az maliyetli biyo-uyumlu çevre dostu kompozit reçinelerin sentezlenmesini sağlayabileceği öngörülmektedir.

Grafen oksidin üstün elektronik özelliklerinden faydalanmak amacıyla gerçekleştirilen çalışmamız ile enerji depolama için süper kapasitör elektrotlarında potansiyel uygulama için üstün işlevselliklere sahip karbon bazlı nanomalzemelerin geliştirilmesine yönelik son gayretlerimiz sunulmaktadır. Grafen oksit ve GOCFR'nin, CV'lerinin üst üste çakıştırılmış grafiğinden ve FF hesabından görülebileceği gibi GOCFR'ninki daha dikdörtgenseldir. Bir başka deyişle kapasitif akımı iyileştirmiştir. Ayrıca GOCFR, boşaltma alanında grafen oksidin düşme potansiyelini azaltmıştır. Bu da nanokompozit yapının, grafen oksidin kapasitansını iyileştirdiğini göstermektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak GOCFR elektrotlarının, enerji depolama ve süper kapasitör uygulamaları alanında yeni fırsatlar sağlayabileceği önerilmektedir.

Zeytin yetiştiriciliğinin yapıldığı bölgelerde atık olarak kabul edilen ve ısınma amacıyla yakıt olarak ya da gübre olarak kullanılan pirinanın; CFR ile farklı oranlarda modifiye edilmesiyle, CFR'nin sudaki davranış özelliklerini doğru orantılı olarak arttırdığı görülmüştür. Bu çalışmada çevre dostu ve tarımsal atık olan pirinaya, endüstriyel anlamda işlevsellik kazandırılabilmesi öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Albahari, P., Jug, M., Radić, K., Jurmanović, S., Brnčić, M., Brnčić, S.R., Vitali Čepo, D.,** (2018). Characterization of Olive Pomace Extract Obtained By Cyclodextrin-Enhanced Pulsed Ultrasound Assisted Extraction, *LWT-Food Science and Technology*, 92, 22-31.
- Alonso-Amelot, M.E., Oliveros-Bastidas, A., Calcagno-Pisarelli, M.P.,** (2007). Phenolics and Condensed Tannins of High Altitude Pteridium Arachnoideum in Relation to Sunlight Exposure, Elevation, and Rain Regime, *Biochemical Systematics and Ecology*, 35, 1-10.
- Alonso-Amelot, M.E.,** (2011). Contrasting Roles of Tannins in Nutrition: Recent Evidence from Animal Models, In G.K. Petridis (Eds.), *Tannins: Types, Foods Containing, and Nutrition* (Chapter 1, pp.1-81). Nova Science Publishers.
- Antónia Nunes, M., Costa, A.S.G., Bessada, S., Santos, J., Puga, H., Alves, R.C...Oliveira, M.B.PP.,** (2018). Olive Pomace as A Valuable Source of Bioactive Compounds: A Study Regarding Its Lipid- and Water-Soluble Components, *Science of the Total Environment*, 644, 229-236.
- Ateş, E., Kızılcan, N.,** (2011). Aniline and Oligoaniline Modified Cyclohexanone Formaldehyde Resins, *Pigment & Resin Technology*, 40 (1), 29-35.
- Ateş, E., Kızılcan, N.,** (2012). Vinyl Aniline Modified Cyclohexanone Formaldehyde Resins, *Pigment & Resin Technology*, 41 (4), 210-215.
- Ateş, E., Kızılcan, N., İstif, M.,** (2015). New Comonomer Synthesis from Thiophene -2-Carbonyl Chloride and Cyclohexanone Formaldehyde Resin, *Pigment & Resin Technology*, 44 (2), 79-86.
- Aviation Maintenance Technician Handbook-Airframe (FAA-H-8083-31),** (2012). Advanced Composite Materials, *Aviation Administration* (Vol. 1, Chapter 7, pp.7-58). US Department of Transportation, Federal.
- Balasubramanian, R., Chowdhury, S.,** (2015). Recent Advances and Progress in the Development of Graphene-Based Adsorbents for CO₂ Capture, *J. Mater. Chem. A*, 3, 21968-21989.
- Barbanera, M., Lascaro, E., Stanzione, V., Esposito, A., Altieri, R., Bufacchi, M.,** (2016). Characterization of Pellets From Mixing Olive Pomace

and Olive Tree Pruning, *Renewable Energy*, 88, 185-191.

BASF SE, Bayer AG, Huntsman Corporation, Dow Chemical Company ve Wanhua Chemical Groups Şirketlerine Ait 2013 Yılı Pazar Payı Verileri.

Blagoniavova, A. A., Levkovich, G. A., Smilga, Kh. J., (1953). Cyclohexanone-Formaldehyde Resins, *Khim.Prom.*, 52 (N:5, 23-4, C.A.).

Campbell, F.C., (2010). Introduction to Composite Materials, *Structural Composite Materials* (Chapter 1, pp.1-30). ASM International.

Cardoso, S.M., Silva, A.M.S., Coimbra, M.A., (2002). Structural Characterisation of The Olive Pomace Pectic Polysaccharide Arabinan Side Chains, *Carbohydrate Research*, 337 (10), 917-924.

Choudhary, V., Gupta, A., (2011). Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites, In S. Yellampalli (Eds.), *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites* (Chapter 4, pp.65-90). InTech.

Chung, K-T., Wong, T.Y., Wei, C-I., Huang, Y-W., Lin, Y., (1998-Online Pub: 2010). Tannins and Human Health: A Review, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 38 (6), 421-464.

Chen, H., Zhou, M., Wang, Z., Zhao, S., Guan, S., (2014). Rich Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Phenolic Resin-Based Carbon for Supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 148, 187-194.

Decandia, M., Cabiddu, A., Molle, G., (2011). Effect of Tannins on the Nutrition, Grazing or Browsing Management And Environmental Impact of Small Ruminants Fed Mediterranean Pastures, In G.K. Petridis (Eds.), *Tannins: Types, Foods Containing and Nutrition* (Chapter 2, pp.83-112). Nova Science Publishers, Inc.

Dinda, S., Pradhan. N.C., Patwardhan., A.V., (2015). Development of Synthetic Ketonic Resin, *Chemical Engineering Communications*, 202, 1036-1040.

Ergezer, H., Çam, M., (21-23 Mayıs 2008). Tanenler: Sınıflandırma, Yapıları ve Sağlık Üzerine Etkileri, *Türkiye 10. Gıda Kongresi*, Erzurum, 229-232.

Feicht, P., Eigler, S., (2018). Defects in Graphene Oxide as Structural Motifs, *ChemNanoMat*, 4 (3), 244-252.

Flemming, W., Horst, D., (1932). (I.G. Farbenindustrie) *Verfahren Zur Darstellung Von Dimethylolaceton und Seinen Homologen German Pat.*, 544, 887.

Frutos, P., Hervás, G., Giráldez, F.J., Mantecón, A.R., (2004). Review. Tannins and Ruminant Nutrition, *Spanish Journal of Agricultural Research*, 2

(2), 191-202.

- George, J., Sabapathi, S.N., Siddaramaiah,** (2015). Water Soluble Polymer-Based Nanocomposites Containing Cellulose Nanocrystals, Ed. Thakur, V, Thakur, M., Eco-friendly Polymer Nanocomposites, *Advanced Structured Materials*, Springer, 75, 259-293.
- Han, T., Nag, A., Mukhopadhyay, S.C., Xu, Y.,** (2019). Carbon Nanotubes and Its Gas-Sensing Applications: A Review, *Sensors and Actuators A: Physical*, 291, 107-143.
- Ho, P.T.,** (1979). Aldol Reaction of Linear Aldehydes with Formaldehyde, *Can.J.Chem.* 57, 381.
- Horn, M., MacLeod, J., Liu, M., Webb, J., Motta, N.,** (2019). Supercapacitors: A New Source of Power for Electric Cars?, *Economic Analysis and Policy*, 61, 93-103.
- Jiacheng, W., Vo, T., Inam, F.,** (2015). Epoxy/Graphene Nanocomposites Processing and Properties: A Review, *RSC Adv.*, 5, 73510-73524.
- Khanbabaee, K., Ree, T.,** (2001). Tannins: Classification and Definition, *Natural Product Reports*, 18 (6), 641-649.
- Kızılcan, N., Akar, A.,** (1996). Modification of Acetophenone - Formaldehyde and Cyclohexanone-Formaldehyde Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60 (3), 465-476.
- Kızılcan, N., Akar, A.,** (1997). Chain Extention of Ketonic Resins, *Macromolecular Symposia*, 122, 349-354.
- Kızılcan, N., Akar, A.,** (1999). In situ Modified Reactive Cyclohexanone-Formaldehyde Resins, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 266 (4587), 1-6.
- Kızılcan, N., Akar, A.,** (2005). Modification of Cyclohexanone-Formaldehyde Resin with Silicone Tegomers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98 (1), 97-101.
- Kızılcan, N., Hocaoglu, B., Ustamehmetoğlu, B.,** (2011). Polymerization of Carbazole-9-Carbonyl Chloride Modified Cyclohexanone Formaldehyde Resin, *Pigment & Resin Technology*, 40 (3), 143-153.
- Kızılcan, N., Dinçer, P.,** (2013). In Situ Modification of Cyclohexanone Formaldehyde Resin with Boric Acid for High-Performance Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, 129 (5), 2813-2820.
- Kızılcan, N., Özkaraman, G.,** (2013). In Situ Preparation of Resol/Clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 129 (5), 2966-2976.
- Kızılcan, N., İstif, M.,** (2014). Novel Comonomer Synthesis from Thiophene-2-

Carbonyl Chloride and Polydimethylsiloxane Modified Cyclohexanone Formaldehyde Resin, *Pigment & Resin Technology*, 43 (5), 277-284.

Kızılcan, N., Mermutlu, M., (2014). In Situ Preparation of Cyclohexanone Formaldehyde Resin/Layered Silicate Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 131 (6), 2506-2517.

Kızılcan, N., Erson, B., (2015). Novel Phenylacetylene Based Ketonic Resins, *Pigment & Resin Technology*, 44 (4), 198-204.

Lee, Y.S., (2015). Surface - Fluorinated Carbon Materials for Supercapacitor, In T. Nakajima, H. Groult (Eds.), *Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion* (Chapter 15, pp.375-386). Elsevier.

Li, M., Xue, J., (2014). Integrated Synthesis of Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon from Melamine Resins with Superior Performance in Supercapacitors, *Journal of Physical Chemistry*, 118, 2507-2517.

Li, C., Zhang, J., Yi, Z., Yang, H., Zhao, B., Zhang, W., Li, J., (2016). Preparation and Characterization of A Novel Environmentally Friendly Phenol-Formaldehyde Adhesive Modified with Tannin and Urea, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 66, 26-32.

Li, M., Zhang, Y., Yang, L., Liu, Y., Yao, J., (2015). Hollow Melamine Resin-Based Carbon Spheres/Graphene Composite with Excellent Performance for Supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 166, 310-319.

Martín-Lara, M.A., Pagnanelli, F., Mainelli, S., Calero, M., Toro, L., (2008). Chemical Treatment of Olive Pomace: Effect on Acid-Basic Properties and Metal Biosorption Capacity, *Journal of Hazardous Materials*, 156, 448-457.

Miranda, T., Arranz, J.I., Montero, I., Román, S., Rojas, C.V., Nogales, S., (2012). Characterization and Combustion of Olive Pomace and Forest Residue Pellets, *Fuel Processing Technology*, 103, 91-96.

Mlambo, V., Mapiye, C., (2015). Towards Household Food and Nutrition Security in Semi-Arid Areas: What Role for Condensed Tannin-Rich Ruminant Feedstuffs?, *Food Research International*, 76, 953-961.

Monthieux, M., Serp, P., Flahaut, E., Razafinimanana, M., Laurent, C., Peigney, A...Broto, J.-M., (2010). Introduction to Carbon Nanotubes, In B. Bhushan (Eds.), *Springer Handbook of Nanotechnology* (Chapter 3, pp.47-118). Springer Handbooks.

Moraes Crizel, T., Oliveira, Rios, A., Alves, V.D., Bandarra, N., Moldão-Martins, M., Flôres, S.H., (2018). Active Food Packaging Prepared with Chitosan and Olive Pomace, *Food Hydrocolloids*, 74, 139-150.

- Naidu, U.A., Dinda, S.,** (2015). Development of Ketonic Resin by Polymerization Reaction: A Critical Review, *Polymer*, 61, 204-212.
- Najib, S., Erdem, E.,** (2019). Current Progress Achieved in Novel Materials for Supercapacitor Electrodes: Mini Review, *Nanoscale Advances*, 1, 2817-2827.
- Naumann, H.D., Tedeschi, L.O., Zeller, W.E., Huntley, N.F.,** (2017). The Role of Condensed Tannins in Ruminant Animal Production: Advances, Limitations and Future Directions, *Revista Brasileira de Zootecnia*, 46 (12), 929-949.
- Pampaloni, N.P., Giugliano, M., Scaini, D., Ballerini, L., Rauti, R.,** (2019). Advances in Nano Neuroscience: From Nanomaterials to Nanotools, *Frontiers in Neuroscience*, 12 (953), 1-16.
- Pandey, P., Dahiya, M.,** (2016). Carbon Nanotubes: Types, Methods of Preparation and Applications, *International Journal of Pharmaceutical Science and Research*, 1 (4), 15-21.
- Perrozzi, F., Prezioso, S., Ottaviano, L.,** (2015). Graphene Oxide: from Fundamentals to Applications, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27 (1), 013002.
- Ramakrishnan, K., Krishnan, M.R.V.,** (1994). Tannin-Classification, Analysis and Applications, *Ancient Science of Life*, 13 (3-4), 232-238.
- Sharma, K., Kumar, V., Kaur, J., Tanwar, B., Goyal, A., Sharma, R...Kumar, A.,** (2019). Health Effects, Sources, Utilization and Safety of Tannins: A Critical Review, *Toxin Reviews*, 1-13.
- Shirshova, N., Bismarck, A., Carreyette, S., Fontana, Q.P.V., Greenhalgh, E.S., Jacobsson, P...Wienriche, M.,** (2013). Structural Supercapacitor Electrolytes Based on Bicontinuous Ionic Liquid-Epoxy Resin Systems, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 15300-15309.
- Subramanian, M.N.,** (2017). Polymer Composites, *Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology* (Chapter 8, pp.213-235). Scrivener Publishing LLC, Wiley.
- Sun, G., Ma, L., Ran, J., Li, B., Shen, X., Tong, H.,** (2016). Templated Synthesis and Activation of Highly Nitrogen-Doped Worm-Like Carbon Composites Based on Melamine-Urea-Formaldehyde Resins for High Performance Supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 194, 168-178.
- Sun, L.,** (2019). Structure and Synthesis of Graphene Oxide, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27 (10), 2251-2260.
- Swain, S.,** (2013). Synthesis and Characterization of Graphene Based Unsaturated Polyester Resin Composites, *Transactions on Electrical and*

- Tao, P., Hu, J., Wang, W., Wang, S., Li, M., Zhong, H...Lu, Z.,** (2014). Porous Graphitic Carbon Prepared from The Catalytic Carbonization of Mo-Containing Resin for Supercapacitors, *RSC Advances*, 4, 13518-13524.
- Tekin, A.R., Dalgıç, A.C,** (2000). Biogas Production from Olive Pomace, Resources, *Conservation and Recycling*, 30, 301-313.
- Thébault, M., Müller, U., Kandelbauer, A., Zikulnig-Rusch, E., Lammer, H.,** (2017). Review on Impregnation Issues in Laminates Manufacture: Opportunities and Risks of Phenol Substitution By Lignins or Other Natural Phenols in Resins, *European Journal of Wood and Wood Products*, 75, 853-876.
- Tilichenko, M. N., Zykova, L. V.,** (1952). *J. App. Chem. USSR* (Engl. Transl.) 25, 62.
- Wang, C., Zhou, E., He, W., Deng, X., Huang, J., Ding, M...Xu, X.,** (2017). NiCo₂O₄-Based Supercapacitor Nanomaterials, *Nanomaterials*, 7 (41), 1-23.
- Wang, J., Jin, X., Li, C., Wang, W., Wu, H., Guo, S.,** (2019). Graphene And Graphene Derivatives Toughening Polymers: Toward High Toughness And Strength, *Chemical Engineering Journal*, 370, 831-854.
- Xue, R., Yan, J., Liu, X., Tian, Y., Yi, B.,** (2011). Effect of Activation on The Carbon Fibers from Phenol-Formaldehyde Resins for Electrochemical Supercapacitors, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, 1357-1366.
- Yadav, V.K., Bhardwaj, N.,** (2013). Introduction to Supercapacitors and Supercapacitor Assisted Engine Starting System, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 4 (8), 583-589.
- Yivlik, Y., Kızılcan, N., Akar, A.,** (2019). Isocyanuric Acid Modified Cyclohexanone-Formaldehyde Resins for Fire Retardant Polyurethane, *Pigment & Resin Technology*, 49 (2), 119-126.
- Yücel, Y.,** (2011). Biodiesel Production from Pomace Oil By Using Lipase Immobilized onto Olive Pomace, *Bioresource Technology*, 102, 3977-3980.
- Zhang, K., Ang, B.T., Zhang, L.L., Zhao, X.S., Wu, J.,** (2011). Pyrolyzed Graphene Oxide/Resorcinol-Formaldehyde Resin Composites As High-Performance Supercapacitor Electrodes, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2663-2670.
- Zheng, Z., Gao, Q.,** (2011). Hierarchical Porous Carbons Prepared by An Easy One-

Step Carbonization and Activation of Phenol–Formaldehyde Resins with High Performance for Supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 196, 1615-1619.

Zhou, J., Zhang, Z., Xing, W., Yu, J., Han, G., Si, W., Zhuo, S., (2015). Nitrogen-Doped Hierarchical Porous Carbon Materials Prepared from Meta-Aminophenol Formaldehyde Resin for Supercapacitor with High Rate Performance, *Electrochimica Acta*, 153, 68-75.





ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Selda SERT

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2009, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü.
- **Yüksek Lisans** : 2013, Ankara Üniversitesi, Adli Bilimler Enstitüsü, Adli Kimya ve Adli Toksikoloji Bölümü.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE BİLDİRİLER:

- **Sert, S., Kızılcın N.,** (2018). Synthesis of Tannin Containing Cyclohexanone Formaldehyde Resin, *20th JCF Fröhjahrssymposium*, Mart 21-24, 2018 Konstanz, Almanya.
- **Sert, S., Kızılcın N.,** (2018). Tannin Modified Cyclohexanone Formaldehyde Resin, *1st International Balkan Chemistry Congress*, Eylül 17-20, 2018 Edirne, Türkiye.
- **Sert, S., Kızılcın N.,** (2019). Grafen (Oksit)/ Karbon Nanotüp Modifiye Sikloheksanon Formaldehit Reçineleri, *31. Ulusal Kimya Kongresi*, Eylül 10-13, 2019 İstanbul, Türkiye.
- **Sert, S., Topal, S., Kızılcın N., Öztürk, T.,** (2019). Graphene Modified Cyclohexanone Formaldehyde Nanocomposite Resin for Supercapacitor Electrodes with High Specific Capacitance, *İstanbul International Organic Electronic Symposium*, Aralık 2-4, 2019 İstanbul, Türkiye.
- **Kızılcın N., Sert, S.,** (2019). Novel Environmentally Friendly Tannin-Cyclohexanone Formaldehyde Resin for High Performance Applications, *Pigment & Resin Technology*, 49 (2), 96-101.

- **Sert, S.**, Kızılcın, N., (2021). Novel Environmentally Friendly Olive Pomace-Cyclohexanone Formaldehyde Composite Resin, *Pigment & Resin Technology*, Kabul edildi.

DİĞER YAYIN VE BİLDİRİLER:

- Aliyev, V., Söylemez, E., Söylemez Gökyer, D., **Sert, S.**, (2011). Using the Correct Comet Assay Parameters of DNA Damages in Cell Studies, *9th International Comet Assay Workshop*, Eylül 13-16, 2011 Kuşadası, Türkiye.
- Söylemezoğlu, T., Kayaaltı, Z., Kaya, Akyüzlü, D., Söylemez, E., **Sert, S.**, (2013). Association Between δ -Aminolevulinic Acid Dehydratase Polymorphism and Placental Lead Levels, *49th Congress of the European Societies of Toxicology (EUROTOX)*, Eylül 1-4, 2013 Interlaken, İsviçre.
- Kayaaltı, Z., **Sert, S.**, Kaya, Akyüzlü, D., Söylemez, E., Söylemezoğlu, T., (2016). Association Between Delta-Aminolevulinic Acid Dehydratase Polymorphism and Placental Lead Levels, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 41, 147-151.