



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**FARKLI KİMYASAL MODİFİKASYON
YÖNTEMLERİNİN EPOKSİ/HİNDİSTAN CEVİZİ
KABUĞU ATIĞI KOMPOZİTLERİNİN
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

Jannat FOUAD HAKEEM HAKEEM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Jannat FOUAD HAKEEM HAKEEM tarafından hazırlanan "Farklı Kimyasal Modifikasyon Yöntemlerinin Epoksi/Hindistan Cevizi Kabuğu Atığı Kompozitlerinin Özelliklerine Etkisi" adlı tez çalışması 05/01/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Yrd. Doç. Dr. Alaaddin CERİT

Danışman

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Üye

Yrd. Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

İmza





Yukarıdaki sonucu onaylarım.


Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 17201088 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Jannat FOUAD HAKEEM HAKEEM

Tarih: 05.01.2018



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI KİMYASAL MODİFİKASYON YÖNTEMLERİNİN EPOKSİ/HİNDİSTAN CEVİZİ KABUĞU ATIĞI KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Jannat FOUAD HAKEEM HAKEEM

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

2018, 64 Sayfa

Jüri

**Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Yrd. Doç. Dr. Alaaddin CERİT
Yrd. Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI**

Bu çalışmada, biyolojik esaslı epoksi kompozit malzemeler elde etmek için hammadde olarak Hindistan cevizi kabuğu atıkları (HCK) kullanıldı. HCK'nin alkali ve asetik anhidrit ile kimyasal modifikasyonları yapıldı. Kompozitler, döküm tekniği kullanılarak HCK ile çeşitli yüzdelerle (ağırlıkça% 10-50) hazırlandı. Modifiye edilmiş HCK parçacıkları FTIR ile karakterize edildi. HCK miktarlarının ve kimyasal modifikasyon işlemlerinin kompozitlerin mekanik, termal ve su sorpsiyonu özelliklerine etkisi araştırıldı. NaOH veya asetik anhidrit ile yapılan modifikasyon, kompozit malzemelerin çekme mukavemetini önemli ölçüde artırmaya karşın e-modülde azalmaya neden oldu. Bileşiklerin HCK içeriği ile birlikte kompozitlerin uzamasında azalma görüldü. Bütün kompozitlerin çekme mukavemetini saf epoksiden daha fazla olduğu tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: biyokompozit, epoksi reçine, mekanik özellikler

ABSTRACT

MS THESIS

**EFFECT OF VARIOUS CHEMICAL MODIFICATION METHODS ON
EPOXY/COCONUT SHELL WASTE COMPOSITE PROPERTIES**

Jannat FOUAD HAKEEM HAKEEM

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE / DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN MECHANICAL ENGINEERING**

Advisor: Prof. Dr. Gulnare AHMETLI

2018, 64 Pages

Jury

**Prof. Dr. Gulnare AHMETLI
Asst. Prof. Dr. Alaaddin CERIT
Asst. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI**

In this study, coconut shell wastes (HCK) were used as raw materials to obtain bio-based epoxy composite materials. Chemical modifications of HCK with alkali and acetic anhydride were carried out. The composites were prepared at various percentages (10-50% by weight) with HCK using casting technique. Modified HCK particles were characterized by FTIR. The effects of HCK amount and chemical modification processes on mechanical, thermal and water sorption properties of composites were investigated. Modification with NaOH or acetic anhydride significantly increased the tensile strength of the composite materials, but resulted in a decrease in the e-modulus. A reduction in the elongation of the composites was observed with the HCK content of the compounds. It was found that the tensile strength of all composites was higher than that of pure epoxy.

Keywords: biocomposite, epoxy resin, mechanical properties

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca danışmalığımı yapan, tez çalışmalarım kapsamında iyi bir çalışma ortamı sunan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ'ye akademik kariyerime yaptığı paha biçilemez katkılardan dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca bu tez çalışmasının planlanmasında ve yürütülmesinde desteğini esirgemeyen sayın hocama sonsuz minnetlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca kompozitlerin çekme testlerinin yapılmasında bana destek olan hocam Arş. Gör. Dr. Süheyla KOCAMAN'a.

Aynı çalışma ortamını paylaştığım yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım; Anıl Selami KARA, Büşra DÖNMEZ ve Sefa KUŞAKLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi yüksek lisans öğrenimimde de ilgi ve desteğini eksik etmeyen, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, bana olan güvenlerini her zaman göstererek beni yüreklendiren ve en önemlisi bu günlere gelmemde büyük emeği olan değerli babam Fouad HAKEEM ve sevgili annem Asia HAKEEM ve abim Omar HAKEEM'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans aşamasında manevi desteği ile her zaman yanımda olan değerli insan Bashar ABDULRAHMAN'a çok teşekkür ederim.

Finansal destekleriyle tez çalışmamı sorunsuz yürütmemi sağlayan Selçuk Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Jannat FOUAD HAKEEM HAKEEM
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ	İX
ÇİZELGE LİSTESİ	X
KISALTMALAR	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Hindistan Cevizi	2
1.1.1. Hindistan cevizi kabuğu.....	3
1.1.2. Kullanım alanları	5
1.2. Epoksi Reçineler	6
1.2.1. Bisfenol-A ve bisfenol-F tipi epoksi reçineler.....	7
1.2.2. Sikloalifatik epoksi reçineler	8
1.2.3. Novalak epoksi reçineler	9
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	10
2.1. Doğal Takviyelerin Kimyasal Modifikasyonu Konusunda Yapılan Çalışmalar .	10
2.2. Doğal Takviyeli Kompozitler Konusunda Yapılan Çalışmalar	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	19
3.1.1. Ticari epoksi reçine.....	19
3.1.2. Kürleştirici	20
3.1.3. Hızlandırıcı	20
3.2. Dolgu Malzemesi	20
3.3. Takviye Malzemesinin Modifikasyon İşlemleri	22
3.3.1. Alkali işlem.....	22
3.3.2. Asetik anhidrit ile modifikasyon.....	23
3.3.3. Kompozit hazırlama yöntemi.....	24
3.4. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	25
3.5. Yapılan Testler ve Analizler	26
3.5.1. Mekanik testler	26
3.5.1.1. Çekme testi	26
3.5.1.2. Sertlik testi	27
3.5.2. Su sorpsiyonu testi	28

3.5.3. X- ışını kırınımı (XRD)	28
3.5.4. SEM analizi.....	28
3.5.5. Termogravimetrik analiz (TGA).....	28
3.5.6. FTIR analizi	29
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	30
4.1. Hindistan Cevizi Kabuğu Numunelerinin Karakterizasyonu	30
4.1.1. HCK'lerin FTIR analizi	30
4.1.2. HCK'lerin XRD analizi	31
4.2. Kompozitlerin karakterizasyonu.....	32
4.2.1. Kompozitlerin SEM analiz sonuçları.....	32
4.2.2. Kompozitlerin XRD analiz sonuçları	33
4.2.3. Kompozitlerin mekanik özellikleri	35
4.2.4. Kompozitlerin termal özellikleri.....	39
4.2.5. Kompozitlerin su sorpsiyonu ve yüzey ıslanma özellikleri	42
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	47
5.1. Sonuçlar	47
5.2. Öneriler	48
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	53

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Hindistan cevizi lifi	2
Şekil 1.2. Hindistan cevizi ağacı meyvesi	4
Şekil 1.3. DGEBA'nın kimyasal yapısı	7
Şekil 1.4. DGEBF'nın kimyasal yapısı.....	8
Şekil 1.5. CAE'nın kimyasal yapısı.....	8
Şekil 1.6. Novalak epoksi reçinesinin kimyasal yapısı.....	9
Şekil 3.1. Bisfenol-F tipi epoksi reçine.....	19
Şekil 3.2. MXDA'nın kimyasal yapısı.....	20
Şekil 3.3. 2,4,6-tris(dimetilaminometil)-fenol'ün kimyasal yapısı	20
Şekil 3.4. Kullanılan öğütücü cihazı	21
Şekil 3.5. Hindistan cevizi kabuğu ve lifi partiküllerinin elek altı görüntüsü	21
Şekil 3.6. Alkali işleme görüntüsü	23
Şekil 3.7. AA ile modifikasyonda kullanılan ısıtıcı.....	23
Şekil 3.8. Çalışmada kullanılan etüv	24
Şekil 3.9. Kullanılan mekanik karıştırıcı	24
Şekil 3.10. Kalıba dökülmüş epoksi kompozit numuneleri	25
Şekil 3.11. Kullanılan çekme testi cihazı.....	27
Şekil 3.12. Sertlik ölçüm cihazı	27
Şekil 4.1. Saf ve işlenmiş Hindistan cevizi kabuğunun FTIR spektrumları	30
Şekil 4.2. Saf HCK, NaOH'le işlenmiş HCK ve AA ile modifiye HCK'nin XRD eğrileri	31
Şekil 4.3. ER/işlenmemiş HCK kompozitlerinin SEM görüntüleri	33
Şekil 4.4. ER/NaOH ile işlenmiş HCK kompozitlerinin SEM görüntüleri	33
Şekil 4.5. ER/AA ile işlenmiş HCK kompozitlerinin SEM görüntüleri	33
Şekil 4.6. Saf ER'nin XRD eğrisi	34
Şekil 4.7. % 10-50 işlenmemiş HCK kompozitlerin XRD eğrileri	34
Şekil 4.8. % 10-50 NaOH ile işlenmiş HCK kompozitlerin XRD eğrileri	34
Şekil 4.9. % 10-50 AA ile modifiye HCK kompozitlerinin XRD eğrileri	35
Şekil 4.10. Saf ER ve kompozitlerin çekme uzaması grafiği	36
Şekil 4.11. Saf ER ve kompozitlerin çekme dayanımı grafiği	37
Şekil 4.12. Saf ER ve kompozitlerin e-modül grafiği	38
Şekil 4.13. Saf ER ve kompozitlerin sertlik grafiği	38
Şekil 4.14. Saf epoksi reçinesinin (NPEF-170) TGA eğrisi	39
Şekil 4.15. ER/ % 50 işlenmemiş HCK kompozitinin TGA eğrisi	39
Şekil 4.16. ER/ % 50 NaOH'le işlenmiş HCK kompozitinin TGA eğrisi	40
Şekil 4.17. ER/ % 50 AA ile modifiye HCK kompozitinin TGA eğrisi	40
Şekil 4.18. Saf epoksi reçinesinin % su sorpsiyon eğrisi	43
Şekil 4.19. ER/ saf HCK kompozitlerinin % su sorpsiyon eğrileri	43
Şekil 4.20. ER/ NaOH'le işlenmiş HCK kompozitlerinin % su sorpsiyon eğrileri	44
Şekil 4.21. ER/ AA ile işlenmiş HCK kompozitlerinin % su sorpsiyon eğrileri.....	44
Şekil 4.22. Saf ER'nin temas açısı görüntüsü.....	45
Şekil 4.23. Kompozitlerin temas açısı görüntüleri	45

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1. Hindistan cevizi kabuğunun kimyasal bileşimi	4
Çizelge 1.2. Hindistan cevizi kabuğunun fiziksel özellikleri	4
Çizelge 3.1. NPEF-170'in karakteristik özellikleri	19
Çizelge 3.2. Kompozit malzeme kompozisyonu	25
Çizelge 3.3. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları	26
Çizelge 4.1. NPEF-170 (ER) epoksi reçine bazlı kompozitlerin çekme testi sonuçları	36
Çizelge 4.2. % 50 HCK kompozitlerinin bozunma sıcaklıkları	41
Çizelge 4.3. % 50 HCK kompozitlerinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimleri	41
Çizelge 4.4. Saf ER ve kompozitlerin temas açısı (CA) değerleri	46



Kısaltmalar

ER	: Epoksi reçine
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
T ₅ , T ₁₀ , T ₅₀	: % 5, % 10 ve % 50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar
HCK	: Hindistan cevizi kabuğu
XRD	: X-ray Kırınım Spektrometresi
MXDA	: m-Ksilen diamin
NaOH	: Sodyum hidroksit

1. GİRİŞ

Sosyal yaşamın koşullarının ve sanayileşmenin sürekli olarak ileriye gittiği günümüzde, bu gelişmelerin beraberinde getirdiği çevre kirliliği ülkelerin gündeminde ilk sıralarda yer almaya başlamıştır. Teknolojinin yanlış kullanımı, bilinçsizlik ve çevre sağlığının öneminin anlaşılmamış olması, çevre kirliliğinin artışı daha da hızlandırmaktadır (Öksüz, 2006). Çevreye bırakılan atıkların değerlendirilmesi, bu sorunun çözüm yollarından birisidir.

Biyokompozitler doğal dolgu ve petrol kökenli biyolojik olarak bozunmayan polimerlerden veya biyopolimerlerden yapılmış kompozit malzemelerdir. Son yıllarda hem matrisler hem de takviye için doğal kaynaklara dayalı "yeşil ürünlerin" geliştirilmesine olan ilgi artmaktadır. Son kullanımdan sonra yeşil materyallerin en önemli özelliklerinden birisi-biyolojik olarak parçalanabilir olması, bu polimer kompozitlerin önemini arttırmaktadır. Yeşil materyaller, paketleme, otomotiv ve inşaat gibi pek çok sektörde kullanılmaktadır (Satyanarayana ve ark., 2009; La Mantia ve Morreale, 2011).

Doğal bitki türevi atık dolgu malzemeleri, düşük maliyetli olup Hindistan cevizi, fıstık, ceviz gibi birçok atık bitki kabuğunu içerir. Doğal bitki liflerinin geleneksel cam elyaflarına göre avantajları, iyi dayanımları ve modülü, düşük yoğunluklu ve iyi biyolojik olarak parçalanabilir olmasıdır (Geethamma ve ark., 2005). Hindistan cevizi kabuğu dolgusu (Hindistan cevizi brüt ağırlığının % 80-85'i atık olarak kabul edilir) yeni nesil kompozitlerin geliştirilmesi için potansiyel bir adaydır (Tomczak ve ark., 2007). Literatürde, polyester, poliüretan, polipropilen, epoksi vb. gibi çeşitli polimer kompozitlerin Hindistan cevizi elyafı kullanılarak hazırlanması üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Fiorelli ve ark., 2012; Girisha ve Srinivas, 2012).

Genellikle katı maddeler üzerinde yapılan yüzey modifikasyonu, bir maddenin yüzeyini yeni fiziksel, kimyasal veya biyolojik özellikler kazandırarak değiştirme eylemidir. Yüzey kimyasal gruplarını değiştirmek ve işlenmiş liflerin kompozit materyallerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için doğal liflerin çeşitli kimyasallarla modifikasyonu (alkali, alkol, hidrojen peroksit gibi) üzerine birçok araştırma yapılmıştır (Rahman ve Khan, 2007; Nam ve ark., 2011). Hindistan cevizinin modifikasyonunda NaOCl, NaOH ve H₂O₂ gibi kimyasallar kullanılmıştır (Brigida ve ark., 2010). Hindistan cevizi lifinin oksijen plazma muamelesi, poli(laktik asit)

kompozitlerinin çekme mukavemetine, elyaf yüzey üzerindeki karboksilik asit ve ester gibi kimyasal grupların olumlu etki gösterdiği bilinmektedir (Jang ve ark., 2012).

Bu çalışmada Hindistan cevizi kabuğu atıkları (Hindistan cevizi kabuğu lifi ile birlikte) hem doğal haliyle, hem de kimyasal olarak NaOH ve asetik anhidritle modifiye edilerek dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Görüşümüze göre, bu tip dolgu maddeleri ile oluşturulan kompozitler, inşaat ve otomotiv sektörü gibi geniş uygulama alanlarında kullanılabilir.

1.1. Hindistan Cevizi

Hindistan cevizi dünya çapında 92 ülkede yaklaşık 10 milyondan fazla hektar üzerinde üretilmektedir. Endonezya, Filipinler ve Hindistan, dünya Hindistan cevizi üretiminin neredeyse % 75'ini oluşturuyor ve Endonezya dünyanın en büyük Hindistan cevizi üreticisidir. Hindistan cevizi ağacı (*Cocos nucifera* L.) tropik bir tür olup, 4000 yıllık bir geçmişe sahiptir. Hindistan cevizi ağacı gövdesinden ve meyvesinden birçok kullanım alanına ait hammadde üretilir (Oran, 2012). Bunlardan bazıları:

- 1) bitkisel yağlar (ağacın meyvesinden)
- 2) çatı örtü malzemeleri (gövde ve yapraklardan)
- 3) halat (liflerinden)
- 4) yakıt (kabuk ve meyvesinden)
- 5) kereste (gövdesinden)
- 6) cilt bakım ürünleri (meyvesinden elde edilen yağdan)'dir.

Hindistan cevizi lifi (Şekil 1.1), mevcut doğal elyaf olup sürdürülebilir ve yenilenebilir bir kaynaktır. Hindistan cevizi kabuğundan alınmış doğal bir elyaf olup, paspas, fırça ve minder gibi ürünlerde kullanılır. Hindistan cevizi, sert iç kabuk ile bir Hindistan cevizi dış tabakası arasında bulunan lifli malzemedir. Elyaflar normal olarak 50-350 mm uzunluğundadır ve çoğunlukla lignin, tanin ve diğer suda çözünebilen maddeleri içerir (Anggrainia, 2016).



Şekil 1.1. Hindistan cevizi lifi

Güney Asya ülkelerinde büyük miktarlarda üretilmektedir. Hindistan cevizi kabuğu, jüt veya pamuk gibi doğal biyolojik olarak parçalanabilir bir materyaldir. Lifleri, Hindistan cevizini çevreleyen kabuklardan çıkarılır. Hindistan cevizi lifi, çekme mukavemeti gibi daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Hindistan cevizi lifi, çok daha hızlı bozunan diğer doğal elyaflara kıyasla daha uzun bir ömre sahiptir ve ekolojik olarak güvenlidir. Rasgele takviye edici malzeme olarak lif (% 1-2) eklenmesi, kil topraklarının hem sağlamlığını hem de sertliğini artırır. Deniz çamurunun kayma mukavemeti, elyaf liflerinin yaklaşık dört kat eklenmesiyle önemli ölçüde artmaktadır (Ramasubbarao, 2014).

Günümüzde dünyanın dört bir yanındaki araştırmalar, endüstri için hammadde kaynağı olarak hem endüstriyel hem de tarım dışı atıkları kullanma üzerine yoğunlaşmaktadır. Aynı şekilde düşük yoğunluklu ve düşük maliyetli takviyeleri içeren kompozitler için de artan bir ilgi vardır. Kullanılan çeşitli dolgu maddeleri arasında kullanılan uçucu kül, kırmızı çamur, pirinç kabuğu vb. büyük miktarlarda bulunan en ucuz ve düşük yoğunluklu takviyeden bazılarıdır. Hindistan cevizi kabuğu, tarımsal bir atıktır ve dünyanın tropik ülkelerinde çok büyük miktarlarda mevcuttur. Ayrıca, Hindistan cevizi, yeni bir enerji biyoyakıt kaynağı olarak dünyadaki tropik ülkeler için önemli bir tarımsal ürün haline gelmektedir (Madakson ve ark., 2012).

1.1.1. Hindistan cevizi kabuğu

Hindistan cevizi kabuğu tarım atığıdır ve dünya çapında tropikal ülkelerde bol miktarda bulunur. Birçok ülkede Hindistan cevizi kabuğu atığı, CO₂ ve metan emisyonlarına önemli ölçüde katkıda bulunan açık yanmaya maruz kalmaktadır. Hindistan cevizi kabuğu, kömür yapmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Geleneksel üretim yöntemi, kullanılan kabukların kuru ağırlığının % 25-30'u kadar bir odun kömürü verimine sahiptir.

Hindistan cevizi meyvesinin (Şekil 1.2) % 40'nı kabuk oluşturur. Hindistan cevizi kabuğunun kimyasal bileşimi, selüloz, lignin, pirolin nitelikli asit, katran, tanen ve potasyum vb. oluşur. Hindistan cevizi tozu yüksek lignin ve selüloz içeriğine sahiptir (Çizelge 1.1).



Şekil 1.2. Hindistan cevizi ağacı meyvesi

Çizelge 1.1. Hindistan cevizi kabuğunun kimyasal bileşimi (Abdul Khalil ve ark., 2012)

Kimyasal bileşim %	Hindistan cevizi kabuğu
Selüloz	32-43
Hemiselüloz	10-20
Lignin	43-49
Ekstrakt	4.0

Çizelge 1.2. Hindistan cevizi kabuğunun fiziksel özellikleri (Udhayasankar ve Karthikeyan, 2015)

Özellikler	Hindistan cevizi kabuğu
En büyük boy (mm)	12.5
Nem içeriği %	4.20
Su sorpsiyonu (24 saat) %	24.00
Aşınma değeri %	1.63
Kütle yoğunluğu (kg/m ³)	650 / 550
Sıkıştırılmış / gevşek	
Kabuk kalınlığı (mm)	2-8

Hindistan cevizi kabuğunun yüksek kalorifik değeri vardır (20.8 MJ/kg) ve enerji bakımından zengin gazlar, biyo-yag, biochar vb. üretmek için kullanılabilir. Hindistan cevizi kabuğu, düşük kül içeriği, yüksek uçucu madde içeriği ve ucuz bir maliyetle bulunabilmesi nedeniyle piroliz işlemi için daha uygundur. Sabit karbon içeriği arttıkça, atık su arıtımında aktif karbon olarak kullanılabilen, yüksek kalitede bir katı tortu üretilir. Hindistan cevizi kabuğu, Hindistan cevizi meyvesinin geleneksel olarak kullanıldığı gıda işletmeleri gibi yerlerde kolayca toplanabilir (Anonim1, 2015).

1.1.2. Kullanım alanları

Konvansiyonel yapı malzemelerinin yüksek maliyeti, dünyadaki konut teslimatını etkileyen önemli bir faktördür. Bu, alternatif yapım materyallerine yönelmeyi gerekli kılmıştır. Yapılan çalışmalardan birisinde Hindistan cevizi kabuğu betonda hafif agrega olarak kullanılmıştır. Hindistan cevizi kabuğu/agrega betonunun özellikleri incelenmiş ve inşaatta Hindistan cevizi kabuğu agregası kullanımı test edilmiştir (Reddy ve ark., 2014).

Hindistan cevizi ağacını diğer ağaçlardan ayıran en büyük özellik yapraklarının sadece gövdenin üst kısmında bulunması ve yoğunluğun gövde içindeki değişimidir. Gövde içindeki yoğunluk farkı oldukça fazladır. Bu fark 200 kg/m^3 ile 900 kg/m^3 arasında değişir. Bu değişimden dolayı Hindistan cevizi ağacı odunu yoğunluklara göre değişik alanlarında kullanılabilir. Örneğin yüksek ve orta yoğunluktaki kısımlar yapı, pencere ve kapı doğramaları, yer döşemeleri ve mutfak tezgahları gibi alanlarda kullanılabilir. Düşük yoğunluktaki bölgelerin kullanım alanları ise daha sınırlı olup yer ve duvar kaplamaları, direnç gerektirmeyen kasa imalatı ve briket imalatında kullanılabilir (Oran, 2012).

Hindistan cevizi kabuğu, Hindistan cevizi meyvesinin en güçlü kısmıdır. Bu kabuk, çeşitli el sanatı ürünleri üretmek için kullanılır. Hindistan cevizi kabuğu, çekici bir biyokütle yakıtıdır ve aynı zamanda iyi bir kömür kaynağıdır. Hindistan cevizi biyokütlesini yakıt olarak kullanmanın en büyük avantajı, Hindistan cevizi kalıcı bir bitki ve yıl boyu kullanılabilir olmasıdır, bu nedenle tüm yıl boyunca sürekli arz vardır. Hindistan cevizi kabuğundan imal edilen aktive edilmiş karbon, atıksu arıtma işlemlerinde son derece etkili kabul edilir.

Son yıllarda, kompozitler birçok tasarım malzemesi için optimum gereksinim kriterlerini karşılamaktadır. Son 50 yılda, ağırlıklı olarak polimer kompozit malzemelerin artması nedeniyle hafif, yüksek mukavemetli malzemelerin tasarımı ve imalatı konusunda önemli gelişmeler olmuştur. Birçok araştırmacı, geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip yeni biyolojik olarak bozunabilir kompozitler sınıfını teşvik etmek ve daha düşük maliyetli ürünler elde etmek için. biyolojik olarak bozunabilir matris/doğal dolgu maddelerinin bol kombinasyonlarını tanımlamaya yönelik çalışmalar hedeflemiştir. Doğal dolgu takviyeli malzemeler, yenilenemez malzeme kaynaklarına bağımlılığın azaltılması, daha düşük kirlilik ve sera gazı emisyonu gibi çeşitli çevresel avantajlar sunmaktadır. Doğal lignoselüloz dolgu maddeleri (keten, jüt, kenevir, vb.)

geleneksel takviye edici elyaflara (cam, karbon) çevre dostu bir alternatiftir. Geleneksel dolgu malzemelerine göre doğal dolgu maddelerinin avantajları, düşük maliyetli, yüksek tokluğa dayanıklı korozyon direnci, düşük yoğunluklu, iyi spesifik mukavemet özellikleri ve daha az yıpranmasıdır. Ancak, doğal dolgu maddelerinin çeşitli dezavantajları vardır. Düşük gerilme mukavemeti, düşük erime noktası, hidrofobik polimerlere zayıf yüzey yapışması, düzgün olmayan dolgu boyutları, nem ile bozulma. Bu nedenle kimyasal işlemler lif yüzey özelliklerini değiştirmek için yapılır (Udhayasankar ve Karthikeyan, 2015).

1.2. Epoksi Reçineler

Epoksi reçineler adını yapısında bulunan (yunanca 'ep' ve 'oxy' kelimeleri) fonksiyonel gruplardan almıştır. Ticari epoksi reçineler; alifatik, sikloalifatik veya aromatik hidrokarbonları içerir ve on binlerce çeşit, yüzlerce farklı molekül ağırlıklı çok geniş bir yelpazesi mevcuttur. En yaygın olarak kullanılan epoksi, bisfenol-A'nın glisidil eter türevidir (reçine satış hacmi % 75'in üzerinde). Termoset uygulamaları için epoksi reçineler büyük endüstri yararları sağlamaktadır. Kürleştirme ajanları ile muamele edilen epoksiler, çözünmez ve daha dayanıklı hale gelirler. Prosesi kolaylaştırmak ve reçine özelliklerini modifiye etmek için; katkı malzemeleri, çözücü maddeler, seyreltici maddeler, plastikleştiriciler, katalizörler, hızlandırıcılar, ve sertleştiriciler gibi bileşenler karışımlara dahil edilebilir (Kocaman, 2017) .

Epoksi reçineler, birden fazla epoksi grup içeren düşük molekül ağırlıklı oligomerlerdir. Epoksiler; termoset polimer olup metal kutu kaplamaları, otomotiv astar, baskılı devre kartları, yarı iletken kapsülleyici malzemeler, yapıştırıcılar ve havacılıkta kompozit olarak kullanımı gibi çeşitli uygulamaları vardır. Viskozite, epoksi grup ekivalent kütlesi ve molekül kütlesi, epoksi reçineler için önemli özelliklerdendir. Epoksi reçineler, genellikle başka bir kimyasal malzemede bulunmayan mükemmel mekanik dayanıklılık; üstün kimyasal, nem ve korozyon direnci; iyi termal, adezyon, elektriksel özellikler ve boyutsal stabilite gibi benzersiz kombinasyonlara sahiptir. Bu üstün performans özellikleri, olağanüstü formülü, çok yönlülük ve uygun maliyetlerle birleştiğinde, özellikle kompozit ve koruyucu kaplama uygulamalarında yaygın olarak tercih edilmesine sebep olmuştur (Kocaman, 2017).

İki ana kategori epoksi reçinesi vardır: glisidilli epoksi reçineler ve glisidil olmayan epoksi reçineler. Glisidilli epoksi reçinelerin: glisidil eter, glisidil ester ve

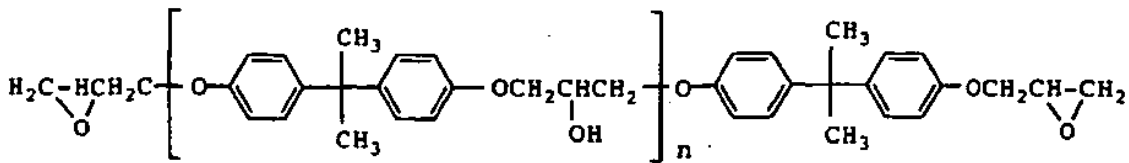
glisidil amin olarak 3 türü bilinmektedir. Bunlar; dihidroksi bileşiklerin dibazlı asitler veya diaminlerin epiklorhidrinle reaksiyonundan sentezlenir. Glisidil olmayan epoksi reçineler ise ya alifatik, ya da sikloalifatikepoksi reçinelerdir. Bunlar ise; olefinik çift bağların peroksidasyonu ile elde edilir (Anonim2, 2017).

Epoksi reçinelerin kürleme işlemi, epoksi reçinedeki epoksit gruplarının sertleştirici bir ajan (sertleştirici) ile tepkimeye girerek oldukça çapraz bağlanmış, üç boyutlu bir ağ oluşturduğu bir kimyasal reaksiyondur. Epoksi reçineleri sert bir malzemeye dönüştürmek için reçineyi kürleştirici ile sertleştirmek gerekir. Epoksi reçineleri, kürleme ajanının seçimine bağlı olarak farklı sıcaklıklarda kürleştirilmektedir.

1.2.1. Bisfenol-A ve bisfenol-F tipi epoksi reçineler

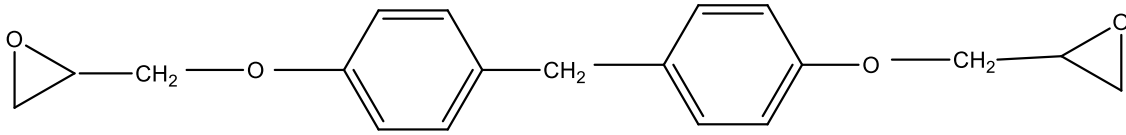
İlk epoksi reçine olan diglisidil eter bisfenol-A (DGEBA), 1930 yılında bisfenol-A ile epiklorhidrin reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Ticari olarak üretimi 1947 yılından başlamıştır (Goodman ve Walter, 1991).

DGEBA reçinesinin özellikleri tekrarlayan birim sayısına bağlıdır. n sayısı 0-25 aralığında değişmektedir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. DGEBA'nın kimyasal yapısı

DGEBA'nın kimyasal yapısından iki metil grubunun çıkarılması ile "diglisidil bisfenol-F (DGEBF)" monomeri meydana gelir (Şekil 1.4). Daha düşük akışkanlığa sahip olup sıva, harç, yapıştırıcı ve diğer inşaat malzemelerinin yapımında kullanılır. DGEBF bazlı reçinelerde tıpkı bisfenol-A bazlı reçinelere benzer şekilde sentezlenmektedir. Bununla birlikte bisfenol-F bazlı reçineler daha düşük viskoziteye sahiptir ve gram başına daha çok epoksi içerdiklerinden daha fazla kimyasal dayanım gösterirler (Aytekin ve ark., 2015).



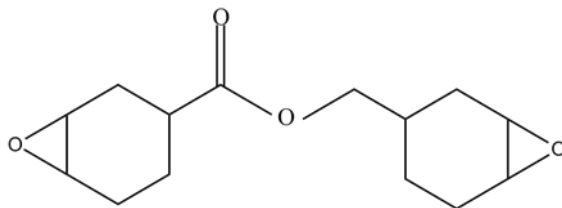
Şekil 1.4. DGEBA'nin kimyasal yapısı

Bisfenol F esaslı epoksi reçineleri, bisfenol A esaslı epoksi reçinelerden daha dayanıklıdır. Her ikisi de alerjiktir (Jiménez Bajo ve ark., 2008).

Epoksi esaslı malzemeler, kaplamalarda, elektronik bileşenler için kapsülleyici olarak, yapıştırıcı olarak, elektronik uygulamalar için düşük ağırlıklı dökümler üretmek için kullanılan köpükler ve tekstil malzemeleri kaplamada mekanik, termal ve elektriksel özelliklerinden ötürü yaygın olarak kullanılmaktadır (Meister ve Dekker, 2001). Bununla birlikte, oldukça çapraz bağlı epoksi reçineleri sert ve kırılma tokluğu gibi bazı özelliklerin iyileştirilmesi için epoksi reçinelerine çok çeşitli dolgu maddeleri eklenmiştir (Park ve Lee, 2008).

1.2.2. Sikloalifatik epoksi reçineler

Sikloalifatik epoksi reçine (CAE), 3,4-epoksisikloheksilmetil-3,4-epoksisikloheksan-karboksilat, perasetik asit ile 3-sikloheksanmetil-3-sikloheksan-karboksilatın reaksiyonu ile sentezlenir. Şekil 1.5'de CAE'nin kimyasal yapısı gösterilmektedir.

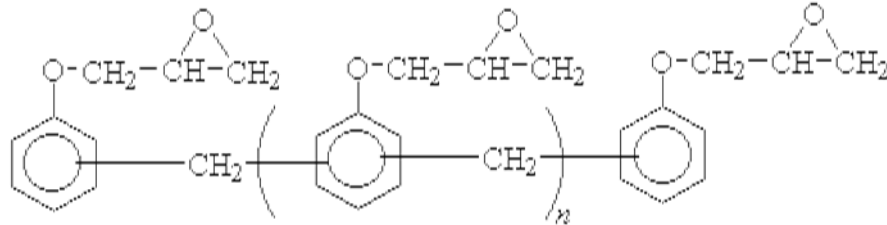


Şekil 1.5. CAE'nin kimyasal yapısı

Bu tür epoksi reçineler, mükemmel UV stabilitesi, yüksek termal kararlılık ve mükemmel elektriksel özelliklere sahiptir. Bu özellikler yüksek sıcaklık ortamında uygulama gerektiren yapısal bileşenleri imal etmek için kullanılmaları açısından çok önemlidir (Liu ve Wong, 2011).

1.2.3. Novalak epoksi reçineler

Bu reçineler; fenolik novalak reçinelerin glisidil eterleridirler, novalak reçinelerin NaOH katalizörü ortamında epiklorhidrinle reaksiyonundan sentezlenirler (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Novalak epoksi reçinesinin kimyasal yapısı

Novalak epoksi reçineler, bisfenol-A reçinelerinden farklı olarak çok sayıda epoksi grup içerir. Her moleküldeki epoksit gruplarının sayısı, başlangıç fenolik novolak reçinedeki fenolik hidroksil gruplarının sayısına bağlıdır. Çoklu epoksit grupları, bu reçinelerin yüksek çapraz bağ yoğunluğu elde etmelerine izin vererek mükemmel sıcaklık, kimyasal ve çözücü direnci sağlar. Novolak epoksi reçineleri, yüksek sıcaklık, mükemmel kalıplama bilirlilik ve mekanik özellikler, üstün elektriksel özellikler ve ısı ve neme direnç nedeniyle üstün mikroelektronik ambalajlama bileşimlerini formüle etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatürde epoksi reçinenin kompozit yapımında kullanımı ile ilgili çok sayıda araştırma vardır. Genelde bu kompozitlerin farkı kullanılan takviye maddeleri ve reçine modifiye edicilerden kaynaklanmaktadır. Doğal takviye/dolgulu epoksi kompozitlerinin hazırlanmasında bitki atıklarının kullanımı ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır, HCK'nın dolgu olarak kullanıldığı kompozitlerle ilgili de çalışmalar vardır. Bu çalışmalarda matris olarak çimento, polipropilen, buğday glütenu, polilaktik asit, fenolik reçine gibi polimerler kullanılmıştır, ayrıca dolgu olarak ya Hindistan cevizi lifi yada sert kabuk kısmı katılmıştır. Epoksi reçinede kullanımı ise sınırlı sayıdadır ve saf veya alkali işlem görmüş olarak reçineye katılmıştır. Fakat kabukla lifinin birlikte dolgu olarak kullanımı, ayrıca alkali, asetik anhidrit gibi farklı kimyasallarla modifiye edilmiş HCK ve kimyasal modifikasyon işlemlerinin, kompozitlerin mekanik, termal ve su sorpsiyonu özelliklerine etkisinin karşılaştırmalı olarak araştırılması ile ilgili bulguya rastlanmamıştır.

2.1. Doğal Takviyelerin Kimyasal Modifikasyonu Konusunda Yapılan Çalışmalar

Zhang ve ark. (2013) pirinç samanını (RS) asetik anhidritle kimyasal modifiye ederek termal dayanımlı termoplastikler elde etmişleridir. Asetilasyon koşulları optimize edilmiş ve asetillenmiş RS'in yapısı ve özellikleri, Fourier transform infrared (FTIR), katı hal ¹³C NMR spektroskopisi, X-ışını difraktometre (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. Sonuçlar, RS'in asetilasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve ham RS ile karşılaştırıldığında kristalinite derecesinin azaldığını göstermiştir. Asetilasyona tabi tutulan RS asetik asitte 35 °C'da 12 saat süreyle katalizör olarak sülfürik asit (% 9'dan RS'ye) kullanılarak modifiye edilmiş ve RS: asetik anhidrit oranı 1: 3 olduğunda termoplastik özelliğe sahip olduğu açıklanmıştır. Asetillenmiş RS, bant döküm teknolojisi kullanılarak farklı miktarda plastikleştirici dietil ftalat (DEP) içeren şeffaf ince filmler halinde oluşturula birliği rapor edilmiştir. XRD eğrilerinden, asitlenmiş RS'nin oranı % 0'dan % 44'e yükseldiğinden, amorf bölgenin (18.5 °) kırılma pikinin şiddeti artarken, dört kristal düzlemin kırılmalarının şiddeti önemli derecede azalmıştır.

Nem etkisini ortadan kaldırmak için, nanoselüloz esterleri (ECNC'ler), selüloz nanokristallerinin (CNC) yağ (fatty) asitler ve trifluoroasetik anhidrit (TFAA) ile asilasyonu yoluyla sentezlenmiştir. ECNC'lerin yapısı FTIR, substitüte derecesi (DS) ve XRD ile teyit edilmiştir. DS'nin artmasıyla, ECNC'ler, döküm / buharlaştırma yöntemi ile ECNC filmlerinin imalatı için hazır bir yol sağlayan diklorometan içinde çözülebilir. Filmlerin gerilme mukavemeti, geçirgenlik, hidrofobiklik, termal özellik ve oksijen geçirgenliği sırasıyla üniversal gerilme test cihazı, UV-vis spektrofotometre, temas açısı test cihazı, termal analiz cihazı ve oksijen geçirgenlik test cihazı ile test edilmiştir. DS'nin artmasıyla ECNC'lerin temas açısı artmış ve su alımı azalmıştır. Hidrofobikliğin artırılması, su absorbe edildikten sonra filmler için gerilme parametrelerinin korunmasını sağlayabileceği rapor edilmiştir. Hidrofobiklik, yüksek geçirgenlik ve yüksek oksijen bariyeri özelliği, filmlerin paketleme alanında potansiyel bir uygulama yapmasını sağladığı açıklanmıştır (Huang ve ark., 2017).

Asetik ve propiyonik anhidrit ile katalizör ve çözücü içermeyen reaksiyonları kullanarak atık un bazlı lignoselülozik malzemelerin kimyasal modifikasyonu (Tserki ve ark., 2005) tarafından çalışılmıştır. Asetil/propiyonil grupları ile unun hidroksil grupları arasındaki esterifikasyon reaksiyonu, Fourier Transform Infrared (FTIR) analizi ile teyit edilirken, miktarı titrasyonla tayin edilmiştir. Muamele edilmemiş ve esterleştirilmiş unların termal stabilite, kristalinite ve yüzey morfolojisini karakterize etmek için termogravimetrik analiz (TGA), X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Her üç unun ester içeriği, propiyonik anhidrit ile karşılaştırıldığında asetik ile muamele için daha yüksek olmuştur. Yüksek lignin/hemiselüloz içeriği nedeniyle zeytin kabuğu unu için esterifikasyonun en yüksek seviyesine ulaşılmıştır. Esterlenmiş unlar, nem içeriğinin azaltılmasına bağlı olarak azaltılmış bir hidrofobiklik sergilerken, termal stabilitesi biraz azalmıştır. Ayrıca, kristalinitenin esterifikasyon sonucunda hafifçe azaldığı gösterilmiştir.

Avila Ramirez ve ark. (2017) selüloz nanokristallerin (CNC) sitrik asit katalizörlüğünde asetik anhidritle yüzey modifikasyonunu yapmışlardır. Asetillenmiş selüloz nanokristaller, polar olmayan bir çözücüde kimyasal yapı, kristalleşme, morfoloji, termal bozunma ve dağılım açısından karakterize edilmiştir. CNC yüzeyine kovalent olarak bağlanan asetat grupları, saf CNC'ye kıyasla kloroformda daha iyi dağılabildikleri gibi hidrofobik özelliklerini önemli ölçüde değiştirmiştir. Öte yandan, XRD verileri, seçilen koşullar altında sadece nanokristallerin yüzeylerinin

esterleştirildiğini ve CNC'nin başlangıç kristal yapısının kimyasal işlemle etkilenmediğini göstermiştir.

Mısır nişastasının asetik asitle modifikasyonu (Shogren, 2000) tarafından gerçekleştirilmiştir. Mısır nişastası-buzlu asetik asit karışımlarının makul sıcaklıklarda eritilerek termal olarak işlenip işlenmeyeceğini belirlemek için Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ve X-ışını kırınımı (XRD) yöntemleri kullanılmıştır. DSC çalışmaları kuru nişastanın ergime sıcaklığının % 30 asetik asit varlığında 280 °C'dan 180 °C'a düşürülmüş olduğunu gösterdi. Camsı geçiş sıcaklıkları, sırasıyla % 15 ve % 45 asetik asitte 110 ila 40 °C arasında değişmiştir. XRD, saf nişasta kristalinitesinin azaldığını ve V-tipi komplekslerin oluştuğunu göstermiştir. % 10'luk su ilavesi erime sıcaklıklarını 140-150 °C'a düşürürken baz (sodyum asetat) ilavesi çok az etkiye sahip olmuştur.

Dong ve ark. (2013) yüzey hidrofobikliği için mikrokristalin selülozu (MCC) soya yağı ile modifiye etmişlerdir. Yöntem; soya fasulyesi etanol solüsyonunun önceden muamele edilmiş MCC ile karıştırılması ve 110 °C'da ısıtma işlemlerinden oluşur. MCC'nin modifikasyonunu karakterize etmek için FTIR spektroskopisi, X-ışını kırınımı ve ıslanabilirlik testi kullanıldı. Sonuçlar, MCC'nin kristal yapısının modifikasyon sırasında değişmediğini göstermiştir. Modifiye edilmiş MCC, diklorometan ve toluen gibi düşük polar çözücüler için daha yüksek bir afinite göstermiş ve modifiye edilmiş MCC'nin hidrofobikliğin ısıtma süresinin kontrol edilmesi ile ayarlanabilir olması rapor edilmiştir.

Ren ve ark. (2016)'nın yaptıkları çalışmanın amacı, nişasta nanokristallerinin (SNC'lerin) hidrofobikliğini arttırmak ve çift modifikasyonlar yoluyla polar olmayan çözücülerdeki dağılımlarını geliştirmektir. Çift modifikasyonlar önce çapraz bağlama ile gerçekleştirilmiş ve sonra esterifikasyon yapılmıştır. Karakterizasyondan elde edilen sonuçlar çift modifikasyonların SNC'lerin tekli esterifikasyon modifikasyonuna kıyasla daha yüksek derecede süstitüte edildiğini gösterdi. İkili modifikasyonlar ile SNC'ler daha düşük polariteye sahip olmuş ve tekli çapraz bağlanma veya esterifikasyon modifikasyonuna sahip SNC'lerden daha güçlü hidrofobiklik göstermişlerdir. Bu nedenle kloroform, diklorometan ve toluen gibi polar olmayan çözücülerde dağıtılabirler. Buna ek olarak, çapraz bağlanma ve esterifikasyonlarda SNC'lerin kristal yapısı korunmaktadır. Modifiye edilmiş SNC'lerin, hidrofobik polimer matrisleri veya emülsiyon stabilizatörleri ve reoloji değiştiriciler ile nanokompozitler için takviye olarak kullanılabilir olmaları sonucuna varılmıştır.

Asetik asit/asetik anhidrit oranlarının mısır nişastası asetatlarının özellikleri üzerine etkileri, (Diop ve ark., 2011) tarafından incelenmiştir. Mısır nişastası asetik asit ile önceden muamele edilmiş ve daha sonra mikrodalga ışınlama altında asetik anhidrit ile asetilasyonu yapılmıştır. Bu iki maddenin mol oranlarının, nişastanın asetillenmesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yüksek derecede süstitüte (DS 2.93) olan nişasta asetat, 1: 1 mol oranında (asetik asit/asetik anhidrit) elde edilmiştir. FT-IR analizi, artan DS ile birlikte sırasıyla yaklaşık 1750 cm ve 3450 cm'de karbonil C=O grubuna ait bant şiddetinde bir artış, hidroksil O-H grubunun bant şiddetinde ise bir azalma olduğunu göstermiştir. Asetillenmiş nişastanın X-ışını kırınım eğrisi amorf bir yapı olduğunu sergilemiştir. Mısır nişastasının kristallenme derecesi, yüzey morfolojisi, suda çözünürlüğü ve su emme indeksi üzerine asetik asit/asetik anhidrit oranı etkisi araştırılmıştır. Asetillenmiş nişastaların camsı geçiş (Tg) ve erime (Tm) sıcaklıkları asetillenmeden sonra azalmıştır.

Shang ve ark. (2016) iyonik sıvıda süksinik anhidritle modifiye edilmiş muz selülozunun yağ absorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışmada muz selülozunun yüksek hidrofilik OH grupları süksinillenmiş hidrofob gruplara dönüştürülmüştür. Modifiye muz selülozu, yüksek bir yağ emme kapasitesine sahip olmuştur. Süksinik anhidritin reaksiyon süresi, sıcaklığı ve mol oranının modifiye edilmiş muz selülozunun süstitüte derecesine etkileri değerlendirilmiş, optimum reaksiyon koşulu olarak; süksinik anhidrit ve anhidroglikoz 6:1 (m: m), reaksiyon süresi 60 dakika ve sıcaklık 90 °C olarak belirlenmiştir. Modifiye edilmiş muz selülozunun karakterizasyon analizi, X-ışını difraktometre, FTIR, taramalı elektron mikroskopisi ve termogravimetri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş muz selülozunun yağ emme kapasitesi ve kinetiği, modifiye edilmiş selüloz dozu (0.025-0.3 g), başlangıçtaki yağ miktarı (5-30 g) ve sıcaklık (15-35 °C) koşullarında değerlendirilmiştir. Selüloz dozu (0.05 g), başlangıçtaki yağ miktarı (25 g) ve sıcaklık (15 °C) koşullarında maksimum yağ emme kapasitesi 32.12 g / g olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, modifiye edilmiş muz selülozunun yağ adsorpsiyonu için verimli bir biyo-sorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

2.2. Doğal Takviyeli Kompozitler Konusunda Yapılan Çalışmalar

Bhaskar ve Singh (2013) 200-800 µm boyutunda Hindistan cevizi kabuğunu % 20-35 oranında epoksi reçine kullanarak kompozitler hazırlamış ve mekanik

özelliklerini incelemişlerdir. Kompozitler açık kalıpta döküm yöntemi ile üretilmiştir. Saf epoksinin çekme dayanımı 43 MPa, elastisite modülü 8000 MPa olarak belirlenmiştir. Deney sonuçları, kompozitlerin yoğunluğu, dayanımı, elastisite modülü ve % uzamasının kabuk oranı arttıkça azaldığını göstermiştir. % 35 kabuk oranında kompozitin çekme dayanımı 25 MPa, elastisite modülü 654 MPa olmuştur. Kompozitlerin yoğunlukları 1.293-1.170 g/cm³, % uzama değerleri ise % 25.44-21 aralığında değişmiştir. Çekme dayanımındaki azalma parçacık boyutuna bağlı olarak açıklanmıştır. Literatürde, parçacık boyutunun 250 µm'e kadar olması durumunda kompozitlerin çekme dayanımının arttığının rapor edildiği gösterilmiştir.

Hindistan cevizi kabuğu parçacıkları takviyeli epoksi kompozitlerin morfolojisi ve mekanik özelliklerini mühendislik uygulamalarında yeni bir malzeme olarak kullanılma olasılığını değerlendirmek için çalışmalar yapılmıştır. Hindistan cevizi kabuğu dolgulu kompozitler ağırlıkça % 30'a kadar Hindistan cevizi kabuğu dolgu maddeleri içeren epoksi polimer matrisinden hazırlanmıştır. Hindistan cevizi kabuğu partikül içeriğinin kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Kompozitlerin SEM analizi sonuçları, Hindistan cevizi kabuğu parçacıkları ile epoksi matris arasında oldukça iyi bir ara yüzey etkileşimi olduğunu göstermiştir. Sürtünme modülünün ve çekme mukavemet değerinin, Hindistan cevizi kabuğu parçacıklarının içeriği arttıkça arttığı, darbe mukavemetinin ise saf epoksi reçineyle karşılaştırıldığında biraz azaldığı bildirilmiştir. Bu çalışma, Hindistan cevizi kabuğu parçacıklarının, ekonomik-yapılarda kullanılacak epoksi polimer kompozitlerin özelliklerini geliştirmek için kullanılabileceğini göstermiştir (Sarki ve ark., 2011).

Karthikeyan ve Balamurugan (2012) Hindistan cevizi lifinin uzunluğunun ve alkali işlemin epoksi esaslı kompozitlerin özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Alkali işlem için NaOH çözeltisi değişik konsantrasyonlarda (% 2-10) 10 gün sürede kullanılmıştır. Lif uzunluğu ise 10, 20 ve 30 nm olarak alınmıştır. NaOH çözeltisinin derişiminin ve lif uzunluğunun kompozitlerin darbe mukavemetinde etkili olduğu görülmüştür. Lifin kimyasal modifikasyonu için % 6 alkali çözelti derişiminin en uygun olduğu belirlenmiştir. Alkali işlem görmüş liflerle yapılan tüm kompozitlerin darbe dayanımı, saf Hindistan cevizi lifi ile yapılan kompozitlerden daha yüksek olmuştur.

Sajith ve ark. (2017) lignoselülozik dolgu maddelerinin (Hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu ve gemi kerestesi) geleneksel kompozitlerde kullanılan yenilenebilir dolgu maddeleri için alternatif takviye olarak kullanılmasını araştırmıştır.

Çeşitli konsantrasyonlarda epoksi esaslı biyotakviyeli kompozitler hazırlanmış, buna ek olarak dolgu boyutunun (75-105 ve 106-180 μm) ve kütle konsantrasyonunun (ağırlıkça % 2.5 ve 4.5) mekanik özelliklere etkilerini araştırmıştır. Her bir kompozit numunesinin deformabilite, sertlik ve elastikiyet gibi özelliklerini tek girinti yük kontrolü, tek girinti yer değiştirme kontrolü ve çok çevrimli girinti testlerini kullanarak belirlemiştir. Dolgu maddesi boyutu, hacim içeriği, dolgu türü (kimyasal bileşim ve şekil) dağılımı gibi parametrelerin bu özellikleri etkilediği bildirilmiştir. Sonuç olarak, yüksek lignin içeriğinin sertliği arttırdığı, buna karşın yüksek selüloz miktarının çok sayıda hidrojen bağı içeriği ve yüksek mekanik kenetlenme göstermesi nedeniyle daha iyi adezyon özelliklerine sahip olduğu belirtilmiştir.

Bu çalışmada (Hwang ve ark., 2016) çeşitli çimentolu kompozitlere, Hindistan cevizi liflerinin eklenmesinin, bu kompozitlerin mekanik özellikleri, plastik çatlaması ve darbe direnci üzerine etkisini incelemiştir. Liflerin, kompozit karışıma ilave edilmeden önce yıkama ve kaynama ön işleminden geçirildiği bildirilmiştir. Densified Mixture Design Algorithm (DMDA) tarafından tasarlanan çimento kompozitlerinin, farklı oranlarda Hindistan cevizi lifi (ağırlıkça % 0, % 1, % 2,5 ve % 4) ve su-bağlayıcı oranları sırasıyla 0.3, 0.35 ve 0.45 olan hacim fraksiyonları kullanılarak hazırlandığı belirtilmiştir. Ayrıca, kum parçacıkları arasındaki boşluğu doldurmak için uçucu kül, karışımki çimentonun yerine geçmesi için ise yüksek fırın cürufunu kullanmışlardır. Hindistan cevizi lifi katkılı çimento esaslı kompozitlerin yapı özelliklerinin belirlenmesi için ilgili standartlara uygun olarak çeşitli testlerin yapıldığı bildirilmiştir. Harcın içerdiği yüksek Hindistan cevizi lifinin, yoğunluğu azaltma ve süper akışkanlaştırıcı dozajını artırma eğiliminde olduğu bildirilmiştir. Hindistan cevizi lifi ve yüksek su bağlayıcı oranları, düşük basınç dayanımı ve daha yüksek emilim ile ilişkilendirilmiştir. Kütlece % 0 ile % 4 arasındaki Hindistan cevizi /harç oranı için, çimentolu levhaların 28 günlük eğilme mukavemeti ve kopma modülü sırasıyla 5.2 MPa'dan 7.4 MPa'ya ve 6.8 MPa'dan 8.8 MPa'a yükselmiştir. Sonuç olarak Hindistan cevizi lif takviyesi ile kompozitlerin, ilk kırılma eğilimi, tokluk indeksi, plastik çatlaması ve darbe direncinin olumlu yönde etkilendiği bildirilmiştir.

Salleh ve ark. (2014)'nın yaptığı bir diğer çalışmada ise, polipropilen (PP) ile güçlendirilmiş Hindistan cevizi kabuğundan hazırlanan doğal aktif karbon (AK) kompozitlerini geliştirmek amaçlanmıştır. Hindistan cevizi kabuğu karbon katkılı kompozitler, farklı oranlarda AK (ağırlıkça % 6, 4 ve 2) ve PP (ağırlıkça % 4, 6 ve 8) muhtevalarına sahip Komeng Hindistan cevizi kabuğu karbonu kullanılarak üretilmiştir.

Numuneler daha sonra epoksi reçine ile kapsüllenmiştir. Tüm numunelerin sırasıyla standart ASTM D 2099 ve ASTM D 256'ya hazırlandığı bildirilmiştir. Numunelerin kalitesini belirlemek için tüm kompozitlerin mekanik özellikleri araştırılmıştır. Takviye edilmiş numunelerin morfolojik çalışmaları SEM ile yapılmıştır. Tüm sonuçlar, AK oranının % 4'den % 8'e artırılmasının gerilme stresini artırdığı ayrıca maksimum çekme gerilmesinin, 30 MPa değeri ile ağırlıkça % 4 oranında AK katkılı numuneye ait olduğu belirtilmiştir.

Essabir ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada, polipropilen hibrit kompozitleri, ağırlıkça % 20 muhteviyatında Hindistan cevizi lif ve kabuk parçacıkları kullanarak üretmiştir. Hibridizasyon ve kürleştirici malzemenin; kompozitlerin morfolojik, yapısal, termal ve mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Morfolojik ve yapısal sonuçların, kürleştiricinin dolgu maddesi/matris arayüzey yapışmasını arttırdığı bildirilmiştir. Termogravimetrik analiz ile, Hindistan cevizi kabuk parçacıklarının (285 / 465 °C) termal bozunmasının, liflerinden (331 / 474 °C) daha düşük olduğu ortaya koyulmuştur. Hindistan cevizi lif ve kabuk kombinasyonunun, kompozitlerin Young modülünde olumlu bir etkiye neden olduğu da bildirilmiştir. Üretilen kompozitlerin mekanik davranış modellemesi, fiziksel modelleme kullanılarak yapılmıştır (Voigt, Reuss ve Tsai-Pagano modelleri).

Brezilya'nın kuzeydoğusunda yetişen lignoselülozik materyal olan yeşil Hindistan cevizi lifi kimyasal olarak üç yöntemle modifiye edilmiştir: NaOCl, NaOCl/NaOH ve H₂O₂. Bu işlemlerin liflerin yapısı, bileşimi ve özellikleri üzerindeki etkisi, SEM, FTIR, XPS, TGA ve diğer analizler kullanılarak incelenmiştir. SEM sonuçları, H₂O₂ ile muamelenin mumlu ve yağlı asit kalıntılarının giderilmesi açısından en verimli yöntem olduğunu göstermiştir. Ayrıca FTIR ve su tutma sonuçlarından, yüzeyin kimyasal bileşimini değiştirmedeği görülmüştür. Kimyasal bileşim ve FTIR analizleri, NaOCl/NaOH ile muamele edilmiş liflerde hemiselüloz içeriğinde bir azalma olduğunu, bunun da, selülozun büyük oranda açığa çıkmasına ve termal stabilitede bir azalma göstermesine sebep olduğunu ortaya çıkarmıştır. NaOCl ile muamele edilen lif yüzeyinin ise, morfolojik olarak Cl elementine sahip olup doğal elyaftan biraz daha hidrofilik olduğu belirtilmiştir (Brigida ve ark., 2010).

Sertleştirilmiş buğday gluten (BG) matrisine, % 15 oranında Hindistan cevizi lifi (HCL) takviyesiyle yüzey işleme, yüksek esneklik vb. gibi geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip biyolojik olarak parçalanabilir kompozit imal etmek amaçlanmıştır. Bu amaçla Hindistan cevizi lifleri alkali ve silan yöntemleriyle modifiye edilip BG matrisli

kompozitler hazırlanmıştır. Ayrıca, tiyolat polivinilalkol/BG de matris olarak kullanılmıştır. Buğday glüteneinde 46 MPa değerindeki bükülme stresi, matris kompozitde yaklaşık 71 MPa'a yükselmiş, nihai gerilme ise 105 MPa'dan daha yüksek çıkmıştır. Buğday glüteninin eğilme direnci 4 GPa'dan, işlenmiş HCL takviyeli tiyolat polivinilalkol/BG takviyeli kompozitlerde 5.4 GPa'ya kadar geliştirilmiştir (Diao ve ark., 2014).

Poli(laktik asit) polimerinin kırılma yapısına bağlı olarak pratik uygulamalar için modifikasyonu gereklidir. Poli(laktik asit) özelliklerinin geliştirilmesi, dolgu maddeleri veya takviyelerin eklenmesiyle gerçekleştirilebilir. Bu amaçla (Wiphawee ve ark., 2013), PLA kompozitlerinde takviye olarak bambu elyafı, vetiver (güve otu) çim lifi ve Hindistan cevizi lifi kullanmıştır. Muamele edilmemiş ve epoksi muamelesi görmüş çeşitli takviye içeriğindeki kompozitlerin enjeksiyon kalıpları hazırlandığı bildirilmiştir. Doğal lif takviyeli PLA kompozitlerinin darbe mukavemeti, lif içeriğinin artması ile azalmış, darbe mukavemetinde maksimum azalma bambu elyaf/PLA, vetiver çimen lifi/PLA ve Hindistan cevizi elyafı/PLA kompozitleri için sırasıyla % 23.8, % 27.3 ve % 56.2 olduğu belirtilmiştir. Esnek epoksi yüzey işlemi, bambu elyaf/PLA ve Hindistan cevizi elyafı/PLA kompozitlerinin, muamele edilmemiş kompozitlere kıyasla darbe dayanımı özelliğini geliştirmiştir.

Zhang ve Hu (2014) pirinç kabuğu ile Hindistan cevizi lifini hibrit kompozit yapımında kullanmışlardır. Fenol-formaldehid reçinesi ve polimerik metilen difenil diizosiyanat reçineleri yapıştırıcı olarak uygulanmıştır. Her iki dolgu malzemesi %1.5'lük NaOH çözeltisiyle işleme tabi tutulmuştur. Alkali işlenmiş dolguların morfolojileri SEM ile incelenmiş ve yüzeylerin daha pürüzlü hale geldiği belirlenmiştir. Pirinç kabuğu/Hindistan cevizi lif oranının kompozitlerin fiziksel (kalınlık şişmesi) ve mekanik (kırılma modülü, elastisite modülü) özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Pirinç kabuğu parçacıklarının temas açısı sonuçlarından; 900 san. sürede işlem görmemiş pirinç kabuğu için 90° olarak görüldüğü halde, NaOH'le işlem görmüş pirinç kabuğu için bu değer 50° bulunmuştur. Buradan, alkali işlemin yüzey ıslama birliğini arttırdığı gözlemlenmiştir. Hibrit yapıda Hindistan cevizi lif oranının %0'dan %100'e değişmesi, kalınlık şişmesini %40.34 azaltarak suya dayanıklılığı arttırmıştır. En iyi Pirinç kabuğu/Hindistan cevizi lif oranı ise 60/40 olarak belirlenmiştir.

Gu (2009) Hindistan cevizi lifini NaOH'le muamele ederek polipropilen esaslı kompozitlerde kullanmış ve çekme özelliklerine etkisini araştırmıştır. NaOH çözeltisi değişik konsantrasyonlarda (%2-10) kullanılmış ve Hindistan cevizi lifinin çekme

dayanımının konsantrasyon arttıkça azaldığı, fakat çekme uzamasının önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Çekme dayanımı açısından en iyi sonuç, %2'lik NaOH çözeltisi ile işlem görmüş polipropilen/Hindistan cevizi lifi kompozitinde görülmüştür.

Ting ve ark. (2016) Hindistan cevizi kabuğu külünün asfalt karışımında kullanılması ve atık problemine çözüm getirmesi ile ilgili bir derleme yapmışlardır. Kuru kabuğun yaklaşık %33,6 selüloz, %36.7 lignin içerdiği ve en çok kullanılan kimyasal modifikasyon yönteminin alkali işlem olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, Hindistan cevizi kabuğunun yüksek oranda su tutma özelliğine sahip olduğu belirtilmiştir. Hindistan cevizi kabuğu külünün diğer doğal bitki küllerine göre daha sert olduğu ve bu nedenle metal matrisli kompozitlerde de kullanılabilir olması vurgulanmıştır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

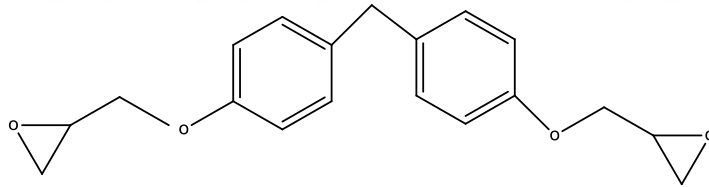
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalar sırasında ticari olarak bulunabilen bir bisfenol-F tipi epoksi reçinesi NPEF-170 (EEW 160-180 g/qu Konuray Chemical Co.) kullanılmıştır. m-Ksilen diamin ve 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol (Sigma-Aldrich) sırasıyla kürleştirme ajanı ve hızlandırıcı olarak kullanılmıştır. İthal ürün olarak Hindistan cevizi yerli marketten temin edilmiştir.

3.1.1. Ticari epoksi reçine

Epoksi reçineleri, termoset veya üç boyutlu bir ağ yapısına dönüştürülebilen bir veya daha fazla α - veya 1.2-epoksit grubu içeren herhangi bir molekül olarak tanımlanır. Polimer matris olarak bisfenol-F tipi epoksi reçine (NPEF-170) seçilmiştir.

Bisfenol-F (NPEF-170) tipi reçinenin kimyasal yapısı (Şekil 3.1)'de, özellikleri ise (Çizelge 3.1)'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Bisfenol-F tipi epoksi reçine

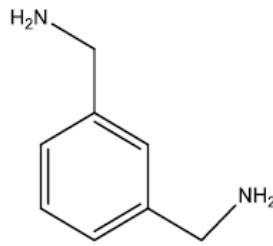
Çizelge 3.1. NPEF-170'in karakteristik özellikleri (Aslanov, 2017)

NPEF-170'in özellikleri	
Fiziksel durumu	Sıvı
Epoksi eşdeğer ağırlık (g/ea)	160 ~ 180
Renk (Gardner)	Mak 3.0
Yanma noktası (°C)	150†
Viskozite (cps 25 °C)	2000~5000
Yoğunluk (g/cm ³ 25 °C)	1.16

3.1.2. Kürleştirici

Bu çalışmada kullanılan kürleştirici m-Ksilen diamindir (MXDA) (Sigma-Aldrich). MXDA'nın kimyasal yapısı (Şekil 3.2)'de gösterilmiştir.

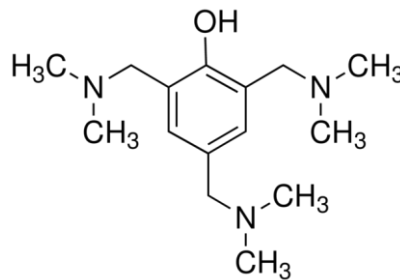
- Yoğunluk: 1.032 g/ml (25 °C'da)
- Buhar basıncı: 15mmHg (145 °C'da)
- Kimyasal formülü: C₆H₄(CH₂NH₂)₂ (Ma: 136.19g/mol)
- Saflık derecesi : % 99.0



Şekil 3.2. MXDA'nın kimyasal yapısı

3.1.3. Hızlandırıcı

Hızlandırıcı olarak 2,4,6-tris(dimetilaminometil)-fenol (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.



Şekil 3.3. 2,4,6-tris(dimetilaminometil)-fenol'ün kimyasal yapısı

3.2. Dolgu Malzemesi

Bu bölümde dolgu malzemesi-Hindistan cevizi kabuğu atığı (HCK) 63 µm elek altı boyutunda toz şeklinde kullanılmıştır.

Hindistan cevizi lifleri, yüksek lignin ve selüloz içeriğine sahiptir, bunun sonucu olarak esnek, güçlü ve oldukça dayanıklıdır. Bu araştırmada kullanılmış olan Hindistan

cevizi kırılarak içinden beyaz kısmı ayrılmış, kabuk kısmının tamamı lifle birlikte kırılıp öğütülmüş ve ardından elenmiştir (Şekil 3.4 ve 3.5).



Şekil 3.4. Kullanılan öğütücü cihazı



Şekil 3.5. Hindistan cevizi kabuğu ve lifi partiküllerinin elek altı görüntüsü

Hindistan cevizi kabuğu kompozitlerde 3 farklı şekilde:

- İşlenmemiş ham Hindistan cevizi;
- % 5'lik NaOH çözeltisinde muamele edilerek;
- NaOH çözeltisinde muamele edilmiş Hindistan cevizi kabuğu ve lifi öğütülüp elenmiş, ardından asetik anhidritle muamele edilmiş halde dolgu olarak kullanılmıştır.

3.3. Takviye Malzemesinin Modifikasyon İşlemleri

Kullanılan doğal takviye malzemesi-Hindistan cevizi kabuğu (HCK) tozu hem işlenmemiş (saf) olarak, hem de farklı yöntemlerle (alkali işleme ve asitik anhidritle işleme) modifiye edilip kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

3.3.1. Alkali işlem

Doğal lifler doğasında lignoselüloziktir. Kimyasal işlemin amacı liften belirli miktarda lignin, yağ ve balmumu giderek artan yüzey pürüzlülüğü ile gidermektir:



Alkali işlem, sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinin farklı derişimleri kullanarak yapılabilir. Kullanılacak lifler çözeltide farklı sıcaklık ve sürelerde bekletilebilir. İşlemin etkinliği tüm bu faktörlere bağlı olarak farklılık göstermektedir. Liflerde bulunan pektin, lignin, hemiselüloz ve vaks gibi maddeler lifin matris malzemesine bağlanmasına engel olup arayüz fazını ve oluşturulacak kompozitin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Alkali işleme lifin yüzeyinde bulunan lignin, pektin, vaks gibi maddelerin bir kısmı uzaklaştırılmış olur. Alkali derişiminin % 6'dan yüksek olmasının HCK lifinin dayanımını önemli derecede azalttığı (Gu, 2009) bildirilmiştir; bu nedenle çalışmamızda alkali işlem için % 5'lik NaOH çözeltisi kullanılmıştır. HCK, alkali çözeltide 24 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılarak bekletilmiştir (Şekil 3.6). Daha sonra HCK süzülerek önce çeşme suyunda ardından da Na+ kalmayana kadar saf suyla yıkanmıştır.



Şekil 3.6. Alkali işleminin görüntüsü

Yıkanan kabuklar 40 °C sıcaklıktaki etüvde 1 gün süreyle kurutulmuştur. Kuruyan kabuklar önce öğütülmüş ardından da elenerek ($\leq 63 \mu$) kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır (Kocaman, 2017).

3.3.2. Asetik anhidrit ile modifikasyon

Alkali ile işlenmiş HCK'nin üzerini örtene kadar asetik asit eklenmiş ve 1 saat boyunca 30 °C'da çalkalanmıştır (Şekil 3.7). Daha sonra HCK süzülerek ayrılmış ve üzerine (asetik anhidrit ve derişik H_2SO_4) karışımı eklenmiştir. 5 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra HCK ayrılıp önce bol çeşme suyu, daha sonra saf su ile yıkanmıştır, etüvde 60 °C'da kurutulmuştur.



Şekil 3.7. AA ile modifikasyonda kullanılan ısıtıcı



Şekil 3.8. Çalışmada kullanılan etüv

3.3.3. Kompozit hazırlama yöntemi

Atık Hindistan cevizi kabuğu (partikül boyutu 63 μm) ve saf ER farklı oranlarda HCK ile (kütlece % 10-50) 1200 rpm'de ve oda sıcaklığında 30 dk boyunca mekanik olarak karıştırılmış (Şekil 3.9), daha sonra (Çizelge 3.2)'de belirtilen oranlarda epoksi kürleştirici ve hızlandırıcı ilave edilmiştir. Bu şekilde elde edilen kompozitler ASTM D 638 standartlarına göre hazırlanan kalıplara dökülmüştür (Şekil 3.10).



Şekil 3.9. Kullanılan mekanik karıştırıcı

Kalıplar oda sıcaklığında 30 dk bekletilerek numuneler üzerinde oluşan hava kabarcıkları giderilmiş ve 72 saat süreyle etüvde sıcaklık 30 °C'dan 60 °C'a arttırılarak kompozitler kurlenme işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.10. Kalıba dökülmüş epoksi kompozit numuneleri

Çizelge 3.2. Kompozit malzeme kompozisyonu

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

3.4. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Tez çalışması boyunca kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları (Çizelge 3.3)'de verilmiştir. Ayrıca kompozitlerin hazırlanması esnasında; huni, erlen, baget, beher, elek ($\leq 63\mu\text{m}$) vb. kullanılmıştır.

Çizelge 3.3. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Adı/modeli	Kullanım amacı
Çekme-Basma Test Cihazı/TST-Mares/TS-mxe	Hazırlanan kompozitlerin çekme dayanımı, elastisite modülü ve çekme uzaması tayininde
Sertlik Tayin Cihazı/Shore Durometer TH 210	Kompozitlerin sertlik değerlerinin tayininde
İnfrared Spektroskopi/Bruker-Platinum ATR-vertaks 70, 500 ve 4000 cm^{-1} arasında dalga boyu	Kimyasal yapıların aydınlatılmasında kullanılmıştır
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)/ Zeiss Evo LS 10	Kompozit yüzeylerinin morfolojisinin incelenmesinde kullanılmıştır
Analitik terazi/Presica XP 220 A	Tartımlar 0.0001 g duyarlıktaki analitik terazide yapılmıştır
Etüv/Nüve FN 500-Memmert UN 110	Kompozitlerin belirli sıcaklıklarda kürlenmesi için kullanılmıştır
Mekanik karıştırıcı/VELP DLS overhead stirrer	Kompozitlerin hazırlanması sırasında kullanılmıştır
Homojenizatör/IKA T18 dijital ultra turrax $\text{rpm} \times 1000$	Kompozitlerin hazırlanması sırasında topaklanmayı engellemek ve homojen karışım elde etmek için kullanılmıştır
Termal Gravimetrik Analiz Cihazı (TGA)/Mettler Toledo TGA/DSC 2 Star System	TGA analizi ile kompozitlerin termal özellikleri incelenmiştir
X-ışını Kırınım Analizi (XRD)/Bruker D8 Advance	Numunelerin kristal yapısının incelenmesi
Öğütücü/IKA A11 basic	Hindistan cevizi kabuğu ve lifi malzemelerinin öğütülerek boyutlarının küçültülmesi için kullanılmıştır

3.5. Yapılan Testler ve Analizler

3.5.1. Mekanik testler

3.5.1.1. Çekme testi

Çekme testi polimerlerde mekanik özelliklerinin belirlenmesinde en sık kullanılan test yöntemi olup, standartlara göre hazırlanmış numunenin tek ekseninde, belirli bir hızla ve sabit sıcaklıkta koparıncaya kadar çekilmesidir (Şekil 3.11). Bu

metotta kullanılan numune biçimi Şekil 3.10'den görüldüğü gibi kaşık numunesi şeklindedir.



Şekil 3.11. Kullanılan çekme testi cihazı

Çekme Modülü (e-modül veya Young modülü): Çekme modülü, bir malzemenin orantısal limitinin altında kalan gerilim/dayanım oranıdır. Malzemenin deformasyona ne kadar iyi dayandığını gösterir. Çekme modülü, belli bir oranda çekme geriliminin uzama değerine bölünmesi ile elde edilen değerdir.

3.5.1.2. Sertlik testi

Sertliği ölçülecek numuneler Shore Durometer TH 210 sertlik tayini cihazına Şekil 3.12 yerleştirildi ve en az 3 kez numunelere kuvvet uygulandı ve bu 3 değerın ortalaması hesaplanarak maddenin sertliği Shore D değeri olarak alınmıştır.



Şekil 3.12. Sertlik ölçüm cihazı

3.5.2. Su sorpsiyonu testi

Kompozitlerin su tutma özelliğini gravimetrik metot ile değerlendirmek için numuneler belli bir süre boyunca oda sıcaklığında saf su içerisinde bekletilmiştir. Numuneler saf su içerisine koyulmadan önce ağırlıkları (W_0) kaydedilmiştir. Örnekler her gün sudan çıkartılıp kurutularak ağırlıkları (W_t) ölçülüp aşağıdaki (Denklem 3.1) kullanılarak kompozitlerin su tutma özellikleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su sorpsiyonu} = [(W_t - W_0) / W_0] \times 100 \quad (3.1)$$

3.5.3. X-ışını kırınımı (XRD)

Toz numunelerin XRD analizi, Cu-K α radyasyon ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, güç = 40 kW) ile Bruker D8 Advance toz difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler oda sıcaklığında, 0° ile 70° tarama aralığında yapılmıştır. XRD verilerinden Segal denklemi (Denklem 3.2) kullanılarak kristallenme indeksi (Kocaman, 2017) hesaplanmıştır:

$$\text{CrI} (\%) = (I_{002} - I_{\text{amorf}}) / I_{002} * 100 \quad (3.2)$$

I_{002} : Yaklaşık $2\theta=22^\circ$ 'deki maksimum pikin şiddeti

I_{amorf} : Yaklaşık $2\theta=15^\circ$ amorf bölgedeki minimum pikin şiddeti

3.5.4. SEM analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri, HCK dolgu maddesi ve polimerik matris arasındaki arayüzü araştırmak için bir Philips XL30 SFEG cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.5.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA ölçümleri, Mettler Toledo TGA/DSC 2 Yıldız Sistemi kullanılarak yapılmıştır. Deneyler, azot gazı atmosferinde ve 25°C ile 800°C arasında sabit $20^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızda gerçekleştirilmiştir.

TGA sonuçlarına göre belirlenen çar verimi, Van Krevelen denklemine (Van Krevelen, 1997) uygun olarak teorik sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değerinin hesaplamasında kullanılmıştır (Denklem 3.3):

$$\text{Teorik LOI} = 17.5 + 0.4 \text{ Ch.Y.} \quad (3.3)$$

Ch.Y: çar yüzdesi

3.5.6. FTIR analizi

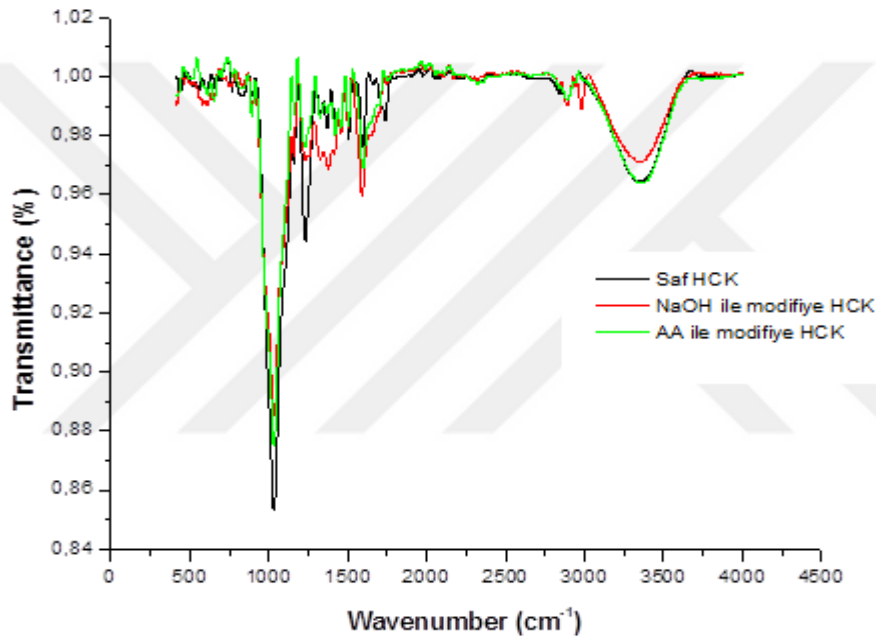
Hindistan cevizi kabuklarının FTIR spektrumu Bruker-Platinum ATR-vertex 70 (Almanya) ile 500 ila 4000 cm^{-1} dalgalar arasında, 4 cm^{-1} lik bir çözünürlükle, zayıflatılmış toplam reflektans (ATR) aksesuarı kullanılarak elde edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Hindistan Cevizi Kabuğu Numunelerinin Karakterizasyonu

4.1.1. HCK'lerin FTIR analizi

Saf, NaOH ile işlem yapılmış ve AA ile modifiye HCK parçacıklarının FTIR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir.



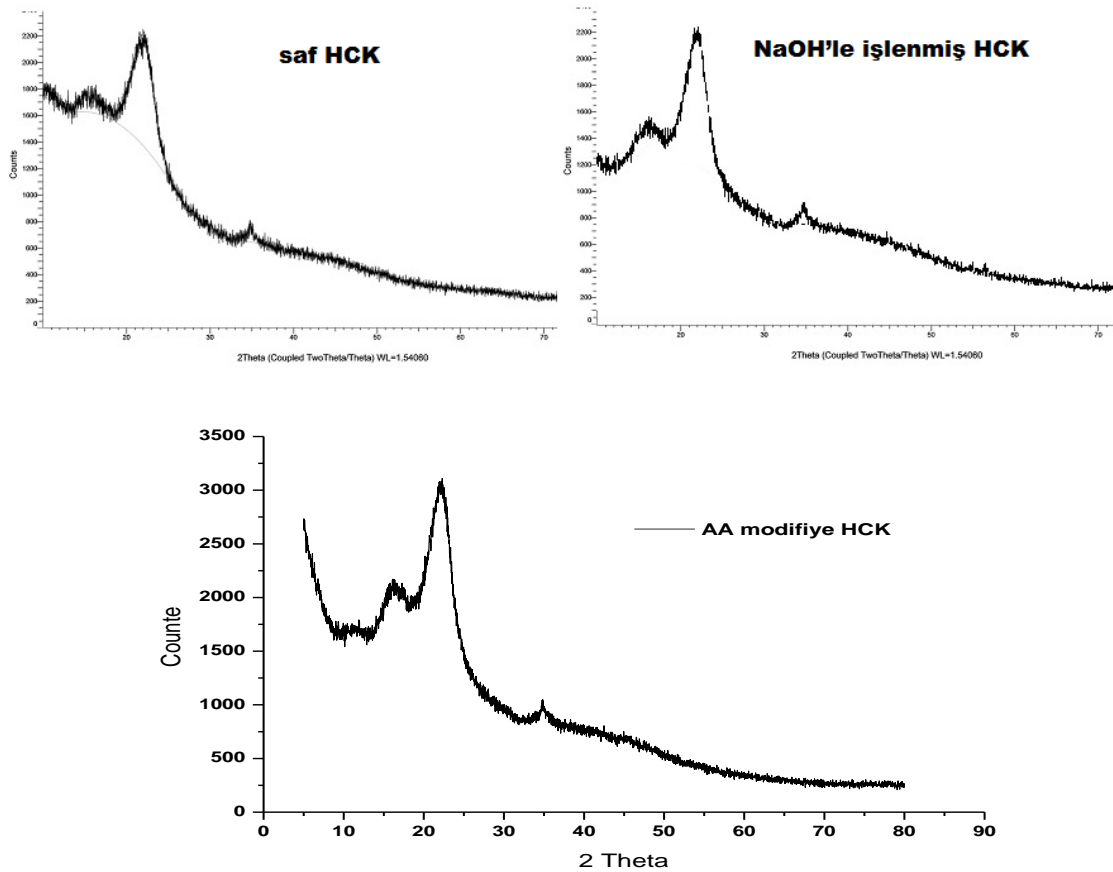
Şekil 4.1. Saf ve işlenmiş Hindistan cevizi kabuğunun FTIR spektrumları

Şekil 4.1'e göre saf HCK atığı için aşağıdaki pikler gözlenmiştir: İşlenmemiş HCK takviyeli kompozitin FTIR spektrumunda; 3349 cm^{-1} 'de O-H gerilmesi; 1595 ve 1515 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi; 1731 cm^{-1} 'de polisakkaritlerde ve ksilenlerde bulunan konjuge olmayan C=O gruplarının gerilmesi; 2925, 1460 ve 1370 cm^{-1} 'de -CH₂- ve -CH₃ gruplarının C-H gerilmesi; 1421 cm^{-1} dalga boyunda ise C-H aromatik halka titreşimi olduğu görülmektedir. 1325 cm^{-1} 'deki bant, siringil birimlerinin (C-O uzantısının) varlığına ve 1031 ve 1265 cm^{-1} 'deki piklerin, lignin'in siringil (syringyl) ve guasil (guaicyl) (C-O uzatma) halkalarına ait olmasına bağlanabilir. Alkali işlem sonrası HCK'nin kütleinin % 9.65 azalması HCK yüzeyinden lignin, hemiselüloz, pektin ve

munlu bileşiklerin bir kısmının uzaklaştırıldığını göstermektedir (Kocaman ve Ahmetli, 2017). NaOH ile işlenmiş HCK'nin FTIR spektrumunda 1731 cm^{-1} 'de hemiselüloz keton/aldehit C=O piki kaybolmuştur. 2927 cm^{-1} 'de C-H gerilme bandının ve lignin guasil halkasının 1265 cm^{-1} 'de C-O gerilme bandının yoğunluğu, işlenmemiş HCK'ye kıyasla azalmış; bu da, lignin miktarının azalmasının bir göstergesi olarak kabul edilmiştir (Muensri ve ark., 2011). Asetik anhidrit ile modifiye HCK'nin FTIR spektrumunda 1730 cm^{-1} 'de tekrar ester C=O grubuna ait bandın gözlemlenmesi, AA'nın kimyasal olarak HCK yüzeyine bağlandığını göstermektedir.

4.1.2. HCK'lerin XRD analizi

Saf HCK, NaOH'le işlenmiş HCK ve AA'le modifiye HCK'nin XRD eğrileri Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Saf HCK, NaOH'le işlenmiş HCK ve AA ile modifiye HCK'nin XRD eğrileri

Şekil 4.2'den saf ve NaOH'le işlenmiş HCK'nin difraktogramında başlıca 16° , 22° ve 35° 2θ değerleri görülmektedir. XRD eğrilerinden görüldüğü gibi, 2θ 'deki pikler, her iki HCK için aynı olup, kimyasal modifikasyon sonucu selülozun kristal yapısının değişmediğini göstermektedir (Khawas ve DeKa, 2016). Kocaman (2017) yaptığı çalışmada, kimyasal modifikasyonun HCK için elde edilen XRD eğrilerindeki 2θ 'deki pikleri değiştirmedini, bu piklerin saf, NaOH'le işlenmiş ve PHFBA kaplı HCK'ler için aynı olup, kimyasal modifikasyon sonucu selülozun kristal yapısının değişmediğini rapor etmiştir. AA ile modifiye HCK'nin XRD spektrumunda ise ilave olarak 2θ 12.5° geniş piki gözlemlenmiştir ki, bu da AA ile modifikasyonla selüloz yapısında değişiklik olduğunu göstermektedir.

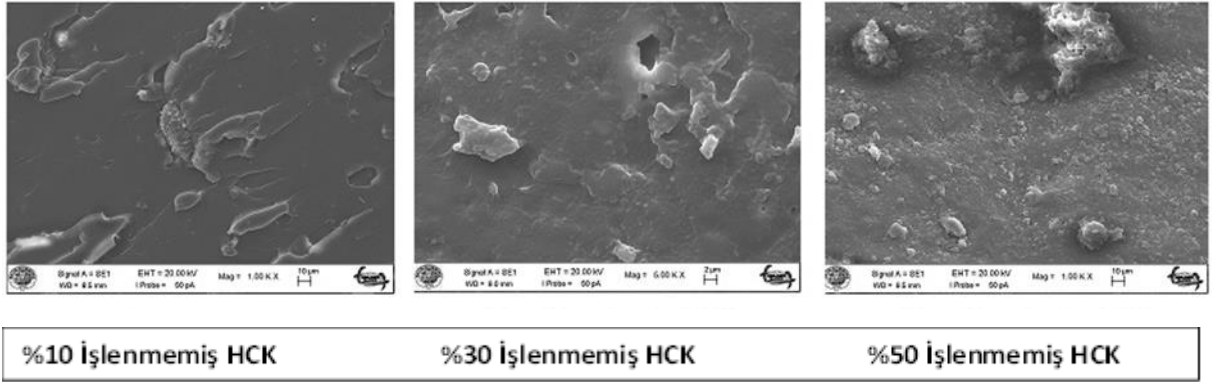
İşlenmemiş, NaOH ile işlenmiş ve AA ile modifiye HCK'ler için hesaplanmış Segal Kristalinite İndeksi (CrI) değerleri ise sırasıyla % 20, % 32 ve % 27 olmuştur. Sonuçlardan görüldüğü üzere, alkali ile işlenmiş HCK'nin CrI değeri, işlenmemiş ve AA ile modifiye HCK'lerden daha yüksektir. Alkali işleme yöntemi; lignin, hemiselüloz gibi kristal yapıda olmayan maddeleri uzaklaştırarak selülozun işleme maruz kalmasını arttırmış ve daha yüksek kristalinite indeksine sebep olmuştur (Kocaman, 2017). Literatürde de alkali işlemin CrI'de artışa neden olduğu bildirilmiştir (Mulinari ve ark., 2011). Selülozun kristal yapısında değişiklik % 8'lik NaOH'le işleme ile başlar, buna karşın lif uzunluğu ve kristalinite indeksi NaOH çözeltisinin % 5 derişimine kadar artar (Choi ve ark., 2016). Bunun aksine, NaOH'le işlenmiş HCK parçacıklarının AA ile modifikasyonu sonucunda asetilenmiş selülozun oluşumu CrI değerinde azalmaya neden olmuştur. Diop ve ark. (2011) da asetilenmiş nişastanın saf nişastaya göre daha düşük CrI değerine sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

4.2. Kompozitlerin Karakterizasyonu

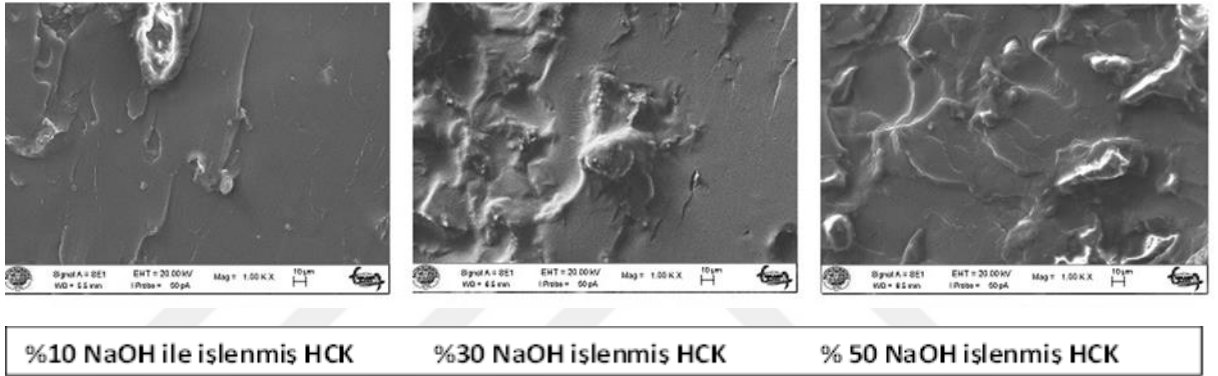
4.2.1. Kompozitlerin SEM analiz sonuçları

Kompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 4.3-4.5'de verilmiş ve kompozitlerin morfolojisindeki farkı açıkça göstermektedir. NaOH ile işleme tabi tutulmuş ve AA modifiye HCK'lerle hazırlanan bileşikler, işlenmemiş HCK ile hazırlanan bileşiklerden daha homojen olmuştur. Kompozitlerin tümü için, heterojenlik ağırlıkça% 30 HCK oranının üzerinde daha çok artmış ve bu da mekanik özelliklerin hafifçe zayıflamasında

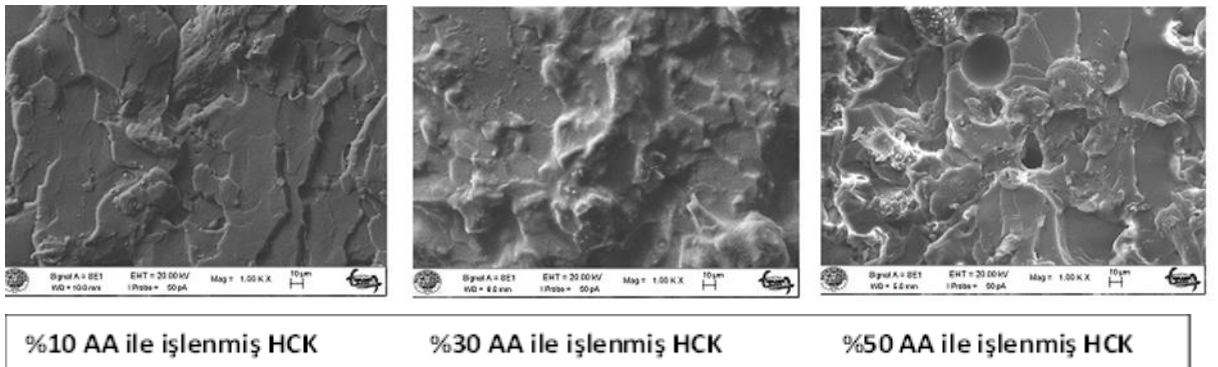
kendini göstermiştir (bkz. Çizelge 4.1). Ayrıca, AA ile HCK'nin modifikasyonu dolgu-matris etkileşimini daha da geliştirmiştir.



Şekil 4.3. ER/işlenmemiş HCK kompozitlerinin SEM görüntüleri



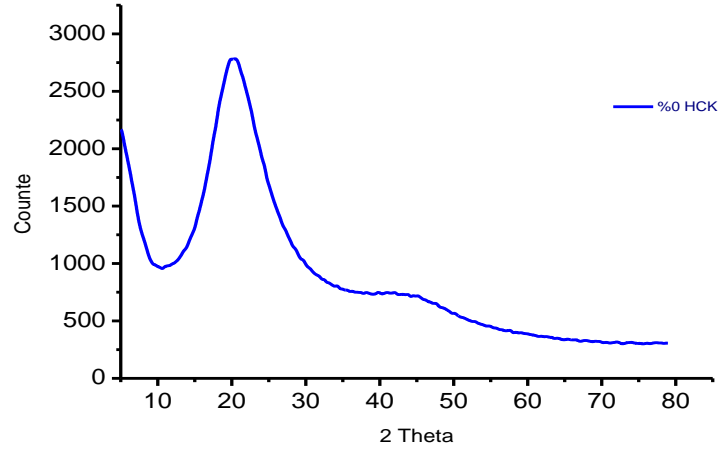
Şekil 4.4. ER/NaOH ile işlenmiş HCK kompozitlerinin SEM görüntüleri



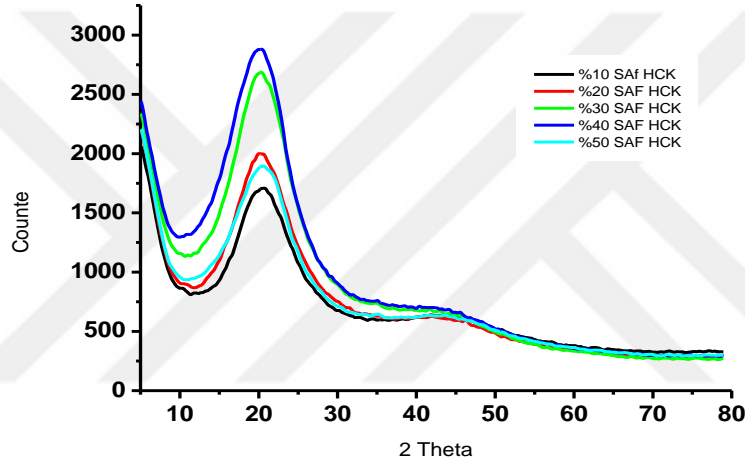
Şekil 4.5. ER/AA ile işlenmiş HCK kompozitlerinin SEM görüntüleri

4.2.2. Kompozitlerin XRD analiz sonuçları

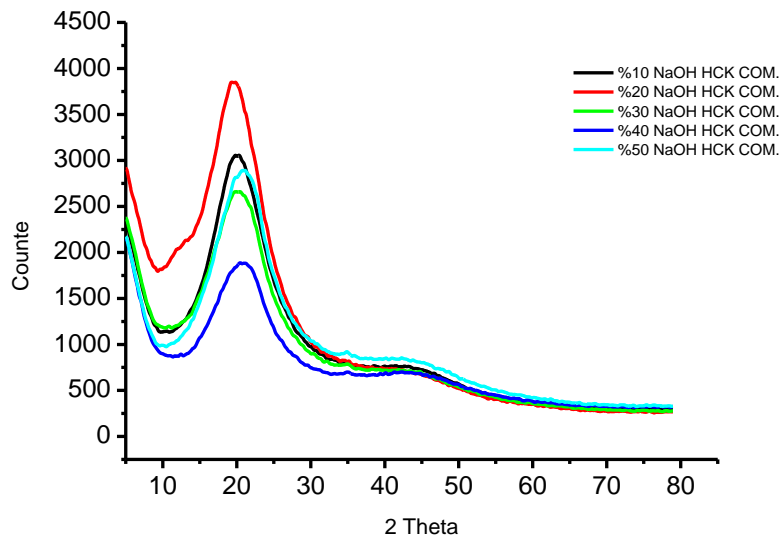
ER matrisi ve kompozitlerin XRD eğrileri Şekil 4.6-4.9'da verilmiştir.



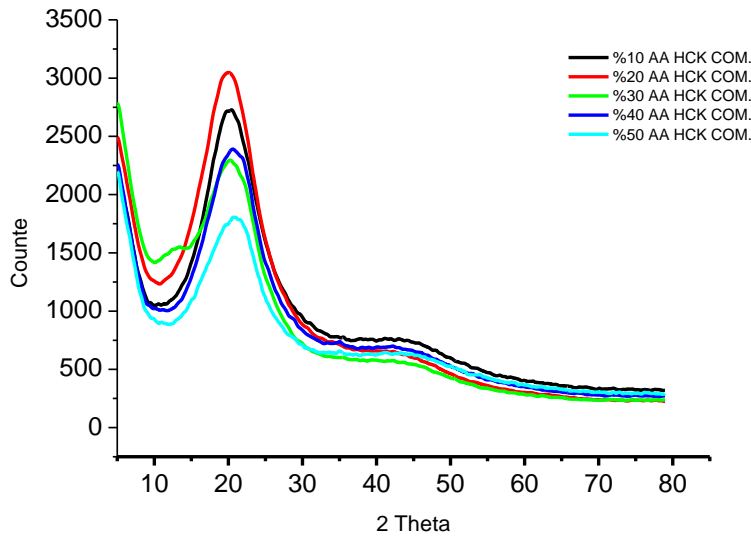
Şekil 4.6. Saf ER'nin XRD eğrisi



Şekil 4.7. % 10-50 işlenmemiş HCK kompozitlerinin XRD eğrileri



Şekil 4.8. % 10-50 NaOH ile işlenmiş HCK kompozitlerinin XRD eğrileri



Şekil 4.9. % 10-50 AA ile modifiye HCK kompozitlerinin XRD eğrileri

Epoksi reçineler tamamen amorf yapıdadırlar, diğer bir deyişle yüksek derecelerde çapraz bağlanmaya sahip olduğu için kristalimsi yapıda değildirler. MXDA ile kürlenmiş epoksi matris şeffaf görünümündür. Su ve ark. (2000)'nın belirttiği gibi, epoksi numunesinin opak olması kristal yapıya olduğunu göstermektedir. Saf ER'nin XRD eğrisi (Şekil 4.6) $2\theta = 21^\circ$ merkezli geniş ve güçlü bir pik; 42.5° 'de ise zayıf bir pik göstermiştir. ER sisteminin pikleri kompozitlerin kırınım pikleri ile karşılaştırıldığında, kompozitlerde matrise benzer kırınım (XRD) modelleri olduğu açıkça görülmektedir. Kompozitler, ER'ye karşılık gelen yaklaşık $21-22^\circ$ ve $42-45^\circ$ merkezli yoğun pikler içerir. Bu sonuç HCK parçacıklarının epoksi sisteminde iyi dağıldığını göstermektedir (Kocaman ve Ahmetli, 2017).

4.2.3. Kompozitlerin mekanik özellikleri

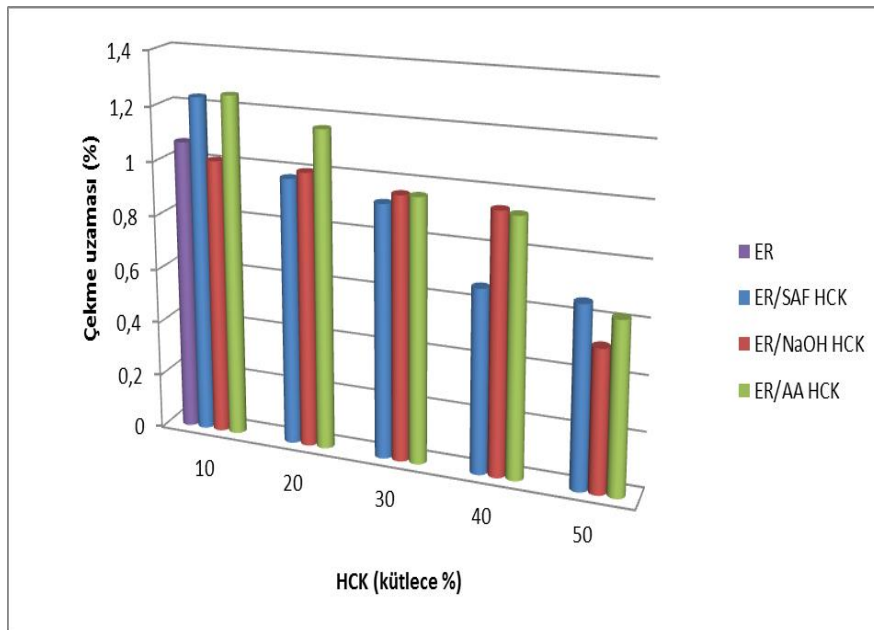
Üç farklı HCK dolgulu epoksi kompozitlerin mekanik özellikleri Çizelge 4.1 ve Şekil 4.10-4.13'de verilmiştir.

Hindistan cevizi lifi yüksek lignin içeriğine sahip olduğundan, diğer doğal liflere kıyasla daha dirençlidir, bu da kompozit hazırlamada tercih edilmesine neden olur. Ham (işlenmemiş) HCK lifinin çekme dayanımı 138.7-220 MPa aralığında değişebilir (Li ve ark., 2007).

Çizelge 4.1. NPEF-170 (ER) epoksi reçine bazlı kompozitlerin çekme testi sonuçları

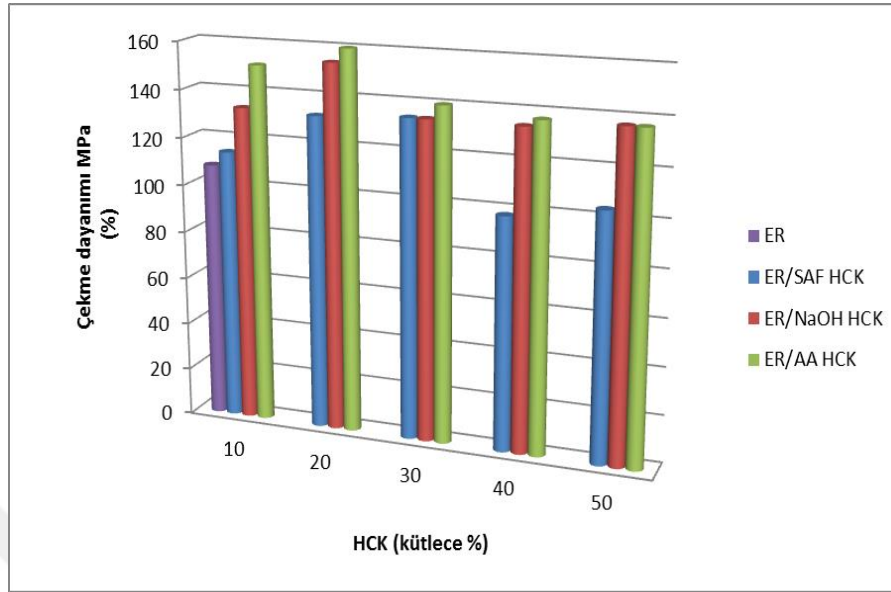
HCK (kütlece %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	E-modül (GPa)	Sertlik (Shore D)
NPEF-170 (ER)				
-	1.067	108	9.0	87
ER/işlenmemiş HCK kompozitleri				
10	1.234	114	9.3	88
20	0.974	132	9.5	90
30	0.921	134	9.4	89
40	0.666	98	9.7	91
50	0.659	104	9.9	89
ER/NaOH ile işlenmiş HCK kompozitleri				
10	1.010	133	6.8	85
20	1.002	154	7.2	85
30	0.958	134	8.8	84
40	0.942	134	9.5	88
50	0.515	137	8.9	85
ER/AA ile modifiye HCK kompozitleri				
10	1.250	151	9.3	86
20	1.160	160	9.5	87
30	0.958	140	8.6	87
40	0.931	137	8.1	88
50	0.622	137	8.6	87

Kompozitlerin çekme uzaması değerleri incelendiğinde, tüm kompozitlerde dolgu oranı arttıkça çekme uzamasının azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.10). Kompozitler kendi aralarında karşılaştırıldığında, modifikasyon işlemleri çekme uzamasında az da olsa artışa neden olmuştur.



Şekil 4.10. Saf ER ve kompozitlerin çekme uzaması grafiği

Bu sonuç, alkali işleme HCK yüzeyinden lignin gibi sertlik veren maddenin bir kısmının uzaklaştırılması ile açıklanabilir.

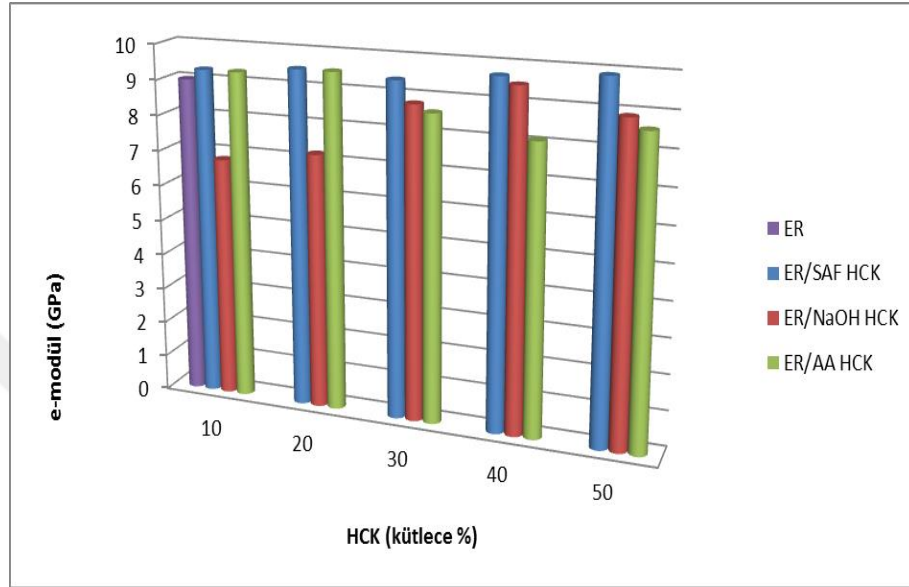


Şekil 4.11. Saf ER ve kompozitlerin çekme dayanımı grafiği

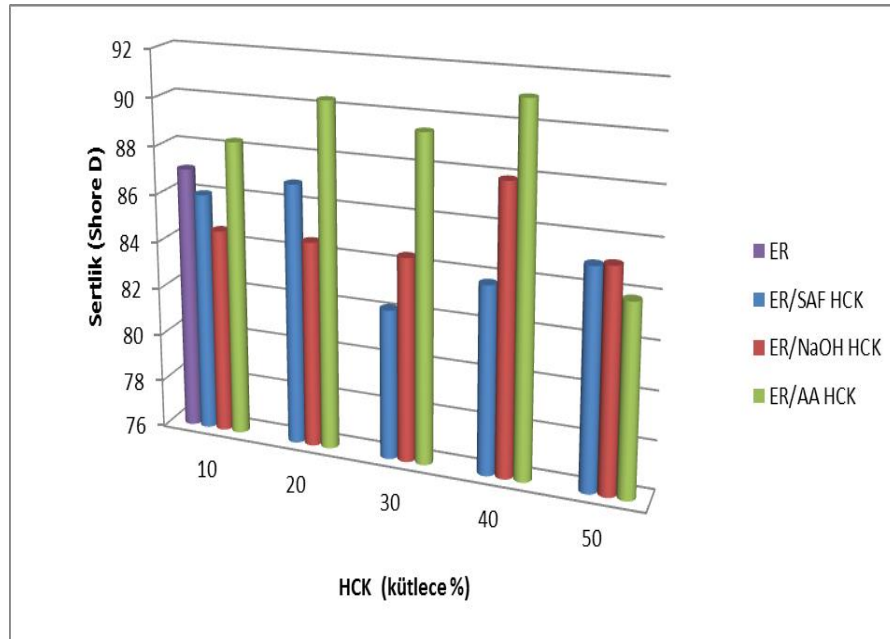
Çalışmamızda, ER/işlenmemiş HCK kompozitleri (kütlece % 10-50) için tespit edilen çekme dayanımı değerleri ise 98-134 MPa aralığında değişmiştir. Çizelge 4.1'den görüldüğü üzere, kimyasal modifikasyon, HCK kompozitlerinin çekme mukavemetini ve e-modül değerlerini önemli ölçüde etkilemiştir. Bileşiklerin çekme mukavemeti ve çekme uzaması değerleri, işlenmemiş HCK < NaOH ile işlenmiş HCK < AA modifiye HCK sırasına göre artmıştır. NaOH ile işlemeyle; lif yüzeyinden yağ, lignin ve pektin çıkartılması, lifin adezyon özelliğini geliştirmiş, lif yüzeyini daha pürüzlü yapmış ve HCK parçacıklarının polar OH grubuna sahip selüloz içeriğini artırmıştır. AA, modifikasyon sonucu HCK yüzeyine bağlanarak polar ester grupları oluşturmakta ve bu gruplar polimer matrisinin polar grupları tarafından daha çekici olmaktadır. HCK'lerin polaritesinin artırılması ara yüzey kayma mukavemetini ve buna bağlı olarak da kompozitlerin SEM görüntülerinden de açık bir şekilde görüldüğü gibi matris ve takviye arasındaki arayüzey adezyonunu artırmıştır (Şekil 4.2-4.4). Ayrıca, işlenmemiş HCK, NaOH işlenmiş HCK ve AA modifiye HCK için sırasıyla en uygun dolgu maddesi miktarı % 30, % 20 ve % 20 olarak tespit edilmiştir. Bu oranlarda çekme dayanımları sırasıyla 134 MPa, 154 MPa ve 160 MPa olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.1 ve Şekil 4.11). Daha yüksek miktarlarda HCK parçacıklarının kümeleşmesi, bu oranların

üzerinde kompozitlerin daha düşük mukavemet göstermelerine neden olduğu düşünülmektedir.

Mekanik test sonuçları, çekme dayanımının aksine modifikasyonun, kompozitlerin Young modülü ve sertlik değerlerini az düşürdüğünü göstermiştir (Şekil 4.12 ve 4.13).



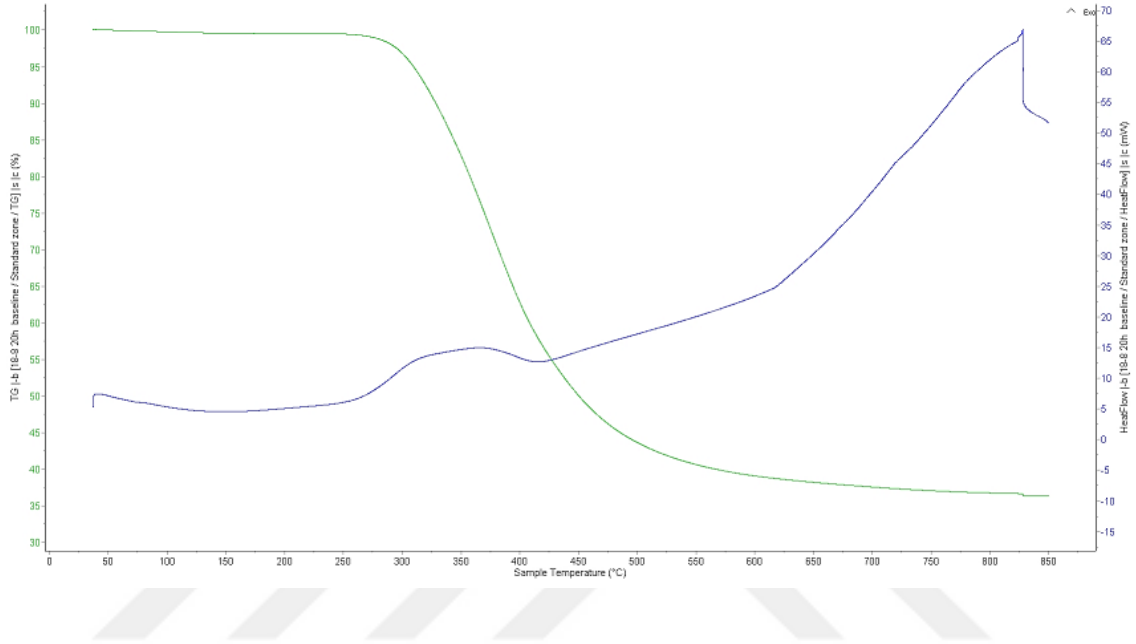
Şekil 4.12. Saf ER ve kompozitlerin e-modül grafiği



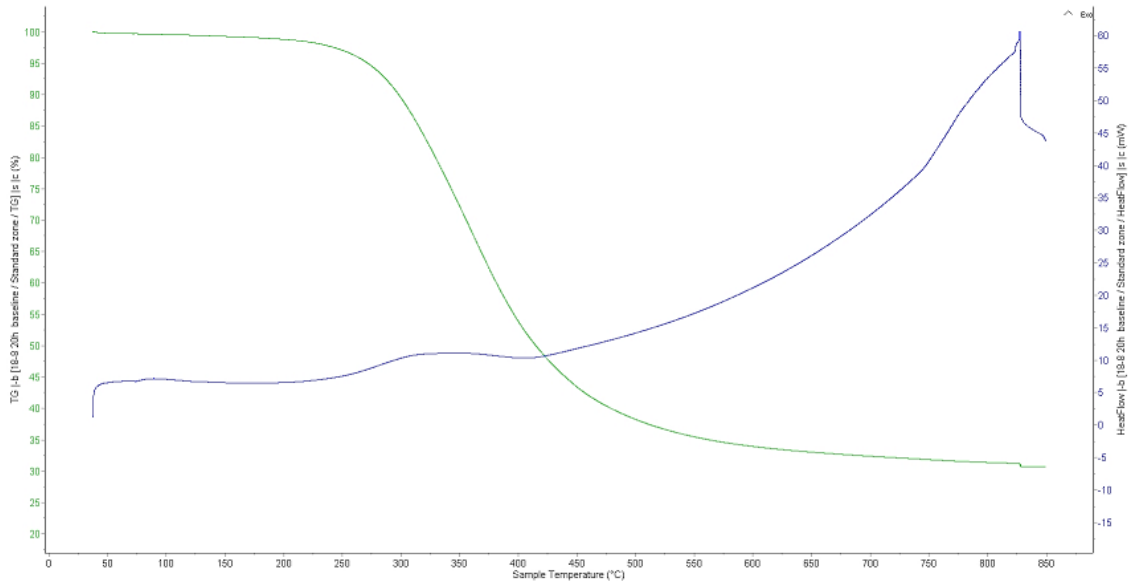
Şekil 4.13. Saf ER ve kompozitlerin sertlik grafiği

4.2.4. Kompozitlerin termal özellikleri

Kürlenmiş epoksi/HCK kompozitlerinin termal kararlılıkları azot atmosferinde bozunma davranışı incelenerek belirlenmiş ve termogravimetrik analizler (TGA) saf epoksi matris ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

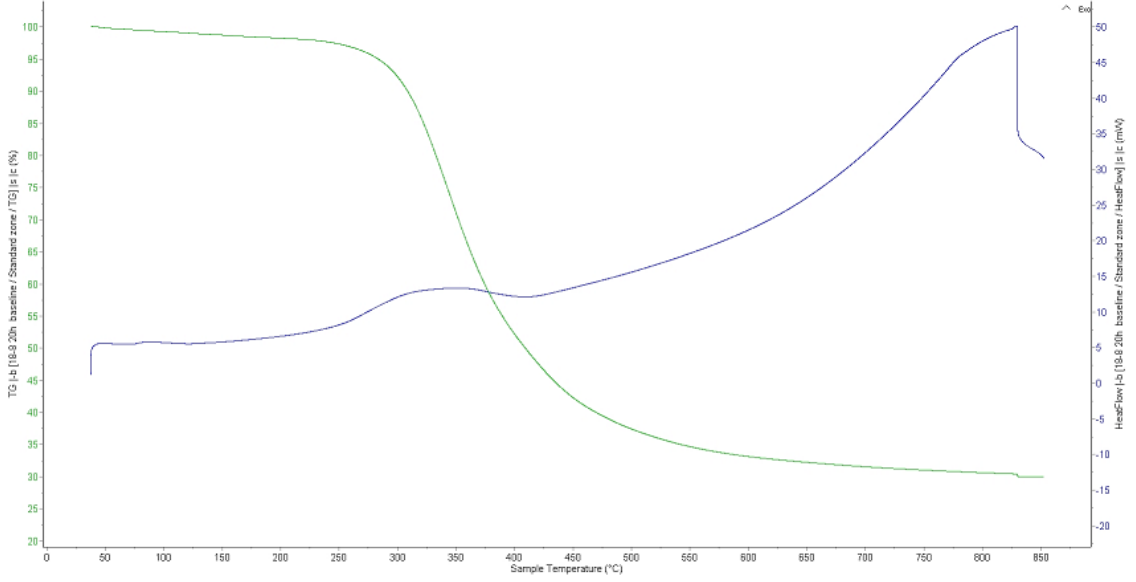


Şekil 4.14. Saf epoksi reçinenin (NPEF-170) TGA eğrisi

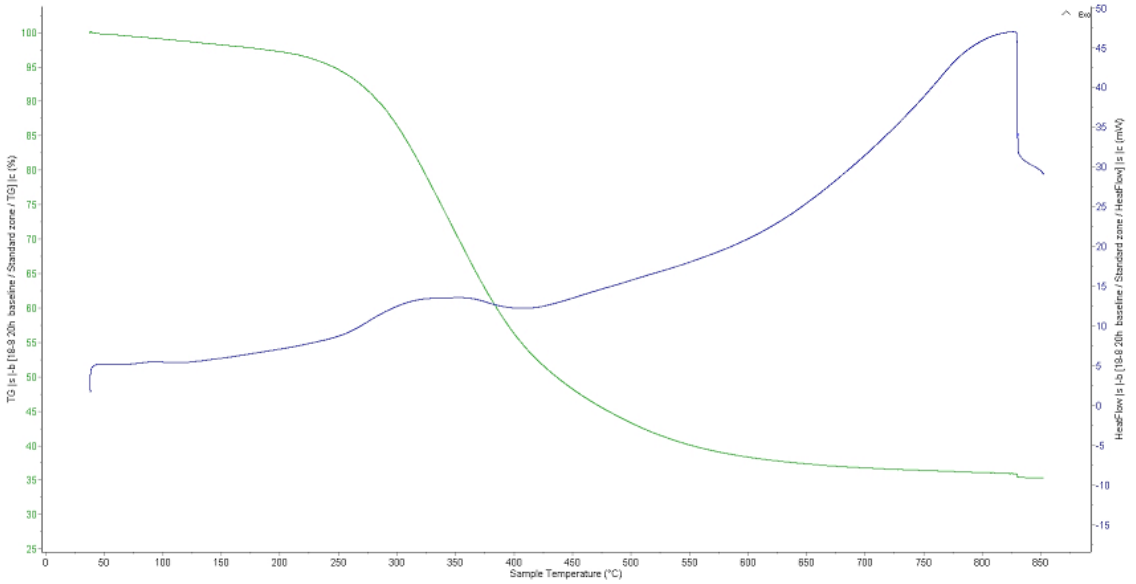


Şekil 4.15. ER/% 50 işlenmemiş HCK kompozitinin TGA eğrisi

Şekil 4.14’de saf epoksi reçinenin, (Şekil 4.15-4.17)’de % 50’lik kompozitlerin TGA eğrileri; Çizelge 4.2’de termal bozunma sıcaklıkları; Çizelge 4.3’de ise sıcaklıkla kütle kaybı değerleri verilmiştir.



Şekil 4.16. ER/% 50 NaOH’le işlenmiş HCK kompozitinin TGA eğrisi



Şekil 4.17. ER/% 50 AA ile modifiye HCK kompozitinin TGA eğrisi

Çizelge 4.2. % 50 HCK kompozitlerinin bozunma sıcaklıkları

HCK oranı (%)	BBS (°C)	İBS (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
NPEF-170 (ER)					
	125	274	309.7	328.6	450
ER/işlenmemiş HCK kompozitleri					
50	100	250	271.7	298	415
ER/NaOH ile işlenmiş HCK kompozitleri					
50	50	250	245.5	284	436
ER/AA ile modifiye HCK kompozitleri					
50	50	265	283.5	308.5	439

BBS: Birinci bozunma sıcaklığı; İBS: İkinci bozunma sıcaklığı; T_{5, 10, 50}: % 5, % 10 ve % 50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

Çizelge 4.3. % 50 HCK kompozitlerinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimleri

HCK oranı (%)	Kütle kaybı, %									800 °C'da kalıntı miktarı (%)
	200 °C	250 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C	BAB	İAB	
Saf ER										
-	0.5	0.5	17	37.2	50	56.3	61	90.3	-	9.7
ER/işlenmemiş HCK kompozitleri										
50	1.2	3	28	46.2	56.6	61.8	66	2.5	66.9	30.6
ER/NaOH ile işlenmiş HCK kompozitleri										
50	1.8	2.7	29	48	58	62.6	67	2.5	66.5	31.0
ER/AA ile modifiye HCK kompozitleri										
50	2.2	5.4	29	43.6	51.8	56.7	61.7	3	60.9	36.1

Saf epoksi reçinenin ilk termal bozunma sıcaklığı 125°C'dır. Bu aşamadaki bozunma, poliaminle kürlenmiş epoksi reçinenin son hidroksil grubunun bozunması ve olefin oluşumuna bağlı olabilir. 274°C'da görülen ikinci bozunma aşamasında ise bisfenol-A grubunun bozunma gösterdiği tahmin edilebilir (Bozkurt, 2014). T₅, T₁₀ ve T₅₀ sıcaklıkları ne kadar yüksekse, kompozitin termal kararlılığı da o kadar yüksek olmaktadır.

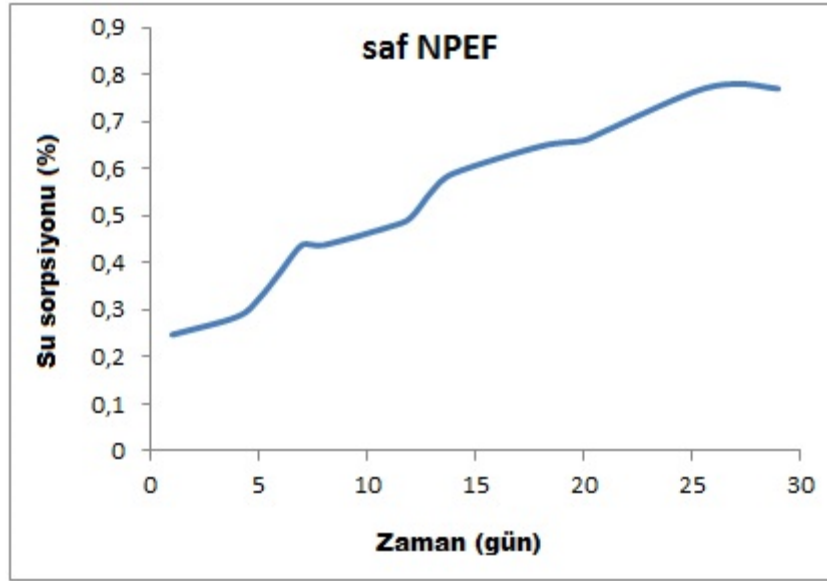
Çizelge 4.2 ve 4.3'e göre epoksi kompozite saf ve modifiye HCK ilavesi kompozitlerin genelde BBS, İBS ve T₅, T₁₀ ve T₅₀ sıcaklık değerlerinin bir az düşürdüğü gözlenmiştir. % 50 bozunma için gereken ortam sıcaklığı, saf reçine için 450 °C iken, % 50'lik HCK kompozitleri için 415-439 °C aralığında belirlenmiştir. Sonuçlar, HCK partiküllerinin, ER'nın; T₅, T₁₀ ve T₅₀ bozunma sıcaklıklarını düşürmesine karşın çar oranını arttırdığını göstermektedir. Bu durum, ligninin aromatik yapısından dolayı yüksek sıcaklıklarda daha fazla çar oluşmasında kaynaklanmaktadır.

Kompozitler kendi aralarında karşılaştırıldığında; HCK'nin NaOH ile kimyasal olarak işlenmesi sonucu ligninin bir kısmını alkali yöntemle uzaklaştırması nedeniyle kompozitin çar yüzdesini hafif miktarda azaltmıştır. AA ile modifikasyonla HCK yüzeyine esterleşme ile akrilik asit bağlanması, kompozitin bozunmasını azaltmış ve diğerlerinden daha fazla çar oluşmasına sebep olmuştur. 800 °C'daki kompozitlerin termal bozunmaları işlenmemiş, NaOH ile işlenmiş ve AA ile modifiye HCK kompozitleri için çar yüzdeleri sırasıyla % 31.4, % 30.6 ve % 36.1 oranındadır (Çizelge 4.3).

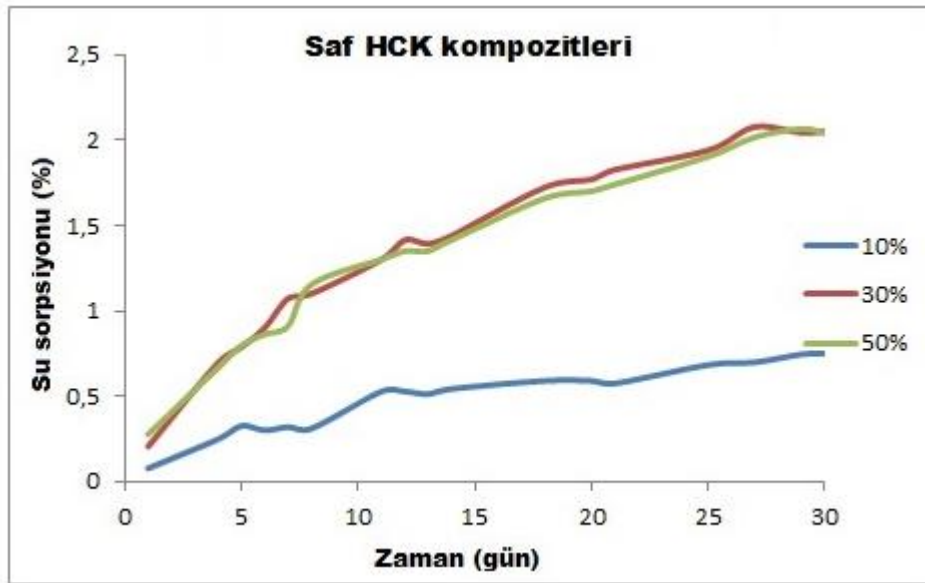
Kreven ve Hoftyzer denkleminde göre (Denklemler 3.1) (Van Krevelen, 1997); çar yüzdesi ne kadar yüksek olursa, teorik hesaplanmış LOI (sınırlayıcı oksijen indeksi) değeri de o kadar büyüktür. Havanın yaklaşık % 21'ni oksijen oluşturur; bu nedenle LOI değeri 21'den büyük olan malzemeler tamamen yanıcı olmayan özelliktedirler ve alev kaynağı kaldırıldıktan bir süre sonra sönerler. LOI değeri 28'den büyük malzemeler ise kendi kendine sönebilen malzemelerdir. TGA sonuçlarına göre 800 °C'daki çar yüzdelere dayanarak hesaplanan saf ER'nin LOI değeri 21.38 bulunmuştur. Bu değerler, saf ER'nin alev kaynağı uzaklaştırıldığında bile yanmaya devam edeceklerini göstermektedir. İşlenmemiş, NaOH ile işlenmiş ve AA ile modifiye HCK kompozitleri için hesaplanan LOI değerleri ise sırasıyla 29.74; 29.90 ve 31.94'dır. LOI değerlerinin 21'den yüksek olması HCK'lerin epoksi matrisin yanmaya dayanıklılık özelliğini önemli derecede artırdığını göstermektedir.

4.2.5. Kompozitlerin su sorpsiyonu ve yüzey ıslanma özellikleri

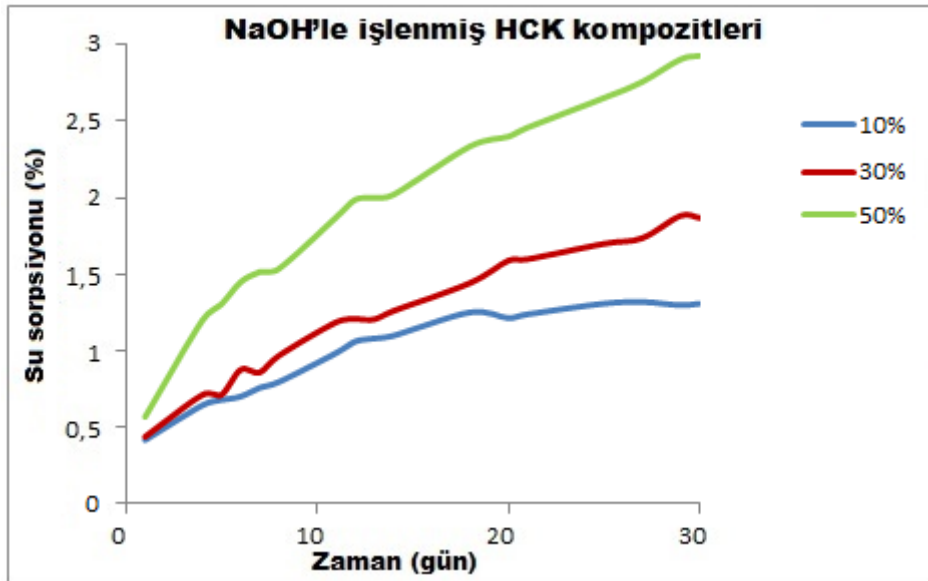
MXDA ile küreleştirilen kompozitlerin su tutma özellikleri, deiyonize suda oda sıcaklığında 30 gün boyunca test edilmiştir. Saf reçine ve kompozitlerin su tutma değerleri Şekil 4.18-4.21'de verilmiştir.



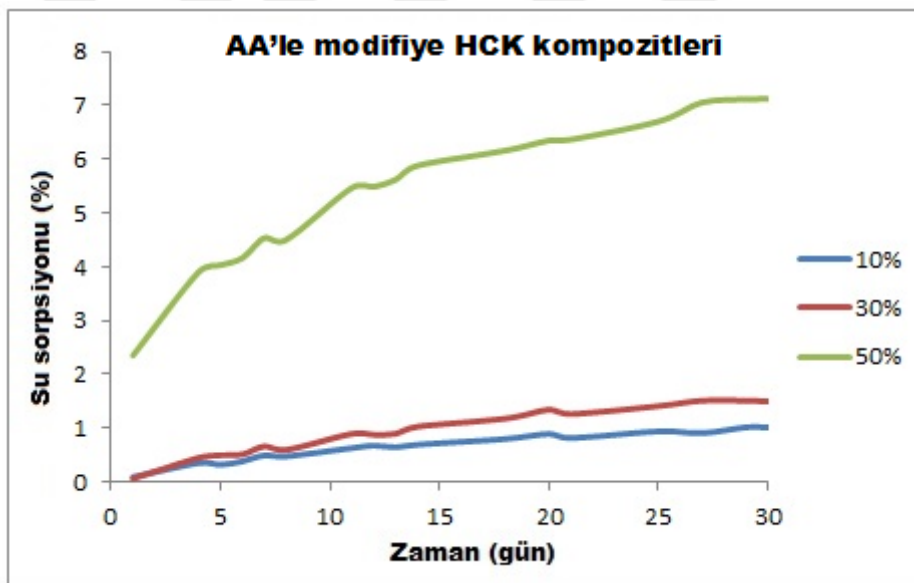
Şekil 4.18. Saf epoksi reçinenin % su sorpsiyon eğrisi



Şekil 4.19. ER/saf HCK kompozitlerinin % su sorpsiyon eğrileri



Şekil 4.20. ER/NaOH'le işlenmiş HCK kompozitlerinin % su sorpsiyon eğrileri

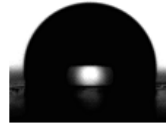


Şekil 4.21. ER/AA ile işlenmiş HCK kompozitlerinin % su sorpsiyon eğrileri

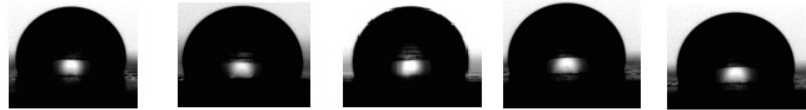
MXDA ile kürleştirilen ER'nın su tutma oranı 30 gün sonucunda % 0.78 olarak belirlenmiştir. ER'nın çeşitli HCK'lerle takviye edilmesi, epoksi matrisin su tutma kapasitesini arttırmıştır. Tüm liflerin, hemiselüloz ve selülozun kristal olmayan kısmını içermesi nedeniyle hidrofilik olduğu iyi bilinmektedir. Hindistan cevizi kabuğu sert odunlara benzer; bu nedenle lignin içeriği % 43-49, selüloz % 32-43 ve hemiselülozdan % 10-20 daha yüksektir (Abdul Khalil ve ark., 2012). Hindistan cevizi lifi yüzeyindeki ligninin, kompozitlerin su sorpsiyonunu azalttığı rapor edilmiştir (Rozman ve ark.,

2000). Genellikle liflerin alkali işlenmesi, hemiselülozun uzaklaştırılması ve selülozdaki hidroksil gruplarının NaOH ile tepkimeye girmesi nedeniyle kompozitlerin hidrofilit özelliklerini ve buna bağlı olarak da su tutma özelliklerini azaltmak için yapılır. Kocaman (2017) yaptığı çalışmada alkali ile işlemenin su tutma üzerinde iki zıt etkisi olabileceğini rapor etmiştir; bunlardan birisi ligninin uzaklaştırılmasıyla su tutma özelliğinin artabileceği; diğeri ise selüloz yapısındaki hidroksil gruplarının NaOH ile reaksiyona girmesiyle su tutma oranı azalabileceği. Hindistan cevizi kabuğunda lignin içeriği selülozdan daha yüksektir, bu nedenle bu çalışmada da alkali işleme HCK'nin ve buna bağlı olarak kompozitlerin su sorpsiyonunu arttırmıştır (Sudhakara ve ark., 2013). Yüksek HCK oranlarındaki kompozitlerin su tutmaları daha yüksektir. Dolgu oranındaki artış ile birlikte, kompozitlerdeki selülozun hidroksil gruplarının sayısı da artmaktadır ki bu da su sorpsiyonunu arttırmıştır. Ayrıca HCK'nın AA ile modifikasyonu ile yüzeye ester gruplarının bağlanması, su sorpsiyonunda bir miktar artışa neden olmuştur.

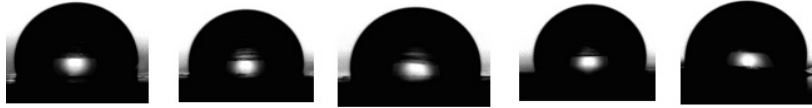
Temas açısı görüntüleri; saf ER için Şekil 4.22'de, kompozitler için Şekil 4.23; temas açısı değerleri ise Çizelge 4.4'de verilmiştir.



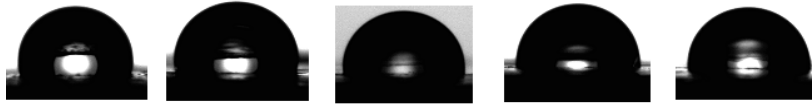
Şekil 4.22. Saf ER'nin temas açısı görüntüsü



ER/% 10-50 saf HCK kompozitleri



ER/% 10-50 NaOH'le işlenmiş HCK kompozitleri



ER/% 10-50 AA ile modifiye HCK kompozitleri

Şekil 4.23. Kompozitlerin temas açısı görüntüleri

Çizelge 4.4. Saf ER ve kompozitlerin temas açısı (CA) değerleri

HCK (kütlece %)	Temas açısı (CA)
saf ER	
-	103
ER/saf HCK kompozitleri	
10	105
20	103
30	102
40	101
50	101
ER/NaOH'le işlenmiş HCK kompozitleri	
10	103
20	96
30	95.3
40	95
50	93
ER/AA ile modifiye HCK kompozitleri	
10	103
20	100
30	96.2
40	94.1
50	93

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.22-4.23'e göre temas açısı testinden elde edilen sonuçlar, su sorpsiyonu test sonuçlarını desteklemektedir; yani kompozitlerin temas açısı (CA) su tutmanın artması ile azalmıştır. Tüm kompozitlerin temas açısı değerlerinin 90 °den yüksek olması, yüzeylerinin hidrofob olduğunu göstermektedir. Ayrıca, NaOH ile işlemeden sonra daha hidrofilik hale gelen HCK dolgu maddesi, ER/NaOH'le işlenmiş HCK kompozitlerinin su temas açısı değerini azaltmıştır (Kocaman, 2017).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Çalışmanın birinci kısmında; saf HCK'nin çeşitli kimyasallarla (NaOH ve asetik anhidrit) kimyasal modifikasyonu yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında; hem saf hem de modifiye HCK'lerin epoksi reçinede dolgu olarak değerlendirilmesi yapılmış ve HCK'lerin farklı kütle oranlarında kompozitleri oluşturulmuştur.

Saf ve modifiye HCK'nin yapıları FTIR ve XRD analizi ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, NaOH'le işlenmemiş saf HCK'nin kristalinite indeksini arttırdığı halde, AA ile modifikasyon azaltmıştır.

Ayrıca kompozitlerin mekanik, su sorpsiyonu ve termal özelliklerine modifikasyon türü ve dolgu oranının etkisi incelenmiştir.

Genelde:

- HCK dozu arttıkça çekme uzaması azalmıştır.
- Kompozitler kendi aralarında karşılaştırıldığında, modifikasyon işlemleri çekme uzamasında az da olsa artışa neden olmuştur.
- Saf HCK kompozitlerinin elastisite modül değerinin saf epoksiye göre yüksek bulunmuş, fakat modifikasyonun bu değerleri az da olsa düşürdüğü belirlenmiştir.
- Bileşiklerin çekme mukavemeti ve çekme uzaması değerleri, işlenmemiş HCK < NaOH ile işlenmiş HCK < AA ile modifiye HCK sırasına göre artmıştır. İşlenmemiş HCK, NaOH işlenmiş HCK ve AA modifiye HCK için sırasıyla en uygun dolgu maddesi miktarı % 30, % 20 ve % 20 olarak tespit edilmiştir. Bu oranlarda çekme dayanımları sırasıyla 134 MPa, 154 MPa ve 160 MPa olarak belirlenmiştir.
- HCK'nin AA ile modifikasyonunun, kompozitlerin sertlik değerini daha fazla yükselttiği tespit edilmiştir.
- Tüm kompozitlerin T₅, T₁₀ ve T₅₀ değerleri saf ER'ye göre biraz düşük bulunsa da kalıntı yüzdeleri çok daha yüksek bulunmuştur. HCK'nin modifikasyonu, saf HCK'ye göre kompozitin termal dayanımında artışa neden olmuştur. En yüksek termal dayanım AA ile modifiye HCK kompozitlerinde görülmüştür.

- Tüm % 50 HCK oranındaki kompozitlerin hesaplanmış LOI değerleri 28'in üzerinde olduğu için bu malzemeler yanma olayında kendi-kendini söndüren bir malzeme olarak değerlendirilebilirler.
- ER'nin çeşitli HCK'lerle takviye edilmesi, epoksi matrisin su tutma kapasitesini arttırmıştır.

5.2. Öneriler

Kentsel katı atıklar içerisinde oransal olarak en büyük miktarı oluşturan plastikler ve bunlar içinde önemli bir yer tutan petrol kökenli plastik atıklar, doğada uzun süre kalıcı olması sebebiyle ekosisteme zararlı niteliğe sahiptir. Bazı plastik atıkların bertarafında kullanılan geri dönüşüm yöntemleri sayesinde hem doğaya atılması önlenmekte, hem de ekonomik kazanç sağlanmaktadır. Bu yöntemlerden en yaygın kullanılanı pirolizdir, fakat bu işlem sonunda da katı ürün olan çar atığı oluşmaktadır.

Buna çözüm olarak farklı doğal katkı malzemeleri kullanarak da yeni özellikte kompozit malzemeler üretilebilir. Böylece son kullanımdan sonra plastik malzeme tarafından üretilen katı atık sorunu çözümlenip, biyolojik olarak parçalanabilen polimer kompozitler üretilebilir. Biyopolimerlerin ve biyotakviyelerin kombinasyonu ile istenilen özelliğe göre şekillendirilmiş biyomalzeme üretimi gerçekleştirilebilir. Son yıllarda biyokompozitlerin işlenmesi ve performansı ile ilgili farklı optimizasyon çalışmaları yapılmaktadır. Bu tez çalışması sonucunda mekanik, termal, su sorpsiyonu ve yanmazlık özellikleri geliştirilmiş biyobazlı kompozit malzemeler elde edilmesi suretiyle yeni kullanım alanları hedeflenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abdul Khalil, H. P. S., Bhat, A. H. ve Yusra, A. F. I., 2012, Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review, *Carbohydrate Polymers*, 87 (2), 963–979.
- Anggrainia, V., 2016, Potential of coir fibres as soil reinforcement, *PJSRR*, 2 (1), 95-106.
- Anonim1, 2015, <https://www.bioenergyconsult.com/tag/uses-of-coconut-wastes/>: [21 Kasım 2017],
- Anonim2, 2017, <http://sunilbhangale.tripod.com/epoxy.html>: [15 Kasım 2017],
- Aslanov, T., 2017, Prina ve plastik atıklarının ko-pirolizinden elde edilen çarın kullanımı ile biyokompozitler üretimi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Selçuk Üniversitesi*, 67.
- Ávila Ramírez, J., Fortunati, E., María Kenny, J., Torre, L. ve Laura Foresti, M., 2017, Simple citric acid-catalyzed surface esterification of cellulose nanocrystals, *Carbohydrate Polymers*, 157, 1358–1364.
- Aytekin, A., Toğral, A. K. ve Yılmaz, Ö. H., 2015, Epoksi reçineleri ve mesleki dermatozlarla ilişkisi, *Ankara Medical Journal*, 15 (2), 96-101.
- Bhaskar, J. ve Singh, V. K., 2013, Physical and mechanical properties of coconut shell particle reinforced-epoxy composite, *JMESCN*, 4 (2), 227-232
- Bozkurt, P., 2014, Epoksi reçine/çar kompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, *Selçuk Üniversitesi*, 85.
- Brigida, A. I. S., Calado, V. M. A., Goncalves, L. R. B. ve Coelho, M. A. Z., 2010, Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber, *Carbohydrate Polymers*, 79 (4), 832-838.
- Choi, K. H., Kim, A. R. ve Cho, B. U., 2016, Effects of alkali swelling and beating treatments on properties of kraft pulp fibers, *Bioresources*, 11 (2), 3769-3782.
- Diao, C., Dowding, T., Hemsri, S. ve Parnas, R. S., 2014, Toughened wheat gluten and treated coconut fiber composite, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 58, 90-97.
- Diop, C., Li, H., Xie, B. ve Shi, J., 2011, Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates, *Food Chemistry*, 126, 1662–1669.
- Dong, X., Dong, Y., Jiang, M., Wang, L., Tong, J. ve Zhou, J., 2013, Modification of microcrystalline cellulose by using soybean oil for surface hydrophobization, *Industrial Crops and Products*, 46, 301– 303.
- Essabir, H., Bensalah, M. O., Rodrigue, D., Bouhfid, R. ve Qaiss, A., 2016, Structural, mechanical and thermal properties of bio-based hybrid composites from waste coir residues: Fibers and shell particles, *Mechanics of Materials*, 93, 134-144.
- Fiorelli, J., Curtolo, D. D., Barrero, N. G., Savastano Jr, H., Pallone, E. M. J. A. ve Johnson, R., 2012, Particulate composite based on coconut fiber and castor oil polyurethane adhesive: An eco-efficient product, *Ind Crop Prod*, 40, 69–75.
- Geethamma, V. G., Kalaprasad, G., Groeninckx, G. ve Thomas, S., 2005, Dynamic mechanical behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36 (11), 1499-1506.
- Girisha, C. ve Srinivas, S. G. R., 2012, Sisal/coconut coir natural fibers-epoxy composites: water absorption and mechanical properties. , *IJEIT*, 2 (3), 166-170.
- Goodman, B. J. ve Walter, D. K., 1991, Opportunities for energy from municipal waste technology, *Enerji Source*, 13, 179-188.

- Gu, H., 2009, Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment, *Materials & Design*, 30 (9), 3931-3934.
- Huang, F., Wu, X., Yu, Y., Lu, Y. ve Chen, Q., 2017, Acylation of cellulose nanocrystals with acids/trifluoroacetic anhydride and properties of films from esters of CNCs, *Carbohydrate Polymers*, 155, 525–534.
- Hwang, C.-L., Tran, V.-A., Hong, J.-W. ve Hsieh, Y.-C., 2016, Effects of short coconut fiber on the mechanical properties, plastic cracking behavior, and impact resistance of cementitious composites, *Construction and Building Materials*, 127, 984-992.
- Jang, J. Y., Jeong, T. K., Oh, H. J., Youn, J. R. ve Song, Y. S., 2012, Thermal stability and flammability of coconut fiber reinforced poly(lactic acid) composites., *Composite Part B*, 43 (5), 2434–2438.
- Jiménez Bajo, L., Fernández Guarino, M., Del Pozo Pozo, A. I., Martínez-Amo Gámez, J. L., Heras Mendaza, F. ve Conde-Salazar Gómez, L., 2008, Sensibilización a bisfenol A y bisfenol F en trabajadores expuestos a resinas epoxi, *Medicina y Seguridad del Trabajo*, 54 (211), 39-45.
- Karthikeyan, A. ve Balamurugan, K., 2012, Effect of alkali treatment and fiber length on impact behavior of coir fiber reinforced epoxy composites, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 71, 627-631.
- Khawas, P. ve Deka, S. C., 2016, Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment, *Carbohydrate Polymers*, 137, 608-616.
- Kocaman, S., 2017, Biyobazlı polimer kompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, 161.
- Kocaman, S. ve Ahmetli, G., 2017, Chemical and plasma surface modification of lignocellulose coconut waste for the preparation of advanced biobased composite materials, *Carbohydr Polym*, 159, 48-57.
- La Mantia, F. P. ve Morreale, M., 2011, Green composites: A brief review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42 (6), 579-588.
- Li, X., Tabil, L. G. ve Panigrahi, S., 2007, Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review, *Journal of Polymers and the Environment*, 15 (1), 25-33.
- Liu, W. S. ve Wong, Z. G., 2011, Silicon-containing cycloaliphatic epoxy resins with systematically varied functionalities: synthesis and structure/property relationships, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212 (9), 926-936.
- Madakson, P. B., Yawas, D. S. ve Apasi, A., 2012, Characterization of coconut shell ash for potential utilization in metal matrix composites for automotive applications, *IJEST*, 4 (3), 1190-1198.
- Meister, J. J. ve Dekker, M., 2001, Polymer modification: principles, techniques, and applications, *ORGANIC PROCESS RESEARCH AND DEVELOPMENT*, 5 (2), 189–190.
- Muensri, P., Kunanopparat, T., Menut, P. ve Siri wattanayotin, S., 2011, Effect of lignin removal on the properties of coconut coir fiber/wheat gluten biocomposite, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42 (2), 173-179.
- Mulinari, D. R., Baptista, C. A. R. P., Souza, J. V. C. ve Voorwald, H. J. C., 2011, Mechanical Properties of Coconut Fibers Reinforced Polyester Composites, *Procedia Engineering*, 10 (2074-2079).
- Nam, T. H., Ogihar, S., Tung, N. H. ve Kobayashi, S., 2011, Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly(butylene succinate) biodegradable composites., *Composite Part B*, 42 (6), 1648–1656.

- Oran, B., 2012, Hindistan cevizi (*Cocos Nucifera* L.) odunu ile üretilen çapraz yapılandırılmış lamine kerestelerin bazı teknolojik özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*.
- Öksüz, U., 2006, Piroлиз edilmiş polietilen atıkların yoğunlaştırılmış ürünlerinin oksidasyonu, *Ankara Üniversitesi*, 120.
- Park, S. ve Lee, J., 2008, Thermal behaviors and fracture toughness of polyurethane-dispersed difunctional epoxy resins, *Solid State Phenomena*, 135, 43-46.
- Rahman, M. M. ve Khan, M. A., 2007, Surface treatment of coir (*Cocos nucifera*) fibers and its influence on the fibers' physico-mechanical properties., *Compos Sci Technol*, 67 (11-12), 2369–2376.
- Ramasubbarao, G. V., 2014, Strength behaviour of kerosene coated coir fiber-reinforced expansive soil, *Facta Universitatis Series : Architecture and Civil Engineering*, 12 (2), 113-120.
- Reddy, B. D., Jyothy, S. A. ve Shaik, F., 2014, Experimental analysis of the use of coconut shell as coarse aggregate, *IOSR-JMCE*, 10 (6), 06-13.
- Ren, L., Wang, Q., Yan, X., Tong, J., Zhou, J. ve Su, X., 2016, Dual modification of starch nanocrystals via crosslinking and esterification for enhancing their hydrophobicity, *Food Research International*, 87, 180–188.
- Rozman, H. D., Tan, K. W., Kumar, R. N., Abubakar, A., Mohd. İshak, Z. A. ve İsmail, H., 2000, The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber–polypropylene composites, *European Polymer Journal*, 36 (7), 1483-1494.
- Sajith, S., Arumugam, V. ve Dhakal, H. N., 2017, Comparison on mechanical properties of lignocellulosic flour epoxy composites prepared by using coconut shell, rice husk and teakwood as fillers, *Polymer Testing*, 58, 60-69.
- Salleh, Z., Islam, M. M., Yusop, M. Y. M. ve Idrus, M. A. M. M., 2014, Mechanical properties of activated carbon (AC) coconut shell reinforced polypropylene composites encapsulated with epoxy resin, *APCBEE Procedia*, 9, 92-96.
- Sarki, J., Hassan, S. B., Aigbodion, V. S. ve Oghenevweta, J. E., 2011, Potential of using coconut shell particle fillers in eco-composite materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (5), 2381-2385.
- Satyanarayana, K. G., Arizaga, G. G. C. ve Wypych, F., 2009, Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview, *Progress in Polymer Science*, 34 (9), 982-1021.
- Shang, W., Sheng, Z., Shen, Y., Ai, B., Zheng, L., Yang, J. ve Xu, Z., 2016, Study on oil absorbency of succinic anhydride modified bananacellulose in ionic liquid, *Carbohydrate Polymers*, 141, 135–142.
- Shogren, R. L., 2000, Modification of maize starch by thermal processing in glacial acetic acid, *Carbohydrate Polymers*, 43, 309–315.
- Su, W. F. A., Chen, K. C. ve Tseng, S. Y., 2000, Effects of chemical structure changes on thermal, mechanical, and crystalline properties of rigid rod epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 78 (2), 446-451.
- Sudhakara, P., Jagadeesh, D., Wang, Y., Prasad, C. V., Devi, A. P. K., Balakrishnan, G., Kim, B. S. ve Song, J. I., 2013, Fabrication of Borassus fruit lignocellulose fiber/PP composites and comparison with jute, sisal and coir fibers, *Carbohydrate Polymers*, 98 (1), 1002-1010.
- Ting, T. L., Aya, R. P., Hassan, N. A., Yaacob, H., Jayanti, D. S. ve Mohd Ariffin, M. A., 2016, A review of chemical and physical properties of coconut shell in asphalt mixture, *Jurnal Teknologi*, 78 (4), 85-89.

- Tomczak, F., Demetrio Sydenstricker, T. H. D. ve Satyanarayana, K. G., 2007, Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. part II: morphology and properties of Brazilian coconut fibers. , *Composites Part A*, 38 (7), 1710–1721.
- Tserki, V., Matzinos, P., Kokkou, S. ve Panayiotou, C., 2005, Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour, *Composites: Part A*, 36, 965–974.
- Udhayasankar, R. ve Karthikeyan, B., 2015, A review on coconut shell reinforced composites, *International Journal of ChemTech Research*, 8 (11), 624-637.
- Van Krevelen, D. W., 1997, Typology of polymers in properties of polymers (Third, completely revised edition), *Amsterdam: Elsevier*, p, 7-47.
- Wiphawee, N., Uawongsuwan, P., Pivsa-Art, W. ve Hamada, H., 2013, Impact property of flexible epoxy treated natural fiber reinforced PLA composites, *Energy Procedia*, 34, 839-847.
- Zhang, G., Huang, K., Jiang, X., Huang, D. ve Yang, Y., 2013, Acetylation of rice straw for thermoplastic applications, *Carbohydrate Polymers*, 96, 218– 226.
- Zhang, L. ve Hu, Y., 2014, Novel lignocellulosic hybrid particleboard composites made from rice straws and coir fibers *Materials & Design*, 55, 19-26.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Jannat FOUAD HAKEEM HAKEEM
Uyruğu : Irak/ Kerkük
Doğum Yeri ve Tarihi : Irak /27.01.1994
Telefon : 05318358209
e-mail : Jannatf.hakeem@gmail.com

EĞİTİM

DereceAdı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise : Jalal Rıda Efendi, Kerkük, Irak	2011
Üniversite : Tikrit Üniversitesi, Kimya Müh. Bölümü	2015
Yüksek Lisans: Selçuk Üniversitesi FBE, Selçuklu, Konya	2018

YABANCI DİLLER

İngilizce (İyi)

Arapça

YAYINLAR

1. Hakeem, J.F., Kocaman, S., Ahmetli, G., “Effect of Chemical Modifications on Coconut Waste Shell/Epoxy Composites Properties”, *5th International Polymeric Composites Symposium*, Poster Presentation, 2-4 November, Izmir/Turkey, 2017. (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır)