



**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**ALKALİ VE ÇEŞİTLİ ASİTLERLE
MODİFİYE FINDIK KABUĞU ATIĞI ESASLI
BİOEPOKSİ KOMPOZİTLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Pınar ULUSOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını

**Şubat-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Pınar ULUSOY tarafından hazırlanan “Alkali ve Çeşitli Asitlerle Modifiye Fındık Kabuğu Atığı Esaslı Bioepoksi Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 12/03/2019 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

Dr. Öğretim Üyesi Alaaddin CERİT

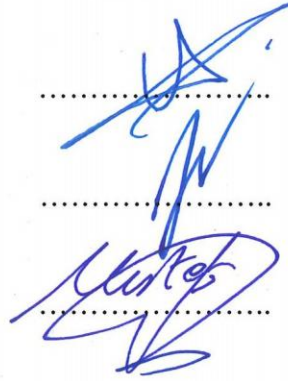
Danışman

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Üye

Doç.Dr. Mustafa Esen MARTİ

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Yakup KARA
LEE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 18201008 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.



Pınar ULUSOY

18.02.2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ALKALİ VE ÇEŞİTLİ ASİTLERLE MODİFİYE FINDIK KABUĞU ATIĞI ESASLI BİOEPOKSİ KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Pınar ULUSOY

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

2019, 71 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

Dr. Öğretim Üyesi Alaaddin CERİT

Bu çalışmada, biyo esaslı epoksi kompozit materyallerin elde edilmesi için farklı kimyasallarla modifiye edilmiş fındık kabuğu (FK) takviye malzemesi olarak kullanılmıştır. Matris olarak bisfenol-A tipi epoksi reçine tercih edilmiştir. FK, üç farklı kimyasal (NaOH), akrilik asit (AkA) ve bir yağ asidi olan lineloik asit (LA) kullanılarak modifiye edilmiştir. Kompozitler, FK ile kalıplama tekniği kullanılarak çeşitli dolgu oranları (%10-20-30-40-50) kullanılarak hazırlanmıştır. Kompozitlerin morfolojisi, X-Işını Kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir. Kompozitlerin mekanik, termal ve su tutma özelliklerine farklı kimyasallarla modifiye edilmiş FK oranının etkisi araştırılmıştır. Kütlece % 30 LA ile modifiye FK, AkA ile modifiye FK ve alkali ile işlenmiş FK kompozitleri için daha yüksek çekme dayanımları gözlemlenip sırasıyla, 132 MPa, 106 MPa ve 104 MPa olarak bulunmuştur. LA ile modifiye FK içeren kompozitler, mekanik ve su tutma özellikleri açısından diğer kompozitlere göre daha iyi sonuçlar sergilemiştir. Kompozitlerinin su tutma değerleri % 1.02-4.6 aralığında değişmiştir.

Anahtar Kelimeler: biyokompozit, epoksi reçine, fındık kabuğu

ABSTRACT

MS THESIS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF VARIOUS ACID AND ALKALI MODIFIED HAZELNUT SHELL WASTES BASED BIOEPOXY COMPOSITES

Pınar ULUSOY

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELCUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING**

Advisor: Prof. Dr. Gulnare AHMETLI

2019, 71 Pages

Jury

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

In this study, the hazelnut shell (HSh) modified with different chemicals was used as reinforcing material to obtain bio-based epoxy composite materials. Bisphenol-A type epoxy resin was preferred as matrix. The HSh was modified using three different chemicals (NaOH), acrylic acid (AcA) and a fatty acid-linoleic acid (LA). The composites were prepared by using various filling rates (10-20-30-40-50%) using molding technique. The morphology of composites is characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The effect of the modified HSh ratio with different chemicals on the mechanical, thermal and water retention properties of composites was investigated. Higher tensile strengths were observed for the modified LA modified, AcA modified and alkaline treated HSh composites with 30% fillers and were found to be 132 MPa, 106 MPa and 104 MPa, respectively. Composites with LA modified HSh showed better results in terms of mechanical and water sorption properties compared to other composites. Water retention values of composites varied between 1.02-4.6%.

Keywords: biocomposite, epoxy resin, hazelnut shell

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım süresince, bilgi ve tecrübeleri ile beni aydınlatan, tez konumun belirlenmesinde ve çalışmaların yürütülmesinde gerekli desteğini esirgemeyen, değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ'ye ve Arş. Gör. Dr. Süheyla KOCAMAN'a ilgi ve alakalarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Aynı laboratuvar ortamını paylaştığım ve yüksek lisans tez çalışmalarım süresince benden yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili arkadaşım Büşra DÖNMEZ'e, kompozitlerin çekme testlerinde yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım Anıl Selami KARA ve Sefa KUŞAKLI'ya, lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince benden yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, manevi olarak her zaman destek olan sevgili arkadaşlarım Furkan TURGUT ve Rabia GEMİCİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi yüksek lisans öğrenimim süresince maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda olan, kendine güvenen ve meslek sahibi bir birey olmamda en büyük desteği olan değerli babam Sabri ULUSOY'a, sevgili annem Ümran ULUSOY ve kardeşim Cansu ULUSOY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

Pınar ULUSOY
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Fındık Kabuğu	2
1.1.1. Fındığın tarihi	2
1.1.2. Fındık kabuğunun lignoselülozik bileşenleri	3
1.1.3. Fındık ve fındık kabuğunun kullanım alanları.....	8
1.2. Yeşil Kompozitler.....	9
1.2.2. Yeşil kompozitlerin uygulama alanları.....	11
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	23
3.1.1. Ticari epoksi reçine (ER).....	23
3.1.2. Kürleştirici	23
3.1.3. Hızlandırıcı	24
3.2. Takviye Malzemesi.....	24
3.3. Takviye Malzemesinin Modifikasyon İşlemleri	25
3.3.1. Alkali ile modifikasyon	25
3.3.2. Akrilik asit (AkA) ile modifikasyon.....	27
3.3.3. Linoleik asit (LA) ile modifikasyon	27
3.3.4. Kompozitleri hazırlama yöntemi	28
3.4. Kullanılan Cihazlar	29
3.5. Kompozit Malzemelere Uygulanan Testler ve Analizler	29
3.5.1. Mekanik testler	29
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	34
4.1. Modifiye Fındık Kabuğu (FK) Numunelerinin Karakterizasyonu	34
4.1.1. FTIR analiz sonuçları.....	34
4.1.2. XRD analizi	37
4.1.3. Hemiselüloz, selüloz ve lignin tayin sonuçları	38
4.2. Kompozitlerin Karakterizasyonu	38
4.2.1. SEM analiz sonuçları	38
4.2.2. XRD analiz sonuçları.....	40
4.2.3. Kompozitlerin mekanik özellikleri	42
4.2.4. Kompozitlerin termal özellikleri.....	46

4.2.5. Kompozitlerin su sorpsiyonu	48
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	52
5.1. Sonuçlar	52
5.2. Öneriler	53
KAYNAKLAR	54
EKLER	62
ÖZGEÇMİŞ	70



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Fındık ve fındık kabuğu.....	2
Şekil 1.2. Bitki lignoselülozik bileşenleri.....	3
Şekil 1.3. Selüloz molekülün yapısı.....	4
Şekil 1.4. Hemiselüloz molekülün yapısı	5
Şekil 1.5. Lignin molekülün yapısı	7
Şekil 1.6. Lignini oluşturan yapılar a)koniferil alkol b)p-kumaril alkol c)sinapil alkol.....	7
Şekil 1.7. Kompozit malzemenin oluşum aşaması	9
Şekil 1.8. Yeşil kompozit uygulamalarında kullanılan doğal lifler	10
Şekil 1.9. Yeşil kompozit uygulamalarında kullanılan matris malzemeler	11
Şekil 3.1. Bisfenol-A tipi epoksi reçine	23
Şekil 3.2. 2,4,6-tris(dimetilaminometil)-fenol'ün kimyasal yapısı	24
Şekil 3.3. Deneyde kullanılan fındık kabuğu.....	24
Şekil 3.4. Kullanılan öğütücü cihazı.....	25
Şekil 3.5. Fındık kabuğu partiküllerinin elek altı görüntüsü	25
Şekil 3.6. Hazırlanan alkali çözeltisindeki fındık kabuğu	26
Şekil 3.7. Alkali işlem sonrası fındık kabuğu	26
Şekil 3.8. Alkali işlem sonrası 63µm partikül boyutundaki fındık kabuğu	26
Şekil 3.9. Akrilik asitin kimyasal yapısı	27
Şekil 3.10. Linoleik asitin kimyasal yapısı	27
Şekil 3.11. Deney düzeneği	28
Şekil 3.12. Kalıba dökülmüş epoksi kompozit numuneleri	28
Şekil 3.13. Kalıplanmış kompozit boyutu	30
Şekil 3.14. Kullanılan çekme testi cihazı.....	30
Şekil 3.15. Sertlik ölçüm cihazı	31
Şekil 3.16. Kompozitlerin su sorpsiyon testi	31
Şekil 4.1. Modifiye edilmiş FK'ların FTIR spektrumları	35
Şekil 4.2. NaOH ile modifiye FK'nın FTIR spektrumu.....	35
Şekil 4.3. AkA ile modifiye FK'nın FTIR spektrumu	36
Şekil 4.4. LA ile modifiye FK'nın FTIR spektrumu	36
Şekil 4.5. Doğal lif yapısı	37
Şekil 4.6. Saf ve modifiye FK'ların XRD eğrileri.....	38
Şekil 4.7. ER/NaOH ile işlenmiş FK kompozitlerinin SEM görüntüleri.....	40
Şekil 4.8. ER/AkA ile modifiye FK kompozitlerinin SEM görüntüleri	40
Şekil 4.9. ER/LA ile modifiye FK kompozitlerinin SEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.10. Saf ER'nin XRD eğrisi.....	42
Şekil 4.11. %10-50 NaOH ile modifiye FK kompozitlerinin XRD eğrileri	42
Şekil 4.12. %10-50 AkA ile modifiye FK kompozitlerinin XRD eğrileri.....	42
Şekil 4.13. %10-50 LA ile modifiye FK kompozitlerinin XRD eğrileri	43
Şekil 4.14. Saf ER ve kompozitlerin çekme uzaması grafiği	44
Şekil 4.15. Saf ER ve kompozitlerin çekme dayanımı grafiği.....	45
Şekil 4.16. Saf ER ve kompozitlerin e-modül grafiği.....	46
Şekil 4.17. Saf ER ve kompozitlerin sertlik grafiği	46
Şekil 4.18. %10-50 NaOH, AkA ve LA ile modifiye FK kompozitlerinin TGA eğrileri	48
Şekil 4.19. Selülozik yapının su sorpsiyonu şeması	49
Şekil 4.20. Saf ER'nin % su sorpsiyonu eğrisi.....	50
Şekil 4.21. ER/NaOH ile modifiye FK kompozitlerinin % su sorpsiyonu eğrileri	50
Şekil 4.22. ER/AkA ile modifiye FK kompozitlerinin % su sorpsiyonuneğrileri	51
Şekil 4.23. ER/LA ile modifiye FK kompozitlerinin % su sorpsiyonu eğrileri.....	51

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1. Bazı lignoselülozik materyallerin kimyasal bileşimi.....	8
Çizelge 1.2. Taşıt içinde ve dışındaki parçalarda kullanılan yeşil kompozit bileşimleri..	12
Çizelge 1.3. Kozmetik ürünlerin paketlenmesinde kullanılan yeşil polimerler.....	13
Çizelge 1.4. Yeşil kompozit gıda ambalaj uygulamaları	13
Çizelge 3.1. NPEK 114'ün karakteristik özellikleri	23
Çizelge 3.2. Kompozit malzeme kompozisyonu	28
Çizelge 3.3. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları	29
Çizelge 4.1. Hemiselüloz, selüloz ve lignin tayin sonuçları	39
Çizelge 4.2. NPEK 114(ER) epoksi reçine bazlı kompozitlerin çekme testi sonuçları....	44
Çizelge 4.3. FK kompozitlerin termal bozunma sıcaklıkları	47



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

CrI	: Kristallenme İndisi
I_{002}	: yaklaşık $2\theta=22^\circ$ deki max pikin şiddeti
I_{amorf}	: yaklaşık $2\theta=18^\circ$ de amorf bölgedeki min pikin şiddeti
s	: saniye
g	: gram
$^\circ\text{C}$	: Celcius
ρ	: yoğunluk (g/cm^3)
rpm	: dakikadaki devir sayısı
mm	: milimetre
μm	: mikrometre
Tg	: camsı geçiş sıcaklığı
Wo	: kompozitlerin suya bırakılmadan önceki ağırlığı
Wt	: kompozitlerin sudan çıkarıldıktan sonraki ağırlığı

Kısaltmalar

AkA	: akrilik asit
BBS	: birinci bozunma sıcaklığı
ER	: epoksi reçine
FK	: fındık kabuğu
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
HNO_3	: nitrik asit
H_2SO_4	: sülfürik asit
LA	: linoleik asit
NaOH	: sodyum hidroksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
T_5, T_{10}, T_{50}	: %5, %10 ve %50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar
XRD	: X-ışını Kırınım Spektroskopisi

1. GİRİŞ

İnsanların kullandığı malzemeler yaşadıkları dönemin ihtiyaçlarına ve zamanın koşullarına göre değişmiştir. Bazı durumlarda kullandıkları malzemelerin özelliklerinin yeterli gelmemesi insanları farklı malzeme arayışına yöneltmiştir. İnsanlar bu arayış sonucu uzun yıllardır farkında olarak ya da olmayarak kompozit malzemeleri kullanmaktadırlar (Thwe ve Liao, 2003).

Kompozit malzemeler, en az iki makro bileşenin üstün özelliklerini tek bir malzemede toplamak ya da yeni bir özellik ortaya çıkarmak amacıyla belirli koşullar ve oranlarda birleştirilmesiyle ortaya çıkan yeni malzemelerdir. Ana malzemeyi oluşturan matris ve takviye/dolgu elemanı olan kısımlardan oluşan kompozit malzemeler, kullanılan matris malzemesine göre metal, seramik ve polimer kompozitler olarak sınıflandırılırlar. Polimer kompozitler hafif olmaları sebebiyle ilgi odağı haline gelmiştir. Günümüzde kullanılan polimerlerinin büyük bir kısmı petrolden elde edilmektedir (Netravali ve Chabba, 2003).

Petrol bazlı polimerlerin sonlu bir kaynak olup gün geçtikçe azalması, biyolojik olarak indirgenememesi ve artan çevresel sorunlardan dolayı çalışmacılar yenilenebilir kaynaklardan elde edilen yeşil polimerler üzerinde yoğunlaşmışlardır. Yeşil polimerlerin kullanımının artmasıyla çevre kirliliğinin ve petrole olan bağımlılığın önüne geçilebilecektir (Flaris ve Singh, 2009).

Fındık, ceviz, Hindistan cevizi kabuğu gibi birçok atık bitki kabukları iyi dayanıklılık ve modül, iyi biyobozunurluk, düşük maliyet, düşük yoğunluk özellikleri nedeniyle örneğin, doğal bitkisel dolgu malzemesi olarak cam elyafından daha çok tercih edilebilir (Geethamma ve ark., 2005).

Bu çalışmada fındık kabuğu gibi bitkisel atığı polimer matrisli kompozit malzemelerde kullanarak düşük maliyetli kompozit malzeme üretmek amaçlanmıştır. Çalışmada kompoziti oluşturan matris için epoksi reçine, takviye elemanı olarak da 3 farklı kimyasalla modifiye edilmiş fındık kabuğu seçilmiştir. Fındık kabuğu yapısında lignin ve selüloz bulunduran bitki atığıdır. Kompozitlerin mekanik, termal ve su sorpsiyon özelliklerine farklı kimyasallarla modifiye edilmiş fındık kabuğu oranının etkisi araştırılmıştır.

1.1. Fındık Kabuğu

1.1.1. Fındığın tarihi

Fındık, Fagales takımının Betulaceae familyasındaki *Corylus* cinsine ait sert ve pürüzsüz, kahverengimsi dış kabuktan oluşan uzun ömürlü bir meyvedir (Şekil1.1) (Çetiner, 1990). Fındık bitkisi, Orta Asya ve Anadolu başta olmakla Yunanistan, İtalya ve Amerika’da yetiştirilmektedir Fındık, Türkiye’de daha çok kışları ılık, yazları serin geçen Karadeniz, Akdeniz ve Pasifik okyanusu gibi su kütlesinin fazla olduğu iklim şartlarında üretilmektedir (Erdoğan, 2001).



Şekil 1.1. Fındık ve fındık kabuğu

Ülkemizde çok uzun zamandır yetiştirilen ve önemli tarım ürünlerinden biri olan fındığın çok büyük bir kısmı, ekolojik uygunluk açısından Karadeniz Bölgesi'nde bulunmaktadır (Demir ve Beyhan, 2000). Karadeniz Bölgesi'nde Ordu, Giresun, Trabzon, Sakarya ve Samsun illeri başta olmak üzere birçok ilde fındık yetiştiriciliği ekonomik anlamda çok önemli bir konumdadır. Ayrıca yetiştirme şekli ve yetiştirme ortamına bakıldığında fındık, toprak derinliği az, eğimi fazla olan alanları erozyona karşı korumada çok önemli bir rol oynamaktadır (Dikmen, 1990; Kayalak, 2009).

1.1.2. Fındık kabuğunun lignoselülozik bileşenleri

Lignoselülozik doğal kaynaklar kolay elde edilebilmeleri, ucuz olmaları, sera gazının artışına herhangi bir katkıda bulunmayışı, yenilenebilir ve sürdürülebilir olmalarından dolayı son yıllarda kompozit yapımında dolgu malzemesi olarak tercih edilmektedir. Fındık kabuğu da lignoselülozik bileşenlerden oluşan bitki atığıdır.

Lignoselülozik atıkların yapılarını, temel bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz ve lignin oluşturmaktadır (Tuomela ve ark., 2000). Lignoselülozik yapıların oluşması, selüloz ve hemiselülozun (polimer yapıdaki karbonhidratların), hidrojen ve kovalent bağlar ile lignine bağlanması şeklinde açıklanmaktadır. Şekil 1.2' de görüldüğü gibi lignoselülozik yapıda ağırlıkça % 40-60 selüloz, % 20-40 hemiselüloz ve % 10-25 lignin bulunabilmektedir (Yang ve ark., 2007; Gürten, 2008).

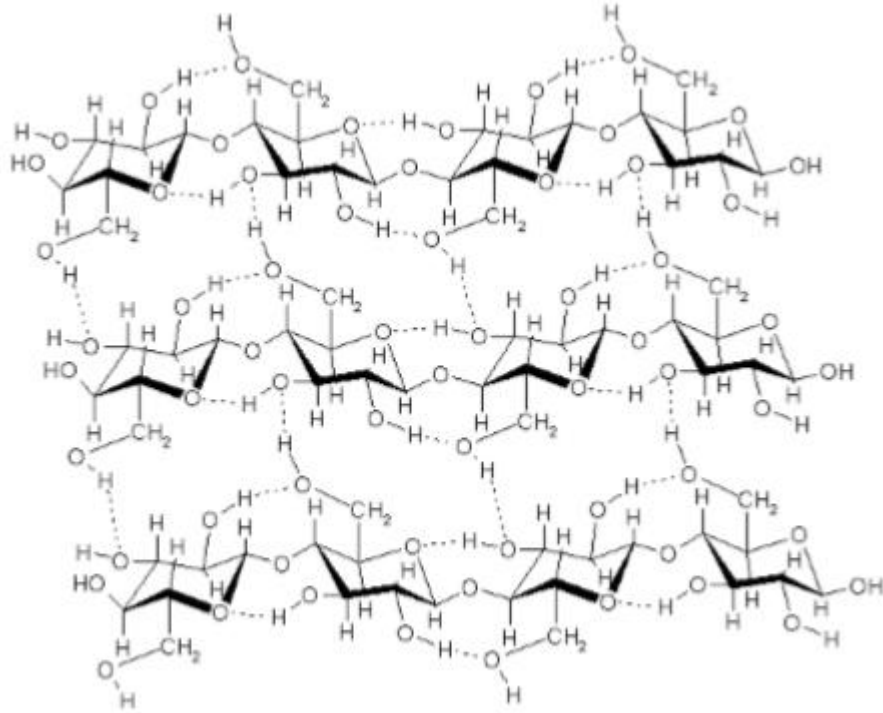


Şekil 1.2. Bitki lignoselülozik bileşenleri (Adıgüzel, 2013)

Bitkisel atıklar yapısında ayrıca ekstraktif madde, su ve çeşitli inorganik yapılar da bulundurmaktadır. Bunlar lignoselülozik maddenin yaklaşık %1-5 kadar çok küçük bir kısmını oluşturmaktadır. Polar veya apolar çözücülerde çözünebilir fenolik bileşikler, şekerler, aminler vb. ekstraktif maddeler arasında yer almaktadır (Shafizadeh, 1982; Klass, 1998).

1.1.2.1. Selüloz

Selüloz, bitkilerin temel yapı maddesi olarak bilinen ve hücre duvarı yapısında yer alan en önemli polisakkaritlerdendir (Eriksson ve ark., 1990). Yüzlerce ya da binlerce glukoz molekülünün β -1,4 bağları ile birbirine bağlanmasından oluşan dallanmamış düz zincirli bir polimerdir. Kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan selülozun bileşenleri, % 44.4 C, % 6.2 H ve % 49.4 O şeklinde belirtilmektedir. Formüldeki "n" selüloz molekülünün büyüklüğünü (polimerizasyon derecesi) belirtmektedir (Tüzün ve Kimya, 1999). Selüloz molekülünün büyüklüğü bitkinin türüne bağlı olarak 2000-27000 glukon birimi arasında değişmektedir (Morohoshi, 1991). Şekil 1.3, selüloz molekülünün yapısını göstermektedir.



Şekil 1.3. Selüloz molekülün yapısı (Kumaş, 2015)

Bütün bitki, ot ve ağaçların temel yapı maddesi olan ve doğada saf halde bulunmayan selüloz, bitkilerin sağlam, sert ve dik durmasını sağlamaktadır. Selüloz, ağırlıkça % 40 odunda, % 60-85 ketende, % 85-90 pamuk liflerinde bulunmaktadır (Johansson ve ark., 2000).

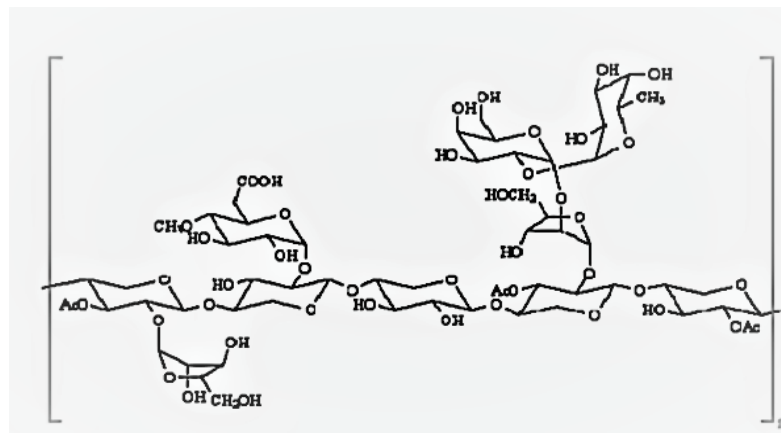
Doğada birkaç çeşit selüloz bulunmakta ve birbirlerinden a,b,d harfleriyle ayırt edilmektedir. En önemli olanı pamukta bulunan a-selüloz türüdür. "Hemiselüloz" olarak bilinen b-selüloz ve d-selüloz ise asit ve bazlara karşı dayanıksızdır (Anonim, 1984).

Selüloz solventlerinin lignoselüloz biyorafinelerinde kullanılabilmesi için düşük fiyatlı, yüksek geri dönüşümlü, düşük sıcaklıklarda çözünebilir, kimyasal kararlılığa sahip, yüksek çözünme kapasitesi ve katı lignoselülozik bileşim içinde difüzyon oranının hızlı olması gibi özelliklere sahip olması beklenmektedir (Zhang, 2008).

1.1.2.2. Hemiselüloz

Hücre duvarında selüloz ile birlikte yer alan hemiselüloz, lignoselülozik maddeler içinde selülozdan sonraki en önemli bileşendir. Hemiselülozlar; ksilanlar ve galaktoglukomannanlardan oluşan iki farklı yapıda olup içeriği türden türe değişmekte ve değişik oranlarda glukoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz, 4-o-metil glukoronik asitten oluşan bir polisakkarittir. Hemiselüloz, selüloz fibrilleriyle hidrojen bağları oluşturarak bitki hücre duvarının iskelet yapısını oluşturmaktadır (Shafizadeh, 1982; Mosier ve ark., 2005).

Selülozdan farklı olarak kimyasal olarak heterojen olup genellikle selülozdan daha düşük molekül ağırlığına (<30.000) sahiptir. Genel formülü $(C_5H_8O_4)_n$ şeklinde olan hemiselülozun moleküler yapısı da Şekil 1.4'de görülmektedir. Hemiselüloz polimerleri selülozun aksine oldukça amorf ve düzensiz dallanmalara sahip olup reaksiyonlara karşı daha duyarlıdır (Mutlu, 1990).



Şekil 1.4. Hemiselüloz molekülün yapısı

Bitkisel yapının üç ana bileşeni arasında ısıya en duyarlı olanı hemiselülozdur ve 200-260°C arasında bozunabilir. Bozunma, polimerik yapının çözünebilen bileşenler

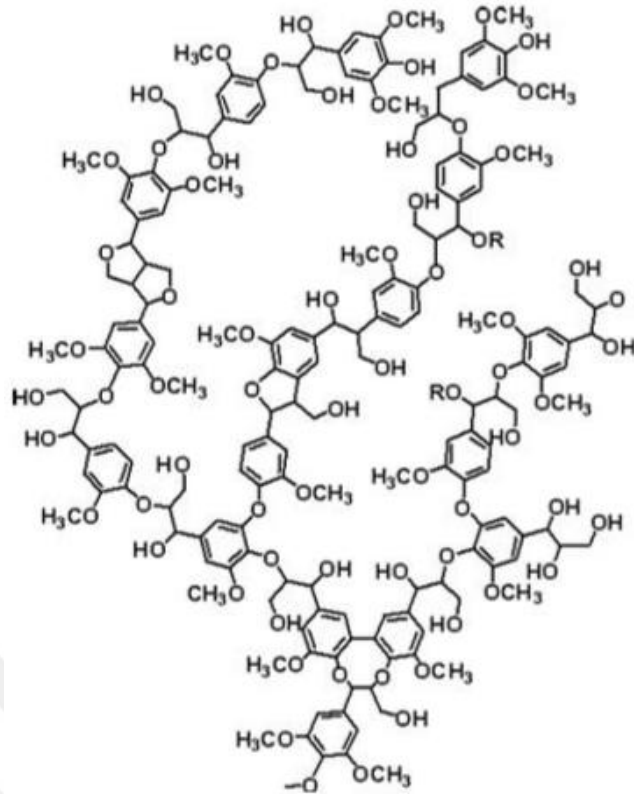
içinde bozunması ve monomer birimlerin ileri bozunmaya uğrayarak uçucu ürünlere dönüşmesi olarak muhtemelen iki basamakta gerçekleşmektedir (Yaman, 2004).

Kara bitkilerinin ligninli dokularındaki hemiselülozların temel bileşenini oluşturan ksilanlar, hemiselülozik yapı içinde oldukça önemlidir. Tahıl saplarının ve tohum kabuklarının kuru ağırlık olarak %20-30'u ksilandan oluştuğu gibi olgunlaşmış odunların % 20-25'i, otların % 15-20'si ve yumuşak odunların da önemli bir kısmı ksilen ve glikomannanlardan oluşmaktadır (Aspinal, 1970).

1.1.2.3. Lignin

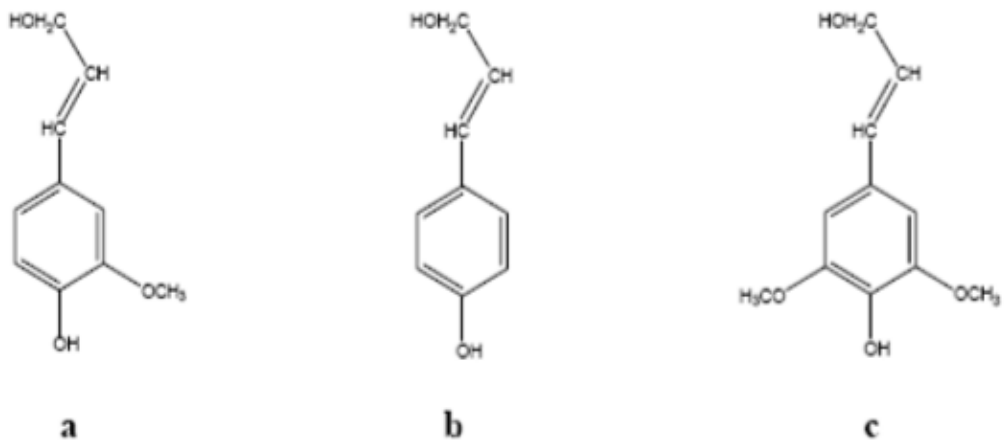
Latince'de odun/odun özü olarak bilinen "lignum" kelimesinden türetilen lignin, su geçirmez bir yapıya sahip olup bitkilerdeki kök ve gövdenin odunsu yapısını oluşturmaktadır. Selülozdan sonra en fazla bulunan polimer olup genellikle yaşlanmış ölü hücrelerin selüloz çeperlerinde birikerek uygun olmayan çevre şartlarına karşı bitkiyi korumaktadır (Martínez ve ark., 2001; Kuru, 2009).

Lignin, yüksek molekül ağırlıklı ve karmaşık bağlı heterojen bir bileşik olup $C_9H_{10}(OCH_3)_{0.9-1.7}$ kapalı formülü ile gösterilmekte ve molekül ağırlığı 900-10.000 arasında değişmektedir. Yapısında bol miktarda çapraz bağ bulundurmakta ayrıca kimyasal parçalanmaya oldukça dirençli olup ve 280-500°C sıcaklık aralığında bozunmaya uğramaktadır (Adıgüzel, 2012). Amorf yapıda olan lignin, yapısındaki %6-24 oranında bulunan metoksil ($-OCH_3$) ile karakterize edilmekte ayrıca yapısında hidroksil, metilendioksit, karboksil, vanilin ve doymamış hidrokarbon gruplarını da içermektedir (Shafizadeh, 1982). Ligninin temel yapısı bir aromatik çekirdek ile bir propan zincirinden oluşmakta ve fenil propan olarak adlandırılmaktadır (Hofrichter, 2002). Şekil 1.5'de ligninin yapısı verilmiştir.



Şekil 1.5. Lignin molekülünün yapısı

Kimyacılar lignini, özütlemeye aşamasında yapısının bozulmasından dolayı doğada bulunduğu biçimiyle elde edememekte, asıl madde yerine yapısında bulunan birbirine yakın üç aromatik bileşik olan koniferil alkol, ρ -kumaril alkol ve sinapil alkol olarak incelemektedirler. Ligninin birimleri Şekil 1.6'da gösterilmektedir (Valenzuela ve ark., 2006).



Şekil 1.6. Lignini oluşturan yapılar a) koniferil alkol b) ρ -kumaril alkol c) sinapil alkol

Bu alkoller içinde temel bileşen koniferil alkoldür. Yumuşak odunlarda sert odunlara oranla daha fazla lignin bulunmakta ve yumuşak odunlardaki lignin genellikle koniferil alkol içermektedir. Ayrıca kozalaklı ağaçlar lignininde % 90, yayvan yapraklı ağaçlar lignininde % 50 oranında koniferil alkol içermektedir (Crestini ve ark., 1998).

Lignin; çimento sanayinde, hayvan yeminin topaklandırılmasında, kenetleyici ajan olarak bitki gübrelerinde, haşere öldürücü ilaçlarda, seramik üretiminde, boya üretiminde, petrol kuyuları sondaj çamurlarında, ısıtma-soğutma sistemlerinde su işlemcileri olarak ve daha başka birçok endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır (Erbil ve ark., 2006).

Bazı lignoselülozik materyallerin, kuru temel üzerinden özütlenebilen maddeler dışındaki selüloz, hemiselüloz ve lignin yüzdeleri Çizelge 1.1'de gösterilmiştir (Demirbaş, 1998).

Çizelge 1.1. Bazı lignoselülozik materyallerin kimyasal bileşimi

Lignoselülozik Materyal	Selüloz %	Hemiselüloz %	Lignin %
Fındık kabuğu	25,9	29,9	42,5
Çay atığı	30,2	19,9	40
Kayın ağacı	45,8	31,8	21,9
Ladin ağacı	50,8	21,2	27,5
Soya ağacı	33	53	14
Tütün sapı	42,4	28,2	27
Mısır koçanı	52	32	15

1.1.3. Fındık ve fındık kabuğunun kullanım alanları

Dünya fındık üretiminin %65-70'i, yılda yaklaşık 350-600 bin ton fındık üretimiyle ülkemiz tarafından karşılanmaktadır. Fındık doğrudan gıda üretiminde kullanıldığı gibi yapısında bulunan çeşitli aminoasit ve yağ asitlerinden dolayı fındık yağı olarak da tercih edilmektedir (Yıldırım, 2007).

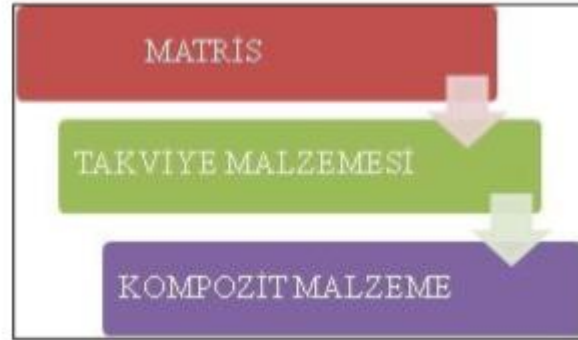
Fındığın büyük bir kısmı kabuksuz olarak satılmakta, kabuk kısmı ise Türkiye'de özellikle fındık üretiminin fazla olduğu bölgelerde çok değerli, yüksek kalorili (4100-4400 cal/g) bir yakacak olarak kullanılmaktadır (Savage ve McNeil, 1998).

İleri teknolojinin bulunduğu ABD, İtalya ve Almanya gibi ülkelerde fındık kabuğunun boya sanayinde ve muşamba yapımında kullanıldığı bilinmektedir. Fındık kabuğundan kömürleştirme yöntemi uygulanarak aktif karbon, briket kömürü ve sınavi kömürü elde edilebilir. Ayrıca fındık kabuğunda % 25 oranında petrokimyada ara ürün olarak bilinen furfural ve furfuril alkolün elde edildiği pentosan bulunduğu bilinmektedir (Karagöz, 2011).

1.2. Yeşil Kompozitler

1.2.1. Genel bilgi

Kompozit malzemeler, birbirinden bağımsız makro yapıdaki en az iki malzemenin bir araya gelerek ana malzeme olan matris kısmı ve takviye/dolgu malzemesi olan ve önemli yükü taşıyan fiber kısmından oluşmaktadır. Kompozit malzemenin oluşum aşaması Şekil 1.7 'de görüldüğü gibi matris malzemesine takviye malzemesinin eklenmesi şeklindedir (Hoyur, 2011). Burada matris ve takviye malzemesinin birbirine tutunması, oluşan kompozitin mekanik özellikleri açısından oldukça önemlidir.



Şekil 1.7. Kompozit malzemenin oluşum aşaması

Hafif olmaları sebebiyle polimer matrisli kompozitlere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Polimer malzemelerin büyük bir kısmı petrolden elde edilmektedir (Netravali ve Chabba, 2003). Ancak petrolün sonlu bir kaynak olup hızlı bir şekilde tükenmekte olması, biyolojik açıdan indirgenememesi, üretimi sırasında su kirliliğine yol açması, yanması sonucu ortaya çıkan karbondioksit gazının küresel ısınmayı artırması gibi çeşitli dezavantajları bulunmaktadır (Stevens, 2002). Bu durum insanları,

biyoçözünür, yenilenebilir/sürdürülebilir, aynı zamanda da daha ekonomik olan yeşil/biyo kompozit üretimine yöneltmiştir.

Yeşil kompozitler, takviye elemanı olarak çok çeşitli doğal fiberlerin ve matris olarak biyolojik bazlı polimerlerin kullanımına uygun, mikro veya nano seviyede en az iki malzemenin bir araya gelerek oluşturduğu, kolay işlenebilen yenilenebilir/sürdürülebilir, geri dönüşümü kolay çevre dostu malzemelerdir.

Biyobazlı bir çok polimerin ekonomik ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi, biyoçözünür olması gibi çeşitli avantajları olduğu gibi yapısının gevrek olması takviye edilmesini gerektirmiştir. Bu polimerlerin mukavemet, sertlik gibi mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için takviye malzemesi olarak genellikle doğal lifler tercih edilmektedir. Yeşil kompozitlerin çoğu özellikleri takviye edilen liflerin özelliklerine bağlıdır (Özmen, 2015). Şekil 1.8'de yeşil kompozit uygulamalarında kullanılan doğal lifler ve Şekil 1.9'da yeşil kompozit uygulamalarında kullanılan matris malzemeler gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Yeşil kompozit uygulamalarında kullanılan doğal lifler (Mutlu, 2013)



Şekil 1.9. Yeşil kompozit uygulamalarında kullanılan matris malzemeler (Özmen, 2015)

1.2.2. Yeşil kompozitlerin uygulama alanları

Yeşil kompozitler, yenilenebilir çevre dostu ve ekonomik olmaları nedeniyle özellikle otomotiv, inşaat, ambalaj ve mobilya sektörlerinde önemli rol oynamaktadır. Yeşil kompozit uygulamalarında gerekli özelliklere ulaşmak ve yüksek verim alabilmek için otomotiv sektörü gibi çeşitli sektörlerde daha çok jüt, bambu, hemp, muz, kenaf vb. lifler tercih edilirken; ambalaj, inşaat ve mobilya sanayilerinde yapılan çalışmalar

yüksek başarı gerektirmediği için daha ucuz olan odun yongası, ağaç unu vb. gibi dolgular tercih edilmektedir (Netravali ve Chabba, 2003).

Yeşil kompozitler hem hafif olmaları hem de çevre dostu olmaları nedeniyle otomotiv sektöründe yüksek bir başarı sağlamıştır. Araçların yapısında kullanılan yeşil kompozitler, kara taşıtlarında ağırlık olarak yaklaşık % 10-30 oranında düşüş sağlayarak yakıttan tasarruf edilmesine katkıda bulunmuşlardır. Ayrıca bu biyokompozitler CO₂ salınımını azaltarak sera etkisini önlemekte büyük rol oynamaktadırlar (Wambua ve ark., 2003; Ashori, 2008). Otomotiv sektöründe kapı paneli, gösterge paneli, ızgaralar, far lambaları vb. araçların iç ve dış aksamalarında kullanılan daha çok doğal fiber destekli olan yeşil kompozitler tek başlarına uygulanabildiği gibi diğer polimerlerle karıştırılarak da uygulanabilmektedir (Çizelge 1.2) (Koronis ve ark., 2013).

Çizelge 1.2. Taşıt içinde ve dışındaki parçalarda kullanılan yeşil kompozit bileşimleri (Niaounakis, 2015)

Biyopolimer bileşimi	Taşıtta kullanıldığı kısım
PLA+PBT	tavan, kapı, yer kaplamaları
PLA+TPU	kapı kaplamaları, iç panel
PBS+ Doğal Fiberler	tavan kaplamaları
PLA,PHB veya PCL+ABS	Döşemeler
PLA veya PHB+PVC	Döşemeler
PLA+ Stiren bazlı TPE	güneşlik, iç paneli, tavan kaplamaları
PLA+Karboimid	tavan ve zemin kaplamaları, kapı döşemeleri
PHBV	hava yastığı
PHA (PHB,PHBV)	koltuk minderleri, direksiyon kaplamaları
Biyo-PU	tavan paneli
PLA+PP	tampon
PHB+Doğal Fiberler	Tampon
PLA+Doğal Fiberler	akustik materyalleri, amortisör

Kozmetik sektöründe inceltici, stabilizatör ve destabilizatör, modifiye edici, antimikrobiyel katkı olarak kullanılan yeşil polimerler daha çok polisakkaritler ve proteinlerdir. Özellikle polisakkaritler kolay elde edilebilmeleri ve düşük maliyetli olmaları nedeniyle bu sektörde çok fazla tercih edilmektedir. Tropikal nemlendirici uygulamalarında peptidler, saç ve deri bakım ürünlerinde ise proteinler kullanılmaktadır (Thomas ve ark., 2013). Yeşil polimerler kozmetik ürünlerinin yapısında kullanıldığı gibi bu ürünlerin ambalajlanmasında da kullanılmaktadır (Çizelge 1.3).

Çizelge 1.3. Kozmetik ürünlerin paketlenmesinde kullanılan yeşil polimerler

Biyopolimer	Ürün	Şirket
PLA	ruj kabı	Cargo Cosmetics (ABD)
	şampuan ve sabun kapları	Shiseido Co Ltd.(Japonya)
	yüz ve vücut losyonu kapları	Eudermic Srl (İtalya)
Bio-PE	vücut ve saç bakım ürünü kapları	Sidaplast (Belçika)
	şampuan şişeleri	Procter&Gamble (ABD)
	yüz ve vücut losyonu kapları	Surya (Brezilya)
Selüloz Ester Bileşiği	kozmetik kalem	Weckerle Cosmetics (Fransa)

Son birkaç yıldır yeşil kompozitler, yenilenebilir, kolay elde edilebilir ve geri dönüşebilir olması nedeniyle özellikle gıda sektöründe yağlı, sulu ve asidik gıdaların doğrudan temas ettiği ambalajlarda tercih edilmektedir. Bu ambalaj filmleri sayesinde yiyeceklerin oda sıcaklığı altında veya oda sıcaklığından 60°C fazla sıcaklıklarda da bozulmaması amaçlanarak çalışmalar yapılmaktadır (Robertson, 1998; Bordes ve ark., 2009; Cirillo ve ark., 2015). Gıda ambalajlarında ağırlık olarak PLA, PHA, nişasta, selüloz tercih edilmektedir (Çizelge 1.4).

Çizelge 1.4. Yeşil kompozit gıda ambalaj uygulamaları (Niaounakis, 2015)

Ambalaj Uygulaması	Biyopolimer	Şirket
PLA		
kahve ve çay	PLA ile kaplanmış karton kaplar	KLM (Hollanda)
Meşrubatlar	kaplar	Mosburger(Japonya)
taze sebzeler	kaseler	Mc.Donald's (ABD)
su, meyve suyu, günlük süt	şişeler	Nobal (Kanada)
dondurulmuş gıda	filmler	McCain (Kanada)
cips ve kreker	torbalar	Synder's of Hanover (ABD) Pepsico's Fritolay (ABD)
nişasta esaslı		
Çikolata	nişasta esaslı kaplar	Cedbury Schweepers Food Group(İngiltere), Marks&Spencer(İngiltere)
organik sebze	nişasta esaslı ambalaj	Coop İtalia(İtalya)
selüloz		
Kivi	selüloz film kaplanmış kaplar	Wal-Mart (ABD)
Cips	metalle kaplanmış selüloz film	Boulder Canyon (ABD)
Şekerleme	metalle kaplanmış selüloz film	Qualitystreet (İngiltere)

Yeşil kompozitlerin, endüstride kullanılan polimerlerle termal ve mekanik özellikler bakımından eşdeğer özellikler göstermesi, çevre dostu, yenilenebilir, sürdürülebilir olması başta otomotiv, ambalaj, kozmetik sektörü olmak üzere havacılık, inşaat, medikal filmler vb. gibi polimer ve kompozitlerin uygulandığı birçok endüstriyel sektörde önemli bir uygulama alanı oluşturacağını göstermektedir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatürde epoksi reçinenin kompozit yapımında kullanımı ile ilgili çok sayıda araştırma vardır. Genelde bu kompozitlerin farklı, kullanılan takviye maddeleri ve reçine modifikatörlerinden kaynaklanmaktadır. Doğal takviye/dolgu epoksi kompozitlerinin hazırlanmasında çeşitli bitki atıklarının kullanımı ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Fakat fındık kabuğunun (FK) dolgu olarak kullanıldığı kompozitlerle ilgili çok az çalışma vardır. Bu çalışmalarda matris olarak çimento ve PLA, fenolik reçine gibi polimerler kullanılmıştır. Fakat epoksi reçinede kullanımına, ayrıca akrilik asit ve doğal yağ asidi olan linoleik asit gibi kimyasallarla modifiye edilmiş FK ve kimyasal modifikasyon işlemlerinin, kompozitlerin mekanik, termal ve su sorpsiyonu özelliklerine etkisinin karşılaştırmalı olarak araştırılması ile ilgili bulguya rastlanmamıştır.

Demirbaş ve Aslan (1998), fındık kabuğu, ahşap ve çay atıklarının çimentonun mekanik özelliklerine etkisi üzerine araştırma yapmışlardır. Sonuçlar lignoselülozlu malzemelerin beton imalatında çimentolu bir malzeme olarak kullanılamadığını göstermektedir. Zemin fındık kabuğu ve kayın ağacı Portland çimentosunda kısmi bir takviye veya ilave madde olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, çay atığı katkı maddesi veya agrega olarak asla uygun değildir.

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) yöntemi kullanılmıştır. DSC çalışmaları kuru nişastanın ergime sıcaklığının %30 asetik asit varlığında 280°C'dan 180°C'a düşürülmüş olduğunu göstermiştir. Camsı geçiş sıcaklıkları, sırasıyla %15 ve %45 asetik asitte 40°C ile 110°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.

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 hidrofiliklik sergilerken, termal stabilitesi biraz azalmıştır. Ayrıca, kristalinitenin esterifikasyon sonucunda hafifçe azaldığı gösterilmiştir.

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.

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 değiştirmedığı 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 dayanımda 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 (Brígida ve ark., 2010).

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 ısınlama altında asetik anhidrit ile asetilasyonu yapılmıştır. Bu iki maddenin mol oranlarının, nişastanın asetillenmesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yüksek derecede süstitüe (DS 2.93) olan nişasta asetat, 1:1 mol oranında (asetik asit/asetik anhidrit) elde edilmiştir. FTIR analizi, artan DS ile birlikte sırasıyla yaklaşık 1750 cm⁻¹ ve 3450 cm⁻¹'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 camı geçiş (T_g) ve erime (T_m) sıcaklıkları asetillenmeden sonra azalmıştır.

Zhang ve ark. (2013) pirinç samanını (RS) asetik anhidritle kimyasal modifiye ederek termal dayanımlı termoplastikler elde etmişlerdir. Asetilasyon koşulları optimize edilmiş ve asetillenmiş RS'in yapısı ve özellikleri, FTIR, katı hal ^{13}C 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 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 bilirliği 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.

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.

Matejka ve ark. (2013) jüt lifi ile fındık kabuğu tozunu fenolik reçinede dolgu olarak kullanmış ve hibrit kompozitler hazırlamışlardır. Katı bir yağlayıcı olarak jüt elyafı ve grafitin bir kombinasyonuna dayanan iki grup numuneler ve jüt içeren grafitin fındık kabuğu ile değiştirildiği numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin sürtünme-aşınma özellikleri SAE J661 tavsiyesine göre CHASE test cihazı kullanılarak değerlendirilmiştir. Sürtünme aşınma testleri, ikinci solma testi sırasında sıcaklık 300

C'nin üzerine çıkarsa, grafit numuneleri ile jütün belirgin solma fenomenini göstermek için olduğunu ortaya çıkarmıştır. Fındık kabuğu ve jüt grubuna sahip örnekler, solma olgusuna karşı 300°C'dan yüksek sıcaklıklarda bile daha iyi direnç gösterdikleri ortaya konmuştur. Toplam sürtünme performansının karşılaştırılmasına dayanarak, 5.6 hacim jüt elyaf ve 8.4 hacim toz haline getirilmiş fındık kabuğu (JH-5.6) içeren bileşiğin en iyi performans gösterdiği ve bu bileşiğin %14 doğal, yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir bileşenleri içerdiği rapor edilmiştir.

Nitin ve Singh (2013), epoksi reçinede ceviz kabuğunu %10-40 oranında kullanarak epoksi kompozitler hazırlamışlardır. Fiziksel özelliklerden yoğunluk ve mekanik özelliklerde çekme özellikleri özellikleri araştırılmıştır. Ceviz parçacıklarının ağırlıkça %10'dan %20'e artması, %20-40 oranına göre nihai gerilme mukavemeti azalmasında ve % uzamada çok daha etkili olmuştur. Ceviz kabuğunun yüzdesi arttıkça yoğunluğun azaldığı tespit edilmiştir. Nihai mukavemet en yüksek %0 ceviz için 42.95 MPa olarak bulunmuş ve daha sonra oran arttıkça 34 MPa değerine düştüğü rapor edilmiştir. Elastisite modülü için de aynı sonuç gözlemlenmiştir.

Akbaş ve ark. (2013b) ise ceviz kabuklarının polimer kompozitlerde dolgu olarak kullanımını araştırmışlardır. Bu çalışmada, polipropilen (PP) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) matris kompozitlerinde ceviz kabuğu (WS) kullanılabilirliği, sertliği ve bulunabilirliği nedeniyle kullanılmıştır. Herhangi bir birleştirici madde içermeyen, %50 WS ihtiva eden numunelerin ortalama esnek modül değeri 1280 MPa ve 1461 MPa bulunmuştur. Bu numunelere %3'lük birleştirme ajanı eklendiğinde numunelerin eğilme özellikleri 1340 MPa ve 1514 MPa yükselmiştir. En yüksek mukavemet değeri, %3'lük birleştirme ajanı ile %47 PP içeriğinde görülmüştür.

Mohammed (2014) toz ceviz kabuklarının, düşük yoğunluklu polietilenin (LDPE) mekanik özelliklerine ve alev direncine etkisini araştırmıştır. Ceviz kabuğu %2.5-25 oranında LDPE'ye ilave edilmiş, en iyi oran ise %10 ve %15 bulunmuştur. Hazırlanan bütün kompozitler, düşük yoğunluklu polietilen matriste iyi bir dağılım göstermiştir. Tüm kompozitler saf LDPE'ye kıyasla daha düşük kopma uzamasına sahip olmuşlardır. En iyi eklenen oran LDPE ağırlığının %15'idir ve orantılı sınırlar 140 N'dur. Ayrıca, artan dolgu maddesi içeriği ile elastikiyet modülünün arttığı bulunmuştur.

Epoksitlenmiş keten tohumu yağı (ELO)'dan türetilen plastikleştiricili PLA ve fındık kabuğu unu (HSF) bazlı yüksek çevresel verimli kompozitler, Balart ve ark. (2016) tarafından üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Plastikleştirici bir etki sağlamak ve PLA/HSF kompozitlerinin düşük içsel sünek özelliklerini geliştirmek için fındık kabuğu

ile poli(laktik asit)-PLA kompozitlerine değişik miktarlarda epoksitlenmiş keten tohumu yağı (ELO) ilave edilmiştir. Kompozitlerin mekanik, termal, termo-mekanik ve dinamik mekanik özellikleri ELO'nun ağırlık yüzdesi açısından incelenmiştir. Mekanik direnç özellikleri, hem çekme hem eğilme deneylerinde ağırlıkça % ELO ile azalırken, ağırlıkça % ELO ile dikkate değer bir artış elde edilmiştir. PLA / HSF kompozitlerinde ELO kullanımının, bu yeşil kompozitlerin dūřuk intrinsik kırılğanlığını arttırmak için önemli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ELO, termal kararlılık ve polimer matrisile lignoselülozik dolgu maddesi arasındaki bağlanma etkisi üzerinde de gelişme sağladığı açıklanmıştır.

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 sübstitüte edildiğini gösterdi. İkili modifikasyonlar ile SNC'ler daha dūřuk 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 dağıtılabilirler. Buna ek olarak, çapraz bağlanma ve esterifikasyonlarda SNC'lerin kristal yapısı korumaktadır. Modifiye edilmiş SNC'lerin, hidrofobik polimer matrisleri veya emülsiyon stabilizatörleri ve reoloji değiştiriciler ile nanokompozitler için takviye olarak kullanılabilir olmaları sonucuna varılmıştır.

Shang ve ark. (2016), iyonik sıvıda suksinik anhidritle modifiye edilmiş muz selülozunun yağ absorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışmada muz selülozunun yüksek hidrofilik OH grupları suksinillenmiş hidrofob gruplara dönüştürölmüştür. Modifiye muz selülozu, yüksek bir yağ emme kapasitesine sahip olmuştur. Süksinik anhidritin reaksiyon süresi, sıcaklığı ve mol oranının modifiye edilmiş muz selülozunun sübstitüte 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-işını 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.

Nem etkisini ortadan kaldırmak için, nanoselüloz esterleri (ECNC'ler), selüloz nanokristallerinin (CNC) yağ 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 paketlenme alanında potansiyel bir uygulama yapmasını sağladığı açıklanmıştır (Huang ve ark., 2017).

Ramirez ve ark. (2017) selüloz nanokristallerin (CNC) sitrik asit katalizörlüğünde astik anhidritle yüzey modifikasyonunu yapmışlardır. Asetillenmiş selüloz nanokristaller, polar olmayan bir çözücünde 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 hidrofilik 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.

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 (kütlece %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.

Zhu ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada yağ asidi ile modifiye edilmiş ceviz kabuklarının naftalinin sulu çözeltisindeki adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu çalışmada, ceviz kabuğuna (WNS) ve yağ asidine (ör. kaprik asit, laurik asit, palmitik asit ve oleik asit) eşdeğer olan polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH)'ların (örn., naftalin) adsorpsiyonu, hidrofobik organik bileşiklerde düşük maliyetli biyosorbentlerin geliştirilmesi için araştırılmıştır. Diğer modifiye sorbentlerle karşılaştırıldığında, oleik asit aşılanmış ceviz kabuğu (OWNS) en düşük polarite ve en yüksek aromatiklik nedeniyle maksimum bölme katsayısı ($4330 \pm 8.8 \text{ L kg}^{-1}$) göstermiştir. 298 K sıcaklığında OWNS'nin adsorpsiyon kapasitesi ($7210 \mu\text{g g}^{-1}$), 25 saat süreyle 40 saatlik temas süresi, 1 gr L^{-1} sorbent dozu ve nötr şartla 25 mg L^{-1} başlangıç naftalin konsantrasyonu için gözlenmiştir. Dahası, OWN'lerin rejenerasyon yeteneği, naftalinin uzaklaştırılması için umut verici bir biyosorbent olabileceğini göstermiştir.

Kompozit malzemelerdeki takviye maddeleri olarak abaca elyafları oldukça iyi potansiyel göstermektedir. Bu çalışma Cai ve ark. (2016) tarafından abaca elyaf/epoksi kompozit sisteminde alkali işlemlerin, elyafların mekanik özelliklerine ve arayüzey yapışmalarına etkilerini sistematik olarak değerlendirmiştir. Abaca elyafları ağırlıkça %5, %10 veya %15 NaOH solüsyonunda 2 saat boyunca bekletilmiş ve muamele edilmemiş elyaflara kıyasla, %5 NaOH muamelesindeki abaca elyafların kristallik, gerilme mukavemeti ve Young modülü artmış, ayrıca epoksi ile arayüzey kayma mukavemetini geliştirmiştir. Daha kuvvetli alkali işlemleri (örn., kütlece %10-15 NaOH) elyaf sertliğini ve kompozit uygulamalarını olumsuz etkilemiştir. Sonuçlar yumuşak alkali muamelelerinin (örn., 2 saat süreyle ağırlıkça % 5NaOH), abaca elyaf takviyeli polimer kompozitlerin üretimi için oldukça yararlı olduğunu düşündürmektedir.

Doğal lifler kolay elde edilebilme, fiziksel ve mekanik direncinin yüksek olması gibi çeşitli avantajlardan dolayı plastiklerle belirli oranlarda karıştırılıp plastik-kompozit malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Bu çalışmada polipropilen (PP) ve atık fındık kabuklarından elde edilen unlar farklı oranlar kullanılarak polimer kompozit üretilmiştir (Akbaş ve ark., 2013a). Üretilen kompozitlerin; çekme, eğilme, darbe direnci, su alma

gibi mekanik ve fiziksel değerleri incelenmiştir. Kompozitlerden elde edilen verilere göre en iyi sonucun %30 oranında fındık kabuğu unu kullanılan kompozitler olduğu belirlenmiştir. Üretilen kompozitlerin elastikiyet modülü ve eğilme direnci değerlerine bakıldığında ASTM D 6662 standartındaki değerlere uygun olduğu görülmüştür. Ülkemizdeki fındık kabuklarının büyük bir kısmının atık olarak bulunması, elde edilen verilere göre polimer kompozit üretiminde kullanılabileceği gibi çeşitli alanlarda da kullanılarak üreticilere yeni bir gelir kaynağı oluşturmayı amaçlamaktadır.

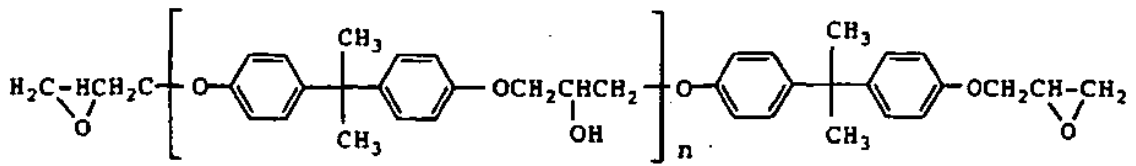


3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

3.1.1. Ticari epoksi reçine (ER)

Deneyisel çalışmada matris sistemi için ticari reçine olan bisfenol-A tipi epoksi reçine (NPEK 114) kullanılmıştır (Şekil 3.1). NPEK 114 sıvı bir reçine olup özellikleri Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Bisfenol-A tipi epoksi reçine (Barua ve ark., 2013)

Çizelge 3.1. NPEK 114'ün karakteristik özellikleri (Şatır, 2014)

Fiziksel durumu	Sıvı
Epoksi eşdeğer ağırlık (g/ea)	190 ~210
Renk	1.0 max
Parlama noktası (°C)	>150
Viskozite (cps/25 °C)	600~1200
Yoğunluk (g/cm ³ 25 °C)	1.16

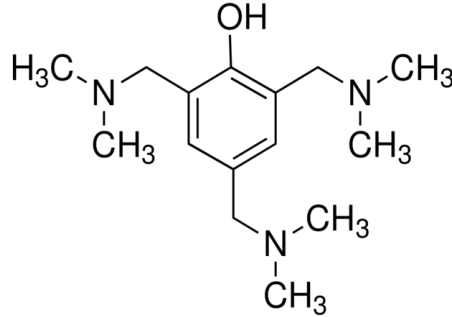
3.1.2. Kürleştirici

Kürleştirici olarak Ipox EH 2041 kodlu poliamin kullanılmıştır. Kürleştiricinin reçineye kazandırdığı özellikleri:

- mükemmel yüzey özellikleri,
- çok iyi kimyasal direnç ve T> 10°C’da hızlı kürlleme,
- uzun işlenebilirlik süresi,
- kompozitin sararmaya olan eğilimini düşürme şeklinde sıralayabiliriz.
-

3.1.3. Hızlandırıcı

Hızlandırıcı olarak 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır (Şekil 3.2).



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

3.2. Takviye Malzemesi

Deneysel çalışmada lignoselülozik bir bitki atığı olan fındık kabuğu (FK) kullanılmıştır. Yapısında bulunan lignin ve selüloz sonucu esnek ve dayanıklı olan fındık kabuğu Ordu ilimizden temin edilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Deneyde kullanılan fındık kabuğu

Bu çalışmada 3 farklı kimyasal olan:

- Alkali işlem (NaOH) ile,
- Akrilik asit (AkA) ile,
- Yağ asidi olarak linoleik asit (LA) ile modifiye edilen fındık kabuğu, öğütücü cihazda öğütülüp 63 µm elekten elenmiş ve toz halinde takviye malzemesi olarak kullanıma hazırlanmıştır (Şekil 3.4 ve Şekil 3.5).



Şekil 3.4. Kullanılan öğütücü cihazı

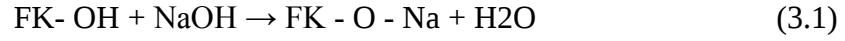


Şekil 3.5. Fındık kabuğu partiküllerinin elek altı görüntüsü

3.3. Takviye Malzemesinin Modifikasyon İşlemleri

3.3.1. Alkali ile modifikasyon

Alkali işlem, lignoselüloz yapılı takviye malzemelerinin çeşitli konsantrasyonlarda sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanarak farklı süre veya sıcaklıkta muamele edilmesidir. Bitkisel liflerin yapısında bulunan hemiselüloz, lignin ve pektin gibi maddeler ara yüzeyi zayıflatmakta ve matris polimeri ile liflerin birbirine bağlanmasını engelleyip kompozitlerin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir (Li ve ark., 2007). Alkali işleminde amaç, bir miktar hemiselüloz, lignin, pektin vb. maddeleri yüzeyden uzaklaştırmaktır (Denklem 3.1):



Deneysel çalışmamızda alkali işlem için hazırlanan %5'lik NaOH çözeltisinde findık kabuğu 24 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılarak bekletilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Hazırlanan alkali çözeltisindeki findık kabuğu

Karışım sonrası FK süzülerek önce çeşme suyunda ardından saf suyla Na^+ kalmayana kadar bol su ile yıkanmıştır(Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Alkali işlem sonrası findık kabuğu

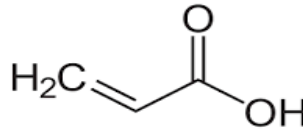
Yıkanan findık kabuğu etüvde 60oC'da 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan kabuklar önce öğütülmüş daha sonra 63 µm elekten elenip toz numune olarak kompozitlerin kullanılmasına hazırlanmıştır (Şekil 3.8) (Kocaman ve ark., 2017).



Şekil 3.8. Alkali işlem sonrası 63 µm partikül boyutundaki findık kabuğu

3.3.2. Akrilik asit (AkA) ile modifikasyon

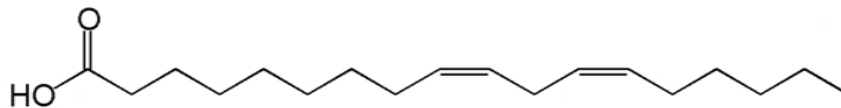
NaOH'le işlem görmüş FK, oda sıcaklığında %1'lik AkA çözeltisinde 1 saat sürede karıştırılmıştır. Karışım sonrası süzülen FK önce çeşme suyu, ardından saf su ile bolca yıkanmıştır. Yıkanmış olan FK etüvde 70oC'da 72 saat kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan kabuklar önce öğütülmüş daha sonra 63 µm elekten elenip toz numune olarak kompozitlerin kullanılmasına hazırlanmıştır (Narendar ve Priya Dasan, 2014). AkA'in kimyasal formülü Şekil 3.9'da verilmiştir.



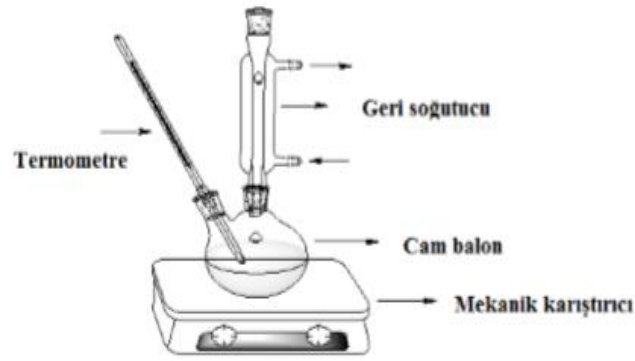
Şekil 3.9. Akrilik asitin kimyasal yapısı

3.3.3. Linoleik asit (LA) ile modifikasyon

LA'nın kimyasal formülü Şekil 3.10'da verilmiştir. Kimyasal modifikasyon işleminde asidin -COOH grubu, -OCOC grubu oluşturmak için kabuğun selüloz yapısındaki -OH grubu ile esterleştirilir. Bu reaksiyonu baz alarak takviye malzemelerinin yüzey karakterinin polar olmaktan organofilik olmak üzere değişeceği öngörülmektedir. Esterifikasyon, n-heksan çözücüsü ortamında H2S04 katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Asitle kimyasal modifikasyon işlemi için kabuktan 0.1 g, modifiye edici asitten 0.2 g alınarak 100 ml n-hekzan ve 1-2 damla konsantre H2S04 asit ile hazırlanan çözeltiye eklenmiştir. Karışım Dean-Stark cihazında 65oC'da 6 saat karıştırılmış, sonrasında süzülerek hekzan ile yıkanmıştır (Şekil 3.11) Yıkanan FK 80oC'da 24 saat etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan kabuklar önce öğütülmüş, daha sonra 63 µm elekten elenip toz numune olarak hazırlanmıştır (Banerjee ve ark., 2006).



Şekil 3.10. Linoleik asidin kimyasal yapısı



Şekil 3.11. Deney düzeneği

3.3.4. Kompozitleri hazırlama yöntemi

Modifiye edilen FK (partikül boyutu 63 μm), saf epoksi reçineye kütlece %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarında eklenmiş ve 1200 rpm'de ve oda sıcaklığında 30 dk boyunca mekanik olarak karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda Çizelge 3.2'de belirtilen oranlarda epoksi kürleştirici ve hızlandırıcı ilave edilip hızlı bir şekilde karıştırılmıştır. Hazırlanan kompozit ASTM D 638 standardına uygun hazırlanmış kalıba dökülmüştür (Şekil 3.12).

Çizelge 3.2. Kompozit malzeme kompozisyonu

Epoksiye göre kütlece % FK	Epoksiye göre kütlece % Kürleştirici	Epoksiye göre kütlece % hızlandırıcı
10	30	1
20	30	1
30	30	1
40	30	1
50	30	1



Şekil 3.12. Kalıba dökülmüş epoksi kompozit numuneleri

Numuneler üzerinde oluşan hava kabarcıklarının giderilmesi için kalıplar 30 dk oda sıcaklığında bekletilmiştir. Kalıplar kürleme işlemi için 72 saat 60°C’da etüvde bekletilmiştir.

3.4. Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan cihazlar ve onların kullanım amaçları Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

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

3.5. Kompozit Malzemelere Uygulanan Testler ve Analizler

3.5.1. Mekanik testler

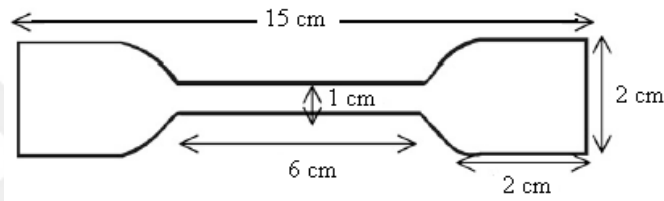
Mekanik testler kompozitlerin

- çekme dayanımı,
- kopma uzaması,
- Young (elastisite) modülü ve sertliği gibi özelliklerini

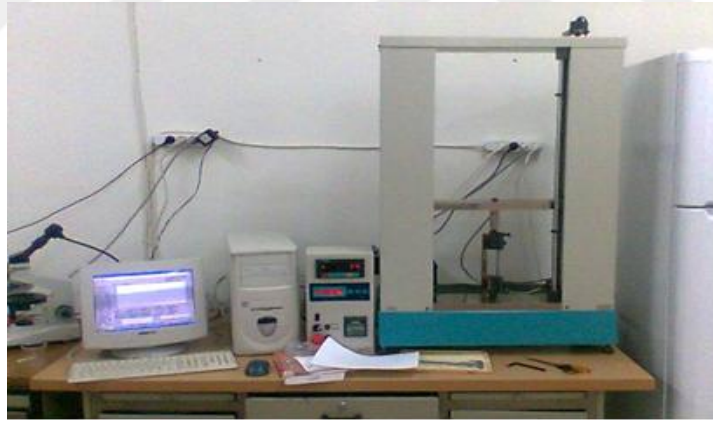
biyotakviye malzemelerinin ne ölçüde değiştirdiğini incelemek amacıyla yapılmıştır.

3.5.1.1. Çekme testi

Malzemenin gerilim/dayanım oranını belirleyen çekme modülü, malzemenin deformasyona olan dayanıklılığını gösterir. Çekme testi için kompozitler ASTM D 638 Standartına göre hazırlanmıştır (Şekil 3.13). Kompozitlerin çekme testi bilgisayar kontrollü TST-Mares/TS-mxe marka, Şekil 3.14'de gösterilen cihazda oda sıcaklığında alt ve üst kısımlarına eşit oranda yük uygulanarak 5 mm/ dk hızla yapılmıştır (Kocaman ve Ahmetli, 2016; Kocaman ve ark., 2017).



Şekil 3.13. Kalıplanmış kompozitlerin boyutu



Şekil 3.14. Kullanılan çekme testi cihazı

3.5.1.2. Sertlik testi

Kompozit malzemeler, sertlik değerlerinin belirlenmesi için Shore Durometer TH 210 sertlik tayin cihazına yerleştirilmiştir (Şekil 3.15). Kompozitlere en az 3 kez kuvvet uygulanmış ve 3 değerın ortalaması hesaplanarak Shore D sertliği olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.15. Sertlik ölçüm cihazı

3.5.2. Su sorpsiyonu testi

Kompozit malzemelerin su tutma özelliğini incelemek amacıyla kompozitlerden alınan küçük parçalar yaklaşık bir ay boyunca oda sıcaklığında saf su içinde bekletilmiştir (Şekil 3.16). Numuneler saf suya daldırılmadan önceki ağırlıkları W_0 olarak kaydedilmiştir. Örnekler her gün sudan çıkartılıp kurutularak ağırlıkları (W_t) ölçülmüş ve Denklem 3.2 kullanılarak kompozitlerin su tutma yüzdeleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su sorpsiyonu} = [(W_t - W_0) / W_0] \times 100 \quad (3.2)$$



Şekil 3.16. Kompozitlerin su sorpsiyon testi

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 60° tarama aralığında yapılmıştır. XRD verilerinden Segal denklemi (Denklem 3.3) kullanılarak kristallenme indeksi (CrI) hesaplanmıştır (Karimi ve Taherzadeh, 2016).

$$CrI (\%) = (I_{002} - I_{amorf}) / I_{002} \quad (3.3)$$

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

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

3.5.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Philips XL30 SFEG SEM cihazı ile FK takviye malzemesi ve polimerik matris olan ER kompozitlerinin yüzey morfolojisi araştırılmıştır.

3.5.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

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

3.5.6. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) analizi

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

3.5.7. FK'nın kimyasal bileşiminin tayini

3.5.7.1. Homojenize materyal hazırlama

$63\text{ }\mu\text{m}$ partikül boyutundaki fındık kabuğundan 2.5 g (G_0) tartılıp 100 mL saf suya eklenmiş ve 95°C 'da üç saat süreyle sıcak su ekstraksiyonu uygulanmıştır. Ekstraksiyon kalıntısına 60 mL aseton ilave edilmiş ve oda sıcaklığında tekrar ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. 24 saatin sonunda ekstraksiyon kalıntısı süzülüp 30°C 'da 24 saat etüvde kurumaya bırakılmıştır (G_1). Ekstraktif madde içeriğinin % olarak hesaplanmasında Denklem 3.4 kullanılmıştır:

$$\text{Ekstraktif madde (\%)} = [(G_0 - G_1) / G_0] \times 100 \quad (3.4)$$

3.5.7.2. Hemiselüloz tayini

Homojenize materyalden 1 g tartılmış (G_1), hazırlanan 150 mL 0.5 M NaOH çözeltisine eklenmiştir. Saf su ile 3.5 saat kaynatılan bu karışım vakum filtrasyon ile soğutulduktan sonra süzölmüş saf su ile pH nötrleninceye kadar yıkanmıştır. Elde edilen kalıntı 105°C'da 24 saat etüvde kurumaya bırakılmıştır (G_2). Numunenin başlangıçtaki ağırlığı ile kurutma sonrası ağırlığı arasındaki fark, kuru biyokütlenin hemiselüloz içeriğidir (Ayeni ve ark., 2013). Hemiselüloz içeriğinin % olarak hesaplanmasında Denklem 3.5 kullanılmıştır:

$$\text{Hemiselüloz (\%)} = [(G_1 - G_2) / G_0] \times 100 \quad (3.5)$$

3.5.7.3. Lignin tayini

Homojenize materyalden 1 g (G_0) tartılmış, %72'lik H_2SO_4 çözeltisinden 15 mL ilave edilip 24 saat süreyle oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda hidroliz uygulanmıştır. 24 saatin sonunda karışıma 545 mL saf su ilave edilip 4 saat kaynatılmıştır. İşlem sonunda kalıntı süzölmüş saf su ile yıkanmıştır. 30°C'da 24 saat etüvde kurumaya bırakılmıştır (G_3). Tam kuru numune yüzdesi olarak asitte çözünmeyen lignin miktarı belirlenmiştir (Sluiter ve ark., 2008). Lignin içeriğinin % olarak hesaplanmasında Denklem 3.6 kullanılmıştır:

$$\text{Lignin (\%)} = [G_3(1 - \% \text{ hemiselüloz}) / G_0] \times 100 \quad (3.6)$$

3.5.7.4. Selüloz tayini

Homojenize materyalden 1 g tartılmış, hazırlanan (20 mL etil alkol + 5 mL HNO_3) karışımına eklenmiştir. Karışım 100°C geri soğutucu altında 1 saat kaynatılmıştır. 1 saat arayla aynı işlem 3 kez daha tekrarlanmıştır. Kaynama işlemi tamamlandığında karışım süzölüp sıcak su ile yıkanmıştır. 35°C'da 24 saat etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan numunenin ağırlığı tartılıp yaş numune ağırlığına oranı yüzde olarak hesaplanmıştır (Di Blasi ve ark., 1999). Selüloz içeriğinin % olarak hesaplanmasında Denklem 3.7 kullanılmıştır:

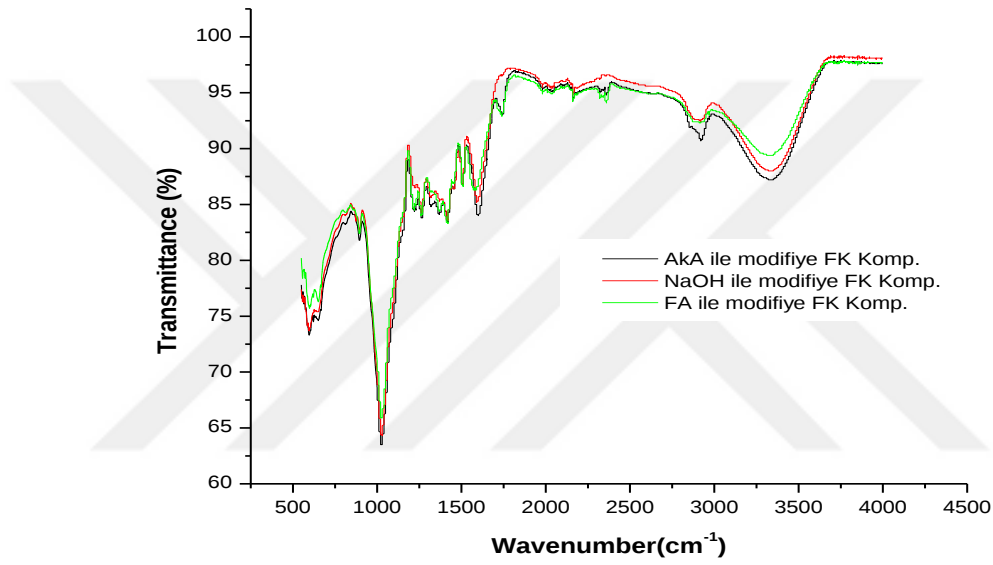
$$\text{Selüloz (\%)} = 100 - (\% \text{ ekstraktif madde} + \% \text{ hemiselüloz} + \% \text{ lignin}) \quad (3.7)$$

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

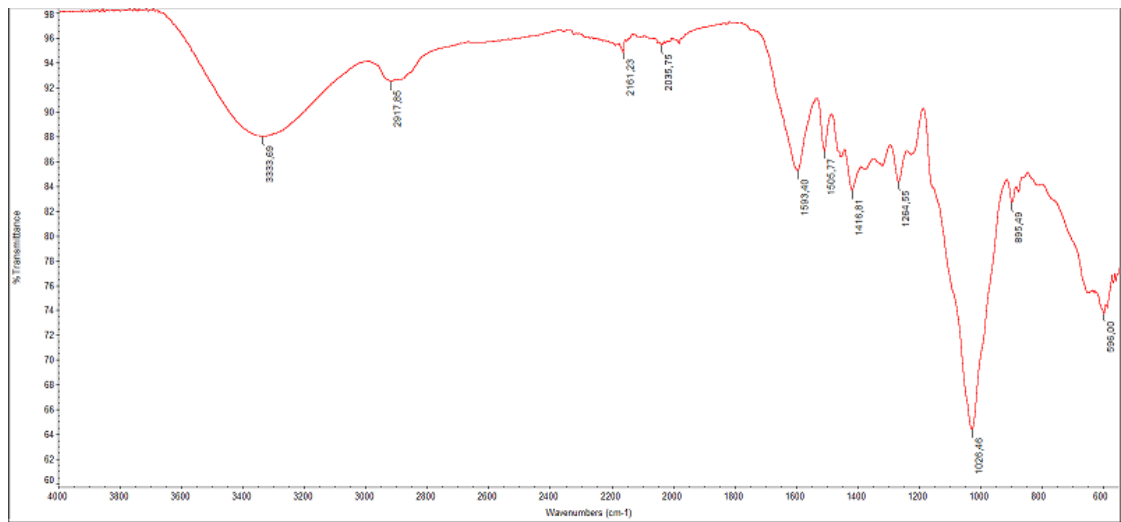
4.1. Modifiye Fındık Kabuğu (FK) Numunelerinin Karakterizasyonu

4.1.1. FTIR analiz sonuçları

NaOH, Aka ve LA ile modifiye FK parçacıklarının birlikte FTIR spektrumları Şekil 4.1’de, ayrı-ayrılıkta ise Şekil 4.2-4.4’de verilmiştir.

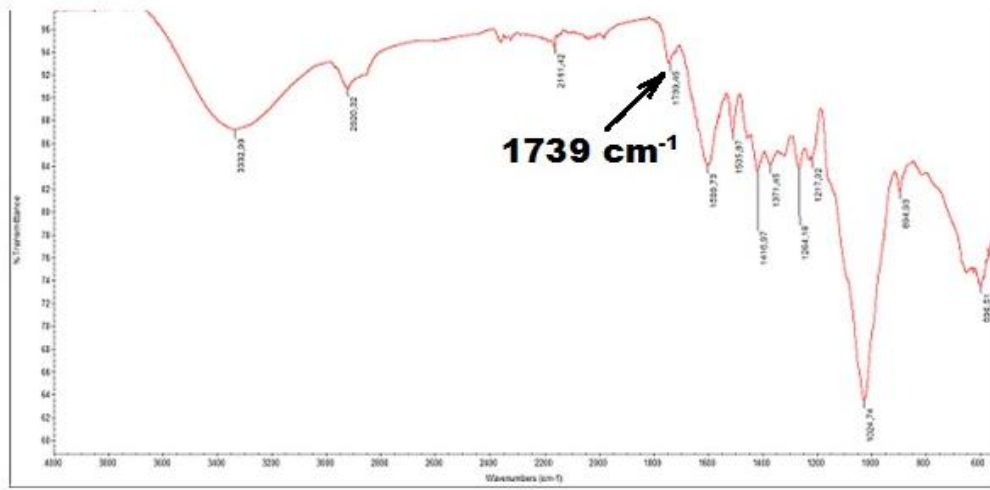


Şekil 4.1. Modifiye edilmiş FK’ların FTIR spektrumları

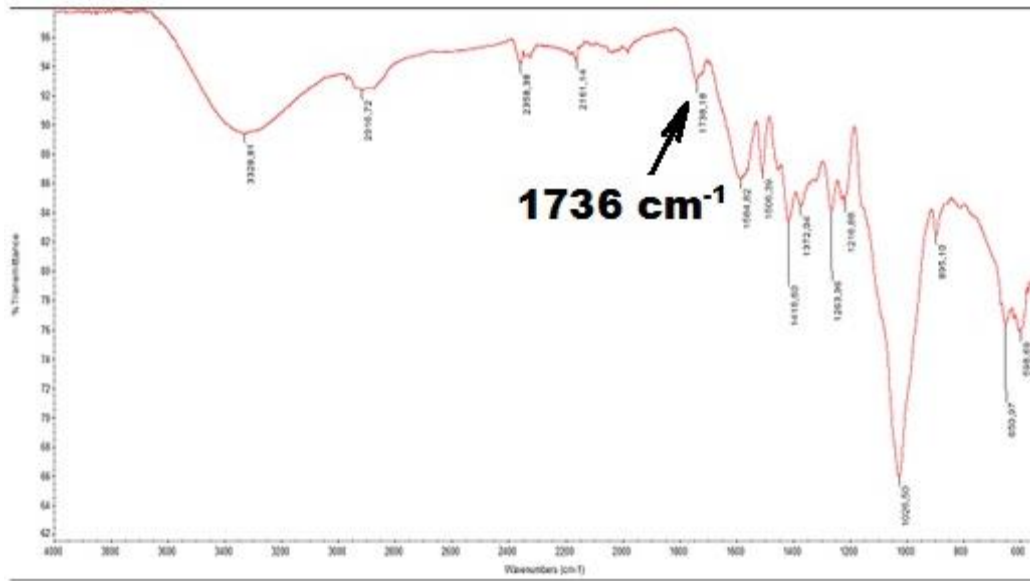


Şekil 4.2. NaOH ile modifiye FK’nın FTIR spektrumu

Alkali işlemle FK'nın yüzeyinde bulunan pektin, lignin, hemiselüloz ve vaks gibi maddelerin bir kısmı uzaklaştırılmış olur. Bu nedenle NaOH ile modifiye FK'nın FTIR spektrumunda 1730 cm^{-1} 'de hemiselüloz keton/aldehit C=O bandı görülmemiştir.

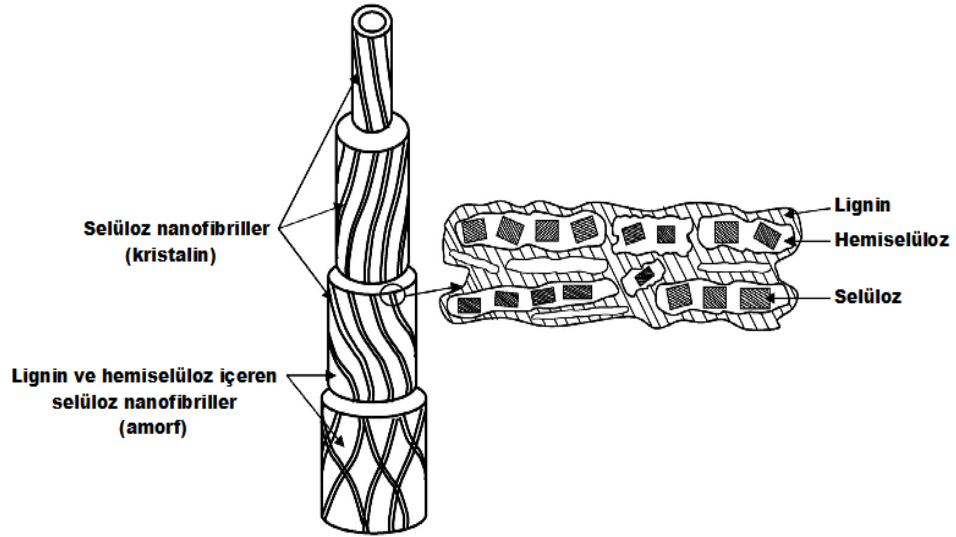


Şekil 4.3. Aka ile modifiye FK'nın FTIR spektrumu



Şekil 4.4. LA ile modifiye FK'nın FTIR spektrumu

Liflerin selüloz yapısı kristal ve amorf bölgeler ile ayırt edilir, oysa hemiselüloz ve lignin tamamen şekilsiz, yani amorfudur (Şekil 4.5).

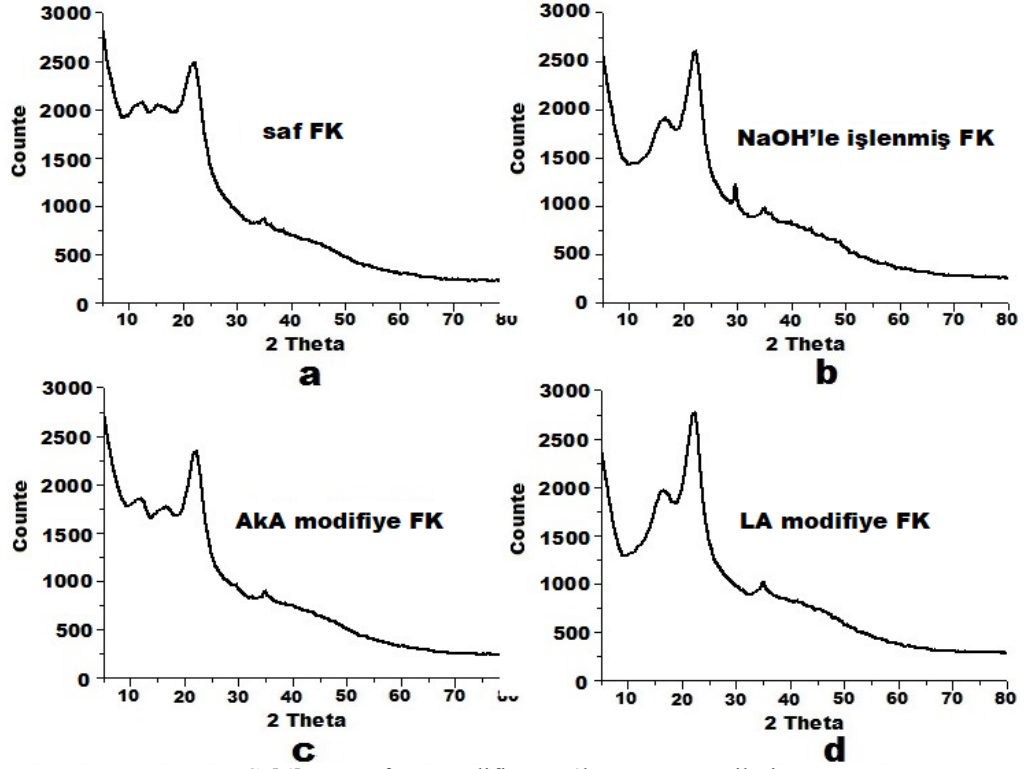


Şekil 4.5. Doğal lif yapısı (Kabir ve ark., 2013b)

Selülozün kristalin bölgesinde çok sayıda güçlü bir şekilde bağlı hidroksil grupları mevcuttur. Bu hidroksil gruplarına erişilemez ve bu nedenle diğer kimyasallar kristalin bölgeye girmekte zorlanır. Ancak, amorf bölgede hidroksil grupları gevşek bir şekilde fiber yapıya bağlıdır ve diğer kimyasallarla reaksiyona girmek için nispeten serbesttirler. Kimyasal işlemler, amorf bölgede ortaya çıkan hidroksil gruplarını azaltabilir, fakat lignin ve hemiselüloz kaplamalarını elyaf yüzeyinden çıkararak selüloz yapısını bağlayıcı maddelerle reaksiyona girebilmesi için açığa çıkarır (Kabir ve ark., 2013b). Alkali işlem sonucu yüzeyde fazla esterleşme için mevcut OH gruplarının sayısının artmış olması Sawpan ve ark. (2011) tarafından rapor edilmiştir. Bu nedenle teorik olarak ve literatür bilgilerinden de AkA ve LA'nın daha çok selülozün -OH gruplarıyla reaksiyona girerek FK-OCOCH=CH_2 ve $\text{FK-OCO(CH}_2)_7\text{CH=CHCH}_2\text{CH=CH(CH}_2)_5$ esterlerini oluşturdukları düşünülmektedir (Narendar ve Priya Dasan, 2014; Kabir ve ark., 2013a). Farklı asitlerle modifiye FK'nın FTIR spektrumlarındaki 1739 cm^{-1} ve 1736 cm^{-1} 'de görülen ester C=O grubuna ait bantlar da bu fikri desteklemekte ve asitle kimyasal modifikasyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. Spektrumlardaki yaklaşık 3330 cm^{-1} 'de civarındaki OH germe bandının yoğunluğunun düşmesi de ayrıca başarılı esterleşmelerin kanıtlarını sağlamıştır (Sawpan ve ark., 2011).

4.1.2. XRD analizi

Saf ve modifiye FK'ların XRD eğrileri Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Saf ve modifiye FK'ların XRD eğrileri

Tüm FK'ların XRD eğrilerinde genellikle 15-16°, 22° ve 35° civarında 2θ değerlerinde pikler görülmüştür. 22°deki pik, selüloz I'in karakteristiğidir (Wada ve ark., 1993). Alkali muameleden sonra, amorf bölgede bulunan 12°deki pikin kaybolması, 22°deki pik şiddetinin ise FK yüzeyinden amorf hemiselülozun çıkarılması ile kristalinitenin artması nedeniyle arttığı görülmektedir (Kocaman ve ark., 2017 ; Obi Reddy ve ark., 2013) Aksine, FK partiküllerinin AkA ve LA ile kimyasal modifikasyonu, Segal Kristalinite İndeks (CrI) değerinde küçük bir düşüşe neden olmuştur. Saf, NaOH ile işlenmiş, AkA ve LA ile modifiye FK'lar için hesaplanmış Segal Kristalinite İndeksi (CrI) değerleri NaOH ile işlenmiş FK (%33.33) > LA ile modifiye FK (%32.72) > AkA ile modifiye FK (%28.26) > saf FK (%24) şeklinde sıralanabilir.

4.1.3. Hemiselüloz, selüloz ve lignin tayin sonuçları

Saf FK'nın NaOH'le işlenmesi sonucu kabuk ağırlığında alkali işlem sonucu uzaklaşan hemiselüloz ve ligninden dolayı %15.2 kütle kaybı olmuştur. %5'lik alkali çözelti pH'ı ise 13.62'den işlem sonrası 13.51'e azalmıştır ki bu da çözeltiye geçen ligninden kaynaklanmaktadır.

Saf ve modifiye FK'ların hemiselüloz, selüloz ve lignin tayin sonuçları **Çizelge 4.1**'de açıklanmıştır.

Çizelge 4.1. Hemiselüloz, selüloz ve lignin tayin sonuçları

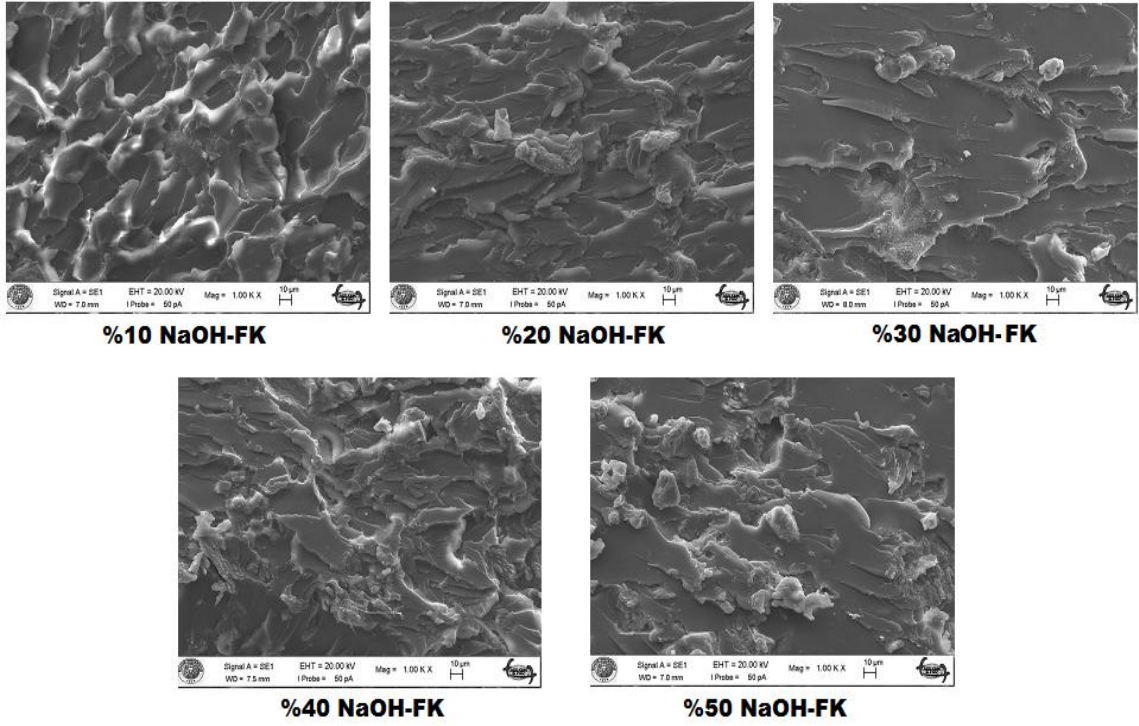
FK	Hemiselüloz (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)
Saf	12.80	37.90	52.43
NaOH'le işlenmiş	10.48	55.00	31.00
AkA ile modifiye	10.60	49.40	33.16
LA ile modifiye	7.64	47.00	33.00

Çizelge 4.1'e göre, NaOH'le muamele sonucu FK'nın hemiselüloz ve lignin içeriği azalmış ve buna bağlı olarak ta selüloz oranı artmıştır. Selüloz içeriği alkali işlemten sonra artarken hemiselüloz içeriği azalmıştır (Sonia ve Priya Dasan, 2013). Bu, esas olarak belirli hemiselülozların yüzeyden çözünmesinden kaynaklanmaktadır (Obi Reddy ve ark., 2013). Fakat iki farklı asitle kimyasal modifikasyon sonucunda lignin oranında pek fazla değişim gözlenmediği halde selüloz ve hemiselüloz oranında düşüş olmuştur. Bu durum, kimyasal modifikasyonda asitlerin hemiselüloz ve selülozun serbest OH gruplarıyla kimyasal bağlarla bağlanmasıyla açıklanabilir.

4.2. Kompozitlerin Karakterizasyonu

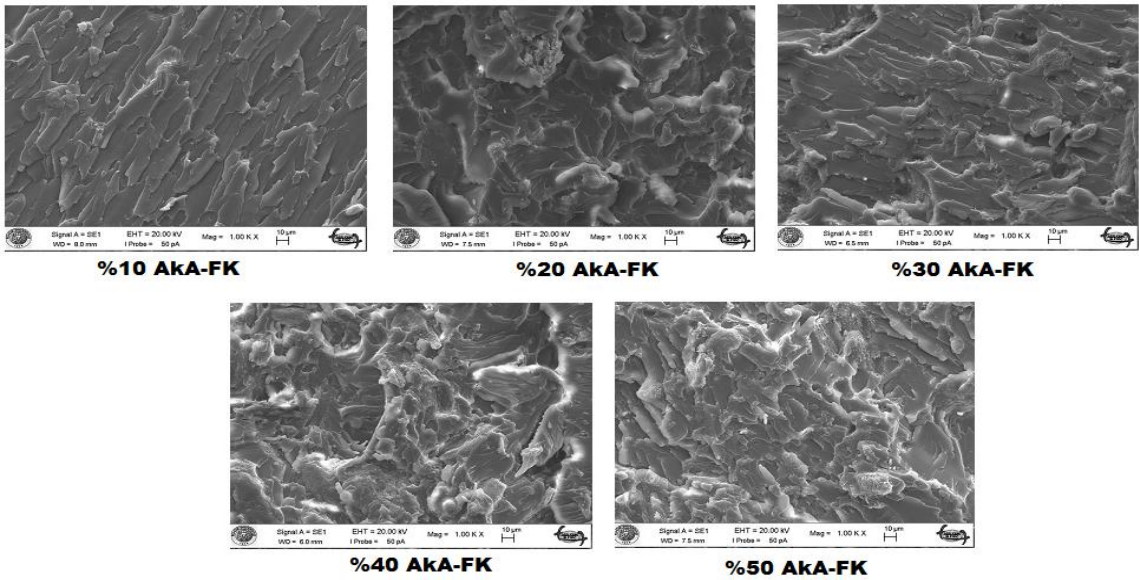
4.2.1. SEM analiz sonuçları

NaOH, AkA ve LA ile modifiye FK kompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.7-4.9'da verilmiştir.

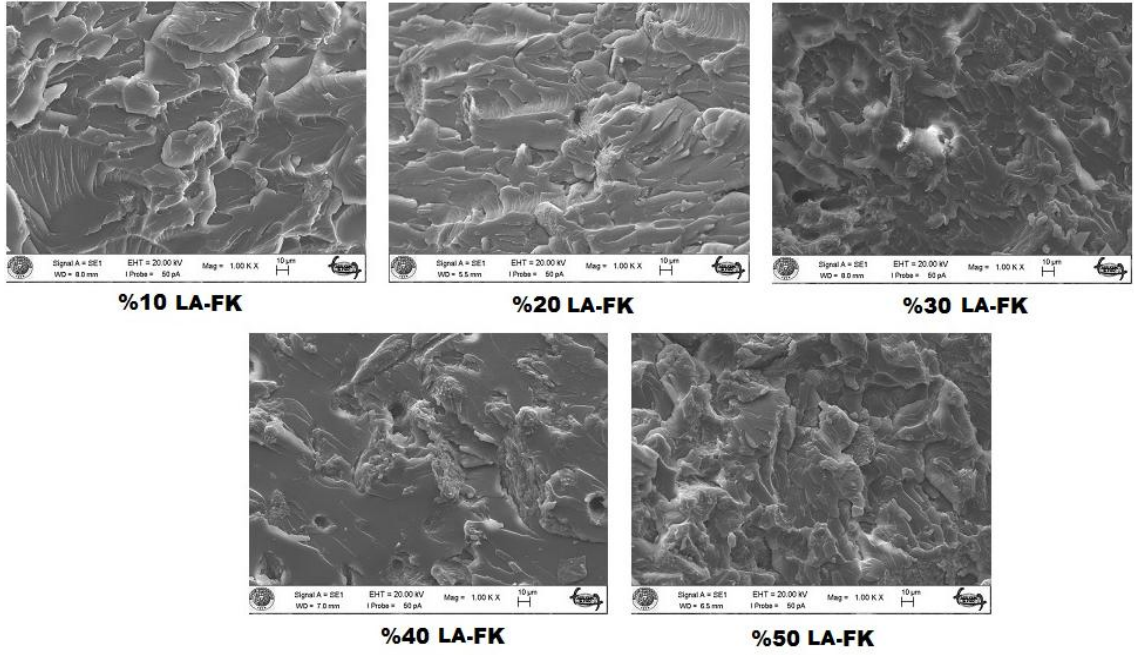


Şekil 4.7. ER/NaOH ile işlenmiş FK kompozitlerinin SEM görüntüleri

NaOH ile işlem görmüş FK kompozitlerinin SEM görüntülerinden, FK oranı arttıkça kompozitlerin yüzey pürüzlülüğünün arttığı fakat epoksi matriste iyi bir dağılım olduğu görülmektedir (Şekil 4.7); bu da NaOH ile işlem görmüş FK oranı arttıkça kompozitlerin çekme dayanımlarındaki artışa neden olmuştur.



Şekil 4.8. ER/Aka ile modifiye FK kompozitlerinin SEM görüntüleri

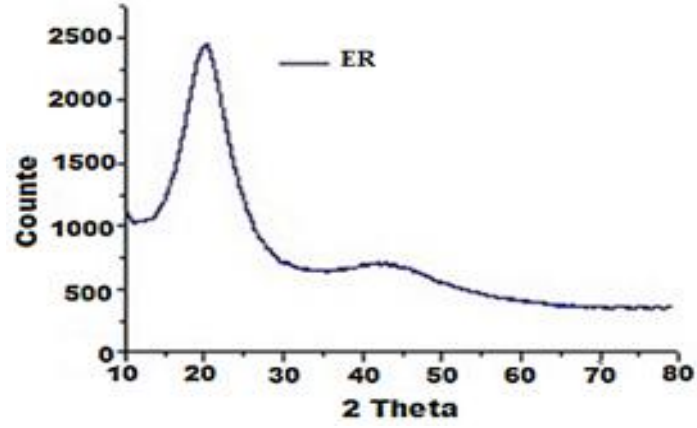


Şekil 4.9. ER/LA ile modifiye FK kompozitlerinin SEM görüntüleri

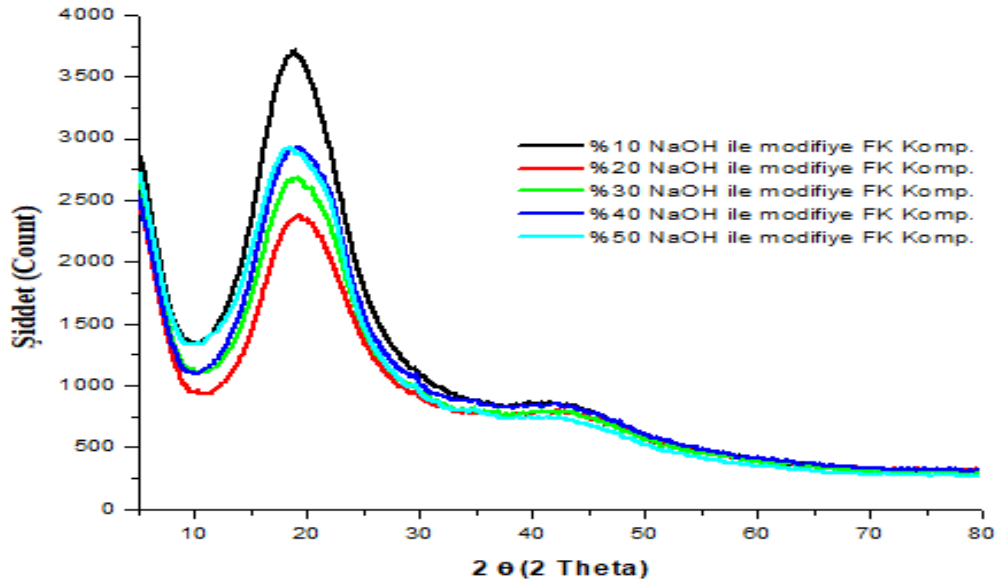
AkA ve LA ile modifiye FK kompozitlerinin SEM görüntülerinden ise her iki asidin, özellikle LA asitle modifikasyonun homojenliği daha da artırdığı ve FK'nın epoksi matrisle daha iyi bağlandığı tespit edilmiştir (Şekil 4.8 ve 4.9). Bu kompozitlerde yüzey pürüzlülüğünün, NaOH'le işlenmiş FK kompozitlerine göre daha az olduğu da SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. Ayrıca, dolgu-matris etkileşimi, asitlerle kimyasal modifikasyon sonucu iyileştirilmiştir.

4.2.2. XRD analiz sonuçları

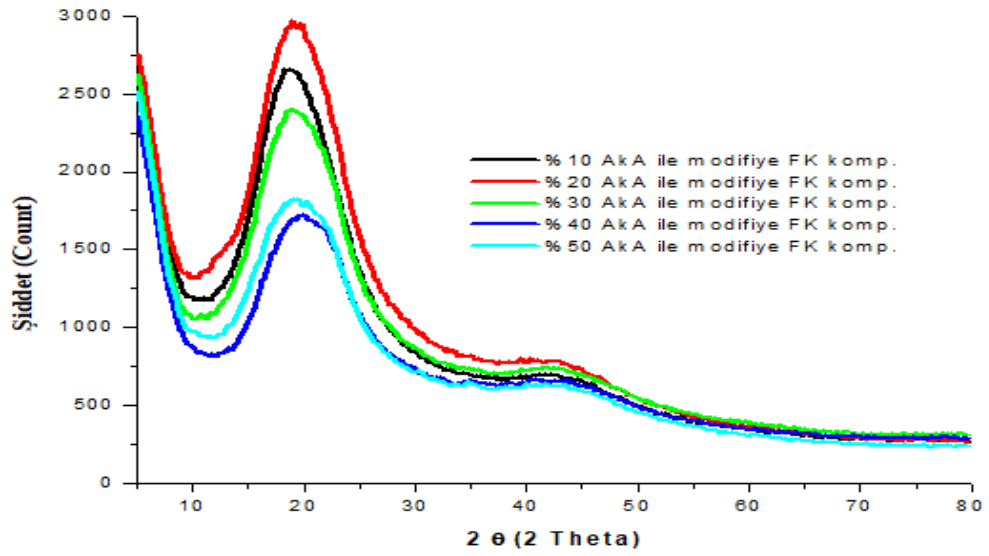
Saf epoksi reçinenin XRD eğrisi Şekil 4.10'da, NaOH, AkA ve LA ile modifiye FK kompozitlerinin XRD eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13'de verilmiştir. Epoksi reçineler amorf yapıda olup yüksek sıcaklık derecelerinde çapraz bağlana bildikleri için kristalimsi yapıda değildirler.



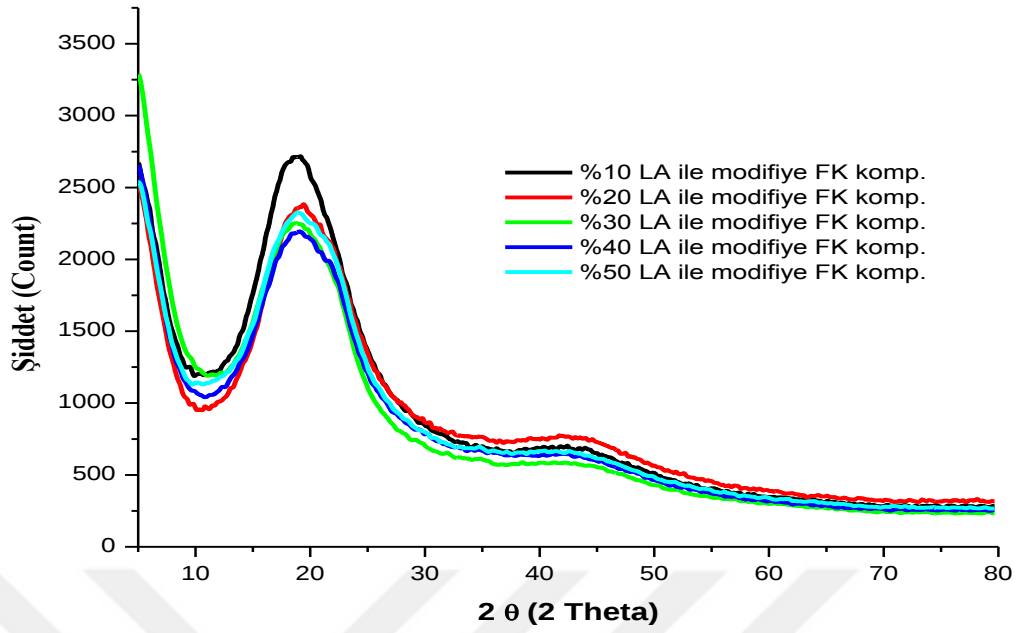
Şekil 4.10. Saf ER' nin XRD eğrisi



Şekil 4.11. %10-50 NaOH ile modifiye FK kompozitlerinin XRD eğrileri



Şekil 4.12. %10-50 AkA ile modifiye FK kompozitlerinin XRD eğrileri



Şekil 4.13. %10-50 LA ile modifiye FK kompozitlerinin XRD eğrileri

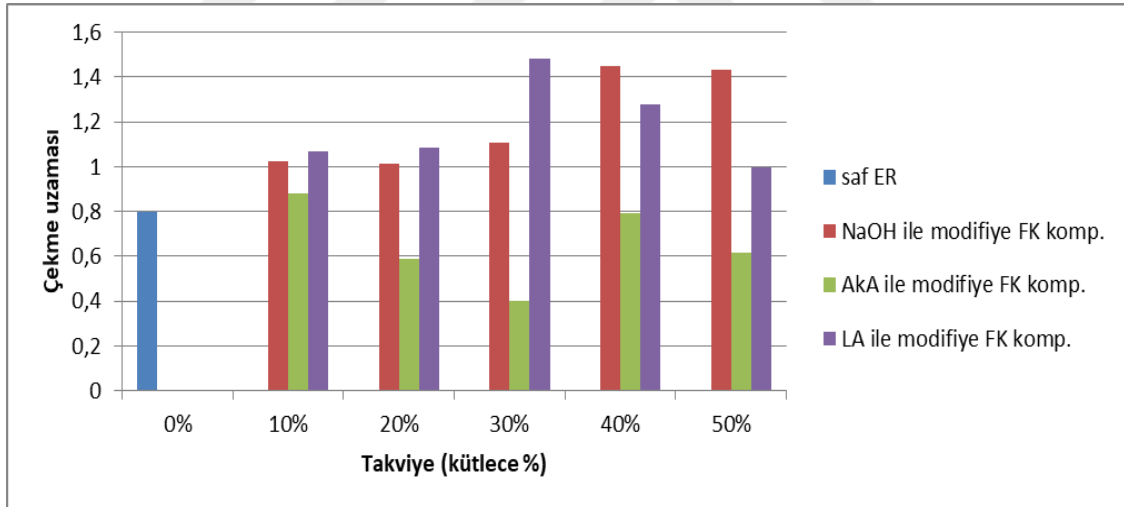
Kompozitlerin XRD eğrilerindeki $2\theta = 21^\circ$ merkezli geniş ve güçlü bir pik; 42.5° 'de ise zayıf bir pik epoksiye aittir. Kompozitlerde de matrise benzer kırınım (XRD) modelleri olması FK'nın epoksi sisteminde iyi dağılımını göstermektedir. $2\theta = 15-16^\circ$, 22° ve 35° civarındaki FK'ya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

4.2.3. Kompozitlerin mekanik özellikleri

Mekanik testler kompozitlerin; çekme dayanımı, çekme uzaması, Young (elastisite) modülü ve sertliği gibi özelliklerini biyotakviye malzemelerinin ne ölçüde değiştirdiğini incelemek amacıyla yapılmıştır. Kompozitlerin çekme testi sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çekme uzaması, çekme dayanımı, e-modül ve sertlik grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.14, 4.15, 4.16 ve 4.17'de gösterilmiştir.

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

FK (küt. %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	E-modül (GPa)	Sertlik (Shore D)
NPEK-114 (ER)				
-	0.8	46	3.3	81
ER/NaOH ile modifiye FK kompozitleri				
10	1.024	83	5.6	81
20	1.016	101	5.8	78
30	1.110	104	6.3	78
40	1.447	102	5.1	81
50	1.432	101	6.0	80
ER/AkA ile modifiye FK kompozitleri				
10	0.880	80	5.3	82
20	0.589	103	4.6	82
30	0.401	106	4.7	83
40	0.793	77	6.2	82
50	0.614	72	6.4	83
ER/LA ile modifiye FK kompozitleri				
10	1.067	93	6.1	81
20	1.088	113	8.2	82
30	1.482	132	8.2	82
40	1.281	124	9.2	83
50	0.996	112	7.0	83

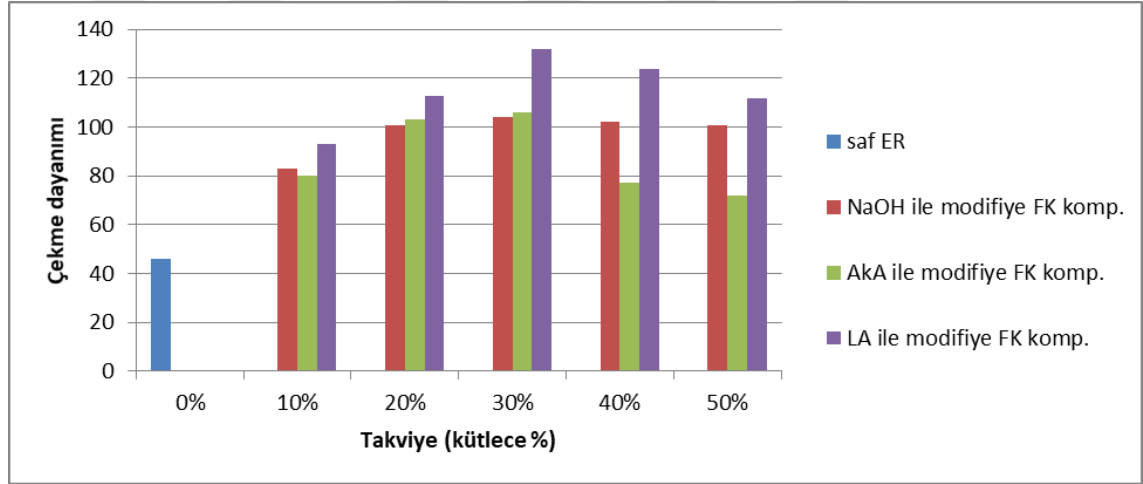


Şekil 4.14. Saf ER ve kompozitlerin çekme uzaması grafiği

Polimerlerin mekanik özellikleri, molekül ağırlığı, çapraz bağlanma, dallanma, segmental hareket, morfoloji ve sıcaklık, basınç, yükleme oranı, çevre durumu, bileşik boyutu, vb. gibi dış koşullardan etkilenir (Saçak, 2005; Krauze ve ark., 1983; Crompton, 1984; Brown, 1979; Ghosh, 1982). Polimerin ana zinciri üzerindeki yan zincir yapısı, polimer işlevselliğini etkileyen önemli bir bileşimdir. Sübstitüsyonun önemli yönleri, sübstitüe grupların kimyasal yapısı ve üniformitesidir. Yan zincir sübstitüe tipinin yapısı da mekanik özellikleri önemli ölçüde etkiler. Yüksek kutupsal,

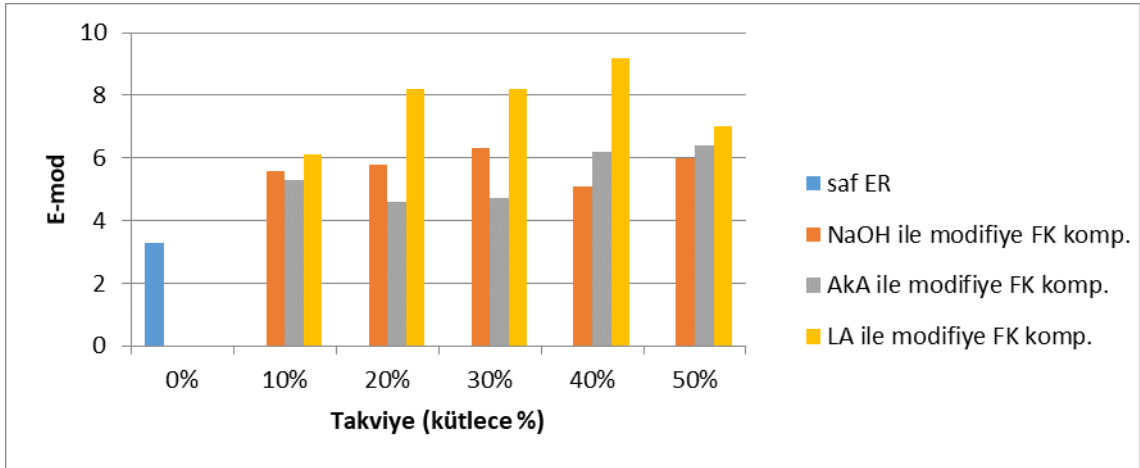
iyonik yan zincirlerin miktarının arttırılması artan bir gerilme mukavemetine neden olma eğilimindedir (Brady ve ark., 2008). Yan grup yapısının, yeni biyolojik olarak parçalanabilen polifosfaz bazlı polimerlerin basınç dayanımı üzerindeki etkisi, Sethuraman ve ark. (2010) tarafından araştırılmıştır. Mekanik test çalışmalarının sonuçları, polimere bağlı olan yan grupların doğasının ve oranının, elde edilen polimerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Alifatik alanin yan grubu olan polimerin sıkıştırma mukavemetinin, aromatik alanin gruplarına sahip polimerlerden önemli ölçüde daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

NaOH'le işlenme sonucu FK'dan ligninin bir kısmı uzaklaştırılmaktadır. Bu nedenle NaOH ile modifiye FK kompozitlerin çekme uzamasında bir artış görülmüştür. Akrilik asitle modifikasyon epoksinin çekme uzaması değerini az da olsa düşürmüştür. En yüksek uzama değeri %30 LA ile modifiye FK kompoziti için tespit edilmiştir.



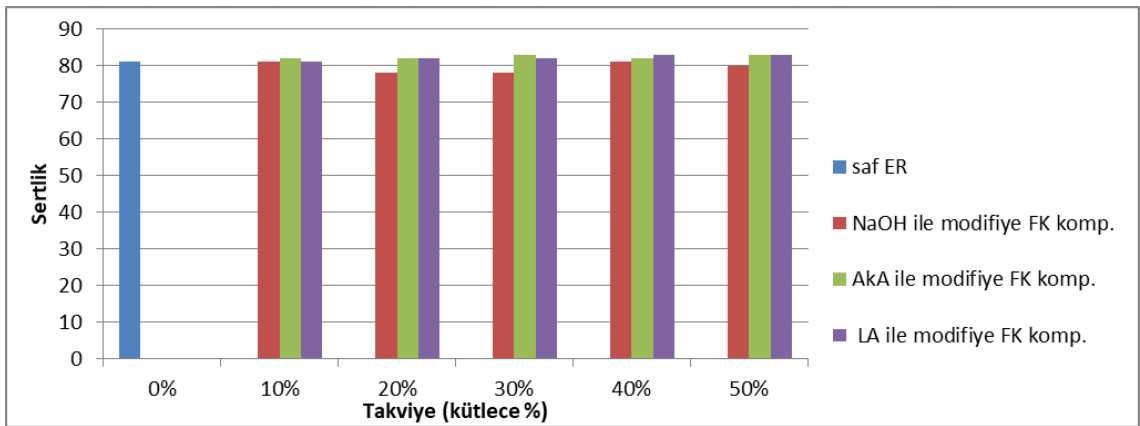
Şekil 4.15. Saf ER ve kompozitlerin çekme dayanımı grafiği

Tüm kompozitlerin çekme dayanımı değerlerinin saf epoksiye göre yüksek olduğu belirlenmiştir. En yüksek çekme dayanımı LA ile modifiye FK kompozitleri ile elde edilmiştir. Tüm kompozitler için en uygun FK oranı %30 olarak tespit edilmiş ve bu orandaki çekme dayanımı LA, AkA ve NaOH modifiye edicileri için sırasıyla 132 MPa, 106 MPa ve 104 MPa olmuştur. Cerit ark. (2011) da yaptıkları çalışmada, yan grup olarak doymamış keto grup içeren modifiye polistirenlerin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. İki tane doymamış bağ içeren ve C sayısı daha fazla olan keto gruplu polimerin çekme dayanımı ile çekme uzaması, diğer alifatik ve aromatik keto gruplu modifiye polistirenlerden daha yüksek bulunmuştur. Genel olarak; en iyi FK oranında kompozitlerin çekme dayanımına göre modifiye edici maddelerin sıralaması LA > AkA > NaOH şeklinde verilebilir.



Şekil 4.16. Saf ER ve kompozitlerin e-modül grafiği

Elastisite modülü veya Young modülü, malzemenin uzama şeklindeki deformasyona karşı direncini göstermektedir. Tüm kompozitlerin e-modül değerleri saf epoksiye göre yüksek bulunmuştur. Saf epoksinin e-modül değeri 3.3 GPa olup, kompozitlerin ise 4.6-9.2 GPa aralığında değişmektedir. Genel olarak değerlendirme yapılırsa; yine en iyi sonuç LA modifikatörü ile elde edilip %30 FK oranı kompoziti için 8.2 GPa olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.17. Saf ER ve kompozitlerin sertlik grafiği

Sertlik grafiğinden AkA ve LA ile modifiye kompozitlerin sertlik değerlerinin hemen-hemen saf epoksiye yakın olduğu tespit edilmiştir. NaOH'le işlenmiş FK kompozitlerinin sertlik değerlerindeki çok az düşüş alkali modifikasyon sonucu FK'dan lignin gibi sertlik veren maddenin bir kısmının uzaklaştırılması ile açıklanabilir.

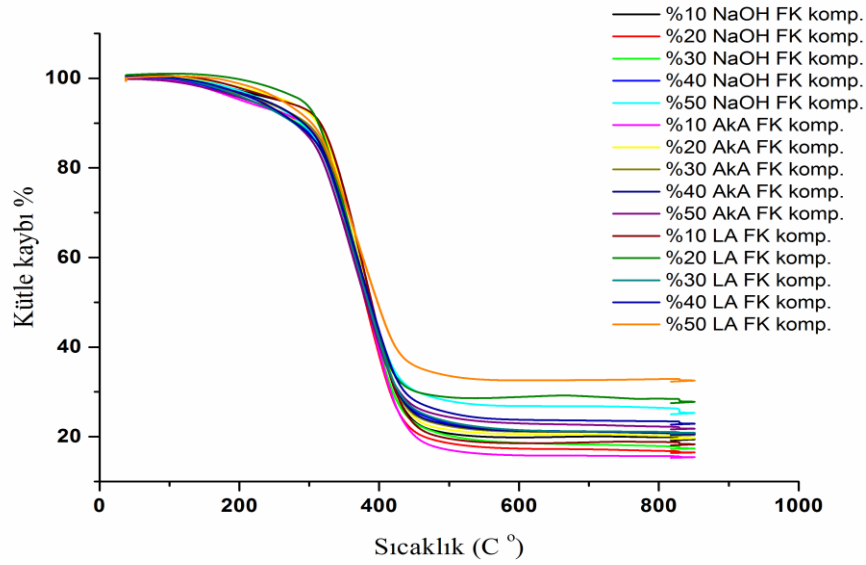
4.2.4. Kompozitlerin termal özellikleri

Tüm kompozitlerin birleştirilmiş TGA eğrileri Şekil 4.18’de, TGA eğrilerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3’de, kompozitlerin tekli TGA eğrileri ise EK 1-15’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. FK kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları

FK (kütl. %)	BBS* (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	800 °C’da kalıntı (%)
NPEK-114 (ER)					
-	310	240	272	431	8
ER/NaOH ile modifiye FK kompozitleri					
10	270	204.77	293.89	378.62	15.7
20	280	217.12	289.94	373.31	16.8
30	282	217.30	283.44	371.85	17.9
40	290	216.97	280.99	370.52	21.1
50	293	238.49	289.90	359.04	26.5
ER/AkA ile modifiye FK kompozitleri					
10	290	259.47	314.57	387.85	19.9
20	295	267.21	311.78	388.18	20.2
30	300	230.61	295.46	384.28	20.8
40	304	236.22	291.04	383.50	20.9
50	306	214.37	277.79	380.77	22.3
ER/LA ile modifiye FK kompozitleri					
10	310	259.89	315.36	388.53	18.8
20	315	302.49	325.58	398.67	21.1
30	318	216.97	277.49	383.60	23.4
40	321	226.02	278.88	386.36	28.5
50	325	260.83	303.71	398.20	32.9

Hemiselülozun parçalanması yaklaşık 200°C’da başlarken selüloz ve lignin genellikle 315°C’da başlar (Liyanage ve Pieris, 2015). Şekil 4.18 ve Çizelge 4.2’den, FK’nın dolgu olarak kullanılması, ayrıca FK’nın NaOH’le modifiye edilmesi ile kabuk yüzeyinden ona sertlik veren lignin maddesinin uzaklaştırılması, kompozitlerin termal dayanımının saf reçineye göre daha düşük olmasına neden olmuştur.

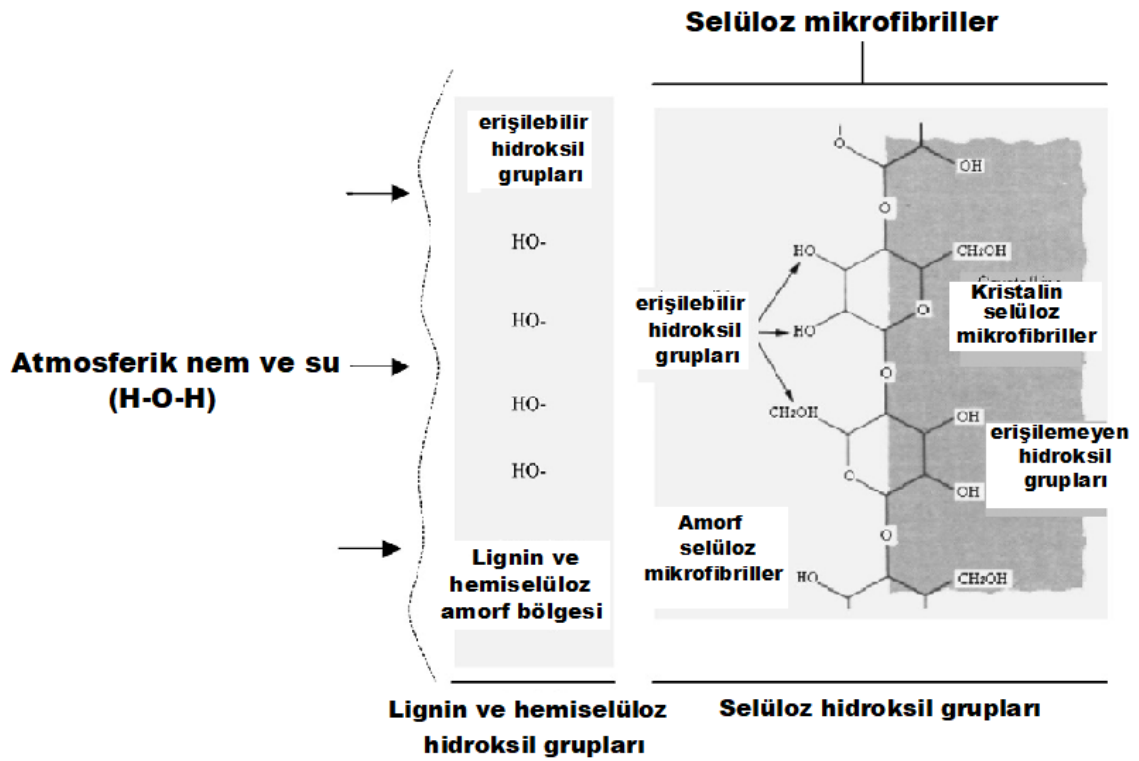


Şekil 4.18. %10-50 NaOH, AkA ve LA ile modifiye FK kompozitlerinin TGA eğrileri

FK'nın doymamış bağa sahip AkA ve LA gibi asitlerle modifiye edilmesinin, kompozitlerin termal dayanımını yükselttiği tespit edilmiştir. Termal analiz, polimerlerin yapı-özellik ilişkilerini ve termal kararlılığını anlamada önemli bir analitik yöntemdir. Polimerlerin termal bozunması, termal ve UV ışığı ile başlatılan rastgele ve zincir bozunması (depolimerizasyon reaksiyonu) yoluyla gerçekleşir. Termal bozunmada depolimerizasyon reaksiyonunun, makromolekülün terminal ucunda başlatılmasına gerek yoktur, bunun yerine, zincir yapısındaki bir peroksit veya eter bağı depolimerizasyonun başladığı yerden zayıf bir bağlantı oluşturur. Çok sayıda polimer yüksek sıcaklıklarda depolimerleşir (Teare ve ark., 2000). Polimerin yan gruplarının kimyasal yapısı termal stabilitede önemli bir rol oynar. Cullis ve Laver (1978) yaptıkları çalışmada, karboksi sonlu polibutadien degradasyonu için termogravimetrik eğrilerinden, serbest radikal çapraz bağlanma ve döngüleşme reaksiyonlarının bozunma sırasında polimerin termal stabilitesinde bir artışa neden olduğunu rapor etmişlerdir. Cerit ve ark. (2011) da doymamış keto gruplu polistirenlerde, çapraz bağlanma sonucu termal dayanıklılığın arttığını bildirmişlerdir. Literatür bilgilerine dayanarak, LA ile modifiye FK kompozitlerinin de diğer kompozitlere göre daha yüksek termal dayanıma sahip olmaları, LA'nın yapısındaki çift bağ sayısının AkA'e göre daha fazla olması ile açıklanabilir.

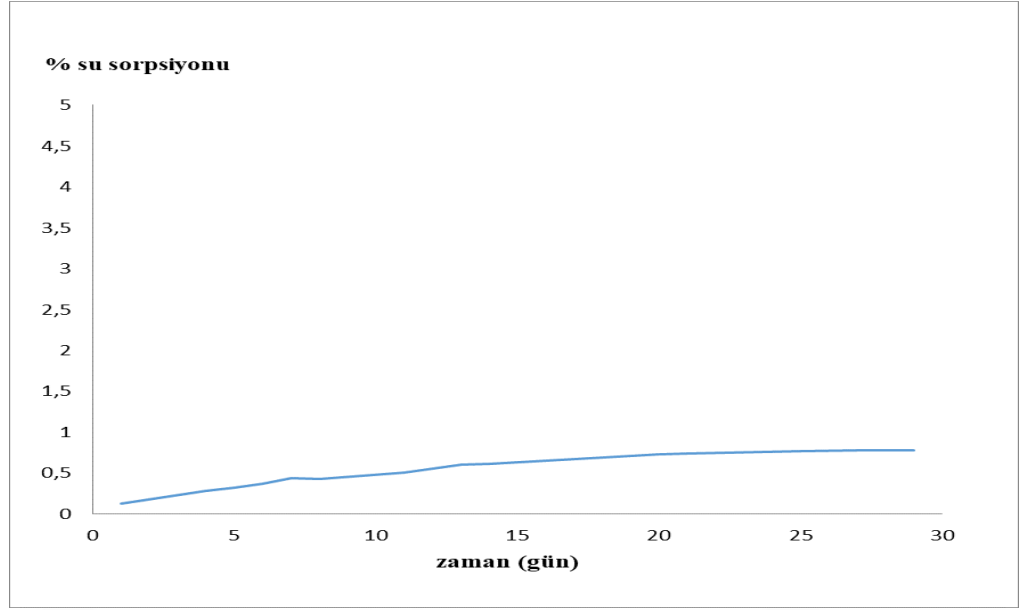
4.2.5. Kompozitlerin su sorpsiyonu

Şekil 4.19’da selülozik yapının su sorpsiyon şeması gösterilmiştir. Amorf bölgede bulunan hidroksil grupları su molekülleri ile kolayca birleşebilir. Amorf hemiselüloz ve ligninde mevcut olan hidroksil grupları başlangıçta su moleküllerinin lif yüzeyine nüfuz etmesi için erişimini sağlar. Su molekülleri daha sonra selülozda mevcut olan amorf bölgedeki hidroksil gruplar ile birleşerek lif yapısında kalırlar. Bu da lifi hidrofilik ve polar hale getirir (Kabir ve ark., 2013b).

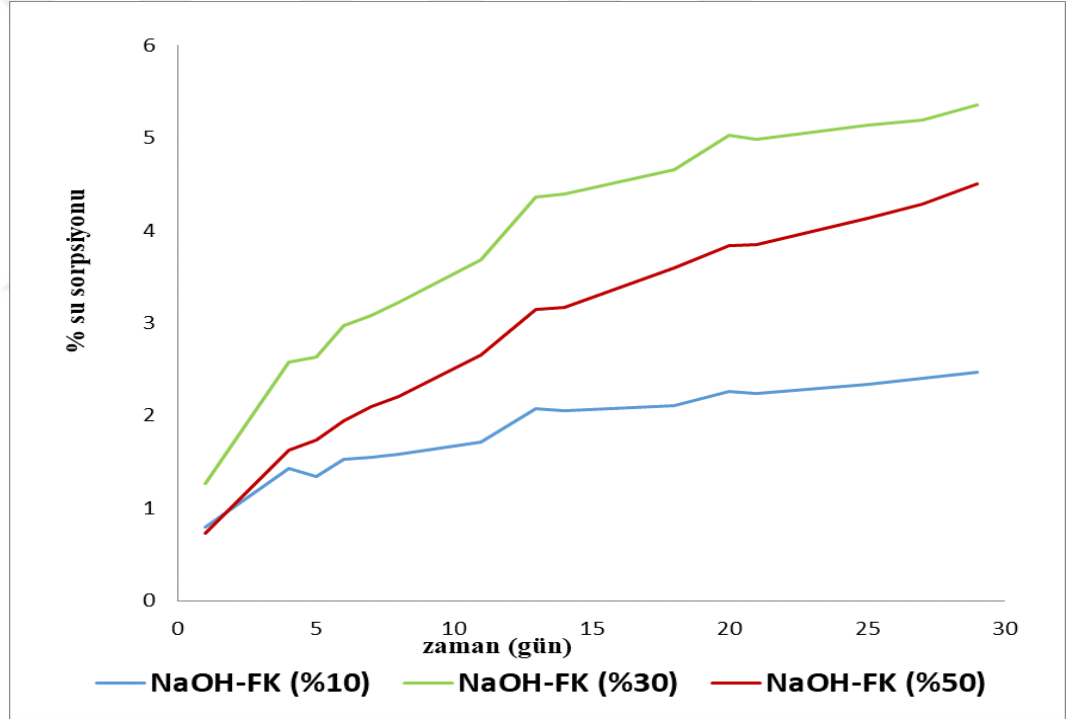


Şekil 4.19. Selülozik yapının su sorpsiyonu şeması (Kabir ve ark., 2013b)

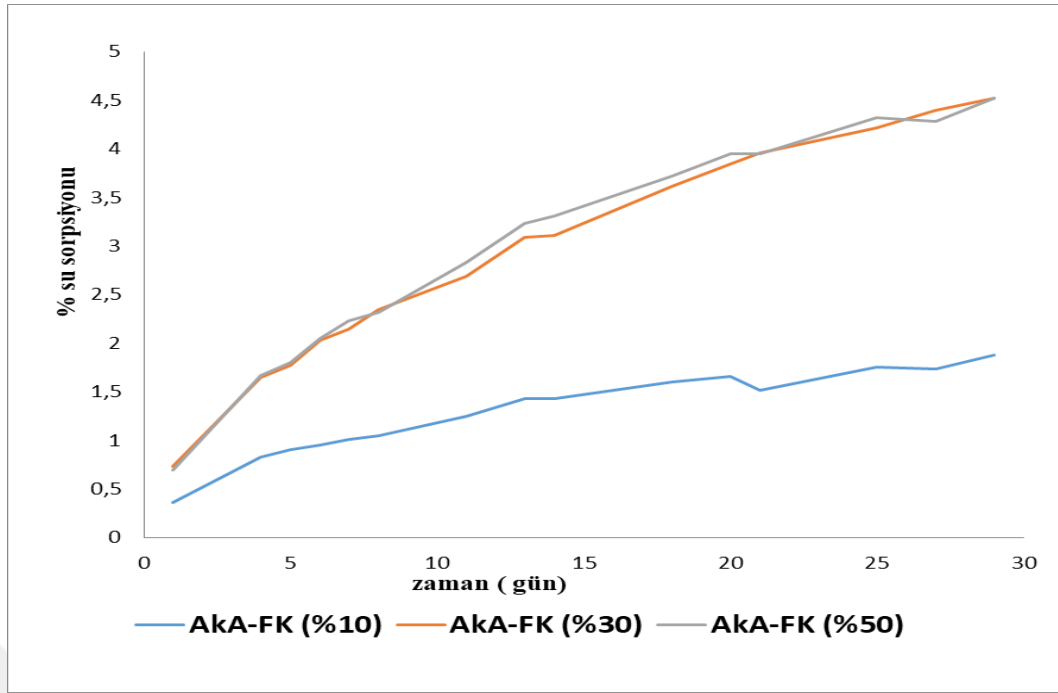
Kompozitlerin su sorpsiyonuna modifiye FK’ların etkisini araştırmak için 30 günlük sürede su sorpsiyonu testi yapılmıştır. Saf ER ve kompozitlerin su sorpsiyonu eğrileri Şekil 4.20-4.23’de verilmiştir. Ticari epoksi reçinelerin 1 gün süredeki su sorpsiyon değeri yaklaşık %1’dir. Kimyasal yapıya bağlı olarak ise genelde toplam %0.1-5 aralığında su absorplayabilir. Formülasyonda yapılan bazı değişiklikler (dolgu maddesinin türü ve miktarı, çapraz bağlanma derecesi, molekülde polar grupların varlığı vb.) su sorpsiyonunda fark yaratabilir. NPEK 114 reçinesinin su sorpsiyonu %0.78 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.20).



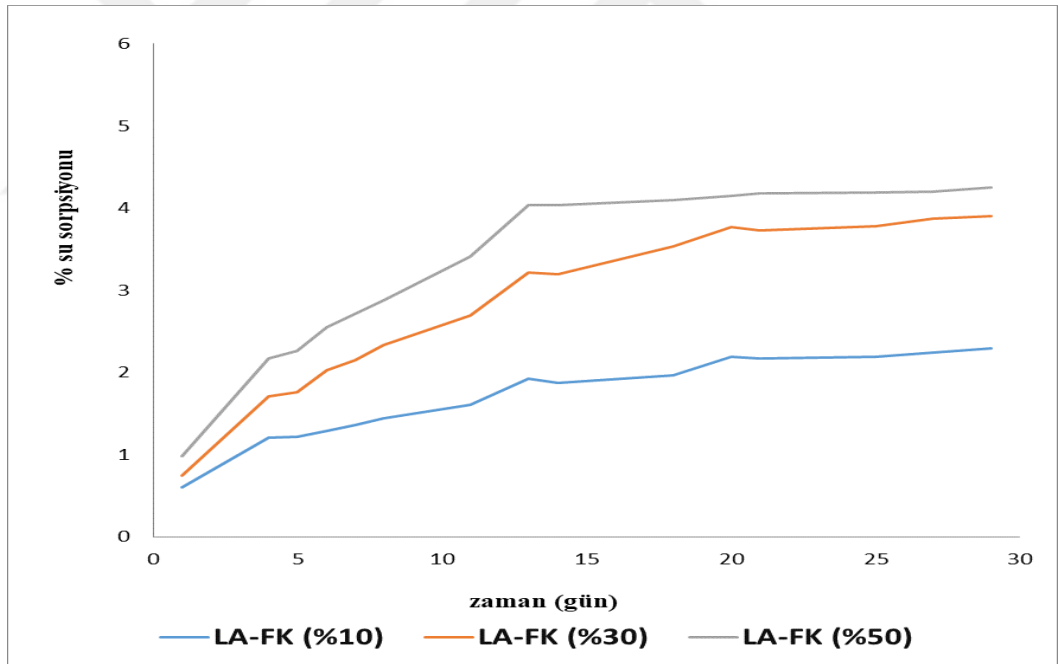
Şekil 4.20. Saf ER'nin % su sorpsiyonu eğrisi



Şekil 4.21. ER/ NaOH ile modifiye FK kompozitlerinin % su sorpsiyonu eğrileri



Şekil 4.22. ER/ AkA ile modifiye FK kompozitlerinin % su sorpsiyonu eğrileri



Şekil 4.23. ER/ LA ile modifiye FK kompozitlerinin % su sorpsiyonu eğrileri

FK'nın epoksi reçinede dolgu olarak kullanımı, Şekil 4.19'da da açıklandığı gibi kompozitlerin su sorpsiyonunu artırmıştır. Kompozitlerde FK oranı arttıkça absorplanan su yüzdesi de artmıştır. Yapılan bir çalışma, kenecir liflerinin modifiye edilmemiş liflerle karşılaştırıldığında; hemiselülozların uzaklaştırılmasının su sorpsiyonunu azalttığını göstermiştir; buna karşın yüzeyden lignin çıkarılması su sorpsiyonunu artırmıştır (Pejic ve ark., 2008). Hindistan cevizi kabuğu yüzeyinden lignin

uzaklaştırılmasının su sorpsiyonunda azalmaya neden olduğu Rozman ve ark. (2000) tarafından da bildirilmiştir. Ayrıca, kimyasal modifikasyon işleminde serbest erişilebilir hidroksil grupları reaksiyona girdiğinden su sorpsiyonunda bir azalma beklenmektedir. Fakat Çizelge 4.1’de verilen sonuçlara göre saf ve alkali işlenmiş FK’ların hemiselüloz ve lignin içerikleri karşılaştırıldığında, alkali işlem sonrası lignin içeriğinde çok daha fazla azalma görülmüştür ki, bu da NaOH’le modifiye FK’nın ve buna bağlı olarak ta kompozitlerinin su sorpsiyonunu saf epoksiye göre artırmıştır. Asitlerle modifikasyon sonucunda FK’nın lignin oranında az artış olması, hemiselüloz oranının AkA ile modifikasyonda değişmemesi, LA ile modifikasyonda ise daha da düşmesi kompozitlerin su sorpsiyonunda da NaOH’le modifiye FK kompozitlerine göre bir miktar azalmaya neden olmuştur. Bunun dışında, LA ile modifiye FK kompozitlerinin diğerlerine göre daha düşük su tutma değerlerine sahip olması LA’nın kimyasal yapısına da bağlı olmaktadır. Doymamış yağ asitleri suda çözünmeyen bileşiklerdir, dolayısıyla bu tür yağ asidinin yüzeye bağlanması yüzeyin hidrofil özelliğini azaltmaktadır. Su sorpsiyonu değerlerine göre modifiye edicilerin $\text{NaOH} > \text{AkA} > \text{LA}$ şeklinde bulunması da buna göre açıklanabilir. Bunun dışında, su sorpsiyonunun kompozitlerin yoğunluğu ve kurlenme derecesinden etkilenebileceği, yoğunluğun veya kurlenme derecesinin artmasının su tutma yüzdesinde bir düşüşe neden olabileceği de literatürde bildirilmiştir (Kocaman ve Ahmetli, 2016).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Tarımsal atık olan fındık kabuğu (FK), epoksi kompozitte ucuz dolgu maddesi olarak kullanılmıştır.

Kompozit özelliklerini iyileştirmek için fındık kabuğu üç farklı kimyasalla modifiye edilmiştir:

Saf ve modifiye FK'ların kimyasal yapıları FTIR ile aydınlatılmıştır. Farklı asitlerle modifiye FK'nın FTIR spektrumlarında 1739 cm⁻¹ ve 1736 cm⁻¹'de görülen C=O grubuna ait bantlar, asitle kimyasal modifikasyon işleminin gerçekleştiğini göstermiştir.

XRD eğrilerinden saf, NaOH ile işlenmiş, AkA ve LA ile modifiye FK'lar için hesaplanmış Segal Kristalinite İndeksi (CrI) değerleri sırasıyla %24, %33.33, %28.26 ve %32.72'dir. FK yüzeyinden amorf hemiselülozun çıkarılması ile kristalliliğin artmış, aksine FK partiküllerinin AkA ve LA ile kimyasal modifikasyonu CrI değerinde küçük bir düşüşe neden olmuştur.

NaOH'le muamele sonucu FK'nın hemiselüloz ve lignin içeriği azalmış ve buna bağlı olarak selüloz oranı artmıştır. Fakat iki farklı asitle kimyasal modifikasyon sonucunda lignin oranında pek fazla değişim gözlenmediği halde selüloz oranında düşüş olmuştur.

Kompozitlerin karakterizasyonunda:

SEM ve XRD kullanılmıştır. AkA ve LA ile modifiye FK kompozitlerinin SEM görüntülerinden ise her iki asidin, özellikle LA asitle modifikasyonun homojenliği daha da artırdığı ve FK'nın epoksi matrisle daha iyi bağlandığı tespit edilmiştir. Kompozitlerde de matrise benzer kırınım (XRD) modelleri olması FK'nın epoksi sisteminde iyi dağılımını göstermiştir.

Mekanik testler sonucunda kompozitlerin çekme uzaması, çekme dayanımı, e-modül ve sertlik değerleri tespit edilmiştir. Mekanik özelliklerde iyi sonuç LA modifikatörü ile elde edilmiştir.

Kompozitlerin termal dayanımları TGA ile incelenmiş, FK'nın doymamış bağa sahip AkA ve LA gibi asitlerle modifiye edilmesinin, kompozitlerin termal dayanımını yükselttiği tespit edilmiştir. LA ile modifiye FK kompozitlerinin daha yüksek termal dayanıma sahip olmaları, LA'nın yapısındaki çift bağ sayısının AkA'e göre daha fazla

olması ile açıklanmıştır. Kompozitlerin su sorpsiyon özellikleri incelenmiş, FK'nın dolgu olarak kullanımı epoksinin su sorpsiyonunu artırdığı gözlemlenmiştir. Su sorpsiyonu değerlerine göre modifiye ediciler $\text{NaOH} > \text{AkA} > \text{LA}$ şeklinde sıralanmıştır.

Sonuç olarak; mekanik, termal ve su sorpsiyon özelliklerinde en iyi sonuçlar yağ asidi olan linoleik asitle (LA) modifiye FK ile elde edilmiştir.

5.2. Öneriler

Doğal atık olan fındık kabuğunun epoksi reçinede dolgu olarak kullanımı, biyo bazlı kompozitler konusunda yapılan çalışmalara örnek olabilir. Ayrıca, farklı modifiyediciler ve farklı modifikasyon yöntemleri kullanılarak diğer doğal atıklarla da bu konuda çalışmalar yaygınlaştırılabilir. Bu tür doğal atıkların kompozit malzeme üretiminde kullanımı hem ekonomik yönden kompozitlerin maliyetini düşürecektir, hem de doğada kendiliğinden daha kısa sürede parçalanabilen malzemeler olarak çevre kirliliğini önleyecektir.

KAYNAKLAR

- Adıgüzel, A.O., 2012, Kimyasal ön-işlemlerden geçirilmiş lignoselülozik atıkların streptomyces Sp. AOA40 enzimleriyle şeker şurubuna dönüştürülmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin.
- Adıgüzel, A.O., 2013, Biyoetanolün genel özellikleri ve üretimi için gerekli hammadde kaynakları, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2 (2), 204-220.
- Akbaş, S., Tufan, M., Güleç, T., Taşcıoğlu, C. ve Peker, H., 2013a, Fındık kabuklarının polipropilen esaslı polimer kompozit üretiminde değerlendirilmesi, *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 14 (1), 50-56.
- Akbaş, S., Tufan, M., Güleç, T. ve Temiz, A., 2013b, Utilization of walnut shells as filler in polymer composites, *International Caucasian Forestry Symposium*, 947-953, Artvin, Turkey.
- Anonim, 1984, Difeo manuel, dehydrate culture media and reagents microbiology, *Detroit, Michigan USA*, 1155.
- Ashori, A., 2008, Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries, *Bioresource Technology*, 99 (11), 4661-4667.
- Aspinal, G.O., 1970, Polysaccharides, *Pergamon Press Headington Hill Hall*, Oxford.
- Ayeni, A., Hymore, F., Mudliar, S., Deshmukh, S., Satpute, D., Omoleye, J. ve Pandey, R., 2013, Hydrogen peroxide and lime based oxidative pretreatment of wood waste to enhance enzymatic hydrolysis for a biorefinery: Process parameters optimization using response surface methodology, *Fuel*, 106, 187-194.
- Balart, J., Fombuena, V., Fenollar, O., Boronat, T. ve Sánchez-Nacher, L., 2016, Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO), *Composites Part B: Engineering*, 86, 168-177.
- Banerjee, S.S., Joshi, M.V. ve Jayaram, R.V., 2006, Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust, *Chemosphere*, 64 (6), 1026-1031.
- Barua, S., Dutta, G. ve Karak, N., 2013, Glycerol based tough hyperbranched epoxy: Synthesis, statistical optimization and property evaluation, *Chemical Engineering Science*, 95, 138-147.
- Bordes, P., Pollet, E. ve Avérous, L., 2009, Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems, *Progress in Polymer Science*, 34 (2), 125-155.
- Brady, J.E., Dürig, T. ve Shang, Sh.S., 2008, In Theories and Techniques in the Characterization of drug substances and excipients, Chapter 9, Y.Qui, Ed.; *Academic Press*, USA.

- Brigida, A., Calado, V., Gonçalves, L. ve Coelho, M., 2010, Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber, *Carbohydrate Polymers*, 79 (4), 832-838.
- Brown, R.P., 1979, Physical testing of rubbers, *Applied Science*, London.
- Cai, M., Takagi, H., Nakagaito, A. N., Li, Y. ve Waterhouse, G. I., 2016, Effect of alkali treatment on interfacial bonding in abaca fiber-reinforced composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 90, 589-597.
- Cerit, A., Ahmetli, G. ve Kurbanli, R., 2011, Effect of unsaturated keto-groups on physico-mechanical and thermal properties of modified polystyrene, *Journal of Applied Polymer Science*, 121 (2), 1193-1202.
- Cirillo, G., Spizzirri, U. G. ve Iemma, F., 2015, Functional polymers in food Science: From technology to biology, v. 1: Food packaging, *John Wiley & Sons*.
- Crestini, C., Sermanni, G. G. ve Argyropoulos, D. S., 1998, Structural modifications induced during biodegradation of wheat lignin by *Lentinula edodes*, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 6 (7), 967-973.
- Crompton, T.R., 1984. The analysis of plastics, *Pergamon Press*,:Oxford.
- Cullis, C.F. ve H.S. Laver, H.S., 1978, The thermal degradation and oxidation of polybutadiene, *European Polymer Journal*, 14 (8), 571-573.
- Çetiner, E., 1990, Doğu Karadeniz bölgesinde fındık üretiminin sorunları ve verimliliği artırma yönünde alınması gerekli önlemler, *Doğu Karadeniz Bölgesinde Tarımsal Üretimin Verimlilik Sorunları Sempozyumu*, 28-30.
- Demir, T. ve Beyhan, N., 2000, Samsun ilinde yetiştirilen fındıkların seleksiyonu üzerine bir araştırma, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 24, 173-183.
- Demirbaş, A., 1998, Yields of oil products from thermochemical biomass conversion processes, *Energy Conversion and Management*, 39 (7), 685-690.
- Demirbaş, A. ve Aslan, A., 1998, Effects of ground hazelnut shell, wood, and tea waste on the mechanical properties of cement, *Cement and Concrete Research*, 28 (8), 1101-1104.
- Di Blasi, C., Signorelli, G., Di Russo, C. ve Rea, G., 1999, Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (6), 2216-2224.
- Dikmen, O., 1990, Türkiye'nin Fındık Üretim ve Tüketim Dengesi, *Türkiye'de Fındık Üretim-Tüketim Dengesi Semineri*, Ankara.
- Diop, C.I.K., Li, H.L., Xie, B.J. ve Shi, J., 2011, Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates, *Food Chemistry*, 126 (4), 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.
- Erbil, N., Coruk, G. ve Dığrak, M., 2006, Kahraman Maraş civarındaki ekstrem ortamlardan izole edilen bakterilerde lignin biyodegradasyonunun araştırılması, *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 18 (4), 485-492.
- Erdoğan, V., 2001, Amerika Birleşik Devletlerinde fındık yetiştiriciliğinin durumu, *Türk-Koop Ekin Dergisi*, 5 (18), 70-76.
- Eriksson, K.E, Blanchette, R.A. ve Ander, P., 1990, Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components, *Springer-Verlag*, NY.
- Flaris, V. ve Singh, G., 2009, Recent developments in biopolymers, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 15 (1), 1-11.
- Geethamma, V., Kalaprasad, G., Groeninckx, G. ve Thomas, S., 2005, Dynamic mechanical behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36 (11), 1499-1506.
- Ghosh, P., 1982, Polymer science and technology of plastics and rubbers, *Tata McGraw-Hill*, New Delhi.
- Gu, H., 2009, Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment, *Materials & Design*, 30 (9), 3931-3934.
- Gürten, İ., 2008, Çay atığından adsorbent üretimi ve üretilen adsorbentin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Hofrichter, M., 2002, Lignin conversion by manganese peroxidase (MnP), *Enzyme and Microbial technology*, 30 (4), 454-466.
- Hoyur, S., 2011, Bitki atıklarından el yatırma yöntemiyle cam elyaf takviyeli biyokompozit üretimi ve mekanik özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük.
- 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.
- Johansson, E., Krantz-Rülcker, C., Zhang, B. ve Öberg, G., 2000, Chlorination and biodegradation of lignin, *Soil Biology and Biochemistry*, 32 (7), 1029-1032.
- Kabir, M.M., Wang, H., Lau, K.T. ve Cardona, F., 2013, Tensile properties of chemically treated hemp fibres as reinforcement for composites, *Composites: Part B*, 53(2013), 362-368.

- Kabir, M.M., Wang, H., Lau, K.T. ve Cardona, F., 2013, Effects of chemical treatments on hemp fibre structure, *Applied Surface Science*, 276(2013), 13-23.
- Karagöz, B., 2011, Yumurta kabuğu, Antep fıstığı kabuğu, fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve zeytin çekirdeğinden hazırlanan adsorbanların adsorpsiyon performansları, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne.
- Karimi, K. ve Taherzadeh, M. J., 2016, A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: composition, imaging, and crystallinity, *Bioresource Technology*, 200, 1008-1018.
- Kayalak, S., 2009, Türkiye fındık piyasasındaki ekonomik değişkenlerin yapısal değişimi ve zaman serisi analizi, Doktora Tezi. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Klass, D. L., 1998, Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals, *Elsevier*.
- Kocaman, S. ve Ahmetli, G., 2016, A study of coating properties of biobased modified epoxy resin with different hardeners, *Progress in Organic Coatings*, 97, 53-64.
- Kocaman, S., Karaman, M., Gursoy, M. ve Ahmetli, G., 2017, Chemical and plasma surface modification of lignocellulose coconut waste for the preparation of advanced biobased composite materials, *Carbohydrate Polymers*, 159, 48-57.
- Koronis, G., Silva, A. ve Fontul, M., 2013, Green composites: A review of adequate materials for automotive applications, *Composites Part B: Engineering*, 44, 120-127.
- Krause, A., Lange, A. ve Ezrin, M., 1938, Plastics analysis guide, chemical and instrumental methods, *Harver*, New York.
- Kumaş, C., 2015, Fındık kabuğundan aktif karbon elde edilmesinde fosforik asit ve bor kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyon.
- Kuru, A., 2009, Termofilik streptomyces Sp.NT508 suşundan izole edilen peroksidaz ve enzimlerinin karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin.
- Li, X., Tabil, L. G. ve Panigrahi, S., 2007, Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a Review, *Journal of Polymers and the Environment*, 15 (1), 25-33.
- Liyanage, C.D. ve Pieris M., 2015, A physico-chemical analysis of coconut shell powder, *Procedia Chemistry*, 16, 222-228.
- Martínez, A., Camarero, S., Gutiérrez, A., Bocchini, P. ve Galletti, G., 2001, Studies on wheat lignin degradation by *Pleurotus* species using analytical pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58, 401-411.

- Matějka, V., Fu, Z., Kukutschová, J., Qi, S., Jiang, S., Zhang, X., Yun, R., Vaculík, M., Heliová, M. ve Lu, Y., 2013, Jute fibers and powderized hazelnut shells as natural fillers in non-asbestos organic non-metallic friction composites, *Materials & Design*, 51, 847-853.
- Mohammed, A. J., 2014, Study the effect of adding powder walnut shells on the mechanical properties and the flame resistance for low density polyethylene (LDPE), *International Journal of Science and Technology*, 3 (1), 18-22.
- Morohoshi, N., 1991, Chemical characterization of wood and its components, *Marcel Dekker Inc.*, New York, USA.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y., Holtzapple, M. ve Ladisch, M., 2005, Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, 96 (6), 673-686.
- Mutlu, S., 1990, Ayçiçeği bitkisinin sap ve tohum kabuklarının enzimatik yöntemlerle şekere dönüşümü, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Mutlu, S., 2013, Jüt lifi ve tekstil-hazır giyim sektöründe kullanım alanları, *Akdeniz Sanat Dergisi*, 4 (8), 103-105.
- Narendar, R. ve Priya Dasan, K., 2014, Chemical treatments of coir pith: Morphology, chemical composition, thermal and water retention behavior. *Composites Part B: Engineering*, 56, 770-779.
- Netravali, A. N. ve Chabba, S., 2003, Composites get greener, *Materials Today*, 6 (4), 22-29.
- Niaounakis, M., 2015, Biopolymers: Applications and trends, *William Andrew*.
- Nitin, S. ve Singh, V., 2013, Mechanical behavior of walnut reinforced composite, *Journal of Materials and Environmental Science*, 4 (2), 233-238.
- Obi Reddy, K., Uma Maheswari, C., Shukla, M., Song, J.I. ve Varada, R.A., 2013, Tensile and structural characterization of alkali treated Borassus fruit fine fibers, *Composites Part B: Engineering*, 44 (1), 433-438.
- Özmen, U., 2015, Doğal fiber takviyeli kompozitlerin üretimi, mekanik ve termal özelliklerinin tespiti, Yüksek Lisans Tezi, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Manisa.
- Pejic, B.M., Kostic, M.M., Skundric, P.D. ve Praskalo, J.K., 2008, The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers, *Bioresource Technology* 99 (2008), 7152-7159.
- Ramírez, J.A.Á., Fortunati, E., Kenny, J.M., Torre, L. ve Foresti, M.L., 2017, Simple citric acid-catalyzed surface esterification of cellulose nanocrystals, *Carbohydrate Polymers*, 157, 1358-1364.

- 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.
- Robertson, G. L., 1998, Food packaging: principles and practice, *CRC Press*.
- Rozman, H. D., Tan, K. W., Kumar, R. N., Abubakar, A., Ishak, Z. A. M., ve Ismail, H., 2000, The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber-polypropylene composites, *European Polymer Journal*, 36, 1483-1494.
- Sacak, M., 2005, Polimer teknolojisi,, *Gazi Kitapevi*, Ankara.
- Sajith, S., Arumugam, V. ve Dhakal, H., 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.
- Savage, G. ve McNeil, D., 1998, Chemical composition of hazelnuts (*Corylus avellana* L.) grown in New Zealand, *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 49 (3), 199-203.
- Sawpan, M.A., Pickering, K.L. ve Fernyhough, A., 2011 , Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites, *Composites: Part A* , 42 (2011), 1189-1196.
- Sethuraman, S., Nair, L.S., El-Amin, S., Nguven, M.-T., Sing, A., Krogman, N., Greish, Y.E., Allcock, H.R., Brown, P.W. ve Laurencin C.T., 2010, *Acta Biomaterials*, 6, 1931-1937.
- Shafizadeh, F., 1982, Introduction to pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3 (4), 283-305.
- Shang, W., Sheng, Z., Shen, Y., Ai, B., Zheng, L., Yang, J. ve Xu, Z., 2016, Study on oil absorbency of succinic anhydride modified banana cellulose in ionic liquid, *Carbohydrate Polymers*, 141, 135-142.
- Shogren, R., 2000, Modification of maize starch by thermal processing in glacial acetic acid, *Carbohydrate Polymers*, 43 (4), 309-315.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. ve Crocker, D., 2008, Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass, *Laboratory Analytical Procedure*, 1617, 1-16.
- Sonia, A. ve Priva Dasan K., 2013, Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibers obtained from *Hibiscus sabdariffa*, *Carbohydrate Polymers*, 92 (1), 668-674.
- Stevens, E.S., 2002, Green plastics: an introduction to the new science of biodegradable plastics, *Princeton University Press*.

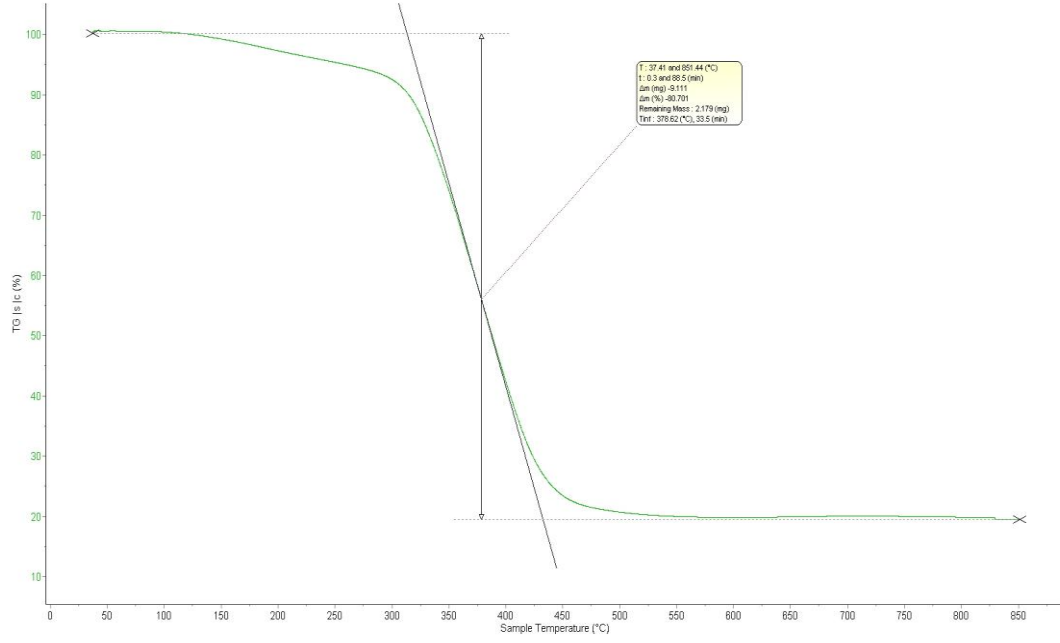
- Şatır, A.M., 2014, Farklı içerik ve yöntemlerle hazırlanan epoksi sepiyolit kompozitlerinin özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Teare, D.O.H., Ton-That, C. ve Bradley, R.H., 2000, Surface characterization and ageing of ultraviolet–ozone- treated polymers using atomic force microscopy and x- ray photoelectron spectroscopy, *Surface and Interface Analysis*, 29 (4), 276-283.
- Thomas, S., Durand, D., Chassenieux, C. ve Jyotishkumar, P., 2013, Handbook of biopolymer-based materials: from blends and composites to gels and complex networks, *John Wiley & Sons*.
- Thwe, M. M. ve Liao, K., 2003, Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites, *Composites Science and Technology*, 63 (3-4), 375-387.
- 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: Applied Science and Manufacturing*, 36 (7), 965-974.
- Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A. ve Itävaara, M., 2000, Biodegradation of lignin in a compost environment: a review, *Bioresource Technology*, 72 (2), 169-183.
- Tüzün, C., 1999, Kimya, *Palme Yayın*, Ankara.
- Valenzuela, M.B., Jones, C.W. ve Agrawal, P.K., 2006, Batch aqueous-phase reforming of woody biomass, *Energy & Fuels*, 20 (4), 1744-1752.
- Wada, M., Sugiyama, J. ve Okano, T., 1993, Native celluloses on the basis of two crystalline phase (I α /I β) system, *Journal of Applied Polymer Science*, 49 (8), 1491-1496.
- Wambua, P., Ivens, J. ve Verpoest, I., 2003, Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?, *Composites Science and Technology*, 63 (9), 1259-1264.
- Yaman, S., 2004, Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion and Management*, 45 (5), 651-671.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. ve Zheng, C., 2007, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86 (12-13), 1781-1788.
- Yıldırım, A., 2007, Öğütülmüş fındık kabuğunun polipropilen matrisli kompozitlerde kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Zhang, G., Huang, K., Jiang, X., Huang, D. ve Yang, Y., 2013, Acetylation of rice straw for thermoplastic applications, *Carbohydrate Polymers*, 96 (1), 218-226.

- Zhang, P.Y.-H., 2008, Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 35 (5), 367-375.
- Zhu, M., Yao, J., Dong, L. ve Sun, J., 2016, Adsorption of naphthalene from aqueous solution onto fatty acid modified walnut shells, *Chemosphere*, 144, 1639-1645.



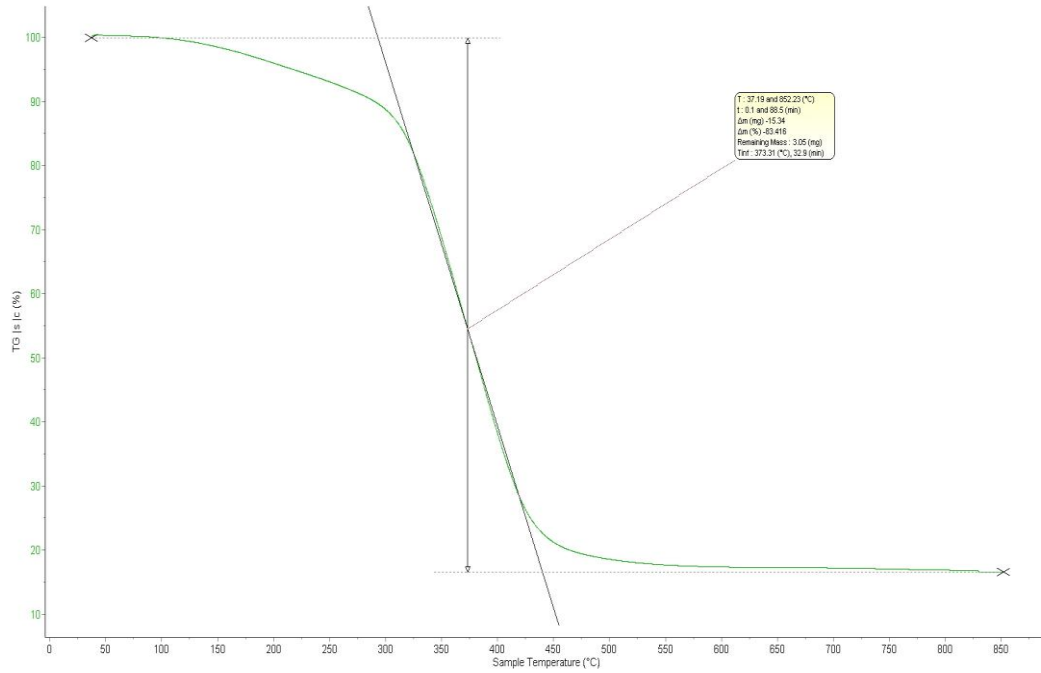
EKLER

EK-1. NaOH'le modifiye %10 FK kompozitinin TGA eğrisi

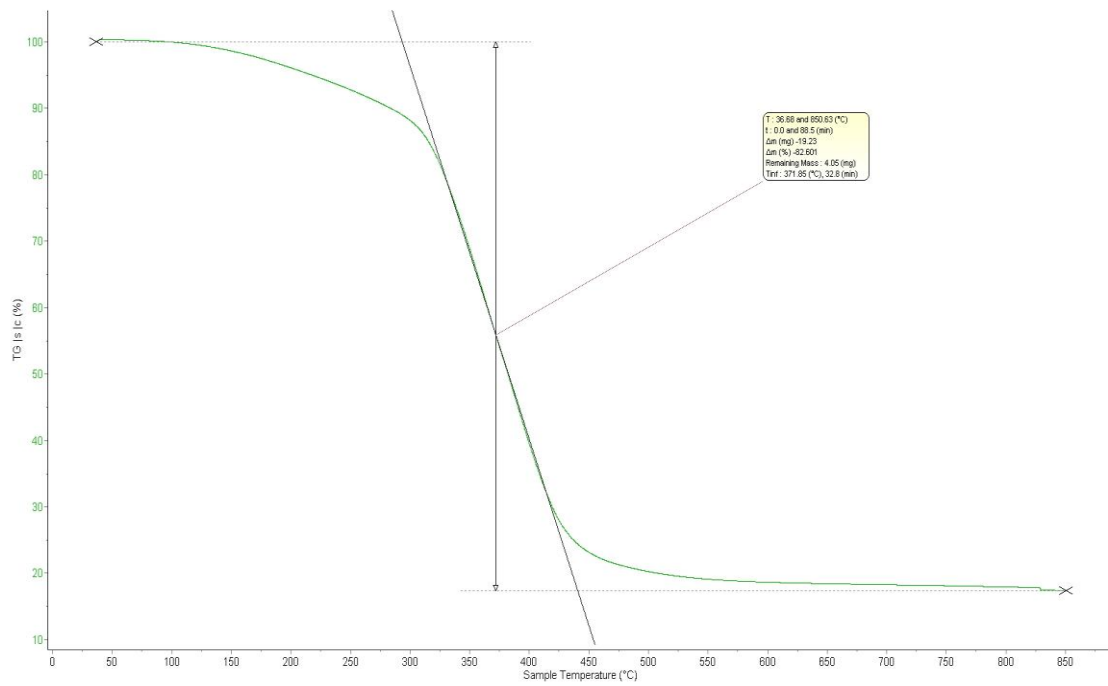


*

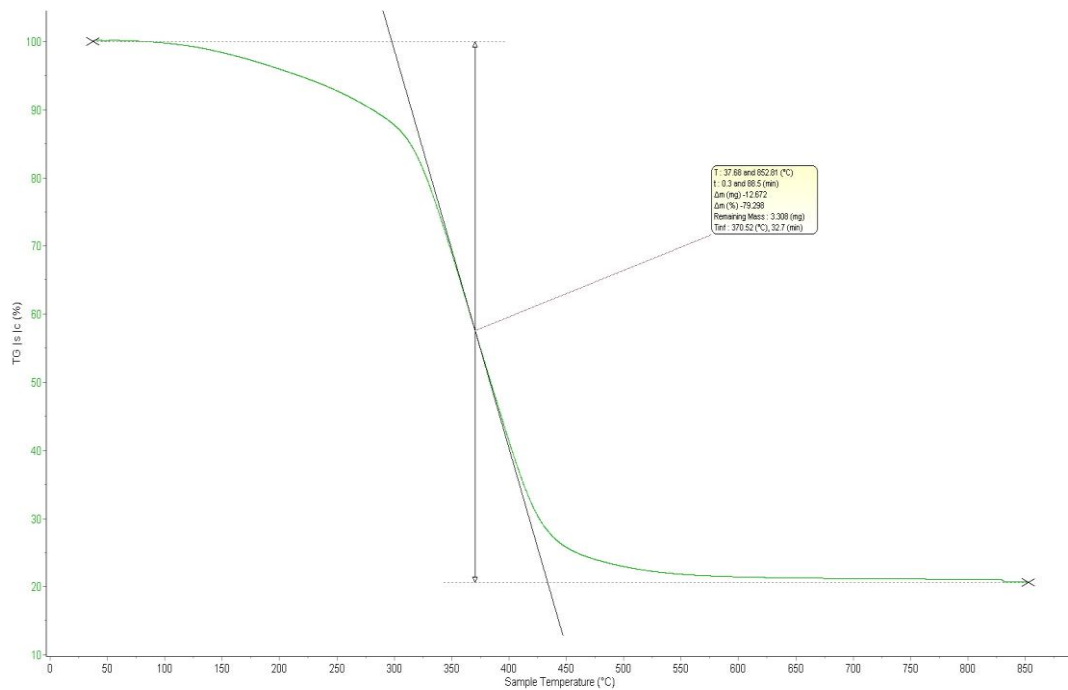
EK-2. NaOH'le modifiye %20 FK kompozitinin TGA eğrisi



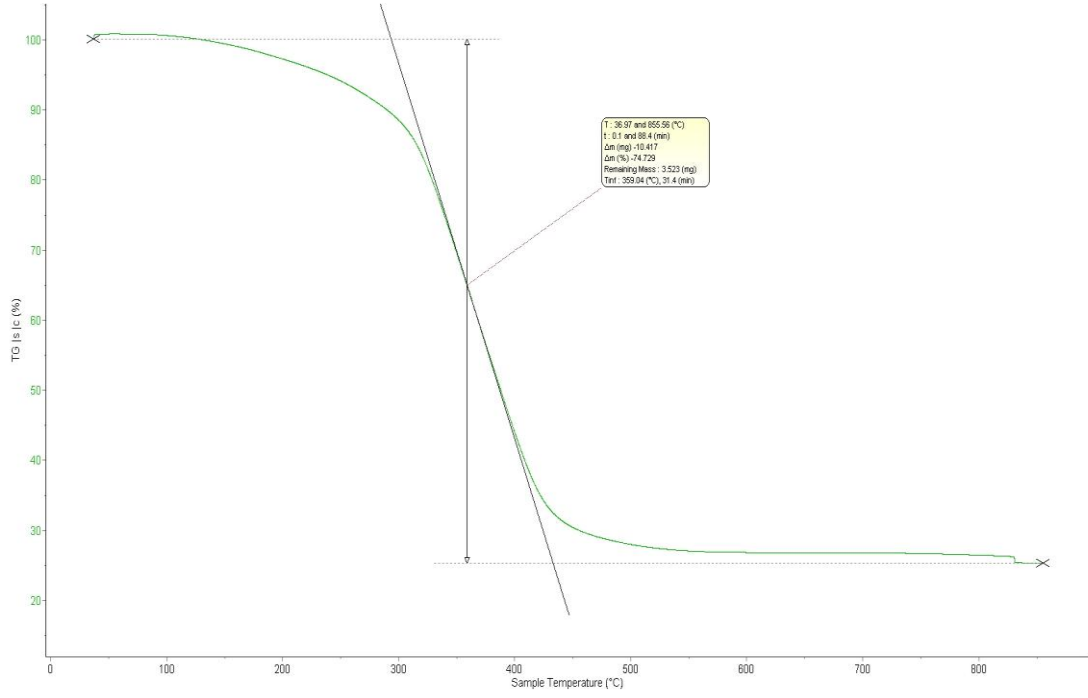
EK-3. NaOH'le modifiye %30 FK kompozitinin TGA eğrisi



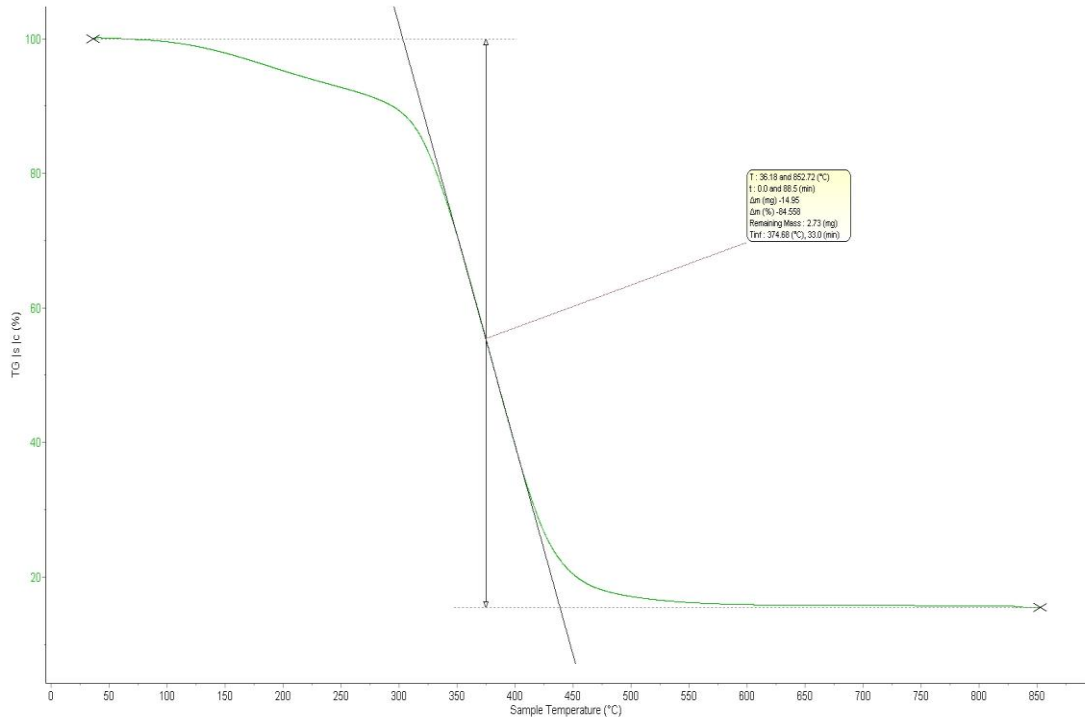
EK-4. NaOH'le modifiye %40 FK kompozitinin TGA eğrisi



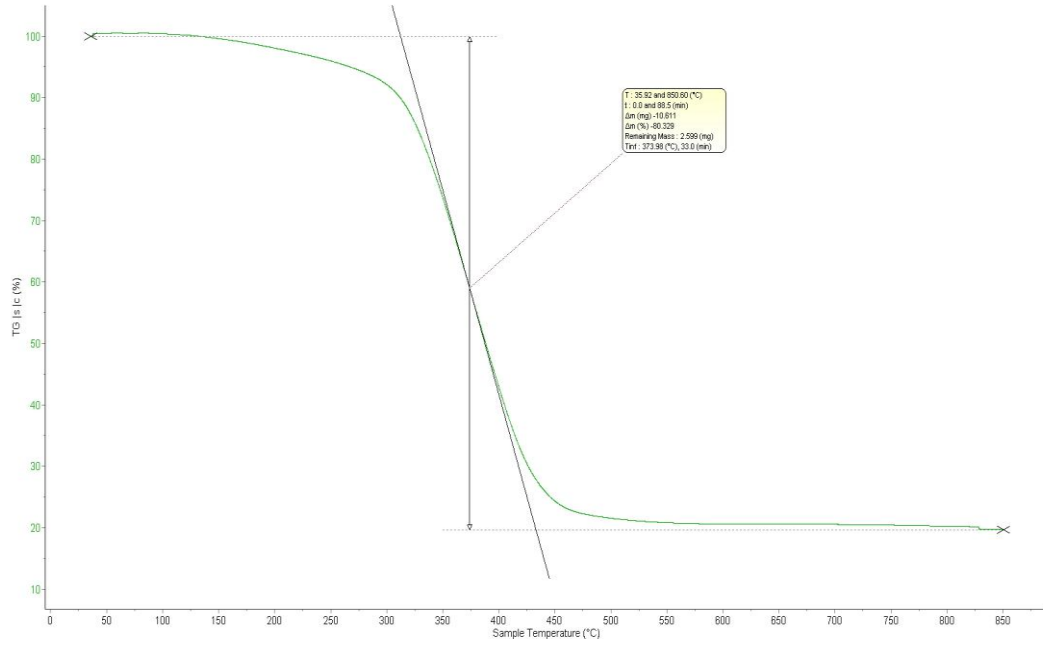
EK-5. NaOH'le modifiye %50 FK kompozitinin TGA eğrisi



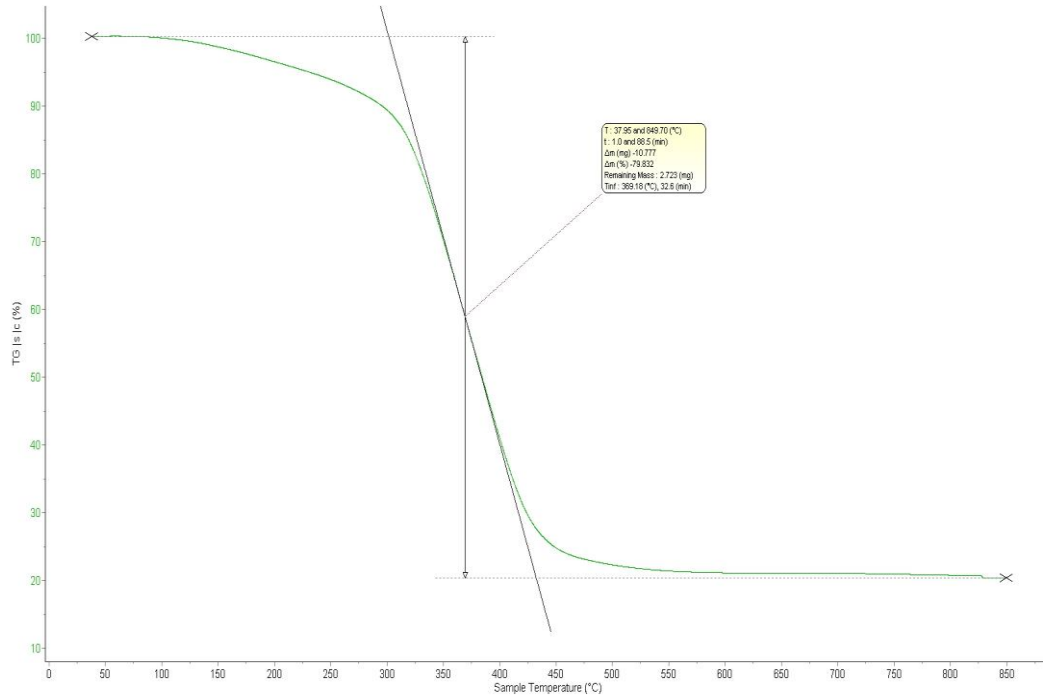
EK-6. Aka ile modifiye %10 FK kompozitinin TGA eğrisi



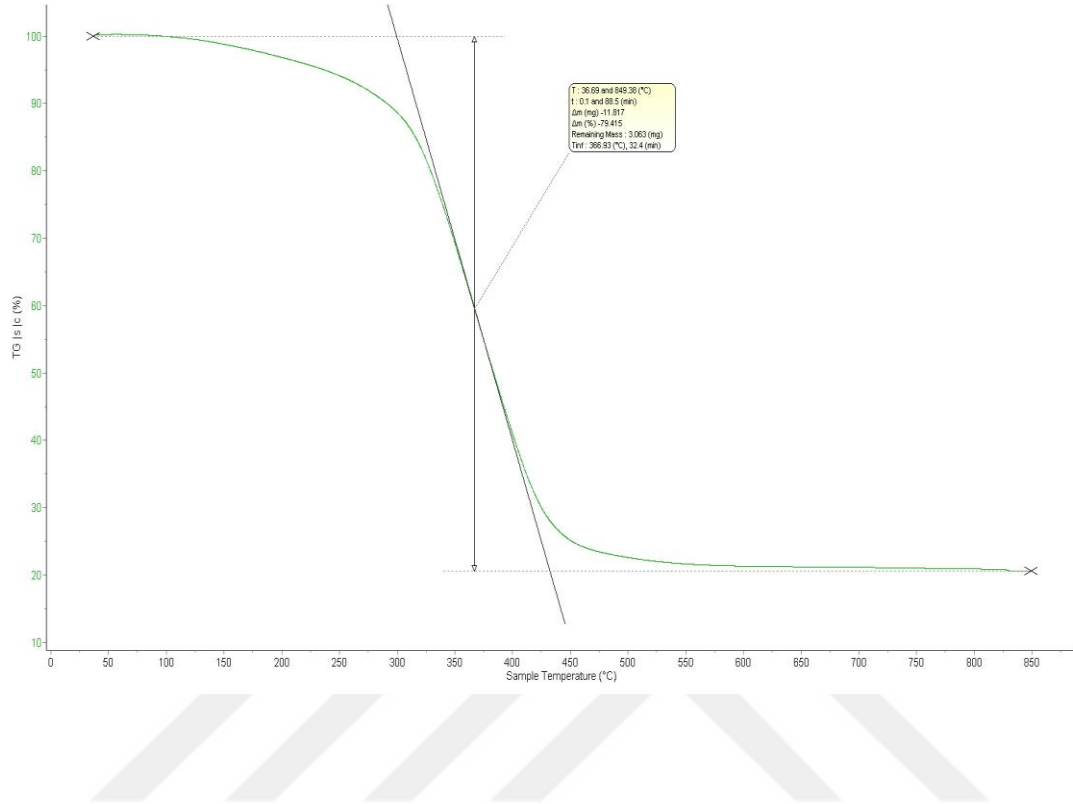
EK-7. AkA ile modifiye %20 FK kompozitinin TGA eğrisi



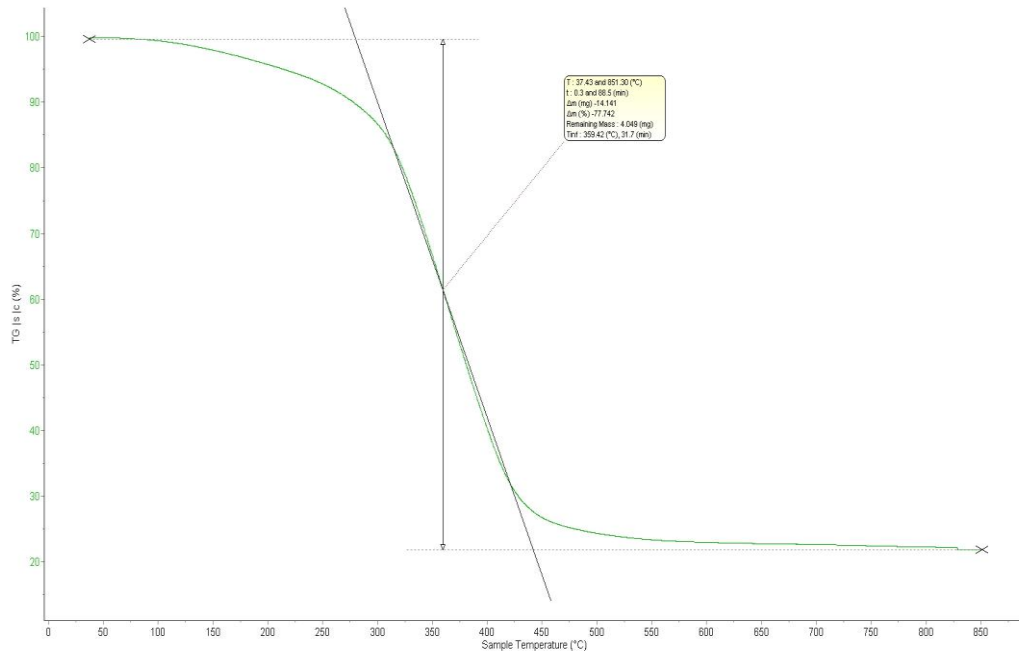
EK-8. AkA ile modifiye %30 FK kompozitinin TGA eğrisi



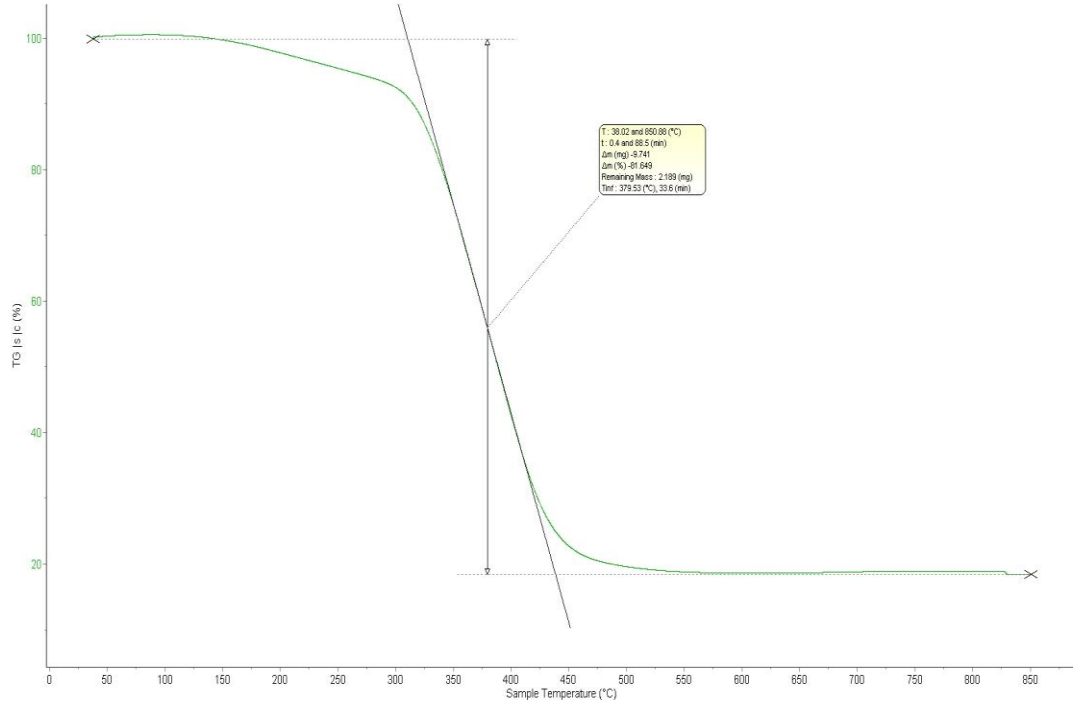
EK-9. AkA ile modifiye %40 FK kompozitinin TGA eğrisi



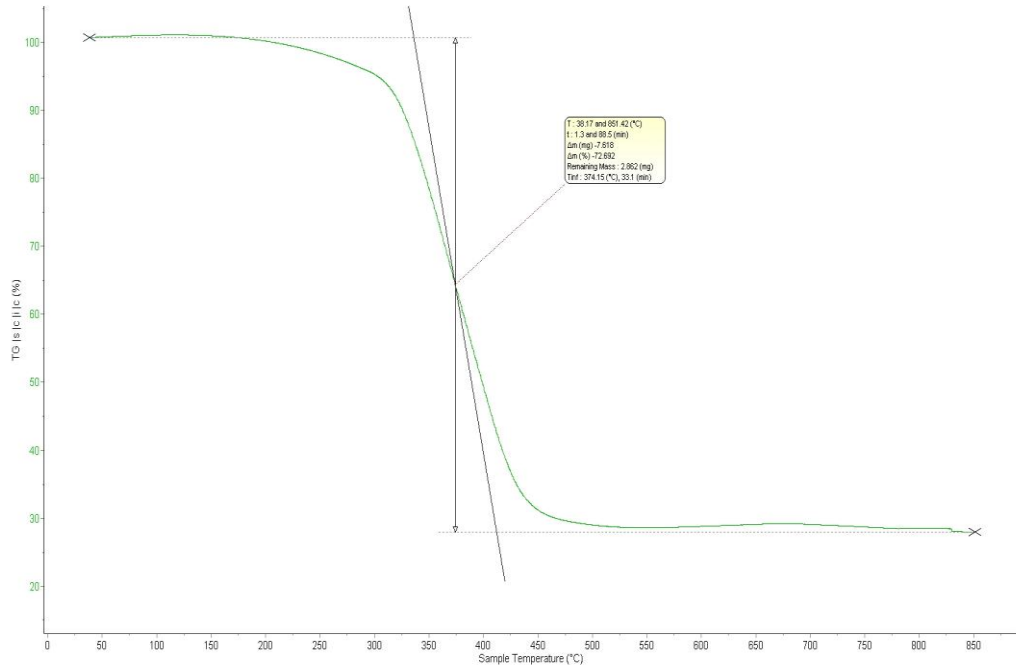
EK-10. AkA ile modifiye %50 FK kompozitinin TGA eğrisi



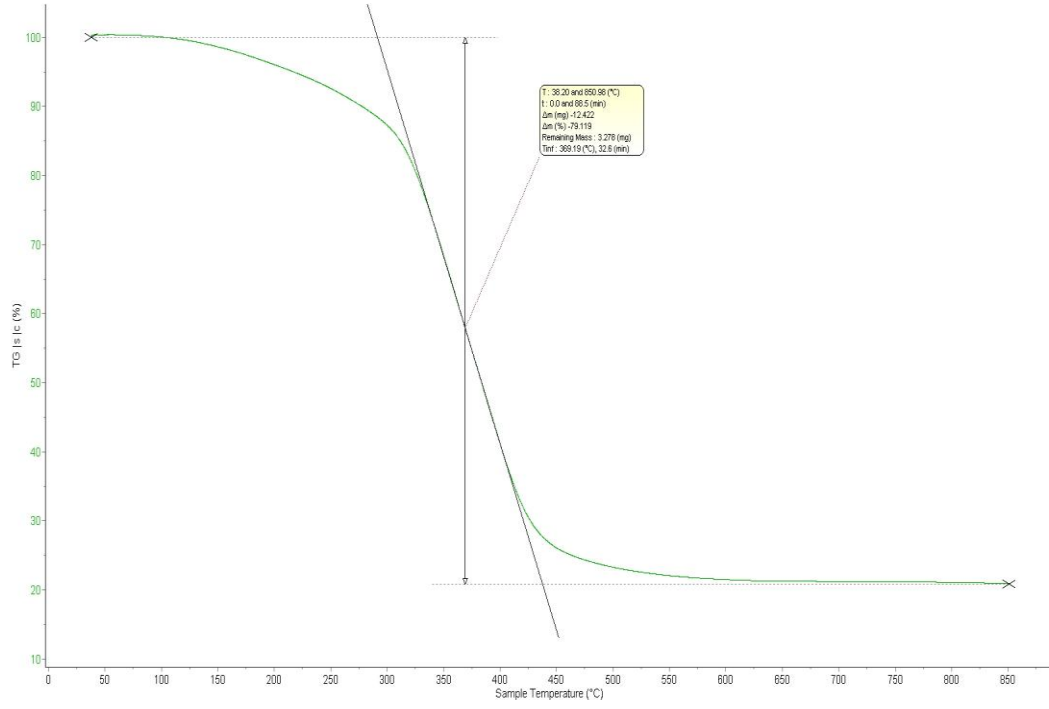
EK-11. LA ile modifiye %10 FK kompozitinin TGA eğrisi



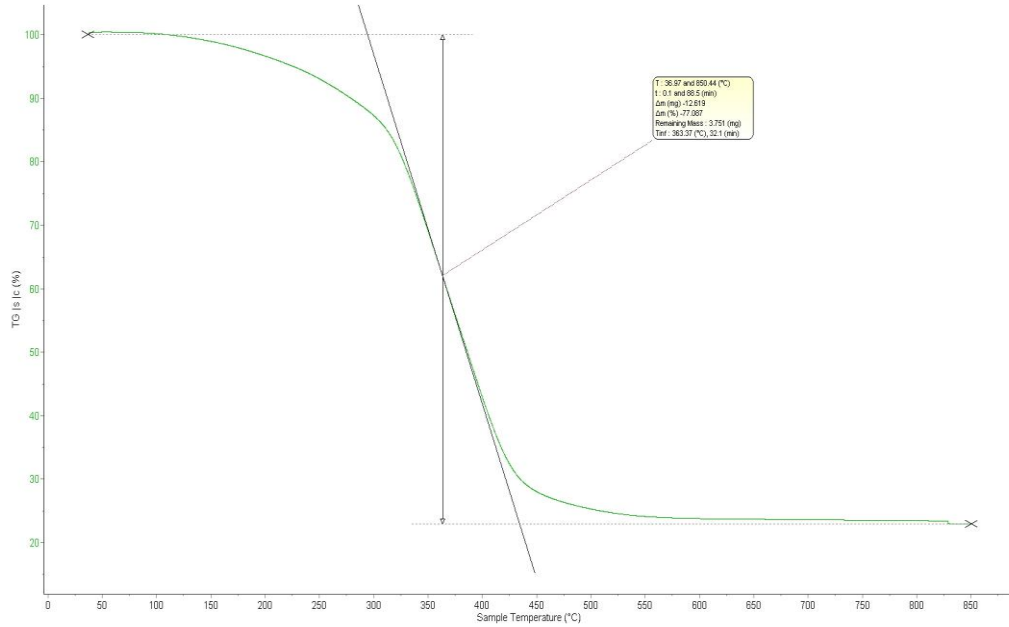
EK-12. LA ile modifiye %20 FK kompozitinin TGA eğrisi



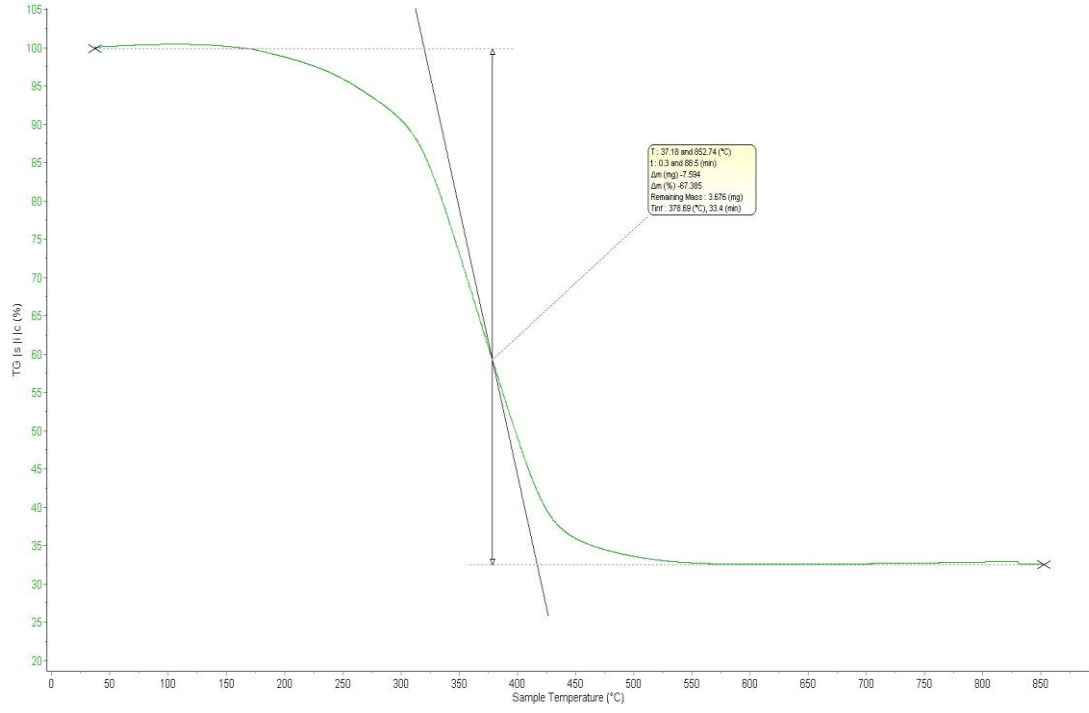
EK-13. LA ile modifiye %30 FK kompozitinin TGA eğrisi



EK-14. LA ile modifiye %40 FK kompozitinin TGA eğrisi



EK-15. LA ile modifiye %50 FK kompozitinin TGA eğrisi



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Pınar ULUSOY
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Alanya/ 15.06.1992
Telefon : 05389700810
e-mail : pnrulusoy.92@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Alanya Anadolu Lisesi, Alanya, Antalya	2010
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2016
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu ,Konya	2019

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2014	Nobel Farma İlaç Sanayi ve Tic. A.Ş	Stajyer Mühendis
2015	Ana Gıda ve İhtiyaç Maddeleri A.Ş. (Komili/Kırlangıç)	Stajyer Mühendis

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

P. Ulusoy, S. Kocaman, G. Ahmetli, 2017, Preparation and characterization of various acid and alkali modified hazelnut shell wastes based bioepoxy composites, *International Conference on Technology, Engineering and Science (IconTes)*, Oral presentation, Antalya. (YL Tezinden yapılmıştır)