



Farklı Kimyasallarla Modifiye Edilen Doğal Atık Takviyeli Epoksi Reçine Matrisli Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Preparation and Characterization of Natural Waste Reinforced Epoxy Resin Matrix Composites Modified with Different Chemicals

Süheyla Kocaman^{*1}

¹Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya, 42075, TÜRKİYE

Başvuru/Received: 13/09/2018

Kabul/Accepted: 12/11/2018

Son Versiyon/Final Version: 31/01/2019

Öz

Bu çalışmada doğal atık bir malzeme olan kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK), bisfenol-A tipi epoksi reçine (ER) matrisli kompozit malzemelerin hazırlanması için dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca, doğal dolgu malzemesi NaOH ve asetik asitle (AA) kimyasal olarak modifiye edilerek çevre dostu üstün özellikli kompozitlerin hazırlanması hedeflenmiştir. Bu amaçla, epoksi reçine matrisli modifiye çevre dostu dolgu malzemesi katkılı yüksek derecede yenilenebilir malzemeler elde edilmiştir. Modifiye edilen doğal meyve çekirdeği atığının yapısı FTIR ile aydınlatılmış, partikül boyutu tayin edilmiştir. Dolgu oranının kompozitlerin mekanik ve termal özellikleri üzerine etkisi araştırılmış ve kompozitlerin yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını toz difraksiyonu (XRD) ve termal gravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler

“Epoksi reçine, kayısı çekirdeği kabuğu, kimyasal modifikasyon”

Abstract

In this study apricot kernel shell (AKS), which is a natural waste product, was used as raw material for the preparation of bisphenol-A type epoxy resin (ER) composite materials. In addition, the natural filler material is chemically modified with NaOH and acetic acid (AA) to prepare environmentally friendly superior composites. For this purpose, high-renewable materials were obtained by using modified environmental-friendly filling material combined with epoxy resin matrix. The structure of the modified natural fruit core waste is illuminated by FTIR, particle size was determined. The effect of filler ratio on the mechanical and thermal properties of the composites was investigated and the structure of the composites was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffraction (XRD) and thermal gravimetric analysis (TGA).

Key Words

“Epoxy resin, apricot kernel shell, chemical modification”

1. GİRİŞ

Epoksi reçinelerden mükemmel mekanik dayanıma, elektriksel ve kimyasal dirence, iyi ısı yalıtımına ve iyi yapışmaya sahip malzemeler üretilmektedir. Günümüzde epoksi reçinelerin; havacılık ve uzay sanayi, otomotiv sanayi, yapıştırıcılar, tutkallar, boyalar, yüzey kaplama, deniz malzemeleri, elektrikli ve elektronik bileşenler olmak üzere geniş ürün çeşitliliği bulunmaktadır (Mustata vd., 2012). Yeni polimer ürünlerin üretimi yeni zorlukları, özellikle çevre konusunda artan bir endişeyi de beraberinde getirmekte ve bu durum yeni biyobazlı ve/veya biyobozunur malzemelerin geliştirilmesine öncülük etmektedir. Son yıllarda biyobozunur ve biyoyumlu polimerler, yenilenebilir kaynaklardan sentezlenebilme gibi çevre dostu özelliklerinden dolayı büyük önem kazanmıştır. Ancak birçok biyobozunur polimer klasik ticari polimerlerle yarışan düşük maliyet, işlenmelerinin kolay olması, sert veya esnek yapıda olmaları, geri dönüşümlerinin kolay olması ve toksik madde içermemeleri gibi bazı üstün özellikler sergilemesine rağmen, neme duyarlı olmama, zayıf termal direnç ve/veya mekanik özellikler gibi sınırlandırmalara da sahiptir. Bu eksikliklerin giderilmesi amacıyla genellikle çeşitli takviye malzemeleri matris faza dahil edilerek polimer kompozitler hazırlanmakta ve uygulanmaktadır (Özdemir, 2014). Öte yandan, piyasaların rekabeti, ürünlerin en iyi maliyet ve performans dengesini de beraberinde getirmektedir. Bundan dolayı ucuz dolgu maddelerinin kullanılması özellikle ilgi çekici bir hal almıştır (Nakamura vd., 1992). Bir polimer matrisine dolgu maddelerinin dahil edilmesi, arzu edilen bir dizi özellikleri (yüksek mekanik ve termal dayanım gibi) elde etmek için hızlı ve düşük maliyetli bir yöntem olarak bilinmektedir (Fraga vd., 2009). Plastik, otomobil ve ambalaj sanayilerinde malzeme maliyetini azaltmak için doğal elyaf takviyeli kompozitlerin uygulandığı bilinmektedir (Narendar ve Priya Dasan, 2014). Doğal bitkisel liflerin kompozit malzemelerde güçlendirici olarak kullanımı son on yılda bilimsel ve endüstriyel ilgiyi üzerine çekmiştir. Bu ilginin nedeni, bu tür liflerin doğal bolluğu ve düşük maliyetinin yanı sıra, hafif ve yüksek spesifik modüle sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Cai vd., 2016).

Belirtilen avantajlarının yanında, doğal takviyeler ve polimer matris arasındaki zayıf yapışma elde edilen kompozitlerin mekanik özelliklerini sınırlayan bir unsurdur. Doğal takviye malzemelerinin birçoğunun hidrofilik yüzey yapısı hem polimer matrisle etkileşimini zayıflatmakta hem de kompozitin nem çekmesine bağlı olarak zamanla mekanik özelliklerde gerilemeye neden olmaktadır. Bu dezavantajı bertaraf etmek amacıyla doğal takviye malzemelerinin çeşitli yöntemlerle modifikasyonu yapılmaktadır. Çalışmamızdaki amaçlarımızdan biri bu sorunu çözmeye yönelik olarak, doğal takviye parçacıklarının kompozit hazırlama işlemleri öncesinde yüzey modifikasyonlarını gerçekleştirmektir. Dolgu malzemesi yüzeyinin kimyasal işleme ile modifikasyonunu gerçekleştirerek söz konusu sorunun üstesinden gelineceği düşünülmüştür.

Lignoselülozik materyallerin kimyasal modifikasyonu yüzey topografyasını, yüzeydeki kimyasal grupları ve yapısal modifikasyonu iyileştirir. Bu modifikasyonlar genellikle lignoselüloz yapılar ile reaksiyona girebilen ve bileşimlerini değiştirebilen reaktif fonksiyonel grupların kullanımına dayanır. Yapılan değişiklikler polimer kompozitler için, ara yüzey etkileşimi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olabilir. Lignoselülozların kimyasal modifikasyonu, matris ile etkili bir şekilde kenetlenen hidroksil gruplarını uyarır (Nam vd., 2011; Shih vd., 2012). Doğal elyafların kabuk katışıklarının (safsızlık) çıkarılmasının ana avantajı, fiberlerin hidroksil grupları arasındaki boyalar ve reçineler gibi kimyasal maddelere mekanik kenetlenmeyi ve bağlanma reaksiyon temasını arttıran elyaf-matris adezyonunu iyileştirmektir.

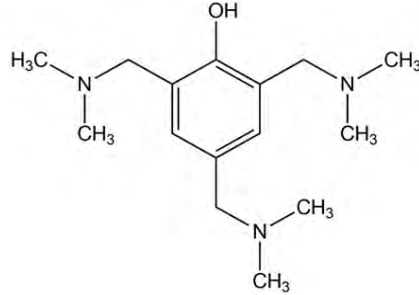
Lignoselülozik malzemeler için birçok kimyasal modifikasyon yöntemi benimsenmiştir (Ho vd., 2012; Lu vd., 2013). Kabir vd., (2012) doğal elyaf/polimer kompozitlere yönelik yaptıkları yeni bir incelemede; kimyasal modifikasyonun morfolojiye, liflerin ve kompozitlerin diğer özelliklerine etkisi üzerine bir dizi çalışmayı özetlemiştir. Lignoselülozların kimyasal modifikasyonu için benimsenen en yaygın tekniklerden biri alkali muameledir. Sodyum hidroksit ile muamele, hemiselülozlar, lignin ve balmumu gibi selülozik olmayan bileşenlerin çıkarılmasıyla sonuçlanır. Farklı asit muamelelerinin doğal dolgu maddeleri üzerindeki etkisi birçok araştırmacı tarafından bildirilmiştir (Kabir vd., 2013; Mishra vd., 2002). Akrilik asit (Sreekala vd., 2000; Suksabye ve Thiravetyan, 2012) ve asetik asit (Li vd., 2007; Melo vd., 2012) ile yapılan modifikasyon, lignoselülozların işlevselleşmesiyle sonuçlanmıştır. Lu vd., (2013) alkali ile işlenmiş jüt liflerinin kopma mukavemeti ve kopmada uzama gibi mekanik özellikleri geliştirdiğini bildirmiştir. Ayrıca fiberin çapını ve hidrofilitesini azalttığı da belirtilmiştir. Hindistan cevizi liflerinin alkali muamelesi, lif-matris arasındaki adezyonu iyileştirmiş ve kompozitlerin kopmada uzama değerini %53 oranında arttırmıştır (Arrakhiz vd., 2013).

Bu çalışmada ilk defa, kayısı çekirdeği kabuğu, alkali ve asetik asitle kimyasal yöntemle modifiye edilerek epoksi bazlı kompozitlerde doğal dolgu malzemesi olarak kullanılmış ve biyobazlı malzemelerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen epoksi bazlı kompozit malzemelerin özelliklerine takviye malzemesinin ve farklı kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal modifikasyon yönteminin etkileri ortaya konulmuştur. Maliyetlerin düşürülmesi ve malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi için kimyasal olarak modifiye edilen doğal dolgu malzemesi farklı oranlarda epoksi matris faza ilave edilerek uygun oran belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Çalışmada matris sistemi olarak bisfenol-A tipi ticari epoksi reçine (NPEK 114) (Konuray Kimya ve Sanayi Ltd. Şti.) kullanılmıştır. KÇK'ler yerel marketlerden temin edilmiştir. Kürleştirici olarak sikloalifatik poliamin olan Polypox Hardener 043, hızlandırıcı olarak 2,4,6-tris(dimetil amino metil) fenol ($C_{15}H_{27}N_3O$ - yoğunluk: $25^{\circ}C$ 'de $0,969 \text{ g/cm}^3$) kullanılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. $C_{15}H_{27}N_3O$ 'ün molekül yapısı.

2.2. Kayısı çekirdeği kabuğunun (KÇK) kimyasal modifikasyonu

2.2.1. NaOH ile kimyasal işlem

KÇK'lerin yaklaşık 100 gramı %5'lik alkali çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında 1 saat süreyle çalkalanarak bekletilmiştir (Şekil 2). Daha sonra KÇK'ler süzülerek saf su ile yıkanmıştır. Ardından kabuklar $70^{\circ}C$ sıcaklıktaki etüvde 2 saat boyunca kurutulmuştur (Lu vd., 2013). Etüvden alınan kabuklar öğütülüp elenerek ($\leq 53 \mu\text{m}$) kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır.



Şekil 2. NaOH ile işlenmiş KÇK'lerin görüntüsü.

2.2.2. Asetik asit ile kimyasal modifikasyon

Alkali ile işlemden geçmiş KÇK'ler, üzeri kaplanacak şekilde asetik asit çözeltisi içerisine konulup, $30^{\circ}C$ 'de 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 10 ml asetik anhidrit ve 1 damla derişik H_2SO_4 eklenmiş ve 10 dakika daha karıştırılmıştır. Süzülüp saf su ile yıkanan kabuklar, $40^{\circ}C$ 'de 24 saat kurutulmuştur (Jeyranpour vd., 2015). Kuruyan kabuklar önce öğütülmüş ardından da elenerek ($\leq 53 \mu\text{m}$) kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

2.3. Kompozitlerin Hazırlanması

Biyobazlı dolgu materyalleri (partikül boyutu $\leq 53 \mu\text{m}$) farklı oranlarda (kütlece %10-50) epoksi reçineye eklenerek mekanik karıştırıcıda (2000 rpm) 1 saat karıştırılmış ve dolgu maddelerinin matris fazda iyi dağılımının gerçekleşmesi için 1 saat boyunca $60^{\circ}C$ 'de ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Daha sonra kütlece %30 epoksi kürleştirici ve %1 epoksi hızlandırıcı ilave edilerek 15 dk. mekanik karıştırıcıda karıştırılıp, kalıp içine aktarılmış ve 1 saat hava kabarcıkları giderilene kadar oda sıcaklığında bekletilmiştir. Kompozitler, ASTM D 638 standardına göre paslanmaz-çelik kalıp içinde hazırlanmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. ASTM D 638 standardına göre kalıplanmış kompozit numuneler.

2.4. Analiz ve Testler

Polimerik matris faz ile biyobazlı dolgu malzemeleri arasındaki arayüzün aydınlatılması ve KÇK'nin partikül boyut dağılımını incelemek için Philips XL30 SFEG marka SEM cihazı kullanılmıştır (SEM 01 SE Dedektör analizi). FTIR spektrumları, saf ve modifiye edilmiş doğal kabukların kimyasal yapılarını tayin etmek için Bruker-Platinum cihazı kullanılarak 70, 500 ve 4000 cm^{-1} arasındaki dalga boyunda, ATR aksesuarı kullanılarak 4 cm^{-1} çözünürlükte kaydedilmiştir. Biyobazlı kompozitlerin mekanik özelliklerinden sertlikleri A Shore Durometer TH 210 ile; çekme uzaması, çekme dayanımları ve elastisite modülü değerleri ise TST-Mares/TS-mxe marka çekme testi cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Tüm mekanik testler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her bir malzemenin mekanik özelliklerini belirlemek için 5 numune test edilmiştir ve bunların aritmetik ortalamaları kullanılmıştır. Mekanik testler sonunda standart sapma değerleri, (1) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x-x_m)^2}{n-1}} \quad (1)$$

s: Standart sapma

x: Her bir değer

x_m : Değerlerin aritmetik ortalaması

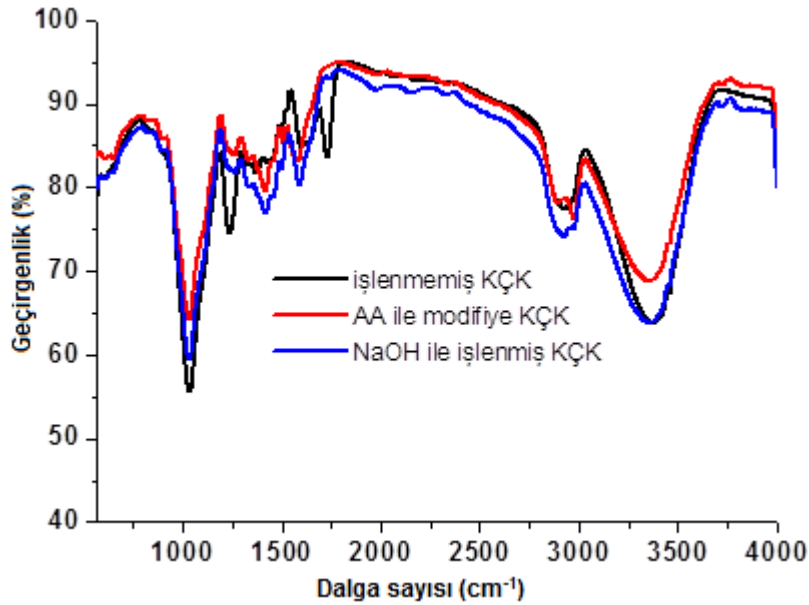
n: Değerlerin sayısı

Kompozitlerin termal dayanımları, Mettler Toledo termogravimetrik analiz cihazı (TGA) ile 20 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, 0-840 $^{\circ}\text{C}$ aralığında N_2 atmosferinde gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) analizi için bir Bruker D8 Cu-K α radyasyonu ($\lambda = 1.5406$ Å, güç = 40 kV) ile ileri toz difraktometresi kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Dolgu maddelerinin FTIR ile karakterizasyonu

İşlenmemiş, NaOH ile işlenmiş ve AA ile modifiye KÇK'lerin FTIR spektrumları Şekil 4'de verilmiştir. İşlenmemiş KÇK takviyeli kompozitin FTIR spektrumunda; 3360 cm^{-1} 'de O-H gerilmesi; 1590 ve 1520 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi; 1820 cm^{-1} 'de polisakkaritlerde ve ksilenlerde bulunan konjuge olmayan C=O gruplarının gerilmesi; 2900, 1450 cm^{-1} 'de -CH₂- ve -CH₃- gruplarının C-H gerilmesi; 1431 cm^{-1} dalga boyunda ise C-H aromatik halka titreşimi olduğu görülmektedir (Şekil 4). Alkali işlem sonrası KÇK'nin kütlesinin % 17,6 azalması KÇK yüzeyinden lignin, hemiselüloz, pektin ve mumlu bileşiklerin bir kısmının uzaklaştırıldığını göstermektedir. 1420-1560 cm^{-1} aralığı aromatik halkalarda meydana gelen C=C gerilme titreşimlerini, 1300-1420 cm^{-1} aralığı ise alkan gruplarını belirleyen C-H eğilme titreşimini göstermektedir. Modifiye KÇK'lerin FTIR spektrumlarında, 1245 cm^{-1} 'de C-O gerilme bandının yoğunluğunun işlenmemiş KÇK'ye kıyasla azaldığı görülmektedir. Bu durum lignin miktarının azalmasının bir göstergesi olarak kabul edilebilir (Liu, 2007). 3200-3420 cm^{-1} 'de O-H gerilim titreşimlerinin modifiye kabuklarda azaldığı gözlemlenmiş olup, bu bantın alkollerini temsil ettiği söylenebilir.



Şekil 4. Saf, alkali ile işlenmiş, AA ile modifiye KÇK'lerin FTIR spektrumları.

3.2. Kompozitlerin Karakterizasyonu

3.2.1. Kompozitlerin mekanik özellikleri

Bu çalışmada, doğal dolgu materyali olan işlenmemiş ve modifiye KÇK'lerin, poliamin tipi kürleştirici kullanılarak ER matrisi üzerindeki etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir. ER matrisli, işlenmemiş, NaOH ile işlenmiş ve AA ile modifiye KÇK katkılı kompozitlerin mekanik özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Kimyasal modifikasyon; KÇK kompozitlerinin çekme dayanımı ve elastisite modül değerlerini önemli derecede etkilemiştir. Saf ER ile kompozitler kıyaslanacak olursa kompozitlerin hem elastisite modül hem de çekme dayanımı değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 1). Bu da dolguların matris içerisinde homojen bir dağılım gösterdiğinin kanıtıdır. NaOH ile işlemeyle; lif yüzeyinden hemiselüloz, lignin ve mumsu bileşiklerin uzaklaştırılması KÇK parçacıklarının yapışma (adezyon) özelliğini artırmış ve yüzeyini daha pürüzlü hale getirmiştir.

SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi modifikasyon matris ve takviye arasındaki ara yüzey adezyonunu artırmıştır (Şekil 7b-d). Buna bağlı olarak da işlenmemiş KÇK katkılı kompozitlere göre modifiye KÇK içeren kompozitler daha iyi mekanik özellik göstermiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine KÇK miktarının ve modifikasyonun etkisi.

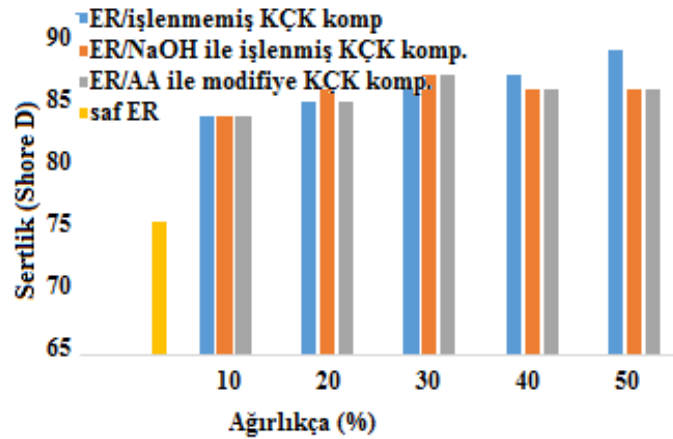
KÇK (kütlece %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	Elastisite modülü (GPa)
Saf ER			
-	0,806 ± 0,03	47 ± 2,4	3,4 ± 0,21
ER/işlenmemiş KÇK komp.			
10	0,859 ± 0,02	76 ± 1,3	5,2 ± 0,11
20	0,865 ± 0,04	78 ± 1,4	4,8 ± 0,13
30	0,777 ± 0,01	74 ± 1,9	5,2 ± 0,12
40	0,410 ± 0,02	43 ± 2,1	5,5 ± 0,21
50	0,394 ± 0,03	38 ± 2,4	8,9 ± 0,19

Tablo 1 (devam). Kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine KÇK miktarının ve modifikasyonun etkisi.

KÇK (kütlege %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	Elastisite modülü (GPa)
ER/AA ile modifiye KÇK komp.			
10	0,766 ± 0,03	79 ± 1,3	5,7 ± 0,12
20	0,970 ± 0,02	81 ± 1,5	7,2 ± 0,17
30	1,344 ± 0,02	98 ± 1,8	10,3 ± 0,11
40	0,651 ± 0,01	85 ± 2,1	6,8 ± 0,12
50	0,645 ± 0,03	73 ± 1,9	6,5 ± 0,13
ER/NaOH ile işlenmiş KÇK komp.			
10	0,645 ± 0,04	79 ± 1,5	6,2 ± 0,12
20	1,060 ± 0,03	89 ± 1,6	6,8 ± 0,13
30	0,752 ± 0,02	80 ± 1,9	6,4 ± 0,21
40	0,759 ± 0,02	78 ± 2,1	6,3 ± 0,17
50	0,580 ± 0,04	73 ± 2,3	6,1 ± 0,18

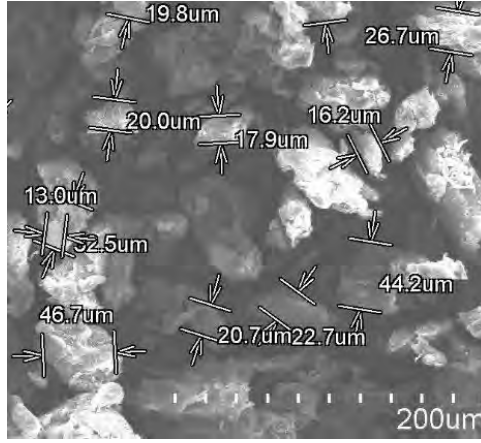
Kompozitlerin çekme dayanımı değerleri incelendiğinde; tüm kompozitler için katkı oranı belli bir miktara kadar arttıkça (\approx % 30'a kadar) maksimum mukavemet değeri de artmıştır. KÇK'nin AA ile modifikasyonu ve alkali işleme tabi tutulması, elastisite modülü ve çekme uzaması değerlerini de arttırmıştır. Bunun yanında, kompozitlerin çekme dayanımı değerleri, elastisite modül değerleri ile paralellik göstermemiştir. Bunun sebebinin, kimyasal modifikasyonun, lif mukavemetinden sorumlu olan selülozu etkilemiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Melo vd., (2012) alkali ile işlenmiş fiber katkılı kompozitlerin mekanik özelliklerini incelediklerinde; çekme mukavemeti değerlerinin işlenmemiş fiberlere göre arttığını buna karşın elastisite modüllerinin düştüğünü bildirmişlerdir.

Lignin, yüksek molekül ağırlıklı ve üç boyutlu polimer yapısı nedeniyle, kabağa sertlik kazandırır. KÇK partiküllerinin kimyasal modifikasyonu ile belli miktarda ligninin uzaklaştırılması, %30 dolgu oranından itibaren kompozitlerin sertliğini azaltmıştır (Şekil 5). Yine alkali ile işlenmiş ve AA ile modifiye KÇK kompozitleri için daha yüksek çekme uzaması değerleri; ligninin uzaklaştırılmasından kaynaklı esnekliği geliştirdiğinin kanıtıdır (Sreekala vd., 2000). Kompozitlerin çekme dayanım değerlerinin artması, sırasıyla işlenmemiş KÇK < NaOH ile işlenmiş KÇK < AA ile modifiye KÇK şeklindedir. AA ile modifiye %30 oranındaki KÇK kompozitinin en yüksek çekme dayanımı değerine (98 MPa) sahip olduğu görülmektedir. Elastisite modül değerleri için de AA ile modifiye KÇK dolgulu kompozitlerin daha iyi sonuçlar sergilediği söylenebilir.

**Şekil 5.** Saf ER ve KÇK kompozitlerinin sertlik grafiği.

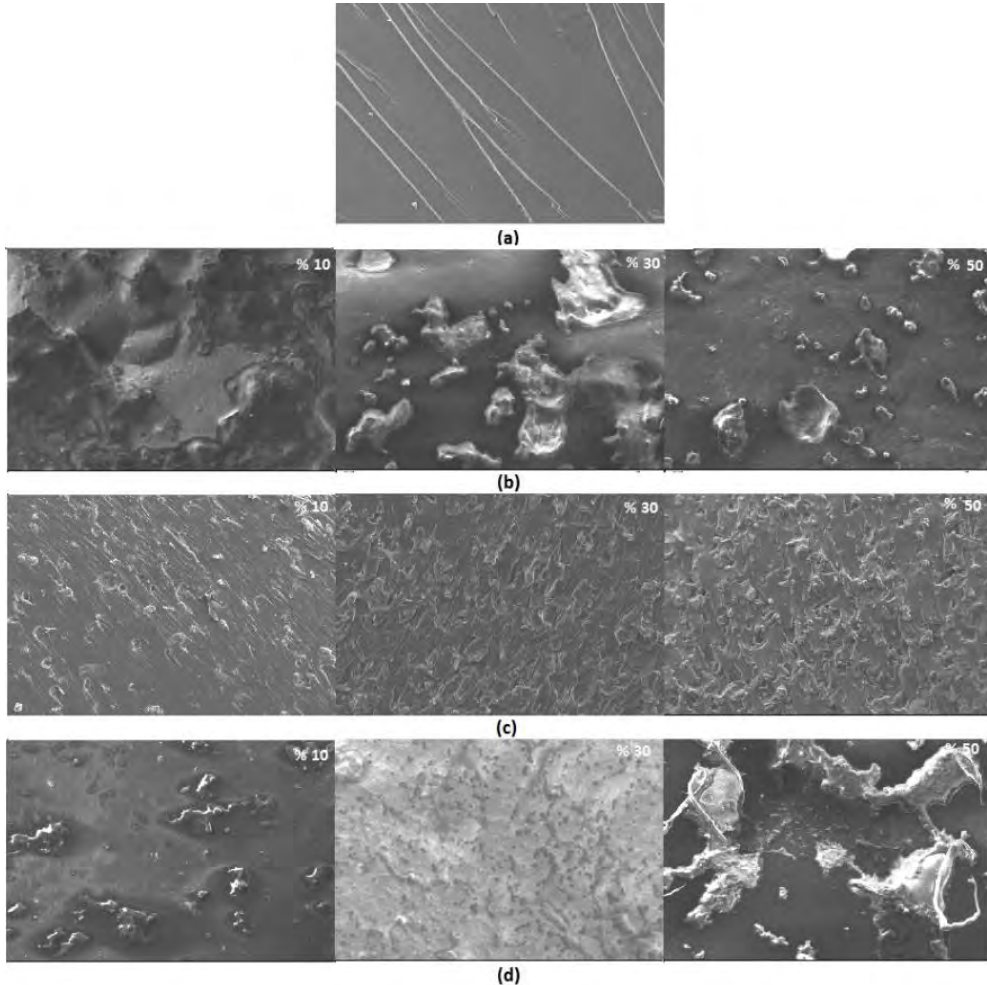
3.2.2. Kompozitlerin ve KÇK'nin SEM analizi

KÇK'nin partikül boyut dağılımını veren SEM görüntüsü Şekil 6'da verilmiştir. KÇK'nin SEM mikrografından da görüldüğü gibi partiküllerin boyut dağılımı 53 μm 'nin altındadır.



Şekil 6. KÇK'nin partikül boyut dağılımını gösteren SEM mikrografı (büyütme:x200).

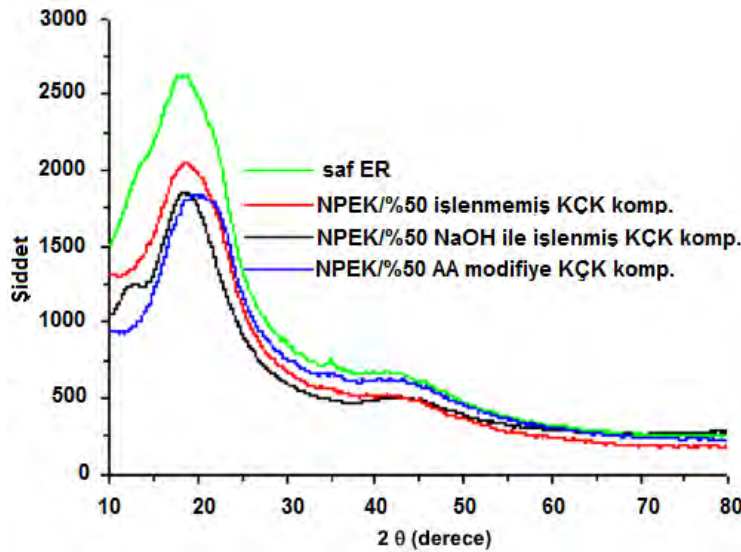
Saf ER, işlenmemiş KÇK, NaOH ile işlenmiş KÇK ve AA ile modifiye KÇK katkıli kompozitlerin SEM mikrografları Şekil 7'de verilmiştir. Saf ER'nin SEM görüntüsünden (Şekil 7a), yapısında düzenli çatlak şeklinde şeritlerin olması yapının kırılkan olduğunu göstermektedir. Fakat epoksi içerisine KÇK eklenmesiyle bu şeritlerin tamamen yok olduğu görülmüştür (Şekil 7b-c-d). Bu durum KÇK atığının epoksi matrisle iyi adezyon kuvvetleriyle bağlanması şeklinde açıklanabilir. Her üç tür kompozitte de (işlenmemiş/AA ile modifiye/NaOH ile işlenmiş) %30 dolgu maddesi oranına kadar yapıda daha homojen bir dağılım olduğu gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak da kompozitlerin kopma uzaması ve sertlik gibi mekanik özelliklerinin iyileştiği gözlenmiştir. Kütlece %30 dolgu ilavesi sonrası her üç dolgu malzemesiyle hazırlanan kompozit yapılarında aglomerasyon olduğu bunun sonucunda da mekanik özelliklerde zayıflama olduğu görülmektedir (Tablo 1).



Şekil 7. (a) Saf ER'nin; (b) ER/işlenmemiş KÇK (%10-30-50); (c) ER/AA ile modifiye KÇK (%10-30-50); (d) ER/NaOH ile işlenmiş KÇK kompozitlerinin SEM görüntüleri (büyütme:x250).

3.2.3. Kompozitlerin XRD analizi

Polypox ile kürleştirilmiş, saf ER ve belli bir oranda (%50) işlenmemiş KÇK, NaOH ile işlenmiş KÇK ve AA modifiye KÇK kompozitlerinin XRD eğrileri Şekil 8'de verilmiştir. Şekil 8'de amorf yapıdaki kompozitlerin XRD piklerinin saf ER'ye göre daha düşük şiddette oldukları görülmektedir. Kompozit piklerinin daha düşük şiddeti dolgu maddesinin polimer matris içinde iyi bir dağılım gösterdiğinin bir kanıtı sayılabilir. Öte yandan ER/KÇK kompozitlerinde matrise (ER) benzer kırınım modelleri olduğu da net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 8. Saf ER ve işlenmemiş KÇK (%50), NaOH ile işlenmiş KÇK (%50) ve AA ile modifiye KÇK (%50) kompozitlerinin XRD eğrileri.

Lignoselülozik malzemeler amorf ve kristalin bölgeyi temsil eder. Selüloz doğada kristaldir, hemiselüloz ve lignin ise amorfudur. NaOH ile işlenmiş KÇK katkılı kompozit, $2\theta = 19-22^\circ$ 'de ana yansıma tepe noktasını ve selüloza karşılık gelen $11-16^\circ$ 'lik omuz tepe noktasını sergilemiştir. KÇK katkılı kompozitlerin XRD spektrumlarında $2\theta = 19^\circ$ tarama açısı civarında dolgu maddesinin karakteristik pikleri görülmektedir.

3.2.4. Kompozitlerin TGA analizi

Saf ER ve farklı oranlarda (%10, 30, 50) işlenmemiş KÇK, NaOH ile işlenmiş KÇK ve AA modifiye KÇK kompozitlerinin termal özellikleri Tablo 2'de, TGA eğrileri Şekil 9'da verilmiştir.

Tablo 2. Saf ER ve KÇK kompozitlerinin termal özellikleri.

KÇK (ağırlıkça %50)	BBS (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	840 °C'de kalıntı (%)	LOI (%)
-	94	230	337	385	6,1	19,9
Saf ER						
-	171	243	281	367	17,9	24,6
ER/KÇK komp.						
İşlenmemiş	155	223	271	373	18,9	24,9
NaOH ile işlenmiş	138	226	302	397	19,8	25,4
AA modifiye						

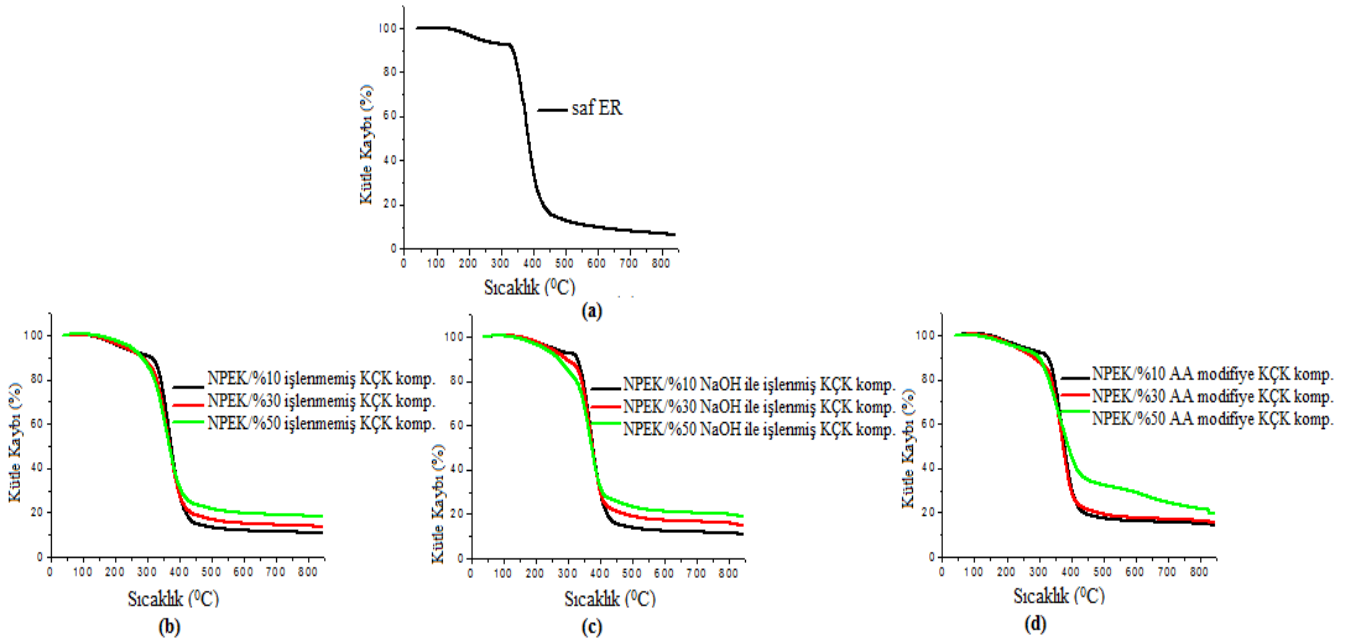
[BBS: Birinci bozunma sıcaklığı; T₅, 10, 50: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar]

Saf epoksi reçinenin ilk termal bozunma aşaması 94°C 'de tespit edilmiştir. Kompozitlerin BBS'si saf epoksi matrise göre önemli derecede yüksek bulunmuştur (Tablo 2).

Şekil 9'da kompozitlerin hepsinde (işlenmemiş, NaOH ile işlenmiş, AA modifiye KÇK) dolgu oranının artmasıyla çar yüzdelere de arttığı görülmektedir. 840°C 'de tüm kompozitlerin kalıntı yüzdesi saf matrise göre % 6,1'den % 17,9-25,4'ye artmıştır. Bu durum doğal dolguların kompozitlerin termal dayanımlarını artırmasının kanıtı olarak değerlendirilebilir. Kalıntı yüzdesi (çar oranı) ile sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değeri arasında Van Krevelen and Hoftzyer denklemine göre bir bağıntı vardır.

$$LOI = 17,5 + (0,4 \times \text{Kalıntı yüzdesi}) \quad (2)$$

LOI değeri 21'in üzerinde olan malzemelerin yanması alev kaynağı uzaklaştırıldıktan bir süre sonra söner (Kocaman vd., 2017). Saf epoksi matrisin hesaplanmış LOI değeri % 19,9'dur. KÇK kompozitleri için hesaplanmış LOI değerleri ise işlenmemiş, NaOH ile işlenmiş ve AA modifiye KÇK kompozitleri için sırasıyla % 24,6; % 24,9 ve % 25,4 olmuştur.



Şekil 9. (a) Saf ER'nin; (b) ER/işlenmemiş KÇK (%10-30-50); (c) ER/NaOH ile işlenmiş KÇK; (d) ER/AA ile modifiye KÇK (%10-30-50) kompozitlerinin TGA eğrileri.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

İşlenmemiş, NaOH ve AA ile kimyasal modifikasyonu yapılan kayısı çekirdeği kabukları ile kompozitler hazırlanıp karakterizasyonları yapılmıştır. Tüm KÇK takviyeli numunelerin, saf ER'ye göre daha yüksek çekme dayanımı değerine sahip oldukları görülmüştür. AA ile modifiye KÇK kompozitleri; işlenmemiş KÇK ve NaOH ile işlenmiş KÇK kompozitlerinden daha yüksek çekme dayanımı göstermiştir. Tüm kompozitlerin sertlik değerleri 80 Shore D'nin üzerinde tespit edilmiştir.

Kompozitlerin termal dayanımının saf ER matrisine göre çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Çar oranlarından hesaplanan LOI değerleri, KÇK katkılı kompozitlerin yanmaya daha dayanıklı özellikte olabileceği konusunda umut vaat edici sonuçlar vermiştir. Buradan yola çıkılarak kompozitlerin yanma testleri yapılarak çalışma geliştirilebilir, farklı doğal katkıları ve modifikasyon yöntemleri geliştirilerek yeni çalışmalara da yol açabilir.

Meyve çekirdeği kabuklarının biyodolgu olarak kullanımı konusunda yapılan ve takviye matris ara yüzey etkileşimini arttırmak için çeşitli kimyasal modifikasyon yöntemlerinin önerildiği çalışmalar mevcuttur. Ancak, aynı dolgu maddesine birkaç farklı kimyasal ile modifikasyon işlemi uygulanarak karşılaştırılması konusunda yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır ve doğal dolgu malzemesi olarak kayısı çekirdeği kabuğu kullanımına yönelik çalışmalara rastlanmamıştır. Bu çalışmada kullanılan iki modifikasyon yönteminin de kompozitlerin mekanik özelliklerini arttırdığı görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Koordinatörlüğü tarafından kabul edilen 17401149 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

REFERANSLAR

- Arrakhiz, F. Z., Malha, M., Bouhfid, R., Benmoussa, K., & Qaiss, A. (2013). Tensile, flexural and torsional properties of chemically treated alfa, coir and bagasse reinforced polypropylene. *Composites Part B: Engineering*, 47, 35-41. doi:10.1016/j.compositesb.2012.10.046
- Cai, M., Takagi, H., Nakagaito, A. N., Li, Y., & Waterhouse, G. I. N. (2016). Effect of alkali treatment on interfacial bonding in abaca fiber-reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 90, 589-597. doi:10.1016/j.compositesa.2016.08.025
- Fraga, F., Vázquez, I., Rodríguez-Núñez, E., Martínez-Ageitos, J. M., & Miragaya, J. (2009). Influence of the filler CaCO₃ on the cure kinetic of the epoxy network diglycidyl ether of bisphenol a (BADGE n = 0) with isophorone diamine. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(5), 3338-3342. doi:10.1002/app.30253
- Ho, M.-p., Wang, H., Lee, J.-H., Ho, C.-K., Lau, K.-T., Leng, J., & Hui, D. (2012). Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(8), 3549-3562. doi:10.1016/j.compositesb.2011.10.001

- Jeyranpour, F., Alahyarizadeh, G., & Arab, B. (2015). Comparative investigation of thermal and mechanical properties of cross-linked epoxy polymers with different curing agents by molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 62, 157-164. doi:10.1016/j.jmglm.2015.09.012
- Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., & Cardona, F. (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2883-2892. doi:10.1016/j.compositesb.2012.04.053
- Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., & Cardona, F. (2013). Tensile properties of chemically treated hemp fibres as reinforcement for composites. *Composites Part B: Engineering*, 53, 362-368. doi:10.1016/j.compositesb.2013.05.048
- Kocaman, S., Karaman, M., Gursoy, M., & 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. doi:10.1016/j.carbpol.2016.12.016
- Li, X., Tabil, L. G., & 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. doi:10.1007/s10924-006-0042-3
- Lu, T., Jiang, M., Jiang, Z., Hui, D., Wang, Z., & Zhou, Z. (2013). Effect of surface modification of bamboo cellulose fibers on mechanical properties of cellulose/epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, 51, 28-34. doi:10.1016/j.compositesb.2013.02.031
- Melo, J. D. D., Carvalho, L. F. M., Medeiros, A. M., Souto, C. R. O., & Paskocimas, C. A. (2012). A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (PHB) and carnauba fibers. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2827-2835. doi:10.1016/j.compositesb.2012.04.046
- Mishra, S., Tripathy, S. S., Misra, M., Mohanty, A. K., & Nayak, S. K. (2002). Novel eco-friendly biocomposites: Biofiber reinforced biodegradable polyester amide composites—fabrication and properties evaluation. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 21(1), 55-70. doi:10.1106%2F073168402024282
- Mustata, F., Tudorachi, N., & Rosu, D. (2012). Thermal behavior of some organic/inorganic composites based on epoxy resin and calcium carbonate obtained from conch shell of *Rapana thomasiana*. *Composites Part B: Engineering*, 43(2), 702-710. doi:10.1016/j.compositesb.2011.11.047
- Nakamura, Y., Yamaguchi, M., Okubo, M., & Matsumoto, T. (1992). Effects of particle size on mechanical and impact properties of epoxy resin filled with spherical silica. *Journal of Applied Polymer Science*, 45(7), 1281-1289. doi:10.1002/app.1992.070450716
- Nam, T. H., Ogihara, S., Tung, N. H., & Kobayashi, S. (2011). Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly(butylene succinate) biodegradable composites. *Composites Part B: Engineering*, 42(6), 1648-1656. doi:10.1016/j.compositesb.2011.04.001
- Narendar, R., & Priya Dasan, K. (2014). Chemical treatments of coir pith: Morphology, chemical composition, thermal and water retention behavior. *Composites Part B: Engineering*, 56, 770-779. doi:10.1016/j.compositesb.2013.09.028
- Özdemir, E. (2014). *Organik olarak modifiye edilmiş montmorillonitlerin poli(laktik asit)'in termal bozunum davranışı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
- Shih, Y.-F., Cai, J.-X., Kuan, C.-S., & Hsieh, C.-F. (2012). Plant fibers and wasted fiber/epoxy green composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2817-2821. doi:10.1016/j.compositesb.2012.04.044
- Sreekala, M. S., Kumaran, M. G., & Joseph, S. (2000). Oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibre surface modifications on the mechanical performance. *Applied Composite Materials*, 7, 295. doi:10.1023/A:1026534006291
- Suksabye, P., & Thiravetyan, P. (2012). Cr(VI) adsorption from electroplating plating wastewater by chemically modified coir pith. *Journal of Environmental Management*, 102, 1-8. doi:10.1016/j.jenvman.2011.10.020
- Y. Liu, X., & Dai, G. C. (2007). Surface modification and micromechanical properties of jute fiber mat reinforced polypropylene composites, *Express Polymer Letters*, 1(5), 299-307. doi: 10.3144/expresspolymlett.2007.43