



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



DOĞAL ATIK TAKVİYELİ BİYOBAZLI
POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

İrem AKYAY
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

İrem AKYAY tarafından hazırlanan “Doğal Atık Takviyeli Biyobazlı Polimer Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 26/06/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Ülkü SOYDAL
(Selçuk Üniversitesi)

.....

Danışman

Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Üye

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 221016063 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.

İrem AKYAY

26.06.2024

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

DOĞAL ATIK TAKVİYELİ BİYOBAZLI POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

İrem AKYAY

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN

2024, 80 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Doç. Dr. Ülkü SOYDAL

Ticari epoksi reçine, havacılık, otomotiv, rüzgar enerjisi, kompozit malzemeler, boyalar ve kaplamalar gibi geniş bir küresel pazar potansiyeline sahip olmasına rağmen, bir endokrin bozucu olan bisfenol-A (BPA) içermesi insan sağlığı ve çevre açısından araştırmacıları biyobazlı epoksi üretmeye teşvik etmektedir. Bu motivasyon tarafından beslenen bu tez çalışmasında, biyobazlı itakonik asit (İA) ile epiklorohidrin (EKH) arasında gerçekleşen esterifikasyon reaksiyonu yoluyla biyobazlı bir epoksi reçine (EİA) üretilmiştir. EİA'nın kimyasal yapısı FT-IR ve ¹H NMR analizleri ile doğrulanmıştır. Zeytin küspesi (pirina) atığı (PA), takviye olarak; potansiyeli, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve maliyet tasarrufu özellikleri nedeniyle değerlendirilmiştir. Doğal atık takviye malzemesi, yüzey özelliklerini geliştirmek için sodyum hidroksit (NaOH) ile kimyasal işleme tabi tutulmuştur. Saf-PA ve NaOH ile modifiye edilmiş PA (NaOH-PA), bisfenol A tipi epoksi reçine (ER)-EİA karışım matris sisteminde ucuz takviye malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu çalışma ile, modifiye ER sistemi ve takviye elemanlarının kompozit malzemelerin üzerindeki etkisi incelenmiştir. Takviye malzemeleri FT-IR, FE-SEM/EDX ve parçacık boyutu analizi ile karakterize edilirken, kompozitler TGA, SEM, su tutma ve temas açısı ölçümü (T.A.) ve mekanik testler kullanılarak karakterize edilmiştir. Morfolojik sonuçlar, alkali modifiye PA dolgu maddeleri ile ER-EİA matrisi arasındaki adezyonda bir artış olduğunu göstermiştir. NaOH-PA kompozitleri, hem saf ER-EİA hem de işlenmemiş PA kompozitlerine kıyasla daha yüksek çekme dayanımı sergilemiştir. Çalışma, ağırlıkça %20 NaOH ile modifiye edilmiş PA'dan (ağırlıkça %7:3) oluşan kompozit malzemenin çekme dayanımı (94,2 MPa) ve elastik modülü (E-modül) (7,1 GPa) açısından yüksek değerler gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. NaOH-PA takviyeli kompozitler hidrofobik yüzeyler sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyobazlı kompozit, biyoepoksi reçine, kimyasal modifikasyon, pirina atığı

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF NATURAL WASTE REINFORCED BIOBASED POLYMER COMPOSITES

Irem AKYAY

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Süheyla KOCAMAN

2024, 80 Pages

**Jury
Assoc. Prof. Süheyla KOCAMAN
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Assoc. Prof. Ülkü SOYDAL**

Although commercial epoxy resin has a wide global market potential such as aerospace, automotive, wind energy, composite materials, paints and coatings, its content of bisphenol-A (BPA), an endocrine disruptor, encourages researchers to produce biobased epoxy for human health and environmental reasons. In this thesis, fueled by this motivation, a biobased epoxy resin (EIA) was produced through the esterification reaction between biobased itaconic acid (IA) and epichlorohydrin (ECH). The chemical structure of EIA was confirmed by FT-IR and ¹H NMR analyses. Olive pomace waste (PW) has been evaluated for its potential as a supplement, biodegradability and cost-saving properties. Chemical modification was carried out with sodium hydroxide (NaOH) to improve the surface properties of the natural waste reinforcement material. Neat-PW and NaOH modified PW (NaOH-PW) was used as a cheap reinforcement material in the bisphenol A type epoxy resin (ER)-EIA mixture matrix system. This study emphasized the effect of modified ER system and reinforcement elements on composite materials. Reinforcements were characterized using FT-IR, FE-SEM/EDX and particle size analysis, while composites were characterized using TGA, SEM, water retention and contact angle measurement (C.A.) and mechanical tests. Morphological results showed an increase in adhesion between alkaline modified PW fillers and the ER-EIA matrix. NaOH-PW composites exhibited higher tensile strength compared to both pure ER-EIA and virgin PW composites. The study revealed that the composite material consisting of PW (7:3 wt%) modified with 20 wt% NaOH showed high values in terms of tensile strength (94.2 MPa) and elastic modulus (E-modulus) (7.1 GPa). Composites prepared with modified PWs exhibited hydrophobic surfaces.

Keywords: Biobased composite, bioepoxy resin, chemical modification, pomace waste

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca danışmanlığımı yapan, tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve akademik tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle büyük katkısı olan Sayın Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca tecrübelerini ve desteğini eksik etmeyen Sayın Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ'ye teşekkür ederim.

Her zaman sonsuz desteklerini esirgemeyen, tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan canım annem Hilal Oral ve ablam İlayda Köksal'a teşekkür ederim.

Bu proje 221016063 numaralı KTUN-BAP projesi kapsamında Konya Teknik Üniversitesi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı KTUN-BAP'a teşekkür ederim.

İrem AKYAY
KONYA-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
TABLO LİSTESİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Epoksi Reçineler	2
1.2. Biyobazlı Epoksi Reçineler	5
1.2.1. Bitkisel yağ bazlı epoksi reçineler.....	6
1.2.2. Lignin bazlı epoksi reçineler	7
1.2.3. İtikonik asit bazlı epoksi reçineler	8
1.2.4. Şeker bazlı epoksi reçineler.....	8
1.3. Epoksi Matrisli Kompozitler	8
1.4. Biyotakviyeler	9
1.5. Takviye Modifikasyonu	11
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	12
2.1. Biyobazlı Epoksi Reçine Sentezi Hakkında Yapılan Çalışmalar.....	13
2.2. Epoksi Matrisli Doğal Takviyeli Kompozitler ile Yapılan Çalışmalar	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1. Kullanılan Kimyasallar	21
3.1.1. Epoksi reçineler.....	21
3.1.2. Kürleştirici	22
3.1.3. Hızlandırıcı	22
3.2. Pirina Atığı (PA)	23
3.3. Alkali Modifikasyon	24
3.4. İtikonik Asit Bazlı Epoksi Reçine Sentezi (EİA).....	24

3.5. Doğal Atık Takviyeli Kompozitlerin Hazırlanması.....	26
3.6. Yapılan Analizler ve Testler	27
3.6.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) analizi	27
3.6.2. Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (¹ H-NMR) analizi	27
3.6.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM).....	28
3.6.4. Enerji dağıtıcı X-Işını spektroskopisi ile alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM/EDX).....	28
3.6.5. Termogravimetrik analiz (TGA)	28
3.6.6. Partikül boyut analizi.....	28
3.6.7. Temas açısı (TA) tayini.....	28
3.7. Mekanik Testler	28
3.7.1. Çekme testi	29
3.7.2. Sertlik testi.....	29
3.7.3. Su sorpsiyonu testi.....	30
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	31
4.1. EİA Karakterizasyonu	31
4.1.1. FT-IR	31
4.1.2. ¹ H-NMR	32
4.2. Takviye Malzemelerinin Karakterizasyonu	33
4.2.1. FT-IR	33
4.2.2. FE-SEM/EDX	34
4.2.3. Partikül boyut analizi.....	35
4.3. Kompozitlerin Karakterizasyonu.....	36
4.3.1. SEM.....	36
4.3.2. Mekanik özellikler.....	39
4.3.3. TGA.....	41
4.3.4. Kompozitlerin su sorpsiyonu ve ıslanabilirlik özellikleri	43
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	48
5.1. Sonuçlar	48
5.2. Öneriler.....	49
KAYNAKLAR	51



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

cm	: Santimetre
dk	: Dakika
E-mod	: Elastisite modülü
G	: Gram
Mol	: Madde miktarı birimi
M	: Metre
mL	: Mililitre
°C	: Santigrat derece
µm	: Mikrometre
W	: Watt
L	: Litre
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı

Kısaltmalar

BPA	: Bisfenol-A
DGEBA	: Bisfenol A'nın diglisidil eteri
EİA	: Epoksi bazlı itakonik asit
ER	: Ticari epoksi reçine
ELO	: Epoksitlenmiş keten tohumu yağının
EPO	: Epoksidize bitkisel yağ
EKH	: Epiklorohidrin
$^1\text{H-NMR}$	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
FE-SEM/EDX	: Enerji dağıtıcı X-Işını spektroskopisi ile alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
BBS	: Birinci bozunma sıcaklığı
T_5, T_{10}, T_{30}	: % 5, % 10 ve % 30 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar
T.A.	: Temas açısı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. (a) Boyalarda kaplama, (b) yapıştırıcı, (c) elektronik ve (d) havacılık alanlarında epoksi reçinelerin uygulanması.....	4
Şekil 1.2. Bisfenol-A'dan epoksi reçine sentezi.....	5
Şekil 1.3. Soya fasulyesi yağı bazlı epoksi reçine.....	7
Şekil 1.4. Lignin yağ bazlı epoksi reçine.....	7
Şekil 3.1. Bisfenol-A tipi epoksi reçinenin kimyasal formülü	21
Şekil 3.2. 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenolün kimyasal formülü.....	23
Şekil 3.3. Pirina partiküllerinin elek altı görüntüsü.....	23
Şekil 3.4. (a) saf pirina tozu; (b) NaOH'le modifiye pirina tozu.....	24
Şekil 3.5. EİA sentez reaksiyonunun şematik gösterimi	25
Şekil 3.6. Sentez düzeneği.....	26
Şekil 3.7. Kompozit üretiminin şematik gösterimi.....	27
Şekil 3.8. Çekme testi cihazı	29
Şekil 3.9. Test cihazı.....	30
Şekil 4.1. EİA'nın FT-IR spektrumu	31
Şekil 4.2. EİA'nın ¹ H-NMR spektrumu	32
Şekil 4.3. Saf pirina ve NaOH modifiye pirinanın FT-IR spektrumu	33
Şekil 4.4. a) Saf pirina ve b) NaOH modifiye pirinanın FE-SEM görüntüleri.....	34
Şekil 4.5. a) Saf pirina ve b) NaOH modifiye pirinanın EDX görüntüleri.....	35
Şekil 4.6. a) Saf pirina (PA) ve b) NaOH'le modifiye pirinanın (NaOH-PA) partikül boyut dağılım grafikleri	36
Şekil 4.7. İki farklı büyütmede a) saf ER/EİA (6:4) matrisi; b) saf ER/EİA (6:4) matrisli saf pirina (%20) dolgulu kompozitlerin; c) saf ER/EİA (6:4) matrisli NaOH-pirina dolgulu (%20) kompozitlerin SEM görüntüleri.....	37
Şekil 4.8. a) saf ER/EİA (7:3) matrisi; b) saf ER/EİA (7:3) matrisli saf pirina dolgulu (% 10, 20, 30) kompozitlerin; c) saf ER/EİA (7:3) matrisli NaOH-pirina dolgulu (% 10, 20, 30) kompozitlerinin SEM görüntüleri.....	38
Şekil 4.9. Saf pirina (PA) ve NaOH-PA'nın TGA eğrileri.....	42
Şekil 4.10. a) saf ER/EİA (7:3) matrisi; b) saf ER/EİA (7:3) matrisli saf pirina dolgulu (% 10, 20, 30) kompozitlerin; c) saf ER/EİA (7:3) matrisli NaOH-pirina dolgulu (% 10, 20, 30) kompozitlerinin TGA eğrileri.....	42
Şekil 4.11. saf ER/EİA matrisi ve kompozitlerin su sorpsiyon eğrileri	45
Şekil 4.12. a) saf ER/EİA (6:4) matrisi ve kompozitlerin temas açısı görüntüleri.....	46
Şekil 4.13. a) saf ER/EİA (7:3) matrisi ve kompozitlerin temas açısı görüntüleri.....	47

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1. EIA sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri	22
Tablo 4.1. Saf PA ve NaOH-PA takviyeli kompozitlerin mekanik özellikleri.....	40
Tablo 4.2. Takviyeler ve saf ER/EİA (7:3) matrisi ile kompozitlerin termal özellikleri	43



1. GİRİŞ

Biyoekonomi büyüdükçe biyobazlı ürünlerdeki yeni gelişmeler giderek daha fazla ilgi görmektedir (Bozell ve diğ., 2010). Termosetler veya reçineler kompozitlerde, boyalarda, yapıştırıcılarda, bağlayıcılarda, mürekkeplerde ve kaplamalarda kullanılan bir sentetik malzeme sınıfıdır. Yenilenebilir kaynaklardan sentezlenen reçineler, petrolden üretilenlere benzer özellikler göstermektedir. Bu bağlamda son yıllarda biyo bazlı malzemeler veya “yeşil kimya” prensibi dikkate alınarak ticari epoksi reçinelere alternatif olarak biyo bazlı epoksi reçinelerin geliştirilmesine ilgi artmaktadır (Kumar ve diğ., 2018).

Ticari epoksi reçine, havacılık, otomotiv, rüzgar enerjisi, kompozit malzemeler, boyalar ve kaplamalar gibi geniş bir küresel pazar potansiyeline sahip olmasına rağmen, bir endokrin bozucu olan bisfenol-A (BPA) içermesi insan sağlığı ve çevre açısından araştırmacıları biyobazlı epoksi üretmeye teşvik etmiştir. Bu nedenle lignin (Asada ve diğ., 2015; Ferdosian ve diğ., 2014), rosin (Huang ve diğ., 2013; Li ve diğ., 2013), tanenler, şeker (Niedermann ve diğ., 2015; Shibata ve diğ., 2013), kardanol (Jaillet ve diğ., 2014; Kanehashi ve diğ., 2013), bitkisel yağlar (Alam ve diğ., 2014) ve itakonik asitten (Ma ve diğ., 2014) türetilen bileşikler kullanılarak biyo bazlı epoksi reçinelerin üretimi konusunda detaylı araştırmalar yapılmaktadır.

Son yıllarda, bitkilerden, hayvanlardan, minerallerden elde edilen doğal takviye malzemeleri kullanılarak hazırlanan biyokompozitler ile ilgili farklı çalışmalar mevcuttur. Badem kabuğu, ceviz atığı, pamuk atığı, hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu gibi birçok atık bitki kabukları iyi biyobozunurluk özellikleri, düşük maliyet, düşük yoğunluk, iyi dayanıklılık ve yüksek elastisite modülüne sahip oldukları için geleneksel ticari takviye malzemelerine alternatif doğal bitki türevli takviye malzemeleri olarak kullanılmaktadır (Zwawi, 2021).

Önemli zeytin üreticisi ülkeler arasında İspanya, İtalya, Yunanistan, Türkiye ve Tunus ilk sıraları almaktadır. Ülkemiz için zeytin ve zeytinyağı sektörü kalkınmada stratejik öneme sahiptir. Türkiye’de zeytin yoğun olarak Ege, Marmara ve Akdeniz Bölgelerinde yetiştirilmektedir. Zeytinyağı çıkarma endüstrisinde, zeytin çekirdeği önemli bir yan üründür (Roig ve diğ., 2006). Zeytin çekirdeği ana bileşenleri hemiselüloz, selüloz ve ligninin yanı sıra protein, yağ, fenoller, serbest şekerler ve poliollerin bileşimini içermektedir (Tripoli ve diğ., 2005). Zeytinyağı yan ürünü atıklarının ana kullanım alanı ısı ve/veya elektrik enerjisi üretimidir (Ballesteros ve diğ., 2001). Diğer kullanımları; aktif karbon olarak (Martinez ve diğ., 2006), furfural üretimi, polimer dolgu

maddesi, aşındırıcı ve kozmetik malzemelerdir. Ayrıca, biyosorbent, hayvan yemi veya reçine oluşumu için kullanımı hakkında çalışmalar bulunmaktadır (Rodríguez ve diğ., 2008).

Bu tez çalışmasında, doğal ve kolay temin edilebilen bir asit olan itakonik asit (İA), üstün özelliklerinden yararlanılarak biyobazlı epoksi reçinenin tek adımda sentezinde kullanılmıştır. Tarımsal kaynaklardan elde edilen doğal yağların/asitlerin, özellikle düşük mekanik özellikleri nedeniyle kısmen petrol türevi polimerlerin yerini alabileceği bilinmektedir. Bundan dolayı çalışmamızda, sentezlediğimiz epoksi bazlı itakonik asit reçinesi (EİA) sentetik epoksi reçine (ER) ile modifiye edilmiş ve matris olarak kullanılmıştır. Ayrıca, saf ve NaOH ile alkali modifikasyonu yapılmış doğal bir takviye malzemesi olan pirina atığı (PA), biyolojik olarak parçalanabilirliğinden dolayı maliyetleri azaltmak, mekanik ve diğer özellikleri iyileştirmek için biyobazlı matris fazına eklenmiştir.

1.1. Epoksi Reçineler

Epoksi reçineler, daha iyi termal ve mekanik özelliklere, kimyasal dirence ve yapışmaya katkıda bulunan en önemli termoset polimerlerden biridir. Bu reçinelerin küresel pazar potansiyeli boya ve kaplama, rüzgar enerjisi, havacılık, inşaat, kompozitler ve otomotiv gibi endüstrilere yönelik artan talep nedeniyle artmaktadır. Son on yılda epoksi reçineler, kolay işlenebilirlik, yüksek güvenlik ve daha yüksek mekanik, tokluk özellikleri, mükemmel kimyasal ve korozyon direnci, kürlenme sırasında düşük büzülme ve mükemmel dayanıklılık gibi olağanüstü özelliklerinden dolayı güçlü korozyon önleyici kaplamalar olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Kasemsiri ve diğ., 2015). Epoksi reçine kaplı metal ve kaplar ambalaj uygulamalarında özellikle domates gibi asitli gıdalarda paslanmayı önlemek amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca epoksi reçineler terrazzo ve renkli agregalı zemin kaplamaları gibi dekoratif zemin kaplama uygulamalarında da kullanılmaktadır (Katariya ve diğ., 2013).

Epoksi reçineler, mükemmel dielektrik özellikleri, düşük büzülme, her iki yüzeye de güçlü yapışması nedeniyle çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda yapıştırıcı, kaplama ve laminasyon malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Epoksi yapıştırıcıları inşaat, elektrik ve elektronik, otomobil, havacılık, bisiklet, tekne, golf ve kayak gibi çeşitli endüstri uygulamalarında kullanılmaktadır. Bunun nedeni çeşitli yüzeylere iyi yapışma, yüksek modül, yüksek sıcaklık, düşük büzülme ve iyi korozyon direnci gibi mükemmel özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

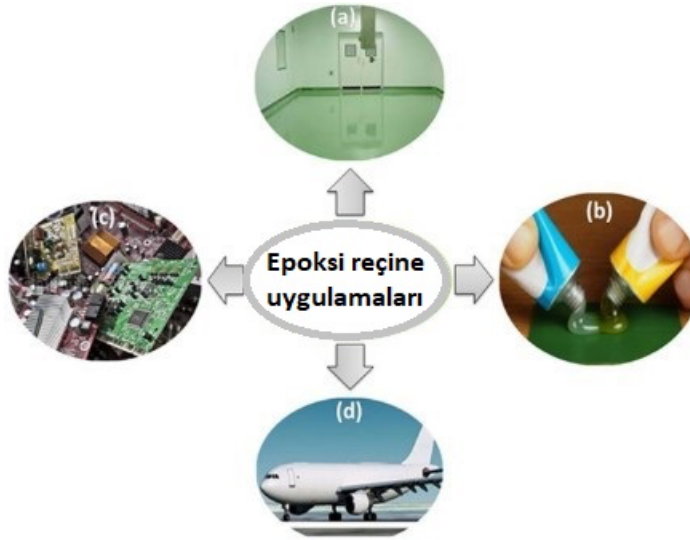
Epoksi yapıştırıcılar, “yapısal yapıştırıcılar” olarak adlandırılan yapıştırıcılar sınıfının geniş bir bölümünü oluşturur. Geleneksel epoksi yapıştırıcılar, faz ayrımlı termoplastikler, sert inorganik ve kauçuk parçacıkları birleştirerek optimum dayanıklılık sağlayacak şekilde tasarlanmıştır (Kasemsiri ve diğ., 2015).

Epoksi reçinelerin bir diğer önemli kullanımı elektronik alanında olup, jeneratörlerde, transformatörlerde, motorlarda, anahtarlama, burçlarda veya izolatörlerde kullanılmaktadır. Ayrıca bu reçineler olağanüstü elektrik yalıtımı sağlar. Elektrik bileşenlerini kısa devreye, neme ve toza karşı korur. Metal dolgulu epoksi, elektromanyetik girişim koruması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Metalden daha hafiftirler, daha ucuzdurlar ve kolayca kalıplanarak bileşenlere dönüştürülebilirler. Metal kompozitlerin elektriksel özellikleri metal parçacıklarının konsantrasyonuna ve morfolojisine bağlıdır. Yarı iletken için epoksi kalıplama bileşikleri, entegre devre cihazlarını nemden, hareketli iyon kirleticilerinden ve nem, sıcaklık, ultraviyole radyasyon ve fiziksel ve mekanik hasar gibi olumsuz çevre koşullarından koruyan yarı iletken cihazlar için kapsülleme malzemeleri olarak doğru bir şekilde kullanılır (Chand ve diğ., 2008)

Epoksi reçineler biyomedikal alan uygulamaların da yaygın olarak kullanılmaktadır. Gözenekli ve bozunabilir iskele malzemeleri içerisine nakledilen biyofaktörlerin (hücreler, genler ve/veya proteinler) uygulanması yoluyla doku aşılama ve alloplastik doku onarımında kullanılmaktadır. Kolajen bazlı malzemeler, aort kalp kapakçıkları, damar greftleri ve yara pansumanı gibi çeşitli insan klinik uygulamalarında da kullanılmıştır. Şekil hafızalı polimer köpükler aynı zamanda embolik süngerler gibi biyomedikal uygulamalarda da önemli bir potansiyele sahiptir (Kumar ve diğ., 2018).

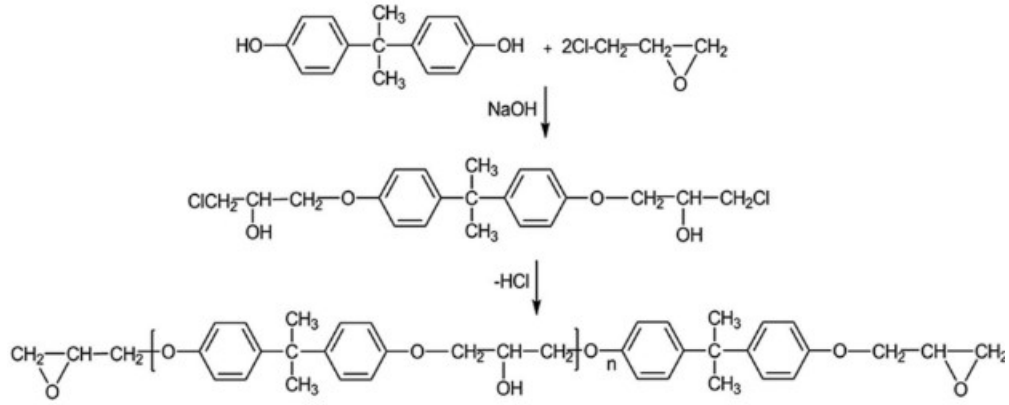
Epoksi reçineler, polimer kompozitlerde kullanıldığında mükemmel nem bariyeri özellikleri sunar. Etkili mukavemete ve iyi tokluğa sahip fiber takviyeli polimer kompozitler yapmak için fiberlere son derece iyi bağlanır (Jeyapragash ve diğ., 2020). Ayrıca ortam sıcaklığında herhangi bir basınç olmaksızın kürlenme maddesi kullanılarak veya ısıyla kürlenebilir. Kürleştikten sonra çok az büzülme gösterirler (Mittal ve diğ., 2016).

Epoksi reçinelerin genel kullanım alanlar Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1. (a) Boyalarda kaplama, (b) yapıştırıcı, (c) elektronik ve (d) havacılık alanlarında epoksi reçinelerin uygulanması

Epoksi reçinelerin pazar büyüklüğü de bu reçinenin önemini ortaya koymaktadır. Kuzey Amerika'daki epoksi reçine pazarı 2015'te yaklaşık 1,0 milyar dolarken 2020'ye gelindiğinde bu rakam yaklaşık 1,0 milyar dolar olmuştur. Piyasada molekül ağırlığına, epoksi eşdeğer ağırlığına ve viskozitesine bağlı olarak çeşitli tiplerde epoksi reçineler bulunmaktadır. Bisfenol A'nın diglisidil eteri (DGEBA), en yaygın olarak kullanılan epoksi reçinedir ve mevcut pazardaki epoksi reçinelerin yaklaşık %75'ini oluşturur (Şekil 1.2). Bisfenol A'nın diglisidil eteri (DGEBA), bisfenol A (BPA) ve epiklorohidrinin (EKH) sodyum hidroksit (NaOH) varlığında yoğunlaşma reaksiyonundan hazırlanır. BPA'nın aromatik halkasının varlığı nedeniyle DGEBA, termal direnç, dayanıklılık ve sertlik sergiler, EKH ve hidroksil (OH) gruplarının epoksit grubu sayesinde iyi yapışma özellikleri sergiler ve eter bağlantılarına atfedilen kimyasal direnç gösterir. Bununla birlikte BPA'nın toksisitesi, epoksi reçinelerde kullanımına ilişkin soru ve endişeleri artırmıştır. ABD Gıda ve İlaç İdaresi ve Avrupa Birliği, sırasıyla 2013 ve 2011 yıllarında BPA türevli epoksi reçinelerin bebek maması ambalajlarında kaplama olarak kullanılmasını yasaklamıştır. Ayrıca DGEBA'nın hammaddeleri olan BPA ve EKH, canlı organizmalar üzerinde kaçınılmaz bazı olumsuz etkilere yol açmaktadır. Kanada ve Fransa gibi çeşitli ülkelerde bunların kullanımı kesinlikle yasaklanmıştır ve yakın zamanda BPA'nın gıdayla temas eden malzemelerde kullanımını yasaklamıştır (Kumar ve diğ., 2018).



Şekil 1.2. Bisfenol-A'dan epoksi reçine sentezi

Bu endişelerden dolayı epoksi reçine sentezinde BPA'nın yerine kullanılacak biyobazlı fenolik kaynakların araştırılmasına yönelik artan bir girişim vardır. Ayrıca, petrol maliyetindeki belirsizliklerin yanı sıra yenilenebilir malzemelere yönelik sosyal ilgi ve sürdürülebilir kaynaklar araştırmacıları biyobazlı materyaller üzerine yoğunlaşmaya teşvik etmiştir. Epoksitlenmiş bitkisel yağlar gibi farklı yenilenebilir hammaddeler, izosorbit, kardanol, lignin türevleri, itakonik asit ve vanilin, biyobazlı epoksi termosetlerin sentezlenmesi için kullanılmıştır (Kumar ve diğ., 2018).

1.2. Biyobazlı Epoksi Reçineler

Biyobazlı bileşikler son zamanlarda büyük ilgi görmüş ve özellikle hem akademik hem de endüstriyel açıdan epoksi çapraz bağlı polimerler için yeni gelişmelere olanak sağlamıştır (Auvergne ve diğ., 2014).

Şu anda, yenilenebilir kaynakların sürdürülebilir teknoloji için kullanılması, bulunabilirliği, düşük maliyeti, daha düşük ekotoksisite, CO₂ gibi çevre sorunlarına yönelik referansları nedeniyle özellikle kimya endüstrileri olmak üzere endüstriyel ve tüketici ilgisini çekmektedir. Bitkisel yağ, furan, lignin, rosin, vanilin ve itakonik asit türevi biyobazlı epoksi reçinenin boyalar, kaplamalar, yapıştırıcılar gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmasıyla bu doğal özelliklerden araştırma ve geliştirmede yararlanılmaktadır (Kumar ve diğ., 2018).

Biyoeкономи büyüdüğü, biyobazlı ürünlerdeki yeni gelişmelere olan ilgi giderek artmaktadır (Bozell ve diğ., 2010). Biyobazlı termosetler, bir reçinenin geleneksel yapı taşlarının kısmen veya tamamen aynı yapı taşı bazlı yenilenebilir hammaddelerle değiştirilmesiyle sentezlenen sentetik malzemelerdir. Biyokütleden elde edilen reçineler, örneğin epoksi reçineler

için epoksitlenmiş bitkisel yağlar, fenol formaldehit reçineleri için ligninden elde edilen fenoller veya poliüretan reçinelerdeki poliol gibi şeker türevleridir. Ayrıca yenilenebilir kaynaklardan sentezlenen reçineler de benzer özellikler sunmaktadır. Petrol bazlı muadilleriyle karşılaştırıldığında polilaktik asit gibi büyük miktarda biyobazlı termoplastik malzeme, poli(hidroksialkanoatlar) ve hint yağı bazlı poliamid başarıyla ticarileştirilmiştir. Bununla birlikte, biyobazlı termoplastik ile karşılaştırıldığında, biyobazlı termoset reçinelerin, özellikle de petrol bazlı muadilleriyle karşılaştırılabilir özelliklere sahip biyobazlı epoksinin sentezine yönelik sınırlı araştırma ilerlemesi kaydedilmiştir (Corcuera ve diğ., 2010). Günümüzde, dünya çapındaki epoksi prepolimer üretiminin neredeyse %75'i, bisfenol A (BPA) ve epiklorohidrinin yoğunlaşma reaksiyonu ile sentezlenerek, bisfenol A'nın diglisidil eteri (DGEBA) elde edilmektedir (Petric, 2005)

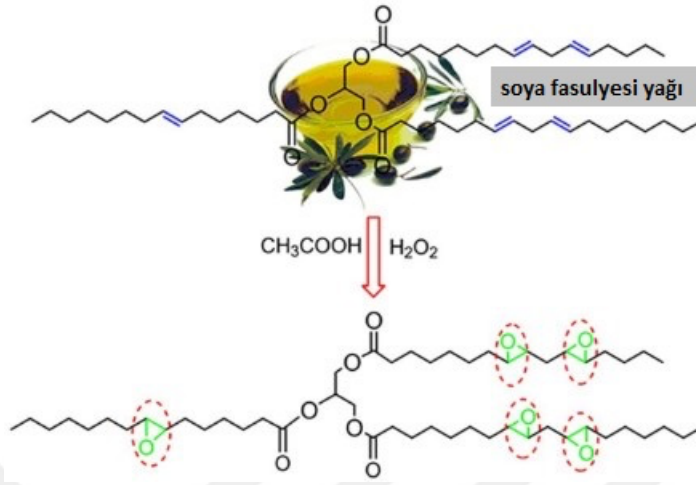
Dünya çapındaki çevre sorunları, biyobazlı epoksi reçine gibi polimer endüstrisinde sürdürülebilir kalkınma için araştırmaları ve endüstrileri zorlamıştır. Bitkisel yağlardan türetilen bileşikler kullanılarak epoksi reçinenin sentezi üzerine önemli araştırmalar yapılmıştır. Epoksi reçinenin çeşitli sektörlerdeki ticari önemi ve sürdürülebilir kalkınmanın ortaya çıkışı göz önüne alındığında hem araştırmalar hem de endüstriler odaklarını bitkisel yağ gibi yenilenebilir doğal kaynaklardan elde edilen biyobazlı epoksi reçine sentezine kaydırmıştır. Lignin, reçine, furan, şekerler ve itakonik asit, evrensel olarak bulunabilmeleri, ucuz olmaları ve biyolojik olarak parçalanabilirlikleri nedeniyle birçok avantaja sahiptir (Miao ve diğ., 2014).

1.2.1. Bitkisel yağ bazlı epoksi reçineler

Bitkisel yağlardan soya fasulyesi, keten tohumu yağı, kanola, hint yağı, karanja yağı, kenevir yağı, pamuk yağı, kolza yağı ve palmye yağı yaygın olarak kullanılmaktadır. Petrol bazlı malzemelerle karşılaştırıldığında biyobozunurluk, düşük maliyet ve endüstriyel uygulama için birçok avantaja sahiptir (Tayde ve diğ., 2011).

Soya fasulyesi yağı (SY), 2013 yılında dünya çapındaki yaklaşık 45 milyon tonluk üretimiyle bugün dünyada mevcut olan en ucuz ve bol yenilenebilir kaynaklardan biridir. Şekil 1.3'te soya fasulyesi yağı bazlı epoksi reçine verilmiştir. Epoksitlenmiş bitkisel yağlar, tüm bitkisel yağlar arasında endüstriyel uygulamalar için ucuz, yenilenebilir bir malzeme olarak son derece ümit vericidir. Soya yağı bazlı malzeme, uzun alifatik zincir yapısının varlığı nedeniyle bazı

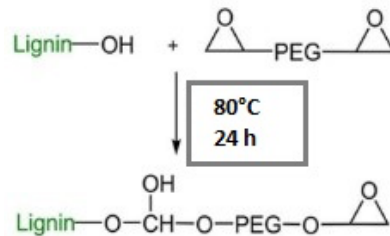
uygulamalar için sertlik ve mukavemet gibi yetersiz özellikler göstermektedir. Ancak akrilatlanmış modifiye soya fasulyesi yağı bazlı organik, inorganik hibrit ve kompozit malzemeler hazırlanmış ve daha yüksek mekanik özellikler göstermiştir (Kumar ve diğ., 2018).



Şekil 1.3. Soya fasulyesi yağı bazlı epoksi reçine

1.2.2. Lignin bazlı epoksi reçineler

Artan çevresel kaygılar ve petrol bazlı kaynakların azalması, biyolojik olarak yenilenebilir kaynaklardan elde edilen yeni yeşil malzemelerin geliştirilmesi konusunda farkındalığın artmasına neden olmuştur. Lignin, tüm polimerler arasında selülozun ardından ikinci, büyük ölçüde bulunan doğal bir polimerlerdir. Doğal lignoselülozun hücre duvarında bulunan üç ana bileşen; lignin, hemiselüloz ve selülozdur. Lignin, düşük ağırlık, çevre dostu olma ve doğada çözünabilirlik gibi etkileyici özellikler göstermektedir. Biyobazlı epoksi reçinelerin sentezinde bisfenol-A'nın alternatiflerinden biridir. Çünkü biyobazlı epoksi reçineler oluşturmak için epiklorohidrin ile çok kolay reaksiyona girebilen hidroksil, karboksilik ve fenolik grup varlığına sahip aromatik bir yapıya sahiptir (Kumar ve diğ., 2018). Şekil 1.4'te lignin yağ bazlı epoksi reçine verilmiştir.



Şekil 1.4. Lignin yağ bazlı epoksi reçine

1.2.3. İtakonik asit bazlı epoksi reçineler

Fosil kaynakların azaltılması ve sera gazı emisyonlarının azaltılması konusundaki farkındalığın artması nedeniyle BPA içeren reçinelerin canlı organizmalar için toksik olması nedeniyle itakonik asit gibi biyobazlı malzemelerden epoksi reçine sentezine ilgi artmaktadır. İtakonik asit, karbonhidratın fermantasyonu yoluyla üretilmiştir. İki karboksilik, bir C varlığından dolayı kimya endüstrisinde BPA'nın yerini alması yönünde büyük bir potansiyele sahiptir. C=C bağları, kısa moleküler bir zincire sahip olması, esnek bağ veya sert halka içermemesi nedeniyle ABD Enerji Bakanlığı tarafından en iyi 12 potansiyel biyobazlı platform kimyasalından biri olarak seçilmiştir. Polimer sentezi için mükemmel bir komonomer olduğu kanıtlanmıştır ve emülsiyon boyları, kağıt kaplamaları ve lateks olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Kumar ve diğ., 2018).

1.2.4. Şeker bazlı epoksi reçineler

Şeker, yenilenebilir bir kaynak olarak geniş çapta kullanılmaktadır ve petrol bazlı polimerlerin yerine kullanılma konusunda büyük bir potansiyele sahiptir. Glikoz ucuz, toksik olmayan, kolayca bulunabilen, ticari olarak yeşil bir üründür. Oldukça reaktif iki veya daha fazla hidroksil grubunun varlığı, epoksi gruplarını polimerizasyon için uygun hale getirir (Kumar ve diğ., 2018).

1.3. Epoksi Matrisli Kompozitler

Doğal elyaf takviyeli kompozitler de önemli bir unsur matristir. Matris, olumsuz ortamlara ve elyaf yüzeylerinin aşınmasına karşı koruma görevi görür. Dayanıklılığı ve yüzey görünümünü artırır (Ramachandran ve diğ., 2022).

Kompozitlerde takviye malzemelerini yüzey bağlantısıyla bir arada tutmak için bir matris kullanılır. Matrisin ana sorumlulukları, çevresel tolerans, yüzey görünümü ve kompozitin dayanıklılığıdır. Matris strese maruz kaldıkça dış yükü fiberlere eşit şekilde aktarır ve çatlakların ve hasarın yayılmasına karşı direnç göstermek için uygulanır. Son yıllarda, fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olması ve petrol bazlı matrislerin kullanımının çevresel etkileri nedeniyle, geleneksel petrol bazlı matrislere alternatif bulmak amacıyla birçok çalışma yapılmıştır.

Yeşil kompozitlerde, doğal elyaflar sırasıyla biyo bazlı (tamamen parçalanabilir bir matris olarak) ve petrokimyasal bazlı (kısmen parçalanabilir bir matris olarak) reçinelerle birlikte kullanılır. Biyo bazlı epoksi reçineler, petrokimya bazlı reçinelere göre çeşitli avantajlar sunar: Üretimde enerji verimi (üretim için %65 daha az enerji gerekir), güvenli olmaları (bozundukları için toksik değildirler), geri dönüştürülebilirlikleri (daha az enerjiyle daha hızlı parçalanırlar), tamamen yenilenebilir olmaları (biyokütleden üretildikleri için) ve çevre dostu olmaları (%68 daha az sera gazı üretirler). Ancak üretim maliyetleri petrokimya bazlı reçinelere göre yaklaşık %10 daha yüksektir (Gholampour ve Ozbakkaloglu, 2020).

1.4. Biyotakviyeler

Küresel ve çevresel kaygılar ile yenilenebilir yeşil kaynaklara ilişkin farkındalığın artması nedeniyle, ileri nesil kompozit ürünler için çevre dostu ve biyolojik olarak parçalanabilen malzemeler sağlamak için büyük çaba sarf edilmektedir. Kompozitlerde doğal malzeme kullanımının artmasıyla beraber, kompozitlerin sera gazı emisyonlarında ve karbon ayak izinde azalma yaşanmıştır. Yeşil malzemelerden elde edilen faydalara ek olarak, takviye edici doğal elyaf ve matris arasındaki zayıf uyumluluk ve doğal elyafların nispeten yüksek nem emilimi gibi bazı zorluklar da vardır. Yeşil kompozitler petrol bazlı malzemelere uygun bir alternatif olabilir. Bununla birlikte, bunun gerçekleştirilebilmesinden önce, matris ile doğal lifler arasındaki zayıf ara yüzey yapışması, nem emilimi, zayıf yangın direnci, düşük darbe mukavemeti ve düşük dayanıklılık dahil olmak üzere ele alınması gereken bir dizi konu vardır. Birçok araştırmacı doğal elyaf kompozitlerin özelliklerini araştırmıştır. Bu araştırmalar, doğal lifleri ve reçineleri değiştirmek için çeşitli prosedürlerin geliştirilmesiyle sonuçlanmıştır.

Biyolifler son yıllarda kompozitlerde takviye ve dolgu maddesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Biyolojik kökenlerden gelirler doğal lifler ve ağaç lifleri olarak sınıflandırılırlar. Doğal lifler, ağaç liflerinden daha üstün fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptirler; selüloz içeriği ve kristallliği yüksektir ve ağaç liflerinden daha hafiftirler. Bu nedenle bu tür elyaflar endüstride daha fazla ilgi çekmektedir. Doğal liflerin arzu edilen bazı özellikleri arasında yüksek özgül mukavemet ve modül, işleme sırasında esneklik, düşük öz ağırlık, düşük maliyet, korozyon ve yorulmaya karşı önemli direnç yer alır. Bununla birlikte, doğal elyafların yüksek nem emme,

yüksek anizotropi, geleneksel reçinelerle düşük uyumluluk ve cam ve karbon elyaflardan daha az homojen olma gibi dezavantajları vardır.

Bitki liflerinde bulunan önemli bir bileşen olan selüloz, yarı kristal ve amorf bölgeleriyle tanımlanır. Selüloz nem emme davranışı sergiler ve kristal bölgede daha fazla sayıda molekül içi hidrojen bağı oluşur. Bu güçlü hidrojen bağları, diğer kimyasal maddelerin kristal bölgeye nüfuzunu ortadan kaldırır (selüloz bölgesinde oluşan hidrojen bağları daha güçlüdür ve diğer kimyasal ve selülozik olmayan bileşenlerin nüfuzunu ortadan kaldıran bir selüloz bloğu oluşturur). Ancak amorf bölgede polimer reçineler ve boyalar iyi emilir. Amorf bölgedeki hidroksil grupları hidrofiliktir ve atmosferdeki su molekülleriyle birleşir. Bitki lifindeki diğer bileşenler olan: hemiselüloz, lignin, pektin ve mumlar bu su moleküllerine dayanma yeteneğine sahiptir. Bu özellikler lifin hidrofilik ve polar davranış sergilemesine neden olur ve hidrofobik matrisler arasında bağların açılmasına yol açar. Kristalin bölgedeki nem içeriğine sahip hidroksil gruplarının ve diğer yüzey safsızlıklarının giderilmesi, bitki liflerinin uygun kimyasal işlemlerle değiştirilmesini gerektirir. Coğrafi koşullar, iklim, yaşam süresi ve bozulma süreci bitkinin lif yapısını ve kimyasal bileşimini büyük ölçüde etkiler. Bitkinin kimyasal yapısı ve bitki liflerinde bulunan kimyasal bileşenler bitkinin farklı bölgelerine göre değişiklik göstermektedir ve bu farklılıklar coğrafi koşullara bağlı olabilir.

Doğal lifler 200°C ila 240°C arasındaki sıcaklıklarda bozulma gösterir. Bozunma sıcaklığındaki bu tür bir değişiklik, çeşitli sıcaklık koşulları için hassasiyette değişiklik gösteren lifin kimyasal bileşenlerine bağlı olabilir. Doğal liflerde bulunan kimyasal bileşenler farklı sıcaklık aralıklarına karşı hassastır. Lignin gibi maddeler 200°C'de bozunmaya başlar ve en yavaş bozunma hızına ve en uzun sıcaklık aralığına sahiptir. Hemiselülozlar 240°C'den itibaren bozunmaya başlar (Ramachandran ve diğ., 2022).

Biyokompozitler tamamen ve kısmen yeşil kompozitler olarak sınıflandırılır. Kısmen ve tamamen yeşil kompozitlerde sırasıyla petrokimyasal ve biyo bazlı reçineler matris olarak kullanılırken, her ikisinde de doğal lifler kullanılmaktadır. Yeşil kompozitlerin çevre dostu özelliğinden dolayı endüstride kullanımı giderek artmaktadır. Endüstriyel uygulamalar arasında havacılık, otomobil, askeriye, inşaat, paketlenme, tıbbi, spor ekipmanları ve demiryolu yer almaktadır.

1.5. Takviye Modifikasyonu

Faz sınırı boyunca (yani iki malzeme arasındaki arayüzde) arayüzey yapışması, kompozitlerin mekanik davranışı için hayati öneme sahiptir. Faz sınırındaki zayıf bağlanma, zayıf mekanik özelliklere sahip bir kompozitin oluşmasına yol açar.

Bu nedenle, doğal fiber kompozitin mukavemetini ve sertliğini arttırmak için doğal fiberlerin matrise yapışmasını arttırmak amacıyla hem fiber yüzeyinin hem de matrisin modifiye edilmesi gerekir.

Doğal liflerin neme karşı yüksek hassasiyeti nedeniyle nem emilimi, matris ve lif arasında delaminasyona neden olarak kompozitin mekanik özelliklerini ciddi şekilde azaltır. Bunun nedeni, selülozik olmayan bileşenlerin (yani pektin, lignin ve hemiselüloz) varlığı nedeniyle doğadaki doğal liflerin polar ve hidrofilik olması ve dolayısıyla aktif koşullar (hidroksile erişilebilirlik) yaratmasıdır. Ayrıca güneş miktarı, yağmur, toprak koşulları, bitkinin büyüme döneminde aldığı su miktarı gibi çevresel koşullar ile işleme ve üretim koşullarındaki farklılıklar da doğal liflerin performansını etkileyebilmektedir. Bu nedenle doğal liflerin performansı ve özellikleri her hasat mevsiminde ve hatta aynı yetiştirme popülasyonunda bile farklı olabilir. Doğal liflerin kompozitlerde kullanımını sınırlayan diğer bir faktör ise düşük termal stabiliteleridir. Doğal liflerin kompozitte kullanılmasıyla ilgili sorunlar fiziksel ve kimyasal modifikasyonlarla çözülebilmektedir (Gholampour ve Ozbakkaloglu, 2020).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Epoksi reçineler (ER), olağanüstü mekanik özellikleri nedeniyle çeşitli doğal lignoselülozik atık malzemeler ve dolgu takviyeli kompozitler için matris olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Doğal lifler (sisal, bambu, jüt, palmiye lifleri vb.) gibi çeşitli atık veya yan ürünlerin yanı sıra badem, kayısı, ceviz, hindistan cevizi, fındığın lignoselülozik kabukları da çeşitli sektörlerde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Biyobozunur polimerlerin yaygın kullanımı, çevre dostu bir çevre yaratılmasına katkıda bulunabilir. Ayrıca, termoset veya termoplastik kompozitlerin matrislerine lignoselülozik atık malzemelerin eklenmesi, nihai ürünlerin maliyetini önemli ölçüde azaltır. Biyo bazlı dolgu maddeleri genellikle kimyasal bileşimlerine bağlıdır. Bu dolgular, nihai kompozitlerin yapısal özellikleri üzerinde farklı etkilere sahip olduğundan değişen miktarlarda selüloz, hemiselüloz ve lignin içerirler. Bu nedenle fiberlerin kompozitin mekanik özelliklerine katkıları matris tipine, modifikasyon yöntemine ve kullanılan kimyasal maddelere göre değişebilmektedir (Tiber ve diğ., 2017).

Matris polimeri ile fiber arasındaki ara-yüzey yapışmasının da kompozit mukavemeti üzerinde büyük etkisi vardır. Çoğu bitki lifi için genellikle bu yapışma oldukça zayıftır. Ancak kimyasal işlemlerle bu durum geliştirilebilir. Doğal lifler, lignin ve selülozun hidroksil gruplarını hedefleyerek değiştirilebilir. Polisakkaritlerdeki hidroksil gruplarının erişilebilirliği, moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağlarından dolayı yetersiz olabilir. Ancak kimyasal modifikasyon, bu polimerlerin işlevselliğini değiştirebilir ve lif yüzeyindeki yabancı maddeleri ortadan kaldırarak pürüzlülüğü artırarak matris-lif adezyonunu geliştirebilir (Kalia ve diğ., 2009). Doğal liflerin özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Lignoselülozik malzemelerin modifikasyonunda alkali muamelesi ve asetilasyon en yaygın kullanılan tekniklerdir (Cai ve diğ., 2016). Ayrıca birçok araştırmacı asidik muamelelerin doğal dolgu malzemeleri üzerindeki etkilerini bildirmiştir. Amino asitler, akrilik asit, asetik asit, yağ asitleri (kaprik, laurik, palmitik ve oleik ve stearik asit) ve levulinik asit ile muamelenin lignoselülozların fonksiyonelliğini değiştirdiği rapor edilmiştir. Bu muhtemelen modifikasyon işlemi sırasında asitlerin karboksil gruplarının ve liflerin hidroksil gruplarının asit katalizli esterifikasyonundan kaynaklanmaktadır (Kabir ve diğ., 2012). Ayrıca asidik ajanlar hemiselüloz ve lignin bileşenleriyle reaksiyona girebilir ve lif yapısını yeniden şekillendirebilir.

2.1.Biyobazlı Epoksi Reçine Sentezi Hakkında Yapılan Çalışmalar

Günümüzde yenilenemeyen kaynakların hızla tükenmesi nedeniyle yenilenebilir kaynak bazlı malzemeler üretmeye yönelik artan bir talep vardır. Yenilenebilir malzemelere yönelik sosyal ilgi ve sürdürülebilir kaynaklar araştırmacıları biyobazlı materyaller üzerine yoğunlaşmaya teşvik etmiştir. Bitkisel yağ, lignoselülozik biyokütle (örn. lignin, vanilin, öjenol), furan, tanenler vb.'den geliştirilen biyoyenilenebilir bazlı malzemeler, petrol bazlı epoksilerin yerini başarıyla almaya başlamıştır. Bu bölümde yenilenebilir hammaddeden biyobazlı epoksi reçine sentezi ile ilgili farklı çalışmalar tartışılmıştır (Kumar ve diğ., 2017).

Lignin, aromatik yenilenebilir hammaddeler için çekici bir kaynak olup yeryüzünde büyük miktarlarda bulunur. Lignin yapısal modifikasyondan sonra, biyobazlı epoksi reçine sentezinde kullanılabilir. Çeşitli lignin bazlı epoksi ağları (vanilin, öjenol ve dihidroöjenol gibi) lignin türevi fenollerden sentezlenmiştir (Fache ve diğ., 2015).

Van de Pas ve Torr (2017) çam ağacındaki doğal ligninin hafif hidrojenoliz, depolimerizasyonu yoluyla yeni bir epoksi reçine sentezlemiştir. Elde edilen ön polimerler daha sonra kürleme maddeleri dietilentriamin veya izoforon diamin varlığında DGEBA veya gliserol diglisidil eter ile kürleştirilmiştir. Lignin bazlı epoksi prepolimerler, DGEBA eşdeğerinin %25-%75'ini ikame etmek için kullanılabilir; bu, lignin hidrojenolize edilmiş yağda mevcut olan oligomerik ürünler nedeniyle bükülme modülünde yaklaşık %52 ve bükülme mukavemetinde yaklaşık %38'lik bir artışla sonuçlanmıştır. Ligninin hidrojenolize edilmiş ürünü, yüksek performanslı epoksi reçinelerin hazırlanmasında yenilenebilir biyobazlı polioller olarak büyük ilgi görmektedir (Van de Pas ve Torr, 2017).

Ferdosian ve diğ. (2015), depolimerize organosolv lignin (DOL) ve depolimerize kraft ligninin (DKL), katalizör olarak kullanılan epiklorohidrin ve tetrabutylamonyum bromür (TBAB) ile reaksiyonuyla lignin bazlı epoksi reçineler sentezlemiştir. Sentezlenen biyo bazlı epoksi reçine, aromatik 4,4-diaminodifenil metan (DDM) ve alifatik dietil lenetetriamin (DETA) kürleme maddeleri ile sertleştirilmiştir. DDM ile kürlenen DKL (290°C) ve DOL (257°C) epoksi sistemlerinin termal stabilitesi, DETA ile kürlenen DKL (252 °C) ve DOL (228°C) sisteminden daha yüksek bulunmuştur. DDM'nin aromatik benzen halkası yapısı kürlenmiş reçinelerin stabilitesini sağladığından ve DGEBA ile karşılaştırılabilir olduğundan, (DKL/DDM) sistemi BPA bazlı epoksi reçineler için umut verici bir aday olduğu bildirilmiştir.

Liu ve diğ. (2014), karboksilik asitle işlevselleştirilmiş alkali lignini (AL-COOH) hazırlamış ve ardından tek kap işlemi kullanarak anhidritle sertleştirilmiş epoksi ağlarına dahil etmiştir. Sonuçlar, AL-COOH epoksi ağının, e-modülü ve gerilme mukavemetini düşürmeden epoksi matrisini tutarlı bir şekilde sertleştirebildiğini göstermiştir.

Yenilenemeyen kaynakların azaltılması ve sera gazlarının emisyonu konusunda artan farkındalık nedeniyle, itakonik asit gibi biyobazlı malzemelerden epoksi reçine sentezi ve BPA'nın insan sağlığı için toksik olması nedeniyle BPA içeren reçinelerin ikamesi konusunda artan bir ilgi vardır. İtakonik asit, *Aspergillus terreus* varlığında glikoz gibi karbonhidratların fermantasyonu ile üretilmiştir (Willke ve Vorlop, 2001). İki -COOH grubu, bir C=C bağı, kısa bir moleküler zincir ve esnek bağ veya sert halka içermemesi nedeniyle kimya endüstrisinde BPA'nın yerini almak için büyük bir potansiyele sahiptir. ABD Enerji Bakanlığı tarafından en iyi 12 potansiyel biyobazlı platform kimyasalından biri olarak seçilmiştir (Werpy ve diğ., 2004). Günümüzde, biyobazlı polimer sentezi için harika bir komonomer olduğu onaylanmıştır ve emülsiyon boyalarda, kağıt kaplamalarda ve latekslerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Willke ve Vorlop, 2004).

Ma ve diğ. (2013), itakonik asit ve epiklorhidrin (EKH) arasındaki esterleşme reaksiyonu ile elde edilen ve metil heksahidroftalik anhidrit (MHHPA) ile kürlenene yeni bir itakonik asit bazlı epoksi reçine (EIA) sentezlemiştir. Kürlenmiş reçinenin özelliklerini geliştirmek için komonomer olarak divinil benzen (DVB) ve akrillenmiş epoksitlenmiş soya fasulyesi yağı (AESO) kullanılmıştır. Sonuçlar, EIA'nın 0.625'lik daha yüksek bir epoksi değeri ve DGEBA'ya göre metil heksahidroftalik anhidrit (MHHPA) ile daha yüksek kürlenme reaktivitesi sergilediğini ortaya koymuştur. Komonomerlerin yokluğunda kürlenene EIA'nın T_g , çekme mukavemeti, eğilme mukavemeti ve e-modulus değerleri sırasıyla 130,4°C, 87,5 MPa, 152,4 MPa ve 3400 MPa olup, aynı kürlenme ajanı ile kürlenene DGEBA ile benzer veya geliştirilmiş özelliklere işaret etmektedir. DVB veya AESO ile kopolimerizasyondan sonra, kürlenmiş EIA'nın özellikleri daha da geliştirilebileceği bildirilmiştir.

Bir başka itakonik asit bazlı epoksi reçinesi (EIA) Ma ve diğ. (2014), tarafından rapor edilmiştir. Bu reçinenin 1,16'lık yüksek bir epoksi değerine ve 0,92 Pa s'lik düşük bir viskoziteye sahip olduğu belirtilmiştir. Polioksipropilen diamin (D230) ve metil heksahidroftalik anhidrit (MHHPA) ile kürlenmiş ve daha sonra aynı kürlenme maddeleriyle kürlenmiş olan DGEBA ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar EIA'nın D230/MHHPA ile daha yüksek bir kürlenme reaktivitesine ve DGEBA'ya kıyasla daha düşük bir viskoziteye sahip olduğunu ve bunun da iyi bir işlenebilirlik

sağladığını göstermektedir. Yüksek epoksi değeri ve kendine özgü yapısı nedeniyle, itakonik asit bazlı yapı için DGEBA bazlı yapıya kıyasla gelişmiş mekanik özelliklerin yanı sıra eşdeğer veya iyileştirilmiş bir camsı geçiş sıcaklığı gözlemlenmiştir. EIA yüksek epoksi değerine sahip olduğundan, EIA/D230'un T_g değeri (61,6°C) DGEBA/D230'unkinden (97,9°C) daha düşükken, EIA/MHHPA'nın T_g değeri (135,2°C) DGEBA/MHHPA'ninkinden (109,5°C) daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Esnek D230 segmentlerinin yüksek içeriğiyle, EIA/D230'un zincir segmentleri daha serbest hareket edebilir, bu da DGEBA/D230'a göre daha düşük bir T_g ile sonuçlanır. Ancak MHHPA'nın sert segmenti epoksi ağının zincir hareketini azaltmış, bu da EIA/MHHPA'nın DGEBA/MHHPA'ya göre daha yüksek bir T_g 'ye sahip olmasına yol açmıştır. Bununla birlikte, EIA/D230 ve TEIA/MHHPA sistemlerinin %5 ağırlık kaybı için ilk bozunma sıcaklığı değerleri, EIA/D230'da daha kolay termal olarak bozunabilir polieter segmentlerinin ve bölünebilir ester bağlarının varlığı nedeniyle DGEBA/D230 ve DGEBA MHHPA sistemlerine kıyasla daha düşük olduğu bildirilmiştir.

Kocaman ve Ahmetli (2020), sebasik asit (SAc) ve epiklorohidrin (ECH) arasındaki esterleşme reaksiyonu ile kürlenebilir çift bağlara sahip yeni bir biyo bazlı epoksi reçine (ESA) sentezlemiştir. Saf, alkali ile işlenmiş, akrilik asit (AcA) ve asetik anhidrit (AA) ile modifiye edilmiş fındık kabuğu atığı (HSh), ESA matris sisteminde ucuz takviye malzemeleri olarak değerlendirilmiştir. Kompozitler HSh'ın farklı oranlarda (ağırlıkça %10-50) matris sistemine eklenmesi ile döküm tekniği kullanılarak hazırlandığı bildirilmiştir. Kimyasal modifikasyonun ve takviye malzemesi miktarının kompozitlerin özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Morfolojik sonuçlar, kimyasal işlemler sonrasında HSh dolgu maddeleri ile ESA matrisi arasındaki adezyonda bir iyileşme olduğunu göstermektedir. Modifiye HSh takviyeli kompozitler (%20) işlenmemiş HSh takviyeli kompozitle karşılaştırıldığında kopma uzamasında %7,7-46,2 artış gösterdiği bildirilmiştir. Ayrıca, kimyasal olarak modifiye edilmiş tüm HSh kompozitlerinin gerilme mukavemetleri, saf ESA ve işlenmemiş HSh kompozitleriyle elde edilenlerden daha yüksek bulunmuştur. Kütlece %20 AA ile modifiye edilmiş HSh kompozitin daha yüksek çekme dayanımı (66 MPa) ve elastisite modülü E (6,72 GPa) değerleri sergilediği de bildirilmiştir. TGA analizi, HSh'lerin saf ESA'nın termal stabilitesini önemli ölçüde artırabildiğini göstermiştir. Kompozitlerin Vicat yumuşama sıcaklığı (VST) epoksi matrise göre daha yüksek bulunduğu ve tüm kompozitlerin hidrofobik yüzeyler sergilediği belirtilmiştir (Kocaman ve Ahmetli, 2020).

Bitkisel yağlar kullanılarak da epoksi reçineler sentezlenmektedir. Moller ve diğ. (2017), vakum destekli reçine transfer kalıplama yoluyla yüksek performanslı biyo-bazlı epoksi formülasyonlarının işlenebilirliğini geliştirmek için yeni bir süreç bildirmiştir. Bu çalışmada, epoksitlenmiş keten tohumu yağının (ELO) kürlenmesi için iki anhidrit sertleştirici, metil nadik anhidrit ve metiltetrahidroftalik anhidrit (MNA, MTHPA) kullanılmış ve diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene ve 2-etil-4-metilimidazol (DBU, 2E4MI) katalizör olarak görev yapmıştır. ELO-NMA-DBU ve ELO-MTHPA-2E4MI, $T \leq 120^{\circ}\text{C}$ 'de kontrol sistemine kıyasla önemli ölçüde daha yüksek infüzyon kabiliyeti gösterirken, ELO-MTHPA-DBU $T \leq 80^{\circ}\text{C}$ 'de daha yüksek infüzyon kabiliyeti göstermiş ve genel olarak ELO-NMA-2E4MI daha yüksek infüzyon kabiliyeti sergilemiştir. Bu mükemmel özellikler ile, biyo-epoksilerin daha sürdürülebilir elyaf kompozitler için umut verici bir malzeme olarak davranış sergilediği bildirilmiştir.

Epoksidize bitkisel yağ (EPO) termosetleri kısa, kırılkan ve amorf çapraz bağ yapıları nedeniyle genellikle zayıf performans gösterir. Jian ve diğ. (2017), sebasik asit ve dekametilen diamine gibi hint yağı bazlı monomerlerden tamamen biyobazlı yüksek performanslı bir EPO termoseti, dikarboksil ile sonlandırılmış poliamid1010 (NYL) oligomeri sentezlemiş ve NYL'yi katalizörsüz bir kürleme işlemi yoluyla tüm bitkisel yağ bazlı epoksi termosetleri üretmek üzere ESO'yu kürlemek için kullanmıştır. Kemo-reolojik bir çalışmadan da görüldüğü üzere, NYL zincir uzunluğu arttıkça kürleme oranı düşmektedir. Epoksi termosetin çapraz bağ yoğunluğu, artan NYL zincir uzunluğu ile kristalleşmenin iyileşmesine rağmen azalır, bu da üretilen termosetlerin gerilme mukavemetinde, Young modülünde ve kopma uzamasında, sebasik asit ile kürlenen ESO termosetlere kıyasla sırasıyla 59, 145 ve 18 kata kadar ciddi bir iyileşmeye yol açmıştır. Termosetlerin erime sıcaklığı ve buna bağlı olarak ısı direnci de NYL zincir uzunluğunun artmasıyla belirgin bir şekilde arttığı bildirilmiştir.

Ayarlanabilir özellik yelpazesi göz önüne alındığında, biyobazlı epoksi reçinelerin çok yönlülüğü son derece uygun bir alternatif malzeme haline gelmektedir. Son birkaç yılda biyobazlı epoksi reçineler, daha yüksek biyobazlı içerikleri ve mükemmel özellikleri nedeniyle petrol bazlı malzemelerin yerini alabilmiştir. Termoset epoksi reçineli biyobazlı polimerler yenilenebilir kaynaklardan hazırlanabilmektedir. Tehlike ve atık sorununu azaltmak için, biyobazlı epoksi oligomer gibi biyobazlı reçinenin başlatılması ve BPA ve EKH gibi toksik maddelerin ikame edilmesi için birçok çalışma rapor edilmiştir. Çevre sorunları konusunda artan farkındalıkla birlikte, geleceğin biyo-temelli malzemeleri olarak görülen bitkisel yağlardan, öjenol ve

vanilinden elde edilen epoksi monomerleri önem taşımaktadır. Epoksitlenmiş bitki kaynaklı monomerler, yapılarında epoksit fonksiyonel grupları içerir ve kürlendikten sonra 3 boyutlu elastomerik bir ağ oluşturma kabiliyeti gösterir. Toksik olmadıkları ve sert oldukları tespit edilmiştir ve petrol bazlı epoksi monomerlerinin yerini kolaylıkla alabilirler. Lignoselülozik biyokütle, furan, tanen, itakonik asit, rosin asidi ve biyo-yağ gibi bu biyo-bazlı malzemeler, alev geciktirme, kendi kendini iyileştirme ve kendi kendini sertleştirme gibi çok çeşitli uygulamalar için hayati bir rol oynamaktadır (Kocaman ve Ahmetli, 2020).

2.2.Epoksi Matrisli Doğal Takviyeli Kompozitler ile Yapılan Çalışmalar

Geleneksel olarak, elyaf bazlı malzemeler küçük ölçekli işletmeler tarafından halı, paspas, halat, çanta vb. gibi düşük maliyetli ürünlerin imalatı için kullanılmaktadır (Mukherjee ve diğ., 1984). Endüstriyel talebi karşılayan en önemli malzeme, araştırmacılara küresel anlaşmazlıkla başa çıkma misyonu sağlayan polimer matrislerdeki doğal liflerdir. Bu dünyada, doğal liflerin mevcudiyeti göz önüne alındığında, birçok doğal lif çeşidi vardır, ancak çok azı polimer kompozit uygulamaları için potansiyel takviye malzemesi olarak kullanılmış ve tanınmıştır. Doğal elyaf esas olarak bitkinin doğasına ve bulunduğu yere, yaşına, ekstraksiyon prosedürüne ve kullanılan işleme yöntemlerine bağlıdır. Doğal liflerin ve kompozitlerinin özellikleri geçmiş literatürlerde kapsamlı bir şekilde tartışılmış ve bu da mevcut araştırmacılara polimer kompozitler üretmek için en iyi kaynak olarak bitki bazlı yeni lifler geliştirmeleri için yeni bir yol açmıştır.

Doğal elyaf takviyeli polimer-kompozitler üzerine kapsamlı araştırmalar 1970'li yılların ortalarında başlamıştır. Paramasivam ve diğ., sisal elyaf takviyeli epoksi kompozitlerin çekme davranışını incelemiş ve cam elyaf takviyeli epoksi kompozitlerin yaklaşık yarısı kadar mukavemet sergilediğini bildirmiştir. Hindistan cevizi-polimer kompozitler üzerine araştırmalar da başlatılmıştır (Satyanaraya ve diğ., 1982; Mutherjee ve Satyanaraya, 1984). Bu araştırmalarda yoğunluk, boyut ve kopma uzaması, çekme mukavemeti, elastik modül ve uzama yüzdesi gibi özellikler incelenmiştir. Bir diğer çalışmada, cam-epoksi kompozitlerle de karşılaştırılan hindistan cevizi-epoksi kompozitleri başarıyla geliştirilmiştir (Harish ve diğ., 2009). Araştırmaların çoğu 90'lı yılların ortalarında sisal-polimer kompozitler üzerinde yürütülmüş ve kompozit uygulamalarında başarıyla kanıtlanmıştır. Sonuçlara dayanarak, sisal-polimer kompozitler üzerine bir inceleme yapmış ve sisal lifinin yapısı ve özellikleri, ekstraksiyon ve işleme yöntemleri, sisal

kompozitlerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri üzerinde durmuştur. Hindistan cevizi, sisal, muz, kenevir, çam elma yaprağı lifi ve jüt gibi doğal lifler kompozit uygulamalarında zaten kullanılmaktadır. Bitki sapından elde edilen lifler daha iyi mekanik özelliklere sahiptir ve daha fazla selüloz içeriği ile zenginleştirildikleri için daha fazla değer üretirler. Son yıllarda araştırmacılar yeni kök lif çeşitlerinin bulunması ve bunların kompozitlerinin geliştirilmesi için yatırım yapmaktadır. Selülozik liflerin yanı sıra doğal partiküllerin takviye olarak kullanımı da bazı araştırmacılar tarafından başlatılmıştır (Joseph ve diğ., 1999).

Kayısı çekirdeği, Türkiye'nin Doğu Anadolu bölgelerinde en bol bulunan tarımsal atık türlerinden biridir. Kocaman (2020), kayısı çekirdeği kabukları (AKSh) ilk kez levulinik asit (LA) kullanılarak kimyasal olarak modifiye edilmiş ve biyobazlı kompozit geliştirme potansiyelleri değerlendirilmiştir. Matris olarak fenol novolak epoksi reçinesi kullanılmıştır. İşlenmemiş ve kimyasal olarak değiştirilmiş AKSh'lerin ve kompozitlerin termal özellikleri, kristallik indeksi, kimyasal bileşimi ve yüzey morfolojisi sırasıyla termogravimetrik analiz, diferansiyel taramalı kalorimetre, X-ışını kırınımı, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu, mekanik testler ve temas açısı ölçümleri kullanılarak analiz edilmiştir. Analiz sonucunda LA kullanılarak yapılan kimyasal işlem, üstün mekanik özelliklere sahip kompozitlerle sonuçlanmıştır.

Alamri ve Düşük (2012), selüloz elyafın, epoksi kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Kompozitlerin, fiber eklenmesiyle gelişmiş eğilme mukavemeti, darbe mukavemeti ve kırılma dayanıklılığı gösterdiğini maksimum değerlere ağırlıkça %46 fiber yüklemesinde ulaşıldığı belirtilmiştir. Kompozitlerin su alımından sonra darbe dayanımı dışındaki tüm mekanik özelliklerinde azalma olduğu bildirilmiştir.

Nirmal ve diğ. (2012), bambu elyafı, epoksi kompozitlerinin aşınma ve fraksiyonel özellikleri üzerinde elyaf oryantasyonunun etkisini araştırmıştır. Araştırmacılar çalışmalarında, bambu elyaf kompozitinin anti-paralel yöneliminin, diğer yönelimlere göre iyi bir yapışma aşınma performansına (yaklaşık %60 oranında geliştirilmiş) sahip olduğundan bahsetmişlerdir. Sürtünme performansı, düşük kayma hızında bambu elyaf kompozitinin anti-paralel yönelimi için de daha iyi olduğu bildirilmiştir.

Benjamin ve diğ. (2011), ligninin kenevir, epoksi kompozitlerinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Kompozitin, ağırlıkça %5 lignin eklenmesiyle darbe dayanımında

%145 iyileşme gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Lignin konsantrasyonunun ağırlık olarak %2,5'e yükseltilmesiyle kompozitin elastiklik modülü ve bükülme modülünün arttığı da bildirilmiştir.

Kaya ve diğ. (2018), tarımsal atıklardan biri olan zeytin atığı tozunu (OP) polipropilen (PP) matris malzemesi için takviye olarak kullanmıştır. Ortalama parçacık boyutu 21.36 μm (D50) olan OP'nin farklı ağırlık fraksiyonları (ağırlıkça %10 ile %40 arası), yüksek hızlı termo kinetik karıştırıcı ile PP'ye eklenmiştir. Bu araştırmada, PP içindeki OP ağırlık oranının PP kompozitlerin mekanik, viskoelastik, termal, kimyasal, kristalografik ve morfolojik özelliklerine etkisi; çekme ve üç nokta eğilme testi, dinamik mekanik analiz, Fourier dönüşümü kızılötesi analizi, X-ışını kırınım analizi ve taramalı elektron mikroskobu, termogravimetrik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetre ile araştırılmıştır. PP'ye ağırlıkça %40 OP dolgu maddesi yüklendiğinde, PP'nin Young modülü ve bükülme modülü sırasıyla yaklaşık %62,5 ve %19 arttığı bildirilmiştir. PP'nin depolama modülü ve termal stabilitesi, OP ağırlık fraksiyonunun artmasıyla önemli ölçüde artmıştır.

Erkliğ ve diğ. (2020), zeytin posası (OP) partikül dolgu atığı, OP partikülleri ile modifiye edilmiş cam elyaf (GFRP) takviyeli epoksi (ER) matrisli kompozitler üretmek için cam elyaf takviyesi ile birleştirilmiştir. OP parçacıklarının GFRP kompozitler üzerindeki çekme, bükülme ve titreşim sönümlleme etkilerini araştırmak için epoksi reçinenin ortak matrisine farklı ağırlık oranlarında (%0,5, 1, 2, 5, 10 ve 15) OP parçacıkları dahil edilmiştir. Mekanik testlerde, OP dolgu maddesinin eklenmesi, çekme ve bükülme modülünde önemli ölçüde artışa katkıda bulunmuştur. Ağırlıkça %5 OP dolgu maddesi içeren numuneler, en yüksek bükülme ve gerilme mukavemetini gösterirken, OP dolgu maddesinin daha fazla eklenmesi, kopma sırasındaki maksimum uzama değerinin azalmasıyla sonuçlanmıştır. Dinamik testlerde, OP parçacıkları içeren numunelerin sönümlleme oranlarının, ağırlıkça %10 OP içeriğinde %70 oranında iyileştirildiği, birinci mod doğal frekansının ise ağırlıkça %5 OP parçacıklarında optimum değere ulaştığı bulunmuştur. OP parçacıklarının epoksi reçineye daha fazla dahil edilmesi, OP parçacıkları-epoksi reçine-fiber arayüzleri arasındaki parçacık toplanma etkilerinin bir sonucu olarak hem mekanik hem de dinamik özelliklerde azalmayla sonuçlandığı bildirilmiştir.

Ayrıntılı literatür taraması sonuçlarına göre itakonik asitten biyobazlı epoksi reçine sentezlenmiş olsa da, bu tez çalışmasında önerildiği şekilde sentezlenen biyobazlı epoksi reçine kompozit malzeme üretiminde matris olarak kullanılmamıştır. Çalışmanın diğer bir özgün yanı ise, zeytin küspesi atığı olan pirinanın hem saf hem de alkali işleme tabi tutularak kompozit

malzeme üretiminde dolgu olarak kullanılmasıdır. Böylece hem atık malzemelerin geri dönüşümü sağlanmış hem de biyobazlı kompozit malzemeler üretilmiştir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar, sodyum hidroksit modifikasyonu ve kompozitlerin hazırlanma yöntemleri, karakterizasyon için yapılan analiz ve testler aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasallar

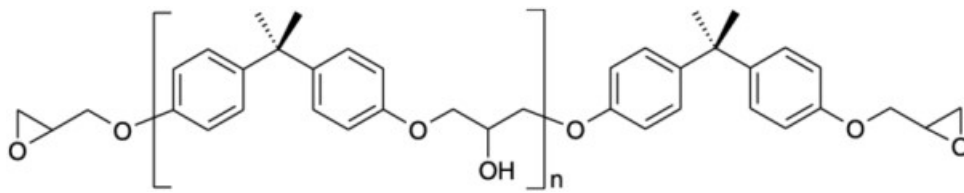
3.1.1. Epoksi reçineler

Tezde iki tür reçine kullanılmıştır.

- ◆ Bisfenol-A tipi ticari epoksi reçine (NPEK 114-ER) Konuray Kimya Sanayi ve Tic. Ltd. Şti.'den (Türkiye) temin edilmiştir.
- ◆ EİA olarak adlandırılan epoksi itakonik asit reçinesi bu tez çalışması kapsamında sentezlenmiştir.

• ER (NPEK 114)

Bisfenol-A ile epiklorhidrinin reaksiyonundan sentezlenen epoksi reçine ticari olarak temin edilmiş olup, kimyasal formülü Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Bisfenol-A tipi epoksi reçinenin kimyasal formülü

- EİA

Çalışmada kullanılan matris sisteminde modifiye edici olarak epoksi bazlı itakonik asit (EİA) tarafımızdan sentezlenerek kompozit malzemelerin üretiminde kullanılmıştır. EİA sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. EIA sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri

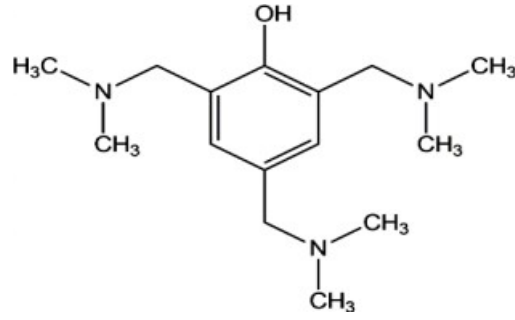
Kimyasal	Ticari Menşei	Fiziksel durumu	Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Yoğunluğu (g/cm ³)	Safılık derecesi
İtakonik asit (İA)	Sigma-Aldrich	Sıvı	C ₅ H ₆ O ₄	130,099	-	% 99,5
Epiklorhidrin (EKH)	Sigma-Aldrich	Sıvı	C ₃ H ₅ ClO	92,52	1,183 (25°C’da)	% 99,5
Tetrabütil amonyum bromür (TBAB)	Sigma-Aldrich	katı	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ N(Br)	322,37	-	% 98
Sodyum hidroksit	Carlo Erba	katı	NaOH	39,997	-	>% 97

3.1.2. Kürleştirici

Çalışmada IPOX EH 2041 (TAD=305-335 mgKOH/g) olarak isimlendirilen amin tipi kürleştirici kullanılmıştır. Bu kimyasal Sar Kimya Sanayi ve Tic. A.Ş.’den (Türkiye) temin edilmiştir.

3.1.3. Hızlandırıcı

Hızlandırıcı olarak 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol kullanılmıştır. Hızlandırıcının kapalı formülü C₁₅H₂₇N₃O ve yoğunluğu 25°C’de 0,969 g/cm³’tür. Kimyasal formülü Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenolün kimyasal formülü

3.2. Pirina Atığı (PA)

Biyotakviye malzemelesi olarak pirina atığı (PA) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan pirina ege bölgesinden temin edilmiştir. PA önce öğütülmüş, ardından da elenerek ($\leq 53 \mu\text{m}$) kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır (Şekil 3.3).

Pirina kompozitlerde 2 farklı şekilde:

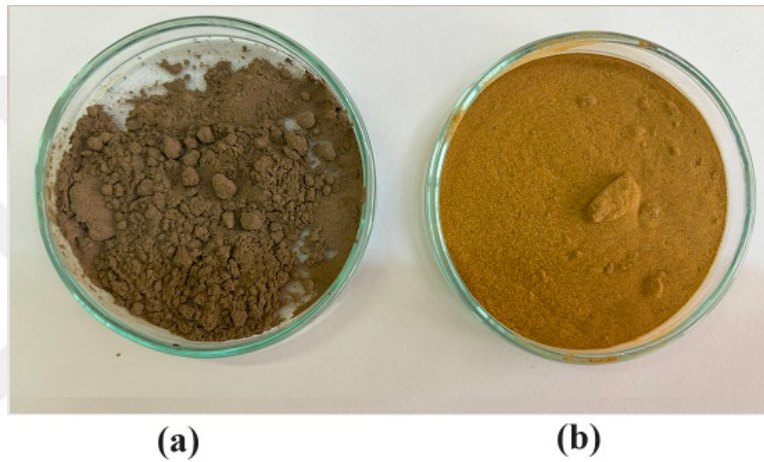
- İşlenmemiş ham haliyle,
- % 5'lik NaOH çözeltisinde modifiye edilerek kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Pirina partiküllerinin elek altı görüntüsü

3.3. Alkali Modifikasyon

PA öncelikle öğütülerek toz haline getirilmiş ve istenilen boyuttaki elekten (53μ) geçirilmiştir. PA tozları, %5'lik NaOH çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında karıştırılarak 1 saat boyunca bekletilerek alkali işleme tabi tutulmuştur. Süzme ve distile su ile yıkama işlemlerinden sonra 70°C 'de 2 saat boyunca kurutulmuştur (Şekil 3.4). Gerçekleşmesi beklenen reaksiyon aşağıda verilmiştir (Denklem 3.1):



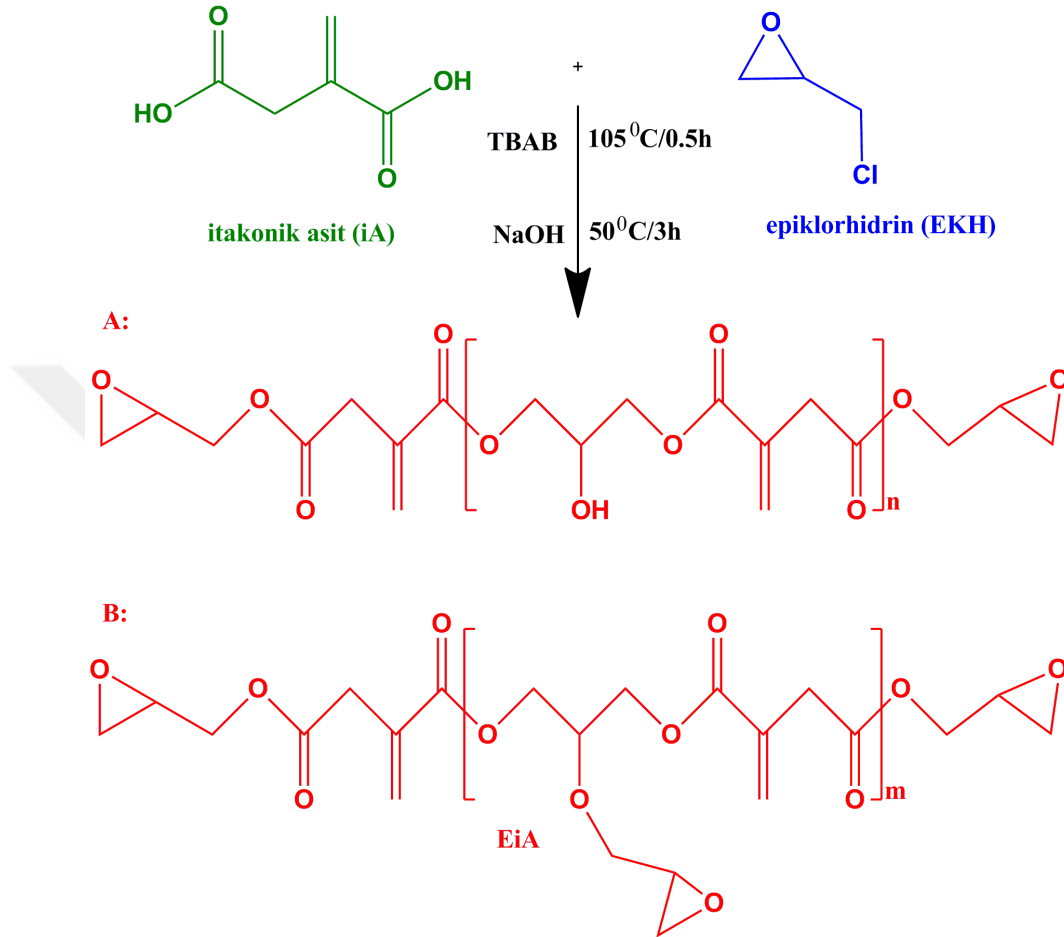
Şekil 3.4. (a) saf pirina tozu; (b) NaOH'le modifiye pirina tozu

3.4. İtakonik Asit Bazlı Epoksi Reçine Sentezi (EİA)

Biyobazlı bir asit olan itakonik asit (İA) ve epiklorhidrin (EKH) arasındaki esterleşme reaksiyonu ile itakonik asit bazlı yeni bir epoksi reçine (EİA) sentezi için aşağıdaki yöntem uygulanmıştır:

Üç boyunlu bir balona; 50 g itakonik asit, 355,5 mL epiklorhidrin ve 1,5 g tetrabütil amonyum bromür (TBAB) ilave edilip geri soğutucu takılmıştır. Isıtıcılı karıştırıcıda 10 dk karıştırılıp sıcaklık 105°C 'ye çıkarılarak yarım saat azot (N_2) ortamında karıştırılmıştır. Yarım saatin sonunda karışım sıcaklığının 50°C 'ye düşmesi beklenilmiştir. Karışım 50°C 'de, % 50'lik 80 gram NaOH çözeltisi damla damla ilave edilerek 3 saat boyunca karıştırılmıştır. 3 saatin sonunda karışım 5 kere saf suyla yıkanıp, ayırma hunisinde 3 saat bekletilerek organik faz

ayrılmıştır. Son olarak evaporatörde epiklorhidrin ve su, organik kısımdan uzaklaştırılmıştır (Ma ve diğ., 2013). Şekil 3.5’de EİA sentezi, Şekil 3,6’da ise deneyde kullanılan sentez düzeneği verilmiştir.



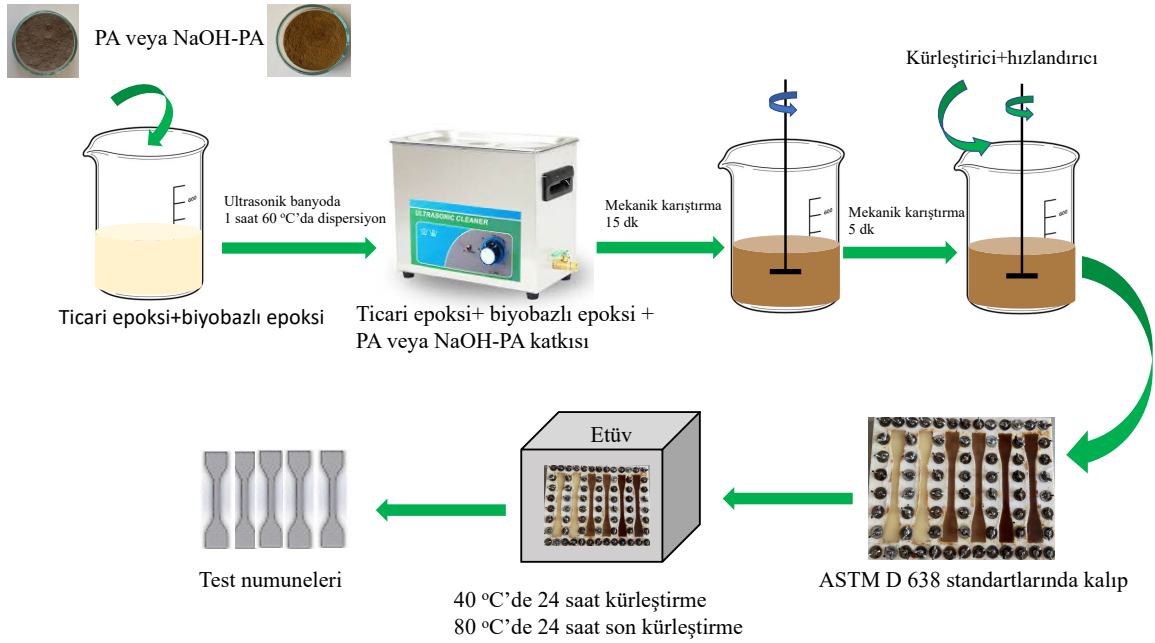
Şekil 3.5. EİA sentez reaksiyonunun şematik gösterimi



Şekil 3.6. Sentez düzeneği

3.5. Doğal Atık Takviyeli Kompozitlerin Hazırlanması

Kütlece %60-40 ve %70-30 oranlarında ER ve EİA reçinelerinden 50 mL'lik bir behere alınıp karıştırılmıştır. ER-EİA matrisine kütlece %5-10-15-20-30 oranlarında takviye malzemesi ilave edilmiştir. 15 dk boyunca iyi bir dağılım elde etmek için karıştırılmıştır. Daha sonra 60 dk, 60°C'de ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Karışıma kütlece %40 kürleştirici ve %1 epoksi hızlandırıcı eklenerek 5 dk daha karıştırma yapılmıştır. Bu şekilde elde edilen kompozitler ASTM D 638 standartlarına göre hazırlanan kalıplara dökülmüştür. Kalıplar oda sıcaklığında 30 dk bekletilerek numuneler üzerinde oluşan hava kabarcıkları giderilmiştir. Kompozitler 40°C'de 24 saat kürleştirme ardından 80°C'de 48 saat boyunca son kürleme işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Kompozit üretiminin şematik gösterimi

3.6. Yapılan Analizler ve Testler

3.6.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) analizi

FT-IR analizi, Bruker-Platinum ATR-vertex 70 cihazı ile yapılarak saf pirina ve modifiye edilmiş pirinanın kimyasal yapıları aydınlatılmıştır. FT-IR spektrumları için $4000-500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığı ve 4 cm^{-1} çözünürlük kullanılmıştır.

3.6.2. Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ($^1\text{H-NMR}$) analizi

Proton nükleer manyetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$) spektrumları, 400,13 MHz ve 25 °C'de Bruker Ascend 600 marka cihaz kullanılarak elde edilmiştir. Analiz edilecek numuneler, kloroform (CDCl_3) içinde çözülerek hazırlanmıştır.

3.6.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Zeiss Evo LS 10 marka SEM cihazı ile ER-EİA ve doğal katkılı kompozitlerin yüzey morfolojileri araştırılmıştır.

3.6.4. Enerji dağıtıcı X-Işını spektroskopisi ile alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM/EDX)

Takviyelerin yüzey morfolojileri Zeiss Gemini SEM 500 marka alan emisyon taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (FE-SEM/EDX) cihazı ile araştırılmıştır.

3.6.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Mettler Toledo TGA/DSC 2 Yıldız Sistemi kullanılarak yapılmıştır. Analiz, azot gazı atmosferinde ve 25°C ile 800°C arasında sabit 20°C/dk hızda gerçekleştirilmiştir.

3.6.6. Partikül boyut analizi

Saf PA ve NaOH-PA'nın partikül boyut karakterizasyonu için Malvern/DLS MPT2 ve CILAS 1190 analizörleri kullanılmıştır.

3.6.7. Temas açısı (TA) tayini

Statik temas açısı ölçümleri, 2,0 µL deiyonize su kullanılarak bir TA gonyometresi (Kruss Easy Drop) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.7. Mekanik Testler

Çekme testleri (numune boyutu: 150 mm uzunluk x 10 mm genişlik x 4 mm kalınlık) oda sıcaklığında (23 ± 1 °C) Germe ve Presleme Ekipmanı TST-Mares/TS-mxe kullanılarak 5 mm/dk hızda ASTM D 638 standardına uygun olarak yapılmıştır (Şekil 3.8).

Sertlik testleri ASTM D 2240 Standardına göre Shore Durometer TH 210 ile yapılmıştır (Şekil 3.9). Sertlik değeri (numune boyutu: 6 mm yarıçap x 6 mm kalınlık), numunenin her iki tarafından ortalama beş okuma alınarak belirlenmiştir. Çekme ve sertlik testleri için güvenilir değerler elde etmek amacıyla her kompozit malzemeden beş numune test edilmiştir. Numunelerin kopma anındaki uzama (%), maksimum çekme mukavemeti (MPa), e-modülü (GPa) ve sertlik (Shore D) değerleri hesaplanmıştır.

3.7.1. Çekme testi

Çekme testleri, TST-Mares/TS-mxe marka cihazla (Şekil 3.8) bilgisayar kontrolünde oda şartlarında yapılmıştır. Sonuçlar için numuneler üç kez test edilmiştir ve ortalaması alınarak sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 3.8. Çekme testi cihazı

3.7.2. Sertlik testi

Sertlik testi ölçümleri Shore Durametre TH 210 test cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.9). Değerleri, numunenin uç ve orta yüzeylerinde farklı kısımlarından ölçülüp ortalaması alınarak Shore D değeri olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.9. Test cihazı

3.7.3. Su sorpsiyonu testi

Saf epoksi matrisi ve kompozitler, gravimetrik yöntem kullanılarak su sorpsiyonunu değerlendirmek için 30 gün boyunca ortam sıcaklığında deiyonize suya yerleştirilmiştir. Su emilimi aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmiştir (Denklem 2):

$$\text{Su sorpsiyonu } \% = \frac{W_t - W_i}{W_i} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada W_i , test numunesinin başlangıç ağırlığını, W_t ise numunenin belirli bir süre suya maruz bırakıldıktan sonraki ağırlığını ifade etmektedir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

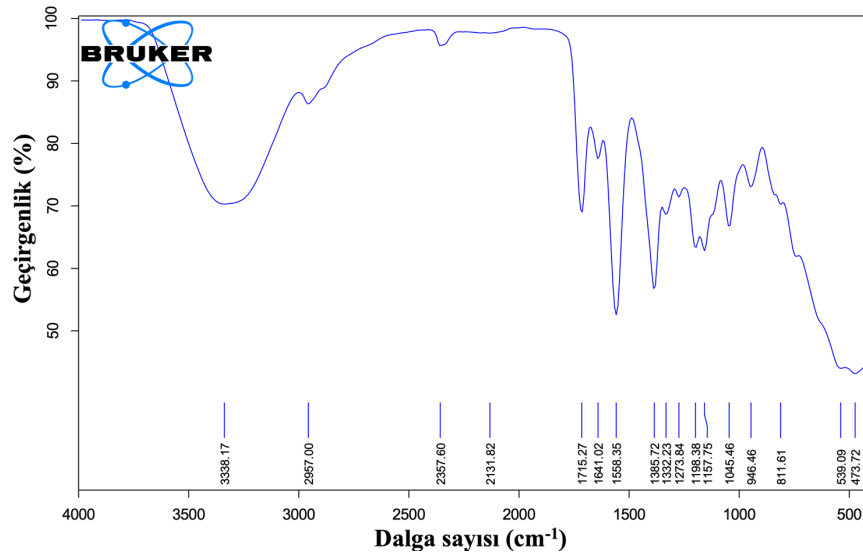
Bu tez çalışmasında, sentezi gerçekleştirilen biyobazlı epoksi reçinenin (EİA) ve takviye malzemelerinin karakterizasyonu yapılarak, elde edilen biyobazlı kompozitlerin mekanik testleri, yapısal ve termal karakterizasyonu, su sorpsiyonu ve temas açısı incelenmiştir.

4.1. EİA Karakterizasyonu

4.1.1. FT-IR

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), kompozit ve fonksiyonel grupların kimyasal bileşimini belirlemek için etkili bir tekniktir (Gholampour ve diğ., 2020).

Şekil 4.1’de, EİA’nın FT-IR spektrumu verilmiştir. 1715 cm^{-1} ’deki bağ, karbonil gerilmesine (C=O), 946 cm^{-1} ’deki pik ise, oksiran halkalarının varlığına atfedilmiştir.



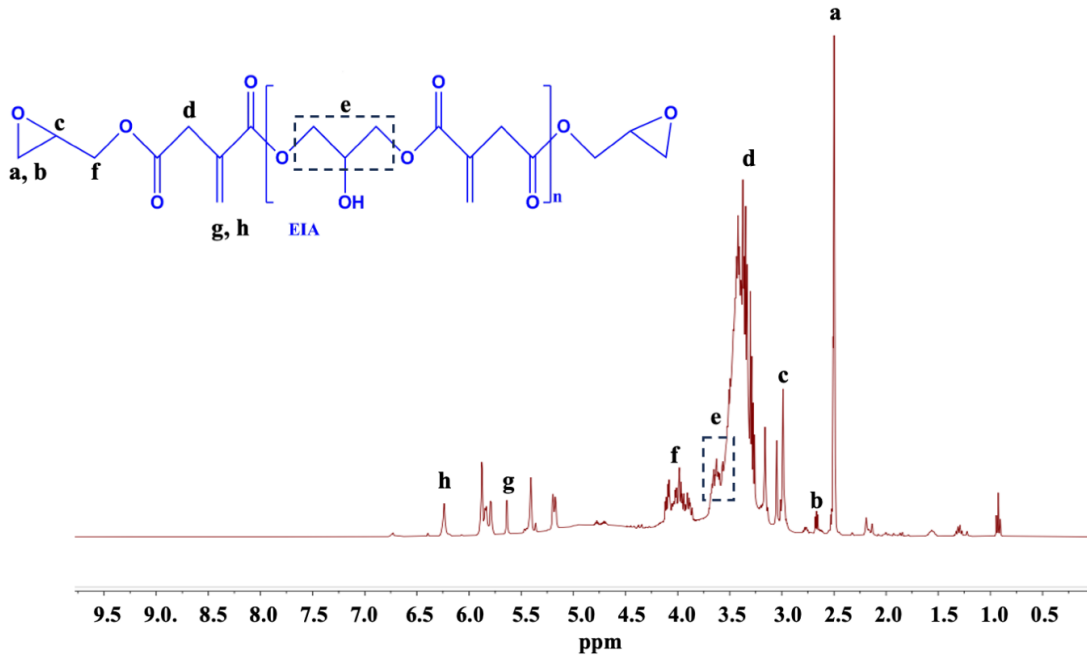
Şekil 4.1. EİA’nın FT-IR spektrumu

CH_2 grubunun C-H gerilme bandı 2957 cm^{-1} ’de gözlenirken, epoksi halkası 1273 ve 811 cm^{-1} ’de küçük ayırt edici bantlar sergilemiştir. EİA’nın FT-IR spektrumunda, 1045 cm^{-1} ’de ester C-O bağına, 1198 cm^{-1} ’de C-O-C eter gerilmesine, 1157 cm^{-1} ’de sekonder alkol, 3338 cm^{-1} ’de O-H bağına ait geniş bant görülmektedir (Yazdani-Pedram ve diğ., 2013). Sentezlenen polimerin

yapısında olması gereken yapılara ait bantların uygun dalga boylarında görülmesi istenilen yapıda biyobazlı yeni bir epoksinin elde edildiğinin bir göstergesidir.

4.1.2. ^1H -NMR

Epiklorhidrin (EKH) ve itakonik asit (İA) arasındaki reaksiyondan sentezlenen epoksi itakonik asitin (EİA) yapısını aydınlatmak için FT-IR analizinin yanında ^1H -NMR analizi de yapılmıştır. EİA'nın ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.2'de verilmiştir. 2,55, 2,7 ve 3,1 ppm'deki zirveler etilen oksit halkasındaki H1(a), H2 (b) ve H3 (c) protonlarını temsil etmektedir. 5,8 ve 6,4 ppm'deki zirveler, çift bağa bağlı doymamış protonlar H7 (h) ve H8 (g) 'e atfedilmiştir. Buna göre 4,3, 3,7 ve 3,3 ppm'deki diğer zirveler de belirlenmiştir. $-\text{CH}_2-\text{OCO}-$ kısmına atfedilen proton sinyalleri, özellikle H4 ve H5 (f) konumlarına karşılık gelen δ 4,0–4,5 kimyasal kayma aralığında tespit edilmiştir (Ma ve diğ., 2014; Kocaman ve Ahmetli, 2020). Bu sonuçlar, İA ve EKH arasında esterleşmenin meydana geldiğini göstermektedir.

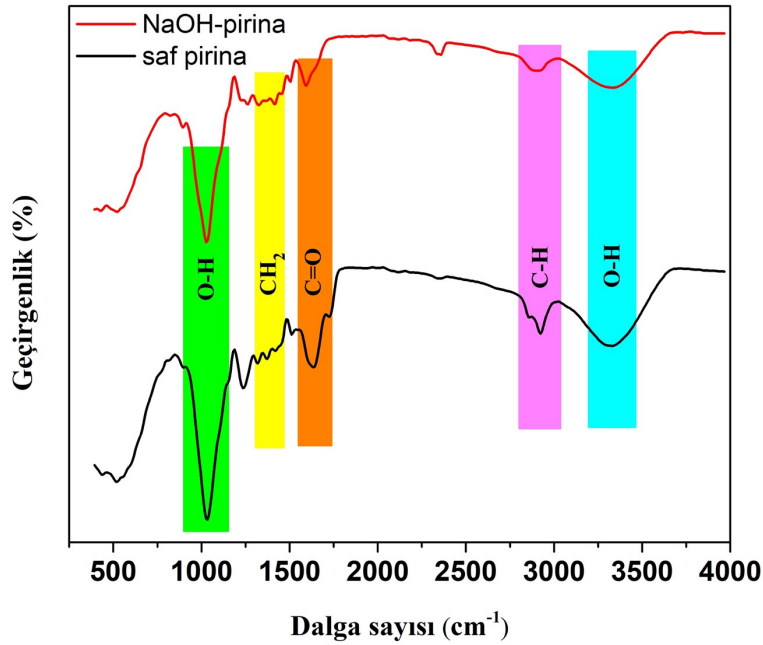


Şekil 4.2. EİA'nın ^1H -NMR spektrumu

4.2. Takviye Malzemelerinin Karakterizasyonu

4.2.1. FT-IR

Şekil 4.3, saf PA ve NaOH-PA takviyelerinin FT-IR spektrumunu göstermektedir. FT-IR spektrumları $440-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında elde edilmiştir. PA atıklarının FT-IR spektrumundan, 3325 cm^{-1} 'deki zirve, -OH gerilme titreşimine atfedilebilir (Haydari ve diğ., 2022). 2926 cm^{-1} 'deki zirve alifatik CH, CH_2 ve CH_3 'teki C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1411 ve 1641 cm^{-1} 'deki zirveler sırasıyla CH_2 ve C=O gruplarının simetrik esneme titreşimlerine atfedilmiştir (Wang ve diğ., 2019).



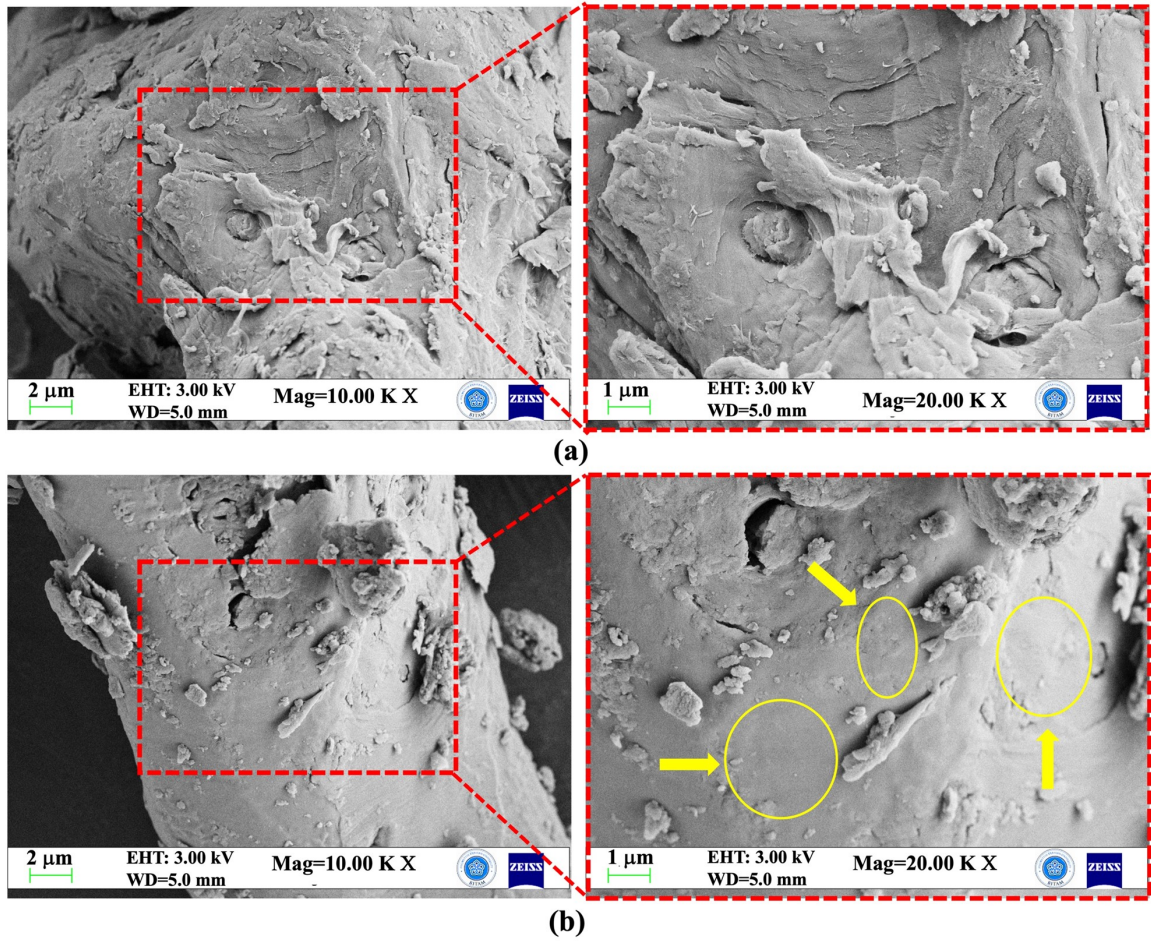
Şekil 4.3. Saf pirina ve NaOH modifiye pirinanın FT-IR spektrumu

Modifikasyon işleminden sonra NaOH-pirina takviyesinin FT-IR spektrumu (Şekil 4.3b), bazı tepe noktalarının farklı dalga boylarına kaydığını veya bazı piklerin kaybolduğunu göstermektedir. Özellikle saf PA'nın, 1239 cm^{-1} 'deki C-O gerilmesine atfedilen, ligninin guaiasil halkasından kaynaklanan maksimum pik yoğunluğuna sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Bu gözlemin, modifikasyon sürecinden kaynaklanan lignin içeriğindeki azalmaya dair kanıt sağladığı söylenebilir (Muensri ve diğ., 2011). NaOH ile modifiye PA'nın FT-IR spektrumunda, 1730 cm^{-1}

¹'de hemiselüloz keton/aldehit C=O piki kaybolmuştur. 3325 cm⁻¹'de O-H gerilme bandının yoğunluğu, saf PA'ya kıyasla azalmıştır. Bu durum da selülozun hidroksil grupları ile NaOH arasındaki reaksiyona bağlanabilir.

4.2.2. FE-SEM/EDX

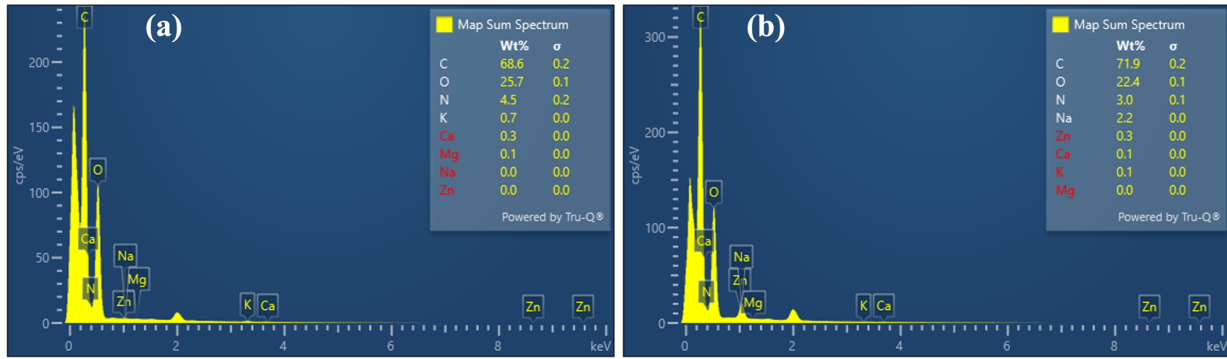
PA dolgu maddelerinin FE-SEM görüntüleri Ek 1-4 ve Şekil 4.4'te verilmiştir. FE-SEM görüntüleri, çeşitli kimyasal değişiklikler nedeniyle PA parçacıkları arasında ortaya çıkan fark edilebilir morfolojik farklılıkları etkili bir şekilde göstermektedir.



Şekil 4.4. a) Saf pirina ve b) NaOH modifiye pirinanın FE-SEM görüntüleri

Alkali işlem ile lignin ve selülozun yapıdan ayrılmasıyla, PA dolguların yüzeyini kaplayan mum ve yağların giderildiği bilinmektedir (Melo ve diğ., 2012; Sepe ve diğ., 2018). NaOH ile yapılan kimyasal modifikasyon, daha pürüzsüz yüzeyler elde edilmesini sağlamıştır. Matris ve PA dolgu maddeleri arasındaki arayüz yapışmasının arttırılmasıyla kompozitlerin mekanik özellikleri de gelişmiştir (Tablo 4.1). Aynı zamanda modifikasyon işlemleri gerçekleştiği yüzeyde bir kaplama olarak da kendini gösterir (Şekil 4.4b'de işaretlendiği gibi).

PA dolgu maddelerinin EDX analiz sonuçları Şekil 4.5'de verilmiştir. Literatürde lignoselülozik yapıların C, O, N, K, Ca ve benzeri elementler içerdiği rapor edilmiştir (Ali ve diğ., 2019; Cataldo ve diğ., 2018; Ishaq ve diğ., 2016). Saf PA, Şekil 4.5a'da gösterildiği gibi C, O, N, K ve Ca'dan sinyaller sergilemiştir. Ishaq ve diğ., NaOH kullanılarak yapılan kimyasal işleme bağlı olarak badem kabuğunun yapısındaki sodyum (Na) konsantrasyonunda bir artış gözlemlemiştir (Ishaq ve diğ., 2016). Benzer şekilde, PA'ların NaOH ile işlenmesi, Na içeriğinde bir artışa neden olurken, aynı zamanda her ikisi de oksijen açısından zengin olan hemiselüloz ve lignini çözerek oksijen konsantrasyonunda azalmaya sebep olmuştur. Hemiselüloz ve ligninin içeriğinin azalması, FE-SEM mikrograflarından görüldüğü gibi NaOH-PA'nın daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olması ile sonuçlanmıştır (Şekil 4.4b).

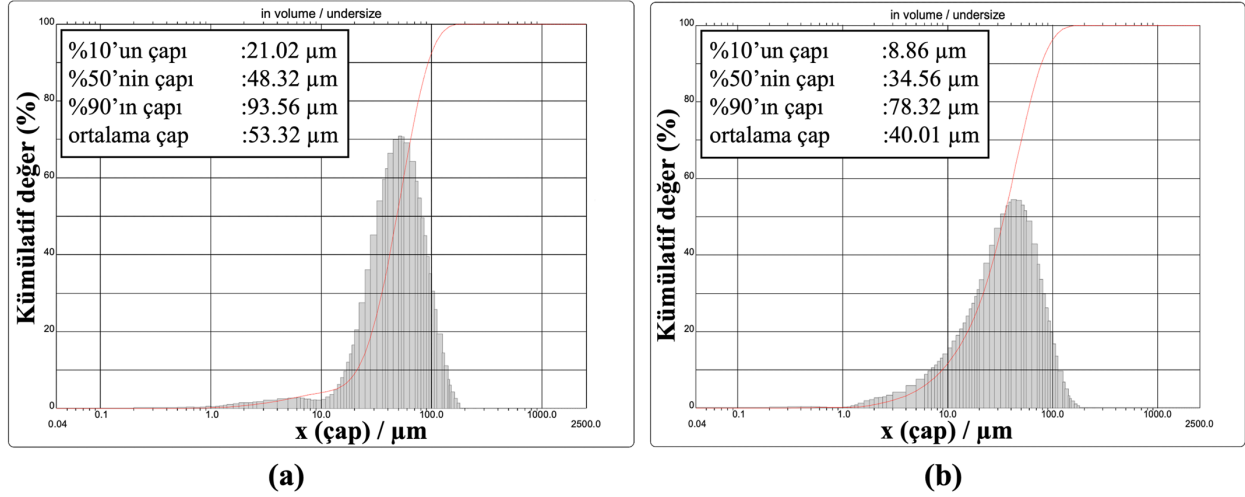


Şekil 4.5. a) Saf pirina ve b) NaOH modifiye pirinanın EDX görüntüleri

4.2.3. Partikül boyut analizi

Saf ve modifiye takviyenin %10, %50 ve %90'ına karşılık gelen parçacık boyutu dağılımı Şekil 4.6'da verilmiştir. Saf PA için parçacıkların %90'ı 93,56 µm (Şekil 4.6a), NaOH-PA parçacıklarının %90'ı 78,32 µm (Şekil 4.6b) çapında olduğu belirlenmiştir. Saf PA ve NaOH-PA

karşılaştırıldığında NaOH-PA'da gözlemlenen daha yüksek orandaki daha küçük parçacıklar, saf-PA'daki parçacıkların NaOH-PA'ya kıyasla daha büyük agregatlar oluşturma eğiliminde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. a) Saf pirina (PA) ve b) NaOH'le modifiye pirinanın (NaOH-PA) partikül boyut dağılım grafikleri

4.3. Kompozitlerin Karakterizasyonu

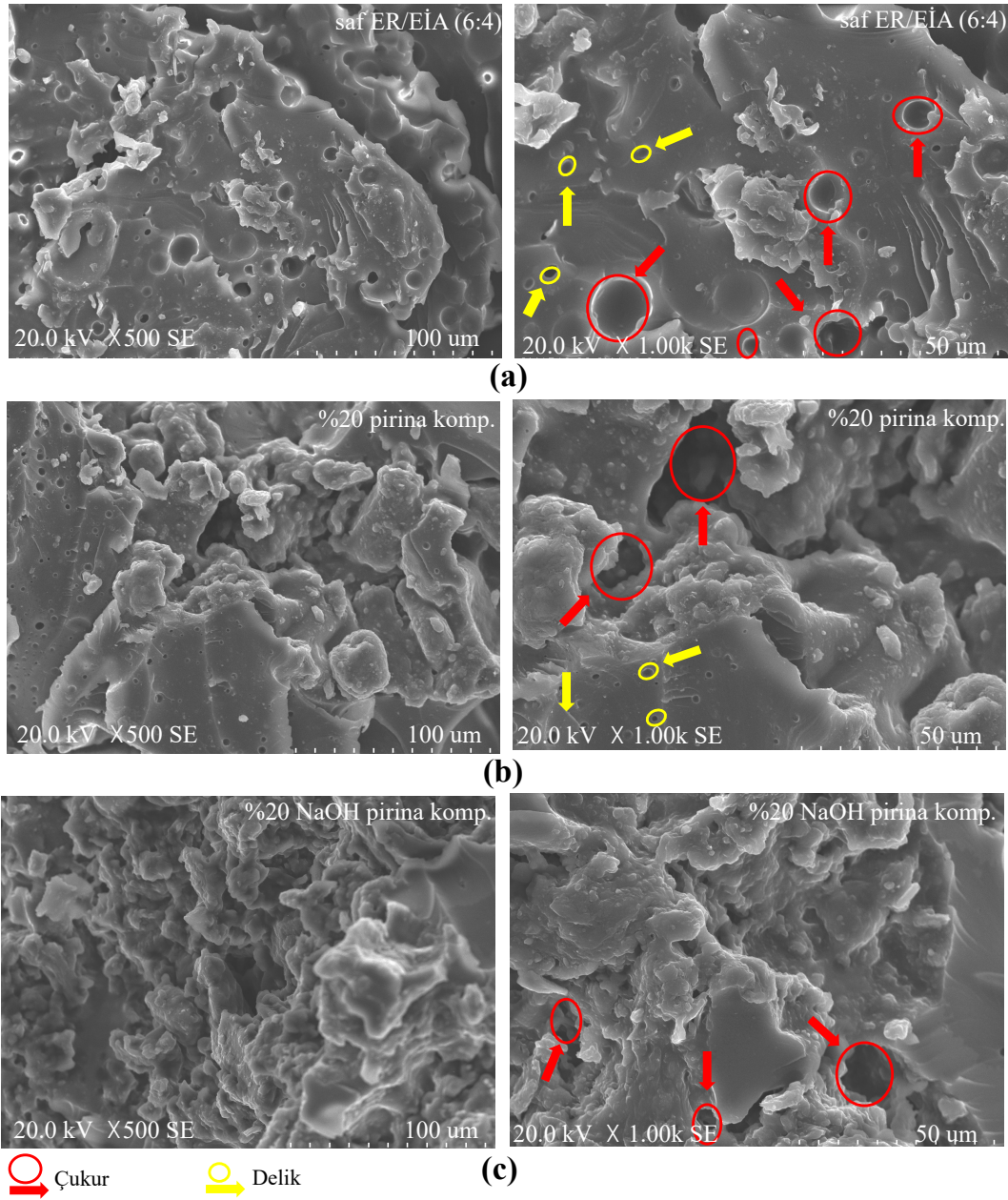
Bu tez çalışmasında, saf (PA) ve NaOH ile modifiye (NaOH-PA) pirina atığı ER-EİA matrisi için biyotakviye malzemesi olarak kullanılmıştır. Kompozitlerin hazırlanmasında kütlece % 5-10-15-20-30 oranlarında saf PA ve NaOH-PA takviyeleri, sertleştirici olarak ise amin tipi bir kürleştirici (İPOX) kullanılmıştır.

4.3.1. SEM

Saf-PA ve NaOH-PA takviyeli ER/EİA (kütlece 6:4) ve ER/EİA (kütlece 7:3) matrisli kompozitlerin kırılma yüzeylerinin SEM mikrografları sırasıyla Ek 5-7 ile Şekil 4.7 ve Ek 8-14 ile Şekil 4.8'de verilmiştir.

Saf ER/EİA (kütlece 6:4) ve saf ER/EİA (kütlece 7:3) matrislerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde yapıda kırılmalar, boşluk ve delikler olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.7a ve Şekil 4.8a).

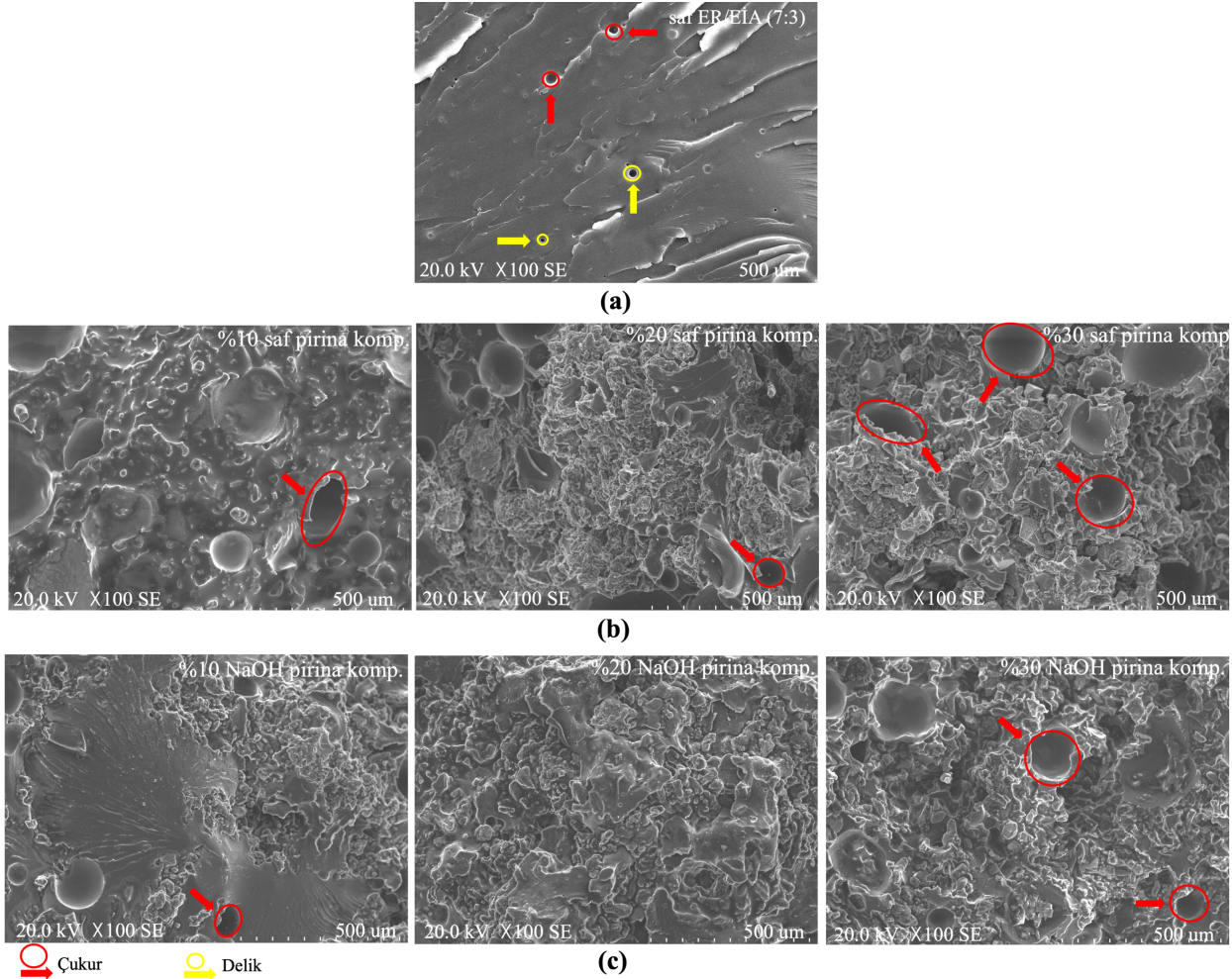
Epoksitlerin çeşitli malzemelere olağanüstü yapışması, onların polar, hidroksil ve eter grupları içeren kimyasal bileşimlerine atfedilebilir (Raju ve Kumarappa, 2016).



Şekil 4.7. İki farklı büyütmede a) saf ER/EİA (6:4) matrisi; b) saf ER/EİA (6:4) matrisli saf pirina (%20) dolgulu kompozitlerin; c) saf ER/EİA (6:4) matrisli NaOH-pirina dolgulu (%20) kompozitlerin SEM görüntüleri

Özellikle düşük PA yüklemesinde parçacıkların EİA ile daha iyi ıslatıldığı ve dolgu-matris yapışmasının daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca dolgu maddesi ile matris arasındaki

etkileşimin kimyasal işlemin (alkali) uygulanmasıyla arttığı açıktır (Şekil 4.7c ve 4.8c). Saf PA kompoziti, EİA içerisinde büyük parçacıkların dağılımını sergilemiştir (Şekil 4.7b ve 4.8b). Kompozitlerin deformasyon ve hasar özelliklerinin büyük parçacıkların varlığıyla değiştiği bildirilmiştir (Móczó ve Pukánszky, 2008).



Şekil 4.8. a) saf ER/EİA (7:3) matrisi; b) saf ER/EİA (7:3) matrisli saf pirina dolgulu (% 10, 20, 30) kompozitlerin; c) saf ER/EİA (7:3) matrisli NaOH-pirina dolgulu (% 10, 20, 30) kompozitlerinin SEM görüntüleri

NaOH-PA kompozitlerinde alkali modifikasyonunun dolgu-matris arayüzey etkileşimini arttırdığı ve bunun sonucunda topaklanma ve boşluk sayısının oldukça az olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.7c ve Şekil 4.8c). Ayrıca tüm kompozitlerde PA takviyeleri belirli bir oranın üzerine çıkmasıyla (>%20) topaklanma, boşluk ve çukur sayısında da artış görülmüştür (Şekil 4.8b ve 4.8c). Sonuç olarak SEM görüntüleri kompozitlerin mekanik özelliklerini desteklemektedir (Tablo

4.1). Ek olarak, kırılma yüzeylerinde agregasyon yoktur, bu nedenle kompozitteki saf PA'nın aksine (Şekil 4.7b ve 4.8b) modifiye edilmiş PA parçacıklarının dağılımı iyi görünmektedir (Şekil 4.7c ve 4.8c).

4.3.2. Mekanik özellikler

Saf PA ve NaOH-PA takviyeli, ER/EİA matrisli kompozitlerin mekanik özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Kütlece %40 EİA ile modifiye edilen ER matrisinin çekme mukavemeti 32,3 MPa iken, ağırlıkça %30 EİA ile modifiye edilen ER matrisinin çekme mukavemeti 45,4 MPa olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak ER-EİA (kütlece 7:3) matrisli kompozitlerin mekanik özellikleri daha yüksek bulunmuştur. Biyobazlı reçinelerle modifiye edilmiş epoksi sistemlerin mekanik dayanım değerlerinin bir miktar azalması beklenmektedir (Kocaman ve Ahmetli, 2016; Terry ve Taylor, 2021). Epoksi matrisine yönelik mekanik test verileri (kütlece 7:3) şu şekilde elde edilmiştir: çekme uzaması %1,85, çekme mukavemeti 45,4 MPa, e modülü 4,8 GPa ve sertlik 74 Shore D. Tüm kompozitlerin çekme mukavemeti ve e-modülü değerleri kütlece %20'ye kadar artmış, daha sonra bir miktar azalmıştır. Sertlik değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Çekme uzama değerlerinin toz-katı parçacık formundaki PA oranına bağlı olarak azalması da literatür bilgileriyle uyumludur (Rothon ve DeArmitt, 2017; Soydal ve diğ., 2018).

Lignoselülozik malzemeler hidrofilik, epoksi matrisi hidrofobik olduğundan, dolgu maddesi-matris ara yüzeyi yapışmasını geliştirmek için genellikle dolgu maddesinin modifikasyonu gerekir (Kocaman, 2020). Bu nedenle işlem görmemiş saf PA kompozitlerinin çekme mukavemeti değerleri NaOH-PA kompozitlerine göre daha düşüktür. Lignoselülozik malzemelerin uygun bazı kimyasallar kullanılarak işlenmesi sonucunda bu malzemelerin yüzey morfolojisinde ve kimyasal gruplarında değişiklikler meydana gelir ve dolayısıyla malzeme kimyasal modifikasyona uğrar. Örneğin malzeme alkali ile muamele edildiğinde pektin, mum, hemiselüloz ve lignin gibi bazı maddeler yüzeyden uzaklaştırılır (Cai ve diğ., 2016). Bu tür kimyasal modifikasyonlar, lignoselülozik malzemenin yüzeyinde farklı reaktif grupların ortaya çıkmasına neden olarak, dolgu maddesinin matris ile birleşmesini, yani matris tarafından "ıslanmasını" kolaylaştırır ve bu da daha iyi mekanik özelliklere sahip kompozitler elde edilmesini sağlar (Nam ve diğ., 2011). PA dolgusu için NaOH ile yapılan modifikasyonun her iki matris

tipinde de kompozitlerin çekme mukavemetinde artışa neden olduğu Tablo 4.1'den görülmektedir. Kütlece 7:3 oranlı matris sistemi için NaOH-PA kompozitlerinin çekme mukavemetleri 66,5 ile 94,2 MPa arasında değişmiştir. NaOH ile yapılan modifikasyonun çekme mukavemetini arttırmada etkili olduğu gözlenmiştir. Çekme mukavemetinde en yüksek değer kütlece %20 dolgu oranında görülmüştür. Tüm kompozitlerin E-modül değerlerinin ER-EİA matrislerinden daha büyük olduğu da belirlenmiştir.

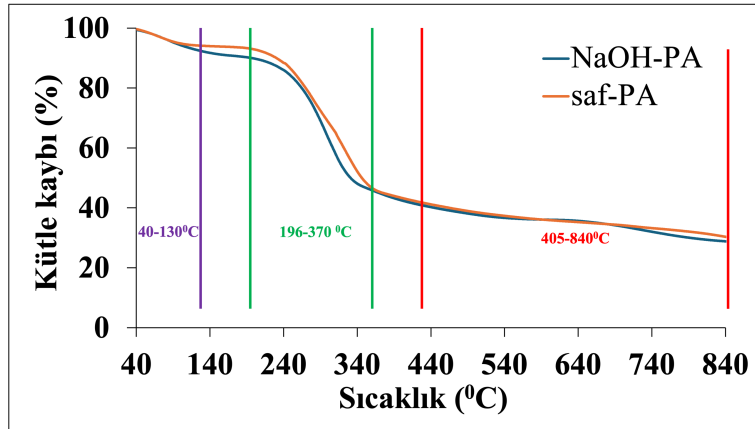
Tablo 4.1. Saf PA ve NaOH-PA takviyeli kompozitlerin mekanik özellikleri

Takviye (kütlece %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	E-modül (GPa)	Sertlik (Shore D)
saf ER-EİA (kütlece 6:4)				
-	1,57	32,3	3,0	70
ER-EİA (kütlece 6:4)/saf PA kompozitleri				
5	1,41	33,9	3,3	71
10	1,27	36,7	3,8	72
15	1,12	39,2	4,0	75
20	1,15	41,5	4,5	76
30	1,18	30,2	4,1	74
ER-EİA (kütlece 6:4)/NaOH-PA kompozitleri				
5	1,46	36,7	3,5	73
10	1,11	37,7	3,6	76
15	1,12	37,8	3,9	79
20	1,05	43,4	4,2	81
30	1,15	36,5	3,5	75
saf ER-EİA (kütlece 7:3)				
-	1,85	45,4	4,8	75
ER-EİA (kütlece 7:3)/saf PA kompozitleri				
5	1,67	54,4	5,4	77
10	1,47	61,9	5,8	79
15	1,44	66,7	6,1	79
20	1,42	67,1	6,3	80
30	1,48	64,0	6,1	79
ER-EİA (kütlece 7:3)/NaOH-PA kompozitleri				
5	1,78	66,5	6,3	79
10	1,52	73,7	6,9	80
15	1,36	80,3	7,8	82
20	1,31	94,2	7,1	82
30	1,39	75,8	6,3	81

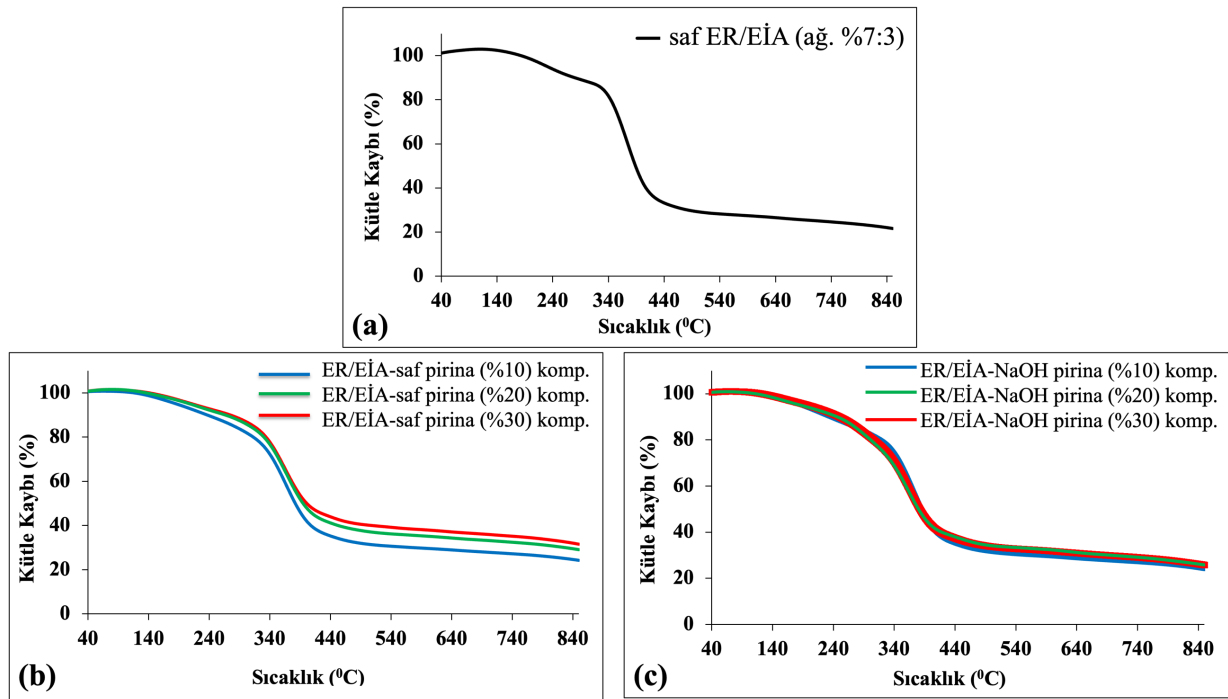
4.3.3. TGA

TG analizi daha yüksek mekanik özelliklere sahip kompozitler (7:3 oranında ER-EİA matrisli kompozitler) için yapılmıştır. Saf pirina ile NaOH-pirinanın TGA eğrileri Ek 15-16 ve Şekil 4.9'de, saf ER-EİA ve kompozitlerin TGA eğrileri ise Ek 17-23 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. TG analizden elde edilen veriler Tablo 4.2'de verilmiştir.

PA'nın farklı aşamalarındaki termal ayrışma sürecinin üç aşamaya ayrıldığı Şekil 4.9'dan görülebilir. İlk aşama 40-130°C'dir. Bu aşamada, PA lifinin ağırlığı, esas olarak bazı uçucu bileşiklerin ve suyun buharlaşması nedeniyle bir miktar (<%7) azalmıştır. İkinci aşama 196-370°C olup, esas olarak glikosidik bağın dehidrasyonu, dekarboksilasyonu ve depolimerizasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu aşamada lignoselülozun içindeki selüloz, hemiselüloz ve lignin parçalanmıştır. Hemiselüloz parçalanması en kolay olan bileşendir ve termal bozunma bölgesi esas olarak 220-315°C'dir. Hemiselüloz çeşitli şekerlerden oluştuğu için rastgele amorf bir yapıya sahiptir, dolayısıyla CO ve CO₂ gibi uçucu maddelere parçalanması kolaydır. Hemiselülozla karşılaştırıldığında selüloz, sırayla düzenlenmiş uzun dallanmamış glikoz zincirlerinden oluşur. Termal stabilitesi hemiselülozunkinden daha yüksektir ve termal bozunma bölgesi 315-400°C'dir (Han ve Geng, 2023). Üçüncü aşama 405-840°C'dir ve esas olarak karbonlaşmış kalıntıların oksidasyonu ve ayrışmasından oluşur. Lignin de en fazla bu aşamada ayrışır. Lignin çok sayıda aromatik halka içerdiğinden termal bozunması yavaştır ve 150 ile 900°C arasında bozunabilir. Çar kalıntısı, biyokütlenin aromatik halka yapısına sahip katı bir kalıntıya dönüştürülmesinin bir sonucudur. Dolayısıyla lignin, selülozdan daha fazla çar kalıntısı üretir (Dada ve diğ., 2021). Tablo 4.2'den, saf-PA ve NaOH-PA artık içerikleri sırasıyla %30,3 ve %28,6 olduğu görülmektedir. Saf-PA'nın kalıntı içeriğinin daha yüksek olması, NaOH ile modifikasyon işlemiyle yapıdaki ligninin bir kısmının uzaklaştırılması ile açıklanabilir.



Şekil 4.9. Saf pirina (PA) ve NaOH-PA'nın TGA eğrileri



Şekil 4.10. a) saf ER/EİA (7:3) matrisi; b) saf ER/EİA (7:3) matrisli saf pirina dolgulu (% 10, 20, 30) kompozitlerin; c) saf ER/EİA (7:3) matrisli NaOH-pirina dolgulu (% 10, 20, 30) kompozitlerinin TGA eğrileri

Saf ER-EİA'nın ayrışmasının 107,5°C sıcaklıkta meydana geldiği görülmüştür. Nem kaybı açısından, ağırlıkça %30 saf ve NaOH ile modifiye PA içeren kompozitlerin sırasıyla 130,9°C ve 118,6°C sıcaklıklara kadar termal stabilite sergiledikleri gözlemlenmiştir. Lignin ve selülozun ayrışma sıcaklıkları yaklaşık 250 ila 450°C arasında değişirken hemiselülozların ayrışma sıcaklıkları yaklaşık 200 ile 300°C arasındadır. Tablo 4.2'de sunulan verilere dayanarak, saf PA'ları

içeren kompozitlerde gözlemlenen ağırlık kaybının diğer kompozitlerle karşılaştırılabilir olduğu sonucuna varılabilir. Ayrıca sonuçlar, modifikasyon işleminin bu kompozitlerin termal stabilitesini bir miktar azalttığını göstermektedir. Bu sonuç alkali işlem ile birlikte yapıdan 150-220°C sıcaklık aralığında yüksek bozunma oranlarına sahip lignoselülozik bileşenlerin uzaklaştırılması ile açıklanabilir. Saf ER-EİA ve PA kompozitlerinin 840°C'deki kalıntı yüzdeleri kabaca sırasıyla %22 ve %24,6-32 olarak bulunmuştur. Tablo 4.2'deki verilere dayanarak, 840°C'de kompozitlerin kalıntı yüzdelerinin, dolgu maddesi miktarı arttıkça artış eğilimi gösterdiği söylenebilir.

Tablo 4.2. Takviyeler ve saf ER-EİA (7:3) matrisi ile kompozitlerin termal özellikleri

Takviye (kütlece %)	BBS (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	Kalıntı (840°C'de)
Saf PA					
-	238,1	83,3	222,7	343,2	30,3
NaOH-PA					
-	223,2	82,8	161,0	327,4	28,6
saf ER-EİA (kütlece 7:3)					
-	107,5	230,0	278,6	388,2	22,0
ER-EIA (kütlece 7:3)/saf PA kompozitleri					
10	113,4	185,9	236,6	381,8	24,6
20	118,4	208,2	266,4	394,7	29,5
30	130,9	212,2	274,7	400,8	32,0
ER-EİA (kütlece 7:3)/NaOH-PA kompozitleri					
10	106,7	186,5	235,7	379,8	24,6
20	111,7	189,1	246,1	384,8	26,1
30	118,6	198,8	252,2	382,1	26,2

BBS: Birinci bozunma sıcaklığı, T₅, T₁₀ and T₅₀: Kütlece %5, % 10 ve %50 kaybın olduğu sıcaklıklar

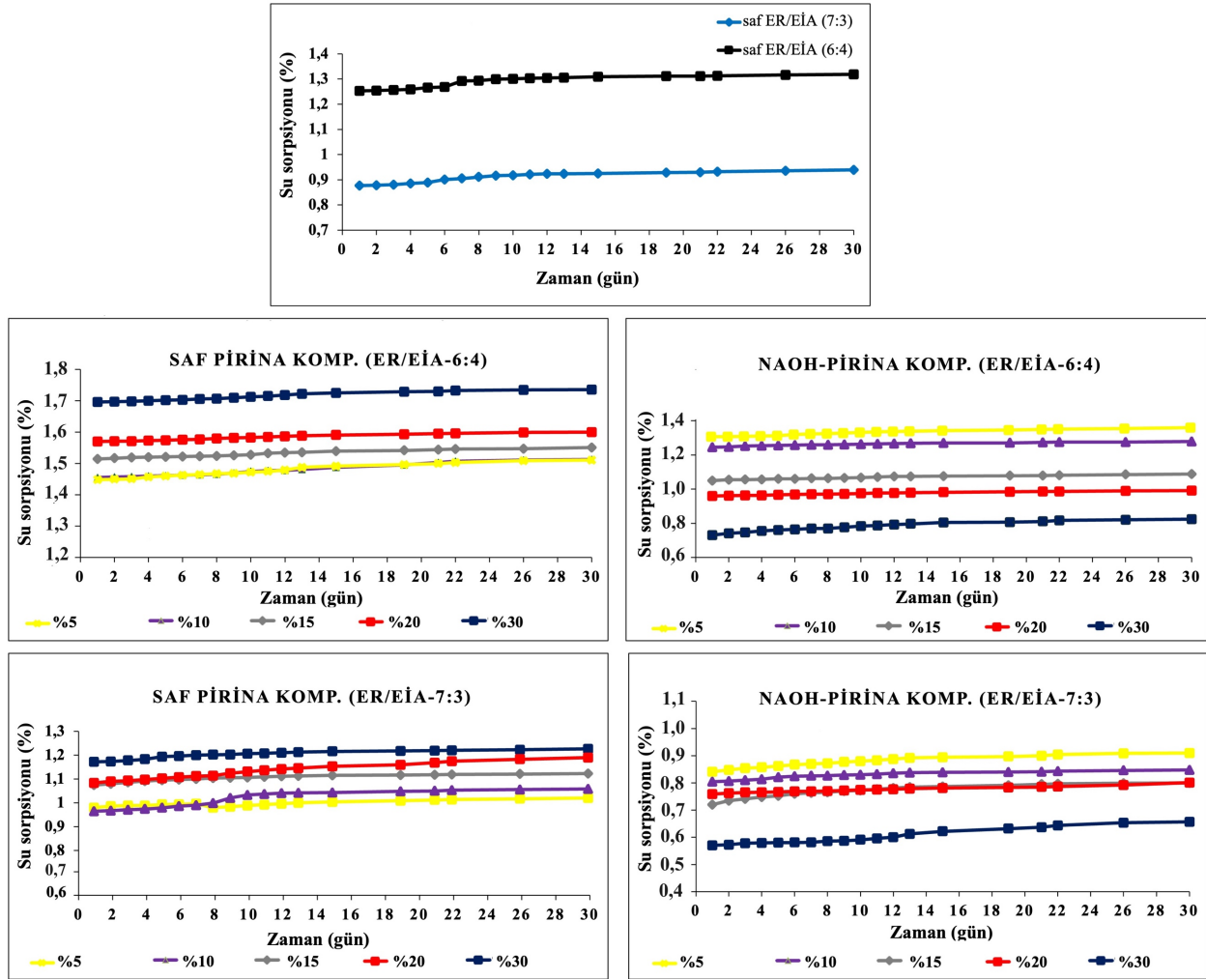
4.3.4. Kompozitlerin su sorpsiyonu ve ıslanabilirlik özellikleri

Sıvı emme işlemi, kürlenmiş epoksi malzemede hem mekanik hem de kimyasal değişikliklere yol açabilir. Epoksi reçineler sıklıkla sıvı emilimine maruz kalır ve bu da şişme, e-modülün azalması, mukavemetin zayıflaması, gerilim çatlaması, kütlenin artması, parlaklığın azalması ve sertliğin azalması gibi birçok kusurla sonuçlanabilir. Bileşimdeki küçük değişiklikler

(dolgu maddesinin türü ve miktarı, çapraz bağlanma düzeyi ve moleküllerin polaritesi gibi) su emiliminde önemli değişikliklere yol açabilir (Nogueira ve diğ., 2001).

Kompozitlerin su tutma özelliklerinin değerlendirilmesi için numuneler oda sıcaklığındaki deiyonize suda 30 gün süreyle bekletilmiştir. Kütlece 6:4 ve 7:3 ER/EİA, saf PA ve NaOH-PA kompozitlerinin su tutma eğrileri sırasıyla Şekil 4.11’de verilmiştir. Kütlece 6:4 ve 7:3 saf ER/EİA için su tutma değerleri sırasıyla %1,31 ve %0,93 olarak bulunmuştur. Kütlece 7:3 ER/EİA matrisli saf PA ve NaOH-PA kompozitlerinin su tutma değerleri sırasıyla %1,01-1,21 ve %0,61-0,89 aralığında değişmektedir (Şekil 4.11).

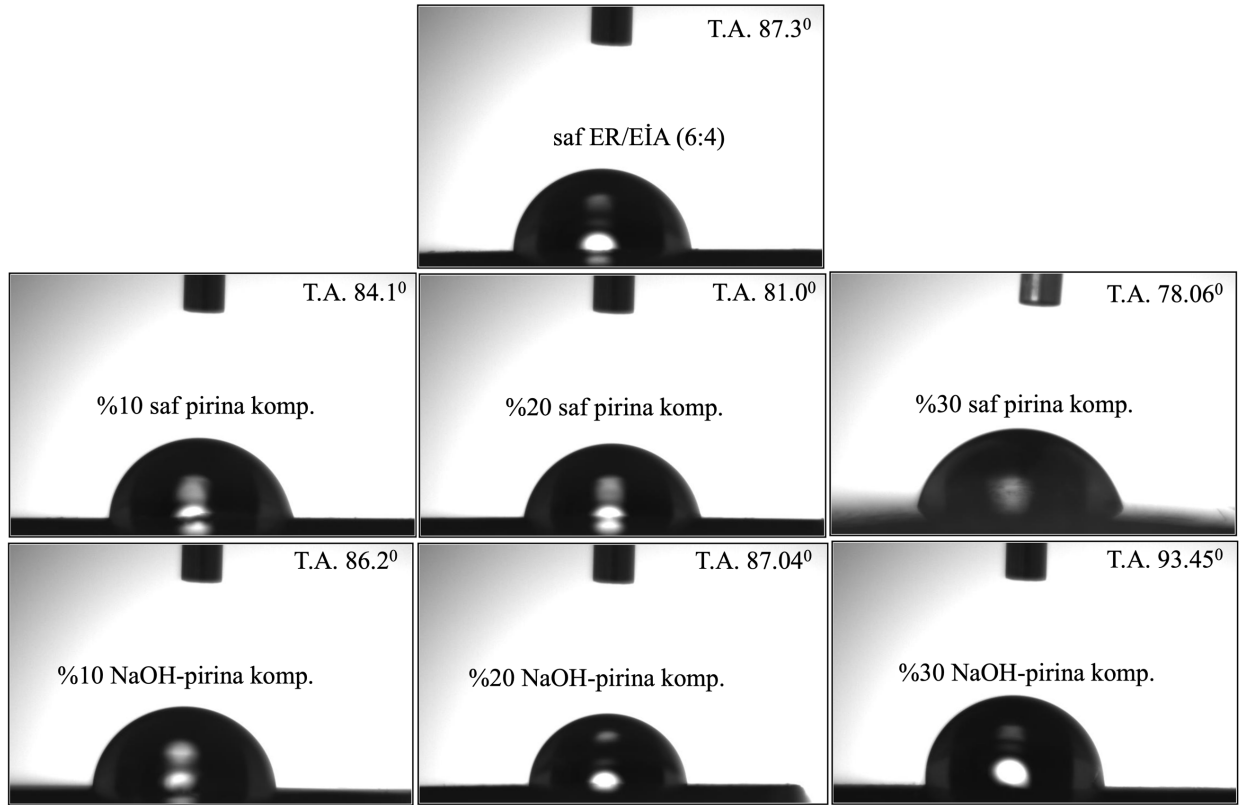
Hemiselüloz ve selüloz moleküllerinin kristal olmayan kısımları, doğal elyaflara hidrofilik özelliğini verir. Kompozitlerin su tutması, PA yüzeylerinde kolaylıkla bulunabilen hidroksil gruplarının varlığına bağlanabilir. Tipik olarak lifler, hemiselülozun ortadan kaldırılması için alkali işleme tabi tutulur. Bu süreçte NaOH, selülozun hidroksil grupları ile etkileşime girer. Bu muhtemelen liflerin veya kompozitlerin suyu emme kapasitesini ve suya çekilme eğilimlerini azaltır (Isam Bakr Albaker ve diğ., 2021; Nam ve diğ., 2012). NaOH ile modifiye PA takviyeli kompozitlerin su tutma eğilimlerinin azalması bu duruma bağlanabilir.



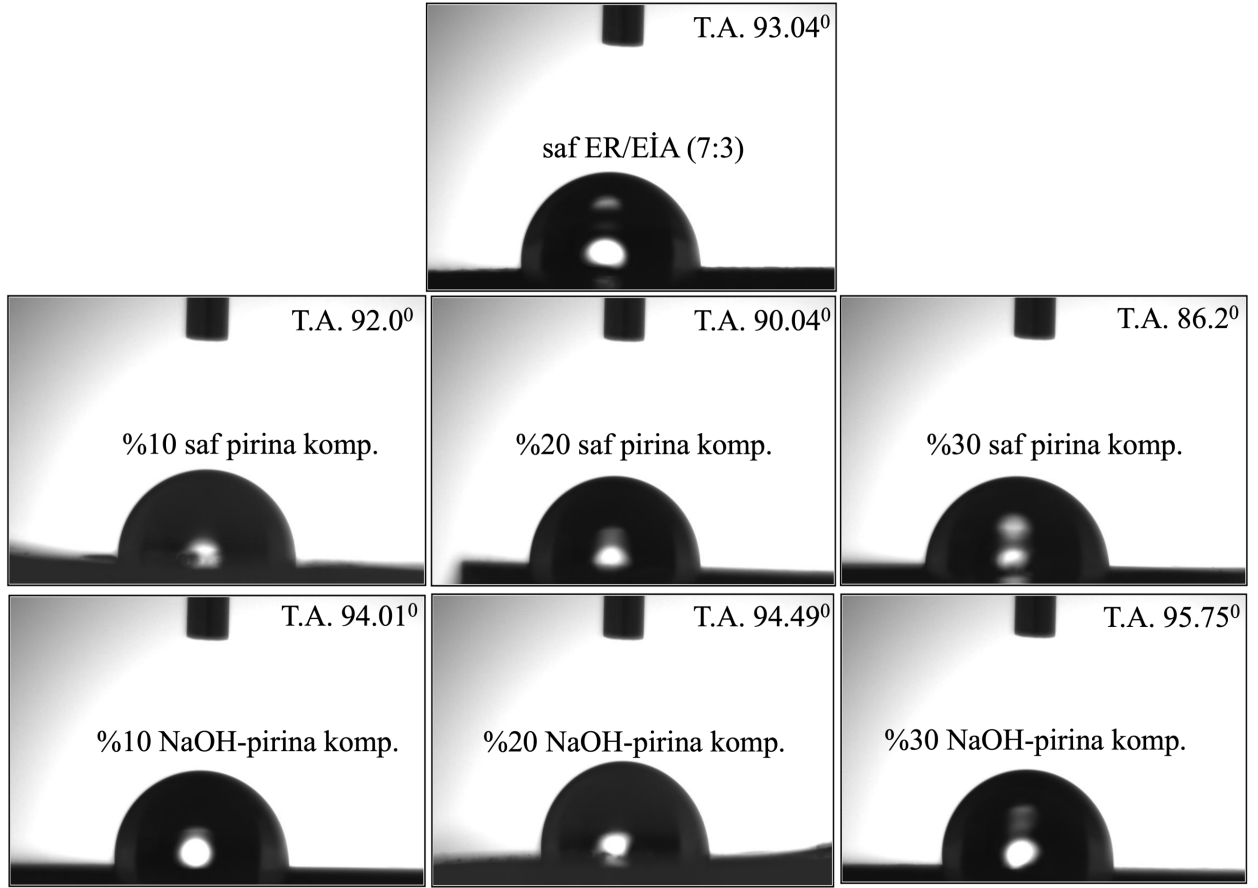
Şekil 4.11. saf ER/E1A matrisi ve kompozitlerin su sorpsiyon eğrileri

Kütlece 6:4 ve 7:3 ER/E1A, saf PA ve NaOH-PA kompozitlerinin su temas açısı (T.A.) görüntüleri ve buna karşılık gelen değerleri sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de verilmiştir. Yüksek T.A. değerleri ($>90^\circ$) ıslanabilirliğin azaldığının göstergesidir (Kocaman ve Ahmetli, 2020). Saf PA takviyeli kompozitler en düşük T.A. değeri sergilemiştir (78° - 84°). Şekil 4.13'e göre NaOH-PA takviyeli tüm kompozitlerin T.A. değerleri 90 derecenin üzerinde olduğu görülmektedir.

NaOH ile muamele edilen lifler, hidrojen bağlarını bozarak ve selülozun hidrofobik yapısını güçlendirerek selüloz birimlerindeki -OH gruplarının aktivasyonunu kolaylaştırarak yüzeyin polaritesini azaltmıştır (Kocaman, 2020). Malzemelerin yüzey ıslanabilirlik özellikleri, su tutma ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.12. a) saf ER/EİA (6:4) matrisi ve kompozitlerin temas açısı görüntüleri



Şekil 4.13. a) saf ER/EİA (7:3) matrisi ve kompozitlerin temas açısı görüntüleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Daha öncede belirtildiği gibi bu tez çalışmasında, biyobazlı polimerlerle modifiye epoksi reçine matrisi; petrol kökenli polimerlere (polipropilen, polietilen, polistiren vs.) yakın özellikler göstermesi, biyobozunur, yenilenebilir kaynaklı olması ve hızla ilerleyen atık sorununa önemli bir çözüm olması nedeniyle kullanılmıştır. Epoksi reçinede modifiye edici biyobazlı polimer olarak tarafımızdan sentezlenen doğal asit bazlı epoksi reçine (EİA) kullanılmıştır. Ayrıca, maliyetlerin düşürülmesi, biyobozunurluk, mekanik ve diğer özelliklerinin iyileştirilmesi için doğal takviye malzemeleri (pirina) biyobazlı matris faza ilave edilmiştir.

Bu çalışmada ana amaç kullanılan yarı biyobazlı reçinenin ve doğal takviye malzemesi olan pirina atığının (saf ve NaOH ile kimyasal olarak modifiye edilen) kompozit malzemeye kazandıracak yeni özelliklerin araştırılması olmuştur. Bu amaç doğrultusunda biyobazlı bir epoksi reçine, doğal bir asitten sentezlenmiş olup ilk kez kompozit yapımında matris olarak, ticari bir epoksi reçine ile modifiye edilerek kullanılmıştır.

Çalışmanın diğer bir amacı ise, bu matris sitemlerine doğal atık takviyesi olarak pirina atığı ve alkali modifiye pirina atığı ilave edilerek biyobazlı kompozit malzeme üretmek olmuştur. Sonuç olarak bu tez çalışmasında, pirina/modifiye pirina atığı kullanılması ile elde edilen kompozitlerin yapısal, mekanik, termal ve ıslanma gibi özelliklerinin geliştiği bulunmuştur. Aşağıda tezden elde edilen sonuçlar maddeler halinde verilmiştir;

- Doğal bir asit olan itakonik asit ve epiklorhidrin arasındaki reaksiyondan başarılı bir şekilde tek aşamada, itakonik asit esaslı epoksi reçine (EİA) sentezlenmiştir. ¹H-NMR analizi İA ve EKH arasında esterleşmenin meydana geldiğini, FT-IR analizi ise sentezlenen polimerin yapısında olması gereken yapılara ait bantların uygun dalga boylarında görüldüğünü dolayısıyla istenilen yapıda biyobazlı bir epoksinin elde edildiğini göstermiştir.
- Kompozitlerde doğal atık takviye malzemeleri olarak saf pirina atığı ve modifiye pirina atığı kullanılmıştır. PA yüzeyi NaOH kullanılarak alkali işleme tabi tutularak yüzeyi başarılı bir şekilde modifiye edilmiştir. FT-IR, FE-SEM/EDX ve partikül boyut analizleri ile takviye malzemelerinin yapıları aydınlatılmıştır.

- NaOH-PA kompozitlerinin, saf PA kompozitlerine göre dolgu-matris arayüzey etkileşimini arttırdığı ve bunun sonucunda topaklanma, boşluk ve delik sayılarının oldukça az olduğu gözlemlenmiştir. Dolgu maddesi ile matris arasındaki etkileşim pirina atığına kimyasal işlem (alkali) uygulanmasıyla artmıştır.
- ER/EİA (kütlece 7:3) matrisli NaOH-PA kompozitlerinin çekme dayanımı değerleri saf-PA kompozitleri ve saf ER/EİA sistemlerine göre daha yüksektir. Çekme dayanımında en yüksek değer kütlece %20 dolgu oranında gözlemlenmiştir.
- TGA sonuçlarına göre, modifikasyon işleminin kompozitlerin termal stabilitesini bir miktar azalttığını göstermiştir. Ayrıca, 840°C'de kompozitlerin kalıntı yüzdelerinin, dolgu maddesi miktarı arttıkça artış eğilimi göstermiştir.
- Lifler, hemiselülozun ortadan kaldırılması için alkali işlemine tabi tutulur. Bu süreçte NaOH, selülozun hidroksil grupları ile etkileşime girdiği için alkali modifiye PA takviyeli kompozitlerin su tutma eğilimleri saf PA takviyeli kompozitlere ve saf ER/EİA'ya göre daha az olduğu bulunmuştur. Benzer şekilde, saf PA takviyeli kompozitler en düşük T.A. değeri sergilerken, NaOH-PA takviyeli tüm kompozitlerin T.A. değerleri 90 derecenin üzerinde olduğu gözlemlenmiştir.

5.2. Öneriler

Plastik atıklar dünya genelinde her geçen gün artmaktadır. Buna ek olarak, geleneksel petrol bazlı polimerler, üretimleriyle ilgili ekstraksiyon ve rafinasyon proseslerinden dolayı yüksek karbon emisyonlarına sahiptir. Üretimlerinden kaynaklanan emisyonlara ek olarak, petrol plastikleri mikroorganizmalar tarafından doğal olarak kolayca parçalanamaz. Bu durum, petrol bazlı plastiğin sert kimyasallar kullanmadan ve zararlı atık ürünler oluşturmada verimli bir şekilde işlenmesini zorlaştırmaktadır. Tehlikeli atık ürünleri kullanılmadan bozunma veya işlenebilirliğine sahip, üretimleriyle bağlantılı olarak daha az emisyonu sahip olan petrol bazlı plastiklere alternatiflerin kullanımının artırılması gerekmektedir. Bu amaçla, farklı doğal asitler ile (fumarik, sitrik asit gibi) yeni özellikte epoksi reçineler sentezlenebilir.

Bitkisel yağ, lignoselülozik biyokütle (örn. lignin, vanilin, öjenol), furan, tanenler vb.'den geliştirilen biyoyenilenebilir bazlı malzemeler, petrol bazlı epoksilerin yerini başarıyla almaya

başlamıştır. Bu motivasyonla yenilenebilir hammaddeden yeni biyobazlı epoksi reçine sentezi ile ilgili farklı çalışmalar yapılabilir.

Ayrıca farklı doğal takviyeler kullanılarak (badem kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu, hindistan cevizi kabuğu vb.) yeni özellikte biyobazlı kompozitler üretilebilir. Böylece son kullanımdan sonra plastik malzeme tarafından üretilen katı atık sorunu çözülüp, biyolojik olarak parçalanabilen polimer kompozitler üretilebilir.



KAYNAKLAR

- Alam, M., Akram, D., Sharmin, E., Zafar, F., Ahmad, S., 2014, Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article, *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 469-479. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.023>
- Alamri, H., Düşük, İM., 2012, Mechanical properties and water absorption behaviour of recycled cellulose fibre reinforced epoxy composites, *Polymer testing*, 31 (5), 620-628. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.04.002>
- Asada, C., Basnet, S., Otsuka, M., Sasaki, C., Nakamura, Y., 2015, Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignin separated from various lignocellulosic materials, *International Journal of Biological Macromolecules*, 74, 413-419. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.12.039>
- Auvergne, R., Caillol, S., David, G., Boutevin, B., Pascault, J. P., 2014, Biobased thermosetting epoxy: Present and future, *Chemical Reviews*, 114 (2), 1082-1115. <https://doi.org/10.1021/cr3001274>
- Ballesteros, I., Jose, M. O., Felicia, S., Ballesteros M., 2001, Ethanol production from lignocellulosic byproducts of olive oil extraction, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 91, 1-9: 237-252. <https://doi.org/10.1385/ABAB:91-93:1-9:237>
- Benjamin MW., Stuart RC., Maggs S., Meredith J., Kirwan K., 2011, Use of lignin as a compatibiliser in hemp/epoxy composites, *Composites Science and Technology*, 71 (16), 1804-1810. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.06.005>
- Bozell, J.J., Petersen, G.R., 2010, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "top 10" revisited, *Green Chemistry*, 12 (4), 539-554. <https://doi.org/10.1039/B922014C>
- 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*, 90, 589-597. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.08.025>
- Cataldo, S., Gianguzza, A., Milea, D., Muratore, N., Pettignano, A., Sammartano, S., 2018, A critical approach to the toxic metal ion removal by hazelnut and almond shells, *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 4238-4253. <https://doi.org/10.1007/S11356-017-0779-3/FIGURES/7>
- Chand, N., Nigrawal, A.J., 2008, Development and electrical conductivity behavior of copper-powder-filled-epoxy graded composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 109 (4), 2384-2387. <https://doi.org/10.1002/app.28267>

- Corcuera, M.A., Rueda, L., d'Arlas, F.B., Aebelaiz, A., Marieta, C., Mondragon, I., Eceiza, A., 2010, Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil, *Polymer Degradation and Stability*, 95 (11), 2175–2184. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.001>
- Dada T. K., Sheehan, M., Murugavelh, S., Antunes, E., 2021, A review on catalytic pyrolysis for high-quality bio-oil production from biomass, *Biomass Conversion Biorefinery*, 13, 2595-2614. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01391-3>
- Erkliğ, A., Bulut, M., Shihan, A., 2020, An experimental investigation on dynamic and mechanical characterization of olive pomace-filled glass/epoxy composite laminates, *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 42, 499. <https://doi.org/10.1007/s40430-020-02592-z>
- Fache, M., Auvergne, R., Boutevin, B., Caillol, S., 2015, New vanillin-derived diepoxy monomers for the synthesis of biobased thermosets, *European Polymer Journal*, 67, 527 – 538. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.10.011>
- Ferdosian, F., Yuan, Z., Anderson, M., Xu, C.C., 2015, Sustainable lignin-based epoxy resins cured with aromatic and aliphatic amine curing agents: Curing kinetics and thermal properties, *Thermochimica Acta*, 618, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.09.012>
- Ferdosian, F., Yuan, Z., Anderson, M., Xu, C.C., 2014, Synthesis of lignin-based epoxy resins: optimization of reaction parameters using response surface methodology, *RSC Advances*, 4 (60), 31745–31753. <https://doi.org/10.1039/C4RA03978E>
- Gholampour, A., Ozbakkaloglu, T., 2020, A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques-characterization-applications, *Journal of Materials Science*, 55 (3), 829-892. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03990-y>
- Han, W., Geng, Y., 2023, Optimization and characterization of cellulose extraction from olive pomace, *Cellulose*, 30 (8), 1-15. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05195-8>
- Haydari, I., Lissaneddine, A., Aziz, K., Ouazzani, N., Mandi, L., Ghadraoui, A.E., Aziz, F., 2022, Optimization of preparation conditions of a novel low-cost natural bio-sorbent from olive pomace and column adsorption processes on the removal of phenolic compounds from olive oil mill wastewater, *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 80044-80061. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20577-4>
- Huang, K., Zhang, J., Li, M., Xia, J., Zhou, Y., 2013, Exploration of the complementary properties of biobased epoxies derived from rosin diacid and dimer fatty acid for balanced performance, *Industrial Crops and Products*, 49, 497–506. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.05.024>
- Ishaq, M., Javed, F., Amad, I., Ullah, H., Hadi, H., Sultan, S., 2016, Adsorption of crystal violet dye from aqueous solutions onto low-cost untreated and NaOH treated almond shell,

- Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 35 (2), 97-106.
<https://doi.org/10.30492/ijcce.2016.19379>
- Jaillet, F., Darroman, E., Ratsimihety, A., Auvergne, R., Boutevin, B., Caillol, S., 2016, A chemical platform approach on cardanol oil: from the synthesis of building blocks to polymer synthesis, *European Journal Lipid Science Technology*, 23 (5).
<https://doi.org/10.1051/ocl/2016022>
- Jeyapragash, R., Srinivasan, V., Sathiyamurthy, S., 2020, Mechanical properties of natural fiber/particulate reinforced epoxy composites - A review, *Materials Today, Proceedings*, 22, 1223-1227. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.146>
- Jian, XY., An, XP., Li, YD., Chen, J.H., Wang, M., Zeng, JB., 2017, All plant oil derived epoxy thermosets with excellent comprehensive properties, *Macromolecules*, 50 (15), 5729–5738. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01068>
- Joseph, K., Toledo Filho, R.D., James, B., Thomas, S., Carvalho, L.H., 1999, A review on sisal fiber reinforced polymer composites, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental*, 3, 367–379. <https://doi.org/10.1590/1807-1929%2FAGRIAMBI.V3N3P367-379>
- 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*, 43 (7), 2883. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053>
- Katariya, M.N., Jana, A.K., Parikh, P.A., 2013, Corrosion inhibition effectiveness of zeolite ZSM-5 coating on mild steel against various organic acids and its antimicrobial activity, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (1), 286–291.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.013>
- Kanehashi, S., Yokoyama, K., Masuda, R., Kidesaki, T., Nagai, K., Miyakoshi, T., 2013, Preparation and characterization of cardanol-based epoxy resin for coating at room temperature curing, *Journal of Applied Polymer Science*, 130 (4), 2468–2478.
<https://doi.org/10.1002/app.39382>
- Kasemsiri, P., Neramittagapong, A., Chindaprasirt, P., 2015, Curing kinetic, thermal and adhesive properties of epoxy resin cured with cashew nut shell liquid, *Thermochimica Acta*, 600, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.11.031>
- Kalia, S., Kaith, B. S., Kaur, I., 2009, Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review, *Polymer Engineering and Science*, 49 (7), 1253-1272. <https://doi.org/10.1002/pen.21328>
- Kocaman, S., Ahmetli, G., 2020, Effects of various methods of chemical modification of lignocellulose hazelnut shell waste on a newly synthesized bio-based epoxy composite,

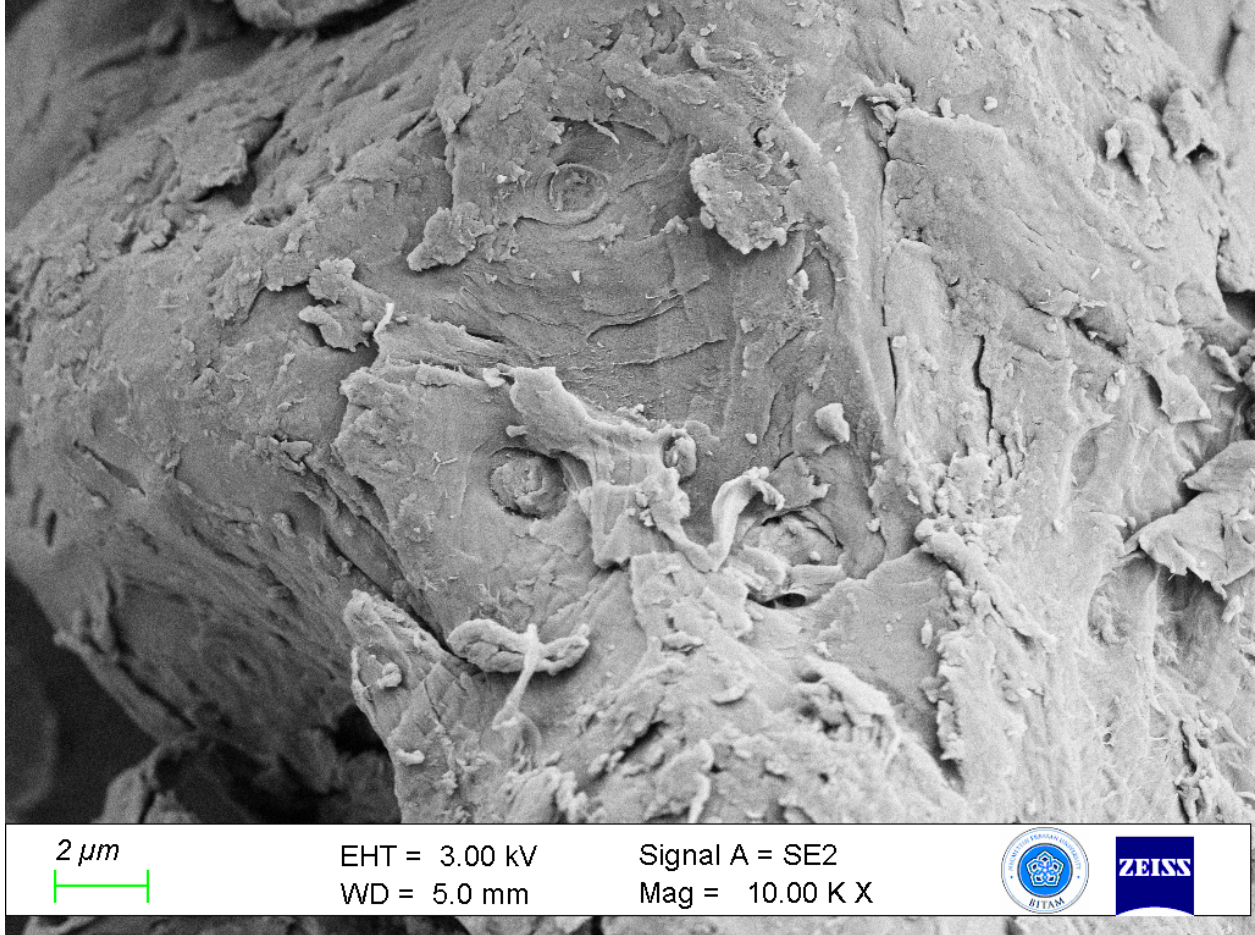
- Journal of Polymers and the Environment*, 28 (4), 1190-1203.
<https://doi.org/10.1007/s10924-020-01675-1>
- Kocaman, S., Ahmetli, G., 2020, Effects of various methods of chemical modification of lignocellulose hazelnut shell waste on a newly synthesized bio-based epoxy composite, *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 1190-1203.
<https://doi.org/10.1007/s10924-020-01675-1>
- Kumar, S., Krishnan, S., Mohanty, S., Nayak, S.K., 2018, Synthesis and characterization of petroleum and biobased epoxy resins: a review, *Polymer International*, 67 (7), 815-839.
<https://doi.org/10.1002/pi.5575>
- Kumar, S., Samal, S.K., Mohanty, S., Nayak, S.K., 2018, Recent development of biobased epoxy resins: a review, *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 57 (3), 133-155.
<https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1253742>
- Liu, W., Zhou, R., Goh, H.L.S., Huang, S., Lu, X., 2014, From waste to functional additive: toughening epoxy resin with lignin, *ACS Applied Materials Interfaces*, 6 (8), 5810–5817.
<https://doi.org/10.1021/am500642n>
- Li, C., Liu, X., Zhu, J., Zhang, C., Guo, J., 2013, Synthesis-characterization of a rosin-based epoxy monomer and its comparison with a petroleum-based counterpart, *Journal of Macromolecular Science Part A*, 50 (3), 321–329.
<https://doi.org/10.1080/10601325.2013.755879>
- Martinez, M.L., Torres, M.M., Guzman, C.A., Maestri, D.M., 2006, Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells, *Industrial Crops Products*, 23 (1), 23-28. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2005.03.001>
- Ma, S., Liu, X., Fan, L., Jiang, Y., Cao, L., Tang, Z., 2014, Synthesis and properties of a bio-based epoxy resin with high epoxy value and low viscosity, *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials*, 7 (2), 555–562. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300749>
- Miao, S., Wang, P., Su, Z., Zhang, S., 2014, Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials, *Acta Biomaterialia*, 10 (4), 1692–1704.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.08.040>
- Mittal, V., Saini, R., Sinha, S., 2016, Natural fiber-mediated epoxy composites- A review, *Composites Part B: Engineering*, 99, 425-435.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.051>
- Ma, S., Liu, X., Jiang, Y., Tang, Z., Zhang, C., Zhu, J., 2013, Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers, *Green Chemistry*, 15, 245–254. <https://doi.org/10.1039/C2GC36715G>

- Ma, S., Liu, X., Fan, L., Jiang, Y., Cao, L., Tang, Z., 2014, Synthesis and properties of a bio-based epoxy resin with high epoxy value and low viscosity, *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials*, 7 (2), 555–562. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300749>
- Ma, S., Liu, X., Jiang, Y., Fan, L., Feng, J., Zhu, J., 2014, Synthesis and properties of phosphorus-containing bio-based epoxy resin from itaconic acid, *Science China Chemistry*, 57, 379–388. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-5025-3>
- Moller, J., Kuncho, CN., Schmidt, DF., Reynaud, E., 2017, Rheological studies of high-performance bioepoxies for use in fiber-reinforced composite resin infusion, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56 (10), 2673–2679. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03825>
- Mukherjee, P.S., Satyanarayana, K.G., 1984, Structure and properties of some vegetable fibers, *Journal of Materials Science*, 19, 3925–3934. <https://doi.org/10.1007/BF00980755>
- Niedermann, P., Szebényi, G., Toldy, A., 2014, Effect of epoxidized soybean oil on curing, rheological, mechanical and thermal properties of aromatic and aliphatic epoxy resins, *Journal of Polymers and the Environment*, 22, 525–536. <https://doi.org/10.1007/s10924-014-0673-8>
- Nirmal, U., Hashim, J., Low, KO., 2012, Adhesive wear and frictional performance of bamboo fibres reinforced epoxy composite, *Tribology International*, 47, 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.10.012>
- Petrie, E., 2005, Epoxy adhesive formulations, *McGraw Hill Chemical Engineering*, New York.
- Ramachandran, A.R., Mavinkere Rangappa, S., Kushvaha, V., Khan, A., Seingchin, S., Dhakal, H.N., 2022, Modification of fibers and matrices in natural fiber reinforced polymer composites: a comprehensive review, *Macromolecular Rapid Communications*, 43 (17). <https://doi.org/10.1002/marc.202100862>
- Roig, A., Cayuela, M.L., Sánchez-Monedero M.A., 2006, An overview on olive mill wastes and their valorisation methods, *Waste Management*, 26 (9), 960–969. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.024>
- Rodríguez G., Antonio L., Rocío R., Ana J., Rafael G., Fernández-Bolanos J., 2008, Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds, *Bioresource Technology*, 99 (13), 5261–5269. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.027>
- Satyanarayana, K.G., Pillai, C.K.S., Sukumaran, K., Pillai, S.G.K., Rohatgi, P.K., Vijayan, K., 1982, Structure property studies of fibers from various parts of the coconut tree, *Journal of Materials Science*, 17, 2453–2462. <https://doi.org/10.1007/BF00543759>
- Shibata, M., Tetramoto, N., Imada, A., Neda, M., Sugimoto, S., 2013, Bio-based thermosetting bismaleimide resins using eugenol, bieugenol and eugenol novolac, *Reactive and*

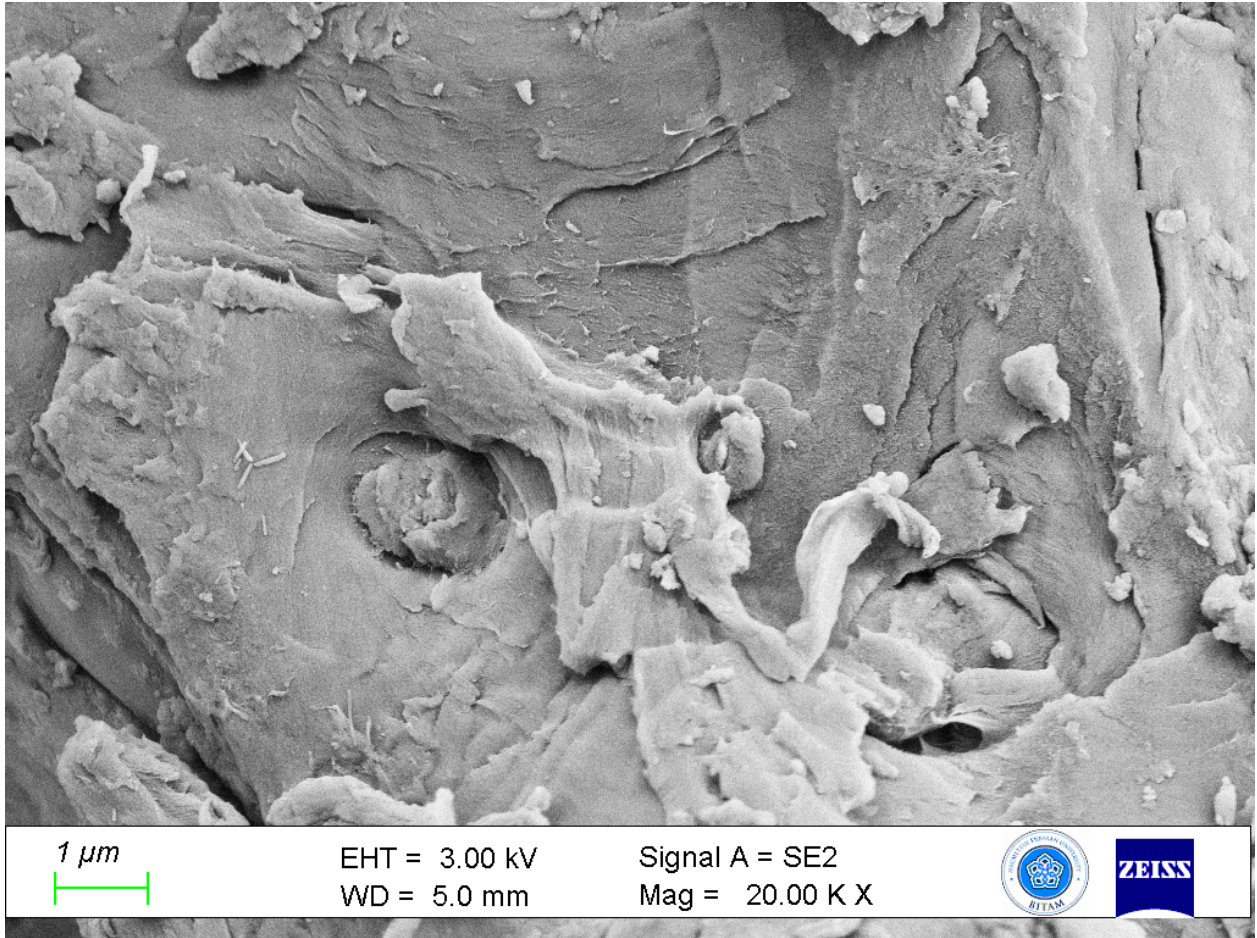
- Functional Polymers*, 73 (8), 1086–1095.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.05.002>
- Harish, S., Michael, D.P., Bensely, A., Lal, M.D., Rajadurai, A., 2009, Mechanical property evaluation of natural fiber coir composite, *Materials Characterization*, 60 (1), 44–49.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2008.07.001>
- Tayde, S., Patnaik, M., Bhagt, S.L., Renge, V.C., 2011, Epoxidation of vegetable oils: a review, *International Journal of Advanced Engineering Technology*, 2, 491–501.
- Tiber, B., Balcioglu, E., 2017, Flexural and fracture behavior of natural fiber knitted fabric reinforced composites, *Polymer Composites*, 40 (1), 217–228.
<https://doi.org/10.1002/pc.24635>
- Tripoli, E., Marco, G., Garden, T., Danila, D.M., Santo, G., Maurizio La, G., 2005, The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health, *Nutrition Research Reviews*, 18, (1), 98–112. <https://doi.org/10.1079/NRR200495>
- Van de Pas, D.J., Torr, K.M., 2017, Biobased epoxy resins from deconstructed native softwood lignin, *Biomacromolecules*, 18 (8), 2640–2648.
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b00767>
- Yazdani-Pedram, M., Menzel, C., Toro, P., Quijada, R., May-Pat, A., Avilés, F., 2013, Mechanical and thermal properties of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites using itaconic acid as compatibilizer and coupling agent, *Macromolecular Research*, 21 (2), 153–160. <https://doi.org/10.1007/s13233-013-1006-9>
- Zwawi, M., 2021, A review on natural fiber bio-composites, surface modifications and applications, *Molecules*, 26, (2). <https://doi.org/10.3390/molecules26020404>
- Werpy, T., Petersen, G., Aden, A., Bozell, J., Holladay, J., White, J., 2004, Top value added chemicals from biomass, Vol. 1: Results of screen-ing for potential candidates from sugars and synthesis gas, *US Department of Energy*, <https://doi.org/10.2172/15008859>
- Willke, T., Vorlop, K.D., 2001, Biotechnological production of itaconic acid, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56, 289–295. <https://doi.org/10.1007/s002530100685>
- Willke, T.H., Vorlop, K.D., 2004, Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemistry, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 66, 131–142. <https://doi.org/10.1007/s00253-004-1733-0>
- Wang, H., Liu, B., Liu, X., Zhang, J., Xian, M., 2008, Synthesis of biobased epoxy and curing agents using rosin and the study of cure reactions, *Green Chemistry*, 10 (11), 1190–1196.
<https://doi.org/10.1039/B803295E>

Wang, W., Xu, S., Wang, K., Liang, J., Zhang, W., 2019, De-intercalation of the intercalated potassium in the preparation of activated carbons by KOH activation, *Fuel Process Technology*, 189, 74-79. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.03.001>

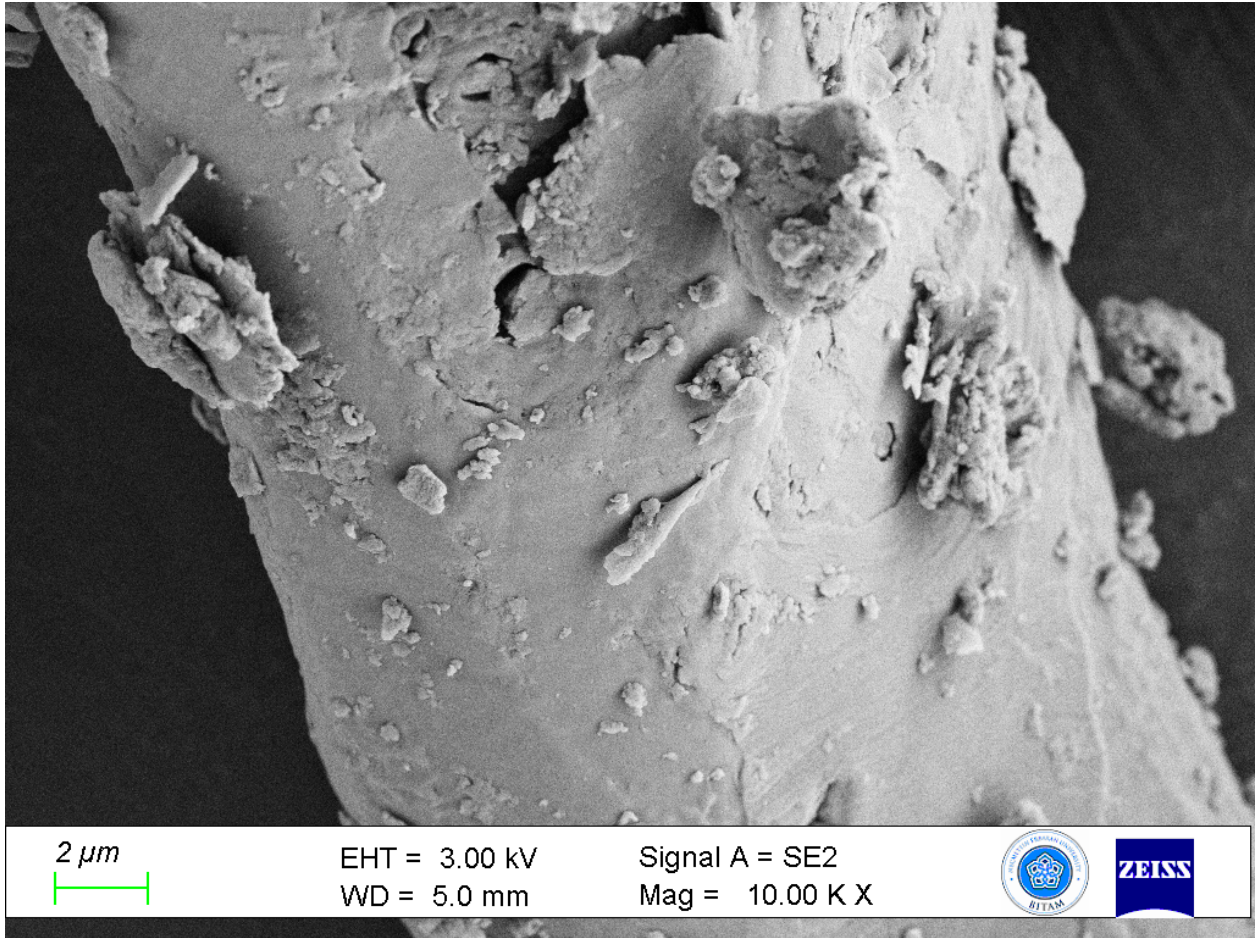


EKLER**EK-1** Saf-OP'nin FE-SEM görüntüsü (10.00 K X)

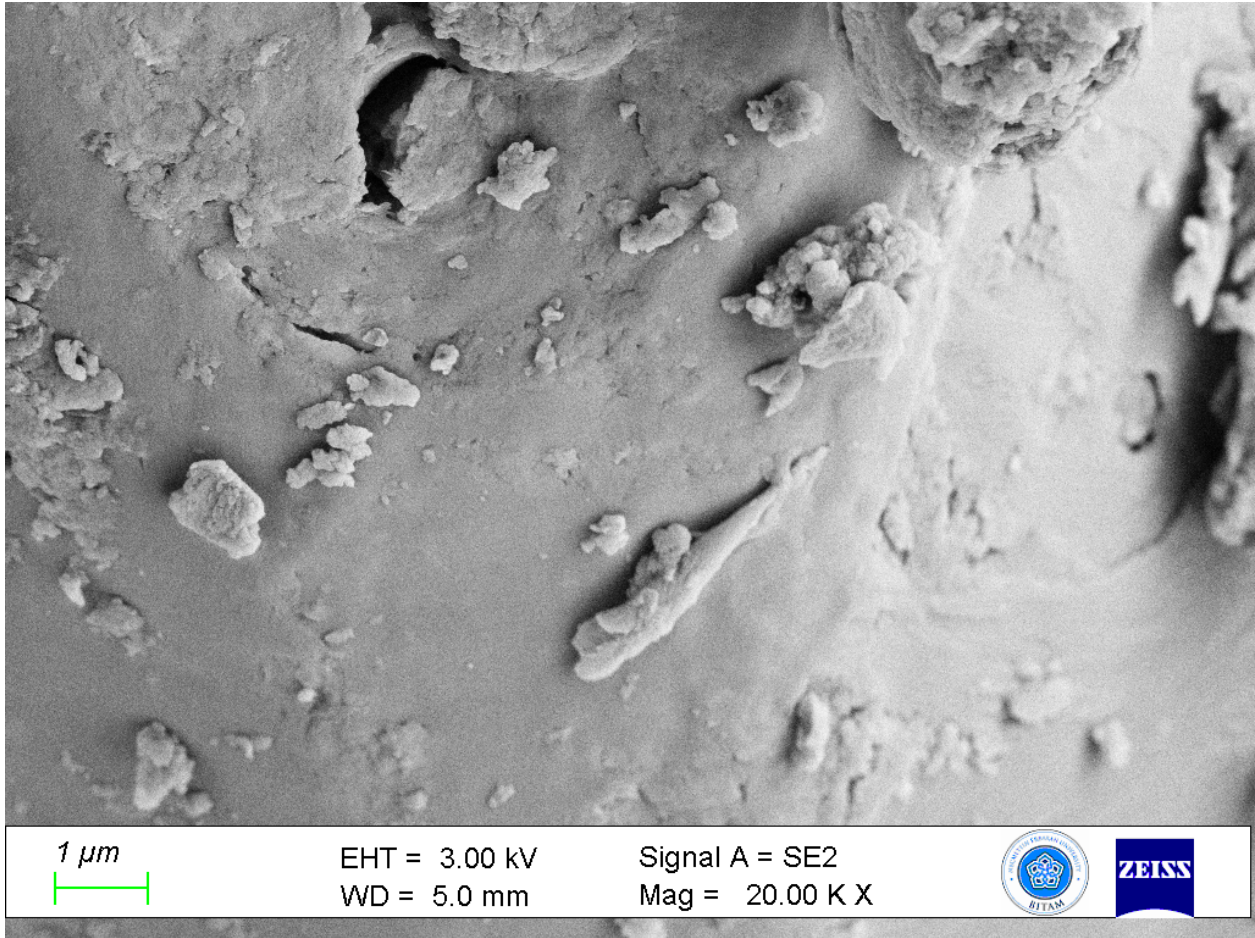
EK-2 Saf-OP'nin FE-SEM görüntüsü (20.00 K X)



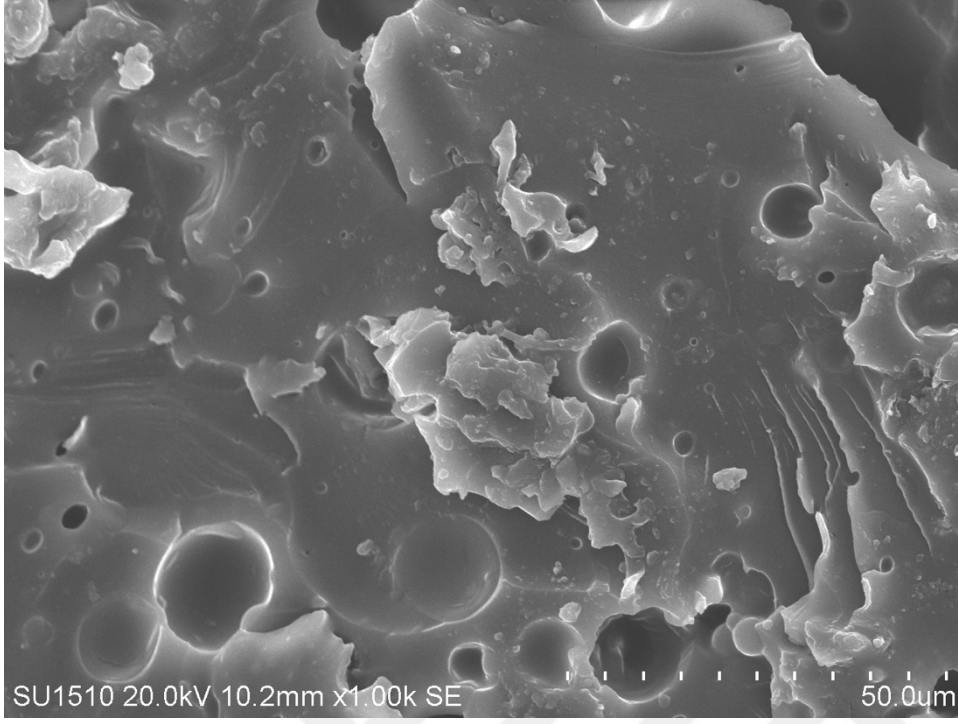
EK-3 NaOH-OP'nin FE-SEM görüntüsü (10.00 K X)



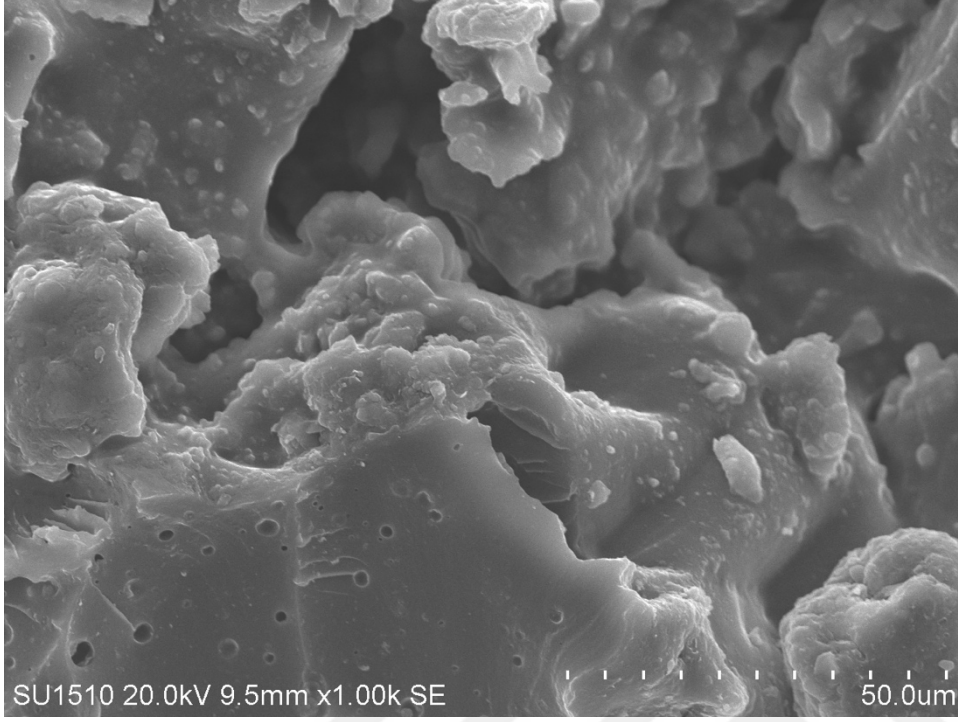
EK-4 NaOH-OP'nin FE-SEM görüntüsü (20.00 K X)



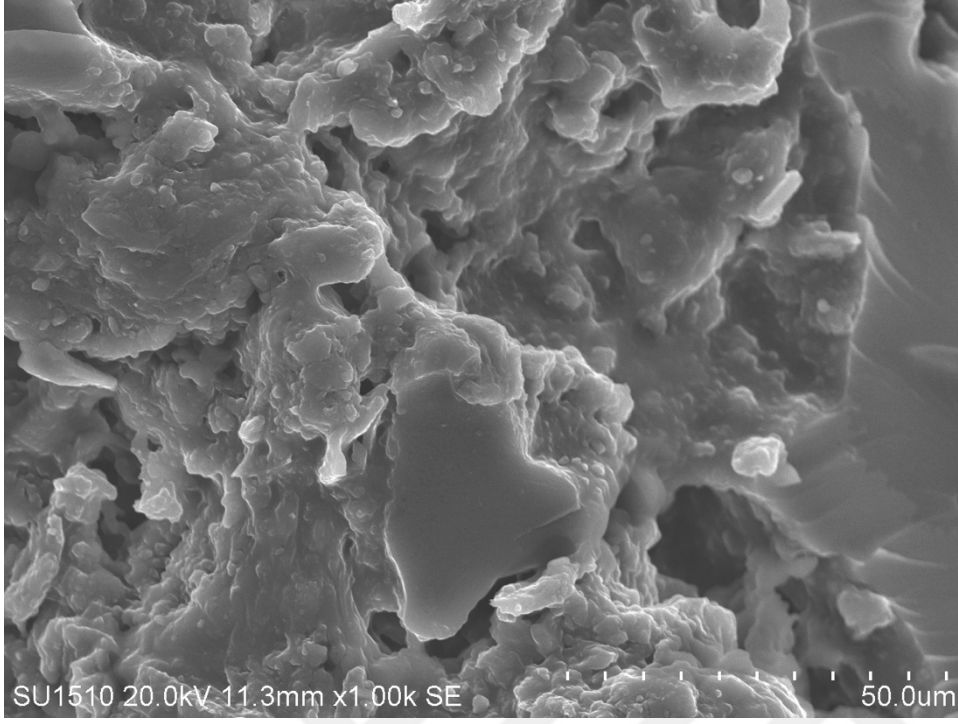
EK-5 saf ER/EİA'nın (kütlece 6:4) SEM görüntüsü



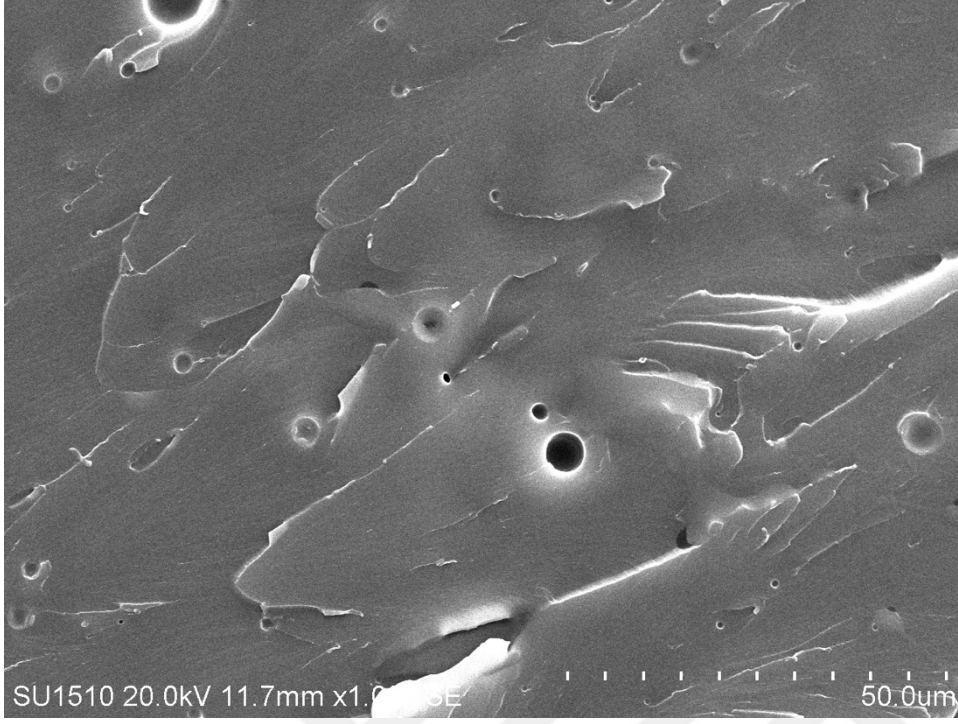
EK-6 ER/EİA (kütlece 6:4) matrisli, %20 saf-OP takviyeli kompozitin SEM görüntüsü



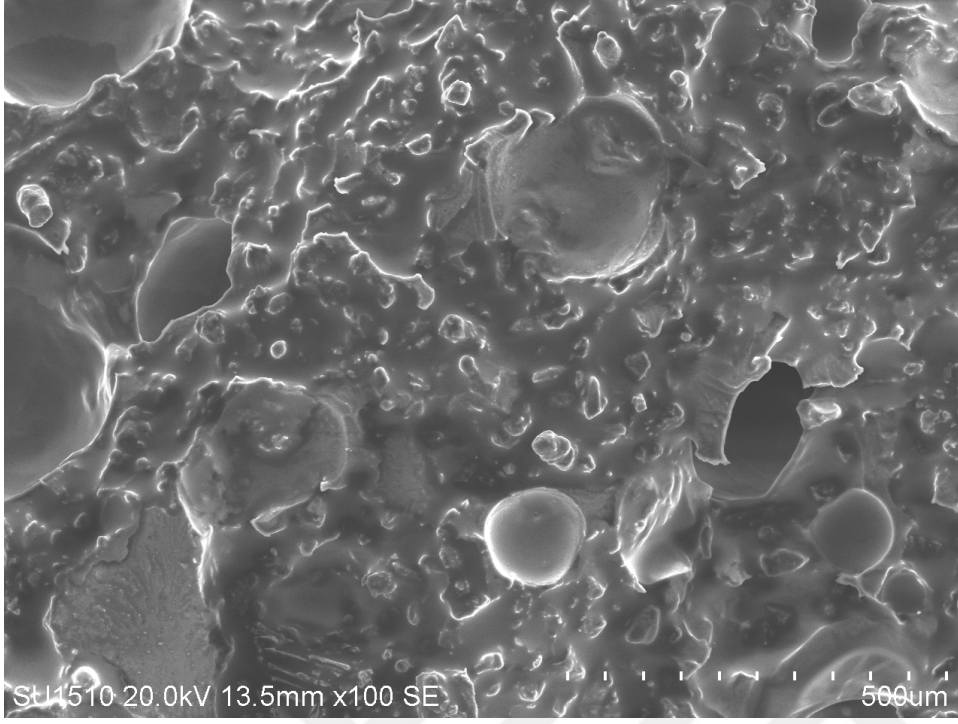
EK-7 ER/EİA (kütlece 6:4) matrisli, %20 NaOH-OP takviyeli kompozitin SEM görüntüsü



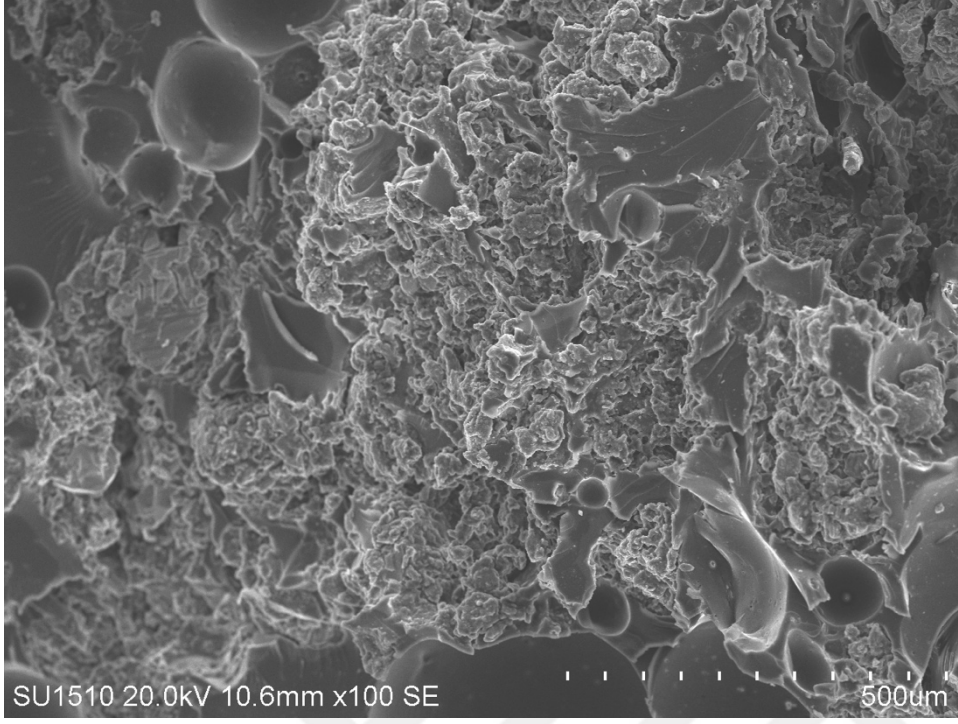
EK-8 saf ER/EİA'nın (kütlece 7:3) SEM görüntüsü



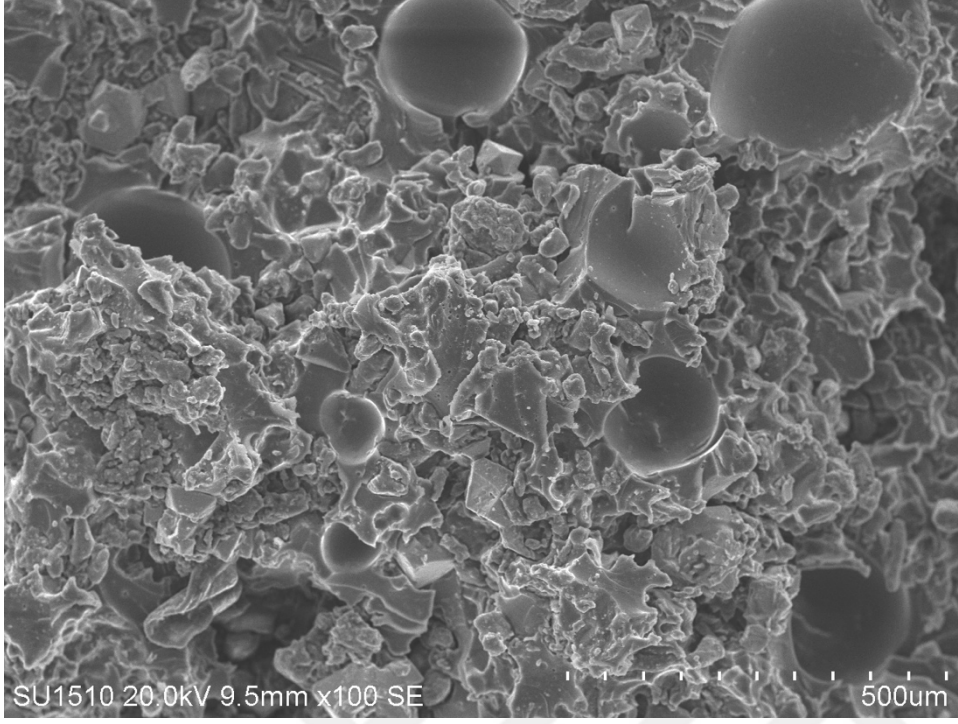
EK-9 ER/EİA (kütlece 7:3) matrisli, %10 saf-OP takviyeli kompozitin SEM görüntüsü



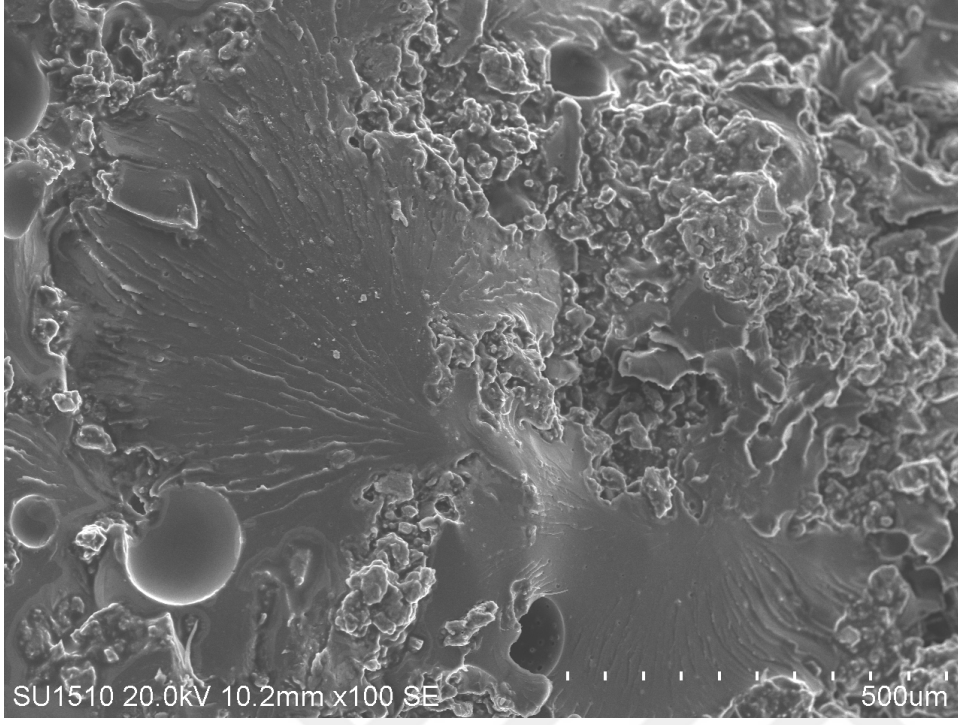
EK-10 ER/EİA (kütlece 7:3) matrisli, %20 saf-OP takviyeli kompozitin SEM görüntüsü



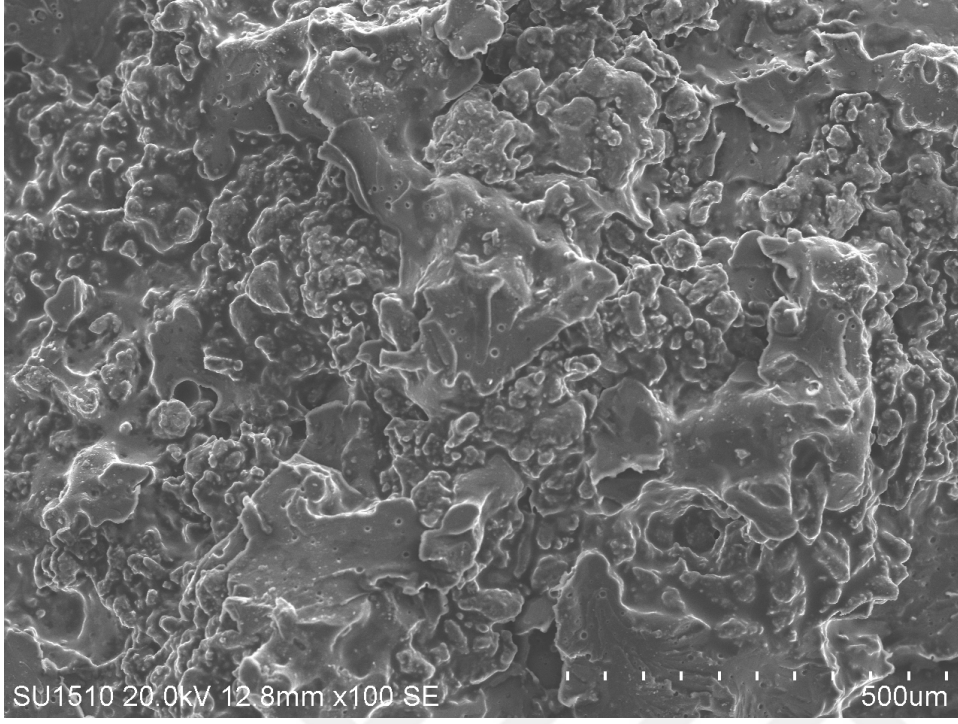
EK-11 ER/EİA (kütlece 7:3) matrisli, %30 saf-OP takviyeli kompozitin SEM görüntüsü



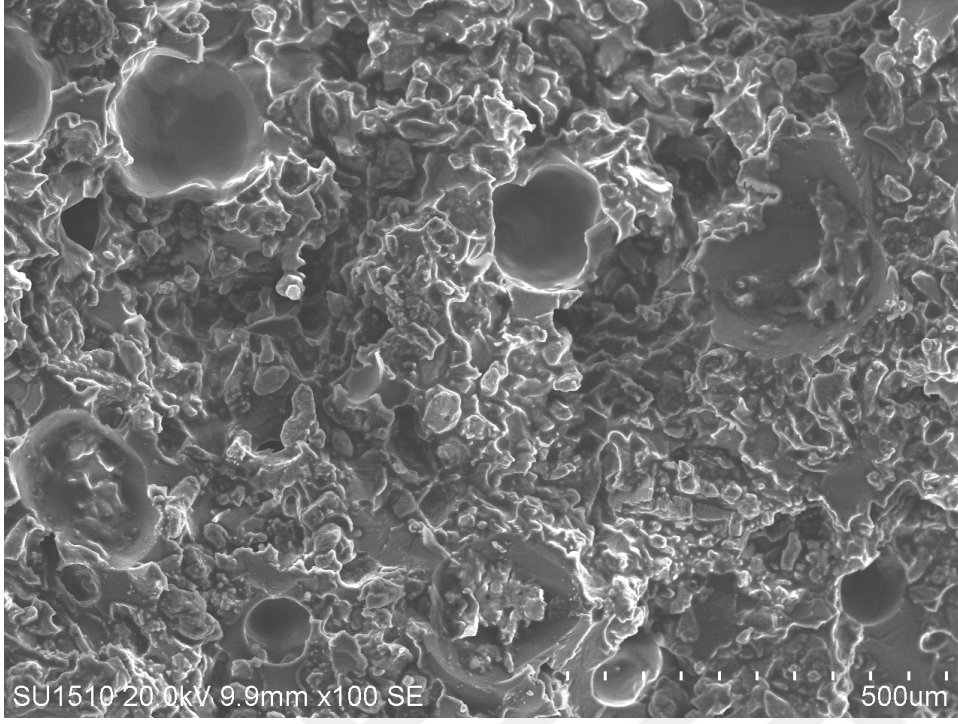
EK-12 ER/EİA (kütlece 7:3) matrisli, %10 NaOH-OP takviyeli kompozitin SEM görüntüsü

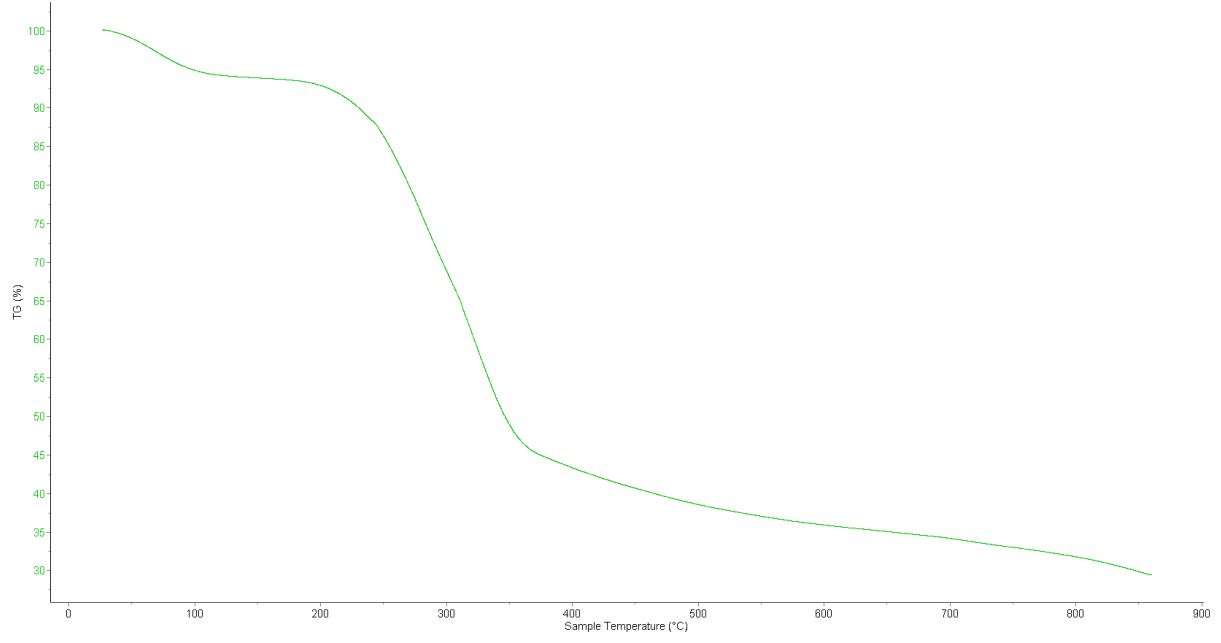


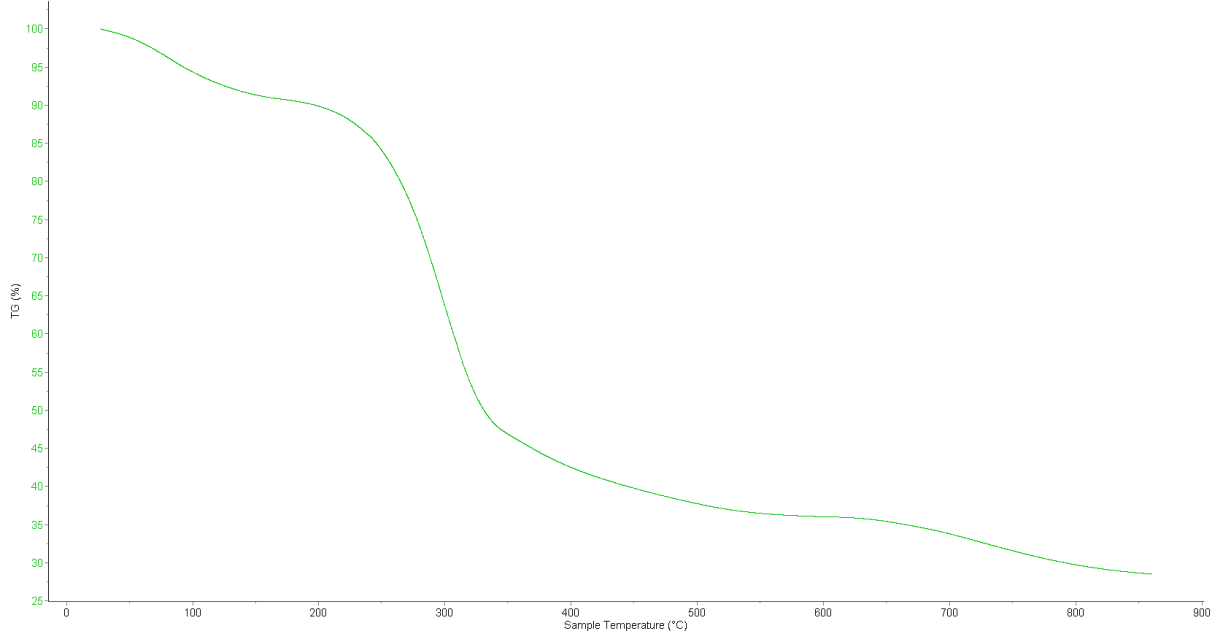
EK-13 ER/EİA (kütlece 7:3) matrisli, %20 NaOH-OP takviyeli kompozitin SEM görüntüsü

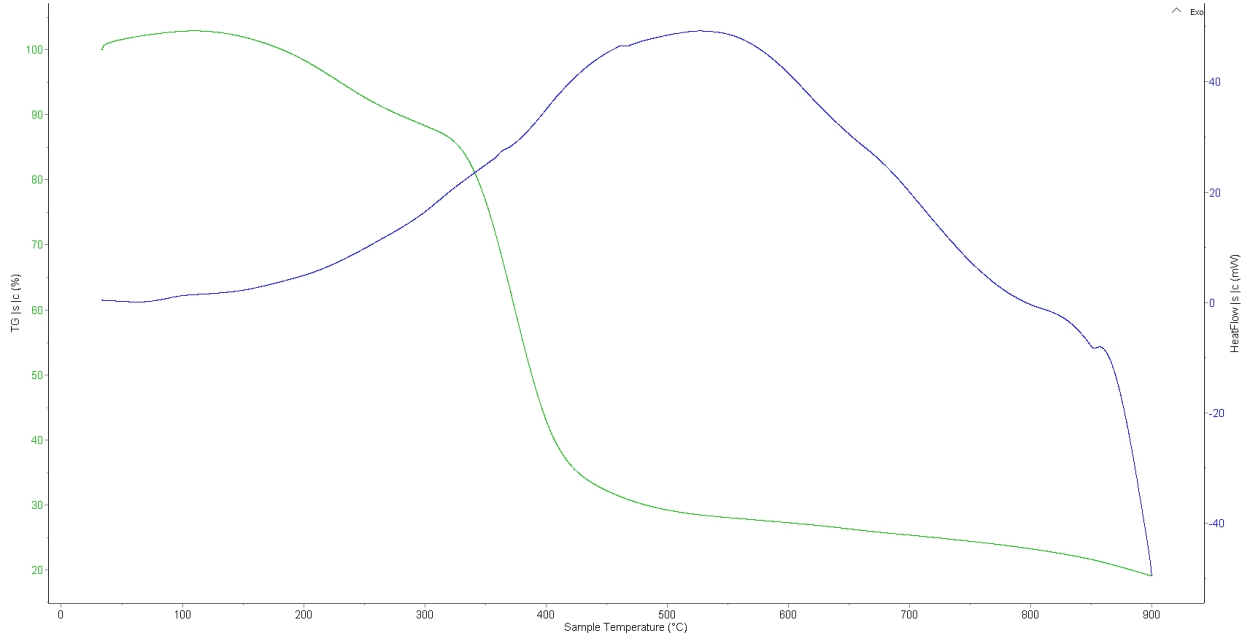


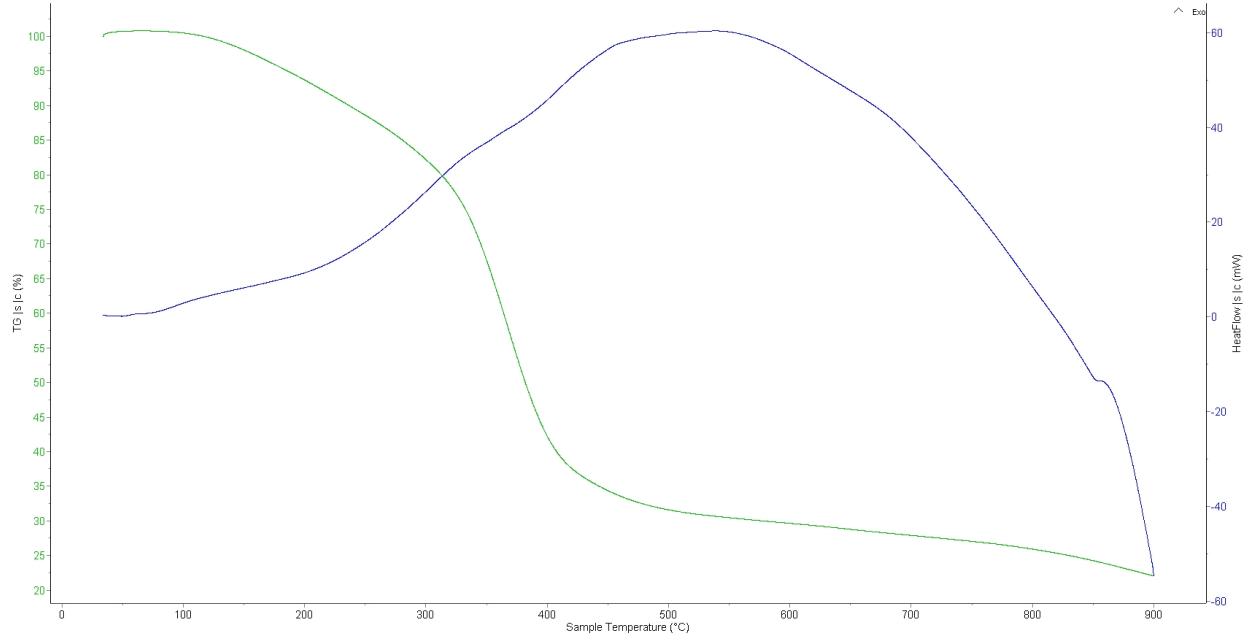
EK-14 ER/EİA (kütlece 7:3) matrisli, %30 NaOH-OP takviyeli kompozitin SEM görüntüsü



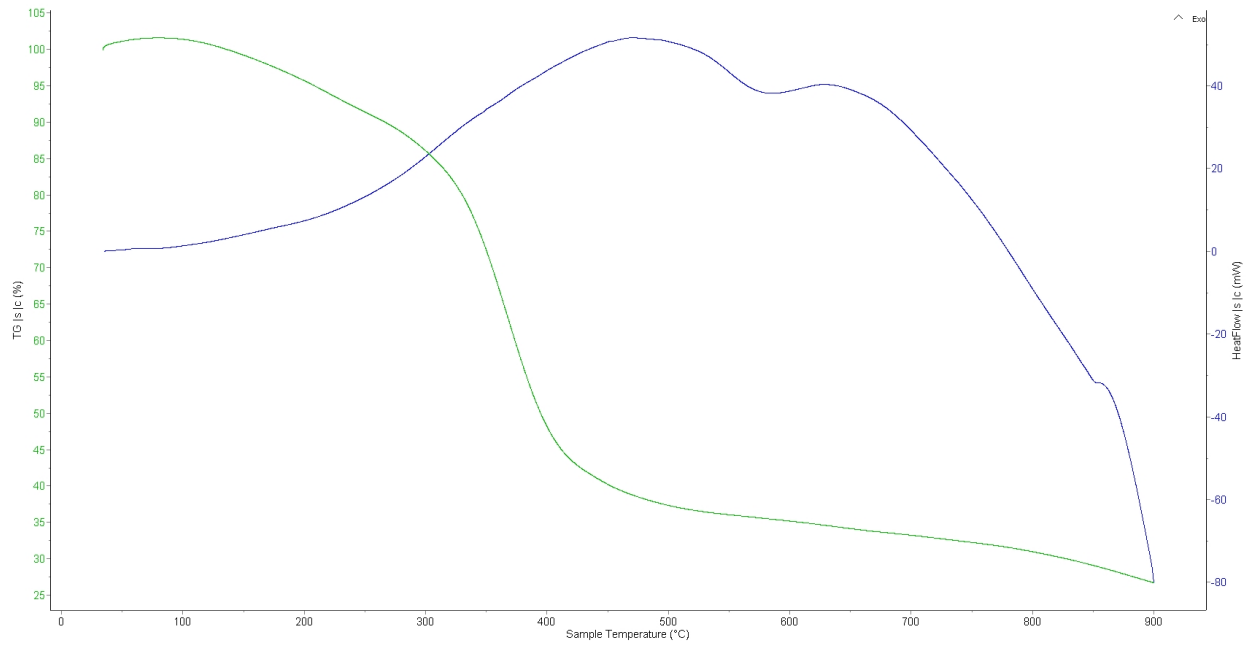
EK-15 Saf-OP'nin TGA eğrisi

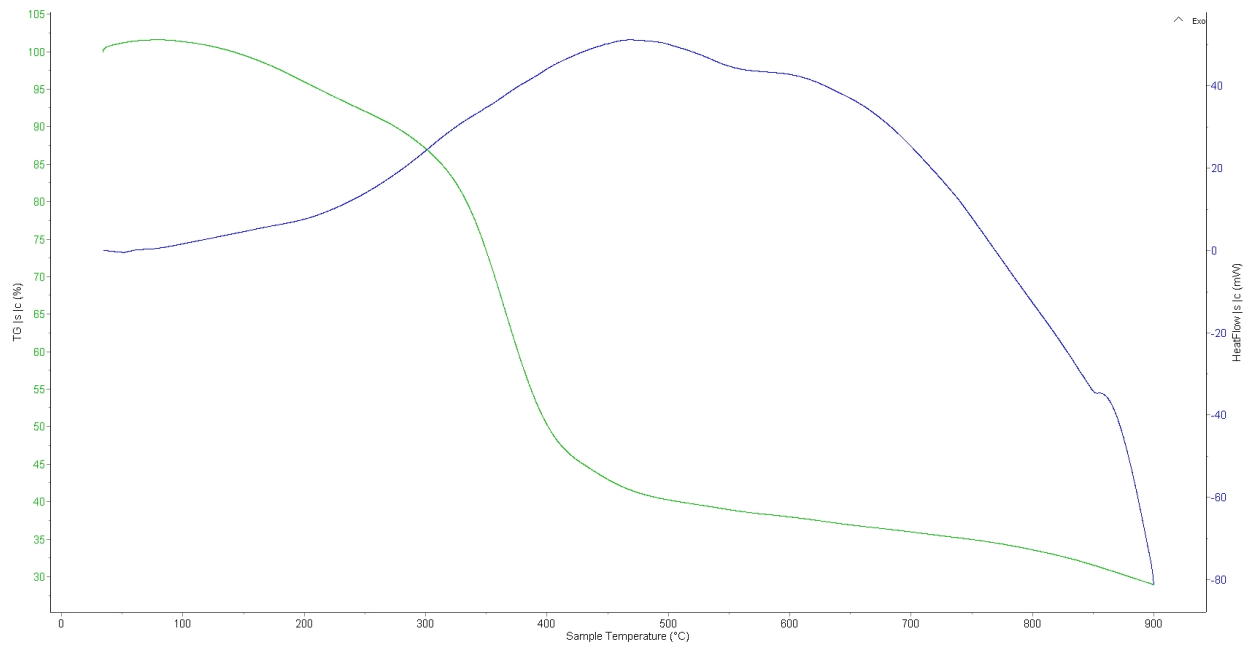
EK-16 NaOH-OP'nin TGA eğrisi

EK-17 Saf ER/EİA'nın (kütlece 7:3) TGA eğrisi

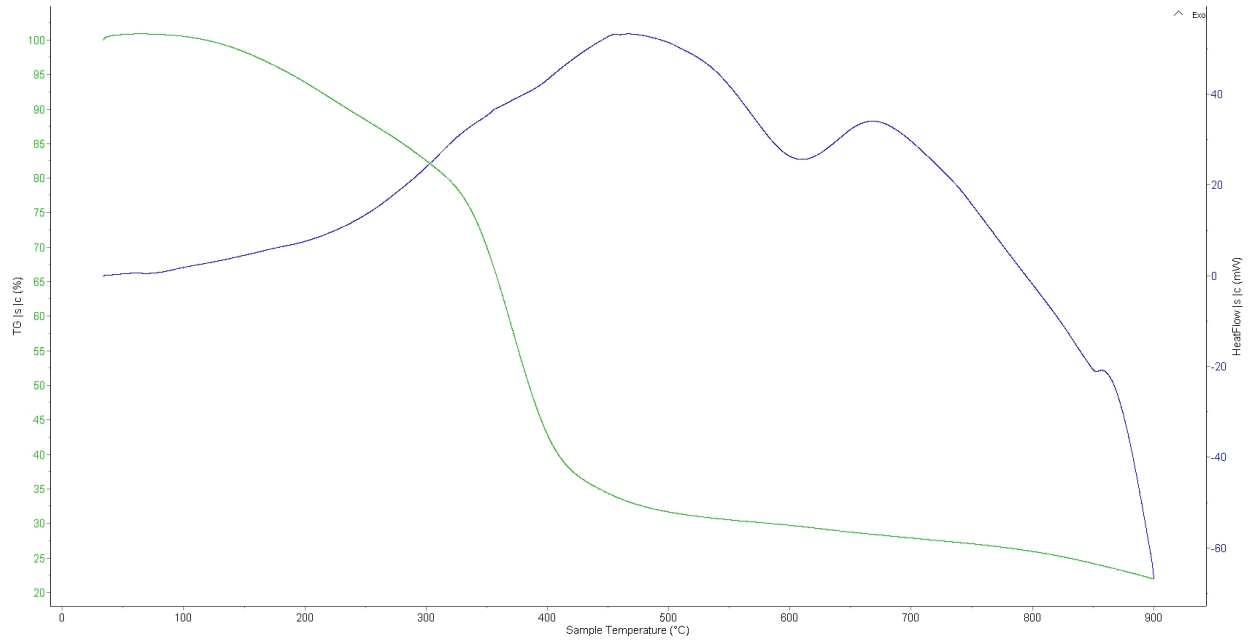
EK-18 saf ER/EİA (kütlece 7:3) matrisli saf pirina dolgulu (% 10) kompozitin TGA eğrisi

EK-19 saf ER/EİA (kütlece 7:3) matrisli saf pirina dolgulu (% 20) kompozitin TGA eğrisi

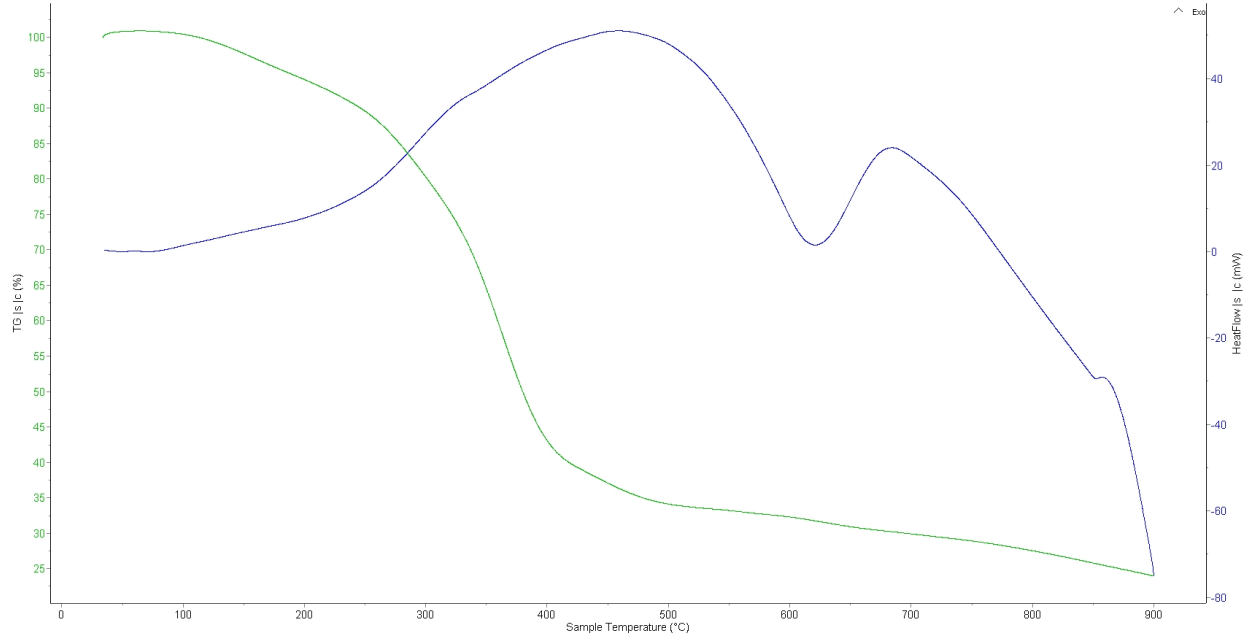


EK-20 saf ER/EİA (kütlece 7:3) matrisli saf pirina dolgulu (% 30) kompozitin TGA eğrisi

EK-21 saf ER/EİA (kütlece 7:3) matrisli NaOH-pirina dolgulu (% 10) kompozitin TGA eğrisi



EK-22 saf ER/EİA (kütlece 7:3) matrisli NaOH-pirina dolgulu (% 20) kompozitin TGA eğrisi



EK-23 saf ER/EİA (kütlece 7:3) matrisli NaOH-pirina dolgulu (% 30) kompozitin TGA eğrisi

