

Badem kabuğu atığı dolgulu epoksi biyokompozit özelliklerinin incelenmesi

Investigation of properties of almond shell waste-filled epoxy biocomposites

Nimet ÖZMERAL¹ , Süheyla KOCAMAN¹ , Ülkü SOYDAL² , Gülnare AHMETLİ^{1*} 

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Konya Teknik Üniversitesi, Konya, Türkiye.

ozmeralnimet@gmail.com, skocaman@ktun.edu.tr, gahmetli@ktun.edu.tr

²Biyoteknoloji Bölümü, Fen Fakültesi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye.

usoydal@selcuk.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 15.06.2022

Düzeltilme Tarihi/Revision: 09.09.2022

doi: 10.5505/pajes.2022.60980

Kabul Tarihi/Accepted: 22.10.2022

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada biyobazlı kompozit malzeme elde etmek için dolgu malzemesi olarak badem kabuğu atığı (BK), saf (ER) ve atık polistirenle modifiye bisfenol-A tipi epoksi reçine (ER-PS) kullanılmıştır. BK'nin modifikasyonu, NaOH ve linoleik asit (LnA) ile gerçekleştirilmiştir. BK'nin karakterizasyonunda Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), termogravimetrik analiz (TGA) ve partikül boyut dağılım analizleri kullanılmıştır. Kompozitler, döküm tekniği kullanılarak kütlece %10-20-30-40-50 dolgu oranlarında hazırlanmıştır. Kompozitlerin morfolojisi SEM ile karakterize edilmiştir. Epoksi matris tipi ve BK dolgu oranının kompozitlerin mekanik, termal ve su sorpsiyonu özelliklerine etkileri araştırılmıştır. ER-PS/BK kompozitlerinin çekme mukavemeti ve elastise modül (e-modül) değerleri daha düşük, çekme uzama değerleri ise ER/BK kompozitlerine göre daha yüksek bulunmuştur. En yüksek çekme dayanımı değerleri (95-129 MPa) LnA ile modifiye BK kompozitleri için elde edilmiştir. Hazırlanan ER matrisli kompozitlerin dolgu tipine göre çekme mukavemetleri sırası ile: linoleik asit ile modifiye edilmiş BK (LnA-BK) > NaOH ile muamele edilmiş BK (NaOH-BK) > modifiye edilmemiş BK'dir. En uygun BK oranı kütlece %30 olarak belirlenmiştir. Tüm modifiye BK kompozitlerinin e-modül değerleri epoksi matristen daha yüksek bulunmuştur. Sertlik testi sonuçlarına göre kompozitler arasında önemli bir fark belirlenmemiştir. Kompozitlerin su sorpsiyonu BK oranına bağlı olarak artmış ve mekanik özellikleri zayıflatıcı yönde etki etmiştir.

Anahtar kelimeler: Badem kabuğu, Modifikasyon, Epoksi reçine, Kompozit.

Abstract

In this study, almond shell waste (ASW) as filling material, pure (ER), and waste polystyrene modified bisphenol-A type epoxy resin (ER-PS) were used to obtain biobased composite materials. The modification of ASW was carried out with NaOH and linoleic acid (LnA). Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), and Particle size distribution analyses were used in the characterization of ASW. Composites were prepared at filling ratios of 10-20-30-40-50% by mass using the casting technique. The morphology of the composites was characterized by SEM. The effects of epoxy matrix type and BK filling ratio on composites' mechanical, thermal, and water sorption properties were investigated. Tensile strength and modulus of elasticity (e-modulus) values of ER-PS/ASW composites were lower, and tensile elongation values were higher than ER/ASW composites. The highest tensile strength values of 95-129 MPa were obtained for LnA modified ASW composites. The order of the tensile strength of the prepared ER matrix composites according to the filler type is: linoleic acid-modified ASW (LnA-ASW) > NaOH treated ASW (NaOH-ASW) > unmodified ASW. The most suitable ASW ratio was found as 30% by mass. e-modulus values of all modified ASW composites were higher than the epoxy matrix. According to the hardness test results, there was no significant difference between the composites. The water sorption of the composites increased depending on the ASW ratio and had a weakening effect on the mechanical properties.

Keywords: Almond shell, Modification, Epoxy resin, Composite.

1 Giriş

Günümüzde birçok alanda kullanılan kompozitlerde epoksi reçinelere olan talep artmakta ve küresel pazar potansiyeli bu doğrultuda her yıl genişlemektedir. Kompozit endüstrisi; özellikle inşaat, rüzgâr enerjisi, havacılık ve otomobil endüstrileri gibi önemli pazarlarda bu malzemelerin piyasaya sürülmesiyle son otuz yılda istikrarlı bir şekilde büyümüştür. Bilinen birçok epoksi reçine arasında bisfenol A tipi reçine, tüm epoksi kullanımının %70'inden fazlasını oluşturarak ticari olarak en uygun olan reçinedir. Reçinedeki epoksi grubu, ikincil aminler ve asit anhidritler gibi en önemli kürlleştirme sistemleriyle çapraz bağlanabilir ve birçok termoset türünden daha düşük sertleşme büzülmesi sergiler [1],[2].

Sürdürülebilirlik ve geri dönüşüm konuları, büyük miktarlarda tüketilen malzemelerden yapılan kompozitler için de giderek daha önemli hale gelmiştir. Dünya çapında polimer uygulamaları için 25 milyon tondan fazla partiküllü dolgu maddesi tüketilmektedir ve bunun %10'undan azının geri dönüştürülmesi muhtemeldir. Sürdürülebilirlik için mineral ve fosil hammaddelerin aksine biyolojik hammaddeler yenilenebilir ve dolayısıyla sınırlı olmadıkları için tercih edilmektedir. "Dolgu" terimi genellikle, ağırlıkça %50-60'a kadar önemli yüklem seviyelerinde kompozitlerde ayrı bir faz oluşturan katı katkı maddeleri için kullanılır. Dolgu maddeleri, maliyeti düşürmek için esas olarak polimerlerde kullanıldığından, bugüne kadar önemli bir gelişme göstermiştir. Günümüzde, sadece maliyet amaçlarını değil, aynı zamanda mekanik, termal, yangın geciktirici, elektriksel

*Yazışılan yazar/Corresponding author

iletkenlik vb. gibi birçok özelliği değiştirmek için polimerlere daha sık dahil edilmektedirler [3]. Örn., Koçhan [4] epoksi matriste doğal atık olan midye kabuğunu kullanarak kompozit malzeme oluşturmuştur. Çoğu dolgu malzemesi mineral kaynaklardan elde edildiğinden, yenilenebilir olarak kabul edilmez. Bu nedenle, çevre bilinci ve dünya çapındaki hükümet mevzuatı, özellikle akademik ve endüstriyel araştırmaları, çevre dostu, sürdürülebilir ve biyolojik olarak parçalanabilen "yeşil" kompozit malzemeler geliştirmeye teşvik etmektedir. Bunların dışında, doğal dolgu maddelerinin kompozitlerde kullanımına yönelik artan ilgi, yenilenebilirlik, düşük yoğunluk, maliyet etkinliği ve dayanıklılık gibi arzu edilen özelliklerinden de kaynaklanmaktadır [5]. Bu nedenle, diğer doğal dolguların (kil, silika, karbonat vb.) [6]-[8] yanı sıra, lignoselülozik malzemeler (çeşitli meyve kabukları, doğal lifler vb.) de kompozit uygulamalarında halihazırda önemli bir kullanıma sahiptir. Termoset veya termoplastik kompozitlerin matrislerine lignoselülozik atık malzemelerin eklenmesi, nihai ürünlerin maliyetini önemli ölçüde azaltacaktır. Örneğin, ağırlıkça %20 oranında kullanılan atık bir dolgu, epoksi reçinenin fiyatını %24'e kadar düşürebilir [9].

Daha önceki çalışmalarda, epoksi matrislerde lignoselülozik dolgu maddesi olarak kullanılan fındık, ceviz ve hindistancevizi kabuğu gibi farklı biyolojik atıkların yanı sıra pamuk atığına da rastlanmıştır [10]-[13]. Zamani ve diğ. [14], ceviz kabuğu, fındık kabuğu ve midye kabuğu atıklarını kullanarak epoksi kompozit malzemeler hazırlamış, termal ve su sorpsiyonu özelliklerini incelemişlerdir. Birkaç araştırmada mekanik özellikleri geliştirmek için badem kabuğu polimer matrisinde dolgu maddesi olarak kullanılmıştır [15]-[17]. Ayrıca, badem kabuğu, atık su arıtımı için iletken polimer içeren kompozit formunda adsorban olarak da denenmiştir [18].

Bu çalışmada tarımsal atık olan badem kabuğu atığı (BK), biyobazlı epoksi kompozit oluşturulması amacıyla dolgu maddesi olarak kullanılmış olup, ilk kez doğal yağ asidi olan linoleik asitle (LnA) modifiye edilmiştir. Çalışmada farklı kimyasal modifikasyon işlemlerinin ve dolgu oranının kompozitlerin mekanik, termal ve su sorpsiyonu özelliklerine etkisi incelenmiştir.

2 Materyal ve yöntem

2.1 Kullanılan dolgu malzemesi ve kimyasallar

Dolgu malzemesi olarak kullanılan BK, Ege Bölgesinde yetiştirilen bademden elde edilmiştir. Kompozitlerde matris olarak kullanılan epoksi reçine (ER), bisfenol A tipi epoksi reçinedir (NPEK 114; Konuray Kimya ve Sanayi Ltd. Şti, Türkiye). Polistiren atığı (PS), tek kullanımlık malzemelerden temin edilmiştir. Kompozitlerin hazırlanmasında amin türü kürleştirici (KH 816; Kukdo Kimyasal Şti, Güney Kore) ve epoksi kürleşme hızlandırıcısı kullanılmıştır. Sodyum hidroksit (NaOH) Carlo Erba firması, linoleik asit (LnA) Sigma Aldrich firması tarafından temin edilmiştir.

2.2 PS ile modifikasyon

Epoksi reçine modifikasyonunda kütlece %4 oranında atık PS kullanılmıştır. Önce PS az miktar tetrahidrofuranda çözülmüş, ardından epoksi ile homojen karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Kompozit hazırlama öncesi çözücünün fazlası uzaklaştırılarak modifiye epoksi matris olarak kullanılmıştır.

2.3 Alkali işlem

BK'nin alkali modifikasyonunda %5'lik NaOH çözeltisi kullanılmıştır. BK, alkali çözeltide 4 sa. mekanik karıştırma ile

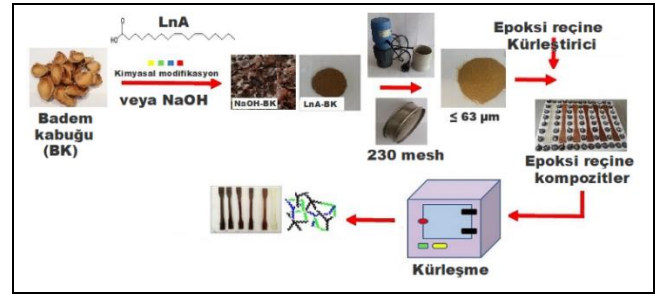
bekletilmiş, daha sonra modifiye BK (NaOH-BK) yıkanarak 60 °C'da 24 sa. etüvde kurutulmuş, öğütülmüş, ardından ≤63 µm boyutunda elenmiştir.

2.4 Asitle modifikasyon

BK'nin LnA ile esterleşme reaksiyonu n-heksan çözücüsü ortamında H₂SO₄ katalizöründe gerçekleştirilmiştir [19]. İşlem sonrası 60 °C'da 24 sa. etüvde kurutulan modifiye BK (LnA-BK) önce öğütülmüş, daha sonra ≤63 µm boyutunda elenmiştir.

2.5 Kompozitlerin hazırlanması

Kompozitlerin hazırlanmasında dolgu oranı %10-20-30-40-50, kürleştirici oranı %30, epoksi kürleşme hızlandırıcısı oranı ise %1 olarak belirlenmiştir. Öğütülmüş BK bazlı dolgu maddeleri (partikül boyutu <63 µm), mekanik karıştırıcıda epoksi matris ile çeşitli miktarlarda 30 dk. karıştırılmış ve ardından 60 °C'da 1 sa. ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Numuneler için ASTM D 638 standardına göre hazırlanmış kalıp kullanılmıştır. Kalıba dökülen numuneler, üzerinde oluşan hava kabarcıklarının giderilmesi amacıyla 30 dk. oda sıcaklığında bekletilmiş ve sonrasında 72 sa. boyunca 80 °C etüvde kürlenme işlemine tabi tutulmuştur. Kompozit hazırlama aşamaları Şekil 1'de açıklanmıştır.



Şekil 1. Kompozit hazırlama şeması.

Figure 1. Composite preparation scheme.

2.6 Analizler

Modifiye BK'nin Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi, Bruker-Platinum ATR-vertex 70 (Almanya) ile 500 ve 4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında 4 cm⁻¹ çözünürlükte belirlenmiştir. Kompozitlerin çekme testi, TST-Mares/TS-mxe marka çekme-basma test cihazında oda sıcaklığında yapılmıştır. Sertlik testi cihazında kompozit numunelerin yüzey sertlikleri Shore D biriminde tayin edilmiştir. Kompozitlerin yüzey morfolojisi, Bruker 123 eV enerji dağıtıcı X-ışını (EDX) sensörü ile donatılmış Zeiss EVO LS10 taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA), termogravimetri-diferansiyel termal analiz cihazı (Mettler Toledo) kullanılarak, 0-800 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk.'lık bir ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

Kompozit numunelerin su sorpsiyonu gravimetrik yöntemle tayin edilmiş ve % değer olarak aşağıdaki formülle (Denklem 1) hesaplanmıştır:

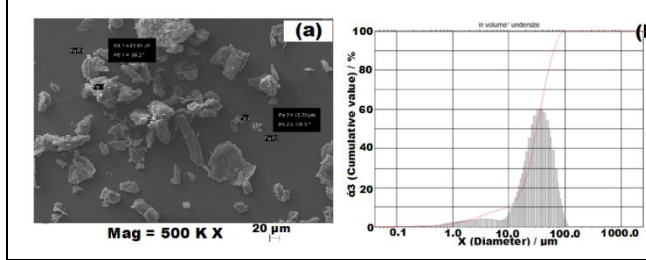
$$\text{Su sorpsiyonu (\%)} = \frac{W_t - W_i}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

Burada, W_i- numunenin ilk kuru tartımı, W_t - numunenin t gününde alınan tartımıdır.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 BK'nin karakterize edilmesi

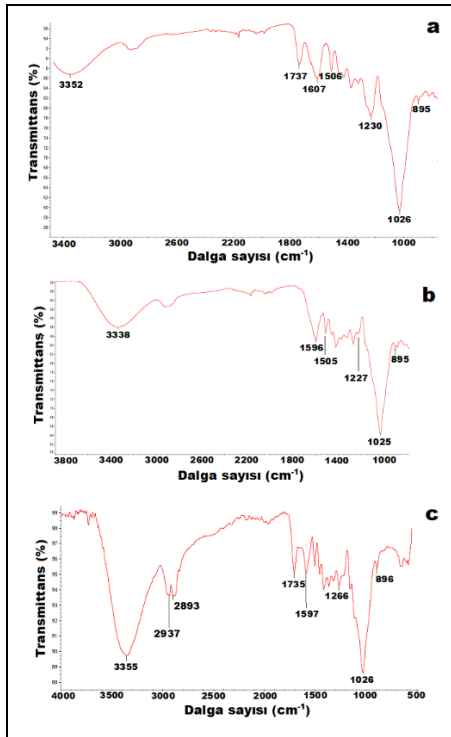
Şekil 2'de $\leq 63 \mu\text{m}$ boyutunda elenmiş BK'nin SEM görüntüsü ve parçacık boyutu dağılımı verilmiştir. Bu analizler sonucu, BK'nin parçacık uzunluklarının $15.22\text{-}43.63 \mu\text{m}$ aralığında değiştiği Şekil 2(a) ve parçacıkların %50'sinin $28.78 \mu\text{m}$ boyutunda olduğu Şekil 2(b) belirlenmiştir.



Şekil 2. BK'nin (a): SEM görüntüsü; (b): Partikül boyut dağılımı.

Figure 2(a): SEM image; (b): Particle size distribution of ASW.

BK'nin alkali ve asitle modifikasyonu sonucu kimyasal yapısının aydınlatılması için FT-IR analizi yapılmış ve FT-IR spektrumları Şekil 3'te verilmiştir. Tüm BK'ler için gözlemlenen bantlar: $3338\text{-}3355 \text{ cm}^{-1}$ 'de O-H, $1602\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C, $1025\text{-}1030$ ve $1227\text{-}1230 \text{ cm}^{-1}$ 'de ligninin siringil ve guaiaçil (C-O gerilmesi) halkaları, 895 cm^{-1} 'de selülozdeki glikoz halkasının b-glikosidik 1-4 bağlantısı [20]. Saf BK için 1737 cm^{-1} 'de C=O bandı Şekil 3(a), NaOH-BK'nin FT-IR spektrumunda kaybolmuş Şekil 3(b), LnA-BK'nin FT-IR spektrumunda ise 1738 cm^{-1} 'de tekrar tespit edilmiştir Şekil 3(c).

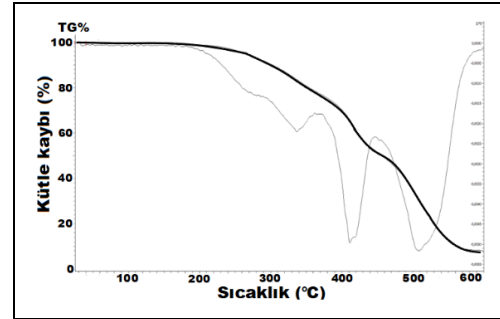


Şekil 3. BK'nin FT-IR spektrumları. (a): Saf, (b): Alkali işlem sonrası, (c): Asitle modifikasyon sonrası.

Figure 3. FT-IR spectra of ASW. (a): Untreated, (b): After alkali treatment, (c): After acid modification.

Literatürde, alkali muamelesi ile karboksil ve asetil gruplarının yok edildiği varsayıldığından, $1740\text{-}1720 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve $1230\text{-}1220 \text{ cm}^{-1}$ 'de bantların alkali muamelesinden sonra kaybolduğu veya küçüldüğü gösterilmiştir [21]. Alkali muameleye tabi tutulan BK için, saf BK'ye kıyasla karboksilik gruba (1737 cm^{-1}) karşılık gelen C=O germe frekansının kaybolmasıyla birlikte OH bandının şiddeti (3334 cm^{-1}) artmıştır. Alkali muamelesinin, karboksil grubunun alkali tarafından uzaklaştırılmasıyla selülozik hidroksil gruplarındaki hidrojen bağı azaltması, böylece selüloz I'in selüloz II'ye dönüşüp spiral açısında değişikliklere sebep olması ve -OH'nin daha fazla açığa çıkması nedeniyle -OH konsantrasyonunu arttırması beklenen bir durumdur [22]. FT-IR sonuçlarının ortaya çıkardığı artan -OH yoğunluğu, alkali muamelesinin etkili olduğunu göstermektedir. LnA ile modifiye BK için 1738 cm^{-1} 'de estere ait C=O bandının kimyasal modifikasyon sırasında yeniden oluşmuş olması, BK'ye karboksilik asidin bağlandığını göstermektedir. Ayrıca, 2937 ve 2893 cm^{-1} 'de yeni oluşan ikili bant, LnA'nın -CH₂ grubuna ait olabilir.

BK'nin TGA eğrisi Şekil 4'te verilmiştir. BK, lignoselülozik bileşenlerden oluşan bitki atığı olup TGA eğrisi 3 aşamalıdır. Pehlivan ve diğ. [23] Türkiye'de yetiştirilen bademden atık olarak oluşan kabuğun hemiselüloz, selüloz ve lignin içeriğinin, sırasıyla yaklaşık %35, %30 ve %29 olduğunu rapor etmişlerdir. Hemiselülozların ayrışması saf BK için yaklaşık $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'da başlayıp ve $360 \text{ }^\circ\text{C}$ 'da bitmiştir. Literatürde de yaklaşık $180\text{-}210 \text{ }^\circ\text{C}$ 'da hemiselülozun parçalanması ile bozunmanın başladığı, $260\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ 'da selüloz parçalanması ile devam ettiği bildirilmiştir. Lignin ayrışmasının ise $200\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında gerçekleştiği rapor edilmiştir [24]. BK'nin termal bozunmasından oluşan kalıntı miktarı %8.4 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. BK'nin TGA eğrisi.

Figure 4. TGA curve of ASW.

3.2 Kompozitlerin karakterize edilmesi

3.2.1 Mekanik test

Saf BK ile oluşturulan ER-PS/BK ve ER/BK kompozitlerinin mekanik test sonuçları sırasıyla Tablo 1 ve Tablo 2'de özetlenmiştir. Tablo 3'te ise alkali ve asitle modifiye edilmiş ER/BK kompozitlerinin mekanik özellikleri verilmiştir. Saf ER'nin çekme dayanımı 104 MPa , PS'le modifiye edildiğinde ise 97.5 MPa olarak tespit edilmiştir. Literatür bilgisine göre, PS'nin çekme dayanımı $34\text{-}60 \text{ MPa}$ aralığında değişmektedir [25] ve ER'nin PS ile modifiye edilmesi sonucu çekme dayanımında azalma olması bununla açıklanabilir. %30 BK oranına kadar çekme dayanımı 70 MPa 'nın üzerinde olsa da, bu oranın üzerinde 57 MPa 'a kadar düşmüştür.

Tablo 1. PS-ER/BK kompozitlerin mekanik test sonuçları.

Table 1. Mechanical test results of PS-ER/ASW composites.

BK (küt.%)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	e-modül (GPa)	Sertlik (Shore D)
ER-PS				
-	1.508	97.5	3.2	79
ER-PS/BK kompozitleri				
10	1.259	79.3	4.0	80
20	1.131	76.1	3.9	80
30	1.008	72.5	3.6	79
40	0.976	66.0	3.4	79
50	0.765	57.0	3.4	78

Tablo 2. ER/BK kompozitlerinin mekanik test sonuçları.

Table 2. Mechanical test results of ER/ASW composites.

BK (küt.%)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	e-modül (GPa)	Sertlik (Shore D)
ER				
-	1.562	104	6.1	85
ER/BK kompozitleri				
10	0.901	85	5.9	86
20	0.780	86	6.1	85
30	0.693	94	6.4	84
40	0.577	90	8.5	85
50	0.557	70	7.9	85

Tablo 3. ER/NaOH-BK ve ER/LnA-BK kompozitlerinin mekanik test sonuçları.

Table 3. Mechanical test results of ER/NaOH-ASW and ER/LnA-ASW composites.

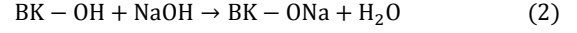
BK (küt.%)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	e-modül (GPa)	Sertlik (Shore D)
ER/NaOH-BK kompozitleri				
10	1.102	86	9.2	83
20	0.792	98	8.9	84
30	0.757	119	9.0	84
40	0.645	82	9.2	82
50	0.629	80	8.5	81
ER/LnA-BK kompozitleri				
10	1.539	95	9.1	84
20	1.361	117	10.5	83
30	1.074	129	9.5	82
40	0.902	114	9.6	83
50	0.888	103	9.3	82

Çekme uzaması ve elastise modülü (e-modül) değerleri, BK oranına bağlı olarak azalmıştır. Sertlik değerlerinde fazla değişim gözlemlenmemiştir. Ligoselülozik maddeler hidrofilik, epoksi matris ise hidrofobik özellikli olduğundan, genelde dolgu-matris arayüzey adezyonunu iyileştirmek için dolgu maddesinin modifikasyonu gerekmektedir. Saf BK kompozitlerinin çekme dayanımlarının bu nedenle matrise göre düşük olduğu düşünülmektedir (Tablo 1).

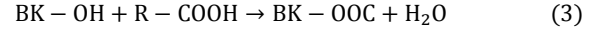
Tablo 2'ye göre, epoksi matrise saf BK'nin ilave edilmesi, yukarıda açıklanan nedenden dolayı çekme dayanımında azalmaya neden olmuştur. Çekme uzaması değerlerinin, toz katı partikül şeklinde olan BK oranına bağlı olarak azalma göstermesi, literatür bilgileri ile de uyumludur [3],[26]. Sertlik değerlerinde ise fazla değişim gözlemlenmemiştir.

Ligoselülozik maddelerin bazı uygun kimyasallar kullanılarak işleme tabi tutulması sonucu bu maddelerin yüzey morfolojisi ve kimyasal gruplarında değişiklikler meydana gelir, dolayısıyla malzeme kimyasal modifikasyona uğrar. Örneğin,

alkali ile işlem gördüğünde yüzeyden pektin, vaks, hemiselüloz ve lignin gibi maddelerin bir kısmı uzaklaşmaktadır [27]. NaOH ise yapıdaki selülozun erişilebilir -OH grupları ile reaksiyona girer (Denklem 2):



Ligoselülozik maddelerin asitle kimyasal modifikasyon işlemine ise asidin -COOH grubu selülozun -OH grupları ile esterleşme reaksiyonuna girer (Denklem 3) [11]:

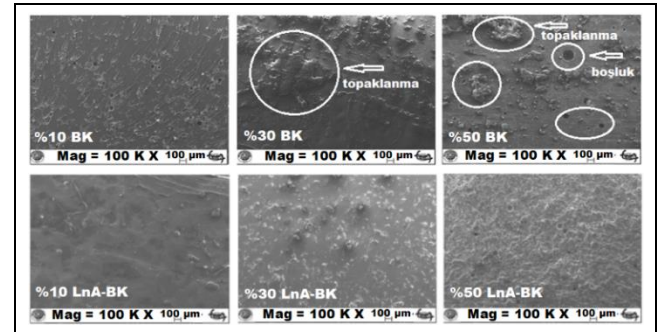


Bu tür kimyasal modifikasyonlar ligoselülozik madde yüzeyinde daha farklı reaktif grupların ortaya çıkmasına sebep olarak dolgu maddesinin matris ile birleşmesini, yani matris tarafından "ıslanmasını" kolaylaştırır, bu da daha iyi mekanik özelliklere sahip kompozitlerin elde edilmesi ile sonuçlanır [28]. Modifiye BK kompozitlerinin oluşturulmasına ER matrisi ile devam edilmiştir.

Tablo 3'ten alkali ve asit modifikasyonun kompozitlerin çekme dayanımlarında artışa neden olduğu görülmektedir. NaOH-BK ve LnA-BK kompozitlerinin çekme dayanımları, sırasıyla 80-119 MPa ve 95-129 MPa aralığında değişmiştir. LnA ile modifikasyonun çekme dayanımında daha etkili olduğu görülmüştür. Çekme dayanımında en yüksek değer yine %30 dolgu oranında görülmüştür. Çekme uzaması, her iki tür kompozitte de dolgu oranı arttıkça azalmıştır. LnA-BK kompozitlerinin çekme uzaması değerlerinin, NaOH-BK kompozitlerine göre daha yüksek olması, BK yüzeyinde ester bağlarının oluşumu ile açıklanabilir. Kompozitlerin sertlik değerleri benzer sonuçlar göstermiştir. Tüm kompozitlerin e-modül değerleri ER'ye göre yüksek bulunmuştur.

3.2.2 SEM

SEM analizi için örnek olarak, saf BK ve en iyi mekanik sonuçlar sergileyen LnA-BK kompozitleri seçilmiş, SEM görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'ten, modifiye edilmemiş saf BK kompozitlerinde topaklanmalar ve boşlukların olduğu görülmüştür. Ayrıca, kompozitlerde saf BK oranı arttıkça topaklanma ve boşluk sayısı da artmıştır. LnA-BK kompozitlerinde ise asitle modifikasyonun dolgu-matris arayüzey etkileşimini artırdığı ve bunun sonucu olarak topaklanma ve boşluklara rastlanmadığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak SEM görüntüleri, en iyi mekanik özellikleri bu kompozitlerin gösterdiğini desteklemektedir.



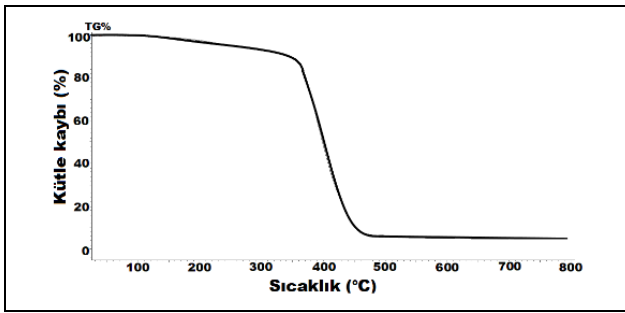
Şekil 5. Saf BK ve LnA-BK kompozitlerinin SEM görüntüleri (dolgu oranı %10-30-50).

Figure 5. SEM images of raw ASW and LnA-ASW composites (filler ratio 10-30-50%).

3.2.3 TGA

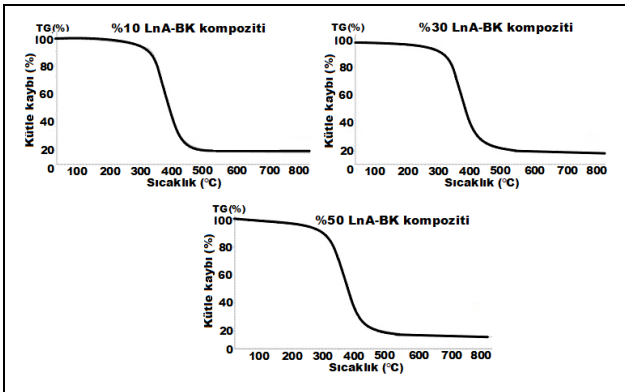
Yüksek performanslı termoset kompozitlerin oluşumunda dolgu maddesinin ısıl kararlılığı büyük önem taşımaktadır. Bitkisel dolgular tarafından tolere edilen maksimum uygulama sıcaklığı yaklaşık 200 °C'dir. Yüksek sıcaklıklar, oda sıcaklığındaki diğer özelliklerine kıyasla lignoselülozik maddelerin mekanik özelliklerini zayıflatır. Termoset reçine kompozitleri için, kürlenme adımı genellikle 200 °C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştiğinden bu durum sınırlayıcı olmamaktadır [29]. Ayrıca, çoğu doğal dolgunun termal bozunmasının yaklaşık %60'ı 215-310 °C aralığında meydana gelir [30] Bu sorunu ortadan kaldırmak için, 150-220 °C sıcaklık aralığında yüksek bozunma oranlarına sahip bileşenlerin uzaklaştırılması için lignoselülozik dolgu maddeleri modifiye edilmelidir ve alkali modifikasyonu bu amaçla uygulanabilecek verimli bir işlemdir [31].

BK dolgusunun kompozitlerin termal dayanımı üzerinde etkisini belirlemek için kütlece %10-30-50 oranlarında hazırlanan LnA-BK kompozitleri örnek olarak seçilip analiz edilmiştir. Saf ER'nin TGA eğrisi Şekil 6'da, LnA-BK kompozitlerinin TGA eğrileri Şekil 7'de, bu eğrilerden çıkan sonuçlar ise Tablo 4'te verilmiştir.



Şekil 6. ER'nin TGA eğrisi.

Figure 6. TGA curve of ER.



Şekil 7. ER/LnA-BK kompozitlerinin TGA eğrileri.

Figure 7. TGA curves of ER/LnA-ASW composites.

Tablo 4. ER ve ER/LnA-BK kompozitlerinin termal değerleri.

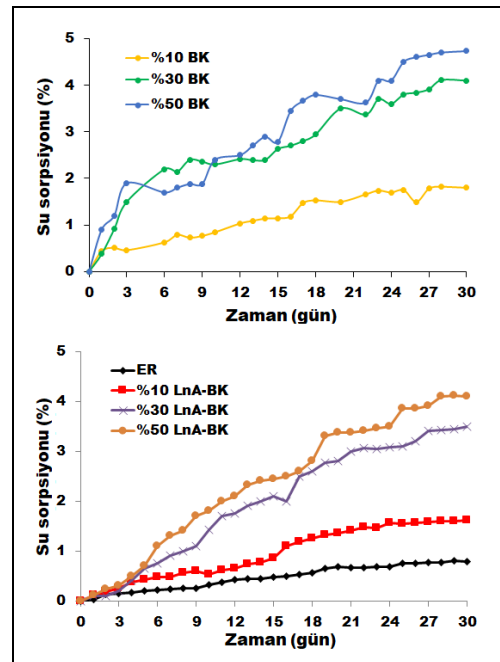
Table 4. TGA data of ER and ER/LnA-ASW composites.

LnA-BK (küt.%)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	800 °C'da kalıntı (%)
saf ER				
-	246	340	401	4.0
ER/LnA-BK kompozitleri				
10	284	336	370	9.9
30	275	308	375	12.3
50	266	290	380	16.1

T₅, T₁₀ ve T₅₀ değerleri, sırasıyla numunenin %5, %10 ve %50 oranlarında bozunmasına karşılık gelen sıcaklıklardır. Saf ER için bu değerler sırasıyla 246 °C, 340 °C ve 401 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 6). 800 °C'da ise ER'nin kalıntı değeri %4'tür. Tablo 4'e göre, LnA-BK kompozitlerinin T₁₀ ve T₅₀ değerleri matrise göre düşük olsa da, kalıntı yüzdeleri daha yüksek bulunmuş ve %9.9-16.1 aralığında değişmiştir. BK'nin NaOH ve asitle modifiye edilmesi sonucu kabuk yüzeyinden termal dayanımı yüksek olan lignin maddesinin bir kısmının uzaklaştırılması, kompozitlerin termal dayanımın değerlerinin saf reçineye göre daha düşük olmasına neden olduğu düşünülmektedir.

3.2.4 Su sorpsiyonu

ER, BK ve LnA-BK kompozitlerinin su sorpsiyon eğrileri Şekil 8'de verilmiştir. Saf ER için su sorpsiyonu değeri %0.78 olarak bulunmuştur. BK kompozitlerinin su sorpsiyonu değerleri; %1.8-4.73, LnA-BK kompozitlerinin ise %1.6-4.1 aralığında değişmiştir (Şekil 8). Tüm kompozitlerde su sorpsiyonu dolgu oranına bağlı olarak artmıştır. Doymamış yağ asitleri suda çözünmeyen bileşikler olup bu tür yağ asitlerinin yüzeye bağlanması yüzeyin hidrofil özelliğini azaltmaktadır [32]. LnA, doymamış uzun zincirli yağ asidi olduğundan, LnA-BK kompozitlerinin su sorpsiyonu değerlerinin saf BK kompozitlerine göre daha düşük olması beklenen bir durumdur.



Şekil 8. ER ve kompozitlerin su sorpsiyon eğrileri.

(a): ER/(%10-30-50) BK kompozitleri. (b): ER ve ER/(%10-30-50) LnA-BK kompozitleri.

Figure 8. Water sorption curves of ER and composites.

(a): ER/(10-30-50%) ASW composites. (b): ER and ER/(10-30-50%) LnA-ASW composites.

Sıvı sorpsiyonu, kürlenmiş epokside mekanik ve kimyasal değişikliklere neden olabilir. Epoksi reçineler için, sıvı sorpsiyonu genellikle şişme, e-modülünde azalma, mukavemet kaybı, gerilme çatlaması, kütle artışı, parlaklık kaybı ve sertlik kaybı gibi kusurlara yol açar. Bununla birlikte, formülasyondaki küçük değişiklikler (dolgu tipi, dolgu miktarı, çapraz bağlanma derecesi ve molekülün polaritesi) su absorpsiyonunda önemli

farklılıklar yaratabilir [33]. Literatürdeki çalışmalar da bu yorumları doğrulamaktadır. Nogueira ve diğ. [34] tarafından bildirildiği gibi, su emilimi, epoksinin çekme mukavemetini ve uzamasını azaltmıştır. Ayrıca, artan su içeriği ile mekanik özelliklerdeki genel bir zayıflamanın, malzemenin kırılma mukavemetini arttırdığını belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada, epoksi/sisal kompozitlerin çekme mukavemeti, eğilme mukavemeti ve darbe mukavemetinin su sorpsiyonu nedeniyle sırasıyla %10-18, %10-21 ve %16-30 oranında azaldığı tespit edilmiştir [35]. Sanjeevi ve diğ. [36] absorbe edilen su moleküllerinin dolgu-matris bölgesine nüfuz etmesinin, kompozit numunelerin boyutlarının değişmesine ve zayıf ara yüzey bağlarının oluşmasına neden olarak gerilme özelliklerinde azalmaya neden olduğunu açıklamışlardır.

Su sorpsiyonunun mekanik özelliklere etkisini incelemek için %30 BK içeren kompozit saf suda 1, 3, 7, 14 ve 21 gün bekletilerek mekanik testleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 5'te verilmiştir. Literatürle uyumlu olarak bu çalışmada da mekanik özelliklerde (çekme mukavemeti, e-modül ve sertlik) bir düşüş gözlemlenmiştir. Ayrıca, test süresi arttıkça kompozitin mekanik özelliklerinde zayıflamanın arttığı görülmüştür. Örn., çekme mukavemeti değeri, 21 gün sürede %3.19-47.87 oranında azalmıştır. Kompozitin mekanik özelliklerinin yaklaşık %2.5 ve üzerinde su sorpsiyonundan daha fazla etkilendiği ve bu nedenle su ortamında kullanımının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 5. ER/%30 BK kompozitinin mekanik özelliğine su sorpsiyonunun etkisi.

Table 5. The effect of water sorption on the mechanical properties of ER/30% BK composite.

Süre (gün)	Su sorp. (%)	Çekme uaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	e-mod. (MPa)	Sertlik (Shore D)
0	0.00	0.693	94	6.4	84
1	0.38	1.030	91	5.9	79
3	1.50	1.867	88	5.4	78
7	2.15	2.013	83	3.3	76
14	2.40	2.058	54	1.9	75
21	3.50	2.079	49	1.5	65

4 Sonuçlar

Bu çalışmada saf ve modifiye BK epoksi reçinede dolgu olarak kullanılmış ve elde edilen kompozitlerin özellikleri karşılaştırılmıştır. BK'nin modifikasyonu için NaOH ve yağ asidi olan LnA kullanılmıştır. Ayrıca, bisfenol-A tipi epoksi reçine PS atığı ile modifiye edilerek kompozit özelliklerine etkisi incelenmiştir. PS ile modifikasyonun, epoksi reçinenin çekme dayanımında azalmaya neden olduğu görülmüştür. Mekanik özelliklerde en iyi sonuç ER/LnA-BK kompozitleri ile elde edilmiştir. LnA-BK, saf epoksinin T₁₀ ve T₅₀ değerlerini düşürse de kalıntı miktarını arttırmıştır. Kompozitlerin su sorpsiyonu BK oranına bağlı olarak artmış ve mekanik özellikleri zayıflatıcı yönde etki etmiştir. Su sorpsiyon özelliklerinde de saf BK kompozitlerine göre LnA-BK kompozitleri daha iyi sonuç göstermiştir.

5 Conclusions

In this study, pure and modified ASW was used as a filler in epoxy resin and the properties of the obtained composites were compared. NaOH and fatty acid LnA were used for the modification of ASW. In addition, the effect of bisphenol-A type epoxy resin on the composite properties was investigated by modifying it with PS waste. It was observed that modification

with PS caused a decrease in the tensile strength of the epoxy resin. The best results in mechanical properties were obtained with ER/LnA-ASW composites. Although LnA-ASW decreased the T₁₀ and T₅₀ values of pure epoxy, it increased the amount of residue. The water sorption of the composites increased depending on the effect on the mechanical properties. Regarding water sorption properties, LnA-BK composites showed better results than pure BK composites.

6 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Nimet ÖZMERAL veri toplama, literatür taraması ve deneylerin yapılması başlıklarında; Süheyla KOCAMAN analizlerin yapılması, elde edilen sonuçların değerlendirilmesi, kullanılan malzemelerin temin edilmesi başlıklarında; Ülkü SOYDAL yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesi başlıklarında; Gülnare AHMETLİ sonuçların değerlendirilmesi, yazım ve eleştirel inceleme başlıklarında katkı sunmuşlardır.

7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur.

Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

8 Kaynaklar

- [1] Gibson G. *Epoxy Resins, Chapter 27*. Editor: Gilbert M. Brydson's *Plastics Materials*, 773-797, Butterworth-Heinemann Elsevier Ltd, Oxford, UK, 2017.
- [2] Yılmaz Y, Çallıoğlu H, Balbay A. "Karbon nanotüp ile güçlendirilmiş cam fiber/epoksi ve karbon fiber/epoksi kompozit borsal yapıların yarı-statik ezilme ve enerji emilimi davranışlarının incelenmesi". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 28(1), 81-90, 2022.
- [3] Rotheron R, DeArmitt C. *Fillers (Including Fiber Reinforcements), Chapter 8*. Editor: Gilbert M. Brydson's *Plastics Materials*, 169-204, Butterworth-Heinemann Elsevier Ltd, Oxford, UK, 2017.
- [4] Koçan C. "Midye kabuğu/epoksi parçacık takviyeli kompozitin mode-I kırılma tokluğunun deneysel olarak incelenmesi". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26(4), 599-604, 2020.
- [5] Prabhakar MN, Song J. "Influence of chitosan-centered additives on flammable properties of vinyl ester matrix composites". *Cellulose*, 27(14), 8087-8103, 2020.
- [6] Azeez AA, Rhee KY, Park SJ, Hui D. "Epoxy clay nanocomposites-processing, properties and applications: A review". *Composites: Part B*, 45, 308-320, 2013.
- [7] Tuncer C, Canyurt OE. "The strength of glass fiber composite materials by inclusion of CaCO₃ and SiO₂ nanoparticles into resin". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 28(4), 493-498, 2022.
- [8] Soydal U, Marti ME, Kocaman S, Ahmetli G. "Evaluation of sugar mill lime waste in biobased epoxy composites". *Polymer Composites*, 39(3), 924-935, 2018.
- [9] Valasek P, Müller M. "EPDM rubber material utilization in epoxy composite systems". *Agronomy Research*, 12(1), 291-298, 2014.
- [10] Kocaman S, Ahmetli G. "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, 2020.

- [11] Isam Bakr Albaker R, Kocaman S, Martı ME, Ahmetli G. "Application of various carboxylic acids modified walnut shell waste as natural filler for epoxy-based composites". *Journal of Applied Polymer Science*, 138(31), 1-16, 2021.
- [12] Kocaman S, Soydal U, Ahmetli G. "Influence of cotton waste and flame-retardant additives on the mechanical, thermal, and flammability properties of phenolic novolac epoxy composites". *Cellulose*, 28, 7765-7780, 2021.
- [13] Kocaman S, Ahmetli G. "Eco-friendly natural filler based epoxy composites". *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 10(4), 471-74, 2016.
- [14] Zamani K, Kocaman S, Isik M, Soydal U, Ozmeral N, Ahmetli G. "Water sorption, thermal and fire resistance properties of natural shell-based epoxy composites". *Journal of Applied Polymer Science*, 139(35), 1-13, 2022.
- [15] Sabarinathan P, Rajkumar K, Gnanavelbabu A. "Mechanical properties of almond shell-sugarcane leaves hybrid epoxy polymer composite". *Applied Mechanics and Materials*, 852, 43-48, 2016.
- [16] Gürü M, Tekeli S, Bilici I. "Manufacturing of urea-formaldehyde-based composite particleboard from almond shell". *Materials and Design*, 27, 1148-1151, 2006.
- [17] Yesuraj K, Pazhanivel K, Srinivasan SP, Santhanam V. "Static investigation of almond shell particulate reinforced aquilaria agallocha roxb blended epoxy hybrid matrix composite". *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 16(2), 359-365, 2021.
- [18] Hsini A, Essekrei A, Aarab N, Laabd M, Addi AA, Lakhmiri R, Albourine A. "Elaboration of novel polyaniline@Almond shell biocomposite for effective removal of hexavalent chromium ions and Orange G dye from aqueous solutions". *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 15245-15258, 2020.
- [19] Banerjee SS, Joshi MV, Jayaram RV. "Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust". *Chemosphere*, 64(6), 1026-1031, 2006.
- [20] Alemdar A, Sain M. "Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties". *Composites Science and Technology*, 68(2), 557-565, 2008.
- [21] Vallo C, Kenny J, Vázquez A, Cyras V. "Effect of chemical treatment on the mechanical properties of starch-based blends reinforced with sisal fibre". *Journal of Composite Materials*, 38(16), 1387-1399, 2004.
- [22] Mukherjee A, Ganguly PK, Sur DJ. "Structural mechanics of jute: the effects of hemicellulose or lignin removal". *The Journal of The Textile Institute*, 84, 348-355, 1993.
- [23] Pehlivan E, Altun T, Cetin S, Bhangar MI. "Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell". *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 1203-1208, 2009.
- [24] Díez D, Urueña A, Piñero R, Barrio A, Tamminen T. "Determination of hemicellulose, cellulose, and lignin content in different types of biomasses by thermogravimetric analysis and pseudocomponent kinetic model (TGA-PKM Method)". *Processes*, 8(9), 1-21, 2020.
- [25] AZO Materials. "Polystyrene-PS". <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=798> (07.06.2022).
- [26] Soydal U, Kocaman S, Martı ME, Ahmetli G. "Study on the reuse of marble and andesite wastes in epoxy based composites". *Polymer Composites*, 39(9), 3081-3091, 2018.
- [27] Cai M, Takagi H, Nakagaito AN, Li Y, Waterhouse GI. "Effect of alkali treatment on interfacial bonding in abaca fiber-reinforced composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 90, 589-597, 2016.
- [28] Nam TH, Ogihara S, Tung NH, Kobayashi S. "Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly (butylene succinate) biodegradable composites". *Composites Part B: Engineering*, 42(6), 1648-1656, 2011.
- [29] Melo RQC, Santos WRG, de Lima AGB, Lima WMPB, Silva JV, Farias RP. *Water Absorption Process in Polymer Composites: Theory Analysis and Applications*. Editors: Delgado JMPQ, de Lima AGB, Transport Phenomena in Multiphase Systems, Springer International Publishing AG, Switzerland, 2018.
- [30] Yao F, Wu Q, Lei Y, Guo W, Xu Y. "Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis". *Polymer Degradation and Stability*, 93, 90-98, 2008.
- [31] Shah A, Li X, Xu X, Wang S, Bai J, Wang J, Liu W. "Effect of alkali treated walnut shell (*Juglans regia*) on high performance thermosets. Study of curing behavior, thermal and thermomechanical properties". *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 13(3), 857-873, 2018.
- [32] Ulusoy P. Alkali ve Çeşitli Asitlerle Modifiye Fındık Kabuğu Atığı Esaslı Bioepoksi Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, 2019.
- [33] Licari JJ. *Coating Materials for Electronic Applications*. Noyes Publications, William Andrew, Inc., USA, 2003.
- [34] Nogueira P, Ramirez C, Torres A, Abad MJ, Cano J, Lopez J, Lopez-Bueno I, Barral L. "Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system". *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 71-80, 2001.
- [35] Gupta MK. "Water absorption and its effect on mechanical properties of sisal composite". *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 6, 561-572, 2018.
- [36] Sanjeevi S, Shanmugam V, Kumar S, Ganesan V, Sas G, Johnson DJ, Shanmugam M, Ayyanar A, Naresh K, Neisiany RE, Das O. "Effects of water absorption on the mechanical properties of hybrid natural fibre/phenol formaldehyde composites". *Scientific Reports*, 11, 1-11, 2021.