

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİLENEBİLİR KAYNAKLAR KULLANILARAK NANOSELÜLOZİK
ELYAF/EPOKSİ NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aysun EKİNCİ

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2016

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİLENEBİLİR KAYNAKLAR KULLANILARAK NANOSELÜLOZİK
ELYAF/EPOKSİ NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Aysun EKİNCİ
145101004**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU

HAZİRAN 2016

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 145101004 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Aysun EKİNCİ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“YENİLENEBİLİR KAYNAKLAR KULLANILARAK NANOSELÜLOZİK ELYAF/EPOKSİ NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU**
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU**
Yalova Üniversitesi



Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN
Marmara Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ESEN
Yalova Üniversitesi

Teslim Tarihi : **13 Mayıs 2016**
Savunma Tarihi : **02 Haziran 2016**





Aileme,



ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, 2015- 2016 eğitim öğretim yılı içerisinde Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı , Polimer Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans programında TÜBİTAK'ın 114M828 numaralı projesi ve Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu 2016/YL/016 numaralı projesi desteği ile gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca akademik danışmanlığımı ve tez çalışmamın yönetimini kabul eden, bu zaman içerisinde aktarmış olduğu bilgi ve birikimler, hem tez çalışmaları konusunda hemde tez dışındaki konularda göstermiş olduğu yakın ilgiden dolayı tez danışmanım Yrd.Doç.Dr. Gülay BAYRAMOĞLU' na,

Tez jürileri üyelerim Yrd.Doç.Dr. Hüseyin ESEN ve Prof.Dr. Memet Vezir KAHRAMAN ' a

Tez çalışmalarım sırasında yardımların esirgemeyen Doç.Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e,

DMA analizleri sırasındaki yardımlarından dolayı Arş.Gör. Alper KAŞGÖZ' e

Polimer Mühendisliği Bölüm başkanımız Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM' a,

Yüksek lisans çalışmam süresince sağladıkları burs ile çalışmalarımı daha rahat gerçekleştirmemi sağlayan TÜBİTAK TBAG Başkanlığı' na,

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgilerini esirgemeyen bölüm hocalarıma ve ders dönemim sırasında değerli bilgileri ile bana katkıda bulunan tüm öğretim üyelerine,

Tez çalışması sırasında manevi açıdan bana destek olan arkadaşlarıma,

Tüm hayatım sırasında, mesleki ve eğitim hayatım boyunca bana göstermiş oldukları maddi ve manevi desteklerinden dolayı hayatımın her noktasında benimle birlikte olan annem Emine EKİNCİ'ye, babam Muzaffer EKİNCİ'ye ve ablam Ayten EKİNCİ'ye,

Teşekkür eder ve saygılarımı sunarım.

Mayıs , 2016

Aysun EKİNCİ

Polimer Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOL LİSTESİ.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Nanokompozitler	1
1.2. Tezin Amacı	3
1.3. Literatür Araştırması	4
2. GENEL BİLGİLER.....	7
2.1. Polimerik Nanokompozitler	7
2.2. Polimerik Nanokompozitlerin Yapısı.....	8
2.2.1. Tabakalı yapılar.....	8
2.2.2. Nanotüpler ve lifler	10
2.2.3. Küresel nanotaneçikler.....	10
2.3. Polimerik Nanokompozitlerin Karakterizasyon Yöntemleri.....	11
2.3.1. X -ışını difraksiyonu (XRD)	11
2.3.2. Elektron mikroskobu.....	13
2.3.3. Diğer analiz yöntemleri.....	14
2.4. Yenilenebilir Kaynaklardan Hazırlanan Polimerik Nanokompozitler	15
2.4. Bitkisel Yağlar.....	16
2.5. Epokside Bitkisel Yağlar.....	19
2.5.1. Epokside bitkisel yağların eldesi.....	19
2.6. Polimer Matris	21
2.6.1. Termoplastik polimerler.....	22
2.6.2. Elastomerler	22
2.6.3. Termoset polimerler.....	23
2.6.3.1. Epoksi reçineler.....	23
2.6.3.2. Epoksi reçinelerin ve epokside yağların kürleşmesi	26
2.7. Takviye Malzemesi	29
2.7.1. Selüloz.....	31
2.7.2. Nanoselüloz.....	33
2.7.3. Nanoselüloz Lifler.....	37
2.8. Uyumlaştırıcılar	39
2.9. Nanoelyaf Takviyeli Bitkisel Kaynaklı Epoksi Nanokompozitler.....	39
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	43
3.2. Kullanılan Ekipmanlar	45
3.2.1. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR).....	45

3.2.2. Nükleer manyetik rezonans spektrometresi (NMR).....	45
3.2.3. Termal gravimetrik analiz cihazı (TGA).....	45
3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	45
3.2.5. Dinamik mekanik analizör (DMA)	46
3.3. Bitkisel Yağların Karakterizasyonu	46
3.3.1. Asit değeri tayin yöntemi	46
3.3.1.1. Kullanılan çözeltiler	46
3.3.1.2. Yöntem	46
3.3.2. İyot sayısı tayin yöntemi	47
3.3.2.1. Kullanılan çözeltiler	47
3.3.2.2. Yöntem	48
3.4. Bitkisel Yağların Epoksidasyonu	49
3.5. Epoksi Tayin Yöntemi.....	50
3.5.1. Kullanılan çözeltiler	50
3.5.2. Yöntem.....	51
3.6. Gallik Asit Epoksidasyonu	52
3.6.1. Epiklorohidrin kullanarak gerçekleştirilen epoksidasyon	52
3.6.2.1. Gallik asitin allillenmesi (allil 3,4,5-tris(alliloksi)benzoat sentezi)	52
3.6.2.2. 3,4,5-Triglisidileter glisidil benzoat'ın sentezi	53
3.7. Nanoselüloz Elyafının Üretilmesi	54
3.7.1. Nanokompozitlerin hazırlanması	55
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	57
4.1. Bitkisel Yağların Özellikleri ve Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi.....	57
4.2. Epoksidede Yağların Karakterizasyonu	61
4.2.1. Epoksidede yağların FTIR analizi sonuçları.....	61
4.2.2. Epoksidede yağların NMR analizi sonuçları	64
4.3. Allil 3,4,5-tri(alliloksi) benzoat bileşiğinin karakterizasyonu	67
4.4. 3,4,5-Triglisidileter glisidil benzoat bileşiğinin karakterizasyonu.....	68
4.5. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	70
4.5.1. TGA analizleri.....	70
4.5.2. SEM analizi	72
4.5.3. DMA analizi	74
5.DEĞERLENDİRME.....	77
KAYNAKLAR.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	83

KISALTMALAR

ASTM	: American standarts for testing properties
BPA	: Bisfenol A
DGEBA	: Diglisidil Eter Bisfenol-A
DGEBF	: Diglisidil Eter Bisfenol-F
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
DP	: Polimerizasyon derecesi
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
HCl	: Hidroklorik asit
LDH	: Tabakalı çift hidroksitler
MMT	: Montmorillonit kili
NCC	: Nanokristalin selüloz
NFC	: Nanoselüloz elyaf
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskop
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
TGA	: Isıl Gravimetrik Analiz
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
UV	: Ultraviyole



SEMBOL LİSTESİ

°C	: Santigrat derece
dk	: Dakika
g	: Gram
log	: Logaritma
L	: Litre
Hz	: Hertz
M	: Molarite
MHz	: Megahertz
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
µm	: Mikrometre
mm	: Milimetre
N	: Normalite
nm	: Nanometre
pH	: Asitlik değeri
ppm	: Milyonda bir birim



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Bazı bitkisel yağların iyot , oleik, linoleik ve linolenik asit miktarlarının değerleri.....	18
Çizelge 2.2. Epoksi reçine sertleştirme sistemlerinde genel olarak kullanılan aminler	26
Çizelge 2.3. Selüloz liflerin ile diğer mühendislik lifleri ile karşılaştırılması.....	32
Çizelge 2.4. Selüloz kaynağına göre polimerizasyon derecesi	33
Çizelge 2.5. Selüloz kaynağına göre mikrofiber çapları.....	37
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler	43
Çizelge 3.2. İyot sayısına göre kullanılacak numune miktarları.....	48
Çizelge 3.3. Kullanılan bitkisel yağlara göre gerekli olan asit ve peroksit miktarı ...	49
Çizelge 3.4. Nanokompozit formülasyon	56
Çizelge 4.1. Kullanılan bitkisel yağların özellikleri	57
Çizelge 4.2. Sıcaklığa bağlı iyot dönüşümü	58
Çizelge 4.3. Mısır yağı için zamana bağlı iyot dönüşümü.....	58
Çizelge 4.4. Kanola yağı için zamana bağlı iyot dönüşümü.....	58
Çizelge 4.5. Fındık yağı için zamana bağlı iyot dönüşümü.....	59
Çizelge 4.6. Susam yağı için zamana bağlı iyot dönüşümü.....	59
Çizelge 4.7. H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH oranına bağlı iyot dönüşümü.....	60



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Polimer nanokompozitin temel gösterimi.....	2
Şekil 2.1. a) İntercalated b) Exfoliated polimer nanokompozit yapısının basit gösterimi.....	9
Şekil 2.2. X-ışını difraksiyon cihazının gösterimi (Url-1).....	12
Şekil 2.3. X-ışını difraksiyonunun şematik gösterimi (Url-2).....	12
Şekil 2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) (Url-1).....	13
Şekil 2.5. Tarımsal atık kaynakları	15
Şekil 2.6. Trigliseritin genel kimyasal yapısı.....	17
Şekil 2.7. a) oleik asit b) lineoik asit c) lioneik asit kimyasal yapısı	17
Şekil 2.8. Epoksida yağ zincirinin moleküler yapısı.....	19
Şekil 2.9. Peroksit varlığında epoksidasyon reaksiyonu.....	20
Şekil 2.10. Epoksi fonksiyonel grubunun moleküler yapısı	24
Şekil 2.11. BPA ve epiklorohidrin kullanılarak epoksi reçine sentez reaksiyonu	24
Şekil 2.12. Epoksi reçinelerin amin varlığında kürleşme reaksiyonları.....	27
Şekil 2.13. Selülozun moleküler yapısı.....	31
Şekil 2.14. a) Selüloz zincirinin morfolojik yapısının basit gösterimi b)Selüloz mikrofiber yapısının SEM görüntüsü (Dufresne, ve diğ., 1997) c) nanoelyaf selüloz yapısının SEM görüntüsü (Satio ve diğ., 2007).....	35
Şekil 3.1. Epoksidasyon deney düzeneği	49
Şekil 3.2. Bitkisel yağların epoksidasyon reaksiyonunun ilerleyişi.....	50
Şekil 3.3. Gallik asidin epoksidasyon reaksiyonunun ilerleyişi.....	52
Şekil 3.4. Allil 3,4,5-tris(alliloksi)benzoat sentezi.....	53
Şekil 3.5. 3,4,5-Triglisidileter glisidil benzoat sentezi	54
Şekil 3.6. Alkali delignifikasyon işlemi	54
Şekil 3.7. Hazırlanan NFC çözeltisi ve nanosayfa örneği.....	55
Şekil 4.1. Farklı bitkisel yağların epoksidasyon reaksiyonu sonucunda zamana bağlı iyot sayısındaki değişimin karşılaştırılması	60
Şekil 4.2. Farklı bitkisel yağların epoksidasyon reaksiyonu sonucunda zamana bağlı % iyot dönüşümü karşılaştırılması	61
Şekil 4.3. Mısır yağı ve epoksida mısır yağına ait FTIR spektrumu.....	62
Şekil 4.5. Kanola yağı ve epoksida kanola yağına ait FTIR spektrumu	62
Şekil 4.6. Susam yağı ve epoksida susam yağına ait FTIR spektrumu.....	63
Şekil 4.7. Fındık yağı ve epoksida fındık yağına ait FTIR spektrumu	63
Şekil 4.8. Mısır yağına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.9. Epoksida mısır yağına ait ¹ H-NMR spektrumu	65
Şekil 4.10. Epoksida kanola yağına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	65
Şekil 4.11. Epoksida fındık yağına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	66
Şekil 4.12. Epoksida susam yağına ait ¹ H-NMR spektrumu	66
Şekil 4.13. Gallik asit, allil bromür ve allil 3,4,5-tris(alliloksi)benzoat bileşiklerine ait FTIR spektrumları.....	67
Şekil 4.14. Allil 3,4,5-tris(alliloksi)benzoatın ¹ H-NMR spektrumu	68

Şekil 4.15. 3,4,5-Triglisidileter glisidil benzoat ve Allil 3,4,5-tris(alliloksi)benzoatbileşiklerine ait FTIR spektrumları	69
Şekil 4.16. 3,4,5-Triglisidileter glisidil benzoatın 1H-NMR spektrumu	69
Şekil 4.17. Çapraz bağlayıcı içeren nanokompozitlere ait TGA termogramları	71
Şekil 4.18. Çapraz bağlayıcı içermeyen nanokompozitlere ait TGA termogramları	71
Şekil 4.19. Elde edilen NFC' lerin optik mikroskop görüntüleri.....	72
Şekil 4.20. Elde edilen NFC' ler ve nanokompozitlerin SEM görüntüleri.....	73
Şekil 4.21. Çapraz bağlayıcı içeren polimerik matris ve nanokompozitlerinin Tan δ – sıcaklık eğrileri.....	74
Şekil 4.22. Çapraz bağlayıcı içermeyen polimerik matris ve nanokompozitlerinin Tan δ – sıcaklık eğrileri.....	75
Şekil 4.23. Çapraz bağlayıcı içeren polimerik matris ve nanokompozitlerinin depolanan modül – sıcaklık eğrileri	75
Şekil 4.24. Çapraz bağlayıcı içermeyen polimerik matris ve nanokompozitlerinin depolanan modül – sıcaklık eğrileri	76



YENİLENEBİLİR KAYNAKLAR KULLANILARAK NANOSELÜLOZİK ELYAF/EPOKSİ NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Günümüzde fosil kaynaklardan üretilen malzemelerin yerine kullanılmak üzere fonksiyonel biyomalzemelerin üretiminde selüloz nanoselüloz elyaf (NFC) ve nanoselüloz kristaller (NCC) oldukça dikkat çekmektedir. Nitekim bu malzemeler, yüksek mekanik performansla sahip saydam nanokompozitlerin üretilmesinde nano takviyelendirici malzeme olarak potansiyel bir kullanım alanı oluşturabilirler. Bu amaca ulaşmak için nano boyutta fizikokimyasal özelliklerin bilinmesi ve kontrolü, biyonanokompozitlerin hazırlanması için kilit role sahiptir.

Bu tez dahilinde çeşitli tarım atıklarından selülozik nano elyaf elde edilmiştir. Selülozik nano elyaf, geliştirilmiş mekanik ve antimikrobiyal özelliklere sahip şeffaf bir nanokompozit filmi hazırlamak için takviye edici nano-dolgu olarak kullanılmıştır.

Bu yaklaşım, ucuz ve yaygın olarak temin edilebilir başlangıç malzemeleri kullanılarak sürdürülebilir doğal ve uygun maliyetli bir nano dolgu geliştirmeye katkıda bulunacaktır. Ayrıca yapısı gereği selüloz esaslı nano dolguların biyobozunur oldukları ve insan sağlığı ve çevre üzerinde zararlı etkiler göstermediği bilinmektedir.

Bunun dışında, nanokompozit filmlerin biyobozunur karakterinin geliştirilmesi için doymamışlık oranı yüksek çeşitli bitkisel yağlar epoksida edilerek biyoesaslı epoksi oligomerler hazırlanmış ve matris olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmanın temel aşamaları nano elyaf üretimi, epoksi esaslı oligomer ile çapraz bağlayıcıların sentezi, biyonanokompozit filmlerin hazırlanması ve performanslarının incelenmesidir.



PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOFIBRILLATED CELLULOSE/EPOXY BASED NANOCOMPOSITES FROM RENEWABLE SOURCES

SUMMARY

For the purpose of replacing the materials coming from fossil resources, nanocellulose fibres (NCF) and nanocellulose crystals (NCC) have nowadays drawn a considerable attention in the production of functional biomaterials. As a matter of fact, they may provide many potential applications namely as nano-reinforcement to produce transparent nanocomposites with high mechanical performance. To achieve this objective, the knowledge and control of the physico-chemical properties at the nanoscale, are of key rule to build-up bionanocomposites.

Within the framework of this thesis we intend to produce nanofibrillated cellulose from agricultural crops residue. The nanofibrillated cellulose will be used as a reinforcing nanofiller to elaborate transparent nanocomposite film with improved mechanical properties and enhanced antimicrobial properties. These nanocomposite films might be used as packaging material for sensitive foodstuff, such as meat, fish and fruits.

The present approach will contribute to develop sustainable natural and cost effective based nanofiller using cheap and widely available starting material. Furthermore, due to its structure, cellulose based nanofiller are known to be biodegradable and without any harmful effect neither for the human health nor for the environment.

Furthermore, to further promote the biodegradable character of the nanocomposite films, biobased epoxy oligomers based on vegetable oils with high degree of unsaturated groups were synthesized and used as a matrix.

The main stages of the thesis involve nano fiber production, synthesis of epoxy oligomer and cross-linker, preparation of bionanocomposites and investigation of their performances.

1. GİRİŞ

1.1. Nanokompozitler

Kompozit kavramının geçmişi Anadolu'da eski dönemlerde yaygın bir şekilde kullanılan saman, kil ve çamur karışımından oluşturulan kerpicin eldesine kadar uzanmaktadır (Demircioğlu G., 2006; Bağcı İ., 2006). Saman, kil ve çamur karışımından oluşturulan kerpiç, bir kompozit malzeme olup dayanımı kullanılan diğer malzemelere göre daha iyi olan malzemedir (Demircioğlu G., 2006; Bağcı İ., 2006). Kompozitler, genellikle iki veya daha fazla sayıda inorganik ya da organik yapılu bileşenin bir araya gelmesi ile birlikte oluşturulan malzemeler olup kendisini oluşturan bileşenlerinden daha üstün özellikler göstermektedirler (Arslan 2011; Ajagan ve diğ., 2003). Geleneksel kompozitler, temel olarak, bir veya birden çok takviye malzemesi ve katkıların seramik, metal veya polimer bir matris içerisinde dağıtılması ile oluşan ve bileşenlerinin özelliklerinin iyileştirilmesi olarak da tanımlanabilmektedir (Arslan F., 2011; Özcan M., 2010).

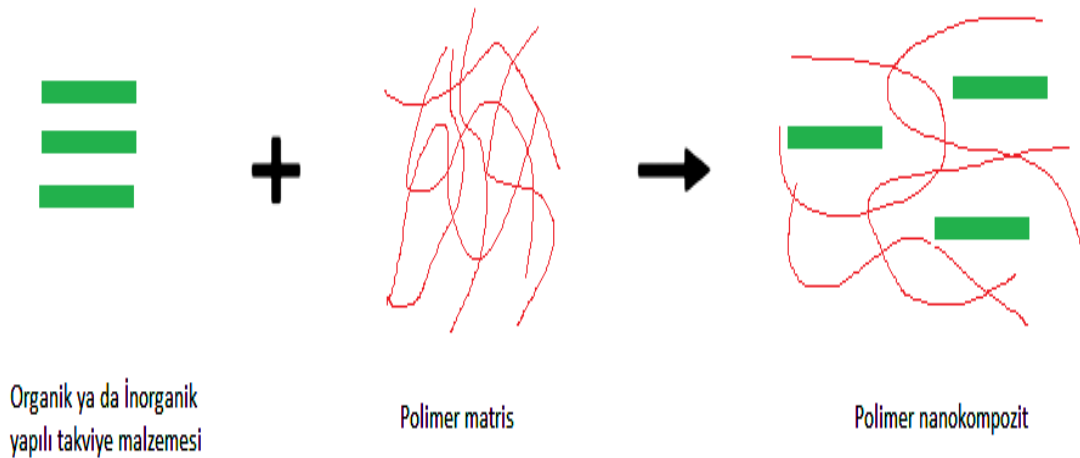
Kompozit malzemelerin özellikleri geliştirmek için çoğu zaman inorganik ya da organik takviye malzemelerine ek olarak yanma geciktirici, UV dayanımını artırıcı ve antibakteriyellik gibi özellikleri geliştirici çeşitli katkı malzemeleride kullanılmaktadır. Kompozit malzemeler yüksek mukavemet, kolay şekillendirebilme, yalıtkanlık, yüksek termal dayanım, iletkenlik, korozyona ve kimyasallara karşı direnç gibi özellikleri kullanım amacına göre geliştirilebilmektedir (Özcan M., 2010).

Polimer kompozitler ise, matris kısmını polimerik fazın oluşturduğu ve polimerik faz içerisine dağılmış organik ya da inorganik yapıda olan takviye malzemesinin birleşimlerinden oluşan kompozit malzemeler olarak tanımlanabilmektedir (Arslan F., 2011). Geleneksel kompozitlerde olduğu gibi polimer kompozitlerde, kompoziti oluşturan matris ve takviye malzemesi bileşenlerine göre fiziksel ve kimyasal özelliklerinden daha farklı ve üstün özelliklere sahip olan malzemelerdir (Arslan F., 2011).

Polimer kompozitler, düşük maliyetli olması, işleme kolaylıkları, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyi olması, mükemmel mekanik özellikleri, esnek yapıları ve düşük yoğunlukları sayesinde endüstride en çok tercih edilen kompozit malzemelerdir (Özcan M., 2010; Url-3; Bağcı İ., 2006).

Nanokompozitler, nanometre boyutundaki inorganik ya da organik yapılı takviye malzemesinin polimer, seramik veya metal fazdan oluşan matris içerisinde dağılmasıyla oluşturulan kompozit malzeme yapıları olarak tanımlanabilir (Bağcı İ., 2006). Nanometre boyutundaki malzemeleri tanımlarken, metrenin milyonda biri olan (10^{-9} m) bir ölçekte üç boyutlu yapılar (3D), iki boyutlu yapılar (2D-nanotüpler) ya da tek boyutlu yapılar (1D-tabakasal silikatlar) olarak sınıflandırılmaktadırlar (Ajayan ve diğ. 2004; Oliveira ve Machado 2014). Nanokompozitleri geleneksel kompozitlerden farklı kılan en önemli özellik ise, kompozitin bir boyutunun nanometre mertebesinde olan tek boyutlu, iki boyutlu ya da üç boyutlu yapılardan birinin çeşitli formlarda matrise takviyelendirilmesidir (Samal ve diğ. 2010; Oliveira ve Machado 2014).

Polimer nanokompozitler ise, nano boyuttaki inorganik ya da organik yapıdan oluşan takviye malzemelerinin polimerik matrisi içerisinde dağıtılmasıyla elde edilen nanokompozit malzemeler olarak tanımlanabilmektedir (Priscila A., 2012; Alexandre ve Dubois, 2000; Bağcı İ., 2006).



Şekil 1.1. Polimer nanokompozitin temel gösterimi

Nano boyuttadaki organik ya da inorganik yapılı taneciklerin polimerik malzemelere kazandırdığı üstün özelliklerden dolayı son yıllarda yapılan akademik çalışmalarda ve endüstriyel çalışmalardaki kompozit çalışmaları arasında polimerik nanokompozitler büyük önem kazanmıştır.

Günümüzde yapılan çalışmalarda ise, nanoteknolojinin sürekli bir gelişim içerisinde olması ile birlikte petrol kaynaklı olarak üretilen polimer nanokompozitlere alternatif oluşturacak yeni bir uygulama alanı olan yenilenebilir kaynaklardan hazırlanan polimerik nanokompozitler karşımıza çıkmaktadır.

1.2. Tezin Amacı

Bu tez çalışması, temel olarak iki amaca sahiptir. Bu amaçlardan ilki başlangıç malzemesi olarak tarımsal atıkların kullanıldığı yüksek değerli sahip selüloz nano dolgu hazırlanmasıdır. İkinci amaç ise, hazırlanan nano ölçekli selüloz lifleri (NCF) kullanarak sürdürülebilir polimer nanokompozitler üretmektir.

NCF esaslı nanokompozit filmlerin hedef kullanım alanı, anti-bakteriyel ve anti-mantar özellikler kazandırılmış ambalaj malzemesi üretimidir. NCF esaslı polimer nanokompozitlerin genellikle et, balık ve meyve gibi çabuk bozunan hassas gıdaların ambalajlanmasında kullanılabileceği gibi medikal amaçlı ambalajlarda da kullanılabileceği düşünülmektedir.

Bunun dışında NCF ve bitkisel yağ esaslı matris kullanılacağından NCF esaslı nanokompozitlerin tamamen biyobozunur olmasa da biyo-kompostlanabilir olacağı öngörülmektedir.

Bu tezi amacına ulaşması için konulmuş hedefler ise şu şekilde sıralanmıştır:

- Tarımsal atıklardan selüloz esaslı nanoselülozik fiberlerin üretilmesi
- Yenilenebilir kaynaklı epoksi matris (epokside yağlar) sentezlenmesi ve karakterizasyonu
- Yenilenebilir kaynaklı çapraz bağlayıcıların sentezlenmesi ve karakterizasyonu
- NCF esaslı polimer nanokompozitlerin üretilmesi ve üretilen polimer nanokompozitlerin performanslarının incelenmesi

1.3. Literatür Araştırması

Nanokompozitler üzerine yapılan çalışmaların bir çoğunda kompozit sektöründe en çok kullanılan matrislerden biri olan epoksi reçineler kullanıldığı görülmektedir. Literatürde hem ticari epoksi nanokompozitleri üzerine hemde epoksidede bitkisel yağlardan elde edilen nanokompozitler üzerinde yapılan çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda kompozit malzemeleri güçlendirmek adına organik ya da inorganik takviye malzemeleri kullanılarak kompozit malzemeler hazırlanmıştır.

Miyagawa ve diğ. (2005) tarafından yapılan bir Diglisidil Eter Bisfenol-F (DGEBF) ve keten tohumunun epoksidizasyonu ile elde edilen epoksidede keten tohumu yağının darbe dayanımlarını incelenmiştir. Bu çalışma sonunda yüksek miktarda oksiran içeren bitkisel kaynaklı epoksidede keten tohumu yağının darbe dayanımının sentetik Diglisidil Eter Bisfenol-F (DGEBF) yakın olduğu gözlemlenmiştir.

Wang ve Schuman (2013) tarafından yapılan bir çalışmada ticari epoksi ile soya yağından elde edilen epoksidede soya yağı arasında bir blend oluşturulmuştur. Bu çalışmanın asıl amacı ticari epoksi reçinesi ile bitkisel kaynaklı epoksi reçinenin blendi ile malzemenin yenilenebilir kaynaklı olarak elde edilmesidir. Elde edilen verilere göre ticari epoksinin blend sonrasında malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) değerinde düşme meydana geldiği ve mekanik özelliklerinde değişimler olduğu gözlemlenmiştir.

Park ve diğ. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada epoksidede soya yağı (ESO) ve epoksidede hintyağını (ECO) farklı sentez koşullarında sentezlemiştir. Bu çalışmada iki farklı bitkisel kaynak kullanılarak elde edilen epoksi reçinelerinin kürleşme mekanizmalarının işleyişi incelenmiştir. Çalışma sonunda katyonik polimerizasyon ile sentezlenen ESO ve ECO termal BPH başlatıcısı varlığında 110°C 'de 1 saat, 140°C 'de 2 saat ve 160°C 'de 1 saat olarak aşamalı bir şekilde kürleştirilmiştir ve performanslarını incelemiştir.

Gandini ve diğ. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada epoksidede soya yağına organofilik montmorillonit kili eklenerek nanokompozit hazırlanmıştır. Epoksidede soya yağı anhidrit ile kürleştirilerek ağırlıkça %1 ve % 5 oranında kil takviyesi yapılarak mekanik termal özellikler incelenmiştir (Wang, 2014).

Bu çalışma sonunda epokside soya yağına ağırlıkça % 4 oranında organofilik montmorillonit kili takviye edildiğinde nanokompozitin çekme dayanımının ve termal dayanımında iyileşmeler gözlemlenmiştir.

Fujita ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada ise, odun talaşı ve ticari epoksi oligomeri (DGEBA) ile çalışılmıştır. Epoksiden oluşan matris ile doğal fiber takviyeli kompozitlerin elde edilmiştir. Bu malzemenin yüksek oranda çapraz bağlı olduğu ve eğme dayanımının yüksek olduğu görülmüştür. Bu çalışma sonucunda odun talaşı ve epoksi reçine arasında bir uyum sağlandığı ve iyi mekanik özellikler elde edilmiştir (Chrysanthos, 2012).





2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerik Nanokompozitler

Nanokompozitler, çeşitli yöntemlerle metal, polimer ya da seramik matris içerisine nano boyutta olan (1 nm ile 100 nm arası) tanecik, tabaka veya lif formundaki inorganik ya da organik yapıları takviye malzemesinin eklenmesiyle elde edilen kompozit malzemeler olarak bilinmektedir (Erdem R. A., 2007).

Nanokompozitlerin geleneksel kompozitlerden temel farkı en az bir boyutunun nanometre mertebesinde bir malzeme kullanılarak hazırlanmasından dolayı yüksek alan/hacim oranına sahip olmalarıdır. Polimer nanokompozitlerin alan/hacim oranının yüksek olması polimerik malzemelere hacimsel açıdan yüksek yüzey alanına sahip olma olanağı sağlamaktadır.

Nano boyuttaki takviye malzemelerin yüzey davranışı, mikro ve makro boyuttaki takviye malzemelerin yüzey davranışlarına göre farklıdır (Oliveira ve Machado, 2014). Kompozitlerde ara yüzey matris ile takviye malzemesinin temas ettiği yüzey olup kompozit malzemenin başta mekanik özellikleri olmak üzere diğer özellikleride etkilemektedir. Kompozit ile takviye malzemesinin oluşturacağı ara yüzey arttıkça malzemenin sahip olduğu mukavemet de artış gösterir. Ara yüzeyin uyumu matris ile takviye malzemesinin uyumuna ve miktarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Ara yüzey uyumu polimer matris ile takviye malzemelerinin fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak değişim göstermektedir. Polimerik kompozitler malzemelerde ara yüzey uyumsuzluğunu gibi bir sorunla karşılaştığı zaman ise polar yapıları olan uyumlaştırıcılar kullanılırken aynı zamanda çeşitli katkı malzemeleride kullanılmaktadır.

Polimerik nanokompozitler, ilk olarak 1985 (Erdem R. A., 2007) yılında Toyota Araştırma Grubu tarafından yapılan bir çalışmada sırasında Nylon-6 içerisinde Montmorillonit kilinin dağıtılması ile elde edilen nano yapıları kompozit malzeme ile karışımına çıkmaktadır (Köytepe S., 2007; Okamoto M., ve Ray S. S., 2003).

Takviye malzemesi olan montmorillonit kilinin nano boyutta olması polimerin bariyer özelliği ile birlikte mekanik özelliğininide geliştirmesi ile diğer çalışmalara ışık tutmuştur (Albdiry M.T. ve diğ., 2013; Kumar ve diğ., 2009).

Polimerik nanokompozitler temel olarak, polimer matris, nano boyutlu takviye malzemesi ve uyumlaştırıcılar olmak üzere üç bileşenin çözelti karıştırma, in-situ polimerizasyonu ve eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak hazırlanmasıyla oluşmaktadır (Eşiyok S., 2014). Polimer nanokompozitleri oluşturan bu bileşenlerin arasındaki etkileşimler, bileşenlerin fizikokimyasal özelliklerinin yanında nanokompozitin şekillendirilmesi ve fiziksel özellikleri gibi çeşitli özellikleri etkilemektedir. Nanokompozitler matris/takviye malzemesi açısından incelendiğinde organik/inorganik, organik/organik ve inorganik/inorganik olmak üzere çeşitli formlarda oluşturulabilmektedirler.

2.2. Polimerik Nanokompozitlerin Yapısı

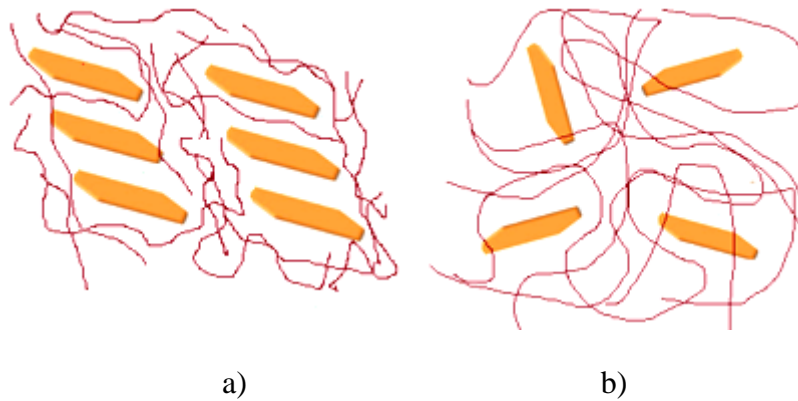
Nanokompozitlerin üretilmesindeki en temel gereksinim nano taneciklerin polimerik matris içerisinde homojen olarak dağıtılması ve bu süreçte özelliklerin kabul edilebilir düzeyde olmasıdır. Örneğin, tanecikler anizotropikse (tabakalı silikatlar, nano tüpler gibi) ya da kompozit büyük yüklere maruz kalacak uygulamalarda kullanılacaksa dolgu malzemesinin paralel düzenlenmesi ve matrise iyi yapışması istenmektedir. Grafen ve tabakalı çift hidroksitler gibi tabakalı dolgular kullanıldığında ise tabakalar arasında etkili bir açılma istenmektedir (Singh ve diğ., 2011; Suter ve diğ., 2005). Kompozit yapısının karmaşıklığı ve bu durumun nedenleri her nanokompozit için değişkendir. Bu nedenden dolayı polimerik nanokompozitlerin yapıları kullanılan dolgu malzemesinin türüne göre değerlendirilmektedir.

2.2.1. Tabakalı yapılar

Montmorillonit kili (MMT) ve tabakalı çift hidroksitler (LDH) gibi tabakalı dolgular içeren nanokompozitlerin yapıları diğer dolgulara göre farklılıklar içerir (Raki ve diğ., 2004). Bu tür nanokompozitler hazırlanırken tabakalar arasındaki açıklığın mümkün olduğunca artırılması ve tabakaların birbirlerinden uzaklaştırılması gerekir. Bu özellikte olan dolgular her boyutta nano ölçeğinde değildir ve bu nedenle elde edilen nanokompozitler farklı boyutlarda yapısal çeşitliliğe sahiptir.

MMT'ler de tabakalar arasında katyonlar bulunurken LDH tabakaları arasında anyonlar ve su moleküller bulunur. Kimyasal yapıları ve tabakaları açmak için kullanılan yüzey aktif malzemeler farklı olmasına rağmen MMT ve LDH esaslı nanokompozitler hakkında karşılaşılan sorunlar benzerdir. Örneğin orijinal dolgunun düzleminde yer alan kil oluşumları gibi taneciklerin varlığı birçok çalışmada göz ardı edilmektedir (Alagar , 2009). Bu tür tanecikler karıştırma işlemi sırasında interkele yığınlar ya da bireysel tabakalar gibi daha küçük birimlere parçalanmaktadır.

XRD ve TEM gibi analizlerde dikkat çekmeyen bu oluşumların az da olsa nanokompozitin yapısal özelliklerine etkisi vardır (Hasegawa ve diğ. 2004). Tabakalar arasındaki galeri yapıları da nanokompozitlerin özelliklerini etkilemektedir. Tabakalı minerallerin galeri yapıları gerek tek başlarına gerek nanokompozit içerisinde XRD ile belirlenmektedir. Galeri uzunluğu düşük 2θ açılarında kaydedilen silikat yansımalarının konumları ile ters orantılıdır (Thomas ve Zaikov, 2008). Silikat yansımalarının sayısı, şekil, şiddet ve konumları incelendiğinde farklı silikatlar için büyük farklılıklar gözlenmektedir. XRD ile yapılan incelemelerde 2θ açısına bakılarak tabakalar arasındaki mesafe ve silikat yansımaları ölçülerek modifikasyon yöntemi ve etkinliği de belirlenebilmektedir. Silikat tabakalarının birbirleri arasındaki etkileşim de nanokompozitlerin yapısını etkilemektedir. Silikat tabakaları birbirleri ile kümelenmeye neden olan yüz-yüz etkileşimi ya da ağ yapıya neden olan köşe-yüz etkileşimi kurmaktadır (Litchfield ve Baird, 2006). Silikat ağ yapıları genellikle TEM ya da eriyik haldeki nanokompozitin lineer viskoelastik özellikler yardımıyla belirlenir (Okamoto ve diğ., 2001).



Şekil 2.1. a) İntercalated b) Exfoliated polimer nanokompozit yapısının basit gösterimi

Tabakalı polimer nanokompozit yapıları morfolojik açıdan çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelendiğinde, tabakaların aralanmadığı kümeleşmiş yapı, tabakaların kısmen aralandığı interkele yapısı ve tabakaların tamamen aralandığı eksfoliye yapısının var olduğu gözlemlenmiştir. Polimer nanokompozitler için literatür çalışmaları incelendiğinde ise, polimer nanokompozitler için morfolojik açıdan interkele ve eksfoliye yapılarının varlığı söz konusudur.

2.2.2. Nanotüpler ve lifler

Nanotüpler ve nanoelyaflar iki boyuta nanometrik ölçülerde olup mikrometre hatta milimetre uzunluğa sahiptirler. Olağanüstü mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle oldukça dikkat çekicidirler (Biro ve diğ., 2000; Biro ve diğ., 2001). Örneğin karbon nanotüpler hakkında yapılan çalışmalarda Young modüllerinin 1.2 TPa olmasına rağmen esnek oldukları gözlenmiştir (Ajayan ve diğ., 2000).

Bükülme dirençlerinin çok yüksek olması nanokompozitler için ideal dolgu malzemesi olarak kullanılmasını sağlar. Buna karşın nanoelyaflar büyük en/boy oranına sahiptirler. Yük yönünde hizalanma ve iyi gerilim transferi gibi şartları sağlayamadıkları için etkin takviyelendirici olarak kullanılmaları zorlaşır.

Bilhassa hazırlanma ve saflaştırma yöntemleri, üzerlerinde kalan kirliliklerin tür ve miktarı, yapıları (tek ya da çok duvarlı), çapları, uzunlukları ve en/boy oranları nanotüplerin polimer matris içerisinde dağılımlarını doğrudan etkiler (Choudhary ve Gupta, 2011). Matris içinde bağımsız olarak mı yoksa kümelenerek mi dağılmış olmaları nanokompozitin tüm özelliklerini etkiler (Pötschke ve diğ., 2005). Bu özellikler dışında nanotüplerin yönelimleri de çok önemli olmasına rağmen yüksek dolgulama oranlarında bu yönelimleri kontrol etmek zorlaşır. Elyafalarda ise yönlendirme işlemi proses sürecinde ya da son ürünün gerdirilmesiyle yapılabildiğinden daha kolaydır.

2.2.3. Küresel nanotanecikler

Nanokompozitler için kümelenme en önemli sorun olduğundan küresel formdaki nanotanecikleri polimerik matris içerisinde dağıtmak amacıyla birçok yöntem uygulanmıştır. Karbon siyahı, çöktürülmüş kalsiyum karbonat ve silika en çok kullanılan nanotanecikler olarak öne çıkmaktadır. Tanecikler arasındaki etkileşim çoğunlukla tanecik-polimer arasındaki etkileşimden daha önemlidir.

Kümelenmenin oluşması ya da çoğalması adhesif ve kohesif (yapışma ve ayrılma) kuvvetlerin şiddetine bağlıdır. Bu iki kuvvetin oranı ara yüzey yapışmasına, kesme kuvvetlerine ve tanecik boyutuna bağlıdır (Pukanszky ve Fekete, 1998). Tanecik boyutu küçüldükçe kümelenme eğilimi giderek artar. Kesme kuvvetleri kısıtlı bir ölçüde değiştirilebilir ve bu nedenle dolgunun yüzey özellikleri kümelenmenin önüne geçilmesi için ana etkindir. Sol jel yöntemi gibi nanotaneciklerin matris içerisinde polimerizasyonla eş zamanlı oluşturulduğu sistemlerde kümelenmenin önüne geçilebilmektedir (Kickelbick, 2003).

2.3. Polimerik Nanokompozitlerin Karakterizasyon Yöntemleri

Polimerik nanokompozitlerin karakterizasyonu için çeşitli yöntemler ve cihazlar kullanılmaktadır. Polimerik nanokompozitlerin analizinde yaygın kullanılan analiz yöntemleri sıralanacak olursa (Kornmann, X., 2000);

- X -Işını difraksiyonu (XRD)
- Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM)
- Termogravimetrik analiz/diferansiyel termal analiz (TGA/DTA)
- Diferansiyel kalorimetrik analiz (DSC)
- Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

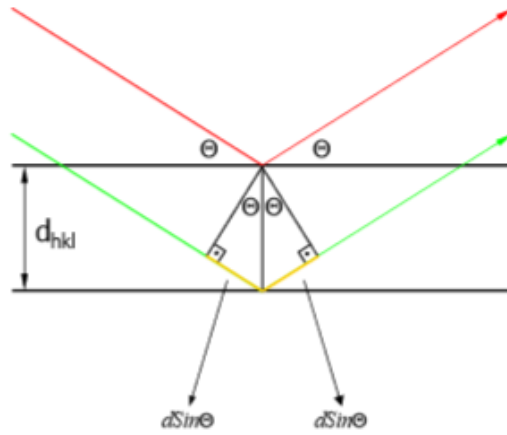
2.3.1. X -ışını difraksiyonu (XRD)

X-ışını difraktometresinin (XRD) çalışma prensibi, her bir kristalin fazın üzerine gönderilen X ışınlarının kendine özgü atomik düzenlenmesine bağlı olarak karakteristik bir düzen içinde kırınımına dayanmaktadır (Albayrak Ö., 2013 ; Eşiyok S., 2014). Polimer nanokompozitlerinin karakterizasyonun cihazlarından X-ışını difraktometresi ile interkele ve eksfoliye yapıları gözlemlenebilmektedir.

Aynı dalga boyuna sahip X-ışınları bir kristal yüzeyin üzerine gönderildiğinde X ışınlarının bir kısmı absorbe edilirken bir kısmı da kristalin düzlemleri arasındaki uzaklığa bağlı olarak saçılmaktadır.



Şekil 2.2. X-ışını difraksiyon cihazının gösterimi (Url-1)



Şekil 2.3. X-ışını difraksiyonunun şematik gösterimi (Url-2)

XRD yönteminde, kristal tabakalar arası uzaklık ile difraksiyon açısı arasındaki ilişki (1.1.) numaralı denklemden “Bragg” kuralında (Alian A., 2008):

$$\text{Bragg kuralı} = \frac{2 \times d \times \sin \theta}{n} \quad (1.1)$$

λ = X ışınının dalga boyunu (difraksiyon deneyi esnasında kullanılan)

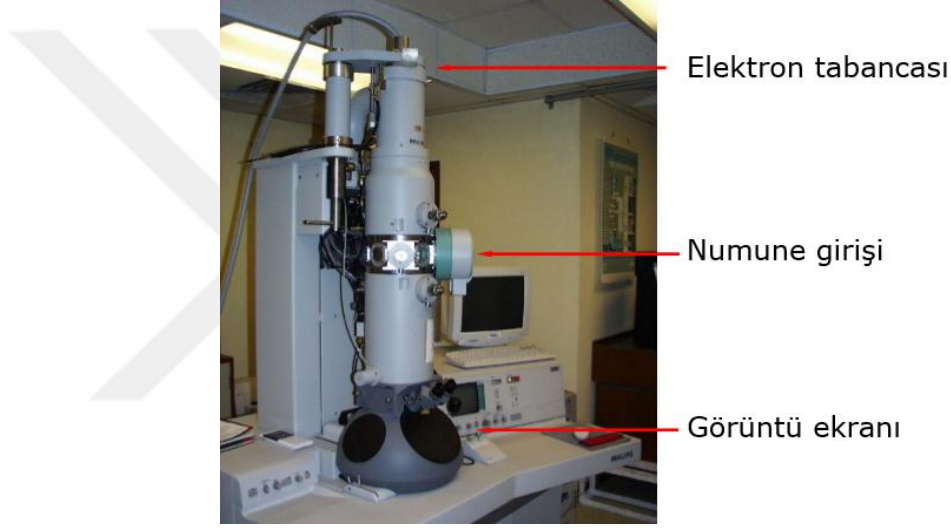
d = tabakalar arası uzaklık

$\sin \theta$ = ölçülen difraksiyon açısı şeklinde ifade edilmektedir.

2.3.2. Elektron mikroskobu

Polimer nanokompozitlerin karakterizasyon cihazlarından birisi olan geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kristalagrofik ve morfolojik özelliklerini belirlemede kullanılan bir yöntemdir. Polimerden oluşan matris fazının içerisinde takviye edilen malzemenin dağılımını incelemeye XRD yöntemine ek olarak nanokompozit yapılarının karakterizasyonunda kullanılmaktadır (Albayrak Ö., 2013; Eşiyok S., 2014).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ise polimer nanokompozitlerin morfolojilerini belirlemede kullanılan bir yöntem olup TEM'deki gibi takviye malzemesinin polimer matrisinde nasıl dağıldığı hakkında bilgi verebilir. (Eşiyok S., 2014).



Şekil 2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) (Url-1)

Geçirimli elektron mikroskobunun çalışma prensibi temel olarak, küçük bir delikten paralel olarak gönderilen elektron demetinin malzemenin içerisinde geçerek kırınımına uğramış ışınları belli bir düzlemde toplayarak görüntü ve kırınım bilgisi elde etmektir. TEM, yüksek elektron ışını saçan katot ve manyetik lens ile elektron ışınları sayesinde nanometre boyutundaki katı formdaki malzemelerin kristalagrofik ve morfolojik yapılarının incelenmesinde kullanılan bir yöntemdir.

2.3.3. Diğer analiz yöntemleri

Polimer nanokompozitlerin karakterizasyonda kullanılan diğer analiz yöntemlerinden biri ise Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) dir. Polimer nanokompozitteki matrisin yapısı, nanokompozit yapındaki in situ polimerizasyonun ilerleyişi ve nanokompoziti oluşturan diğer bileşenler ile ilgili bir analiz yöntemidir (Yıldırım O., 2004).

Polimer nanokompozitinin termal davranışlarının incelenirken, termogravimetrik analiz/diferansiyel termal analiz (TGA/DTA) ve diferansiyel kalorimetrik analiz (DSC) cihazları kullanılarak incelenmektedir (Eşiyok S., 2014). TGA, polimerik nanokompozit malzemenin sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybını ve polimer matris ile nanoboyuttaki takviye malzemesinin termal davranışlarını incelemede kullanılmaktadır.

DSC yöntemi ile polimer nanokompozit ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken numune tarafından soğurulan veya dışarı salınan enerji miktarını ölçerek termal karakterizasyonun incelenmesinde kullanılır.

Polimer nanokompozitlerin sıcaklığa bağlı olan davranışları;

- camsı geçiş sıcaklığı,
- faz dönüşümü ve reaksiyon entalpisi,
- erime ve kaynama noktaları,
- kristalizasyon ve kristalleşme yüzdesi,
- oksidasyon kararlılığı,
- kürleşme reaksiyonları,
- kürleşme derecesi ve kürleşme oranı,
- reaksiyon kinetiği,
- termal kararlılık ve spesifik ısı gibi polimere kazandırılan termal özellikler belirlemede kullanılmaktadır (Eşiyok S., 2014).

Dinamik mekaniksel analiz (DMA) ise, polimer nanokompozitlerin fiziksel özelliklerini incelemede kullanılan yöntemdir. Polimer matris, takviye malzemesi ve katkı malzemelerine bağlı olarak nanokompozitin belirli bir frekansta artıp azalan yük altında viskoelastik özelliklerin belirlenmesinde dinamik mekanik analiz yöntemi kullanılır (Eser N., 2010).

2.4. Yenilenebilir Kaynaklardan Hazırlanan Polimerik Nanokompozitler

Bugüne kadar sentezlenen polimer nanokompozitlerin büyük çoğunluğunda petrol bazlı termoplastik veya termoset polimer matrisler kullanılmıştır (Gandini A., 2008). Sentetik malzemelerin fosil kökenli olmasından dolayı hammadde kaynaklarının kısıtlı olması yenilenebilir kaynakların alternatif olarak kompozit malzemelerde kullanılmasına yol açmıştır. Tüm dünyada küresel ısınmanın artması ve fosil kaynakların tükenmesinden dolayı yenilenebilir kaynaklardan hazırlanan polimer nanokompozitler hem akademik alandaki çalışmaları hemde endüstriyel alandaki çeşitli çalışmaları birçok araştırma grubu tarafından sürdürülmektedir (Gandini A., 2011).

Yenilenebilir kaynaklardan hazırlanan polimer nanokompozitler, petrol kökenli olan polimer nanokompozitlere oranla daha ucuz, çevreci ve sürekli olan bir kaynağa sahip olmasından dolayı son zamanlarda yapılan çalışmalarda önemini artırmaktadır. Son zamanlarda sentetik kökenli polimer kompozitler özellikle ambalaj sektörü ve otomobil sanayinin yanında havacılık ve uzay sanayi olmak üzere birçok endüstriyel alanda tercih edilmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynakları rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi ve biyokütle enerjisi olarak sınıflandırılabilir (Adıgüzel O. A., 2011). Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütle için özellikle pamuk, ayçiçeği, buğday sapı, mısır koçanı ve sapları gibi tarımsal atıklar büyük bir enerji kaynağı oluşturmaktadır. Bu sayede çevrenin tarımsal atık malzemesi diye adlandırdığı bu tür malzemeleri kullanarak yeniden değerlendirme yöntemi sayesinde günümüz çevre problemlerinin birçoğunun çözülmesine ışık tutmaktadır. Bu doğal kökenli bitki lifleri ve biyo kökenli kompozit malzemelerde takviye malzemesi olarak çeşitli alternatifler oluşturmaktadır.



Şekil 2.5. Tarımsal atık kaynakları

Doğal lifler, çevresel problemlerin azaltılması, düşük gaz salınımı ve fosil kökenli hızla kaynakların tükenmesinden dolayı son zamanlarda tercih edilmektedir. Yenilenebilir kaynaklardan oluşan kompozitlerde hem polimer matris hemde takviye malzemesi sentetik olmayan biyo esaslı malzemelerde hazırlanabilmektedir.

Aslında doğal kaynaklı malzemeler hayvansal kaynaklı , bitkisel kaynaklı ve mineral kaynaklı olmak üzere üç sınıfta toplanmaktadır. Literatürde ise bitki esaslı lifler polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinilklorür (PVC) gibi bir çok petrol esaslı polimerlere takviye edilerek kullanıldığı birçok çalışma örneği vardır.

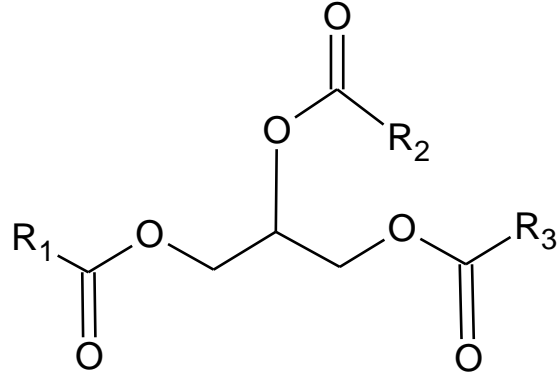
2.4. Bitkisel Yağlar

Bitkisel yağlar basit lipidler sınıfında yer alan ve suda çözünmeyen organik maddeler olarak tanımlanabilmektedir. Sıvı veya katı haldeki yağlar çoğunlukla, birbirinden farklı zincir uzunluklarının sahip olmalarının yanında kimyasal yapı açısından incelendiğinde yağ asitleri (R-COOH) ile, üç değerlikli bir alkol olan gliserinin $[C_3H_5(OH)_3]$ kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan bir triester yapısıdır. Bu kondenzasyon reaksiyonu sonucunda trigliserit ve su açığa çıkmaktadır.

Yağların hepsi içerdikleri yağ asitleri zincir yapısına göre ayrılan gliserin triesterleri olarak bilinmektedir. Yağ asitlerinin zincir yapısı karbon atomları arasındaki bağ sayısına göre değişik düzeylerde doymamışlık ve doymuş özellik gösterirler.

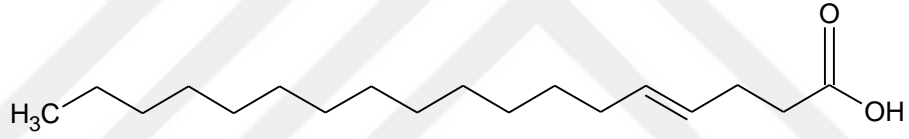
Yağ asitleri, doymuş yağ asitleri, tekli doymamış yağ asitleri, çoklu doymamış yağ asitleri, siklik asitler ve sekonder grup içeren asitler olmak üzere beş sınıfa ayrılmaktadırlar (Karleskind, A. ve Wolff, J., 1996; Alptekin E., 2008).

Trigliseritler hem bitkisel yağların yapısında hemde hayvansal yağların yapısında bulunmaktadır. Trigliceritlerin kimyasal yapısı şekil 2.6.'da gösterilmektedir. Trigliceritler kimyasal olarak hem doymuş hemde doymamış yağ asitlerini yapısında bulundurmaktadır (Nikesh B. S. ve Prakash A. M., 2015).

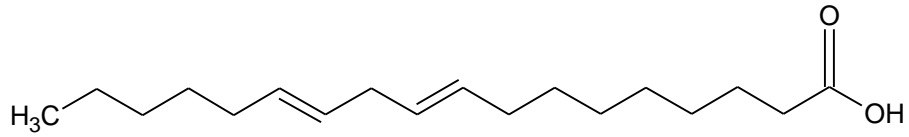


Şekil 2.6. Trigliseritin genel kimyasal yapısı

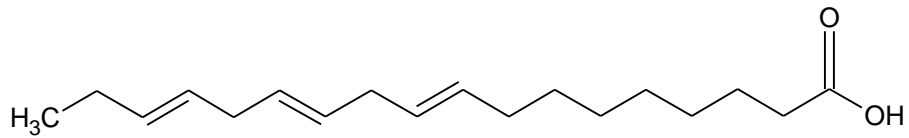
Yenilenebilir kaynaklar sınıfında yer alan bitkisel yağlar içerdikleri trigliserit moleküllerinden dolayı yenilenebilir kaynaklı polimerlerin hazırlanması esnasında kullanılmaktadır. Trigliseritin yapısında bulunan R_1 , R_2 ve R_3 reaktif grupları çeşitli polimerleşme reaksiyonlarında kullanılmaktadır.



a)



b)



c)

Şekil 2.7. a) oleik asit b) lineoik asit c) lioneik asit kimyasal yapısı

Bitkisel yağ bazlı polimerler hammaddenin sağlaması avantajın dışında çevre dostu ürünler olarak karşımıza çıkmaktadır. Triglicerid yapılı polimerler epoksi reçine, akrilik reçine, poliester, poliüretan ve poliamid gibi yapılarda ve çeşitli polimer işleme uygulamalarında plastikleştirici olarak kullanım alanı bulmaktadır.

Çizelge 2.1. Bazı bitkisel yağların iyot , oleik, linoleik ve linolenik asit miktarlarının değerleri (Chen R., 2014; O'Donnell A. ve diğ., 2004)

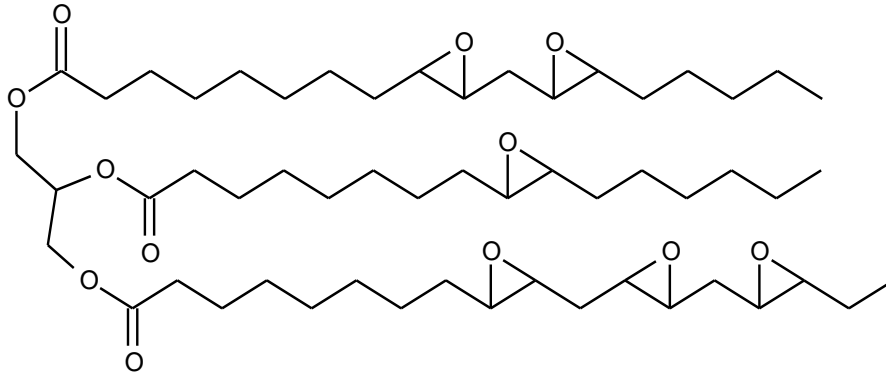
Bitkisel yağ adı	Oleik asit miktarı (%)	Linoleik asit miktarı (%)	Linolenik asit miktarı (%)	İyot değeri (mg/100 g)
Soya	23.4	53.3	7.8	117-143
Pamuk	18.6	54.4	0.7	90-119
Ayçiçek	37.2	53.8	1	110-143
Zeytin	71.1	10	0.6	75-94
Susam	41	43	1	103-116
Kanola	60.9	21	8.8	110-120
Mısır	25.4	59.6	1.2	102-130

Genellikle bitkisel yağlardan oleik ($C_{18}H_{34}O_2$), linoleik ($C_{18}H_{32}O_2$) ve linolenik ($C_{18}H_{30}O_2$) asitlerince zengin olan yağlar kullanılmaktadır (Wang R., 2014). Oleik asit tekli doymamış yağ asitleri sınıfında yer alıp en yaygın olan tekli doymamış yağ asididir. Linoleik asit ve linolenik asit ise çoklu doymamış yağ asitleri sınıfında yer almaktadır (Karleskind, A. ve Wolff, J., 1996; Alptekin E., 2008).

Bitkisel yağların yapısındaki doymamış yağ asitleri farklı oranlarda oleik asit (C18:1), linoleik asit (C18:2), α -linolenik asit (C18:3) ve γ -linolenik asit (C18:3) içermektedir. Bitkisel yağların yapısında yer alan çeşitli doymamış zincirlerin oranı ise iyot değerine (mg/100 g) göre belirlenmektedir (Alptekin E., 2008). Bitkisel yağlarda bu yağ asitlerinin haricinde palmitik asit (C16:0), stearik asit (C18:0), araşidik asit (C20:0), gadoleik asit (C20:1), beherik asit (C22:0), erusik asit (C22:1) ve lignoserik asit (24:0) gibi yağ asitleride bulunmaktadır. Yaygın olarak bilinen doymuş yağ asitleri ise palmitik asit (C16:0) ve stearik asittir (C18:0) (Wang R., 2014).

2.5. Epokside Bitkisel Yağlar

Bitkisel yağlar yapısında yer alan doymamış gruplar tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerinden oluşmaktadır. Doymamış yağ asitleri kapalı formüllerinde aynı miktarda karbon (-C) atomu sayısına sahip olmalarına rağmen bitkisel yağlar zincir yapısına bağlı olarak farklı optik özellikler ve fiziksel özelliklerin yanında farklı kimyasal reaksiyonlar da verebilmektedir (Wang R., 2014). Bitkisel yağların doğal yapısında yer alan doymamış yağ asitleri çeşitli polimerizasyon ve izomerizasyon reaksiyonları vermektedir. Epoksidasyon reaksiyonu, doymamış olefin yapılarının aktif oksijen ile reaksiyona girerek halkalı eter yani oksiran yapısının oluşumu şeklinde tanımlanabilmektedir. Yenilenebilir kaynaklar sınıfında olan bitkisel yağların kimyasal yapıları incelendiğinde bitkisel yağın kaynağına ve bitkinin yetiştirilme koşullarına göre farklı oranlarda doymamış yağ asitleri bulundurmaktadır. Bitkisel yağların yapısında bulunan oleik, linoleik ve linolenik asitlerinin reaksiyonları sonucunda epokside bitkisel yağlar elde edilmektedir. Genellikle bitkisel yağların epoksidasyon işlemlerinde soya yağı, ayçiçekyağı, keten tohumu yağı ve hint yağı gibi bitkisel yağlar kullanılmaktadır (Karak N., 2012).



Şekil 2.8. Epokside yağ zincirinin moleküler yapısı

2.5.1. Epokside bitkisel yağların eldesi

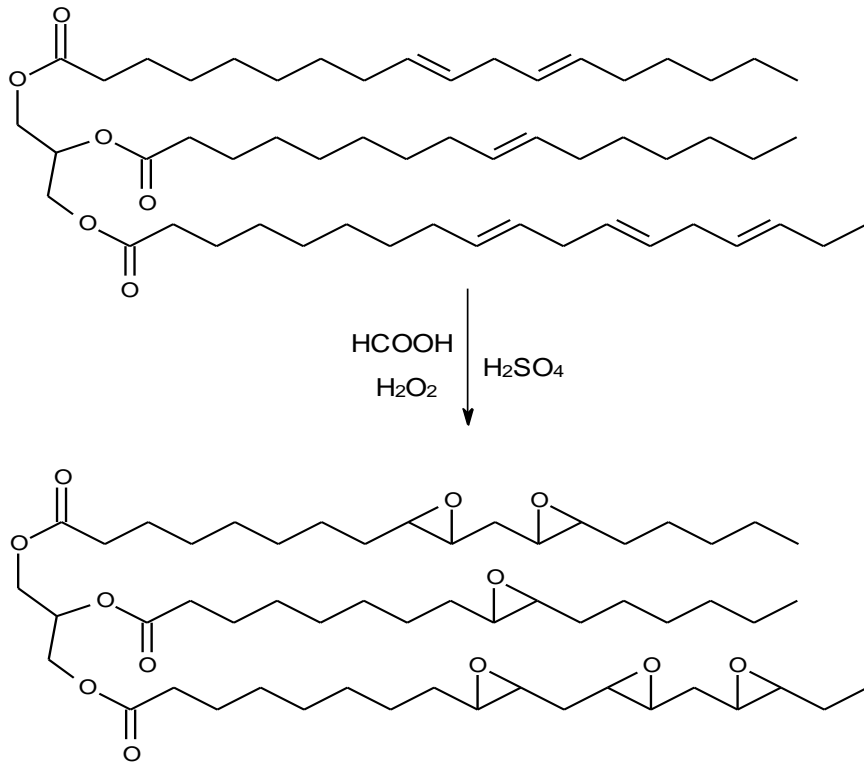
Bitkisel yağ moleküllerinin yapısındaki doymamış gruplarda var olan çift bağların (C=C) oksiran halkasına dönüşümü ile epokside bitkisel yağlar elde edilmektedir. Literatürde doymamış yağ asitleri kullanılarak epokside bitkisel yağ eldesi için dört farklı yöntem bulunmaktadır (Turco R., 2010).

- Halohidrin ile epoksidasyon yöntemi (Turco R., 2010)

Halohidrin ile epoksidasyon yönteminde hipohalus asitlerinin (HOX) ve tuzları kullanılmaktadır. Fakat halohidrinler çevre dostu olmadığı bu yöntem pek tercih edilmemektedir.

- İnorganik ve organik peroksit ile epoksidasyon yöntemi (Turco R., 2010)
- Peroksi asetik asit ya da peroksiformik asit ile epoksidasyon yöntemi (Turco R., 2010)

Peroksi asetik asit ya da peroksi formik asit ile epoksidasyon yönteminde kullanılan peroksi asetik asit ya da peroksiformik asit ile birlikte bitkisel yağların yapısında bulunan çift bağların oksiran halkasına dönüşümü açısından yüksek verimli bir reaksiyondur. Asitle birlikte reaksiyon esnasında H_2SO_4 ve H_3SO_4 gibi katalizörler ya da katalizör görevi yapan enzimler kullanılmaktadır. Bu epoksidasyon yöntemi hem endüstride hemde laboratuvar araştırmalarında yaygın olarak kullanılan pratik bir yöntemdir.



Şekil 2.9. Peroksit varlığında epoksidasyon reaksiyonu

- Moleküler oksijen ile epoksidasyon yöntemi (Turco R., 2010)

Moleküler oksijen ile epoksidasyon yöntemi çevre dostu olmadığı için ve degradasyon sorunu olduğu için pek tercih edilmemektedir. Ayrıca bu yöntem bitkisel yağların epoksidasyonu işleminde düşük çift bağların oksiran halkasına dönüşümü düşük olduğu için verimli bir yöntem değildir.

Epoksida bitkisel yağlar ticari olarak Prileschajew epoksidasyon ile perasit kullanılarak üretilmektedir (Turco R., 2010).

2.6.Polimer Matris

Kompozit malzemelerin temel bileşenini oluşturan matris kısmı, matris ile takviye malzemesi arasında gerilim transferi sağlarken takviye malzemesini dış etkilere karşı koruma görevini üstlenmektedir (Albayrak Ö., 2013). Kompozit malzemeler matrislerine göre; metal matrisli kompozit malzemeler, metal olmayan (seramik) matrisli kompozit malzemeler ve polimer matrisli kompozit malzemeler olmak üzere üç sınıf bulunmaktadır (Url-3).

Matris kısmı her zaman nem, ısı ve kimyasallar gibi dış etkenlerin yanında her türlü etkiye ilk olarak maruz kalan kısmı oluşturmaktadır (Bağcı İ., 2006). Bu nedenle kompozit malzemenin matris kısmını seçerken polimerik malzemelerin özellikleri incelenerek seçim yapılmalıdır. Polimerler düşük yoğunluk, düşük maliyet, yüksek mekanik özellikleri, optik özellikleri, yalıtkanlık ve kolay işlenebilirliği gibi özellikleri sayesinde kompozit malzemelerde matris malzemesi tercih edilmektedir. Polimerik matris , polimer kompozit malzemesinin hacimce fazla olan kısmı aynı zamanda sürekli bir faz olan kısmı şeklinde tanımlanmaktadır. Isıl davranışlarına göre sınıflandırıldıklarında polimerler (Eşiyok S., 2014; Url-4);

- termosetler,
- termoplastikler,
- elastomerler olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır.

Kompozit üretiminde elastomer, termoset ve termoplastik polimerlerin yanı sıra biyopolimerlerin kullanımı da önemli bir yere sahiptir. Biyopolimerler diğer polimerlerden farklı olarak biyolojik olarak parçalanabilmesi, doğaya uyumlu olması, atık miktarlarında azalma sağlaması, karbondioksit salımının daha az olması gibi özellikleri ile dikkat çekmektedir (Eşiyok S., 2014).

Biyopolimer parçalanma işlemi sırasında polimer zincirinde kopma, oksidasyon, hidroliz ve fotobozunma görülebilmektedir. Ticari olarak Poli(kaprolaktam), poli(laktik asit) ve polianhidritler yaygın olarak kullanılan biyopolimerlerdir. Biyopolimer esaslı kompozitlerin üretiminde yaygın olarak selüloz asetat, nişasta ve polilaktikasit gibi polimerler kullanılmaktadır.

2.6.1. Termoplastik polimerler

Termoplastik polimerler zincir yapısı bakımından incelendiğinde lineer veya dallanmış zincir bir yapısına sahip olan oda sıcaklığında katı halde olan polimerik malzemelerdir.

Yarı kristalin veya amorf yapıda olan termoplastikler ekstrüzyon ve enjeksiyon gibi yöntemler kullanılarak işlendikten sonra ısı ve basınç altında yumuşama özelliğine sahip malzemelerdir (Url-3). Termoplastik malzemeler bu özellikleri sayesinde tekrar tekrar şekillendirilebilirler ve bu sayede geri dönüştürülebilmektedirler (Eşiyok S., 2014). Termoplastik polimerler mekanik açıdan yüksek sertlik ve darbe dayanımına sahiptirler ve termoset polimerlerden daha düşük kırılma özelliğine sahiptirler.

Genel olarak termoplastiklere, polietilen (PE), polivinilklorür (PVC), polipropilen (PP), polikarbonat (PC), poliakrilonitril (PAN), akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) ve polimetilmetakrilat (PMMA) örnek verilebilir (Url-3). Yüksek performans göstermesi beklenen kompozitler için mühendislik plastikleri olarak bilinen Polieterketon, poliimid, poliamid imid ve polifenilen sülfür gibi termoset polimerler sınıfında yer alan matrisler kullanılmaktadırlar (Url-4).

2.6.2. Elastomerler

Elastomerler, diğer polimerlere göre düşük Young modül ve yüksek akma dayanımı özelliğine sahip olan oda sıcaklığında bir kuvvet uygulandığında kendi boyunun en az iki katı kadar esneyerek uzayabilen polimerik malzemelerdir (Url-3). Ayrıca, uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında deformasyona uğramadan tekrar eski haline geri dönebilme yeteneğine sahip olan ve Hooke Kanununa aykırı bir şekilde hareket eden polimerik malzemeler olarak tanımlanabilmektedir. Elastomerlere doğal kauçuk silikon kauçuk, bütül kauçuk, termoplastik elastomerler ve stiren-bütadien kauçuk örnek verilebilir.

2.6.3. Termoset polimerler

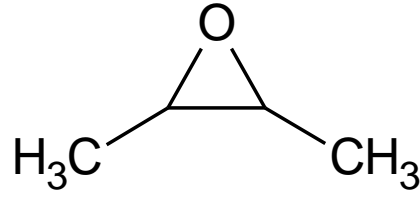
Termoset polimerler, yapısal olarak incelendiğinde rijit bir yapıya sahip olup çapraz bağlar ve üç boyutlu bir ağ yapısı sahip olduğu görülmektedir. Bu bağ yapısı sayesinde termosetler ısı, basınç ve vakum altında işleme esnasında sertleşerek kalıcı bir şekil alırlar. Bu nedenle termoset malzemeler ısıtıldıklarında içerdikleri çapraz bağlardan dolayı termoplastikler gibi eritilerek tekrar tekrar şekillendirilemezler ve geri dönüştürülemezler.

Termosetlerin sahip olduğu bağ yapısı polimer kompozitlerin mekanik özelliklerini yapısındaki çapraz bağ oranının yoğunluğuna göre etkilemektedirler. Termoset polimerin yapısındaki çapraz bağların oranı düşük olması kompozit malzemeye yüksek elastik ve plastik deformasyon özelliği kazandırır. Fakat termoset polimerin çapraz bağların oranı yüksek olması halinde ise kompozit malzemeye plastik deformasyon göstermeyen bir yapı özelliği kazandırır (Eşiyok S., 2014). Termoset polimerlerin yapılarındaki çapraz bağlar yüksek boyutsal kararlılık, termal dayanım ve kimyasallara karşı dirençli malzemeler olmaları açısından kompozit malzemeler için çeşitli avantajlar sunmaktadırlar (Url-5).

Termoset sınıfını oluşturan polimerler, kompozit malzemeler üretilirken matris seçiminde sağladıkları yüksek performansları sayesinde termoplastik polimerlere göre daha fazla kullanılmaktadır. Genel olarak kompozitlerde kullanılan termosetlere, fenolik reçineler, epoksi reçineleri, doymamış polyesterler ve amino reçineler örnek verilebilir (Url-5). Kompozit malzemelerde termosetlerin sağladıkları avantajlar, ısıl kararlılık, sertlik, boyutsal kararlılık, yük altında sürünme, şekil değiştirmeye direnç, hafiflik, yalıtkanlık ve ısıl yalıtım gibi özellikler şeklinde sıralanabilmektedir.

2.6.3.1. Epoksi reçineler

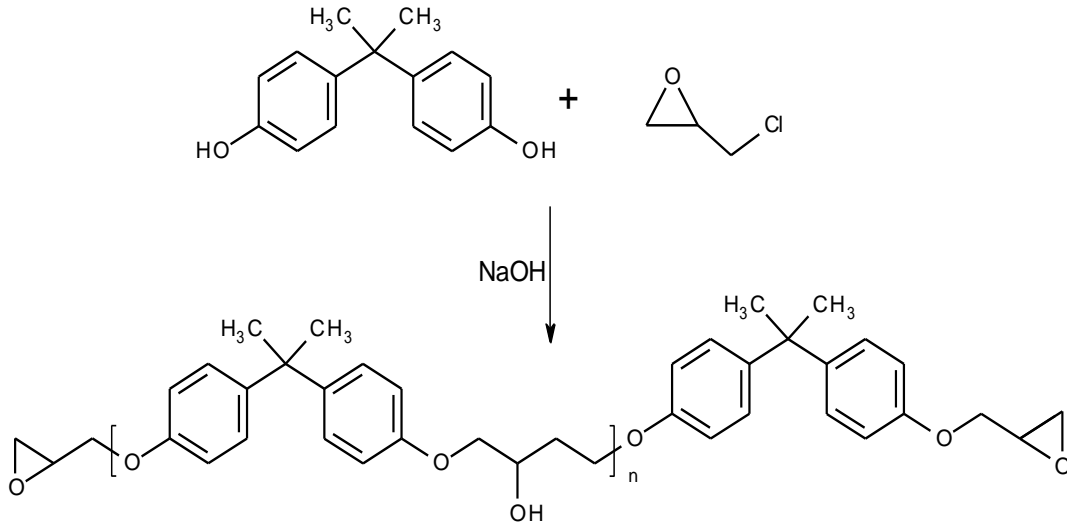
Epoksi reçineler yapısında bir veya birden daha fazla oksiran grubu (halkalı eter yapısı) içermesinden dolayı epoksi reçinesi olarak adlandırılmaktadır. Termoset polimerler sınıfında yer alan epoksi reçineleri ısı ile şekillendirildiklerinde tekrar eski haline geri dönemezler. Epoksi reçinelerin fonksiyonel grubunu oluşturan halkalı eter yapısı poliamin, fenol veya anhidrit varlığında kürleştirilerek termoset epoksi yapısını oluşturur.



Şekil 2.10. Epoksi fonksiyonel grubunun moleküler yapısı

Epoksi reçinelerin en önemli ve yaygın olan çeşidi Epiklorohidrin ve Bisfenol A'nın (BPA) reaksiyonu ile oluşan Diglisidil eter bisfenol A (DGEBA) yapısıdır (Özörak C., 2014). Şekil 2. 11.'de görüldüğü gibi petrol esaslı epoksi reçinesi epoksit grupları ve hidroksil grupları yapısından oluşmaktadır(Erdem, 2007). Günümüzde ise epoksi reçine üretiminde hammaddeler sadece petrol türevinden olmayıp bitkisel kaynaklı hammaddelerde kullanılabilir.

Epoksi reçineleri, her bir epoksi grubunun kendi arasındaki reaksiyonu sonucunda veya anhidrid, amin, novalak gibi maddelerle reaksiyona ile elde edilmektedir. Ticari epoksi reçineleri alifatik, sikloalifatik ve aromatik epoksiler olmak üzere üçe ayrılmaktadır.



Şekil 2.11. BPA ve epiklorohidrin kullanılarak epoksi reçine sentez reaksiyonu

Epoksi reçine çeşitleri :

- Bisfenol A bazlı epoksi reçineler
- Bisfenol F bazlı epoksi reçineler
- Novalak reçineler
- Alifatik epoksi reçineler
- Glisidilamin reçineler

Epoksi reçinelerin avantajları (Bağcı, İ., 2006 ; Erdem A. E. 2007; Bartok M., 1980);

- çekme ve darbe dayanımları yüksek olması,
- aşınmaya karşı dayanıklılık ve yapışabilirlik,
- yüksek sıcaklıkta iyi mekanik ve fiziksel performans,
- kalıplama ve kürleşme sonrası büzülme oranının (%1-5) düşük olması,
- düşük viskozite ve kürleşme süresince düşük uçuculuk,
- farklı kürleşme yöntemlerine sahip olmak,
- yalıtkanlık,
- kimyasal karşı dirençli olması gibi özellikleri sayesinde polimer kompozitler için matris olarak yaygın bir şekilde tercih edilmektedir.

Epoksi reçinelerin avantajlarının yanında çeşitli dezavantajları da bulunmaktadır.

Epoksi reçinelerin dezavantajları (Bağcı, İ., 2006; Erdem A. E. 2007);

- UV ışınlarına ve neme duyarlı ,
- aynı anda hem tokluk hemde yüksek sıcaklığa karşı düşük direnç sergiler,
- çift bileşenli sistemler olarak satılması ve pahalı bir reçine olmalarıdır.

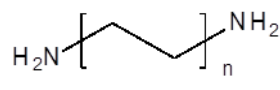
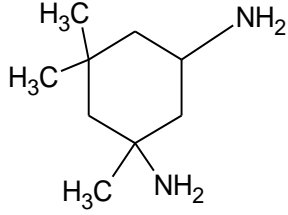
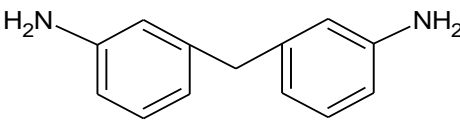
Bitkisel yağ bazlı epoksi monomeri, tipik bir epoksi oligomer yapısına sahip olup yapısında oksiran halkaları mevcuttur (Cooney T., 2009). Bunun ile birlikte termoset polimerlere özgü fiziksel ve mekanik özellikleri de sergilemektedir. Farklı bitkisel yağ asitlerinden elde edildiklerinden dolayı yapısında bulunan oksiran halkasının miktarına bağlı olarak çeşitli özellikler sergilemektedir Cooney T., 2009).

Bitkisel yağlardan elde edilen ticari epoksilerin çoğunda ise, kimyasal yapı ve esneklik sorunları ile karşılaşılabilir. Camı geçiş sıcaklığı düşük olan ve elastik olan çoğu termoset polimerler epokside bitkisel yağlar kullanılarak elde edilmektedir (Cooney T., 2009). Epokside bitkisel yağların polimerizasyon derecesi ve zincir yapısına göre farklı mekanik özelliklere sahip bitkisel kaynaklı termoset polimerler elde edilmektedir (Bartok ve Lang, 1980).

2.6.3.2. Epoksi reçinelerin ve epokside yağların kürleşmesi

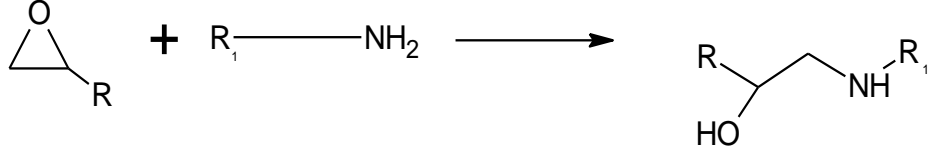
Epoksi reçinelerin özellikleri anhidrit veya amin kürleştirme ajanı varlığında hidroksil ve reaktif epoksi grupları ile kürleşme reaksiyonlarına bağlı olarak farklılık göstermektedir (Wang R., 2014). Kürleştirme ajanı olarak kullanılan birincil aminler veya ikincil aminler farklı bir reaksiyon mekanizmasına sahip oldukları için reaksiyon sonucunda farklı özelliklerde epoksi malzemeler elde edilmektedir.

Çizelge 2.2. Epoksi reçine sertleştirme sistemlerinde genel olarak kullanılan aminler

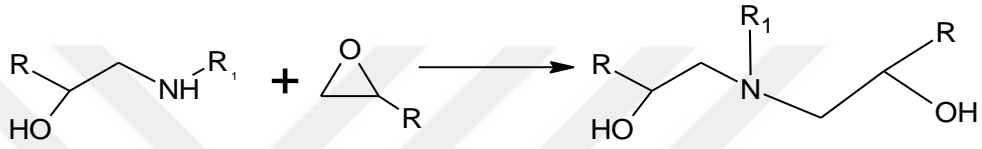
Epoksi reçine kürleştiricileri	Kimyasal yapıları
Alifatik poliamin	
Sikloalifatik poliamin	
Aromatik poliamin	

Poliaminlerin reaksiyona girme hızları alifatik, sikloalifatik ve aromatik poliaminler şeklinde sıralanmaktadır. Halkalı yapıda olan poliaminler yüksek mekanik ve ısı dayanımı sağlarken yüksek sıcaklıkta uzun süre kürleşme dezavantajına sahiptir (Wang R., 2014). Nükleofilik kürleşme reaksiyonunu kürleştirme ajanının yanında seçilen katalizör ve çapraz bağlama ajanını da etkilemektedir (Wang R., 2014).

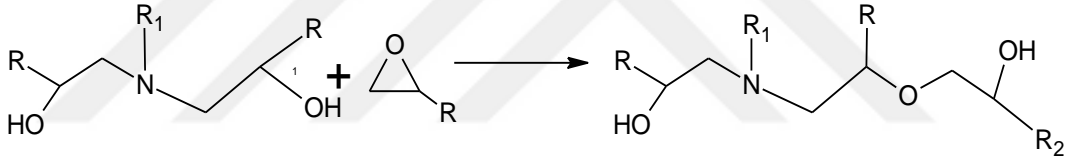
Epokside bitkisel yağların amin ile kürleşme reaksiyonları basamaklı polimerizasyon ile gerçekleşir. Kürleşme reaksiyonu birincil aminin epoksi halkasını açarak hidroksil grubunu oluşturur. Reaksiyon sonunda oluşan hidroksil grubu diğer epoksi reaktif grupları ile reaksiyona girmek için ikincil amin ile reaksiyona girerek böylece çapraz bağlar oluşturulur.



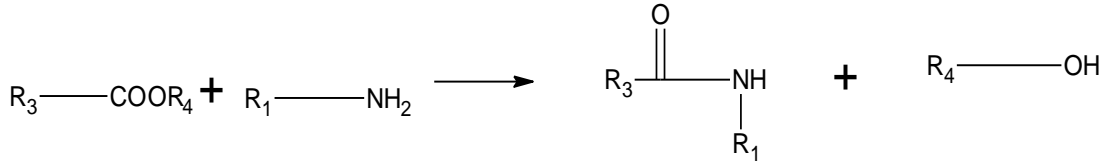
a) birincil amin reaksiyonu



b) ikincil amin reaksiyonu



c) hidroksil gruplarının reaksiyonu



d) ester-amiloz reaksiyonu

Şekil 2.12. Epoksi reçinelerin amin varlığında kürleşme reaksiyonları

Epokside bitkisel yağlarda, bitkisel yağın yapısında yer alan yağ asit zincirinin uç gruplarındaki oksiran halkalarını nükleofilik kürleşme reaksiyonu sırasında amin veya anhidrit kullanılarak epoksi polimeri elde edilir. Epokside bitkisel yağlar halkalı yapılarla termal olarak kürleştirildikleri zaman dayanıklı ve mükemmel mekanik özelliklere sahip olurlar (Chen R., 2014). Epoksi reçineler farklı sistemler kullanılarak sertleştirilmektedir.

Epoksi reçine kürleşme sistemleri (Erdem A., 2007):

- Oda sıcaklığında kürleşme (Erdem A., 2007):
- Epoksi reçineler alifatik aminler ile poliamidler, poliaminoamidler kullanılarak oda sıcaklığında kürleştirilerek termoset yapı elde edilir. Kürleştirme ajanlarının reaktivitesi yüksek olduğundan oda sıcaklığında reçinenin sertleşmesi kısa sürede gerçekleşir. Oda sıcaklığında kürleştirme işlemi için genellikle Hekzametilendiamin (HMDA), Etilendiamin, Propilendiamin, Pentaetilenhekzaaminler, Dietilentriamin (DETA), Trietilentetraamin (TETA) ve Tetraetilenpentaamin (TEPA) gibi aminler kullanılmaktadır.
- Isı ile kürleşme (Erdem A., 2007):
Isı ile kürleşme yönteminde epoksi monomeri ve kürleştirici ajanlar ısı varlığında kürleşirler. Kürleştirici ajan olarak genellikle aromatik aminler ve anhidritler tercih edilmektedir. Aromatik amin kullanılarak kürleşen epoksi monomeri alifatik aminlerle kürleşene kıyasla yüksek mekanik dayanım, kimyasallara karşı direnç gibi özellikler açısından daha yüksek performansa sahiptir. Genellikle endüstride 4-4' diaminodifenil metan kürleştirme ajanı olarak kullanılmaktadır. Isı ile kürleşme yöntemi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen uzun süreli ve maliyetli bir yöntemdir.
- Ultraviyole (UV) ışınması ile kürleşme (Erdem A., 2007):
UV ışınması ile kürleşme yönteminde bu yöntemde epoksi monomerinin yapısı fiziksel ya da kimyasal olarak UV ışınları ile bozularak termoset bir yapı elde edilir. Bu yöntemde ısı ile kürleşme ve oda sıcaklığı ile kürleşme yöntemlerinde kullanılan aminlerin yerine uygun bir fotobaşlatıcı kullanılır. UV ile kürleşme yönteminin kullanım alanı sınırlı olmasına rağmen bazı kompozit sektörleri tarafından hızlı bir kürleştirme yöntemi olduğu için tercih edilmektedir.

- Elektron tanecik ışıması ile kürleşme (Erdem A., 2007):

Elektron tanecik ışıması ile kürleşme yöntemi UV ile kürleşme yöntemindeki gibi aminler kullanılmadan epoksi monomerini çapraz bağlama esasına dayanmaktadır. Bu yöntem çok hızlı bir yöntem olmasına rağmen sistemin kurulumu açısından çok pahalı bir yöntemdir.

- Elektromanyetik ışıma ile kürleşme (Erdem A., 2007):

Elektromanyetik ışıma ile kürleşme yönteminde mikrodalga frekans yardımıyla kürleştirme için gerekli olan ısıyı malzemenin içerisinde oluşturmaktadır. Kürleşme için gerekli olan ısı içeride oluştuğu için hızlı bir şekilde çapraz bağlanma gerçekleşir. Bu yöntem hızlı ve düşük maliyetli bir yöntemdir.

- Gama ışını ile kürleşme (Erdem A., 2007):

Gama ışını ile kürleşme zararlı bir yöntem olduğu için pek tercih edilmemektedir.

İlk olarak 1940'lı yıllarda sentezlenen epoksi reçineler boya ve vernik imalatında gibi birçok alanda uygulama alanına sahiptir. Termoset polimerlerin en önemli sınıfını oluşturan epoksi reçineler uzay ve denizcilik çalışmalarında kullanılan yapısal kompozit bileşeninin matris kısmını oluşturmaktadır. Genellikle cam elyaf, karbon elyaf, karbon nanotüp, grafit, alüminyum, ve poli(etilen) elyaf gibi takviye malzemeleri eklenerek düşük ve yüksek sıcaklıklarda sertleşebilmesi özelliği, yüksek aşınma direnci, çeşitli yüzeylere iyi yapışabilme ve yüksek kimyasal direnç özelliği kompozit malzemeler elde edilir. Bu özellikleri sayesinde takviyelendirilmiş epoksi reçineler ileri mühendislik uygulamalarında oldukça yaygın kullanılan bir malzeme olduğu bilinmektedir.

2.7. Takviye Malzemesi

Takviye malzemesi polimer kompozitlerde, polimer matris içerisinde dağıtılan ve hacimce az olan süreksiz kısım şeklinde tanımlanmaktadır (Albayrak Ö., 2013). Hem doğal hemde sentetik takviye malzemelerinin kompozit üretimi sırasında genellikle, sertlik ve dayanıklılık özelliklerinin geliştirilmesi, bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi, termal kararlılıklarının artırılması ve maliyetin azaltılması amacıyla

kullanılmaktadır (Bağcı İ., 2006). Genellikle karbon elyaf ve cam elyaf gibi takviye malzemeleri kullanılmaktadır. Fakat doğal malzemelerden elde edilen takviye malzemeleri, polimer kompozitlerde aramid ve cam lifleri gibi takviye malzemelerine göre;

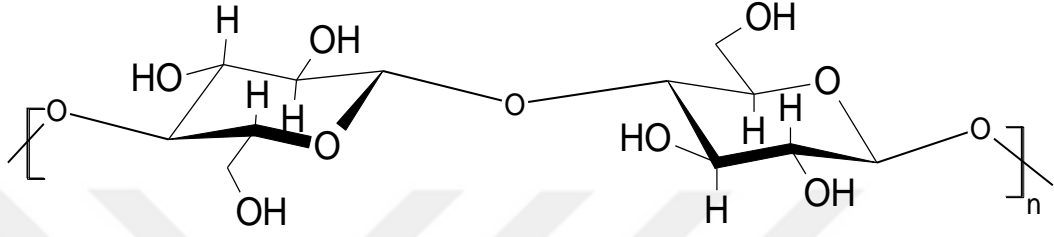
- düşük yoğunluk,
- iyi mekanik özellikler ve düşük aşınma,
- yenilenebilir kaynaklı oldukları için kolay bir şekilde hammadde kaynağına ulaşım ve ucuzluk,
- geri dönüşüm ile tekrar kullanılabilirlikleri gibi üstün avantajları sayesinde polimer kompozitlerde takviyelendirici olarak kullanılmasını sağlamaktadır.

Kompozit malzemeye eklenen inorganik ya da organik yapıdaki takviyelendiricilerin mukavemet kazandırabilmesi (Bağcı İ., 2006) için matris fazıyla tamamen ıslanma gerektiği için takviyelendiriciler belirli bir miktarda eklenmelidir. Takviyelendirici malzemelerinin polimerik kompozitler içerisinde miktarı arttıkça mukavemet artar. Fakat, polimer kompozit içerisinde takviye malzemesinin optimum miktarda kullanılma zorunluluğu vardır eğer fazla miktarda kullanılırsa olumsuz etkilere neden olabilir. Klasik bir polimer kompozitte karbon elyaf ve cam elyaf gibi takviye malzemeleri kullanılarak, mikrometre boyutunda tanecikler, dolgu maddesi ile matrisin yüzeyleri arasında hacimsel bir etkileşim gerçekleşir. Polimer nanokompozitlerde ise, takviye malzemesi nano boyutta kullanılarak en/boy oranının yüksek olması sayesinde yüzeyler arası etkileşimler daha verimli bir şekilde sağlanır. Nanokompozit üretiminde kullanılan takviyelendiriciler en az bir boyutta nanometrik (10^{-9} m) düzeyinde olan yapıların kompozite kazandırdığı geniş yüzey alanını ile daha etkili sonuçlar ortaya çıkarmaktadır (Bağcı İ., 2006).

Nano boyuttaki lif formundaki ve küresel formadaki takviye malzemeleri polimer nanokompozitlerde, saf haldeki polimerlerik matrise ve makro ve mikro kompozitlere göre daha iyi morfolojik açıdan, fiziksel ve mekanik açıdan özelliklerinin geliştirdiği çeşitli çalışmalarda gözlemlenmiştir.

2.7.1. Selüloz

Selülozun temel yapıtaşı, glikoz anhidrit moleküllerinden oluşan ve optik izomerizasyon yapısına sahip olan lineer bir polimer zincirinden oluşmaktadır. Doğal polimerler sınıfında yer alan ve doğada en çok bulunan polimerlerden olan selüloz pamuk, keten, mısır ve buğday gibi bitkilerin hücre duvarını oluşturan genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ bir polisakkarit çeşitidir (Lin N., ve diğ., 2012).



Şekil 2.13. Selülozun moleküler yapısı

Doğal bir polimer olan selülozdan selüloz nitrat ve selüloz asetat gibi sentetik yapıli polimerler elde edilerek plastiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Sentetik yapıli olan selüloz asetat ilk olarak Kodak tarafından fotoğraf filmi olarak kullanılmıştır.

Selüloz molekülleri birbirine β -1,4 glukozidik bağlarla bağlanmış olup glukoz alt ünitelerinden optik izomerizasyon yapısına sahip olan lineer bir polimerdir. Selüloz makromolekülleri n tane β -D glikoz yapıtaşının 1. ve 4. karbon atomları üzerinden oksijen köprüleriyle birbirine bağlanması sonucu oluşmuştur (Öktem T. ve diğ., 2007; Saxena A., 2013). Her bir glikoz molekülünün yapıtaşındaki 3 tane hidroksil grubu bulunduğu için selüloz makromolekülleri hidrojen köprüleriyle ve Van Der Waals etkileşimleriyle birbirlerine bağlanmaktadır (Saxena A., 2013).

Hidroksil gruplarının hidrofil özellik kazandırdığı selüloz hidrofob karakterdeki polimere takviye edildiğinde matris ile takviye malzemesi arasında zayıf bir ara yüzeyi meydana getirmekte ve nem absorpsiyonuna dayanımı düşük olmaktadır.

Selüloz zincirlerinin birbirine bağlanması hidrojen bağları ve Van Der Waals etkileşimleri sonucunda selülozun kristalin yapısı meydana gelmektedir. Selülozun kristalin yapısı sadece polar kuvvetler ve hidrojen bağlarının etkileşimine bağlı değildir aynı zamanda doğal selüloza uygulanan kimyasal ve ısıli işlemlerde bağlıdır.

Selüloz esaslı lifler, otomobil endüstrisinde koltuk ve kapı iç akşamlarında, bahçe çitleri, pencere kapı profilleri, döşeme malzemesi ve dış cephe kaplaması gibi yapısal olmayan bina uygulamalarında kullanılmaktadır.

Çizelge 2.3. Selüloz liflerin ile diğer mühendislik lifleri ile karşılaştırılması (Ashby M.F. ve Jones D.R.H, 1989)

Malzemeler	Modül (GPa)	Özkütle (Mg / m³)	Spesifik Modül (GPa.m³/Mg)
Alüminyum	69	2.7	26
NCF	138	1.5	92
Çelik	200	7.8	26
Cam elyaf	69	2.5	38

Kristalin selüloz diğer mühendislik malzemeleri ile karşılaştırdığımızda düşük özkütle özelliği ön plana çıkmaktadır. Özellikle kompozitlerde takviye malzemelerinin hafif olması amacıyla özkütlesi düşük olması tercih edilmektedir. Bu durumda kristalin selüloz avantaj sağlamaktadır.

Genellikle mühendislik çalışmalarında kullanılan malzelerin özellikleri çizelge 2.3. de verilmiştir. Çizelge 2.3.'de görüldüğü gibi kristalin selülozun spesifik modülü alüminyum, cam ve çelikle karşılaştırıldığında yüksek değere sahiptir. Ancak selülozu diğer mühendislik malzemeleri ile karşılaştırdığımızda nem absorplama, şişme ve biyolojik bozunma gibi dezavantajlara sahiptir.

Selüloz molekülünün uzunluğu, içerisindeki glukan birimlerinin sayısıyla belirlenmektedir ve buna polimerizasyon derecesi denilmektedir. Selülozik lifler kristal ve amorf bölgelerden meydana gelmektedir. Selüloz lifin polimerizasyon derecesi bitkinin tipine bağlı olup 2.000-27.000 glukan birimi arasında değişiklik gösterir. Doğal selülozik lifler ortalama olarak 2000 ile 3000 arasında bir polimerizasyon derecesine sahip olurken, rejenere selülozik lifler ortalama olarak 250 ile 700 arasında bir polimerizasyon derecesine sahip olmaktadır (Öktem T. ve diğ. 2007).

Çizelge 2.4. Selüloz kaynağına göre polimerizasyon derecesi (Saxena A., 2013)

Selüloz kaynağı tipi	Polimerizasyon derecesi (DP)
Mısır koçanı	2520
Pamuk	1820
Jüt elyafı	3875
Buğday sapı	2660
Pirinç sapı	1820
Kavak	3500

Selülozun yapısındaki amorf bölgeler selüloz zinciri üzerinde rastgele yönlenmiş olup özkütlenin düşük olmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda yapıdaki amorf bölgelerin varlığı selülozun asitler gibi kimyasallara karşı direncini düşürmektedir.

En yaygın olarak bilinen ve kolay ulaşılan selüloz kaynaklarından olan pamuktan elde edilen selülozun kristalin bölgeleri amorf bölgelere göre daha fazla olup en çok amorf bölgeye rejenere selüloz sahiptir. Selüloz içerisindeki amorf bölgelerin oranı arttıkça selüloz zinciri üzerinde zincirsel hareket artmaktadır. Amorf ve kristal bölgeler selülozun yapısında var olduğu zaman hem mekanik hemde fiziksel özellikleri üzerinde etkiye sahiptir. Kompozit malzemelerde takviye malzemesi olarak kullanılan Selülozun sentetik takviye malzemelerine göre avantajları:

- düşük moleküler ağırlık
- yenilenebilir kaynaklı olması
- biyobozunurluk
- düşük enerji tüketimi ile üretilmesi ve düşük maliyetli olması
- düşük karbon salınımı
- yüksek dayanım ve modül
- düşük aşınma direnci

2.7.2. Nanoselüloz

Selüloz , hem endüstriyel hemde akademik alanda yapılan çalışmaların birçoğunda mikrofibril şeklinde kullanılıyor. Nanoselüloz yenilenebilir kaynaklardan elde

edilmesi ve sahip olduğu moleküler yapısı sayesinde son yıllarda yapılan çoğu çalışmalarda tercih edilmektedir. Doğal bir takviyelendirici malzemesi olan nanoselülozun ticarileştirilmesi üzerine önemli çalışmalar yapılmaktadır.

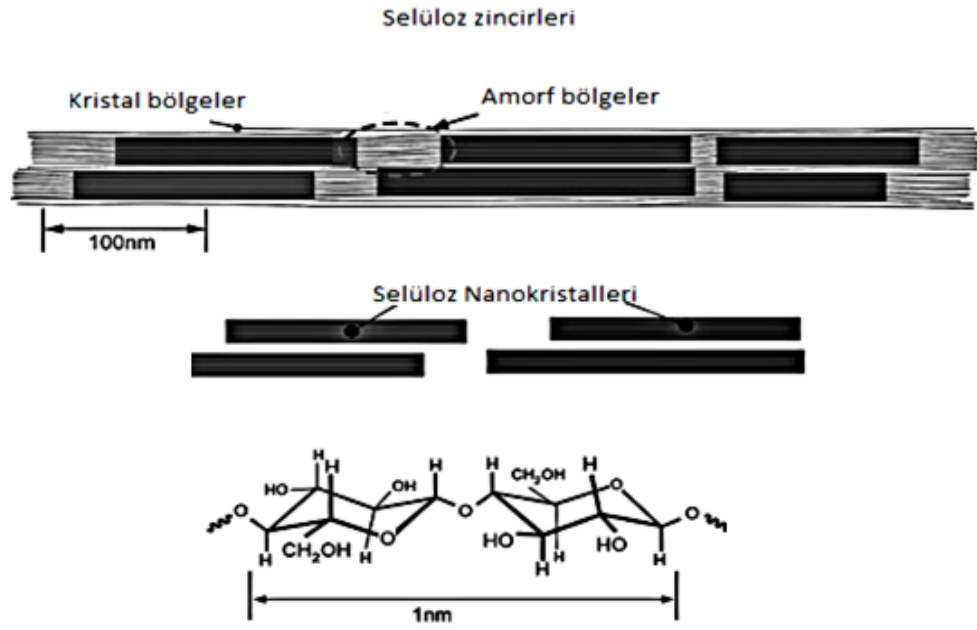
Nanoselüloz kağıt üretimi, nanokompozit üretimi, gıda endüstrisi, hijyenik ürünlerin üretimi, köpük üretimi, nanosensörler, şeffaf malzemeler, düşük gaz geçirgenlikli ambalaj malzemeleri ve biyomedikal uygulamalar, tıp, kozmetik, eczacılık gibi diğer uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

Nano boyutun sağladığı avantajlardan dolayson yıllarda selüloz yapılar içerisinde de bakteriyel nanoselüloz (BNC), nanokristal selüloz (NCC) ve nano elyaf selüloz (NFC) yapıları takviye malzemesi olarak polimer nanokompozitlerde kullanıldığı görülmektedir.

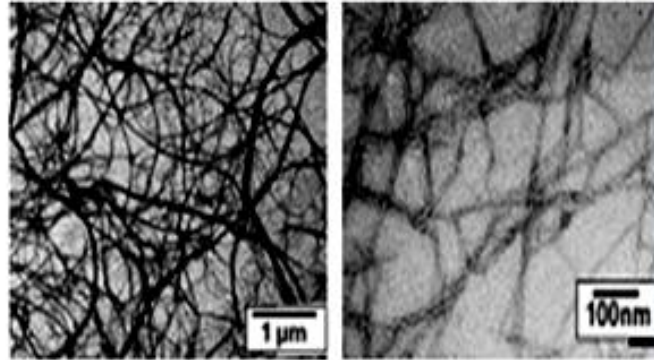
Bu nanoselüloz yapıları farklı kaynaklardan, farklı yöntemler kullanılarak elde edildikleri için farklı boyutlara ve şekillere sahip olmaktadır. Yüzey alanlarının genişlemesi ile nano boyuttaki malzemeler birbiriyle olan etkileşimleri farklılaştığı için kullanılan malzemelerin ağırlığı, sertliği, kimyasal ve ısıl özellikleri değişebilmektedir (Tozluoğlu ve diğ., 2015).

Bakteriyel nanoselüloz çeşidi aerobik bakteriler tarafından üretildikleri için diğer nanoselüloz çeşitlerinden ayrılmaktadır. NFC ve NCC hammaddesi sadece odun türevi malzemelerden oluşmamaktadır. Ayrıca rami, sisal, şeker kamışı, palmiye, buğday sapı gibi tarımsal hammadde kaynaklarıda kullanılmaktadır.

Bitkilerin hücre duvarları selüloz, hemiselüloz ve lignin yapılarından oluşan doğal bir kompozit malzemedir. Hemiselüloz ilk olarak 1891'de Schulze tarafından tanımlanan bitkilerin hücre duvarında selüloz ile birlikte bulunan polisakkarit çeşitidir. Hemiselüloz yapısal olarak incelendiğinde düz zincirli ve dallanmış ksilanlar, arabinan, galaktan, galakturonan, pentozanlar gibi yapıları bünyesinde bulunduran bir biyopolimerdir. Lignin, bitkilerin hücre duvarında bulunan yüksek oranda dallanmış olan aromatik bir polimerdir (Adıgüzel O. A., 2011).



a)



b)

c)

Şekil 2.14. a) Selüloz zincirinin morfolojik yapısının basit gösterimi b) Selüloz mikrofiber yapısının SEM görüntüsü (Dufresne, ve diğ., 1997) c) nanoelyaf selüloz yapısının SEM görüntüsü (Satio ve diğ., 2007)

İlk nanoselüloz üretimi 1980'li yıllarda başlamasına rağmen bu teknoloji ve çalışmalar 2000'li yıllarda bir gelişim sağlamaya başlamıştır. Nanoselüloz üretimi sırasında bu yapılar çeşitli işlemlerle uzaklaştırılmaktadır. NFC ve NCC üretimi, mikrofibril yapıdaki selülozu ayırmak ve izole etmek için doğal liflerin delaminasyonu ile elde edilmektedirler. Selüloz mikrofibrilleri yüzeyleri arasındaki hidrojen bağları ile bağlanarak kümelenmiş olduğu için kolayca tek tek nanofiber halinde dağıtmak zordur.

Hidrojen bağları ile kuvvetli bir şekilde bağlanmış olan selüloz liflerini ayırmak için kuvvetli asit yöntemi ile hidroliz ya da homojenizatör ile mekanik parçalama işlemleri uygulanmaktadır (Tozluoğlu ve diğ., 2015).

Selüloz mikrofibrilleri kuvvetli asit yöntemi ile hidroliz edilirken asit selüloz liflerinin amorf bölgelerini yapıdan uzaklaştırırken kristal bölgelerine zarar vermeden ayırma işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem sırasında selülozun polimerizasyon derecesi (DP) düşmesinin yanında kristallik derecesi artış göstermektedir. Asit ile hidrolizlerde hidroklorik asit (HCl) ve sülfürik asitte (H₂SO₄) kullanılabilir. Hidroliz işleminden sonra sonikasyon yardımıyla lifler birbirinden ayrılarak nanokristalin selüloz (NCC) oluşmaktadır.

Selüloz mikrofibrilleri homojenizatör ile mekanik parçalama işlemi ile yüksek basınçlı homojenizatörler ile selüloz lifleri birbirinden ayrılmaktadır. Bu yöntem ile yapıdaki amorf bölgeler tamamen uzaklaştırılmadığı için polimerizasyon derecesi ve kristallik derecesi asit ile hidroliz yöntemine göre farklılık gösteren bu yöntem ile nanoselüloz oluşmaktadır.

Yüksek basınç altında homojenleştirme işlemi yüksek maliyetli olmasının yanında hazırlanan nanofiberlerin çaplarının farklıdır (Tozluoğlu ve diğ., 2015). NFC pulp süspansiyondan mekanik işlemlerle ilk olarak 1980'li yıllarda üretilmeye başlamıştır. Son zamanlarda gelişen teknoloji ile birlikte kullanılan teknolojiye bağlı olarak elde edilen NFC'nin verimi ve kalitesi değişiklik göstermektedir.

Yüksek basınçla birlikte selüloz fiber süspansiyonu bir pompa yardımıyla gönderilir. Yüksek basınç sayesinde liflerin ayrılması sağlanır. Mekanik kaymanın gücüyle birlikte yüksek basınç sayesinde selüloz elyafın selüloz liflere ayrılması sağlanır. Homojen olmayan ürünler yüksek basınç ve düşük hızda pompaya gönderilir. Artan basınç malzemenin geçişini sağlar.

Nanoselülozun morfolojik yapısı incelenirken;

- geçirimli elektron mikroskobu (TEM),
- taramalı elektron mikroskobu (SEM),
- atomik kuvvet mikroskobu (AFM),
- geniş açılı x-ışınları saçılımı (WAXS),
- x-ışınları difraktometresi (XRD)
- nükleer magnetik rezonans (NMR) gibi cihazlarla kullanılmaktadır.

2.7.3. Nanoselüloz Lifler

Metre biriminde 10^{-9} m' ye karşılık gelen ve çapı 100 nanometreden küçük olan elyaflara nano elyaf adı verilmektedir. Nanoselüloz lif ise, lif çapları nano boyutlardaki 0,5 mikrondan küçük olan selülozik liflerdir. Nanoselüloz lifinin en/boy oranı nanoselülozun üretildiği selülozun polimerizasyon derecesine bağlıdır.

Nanoselüloz lifler nano boyutta olmanın sağladığı avantaj ile yüksek molekül oryantasyonu ve daha az yapısal kusur taşımalarından dolayı oldukça iyi mekanik özelliklere sahiptirler. Yüzey/hacim oranı yüksek olduğu için geniş yüzey alanlarına sahiptir. Nanoselüloz lifler, kimyasal yapısı ve fiziksel özellikleri sayesinde iyi çekme dayanımı, optik özellikler, elektriksel özellikler ve kimyasal özellikler sağlamaktadır. Bu özelliklerin yanında selüloz nanoliflerinin yüzeyleri çeşitli modifikasyon yöntemleri ile farklı özellikler liflere kazandırılmaktadır. Selüloz mikroliflerinin mekanik özelliklerini liflerin morfolojik yapıları, kristalin ve amorf bölge oranı, oryantasyonu gibi fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşenleri etki etmektedir.

Çizelge 2.5. Selüloz kaynağına göre mikrofiber çapları (Jawaid M. ve Khalil H.P.S.A., 2012)

Selüloz kaynağı	Mikrofiber çapı (nm)
Bakteriyel selüloz	4-7
Rami	10-15
Palamut selüloz	10-35
Pamuk	7-9
Odun özü	10-30

Selüloz mikrolifleri asit hidrolizi, homojenizasyon gibi işlemler sonucunda nanoliflere ayrılmaktadır. Nanoselüloz kristalin ve amorf bölgelerden oluşmaktadır. Selüloz nanolifler genel olarak nanolif olmasından kaynaklı olarak iyi özelliklere sahip olsada çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemlerle üretildikleri için lif üretimi sırasında farklı özellikler kazanmaktadır.

Ayrıca nanolifin özellikleri selülozun hammadde kaynağında etkilemektedir. Nanoselülozik kristaller 5 ile 10 nm çapında ve 100 ile 200 nm arasındaki uzunluğunda sıvı kristal yapıdan oluşmaktadır. Nanokristallerin boyutsal özellikleri selüloz kaynağına göre değişim göstermektedir.

NCC, selüloz kristal yapısına sahip olup boyutsal olarak 5 ile 100 nm gibi geniş bir aralıktadır. Nanokristalin selülozlar genellikle kuvvetli asitlerle hidroliz yöntemi ile elde edilmektedirler. Nanoselüloz kristaller optik özellikleri ve mekanik dayanımları iyi olduğu için ticari olarak gelecek vaat etmektedirler. Yüksek en/boy oranı, düşük yoğunluk, üretim esnasında düşük enerji tüketimi, yenilenebilirlik, biyouyumluluk ve biyobozunurluk özelliklerine sahiptirler. CNC nano mertebesindeki boyutu sayesinde nanokompozit malzemenin mekanik özelliklerinin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır.

Selüloz nanokristalinin Young modülü ile kevların Young modülü kıyaslandığında birbirlerine yakın özellikler sergilemektedirler. Ancak nanoselülozun polimerik nanokompozit içerisindeki performansı selüloz hammadde kaynağı, mikro boyuttaki elyaf yapısından nano boyuttaki elyaf yapısına dönüşüm işleminin yöntemi, koşulları ve polimer matris içerisinde dağılımına bağlı olarak değişim göstermektedir (Boufi ve diğ., 2010).

Selüloz nanofiberin matris içerisindeki dağılımı aglomerasyon özelliğine bağlı iken matris ile uyumluluğu polimer matrisin hidrofilik ve hidrofobik karakterine bağlı olarak değişim göstermektedir. Nanoselüloz kristaller polimerik matris içerisine takviye edildiği zaman tabakalar oluşturarak bariyer özelliği kazandırırken yapısındaki hidrojen bağları sayesinde yüksek dayanım kazandırırken yüksek kimyasal fonksiyonluluğu da kazandırmaktadır (Boufi ve diğ., 2010).

Nanoselüloz lifleri ise genellikle 5 nm çapında uzun yapıda ve daha esnek yapıda bir özelliğe sahip olan nanoselülozun avantajları (Ayrilmis N., ve Ashori A., 2014) :

- Nanoselüloz doğal bir polimer olduğu için hem biyobozunur hemde yenilenebilir kaynaklı bir takviye malzemesidir
- Uzun olan elyaf yapısı sayesinde polimer nanokompozitlerin dayanımını artırmaya katkı sağlamaktadır.
- Nanoselülozun saklama koşulları kolay olup düşük maliyetli ve sahip olduğu ortalama 1.5 g/cm^3 olan özkütlesiyle hafif malzemelerdir.

- Nanoselüloz elyaflar yüksek kopma dayanımı ve yüksek en/boy oranına sahiptir.
- Yüksek optik özellikleri ve şeffaflık özelliği sayesinde ekran uygulamaları ve ambalaj uygulamalarında kullanılmaktadır.
- Nanoselülozik yapılar biyolojik uyumluluğu sayesinde medikal ürünlerde ve doku mühendisliğinde de tercih edilmektedir.
- Hidrojel formunda eşsiz bir yapısal özelliğe sahiptir.
- Fonsiyonlandırılabilme özelliği sayesinde birçok polimer uygulamalarında kullanılabilir.
- Nanoselülozik esaslı malzemelerin şeffaf malzemeler, yüksek mekanik özellikler ve düşük gaz geçirgenlikli ambalaj malzemeleri ve biyomedikal uygulamalar gibi potansiyel uygulamalarda kullanılmaktadır.

2.8. Uyumlaştırıcılar

Polimer matris içerisine takviye edilen malzemeler polimer matris içerisinde dağılım göstermeyebilir. Bu durum nanoselüloz takviye malzemelerinde polimer matris içerisine takviye edilirken hidrolik-hidrofobik karakterlik yüzünden uyumsuz olması ve bu nedenle polimer içinde dağılımı ve ara yüzey oluşumu sırasında sorunlar oluşturabilmektedir. Nanoselüloz polimerik matrisle herhangi bir uyumsuzluk problemine ya da iyi bir ara yüzey özelliğine için çeşitli yöntemlerle modifiye edilmektedir. Polimerik matris içine takviye malzemesi karıştırıldıklarında birbirlerine karışmayan iki faz gibi davranırlar. Polar yapılı olan uyumlaştırıcılar polimer matris ve takviye malzemesi arasındaki etkileşimleri artırarak polimer içerisine dağılmasını sağlayan bileşiklerdir (Arı A.G., 2009). Hem hidrofilik hem de organofilik karakter sergilemeyi sağlar.

2.9. Nanoelyaf Takviyeli Bitkisel Kaynaklı Epoksi Nanokompozitler

Son zamanlarda küresel ısınmanın artış göstermesi ile yeşil kompozitler olarak adlandırılan takviye malzemesinin ya da matris kısmının doğal kaynaklı olması elde edilen kompozit malzemelerin biyo esaslı olmasını sağlamaktadır. Epoksi malzemelerin bitkisel yağlardan sentezlendikten sonra nanoselülozun kristalin ya da lif formundaki yapıları matrise takviye edilerek biyo esaslı polimerik

nanokompozitler elde edilir. Epoksidede bitkisel yağlar düşük camsı geçiş sıcaklığı ve düşük çapraz bağ oranına sahip oldukları için sentetik kaynaklı olan DGEBA kıyasla farklı matris özelliklerine sahiptir.

Bitkisel kaynaklı epoksi monomerinin düşük viskozite, kolay işlenebilirlik, hızlı kürleşme, yüksek kimyasal ve mekanik dayanım, iyi yapışma, kürleşme sonrası düşük çekme payı gibi avantajları olan malzemelerdir (Bartok ve Lang, 1980). Matrisin sahip olduğu bu özellikleri geliştirmek adına nano elyaf takviye edilerek elyaf takviyeli nanokompozit malzeme elde edilir. Epoksi matris kullanılarak hazırlanan kompozit malzemelere mekanik özellikleri geliştirmesi amacıyla nano elyaflar takviye edilmektedir. Ancak kompozit malzemelerin mekanik özellikleri öncelikli olarak bitkisel kaynaklı olan epoksi matrisin mekanik özelliklerine bağlıdır.

Sürekli faza uygulanan stressin elyafa iletimine bağlı olarak nanokompozit malzemenin mekanik özellikleri değişim göstermektedir bitkisel kaynaklı epoksi reçineler kendi aralarındaki reaksiyonları sırasında kullanılan kürleştirme ajanı ve çapraz bağlayıcıya bağlı olarak farklı özellikler sergilemektedirler. Keten, pamuk ve jut gibi bitkilerden elde edilmiş doğal kaynaklı selüloz nanofiberler bitkisel kaynaklı epoksidize yağlardan elde edilmiş termoset polimer matrise takviye edilerek biyo-nanokompozit elde edilir.

Yenilenebilir kaynaklı kompozit malzemelerin sergilediği mekanik davranışlar karşılaştırıldığında nanoselüloz takviyeli kompozit malzeme ile cam elyaf takviyeli kompozit malzemeye yakın özellikler göstermektedir. Nanoselüloz modifiye edilerek polimer matris ile nanoselülozun hidrofilik karakterinden kaynaklanabilecek yapışma ve uyum sorunu ortadan kaldırılarak iyi bir arayüzey elde edilmektedir. Yenilenebilir kaynaklı epoksidede yağlardan elde edilen polimer nanokompozitler ticari epoksilerin uygulama alanları olan biyomühendislik, uzay ve havacılık sanayi, otomotiv sanayi, kaplama sektörü, elektrik ve elektronik sanayinde kullanım alanı bulma potansiyeline sahip malzemelerdir. Nanoelyaf takviyesi ile elde edilen yenilenebilir kaynaklı nanokompozit malzemelerin mekanik özellikleri her ne kadar iyileştirilmiş olsada yapı sektörü uygulamalarında kullanılacak kadar yüksek dayanım sağlanamamaktadır. Araştırmalar ve yapılan çalışmalar nanoselülozik elyaf takviyeli bitkisel yağ bazlı polimer nanokompozitlerin medikal uygulama alanlarında ve gıda ambalajlama uygulamalarında biyobozunurluk ve biyo esaslı nanokompozit

olması sayesinde birçok avantaj sunmaktadır. Nanoelyaf takviyesi ile elde edilen yenilenebilir kaynaklı nanokompozit malzemelerin mekanik özellikleri her ne kadar iyileştirilmiş olsada yapı sektörü uygulamalarında kullanılacak kadar yüksek dayanım sağlanamamaktadır. Özellikle son zamanlarda gıda ambalajlama sektöründe hızla artan bir ivmeye sahip olan biyoplastiklere arasında nanoselülozik elyaf takviyeli polimer nanokompozitlerin sahip olduğu şeffaflık ve üstün mekanik özellikleri sayesinde yer alma şansı oldukça yüksektir. Gıda ambalajlama uygulamalarında raf ömrü uzatma, antibakteriyellik, migrasyon önleme nem bariyer özelliğinin geliştirilmesi ve oksidasyondan koruma amacıyla polimer nanokompozitler kullanılabilirler.

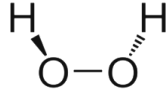
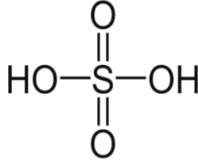
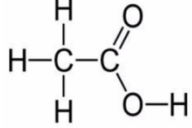
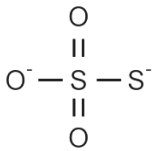


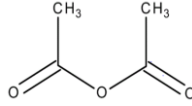
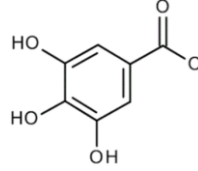
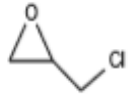
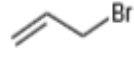


3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler

Kimyasalın adı	Kimyasalın özelliği	Molekül yapısı	Temin edilen firma
Hidrojen peroksit	% 30 Moleküler ağırlık: 34.01 g/mol Özkütle : 1.11 g/cm ³ (20 °C)		Sigma Aldrich
Sülfürik asit	%96 Moleküler ağırlık: 98.08 g/mol Özkütle : 1.52 g/cm ³ (20 °C)		Sigma Aldrich
Glasiyel asetik asit	% 99 Moleküler ağırlık: 60.05 g/mol Özkütle : g/cm ³ (20 °C)		Sigma Aldrich
Tiyosülfat	Moleküler ağırlık: 158.11 g/mol		Sigma Aldrich

	0.1 M		
Wij's çözeltilisi	Moleküler ağırlık: 162.36 g/mol	ICI	Merck
Asetik anhidrit	Moleküler ağırlık: 102.08 g/mol Özkütle : 1.08 g/cm ³ (20 °C)		Merck
Gallik asit	%99 Moleküler ağırlık: 170.12 g/mol		Merck
Sodyum hidroksit	Moleküler ağırlık: 40.00 g/mol		Sigma Aldrich
Potasyum hidroksit	Moleküler ağırlık: 56,1056 g/mol	NaOH	Sigma Aldrich
Epiklorohidrin	Moleküler ağırlık: 92,52 g/mol	KOH	Sigma Aldrich
Allil bromür	Moleküler ağırlık:120,98 g/mol		Sigma Aldrich
N,N'-dimetil formamid	Moleküler ağırlık: 73,09 g/mol		Sigma Aldrich

- DTE 1000 kodlu epoksi reçine Duratek firmasından temin edilmiştir ve herhangi bir ön işlem uygulanmadan kullanılmıştır.
- DTS 1100 kodlu poliamino sertleştirici Duratek firmasından temin edilmiştir ve herhangi bir ön işlem uygulanmadan kullanılmıştır.
- Üreticilerden temin edilen rafineri mısır, susam, fındık ve kanola yağı herhangi bir ön işlem uygulanmadan epoksida yağ eldesinde kullanılmıştır.
- Titrasyon tayinlerinde fenolftalin ve kristal viyole indikatörleri kullanılmıştır.
- Analizler yapmak için kullanılan çözücüler: diklorometan, dietiler, metanol, etanol, etil asetat, kloroform yüksek saflıkta herhangi bir ön işlem uygulanmadan kullanılmıştır.
- Çeşitli amaçlarla teknik saflıkta aseton , etil alkol ve metanol kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Ekipmanlar

3.2.1. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Gerçekleştirilen reaksiyonların ve işlemlerin ilerleyişleri ATR-FTIR spektroskopisi ile izlenmiştir. Bu kapsamda, Perkin Elmer Spektrum 100 ATR-FTIR tipi spektrofotometre cihazı kullanıldı. Sentezlenen bileşikler $650-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında incelenmiştir.

3.2.2. Nükleer manyetik rezonans spektrometresi (NMR)

Hazırlanan epoksidize yağlar ve çapraz bağlayıcının yapısı Bruker Avance marka (300 MHz) NMR spektrometresi kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşikler CDCl_3 içerisinde çözülerek incelenmiştir.

3.2.3. Termal gravimetrik analiz cihazı (TGA)

Farklı içeriklerde hazırlanan nanokompozitlerin termo-oksidatif kararlılıkları SEIKO markalı EXSTAR SII TG/DTA 6300 model TGA cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Atmosferik koşullar altında $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızıyla, 27°C 'den 750°C ' ye kadar ısıtılarak inceleme yapılmıştır.

3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Philips marka Philips XL-30 model ESEM-FEG cihazı kullanılarak mikroskopik görüntüler elde edilmiştir. Örnekler düşük iletkenliğe sahip olduklarından analiz öncesinde vakum altında platin kaplanmıştır.

3.2.5. Dinamik mekanik analizör (DMA)

Farklı içeriklerde hazırlanan nanokompozitlerin dinamik ortamdaki mekanik testleri SEIKO markalı SII DMS 6100 model Dinamik mekanik analizör (DMA) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Atmosferik koşullar altında 1 °C/dk ısıtma hızıyla -20 °C' den 100 °C' ye kadar ısıtılarak 1 HZ frekansta 10 µm şiddette inceleme yapılmıştır. Depolama modülü DMA yardımıyla sıcaklığa karşı ölçülmüştür.

3.3. Bitkisel Yağların Karakterizasyonu

DeneySEL çalışmalarımızda kullanılmak üzere doymamış yağ içeriği yüksek olan mısır, kanola, fındık ve susam yağları temin edildi. Üretici firma tarafından doymamışlık oranı bildirilen bitkisel yağlar üzerinde serbest asit değeri, iyot sayısı yoğunluk ve viskozite tayini yapıldı.

3.3.1. Asit değeri tayin yöntemi

Serbest asitlik sayısının belirlenmesi için yaklaşık 5 g yağ numunesi kullanılmıştır.

3.3.1.1. Kullanılan çözeltiler

- **0,1 N etanollü potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi**

1L etanol içerisine 4 g alüminyum butilat eklenerek 4 gün beklenir. İçerisinde 5,6 g KOH bulunan 1 L lik bir balon joje, çözeltinin berrak olan üst kısmı ile hacim çizgisine kadar doldurulur.

- **Çözücü sistemi**

Hacimce 1/1 oranında etil alkol ve dietil eter kullanılarak bitkisel yağlar için çözücü sistemi hazırlandı.

3.3.1.2. Yöntem

250 mL' lik bir erlen içerisine 5 g numune alındı. Üzerine 50 mL çözücü eklenerek numunenin çözünmesi sağlandı. Bu çözelti üzerine çok az miktarda fenolftalein indikatörü ilave edildi. Çözelti 0,1 N etanollü KOH çözeltisiyle kalıcı pembe renge ulaşana dek titre edildi. KOH sarfiyatı kaydedilerek hesaplamalar yapıldı. Aşağıdaki verilen (2.1.) ve (2.2.) numaralı eşitliklerden yararlanılarak istenen değerler hesaplandı.

$$\text{Serbest yağ asitliği} = \left(\frac{V}{m}\right) \times 2.82 \quad (2.1.)$$

(% oleik asit cinsinden)

V: KOH sarfiyatı (mL)

m: Numune miktarı (g)

$$\text{Asit sayısı} = \left(\frac{V}{m}\right) \times 5.61 \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}} \text{ yağ}\right) \quad (2.2.)$$

V: KOH sarfiyatı (mL)

m: Numune miktarı (g)

3.3.2. İyot sayısı tayin yöntemi

İyot sayısı, 100 g bitkisel yağın belli koşullar altında bağlayabildiği iyodun ağırlığı olarak tanımlanmaktadır. İyot sayısı değerinin belirlenmesinde Wijs çözeltisi yöntemi kullanılmıştır.

3.3.2.1. Kullanılan çözeltiler

- **% 10'luk potasyum iyodür çözeltisi (KI)**

10 g KI tartılır içerisinde bir miktar destile su bulunan 100 mL' lik balon jöjeye alınarak çözüldü. Ardından çözelti 100 mL' ye tamamlandı.

- **0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi (Na₂S₂O₃)**

24.8 g Na₂S₂O₃.5H₂O ve 100 mL destile su 1 L'lik balon jöjeye alınarak karıştırıldı. Ardından 1L' ye tamamlandı.

- **0.1 N Wijs çözeltisi**

- **% 1'lik nişasta çözeltisi**

1 g çözünen nişasta az miktarda destile su ile bir balon jöje içerisinde iyice karıştırıldıktan sonra 100 ml'ye tamamlandı. Hazırlanan çözelti kaynayıncaya kadar ısıtıldıktan sonra ve ardından oda sıcaklığına soğutuldu. Elde edilen berrak çözelti indikatör olarak kullanıldı.

3.3.2.2. Yöntem

Kullanılacak bitkisel yağların iyot sayıları literatür araştırılarak beklenen değerler kaydedildi. ASTM D 1959-97 yöntemine göre verilen ve aşağıdaki Çizelge 3.3.' de yer alan “beklenen iyot sayısı”na göre 250 mL’ lik bir erlen içerisinde bitkisel yağ numuneleri tartıldı. Üzerine 15 mL CCl₄ eklenerek numunenin çözünmesi sağlandı. Bu çözelti üzerine 25 mL 0.1 N Wijs çözeltisi ilave edildikten sonra yavaşça çalkalanan erlenin kapağı kapatılarak 1 saat karanlık bir yerde bekletildi. Bu sürenin sonunda 20 mL KI çözeltisi (% 10’ luk) ve 150 mL saf su ilave edildi. 1 mL nişasta indikatörü (% 1 lik) varlığında 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile çözeltinin rengi beyaz olana dek titre edildi. Aynı işlemler numune kullanılmadan tekrar edildi.

Aşağıdaki verilen (2.3.) numaralı denklem kullanılarak istenen iyot sayısı değeri değerleri hesaplandı.

$$\text{İyot sayısı} = \frac{(V_2 - V_1) \times 1,269}{m} \quad (2.3.)$$

V₂: Şahit deneme için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi (mL)

V₁: Numune için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi (mL)

m: Numunun ağırlığı (g)

Çizelge 3.2. İyot sayısına göre kullanılacak numune miktarları

Beklenen İyot Sayısı Değeri	Alınacak Numune Miktarı (g)
<5	3
2-20	1
21-50	0,6
51-100	0,3
101-150	0,2
151-200	0,1

3.4. Bitkisel Yağların Epoksidasyonu

Dibi yuvarlak üç boyunlu 500 mL' lik balon, geri soğutucu, basınçlı damlatma hunisi, mekanik karıştırıcı ve yağ banyosundan oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu.

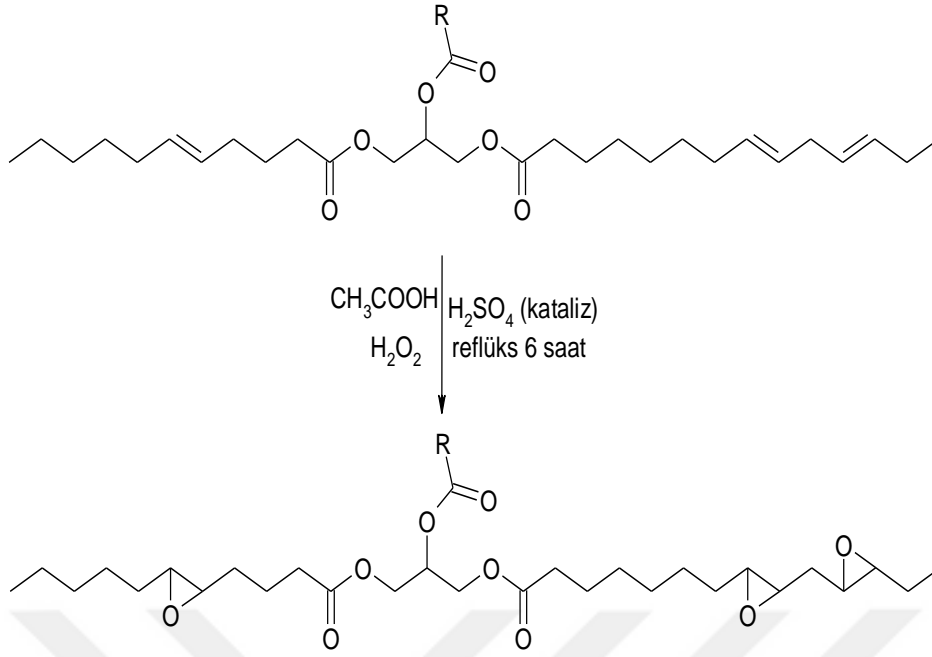


Şekil 3.1. Epoksidasyon deney düzeneği

Balon içerisine 100 g bitkisel yağ ve çizelge 3.4.' de belirtilen miktarlarda buzlu (glasiyel) asetik asit ve katalizör olarak toplam kütleinin %2 si kadar H_2SO_4 yüklendi. Mekanik karıştırıcı çalıştırılarak yağ ve asidin homojen bir biçimde tamamen karışması sağlandı. Oda sıcaklığında peroksit çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yavaş bir şekilde damla damla ilave edildi. Peroksit ilavesi yaklaşık 2 saat devam etti. İlave bittikten sonra reaksiyona $60^\circ C$ ' de 6 saat daha devam edildi. Daha sonra karışım bir ayırma hunisine alınarak yağ fazı diklorometan yardımıyla sulu fazdan ayrıldı. Ayrılan yağ fazının pH değeri 7 olana kadar destile su ile yıkandı. Yağ fazı susuz sodyum karbonat ile kurutularak saklandı. Reaksiyonun yürüyüşü aşağıda yer alan şekil 3.2.' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Kullanılan bitkisel yağlara göre gerekli olan asit ve peroksit miktarı

Bitkisel Yağ Adı (100 g için)	Buzlu Asetik Asit Miktarı (ml)	H_2O_2 Miktarı (30%) (ml)
Mısır	25.4	104.2
Kanola	24.5	101.4
Fındık	21.4	88.6
Susam	24.8	102.3



Şekil 3.2. Bitkisel yağların epoksidasyon reaksiyonunun ilerleyişi

3.5. Epoksi Tayin Yöntemi

Yağlar üzerinde bulunan doymamış grupların epoksidasyon işleminin gerçekleştiğini kanıtlamak amacıyla yağlara epoksi tayini yapılmıştır. Bilindiği gibi epoksidasyon işlemi sırasında ortamda oluşan peroksiasetik asit molekülleri reaksiyon koşullarına bağlı olarak bozunabilmekte, ortamdaki asetik asit molekülleri oluşan epoksi gruplarını hidroliz edebilmektedir. Dolayısıyla doymamış grupların iyot testi ile azalmalarını izlemek tek başına yeterli değildir. Bunun dışında elde edilen epoksidize yağların kürlenme reaksiyonları için gerekli sertleştirici miktarının da hesaplanabilmesi adına epoksi içeriği bilinmelidir.

3.5.1. Kullanılan çözeltiler

- **0,1 N HClO_4 çözeltisi**
250 ml buzlu (glasiyel) asetik asit ve 9,69 mL % 65'lik perklorik asit 1 litrelik balon jøjeye alınarak karıştırıldı. 50 ml asetik anhidrit ilave edildikten sonra çözelti buzlu asetik asit ile 1 litreye tamamlandı.
- **$\text{Et}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ çözeltisi**
25 g $\text{Et}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ (Tetra etilamonyum bromür) 100 mL glasiyel asetik asit içerisinde çözüldü.

3.5.2. Yöntem

250 mL' lik bir erlen içerisinde 0,50 g numune alındı. Üzerine 10–15 mL CH₂Cl₂ eklenerek numunenin çözünmesi sağlandı. Bu çözelti üzerine 10 mL Et₃N⁺Br⁻ çözeltisi ve çok az miktarda kristal viyole indikatörü ilave edildi. Oluşan mavi renkli çözelti 0,1 N HClO₄ çözeltisiyle mavi renk yeşil renge dönüşene dek titre edildi. Aynı işlemler numune kullanılmadan tekrar edildi. Aşağıda verilen eşitliklerden yararlanılarak istenen değerler hesaplandı.

Aşağıda verilen (2.4.) numaralı formül kullanarak ağırlıkça epoksi içeriği (%) değerini bulunur.

$$E = \frac{4,3 \times V \times N}{W} \quad (2.4.)$$

E= %Ağırlıkça epoksi içeriği

V₂:Numune için harcanan HClO₄ çözeltisinin hacmi

V₁:Şahit için harcanan HClO₄ çözeltisinin hacmi

N: HClO₄ çözeltisinin normalitesi

W: Numune miktarı

Aşağıda verilen (2.6.) numaralı formül kullanarak epoksi ekivalent değerini bulunur.

$$W_{EE} = \frac{43 \times 100}{E} \quad (2.6.)$$

W_{EE}= Epoksi ekivalent

E= %Ağırlıkça epoksi içeriği

Aşağıda verilen (2.7.) numaralı formül kullanarak % O değerini bulunur.

$$O = \frac{16}{43 \times E} \quad (2.7.)$$

O= %O içeriği

E= %Ağırlıkça epoksi içeriği

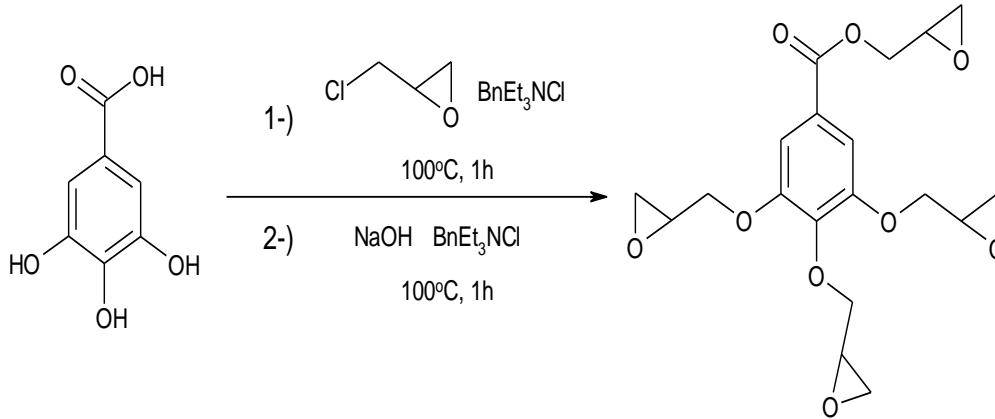
3.6. Gallik Asit Epoksidasyonu

Gallik asidin epoksidasyonu için iki farklı yöntem denemiştir.

3.6.1. Epiklorohidrin kullanarak gerçekleştirilen epoksidasyon

İki boyunlu 500 mL' lik balon, geri soğutucu, damlatma hunisi, manyetik karıştırıcı, oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu. Balon içerisine 17.012 g gallik asit, 125 mL epiklorohidrin ve 0,96 g benziltriethyl amonyum klorür yüklenerek 1 saat 100°C de reflüks edildi. 1 saat sonunda sıcaklık kapatılarak sistemin 30°C ye soğuması sağlandı. 0,96 g benziltriethyl amonyum klorür daha eklenerek yaklaşık 2 dakika karıştırıldı. 32 g sodyum hidroksit (NaOH) 128 mL destile suda çözünerek hazırlanan çözelti balon içerisine yavaş yavaş ilave edildi. İlavenin sona ermesinin ardından reaksiyon karışımı 90 dakika karıştırıldı. Süre sonunda balona 100 mL destile su ilave edilerek oluşan tuzun çözünmesi sağlandı.

Karışım ayırma hunisine alındı ve 3 kez 100 mL etil asetat yardımıyla ekstraksiyon yapıldı. Organik faz toplanarak 50 mL doymuş sodyum klorür çözeltisi ile yıkandı. Magnezyum sülfat yardımıyla kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcı yardımıyla hacminin dörtte birine dek yoğunlaştırıldı. Silika jel içeren bir kolondan 40:60 petrol eteri:etil asetat karışımı ile ayrıldı. Döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırıldı. Sentez ile ilgili reaksiyonun yürüyüşü Şekil 3.3.' de gösterilmiştir.

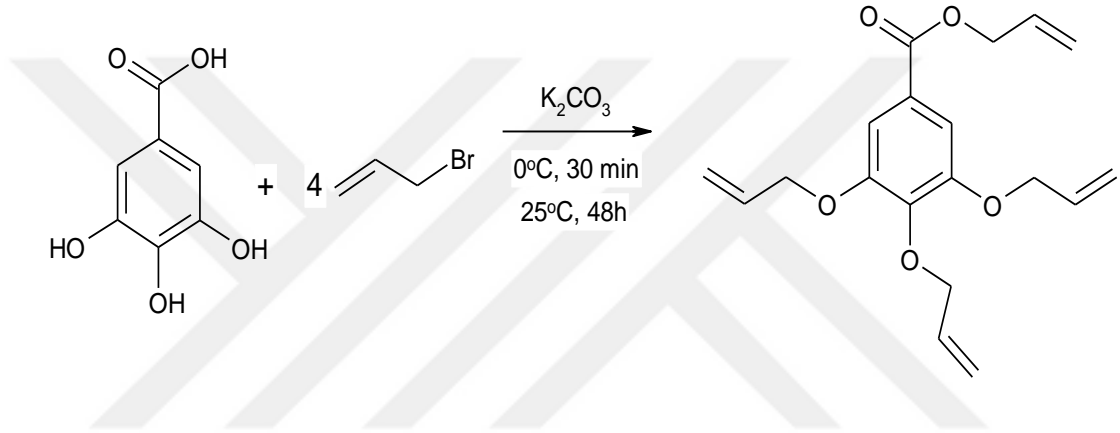


Şekil 3.3. Gallik asidin epoksidasyon reaksiyonunun ilerleyişi

3.6.2.1. Gallik asitin allillenmesi (allil 3,4,5-tris(alliloksi)benzoat sentezi)

Dibi yuvarlak üç boyunlu 500 mL' lik balon, azot gazı, basınçlı damlatma hunisi, manyetik karıştırıcı ve buz banyosundan oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu. Balona alınan 10 g gallik asit 200 mL soğuk N,N'- dimetil formamid (DMF) yardımıyla çözüldü. Daha sonra 32,48 g potasyum karbonat (K₂CO₃) eklenerek karıştırmaya

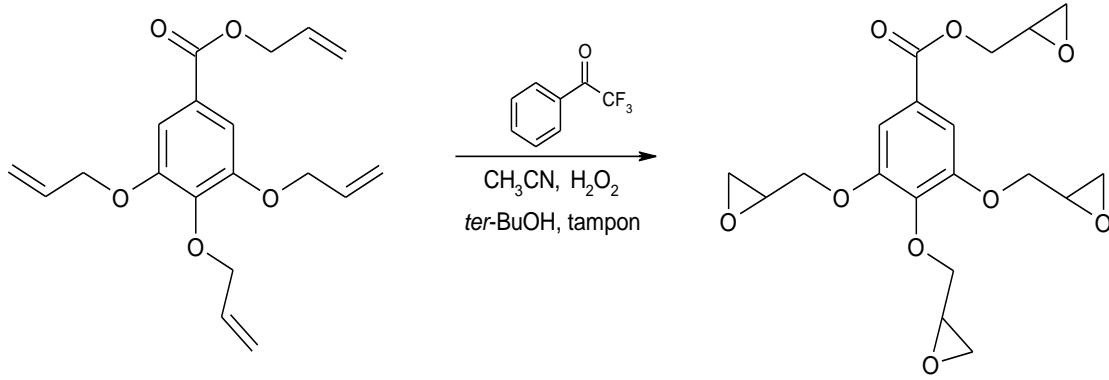
devam edildi. 20,98 mL soğuk alil bromür damlatma hunisi yardımıyla ortama yavaş yavaş eklendi. Alil bromür ilavesi sona erdikten sonra reaksiyona 0°C de 30 dakika devam edildi. Süre sonunda sistem buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi ve 48 saat karışmaya bırakıldı. Reaksiyon sonunda çözelti içerisinde 250 mL destile su bulunan bir behere alınarak iyice karıştırıldı. Bir ayırma hunisi yardımıyla ayrılan sulu faz 3 kez 80 mL etil asetat yardımıyla ekstrakte edildi. Ayrılan organik faz magnezyum sülfat yardımıyla kurutuldu. Döner buharlaştırıcı ile çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı renkli viskoz malzeme epoksidasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere koyu renkli bir şişeye alınarak muhafaza edildi. Reaksiyonun yürüyüşü Şekil 3.4.' de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Allil 3,4,5-tris(alliloksi)benzoat sentezi

3.6.2.2. 3,4,5-Triglisidileter glisidil benzoat'ın sentezi

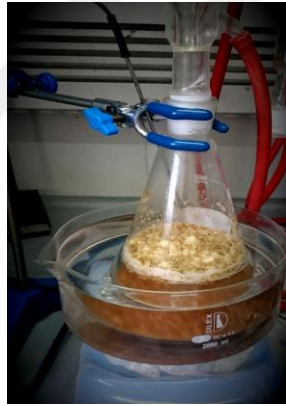
Dibi yuvarlak 100 mL' lik balon ve manyetik karıştırıcıdan oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu. Balon içerisine 5 g Allil 3,4,5-tris(alliloksi)benzoat, 0,1315 g trifloroasetofenon, 20 mL ter-butil alkol, 22,65 mL tampon çözelti (0,6M K₂CO₃, 4.10⁻⁵ M EDTA), 1,66 mL asetonitril ve 3,47 mL %30 luk H₂O₂ sırasıyla yüklendi. Reaksiyon karışımı 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra silika jel içeren bir kolondan 30:70 petrol eteri:etil asetat karışımı ile ayrıldı. Reaksiyonun yürüyüşü Şekil 3.5.' de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. 3,4,5-Triglisidileter glisidil benzoat sentezi

3.7. Nanoselüloz Elyafının Üretimi

Nanoselüloz elyafların buğday ve mısır sapı gibi tarım atıklarından elde edilmesi iki iki basamakta gerçekleştirilmiştir. 3-5 mm boyutlarına getirilmiş ve kurutulmuş tarımsal atıklar yaygın olarak kullanılan alkali delignifikasyon işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.6. Alkali delignifikasyon işlemi

NaOH çözeltisi içinde 160 °C sıcaklıkta karıştırılan pulp (selüloz hamuru) yaklaşık iki saat sonradestile su ile 3 kez yıkanmıştır. Ardından sodyum klorit ile muamele edilerek kalan lignin uzaklaştırılmıştır. Pulp nötral hale gelene dek destile su ile yıkanmıştır. Hazırlanan pulp, defibrilasyon (fibrillerin ayrışması) prosesinin daha işler ilerleyebilmesi amacıyla glisidiltrimetilamonyum klorür ile muamele edilmiştir. Bu işlemden sonra yüksek basınçlı homojenizatör kullanılarak defibrilasyon işlemi tamamlanmıştır. Bu süreçte önemli olan iyonik grupların mikrofibril yüzeylerin arasına girmesi ve böylece fiberlerin hücre duvarlarını kırarak nanoselüloz fiber hale geçirilmesidir.



Şekil 3.7. Hazırlanan NFC çözeltisi ve nanosayfa örneği

Hazırlanan nanoselüloz elyaf %1 lik çözelti halindedir. Bitkisel yağ esaslı epoksi kullanılacak olması nedeniyle hazırlanan nanoselüloz elyaf çözeltisi freeze dryer ile kurutularak nanosfilm haline getirildikten sonra laboratuvar tipi öğütücü yardımıyla toz formuna indirgenmiştir.

3.7.1. Nanokompozitlerin Hazırlanması

Nanoselüloz elyaf içeren yenilenebilir kaynaklı polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında ana matris olarak sentezlenen epokside bitkisel yağlar, çapraz bağlayıcı olarak 3,4,5-Triglisidileter glisidil benzoat, BisA esaslı ticari epoksi, poliamin esaslı kürleştirici ve tarımsal atıklardan hazırlanan nanoselüloz elyaf (ağırlıkça % 1, 2 ve 3 oranlarında olacak şekilde) kullanıldı. Nanoselüloz elyaf sulu çözelti halinde olduğu için yağlar ile karışabilmesi amacıyla “freeze dryer” yardımıyla kurutulduktan sonra sıvı azot ve laboratuvar tipi öğütücü yardımıyla öğütülerek sisteme katıldı.

Bu çalışmada iki tip formülasyon üzerinde yoğunlaşıldı. E serisinde hazırlanan formülasyonlarda 3,4,5-Triglisidileter glisidil benzoat kullanılmazken G serisinde hazırlanan formülasyonlarda ise 3,4,5-Triglisidileter glisidil benzoat kullanıldı. Formülasyonlar çizelge de verilen miktarlara uygun bir şekilde bir beher içerisine tartım alınarak hazırlandı ve bu sırada homojen bir dağılım elde edilmek için etkin bir şekilde karıştırıldı. Karıştırma işlemi sırasında oluşan hava kabarcıklarının giderilmesi amacıyla her formülasyona 5 dakika vakum uygulandı. Döküme hazır hale gelen karışımlar teflon kalıplara döküldü ve etüve alınarak polimerizasyon reaksiyonuna 80 °C de 24 saat devam edildi.

Çizelge 3.4. Nanokompozit formülasyon

Örnek	Epokside yağ (g)	Ağırlıkça nanoselüloz elyaf (%)	3,4,5	Ticari epoksi (g)	Kürleştirici (g)
			Triglisidileter glisidil benzoat (g)		
E0	0,75	-	-	0,75	0,75
E1	0,75	1	-	0,75	0,75
E2	0,75	2	-	0,75	0,75
E3	0,75	3	-	0,75	0,75
G0	0,75	-	0,75	0,75	0,75
G1	0,75	1	0,75	0,75	0,75
G2	0,75	2	0,75	0,75	0,75
G3	0,75	3	0,75	0,75	0,75

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Bitkisel Yağların Özellikleri ve Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi

Tüm deneyler öncesinde bitkisel yağlar üzerinde yapılan analizler sonucunda elde edilen asit değeri, iyot sayısı ve viskozite değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre epoksidasyon reaksiyonlarında gerekli olan reaktiflerin miktarları belirlenerek deneylere geçildi.

Çizelge 4.1. Kullanılan bitkisel yağların özellikleri

Bitkisel Yağ adı	Viskozite (35 ⁰ C, mPa s)	Yoğunluk (g/mL)	Asit Sayısı (mg KOH/g yağ)	İyot Sayısı (g I ₂ /100g yağ)
Mısır	38,1	0,9206	0,29	112
Kanola	42,5	0,9141	1	109
Fındık	46,2	0,9103	0,6	95
Susam	40,9	0,9135	0,9	110

Yapılan literatür çalışmalarında bitkisel yağların epoksidasyon reaksiyonlarının sıcaklığa karşı duyarlı oldukları gözlenmiştir. Reaksiyon denemelerinde çizelge 4.2.'de görüldüğü üzere sıcaklık yükseldikçe iyot sayısı değerlerinde az da olsa bir düşüş gözlenmiştir. Bu nedenle tüm bitkisel yağlar için yapılan denemelerde optimum sıcaklık 60°C olarak belirlenmiştir.

Epoksidasyon reaksiyonları oldukça yaygın olarak gerçekleştirilen reaksiyonlar olmasına karşın literatürde çalışılan bitkisel yağların türleri sınırlıdır. Denemelerde kullanılan bitkisel yağların gerek kaynak gerek içerik bakımından farklı olması nedeniyle standart bir deney prosedürü belirlemek amacıyla zamana bağlı iyot dönüşümü incelenmiştir.

Çizelge 4.2. Sıcaklığa bağlı iyot dönüşümü

Sıcaklık (°C)	İyot Sayısı (g I₂/100g yağ)	İyot Dönüşümü (%)
0	112	0
40	35,01	68,74
50	27,09	75,81
60	10,7	90,43
70	11,06	90,13

Tüm bitkisel yağlar için 6. Saat itibarı ile maksimum dönüşüm gözlenmiş ilerleyen süreçte iyot dönüşümünde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Çizelge 4.3.-4.6.'da her bir bitkisel yağ için zamana bağlı iyot dönüşüm değerleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre tüm denemeler için optimum süre 6 saat olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Mısır yağı için zamana bağlı iyot dönüşümü

Zaman (saat)	İyot Sayısı (g I₂/100g yağ)	İyot Dönüşümü (%)
0	112	0
1	73,98	33,94
2	64,12	42,75
3	52,22	53,38
4	31,25	72,09
5	19,31	82,75
6	10,7	90,43

Çizelge 4.4. Kanola yağı için zamana bağlı iyot dönüşümü

Zaman (saat)	İyot Sayısı (g I ₂ /100g yağ)	İyot Dönüşümü (%)
0	109	0
1	85,6	21,19
2	62,4	42,29
3	43,2	61,42
4	20,9	81,3
5	17,7	83,71
6	14,5	86,7

Çizelge 4.5. Fındık yağı için zamana bağlı iyot dönüşümü

Zaman (saat)	İyot Sayısı (g I ₂ /100g yağ)	İyot Dönüşümü (%)
0	95	0
1	71,3	23,75
2	59,9	36,95
3	44,3	53,37
4	27,2	71,37
5	14,1	85,16
6	9,4	90,1

Çizelge 4.6. Susam yağı için zamana bağlı iyot dönüşümü

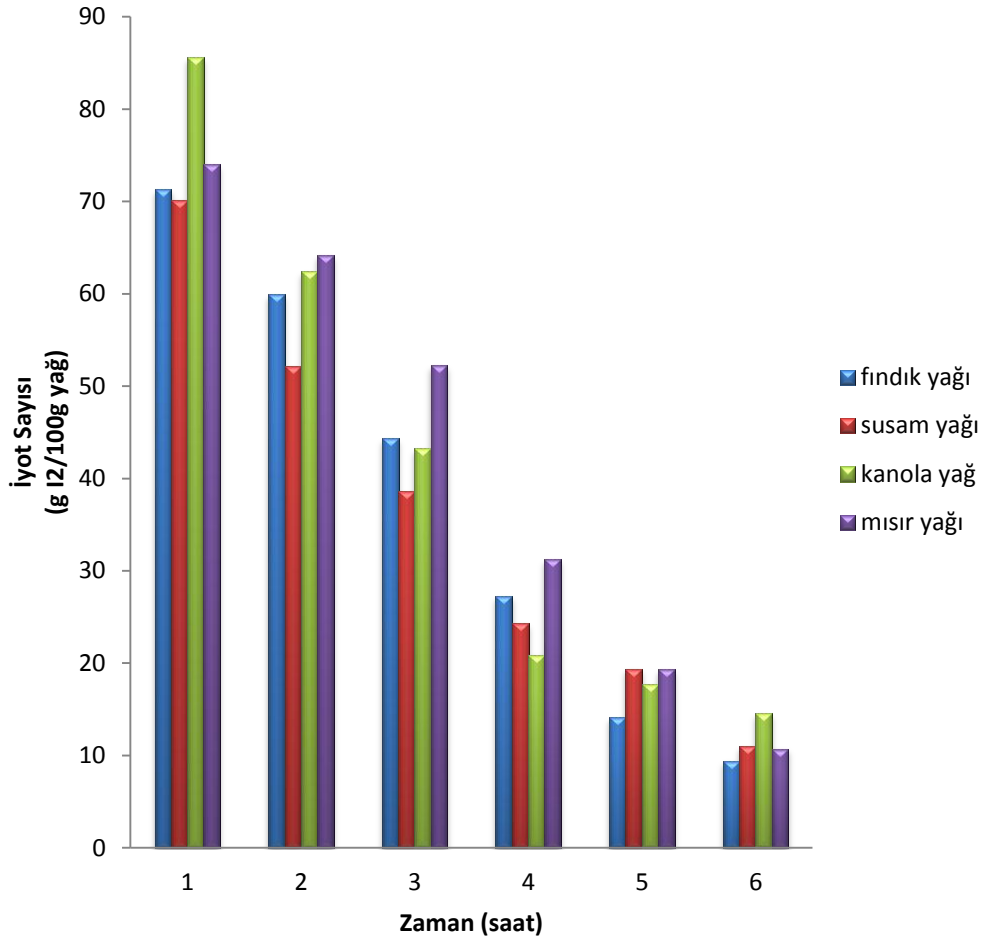
Zaman (saat)	İyot Sayısı (g I ₂ /100g yağ)	İyot Dönüşümü (%)
0	110	0
1	70,13	36,25
2	52,11	52,62
3	38,57	65,56
4	24,3	78,3
5	19,36	82,4
6	11	89,9

Süre ve sıcaklık dışında epoksidasyon reaksiyonları için üçüncü faktör ortamda oluşturulacak peroksiasetik asit miktarıdır. Bunun için kullanılacak peroksit ve asetik asit oranı 60°C sıcaklık ve 6 saat reaksiyon süresi için belirlenmiştir. Elde edilen

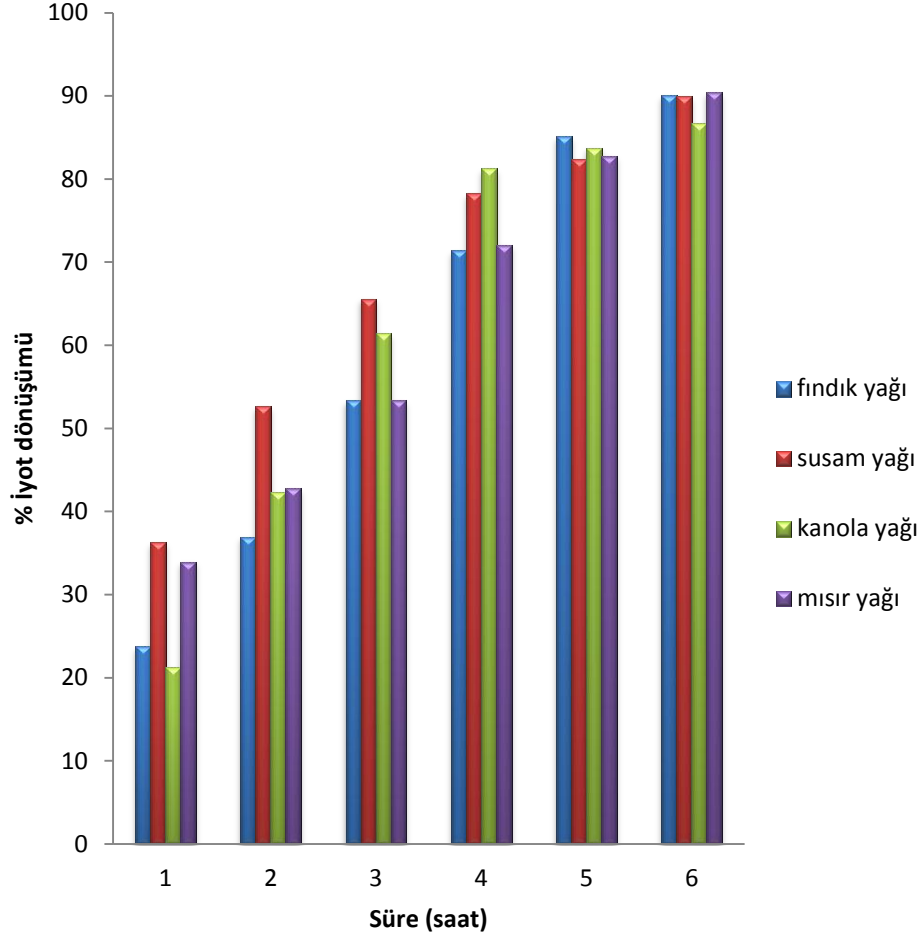
sonuçlara göre denemelerde H₂O₂:CH₃COOH oranı olarak 2,5:1 kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.7. H₂O₂/CH₃COOH oranına bağlı iyot dönüşümü

H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH (mol/mol)	İyot Sayısı (g I ₂ /100g yağ)	İyot Dönüşümü (%)
0	112	0
2:1	15,27	86,36
2,5:1	10,7	90,43
3:1	14,32	87,21



Şekil 4.1. Farklı bitkisel yağların epoksidasyon reaksiyonu sonucunda zamana bağlı iyot sayısındaki değişimin karşılaştırılması

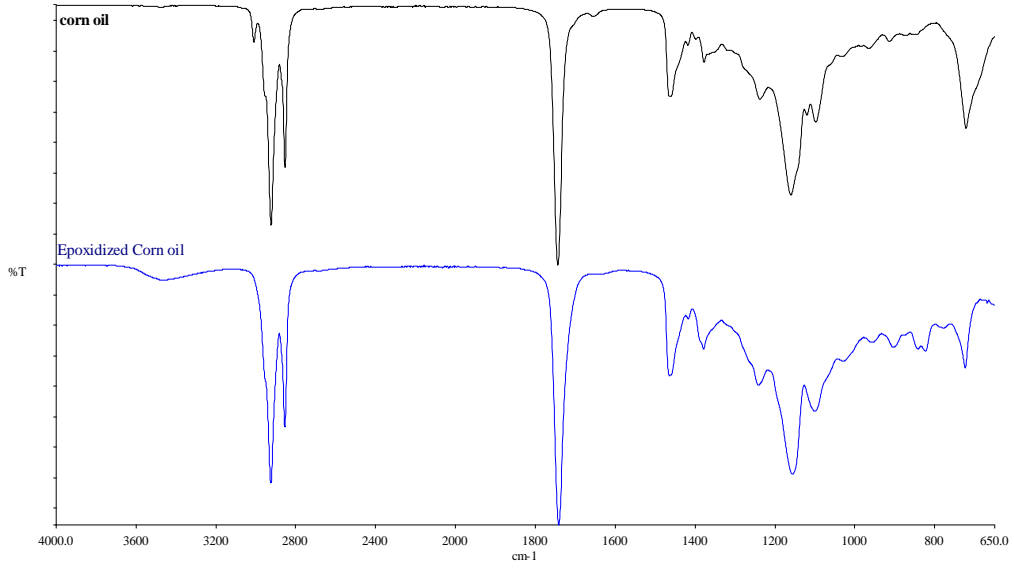


Şekil 4.2. Farklı bitkisel yağların epoksidasyon reaksiyonu sonucunda zamana bağlı % iyot dönüşümü karşılaştırılması

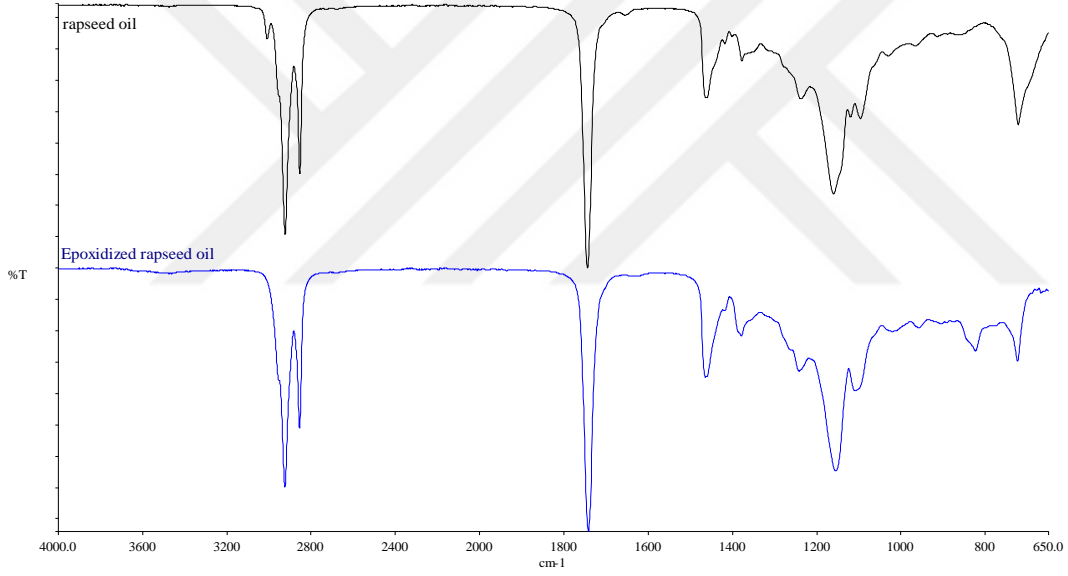
4.2. Epokside Yağların Karakterizasyonu

4.2.1. Epokside yağların FTIR analizi sonuçları

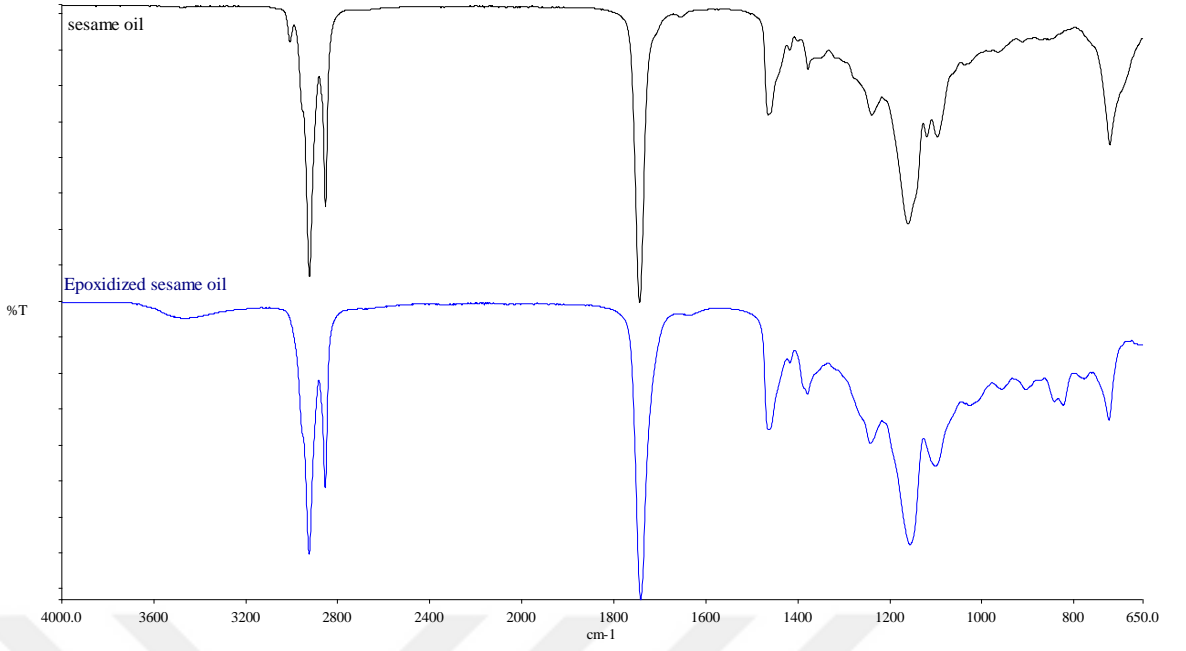
Şekil 4.5.- 4.7.'de sırasıyla mısır, kanola, fındık yağı ve susam yağları ile bu yağların epokside hallerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. Bitkisel yağların gerek işlem görmemiş hali gerek epoksidize edildikten sonraki hallerinin FTIR spektrumları oldukça benzemektedir. FTIR analizine göre, bitkisel yağların başarı ile epokside edildiğine dair en önemli kanıt 820 cm^{-1} de oluşan oksiran halkalarına ait orta şiddetli banttır.



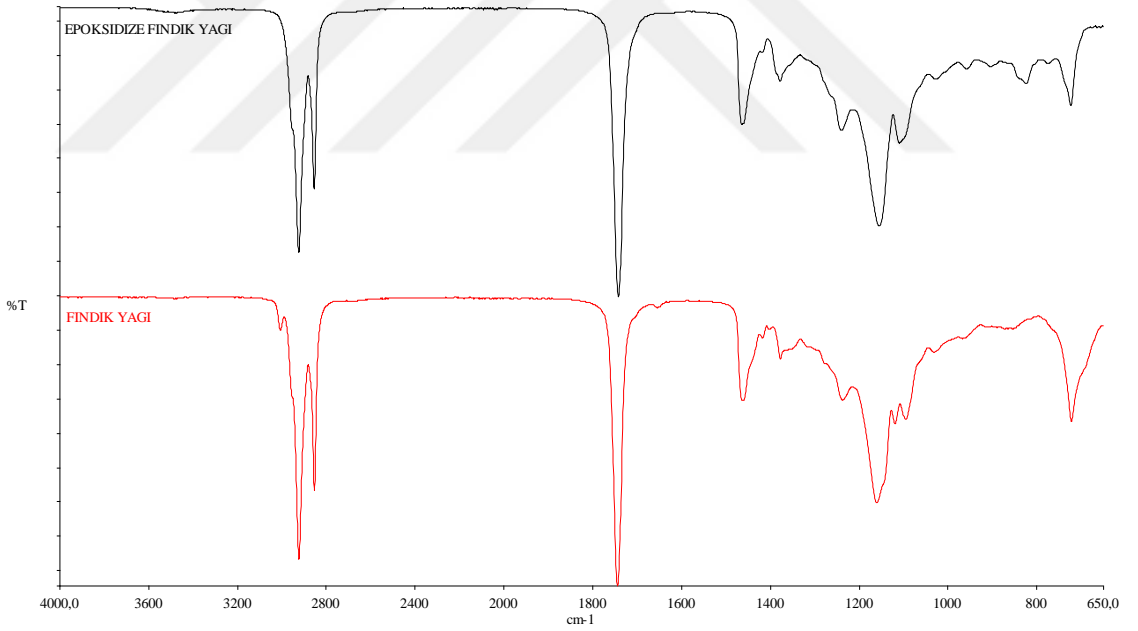
Şekil 4.3. Mısır yağı ve epokside mısır yağına ait FTIR spektrumu



Şekil 4.5. Kanola yağı ve epokside kanola yağına ait FTIR spektrumu



Şekil 4.6. Susam yağı ve epokside susam yağına ait FTIR spektrumu

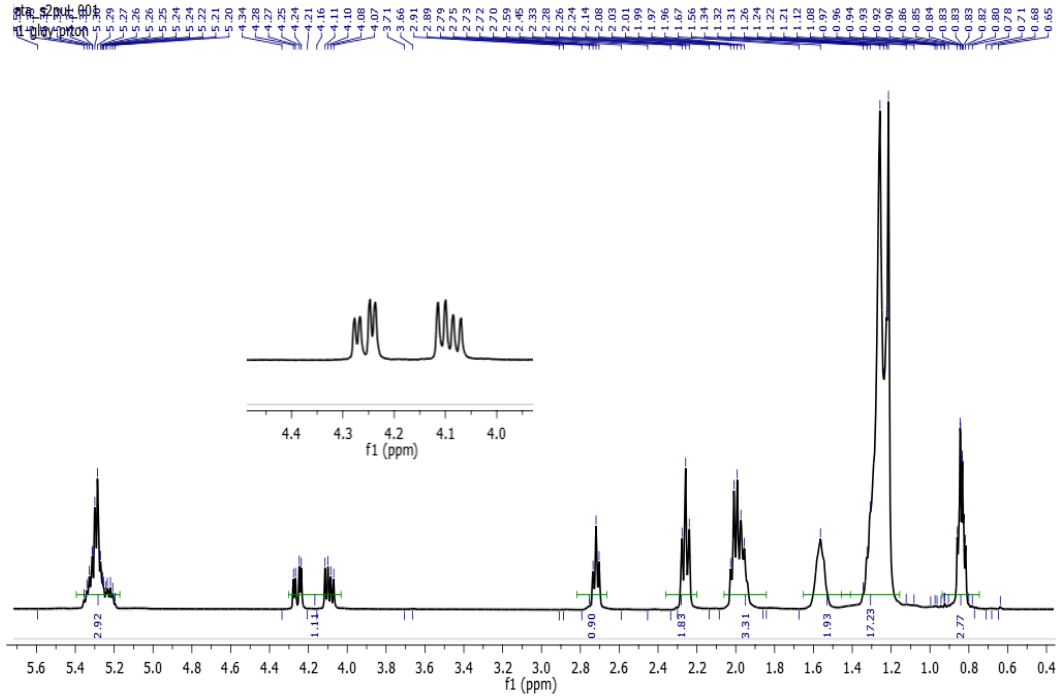


Şekil 4.7. Fındık yağı ve epokside fındık yağına ait FTIR spektrumu

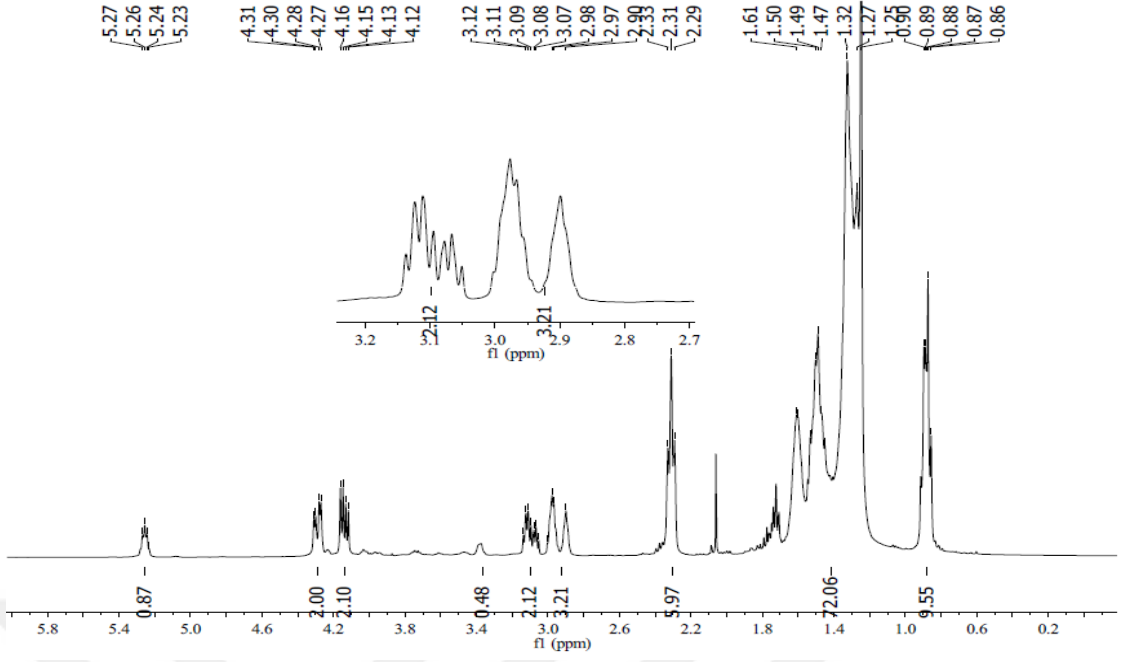
4.2.2. Epokside yağların NMR analizi sonuçları

Şekil 4.8.'de mısır yağının, şekil 4.8.-4.12.'de ise sırasıyla mısır, kanola, fındık ve susam yağlarının epokside edilmiş hallerine ait ^1H -NMR spektrumları verilmiştir. Yağların ^1H -NMR sonuçları büyük ölçüde örtüştüğünden sadece mısır yağına ait ^1H -NMR spektrumu verilmiştir. Özellikle 5.3 ppm dolaylarında görülen nispeten şiddetli pik doymamış gruplara ait protonlara aittir.

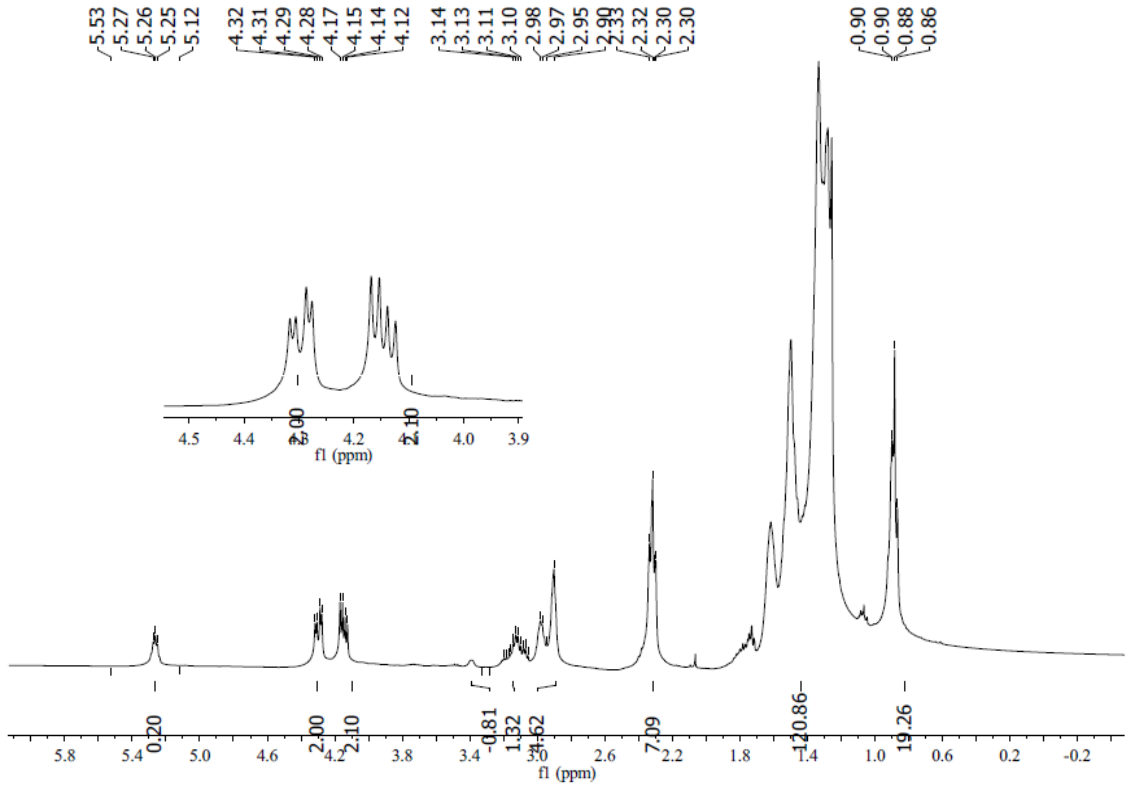
Epokside yağlara ait ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde ise 2.9-3.12 ppm aralığında epoksi halkasındaki metil gruplarına ait proton piklerinin ve 1.47-1.5 ppm aralığında epoksi halkalarına komşu α proton piklerinin varlığı çift bağların epoksidasyona uğradığını kanıtlamaktadır. Ayrıca 5.3 ppm de doymamış gruplara ait proton piklerinin tamamen kaybolmaması tüm çift bağların reaksiyona girmediğini göstermektedir. Elde edilen bu sonuç iyot testi ile belirlenen çift bağ dönüşümü değerleri ile uyum içerisindedir.



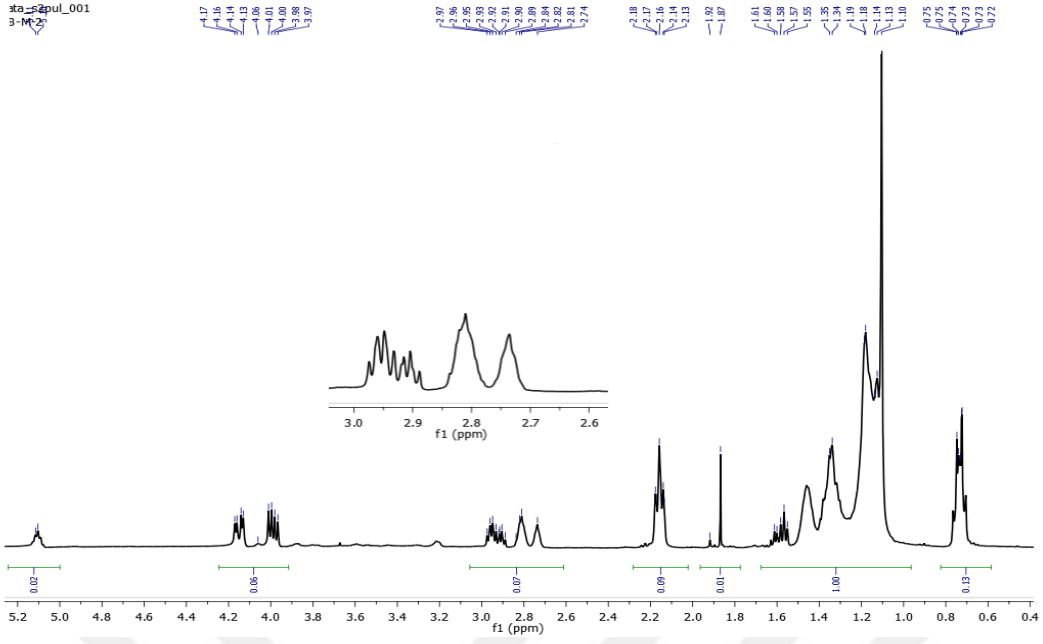
Şekil 4.8. Mısır yağına ait ^1H -NMR spektrumu



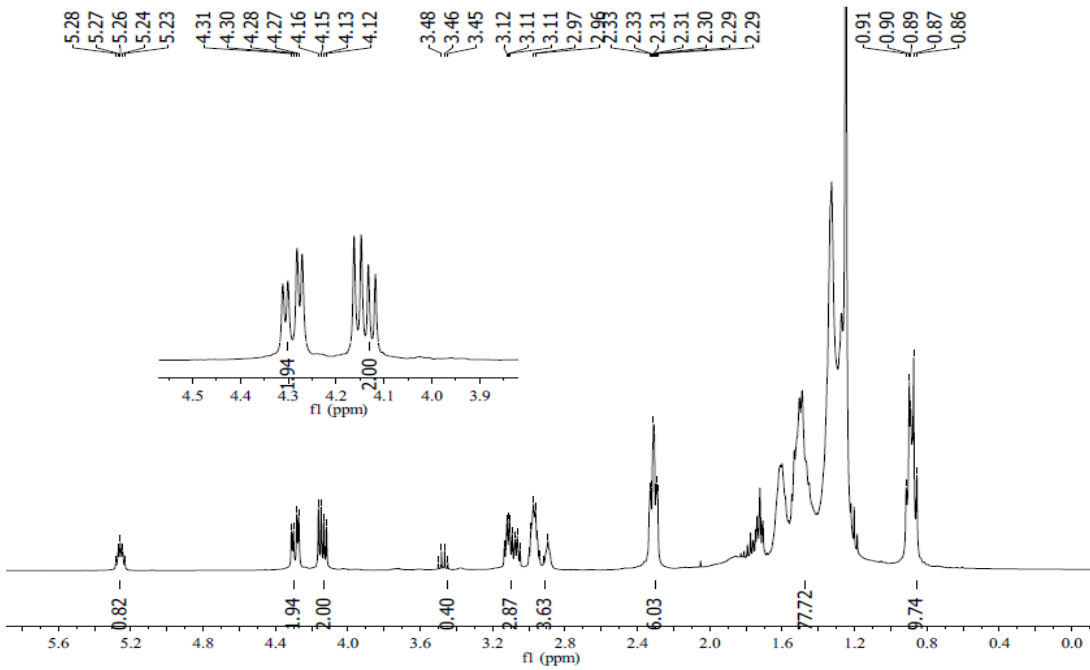
Şekil 4.9. Epokside mısır yağına ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.10. Epokside kanola yağına ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.11. Epokside fındık yağına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

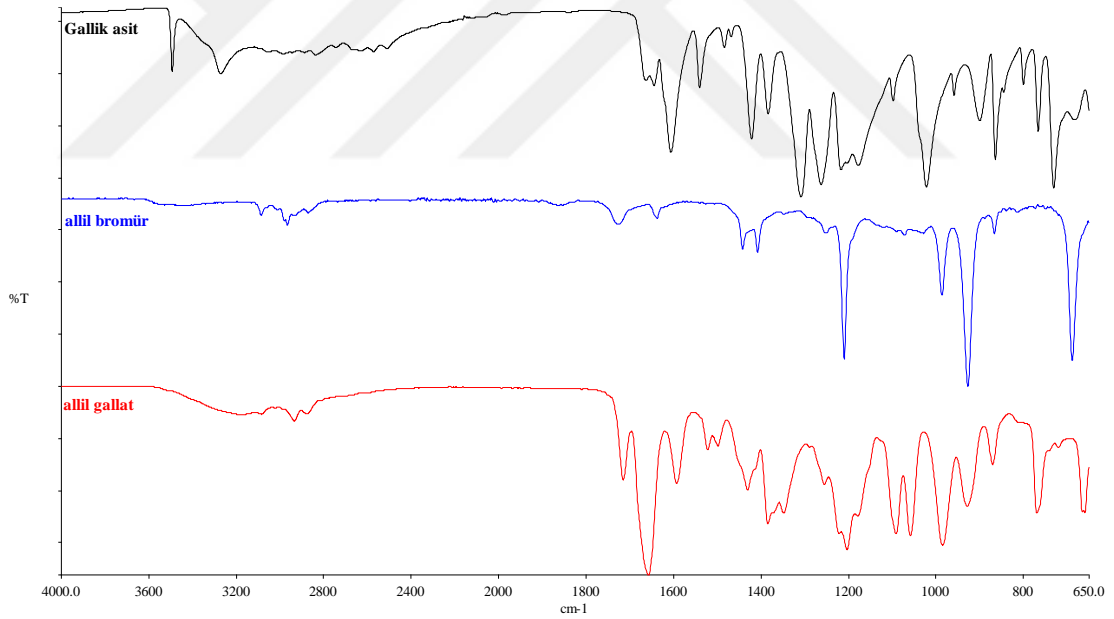


Şekil 4.12. Epokside susam yağına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

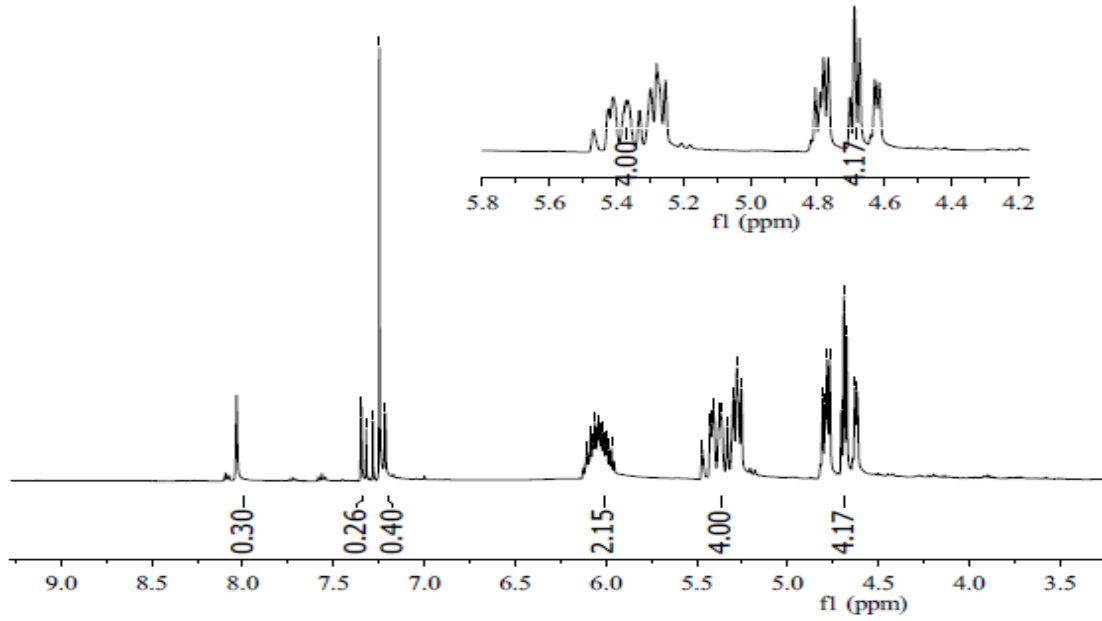
4.3. Allil 3,4,5-Tri(Alliloksi) Benzoat Bileşiminin Karakterizasyonu

Gallik asit, allil bromür ve allil 3,4,5-tri(alliloksi) benzoat bileşiklerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.13.'de verilmiştir. Buna göre gallik asidin başarı ile allillendiğine dair en önemli kanıt 915 cm^{-1} de oluşan $=\text{C-H}$ grubuna ait şiddetli eğilme, 1260 ve 1640 cm^{-1} de oluşan $\text{C}=\text{C}$ bağına ait gerilme ve 1720 cm^{-1} de ester oluşumuna bağlı karbonil grubuna ait gerilme bantlarıdır.

FTIR analizine tamamlayıcı olarak allil 3,4,5-tri(alliloksi) benzoat bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu da ayrıca şekil 4.13. de verilmiştir. Yaklaşık 9 ppm civarında fenolik OH gruplarına ait piklerin gözlenmemesi, 5.1-6.1 ppm arasında allilik gruplara ait piklerin gözlenmesi ve 4.5-4.8 ppm arasında oksijen atomuna komşu protonlara ait piklerin varlığı beklenen ürünün başarıyla sentezlendiğinin kanıtlamaktadır.



Şekil 4.13. Gallik asit, allil bromür ve allil 3,4,5-tris(alliloksi)benzoat bileşiklerine ait FTIR spektrumları

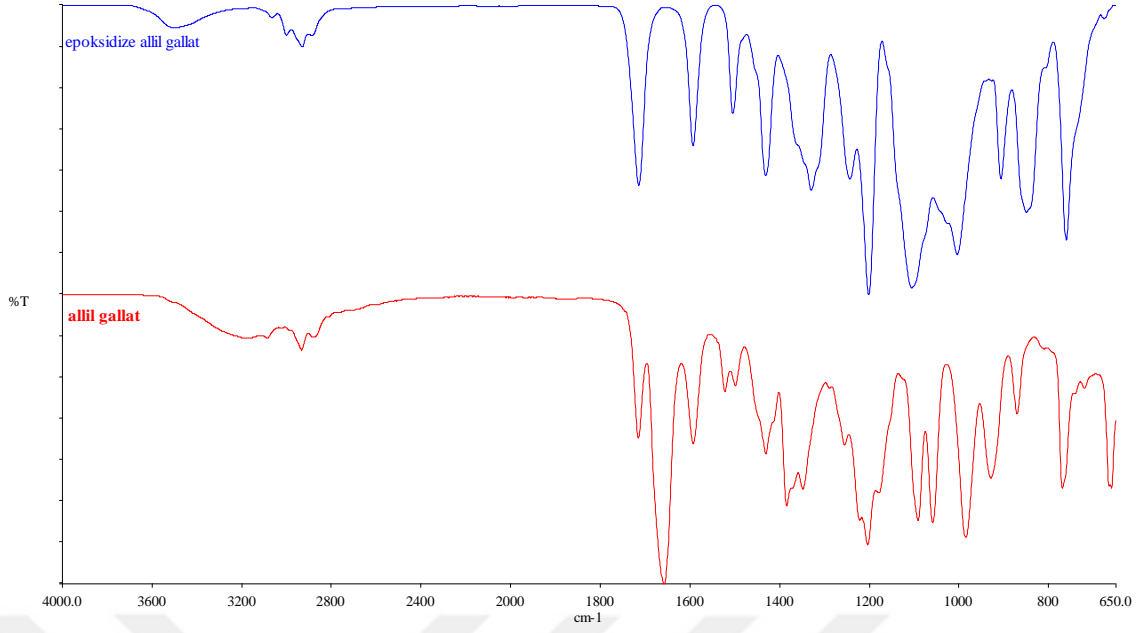


Şekil 4.14. Allil 3,4,5-tris(alliloksi)benzoatın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

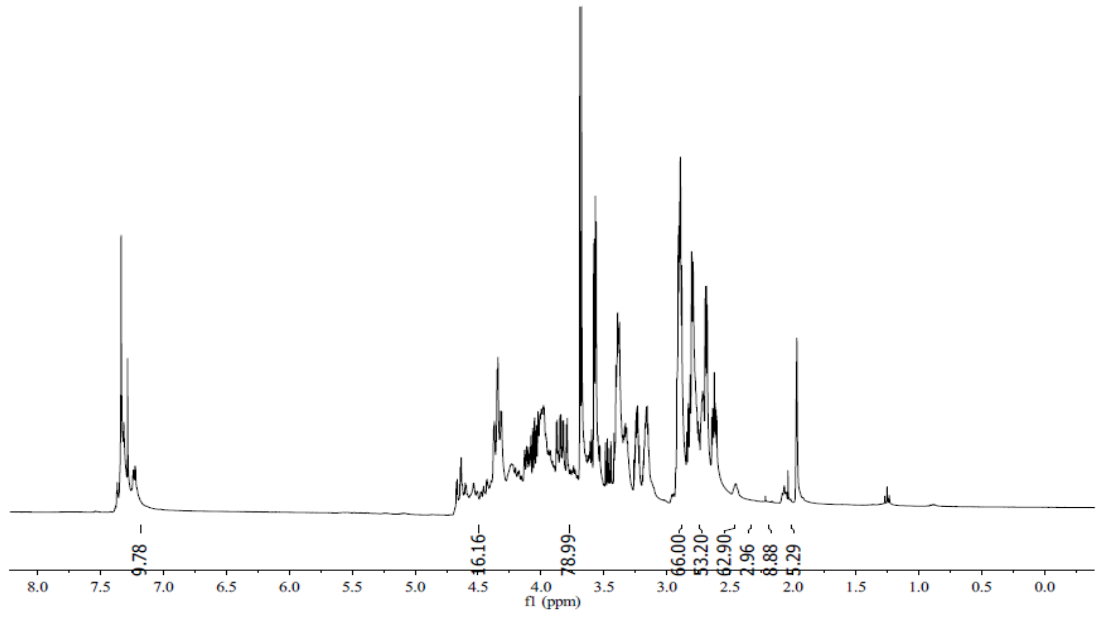
4.4. 3,4,5-Triglisdileter Glisidil Benzoat Bileşiğinin Karakterizasyonu

3,4,5-Triglisdileter glisidil benzoat ve Allil 3,4,5-tris(alliloksi)benzoat bileşiklerine ait FTIR spektrumları şekil 4.15'de verilmiştir. Buna göre allil 3,4,5-tris(alliloksi)benzoat (allil gallat) bileşiğinin başarı ile epokside edildiğine dair en önemli kanıt, 1260 ve 1640 cm^{-1} de oluşan $\text{C}=\text{C}$ bağına ait gerilme bantlarının kaybolması ve 870 cm^{-1} de epoksi grubuna ait gerilme bantlarının oluşmasıdır.

FTIR analizine tamamlayıcı olarak 3,4,5-Triglisdileter glisidil benzoat bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu da şekil 4.16'da verilmiştir. $5.1-6.1$ ppm arasında allilik gruplara ait piklerin kaybolması, $4.5-4.8$ ppm arasında glisidil grupları üzerindeki $\text{CH}_2\text{-O}$ protonlarına ait piklerin oluşması, $2.7-3.4$ ppm aralığında oksiran halkaları üzerindeki protonlara ait piklerin gözlenmesi hedeflenen ürünün başarıyla sentezlendiğinin kanıtlamaktadır.



Şekil 4.15. 3,4,5-Triglisdileter glisidil benzoat ve Allil 3,4,5-tris(alliloksi)benzoatbileşiklerine ait FTIR spektrumları



Şekil 4.16. 3,4,5-Triglisdileter glisidil benzoatın ¹H-NMR spektrumu

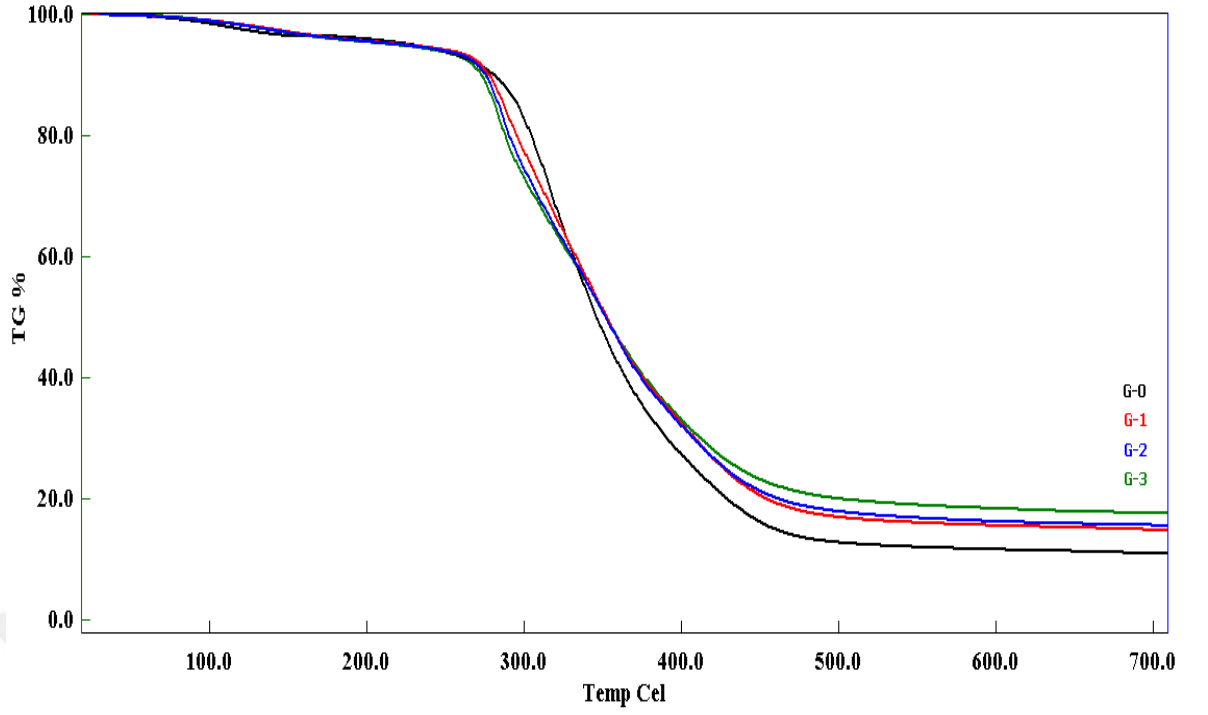
4.5. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

4.5.1. TGA analizleri

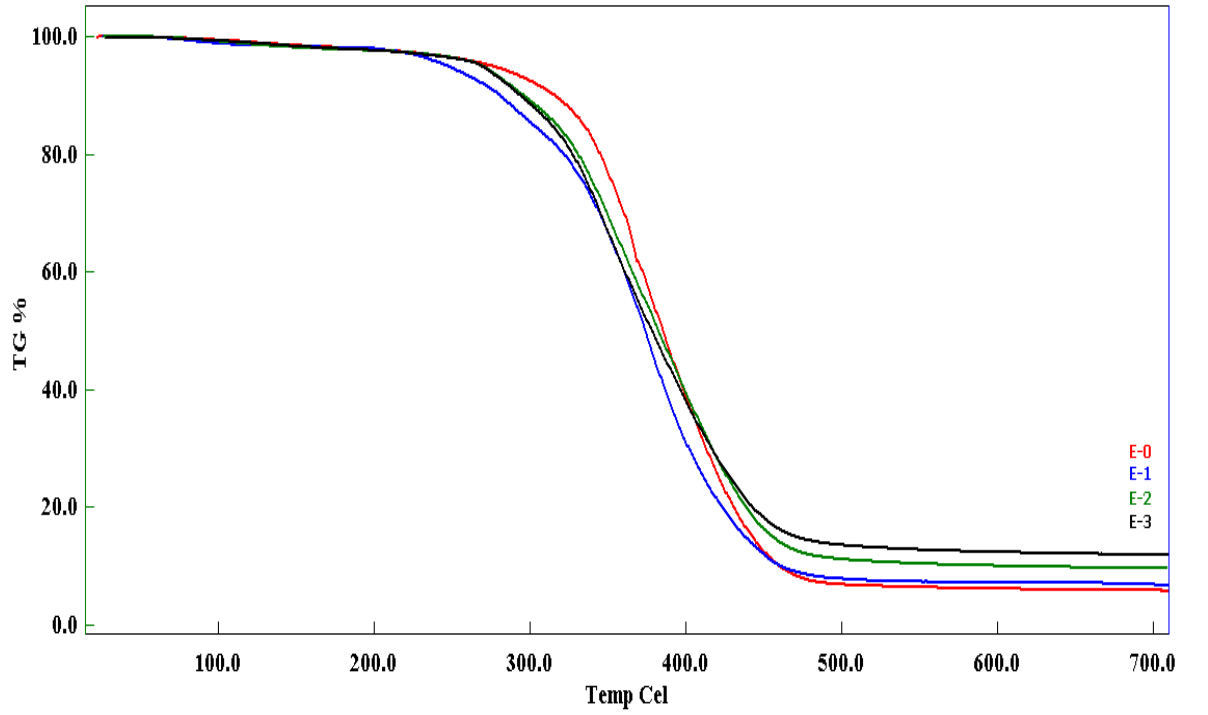
Hazırlanan nanokompozitlerin ısı karakterizasyonu TGA tekniği ile de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.17. ve şekil 4.18'de verilen nanokompozitlere ait TGA termogramları incelendiğinde saf polimer matrislerin daha düşük bir bozunma sıcaklığına sahip olduğunu göstermektedir. Epoksi gallat çapraz bağlayıcısı içermeyen polimerik baz matrisin %50'lik kütle kaybına uğradığı sıcaklık 385°C iken yapıya çapraz bağlayıcının dahil olmasıyla %50'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 346°C'ye düşmektedir. Buna karşın 700°C deki kalıntı miktarları incelendiğinde epoksi gallat çapraz bağlayıcısı içermeyen polimerik baz matrisin sadece %5,8'lik bir ağırlık kaybına uğrarken yapıya çapraz bağlayıcının dahil olmasıyla ağırlık kaybı %10,9 olarak ölçülmüştür. Dolgulama sonunda her iki tür nanokompozit için %50 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar baz polimer matrise göre keskin değişiklikler göstermemesine karşın iki seri arasında ciddi farklar gözlenmiştir. Çapraz bağlayıcının yapıya eklenmesi ile %50 kütle kaybı daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiş olmasına rağmen 700°C'deki kalıntı miktarları incelendiğinde daha yüksek kalıntı gözlenmiştir. Bu durum gerek çapraz bağlayıcının gerek nanoselüloz elyafların termal kararlılığı arttırdığını kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.8. Hazırlanan nanokompozitlerinin TGA sonuçları

Örnek	Td_{10} (°C)	Td_{50} (°C)	700°C deki kalıntı miktarı (%)
G-0	280	346	10,9
G-1	277	353	14,8
G-2	275	352	15,6
G-3	268	350	17,3
E-0	316	385	5,8
E-1	281	374	6,8
E-2	296	383	9,5
E-3	294	378	11,8



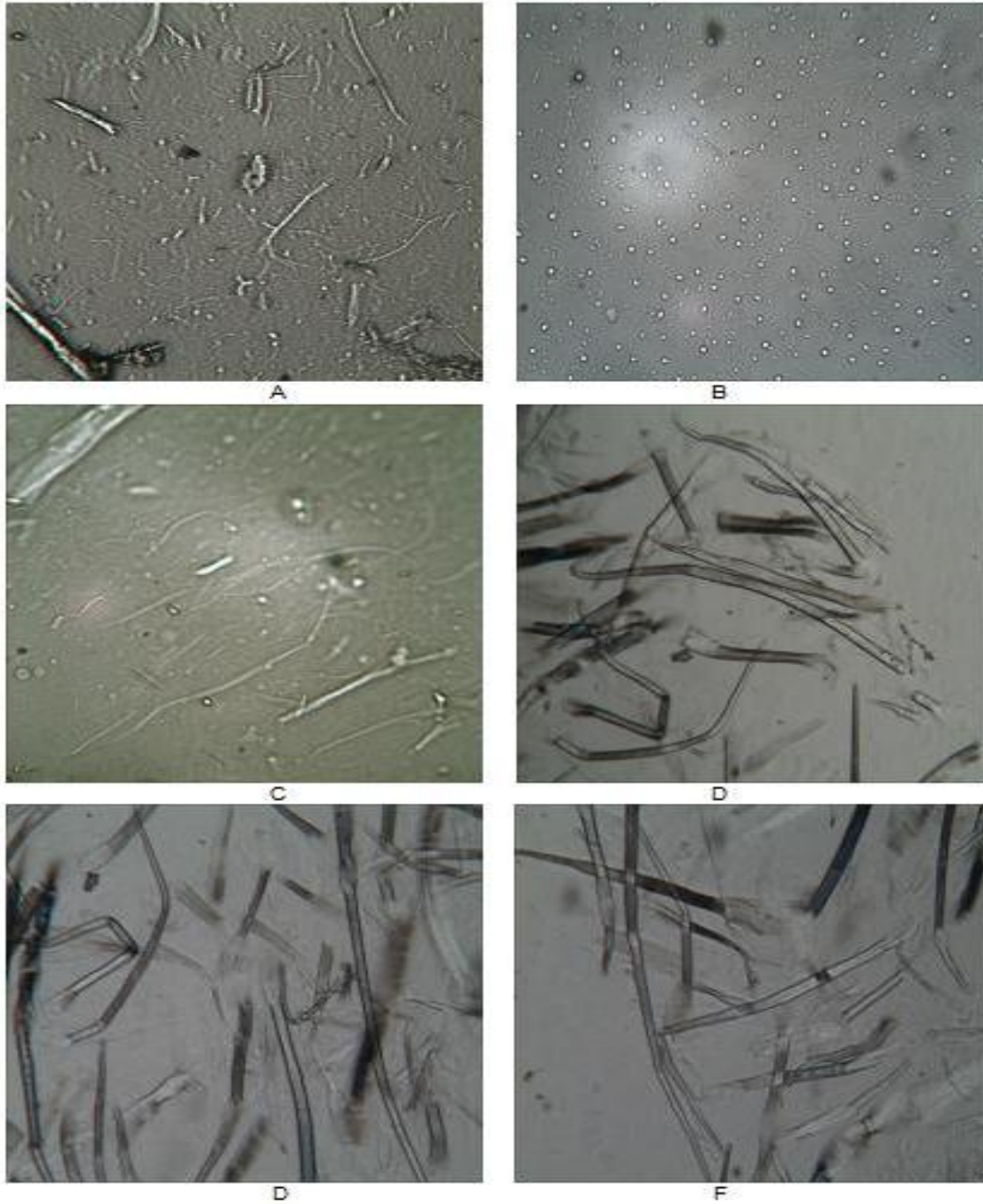
Şekil 4.17. Çapraz bağlayıcı içeren nanokompozitlere ait TGA termogramları



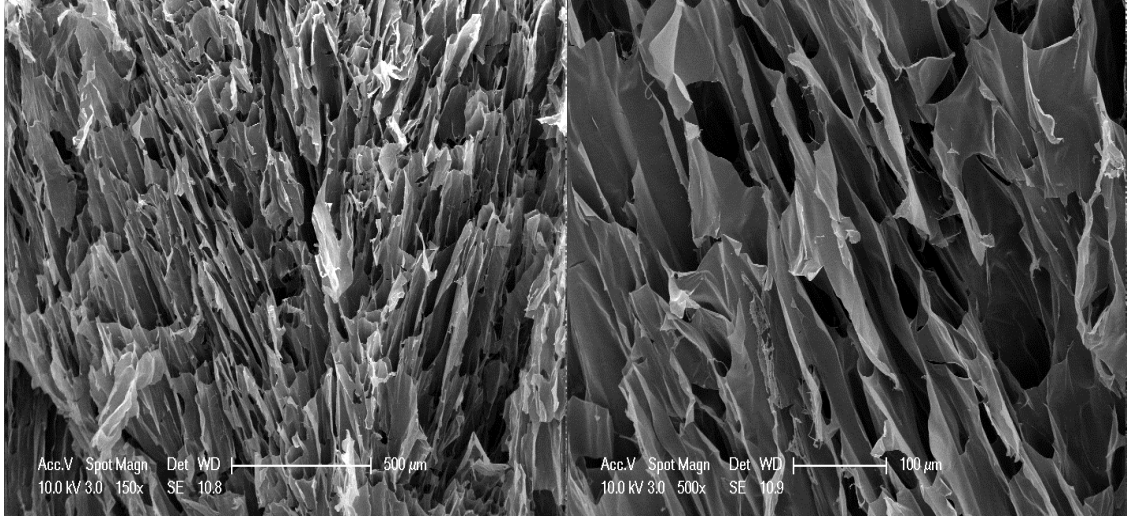
Şekil 4.18. Çapraz bağlayıcı içermeyen nanokompozitlere ait TGA termogramları

4.5.2. SEM analizi

Saf polimerik matris ve nanokompozitlerin kırık yüzey morfolojisi ile nanoelyafların yapısı taramalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz tekniği ile incelenmiş ve görüntüler Şekil 4.19'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde nanoelyafların sisteme yüklenirken kullanılan öğütme işlemi sırasında elyaf formunu kaybederek tanecikli yapıya döndüğü gözlenmiştir. Oluşan taneciklerin sistem içinde dağılımlarının homojen olduğu görülmektedir.

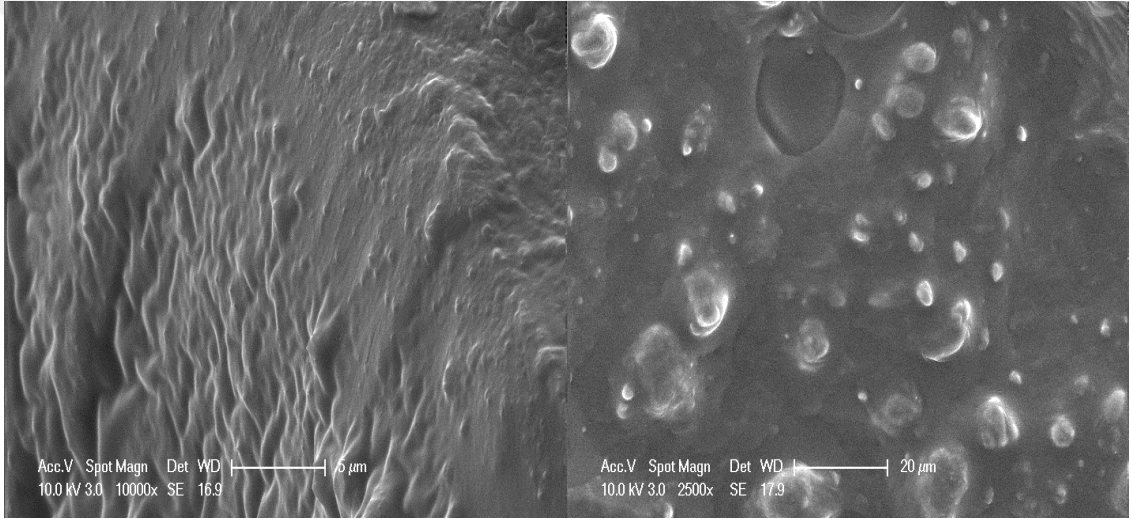


Şekil 4.19. Elde edilen NFC' lerin optik mikroskop görüntüleri



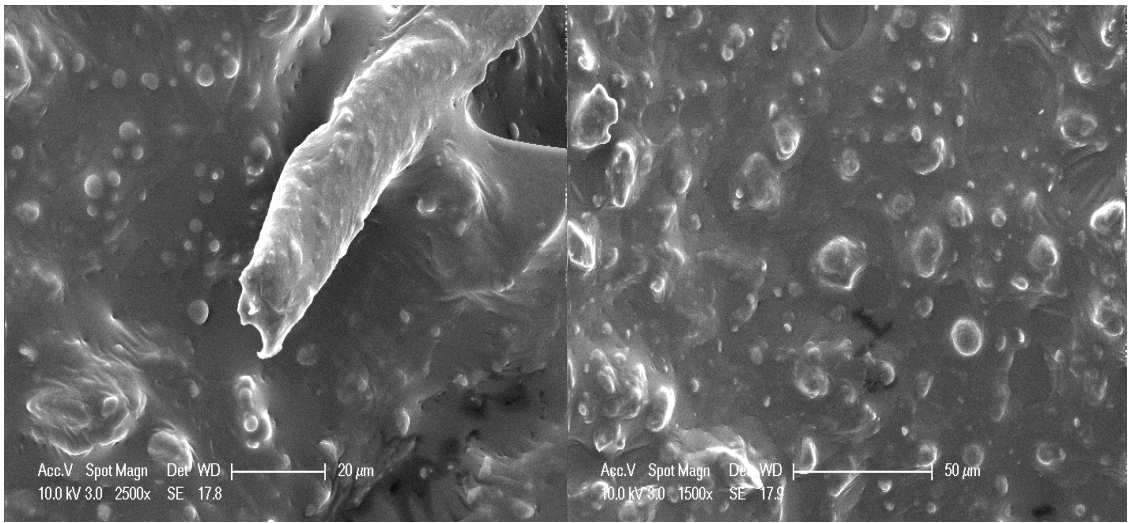
a-) Freeze dryer ile kurutulmuş nanoselüloz

b-) Freeze dryer ile kurutulmuş nanoselüloz



G-0

G-1



E-1

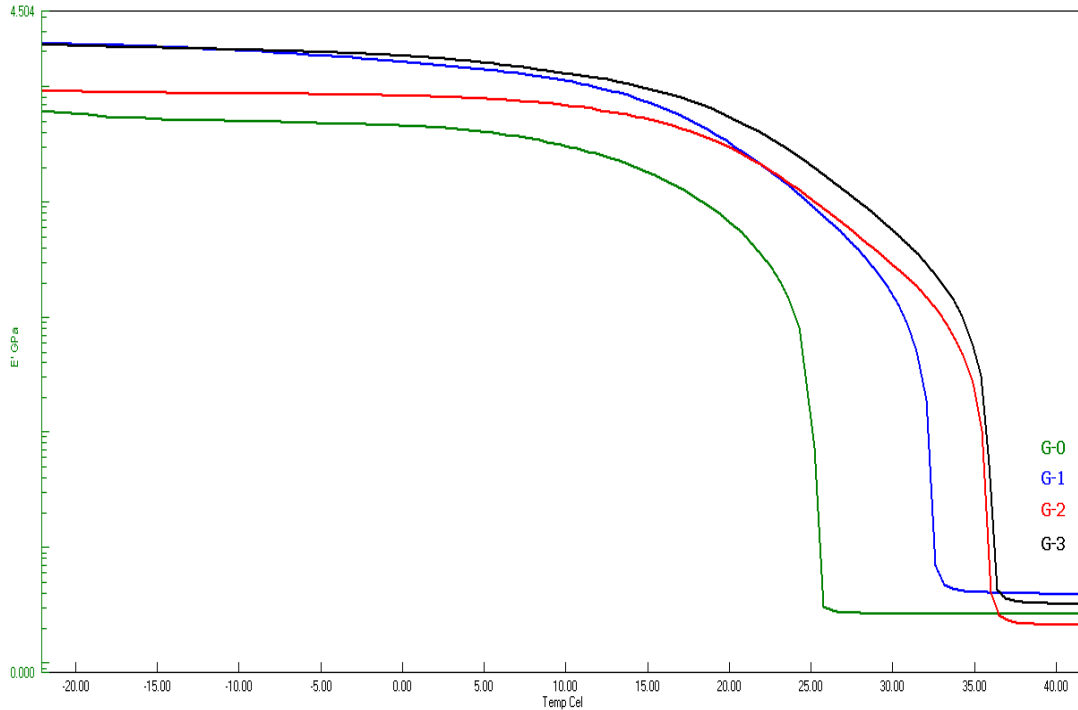
G-1

Şekil 4.20. Elde edilen NFC' ler ve nanokompozitlerin SEM görüntüleri

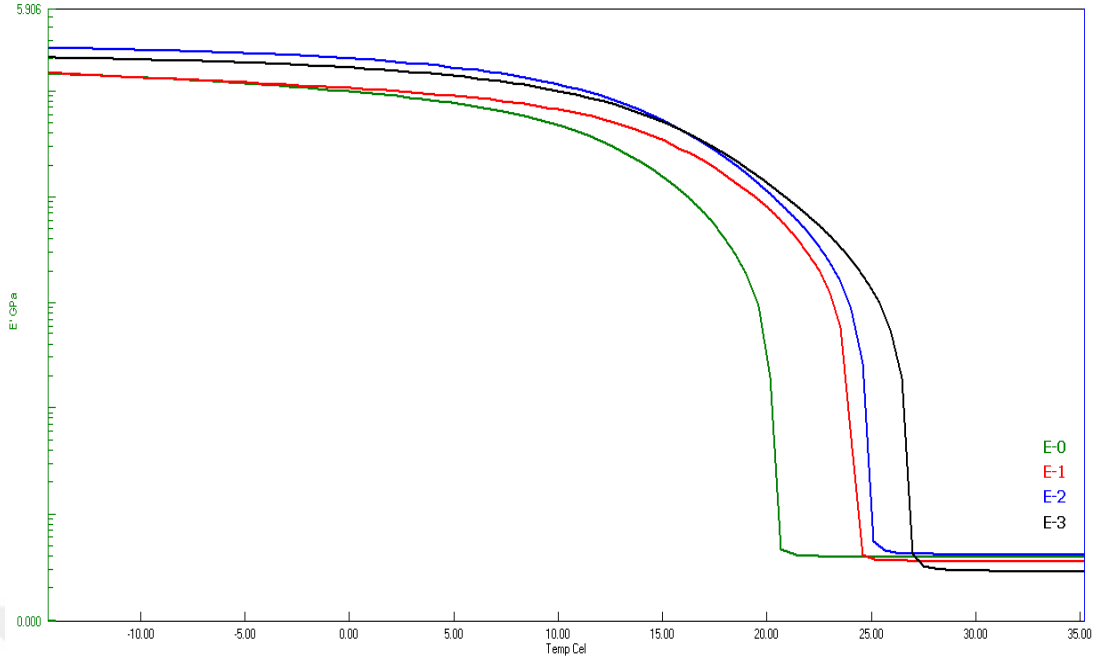
4.5.3. DMA analizi

Hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özellikleri, dinamik mekanik analiz (DMA) cihazı kullanılarak dinamik ortamda incelenmiştir. DMA analizi sonucunda hazırlanan nanokompozitlerin depolama modülü ve kayıp modülü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi belirlenmiştir.

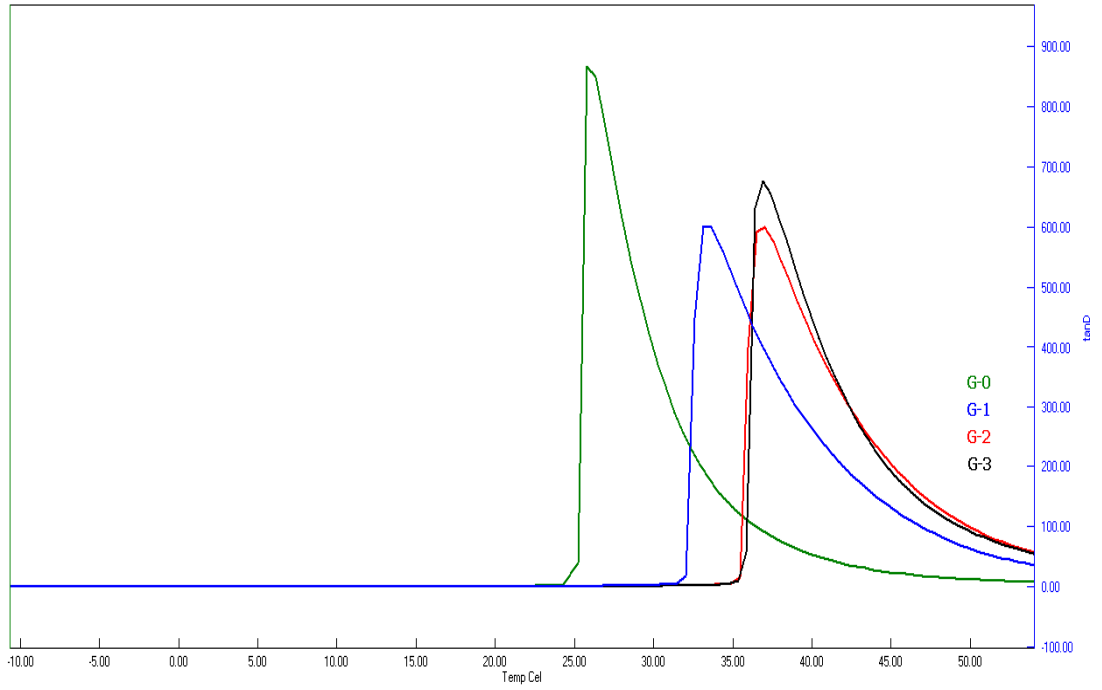
Epokside gallet çapraz bağlayıcısı içeren ve içermeyen (sırasıyla G serisi ve E serisi) nanokompozitlerine ait DMA sonuçları karşılaştırıldığında, G serisine ait örneklerin daha yüksek tan delta pik maksimum sıcaklıklarına sahip oldukları görülmektedir. Bu durum G serisine ait numunelerin daha etkili bir sönümleyici özelliği olduğunu ortaya koymaktadır. Seriler kendi içinde incelendiğinde her iki seride de %3 dolgulama oranına sahip numunelerin daha yüksek tan delta pik maksimum sıcaklıklarına sahip oldukları görülmektedir. Yüksek dolgulama oranlarında nanoselüloz elyaflar ile polimer matris arasında güçlü bir etkileşim olduğu düşünülmektedir. Nanokompozitlerin kauçuğumsu bölge depolama modüllerinin, saf polimerik matrise göre 4-6 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre NCF' lerin polimerik matris içerisinde homojen olarak dağıldığı söylenebilir.



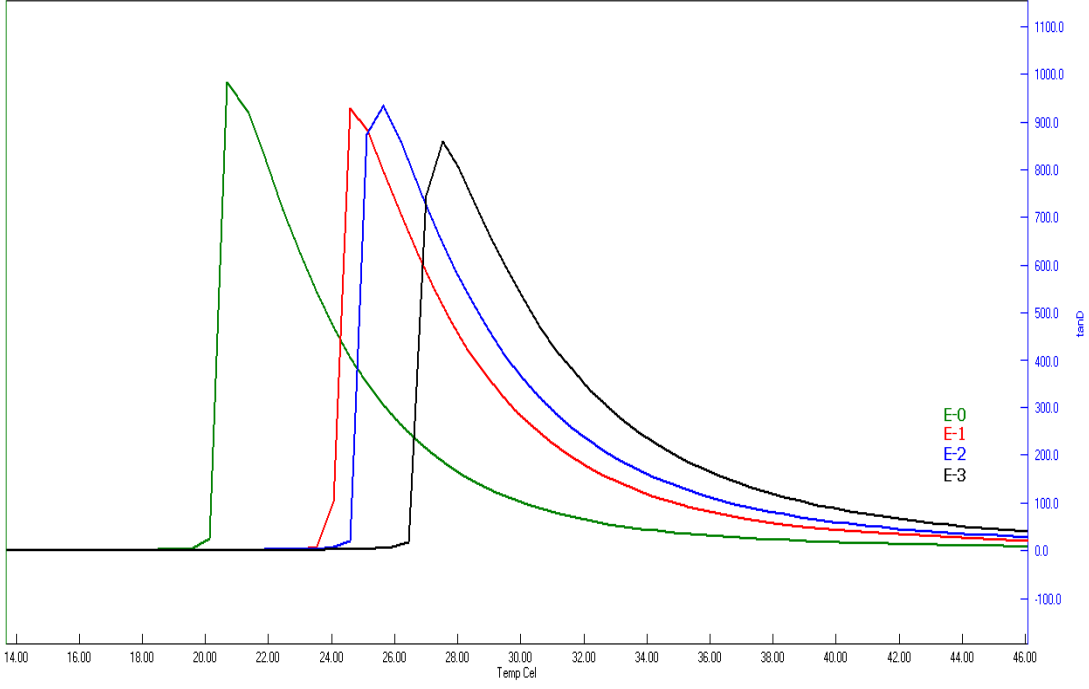
Şekil 4.21. Çapraz bağlayıcı içeren polimerik matris ve nanokompozitlerinin Tan δ – sıcaklık eğrileri



Şekil 4.22. Çapraz bağlayıcı içermeyen polimerik matris ve nanokompozitlerinin T_{α} – sıcaklık eğrileri



Şekil 4.23. Çapraz bağlayıcı içeren polimerik matris ve nanokompozitlerinin depolanan modül – sıcaklık eğrileri



Şekil 4.24. Çapraz bağlayıcı içermeyen polimerik matris ve nanokompozitlerinin depolanan modül – sıcaklık eğrileri

5.DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışmasında fındık yağı , mısır yağı, kanola yağı ve susam yağı kullanılarak biyo esaslı epoksi oligomerler sentezlendi ve çapraz bağlayıcı ise gallik asitten yola çıkılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FTIR ve NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çeşitli tarımsal atık kaynakları kullanılarak nanoselülozik elyaflar sentezlendi ve sentezlenen nanoselülozik elyaflar freeze dryer yardımıyla kurutulduktan sonra toz formuna getirilerek çeşitli dolgulama oranlarında bitkisel esaslı epoksi oligomere takviye edilmiştir.

Poliamin esaslı kürleştirici yardımıyla nanokompozitler hazırlandı ve kürleştirme işlemlerinden sonra TGA yardımıyla termal özellikler incelenirken DMA yardımıyla mekanik olarak karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalarda çapraz bağlayıcı olmadan nanoselülozik elyaf takviyesi ile termal ve mekanik özelliklerin geliştirildiği görülsede çapraz bağlayıcının hem takviyelendirilmeden önceki hali hemde nano selüloz elyaf ile hazırlanan nanokompozitlerinin termal kararlılığını ve mekanik özelliklerini daha belirgin bir biçimde arttırdığı gözlenmiştir.

Deneysel tüm aşamalar ve karakterizasyon aşamalarından sonra hem matris kısmı biyo esaslı olan epokside yağın oluşturduğu nanoselülozik elyaf takviyeli yenilenebilir kaynaklı polimer nanokompozitler hemde çapraz bağlayıcısı biyo esaslı olan yenilenebilir kaynaklı polimer nanokompozitler elde edilmiştir.

Bu tez çalışmaları esnasında elde edilen sonuçlara göre, epoksidize bitkisel yağların sürdürülebilir ambalaj malzemelerinin üretiminde destek malzeme olarak kullanılabileceğini ve gerek araştırma ve geliştirme (AR-GE) çalışmalarında gerek endüstride kullanım alanı bulabileceğini ortaya koymaktadır



KAYNAKLAR

- Adıgüzel O. A.**, 2011: Lignoselülozik Biyokütleden Biyoetanol Üretimi Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Biyoloji Programı , Yüksek Lisans Semineri, Mersin
- Alagar M., Premkumar S. ve. Chozhan C.K.**, 2009: Organoclay-Filled Caprolactam-Blocked Methylenediphenyl Diisocyanate-Toughened Epoxy Interpenetrating Network Matrices. *Polym. Eng. Sci.*, 49, 747–755.
- Albayrak Ö.**, 2013: Yenilenebilir Kaynaklardan Elde Edilen Matris ve Reaktif İnterkelanta Sahip Polimerik Nanokompozitler, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Polimer Mühendisliği Programı ,Yüksek Lisans Tezi, Yalova
- Albdiry M. T., Yousif B. F., Ku H. ve Lau K. T.**,2012: A critical review on the manufacturing processes in relation to the properties of nanoclay/polymer, *Journal of Composite Materials*, DOI: 10.1177/0021998312445592
- Alexandre, M., ve Dubois, P.**, 2000: “Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials”, *Materials Science and Engineering*, Vol. 28, pp. 1-63
- Alian A.**, 2008: Synthesis and Characterization of Rigid Foam PVC/nanoclay Composites, University of Wisconsin, Doctora of Philosophy in Engineering, Milwaukee
- Alptekin E.**, 2008: Atık Ağırta Toprağı Yağının Enzimatik Hidrolizi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı,Kimya Mühendisliği Programı ,Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- Ajagan, P.M., Schadler L.S., Braun, P. V.**, 2003: Nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim,ISBN: 3-527-30359-6
- Ajayan, P. M.**, 2004: Bulk Metal and Ceramics Nanocomposites, Nanocomposite Science and Technology: Wiley-VCH. 1-75
- Ajagan, P. M., Schadler L.S., Giannaris C., Rubio A.**, 2000: Single-Walled Carbon Nanotube–Polymer Composites: Strength and Weakness. *Adv. Mater.*, 12, 750–753.
- Anadão P.**, 2012:Polymer/ Clay Nanocomposites: Concepts, Researches, Applications and Trends for The Future, Nanotechnology and Nanomaterials » "Nanocomposites - New Trends and Developments", ISBN 978-953-51-0762-0, Chapter 1 , DOI: 10.5772/50407
- Arı, A. G.**, 2009: “Polimer Nanokompozitlerin Özelliklerine Değişik Nanopartiküllerin Etkisinin İncelenmesi”,İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 4, 7-8, 11-13
- Arslan F.**, 2011: Karbon Nanotüp Takviyeli Polimer Nanokompozitlerin Geliştirilmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bmleri Enstitüsü , Kimya Mühendisliği , Yüksek Lisans Tezi , Ankara

- Ashby M. F., Jones D.R.H.**, 1989: Engineering materials 1: an introduction to their properties and applications. Pergamon Press, Oxford.
- Ayrilmis N. ve Ashori A.**, 2014: Lignocellulosic fibers and nanocellulose as reinforcing filler in thermoplastic composites, Eurasian Journal of Forest Science 2(2): 1-6
- Bağcı, İ.**, 2006: “Epoksi Reçinesi ile Nanokompozit Sentezi”, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara
- BartokM., ve LangK.L.**, 1980: “Oxiranes“ in: S. Patai, The chemistry of ethers, crown ethers, hydroxyl groups and their sulfur analogues, J. Wiley & Sons, New York, Part 2, Chapter 14, , 609-879.
- Biro L. P., Lazarescu S. D., Thiry P. A., Fonseca A., Nagy J. B., Lucas A. A., Lambin P.**, 2000: Scanning tunneling microscopy observation of tightly wound, single-wall coiled carbon nanotubes. Europhys. Lett., 50, 494–500.
- Biro L. P., Bernardo C. A., Tibbets G. G., Lambin P.**, 2001: Carbon Filaments and Nanotubes: common origins, differing applications, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Boufi S, Besbes I. ve Alilan S.**, 2010: Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres, Carbohydrate Polymers
- Chen R.**, 2014: Bio-based polymeric materials from vegetable oils Materials Science and Engineering , Iowa State University Ames, Iowa
- Choudhary V. ve Gupta A.**, 2011: Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. Edited by Siva Yellampalli Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites., InTech Publishing,
- Cooney T.**, 2009: Epoxidised Resins from Natural Renewable Resources, University of Southern Queensland , Faculty of Engineering and Surveying , Mechanical Engineering
- Demircioğlu G.**, 2006: Kısa cam takviyeli epoksi kompozit malzemelerde elyaf boyutunun etkisi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , Kimya Mühendisliği , Yüksek Lisans Tezi , Ankara
- Dufresne, ve diğ.** 1997: J. Appl. Poly. Sci. 64 1185
- Eser N.**, 2010: Bazı Halloysit-Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , Doktora Tezi, Ankara.
- Eşiyok S.**, 2014: Yanma Geciktirici Özelliği Arttırılmış Polimer-Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Polimer Mühendisliği Programı ,Yüksek Lisans Tezi, Yalova
- Erdem R. A.**, 2007: Mikrodalga ile Çapraz Bağlanan Epoksi Nanokompozitlerin Polidimetil Siloksan ile İyileştirilmesi ,İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi,İstanbul
- Gandini A.**, 2008: Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. Macromolecules. 41:9491-504.
- Gandini A.**, 2011: The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. Green Chemistry. 13:1061-83.
- Hasegawa N., ve Usuki A.**, 2004: Silicate layer exfoliation in polyolefin clay nanocomposites based on maleic anhydride modified polyolefins and organophilic clay, J. Appl. Polym. Sci., 93, 464–470.

- Lin N., Bruzzese C., ve Dufresne A.,** 2012: TEMPO-Oxidized Nanocellulose Participating as Crosslinking Aid for Alginate-Based Sponges, *Appl. Mater. Interfaces*, 4, 4948–4959
- Litchfield D. W., ve Baird D. G.,** 2006: The rheology of high aspect ratio nanoparticle filled liquids. *Rheology Reviews* , pp 1 - 60.
- Karak N.,** 2012: Vegetable oil-based polymers: Properties, processing and applications, Woodhead Publishing Limited, Philadelphia, PA, USA
- Karleskind, A. ve Wolff, J.,** 1996: Oils and Fats Manual, pp.69-80, Intercept Limited Andover, UK.
- Kickelbick G.,** 2003: Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Prog. Polym. Sci.*, 28, 83–114.
- Kornmann, X.,** 2000: “Synthesis and Characterisation of Thermoset - Clay Nanocomposites”, Division of Polymer Engineering, Lulea University of Technology, Lulea, Sweden
- Köytepe S.,** 2007: Hibrit Poliimidlerin Pridin Temelli Monomerlerden Sentezlenmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programı, Doktora Tezi, Malatya
- Kumar, A. P., Depan, D., Singh Tomer, Singh R.P.,** 2009: Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization - Trends and future perspectives. *Prog. Polym. Sci.* 34, 479-515
- Nikesh B. S. ve Prakash A. M.,** 2015: Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material—Review, *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 2015, 5, 1-22
- O'Donnell A., Dweib M. A. ve Wool R. P.,** 2004: Composites Science and Technology, 64, 1135-114
- Oliveira M. ve Machado A. V.,** 2014: Preparation of Polymer Based Nanocomposites by Different Routes, IPC – Institute for Polymers and Composites /I3N, Department of Polymer Engineering, University of Minho, 4800-058 Guimarães, Portugal.
- Okamoto M., Hasegawa N., Nam P. H. , Maiti P., Kotaka T., ve Usuki A.,** 2001: A house of cards structure in polypropylene/clay nanocomposites under elongational flow. *Nano Lett.*, 1, 295–298.
- Okamoto M., ve Ray S. S.,** 2003: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Science Direct, Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641
- Öktem T., Seventekin N. ve Yaman N.,** 2007: Polinozik liflerin üretimi, özellikleri ve kullanım alanları Bölüm 1, *Tekstil Konfeksiyon Dergisi*
- Özcan M.** 2010: Polimer - Talaş Kompozitlerin Hazırlanması ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , Kimya Mühendisliği , Yüksek Lisans Tezi , İstanbul
- Özorak C.,** 2014: Bor Atığı Katkılı Polimer Kompozitlerin Aşınma ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , Malzeme ve Metalurji Mühendisliği , Yüksek Lisans Tezi , Afyon
- Pötschke P., Brunig H., Janke A., Fischer D. ve Jehnichen D.,** 2005: Orientation of multiwalled carbon nanotubes in composites with polycarbonate by melt spinning. *Polymer*, 46, 10355–10363.
- Pukanszky B., ve Fekete E.,** 1998: Aggregation tendency of particulate fillers: Determination and consequences. *Polym. Polym. Compos.*, 6, 313–322.

- Raki L., Beaudoin J.J., Mitchell L.,** 2004: Layered double hydroxide-like materials: nanocomposites for use in concrete. *Cement and Concrete Research*. Volume 34, Issue 9, September, Pages 1717–1724
- Saito ve diğ.,** 2007: *Biomacromolecules* 8 2485
- Samal, S. S., Jeyaraman, P., Vishwakarma, V.,** 2010: Sonochemical Coating of AgTiO₂ Nanoparticles on Textile Fabrics for Stain Repellency and Self-Cleaning- The Indian Scenario, Review, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 9, 6, 519-525
- Saxena A.,** 2013: Nanocomposites based on nanocellulose whiskers, Doctor of Philosophy in the School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology
- Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S. I. ve Seal S.,** 2011: Graphene based materials: past, present and future. *Prog. Mater. Sci.*, 56, 1178–1271.
- Suter U. W., Osman M. A. ve Rupp J. E. P.,** 2005: Tensile Properties of Polyethylene-Layered Silicate Nanocomposites, *Polymer*, 46, 1653–1660.
- Thomas S., ve Zaikov G. E.,** 2008: *Polymer Nanocomposite Research Advances*. Nova Publishers
- Tozluoğlu R., Çöpür A., Özyürek Y., Çıtlak S.,** 2015: Nanoselüloz Üretim Teknolojisi. *Turkish Journal of Forestry*, 16(2): 203-219. DOI: 10.18182/tjf.09718
- Turco R.,** 2010: Industrial catalytic processes intensification through the use of microreactors, University of Naples Federico II, PhD thesis in Chemical Science
- Url-1** <<http://www.ammr.org.au/myscope/xrd/background/>>, alındığı tarih: 03.03.2016
- Url-2** <http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/BraggsLaw.html>, alındığı tarih: 03.03.2016
- Url-3** <https://www.elsevier.com/_data/assets/pdf_file/0011/87176/Polymer-Matrix-Composites-and-Technology_Intro_Excerpt.pdf>, alındığı tarih: 17.03.2016<
- Url-4** http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527326243_c01.pdf>, alındığı tarih: 17.03.2016
- Url-5** <<https://www.princeton.edu/~ota/disk2/1988/8801/880106.PDF>>, alındığı tarih: 10.04.2016
- Wang R.,** 2014: Manufacturing of vegetable oils-based epoxy and composites for structural applications, Missouri University of Science and technology, PhD thesis in Chemistry
- Yıldırım O.,** 2004: Preparation and Characterization of Chitosan /Calcium Phosphate Based Composite Biomaterials. Master of Science Thesis. Izmir Institute of Technology, Izmir.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Aysun EKİNCİ
Doğum yeri ve Tarihi : Niğde / 20.06.1990
e-posta adresi : ekinci_aysun@hotmail.com
Lisans : Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Polimer Mühendisliği (2009 - 2014)
Mesleki Deneyim : Clever Polimer ve Yapı Kimyasalları A.Ş.,
Araştırma-Geliştirme Mühendisi (2016)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Ekinci A., Bayramoğlu G., ICPMSE 2015: "Natural Resources Based Epoxy Synthesis", 17th International Conference on Polymer Materials Science and Engineering, *International Congress-World Academy of Science, Engineering and Technology*, Kasım 9-10, 2015, Venedik, İtalya
- Ekinci A., Bayramoğlu G., Polymat Spotlight 2016: "Green nanocomposites based on nanofibrillated cellulose and natural based epoxy oligomers", *International Conference on Macromolecular Materials*, Haziran 21-24, 2016, San Sebastian, İspanya