



**TERMOPLASTİK POLİÜRETAN MATRİSLİ
EKOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

Sedef ŞİŞMANOĞLU

**2020
DOKTORA TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Yasin KANBUR
Dr. Ümit TAYFUN**

**TERMOPLASTİK POLİÜRETAN MATRİSLİ EKOKOMPOZİTLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Sedef ŞİŞMANOĞLU

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Yasin KANBUR
Dr. Ümit TAYFUN**

**KARABÜK
Ekim 2020**

Sedef ŞİŞMANOĞLU tarafından hazırlanan “TERMOPLASTİK POLİÜRETAN MATRİSLİ EKOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Yasin KANBUR
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Dr. Ümit TAYFUN
Tez Danışmanı, İnovasens Bilgi Teknolojileri San. ve Tic. Ltd. Şti.

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. 16/10/2020

<u>Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)</u>	<u>İmzası</u>
Başkan : Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL (İTÜ)
Üye : Doç. Dr. Yasin KANBUR (KBÜ)
Üye : Dr. Ümit TAYFUN (İNOVASENS)
Üye : Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL (KBÜ)
Üye : Doç. Dr. Ufuk ABACI (KOÜ)
Üye : Doç. Dr. Seha TİRKEŞ (ATÜ)
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Nurettin ELTUĞRAL (KBÜ)

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Sedef ŞİŞMANOĞLU

ÖZET

Doktora Tezi

TERMOPLASTİK POLİÜRETAN MATRİSLİ EKOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Sedef ŞİŞMANOĞLU

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Yasin KANBUR

Dr. Ümit TAYFUN

Ekim 2020, 91 sayfa

Bu çalışma ile, sürtünmeye ve aşınmaya karşı dirençli, uzama kapasiteleri yüksek, belirli ölçüde sıcaklığa dayanabilen ve darbe emici yapıya sahip olan termoplastik poliüretanların (TPU), farklı doğal takviye malzemeleri olan hurma çekirdeği, çörek otu küspesi, zeytin küspesi ve midye kabuğu kullanılarak özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Hurma çekirdeğinin yüzey modifikasyonu için NaOH ile alkalileme ve silanlama; çörek otu ve zeytin küspelerinin yüzey modifikasyonları için üç farklı silanlayıcı ile silanlama ve midye kabuğu için ise stearik asitle ve silanla yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Kompozitlerin mekanik, morfolojik ve ısıl özellikleri incelenmiştir. Modifiye edilmiş ve modifiyesiz HC, ÇK, ZK ve MK tozlarının yüzey fonksiyonelliklerini karakterize etmek için SEM ve FTIR spektroskopi yöntemi kullanılmıştır. Kompozitler eriyik karıştırma yöntemi kullanılarak imal edilmiş ve enjeksiyonla kalıplanmış test numuneleri çekme, sertlik, eriyik akış indeksi (MFI),

termogravimetrik analiz (TGA), aşınma özellikleri, termomekanik özellikler (DMA), su emme ve alan etkili taramalı elektron mikroskopisi (FESEM) testleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Test sonuçlarına göre, HC, ÇK, ZK ve MK ilaveleri kompozitlerin mekanik ve ısıl özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir. Hurma çekirdeği, çörek otu küspesi, zeytin küspesi ve midye kabuğunun yüzey modifikasyonu polimer matrisi ve dolgu malzemesi arasında daha iyi arayüzey etkileşimi sağladığı için TPU / modifiye HC, TPU / modifiye ÇK, TPU / modifiye ZK ve TPU / modifiye MK kompozitleri için daha iyi mekanik, ısıl ve morfolojik özellikler elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler : Termoplastik poliüretan, hurma çekirdeği, çörek otu küspesi, zeytin küspesi, midye kabuğu, yüzey modifikasyonu, silanlama.

Bilim Kodu : 91524

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE MATRIX ECOCOMPOSITES

Sedef ŞİŞMANOĞLU

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Yasin KANBUR

Dr. Ümit TAYFUN

October 2020, 91 pages

The aim of this study is to improve mechanical, thermal and morphological properties of thermoplastic polyurethanes (TPU) which are resistant to friction and abrasion, high elongation capacities, a certain degree of temperature and shock absorbing structure by using date palm seed, black cumin seed, olive pulp and mussel shell which are natural fillers. For surface modification of date palm seed, alkalization with NaOH and silaning; for surface modifications of black cumin and olive pulp were done with silaning with three different silane coupling agents; and surface modification with stearic acid and silane for mussel shell and mechanical, morphological and thermal properties of composites were investigated. SEM-EDX and FTIR spectroscopy methods were used to characterize the surface functionalities of modified and pristine DPS, BC, OP and MS. Composites were fabricated using melt blending method and injection molded test samples were characterized by tensile, hardness,

melt flow index (MFI), thermogravimetric analysis (TGA), wear properties, thermomechanical properties (DMA), water absorption and scanning electron microscopy (SEM) tests. According to test results, additions of DPS, BC, OP and MS affect mechanical and thermal properties of composites positively. Surface modification of the date palm seed, black cumin seed, olive pulp and mussel shell used provide better interfacial interaction between polymer matrix and filler material yield better mechanical, thermal and morphological properties were obtained for TPU/modified date palm seed, TPU/modified black cummin seed, TPU/modified olive pulp and TPU/modified mussel shell composites.

Key Word : Thermoplastic polyurethane, date palm seed, black cummin seed, olive pulp, mussel shell, surface modification, silanization.

Science Code : 91524

TEŞEKKÜR

Söze nasıl başlasam bilemiyorum. Baştan beri üniversite lisanstan mezun olduktan sonra ben akademisyen olarak yoluma devam edeceğim diye söyleyip duruyordum. Bu kararım galiba bebekliğimden beri akademik bir ortamda olmamdan kaynaklanıyor. Çok şükür bu hayalim gerçek oldu ve akademisyenlik basamaklarını tırmanışım lisans, yüksek lisans derken doktorayla devam etti. Her basamakta hayat tecrübesi kazanıp hem akademik; hem de sosyal açıdan kendimi geliştirme imkanı buldum.

Lisans zamanında polimer malzemelere başlayan ilgim yüksek lisans ve doktorada da devam etti. Atık malzemelerin dolgu maddesi olarak kullanabileceği polimer matrisli kompozitleri üretme fikriyle tez çalışmamın temelini atan, planlayan, araştırılması, yürütülmesi ve oluşumunda ilgisini ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocalarım Doç. Dr. Yasin KANBUR ve Dr. Ümit TAYFUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tez çalışması boyunca yanımda bulunan, her zaman beni destekleyen, dinleyen ve manevi yardımlarıyla yanımda olan, hayat tecrübelerinden bol miktarda yararlandığım başta annem Prof. Dr. Zehra Tuba ŞİŞMANOĞLU ve babam Dt. Salih ŞİŞMANOĞLU'na, tüm aileme, tüm dostlarıma ve çalışma arkadaşlarıma ve deney çalışmalarımda bana yardımcı olan Metehan Oğulcan LAP'a tüm kalbimle çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Karabük Üniversitesi ÖYP birimi tarafından finansal olarak desteklendiğinden dolayı ÖYP birimine teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezimin deneylerinin son aşamasında tüm Dünya'yı etkileyen Covid 19 Pandemisinden aldığım en önemli ders herşeyin başının sağlık olduğu. Hayatını

kaybedenlere Allah'tan rahmet yakınlarına başsağlığı diliyorum ve bu zorlu süreçte gecelerini gündüzlerine katıp her türlü fedakarlığı gösteren başta sağlık personelleri olmak üzere tüm çalışanlara çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
GENEL BİLGİ.....	4
2.1. KOMPOZİT MALZEMELER	4
2.2. EKOKOMPOZİTLER.....	5
2.3. HURMA ÇEKİRDEĞİ.....	6
2.4. ÇÖREK OTU KÜSPESİ	7
2.5. MİDYE KABUĞU.....	8
2.6. ZEYTİN KÜSPESİ	9
2.7. TERMOPLASTİK POLİÜRETAN (TPU)	10
2.8. DOLGU MADDELERİNİN YÜZEY MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ. 12	
2.8.1. Alkalileme ile Yüzey Modifikasyonu.....	12
2.8.2. Bağlayıcı Madde ile Yüzey Modifikasyonu	13
2.8.3. Asetilasyon ile Yüzey Modifikasyonu.....	13
2.8.4. Aşılama Kopolimerizasyonu ile Yüzey Modifikasyonu.....	13
2.8.5. Silanlama ile Yüzey Modifikasyonu	14
2.9. POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	14

	<u>Sayfa</u>
2.9.1. Sıkıştırma ve Transfer Kalıplama	14
2.9.2. Enjeksiyonlu Kalıplama.....	15
2.9.3. Ekstrüzyon	16
2.9.4. Şişirme	16
2.9.5. Döküm	16
BÖLÜM 3	17
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	17
3.1. MATERYALLER	17
3.2. DOĞAL DOLGU MADDELERİNİN TOZ HALİNE GETİRİLMESİ VE YAĞ ÇIKARMA PROSESİ	18
3.3. YÜZEY MODİFİKASYON İŞLEMLERİ.....	19
3.3.1. Hurma Çekirdeği Yüzey Modifikasyonu.....	19
3.3.2. Çörek Otu Küspesi Yüzey Modifikasyonu.....	20
3.3.3. Zeytin Küspesi Yüzey Modifikasyonu	20
3.3.4. Midye Kabuğu Yüzey Modifikasyonu	20
3.4. KOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİMİ	21
3.5. KARAKTERİZASYON METOTLARI.....	22
3.5.1. ATR/FTIR Analizi.....	22
3.5.2. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)	23
3.5.3. Çekme Testi	23
3.5.4. Sertlik Testi.....	24
3.5.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)	24
3.5.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)	25
3.5.7. Erime Akış İndeksi (MFI)	25
3.5.8. Su Absorplama Testi.....	26
3.5.9. Aşınma Testi.....	27
BÖLÜM 4	29
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	29
4.1. TPU/HURMA ÇEKİRDEĞİ (HC) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	30
4.1.1. Hurma Çekirdeği (HC) Yüzeyinin Modifikasyonu	30

4.1.1.1. ATR/FTIR Analizi	30
4.1.1.2. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) Analizi.....	32
4.1.2. TPU/Hurma Çekirdeği (HC) Ekokompozitlerinin Mekanik Özellikleri	33
4.1.2.1. Çekme Testi	33
4.1.2.2. Sertlik Testi	34
4.1.3. TPU/Hurma Çekirdeği (HC) Ekokompozitlerinin Termomekanik Özellikleri	34
4.1.4. TPU/Hurma Çekirdeği (HC) Ekokompozitlerinin Erime Akış Ölçümleri	36
4.1.5. TPU/Hurma Çekirdeği (HC) Ekokompozitlerinin Su Emme Performansları	36
4.1.6. TPU/Hurma Çekirdeği (HC) Ekokompozitlerinin Termogravimetrik Analizi	37
4.1.7. TPU/Hurma Çekirdeği (HC) Ekokompozitlerinin Morfolojik Karakterizasyonu	39
4.2. TPU/ÇÖREK OTU KÜSPESİ (ÇK) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	41
4.2.1. Çörek Otu (ÇK) Yüzeyinin Modifikasyonu	41
4.2.1.1. ATR/FTIR Analizi	41
4.2.1.2. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) Analizi.....	43
4.2.2. TPU/Çörek Otu Küspesi (ÇK) Ekokompozitlerinin Mekanik Özellikleri	44
4.2.2.1. Çekme Testi	44
4.2.2.2. Sertlik Testi	46
4.2.3. TPU/Çörek Otu Küspesi (ÇK) Ekokompozitlerinin Termomekanik Özellikleri	46
4.2.4. TPU/Çörek Otu Küspesi (ÇK) Ekokompozitlerinin Erime Akış Ölçümleri	47
4.2.5. TPU/Çörek Otu Küspesi (ÇK) Ekokompozitlerinin Su Emme Performansları	48
4.2.6. TPU/Çörek Otu Küspesi (ÇK) Ekokompozitlerinin Termogravimetrik Analizi	49
4.2.7. TPU/Çörek Otu Küspesi (ÇK) Ekokompozitlerinin Morfolojik Karakterizasyonu	51
4.2.8. TPU/Çörek Otu Küspesi (ÇK) Ekokompozitlerinin Aşınma Özellikleri	53

4.3. TPU/ ZEYTİN KÜSPESİ (ZK) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	54
4.3.1. Zeytin Küspesi (ZK) Yüzeyinin Modifikasyonu	54
4.3.1.1. ATR/FTIR Analizi	54
4.3.1.2. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) Analizi.....	56
4.3.2. TPU/Zeytin Küspesi (ZK) Ekokompozitlerinin Mekanik Özellikleri	56
4.3.2.1. Çekme Testi	56
4.3.2.2. Sertlik Testi	58
4.3.3. TPU/Zeytin Küspesi (ZK) Ekokompozitlerinin Termomekanik Özellikleri	58
4.3.4. TPU/Zeytin Küspesi (ZK) Ekokompozitlerinin Erime Akış Ölçümleri.	60
4.3.5. TPU/Zeytin Küspesi (ZK) Ekokompozitlerinin Su Emme Performansları	60
4.3.6. TPU/Zeytin Küspesi (ZK) Ekokompozitlerinin Termogravimetrik Analizi	61
4.3.7. TPU/Zeytin Küspesi (ZK) Ekokompozitlerinin Morfolojik Karakterizasyonu	63
4.3.8. TPU/Zeytin Küspesi (ZK) Ekokompozitlerinin Aşınma Özellikleri.....	65
4.4. TPU/ MİDYE KABUĞU (MK) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	66
4.4.1. Midye Kabuğu (MK) Yüzeyinin Modifikasyonu	66
4.4.1.1. ATR/FTIR Analizi	66
4.4.1.2. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) Analizi.....	68
4.4.2. TPU/Midye Kabuğu (MK) Ekokompozitlerinin Mekanik Özellikleri ...	68
4.4.2.1. Çekme Testi	68
4.4.2.2. Sertlik Testi	69
4.4.3. TPU/Midye Kabuğu (MK) Ekokompozitlerinin Termomekanik Özellikleri.....	70
4.4.4. TPU/Midye Kabuğu (MK) Ekokompozitlerinin Erime Akış Ölçümleri	71
4.4.5. TPU/Midye Kabuğu (MK) Ekokompozitlerinin Su Emme Performansları	72
4.4.6. TPU/Midye Kabuğu (MK) Ekokompozitlerinin Termogravimetrik Analizi	73
4.4.7. TPU/Midye Kabuğu (MK) Ekokompozitlerinin Morfolojik Karakterizasyonu	74
4.4.8. TPU/Midye Kabuğu (MK) Ekokompozitlerinin Aşınma Özellikleri.....	76

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 5	78
SONUÇLAR	78
5.1. YÜZEY MODİFİKASYONUNUN TPU/HURMA ÇEKİRDEĞİ (HC) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ.....	78
5.2. YÜZEY MODİFİKASYONUNUN TPU/ÇÖREK OTU KÜSPESİ (ÇK) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ.....	79
5.3. YÜZEY MODİFİKASYONUNUN TPU/ZEYTİN KÜSPESİ (ZK) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ.....	80
5.4. YÜZEY MODİFİKASYONUNUN TPU/MİDYE KABUĞU (MK) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ.....	81
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kompozitlerin sınıflandırılması.	5
Şekil 2.2. Ekokompozitlerin kullanım alanları.	6
Şekil 2.3. Hurma çekirdeğindeki yağ asitlerinin kimyasal formülleri a) oleik asit, b) miristik asit, c) linoleik asit, d) laurik asit, e) palmitik asit.	7
Şekil 2.4. Çörek otundaki aktif farmasötik bileşenlerin kimyasal formülleri a) timol, b) timokinon, c) limonen, d) karvakrol, e) t-anetol benzen, f) 4-terpineol, g) α -pinen, h) longifolen, ı) p-simen.	8
Şekil 2.5. Midye kabuğu ve aragonit minerali.	9
Şekil 2.6. Zeytin kekindeki bileşenlerin kimyasal formülleri a) lignin, b) hemiselüloz, c) selüloz; sulu çamurdaki bileşenlerin kimyasal formülü d) E-vitamini, e) α -tokoferol.	10
Şekil 2.7. Termoplastik poliüretanın yapısı ve üretan zinciri.	11
Şekil 2.8. Termoplastik poliüretanın kullanım alanları.	12
Şekil 2.9. Sıkıştırma kalıplama cihazının şematik gösterimi.	15
Şekil 2.10. Enjeksiyonlu kalıplama cihazının şematik gösterimi.	15
Şekil 2.11. Ekstrüderin şematik gösterimi.	16
Şekil 3.1. Silanlama maddelerinin kimyasal formülleri a) (3-Amimopropil)-trietoksisilan b) Trietoksioktilsilan, c) Trietoksivinilsilan, d) [3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-trimetoksisilan.	18
Şekil 3.2. Soxhlet ekstraksiyon metodu.	19
Şekil 3.3. Laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüder.	21
Şekil 3.4. Mikro enjeksiyon makinesi.	22
Şekil 3.5. FTIR spektrometre cihazı.	22
Şekil 3.6. Alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM).	23
Şekil 3.7. Çekme testi cihazı.	24
Şekil 3.8. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı.	25
Şekil 3.9. Erime akış indeksi cihazı.	26
Şekil 3.10. Su emme testi fotoğrafı.	27
Şekil 3.11. UTS Tribometer T10 aşınma cihazı.	28
Şekil 4.1. a) HC FTIR spektrumu (4500-500 cm^{-1} aralığı) b) HC FTIR spektrumu (1500-500 cm^{-1} aralığı).	31

Şekil 4.2. Yüzey modifikasyonsuz ve yüzey modifikasyonlu HC'nin FESEM görüntüleri.	32
Şekil 4.3. a) TPU ve TPU/HC kompozitlerinin depolama modülü eğrileri b) TPU ve TPU/HC kompozitlerinin Tan δ eğrileri.	35
Şekil 4.4. TPU ve TPU/HC kompozitlerinin MFI değerleri.	36
Şekil 4.5. TPU ve TPU/HC kompozitlerinin su emme eğrileri.	37
Şekil 4.6. TPU ve TPU/HC kompozitlerinin TGA eğrileri.	38
Şekil 4.7. TPU/HC kompozitlerinin FESEM görüntüleri.	40
Şekil 4.8. a) ÇK FTIR spektrumu (4500-500 cm^{-1}) b) ÇK FTIR spektrumu (1500-500 cm^{-1} aralığı).	42
Şekil 4.9. Yüzey modifikasyonsuz ve yüzey modifikasyonlu ÇK'nın FESEM görüntüleri.	43
Şekil 4.10. a) Saf TPU ve b) TPU/ÇK kompozitlerinin çekme diyagramları.	45
Şekil 4.11. a) TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin depolama modülü eğrileri b) TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin Tan δ eğrileri.	47
Şekil 4.12. TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin MFI değerleri.	48
Şekil 4.13. TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin su emme eğrileri.	49
Şekil 4.14. a) ÇK tozlarının TGA eğrileri, b) TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin TGA eğrileri.	51
Şekil 4.15. TPU/ÇK kompozitlerinin FESEM görüntüleri.	52
Şekil 4.16. TPU/ÇK kompozitlerinin aşınmış yüzeylerin iki boyutlu yüzey alanları.	53
Şekil 4.17. a) ZK FTIR spektrumu (4500-500 cm^{-1}) b) ZK FTIR spektrumu (1500-500 cm^{-1} aralığı).	55
Şekil 4.18. Yüzey modifikasyonsuz ve yüzey modifikasyonlu ZK'nın FESEM görüntüleri.	56
Şekil 4.19. a) Saf TPU ve b) TPU/ZK kompozitlerinin çekme diyagramları.	57
Şekil 4.20. a) TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin depolama modülü eğrileri b) TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin Tan δ eğrileri.	59
Şekil 4.21. TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin MFI değerleri.	60
Şekil 4.22. TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin su emme eğrileri.	61
Şekil 4.23. a) ZK tozlarının TGA eğrileri, b) TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin TGA eğrileri.	63
Şekil 4.24. TPU/ZK kompozitlerinin FESEM görüntüleri.	64
Şekil 4.25. TPU/ZK kompozitlerinin aşınmış yüzeylerin iki boyutlu yüzey alanları.	65

Sayfa

Şekil 4.26. a) MK FTIR spektrumu (4500-500 cm ⁻¹) b) MK FTIR spektrumu (1500-500 cm ⁻¹ aralığı).....	67
Şekil 4.27. Yüzey modifikasyonsuz ve yüzey modifikasyonlu MK'nın FESEM görüntüleri.....	68
Şekil 4.28. TPU ve TPU/MK kompozitlerinin çekme diyagramları.....	69
Şekil 4.29. a) TPU ve TPU/MK kompozitlerinin depolama modülü eğrileri b) TPU ve TPU/MK kompozitlerinin Tan δ eğrileri.....	71
Şekil 4.30. TPU ve TPU/MK kompozitlerinin MFI değerleri.....	72
Şekil 4.31. TPU ve TPU/MK kompozitlerinin su emme eğrileri.....	73
Şekil 4.32. TPU ve TPU/MK kompozitlerinin TGA eğrileri.....	74
Şekil 4.33. TPU/MK kompozitlerinin FESEM görüntüleri.....	75
Şekil 4.34. TPU/MK kompozitlerinin aşınmış yüzeylerin iki boyutlu yüzey alanları.....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1.	Hurma çekirdeği için gözlemlenen ve literatürde verilen pikler.	32
Çizelge 4.2.	Su emme testinden önce ve sonra TPU ve TPU/HC kompozitlerinin çekme özellikleri.	33
Çizelge 4.3.	TPU ve TPU/HC kompozitlerinin sertlik değerleri.	34
Çizelge 4.4.	Çörek otu küspesi için gözlemlenen pikler ve literatürde verilen pikler.	43
Çizelge 4.5.	TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin çekme özellikleri.	45
Çizelge 4.6.	TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin sertlik değerleri.	46
Çizelge 4.7.	TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin aşınma özellikleri.	54
Çizelge 4.8.	Zeytin küspesi için gözlemlenen pikler ve literatürde verilen pikler..	55
Çizelge 4.9.	TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin çekme özellikleri.	57
Çizelge 4.10.	TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin sertlik değerleri.	58
Çizelge 4.11.	TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin aşınma özellikleri.	66
Çizelge 4.12.	Midye kabuğu için gözlemlenen pikler ve literatürde verilen pikler..	67
Çizelge 4.13.	TPU ve TPU/MK kompozitlerinin çekme özellikleri.	69
Çizelge 4.14.	TPU ve TPU/MK kompozitlerinin sertlik değerleri.	70
Çizelge 4.15.	TPU ve TPU/MK kompozitlerinin aşınma özellikleri.	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

A	: aşınma yüzey alanı
°C	: santigrat
cm	: santimetre
cm ⁻¹	: santimetre üzeri eksi bir
dk	: dakika
dk ⁻¹	: dakika üzeri eksi bir
F _N	: uygulanan yük
g	: gram
GPa	: gigapaskal
kg	: kilogram
kN	: kilonewton
l	: toplam kayma mesafesi
m	: metre
mm	: millimetre
mm ²	: milimetrekare
mm ³	: milimetreküp
MPa	: megapaskal
N	: newton
Pa	: paskal
rpm	: bir dakikada devir
Shore A	: yumuşak plastikler için sertlik
Shore D	: orta sertlikteki plastikler için sertlik
T _g	: camsı geçiş sıcaklığı
tan δ	: tanjant delta
W	: aşınma hacmi
W ₀	: kuru ağırlık

W_f : numunenin suya daldırıldıktan sonraki ağırlığı
 W_R : spesifik aşınma oranı
 μm : mikrometre

KISALTMALAR

APTES	: 3-Aminopropiltrioksisilan
AS	: 3-Aminopropiltrioksisilan
AS-ÇK	: 3-Aminopropiltrioksisilan Çörek Otu Küşpesi
AS-MK	: 3-Aminopropiltrioksisilan Midye Kabuğu
AS-ZK	: 3-Aminopropiltrioksisilan Zeytin Küşpesi
ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerika Deneme ve Malzeme Topluluğu)
ATR	: Attenuated Total Reflectance (Zayıflatılmış Toplam Yansıma Analizi)
ÇK	: Çörek Otu Küşpesi
DMA	: Dynamic Mechanical Analysis (Dinamik Mekanik Analiz)
ES	: [3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-trimetoksisilan
ES-ÇK	: [3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-trimetoksisilan Çörek Otu Küşpesi
ES-ZK	: [3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-trimetoksisilan Zeytin Küşpesi
FESEM	: Field Emission Scanning Electron Microscope (Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectrometer (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
HC	: Hurma Çekirdeği
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Örgütü)
MFI	: Melt Flow Index (Erime Akış İndeksi)
MK	: Midye Kabuğu
Na-HC	: Alkalileme Yüzey İşlemi Uygulanmış Hurma Çekirdeği
NaOH	: Sodyum Hidroksit
OS	: Trietoksioktilsilan
OS-ÇK	: Trietoksisilan Çörek Otu Küşpesi
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
Si-HC	: Silanlama Yüzey İşlemi Uygulanmış Hurma Çekirdeği
ST-MK	: Stearik Asit Midye Kabuğu
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)

- TPU : Thermoplastic Polyurethane (Termoplastik Poliüretan)
- TPU/AS-ÇK : 3-Aminopropiltrioksisilan Çörek Otu Küşpesi Takviyeli Termoplastik Poliüretan
- TPU/AS-MK : 3-Aminopropiltrioksisilan Midye Kabuğu Takviyeli Termoplastik Poliüretan
- TPU/AS-ZK : 3-Aminopropiltrioksisilan Zeytin Küşpesi Takviyeli Termoplastik Poliüretan
- TPU/ÇK : Çörek Otu Küşpesi Takviyeli Termoplastik Poliüretan
- TPU/ES-ÇK : [3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-trimetoksisilan Çörek Otu Küşpesi Takviyeli Termoplastik Poliüretan
- TPU/ES-ZK : [3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-trimetoksisilan Zeytin Küşpesi Takviyeli Termoplastik Poliüretan
- TPU/HC : Hurma Çekirdeği Takviyeli Termoplastik Poliüretan
- TPU/MK : Midye Kabuğu Takviyeli Termoplastik Poliüretan
- TPU/Na-HC : Alkali Modifikasyonlu Hurma Çekirdeği Takviyeli Termoplastik Poliüretan
- TPU/OS-ÇK : Trietoksioktilsilan Çörek Otu Küşpesi Takviyeli Termoplastik Poliüretan
- TPU/Si-HC : Silan Modifikasyonlu Hurma Çekirdeği Takviyeli Termoplastik Poliüretan
- TPU/ST-MK : Stearik Asit Midye Kabuğu Takviyeli Termoplastik Poliüretan
- TPU/VS-ZK : Trietoksivinilsilan Zeytin Küşpesi Takviyeli Termoplastik Poliüretan
- TPU/ZK : Zeytin Küşpesi Takviyeli Termoplastik Poliüretan
- VS : Trietoksivinilsilan
- VS-ZK : Trietoksivinilsilan Zeytin Küşpesi
- ZK : Zeytin Küşpesi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Tüketici talepleri ve beklentileriyle bağlantılı teknolojik gelişmeler, küresel kaynaklara yönelik talepleri artırmaya devam ederek, önemli malzeme bulunabilirliği ve çevresel sürdürülebilirlik konularına yön vermektedir [1]. Petrol kriziyle birlikte petrol bazlı sentetik plastik ürünlerin yerini doğaya zararı daha az olan ve doğal atık malzemelerin de tekrardan kullanılmasına olanak sunan eko-kompozitler almakta ve bu nedenle eko-kompozitler çok çeşitli özelliklere sahip mühendislik malzemeleri haline gelmeye başlamıştır. Eko-kompozitler; işleme esneklikleri, özgül sertlikleri ve düşük maliyetleri (hacimsel olarak) sebebiyle teknolojik açıdan dikkat çekicidir ve küresel pazarda hızla büyüyerek eko-kompozitlere olan talepler artmaktadır [1].

Polimer bazlı kompozitlerin doğada bozunma süreçlerinin daha kısa olabilmesi için doğal atık malzemeler dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Doğal atık malzemelerin doğada fazla miktarda bulunması çevre kirliliğine, kötü kokuya vb. etkilere sebep olabilmektedir. Bu sebepten bazı hükümetler bazı uygulamalarla doğal malzemelerin yenilenebilir olarak kullanılmasını teşvik etmektedir. Örneğin; artılmamış midye kabuklarının uzun süre kalan atıkları, tuzların NH_3 , H_2S ve aminler gibi gazlara mikrobik ayrışmasına neden olabilir ve ciddi çevresel sorunlara sebep olmasının yanı sıra kötü bir koku kaynağı olmaktadır [2]. Ayrıca katı atıkların kabuklu deniz hayvanı yetiştiriciliğindeki yanlış bertarafı, midye beslenmesinden sorumlu su oksijenini azaltır, böylece bu kabuklu deniz hayvanlarının büyümesini engeller. Bu sorunu çözmek için, Kore Hükümeti son zamanlarda istiridye kabuğu geri dönüşümünü arttırmak için bir gübre tesisi kurulmasında kamu maliyesi yatırımına öncülük etmiştir [2]. Ayrıca Japonlar ve Koreliler midye kabuklarını yapı malzemesi olarak kullanmaya başlamışlardır [3]. Zeytinin ekstraksiyon edilmesiyle elde edilen

katı atığın çevreye yayılması ile birlikte mikroorganizmaların faaliyetleri engellenir, tohum çimlenmesinde azalma görülür ve toprağın gözeneklilik ve humus konsantrasyonunda değişiklikler gözlemlenir [4]. Buna göre, zeytin endüstrisi yan ürünleri için, özellikle katı olanlar için yeni olası kullanımlar bulma araştırması, yalnızca ekonomi için değil, bu ülkelerdeki çevre için de büyük önem taşımaktadır. Olumsuz çevresel etkiyi azaltmak için; zeytinyağı ekstraksiyonu sırasında üretilen katı yan ürünleri değerlendirmek için literatürde farklı stratejiler bildirilmiştir. Katı atıklar elektrik veya ısı enerjisi üretmek için yakılabilir ya da zehirli metallerin sudan çıkarılması için bir ısıl işlemden sonra aktif karbona dönüştürülebilir [5]. Katı yan ürünlerin bir yanma malzemesi kaynağı olarak kullanımında yaygınlaşmıştır. Bu gibi sebepler dışında bazı doğal atıklar ise yapılarında bulunan kimyasal maddeler sayesinde geleneksel biyobozunur olmayan plastiklere eklendiğinde biyobozunurluk özelliği katmaktadır. Çörek otu ekstraktlarının çok çeşitli mikroplara, özellikle çoklu antibiyotiğe dirençli bakterilere karşı anti-mikrobiyal aktiviteye sahip olması, antioksidan aktivitesi göstermesi nedeniyle serebral iskemik ve nörodejeneratif hastalıkların önlenmesi ve tedavisi için faydalı bir bileşiktir [6–8]. Ayrıca hurma çekirdeği atıkların geri dönüşümü sayesinde yenilenebilir selüloz için hammadde olarak kullanılabilir ve odun endüstrisi için alternatif bir hammadde kaynağı olarak kullanılabilir [9,10].

Termoplastik poliüretan (TPU), sanayide geleneksel yöntemler kullanılarak geri dönüştürülebilirlik ve pratik işlenebilirlik avantajlarından dolayı yaygın olarak kullanılan poliüretanlar tiplerinden biridir. TPU, yeni sentezleme yaklaşımları, çeşitli dolgu maddeleri kullanılarak kompozitlerinin ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi geleneksel yöntemlerle üretilmesi ile son yıllarda dikkat çekmektedir. Bu yöntemlerin laboratuvar ölçeğinden endüstriyel üretim hatlarına pratik optimizasyonu ve uyarlanması, araştırmacıların ve üreticilerin çok yönlü uygulamalar için istenen özelliklere sahip kompozit parçalara ulaşma yollarını hızla açmaktadır [11].

Bu çalışmanın amacı, doğa dostu TPU/hurma çekirdeği, TPU/çörek otu küspesi, TPU/zeytin küspesi, TPU/midye kabuğu eko-kompozitlerinin üretilmesi, bu malzemenin mekanik, termomekanik, termal analiz, aşınma, erime akış indeksi, su emme ve morfolojik özelliklerinin incelenmesidir. Ayrıca alkalileme, silanlama,

stearik asitle yüzey modifikasyonları ile arayüzey etkileşiminin, adezyonunun ve eko-kompozit malzemenin mekanik, termomekanik, termal, aşınma, erime akış indeksi, su emme ve morfolojik özelliklerine etkisinin araştırılması ve incelenmesidir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ

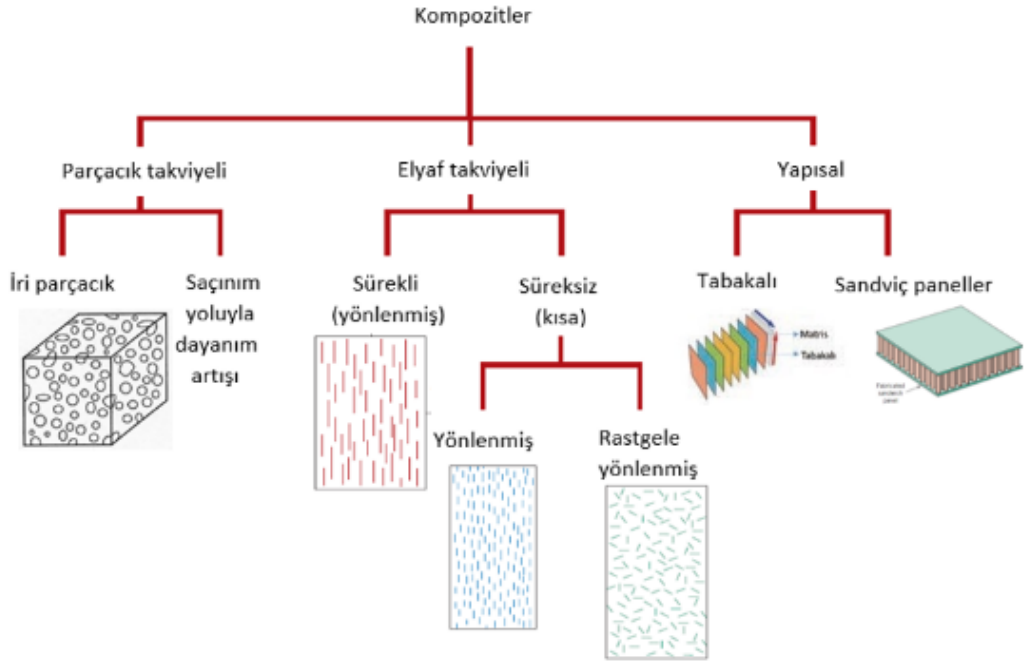
2.1. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozit iki veya daha fazla bileşenin veya fazın bir araya gelmesiyle oluşan ve bileşenlerinden farklı özellikler gösteren malzemelerdir. Kompozitler, mikroskobik ölçekte, ayrı bir arayüzle ayrılmış iki (veya daha fazla) kimyasal olarak farklı faza sahiptirler. Sürekli olan veya çoğu zaman daha büyük miktarda bulunan bileşen matris olarak adlandırılır. Bir kompozit, seramik, metalik veya polimerik bir matrise sahip olabilir. İkinci bileşen, matrisin mekanik veya diğer özelliklerini güçlendiren takviye fazı veya takviye olarak adlandırılır. Çoğu durumda, bazı istisnalar olsa da, takviye matristen daha sert ve daha güçlüdür; bir seramik matrisinde sünek metal takviye veya kırılğan polimer matrisinde kauçuk benzeri takviye örnek olarak verilebilir. Takviye evresinin geometrisi, takviye etkinliğinin belirlenmesinde başlıca parametrelerden biridir; diğer bir deyişle, kompozitlerin mekanik özellikleri, takviyenin şekli ve boyutlarının bir fonksiyonudur. Takviye genellikle lifli veya parçacıklı olarak tanımlanır [12].

Kompozit malzemeler, özellikle yapısal amaçlar için, uçak, otomobil, eğlence, elektronik ve medikal sektörler gibi birçok alanda işlevsel olarak kullanılmakla birlikte matrisin içerisine dolgu malzemeleri eklenerek maliyet azaltma amaçlıda kullanılabilir. Kompozit malzemelerin avantajları arasında yüksek özgül mukavemet, yüksek özgül rijitlik, hafiflik, yüksek dielektirik direnç, korozyon dayanımı, mekanik dayanım, tasarım esnekliği ve ısı dayanım özellikleri sayılabilir [13].

Kompozit malzemelerin sınıflandırılması parçacık takviyeli, elyaf takviyeli ve yapısal kompozitler olmak üzere üç ana grupta yapılabilir. Parçacık takviyeli kompozitlerde parçacık fazı genelde matristen daha sert ve rijittir ve bu da parçacıkların yakınındaki

matrisin hareket etmesini engelleyerek dayanımı artırır. Elyaf takviyeli kompozitlerin üretiminin amacı düşük ağırlıkla beraber yüksek dayanım ve/veya yüksek elastisite modülüdür. Elyaf takviyeli kompozitlerin matris fazı; metal, polimer veya seramik olabilir. Yapısal kompozitlere bakıldığında ise sadece kompoziti oluşturan bileşenlere değil, aynı zamanda geometriye de bağlı olduğu, homojen ve kompozit malzemelerin bileşiminden oluştuğu görülmektedir [14].



Şekil 2.1. Kompozitlerin sınıflandırılması [14].

2.2. EKOKOMPOZİTLER

Biyobozunur olmayan plastiklerin kullanılması doğada çok uzun yıllar sonra bozunmalarından dolayı birçok çevre sorunlarına yol açmakta ve mevcut depolama sahalarının azalmasına neden olmaktadır. Biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin geliştirilmesi, plastik atıkların neden olduğu çevresel sorunların artmasına bağlı olarak ilgi çekici bir alan olmaktadır. Ambalaj endüstrisinde, tarım sektöründe ve diğer tek kullanımlık ürünlerdeki biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin kullanımı, bu malzemeye özel gereksinimler getirmektedir. İdeal olarak, bu tür materyaller biyokütlenin doğal yaşam döngüsünün bir parçası olmalıdır. Yani, hammaddeler yenilenebilir ve zararsız olmalı, doğal ürünlere dönüşmelidir. Biyolojik olarak

bozunabilir polimerlerin diğer malzemelerle (doğal veya sentetik) karıştırılması, bu problemin çözümünde etkili ve ekonomik bir yöntemdir. Son zamanlarda, selüloz esaslı doğal lifler (sisal, jüt ve kenevir lifleri gibi) ve tarımsal yan ürünler (pirinç kabuğu, buğday samanı, mısır sapı vb.) bozunabilir kompozit üretiminde dolgu malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Doğal elyaf kullanımının ilgi çekmesinin sebebi olarak düşük maliyet, düşük ağırlık, işleme ekipmanına daha az hasar verme, kalıplanmış parçaların gelişmiş yüzey kalitesi, iyi mekanik özellikler, bol ve yenilenebilir kaynaklar olması sayılabilir [15–17].

Ekokompozitler, çevre dostu ve biyolojik olarak çözünebilen doğal dolgu ve biyolojik bazlı olarak üretilen polimer matrisler kullanılarak üretilir. Çevre dostu olan ekokompozitlerin yapısında dolgu malzemesi olarak tarımsal atıklar veya lignoselülozik malzemelerin kullanılması ekokompozit üretimini ilgi çekici hale getirmiştir. Polimer matrislerle doğal dolgu malzemeleri birleştirildiğinde ekokompozitlerin genel üretim maliyetleri düşmektedir ve kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini etkilemektedir [18].

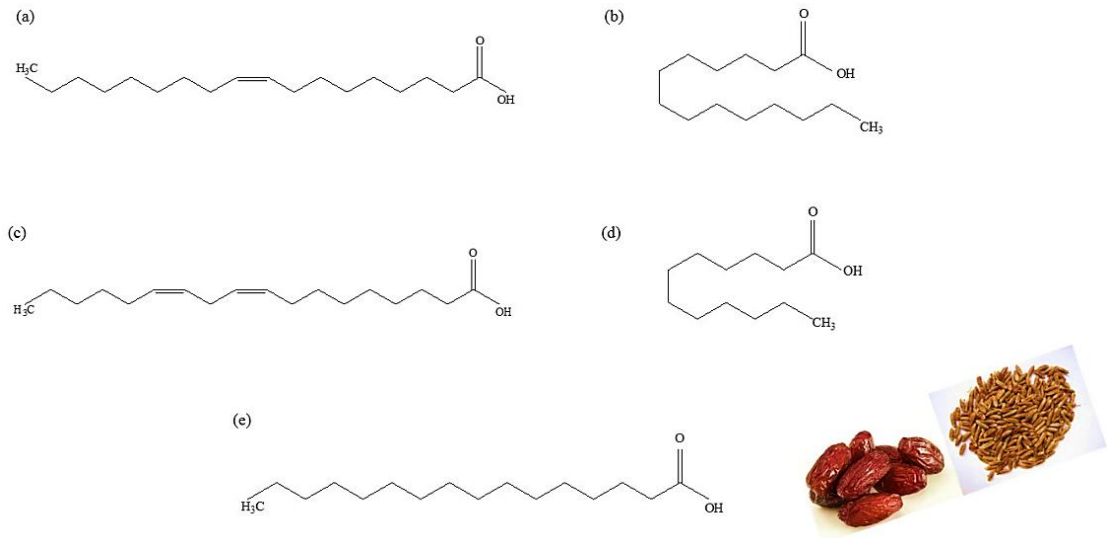


Şekil 2.2. Ekokompozitlerin kullanım alanları [19].

2.3. HURMA ÇEKİRDEĞİ

Eski zamanlardan beri, hurma hem insan hem de hayvancılık için önemli bir besin kaynağı olmuştur [20]. Hurma çekirdeğinde oleik asit (%47,66), laurik asit (%17,39), linoleik asit (%10,54), palmitik asit (%10,20) ve miristik asit gibi bazı yağ asitleri bulunmaktadır ve hekzan veya petrol eteri gibi çözücüler kullanılarak soxhlet ekstraksiyon metodu ile yağ asitleri yapıdan uzaklaştırılabilir [21,22]. Hurma çekirdeğinde bulunan yağ asitlerinin kimyasal formülleri Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Hurmanın meyve kısmı proteince zengindir ve içeriğinde potasyum, kalsiyum ve

demir bulunur [23, 24]. Hurma çekirdeği proteince zengin ve bozunabilir olduğundan dolayı hayvan yemlerinde kullanılabilir [25]. Hurma ayrıca kafeinsiz kahve üretiminde, boya içeren sularda absorbent olarak ve aktif karbon için iyi bir başlatıcı olarak kullanılır [26]. Hurma ağaçları büyük miktarlarda tarımsal atık oluşturur [27]. Bu tarımsal atıkların hurma ağaçlarından geri dönüşümü, dünyanın kurak ve yarı kurak bölgelerinde odun endüstrisi için alternatif bir hammadde ve bu ürünlerin geri dönüşümü yüksek bir avantaj sağlar [10]. Hurma atıkları ayrıca yenilenebilir selüloz için hammadde kaynağı olarak kullanılır [9].

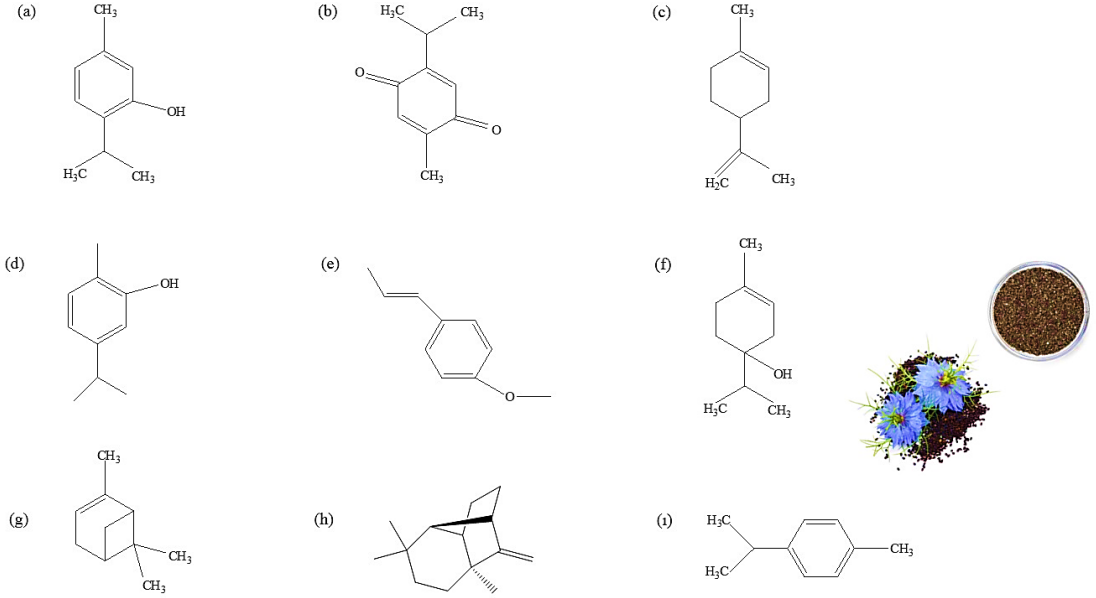


Şekil 2.3. Hurma çekirdeğindeki yağ asitlerinin kimyasal formülleri a) oleik asit, b) miristik asit, c) linoleik asit, d) laurik asit, e) palmitik asit.

2.4. ÇÖREK OTU KÜSPESİ

Nigella sativa olarak bilinen çörek otu, başta Akdeniz Bölgesinde olmak üzere dünyanın her tarafında yetiştirilen otsu bir bitkidir [28]. Çörek otunun tohumu nem, linoleik asit, oleik asit ve palmitik asit gibi doymamış yağ asitlerini, protein, kül ve karbonhidrat dışında potasyum, kalsiyum, fosfor, magnezyum gibi mineralleri, timokinon, timol, limonen, karvakrol, p-simen, alfa-pinen, 4-terpineol, longifolen ve t-anetol benzer de dahil olmak üzere farklı aktif farmasötik bileşenleri içerir (Şekil 2.4) ve tohumdan yağ çıkarma işlemi ile fonksiyonel özelliklere sahip olan ve oksidasyon kararlılığına katkıda bulunan küçük bileşenleri değiştirebilir [6, 29]. Çörek otunun tohumunda ve yağında birçok tıbbi ve biyolojik etkinliğe sahip bileşik

olduğundan ve anti-enflamasyon, antioksidan, anti-tümör aktiviteleri ve antibakteriyel özelliğinden dolayı cilt, solunum yolu rahatsızlıklarının, mide-bağırsak hastalıklarının tedavisinde kullanılması dışında, gıda sektöründe de kullanılmaktadır [6–8].



Şekil 2.4. Çörek otundaki aktif farmasötik bileşenlerin kimyasal formülleri a) timol, b) timokinon, c) limonen, d) karvakrol, e) t-anetol benzen, f) 4-terpineol, g) α -pinen, h) longifolen, i) p-simen.

2.5. MİDYE KABUĞU

Midye, tuzlu su ve tatlı su habitatlarında yetişebilen V şeklinde iki çeneden (valf) oluşan kabuklu yumuşakça ailesinin ortak ismidir [30]. Midye kabukları en içte kalsiyum karbonattan oluşan bir sedef tabakasından, protein matrisindeki kalsiyum karbonattan oluşan derimsi prizmatik tabakadan ve prizmatik tabakayı asitler tarafından aşınma ve çözünmeden koruyan periostrakum tabakasından oluşmak üzere üç katmanlıdır. Yapısında kalsiyum karbonat ve protein katmanları dışında esansiyel mineralleri, iz metalleri ve bazı vitaminleride içermektedir [30,31]. Midyeler tuzlu ve tatlı su ortamlarında popülasyon durumları veya yapıları, fizyolojileri, davranışları veya elementler veya bileşiklerle kirlenme seviyeleri ile deniz kalitesinin değerlendirilmesinde ve ekotoksikolojik çalışmalarında biyo-indikatör olarak kullanılmaktadır [31]. Arıtılmamış midye kabuklarındaki atıklar; hidrojen sülfid,

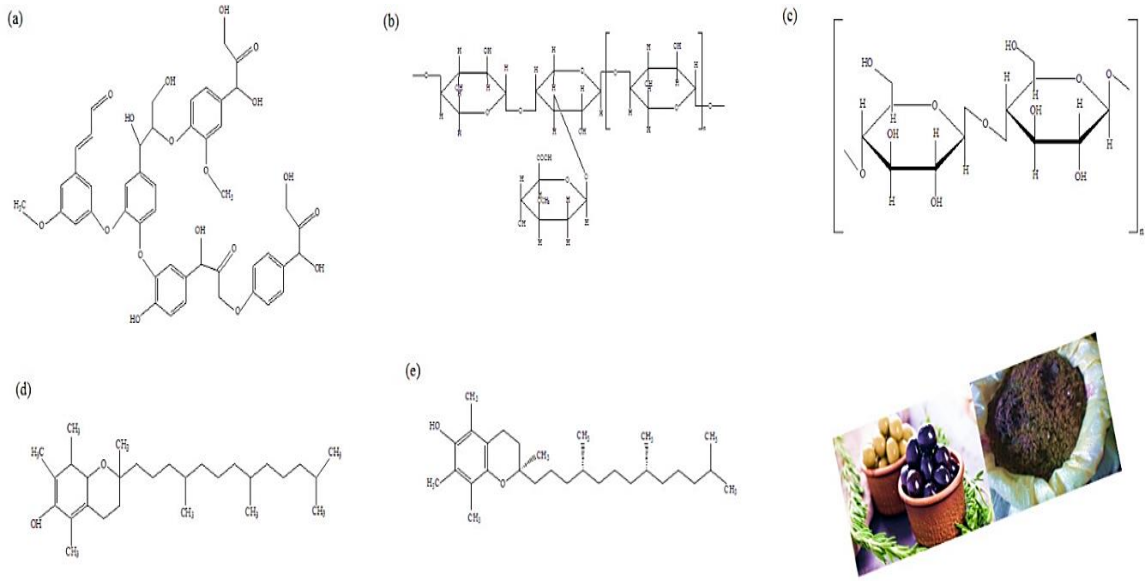
amonyak ve aminler gibi maddelerin açığa çıkmasına ve çevre kirliliğine sebep olmaktadır [32]. Dişlerimize ve kemiklerimize benzeyen midye kabukları doğal seramiklerdir [33]. Substratlara byssal iplikleri ile bağlanan midyeler birçok endüstri ve cerrahi uygulamada yapıştırıcı olarak ve yapay tendon yapımında kullanılmaktadır [34].



Şekil 2.5. Midye kabuğu ve aragonit minerali [35, 36].

2.6. ZEYTİN KÜSPESİ

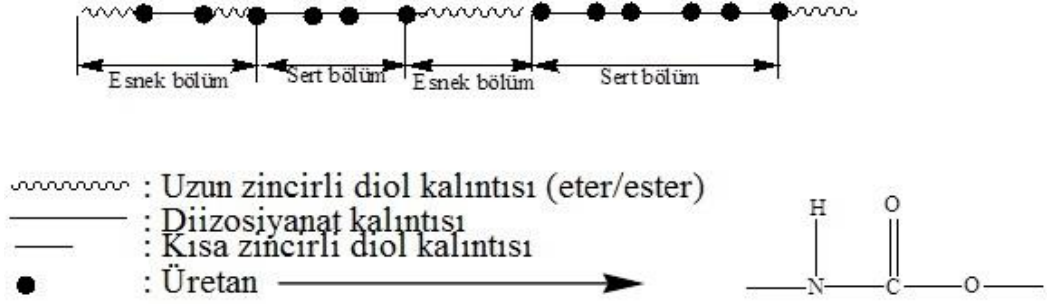
Akdeniz bölgesinde yaygın şekilde üretilen zeytinin özütlenmesi ile birlikte katı olarak “zeytin keki” ve sıvı olarak ise “sulu çamur” atıkları oluşur [4,5]. Zeytin keki kısmı lignoselülozik açıdan zengindir ve kimyasal bileşim olarak lignin, hemiselüloz ve selülozdan oluşmaktadır [4,37]. Sulu çamur kısmı ise E vitamini ve α -tokoferol bakımından zengindir. Şekil 2.6’da zeytinin, zeytin keki ve sulu çamur kısmının bileşiminde bulunan maddelerin kimyasal formülleri verilmiştir. Zeytinin ekstraksiyon edilmesiyle elde edilen katı atığın çevreye yayılması ile birlikte mikroorganizmaların faaliyetleri engellenir, tohum çimlenmesinde azalma görülür ve toprağın gözeneklilik ve humus konsantrasyonunda değişiklikler gözlemlenir. Bu sebeplerden dolayı zeytin küspesi son yıllarda hayvan yemi, yanma, enerji ve biyoyakıtlar, kozmetik, gıda endüstrisi ve farmasötik alanlar gibi çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır [4]. E vitamini ve α -tokoferol içermesinden dolayı kanser ve kalp hastalıklarının önlenmesinde kullanılmaktadır [38].



Şekil 2.6. Zeytin kekindeki bileşenlerin kimyasal formülleri a) lignin,b) hemiselüloz, c)selüloz; sulu çamurdaki bileşenlerin kimyasal formülü d) E-vitamini, e) α -tokoferol.

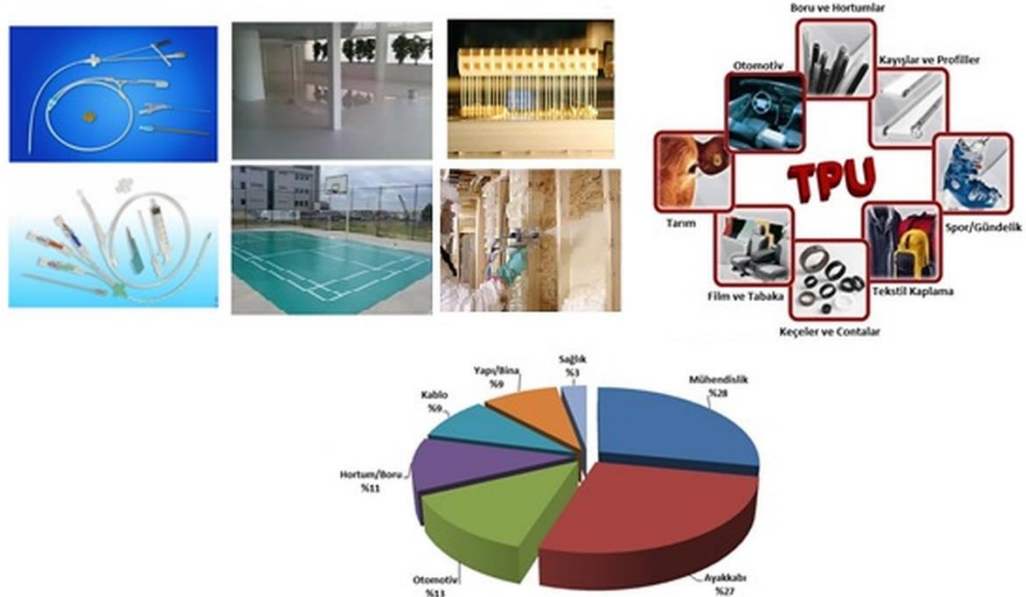
2.7. TERMOPLASTİK POLİÜRETAN (TPU)

Termoplastik poliüretanlar (TPU) oda sıcaklığında çapraz bağlı elastomerler gibi davranan fakat genel elastomerlerden farklı olan, sanayide geleneksel yöntemler kullanılarak üretilebilirlik, geri dönüştürülebilirlik ve kolay işlenebilirlik avantajlarından dolayı kullanılan en yaygın poliüretan tiplerinden biridir. Termoplastik poliüretan yapısındaki sert segmenti; düşük molekül ağırlıklı glikoller veya diizosiyanat ile reaksiyona girmiş diamin gibi yüksek oranda polarize edilmiş gruplar oluşturur ve çapraz bağlanma ile güçlenmesi sağlanır. Yumuşak segment ise; poliester veya polieter birimlerinden oluşmaktadır [39]. Termoplastik poliüretanın yapısı ve üretan zinciri Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Termoplastik poliüretanın yapısı ve üretan zinciri [40].

Lastiksi elastisiteye sahip olmaları ve kolay işlenebilmeleri, hammadde kullanılabilirliği, moleküler yapısının kontrol edilebilirliği, iyi aşınma direncine sahip olması, insan vücudu ile iyi uyumlu olması ve kolayca biyobozunur olmasından dolayı yapay doku ve organlarda, biyoilaçta, alev almaz uygulamalarda ve ambalaj malzemelerinde termoplastik poliüretanlar tercih edilen en önemli polimerler haline gelmiştir [41]. Özellikle, TPU yüksek elastik deformasyonları göz ardı ettiğinden ve geniş sıcaklık aralığında çalışmasını sağladığından dolayı akıllı malzemeler alanında tercih edilen şekil hafızalı malzeme haline gelmiştir [41]. Bunun yanı sıra TPU, ayakkabı, film, spor malzemeleri, teller, kablolar, hortumlar vb. alanlarda da kullanılmaktadır. Termoplastik kompozitlerde doğal liflerin kullanımı, plastiğin sertliğini ve dayanıklılığını iyileştirmeye yarar. Elyafli selülozik malzemelerin nispeten daha yüksek mukavemet, düşük yoğunluklu, daha ucuz, daha bol ve yenilenebilir olduğu düşünülmektedir [41, 42].



Şekil 2.8. Termoplastik poliüretanın kullanım alanları [40, 43].

2.8. DOLGU MADDELERİNİN YÜZEY MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ

Son yıllarda kompozit malzemelerde takviye materyali olarak doğal liflerin kullanımı çevre dostu olmasından ve yenilenebilirlik gibi sebeplerden dolayı hızla artmaktadır [44]. Bu avantajlarının yanı sıra, doğal liflerin hidrofilik karakterde olmasından ve polimer matrisin hidrofobik karakterli olmasından dolayı zayıf yapışma görülmektedir. Bu zayıf yapışma sebebiyle üretilen kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini kötü yönde etkilemekte ve kompozitlerin su emmesini arttırmaktadır [45]. Zayıf yapışma problemini gidermek amacıyla doğal takviye malzemelerine fiziksel veya kimyasal olmak üzere çeşitli yüzey modifikasyonları uygulanmaktadır. Fiziksel modifikasyon işlemlerinde liflerin kimyasal bileşimi değişmezken; kimyasal modifikasyonda ise polimer ile uyumluluğunu arttırmak için elyaf yüzeyinde bir ara tabaka oluşmaktadır [11]. Doğal liflere uygulanan başlıca kimyasal modifikasyon yöntemleri aşağıdaki gibidir:

2.8.1. Alkalileme ile Yüzey Modifikasyonu

Alkalileme doğal liflere uygulanan en yaygın yüzey değiştirme tekniklerden birisidir. Eşitlik 2.1'de alkalileme reaksiyonu gösterilmiştir. Doğal lifler yapılarındaki hidroksil

grupları nedeniyle hidrofilik ve polar yapıdadır. Farklı konsantrasyonlarda sodyum hidroksit (NaOH) ile farklı sıcaklıklarda veya sürelerde uygulanan alkalileme yüzey işlemi ile birlikte lif yüzeyi pürüzlü hale gelir ve lifin yüzeyindeki serbest enerjiyi azaltarak; doğal liflerin yapılarında bulunan hemiselülozlar, lignin, vaks ve pektin gibi bileşenlerin bir kısmı giderilir ve çok sayıda açık selüloz uçları elde edilir. Alkali işlem selüloz fibrillerine etki ederek, selülozun polimerizasyon derecesini düşürmekte, liften ayrılan lignin ve hemiselülozun miktarını direk olarak etkilemektedir [44]. Selülozun yüksek oranda paketlenmiş kristal yapısının oryantasyonu, alkali işlemle değiştirilir [11].



2.8.2. Bağlayıcı Madde ile Yüzey Modifikasyonu

Bu yöntemde bir bağlayıcı madde kullanılarak kompozit malzeme üretilmeden önce doğal lifler hidrofob bir polimer ile kaplanır ve bağlayıcı madde sayesinde hem selülozun OH grupları hem de matris polimerinin fonksiyonel grupları ile etkileşimini sağlayarak optimum bir lif/matris ara yüzey gerilimi oluşturur. Bağlayıcı maddeler kompozit malzemelerde doğal lifle matris arasında kovalent bağ oluşturarak polimerin doğal life tutunabilirliğini geliştirir [44].

2.8.3. Asetilasyon ile Yüzey Modifikasyonu

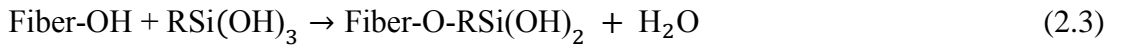
Asetilasyon işleminde asetik anhidrid ile birlikte asetil grupları ve hidroksil grupları yer değiştirerek yapıdan asetik asit uzaklaştırılır. Bu yöntem doğal liflere hidrofob özelliği kazandıran esterifikasyon işlemidir [44].

2.8.4. Aşılama Kopolimerizasyonu ile Yüzey Modifikasyonu

Aşılama kopolimerizasyonu ile yüzey modifikasyonu işleminde selüloz, selüloz türevleri ve lignoselülozik liflerle uyumlu bir çözünürlük gösteren polimer genellikle metilmetakrilat, akrilamid ve akrilonitril gibi vinil monomerleri ile bağlanarak lif/matris arasındaki adhezyonu geliştirir [44].

2.8.5. Silanlama ile Yüzey Modifikasyonu

Silanlar yüzey enerjisini azaltan ve doğal liflerde hidroksil gruplarını azaltarak lif yüzeyini hidrofobik hale getiren maddelerdir. $RSiX_3$ genel formülü ile gösterilen ve yapısında karbon-silikon bağı olan silanlara organosilan denilir. R ile gösterilen fonksiyonel grup alkil, aromatik, organo-fonksiyonel ve hidrolize olmayan organik kısmı gösterirken; X ise metoksi ($-OCH_3$) veya etoksi ($-OC_2H_5$) gibi hidrolize olabilen alkil gruplarıdır. Silanlama yüzey işleminin başarılı olabilmesi silanlama maddesinin yapısal özelliklerine, polimer ile uyumlu bir termal kararlılığa ve reaksiyon koşullarına bağlıdır [46]. Silanlama ile yüzey modifikasyonu reaksiyonları eşitlik 2.2. ve 2.3 ile verilmiştir.



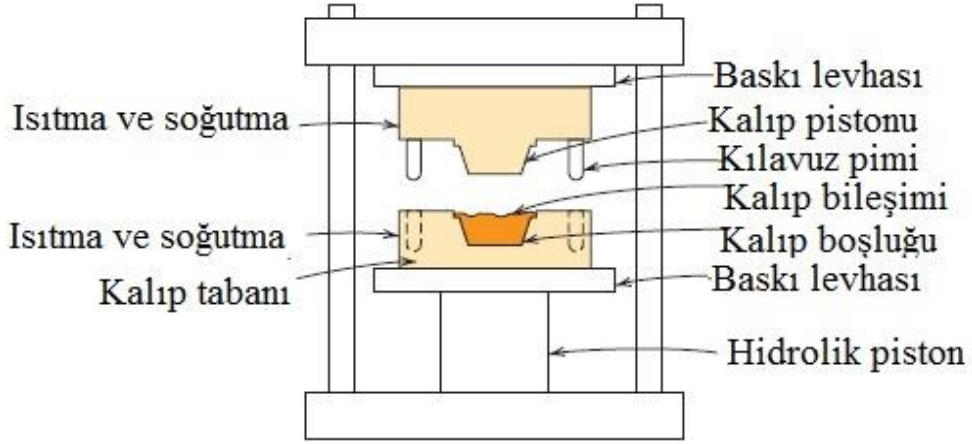
2.9. POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Polimer kompozitlerin üretim yöntemleri matrisin termoplastik veya termoset olup olmadığı, termoplastik ise yumuşama sıcaklığı, elde edilecek son ürünün geometrisi ve boyutu gibi parametrelere bağlı olarak seçilmektedir. Polimer kompozitlerin üretiminde genellikle sıkıştırma ve transfer, şişirme, enjeksiyon ve ekstrüzyon gibi teknikleri içeren kalıplama yöntemi kullanılmaktadır. Kalıplama tekniklerinin hepsinde granül veya toz halindeki malzemeler belli bir sıcaklıkta, basınçta ve sürede kalıpların içi doldurularak şekillendirilir. Kalıplama yöntemleri aşağıdaki gibi sıralanabilir [14].

2.9.1. Sıkıştırma ve Transfer Kalıplama

Sıkıştırma kalıplama yönteminde; polimer matrisi ile dolgu maddeleri uygun şekilde karıştırılarak, ısıtılmış iki kısımlı kalıp parçalarının arasına yerleştirilir (Şekil 2.9). Kalıp parçaları karışımın kalıp içerisinde akmasına izin verecek basınç ve sıcaklık seçilerek kapatılır. Bu yöntem hem termoplastik hem de termoset polimerlerin üretimi

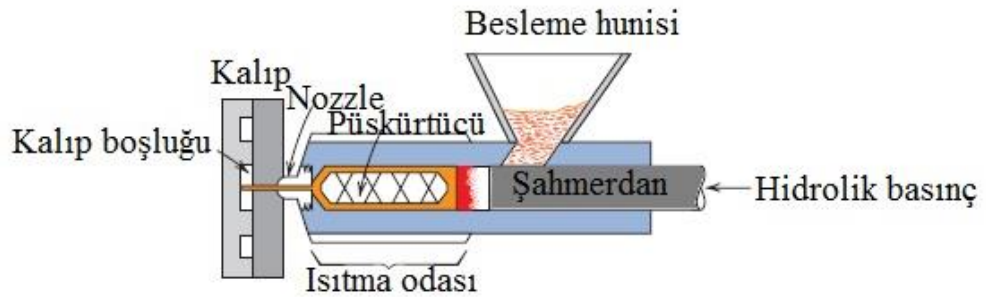
için uygulanabilmektedir [14]. Transfer kalıplama yöntemi ise sıkıştırma kalıplamanın bir çeşididir ve matris ve dolgu maddelerinden oluşan karışım ısıtılmış bir transfer odasında eritildikten sonra kalıp odasına enjekte edilerek uygulanan basıncın tüm yüzeylerde daha düzgün olarak dağılmasını sağlamaktadır. Karmaşık geometriye sahip termoset polimerler transfer kalıplama yöntemi ile üretilmektedir [14].



Şekil 2.9. Sıkıştırma kalıplama cihazının şematik gösterimi [14].

2.9.2. Enjeksiyonlu Kalıplama

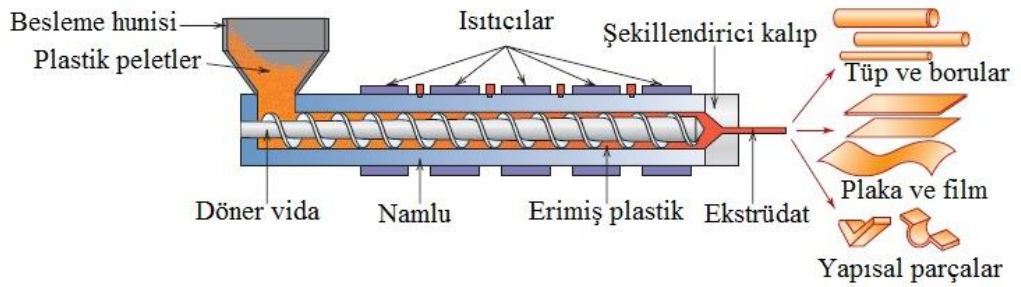
Termoplastik polimer kompozit malzemeleri üretmek için kullanılan en yaygın yöntem olan enjeksiyonlu kalıplamada; matris ve dolgu maddeleri önceden belirlenen sıcaklığa ısıtılmış bir tabanca içinde eritilir ve şekli belli bir kalıba basınç altında beslenir [11,14]. Kalıp boşluğunda malzeme soğuyarak şekil aldıktan sonra kalıp açılır ve parça alınır. Bu işlemin en büyük avantajı parçalar çok kısa zamanda üretilmektedir [14]. Şekil 2.10'da enjeksiyonlu kalıplamanın şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.10. Enjeksiyonlu kalıplama cihazının şematik gösterimi [14].

2.9.3. Ekstrüzyon

Termoplastikler ve elastomerler ekstrüzyon işlemi kullanılarak birleştirilir. Ekstrüzyon işlemi sırasında polimer erir ve daha sonra dolgu maddeleri, renklendiriciler, antioksidanlar ve diğer bileşenler dahil olmak üzere çeşitli katkı maddeleri ile karıştırılır [11]. Bu işlem, plastik malzemelerin tabakalar, kablolar, profiller, filmler, lifler ve peletler gibi gerekli şekillerde işlenmesine olanak tanır [11], [14]. Ekstrüzyon işlemi sırasında, polimer granülleri diğer katkı maddeleri ile besleme hunisi kısmına beslenir ve haddeleme vidası yardımıyla aktarılır. Polimer ve diğer bileşenler vida ile çekilir ve kalıbın ucunda kalıp olarak adlandırılan bir delikten geçer ve bir ekstrüderin şematik gösterimi Şekil 2.11’de verilmiştir [11]. Ekstrüder namlusunun dışından gelen harici ısıya ek olarak, yuvarlanan vida da sürtünmeden gelen ek ısıya neden olur [11].



Şekil 2.11. Ekstrüderin şematik gösterimi [14].

2.9.4. Şişirme

Bu yöntemde polimer ekstrüde edildikten sonra, yarı katı haldeyken karışım kap şeklindeki iki parçalı kalıba yerleştirilir. Karışımın kabın şeklini alabilmesi için sıcaklık ve viskozite parametreleri dikkatle seçilerek hava veya buhar ile üflenir [14].

2.9.5. Döküm

Hem termoplastik hem de termoset plastikler için uygun olan bu yöntemde termoplastiklerde katılaşma erimiş halden soğuduktan sonra meydana gelirken; termosetler için sertleştirme, genellikle yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilen gerçek polimerizasyon veya sertleştirme işleminin bir sonucudur [14].

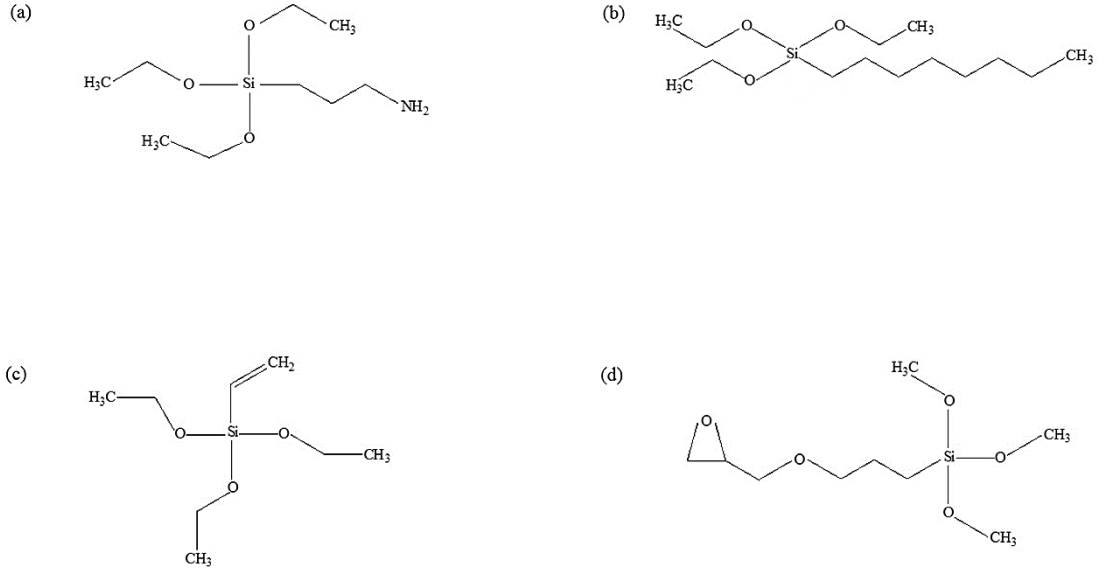
BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tezde, termoplastik poliüretan (TPU) bazlı TPU/Hurma çekirdeği, TPU/Zeytin küspesi, TPU/Çörek otu küspesi ve TPU/Midye kabuğu ekokompozitleri incelenmiştir. TPU/Hurma çekirdeği ekokompozitleri hazırlanmadan önce alkalileme ve silanlama yüzey modifikasyon işlemleri uygulanmıştır. TPU/Zeytin küspesi ve TPU/Çörek otu küspesi ekokompozitleri hazırlanmadan önce silanlama yüzey modifikasyon işlemleri uygulanmıştır. TPU/Midye kabuğu ekokompozitleri hazırlanmadan önce steraik asit ve silanlama yüzey modifikasyon işlemleri uygulanmıştır. Materyaller, toz hale getirme prosesi, yağ çıkarma prosesi, yüzey modifikasyonları ve kompozit hazırlama hakkında bilgiler deneysel çalışmalar kısmında verilmiştir.

3.1. MATERYALLER

Termoplastik poliüretan (Pearlthane® ECO D12T85), Lubrizol Advanced Materials Spain SL (FKA Merquinsa)'den satın alınmıştır. ASTM D6866 standardına göre TPU'nun biyokütle oranı % 46'dır. Alkali işlemde kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır. Silanizasyon işleminde kullanılan etil alkol Merck firmasından alınmıştır. Midye kabuğunda yüzey modifikasyonu uygulamasında kullanılan stearik asit Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Merck firmasından tedarik edilen hekzan, hurma çekirdeğinin, zeytin küspesinin ve çörek otu küspesinin yağını çıkarmak için çözücü olarak kullanılmıştır. Silanlayıcı madde olarak 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES), Trietoksioktilsilan, Trietoksivinilsilan ve [3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-trimetoksisilan Alfa Aesar'dan temin edilmiştir. Silanlayıcı maddelerin kimyasal formülleri Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Silanlama maddelerinin kimyasal formülleri a) (3-Amimopropil)-trietoksisilan b) Trietoksioktilsilan, c) Trietoksivinilsilan, d) [3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-trimetoksisilan.

3.2. DOĞAL DOLGU MADDELERİNİN TOZ HALİNE GETİRİLMESİ VE YAĞ ÇIKARMA PROSESİ

Hurma çekirdeği ve midye kabuğu mekanik öğütücüden geçirilerek sırasıyla 1 mm ve 200 µm boyutlarına getirilmiştir. Zeytin küspesinin boyutu ise 150 mikrondur. Yapılarında yağlar ve yağ asitleri bulunan doğal dolgu maddelerinden hurma çekirdeğine, çörek otu küspesine ve zeytin küspesine çözücü olarak hekzan kullanılarak Soxhlet ekstraksiyon (Şekil 3.2) metodu kullanılarak 600 rpm karıştırma hızında ve 140 °C’de yağ çıkarma prosesi gerçekleştirilmiştir. Hurma çekirdeği ve çörek otu küspesinin içeriğindeki yağların tamamen çıkartılması 4 döngü sonunda tamamlanmışken, zeytin küspesindeki yağ çıkarma işlemi ise 5 döngü sonunda tamamlanmıştır.



Şekil 3.2. Soxhlet ekstraksiyon metodu.

3.3. YÜZEY MODİFİKASYON İŞLEMLERİ

3.3.1. Hurma Çekirdeği Yüzey Modifikasyonu

Hurma çekirdeği tozuna oda sıcaklığında % 2 NaOH/su çözeltisi içerisinde 80 dakika karıştırılarak alkalileme işlemi uygulanmıştır. Karışım birkaç kez damıtılmış suyla yıkanmıştır ve ardından kalıntı NaOH'ı uzaklaştırmak için birkaç damla asetik asit kullanılmıştır. Daha sonra, numune 4 saat 100 °C'de etüvde kurutulmuştur ve Na-HC olarak adlandırılmıştır. Silanlama işleminde Na-HC, oda sıcaklığında 2 saat süreyle %2 APTES / Etanol çözeltisi içerisinde karıştırılmıştır. Örnek birkaç kez etanol ile yıkanmıştır ve 80 °C'de 4 saat boyunca etüvde kurutulmuştur ve Si-HC olarak adlandırılmıştır. Yüzey işlemi uygulanmamış örnek HC olarak adlandırılmıştır.

3.3.2. Çörek Otu Küspesi Yüzey Modifikasyonu

Organik yapıdaki çörek otu küspesinin silanlama prosesinde %2'lik 3 farklı silanlama çözeltisi kullanılmıştır. Bütün silanlama işlemleri sırasında çörek otu küspesi oda sıcaklığında 2 saat süreyle %2 Silan/Etanol çözeltileri içinde karıştırıldıktan sonra örnekler birkaç kez etanol ile yıkanmıştır ve 80 °C'de 4 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Yüzey modifikasyonsuz örnek ÇK; [3-(2,3-Epoksi-propoksi)-propil]-trimetoksisilan, (3-Aminopropil)trioksisilan (APTES) ve Trietoksioktilsilan ile yüzey modifikasyonu uygulanmış örnekler sırasıyla ES-ÇK, AS-ÇK ve OS-ÇK olarak adlandırılmıştır.

3.3.3. Zeytin Küspesi Yüzey Modifikasyonu

Zeytin küspesinin silanlama prosesinde %2'lik 3 farklı silanlama çözeltisi kullanılmıştır. Bütün silanlama işlemleri sırasında zeytin küspesi oda sıcaklığında 2 saat süreyle %2 Silan/Etanol çözeltileri içinde karıştırıldıktan sonra örnekler birkaç kez etanol ile yıkanmıştır ve 80 °C'de 4 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Yüzey modifikasyonsuz örnek ZK; [3-(2,3-Epoksi-propoksi)-propil]-trimetoksisilan, (3-Aminopropil)trioksisilan (APTES) ve Trietoksivinilsilan ile yüzey modifikasyonu uygulanmış örnekler sırasıyla ES-ZK, AS-ZK ve VS-ZK olarak adlandırılmıştır.

3.3.4. Midye Kabuğu Yüzey Modifikasyonu

İnorganik yapıları midye kabuğu tozunun silanlama prosesinde %4'lük APTES/Etanol çözeltisi kullanılmıştır. Midye kabuğu tozu %4 APTES/Etanol çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırıldıktan sonra örnek birkaç kez etanol ile yıkanmıştır ve 80 °C'de 4 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Stearik asit yüzey modifikasyonu işleminde ise midye kabuğu tozu %0,2 Stearik asit/su çözeltisinde 75 °C'de 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra süzümüştür ve 80 °C'de 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Yüzey modifikasyonsuz olan örnek MK ile adlandırılırken; (3-Aminopropil)trioksisilan (APTES) ile modifiye edilmiş örnek AS-MK, stearik asit ile yüzey modifikasyonu yapılmış örnek ise ST-MK olarak adlandırılmıştır.

3.4. KOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİMİ

Saf TPU, TPU/Hurma Çekirdeği, TPU/Çörek Otu Küşpesi, TPU/Zeytin Küşpesi ve TPU/Midye Kabuğu örnekleri, 200 °C’de 100 rpm’de 5 dakika boyunca çift vidalı mikro-ekstrüderde (15 ml mikro-bileşik, DSM Xplore) karıştırmıştır. Tüm kompozitler % 30 sabit hurma çekirdeği, çörek otu küspesi, zeytin küspesi ve midye kabuğu oranına sahip olarak hazırlanmıştır. Çekme numunesi örnekleri (7,4 x 2,1 x 80 mm³), 210 °C namlu sıcaklığına, 30 °C kalıp sıcaklığına ve 5 bar enjeksiyon basıncına sahip enjeksiyon kalıplama cihazı (Microinjector Daga Instruments) ile hazırlanarak çekme testi, su emme karakterizasyonu, sertlik, aşınma ve dinamik mekanik analiz testi örnekleri elde edilmiştir.



Şekil 3.3. Laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüder [11].



Şekil 3.4. Mikro enjeksiyon makinesi [11].

3.5. KARAKTERİZASYON METOTLARI

3.5.1. ATR/FTIR Analizi

Yüzey modifikasyonu uygulanmış ve uygulanmamış HC, ÇK, ZK ve MK tozlarının FTIR analizi IR-spektrometresi (BRUKER ALPHA FT-IR SPEKTROMETRE VE MİKROSKOBU) ile $4500-500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında yapılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. FTIR spektrometre cihazı [47].

3.5.2. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)

Hazırlanan kompozitlerde hurma tozu, çörek otu küspesi, zeytin küspesi ve midye kabuğu dağılımlarını ve polimer dolgu maddesi ara yüzeyini incelemek için kırılma yüzeyleri altınla kaplanarak Carl Zeiss Ultra Plus Gemini marka alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM ile Oberkochen, Almanya) (Şekil 3.6) tarafından x1000, x5000, x10000 ve x200000 büyütmede FESEM görüntüleri alınmıştır.



Şekil 3.6. Alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) [47].

3.5.3. Çekme Testi

ASTM D-638 standardına göre 5 cm dk^{-1} çekme hızında 5 kN yük hücresi ile Lloyd LR 30 K üniversal çekme test cihazı (Şekil 3.7) ile kompozitlerin çekme testleri yapılmıştır. Çekme testlerinin sonuçlarındaki sapma değerleri 5 numunenin test edilip ortalamasının alınmasıyla hesaplanmıştır.



Şekil 3.7. Çekme testi cihazı [11].

3.5.4. Sertlik Testi

Kompozitlerin Shore sertliği ölçümleri ISO 7619-1'e göre Zwick R5LB041 sertlik cihazı ile yapılmıştır.

3.5.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TPU ve kompozitlerinin termal analizi, Hitachi STA 7300 Termogravimetrik Analizör cihazında 10 °C/dak ısıtma hızında 25-600 °C aralığında yapılmıştır.



Şekil 3.8. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı [47].

3.5.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Kompozitlerin termo-mekanik özellikleri, dinamik mekanik termal analizör (DMA 8000, Perkin Elmer) ile $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ila $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında, çift konsol eğim modunda, 1 Hz sabit frekansta ve $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ısıtma hızına göre belirlenmiştir.

3.5.7. Erime Akış İndeksi (MFI)

Erime akış hızı ölçümleri $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de $2,16\text{ kg}$ yük altında Coesfield Material Test, Meltfixer LT cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.9. Erime akış indeksi cihazı [11].

3.5.8. Su Absorplama Testi

ASTM D570 prosedürüne göre şartlandırılmış olan numunelerin su emme testleri, oda sıcaklığında, standart çekme testi numunelerinin bir su banyosuna batırılmasıyla yapılmıştır. Suyun içerisinde numuneler alınmıştır ve yüzey suyunu uzaklaştırmak için silinmiştir ve ardından derhal yeniden tartılmıştır ve yeniden suya daldırılmıştır (Şekil 3.10). Kuru ağırlığı tartılmış olan (W_0) numunelerin su emme yüzdeleri Eşitlik 3.1’de verilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{W_f - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3.1.)$$

Formülde yer alan W_f , numunelerin suya daldırıldıktan sonraki ağırlığını göstermektedir.



Şekil 3.10. Su emme testi fotoğrafı.

3.5.9. Aşınma Testi

Aşınma testi ASTM G133 standartına uygun olarak UTS Tribometer T10 test cihazında 5 N yük altında 10 mm stroke ve toplam kayma mesafesi 20 m olacak şekilde ileri-geri olarak uygulanmıştır (Şekil 3.11). Aşınma hacmi ve spesifik aşınma oranı sırasıyla Eşitlik 3.2 ve Eşitlik 3.3’de verilen formüllerle hesaplanmıştır [48, 49].

$$W = A \times \text{Stroke} \text{ (mm}^3\text{)} \quad (3.2.)$$

$$W_R = \frac{W}{F_N \times l} \text{ (mm}^3\text{/Nm)} \quad (3.3.)$$

W = Aşınma Hacmi (mm³)

A = Aşınma yüzey alanı (mm²)

W_R = Spesifik aşınma oranı

F_N = Uygulanan yük (N)

l = Toplam kayma mesafesi (m)



Şekil 3.11. UTS Tribometer T10 aşınma cihazı [47].

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yüzey modifikasyonundan önce ve sonra dolgu maddelerinin yüzey özellikleri çeşitli kimyasal ve fiziksel karakterizasyon yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Düzgün ve modifiye edilmiş dolgu maddelerinin fonksiyonel gruplarının analizi için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), yüzey özellikleri analizi için alan etkili taramalı elektron mikroskopisi (FESEM) teknikleri kullanılmıştır.

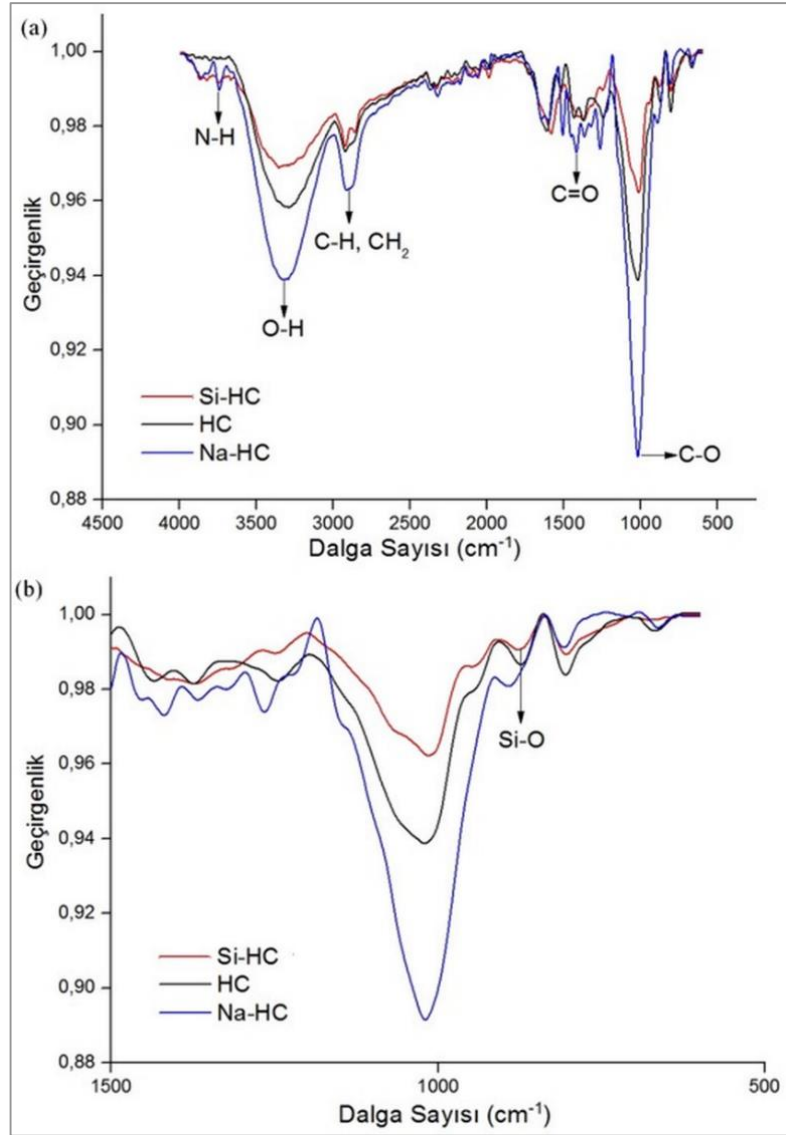
Kompozitlerin mekanik özellikleri çekme ve sertlik deneyleri yapılarak değerlendirilmiştir. Kompozitlerin termomekanik karakterizasyonu için dinamik mekanik analiz sonuçları da rapor edilmiştir. Ekokompozitlerin su alım kapasiteleri tartışılmıştır. TPU/Hurma çekirdeği kompozitlerine su emme testinden sonra çekme testi uygulanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. TPU ve kompozitlerin erime akış hızları rapor edilmiş ve işlenebilirlikleri incelenmiştir. Dolgu maddelerinin dağılması ve bunların TPU matrisine yapışmaları, kompozitlerin kırılma yüzeylerinin FESEM mikrografları ile tartışılmıştır. Kompozitlerin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ile değerlendirilmiştir. Saf TPU, TPU/çörek otu küspesi, TPU/zeytin küspesi, TPU/midye kabuğu kompozitlerinin aşınma testi ile tribolojik özellikleri belirlenmiştir.

4.1. TPU/HURMA ÇEKİRDEĞİ (HC) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

4.1.1. Hurma Çekirdeği (HC) Yüzeyinin Modifikasyonu

4.1.1.1. ATR/FTIR Analizi

Modifikasyonlu ve modifikasyonsuz HC'nin FTIR spektrumu, Şekil 4.1 a'da (bütün aralık) ve 4.1 b'de (belirtilen aralık) gösterilmiştir. 3700 cm^{-1} 'deki pik, amid N-H asimetrik ve simetrik gerilmeye aittir [50]. 3500-3000 cm^{-1} 'de gözlemlenen geniş bant -OH grubunun varlığını göstermektedir [51,52]. Selülozun -CH ve -CH₂ gruplarının gerilme titreşimleri ~ 2950 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir [51]. 1591 cm^{-1} 'deki orta yoğunluktaki geçirgenlik bandı, fiberin hemiselüloz içerisindeki karboksil ve asetil gruplarının C = O gerilmesine sahiptir [53,54]. 1020 cm^{-1} 'deki pik, C-O bağ titreşiminden kaynaklanmaktadır [55]. 870 cm^{-1} 'deki pik, Şekil 4.1 b'deki Si-HC örneklerinde açıkça görülen Si-O titreşiminden kaynaklanmaktadır [56]. Çizelge 4.1, hurma çekirdeği için gözlemlenen pikleri ve literatürde bildirilen pikleri göstermektedir.



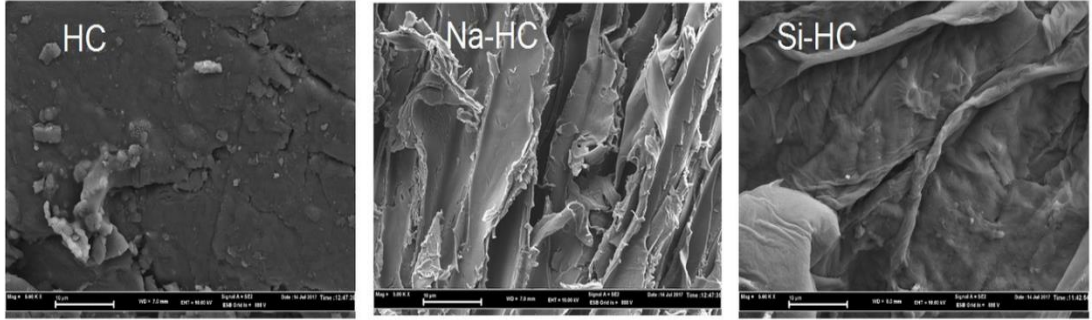
Şekil 4.1. a) HC FTIR spektrumu (4500-500 cm^{-1} aralığı) b) HC FTIR spektrumu (1500-500 cm^{-1} aralığı).

Çizelge 4.1. Hurma çekirdeği için gözlemlenen ve literatürde verilen pikler.

Gözlemlenen Pikler (cm ⁻¹)	Titreşim Modu	Literatürdeki Pikler (cm ⁻¹)
3700	Amid N-H asimetrik ve simetrik gerilme	3700-3500 [50]
3400	OH grubu varlığında	3500-3000 [51, 52]
2950	Selülozun -CH ve -CH ₂ gruplarının gerilme titreşimleri	3000-2790 [51]
1591	Karboksil ve asetil gruplarının C=O gerilmesi	1591 [53, 54]
1020	C-O bağı titreşimi	1020 [55]
870	Si-O titreşimi	870 [56]

4.1.1.2. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) Analizi

Yüzey modifikasyonu uygulanmamış ve uygulanmış HC'nin yüzey özelliklerini incelemek için HC numunelerine FESEM analizi yapılmıştır. HC örneklerinin FESEM görüntüleri (Şekil 4.2), yüzey modifikasyonu uygulanmamış HC'nin pürüzsüz yüzeyinin yüzey modifikasyonundan sonra pürüz kazandığını göstermektedir.



Şekil 4.2. Yüzey modifikasyonsuz ve yüzey modifikasyonlu HC'nin FESEM görüntüleri.

4.1.2. TPU/Hurma Çekirdeği (HC) Ekokompozitlerinin Mekanik Özellikleri

4.1.2.1. Çekme Testi

Su emme testinden önce ve sonra TPU ve kompozitlerinin çekme testi verileri Çizelge 4.2’de verilmiştir. TPU matrisine modifiye edilmemiş HC tozunun eklenmesi ile, çekme mukavemetinde yaklaşık 2,5 kat azalma ve saf TPU’ya göre yaklaşık 3 kat uzama azalması gözlenmiştir. Öte yandan, Young modülünde yaklaşık 3,6 kat artış gözlenmiştir. Yüzey modifikasyonlu HC içeren kompozitler, modifiye edilmemiş HC ile dolgululu kompozitlerden daha yüksek gerilme mukavemet değerleri göstermiştir. TPU/ Si-HC kompozitinin gerilme dayanımı, diğer tüm kompozitler arasında (% 28) en yüksek gelişmeyi sağlamıştır. Bu sonuçlar, HC ve TPU arasındaki arayüz etkileşimlerini artıran silanlama işleminden kaynaklanmaktadır [57–60]. Su emme testinden sonra, saf TPU’nun mekanik özelliklerinde önemli bir değişiklik gözlenmezken, kompozitlerinin mekanik özellikleri önemli değişiklikler göstermiştir. Yüzey modifikasyonlu HC içeren TPU bazlı kompozitlerin çekme özellikleri, su emme testinden sonra genellikle azalmıştır.

Çizelge 4.2. Su emme testinden önce ve sonra TPU ve TPU/HC kompozitlerinin çekme özellikleri.

Örnekler	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Young Modülü (MPa)
TPU	31,7±1,9 /28,1±2,4*	519,6±28,2 /491,0±22,7*	22,3±2,3/17,3±2,5*
TPU/HC	12,5±1,3 /11,7±0,6*	189,6±5,3 /267,9±7,8*	80,7±4,6 /66,2±3,7*
TPU/Na-HC	15,1±0,4 /11,7±0,7*	293,2±6,6 /105,2±4,2*	73,5±3,9 /67,4±3,1*
TPU/Si-HC	16,0±0,6 /12,4±0,9*	287,0±7,1 /105,8±4,8*	96,8±4,4 /69,3±4,6*

* Su emme testi uygulanmış örneklerin test sonuçları

4.1.2.2. Sertlik Testi

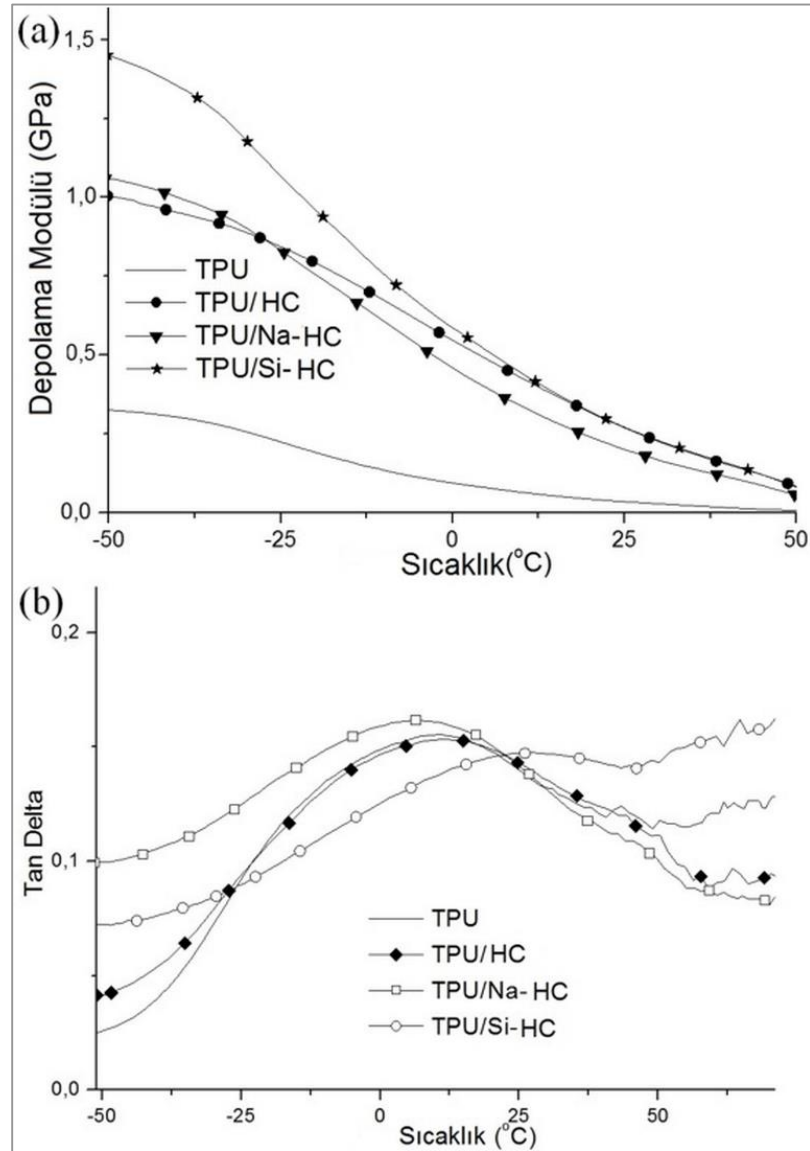
Elastomerlerin sertliği Shore sertlik testi ile ölçölür. Çizelge 4.3, TPU ve kompozitlerin sertlik değerlerini göstermektedir. Saf TPU'nun sertliği HC ilavesiyle artmaktadır. Shore A sertlik testine göre, silan ile modifiye edilmiş HC içeren kompozitin sertlik değeri saf TPU'ya kıyasla 13 birim artmıştır. Shore D test verilerine göre 18 birimlik bir artışın olduğu görölmüştür.

Çizelge 4.3. TPU ve TPU/HC kompozitlerinin sertlik değerleri.

Örnekler	Shore A	Shore D
TPU	85	37
TPU/HC	97	47
TPU/Na-HC	98	53
TPU/Si-HC	98	55

4.1.3. TPU/Hurma Çekirdeği (HC) Ekokompozitlerinin Termomekanik Özellikleri

Depolama modölü parametresi, polimerik malzemenin yük taşıma kapasitesini gösterir. Depolama modölü eğrisi, termal geçişin meydana gelmesi sırasında polimer zincirlerinin gevşemesine bağlanan cam geçiş bölgesinde keskin bir azalma gösterir [61–64]. TPU ve kompozitlerinin depolama modölü eğrilerinde göröldüğu gibi (Şekil 4.3 a), kompozitler saf TPU'dan daha yüksek depolama değerleri göstermiştir. Düşük sıcaklıklardaki depolama modölü eğrileri karşılaştırıldığında, modifiye edilmiş HC içeren kompozitler, matrisle daha iyi yüzey uyumluluğu nedeniyle modifiye edilmemiş HC içeren kompozitlerden daha yüksek depolama modölü değerleri göstermiştir.

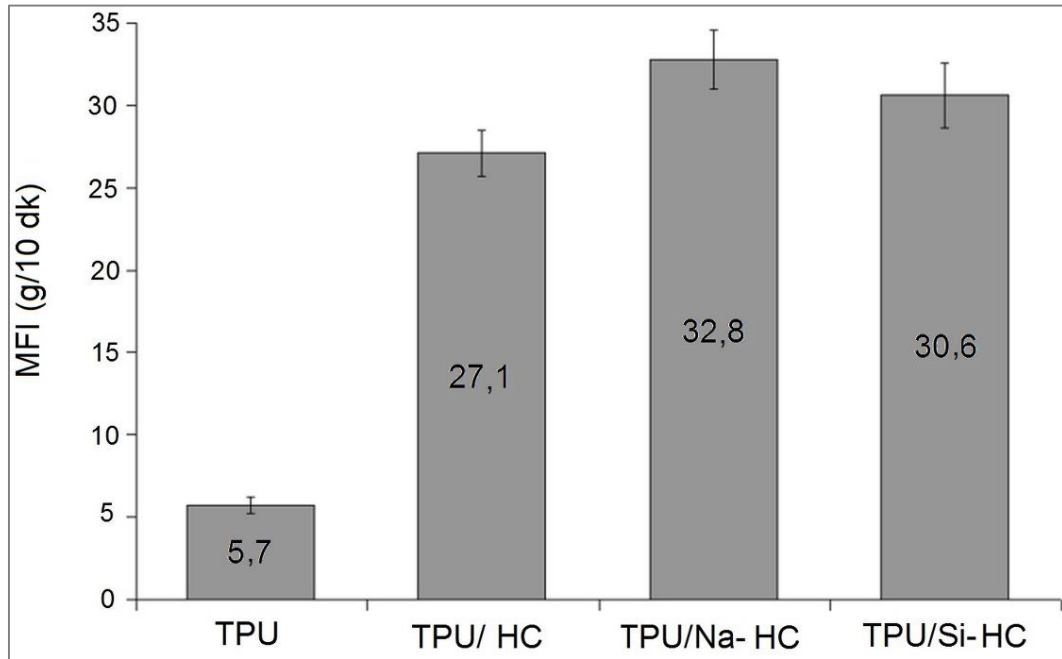


Şekil 4.3. a) TPU ve TPU/HC kompozitlerinin depolama modülü eğrileri b) TPU ve TPU/HC kompozitlerinin Tan δ eğrileri.

Tan δ , iki fazın arayüzleri arasındaki uyumluluk ve yapışma hakkında bilgi sağlayan polimerik malzemenin ıslatma faktörü ile ilgilidir [65, 66]. Tan δ eğrilerine göre (Şekil 4.3 b), saf TPU'nun camsı geçiş sıcaklığı (T_g) silan ile muamele edilen HC ilavesi ile silanlama işleminden sonra uyumluluğun artması nedeniyle daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Tan δ piklerinin yüksekliği, matris ve katkı maddesinin yapışma kalitesini temsil eder [67, 68]. Şekil 4.3 b'den, Tan δ piklerinin yüksekliklerinin, tüm numuneler için hemen hemen aynı olduğu görülmüştür.

4.1.4. TPU/Hurma Çekirdeği (HC) Ekokompozitlerinin Erime Akış Ölçümleri

Erime akış indeksi (MFI), termoplastik malzemelerin işlem basamaklarını dikkate alarak akışkanlığını karakterize etme yöntemidir. Şekil 4.4'e göre, modifiye edilmemiş HC ve modifiye edilmiş HC'nin TPU matrisine eklenmesi ile TPU'nun MFI değerinde önemli bir artış gözlenmiştir. Bu, saf TPU'ya kıyasla TPU/HC kompozitlerinin yoğunluğundaki artışa bağlanabilir [69]. Dolgu malzemesi olarak silanla modifiye edilmiş HC kompozitlerin MFI değeri alkalileme işlemi uygulanmış kompozitlerden daha düşüktür.

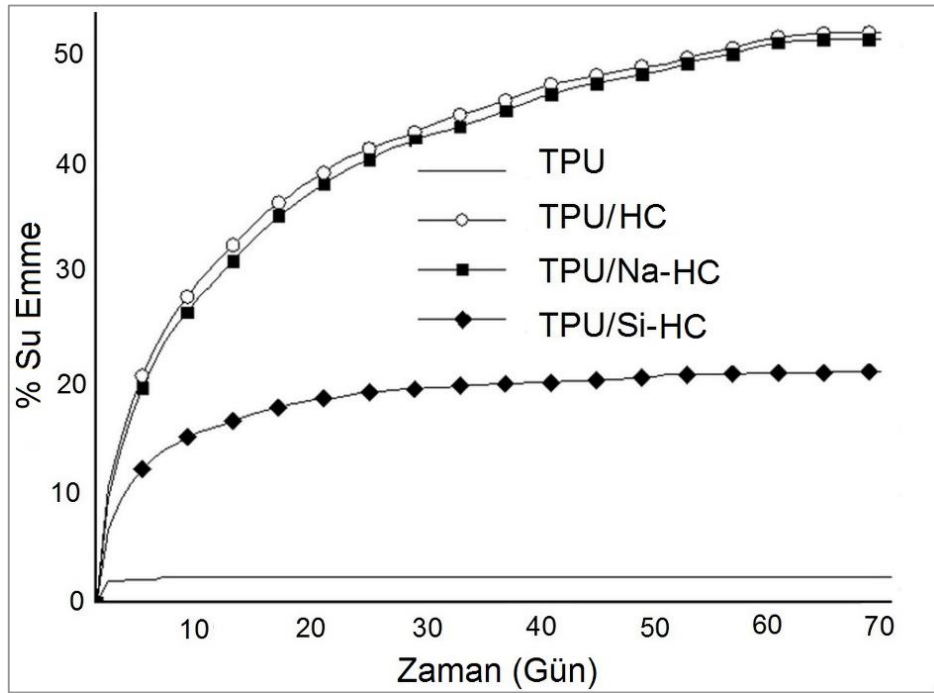


Şekil 4.4. TPU ve TPU/HC kompozitlerinin MFI değerleri.

4.1.5. TPU/Hurma Çekirdeği (HC) Ekokompozitlerinin Su Emme Performansları

Termoplastiklerin su emilimi, dış ortam koşullarına karşı dayanıklılıklarına göre bilgi sağlar. Doğal katkı maddeleri, su molekülleri ile etkileşime girme eğilimi gösteren hidroksil içeren selülozik gruplardan oluşur. Mantar ve don oluşumları da dahil olmak üzere ekokompozitlerin yaşlanmaya karşı direncini değerlendirmek için su emme testi spesifik bilgiler verir [70–73]. TPU ve kompozitlerin su emme eğrileri Şekil 4.5'te gösterilmektedir. Su emme testinin süresi 70 gün olarak belirlendi ve saf TPU'nun su

emme oranı birkaç gün içinde % 0,9'a ulaşmıştır ve daha sonra bu değer test boyunca sabit kalmıştır. Na-HC ve HC içeren kompozitlerin su emme değerleri, test aralığının sonunda yaklaşık % 50 olarak bulunmuştur, Si-HC içeren kompozit % 20'lik bir su emme kapasitesi göstermiştir. Si-HC yüzeylerinin hidrofobik doğası, kompozit içindeki suyun nüfuz etmesini biraz zorlaştırmıştır ve bu, diğer kompozitlerden daha az su emilimi sağlamaktadır [55].

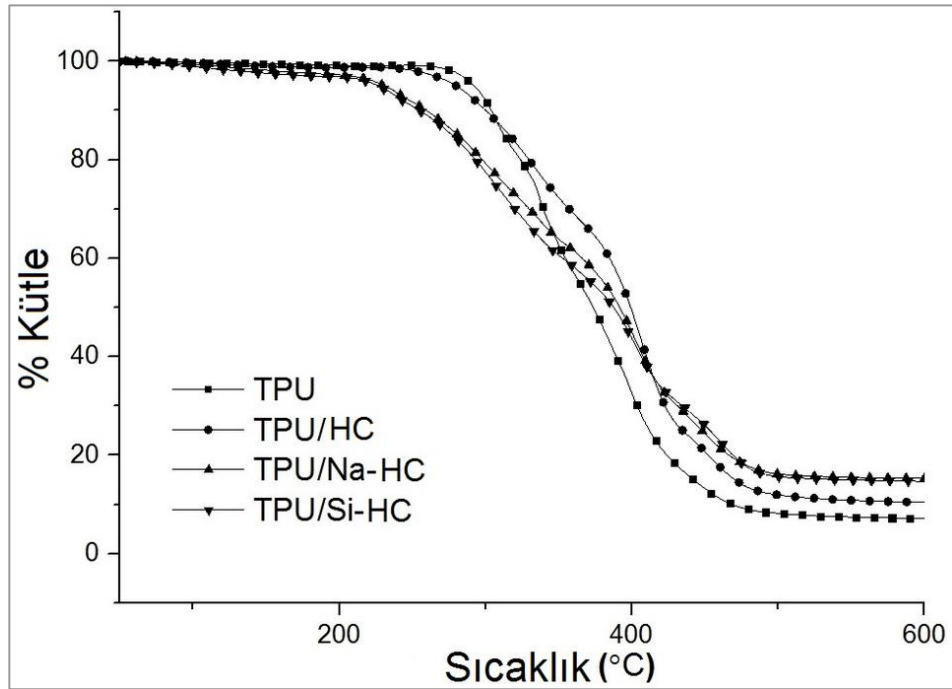


Şekil 4.5. TPU ve TPU/HC kompozitlerinin su emme eğrileri.

4.1.6. TPU/Hurma Çekirdeği (HC) Ekokompozitlerinin Termogravimetrik Analizi

Şekil 4.6, TPU ve kompozitlerin TGA eğrilerini göstermektedir. Saf TPU ve kompozitler, sert TPU segmentindeki üretan bağları ve yumuşak TPU segmentindeki polioller gruplarından dolayı 280 °C ve 460 °C'de iki termal ayrışma aşamasına sahiptir [74, 75]. Bozunmanın ilk aşamasında, TPU'nun ilk ısıl kararlılığı, HC numunelerinin eklenmesiyle önemli ölçüde azalır. Bununla birlikte, TPU'nun TGA eğrisi, ikinci aşamada HC'nin ilave ile daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bu sonuç ayrıca HC partiküllerinin, TPU'nun sert alanlarıyla daha uyumlu etkileşimleri yoluyla

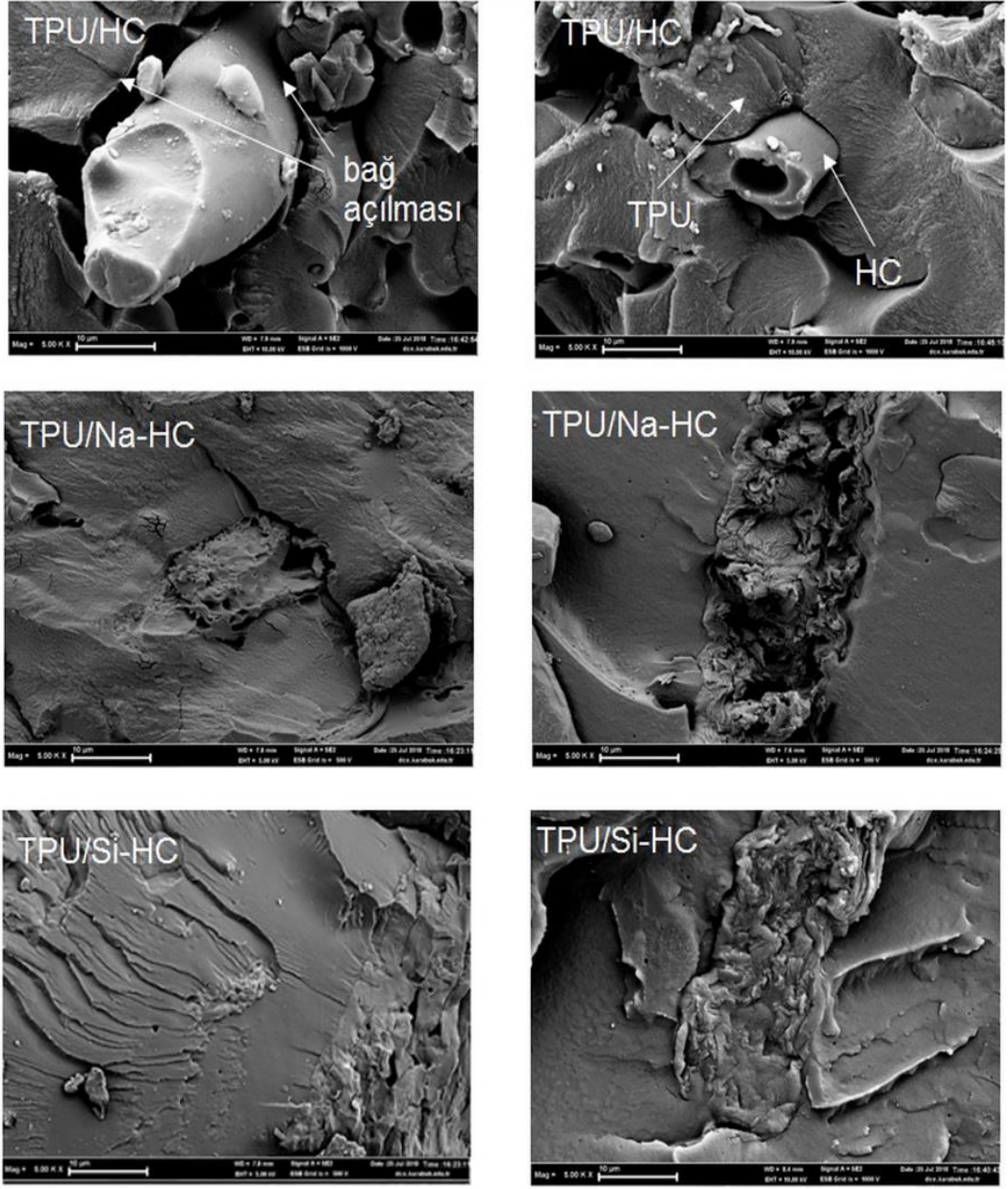
mikrofaz ayrımını geliştirdiğini gösterir. TPU ve kompozitlerinin, TGA eğrilerinin ilk aşamasında (260-480 C) daha düşük termal kararlılığa sahip poliyeterlerin oksidasyonuna karşılık geldiğini gösterirken, 480 C'nin üzerindeki ikinci aşamada ise, poliyeterlerin ve poliamid bölümleri eşzamanlı termal ve oksidatif bozunmasını göstermiştir [76]. Lignin içeriği, kompozitlerin termal kararlılığı üzerinde bir etkiye sahiptir [72,76, 77]. TGA eğrilerinin ilk aşamasında, HC'nin 260-480 C aralığındaki ısısıl kararlılığı, yüzey modifikasyonu nedeniyle azalır ve malzemenin daha yüksek bir karbonizasyon oranına neden olur [78]. NaOH ile alkalileme yüzey işleminden sonra, karboksilik asitlerin oluşumu hemiselülozların bozulmasını hızlandırır, bu da test edilen malzemenin daha yüksek kötü kaybına ve daha düşük ısısıl kararlılığa yol açar [79]. İkinci aşamada hurma çekirdeği ve selülozun glikozidik bağlarının yapısında hemiselüloz, lignin, pektin ve doğal liflerin termal ayrışması nedeniyle 480 C'nin üzerindeki ağırlık kaybı görülür [80]. Saf TPU, yüksek sıcaklıklarda daha düşük ısısıl kararlılığa sahiptir, nk düşük sıcaklıklarda saf TPU'nun kalıntı içeriği miktarı veya kömür içeriği daha azdır.



Şekil 4.6. TPU ve TPU/HC kompozitlerinin TGA eğrileri.

4.1.7. TPU/Hurma Çekirdeği (HC) Ekokompozitlerinin Morfolojik Karakterizasyonu

Kompozitlerin FESEM mikrografları incelendiğinde (Şekil 4.7), modifiye edilmemiş HC içeren kompozitler için matris ve dolgu arayüzünde iyi bir yapışma olmadığı görülmektedir. Yapışmanın zayıf olması nedeniyle iki faz arasındaki bağ açılması ve büyük boşluklar elde edilmiştir. Öte yandan, Na-HC ve Si-HC yüklü kompozitlerin mikrograflarından, matris ile modifiye HC arasında arayüzey uyumluluğunda bir artışa neden olan yüzey işlemleri sayesinde iki faz arasında nispeten daha iyi yapışma sağlandığı gözlenmiştir [81, 82].



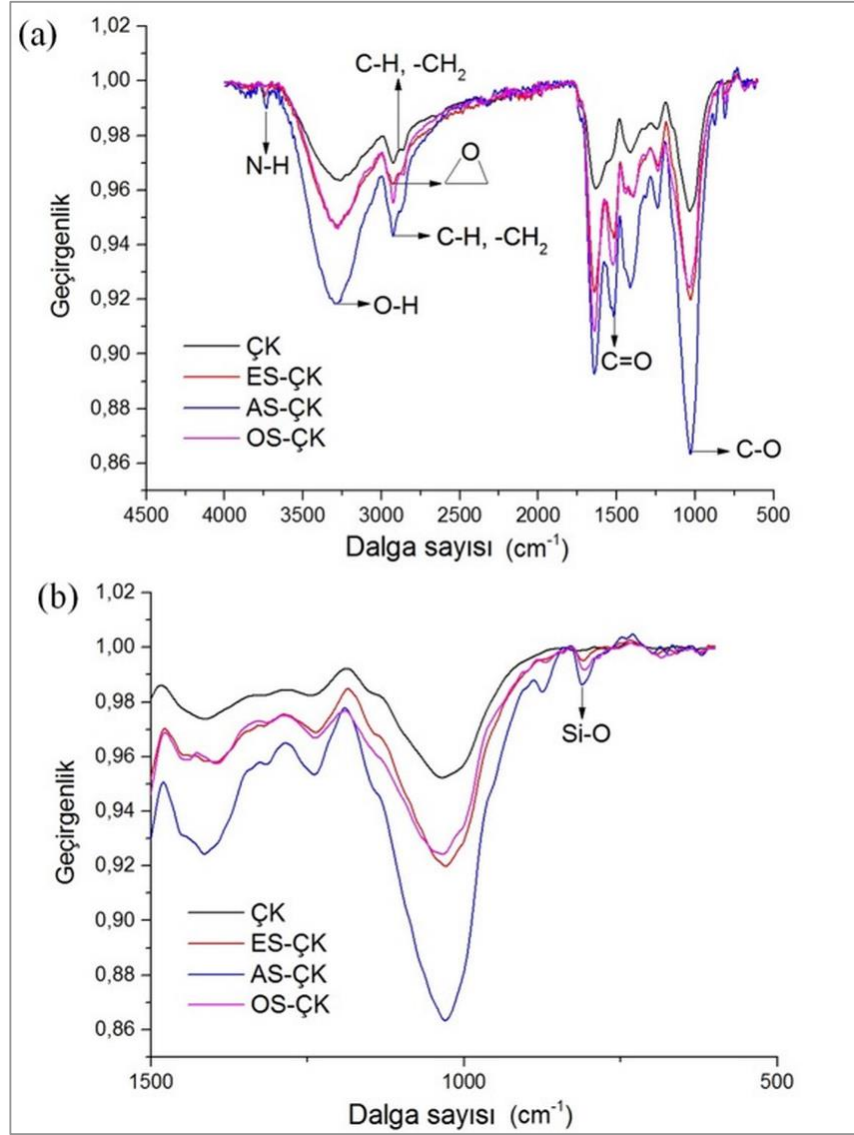
Şekil 4.7. TPU/HC kompozitlerinin FESEM görüntüleri.

4.2. TPU/ÇÖREK OTU KÜSPESİ (ÇK) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

4.2.1. Çörek Otu (ÇK) Yüzeyinin Modifikasyonu

4.2.1.1. ATR/FTIR Analizi

Modifikasyonlu ve modifikasyonsuz çörek otu küspesinin FTIR spektrumları Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Şekil 4.8 a ve b'deki piklere bakıldığında 3700 cm^{-1} 'de görülen pik, amid N-H asimetrik ve simetrik gerilmeye aittir [50]. $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen geniş bant -OH grubunun varlığını göstermektedir [51, 52]. Selülozun -CH ve -CH₂ gruplarının gerilme titreşimleri $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir [51] ve ayrıca epoksisilan yüzey işlemi uygulanmış numunede epoksi piki görülmüştür [50]. 2864 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise çörek otunun karakteristik -CH ve -CH₂ pikidir [83]. 1591 cm^{-1} 'deki orta yoğunluktaki geçirgenlik bandı, fiberin hemiselüloz içerisindeki karboksil ve asetil gruplarının C = O gerilmesine sahiptir [53, 54]. 1020 cm^{-1} 'deki pik, C-O bağ titreşiminden kaynaklanmaktadır [55]. 870 cm^{-1} 'deki pik, Şekil 4.1 b'deki örneklerinde açıkça görülen Si-O titreşiminden kaynaklanmaktadır [56]. Çizelge 4.4, çörek otu küspesi için gözlemlenen pikleri ve literatürde bildirilen pikleri göstermektedir.



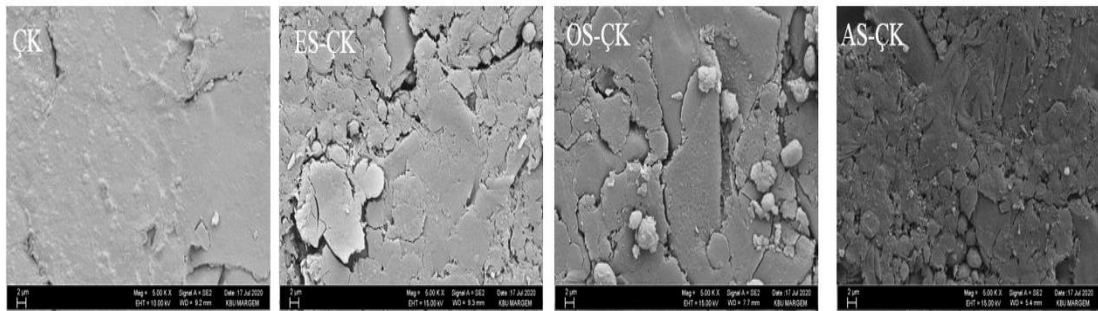
Şekil 4.8. a) ÇK FTIR spektrumu ($4500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) b) ÇK FTIR spektrumu ($1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ aralığı).

Çizelge 4.4. Çörek otu küspesi için gözlemlenen pikler ve literatürde verilen pikler.

Gözlenen pikler (cm ⁻¹)	Titreşim modu	Literatürdeki pikler (cm ⁻¹)
3700	Amid N-H asimetrik ve simetrik gerilme	3700-3500 [50]
3400	OH grubu varlığında	3500-3000 [51, 52]
2950	Selülozun -CH ve -CH ₂ gruplarının gerilme titreşimleri	3000-2790 [51]
2950	-CH grubunun gerilmesi (Epoksi)	3040-3000 [50]
2864	Doymuş asitteki karbon zinciri baskınlığı (-CH ve -CH ₂)	2854 [83]
1591	Karboksil ve asetil gruplarının C=O gerilmesi	1591 [53, 54]
1020	C-O bağı titreşimi	1020 [55]
870	Si-O titreşimi	870 [56]

4.2.1.2. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) Analizi

Yüzey modifikasyonu uygulanmamış ve uygulanmış ÇK'nın yüzey özelliklerini incelemek için ÇK numunelerine FESEM analizi yapılmıştır. ÇK örneklerinin FESEM görüntülerine (Şekil 4.9) baktığımızda, yüzey modifikasyonsuz örnekte ÇK tanelerinin aglomere şekilde olduğu ve tozun içinde boşluklar olduğu gözlemlenmişken; farklı silanlama ajanları ile yapılan yüzey modifikasyonu ile ÇK tozunun içindeki boşlukların azaldığı ve ÇK tanelerinin etrafının yuvarlak silan taneleri ile çevrildiği görülmektedir.

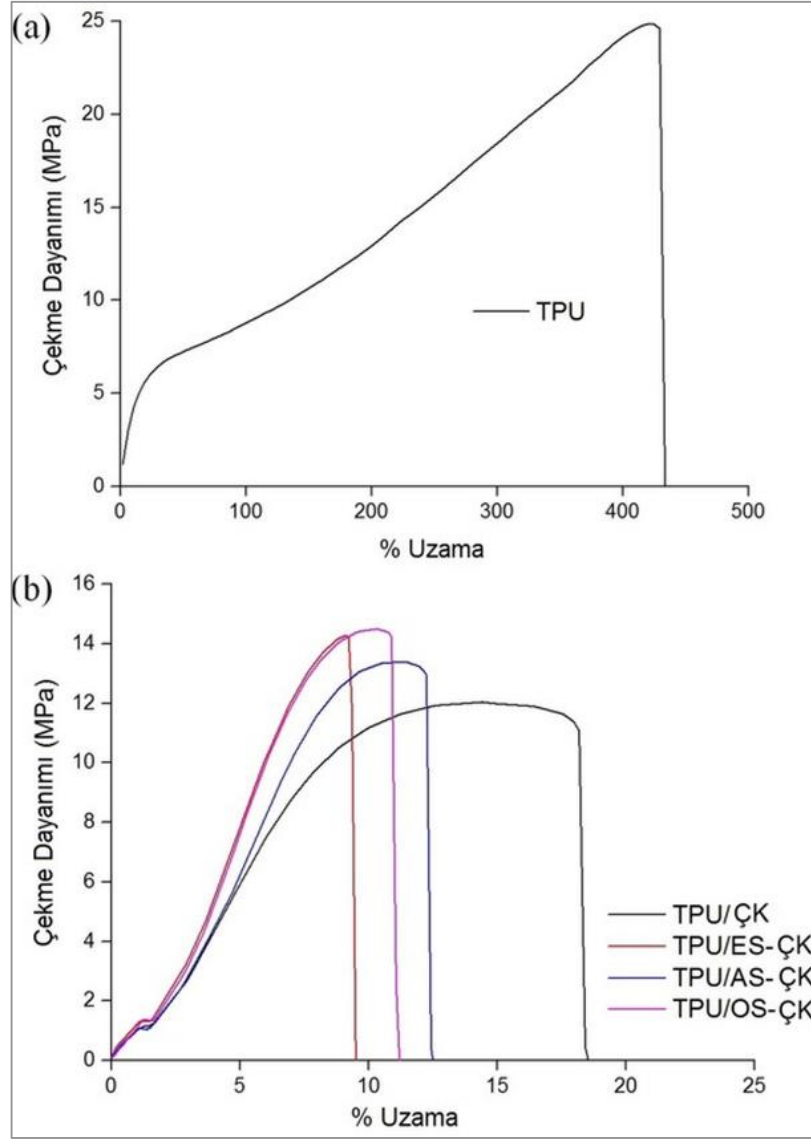


Şekil 4.9. Yüzey modifikasyonsuz ve yüzey modifikasyonlu ÇK'nın FESEM görüntüleri.

4.2.2. TPU/Çörek Otu Küspesi (ÇK) Ekokompozitlerinin Mekanik Özellikleri

4.2.2.1. Çekme Testi

Saf TPU ve kompozitlerinin çekme grafikleri sırasıyla Şekil 4.10 a ve Şekil 4.10 b’de ve çekme testi verileri Çizelge 4.5’de verilmiştir. TPU matrisine modifiye edilmemiş ÇK tozunun eklenmesi ile, çekme mukavemetinde yaklaşık 2 kat azalma ve saf TPU'ya göre yaklaşık 23 kat uzama azalması gözlenmiştir. Gerilme mukavemetindeki azalma, hidrofilik elyaf ile hidrofobik matris arasındaki uyumsuzluktan kaynaklanmaktadır [11]. Öte yandan, Young modülünde yaklaşık 2,7 kat artış gözlenmiştir. Yüzey modifikasyonlu ÇK içeren kompozitler, modifiye edilmemiş ÇK ile dolgulu kompozitlerden daha yüksek gerilme mukavemet değerleri göstermiştir. TPU/OS-ÇK kompozitinin gerilme dayanımı, diğer tüm kompozitler arasında (% 20,8) en yüksek gelişmeyi sağlamıştır. Bu sonuçlar, ÇK ve TPU arasındaki arayüz etkileşimlerini artıran silanlama işleminden kaynaklanmaktadır [57–60] ve oktilsilan ile uygulanan yüzey modifikasyonunun TPU/ÇK kompozitleri için en uygun silanlama maddesi olduğu görülmüştür.



Şekil 4.10. a) Saf TPU ve b) TPU/ÇK kompozitlerinin çekme diyagramları.

Çizelge 4.5. TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin çekme özellikleri.

Örnekler	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Young modülü (MPa)
TPU	24,6±1,4	424,0±22,3	57,8±3,4
TPU/ÇK	12,0±1,2	18,1±16,3	158,6±3,5
TPU/ES-ÇK	14,3±1,7	9,2±17,6	236,4±2,1
TPU/AS-ÇK	13,4±1,1	12,1±12,4	197,6±3,2
TPU/OS-ÇK	14,5±1,6	10,8±14,8	254,4±2,8

4.2.2.2. Sertlik Testi

Çizelge 4.6, TPU ve TPU/ÇK kompozitlerin sertlik değerlerini göstermektedir. Saf TPU'nun sertliği ÇK ilavesiyle artar. Shore A sertlik testine göre, APTES ile modifiye edilmiş ÇK içeren kompozitin sertlik değeri saf TPU'ya kıyasla 11 birim artmıştır. Shore D test verilerine göre ise oktilsilan ile modifiye edilen kompozitin en yüksek Shore D sertlik değerini gösterdiği ve artışın 24 birim olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.6. TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin sertlik değerleri.

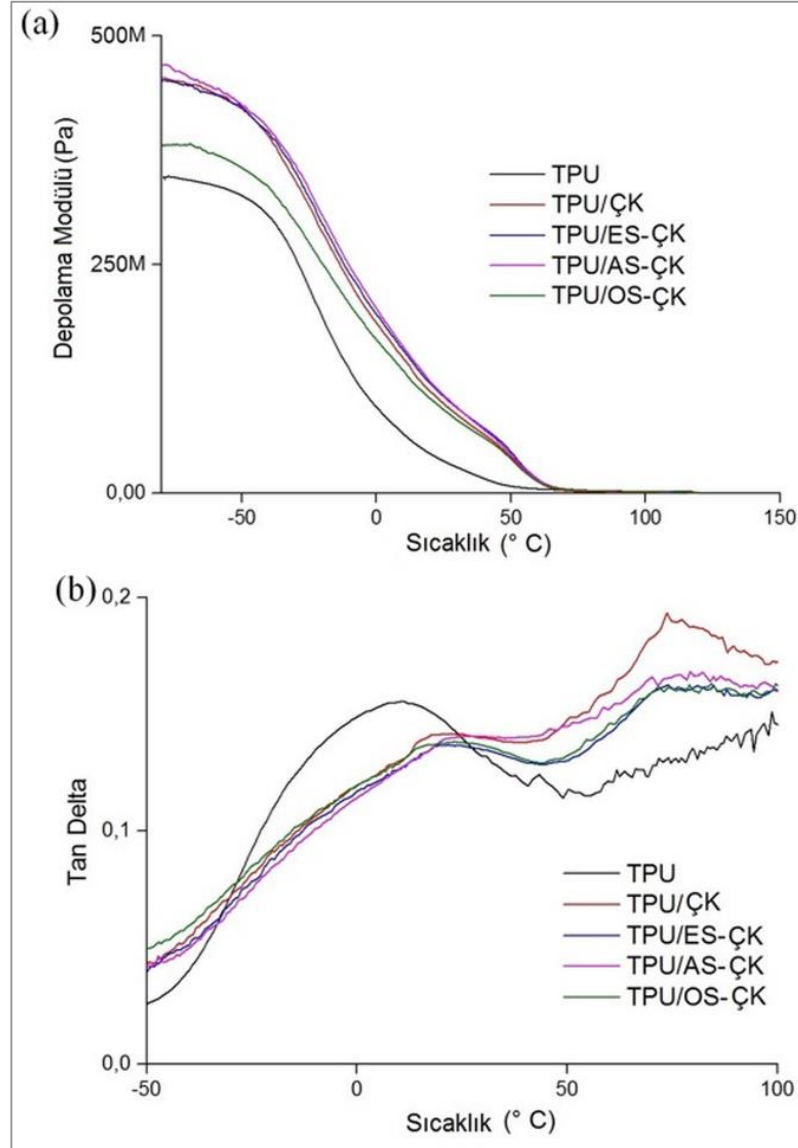
Örnekler	Shore A	Shore D
TPU	85	37
TPU/ÇK	92	49
TPU/ES-ÇK	95	56
TPU/AS-ÇK	96	55
TPU/OS-ÇK	89	61

4.2.3. TPU/Çörek Otu Küspesi (ÇK) Ekokompozitlerinin Termomekanik Özellikleri

TPU ve kompozitlerinin depolama modülü eğrilerinde görüldüğü gibi (Şekil 4.11 a), kompozitler saf TPU'dan daha yüksek depolama değerleri göstermiştir. Düşük sıcaklıklardaki depolama modülü eğrileri karşılaştırıldığında, APTES ile modifiye edilmiş ÇK içeren kompozit numunesinin, matrisle daha iyi yüzey uyumluluğu nedeniyle daha yüksek depolama modülü değerleri göstermiştir.

Tan δ eğrilerine göre (Şekil 4.11 b), saf TPU'nun camı geçiş sıcaklığı (T_g) APTES ile modifiye edilen ÇK ilavesi ile silanlama işleminden sonra uyumluluğun artması nedeniyle daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Tan δ piklerinin yüksekliği, matris ve katkı maddesinin yapışma kalitesini temsil eder [67,68]. Daha güçlü arayüzey yapışması düşük tan δ değerlerinde gözlenir [67]. Tan δ 'a karşı sıcaklık grafiğinden

görüldüğü gibi (Şekil 4.11 b), saf TPU örnekler arasında yaklaşık -4 °C’de en yüksek tan δ pikini gösterir. Tan δ pikinin yüksekliği ÇK ilavesi ile azalmaktadır. Bu, ÇK’nın yol açtığı arayüz bölgesinde TPU’nun moleküler zincir hareketlerindeki azalmaya ilişkilendirilir.

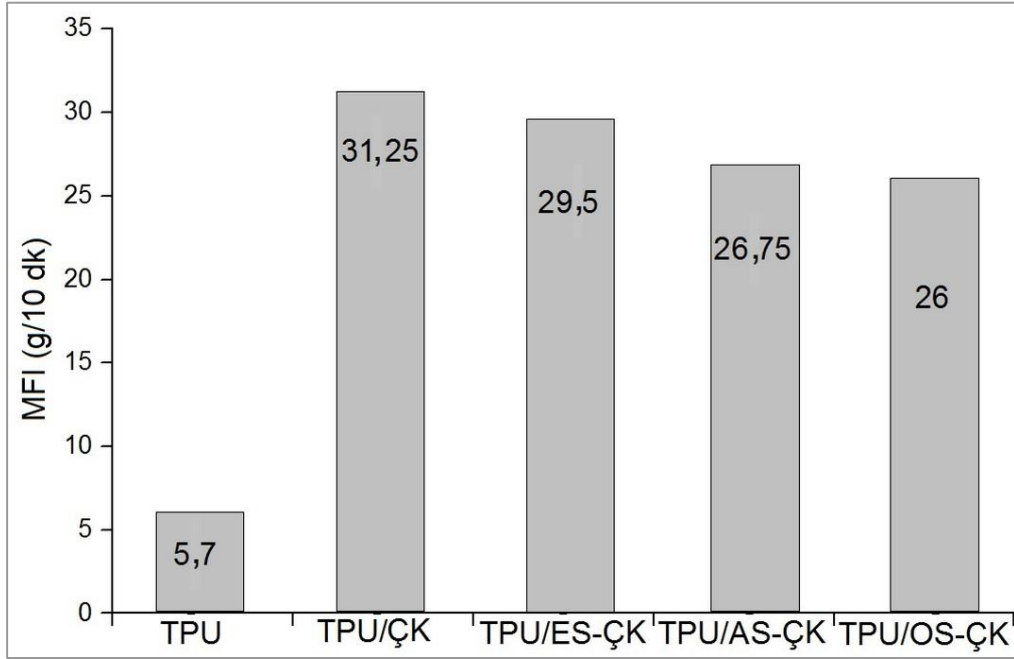


Şekil 4.11. a) TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin depolama modülü eğrileri b) TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin Tan δ eğrileri.

4.2.4. TPU/Çörek Otu Küspesi (ÇK) Ekokompozitlerinin Erime Akış Ölçümleri

Şekil 4.12’ e göre, modifiye edilmemiş ÇK ve modifiye edilmiş ÇK’nın TPU matrisine eklenmesi ile TPU’nun MFI değerinde bir artış gözlenmiştir. Bu, saf TPU’ya kıyasla

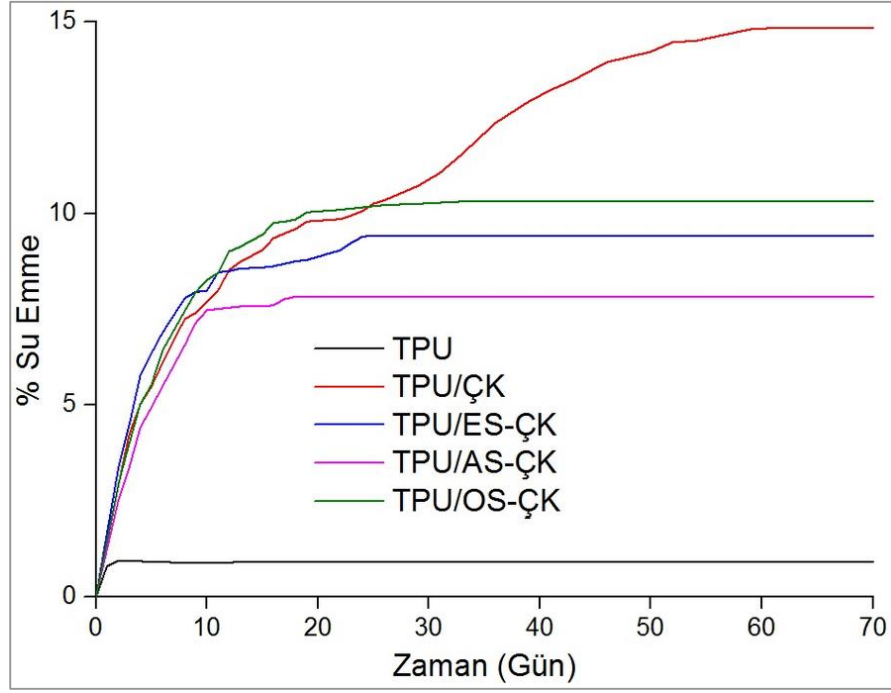
TPU /ÇK kompozitlerinin viskozitesindeki azalışa bağlanabilir [84]. Dolgu malzemesi olarak modifiye edilmemiş ÇK kompozitlerinin MFI değeri silanlama işlemi uygulanmış kompozitlerden daha yüksektir. Modifiye edilmemiş ÇK içeren kompozitlerin düşük viskoziteye sahip olduğu, polimer zincir hareketliliğinin arttığı ve kalıbın doldurulmasının daha kolay olacağı söylenebilir [85,86].



Şekil 4.12. TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin MFI değerleri.

4.2.5. TPU/Çörek Otu Küspesi (ÇK) Ekokompozitlerinin Su Emme Performansları

TPU ve kompozitlerin su emme eğrileri Şekil 4.13'te gösterilmektedir. Su emme testinin süresi 70 gün olarak belirlendi ve saf TPU'nun su emme oranı birkaç gün içinde % 0,9'a ulaşmıştır ve daha sonra bu değer test boyunca sabit kalmıştır. Modifiye edilmemiş ÇK içeren kompozitlerin su emme değerleri, test aralığının sonunda yaklaşık % 15 olarak bulunmuştur. Sırasıyla APTES, epoksi ve oktilsilan ile modifiye edilmiş ÇK içeren kompozitlerin su emme kapasiteleri % 8, % 9,5 ve % 10,4 olarak hesaplanmıştır. Silan ile modifiye edilmiş ÇK yüzeylerinin hidrofobik doğası, kompozit içindeki suyun nüfuz etmesini biraz zorlaştırmıştır ve bu, modifiye edilmemiş ÇK içeren kompozitlerden daha az su emilimi sağlar [55].

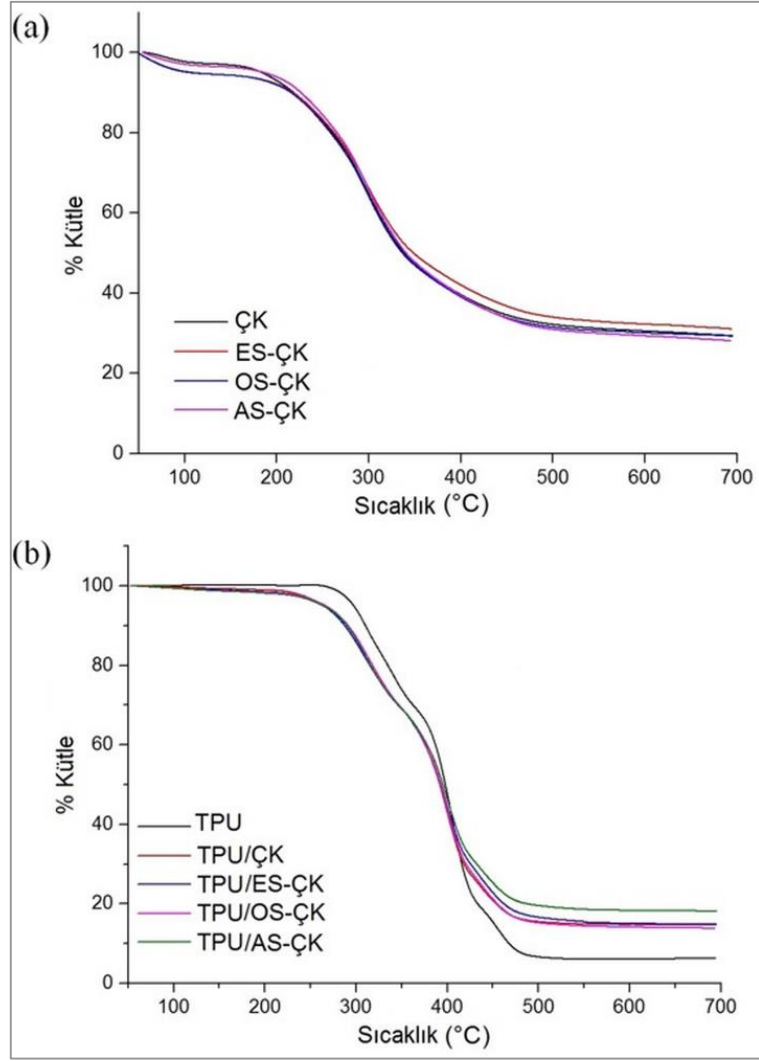


Şekil 4.13. TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin su emme eğrileri.

4.2.6. TPU/Çörek Otu Küspesi (ÇK) Ekokompozitlerinin Termogravimetrik Analizi

Şekil 4.14 a, modifiyeli ve modifiyesiz ÇK tozlarının TGA eğrilerini, Şekil 4.14 b ise TPU ve kompozitlerin TGA eğrilerini göstermektedir. Yüzey işlemi uygulanmış ve uygulanmamış ÇK tozlarının TGA eğrilerinde 100-200 °C aralığındaki kütle kaybı tohumda bulunan yağ veya nemin buharlaşmasıyla ilişkilendirilebilir [87,88]. Saf TPU ve kompozitler (Şekil 4.14 b), sert TPU segmentindeki ürethan bağları ve yumuşak TPU segmentindeki polioller gruplarından dolayı 280 °C ve 460 °C'de iki termal ayrışma aşamasına sahiptir [74,75]. Bozunmanın ilk aşamasında, TPU'nun ilk ısıl kararlılığı, ÇK numunelerinin eklenmesiyle önemli ölçüde azalır. Bununla birlikte, TPU'nun TGA eğrisi, ikinci aşamada ÇK'nın ilave ile daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bu sonuç ayrıca ÇK partiküllerinin, TPU'nun sert alanlarıyla daha uyumlu etkileşimleri yoluyla mikrofaz ayrımını geliştirdiğini gösterir. TPU ve kompozitlerinin, TGA eğrilerinin ilk aşamasında (260-480 °C) daha düşük termal kararlılığa sahip polieterlerin oksidasyonuna karşılık geldiğini gösterirken, 480 °C'nin üzerindeki ikinci aşamada ise, polieterlerin ve poliamid bölümleri eşzamanlı termal ve oksidatif bozunmasını göstermiştir [76]. Lignin içeriği, kompozitlerin termal kararlılığı

üzerinde bir etkiye sahiptir [72,76,77]. TGA eğrilerinin ilk aşamasında, ÇK' nın 260-480 °C aralığındaki ısıl kararlılığı, yüzey modifikasyonu nedeniyle azalır ve malzemenin daha yüksek bir karbonizasyon oranına neden olur [78]. ÇK tozlarının TGA eğrilerinde görüldüğü gibi TPU/ÇK kompozitlerindeki 100-200 °C aralığındaki kütle kaybı da tohumda bulunan yağ veya nemin buharlaşmasıyla ilişkilendirilebilir [87, 88]. İkinci aşamada çörek otu küspesi ve selülozun glikozidik bağlarının yapısında hemiselüloz, lignin, pektin ve doğal liflerin termal ayrışması nedeniyle 460 °C'nin üzerindeki ağırlık kaybı görülür [80]. Ağırlıktaki büyük kayıp, TPU/ÇK kompozitlerinin karbon yapısının tahrip olmasından kaynaklanabilecek 460 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda fark edildi [87]. Hem tozların hem de kompozitlerin TGA eğrilerindeki ağırlık kaybı, nem buharlaşması, ana buharlaşma ve sürekli buharlaşma olmak üzere üç aşamaya ayrılabilen ÇK'nın karbon yapısının pirolizinden kaynaklanmıştır [87]. Saf TPU, yüksek sıcaklıklarda daha düşük ısıl kararlılığa sahiptir, çünkü düşük sıcaklıklarda saf TPU'nun kalıntı içeriği miktarı veya kömür içeriği daha azdır.

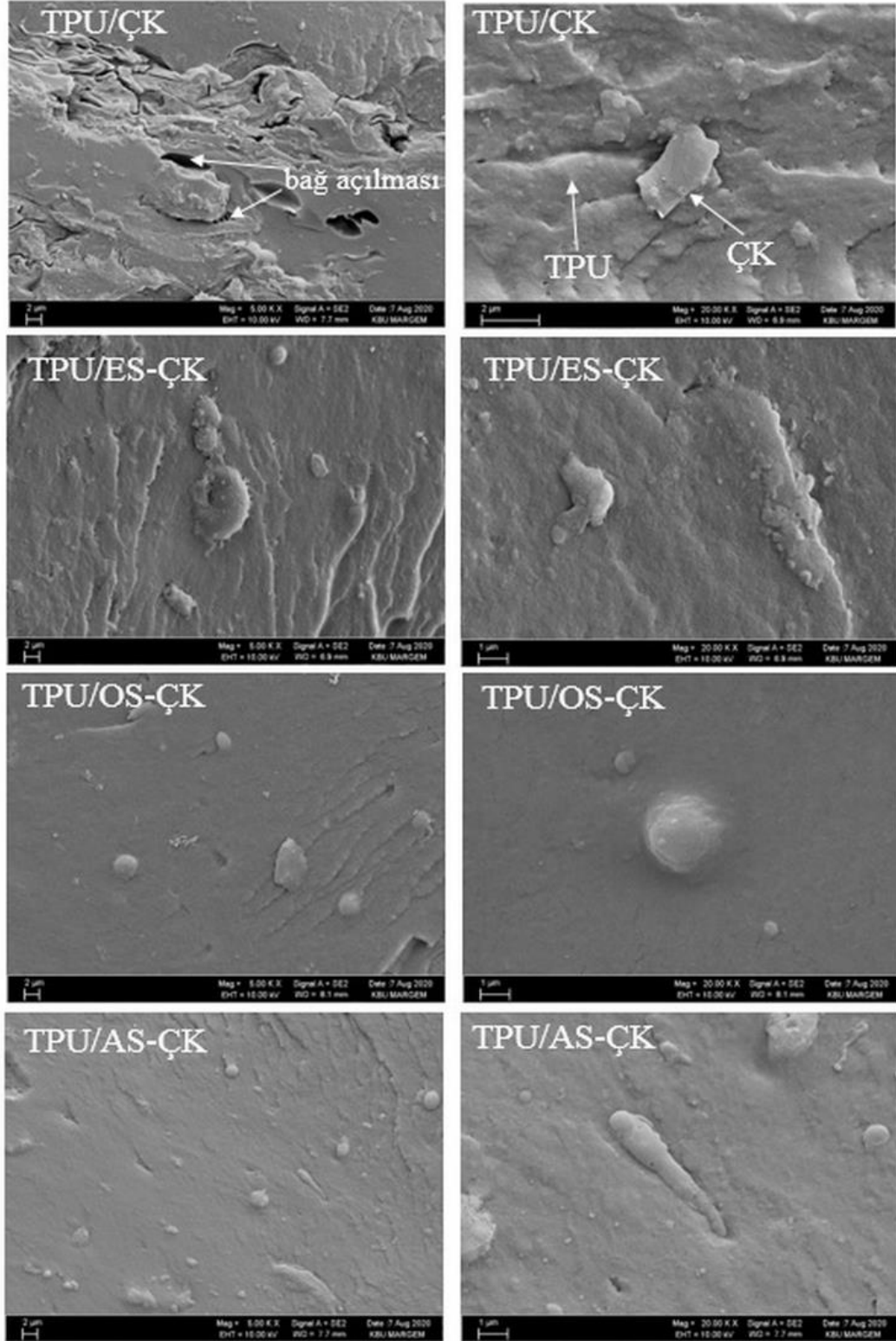


Şekil 4.14. a) ÇK tozlarının TGA eğrileri, b) TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin TGA eğrileri.

4.2.7. TPU/Çörek Otu Küspesi (ÇK) Ekokompozitlerinin Morfolojik Karakterizasyonu

Kompozitlerin FESEM mikrografları incelendiğinde (Şekil 4.15), modifiye edilmemiş ÇK içeren kompozitler için matris ve dolgu arayüzünde iyi bir yapışma olmadığı görülmektedir. Yapışmanın zayıf olması nedeniyle iki faz arasındaki bağ açılması ve büyük boşluklar elde edilmiştir. Öte yandan, yüzey modifikasyonu uygulanmış ÇK içeren kompozitlerde, ÇK tanelerinin silanlama işlemi ile TPU matrise gömüldüğü ve matris ile modifiye ÇK arasında arayüz uyumluluğunda bir artışa neden olan yüzey

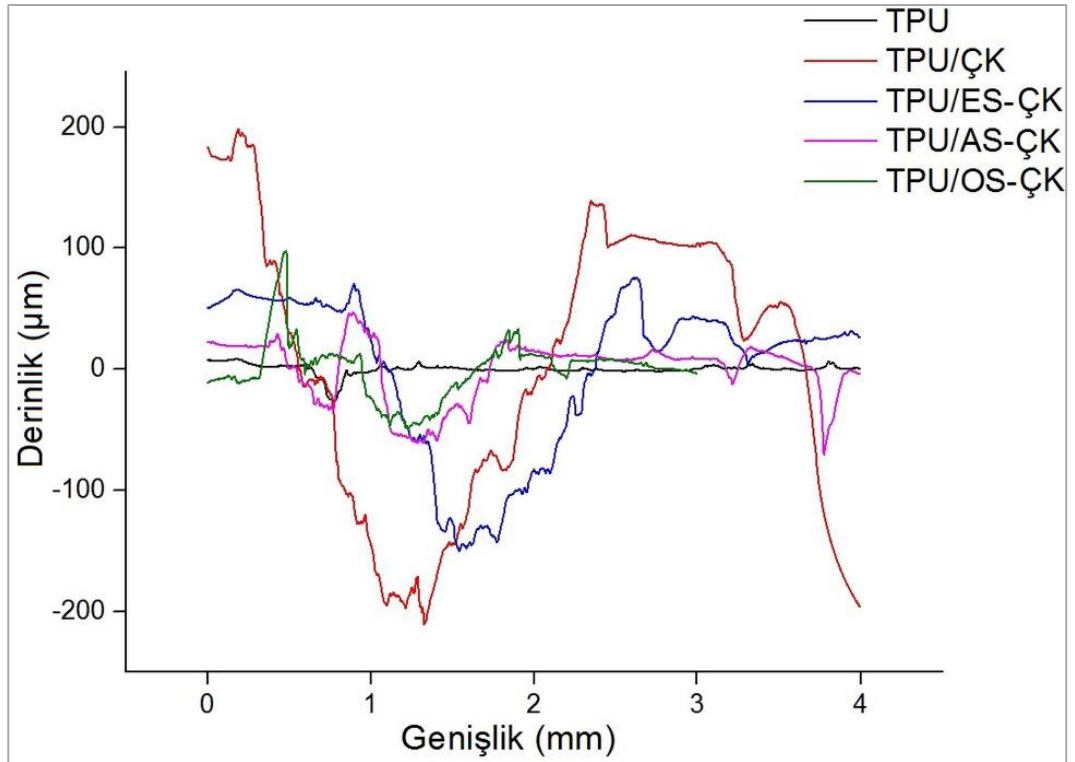
işlemleri sayesinde iki faz arasında nispeten daha iyi yapışma sağlandığı gözlenmiştir [81, 82].



Şekil 4.15. TPU/ÇK kompozitlerinin FESEM görüntüleri.

4.2.8. TPU/Çörek Otu Küspesi (ÇK) Ekokompozitlerinin Aşınma Özellikleri

TPU/ÇK kompozitlerinin aşınmış yüzeylerin iki boyutlu yüzey alanları grafiği Şekil 4.16'de gösterilmiştir. Çizelge 4.7'de TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin aşınma özellikleri değerleri verilmiştir. Spesifik aşınma oranı arttıkça aşınma direnci azalmaktadır [48,49]. Saf TPU'ya modifiye edilmiş veya edilmemiş ÇK'nın katılmasıyla beraber spesifik aşınma oranlarının arttığı ve dolayısıyla aşınma dirençlerinin düştüğü görülmüştür. TPU/ÇK kompozitlerine bakıldığında silanlama yüzey modifikasyonu ile birlikte spesifik aşınma oranlarının azaldığı ve aşınma dirençlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Kompozitler arasında APTES ile modifiye edilmiş olan kompozitin spesifik aşınma oranı en iyi gelişmeyi (%88,5) göstermiştir.



Şekil 4.16. TPU/ÇK kompozitlerinin aşınmış yüzeylerin iki boyutlu yüzey alanları grafiği.

Çizelge 4.7. TPU ve TPU/ÇK kompozitlerinin aşınma özellikleri.

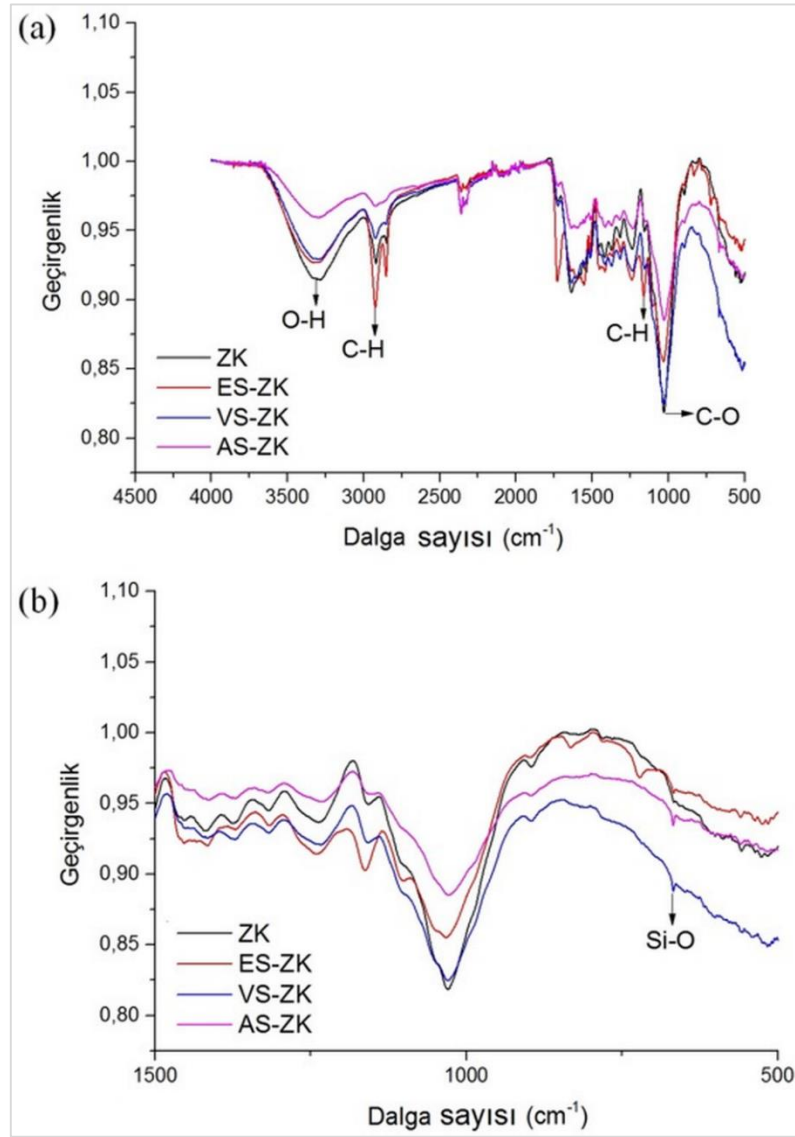
Örnekler	Stroke (mm)	Aşınma Yüzey Alanı (A) (mm ²)	Aşınma Hacmi (W) (mm ³)	Spesifik Aşınma Oranı (W _R) (mm ³ /Nm)
TPU	10	0,004	0,04	0,16
TPU/ÇK	10	0,374	3,74	14,96
TPU/ES-ÇK	10	0,19	1,9	7,6
TPU/AS-ÇK	10	0,043	0,43	1,72
TPU/OS-ÇK	10	0,102	1,02	4,08

4.3. TPU/ ZEYTİN KÜSPESİ (ZK) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

4.3.1. Zeytin Küspesi (ZK) Yüzeyinin Modifikasyonu

4.3.1.1. ATR/FTIR Analizi

Modifikasyonlu ve modifikasyonsuz zeytin küspesinin FTIR spektrumları Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Şekil 4.1 a'daki piklere bakıldığında 3500-3000 cm⁻¹'de gözlemlenen geniş bant -OH grubunun varlığını göstermektedir [51]. -CH gerilme titreşimleri ~ 2920 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir [89]. Alifatik bileşiklerin C-H bükme titreşimi bandı 1250 cm⁻¹'de görülmüştür [89]. 1020 cm⁻¹'deki pik, C-O bağ titreşiminden kaynaklanmaktadır [55]. 700 cm⁻¹'deki pik, Şekil 4.2 b'deki örneklerinde açıkça görülen Si-O titreşiminden kaynaklanmaktadır [55]. Çizelge 4.8, zeytin küspesi için gözlemlenen pikleri ve literatürde bildirilen pikleri göstermektedir.



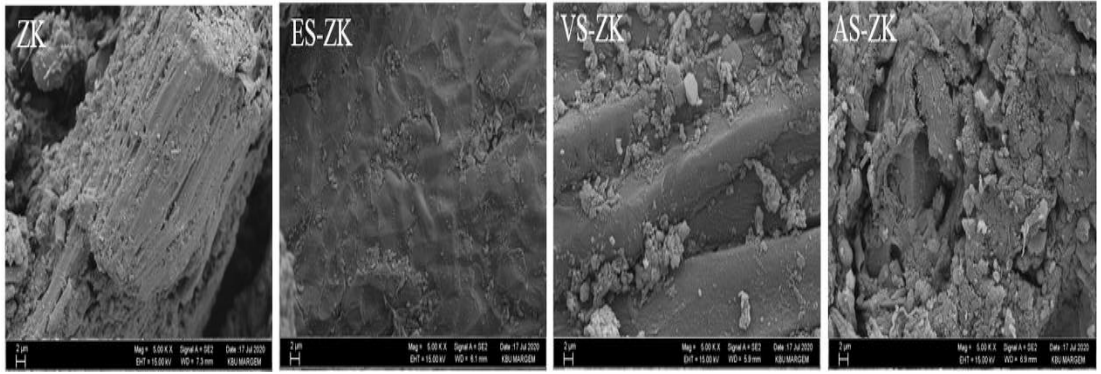
Şekil 4.17. a) ZK FTIR spektrumu (4500-500 cm^{-1}) b) ZK FTIR spektrumu (1500-500 cm^{-1} aralığı).

Çizelge 4.8. Zeytin küspesi için gözlemlenen pikler ve literatürde verilen pikler.

Gözlenen pikler (cm^{-1})	Titreşim modu	Literatürdeki pikler (cm^{-1})
3400	OH grubu varlığında	3500-3000 [51]
2920	sp^2 C-H gerilim titreşimi	2920 [89]
1250	Alifatik bileşiklerin C-H bükme titreşimi	1440-1220 [89]
1020	C-O bağı titreşimi	1020 [55]
700	Si-O titreşimi	650-800 [55]

4.3.1.2. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) Analizi

Yüzey modifikasyonu uygulanmamış ve uygulanmış ZK'nın yüzey özelliklerini incelemek için ZK numunelerine FESEM analizi yapılmıştır. ZK örneklerinin FESEM görüntülerine (Şekil 4.18) baktığımızda, yüzey modifikasyonsuz örnekte ZK tanelerinin içinde boşluklar olduğu gözlemlenmişken; farklı silanlama ajanları ile yapılan yüzey modifikasyonu ile ZK tozunun içindeki boşlukların kapandığı ve ZK tanelerinin etrafının yuvarlak bir şekilde silanlarla çevrildiği görülmektedir.



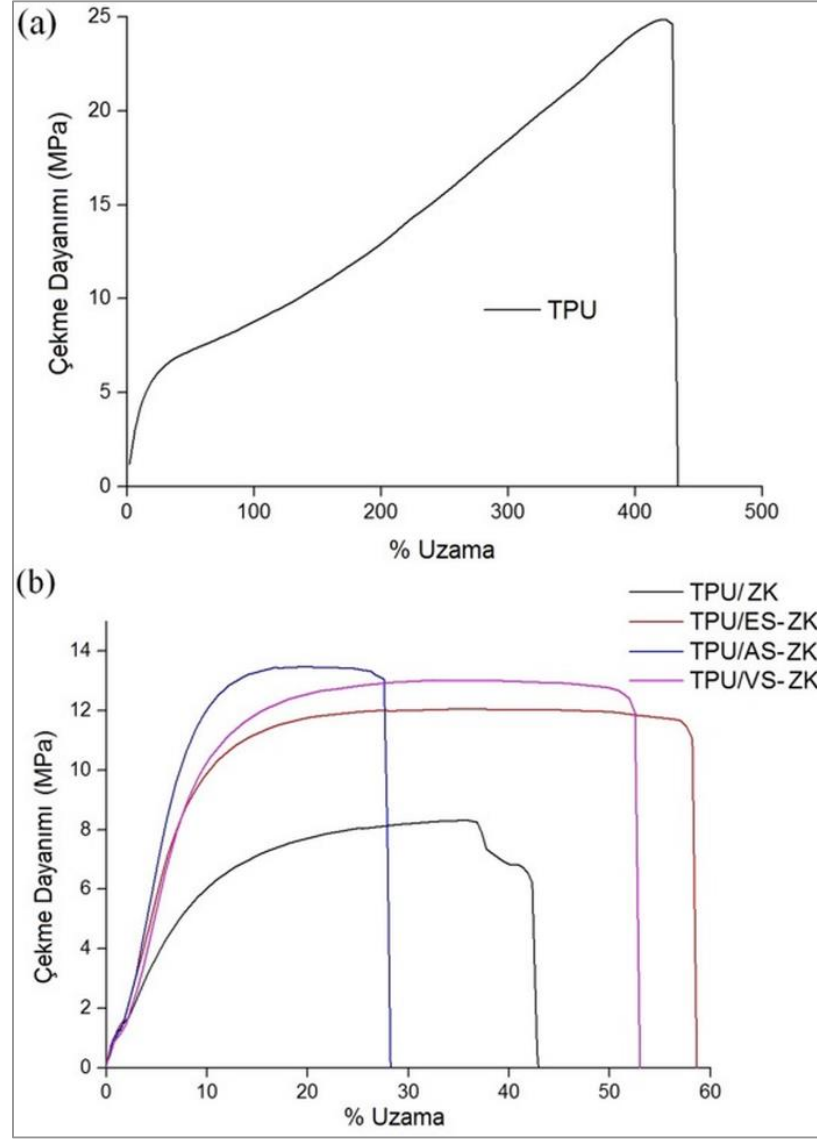
Şekil 4.18. Yüzey modifikasyonsuz ve yüzey modifikasyonlu ZK'nın FESEM görüntüleri.

4.3.2. TPU/Zeytin Küspesi (ZK) Ekokompozitlerinin Mekanik Özellikleri

4.3.2.1. Çekme Testi

Saf TPU ve kompozitlerinin çekme grafikleri sırasıyla Şekil 4.19 a ve Şekil 4.19 b'de ve çekme testi verileri Çizelge 4.9'da verilmiştir. TPU matrisine modifiye edilmemiş ZK tozunun eklenmesi ile, çekme mukavemetinde yaklaşık 3 kat azalma ve saf TPU'ya göre yaklaşık 10 kat uzama azalması gözlenmiştir. Öte yandan, Young modülünde yaklaşık 1,88 kat artış gözlenmiştir. Yüzey modifikasyonlu ZK içeren kompozitler, modifiye edilmemiş ZK ile dolgulu kompozitlerden daha yüksek gerilme mukavemet değerleri göstermiştir. TPU/AS-ZK kompozitinin gerilme dayanımı, diğer tüm kompozitler arasında (% 62,7) en yüksek gelişmeyi sağlamıştır. Bu sonuçlar, ZK ve TPU arasındaki arayüz etkileşimlerini artıran silanlama işleminden

kaynaklanmaktadır [57–60] ve APTES ile uygulanan yüzey modifikasyonunun TPU/ZK kompozitleri için en uygun silanlama maddesi olduğu görülmüştür.



Şekil 4.19. a) Saf TPU ve b) TPU/ZK kompozitlerinin çekme diyagramları.

Çizelge 4.9. TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin çekme özellikleri.

Örnekler	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Young Modülü (MPa)
TPU	24,6±1,4	424,0±22,3	57,8±3,4
TPU/ZK	8,3±1,1	42,5±15,7	108,8±3,7
TPU/ES-ZK	12,1±1,6	58,3±12,6	156,6±1,8
TPU/AS-ZK	13,5±1,3	27,7±19,7	177,1±2,6
TPU/VS-ZK	13,0±1,4	52,5±17,7	147,1±1,3

4.3.2.2. Sertlik Testi

Çizelge 4.10, TPU ve TPU/ZK kompozitlerin sertlik değerlerini göstermektedir. Saf TPU'nun sertliği ZK ilavesiyle artar. Shore A sertlik testine göre, silan ile modifiye edilmiş ZK içeren kompozitlerinin sertlik değerlerinin aynı olduğu ve saf TPU'ya kıyasla 12 birim arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca saf TPU'ya modifiye edilmemiş ZK ilave edildiğinde ise Shore A sertlik değerinin düştüğü görülmüştür. Shore D test verilerine göre ise vinilsilan ile modifiye edilen kompozitin en yüksek Shore D sertlik değerini gösterdiği ve artışın 21 birim olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.10. TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin sertlik değerleri.

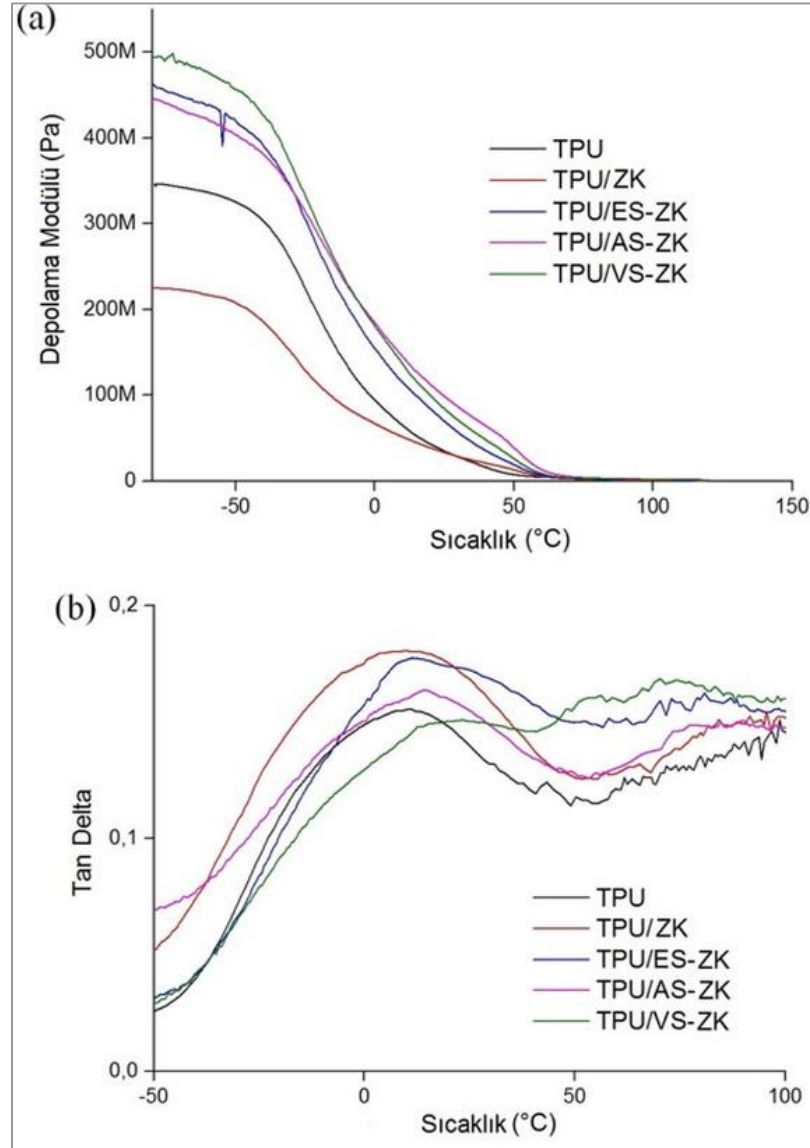
Örnekler	Shore A	Shore D
TPU	85	37
TPU/ZK	79	47
TPU/ES-ZK	97	52
TPU/AS-ZK	97	54
TPU/VS-ZK	97	58

4.3.3. TPU/Zeytin Küspesi (ZK) Ekokompozitlerinin Termomekanik Özellikleri

TPU ve kompozitlerinin depolama modülü eğrilerinde görüldüğü gibi (Şekil 4.20 a), yüzey modifikasyonu uygulanmış kompozitler saf TPU'dan daha yüksek depolama değerleri göstermiştir. Düşük sıcaklıklardaki depolama modülü eğrileri karşılaştırıldığında, vinilsilan ile modifiye edilmiş ZK içeren kompozit numunesinin, matrisle daha iyi yüzey uyumluluğu nedeniyle daha yüksek depolama modülü değerleri göstermiştir.

Tan δ eğrilerine göre (Şekil 4.20 b), saf TPU'nun camsı geçiş sıcaklığı (T_g) APTES ile modifiye edilen ZK ilavesi ile silanlama işleminden sonra uyumluluğun artması nedeniyle daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Tan δ piklerinin yüksekliği, matris ve katkı maddesinin yapışma kalitesini temsil eder [67,68]. Daha güçlü arayüzey yapışması düşük tan δ değerlerinde gözlenir [67]. Tan δ 'a karşı sıcaklık grafiğinden

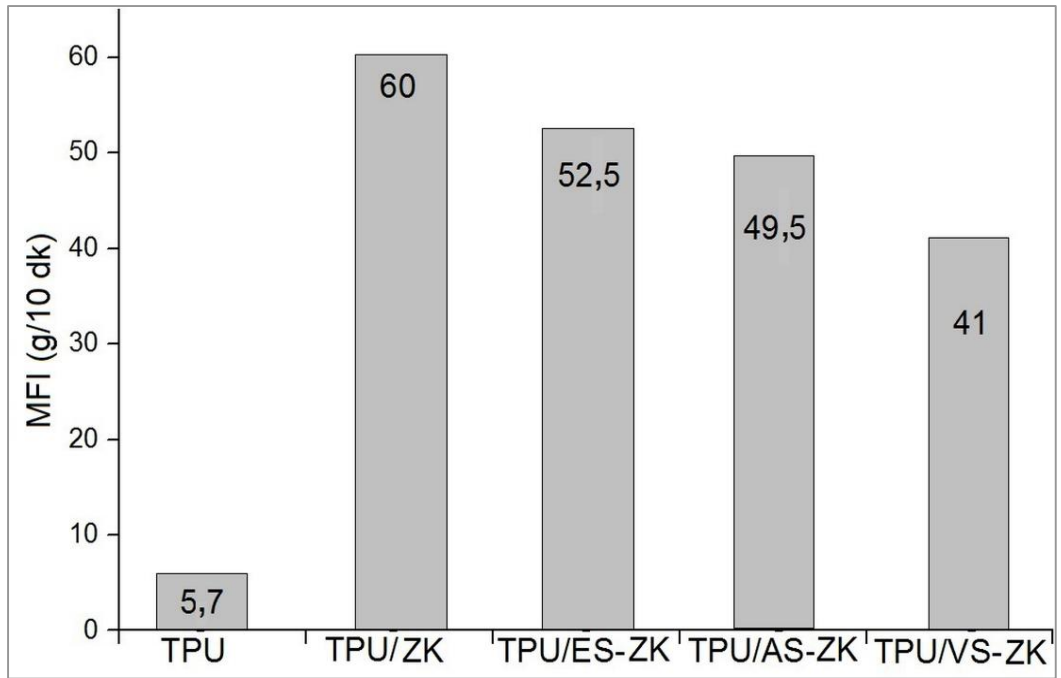
görüldüğü gibi (Şekil 4.20 b), saf TPU örnekler arasında yaklaşık -4°C 'de en yüksek $\tan \delta$ pikini gösterir. $\tan \delta$ pikinin yüksekliği modifiyesiz, epoksisilan ve APTES ile modifiye edilmiş ZK ilavesi ile artmaktayken, vinilsilan ile modifiye edilmiş ZK ilavesi ile azalmıştır. Vinilsilan ile modifiye edilen ZK'nın yol açtığı arayüz bölgesinde TPU'nun moleküler zincir hareketlerindeki azalmaya ilişkilendirilir. $\tan \delta$ -sıcaklık grafiğinde (Şekil 4.20 b); vinilsilan ile modifiye edilmiş ZK dolgu maddesini içeren TPU/ZK kompozitlerinin daha düşük $\tan \delta$ pik yükseliğine sahip olduğu ve TPU/ZK kompozitleri arasında en güçlü arayüzey yapışmasına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20. a) TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin depolama modülü eğrileri b) TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin $\tan \delta$ eğrileri.

4.3.4. TPU/Zeytin K sresi (ZK) Ekokompozitlerinin Erime Akış  l mleri

Şekil 4.21'e göre, modifiye edilmemiş ZK ve modifiye edilmiş ZK'nın TPU matrisine eklenmesi ile TPU'nun MFI değerinde önemli bir artış gözlenmiştir. Bu, saf TPU'ya kıyasla TPU/ZK kompozitlerinin viskozitesindeki azalışa ve yoğunluğundaki artışa bağlanabilir [69,84]. Dolgu malzemesi olarak modifiye edilmemiş ZK kompozitlerinin MFI değeri silanlama işlemi uygulanmış kompozitlerden daha yüksektir. Modifiye edilmemiş ZK içeren kompozitlerin d Őuk viskoziteye sahip olduğu, polimer zincir hareketliliğinin arttığı ve kalıbın doldurulmasının daha kolay olacağı söylenebilir [85, 86]. Dolgu malzemesi olarak silanla modifiye edilmemiş ZK kompozitlerin MFI değeri silanlama işlemi uygulanmış kompozitlerden daha yüksektir.

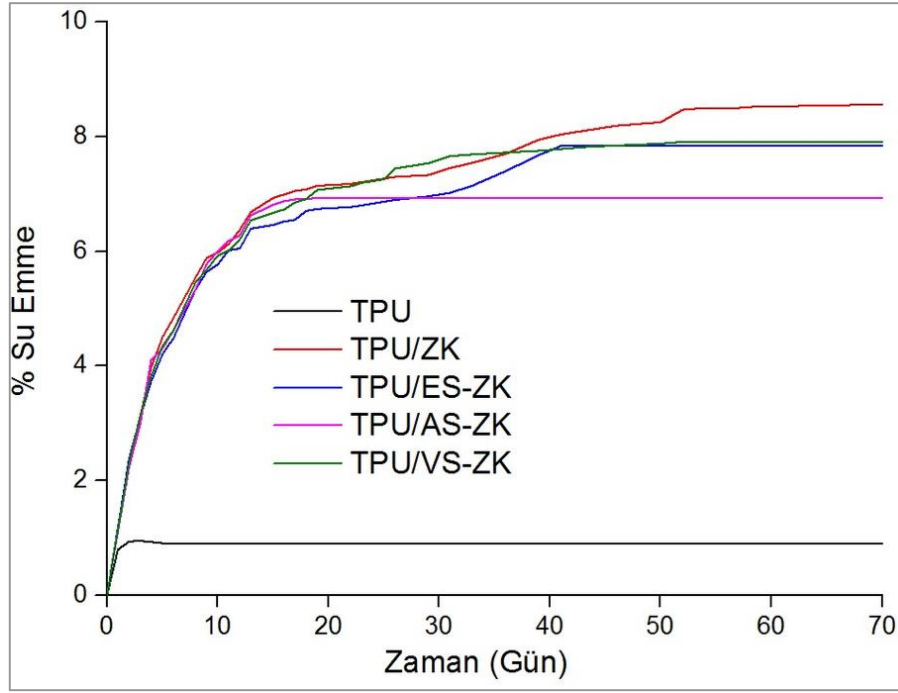


Şekil 4.21. TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin MFI değerleri.

4.3.5. TPU/Zeytin K sresi (ZK) Ekokompozitlerinin Su Emme Performansları

TPU ve kompozitlerin su emme eğrileri Şekil 4.22'de gösterilmektedir. Su emme testinin süresi 70 gün olarak belirlendi ve saf TPU'nun su emme oranı birkaç gün içinde % 0,9'a ulaşmıştır ve daha sonra bu değer test boyunca sabit kalmıştır. Modifiye edilmemiş ZK içeren kompozitlerin su emme değerleri, test aralığının sonunda

yaklaşık % 8,56 olarak bulunmuştur. Sırasıyla APTES, epoksisilan ve vinilsilan ile modifiye edilmiş ZK içeren kompozitlerin su emme kapasiteleri % 7, % 7,93 ve % 8,06 olarak hesaplanmıştır. Silan ile modifiye edilmiş ZK yüzeylerinin hidrofobik doğası, kompozit içindeki suyun nüfuz etmesini biraz zorlaştırmıştır ve bu, modifiye edilmemiş ZK içeren kompozitlerden daha az su emilimi sağlar [55].

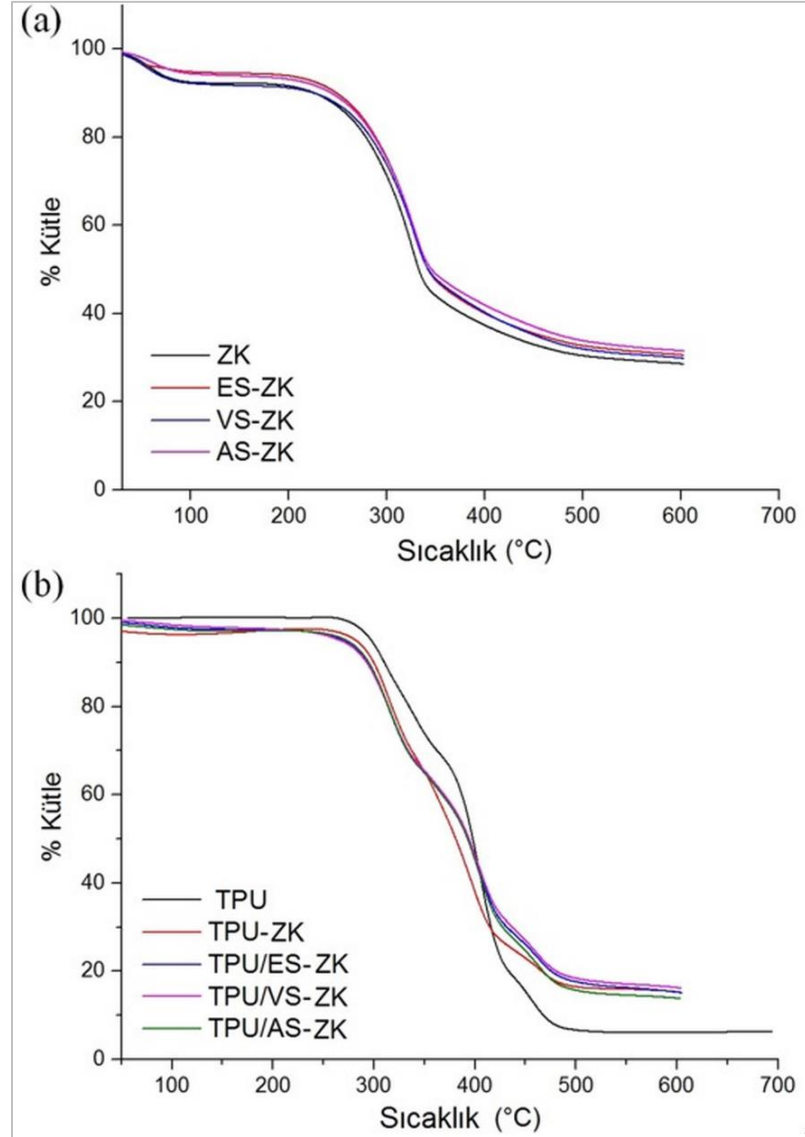


Şekil 4.22. TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin su emme eğrileri.

4.3.6. TPU/Zeytin Küspesi (ZK) Ekokompozitlerinin Termogravimetrik Analizi

Şekil 4.23 a, modifiyeli ve modifiyesiz ZK tozlarının TGA eğrilerini, Şekil 4.23 b ise TPU ve kompozitlerin TGA eğrilerini göstermektedir. Yüzey işlemi uygulanmış ve uygulanmamış ZK tozlarının TGA eğrilerinde 100-210 °C'deki yaklaşık % 4'lük bir kütle kaybının, zeytin çekirdek parçacıklarının ve diğer artıkların moleküler yapısına sıkışan nemin buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [90]. 210-340 °C arasındaki ana ağırlık kaybının sebebi ise zeytin küspesinde bulunan ana organik bileşiklerin, yani selüloz, hemiselüloz, lignin ve diğer selülozik olmayan bileşenlerin termal bozunmasıdır [90,91]. 350-500 °C arasındaki kütle kaybı lignin ve birinci bozunma aşaması sırasında oluşan tortunun aromatik halkalarının oksidasyon reaksiyonlarına karşılık gelmektedir [91]. Saf TPU ve kompozitler (Şekil 4.23 b), sert

TPU segmentindeki ürethan bağları ve yumuşak TPU segmentindeki poliöl gruplarından dolayı 280 °C ve 460 °C’de iki termal ayrışma aşamasına sahiptir [74, 75]. Bozunmanın ilk aşamasında, TPU’nun ilk ısıl kararlılığı, ZK numunelerinin eklenmesiyle önemli ölçüde azalır. Bununla birlikte, TPU’nun TGA eğrisi, ikinci aşamada ZK’nın ilave ile daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bu sonuç ayrıca ZK partiküllerinin, TPU’nun sert alanlarıyla daha uyumlu etkileşimleri yoluyla mikrofaz ayrımını geliştirdiğini gösterir. TPU ve kompozitlerinin, TGA eğrilerinin ilk aşamasında (260-480 °C) daha düşük termal kararlılığa sahip polimerlerin oksidasyonuna karşılık geldiğini gösterirken, 480 °C’nin üzerindeki ikinci aşamada ise, polimerlerin ve poliamid bölümleri eşzamanlı termal ve oksidatif bozunmasını göstermiştir [76]. Lignin içeriği, kompozitlerin termal kararlılığı üzerinde bir etkiye sahiptir [72,76,77]. TGA eğrilerinin ilk aşamasında, ZK’nın 250-460 °C aralığındaki ısıl kararlılığı, yüzey modifikasyonu nedeniyle azalır ve malzemenin daha yüksek bir karbonizasyon oranına neden olur [78]. ZK tozlarının TGA eğrilerinde görüldüğü gibi TPU/ZK kompozitlerindeki 100-210 °C aralığındaki kütle kaybı da zeytin çekirdek parçacıklarının ve diğer artıkların moleküler yapısına sıkışan nemin buharlaşmasıyla ilişkilendirilebilir [90]. Sıcaklığın artmasıyla birlikte lignin ve hemiselülozun bozunmaya başlamaktadır ve 275 °C’nin üzerinde nem ve uçucuların ekstraksiyonu, zeytin çekirdeği yüzeyinde boşlukların oluşmasına neden olur [90]. Sıcaklık 350 °C’nin üzerine çıktığında, hemiselüloz esas olarak gazlara ve asetik aside dönüşmektedir. Hemiselülozun ayrışması ile birlikte kütle kaybındaki artış selülozun bozunmasına atfedilir [90]. 475 °C’nin üzerindeki ağırlık kaybı ise toz örneklerde görüldüğü gibi lignin ve birinci bozunma aşaması sırasında oluşan tortunun aromatik halkalarının oksidasyon reaksiyonlarına karşılık geldiği düşünülmektedir [91]. Hem tozların hem de kompozitlerin TGA eğrilerindeki ağırlık kaybı, nem buharlaşması, lignin ve hemiselülozun bozunması ve aromatik halkaların oksidasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Saf TPU, yüksek sıcaklıklarda daha düşük ısıl kararlılığa sahiptir, çünkü düşük sıcaklıklarda saf TPU’nun kalıntı içeriği miktarı veya kömür içeriği daha azdır.

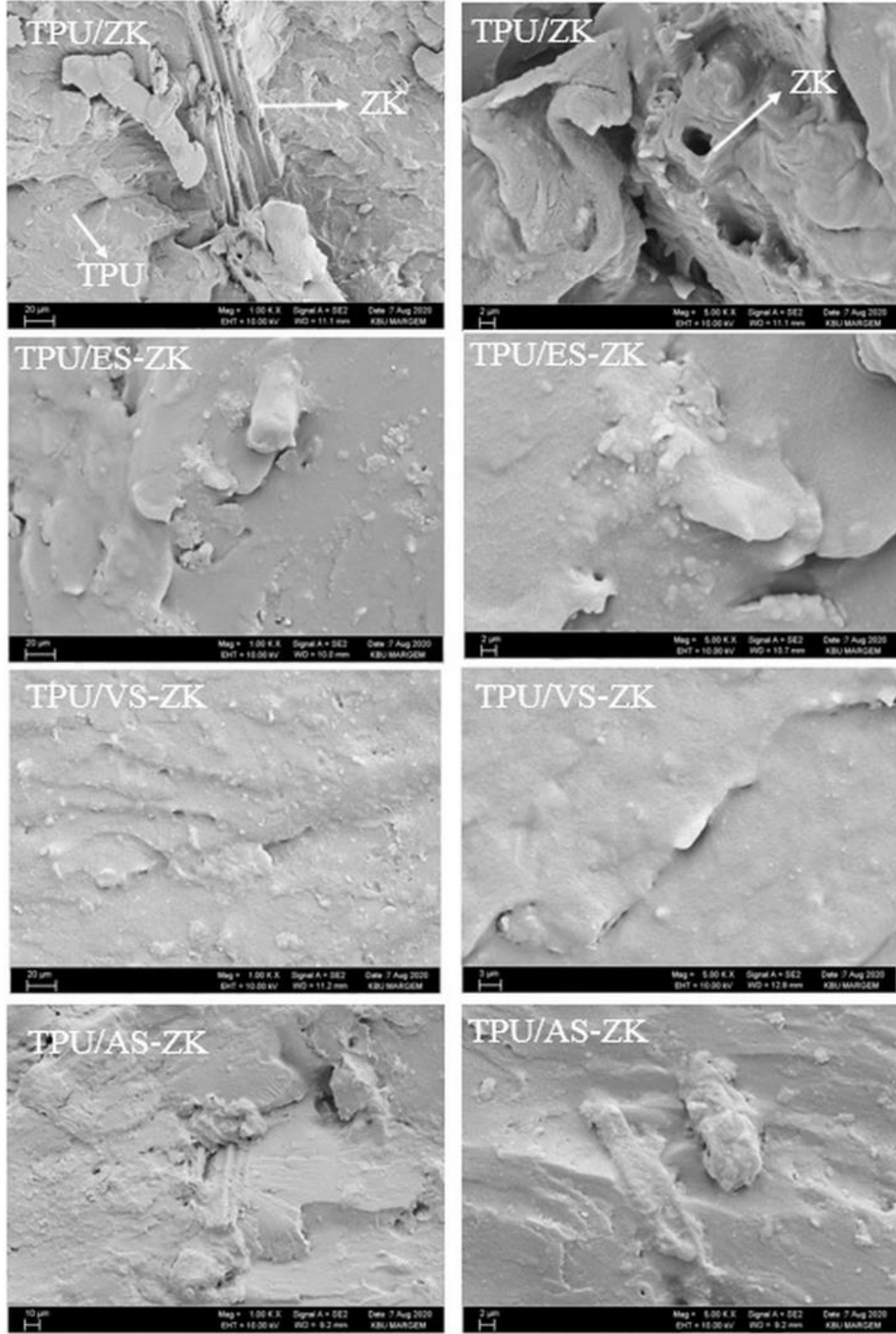


Şekil 4.23. a) ZK tozlarının TGA eğrileri, b) TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin TGA eğrileri.

4.3.7. TPU/Zeytin Küspesi (ZK) Ekokompozitlerinin Morfolojik Karakterizasyonu

Kompozitlerin FESEM mikrografları incelendiğinde (Şekil 4.24), modifiye edilmemiş ZK içeren kompozitler için matris ve dolgu arayüzünde iyi bir yapışma olmadığı görülmektedir. Yapışmanın zayıf olması nedeniyle iki faz arasındaki büyük boşluklar elde edilmiştir ve TPU polimer matris tarafından kaplanmamış durumdadır. Yüzey modifikasyonu uygulanmış ZK içeren kompozitlerde, ZK tanelerinin silanlama işlemi ile TPU matrise gömüldüğü ve matris ile modifiye ZK arasında arayüzey

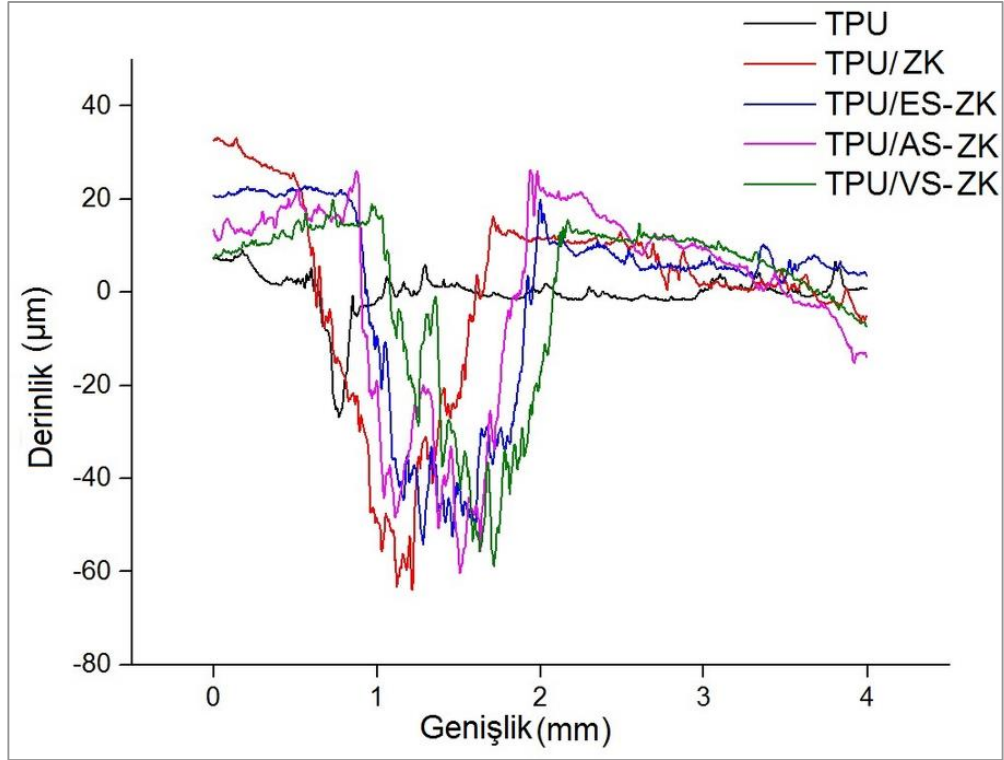
uyumluluğunda bir artışa neden olan yüzey işlemleri sayesinde iki faz arasında nispeten daha iyi yapışma sağlandığı gözlenmiştir [81,82].



Şekil 4.24. TPU/ZK kompozitlerinin FESEM görüntüleri.

4.3.8. TPU/Zeytin K spesti (ZK) Ekokompozitlerinin Aşınma  zellikleri

TPU/ZK kompozitlerinin aşınmış yüzeylerin iki boyutlu yüzey alanları grafiği Şekil 4.25’de gösterilmiştir. Çizelge 4.11’de TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin aşınma özellikleri değerleri verilmiştir. Spesifik aşınma oranı arttıkça aşınma direnci azalmaktadır [48,49]. Saf TPU’ya modifiye edilmiş veya edilmemiş ZK’nın katılmasıyla beraber spesifik aşınma oranlarının arttığı ve dolayısıyla aşınma dirençlerinin düştüğü görülmüştür. TPU/ZK kompozitlerine bakıldığında silanlama yüzey modifikasyonu ile birlikte spesifik aşınma oranlarının azaldığı ve aşınma dirençlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Kompozitler arasında vinilsilan ile modifiye edilmiş olan kompozitin spesifik aşınma oranı en iyi gelişmeyi (%22,6) göstermiştir.



Şekil 4.25. TPU/ZK kompozitlerinin aşınmış yüzeylerin iki boyutlu yüzey alanları grafiği.

Çizelge 4.11. TPU ve TPU/ZK kompozitlerinin aşınma özellikleri.

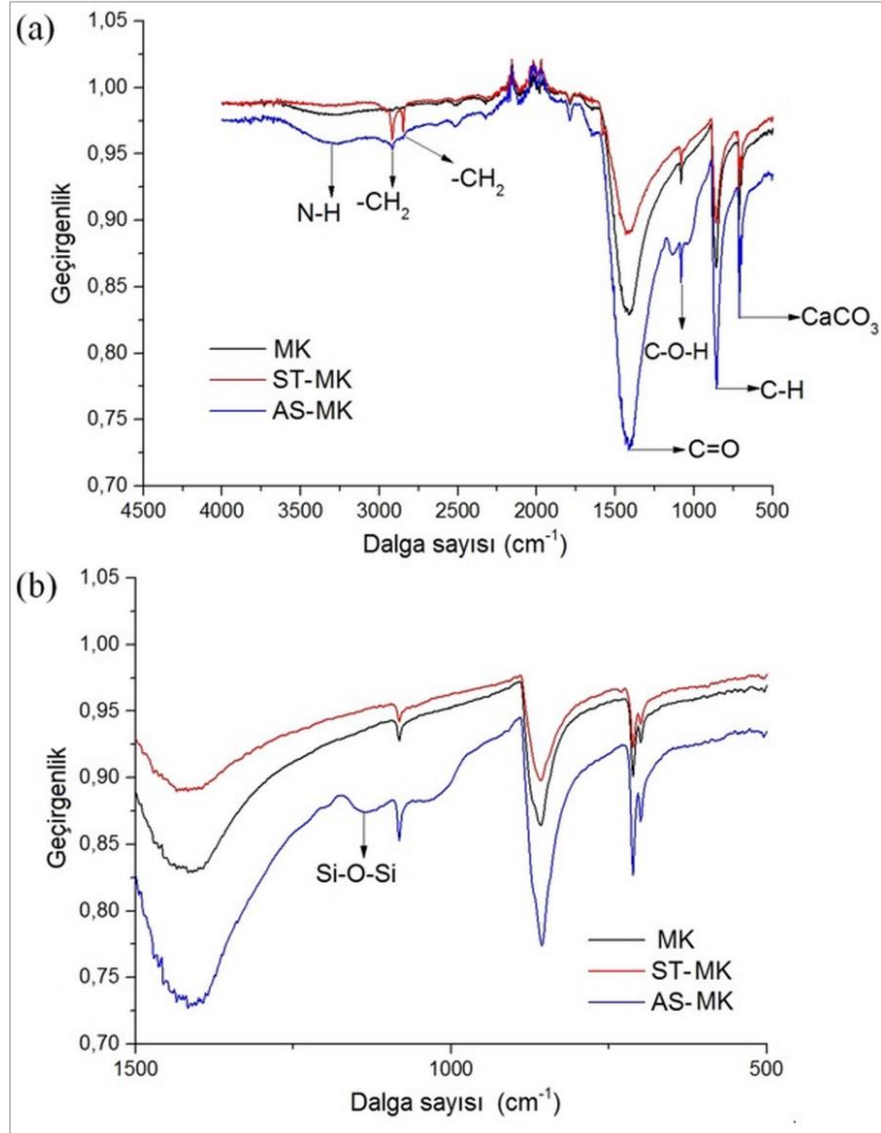
Örnekler	Stroke (mm)	Aşınma Yüzey Alanı (A) (mm ²)	Aşınma Hacmi (W) (mm ³)	Spesifik Aşınma Oranı (W _R) (mm ³ /Nm)
TPU	10	0,004	0,04	0,16
TPU/ZK	10	0,053	0,53	2,12
TPU/ES-ZK	10	0,048	0,48	1,92
TPU/AS-ZK	10	0,046	0,46	1,84
TPU/VS-ZK	10	0,041	0,41	1,64

4.4. TPU/ MİDYE KABUĞU (MK) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

4.4.1. Midye Kabuğu (MK) Yüzeyinin Modifikasyonu

4.4.1.1. ATR/FTIR Analizi

Modifikasyonlu ve modifikasyonsuz midye kabuğunun FTIR spektrumları Şekil 4.26'da gösterilmiştir. Şekil 4.26 a'daki piklere bakıldığında 3310 cm⁻¹'de gözlemlenen pik, amid N-H fonksiyonel grubudur [92]. -CH₂ gerilme titreşimleri 2917 ve 2848 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir [92,93]. 1416 cm⁻¹'deki pik, yapısal proteinlerin ve amino asitlerin C = O gerilmesine aittir [92]. 1082 cm⁻¹'deki pik karbonil (C-O-H) grubu titreşimidir [92]. 856 cm⁻¹'deki pik C-H bükme titreşiminden kaynaklanmaktadır [92]. 711 cm⁻¹'deki pik, kalsit (CaCO₃) pikidir [94]. Şekil 4.26 b'deki örneklerinde açıkça görülen 1145 cm⁻¹'deki pik siloksan (Si-O-Si) grubundan kaynaklanmaktadır [95–97]. Çizelge 4.12, midye kabuğu için gözlemlenen pikleri ve literatürde bildirilen pikleri göstermektedir.



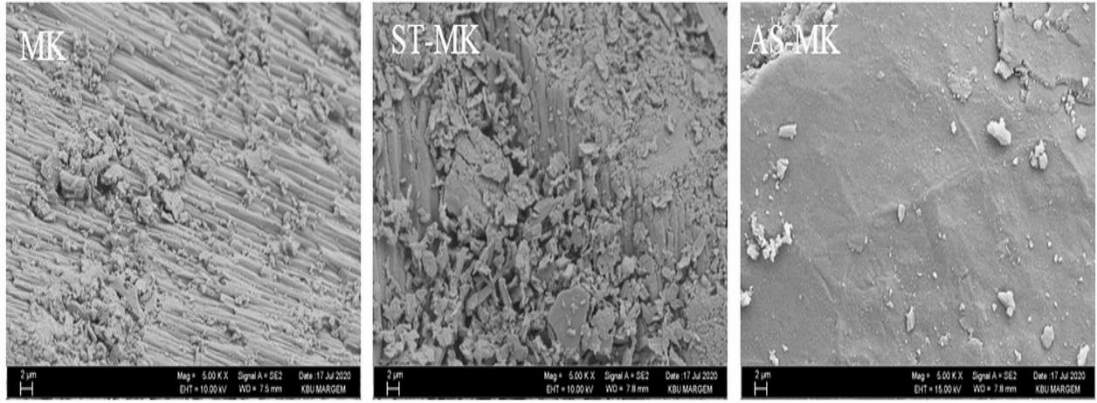
Şekil 4.26. a) MK FTIR spektrumu (4500-500 cm^{-1}) b) MK FTIR spektrumu (1500-500 cm^{-1} aralığı).

Çizelge 4.12. Midye kabuğu için gözlemlenen pikler ve literatürde verilen pikler.

Gözlenen pikler (cm^{-1})	Titreşim modu	Literatürdeki pikler (cm^{-1})
3310	Amid N-H fonksiyonel grubu	3315, 3217 [92]
2917, 2848	-CH ₂ grubu gerilme titreşimi	2917, 2848 [92, 93]
1416	Yapısal proteinlerin ve amino asitlerin C=O gerilmesi	1403 [92]
1145	Siloksan (Si-O-Si) grubu	1250-1000 [95-97]
1082	Karbonil (C-O-H) grubu titreşimi	1067 [92]
856	C-H bükme titreşimi	902-845 [92]
711	Kalsit (CaCO ₃) piki	711 [94]

4.4.1.2. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) Analizi

Yüzey modifikasyonu uygulanmamış ve uygulanmış MK'nın yüzey özelliklerini incelemek için MK numunelerine FESEM analizi yapılmıştır. MK örneklerinin FESEM görüntülerine (Şekil 4.27) baktığımızda, yapılan yüzey modifikasyonları ile MK tozunun tanelerinin etrafının çevrelendiği ve modifikasyonlu MK tanelerinin modifikasyon sonucunda yüzeye gömüldüğü görülmektedir.

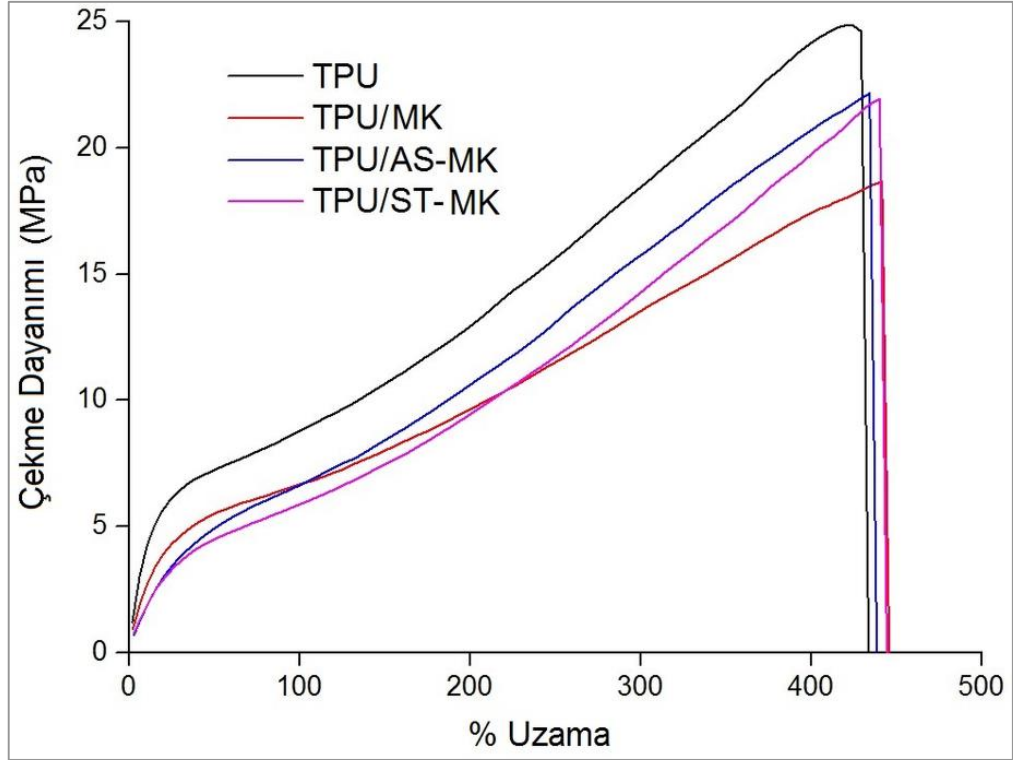


Şekil 4.27. Yüzey modifikasyonsuz ve yüzey modifikasyonlu MK'nın FESEM görüntüleri.

4.4.2. TPU/Midye Kabuğu (MK) Ekokompozitlerinin Mekanik Özellikleri

4.4.2.1. Çekme Testi

TPU ve kompozitlerinin çekme grafiği Şekil 4.28'de ve çekme testi verileri Çizelge 4.13'de verilmiştir. TPU matrisine modifiye edilmemiş MK tozunun eklenmesi ile, çekme mukavemetinde yaklaşık 1,32 kat azalma ve saf TPU'ya göre yaklaşık 1,05 kat uzama artması gözlenmiştir. Öte yandan, Young modülünde yaklaşık 1,86 kat azalış gözlenmiştir. Yüzey modifikasyonlu MK içeren kompozitler, modifiye edilmemiş MK ile dolgulu kompozitlerden daha yüksek gerilme mukavemet değerleri göstermiştir. TPU/AS-MK kompozitinin gerilme dayanımı, diğer tüm kompozitler arasında (% 19,35) en yüksek gelişmeyi sağlamıştır. Bu sonuçlar, MK ve TPU arasındaki arayüz etkileşimlerini artıran silanlama işleminden kaynaklanmaktadır [57–60] ve APTES ile yapılan yüzey modifikasyonunun TPU/MK kompozitleri için en uygun yüzey işlemi olduğu görülmüştür.



Şekil 4.28. TPU ve TPU/MK kompozitlerinin çekme diyagramları.

Çizelge 4.13. TPU ve TPU/MK kompozitlerinin çekme özellikleri.

Örnekler	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Young modülü (MPa)
TPU	24,6±1,4	424,0±22,3	57,8±3,4
TPU/MK	18,6±1,4	445,5±13,3	31,1±2,7
TPU/AS-MK	22,2±1,1	438,3±10,8	18,2±2,5
TPU/ST-MK	21,9±1,2	444,2±11,5	19,1±2,4

4.4.2.2. Sertlik Testi

Çizelge 4.14, TPU ve TPU/MK kompozitlerin sertlik değerlerini göstermektedir. Saf TPU'nun sertliği MK ilavesiyle artar. Shore A sertlik testine göre, silan ile modifiye edilmiş ve stearik asit ile modifiye edilmiş MK içeren kompozitlerinin sertlik değerlerinin aynı olduğu ve saf TPU'ya kıyasla 9 birim arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca saf TPU'ya modifiye edilmemiş MK ilave edildiğinde ise Shore A sertlik değerinin maksimum olduğu görülmüştür. Shore D test verilerine göre ise modifiye edilmemiş

MK içeren kompozitin en yüksek Shore D sertlik değerini gösterdiği ve artışın 7 birim olduğu görülmüştür.

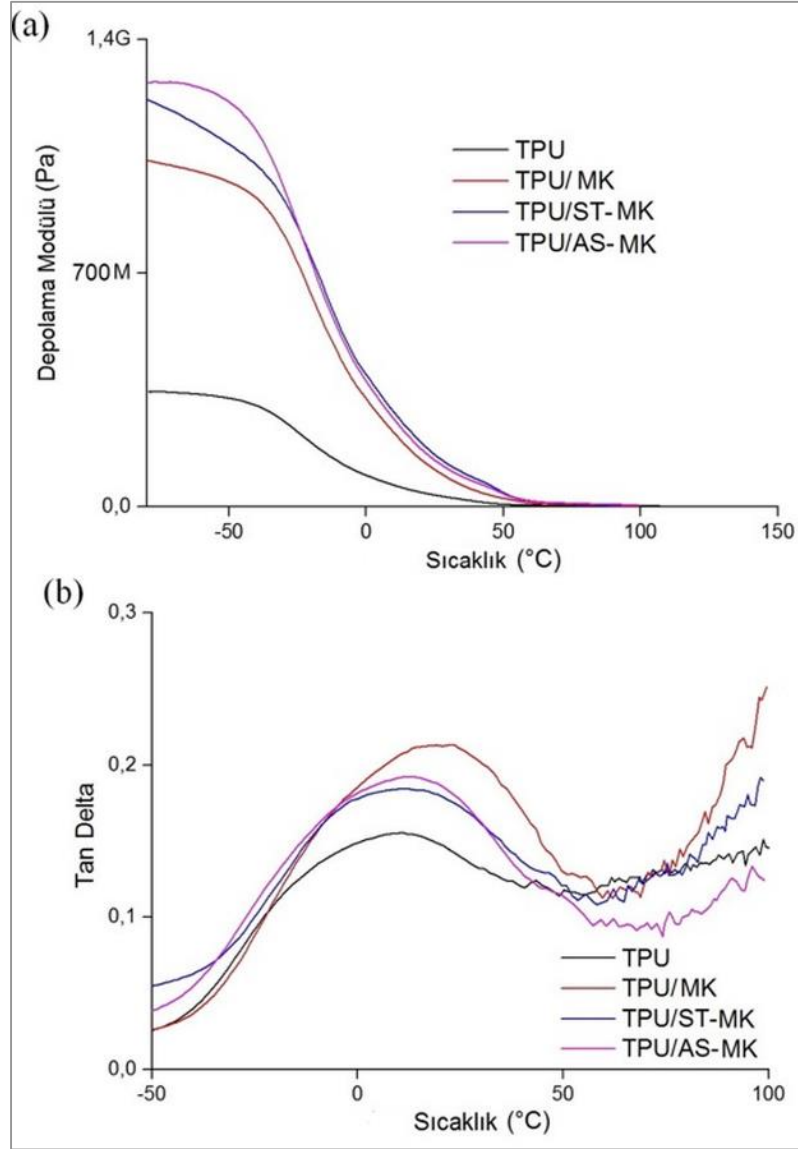
Çizelge 4.14. TPU ve TPU/MK kompozitlerinin sertlik değerleri.

Örnekler	Shore A	Shore D
TPU	85	37
TPU/MK	96	44
TPU/AS-MK	94	43
TPU/ST-MK	94	42

4.4.3. TPU/Midye Kabuğu (MK) Ekokompozitlerinin Termomekanik Özellikleri

TPU ve kompozitlerinin depolama modülü eğrilerinde görüldüğü gibi (Şekil 4.29 a), kompozitler saf TPU'dan daha yüksek depolama değerleri göstermiştir. Düşük sıcaklıklardaki depolama modülü eğrileri karşılaştırıldığında, APTES ile modifiye edilmiş MK içeren kompozit numunesinin, matrisle daha iyi yüzey uyumluluğu nedeniyle daha yüksek depolama modülü değerleri göstermiştir.

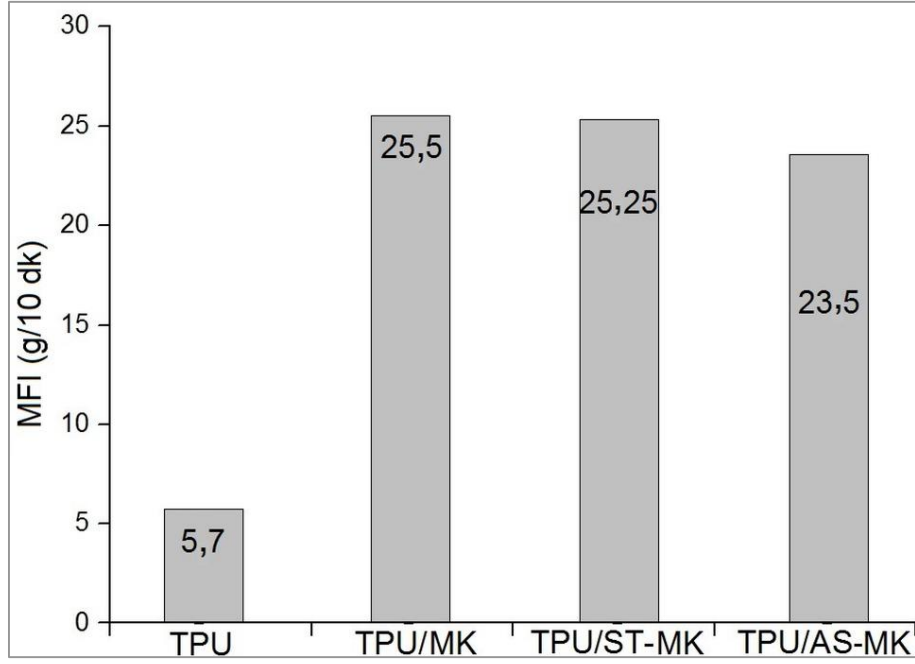
Tan δ eğrilerine göre (Şekil 4.29 b), saf TPU'nun camsı geçiş sıcaklığı (T_g) modifiyeli ve modifiyesiz MK ilavesi ile daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Tan δ piklerinin yüksekliği, matris ve katkı maddesinin yapışma kalitesini temsil eder [67, 68]. Daha güçlü arayüzey yapışması düşük tan δ değerlerinde gözlenir [67]. Tan δ 'a karşı sıcaklık grafiğinden görüldüğü gibi (Şekil 4.29 b), saf TPU örnekler arasında yaklaşık -4 °C'de en düşük tan δ pikini gösterir. Tan δ pikinin yüksekliği MK ilavesi ile artmaktadır. Tan δ -sıcaklık grafiğinde (Şekil 4.29 b); stearik asit ile modifiye edilmiş MK dolgu maddesini içeren TPU/MK kompozitlerinin diğer kompozitlere göre daha düşük tan δ pik yükseliğine sahip olduğu ve TPU/MK kompozitleri arasında en güçlü arayüzey yapışmasına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.29. a) TPU ve TPU/MK kompozitlerinin depolama modülü eğrileri b) TPU ve TPU/MK kompozitlerinin Tan δ eğrileri.

4.4.4. TPU/Midye Kabuğu (MK) Ekokompozitlerinin Erime Akış Ölçümleri

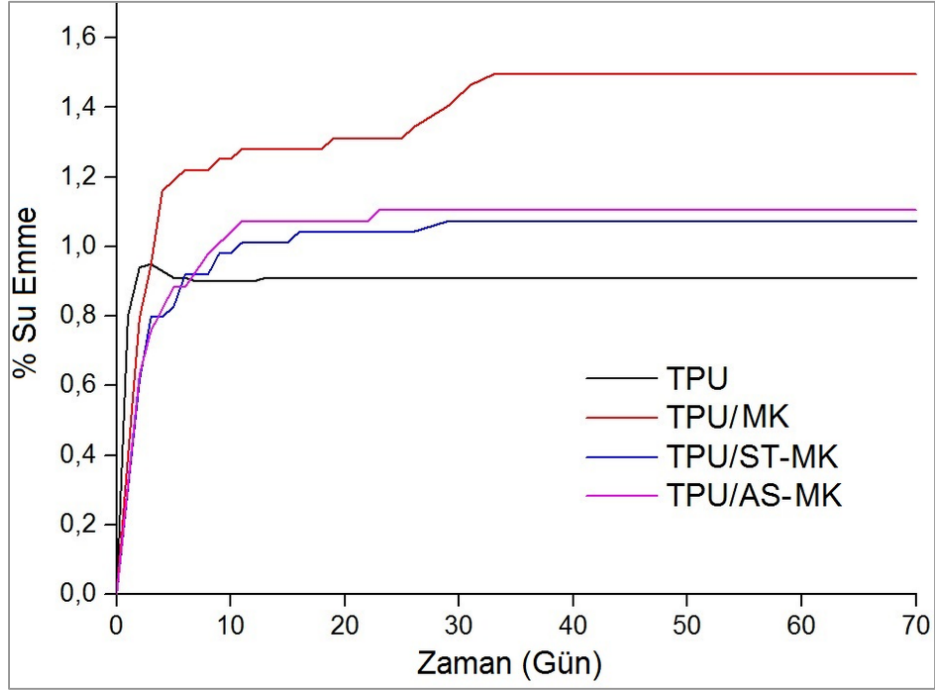
Şekil 4.30'a göre, modifiye edilmemiş MK ve modifiye edilmiş MK'nın TPU matrisine eklenmesi ile TPU'nun MFI değerinde bir artış gözlenmiştir. Bu, saf TPU'ya kıyasla TPU/MK kompozitlerinin viskozitesindeki azalışa bağlanabilir [84]. Dolgu malzemesi olarak modifiye edilmemiş MK kompozitlerinin MFI değeri silanlama işlemi uygulanmış kompozitlerden daha yüksektir. Modifiye edilmemiş MK içeren kompozitlerin düşük viskoziteye sahip olduğu, polimer zincir hareketliliğinin arttığı ve kalıbın doldurulmasının daha kolay olacağı söylenebilir [85, 86].



Şekil 4.30. TPU ve TPU/MK kompozitlerinin MFI değerleri.

4.4.5. TPU/Midye Kabuğu (MK) Ekokompozitlerinin Su Emme Performansları

TPU ve kompozitlerin su emme eğrileri Şekil 4.31’de gösterilmektedir. Su emme testinin süresi 70 gün olarak belirlendi ve saf TPU’nun su emme oranı birkaç gün içinde % 0,9’a ulaşmıştır ve daha sonra bu değer test boyunca sabit kalmıştır. Modifiye edilmemiş MK ve modifiye edilmiş MK içeren kompozitlerin su emme değerlerinin, test aralığının sonunda birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Sırasıyla modifiye edilmemiş, APTES ve stearik asit ile modifiye edilmiş MK içeren kompozitlerin su emme kapasiteleri % 1,50, % 1,10 ve % 1,07 olarak hesaplanmıştır. Stearik asit ile modifiye edilmiş MK içeren kompozit yüzeylerinin daha fazla hidrofobiklik gösterdiği gözlemlenmiştir.

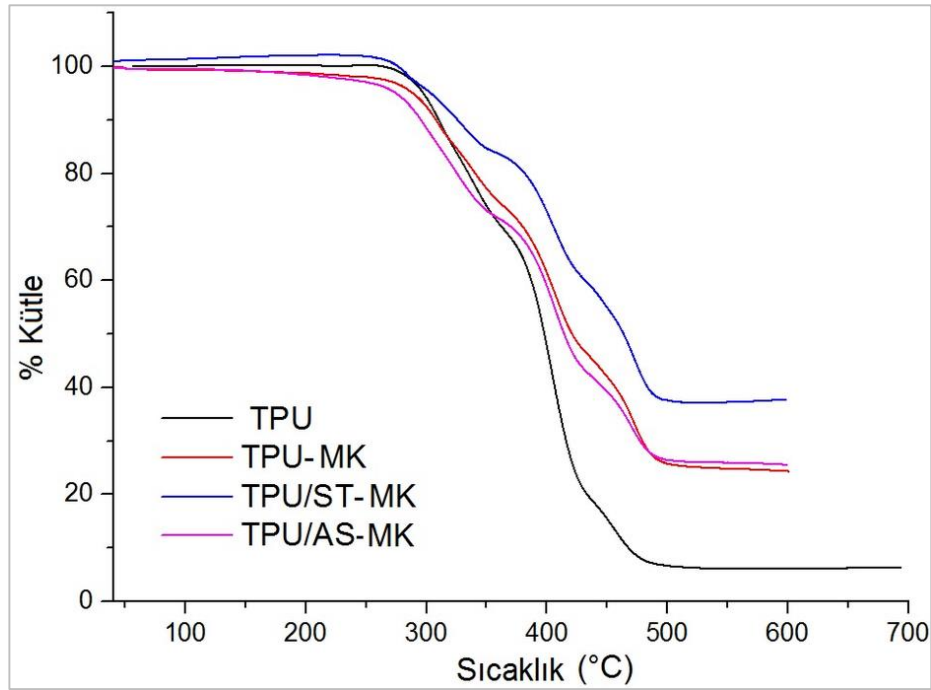


Şekil 4.31. TPU ve TPU/MK kompozitlerinin su emme eğrileri.

4.4.6. TPU/Midye Kabuğu (MK) Ekokompozitlerinin Termogravimetrik Analizi

Şekil 4.32 TPU ve kompozitlerin TGA eğrilerini göstermektedir. Saf TPU ve kompozitler (Şekil 4.32), sert TPU segmentindeki üretilen bağları ve yumuşak TPU segmentindeki polioller gruplarından dolayı 280 °C ve 460 °C’de iki termal ayrışma aşamasına sahiptir [74,75]. Bozunmanın ilk aşamasında, TPU’nun ilk ısıl kararlılığı, modifikasyonsuz ve APTES ile modifiye edilmiş MK dolgu maddelerinin eklenmesiyle önemli ölçüde azalırken, stearik asitle modifiye edilmiş MK içeren numunenin ısıl kararlılığı artmıştır. Bununla birlikte, TPU’nun TGA eğrisi, ikinci aşamada MK’nın ilave ile daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bu sonuç ayrıca MK partiküllerinin, TPU’nun sert alanlarıyla daha uyumlu etkileşimleri yoluyla mikrofaz ayrımını geliştirdiğini gösterir. TPU ve kompozitlerinin, TGA eğrilerinin ilk aşamasında (260-480 °C) daha düşük termal kararlılığa sahip polimerlerin oksidasyonuna karşılık geldiğini gösterirken, 480 °C’nin üzerindeki ikinci aşamada ise, polimerlerin ve poliamid bölümleri eşzamanlı termal ve oksidatif bozunmasını göstermiştir [76]. Lignin içeriği, kompozitlerin termal kararlılığı üzerinde bir etkiye sahiptir [72,76,77]. TGA eğrilerinin ilk aşamasında, MK’nın 250-470 °C aralığındaki ısıl kararlılığı, APTES ile yüzey modifikasyonu nedeniyle azalır ve malzemenin

daha yüksek bir karbonizasyon oranına neden olur [78]. Kompozitlerde yaklaşık 275 °C'deki pikler, organik makromoleküllerin ayrışmasına ve fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon ile nemin buharlaşmasına bağlanabilir [92,98]. Sıcaklık 380 °C'nin üzerinde olduğunda, CaCO₃'ün kristal fazı aragonit kalsite dönüşmektedir ve daha yüksek sıcaklıklarda kalsitten CaO ve CO₂'ye dönüşüm olmaktadır [92,98]. Saf TPU, yüksek sıcaklıklarda daha düşük ısıl kararlılığa sahiptir, çünkü düşük sıcaklıklarda saf TPU'nun kalıntı içeriği miktarı veya kömür içeriği daha azdır.

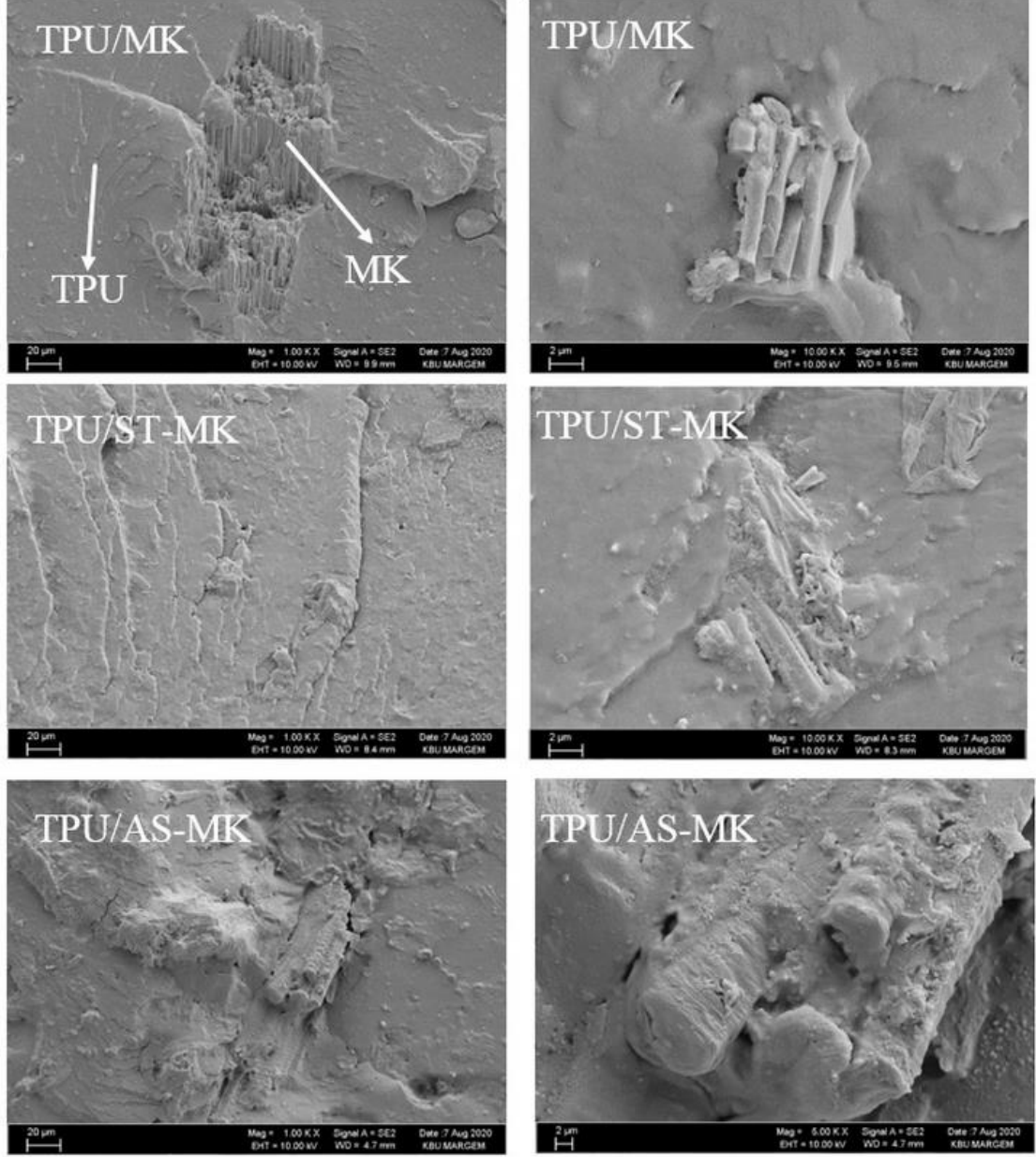


Şekil 4.32. TPU ve TPU/MK kompozitlerinin TGA eğrileri.

4.4.7. TPU/Midye Kabuğu (MK) Ekokompozitlerinin Morfolojik Karakterizasyonu

Kompozitlerin FESEM mikrografları incelendiğinde (Şekil 4.33), modifiye edilmemiş MK içeren kompozitler için matris ve dolgu arayüzünde iyi bir yapışma olmadığı görülmektedir ve TPU polimer matris tarafından kaplanmamış durumdadır. Yüzey modifikasyonu uygulanmış MK içeren kompozitlerde, MK tanelerinin silanlama ve stearik asitleme işlemi ile TPU matrise gömüldüğü ve matris ile modifiye MK arasında arayüzey uyumluluğunda bir artışa neden olan yüzey işlemleri sayesinde iki faz arasında nispeten daha iyi yapışma sağlandığı gözlenmiştir [81,82]. Modifiyeli MK

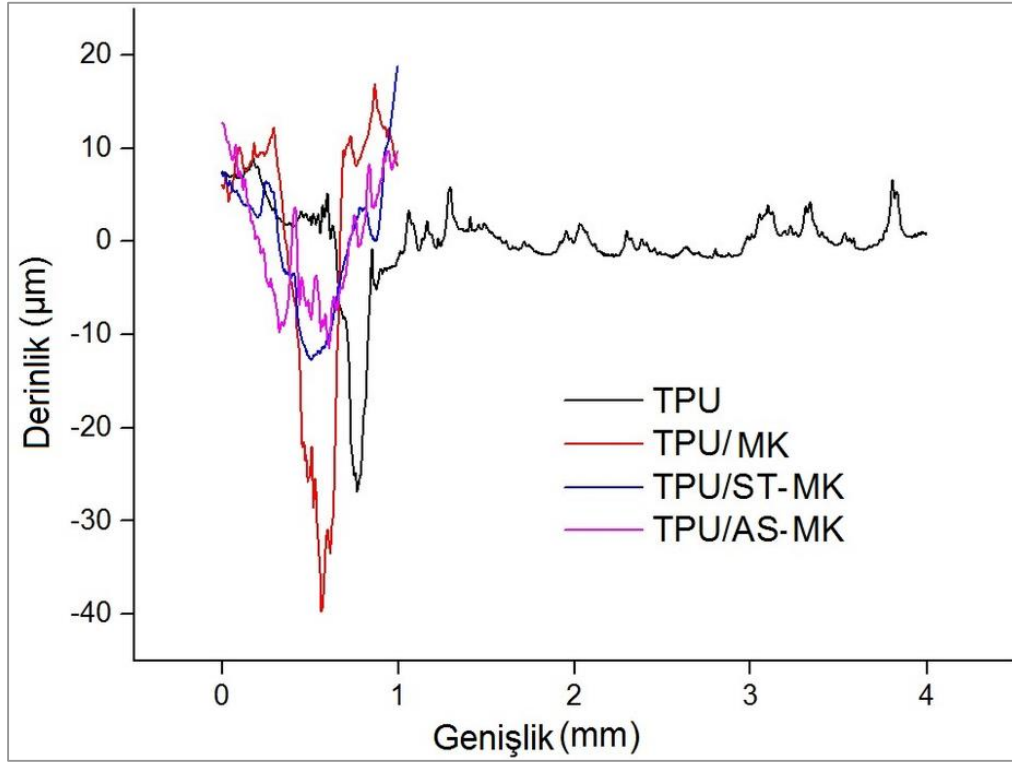
içeren kompozitlerin FESEM görüntülerine bakıldığında; MK tanelerinin TPU polimer matris ile kaplandığı görülmektedir.



Şekil 4.33. TPU/MK kompozitlerinin FESEM görüntüleri.

4.4.8. TPU/Midye Kabuğu (MK) Ekokompozitlerinin Aşınma Özellikleri

TPU/MK kompozitlerinin aşınmış yüzeylerin iki boyutlu yüzey alanları grafiği Şekil 4.34'de gösterilmiştir. Çizelge 4.15'de TPU ve TPU/MK kompozitlerinin aşınma özellikleri değerleri verilmiştir. Spesifik aşınma oranı arttıkça aşınma direnci azalmaktadır [48,49]. Saf TPU'ya modifiye edilmiş MK'nın katılmasıyla spesifik aşınma oranları azaldığı ve aşınma dirençlerinin arttığı gözlemlenirken; modifiye edilmemiş MK'nın katılmasıyla beraber spesifik aşınma oranlarının arttığı ve dolayısıyla aşınma dirençlerinin düştüğü görülmüştür. Kompozitler arasında APTES ile modifiye edilmiş olan kompozitin spesifik aşınma oranı en iyi gelişmeyi (%85,7) göstermiştir ve saf TPU'nun aşınma direncini ise %75 oranında geliştirmiştir.



Şekil 4.34. TPU/MK kompozitlerinin aşınmış yüzeylerin iki boyutlu yüzey alanları grafiği.

Çizelge 4.15. TPU ve TPU/MK kompozitlerinin aşınma özellikleri.

Örnekler	Stroke (mm)	Aşınma Yüzey Alanı (A) (mm ²)	Aşınma Hacmi (W) (mm ³)	Spesifik Aşınma Oranı (W _R) (mm ³ /Nm)
TPU	10	0,004	0,04	0,16
TPU/MK	10	0,007	0,07	0,28
TPU/ST-MK	10	0,002	0,02	0,08
TPU/AS-MK	10	0,001	0,01	0,04

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Bu tezde, farklı türden dolgu maddelerinin çeşitli yüzey modifikasyonlarının, TPU bazlı kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Yüzey modifikasyonsuz dolgu maddeli kompozitlere kıyasla yüzey modifikasyonlu dolgu maddesi içeren kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinde daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

5.1. YÜZEY MODİFİKASYONUNUN TPU/HURMA ÇEKİRDEĞİ (HC) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

İki farklı yüzey modifikasyonu uygulanmış ve yüzey modifikasyonu uygulanmamış HC içeren TPU/HC ekokompozitlerinin mekanik, termal, morfolojik özellikleri incelenmiştir. HC tozlarının morfolojik özellikleri incelendiğinde (Şekil 4.2) yüzey modifikasyonu ile HC yüzeyinin pürüzlü hale geldiği; TPU/HC kompozitlerinin morfolojik özelliklerine (Şekil 4.7) bakıldığında ise silan ile modifikasyonu yapılmış olan örnekte TPU ve HC arasındaki yapışmanın en iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca kompozitlerin % su emme verilerine (Şekil 4.5) bakıldığında; kompozitler arasında TPU/Si-HC'nin % su emme değerinin en düşük olduğu görülmüştür ve kompozitlerin morfolojik özellikleri ile uyumludur. Yüzey modifikasyonlu ve modifikasyonsuz TPU/HC kompozitlerinin çekme dayanımları ve kopma uzamaları saf TPU'ya göre daha düşük iken, Young modülleri ise daha yüksektir (Çizelge 4.2) ve sertlik değerleri (Çizelge 4.3) artmaktadır. Selülozik dolgu maddeleri polimere hafiflik ve sertlik verir. Polarite arttıkça malzemelerin sertlik değeri artar ve kopmada uzama azalır. Modifikasyonsuz HC tozları hem selülozik yapıdadır hem de polar grupta yağ asitleri içermektedir. Ayrıca yapılan yüzey modifikasyonları ile polarite artmaktadır. Tan delta grafiğine (Şekil 4.3 b) bakıldığında ise silanla modifikasyon yapılan HC dolgu

maddesini içeren kompozitin polaritesinin artmasıyla beraber T_g sıcaklığında arttığı gözlemlenmiştir. NaOH ile alkalileme yüzey modifikasyonu yapılmış olan HC içeren kompozitin, Na sayesinde işlenmesinin kolaylaştırdığı MFI verileri (Şekil 4.4) ile ispat edilmiştir.

5.2. YÜZEY MODİFİKASYONUNUN TPU/ÇÖREK OTU KÜSPESİ (ÇK) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Üç farklı silanla yüzey modifikasyonu uygulanmış ve yüzey modifikasyonu uygulanmamış ÇK içeren TPU/ÇK ekokompozitlerinin mekanik, termal, morfolojik özellikleri incelenmiştir. ÇK tozlarının morfolojik özellikleri (Şekil 4.9) incelendiğinde yüzey modifikasyonu ile boşlukların azaldığı ve silanlar ile toz tanelerinin çevrelendiği gözlemlenmiştir. TPU/ÇK kompozitlerinin morfolojik özelliklerine (Şekil 4.15) bakıldığında ise silanlama ile modifikasyon yapılmış olan örneklerde TPU ve ÇK arayüzey yapışmasının daha iyi olduğu görülmüştür. Ayrıca kompozitlerin % su emme verilerine (Şekil 4.13) bakıldığında silan ile yüzey modifikasyonu yapılmış ÇK dolgu maddelerini içeren kompozitlerin modifikasyonsuz ÇK içeren kompozite göre % su emme değerlerinin daha düşük olduğu görülmüştür ve kompozitlerin morfolojik özellikleri ile uyumludur. Yüzey modifikasyonlu ve modifikasyonsuz TPU/ÇK kompozitlerinin çekme dayanımları ve kopma uzamaları saf TPU'ya göre daha düşük iken, Young modülleri ise daha yüksektir (Şekil 4.10 ve Çizelge 4.5) ve sertlik değerleri (Çizelge 4.6) artmaktadır. Selülozik dolgu maddeleri polimere hafiflik ve sertlik verir. Polarite arttıkça malzemelerin sertlik değeri artar ve kopmada uzama azalır. Modifikasyonsuz ÇK tozları hem selülozik yapıdadır hem de polar grupta biyolojik etken maddeler içermektedir. Ayrıca yapılan yüzey modifikasyonları ile polarite artmaktadır. Silanlama yüzey modifikasyonu ile iki yüzey arasındaki aşınma azalmaktadır. Tan delta grafiğine (Şekil 4.11 b) bakıldığında ise APTES ile silanlama yapılan ÇK dolgu maddesini içeren kompozitin polaritesinin artmasıyla beraber T_g sıcaklığı en fazla artmıştır ve bu sonuç sertlik ve aşınma değerleri (Şekil 4.16 ve Çizelge 4.7) ile uyumludur. MFI değerinin azalmasıyla viskozite artar, polimer zincir hareketliliği azalmaktadır. Kompozitler arasında

TPU/OS-ÇK en düşük MFI (Şekil 4.12) ve en yüksek çekme dayanımı göstermektedir ve bu sonuçlar uyumludur.

5.3. YÜZEY MODİFİKASYONUNUN TPU/ZEYTİN KÜSPESİ (ZK) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Üç farklı silanla yüzey modifikasyonu uygulanmış ve yüzey modifikasyonu uygulanmamış ZK içeren TPU/ZK ekokompozitlerinin mekanik, termal, morfolojik özellikleri incelenmiştir. ZK tozlarının morfolojik özellikleri (Şekil 4.18) incelendiğinde yüzey modifikasyonu ile boşlukların azaldığı ve silanlar ile toz tanelerinin çevrelendiği gözlemlenmiştir. TPU/ZK kompozitlerinin morfolojik özelliklerine (Şekil 4.24) bakıldığında ise silanlama ile modifikasyon yapılmış olan örneklerde TPU ve ZK arayüzey yapışmasının daha iyi olduğu görülmüştür. Ayrıca kompozitlerin % su emme verilerine (Şekil 4.22) bakıldığında silan ile yüzey modifikasyonu yapılmış ZK dolgu maddelerini içeren kompozitlerin modifikasyonsuz ZK içeren kompozite göre daha düşük % su emme değerleri olduğu görülmüştür ve kompozitlerin morfolojik özellikleri ile uyumludur. Yüzey modifikasyonlu ve modifikasyonsuz TPU/ZK kompozitlerinin çekme dayanımları ve kopma uzamaları saf TPU'ya göre daha düşük iken, Young modülleri (Şekil 4.19 ve Çizelge 4.9) ise daha yüksektir. Modifikasyonlu ve modifikasyonsuz zeytin küspesi içeren kompozitlerin sertlik değerleri saf TPU'ya göre artış göstermiştir. Shore D sertlik testinin sonuçlarına (Çizelge 4.10) göre yapısında çifte bağ içermesinden dolayı vinilsilan ile modifiye edilmiş ZK'lı kompozitin sertlik değeri en yüksektir. Ayrıca çifte bağ içeren vinilsilan ile modifiye edilen ZK içeren kompozitlerin aşınma dirençleri (Şekil 4.25 ve Çizelge 4.11) diğer kompozitlere göre daha fazla iyileşme gösterirken; bu sonuçlar MFI verileri (Şekil 4.21) ile uyumludur. Silanlama yüzey modifikasyonları ile polarite artmaktadır. Tan delta grafiğine (Şekil 4.20 b) bakıldığında ise yüzey modifikasyonlu kompozitlerin polaritesinin artmasıyla beraber T_g sıcaklığının arttığı ve diğer özelliklerle uyumlu olduğu gözlemlendi.

5.4. YÜZEY MODİFİKASYONUNUN TPU/MİDYE KABUĞU (MK) EKOKOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, TERMAL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

İki farklı yüzey modifikasyonu uygulanmış ve yüzey modifikasyonu uygulanmamış MK içeren TPU/MK ekokompozitlerinin mekanik, termal, morfolojik özellikleri incelenmiştir. MK tozlarının morfolojik özellikleri (Şekil 4.27) incelendiğinde yüzey modifikasyonu ile MK tanelerinin yüzeye gömüldüğü; TPU/MK kompozitlerinin morfolojik özelliklerine (Şekil 4.33) bakıldığında ise silan ve stearik asit ile modifikasyon yapılmış olan örneklerde TPU ve MK arasındaki yapışmanın daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca kompozitlerin % su emme verilerine (Şekil 4.31) bakıldığında kompozitler arasında TPU/AS-MK kompozitinin en düşük % su emme değerine sahip olduğu görülmüştür ve kompozitlerin morfolojik özellikleri ile uyumludur. Yüzey modifikasyonlu ve modifikasyonsuz TPU/MK kompozitlerinin çekme dayanımları ve Young modülleri saf TPU'ya göre daha düşük iken, kopma uzamaları (Şekil 4.28 ve Çizelge 4.13) ise daha yüksektir ve sertlik değerleri (Çizelge 4.14) artmaktadır. Bunun sebebi olarak midye kabuğunun içeriğinde bulunan CaCO_3 'ün mekanik özellikleri iyileştirmesidir. Yapılan yüzey modifikasyonları ile polarite artmaktadır. Tan delta grafiğine (Şekil 4.29 b) bakıldığında ise silanla modifikasyon yapılan MK dolgu maddesini içeren kompozitin polaritesinin artmasıyla beraber T_g sıcaklığında arttığı gözlemlenmiştir. Stearik asitle modifikasyon ve silanla modifikasyonla kompozitlerin aşınma dayanımları saf TPU'nun aşınma dayanımından daha yüksektir (Şekil 4.34 ve Çizelge 4.15).

KAYNAKLAR

1. Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P. and Sain, M., “Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010”, *Progress in Polymer Science*, 37 (11): 1552–1596 (2012).
2. Yoon, G. L., Kim, B. T., Kim, B. O. and Han, S. H., “Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell”, *Waste Management*, 23 (9): 825–834 (2003).
3. Hamester, M. R. R., Balzer, P. S. and Becker, D., “Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene”, *Materials Research*, 15 (2): 204–208 (2012).
4. Gharbi, A., Hassen, R. B. and Boufi, S., “Composite materials from unsaturated polyester resin and olive nuts residue: The effect of silane treatment”, *Industrial Crops and Products*, 62: 491–498 (2014).
5. Boufi, S., “Biocomposites from olive-stone flour: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive-oil industry”, *Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials 1st ed.*, Elsevier Ltd., Malaysia, 387-408 (2017).
6. Bakhshabadi, H., Mirzaei, H., Ghodsvali, A., Jafari, S. M., Ziaifar, A. M. and Farzaneh, V., “The effect of microwave pretreatment on some physico-chemical properties and bioactivity of Black cumin seeds’ oil”, *Industrial Crops and Products*, 97: 1–9 (2017).
7. Gad, H. A. and El-Ahmady, S. H., “Prediction of thymoquinone content in black seed oil using multivariate analysis: An efficient model for its quality assessment”, *Industrial Crops and Products*, 124: 626–632 (2018).
8. Trigui, I., Yaich, H., Sila, A., Cheikh-Rouhou, S., Bougatef, A., Blecker, C., Attia, H. and Ayadi, M. A., “Physicochemical properties of water-soluble polysaccharides from black cumin seeds”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 117: 937–946 (2018).
9. Benzidane, R., Sereir, Z., Bennegadi, M. L., Doumalin, P. and Poilâne, M., “Morphology, static and fatigue behavior of a natural UD composite: The date palm petiole ‘wood’”, *Composite Structures*, 203: 110–123 (2018).
10. Haseli, M., Layeghi, M. and Hosseinabadi, H. Z., “Characterization of blockboard and battenboard sandwich panels from date palm waste trunks”, *Measurement: Journal of International Measurement Confederation*, 124: 329–337 (2018).

11. Tayfun, Ü., “Influence of surface treatment of fillers on the mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites”, Ph.D. Thesis, *The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University*, 11-16 (2015).
12. Matthews, F. L. and Rawlings, R. D., “Composite Materials: Engineering and Science 2nd Ed.”, **CRC Press.**, New York, 1-23 (1999).
13. Yousif, B. F., Shalwan, A., Chin, C. W. and Ming, K. C., “Flexural properties of treated and untreated kenaf/epoxy composites”, **Materials & Design**, 40: 378–385 (2012).
14. Callister, W. D. J., “Materials Science and Engineering 7th Ed. : An Introduction”, **John Wiley & Sons, Inc.**, USA, 577-619 (2007).
15. Fleischer, J., Teti, R., Lanza, G., Mativenga, P., Möhring, H. C. and Caggiano, A., “Composite materials parts manufacturing”, **CIRP Annals**, 67 (2): 603–626 (2018).
16. Chin-San, W., “Characterization and biodegradability of polyester bioplastic-based green renewable composites from agricultural residues”, **Polymer Degradation and Stability**, 97 (1): 64–71 (2012).
17. Zhao, Q., Tao, J., Yam, R. C. M., Mok, A. C. K., Li, R. K. Y. and Song, C., “Biodegradation behavior of polycaprolactone/rice husk eco-composites in simulated soil medium”, **Polymer Degradation and Stability**, 93 (8): 1571–1576 (2008).
18. Chun, K., Husseinsyah, S. and Osman, H., “Properties of coconut shell powder-filled polylactic acid eco-composites: Effect of maleic acid”, **Polymer Engineering and Science**, 53 (5): 1109–1116 (2012).
19. Sun, Z., “Progress in the research and applications of natural fiber-reinforced polymer matrix composites”, **Science and Engineering of Composite Materials**, 25 (5): 835-846 (2018).
20. Agoudjil, B., Benchabane, A., Boudenne, A., Ibos, L. and Fois, M., “Renewable materials to reduce building heat loss: Characterization of date palm wood”, **Energy and Buildings**, 43 (2–3): 491–497 (2011).
21. Ben-Youssef, S., Fakhfakh, J., Breil, C., Abert-Vian, M., Chemat, F. and Allouche, N., “Green extraction procedures of lipids from Tunisian date palm seeds”, **Industrial Crops and Products**, 108: 520–525 (2017).
22. Bouallegue, K., Allaf, T., Besombes, C., Ben Younes, R. and Allaf, K., “Phenomenological modeling and intensification of texturing/grinding-assisted solvent oil extraction: case of date seeds (*Phoenix dactylifera* L.)”, **Arabian Journal of Chemistry**, 12 (8): 2398-2410 (2019).

23. Akasha, I., Campbell, L., Lonchamp, J. and Euston, S. R., “The major proteins of the seed of the fruit of the date palm (*Phoenix dactylifera* L.): Characterisation and emulsifying properties”, *Food Chemistry*, 197: 799–806 (2015).
24. Sait, H. H., Hussain, A., Salema, A. A. and Ani, F. N., “Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis”, *Bioresource Technology*, 118: 382–389 (2012).
25. Bouhlali, E. dine T., Alem, C., Ennassir, J., Benlyas, M., Mbark, A. N. and Zegzouti, Y. F., “Phytochemical compositions and antioxidant capacity of three date (*Phoenix dactylifera* L.) seeds varieties grown in the South East Morocco”, *Journal of the Saudi Society Agricultural Sciences*, 16 (4): 350–357 (2017).
26. Adeosun, A. M., Oni, S. O., Ighodaro, O. M., Durosinlorun, O. H. and Oyedele, O. M., “Phytochemical, minerals and free radical scavenging profiles of *Phoenix dactylifera* L. seed extract”, *Journal of Taibah University Medical Science*, 11 (1): 1–6 (2016).
27. Dhakal, H., Bourmaud, A., Berzin, F., Almansour, F., Zhang, Z., Shah, D. U. and Beaugrand, J., “Mechanical properties of leaf sheath date palm fibre waste biomass reinforced polycaprolactone (PCL) biocomposites”, *Industrial Crops and Products*, 126: 394–402 (2018).
28. Kiralan, M., Özkan, G., Bayrak, A. and Ramadan, M. F., “Physicochemical properties and stability of black cumin (*Nigella sativa*) seed oil as affected by different extraction methods”, *Industrial Crops and Products*, 57: 52–58 (2014).
29. Kooti, W., Hasanzadeh-Noohi, Z., Sharafi-Ahvazi, N., Asadi-Samani, M. and Ashtary-Larky, D., “Phytochemistry, pharmacology, and therapeutic uses of black seed (*Nigella sativa*)”, *Chinese Journal of Naturel Medicines*, 14 (10): 732–745 (2016).
30. Bilic, G., Brubaker, C., Messersmith, P. B., Mallik, A. S., Quinn, T. M., Haller, C., Done, E., Gucciardo, L., Zeisberger, S. M., Zimmermann, R., Deprest, J. and Zisch, A. H., “Injectable candidate sealants for fetal membrane repair: bonding and toxicity in vitro”, *American Journal of Obstetrics and Gynecology*, 202 (1): 85–89 (2010).
31. Lindahl, U. O., Hernroth, R., Kollberg, S., Loo, L. O., Olrog, L., Rehnstam-Holm, A. S., Svensson, J. and Syversen, S. S., “Improving marine water quality by mussel farming: A profitable solution for Swedish society”, *Ambio*, 34 (2) 131–138 (2005).
32. Eziefula, U. G., Ezech, J. C. and Eziefula, B. I., “Properties of seashell aggregate concrete: A review”, *Construction and Building Materials*, 192: 287–300 (2018).

33. Karthick, R., Sirisha, P. and Sankar, M. R., “Mechanical and tribological properties of PMMA-sea shell based biocomposite for dental application”, *Procedia Materials Science*, 6: 1989–2000 (2014).
34. Rivera-Hernández, J. R., Fernández, B., Santos-Echeandia, J., Garrido, S., Morante, M., Santos, P. and Albentosa, M., “Biodynamics of mercury in mussel tissues as a function of exposure pathway: natural vs microplastic routes”, *Science of Total Environment*, 674: 412–423 (2019).
35. Li, Q., Sun, C., Wang, Y., Cai, H., Li, L., Li, J. and Shi, H., “Fusion of microplastics into the mussel byssus”, *Environmental Pollution*, 252: 420-426 (2019).
36. İnternet: Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, “Aragonit”, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/aragonit> (2020).
37. Naghmouchi, I., Mutjé, P. and Boufi, S., “Olive stones flour as reinforcement in polypropylene composites: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive oil industry”, *Industrial Crops and Products*, 72: 183–191 (2014).
38. Moghaddam, G., Heyden, Y. V., Rabiei, Z., Sadeghi, N., Oveisi, M. R., Jannat, B., Araghi, V., Hassani, S., Behzad, M. and Hajimahmoodi, M., “Characterization of different olive pulp and kernel oils”, *Journal of Food Composition and Analysis*, 28 (1): 54–60 (2012).
39. Choi, J., Moon, D. S., Jang, J. U., Bin Yin, W., Lee, B. and Lee, K. J., “Synthesis of highly functionalized thermoplastic polyurethanes and their potential applications”, *Polymer*, 116: 287–294 (2017).
40. Dufton, P. “Thermoplastic elastomers 2nd Ed.”, *RAPRA Technology Limited*, UK, 21-26 (2001).
41. Naderizadeh, S., Athanassiou, A. and Bayer, I. S., “Interfacing superhydrophobic silica nanoparticle films with graphene and thermoplastic polyurethane for wear/abrasion resistance”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 519: 285–295 (2018).
42. Ameh, A. O., Isa, M. T. and Sanusi, I. “Effect of particle size and concentration on the mechanical properties of polyester/date palm seed particulate composites”, *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 14 (26): 65–78 (2015).
43. Baysal, G. and Kasapbası, E., “Polyurethanes and usage areas”, *Global Journal of Science Frontier Research: B Chemistry*, 17 (1): 29-35 (2017).
44. Bulut, Y. and Erdoğan, Ü. H., “Usability of cellulose based natural fibers as reinforcement materials in composite manufacturing”, *The Journal of Textiles and Engineers*, 82: 26–35 (2011).

45. Kocaman, S., “Farklı kimyasallarla modifiye edilen doğal atık takviyeli epoksi reçine matrisli kompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu”, *International Journal of Engineering Research and Development*, 11 (1): 77-86 (2019).
46. Akpınar, S. and Evcin, A., “Silan modifiye mermer toz atıklarının epoksi polimer özelliklerine etkilerinin araştırılması,” *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 6 (3): 712–725 (2019).
47. İnternet: Karabük Üniversitesi, “MARGEM Laboratuvarları”, <http://dce.karabuk.edu.tr/index.aspx> (2020).
48. Polat, S., Sun, Y., Çevik, E., Colijn, H. and Turan, M. E., “Investigation of wear and corrosion behavior of graphene nanoplatelet-coated B4C reinforced Al–Si matrix semi-ceramic hybrid composites”, *Journal of Composite Materials*, 3 (25): 3549–3565 (2019).
49. Akgul, Y., Ahlatci, H., Turan, M. E., Erden, M. A., Sun, Y. and Kilic, A., “Influence of carbon fiber content on bio-tribological performances of high-density polyethylene”, *Materials Research Express*, 6 (12): (2019).
50. Erdik, E., “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler 1. Baskı”, *Gazi Kitabevi*, 99-128 (1998).
51. Zannen, S., Ghali, L., Halimi, M. T. and Ben Hssen, M. “Effect of chemical extraction on physicochemical and mechanical properties of doum palm fibres”, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 4 (10): 203–216 (2014).
52. Motaung, T., Mngomezulu, M. E. and Hato, M., “Effects of alkali treatment on the poly(furfuryl) alcohol–flax fibre composites”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 31 (1): 48–60 (2018).
53. Dogan, S., Tayfun, U. and Dogan, M., “New route for modifying cellulosic fibres with fatty acids and its application to polyethylene/jute fibre composites”, *Journal of Composite Materials*, 50 (18): 2477–2485 (2016).
54. Sgriccia, N., Hawley, M. C. and Misra, M., “Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites”, *Composite Part A Applied Science and Manufacturing*, 39: 1632–1637 (2008).
55. Kilinc, K., Kanbur, Y. and Tayfun, U., “Mechanical, thermo-mechanical and water uptake performance of wood flour filled polyurethane elastomer eco-composites: Influence of surface treatment of wood flour”, *Holzforschung*, 73 (4): 401-408 (2018).
56. Xie, Y., Hill, C., Xiao, Z., Militz, H. and Mai, C. “Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: a review”, *Composite Part A Applied Science and Manufacturing*, 41: 806–819 (2010).

57. Tayfun, U., Dogan, M. and Bayramli, E., “Effect of surface modification of rice straw on mechanical and flow properties of TPU-based green composites,” *Polymer Composite*, 37 (5): 1596–1602 (2016).
58. Fu, S., Feng, X., Lauke, B. and Mai, Y., “Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites”, *Composite Part B Engineering*, 39: 933–961 (2008).
59. Liu, L., Yu, J., Cheng, L. and Qu, W., “Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre”, *Composite Part A Applied Science and Manufacturing*, 40 (5): 669–674 (2009).
60. Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoop, N. and Trada, M., “A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites”, *Composite Part B Engineering*, 42 (4): 856–873 (2011).
61. Rezaei, F., Yunus, R. and Ibrahim, N. A., “Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites”, *Materials & Design*, 30: 260–263 (2009).
62. He, M., Zhang, D., Guo, J. and Wu, B., “Dynamic mechanical properties, thermal, mechanical properties and morphology of long glass fiber-reinforced thermoplastic polyurethane/acrylonitrilebutadiene-styrene composites”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 29: 425–439 (2016).
63. Tajvidi, M., Falk, R. and Hermanson, J., “Effect of natural fibers on thermal and mechanical properties of natural fiber polypropylene composites studied by dynamic mechanical analysis”, *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (6): 4341–4349 (2006).
64. Matthews, R. G., Unwin, A. P., Ward, I. M. and Capaccio, G., “Comparison of the dynamic mechanical relaxation behavior of linear low- and high-density polyethylenes”, *Journal of Macromolecular Science Part B- Physics*, 38 (1–2): 123–143 (1999).
65. Turgut, G., Dogan, M., Tayfun, U. and Ozkoc, G., “The effects of POSS particles on the flame retardancy of intumescent polypropylene composites and the structure-property relationship”, *Polymer Degradation and Stability*, 149: 96–111 (2018).
66. Yu, T., Ren, J., Li, S., Yuan, H. and Li, Y., “Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ ramie composites”, *Composite Part A Applied Science and Manufacturing*, 41 (4): 499–505 (2010).
67. Arslan, C. and Dogan, M., “The effects of fiber silane modification on the mechanical performance of chopped basalt fiber/ABS composites,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, DOI: 10.1177/0892705719829515 (2019).

68. Yang, S., Taha-Tijerina, J., Serrato-Diaz, V., Hernandez, K. and Lozano, K., “Dynamic mechanical and thermal analysis of aligned vapor grown carbon nanofiber reinforced polyethylene”, *Composite Part B Engineering*, 38 (2): 228–235 (2007).
69. Sarabi, M., Behraves, A., Shahi, P. and Daryabari, Y. “Effect of polymeric matrix melt flow index in reprocessing extruded wood–plastic composites”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27 (7): 881–894 (2014).
70. Kartal, S. N., Aysal, S., Terzi, E., Yilgör, N., Yoshimura, T. and Tsunoda, K., “Wood and bamboo-PP composites: Fungal and termite resistance, water absorption, and FT-IR analyses”, *BioResources*, 8 (1): 1222–1244 (2013).
71. Syed, M. and Syed, A., “Characterization and biodegradability of polyester bioplastic-based green renewable composites from agricultural residues”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 29 (9): 1297–1311 (2016).
72. Sliwa, F., El Bounia, N. E., Marin, G., Charrier, F. and Malet, F. “A new generation of wood polymer composite with improved thermal stability”, *Polymer Degradation and Stability*, 97 (4): 496–503 (2012).
73. Vercher, J., Fombuena, V., Diaz, A. and Soriano, M. “Influence of fibre and matrix characteristics on properties and durability of wood–plastic composites in outdoor applications”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, DOI: 10.1177/0892705718807956 (2018).
74. Chattopadhyay, D. K. and Webster, D. C., “Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes”, *Progress in Polymer Science*, 34 (10): 1068–1133 (2009).
75. Lee, H. K. and Ko, S. W., “Structure and thermal properties of polyether polyurethaneurea elastomers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 50 (7): 1269–1280 (1993).
76. Dike, A. S., Tayfun, U. and Dogan, M. “Influence of zinc borate on flame retardant and thermal properties of polyurethane elastomer composites containing huntite&hydromagnesite mineral”, *Fire and Materials*, 41 (7): 890–897 (2017).
77. Yiga, V., Pagel, S., Lubwama, M., Epple, S., Olupot, P. and Bonten, C., “Development of fiber-reinforced polypropylene with NaOH pretreated rice and coffee husks as fillers: mechanical and thermal properties”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, DOI: 10.1177/0892705718823255 (2019).
78. Sözen, E., Gündüz, G., Aydemir, D. and Güngör, E. “Biyokütle kullanımının enerji, çevre, sağlık ve ekonomi açısından değerlendirilmesi”, *Journal of Bartın Faculty of Forestry*, 19 (1): 148–160 (2017).

79. Gheith, M. H., Aziz, M. A., Ghori, W., Saba, N., Asim, M., Jawaid, M., Alothman, O. Y., “Flexural, thermal and dynamic mechanical properties of date palm fibres reinforced epoxy composites”, *Journal of Materials Research and Technology*, 8 (1): 853-860 (2019).
80. Müller, M., Militz, H. and Krause, A., “Thermal degradation of ethanolamine treated poly(vinyl chloride)/wood flour composites”, *Polymer Degradation and Stability*, 97 (2): 166–169 (2012).
81. Tayfun, U., Dogan, M. and Bayramli, E., “Polymer composites”, *Polymer Composite*, 37: 1596–1602 (2016).
82. Sato, N., Kurauchi, T., Sato, S. and Kamigaito, O., “Microfailure behaviour of randomly dispersed short fibre reinforced thermoplastic composites obtained by direct SEM observation”, *Journal of Materials Science*, 26: 3891–3898 (1991).
83. Alkhatib, H., Mohamed, F. and Doolaanea, A. A., “ATR-FTIR and spectroscopic methods for analysis of black seed oil from alginate beads”, *International Journal of Applied Pharmaceutics*, 10 (5): 147–152 (2018).
84. Aktaş, H., “Polimer Morfolojisi”, *Brightworks Engineering, Ankara*, 1-3 (2017).
85. Sepet, H., “Nano-partikül takviyeli yüksek yoğunluklu polietilen nano kompozitlerin üretimi ve mekanik özelliklerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 97-98 (2014).
86. İnci, S., “Elyaf takviyeli polipropilen/elastomer özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 81-88 (2006).
87. Siddiqui, S. I., Manzoor, O., Mohsin, M. and Chaudhry, S. A., “Nigella sativa seed based nanocomposite-MnO₂/BC: An antibacterial material for photocatalytic degradation, and adsorptive removal of methylene blue from water”, *Environmental Research*, 171: 328–340 (2019).
88. Mohammed, N. K., Abd Manap, M. Y., Tan, C. P., Muhiaddin, B. J., Alhelli, A. M. and Hussin, A. S. M., “The effects of different extraction methods on antioxidant properties, chemical composition, and thermal behavior of black seed (Nigella sativa L.) oil”, *Evidence-based Complementary Alternative & Medicine*, 2016: 1-10 (2016).
89. Volpe, M., Wüst, D., Merzari, F., Lucian, M., Andreottola, G., Kruse, A. and Fiori, L., “One stage olive mill waste streams valorisation via hydrothermal carbonisation”, *Waste Management*, 80: 224–234 (2018).
90. Koutsomitopoulou, A. F., Bénézet, J. C., Bergeret, A. and Papanicolaou, G. C., “Preparation and characterization of olive pit powder as a filler to PLA-matrix bio-composites”, *Powder Technology*, 255: 10–16 (2014).

91. Lammi, S., Le Moigne, N., Djenane, D., Gontard, N. and Angellier-Coussy, H., “Dry fractionation of olive pomace for the development of food packaging biocomposites”, *Industrial Crops and Products*, 120: 250–261 (2018).
92. Agbaje, O. B. A., Wirth, R., Morales, L. F. G., Shiari, K., Kosnik M., Watanabe, T. and Jacob, D. E., “Subject category : Subject areas : Architecture of crossed-lamellar bivalve shells : the southern giant clam (*Tridacna derasa*, 1798) ”, *Royal Society of Chemistry*, 4: 170622 (2017).
93. Zeng, Y., Zhong, X., Liu, Z., Chen, S. and Li, N., “Preparation and enhancement of thermal conductivity of heat transfer oil-based MoS₂ nanofluids”, *Journal of Nanomaterials*, 2013: 1-7 (2013).
94. Doğan, Ö., “Kalsiyum karbonat polimorflarının oluşumuna yaşlandırma süresinin etkisi”, *Iğdır Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8 (3): 227–236 (2018).
95. Yang, R., Liu, Y., Wang, K. and Yu, J., “Characterization of surface interaction of inorganic fillers with silane coupling agents”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 (2): 413-425 (2003).
96. Xu, B. and Li, Z., “Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage”, *Applied Energy*, 105: 229–237 (2013).
97. Karaman, S., Karaipekli, A. Sari, A. and Biçer, A., “Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (7): 1647–1653 (2011).
98. Hu, S., Wang, Y. and Han, H. “Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production”, *Biomass and Bioenergy*, 35 (8): 3627–3635 (2011).

ÖZGEÇMİŞ

Sedef ŞİŞMANOĞLU 1990 yılında İstanbul'da doğdu; ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. Büyükşehir Hüseyin Yıldız Anadolu Lisesi Fen Bilimleri Bölümünden mezun oldu. 2008 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümü'nde öğrenime başlayıp 2012 yılında iyi derece ile mezun oldu. Ayrıca 2009 yılında İstanbul Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde çift ana dal (ÇAP) yapmaya başlayıp 2014 Ocak ayında iyi derece ile mezun oldu. 2012 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Fizikokimya Programında tezli yüksek lisansa başladı ve 2015 yılında iyi derece ile mezun oldu. 2015 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başlayıp, Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine devam etmektedir. 2014 yılında Karabük Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı'nda ÖYP Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen aynı yerde çalışmaya devam etmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Karabük Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Balıklarkayası Mevkii / KARABÜK
Tel : (537) 685 63 49
E-posta : sedefsismanoglu@karabuk.edu.tr