

Doğal Atık Malzemeler ve Biyoçarları ile Biyobozunur Özellikte Yeni Epoksi-bazlı Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Süheyla KOCAMAN^{*1}, Gülnare AHMETLİ¹, Merve SOĞANCIOĞLU²

¹Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya

²Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya

Geliş tarihi: 13.02.2018

Kabul tarihi: 29.06.2018

Öz

Bu çalışmada doğal atık malzemelerden ceviz kabuğu (CK) ve pirina bisfenol-A tipi epoksi reçine (ER) kompozitlerinin hazırlanması için dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca, doğal takviye malzemeleri 700 °C'da piroliz edilerek katı ürün atığı çarlar da kompozitleri oluşturulmuştur. Epoksi reçinede dolgu oranı %10-50 aralığında değiştirilerek kompozitlerin mekanik, elektriksel, iletkenlik ve termal özelliklerine dolgu maddesi oranının etkisi araştırılmıştır. Çarların morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Ayrıca, elde edilen biyobazlı kompozit malzemeler özel olarak hazırladığımız toprağa gömülerek bozunma süreleri (biyobozunurluk testi) belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Epoksi reçine, Biyoçar, Biyokompozit

Preparation and Characterization of New Epoxy-Based Composites with Biodegradable Natural Waste Materials and Biochars

Abstract

In this study, natural waste materials (walnut shell waste and pirina waste) were used as a filler material to prepare bisphenol-A type epoxy (ER) composite materials. In addition, natural reinforcement materials were pyrolyzed to form solid product such as char and its composites were prepared. The filler ratio in epoxy resin has been changed in the range of 10-50%. The effect of filler ratio on the mechanical, electrical conductivity and thermal properties of composites has been investigated. The morphology of the chars was characterized by scanning electron microscopy (SEM). In addition, prepared biodegradable composite materials were buried in specially prepared soil to determine their disposal time (biodegradability test).

Keywords: Epoxy resin, Biochar, Biocomposite

*Sorumlu yazar (Corresponding author): Süheyla KOCAMAN, suheyla@selcuk.edu.tr

1. GİRİŞ

Epoksi reçine, gelişmiş kompozitlerde genellikle tercih edilen ve her tür takviye veya dolgu ile kullanılabilen bir reçinedir. Günümüzde epoksi reçinelerin havacılık ve uzay sanayi, otomotiv sanayi, yapıştırıcılar, tutkallar, boyalar, yüzey kaplama gibi geniş uygulama alanları bulunmaktadır [1]. Epoksi reçinelerin mekanik özelliklerini birçok faktör etkilemektedir: Tg dışında, çapraz bağ yoğunluğu, mikroyapı, takviye ile matris arasındaki ara yüzey performansı, reçine kısımlarının esnekliği vb. Kürleştirici maddelerin kimyasal yapısına ve işlem koşullarına bağlı olarak kürleşmiş epoksi reçinelerinin özellikleri değişir. Epoksi kompozit sistemlerinde, epoksi sistemlerine farklı özellikler ve morfoloji kazandıran amin ve anhidrit esaslı kür ajanları kullanılabilir [2]. Genel olarak, yüksek sıcaklıkta kürleşen reçine sistemleri, oda sıcaklığında işlem görmüş olanlara kıyasla, daha yüksek camı geçiş sıcaklığı, mukavemet ve sertlik gibi gelişmiş özelliklere sahip olurlar [3,4].

Son yıllarda polimer ürünler üretimindeki artış özellikle çevre konusunda artan bir endişeyi de beraberinde getirmiştir. Bu durumda yeni biyobazlı ve/veya biyobozunur malzemelerin geliştirilmesi bu konuda öncülük etmektedir. Biyobazlı kompozitlerin en büyük avantajının onların biyobozunabilirliği, dolayısıyla çevreye atık materyal olarak güvenle bırakılabilmesi ve otomotiv sektörü, ev içi mobilyaları, elektronik, kaplama materyali, biyomedikal, ambalajlamada plastik kompozitlerin yerini alarak uygulanabilecek olmasıdır [5].

Bir polimer matrisine dolgu maddelerinin dahil edilmesi arzu edilen bir dizi özellikleri elde etmek için hızlı ve düşük maliyetli bir yöntemdir. Özellikle aktif dolgu maddeleri, termal ve elektriksel iletkenlik, sürtünme, aşınma direnci ve alev direnci gibi özellikleri değiştirmek veya geliştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadırlar [6]. Öte yandan, piyasaların rekabeti ürünlerin en iyi maliyet ve performans dengesini de beraberinde getirmiş, bundan dolayı ucuz ve doğal dolgu maddelerinin kullanılması özellikle ilgi çekici bir hal almıştır [7,8]. Böylece, biyolojik olarak

parçalanabilen polimer kompozitlerin önemi daha da artmış ve plastik malzeme kullanımından sonra oluşacak katı atık sorununa bu şekilde çözüm önerilmiştir [9].

Çar, oldukça kararlı bir formda olup karbondan daha zengin gözenekli bir materyaldir [10]. Karbon, fulleren, grafen, karbon karası gibi yarı kristal faz ve çeşitli amorf fazlar gibi birçok form sergiler. sp² karbon yapılarının varlığı, bu karbon malzemelerinin elektriksel iletkenliği kapsayan daha geniş uygulamalar için kullanılma olasılığını artırır [11,12]. İletken polimer kompozitlerin metalik iletkenlere göre birçok avantajı vardır. Düşük maliyetle kolayca şekillendirilebilirler, hafiftirler, korozyon direnci sağlarlar ve geniş bir elektrik iletkenliği sunar. Özaytekin ve Kar [13] oligoazometin/PET çarı kompozitlerinin elektriksel iletkenliklerini araştırmışlardır ve çarın yapısındaki tereftalik asit nedeniyle iyot katkılı oligoazometin/PET çarı kompozitlerinin elektriksel iletkenliklerinin 10⁻⁵-10⁻⁴ Scm⁻¹'den 10⁻² Scm⁻¹'e yükseldiğini belirtmişlerdir. Birkaç araştırmacı epoksi kompozitlerin elektriksel iletkenliklerinde nanokarbon takviyesi ile iyileşme olduğunu bildirmiştir [14,15].

Kompozit malzeme kullanımının giderek arttığı günümüzde, bu çalışmada yenilenebilir kaynaklardan olan atık dolgu malzemeleri kullanarak biyobazlı kompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonunun yapılması hedeflenmiştir. Hem kompozit maliyetinin düşürülmesi, hem de biyobozunurluk, mekanik ve termal özelliklerinin iyileştirilmesine olan etkisini incelemek için çeşitli doğal dolgu malzemeleri ve bunların pirolizinden elde edilen katı ürün çarları farklı oranlarda epoksi matris faza ilave edilmiştir. Bu araştırma biyobazlı kompozitlerin bu türleri için yapılan ilk çalışmadır. Katı faz olan çar (kok), orijinine bağlı olarak çoğunlukla adsorban olarak değerlendirilmektedir. Endüstriyel kullanım alanına sahip ürün olarak değerlendirilmesi üzerine fazla uygulama bulunmamaktadır. Epoksi reçinede PET çarının kullanımı ile ilgili ilk çalışma da tarafımızdan yapılmıştır [16]. Çalışmada kullanılan hem pirinanın, hem de ceviz kabuğunun 700 °C'da pirolizinden elde edilen çarların, kompozit yapımında dolgu olarak değerlendirilmesi hem

ekonomik olarak, hem de çevre açısından yararlı olacağı düşünülmektedir. Çalışma sonuçları uygulamaya aktarıldığı takdirde ülke ekonomisine hem mali hem de saygınlık açısından yarar sağlayacağı düşünülmektedir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Çalışmada matris sistemi olarak bisfenol-A tipi ticari epoksi reçine (ER) (NPEK 114, Konuray Kimya ve Sanayi Ltd. Şti.) kullanılmıştır. NPEK 114 epoksi reçinesinin özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

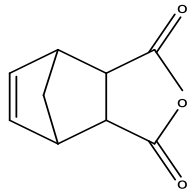
Çizelge 1. NPEK 114 epoksi reçinesinin özellikleri

Özellikler	Değer
Epoksi eşdeğer ağırlık (g/eq)	190-210
Viskozite (cps, at 25 °C)	600-1200
Renk (Gardner)	1,0 mak.

Epoksi kürleştirme ajanı olarak metil nadik anhidrit (MNA), kürleşme hızlandırıcısı olarak ise 2,4,6-tri(dimetilaminometil)-fenol kullanılmıştır (Sigma-Aldrich). Metil nadik anhidritin (Sigma-Aldrich) özellikleri Çizelge 2'de, kimyasal formülü Şekil 1'de verilmiştir.

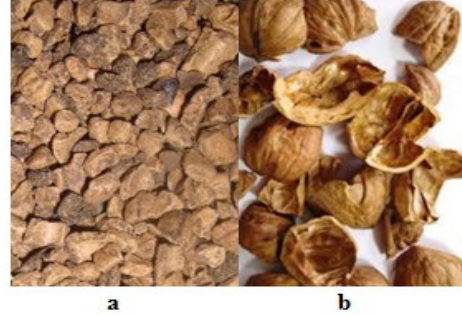
Çizelge 2. MNA'nın karakteristik özellikleri

MNA'nın özellikleri	
Yoğunluk	1,232 g/ml (25 °C'da)
Buhar basıncı	5 mmHg (120 °C'da)
Kimyasal formül	C ₁₀ H ₁₀ O ₃ (Ma: 178,18 g/mol)
Saflik derecesi	≥ %95,0



Şekil 1. MNA'nın kimyasal formülü

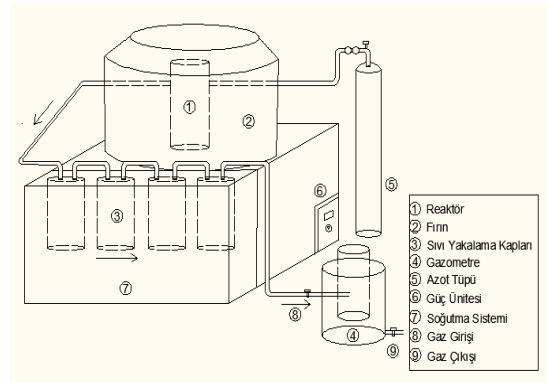
Bu çalışmada kullanılmış olan pirina, Türkiye'de bulunan pirina (Pirina ürünü, zeytin çekirdekleri ve posasından oluşan katı atıktır) üretim merkezi tarafından, ceviz kabuğu (CK) ise marketten alınan cevizlerden temin edilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Atık: a) pirina, b) CK

2.2. Pirolizle Çar Eldesi

Piroliz sistemi; güç kontrol, ısıtma, soğutma-yakalama ve gaz depolama olmak üzere dört kısımdan ve sürükleyici gaz olarak kullanılmak üzere azot gazı tüpünden oluşmaktadır (Şekil 3).



Şekil 3. Laboratuvar ölçekli piroliz sistemi akım şeması

Reaktör 11 cm çapında ve 24 cm uzunluğundadır ve paslanmaz kromdan yapılmıştır. Reaktörde 0-900 °C sıcaklıkta çalışmak mümkündür. Reaktörü istenilen sıcaklığa getirmek ve bu sıcaklıkta sabit tutmak için, reaktör yüksek sıcaklık seramik fırın içerisine dikey olarak yerleştirilmiştir. Fırın 14 cm iç çapında 30 cm uzunluğundadır. Fırın iç kısmında 1,5 kW gücüne sahip A-1 kantal tel sarılmıştır. Fırın PID kontrol edici ile kontrol edilmektedir. Reaktörün iç sıcaklığı ise, fırın dış kısmından uzatılan NiCr-Ni ısı çifti ile reaktörün merkezinde sıcaklık ölçümü ve kontrolü yapılabilmektedir [17].

2.3. Kompozitlerin Hazırlanması

Biyobazlı dolgu materyalleri (pirina, CK ve çarları) önce öğütülmüş, ardından da 230 mesh elekten elenerek ($\leq 63 \mu\text{m}$) kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Farklı oranlarda (kütlece %10-50) epoksi reçineye eklenen dolgular mekanik karıştırıcıda (2000 rpm) 1 saat ve ardından dolgu maddelerinin daha iyi dağılımının gerçekleşmesi için 1 saat boyunca 60°C 'da ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Daha sonra kütlece %30 epoksi kürleştirici ve %1 epoksi hızlandırıcı ilave edilerek kalıp içine aktarılmış, 1 saat hava kabarcıkları giderilene kadar oda sıcaklığında bekletilmiştir. Kompozitler, ASTM D 638 standartlarına göre paslanmaz-çelik kalıp içinde hazırlanmıştır (Şekil 4).



Şekil 4. ASTM D 638 standartlarındaki kalıpta hazırlanmış kompozitler

2.4. Analiz ve Testler

Epoksi matris fazı ile biyobazlı dolgu malzemeleri arasındaki arayüzün aydınlatılması için Philips XL30 SFEG marka SEM cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan biyobazlı kompozitlerin mekanik özelliklerinden sertlikleri A Shore Durometer TH 210 ile, çekme uzaması, çekme dayanımları ve Young modülü değerleri ise TST-Mares/TS-mxe marka çekme testi cihazı ile belirlenmiştir. Elektriksel iletkenlik analizi için kesit kalınlığı bilinen kompozit numunesi, önce metanol daha sonra da hekzan ile temizlenerek, 1-10 V aralığında 4 nokta prob tekniğiyle çalışan FPP-470 marka elektrometre ile gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin termal dayanımlarının belirlenmesi için Seteram Thermagravimetric Analyzer cihazında termal analizleri yapılmıştır. FTIR spektrumları, doğal kabukların ve çarlarının kimyasal yapılarını tayin etmek için Bruker-

Platinum cihazı kullanılarak 70 , 500 ve 4000 cm^{-1} arasındaki dalga boyunda, ATR aksesuarı kullanılarak 4 cm^{-1} çözünürlükte kaydedilmiştir. $\leq 63 \mu\text{m}$ boyutundaki dolgu maddesinin partikül karakterizasyonu için CILAS 1190 lazer partikül büyüklüğü analiz cihazı kullanılmıştır.

2.5. Biyobozunurluk Testi

Kompozitlerin biyobozunurluk süreçleri için; literatürde verilen bilgilere göre simüle toprak karışımı hazırlanmıştır. Simüle toprak içeriği; %23 kum, %23 tını, %23 yarı taze-yarı yanmış inek gübresi (literatürde inek gübresi olarak verilen kısım, bu çalışmada doğa koşullarına daha uygun olması açısından yarı yanmış-yarı taze gübre olarak kullanılmıştır) ve %31 distile sudan oluşmaktadır [9]. Hazırlanan simüle toprak Şekil 5'de verilen plastik kap içerisine konulmuştur. Daha sonra hazırlanan her bir kompozit numunesi plastik kap içerisindeki bölmelere yerleştirilerek 1 yıl boyunca numunelerin rutubet ve biyobozunma özellikleri üzerindeki değişimler için bekletilmiştir.



Şekil 5. Kompozit örneklerinin konulduğu özel toprak karışımı içeren plastik kap

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

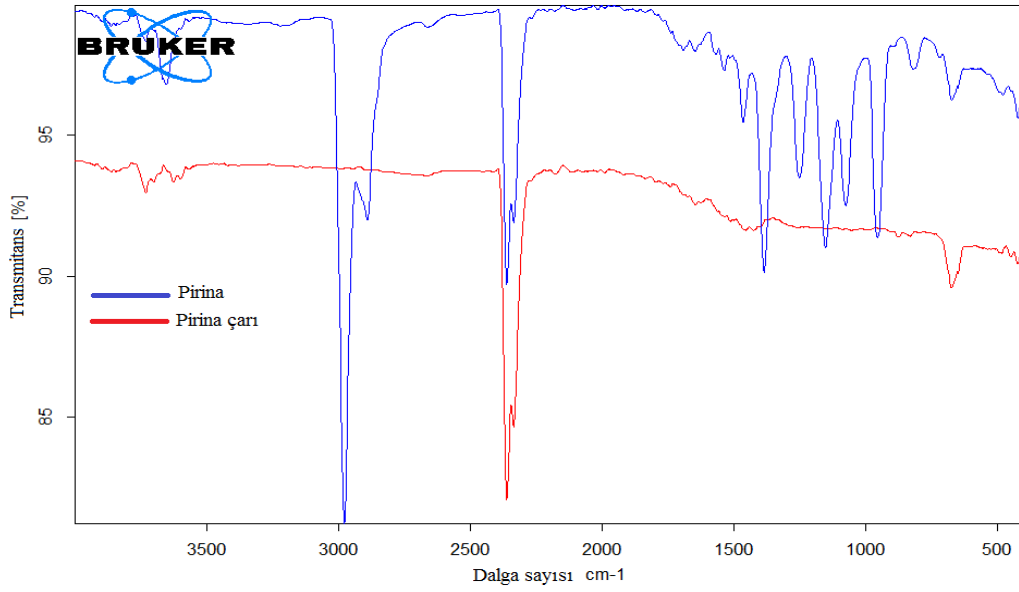
3.1. Dolgu Maddelerinin Karakterizasyonu

3.1.1. FTIR Analizi

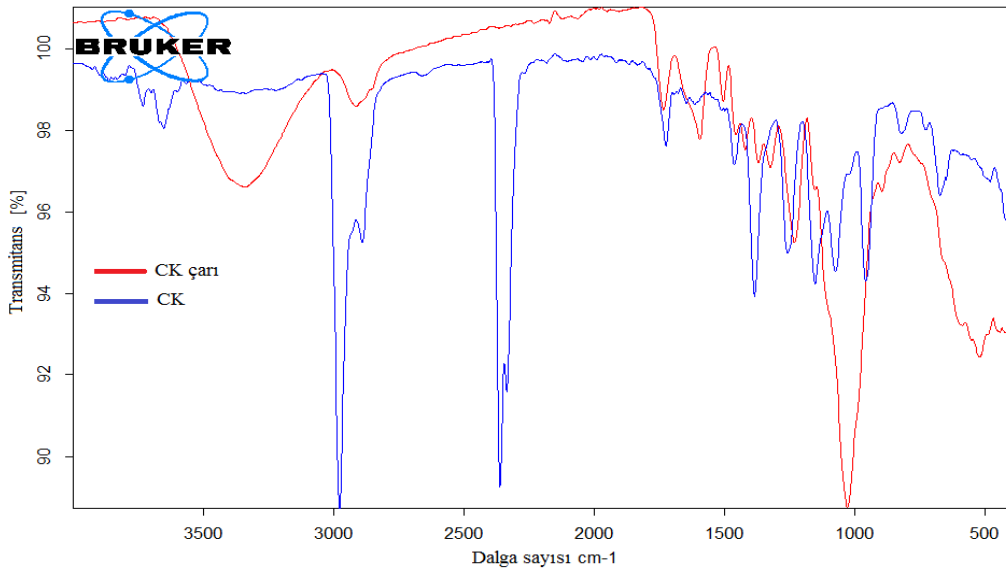
Şekil 6'da pirina ve pirina çarının, Şekil 7'de CK ve CK çarının FTIR spektrumları verilmiştir. Şaf pirinanın FTIR spektrumunda 3349 cm^{-1} 'de O-H gerilmesi; 1595 cm^{-1} ve 1515 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi; 1731 cm^{-1} 'de polisakaritlerde ve ksilenlerde bulunan konjuge olmayan C=O grubu gerilmesi; 2925 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} ve 1370 cm^{-1} 'de

-CH₂- ve -CH₃ gruplarının C-H gerilmesi; 1421 cm⁻¹ dalga boyunda ise C-H aromatik halka titreşimi olduğu görülmektedir. 1325 cm⁻¹'deki bant, siringil birimlerinin (C-O) varlığına ve 1031 cm⁻¹ ve 1265 cm⁻¹'deki piklerin, ligninin siringil (syringyl) ve guasil (guaicyl) (C-O) halkalarına ait olmasına bağlanabilir.

Ayrıca çarlar için 1670 cm⁻¹ civarında görülen bant, ester bağından kaynaklanmaktadır. 1076 cm⁻¹ ve 1176 cm⁻¹'de pirinanın selüloz, hemiselüloz ve ligninindeki karakteristik C-O-C grubuna ait küçük C-O gerilme bantları olabilir. Pirinadaki fenolik O-H yaklaşık 1252 cm⁻¹'de görülmüştür.



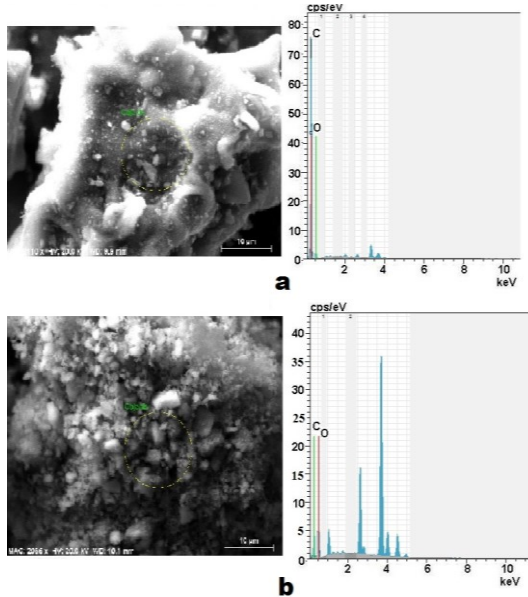
Şekil 6. Pirina ve pirina çarısının FTIR spektrumları



Şekil 7. CK ve CK çarısının FTIR spektrumları

3.1.2. SEM/EDX ve Partikül Boyutu Analizi

700 °C'da pirolizle elde edilen pirina ve CK çarlarının SEM/EDX görüntüleri Şekil 8'de; EDX analiz sonuçları ise Çizelge 3'de verilmiştir.



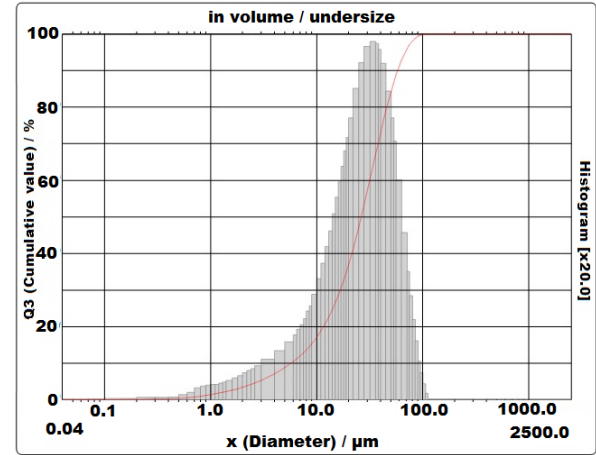
Şekil 8. Çarların SEM/EDX görüntüleri: a) pirina çarı; b) CK çarı

SEM görüntülerinden, piroliz sırasında oluşmuş pirina çarı parçacıklarının daha az gözenekli ve aglomera olduğu, CK çarı yüzeyinin ise küçük parçacık dağılımlı olduğu görülmektedir. Çarların farklı morfolojik yapılarının, pirina ve CK'nın farklı yoğunluklara sahip olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir [18]. Elementel analiz sonuçları, çarların karbon ve oksijen içeriklerinin sırasıyla %71,61-76,21 ve %23,79-28,38 aralığında değiştiğini göstermiştir. Her iki çar için O/C oranının düşük olması (0,33-0,40) çarların kimyasal yapılarındaki polar grupların az olmasını ve daha düşük hidrofilikliğe sahip olduklarını göstermektedir [19].

Çizelge 3. EDX analiz sonuçları

Çar	Element (kütlece %)	
	C	O
Pirina çarı	71,61	28,38
CK çarı	75,22	24,77

Şekil 9, CK çarının parçacık boyutu dağılımını göstermektedir. Bu analiz verilerine göre, partiküllerin çapları %10, %50 ve %90'da sırasıyla 5,69 µm, 26,37 µm ve 58,07 µm'dir.



Şekil 9. CK çarının boyut analiz grafiği

3.1.3. TGA

Pirina, ceviz kabuğu ve çarlarının termal dayanımlarının belirlenmesi için termogravimetrik analiz (TGA) yapılmış, sonuçlar Şekil 10 ve Çizelge 4'de verilmiştir.

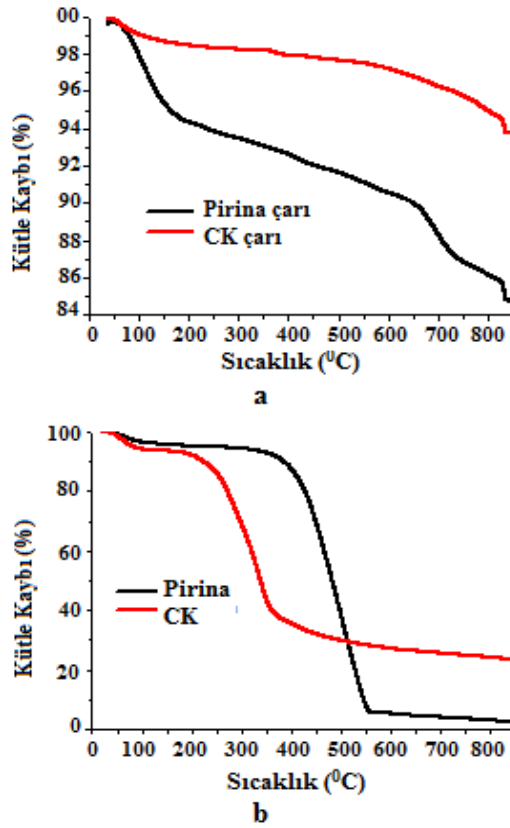
Çizelge 4. Pirina, CK ve çarlarının termal özellikleri

	BBS (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	600 °C'da kalıntı (%)	850 °C'da kalıntı (%)
Pirina	53	219	377	482	5,3	2,2
Pirina çarı	180	162	650	-	90,5	84,7
CK	45	82	222	339	27,1	23,1
CK çarı	46	636	-	-	95,7	91,9

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

TGA sonuçlarından, pirina ve CK çarlarının termal dayanımının saf pirina ve CK'ya göre çok yüksek olduğu görülmektedir. T₅, T₁₀ ve T₅₀ sıcaklıkları (sırasıyla %5, %10 ve %50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar), kompozitlerin termal kararlılığını

gösteren ana göstericilerdirler. Çizelge 4'den çarların T_5 , T_{10} ve T_{50} sıcaklıklarının, saf CK ve pirinaya göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Çarlar kendi arasında kıyaslanacak olursa, 850 °C'da CK çarının kalıntı oranı %91,9 iken pirina çarının kalıntı oranı %84,7'dir. Dolayısıyla CK çarının termal dayanımının pirina çarından daha yüksek olduğu söylenebilir.



Şekil 10. a) Pirina ve CK çarlarının; b) Pirina ve CK'nın TGA eğrileri

3.2. Kompozitlerin Karakterizasyonu

3.2.1. Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

Bisfenol-A tipi epoksi reçine bazlı pirina ve pirina çarı kompozitlerinin çekme testi sonuçları Çizelge 5'de verilmiştir. Saf ER için yapılan çekme testinden, %0,805'lik çekme uzaması ve 49 MPa'lık bir çekme dayanımı değerleri elde edilmiştir. Saf ER'nin çekme uzaması tüm pirina

ve çar içeriklerinde azalmıştır. Kompozitlerin en uygun çekme mukavemeti değerleri için katı dolgu oranı pirina ve pirina çarı için sırasıyla, ağırlıkça %30 ve %20 olarak belirlenmiştir; bu dolgu dozlarındaki çekme mukavemeti değerleri ise yine sırasıyla 69 MPa ve 137 MPa olarak tespit edilmiştir. Her iki tür kompozitlerin elastisite modül değerlerinin yakın olmasına karşın, çekme uzaması değerleri saf pirina kompozitlerinde daha yüksek tespit edilmiştir.

Çizelge 5. Saf epoksi reçine ve pirina/pirina çarı kompozitlerinin çekme testi sonuçları

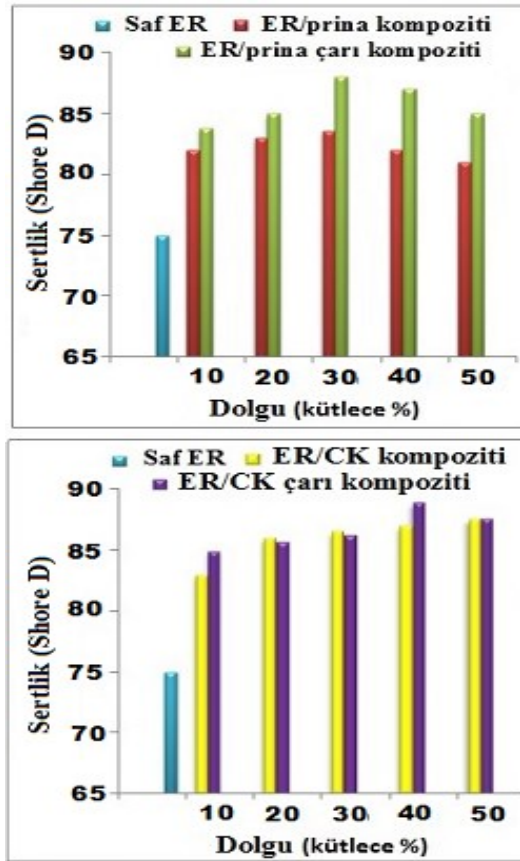
Dolgu (kütlece %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	E-modül (GPa)
NPEK 114 epoksi reçinesi (ER)			
-	0,805	49	3,5
ER/pirina kompozitleri			
10	0,765	55	5,6
20	0,630	61	6,2
30	0,530	69	6,7
40	0,494	51	6,3
50	0,402	50	6,1
ER/pirina çarı kompozitleri			
10	0,432	119	6,7
20	0,475	137	6,9
30	0,460	129	7,2
40	0,355	91	6,1
50	0,301	87	6,1

Çizelge 6'da CK ve CK çarı kompozitlerinin çekme testi sonuçları verilmiştir. Çizelge 6'dan görüldüğü gibi, kompozitlerin en uygun çekme dayanımı değerleri için katı dolgu miktarı CK ve CK çarı için sırasıyla, ağırlıkça %30 ve %30 olarak belirlenmiştir; bu dolgu dozlarındaki çekme dayanımı değerleri ise yine sırasıyla 93 MPa ve 113 MPa olarak tespit edilmiştir. Her iki tür kompozitlerin hem çekme uzaması, hem de elastisite modül değerleri yakın bulunmuştur. Tüm kompozitler için bir karşılaştırma yapılırsa, genelde saf atıklarla yapılan kompozitlerde CK atığı kompozitleri; çarlarla yapılan kompozitlerde ise pirina çarı kompozitleri daha yüksek çekme dayanımı değerlerine sahip olmuşlardır.

Çizelge 6. CK ve CK çarı kompozitlerinin çekme testi sonuçları

Dolgu (kütlece %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	E-modül (GPa)
ER/CK kompozitleri			
10	0,698	67	7,5
20	0,706	74	6,2
30	0,725	93	8,1
40	0,545	85	8,4
50	0,509	86	7,9
ER/CK çarı kompozitleri			
10	0,711	85	7,1
20	0,734	102	7,4
30	0,734	113	7,3
40	0,568	83	7,3
50	0,541	75	7,1

Kompozitlerin sertlik ölçüm değerleri ise Şekil 10'da verilmiştir. Şekil 11'de görüldüğü gibi, takviye oranı %30-40 oranına kadar arttıkça kompozitlerin sertlik değerleri artmış, %50 oranında ise çok az bir azalma görülmüştür. Tüm kompozitlerin sertlik değerleri 80 Shore D'nin üzerinde olmuştur. Pirina bazlı kompozitlerde çar takviyesi daha etkili iken, diğer tür kompozitlerde hem CK, hem de CK çarı ile elde edilen kompozitlerin sertlik değerlerinin çok yakın olduğu belirlenmiştir.



Şekil 11. a) Pirina ve pirina çarı kompozitlerinin, b) CK ve CK çarı kompozitlerinin sertlik grafikleri

3.2.2. ER/Çar Kompozitlerinin Termal Özellikleri

TGA analizi, çarların termal dayanımının saf atıklara göre çok daha yüksek olduğunu göstermiştir (Şekil 9). Bu nedenle termal dayanım analizi için

%50'lik çar kompozitleri seçilmiştir. Çizelge 7'de pirina ve CK atıklarının 700°C sıcaklıkta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen çarlarla epoksi reçine bazlı kompozit malzemelerin %50 çar dolgu oranı için TGA analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 7. Saf epoksi reçine ve %50 çar kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları

Çar (küt.%)	BBS (°C)	İBS (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	800 °C'da kalıntı (%)
saf ER						
-	125	275	220	245	375	8
ER/pirina çarı kompoziti						
50	205	440	265,3	302,8	413,7	39,4
ER/CK çarı kompoziti						
50	220	330	251	279,7	448	43

[BBS: Birinci bozunma sıcaklığı; İBS: İkinci bozunma sıcaklığı; T₅, T₁₀, T₅₀: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar]

Saf ER'nin ilk termal bozunma sıcaklığı 125 °C'dır. Bu aşamadaki bozunma, kürlenmiş epoksi reçinenin son hidrosil grubunun bozunması ve olefin oluşumuna bağlı olabilir. 275 °C'da görülen ikinci bozunma aşamasında ise bisfenol-A grubunun bozunma gösterdiği tahmin edilebilir [20]. T₅, T₁₀ ve T₅₀ sıcaklıkları ne kadar yüksekse, kompozitin termal kararlılığı da o kadar yüksek olmaktadır. Çizelge 7'ye göre epoksi kompozite çar ilavesi ile kompozitlerin BBS, İBS ve T₅, T₁₀ ve T₅₀ sıcaklık değerlerinin yükseldiği gözlenmiştir. %50 bozunma için gereken ortam sıcaklığı, %50 orana sahip pirina çarı katkılı kompozit için 413,7 °C iken, %50 orana sahip CK çarı kompoziti için 448 °C değerine ulaşmıştır. Çizelge 7'de verilen değerlerden CK çarı kompozitinin termal dayanıklılığının pirina çarı kompozitine göre yüksek olduğu görülmüştür.

3.2.3. ER/Çar Kompozitlerinin Elektriksel İletkenliği

Epoksi kompozit oluşumunda ham piroliz çarlarının kullanımı, karbon fiber kullanımı durumuna göre daha az maliyet gerektirmektedir. Bu amaçla tarafımızdan farklı kütle oranlarında çarlar ile oluşturulmuş epoksi kompozitlerin iletkenliği araştırılmış ve sonuçlar Çizelge 8'de verilmiştir. Elektrik iletkenliği aralığına göre malzemeler; iletkenler (10⁴-10⁶ S/cm), yarı iletkenler (10²-10⁻⁹ S/cm) ve yalıtkanlara (10⁻²²-10⁻¹⁴ S/cm) ayrılmışlardır.

Çizelge 8. Kompozitlerinin elektriksel iletkenlik değerleri

Çar (kütlece %)	Elektriksel iletkenlik (S/cm)	
	Pirina çarı kompozitleri	CK çarı kompozitleri
10	5,12x10 ⁻⁸	1,56x10 ⁻⁷
20	5,24x10 ⁻⁷	3,24x10 ⁻⁶
30	3,20x10 ⁻⁷	7,36x10 ⁻⁵
40	8,18x10 ⁻⁵	5,35x10 ⁻⁴
50	2,13x10 ⁻⁵	4,55x10 ⁻³

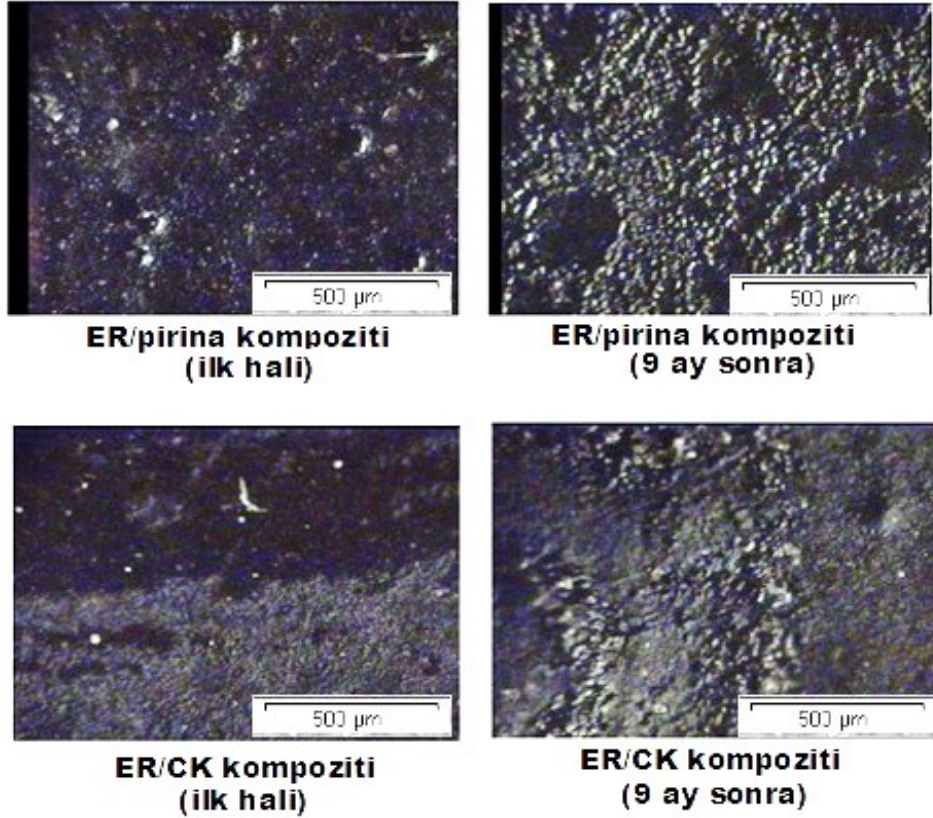
Çizelge 8'den elektrik iletkenliğinin kompozitlerdeki çar oranının artmasıyla birlikte arttığı açıkça görülmektedir. İyi bir yalıtkan olan epoksinin elektrik iletkenliği 10⁻¹⁴ S/cm'dir, fakat %10-50 çar dolgusu içeren kompozitler yarı iletken seviyededir. Farklı içeriklerdeki kompozitlerin iletkenliği 10⁻⁸-10⁻³ S/cm aralığında değer almaktadır. Elde edilen çar kompozitlerinin elektriksel iletkenliği epoksiye göre çok daha yüksek olduğu için, kompozitlerin elektrik iletkenliğinin tam olarak çar dolgu maddesine bağlı olduğu varsayılabilir. En yüksek elektriksel iletkenlik sonuçları CK çar kompozitleri ile elde edilmiştir. Bu, çarların kimyasal yapısı ile açıklanabilir; aromatik kondensleşme derecesinin çarların en önemli karakteristiği olduğu iyi bilinmektedir. Öncelikle tüm çarlar yoğunlaşmış aromatik halka kümeleri oluşturmakta ve artan ısı işlem sıcaklığı ile moleküler ölçekli değişiklikler elektriksel iletkenlikte değişikliklere neden olmaktadır [21]. CK çarı diğerlerine göre daha yüksek karbon içeriğine sahiptir. Pantea ve arkadaşları [22] çarın poliaromatik özelliğinin onun elektrik iletkenliğini arttırdığını tespit etmiştir. Tüm çarların FTIR spektrumlarından (Şekil 6 ve Şekil 7) da onların aromatik özelliğe sahip oldukları açıkça görülmektedir.

3.2.4. Kompozitlerin Biyobozunurluk Özellikleri

Biyobozunma, organik yapıların mineralizasyonunu mikroorganizmalar ile tanımlayan bir prosestir. Bu mikroorganizmalar biyomalzemeyi karbondioksit, metana, suya ve biyokütleyle dönüştürmektedirler. Kompozitlerin biyobozunma özelliğini incelemek

için ağırlıkça %50 oranında iki farklı doğal takviye malzemesi (pirina ve CK) ile oluşturulan kompozitler kullanılmıştır. Kompozitlerin toprağa

gömülmeden önceki ve 9 ay sonraki polarize mikroskop görüntüleri Şekil 12’de verilmiştir.



Şekil 12. Kompozitlerin toprağa gömülmeden önceki ve sonraki polarize mikroskop görüntüleri (mag: 2,52x)

Kompozitlerin biyobozunurluk testi sonrasındaki görüntüleri incelendiğinde (Şekil 12), pirina ve CK kompozitlerinin yüzeylerinde pürüzlülük (yıpranma) olduğu ve yüzeylerinde çukurlar oluştuğu gözlemlenmiştir.

4. SONUÇLAR

Doğal atıklarla (pirina ve ceviz kabuğu) onların piroliz katı ürünü çarlar, epoksi kompozitlerin hazırlanmasında uygun biyo-dolgu maddeleri olarak kullanılmıştır. Kompozitlerin farklı özelliklerine dolgu maddesi oranının ve dolgu türünün etkisi incelenmiştir. Saf epoksi reçinenin

çekme uzaması tüm takviye türü içeriklerinde azalmıştır. Çarların dolgu olarak kullanıldığı kompozitlerin çekme mukavemeti değerlerinin, saf pirina ve CK dolgulu olanlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Tüm kompozitlerin sertlik değerleri 80 Shore D’nin üzerinde tespit edilmiştir. CK çarı kompozitinin termal dayanıklılığının pirina çarı kompozitine göre yüksek olduğu görülmüştür. Tüm çar kompozitlerinin yarı iletken oldukları belirlenmiştir. Biyobozunurluk testi sonucu her iki doğal atıkla hazırlanan malzemelerin yüzeylerinde pürüzlülük (yıpranma) ve yapıda çukurlar oluşması bu kompozitlerin petrol kökenli malzemelere alternatif olduğunu kanıtlamıştır.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Koordinatörlüğü tarafından kabul edilen 15401164 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

6. KAYNAKLAR

1. Mustata, F., Tudorachi, N., Rosu, D., 2012. Thermal Behavior of Some Organic/Inorganic Composites Based on Epoxy Resin and Calcium Carbonate Obtained From Conch Shell of Rapana Thomasiana, Composite Part B-Engineering, 43, 10-702.
2. Azeez, A.A., Rhee, K.Y., Park, S.J., Hui, D., 2013. Epoxy Clay Nanocomposites–Processing, Properties and Applications: A Review, Composites Part B: Engineering,, 45, (1), 308-320.
3. May, C.A., 1973. Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Marcel Dekker, 50-70, New York.
4. Ellis, B., 1993. Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Blackie Academic and Professional, 200-300, UK.
5. Behera, A.K., Avancha, S., Basak, R.K., Sen, R., Adhikari, B., 2012. Fabrication and Characterizations of Biodegradable Jute Reinforced Soy Based Green Composites, Carbohydrate Polymers, 88(1), 329-335.
6. Fraga, F., Vazquez, I., Rodriguez-Nunez, E., Martinez-Ageitos, J.M., Miragaya, J., 2009. Influence of the Filler CaCO₃ on The Cure Kinetic of the Epoxy Network Diglycidyl Ether of Bisphenol A (BADGE N = 0) with Isophorone Diamine, Journal of Applied Polymer Science, 114, 3338-42.
7. Özdemir, E., 2014. Organik Olarak Modifiye Edilmiş Montmorillonitlerin Poli(laktik asit)'in Termal Bozunum Davranışı ve Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
8. Nakamura, Y., Yamaguchi, M., Okubo, M., Matsumoto, T., 1992. Effects of Particle-Size on Mechanical and Impact Properties of Epoxy-Resin Filled with Spherical Silica, Journal of Applied Polymer Science, 45, 1281-1290.
9. Gross, R.A., Kalra, B., 2002. Biodegradable Polymers for the Environment, Green Chemistry, 297, 803-806.
10. Maiti, S., Banerjee, P., Purakayastha, S., Ghosh, B., 2008. Silicon-Doped Carbon Semiconductor from Rice Husk Char, Materials Chemistry and Physics, 109(1), 169-173.
11. Robertson, J., 1991. Hard Amorphous (Diamond-Like) Carbons, Progress in Solid State Chemistry, 21(4), 199-333.
12. Fusco, G., Tagliaferro, A., Milne, W.I., Robertson, J., 1997. Paramagnetic Centres in Tetrahedral Amorphous Carbon, Diamond and Related Materials, 6(5), 783-786.
13. Özyaytekin, İ., Kar, Y., 2012. Synthesis and Properties of Composites of Oligoazomethine with Char, Journal of Applied Polymer Science, 123(2), 815-823.
14. Paglicawan, M.A., Kim, J.K., Bang, D.S., 2010. Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes in Thermoplastic Elastomer Gels: Morphological, Rheological, and Electrical Properties, Polymer Composites, 31(2), 210-217.
15. Athanasopoulos, N., Baltopoulos, A., Matzakou, M., Vavouliotis, A., Kostopoulos, V., 2012. Electrical Conductivity of Polyurethane/MWCNT Nanocomposite Foams, Polymer Composites, 33(8), 1302-1312.
16. Ahmetli, G., Kocaman, S., Ozaytekin, I., Bozkurt, P., 2013. Epoxy Composites Based on Inexpensive Char Filler Obtained from Plastic Waste and Natural Resources, Polymer Composites, 34(4), 500-509.
17. Aslanov, T., 2017. Pirina ve Plastik Atıklarının ko-Pirolizinden Elde Edilen Çarın Kullanımı ile Biyokompozitler Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
18. Yu, J., Lucas, J.A., Wall, T.F., 2007. Formation of the Structure of Chars During Devolatilization of Pulverized Coal and its Thermoproperties: A Review, Progress in Energy and Combustion Science, 33(2), 135-170.

19. Tan, C., Yaxin, Z., Hongtao, W., Wenjing, L., Zeyu, Z., Yuancheng, Z., Lulu, R., 2014. Influence of Pyrolysis Temperature on Characteristics and Heavy Metal Adsorptive Performance of Biochar Derived from Municipal Sewage Sludge, *Bioresource Technology*, 164, 47-54.
20. Bozkurt, P., 2014. Epoksi Reçine/Çar Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
21. Mcbeath, A.V., Smernik, R.J., 2009. Variation in the Degree of Aromatic Condensation of Chars, *Organic Geochemistry*, 40(12), 1161-1168.
22. Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., Roy, C., 2003. Heat-Treatment of Carbon Blacks Obtained by Pyrolysis of Used Tires. Effect on the Surface Chemistry, Porosity and Electrical Conductivity, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67(1), 55-76.