

**KARBONİZE EDİLMİŞ
TAVUK TÜYÜ LİFİ/EPOKSİ
KOMPOZİTLERİN
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Yiğitalp OKUMUŞ
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Eylül, 2014

Bu tez çalışması TÜBİTAK Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı (Proje No: 112M773) tarafından desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yiğitalp Okumuş'un "Karbonize Edilmiş Tavuk Tüyü Lifi/ Epoksi Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu" başlıklı İleri Teknolojiler/Nanoteknoloji Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 17.09.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. A. Tuğrul SEYHAN
Üye : Yrd. Doç. Dr. Hande ÇELEBİ
Üye : Yrd. Doç. Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARBONİZE EDİLMİŞ TAVUK TÜYÜ LİFİ/EPOKSİ KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Yiğitalp OKUMUŞ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. A. Tuğrul SEYHAN

2014, 113 sayfa

Türkiye’de yıllık 30 bin ton üretimi olan ve sadece atık olarak kabul gören tavuk tüyü lifleri (TTL) yüksek miktarda keratin içeren bir çeşit içi boş ve sert yapılı bir protein lifidir. Bu lifler ısıtıldığında çapraz bağlar oluşur ve bu bağlar yapıyı sağlamlaştırmanın yanı sıra yapının daha gözenekli hale dönüşmesini sağlar. Isıtmanın ya da başka bir deyişle karbonizasyonun amacı, tavuk tüylerinden mümkün olan maksimum karbonu elde etmek ve böylece takviye malzemesi olarak kullanılacak fiberlerin özelliklerine ulaşmak, dolayısıyla da nihai ürün olan kompozitin yüksek performanslı bir malzeme haline gelmesini sağlamaktır.

Bu çalışmanın ilk aşamasında, polimer kompozitlerde üretim maliyeti yüksek ve çevre kirliliğine neden olduğu düşünülen karbon nanotüplere (KNT) kıyasla, benzer özelliklere sahip kolay bulunabilir ve sürdürülebilir olması nedeniyle KETTL alternatif bir dolgu malzemesi olarak düşünülmüştür. TTL, Modüler-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (M-DSC) ve Termal gravimetrik analiz (TGA) kullanılarak sırasıyla elde edilen erime ve termal dekompozisyon sıcaklıklarına bağlı olarak, farklı piroliz reçetelerinin uygulanması sonucu en uygun şartlar altında KETTL lere dönüştürülmüştür. Elde edilen KETTL’lerin karakterizasyonları taramalı eletron mikroskopu (SEM), Fourier Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR), X kırınımı difraktometresi (XRD) ve ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasal silan ajanı ara yüzey iyileştirmesi için kullanılmıştır.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında, düşük konsantrasyonlarda (ağ. % 0.1, 0.5 ve 1), silan ajanı 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) ile modifiye edilmiş ve edilmemiş KETTL, YKHSMI tekniği kullanılarak RTM 6 epoksi reçine içinde homojen bir şekilde dağıtılacak ve kompozitler üretilmiştir. Elde edilen kompozit malzemeler, mDSC, TGA ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbonize Tavuk Tüyü Lifi, Piroliz, RTM 6 Epoksi, Termal Analiz

ABSTRACT

Master of Science Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CARBONIZED CHICKEN FEATHER FIBER / EPOXY COMPOSITES

Yiğitalp OKUMUŞ

Anadolu University

Graduate School of Science

Department of Advanced Technologies

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. A. Tuğrul SEYHAN

2014, 113 pages

Chicken feathers (CFs) being wasted in agriculture have potential to be a great feedstock for the synthesis of advanced materials due to the massive amounts of feathers. In Turkey, 30.000 tons of feathers per year were disposed by the poultry industry. CFs are composed of keratin and small amount of lipids and therefore they are considered a type of hollow protein fiber. When heated, their hollowness due to the crystal segments results in a highly porous cross-linked structure with a relatively low density. The aim of the heating or, in other words, carbonization process is to obtain maximum carbon content as possible as it is, thereby enhancing the properties of the produced fibers to be utilized as filler constituent in polymers, so that a remarkable improvement for thermal and mechanical properties in the resulting composites can be reasonably achieved.

In the first part of this study, CCFFs are considered a good alternative to carbon nanotubes (CNTs) which have aroused the most attraction as reinforcement constituent for polymers due to their extraordinary mechanical, electrical and thermal properties. Following indication of melting and decomposition temperatures of the CFs using M-DSC and TGA, respectively, different pyrolysis cycles under optimum experimental conditions will be performed on CFs in order to turn them into CCFFs properly. Characterization of the CCFFs will be carried out, using Scanning electron microscope (SEM), Fourier Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) will be properly used to gain an insight into formation of chemical functional groups, together with structure and surface characteristic of the produced CCFFs.

In the second part of this study, at very low loading rates, (0.1, 0.5 and 1 wt. %), amino-silanized via (3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) and non-silanized CCFFs will be homogenously dispersed within RTM 6 epoxy resin using high shear microprocessor and the composites will be obtained afterwards. The produced composites will be investigated using MDSC, TGA and Dynamic mechanical analyzer (DMA).

Keywords:

Carbonized Chicken Feather Fiber, Pyrolysis, RTM 6 Epoxy, Thermal Analysis

TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans eğitimim boyunca birlikte çalıştığım, imkanlarını, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen danışmanım Doç.Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN'a,

Tez çalışmalarımda önemli yardımlarından dolayı, özellikle kritik süreçlerde beni yalnız bırakmayan değerli hocam Yard. Doç. Dr. Hande ÇELEBİ'ye,

Yüksek lisans hayatım boyunca tüm çalışmaları birlikte gerçekleştirdiğim, tez çalışmamda en az benim kadar çaba harcayan, her zorluğu benimle birlikte aşan çok kıymetli arkadaşım Ayşegül TUNA'ya,

Laboratuvar çalışmaları sırasında tüm yardımları ve çalışma ortamına kattıkları renklerden dolayı değerli çalışma arkadaşlarım İlhan KAHRAMAN ve Merve İLGAR'a,

Desteklerini hiç esirgemeyen, her durumda hem teknik hem manevi açıdan yanımda olan, yüksek lisansımın hayatıma kazandırdığı en önemli arkadaşlarım Görkem HATİPOĞLU, Ayşe Gül AKYÜREKLİ ve Özgür NAZIKCAN'a,

Analizlerimde bana yardımcı olan Aslan GENCER'e,

Kendi tecrübeleriyle bana çoğu zaman yol gösteren sayın büyüklerim Mevlüt GÜRBÜZ ve Mert GÜL'e, özellikle hammadde temininde bizi büyük ölçüde rahatlatan Nebahat BIYIKLI ve Ali BIYIKLI'ya,

Eğitim hayatım boyunca her zaman beni destekleyen, bana inanan ve tüm hayatıma anlam kazandıran annem ve ablama,

Sonsuz teşekkür ederim

Yiğitalp OKUMUŞ

Ekim 2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimer Kompozitler.....	1
1.2. Fiber Takviyeli Kompozitler	4
1.2.1. Doğal Fiber Malzemeler.....	7
1.2.2. Tavuk Tüyü	8
1.3. Tavuk Tüyünden Keratin Eldesi.....	12
1.4. Piroliz Prensipleri	15
1.5. Matriks Malzemeler	16
1.5.1. Epoksi Reçineler.....	19
1.6. Polimer -Takviye Malzemesi Ara Yüzeyi.....	25
1.6.1. Takviye Malzemelerinin Yüzey Modifikasyonu.....	26
1.7. Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci	30
2. DENEYSEL YÖNTEM	34
2.1. Tavuk Tüylerinin İşlenmesi.....	34
2.2. Keratin Miktarının Belirlenmesi.....	35
2.3. Tavuk Tüyünün Termal Analizi	38
2.3.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	38
2.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	38
2.4. Tavuk Tüylerinin Piroliz Reçeteleri	39
2.5. Elde Edilen Karbon Fiberlerin Karakterizasyonu	42
2.5.1. FTIR	42
2.5.2. SEM.....	42
2.5.3. XRD.....	43
2.6. KETTL'lerin Arayüzey Modifikasyonu ve Matriks İçinde Dağıtılması	43

2.6.1.	KETTL'lerin Yüzey Modifikasyonu.....	43
2.6.2.	KETTL'lerin YKHSMİ ile reçine içinde dağıtılması.....	45
2.7.	KETTL Modifiyeli Epoksi Kompozitlerin karakterizasyonu.....	47
2.7.1.	TGA.....	47
2.7.2.	DSC	47
2.7.3.	DMA.....	48
2.7.4.	Mekanik özelliklerin analizi	48
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	49
3.1.	UV-Vis Spektroskopisi.....	49
3.2.	Tavuk Tüyünün Termal Analizi	52
3.2.1.	TGA.....	52
3.2.2.	DSC	57
3.3.	Tavuk Tüyü Liflerinin Karbonizasyonu	66
3.4.	KETTL'lerin Yapısal Karakterizasyonu	68
3.4.1.	FTIR	68
3.4.2.	SEM.....	72
3.4.3.	XRD.....	77
3.5.	Arayüzey Modifikasyonu	80
3.6.	KETTL Modifiyeli Epoksi Kompozitlerin Karakterizasyonu.....	85
3.6.1.	TGA.....	85
3.6.2.	DSC	88
3.6.3.	DMA.....	92
3.6.4.	Mekanik özelliklerin analizi	95
3.	GENEL SONUÇLAR VE YORUMLAR	97
	KAYNAKLAR	99

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
<u>Şekil 1.1. Tavuk tüyünün bölümleri</u>	9
<u>Şekil 1.2. Amino Asit Yapısı</u>	10
<u>Şekil 1.3. Molekül Sisteinden Sistin Oluşumu</u>	11
<u>Şekil 1.4. İki Sistein Molekülü Arasındaki S-S Bağı</u>	13
<u>Şekil 1.5. Sodyum Sülfürden Hidroksit İyonu ve Hidrosülfür Oluşumu</u>	13
<u>Şekil 1.6. Hidrosülfür İyonu ile Sistin Amino Asitindeki Disülfid İndirgenmesi</u> .	13
<u>Şekil 1.7. Sistin Amino Asitinin İndirgenmesi ile Dehidroalanin Oluşumu</u>	14
<u>Şekil 1.8. Dehidroalanine Lisin ve Pertiosistein den Lisinoalanin Oluşumu</u>	14
<u>Şekil 1.9. Dehidroalanine Sistein Eklenmesi ile Lantionin Oluşumu</u>	14
<u>Şekil 1.10. DGEBA Üretim Reaksiyonu</u>	20
<u>Şekil 1.11. Çapraz Bağlanmış Epoksi Polimeri</u>	21
<u>Şekil 1.12. Tetraglisidil Metilen Dianalin (TGMDA) Epoksi</u>	24
<u>Şekil 1.13. 4,4'-Metilenebis (2-İzopropil-6-Metilanilin)</u>	24
<u>Şekil 1.14. 4,4'-Metilenebis (2,6-Dietilanalın)</u>	24
<u>Şekil 1.15. Silanlama Prosesinin Şematik Gösterimi</u>	27
<u>Şekil 1.16. Hidroliz Reaksiyonu</u>	28
<u>Şekil 1.17. Kondanzasyon Reaksiyonu</u>	28
<u>Şekil 1.18. APTS Silanının Reaksiyonları</u>	28
<u>Şekil 1.19. Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci</u>	31
<u>Şekil 1.20. KETTL'lerin YKHSMİ ile RTM 6 içinde dağıtılması (şematik)</u>	32
<u>Şekil 2.1. Farklı Konsantrasyon Değerlerinde BSA Solüsyonları</u>	36
<u>Şekil 2.2. Tavuk Tüyünden Keratin Elde Etme Prosesinin Şematik Gösterimi</u> ...	37
<u>Şekil 2.3. Tavuk Tüyünden Keratin Elde Etme Prosesi</u>	37
<u>Şekil 2.4. Tüp Fırında Karbonizasyonu</u>	40
<u>Şekil 2.5. Reaktör sistemi</u>	41
<u>Şekil 2.6. Silanlama Süreci Akım Şeması</u>	45
<u>Şekil 2.7. KETTL'lerin YKHSMİ ile reçine içinde dağıtılması</u>	46
<u>Şekil 3.1. Farklı renkte tavuk tüyünden elde edilmiş Biuret çözeltileri</u>	50

<u>Şekil 3.2. BSA Standart Eğrisi</u>	51
<u>Şekil 3.3. 5°C/dk Isıtma Hızı ile Yapılan TGA eğrisi</u>	52
<u>Şekil 3.4. Farklı Renkte Tavuk Tüyleri için 5°C/dk Isıtma Hızlı TGA eğrileri</u>	55
<u>Şekil 3.5. Farklı Renkte Tavuk Tüyleri için 10°C/dk Isıtma Hızlı TGA eğrileri</u> ..	55
<u>Şekil 3.6. Farklı Renkte Tavuk Tüyleri için 20°C/dk Isıtma Hızlı TGA eğrileri</u> ..	56
<u>Şekil 3.7. Farklı Renkte Tavuk Tüyleri için 50°C/dk Isıtma Hızlı TGA eğrileri</u> ..	56
<u>Şekil 3.8. 5°C/dk Isıtma Hızı ile Yapılan DSC eğrisi</u>	58
<u>Şekil 3.9. Beyaz Tavuk Tüyüne Ait Standart DSC Eğrileri (5-10-20°C/dk)</u>	60
<u>Şekil 3.10. Kahverengi Tavuk Tüyünün Standart DSC Eğrileri (5-10-20°C/dk)</u> .	60
<u>Şekil 3.11. Siyah Tavuk Tüyüne Ait Standart DSC Eğrileri (5-10-20°C/dk)</u>	61
<u>Şekil 3.12. Beyaz Tavuk Tüyüne Ait MDSC Eğrisi</u>	63
<u>Şekil 3.13. Kahverengi Tavuk Tüyüne Ait MDSC Eğrisi</u>	64
<u>Şekil 3.14. Siyah Tavuk Tüyüne Ait MDSC Eğrisi</u>	64
<u>Şekil 3.15. KETTL'nin Görünümü ve Gözlenen Kalıntı Ağırlık Miktarları</u>	68
<u>Şekil 3.16. Beyaz, Kahverengi ve Siyah Tavuk Tüylerinin FTIR Spektrumları</u> .	69
<u>Şekil 3.17. KETTL 5 Numunelerine Ait FTIR Spektrumları</u>	71
<u>Şekil 3.18. Erime Sonucu Oluşan Ağsı Yapı</u>	73
<u>Şekil 3.19. Kahverengi KETTL5 Denemesinin 1000X Büyütmedeki Görüntüsü</u> 73	
<u>Şekil 3.20. Kahverengi KETTL5 Denemesinin 5000X Büyütmedeki Görüntüsü</u> 74	
<u>Şekil 3.21. Beyaz KETTL5 Denemesinin 1000X Büyütmedeki Görüntüsü</u>	75
<u>Şekil 3.22. Beyaz KETTL5 Denemesinin 5000X Büyütmedeki Görüntüsü</u>	75
<u>Şekil 3.23. Siyah KETTL5 Denemesinin 1000X Büyütmedeki Görüntüsü</u>	76
<u>Şekil 3.24. Siyah KETTL5 Denemesinin 5000X Büyütmedeki Görüntüsü</u>	77
<u>Şekil 3.25. Grafite ait XRD Analizi</u>	78
<u>Şekil 3.26. Çok duvarlı karbon nanotüpe ait XRD analizi</u>	79
<u>Şekil 3.27. Farklı sıcaklıkta yapılan tavlama işleminden elde edilen sonuçlar</u>	80
<u>Şekil 3.28. Beyaz renkli karbonize tavuk tüyü XRD grafiği</u>	81
<u>Şekil 3.29. Kahverengi renkli karbonize tavuk tüyü XRD analizi</u>	81
<u>Şekil 3.30. Siyah renkli karbonize tavuk tüyü XRD analizi</u>	82
<u>Şekil 3.31. Karışık renkli karbonize tavuk tüyü XRD analizi</u>	82
<u>Şekil 3.32. Silanlı, Silansız KETTL'ye ait FTIR Spektrumları</u>	84
<u>Şekil 3.33. Saf Epoksi ve KETTL TGA Eğrisi</u>	86

<u>Şekil 3.34. % 0,1 silanlı KETTL katkılı RTM 6 TGA eğrisi</u>	<u>86</u>
<u>Şekil 3.34. %0,5 silanlı KETTL Katkılı RTM 6 TGA Eğrisi</u>	<u>87</u>
<u>Şekil 3.35. % 1 silanlı KETTL katkılı RTM 6 TGA eğrisi.....</u>	<u>87</u>
<u>Şekil 3.36. RTM 6 epoksi reçinenin kürlenme eğrisi</u>	<u>88</u>
<u>Şekil 3.37. Katkısız RTM 6 mDSC eğrisi</u>	<u>89</u>
<u>Şekil 3.38. % 0,1 Silanlı KETTL katkılı RTM 6 mDSC eğrisi</u>	<u>90</u>
<u>Şekil 3.39. % 0,5 silanlı KETTL katkılı RTM 6 mDSC eğrisi.....</u>	<u>90</u>
<u>Şekil 3.40. % 1 Silanlı KETTL katkılı RTM 6 mDSC eğrisi</u>	<u>91</u>
<u>Şekil 3.41 Viskoelastik davranışın bölgeleri, camsı geçiş sıcaklığı</u>	<u>92</u>
<u>Şekil 3.42. Katkısız RTM 6 numunesine ait DMA grafiği.....</u>	<u>93</u>
<u>Şekil 3.43. % 0,1 silanlı KETTL katkılı RTM 6 ya ait DMA grafiği.....</u>	<u>93</u>
<u>Şekil 3.44. % 0,5 silanlı KETTL katkılı RTM 6 ait DMA grafiği</u>	<u>94</u>
<u>Şekil 3.45. % 1 silanlı KETTL katkılı RTM 6 ait DMA grafiği</u>	<u>94</u>

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

<u>Çizelge 1.1. Tavuk Tüyü Amino Asit Kompozisyonunun Ağırlıkça Gösterimi</u>	12
<u>Çizelge 1.2. RTM 6 Reçine Sistemine Ait Sıcaklığa Bağlı Jelleşme Zamanları</u>	23
<u>Çizelge 1.3. Saf RTM 6 Reçine Özellikleri</u>	25
<u>Çizelge 1.4. Polimer Türleri İçin Kullanılan Silan Türleri</u>	30
<u>Çizelge 2.1. Farklı Konsantrasyon Değerlerinde BSA Solüsyonları Hazırlanması</u> .	36
<u>Çizelge 3.1. Farklı Renkteki tüylerin protein konsantrasyon ve absorban değerleri</u>	51
<u>Çizelge 3.2. Farklı Isıtma Hızları ile Uygulanan TGA Artık Kütle Miktarları</u>	57
<u>Çizelge 3.3. Tavuk Tüylerine Ait Tg Değerleri</u>	65
<u>Çizelge 3.4. Karbonizasyonun İlk Basamağı ve Kalan Ağırlık Oranları</u>	66
<u>Çizelge 3.5. Karbonizasyonun İkinci Basamağı için Gerçekleştirilen Uygulamalar</u>	67
<u>Çizelge 3.6. XRD analizlerinden hesaplanan parametreler</u>	83
<u>Çizelge 3.7. KETTL miktarının RTM 6 bozunma başlangıç sıcaklığına etkisi</u>	88
<u>Çizelge 3.8. KETTL miktarının RTM 6'nın Tg değerine etkisi</u>	91
<u>Çizelge 3.9. KETTL miktarının RTM 6'nın DMA sonuçlarına etkisi</u>	95
<u>Çizelge 3.10. Mekanik özelliklerin KETTL miktarına göre değişimi</u>	96

1. GİRİŞ

TTL yüksek miktarda keratin içeren içi boş ve sert yapılu bir protein lifidir. Bu lifler ısıtıldığında çapraz bağlar oluşur ve bu bağlar yapıyı sağlamlaştırmanın yanı sıra yapının daha gözenekli hale dönüşmesini sağlar. Isıtmanın ya da başka bir deyişle karbonizasyonun amacı, tavuk tüylerinden mümkün olan maksimum karbonu elde etmek ve böylece takviye malzemesi olarak kullanılacak fiberlerin özelliklerine ulaşmak, dolayısıyla da nihai ürün olan kompozitin yüksek performanslı bir malzeme haline gelmesini sağlamaktır. Çalışma konusunun güncelliğine rağmen, karbonize edilmiş tavuk tüyü liflerinin (KETTL) polimer matris kompozitler için dolgu malzemesi olarak kullanılması üzerine literatürde rapor edilmiş sadece birkaç çalışmaya rastlanmıştır.

Bu çalışmanın ilk aşamasında, polimer kompozitlerde üretim maliyeti yüksek ve çevre kirliliğine neden olduğu düşünülen karbon nanotüplere (KNT) kıyasla, benzer özelliklere sahip kolay bulunabilir ve sürdürülebilir olması nedeniyle KETTL alternatif bir dolgu malzemesi olarak düşünülmüştür.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında, düşük konsantrasyonlarda (ağırlıkça. % 0.05, 0.1 ve 0.3), amino silan ajanı(y-APS) ile modifiye edilmiş KETTL, YKHSMİ tekniği kullanılarak epoksi reçine içinde homojen bir şekilde dağıtılacak ve kompozitler üretilecektir. Elde edilen kompozit malzemeler, MDSC, TGA ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazları kullanılarak karakterize edilecektir. Silanlı ve silansız KETTL içeren epoksi reçinelerin reolojik özellikleri de ayrıca incelenecektir. Literatürde yüzeyi silan ile modifiye edilmiş KETTL epoksi sistemleri üzerine bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada havacılık endüstrisinde en çok kullanılan RTM 6 kod adlı epoksi reçine kullanılacaktır.

1.1. Polimer Kompozitler

Polimer matrisli kompozitler (PMK), matris olarak polimer reçinenin, takviye olarak fiberin kullanıldığı kompozitlerdir. Bu malzemelerin oda sıcaklığındaki üstün özellikleri yanında kolay üretimi ve düşük maliyeti,

PMK'lerin kompozitler arasında en fazla uygulama alanı ve miktarına sahip olmasını sağlamaktadır. Kompozit malzemelerde polimer esaslı matrislerin yanısıra metal, seramik türevi malzemeler de matris olarak kullanılmaktadır. Diğer matrislerin kullanılmasına rağmen kompozit malzemelerin % 90'ı polimer esaslı matrislerle üretilenlerdir. Diğer tüm matris alternatifleri arasında ticari olarak en uygun olan polimer matrisler arasında ise en çok kullanılan termoset esaslı olan polyester ve epoksi reçineleridir. Matrisler güçlü yapıştırma, çevre ve atmosfer şartlarına yüksek dayanım ve yüksek mekanik özellikler gösterirler. Polimer matris özellikle sünekliğin önemli olduğu uygulamalarda tercih edilmektedir. Matris malzemenin ilk olarak fiberleri bir arada tutarak dışarıdan uygulanan gerilmeyi fiberlere iletmek ve bu gerilimi homojen olarak dağıtmak görevi vardır. Burada gerilmenin sadece çok küçük bir kısmı matris tarafından taşınır. Matrisin ikinci görevi ise fiberin yüzeyini mekanik aşınma ve kimyasal reaksiyon gibi çevresel etkilerden korumaktır. Son olarak matris, fiberleri birbirinden ayırarak göreceli bir süneklik ve plastiklik sağlayıp oluşan çatlakların fiberden fibere geçişini engelleyerek, ani kırılmayı önler. Matris böylelikle çatlak ilerlemesini önleyen bir görev üstlenmektedir. Fiberler kendi başına zarar görmüş olsa dahi, tüm kompozitin zararı çok sayıda komşu fiberin kırılması kritik bir değere ulaşana kadar gerçekleşmez. Fiber malzemenin matristen ayrılmaması için, matris-fiber ara yüzey bağ kuvvetinin yüksek olması gerekmektedir. Kompozitlerin dayanımı büyük ölçüde bu ara yüzey bağ kuvvetine bağlı olup, gerilmenin düşük dayanımlı matristen yüksek dayanımlı takviyeye iletilmesi için, bağ kuvvetinin yüksek olması gerekir. Bu özellikleri büyük ölçüde karşılayan polimer esaslı matrisler termoset ve termoplastik matrisler olarak iki tür olarak bulunmaktadır [1].

Polimer kompozitlerin en önemli özellikleri yüksek özgül mukavemet (mukavemet/özgül ağırlık) ve özgül elastisite modülüdür. Dolayısıyla bu özelliklerden dolayı diğer malzemelere üstün durumdadırlar. Matris olarak kullanılan polimerler ucuz ve kolaylıkla çalışabilir malzemelerdir. Termosetler grubunda ağırlıklı olarak polyester ve epoksi reçine kullanılır. Bunun yanı sıra vinil ester/bisfenol ve fenolik reçinelerin kullanımı da giderek yaygınlaşmaktadır. Termoplastik grubunda yaygın olarak poliamid ve polipropilen kullanımı görülür

(yaklaşık % 68.3). Bunların yanı sıra hibrid formda polietilen ve polibutilen tereftalat, polietereterketon ve polietersulfon kullanımı da dikkat çekmektedir. Naylonlar ve polikarbonatlar, ticari kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan az sayıdaki termoplastikten ikisidir [2,8].

Termoplastikler: Termoplastikler, oda sıcaklığında katı malzeme olarak adlandırılır. Isıtılırsa yumuşar, sıcaklık arttıkça viskozitesi düşer. Bu özellik bunlardan yapılan ürünleri daha ekonomik yapar ve kolaylıkla şekillenmesini sağlar. Bu tekrar soğutulduğunda yeniden sertleşir. Sıvı halde bulunduğu sıcaklıklarda viskozite hali yüksektir. Bu nedenle ara yüzey bağı termosetlere göre daha zordur. Ancak şekillendirme kapasitesi iyi olduğundan bunların kullanımı yaygınlaşmaktadır. Bu polimerler kristalin veya şekilsiz (amorf) olabilir. Kristal şekilli olanlarda moleküller büyük uzaklıklarda oldukça düzenli şekil oluştururlar. Amorf polimerler de ise uzun zincirler birçok noktada birbirine dolaşmıştır. Kısa elyafla küçük hacim ortamında hamur veya levha kalıplama yöntemi ile kullanılmaktadır [2]. Tipik olarak kullanılan termoplastikler Acetal, Acrylonitrile-Butadiene-Styren (ABS), Selüloz, Poli-tetra-floretilene= Fluoropolymers (PTFE), Poliamid (PA), Polikarbonat (PC), Polietilen (PE), Polyester (PET), Polivinil klorür (PVC), Naylon 6.6, Polistiren(PS) ve Polipropilen (PP)'dir. Ancak bu üç tür olan polimerler bazen birbiri içerisine girebilir [2].

Termosetler: Kompozit malzeme matrisleri olarak en çok kullanılanlardır. Termoset plastikler genellikle sıvı halde bulunurlar, ısıtılarak ve kimyasal tepkimelerle sertleşir ve sağlamlaşırlar. Termoplastik polimerlerden farklı olarak termoset polimerlerin polimerizasyon süreci geri dönüşü olmayan bir süreçtir. Yüksek sıcaklıklarda dahi yumuşamazlar [2]. Termoset matrisler, küçük monomer moleküllerini, uzun ve aralarında kuvvetli bağlar bulunan polimer molekülleri haline getiren kimyasal reaksiyon sonucu oluşur.

Termosetler, polimerizasyonla iki kademe elde edilir. Birincisi malzemeyi ihtiva eden monomerler lineer zincirlerin bir araya getirdiği reaktörde başlarken ikinci polimerizasyon işlemi kalıplama işlemi esnasında sıcaklık ve basınçla reaksiyona girmeyen kısımlar sıvılaşarak molekül zincirleri üç boyutlu yapıya sahip olurlar. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için genellikle katılaştırıcı kullanılır. Katılaştırıcı ilavesi ile önce jel haline gelir ve sonra da katılaşır. Bunlar tekrar

ısıtılarak yumuşatılamaz. Termal stabilite, kimyasal direnç, düşük yoğunluk termoset reçinelerin avantajlarıdır. Oda sıcaklığındaki sınırlı çalışma zamanı, katılma için geçen uzun fabrikasyon zamanı, kopma esnasındaki düşük uzama dezavantajlarıdır. Epoksi ve polyesterler elyaf takviyeli kompozitlerde yaygın olarak kullanılan matris malzemelerdir. Bunların fiziksel ve mekanik özellikleri, moleküllerin büyüklüğüne, yoğunluğuna ve çapraz bağın uzunluğuna bağlıdır. Yaygın termoset reçineler; epoksi, polyester ve vinilesterdir.

1.2. Fiber Takviyeli Kompozitler

Teknolojik olarak en önemli kompozitler, takviye elemanının fiber şeklinde bulunduğu kompozitlerdir. Fiber takviyeli kompozitlerin tasarım amacı genellikle düşük ağırlıkla birlikte yüksek dayanım ve yüksek elastik modülüdür. Sıra dışı özgül dayanıma sahip fiber takviyeli kompozitler düşük yoğunluklu fiber ve matris malzemeleri ile üretilebilirler.

Polimer matris özellikle sünekliğin önemli olduğu uygulamalarda tercih edilmektedir. Matris malzemenin ilk olarak fiberleri bir arada tutarak dışarıdan uygulanan gerilmeyi fiberlere iletmek ve bu gerilimi homojen olarak dağıtmak görevi vardır. Burada gerilmenin sadece çok küçük bir kısmı matris tarafından taşınır. Matrisin ikinci görevi ise fiberin yüzeyini mekanik aşınma ve kimyasal reaksiyon gibi çevresel etkilerden korumaktır. Son olarak matris, fiberleri birbirinden ayırarak göreceli bir süneklik ve plastiklik sağlayıp oluşan çatlakların fiberden fibere geçişini engelleyerek, ani kırılmayı önler. Matris böylelikle çatlak ilerlemesini önleyen bir görev üstlenmektedir. Fiberler kendi başına zarar görmüş olsa dahi, tüm kompozitin zararı çok sayıda komşu fiberin kırılması kritik bir değere ulaşana kadar gerçekleşmez. Fiberik malzemenin matristen ayrılmaması için, matris-fiber ara yüzey bağ kuvvetinin yüksek olması gerekmektedir. Kompozitlerin dayanımı büyük ölçüde bu ara yüzey bağ kuvvetine bağlı olup, gerilmenin düşk dayanımlı matristen yüksek dayanımlı takviyeye iletilmesi için, bağ kuvvetinin yüksek olması gerekir. Polimer matrislerle kullanılan en yaygın fiber cam, aramid ve karbondur. Bor, silisyum karbür ve alüminyum oksit gibi diğer elyaf türleri daha az kullanılmaktadır. Bor fiber takviyeli

poilmerkompozitler, askeri uçaklara ait parçalarda, helikopter rotor kanatlarında ve baz spor ekipmanlarında kullanılmaktadır. Silisyum karbür ve alüminyum oksit ise tenis raketi, devre kartları, askeri zırhlarda ve roket uç konilerinde kullanım alanı bulmaktadır.

Cam Fiber Takviyeli Polimer (CTP) Kompozitler

- Cam fiber (fiberglass), sürekli veya süreksiz cam elyaf ile polimer matristen oluşan ve en sık kullanılan kompozite verilen isimdir. Fiber olarak çekilen camın kalınlığı genelde 3 ile 20 µm arasındadır. Camın yaygın bir fiber olmasının nedenlerinden en önemlileri şunlardır ;
- Eriyik halden yüksek mukavemetli fiber hale kolayca çekilebilir.
- Kolaylıkla temin edilebildiğinden, cam takviyeli opolimerler farklı üretim yöntemleri kullanılarak ekonomik olarak üretilebilir.
- Çeşitli polimerlerle birlikte, kimyasal karralılık kazanarak birçok korozif ortamda kullanılacak bir kompozit haline gelir.

Cam fiber yüzey özellikleri oldukça kritiktir. Yüzeyindeki en ufak bir prürüz, fiberin çekme mukavemetini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca cam fiber yüzeyinin kısa süreliğine bile normal atmosfer koşullarına marız bırakılması matris ile oluşacak ara yüzey bağınyı zayıflatır. Bu nedenle, cam fiber çekilir çekilmez yüzeyi, istenmeyen çevresel faktörlerden korumak amacı ile kaplanmaktadır. Cam fiber katkılı polimer kompozitlerin kullanımında, yüksek dayanıma sahip olmalarına rağmen çeşitli sınırlamalar bulunmaktadır. Uçak ve köprü gibi yapı elemanlarında kullanılacak yeterli rijitliğe sahip değildir. Cam fiberlerin pek çoğu 200°C'nin altında kullanım sıcaklığına sahiptir. Cam fiber takviyeli kompozit uygulama alanı, otomobil ve gemi gövdesi, plastik borular, saklama kapları ve endüstriyel yer döşemeleri gibi uygulamaları kapsamaktadır.

Aramid Fiber Takviyeli Polimer Kompozitler

Aramid fiber, 1970'lerin başında kullanılmaya başlanmış olup, yüksek dayanım ve yüksek elastik mopedülüne sahip malzemelerdir. Özellikle sıradışı dayanım-yoğunluk oranı nedeniyle (metallerden çok daha iyidir) aranan bir malzemedir. Kimyasal olarak bu malzeme grubu poli (parafenilen tereftalamid)

olarak bilinir. Birçok aramid malzeme mevcut olmakla birlikte en yaygın olanları Kevlar ve Nomeks'tir. Sentezleme sırasında, rijit moleküller sıvı kristal bölgelerinde olduğu gibi elyaf yönünde yönlendirilir. Mekanik olarak bu elyaf, çekme yönünde diğer polimer elyafa göre daha yüksek çekme dayanımı ve modülüne sahip olup, basma zorlanması altında dayanımı daha düşüktür. Ayrıca bu malzeme kendine has tokluk, darbe dayanımı, sürünme ve yorulma direncine sahiptir. Aramid fiber, en çok epoksi ve polyester gibi polimer matris malzemeleri ile birlikte kullanılmaktadır. Fiber oldukça esnek ve diğerlerine göre sünek olduğundan, çoğu tekstil işlemlerine tabi tutulabilir. Aramid fiberin kullanıldığı tipik kompozit uygulamaları; balistik ürünler (kurşungeçirmez yelek ve zırh gibi), spor aletleri, lastikler, halatlar, güdümlü mermi gövdeleri ve basınçlı kaplardır.

Karbon Fiber Takviyeli Polimer (KFTP) Kompozitler

Karbon oda sıcaklığındaki kararlı kristal hali grafitir. Karbon fiber ise tamamen kristal olmayıp, kristal ve kristal olmayan bölgelerin birleşiminden oluşmaktadır. Kristal olmayan bölgeler grafitte özel, üç boyutlu düzgün hegzagonal karbon ağından yoksun bölgelerdir. Karbon fiber üretimi oldukça kompleks olup, üretiminde rayon, poliakrilonitril (PAN) ve zift organik kimyasalları kullanılmaktadır. Fiber üretim adımları ve elde edilen fiberin özellikleri kullanılan kimyasala göre değişmektedir. Karbon fiber çapları ortalama 4 ile 10 µm aralığında olup, sürekli ve kırılmış şekilde bulunabilir. Karbon fiber takviyeli kompozitler günümüzde yaygın olarak spor ve hobi (olta, golf sopası gibi) amaçlı ekipmanlarda, elyaf sarma yöntemiyle roket gövdelerinde, basınçlı kaplarda, askeri ve ticari amaçlı sabit kanatlı ve helikopter gibi hava taşıtlarında yapısal eleman olarak kullanılmaktadır. Karbon, cam fiber hariç, birçok ileri polimer matrisli kompozitte en çok kullanılan yüksek performanslı fiber malzemesidir. Bunun nedenleri şöyledir;

- Karbon fiber, en yüksek özgül modül ve özgül dayanıma sahip takviye elemanıdır.
- Sahip olduğu yüksek çekme modülü ve dayanımını, yüksek sıcaklıklarda koruyabilir, ancak yüksek sıcaklıkta oksidasyona uğrayabilir.

- Karbon elyaf oda sıcaklığında nem, çözücü, asit ve baz gibi pek çok kimyasala karşı dayanıklıdır.
- Karbon fiber pek çok özel mühendislik problemini çözmek amacıyla, değişik fiziksel ve mekanik özelliklerde üretilebilir.
- Fiber ve kompozit üretim adımları nispeten daha ucuz ve verimli olacak şekilde geliştirilebilir.

1.2.1. Doğal Fiber Malzemeler

Doğal fiber malzemeler, cam fiber ve karbon fiberin yerini alabilecek yeni jenerasyon fiber malzemeleridir. Kenaf ve sisal fiberler, kuvvet artırıcı fiberler olarak kullanılmaktadır. Doğal fiberlerin eldesi temel olarak, buğday, mısır, soya, kenaf, filotu, selüloz, hemiselüloz ve ligninden sağlanmaktadır. Keten, polimer matrisi olarak farklı uygulamalarda kullanılan sak lifidir. Biyopolimer ve biyoplastikler ile birlikte kenaf kullanımı mümkündür. Hafif laminant yapılarının eldesinde kullanılmaktadır. Ayrıca yapılan son çalışmalar buğday sapının da güçlendirici bir elyaf olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Ara yüzey iyileştirmeleri buğday sapının güçlendirici etkisini artırmaktadır. Selüloz ve nişasta doğada en bol bulunan ve kompozit malzeme yapımında en çok kullanılan malzemelerdir. Nano selüloz katkılı kompozitler ile ilgili çalışmalar devam ederken, selüloz elyafların işlenmesinin zor bir proses olması, mikro boyutlu fiberler ile çalışmayı güçleştirmektedir. Bunların yanı sıra kompozit malzemelerin üretilmesinde doğal fiberlerin kullanımı için çalışmalar artarak devam etmektedir. Lignin endüstriyel yan ürün olarak, kompozit karışımlarında, yapıştırıcılarda, kaplamalarda, iletken polimerlerde ve fiberlerde kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra, yarı iletken malzeme üretiminde de kullanılmaktadır [9-11].

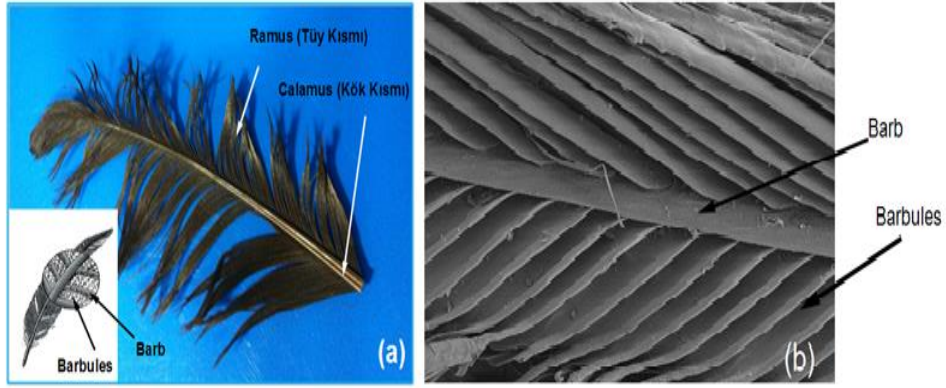
Dünyada bitki ve hayvanlardan elde edilen en yaygın 15 doğal fiber aşağıda sıralanmaktadır;

- Muz lifi (Manila keneviri)
- Alpaca ipliği
- Hindistan cevizi lifi
- Pamuk

- Deve tüyü
- Keten
- Kaşmir yünü
- Kenevir
- Tiftik lifi (Keçi yünü)
- Hint keneviri
- İpek
- Çin keneviri
- Yün
- Sisal lifi

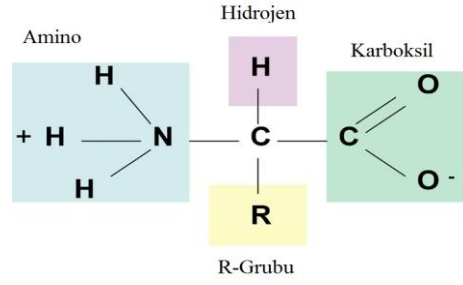
1.2.2. Tavuk Tüyü

Tavuk tüyleri doğal polimerlerdir. Memeli hayvanlar ya da sürüngenlere ait tüyler birbirlerinden farklı özellikler göstermektedir. Esas fiber yapılı proteinler, kolajen, elastin ve keratindir. Kolajen ağırlıklı olarak kıkırdak yapılarında bulunurken, elastin bağ dokularında ve damar çeperlerinde bulunmaktadır. Keratinin ise iki tipi mevcuttur, α -keratin saçta, yünde, tüyde ve tırnakta bulunan ana protein çeşididir. β -protein ise örümcek ağlarında ve ipekte bulunabilmektedir. Hong ve Wool' un raporuna göre tavuk tüyelerinin ortalama çapı $6\mu\text{m}$, uzunlukları 8 mm, yoğunlukları 0.8 g/cm^3 ve en boy oranları 1000 'dir [12-16]. Tüylerin elastisite modülleri 3 GPa ve kırılma gerilimleri 100-200 MPa olarak hesaplanmıştır. Tavuk tüyü fiberleri gözenekli yapıdadır ve basit bir su adsorblama testi yapıldığında hidrofobik karakterde oldukları gözlemlenmiştir. Tavuk tüyelerinin mekanik ve fiziksel özellikleri hakkında bilgiler literatürde mevcut olsa da, onların mikro ve nano seviyede uygulamalarda kullanılmasını sağlayacak özellikleri yeterince keşfedilmemiştir. Buna karşılık, keratin bazlı diğer bir malzeme olan yün, işleme kolaylığı ve tekstil ürünlerindeki yaygın kullanımı gibi özelliklerinden dolayı, hakkında onlarca çalışma bulunan bir malzemedir. Tavuk tüyü ise yünden farklı olarak, birbirinden farklı bölümlere sahiptir. Şekil 1 (a) da tavuk tüyünün farklı bölümleri, Şekil 1 (b) de ise bu bölümlerin SEM görüntüsü gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Tavuk tüyünün bölümleri (a) ve işlenmemiş tavuk tüyüne ait SEM görüntüsü (b) [9]

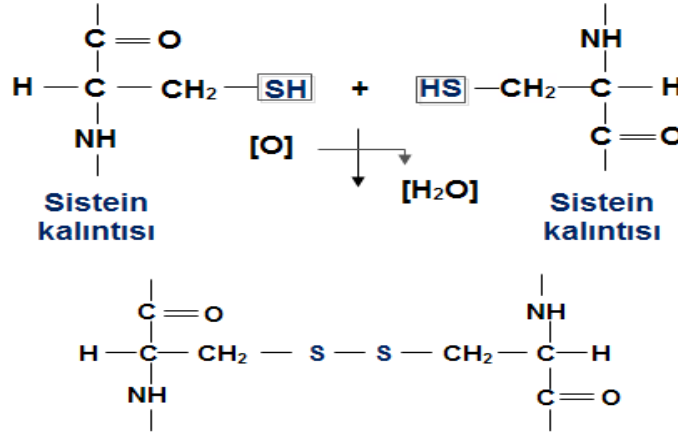
Tavuk tüyünün kalın omurgasını oluşturan eksen (rachis) ve iç boş sap (calamus) kısımları ile, daha ince tüy kısmı (ramus) farklı kompozisyonlara ve keratin miktarına sahip olduğundan, onların birbirinden ayrılması tercih edilmektedir [16]. Bu iki bölümün mekanik bir işlemde geçerek ayrılmasından sonra, onların farklı farklı kullanılması, bu iki bölümün de değişik özelliklerinin keşfedilmesine olanak sağlamaktadır. Kendi içerisinde barb ve barbules kısımlarından oluşan ramus (tüy) karbonizasyon için kullanılan kısımdır. Tavuk tüylerinin nasıl kullanılacağını daha iyi anlamak için, tüylerin en temel özelliklerinin incelenmesi oldukça önemlidir. Tavuk tüylerinin yaklaşık % 90,7' si ham keratin proteini, %1,3'ünü lipit, %7,9'u ise nemden oluşmaktadır. Keratin, yapısındaki farklı oran ve dizilimde yirmiden fazla aminoasitin birbirleri ile yaptığı polipeptit zincirlerinden oluşmaktadır. Amino asitler, amino grubu (-NH₂) ve karboksil grubu (-COOH) olarak karakteristik iki fonksiyonel grup içermektedir. Ayrıca bu iki grup arasında bir alkil (R) kökü bulunmaktadır. Şekil 2 bir amino asitin kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 1.2. Amino asit yapısı

Bir amino asidin -COOH grubu ile bir başka amino asidin -NH₂ grubu birleşerek aralarında peptid bağı oluşturmakta, böylece amino asitler birbirleriyle peptid bağları ile bağlanarak peptid zincirleri kurmaktadır. Peptid zincirleri proteinlerin primer yapısını meydana getirmektedir. Tavuk tüyü keratin proteininde bulunan polipeptit zincirler alfa heliks formdadır. Alfa heliks, omurgadaki her bir N-H grubunun, kendinden dört amino asit kalıntısı gerideki omurgada bulunan C=O grubuna bir hidrojen bağı vererek oluşturduğu sağ-elli burgulu bir biçimdir [17]. Alfa heliks zincirler birbirleri ile iç içe geçerek bir protofibril meydana getirmekte ve her dokuz protofibril demeti de 8 nm civarında olan bir mikrofibril yapı oluşturmaktadır. Bu mikrofibril yapıların yüzlercesi, yüksek miktarda kükürt içeren, düzensiz, amorf protein matrix içinde gömülü haldedir [18]. Kristalin segmentler ve gözenekli silindirik mikroyapının sebep olduğu mikro ve nano seviyedeki gözeneklilik sayesinde, tavuk tüylerinin yoğunluğu saf suyun yoğunluğundan daha düşüktür (0,8 g/cm³). Tavuk tüyü içerisinde, bağların türüne ve suyun donma noktasına göre değişen üç farklı formda su bulunmaktadır. Yapıdaki serbest su, suyun normal donma noktasında donmaktadır. Tavuk tüyünün sahip olduğu kompozisyonun bilinmesi, prosesin işleyişini ve karbonizasyon sırasında tüyde nasıl değişimler yaşandığını anlayabilmek adına oldukça önemlidir. Keratinin sahip olduğu temel dayanıklılık iki sistein molekülünün Sülfür-Sülfür bağı yaparak oluşturduğu çapraz bağlanmalardan meydana gelen sistin amino asitinden gelmektedir. Sistin'i oluşturan sistein molekülünün özel bir yapı olmasının sebebi, sahip olduğu tiyol

grubun (-C-SH-), bütün aminoasit yan zincirleri içerisinde en aktif fonksiyonel grup olmasıdır [16].



Şekil 1.3. Molekül sisteinden sistin oluşumu [16].

Tavuk tüyündeki amino asit kompozisyonları bu konuda daha önce çalışma yapmış Mc Chalicher, Martinez Hernandez, Graham ve Izasbo 'nun verdiği değerlere göre Çizelge 1'de listelenmektedir.

Amino asitlerin dizilimi ve yapısı polipeptitlerin reaktivitelerini ve sarmal yapılarını etkilediğinden proteinlerin hangi amino asitlerden oluştuğu ve bu amino asitlerin hangi sırayla birbirlerine bağlı olduğunu gösteren birincil yapıları ve proteindeki amino asitlerin intra moleküler ya da intermoleküler hidrojen bağları nedeniyle belirlenen geometrik ikincil yapılarını bilmek önemlidir. Tavuk tüyünün sap ve fiber kısmının farklı ikincil yapılara sahip olması ve bununla ilişkili olarak farklı miktarda keratin içermelerinden dolayı, karbonizasyon işlemi yalnızca tüy kısmına uygulanmıştır.

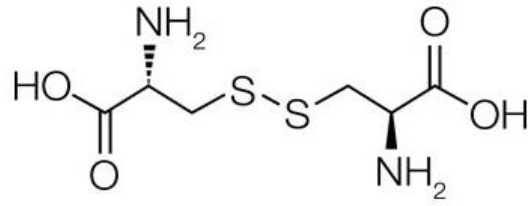
Çizelge 1.1. Tavuk tüyündeki amino asit kompozisyonun ağırlıkça gösterimi

Amino asit	Mc Chalicher	Martinez Hernandez	Graham	Izasbo
Alanin	4.8	2.9	-	8.4
Arginin	5.6	7.0	7.5	1.7
Aspartik Asit	5.0	5.7	7.0	6.7
Sistein	17.5	6.8	8.2	7.6
Glutamik Asit	11.1	8.3	9.7	9.7
Glisin	6.5	13.1	-	16.2
Histidin	0.8	-	0.4	0.3
Izolesin	2.7	6.3	6	4.3
Lesin	6.1	6.4	8	8.3
Lisin	-	-	1.3	1.8
Metionin	0.5	-	0.5	-
Fenilalanin	1.4	5.3	5.2	4.3
Prolin	3.6	11.2	8.8	18.8
Serin	11.7	13.6	-	7.2
Treonin	6.9	3.8	4.4	0.8
Tirosin	1.9	1.5	2.2	1.6

1.3. Tavuk Tüyünden Keratin Eldesi

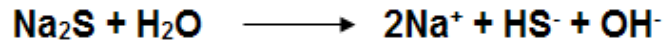
Arun Gupta ve çalışma arkadaşları, tavuk tüyünden keratin proteini elde etmek için kullandıkları 3 farklı indirgen madde arasından, sodyum sülfürü en verimli indirgen madde olarak uygun bulmuşlardır [19]. Esas proses, tavuk tüylerinin sodyum sülfür çözeltisi içerisinde çözdürülmesinin ardından, bu çözeltiliye amonyum sülfat çözeltisi eklenmesi ile keratin proteini elde edilmesinden ibarettir. Elde edilen keratin proteinin miktarının belirlenmesi için niceleyici ölçüm yapıldıktan sonra, proteinler sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde çözdürülmüş ve biuret test yöntemi ile keratin konsantrasyonları hesaplanmıştır. Tavuk tüyünde bulunan 20 farklı aminoasitten yalnızca sistein, yan zincirinde fonksiyonel gruplar arasında en aktif grup olan tiyol gruba (-C-SH-) sahiptir. İki tiyol grup arasındaki kovalent bağlanma sonucu oluşan, disülfide köprüsü olarak da adlandırılan, S-S bağı, keratin proteininin kararlı olmasının ve karmaşık yapısını korumasının en önemli sebebidir. S-S atomlarının birbirine bağlı olduğu yapı

spiral şekildeki α heliks yapı olduğundan, sistein amino asiti α heliks yapı bakımından zengindir. Tavuk tüyü içerisinde sülfür içeren diğer bir aminoasit metiyonin S-S bağı oluşturamadığından, tavuk tüyündeki keratin miktarı, yüksek oranda S-S bağı içeren tek aminoasit olan sistin miktarı ile ilişkilendirilmektedir. Bu nedenle, iki sistein arasındaki S-S bağlarının kırılması ile keratin indirgen hale geçerek, bir polipeptit zinciri içerisinde bulunan sistin N-peptit zincirleri birbirinden ayrılmakta ve doğal polimer olan keratin elde edilmektedir. Tavuk tüyünü çözmek için kullanılan oksitleyici (yükseltgen) ajanlar, S-S bağına çok yavaş etki ettiklerinden, keratin elde etme hızını düşürmektedir. Bu sebepten, oksitleyici ajanlar yerine, indirgeyici ajanlar tercih edilmektedir.



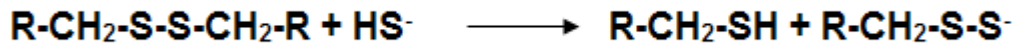
Şekil 1.4. İki sistein molekülü arasındaki S-S bağı [20]

Sülfür ile keratin etkileşimi oldukça kompleks bir reaksiyondur. Sodyum sülfür aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi suyla etkileşerek karışımı yüksek pH değerine getirip, inorganik tiyol (hidrosülfür) ve hidroksil iyonları oluşturur.



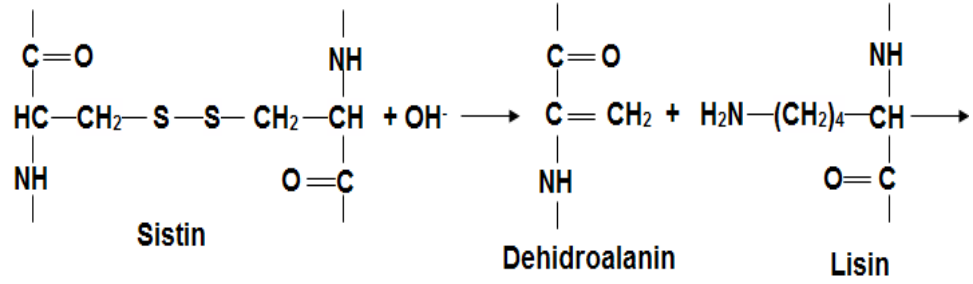
Şekil 1.5. Sodyum sülfür'den hidroksit iyonu ve hidrosülfid oluşumu [20]

Bu hidrosülfür anyonu proteindeki S-S bağını aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi indirger.

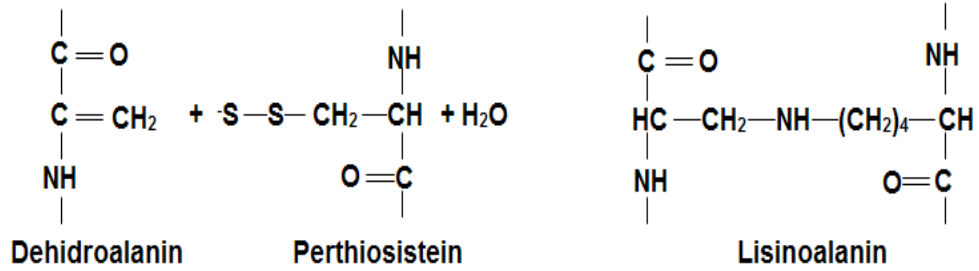


Şekil 1.6. Hidrosülfür iyonu ile sistin aminoasitindeki disülfid bağlarının indirgenmesi [20]

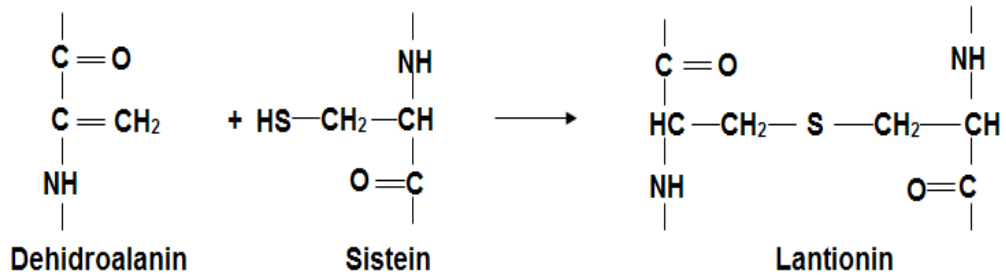
Ortamda yüksek reaktif aminoasit sisteinin protonlu molekül hali (H^+) ile protondan arındırılmış molekül hali biraradadır. Yüksek pH etkiyi iki misline çıkarır ve α heliks yapıyı oluşturan sistein aminoasitleri arasındaki hidrojen bağlarını parçalayarak, proteinin çözülmesini sağlar. Ayrıca ortamda bulunan hidroksit iyonları sistinin eliminasyonu ile dehidroalanin oluşturup, S-S bağlarını indirger. Bu reaksiyon aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 1.7. Sistin aminoasitinin indirgenmesi ile dehidroalanin oluşumu [20]



Şekil 1.8. Dehidroalanine lisin ve perthiosistein eklenmesi ile lisinoalanin oluşumu [20]



Şekil 1.9. Dehidroalanine sistein eklenmesi ile Lantionin oluşumu [20]

1.4. Piroliz Prensipleri

Selüloz ve lignin bazlı malzemeler, yüksek gözenekliliğe sahip karbon yapıların oluşmasına öncülük etmektedir. Bu malzemelere kimyasal ve ısı aktivasyon metotları uygulanarak, yüksek por hacmi ve tipik olarak 100-2000 m²/g aralığında yüzey alanına sahip karbon yapıları oluşturulabilmektedir. Selüloz bazlı malzemeler dışında, zeolit ve metal organik kafes yapılar gibi çeşitli inorganik malzemeler ve organik polimerlerde mikroporoz malzemelerin üretilmesinde kullanılmaktadır [16]. Ancak protein bazlı malzemelerden mikro ve nano gözenekli yapıların elde edilmesi için yapılmış gerekli ve yeterli çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu yüzden tavuk tüyü özelliklerinin iyileştirilmesi ve onların işlenmesi için bu çalışmada tavuk tüyüne yapılan ısı işlemlerle bağlantılı olarak oluşturulan piroliz rejimleri değerlendirilecektir. Karbonizasyon bir malzemedeki maksimum miktarda karbon elde etmek için kullanılan bir metottur. Karbonizasyon sonrasında karbon miktarı artırılmış, karbonize edilmiş tavuk tüyü fiberleri, mukavemet ve modülü değerlerinde artış gösterecektir. Karbonize edilmemiş tavuk tüyü fiberlerinin de takviye malzemesi olarak kullanıldığında birçok standardı sağladığı bilinmektedir [15]. Lineer polimerlerin pirolizi yan zincir gruplarının degradasyonu ve zincir kesme reaksiyonlarını içerip, önemli morfolojik değişimlere yol açmaktadır. Yan zincir gruplarının reaksiyonları zincir kesme reaksiyonlarından nispeten daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [21]. Yüksek sıcaklıklarda, serbest radikallerin oluşması, değişik reaksiyon yollarına sebep olmakta ve tavuk tüyünün yüzey alanını artırmaktadır. Özellikle de protein bazlı malzemelerde, çapraz bağlanma mekanizması nihai ürünün özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Karbonizasyonun amacı tüyün fiber yapısını bozmadan, maksimum karbon miktarına sahip poroz bir yapı elde etmektir. Senoz ve Wool tavuk tüylerinin, ergime sıcaklığının altında bir sıcaklıkta, izotermal ısı işleme tabi tutulmasının, tavuk tüyünün fiber yapısını bozmadan bu yapıyı stabil hale getirdiğini göstermiştir [22]. Tüyler ergime sıcaklıklarına ulaştıklarında keratinin yapısında bulunan α –heliks ve β -tabaka ikincil yapıları arasındaki bağlar hareketleneceğinden, tavuk tüyü lifleri yapısı, proteinde bulunan amin-karboksil

yan zincir gruplarının atomik seviyede çapraz bağlanma reaksiyonları sonucunda, kararlı hale gelmektedir. Çapraz bağlanma reaksiyonu devam ettikçe, farklı α – heliks ve β -tabakaları birbirine bağlanmakta ve amorf protein matris ile onun en aktif yan fonksiyonel grupları kompleks bir ağ yapı oluşturmaktadır. Senoz ve Wool tavuk tüyüne kütle spektroskopisi ve TGA ile yaptıkları analizlerde H_2O^+ emiliminin 200-250°C arasında yüksek hızlara ulaştığını göstermiştir. Bu sonuçlar bu sıcaklık aralığında amit bağı oluşum olasılığını arttırmaktadır. Bu sebepten karbonizasyonun, ilk aşama sıcaklığını belirleyen en önemli faktör tüylerin ergime sıcaklıklarıdır. Fiber yapının izlediği bozunma yolu, mikro gözenek oluşumunda oldukça önemli bir role sahiptir. Tavuk tüyünün yüzeyinin bozunması yüzeyi aşındırır ve yığınsal malzemenin içine doğru mikro gözenek oyukları açılmaya başlar. Tavuk tüyünün yarı kristal yapısı bu prosesin işleyişini kolaylaştırır. Bu yüzden 400-500 C’de mikro gözenek oluşum reaksiyonu ve tahribat reaksiyonu bir arada meydana gelmektedir. Senoz ve Wool bu iki zıt reaksiyonun kinetiğine dayalı yaptıkları çalışmada, maksimum gözenek miktarını 1 saatlik izotermal işlem sonucunda elde etmiştir. Optimum izotermal bekleme süresi aşıldığında, mikro gözenek tahribat reaksiyonu baskın gelmekte, bu durum fiber hacminin azalmasına ve gözeneklerin kapanmasına sebep olmaktadır [16].

1.5. Matriks Malzemeler

Matris malzeme fiber malzemesine göre daha düşük yumuşama, erime ve bozunma sıcaklığına sahip olup, kompozitin kullanım sıcaklığını belirlemektedir. En yaygın kullanılan ve en ucuz polimer matris reçineleri polyesterler ve vinilesterlerdir. Bu matris malzemeleri yaygın olarak cam fiber takviyeli kompozitlerde kullanılmaktadır. Bu tür polimerlerde farklı reçine formülasyonları, kompozitin çeşitli özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır. Epoksilerise çok daha pahalı olup, ticari uygulamaların yanında havacılık uygulamalarındaki PMK’lerde yaygın olarak kullanılır. Epoksiler, vinil esterler ve polyesterlere göre daha iyi mekanik özelliklere ve nem direncine sahiptir. Son olarak da politereterketon (PEEK), poli(fenilen sülfid) (PPS) ve politerimit (PEI) gibi yüksek sıcaklık

termoplastik reçineleri gelecekte havacılık uygulamaları için önemli potansiyele sahip malzemelerdir.

Termoplastik Matrisler

Termoplastik oda sıcaklığında katı halde bulunan termoplastikler, çizgisel molekül zincirlerinin birbirlerine van der waals bağları ile bağlı olduğu , ısıtıldığında yumuşayan ve kolaylıkla şekillenebilen amorf ya da yarı kristalin malzemelerdir. Sıvı halde iken vizkozitesi yüksek olduğundan ara yüzey bağı termosetlere göre daha zordur. Bu malzemeler yüksek şekillendirme kapasitelerinden dolayı yaygın kullanım alanına sahiptir. Kristal termoplastiklerde moleküller büyük uzaklıklarda oldukça düzenli şekildedirler. Amorf termoplastiklerde ise uzun zincirler birbirinin içine dolaşmış halde bulunmaktadır. Termoplastiklerin özellikleri şöyle özetlenebilir;

- Rijit olmamaları,
- Amorf ya da kristalin olmaları,
- Düşük çekme dayanıma ve düşük sertliğe sahip olmaları,
- Süneklik değerlerinin %1 ile % 500 arasında değişiyor olması,
- Düşük ergime sıcaklığına sahip olmaları,
- Tekrar tekrar ısıtılıp, yeniden şekillendirilebilir olmaları.

Önemli ticari termoplastikler arasında Asetal, Akrilik, Akronitril-Butadiene-Streyn (ABS), Politetra fluorethylene (PTFE), Poliamdis (PA), Polyesterler(PET), Polietilen (PE), Polipropilene (PP), Polivinil Klorür (PVC) bulunmaktadır.

Termoset Matrisler

Termoset esaslı kompozit malzeme matrisleri olarak en çok kullanılanlardır. Termoset plastikler sıvı halde bulunurlar, ısıtılarak ve kimyasal tepkimelerle sertleşir ve sağlamlaşırlar. Termoset polimerlerin polimerizasyon süreci termoplastiklerden farklı olarak geri dönüşü olmayan bir süreçtir. Yüksek

sıcaklıklarda dahi yumuşamazlar. Çoğu termoset matris sertleşmemeleri için dondurulmuş olarak depolanmak zorundadır. Dondurucudan çıkarılıp oda sıcaklığında bir müddet (1-4 hafta arası) bekletildiğinde sertleşmeye başlar ve özelliklerini kaybederek biçim verilmesi zor bir hâl alır ve kullanılamaz duruma gelir. Dondurucu içinde olmak şartıyla raf ömürleri ise 6 ila 18 ay arasında değişmektedir. Termoset reçineler kimyasal etkiler altında çözülmez ve olağandışı hava şartlarında dahi uzun ömürlü olmaktadır. Aşağıda en yoğun kullanılan matrisler ve genel özellikleri yer almaktadır. Termoplastiklerden en büyük farkı tekrar ısıtılarak yumuşatılamazlar. Termosetlerin özellikleri, çapraz bağların yoğunluğuna ve moleküllerin büyüklüğüne bağlıdır. Termosetlerin özellikleri şöyle özetlenebilir;

- Rijit olmaları,
- %100 Amorf yapıda olmaları,
- Dayanımlarının termoplastiklerden oldukça yüksek olması.
- Erime göstermemeleri,
- Sürtünme dirençlerinin yüksek olması,
- Moleküller içindeki yapının kovalent bağlı olmasından dolayı, termal olarak kararlı olmaları.

Polyester Reçineler

Polyester matrisler dibazik asitlerin, dihidrik alkoller (glikol) ya da dihidrik fenollerle karışımının yoğunlaşması ile şekil alırlar. Polyesterlerin ana tipleri polyester bileşenin doymuş asitle ya da alternatif malzeme olarak glikolle modifikasyonu temeline dayanır. Ayrıca kur işlemi ile matrisin esnekliği iyileştirilerek kopma gerilmesi artırılabilir [23].

Avantajları:

1. Takviyelerin nemini dışarı kolayca atabilmesini sağlayan düşük vikoze.
2. Düşük maliyet
3. İyi çevresel dayanım

Dezavantajları:

- 1- Kür sırasındaki yüksek ekzotermik reaksiyon zayıf elyaf/matris bağ mukavemetine neden olur.
- 2- Sistem gevrekleşmeye eğilimlidir.
- 3- Çok seyreltik alkalilere bile zayıf kimyasal direnç gösterir.

Polyester reçinelerin, epoksi reçinelere göre elyaf/matris arası bağ mukavemetinin daha düşük olması nedeniyle, uçak yapılarındaki kullanım alanları küçük uçaklarla ve planörlerle sınırlıdır [23].

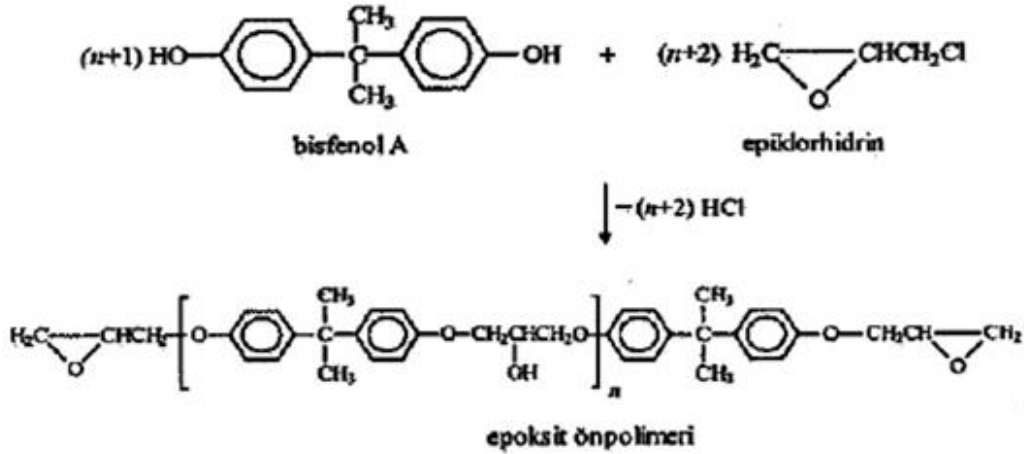
Vinilester reçine matrisler

Polyesterlerden sonra bulunmuş bir matris tipidir. Vinilester reçine ıslak yatırma için uygundur. En önemli avantajları elyaf ve matris arasında iyileştirilmiş bir bağ mukavemetine sahip olmalıdır. Polyesterle glikolün bir kısmının yerine doymamı hidrosilik bileşenlerin kullanılması ile elde edilirler. Korozif ortamlardaki kullanımlar için donatılı plastik bileşenlerin üretiminde yararlanılmaktadır. Vinil ester reçineler, polyester reçinelere benzer biçimde üretilmekte ve epoksi reçinelerin sertleşme özelliklerini göstermektedir. Bu polimerler kimyasal dayanım gerektiren kimya tesislerinde, borularda ve depolama tanklarında kullanılmaktadır [23,24].

1.5.1. Epoksi Reçineleri

Gelişmiş kompozitlerde genellikle tercih edilen ve her tür elyaf ile kullanılabilen bir reçinedir. Epoksi reçineler, reçine türüne ve son kullanım yerine göre sıvı veya katı olarak temin edilebilir. Epoksi grubunun polimerizasyonu ile elde edilir. Bu reçineler çeşitli ajanlar varlığında, oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıkta kür edilerek termoset son ürün haline dönüştürülür. Epoksi reçineleri gerçekte polieter yapısındadırlar ve polieterlerin önemli bir grubunu oluştururlar. Epoksi reçinesi adı, monomerde ve kür edilmeden önceki önpolimerde, epoksit gruplarının bulunması nedeyle verilmiştir. Epiklorhidrin ve bisfenol- A'nın bazik ortamdaki reaksiyonundan, ilk ticari epoksi reçinelerinden olan ve epoksi reçinelerin %95'ini oluşturan Diglisidil eter bisfenol-A (DGEBA) ve yüksek molekül

ağırlıklı türler elde edilir. Epiklorhidrin, propilenden sentezlenir ve sentetik gliserin prosesinin ara ürünüdür. Bisfenol-A ise fenollü aseton ile oluşturulan bir petrol türevidir. DGEBA, epiklorhidrinin bisfenol-A ile sodyum hidroksit varlığında reaksiyonuyla elde edilir. Termoset polimer yapısına iki aşamada geçilir. İlk aşamada fazla epiklorhidrin kullanılarak zincir sonlarında epoksit grupları bulunan düşük mol kütleli bir önpolimer hazırlanır.

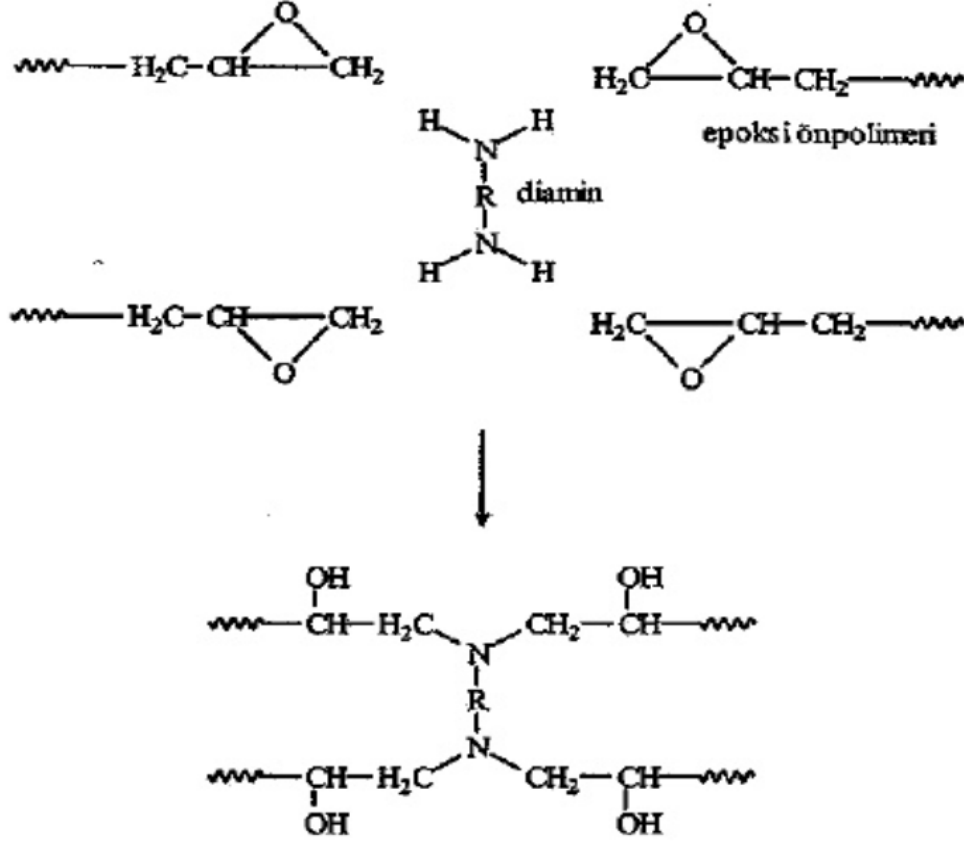


Şekil 1.10. DGEBA'nın oluşumu

Önpolimerdeki yinelenen birimin (n) büyüklüğü, elde edilecek epoksi polimerinin özelliklerini belirler. Küçük n değerlerinde polimer viskoz bir sıvı iken yinelenen birim sayısı 25 dolayına ulaştığında oda sıcaklığında katı ve serttir. Küçük n sayılı epoksitler üstün yapışma ve kimyasal direnç özellikleri nedeniyle koruyucu kaplama ve yapıştırıcı olarak kullanılırlar. Örneğin, düşük çapraz bağ yoğunluğu esneklik için gereklidir. Yüksek çapraz bağ yoğunluğu mekanik dayanım ve kimyasal direnç sağlar. Ayrıca, artan sıcaklıklarda yüksek sertlik (T_g yükseltmesi gibi) sağlar [8].

Termoset epoksi eldesinin ikinci aşamasında önpolimer, uygun bir çapraz bağlayıcı ile sertleştirilir. Örneğin, iki ayrı tüpte satılan epoksit yapıştırıcılarının birisinde önpolimer, diğesinde bir diamin vardır. İki madde karıştırıldığında aşağıdaki tepkimeye uygun olarak epoksit grupları üzerinden çapraz bağlanma gerçekleşir ve polimer termoset yapıya geçer. Dietilen triamin, trietilen tetraamin,

hekzametilen tetraamin, m-fenilen diamin çapraz bağlanmada kullanabilecek diğer aminlerdir [2].



Şekil 1.11. Çapraz bağlanmış epoksi polimeri

Epoksilerin çapraz bağlanma sırasında uçucu madde oluşmaz, çapraz bağlanma sonrası büzülme oranları da (%1-5) düşüktür. Ancak, fiyatları yüksektir ve pişirme zamanları uzundur. Pişirme zamanını azaltmak amacıyla hızlandırıcılar kullanılarak çapraz bağlanma tepkimeleri hızlandırılır. Kullanım sıcaklıkları polimer özelliklerine bağlı olarak 150°Cye kadar çıkar [5].

Epoksi reçinelerde kullanılan başlıca sertleştiriciler; lewis bazları, inorganik bazlar, birincil ve ikincil aminler ve amitlerdir. Ayrıca, karboksilik asit anhidritler, dibazik organik asitler, fenoller ve lewis asitleri de asit sertleştiriciler olarak epoksi sistemlerde kullanılmaktadır [8].

Proses gereklerini yerine getirmek için uygun sertleştirici ve/veya sertleştirici sistemi seçilerek sertleşme hızları kontrol altında tutulabilir. Genellikle epoksi reçineler, bir anhidrit veya bir amin sertleştirici eklendiğinde sertleşme reaksiyonuna girer. Her sertleştirici farklı bir sertleşme profili gösterir ve son ürüne farklı özellikler katar. Modifiye edilmemiş bisfenol-A reçineleri (diglisidileter bisfenol A-DGEBA) genellikle ıslak yatırma sistemlerinde ısıyla sertleştirmek için kullanılır. Bunlar aminle sertleştirildiklerinde, daimin difenilmetan gibi, 150°C'nin üstünde ısı defleksiyonu ısıyla mükemmel mekanik ve elektriksel özelliklere sahip olurlar [8].

Girdilerin oranı ve özellikleri ayarlanarak, farklı alanlarda kullanılacak ürünler hazırlanır. Epoksitler, kimyasallara karşı dirençleri, dayanıklılıkları, esnek oluşları ve iyi yapışma özellikleri nedeniyle yüzey kaplamaları için eşsiz bir polimerdir. Kimyasal korozyona ve aşınmaya karşı yüzeylerin kaplanmasında; yüksek kuvvetler etkisinde kalan yerlerin kaplanmasında; tüp, boru ve endüstriyel tankların astarlanmasında kullanılır. Epoksitler kompozitler için de iyi bir matristir. Epoksilerin %80'ini kaplama, laminat hazırlama ve kompozit yapımında tüketilir [2].

Isı-işlem görmüş epoksilerin dayanımı yüksek, ısı ve kimyasal dirençleri iyidir. Sertleşme sırasında kendini çekme sorunu yoktur. Bu özelliklerin yanı sıra sahip olabilecekleri formülasyonların çeşitliliği ve çok yönlü islenebilirlik özellikleri nedeniyle epoksi termosetler, birçok uygulama alanı bulmuştur. Epoksi reçine matrisli kompozitlerin en önemli uygulamalarından biri havacılık uygulamalarıdır. Yüzey kaplamaları, endüstriyel döşemeler, cam takviyeli kompozitler ve yapıştırıcılar uygulama alanı olarak sayılabilir. Epoksinin yalıtım özellikleri değişik elektronik uygulamalarda, örneğin, transistör ve baskıdevre plakalarında kullanılmalarını sağlar [8].

Bu çalışmada matris malzemesi olarak HexFlow® RTM6 tek komponentli transfer kalıplama reçinesi kullanılmıştır.

RTM 6 Epoksi

RTM-6 havacılık alanında kullanılan ticari bir epoksi reçinedir. Bu tek bileşenli reçine sistemi yüksek camsı geçiş sıcaklığı, enjeksiyon ve kurlenme parametrelerinin esnekliği, gibi özelliklerinden dolayı tercih

edilmektedir. Havacılık malzemelerinde, anlık stress değeri, malzemenin dinamik akış mukavemetini aşarsa, şok dalgaları meydana gelir ve bu sırada malzemenin kayma mukavemeti (kaymaya karşı direnci) sıfır değerine yaklaşır ve malzeme sıvı gibi davranmaya başlar. Bahsedilen yüksek gerinim hızlarında, RTM-6 ideal davranış göstermektedir.

RTM 6;

- Tek komponentli bir sistemdir (Epoksi ve sertleştirici aromatik amin elementleri tedarik edilen karışımda birarada bulunmaktadır).
- Bu tek komponentli reçine 80°C' ye ısıtıldıktan sonra bu sıcaklıkta dökülmektedir.
- Döküldükten sonra, 160 °C' de 75 dakika boyunca kalıplanmaktadır.
- Kürlenme gerçekleştikten sonra, 180 °C' de 2 saat post kür edilmektedir.
- Aşamalar arası sıcaklık artış hızı 1 °C/dakika 'dır.

RTM 6 reçine sistemine ait, karakteristik ısı kürlenme özellikleri Çizelge 2' de verilmektedir [25].

Çizelge 1.2. RTM 6 reçine sistemine ait, sıcaklığa bağlı jelleşme zamanı [25]

Jelleşme zamanı	
Sıcaklık (°C)	Zaman(dakika)
120	>240
140	95
180	30
210	12
240	5

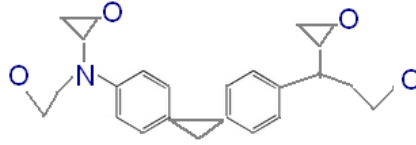
Tek komponentli sistemler, geleneksel çift komponentli reçine sistemlerinden farklı olarak, yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden kürlenme reaksiyonuna uğrayabildiklerinden, reçinenin stoklama koşullarının dikkatli ayarlanması gerekmektedir [25].

Yukarıda da bahsedildiği gibi epoksi reçine sistemlerin çoğunluğunun temeli Bisfenol A(2,2'- Bis (4' – Hidroksifenil) Propan) ve Epiklorohidrin (1-Kloro- 2,3 –Epoksi Propan) reaksiyonundan oluşan ürünlere dayanmaktadır. Sonuç olarak, kürlenme ajanı, nihai reçine içerisinde çapraz bağlanmalar yaratmak

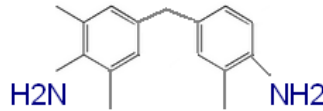
için, epoksi gruplar ile reaksiyona girmektedir [26]. RTM 6 reçine sisteminde genellikle kullanılan küreme ajanları alifatik ve aromatik aminler ile birlikte anhidritleri de içermektedir. En son reçine özellikleri, epoksi, küreme ajanı ve plastikleştirici ve kürlenme ısıl profil seçimi gibi faktörlere bağlıdır. Genel olarak, büyük polimer zincirleri, yavaş kürlenme hızlarında daha fazla çapraz bağ yoğunluğuna sahip olmakta ve böylelikle daha fazla dayanıklılığa sahip olmaktadır. RTM 6 reçine sisteminin başlıca bileşenleri;

- Tetraglicidil Metilen Dianalin (TGMDA) Epoksi
- 4,4'-Metilenebis (2, 6- Dietilanalin) ve 4,4' – Metilenebis(2- Isopropil-6-Metilanilin) olmak üzere iki kür ajanı.

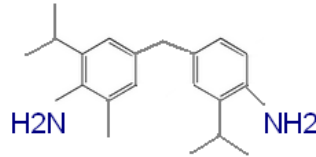
Bu üç komponent sırasıyla, Şekil 12, Şekil 13, Şekil 14 de sistematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.12. Tetraglicidil Metilen Dianalin (TGMDA) Epoksi [25]



Şekil 1.13. 4,4' – Metilenebis(2- Isopropil-6-Metilanilin) [25]



Şekil 1.14. 4,4'-Metilenebis (2, 6- Dietilanalin) [25]

Kürleme ajanlarının her ikisi de iki reaktif amin grubu içeren, polifonksiyonel aromatik aminlerdir. Nihai epoksi reçinesinde % 30-60 arasında epoksi (TGMDA) ve her bir kürleme ajanından % 10-40 arasında bulunmaktadır. Yan fonksiyonel grupların genişletilmesi gibi yapısal değişimler, polimerin darbe dayanımı özelliklerini geliştirmek için kullanılabilir. Saf RTM 6 reçinesinin özellikleri aşağıdaki Çizelge 3’te listelenmektedir [25].

Çizelge 1.3. Saf RTM 6 Reçine özellikleri

	Çekme özellikleri	Eğme özellikleri
Mukavemet (Mpa)	75	132
Modülüs (Mpa)	2890	3300
Uzama (%)	3,4	
ASTM Standartı	ASTM D638	ASTM D790

1.6. Polimer- Takviye Malzemesi Arayüzeyi

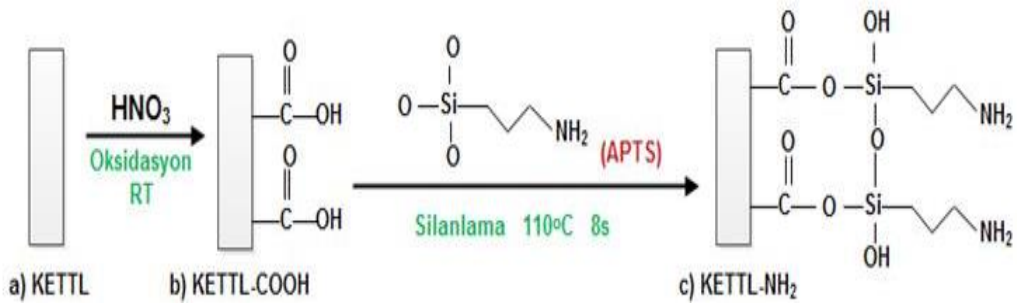
Arayüzey, kompoziti oluşturan bileşenlerin birbirilerine olan sınırır. Bununla beraber difüzyonun ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği geçiş bölgesi arafaz olarak tanımlanır [27]. Çok bileşenli sistemlerde arayüzey mekanik ve fiziksel özellikler bakımından önemli bir rol oynar. Arayüzey etkileşimi polimer kompozitin özelliklerine büyük ölçüde etki eder. Polimer kompozitin arayüzeydeki etkileşimi iyonik bağ, kovalent bağ, hidrojen bağı, dipolar etkileşimi gibi kimyasal bağ veya ikincil bağlarla sağlanabilir. Kovalent bağ ve hidrojen bağ güçlü bağlanma ve polimer matristen takviye maddesine ve güçlendirici malzemeye gerilim geçişini verimli bir şekilde sağlar [28]. Polimer kompozitin arayüzey özellikleri polimer matrise, katkı maddelerine, takviye malzemesinin oranına, bileşim yöntemine bağlıdır [29]. Polimer kompozitteki arayüzey 3 farklı metot ile geliştirilebilir:

- Takviye malzemesinin yüzeyi modifiye edilerek,
- Polimer modifiye edilerek,
- Sisteme elastomer eklenerek.

1.6.1. Takviye Malzemelerinin Silan Bağlayıcı Ajanı İle Yüzey Modifikasyonu

Polimer yüzeylerinin proses esnasında organik malzemeler ve inorganik malzemeler ile kaplanabilmesi zordur. Kompozitten beklenen özellikler partiküller aglomere halde iken sağlanamaz. Yüksek performans yalnızca takviye malzemesinin polimer tarafından başarılı bir şekilde ıslatılması sonucu elde edilebilir. Takviye malzemesine yüzey modifikasyonu ile hidrofobik karakter kazandırılır ve nem emilimi azaltılır. Takviye malzemeleri yüzeylerinde çoğunlukla hidroksil grupları bulundurmaktadır. Bu da yüksek yüzey enerjisine sahip partiküllerin rahatça atmosferdeki nemi kendilerine bağlamalarına sebep olur. Takviye malzemelerinin hidrofilik karakterlerinden dolayı atmosferik su arayüzeyde toplanır ve polimer matrise difüze olur. Bunun sonucu olarak nemli bir atmosfere maruz kalan takviye malzemesi/polimer arayüzeyindeki bağlar zayıflar ve kolayca bozular. Ayrıca, KNT, KNF ve KETTL vb. dolgu maddeleri büyük yüzey alanına sahip olmaları ve inert yüzey özellikleri sebebiyle daha çabuk aglomere olabilmektedir. Dolgu maddesi-matris arayüzey etkileşimlerini geliştirmek, aglomerasyonu önlemek için genellikle takviye malzemesinin yüzeyi işleme tabi tutulmaktadır. Takviye malzemesinin modifikasyonu sayesinde yüzeyinde kimyasal işlem ile fonksiyonel gruplar oluşturulmakta ve yüzey polimer ile uyumlu hale gelmektedir. Oksidasyon, olası tepkimelerin gerçekleşmesi için uygun şartları sağlaması nedeniyle, KETTL vb. dolgu maddelerinin yüzeyine işlevsellik kazandırılması için bahsi geçen kimyasal teknikler arasında yaygın kullanılan bir tekniktir. Oksidasyon reaksiyonu sonucunda dolgu maddesi yüzeyinde karboksil asit, alkol ve eter fonksiyonel grupları oluşmaktadır. Ortamdaki karboksil asit grupları oluşan fonksiyonel gruplar arasından en önemlisidir çünkü karboksil asit grupları çok sayıda bağlanma reaksiyonuna yol açmakta ve farklı türde kimyasal moleküller oluşturmaktadır. KETTL partikülleri üzerinde karboksil asit grupları silanlama prosesinden önce, HNO₃ ve H₂SO₄ gibi güçlü asitler kullanılarak oluşturulmakta ve bu sayede dolgu maddesi yüzeylerine işlevsellik kazandırılmaktadır. Oksidasyon prosesi ile modifiye edilen partiküllerin polaritelerinin değişmesi

sonucu polimer ile uyumlulukları arttırılırken bifonksiyonel molekül olan silan bağlayıcı ajanlar, uçları yardımı ile polimer ve takviye malzemesi arasında kimyasal bağ kurmaktadır [30]. Takviye malzemesinin yüzey modifikasyonu ile partiküller arası etkileşim azaltılmış ve böylelikle aglomerasyon da engellenmiş olur. Silan bağlayıcı ajanının genel formülü $Y(CH_2)_nSi(OR)_3$ olup burada R genellikle metil, etil veya isopropil olurken, Y ise polimer ile etkileşime giren amino, merkaptan veya vinil gibi fonksiyonel gruplardır. Fonksiyonel grupların polimer ile uyumu ve reaktivitesi önemlidir. Bu çalışmada KETTL'leri okside etmek için derişik HNO_3 ve H_2SO_4 , yüzeyini daha hidrofobik yapmak için ise, 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) silanı kullanılmıştır. KETTL'nin oksidasyon ve silanlama proses şeması Şekil 15'de gösterilmektedir.

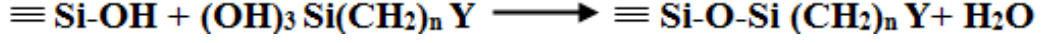


Şekil 1.15. Silanlama prosesinin şematik gösterimi [30]

Silan bağlayıcı ajanının hidrolize olan grubu çoğunlukla su ile hidrolize edilirken bazen katalist olarak sisteme asit veya baz eklenir. APTS ile silanlama prosesinde, sisteme suyun eklenmesi en önemli parametredir çünkü etoksi grupları inorganik yüzey üzerinde bulunan OH grupları ile kendiliğinden bağlanacak kadar reaktif gruplar değildir. Su molekülleri hidrolizi sağlar ve silanoller ($\equiv Si-OH$) oluşturur. Sonrasında silanoller kombine olur, 2 silan molekülü arasında siloksan bağları ($\equiv Si-O-Si \equiv$) yapar. Silanol grupları kondense olup, kurutma şartlarına ve muamele zamanına bağlı olarak siloksan grupları oluşturur. Siloksan gruplarının oluşumu bağlayıcı ajanın takviye malzemesi ile bağ yapmasını sağlar [31]. Silan bağlayıcı ajanının hidroliz ve kondansasyon reaksiyonu Şekil 16 ve Şekil 17'de gösterilmektedir.

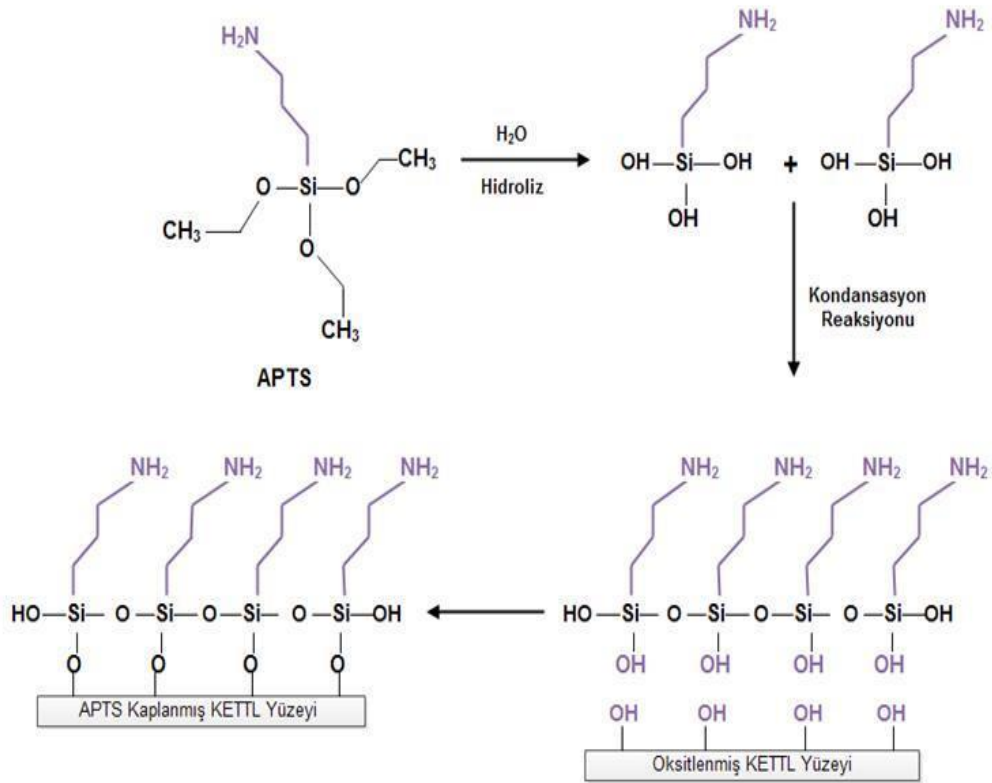


Şekil 1.16. Hidroliz reaksiyonu



Şekil 1.17. Kondansasyon reaksiyonu

APTS silanı için hidroliz ve kondansasyon reaksiyonları Şekil 18’de ayrıntılı olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.18. APTS silanının hidroliz ve kondansasyon reaksiyonları ve takviye malzemesine bağlanmış olan siloksanların polimer ile kombinasyonu şematik olarak gösterimi

Bağlayıcı ajanın fonksiyonel grupları kompozit arafazını güçlendirmek için fiziksel veya kimyasal olarak bağlanabilir. Bağ oluşum mekanizması birçok etkene bağlıdır. Bunlar; ortamın pH'ı, polimer ve organosilanın termodinamik uyumluluğu, sıcaklığa bağlı olan hidroliz ve kondanzasyon tepkimeleri, sıcaklığa bağlı olan polimer zincirlerinin düğümlenmemiş olması (nüfuz etmenin iyileşmesi için) ve polimer ile silan fonksiyonel grupların kovalent bağ ile bağlanması için gerekli aktivasyon enerjisidir. Yüzeyi silan ile modifiye edilmiş organik takviye malzemesi ile organik polimerin arayüzeyinde bağlanmayı kuvvetlenmesi aşağıdaki durumlar sayesinde sağlanmaktadır.

1. Takviye malzemesinin polimer tarafından ıslanmasını iyileştirerek.
2. Takviye malzemesi ve polimerin uyumluluğunu arttırarak.
3. Yüzeyi modifiye edilmiş takviye malzemesi ile polimer arasında hidrojen bağı oluşturarak.
4. Yüzeyi modifiye edilmiş takviye malzemesi ile polimer arasında çift kovalent bağ oluşturarak.

Kullanıldıkları hedef polimer matrislere ve fonksiyonel gruplarına göre silan bağlayıcı ajan türleri Çizelge 4' te gösterilmektedir.

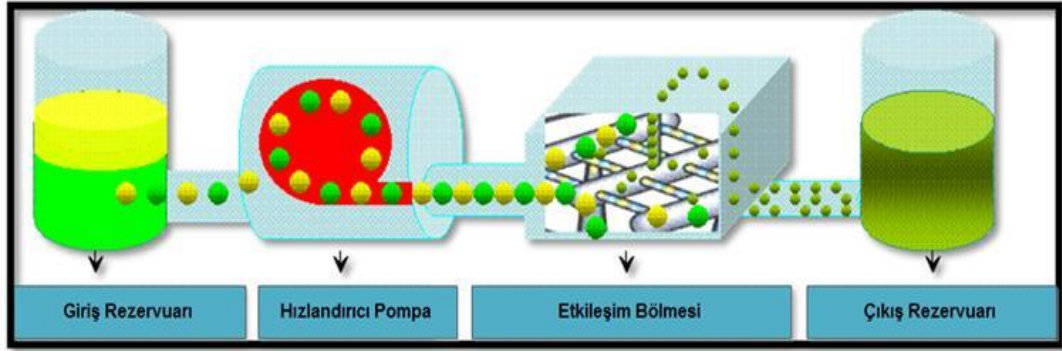
Çizelge 1.4. Polimer türleri için kullanılan silan türleri [32].

Türü	Fonksiyonelliği	Yapısı	Hedef Matris
APS	Amino	$(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH_2^a$	Epoksi Poliyeten Bütül Kauçuğu Poliakrilat PVC
VTS	Vinil	$(RO)_3Si-CH=CH_2$	Poliyeten Polipropilen Poliakrilat
MPS	Metakril	$(RO)_3Si-(CH_2)_3-OOC(CH_3)C=CH_2$	Poliyeten Polyester
MRPS	Merkapto	$(RO)_3Si-(CH_2)_3-SH$	Doğal Kauçuk PVC
GPS	Glisidoksi	$(RO)_3Si-(CH_2)_3-O-CH_2CHCH_2O$	Epoksi Bütül kauçuğu Polisülfür
DCS	Klorin	$R_2-Si-Cl_2$	Poliyeten PVC
ATS	Azid	$(RO)_3-Si-R^a-N_3^a$	Polipropilen Poliyeten Polistiren
HDS	Alkil	$(RO)_3Si-(CH_2)_{15}CH_3$	Poliyeten Doğal Kauçuk

1.7. Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci (Microfluidizier)

Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci devam edebilen proses karakteristiği ile tane deaglomerizasyonu, dağılımı ve boyut küçülmesi için oldukça kullanışlı bir cihazdır. Bu gelişmiş teknik, ilaç ve biyoteknoloji sanayinde, nano parçacıkların bir solüsyon içerisinde çok homojen bir şekilde dağılması, bakteri veya hücrenin parçalanması, ilaç enkapsulasyon işlemleri için son birkaç yıldır başarıyla uygulanmaktadır. Bu çalışmada bu teknik bir dolgu maddesini polimer veya organik bir çözücü içerisinde dağıtmak için kullanılmaktadır. Şekil 19'da yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemcinin çalışma prensibi şematik olarak verilmektedir. Çoklu faza sahip olan başlangıç ürünü,

işlemcinin giriş rezervuarına konulur. Basınç hızlandırıcı pompa, yüksek basınç yaratarak (2069 bara kadar), ürünü etkileşim bölmesine yaklaşık 400 m/s'ye varan bir hız ile ulaştırır. Bu dar bölmenin içerisinde, ürün insan saçı kadar ince olan değişik geometrilerdeki mikro kanallara ayrılarak akışını sürdürür. Daha sonra ise, ürüne tekrar bir araya gelmesi yönünde bir kuvvet uygulanır ki bu kuvvet herhangi bir homojenizatör, sonikatör veya mekanik karıştırıcının uygulayabileceği kuvvete oranla çok daha fazla darbe ve kayma oranı uygulayabilen bir kuvvettir. Son kısımda ise, bitmiş ürün gerekliyse efektif olarak soğutulur ve çıkış rezervuarından toplanır. Çalışmada kullanılan etkileşim bölmesinin şematik yapısı ve mikro kanal tipi Şekil 19'da verilmiştir.

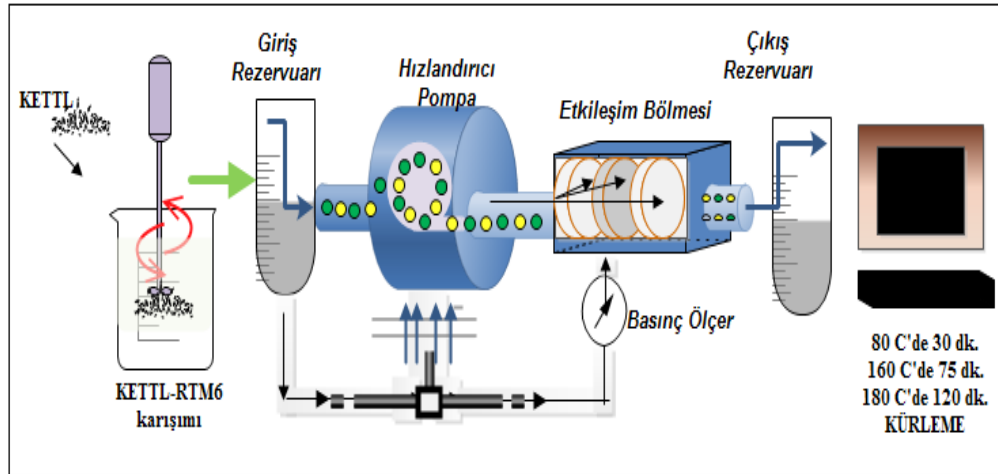


Şekil 1.19. Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci (Microfluidizer)

Prosesin optimum parametrelerini belirlemek için, bölme tipi, bölge büyüklüğü, işlem basıncı, malzemeye uygulanan çevrim sayısı olmak üzere toplamda dört temel değişken bulunmaktadır. Bu değişkenler proses sürecinde harcanan toplam enerjiyi, tane boyut küçülmesini, proses süresini belirleyen, prosesin istenilen parametreler doğrultusunda ilerlemesini sağlayan değişkenlerdir.

Karbonize edilmiş tavuk tüyü lifi takviyeli RTM6 epoksi kompozitlerin üretim sürecinde, KETTL'lerin RTM6 matris içinde homojen dağılımı amacıyla yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci (YKHSMİ) kullanılmıştır. Polimer matris olarak TAI tarafından temin edilen tek komponentli HexFlow RTM6 epoksi reçinesi kullanılarak silanlı ve silansız ağırlık % 0.1, 0.5 ve 1 KETTL içeren kompozit malzemeler üretilmiştir.

Tek komponentli RTM6 reçinesi kullanım sıcaklığı 80°C olduğundan, YKHSMİ'ye besleme yapılmadan önce, reçine ve sırasıyla ağırlık % 0.1, 0.5 ve 1 oranında silanlı KETTL ve silansız KETTL manyetik karıştırıcıda 80 °C'de karıştırılmıştır. Uygun sıcaklıkta, yeterli akışkanlığa sahip olan reçine ve dolgu maddesi karışımı, homojen dağılımın sağlanması amacıyla 1. raporda tarif edildiği üzere YKHSMİ besleme rezervuarından sisteme ilave edilmiş ve sırasıyla 200 µm ve 100 µm büyüklüğünde gözenekler içeren etkileşim bölgesinden yaklaşık 400 m/s'ye varan bir hız ile geçirilerek KETTL'lerin deaglomerasyonu, tane boyutunun küçülmesi ve RTM6 reçine içerisinde homojen dağılımı sağlanmıştır. Şekil 20 KETTL'lerin YKHSMİ kullanılarak RTM6 içerisinde dağıtılması prosesini göstermektedir.



Şekil 1.20. KETTL'lerin YKHSMİ kullanılarak RTM6 içinde dağıtılması süreci

Sistem sıcak su ile ısıtılarak ve süreç tek çevrim ile sınırlandırılarak, KETTL içeren RTM6'in proses süresince, sıcaklığının düşmemesi ve herhangi bir soğumadan kaynaklanacak akış probleminin oluşmaması sağlanmıştır. Çıkış rezervuarından alınan kolloidal süspansiyon, öncesinden kalıp ayırıcı ile kaplanmış kalıplara, eşit kalınlıklarda dökülerek Şekil 1'de tarif edildiği üzere kürlenmiştir. Kürlenmenin yapılacağı kalıp malzeme, kürlenme sırasında oluşacak ısıyı bloke etmek için, ısı tutucu gibi davranan ince alüminyum olarak seçilmiştir. Bu durumda ağırlık % 0.1, 0.5 ve 1 oranında silansız KETTL- epoksi kompozit

malzemesi ve ađ. % 0.1, 0.5 ve 1 oranında silanlı KETTL-epoksi kompozit malzemesi olmak üzere 6 adet kompozit malzeme üretilmiştir. Katkısız RTM6 reçinesi aynı kürlenme prosesine tabi tutularak üretilmiş ve referans olarak belirlenmiştir.

2. DENEYSEL YÖNTEM

2.1. Tavuk Tüylerinin İşlenmesi

Tavuk çiftliklerinden temin edilen farklı renkte işlenmemiş *tavuk tüyü fiberleri*, üzerlerindeki yağ ve kirden arındırılmaları, onların hem sterilize edilip hem de yapılarındaki suyun uzaklaştırılması için bazı işlemlerden geçirilmektedir. Bu method beş ana basamak içermektedir.

- a) Tavuk tüylerini temin etmek,
- b) Tavuk tüyü fiberlerini etanol ve saf su ile yıkamak,
- c) Yıkama basamağını tekrarlamak,
- d) Tavuk tüylerini kurutmak,
- e) Tavuk tüylerini sap kısmından ayırmak.

Tüyleri yıkama işlemi organik bir solvent içerisinde karıştırılmaları ile sağlanmıştır. Bu çalışmada organik solvent olarak 95% saflıkta etanol kullanılmıştır. Tavuk tüyleri saf etanol içerisinde yaklaşık bir saat kadar bekletilmiştir. Etanol/tavuk tüyü oranı her 500 gram tavuk tüyü için 4-4.5 litre etanol solvent olacak şekilde ayarlanmıştır. İlk yıkama aşaması bittikten sonra, solvent içerisinde alınan tavuk tüyleri ikinci sterilizasyon işlemi için ikinci yıkamaya alınmıştır. Tavuk tüyleri etanol/tavuk tüyü oranı gene her 500 gram tavuk tüyü için 4-4,5 litre etanol solvent olacak şekilde %95 saflıktaki etanolde, bir saat boyunca bekletilmiştir. Bir saat sonunda alınan tavuk tüyleri süzildükten sonra solventi tamamen uzaklaştırmak için vakumlu fırında 80°C ile 100°C arasında 6 saat kadar bekletilmiştir. Yıkama aşamalarını takiben, fiberler sap kısmından ayrılması için mekanik kesme işlemine tabi tutulup, temizlenip, kurutulduktan sonra saplarından ayrılması sağlanmıştır. Fiber ile sap kısmı ayırma işlemi tamamlandıktan sonra karbonizasyon parametreleri belirlenmesi için tavuk tüyü fiberleri termal karakterizasyon tekniklerinden DSC ve TGA kullanılarak karakterize edilmiştir.

2.2. Keratin Miktarinin Belirlenmesi

Tavuk tüylerinden keratin elde etme sürecinde Gupta vd. (2012) tarafından rapor edilen prosedür kullanılmıştır [19]. Tavuk tüylerini çözmek için, ticari sodyum sülfür (Na_2S) kullanılarak 400 ml, 5M Na_2S çözeltisi hazırlanıp, 10 gram kırılmış temizlenmiş tavuk tüyü sodyum sülfür çözeltisi içerisine ilave edilmiştir, çözelti 30C° de pH değeri 12,5 olacak şekilde ayarlanıp, 6 saat boyunca karıştırılmıştır. 6 saat sonunda alınan çözelti filtrelenip süzildükten sonra süzülen çözelti 10.000 rpm ile 5 dakika boyunca santrifüj (Thermoscientific SL 16 Model) edilmiştir. santrifüj katı parçacıklar çözeltilerden ayrılana kadar tekrar edilmiştir. Protein çöktürme işlemi gerçekleşebilmesi için, 5 M amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Merck) çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti tüm amonyum sülfat partikülleri tamamen çözünene kadar karıştırıldıktan sonra katı parçacık kalmaması için filtrelenmiştir. Amonyum sülfat çözeltisi, tavuk tüyü sodyum sülfür çözeltisi üzerine hacimce 1:1 oranında damla damla eklenmiş ve çözünen proteinlerin çökmesi sağlanmıştır. Çökme tamamlandıktan sonra tüm katı parçacıkların ayrılabilmesi için 10.000 rpm ile 5 dakika boyunca solüsyon santrifüj edilmiştir. Tüm katı parçacıklar özenle toplanıp sıvı kısımdan ayrılması sağlanmıştır. Toplanan katı partiküller 200 ml saf su içerisinde bekletilip, karıştırıldıktan sonra filtrelenip, santrifüjden geçirilmiştir. Elde edilen protein, 20 ml 2 M sodyum hidroksit (NaOH , Merck) çözeltisi içerisinde çözdürülüp, çözelti 5 ml, 1M potasyum hidroksit (KOH , Merck) çözeltisi ile hacimce 1:1 oranında karıştırılmıştır. Bu karışım içerisine 5-6 damla, çözeltinin rengi değişene kadar, %1' lik bakır sülfat (CuSO_4 , Carlo Erba) çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti rengi bakır sülfat ilavesinden sonra maviden mor renge dönüşmüştür. Bu, bize çözelti içerisinde proteinin olduğunu göstermektedir. Mor renkteki çözeltinin absorban değerlerinin belirlenebilmesi için UV cihazından ölçüm alınmıştır. Daha sonra farklı renklerdeki tavuk tüyü konsantrasyon değerlerini hesaplanabilmesi için, bovin serum albumin (BSA) proteini kullanılarak, standart bir eğri oluşturulmuştur. BSA proteininden farklı konsantrasyonlarda solüsyon hazırlamak için 1 mg/ml BSA stok solüsyonundan Çizelge 5' teki gibi 6 farklı konsantrasyon değerinde solüsyon hazırlanmıştır.

Çizelge 2.1. Farklı konsantrasyon değerlerinde BSA solüsyonları hazırlanması

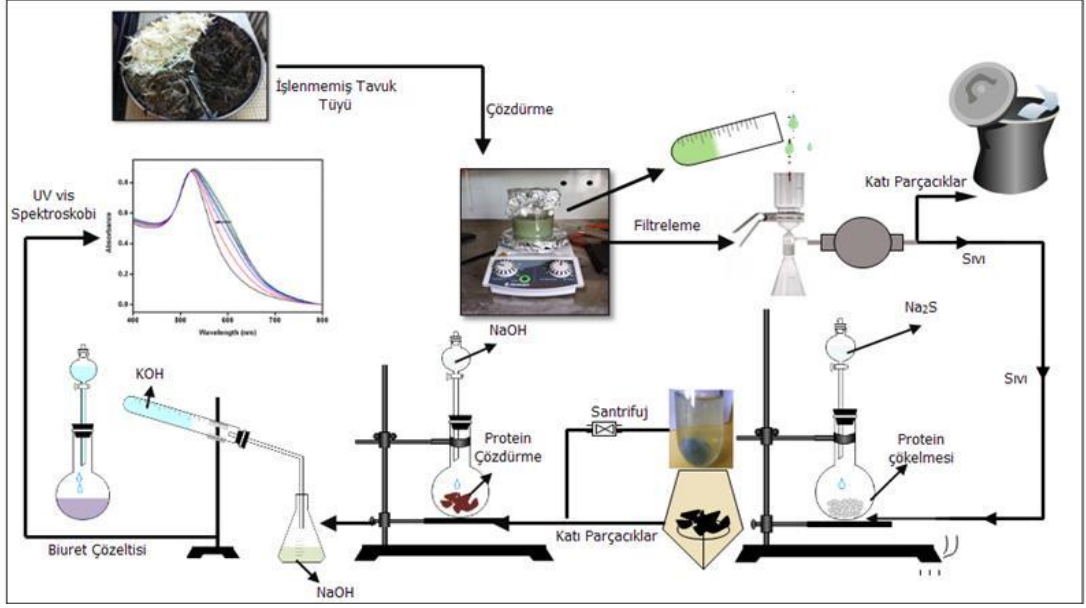
BSA	50 ml	100 ml	150 ml	200 ml	250 ml	300 ml
Saf su	450 ml	400 ml	350 ml	300 ml	250 ml	200 ml
Toplam	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml
KOH	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml
Toplam	1000 ml	1000 ml	1000 ml	1000 ml	1000 ml	1000 ml
CuSO ₄	5-6 damla	5-6 damla	3-5 damla	5-6 damla	5-6 damla	5-6 damla

Şekil 2.1.'de farklı konsantrasyonlarda hazırlanan BSA solüsyonları gösterilmektedir.

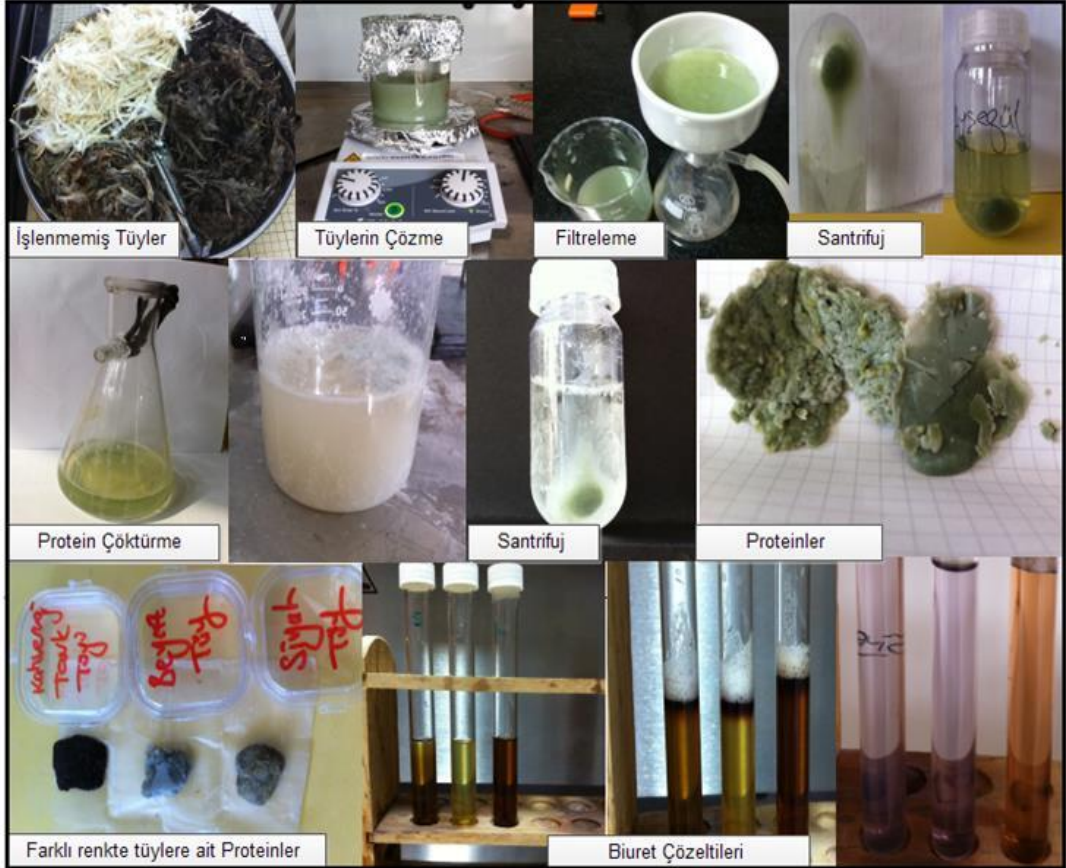


Şekil 2.1. Farklı konsantrasyon değerlerinde BSA solüsyonları

Şekil 2.1' deki 1 numara körü sıfırlamak için yalnızca KOH ve CuSO₄ karışımından hazırlanan referans numuneyi temsil etmektedir. Çözeltilerdeki renk değişimleri gözlemlendikten sonra, UV-VIS spektroskopi cihazı ile 540-550nm dalga boyu aralığında ölçüm alınmıştır. Farklı konsantrasyonlara karşılık gelen absorban değerleri ile standart eğri oluşturulmuştur. Farklı renkteki tavuk tüylerinin protein konsantrasyon değerleri, interpolasyon yöntemi ile standart eğriden elde edilmiştir. Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'de çalışmada izlenen keratin elde etme süreci gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Tavuk tüyünden keratin elde etme prosesinin şematik gösterimi



Şekil 2.3. Tavuk tüyünden keratin elde etme prosesi

2.3. Tavuk Tüyünün Termal Analizi

2.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Malzemedeki ağırlık kayıplarını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçen Termogravimetrik Analiz (TGA) maddelerin pirolizi esnasındaki ısı davranışlarının ve kinetiğinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yürütülen çalışmada TGA yöntemi ile tavuk tüylerinden piroliz sonrasında oluşacak karbon miktarını belirlemek amacı ile maddenin sabit ısıtma hızında kütle azalışı, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Piroliz rejimlerinin belirlenebilmesi için 2-4 miligram arasında hazırlanan tavuk tüyü numuneleri TGA Q500 - TA Instrument cihazı kullanılarak, 5°C/dak, 10°C/dak, 20°C/dak ve 50°C /dak ısıtma hızları ile oda sıcaklığından 650°C'ye akış hızı 50°C/dak olarak ayarlanan nitrojen ortamında ısıtılmıştır. Analiz sonrasında, S şeklindeki eğrinin büküm noktasındaki artık kütle miktarı, iki basamaktan oluşan pirolizin ilk aşamasından sonra kalacak kütle miktarı ile ilişkilendirilirken, artık kütle miktarının sabitlendiği sıcaklık ve bu sıcaklıktaki artık kütle miktarı pirolizin ikinci aşamasının hangi sıcaklıkta olması gerektiği ve piroliz sonrasında elde edilecek karbon miktarı ile ilişkilendirilmektedir.

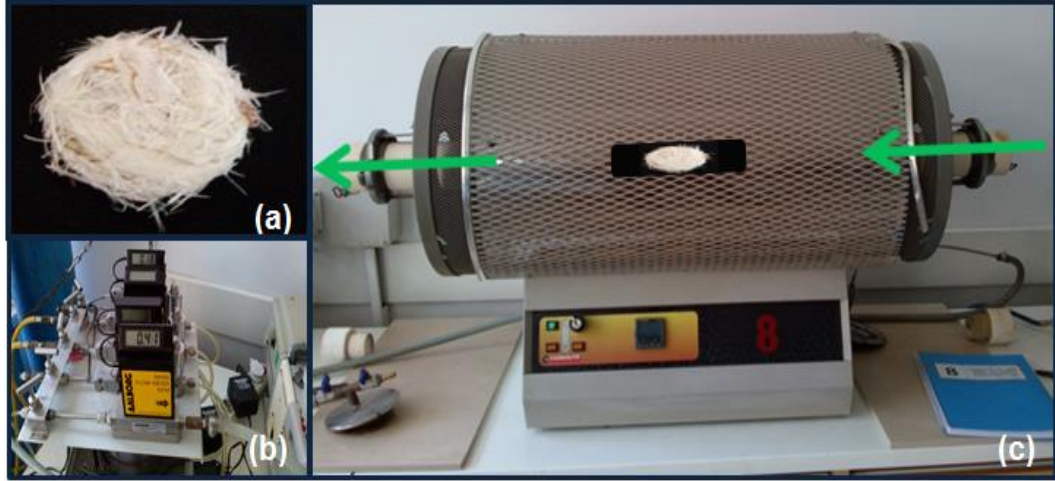
2.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve Modulated DSC

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yönteminde test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır. Ağırlıkları 3 ile 5 miligram arasında hazırlanan tavuk tüyü numuneleri, ergime sıcaklıklarının belirlenebilmesi için Tzero alüminyum kefelere hava almayacak şekilde preslenip, DSC Q2000 – TA Instrument cihazı kullanılarak, 5°C/dak, 10°C/dak, 20°C/dak ısıtma hızları ile oda sıcaklığından 300°C' ye akış hızı 50°C/dak olarak ayarlanan nitrojen ortamında ısıtılmıştır.

Modulated Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (MDSC), malzemenin ısı sığası (Cp) ile ilişkili özellikleri ve kinetik özelliklerinin birbirinden ayrılmasını sağlamak amacı ile uygulanmaktadır. Malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) noktasında ısı sığası (Cp) değerinde artış olacağından, Tg değeri, cp ile ilişkili olan tersinir (reversing) ısı akış eğrisinde gözlemlenmektedir. Tüyer ilk başta camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenebilmesi için Wortman vd. (2006) tarafından insan saçının denatürasyonu için rapor edilen prosedür kullanılarak denatüre edilmiştir [33]. Bu prosedüre göre, oda sıcaklığında bekletilmiş, ağırlıkları 6-10mg arasında değişen tüyer geleneksel DSC tekniği ile 40 µl saf su içerisinde T zero Aluminyum hermetik kefelere preslenip, 5°C/dak ısıtma hızı ile 80-170°C arasında ısıtılıp, 170°C'de 5 dakika boyunca bekletilerek tavlanmış daha sonra 5°C/dak ısıtma hızı ile oda sıcaklığına soğutulmuştur. Denatüre edilmiş (tavlanmış tüyer) kurutulduktan sonra, kullanılacakları zamana kadar desikatörde muhafaza edilmiştir. Tavlanmış tüyer, Tzero aluminyum kefelere hava almayacak şekilde sıkıştırılarak hazırlanıp, camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için analiz, modül her 60 saniyede +/- 0.48°C ve 3°C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

2.4. Tavuk Tüylerinin Piroliz Reçeteleri

Karbonizasyon işlemi akış ölçer yardımıyla dakikada 80 mL sabit akışlı azot atmosferi altında Carbolite 2000 tüp fırında gerçekleştirilmiştir. 2-4 g ağırlığında hazırlanan tavuk tüyü fiberleri fırın içerisindeki ısıtma sırasında oluşabilecek sıcaklık gradyanını azaltmak amacıyla homojen bir şekilde bir krözenin tabanına ince bir tabaka halinde sıkıştırılarak hazırlanmıştır.



Şekil 2.4. Tüp fırında karbonizasyon, (a) Sıkıştırılarak hazırlanmış TTL, (b) akış ölçer, (c) tüp fırın, numunenin konumu ve gaz akışı

Karbonizasyon işleminin beklenen sonuçlarının tutarlı olması ve tavuk tüylerinin termal iletkenliği düşük olduğu için mümkün olduğunca yüksek miktarda numuneye çalışılmıştır. Krözeye yerleştirilen tüyler tüpün içine yerleştirilip tüpün uçları içeri hava girişini engellemek amacıyla sızdırmazlık contalarıyla kapatıldıktan sonra tüpün içerisindeki oksijen 2-3 saat boyunca sabit azot akışıyla süpürülür. Tüylerin termal analizinden elde edilen sonuçların ışığında çift basamakta gerçekleştirilen karbonizasyon işleminin her iki basamağı için belirlenen farklı denemeler, farklı renkteki tavuk tüyelerine uygulanmıştır. Yapılan denemeler arasından ağırlık kaybı, renk değişimi, IR analiz sonuçları kullanılarak optimum karbonizasyon rejimi belirlenmiştir. DSC analizlerinde bozunma ve erime kinetiklerini eş zamanlı gerçekleştiği sıcaklık 5°/dk olarak belirlenmiş ve yapılan tüm denemelerde ısıtma hızları 5°C/dk ile sabit tutulmuştur.

Karbonizasyon sürecine, tüp fırınlarda yapılan çalışmalar sonrasında karbonizasyon rejiminin belirlenmesiyle PARR 4848 Yüksek Basınç Reaktöründe devam edilmiştir. Şekil 2.5' de reaktör sisteminin hazırlanması görülmektedir. Karbonize edilecek tavuk tüyelerini reaktör haznesinin çelik çeperlerinde gerçekleşen yüksek ısı transferinden kaynaklı ani ısınmalardan korumak amacıyla alümina kröze ve işlem sırasında ortamı süpürecek azot gazının akışını homojenleştirmek amacıyla zirkonya bilyeler kullanılmıştır. Şekil 2.5(a)'da

görüldüğü gibi alümina kröze tabanına konulan zirkonya bilyelerin üzerine tavuk tüyü lifleri yerleştirilmiş ve üzerleri bilyelerle kapatılmıştır. Hazırlanan kröze Şekil 2.5(b) ve 2.5(c)'da görüldüğü gibi reaktörün haznesine yerleştirildikten sonra reaktör kapatılarak sistem karbonizasyona hazır hale getirilmiştir (Şekil 2.5d). Sistemin sızdırmazlığı çelik hazne ve kapak arasında grafit conta kullanılarak sağlanmıştır. Karbonizasyon öncesinde ortamı oksijenden arındırmak ve inert hale getirmek amacıyla hazne öncelikle vakuma alındıktan sonra azot gazıyla 3 saat boyunca süpürülmüştür.



Şekil 2.5. Reaktör sistemi

2.5. Elde Edilen Karbon Fiberlerin Karakterizasyonu

2.5.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın spektrometresi (FTIR)

Kırmızı ötesi ışın elektromanyetik spektrumunda görünür bölge ve mikro dalga bölgesi arasında bulunur ve ışın aralığı 0,8-500 μm şeklindedir. Kırmızı ötesi spektrumlar kullanılarak çeşitli karbon malzemelerin (karbon siyahı, garphit veya karbon nanotüp) yüzeylerinde bulunan fonksiyonel grupların aydınlatılmasında ve belirlenmesinde kullanılır. Ancak karbon malzemelerden her zaman düzgün spektrumlar almak mümkün olmaz. Bunun nedeni karbon malzemeler siyah oldukları için görünür bölgedeki ışınların neredeyse tamamını absorbe eder bu da sinyal/gürültü oranının düşük çıkmasına neden olur ve elde edilen pikler genellikle farklı grupların arasındaki etkileşimin bir toplamı şeklindedir. Bunu engellemek için mümkün olan en küçük parçacık büyüklüğüne öğütme vasıtasıyla inmeyi gerektirir. Öğütme işlemi yapılırken ısınmaya bağlı olarak gerçekleşebilecek oksidasyonun önüne geçilmelidir. Bu proje kapsamında, farklı renklerdeki tavuk tüyü liflerinin karbonizasyon sürecinde fonksiyonel grup ve bağ yapılarında meydana gelen değişimler Bruker Tensor 27 serisi FTIR kullanılarak geçirim moduyla incelenmiştir. Karbonize edilmiş numuneler potasyum bromür (KBr) ile birlikte küçük parçalara öğütülerek ve üzerine yüksek basınç uygulanarak pelet haline getirilmiştir. Üç ayrı renkteki işlenmemiş tavuk tüyü numuneleri 4 cm^{-1} çözünürlükte 16 kez taranarak aynı renkteki karbonize edilmiş numunelerle karşılaştırılmıştır. Homojenlik ve tutarlılık kontrolü amacıyla, analizler her numune grubu için en az üçer kez tekrarlanmıştır.

2.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Farklı renklerdeki tavuk tüyü liflerinin karbonizasyon öncesi ve sonrası fiziksel görünümü ve karbonizasyon sonrasında oluşan gözenekli yapısı Zeiss Supra 50 VP taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. 3 kV hızlandırma voltajı ile ikincil elektron görüntüsü alınan numunelere iletkenlik

kazandırmak amacıyla numune yüzeyleri inceleme öncesinde AGAR sputter coater kullanılarak 45 saniye boyunca altın kaplanmıştır.

2.5.3. X ışınları kırınımı analizi (XRD)

X-ışını toz kırınımı, rastgele düzenlenmiş toz örneklerden saçılan monokromatik x-ışınından, x-ışını kırınım açısı ve şiddeti ölçümü ile malzemenin kristal yapısını belirlemede kullanılan bir yöntemdir. Bu kırınım işleminde, kristali oluşturan atomlardaki elektronlar, gelen x-ışını ile titreşir ve x-ışını esnek saçılmaya uğrar. X-ışını toz kırınım deseni, malzemenin kristal sistemi, uzay grubu simetrisi, birim hücre parametreleri hakkında bilgi içerdiği için, x-ışını toz kırınımı ile nicel ve nitel faz analizi yapılabilir. X-ışınları kırınımı, kırınım deseninden kristal yapıyı belirleme kullanılan en yaygın yöntemdir. X-ışını kırınımı; malzemenin içerdiği fazları belirlemede, nicel ve nitel faz analizinde, sıcaklık, basınç gibi fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde, tanecik boyutunu belirlemede, örgü sabitlerini bulmada kullanılır.

Örneklerin X-ışını kırınımı (XRD) analizi BRUKER D8 X-ışını difraktometresiyle yapılmıştır. Analizler için $\text{CuK}\alpha$ ışınımı ($\lambda=1,54046 \text{ \AA}$) kullanılmış, çekimler X-ışını tüpüne 30 kV voltaj ve 40 mA akım değerleri uygulanarak yarık genişliği 0.3 mm ve tarama hızı $2^\circ/\text{dakika}$ olarak $10^\circ - 70^\circ$ arasında belirlenmiştir.

2.6. Karbonize Edilmiş Tavuk Tüyü Liflerinin Arayüzey Modifikasyonu ve Epoksi Matriks İçinde Dağıtılması

2.6.1. KETTL'in yüzey modifikasyonu

KETTL'nin silanlanması temel amacı, kullanılacak olan epoksi matris ile katkı malzemesi olan KETTL arasındaki uyumluluğu arttırmak, buna ek olarak da matris-katkı malzemesi arayüzeyini uygun hale getirmektir. KETTL'nin yüzey silanlanması sürecinde Seyhan vd. (2009) tarafından rapor edilen prosedür kullanılmıştır [27]. Bu çalışmada KETTL yüzeyleri daha hidrofobik yapmak için,

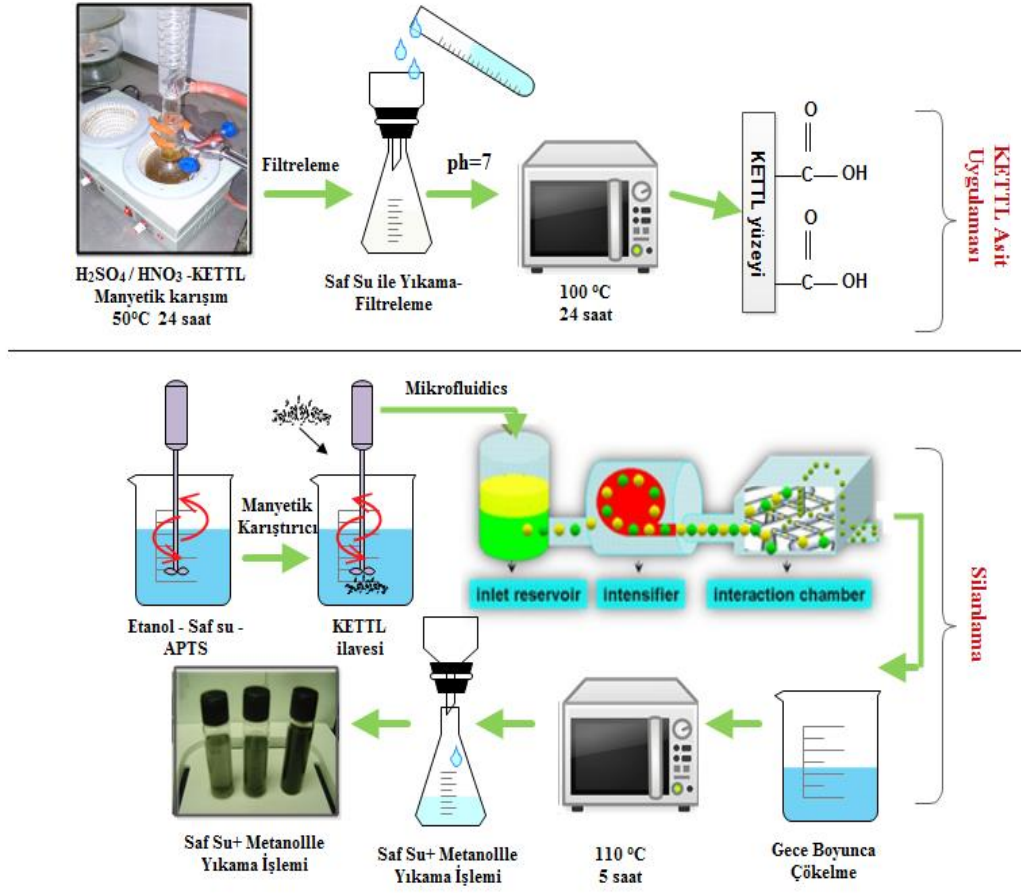
KETTL önce oksidasyon işlemine tabi tutulmuş daha sonra KETTL yüzeyleri 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) silanı kullanılarak modifiye edilmiştir. 3:2 oranında hazırlanan 1 litre derişik nitrik asit ile derişik sülfürik asit karışımı içerisine ilave edilen 10 gram KETTL manyetik karıştırıcı ile 50°C’de, 24 saat karıştırılarak okside edilmiştir. Okside edilen KETTL’ler pH değeri yaklaşık 7 olana kadar saf su ile yıkanıp, filtrelenmiştir. Bu aşamadan sonra elde edilen KETTL’ler kurumaları için, vakum fırınında 80°C’de bir gece boyunca bekletilmiştir. KETTL’nin oksitlenmesinin ardından, silanlama prosesine geçilmiştir. Bu amaç doğrultusunda etanol ve saf su 4:1 oranında karıştırılıp, solüsyonun pH değeri 4 olması amacıyla karışıma bir kaç damla sülfürik asit ilave edilmiştir.

Bu aşamayı izler olarak, silan bağlayıcı ajanı yüzdesi belirtilen formül ile hesaplanmıştır:

$$X = \left(\frac{A}{\omega}\right) f$$

Belirtilen formülde, X katkı malzemesi olarak kullanılacak malzemenin yüzeyinin tamamen kaplanabilmesi için gerekli olan silan bağlayıcı ajanının miktarını (gr), f katkı malzemesi miktarını (gr), A KETTL’nin yüzey alanını (m²/g), ω silan bağlayıcı ajanının (APTS) ıslanma yüzeyini belirtmektedir [27]. Bu aşama sonrasında, solüsyona eklenecek olan APTS miktarı KETTL’nin ağırlıkça %3’ü olarak belirlenmiştir. Solüsyon manyetik karıştırıcıda 15 dakika boyunca 50°C’de hidroliz aşamasının gerçekleşmesi için karıştırılmış, bu aşamadan sonra ise 5 gram KETTL sisteme ilave edilmiş ve karıştırma işlemi aynı sıcaklıkta 1 saat kadar daha devam ettirilmiştir. Homojen bir karışım elde etmek amacıyla, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden katkı malzemesi silan bağlayıcı ajan karışımı 5 çevrim olmak üzere geçirilmiştir. KETTL yüzeyi ve silan bağlayıcı ajan arasında hidrojen bağlarının oluşması için, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden alınan solüsyon bir gece boyunca oda sıcaklığında kondanse edilmiştir. Kondanse işleminin ardından, solüsyon filtreden geçirilerek, etüvde 110°C’de 5 saat boyunca uçucuların uzaklaştırılması ve siloksan ağının oluşması için kürleme işlemine tabii tutulmuştur. Etüvden alınan son ürün, birkaç kez saf su ve metanol ile yıkanmıştır. Metanol, KETTL yüzeyine kimyasal olarak değil,

sadece fiziksel olarak bağlanan silan bağlayıcı ajan moleküllerini ortadan kaldırdığı için kullanılmıştır [34]. Şekil 2.6’da oksidasyon ve silan modifikasyon proses akım şeması verilmektedir.

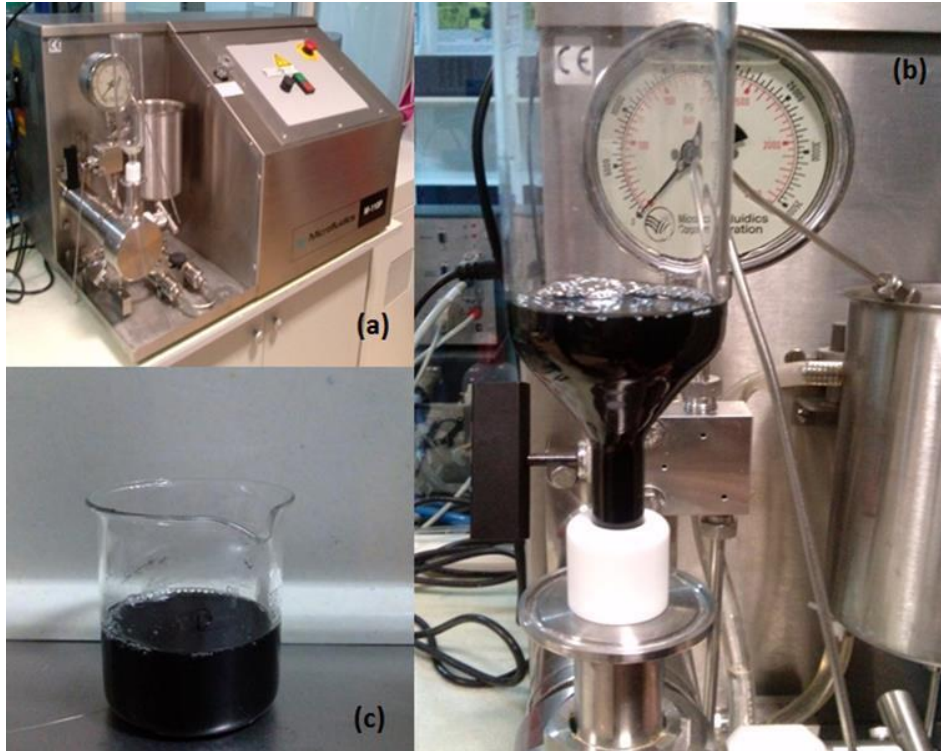


Şekil 2.6. Silanlama süreci akım şeması

2.6.2. KETTL’in YKHSMİ kullanılarak reçine içerisinde dağıtılması ve kompozit üretimi

Karbonize edilmiş tavuk tüyü lifi takviyeli epoksi kompozitlerin üretim sürecinde, KETTL’lerin deaglomerasyonu ve epoksi matris içinde homojen dağılımı amacıyla yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci (YKHSMİ) ile denemeler gerçekleştirilmiştir. Matris olarak ağırlıkça 100:28 oranında Hexion Epicote MGS L160 laminasyon reçinesi ile birlikte Epicure H163 sertleştirici (kür ajanı) karışımı kullanılarak düşük konsantrasyonlarda (ağ.% 0.05, 0.1 ve 0.3)

KETTL içeren kompozit numuneler üretilmiştir. YKSHMİ ile dağıtım çalışmalarında başlangıç basamağı olarak ağırlıkça % 0.05 oranında KETTL içeren kompozitlerin üretimi hedeflenmiştir. YKSHMİ tekniğinde uygulanan yüksek basınçlara bağlı olarak sistemde görülen sıcaklık artışları ve ulaşılan yüksek kayma hızları nedeniyle reçine ve sertleştiricinin karışma hızında oluşan artışlar, kür reaksiyonun sistem içinde gerçekleşmesine neden olur. Bu nedenle YKSHMİ tekniğinde komponentlerin karıştırılarak kullanılması uygun değildir. Ayrıca rezervuara beslenecek olan süspansiyon veya çözeltinin başlangıç konsantrasyonu ve viskozitesi kritik önem arz etmektedir, bu sebeple düşük konsantrasyonlarla başlanmış ve dağıtıcı ortam olarak reçineye kıyasla daha düşük viskoziteye sahip olan sertleştirici tercih edilmiştir. Kullanılacak reçine ve sertleştiricinin toplam ağırlığının % 0.05 'i kadar KETTL, sertleştirici içerisine karıştırılarak süspansiyon hazırlanmıştır (Örneğin üretilecek 100 g numune için 21 g sertleştirici ve 0.05 g KETTL kullanılarak % 0.2 'lik konsantrasyonda süspansiyon).



Şekil 2.7. KETTL'lerin YKSHMİ kullanılarak reçine içine dağıtılması

YKHSMI'nin giriş rezervuarına beslenen süspansiyonun 2000 Bar basınç uygulayan hızlandırıcı pompa yardımıyla, sırasıyla 200 µm ve 100 µm büyüklüğünde gözenekler içeren etkileşim bölmesinden yaklaşık 400 m/s'ye varan bir hız ile geçirilmesi ile KETTL'lerin deaglomerasyonu, tane boyutunun küçülmesi ve sertleştirici içerisinde homojen dağılımı sağlanmıştır. Karbonize edilmiş tavuk tüyü lifi içeren sertleştiricinin, proses süresince, sıcaklığının artmaması, herhangi bir aşırı ısınmadan kaynaklanacak bir problemin yaşanmaması için sistem buz ve su ile soğutulmuş ve süreç tek çevrim ile sınırlı tutulmuştur. Çıkış rezervuarından alınan koloidal süspansiyon, reçine içerisine eklenip mekanik olarak karıştırıldıktan sonra kalıplara dökülerek kür reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Kürlenmiş numuneler, mekanik özelliklerin iyileştirilmesi ve şekilsel bozulmaların önüne geçmek amacıyla kademeli olarak 50°C' de 3 saat ve ardından 80°C' de 3 saat tavlansmıştır.

2.7. Karbonize Edilmiş Tavuk Tüyü Modifiyeli Epoksi Kompozitlerin Karakterizasyonu

2.7.1. Termal gravimetrik analiz (TGA)

TGA analizi, TGA Q500 – TA Instrument cihazı kullanılarak N₂ ortamında gerçekleştirilmiştir. Üçer kez tekrarlanan analizler 10°C/dak ısıtma hızında, 15-20 miligram arasında hazırlanan KETTL numunesi ve saf epoksi numune ile 650°C'ye çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sonrasında KETTL'nin ve saf epoksinin ayrı ayrı bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir.

2.7.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC analizi, DSC Q2000 - TA Instrument cihazı kullanılarak N₂ ortamında gerçekleştirilmiştir. Analiz, modulated metod – modül her 60 saniyede +/- 1°C ve 3°C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Üçer kez tekrarlanan analizler 5-7 miligram arasında hazırlanan numuneler ile 200°C'ye çıkılarak

gerçekleştirilmiştir. Analiz sonrasında saf epoksi ve kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları tersinir (reversing) ısı akış eğriden belirlenmiştir.

2.7.3. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Sıcaklığa bağlı olarak mekanik özelliklerdeki değişimler Metravib DMA 450 dinamik mekanik analiz cihazı ile incelenmiştir. Uzunluğu 20 mm, genişliği 8 mm ve kalınlığı 2 mm olacak şekilde hazırlanan numuneler 1 Hz frekans ile % 0,8'lik dinamik gerinme uygulanarak, dakikada 3°C'lik ısıtma hızıyla, 50-300°C arasında test edilmiştir. Depolama modülü (E' , storage modülü), kayıp modülü (E'' , loss modülü) ve ikisinin oranı olan $\tan\delta$ (E''/E') sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüştür.

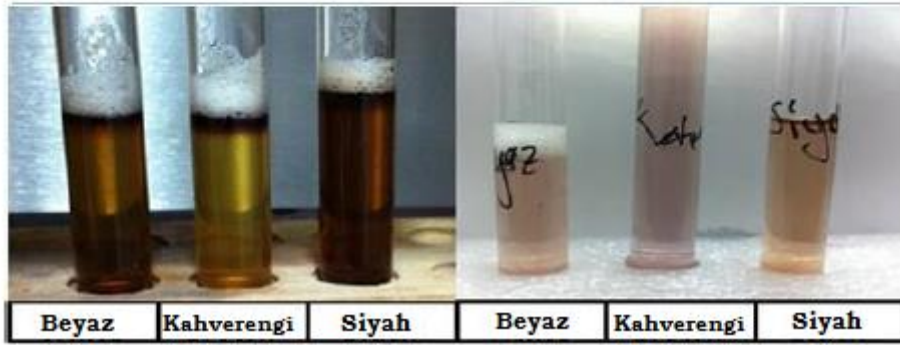
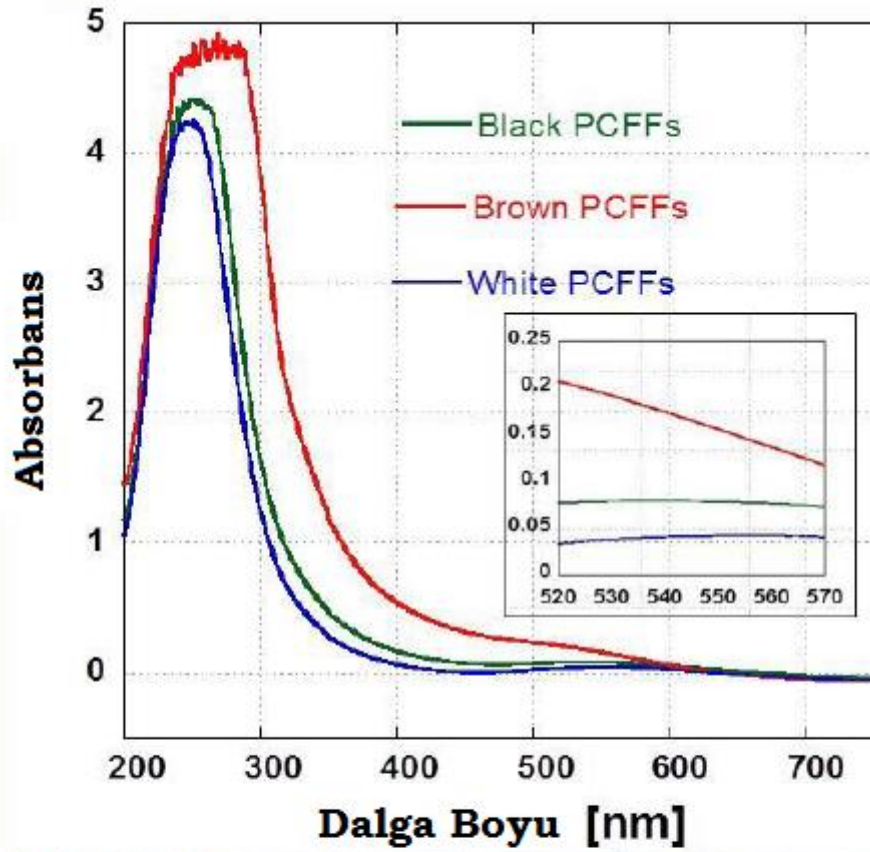
2.7.4. Mekanik Özelliklerin Analizi

Farklı oranlarda KETTL katkısı içeren RTM 6 epoksi kompozitlerin mekanik özellikleri 2 kN luk yük hücreğine sahip INSTRON 4459 çekme cihazı ile üç noktalı eğme modu kullanılarak incelenmiştir. Eğme testi numuneleri ASTM D 790 standartına göre 50,8X12,7X1,6 mm³ boyutlarında hazırlanmıştır. Mesnetler arası mesafe 25,4 mm olarak ayarlanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. UV-Vis Spektroskopisi

10'ar gram siyah, kahverengi ve beyaz renkte tüy keratin miktarlarının belirlenmesi için aynı aşamalardan geçirilmiştir. Tüylere elde edilen protein miktarlarına ve hazırlanan biuret çözeltilerinin UV sonuçlarına göre, en fazla proteinin kahverengi tüy içerisinde bulunduğu gözlemlenmiştir. Hazırlanan biuret çözeltilerine damlalar halinde bakırsülfat eklenmesiyle Cu^{+2} iyonları bir veya daha fazla peptit bağı ile reaksiyona girmekte ve mavi mor renkte bir kompleks oluşturmaktadır. Mor rengin şiddeti peptit bağının ne kadar olduğu ile ilişkili olduğundan, UV analizinde, 540-550nm dalga boyu aralığında en yüksek absorbans değerine sahip kahverengi tüy, daha yüksek oranda peptit bağı içermektedir. S-S bağlarının indirgenmesi ardından oluşan dehidrolanin çökeltileri oldukça reaktif olup, sistein ve lizin yan zincirlerindeki fonksiyonel gruplarla kolaylıkla peptit bağları oluşturarak ianionin ve lizinoalanin oluşturmaktadır. Bu durumda ne kadar çok S-S bağı indirgenirse, o kadar çok peptit bağı kurulabilir. Peptit bağı ile indirgenmiş S-S bağları ile, S-S bağlarından oluşan sistin aminoasiti arasında güçlü bir ilişki bulunmaktadır. Tavuk tüyündeki protein miktarı, yüksek oranda S-S bağı içeren tek aminoasit olan sistin miktarı ile ilişkilendirildiğinden, farklı renkte tavuk tüyleri, keratin yapının bel kemiği olan sistin aminoasitinden farklı miktarlarda içermektedir. Bu sebepten daha fazla peptit bağı içeren kahverengi tüy, daha fazla sistin aminoasiti içermektedir.



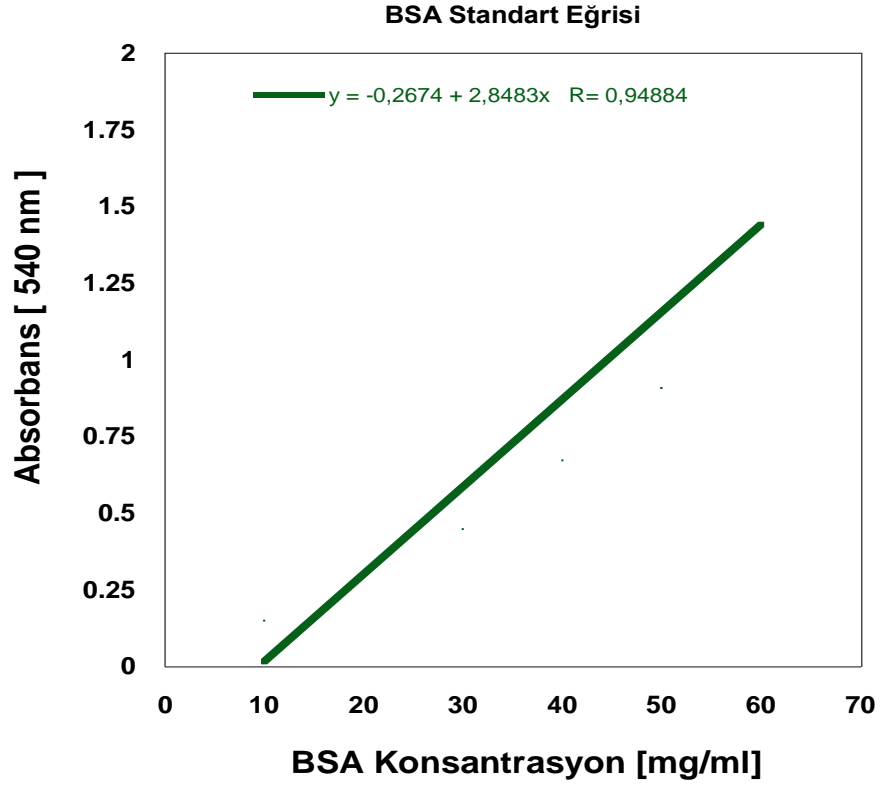
Şekil 3.1. Farklı renkte tavuk tüyünden elde edilmiş proteinlerin Biuret çözeltileri

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi kahverengi tüye ait biuret çözeltisinin rengi, siyah ve beyaz tüye ait biuret çözeltilerinden daha koyu mordur. Beer Lambert Yasasına göre proteinlerin konsantrasyonları ile absorbans değerleri doğru ilişkilidir. BSA’ya ait farklı konsantrasyonlara karşılık gelen absorbans değerleri ile oluşturulan standart eğriden, farklı renkteki tavuk tüyelerinin protein konsantrasyon değerleri, interpolasyon yöntemi ile elde edilmiştir. BSA standart eğrisi Şekil 3.2’de gösterilmektedir.

Beer Lambert Yasası= $A=\epsilon Ic$

A=Absorbans, ϵ =molar absorption coefficient($\text{mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$)

L=length of the solution light passes through(cm)



Şekil 3.2. BSA Standart Eğrisi

Farklı renkteki tavuk tüylerinin protein konsantrasyon değerleri, absorbans değerleri ve protein miktarları Çizelge 3.1 'da verilmektedir.

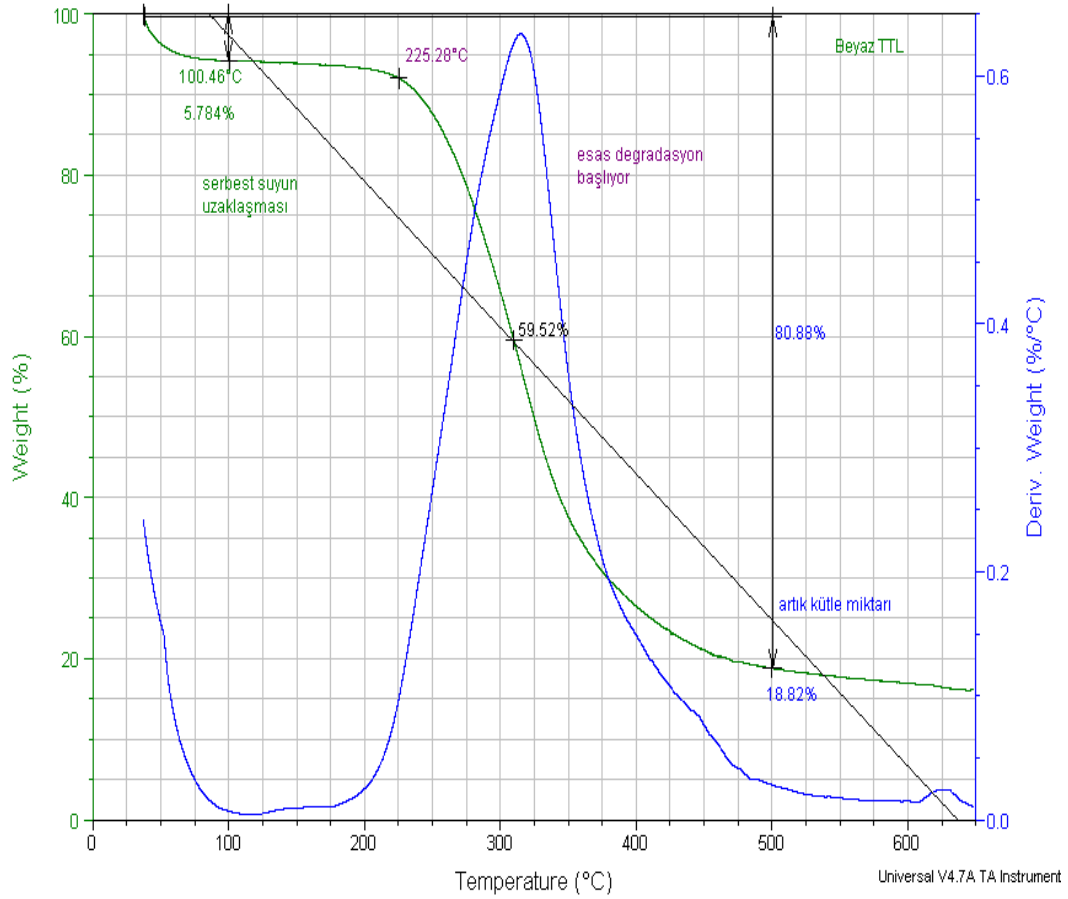
Çizelge 3.1. Farklı renkteki tavuk tüylerinin protein konsantrasyon değerleri, absorbans değerleri ve protein miktarları

	Absorbans	Konsantrasyon	Protein Miktarı(g)
Beyaz Tavuk Tüyü	0,45	25	2,5
Kahverengi Tavuk Tüyü	1,5	62	6,2
Siyah Tavuk Tüyü	0,8	38	3,8

3.2. Tavuk Tüyünün Termal Analizi

3.2.1. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Tavuk tüyü TGA analizi sonucunda, bozunma düşük sıcaklık bölgesi ve yüksek sıcaklık bölgesi olarak ikiye ayrılmaktadır. Düşük sıcaklık bölgesinde (<250 °C) tavuk tüyünde kritik morfolojik değişimler gözlemlenirken, yüksek sıcaklık bölgesinde (T>250 °C) hızlı bir biçimde bozunma meydana gelmektedir. 5 °C/dk ısıtma hızı ile yapılan TGA eğrisi Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



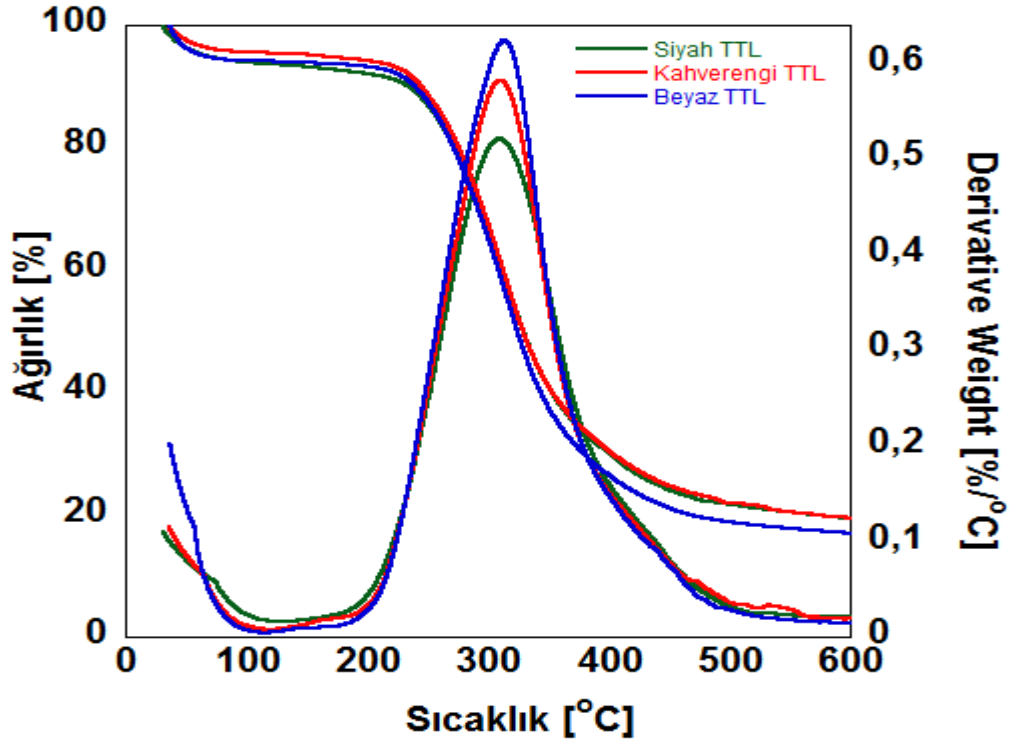
Şekil 3.3. 5 °C /dk ısıtma hızı ile yapılan TGA eğrisi

Şekilde gösterildiği gibi eğri, başlangıçtaki düzlük bölgesi, eğimin arttığı bölge ve eğrinin büküldüğü bölge olmak üzere üç farklı bölgeden oluşmaktadır. Grafiklerdeki yüzdece ağırlık (% weight) sıcaklık arttıkça geriye kalan kütle

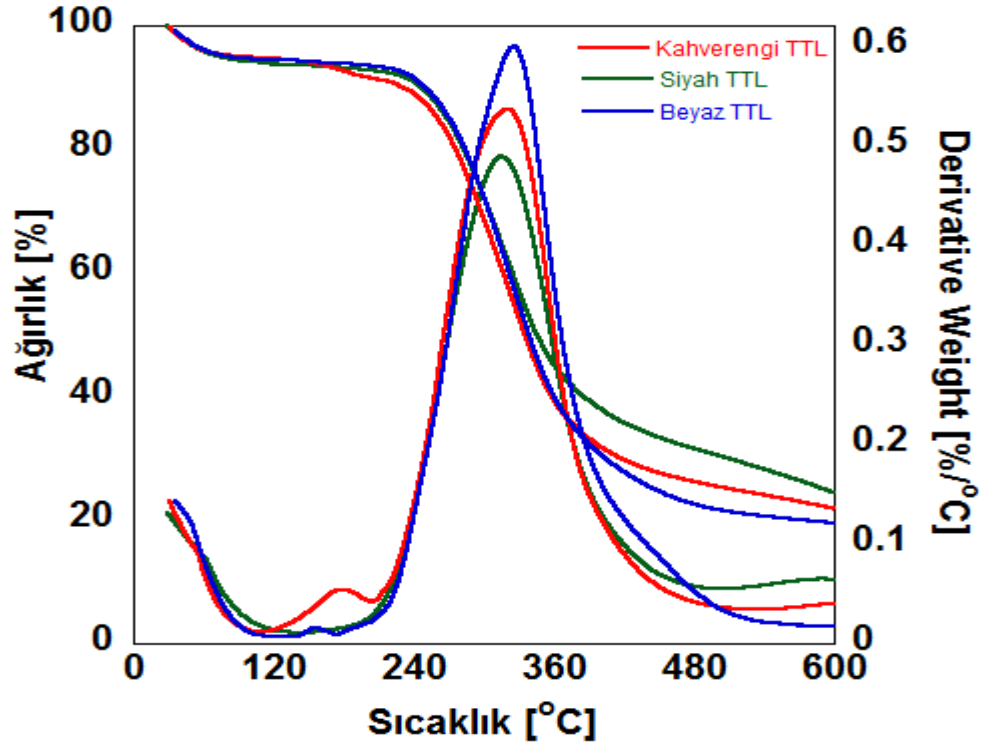
miktarını temsil etmektedir. Fiberin yapısında bulunan suyun bir kısmı ve atmosferik nem 100°C civarında ortalama %6'lık bir kütle kaybı olarak gözlemlenmektedir. Keratin içerisinde absorbe edilen suyun üç farklı formda bulunduğu varsayılmaktadır; a)güçlü bağlanma bölgeleri tarafından tutulan su, b)zayıf bağlanma bölgeleri tarafından tutulan su, c) zayıf bağlı serbest su [35]. 100 °C civarında keratinin yapısındaki suyun büyük bir bölümü hala yapıdan uzaklaşmamaktadır. Senoz ve Wool tavuk tüyüne yaptıkları TGA analizleri sonucunda, 10°C/dk ısıtma hızı için su adsorpsiyon enerjisini 41,2 kJ/mol, 50°C/dk ısıtma hızı için 42 kJ/mol buldular. Bu değerler fiziksel soğurum kuvvetleri ile karşılaştırıldığında yüksek bulunmuş ama, keratinin esas yapısındaki su molekülünün yaptığı güçlü hidrojen bağlarından dolayı, kabul edilebilirdir [16]. Keratin su moleküllerinin bağlanması için çeşitli yan gruplar bulundurmaktadır. Tavuk tüyü yan gruplarındaki aminoasitlerin %45'i polar ve hidrofilik yapıda olduğundan, hidrojen bağı yapmaya oldukça müsaittir. Tavuk tüyü fiberleri atmosferik nemden kaynaklanan suyu 100C° civarında yapıdan atıyorken, güçlü bağlanma bölgeleri tarafından tutulan suyun kaybı ancak 150°C civarında mümkün olmaktadır. Keratinin yapısındaki su, keratinin hem amorf hem de kristalin fazını etkilemektedir. Bu yüzden TGA sonuçları bize doğrudan keratinin yapısındaki suyun miktarını söylememektedir. TGA eğrisinde 215-500°C arasında artık kütle miktarında ani bir düşüş meydana gelmektedir. Kütle kaybı hızının maksimum değere ulaştığı bu sıcaklık aralığında fiber ergimesi ya da bozunması meydana geldiği tahmin edilmektedir. Bu durumda esas bozunma 215-500°C arasında gerçekleşmektedir. Senoz ve Wool tavuk tüyüne kütle spektroskopisi ile yaptıkları analizlerde, suyun desorpsiyonundan sonra ilk belirgin piki, ergime bölgesine yakın sıcaklık aralığında gözlemlenmiştir (220-250°C) [22]. Senoz ve Wool elde ettikleri spektral verilerde, keratin bazlı bio malzemeler için en yaygın iyon sinyallerini (34, 48, 64 ve 76) gözlemlədiler. Bu pikler sistin çapraz bağlarından gelmektedir. S-S bağları düşük eşik enerjisine sahip olduğundan, düşük sıcaklıklarda bozunmaları beklenir bir durumdur (S-S bağı bozunma enerjisi 214 kJ/mol). Sistin aminoasiti iki sistein kalıntısının S-S bağı ile birleşmesinden oluşur, S-S bağı tüyün kararlılığında büyük öneme sahiptir. Sistin çapraz bağlarının aşama aşama bozunması, proteinin yapısını

zayıflatmakta ve proteinin kristalin ergimesini tetiklemektedir. Tavuk tüylerinin ısıtılması yalnızca, bağların kopmasına değil, yeni bağların oluşmasına, çapraz bağ reaksiyonlarına da yol açmaktadır. Arginin ve lizindeki yan zincir fonksiyonel gruplarındaki amin (-NH₂) ile glutamik ve aspartik asitte bulunan karboksil yan grupları (-COOH), H₂O oluşturarak peptit bağları kurar [35-37]. Senoz ve Wool kütle spektroskopisinde aldıkları sinyallere göre, H₂O⁺emiliminin 200°C altında başladığını ve 225°C'de maksimum düzeye ulaştığını gözlemlemiştir. Yani sistinin bozunmaya uğradığı sıcaklık aralığında çapraz bağlanma reaksiyonu kuvvetlenmektedir. S-S-bağlarının koparılması makromoleküllere ekstra hareket alanı sağlayacağından, daha fazla karboksil ve amin grubu etkileşebilir ve daha fazla amid çapraz bağlanması gerçekleşebilir. Bu sebepten tüylerin 200-225°C arasında piroliz edilmeleri, onların ısıl bozunma davranışlarını oldukça etkiler ve TGA analizi sonucunda, birçok sayıda farklı pik yerine, fiber tek büyük bir makromolekül gibi davranır ve tek aşamalı bozunmaya uğrar [16].

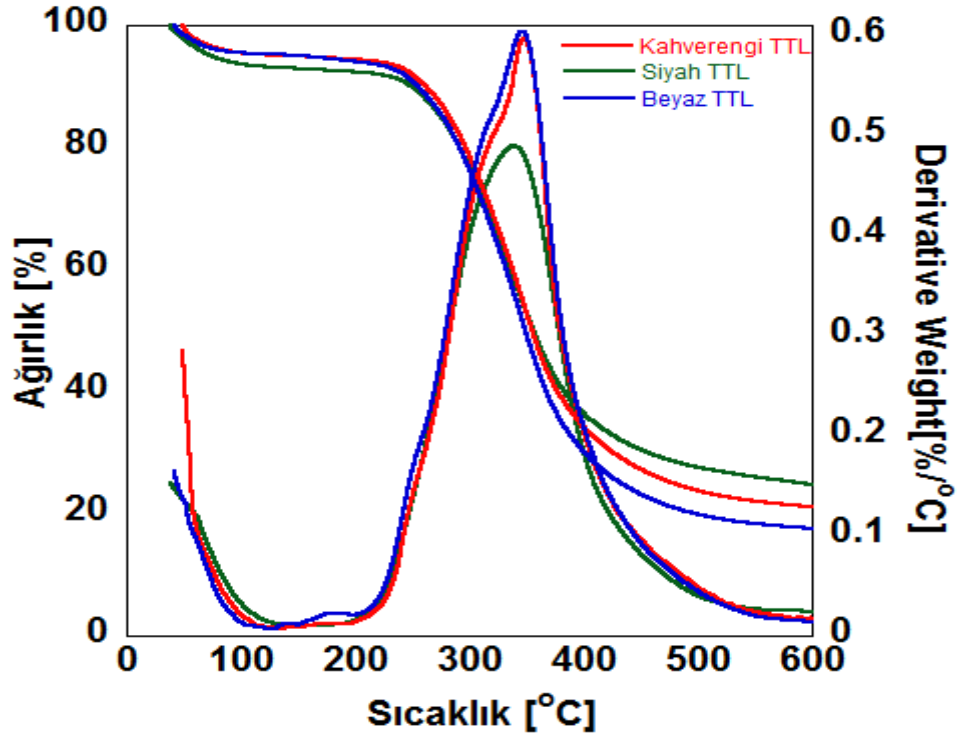
Şekil 30' da görüldüğü üzere tek aşamalı bozunma eğrisi S şeklindedir ve S şeklindeki eğrinin orta noktası bize karbonizasyonun ortasında (ilk yarısında) artık miktarın %58-60 civarında olması gerektiğini söylemektedir. TGA eğrisinde, izotermal bir ısıl işlem söz konusu olmadığı için, yüksek sıcaklıklarda omurgadaki amin ile etkileşime geçecek reaktif yan zincir radikallerinin ve halkalı bileşenlerin oluşumu ile DTG eğrisinde dalgalanmalar 260-370°C arasında yaşanmaktadır. Halkalı ve aromatik kafes yapısı oluşumunun 260-370°C arasında gerçekleşmesi ile ilişki olarak, tüm kafes yapısının bozunması olayı 370°C'nin üzerinde üniform bir bozunma olarak yaşanmaktadır. Piroliz çalışmalarında ise bu olaylar izotermal süreçten dolayı, 400-500°C' arasında meydana gelmektedir. Ağırlık kaybı % 75-80 civarına ulaştığında, sıcaklığın daha fazla artırılması, artık kütle miktarını daha fazla etkilememektedir. Bu durumda 5°C/dk ısıtma hızı ile yapılan TGA eğrisinde artık kütle miktarının sabitlendiği sıcaklık 400-500°C' olarak belirlenmiştir (Şekil 3.3). Bu durumda pirolizin ikinci aşama sıcaklığı 400-500°C arasında olmalıdır. Şekil 3.4, Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7' te sırasıyla 5C°/dk, 10C°/dk, 20C°/dk ve 50C°/dk ısıtma hızı ile, farklı renkte tavuk tüyleri için verilen TGA sonuçları incelendiğinde, siyah tavuk tüyünün her ısıtma hızı için en yüksek artık kütle miktarına sahip olduğu gözlemlenmektedir.



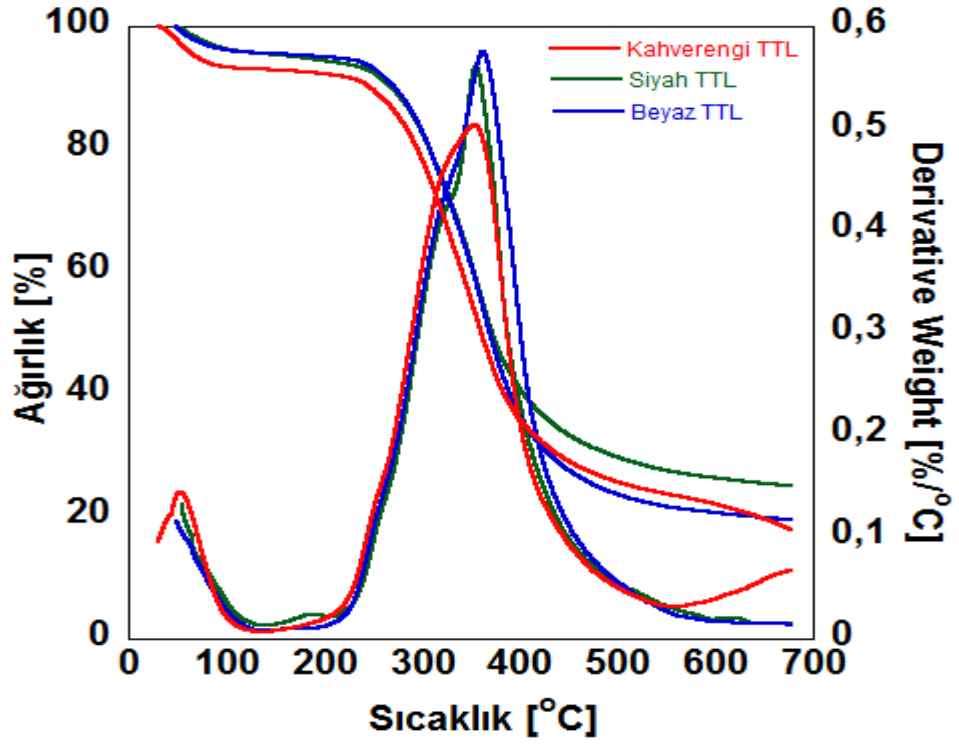
Şekil 3.4. Farklı renkte tavuk tüyleri için 5 °C /dk ısıtma hızı ile yapılan TGA eğrileri



Şekil 3.5. Farklı renkte tavuk tüyleri için 10 °C /dk ısıtma hızı ile yapılan TGA eğrileri



Şekil 3.6. Farklı renkte tavuk tüyleri için 20 °C /dk ısıtma hızı ile yapılan TGA eğrileri



Şekil 3.7. Farklı renkte tavuk tüyleri için 50 °C /dk ısıtma hızı ile yapılan TGA eğrileri

Çizelge 3.2’de farklı renkte tavuk tüylerinin, 650 °C’ye 4 farklı ısıtma hızı ile ısıtılmaları sonucu oluşturulan TGA sonuçları listelenmektedir.

Çizelge 3.2. Farklı renkte tavuk tüyelerine, farklı ısıtma hızları ile uygulanan, TGA sonucunda, elde edilen artık kütle miktarları (600°C’deki değerler kullanılmıştır)

	5 °C/dk	10 °C/dk	20 °C/dk	50 °C/dk
Siyah Tavuk Tüyü	% 21	% 27,6	% 26	% 28
Krengi Tavuk Tüyü	% 20	% 23,6	% 23	% 23,6
Beyaz Tavuk Tüyü	%17,72	% 21,4	% 18,3	%21,6

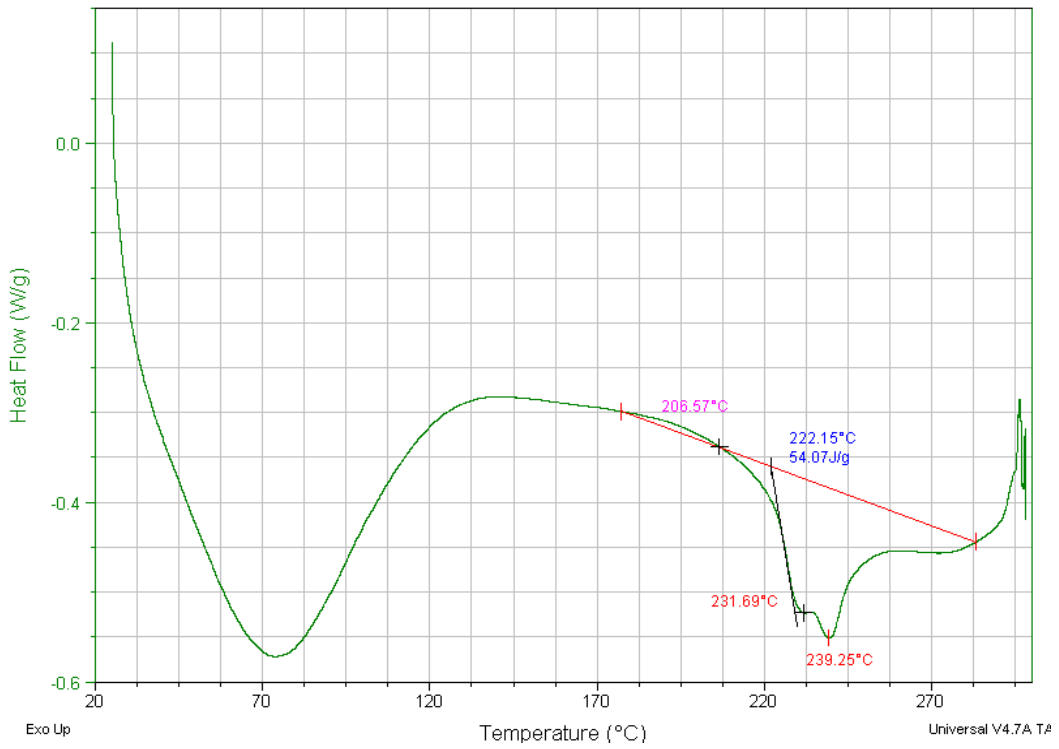
TGA analizlerinde ısıtma hızının artırılması iki şeyi etkilemiştir.

- Isıtma hızı arttıkça, malzeme istenilen sıcaklığa daha kısa sürede ulaşacağından, ısının iletimi gecikir ve termal bozunma gecikir. Bu yüzden tavuk tüyü renginden bağımsız olarak, pik sıcaklıkları ötelenmiş ve artık kütle miktarı artmıştır.
- Isıtma hızının artırılmasının TGA sonucunda etkilediği bir diğer şey, yüksek ısıtma hızlarında pikler daha kolay ayırt edilebilmiştir.

3.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Tavuk tüyü fiberlerinin omurgası alfa heliks keratinden oluşmaktadır. Beta tabakalı keratin yapıları da alfa heliks yapıların arasındaki boşlukları doldurmaktadır. Alfa heliks kristalin kısımlar ve amorf matristen oluşan keratin, biyolojik bir fiber takviyeli kompozit malzeme gibi düşünülebilir. Başarılı bir tavuk tüyü karbonizasyonu için, tüyün fiber yapısının korunarak, maksimum karbon elde etme işlemi gerçekleştirilmelidir. Tüyer ergime sıcaklıklarının altında bir sıcaklıkta, izotermal olarak bekletildiklerinde, fiber yapıları bozulmadan daha stabil hale gelmektedir [22]. Çünkü, ergime sıcaklığına ulaşıldığında keratinin yapısında bulunan α -heliks ve β -tabaka ikincil yapıları

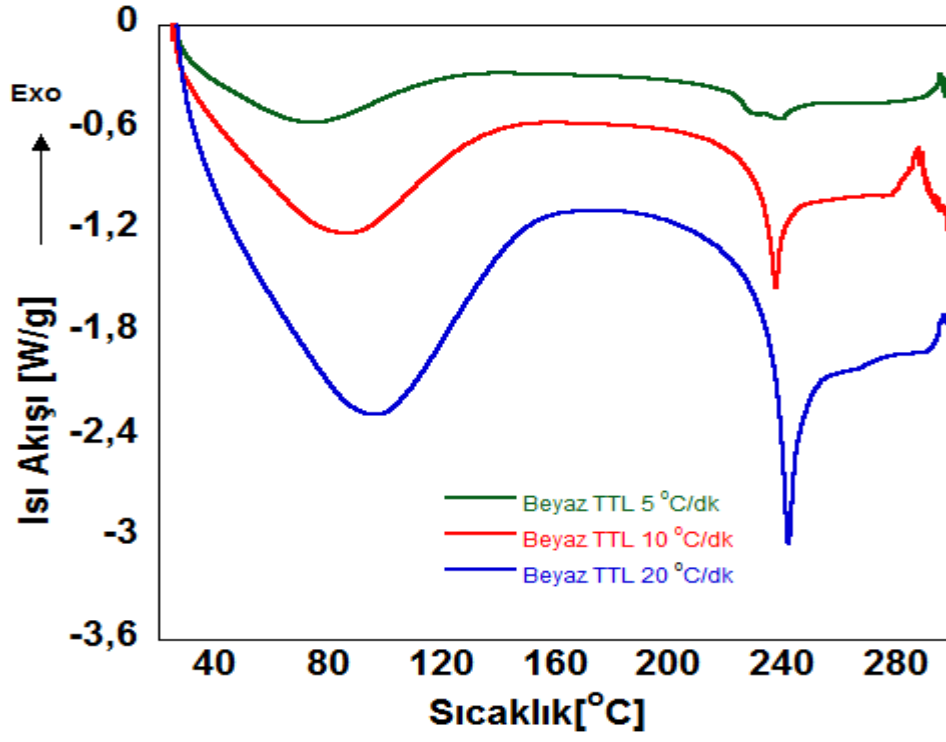
arasındaki bağlar hareketlenmekte ve amin-karboksil yan zincir gruplarının atomik seviyede çapraz bağlanma reaksiyonları oluşmaktadır. Farklı alfa heliks ve kristalin beta tabakalarının birbirine bağlanmaya başlaması ile amorf protein matris ve onun en aktif yan fonksiyonel grupları kompleks bir ağısı yapı oluşturmaktadır. Bu sebepten karbonizasyonun, ilk aşama sıcaklığını belirleyen en önemli faktör tüylerin ergime sıcaklığıdır. Tüylerin ergime sıcaklığı DSC ile analiz edilmiştir. Şekil 3.8’ de 5°C/dk ısıtma hızı ile yapılan DSC sonucu gösterilmektedir.



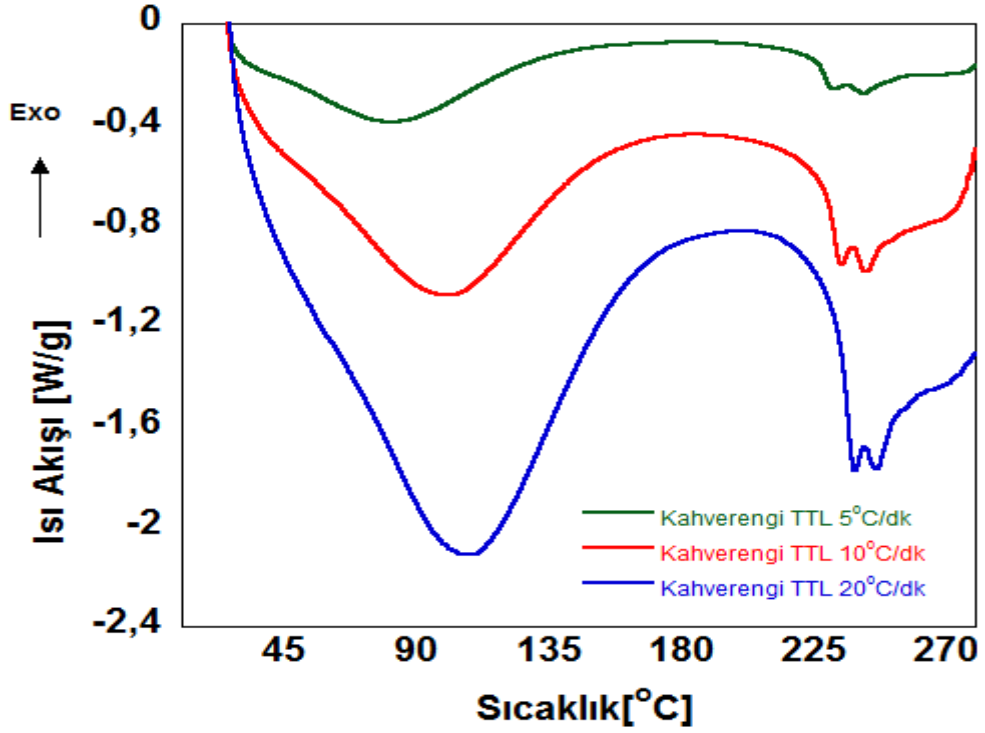
Şekil 3.8. 5 °C /dk ısıtma hızı ile yapılan DSC eğrisi

DSC eğrisinde görüldüğü üzere, 80°C civarında oluşan endotermik pik atmosferik nem ve keratinin yapısında bulunan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Buharlaşma endoterminin geniş olmasının sebebi, su moleküllerinin protein matrise bağlanma enerjilerinin geniş bir aralıkta olmasından kaynaklanmaktadır [16]. Suyun desorpsiyonu konusu, TGA başlığı altında detaylı bir biçimde açıklanmıştır. Keratin fiberlerin yan gruplarında

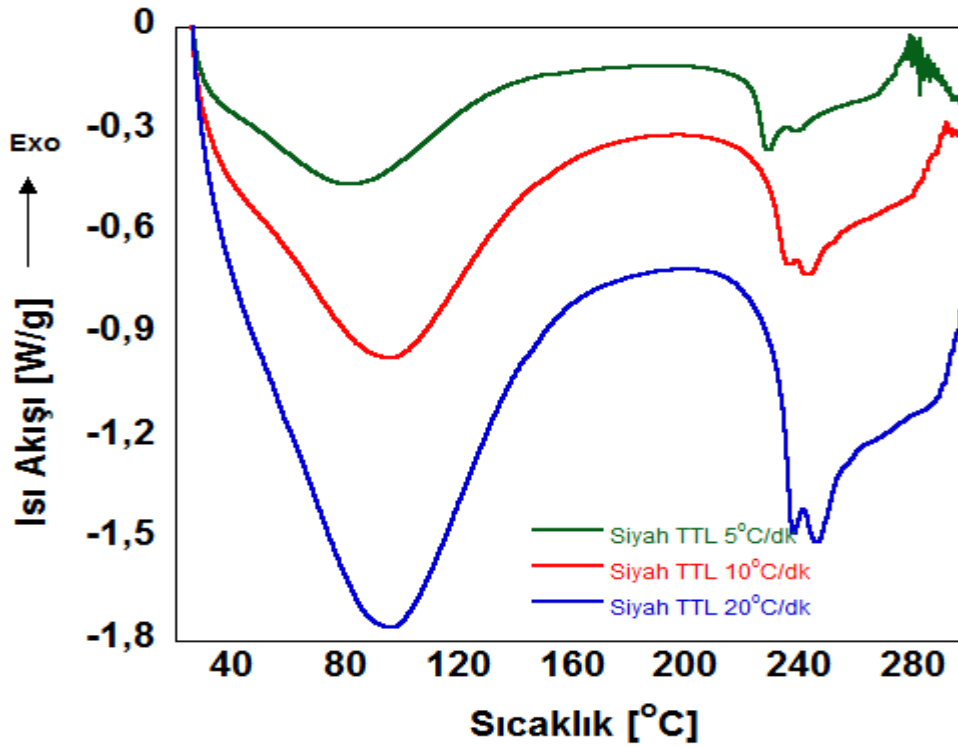
bulunan aminoasitlerin yaklaşık yarısı hidrofilik yapıda olduğundan, bu aminoasitler su molekülleri ile hidrojen bağı yapmaya oldukça müsaittir. Keratinin güçlü bağlanma bölgeleri tarafından tutulan suyun kaybı izotermal bir işlem sonucunda, ancak 150°C civarında mümkün olmaktadır. Bu sebepten, keratinin yapısındaki suyun uzaklaşması DSC analizi sonucunda gözlemlenmemiştir. Cao insan saçı için yaptığı DSC analizleri sonucunda, 230-255°C arasında, iki endotermik pik gözlemiştir. Düşük sıcaklıkta gözlemlenen endotermik pik, heliks yapının (mikroliflerin) ergimesi ile ilişkilendirilirken, ikinci endotermik pik, sistinin (matrisin), bozunması ile ilişkilendirilmektedir [38]. DSC eğrisinde gözlemlenen ilk endoterm, alfa heliks yapının geri dönüştürülemez kristalin ergimesi ile 230°C civarında yaşanmaktadır. Ergimenin başladığı sıcaklık 205°C, ergime onset sıcaklığı 222°C, ergime pik sıcaklığı 231°C ve bozunma pik sıcaklığı 239°C'dir. 300°C'ye kadar yapılan DSC sonuçlarında 270°C'den sonra yaşanan dalgalanmalar, keratinin hızlı bir biçimde bozunmasından kaynaklanmaktadır. Tavuk tüyü protein yapısının, kompleks doğası sebebiyle, yüksek sıcaklıklarda çok fazla sayıda bozunma ve yeniden düzenlenme reaksiyonu meydana gelmektedir. Bu değişik ve çok sayıda reaksiyonun oluşmasının sebebi ise, serin (hidroksil), pirolin (nonpolar karbon), sistein (tiyol), glutamik asit (karboksil) ve arginin (amin) gibi farklı aminoasitlerin farklı yan zincir grupları bulundurmalarıdır [39]. Piroliz sıcaklık ya da zamanındaki ufak bir oynama bile, nihai üründe fark edilebilir bir değişim yaratır. Bu yüzden piroliz parametreleri hassas olarak düzenlenmelidir. Farklı renkte tavuk tüylerinin ergime özelliklerinin karşılaştırılması için farklı ısıtma hızlarında yapılan DSC diyagramları sonuçları Şekil 3.9, Şekil 3.10 ve Şekil 3.11' de verilmektedir.



Şekil 3.9. Beyaz tavuk tüyüne ait standart DSC eğrileri (5°C /dk 10°C /dk ve 20°C /dk)



Şekil 3.10. Kahverengi tavuk tüyüne ait standart DSC eğrileri (5°C /dk, 10°C /dk ve 20°C /dk)



Şekil 3.11. Siyah tavuk tüyüne ait standart DSC eğrileri (5°C /dk 10°C /dk ve 20°C /dk)

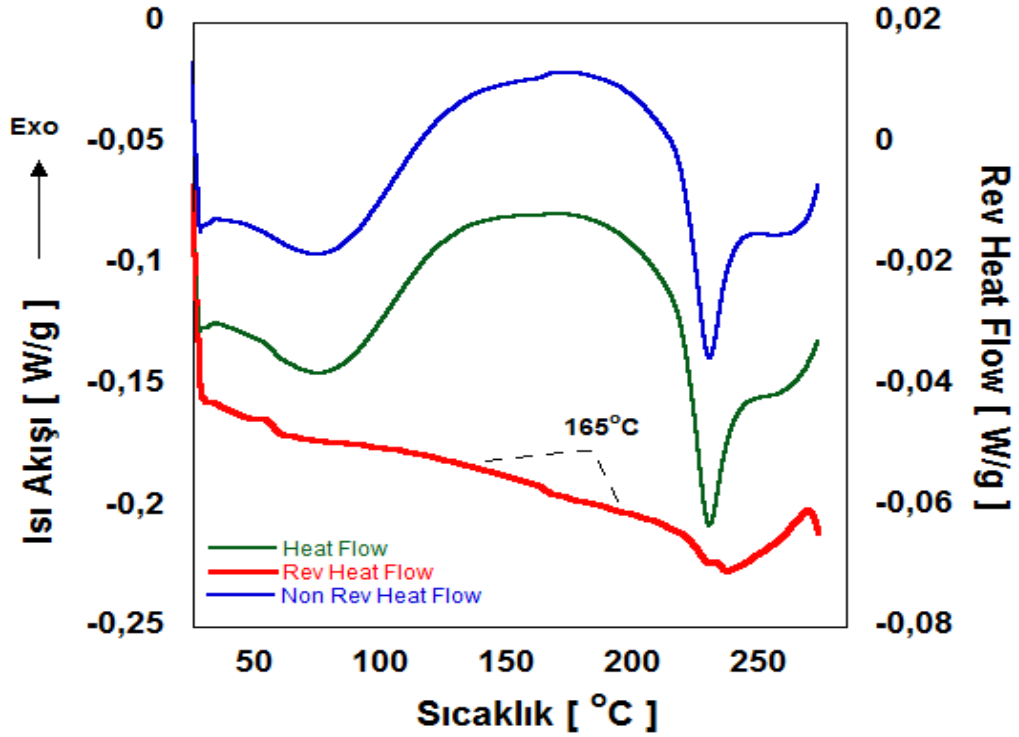
DSC’de ısıtma hızı 5°C/dk’ dan 20°C/dk’ ya çıkarıldığında, beyaz tavuk tüyü ergime ofseti 222°C’den 237°C’ye, kahverengi tavuk tüyü ergime ofseti 226°C’den 233°C’ye ve siyah tavuk tüyü ergime ofseti ise 224°C’den 233°C’ye ötelenmiştir. Ergime termodinamik bir olay olduğundan, ısıtma hızından bağımsız olmalıdır. Isıtma hızının değişmesiyle ergime offset değerlerinin değişmesi, bu sıcaklıklarda malzemenin yalnızca ergimediğin kinetik bir değişime, bozunmaya da maruz kaldığının göstergesidir. Aynı zamanda siyah ve kahverengi tavuk tüyüne her üç ısıtma hızı ile yapılan DSC grafiklerinin tümünde, beyaz tavuk tüyüne ise yalnızca 5°C/dk ısıtma hızı ile yapılan DSC grafiğinde ergime bölgesinde iki endotermik pik gözlemlenmektedir. Kahverengi ve siyah tavuk tüyünde, alfa heliks yapının ergimesi ve matrisin bozunması olayları sonucunda oluşan iki ardışık endoterm çok daha kolay ayrılabilir iken, beyaz tavuk tüyü için bu iki endoterm 5°C /dk ısıtma hızının üstündeki ısıtma hızlarında üst üste gelmesi, beyaz tavuk tüyünde bozunmanın daha erken yaşandığının göstergesidir. Cao’nun 1999 yılında saf su ve silikon yağını insan saçı için iki ayrı ısıt ortam olarak kullandığı çalışmada, saf su içerisinde bulunan insan saçı DSC sonucu ile

silikon yağı içerisinde bulunan insan saçı DSC sonucu karşılaştırılmıştır. Silikon yağının bozunma olayını daha yüksek bir sıcaklığa öteleyerek ergime ve bozunma endotermilerinin daha kolay ayrılmasını sağladığı, saf suyun ise bozunma olayını daha düşük bir sıcaklığa taşıyarak, bu iki endotermin örtüşmesine sebep olduğu gözlemlenmiştir [38]. Bizim çalışmamızda üç farklı renkte tavuk tüyü için hiç bir ısı ortam kullanılmadan oluşturulan DSC sonuçlarına göre, tüylerin farklı renklerinin, farklı ısı ortamların yarattığı etkiye benzer bir etkiye sebep olduğu söylenilebilir. Yani beyaz tüydeki matris daha erken bozduğundan, beyaz tüyün heliks yapısının ergimesi ve bozunma endotermi örtüşmektedir.

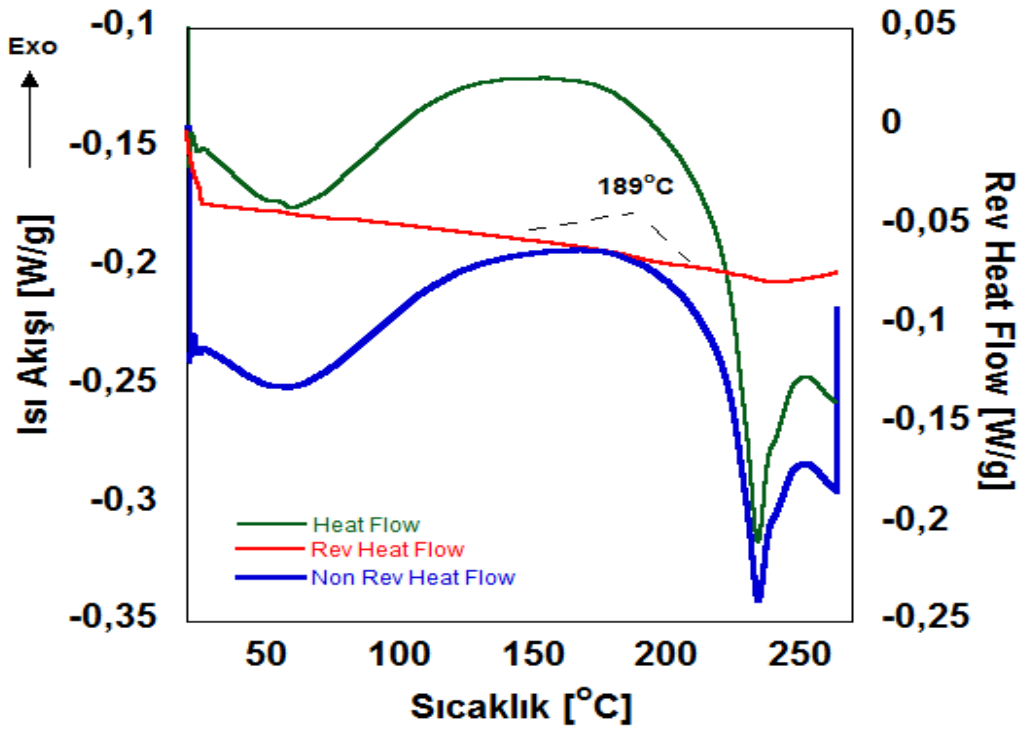
Modulated DSC

Yarı kristal ve amorf malzemelerde suyun plastikleştirici gibi davrandığı bilinen bir gerçektir. Suyun camsı geçiş sıcaklığı -138°C olarak bilinmekte, suyun düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olması, moleküllerinin küçük boyutta olması ve güçlü hidrojen bağları yapabilme kabiliyeti sebebiyle, su miktarı ile polimerik yapının camsı geçiş sıcaklığı arasında bir ilişki kurulabilmektedir. Bu konuda yapılan eski çalışmalar da incelendiğinde, koyunyünü ve insan saçı keratin yapısı içerisinde bulunan su ve protein, polimer/çözücü sistemine benzetilmiş ve suyun keratin proteini üzerinde plastikleştirici (camsı geçiş sıcaklığını düşürücü) etki yaptığı gözlemlenmiştir. D.G Philips'in 1985 yılında kuru ve ıslak yün üzerinde yaptığı çalışmalarda, artan su miktarı ile yünün gösterdiği endoterm piki genişlemiş ve pik sıcaklığı azalmıştır [40]. Bu etkiler, yapıya suyun girmesi ile keratinin bulundurduğu amorf bölgelerdeki iyonik ve polar ağların bozulması ve zayıflamasından kaynaklanmaktadır. D.G Philips, Fox denkleğini kullanıp, yünün % 22 nem ihtiva ettiği koşullardaki Tg'sinden yararlanarak kuru yünün Tg'sini 174°C olarak hesaplamıştır. Wortman ve arkadaşları ise 2005 yılında insan saçı için benzer yaklaşımlarda bulunarak, kuru insan saçının Tg'sini 144°C olarak hesaplamıştır. İnsan saçı, yün ve tavuk tüyü birbirleri ile aynı kompozisyonlara sahip doğal polimerler olup, onları birbirinden ayıran en önemli şey, onların farklı miktarlarda S-S bağı içermesidir [22]. Philips ve Wortmann ile benzer yaklaşımlarda bulunarak hesaplanan tavuk tüyü nem miktarı %25-30 arasında değişmekte ve tavuk tüyü, insan saçı ve yün örneklerinden daha fazla nem

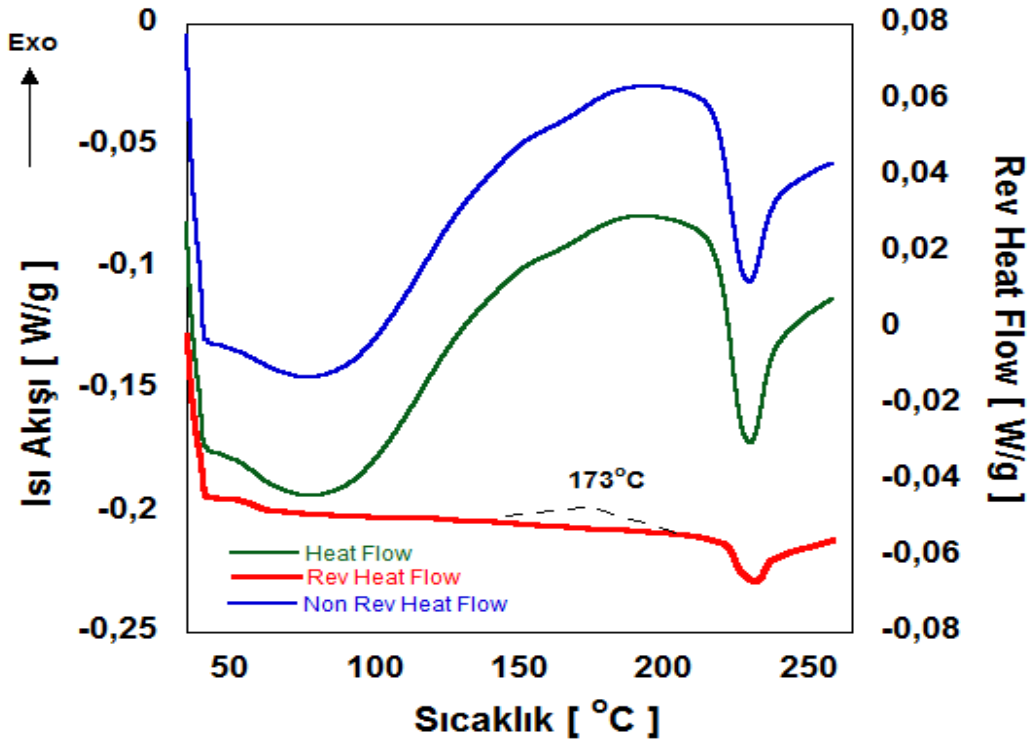
bulundurmaktadır. Bu nedenle, tavuk tüyü/su sisteminde, su miktarı ile matris camsı geçiş sıcaklığını ilişkilendirmek için, Fox eşitliğinin kullanılması uygun görülmemiştir. Wortman ve arkadaşlarının yaptığı araştırmada kuru saç tanımı, saçın denatüre edilmiş hali için kullanılmaktadır [41]. Yapısındaki sudan kurtulmuş keratin, camsı geçiş sıcaklığı karakterizasyonu için daha elverişli bir hale gelir. Bu yüzden su ısl ortamında, 135°C’de ısl işleme maruz bırakılmış, farklı renkteki tüylerin camsı geçiş sıcaklıkları kolaylıkla belirlenebilmiştir. Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14 sırasıyla beyaz, kahverengi ve siyah renkte tüylere ait MDSC sonuçlarını ve tersinir eğride üzerinde verilmiş Tg sıcaklıklarını göstermektedir.



Şekil 3.12. Beyaz tüye ait MDSC eğrisi



Şekil 3.13. Kahverengi tüye ait MDSC eğrisi



Şekil 3.14. Siyah tüye ait MDSC eğrisi

Çizelge 3.3. Tavuk tüyelerine ait Tg değerleri

	Tg (°C)
Beyaz Tavuk Tüyü	165+/-6
Kahverengi Tavuk Tüyü	189+/-2
Siyah Tavuk Tüyü	173+/-5

Geleneksel DSC tekniği ile 40 µl saf su içerisinde, 5°C/dk ısıtma hızı ile 80-170°C arasında ısıtılarak 170°C’ de 5 dakika bekletilerek tavllanmış daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuş tüylere ait DSC eğrileri, hiç ısıl işlem görmemiş tavuk tüyelerinin DSC eğrileri ile karşılaştırıldığında, ısıl işlem sonrası tüylerin tümünde su endoterminin azaldığı ve bozunma endoterminin, ergime endotermi ile örtüştüğü gözlemlenmiştir. Kahverengi tüy için, ergime endoterminin 2-3 °C kadar sağa ötelendiği, siyah ve beyaz tüy ergime endotermilerinin 2-3 °C kadar sola ötelendiği gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıkta uzun süre bekletilen keratin yapılar ile yüksek sıcaklıkta kısa süre bekletilen keratin yapılar, heliks yapı üzerinde benzer etkiler bırakmaktadır [42]. Siyah ve beyaz tüyde ergime pik sıcaklığının düşmesi, heliks yapının açılmasının ve de sistin aminoasitinin bozunmasının göstergesidir. Uzun tavlama süreleri, sistin, lizin ve arginin gibi diğer başka aminoasitlerin de bozunmasından dolayı ergime endoterminin 10°C kadar sola ötelenmesine yol açmaktadır [42]. Bu durumda sistin miktarı azalmaktadır. Ergime endoterminde görülen 2-3°C’lik bir azalma için sistin aminoasitinin tamamen bozunduğu ve heliks sarmal yapının tamamen açıldığı söylenemez, ancak sistin miktarında azalma meydana geldiği söylenebilir. Kahverengi tüy için daha fazla sistin çapraz bağlanmasının yaşandığı ve çapraz bağların heliks yapının kararlılığını artırarak ergimeyi 2-3 °C kadar sağa ötelelediği söylenebilir. Bu durumda, farklı renkte tüylerin farklı miktarlarda çapraz bağ içermeleri, onların camsı geçiş sıcaklıkları arasında da farklılıklar olmasına yol açmaktadır. Isıl işlem görmüş tüylerde, camsı geçiş sıcaklıkları daha kolay ayırt edilebilmekte ve tüyler farklı sıcaklık aralığında camsı geçiş davranışı göstermektedir. Çizelge 3.3’ te görüldüğü gibi kahverengi tavuk tüyü en yüksek Tg değerine sahip iken, beyaz tavuk tüyü en düşük Tg değerine sahiptir. MDSC sonucu bize Tg dışında ergime endotermiyle alakalı başka bir bilgi daha

vermektedir. MDSC tekniği ile ergime endotermi, genellikle, tersinir (reversing) eğride gözlemlenmektedir. Tavuk tüyü ergime endotermi tersinmez (non-reversing) eğride gözlemlenmiştir, bu durum tavuk tüyündeki alfa heliks kristalin yapıların büyük moleküller olmasından kaynaklanmaktadır.

3.3. Tavuk Tüyü Liflerinin Karbonizasyonu

Protein esaslı malzemeler için çapraz bağlanma mekanizması son ürünün özelliklerinde önemli rol oynar. Tavuk tüyü liflerinin karbonizasyonu için termal analiz çalışmaları sonucu elde edilen sıcaklık değerleri ve literatürde yapılan çalışmalara temel teşkil eden McChalicher'ın çalışmalarından yararlanılarak belirlenen izotermal bekleme süreleri ile 7 farklı ısıtma rejimi oluşturulmuştur. Sırayı temsil eden sayılarla belirtilen ısıtma rejimlerinden ilk dört tanesi çift basamakta uygulanacak olan karbonizasyon işleminin ilk basamağının optimizasyonu için oluşturulmuştur. Giriş bölümünde Karbonize edilmiş tavuk tüyü başlığı altında anlatıldığı gibi karbonizasyon sırasında tüylerin, ergime gözlenmeden, lifli yapı korunarak bozunması istenmektedir. Yapılan termal analiz çalışmaları sonucunda istenen bozunma kinetiğinin dakikada 5°C'lik ısıtma hızında gerçekleştiği gözlenmiş ve ilk basamak için seçilen sıcaklık değerlerinde ergime olayının başlangıç, boyun verme ve pik sıcaklıkları esas alınmıştır. İlk basamak için yapılan karbonizasyon çalışmaları Çizelge 3.4' te görölmektedir. Karbonizasyon işleminin ısıtma rejimini optimize ederken ağırlık kaybı kontrolleri, FTIR analizleri, SEM görüntüleri ve ilk basamak için renk değişimleri incelenmiştir. Karbonizasyon sonrasında ağırlık kaybı TGA çalışmalarıyla belirlenen kalıntı ağırlıkla kıyaslanmış, FTIR ile yapısal değişimler, elektron mikroskobu görüntüleriyle ise fiber yapının korunup korunmadığı, bölgesel ergimelerin gözlenip gözlenmediği incelenmiştir.

Çizelge 3.4. Karbonizasyonun ilk basamağı için gerçekleştirilen uygulamalar ve işlem sonrası kalan ağırlık oranları

Deneme Adı	Uygulanan Isıtma Rejimi	Kalıntı ağırlık miktarı(%)
KETTL 1	200 °C de 24 saat	88
KETTL 2	225 °C de 24 saat	66
KETTL 3	240 °C de 24 saat	55
KETTL 4	230 °C de 24 saat	64

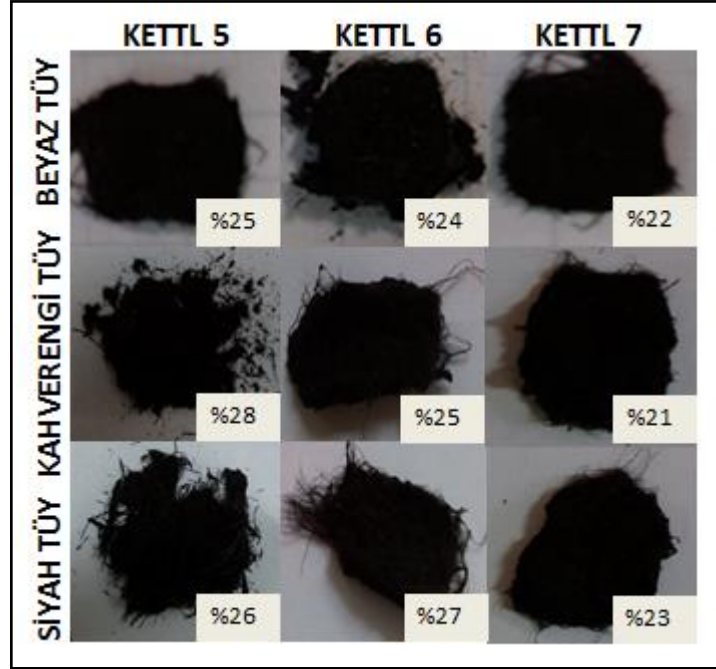
TGA sonuçlarına göre karbonizasyonun ilk basamağı sonrasında beklenen kalıntı ağırlık miktarı %60-65 aralığındadır. KETTL 1 numunesinde görülen ağırlık kaybı % 88dir ve bekleneni karşılamamaktadır. KETTL 3 numunesi ise beklenenden daha fazla ağırlık kaybı gözlenmiştir. KETTL 2 numunesi ise beklenen aralığa yakındır. Isıl işlemin yapıldığı fırının izotermal süreçteki stabilitesinden kaynaklanacak değişimlerin önüne geçmek ve ağırlık kaybı toleranslarının içinde kalmak amacıyla yapılan KETTL 4 numunesinde görülen ağırlık kaybı TGA verileriyle uyusmaktadır.

Karbonizasyonun ikinci basamağı için ise belirleyici sıcaklık ağırlık kaybı hızının azaldığı sıcaklık olarak değerleri olmuştur. Daha önce Wool ve ekibi tarafından yapılan çalışmalarda yüzeyde gözenek oluşumu sırasında fiber yapıya hasar vermemek için optimum süre 1 saat olarak belirlenmiştir. Karbonizasyonun ikinci aşamasındaki amaç yapı içerisindeki karbon haricindeki bileşenleri uzaklaştırarak gözenek oluşumu ile malzemeden maksimum karbon verimini almaktır. İkinci basamak için Çizelge 3.5 'te gösterilen çalışmalar ilk basamak için en uygun olduğu düşünülen KETTL 4 üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.5. Karbonizasyonun ikinci basamağı için gerçekleştirilen uygulamalar

Deneme adı	KETTL 5	KETTL 6	KETTL 7
Uygulanan ısıtma rejimi	230°C de 24 saat 450°C de 1 saat	230°C de 24 saat 450° C de 90 dakika	230°C de 24 saat 500°C de 1 saat

Karbonizasyonun ikinci basamağı için uygulanan 3 farklı denemenin işlem sonrasındaki fiziksel görünümleri ve ilk ağırlıklarına göre karbonizasyon sonrası sahip oldukları ağırlıkların yüzde değerleri Şekil 3.15’ te görülmektedir.



Şekil 3.15. Karbonize olmuş tavuk tüyü liflerinin görünümü ve gözlenen kalıntı ağırlık miktarları

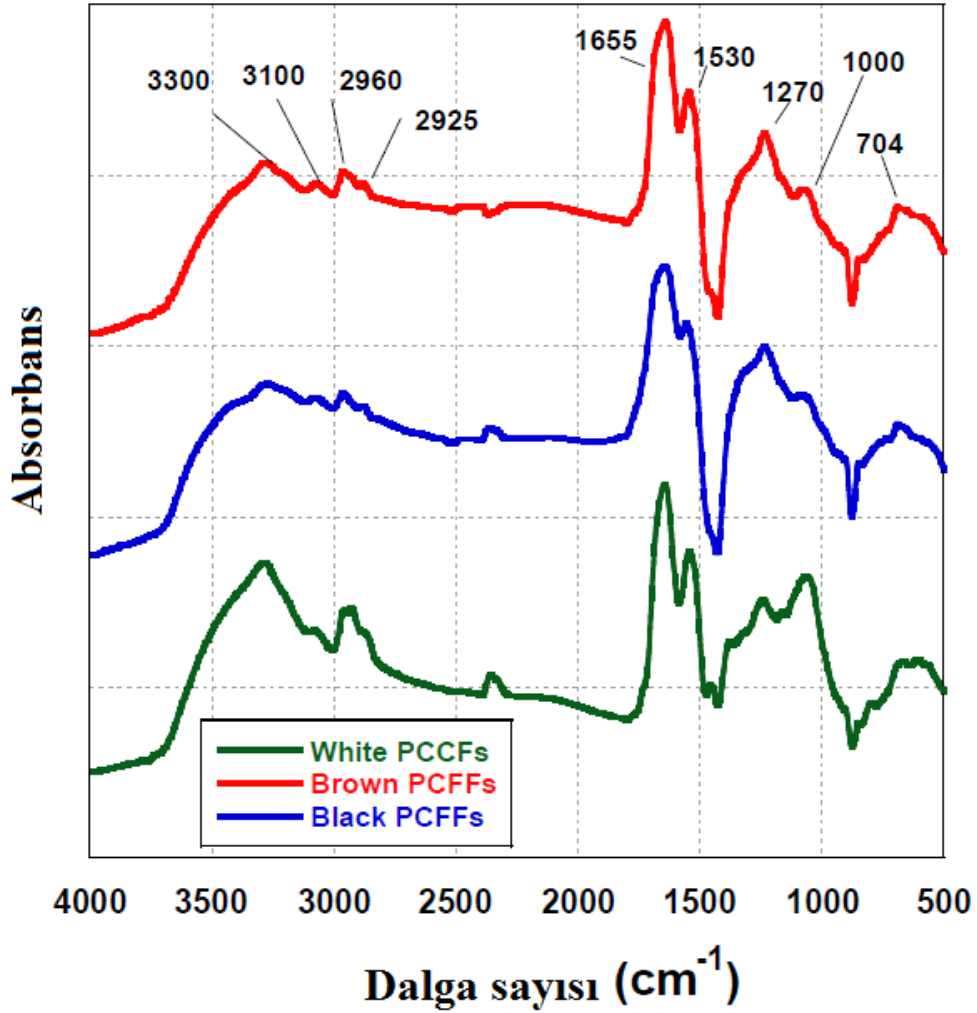
TGA verilerine göre karbonizasyon işlemi sonrasında beklenen ağırlık kaybı % 75-80 arasında olmalıdır. Bu durumda gerçekleştirilen uygulamaların tümü beklenen ağırlık kaybı yüzdelerini karşılamaktadır.

3.4. Karbonize Tavuk Tüylerinin Yapısal Karakterizasyonu

3.4.1. Fourier Dönüştürülmü Kızıl Ötesi Işın Spektrometresi

İşlenmemiş tavuk tüyleri ve karbonize edilmiş tavuk tüylerinin kimyasal yapısı Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) kullanılarak incelenmiştir. Üç farklı renkte işlenmemiş tavuk tüyü liflerinin yapısı Şekil 3.16’ da görülmektedir. Karbonizasyon sırasında yapıda meydana gelen değişimler

farklı renk ve farklı karbonizasyon denemeleri için OPUS yazılımıyla normalize edilmiş grafikler kullanılarak karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.16. İşlenmemiş beyaz, kahverengi ve siyah tavuk tüylerine ait FTIR spektrumları

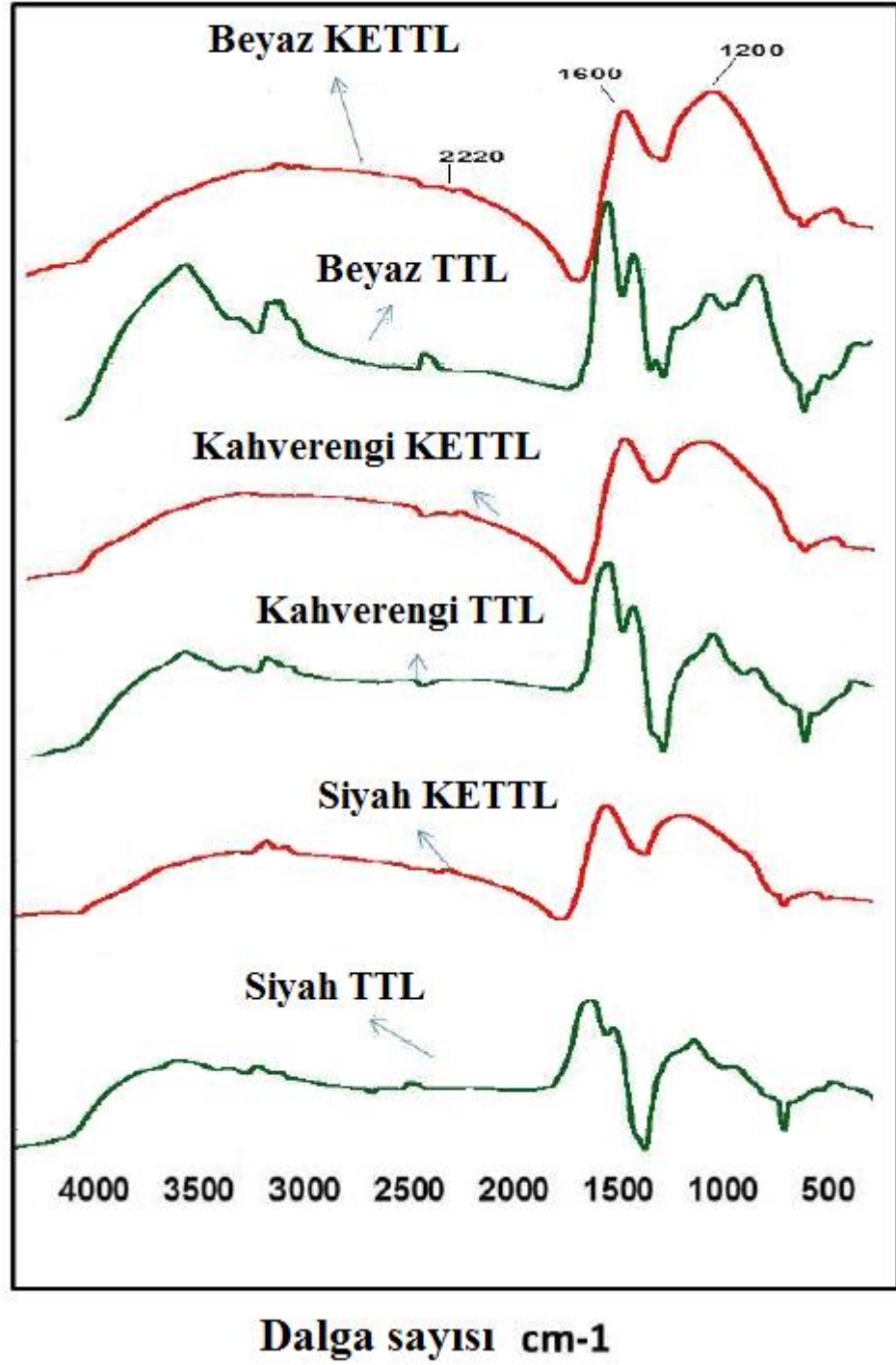
Şekil 3.16 'da işlenmemiş beyaz, kahverengi ve siyah tavuk tüyü liflerine uygulanan FTIR analizi sonuçları görülmektedir. İşlenmemiş tavuk tüyü lifleri 1650 cm^{-1} dalga sayısında yapıdaki amid grubundan kaynaklı C=O bağı esnemesi, 1550 cm^{-1} dalga sayısında N-H bağı esnemesi, $1200\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ise protein yapısından kaynaklı N-H eğilmesi, C-C esnemesi ve C=O eğilmesi bantı görülmektedir. Yan zincirlerde gerçekleşen karakteristik N-H ve O-H titreşim hareketleri FTIR sonuçlarına sırasıyla 3100 ve 3075 cm^{-1} dalga

sayılarında görülen geniş pikler olarak yansımıştır. 700-800 cm^{-1} de görülen geniş bant ise protein içindeki sistin amino asidini oluşturan iki sistein molekülünü birbirine bağlayan kovalent karakterli S-S bağı temsil etmektedir [16].

Şekil 3.17 karbonizasyonun ikinci basamağı için beyaz tüye uygulanmış farklı denemelerin yapılarını göstermektedir. Karbonizasyon işleminin ikinci basamağı FTIR sonuçlarında beklenildiği gibi fark edilir değişimlere neden olmuştur. O-H, C=O ve COOH gibi oksijen gruplarının bozunmasıyla birlikte fiberlerin oksijen işlevselliği azalmıştır. 1550- 1650 cm^{-1} aralığında çift bağların (N=N ve C=C esnemesi) oluşmasından ileri gelen bir pik, 2200-2250 cm^{-1} aralığında ise β -keratin yapısı içindeki nitril gruplarındaki (R-C=N esnemesi) üçlü bağ oluşumundan kaynaklanan bir pik görülmektedir. 3000 cm^{-1} de ise yan zincirlerde oluşan ilave N-H esnemesi görülmektedir. 3000-2800 cm^{-1} de görülmesi gereken C-H esneme titreşimleri, karbonizasyon sırasında gerçekleşen karbon desatürasyonu ve dehidrojenasyon nedeniyle azalır ve ayrı bir pik olarak gözükme yerine, N-H esneme titreşimi ve aromatik yan zincirlerden kaynaklanan piklerin arasında kalarak piklerin genişlemesine neden olur. 1200- 1400 cm^{-1} aralığında oluşan yeni pikin genişliği ve aynı bant üzerinde görülebilme olasılıklarından dolayı C-N esnemesi, N-H eğilmesi veya C-C esnemesi titreşimlerini temsil ediyor olabilir.

İşlenmemiş tavuk tüyü liflerinde görülen sistin aminoasidi içindeki S-S bağı karbonizasyon sonrası görülmemektedir. Karbonizasyon işlemi sırasında sistin içerisindeki S-S bağları kırılarak peptit adı verilen kısa aminoasit zincirleri oluşur ve oluşan peptitler moleküller arası çapraz bağları oluşturarak ısı işlem esnasında fiber yapısının korunmasını sağlar.

KETTL 5, KETTL 6 ve KETTL 7 'nin gösterdiği değişikliklerin benzerliği nedeniyle enerji sarfiyatını minimum tutmak amacıyla en uygun karbonizasyon işleminin KETTL5 olduğuna karar verilmiştir. FTIR sonuçlarında farklı numunelerde görülen aynı piklerdeki şiddet farklılıkları ve düşük şiddetli farklı piklerin varlığı doğal malzemelerin homojen olmamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.17. Beyaz, kahverengi ve siyah tavuk tüyü liflerine uygulanmış KETTL 5 numunelerine ait FTIR spektrumları

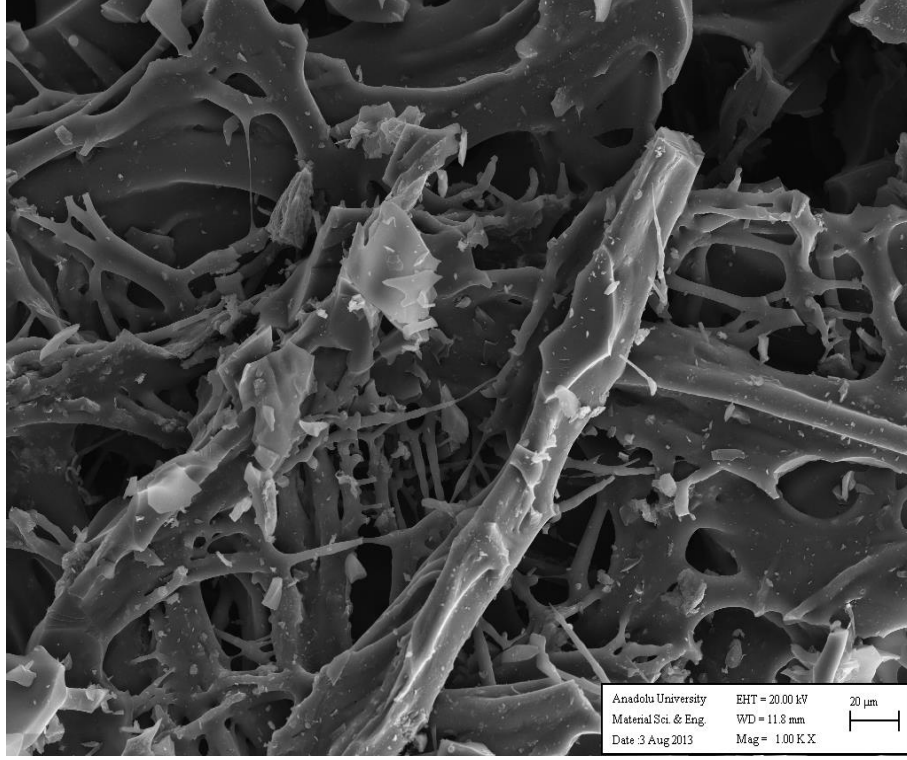
IR sonuçları ile görülen yapısal değişimler karbonizasyon işleminden beklenen sonuçları üç farklı renk için karşılamaktadır. Şekil 44 karbonizasyon sırasında gerçekleşen yapısal değişimleri farklı renkler için göstermektedir. Farklı renkteki tavuk tüyü lifleri arasında kalitatif karşılaştırmalar yapmak mümkündür, pik şiddetlerinde değişimler görülmektedir. Kahverengi tavuk tüyü lifleri en yüksek pik şiddetlerini gösterirken, beyaz tavuk tüyü lifleri en düşük şiddetleri göstermektedir. Bu durumun, UV ışık spektroskopisinden alınan sonuçlara paralel olarak farklı tüy renklerinin keratin miktarlarındaki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülebilir [16].

3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu

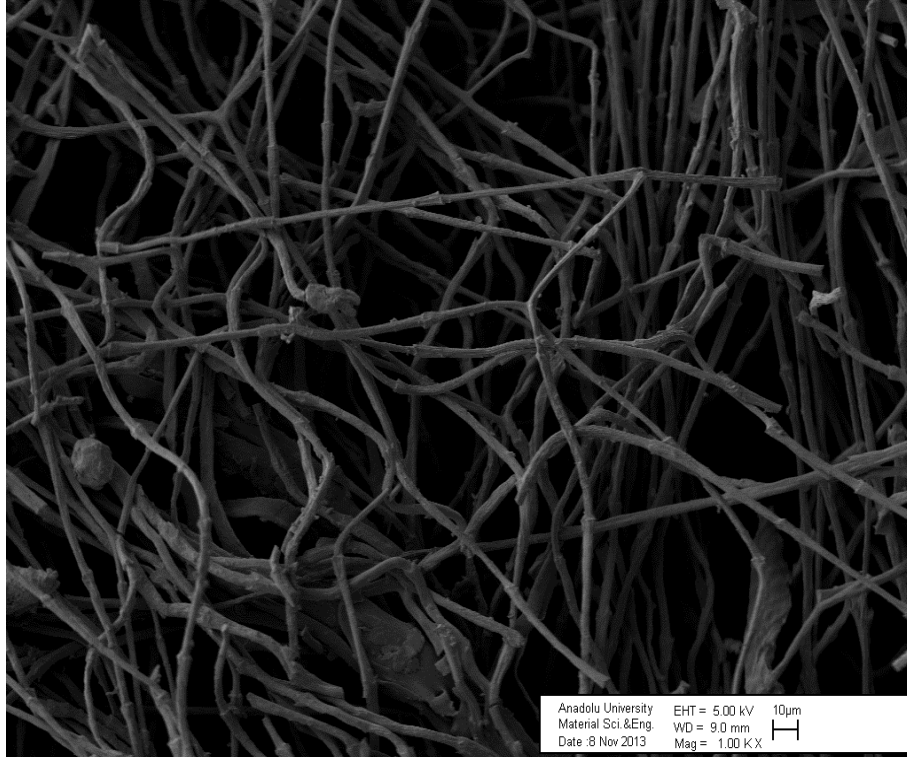
Tavuk tüyü liflerinin karbonizasyon sırasında gösterdiği morfolojik değişimler taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Karbonizasyon işlemi sonrasında tüylerin fiber yapılarını korumaları beklenmektedir. Bu amaçla karbonizasyon denemeleri sonrasında ısıtma rejimlerinin uygunluğu incelenirken SEM görüntüleri de göz önünde bulundurulmuştur.

Şekil 3.18' te sıcaklık ve gaz akışındaki yetersizlikten dolayı oluşan ağsı yapı görülmektedir.

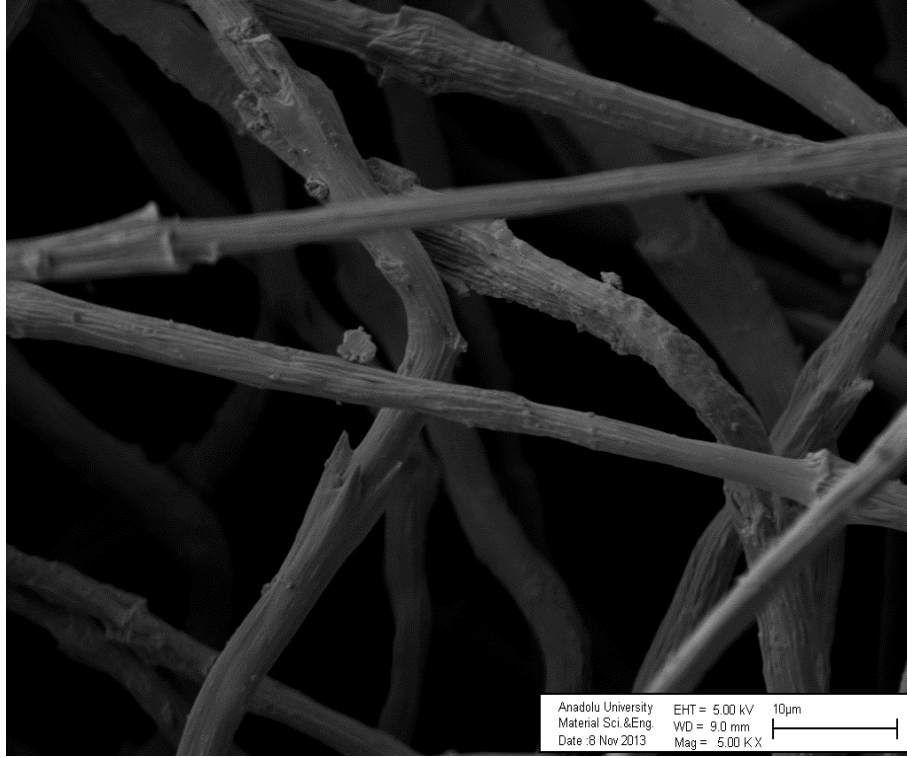
Şekil 3.19 ve 3.20' de kahverengi tüy için yapılan KETTL 5 denemesine ait 1000X ve 5000X büyütmedeki elektron mikroskobu görüntüleri görülmektedir. KETTL 5 denemesi sonrası görüntülerde fiber yapının korunduğu görülmektedir.



Şekil 3.18. Erime sonucu oluşan ağısı yapı

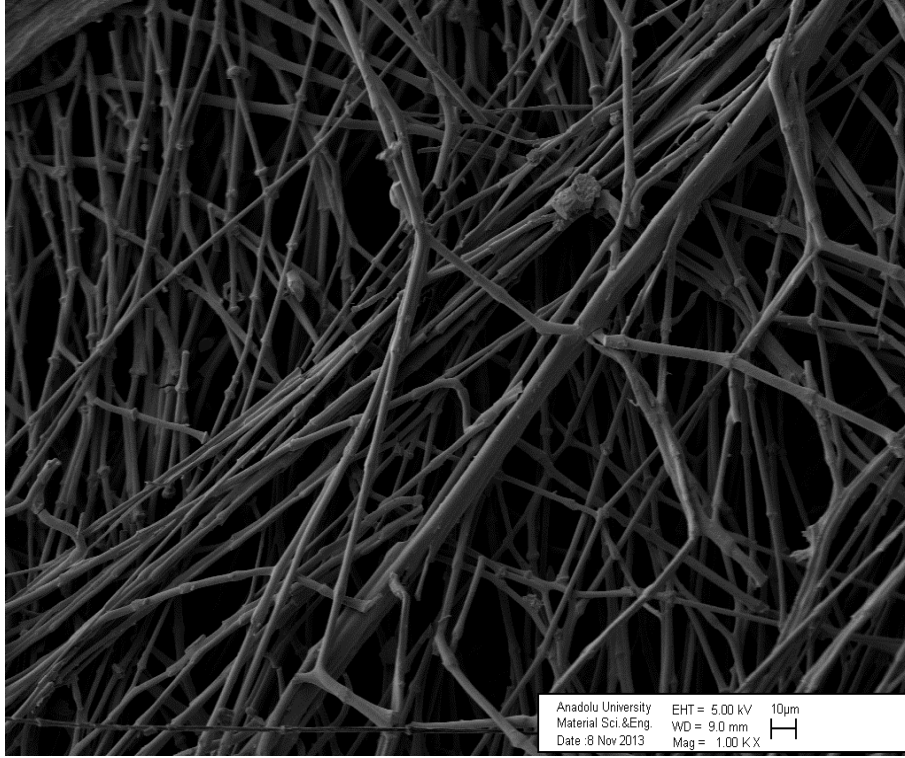


Şekil 3.19. Kahverengi tüye uygulanmış KETTL5 denemesinin 1000X büyütmedeki görüntüsü

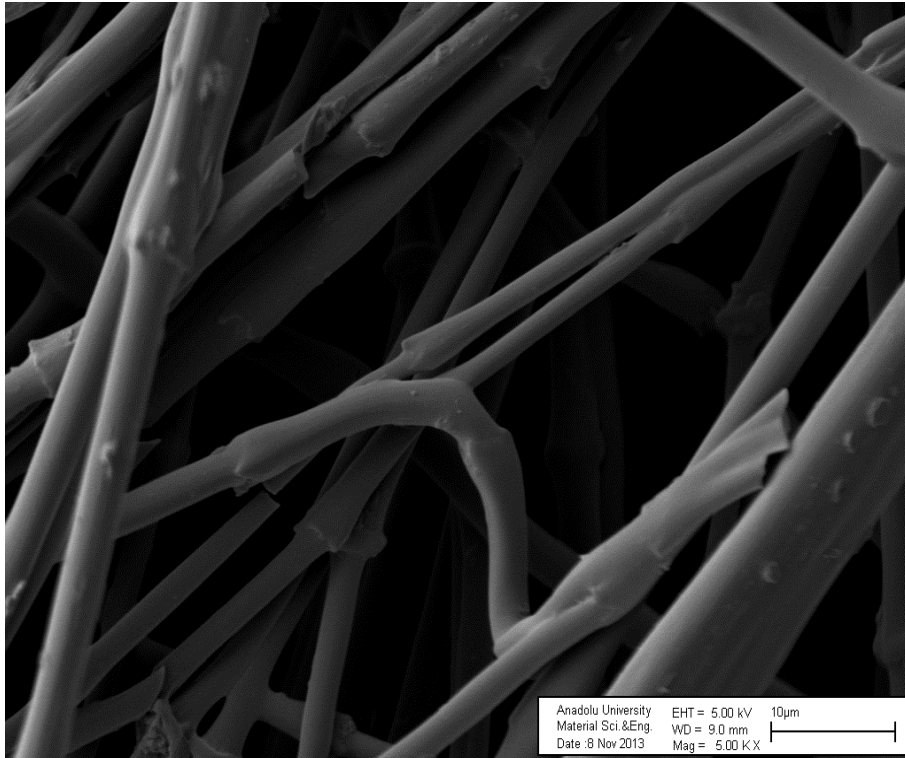


Şekil 3.20. Kahverengi tüye uygulanmış KETTL5 denemesinin 5000X büyütmedeki görüntüsü

Şekil 3.21 ve 3.22’de Beyaz tüye uygulanan KETTL 5 denemesine ait 1000X ve 5000X büyütmelerdeki elektron mikroskobu görüntüleri görülmektedir. KETTL 5 denemesi fiber yapının korunması açısından beyaz tüy için de uygun sonuçlar vermektedir. Beyaz tüyler de karbonizasyon sonrasında fiber yapılarını korumaktadır.

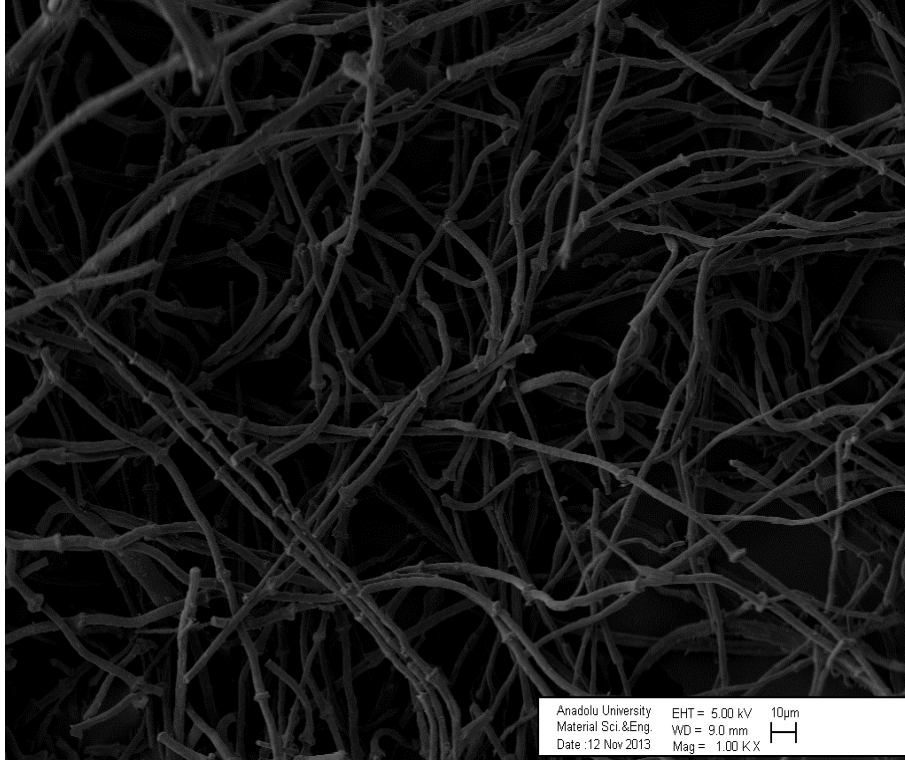


Şekil 3.21. Beyaz tüye uygulanmış KETTL 5 denemesinin 1000X büyütmedeki görüntüsü

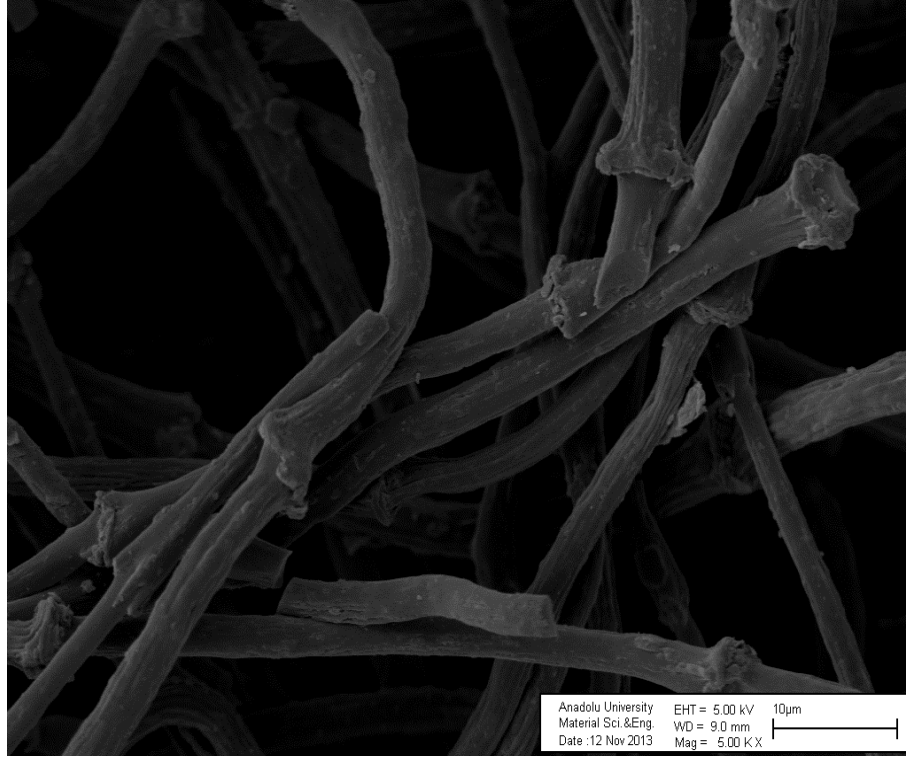


Şekil 3.22. Beyaz tüye uygulanmış KETTL 5 denemesinin 5000X büyütmedeki görüntüsü

Şekil 3.23 ve Şekil 3.24 ise siyah tüye uygulanan KETTL 5 denemesinin 1000X ve 5000X büyütmelelerdeki elektron mikroskobu görüntüleri görülmektedir. Şekillerde görüldüğü gibi KETTL 5 denemesi sonrasında tüm tüyler için fiber yapısının korunduğu görülmektedir.



Şekil 3.23. Siyah tüye uygulanmış KETTL 5 denemesinn 1000X büyütmedeki görüntüleri



Şekil 3.24. Siyah tüye uygulanan KETTL 5 denemesinin 5000X büyütmedeki görüntüleri

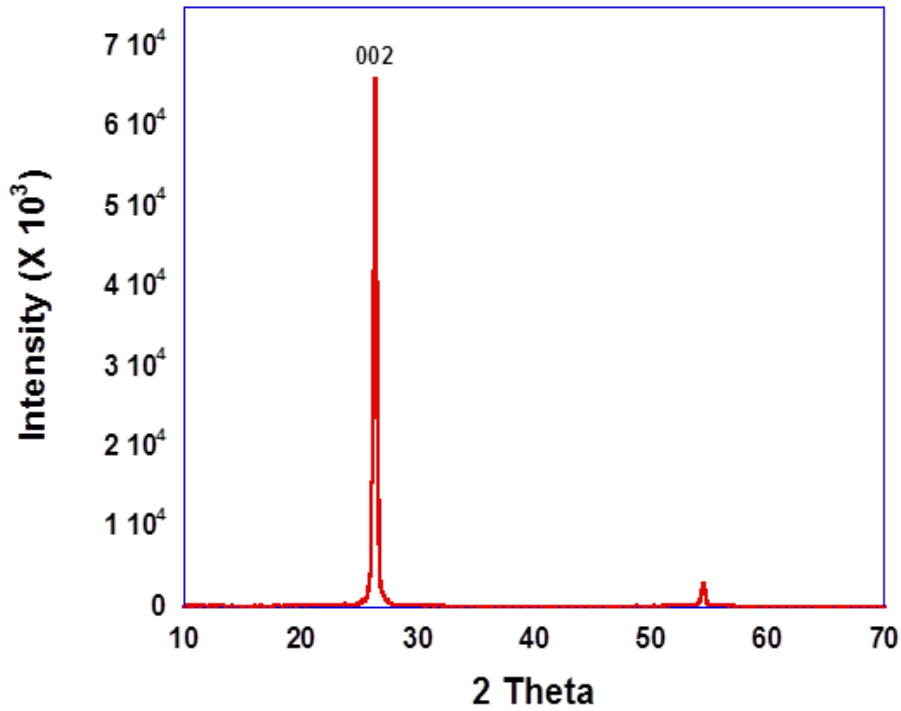
3.4.3. X ışınları kırınımı analizi

Karbonize edilmiş tavuk tüyü liflerinin yapısal analizi X-ray Difraksiyonu (XRD) tekniği kullanılarak yapılmış ve karbonize tavuk tüyü yapılarında sp^2 bağların çokluğu nedeniyle XRD analiz sonuçları grafit ve çok duvarlı karbon nanotüp numunelerin karakteristik XRD grafikleri ile kıyaslanmıştır. Numune parçacık boyutunun pik şiddeti ve genişliği ile ilişkisi Sherrer Denklemi ile açıklanmakta ve doğrulanmaktadır. Sherrer denklemi aşağıda görüldüğü şekildedir.

$$L = \frac{K\lambda}{B_{2\theta} \cos \theta}$$

Bu denklemde, L, ortalama tane boyutu; λ kullanılan X ışınının dalga boyu (1,5418 Å); β , pik şiddetinin yarı yüksekliğindeki genişlik; θ , kırınım açısını temsil eder. K değeri ise grafitte benzer yapılarda sırasıyla a ve c yönlerinde 1.84 ve

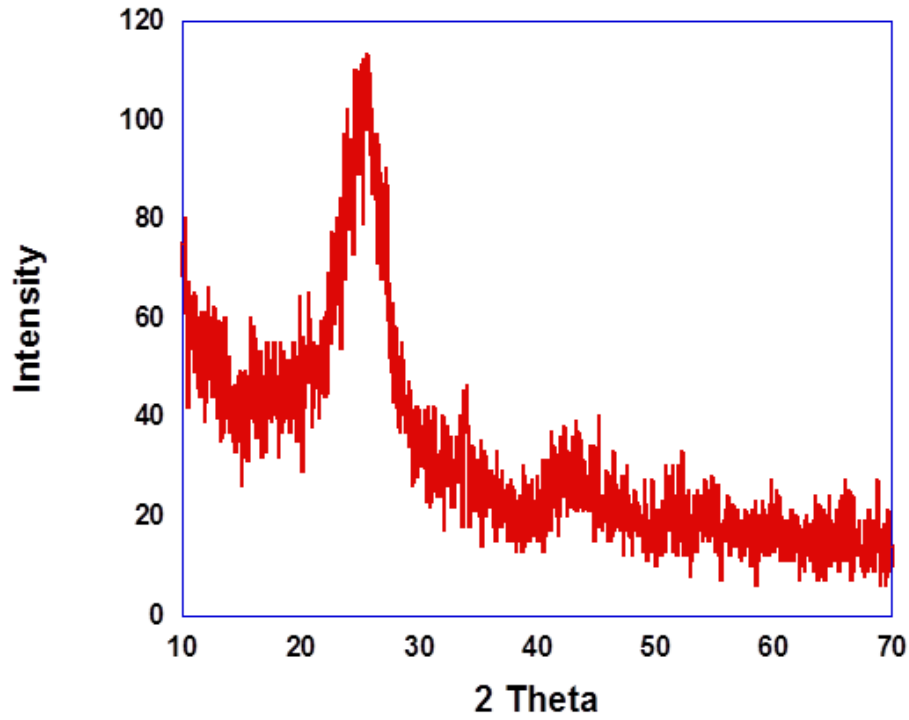
0.94 e eşittir. Bu çalışmada, L üst üste binmiş tabakaların c yönünde sayısı (number of stacked layers along the c direction) ve a yönünde ki tabakanın çapı (layer diameter along the a direction) hakkında bize bilgi vermektedir. Bu hesaplamaları yaparken K değerleri yönleri göre yukarıda verildiği üzere değişiklik göstermiştir. Şekil 3.25’ te grafitte yapılan XRD sonucu gözükmemektedir. Grafitin karakteristik piki d_{002} 25 -26° civarında 2θ değerinde görülmektedir. Grafit karakteristik olarak 44 ve 55° bölgelerinde 2 pik daha vermektedir ancak burada diğer piklerin net bir şekilde gözükmemesinin nedeni grafit numunesinin öğütülerek pul şeklinde kullanılmasıyla ilgilidir. Bir yönde büyük boyutlara sahipken, diğer yöndeki boyutları küçük olan numunelerde, boyut küçüldükçe piklerin şiddetleri düşer ve genişler [41].



Şekil 3.25. Grafitte ait XRD grafiği

Şekil 3.26’ da görülen çok duvarlı karbon nano tüp numuneye ait XRD sonucuna bakıldığında boyutun nanoboyutta olmasından kaynaklı olarak pik şiddetinde grafitte kıyasla çok yüksek oranda bir düşüş görülmekte ve pik genişliği ise oldukça artmaktadır. Bu açıdan bakıldığında karbonize tavuk tüylerinin grafitte

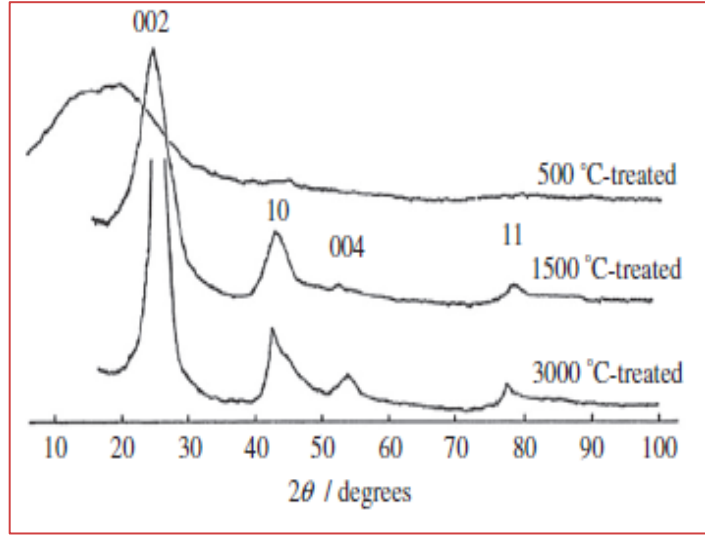
kıyasla daha çok, çok duvarlı karbon nanotüp numuneye yakın bir XRD grafiği vermesi beklenmektedir. Bunun nedeni, piroliz sırasında grafit yapı sentezinde olduğu gibi çok yüksek sıcaklıklara çıkılmamasıdır. Daha detaylı bilgi için literatürdeki amorf yapıdaki karbonun grafitleştirilmesi üzerine yapılan çalışmalara bakıldığında, grafitik yapı eldesi için pirolize benzer tavlama işlemlerinin uygulandığı görülür. Bu çalışmalara ait örnek bir XRD analizi Şekil 3.27’ de verilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda grafitik yapının ancak 3000°C ve üzerinde uygulanan işlemler sonrasında tam olarak elde edilebildiği görülmüştür [43-45].



Şekil 3.26. Çok duvarlı karbon nano tüpe ait XRD analizi

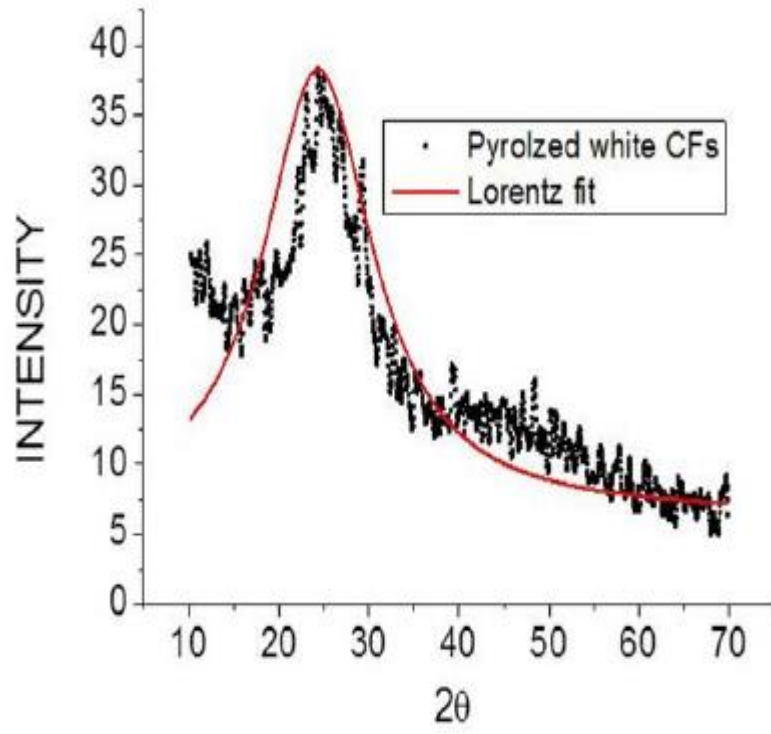
Burada tavuk tüyelerine uygulanan piroliz işleminin 450°C de tamamlandığı düşünüldüğünde, tam grafitleşme için sıcaklığın yetersiz olduğu ve bu yüzden intensite değerleri ve pik keskinliği açısından söz konusu iki yapı arasında çok büyük farklar olduğu görülmektedir. Fakat hangi tüyün hangi oranda grafitik yapıya daha yakın olduğunu araştırmak ve diğer bulgularla bir ilişki

yapabilmek adına, teknik kıyaslama yapılırken full width measured at half maximum (FWHM) teorisi göz önüne alınmıştır. Ayrıca deneysel olarak elde edilen XRD grafiklerinde (beyaz, siyah, kahverengi ve karışık tüyler) d_{002} piki olduğu eğriler ORIGIN PRO 8.5 programı kullanılarak Lorentz fite uygun olarak matematiksel olarak işlenmiştir. Sonuç olarak hangisinin daha çok grafit yapıya benzediği üzerine yorumlamalar yapılmıştır.

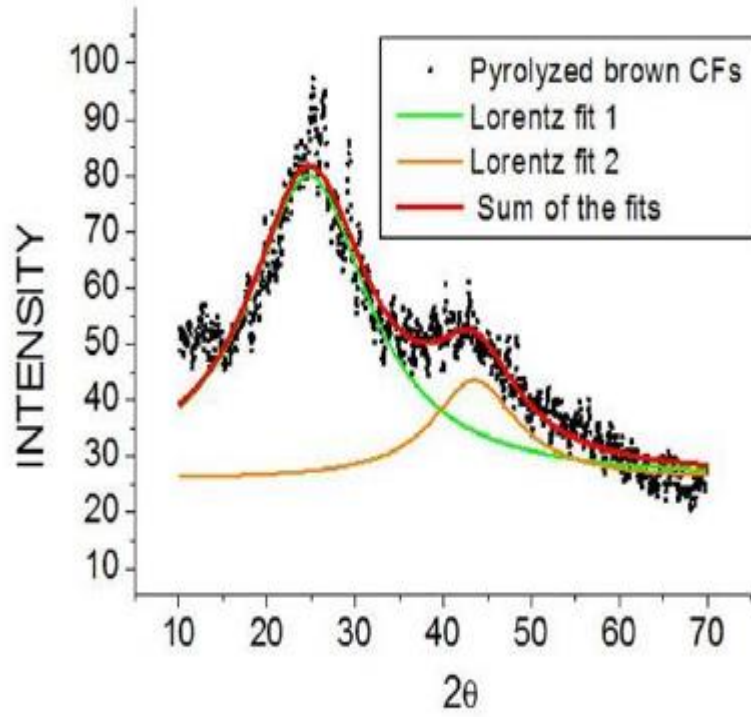


Şekil 3.27. Üç farklı sıcaklıkta yapılan tavlama işleminden sonra elde edilen sonuçlar

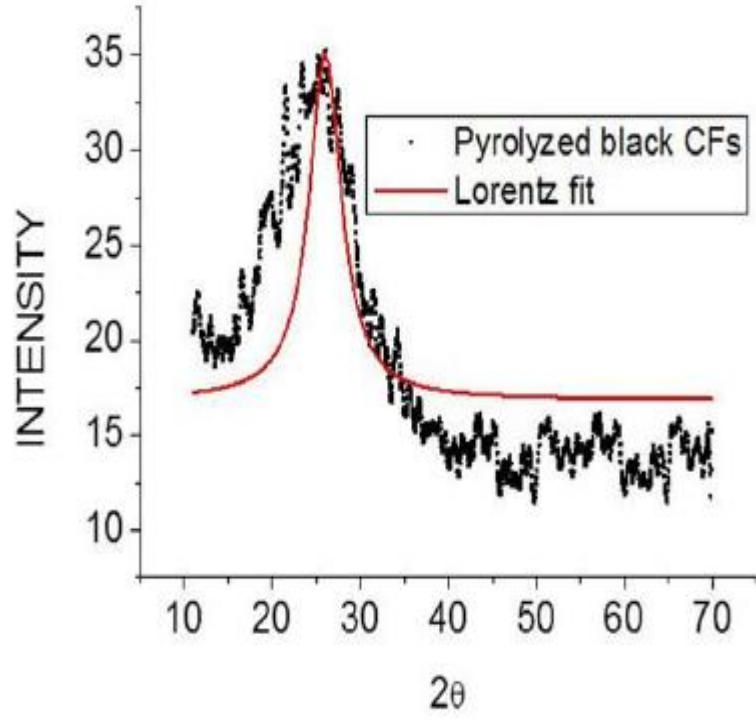
Şekil 3.28, Şekil 3.29, Şekil 3.30 ve Şekil 3.31' de sırasıyla beyaz kahverengi siyah ve kütlece eşit yüzdeli karışık tüy kümesinin deneysel XRD grafikleri verilmiştir.



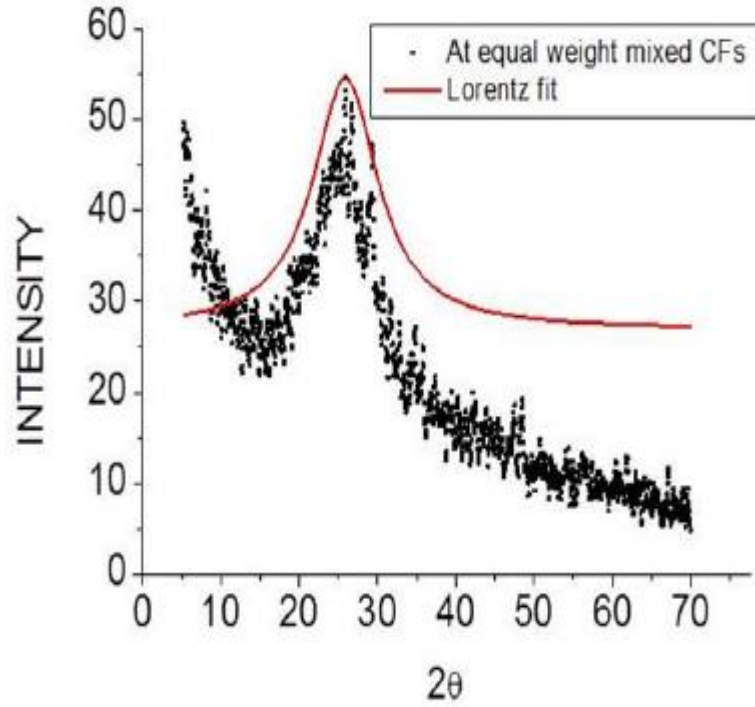
Şekil 3.28. Beyaz renkli karbonize tavuk tüyü XRD grafiği



Şekil 3.29. Kahverengi renkli karbonize tavuk tüyü XRD grafiği



Şekil 3.30. Siyah renkli karbonize tavuk tüyü XRD grafiği



Şekil 3.31. Karışık renkli karbonize tavuk tüyleri XRD grafiği

Teorik yönden incelendiğinde, kahverengi tüylerin daha yüksek bir intensite değerine sahip olması, kahverengi karbonize tüylerin göreceli olarak daha fazla grafitik yapıya yakın olduğu sonucuna varabiliriz. Diğer bir önemli nokta ise, kahverengi tavuk tüyünün dışında hiçbir tavuk tüyünün 44° civarında belli belirsiz de olsa bir omuz (shoulder) vermemiş olmasıdır. Grafitik yapılardaki pik değerlerine baktığımızda yaklaşık 25° civarında (002) 44° civarında (100) veya (101) ve 80° de ise (110) düzlem değerlerini verdiğini bilmekteyiz. Bu açıdan bakıldığında, XRD sonuçları raporda belirtilen bir önceki bulgularla ilişki göstermektedir. Başka bir deyişle, kahverengi tavuk tüyünün yüksek performanslı karbon yapılar eldesinde başarılı sonuçlar vereceği aşikârdır. Fakat pratikte bu zor olacağı için bu çalışmada, karışık tüy kümeleri gözönüne alınmıştır ve olumlu sonuçlar bu durumda da gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.6’ da hesaplanan değerler her tüy için verilmiştir. Sonuç olarak Scherer denkleminde elde edilen sonuçlara göre en düşük pik genişliği ve en yüksek L değerleri (a ve c yönü için) kahverengi tüylerde gözlemlenmiştir. Siyah ve beyaz tüyler bu değerler için çok bir fark yaratmamıştır.

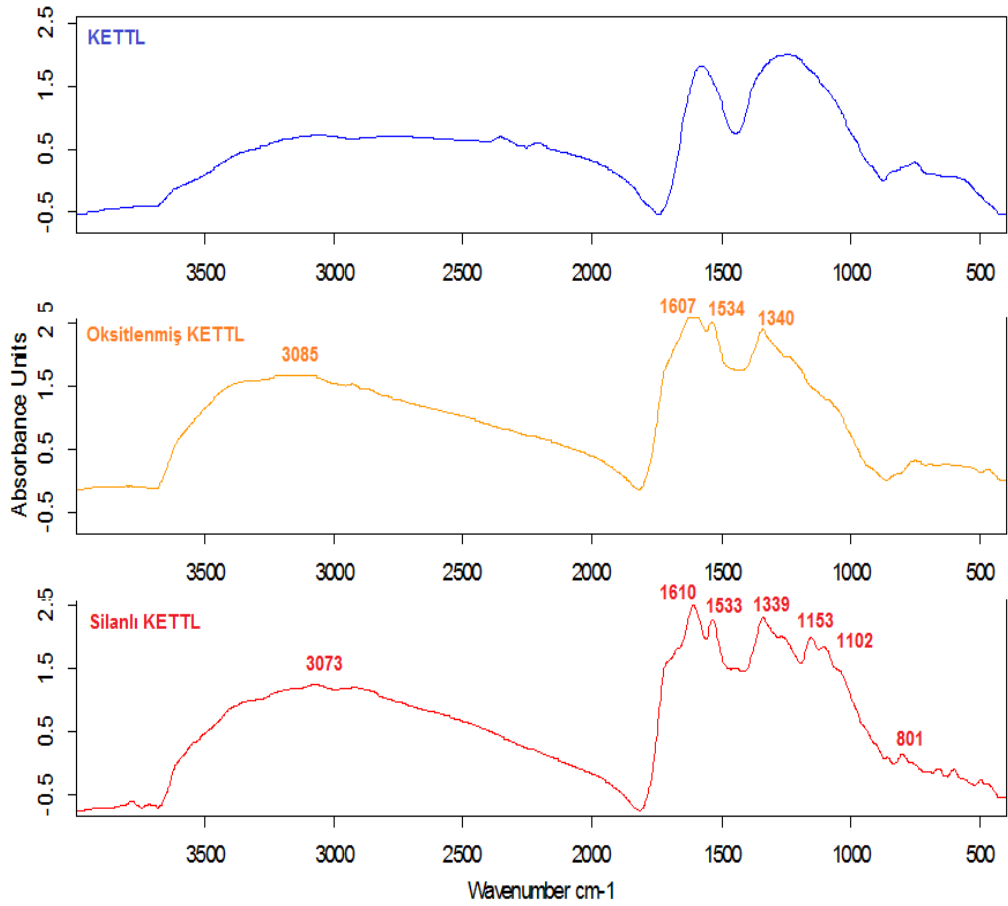
Çizelge 3.6. XRD analizlerinden hesaplanan parametreler

	Pik Merkezi (°)	Pik Genişliği (°)	Uzunluk korelasyonu (a) yönü (nm)	Uzunluk korelasyonu (c) yönü (nm)
Beyaz KETTL	25,8	5,2	4,98	2,54
Kahverengi KETTL	24,5	14,1	1,86	0,95
Siyah KETTL	25,7	2,2	13,11	6,72
Karışık KETTL	25,9	10,3	2,1	1,34

3.5. Arayüzey Modifikasyonu

Bu çalışmada KETTL yüzeyleri daha hidrofobik yapmak için, KETTL önce oksidasyon işlemine tabi tutulmuş daha sonra KETTL yüzeyleri 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) silanı kullanılarak modifiye edilmiştir. Şekil 3.32’ de verilen, oksitlenmiş ve hiç işlem görmemiş KETTL’ye ait FTIR

sonuçlarına göre, 1534 ve 1607 cm^{-1} bant aralığında karboksil grubundan gelen C=C ve C=O çift bağlarının esnemesi oksidasyon reaksiyonu sonrası, KETTL yüzeyinde karboksil asit fonksiyonel gruplarının oluştuğunu göstermektedir [44,46,47] Oksitlenmiş KETTL için, 3085 cm^{-1} dalga sayısındaki OH esnemesi şiddetinin artması oksidasyona uğramış KETTL yüzeyinde daha fazla OH grubu olduğuna işaret etmektedir. Silanlanmış KETTL için, yüzeye bağlanan APTS silanı amin gruplarından kaynaklı N-H bağı titreşimi, 3000 ve 3100 cm^{-1} bant aralığında görülen pikin daha geniş ve daha belirgin olmasına yol açmaktadır. Buna ek olarak, silanın yüzeye bağlanması ile ilişkili, 801 cm^{-1} dalga sayısında Si-OH titreşimleri görülmektedir [48-49]



Şekil 3.32. Oksitlenmiş, silanlanmış ve hiç işlem görmemiş KETTL'ye uygulanmış FTIR spektrumları

3.6. Karbonize Edilmiş Tavuk Tüyü Lifi Modifiyeli Epoksi Kompozitlerin Karakterizasyonu

3.6.1. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Şekil 3.33' te gösterildiği üzere, azot ortamında gerçekleştirilen TGA analiz sonuçlarına göre saf RTM6 reçinesi 370°C civarında başlayan tek aşamalı bir bozunmaya uğramaktadır. RTM6 bozunma kinetiği ile ilgili literatürde var olan çalışmalar RTM6'in hava ortamında ilki 350°C civarında ikincisi 550°C civarında olmak üzere iki aşamalı bir bozunma yaşadığını göstermektedir. Bozunmanın ikinci aşamasının, ilk aşamada oluşan uçucu olmayan atıkların bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Probs vd. [50] çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCN) polivinil alkol bozunmasını hızlandığını savunmuşlardır. Kashiwagi vd. [51] ise bu çalışmanın aksine, polipropilen'in (PP), MWCN katkısı ile termal kararlılığının arttığını gözlemlemiştir. Aynı şekilde Yang vd [52]. MWCN'ün PP termal kararlılığını iyileştirdiği gözlemi yapmıştır. Yapılan çalışmalara göre, ilave edilen dolgu maddesi, polimer matris bozunmasını önemli ölçüde etkilemektedir. Polimer matrisin yapısı ve ilave edilen dolgu maddesi ile matrisin etkileşimi dolgu polimerlerin bozunmasını etkileyen kilit unsurlardır. Yapılan TGA çalışmaları, ilave edilen KETTL miktarı arttıkça bozunma başlangıç sıcaklığının yükseldiğini göstermektedir.

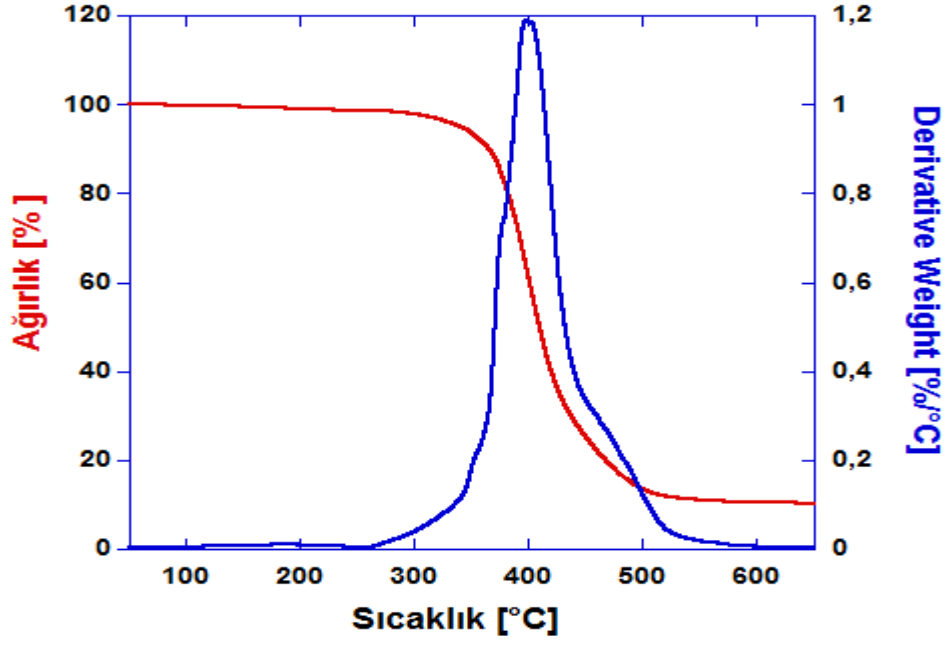
Şekil 3.33- 3.36' da sırasıyla katkısız RTM6 ve ağ. % 0.1, % 0,5 ve % 1 silanlı KETTL katkılı RTM6 kompozitlerin TGA sonuçları gösterilmektedir.

Farklı oranlarda silanlı KETTL içeren RTM6 epoksi kompozitleri için TGA sonuçları incelendiğinde, yüksek oranlarda KETTL katkısı ile bozunma başlangıç sıcaklığının ötelendiği gözlemlenmiştir.

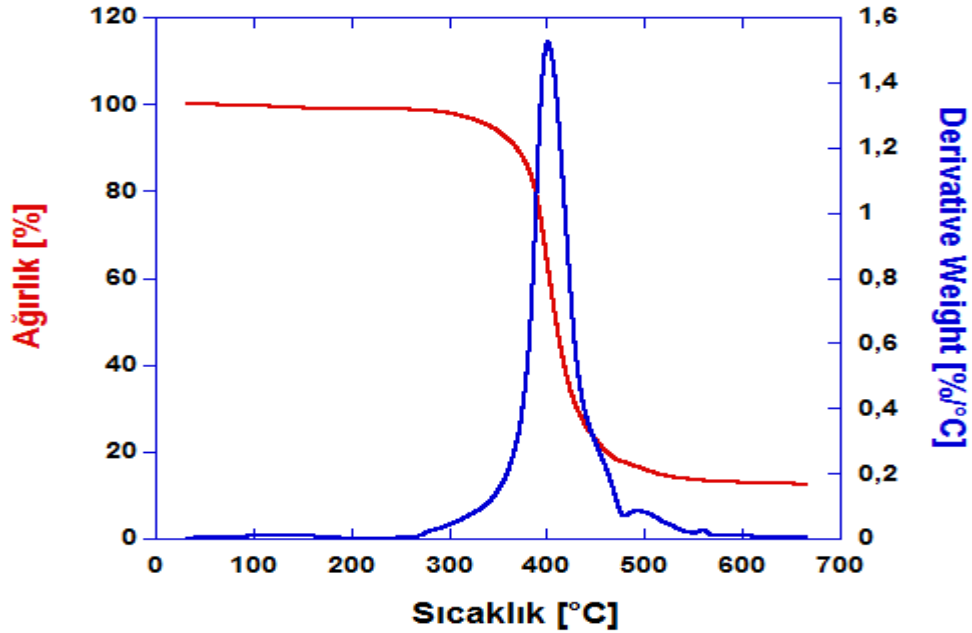
Şekil 63.34' te görüldüğü üzere, %0.1 KETTL katkısı bozunma başlangıç sıcaklığını değiştirmemiştir.

%0.5 KETTL katkısı ile RTM6 epoksi bozunma başlangıç sıcaklığı 3.5°C sağa ötelenirken, %1 silanlı KETTL katkısı, RTM6 epoksi bozunma başlangıç sıcaklığını yaklaşık 8°C sağa ötelemiştir. TGA sonuçları bozunma onset

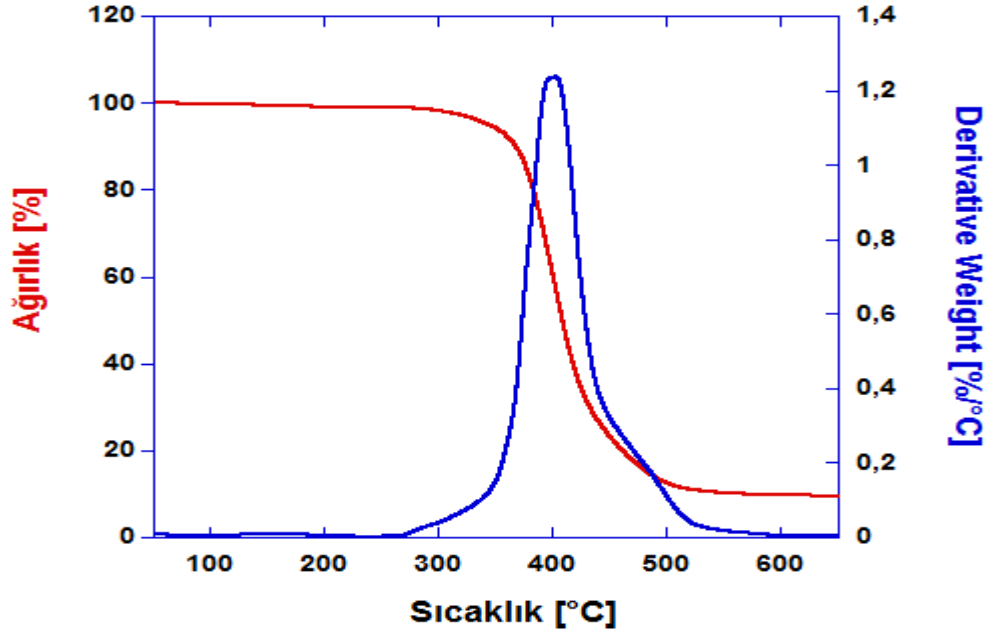
sıcaklıkları bakımından incelendiğinde en iyi sonucu %1 silanlı KETTL katkıli RTM6 numunesi sergilemektedir.



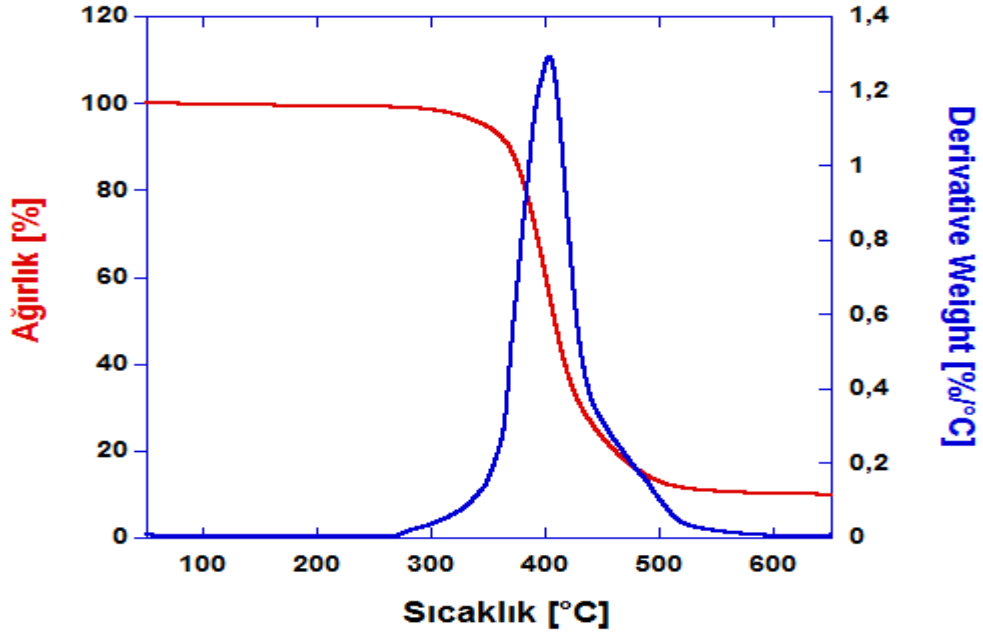
Şekil 3.33. Katkısız RTM6 TGA eğrisi



Şekil 3.34. %0.1 Silanlı KETTL katkıli RTM6 TGA eğrisi



Şekil 3.35. %0.5 Silanlı KETTL katkıli RTM6 TGA eğrisi



Şekil 3.36. %1 Silanlı KETTL katkıli RTM6 TGA eğrisi

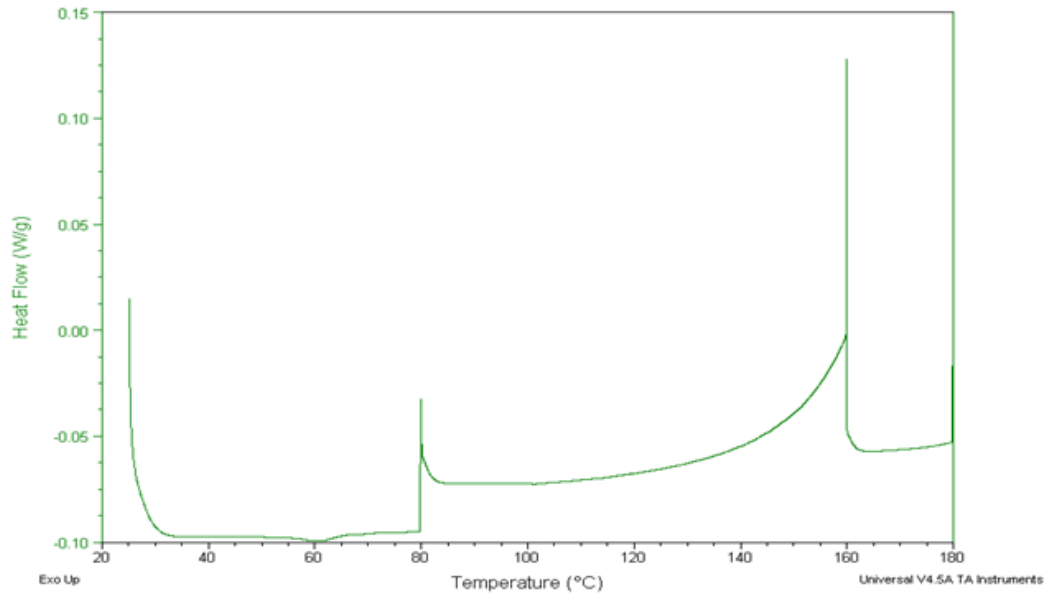
Çizelge 3.7, KETTL miktarının RTM6 bozunma başlangıç sıcaklığına etkisini göstermektedir.

Çizelge 3.7. KETTL miktarının RTM6 bozunma başlangıç sıcaklığına etkisi

	Bozunma Onset Sıcaklığı (°C)
Neat RTM6	369
% 0.1 Silanlı KETTL-RTM6	370
% 0.5 Silanlı KETTL-RTM6	373
% 1 Silanlı KETTL-RTM6	378

3.6.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

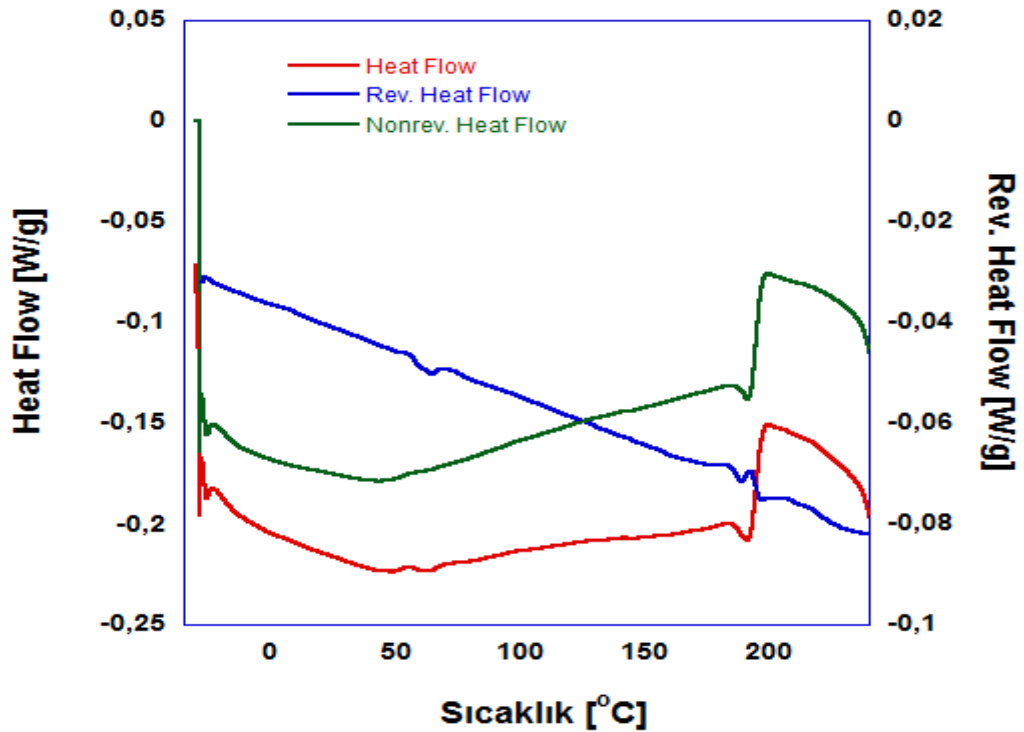
Kürlenmemiş RTM6 reçinesinin kürlenme sürecini takip etmek için uygulanan DSC prosedürü sonrasında, RTM6 reçinesinin tamamen kürlenebilmesi için, reçinenin 160°C üzerinde fakat camsı geçiş sıcaklığını aşmayan bir sıcaklıkta ısıl işleme maruz bırakılması gerektiği anlaşılmaktadır. Şekil 3.37’ de görüldüğü üzere reçine 180°C’de bir kür ekzotermi göstermektedir. Reaksiyon tamamlanmadan önce kısmen kürlenmiş matris içerisinde bulunan moleküllerin yeniden düzenlenebilmesi için, RTM6 kürlenme prosedürü ikinci aşama sıcaklığı 180°C, izotermal ölçüm ise yeterince yavaş olmalıdır.



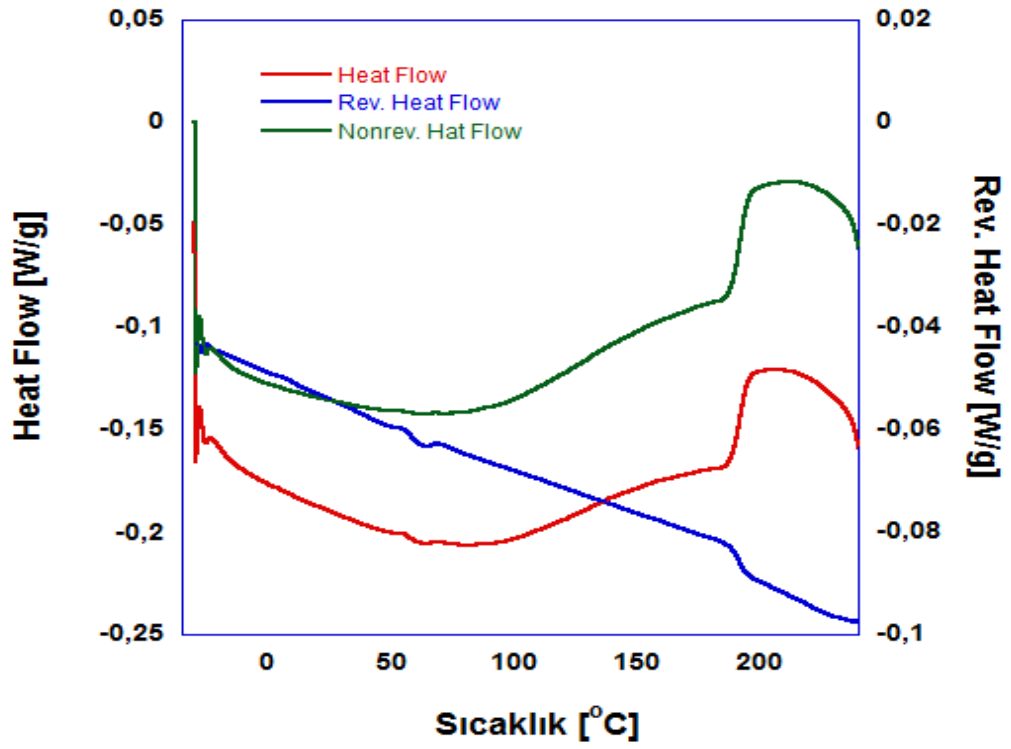
Şekil 3.37. RTM6 epoksi reçinesinin kürlenme eğrisi

Termoset malzemelerde, camsı geçiş sıcaklığı sırasında yaşanan entalpik rahatlama, toplam ısı akış eğrisinde camsı geçiş sıcaklığı analizini zorlaştırmaktadır. Toplam ısı akış eğrisinde üst üste gelen camsı geçiş sıcaklığı ve entalpik rahatlama olayları MDSC sayesinde sırasıyla tersinir (reversing) ısı akış eğrisi ve tersinmez (non reversing) ısı akış eğrisinde rahatlıkla gözlemlenebilmektedir. Genel olarak, epoksi ağlarının dolgu malzemesi ilavesi ile kurlenme sırasındaki moleküler hareketinin kısıtlanmasından dolayı epoksi reçinenin KETTL ilavesi ile Tg'sinin artması beklenmektedir. Ancak ilave edilen dolgu maddesinin miktarı Tg' deki artış ve dolgu maddesinin reçine içerisinde homojen dağılımı için kritik önem taşımaktadır. Bu sebepten silan ara yüzey ajanı ilavesi ile bu dağılım iyileştirilmiştir. Silanlı KETTL katkılı RTM6 epoksi kompozitler, silansız KETTL katkılı RTM6 epoksi kompozitlere göre daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı göstermektedir.

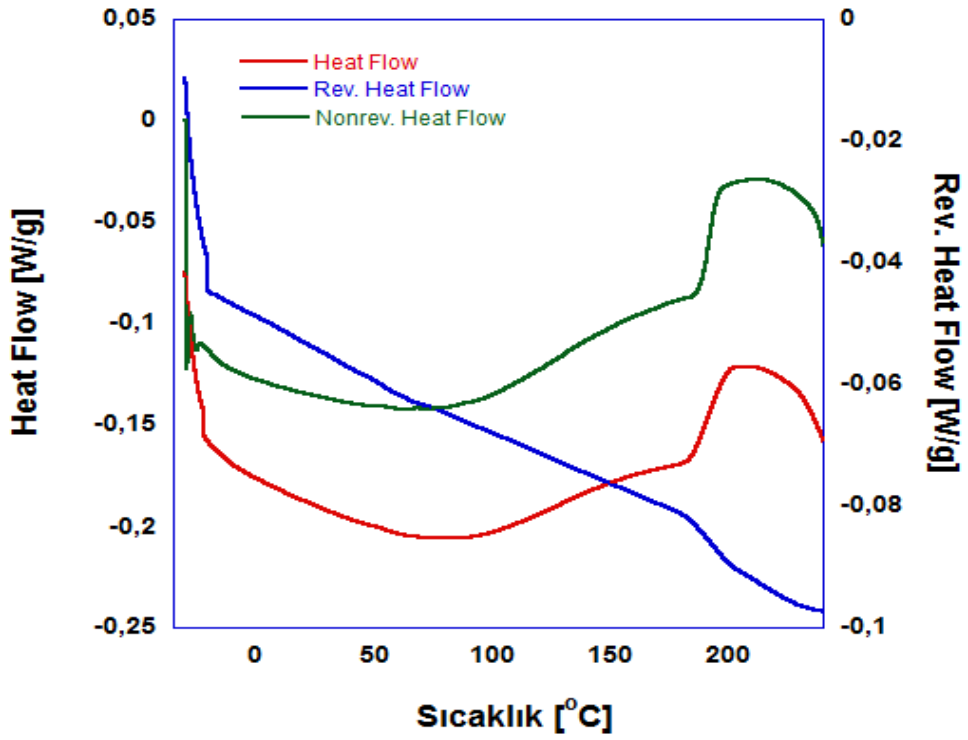
Şekil 3.38- 3.41 sırasıyla katkısız RTM6 ve ağ. % 0,1, % 0,5 ve % 1 silanlı KETTL katkılı RTM6 kompozitlerin MDSC sonuçlarını göstermektedir.



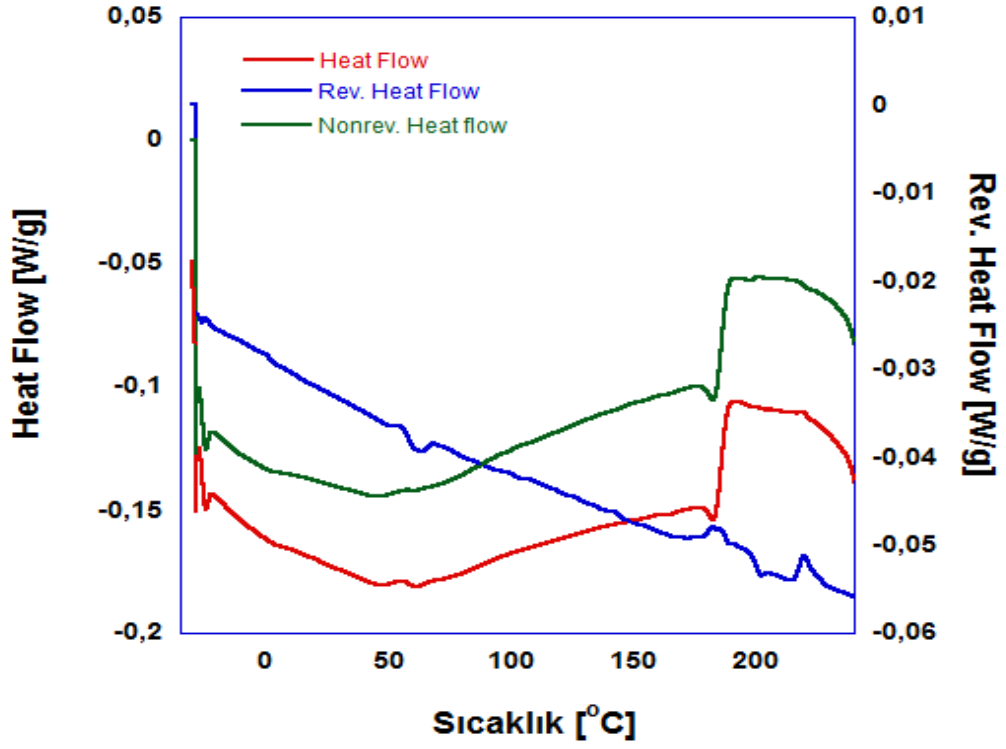
Şekil 3.38. Katkısız RTM6 MDSC eğrisi



Şekil 3.39. %0.1 Silanlı KETTL katkıli RTM6 MDSC eğrisi



Şekil 3.40. %0.5 Silanlı KETTL katkıli RTM6 MDSC eğrisi



Şekil 3.41. %1 Silanlı KETTL katkılı RTM6 MDSC eğrisi

Çizelge 3.8’ de silan modifiyeli KETTL miktarına göre camlı geçiş sıcaklıklarındaki değişim görülmektedir.

Çizelge 3.8. KETTL miktarının RTM6 ‘nın Tg’sine olan etkisi

	Tg (°C)
Neat RTM6	189
% 0.1 Silanlı KETTL-RTM6	192
% 0.5 Silanlı KETTL-RTM6	205
% 1 Silanlı KETTL-RTM6	208