



T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOBOZUNUR POLİLAKTİK ASİT (PLA) ODUN
KOMPOZİTLERİN BAZI TEKNİK
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

İSA K

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2019

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOBOZUNUR POLİLAKTİK ASİT (PLA) ODUN
KOMPOZİTLERİN BAZI TEKNİK
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

İSA KÜÇÜK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2019

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi İsa KÜÇÜK tarafından hazırlanan “Biyobozunur Polilaktik Asit (PLA) Odun Kompozitlerin Bazı Teknik Özelliklerinin Geliştirilmesi” adlı bu tez, jürimiz tarafından 13/12/2019 tarihinde oy birliği ile Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ertuğrul ALTUNTAŞ (DANIŞMAN)

.....

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Fatih MENGENOĞLU (ÜYE)

.....

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ümit AYATA (ÜYE)

.....

İç Mimarlık ve Çevre Tasarımı Anabilim Dalı

Bayburt Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YAZICI

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İsa KÜÇÜK



Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. **Proje No 2018/2-32 YLS**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

BİYOBOZUNUR POLİLAKTİK ASİT (PLA) ODUN KOMPOZİTLERİN BAZI TEKNİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ (YÜKSEK LİSANS TEZİ)

İSA KÜÇÜK

ÖZET

Plastikler yirminci yüzyılın en önemli malzemesi olarak görülse de, özellikle okyanuslarda ve karada olumsuz etkileri giderek belirginleşmektedir. Araştırmacılar doğada kirliliğe sebep olmayan, kullanım ömrünü tamamladıktan sonra doğada hızlı bir şekilde bozunabilen plastiklerin üretilmesi ve geliştirilmesi için çalışmaları hızlandırmışlardır. Bu polimerlerden birisi hiç şüphesiz biyoteknoloji sayesinde geliştirilmiş biyolojik tabanlı, kolay çözünebilir ve biyobozunabilen özelliğe sahip polilaktik asit (PLA) malzemesidir. Ancak PLA polimerinin maliyeti, bazı fiziksel ve termal özellikleri onun yaygın olarak kullanımını kısıtlamaktadır. Özellikle PLA kompozitlerin üretiminde PLA ile dolgu maddeleri arasında yüksek uyumsuzluk birçok mekanik problemin oluşmasına sebep olmaktadır. Yapılan tez çalışmasında PLA kompozitlerin üretilmesinde kullanılabilecek maleik anhidritle graft edilmiş polilaktik asit (PLA-g-MA) geliştirilmiş ve kompozit malzemelerde uygulaması araştırılmıştır. Bunun için öncelikle dikumil peroksit ile ön muamele edilen PLA polimeri sonrasında maleik anhidrit ile muamele edilerek PLA-g-MA maddesinin üretilmesi sağlanmıştır. Üretilen PLA-g-MA malzemesi lignoselülozik ve inorganik katkılı PLA kompozitlerin üretilmesinde kullanılmıştır. Kompozitlerin üretilmesinde dolgu malzemesi olarak testere talaşı ve organik vermikülit maddesi kullanılmıştır. Kompozit malzemeler için üretilen PLA-g-MA graft malzemesinin ve kompozitlerin ATR-FTIR ile kimyasal özellikleri incelendi. Ayrıca kompozit örneklerin mekanik (eğilme, çekme direnci), fiziksel (yüzey sertliği, su alma testleri) ve termal (TGA, DSC) ve SEM analizleri yapılarak karakterize edilmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre genel olarak kompozit malzemelere eklenen PLA-g-MA maddesi kompozitlerin eğilme direnci, çekme direnci ve elastikiyet modülü sonuçlarını artırdığı saptanmıştır. ATR-FTIR sonuçlarına göre PLA-MA polimerin piklerinde saf PLA polimer piklerine göre derinleşmeler gözlemlenmiştir. Kompozitlerin sertlik sonuçları (Shore D) incelendiğinde vermikülit miktarının artması ile malzemenin sertliğinin önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Sertlikte meydana gelen artış mekanik ve fiziksel özellikleri olumlu etkilemiştir. Kompozit malzemenin termal özellikleri incelendiği zaman PLA-g-MA bağlayıcı maddesinin kompozitlerin özelliklerini iyileştirdiği anlaşılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde MA-PLA bağlayıcı maddesinin kullanıldığı kompozitlerin dokusunun kaynaşmış olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar göz önüne alındığı zaman PLA-g-MA bağlayıcı maddesinin PLA kompozitlerde kullanılması malzemenin özelliklerini iyileştirdiğini görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Polilaktik asit, Odun unu, Vermikülit, Biyobozunur, Maleik anhidrit

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Aralık/2019

Danışman: Doç. Dr. Ertuğrul ALTUNTAŞ

Sayfa sayısı: 61

**BIODISPOSABLE POLYLACTIC ACID (PLA) WOOD COMPOSITES
IMPROVING SOME TECHNICAL PROPERTIES
(M.Sc. THESIS)**

İSA KÜÇÜK

ABSTRACT

Researchers have accelerated the production and development of plastics that do not cause pollution in nature and which can rapidly degrade in nature after the end of their life. One of these polymers is undoubtedly polylactic acid (PLA) material developed by biotechnology and is easily soluble and biodegradable. However, the cost of PLA polymer, some physical and thermal properties limit its widespread use. Especially in the production of PLA composites, high incompatibility between PLA and fillers causes many mechanical problems. In this study, maleic anhydride grafted polylactic acid (PLA-g-MA) which can be used in the production of PLA composites was developed and its application in composite materials was investigated. Firstly PLA polymer pretreated with dicumyl peroxide and then treated with maleic anhydride to produce PLA-g-MA. The produced PLA-g-MA material was used to produce the PLA composites with lignocellulosic and inorganic. Sawdust and organic vermiculite were used as fillers in the production of composites. The chemical properties of PLA-g-MA graft material and the composites were examined by ATR-FTIR. Also the composite samples were characterized by mechanical (flexural, tensile resistance), physical (surface hardness (Shore D), water uptake tests), thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and SEM analyzes. According to the results, it was found that PLA-g-MA added to composite materials generally increased the flexural strength, tensile strength and elastic modulus results. According to ATR-FTIR results, it was observed that the peaks of PLA-g-MA polymer were deeper than the peaks of pure PLA polymer. When the hardness results of the composites (Shore D) were examined, it was observed that the hardness of the material increased significantly with increasing amount of organic perlite. The increase in hardness positively affected the mechanical and physical properties. When the thermal properties of the composite material were examined, it was found that the PLA-g-MA coupling agent improved the properties of the composites. When SEM images were examined, it was found that the texture of the composites with PLA-g-MA was gapless. When all the results are taken into consideration, it is possible to say that the use of PLA-g-MA in PLA composites improves the technological properties of the material.

Key words: Polylactic acid, Wood flour, Vermiculite, Biodegradable, Maleic Anhydride

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Forest Industry Engineering, December/2019

Supervisor: Doç. Dr. Ertuğrul ALTUNTAŞ

Page Numbers: 61

TEŞEKKÜR

“Biyobozunur polilaktik asit (PLA) odun kompozitlerin bazı teknik özelliklerinin geliştirilmesi” adlı bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu çalışma süresince danışmanlığımı üstlenerek, çalışma boyunca destek ve ilgisini esirgemeyen her konuda yardımcı olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ertuğrul ALTUNTAŞ’a teşekkürlerimi sunarım. Tezimle ilgili çalışmalarda akademik bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın. Arş. Gör. Tufan SALAN’a, teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. M. Hakkı ALMA ve Dr. Öğr. Üyesi Eyyüp KARAOĞUL’a teşekkürlerimi sunuyorum.

KSÜ Bilimsel araştırma proje birimine (BAP) yapılan çalışmaya vermiş olduğu destekten dolayı teşekkür ediyorum. Ayrıca laboratuvar çalışmalarında her zaman yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen Yıldız BİRBİLEN’e, Mehmet GEÇİM’e, Fatma BOZKURT’a, Sedat UBUR’a, ve Eren KORMAZ’a çok teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim sırasında benimle beraber olan değerli arkadaşlarım Mehmet ÇELİK, Ayşe Nur KEKEÇ ve Ahmet AĞAÇ’a teşekkür ederim.

Son olarak, bugünlere kadar yanımda olan ve öğrenim süresince her türlü yardımlarını esirgemeyen anneme, babama abilerime ve ablalarım sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.

İsa KÜÇÜK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
Sayfa No	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Biyopolimerler	3
1.1.1. Biyobozunur polimerlerin kullanıldıkları alanlar	3
1.1.2. Doğal biyopolimerler	5
1.1.2.1. Nişasta.....	5
1.1.2.2. Selüloz.....	5
1.1.2.3. Lignin	6
1.1.2.4. Kitin/Kitosan.....	6
1.1.2.5. Kauçuk	6
1.1.2.6. Yağlar.....	7
1.1.3. Sentetik biyopolimerler	7
1.1.3.1. Polilaktik asit (PLA)	7
1.1.3.2. Polihidroksialkanoatlar (PHA).....	8
1.1.3.3. Polihidroksi butirat (PHB)	8
1.1.3.4. Polibutilen Suksinat (PBS)	8
1.1.3.5. Polikaprolakton (PCL)	8
1.1.3.6. Termoplastik nişasta (TPS).....	9
1.2. Polilaktik Asit (PLA) Özellikleri	9
1.2.1. PLA üretimi ve uygulama alanları	10
1.2.2. PLA'nın avantajları ve dezavantajları	11
1.2.3. PLA'nın bozunması.....	13
1.2.4. PLA'nın güçlendirilmesi	14
1.3. Vermikülit	14
1.4. Birleştirici Kimyasallar	15

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	18
3. MATERYAL VE METOT	23
3.1. Materyal	23
3.2. Metot	23
3.2.1. Hammaddelerin hazırlanması	23
3.2.2. Kompozitlerde Bağlayıcı Olarak Kullanılan PLA-g-MA Maddesini Üretimi	23
3.2.3. Kompozitlerin Üretilmesi	24
3.2.4. Mekanik testler	26
3.2.5. Kompozit malzemelerin Yüzey sertliği (Shore D) özelliklerinin belirlenmesi	27
3.2.5.1. Su alma oranlarının belirlenmesi	27
3.2.5.2. Kalınlık artış oranı belirlenmesi	28
3.2.6. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) analizleri	28
3.2.7. Termal testler	28
3.2.7.1. Termo gravimetrik analiz (TGA) yöntemi	28
3.2.7.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz yöntemi	29
3.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	29
3.2.9. Kullanılan istatistiksel yöntem	29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
4.1. Mekanik Özellikler	30
4.2. Fiziksel Özellikler	36
4.2.1. Su alma test sonuçları	36
4.2.2. Kalınlık artış miktarı	37
4.2.3. Yüzey sertliği (Shore D) test sonuçları	39
4.3. Termal Testler	40
4.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları	40
4.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi ölçüm değerleri	43
4.4. SEM Analiz Sonuçları	45
4.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi Sonuçları	49
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR	55
ÖZ GEÇMİŞ	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 3. 1. a: Sarsak elek b: Etüv	23
Şekil 3. 2. PLA-g-MA üretimi iş akış şeması.....	24
Şekil 3. 4. (a) Ekstruder, (b) Sıcak pres.....	25
Şekil 3. 5. Shore D Manuel test stand.....	26
Şekil 3.6. Hassas terazi	27
Şekil 4. 1. Kompozitlerin çekme direnci sonuçları grafiği.....	31
Şekil 4. 2. Kompozitlerin çekmede elastikiyet modülü sonuçları grafiği	32
Şekil 4. 3. Kompozitlerin eğilme direnci testi sonuçları grafiği.....	33
Şekil 4. 4. Kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülü sonuçları grafiği	34
Şekil 4. 5. Kompozitlerin darbe direnci testi sonuçları	35
Şekil 4. 6. Odun unu, PLA vermikülit ve PLA-g-MA ile üretilen levhaların su alma grafikleri	37
Şekil 4. 7. Kalınlık artış grafiği	39
Şekil 4. 8. Yüzey sertliği (Shore D) grafiği	40
Şekil 4. 9. Üretilen kompozitlerin termogravimetrik analiz (TGA) eğrileri	41
Şekil 4. 10. Üretilen kompozitlerin TGA ve DrTGA eğrileri	42
Şekil 4. 11. PLA kompozitlerinin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) termogramları.	43
Şekil 4. 12. PL-10W kompozit örneğinin SEM görüntüsü	45
Şekil 4. 13. PL-20W kompozit örneğinin SEM görüntüsü	46
Şekil 4. 14. PL-20V kompozit örneğinin SEM görüntüsü	46
Şekil 4. 15. PL-20W-MA kompozit örneğinin SEM görüntüsü.....	47
Şekil 4. 16. PL-20V-MA kompozit örneğinin SEM görüntüsü.....	48
Şekil 4. 17. PL-15W/V-MA kompozit örneğinin SEM görüntüsü.....	48
Şekil 4. 18. Saf PLA ve maleik anhidrit aşıllı PLA'nın (PLA-g-MA) FTIR spektrumları ..	49
Şekil 4. 19. Maleik anhidrit (MA) ve polilaktik asit (PLA) reaksiyonun şematik diyagramı	50
Şekil 4. 20. PLA ve PLA-g-MA kullanılarak üretilen farklı kompozitlerin FTIR spektrumları.....	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Kompozit örneklerinin üretimi için hazırlanan karışım formülleri	25
Çizelge 4.1. Odun Plastik Kompozit Malzemelerin Mekanik Direnç Ölçüm Değerleri	30
Çizelge 4.2. kompozit levhaların % su alma sonuçları	36
Çizelge 4.3. TGA sonuçlarından elde edilen veriler.....	43
Çizelge 4.4. PLA kompozitlerinin DSC verileri.....	44



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PVC:	Poli Vinil Klorür
PLA:	Polilaktik Asit
PLLA:	Poli-L- Laktik Asit
PDLA:	Poli-D- Laktik Asit
PDLLA:	Poli-D,L- Laktik Asit
PHA:	Polihidroksialkonat
UV:	Ultra Viyole
PHB:	Polihidroksi Bütirat
PHBV:	Poli- β -hidroksi bütirat-copolihidroksi valerat
PBS:	Polibütilen Suksinat
PE:	Poli Etilen
PP:	Poli Propilen
AYPE:	Alçak Yoğunluklu Poli Etilen
YYPE:	Yüksek Yoğunluklu Poli Etilen
PCL:	Polikaprolakton
TPS:	Termoplastik nişasta
Tg:	Glass Transtion Temperature
FDA:	Gıda ve İlaç Dairesi
PEG:	Polietilengliko
PCL:	Poli (ϵ -caprolakton)
RO-:	Radikal Grup
OH-:	Hidroksi Gurup
R-OH:	Radikal Hidroksi Grup
HDT:	Isı Sapma Sıcaklığı
PA:	Poliamid
PU:	Poliüretan
ABS:	Akrilonitril-butadien-stiren
OPK:	Odun-Plastik Kompozit
MA:	Maleik Anhidrit
SA:	Süksinik Anhidrit
AA:	Asetik Anhidrit
PLA-g-MA	Maleik Anhidrit Grafted Polilaktik asit
MAPE:	Maleik Anhidrit Grafted Polietilen

MAPP:	Maleik Anhidrit Grafted Polipropilen
MA-SEBS:	Maleik Anhidrit Grafted Stiren-etilen-bütülen-stiren
SMA:	Stiren Grafted Maleik Anhidrit
PMPPIC:	Poli-metilen-polifenil-izosiyonat
TDIC:	Tolien 2,4-diizosiyonat
HMDIC:	Hekzametilen Diizosiyonat
EIC:	Etil İzosiyonat
DCP:	Dikünil Peroksit



1.GİRİŞ

Petrol veya kimyasal özellikteki, yüksek moleküler polimerlerden ya da organik moleküllerden elde edilen sentetik ya da yarı sentetik malzemeler olan plastikler (Björkner ve ark., 2011; Rajendran ve ark., 2012), gelişmekte olan teknolojiyle birlikte birçok uygulama alanı bulmaktadırlar. Kolayca işlenebilir nitelikte olmaları ve değişik alanlara kolay entegre olan plastikler, günlük hayatta, otomotiv sektöründen ev aletlerine, tıbbi cihazlardan ambalaj malzemelerine kadar her alanda çok geniş kullanım alanlarına sahip olmuşlardır. Bu nedenlerden dolayı dünya genelinde her geçen gün üretimi artmıştır (Sevilmiş, 2012). Üretimin artmasının başlıca nedenleri ise düşük maliyet (üretim ve hammadde), hafiflik, yüksek fiziksel ve kimyasal dayanım göstermesi, yalıtkan özellikte olması (elektrik, ısı ve ses), darbe mukavemeti ve yüksek esneklik, hijyen, görsellik, kolay işlenebilmesi (boyutlandırma), özelliklerinin isteklere göre değiştirilebilmesi, kolay dizayn edilmesi ve atmosferik koşullara dayanımı gibi özellikleridir (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Plastikler bu özelliklerinden dolayı, hayatın her alanında kendine yer edinmiş ve dünyadaki metal, odun, kauçuk, cam ve inorganik malzemelerin yerine ya da bu malzemeler ile birlikte kullanılabilir olması dünya üzerinde oldukça değerli bir materyal olmasını sağlamıştır (Pei ve ark., 2011). Avrupa Birliği'nde bulunan ülkelerde ki 15 milyon insana iş imkânı sağlayan plastik sektörü, Avrupa Birliği ülkelerine yılda ortalama 160 milyon Euro katma değer de sağlamaktadır. Dünyada ise plastik sektörü 60 milyon insana iş imkânı sağlarken 700 milyar Euro gibi katma değer oluşmasını sağlamıştır (DPT, 2006). Diğer malzemelere göre ekonomik olması ve kolay işlenebilir olması plastiğin tüketimini oldukça hızlandırırken, ülkelerin gelişmişlik düzeyi plastik tüketimi ile paralel olarak ilişkilendirilebilir (Sevilmiş, 2012).

Dünya genelinde sentetik plastik üretimi için yaklaşık olarak yıllık 150 milyon ton petrol kullanılmaktadır. Bu üretim sonucunda yaklaşık yıllık 500 milyon ton doğada çözünmesi yıllar alan ve toksin kimyasal içeren atık ortaya çıkmakta, bu atıkların yanması sonucu ise küresel ısınmaya neden olan dioksin gibi zararlı kimyasalların havaya salınmasına sebep olunmaktadır (Prieto, 2007; Song ve ark., 2009; Rajendran ve ark., 2012). Petrol ya da kimyasal özellikteki plastiklerin geri dönüşümü oldukça zahmetlidir. Plastik, yapısında çok fazla kimyasal malzeme içerdiğinden geri dönüşümünün sağlanması için yüksek maliyet oluşturan farklı süreçlerden geçmek zorundadırlar. Bununla birlikte, plastik malzemenin gerek üretimi, gerekse yakma işlemleri sırasında insan sağlığını dolaylı

yoldan veya doğrudan etkileyen ve farklı sistemlere etki eden kanserojen madde ve toksin maddeler meydana gelmektedir (Thompson ve ark., 2009).

Kimyasal ya da petrokimyasal olmayan ve tamamen biyolojik kaynaklı plastiklerin üretimi, yüksek biyobozunur özellikli olduğundan dolayı doğada hızlı bir şekilde parçalanma özelliğine sahiptirler.

Plastikler ne kadar da yüzyılın çok önemli malzemesi olarak görülse de, karada ve okyanuslardaki durumunun ne olacağı, bu alanlarda çözünmelerinin ne kadar zamanda olacağı gibi belirsizlikler ve mevcut zararları hesap edildiğinde insan ve çevre sağlığının üzerinde her zaman bir tehlike olarak kalmaya devam edeceklerdir. Bu sebeple birçok ülke doğada kirliliğe neden olmadan çabucak çözünebilecek, yeni ve yaygın kullanım özelliğine sahip malzemelerin keşfi ve üretilmesi için yapılan çalışmalara destek vermekte ve bu kirleticilerin dönüşümünü kolaylaştırma odaklı çözüm yolları geliştirmektedir. Çözüm yolları arasında ise hiç şüphesiz biyoteknoloji yardımıyla geliştirilmiş biyolojik esaslı, kolay çözünebilen ve yenilenebilir özellikteki biyoplastikler gelmektedir.

Çok sayıda farklı polimer malzeme olduğundan polimeri sınıflandırmak gerekir. Uygun şekilde, polimerler niteliklerine göre farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmalar, polimerlerin farklı özelliklerinin genel tanımlanması için kolaylık sağlar (Painter ve Coleman, 2008). Sınıflandırmalardan en önemlilerinin arasında bulunan, polimerin kaynağına, yani sentetik ve doğal olana göre oluşturulur. Başka sınıflandırmalar ise polimer yapısı, polimerizasyon düzeni, hazırlama teknikleri ya da termal davranışı baz alınarak oluşturulmaktadır (Ebewe, 2000). Son zamanlarda polimer malzemenin biyobozunurluğu çevresel kaygılar sebebiyle karakterizasyon için önemli bir rol üstlenmektedir. Biyobozunur polimerler insan ve çevre sağlığı için güvenli olarak görülür (Ray ve Okamoto, 2003) ve doğada çözünmesi yıllar alan sentetik polimerlere iyi bir alternatif olarak karşımıza çıkar (Rydz ve ark., 2015). Petrokimya esaslı polimerlerin üretimi fosil yakıtlara dayanmakta ve sonucunda parçalanamayan atık olarak son bulmaktadır. Bu atıklar çevreyi kirletmekte ve çevreye büyük ölçüde zararı olmaktadır. Çözünemeyen bu atıkların yok edilmesi için yakılması küresel ısınmaya neden olan büyük ölçüde karbondioksit açığa çıkmasını sağlar (Ray ve Okamoto, 2003). Bu sebeple, bu etkinin en az olmasını sağlamak için çevre dostu bir polimer malzeme üretimi düşüncesi gerekmektedir. Biyobozunur polimerler insan ve çevre dostu polimerlerdir. Bu polimerlerin biyobozunurluğu, görünürde herhangi bir bozulma göstergesi olmadan yüzyıllar boyu karada ve okyanuslarda kalan petrokimyasal emsallerine oranla çok daha

iyidir. Fakat gösterdikleri performanslara bakıldığında petrokimya polimerleri kadar iyi değildir. Bu nedenle biyobozunur polimer malzemelerin özelliklerinin endüstriyel kullanımlar için iyileştirilmesi gerekir (Al-Mulla ve İbrahim, 2012).

1.1. Biyopolimerler

Biyobozunur polimerler ya da başka bir ifadeyle biyopolimerler, birçok araştırmacı tarafından ilgi odağı haline gelmiş ve birçok çalışma yapılmıştır. Armentano ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada biyopolimerleri, doğal alanlarda, mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen enzimatik tepkime ile su ve karbondioksit gibi basit moleküllere ayrıştırılabilen biyobozunur polimerler şeklinde bir ifade kullanmışlardır (Armentano ve ark., 2013). Yapılan başka bir çalışmada ise biyopolimerler; yeşil bitkiler, mantarlar, hayvanlar ve bakteriler tarafından, yaşam döngüsü sırasında doğal yolla ürettiği polimerler olarak belirtilmiştir (Singh, 2011). Diğer bir çalışmada ise biyopolimerlerden bahsedilirken; Tüm organizmaların gelişme döngüsü sırasında doğal yolla ortaya çıkan polimerler olarak tanımlanmıştır (Rao ve ark., 2014). Bu bilgiler neticesinde biyopolimerler, biyokütle tarafından doğal süreç içerisinde meydana getirilen, doğal ortamda bulunan mikroorganizmalar tarafından parçalandığı için ve çevre kirliliğine neden olmadan bileşenlerine ayrılan ve bu sebepten dolayı yeşil materyaller kavramı içerisinde kategorize edilen polimerler olarak açıklanabilir.

Biyopolimerleri 4 ana başlıkta toplamak mümkündür bunlar:

- Biyokütle ve tarımsal kaynaklardan üretilen polimerler.
- Genetiği değiştirilmiş bakterilerden ve mikroorganizmalardan elde edilen polyesterler.
- Biyotabanlı monomerlerden, kimyasal polimerizasyon sayesinde elde edilen polyesterler.
- Petrol kaynaklı ürünlerden üretilen aromatik ve alifatik polimerler (Jamshidian ve ark., 2010)

Biyopolimerin büyük bir bölümü organizmaların çoğu tarafından büyüme döngüleri esnasında biyolojik ya da kimyasal olarak sentezlenmektedir.

1.1.1. Biyobozunur polimerlerin kullanıldıkları alanlar

Günümüz dünyasında biyoplastik sektörü sürekli olarak büyüme eğilimindedir. Biyobozunur plastik pazarı 2017 yılında, 6 milyar dolar iken bu rakam ve 2025 yılına kadar 16 milyar dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir. Ambalaj sanayindeki aşırı yükseliş, yenilenebilir ambalajlama ile ilgili olan düzenlemelerin artmasıyla birleştiğinde,

biyoplastiklerin biyobozunur olmayan plastikler üzerinde kullanılmasının da artmasına sebep olmaktadır. Başka bir piyasa araştırmasında ise (Url 1), 2011 senesinde 931 milyon Euro değerindeki biyobozunur polimer sanayisinin 2016 yılında 2,5 milyar Euro değerine ulaştığı belirtilmektedir. Biyobozunur polimerlerin en fazla kullanıldığı alan olan kaplama endüstrisi içerisindeki değeri 2016 senesinde 1,7 milyar Euro değerinde olup, 2011 senesinde sahip olduğu 658 milyon Euro değerine göre yaklaşık %20,5 kat oranla büyümüştür (Chen, 2014). Medikal ve gıda sektörü, biyopolimerlerin başlıca kullanıldığı diğer sektörlerdir.

Biyolojik kökenli polimerlerin üretimi her geçen gün daha da artmaktadır. 2001 yılında Avrupa'nın tamamında, biyobozunur plastik tüketimi 20.000 ton iken bu değer 2003 yılında 40.000 tona ulaşmıştır. Bu değerler biyobozunur polimerlerin üretim alanının her geçen gün büyüdüğünü göstermektedir. Biyobozunur polimerlerin öncelikli kullanım alanları gıda sektörü ve medikaldir. İngiltere, İtalya ve Hollanda ambalajlar endüstrisinde öncelikli ülkelerdendir (Clarival, 2002; Yoruç, 2017).

Biyobozunur polimerle ilgili üretim sektörlerindeki araştırmalara göre; biyobozunur polimerlerin 2020 yılında biyobozunur polimerlerin plastik üretim sektörünün %25-30 unu oluşturacağı öngörülmektedir. 2007 yılında 1 milyar dolar değerinde olan biyopolimer plastik endüstrisinin 2020 yılında 10 milyar dolar değerinde olacağı düşünülmektedir. Günümüz dünyasında 500 olan biyobozunur polimer işletme sayısının 2020 senesinde 5000'e ulaşacağı tahmin edilmektedir (Ikada ve ark., 2000; Yoruç, 2017).

Günlük yaşamda tükettiğimiz yiyecek ve içeceklerimizle temasta olan; tek kullanımlık, içecek kapları, çatal, bıçak, salata kapları, pipet, tabaklar, ince filmler, ambalaj kâğıtları, karıştırıcılar, kutular, kapaklar, şarküteri ve fastfood işletmelerinin tükettiği polimer ambalajlardır. Tüketilen ambalajların geri dönüşümlü olması ekoloji açısından önemli rol almaktadır. Yağlı, sulu ve asidik yiyeceklerle etkileşim halinde bulunan ambalajların oda sıcaklığında korunması ya da oda sıcaklığının yaklaşık olarak 60°C üstünde korunmasını sağlayan ambalaj filmleriyle alakalı çalışmalar yapılmaktadır. Bunun neticesinde, son yıllarda sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen, geri dönüştürülebilir ve kompostlanabilir özellikte olmaları, biyopolimerlerin önemini daha da artırmıştır (Bordes ve ark., 2009; Robertson, 2016; Jimenez ve ark., 2015; Yoruç, 2017). Araştırmacılar yaptıkları araştırmalarda, %6'dan az L-laktit/D-laktit oranına paralel olarak PLA özelliklerinin oldukça farklı olduğunu açıklamışlardır. D-laktit barındıran yarı kristalin polimerden dolayı PLA'nın daha kaliteli özellik göstermesini sağlamışlardır (Yoruç,

2017). Biyobozunur polimerler medikal anlamda cerrahi ve klinik alanlarında kullanılmaktadır. Medikalde kullanılan biyobozunur polimerler arasında vücudun canlı dokusuyla temas içinde olan malzemeler “polimerik biyomalzemeler” şeklinde adlandırılır. Biyomalzemelerin uygulama alanları; tek kullanımlık malzemeler (kan torbası, şırınga, kateter), cerrahi operasyon ürünleri (dolgu malzemeleri ve yapıştırıcılar) ve doku protezleridir (diş implantı, göz içi lens, meme implantı, yapay kalp, yapay böbrek, yapay damar gibi kalıcı veya geçici yapay organlar) (Bordes ve ark., 2009; Reddy ve ark., 2015; Yoruç, 2017). Biyobozunur polimerlerin son zamanlarda dikkat çekmesinin iki ana nedeni bulunur:

- Biyobozunur polimerler biyolojik açıdan sorun teşkil etmemesi.
- Biyobozunur polimerlerin hem hafif hem de enfeksiyon tehlikesi oluşturmamaları (Bordes ve ark., 2009; Yoruç, 2017).

1.1.2. Doğal biyopolimerler

1.1.2.1. Nişasta

Nişasta bitkilerin; çiçeklerinden, yapraklarından, meyvelerinden, köklerinden ve tohumlarından elde edilen oldukça verimi yüksek karbonhidrat türüdür. Bitkiler nişastayı karbon ve enerji kaynağı olarak kullanmaktadır. Nişasta; lineer özellikli amiloz ve dallanmış formdaki amilopektin adlı polimerlerden oluşmaktadır. Amilopektin nişastanın kristalin kısmına, amiloz ise nişastanın amorf kısmına denk gelmektedir (Jenkins, ve ark., 1993). Genelde nişastada bulunan amilopektin oranı %75, amiloz oranı ise %25 ve civarındadır. Bununla beraber, yüksek miktarda amiloz içeriğinde olan (%40-70) ve mumlu nişasta olarak isimlendirilen, amiloz içeriği %0-8 aralığında değişen nişasta türleri de bulunmaktadır. Amiloz, α -(1,4) bağlarıyla bağlanmış D-glukoz moleküllerinden oluşan; nişastanın su absorpsiyonunda, jelatinize olmasında ve şişmesinde etkili bir bileşendir. Amilopektin, α -(1, 4) ve α -(1, 6) bağları ile dallanmış forma sahiptir. Nişastayı oluşturan en büyük bileşen amilopektindir. Bununla beraber nişastada az oranlarda; lipid, fosfolipid ve fosfat monoester türevleri de mevcuttur (Wittaya, 2012).

1.1.2.2. Selüloz

Selüloz, dünya genelinde çokça bulunan, bitkiler ve bakteriler gibi biyokütleler sayesinde elde edilen biyobozunur polimerlerdir (Zhou ve Wu 2012). Selüloz, tekrarlanan β -D-glukopiranoz gruplarından oluşmaktadır. Tekrar eden birimlerde mevcut olan her bir anhidroglukoz molekülü 3 adet hidroksil grubu oluşturmaktadır. Selülozun yapısında mevcut olan polar OH grupları hidrojen bağları ve D-glikoz birimlerinin birbirine yakın

olmasını sağlar. Birbirine yakın olan ve düzenli şekilde dizilmiş bu birimler, stabil kristalin ve sert bölgeleri oluşturur (Bogati, 2011).

1.1.2.3. Lignin

Bitkilerde en fazla bulunan doğal polimer selülozdan sonra lignindir. Ligninin hücre çeperindeki asıl görevi, yapıştırıcı özelliğinden ötürü, selüloz liflerinin bir arada tutulmasını sağlamak şeklinde tanımlanabilir. Bitkinin dayanıklılığı ve odunsu yapıda olması lignin ve selüloz sayesinde. Bitki dokularının çoğu karbonhidratlar ve diğer bileşenlere ek lignin olarak adlandırılan amorf ve polimer bir yapı halindedir. Ergin ağaç bünyesinde %18-38 arasında lignin mevcuttur. Yıllık bitkilerde de lignin bulunmaktadır. Lignin glikozit olup, kolay bir şekilde glikoz ve aromatik bir alkole ayrışabilmektedir. Glikozit, koniferin olarak isimlendirilir. Temel yapı taşı fenil propan olan koniferil ve sinapil alkollerdir (Kapich, ve ark., 1999).

1.1.2.4. Kitin/Kitosan

2-asetamido-2-deoksi- β -D-glukoz gruplarının β -(1,4) bağı ile birlikte birbirine bağlanmasından meydana gelen biyopolimerdir. Kitin doğada bol miktarda bulunan mukopolisakkarit formundadır ve doğada selülozdan sonra en çok bulunan yenilenebilir biyopolimerdir. Biyosferde 10 Gton (10¹³ kg) miktarında kitin mevcuttur (Synowiecki ve Ark.-Khateeb 2003). Kitinin deasetillenmiş formuna kitosan denir. Kitosan zayıf asitlerde ayrışabildiğinden yüksek yük yoğunluğu olan, katyonik bir polimerdir. Bu özelliği nedeniyle kitosan, birçok anyonik polimerle birlikte polielektrolit kompleksler oluşturmaktadır (Kim ve ark., 2008).

1.1.2.5. Kauçuk

Geçmişten günümüze çokça kullanılan doğal polimerlerden birisi olan kauçuk Hevea brasiliensis ağacından elde edilir. Kauçuk ağacı diye bilinen bu ağacın kabukları çizildiğinde lateks diye bir sıvı akar. Kauçuğun sudaki emülsiyonu lateks sıvıdır. Bu emülsiyona asit eklenirse doğal kauçuk çöker. Bileşiğin ismi ise izopren (2-metil-1,3-bütadien)'dir. Poliizopiren ise izoprenin polimerleşmesiyle oluşan doğal kauçuğa denir. Polimer yapısı cis veya trans formunda olabilir. Kauçuk; otomotiv endüstrisinde tekerleklerle yeniden diş yapılması, kauçuk döşemeler, yapışkanlı etiketler, endüstriyel hortumlar, titreşime karşı sistem aksamaları ve kauçuk metal bağlantılı parçalar, ecza mamulleri, lateks eldivenler, vb. daha birçok alanlarda kullanılmaktadır. Buna ek olarak, granül şekline getirilmiş lateks iyi bir absorban olup bilimsel çalışmalarda yüzey aktif

maddelerini absorplamak içinde kullanılır. Nanofiber şekline getirilmiş lateks, elektronik alanında mikro devreler içinde kullanılır, boya endüstrisinde bağlayıcı olarak, kaymayan yapısı sebebiyle endüstri ürünlerinde dış alan kaplaması olarak, tekstilde ise su ve kimyasala karşı dayanımı artırmada kullanılır (Anderson ve Daniels 2003).

1.1.2.6. Yağlar

Yağlar genel olarak suda çözünmeyen; eter, kloroform, benzen ve aseton vb. organik çözücülerde çözünen organik biyomoleküllerdir. Yağlar uzun zincirli monohidrik alkollerle beraber yağ asitlerinin esterleridir. Hidrofobik özelliği ile gıda kaplamalarına ilave olup su buharına karşı engel olması hasebiyle yağlar, medikal film alanında da kullanılmaktadır. Yağların doymuşluk oranı, kristal boyutu, zincir uzunluğu ve yağların film içinde nasıl dağılım gösterdiği, film özelliklerini belirlemektedir (Cha ve Chinnan 2004).

1.1.3. Sentetik biyopolimerler

1.1.3.1. Polilaktik asit (PLA)

Polilaktik asit (PLA); mısır, şeker kamışı ve nişasta gibi doğal ve sürdürülebilir kaynaklardan üretilen poli(α -hidroksi asit) grubundan alifatik bir polimerdir L- ve D- izomerleri olan PLA'nın yüksek mekanik, yüksek mekanik dayanımı ve biyobozunabilir olması sebebiyle endüstriyel alanda tüketilen polimerlere üstünlük göstermektedir (Garlotta 2001). PLA'nın morfolojik yapısı üzerinde L- ve D- izomerleri etkili olmaktadır. Poli-L-laktik asit (PLLA) L-laktik asitten sentezlenmiş olan yarı-kristalin, poli-D-laktik asit (PDLA) D-laktik asitten sentezlenmiş meydana gelen kristalin, iki monomerin bir araya gelmesi neticesinde sentezlenen poli-D,L-laktik asit (PDLLA) ise amorf özellikli olmaktadır (Xiao ve ark., 2012).

Polilaktik asit, (PLA), sürdürülebilir kaynaklardan elde olunan (örneğin şeker ve nişasta) çeşitlendirilebilir bir polimerdir. PLA'nın ana kullanım alanları, implant cihazları, iç dikişler ve doku iskeleleri gibi tıbbi çalışmalar ile sınırlıdır; yüksek maliyeti, az bulunabilirliği ve sınırlı moleküler ağırlığı sebebiyle (Kutz, 2011) yüksek moleküler ağırlıklı PLA'nın ekonomik üretimine müsaade eden yeni tekniklerin bulunması, kullanımını arttırdı (Gruber ve O'Brien, 2002). PLA yenilenebilir ve kompostlanabilir kaynaklardan üretildiği için, belediyelerin katı atık sorununu azaltmak adına kurtarıcı bir malzeme olarak düşünülmüştür. Düşük toksisitesi ve çevresel anlamdaki iyi özelliklerinden

dolayı (Ghanbarzadeh ve Almasi, 2013) PLA, gıda ambalajlama ve diğer tüketici ürünleri için uygun bir malzeme haline ulaşmıştır (Navrátilová ve Náplava, 2005).

1.1.3.2. Polihidroksialkanoatlar (PHA)

Bakteriyel plastik ya da biyoplastik denilen ve petrokimya polimerlerin sebep olduğu çevresel kirliliğe seçenek olarak gün yüzüne çıkan poli- β hidroksialkanoatlar (PHA), alışılmış plastik potansiyeline sahip, fermente işlemi sonucu üretilen polimerlerdir (Anderson ve Dawes, 1990). PHA, lineer polyester olup şeker ya da lipidlerin bakteriyel fermantasyonu ile üretilir.

1.1.3.3. Polihidroksi butirat (PHB)

Lemoigne tarafından, 1920'li senelerde, topraktan yalıtılmış *Bacillus megaterium* bakterisinde belirsiz olan bir materyalin parçalanması neticesinde denk gelinen 3-hidroksi bütirik asit, poli-3-hidroksibütirat homopolimeri (PHB) diye tanımlamıştır (Loosdrecht ve ark., 1997). Sert ve kırılğan bir polimer olan PHB yüksek kristallik oranına sahiptir. İyi bariyer özelliklerine sahip, optikçe aktif özellik sergileyen PHB, mekanik ve fiziksel özelliklerinden dolayı izotaktik PP ile kıyaslanmaktadır. PHB Hidrofobik özelliğinden dolayı doğada tamamıyla parçalanabilmektedir (Ghaffar, 2002). PHB gıda, paketlenme, tarım, kişisel, biyomedikal ürünler ve temizlik araçları gibi alanlarda çok geniş uygulamalara yer bulmaktadır. PHB'nin insan vücuduyla uyumu biyomedikal sektörde kullanımını sağlamıştır (Lee, 1996).

1.1.3.4. Polibutilen Suksinat (PBS)

1,4-butandiol ve suksinik asidin kondenzasyon reaksiyonu ile oluşan alifatik termoplastik polyestere Polibutilen suksinat (PBS) denir. PBS; kolay işlenebilir, biyobozunabilir, termal ve kimyasal dirence sahip bir polimerdir (Kim, ve ark., 2005). Kristalin formunda ve beyaz olan PBS, çekme dayanımı özelliği açısından PP ve PE arasında; sertlik özelliği açısından ise YYPE ve AYPE arasında değerlerdedir (Liu ve ark., 2009). PBS, ormancılık, balıkçılık, inşaat, medikal ve paketlenme sektörü de olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır (Adamopoulou, 2012).

1.1.3.5. Polikaprolakton (PCL)

İlk olarak 1930'ların başında Wallace Carothers'ın çalışma ekibi tarafından sentezlenen Polikaprolakton (PCL), mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılabilen yapay bir polimerdir. ϵ -kaprolaktonun halka açılması metodu ile polimerizasyonu neticesinde

elde edilen PCL, hidrofobik ve yarı-kristalin yapıda olup; ayarlanabilen por büyüklüğüne, iyi mekanik özelliklere, degradasyon hızına, sahip bir polimerdir (Woodruff ve Hutmacher, 2010). PCL, daha çok biyomedikal uygulamalarda yaygın şekilde kullanılmaya sahiptir. İlaç transferi, doku mühendisliği ve medikal araçlarda kullanılan PCL; kemik, kartilaj, kardiyovasküler doku, tendon, damar ve sinir gibi dokular için gayet uyumlu bir polimerdir. Bununla beraber; dikiş, kontraseptif araçlar, yara pansumanı, ve dişçilik alanlarında da PCL esaslı materyaller kullanılmaktadır (Ali Akbari Ghavimi ve ark., 2015). Gıda teması özelliğinden ötürü meyve ve sebze filelerinde, köpük kaplarda, kaplamalarda ve kompostlanabilir poşetlerde kullanılmaktadır (Li, 2010).

1.1.3.6. Termoplastik nişasta (TPS)

Mekanik ve termal bakımdan termoplastik polimerlerle aynı olan işleme şartları nedeniyle ilgi görmekte ancak sentetik olarak yapay polimerlere göre daha karmaşık yapıda olması nedeniyle dezavantaj oluşturmaktadır. Bununla beraber termoplastik nişasta (TPS); dallanmış ve lineer yapıda olması, molar kütlesi, camsı geçiş sıcaklığı, erime noktası ve kristalinite açısından diğer biyopolimerlerle aynıdır (Kong ve ark., 2012). TPS; iyi bariyer, termal dayanım ve mekanik özellikleri nedeniyle oldukça iyidir bundan dolayı medikal ve gıda endüstrisinde biyobozunur ambalaj olarak kullanılmaktadır (Glenn ve ark., 2014).

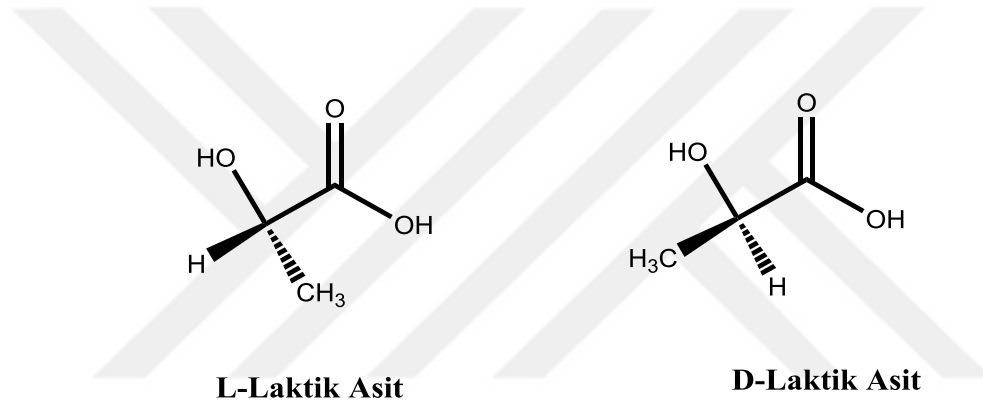
1.2. Polilaktik Asit (PLA) Özellikleri

PLA; biyoyumumluluk, yenilenebilirlik, kolay işlenebilirlik ve üretimde düşük enerji kullanımı gibi avantajlara sahiptir (Rasal ve ark., 2010). PLA'ya mekanik özellik açısından bakıldığında, PBS'e yakın özellik göstermektedir fakat PET ile karşılaştırıldığında daha düşük özellikler göstermiştir. Bununla beraber yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ile alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) kopma uzaması açısından bakıldığında PLA'ya oranla daha büyük değerler verirken, PLA'da daha büyük akma gerilmesi olmuştur (Kalia ve Avérous, 2016). PLA bozunduğunda H₂O ve CO₂ ortaya çıkar toksin ve bunlar karsinogen olmayan ürünlerdir. Bu özelliği sayesinde ilaç taşıyıcı sistemlerde ve biyomedikal ürünlerde kullanılmaktadır. PLA; film istifleme, şişirme ile kalıplama, ekstrüzyon, ve lif eğirme yöntemleri ile işlenirken, üretim sırasında göstermiş olduğu termal performans özelliği ile diğer biyopolimerlere (PEG, PHA ve PCL vb.) göre avantajlı konumdadır (Xiao ve ark., 2012). PLA iyi bariyer özelliği ve gıda temasına uygun olması sebebiyle ambalaj endüstrisinde, medikal sanayinde ilaç taşıma sistemlerinde ve biyobozunabilir

implant üretiminde kullanılmaktadır (Hamad ve ark., 2015). PLA tekstil sanayinde; ceket, gelinlikler ve spor giysilerinde, nonwoven ürünlerde; otomotiv sektöründe araç içi plastik aksamalarda, inşaat sektöründe duvar kaplamaları ile laminantlarda elektrik ve elektronik alanında ise çeşitli cihaz parçaları ve kablo kaplamalarında kullanılmaktadır (Sin, 2012).

1.2.1. PLA üretimi ve uygulama alanları

PLA, laktitin katalitik halka açma polimerizasyonu veya laktik asidin yoğuşma polimerizasyonu ile gerçekleşen lineer, alifatik bir polyesterdir (Navrátilová, ve Náplava., 2005). Tarımsal endüstriler sayesinde üretilen organik malzemelerin fermantasyonu ile elde sağlanır. Şekil 1.1’de gösterilen laktik asit monomerlerinin iki optik izomeri L ve D-laktik asit olarak gösterilmektedir. (Rydz ve ark., 2015).

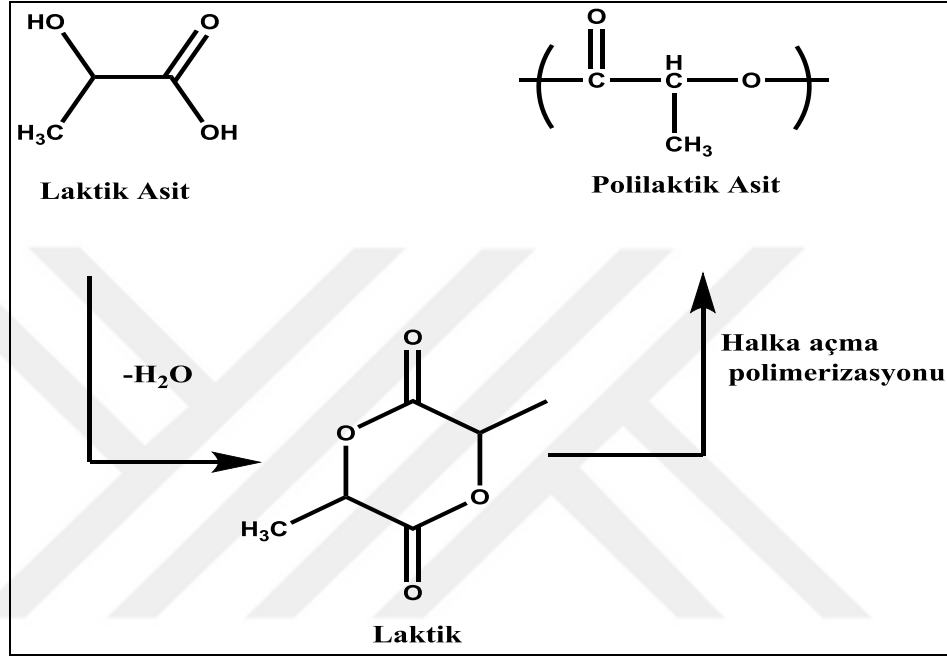


Şekil 1.1. Laktik Asit Monomerleri

PLA, kabul edilebilir termal plastikliğe, mekanik özelliklere ve biyouyumluluğa sahiptir. Bundan dolayı çeşitli uygulamalar için umut vaat eden bir polimer olmuştur(Kutz, 2011). D-enantiomerlerin miktarını, kristallik derecesi, erime sıcaklığı ve mekanik özellikler gibi PLA'nın özelliklerini etkilemektedir. Bu sebeple, farklı konsantrasyonlarda polimerlerin kopolimerizasyonu için farklı konsantrasyonlarda D ve L enantiyomer karışımları uygulanır (Eissa, 2011).

Laktik asitten PLA elde edilmesi, yüksek vakum altında çözücüler yardımıyla doğrudan bir yoğunlaştırma prosesi ile gerçekleştirilir. Bu işleme alternatif olarak, laktit diye adlandırılan bir sıklık dimer ara ürün eldesi sağlanır ve daha sonra çözücü kullanmadan sıklık laktitin katalitik halka açma polimerizasyonu yardımıyla PLA üretilir (Rasal ve ark., 2010). Bu şemalar Şekil 1.2’de gösterilmektedir. Düşük moleküler ağırlıklı PLA, standart olarak altı mekanik özelliğe sahiptir. Çözücünün çıkarılması ve çözücünün

yüksek vakum ile sıcaklık altında polimer üzerindeki tesiri, polimerin mekanik ve yapısal özelliklerini etkiler. Bu nedenlerden dolayı, bu teknikler PLA'nın renk bozulmasına ve rasemizasyonuna sebep olur. PLA'nın ticari üretimi laktit halka açma polimerizasyonunu kullanılarak doğrudan polikondensasyonun bu dezavantajlarını gidermek amacıyla yapılır (Eissa, 2011).



Şekil 1.2. PLA üretmek için reaksiyon şemaları

1.2.2. PLA'nın avantajları ve dezavantajları

PLA, diğer biyopolimerlere göre çevre dostu, termal olarak işlenebilir olması ve biyoyumluluk gibi önemli avantajlara sahiptir. PLA'nın bazı avantajları aşağıda sıralanmıştır.

Çevre dostu: PLA, sürdürülebilir ve yenilenebilir kaynaklardan (örneğin; mısır, pirinç ve buğday gibi) eldesi olduğu için biyolojik olarak ayrışabilir, gübrelenebilir ve geri dönüştürülebilir. Ek olarak üretimi karbondioksiti yakalar. Çevre dostu ve sürdürülebilirlik özelliklerinin bir neticesi olarak, PLA ilgi çekici bir biyopolimerdir (Mitrus ve ark., 2009).

Biyoyumluluk: PLA'nın en iyi yönü; biyomedikal uygulamada gösterdiği biyoyumluluğudur. Biyoyumlu bir malzeme, tanımı gereği, yerel dokularda kanserojen veya toksik etkiler oluşturmamalı ve bozunma sonrasında ortaya çıkan ürünler doku iyileşmesine herhangi bir müdahale etmemelidir. PLA, insan vücudunun içindeki hassas

canlı organizmalara implante edildiği zaman, sorun oluşturmamalıdır. Hidrolizden sürecinden sonra ortaya çıkan ürünler, trikarboksilik asit döngüsüne içine alınır ve vücuttan atılır (Rasal ve ark., 2010). PLA genellikle hidrolizle bozulun ancak azda olsa nadiren mikrobiyal saldırıyıda bozunabilir. Yüksek moleküler ağırlıklı PLA, yüksek sıcaklıklara ve neme maruz kaldığında mikroplarla kirlenmez (Eissa, 2011).

İşlenebilirlik: PLA, (PHA'lar), poli (hidroksil alkanatlar), poli (kaprolakton) (PCL), poli (etilen glikol) (PEG), vb. Gibi diğer biyopolimerlere göre daha iyi termal işlenebilir özelliğe sahiptir. PLA, genel olarak işlenebilir enjeksiyonlu kalıplama, şişirme, termoform, film ekstrüzyonu, film oluşturma ve elyaf eğirme vb. endüstriyel işlemler için kullanılır (Rasal ve ark., 2010).

PLA avantajlarının yanında, aşağıda verilen bazı sınırlamalara ve olumsuz özelliklerde sahiptir. PLA'nın bazı dezavantajları aşağıdaki sıralanmıştır.

Zayıf tokluk: Polimerler içerisinde kopma sırasındaki uzaması % 10'dan az olan PLA, oldukça kırılğan bir materyaldir. Mekanik olarak, çekme direnci ve çekmede elastik modülü poli (etilen tereftalat) (PET) ile aynı düzeyde olsa da, PLA'nın düşük toklukta olması sebebiyle yüksek stres seviyelerindeki deformasyon gerektiren uygulamalarla kullanımını kısıtlanmıştır (Rasal ve ark., 2010).

Yavaş bozunma hızı: PLA, ester gruplarının hidrolizi sonucu bozunur ve bozunma hızı, moleküler ağırlık, kristallik, moleküler ağırlık dağılımı, morfoloji, polimerin stereoizomerik içeriği ve su difüzyon hızı gibi etkenlere bağlıdır. Biyomedikal uygulamalar için belirleyici kriter genellikle bozunma olarak kabul edilir. Yavaş bozunma hızı, tüketici mallarının elden çıkarılmasında da bir sorun oluşturmaktadır (Rasal ve ark., 2010).

Hidrofobiklik: PLA, yaklaşık olarak 80 ° C statik su temas açısına sahip olduğu için nispeten hidrofobiktir. Bu düşük hücre afinitesi ile neticelenir ve doğrudan temasla yanındaki dokudan enflamatuar bir tepkiye sebep olabilir.

Reaktif yan zincir gruplarının eksikliği: PLA, yüzey ve toplu modifikasyonu güçleştiren, reaktif yan zincir grupları olmayan kimyasal olarak inert bir biyopolimerdir (Eissa, 2011).

Zararlı etki: PLA, hidrolizi sonucu, antibakteriyel bir madde olan laktik oluşur. Bu sebeple laktikte çevreye zararlıdır.

1.2.3. PLA'nın bozunması

PLA'nın bozulması, hidroliz, fotoliz, termal aktivasyon, radyoliz veya oksidasyon ile indüklenen ana zincirlerin yada makromoleküllerin yan zincirlerinin uzaklaşması ile gerçekleşir (Rydz ve ark., 2015).

Hidrolitik bozunma oligomerler ve nihai ürün monomerler oluşturmak için su harcayarak polimer omurgasında kimyasal bağların uzaklaşmasıdır. İlk önce, su molekülleri, suyla kararsız bağlara direk polimer yüzeyine ya da bununla beraber bağ hidrolizi izleyen polimer matrisine batırarak gerçekleşir. H₂O ile nükleofilik saldırıya (nötr hidroliz) ilave olarak, hidroliz bir asit, baz yada enzim ile de hızlandırılabilir (Rydz ve ark., 2015).

Fotoliz ile UV ışığı ve polimerlerin gama ışıması, genellikle çapraz bağlanmaya ve yarılmaya neden olan iyonları ve radikalleri üretir. Aynı zamanda oksidasyon, bu durumu karmaşık hale getirir, çünkü ışığa maruz kalma oksijen olmadığında görülür. Bu durum genel olarak malzemenin biyolojik bozulmaya karşı etkisini değiştirir. İzlenen parçalanma oranının, parçalanmış polimerin çoğunluğu tüketilene dek artması ve sonrasında polimerin çapraz bağlanmış olan kısmı için daha yavaş bir parçalanma olması beklenir (Ghanbarzadeh ve Almasi, 2013).

Alkali katalizlenmiş hidroliz Polimerin alkali şartlar altında parçalanması, ester grubunun karbonil karbonunda bulunan hidroksit anyonunun saldırısı ile başlar, böylelikle bir tetrahedral ara ürün meydana gelir. Bu süreç geri dönüşümlüdür ve tetrahedral ara malzemeye bağlı hidroksil ayrılır, bu şekilde esterin yenilenmesi sağlanır. Bununla beraber, tetrahedral ara malzemeye (RO-) bağlı eter hidrolize neden olup karboksilik asit ve alkol oluşumuna sebep olabilir. Tetrahedral ara malzemenin ester rejenerasyonu değil de hidrolizin tercih edilmesi, ortaya çıkan alkolün (R-OH) negatif bir yükü dengeleme kabiliyeti ile sonuçlanır; bu sebeple, asitli alkollerden meydana gelen esterler, alifatik alkollerden meydana gelen ester ile kıyaslandığında çok daha hızlı hidroliz gerçekleştirirler. Sonuç olarak, bir karboksil ve bir hidroksil grubu nihai ürün olarak üretilir (Rydz ve ark., 2015).

Asit-katalizlenmiş hidroliz düşük seviyedeki pH şartlarında; Polyesterlerin parçalanması, ester grubundaki karbonil oksijeninin bir hidronyum iyonu ile protonlanmasıyla başlar ve pozitif yük sebebiyle karbonil karbonu olduğundan daha fazla elektrofilik hale getirir. Su moleküllerinin karbonil karbona karşı saldırısıyla beraber baz

katalizli hidroliz esnasında üretilene benzer olan tetrahedral bir ara madde açığa çıkar. Tetrahedral ara madde ya estere geri dönebilir ya da karboksilik asit ve alkole ayrışabilir. Sonuç olarak, ester grubunun zincirindeki oksijen atomunun protonlanması ve sonrasında su ile reaksiyonu bir karboksil ve bir hidroksil grubu üretmektedir (Rydz ve ark., 2015).

PLA'nın ısı bozunma mekanizmaları genellikle PLA'nın ısı bozunması malzemenin ısı işlenmesi esnasında olur ve bunun sonucunda mekanik dirençler gibi malzemenin nihai özellikleri üzerinde etkili olur. PLA'nın termal bozunması, herhangi bir ana zincir'in kesme tepkimesinde dolayı kaynaklanır ve ayrıca molekül içi trans-esterifikasyon, zincirler arası trans-esterifikasyon tepkimesi ve oksidatif bozunma ile depolimerizasyondan kaynaklanır. Reaktif uç grupları, reaksiyona girmemiş başlangıç monomeri, artık katalizör ve diğer safsızlıklar, PLA'nın termal olarak parçalanmasına katkı sağlar. PLA ile ilgili yapılan çalışmalarda gayretlerin büyük çoğunluğu eriyik haldeki polimer bozulmasını engellemektir (Najafi ve ark., 2012).

1.2.4. PLA'nın güçlendirilmesi

Genel olarak lifler polimer malzemeye, mekanik özellikleri geliştirmek için dahil edilir. Yıllık bitki lifleri, PLA polimerinin güçlendirilmesinde kullanılan ve fazlaca bulunan yaygın biyomateryaldir. Bitkisel liflerin temel bileşeni selülozdur. Selüloz elyaf dolgulu polimerler, yenilenebilir hammaddelere odaklanarak önem kazanmıştır. Diğer taraftan lifli yapıda olan bazı mineraller de bulunmaktadır (Saharil ve Sapuan, 2011).

Polimerlerin güçlendirilmesinin, dolgu maddeleri kullanılarak yapılması polimer esaslı üretimlerde kullanılan yaygın bir metoddur. Nano ölçekli dolgu maddeleri son zamanlarda fazlaca dikkat çekmiştir. Zira nispeten sert bir nano yapılı polimer, katmanlı bir nanokliden elde edilebilir. Düşük dolgu içeriğine sahip bu nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde iyileşme sağlamıştır (Ren, 2011).

1.3. Vermikülit

Genleşme özelliğine sahip ve mika gruplarını temsil eden vermikülit endüstriyel alanda kullanılır. Vermikülit kahve, yeşil, sarımsı ve hatta siyah renkte bile olabilir. Yüksek sıcaklıklarda ani ısıya tabi tutulan vermikülit yaprak şeklinde katman olup ayrılmakta ve uzama meydana gelmektedir. Genleşmenin sebebi vermikülit'in yapısında bulunan kristal suyun bir anda buharlaşması neticesinde oluşan buhar basıncından dolayı düşünülmektedir. Genleşme olayının nedeninin tam olarak açıklanamamasının sebebi,

ağırlıkça aynı oranda su ihtiva eden numunelerin bile farklı oranlarda genleşme olmasıdır. Genleşme sonunda malzemenin yoğunluğu, yaklaşık olarak 10 kat azalmış olup, $0,8 \text{ g/cm}^3$ 'den $0,08 \text{ g/cm}^3$ 'e kadar inmektedir. Yoğunluktaki bu düşüşün sebebi, vermikülitin kalitesine ve genleştirmenin yapıldığı fırının performansına bağlıdır. Genel olarak dünya vermikülit üretimi mevcut yatakların açık ocak işletmeciliği ile olmaktadır. Üretim esnasında kalite ve miktar açısından ekonomik kısıtlar içinde kalan cevher zenginleştirme biriminde gerekli zenginleştirme ve arkasından genleştirme işlemi yapılır. Ocaktan çıkan malzeme, beslemenin yapıldığı bunkerlere taşınmaktadır. Cevher çekiçli kırıcıya gelmeden önce tanelere basınçlı su ile muamele ederek killi malzeme cevherden ayrışır ve kırma ünitesinden sonra malzeme taneli sınıflandırıcıya gönderilerek sınıflara ayrılır. Sonrasında elde edilen ürün çubuklu değirmenlerden geçirilerek ve yaş eleme metodu ile farklı tane boyutlarına göre ayrılmaktadır. Bu işlemden sonra ayrılan malzemenin büyük çoğunluğu başka herhangi bir işlem yapmaya gerek duyulmamaktadır.

Vermikülitlerin avantajları;

- Ekonomik olması
- Kokusuz olması
- Yanmaz özellikte olması
- Isı yalıtımının iyi olması
- Toksin dumanlar yaymaması

1.4. Birleştirici Kimyasallar

Kompozit malzemede bulunan polimer matrisi ve dolgu maddesi arasında bağlanmayı arttıran kimyasal maddelere birleştiriciler adını verebiliriz. Organik, inorganik ve inorganik-organik olmak üzere birleştiricileri üç gruba ayırabiliriz. Anhidritler, izosiyanatlar, amidler, akrilatlar, imidler, klorotiyazinler, epoksiler, monomerler, organik asitler, polimerler ve kopolimerler organik ajanlara örnektir. Plastik kompozitler için kullanılan inorganik ajanlar ise sadece silikatlardır. Silanlar ve titanatlar organik-inorganik ajanlara örnek gösterilebilir (Lu ve ark., 2007).

Plastik kompozitler için kullanılan organik birleştiriciler normalde iki veya daha fazla fonksiyonel gruba sahiplik etmektedirler. Bu fonksiyonel gruplar; maleik anhidritleri için $[-(\text{CO})_2\text{O}-]$, izosiyanatlar için $(\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O})$, diklorodiyazin türevleri için $(-\text{Cl}-)$ kovalent veya hidrojen bağ yapabilmesi için selüloz ve ligninin başlıca polar hidroksil $(-\text{OH})$ grupları ile tepkimeye girerler (Raj ve Kokta, 1991). Bununla beraber organik ajanlar aşırı kopolimerizasyonuyla birlikte polimer matrisine modifiye yapılarak da kullanılabilir.

Böylelikle polimer matrisi ile lignoselülozik dolgu maddeleri arasında daha güçlü bir çapraz bağlanma ve adhezyon oluşabilmektedir. Maleik, asetik, fitalik anhidritler ve süksinikler plastik kompozitler için en çok kullanılan birleştirici ajanlardır. Asetik anhidrit (AA), fitalik anhidritler (PHA) ve süksinik anhidrit (SA) yapılarında karboksilat fonksiyonel gurupları (-COO-) barındırırlar ve odun elyafları ile hidrojen bağlanması (esterleşme) oluşabilir. Maleik anhidrit (MA) doymamış karbonil bileşiği olup iki karboksilat (-COO-) ve karbon-karbon çift bağı gurupları barındırmaktadır. Bu sayede ara yüzde güçlü çapraz bağlanmalar ya da adhezyon oluşacaktır. Ancak maleik anhidrit (MA) molekül zinciri polimer matrisi ile odun lifinden çok kısadır. Bu yapısal farklılıktan dolayı arayüz adhezyonu iyileştirme etkinliği azaltmaktadır (Morrison ve Boyd, 1992). Bu sebeple maleik anhidrit (MA) genel olarak aşırı kopolimerizasyonu polimer matrisine aşılama yapılarak kullanılmaktadırlar. SEBS-MA, SMA MAPP ve MAPE, vb. modifiye edilmiş kopolimerler birleştirici ajan olarak kullanılırlar (Oksman ve ark., 1998). Lignoselülozik ya da inorganiklerin plastik matrisi içerisine takviyesi sonucunda elde edilen bu malzemelerin üretim esnasındaki sorunlar iki ana başlık altında toplanabilir. Bunlardan ilki, lignoselülozik ya da inorganik takviye elemanların nem ve sıcaklığa duyarlı olması ve ikincisi, hidrofilik özellikteki lignoselülozik ve inorganik malzeme ile hidrofobik nitelikteki polimer matris arasındaki uyumsuzluktan oluşan bağlanma sorunlarıdır. Birleştirici; bir yandan hidrofilik lignoselülozik ve inorganik madde ile kimyasal bir bağ oluşturup, diğer yandan hidrofobik polimer matris zincirini ıslatıp ikisinin birbirine bağlanmasını sağlar (Oksman ve Lindberg, 1998).

Plastik kompozitlerin odunun liflerinin bozunma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda üretilmesi sırasında birçok plastik için sıcaklık sorun olmamaktadır. Bir diğer olumsuz etki rutubet ise, kullanılacak olan lignoselülozik ya da inorganik takviye elemanlarına kurutma işlem yapılması sayesinde ortadan kaybolmaktadır. Lignoselülozik ve inorganik malzeme ile polimer matris arasındaki uyumsuzluk hususunda birçok araştırma yapılmış ve bu çalışmalarda lignoselülozik ile inorganik malzeme yüzeylerinin modifikasyon yoluyla hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya dönüştürülmesinin zorunluluğu ortaya çıkmıştır (Pritchard, 2004). Bu amaç doğrultusunda çeşitli birleştirici ajanlar kullanılmıştır. Bu ajanlar arasında en çok kullanılan kimyasallar maleik anhidritle (MA) aşılama yapılmış sentetik polimerlerdir. Uyumlaştırıcı kimyasalların kullanımı üzerine yapılan çok sayıdaki çalışmada sentetik polimerler ile modifiye edilmiş maleik anhidritin lignoselülozik ve inorganik dolgu maddesi ile polimer arasında bir bağ kurma görevini

üstlendiği kanıtlanmıştır. Aşılama yapılan maleik anhidritin molekül ağırlığı ve miktarı, uyumlaştırmanın etkinliği için önemli faktörlerdir (Sanadi ve ark., 1994).



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Mathew ve ark. (2005) Biyobozunur kompozit malzemeyi, takviye olarak mikrokristalin selüloz (MCC) ve matris olarak polilaktik asit (PLA) kullanılarak hazırlamışlardır. PLA, laktik asit polyesteridir ve MCC, amorf bölgeleri uzaklaştırmak için asit hidroliziyle yüksek kaliteli odun hamurundan türetilen selülozdur. Kompozitler ağırlıkça % 25'e kadar farklı MCC içerikleri ile hazırlanmıştır ve referans malzeme olarak odun unu ve odun hamuru kullanmışlardır. Genel olarak, MCC / PLA kompozitleri referans materyallere kıyasla daha düşük mekanik özellikler göstermiştir. Dinamik mekanik termal analiz (DMTA), MCC ilavesiyle depolama modülünün arttığını göstermiştir. Malzemeler üzerindeki X-ışını kırınımı (XRD) çalışmaları, kompozitlerin saf bileşenlerden daha az kristalli olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, malzemelerin taramalı elektron mikroskop (SEM) çalışması, MCC'nin, zayıf mekanik özellikleri açıklayan kristal selüloz fibrillerinin agregaları olarak kaldığını göstermiştir. Ayrıca, MCC kompozitlerinin kırılma yüzeyleri, MCC ve PLA matrisi arasındaki zayıf yapışmanın bir göstergesidir. 58 °C'deki kompost toprağındaki biyolojik bozunma çalışmaları, WF kompozitlerinin WP ve MCC kompozitlerine kıyasla daha iyi biyobozunurluğa sahip olduğunu göstermiştir. Kompozit performansların, selüloz agregalarının mikro-iplikçiklere ayrılması ve geliştirilmiş yapışma ile iyileşmesi beklenmekte olduğunu belirtmişlerdir.

Huda ve ark. (2006) mikro bilgisayarlı bir kalıplama sistemiyle üretilen çevre dostu odun lifi takviyeli polilaktik asit kompozitlerin işlenmesi ve fiziko-mekanik özelliklerini belirlemişlerdir. Odun lifleri ile takviye edilmiş polilaktik asit (PLA) esaslı kompozitlerin mekanik, termomekanik ve morfolojik özellikleri geleneksel polipropilen (PP) esaslı kompozitlerin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Yapılan mekanik testler sonucunda, odun lifi ile takviye edilmiş polilaktik asit kompozitlerin mekanik özelliklerinin, saf PLA'nın mekanik özelliklerinden önemli ölçüde daha yüksek olduğu görülmüştür. Aynı lif içeriğine sahip PLA esaslı kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülü geleneksel PP kompozitlerin elastikiyet modülünden daha iyi olduğu belirlenmiştir. MA aşılınmış polipropilen birleştirme ajanının eklenmesi, kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmiştir. Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılan mikro yapı çalışmaları, matris ve odun lifleri arasında önemli bir ara yüzey bağı olduğunu göstermiştir.

Cheng ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada tavuk tüyü lifi (TTL)/ polilaktik asit (PLA) kompozitlerin mekanik ve termal özellikleri araştırmak istemişlerdir. Farklı

oranlarda TTL kullanılarak hazırlanan kompozitler enjeksiyon kalıplama metodu ile üretilmiştir. Üretilen PLA kompozitlere; dinamik mekanik analiz (DMA), termomekanik analiz (TMA), termogravimetrik analiz (TGA) ve çekme testi uygulanmıştır. Yapılan mekanik testler sonucunda dolgu maddesi miktarı arttıkça elastikiyet modülü de artmıştır. TTL ile takviye edilen PLA kompozitler yüksek yük taşıma kapasitesi gerektirmeyen gerçek uygulamalar için uygun mekanik ve termomekanik özellikler sunmuştur.

Chow ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada, PLA, dikumil peroksit (DCP) ve maleik anhidrit (MA) karıştırarak maleik anhidrit aşılantı polilaktik asit (PLA-g-MA) hazırlamışlardır. Aşılantı oranı üzerine DCP ve MA konsantrasyonunun etkisi belirlenmiştir. PLA kompozitler pres kalıplama yöntemi ile üretilmiştir. PLA kompozitlerin üç noktalı eğilme direnci ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri incelenmiştir. PLA-g-MA aşılama yüzdesinin hem DCP hem de MA konsantrasyonlarından etkilendiği; ancak, DCP'nin daha derin bir etki oluşturduğu görülmüştür. PLA-g-MA ilavesiyle, PLA ve haloysit kil (HNC) arasındaki bağlanma ve eğilme özelliklerinde iyileşme gözlemlenmiştir. PLA/HNC kompozitlerin kristallik derecesinin, PLA-g-MA ilavesiyle önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir.

Acar ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada, polimer matris, yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), dolgu maddesi pirinç sapları ve bağlayıcı madde olarak maleik anhidrit ile grafitlenmiş polietilen (MAPE) kullanarak kompozitleri üretmişlerdir. Kompozit örnekler, tek vidalı bir ekstruder yardımıyla granül haline getirildikten sonra hidrolik pres yardımıyla levhalar haline getirilmiştir. Üretilen kompozitlerin, mekanik (çekme direnci, çekmede elastikiyet modülü, eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü ve darbe direnci) özellikleri ile su alma yüzdeleri araştırılmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre lignoselülozik dolgu miktarı arttıkça çekme direnci düşmüştür. Ancak bağlayıcı madde olarak kullanılan MAPE kompozit örneklerindeki çekme direncinde iyileşme meydana getirmiştir. Çekmede elastikiyet modülü lignoselülozik dolgu miktarı artışına paralel olarak yükselmiştir. Dolgu maddesi miktarının artması eğilme direncini çok etkilememiştir. Ancak %50 dolgu maddesi içeren kompozitlere MAPE eklenmesi eğilme direncini önemli ölçüde arttırmıştır. Lignoselülozik dolgu madde oranının artışı darbe direncini önemli ölçüde düşürmüştür. Ancak bağlayıcı madde MAPE kullanılan kompozit örneklerinde bir nebze olsa iyileşme görülmüştür. Kompozitlerin su alma özelliklerine bakıldığında dolgu madde miktarının artmasıyla, örneklerin su alması artmıştır. Ancak

kompozitlere bağlayıcı madde MAPE eklenmesi, su alma oranını bir nebze düşürdüğü anlaşılmıştır.

Chin ve Wu (2015) yaptıkları çalışmada polilaktik asit (PLA) ve kullanılmış kahve çekirdekleri (KKÇ) içeren kompozit malzemelerin morfolojisini, mekanik özelliklerini ve biyolojik olarak çözünebilirliğini değerlendirmişlerdir. Maleik-anhidrid (MA) aşılı polilaktik asit (PLA-g-MA) ve işleminden geçirilmiş, çapraz bağlı, kullanılmış kahve çekirdekleri (TKKÇ), ile elde edilen kompozitlerin istenen özelliklerini geliştirmek için kullanmışlardır. MA aşılanmış PLA kullanılarak üretilen kompozit örneklerin mekanik sonuçları saf PLA kullanılan kompozit örneklerin sonuçlarına nazaran iyi çıktığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç graft polimer ve TKKÇ arasında oluşan bağ uyumluluğuna bağlanmıştır. TKKÇ'nin PLA-g-MA matriks içindeki dispersiyonu, ester oluşumu nedeniyle oldukça homojen olmuş, dallanmış ve çapraz bağlı makromoleküllerle sonuçlanmıştır. Sonuç olarak, PLA-g-MA / TKKÇ kompozitler daha düşük erime viskoziteleri sergilemiştir ve bu nedenle daha kolay işlenmiştir. PLA-g-MA / TKKÇ kompozitinin su alma direnci, PLA / KKÇ'den daha fazla ve toprak kompostuna gömüldükten sonra meydana gelen kütle kayıpları, her iki malzemenin de, özellikle yüksek KKÇ ikame seviyelerinde biyolojik olarak parçalanabildiğini göstermiştir. PLA / KKÇ ve PLA-g-MA / TKKÇ kompozitleri saf PLA'dan daha biyobozunur olduğu belirlenmiştir.

Shanshan ve ark. (2016) MA modifiyeli odun lifi/PLA kompozitlerinin üretimi için, ham madde olarak odun unu ve polilaktik asit (PLA), modifiye edici olarak maleik anhidrit (MA) ve başlatıcı olarak dikumil peroksit (DCP) kullanıldığı, tek aşamalı reaktif ekstrüzyon ile hazırlamışlardır. MA konsantrasyonunun, kompozitlerin morfoloji, termal stabilite, reolojik ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenmişlerdir. MA ilavesi, kompozitlerin uyumluluğunu önemli ölçüde arttırdığını tespit etmişlerdir. Termal ve reolojik sonuçlar, MA konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, kompozitlerin termal stabilitesinin azaldığını, kompozitlerin depolama modülünün ve karmaşık viskozitesinin de azaldığını göstermiştir. MA ile modifiye edilmiş kompozitler, modifiye edilmemiş olanla karşılaştırıldığında mekanik dirençlerin arttığı gözlemlenmiştir. MA konsantrasyonu arttıkça, kompozitlerin gerilme ve bükülme mukavemeti önce artmış, sonra azalmış ve MA konsantrasyonu %1 oranında olduğunda maksimum seviyeye ulaşmıştır. MA modifiye edilmiş kompozitler, modifiye edilmemiş olanlardan daha iyi bir su alma direnci gösterdiğini belirtmişlerdir.

Altuntaş ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada PLLA-PP kompozitlerin özelliklerini geliştirmek amacıyla MAPP ve lignoselülozik dolgu maddesini kullanmışlardır. Kompozit numunelerin mekanik (çekme, eğilme ve darbe), termal (TGA ve DSC), kimyasal (FTIR) ve morfolojik (SEM) özellikleri incelenmiştir. Polimer matrisine dolgu maddesi ve MAPP ilavesinin, çekmede elastikiyet modülü ve darbe dayanımı hariç mekanik özelliklerini iyileştirdiği bulunmuştur. Camsı geçiş noktası (T_g), erime noktası (T_m) ve kristalizasyon sıcaklığı (T_c), hem dolgu maddesi hem de MAPP ilavesiyle artmıştır. SEM görüntüleri, MAPP ilavesinin kompozitlerin bütünlüğünü arttırdığını ve polimer matrisindeki boşlukları azalttığını göstermiştir. FTIR sonuçları MAPP ilavesi ile PP ve PLLA arasında daha iyi etkileşimler olduğunu göstermiştir. TGA sonuçlarına göre, kompozitlere MAPP ve odun unu ilavesi termal bozulmayı hızlandırmıştır.

Zhang ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada ilk önce PLA polimerini maleik anhidrit ile modifiye etmişlerdir. PLA ve odun lifi kompozitleri içerisine farklı oranlarda bu uyumlaştırıcı ajan ilave edilerek enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretimler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompozitlerin XRD, SEM TGA, DMA, su alma ve mekanik analizleri belirlenmiştir. Kompozitlerin içerisine %30 oranında bağlayıcı ilave edildiğinde en yüksek çekme ve eğilme direnci değerleri elde edilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde odun liflerinin PLA matrisi içerisinde daha iyi dağılım gösterdiği ve matris ile lif arasındaki uyumun iyileştiği görülmüştür.

Chen ve ark. (2018) çalışmalarında PLA matrisine yüzey modifikasyonu uygulanmış kenaf lifleri ve çok duvarlı karbon nanotüp ile takviye ederek özelliklerini belirlemişlerdir. Silan bağlanma ajanı kullanılarak kimyasal bağ gerçekleştirilmiş ve PLA ile kenaf lifleri arasında bağlanma sağlanmıştır. Pres kalıplama yöntemi ile üretilen PLA esaslı kompozitlerin çekme ve darbe direnci, elektrik iletkenliği, anti statik test ve biyobozunurluk analizi gerçekleştirilmiştir. Saf PLA ile üretilen kompozitler karşılaştırıldığında çekme ve darbe dirençlerinde artış meydana gelmiştir. PLA içerisine hidrofilik kenaf liflerinin ilave edilmesi ile daha çevre dostu kompozitler elde edilmiştir.

Balart ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada, dolgu malzemesi olarak lignoselülozik fındık kabuğu unu, polimer matris olarak biyobozunur polilaktik asit (PLA) materyalleri ile plastik kompozitleri üretmişlerdir. Bu üretimi çift vidalı ekstruder yardımıyla, pres kalıplama yöntemiyle yapmışlardır. Üretilen PLA kompozitlerin, mekanik özelliklerine, termal özelliklerine, fiziksel özelliklerine, FTIR analizlerine ve SEM görüntülerine bakılmıştır. Dolgu malzemesi oranı arttıkça, eğilmede elastikiyet modülü ve sertlik (shore

D) değerleri artarken eğilme ve darbe direnci azalmıştır. TGA sonuçlarına göre dolgu maddesi oranı arttıça, ağırlık kaybı yüzdesi düşmüştür.

Ertaş ve ark. (2019) yapmış oldukları çalışmada lignoselülozik madde ve halloysite inorganik madde ekleyerek PLA kompozitleri üretmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada dolgu maddesi ile PLA polimeri arasında bağlanmayı artırmak için graft PLA üretmişlerdir. Ürettikleri graft PLA'yı kompozitlerde kullanarak teknolojik özelliklerini araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre uygun şartlarda ürettikleri graft PLA kompozitlerin mekanik özellikleri önemli derecede yükselttiğini göstermişlerdir.



3. MATERYAL VE METOT

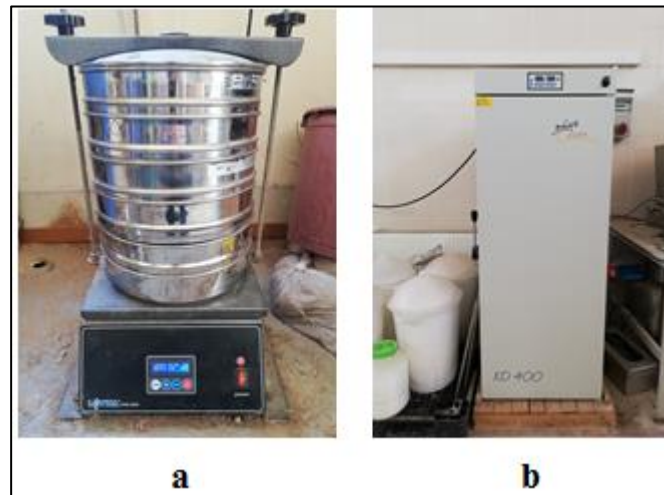
3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan biyobozunur polilaktik asit (PLA) O-Kuma-Granules firmasından temin edilmiştir. Kompozitlerinin üretimi için kullanılan testere talaşı Kahramanmaraş küçük sanayi sitesinden ve inorganik vermikülit ise özel bir firmadan satın alma yoluyla temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan maleik anhidrit, toluen ve metanol Merch firmasından ve dicumyl peroxide (DCP) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Hammaddelerin hazırlanması

Kahramanmaraş kereste atölyesinden alınan odun talaşları şekil 3.1.a'de gösterilen sarsak elekte elenmiştir. Sarsak elek 20-40-60-80-100 ve 200 mesh'lik 5 kısımdan oluşmaktadır. Bu çalışma için 60 mesh'lik elekten geçip 80 mesh'lik eleğin üzerinde kalan odun unu kullanılmıştır. 80 mesh boyutunda elenen odun unu elendikten sonra rutubetinin uzaklaşması için şekil 3.1.b'de gösterilen etüvde 24 saat boyunca 103 ± 2 °C'de kurutulmuştur.

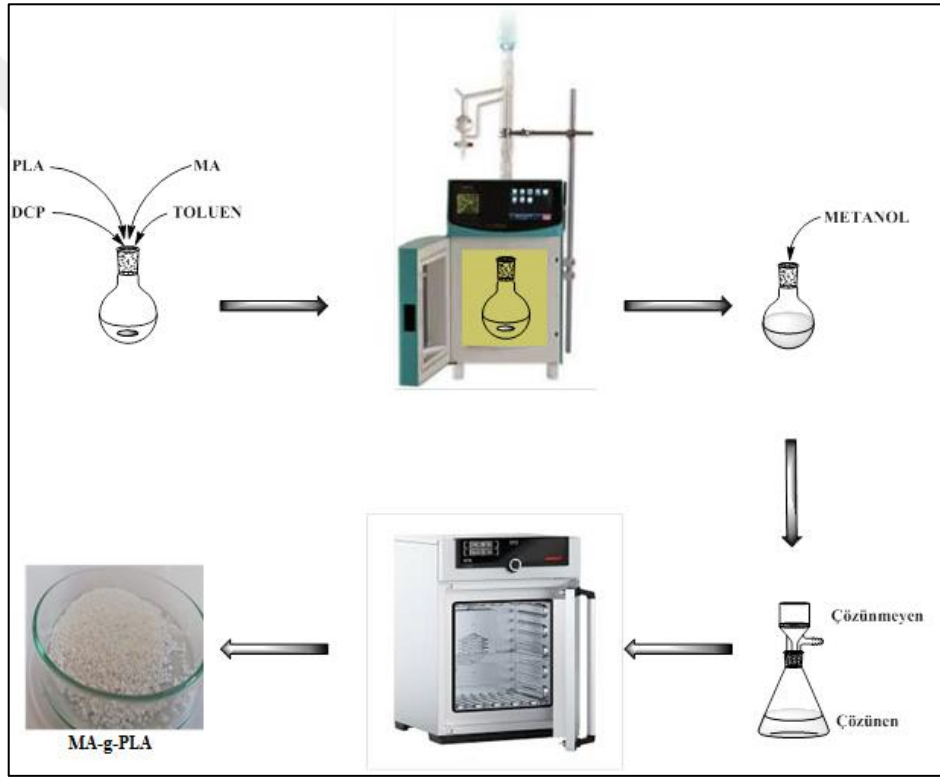


Şekil 3. 1. a: Sarsak elek b: Etüv

3.2.2. Kompozitlerde Bağlayıcı Olarak Kullanılan PLA-g-MA Maddesini Üretimi

Maleik anhidrit ile graftlanmış polilaktik asit (PLA-g-MA) kompozitlerin üretiminde kullanılmak için sentezlenmiştir. 40-60 mesh boyutlarındaki PLA 60 °C

sıcaklıktaki etüvde 6 saat boyunca kurutulmuştur. PLA peletleri balon joje içerisindeki tolüene eklenmiş 110 °C'deki mikro dalga fırınında geri soğutucu altında çözünmüştür. PLA peletleri tolüen içerisinde tamamen çözündükten sonra 5 gram dicumil peroksit ilave edilmiştir. Dicumil peroksit ilave edilen çözelti 20 dakika boyunca 110 °C'de mikrodalga reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Daha sonra çözelti içerisine 5 gram maleik anhidrit ilave edilmiş 110 °C'de 20 dakika mikrodalgada manyetik karıştırıcı yardımıyla reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Geçen süre sonunda mikrodalgadan çıkarılan çözelti soğutulmaya bırakılmıştır. Soğuyan çözelti katılaşmış ve reaksiyona girmemiş DCP ve MA'nın uzaklaştırılması için filtreden geçirilmiştir. Filtrelenen PLA-g- MA metanol ile tekrar tekrar yıkanarak 50 °C sıcaklıktaki etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.



Şekil 3. 2. PLA-g-MA üretimi iş akış şeması

3.2.3. Kompozitlerin Üretilmesi

Kompozitler için hazırlanan PLA polimeri 60 °C'de 6 saat etüvde bekletilmiştir. Testere talaşı ve vermikülit nem içeriğinin tamamen kaldırılması için etüvde 24 saat 103±2 °C'de bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulan maddelerden çizelge 3.1'deki formülasyona uygun olarak kompozisyonlar üretilmiştir. PLA, odun unu, vermikülit ve MA-g-PLA ile hazırlanan kompozisyonlar homojen karışım oluşturması için yüksek devirli bir karıştırıcı ile karıştırılmışlardır.

Çizelge 3.1. Kompozit örneklerinin üretimi için hazırlanan karışım formülleri

Numuneler	PLA (%)	Odun unu (%)	Vermikülit (%)	PLA-g-MA (gr)
PL100	100	0	0	0
PL-10W	90	10	0	0
PL-20W	80	20	0	0
PL-10V	90	0	10	0
PL-20V	80	0	20	0
PL-15W/V	70	15	15	0
PL-10W-MA	90	10	0	3
PL-20W-MA	80	20	0	3
PL-10V-MA	90	0	10	3
PL-20V-MA	80	0	20	3
PL-15W/V-MA	70	15	15	3

Kompozitlerin üretimini Rondol Microlab marka çift vida ekstruder kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan karışımlar vida dönüş hızı 50 devir/dk ve ana besleyiciden çıkış bölümü arasındaki kovan sıcaklık profili: 110-150-170-175-180 °C olacak şekilde ayarlanan ekstruderden geçirildi. Ekstrüzyon işlemi sonrası elde edilen sıcak kompozitler su banyosunda soğutulurken istenilen ebatlarda otomatik pelletizer makinasında pelet haline getirilmiştir. Üretilen peletler etüvde kurutulduktan sonra, Carver marka hidrolik preste, 250×250×2 mm ebatlarında, özel alüminyum kalıpta, sıcak pres kalıplama tekniği ile 2±0,1 mm kalınlığında levha formuna dönüştürülmüştür. Kalıplama işlemi 180 °C pres sıcaklığında 9 bar gösterge basıncı altında 20 dakika sürede gerçekleştirilmiştir.



a

b

Şekil 3. 3. (a) Ekstruder, (b) Sıcak pres

Hazırlanan test örnekleri iklimlendirilmek amacıyla KSÜ Orman Fakültesindeki Odun Kompozitler Laboratuvarına getirilmiştir. Bu levhalar daha sonra kompozit örneklerle uygulanacak olan test tekniğine göre farklı ölçülerde kesilerek boyutlandırılmıştır. Test örnekleri ASTM D-618 standardına uygun olarak %60 ±5 bağıl nem ve 20 ±2 °C sıcaklık

şartlarına sabitleştirilen iklimlendirme dolabına konularak en az 60 saat iklimlendirilmiştir. Şekil 3.4’de kompozitlerin üretiminde kullanılan ekstruder ve sıcak pres makineleri görülmektedir.

3.2.4. Mekanik testler

Üretilen PLA kompozitlerin örneklerinin mekanik özelliklerini belirlemek için eğilme direnci, çekme direnci ve darbe (şok) direnci olmak üzere 3 farklı test yapılmıştır.

Eğilme direnci testleri Zwick/Roell Z010 Üniversal Test Makinesi ile uygun test aparatları yardımıyla 2 mm kalınlıkta, 13 mm genişlikte ve 120 mm uzunlukta örnekler kullanılarak yapılmıştır. Kırma hızı 2 mm/dk ve dayanaklar arasındaki açıklık 80 mm olarak ayarlanmıştır. Eğilme direnci testleri ASTM D 790–03 standardına göre yapılmıştır.

Çekme direnci testleri Zwick/Roell Z010 Üniversal Test Makinesi ile uygun test aparatları yardımıyla 2 mm kalınlıkta, 13 mm genişlikte ve 165 mm uzunlukta örnekler kullanılarak yapılmıştır. Cihazda çene hareket hızı 5 mm/dk olarak ayarlanmıştır. Çekme direnci testleri ASTM D 638 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

İzod şok (darbe) dayanımı testi için öncelikle 2 mm kalınlıkta, 13 mm genişlikte ve 65 mm uzunlukta örnekler üzerinde Polytest RayRan cihazı ile çentik (0,25 mm) açılmıştır. Daha sonra testler pandüllü şok cihazı (Zwick Roell. HIT5.5P) ile yapılmıştır. şok testi, ASTM D 256 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 4. Shore D Manuel test stand

3.2.5. Kompozit malzemelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Üretilen Odun Plastik Kompozitlerin fiziksel özellikleri ASTM standartlarına uygun olarak yapılmıştır.

3.2.5.1. Kompozit malzemelerin Yüzey sertliği (Shore D) özelliklerinin belirlenmesi

Kompozit örneklerin yüzey sertliği (Shore D) Şekil 3.5. de görülen manuel test stand marka, model: HPA cihazıyla yapılmıştır.

3.2.5.2. Su alma oranlarının belirlenmesi

Su alma oranlarının belirlenmesi KSÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. 13×25×2 mm ölçülerinde hazırlanan örnekler hassas terazide tartılmıştır. Örnekler deney süresince oda sıcaklığında saf su içerisinde bekletilmiştir.

Ölçümler 0, 72, 144, 240 ve 336 saatlerde olmak üzere toplamda 5 kez hassas terazide tartılmıştır. Her süre sonunda sudan çıkarılan örneklerin üzerindeki fazla sular peçete ile alındıktan sonra Şekil 3.6' daki hassas terazi yardımıyla ağırlıklar hesaplanmıştır. Su alma oranını belirlemek için aşağıdaki eşitlikten faydalanılmıştır.

$$SA = \frac{m_y - m_k}{m_k} \times 100$$

SA = Su alma oranı (%)

M_k = Örneğin ilk ağırlığı (g)

M_y = Örneğin suda bekletildikten sonraki ağırlığı (g)



Şekil 3.6. Hassas terazi

3.2.5.3. Kalınlık artış oranı belirlenmesi

Su alma oranı için örnekler KSÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. 13×25×2 mm ölçülerinde hazırlanan örnekler orta noktadan kumpas ile ölçülmüştür. Örnekler deney süresince oda sıcaklığında saf su içerisinde bekletilmiştir. Ölçümler 0, 72, 144, 240 ve 336 saat aralıklarla olmak üzere toplamda 5 kez ölçme işlemi yapılmıştır. Her süre sonunda sudan çıkarılan örnekler üzerindeki fazla sular peçete ile alınmıştır. Tekrar kumpas ile tam orta noktasından ölçülmüştür. Kalınlık artışı için aşağıdaki eşitlikten faydalanılmıştır.

$$KA = \frac{e_y - e_k}{e_k} \times 100$$

KA = Kalınlık artış oranı (%)

e_y = Suda bekletilen örneklerin kalınlığı (mm)

e_k = İklimlendirilmiş örnek kalınlığı (mm)

3.2.6. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) analizleri

Bu çalışma kapsamında, kimyasal olarak modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş lignoselülozik maddeler ve bu lignoselülozik maddelerden üretilen kompozit malzemelerin FTIR analizleri yapılmıştır. Bu analizler için kompozit üretimine uygun bir biçimde daha önceden öğütülen ve kurutulan lignoselülozik maddeler doğrudan analize tabi tutulmuş, kompozit malzemeler ise IKA laboratuvar tipi öğütücüde 0,5-1 mm boyutlarında öğütülmüştür. Daha sonra öğütülen numuneler 103±2 °C'ye ayarlı fırında tam kuru hale gelinceye kadar kurutup fosfor pentaoksit içeren desikatörde bekletildikten sonra Agilent Technologies Cary 630 FTIR spektrometre cihazı ile FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.7. Termal testler

3.2.7.1. Termo gravimetrik analiz (TGA) yöntemi

TGA analizleri için ilk önce kompozit malzemeler IKA laboratuvar tipi öğütücüde 0,5-1 mm boyutlarında öğütülmüştür. Daha sonra öğütülen numuneler 103±2 °C'ye ayarlı fırında tam kuru hale gelinceye kadar kurutup, fosfor pentaoksit içeren desikatörde bekletilmiştir. Sonrasında SHIMADZU TGA-50 marka cihaz kullanılarak 50 mL/dk akış hızındaki azot gazı ortamında ve ısıtma hızı 10 °C/dk olacak şekilde 25-800 °C sıcaklıklar arasında TGA analizleri yapılmıştır.

3.2.7.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz yöntemi

DSC analizleri için önceden öğütülerek 250-400 µm boyutlarına getirilen kompozit malzemeler, 1-5 mg arasında tartılıp, alüminyum DSC-PAN içerisine yerleştirildikten sonra özel presi ile sıkıştırılıp, SHIMADZU DSC-60 marka cihazda 25-200 °C sıcaklıklar arasında 10 °C/dk artan ısıtma hızında ve 50 mL/dk akış hızındaki azot gazı ortamında analiz edilmiştir.

3.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Bu çalışma kapsamında elde edilen kompozit malzemelerin morfolojik özelliklerini belirlemek için ZEISS/EVO LS10 cihazında SEM analizleri yapılmıştır. Kompozitlerin SEM görüntülerini almak için, ilk önce kompozit malzemeler sıvı azot içerisinde bekletildikten sonra çekiç ile kırılarak düzgün bir kırılma yüzeyleri elde edilmiştir. Elde edilen bu kırılma yüzeyi, analiz öncesinde SEM cihazına ait özel kaplama cihazında 100 Angström kalınlığında altın ile kaplanmıştır. Daha sonra kırılma yüzeyleri altın kaplanan numunelerin üç farklı bölgesinden SEM görüntüleri alınmıştır.

3.2.9. Kullanılan istatistiksel yöntem

Örnek grupları belirlenen standartlara göre testleri yapıldıktan sonra, elde edilen veriler SPSS 20.0 istatistik programı kullanılarak analiz edilmiştir. Analizler %95 güven düzeyi esas alınarak yapılmıştır. Yapılan çalışmada örnek gruplarının birbirleri arasında fark olup olmadığının belirlenmesi için Anova varyans analizi uygulanmıştır. Örnek grupların farklılıklarının ortaya konulmasında ise Duncan ortalama ayırım testi uygulanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

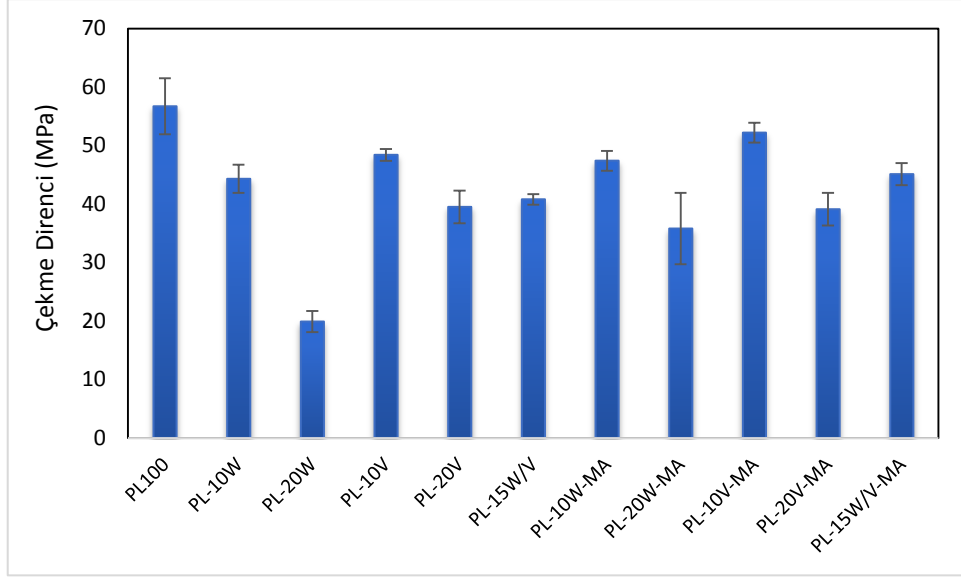
4.1. Mekanik Özellikler

PLA kompozitler içerisine odun unu ve inorganik vermikülit maddesinin eklenmesi ile elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri çizelge 4.1’de verilmiştir. Polimer ile dolgu maddesi arasındaki uyumsuzluğu gidermek amacıyla mikro dalga yöntemi ile elde edilen MA-g-PLA bağlayıcı madde kullanılmıştır. Kompozitlerin mekanik özelliklerini belirlemek için çekme direnci çekmede elastikiyet modülü, eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü ve darbe direnci sonuçları elde edilmiştir. Çizelge 4.1’de istatistik analiz verilerine göre Duncan ortalama ayırım test sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Odun Plastik Kompozit Malzemelerin Mekanik Direnç Ölçüm Değerleri

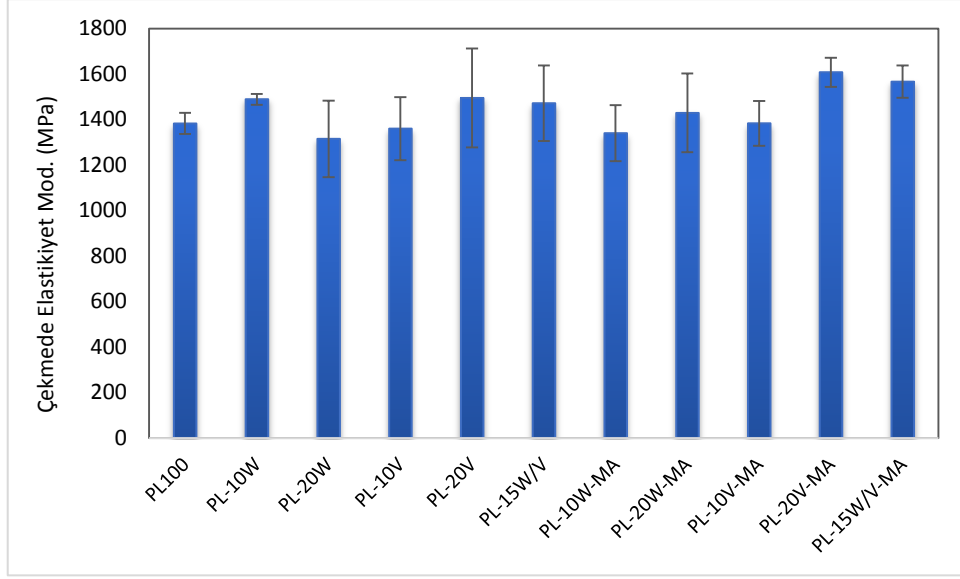
Kompozit Kodu	Çekme Direnci (MPa)	Çekmede Elastikiyet Modülü (MPa)	Eğilme Direnci (MPa)	Eğilmede Elastikiyet Modülü (MPa)	Darbe Direnci (kJ/m ²)
PL100	56,7G* (4,8)**	1382,3AB (46,4)	77,9D (4,1)	3218,1A (271,5)	2,9CED (0,2)
PL-10W	44,3D (2,4)	1489,0BCD (23,9)	73,5CD (3,5)	3939,1CDE (343,6)	2,5C (0,7)
PL-20W	19,9A (1,8)	1314,8A (168,1)	29,9A (7,8)	3385,9AB (484,7)	1,5A (0,5)
PL-10V	48,4E (1,0)	1359,8AB	75,1CD (5,3)	3662,4BCD (375,0)	3,1DE (0,2)
PL-20V	39,5C (2,8)	1494,5BCD (217,7)	70,7C (3,7)	3976,1DE (198,0)	2,7CD (0,4)
PL-15W/V	40,8C (0,9)	1471,4ABCD (165,6)	58,9B (5,9)	3792,6BCDE (558,1)	2,6C (0,6)
PL-10W-MA	47,4DE (1,7)	1339,7AB (123,1)	72,8CD (7,7)	3520,3ABC (556,1)	3,0CED (0,1)
PL-20W-MA	35,8B (6,1)	1428,7ABC (173,1)	56,4B (4,8)	3849,7CDE (263,3)	2,1B (0,6)
PL-10V-MA	52,2F (1,7)	1383,1AB (98,9)	71,2CD (4,3)	3680,4BCD (170,2)	3,2E (0,3)
PL-20V-MA	39,1BC (2,8)	1607,7D (64,1)	70,9C (8,8)	4155,7E (372,5)	3,3E (0,1)
PL-15W/V-MA	45,1DE (1,9)	1566,2CD (71,1)	71,2CD (3,8)	3894,9CDE (259,4)	2,9CED (0,2)

*Duncan ortalama ayırım sonucu **Standart sapma



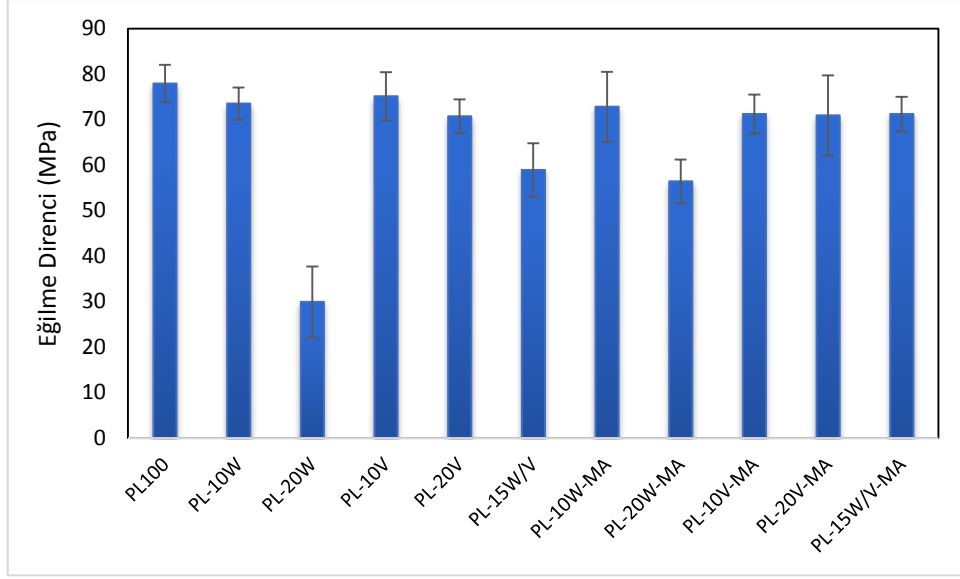
Şekil 4. 1. Kompozitlerin çekme direnci sonuçları grafiği

Şekil 4.1’de kompozitlerin çekme direnci değerleri gösterilmiştir. Çekme direnci değerleri incelendiğinde kompozit içerisindeki lignoselülozik malzeme oranı ve inorganik malzeme olan vermikülit oranının artmasıyla çekme direncinin azaldığı tespit edilmiştir. Yapılan bir çalışmada çekme direncindeki düşüşün başlıca nedeni kullanılan polimer matris ile dolgu maddeleri arasındaki uyum sorunundan dolayı adhezyon problemleri olduğu belirtilmiştir (Drouglas, 2001; Mishra ve Naik, 2005; Mengeloğlu ve Karakuş, 2008; Cui ve ark., 2010; Kord, 2011b). Bu durumun hidrofobik polimer malzeme ile hidrofilik olan dolgu maddeleri arasındaki uyumsuzluktan kaynaklandığı düşünülmektedir (Karakuş, 2008). Vermikülit ilave edilen kompozitler odun unu eklenen kompozitlere göre daha iyi çekme direnci sergilemişlerdir. Kompozit malzeme içerisine PLA-g-MA eklendiğinde çekme direnci değerlerinde artış olduğu görülmekle birlikte dolgu maddesi oranının artmasıyla çekme direncinde aynı düşüş eğilimi gözlemlenmektedir. PLA-g-MA ilavesi, %10 odun unu içeren kompozitin çekme direnci değerinde %7’lik bir artış sağlamıştır. %20 odun unu içeren kompozitlerin çekme direncinde ise PLA-g-MA ilavesiyle %80 oranında iyileşme meydana gelmiştir. Yapılan benzer bir çalışmada %50 lignoselülozik dolgulu YYPE kompozitlerinin çekme direnci 11,92 MPa iken %2 oranında bağlayıcı madde MAPE eklendiğinde çekme direnci 20 MPa’ya yükseldiği tespit edilmiştir (Acar ve ark., 2014). Kontrol örneğine göre değerlendirdiğimizde istatistiksel olarak en iyi sonuç bağlayıcı malzeme (PLA-g-MA) ile birlikte %10 vermikülit katkılı PL-10V-MA kompozitte görülmüştür. Bu kompozitin eğilme direnci 52,2 MPa olarak elde edilmiştir.



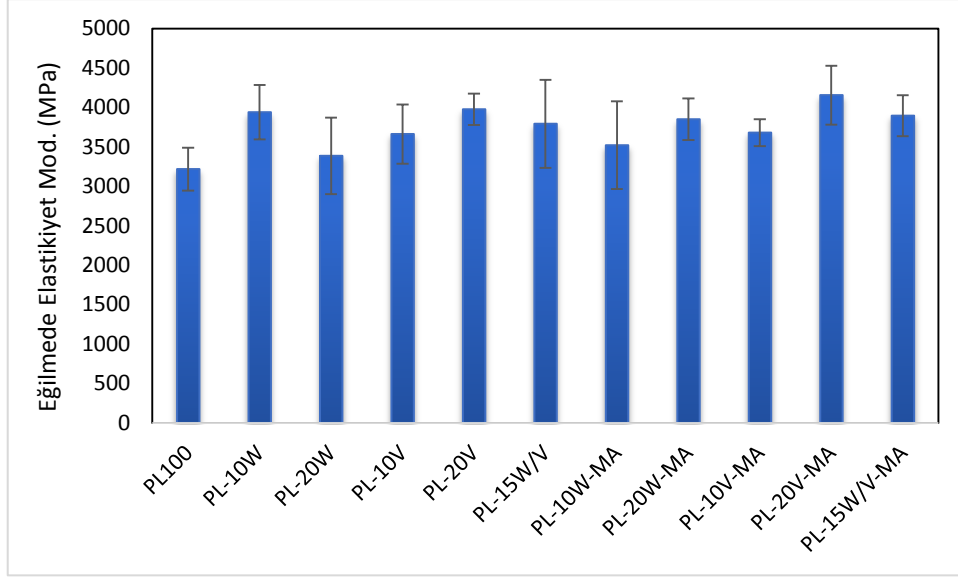
Şekil 4. 2. Kompozitlerin çekmede elastikiyet modülü sonuçları grafiği

Çekmede elastikiyet sonuçları incelendiğinde, PL-10W kompozit grubu kontrol örneğine göre %8 oranında yükseliş gösterirken kompozit malzeme içerisine %20 odun unu eklendiği zaman elastikiyet modülü %5 oranında düşüş göstermiştir. PLA kompozitler içerisine %20 vermikülit eklenmesi durumunda, PLA kompozitlerin çekmede elastikiyet modülleri, kontrol örneğine (PL-100) göre %8 oranında artmıştır. Ancak PLA kompozitler içerisine vermikülit ile beraber bağlayıcı olarak PLA-g-MA maddesi eklendiği zaman çekmede elastikiyet modülü değeri PL-20V'ye göre yükseliş göstermiştir. Çekmede elastikiyet modülü verileri incelendiğinde en yüksek elastikiyet modülü PL-20V-MA kompozitinde 1607,7 MPa olduğu anlaşılmıştır. Kompozitler istatistiksel olarak ayrıldığında en iyi sonuç PL-20V-MA örneğine ait olduğu anlaşılmıştır.



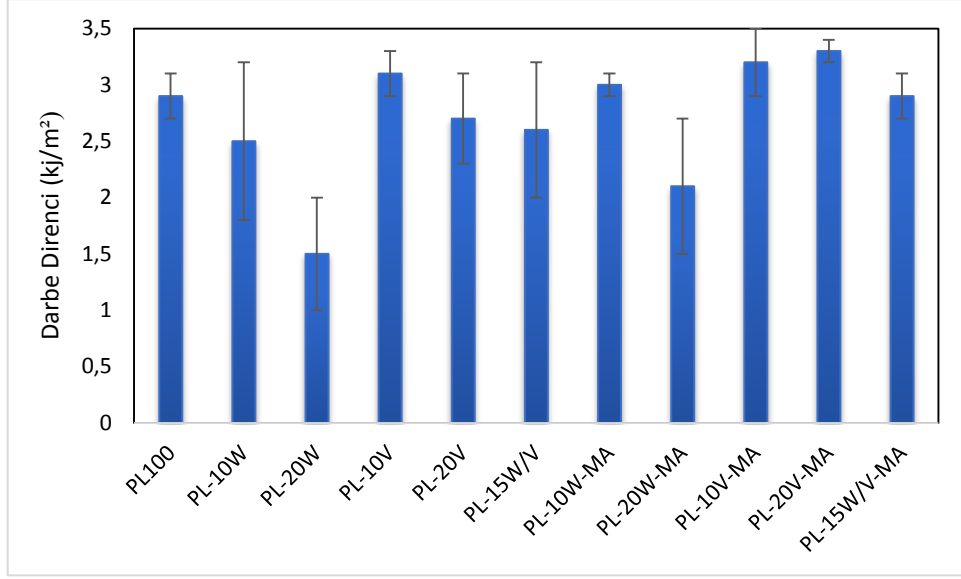
Şekil 4. 3. Kompozitlerin eğilme direnci testi sonuçları grafiği

Kompozit malzemelerin eğilme direnci değerleri incelendiğinde dolgu maddesi oranının artmasıyla eğilme direncinin azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.3). Vermikülit ilave edilen kompozitlerde bir miktar azalma meydana gelirken odun unu ile üretilen kompozitlerde daha büyük bir düşüş meydana gelmiştir. Odun unu içeren kompozitlerde dolgu maddesi miktarı %10'dan %20'ye arttırıldığında kompozitlerin eğilme direnci değerlerinde %145'lik bir düşüş meydana gelirken vermikülit içeren kompozitlerde dolgu maddesi miktarının artmasıyla eğilme direnci değerlerinde %6 oranında azalma meydana gelmiştir. Kompozit malzeme içerisine PLA-g-MA eklendiğinde eğilme direnci değerlerinde artış olduğu görülmektedir. PLA-g-MA ilavesinin en fazla iyileşme sağladığı kompozitler %89'luk artışla PL-20W-MA kompozit grubudur. Ertaş ve arkadaşları yaptıkları çalışmada MA ile modifiyeli PLA kullanılan örneklerin eğilme direncinde artış meydana geldiğini gözlemlemiştir (Ertas ve ark., 2019). Aynı oranlarda olan vermikülit ve odun unu karışımlarından elde edilen kompozit malzemelerden dolgu malzemesi vermikülit olanların eğilme dirençlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu kompozitlerde karışım oranlarına bağlı olarak odun unu kompozitlerine göre direnç düşüşü daha azdır. Üretilen PLA kompozitlerin eğilme direncine bakıldığı zaman kontrol örneğine (PL-100) göre istatistiksel olarak en iyi sonuç PL-10V kompozit grubudur.



Şekil 4. 4. Kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülü sonuçları grafiği

Üretilen kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülü değerleri Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Eğilmede elastikiyet modülü sonuçları incelendiğinde kompozit malzeme içerisine %10 odun unu eklendiğinde kontrol numunesine (PL-100) göre 721 MPa değerlerinde bir artış meydana gelmiştir. Ancak odun unu oranı %20 seviyesine çıktığı zaman eğilmede elastikiyet modülü kontrol örneğine (PL-100) göre 167,8 MPa değerinde bir artış sağlamıştır. PLA kompozitler içerisine %10 vermikülit eklendiğinde kontrol örneğine (PL-100) göre çok az bir artış sağlarken vermikülit oranı %20 olduğunda eğilmede elastikiyet modülü 758 MPa gibi bir artış sağlamıştır. Ancak kompozitlere dolgu maddeleriyle birlikte bağlayıcı olarak PLA-g-MA eklenmesi, %10 odun unu kullanılan örneğin eğilmede elastikiyet modülünü düşürürken %20 odun unu içeren kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülü değerlerini %14 oranında artırmıştır. Eğilmede elastikiyet modülü verileri incelendiğinde en yüksek değer PL-20V-MA kompozitine ait olup 4155,7 MPa olduğu anlaşılmıştır. Genel itibariyle dolgu maddesi olan kompozit örneklerin eğilmede elastikiyet modülü kontrol örneğine göre yüksek çıkmıştır. Polimerlerin eğilmede elastikiyet modülleri lignoselülozik dolgu malzemelerden daha düşüktür. Dolayısıyla üretilen kompozitlerin içeriğindeki lignoselülozik oranı arttıkça eğilmede elastikiyet değerlerinde artış olmuştur. Bu olay literatüre bakıldığında karışım kuralı ile izah edilmektedir (Ward ve Hardley, 2012). Yapılan bir çalışmada Kompozitler istatistiksel olarak incelendiği zaman en iyi sonuç PL-20V-MA kompozit grubuna ait olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4. 5. Kompozitlerin darbe direnci testi sonuçları

Kompozit malzemelerin darbe direnci değerleri incelendiğinde lignoselülozik malzeme olan odun unu ve inorganik malzeme olan vermikülit oranının artmasıyla darbe direncinin azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.5). PLA-g-MA'nın kompozitlerin darbe direnci değerlerini iyileştirdiği belirlenmiştir. %10 odun unu içeren kompozitlere PLA-g-MA ilavesi darbe direnci değerlerini %20 artırırken PL-20W-MA kompozitin darbe direnci %40 oranında artmıştır. Dolgu maddesi olarak vermikülit kullanılan PL-20V-MA kompozitinde darbe direncinde %40'lık bir iyileşme sağlamıştır. Yapılan bir çalışmada polimer matris YYPE ve lignoselülozik dolgu maddesinden elde edilen kompozitlerin lignoselülozik dolgu maddesinin artmasıyla darbe dirençlerinde önemli ölçüde düşüş meydana gelmiştir. Ancak kompozitlere bağlayıcı madde MAPE eklenmesiyle darbe direnç değerlerinde önemli artışlar gözlemlenmiştir (Acar ve ark., 2014). Eşit oranlarda olan inorganik ve lignoselülozik karışımlarından elde edilen kompozitlerin dolgu malzemesi vermikülit olanların, odun unu dolgulu kompozitlere göre darbe dirençlerinin daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Kontrol örneğine (PL-100) göre incelediğimizde istatistiksel olarak en iyi aralık bağlayıcı madde (PLA-g-MA) ile beraber %20 vermikülit katkı kompozitlerde (PL-20V-MA) görülmüştür.

4.2. Fiziksel Özellikler

4.2.1. Su alma test sonuçları

Odun unu, PLA ve vermikülit dolgulu odun plastik levhaların su alma oranı ve standart sapmaları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

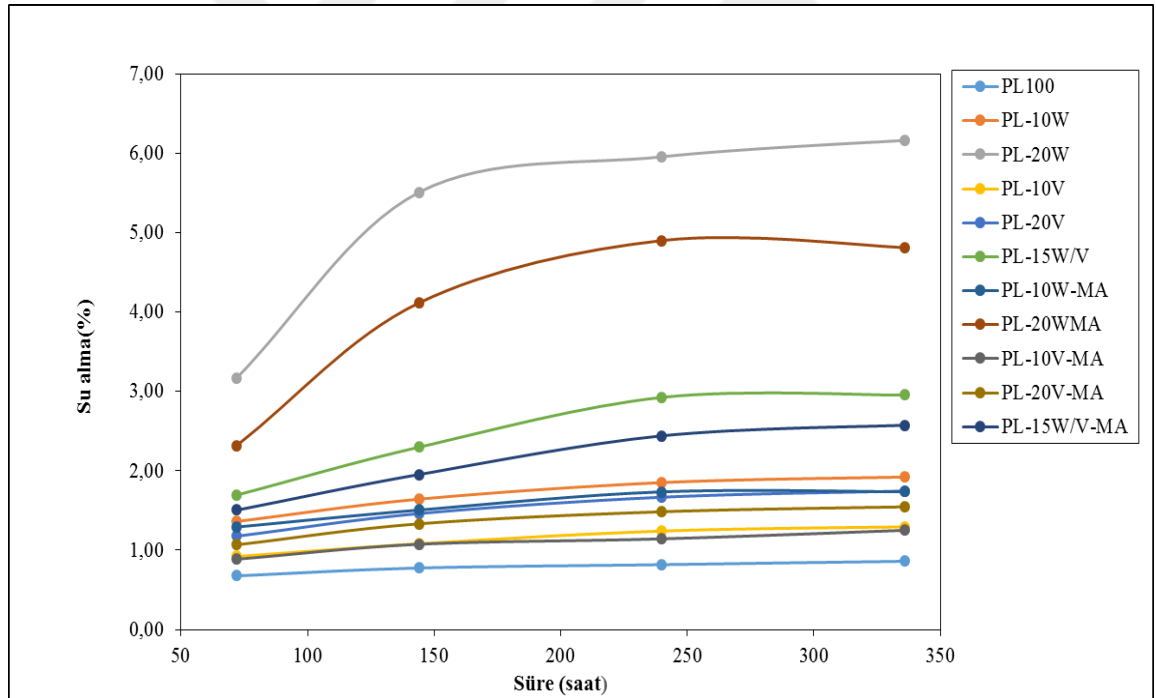
Çizelge 4.2. kompozit levhaların % su alma sonuçları

Kompozit Kodu	Su alma miktarları (%)			
	72 Saat	144 Saat	240 Saat	336 Saat
PL100	0,68* (0,12)**	0,78 (0,03)	0,82 (0,04)	0,86 (0,07)
PL-10W	1,36 (0,27)	1,64 (0,09)	1,85 (0,12)	1,92 (0,14)
PL-20W	3,17 (0,91)	5,51 (0,39)	5,96 (0,27)	6,16 (0,30)
PL-10V	0,92 (0,06)	1,08 (0,08)	1,24 (0,06)	1,29 (0,09)
PL-20V	1,18 (0,04)	1,46 (0,10)	1,67 (0,03)	1,74 (0,04)
PL-15W/V	1,69 (0,07)	2,30 (0,14)	2,93 (0,08)	2,95 (0,08)
PL-10W-MA	1,29 (0,09)	1,51 (0,10)	1,74 (0,05)	1,74 (0,04)
PL-20W-MA	2,32 (0,21)	4,12 (0,32)	4,90 (0,26)	4,81 (0,16)
PL-10V-MA	0,89 (0,04)	1,07 (0,03)	1,14 (0,05)	1,25 (0,12)
PL-20V-MA	1,07 (0,05)	1,33 (0,09)	1,48 (0,06)	1,55 (0,03)
PL-15W/V-MA	1,50 (0,05)	1,95 (0,06)	2,44 (0,15)	2,57 (0,15)

*Ortalama değer **Standart sapma

Kompozitlerin zaman/su alma oranı grafiği Şekil 4.6’da verilmiştir. Su alma oranı, odun unu artış miktarına göre artmıştır. Plastik kompozitler içerisindeki lignoselülozik oranı arttıkça, kompozitlerin su alma oranı da artmaktadır (Stark ve Rowlands, 2003). En fazla artış %20 odun unu katkılı (PL-20W) örnekte olmuştur. Sonuçlar incelendiği zaman 336 saat sonra bağlayıcı (PLA-g-MA) kullanılan örneklerde, bağlayıcı kullanılmayan örneklere göre daha az su alma olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan başka bir çalışmada kompozitlerin en fazla su alma oranı PLA-g-MA ilave edilmemiş kompozitlerde görülmüştür. PLA-g-MA oranı arttıkça su alma değerleri önemli bir oranda düşüş göstermiştir (Zhang ve ark., 2017). Lignoselülozik ve inorganik malzeme ile polimer matris arasındaki uyumsuzluk hususunda birçok araştırma yapılmış ve bu çalışmalarda lignoselülozik ile inorganik malzeme yüzeylerinin modifikasyon yoluyla hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya dönüştürülmesinin zorunluluğu ortaya çıkmıştır (Pritchard, 1998; Karakuş, 2008). Farklı özellikteki odun unu ve polimerin bir arada olup güçlü bir yapı

oluşturabilmesi ve neme karşı daha dirençli olmasını sağlamak amacıyla bağlayıcı kimyasalların kullanılması gerektiği anlaşılmıştır (Klyosov, 2007). Grafiğe bakıldığı zaman PLA-g-MA'nın odun unu ile polimer matris PLA arasındaki bağlanmayı arttırdığı gözlenmektedir. Bağlayıcı madde ilave edilmeyen PL-20W kompozitlerin su alma oranı %6'lara ulaşırken bağlayıcı ilave edilen PL-20W-MA kompozitin su alma oranı %4 seviyelerine düşmüştür. Yapılan bir çalışmada plastik kompozite eklenen bağlayıcı madde MAPP'ın yapısında bulunan maleik anhidrit (MA), odunun yapısındaki serbest -OH grupları ile bağ yaparak suyun daha az tutunmasını sağlamıştır (Altuntaş, 2012). Şekil 4.6 incelendiğinde vermikülit katkılı kompozitlerin su alma değerlerinin oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin %20 vermikülit bulunan PL-20V kompozitinin su alma değeri en fazla %1,74 oranında artmıştır. Fakat kompozit malzeme içerisine bağlayıcı eklenen PL-20V-MA örnek grubunu incelediğimizde su alma değeri en fazla %1.55 olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen sonuçlara bağlayıcı madde, vermikülit katkılı kompozitlerin su alma özelliklerini çok az iyileştirdiği anlaşılmıştır.



Şekil 4. 6. Odun unu, PLA vermikülit ve PLA-g-MA ile üretilen levhaların su alma grafikleri

4.2.2. Kalınlık artış miktarı

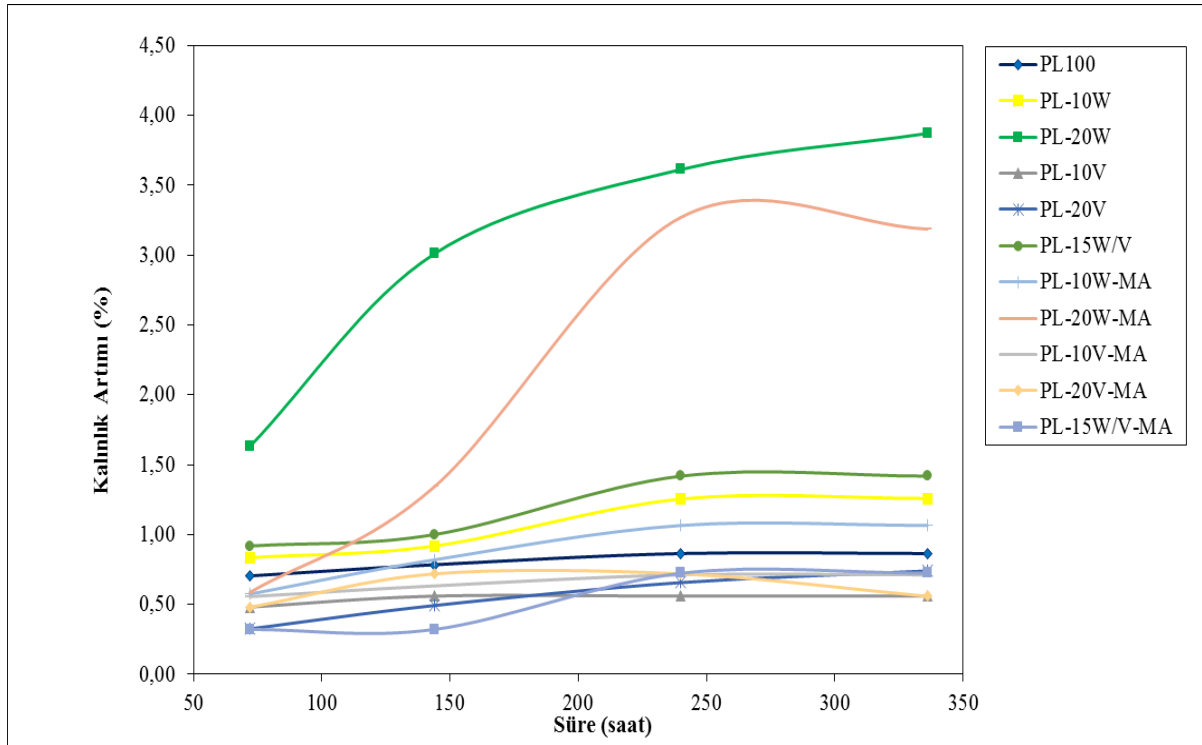
Odun unu, PLA vermikülit ve PLA-g-MA dolgulu odun plastik levhaların kalınlık artış miktarları ve standart sapmaları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2’de Kompozit levhaların kalınlık artış % sonuçları

Kompozit Kodu	Kalınlık artış miktarı (%)			
	72.Saat	144.Saat	240.Saat	336.Saat
PL100	0,70* (0,50)**	0,78 (0,65)	0,86 (0,82)	0,86 (0,82)
PL-10W	0,83 (0,41)	0,92 (0,38)	1,25 (0,62)	1,26 (0,83)
PL-20W	1,63 (0,39)	3,01 (0,52)	3,61 (0,47)	3,87 (0,44)
PL-10V	0,48 (0,01)	0,56 (0,19)	0,56 (0,19)	0,56 (0,19)
PL-20V	0,33 (0,25)	0,49 (0,01)	0,66 (0,25)	0,74 (0,27)
PL-15W/V	0,92 (0,38)	1,00 (0,45)	1,42 (0,39)	1,42 (0,39)
PL-10W-MA	0,57 (0,38)	0,82 (0,40)	1,07 (0,49)	1,07 (0,49)
PL-20W-MA	0,59 (0,38)	1,34 (0,41)	3,27 (0,92)	3,19 (0,91)
PL-10V-MA	0,56 (0,36)	0,63 (0,24)	0,71 (0,26)	0,71 (0,26)
PL-20V-MA	0,48 (3,31)	0,72 (0,27)	0,72 (0,27)	0,56 (0,36)
PL-15W/V-MA	0,32 (0,25)	0,32 (0,25)	0,72 (0,26)	0,72 (0,26)

*Ortalama değer **Standart sapma

Kompozitlerin zaman/kalınlık artış oranı grafikleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Kalınlık artışı, lignoselülozik ve inorganik madde miktarının artışına paralel olarak yükselmiştir. Kompozit örnekler arasında en fazla kalınlık artışı olan grup, 336 saat sonunda %4 oranla PL-20W kompozit örneklerinde olmuştur. PLA-g-MA bağlayıcı maddesi eklenen kompozit örneklerin kalınlıkta artış oranlarının düşürmüştür. Özellikle %20 odun unu katkılı kompozitlerde olmuştur. Bağlayıcı maddesi kullanılan PL-10W-MA kompozitleri bağlayıcı kullanılmayan PL-10W kompozitine göre daha düşük su aldığı belirlenmiştir. Özellikle PL-20W kompozitine bağlayıcı madde eklendiği zaman kompozit %21 oranında daha az kalınlık artışı gösterdiği tespit edilmiştir. Yapılan bir çalışmada odun plastik kompozite eklenen bağlayıcı madde MAPP’ın yapısında bulunan maleik anhidrit (MA), odunun yapısındaki serbest –OH grupları ile bağ yaparak suyun daha az tutunması sağlamıştır (Altuntaş, 2012). Dolayısıyla bağlayıcı PLA-g-MA maddesinin odun ununda bulunan –OH gruplarıyla bağ oluşturarak daha az su tutunmasını sağladığı için yukarıdaki verilerden de anlaşıldığı üzere kalınlık artış miktar oranı düşmüştür. Ayrıca odun ile plastik arasında bağ oluştuğundan kompozitin dokusu daha sıkı olacaktır. Bu durum kompozit içerisine daha az su almasını sağlayacak ve kalınlıktaki artış düşecektir. İnorganik dolgu maddesi olan kompozitlerin kalınlık artırımlarının odun unu dolgulu kompozit örneklerin kalınlık artımından daha az olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4. 7. Kalınlık artış grafiği

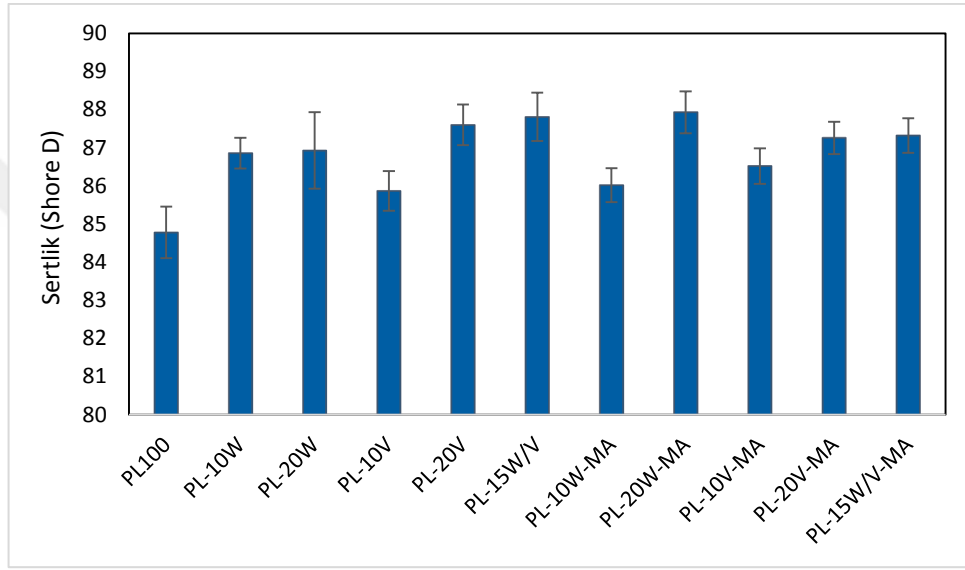
Odunsu materyal kullanımına bağlı olarak en fazla kalınlık artış miktarı %20 odunu olan PL-20W kodlu örnekte olmuştur. Kalınlık artışları odun unu oranına paralel olarak artmıştır. PLA-g-MA kullanılan örneklerde, PLA-g-MA kullanılmayan örneklerle göre kalınlık oranı artış miktarı daha azdır. PLA-g-MA ilave edilmemiş %20 odun unu katkılı kompozitlerde kalınlık artışı oranı %3 seviyelerinde görülürken PLA-g-MA ilave edildiğinde bu oran bir miktar düşüş sağlamıştır.

4.2.3. Yüzey sertliği (Shore D) test sonuçları

Üretilen kompozitlerin tamamı Shore D skalasına göre ekstra sert sınıfa girmektedir. PLA matrisine ilave edilen organik (odun unu) ve inorganik (vermikülit) dolgu maddelerinin kompozitlerin sertlik değeri üzerine büyük bir etkisinin olmadığı görülmüştür. PLA içerisine %10 odun unu eklenen PL-10W kompoziti, saf PLA'ya göre sertlik değeri %2,5 oranında artmıştır. PLA içerisindeki, lignoselülozik dolgu madde miktarı %20' ye çıktığında sertlik değerinde çok az bir yükselme olmuştur. Balart ve ark., (2018) yaptıkları çalışmada PLA esaslı kompozitlerin sertlik değerlerinde lignoselülozik dolgu madde oranı arttıkça hafif bir artış meydana geldiğini gözlemlemişlerdir (Balart ve ark., 2018). PLA içerisine %10 vermikülit eklenen PL-10V kompozitinin saf PLA'ya göre

sertlik değeri %1.28 artmıştır. %20 vermikülit maddesi olan PL-20V kompozitlerinin, Saf PLA'ya göre sertlik değeri %3,32 oranında bir artış meydana gelmiştir.

PLA ile dolgu maddeleri arasındaki uyumsuzluğu gidermek amacıyla kullanılan PLA-g-MA'nın sertlik değerleri üzerine etkisi düşük miktarda ve farklılık içerdiği anlaşılmıştır. Kompozit grupları içinde kontrol örneği olan PL-100'e göre en fazla artış %4 oranında PL-20W-MA kompozitlerde belirlenmiştir. PLA, odun unu, vermikülit ve PLA-g-MA kullanılarak üretilen kompozitlerin yüzey sertliği (Shore D) sonuçları grafikleri Şekil 4.8'de verilmiştir.



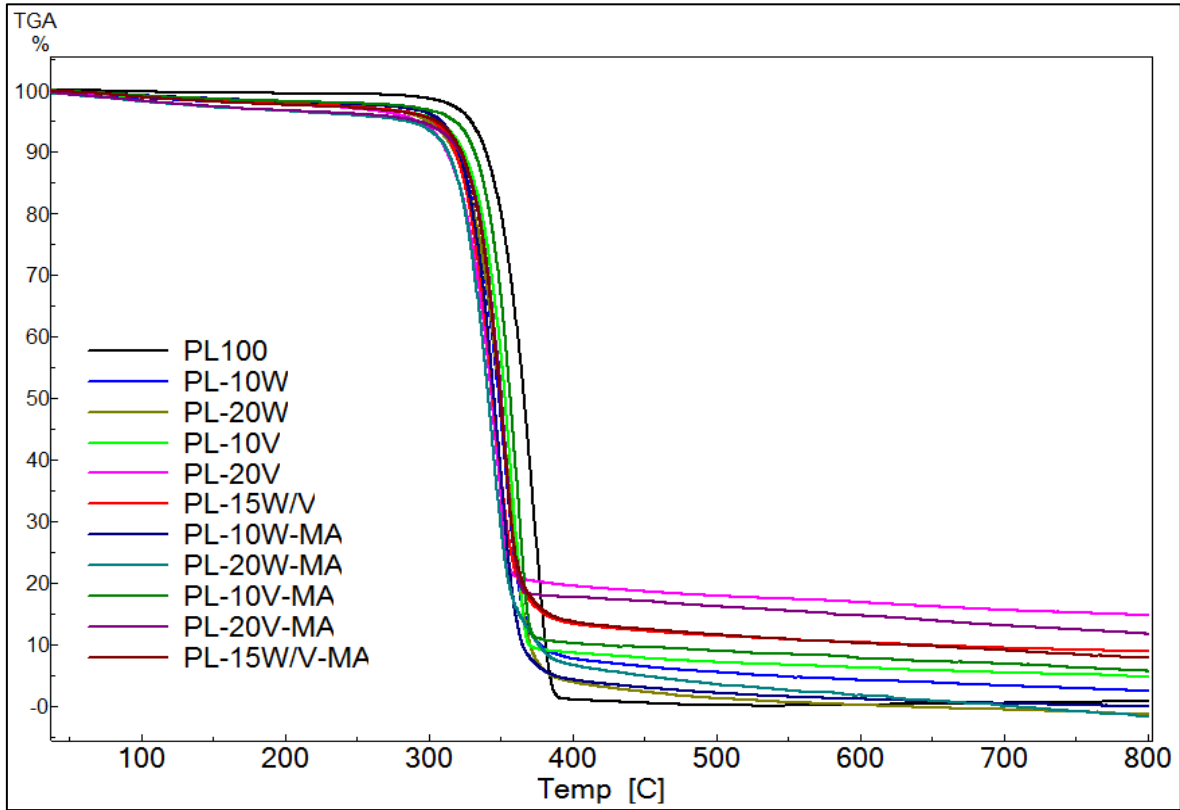
Şekil 4. 8. Yüzey sertliği (Shore D) grafiği

4.3. Termal Testler

4.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

TGA numunenin kütlesinin, numune sıcaklığı ve zamana göre ölçümüdür. Alternatif olarak, TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler sayesinde numunede meydana gelen kütle değişimi görülür. Bu eğrilere DTGA eğrileri denir. Kütle kaybı ya da değişikliği numunenin farklı yollardan malzeme kaybıyla ya da onu saran ortamla reaksiyona girmesiyle oluşur. Bu oluşumda TGA eğrilerinde bir omuz şeklinde ya da DTGA eğrilerinde bir doruk noktası şeklinde oluşur. Termogravimetrik yöntemlerin en önemli uygulamaları polimerlerdir. Çeşitli polimerik malzemelerin bozunma mekanizmaları termogramlardan (TGA eğrileri) elde edilen bilgilerle açıklanabilir.

Çalışmada üretilen kompozit levhaların termogravimetrik analiz (DrTGA) ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) grafikleri sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekillerden elde edilen verilere göre yalnızca odun unu ve vermikülit katkılı kompozitlerin termal bozunma başlangıç sıcaklığının ve maksimum bozunma sıcaklığının saf PLA bazlı kompozitle kıyaslandığında azaldığı tespit edilmiştir. Saf PLA ile karşılaştırıldığında, kompozitlerin ilk ayrışma sıcaklığı içeriğe göre değişmekle birlikte yaklaşık 1-10 °C aralığında azalmıştır. Bunun nedenin PLA'nın kristallliğini azaltabilen ahşap lifi ilavesinin ve bunun sonucunda kalıplama işlemi sırasında az miktarda PLA'nın molekül ağırlığının düşmesine neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Zhang, L ve ark., 2017).

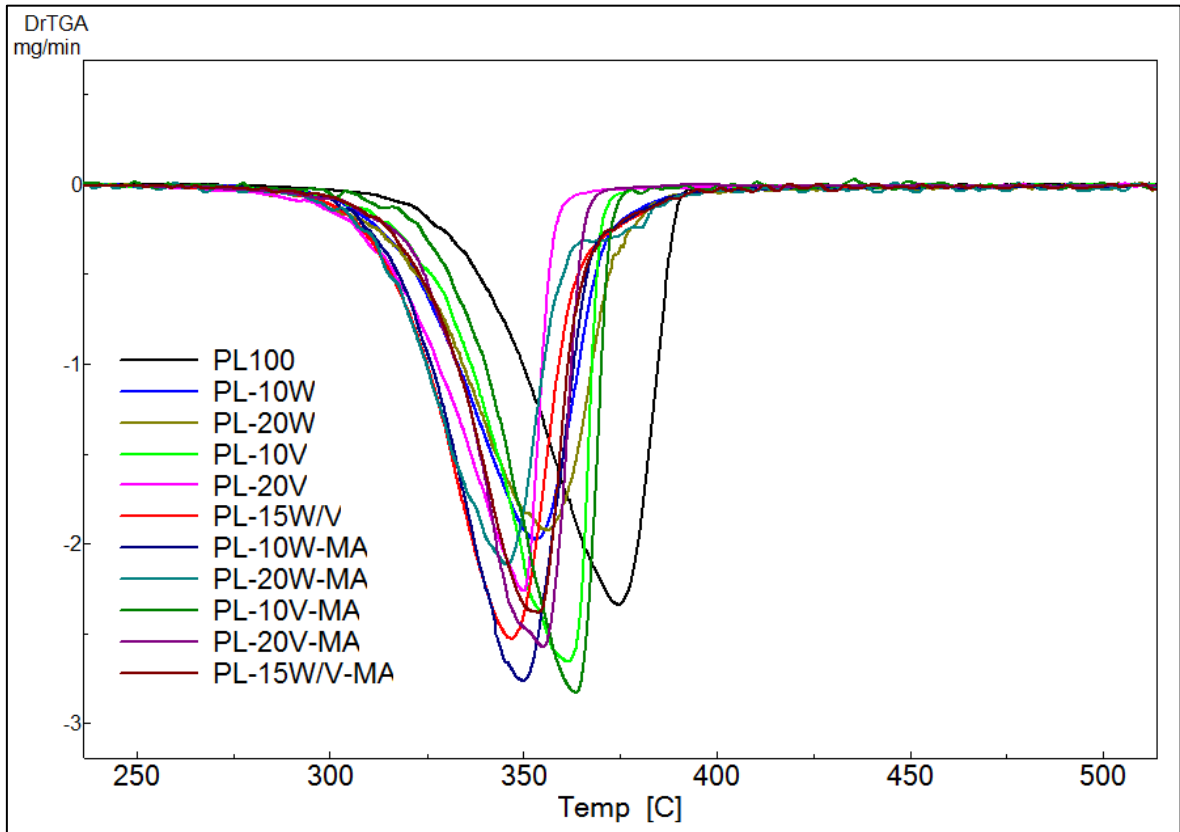


Şekil 4. 9. Üretilen kompozitlerin termogravimetrik analiz (TGA) eğrileri

Şekil 4.9 ayrıca, saf PLA'nın maksimum bozunma oranının PLA/odun ve vermikülit kompozitlerden daha büyük olduğunu göstermektedir. Dahası, PLA/odun ve vermikülit kompozitlerin maksimum bozunma hızı sıcaklığının daha düşük bir sıcaklığa gerilediğini göstermiştir, bu da odun lifi ve vermikülit ilavesinin PLA'nın termal bozulmasını hızlandığını kanıtlamıştır. Ertaş ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmanın TGA sonuçlarına göre saf PLA'ya kıyasla PLA-halloysite kompozitlerindeki halloysite

miktarının artışına paralel olarak termal stabilitenin düştüğünü gözlemlemişlerdir (Ertas ve ark., 2019).

Kompozitlere PLA moleküler zincirleri ve odun lifi ve vermikülit uyumluluğunu geliştirmek için PLA-g-MA ilave edildiğinde, başlangıç bozunma sıcaklığını PLA-g-MA ilavesinin olmadığı kompozitlere kıyasla göreceli olarak daha yüksek sıcaklığa öteletmiştir. Bu veriden PLA-g-MA ilavesinin kompozitlerin başlangıçtaki bozunmasını yavaşlattığı yorumu yapılabilmiştir.



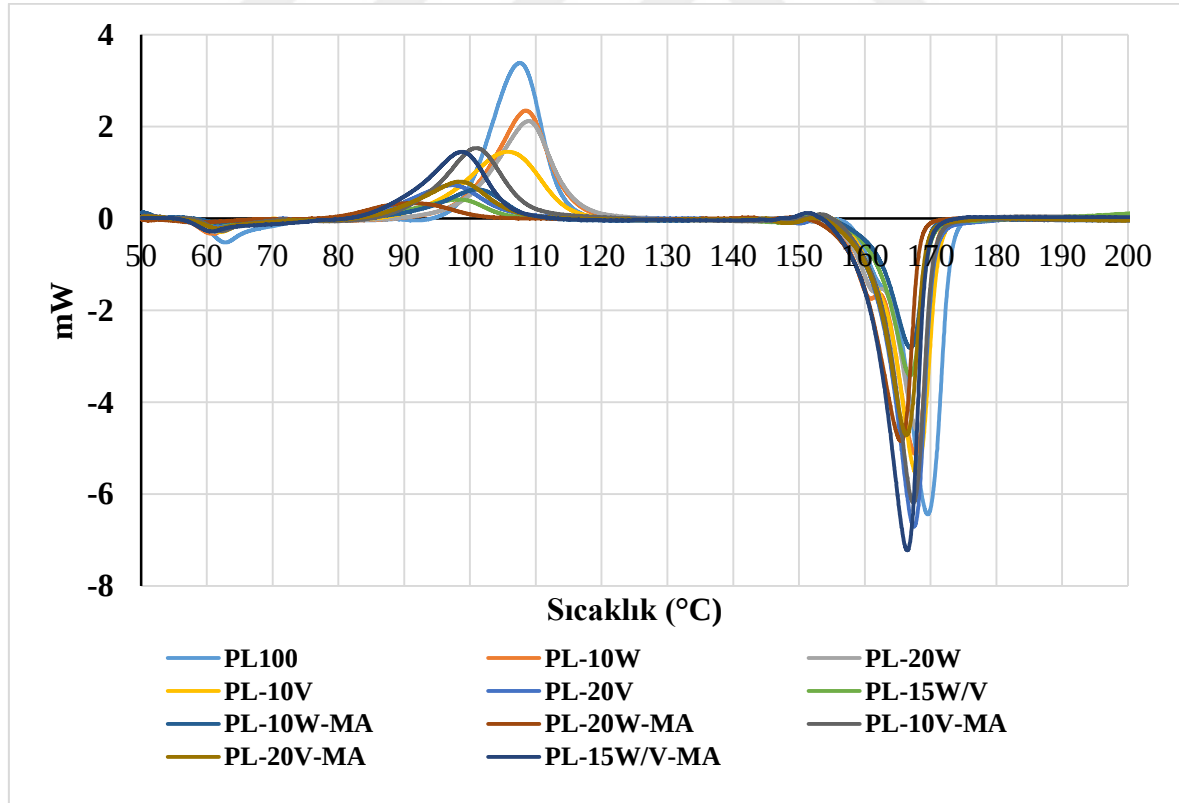
Şekil 4. 10. Üretilen kompozitlerin TGA ve DrTGA eğrileri

Çizelge 4.3. TGA sonuçlarından elde edilen veriler

Kompozit Kodu	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Bozunmanın maksimum olduğu sıcaklık (°C)	800 °C’de kalan madde miktarı (%)
PL100	294	374	0,01
PL-10W	293	353	2,5
PL-20W	284	356	0
PL-10V	284	361	5
PL-20V	288	350	14,8
PL-15W/V	289	248	8,3
PL-10W-MA	293	349	0
PL-20W-MA	288	344	0
PL-10V-MA	299	363	5,7
PL-20V-MA	298	355	11,9
PL-15W/V-MA	298	353	7,9

4.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi ölçüm değerleri

Üretilen kompozitlere ait DSC eğrileri ve bu eğrilerden elde edilen veriler sırasıyla Şekil 4.11 ve Çizelge 4.4’te verilmiştir.



Şekil 4. 11. PLA kompozitlerinin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) termogramları.

Sonuçlara göre odun unu ve vermikülit katkılı kompozit örneklerinin camsı geçiş sıcaklığının ve erime sıcaklığının saf PLA'ya kıyasla çok azda olsa azaldığı gözlemlenmiştir. Ertaş ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında dolgu maddesi ilavesiyle kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığında bir miktar azalma meydana geldiğini belirlemişlerdir (Ertas ve ark., 2019) Soğutmada kristalleşme sıcaklıkları incelendiğinde ise saf PLA kıyasla yine bir azalma olduğu bulunmuştur. Bu durum, katkı malzemelerinin PLA makromolekülünün hareketliliğini kısıtlaması ve zincir düzenlemelerinin daha zor hale getirmesinden kaynaklanmış olabilir. Düşük moleküler ağırlıklı PLA-g-MA'nın varlığının, kısa zincirin moleküler mobilitesindeki artıştan dolayı PLA'nın kristalleşmesini kolaylaştırdığına inanılmaktadır. Buna göre, çekirdekler PLA bazlı kompozitlerinde kısa moleküler zincir segmentinin (PLA-g-MA) varlığıyla devam eden sıralama ve hizalama yoluyla büyüyebilir (Chow ve ark., 2012).

Diğer yandan kompozitlere PLA-g-MA katkısının camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve entalpiye etkisi küçük farklarla görülmesine rağmen en belirgin etkisi kristalleşme sıcaklıklarında görülmüştür.

Çizelge 4.4. PLA kompozitlerinin DSC verileri

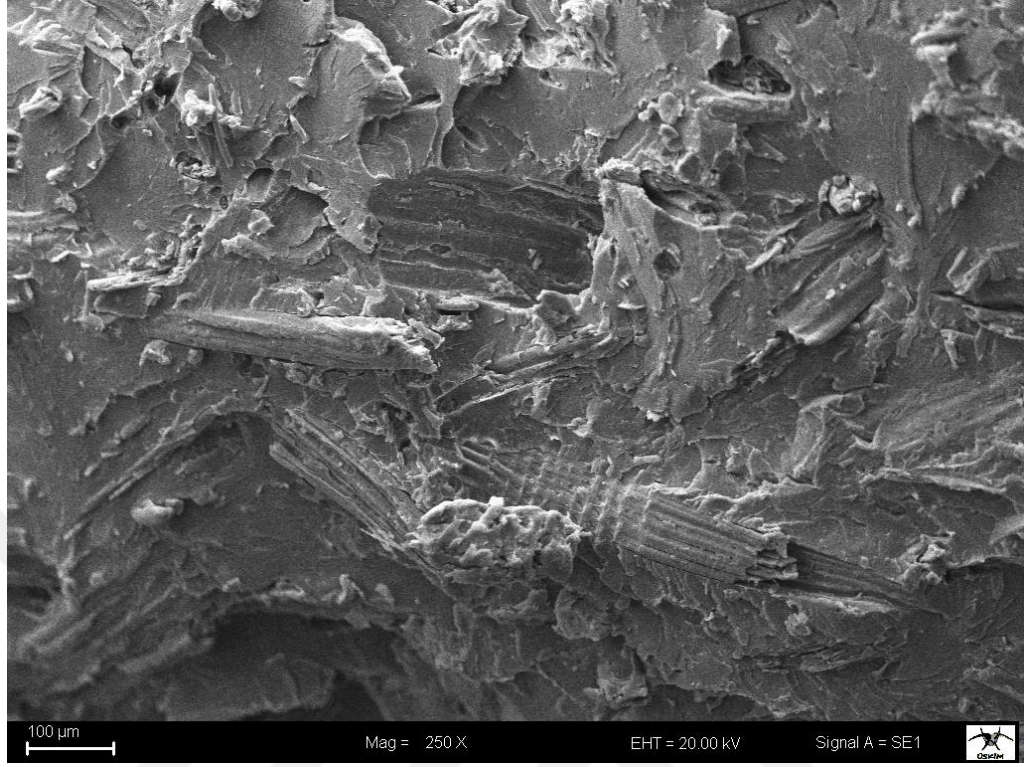
Kompozit Kodu	Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	1. Erime Sıcaklığı (°C)	2. Erime Sıcaklığı (°C)	2. Erime Entalpisi (J/g)	1. Soğutmada Kristalleşme Sıcaklığı (°C)	2. Soğutmada Kristalleşme Sıcaklığı (°C)	2. Soğutmada Kristalleşme Entalpisi (J/g)
PL100	62,5	169,2	169,5	37,7	103,3	107,7	29,5
PL-10W	59,5	167,8	168,2	42,6	101,9	108,9	27,4
PL-20W	60,5	167,9	168,5	43,8	102,2	109,1	29,9
PL-10V	61,7	168,4	168,6	37,9	101,3	106,5	19,3
PL-20V	60,1	167,7	167,6	42,7	95,5	97,6	9,2
PL-15W/V	61,5	167,1	167,1	47,4	97	99	10,6
PL-10W-MA	59	167,2	167,2	38,3	100,7	101,6	14,5
PL-20W-MA	58,9	166,5	166,1	43,9	97,3	93,1	5,9
PL-10V-MA	60	167,7	167,8	37,6	100	101,4	16,4
PL-20V-MA	60,2	167,4	167,5	41,2	98,5	99,7	12,7
PL-15W/V-MA	58,8	167,3	167,1	48,9	97,3	99,4	8,64

4.4. SEM Analiz Sonuçları

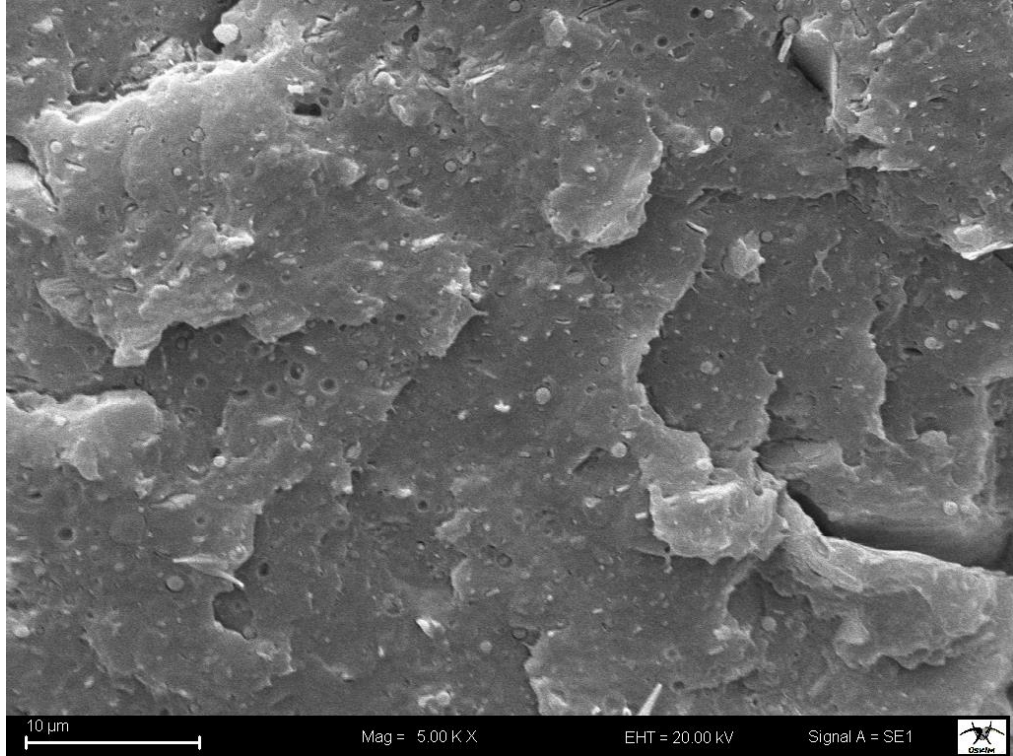
Yapılan çalışmada PLA materyal içerisine belirli oranlarda odun unu ve organik vermikülit eklenerek kompozit malzeme üretilmiştir. Elde edilen kompozit materyel sıvı azot içerisinde bekletilerek kırılmıştır. Kırılan yüzeylerin SEM görüntüleri çekilmiştir. Şekil 4.11. ve Şekil 4.12’de verilen görüntüler incelendiğinde PLA içerisine eklene odun örnekleri ile kompozitler üretilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre PLA polimeri ve odun lifi arasında boşluklu yapıların oluştuğu anlaşılmaktadır. Özellikle Şekil 4.11’de bu boşluklu yapı daha belirgindir. Ayrıca Şekil 4.12. incelendiği zaman kompozit materyal içerisinde odun unu miktarı %20 kadardır. Kırılma anında tutunma olmadan odun liflerinden sıyrılarak ayrıldığı belirgindir. Şekil 4.13. incelendiği zaman kompozit materyal içerisine eklenen organik vermikülit maddesinin malzeme içerisine gömülerek kaldığı ve dokunun daha sıkı olduğu anlaşılmaktadır. Mekanik sonuçlardan da anlaşıldığına göre organik vermikülit eklenen kompozitlerin dokularının daha sıkı olduğu dolayısıyla eğilme, çekme direncinin odun unu eklenen kompozitlere göre daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda SEM sonuçlarına göre PLA-g-MA kullanılan kompozitlerin diğer kompozitlere kıyasla PLA ile dolgu maddesi odun unu arasındaki etkileşimin arttığını gözlemlemişlerdir (Ertas ve ark., 2019; Zhang ve ark., 2017).



Şekil 4. 12. PL-10W kompozit örneğinin SEM görüntüsü

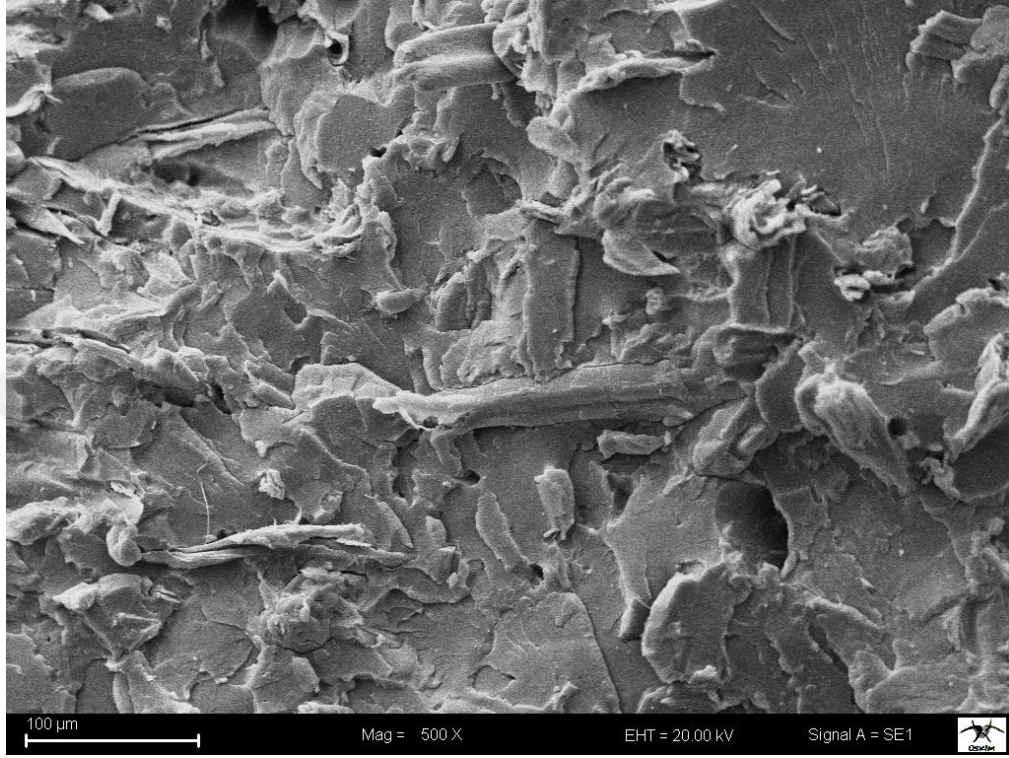


Şekil 4. 13. PL-20W kompozit örneğinin SEM görüntüsü

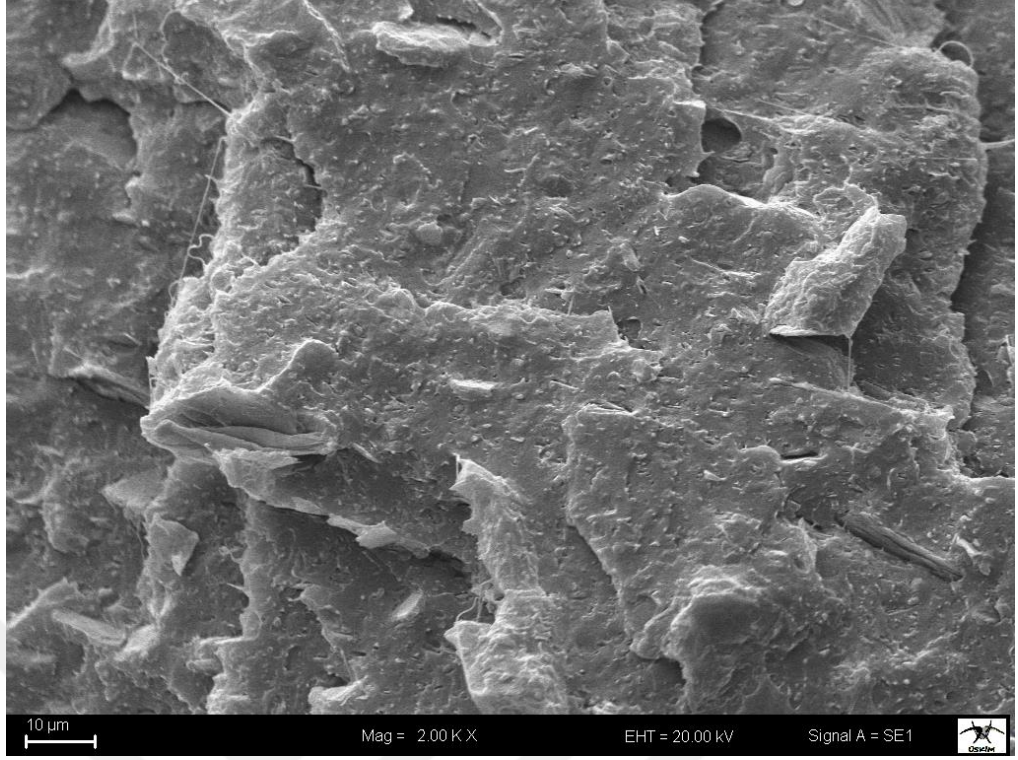


Şekil 4. 14. PL-20V kompozit örneğinin SEM görüntüsü

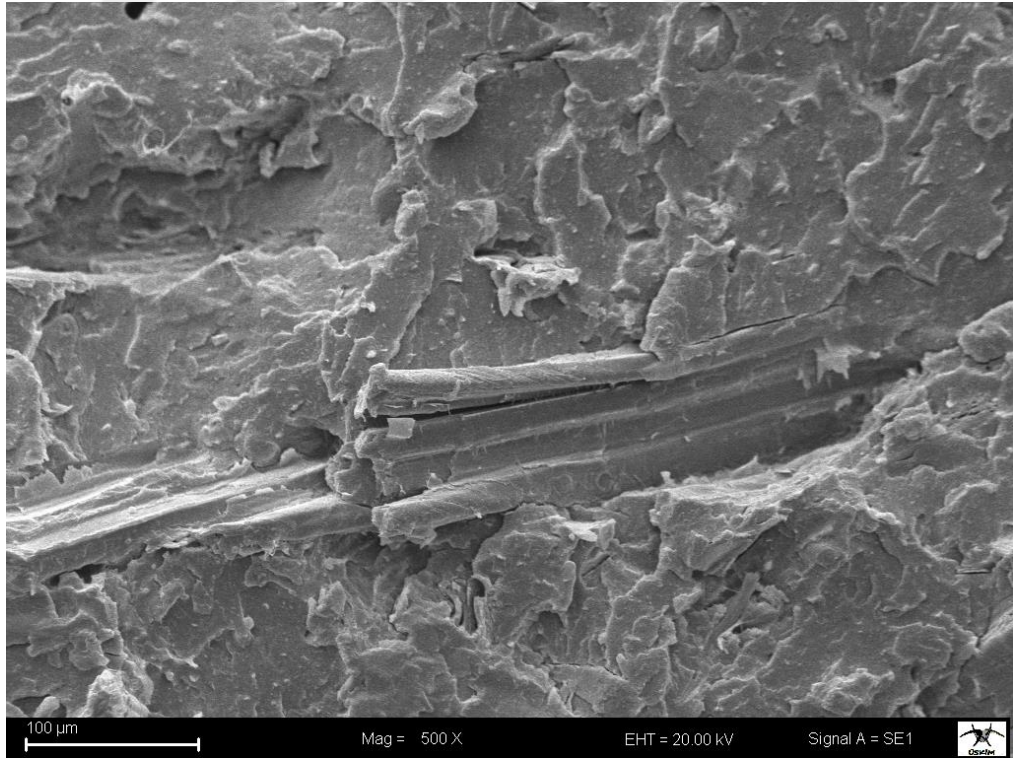
Şekil 4.14. ve 4.15. görüntüleri incelendiği zaman kompozit malzeme içerisine eklenen PLA-g-MA bağlayıcı maddesinin etkisiyle polimerin ve odun lif dokularının birbirlerine kaynaştığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.16 incelendiği zaman kompozit malzeme içerisinde odun ununu ve genleştirilmiş vermikülit görmek mümkündür.



Şekil 4. 15. PL-20W-MA kompozit örneğinin SEM görüntüsü



Şekil 4. 16. PL-20V-MA kompozit örneğinin SEM görüntüsü

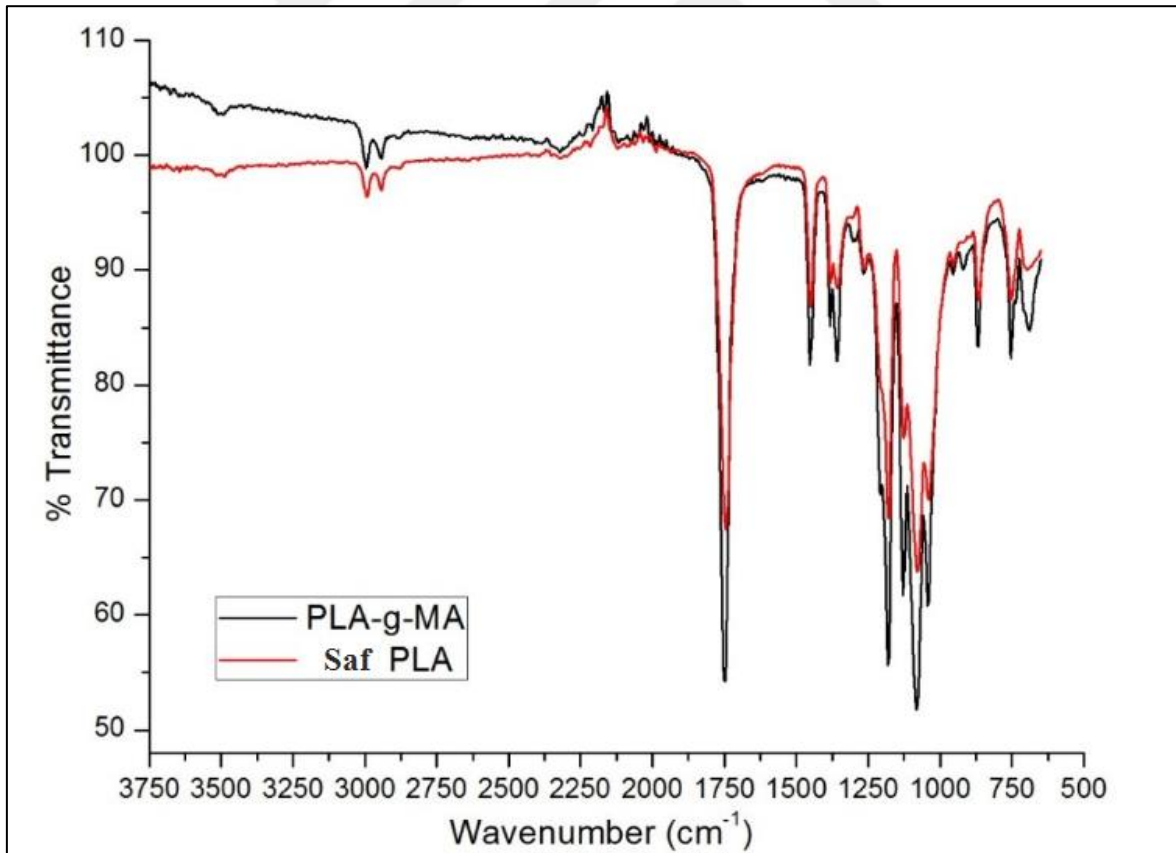


Şekil 4. 17. PL-15W/V-MA kompozit örneğinin SEM görüntüsü

4.5. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi Sonuçları

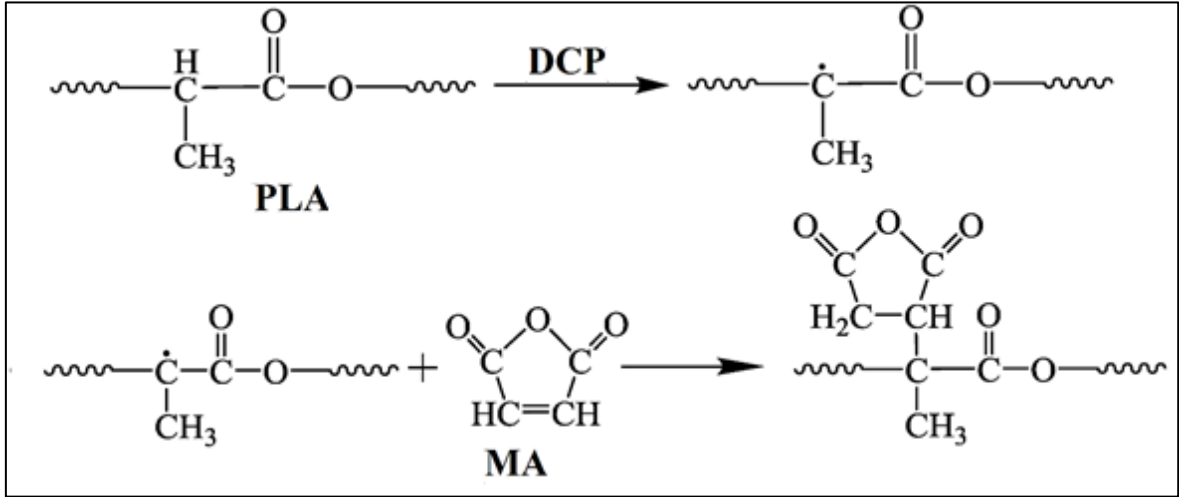
Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), bir infrared absorpsiyon spektrumu üretmek amacıyla molekül içindeki kimyasal bağları tanımlar. FTIR, organik ve inorganik numuneler için nicel ve nitel analizler sunar. Spektrum, numunenin bir profilini üretir ve birçok farklı bileşen için örnekleri taramak için kullanılır. FTIR, fonksiyonel grupları belirlemek ve kovalent bağlanma hakkında bilgi edinmek için etkili bir araçtır.

Şekil 4.17’de saf PLA ve PLA-g-MA’nın FTIR spektrumunu göstermektedir. Saf PLA’nın FTIR spektrumundan C-H’nin asimetrik gerilme titreşiminin tepe noktasının 2992 cm^{-1} dalga sayısında olduğu görülebilir. C=O grubunun güçlü karakteristik absorpsiyon piki 1745 cm^{-1} ’de görülürken; PLA’daki C=O-C’nin gerilme titreşimi piki 1179 cm^{-1} ve 1126 cm^{-1} gözlemlenmiştir. Diğer yandan MA’nın FTIR spektrumunda görülmesi beklenen 3090 cm^{-1} deki =C-H alken düzlem dışı eğilme titreşimi piki ve 1600 cm^{-1} deki -C=C teleskobik titreşim piki PLA’ya MA aşılandıktan sonra PLA-g-MA’nın yapısında görülmemiştir (Zhang, L ve ark., 2017).



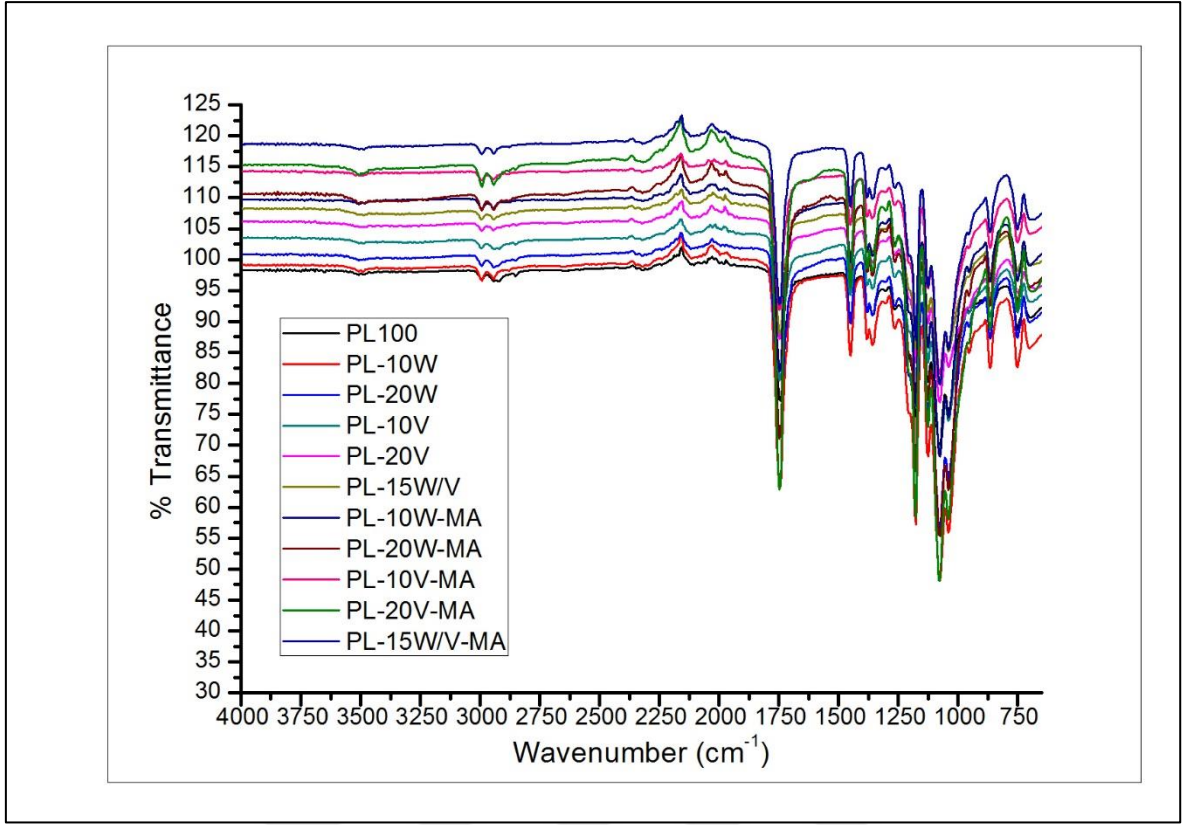
Şekil 4. 18. Saf PLA ve maleik anhidrit aşıllı PLA’nın (PLA-g-MA) FTIR spektrumları

PLA-g-MA'nın spektrumundan görülebileceği gibi, 1180 cm^{-1} , 1128 cm^{-1} ve 1082 cm^{-1} 'deki C-O-C absorpsiyon pikleri saf PLA'ya kıyasla karbonil pikinin ve eter bağının arttığını göstermiştir. Yukarıdaki bilgiler, MA başlatıcı DCP varlığında radikal reaksiyon sırasında PLA ile reaksiyona girdiğini ve makromoleküllere başarıyla aşılandığını göstermiştir. Şekil 4.18 maleik anhidrit monomer aşılı PLA monomerinin kimyasal reaksiyonunu göstermektedir.



Şekil 4. 19. Maleik anhidrit (MA) ve polilaktik asit (PLA) reaksiyonun şematik diyagramı (Zhang, L ve ark., 2017)

Şekil 4.20'de kompozit örneklerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. PLA spektrumunda bulunan 1747 cm^{-1} 'deki belirgin pik ve 2992 ve 2942 cm^{-1} 'deki küçük pikler sırasıyla yapıdaki karbonil (C=O) grubunun ve $-\text{CH}_2$ 'nin gerilme titreşimlerinin varlığına işaret etmektedir. 1450 cm^{-1} 'deki pik noktaları $-\text{C}-\text{H}-$ deformasyonu olarak belirlenirken, 1380 cm^{-1} ve 1357 cm^{-1} dalga sayısında bulunan pikler C-O-H bandına karşılık gelmektedir. $1200-1040\text{ cm}^{-1}$ ve $955-867\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler, sırasıyla $-\text{C}-\text{O}-$ ve $-\text{C}-\text{C}-$ gerilmesine işaret etmektedir. Kompozit örneklerindeki birçok pik benzer dalga sayısında görülmüştür. Ancak, bu piklerin şiddeti ve büyüklüğü kompozit türüne göre değişiklik göstermiştir. Bunun ise kompozit içeriklerinde kullanılan hammaddelerin ve katkıların farklı kimyasal içeriğe sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4. 20. PLA ve PLA-g-MA kullanılarak üretilen farklı kompozitlerin FTIR spektrumları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada polimer matris olarak polilaktik asit (PLA), takviye eleman olarak odun unu ve vermikülit kullanılmıştır. Ayrıca PLA maleik anhidrit ve dikumil peroksit modifiye edilerek PLA-kompozitlerde dolgu maddeleri ile polimer arasında bağ oluşturmaları için bağlayıcı madde geliştirilmiştir. Üretilen PLA kompozitlerin mekanik (çekme direnci, çekmede elastikiyet modülü, eğilme direnci, eğilme elastikiyet modülü ve darbe direnci) özelliklerine, fiziksel (su alma, kalınlık artımı ve yüzey sertliği) özelliklerine, termal (Termo gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel kalorimetri (DSC)) testlerine, SEM analiz sonuçlarına ve Fourier dönüşümlü spektroskopi (FTIR) analiz sonuçlarına bakılmıştır. Yapılan test ve analiz sonuçlarına göre aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

Çekme direnci değerleri, odun unu ve vermikülit oranları arttıkça azalmıştır. Kontrol örneğine (PLA) göre kıyaslandığında en iyi sonuç, bağlayıcı madde (PLA-g-MA) ile birlikte %10 vermikülit takviyeli (PL-10V-MA) kompozitlerde görülmüştür. Çekmede elastikiyet modülü verilerine bakıldığında, en yüksek sonucun bağlayıcı madde (PLA-g-MA) ile beraber %20 vermikülit (PL-20V-MA) katkılı kompozit örneklerinde olduğu anlaşılmıştır.

Eğilme direnci sonuçlarına göre, odun unu ve vermikülit kullanım oranı arttıkça azalmıştır. En iyi sonuç, kontrol örneğine (PL100) göre %10 vermikülit katkılı (PL-10V) kompozit örneklerinde görülmüştür. Eğilmede elastikiyet sonuçlarına bakıldığında ise en iyi sonucun bağlayıcı madde (PLA-g-MA) ile beraber %20 vermikülit katkılı (PL-20V-MA) kompozit örneklerinde olduğu anlaşılmıştır.

Darbe (şok) direnci sonuçlarına göre, odun unu ve vermikülit kullanım oranı arttıkça azalmıştır. Verilere bakıldığında en iyi sonucun, bağlayıcı madde (PLA-g-MA) ile beraber %20 vermikülit katkılı (PL-20V-MA) kompozitlere ait olduğu görülmüştür. Sonuçlara bakıldığında, bağlayıcının etkisi darbe direnci üzerinde görülmüştür.

Su alma oranı, kompozitlerde odun unu ve vermikülit kullanım oranı arttıkça yükselmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bağlayıcı maddenin (PLA-g-MA) en iyi etkisi % 20 odun unu kullanılan kompozit örneklerindeki %28'lik iyileşme ile görülmüştür.

Kalınlık artımı değerleri, odun unu ve vermikülit kullanım oranı arttıkça yükselmiştir. Bağlayıcı madde PLA-g-MA özellikle odun unu katkılı kompozit

örneklerinde iyileşme sağlamıştır. PLA-g-MA'nın etkisi en belirgin etkisi %20 odun unu katkılı kompozit örneklerindeki %21,31 oranında iyileşme sonucu görülmüştür.

Yüzey sertliği (shore D) testi sonuçlarına göre odun unu ve vermikülit oranı arttıkça yüzey sertliği artmıştır. Kompozit örnek grupları içinde kontrol örneği olan PL-100'e göre en fazla artış, bağlayıcı madde (PLA-g-MA) ile beraber %20 odun unu takviyeli (PL-20W-MA) kompozitlerde görülmüştür.

TGA ve DTGA sonuçlarına bakıldığında, odun unu ve vermikülit takviyeli kompozitlerin, termal bozunma başlangıç sıcaklığının ve maksimum bozunma sıcaklığının PL-100 kompozitle kıyaslandığında azaldığı anlaşılmıştır. Saf PLA ile karşılaştırıldığında, kompozitlerin ilk ayrışma sıcaklığı içeriğe göre değişmekle birlikte yaklaşık 1-10 °C aralığında olduğu anlaşılmıştır.

DSC sonuçlarına bakıldığında, odun unu ve vermikülit takviyeli kompozitlerin saf PLA'ya kıyasla, camsı geçiş sıcaklığında çok azda olsa azalmalar meydana gelmiştir. Soğutmada kristalleşme sıcaklıkları incelendiğinde ise saf PLA kıyasla yine bir azalma olduğu görülmüştür.

SEM analiz görüntülerine bakıldığında, odun unu takviyeli kompozitlerin, vermikülit takviyeli kompozitlere göre daha çok boşluklu yapı oluşturduğu görülmektedir. Odun unu takviyeli kompozit örneklerdeki su alma oranı ve kalınlık artımı oranlarının vermikülit takviyeli kompozitlere göre yüksek olmasının sebebinin bu neden olduğu söylenebilir. Bağlayıcı maddesinin (PLA-g-MA) odun unu ve vermikülit ile polimer matris PLA'yı kaynaştırdığı anlaşılmıştır.

Son olarak ATR-FTIR analiz sonuçlarına bakıldığında, PLA-g-MA'nın spektrumundan görülebileceği gibi, 1180 cm⁻¹, 1128 cm⁻¹ ve 1082 cm⁻¹'deki C-O-C absorpsiyon pikleri saf PLA'ya kıyasla karbonil pikinin ve eter bağının arttığını göstermiştir. MA'nın başlatıcı DCP varlığında radikal reaksiyon sırasında PLA ile reaksiyona girdiğini ve makromoleküllere başarıyla aşılandığını göstermiştir.

Elde edilen sonuçlara göre çeşitli organik ve inorganik dolgu maddeleri kullanılarak PLA esaslı kompozitlerin üretilebilirliği belirlenmiştir. Petrokimya esaslı polimerlerin kullanımı insan sağlığı ve çevre açısından tehlike oluşturmaktadır. Bu polimerler yerine PLA gibi biyolojik olarak bozunabilen polimerlerin tercih edilmesi gerekmektedir. Ancak yüksek maliyetlerden dolayı biyopolimerler yaygın olarak kullanılmamaktadır. Geliştirilen bağlayıcı madde ile birlikte PLA kompozitlerde polimer ve dolgu maddeleri arasında

meydana gelen uyumsuzlukların aşılabileceği anlaşılmıştır. Biyopolimerlerin maliyetini azaltmak amacıyla çeşitli dolgu maddeleri kullanılarak elde edilen polimer kompozitler tercih edilebilir. Ayrıca modifiye PLA ürünler ve PLA kompozitler üzerine yeni çalışmaların yapılması gerektiği anlaşılmıştır.



KAYNAKLAR

- Acar, H., Salan, T., Altuntaş, E., Alma, M.H. (2014). Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) ve Atık Pirinç Saplarından Üretilen Kompozitlerin Bazı Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi, Isparta, Türkiye. II. *Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu*, 22-24 Ekim 2014, Süleyman Demirel Üniversitesi, Orman Fakültesi. s.808-818
- Adamopoulou, E. (2012). Poly (butylene succinate): A promising biopolymer. *Department of Industrial Management and Technology. School of Chemical Engineering*, s. 215-36.
- Ali Akbari Ghavimi, S., Ebrahimzadeh, M.H., Solati-Hashjin, M., Abu Osman, N.A. (2015). Polycaprolactone/starch composite: Fabrication, structure, properties, and applications. *Journal of biomedical materials research Part A*, 103(7), 2482-2498.
- ALMA, M.H. (1999). Ligninin materyallerde değerlendirilmesi. *ÇEV-KOR*, 8(32), 28-29.
- Al-Mulla, E.A.J., İbrahim, N.A.B. (2012). Poly (lactic acid) as a biopolymer-based nanocomposite. In *Products and Applications of Biopolymers*. IntechOpen, 28(23).
- Altuntaş, E., (2012). *Pulperden Ayrılan Doğal ve Sentetik Atıklardan Yeni Nesil Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu*. Doktora Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi. 210s.
- Anderson, A.J., Dawes, E.A. (1990). Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 54(4), 450-472.
- Anderson, C.D., Daniels, E.S. (2003). *Emulsion polymerisation and latex applications* (Vol. 14). iSmithers Rapra Publishing. **ISBN:** 978-1859573815, USA, 156s.
- Armentano, I., Bitinis, N., Fortunati, E., Mattioli, S., Rescignano, N., Verdejo, R., Kenny, J.M. (2013). Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. *Progress in Polymer Science*, 38(10-11), 1720-1747.
- Avérous, L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44(3), 231-274.
- Balart, J.F., García-Sanoguera, D., Balart, R., Boronat, T., Sánchez-Nacher, L. (2018). Manufacturing and properties of biobased thermoplastic composites from poly (lactic acid) and hazelnut shell wastes. *Polymer Composites*, 39(3), 848-857.
- Björkner, B., Frick-Engfeldt, M., Pontén, A. and Zimerson, E. (2011). Plastic Materials. *Contact Dermatitis*, Part 6, 695-728.

- Bogati, D.R. (2011). Cellulose based biochemicals and their applications. Bachelor's Thesis. Saimaa University of Applied Sciences, Imatra Unit of Technology, Degree Programme in Chemical Engineering. Finlandiya. 37s.
- Bordes, P., Pollet, E., Avérous, L. (2009). Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, 34(2), 125-155.
- Cha, D.S., Chinnan, M.S. (2004). Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 44(4), 223-237.
- Chen, J. (2014). Global Markets and Technologies for Bioplastics. *BCC Research report PLS050C*.
- Chow, W.S., Tham, W.L., Seow, P.C. (2013). Effects of maleated-PLA compatibilizer on the properties of poly (lactic acid)/halloysite clay composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 26(10), 1349-1363.
- Clarival, A.M. (2002). Classification and comparison of thermal and mechanical properties of commercialized polymers. In *International Congress Trade Show, The Industrial Applications of Bioplastics*, s.3-5.
- Doi, Y., Steinbüchel, A. Eds. (2002). *Biopolymers, polyesters III-applications and commercial products* (4). Wiley-Blackwell.
- DPT, (2006). Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Plastik Ürünler Çalışma Grubu Raporu, DokoZuncu Kalkınma Planı. Ankara. 2007.
- Ebewele, R.O. (2000). *Polymer science and technology*. CRC press. ISBN: 978-0-8493-8939-9.
- EISSA-MOHAMED, A. (2011). *Synthesis and characterisation of novel biopolymers via click chemistry*. Doktora tezi. Durham University. Department of Chemistry. England. 261s.
- Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84.
- Ghaffar, A. (2002). *Development of a Biodegradable Material Based on Poly (3-hydroxybutyrate) PHB*. Doktora Tezi. Vorgelegt der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg. Mısır. 123s.
- Ghanbarzadeh, B., Almasi, H. (2013). Biodegradable Polymers, Biodegradation-Life of Science, Dr. Rolando Chamy. *InTech, DOI, 10*, 56230.
- Glenn, G.M., Orts, W., Imam, S., Chiou, B.S., Wood, D.F. (2014). Starch plastic packaging and agriculture applications. *In Starch Polymers*. s.421-452.
- Gopal Rao, M., Bharathi, P., Akila, R.M. (2014). A Comprehensive Review on Biopolymers, Sci. Revs. *Chem. Commun*, 4(2), 61-68.

- Gruber, P.R., O'Brien, M. (2002). Biopolymers; Steinbüchel, A., Doi, Y., Eds. S.235-250
- Güler, Ç., Pestisitler, Ç.Z. (1997). Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 52. *Basım. 1* Ankara. TC Sağlık Bakanlığı, Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü yayını, s.9-10.
- Hamad, K., Kaseem, M., Yang, H.W., Deri, F., Ko, Y.G. (2015). Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Express Polymer Letters*, 9(5), 435-455.
- Ikada, Y., Tsuji, H. (2000). Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromolecular rapid communications*, 21(3), 117-132.
- Jamshidian, M., Tehrany, E.A., Imran, M., Jacquot, M., Desobry, S. (2010). Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 9(5), 552-571.
- Jenkins, P.J., Cameron, R.E., Donald, A.M. (1993). A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources. *Starch-Stärke*, 45(12), 417-420.
- Kalia, S., Avérous, L. (2016). *Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomedical Applications*. John Wiley & Sons. ISBN: 978-1-119-11733-9, Canada, 493s.
- Kapich, A.N., Jensen, K.A., Hammel, K.E. (1999). Peroxyl radicals are potential agents of lignin biodegradation. *FEBS letters*, 461(1-2), 115-119.
- Kim, H.S., Yang, H.S., Kim, H.J. (2005). Biodegradability and mechanical properties of agro-flour-filled polybutylene succinate biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(4), 1513-1521.
- Kim, I.Y., Seo, S.J., Moon, H.S., Yoo, M.K., Park, I.Y., Kim, B.C., Cho, C.S. (2008). Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications. *Biotechnology advances*, 26(1), 1-21.
- Klyosov A.A., (2007). Wood-Plastic Composites, John Wiley Sons, New Jersey, 726s.
- Kong, I., Shanks, R., Ahmad, S., Yu, L.J. (2012). Multiwalled carbon nanotubes-magnetite reinforced thermoplastic polypropylene-natural rubber blends. *World Journal of Engineering*, 9(6), 463-468.
- Kutz, M. (Ed.). (2011). *Applied plastics engineering handbook: processing and materials*. William Andrew. ISBN 978-1-437-73515-4. USA.
- Lee, C.H., Singla, A., Lee, Y. (2001). Biomedical applications of collagen. *International journal of pharmaceutics*, 221(1-2), 1-22.
- Lee, S.Y. (1996). Bacterial polyhydroxyalkanoates. *Biotechnology and bioengineering*, 49(1), 1-14.
- Li, G. (2010). Biodegradable blends of polycaprolactone with thermoplastic starch. Doktora tezi. Université De Montréal Département De Génie Chimique École Polytechnique de Montréal. 209s.

- Liu, L., Yu, J., Cheng, L., Qu, W. (2009). Mechanical properties of poly (butylene succinate)(PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(5), 669-674.
- Lu, J. Z., Wu, Q., McNabb, H.S. (2007). Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. *Wood and fiber science*, 32(1), 88-104.
- Mitrus, M., Wojtowicz, A., & Moscicki, L. (2009). Biodegradable polymers and their practical utility. *Thermoplastic starch: a green material for various industries*, 1-33.
- Morrison, R. (1992). Boyd R. *Chemia organiczna*, PWN Warszawa, 2, 20-32.
- Najafi, N., Heuzey, M.C., Carreau, P.J., Wood-Adams, P.M. (2012). Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders. *Polymer Degradation and Stability*, 97(4), 554-565.
- Navrátilová, N., Náplava, A. (2005). Study Of Biodegradable Plastics Produced By Injection Molding. 48-53
- Oksman, K., Lindberg, H. (1998). Influence of thermoplastic elastomers on adhesion in polyethylene-wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 68(11), 1845-1855.
- Painter, P.C., Coleman, M.M. 2008. *Essentials of Polymer science and engineering*. DEStech Publications, Inc. ISBN 978-1-932-07875-6, USA, 525s.
- Pei, L., Schmidt, M., Wei, W. 2011. Conversion of biomass into bioplastics and their potential environmental impacts. *Biotechnology of Biopolymers*, 57-74.
- Prieto, M.A. 2007. From Oil to Bioplastics, a Dream Come True. *Journal of Bacteriology*, 189(2), 289-290.
- Pritchard, G. (2004). Two technologies merge: wood plastic composites. *Plastics, Additives and Compounding*, 6(4), 18-21.
- Rai, M., Ingle, A.P., Gupta, I., Brandelli, A. (2015). Bioactivity of noble metal nanoparticles decorated with biopolymers and their application in drug delivery. *International journal of pharmaceutics*, 496(2), 159-172.
- Raj, R.G., Kokta, B.V. (1991). Reinforcing high density polyethylene with cellulosic fibers. I: The effect of additives on fiber dispersion and mechanical properties. *Polymer Engineering & Science*, 31(18), 1358-1362.
- Rajendran, N., Puppala, S., Sneha Raj, M., Ruth Angeeleena, B., Rajam, C. (2012). Seaweeds Can be A New Source for Bioplastics. *Journal of Pharmacy Research* Vol, 5(3) : 1476-1479.
- Rasal, R.M., Janorkar, A.V., Hirt, D.E. (2010). Poly (lactic acid) modifications. *Progress in polymer science*, 35(3), 338-356.

- Ray, S.S., Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28(11), 1539-1641.
- Ren, J. (2011). *Biodegradable poly (lactic acid): synthesis, modification, processing and applications*. Springer Science & Business Media. ISBN 978-3-642-17595-4, CHINA, 297s.
- Rydz, J., Sikorska, W., Kyulavska, M., Christova, D. (2015). Polyester-based (bio) degradable polymers as environmentally friendly materials for sustainable development. *International journal of molecular sciences*, 16(1), 564-596.
- Sahari, J., Sapuan, S.M. (2011). Natural fibre reinforced biodegradable polymer composites. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 30(2), 166-174.
- Sanadi, A.R., Calufield, D.F., Rowell, R.M. (1994). Reinforcing polypropylene with natural fibers. *Plastics Engineering*, 50(4), 27-28.
- Sevilmiş, G. (2012). Ege Bölgesi Plastik Sektörü Raporu. *İzmir Ticaret Odası (İZTO), Ar&Ge Bülten, İzmir*. 27s.
- Sin, L. T. (2012). *Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications*. William Andrew. s.329.
- Singh, A.V. (2011). Biopolymers in drug delivery: a review. *Pharmacologyonline*, 1, 666-674.
- Song, J.H., Murphy, R.J., Narayan, R., Davies, G.B.H. (2009). Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. *Philosophical transactions of the royal society B: Biological sciences*, 364(1526), 2127-2139.
- Stark, N.M., Rowlands, R.E. (2003). Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Wood and fiber science*. 35(2), 167-174.
- Synowiecki, J., Al-Khateeb, N.A. (2003). Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives. 145-171.
- Thompson, R.C., Moore, C.J., Vom Saal, F.S., Swan, S.H. (2009). Plastics, the Environment and Human Health: Current Consensus and Future Trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2153-2166.
- Url 1: <https://biopolymer.conferenceseries.com/> (Erişim tarihi:20.06.2019)
- Van Loosdrecht, M.C.M., Pot, M.A., Heijnen, J. J. (1997). Importance of bacterial storage polymers in bioprocesses. *Water Science and Technology*, 35(1), 41-47.
- Ward, I.M., Sweeney, J. (2012). *Mechanical properties of solid polymers*. John Wiley & Sons, UK. s.227-259.

- Wittaya, T. (2012). Rice starch-based biodegradable films: properties enhancement. *Structure and function of food engineering*. ISBN 978-953-51-0695-1 Croaita, 403s.
- Woodruff, M.A., Hutmacher, D.W. (2010). The return of a forgotten polymer-Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in polymer science*, 35(10), 1217-1256.
- Xiao, L., Wang, B., Yang, G., Gauthier, M. (2012). Poly (lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications. *Biomedical science, engineering and technology*, 11. 247-270.
- Yoruç, A.B.H., Uğraşkan, V. (2017). Yeşil Polimerler ve Uygulamaları. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(1), 318-337.
- Yu, P.H., Chua, H., Huang, A.L., Lo, W., Chen, G.Q. (1998). Conversion of food industrial wastes into bioplastics. *Applied biochemistry and biotechnology*, 70(1), 603-614.
- Zhang, L., Lv, S., Sun, C., Wan, L., Tan, H., Zhang, Y. (2017). Effect of mah-g-pla on the properties of wood fiber/polylactic acid composites. *Polymers*, 9(11), 591.
- Zhou, C., Wu, Q. (2012). Recent development in applications of cellulose nanocrystals for advanced polymer-based nanocomposites by novel fabrication strategies. *Nanocrystals-synthesis, characterization and applications*, 103-120.

ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : İsa KÜÇÜK
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 05.02.1993 Kahramanmaraş
Medeni hali : Bekar
E-posta : isakucuk3296@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	KSÜ/ Orman End. Müh. Bölümü	2016
Lise	Çağlayancerit Çok Programlı Lisesi	2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2018	Kahramanmaraş Orman Bölge Müdürlüğü	Danışman Mühendis
2019	Kahramanmaraş Doğa Koruma ve Milli Parklar	Danışman Mühendis