

**T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

MALZEME BİLİMİ VE NANOTEKNOLOJİ ANA BİLİM DALI

**BİYOKOMPOZİT ÜRETİMİNDE BİTKİSEL TABAKLANMIŞ DERİ
ATIKLARININ KULLANIM POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA ÇELİK

**Temmuz 2021
UŞAK**

**T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

MALZEME BİLİMİ VE NANOTEKNOLOJİ ANA BİLİM DALI

**BİYOKOMPOZİT ÜRETİMİNDE BİTKİSEL TABAKLANMIŞ DERİ
ATIKLARININ KULLANIM POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA ÇELİK

UŞAK 2021

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mustafa ÇELİK



BİYOKOMPOZİT ÜRETİMİNDE BİTKİSEL TABAKLANMIŞ DERİ ATIKLARININ KULLANIM POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Mustafa ÇELİK

**UŞAK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2021

ÖZET

Polimer matrisli kompozitler sahip oldukları hafiflik, kolay işlenebilme ve iyi korozyon direnci gibi avantajları sebebiyle birçok endüstriyel uygulamada tercih edilmektedir ve birçok polimer esaslı malzemenin üretiminde yaygın olarak petrol ve doğalgaz gibi fosil kaynaklardan sentezlenen “geleneksel” petrokimyasal polimerler kullanılmaktadır. Ne var ki bu tür polimerlerin sentezlenmesi ve oldukça yoğun bir biçimde kullanımı ciddi bir çevresel yüke sebep olmaktadır. Fosil kaynaklara bağımlı olan geleneksel polimerlerin kullanımı, azalan petrol rezervlerinin etkisiyle sürdürülebilirliğin sağlanması noktasında endişeleri de artırmaktadır.

Endüstriyel üretimde bir diğer önemli konu, döngüsel ekonomi kapsamında atıkların bertaraf edilmesi veya depolanması yerine ikincil hammaddeler olarak yeniden kullanılması ve katma değer sağlanmasıdır. Bu amaçlar doğrultusunda tez çalışması kapsamında sürdürülebilir ve çevre dostu yeni bir biyokompozitin üretimi araştırılmıştır.

Biyokompozitlerin takviye fazında bitkisel tabaklanmış deri tıraş atıkları, matris fazında ise şeker kamışı gibi yenilenebilir bir kaynaktan elde edilen yüksek yoğunluklu biyopolietilen (BiyoPE) kullanılmıştır. Literatür incelendiğinde BiyoPE’nin çeşitli takviye malzemeleri ile biyokompozit üretiminde değerlendirildiği fakat deri atığı takviyeli herhangi bir biyokompozit çalışmasının bulunmadığı görülmüştür. Bu açıdan bakıldığında tez çalışması;

bir yandan endüstriyel bir atığın yeniden kullanımına diğer yandan biyopolimer kullanılarak çevre dostu yeni bir biyokompozitin üretimine odaklanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan matris ve takviye malzemeleri, herhangi bir uyumlaştırıcı veya bağlayıcı kimyasal madde ilave edilmeden, termo-kinetik karıştırıcı vasıtasıyla çeşitli oranlarda karıştırılmıştır ve ardından ısıtma üniteli hidrolik pres kullanılarak biyokompozit üretiminde değerlendirilmiştir. Üretilen biyokompozit örneklerinin mekanik, termal ve morfolojik özellikleri yapılan testler ile belirlenmiş ve literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Biyokompozitlerin termal analizlerinden elde edilen sonuçlar, deri atığı takviyesinin saf BiyoPE'nin bozunma sıcaklığını öteleyerek termal kararlılığını artırdığını ve 200°C'lere kadar kabul edilebilir kütle kayıpları sergileyerek kompozit üretimi için elverişli olduklarını göstermiştir. Mekanik testlerden elde edilen veriler ise, kompozitlerin çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinin saf polimere göre düştüğünü fakat elastisite modülünün yükseldiğini ve bazı konsantrasyonlarda darbe dayanımının arttığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler : Biyokompozit, yeşil kompozit, biyopolietilen, biyopolimer, bitkisel tabaklanmış deri atığı, mekanik özellikler, termal özellikler

Sayfa Adedi : 116

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Eylem KILIÇ

INVESTIGATION ON POTENTIAL APPLICATION OF VEGETABLE TANNED LEATHER WASTES IN BIOCOMPOSITE PRODUCTION

(M. Sc. Thesis)

Mustafa ÇELİK

**USAK UNIVERSITY
GRADUATE EDUCATION INSTITUTE**

July, 2021

ABSTRACT

Polymer matrix composites are preferred in many industrial applications due to their advantages such as lightness, easy processing and good corrosion resistance, and “traditional” petrochemical polymers synthesized from fossil sources such as petroleum and natural gas are widely used in the production of many polymer-based materials. However, the synthesis and intensive use of such polymers cause a serious environmental burden. The use of traditional polymers, which are dependent on fossil resources, also raises concerns about ensuring sustainability with the effect of depleting oil reserves.

Another important issue in industrial production is the reuse of wastes as secondary raw materials and providing added value, instead of disposal or storage within the scope of circular economy. For these purposes, the production of a new sustainable and environmentally friendly biocomposite was investigated within the scope of the thesis.

Vegetable tanned leather shaving waste was used in the reinforcement phase of the biocomposites, and high-density biopolyethylene (BioPE) obtained from a renewable resource such as sugar cane was used in the matrix phase. In the literature BioPE was evaluated in the production of biocomposites with various reinforcement materials, to the best of the author’s knowledge no previous research in the literature carried out regarding production of biocomposite reinforced with leather waste. From this point of view, this thesis

focused on the reuse of an industrial waste and the production of a new environmentally friendly biocomposite using biopolymer.

The matrix and reinforcing materials used in this study were mixed in various proportions by means of a thermo-kinetic mixer without adding any compatibilizer or binder chemicals, and then evaluated in the production of biocomposite using a hydraulic press with heating unit. The mechanical, thermal and morphological properties of the produced biocomposite samples were determined by tests and compared with similar studies in the literature. The results obtained from the thermal analyzes of biocomposites showed that the leather waste reinforcement increased the thermal stability of pure BioPE by shifting the degradation temperature and exhibited acceptable mass losses up to 200°C, making them suitable for composite production. The data obtained from the mechanical tests showed that the tensile strength and elongation at break values of composites decreased in comparison to the neat polymer, but improved modulus of elasticity, and increased impact strength at some concentrations.

Key Words : Biocomposite, green composite, biopolyethylene, biopolymer, vegetable tanned leather waste, mechanical properties, thermal properties

Number of Page : 116

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Eylem KILIÇ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında, kıymetli bilgilerini ve tecrübelerini hiç sakınmadan benimle paylaşan, birçok konuda bakış açısı kazanmamı sağlayan ve beni sürekli destekleyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Eylem KILIÇ'a, bana yol göstererek bu tez çalışmasının planlanmasında ve tamamlanmasında verdiği emekleri, yardımları ve desteği için tüm samimiyetimle sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunar, öğrencisi olmaktan son derece gurur duyduğumu belirtmek isterim.

Tez çalışmasında üretilen biyokompozitlerin matris fazında kullanılan biyopolimerin tedarik edilmesini sağlayarak verdiği önemli desteği için Universitat de Girona, Department of Chemical and Agricultural Engineering and Agricultural Technologies biriminden sayın Dr. Marc Delgado-Aguilar'a

Biyokompozitlerin takviye fazında kullanılan deri atıklarının tedarik edilmesi sırasındaki destek ve yardımlarından dolayı sayın Oğuz DELİKTAŞ'a

Tez çalışması kapsamında biyokompozitlerin İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi laboratuvarlarında üretilmesine yardımcı olan sayın Araş. Gör. Metehan ATAGÜR'e

Biyokompozitlerin mekanik testlerde kullanılacak uygun test numuneleri şeklinde kesilmesi için Bursa Teknik Üniversitesi'nde yardımcı olan sayın Öğr. Gör. İbrahim ŞEN'e

Biyokompozitlerin Uşak Üniversitesi Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi laboratuvarlarında kondisyonlanması amacıyla yardımcı olan sayın Dr. Öğr. Üyesi Havva DİNLER'e

Çekme ve darbe testlerinin Uşak Üniversitesi Makine Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmesini sağlayan ve değerli zamanını ayıran sayın Dr. Önder YEŞİL'e

Biyokompozitlerin Ege Üniversitesi'nde yapılan test ve analizlerinde son derece yardımcı olan, fikirlerini ve desteğini esirgemeyen sayın Doç. Dr. Arife Candaş ADIGÜZEL ZENGİN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca maddi manevi desteğini aldığım ve hemen her konuda bana yardımcı olan değerli büyüğüm Nurper TÜRKER'e ve çok kıymetli ailesine teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının tamamlanmasında en içten dilekleri ve maddi manevi desteğiyle her zaman yanımda olan, benimle birlikte sabreden ve hiçbir zaman yalnız hissetmememi sağlayan değerli Sevde TEPELİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak yüksek lisans eğitimime başlamamda beni teşvik eden ve her zaman destekleyen başta abime ve çok kıymetli aileme, bana olan güvenleri ve verdikleri emekler adına sonsuz şükranlarımı sunarım.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. KOMPOZİT MALZEMELER	4
2.1 Kompozit Üretiminde Kullanılan Geleneksel Ticari Polimerler	6
2.2 Biyokompozitler.....	8
2.2.1 Biyokompozit Üretiminde Kullanılan Biyopolimerler.....	9
2.2.2 Biyopolietilen (BiyoPE)	11
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	15
3.1 Deri Atıklarının Değerlendirilmesine Yönelik Çalışmalar	15

3.2 BiyoPE'nin Kullanıldığı Biyokompozit ve Polimer Karışım Çalışmaları.....	20
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	43
4.1 Materyal	43
4.2 Yöntem.....	43
4.2.1 Deri Tıraş Atıklarının Karakterizasyonuna Yönelik Analizler	44
4.2.1.1 Nem Tayini	44
4.2.1.2 Diklormetanda Çözünen Madde ve Serbest Yağ Asidi Tayini.....	44
4.2.1.3 Toplam Sülfat Külü Tayini.....	45
4.2.1.4 Toplam Azot ve Deri Maddesi Tayini.....	45
4.2.2 Biyokompozit Örneklerinin Üretimi	46
4.2.3 Biyokompozit Örneklerine Uygulanan Testler ve Analizler.....	50
4.2.3.1 Çekme Testi.....	50
4.2.3.2 Darbe Testi	52
4.2.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	54
4.2.3.4 Fourier Dönüştürümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR)	55
4.2.3.5 Termogravimetrik Analiz	55
5. BULGULAR.....	56
5.1 Deri Atıklarının Analizlerinden Elde Edilen Sonuçlar	56

5.2 Kompozit Örneklerinin Karakterizasyonundan Elde Edilen Sonuçlar	58
5.2.1 Çekme Testi Sonuçları	58
5.2.2 Darbe Testi Sonuçları	62
5.2.3 SEM Analizinin Sonuçları.....	64
5.2.4 FTIR Analizinin Sonuçları	69
5.2.5 TGA Analizinin Sonuçları.....	74
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	81
7. KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ.....	97

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1 Bitkisel kaynaklı takviye malzemeleri ve BiyoPE kullanılarak gerçekleştirilen biyokompozit çalışmaları	22
Çizelge 3.2 Mineral kaynaklı takviye malzemeleri ve BiyoPE kullanılarak gerçekleştirilen biyokompozit çalışmaları	35
Çizelge 3.3 BiyoPE kullanılarak gerçekleştirilen polimer karışım çalışmaları.....	37
Çizelge 5.1 Deri atıklarının kimyasal özellikleri.....	56
Çizelge 5.2 Biyokompozitlerin çekme testinden elde edilen sonuçlar.....	58
Çizelge 5.3 Deri atıklarının TGA ve DTG verileri.....	75
Çizelge 5.4 BiyoPE, deri atığı ve biyokompozit örneklerinin TGA ve DTG sonuçları.....	78

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1 Ham derinin işlenmesi süreci	1
Şekil 1.2 Ham derinin işlenmesi sürecinde ortaya çıkan atıklar ve miktarları	2
Şekil 2.1 Kompozitlerin sınıflandırılması	4
Şekil 2.2 Sürdürülebilirlik, çevre, toplum ve ekonomi ilişkisi	7
Şekil 2.3 Farklı kaynaklardan elde edilen biyopolimerler.....	10
Şekil 2.4 Bazı ticari biyopolimerler ve özellikleri.....	11
Şekil 2.5 BiyoPE üretim süreci	12
Şekil 3.1 Ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılarak biyokompozit üretimi	25
Şekil 3.2 Film formunda BiyoPE ve sıkıştırarak kalıplama yöntemi ile tabaka yapılı biyokompozitlerin üretimi	27
Şekil 3.3 BiyoPE'nin kullanıldığı polimer karışımlarının ve biyokompozitlerin çeşitli uygulama alanları	42
Şekil 4.1 Çekme test numunelerinin şematik görünümü.....	51
Şekil 5.1Biyokompozit örneklerinin çekme dayanımı ve elastisite modülü değerleri	59
Şekil 5.2 Biyokompozit örneklerinin kopma uzaması ve kopma anındaki gerilme değerleri	60
Şekil 5.3 Saf BiyoPE ve biyokompozit örneklerini çentikli İzod darbe dayanımları	62
Şekil 5.4 Deri atıklarının 4000-600 (1/cm) aralığındaki IR spektrumu	70
Şekil 5.5 Deri atıklarının 1800-600 (1/cm) aralığındaki IR spektrumu	70

Şekil 5.6 Saf BiyoPE FTIR spektrumu.....	72
Şekil 5.7 BiyoPE ve biyokompozit örneklerinin FTIR spektrumları	73
Şekil 5.8 BiyoPE ve biyokompozitlerin FTIR spektrumları	73
Şekil 5.9 Deri atıklarının TGA ve DTG eğrileri.....	74
Şekil 5.10 Saf BiyoPE'nin TGA ve DTG eğrileri.....	77
Şekil 5.11 BiyoPE, deri atığı ve biyokompozit örneklerinin TGA eğrileri.....	77
Şekil 5.12 BiyoPE, deri atığı ve biyokompozit örneklerinin DTG eğrileri.....	79



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1 BiyoPE granülleri ve deri atıkları.....	43
Resim 4.2 Deri atıklarının öğütülmeden önceki ve öğütüldükten sonraki görünümüleri	47
Resim 4.3 Gelimat mikser ve ısıtma üniteli hidrolik pres	47
Resim 4.4 Malzemelerin gelimat mikserde karıştırılmadan önceki ve sonraki görünümüleri	48
Resim 4.5 Biyokompozit üretiminde kullanılan çelik plaka ve hidrolik preste basılan bir örnek	48
Resim 4.6 Saf BiyoPE ve tıraş atığı içeren biyokompozit örnekleri	49
Resim 4.7 Numune hazırlama hızarı ve kalıpları	49
Resim 4.8 Numune hazırlama hızarında kesilen mekanik test numuneleri.....	50
Resim 4.9 Üniversal çekme test cihazı ve test numuneleri	51
Resim 4.10 Çentik açma cihazı	53
Resim 4.11 Çentikli İzod darbe test cihazı	53
Resim 4.12 Çentikli darbe test numuneleri ve darbe testi düzeneği.....	54
Resim 4.13 Termogravimetrik analiz cihazı ve ekipmanları.....	55
Resim 5.1 Deri atıklarının SEM görüntüleri	64
Resim 5.2 Saf BiyoPE SEM görüntüleri	65
Resim 5.3 5D/BiyoPE örneklerinin SEM görüntüleri	66
Resim 5.4 10D/BiyoPE örneklerinin SEM görüntüleri	67

Resim 5.5 15D/BiyPE örneklerinin SEM görüntüleri	67
Resim 5.6 20D/BiyPE örneklerinin SEM görüntüleri	68



SİMGELER VE KISALTMALAR

Çalışmada kullanılan bazı simge ve kısaltmaların açıklamaları aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
cm^{-1}	Dalga sayısı
σ	Gerilme
ε	Birim şekil değişimi
E	Elastisite modülü
L_0	İlk boy
ΔL	Uzama
F	Kuvvet
A	Çentik bölgesinin kesit alanı
E_k	Kırılma enerjisi
J	Joule
kJ	Kilo joule
α_d	Darbe direnci
N	Azot
T_{ilk}	Bozunma başlangıç sıcaklığı
T_{son}	Bozunma bitiş sıcaklığı
T_{max}	Maksimum bozunmanın yaşandığı sıcaklık

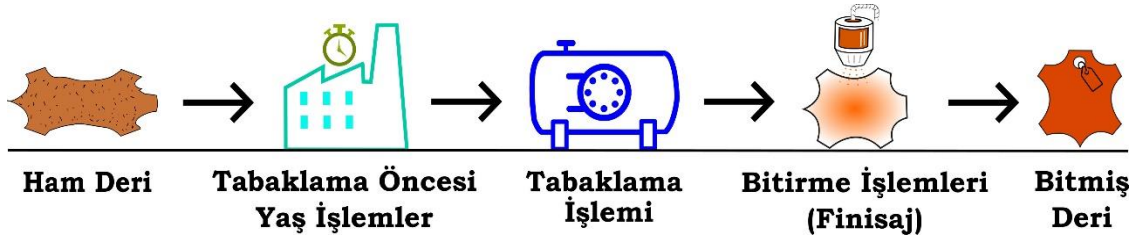
Kısaltmalar	Açıklamalar
ASTM	American Society for Testing And Materials
BİYOPA	Biyopoliamid
BİYOPE	Biyopolietilen
BİYOPET	Biyopolietilen Teraftalat
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EN ISO	European Norm International Organization for Standardization
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
HDT	Yük Altında Eğilme Sıcaklığı Tayini

Kısaltmalar	Açıklamalar
LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
LLDPE	Doğrusal Düşük Yoğunluklu Polietilen
MAPE	Maleik Anhidrit Graftlanmış Polietilen
MAPP	Maleik Anhidrit Graftlanmış Polipropilen
MFI	Erime Akış İndeksi
PCL	Polikaprolakton
PEgMA	Maleik Anhidrit Graftlanmış Polietilen
PP	Polipropilen
PPgMA	Maleik Anhidrit Graftlanmış Polipropilen
PTT	Politrimetilen Tereftalat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TMP	Termomekanik Odun Hamuru
TS	Türk Standardı

1. GİRİŞ

Eski çağlardan beri insanların giyim ve barınma gibi temel gereksinimlerini karşılamak amacıyla gerçekleştirilen dericilik faaliyetleri, yıllar içerisinde gelişerek endüstriyel üretimin köklü ve önemli sektörlerinden biri haline gelmiştir.

Sektörün hammaddesi olan ham deri, et endüstrisinin bir yan ürünü olarak ortaya çıkan organik ve kolay bozulabilen bir malzemedir, bu sebeple bir dizi mekanik ve kimyasal işleme tabi tutularak mamul ürüne dönüştürülmektedir [1]. Ham deri işlenirken uygulanan işlemler; ham derinin türüne, derinin kullanılacağı uygulama alanına göre farklılık göstermekle birlikte, işlenti sürecini bazı temel basamaklara ayırmak mümkündür. Şekil 1.1’de ham derinin işlenmesi sürecinde uygulanan temel işlem basamakları gösterilmektedir. Bu işlemler içerisinde ham derinin, mikrobiyal aktivitelere karşı dirençli, termal dayanımı yüksek, bozulmaz bir ürüne dönüştürüldüğü tabaklama (sepileme) işlemi deri üretiminin en önemli basamağını oluşturmaktadır. Bu işlemde ham deri türüne ve istenen nihai mamul ürünün özelliklerine göre mineral, bitkisel ve sentetik tabaklama maddesi gibi farklı türde tabaklama maddeleri kullanılmaktadır [1-4].



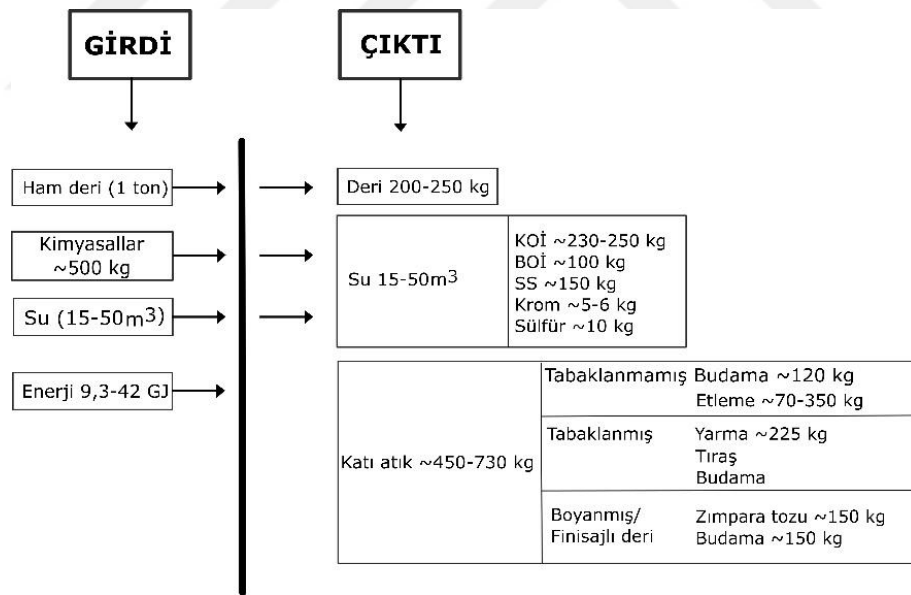
Şekil 1.1 Ham derinin işlenmesi süreci

Mineral ve sentetik tabaklama maddelerinin deriye kazandırdığı özelliklerin yanında kolay bulunabilir ve nispeten ucuz malzemeler olmaları nedeniyle, deri işlemede yaygın olarak kullanılmalarına rağmen, günümüzde kösele, saraciyelik, kayışlık ve çantalık gibi ağır derilerin üretiminde bitkisel tabaklama yöntemi tercih edilmektedir. Nitekim, bitkisel tabaklama maddeleri çeşitli bitkilerin tohum, yaprak gövde gibi farklı bölgelerinden elde edilen doğal tabaklama maddeleridir ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bu maddeler

çevresel nedenlerin de etkisiyle tercih edilmektedir ve günümüzde de önemli bir yere sahiptir [5, 6].

Ham derinin mamul deriye dönüştürülmesi için uygulanan mekanik ve kimyasal işlemler sırasında; kullanılan ham deri türüne, istenen mamul deri özelliklerine ve kullanılan teknolojiye bağlı olarak değişik miktarda katı ve sıvı atıklar oluşmaktadır. 2012 yılında yapılan bir çalışmada dünyada yıllık ortalama 15 milyon ton deri üretildiği ve tabaklama prosesinden yaklaşık 6 milyon ton katı atık ortaya çıktığı belirtilmiştir [7].

Black ve ark. 2013'te yaptığı bir çalışmaya göre deri üretimi sırasında ham derinin yalnızca %20'lik kısmı nihai ürüne dönüştürülebilmektedir, dolayısıyla bir ton ham derinin işlenmesiyle yalnızca 200-250 kg mamul deri elde edilmekte ve yaklaşık 450-730 kg katı atık ortaya çıkmaktadır (Şekil 1.2). Bu katı atıkların 250 kg'ı tabaklanmamış, 200 kg'ı tabaklanmış deri atıkları olmakla birlikte, tabaklanmış deri atıklarının büyük bir kısmını, derinin yüzey tutumunun ve kalınlığının ayarlanması amacıyla gerçekleştirilen mekanik işlemler sonucunda ortaya çıkan zımpara tozu ve tıraş atıkları oluşturmaktadır [8].



Şekil 1.2 Ham derinin işlenmesi sürecinde ortaya çıkan atıklar ve miktarları [8]

Büyük miktarlardaki bu tür katı atıkların deponi alanlarda uzun süreli depolanması veya bertarafı maliyetli olmakla birlikte, ekolojik açıdan da önemli sorunları beraberinde getirmektedir. Hem çevresel etkisinin azaltılması hem de kaynak kaybının önlenmesi açısından, bu atıkların ikincil hammadde olarak katma değeri yüksek yeni ürünlerin

üretilmesinde kullanılması ve bu atıklara yeni bir kullanım alanı bulunması, deri endüstrisi uygulamalarında sürdürülebilir üretim anlayışının oluşturulmasına önemli katkı sağlayacaktır.

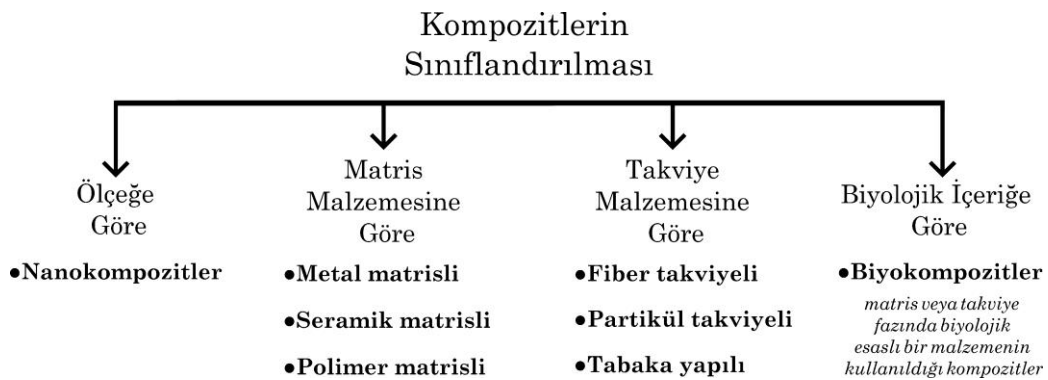
Bu düşüncelerden yola çıkarak; ülkemizde bitkisel tabaklanmış büyükbaş deri üretimi sırasında ortaya çıkan tıraş atıklarının farklı bir alanda kullanım olanağının geliştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen bu tez çalışmasında, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, %100 geri dönüştürülebilir ve biyobozunmaz özellikteki yüksek yoğunluklu biyopolietilen (Biyope) matris malzemesi ile, bitkisel tabaklanmış deri tıraş atıkları kullanılarak sürdürülebilir biyokompozitlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Termo-kinetik karıştırıcı ve hidrolik pres kullanılarak üretilen biyokompozit örneklerinin mekanik, morfolojik ve termal özellikleri belirlenmiş, literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılarak bitkisel tabaklanmış tıraş atıklarının biyokompozit üretiminde takviye malzemesi olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozitler aynı veya farklı malzeme grubundan en az iki materyalin çeşitli yöntemlerle bir araya getirildiği oldukça geniş bir malzeme sınıfıdır. Kompozitlerin üretilmesinde ki esas amaç yapısını oluşturan bileşenlerin tek başına sahip olduğu özelliklerden daha üstün fiziksel, kimyasal vb. özelliklere sahip yeni bir malzemenin üretilmesidir. Kompoziti meydana getiren bileşenler, matris fazı ve takviye fazı olarak isimlendirilmektedir ve bunlardan matris fazı hacimsel olarak daha fazla yer kaplamaktadır [9-11]. Kompozitlerin en önemli avantajı; yüksek korozyon direnci, sertlik, tokluk ve hafiflik gibi özellikleri aynı anda sağlayabilen malzemeler olmalarıdır [10, 11].

Kompozit malzemeler genellikle matris fazında kullanılan malzemenin ait olduğu gruba ve takviye fazının türüne göre sınıflandırılmaktadır. Bunun sebebi kompozit üretiminde çok çeşitli matris ve takviye malzemelerinin kullanılması ve kullanılan takviye malzemelerinin yapısına göre farklı kompozit türlerinin elde edilebilmesidir.

Bunlar dışında daha spesifik kompozit türlerinin ve sınıflandırmalarının yapıldığı çalışmalar da bulunmaktadır [10]. Şekil 2.1’de kompozitlerin farklı sınıflandırma şekilleri gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Kompozitlerin sınıflandırılması [10, 12]

Kompozit üretiminde, nihai ürünün özelliklerini belirleyen temel bileşen matris fazıdır. Amaçlanan uygulama alanına göre, matris malzemesinin seçimi ve kompozitin yapısında

üstlendiği görev değişebilmektedir, ancak bazı temel görevleri yerine getirmesi beklenmektedir. Buna göre matris malzemesinin başlıca görevleri arasında; takviye elemanlarını bir arada tutarak yapısal bütünlüğü korumak, kompozite uygulanan kuvveti takviye malzemesine ileterek yükün eşit biçimde dağılmasını sağlamak, takviye malzemelerini darbe, korozyon gibi etkilerden korumak sayılabilir. Bunun yanı sıra matris fazının kompozit yapısında kapladığı hacim dikkate alındığında, nihai ürünün maliyetini belirleyen temel parametrelerden birinin matris malzemesinin maliyeti olduğunu belirtmek önemlidir [13, 14].

Şekil 2.1’de görüldüğü üzere, kompozit malzemeler matris fazında kullanılan malzemenin ait olduğu gruba göre; metal matrisli kompozitler, seramik matrisli kompozitler ve polimer matrisli kompozitler olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Kompozitlerin uzay ve havacılık, otomotiv endüstrisi, denizcilik, biyo-medikal uygulamalar, spor ekipmanlarının imalatı, inşaat ve yapısal uygulamalar, elektrik-elektronik sektörü gibi çok geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır [10, 11].

- **Metal matrisli kompozitler;** yanmazlık, iyi aşınma direnci ve yüksek çalışma sıcaklığı gibi çeşitli avantajları bulunan kompozit malzeme türlerinden biridir. Alüminyum, bakır, titanyum ve magnezyum metal kompozitlerin üretiminde en fazla tercih edilen matris malzemeleri arasındadır ve bu tip kompozitler özellikle otomotiv endüstrisi ile uzay ve havacılık alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [9, 10, 15].
- **Seramik matrisli kompozitler;** polimer, metal veya seramik takviye malzemeleri kullanılarak üretilen, olağanüstü korozyon direncine, yüksek erime noktasına ve basınç mukavemetine sahip malzemelerdir. Bu ve benzeri özellikleri sebebiyle gaz türbini parçalarında, kesici takım ve rotorların üretiminde tercih edilmektedir [9, 15].
- **Polimer matrisli kompozitler;** korozyona ve kimyasallara karşı dirençli, kolay işlenebilen, hafif, birim kütle bazında yük taşıma kapasitesi yüksek, kullanım ömrü uzun ve karmaşık şekilli yapıların üretimine uygun materyaller olması sebebiyle en yaygın kullanılan kompozit malzeme türlerinden biridir [16-18]. Saf polimerler, metal ve seramiklere kıyasla mekanik özellikleri zayıf malzemeler olmasına karşın, çeşitli takviye malzemeleri kullanılarak üretilen polimer bazlı kompozitler, düşük yoğunluk, rijitlik gibi avantajları sebebiyle son yıllarda birçok araştırmacının ilgisini çekmekte ve otomotiv, havacılık gibi

birçok sektörde metal ve seramik bazlı malzemelere alternatif olarak gösterilmektedir [18, 19].

Polimer matrisli kompozitlerin üretiminde, nihai üründen beklenen özelliklere göre; çeşitli termoset polimerler veya termoplastik polimerler matris malzemesi olarak kullanılabilir. Polimer kompozitlerin üretiminde uygun polimer türünün seçimi kritik bir nokta olmakla birlikte, günümüzde termoplastik polimerlerin daha yoğun kullanıldığı görülmektedir. Termoplastiklerin daha fazla tercih edilmesinin başlıca nedenleri arasında; geri dönüştürülebilir olmaları, makineleşmiş üretim sistemlerine uygunluğu, üretimi sırasında zehirli gaz çıkışı olmaması, termoset polimerlere göre darbe dayanımı ve tokluk değerlerinin daha yüksek olması sayılabilir [18-20]. Polimer kompozitler, sağladıkları bu avantajlar sebebiyle bugün otomotiv, elektrik-elektronik, inşaat, denizcilik, havacılık, savunma sanayi ve spor ekipmanlarının üretimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [16, 17, 19].

2.1 Kompozit Üretiminde Kullanılan Geleneksel Ticari Polimerler

Ticari polimerlerin sağladıkları pek çok avantaj, kompozit üretimi de dahil olmak üzere birçok endüstriyel üretim sürecinde hammadde olarak kullanılmalarına olanak tanımaktadır. 1920'lerde Hermann Staudinger'in polimer yapıları ile ilgili önemli keşiflerinden sonra, polimer sektörü ciddi bir ivme kazanarak birçok polimer türünü ve üretim yöntemini kapsayan gelişmiş bir disiplin haline gelmiştir. Ticari polimerlerin birçoğu petrol ve doğal gaz gibi fosil kaynaklardan sentezlenmekte ve bu tip polimerler kullanım ömrünü tamamladıktan sonra genellikle atık olarak çevreye bırakılmaktadır. Yakın zamanda yapılan bazı çalışmalara göre, fosil kaynakların yaklaşık %5'inin plastik üretiminde kullanıldığı ve 1950 yılından bugüne yaklaşık 8,3 milyar ton plastik üretildiği belirtilmektedir [21, 22].

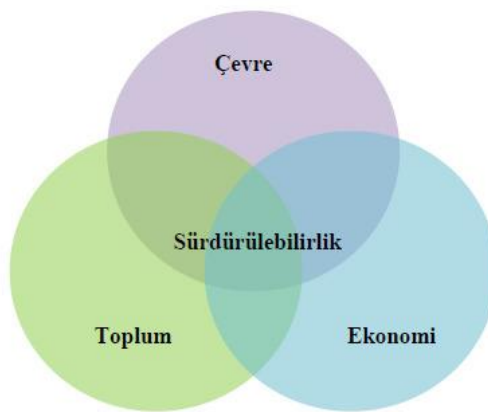
Polimer bazlı malzemelerin bu kadar yoğun biçimde kullanılması bazı problemleri de beraberinde getirmektedir. Son yıllarda ciddi biçimde kendini gösteren plastik kirliliği bunun en açık örneklerindendir.

Petrokimyasal polimerler doğada bozunmadan en uzun süre kalabilen ve bu sebeple çevre kirliliğine sebep olan malzemelerdir. Bunu yanı sıra doğaya bırakılan plastik atıklar, uzun yıllar süren aşınma ve boyutsal bir parçalanma sonucunda mikropplastik haline gelmekte ve yeraltı sularına karışabilmektedir. Birleşmiş Milletler Çevre Programı tarafından yayınlanan

bir rapora göre açık denizlerde kilometre başına 13 bin plastik atık düşmektedir [23]. Benzer şekilde Dünya Doğayı Koruma Vakfı (World Wildlife Fund-WWF) tarafından 2018 yılında yayınlanan bir rapora göre günümüzde halen plastik üretiminin %90'ı fosil yakıtlardan sağlanmakta ve her gün Akdeniz'e binlerce ton plastik atık boşaltılmaktadır. Aynı raporda Türkiye, günde 144 ton ile Akdeniz'e en fazla plastik atık boşaltan ülke olarak gösterilmektedir [24]. Elde edilen bu ve benzeri veriler yaşanan plastik kirliliğinin boyutlarını ortaya koymaktadır.

Geleneksel polimerlerin üretiminde dikkat çeken bir diğer önemli sorun ise birçok polimerin hammaddesinin fosil yakıtlardan elde edilmesidir ve bu dezavantajı endüstriyel üretimde sürdürülebilirliğin sağlanması noktasında çevresel kaygıları artırmaktadır. Artan çevresel farkındalık ve polimer sektörünün fosil yakıt olan petrokimyasal kaynaklara bağımlılığı, üretimde daha sürdürülebilir ve temiz teknolojilerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır.

Sürdürülebilir üretim ve tüketim [25]; “Gelecek kuşakların da gereksinimlerini karşılama olanaklarından ödün vermeksizin, temel ihtiyaçları karşılayan ve yaşam kalitesini yükselten ürün ve hizmetlerin kullanımı sırasında doğal kaynak tüketimini, toksik maddelerin, atık ve kirleticilerin emisyonlarını en aza indirmek şeklinde tanımlanmaktadır [26]. Bir üretim yönteminin sürdürülebilirliğinin sağlanması; (i) üretimin teknik ve ekonomik açıdan uygulanabilir, (ii) sosyal yönden kabul edilebilir ve (iii) çevresel açıdan sürdürülebilir olmasına bağlıdır.”



Şekil 2.2 Sürdürülebilirlik, çevre, toplum ve ekonomi ilişkisi [25, 27]

Bu nedenle, geleneksel polimerler yerine yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerlerin, “biyokompozit” ve polimer karışımları gibi farklı üretim süreçlerinde hammadde olarak kullanımı, ekolojik dengenin korunması ve fosil enerji kaynaklarına olan bağımlılığın azaltılarak, sürdürülebilir ve temiz üretim teknolojilerin geliştirilmesinde önemli potansiyele sahip bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.2 Biyokompozitler

Literatürde “yeşil kompozitler” olarak da isimlendirilen biyokompozitler, yapısındaki takviye veya matris fazının en az birinde biyolojik kaynaklardan türetilen bir malzemenin kullanıldığı kompozitlerdir [12]. Geleneksel polimer kompozitlerin üretiminde karbon ve cam lifi gibi sentetik takviye malzemeleri ve petrokimyasal tabanlı matris malzemeleri kullanılırken, biyokompozit üretiminde yün, ipek, keten, jüt, bambu, kenevir gibi bitkisel ve hayvansal kaynaklı takviye malzemeleri ile yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve/veya biyobozunur özellikteki polimer matris malzemeleri (biyopolimerler) kullanılmaktadır [28, 29].

Bugün doğal lifler takviye edilerek üretilen biyokompozitlerin inşaat, havacılık, enerji ve otomotiv gibi birçok alanda kullanım potansiyelinin bulunduğu belirtilmektedir [30]. Özellikle otomotiv endüstrisinin Audi, Ford, BMW, Mercedes Benz, Fiat, Opel, Peugeot, Renault, Volvo, Daimler Chrysler ve Saturn gibi önde gelen birçok firması, çeşitli otomobil bileşenlerinde biyokompozit kullanımını değerlendirmiştir [31].

Biyokompozitlerin önemli avantajları arasında çevre dostu ve sürdürülebilir malzemeler olmaları yer alır. Ne var ki takviye fazında kullanılan çeşitli bitkisel, hayvansal ve mineral esaslı doğal materyallerin farklı kimyasal karakterleri, matris ve takviye fazları arasında bir uyumsuzluk meydana getirebilmektedir ve genellikle çeşitli modifikasyon işlemlerinin uygulanmasını zorunlu kılabilmektedir [29, 32]. Bunun yanı sıra matris malzemesi olarak kullanılan biyopolimerlerin, petrokimyasal polimerlere oranla yüksek maliyeti önemli dezavantajlarından biri olarak gösterilebilir.

Biyokompozitlerin üretiminde kullanılan yenilenebilir kaynaklı hammadde ve/veya biyobozunur malzeme miktarı, elde edilen kompozitin ne kadar sürdürülebilir ve çevre dostu bir malzeme olduğu ile yakından ilgilidir.

2.2.1 Biyokompozit Üretiminde Kullanılan Biyopolimerler

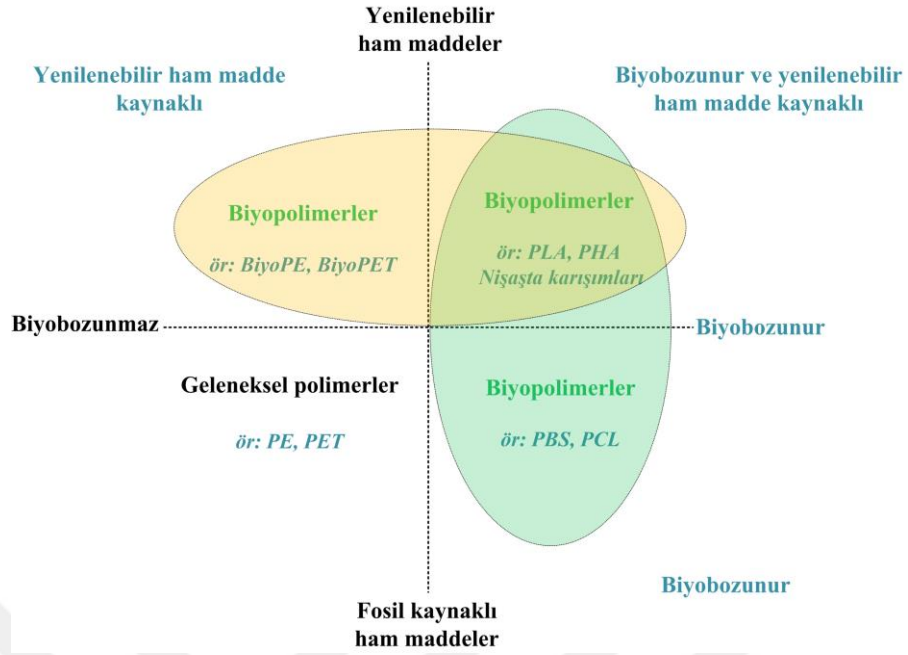
Literatürde çeşitli “biyopolimer” tanımlarının ve sınıflandırmaların kullanıldığı görülmektedir. European Bioplastics kurumuna göre ise; biyokütleden elde edilen (biyobazlı), biyolojik olarak parçalanabilen veya her iki özelliğe de sahip olan plastikler, biyoplastik olarak tanımlanmaktadır [33].

Burada dikkat edilmesi gereken nokta, biyobozunurluk (biodegradability) ve kompostlanabilirlik arasındaki farktır. Literatürde biyobozunurluk, biyolojik olarak parçalanabilirlik, kompostlanabilirlik gibi çeşitli tanımların kullanılması, bazı kavram kargaşalarının yaşanmasına sebep olmaktadır.

Kompostlanabilirlik; organik bir materyalin veya biyolojik olarak parçalanabilir bir atığın, çeşitli mikroorganizma faaliyetleri sonucunda, biyokimyasal olarak ayrıştırılması ve toprak düzenleyici bir madde olan “humus” ve CO₂’e dönüştürülmesi prensibine dayanan bir atık yönetim/bertaraf sistemidir [34, 35].

Biyobozunurluk veya biyolojik bozunma ise; plastiğin herhangi bir yapay katkı maddesine ihtiyaç duymadan, aerobik (oksijenli) veya anaerobik (oksijensiz) ortamda, mikroorganizmalar tarafından karbondioksit, su, kompost ve metan gibi maddelere dönüştürüldüğü doğal bir süreçtir. Biyobozunurluk, sıcaklık ve pH gibi çevresel koşullara ve kristallik, moleküler ağırlık gibi malzeme karakterine bağlı bir özelliktir. Bir malzemenin biyolojik olarak bozunabilmesi, malzemenin üretildiği kaynağa bağlı olmayıp, kimyasal yapısı ile ilgilidir [33, 35-37].

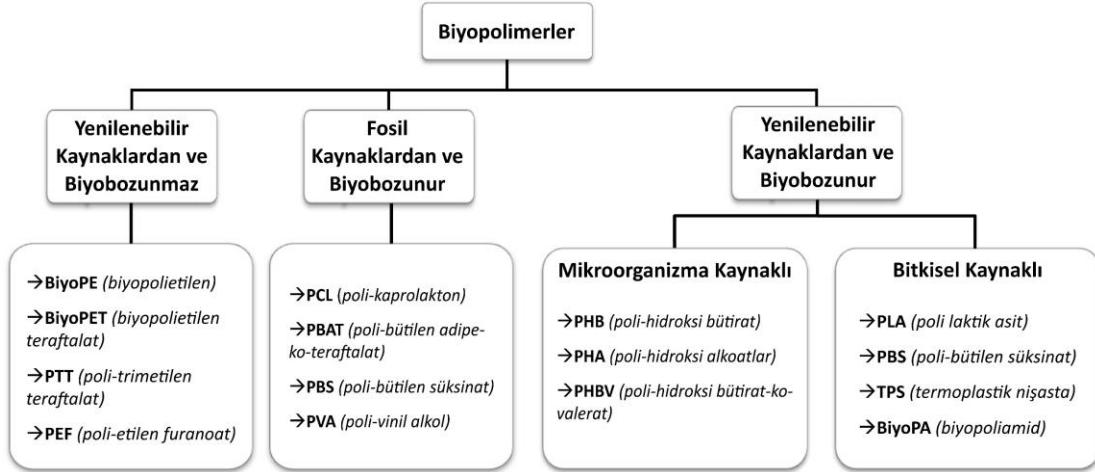
Biyobozunurluk ve kompostlanabilirlik arasındaki fark, parçalanma ve toksisite oranı ile belirlenmektedir. Kompostlanabilen tüm polimerler aynı zamanda biyobozunur olarak kabul edilmektedir. Ancak biyobozunur polimerlerin tümü için aynı zamanda kompostlanabilir demek mümkün değildir [38]. Buradan yola çıkarak %100 yenilenebilir kaynaklardan türetilen bir plastik/polimer için kesinlikle biyobozunurdur denilemez. Benzer şekilde fosil kaynaklardan elde edilen bir polimer biyobozunurluk özelliğine sahip olabilmektedir. Şekil 2.3’te çeşitli biyopolimer grupları gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Farklı kaynaklardan elde edilen biyopolimerler [39]

Şekil 2.3 incelendiğinde biyobozunur özelliği bulunmayan geleneksel polimerler dışındaki diğer polimerlerin, “biyopolimerler” olarak ifade edildiği görülmektedir. Ne var ki fosil kaynaklardan elde edilen bu tip polimerler diğer gruplarda yer alan toplam biyopolimer üretiminden çok daha büyük miktarlarda üretilmektedir [40].

Bunun yanı sıra her geçen gün biyopolimerlerin, polimer sektöründeki hacmi artmaktadır ve birçok ticari biyopolimer çeşitli üretim süreçlerinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.4’te bazı ticari biyopolimer örnekleri, Şekil 2.3’teki sınıflandırmaya uygun biçimde gösterilmektedir. Şekil 2.4 incelendiğinde polibütilen süksinat (PBS) gibi bazı biyopolimerlerin hem yenilenebilir kaynaklardan hem de fosil kaynaklardan üretilbildiği görülmektedir. Ayrıca poli trimetilen teraftalat (PTT) ve biyopolietilen teraftalat (BiyoPET) gibi bazı biyopolimerler kısmen veya tamamen yenilenebilir kaynaklardan üretilmektedir.



Şekil 2.4 Bazı ticari biyopolimerler ve özellikleri

Bu tez çalışmasında kullanılan BiyoPE, şeker kamışı gibi bitkisel esaslı yenilenebilir kaynaklardan üretilen ve biyobozunur özelliği bulunmayan ticari bir biyopolimerdir.

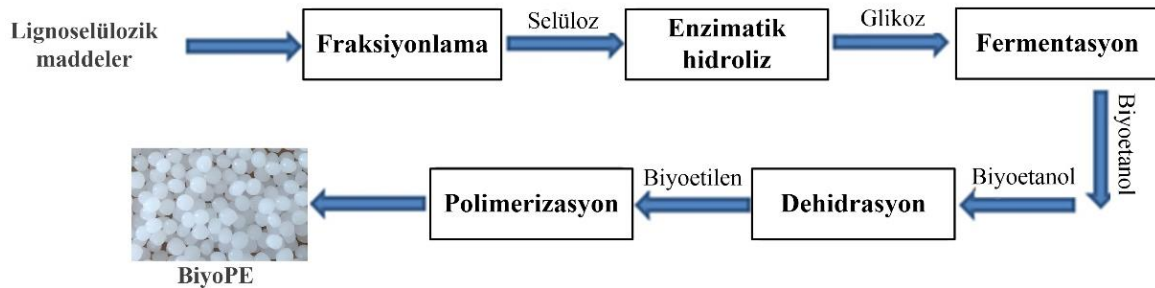
2.2.2 Biyopolietilen (BiyoPE)

İlk kez 1939 yılında endüstriyel ölçekte üretilmeye başlanan polietilen, etilen gazının polimerizasyonu ile elde edilen bir tür termoplastik polimerdir. Ham petrolden veya doğal gazdan sentezlenebilen polietilenin, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), ve lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) gibi çeşitli türleri bulunmaktadır. Polietilenin kimyasallara karşı dirençli, kolay şekil verilebilen, ucuz ve dayanıklı bir malzeme olması nedeniyle boru, şişe, kap ve ambalaj malzemesi, ev ve mutfak eşyalarının üretimi, kablo dış kılıflarının imalatı gibi geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır [41, 42]. Polietilen küresel ölçekte en fazla üretimi gerçekleştirilen ve dış ticareti yapılan polimer çeşididir. Türk Plastik Sanayicileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı (PAGEV) tarafından yayınlanan Türkiye Polietilen Raporuna (2016) göre 2014 yılında 98 milyon ton polietilen üretimi gerçekleştirilmiştir [43].

Geleneksel polietilenin polimer sektöründeki yeri göz önünde bulundurulduğunda, özellikle plastik kirliliğinde, önemli bir payı olduğu söylenebilir. Petrokimyasal plastiklerin neden olduğu çevresel kirliliğe alternatif olarak ortaya çıkan ve şeker kamışından elde edilmiş biyoetanolden üretilen biyopolietilen, ilk defa 2010 yılında Brezilya’lı bir petrokimya şirketi olan Braskem[©] tarafından “I’m GreenTM Polyethylene” ticari ismi ile piyasaya sürülmüştür. Esasen 1980 yılında aynı şirket tarafından üretilmiş olmasına rağmen 1980’lerde ki petrol

fiyatlarının bugüne kıyasla düşük olması ve biyoteknoloji alanındaki teknolojik kısıtlamaların neden olduğu engeller, BiyoPE'nin petrokimyasal kaynaklı polietilen ile rekabet etmesini önlemiştir. Ancak gelişen teknolojinin, petrol fiyatlarındaki ve çevresel sorunlardaki artışın da etkisiyle BiyoPE'nin rekabet gücü artmış ve 2010 yılında petrokimyasal polietilene alternatif olarak ortaya çıkmasını sağlamıştır [44, 45]. Braskem® yıllık 200.000 tonluk üretim kapasitesi ile bugün halen dünyanın önde gelen BiyoPE tedarikçisi konumundadır.

BiyoPE özellikle şeker kamışı kullanılarak üretilmesine rağmen şeker pancarı, mısır, buğday gibi farklı bitkiler kullanılarak da üretilabilmektedir ve tamamen geri dönüştürülebilir bir biyopolimerdir [45-48]. Bir diğer önemli nokta BiyoPE'nin diğer biyobozunmaz biyopolimer türleri arasında en yüksek üretim yüzdesine sahip polimer olmasıdır. Dünya toplam biyoplastik üretim hacmi ile ilgili 2019 yılı verileri incelendiğinde (2,11 milyon ton), yenilenebilir kaynaklardan sentezlenen fakat biyolojik olarak bozunabilme özelliği bulunmayan biyopolimer çeşitleri arasında BiyoPE'nin %11,8 ile birinci, tüm biyopolimer türleri göz önüne alındığında ise nişasta karışımları (%21,3), polilaktik asit (PLA) (%13,9) ve polibütilenadibat tereftalattan (%13,4) sonra dördüncü en yüksek üretim hacmine sahip biyopolimer olduğu görülmektedir [49]. Şekil 2.4'te BiyoPE üretim aşamaları ve elde edilen ürünler gösterilmiştir.



BiyoPE'nin en büyük avantajlarından bir tanesi geleneksel polietilen ile aynı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasıdır. Bu sayede geleneksel polietilenin hammadde olarak kullanıldığı üretim süreçlerinde herhangi bir düzenleme veya ekipman değişimine gerek kalmadan, geleneksel polietilen yerine kullanılabileceği belirtilmektedir [45, 48].

Biyope'nin bir diğerk önemli avantajı ise, fosil kaynaklardan üretilen polietilene kıyasla, üretim sürecinde ortaya çıkan emisyonların çok daha düşük olmasıdır. Üretilen her bir ton Biyope için atmosfere 2,5 ton karbondioksit salınımı gerçekleşirken, petrokimyasal polietilen için bu rakam 3,5 ton olarak ifade edilmektedir. Bunun yanı sıra şeker kamışı bitkisinin, büyüme evresinde önemli miktarda karbondioksit yakaladığı ve bu sebeple Biyope üretiminde atmosfere salınan karbondioksitin bir sonraki hasatta yakalanarak, dengenin korunmuş olacağı belirtilmektedir [44, 45]. Bu konuda yapılan bir yaşam döngüsü analizi çalışmasında; Brezilya'da üretilip Japonya'ya sevk edilen 1 kg Biyope'nin tüketiciler tarafından kullanılıp, kullanım ömrü sonunda yakılarak bertaraf edildiğı senaryoda, ortalama potansiyel sera gazı emisyonu miktarı 1,35 kg olarak tespit edilmiştir. Aynı sürecin petrokimyasal polietilen için 4,55-5,10 kg sera gazı emisyonu ile sonuçlandığı ve Biyope'nin sera gazı emisyonlarını %70-74 oranında düşürdüğü gözlenmiştir [50].

Bir diğerk yaşam döngüsü analizi çalışmasında Liptow ve ark. yenilenebilir kaynaklardan ve fosil kaynaklardan sentezlenen eşit miktarda LDPE'nin çevresel etkilerini karşılaştırmıştır [47]. Çalışma için tasarlanan senaryoya göre; yenilenebilir kaynaklardan elde edilen LDPE Brezilya'da şeker kamışı etanolünden üretilmiştir ve ardından Avrupa'ya gönderilmiştir. Hazırlanan senaryoya göre polimerin tüketiciler tarafından kullanıldığı ve kullanım ömrünün sonunda enerjinin geri kazanılması amacıyla yakıldığı kabul edilmiştir. Yapılan çalışmada petrokimyasal LDPE'nin ise Orta Doğu'dan çıkarılan ve Avrupa'da işlenen ham petrolden üretildiğı ve kullanım ömrünü tamamladığında enerjinin geri kazanımı için aynı işlemin uygulandığı kabul edilmiştir. Çalışmada iki farklı kaynaktan sentezlenen polimerlerin, küresel ısınma potansiyelleri (GWP) karşılaştırılmış ve yenilenebilir kaynaklı polimer (Biyope) için en belirleyici parametrenin arazi kullanım değişikliğinden (LUC) kaynaklanan emisyonlar olduğu belirlenmiştir. Liptow ve ark. çalışmalarında LUC emisyon aralığını net olarak tespit etmenin zor olduğunu, ancak yenilenebilir kaynaklı LDPE için bu emisyonların sıfıra yakın olabileceğı ve bu durumda küresel ısınma potansiyelinin kayda değer biçimde düşük olacağını vurgulamıştır. Fakat çevresel etkinin değerlendirilmesi açısından en kötü senaryo göz önünde bulundurulduğunda dahi, yenilenebilir kaynaklı LDPE'nin küresel ısınma potansiyelinin, petrokimyasal LDPE ile oldukça yakın veriler sağladığı belirtilmiştir. Araştırmacılar yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerlerin fosil kaynaklara olan bağımlılığı azaltacağını ve çevresel etkileri bakımından petrokimyasal kaynaklardan elde edilen polimerlere alternatif olabileceğini bildirmiştir.

Benzer bir çalışmada Kikuchi ve ark. şeker kamışından üretilen BiyoPE'nin küresel ısınma potansiyeli, sera gazı emisyonu gibi çevresel etkilerini araştırmıştır [51]. Buna göre; Brezilya'da üretildikten sonra Japonya'ya sevk edilen ve ardından ambalaj ve plastik kutu (şişe, kap, vb.) imalatında kullanılan ve sonunda yakılarak bertaraf edildiği kabul edilen BiyoPE ile satın alınıp Japonya'ya gönderilen ham petrolden sentezlenen fosil kaynaklı HDPE karşılaştırılmıştır. Liptow ve ark. yaptığı benzer çalışmada [47] olduğu gibi arazi kullanım değişikliğinden kaynaklanan emisyonların BiyoPE'nin sera gazı emisyonlarında ve küresel ısınma potansiyeli üzerinde önemli bir etkisinin bulunduğunu, fakat BiyoPE'nin yaşam döngüsü boyunca fosil kaynaklı polietilene göre daha düşük sera gazı emisyonuna yol açtığı tespit edilmiştir. Araştırmacılar fosil kaynaklı polietilen yerine BiyoPE tercih edilmesinin, polietilen kullanımının yol açtığı sera gazı emisyonunu azaltabileceğini belirtmiştir [51].

Bu avantajlarının yanında, BiyoPE'nin yenilenebilir kaynaklardan üretilmesine rağmen biyobozunma özelliğinin bulunmaması ve petrokimyasal polietilene kıyasla maliyetinin yüksek oluşu önemli dezavantajlarından, nitekim üretim hacminin artmasıyla maliyetin düşeceği de belirtilmektedir [45].

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

3.1 Deri Atıklarının Değerlendirilmesine Yönelik Çalışmalar

Ham derinin işlentisi esnasında kullanılan yöntemlere ve kimyasallara bağlı olarak farklı karakterlerde katı atıklar ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu katı atıkları genel olarak;

- i) Tabaklanmamış deri atıkları (budama ve etleme atıkları gibi),
- ii) Tabaklanmış deri atıkları (zımpara tozu ve tıraş atıkları gibi),
- iii) Boyalı ve bitmiş deri atıkları (deri budama atıkları)

şeklinde üç gruba ayırmak mümkündür ve elde edilen birçok katı atığın çeşitli proseslerde yeniden değerlendirilebileceği belirtilmektedir [52].

Literatürde deri endüstrisi katı atıklarının farklı proseslerde yeniden değerlendirildiği çok çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Işık N. O., manda derisinin işlenmesi sürecinde tabaklama öncesi yarma işleminden ortaya çıkan budama atıklarını, farklı ekstraksiyon yöntemleri kullanarak jelatin üretiminde değerlendirmiştir [53]. Krom ile tabaklanmış deri atıkları kullanılarak jelatin üretilen bazı çalışmalarda ise elde edilen jelatin, film üretiminde değerlendirilmiştir [54, 55]. Farklı bir çalışmada ise Lee ve ark. tabaklama öncesi ortaya çıkan etleme atıklarını hidrotermal yöntemle hidrokömür elde etmekte kullanmış ve katı yakıt olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır [56]. Diğer bir çalışmada ise Han ve ark. deri atıklarını kullanarak nitrojen katkılı aktif karbon üretmiş ve bu aktif karbonların atık su arıtma sistemleri ile lityum pillerinde kullanılabilirliğini değerlendirmiştir [57]. Deri katı atıklarını değerlendirmek üzere yapılan farklı bir çalışmada ise Bayramoğlu, bitmiş haldeki çeşitli bitkisel tabaklanmış ve kromla tabaklanmış deri parçalarını kolye, küpe ve boncuk gibi aksesuarların üretiminde kullanmıştır [58]. Bu örnekler dışında literatürlerde kromla tabaklanmış deri atıklarının takviye elemanı olarak kullanıldığı çok sayıda polimer kompozit çalışması da bulunmaktadır [59].

Chronska ve ark. karboksillenmiş bütadien-akrilonitril kauçuk, çinko oksit ve deri zımpara tozunu kullanarak, vulkanizasyon yöntemi ile kompozit örnekleri üretmiş ve kompozitlerin çeşitli mekanik, elektriksel ve morfolojik özelliklerini incelemiştir [60].

Vulkanizasyon yönteminin tercih edildiği bir diğer çalışmada Cardona ve ark. doğal kauçuk ve deri zımpara tozu kullanarak ürettikleri kompozitlerin yapısına, çinko oksit ve stearik asit ilave etmiştir [61]. Yapılan testlerde, atık deri kullanımının vulkanizasyon süresini kısalttığı ve bileşenlerin kompozit yapısına dahil edilmesini kolaylaştırdığı ayrıca bu yöntemin ucuz kompozitlerin üretilmesini sağlayabileceği ve atık yönetimi için alternatif bir seçenek olabileceği raporlanmıştır.

Senthill ve ark. tarafından doğal kauçuk lateks ve deri zımpara tozu kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada levha halinde kompozitler üretilmiştir [62]. Mekanik, morfolojik ve termal özellikleri incelenen kompozit örnekleri içerisinde özellikle 450 ml doğal kauçuk lateks içeren örneklerin ayakkabı, deri eşya ve iç mekân uygulamaları gibi farklı alanlarda kullanılabileceği belirtilmiştir. Bunun yanı sıra kompozitlerin üretiminde deri atığı kullanımının, maliyet esnekliği sağlayacağı ve çevre kirliliğinin azaltılmasında etkili olacağı vurgulanmıştır.

Ambrosio ve ark. çalışmalarında ekstrüzyon ve sıkıştırarak kalıplama yöntemini kullanarak %30-50-70 oranında deri zımpara tozu içeren polivinil bütiral (PVB) matrisli polimer kompozitler üretmiştir. Elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri ile sertlik ve aşınma direnci özellikleri test edilmiştir [63].

Farklı bir çalışmada Sivakumar ve ark. deri zımpara tozu ve epoksi reçine kullanarak hazırladıkları kompozit örneklerinin bazılarında nano-titanyum dioksit (TiO_2) parçacıklarını ilave etmiştir [64]. Çalışmada üretilen kompozit örneklerinin mekanik test sonuçları; TiO_2 ilaveli örneklerin daha yüksek sertlik ve gerilme mukavemeti sergilediğini göstermiştir. Bunun yanı sıra örneklerle uygulanan bazı diğer kimyasal ve termal testler sonucunda, elde edilen kompozitlerin, ateşe dayanıklılık gerektiren parçaların üretimi ile mekanların tasarımında ve otomobillerin gövde parçalarının imalatında kullanılabileceği belirtilmiştir.

Daha yakın tarihli bir diğer çalışmada Joseph ve ark. matris malzemesi olarak petrokimyasal kaynaklı biyobozunur bir polimer olan polikaprolakton (PCL) kullanmış ve çeşitli oranlarda deri zımpara tozunu ilave ederek ekstrüzyon ve sıkıştırarak kalıplama yöntemiyle kompozitler üretmiştir [65].

Aynı üretim yönteminin kullanıldığı bir diğer çalışmada Ambone ve ark. farklı bir biyopolimer olan PLA ve %2-5-10-20-30 oranında deri zımpara tozunu kompozit üretiminde

kullanmıştır [66]. Çalışmada üretilen kompozitlerin mekanik, morfolojik ve ısı özellikleri incelenmiş ayrıca su emme ve temas açısı ölçümü testleri gerçekleştirilmiştir.

Kılıç ve ark. kromla tabaklanmış deri zımpara tozunu polimer kompozitlerin üretilmesinde takviye malzemesi olarak değerlendirmiştir [67]. Matris malzemesi olarak HDPE'nin kullanıldığı çalışmada, farklı oranlarda deri zımpara tozunun (%20-30-40-50) ve maleik anhidrit graftlanmış polietilen (MAPE veya PEGMA) uyumlaştırıcısının kompozitlerin mekanik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla %30 oranında iki farklı deri zımpara tozu (yağı giderilmiş ve giderilmemiş halde) ve %6 MAPE kullanılarak kompozit örnekleri enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilmiştir. Yapılan testlerde MAPE kullanımının örneklerin mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bunun yanı sıra eğilme ve gerilme mukavemeti ile elastisite modülü değerlerinin tüm kombinasyonlarda, saf polietilene kıyasla daha yüksek olduğu, darbe dayanımı değerinin zımpara tozu miktarındaki artışla birlikte azaldığı tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca kompozitlerin geri dönüştürülebilirliğini incelemek amacıyla %30 deri zımpara tozu içeren örnekler 5 kez tekrar üretime tabi tutularak geri dönüştürülmüştür. Sonuçta kompozitlerin saf polietilene göre daha yüksek kopma mukavemeti sergilediği ve mekanik özelliklerini kaybetmeden 5 kez geri dönüştürülebileceği bildirilmiştir.

Deri zımpara tozu kullanılarak gerçekleştirilen farklı deri kompozit çalışmaları incelendiğinde, yapılan çalışmaların bazılarında geleneksel polimer matris malzemeleri kullanılırken, artan taleple birlikte yakın zamanda, biyolojik olarak bozunabilen polimer matris malzemelerinin bunların yerini aldığı belirtilmektedir. Kompozit üretiminde hammadde olarak deri zımpara tozu atığı kullanımının; enerji tasarrufu sağladığı, kompozit maliyetini düşürdüğü ve daha birçok ekonomik ve çevresel fayda sağladığı, bunun yanında giyim, ayakkabı, inşaat ve otomotiv gibi farklı sektörlerde kullanım alanı bulabileceği belirtilmiştir [59].

Literatürde ayrıca deri tıraş atıklarının kompozit üretiminde kullanıldığı çeşitli çalışmalar da yer almaktadır. Bu çalışmalardan birinde Ashokkumar ve ark. kolajen ve krom tabaklanmış deri tıraş atıklarını, polivinilprolidon (PVP) ile tabaka yapılı kompozitlerin üretiminde kullanmıştır [68]. Çalışmada üretilen kompozitlerde %2,5-5-7,5-10 oranlarında PVP kullanılmış ve artan PVP miktarıyla birlikte kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerinin

iyileştiği ve sertliğin arttığı görülmüştür. Neticede üretilen kompozitlerin birçok alanda deri benzeri malzemelerin yerine kullanılabileceği belirtilmiştir.

Daha yakın zamanda yapılan benzer bir çalışmada Kale ve ark. epoksi reçine ve atık parça deri kullanarak tabaka yapılı kompozit örnekleri üretmiştir [69]. Deri atıkları öğütülerek %10-20-30 oranında epoksi reçine/sertleştirici karışımına takviye edilmiş ve sıkıştırarak kalıplama yöntemiyle farklı kalınlıklarda örnekler üretilmiştir. Yapılan testler sonucunda deri atıklarının polimer matrise iyi bağlanma özellikleri sergilediği, kompozitlerin mukavemetinin arttığı görülmüştür. Elde edilen kompozitlerin otomotiv, inşaat, havacılık sektörleri ile depolama tanklarında kullanılabileceği belirtilmiştir.

Farklı bir kompozit çalışmasında ise Z nescu ve ark. kromlu deri tıraş atıklarını ve küçük atık parçaları çeşitli ön işlemlerden geçirerek bir tür özel  imentonun (Portland  imentosu) yapısına dahil etmişlerdir [70]. Araştırmacılar deri atıklarını öğüterek elde ettikleri deri liflerini üç farklı şekilde; konsantre sülfürik asit ile muamele edilmiş, kalsiyum hidroksit ile muamele edilmiş ve polimer bağlayıcıya daldırılmış şekilde kullanmışlardır. Deri lifi içermeyen  imento ve %1 oranında deri lifi içeren çimentolar masif tuğlalarda harç malzemesi olarak kullanılmış ve 7-28 günlük süreçte örneklerin basınç ve eğilme dayanımları    lm ştir. Yapılan testlerde deri atığı içeren  imento örneklerinin tümünde basınç ve eğilme dayanımı değerlerinin hem 7, hem de 28 günlük süreçte deri atığı içermeyen örneklerle kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiş ve buna dayanarak yapılan uygulamanın inşaat endüstrisinde kullanılabileceği belirtilmiştir.

Onukak ve ark. Çeşitli etleme atıklarını, kromlu tıraş ve zımpara atıkları ile budama atıklarını briket üretiminde kullanmıştır [71]. Çalışmada öncelikle atıklara çeşitli ön hazırlık işlemleri uygulanmış ve bağlayıcı malzeme olarak manyok (kasava) nişastası kullanılarak altı farklı kombinasyonda örnekler üretilmiştir. Yapılan testler sonucunda bağlayıcı kullanılmayan briketlerin en yüksek kalorifik değere sahip olduğu, ancak dayanımlarının diğer örneklerle kıyasla düşük olduğu tespit edilmiştir.

şimdiye kadar sözü edilen çalışmalar değerlendirildiğinde, deri endüstrisinde en fazla tercih edilen tabaklama yönteminin krom tabaklama olması sebebiyle, yapılan birçok atık değerlendirme çalışmasında kromla tabaklanmış deri atıklarının kullanıldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra literatürde bitkisel tabaklanmış deri atıklarının değerlendirildiği çeşitli çalışmalar da bulunmaktadır. Ne var ki bu tip deri atıklarının, kompozit üretimi de dahil

olmak üzere, farklı üretim süreçlerinde değerlendirildiği çalışma sayısının, krom tabaklanmış deri atıklarının değerlendirildiği çalışmalara kıyasla oldukça düşük olduğu görülmüştür.

Karaçakı yaptığı çalışmada etleme ve bitkisel tabaklanmış deri tıraş atıklarının tuğla üretiminde kullanılabilirliğini araştırmıştır [72]. Bu amaçla elde edilen atıklar farklı işlemlerden geçirilerek istenilen partikül boyutuna getirilmiş, ardından çeşitli testler uygulanarak atıkların kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra etleme ve bitkisel tıraş atıkları %1-3-5-10 oranlarında tuğla üretiminde kullanılacak toprağa ilave edilmiştir. Yapılan testler sonucunda artan atık miktarıyla birlikte yoğunluk ve mukavemet değerlerinin azaldığı ve her iki atığın da %5 oranına kadar kullanılabileceği belirtilmiştir.

Liu J. ve ark. bitkisel tabaklanmış derilerin yarma işleminden sonra ortaya çıkan katı atıkları ve domuz jelatini kullanarak film formunda kompozitlerin üretimini amaçlamış ve yaptıkları çalışmada çapraz bağlama maddesi olarak meyve özlerinden elde edilen bir tür kimyasal olan genipin maddesini kullanmıştır [73]. Çalışmada öncelikle bitkisel tabaklanmış kolajen lif ve jelatin solüsyonu hazırlanmış ardından solüsyona genipin eklenerek dökme işlemi uygulanmış ve elde edilen solüsyon kurutularak kompozit levhalar üretilmiştir. Kompozit örneklerinde %10-20-30-40 şeklinde değişen oranlarda bitkisel tabaklanmış kolajen lif kullanılmıştır. Üretilen kompozitlerin suda şişme ve çözünme davranışları ile çapraz bağlanma derecesi, mekanik, morfolojik ve termal özellikleri incelenmiştir. Sonuçta bitkisel tabaklanmış kolajen lifleri ile jelatinin iyi bağlanma özelliği gösterdiği ve kompozitlerin özelliklerini iyileştirdiği bu sebeple bitkisel tabaklanmış kolajen liflerin çevre dostu ve uygun maliyetli yeşil kompozitlerin üretiminde alternatif bir materyal olabileceği vurgulanmıştır. Ayrıca üretilen kompozitlerin biyomedikal ve ambalaj uygulamaları için umut verici bir malzeme olduğu da belirtilmiştir.

Farklı bir çalışmada Liu C.K. ve ark. dokusuz kumaş ve kompozit üretimi için bitkisel tabaklanmış deri atıkları ile kıl giderme ve kireçlik işlemi görmüş tabaklanmamış deri atıkları kullanmıştır [74]. Çalışmada kullanılan bu atıklar kesilip öğütüldükten sonra bir tür kâğıt yapım kiti kullanılarak dokusuz tabakalar haline getirilmiş ardından domuz jelatini eklenerek farklı kompozit örnekleri üretilmiştir. Çalışmada iki tür dokusuz kumaş (kireçli deri ve bitkisel tabaklanmış deri) ve iki tür kompozit (kireçli deri/jelatin ve bitkisel tabaklanmış deri/jelatin) olmak üzere toplamda dört farklı örnek üretilmiş, örneklerin

mekanik ve akustik özellikleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda örneklerin özelliklerinde lif boyutlarının ve jelatin içeriğinin belirleyici bir etkisinin olduğu, ayrıca tabaklanmamış deri atıklarından elde edilen örneklerin, bitkisel tabaklanmış deri atıklarını içeren örneklerle kıyasla çok daha sert malzemeler ortaya çıkardığı tespit edilmiştir. Araştırma sonunda bu kompozitlerin lifli dokuya sahip yüksek kaliteli hava filtreleri ve yeşil kompozitlerin üretiminde faydalı olabileceği belirtilmiştir.

Kompozit üretimiyle ilgili yapılan bir diğer çalışmada Musa ve ark. tabaklanmamış deri atıklarını, kromla tabaklanmış deri atıklarını ve bitkisel tabaklanmış deri atıklarını her biri %10-20-30-40-50-60 olacak şekilde takviye malzemesi olarak kullanmıştır [75]. Çalışmada matris malzemesi olarak HDPE tercih edilmiş ve modifikasyon işlemleri için ise altı farklı katkı maddesi çeşitli oranlarda kompozitlerin yapısına dahil edilmiştir. Katkı maddelerinin kompozitlerin özelliklerine olan etkisini ölçmek amacıyla, katkı maddesi kullanılmayan kompozitler de üretilmiş ve kompozitlerin mekanik, termal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Yapılan testler sonucunda en yüksek çekme dayanımı değerinin sırasıyla %10 bitkisel tabaklanmış deri atığı ve %10 krom tabaklanmış deri atığı içeren kompozitlerden elde edildiği ve özellikle %50'ye kadar bitkisel ve kromlu deri atığı içeren kompozitler için katkı maddelerinin kompozitlerin çekme dayanımı değerlerini önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Termal testler sonucunda ise kullanılan katkı maddelerinin kompozit örneklerinin termal stabilitesini artırdığı tespit edilmiştir.

3.2 BiyoPE'nin Kullanıldığı Biyokompozit ve Polimer Karışım Çalışmaları

BiyoPE'nin Bölüm 2.2.2'de bahsedilen çevresel faydaları, endüstriyel üretime kolay entegre edilebilir oluşu ve geri dönüştürülebilirliği gibi avantajları sebebiyle, farklı üretim süreçlerinde değerlendirildiği çok sayıda çalışmanın olduğu görülmektedir. Bu bölümde BiyoPE'nin farklı takviye malzemeleri ile birlikte biyokompozit üretiminde ve çeşitli polimerlerle polimer karışımlarının üretiminde değerlendirildiği araştırmalar derlenerek sunulmuştur. Polimer karışımlarının üretimindeki temel prensip ekonomik açıdan maliyeti azaltılmış ve/veya performansı artırılmış yeni malzemelerin geliştirilmesidir. Bu açıdan bakıldığında, kompozitlerin üretimi ile aynı amaçlara odaklanan polimer karışımlarının üretim yöntemleri de kompozitler ile büyük benzerlikler göstermektedir.

Tez kapsamında incelenen çalışmalar sınıflandırılarak, BiyoPE'nin çeşitli bitkisel tabanlı takviye malzemeleri ile biyokompozit üretiminde değerlendirildiği çalışmalar izelge 3.1'de, mineral takviye malzemelerinin kullanıldığı biyokompozit araştırmaları izelge 3.2'de, BiyoPE'nin farklı polimerler ile harmanlanmasıyla elde edilen polimer karışım çalışmaları ise izelge 3.3'te gösterilmiştir.



Çizelge 3.1 Bitkisel kaynaklı takviye malzemeleri ve BiyoPE kullanılarak gerçekleştirilen biyokompozit çalışmaları

Matris Malzemeleri	Takviye Malzemeleri ve Oranları	Uyumlaştırıcılar/ Modifikasyon Malz. ve Oranları	Üretim Yöntemleri	Kompozitlere Uygulanan Test ve Analizler	Referans
BiyoPE	Curaua lifleri %5-10-15-20	LHPB ¹ %5	(1) Dahili karıştırıcı ve sıkıştırarak kalıplama (2) Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	İzod darbe testi, eğilme testi, SEM, TGA, DSC, DMTA	Castro ve ark. 2012 [76]
BiyoPE	Curaua lifleri %30	LHPB ¹ %10-15-20	Dahili karıştırıcı ve sıkıştırarak kalıplama	İzod darbe testi, eğilme testi, su emme testi, SEM, TGA, DSC, DMTA, MFI	Castro ve ark. 2013 [77]
BiyoPE	Kenaf lifi Selüloz tozu Odun unu Tüf mikropartikülleri %25 (<i>her biri</i>)	-	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, eğilme testi, Charpy darbe testi, su emme testi, SEM, DSC, VST	Kuciel ve ark. 2014 [78]
BiyoPE	Sünger kabağı atıkları %10-20-30-40	-	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, eğilme testi, İzod darbe testi, SEM, MFI	Escocio ve ark. 2015 [79]
BiyoPE	Curaua selüloz nanokristalleri %3-6-9	Hint yağı %3-6-9 Epoksilenmiş soya ve keten tohumu yağları %3	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve sıkıştırarak kalıplama	Çekme testi, reolojik analiz, SEM, DSC, TGA, DMA, XRD	Castro ve ark. 2015 [80]
BiyoPE	Deniz çayırı atığı %5-10-20-30-40	-	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, eğilme testi, Charpy darbe testi, Shore D sertlik testi, su emme testi, SEM, SC, TGA, DMA	Ferrero ve ark. 2015 [81]
BiyoPE	Yer fıstığı kabuğu atığı %5-10-20-30	PEgMA, PPgMA ² , SEBSgMA ³ %3 (<i>her biri</i>)	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, eğilme testi, Charpy darbe testi, Shore D sertlik testi, su emme testi, SEM, SC, TGA, DMTA	Garcia ve ark. 2016 [82]
BiyoPE	Curaua lifleri %5-10-15-20	Hint yağı Kanola yağı %5-10-15-20 (<i>her biri</i>)	Dahili karıştırıcı ve sıkıştırarak kalıplama	İzod darbe testi, eğilme testi, su emme testi, SEM, DSC, TGA, MFI, DMA	Castro ve ark. 2017 [83]
BiyoPE	Deniz çayırı atığı %5-10-20-30-40	-	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, eğilme testi, Charpy darbe testi, Shore D sertlik testi, optik mikroskopisi, su emme testi, SEM, DSC, TGA, MFI, DMTA, HDT, TMA	Ferrero 2017 [84]
BiyoPE BiyoPA	Keten elyaf Ahşap kaplama	-	Sıkıştırarak kalıplama	Çekme testi, İzod darbe testi, kesme testi	Ouali ve ark. 2017 [85]
BiyoPE	Saz püskülü atığı %7,5-15-30	MAPE %3 NaOH Silan	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, eğilme testi, Charpy darbe testi, Shore D sertlik testi, su emme testi, SEM, DSC, TGA	Vilaplana ve ark. 2017 [86]
BiyoPE	Ahşap kaplama	PVFA-co-PVAm ⁴	Sıkıştırarak kalıplama	Çekme testi, temas açısı ölçümü, SEM, XPS, EDX	John ve ark. 2017 [87]
BiyoPE	Selüloz Lifleri %20-30-40	Lignin (<i>antioksidan</i>) %5 İkincil antioksidan %0,05	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, eğilme testi, yoğunluk testi, hızlandırılmış yaşlanma testi, oksidasyon indüstriyel süresi analizi, TGA, SEM, DSC, FTIR	Guilhan ve ark. 2017 [88]
BiyoPE	TMP %10-20-30	MAPE %2-4-6-8	(1) Ekstrüzyon ve 3D yazıcı (2) Gelimat mikser ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, mikromekanik analiz, SEM, MFI	Tarrés ve ark. 2018 [89]
BiyoPE	TMP %10-20	MAPE %1-2 Lauril gallat Oktil gallat	Ekstrüzyon (<i>tek vida</i>)	Su emme testi, gözeneklilik testi, 3D yazdırmaya uygunluk, SEM	Filgueira ve ark. 2018 [90]
BiyoPE Polipropilen	Kişniş sapı atığı %10-15-20-25-30-35-40-50	MAPE %10 MAPP ² %10 (% atık ağırlığına)	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, eğilme testi, Charpy darbe testi, hızlandırılmış yaşlanma testi, geri dönüştürülebilirlik, renk ölçümü, SEM, TGA	Uitterhaegen ve ark. 2018 [91]
BiyoPE	Kekik atığı %10-20-30-40-50	PVAE ⁵ %3 PEMAGM ⁶ %3 PEA ⁷ %3 PEGM ⁸ %1-1,5-2-3-4-4,5-5-6	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, eğilme testi, Charpy darbe testi, Shore D sertlik testi, reolojik analiz, FESEM, DSC, TGA	Montanes ve ark. 2018 [92]

Çizelge 3.1 “Devam” Bitkisel kaynaklı takviye malzemeleri ve BiyoPE kullanılarak gerçekleştirilen biyokompozit çalışmaları

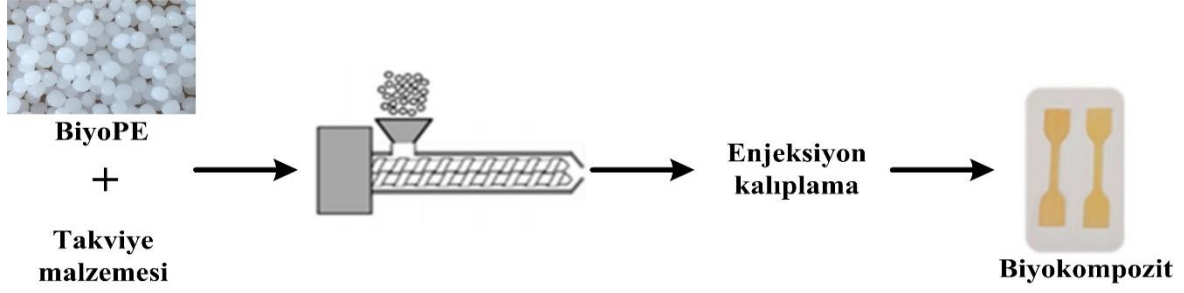
Matris Malzemeleri	Takviye Malzemeleri ve Oranları	Uyumlaştırıcılar/ Modifikasyon Malz. ve Oranları	Üretim Yöntemleri	Kompozitlere Uygulanan Test ve Analizler	Referans
BiyoPE	Kekik atığı %10-30-50	PEGM ⁸ %10	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>)	Reolojik analiz	Montanes ve ark. 2018 [93]
BiyoPE	Ahşap kaplama	MAPE, MAPP ² , MAPS ⁹ , MAPO ¹⁰	Sıkıştırarak kalıplama	Çekme testi, temas açısı ölçümü, SEM, EDX, FTIR, NMR	John ve ark. 2019 [94]
BiyoPE	Kahve çekirdeği zarı atığı %10-20-30	Maleik anhidrit %5 Dikumil peroksit %1 Alkali ağartıcı Palmitoil klorür	Ekstrüzyon ve mikro film hattı/enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, su emme testi, renk ölçümü, FESEM, DSC, TGA, FTIR	Dominici ve ark. 2019 [95]
BiyoPE	Mantar tozu %5-10-15	PEgMA %5	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, SEM, TGA	Vasconcelos ve ark. 2019 [96]
BiyoPE	Arpa sapı atığı %15-30-45	MAPE %2-4-6-8	Gelimat mikser ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, mikromekanik analiz	Parareda ve ark. 2019 [97]
BiyoPE	Şeker kamışı küspesi lifleri %20-40	MAPE %6 (<i>fosil ve biyo bazlı</i>)	Ekstrüzyon (<i>tek vida</i>)	Çekme testi, su emme testi, 3D yazdırmaya uygunluk, SEM, DSC, TGA	Ehman ve ark. 2020 [98]
BiyoPE	Mısır hasadı atıkları %10-20-30-40-50	MAPE %2-4-6-8	Gelimat mikser ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, SEM, MFI	Tarrés ve ark. 2020 [99]
BiyoPE	Keten lifleri Hindistan cevizi kabuğu lifleri Bazalt lifleri Odununu %6-12 (<i>her biri</i>)	MAPP ² %2	Enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, eğilme testi, Charpy darbe testi, su emme testi, gevşeme testi, termal yaşlanma testi, SEM	Bazan ve ark. 2020 [100]
BiyoPE	Hindistan cevizi kabuğu lifleri Bazalt lifleri Odununu %6-12 (<i>her biri</i>)	MAPP ² %2	Enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, eğilme testi, Charpy darbe testi, su emme testi, hidrotermal yaşlanma testi, SEM, FTIR	Bazan ve ark. 2020 [101]
BiyoPE	Portakal ağacı budama atığı %20-30-40-50	MAPE %2-4-6-8-10	Dahili karıştırıcı/Gelimat mikser ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, mikromekanik analiz	Espinach ve ark. 2020 [102]
BiyoPE	Çam ağacı unu Bazalt lifleri Keten lifleri Ceviz kabuğu unu %40 (<i>her biri</i>)	-	Enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, eğilme testi, Charpy darbe testi, yorulma testi, su emme testi, hidrotermal yaşlanma testi, SEM, DSC	Mazur ve ark. 2020 [103]
BiyoPE	Abaka lifleri Arpa lifleri Ladin lifleri Geri dönüştürülmüş gazete lifleri %15-30-45 (<i>her biri</i>)	MAPE %6	Gelimat mikser ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, mikromekanik analiz	Parareda ve ark. 2021 [104]
BiyoPE	Mısır hasadı atıkları %10-20-30-40-50	MAPE %2-4-6-8	Gelimat mikser ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, mikromekanik analiz	Tarrés ve ark. 2021 [105]
BiyoPE	Argan kabuğu %30 Haloysit nanotüpler 3,75-7,5 phr	PEgMA %3 MLO ¹¹ 3,75-7,5 phr	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, Charpy darbe testi, Shore D sertlik testi, temas açısı ölçümü, renk ölçümü, su emme testi, FESEM, DSC, TGA, FTIR, DMTA	Reolid ve ark. 2021 [106]

¹Hidroksil uçlu sıvı polibütadien, ²Maleik anhidrit graflanmış polipropilen, ³Polistiren-blok-poli (etilen-ran-butilen)-blok-polistiren-graft-maleik anhidrit, ⁴Poli (N-vinilformamid-ko-vinilamin), ⁵Poli (vinil alkol-ko-etilen), ⁶Poli (etilen-ko-metil akrilat-ko-glisidil metakrilat), ⁷Poli (etilen-ko-akrilik asit), ⁸Poli (etilen-ko-glisidil metakrilat), ⁹Maleik anhidrit graflanmış polistiren, ¹⁰Poli (maleik anhidrit-alt-1-oktadesen) ¹¹Maleinlenmiş keten tohumu yağı

Çizelge 3.1’de yer alan çalışmalar incelendiğinde gerçekleştirilen çalışma sayısının gün geçtikçe arttığı görülmektedir. Bunun yanı sıra tez çalışması kapsamında incelenen biyokompozit çalışmalarının yaklaşık %90’ında, oldukça geniş kullanım alanı (basınçlı borular, plastik şişe üretimi, ambalaj filmi vb.) ve gelişmiş mekanik özellikleri sebebiyle yüksek yoğunluklu BiyoPE kullanıldığı görülmüştür. Ayrıca tuf mikropartikülleri [78] ve bazalt lifi [100, 101, 103] gibi mineral esaslı takviye malzemelerinin kullanıldığı bazı çalışmalarda, bitkisel esaslı farklı takviye malzemeleri de kullanıldığı için bu bölümde değerlendirilmiştir.

Doğal lifler takviye edilerek üretilen biyokompozit malzemeler, çevresel etkisi düşük, ekonomik anlamda katma değeri yüksek yeni ürünlerin geliştirilmesine elverişlidir ve bu nedenle birçok farklı uygulamada ve sektörde kullanım alanı bulmuştur. Tez çalışmasın kapsamında incelenen biyokompozit çalışmalarının yaklaşık %84’ünde budama atıkları, kekik atığı, lif kabağı atığı, arpa sapı atığı, kahve çekirdeği atığı gibi farklı tarımsal yan ürünlerden oluşan bitkisel kaynaklı takviye malzemelerinin, %16’sında ise mineral kaynaklı çeşitli doğal takviye malzemelerinin veya bu malzemelerinin türevlerinin araştırmalara konu olduğu görülmüştür. Kolay ulaşılabilir, ucuz ve aynı zamanda yüksek miktarlarda bulunabilen endüstriyel atıklar veya tarımsal yan ürünler gibi hammaddeler, biyokompozit üretiminde kullanılan doğal liflere iyi bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır. Atıkların biyokompozit üretiminde ikincil hammaddeler olarak kullanımı bu atıkların yeniden üretime dahil edilmesini sağlayarak depolama nedeniyle ortaya çıkan kirliliği önlemektedir ve bertaraf veya depolama işlemlerinden kaynaklanan maliyetlerini ortadan kaldırmaktadır.

Castro ve ark.’larının gerçekleştirdikleri Amazon bölgesinde yetişen ve ananasgiller familyasına ait endemik bir bitki olan curaua liflerini [76, 77, 83] ve curaua liflerinden elde edilen selüloz nanokristallerini [80] takviye malzemesi olarak kullandıkları biyokompozit çalışmaları bu alanda yapılan ilk çalışmalardan bazılarıdır.



Şekil 3.1 Ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılarak biyokompozit üretimi

Castro ve ark. gerçekleştirdikleri dört farklı çalışmada, çeşitli uyumlaştırıcı malzemelerin kompozit fazlarının bağlanma özellikleri üzerindeki etkisini ve farklı üretim yöntemlerini karşılaştırmıştır. Yapılan ilk çalışmada [76], %5 oranında hidroksil uçlu sıvı polibütadien (LHPB), farklı oranlarda curaua lifi içeren kompozit örneklerine dahil edilmiştir. Farklı üretim yöntemlerinin (dahili karıştırıcı/sıkıştırarak kalıplama ve ekstrüzyon/enjeksiyon kalıplama) kullanıldığı çalışmada ekstrüzyon/enjeksiyon kalıplama sistemi ile üretilen kompozit örneklerinin daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir [76]. Optimum uyumlaştırıcı miktarının belirlenmeye çalışıldığı ikinci çalışmada ise %30 lif içeriği bulunan kompozitlere %10-15-20 oranlarında LHPB dahil edilmiştir. Kompozitlere uygulanan testler neticesinde LHPB uyumlaştırıcısının lif/matris arayüzey özelliklerini geliştirdiği ve bu sayede darbe mukavemetini artırdığı görülmüştür, ayrıca ideal sonuçların %15 oranında LHPB kullanılarak elde edildiği tespit edilmiştir [77].

Hintyağı, kanola yağı, epoksilenmiş soya ve keten tohumu yağı gibi bitkisel kaynaklı farklı uyumlaştırıcı malzemelerin kullanıldığı diğer çalışmalarında Castro ve ark., takviye malzemesi olarak da curaua liflerini [83] ve bu liflerden elde edilen selüloz nanokristallerini (CNC) [80] kullanmıştır. Yüzde üç oranında CNC kullanılan biyokompozitlerde en yüksek çekme dayanımı, kopma uzaması ve elastisite modülü değerlerinin hintyağı kullanılarak elde edildiği görülmüştür [80]. Curaua liflerinin kullanıldığı son çalışmada ise araştırmacılar hintyağını ve kanola yağın uyumlaştırıcı olarak kompozitlere dahil etmiş ve özellikle hintyağının takviye ve matris malzemesi arasındaki bağlanma özelliklerini etkileyerek kompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirdiğini tespit etmiştir [83].

Kuciel ve ark. %25 oranında tuf mikropartikülleri, odun unu, kenaf lifi ve ultra ince selüloz tozu gibi farklı takviye malzemelerini biyokompozit üretiminde kullanmıştır [78]. Sözü

edilen çalışmada biyokompozitlerin maliyetlerini düşürmek ve üretim süresini kısaltmak için uyumlaştırıcı malzeme kullanılmamıştır. Biyokompozitlere uygulanan mekanik testler sonucunda, tüm takviye malzemelerinin saf polimere kıyasla elastisite ve eğilme modülü değerleri ile eğilme dayanımını artırdığı fakat kopma uzaması ve çekme dayanımını ise kayda değer biçimde azalttığı görülmüştür. Ayrıca kenaf lifi ve odun unu takviyeli biyokompozitlerin darbe dayanımlarının arttığı, diğer takviye malzemelerinde ise darbe dayanımının azaldığı tespit edilmiştir. Araştırmacılar yaptıkları çalışma neticesinde, odun unu takviyeli kompozitlerin hem mekanik ve termal özellikler bakımından hem de maliyet açısından diğer takviye malzemelerinden daha avantajlı olduğunu vurgulamıştır.

Escocio ve ark. tarımsal bir atık olan lif kabağı atıklarının çevre dostu biyokompozit malzemelerin üretiminde takviye malzemesi olarak kullanılabilirliğini incelemiştir [79]. Biyokompozitlerin hazırlanmasında herhangi bir bağlayıcı/uyumlaştırıcı kimyasal madde kullanılmamıştır ve biyokompozit örnekleri %10-40 arasında değişen oranlarda lif kabağı atığı takviye edilerek üretilmiştir. Saf polimere kıyasla, darbe dayanımı değeri haricinde tüm mekanik özelliklerin iyileştiği fakat erime akış hızının azaldığı belirtilmiştir.

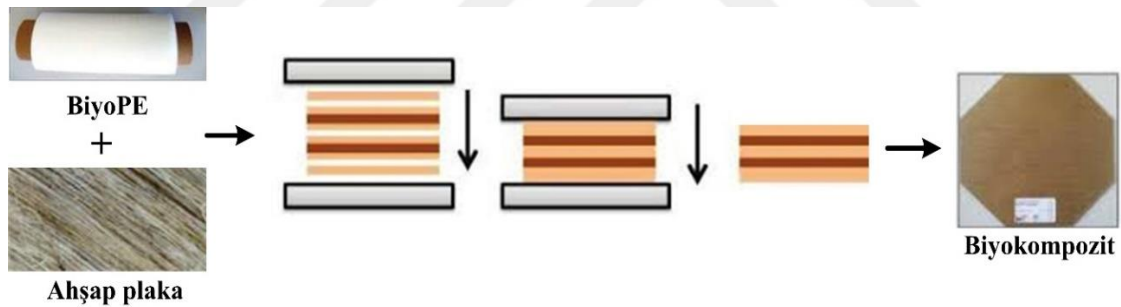
Bitkisel lif takviyeli bir diğer kompozit çalışmasında Ferrero ve ark., Akdeniz’e özgü bir çeşit endemik deniz yosunu olan ve deniz çayırı olarak da bilinen, Posidonia Oceanica atığı kullanmıştır [81, 84]. Deniz çayırları rüzgâr, fırtına ve akıntı gibi çeşitli meteorolojik olayların etkisiyle köklerinden ayrılarak kıyılarda ve kumsallarda birikmektedir ve ciddi bir görüntü kirliliğine yol açmaktadır. Ayrıca bu atıkların bertaraf edilmesi veya temizlenmesi oldukça maliyetlidir. Araştırmacılar sözü edilen çevresel ve ekonomik faktörlerin etkisiyle bu atıkların biyokompozit üretiminde kullanılabilirliğini araştırmış ve bu amaçla farklı oranlarda atık içeren BiyoPE matrisli biyokompozitler üretmiştir. Deniz çayırı atığı miktarının biyokompozit bileşimindeki artışına paralel olarak elastisite modülü ve eğilme dayanımı değerlerinin arttığı, fakat kopma uzamasının belirgin biçimde azaldığı tespit edilmiştir. Üretilen biyokompozit örnekleri için en iyi mekanik özelliklerin %30 ve %40 oranında takviye içeriği ile elde edildiği belirtilmiştir.

Garcia ve ark. öğüterek un formuna getirdikleri yer fıstığı kabuğunu “ahşap plastik kompozit” üretiminde takviye malzemesi olarak kullanmışlardır [82]. Araştırmacıların üç farklı maleik anhidrit kopolimer uyumlaştırıcısının etkinliğini test ettikleri çalışmalarında, maleik anhidrit graflanmış polipropilenin (MAPP veya PPgMA) en ideal bağlanma

özelliklerini sergilediği belirlenmiştir. Öğütülmüş yer fıstığı kabuğunun termal stabiliteyi ve bazı mekanik özellikleri geliştirdiği belirlenen çalışmada en dengeli sonuçların %30 yerfıstığı kabuğu unu takviyeli biyokompozit örneklerinden elde edildiği vurgulanmıştır.

Vilaplana ve ark. farklı bir tarımsal yan ürün olarak, saz püskülü (*Cortaderia Selloana*) bitkisinin budanması işleminde ortaya çıkan atıkları biyokompozit üretiminde kullanmıştır [86]. Araştırmacılar uyumlaştırıcı malzeme olarak MAPE ve sodyum hidroksit ile muamele edilmiş propiltrimetoksisilan tercih etmiştir. Ağırlıkça %15 ve 30 takviye içeriği bulunan biyokompozitlerin termal dayanımlarında kayda değer bir düşüş olmadan, sertlik ve eğilme dayanımı değerlerinin arttığı görülmüştür.

Çizelge 3.1’de yer alan çalışmalar incelendiğinde, genellikle granül formunda BiyoPE’nin kullanıldığı görülmektedir. Ancak film formunda BiyoPE’nin kullanıldığı ve tabaka yapılı biyokompozitlerin elde edildiği çalışmalar da bulunmaktadır [85, 87, 94]. Bu çalışmaların bir diğer ortak noktası, biyokompozitlerin üretimi için sıkıştırarak kalıplama yönteminin tercih edilmesidir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Film formunda BiyoPE ve sıkıştırarak kalıplama yöntemi ile tabaka yapılı biyokompozitlerin üretimi [85]

Bu çalışmaların ilkinde Ouali ve ark., özellikle spor ekipmanlarının imalatında ve otomotiv endüstrisinde değerlendirilmek üzere çevre dostu hafif kompozit malzemelerin üretilmesini amaçlamıştır ve film halinde BiyoPE kullanarak tabaka yapılı kompozitler üretmiştir [85]. Sözü edilen çalışmada film halinde biyopoliamid (BiyoPA) ve BiyoPE ile iki çeşit ahşap kaplama malzemesi ve yine iki çeşit keten elyaf bir araya getirilmiştir. Takviye elemanı olarak kullanılan ahşap kaplama malzemelerinin ve keten elyafların yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için takviye malzemeleri çözelti banyosundan sürekli biçimde geçirilerek işlenmiş, sonrasında sıkıştırarak kalıplama yöntemiyle matris ve takviye elemanları

birleştirilmiştir. Çalışmada BiyoPA kullanılarak üretilen kompozit örneklerinin daha iyi mekanik özellikler sağladığı tespit edilmiştir.

Benzer üretim yönteminin ve takviye malzemelerinin kullanıldığı farklı bir çalışmada John ve ark. film halinde BiyoPE ve ahşap kaplama malzemesini, farklı uyumlaştırıcı kopolimerler ve tabaka dizim yöntemlerinden faydalanarak tabaka yapılı kompozitlerin üretiminde değerlendirmiştir [87, 94]. Araştırmacılar PVFa-ko-PVAm kopolimerini kullandıkları ilk çalışmalarında, farklı konsantrasyonlarda kopolimerin ahşap yüzeyine adsorpsiyonu sağlanmış ve ardından kurutulan ahşap kaplamaları BiyoPE filmleri ile VPV (ahşap/polimer/ahşap) diziliminde sıkıştırılarak kalıplama yöntemini kullanarak bir araya getirmiştir. Yapılan testlerde PVFa-ko-PVAm kopolimerinin tabakaların bağlanma özelliğini iyileştirerek kompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirdiği tespit edilmiştir [87]. John ve ark.'nın tez kapsamında incelenen diğer çalışmalarında, tabakaların bağlanma davranışlarının geliştirilmesi amacıyla dört farklı maleik anhidrit kopolimeri kullanılmıştır. Önceki çalışmaya benzer şekilde ahşap kaplama malzemesi sulu çözeltilerle ıslatılmıştır ve film halinde BiyoPE ile sıkıştırarak kalıplama yöntemi kullanılarak birleştirilmiştir. Yapılan çalışmada MAPP ile hazırlanan biyokompozitlerin elastisite modülü değerinde %139 oranında, çekme dayanımında ise %115 oranında artış sağlandığı belirtilmiştir [94].

Yine Çizelge 3.1'de yer alan bazı çalışmalarda [89, 90, 98], diğerlerinden nispeten farklı olmak üzere çeşitli takviye malzemeleri ve BiyoPE kullanılarak elde edilen biyokompozit filamentlerinin 3D yazdırma sistemleri için uygunluğu araştırılmıştır. Bu çalışmaların ilkinde Tarrés ve ark. termomekanik odun hamuru (TMP) takviyeli biyokompozit numunelerini, üç boyutlu yazıcı ve enjeksiyon kalıplama yöntemlerinden faydalanarak iki farklı proses ile üretmişlerdir [89]. Üç boyutlu yazıcı sistemleri için biyokompozit filamentlerinin reolojik ve mekanik performanslarının uygunluğunun test edildiği çalışmada, erime akış hızı farklı iki tür BiyoPE'ye TMP lifleri ilave edilmiştir ve bu liflerin ilave edilmesi ile saf polimere kıyasla 3D baskı kalitesinin iyileştiği görülmüştür. Bununla birlikte fosil kaynaklardan elde edilen polietilen ile yenilenebilir kaynaklardan üretilen polietilenin karşılaştırıldığı çalışmada, yenilenebilir kaynaklı polietilenin birçok açıdan fosil kaynaklı polietilen ile benzer özellikleri sergilediği ve mekanik özellikler açısından rekabet edebilir veriler sağladığı belirtilmiştir.

Bu konuda yapılan bir diğer araştırmada Filgueira ve ark. biyokompozitlerde takviye elemanı olarak TMP liflerini ve erime akış hızı farklı iki tür BiyoPE kullanmıştır [90]. TMP lifleri önceki çalışmadan farklı olarak, lauril gallat ve oktil gallat ile modifiye edilmiş ve MAPE uyumlaştırıcısı kullanılarak biyokompozit üretimine dahil edilmiştir. Biyokompozitlerin üç boyutlu yazıcı sistemleri için uygunluğunun araştırıldığı çalışmada, özellikle erime akış hızı düşük BiyoPE kullanılan kompozitlerde daha iyi sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir.

Ehman ve ark. benzer bir çalışmada şeker kamışı küspesine uyguladıkları bir dizi hidrotermal sentez ve sodyum hidroksit muamelesi (soda pulp) ile küspeden odun hamuru lifleri elde etmiş ve bu lifleri BiyoPE biyokompozit filamentlerin üretiminde takviye malzemesi olarak kullanmıştır [98]. Çalışmada biyo bazlı MAPE ve fosil bazlı MAPE olmak üzere iki çeşit uyumlaştırıcı kullanılmış ve üretilen örneklerin çevresel etkileri değerlendirilmiştir. Yapılan testler sonucunda lif içeriğindeki artışla birlikte kompozitlerin su emme, çekme dayanımı, elastisite modülü ve kopma uzaması değerlerinin arttığı, ayrıca uyumlaştırıcı türünün bu özellikler üzerinde kayda değer bir etkisinin bulunmadığı görülmüştür. Bunun yanı sıra kopma uzaması dışındaki tüm mekanik özelliklerin saf BiyoPE'ye kıyasla daha yüksek olduğu ve yine saf BiyoPE'ye nazaran biyokompozitlerin 3D baskı kalitesini arttırdığı saptanmıştır. Araştırmacıların uyguladıkları analizlerden elde ettikleri bir diğer önemli sonuç ise; gerçekleştirilen yaşam döngüsü analizi neticesinde fosil bazlı uyumlaştırıcı yerine biyobazlı uyumlaştırıcı kullanımının sera gazı emisyonlarını %3 oranında azaltması, takviye malzemesi miktarı %20'den %40'a çıkarıldığında ise sera gazı emisyonlarındaki azalmanın %18'e çıkmasıdır.

Literatürde yer alan ve TMP liflerinin kullanıldığı farklı bir çalışmada Parareda ve ark. atık halindeki arpa saplarına uyguladıkları işlemlerle elde ettikleri TMP liflerini, MAPE uyumlaştırıcısı kullanarak biyokompozit üretiminde değerlendirmiştir [97]. Yapılan testlerde %6 oranında MAPE kullanımının optimum sonuçları sağladığı tespit edilmiştir ve devamında %15-45 arasında değişen TMP lifi içeriğiyle biyokompozit örnekleri hazırlanmıştır. Artan takviye içeriğine paralel olarak kopma uzaması değerinin azaldığı, çekme dayanımı değerinin ise arttığı belirlenmiştir. Araştırmacılar yakın zamanda benzer bir çalışma yaparak abaka lifleri, ladin TMP lifleri, arpa TMP lifleri ve geri dönüştürülmüş gazetelerden elde edilen lifleri biyokompozit üretiminde kullanmışlardır [104]. Uyumlaştırıcı olarak %6 oranında MAPE kullandıkları bu çalışmada da liflerin; saf

polimerin elastisite modülü değerini artırdığını ve en yüksek değer in abaka lifi takviyeli kompozitlerden elde edildiğini göstermişlerdir. Araştırmacılar cam lifi ve petrokimyasal HDPE ile üretilen kompozitlerle rekabetçi özellikler sergileyen abaka lifi takviyeli biyokompozitlerin bu özelliğini; abaka liflerinin en yüksek en, boy oranına ve hemiselüloz içeriğine sahip takviye malzemesi olmasıyla ilişkilendirmiştir.

Yakın zamanda gerçekleştirilen farklı bir TMP lifi takviyeli biyokompozit çalışmasında Tarrés ve ark., mısır bitkisinin hasadından sonra arta kalan ve yaprak, sap, püskül gibi (corn stover) lignoselülozik hammaddeleri, TMP liflerinin üretiminde kullanmıştır [99]. Elde edilen mısır atığı TMP lifleri, uyumlaştırıcı olarak kullanılan MAPE ve BiyoPE farklı oranlarda gelimat mikserde karıştırılmış ve enjeksiyon kalıplama yöntemiyle kompozit örnekleri üretilmiştir. Örneklere uygulanan çekme testi sonuçları; tüm kombinasyonlarda en yüksek çekme dayanımı değerinin %6 MAPE kullanımı ile elde edildiğini ve uyumlaştırıcı kullanılmayan örneklerde takviye miktarındaki artışın çekme dayanımına önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Araştırmacılar mikromekanik analiz yaptıkları benzer bir çalışmada ise; lif miktarında ki artışa paralel olarak elastisite modülü değerinin arttığını, uyumlaştırıcı miktarındaki artışın da %8 haricinde bu eğilime uyduğunu tespit etmişlerdir [105].

Tarımsal yan ürünlerin değerlendirildiği bir diğer çalışma Uitterhaegen ve ark. tarafından kişniş sapı atığı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [91]. Araştırmacılar kişniş sapı atıklarını polipropilen (PP) ve LDPE BiyoPE matrisli kompozitlerin hazırlanmasında takviye malzemesi olarak kullanmış ve iki tür uyumlaştırıcı malzemenin etkinliğini test etmişlerdir. Uyumlaştırıcıların biyokompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde önemli bir iyileştirici etkisinin olduğu ve polipropilen matrisli biyokompozitlerin BiyoPE'ye göre çok daha iyi mekanik özellikler sergilediği, fakat daha kırılğan bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. Hızlandırılmış yaşlanma testi ile analiz edilen kompozitlerin, mekanik özelliklerini büyük ölçüde koruduğu anlaşılmıştır. Benzer biyokompozit çalışmalarından farklı olarak mevcut çalışmada üretilen biyokompozit numunelerinin geri dönüştürülebilirliği ve atık kişniş sapı kullanımının biyokompozitlerin maliyeti üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Bu amaçla %40 oranında kişniş sapı atığı içeren biyokompozitlere 5 defa yeniden üretim işlemi uygulanmış ve 5 döngünün sonunda çekme ve eğilme testlerinden elde edilen mekanik özelliklerde %10'un altında bir düşüş, darbe dayanımında ise büyük bir artış görülmüştür. Maliyet ile

ilgili yapılan analizlerde ise %40 atık ilavesinin PP'nin granül maliyetini (€/kg) %14 oranında, BiyoPE'nin granül maliyetini ise %31 oranında azalttığı belirlenmiştir.

BiyoPE matris malzemesi ile biyokompozit üretiminde değerlendirilen bir diğer tarımsal kökenli endüstriyel atık ise kekiktir. Montanes ve ark. İspanya da yetişen endemik bir kekik türü olan “Thymus Morederi” cinsi kekik atıklarını takviye malzemesi olarak kullanmıştır [92, 93]. Çalışmada kullanılan kekik atıkları yerel bir likör damıtma fabrikasından elde edilmiştir. BiyoPE ve kekik atıkları arasındaki bağlanma özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla uygun bağlayıcı ajanın belirlenmeye çalışıldığı ilk aşamada dört farklı kimyasal ajan çeşitli oranlarda kompozitlerin yapısına dahil edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında optimum sonuçların %10 polietilen-ko-glisidil metakrilat (PEGM) kullanılarak elde edildiği görülmüştür. Bu aşamada takviye malzemesi olarak %10-50 arasında değişen oranlarda atık kullanılmış ve artan takviye miktarıyla kompozitlerin elastisite modülü değeriyle, eğilme ve çekme dayanımlarının arttığı ve kopma uzamasının ise azaldığı belirlenmiştir [92]. Çalışmanın ikinci aşamasında %10, 30, 50 oranlarında atık takviye malzemesi ile %10 PEGM içeren biyokompozitler hazırlanmış ve biyokompozitlerin reolojik özellikleri incelenmiştir. Biyokompozitlerde ki kekik atığı miktarının artması ile birlikte, biyokompozitlerin işlenebilme özelliğinin olumsuz etkilendiği bildirilmiştir [93].

Bir diğer çalışmada Dominici ve ark. gıda endüstrisi atığı olan kahve çekirdeği zarı atığını (coffe silverskin) biyokompozit üretiminde takviye malzemesi olarak kullanmıştır [95]. Araştırmacılar kahvenin, su ve çayı takiben en fazla tüketilen üçüncü içecek olduğunu belirterek kahvenin kavrulması sırasında ortaya çıkan ve ticari herhangi bir değeri bulunmayan çekirdek zarının kahvenin yaklaşık %4,2'lik kısmını temsil ettiğini vurgulamıştır. Her yıl büyük miktarda kahve çekirdeği zarının atık olarak deponi alanlarına gönderildiğini belirten araştırmacılar, bu atıkların biyokompozit üretiminde değerlendirilmesi ile ekonomik anlamda katma değer sağlayabileceğini ifade etmiştir. Öğütülen atıkların yüzey özelliklerini değiştirmek amacıyla, palmitoil klorür ve alkali ağartıcı ile iki farklı modifiye işlemi uygulanmış ve ardından bu atıklar %10-20-30 oranında biyokompozit üretimine dahil edilmiştir. Biyokompozitlerde uyumlaştırıcı malzeme olarak dikumil peroksit (DCP) ve maleik anhidrit kullanılmıştır. Yapılan testler ile takviye içeriğinin %20 ile sınırlandırılmasının uygun olacağı raporlanmıştır.

Guilhen ve ark. kraft üretimi yapan bir fabrikada okaliptüs cinsi ağaçlardan elde edilen selüloz liflerini ve toz formunda lignini kullanarak biyokompozit üretmişlerdir [88]. Literatürdeki diğer çalışmalardan farklı olarak lignin biyokompozitlerde uyumlaştırıcı malzeme olarak değil, termal özellikleri kontrol edebilmek adına antioksidan olarak kullanılmıştır. Çalışmada üretilen bazı kompozit örneklerine ticari bir tür ikincil antioksidan da dahil edilmiştir. Elde edilen sonuçlar; selüloz liflerinin saf polimerin mekanik özelliklerini geliştirdiği ve ligninin bu mekanik özellikler üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı fakat kompozitlerin termal stabilitesini artırdığı yönündedir.

Bitkisel takviye malzemesi içeren biyokompozit çalışmalarında takviye malzemelerinin genellikle lif formunda kullanıldığı görülmektedir. Ancak odununu [78], yer fıstığı kabuğu [82], kahve çekirdeği zarı atığı [95] gibi çeşitli toz formunda takviye malzemelerinin kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Bu çalışmalara ilave olarak Vasconcelos ve ark. mantar tozunu kullanarak ürettikleri biyokompozitlerin inşaat ve yapı sektörlerinde kullanılabilirliğini araştırmıştır [96]. Bu amaçla mantar, toz haline getirildikten sonra PEGMA uyumlaştırıcısı ile biyokompozitlerin yapısına dahil edilmiştir. Mantar tozu takviyesinin, biyokompozitlerin elastisite modülü, akma gerilmesi ve termal stabilitesinde, kayda değer bir azalmaya sebep olmadan, kopma gerilmesinde artış sağladığı görülmüştür.

Bazan ve ark. tarafında yakın zamanda gerçekleştirilen iki farklı çalışmada [100, 101], çeşitli takviye malzemelerinin hem tek başına hem de birbirleri ile kombinasyon halinde, MAPP uyumlaştırıcısı etkinliğinde biyokompozit üretimindeki işlevselliği araştırılmıştır. Yapılan ilk çalışmada keten, hindistan cevizi kabuğu ve bazalt lifleri ile odunu %6-12 oranında BiyoPE matriste takviye malzemesi olarak kullanılmıştır. Mekanik testlerden elde edilen sonuçlar çekme ve eğilme dayanımı ile elastisite ve eğilme modülü değerlerinin bazalt lifi takviyeli kompozitlerde en yüksek değerleri sağladığını fakat kopma uzaması için aynı şeyin geçerli olmadığını göstermiştir. Bu sebeple araştırmacılar test edilen takviye malzemeleri içerisinde en büyük potansiyelin nispeten daha iyi plastik özellikler sergilemesi sebebiyle keten lifi takviyeli kompozitlere ait olduğunu belirtmiştir [100]. Yapılan ikinci çalışmada ise keten lifi haricindeki diğer takviye malzemeleri hibrit kompozitlerin üretilmesinde kullanılmıştır. Sonuçta bazalt lifi içeren örneklerin çekme ve eğilme testi sonuçlarının daha yüksek değerler sağladığı ve özellikle bazalt lifi/odunu içeren örneklerin rekabetçi veriler sağladığı görülmüştür [101].

Bir diğerk biyokompozit çalışmasında Espinach ve ark. portakal ağacının budanmasında ortaya çıkan atıkları takviye malzemesi olarak polimer kompozit üretiminde değerlendirmiştir [102]. Bu amaçla yaprak ve saplardan oluşan budama atıklarından 10 mm üzerinde boyuta sahip olan parçaları ayrılarak takviye malzemesi olarak kullanılacak mekanik hamurun elde edilmesinde kullanılmıştır. İki aşamada gerçekleştirilen çalışmanın ilk aşamasında farklı oranlarda MAPE uyumlaştırıcısı ve dahili karıştırıcı kullanılarak örnekler üretilmiş ve optimum sonuçların %6 MAPE ilavesi ile elde edildiği görülmüştür. İkinci aşamada ise %6 MAPE varlığında farklı oranlarda takviye malzemesi ve gelimat mikser kullanılarak üretilen kompozitler çekme testine tabi tutulmuştur. Artan takviye miktarının çekme dayanımı ve elastisite modülü değerini artırdığı görülmüştür. Araştırmacılar üretilen biyokompozitlerin endüstriyel ölçekte kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla, %20 ve %30 oranında cam elyaf içeren standart HDPE ve PP matrisli kompozitler ile biyokompozitlerin özelliklerini karşılaştırmıştır. Sonuçta %20-30 mekanik hamur içeren biyokompozitlerin, endüstride halihazırda kullanılan cam elyaf takviyeli kompozitler ile benzer değerler sağladığı ve bunların yerini alabileceği ayrıca BiyoPE'nin en büyük dezavantajı olarak gösterilen maliyetinin, atık takviye malzemesi kullanımı ile dengelenebileceği belirtilmiştir.

Çizelge 3.1'de yer alan bir diğerk çalışmada Maruz ve ark., çam ağacı ve ceviz kabuğu unu ile keten ve bazalt lifleri olmak üzere toplamda dört farklı takviye malzemesini biyokompozit üretiminde kullanmıştır [103]. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen çekme testleri sonucunda, takviye malzemelerinin polimerin kopma uzamasını düşürdüğü ve sertliğini artırdığı görülmüştür. Tüm kompozit örneklerinin saf polimere göre yüksek mukavemet özellikleri sergilediği, bunun yanı sıra tüm sıcaklıklarda en yüksek çekme dayanımı ve elastisite modülü değerlerinin sırasıyla; bazalt lifi, keten lifi, çam ağacı unu ve ceviz kabuğu unu takviyeli kompozitlerden elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 3.1'de yer alan son çalışmada Reolid ve ark. mikronize edilmiş argan kabuğu ve halloysit nanotüpleri BiyoPE matrisli kompozit üretiminde kullanmıştır [106]. Maleinlenmiş keten tohumu yağı (MLO) ve PEGMA uyumlaştırıcılarının kullanıldığı çalışmada üretilen kompozitlerin özellikleri birçok açıdan incelenmiştir. Çekme testinden elde edilen sonuçlar mikronize argan kabuğu ilavesinin PEGMA uyumlaştırıcısı ile birlikte saf polimerin elastisite modülü değerinin artırırken çekme dayanımını azalttığını, kompozitlere halloysit nanotüpler eklendiğinde ise en yüksek elastisite modülü değerinin elde edildiğini

göstermiştir. Bu artış aynı zamanda darbe dayanımında bir düşüş ile sonuçlanmıştır. MLO kullanılan kompozitlerde ise tersi bir sonuç elde edilmiş fakat yine de çekme ve darbe dayanımının saf polimere göre düşük olduğu görülmüştür. Araştırmacılar çalışma sonucunda saf polimere kıyasla düşük maliyetli, iyi termal stabilite sağlayan ve görsel açıdan estetik bir kompozit elde edildiğini belirtmiştir.

Şimdiye kadar sözü edilen çalışmalarda bitkisel kaynaklı farklı takviye malzemeleri ve BiyoPE matris malzemesi kullanılarak biyokompozitler üretilmiştir. Üretilen biyokompozitlerin önemli bir ortak noktası neredeyse tamamında HDPE BiyoPE tercih edilmesidir. Yalnız bir çalışmada [91] LDPE BiyoPE kullanılmıştır.

Bunun yanı sıra literatürde mineral içerikli farklı takviye malzemeleri ve BiyoPE kullanılarak gerçekleştirilen biyokompozit araştırmaları da bulunmaktadır. Kalsiyum karbonat ve kil gibi materyallerin son yıllarda artan kullanımıyla, kompozitlerin teknik özelliklerinde olumlu gelişmelerin bildirilmesi, bu tür kompozitlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalara ilginin artmasına ve biyokompozit üretiminde de bu takviye malzemelerinin kullanım imkanlarının araştırılmasına yol açmıştır [107]. BiyoPE esaslı kompozit çalışmalarında çoğu kez tercih edilen mineral takviye malzemesi kil olmasına karşın, kalsiyum karbonata alternatif olarak, yüksek oranda kalsiyum karbonat barındıran yumurta kabuklarının takviye elemanı olarak değerlendirildiği çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bitkisel kaynaklı takviye malzemesi içeren biyokompozitlere benzer şekilde mineral içerikli takviye malzemesi içeren biyokompozit çalışmalarında genellikle yüksek yoğunluklu BiyoPE tercih edildiği görülmüştür. Bu alanda yapılan çalışmalar yayınlanma yılına göre sıralanarak detayları ile birlikte Çizelge 3.2’de sunulmuştur. Ayrıca Çizelge 3.1’de yer alan bazı çalışmalarda [78, 100, 101, 103] çeşitli mineral takviye malzemelerinin, bitkisel kaynaklı takviye malzemeleri ile aynı çalışmada değerlendirildiğini belirtmek önemlidir.

Çizelge 3.2 Mineral kaynaklı takviye malzemeleri ve BiyoPE kullanılarak gerçekleştirilen biyokompozit çalışmaları

Matris Malzemeleri	Takviye Malzemesi ve Oranları	Uyumlaştırıcılar/ Modifikasyon Malz. ve Oranları	Üretim Yöntemleri	Kompozitlere Uygulanan Test ve Analizler	Referans
PLA	BiyoPE %20 Kil 3 phr	Etilen-metil akrilat-glisidil metakrilat 10 phr	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, İzod darbe testi, XRD, SEM, FTIR	Araujo ve ark. 2014 [108]
BiyoPE	Kayraktaşı Lifi %5-10-20-30	MAPE %2 Silan %1 (% lif <i>ağırlığınca</i>)	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, üç nokta eğilme testi, Charpy darbe testi, Shore D sertlik testi, SEM, DMA	Verdú ve ark. 2015 [109]
BiyoPE	Yumurta kabuğu %5-10-20-30-40 Kalsiyum karbonat %20	Titanat %0,7 Zirkonat %0,7 Silan %0,7	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, üç nokta eğilme testi, Shore D sertlik testi, reolojik analiz, Charpy darbe testi, SEM, TGA, DSC, DMA, XRF	Boronat ve ark. 2015 [110]
PLA	BiyoPE %20 Kil 1-3 phr	Etilen metil akrilat 5 phr	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, İzod darbe testi, reolojik analiz, XRD, SEM, DMTA	Agrawal ve ark. 2018 [111]
BiyoPE	Kil (iki tür) 0,5-1-3-5-10 phr	-	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, İzod darbe testi, optik mikroskopi, reolojik analiz, yatay yanma testi, SEM, XRD, FTIR, DSC, HDT	Hanken ve ark. 2019 [112]
BiyoPE	Kil 0,5-1-3-5-10 phr	Yüzey aktif madde	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, İzod darbe testi, reolojik analiz, yatay yanma testi, SEM, XRD, TGA	Hanken ve ark. 2019 [113]

Çizelge 3.2’deki çalışmalar incelendiğinde ilk dikkat çeken nokta bitkisel kaynaklı takviye malzemesi içeren biyokompozitlerden farklı olarak, BiyoPE’nin bazı çalışmalarda [108, 111] kil ile birlikte takviye malzemesi olarak kullanılmasıdır. Bu çalışmaların ilk örneğinde Araujo ve ark. montmorillonit türü kili takviye malzemesi olarak katyonik yapıda yüzey aktif maddeyle işleyerek organofilik kil halinde, BiyoPE (lineer düşük yoğunluklu) ile biyokompozit üretiminde kullanmıştır [108]. Araştırmacılar matris malzemesi olarak PLA tercih etmiş ve BiyoPE miktarını %20 olarak sabit tutmuştur. Takviye malzemesi olarak kil ve BiyoPE’nin birlikte kullanıldığı biyokompozitlerin, yalnız BiyoPE içeren kompozitlere kıyasla, çekme dayanımı değerlerinin daha düşük olduğu ayrıca etilen-metil akrilat glisidil metakrilat (EMA-GMA) uyumlaştırıcısının tüm bileşimlerde darbe dayanımını önemli oranda artırdığı tespit edilmiştir.

Kil kullanılarak gerçekleştirilen bir diğer kompozit çalışmasında, Agrawal ve ark. organik olarak modifiye edilmiş kil ve BiyoPE kullanmıştır [111]. Etilen metil akrilat (EMA) uyumlaştırıcısının biyokompozitin mekanik özelliklerini genellikle olumsuz etkilediği ve takviye elemanı olarak yalnız BiyoPE içeren biyokompozitlerin çekme dayanımı ve elastisite modülü değerlerinin, uyumlaştırıcı ve kil bulunan numunelere kıyasla daha yüksek, darbe dayanımı değerlerinin ise daha düşük tespit edildiği bildirilmiştir.

Diğer bir çalışmada ise Verdú ve ark., bir çeşit kayaç olan ve genellikle dekorasyon amaçlı kullanılan damtaşı veya arduvaz olarak da adlandırılan “kayrak taşından” elde edilen “kayrak elyafını”, biyokompozit üretiminde takviye malzemesi olarak kullanmıştır [109]. Araştırmacılar kayrak elyafını hem propiltrimetoksisilan ile modifiye ederek hem de saf halinde biyokompozit üretimine dahil etmiş, bunun yanı sıra bazı biyokompozit örneklerinde MAPE uyumlaştırıcısını kullanmıştır. Silan ile işlenen kayrak elyaflarının daha olumlu sonuçlar verdiği ve %20 oranında kayrak elyafı barındıran kompozitler için kopma uzaması haricindeki tüm mekanik özelliklerde artış sağlandığı tespit edilmiştir.

Hanken ve ark. takviye malzemesi olarak vermikülit kil kullandıkları çalışmalarda biyokompozit numunelerinin reolojik ve yanmazlık özelliklerini incelemiştir [112, 113]. Kompozit örneklerinin üretimi için herhangi bir uyumlaştırıcı ve yüzey aktif madde kullanılmamış fakat ısıtıl işlem uygulanarak kilin genleşmesi sağlanmıştır. Genleştirilmiş ve doğal halde iki çeşit kil içeren kompozit numuneleri hazırlanarak özellikleri karşılaştırılmıştır. Kil ilavesinin ısıtıl işleme bağlı olmaksızın darbe dayanımı, kopma uzaması ve yanma hızını düşürdüğü ayrıca ısı sapma sıcaklığını artırdığı ve elastisite modülü ve çekme mukavemeti değerleri üzerinde kayda değer bir etkisinin bulunmadığı gözlenmiştir [112]. Vermikülit kilin yüzey aktif madde ile işlenerek kullanıldığı diğer çalışmada ise; kil takviyesinin çekme ve darbe dayanımı değerlerini etkilemediği, elastisite modülünde ise artış sağladığı ve kompozit örneklerinin alev alma hızını azalttığı belirlenmiştir [113].

Çizelge 3.2’de yer alan ve diğerlerinden nispeten farklı bir çalışmada, Boronat ve ark., çeşitli uyumlaştırıcı malzemelerin etkinliği altında ticari kalsiyum karbonat ve yumurta kabuğu atıkları takviyeli biyokompozitler üreterek özelliklerini karşılaştırmıştır [110]. Araştırmacılar yumurta kabuklarının yüksek miktarda kalsiyum karbonat barındırdığını takviye malzemesi olarak ticari kalsiyum karbonata alternatif olabileceğini vurgulamıştır. Çalışmanın ilk aşamasında ideal uyumlaştırıcı malzeme ikinci aşamasında ise uygun yumurta kabuğu takviye miktarı belirlenmeye çalışılmış ve farklı konsantrasyonlarda numuneler üretilmiştir. Örnekler uygulanan testler ile kompozitin termal bozunma sıcaklığını önemli ölçüde artıran titanat ilavesinin ideal uyumlaştırıcı olarak tespit edildiği belirtilmiştir. Bunun yanı sıra kompozitlerde ki yumurta kabuğu içeriğindeki artışla birlikte kopma uzaması ve çekme dayanımı değerlerini azalttığı, diğer mekanik özellikleri ise orantısız olarak arttırdığı görülmüştür.

Daha önce de belirtildiği gibi literatürde biyokompozit çalışmaları dışında BiyoPE kullanılarak gerçekleştirilen polimer karışım çalışmaları da bulunmaktadır. Polimer karışımları en az iki polimerin çeşitli proseslerde bir araya getirilmesiyle üretilmektedir. Polimer karışımlarının üretimindeki temel amaç tek başına bir polimerin sahip olduğundan daha üstün termal, mekanik vb. özelliklere sahip ve/veya maliyeti azaltılmış yeni bir malzemenin geliştirilmesidir [114].

Çizelge 3.3 BiyoPE kullanılarak gerçekleştirilen polimer karışım çalışmaları

Karışımlarda Kullanılan Polimerler ve Kullanım Oranları		Uyumlaştırıcılar/ Modifikasyon Malzemeleri ve Oranları	Üretim Yöntemleri	Uygulanan Test ve Analizler	Referans
PLA %80	BiyoPE %20	EMA-GMA 5 phr E-GMA ¹ 5 phr	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, İzod darbe testi, SEM, MFI	Brito ve ark. 2012 [115]
PLA %85-95	BiyoPE %5-15	-	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	XRD, Reolojik analiz	Araujo ve ark. 2014 [116]
TPS %30	BiyoPE %70	PEgMA %1-3-5 Sepiyolit %1-3-5 Sılan	Mikro dökme film hattı	Çekme testi, kompostlama koşullarında parçalanma derecesi tayini, SEM, TEM	Madrigal ve ark. 2015 [117]
PTT %20-40-50-60-70-80-90	BiyoPE %10-20-30-40-50-60-80	-	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, eğilme testi, İzod darbe testi, SEM, DSC, DMA	Enriquez ve ark. 2016 [118]
PLA %80	BiyoPE %20	EMA-GMA 5 phr E-GMA ¹ 5 phr	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, İzod darbe testi, MFI, FTIR, SEM, TEM, HDT	Brito ve ark. 2016 [119]
BiyoPE PLA %25-50-75	Selüloz esterleri %25-50-75	-	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, Charpy darbe testi, FESEM, NMR	Keyriläinen ve ark. 2018 [120]
PCL %10-20-30	BiyoPE %90-80-70	-	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, XRD, DSC	Bezerra ve ark. 2018 [121]
PCL %10-20-30	BiyoPE %90-80-70	PEgAA ² 10 phr	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	İzod darbe testi, XRD, SEM, HDT	Bezerra ve ark. 2019 [122]
PCL %10-20-30	BiyoPE %90-80-70	PEgMA 10 phr	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, İzod darbe testi, temas açısı ölçümü, SEM, HDT, DSC	Bezerra ve ark. 2019 [123]
PLA %5-10-15-20	BiyoPE %95-90-85-80	PEgMA 3 phr PE-ko-GMA ³ 3 phr MLO ⁴ 5 phr DCP 1 phr	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, Charpy darbe testi, Shore D sertlik testi, FESEM, DSC, TGA, DMTA, TMA	Carrillo ve ark. 2019 [124]
BiyoPA %70	BiyoPE %30	Gallik asit 0,8 phr MLO ⁴ 5 phr PE-ko-AA ⁵ 5 phr	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, Charpy darbe testi, Shore D sertlik testi, FESEM, FTIR, DSC, TGA, DMA	Carrillo ve ark. 2019 [125]
BiyoPE (HDPE) %50-60-70-80-90	BiyoPE (LLDPE) %10-20-30-40-50	-	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, İzod darbe testi, reolojik analiz, SEM, TGA, DSC, XRD	Oliveira ve ark. 2020 [126]
PLA %80	BiyoPE %20	PVA ⁶ 5 phr EVA ⁷ 5 phr DCP 0.2 phr	Ekstrüzyon (<i>çift vida</i>) ve enjeksiyon kalıplama	Çekme testi, eğilme testi, Charpy darbe testi, DMTA, DSC, FESEM, TEM, AFM, Kantitatif Nanomekanik Haritalama, Nanoiz sertlik testi	Ferri ve ark. 2020 [127]
BiyoPE %100	-	Gallik asit 0,3-0,8 phr	Ekstrüzyon (<i>çift vidalı</i>) ve dökme film hattı	Çekme testi, renk ölçümü, ultraviyole ışık stabilitesi, FESEM, DSC, TGA, FTIR	Carrillo ve ark. 2020 [128]

¹ Etilen-glisidil metakrilat, ² Akrilik asit graflanmış polietilen, ³ Poli (etilen-ko-glisidil metakrilat), ⁴ Maleinlenmiş keten tohumu yağı, ⁵ Poli (etilen-ko-akrilik asit), ⁶ Polivinil alkol, ⁷ Polietilen vinil asetat

Çizelge 3.3'te BiyoPE kullanılarak gerçekleştirilen polimer karışım çalışmaları yıllarına göre sıralanarak detayları ile birlikte sunulmuştur. Toplam polimer tüketiminin yaklaşık üçte birini oluşturduğu belirtilen polimer karışımlarının kompozit üretimine oldukça yakın amaçlara odaklandığı söylenebilir [129]. Petrokimyasal kaynaklı polietilenin, toplam polimer pazarındaki yeri ve polimer karışımlarının toplam polimer tüketimindeki hacmi göz önüne alındığında, petrokimyasal kaynaklardan elde edilen polietilene alternatif olarak yeşil polietilenin polimer karışımlarında kullanımı, sürdürülebilir üretim süreçlerinin geliştirilmesinde önemlidir. Sürdürülebilir üretim anlayışının önemine işaret eden bir diğer dikkat çekici nokta; Çizelge 3.3'te yer alan polimerlerin farklı kaynaklardan elde edilen çeşitli biyopolimerlerden oluşmasıdır.

Biyopolimerlerden faydalanılarak gerçekleştirilen ilk çalışmada Brito ve ark. BiyoPE-PLA polimer karışımının üretilmesinde etilen-glisidil metakrilat (E-GMA) ve EMA-GMA uyumlaştırıcılarını kullanmıştır [115]. Araştırmacılar çalışmayı polimer karışımlarına bir dizi yeni analiz uygulayarak sonraki yıllarda tekrarlamıştır [119]. Yapılan iki çalışmada da uyumlaştırıcıların polimer fazlarının homojen dağılmasını sağlayarak, bileşenlerinin bağlanma özelliklerini geliştirdiği ve darbe dayanımını önemli oranda artırdığı, fakat elastisite modülü değerini azalttığı belirlenmiştir.

Benzer bir çalışmada Araujo ve ark. PLA ve BiyoPE kullanılarak üretilen polimer karışımlarının yalnızca kristallik derecesini ve reolojik özelliklerini incelemiş, BiyoPE'nin PLA'nın kristallik derecesi üzerinde önemli bir etkisinin bulunmadığını tespit etmiştir [116].

Madrigal ve ark. polimer karışımlarının hazırlanmasında termoplastik nişasta (TPS) ve BiyoPE kullanmışlardır [117]. Araştırmacılar polimerler arasındaki bağlanma özelliklerini geliştirmek amacıyla, bir çeşit mineral olan sepiyolite, hidrofobik karakterli propiltrimetoksisilan ile muamele ederek uyumlaştırıcı olarak kullanmış ve karşılaştırmak adına PEGMA katkılı karışımlar hazırlamıştır. Yapılan testlerde tüm uyumlaştırıcıların çekme dayanımı ve elastisite modülü değerlerinde düşüşe neden olduğu, fakat bazı bileşimlerde kopma uzaması değerinde önemli miktarda artış sağlandığı görülmüştür. Ayrıca örneklerin kompost koşullarında parçalanma derecesini incelemek amacıyla ağırlıkça %30 TPS barındıran karışımlar ve saf BiyoPE, kontrollü kompostlama koşullarına 56 gün tutularak örneklerdeki kütle kaybı ölçülmüştür. İlk 7 günlük süre içerisinde tüm örnekler için önemli bir ağırlık kaybı olmadığı fakat 7-21 günlük süre içerisinde hızlı bir parçalanma

sürecinin gerçekleştiği tespit edilmiştir. PEGMA içeriği ağırlıkça %5 olan karışımların daha yüksek bir parçalanma davranışı sergilediği ve yaklaşık %28 oranında kütle kaybı yaşadığı belirlenmiştir. Araştırmacılar saf BiyoPE numunelerinde 56 günlük süre içinde herhangi bir kütle kaybı yaşanmadığını ve bunun öngördükleri bir sonuç olduğunu vurgulamışlardır.

Farklı bir çalışmada Enriquez ve ark. %37 oranında biyolojik esaslı madde içeren PTT ve BiyoPE kullanarak, farklı oranlarda karışımlar hazırlamıştır [118]. Uyumlaştırıcı ajan kullanılmayan polimer karışımı örneklerinin mekanik, morfolojik ve termal özelliklerinden elde edilen sonuçlar, %80/20 oranında PTT/BiyoPE karışımlarının en iyi mekanik performansı sergilediğini göstermiştir.

Keyriläinen ve ark. odun hamurundan sentezlenen selüloz oktanat ve selüloz palmitat olmak üzere iki farklı selüloz esterini, BiyoPE/PLA bazlı karışımların üretiminde değerlendirmiştir [120]. Çalışmanın ilk aşamasında selüloz esterler hazırlanmış ve nükleer manyetik rezonans yöntemiyle karakterize edilmiştir. Selüloz esterleri, BiyoPE ve PLA ile üç farklı oranda karıştırılmış, ayrıca saf selüloz esterleri de dahil olmak üzere toplamda 19 farklı kombinasyondaki örnekler enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilmiştir. Selüloz esterlerinin PLA ile birlikte kullanıldığı karışımlar da örneklerin kopma uzaması değerini artırdığı, fakat BiyoPE ile kullanıldığında kopma uzamasını azalttığı ve iki biyopolimer için de çekme dayanımı ve elastisite modülünü olumsuz etkilediği görülmüştür. Çalışma sonunda selüloz esterlerinin mevcut üretim yöntemiyle polimer karışımlarının üretiminde kullanılabileceği belirtilmiştir.

Bezerra ve ark. tarafından yapılan bir dizi çalışmada [121-123] petrokimyasal kaynaklı olmasına rağmen biyolojik olarak bozunabilme özelliğine sahip bir biyopolimer olan PCL ve BiyoPE kullanarak polimer karışımları üretilmiştir. Yapılan çalışmalarda sırasıyla; uyumlaştırıcı olmadan, akrilik asit graftlanmış polietilen (PEgAA) kullanılarak ve PEGMA uyumlaştırıcısı ile polimer karışımları üretilmiştir. Uyumlaştırıcı bulunmayan karışımlarda; PCL kullanımının kopma uzaması değerini önemli oranda düşürdüğü fakat diğer mekanik özellikler üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir [121]. BiyoPE/PCL karışımlarında PEGAA uyumlaştırıcısının darbe mukavemeti değerini düşürdüğü, ısı sapma sıcaklığını ise yükselttiği görülmüştür [122]. Uyumlaştırıcı olarak PEGMA kullanımının ise darbe mukavemetini genellikle artırdığı ve %20 oranında PCL bulunan karışımlar dışında HDT değerine önemli katkısının olmadığı belirlenmiştir [123].

Bunun dışında Carrillo ve ark. tarafından yapılan bir dizi farklı çalışmada [124, 125] çeşitli biyopolimerler ve farklı uyumlaştırıcı malzemeler ile hazırlanan polimer karışımlarının özellikleri incelenmiştir. Yapılan ilk çalışmada PLA kullanımının, karışımın sertliğini, elastisite modülünü ve çekme dayanımını artırdığı fakat kopma uzaması ile darbe dayanımı değerini azalttığı tespit edilmiştir. Tek başına MLO ilavesinin darbe dayanımı dışında ki mekanik özellikler üzerinde ciddi bir etkisi olmamasına rağmen ideal karışımın DCP+MLO ile elde edildiği belirtilmiştir [124]. BiyoPA kullanılarak yapılan diğer çalışmada ise herhangi bir ön işlem uygulanmayan BiyoPE'nin, mekanik özellikleri olumsuz etkilediği fakat gallik asit ile modifiye edildiğinde termal stabiliteyi artırarak malzemelerin işleme sıcaklığı aralığını genişlettiği belirlenmiştir. Ayrıca tüm bileşimlerde mekanik özelliklerin saf BiyoPA'ya göre azaldığı saptanmıştır [125]. Bunun yanı sıra Carrillo ve ark. BiyoPE'yi gallik asit ile fonksiyonelleştirerek film üretiminde kullanılabilirliğini de araştırmışlardır [128]. Gerçekleştirdikleri çalışmada, gallik asidin BiyoPE filmlerin ultraviyole ışık stabilitesini artırdığını ve bu sayede elde edilen BiyoPE filmlerinin sürdürülebilir gıda ambalaj uygulamaları için potansiyel bir ürün olabileceğini belirtilmişlerdir.

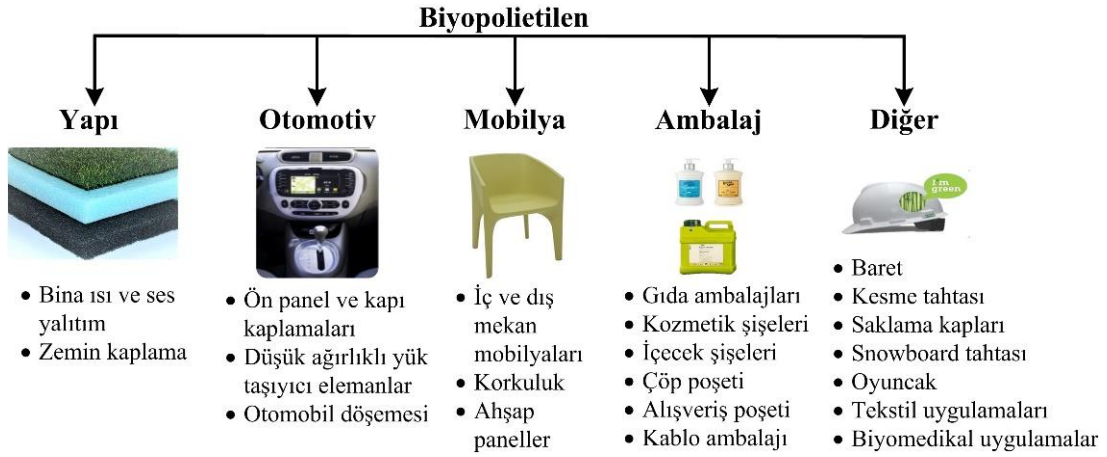
Daha yakın zamanda Oliveira ve ark., tarafından yapılan çalışmada lineer düşük yoğunluklu BiyoPE ve yüksek yoğunluklu BiyoPE olmak üzere iki tür BiyoPE'yi farklı konsantrasyonlarda birleştirerek polimer karışımları üretilmiştir [126]. Karışımlarındaki lineer düşük yoğunluklu BiyoPE miktarı arttıkça, karışımın kristallik derecesinin, çekme dayanımı ve elastisite modülü değerlerinin azaldığı, ancak darbe dayanımı değerinin önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir.

Ferri ve ark. PLA ve BiyoPE kullanarak ürettikleri polimer karışımlarına farklı uyumlaştırıcı malzemelerin etkisini incelemişlerdir [127]. Yapılan testlerde tüm örneklerin saf PLA'ya göre elastisite modülü ve çekme dayanımı değerlerinin daha düşük, kopma uzaması değerinin ise daha yüksek olduğu ve uyumlaştırıcıların BiyoPE/PLA karışımlarının sünekliğini artırdığı tespit edilmiştir. Araştırmacılar çalışmada optimum sonuçların polietilen vinil asetat (EVA) uyumlaştırıcısı kullanılarak elde edildiğini raporlamıştır.

Bu bölümde incelenen biyokompozit ve polimer karışım çalışmaları bütünsel olarak değerlendirildiğinde, çalışmaların ortak bir özelliğinin çevre dostu ve sürdürülebilir üretim teknolojilerinin geliştirilmesi olduğu söylenebilir. Bitkisel kaynaklı takviye malzemesi içeren biyokompozit çalışmaları, incelenen tüm çalışmaların yaklaşık %60'ını temsil

etmektedir ve bu çalışmaları %50'den fazlasında en az bir çeşit tarımsal/endüstriyel atık kullanıldığı görülmektedir. Biyokompozit üretiminde atıkların takviye malzemesi olarak kullanımına olan ilgi, bu takviye malzemelerinin kolay ulaşılabilir ve ucuz olması sebebiyle biyokompozit maliyetini azaltması ve atıkların hammadde olarak yeniden üretime dahil edilmesi ile katma değer sağlaması ve yine çevre kirliliği oluşturmamasının önüne geçilmesi gibi çok yönlü faydaları ile açıklanabilmektedir. Bu çalışmaların bir diğer ortak noktası yaklaşık dörtte üçünde, en az bir çeşit uyumlaştırıcı malzemenin (katkı/arayüzey malzemeleri) kullanılması, bunun sebebi de genellikle takviye/matris fazlarının farklı hidrofilik karakterlerde olmasıdır. Polietilenin hidrofobik yapısı ve takviye malzemesi olarak hidrofilik bitkisel kaynaklı liflerin kullanıldığı göz önüne bulundurulduğunda, bu hidrofilik davranış farklılıklarının bağlanma özelliği üzerindeki olumsuz etkileri ve bağlanma özelliğini geliştirmek için uyumlaştırıcıların kullanılması gerekliliğini daha da net ortaya çıkarmaktadır. Çalışmalarda uyumlaştırıcı olarak genellikle tercih edilen maleik anhidrit graflanmış polietilenin (özellikle %6 oranında), fazlar arasındaki bağlanma özelliğini iyileştirdiği rapor edilmiştir.

İncelenen çalışmalarda ağırlıklı olarak çift vidalı ekstrüzyon yöntemi ile hammaddelerin karıştırıldığı ve enjeksiyon kalıplama yöntemiyle örneklerin üretildiği görülmektedir. BiyoPE kullanılarak üretilen kompozitlerin ve polimer karışımlarının; korkuluk, döşemeler, zemin kaplamaları, iç ve dış mekân mobilyaları ile otomobil iç parçalarının üretiminde [81, 84], binaların ses ve ısı yalıtımı uygulamalarında, iç ve dış duvarları ile tavanlarında [96], ev ve otomobil eşyalarının yanı sıra insanlar ve hayvanlar için rehabilitasyon ekipmanlarının üretiminde [100], spor ekipmanları ve ayakkabı üretiminde [103], kesme tahtası ve saklama kapları gibi sert mutfak ürünlerinin imalatında [124] ve gıda ambalaj malzemelerinin imalatında [128] kullanılabileceği belirtilmiştir. Beatriz Luz tarafından yayınlanan BiyoPE'nin çevresel sürdürülebilirliğiyle ilgili raporda [130], alanında önde gelen firmaların otomobil ön ve kapı panelleri kısmı ile otomobil döşemelerinde, (Kia, Toyota, Mitsubishi), kişisel bakım ve kozmetik ürün ambalajları (L'Oréal, Shiseido, Johnson&Johnson, Procter&Gamble), içecek şişeleri (Coca-Cola, Unilever), kablo koruyucu iç ve dış kılıfları (Samsung), çamaşır makinesi parçaları (Electrolux), kimyasal ambalajları (BASF) gibi ürünlerin üretiminde BiyoPE'yi kullandıkları belirtilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 BiyoPE'nin kullanıldığı polimer karışımlarının ve biyokompozitlerin çeşitli uygulama alanları

Üretim yöntemine, kullanım alanına ve tercih edilen polimer türüne göre polimer esaslı ürünlerden beklenen performans özellikleri farklılık gösterebilmektedir ve BiyoPE kullanılarak üretilen biyokompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde, örneklerin çoğunun saf BiyoPE'nin mekanik özelliklerine benzer veya daha iyi mekanik özellik gösterdiği gözlenmiştir.

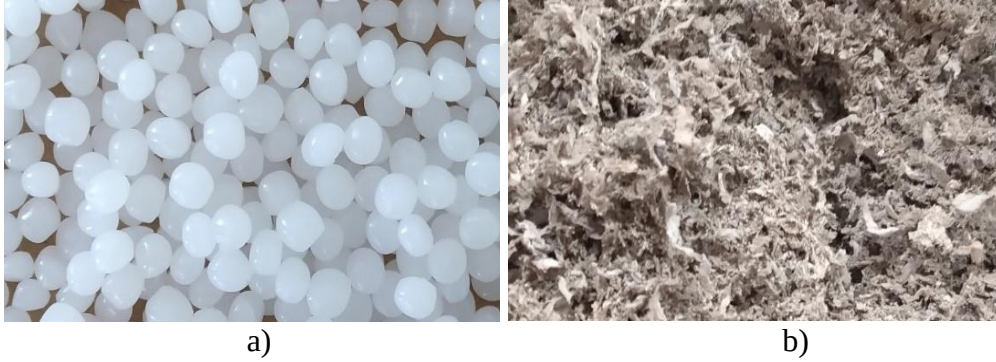
Bu bölümde yer verilen tüm polimer karışım ve biyokompozit çalışmaları bütünsel olarak değerlendirildiğinde araştırmacıların; çeşitli biyopolimerleri, tarımsal faaliyetlerden ortaya çıkan yan ürünleri ve/veya farklı endüstriyel atıkları kullanarak çevre dostu yeni bir malzemenin geliştirilmesine odaklandığı söylenebilir. Bununla birlikte biyokompozit üretiminde genellikle bitkisel kaynaklı çeşitli takviye malzemelerinin kullanılması dikkat çekmektedir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde hayvansal kaynaklı doğal liflerden oluşan kromlu deri atıklarının farklı matris malzemeleri ile kompozit üretiminde takviye malzemesi olarak kullanıldığı çalışmalar bulunmasına rağmen, bitkisel tabaklanmış deri atıklarının veya herhangi bir deri endüstrisi katı atığının BiyoPE polimer matrisi ile biyokompozit üretiminde değerlendirildiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu açıdan değerlendirildiğinde mevcut tez çalışmasının literatürdeki benzer çalışmalar ile farkı ve özgün değeri ortaya çıkmaktadır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Materyal

Tez çalışması kapsamında üretilen biyokompozitlerin matris fazında *Braskem*® tarafından üretilen ve *I'm Green™ Polyethylene*® ismiyle ticarileştirilen (SHA7260) yüksek yoğunluklu BiyoPE kullanılmıştır. Kullanılan BiyoPE minimum %94 biyolojik bazlı içeriğe (ASTM D 6866 standardına göre) 0,955 g/cm³ yoğunluğa, 20 g/10 dk erime akış hızına (190°C/2,16 kg) sahiptir ve %100 geri dönüştürülebilir bir polimerdir [131].

Biyokompozitlerin takviye fazında ise “bitkisel tabaklanmış deri tıraş atıkları” kullanılmıştır. Deri atıkları Menemen Organize Sanayi Bölgesi’nde faaliyet gösteren, bitkisel tabaklanmış deri üretimi yapan bir fabrikadan temin edilmiştir. Resim 4.1’de BiyoPE granülleri ve deri atıkları gösterilmektedir.



Resim 4.1 BiyoPE granülleri (a) ve deri atıkları (b)

4.2 Yöntem

Bitkisel tabaklanmış deri atıkları biyokompozit üretiminde kullanılmadan önce, atıkların nem, pH, kül ve azot içeriği gibi karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Ardından öğütme ve kurutma gibi basit ön işlemlerden geçirilerek, kompozit üretimi için uygun hale getirilmiştir. Gelimat mikser (termo-kinetik karıştırıcı) kullanılarak farklı oranlarda (%5, 10, 15 ve 20) bir araya getirilen karışımlar, ısıtma üniteli hidrolik pres kullanılarak levha formuna getirilmiş ve biyokompozit örnekleri üretilmiştir. Üretilen biyokompozit levhalarının mekanik testlerde kullanılacak standart papyon ve çubuk benzeri örnekler şeklinde kesilmesi

için numune hazırlama hızarı kullanılmıştır. Biyokompozitlerin hazırlanmasında herhangi bir uyumlaştırıcı/arayüzey veya modifikasyon malzemesi kullanılmamıştır. Standartlara uygun biçimde üretilen örneklere çeşitli mekanik, morfolojik ve termal testler uygulanmış ve elde edilen sonuçlar, literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılarak yorumlanmış ve değerlendirilmiştir.

4.2.1 Deri Tıraş Atıklarının Karakterizasyonuna Yönelik Analizler

Biyokompozitlerin üretiminde kullanılan bitkisel tabaklanmış deri tıraş atıklarının karakteristik özellikleri, Ege Üniversitesi Deri Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında yapılan analizler ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar üç değerin ortalamasıdır ve nem tayini haricindeki diğer analizlerde, örneklerin sıcaklıkta bozunmaya uğraması sebebiyle analizler nemli derilerde yapılp sonuçlar kuru madde üzerinden hesaplanmıştır.

4.2.1.1 Nem Tayini

Yüksek hassasiyette ölçüm yapan bir terazide 15 g numune ağırlığı sabitleninceye kadar tartılmış ve $102 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 17 saat etüvde kurutulmuştur. Ardından numune soğutulmak üzere 30 dakika desikatörde tutulmuştur. Oda sıcaklığına getirilen numuneler tartılarak içeriğindeki nem miktarı (%) türünden hesaplanmıştır. İşlemler TS EN ISO 4684 standartlarına uygun biçimde gerçekleştirilmiştir [132].

4.2.1.2 Diklormetanda Çözünen Madde ve Serbest Yağ Asidi Tayini

Deri örneklerinin yapısındaki yağ miktarı TS EN ISO 4048 [133] standartlarında belirtildiği şekilde yapılan analizler ile tespit edilmiştir. Buna göre; $10 \pm 0,2$ g örnek tartılarak kartuşa konulmuş ve soxhlet düzeneğine yerleştirilmiştir. Analizlerde kullanılacak cam balon önceden $102 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de sabit ağırlığa gelene kadar bekletilmiştir ve ardından soğutularak darası alınmıştır. Ekstraksiyon balonu düzeneğe yerleştirildikten sonra minimum 30 devir yapacak şekilde ekstraksiyon işlemi başlatılmıştır. Analizlerde çözücü olarak diklormetan kullanılmıştır. Bu işlem bittikten sonra diklormetan destilasyonla ayrılmış ve balon içinde kalan ekstrakt $102 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de ki etüvde 4 saat boyunca kurutulmuştur. Desikatörde 30 dakika boyunca soğutulduktan sonra tartılan balondan başlangıçta ki balon ağırlığı çıkarılarak

ekstrakt miktarı tespit edilmiştir. Elde edilen ekstrakt miktarı analiz öncesinde belirlenen numune ağırlığına bölünerek sonuçlar (%) türünden hesaplanmıştır.

4.2.1.3 Toplam Sülfat Külü Tayini

Deri atıklarının toplam sülfat külü miktarı TS 4125 EN ISO 4047 [134] standardında belirtilen esaslara göre hesaplanmıştır. Buna göre analizin yapılacağı krezeler önceden $800 \pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılmış ardından desikatörde soğutularak değişmez ağırlığa getirilerek darası alınmıştır. Darası alınan kroze içerisinde yüksek hassasiyetli terazi kullanılarak 2-5 g arasında numune tartılmış ve numuneler küçük bir alevle dikkatli ve yavaş biçimde yakılmıştır. Bunu takiben numuneler yaklaşık 2N H_2SO_4 (sülfürik asit) çözeltisi ile ıslatılmış ve sülfürik asit buharının çıkışı sona erene kadar ısıtılmıştır. Ardından örnekler önceden 800°C 'ye getirilen kül fırınında tam bir kül elde edilene kadar uygun şekilde yakılmıştır. Yakma işlemi bittikten sonra fırından alınan krezeler soğutulmuş ve tartılarak kül miktarı tespit edilmiştir. Analiz sonucunda tespit edilen kül miktarı deney numunesinin başlangıçtaki miktarına bölünerek sonuçlar (%) türünden hesaplanmıştır.

4.2.1.4 Toplam Azot ve Deri Maddesi Tayini

Derinin yapısında bulunan toplam protein miktarı aynı zamanda “deri maddesini” ifade etmektedir. Deri maddesinin belirlenmesi, proteinlerin azot (N) miktarının belirlenmesi ile tayin edilebilmektedir ve azotun tayini için Kjeldahl yöntemi kullanılmaktadır. Tespit edilen %1’lik azot miktarı sığır derisi için %5,62’lik deri maddesini ifade etmektedir. Buna göre derinin yapısındaki toplam azot miktarı TS 4134’te [135] açıklandığı şekilde uygulanan analizler ile belirlenmiştir. Deri atıklarından alınan 3 gram numune 0,001 duyarlılıkta terazi kullanılarak tartılmış ve yakma tüpüne konulmuştur. Ardından tüpün içerisine katalizör karışımı ($\text{Se} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$) ve 15 ml %98’lik H_2SO_4 ilave edilmiştir. Bununla birlikte aynı reaktifler kullanılarak tanık deneme yapılmıştır. Örnekler yakma ünitesine yerleştirilerek, başlangıçta 180°C 'de 1 saat ve ardından 380°C 'de yaklaşık 2 saat yakılmıştır. Hafif ve yüksek ısıda yakılarak derinin yapısındaki karbon okside edilmiş ve ardından 2 saat daha kuvvetlice ısıtılmıştır. Akabinde yaklaşık 45 dakika soğutulan örneklere 50 ml saf su ilave edilmiş ve destilasyon işlemine başlanmıştır. Destilasyon için %2’lik H_3BO_3 ve %40’lık NaOH çözeltileri kullanılmıştır. H_3BO_3 ’ten 50 ml alınarak örnek destilasyon cihazına

yerleştirilmiş ve alkali hale gelene kadar NaOH ilave edilerek nötrleştirilmiştir. Kjeldahl balonunda oluşan amonyanın H_3BO_3 çözeltisi içerisinde tutulması sağlanarak damıtılmış ve yaklaşık 200 ml destilat toplandıktan sonra işleme son verilmiştir. H_3BO_3 içerisinde tutulan amonyak 0,5N H_2SO_4 çözeltisiyle titrasyon işlemine tabi tutularak sarfiyat tespit edilmiştir. Elde edilen veriler aşağıdaki eşitliklere göre hesaplanarak % N ve % deri maddesi miktarı tayin edilmiştir.

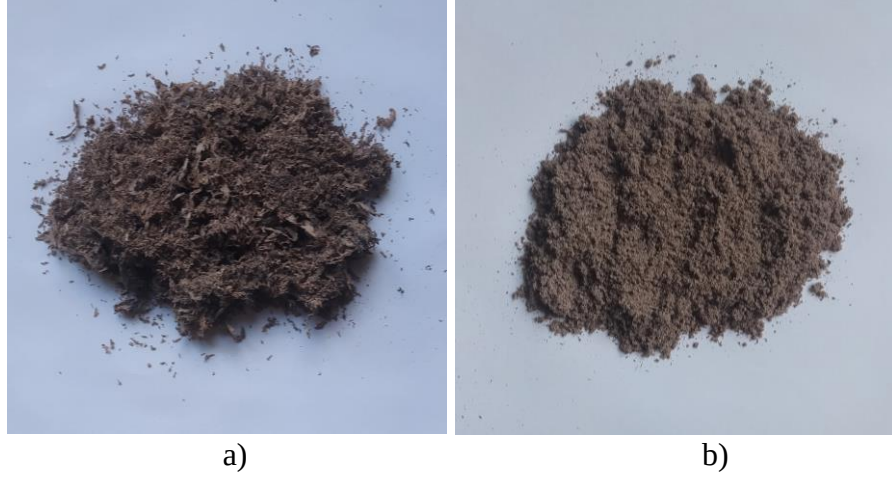
$$\%N = \frac{(S - T) \times F \times N \times m}{t} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\% \text{ Deri maddesi} = \% N \times 5,62 \quad (4.2)$$

Eşitliklerdeki; N: Azot miktarı, S: Numune bulunan deneyde harcanan H_2SO_4 miktarı, T: Tanık olarak yapılan deneyde harcanan H_2SO_4 miktarı, F: H_2SO_4 faktörü, N: H_2SO_4 normalitesi, m: 0,014, t: Alınan numune miktarı (g) ifadesidir.

4.2.2 Biyokompozit Örneklerinin Üretimi

Kompozit üretiminin ilk aşamasında hem matris hem de takviye malzemesi çeşitli ön hazırlık işlemlerinden geçirilmiştir. Bitkisel tabaklanmış tıraş atıkların farklı boyutlarda deri lifi ve deri parçacıklarını içermesi nedeniyle, atıklar biyokompozit üretimi öncesi öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla; deri atıkları öğütülmeden önce $80 \pm 2^\circ C$ 'de 24 saat kurutularak içeriğindeki nem miktarı giderilmiş, ardından Uşak Karma Organize Sanayi Bölge Müdürlüğü bünyesindeki Deri Kalite Kontrol Laboratuvarında bulunan Retsch SM 100 marka bıçaklı bir değirmende öğütülerek toz formunda daha homojen bir yapıya getirilmiştir. Öğütülen deri atıkları ve BiyoPE granülleri kompozit üretim işlemi öncesinde $80 \pm 2^\circ C$ 'de 24 saat süreyle tekrar kurutulmuştur. Resim 4.2'de deri atıklarının öğütülmeden önce ve öğütüldükten sonraki halleri gösterilmektedir.



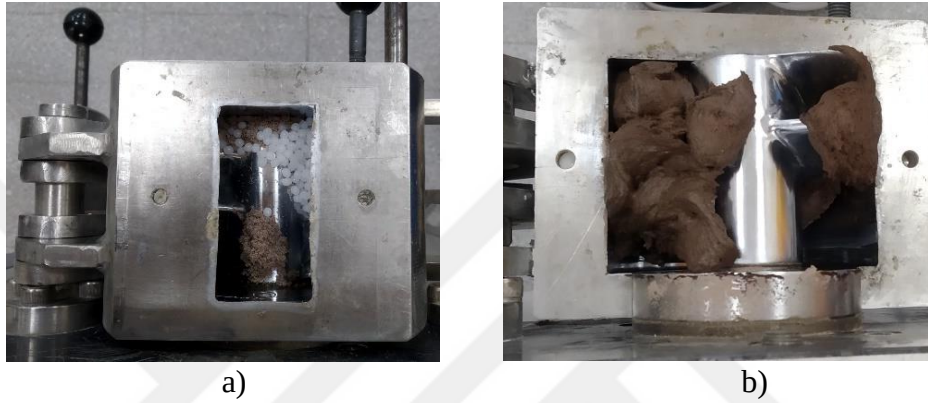
Resim 4.2 Deri atıklarının öğütülmeden önceki (a) ve öğütüldükten sonraki (b) görünümleri

Biyokompozit örneklerinin üretimi İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Makine Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan gelimat mikser (laboratuvar tipi yüksek hızlı termo-kinetik karıştırıcı) ve ısıtma üniteli hidrolik pres kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Resim 4.3). Gelimat mikser polimer işleme süreçlerinde özellikle malzemelerin birleştirilmesinde kullanılan ve dışarıdan herhangi bir ısıtma işleminin uygulanmadığı bir cihazdır. Karıştırma haznesindeki yüksek hızda dönen bıçakların ortaya çıkardığı ısı, polimerin erimesini ve malzemelerin harmanlanmasını sağlar. Matris ve takviye malzemesinin karıştırılmasında bu yöntemin tercih edilmesinin temel nedenleri; malzemelerin kısa sürede karıştırılmasına olanak tanınması ve BiyoPE'nin yüksek biyobazlı içeriğinin dışarıdan uygulanacak bir ısıdan etkilenmesini önlemektir.



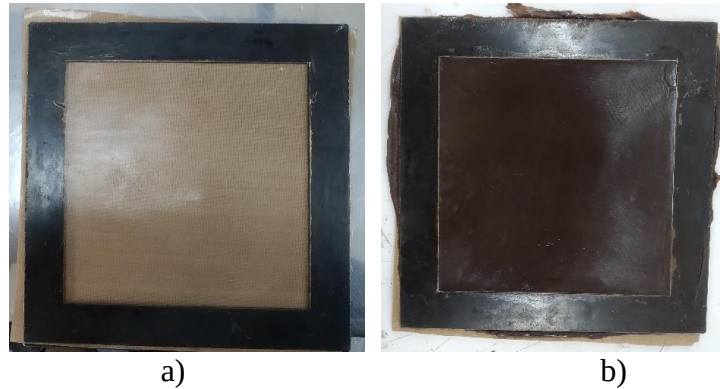
Resim 4.3 Gelimat mikser (solda) ve ısıtma üniteli hidrolik pres (sağda)

Gelimat mikserde karıştırma işlemine geçilmeden önce BiyoPE granülleri, $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de 45 dakika yeniden kurutmaya tabi tutulmuştur. Ardından toplamda 70 g olacak şekilde hazırlanan ve ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 deri atığı içeren karışımlar (5D/BiyoPE, 10D/BiyoPE, 15D/BiyoPE, 20D/BiyoPE) ve deri atığı içermeyen saf BiyoPE granülleri (BiyoPE) gelimat mikserde 2000 rpm karıştırma hızında harmanlanarak hamur benzeri bir yapıya getirilmiştir (Resim 4.4).



Resim 4.4 Malzemelerin gelimat mikserde karıştırılmadan önceki (a) ve sonraki (b) görünüşleri

Bunu takiben iki paslanmaz çelik plaka arasına yerleştirilen BiyoPE/deri atığı örnekleri, hidrolik presin sıcak kısmında 170°C 'de 40-120 bar arasında değişen basınçta 210 saniye süreyle preslenmiştir ve ardından presin soğuk kısmına alınan örnekler bu kez 120 saniye 20°C 'de 120 bar basınç altında tutularak biyokompozit levhaları üretilmiştir. Biyokompozit örneklerinin çelik plakalara yapışmasını önlemek için plakalar arasında teflon filmler kullanılmıştır (Resim 4.5).



Resim 4.5 Biyokompozit üretiminde kullanılan çelik plaka (a) ve hidrolik preste basılan bir örnek (b)

Kare biçiminde üretilen biyokompozit levhalarının bir kenarı 15 cm ve kalınlıkları 2 mm'dir. Her konsantrasyondan ikişer adet olmak üzere toplamda 10 adet levha belirtilen yöntemle üretilmiştir ve nem almasını önlemek için kilitli poşetlere konularak muhafaza edilmiştir. Resim 4.6'da üretilen saf BiyoPE ve biyokompozit levhaları gösterilmektedir.



Resim 4.6 Saf BiyoPE (a) ve tıraş atığı içeren biyokompozit (b) örnekleri

Levhaların mekanik testlerde kullanılacak standart papyon ve çubuk numuneler şeklinde kesilmesi için; Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Müdürlüğü'nde bulunan Instron (6054.000) marka numune hazırlama cihazı kullanılmıştır (Resim 4.7).



Resim 4.7 Numune hazırlama cihazı ve kalıpları

Kesilerek mekanik testler için uygun hale getirilen örnekler tekrar kilitli poşetlere konularak muhafaza edilmiştir. Resim 4.8’de numune hazırlama hızarında kesilerek elde edilen çeşitli çekme ve darbe testi örnekleri gösterilmektedir.



Resim 4.8 Numune hazırlama hızarında kesilen mekanik test numuneleri

4.2.3 Biyokompozit Örneklerine Uygulanan Testler ve Analizler

4.2.3.1 Çekme Testi

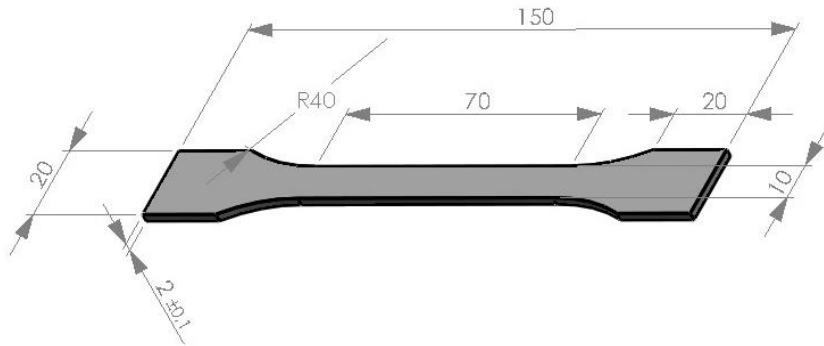
Malzemelerin mekanik özelliklerinin tayin edilmesinde en sık kullanılan test yöntemlerinden biri çekme (gerilme) testidir. Test koşulları (sıcaklık, nem, yük vb.) ve test edilecek numunenin ebatları çeşitli standartlarda belirtilmiş olup, malzemenin türüne (metal, polimer vb.) göre değişebilmektedir. Buna göre test edilecek numune çekme test cihazının çenelerine yerleştirilerek, uygulanan statik yük (kuvvet) neticesinde numunede meydana gelen uzama verileri kaydedilir ve bu sayede malzemenin elastik ve plastik davranış özellikleri belirlenir. Çekme testinden elde edilen elastisite modülü, akma sınırı, maksimum çekme dayanımı ve % kopma uzaması gibi veriler herhangi bir uygulama için malzeme seçimi ve tasarımında kullanılmaktadır.

Tez çalışmasında üretilen biyokompozitlerin çekme testleri, Uşak Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü’nün Konstrüksiyon ve İmalat Laboratuvarında bulunan 100kN kapasiteli Besmak BMT-E serisi universal çekme test cihazında, oda sıcaklığında, 2mm/dk çekme hızıyla ve her konsantrasyondan dört tekrar olacak şekilde TS EN ISO 527-1 [136] standardına uygun biçimde gerçekleştirilmiştir. Numuneler çekme testinden önce Uşak Üniversitesi Bilimsel Analiz ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde bulunan

Ön Hazırlık ve İklim odasında, 48 saat süreyle $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de ve $\%50 \pm 2$ bağıl nem ortamında tutularak kondisyonlandırılmıştır. Resim 4.9'da üniversal çekme test cihazı ve testlerde kullanılan numuneler, Şekil 4.1'de ise çekme test numunelerinin şematik gösterimi sunulmuştur.



Resim 4.9 Üniversal çekme test cihazı ve test numuneleri



Şekil 4.1 Çekme test numunelerinin şematik görünümü

Çekme testinden elde edilen uzama (ΔL) ve kuvvet (F) verileri, numune ölçüleri kullanılarak aşağıdaki eşitliklerde gösterildiği şekilde gerilme (σ) ve birim şekil değişimi (ϵ) grafiklerinin

hazırlanılmasında kullanılmıştır. Bu sayede elastisite modülü (E) ve kopma uzaması (%) da tayin edilmiştir.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4.3)$$

Eşitlikte yer alan; σ : gerilme (N/mm²) (MPa), F: kuvvet (N) ve A: numune kesit alanı (en x kalınlık) (mm²) ifadesidir.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (4.4)$$

Eşitlikte yer alana; ε : birim şekil değişimi, ΔL : numune boyundaki uzama miktarı (mm), L_0 : numunenin ilk boyunun (mm) ifadesidir.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4.5)$$

Eşitlikte (Hooke kanunu) yer alan E: elastisite modülü (GPa) ifadesidir.

4.2.3.2 Darbe Testi

Darbe testleri malzemelerin dinamik bir yük altında kırılma davranışlarını incelemek için yapılan mekanik test yöntemlerinden biridir. Test düzeneğine yerleştirilen numune serbest bırakılan bir çekicin ani darbesiyle kırılarak, numunenin kırılma anında absorpladığı enerji miktarı yani darbeye karşı direnci ölçülmektedir. Malzemelerin darbe direnci (darbe mukavemeti) malzemenin sünekliği ve gevrekliği hakkında bilgi sağlamaktadır. Darbe testinde kullanılan numunelerin ebatları ve numunenin test düzeneğindeki pozisyonu test yöntemine göre değişebilmektedir ve bunlar çeşitli standartlarda gösterilmiştir. Ayrıca darbe testleri çentikli veya çentiksiz numuneler kullanılarak yapılabilmektedir. Çentikli darbe testlerine numune üzerinde farklı geometrilerde çentik açılarak çekicin çentik bölgesine temas etmesi sağlanmaktadır.

Tez çalışması kapsamında üretilen saf BiyoPE ve biyokompozit örneklerinin darbe mukavemetleri Uşak Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nün Konstrüksiyon ve İmalat Laboratuvarında bulunan çentik açma cihazı ve bilgisayar kontrollü İzod darbe test cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Darbe testlerinde 80 mm x 10 mm x 2 mm ölçülerinde

ubuk biçimde numuneler kullanılmıştır ve testler 5,5 J'lik eki ile oda sıcaklığında TS EN ISO 180 [137] standardına uygun biçimde gerçekleştirilmiştir. Test numunelerine Resim 4.10'da gösterilen çentik açma cihazı kullanılarak 45° V biçiminde ve 2,5 mm derinliğinde çentikler açılmıştır.



Resim 4.10 entik açma cihazı

Darbe testinden elde edilen sonuçlar beş örneğin ortalaması alınarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

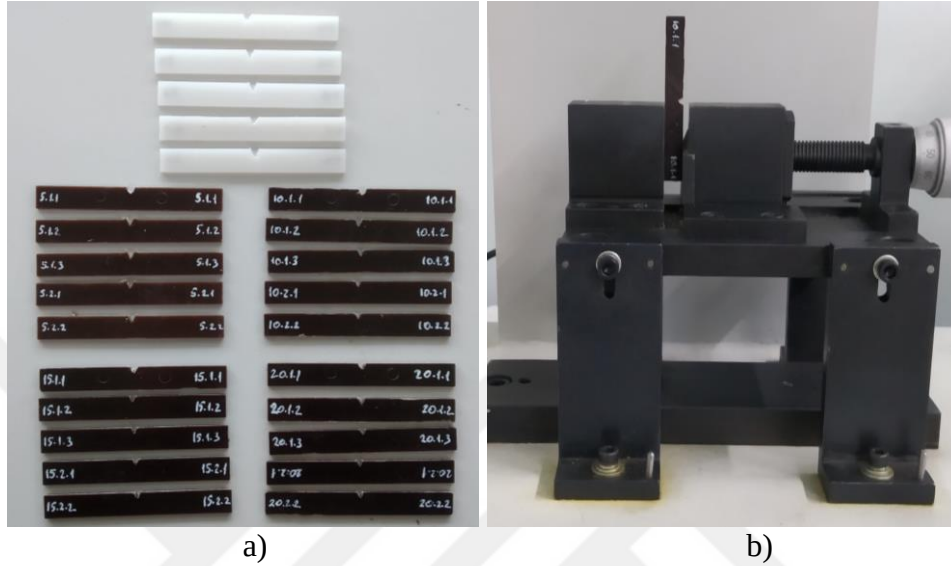
$$\alpha_d = \frac{E_k}{A} 10^3 \quad (4.6)$$

Eşitlikte yer alan; α_d : darbe direnci (kJ/m²), E_k : kırılma enerjisi (J), A: entik bölgesinin kesit alanı (entik sonrası genişlik x kalınlık) (mm²) ifadesidir.



Resim 4.11 entikli İzod darbe test cihazı

Resim 4.12’te darbe testinde kullanılan numunelerin çentik açıldıktan sonraki görüntüleri ve İzod darbe test cihazına yerleştirilen bir test numunesi gösterilmektedir.



Resim 4.12 Çentikli darbe test numuneleri (a) ve darbe testi düzeneği (b)

4.2.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Herhangi bir örneğin yüzey özelliklerini incelemek ve morfoloji hakkında bilgi edinmek için en çok kullanılan yöntemlerden biri, yüksek enerjili elektron demetleri kullanarak örnek yüzeyinin tarandığı ve elde edilen çeşitli sinyaller ile yüzey görüntüsünün oluşturulduğu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yöntemidir.

Biyokompozit örneklerinin morfolojik incelemesi Ege Üniversitesi Merkezi Araştırma Test ve Analiz Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde (EGE-MATAL) bulunan Thermo Scientific Apreo S marka SEM görüntüleme cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Görüntüler çekme testinde kullanılan saf BiyoPE ve biyokompozit örneklerinin kopan yüzeylerinden ve toz halindeki deri atıklarından alınmıştır. Görüntüleme işleminin kalitesini artırmak amacıyla örnekler, Leica EM ACE600 marka kaplama cihazında 8 nm kalınlığında altın-paladyum alaşımıyla kaplanmıştır. İşlemler standart elektron dedektörü ile yüksek vakum altında, değişen büyütme oranları ve hızlandırma voltajları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.4 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR)

Biyokompozit örneklerinin ve deri atıklarının kimyasal özelliklerinin incelenmesi için; Ege Üniversitesi Merkezi Araştırma Test ve Analiz Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (EGE-MATAL) bulunan PerkinElmer Spectrum Two marka ATR-FTIR (zayıflatılmış toplam yansıma modüllü) cihazı kullanılmıştır. Analizler $4000-600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, 2 cm^{-1} çözünürlükte ve 4 tarama olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar SpectraGryph v1.2.15 yazılımı (Friedrich MENGES, Spectragryph-optical spectroscopy software) kullanılarak incelenmiştir.

4.2.3.5 Termogravimetrik Analiz

Biyokompozit örneklerinin termal bozunma davranışları ve sıcaklığın etkisiyle meydana gelen kütle kayıpları gibi termal özellikleri, Uşak Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği laboratuvarlarından bulunan Hitachi marka STA 7300 model termogravimetrik analiz cihazı (Resim 4.13) kullanılarak gerçekleştirilen analizler ile belirlenmiştir. Neşter yardımıyla örneklerden kesilen küçük parçalar hassas terazide tartılarak alüminyum krozelere konulmuş, 50 ml/dk akış hızında, N_2 gazı atmosferinde, $25-600^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve 10°C/dk ısıtma hızında TGA analizleri gerçekleştirilmiştir.



Resim 4.13 Termogravimetrik analiz cihazı ve ekipmanları

5. BULGULAR

5.1 Deri Atıklarının Analizlerinden Elde Edilen Sonuçlar

Çizelge 5.1’de bitkisel tabaklanmış deri tıraş atıklarının kimyasal analiz sonuçları gösterilmektedir. Önceki bölümlerde de değinildiği gibi literatürde bitkisel tabaklanmış deri tıraş atıklarının kompozit ve benzeri üretim süreçlerinde kullanıldığı çalışma sayısı oldukça az olmakla birlikte yapılan çalışmaların birçoğunda atıkların karakteristik özellikleri ile ilgili ulaşılabilir veriler kısıtlıdır.

Çizelge 5.1 Deri atıklarının kimyasal özellikleri

Analiz	Sonuç
Nem tayini	%19,3
Yağ miktarı tayini	%0,9
Toplam sülfat külü tayini	%6,1
Azot ve deri maddesi tayini	Azot içeriği %5
	Deri maddesi %28,1*

**sığır derisi için kullanılan 5,62 katsayısı ile çarpılmıştır*

Karaçakı, yaptığı çalışmada bitkisel tabaklanmış tıraş atıklarının nem, yağ, kül ve deri maddesi miktarını sırasıyla %44,47, %5,03, %5,46 ve %37,17 olarak tespit etmiştir [72]. Veriler karşılaştırıldığında nem, yağ ve protein miktarları bakımından önemli farklılıklar bulunduğu, sadece kül miktarlarının yakın değerler sergilediği görülmektedir. Kompozit üretimi için düşük nem içeriğinin, üretimlerin kuru madde üzerinden yapılması sebebiyle avantajlı olduğunu belirtmek önemlidir. Yüksek nem içeriği aynı zamanda daha uzun kurutma süresi ve yüksek hacim anlamına gelmektedir ve bu açıdan bakıldığında derinin yüksek hacmi gelimat mikserde polimerle karıştırılmasını zorlaştırabilmektedir.

Literatürde yer alan bazı kompozit çalışmalarında çeşitli kromlu deri atıklarının kullanıldığı daha önce belirtilmiştir ve fikir vermesi bakımından sözü edilen çalışmalardan elde edilen

bazı kimyasal analiz sonuçları da incelenmiştir. Kılıç ve ark. zımpara tozuna uyguladıkları analizlerde %50,9 nem, %7,9 yağ, %12,1 kül ve %57,5 protein miktarı tespit etmiştir [67].

Madera-Santana ve ark. ise yaptıkları çalışmada kromlu deri atıklarının yapısında %7,92 nem, %1,97 yağ, %12,86 kül ve %54,58 protein bulunduğunu raporlamıştır [138]. Benzer bir çalışmada Ambone ve ark. krom tabaklanmış derilere uyguladıkları analizlerde %7,92 nem, %12,86 kül ve %54,58 protein bulunduğunu tespit etmiştir [66].

Deri atıklarının karakteristik özellikleri uygulanan tabaklama yöntemine, atıkların deri üretiminin hangi aşamasından alındığına ve atık türüne (zımpara atığı, tıraş atığı gibi) göre değişiklik gösterebilmektedir. Literatürden elde edilen bilgiler de bunu desteklemektedir ve kromlu deri atıkları ile tez çalışması kapsamında elde edilen kimyasal analiz sonuçları arasında önemli farklılıklar bulunduğu görülmektedir. Kompozitlerin termal bozunma davranışları üzerinde, kullanılan malzemelerin kül miktarının etkisi bakımından bitkisel tabaklanmış deri atıklarının kül miktarının (~ %6,1) literatürde bildirilen kromlu deri atıklarından düşük olduğunu belirtmek önemlidir. Bunun yanı sıra düşük yağ içeriği (~ %0,9) bir dezavantaj olarak görülebilir. Kılıç ve ark. yakın zamanda yaptıkları deri atığı takviyeli kompozit çalışmalarında yağ içeriğinin (%7,9), takviyenin serbest akış ve hareketini teşvik ederek malzemenin dispersiyonuna katkı sağlayabileceğini belirtmiştir. Yağı giderilmiş ve giderilmemiş halde iki çeşit deri atığı takviye edilerek üretilen kompozitlerden, yağı giderilmiş deri atığı içeren kompozit örneklerinin daha düşük çekme dayanımı ve kopma uzaması sergilemesi bu görüşü desteklemektedir [67].

Kompozit malzemelerde yük taşıyıcı eleman olarak takviye fazının özellikleri birçok açıdan kompozitin özellikleri üzerinde etkilidir. Derinin temel kompozisyonunu üçlü sarmal yapıdaki kolajen proteinleri oluşturmaktadır ve literatürle karşılaştırıldığında bitkisel tabaklanmış deri atıklarının yapısındaki protein miktarının azlığı (~ %28,1) dikkat çekmektedir. Kolajen proteinleri aynı zamanda deri atıklarının hidrofilik karakterinden sorumludur ve bitkisel tabaklanmış deri atıklarının da yüksek hidrofilik özellik sergilediği belirtilmektedir [67, 138, 139]. Deri atıklarının analizlerinden elde edilen sonuçlar literatürdeki farklı çalışmalarla karşılaştırıldığında, daha düşük protein miktarına rağmen daha yüksek nem miktarı sergilemesi bu şekilde açıklanabilir.

5.2 Kompozit Örneklerinin Karakterizasyonundan Elde Edilen Sonuçlar

5.2.1 Çekme Testi Sonuçları

Tez çalışması kapsamında üretilen biyokompozitlerin ve saf BiyoPE örneklerinin çekme testlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2’de sunulmuştur. Kompozitlerin mekanik özelliklerini karşılaştırmak için hazırlanan grafikler ise Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de gösterilmektedir.

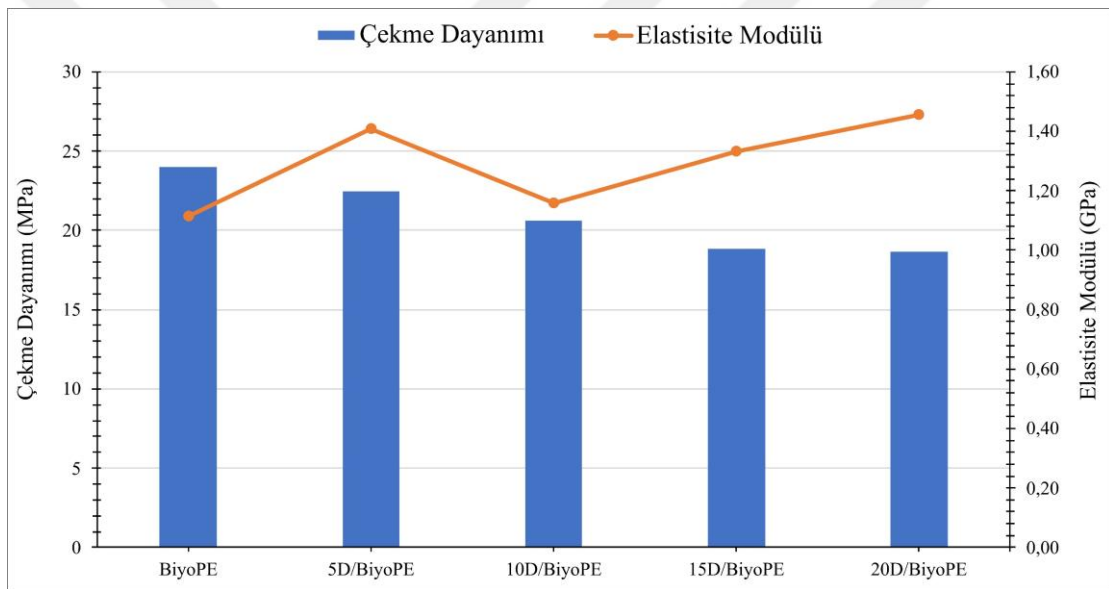
Kompozit malzemelerin nihai mekanik özelliklerini etkileyen birçok faktör literatürde belirtilmiştir. Buna göre mekanik özellikler; takviye ve matris malzemesinin yapısına, takviye malzemesi olarak kullanılan liflerin türüne ve geometrisine, liflerin en-boy oranına ve matris malzemesi içerisinde ki dağılımına, takviye/matris arayüzey kalitesine ve üretim yöntemine bağlıdır [89, 96, 97, 100-102]. Matris/takviye malzemesi arasındaki arayüzey kalitesi, malzemelerin bağlanma özelliklerini ifade etmektedir ve iyi bağlanma özelliği sergileyen kompozit malzemelerde, çekme testi esnasında uygulanan yük eşit biçimde dağılarak mekanik özellikler geliştirilebilir. Kompozit fazları arasındaki bağlanma özellikleri; liflerin ıslanma derecesi, bileşenlerin kimyasal yapısı, üretim esnasında ortaya çıkan fiziksel ve kimyasal kuvvetler gibi etkilere ve üretim sırasında oluşan hava kabarcıkları ile boşluklar gibi çeşitli kusurlara bağlıdır [100, 101].

Çizelge 5.2 Biyokompozitlerin çekme testinden elde edilen sonuçlar

Örnekler	Çekme Dayanımı (MPa)	Elastisite Modülü (GPa)	Kopma Uzaması (%)	Kopma Anında Gerilim (MPa)
BiyoPE	24,03	1,11	68,1	11,38
5D/BiyoPE	22,47	1,41	12,9	21,25
10D/BiyoPE	20,64	1,16	9,4	20,40
15D/BiyoPE	18,81	1,33	5,1	18,52
20D/BiyoPE	18,66	1,46	5,8	18,24

Saf polimere uygulanan çekme testleri 1,11 GPa elastisite modülü ve 24,03 MPa çekme dayanımı sergilediğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlar elastisite modülü değerinin literatürdeki benzer çalışmalar ile yakın değerler sergilediğini [78, 89, 97, 100-102] fakat

yapılan birçok çalışmada tespit edilen 18-20 MPa aralığındaki çekme dayanımı değerlerinden [81, 82, 89, 97, 100-102] yüksek olduğunu göstermiştir. Çekme dayanımı için en yakın değer (23,8 MPa) Kuciel ve ark.'nın farklı türde bir BiyoPE kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada elde edilmiştir [78]. Literatürde yer alan birçok çalışmada örneklerin üretimi için ekstrüzyon/enjeksiyon kalıplama yöntemlerinin tercih edildiği, gelimat/hidrolik pres yöntemi kullanılarak yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanmadığı ve uygulanan üretim yönteminin elde edilen sonuçlar üzerinde etkili olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Saf polimerin ortalama %68,1 kopma uzaması değeri ise yapılan birçok benzer çalışmadaki kopma uzaması değerinden düşüktür fakat yine de sünek karakterli termoplastik polimer için uygundur.

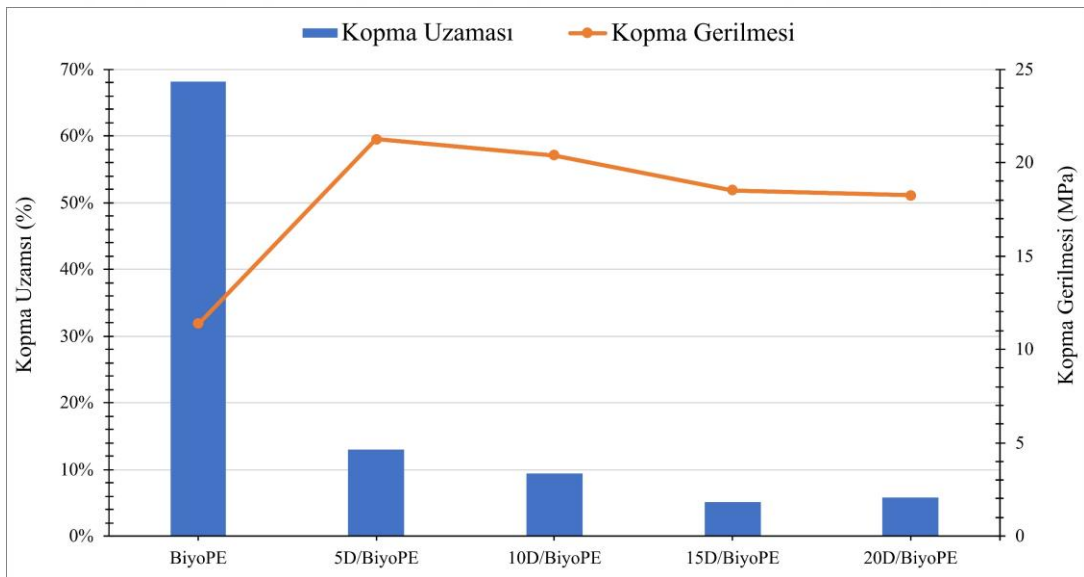


Şekil 5.1 Biyokompozit örneklerinin çekme dayanımı ve elastisite modülü değerleri

Biyokompozitlerin çekme dayanımı değerleri, artan deri atığı miktarıyla doğru orantılı olarak azalmış, ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 deri atığı içeren biyokompozit örneklerinde bu azalma sırasıyla; %6,5, %14,1, %21,7 ve %22,3 olarak ölçülmüştür. Çekme dayanımındaki bu azalma takviye miktarının polimer matris içerisinde düzensizliklere yol açması ile açıklanabilir. Biyokompozitlerin elastisite modülü değerlerinin ise tüm konsantrasyonlarda saf polimerden yüksek olduğu görülmektedir. Kompozitlerin elastisite modülündeki artışın sırasıyla %27, %4,5, %19,8 ve %31,5 oranında ve doğrusal olmayan biçimde gerçekleştiği görülmektedir. Özellikle %10 deri atığı içeren biyokompozit örneklerinin elastisite modülündeki artışın, daha düşük ve daha yüksek deri atığı içeren

biyokompozit örneklerindeki artıştan oldukça düşük olduğu dikkat çekmektedir. Elde edilen bu sonuç SEM görüntülerinin incelendiği sonraki bölümlerde de değinildiği üzere, özellikle 10D/BiyoPE örneklerinde (Resim 5.4) deri liflerinin biyokompozit matrisi içinde belli bir alanında toplanması ve düzensizliğe yol açması ile ilişkilendirilebilir. Montanes ve ark. rastgele dağılmış fiberlerin kompozitlerde bir gerilim yoğunlaştırıcı olarak işlev gördüğünü ve bu durumun mekanik özellikleri zayıflattığını belirtmiştir [92]. Bununla birlikte elde edilen sonuçlar üzerinde, biyokompozitlere uygulanan manuel kontrollü kesme işleminin etkili olabileceği düşünülmüştür. Fakat yine de elde edilen elastisite modülü değerlerinin herhangi bir uyumlaştırıcı malzeme kullanılmamasına rağmen saf polimerden yüksek olduğunu belirtmek önemlidir.

Kuciel ve ark. odun unu, selüloz tozu ve kenaf lifi gibi farklı takviye malzemeleri kullanarak gerçekleştirdikleri biyokompozit çalışmasında, fiber yerine toz formunda takviye malzemesi kullanımının, çekme dayanımını neredeyse hiç etkilemezken elastisite modülünde bir artışa sebep olduğunu belirtmiştir [78]. Garcia ve ark. ise yer fıstığı kabuğu unu takviyeli biyokompozitlere uyguladıkları analizler sonucundan; toz halinde kullanılan takviye malzemelerinin polimere yapışma özelliğinin düşük olduğunu raporlamıştır [82].



Şekil 5.2 Biyokompozit örneklerinin kopma uzaması ve kopma anındaki gerilme değerleri

Şekil 5.2’de saf polimere ilave edilen deri atığının, polimerin kopma uzaması değerini %5,1’e kadar düşürdüğü görülmektedir. Saf polimer oldukça sünek bir malzemedir ve

yüksek kopma uzaması değerleri sergilemektedir. Deri atıklarının ilave edilmesi ile kompozitin yapısında meydana gelen boşluklar ve çatlaklar, çekme testi esnasında kompozitin düşük uzama seviyelerinde kopmasına neden olmaktadır. Literatürde çeşitli bitkisel ve mineral esaslı takviye malzemesi kullanılarak üretilen birçok biyokompozit çalışmasında, kopma uzaması değerleri için benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür [81, 82, 86, 92, 100, 101, 109, 110]. Bunun yanı sıra biyokompozitlerin kopma anındaki gerilme değerlerinin saf polimere kıyasla daha yüksek olduğu yine Şekil 5.2’de görülebilir. Benzer bir sonuç Vasconcelos ve ark. tarafından mantar tozu kullanılarak elde edilmiştir [96]. Dominici ve ark. tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise takviye malzemesinin matris malzemesinden çok daha az deforme olabilme kabiliyetine sahip olduğu ve bu nedenle tabakalaşma eğilimi gösteren biyokompozitlerin, saf polimere göre oldukça düşük kopma gerilmesi değerleri sergiledikleri belirtilmiştir [95].

Biyokompozitlerin çekme testlerinden elde edilen veriler bütünsel olarak incelendiğinde tüm konsantrasyonlarda kopma uzaması değerinin azaldığı, ağırlıkça %5 ve %10 deri atığı içeren biyokompozitlerin çekme dayanımı değerlerinde kayda değer bir azalma olmadan elastisite modülünü geliştirerek dengeli bir sonuç elde edildiği söylenebilir. Bununla birlikte en yüksek elastisite modülü değerinin de maksimum deri atığı içeriğiyle elde edildiği görülmektedir.

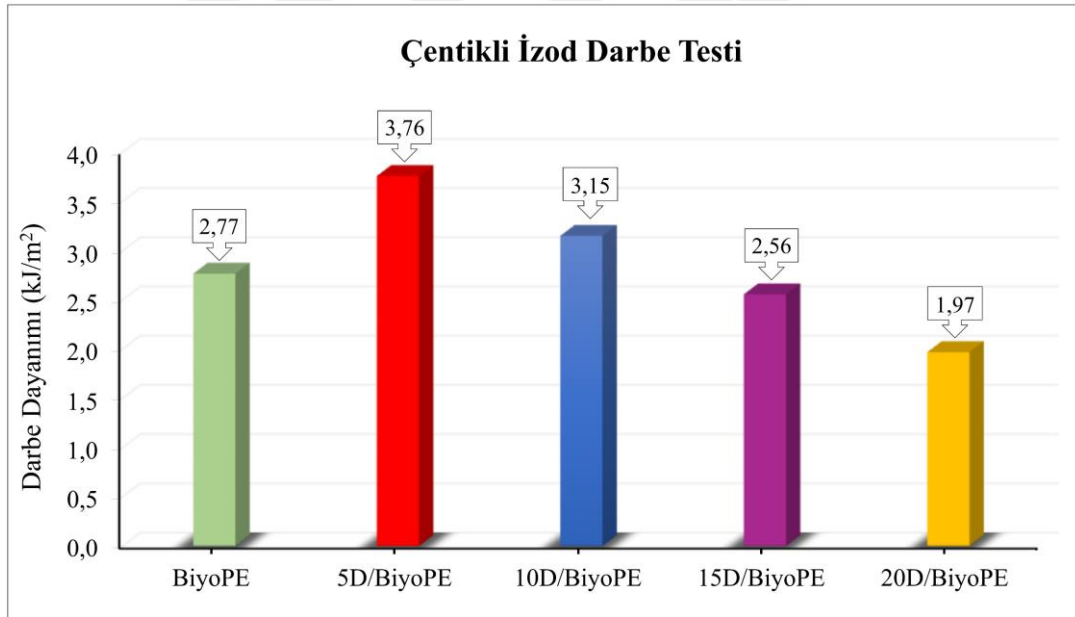
Literatürde BiyoPE kullanılarak üretilen birçok biyokompozit çalışmasında araştırmacılar uygun uyumlaştırıcı malzemenin ve optimum uyumlaştırıcı malzeme oranının belirlenmesine odaklanmıştır. Ne var ki uyumlaştırıcı malzeme kullanımı, kompozit üretiminde daha fazla hammadde kullanılması nedeniyle maliyetin artmasına yol açmaktadır [78]. Uitterhaegen ve ark. %10 oranında iki farklı uyumlaştırıcı malzeme kullanarak ürettikleri biyokompozitler için, uyumlaştırıcı malzeme miktarının az olmasına rağmen toplam maliyetin yaklaşık %30’unu temsil ettiğini belirtmiştir [91]. Mevcut çalışmada uyumlaştırıcı malzeme kullanılmamasının ve deri lifi gibi kolay ulaşılabilir ve endüstriyel bir atığın takviye malzemesi olarak tercih edilmesinin biyokompozitlerin üretim maliyetleri noktasında önemli bir avantaj sağladığı söylenebilir. Cam lifi gibi geleneksel takviye malzemelerinin kullanıldığı kompozit çalışmalarında, bu tip takviye malzemelerinin üretim esnasında ekipmana zarar verdiği ve kullanılan takviye malzemesi miktarını sınırlandırdığı belirtilmektedir [88, 104]. Cam lifi gibi oldukça sert takviye malzemeleri yerine, karmaşık ön hazırlık işlemlerine ihtiyaç duymayan ve üretim ekipmanlarına zarar vermeyen deri atığı

gibi bir takviye malzemesi kullanımının, kompozitlerin üretimi noktasında başka bir avantaja daha sahip olduğu söylenebilir.

5.2.2 Darbe Testi Sonuçları

Darbe testleri malzemelerin çeşitli mühendislik uygulamalarında maruz kalabileceği vurma, çarpma, düşme gibi düşük, orta veya yüksek hızda ani etkilere karşı davranışlarını tespit etmek amacıyla yapılmaktadır. Uygulanan darbe yükünün büyüklüğüne göre kompozit malzemelerin yapısında çeşitli hasar türleri meydana gelebilmektedir ve malzemelerin darbe etkileri karşısında davranışlarının bilinmesi, tasarım, imalat ve uygulama noktalarında önemlidir [140, 141].

Şekil 5.3'te biyokompozit örneklerinin çentikli İzod darbe testinden elde edilen sonuçlar gösterilmektedir.



Şekil 5.3 Saf BiyoPE ve biyokompozit örneklerini çentikli İzod darbe dayanımları

Kompozit malzemelerin ana fazını temsil eden matris malzemesi, darbe anında karşılaştığı yüksek miktarda enerjiyi takviye fazına iletmeye çalışmaktadır. Matris ve takviye malzemesi arasındaki bu iletim, malzemelerin türüne ve takviye malzemesinin miktarına göre değişebilmektedir [109]. Bunun yanı sıra darbe dayanımının, doğrudan malzemelerin deformasyon ve enerjiyi emme kapasiteleri ile ilgili olduğu belirtilmektedir [81, 82].

Biyokompozit üretiminde polimer matrise dahil edilen bitkisel lifler gibi doğal takviye malzemelerinin, kompozitlerin eğilme ve gerilme gibi mekanik özelliklerini geliştirirken, polimer moleküllerinin zincir esnekliğini azaltarak darbe enerjisini emme kabiliyetini kısıtladığı [103] ve bunun doğal takviye malzemesi kullanımının en önemli dezavantajlarından biri olduğu belirtilmektedir [91, 103].

Şekil 5.3 incelendiğinde saf polimerin $2,77 \text{ kJ/m}^2$ 'lik darbe dayanımı değerine sahip olduğu görülmektedir. Saf polimerin darbe dayanımı; ağırlıkça %5 ve %10 deri atığı içeren biyokompozit örneklerinde sırasıyla %35,7 ve %13,7 artarak $3,76 \text{ kJ/m}^2$ ve $3,15 \text{ kJ/m}^2$ 'ye çıkmıştır. Ağırlıkça %15 deri atığı içeren biyokompozit örneklerinin $2,56 \text{ kJ/m}^2$ 'lik darbe dayanımı ile saf polimere oldukça yakın bir değer sergilediği, %20 deri atığı içeren örneklerde ise %28,8'lik düşüş yaşandığı görülmüştür.

Ağırlıkça %5 ve %10 deri atığı içeren biyokompozitlerin darbe dayanımındaki artış, sünek polimer matris ile birlikte takviye malzemesinin, uygulanan darbe enerjisini emmesine atfedilebilir. Daha yüksek deri atığı içeren biyokompozit örneklerinin darbe dayanımındaki azalma ise, SEM görüntülerinde bahsedildiği üzere matris ve takviye malzemesi arasındaki düzensiz dağılıma bağlı olarak darbe enerjisinin aktarımındaki güçlükten kaynaklandığı düşünülmektedir.

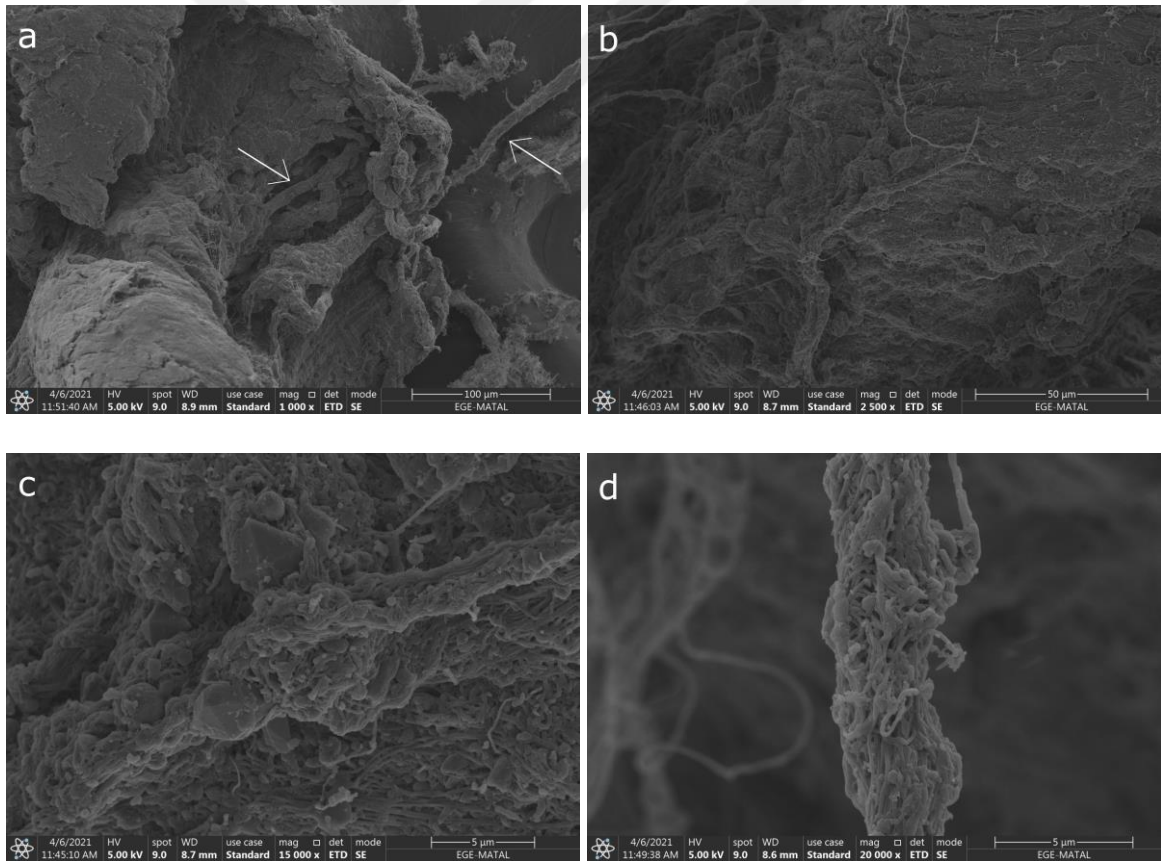
Literatürde BiyoPE matrisli kompozit çalışmalarının büyük bölümünde matris ile takviye malzemesi arasındaki yüzey etkileşimini iyileştirmek için çeşitli uyumlaştırıcı malzemelerin ve modifikasyon malzemelerinin kullanıldığı önceki bölümlerde belirtilmiştir. Castro ve ark. yaptıkları çalışmalarda, LHPB uyumlaştırıcısını doğrudan darbe dayanımını iyileştirmek amacıyla kullanmış ve uyumlaştırıcının arayüzey etkileşimini iyileştirerek darbe dayanımını artırdığını göstermiştir. Ayrıca çalışmada farklı üretim yöntemlerinin darbe dayanımı değeri üzerindeki etkisi karşılaştırılmış ve ekstrüzyon yöntemi ile üretilen biyokompozitlerin dahili karıştırıcı kullanılarak üretilen biyokompozit örneklerine kıyasla yaklaşık iki kat yüksek darbe dayanımı değerleri gösterdikleri tespit edilmiştir [76, 77]. Verdú ve arkadaşları da silan kullanımının kayraktaşı lifi takviyeli kompozitlerin darbe dayanımını iyileştirdiğini göstermiştir [109]. Bunun yanı sıra farklı uyumlaştırıcıların etkinliği altında biyokompozitlerin darbe dayanımı değerlerinin düştüğünü gösteren çeşitli çalışmalar da bulunmaktadır [82, 92, 106].

Mevcut çalışmada herhangi bir uyumlaştırıcı malzeme kullanılmamasına rağmen %5 ve %10 deri atığı içeren biyokompozitlerin, saf polimerin darbe dayanımını geliştirdiği ve %15 deri atığı miktarında saf polimerin değerlerine yakın mekanik değerler sağladığı görülmüştür.

5.2.3 SEM Analizinin Sonuçları

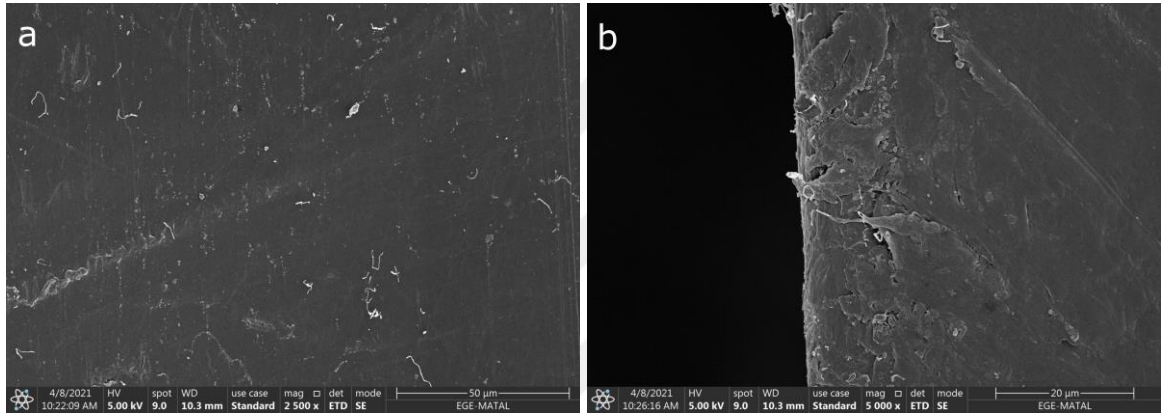
Tez çalışması kapsamında üretilen biyokompozit örneklerinin morfolojik incelemesi için başvuru SEM görüntüleri, çekme testinde koparılan örneklerin kopan yüzeylerinden ve toz halindeki deri atıklarından alınmıştır. Örnek yüzeylerinin çeşitli bölgelerinden farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri bu bölümde sunulmuştur.

Resim 5.1’de deri atıklarının, Resim 5.2’de saf BiyoPE’nin SEM görüntüleri gösterilmektedir.



Resim 5.1 Deri atıklarının SEM görüntüleri a: x1000, b: x2500, c: x15000, d: x20000 büyütme

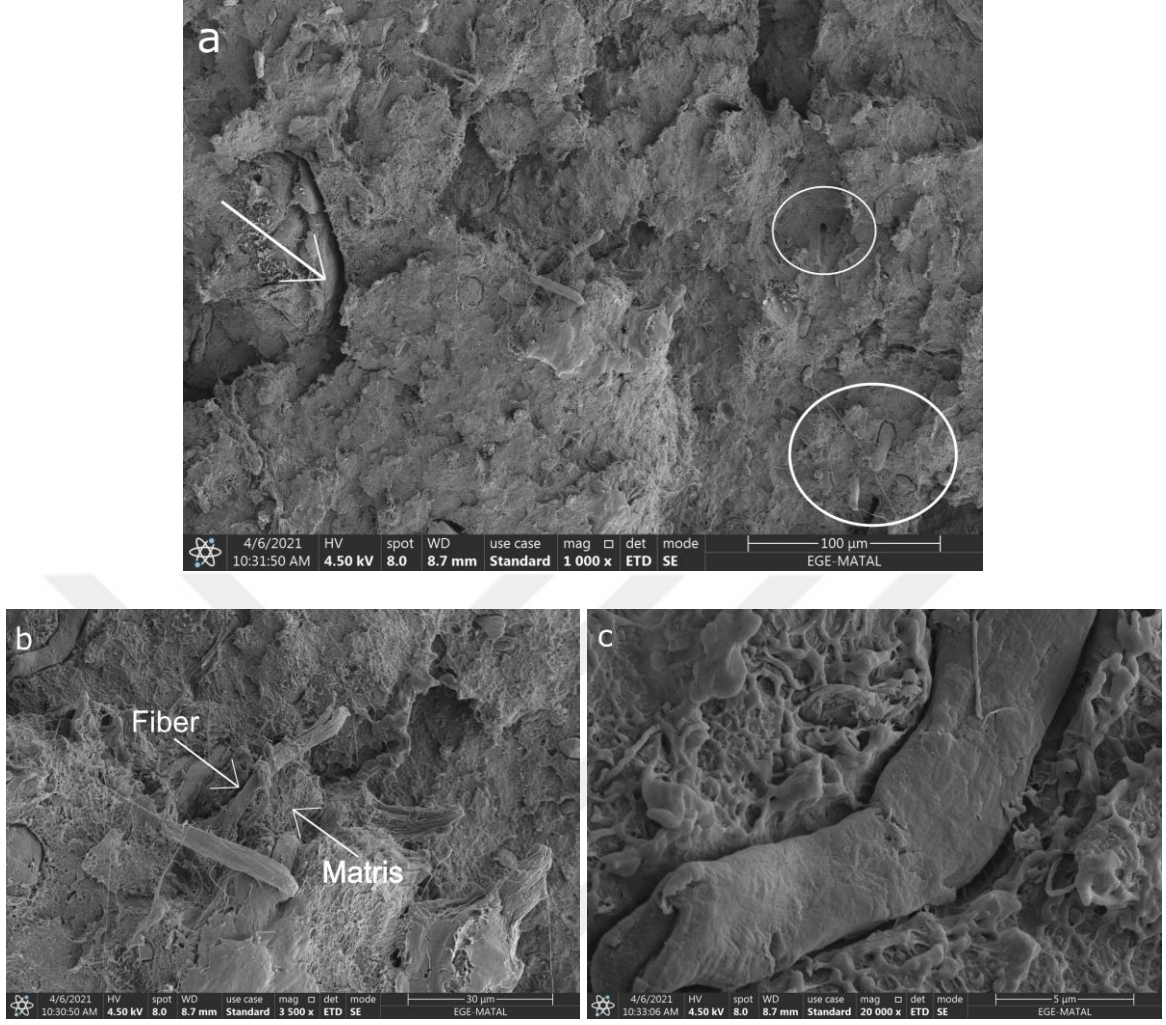
Deri atıklarının yapısını oluşturan kolajen lifleri SEM mikrograflarında açık biçimde görülmektedir. Kolajen üçlü sarmal şeklinde düzenlenmiş birbirine yakın moleküler ağırlığa sahip üç polipeptitten oluşmaktadır. Bu moleküller deri liflerini oluşturmak üzere bir araya gelerek fibrilleri meydana getirir ve lifler demetler halinde gruplanarak kolajen fiberlerini oluştururlar. Demetler tipik olarak hafifçe birbirine geçen benzer en-boy oranına sahip 10 ila 50 fiberden oluşmaktadır [138]. Resim 5.1 (a)'da kolajen lifleri ok işareti ile gösterilmiştir. Chronska ve ark. inceledikleri SEM görüntülerinde kolajen fiberlerin birbirinden uzak olduğunu vurgulamıştır ve bunun, kolajeni çevreleyen ve ayrılmasına neden olan yağların varlığından kaynaklanıyor olabileceğini belirtmiştir [60].



Resim 5.2 Saf BiyoPE SEM görüntüleri a: x2500, b:x5000 büyütme

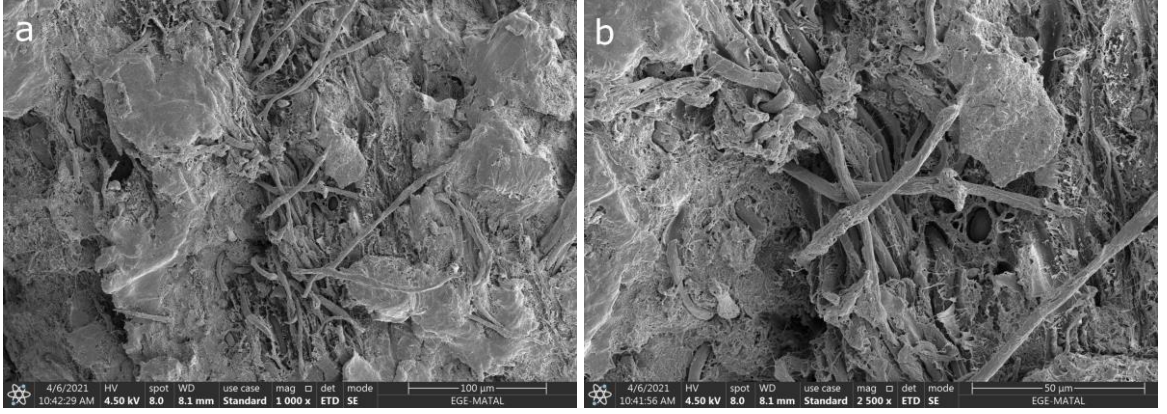
Saf polimerin SEM görüntülerinde, polimerin pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu (Resim 5.2 (a)) görülmektedir. Çekme testi neticesinde polimerin yapısında meydana gelen çatlaklar ve boşluklar ise Resim 5.2 (b)'de görülebilir.

Resim 5.3'te ağırlıkça %5 deri atığı içeren biyokompozit örneklerinden alınan SEM görüntüleri gösterilmektedir.



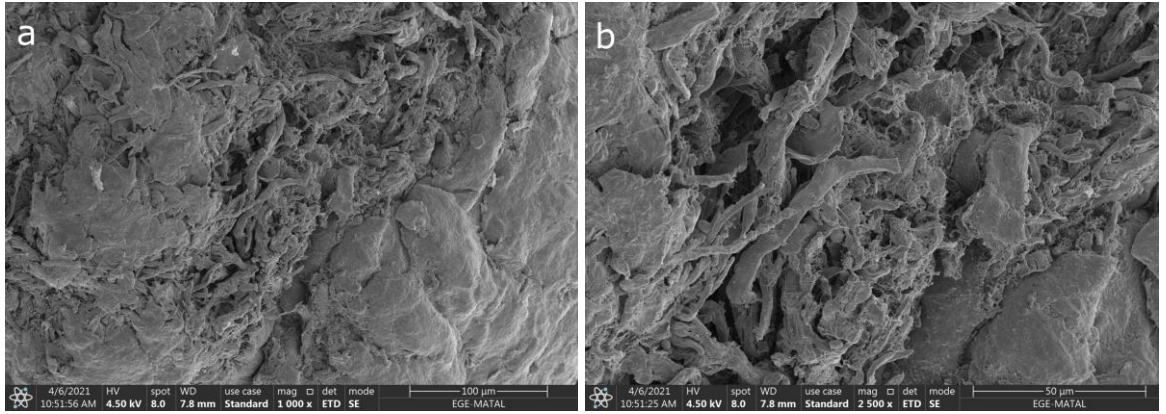
Resim 5.3 5D/BioPE örneklerinin SEM görüntüleri a: x1000 büyütme b: x3500, c: x20000 büyütme

Resim 5.3 (a)'da daire içerisinde gösterilen alanlarda, polimer matrise dahil edilen deri atıklarının yapısındaki kolajen lifler görülmektedir. Ayrıca ok işareti ile gösterilen alanda çekme testinin etkisiyle meydana gelen bir çatlak görülebilmektedir. Deri atıklarının polimer matrise dahil edilmesi ile, saf polimere kıyasla yüzey pürüzlülüğünün arttığı anlaşılmaktadır. Hidrofobik yapıdaki termoplastik polimer ile hidrofilik yapıdaki kollajen fiberleri arasında zayıf bağlanma Resim 5.3 (b) ve (c)'de görülebilir.

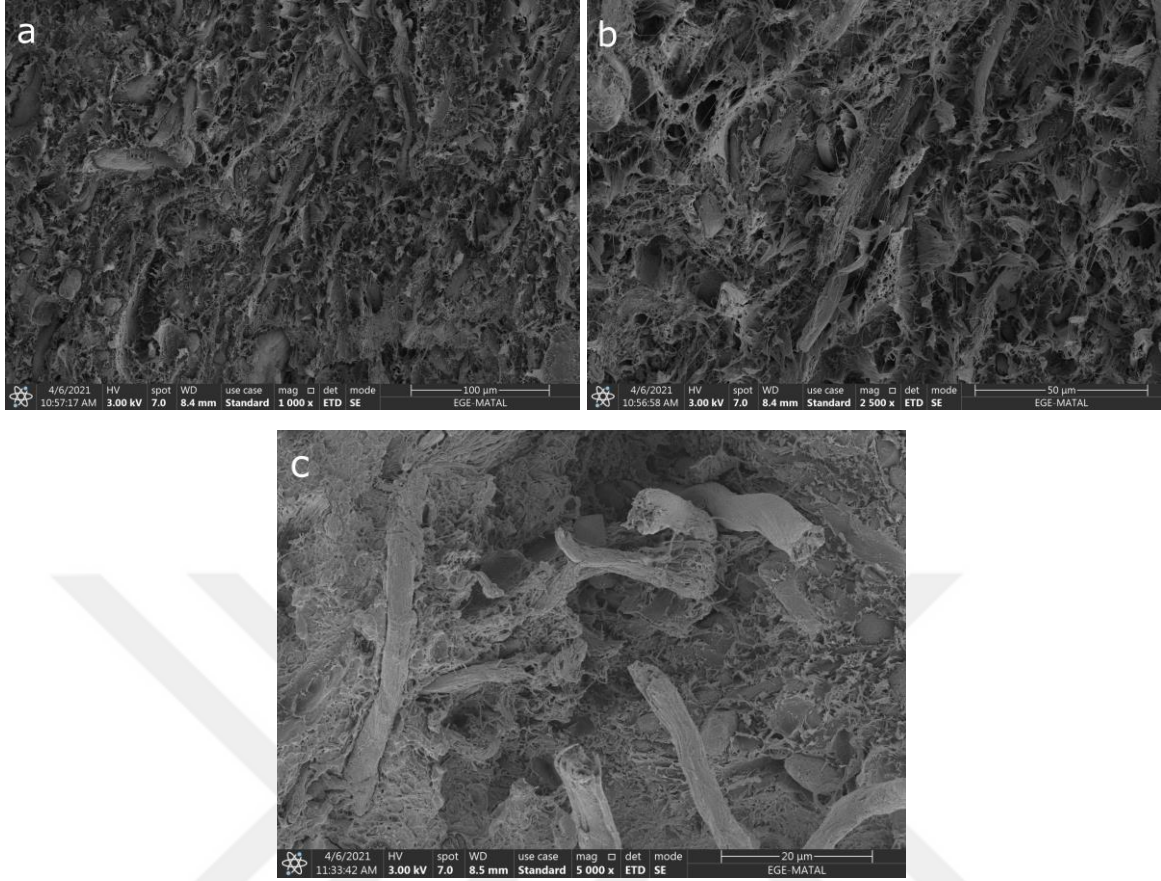


Resim 5.4 10D/BioPE örneklerinin SEM görüntüleri a: x1000 b: x2500 büyütme

Resim 5.4’te sunulan SEM görüntülerinde rastgele yönlenmiş deri liflerinin homojen biçimde dağılmadığı ve belli bir alanda toplanarak matristen çıktığı görülmektedir. 10D/BioPE örneklerinin daha yüksek deri atığı miktarına sahip 15D/BioPE ve 20D/BioPE örneklerine kıyasla, çekme testinde daha düşük elastisite modülü sergilediğini belirtmek önemlidir. Bu farkın özellikle gelimat mikserde uygulanan karıştırma işlemi esnasında, deri atıklarının optimal düzeyde dağılmamasından kaynaklanıyor olabileceği düşünülebilir.



Resim 5.5 15D/BioPE örneklerinin SEM görüntüleri a: x1000, b: x2500 büyütme



Resim 5.6 20D/BioPE örneklerinin SEM görüntüleri a: x1000, b: x2500, c: x5000 büyütme

Resim 5.5 ve Resim 5.6’da liflerin 10D/BioPE örneklerine kıyasla (Resim 5.4) matriste daha homojen dağıldıklarını gözlemlemek mümkündür. Bu da daha önce bahsedilen karıştırma işleminin etkisini doğrulamaktadır. Bunun yanı sıra artan deri atığı miktarına paralel olarak pürüzlülüğün arttığı da söylenebilir. Resim 5.6 (b) ve (c)’de matristen çıkan deri lifleri görülebilir.

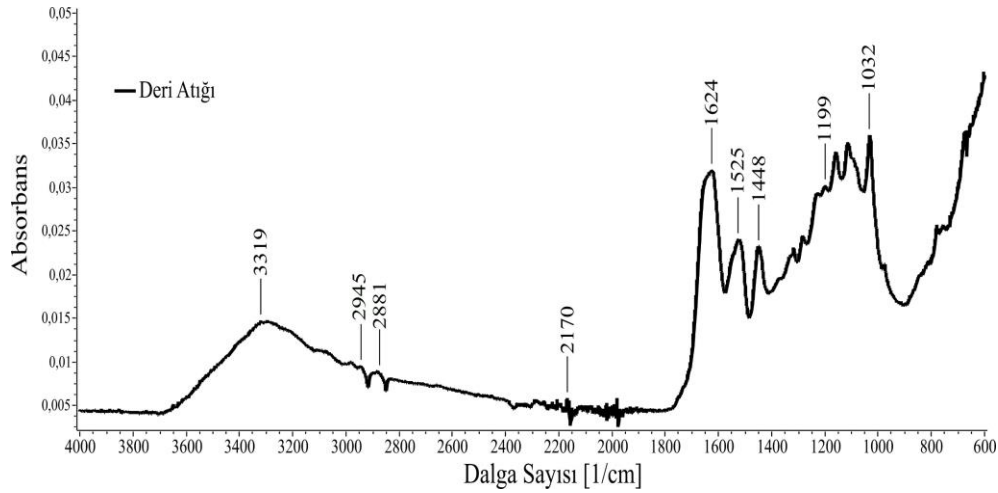
İncelenen SEM görüntüleri kompozit fazları arasındaki bağlanmanın önemli kimyasal değişiklikler olmaksızın sadece mekanik düzeyde meydana geldiğini göstermiştir ve elde edilen görüntüler ilerleyen bölümlerde değinildiği üzere FTIR analizinden elde edilen bilgileri doğrulamaktadır. Biyokompozitlerin morfolojisi mekanik özellikler üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir [106]. Resim 5.4’te görüldüğü üzere liflerin belli bir alanda toplanarak homojen biçimde dağılmaması, çekme testinde uygulanan yükün malzemenin her noktasına eşit biçimde dağılmasını engellemektedir. Liflerin bir noktada toplanması, bu alanda gerilme yığılmasına sebep olarak mekanik özellikleri zayıflatmaktadır. Bununla

birlikte hidrofilik deri lifleri ile hidrofobik termoplastik matris malzemesi arasındaki zayıf bağlanma, biyokompozitlerin mekanik özelliklerini etkilemektedir. Bu noktada, tez çalışması kapsamında incelenen birçok BiyoPE matrisli biyokompozit çalışmasında değerlendirildiği üzere, lif/matris arasındaki bağlanmayı iyileştirmek için maleik anhidrit temelli kimyasalların kullanımı düşünülebilir.

5.2.4 FTIR Analizinin Sonuçları

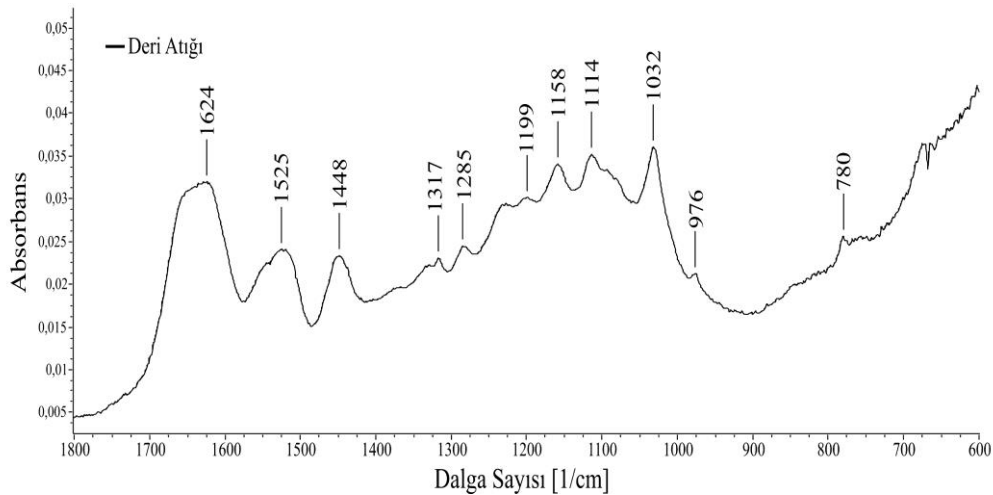
FTIR analizleri özellikle deri atıklarının kimyasal yapısının tayin edilmesinde ve takviye ile matris malzemesi arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon olup olmadığının belirlenmesinde önemlidir. Bu amaçla saf deri atıkları, BiyoPE granülleri ve dört farklı konsantrasyonda deri atığı içeren biyokompozit örnekleri dahil olmak üzere toplamda altı farklı örnek üzerinde analizler gerçekleştirilmiştir.

Deri atıklarının tabaklanmasında kullanılan bitkisel tanenler yapısındaki heterojen polifenoller ile karakterize edilen fazlasıyla karmaşık yapıya doğal polimer malzemelerdir. Tanenlerin deriye kazandırdığı birçok özellik, bu polifenollerin derideki proteinlerle hidrojen bağı oluşturabilme yetenekleri ile ilgilidir. Ne var ki tanenlerin kompleks yapıları ve düşük yoğunlukları gibi özellikleri spektrumların direkt bir bileşiğe atanmasını zorlaştırmaktadır [142-144]. Tanenler genel olarak kondanse tanenler ve hidrolize tanenler olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir ve literatürde IR spektrumlarında tanenler için en belirleyici bölgenin 1850 veya 1750 cm^{-1} ile 650 veya 700 cm^{-1} aralığındaki bölge olduğu belirtilmektedir [142-147]. Bunun yanı sıra neredeyse tüm tanenlerin bazı ortak bantları sergilediği bildirilmiştir. Bunlar; 1043-1030 cm^{-1} ve 1211-1196 cm^{-1} dalga sayısı aralığında görülen C–O bağlarının gerilme titreşimleri, 1452-1446 cm^{-1} ve 1615-1606 cm^{-1} dalga sayısı aralığında görülen C=C aromatik halkalarının gerilme titreşimleri ve 1518-1507 cm^{-1} dalga sayısı aralığında görülen C=C aromatik halkalarının iskelet titreşimleridir [144-146]. Deri atıklarının 4000-600 cm^{-1} aralığında elde edilen IR spektrumları Şekil 5.4'te gösterilmektedir. Ayrıca 1800-600 cm^{-1} aralığındaki daha detaylı bir görüntü Şekil 5.5'de sunulmuştur.



Şekil 5.4 Deri atıklarının 4000-600 (1/cm) aralığındaki IR spektrumu

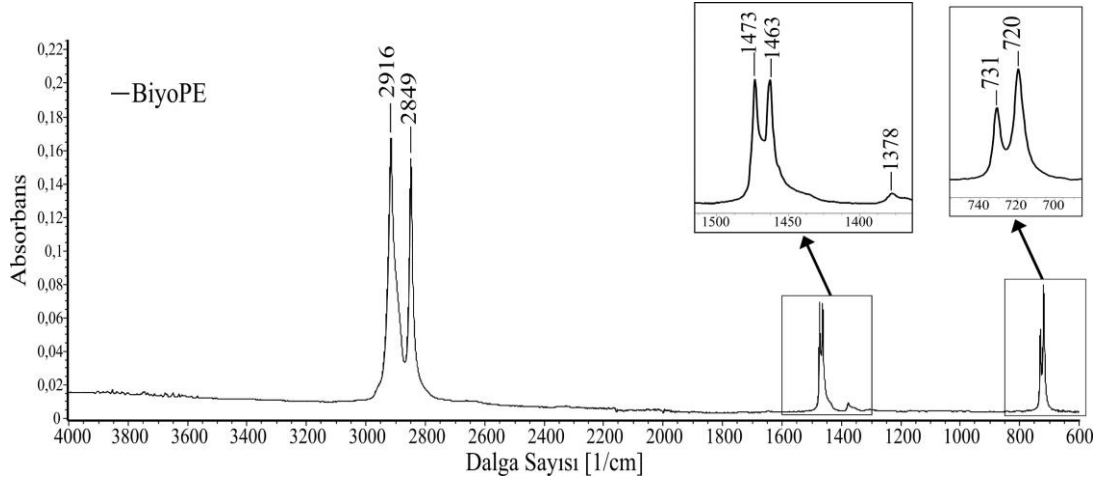
Deri atıklarının 3319 cm^{-1} 'de görülen geniş soğurma bandı, polifenollerin yapısındaki -OH gruplarının 3600-3200 cm^{-1} aralığında karakterize edilen toplam gerilme titreşimlerini göstermektedir [142-144]. Şekil 5.4'de zayıf ve omuz biçimde görülen 2945 cm^{-1} ile 2881 cm^{-1} pikleri metil gruplarının, 2970-2929 cm^{-1} ve 2925-2850 cm^{-1} aralıklarında görülen gerilme titreşimlerine atfedilebilir [142]. Daha önce belirtildiği üzere birçok tanen bazı ortak bantları sergilemektedir. Deri atıklarının kızıl ötesi spektrumlarının da birçok noktada buna uyduğu görülmektedir. Orta şiddetli 1448 cm^{-1} piki C=C aromatik halkalarının gerilme titreşimlerine 1199 cm^{-1} 'de ve 1032 cm^{-1} daha güçlü görülen pikler C-O bağlarının gerilme titreşimlere atfedilebilir [142, 144-146]. Bunlar dışında bazı diğer spesifik pikler deri atıklarının kimyasal kompozisyonu hakkında özel bilgiler sağlamaktadır.



Şekil 5.5 Deri atıklarının 1800-600 (1/cm) aralığındaki IR spektrumu

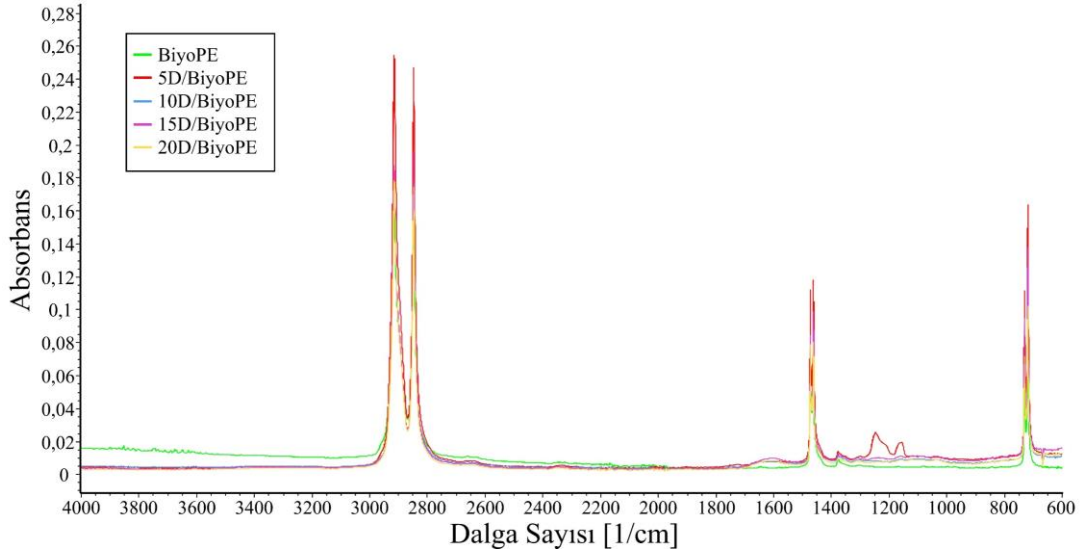
Deri atıklarının IR spektrumlarında, kondanse tanenlere özgü bazı bantların varlığı dikkat çekmektedir. Örneğin 1624 cm^{-1} 'de görülen güçlü bant, kondanse tanenlere özgü C=C bağının gerilme titreşimini ifade eden $1620\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ arası bölgeye (bir çift omuz şeklinde güçlü bant aralığına) oldukça benzerdir ve aradaki kayma, deri ile tabaklama malzemesinin kimyasal reaksiyonunun bir sonucu olabileceğini akla getirmektedir. Benzer şekilde kondanse tanenlerin temel yapısını oluşturan kateşin monomeri (flavan-3-ol) 1626 cm^{-1} dalga sayısı ile karakterize edilmektedir [142, 143]. Yine 1525 cm^{-1} 'de orta şiddetli soğurum, $1555\text{-}1503\text{ cm}^{-1}$ aralığında kondanse tanenlere özgü C=C-O bağlarına ait gerilme titreşimlerine, 1317 cm^{-1} 'de omuz biçiminde pik kondanse tanenlerin C-O bağlarının soğurabildiği $1361\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ aralığına, 1285 cm^{-1} 'de görülen pik hidrolize edilebilir tanenlerde görülmeyen ve kondanse tanenlerin yapısındaki piran halkasının gerilme titreşimlerine atfedilebilir [142-146]. Benzer şekilde 1158 cm^{-1} 'de ve 1114 cm^{-1} 'de gösterilen güçlü bantlar sırasıyla $1162\text{-}1155\text{ cm}^{-1}$ ve $1116\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$ bant aralıklarında kondanse tanenlerin C-O-C asimetrik gerilme titreşimine atfedilebilir. Çok daha spesifik bir nokta; yine kondanse tanenlerde görülen 976 cm^{-1} 'de ki zayıf piktir [144-146]. Son olarak $923\text{-}773\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında görülen düşük yoğunluklu sinyallerin C-H bağlarının düzlem dışı deformasyonları ile ilgili olduğu belirtilmektedir [143]. Deri atıklarının IR spektrumlarından elde edilen bilgiler, mimoza gibi kondanse bir tür tanen ile tabaklanmış olabileceğini akla getirmektedir. IR spektrumlarında belirtilen bantların birçoğunun derinin tabaklanmasında kullanılan tanenlere ait olması, tabaklayıcıların derinin yapısı üzerinde fazlasıyla baskın olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.6'da saf BiyoPE granüllerinin Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de farklı oranlarda deri atığı içeren biyokompozitlerin IR spektrumları gösterilmektedir.



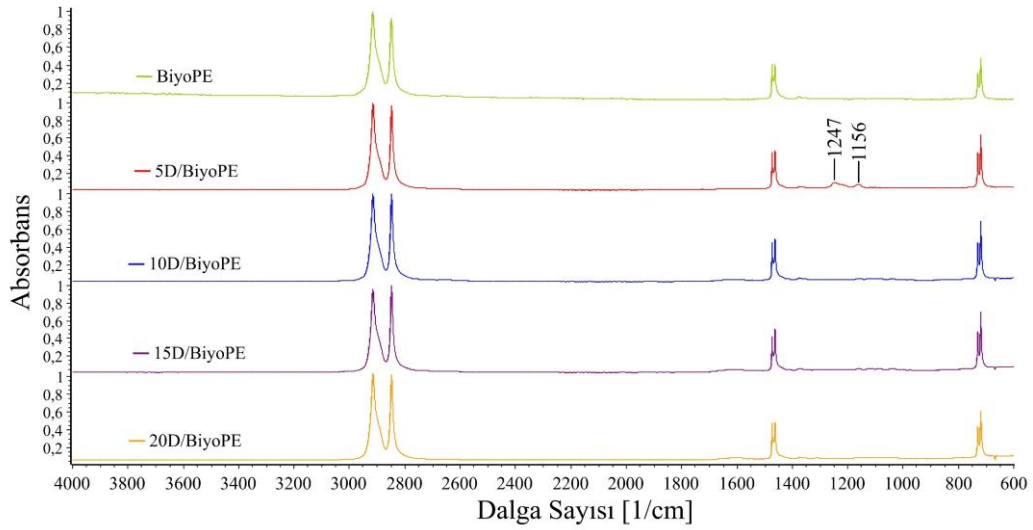
Şekil 5.6 Saf BiyoPE FTIR spektrumu

BiyoPE'nin kızılötesi spektrumunda; 2916 cm^{-1} ve 2849 cm^{-1} 'de çok güçlü biçimde görülen pikler, polimerin yapısındaki metilen (CH_2) gruplarının sırasıyla asimetric ve simetric gerilme titreşimlerini ifade etmektedir. Yine 1473 cm^{-1} ve 1463 cm^{-1} 'de orta şiddetli pikler moleküllerin eğilme titreşimlerinin, 1378 cm^{-1} 'de görülen zayıf pik ise CH_3 grubunun simetric deformasyon hareketinin sonucudur. Son olarak 731 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} 'de görülen pikler CH_2 grubunun sallanma deformasyonunu ifade etmektedir [148, 149]. Şekil 5.7'de BiyoPE ve kompozitlerin FTIR spektrumları üst üste bindirilerek gösterilmektedir. Kompozitlerin FTIR spektrumları incelendiğinde BiyoPE'nin karakteristik bantlarını sergiledikleri ve deri atığının FTIR spektrumlarında görülen bantların neredeyse tamamının ortadan kalktığı görülmektedir. Bunun tek istisnası 5D/BiyoPE örneğinde 1247 cm^{-1} ve 1156 cm^{-1} 'de zayıf biçimde görülen bantlardır (Şekil 5.8).



Şekil 5.7 BiyoPE ve biyokompozit örneklerinin FTIR spektrumları

Deri atığının FTIR spektrumunda 1158 cm^{-1} 'de görülen ve C-O-C asimetrik gerilme titreşimi ile ilişkilendirilen pik, 5D/BiyoPE örneğinde küçük bir kayma ile sonuçlanmıştır. Bunun yanı sıra 1247 cm^{-1} 'de ki zayıf pik C-H bağının eğilme titreşimine atfedilebilir [142].



Şekil 5.8 BiyoPE ve biyokompozitlerin FTIR spektrumları

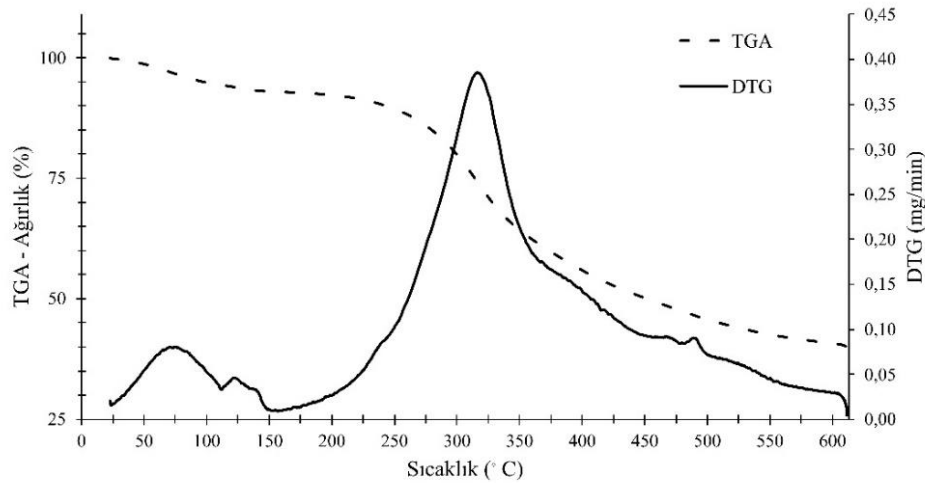
Deri atıklarının, BiyoPE'nin ve biyokompozitlerin karşılaştırmalı FTIR spektrumlarından elde edilen bilgiler doğrultusunda, biyokompozitlerin BiyoPE'nin karakteristik piklerinde önemli değişiklikler olmaksızın benzer spektrumları sergiledikleri, deri atıklarının da bu karakteristik pikler üzerinde etkisinin olmadığı görülmektedir. Sonuçta matris ve takviye

malzemesi arasında kimyasal bir etkileşim olmaksızın bağlanmanın sadece mekanik düzeyde gerçekleştiğini söylenebilir.

5.2.5 TGA Analizinin Sonuçları

Biyokompozit üretiminde kullanılan materyallerin ve biyokompozit örneklerinin ısı kararlılığı ve termal bozunma davranışları inert gaz ortamında yapılan TGA analizleri ile belirlenmiştir. Analizlerden elde edilen ısı ayrışma sonucunda kütledeki azalma verileri, ağırlıkça % türünden (TGA eğrileri) ifade edilmiştir. Maksimum kütle kayıplarının daha net incelenebilmesi için hazırlanan ve TGA'nın türevini gösteren Diferansiyel Termogravimetri eğrileri (DTG) ve grafiklerde saptanan değerler ilgili çizelgelerde gösterilmiştir.

Bitkisel tabaklanmış derilerin termal bozunma davranışlarının incelendiği çeşitli çalışmalarda, 800°C'ye kadar farklı ısıtma hızlarında analiz edilen derilerin termal bozunma eğrilerinin çeşitli bölgelere ayrılabilceği gösterilmiştir [150, 151]. Tez çalışması kapsamında yapılan TGA analizlerinde örnekler 600°C'ye kadar ısıtılarak analiz edilmiştir. Deri atıklarının analizlerinden elde edilen TGA ve DTG grafikleri Şekil 5.9'da ve grafiklerden elde edilen bilgiler Çizelge 5.3'te birlikte gösterilmektedir.



Şekil 5.9 Deri atıklarının TGA ve DTG eğrileri

Deri atıklarının TGA termogramı incelendiğinde, kütle kaybının iki temel basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Birinci bozunma aşaması oda sıcaklığında başlayarak %6,7'lik ağırlık kaybı ile yaklaşık 140°C'ye kadar devam eden, literatürde derinin yapısındaki suyun

desorpsiyonu ile karakterize edilen bölgedir [150, 152]. Bu aşamadan sonra yaklaşık 220°C'ye kadar deri atıklarında çok hafif bir kütle kaybı gözlemlenmektedir ve termal açıdan kararlı oldukları görülmektedir. Deri atıklarının termal analizleri ile ilgili bazı araştırmacılar; yaklaşık 150°C'de başlayarak 260°C'ye kadar devam eden ve derinin yapısındaki H₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, NH₃, SO₂ ve bazı diğer hidrokarbonlar gibi düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin uzaklaştığını bildirmiştir [73, 150, 151, 153]. Deri atıklarının termogramında bu bölgede seyreden hafif kütle azalması sözü edilen gazların çıkışıyla ilişkilendirilebilir.

Şekil 5.9'da yaklaşık 220°C'den başlayarak 600°C'ye kadar devam eden hızlı bir kütle kaybının yaşandığı görülmektedir. Bitkisel tabaklanmış derilerin esas termal bozunma sürecinin 150°C, 170°C veya 200°C'den başlayarak 600°C'ye kadar devam ettiği belirtilmektedir [150-152] ve bu aşamada derinin temel yapısını oluşturan kolajen proteinlerinin hızlı bir bozunma sürecine girdiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.3 Deri atıklarının TGA ve DTG verileri

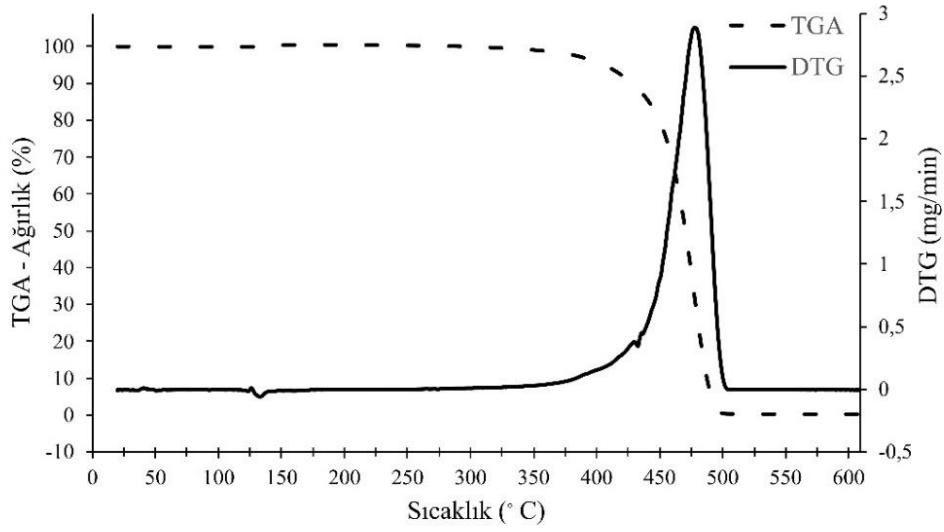
TGA							DTG	
1. Bozunma Aşaması			2. Bozunma Aşaması			Kalıntı Miktarı (600°C) (%)		
T _{ilk} (°C)	T _{son} (°C)	Ağırlık Kaybı (%)	T _{ilk} (°C)	T _{son} (°C)	Ağırlık Kaybı (%)		T _{max} (°C)	Ağırlık Kaybı (%)
25	140,4	6,7	219,7	600	59,3	40,7	316,6	25,8

DTG eğrisinde deri atıklarının maksimum kütle kaybının, yapısındaki kolajenin denatüre olduğu ve esas kütle kaybının gerçekleştiği ikinci bozunma aşamasına karşılık gelen 316,6°C'de gerçekleştiği ve %25,8 ağırlık kaybı ile sonuçlandığı görülmektedir. Analiz sonunda deri atıklarının toplam kütlelerinin %59,3'ünü kaybettiği ve %40,7 ile büyük miktarda kalıntı atık bıraktığı tespit edilmiştir. Deri atıklarının yüksek miktarda kalıntı bırakması, kolajenin termal bozunma sürecinde geçirdiği kömürleşme reaksiyonları ile ilgilidir ve oluşan bu kömürün, özellikle 500°C üzerinde ki sıcaklıklarda yeniden şekillenerek yapısında önceden absorbe ettiği çeşitli uçucu maddelerin yavaşça ayrışmaya başladığı bildirilmiştir [151, 152]. Bunun yanı sıra bitkisel tabaklanmış derilerde, tabaklama malzemesinin kimyasal yapısının kömür oluşumunu önemli oranda etkilediği ve kondanse tanenlerin yapısını oluşturan kateşin molekülünün aromatik halkalarında ki çapraz bağlanma reaksiyonlarının baskınlığı nedeniyle yoğun kömür oluşumu gözlemlendiği bildirilmiştir. Aynı

zamanda kondanse tanenlerin diğerlerine kıyasla daha yüksek reaktivitesi sebebiyle kolajen ile güçlü bağlar kurduğu ve termokimyasal açıdan daha sağlam deriler meydana getirdiği de belirtilmektedir [152]. FTIR analizlerinin incelendiği önceki bölümde, deri atıklarının kondanse bir tür tanen ile tabaklandığı tespit edilmiştir ve bu açıdan deri atıklarının TGA analizleri literatür ile paralellik göstermektedir.

Deri atıklarının TGA analizleri ile ilgili bir diğer önemli nokta 200°C'ye kadar gösterdiği termal kararlılıktır. Bu sıcaklık aynı zamanda termoplastik reçinenin işleme sıcaklığına denk gelmektedir ve takviye malzemesinin termal kararlılığı, kompozitlerin üretim prosedürü bakımından önemlidir. Deri atıklarının TGA analizi, 200°C'ye kadar %10'un altında (%7,7) kütle kaybı yaşandığını göstermektedir ve bunun büyük bölümü birinci bozunma aşamasında gerçekleşen suyun desorpsiyonu ile ilgilidir. Elde edilen sonuçlar deri atıklarının termal özelliklerinin polimer matrisin işleme sıcaklığında takviye malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir [92, 96, 154, 155].

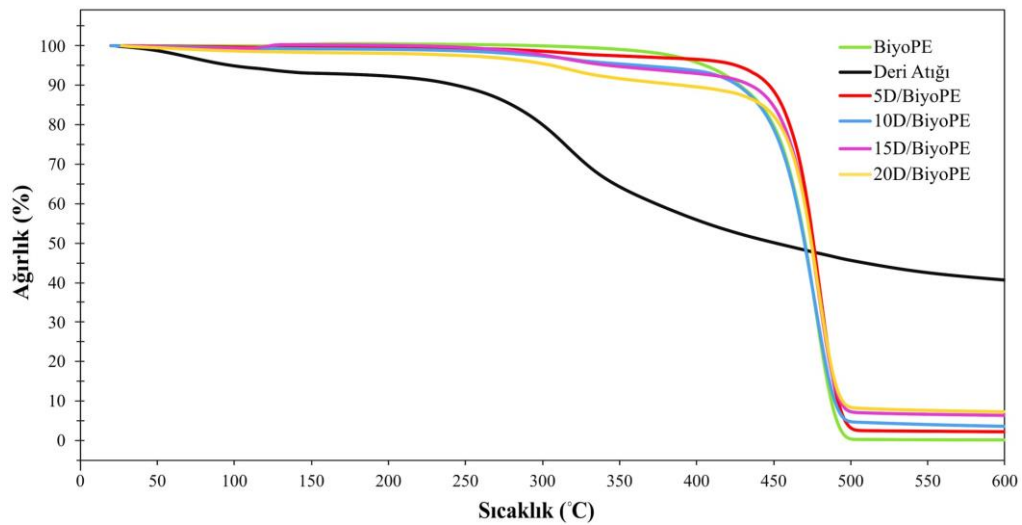
Şekil 5.10'da saf BiyoPE örneklerinin analizlerinden elde edilen TGA ve DTG eğrileri birlikte gösterilmektedir. Ayrıca grafiklerden elde edilen değerler Çizelge 5.4'te sunulmuştur. BiyoPE'nin termal analizi, polimerin yaklaşık 350°C'de başlayarak 500°C'de sona eren tek bir adımda hızlı bir kütle kaybı ile bozunduğunu göstermiştir. Öncesinde yaklaşık 50°C ile 130°C aralığındaki çok hafif kütle kaybı (~ %0,02) yapısındaki nemin uzaklaşması ile ilişkilendirilebilir. Polimer zincirlerinin bozunduğu ve esas kütle kaybının yaşandığı 350-500°C aralığında ise BiyoPE, ağırlığının %99,65'ini kaybetmiştir ve bunu takiben 500°C'nin üzerinde çok daha yavaş bir bozunma süreci göstermiştir. Analiz sonucunda (600°C) BiyoPE %0,16'lık kalıntı kütle miktarı ile ağırlığının neredeyse tamamını kaybetmiştir.



Şekil 5.10 Saf BiyoPE'nin TGA ve DTG eğrileri

Literatürde BiyoPE'nin bozunma sürecinin 350-520°C [81, 86] ve 390-508°C [92] aralıklarında gerçekleştiğini gösteren çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Ayrıca düşük kalıntı miktarının BiyoPE'nin organik yapısı ile ilgili olduğu ve analiz sürecinde önemli miktarda gaz çıkışı yaşanarak kütlelerinin büyük bölümünü kaybettiği belirtilmiştir [86].

BiyoPE'nin ve deri atıklarının TGA analizlerinden elde edilen veriler literatürdeki benzer çalışmalardan elde edilen bulgularla uyumluluk göstermektedir. Biyokompozit örneklerinin termal analizlerinden elde edilen TGA (Şekil 5.11) ve DTG (Şekil 5.12) eğrileri ile bu eğrilerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'te sunulmuştur.



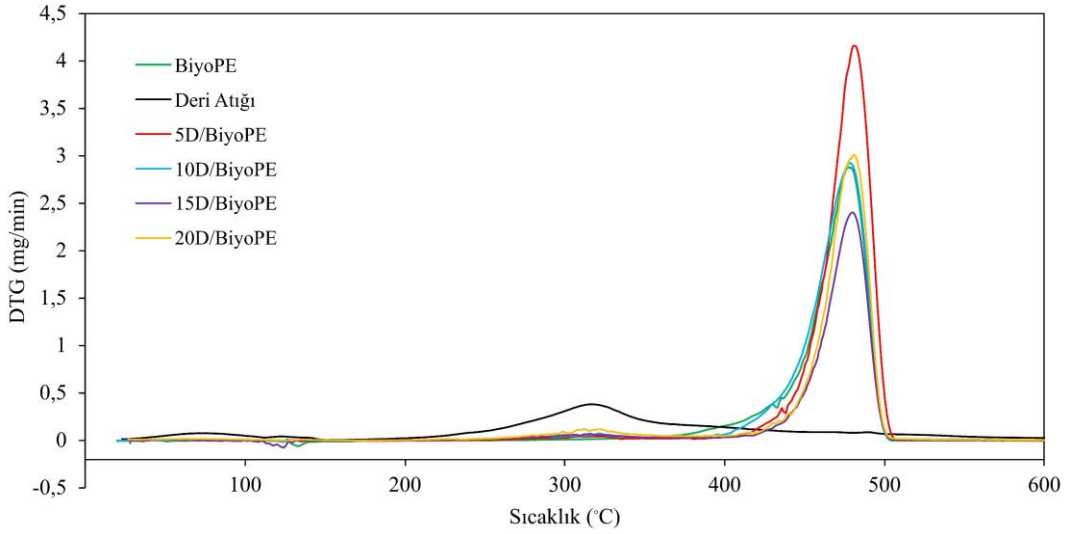
Şekil 5.11 BiyoPE, deri atığı ve biyokompozit örneklerinin TGA eğrileri

Şekil 5.11 incelendiğinde biyokompozit örneklerinin termal bozunma davranışının BiyoPE'ye oldukça benzediği görülmektedir. Ne var ki BiyoPE'nin tek adımda bozunan yapısı, deri atıklarının eklenmesi ile biyokompozitlerde hafif bir kütle kaybının yaşandığı ikinci bir bozunma aşaması ile sonuçlanmıştır (Çizelge 5.4). BiyoPE kullanılarak üretilen biyokompozit çalışmalarının incelendiği bölümde, birçok araştırmacının takviye malzemesi olarak çoğu zaman bitkisel esaslı lignoselülozik malzemeleri tercih ettiği görülmüştür. Bu çalışmaların bazılarında da benzer bir iki adımlı bozunma davranışının ortaya çıktığı tespit edilmiştir [81, 86, 92, 98, 106]. Bununla birlikte bazı araştırmacılar lignoselülozik liflerin termoplastik reçineler ile biyokompozit üretiminde kullanımının, kompozitlerin işlenmesi noktasında bazı zorlukları beraberinde getirdiğini vurgulamaktadır. Selüloz içeren liflerin yüksek sıcaklık ve neme karşı oldukça hassas olduğu ve polimerin işleme sıcaklıklarında termal olarak bozunduğu, bu nedenle 200-220°C'nin altındaki sıcaklıklarda işlenmesi gerektiği belirtilmektedir [88-90, 103].

Çizelge 5.4 BiyoPE, deri atığı ve biyokompozit örneklerinin TGA ve DTG sonuçları

	TGA							DTG	
	1. Bozunma Aşaması			2. Bozunma Aşaması			Kalıntı Miktarı (600°C) (%)		
	T _{ilk} (°C)	T _{son} (°C)	Ağırlık Kaybı (%)	T _{ilk} (°C)	T _{son} (°C)	Ağırlık Kaybı (%)		T _{max} (°C)	Ağırlık Kaybı (%)
BiyoPE	-	-	-	350	500	99,65	0,16	477,5	67,54
Deri Atığı	25	140,4	6,7	219,7	600	59,3	40,7	316,6	25,8
5D/BiyoPE	290,7	416,4	4,13	416,4	502,1	97,22	2,22	480,9	64,62
10D/BiyoPE	279,4	403,2	6,53	403,4	498,3	95,05	3,60	478,5	69,13
15D/BiyoPE	263,3	415,7	7,80	415,7	499,3	92,60	6,38	480,0	64,71
20D/BiyoPE	251,0	416,4	11,34	416,4	498,9	91,44	7,27	481,0	66,52

Deri atığı takviyeli biyokompozit örneklerinden elde edilen termal analiz sonuçları, birinci ve ikinci bozunma aşamalarının hem başlangıç (T_{ilk}) hem de bitiş sıcaklıklarının (T_{son}) birbirine oldukça yakın seyrettiğini göstermiştir. İstisna olarak %10 deri atığı içeren biyokompozitin (10D/BiyoPE) ikinci bozunma aşamasının, diğer örneklerle kıyasla nispeten düşük olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.12 BiyoPE, deri atığı ve biyokompozit örneklerinin DTG eğrileri

Biyokompozitlerin birinci bozunma aşaması incelendiğinde 20D/BiyoPE haricinde ki tüm kompozitlerin %10'un altında bir ağırlık kaybı yaşadığı ve artan deri atığı miktarına paralel olarak kaybedilen kütlede de doğrusal bir artış meydana geldiği görülmektedir. Bu aşamada kaybedilen kütlenin büyük bölümü özellikle 50-140°C aralığında deri atığının yapısındaki nemin ve diğer gazların uzaklaşmasından kaynakladığı düşünülmektedir. Deri atığı miktarının en yüksek olduğu 20D/BiyoPE örneğinde dahi 416°C'ye kadar %11,34'lük ağırlık kaybı yaşanmıştır. Biyokompozitlerin ikinci bozunma aşaması esasen BiyoPE'nin yapısındaki polimer zincirlerinin ve deri atıklarının yapısındaki kolajenin bozunması ile ilgilidir. Deri atığının 219°C'de başlayan bozunma süreci, biyokompozitlerde 416°C'lere çıkmıştır ve bu aynı zamanda saf BiyoPE'nin bozunmaya başladığı 350°C'nin üzerindedir. Bu açıdan bakıldığında deri atıklarının kompozitlerin termal kararlılığını artırdığı söylenebilir.

DTG eğrilerinden elde edilen sonuçlar, kompozitlerin maksimum kütle kaybının saf BiyoPE ile neredeyse aynı sıcaklıklarda gerçekleştiğini ve analiz sonunda tespit edilen kalıntı miktarlarının, deri atığı miktarına paralel olarak arttığını göstermiştir. Musa ve ark. petrokimyasal HDPE ve bitkisel tabaklanmış deri atıklarını kullandıkları çalışmalarında, kimyasal olarak modifiye edilmiş ve edilmemiş halde iki çeşit deri atığı içeren kompozitlerin termal özelliklerini incelemiştir [75]. Modifiye edilen deri atıklarının, kompozitin maksimum bozunma sıcaklığını 395°C'den 414°C'ye ötelediğini, fakat kalıntı miktarını %30,7 artırdığını raporlamıştır.

Kompozitlerin TGA analizlerinden elde edilen sonuçlar, deri atıklarının saf BiyoPE'nin bozunma sıcaklığını öteleyerek termal kararlılığını artırdığını ve 200°C'lere kadar kabul edilebilir kütle kayıpları sergileyerek kompozit üretimi için elverişli olduklarını göstermiştir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında sürdürülebilir ve çevre dostu yeni bir biyokompozit malzeme geliştirmek amacıyla, yenilenebilir bir kaynak olan şeker kamışından elde edilen BiyoPE ve ağırlıkça %5 ile %20 arasında değişen oranlarda bitkisel tabaklanmış deri atığı kullanılmıştır.

Çalışmada biyokompozitlerin üretiminde hem maliyeti azaltmak hem de daha sürdürülebilir bir malzeme elde etmek amacıyla herhangi bir yardımcı kimyasal ya da uyumlaştırıcı malzeme kullanılmamıştır. Termo-kinetik karıştırıcı ve ısıtma üniteli hidrolik pres kullanılarak üretilen biyokompozit örneklerinin özellikleri yapılan termal, kimyasal, mekanik ve morfolojik analizler ile belirlenmiştir.

Mekanik özelliklerin belirlenmesi için biyokompozitlere uygulanan çekme ve darbe testleri sonucunda herhangi bir uyumlaştırıcı malzeme kullanılmamasına rağmen darbe dayanımı ve elastisite modülü değerlerinin saf polimere göre arttığı, kopma uzaması ve çekme dayanımı değerlerinin ise nispeten azaldığı belirlenmiştir. Ağırlıkça %5 ve %10 deri atığı kullanımının biyokompozitlerin darbe dayanımını sırasıyla %35,7 ve %13,7 oranında arttırdığı bulunmuştur.

Termal analizlerden elde edilen veriler, deri atığı takviyesinin saf BiyoPE'nin bozunma sıcaklığını öteleyerek termal kararlılığını artırdığını, biyokompozitlerin 200°C'ye kadar olan sıcaklıklarda kabul edilebilir kütle kayıpları sergilediğini, böylelikle deri atıklarının biyokompozit üretimi sırasında matrisin işlenme sıcaklığında bozunmadan kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

BiyoPE'nin deri atıkları ile yüzey etkileşimlerini belirlemek amacıyla uygulanan FTIR analizlerinde, biyokompozitlerin BiyoPE'nin karakteristik piklerinde önemli değişiklikler olmaksızın benzer spektrum sergilediği, takviye malzemelerinin matris ile kimyasal olarak etkileşmediği belirlenmiştir.

Biyokompozitlerin morfolojik özelliklerini incelemek amacıyla elde edilen SEM analizi görüntülerinde deri liflerinin takviyesinin artan konsantrasyonlarında, matris içinde belli bir alanda toplanarak düzensizliğe yol açtığı, lif ve matris arasında mikro boşluklar meydana

getirdiği tespit edilmiştir. Deri liflerinin farklı konsantrasyondaki biyokompozit örneklerinin mekanik özelliklerini etkilediği yapılan test ve analizler ile belirlenmiştir. Deri liflerinin matris içinde dağılımını iyileştirilmesi için; literatürde belirtilen çeşitli uyumlaştırıcı malzemeler ilave edilerek ve/veya farklı kompozit üretim yöntemleri uygulanarak, üretim koşullarında modifikasyon yapılması önerilebilir.

Tez çalışmalarından elde edilen veriler değerlendirildiğinde, %15 bitkisel tabaklanmış deri atığı içeren biyokompozitlerin mekanik özellikleri bakımından saf polimere benzer değerlere sahip olması sebebiyle, geleneksel ticari polietilenin kullanıldığı plastik kutu, tüp, reklam malzemeleri ve gıda ile temas etmeyen kesme masalarının imalatında kullanım alanı bulabileceği söylenebilir.

Döngüsel ekonomi kapsamında atıkların bertaraf edilmesi veya depolanması yerine ikincil hammaddeler olarak katma değerı yüksek ürünlere dönüştürölmesiyle, hem deri sanayi katı atıkları için farklı bir kullanım alanı oluşturulması, hem de ekolojik anlamda bu atıkların değerlendirilmiş olması ağıısından büyük bir yarar sağlanmış olacağı sonucuna varılmıştır.

7. KAYNAKLAR

- [1] İnanç, L., 2015, “Tabaklama Öncesi Yarma ve Tıraş İşlemlerinin Deri Kalitesi ve Çevreye Etkilerinin Araştırılması”, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 1-2.
- [2] Önem, E., 2015, “Bitkisel Tabaklama İşleminde Süperkritik Akışkan Teknolojisinin Kullanımı Üzerine Araştırmalar”, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 27-29.
- [3] Krishnamoorthy, G., Sadulla, S., Sehgal, P. K., Mandal, A. B. 2012, "Green Chemistry Approaches to Leather Tanning Process for Making Chrome-free Leather by Unnatural Amino Acids", *Journal of Hazardous Materials*, 215-216: 173-182.
- [4] Orlita, A., 2004, "Microbial Biodeterioration of Leather and its Control: A Review", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 53 (3): 157-163.
- [5] Dikmelik, Y., 2013, "Deri Teknolojisi", *Sepici Kültür Hizmeti Yayınları-4*, İzmir, 110-138.
- [6] Adıgüzel-Zengin, A. C., Zengin, G., Kılıçarslan-Özkan Ç., Dandar, U., Kılıç, E., 2017, “Characterization and Application of Acacia Nilotica L. as an Alternative Vegetable Tanning Agent for Leather Processing”, *Fresenius Environmental Bulletin*, 26 (12): 7319-7326.
- [7] Menteş Çolak, S., 2012, “Deri Sanayi Katı Atıkları ve Değerlendirme Alanları”, *Deri Bilim Dergisi*, 6 (2): 11-17.
- [8] Black, M., Canova, M., Rydin, S., Scalet, B. M., Roudier, S., Sancho, L. D., 2013, “Best available techniques (BAT) reference document for the tanning of hides and skins”, *European Commission*, İspanya, 35.
- [9] Gaurav, Gohal, H., Kumar, V., Jena, H., 2020, “Study of natural fibre composite material and its hybridization techniques”, *Materials Today: Proceedings*, 26 (2): 1368-1372.
- [10] Rajak, D. K., Pagar, D. D., Kumar, R., Pruncu, C. I., 2019, “Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials”, *Journal of Materials Research and Technology*, 8 (6): 6354-6374.
- [11] Fidan, S., 2011, “Polimer Matrisli Kompozitlerin Darbe Davranışlarının İncelenmesi ve Oluşan Hasarların Mikro Tomografi Yöntemiyle İncelenmesi”, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 4-5.

- [12] Fowler, P. A., Hughes, J. M., Elias, R. M., 2006, “Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces”, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86 (12): 1781-1789.
- [13] Deniz, M. E., 2005, “Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri ve Isıl İşleme Presleme Tekniğini Kullanarak Kompozit Malzeme Üretecek Bir Düzeneğin Tasarımı ve İmalatı”, Yüksek Lisans Tezi, *Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Şanlıurfa, 36.
- [14] Barut C., 2015, “Aramid Esaslı Kompozit Malzemelerin Balistik Performanslarının ve Mekanik Davranışlarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyonkarahisar, 10.
- [15] Sharma, A. K., Bhandari, R., Aherwar, A., Rimašauskienė, R., 2020, “Matrix materials used in composites: A comprehensive study”, *Materials Today: Proceedings*, 21 (3): 1559-1562.
- [16] Özsoy, N., 2015, “Polimer Esaslı Fiber Takviyeli Kompozit Malzemelerin Tribolojik ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 24-27.
- [17] Bingöl M., Çavdar K., 2016, “Farklı Takviye Malzemelerinin Kompozit Malzeme Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesine Etkisi”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 21 (2): 123-132.
- [18] Şahin, A. E., 2019, “Eko Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, 1-5.
- [19] Değirmencik, Biricik, G., 2019, “Polimer Bazlı Kompozit Üretimi”, Doktora Tezi, *Eskişehir Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 20-22.
- [20] Mahesh, V., Joladarashi, S., Kulkarni, S. M., 2020, “A Comprehensive Review on Material Selection for Polymer Matrix Composites Subjected to Impact Load”, *Defence Technology*, 17 (1): 257-277.
- [21] Walker, S., Rothman, R., 2020, “Life Cycle Assessment of Bio-based and Fossil-based Plastic: A review”, *Journal of Cleaner Production*, 26: 121158
- [22] Hamamcı, B., Çiftçi B., Aktaş T., 2018, “Yeşil Kompozitlerde Biyopolimerlerin Kullanımının Önemi”, *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 8 (1): 12-24.
- [23] Kanlı, İ. B., Kurt, Y., 2019, “Türkiye'nin Çevre Politikaları Kapsamında Mikroplastik Kirlilik Üzerine Bir Değerlendirme”, *2nd International Congress On New Horizons In Education And Social Sciences*, İstanbul, 495-514.

- [24] Alessi, E., Di Carlo, G., 2018, "Out of the Plastic Trap: Saving the Mediterranean from Plastics Pollution", *WWF Report, Roma*, 1-28.
- [25] Kılıç, E., 2010, "Deri Endüstrisi Arıtma Çamurlarından Kromun Oksidatif Yöntemle Geri Kazanılması ve Çevresel Etkisinin Yaşam Döngüsü Analizi İle Değerlendirilmesi", Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 1-4.
- [26] Ofstad, S., 1994, "Sustainable Production and Consumption, Sustainable Materials Management: Sustainable Consumption and Production: European Union Policy", <https://archive.epa.gov/oswer/international/web/html/200810-sustainable-consumption-and-production.html>.
- [27] Azapagic, A., Perdan, S., 2000, "Indicators of Sustainable Development for Industry: A General Framework", *Process Safety and Environmental Protection*, 78 (4): 243-261.
- [28] Yıldızhan, Ş., Çalık, A., Özcanlı, M., Serin, H., 2018, "Bio-composite Materials: A Short Review of Recent Trends, Mechanical and Chemical Properties, and Applications", *European Mechanical Science*, 2 (3): 83-91.
- [29] Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., Sain, M., 2012, "Biocomposites Reinforced With Natural Fibers: 2000–2010", *Progress in Polymer Science*, 37 (11): 1552-1596.
- [30] Rodriguez, L. J., Peças, P., Carvalho, H., Orrego, C. E., 2020, "A literature review on life cycle tools fostering holistic sustainability assessment: An application in biocomposite materials", *Journal of Environmental Management*, 262, 110308.
- [31] Vaidya, U., 2011, "Composites for automotive, truck and mass transit: materials, design, manufacturing", *DEStech Publications Inc.*, Pennsylvania, 390-392.
- [32] John, M. J., Thomas, S., 2008, "Biofibres and biocomposites", *Carbohydrate polymers*, 71 (3): 343-364.
- [33] European Bioplastics, "What are bioplastics?", <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>.
- [34] Kumar, S., Negi, S., Mandpe, A., Singh, R. V., Hussain, A., 2018, "Rapid composting techniques in Indian context and utilization of black soldier fly for enhanced decomposition of biodegradable wastes-A comprehensive review", *Journal of Environmental Management*, 227: 189-199.
- [35] Köksal, Ö., Er, B. A., Ardalı, Y., Sağlam, M., 2019, "Biyoplastiklerin Biyodegradasyonu", *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4 (2): 151-167.
- [36] Kılınç, M., Tomar, O., Çağlar, A., 2017, "Biyobozunur Gıda Ambalaj Malzemeler", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17 (3): 988-996.

- [37] Gümüşderelioğlu, M., 2012, “Biyoplastikler”, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 76-79.
- [38] Niaounakis, M., 2015, “Biopolymers: Applications and Trends”, *William Andrew Publishing*, 1-90.
- [39] Lackner, M., 2000, “Bioplastics”, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, *John Wiley & Sons, Hoboken*, 1-41.
- [40] Šprajcar, M., Horvat, P., Kržan, A., “Biopolymers and Bioplastics: Plastics Aligned With Nature”,
<https://www.umsicht.fraunhofer.de/content/dam/umsicht/de/dokumente/ueber-uns/nationale-infostelle-nachhaltige-kunststoffe/biopolymers-bioplastics-brochure-for-teachers.pdf>.
- [41] Saçak, M., 2012, “Polimer Teknolojisi”, *Gazi Kitabevi, Ankara*, 170-171.
- [42] Türk Plastik Sanayicileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı, “Polietilen”,
<https://www.pagev.org/polietilen>.
- [43] Türk Plastik Sanayicileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı, 2016, “Türkiye Polietilen Raporu 2016”, *PAGEV, İstanbul*, 1-39.
- [44] Ashter, S. A., 2016, “Introduction to Bioplastics Engineering” *William Andrew Publishing*, 127-128.
- [45] Bajpai, P., 2019, “Biobased Polymers: Properties and Applications in Packaging”, *Elsevier*, 82-84.
- [46] Mendieta, C. M., Vallejos, M. E., Felissia, F. E., Chinga-Carrasco, G., Area, M. C., 2020, “Bio-polyethylene from Wood Wastes”, *Journal of Polymers and the Environment*, 28: 1-16.
- [47] Liptow, C., Tillman, A.-M., 2012, “A comparative life cycle assessment study of polyethylene based on sugarcane and crude oil”, *Journal of Industrial Ecology*, 16 (3): 420-435.
- [48] Biron, M., 2020, “A Practical Guide to Plastics Sustainability: Concept, Solutions, and Implementation”, *William Andrew Publishing*, 507-513.
- [49] European Bioplastics, “Bioplastics market data 2019: Global Production Capacities of Bioplastics 2019-2024”, 2019, https://docs.european-bioplastics.org/publications/market_data/Report_Bioplastics_Market_Data_2019.pdf.

- [50] Niaounakis, M., 2013, "Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal", *William Andrew Publishing*, 277-284.
- [51] Kikuchi, Y., Hirao, M., Narita, K., Sugiyama, E., Oliveira, S., Chapman, S., Arakaki, M. A., Cappa, C.M., 2013, "Environmental Performance of Biomass-Derived Chemical Production: A Case Study on Sugarcane-Derived Polyethylene", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 46 (4): 319-325.
- [52] Özgünay, H., Çolak, S., Mutlu, M. M., Akyüz, F., 2007, "Characterization of Leather Industry Wastes", *Polish Journal of Environmental Studies*, 16 (6): 867-873.
- [53] Işık N. O., 2018, "Manda Derisi Budama Atıklarından Farklı Yöntemlerle Jelatin Üretilmesi ve Manda Jelatininin Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi", *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 15 (03): 44-51.
- [54] Catalina, M., Attenburrow, G. E., Cot, J., Covington, A. D., Antunes, A. P. M., 2011, "Influence of crosslinkers and crosslinking method on the properties of gelatin films extracted from leather solid waste", *Journal of Applied Polymer Science*, 119 (4): 2105-2111.
- [55] Dang, X., Shan, Z., Chen, H., 2018, "Biodegradable films based on gelatin extracted from chrome leather scrap", *International Journal of Biological Macromolecules*, 107: 1023-1029.
- [56] Lee, J., Hong, J., Jang, D., Park, K. Y., 2019, "Hydrothermal carbonization of waste from leather processing and feasibility of produced hydrochar as an alternative solid fuel", *Journal of Environmental Management*, 247: 115-120.
- [57] Han, W., Wang, H., Xia, K., Chen, S., Yan, P., Deng, T., Zhu, W., 2020, "Superior nitrogen-doped activated carbon materials for water cleaning and energy storing prepared from renewable leather wastes", *Environment International*, 142: 105846.
- [58] Bayramoğlu E. E., 2019, "Sürdürülebilir işletmecilik anlayışı: Deri sanayinde atıkların katma değeri yüksek ürün haline dönüştürülmesi", *Proceedings of the International Congress on Business and Marketing*, İstanbul, 46-53.
- [59] Kılıç E., Puig R., Fullana-i-Palmer P., 2017, "Composites From Leather Industry Buffing Dust: A Review", *Annals Of The Oradea University Fascicle Of Textiles, Leatherwork*, 18 (2): 149-154.
- [60] Chronska, K. Przepiorkowska, A., 2008, "Buffing dust as a filler of carboxylated butadiene-acrylonitrile rubber and butadiene-acrylonitrile rubber", *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3): 348-355.

- [61] Cardona, N., Velásquez, S., Giraldo, D., 2017, "Characterization of leather wastes from chrome tanning and its effect as filler on the rheometric properties of natural rubber compounds", *Journal of Polymers and the Environment*, 25 (4): 1190-1197.
- [62] Senthil, R., Hemalatha, T., Manikandan, R., Das, B. N., Sastry, T. P., 2015, "Leather boards from buffing dust: a novel perspective", *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17 (2): 571-576.
- [63] Ambrósio, J. D., Lucas, A. A., Otaguro, H., Costa, L. C., 2011, "Preparation and characterization of poly (vinyl butyral)-leather fiber composites", *Polymer Composites*, 32 (5): 776-785.
- [64] Sivakumar, V., Swathi, T., Mohan, R., Mandal, A., 2015, "Preparation and Characterization of Nano-reinforced Leather Waste Fiber-epoxy Nano Composite", *Journal of the American Leather Chemists Association*, 110 (12): 401-408.
- [65] Joseph, S., Ambone, T. S., Salvekar, A. V., Jaisankar, S. N., Saravanan, P., Deenadayalan, E., 2017, "Processing and characterization of waste leather based polycaprolactone biocomposites", *Polymer Composites*, 38 (12): 2889-2897.
- [66] Ambone, T., Joseph, S., Deenadayalan, E., Mishra, S., Jaisankar, S., Saravanan, P., 2017, "Polylactic acid (PLA) biocomposites filled with waste leather buff (WLB)", *Journal of Polymers and the Environment*, 25 (4): 1099-1109.
- [67] Kılıç, E., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., Espinach, X., Fullana-i-Palmer, P., Puig, R., 2020, "Leather Waste to Enhance Mechanical Performance of High-Density Polyethylene", *Polymers*, 12 (9): 2016.
- [68] Ashokkumar, M., Thanikaivelan, P., Murali, R., Chandrasekaran, B., 2010, "Preparation and characterization of composite sheets from collagenous and chromium-collagen complex wastes using polyvinylpyrrolidone: two problems, one solution", *Waste and Biomass Valorization*, 1 (3): 347-355.
- [69] Kale, R. D., Jadhav, N. C., 2019, "Utilization of waste leather for the fabrication of composites and to study its mechanical and thermal properties", *SN Applied Sciences*, 1 (10): 1231.
- [70] Zăinescu, G., Deselnicu, V., Constantinescu, R., Georgescu, D., 2018, "Biocomposites from tanned leather fibres with applications in constructions". *Revista de Pielarie Incaltaminte*, 18 (3): 203-206.
- [71] Onukak, I. E., Mohammed-Dabo, I. A., Ameh, A. O., Okoduwa, S. I. R., Fasanya, O. O., 2017, "Production and Characterization of Biomass Briquettes From Tannery Solid Waste", *Recycling*, 2 (4): 17.

[72] Karaçakı, E., 2004, “Deri Sanayi Katı Atıklarının Tuğla Üretiminde Kullanılabilirliği Üzerine Araştırmalar”, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 29-75.

[73] Liu, J., Liu, C. K., Brown, E. M., 2017, “Development and characterization of genipin cross-linked gelatin based composites incorporated with vegetable-tanned collagen fiber (VCF)”, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 112 (12): 410-419.

[74] Liu, C. K., Latona, N., & Taylor, M., 2014, “Preparation of nonwoven and green composites from collagen fibrous networks”, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 109: 35-40.

[75] Musa, E. T., Hamza, A., Ahmed A. S., Ishiuku U. S., Kolawole E. G., 2016, “Thermal and Mechanical Properties of High-Density Polyethylene (HDPE)/Leather Composite”, *Nigerian Journal of Materials Science and Engineering*, 7 (1): 35-40.

[76] Castro, D. O., Ruvolo-Filho, A., Frollini, E., 2012, “Materials Prepared From Biopolyethylene and Curaua Fibers: Composites from biomass”. *Polymer Testing*, 31 (7): 880-888.

[77] Castro, D. O., Frollini, E., Marini, J., Ruvolo-Filho, A., 2013, “Preparação e caracterização de biocompósitos baseados em fibra de curauá, biopolietileno de alta densidade (BPEAD) e polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL)”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 23 (1): 65-73.

[78] Kuciel, S., Jakubowska, P., Kuźniar, P., 2014, “A Study on the Mechanical Properties and the Influence of Water Uptake and Temperature on Biocomposites Based on Polyethylene From Renewable Sources”, *Composites Part B: Engineering*, 64: 72-77.

[79] Escocio, V. A., Visconte, L. L. Y., Cavalcante, A. D. P., Furtado, A. M. S., Pacheco, E. B. A. V., 2015, “Study of mechanical and morphological properties of bio-based polyethylene (HDPE) and sponge-gourds (*Luffa-cylindrica*) agroresidue composites”, *AIP Conference Proceedings*, 1664 (1): 0600121-0600125.

[80] Castro, D. O., Frollini, E., Ruvolo-Filho, A., Dufresne, A., 2015, ““Green polyethylene” and curaua cellulose nanocrystal based nanocomposites: effect of vegetable oils as coupling agent and processing technique”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 53 (14): 1010-1019.

[81] Ferrero, B., Fombuena, V., Fenollar, O., Boronat, T., Balart, R., 2015, “Development of natural fiber-reinforced plastics (NFRP) based on biobased polyethylene and waste fibers from *Posidonia oceanica* seaweed”, *Polymer Composites*, 36 (8): 1378-1385.

[82] Garcia-Garcia, D., Carbonell-Verdu, A., Jordá-Vilaplana, A., Balart, R., Garcia-Sanoguera, D., 2016, “Development and characterization of green composites from bio-based polyethylene and peanut shell”, *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (37): 43940.

- [83] Castro, D. O., Passador, F., Ruvolo-Filho, A., Frollini, E., 2017, "Use of castor and canola oils in "biopolyethylene" curauá fiber composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 95: 22-30.
- [84] Ferrero Penadés, B., 2017, "Desarrollo de nuevos materiales ecológicos basados en matrices poliméricas de origen renovable y refuerzos de alga de Posidonia Oceánica", Doktora Tezi, *Universitat Politècnica de València, Valensiya, İspanya*, 97-129, 310, <https://riunet.upv.es/handle/10251/86283>.
- [85] Ouali, A. A., Rinberg, R., Nendel, W., Kroll, L., Siegel, C., Buchelt, B., Wagenführ, A., Trommler, K., Schreiter, K., John, R., Spange, S., 2017, "Natural unidirectional sheet processes for fibre reinforced bioplastics", *AIP Conference Proceedings*, 0600051-0600055.
- [86] Jordá-Vilaplana, A., Carbonell-Verdú, A., Samper, M. D., Pop, A., Garcia-Sanoguera, D., 2017, "Development and characterization of a new natural fiber reinforced thermoplastic (NFRP) with Cortaderia selloana (Pampa grass) short fibers", *Composites Science and Technology*, 145: 1-9.
- [87] John, R., Trommler, K., Schreiter, K., Siegel, C., Simon, F., Wagenführ, A., Spange, S., 2017, "Aqueous poly (Nvinylformamide- co-vinylamine) as a suitable adhesion promoter for wood veneer/biopolyethylene composite materials", *BioResources*, 12 (4): 8134-8159.
- [88] Guilhen, A., Gadioli, R., Fernandes, F. C., Waldman, W. R., Aurelio De Paoli, M., 2017, "High-density green polyethylene biocomposite reinforced with cellulose fibers and using lignin as antioxidant", *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (35): 45219.
- [89] Tarrés, Q., Melbø, J. K., Delgado-Aguilar, M., Espinach, F. X., Mutjé, P., Chinga-Carrasco, G., 2018, "Bio-polyethylene reinforced with thermomechanical pulp fibers: Mechanical and micromechanical characterization and its application in 3D-printing by fused deposition modelling", *Composites Part B: Engineering*, 153: 70-77.
- [90] Filgueira, D., Holmen, S., Melbø, J. K., Moldes, D., Echtermeyer, A. T., Chinga-Carrasco, G., 2018, "3D printable filaments made of biobased polyethylene biocomposites", *Polymers*, 10 (3): 314.
- [91] Uitterhaegen, E., Parinet, J., Labonne, L., Mérian, T., Ballas, S., Véronèse, T., Merah, O., Talou, T., Stevens, C.V., Chabert, F., Evon, P., 2018, "Performance, durability and recycling of thermoplastic biocomposites reinforced with coriander straw", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 113: 254-263.
- [92] Montanes, N., Garcia-Sanoguera, D., Segui, V. J., Fenollar, O., Boronat, T., 2018, "Processing and characterization of environmentally friendly composites from biobased polyethylene and natural fillers from thyme herbs", *Journal of Polymers and the Environment*, 26 (3): 1218-1230.

- [93] Montanes, N., Balart, R., Fombuena, V., Fenollar, O., Boronat, T., 2018, “Modelización reológica mediante Cross-WLF de un nuevo material compuesto elaborado con bioPE y Thyme”, *Materiales Compuestos*, 2 (3): 22-27.
- [94] John, R., Schreiter, K., Trommler, K., Siegel, C., Wagenführ, A., Spange, S., 2019, “Maleic anhydride copolymers as adhesion promoting reagent in wood veneer/biopolyethylene composite materials”, *Polymer Composites*, 40 (5): 1979-1988.
- [95] Dominici, F., García García, D., Fombuena, V., Luzi, F., Puglia, D., Torre, L., Balart, R., 2019, “Bio-Polyethylene-Based Composites Reinforced with Alkali and Palmitoyl Chloride-Treated Coffee Silverskin”, *Molecules*, 24 (17): 3113.
- [96] Vasconcelos, G. C. M. S., Carvalho, L. H., Barbosa, R., Alves, T. S., 2019, “Evaluation of the morphology, mechanical and thermal properties of cork and green polyethylene ecocomposites”, *Materials Research Express*, 6 (9): 095331.
- [97] Serra-Parareda, F., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., Espinach, F. X., Mutjé, P., Vilaseca, F., 2019, “Biobased Composites from Biobased-Polyethylene and Barley Thermomechanical Fibers: Micromechanics of Composites”, *Materials*, 12 (24): 4182.
- [98] Ehman, N. V., Ita-Nagy, D., Felissia, F. E., Vallejos, M. E., Quispe, I., Area, M. C., Chinga-Carrasco, G., 2020, “Biocomposites of Bio-Polyethylene Reinforced with a Hydrothermal-Alkaline Sugarcane Bagasse Pulp and Coupled with a Bio-Based Compatibilizer”, *Molecules*, 25 (9): 2158.
- [99] Tarrés, Q., Ardanuy, M., 2020, “Evolution of interfacial shear strength and mean intrinsic single strength in biobased composites from bio-polyethylene and thermo-mechanical pulp-corn stover fibers”, *Polymers*, 12 (6): 1308.
- [100] Bazan, P., Mierzwiński, D., Bogucki, R., Kuciel, S., 2020, “Bio-based polyethylene composites with natural fiber: Mechanical, thermal, and ageing properties”, *Materials*, 13 (11): 2595.
- [101] Bazan, P., Nosal, P., Kozub, B., Kuciel, S., 2020, “Biobased Polyethylene Hybrid Composites with Natural Fiber: Mechanical, Thermal Properties, and Micromechanics”, *Materials*, 13 (13): 2967.
- [102] Espinach, F. X., Espinosa, E., Reixach, R., Rodríguez, A., Mutjé, P., Tarrés, Q., 2020, “Study on the Macro and Micromechanics Tensile Strength Properties of Orange Tree Pruning Fiber as Sustainable Reinforcement on Bio-Polyethylene Compared to Oil-Derived Polymers and Its Composites”, *Polymers*, 12 (10): 2206.
- [103] Mazur, K., Jakubowska, P., Romańska, P., Kuciel, S., 2020, “Green high density polyethylene (HDPE) reinforced with basalt fiber and agricultural fillers for technical applications”, *Composites Part B: Engineering*, 202: 108399.

- [104] Serra-Parareda, F., Vilaseca, F., Espinach, F. X., Mutjé, P., Delgado-Aguilar, M., Tarrés, Q., 2021, “Stiffening Potential of Lignocellulosic Fibers in Fully Biobased Composites: The Case of Abaca Strands, Spruce TMP Fibers, Recycled Fibers from ONP and Barley TMP Fibers”, *Polymers*, 13 (4): 619.
- [105] Tarrés, Q., Hernández-Díaz, D., Ardanuy, M., 2021, “Interface Strength and Fiber Content Influence on Corn Stover Fibers Reinforced Bio-Polyethylene Composites Stiffness”, *Polymers*, 13 (5): 768.
- [106] Jorda-Reolid, M., Gomez-Caturla, J., Ivorra-Martinez, J., Stefani, P. M., Rojas-Lema, S., Quiles-Carrillo, L., 2021, “Upgrading Argan Shell Wastes in Wood Plastic Composites with Biobased Polyethylene Matrix and Different Compatibilizers”, *Polymers*, 13 (6): 922.
- [107] Matsuda, D. K. M., Verceheze, A. E. S., Carvalho, G. M., Yamashita, F., Mali, S., 2013, “Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays”, *Industrial Crops and Products*, 44: 705-711.
- [108] Araújo, A. P., Agrawal, P., Cavalcanti, S. N., Alves, A. M., Brito, G. F., Mélo, T. J., 2014, “Bionanocomposite obtained from poly (lactic acid)/biopolyethylene blend and clay”, *Macromolecular Symposia*, 343 (1): 59-64.
- [109] Carbonell-Verdú, A., García-García, D., Jordá, A., Samper, M. D., Balart, R., 2015, “Development of slate fiber reinforced high density polyethylene composites for injection molding”, *Composites Part B: Engineering*, 69: 460-466.
- [110] Boronat, T., Fombuena, V., Garcia-Sanoguera, D., Sanchez- Nacher, L., Balart, R., 2015, “Development of a biocomposite based on green polyethylene biopolymer and eggshell”, *Materials & Design*, 68: 177-185.
- [111] Agrawal, P., Alves, A. M., Brito, G. F., Cavalcanti, S. N., Araújo, A. P. M., Mélo, T. J. A., 2018, “Effect of ethylene-methyl acrylate compatibilizer on the thermo-mechanical, rheological, and morphological properties of poly (Lactic acid)/ biopolyethylene/ clay biocomposites”, *Polymer Composites*, 39 (S1): 164-173.
- [112] Hanken, R. B. L., Arimatéia, R. R., Farias, G. M. G., Agrawal, P., Santana, L. N. L., Freitas, D. M. G., de Mélo, T. J. A., 2019, “Effect of natural and expanded vermiculite clays on the properties of eco-friendly biopolyethylene-vermiculite clay biocomposites”, *Composites Part B: Engineering*, 175: 107184.
- [113] Hanken, R. B. L., Cavalcanti, S. N., Araújo, A. P. M., Alves, A. M., Arimatéia, R. R., Freitas, D. M. G., Agrawal, P., Santana, L. N. L., de Mélo, T. J. A., 2019, “Effect of the organically modified vermiculite clay loading on the rheological and flammability properties of biopolyethylene-vermiculite clay biocomposites”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 0892705719883336.

- [114] Matta, A. K., Rao, R. U., Suman, K. N. S., Rambabu, V., 2014, "Preparation and characterization of biodegradable PLA/PCL polymeric blends", *Procedia materials science*, 6: 1266-1270.
- [115] Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M., de Mélo, T. J. A., 2012, "Polylactide/biopolyethylene bioblends", *Polímeros*, 22 (5): 427-429.
- [116] Araujo, A. P., Agrawal, P., Cavalcanti, S. N., Alves, A. M., Brito, G. F., de Mélo, T. J., 2014, "Blendas de Pla/Bio-PE: Efeito Do Teor De Bio-PE Na Cristalinidade E Propriedades Reológicas", *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Cuiabá/Brezilya 6902- 6908.
- [117] Samper-Madrigal, M. D., Fenollar, O., Dominici, F., Balart, R., Kenny, J. M., 2015, "The effect of sepiolite on the compatibilization of polyethylene–thermoplastic starch blends for environmentally friendly films", *Journal of Materials Science*, 50 (2): 863-872.
- [118] Enriquez, E., Mohanty, A. K., Misra, M., 2016, "Biobased polymer blends of poly (trimethylene terephthalate) and high density polyethylene", *Materials & Design*, 90: 984-990.
- [119] Brito, G. F., Agrawal, P., Mélo, T. J., 2016, "Mechanical and morphological properties of PLA/BioPE blend compatibilized with E-GMA and EMA-GMA copolymers", *Macromolecular Symposia*, 367 (1): 176-182.
- [120] Willberg-Keyriläinen, P., Orelma, H., Ropponen, J., 2018, "Injection molding of thermoplastic cellulose esters and their compatibility with poly (lactic acid) and polyethylene", *Materials*, 11 (12): 2358.
- [121] Bezerra, E. B., de França, D. C., Morais, D. D. S., Siqueira, D. D., Araújo, E. M., Wellen, R. M. R., 2018, "Characterization of ecologically friendly blends: Bio polyethylene/polycaprolactone", *Brazilian Congress on Engineering and Material Science*, Foz do Iguaçu/Brezilya, 7513- 7524.
- [122] Bezerra, E. B., França, D. C., Morais, D. D. D. S., Siqueira, D. D., Araújo, E. M., Wellen, R. M. R., 2019, "Toughening of bio-PE upon addition of PCL and PegAA", *REM-International Engineering Journal*, 72 (3): 469-478.
- [123] Bezerra, E. B., França, D. C. D., Morais, D. D. D. S., Silva, I. D. D. S., Siqueira, D. D., Araújo, E. M., Wellen, R. M. R., 2019, "Compatibility and characterization of Bio-PE/PCL blends", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 29 (2): e2019022.
- [124] Quiles-Carrillo, L., Montanes, N., Jorda-Vilaplana, A., Balart, R., Torres-Giner, S., 2019, "A comparative study on the effect of different reactive compatibilizers on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene/polylactide blends", *Journal of Applied Polymer Science*, 136 (16): 47396.

- [125] Quiles-Carrillo, L., Montanes, N., Fombuena, V., Balart, R., Torres Giner, S., 2020, "Enhancement of the processing window and performance of polyamide 1010/bio-based high-density polyethylene blends by melt mixing with natural additives", *Polymer International*, 69 (1): 61-71.
- [126] Oliveira, A. D., Freitas, D. M., Araújo, J. P., Cavalcanti, S. N., Câmara, D. S., Agrawal, P., Mélo, T. J., 2020, "HDPE/LLDPE blends: rheological, thermal, and mechanical properties", *Materials Research Innovations*, 24 (5): 289-294.
- [127] Ferri, J. M., Garcia-Garcia, D., Rayón, E., Samper, M. D., Balart, R., 2020, "Compatibilization and Characterization of Polylactide and Biopolyethylene Binary Blends by Non-Reactive and Reactive Compatibilization Approaches", *Polymers*, 12 (6): 1344.
- [128] Quiles-Carrillo, L., Montava-Jordà, S., Boronat, T., Sammon, C., Balart, R., Torres-Giner, S., 2020, "On the Use of Gallic Acid as a Potential Natural Antioxidant and Ultraviolet Light Stabilizer in Cast-Extruded Bio-Based High-Density Polyethylene Films", *Polymers*, 12 (1): 31.
- [129] Utracki, L. A., Mukhopadhyay, P., Gupta, R. K., 2003, "Chapter 1- Polymer Blends: Introduction", *Polymer Blends Handbook*, Springer, Dordrecht, 1-122.
- [130] Luz, B., "Product Sustainability I'm Green™ Polyethylene", https://polydisteurope.com/assets/uploads/files/Braskem_biobase_PE_Product_sustainability_summary_July_2014_Resintrade.pdf.
- [131] Braskem, "Polietileno de Alta Densidade SHA7260" <https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=224>.
- [132] TS EN ISO 4684, Deri – Kimyasal Deneyler – Uçucu Madde Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, 2006, Ankara.
- [133] TS EN ISO 4048, Deriler – Kimyasal Deneyler – Serbest Yağ Asidi İçeriği ve Diklormetanda Çözünebilen Madde Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, 2018, Ankara.
- [134] TS 4125 EN ISO 4047, Deri – Toplam Sülfat Külü ve Suda Çözünmeyen Sülfat Külü Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, 2000, Ankara.
- [135] TS 4134, Mamul Deriler – Azot ve Deri Maddesi Tayini – Titrimetrik Metod, 1985, Ankara.
- [136] TS EN ISO 527-1, Plastikler-Çekme Özelliklerinin Tayini-Bölüm 1: Genel Prensipler, Türk Standartları Enstitüsü, 2019, Ankara.
- [137] TS EN ISO 180, Plastikler İzod Darbe Mukavemetinin Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, 2020, Ankara.

- [138] Madera-Santana, T. J., Torres, A. C., Lucero, A. M., 1998, "Extrusion and mechanical characterization of PVC-leather fiber composites", *Polymer composites*, 19 (4): 431-439.
- [139] Afşar, A., Özgünay, H., Yılmaz, O., Zengin, A. C. A., Zengin, G., 2013, "Bitkisel Tabaklanmış Saraciyelik Derilerde Yağlayıcı Polimerlerin Kullanılabilirliği" *Tekstil ve Mühendis*, 20 (89): 21-27.
- [140] Türkmen, İ., Köksal, N. S., 2013, "Cam Elyaf Takviyeli Polyester Matrisli Kompozit Malzemelerde (CTP) Elyaf Tabaka Sayısına Bağlı Mekanik Özelliklerin ve Darbe Dayanımının İncelenmesi", *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8 (2): 17-30.
- [141] Öndürücü, A., Karacan, A., 2018, "Tabakalı Cam Elyaf/Epoksi Kompozitlerin Darbe Davranışının Deneysel Olarak İncelenmesi", *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 6 (3): 435-447.
- [142] Ricci, A., Olejar, K. J., Parpinello, G. P., Kilmartin, P. A., Versari, A. 2015, "Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins", *Applied Spectroscopy Reviews*, 50 (5): 407-442.
- [143] Grasel, Fdos. S., Ferrão, M. F., Wolf, C. R., 2016, "Development of methodology for identification the nature of the polyphenolic extracts by FTIR associated with multivariate analysis", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153: 94-101.
- [144] Falcão, L., Araújo, M. E. M., 2014, "Application of ATR-FTIR spectroscopy to the analysis of tannins in historic leathers: the case study of the upholstery from the 19th century Portuguese Royal Train", *Vibrational Spectroscopy*, 74: 98-103.
- [145] Falcão, L., Araújo, M. E. M., 2018, "Vegetable tannins used in the manufacture of historic leathers", *Molecules*, 23 (5): 1081.
- [146] Falcão, L., Araújo, M. E. M., 2013, "Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests", *Journal of Cultural Heritage*, 14 (6): 499-508.
- [147] Özgünay, H., Sarı, O., Tozan, M., 2007, "Molecular Investigation of Valonea Tannin", *Journal of the American Leather Chemists Association*, 102 (05): 154-157.
- [148] Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heise, H. M., Akcelrud, L., 2002, "Polyethylene characterization by FTIR", *Polymer testing*, 21 (5): 557-563.
- [149] Krimm, S. C. Y. L., Liang, C. Y., Sutherland, G. B. B. M., 1956, "Infrared spectra of high polymers. II. Polyethylene", *The Journal of Chemical Physics*, 25 (3): 549-562.

- [150] Liu, J., Luo, L., Hu, Y., Wang, F., Zheng, X., Tang, K., 2019, “Kinetics and mechanism of thermal degradation of vegetable-tanned leather fiber”, *Journal of Leather Science and Engineering*, 1 (1): 1-13.
- [151] Gil, R. R., Girón, R. P., Lozano, M. S., Ruiz, B., Fuente, E., 2012, “Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98: 129-136.
- [152] Sebestyén, Z., Jakab, E., Badea, E., Barta-Rajnai, E., Şendrea, C., Czégény, Z., 2019, “Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned leathers”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 138: 178-187.
- [153] Bañón, E., Marcilla, A., García, A. N., Martínez, P., León, M., 2016, “Kinetic model of the thermal pyrolysis of chrome tanned leather treated with NaOH under different conditions using thermogravimetric analysis”, *Waste management*, 48: 285-299.
- [154] Essabir, H., Bensalah, M. O., Rodrigue, D., Bouhfid, R., 2016, “Biocomposites based on Argan nut shell and a polymer matrix: effect of filler content and coupling agent”, *Carbohydrate Polymers*, 143: 70-83.
- [155] Fernandes, E. M., Correlo, V. M., Chagas, J. A., Mano, J. F., Reis, R. L., 2011, “Properties of new cork–polymer composites: advantages and drawbacks as compared with commercially available fibreboard materials”, *Composite Structures*, 93 (12): 3120-3129.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ÇELİK, Mustafa

Uyruğu : T.C.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lise	Biga İÇDAŞ Fen Lisesi	2014
Lisans	Uşak Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği	2018
Yüksek Lisans	Uşak Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği	2021
Ön Lisans	Anadolu Üniversitesi / Adalet (Açıköğretim)	2019

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Çelik, M., Kılıç, E., 2020, “Bitkisel Kaynaklı Biyopolietilenin Biyokompozit Üretiminde ve Polimer Karışımlarında Kullanımı”, *Tekstil ve Mühendis*, 27(119): 197-215.