



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

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

TARIMSAL ATIKLARDAN BİYOKOMPOZİT HAZIRLANMASI

DOKTORA TEZİ

MUSTAFA KUYUMCU

DANIŞMAN: PROF. DR. MEHMET ATILLA TAŞDELEN

**YALOVA
TEMMUZ 2024**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

TARIMSAL ATIKLARDAN BİYOKOMPOZİT HAZIRLANMASI

DOKTORA TEZİ

MUSTAFA KUYUMCU
185301003

DANIŞMAN: PROF. DR. MEHMET ATILLA TAŞDELEN

YALOVA
TEMMUZ 2024

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım "TARIMSAL ATIKLARDAN BİYOKOMPOZİT HAZIRLANMASI" başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Mustafa KUYUMCU



ÖNSÖZ

Yüksek lisans ve doktora eğitimim boyunca değerli bilgilerini, tecrübelerini ve yardımlarını esirgemeyen, akademik ve sosyal anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Prof. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e teşekkür ederim. Her zaman yanımda oldukları bildiğim ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemedikleri için kıymetli aileme teşekkür ederim.

Tez izleme toplantılarına katılarak kıymetli zamanlarını ayıran, fikirleri ve tavsiyeleriyle tez çalışmasına yol gösteren sayın jüri üyelerim Prof. Dr. Bünyamin KARAGÖZ ve Doç. Dr. Ozan TOPRAKÇI'ya teşekkürlerimi arz ederim. Ayrıca doktora tez savunma jüri üyeliğini kabul edip vakit ayırdıkları için beni şereflendiren Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA ve Doç. Dr. Mustafa ÇİFTÇİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen değerli meslektaşım Dr. Hüseyin Çağdaş ASLAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Yükseköğrenimim sürecinde her zaman bana yardımcı olan kıymetli dostum ve meslektaşım Dr. Cenk KURTULUŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarında ve girişimcilik serüvenimde beni her koşulda destekleyen değerli hocam Doç. Dr. Alper KAŞGÖZ'e teşekkürlerimi iletirim.

Tez çalışmam için ihtiyaç duyduğum malzemelerin tedarik süreçlerinde destek olan Arçelik, Epsan Plastik, Kumru Kimya, Maskim Kompozit ve Tila Kompozit'e teşekkürü borç bilirim. Ayrıca makine kullanımında destek olan İnan Plastik'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 2022/DR/0002 numaralı proje ile "Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi" tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Yalova Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Temmuz – 2024

Mustafa KUYUMCU

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN.....	i
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİ.....	3
2.1. Polilaktik Asit.....	3
2.1.1. Polilaktik asitin özellikleri.....	4
2.1.2 Polilaktik asitin avantajları ve dezavantajları.....	5
2.2 Yeşil Kompozitler.....	6
2.2.1 Doğal elyaf takviye edilmiş polilaktik asit yeşil kompozitler.....	6
2.3 Biyokompozitler.....	8
2.3.1 Biyopolimer.....	9
2.3.2 Takviyeler.....	9
2.3.2.1 Doğal elyaf takviyesi.....	10
2.3.2.2 Bitkisel elyaf takviyeleri.....	10
2.3.2.3 Hayvansal elyaf takviyeleri.....	12
2.3.3 Organik dolgu takviyesi.....	13
2.3.3.1 Ahşap esaslı dolgu.....	13
2.3.3.2 Tarımsal atık bazlı dolgu.....	13
2.4 Biyokompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Katkı Malzemeleri.....	14
2.4.1 Antep fıstığı kabuğu.....	15
2.4.2 Pirinç kabuğu.....	17
2.4.3 Uyumlaştırıcı ajan.....	18
2.4.4 Darbe dayanımı arttırıcı.....	18
2.4.5 Cam elyaf.....	19
2.5 Biyokompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemler.....	21
2.6 Biyokompozitler İçin Kullanılan Test Yöntemleri.....	24
2.6.1 Termogravimetrik analiz.....	24
2.6.2 Reoloji analizi.....	24
2.6.3 Taramalı elektron mikroskobu.....	26

2.6.4 Çekme testi	26
2.6.5 Darbe testi	27
2.6.6 Dinamik mekanik analiz	29
2.6.7 Termomekanik analiz	30
3. DENEYSEL KISIM	31
3.1 Malzemeler	31
3.1.1 Polilaktik asit	31
3.1.2 Maleik anhidrit aşılammış etilen okten kopolimeri	31
3.1.3 Cam elyaf	31
3.1.4 Antep fıstığı kabuğu	32
3.1.5 Pirinç kabuğu	32
3.2. Malzemelerin Hazırlanması	33
3.2.1 Malzemelerin boyutlandırılması ve mekanik karıştırma	33
3.2.2 Biyokompozitlerin numunelerin hazırlanması	33
3.2.3 Biyokompozitlerin sıcak basınçlı kalıplama makine ile test numunelerinin hazırlanması	36
3.3 Yapılan Görüntüleme Yöntemi	36
3.4 Uygulanan Analiz Yöntemleri	36
3.4.1 Termo-gravimetrik analiz	36
3.4.2 Reometrik analiz	37
3.4.4 Çekme Testi	37
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1 Termogravimetrik Analiz	39
4.2 Mekanik Özellikler	40
4.3 Morfolojik Özellikler	43
4.4. Reolojik Özellikler	47
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	75

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

\circ	: Derece
E	: Elastik Modül
G'	: Depolanan Modül
G''	: Kayıp Modül
γ	: Kayma Hızı
T _g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
T _m	: Erime Sıcaklığı
η	: Viskozite
σ	: Kayma Gerilimi
σ_M	: Çekme Dayanımı
ω	: Açısal Frekans

KISALTMALAR

BF	: Bambu Elyafı
CTP	: Cam Takviyeli Plastik Esaslı Kompozitler
HFA	: Hidroksi Yağ Asidi
KFC	: Kuaterner Fosfat Bazlı Cam
MA	: Maleik Anhidrit
RH	: Pirinç Kabuğu
RHA	: Pirinç Kabuğu Külü
PCL	: Poliε-Kaprolakton
PEG	: Polietilen Glikol
PET	: Polietilen Tereftalat
PLA	: Polilaktik Asit
RWF	: Geri Dönüştürülmüş Ahşap Lif
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
WF	: Ağaç Lifi



TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1 İki ticari PLA'nın malzeme özellikleri [9]	5
Tablo 3.1. PLA polimerin bazı özellikleri ve kimyasal yapısı [9]	31
Tablo 3.2. Cam elyaf takviyesinin bazı teknik özellikleri [77]	32
Tablo 3.3. Pirinç ve antep fıstığı kabuğu numune kodları ve içerikleri	34
Tablo 3.4. Cam elyaflı numune kodları ve içerikleri	35
Tablo 3.5. Ekstrüzyon sıcaklıkları	35
Tablo 3.6. Ekstrüzyon proses parametreleri	35
Tablo 4.1. Pirinç kabuklarından hazırlanmış biyokompozitlerin mekanik özellikleri	40
Tablo 4.2 Antep fıstığı kabuklarından hazırlanmış biyokompozitlerin mekanik özellikleri	41
Tablo 4.3. Cam elyafla hazırlanmış kompozitlerin mekanik özellikleri	42
Tablo 4.4. Pirinç kabukları ve cam elyafla hazırlanmış biyokompozitlerin mekanik özellikleri	42
Tablo 4.5. Antep fıstığı kabuğu ve cam elyafla hazırlanmış biyokompozitlerin mekanik özellikleri	43



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. PLA'nın kimyasal yapısı [10].....	3
Şekil 1.2. Laktit bileşiğinin stereo formları ve elde edilen polimerlerin yapıları [12].....	4
Şekil 2.3. Tipik bir ekstrüder ve temel bileşenleri [38].....	22
Şekil 2.4. Numunenin iki plaka arasına yerleştirildiği tipik bir reometre düzeneğinin şematik gösterimi [93].....	25
Şekil 2.5. Polimerlerde gerilme-uzama eğrisi [98]	27
Şekil 2.6. Charpy darbe testi temel prensibi [102].....	28
Şekil 4.1. Pirinç kabuğu TGA analiz grafiği.....	39
Şekil 4.2. Antep fıstığı kabuğu TGA analiz grafiği	40
Şekil 4.3. PLA-20-1P numunesinin 100 µm (a) ve 10 µm (b), PLA-20-1PB numunesinin 100 µm (c) ve 10 µm (d) ve PLA-30-2P numunesinin 500 µm (e) ve 100 µm (f) SEM görüntüleri	44
Şekil 4.4. PLA-20-1A numunesinin 100 µm (a) ve 10 µm (b), PLA-20-1AB numunesinin 100 µm (c) ve 10 µm (d) ve PLA-30-2A numunesinin 500 µm (e) ve 100 µm (f) SEM görüntüleri	45
Şekil 4.5. PLA-B5C numunesinin 500 µm (a), 100 µm (b) ve 50 µm (c), PLA-20-2PB15C numunesinin 400 µm (d), 100 µm (e) ve 40 µm (f) ve PLA-20-2AB15C numunesinin 400 µm (g), 100 µm (h) ve 40 µm (i) SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.6. Pirinç kabuğunun tane boyutu ve yüzdelik oranların değiştirilmesiyle hazırlanan karışımların viskozite (η)-kesme hızı (γ) eğrileri.....	48
Şekil 4.7. Pirinç kabuğu yüzdesi sabit tutularak tane boyutu değiştirilmesiyle ve cam elyaf eklenmesiyle hazırlanan karışımların viskozite (η)-kesme hızı (γ) eğrileri	49
Şekil 4.8. Antep fıstığı kabuğunun tane boyutu ve yüzdelik oranların değiştirilmesiyle hazırlanan karışımların viskozite (η)-kesme hızı (γ) eğrileri.....	51
Şekil 4.9. Antep fıstığı kabuğu yüzdesi sabit tutularak tane boyutu değiştirilmesiyle ve cam elyaf eklenmesiyle hazırlanan karışımların viskozite (η)-kesme hızı (γ) eğrileri.....	52
Şekil 4.10. Pirinç kabuğunun tane boyutu ve yüzdelik oranların değiştirilmesiyle hazırlanan karışımlarının açısıl frekans (ω)-depolanan modül (G') eğrileri.....	53
Şekil 4.11. Pirinç kabuğu yüzdesi sabit tutularak tane boyutu değiştirilmesiyle ve cam elyaf eklenmesiyle hazırlanan karışımlarının açısıl frekans (ω)-depolanan modül (G') eğrileri.....	54
Şekil 4.14. Pirinç kabuğunun tane boyutu ve yüzdelik oranların değiştirilmesiyle hazırlanan karışımların açısıl frekans (ω)- kayıp modül (G'') eğrileri.....	57
Şekil 4.15. Pirinç kabuğu yüzdesi sabit tutularak tane boyutu değiştirilmesiyle ve cam elyaf eklenmesiyle hazırlanan karışımların açısıl frekans (ω)- kayıp modül (G'') eğrileri.....	58
Şekil 4.16. Antep fıstığı kabuğunun tane boyutu ve yüzdelik oranların değiştirilmesiyle hazırlanan karışımlarının açısıl frekans (ω)-kayıp modül (G'') eğrileri.....	59

Şekil 4.17. Antep fıstığı kabuğu yüzdesi sabit tutularak tane boyutu değiştirilmesiyle ve cam elyaf eklenmesiyle hazırlanan karışımlarının açısal frekans (ω)-kayıp modül (G'') eğrileri	60
Şekil 4.18. Pirinç kabuğu karışımlarının elastik modül (E')-sıcaklık ($^{\circ}C$) eğrileri	61
Şekil 4.19. Pirinç kabuğu karışımlarının elastik modül (E')-sıcaklık ($40^{\circ}C$, $65^{\circ}C$) eğrileri	62
Şekil 4.20. Pirinç kabuğu karışımlarının $\tan\delta$ -sıcaklık ($^{\circ}C$) eğrileri.....	63
Şekil 4.21. Pirinç kabuğu karışımlarının dL- termal genleşme katsayısı (α) eğrileri	64



TARIMSAL ATIKLARDAN BİYOKOMPOZİT HAZIRLANMASI

ÖZET

Çevre dostu malzemelere yönelik artan talep ile birlikte tarımsal atıklardan biyokompozit malzeme üretimi de dünya çapında ilgi görmektedir. Tarımsal artıklar, ucuz, kolay işlenebilir, bol ve yenilenebilir olmaları nedeniyle alternatif malzemelerdir. Plastik endüstrisi, tarımsal atıkların en etkin şekilde kullanılabilceği alanlardan biridir. Organik malzemelerle dolgulanmış polimer kompozitlerin düşük yoğunluk, yüksek spesifik özellikler ve yüksek boyutsal kararlılık gibi bazı avantajları, bazı tarımsal atıkların polimer kompozitlerde dolgu ve takviye elemanı olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Polilaktik asitin doğadan elde edilen bir biyopolimer olması, biyokompozitlerde matris malzemesi olarak kullanımını artırmıştır. Biyokompozit malzemelerin hazırlanmasında çeşitli tarımsal atıklarda kullanılmaktadır. Tarımsal atıkların biyokompozitlerde dolgu malzemesi olarak kullanılması hem malzeme fiyatını düşürmekte hem de atık bir ürünün geri dönüşümünü sağlamaktadır. Çalışmamızda matris malzemesi olarak polilaktik asit ve dolgu malzemesi olarak dünyada yaygın olarak bulunan pirinç ve antep fıstığı kabuğu kullanılmıştır. Diğer taraftan hazırlanan biyokompozit malzemelerin hem darbe dayanımını iyileştirmek hem de katılan dolgu malzemeleriyle matrisin uyumluluğunu artırmak amacıyla darbe dayanımı artırıcı katkılarda kullanılmıştır. Biyokompozitler mekanik dayanımlarını artırmak amacıyla cam elyaf ile takviyelendirilmiştir. Çalışmada polilaktik asit, pirinç kabuğu, antep fıstığı kabuğu, darbe dayanımı artırıcı ve cam elyaf kullanılarak eriyik işleme yöntemiyle biyokompozit numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan biyokompozitler morfolojik, reolojik ve mekanik özellikler açısından incelenmiştir. Biyokompozit numunelerin içerisinde mekanik, akışkanlık, maliyet ve işleme kolaylığı açısından en uygun karışım oranları tespit edilmiştir. Darbe dayanımı artırıcı katkının biyokompozitler içerisinde reolojik, morfolojik ve mekanik olarak yarattığı etki incelenmiştir. Darbe dayanımı artırıcının polimer matris ve dolgu malzemeleriyle kısmen uyumlu olduğu ve darbe dayanımını iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antep fıstığı kabuğu, Biyokompozit, Pirinç kabuğu, Polilaktik asit



PREPARATION OF BIOCOMPOSITE FROM AGRICULTURAL WASTES

ABSTRACT

The production of biocomposite materials from agricultural wastes is gaining worldwide attention with the increasing demand for environmentally friendly materials. Agricultural residues are alternative materials because they are cheap, easy to process, abundant and renewable. The plastics industry is one of the areas where agricultural waste can be used most effectively. Some advantages of polymer composites filled with organic materials such as low density, high specific properties and high dimensional stability make it possible to use some agricultural wastes as fillers and reinforcements in polymer composites. The fact that polylactic acid is a biopolymer obtained from nature has increased its use as a matrix material in biocomposites. Various agricultural wastes are used in the preparation of biocomposite materials. The use of agricultural wastes as filler material in biocomposites both reduces the material price and recycles a waste product. In our study, polylactic acid was used as the matrix material and rice and pistachio shells, which are widely available in the world, were used as fillers. On the other hand, impact strength enhancing additives were used to improve both the impact strength of the prepared biocomposite materials and to increase the compatibility of the matrix with the added fillers. The biocomposites were reinforced with glass fiber to increase their mechanical strength. In the study, biocomposite samples were prepared by melt processing method using polylactic acid, rice husk, pistachio shell, impact strength enhancer and glass fiber. The prepared biocomposites were analyzed in terms of morphological, rheological and mechanical properties. Among the biocomposite samples, the most suitable mixing ratios were determined in terms of mechanical, fluidity, cost and ease of processing. The rheological, morphological and mechanical effects of impact strength enhancer additives in biocomposites were investigated. It was concluded that the impact strength enhancer is partially compatible with the polymer matrix and fillers and improves the impact strength.

Keywords: Biocomposite, Pistachio shell, Polilactic acid, Rice husk



1. GİRİŞ

Günümüzde rüzgar enerjisi, havacılık, uzay, ulaşım ve savunma alanlarında kompozitlere yönelik talep hızla artmaktadır. Dünya pazarında polimer kompozitlerden yapılan ürünlerin daha fazla üretilmesini ve tüketilmesini engelleyen ana faktör yüksek maliyetleridir. Polimer kompozitlerin maliyetini düşürmenin yollarından biri, pahalı dolgu maddesini daha ucuz bir dolgu maddesiyle değiştirmektir. Bu yöndeki büyük umutlar tarım sektörü atıklarıyla (tarımsal atıklar) ilişkilendirilmektedir. Bitki kökenli tarımsal atıklar, polimer kompozitler için mükemmel bir lignoselülozik takviye dolgu maddesi olarak kabul edilmektedir. Lignoselülozik malzemeler kullanılarak yapılan polimer bazlı kompozitler son zamanlarda giderek artmaktadır [1].

Çevre dostu malzemelere yönelik artan talep, tarımsal atık malzemelerden kompozit malzeme üretimine dünya çapında ilgi duyulmasına neden oldu [1]. Tarımsal artıklar, ucuz, kolay işlenebilir, bol ve yenilenebilir olmaları nedeniyle lignoselülozik malzemelere mükemmel alternatif malzemelerdir. Plastik endüstrisi, tarımsal atıkların en etkin şekilde kullanılabilceği alanlardan biridir. Organik malzemelerle dolgulanmış polimer kompozitlerin düşük yoğunluk, yüksek spesifik özellikler, düşük higroskopiklik ve yüksek boyutsal kararlılık gibi bazı avantajları, bazı tarımsal atıkların polimer kompozitlerde dolgu ve takviye elemanı olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Bu malzemelerin dolgu maddesi olarak kullanımı, mineral dolgu maddelerine göre daha düşük spesifik yoğunlukları, stabiliteyi (doğal yenilenebilir malzemeler olmaları), biyolojik olarak parçalanabilmeleri ve toksisite içermemeleri ile ilişkilidir, bu da onları kullanım açısından daha çevre dostu yapar [2].

Polilaktik asit (PLA), ambalaj endüstrilerinde kullanılmasının yanı sıra kompozitlerde bir matris olarak da büyük ilgi gören bu tür biyopolimerlerden biridir [3]. Mekanik özellik performansı, termoplastik işlenebilirliği, biyoyumluluk ve biyobozunurluk gibi biyolojik özellikleri sayesinde en çok gelecek vaat eden biyobozunur polimerlerden biridir. PLA, nişasta ve şeker gibi yenilenebilir biyo bazlı kaynaklardan üretilir. PLA'nın bir diğer önemli özelliği de fiziksel özelliklerinin malzeme modifikasyonları ile uyarlanabilmesidir. Ayrıca PLA, yüksek mukavemetli ve yüksek modüllü bir polimer olup, mükemmel koku ve aroma bariyeri özelliklerine sahiptir [4] ve enjeksiyon kalıplama, şişirme kalıplama, termoform ve ekstrüzyon gibi termoplastikler için kullanılan geleneksel işleme teknikleriyle kolayca işlenebilir. PLA'nın kullanılabilirliğini artırmaya yönelik bir yaklaşım, malzeme özelliklerini

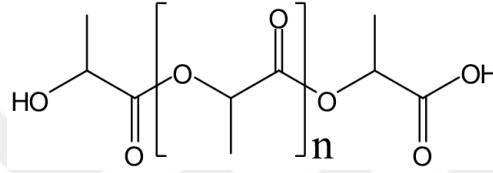
korurken veya geliştirirken karşılaştırılabilir veya daha düşük maliyetle malzeme üretmek için elyafli takviyeler eklemektir. Polimerlerin dolgu maddesi ile takviye edilmesi de kompozit üretiminde yaygındır. PLA/ağşap elyaf biyokompozitlerinin hazırlanması, makul bir fiyata avantajlı bir özellik profili, yani artan mukavemet, sertlik ve bazen deforme olabilirlik elde etme imkanı sunmaktadır. Termoplastiklerin güçlendirilmesi için kullanılan odun unu genellikle geleneksel dolgu maddelerinin boyutlarını büyüklük sırasına göre aşan nispeten büyük parçacıklardan oluşur. Bu malzemeler için ortalama boyutun birkaç 100 mikron olması nadir değildir. Partikül dolgulu ve kısa elyaf takviyeli kompozitlerde baskın deformasyon mekanizması genellikle ayrışmadır. Ayrışma gerilimi, parçacık boyutuna ve bileşenlerin yüzey enerjisi tarafından belirlenen arayüzey yapışmasına bağlıdır [5]. Sonuç olarak, küçük yüzey enerjisine sahip büyük ağşap parçacıkları [4] harici yük etkisi altında matris polimerden kolayca ayrılır, bu da boşlukların oluşmasına ve erken bozulmaya neden olur [6,7]. Son zamanlarda, yeni değerli ürünler üretmek için düşük dolgu içeriğiyle mekanik özelliklerde ilgi çekici iyileşme gibi belirgin avantajları nedeniyle nano ölçekli dolgu maddelerinin kullanımına olan ilgi artmıştır.

Bu tez kapsamında tarımsal atık olan antep fıstığı ve pirinç kabukları, PLA matrislere sahip polimer biyokompozitler için dolgu olarak kullanılmıştır. PLA ve tarımsal atıklarının uyumluluğu geliştirmek ve hazırlanan biyokompozitlerin darbe dayanımı arttırmak için darbe dayanımı geliştirici kullanılmıştır. Ayrıca kırılmış cam elyaf bazı formülasyonda karışımın içinde denenmiştir. PLA/Antep fıstığı kabuğu ve PLA/pirinç kabuğu karışımlarını ekstrüzyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan granül formundaki biyokompozitler sıcak basınçlı kalıplama yardımıyla test numunelerine haline getirilerek malzemelerin termal, mekanik, reolojik ve morfolojik özellikleri incelendi.

2. TEORİK BİLGİ

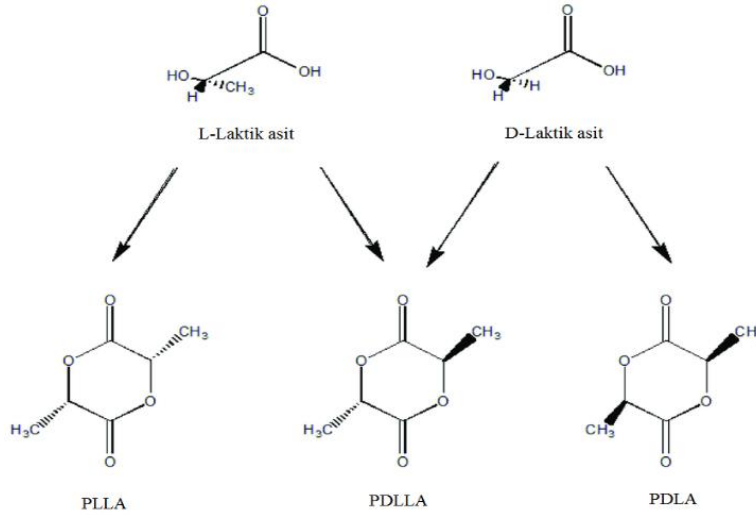
2.1. Polilaktik Asit

Petrol bazlı sentetik polimerlerin çoğunun toplam üretimi yılda yaklaşık 140 milyon ton civarındadır ve mikrobiyal saldırılara karşı dirençleri nedeniyle kullanımdan sonra ekosistemde atık olarak kalmaktadırlar. Bu nedenle, biyopolimerler biyolojik olarak parçalanabilir ikame için hayati bir role sahiptir. Doğal biyobozunur biyopolimerler nişasta, şeker kamışı veya mısır cipsi gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilmektedir. En gelecek vaat eden doğal biyobozunur biyopolimerlerden biri polilaktik asit veya kısaca polilaktid (PLA) olarak adlandırılır [9]. PLA'nın uç gruplarıyla birlikte kimyasal yapısı Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. PLA'nın kimyasal yapısı [10]

PLA, termoplastik karaktere sahip alifatik bir polyesterdir. Stereo izomerizmine bağlı olarak yarı kristal veya amorf olabilir. Kiral moleküller 'ayna görüntüleri' veya stereoizomerler olarak mevcuttur. Optik olarak aktif formlar "L" ve "D" formlarıdır ve geleneksel olarak D=R=sağ el ve L=S=sol eldir. Kimyasal olarak sentezlenen laktik asit yaklaşık %50 L- ve %50 D-izomerlerinin izomerik karışımını verirken, fermantasyon yoluyla üretilen laktik asit tipik olarak %99,5 L-izomerinden oluşur ve geri kalanı D-izomeridir. Laktid dimerinin üretimi D, D-laktid (D-laktid olarak adlandırılır), L, L-laktid (L-laktid olarak adlandırılır) ve mezo laktid olarak adlandırılan L, D veya D, L laktid gibi üç farklı formla sonuçlanabilir. Şekil 1.2 PLA yapısının üç farklı stereo kimyasal formunu göstermektedir; PLLA olarak adlandırılan poli(L-laktik asit), PDLA olarak adlandırılan poli(D-laktik asit) ve PDLLA olarak adlandırılan poli(D-, L-laktik asit). Seri üretimde en yaygın PLA türü PLLA'dır ve ikincisi PDLA'nın da belirli bir kullanımı vardır [11].



Şekil 1.2. Laktit bileşiğinin stereo formları ve elde edilen polimerlerin yapıları [12]

PLA için kullanılan temelde iki ana üretim yolu vardır; birincisi "laktik asit monomerlerinin doğrudan kondenzasyonu", ikincisi ise " halkalı laktid dimerinin halka açılması polimerizasyonu"dur. İlkinde, her adımda su molekülü oluştuğu için suyun uzaklaştırılmasında bazı zorluklar yaşanmakta ve bu da polimerin moleküler ağırlığını sınırlamaktadır. Daha yaygın olan ikinci yöntemde, çözeltide veya eriyikte kalay oktat gibi bazı metal katalizörlerin kullanılmasıyla yüksek moleküler ağırlıklı PLA elde edilir [11].

Yüksek moleküler ağırlıklı PLA'nın yoğunluk, ısı kapasitesi, mekanik ve reolojik özellikleri gibi birçok özelliği önemli ölçüde T_g ve T_m geçiş sıcaklıklarına bağlıdır. Yarı kristal PLA (çoğunlukla piyasada bulunur ve araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanılır) sırasıyla 60°C civarında camsı geçiş sıcaklığına (T_g) ve 130-230°C aralığında erime sıcaklığına (T_m) sahiptir. Bu geçiş sıcaklıkları (T_g ve T_m) büyük ölçüde optik izomer yapısına, termal geçmişe ve moleküler ağırlığa bağlıdır [11].

2.1.1. Polilaktik asitin özellikleri

PLA'nın yoğunluk, ısı kapasitesi, mekanik ve reolojik davranışları gibi malzeme özellikleri büyük ölçüde geçiş sıcaklıklarına bağlıdır. Yüksek L-laktid içeriğine sahip PLA yapıları kristal polimerler üretmek için kullanılabilirken, daha yüksek D-laktid PLA'lar daha amorfudur. Amorf PLA'lar için camsı geçiş (T_g); yarı kristal PLA'lar için hem T_g hem de erime noktası (T_m), ticari kullanımlar için sıcaklık sınırlamalarını belirler [13]. Optik bileşime ek olarak, bu geçiş sıcaklıkları birincil yapıya, termal geçmişe ve moleküler ağırlığa da bağlıdır. PLA, eriyikten soğutulduğunda berrak, renksiz bir termoplastiktir ve birçok açıdan polistiren ile benzerlik gösterir. Çoğu termoplastik polimer gibi işlenerek elyaf ve film haline getirilebilir. Bununla

birlikte, optik içeriğinden bağımsız olarak, hem amorf hem de kristal PLA oda ve vücut sıcaklıklarında kırılma davranış gösterir [9, 14].

Ticari PLA kalitelerinin fiziksel, mekanik ve termal özellikleri de önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Tarafından özetlenen iki ticari PLA sınıfının özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmektedir [9].

Tablo 2.1 İki ticari PLA'nın malzeme özellikleri [9]

	Nature Works	Biomer
Fiziksel Özellikler		
Eriyik akış hızı (g/10 dak)	4.3-2.4	3.6
Yoğunluk (g/cm ³)	1.25	1.25
Pus	2.2	
Mekanik Özellikler		
Çekme dayanımı (MPa)	53	70
Kopma Uzaması (%)	10-100	10-100
Eğilme Modülü (MPa)	350-450	3600
Termal Özellikler		
Isı saptırma sıcaklığı (°C)	40-45, 135	
VICAT yumuşama noktası (°C)		56
T _g (°C)	55-56	55
Erime noktası (°C)	120-170	175

2.1.2 Polilaktik asitin avantajları ve dezavantajları

Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler, düzenli depolama alanlarının azalması, atmosferdeki artan karbondioksit miktarının neden olduğu küresel ısınma ve sürdürülebilir veya yenilenebilir hammadde kaynakları bulma çabalarıyla ilişkili katı atık sorununa bir çözüm olabilir [11]. Piyasadaki mevcut biyolojik olarak parçalanabilen polimerler arasında PLA, Rasal ve diğerleri tarafından özetlenen aşağıdaki avantajlara ve dezavantajlara sahiptir [12]:

Avantajları

- Çevre dostu:** Biyolojik olarak parçalanabilir, geri dönüştürülebilir ve kompostlanabilir olması PLA'yı çevre dostu yapar. Mısır üretimi yoluyla önemli miktarlarda karbondioksit fiksasyonu da onu küresel ısınmaya karşı değerli kılmaktadır [13].
- Biyoyumluluk:** Biyomedikal uygulamalar için önemli bir malzemedir. PLA, trikarboksilik asit döngüsünde emilen ve vücuttan atılan bileşen α -hidroksi aside hidrolize olur. α -hidroksi asit, ökaryotik organizmalar tarafından doğal olarak üretilir ve düşük konsantrasyonlarda toksik değildir. Bu nedenle PLA, biyomedikal alanda polimerik malzeme uygulamaları için uygun bir seçimdir.

- c) **İşlenebilirlik:** Polietilen glikol (PEG), polie-kaprolakton (PCL) gibi ticari olarak mevcut birçok biyo bazlı polimere kıyasla iyi bir termal işlenebilirliğe sahiptir. PLA, endüstriyel olarak mevcut neredeyse tüm tekniklerle işlenebilir.
- d) **Enerji tasarrufu:** Geçmişte biyopolimerlerin üretim prosedürleri maliyetliydi. Ancak Cargill Dow LLC tarafından patenti alınan yeni üretim teknikleriyle birlikte PLA'nın üretimi için birçok petrol bazlı polimere kıyasla %25-55 daha az enerji gerekmektedir. Gelecekte üretim maliyetinin daha da düşürülebileceği öngörülmektedir [15].

Dezavantajları

- a) **Tokluk:** PLA doğası gereği kırılmandır ve kopma uzaması %10'dan azdır. Zayıf tokluğu, yüksek gerilmelerde plastik deformasyon gerektiren uygulamalar için önemli bir sınırlamadır.
- b) **Bozunma oranı:** PLA'nın bozunması ester gruplarının hidrolizi yoluyla gerçekleşir. Bozunma hızı global kristallığe, moleküler ağırlığa, numunenin morfolojisine, su difüzyon hızına ve stereoizomerik içeriğeye bağlıdır [16]. Yavaş bozunma tıbbi uygulamalar için bir sorun olabilir.
- c) **Reaktif yan zincir grupları:** PLA'nın uygulamaları, kimyasal olarak modifiye edilebilir yan zincir grupları içermeyen kimyasal yapısı nedeniyle de sınırlıdır.

2.2 Yeşil Kompozitler

Yeşil kompozitler, doğal kompozit malzemeler oluşturabilmek için bitki liflerini doğal reçinelerle birleştirmektedir. Doğal elyaflar düşük maliyetli, hafif ve görünüş itibarıyla sentetik elyaflara göre çevresel açıdan daha üstün bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır. Yeşil kompozitlerde kullanılan reçineler ve elyaflar atıldıklarında biyolojik olarak parçalanabilir, mikro organizmaların etkisiyle ayrışır ve su ile karbondioksit'e dönüştürülürler. Bunlar bitki sistemleri tarafından emilir. Biyokimyasal reaksiyonlar yoluyla bitkiler, hayvanlar ve mikroplar gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyolojik olarak parçalanabilen polimerler, plastik atık sorununa uygun ve çevre dostu bir çözüm sunmaktadır.

2.2.1 Doğal elyaf takviye edilmiş polilaktik asit yeşil kompozitler

Petrol kaynaklarının tükenmesi, plastik bertaraf sorunları ve yakma sırasında ortaya çıkan emisyonlar ile artan çevre düzenlemeleri, çevreyle uyumlu ve fosil yakıtlardan bağımsız biyokompozit malzemelerin geliştirilmesine olan ilginin artmasına neden olmuştur.

Nişasta, polilaktik asit, polikaprolakton (PCL), Poli(3-hidroksi bütirat-ko-3-hidroksil valerat (PHBV) gibi doğal lifler ve biyopolimerler içeren biyokompozit malzemeler üzerine önemli çalışmalar yapılmıştır [18]. Bu malzemeler, elektronik ürünlerin muhafazaları, otomobillerin i parçaları gibi emtia ve yapısal olmayan uygulamalarda kendine yer bulmaktadır. Őimdiye kadar geliştirilen biyokompozitlerin çoğu, yüksek mukavemetli uygulamalarda kullanımlarını kısıtlayan 100 MPa'dan daha düşük çekme ve eğilme mukavemetlerine sahiptir.

PLA termoplastiktir ve temel bileşeni laktik asittir ve mısır nişastasından fermentasyon yoluyla elde edilir. laktik asit ya kademeli poli-kondenzasyon yoluyla ya da bir di-laktid ara ürününün halka açılma polimerizasyonu yoluyla poli laktik aside polimerize olur. Çok sayıda deneme, PLA'nın kompozitlere elyaf yerleştirmek için matris olarak uygun olduğunu göstermiştir. Doğal elyaf takviyeli PLA'nın bazı ürünleri halihazırda piyasada yer almaktadır [18]. Doğal elyaf takviyeli PLA'nın bazı ürünleri halihazırda piyasada yer almaktadır. Keten ve PLA'dan sıkıştırma kalıplama yoluyla biyolojik olarak parçalanabilen vazolar üretmektedir. NEC şirketi cep telefonu kılıfları için PLA ve %15-20 kenaf liflerinden oluşan biyoplastik kompozitlerin ortak geliştirildiğini duyurdu [19,20]. Doğal elyaf takviyeli biyoplastiklerin otomobil endüstrisinde kullanımına bir örnek, kenaf elyaf takviyeli PLA'dan yapılmış bir yedek lastik kapağına sahip olan Toyota RAUM'dur [21].

Birçok araştırma makalesi, doğal ve insan yapımı selüloz elyaf takviyeli PLA kompozitlerinin optimizasyonunu ele almaktadır. Kimura, vd. Kimura ve arkadaşları, sıkıştırma kalıplı rami elyaf takviyeli PLA kompozitleri çekme ve eğilme mukavemetinin yanı sıra %45 ile %65 arasındaki elyaf hacmi içeriği açısından incelemişlerdir. Büyük oranlarda rami de çentikli darbe mukavemetini önemli lde arttırmıştır [22]. Ochi, ekme mukavemeti ve eğilme mukavemetinin yanı sıra young modülünün %50 elyaf içeriğine kadar doğrusal olarak arttığı kenaf/PLA kompozitlerini araştırmıştır [23]. Pan ve arkadaşları, eriyik karıştırma ve %30 fiber içeriğine kadar enjeksiyon kalıplama yoluyla kenaf/PLA kompozitleri üretmiş ve çekme mukavemetini %30 oranında arttırmıştır [23]. Ganster ve Fink, elyaf kütle içeriği %25 olan enjeksiyon ile kalıplanmış keten elyaf takviyeli PLA'yı incelemiştir. Kompozitlerin sertliği ve mukavemeti saf matrise kıyasla yaklaşık iki katına çıkarılabilirken, darbe mukavemeti üç katına ıkarılabilmemiştir [25].

Kompozitlerin mekanik özelliklerini optimize etmek için farklı elyaf modifikasyon yöntemleri içeren bazı araştırma makaleleri. Tokoro ve arkadaşları, PLA ile takviyelendirilmemiş  çeşit enjeksiyon kalıplanmış bambu elyafını (kısa elyaf demetleri, alkali ile muamele edilmiş demetler ve buharla patlatılmış elyaf demetleri) incelemiştir. En yüksek eğilme mukavemeti

buharla eritilmiş lifler ile elde edilmiştir. Jüt elyaf / PLA kompozitlerinin mekanik, termal ve aşınma performansı, elyaf yüzey işleminin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. İşlemler alkali, permanganat, peroksit ve silan ile yapılmıştır. Yüzey işlemleri çekme ve eğilme özelliklerinde iyileşme ve darbe mukavemetinde azalma ile sonuçlanmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları, silanla işlenmiş kompozitler için daha yüksek bir termal stabilite göstermiştir [26].

2.3 Biyokompozitler

Biyokompozitler, odun lifleri (sert odun ve yumuşak odun) veya odun dışı lifler (örneğin pirinç samanı, kenevir, muz, çam elması, şeker kamışı, palmiye ağacı yağı, jüt, sisal ve keten) gibi doğal liflerin (biyolifler) hem yenilenebilir hem de yenilenemeyen kaynaklardan elde edilen polimer matrislerle kombinasyonudur. 'Biyokompozitler' terimi, en az bir bileşenin biyo esaslı olması gereken kompozit malzemeleri genel olarak kapsamaktadır;

(i) biyolojik olarak parçalanmayan petrol türevi polimerler, örneğin poliolefinler polyester, epoksi, vinil ester, fenolikler gibi biyo elyaf takviyeli polimerler

(ii) biyolifler (jüt) ile takviyelendirilen biyopolimerler (örneğin P LA) ve

(iii) cam veya karbon gibi sentetik elyaflarla takviyelendirilmiş biyopolimerler.

Biyo-liflerle takviyelendirilmiş biyopolimerler genellikle yeşil kompozitler olarak adlandırılır. Nişasta, proteinler vb. gibi çeşitli reçineler ve keten, rami, kenaf, jüt vb. gibi lifler, birçok uygulama için biyokompozitlerin üretiminde kullanılmıştır. Birçok durumda, kompozitlerin sadece bir bileşeni, ya elyaflar ya da reçine, biyolojik olarak parçalanabilir olmuştur. Bu tür yarı yeşil kompozitler, kullanım ömürlerinin sonunda aynı bertaraf sorununa sahiptir. Bu tür yarı yeşil kompozitlerin çoğu, sırasıyla 100 MPa veya 200 MPa ve 1 GPa ila 4 GPa aralığında orta derecede gerilme mukavemetine ve sertliğe sahiptir. Sonuç olarak, uygulamaları yalnızca kritik olmayan ve yük taşımayan ambalaj, muhafaza vb. parçalarla sınırlıdır. Yüksek mukavemet ve sertliğin gerekli olduğu yük taşıyan uygulamalarda kullanılamazlar. Bununla birlikte, biyokompozitler cam takviyeli kompozitlere gerçekçi bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır ve yenilenebilir kaynaklardan elde edildikleri için, büyük ölçekli kullanımları ile malzeme maliyetleri önemli ölçüde azaltılabilir. Şeker kamışından elde edilen elyaf ve reçinelere sahip 'Polyflax' gibi %100 yenilenebilir biyokompozitler artık mevcuttur. Otomotiv ve havacılık endüstrilerinde yeni yüksek teknoloji malzemelerine yönelik talepler, doğal lifler ve biyo bazlı reçineler ve polimerler kullanan biyokompozitler için giderek daha büyük bir pazar yaratabilir. Şu anda, maliyet ve performans açısından petrol bazlı malzemelerin yerini alması güçtür. Petrol bazlı malzemelerin hemen %100 yerine geçmesi gerekli değildir [27].

Uygulanabilir bir çözüm, gerçek dünya uygulamaları için gerekli maliyet performans özelliklerine sahip faydalı ürünler üretmek üzere hem petrol hem de biyo kaynakların farklı özelliklerini ve faydalarını birleştirmektir;

- (a) düşük biyo bazlı içerikli ürün (%20 veya daha az biyo bazlı malzeme
- (b) Orta biyo bazlı içerikli ürün (%21-50 biyo bazlı içerik
- (c) Yüksek biyo bazlı içerikli ürün (%51-90 biyo bazlı içerik) [27] .

2.3.1 Biyopolimer

Biyopolimerler genellikle biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerdir. Bu polimerlerin üretimi için kullanılan girdi malzemeleri yenilenebilir (tarımsal bitkiler veya hayvansal ürünlere dayalı) veya sentetik olabilir. Dört ana biyopolimer türü vardır ve sırasıyla şunlara dayanır: 1. Nişasta, 2. Şeker, 3. Selüloz, 4.Sentetik malzemeler. Biyolojik olarak parçalanabilen doğal polimerlerin sınıflandırılmasının bir başka yolu da kaynaklar temeline dayanmaktadır a) Polisakkaritler b) Proteinler c) Doğrudan fermantasyon yoluyla biyo poliesterler d) Doğal olarak oluşan diğer biyo eski enerjik malzemelere potansiyel bir alternatif.

Kimya sektöründe biyo bazlı polimer üretimini uygulamayı düşünen paydaşlar için bu teknoloji aşağıdakilere katkıda bulunabilir

- (a) benzin tüketiminin azaltılması
- (b) fosil yakıt ithalatına bağımlılığın göreceli olarak azaltılması
- (c) sera gazı emisyonlarının azaltılması
- (d) polimer üretimiyle ilişkili deşarjın azaltılması atık sistemi
- (e) zararlı katı atık birikiminin azaltılması
- (f) tarım sektöründe istihdam artışı (örn. hasat).

2.3.2 Takviyeler

Bir kompozitin temel mühendislik özellikleri ağırlıklı olarak süreksizlik fazının mekanik ve fiziksel özelliklerinden doğmaktadır. Elyaf takviyeli kompozit malzemedeki elyaflar malzemeyi güçlendirmeye yararken, matris önemli ölçüde daha düşük gerilme mukavemeti ve daha fazla elastikiyet ile yapışkan bir bağlayıcı görevi görür. Uygun takviye liflerinin belirlenmesi için diğer seçim kriterleri şunlardır; maksimum uzama, ısı direnç, lifler ve matris arasındaki yapışma, mekanik davranış, uzun dönem davranışı, fiyat ve işleme maliyetleri.

Alternatif olarak, dolgu maddeleri nihai ürünün fiyatını düşürmek veya reçinenin fiziksel, reolojik veya optik özelliklerini değiştirmek için bir polimer matris ile de kullanılır. Materyal ve proses gereksinimlerinin artmasıyla birlikte, matris polimere ait olmayan yeni fonksiyonel özellikler oluşturmak için polimere dolgu maddeleri ve parçacıklar eklenmektedir. Bazı dolgu maddelerinin (örneğin talk) eklenmesi çekirdeklenme oranlarını artırarak hem daha hızlı çevrim sürelerine hem de parçalarda kristalitenin artmasına ve dolayısıyla daha iyi ısı direncine yol açabilir [28].

Elyaf ve dolgu maddelerinden maksimum fayda sağlamak için, elyafların/dolgu maddelerinin matris içinde eşit dağılımını da içeren çeşitli faktörler göz önünde bulundurulmalıdır. Bu genellikle eriyikten birleştirme sırasında elyafların/dolgu maddelerinin kontrollü bir şekilde eklenmesi, karışımın görsel veya mikroskopik olarak incelenmesi, üretim hızı, sıcaklık, rpm gibi proses parametrelerinin optimize edilmesiyle elde edilir. Daha ince partiküller daha yüksek tokluk ve daha iyi görünüm sağladığından, dolgu partikül boyutunun optimizasyonu da önemlidir; ancak işleme maliyeti artabilir. Elyaf/dolgu ilavesiyle ilgili zorluklar arasında viskozitenin artması, kayma ısınması, bozunma (moleküler ağırlık ve renk kaybı), ince cidarlı parçaları doldurma kabiliyetinin azalması, kötü görünüm (renklilik ve opaklık) ve biyolojik bozunabilirliğin değiştirilmesi sayılabilir [29].

2.3.2.1 Doğal elyaf takviyesi

Doğal elyaf takviyeli PLA kompozitler, hem takviye (doğal elyaf) hem de matris (PLA) yenilenebilir kaynaklardan elde edildiği için tercih edilmektedir. Doğal elyaflar cam, karbon, aramid ve benzeri geleneksel takviye elyaflarına çevre dostu alternatifler olarak kabul edilmektedir. Doğal elyaflar üç kategoriye ayrılabilir: bitkisel (pamuk, jüt, keten, kenevir, vb.), hayvansal (yün, ipek, vb.) ve mineral elyaflar (asbest, inorganik bıyıklar, vb.). Genel olarak, bitki elyafları doğal elyaf takviyesi olarak daha popüler bir şekilde kullanılmaktadır. Bu lifler arasında en çok kullanılanlar keten, jüt, sisal, rami, kenevir, kenaf ve pamuktur. Bitki elyafları genel olarak odun dışı (bitkisel elyaflar) ve odun elyafları olarak sınıflandırılabilir [30].

2.3.2.2 Bitkisel elyaf takviyeleri

Bitki lifleri, güçlü polarize hidroksil grupları içerdiklerinden doğaları gereği hidrofiliktir. Tüm takviye bitki lifleri, ağaçlar, bitkiler ve tahıllar şeklinde dağılmış, en bol bulunan yenilenebilir biyomateryal olan lignoselülozlardan elde edilir [31]. Bu elyafların ana bileşenleri selüloz (a-selüloz), hemiselüloz, lignin, pektinler ve mumlardır. Lignoselülozik doğal elyafların takviye

etkinliği, selülozun doğası ve kristalinitesi ile bağlantılıdır. Bitkisel elyaf takviyeli PLA kompozitlerle ilgili zorluklar şunlardır:

. Hidrofilik elyaf ve hidrofobik PLA matrisi arasındaki zayıf arayüzey yapışması nedeniyle karıştırmada zorluklar.

. Bitkisel elyaflar daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğradığından, bitkisel elyaf kompozitlerin işleme sıcaklığı 200 °C'nin altında veya altında olacak şekilde sınırlandırılmıştır.

. Doğal liflerin yüksek nem emilimine yol açarak

şişme ve ara yüzeylerde boşlukların varlığı, zayıf mekanik özelliklere neden olur ve kompozitlerin boyutsal kararlılığını azaltır.

. Düşük mikrobiyal direnç ve çürümeye yatkınlık, dayanıklı kompozit uygulamaları için bitki elyaflarının başarılı bir şekilde kullanılmasını kısıtlamakta, nakliye, depolama ve kompozit işleme sırasında ciddi sorunlar ortaya çıkarmaktadır.

. Boyutların ve mekanik özelliklerin homojen olmaması (aynı yetiştiricilikteki münferit bitkiler arasında bile).

Doğal elyaf takviyeli polimer kompozitlere yönelik artan ticari ilgi ve çevre dostu malzemelere yönelik talepler nedeniyle, tamamen biyolojik olarak parçalanabilen bitki elyafı-PLA kompozitlerinin geliştirilmesi artmaktadır. Kompozit üretmek için PLA ile farklı doğal bitki lifleri kullanılmıştır. PLA için en çok çalışılan doğal lif takviyeleri kenaf, keten, kenevir, bambu, jüt, abaka, ananas yaprağı ve ağaç lifleridir (WF) [32, 33]. Bu geleneksel bitki liflerine ek olarak, son zamanlarda PLA kompozitlerinin hazırlanması için kamış lifleri de kullanılmaktadır [33].

Film-yığma yöntemi kullanılarak sıkıştırma kalıplama ile hazırlanan kenaf elyaf takviyeli PLA lamine kompozitler, alkali ve silanla muamele edilmiş elyaflar kullanıldığında üstün mekanik özellikler ve elyaf matris yapışması açısından umut verici sonuçlar göstermiştir [31]. Keten elyaf takviyeli PLA kompozitler de daha iyi mekanik performanslar göstermiştir [34]. PLA-kenevir lifi kompoziti, alkali ile muamele edilmiş kısa kenevir liflerinin %40 hacim fraksiyonu sıcak pres yöntemiyle takviye edildiğinde yüksek çekme mukavemeti göstermiştir [35]. Bambu elyafı (BF) da PLA ile birlikte kullanılarak kompozitlerin darbe dayanımını, eğilme dayanımını ve saf PLA'nın ısı direncini arttırmak için kullanılmıştır. BF, ham bambudan sodyum hidroksit işleme veya buhar püskürtmesi ile ekstrakte edilmiştir [36]. En yüksek eğilme mukavemeti,

buharla üflenen filamentler PLA matrisine yerleştirildiğinde elde edilirken, BF demetinin artan elyaf uzunluğu ile darbe mukavemeti de iyileştirilmiştir.

2.3.2.3 Hayvansal elyaf takviyeleri

Bitki bazlı elyaf takviyeleri sıklıkla kullanılmış ve incelenmiş olsa da, hayvan bazlı elyaflar üzerine çok az araştırma yapılmıştır. Tavuk tüyü, ipek ve yün, yüksek kaliteli hayvansal bazlı elyafların elde edilebileceği bazı kaynak materyal örnekleridir [37]. Tavuk tüyünden elde edilen keratin lifleri (TTF), tamamen biyolojik olarak parçalanabilen bir kompozit elde etmek için PLA matrisini güçlendirmek amacıyla kullanılmıştır [37]. TTF, yüzey tokluğu, esneklik, yüksek en-boy oranı, hidrofobiklik ve karmaşık bir şekilde oluşturulmuş bir geometrik yapı ile karakterize edilen oldukça organize bir morfoloji gibi çeşitli ayırt edici özelliklere sahiptir. PLA numunelerinin çekme modülü ve kopma uzaması, az miktarda TTF eklenerek iyileştirilmiştir. PLA matrisi ile takviye olarak hayvan liflerinin bir başka kullanımında, yüksek mukavemetli örümcek ve ipekböceği ipekleri, potansiyel biyomedikal ve ortopedik uygulamalar için biyouyumlu ve biyolojik olarak emilebilir polimer bazlı kompozit üretmek için PLA ile birleştirilmiştir [38].

2.3.2.4 Sentetik elyaf takviyesi

Sentetik elyaf takviyeleri, üstün özelliklere sahip olan kompozitleri üretmek amacıyla polimer matrisleri güçlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin cam elyaf takviyeli kompozitler, yüksek mukavemet/ağırlık oranı, iyi boyutsal kararlılık, ısıya, neme ve korozyona karşı iyi direnç, iyi elektrik yalıtımı, imalat kolaylığı ve nispeten düşük maliyet gibi olumlu özelliklere sahiptir. PLA matrisi ile takviye olarak 18 mm çapında ve 70 GPa Young modülüne sahip sürekli filamentler halinde bulunan takviye edici cam elyaflar kullanılmıştır [39]. Kuaterner fosfat bazlı bir camdan (KFC) üretilen kırılmış elyaflar, daha sonra PLA'yı güçlendirmek için kullanılan rastgele yönlendirilmiş dokunmamış matlar üretmek için de kullanılmıştır [40]. Kısa cam elyaflar yaklaşık 460 MPa gerilme mukavemetine ve yaklaşık 50 GPa gerilme modülüne sahiptir. Biyoaktif camdan üretilen elyaflar, enjeksiyon kalıplama makinesi kullanılarak kompozit çubuklar üretmek için %40'a varan hacim oranlarında PLA ile de kullanılmıştır [41]. Bu tür cam elyaf takviyesi, tek başına polimer ile karşılaştırıldığında kompozitin hem gerilme mukavemetini hem de modül özelliklerini önemli ölçüde geliştirmiştir.

Saf PLA polimeri, düşük eğilme sertliği ve kesme mukavemeti sınırlamalarından etkilenmektedir ve yüksek yük taşıyan bir kemiğin kırılığını sabitlemek için yeterli değildir. Buna göre, rastgele yönlendirilmiş, kırılmış karbon fiberlerle güçlendirilmiş PLA bazlı

kompozitler, kısmen parçalanabilir kemik plakaları üretmek için kullanılmıştır [42]. Elyaf takviyesi üstün mekanik özelliklerle sonuçlandı; ancak iyileştirmeler yüksek yük altında kullanım için yeterli değildi. Bu nedenle uzun karbon fiber yönlü-katmanlı kompozit laminatlar incelenmiştir. Kompozit mikromekanik analiz, uzun karbon fiber takviyeli PLA kompozit plakalar için optimum fiber yerleşiminin belirlenmesinde kullanılmıştır. 0/45 derece lamine dizilimi ile gelişmiş mekanik performanslar elde edilmesine rağmen, hidrolitik bozunma özelliklerinin sulu ortamlarda delaminasyonu önlemek için yetersiz olduğu bulunmuştur [43].

2.3.3 Organik dolgu takviyesi

Organik dolgu maddeleri biyolojik olarak parçalanabilir olma avantajına sahiptir. PLA matrisi ile kullanılan doğal organik dolgu maddeleri arasında en önemlileri odun unu, nişasta, pirinç kabuğu, şeker pancarı posası, yağlı tohum bitkileri vb.

2.3.3.1 Ahşap esaslı dolgu

Odun unu kullanımı malzeme maliyetlerini azaltabilir ve düşük yoğunluk, yüksek özgül sertlik ve biyolojik olarak parçalanabilirlik gibi belirli özellikler sağlayabilir. Odun unu dolgulu PLA kompozitleri eriyik birleştirme ve enjeksiyon kalıplama ile hazırlanmıştır. Odun unu içeriği arttıkça, PLA kompozitlerinin termal bozunma sıcaklığı ve Tg değeri hafifçe düşerek zayıf termal kararlılığa işaret etmiştir. Bu durum kısmen hidrofilik odun unu ile hidrofobik PLA matrisi arasındaki zayıf arayüzey yapışmasına bağlanmıştır. Geri dönüştürülmüş ahşap lifleri (RWF'ler), gelişmiş malzeme özelliklerine sahip tamamen biyo-bazlı ve biyolojik olarak parçalanabilir bir kompozit üretmek için PLA matrisi ile dolgu maddesi olarak kullanılma potansiyeli de göstermiştir [44]. Elyaf sert ve yumuşak ağaç karışımından oluşuyordu: kavak, meşe, çam, ıhlamur vb. Kompozit, kinetik bir karıştırıcı ve bir enjeksiyon kalıplama makinesi kullanılarak ağırlıkça %10 ve %20 RWF yükleme seviyeleri ile işlenmiştir.

2.3.3.2 Tarımsal atık bazlı dolgu

Son zamanlarda, ahşap bazlı hammaddelerin ikamesi olarak tarımsal atıklara olan ilgi önemli ölçüde artmıştır. Pirinç sapları, bol miktarda bulunan önemli bir tarımsal atıktır. Genel olarak pirinç sapları, pirinç kabukları, yaprak kılıfları, sap yaprak bıçakları, sap demet ve düğümleri ve sap köklerinden oluşur. Bu bileşenlerin kimyasal bileşenleri, özellikle pirinç sapıyla güçlendirilmiş kompozitlerin özelliklerine farklı şekillerde katkıda bulunabilecek selüloz ve artık kül içeriği açısından farklılık göstermektedir. Pirinç sapı karbonhidrat bileşenleri diğer takviye edici doğal elyaflara benzer ve esas olarak hemiselüloz, selüloz ve lignin içerir.

Bakteriyel ayrışmaya karşı direnci ve yüksek silika içeriği (ağırlıkça %20'ye kadar) nedeniyle pirinç sapı, yapısal kompozitlerde dolgu maddesi olarak uygun görülmektedir [44]. Pirinç sapı ile güçlendirilmiş PLA bazlı eko-kompozitler tasarlanmış ve incelenmiştir [45, 46]. Elde edilen PLA/pirinç sapı kompozitlerinin özellikleri, piyasada bulunan ağırlıkça %20 cam elyaf ile güçlendirilmiş polipropilen kompozitlerle karşılaştırılabilir seviyededir [45]. Başka bir çalışmada, ağırlıkça %5 maleik anhidrit (MA) aşılı PLA bağlayıcı madde eklenerek pirinç kabuğu dolgululu PLA kompozitler hazırlanmıştır [47]. Kompozitlerin incelenmesi, pirinç kabuğu tarımsal atığının biyolojik olarak parçalanabilen çevre dostu bir dolgu maddesi olarak etkili bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

Alternatif yağlı tohum bitkileri olan cuphea, lesquerella ve milkweed'in tarımsal yan ürünleri de PLA reçinesi ile doğal dolgu maddesi olarak kullanılmıştır [48]. Dünyada 2005 yılında yaklaşık 660 milyon ton yağlı tohum mahsulü hasat edilmiştir ve bu da yaklaşık 120 milyon ton bitkisel yağ karşılık gelmektedir. Cuphea, kaprik asit gibi doymuş orta zincirli yağ asitleri bakımından zengin yağ üretir. Lesquerella tohumu Amerika Birleşik Devletleri'ne özgüdür ve yaklaşık %30 protein ve %25-30 yağ içerir, bunun %55-60'ı bir hidroksi yağ asidi (HFA) olan lesquerolik asittir [48]. Yaklaşık %7-10 artık yağ içeren preslenmiş tohum kekleri, çift vidalı ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama yoluyla PLA ile birleştirilmiştir. Dolgu maddesi içeriğindeki artışla birlikte, tüm PLA kompozitlerinin gerilme mukavemetleri azalmış ve PLA-cuphea kompozitleri artan sertlik sergilerken, PLA/lesquerella ve PLA/milkweed kompozitlerinin modülü biraz azalmıştır. Cuphea ve lesquerella ilavesi uzamada önemli bir fark göstermezken, süt otu uzamada ciddi bir artış (%50-200) göstermiş, ancak uzama değeri artan dolgu maddesi miktarıyla azalmıştır. PLA-süt otu kompozitleri, mumsu maddenin plastikleştirme etkisi nedeniyle kırılma noktasından önce sünek davranış göstermiştir [48].

2.4 Biyokompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Katkı Malzemeleri

Polimer karışımlarındaki katkı malzemeleri, polimer materyalinin üretim sürecinde, kalıplandığında veya kullanıma sunulduğunda istenen özellikleri elde etmek üzere bilinçli bir şekilde eklenen materyallerdir. Bu katkılar, genellikle polimerin kendine özgü özelliklerini iyileştirme, işlenebilirliğini artırma, dayanıklılığını güçlendirme veya belirli bir endüstriyel uygulamaya özgü gereksinimlere uyum sağlama amacını taşır. Bu bağlamda, katkı malzemeleri, polimer karışımlarının mükemmel performans ve özelliklerle donatılmasını hedefler.

Bu katkı malzemelerinin doğru seçimi ve kullanımı, plastik malzemenin ömrünü uzatma kapasitesine sahiptir. Uygun katkıları eklenerek malzeme, çevresel etkenlere daha dayanıklı hale getirilebilir ve uzun ömürlü olabilir. Ayrıca, işlenebilirlik özellikleri üzerinde olumlu etkiler sağlanarak üretim süreci daha verimli hale getirilebilir. Bu durum, işleme süreçlerinde daha az enerji tüketimi ve daha az atık üretimi gibi sürdürülebilir üretim avantajlarına yol açabilir.

Katı kullanımı, plastik malzemenin temizliğini artırabilir ve son ürünün yüksek kalitede olmasına katkıda bulunabilir. Ayrıca, doğru katkı maddeleri seçilerek üretim sürecinde oluşabilecek sorunlar önlenerek, hatalar minimize edilebilir. Bu, genel maliyet etkinliğini artırabilir ve endüstriyel uygulamalarda rekabet avantajı sağlayabilir.

Farklı formlarda bulunan katkı malzemeleri, çeşitli uygulama gereksinimlerini karşılamak üzere seçilebilir. Sıvı katkı malzemeleri genellikle homojen bir karışım elde etmek için kullanılırken, toz veya pelet formundakiler spesifik özellikler eklemek veya güçlendirmek için tercih edilebilir. Bu esneklik, çeşitli endüstriyel sektörlerde ve uygulamalarda geniş bir kullanım alanı sağlar.

Sonuç olarak, polimer karışımlarındaki katkı malzemeleri, plastik endüstrisinde önemli bir rol oynar ve malzemenin genel performansını, işlenebilirliğini ve ekonomik verimliliğini artırmak için stratejik bir araçtır. Bu nedenle, doğru katkı malzemesinin seçimi ve etkili kullanımı, malzemenin istenilen özelliklere en iyi şekilde uyum sağlamasını sağlamak açısından kritik öneme sahiptir.

2.4.1 Antep fıstığı kabuğu

Antep fıstığı (*Pistacia vera* L.) insanlık tarihinde bilinen en eski kuruyemişlerden biridir. Antep fıstığı işleme endüstrisi atık olarak büyük miktarlarda fıstık kabuğu üretmektedir. Her yıl milyonlarca ton antepfıstığı kabuğu çöpe atılmakta, yakılmakta ya da tarlada bırakılmaktadır. Bu nedenle, Antep fıstığı kabuklarının dolgu polimer kompozitleri olarak kullanılması ekonomik ve çevresel açıdan çok önemlidir. Antep fıstığı kabukları çoğunlukla orkide, hayvan yemi, ahşap katkı maddeleri vb. için bir ortam olarak kullanılmıştır [49].

Antep fıstığı kabuğu partikülleri %47,08 selüloz, %26,56 hemiselüloz, %13,74 lignin, %7,52 nem, %0,92 mum ve %4,18 külden oluşmaktadır. Antep fıstığı kabuğu parçacıklarının selüloz içeriği %47,08'dir ve bu oran bazı doğal liflerden daha düşüktür [50], ancak fındık, badem, ceviz, yer fıstığı ve kestane gibi diğer kabuklu yemiş parçacıklarından daha yüksektir [51]. Bu durum, Antep fıstığı kabuğu parçacıklarıyla dolgulanmış polimer kompozitin mekanik ve termal özelliklerinin diğer kabuklu yemişlerden daha yüksek olabileceğini göstermektedir.

Antep fıstığı kabuğu parçacıkları yüksek mukavemet ve elastik özelliklere sahiptir. Bu dolgu maddesi ile polimer kompozitlerin hazırlanması birçok teknik uygulama için uygundur. Gürü ve arkadaşları alev geciktirici olarak uçucu kül kullanarak Antep fıstığı kabuğu dolgululu polimer kompozit yonga levhanın termal özelliklerini ve yanma özelliklerini araştırmıştır. Antep fıstığı kabuğu parçacıklarının geliştirilmiş yüzey, sertlik ve alev geciktirici özellikleri nedeniyle inşaat uygulamalarında güvenli ve ekonomik bir şekilde kullanılabilceği sonucuna varılmıştır [52].

Antep fıstığı kabuğu mikropartikülleri ile doldurulmuş kauçuk matrisin mekanik, termal ve morfolojik özelliklerini araştırmıştır. Sonuçlar, kopma uzamasının %25'e kadar arttığını, ayrıca SEM görüntülerinde farklı partikül boyutlarına sahip partiküllerin yığılmasının gözlemlendiğini ve daha büyük partiküllerin numunenin kırılması için zayıf noktalara neden olduğunu göstermiştir [53].

Çalışmada, Antep fıstığı kabukları ile dolgulanmış polyester kompozitlerin çekme, eğilme ve Charpy darbe davranışları değerlendirilerek, Antep fıstığı kabuğu partiküllerinin polyester reçineler için dolgu maddesi olarak kullanılma olasılığı araştırılmıştır. Çekme darbe dayanımı, eğilme darbe dayanımı ve charpy darbe dayanımı testleri, antep fıstığı kabuğu tozu ilavesinin polyester matris bazlı kompozitlerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Testler, Antep fıstığı kabuğu partiküllerinin konsantrasyonuna bağlı olarak mekanik özelliklerde bir iyileşmenin yanı sıra bozulma olduğunu göstermiştir. Ayrıca, ağırlıkça %10'un üzerindeki konsantrasyonlarda partikül agregasyonu meydana gelir. Antep fıstığı kabuklarının yüksek konsantrasyonlarında mekanik özelliklerde önemli kayıplar bulunsada, çevre dostu, düşük maliyetli bir polimer kompozit üretimi, partikül dolgu maddesi olarak antep fıstığı kabuklarının kullanılmasının bir avantajı olarak düşünülebilir [54]. Diğer bir araştırmada, doğal dolgu maddesi olarak antep fıstığı kabuklarının kullanılabilme olasılığı epoksi matrisi kullanılarak incelenmiştir [55]. Dolgu maddesinin yüklenmesi ile nem emiliminde bir artış gözlemlenmiştir.

Yapılan çalışmaların sonuçlarının analizi, Antep fıstığı kabuğu partiküllerinin iyi yapısal ve termal özelliklere sahip olduğunu ve yüzey enerjisinin, biyo-dolgu olarak potansiyel kullanımı ile sentetik ve yapay dolgu partiküllerine en iyi alternatifin yerini alabileceğini göstermektedir.

Bu nedenle tez amacı, antep fıstığı kabuğunun dolgu miktarını artırıp PLA matrisin içindeki davranışı incelemek ve literatüre yeni sonuçlar eklemektir.

2.4.2 Pirinç kabuğu

Pirinç kabuğu (RH) bol miktarda bulunan bir tarımsal yan üründür: aslında, dünya çapındaki yıllık pirinç üretiminin beşte birini oluşturmaktadır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü tarafından yayınlanan " Pirinç Piyasası Takibi" raporundaki verilere dayanarak, 2012 yılı için yıllık küresel çeltik üretimi 729 milyon ton olarak tahmin edilmiştir, bu da 150 milyon tondan fazla RH üretimi anlamına gelmektedir [56]. RH halihazırda farklı alanlarda (biyo-gübre, hayvancılık malzemesi, emici ve yapı malzemesi veya haşere kontrol maddesi olarak [57]) kullanılmasına rağmen, hala genellikle pirinç öğütmenin bir atık ürünü olarak kabul edilmekte ve bu nedenle genellikle açık havada yakılmakta veya boş arazilere dökülmektedir. Ayrıca, RH'nin yüksek kalorifik değeri (4012 Kcal/kg) göz önüne alındığında yenilenebilir bir yakıt olarak enerji tesislerinde de kullanılabilceği bilinmektedir [58]. Gerçekten de, yanması sırasında ağırlıkça %20-25 oranında, %90'dan fazla silika ve eser miktarda diğer metal oksitleri içeren pirinç kabuğu külü (RHA) ortaya çıkmaktadır [59].

Mevcut senaryoda birçok araştırmacı, endüstriyel atık olarak bol miktarda bulunmaları ve ucuz maliyetlerini göz önünde bulundurarak RH ve RHA'nın olası kullanımlarına odaklanmıştır. RH ana bileşenleri sırasıyla selüloz (%38,3), hemiselüloz (%31,6), lignin (%11,8) ve silikadır (%18,3) [60]. Yüksek içeriği nedeniyle, RH [61,62] ve pirinç samanından [63] farklı selüloz ekstraksiyon prosedürleri araştırılmıştır. Öte yandan, bol miktarda silika bulunması da olası bir endüstriyel kullanım için çok ilginç ve yararlı olarak değerlendirilmektedir. Literatürde RH'den silika ekstraksiyonuna ilişkin çeşitli raporlar yayınlanmıştır [64-66].

Çevre kirliliği konularına artan ilgi ve enerji ve malzeme kaynaklarının korunması gerekliliği nedeniyle, RHA ve türevi silikanın farklı uygulamalarda (çimentolarda dolgu maddesi, gübre ve katalizör taşıyıcıları) kullanımı teşvik edilmiştir [67-68]. Ayrıca, bu silikanın farklı polimer matrisleri için de iyi bir dolgu maddesi olduğu kanıtlanmıştır [69-70]. Örnek olarak, Fuad ve arkadaşları [71] RHA'dan silika içeren polipropilen bazlı kompozitler hazırlamış ve elde edilen özellikleri değerlendirmiştir. RH'den elde edilen silika ile birleştirilen ana polimerler genellikle poliolefinler veya doğal kauçuklardır. Sadece son zamanlarda, silikanın termal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisine özellikle dikkat edilerek polilaktik asit için bazı girişimler yayınlanmıştır [72-73]. Aslında, yüksek oksijen geçirgenliği ile birlikte bu özellikler, yüksek fiyatının ötesinde PLA'nın ana dezavantajlarını temsil etmektedir: ambalajlamada yaygın olarak kullanılan polimerlerle karşılaştırıldığında, fiyatı endüstriyel bir kullanımı güçlü bir şekilde sınırlamaktadır.

Bu nedenle, özellikle ekonomik ve sürdürülebilir bir süreç öngörülüyorsa, çevresel etkiye bakılmaksızın, saf RH veya silika (RH'den türetilmişse daha iyi) gibi ucuz bir dolgu maddesinin kullanılması son derece avantajlı olabilir. Bildiğimiz kadarıyla, şu anda gıda ambalajlarında kullanılan en yaygın biyo bazlı ve gübrelenebilir malzemeyi temsil etmesine rağmen, hiç kimse RH'den elde edilen silikanın polilaktik asit, PLA için dolgu maddesi olarak kullanımını üzerine bilimsel bir çalışma yapmamış ve yayınlamamıştır.

Bu nedenle bu tezin amacı, ekstrüzyon gibi endüstriyel bir teknoloji kullanarak kolayca ölçeklendirerek ekonomik ve sürdürülebilir bir süreçle gelişmiş performanslara sahip PLA ve RH'den elde edilen silikadan oluşan biyokompozitler hazırlamaktır.

2.4.3 Uyumlaştırıcı ajan

PLA matrisi ve elyaflar arasında iyi bir yapışma sağlamanın bir başka yolu da bağlayıcı madde kullanımınıdır. Bağlayıcı maddeler genellikle matris polimer ile arayüzey yapışmasını arttırmak için cam elyaflar veya kaplanmış dolgu maddeleri ile birlikte kullanılır [74]. Bağlama maddesi olarak genellikle maleik bileşikler ve silanlar kullanılır. Çoğu durumda, bağlayıcı madde arayüzey bölgesindeki çapraz bağlanma derecesini iyileştirir ve uygun bir bağlanma sonucunun yanı sıra elyaf ve matris arasındaki etkileşimler için mevcut yüksek yüzey alanının oluşturulmasını sağlar. Maleiklanmış bağlayıcı maddelerin anhidrit grupları ile doğal elyafların hidroksil grupları arasındaki etkileşimler, elyaf ve matris arasındaki uyumsuzluk sorunlarının üstesinden gelebilir. Silan bağlayıcı maddeler suda veya bir çözücüde hidrolize uğrayarak silanole dönüşür ve bu da doğal elyafların OH grubu ile reaksiyona girerek elyaf yüzeyine kemisorbe olan hücre duvarına stabil kovalent bağlar oluşturur [75].

2.4.4 Darbe dayanımı arttırıcı

Çoğu plastik malzeme aşırı kırılmalardan muzdariptir; başka bir deyişle, bir gerilime maruz kaldıklarında önemli bir deformasyon olmadan kırılırlar. Modifiye edilmemiş PVC veya PS oda sıcaklığında kırılmandır, bunun yerine poliamidler ve poliolefinler oda sıcaklığında sünektir ve düşük sıcaklıklarda kırılmalara hale gelir. Polimer belirli bir uygulamada darbe gereksinimlerini karşılamadığında bir darbe dayanımı arttırıcıya ihtiyaç duyulur.

Genel olarak, darbe dayanımı arttırıcılar, polimer matrisine kıyasla daha düşük bir modül ve düşük bir camsı geçiş sıcaklığı ile elastomerik veya kauçuksu yapıdadır. Kauçuksu faz aynı zamanda ana polimer ile iyi bir uyumluluk ve ince bir partikül boyutu dağılımı göstermelidir. Darbe dayanımı arttırıcılar, plastik hammaddelerine koymak için oldukça faydalı bir bileşiktir.

Üretilen plastik hammaddelerin tokluğunu ve dayanıklılığını artırmak için eklenirler. Aradığınız darbe dayanımı miktarı, ne kadar darbe düzenleyici eklenmesi gerektiğini belirleyecektir. Bir plastik hammaddesine ne kadar darbe dayanım arttırıcı eklediğinize bağlı olarak, sertlik ve dayanıklılık seviyesi değişecektir. Belirli bir uygulama için ihtiyacınız olandan daha fazlasını kullanmamak gibi, doğru miktarda darbe düzenleyiciler kullanarak para ve zamandan tasarruf edebilirsiniz.

Genel amaçlı darbe modifikasyonu düşük seviyede bir darbe modifikasyonudur. Bu uygulama için sadece %10'dan daha az miktarda darbe dayanımı arttırıcı ihtiyacınız vardır. Ayrıca tüm uygulamaların başarılı olması için reaktif gruplar içermesi gerekli değildir. Bu darbe modifikasyonu seviyesi, oda sıcaklığında makul miktarda darbe mukavemeti ile sonuçlanacaktır ancak düşük sıcaklık darbe mukavemeti gerekliliklerini dikkate almaz. Düşük sıcaklıklarda dayanıklılık, tokluk ve kırılmaya karşı direnç göstermesi için bir hammaddeye ihtiyaç duyduğunuz durumlarda, düşük sıcaklık darbe modifikasyonları uygulamanız gerekecektir. Dondurucular gibi birçok ev aleti bu seviyede bir darbe modifikasyonu gerektirecektir. Bu darbe modifikasyonunu yapmak için %5-15 arasında reaktif modifiye ediciye ihtiyacınız olacaktır. Bir malzemenin yüksek hızda düşük sıcaklığa ulaşsa bile güçlü kalmasını istediğiniz uygulamalar için süper toklukta darbe modifikasyonuna ihtiyacınız vardır. Süper tokluğa ulaşmak için, düşük Tg değerine sahip %20-25 oranında reaktif bir darbe dayanımı arttırıcı kullanmanız gerekir [76].

2.4.5 Cam elyaf

Cam elyaflar, polimer matrisli kompozitler için tüm takviye elyaflar arasında en yaygın olanıdır. Cam elyafların başlıca avantajları düşük maliyet, yüksek çekme mukavemeti, yüksek kimyasal direnç ve mükemmel yalıtım özellikleridir. Dezavantajları ise nispeten düşük gerilme modülü ve yüksek yoğunluk, kullanım sırasında aşınmaya karşı hassasiyet, nispeten düşük yorulma direnci ve yüksek sertliktir.

Elyaf takviyeli plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan iki cam elyaf türü E-cam ve S-camdır. C-camı olarak bilinen başka bir tür, asitlere karşı E-camının sağladığından daha fazla korozyon direnci gerektiren kimyasal uygulamalarda kullanılır. E-camı, piyasada bulunan tüm takviye elyafları arasında en düşük maliyete sahiptir, bu da elyaf takviyeli plastik endüstrisindeki yaygın kullanımının nedenidir. Başlangıçta uçak bileşenleri ve füze muhafazaları için geliştirilen S-camı, kullanımdaki tüm lifler arasında en yüksek gerilme

mukavemetine sahiptir. Bununla birlikte, bileşimsel farklılık ve daha yüksek üretim maliyeti, onu E-camından daha pahalı hale getirir.

Yaygın olarak soda-kireç camında (pencere ve kap camları) olduğu gibi, tüm cam elyafların ana maddesi silikadır. Cam elyafların iç yapısı, rastgele bir şekilde düzenlenmiş silikon, oksijen ve diğer atomlardan oluşan üç boyutlu, uzun bir ağıdır. Bu nedenle, cam elyaflar amorf (kristal olmayan) ve izotropiktir (her yönde eşit özellikler).

Cam elyaflar, cam formülasyonundaki çeşitli bileşenler önce kuru olarak karıştırılır ve ateşe dayanıklı bir fırında yaklaşık 13708 °C 'de eritilir. Erimiş cam, platin bir burçta bulunan bir dizi delikten dışarı atılır ve hızla yaklaşık 10 mikron çapında filamentler halinde çekilir. Daha sonra, bir iplikçik halinde bir araya getirilmeden ve bir tambur üzerine sarılmadan önce tek tek filamentler üzerine koruyucu bir kaplama uygulanır. Kaplama, yağlayıcıların, antistatik ajanların ve bir bağlayıcının bir karışımıdır. Ayrıca, elyaflar ve formüle edildiği spesifik polimer matrisi arasında yapışmayı teşvik eden küçük yüzdelerde bir bağlayıcı madde içerebilir [77].

Günümüzde, tüm elyaf takviyeli kompozitlerin çoğunda takviye elyafı camdan yapılmaktadır. Bu nedenle, teknik uygulamaların çeşitliliği çok fazladır. Günümüz cam takviyeli plastik esaslı kompozitler (CTP) üretiminin farklı endüstriyel sektörlere dağılımı, inşaat sektörünün önde geldiğini ve bunu ulaşım endüstrisi, spor ve eğlence ürünleri, elektronik ürünler ve diğerlerinin izlediğini göstermektedir. Burada, modern cam elyaf kompozitlerin potansiyelini gösteren tipik uygulamalara kısa bir genel bakış verilmektedir.

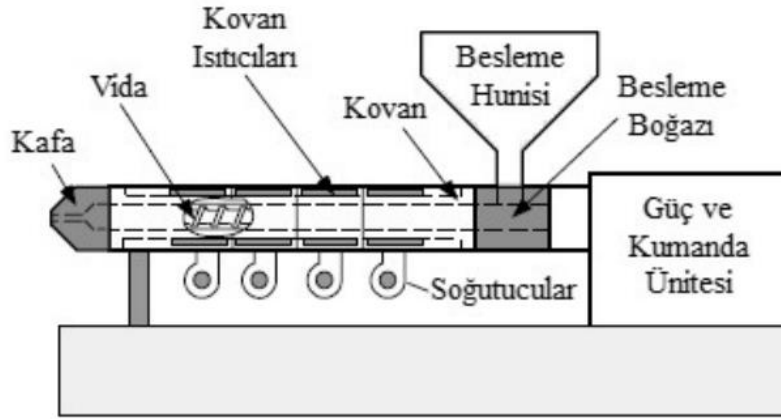
CTP 'nin inşaat sektöründeki çeşitli uygulama örnekleri mevcuttur, örneğin paneller, oluklu paneller, ışık kubbeleri, ışık kuyuları, çatı olukları, çatı pencereleri, kapı çevreleri, pencere kanopileri, bacalar, koping sistemleri vb. Bu tür bileşenler sadece korozyon ortamlarında dayanıklılık gereksinimlerini karşılamakla kalmaz, aynı zamanda azaltılmış ağırlık nedeniyle daha hızlı kurulum ve taşıma avantajları da sağlar. Günümüzde köprü tabliyeleri ve platformları da hafiflikleri, yüksek mukavemet/ağırlık oranları ve korozyon dirençleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. CTP 'nin gelişimi havacılık endüstrisinde başlamıştır ve günümüzde hala çok sayıda uygulaması bulunmaktadır. Karbon elyaflar ticari uçakların birincil yapılarında giderek daha fazla yer bulsa da, cam elyaflar için çoğunlukla tüm kabin içi (baş üstü kutuları, yan duvar ve tavan panelleri, tuvaletler, vb.) gibi sandviç yapılarda klasik uygulamalar vardır [36]. Dış uygulamalar ise uçağın radar sinyallerini geçiren radomunda ve kanatların ve pervanelerin kaporta yüzeylerinde bulunabilir. Birincil gövde yapılarındaki uygulamalar, GFRP'nin nispeten

düşük sertliği nedeniyle sınırlıdır. Sadece küçük uçaklarda ve yelkenli uçaklarda tüm gövde ve kanatlar genellikle CTP'den yapılır. Bununla birlikte, cam elyaflar en büyük ticari uçak olan Airbus A380'in üst gövde kabuklarında da bulunur. CTP ilk olarak ticari araçlar için panel ve kaplamaların seri üretiminde kullanılmıştır. 1970'lerden beri araba tamponları CTP'den yapılmıştır. Trim panelleri, kapı bileşenleri, bagaj kapakları, kaputlar gibi diğer parçalar bu tür kompozit malzemelerden yapılmıştır. Radyatör, soğutma fanı ve ön lambaları destekleyen ön bölme gibi kaput altı uygulamaları için görünmeyen parçalar, daha düşük yüzey kalitesi nedeniyle CTP 'den yapılmıştır. Bazı küçük seri spor otomobillerin gövdesi de CTP 'den yapılmaktadır. Otomobil endüstrisinde kompozit malzemelerin kullanımı, daha az enerji tüketimi için daha hafif otomobiller trendini takiben son günlerde önemli ölçüde artmaktadır ve cam elyaflar fiyat avantajı nedeniyle iyi bir adaydır. Eğlence ve spor endüstrisindeki birçok ürün, çadır direkleri, sırtla atlama direkleri, oklar, yaylar ve tatar yayları, hokey sopaları, sörf tahtaları, bowling topları, oltalar, mikrodalga pişirme kapları gibi hafif ve ucuz cam elyaf kompozitlerden yapılır. Rüzgar türbini kanatları, büyük CTP yapılarının klasik örnekleridir. Malzemenin, bu tür hafif bileşenlerin sertlik, mukavemet, dayanıklılık ve şok direnci gibi aerodinamik ve mekanik gereksinimleri için en uygun olduğu kanıtlanmıştır. Aynı zamanda türbin muhafazası için de kullanılır [78].

2.5 Biyokompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemler

Ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, basınçla kalıplama, tek aşamalı streç şişirme, film üfleme ve eriyik eğirme gibi birçok dönüştürme işleminde homojen bir PLA eriyiği oluşturmak için en önemli tekniktir.

Ekstrüzyon, PLA, üç bölümden oluşan diğer termoplastikler için geleneksel vidalar kullanılarak işlenebilir: 1) besleme bölümü, polimer peletlerini alan ve polimeri helezona ileten bir helezon görevi görür; (2) sıkıştırma veya eritme bölümü olarak da bilinen geçiş bölümü, peletleri sıkıştırmak ve kovanla temaslarını artırmak için uçuş derinliği kademeli olarak azalacak şekilde tasarlanmıştır; (3) ölçüm bölümü, gerekli miktarda erimiş polimeri doğru bir şekilde ölçmek için bir pompa görevi gören sabit ve sığ bir uçuş derinliği ile karakterize edilir. Vidanın uçuş uzunluğunun dış çapına oranı olan L/D oranı, eriyiğin kesme ve bekleme süresini belirler. Büyük L/D oranına sahip vidalar daha fazla kesme ısınması, daha iyi karıştırma ve ekstrüderde daha uzun eriyik kalma süresi sağlar. Ticari sınıf PLA reçineleri tipik olarak 24-30 L/D oranına sahip genel amaçlı bir vida ile donatılmış geleneksel bir ekstrüder kullanılarak işlenebilir.



Şekil 2.3. Tipik bir ekstrüder ve temel bileşenleri [38].

Reçine bozunmasını ve asetaldehit oluşumunu en aza indirmek için tipik olarak düşük kesme kuvveti ile karıştırma yapan PET işleme ekstrüder vidaları PLA reçinesinin işlenmesi için de uygundur [79]. PLA yaklaşık 1,24 g/mL yoğunluğa sahiptir ve bu poliolefinlerden (0,91-0,96 g/mL) çok daha yüksektir. PLA, poliolefinler için tasarlanmış ekstrüderlerde işlenebilirken, ekstrüder zaten vida tahrikinin maksimum gücüne yakın çalışıyorsa, ekstrüder, önemli ölçüde daha yüksek yoğunluğu nedeniyle PLA'yı işlemek için yeterli güce sahip olmayabilir [38]. Bir diğer önemli vida parametresi de sıkıştırma oranıdır ve sıklıkla besleme bölümündeki uçuş derinliğinin ölçüm bölümündeki uçuş derinliğine oranından tahmin edilir. Bir vidanın sıkıştırma oranı ne kadar büyükse, sağladığı kesme ısısı da o kadar büyük olur. PLA işleme için önerilen sıkıştırma oranı 2-3 aralığındadır [80].

Plastikleştirme işlemi sırasında PLA reçine peletleri, bir varilin ucuna yakın bir besleme hunisinden ekstrüdere beslenir. Plastikleştirme işlemi sırasında PLA reçine peletleri, bir varilin ucuna yakın bir besleme hunisinden ekstrüdere beslenir. Sıcaklığı T_m 'nin üzerine çıkarmak için gereken ısı kısmen kovanın etrafına sarılan ısıtıcı bantlar tarafından sağlanır, ancak ısı girdisinin büyük kısmı reçinenin vida ve kovan ile sürtünmesinden gelir. Tüm kristal fazların erimesini sağlamak ve işleme için en uygun eriyik viskozitesine ulaşmak için ısıtıcı genellikle T_m 'nin yaklaşık 40-50°C üzerinde olan 200-210°C 'ye ayarlanır. PLA'nın eriyik reolojik özellikleri, polimerin ekstrüzyon sırasında nasıl aktığı üzerinde derin bir etkiye sahiptir. PLA reolojik özellikleri büyük ölçüde sıcaklığa, moleküler ağırlığa ve kesme hızına bağlı olduğundan, kalıp tasarımı, süreç optimizasyonu ve süreç modelleme/simülasyonu sırasında dikkate alınmalıdır.

Ekstrüderde PLA termal bozunmaya uğrayarak laktid monomerlerinin ve diğer yan ürünlerin oluşmasına yol açabilir. Bu nedenle, eriyik işleme sırasında aşırı yüksek sıcaklıkların kullanılmasından kaçınılmalıdır. PLA'nın termal bozunması genel olarak (a) az miktarda su ile

hidroliz, (b) fermuar benzeri depolimerizasyon, (c) oksidatif, rastgele ana zincir parçalanması, (d) monomer ve oligomerik esterlere moleküller arası transesterifikasyon ve (e) düşük Mw'li monomer ve oligomer laktidlerin oluşumuyla sonuçlanan molekül içi transesterifikasyona bağlanabilir [81]. Kopinke ve diğerleri 200°C 'nin üzerinde PLA'nın molekül içi ve moleküller arası ester değişimi, cis-eliminasyon ve radikal ve uyumlu radikal olmayan reaksiyonlar yoluyla bozunabileceğini ve bunun sonucunda CO, asetaldehit ve metilketen oluşabileceğini bildirmiştir [82]. Buna karşın, McNeill ve Leiper PLA'nın termal bozunmasının -OH zincir uçlarını içeren radikal olmayan, geri tepen bir ester değişim reaksiyonu olduğunu öne sürmüştür. Reaksiyonun gerçekleştiği omurgadaki noktaya bağlı olarak, ürün bir laktid molekülü, bir oligomerik halka veya asetaldehit artı karbon monoksit olabilir [83]. Benzer bozunma mekanizmaları Kopinke ve arkadaşları tarafından da rapor edilmiştir [82]. PLA'nın eriyik ekstrüzyonu sırasında oluşan asetaldehit, özellikle dönüştürülen PLA ürünleri (örn. kaplar, şişeler ve film) gıda ambalajında kullanılacaksa en aza indirilmelidir, çünkü asetaldehitin içerdiği gıdaya geçişi, ürünün organoleptik özelliklerini ve tüketici kabulünü etkileyebilecek kötü bir tada neden olabilir [84-86] taşıma iadesi. Laktid monomerinin mezo-laktid oluşturmak üzere rasemizasyona uğrama eğilimi, özellikle 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, elde edilen PLA polimerinin optik saflığını ve dolayısıyla malzeme özelliklerini etkileyebilir [82, 87]. Oligomerlerin 230°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda oluşabileceği bildirilmiştir [87]. İşleme açısından bakıldığında, depolimerizasyon nedeniyle laktid oluşumu istenmeyen bir durumdur. PLA eriyik viskozitesini ve elastikiyetini azaltmanın yanı sıra, oluşan uçucu laktid, soğutulmuş silindirler, kalıplar ve takım yüzeyleri gibi işleme ekipmanlarının dumanlanmasına ve/veya kirlenmesine neden olabilir [88]. Kirlenme, ekipman yüzeylerinde genellikle plaka çıkışı olarak bilinen bir laktid tabakasının kademeli olarak birikmesiyle karakterize edilir. Bu sorunun üstesinden gelmek için, laktid yoğunlaşma eğilimini azaltmak amacıyla ekipmanın sıcaklığı genellikle yükseltilir. Bu tezde, PLA ve tarımsal atıklarında hazırlanan karışımların eriyikte karıştırma yöntemi olan ekstrüzyon kullanılmıştır. Ekstrüzyon işleme sonunda granül formunda biyokompozitler elde edilmiştir.

Basınça kalıplama işleminde, ısıtılmış bir kalıbın veya boşluğun alt yarısına önceden belirlenmiş miktarda malzeme yüklenir. Daha sonra kalıbın üst yarısı alt yarının üzerine yerleştirilir. Kuvvet tapası boşluğa indirilir ve toz veya granül polimere 20 ila 1000 ton arasında değişebilen basınç uygulanır. Isı ve basınç altında malzeme erir ve kalıp boşluğunu doldurur. Uygun bir süre sonra kalıp açılır ve parça hala sıcakken dışarı atılır. Numunenin kalıbın dışında soğumasına izin verilir [89]. Bazı durumlarda, ısıtma sırasında oluşan gazlar ve malzeme içinde

hapsolmuş nem, kalıplanmış numunede kabarcıklara neden olur. Bu durum, tekrarlanan sıkıştırma/sıkıştırılmama döngüleri ile ortadan kaldırılabılır [89]. Tez çalışmasında sıcak basınçla kalıplama yöntemi ile hazırlanan biyokompozitlerinin test standartlarına uygun numune hazırlanmıştır.

2.6 Biyokompozitler İçin Kullanılan Test Yöntemleri

2.6.1 Termogravimetrik analiz

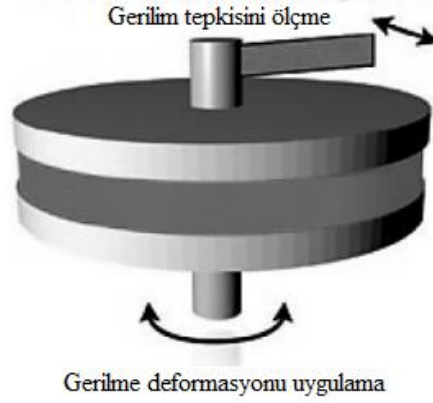
Termogravimetrik analiz tekniği, belirli bir atmosferde ısıtılan, soğutulan veya sabit bir sıcaklıkta tutulan bir numunenin kütlesini ölçer. Termogravimetrik analiz, plastikler, elastomerler ve termosetler, mineral bileşikler ve seramikler gibi malzemelerin yanı sıra kimyasal ve farmasötik ürünlerin termal özelliklerini karakterize etmek için idealdir. Bir maddenin kütlesinin, madde denetimli bir sıcaklık programına tabi tutulurken sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir. TGA analizi, ağırlığı fırının dışında kalan bir analitik terazide ölçülürken bir fırın içindeki bir numunenin sıcaklığının kademeli olarak yükseltilmesiyle gerçekleştirilir. TGA'da, bir termal olay uçucu bir bileşenin kaybını içeriyorsa kütle kaybı gözlenir. Bir mineralin, inorganik bileşiğin veya organik maddenin saflığını belirleyebilir. İnert atmosferlerde bağ kopmalarının veya hava veya oksijende oksidasyonun sıcaklığını ölçerek plastiklerin ve organik malzemelerin tanımlanmasına yardımcı olur. Bu tez çalışmasında pirinç ve antep fıstığı kabuğunun sıcaklıkla kütle kaybı inceleneyerek pirinç ve antep fıstığı kabuğun bozunma sıcaklıkları araştırılmıştır [90].

2.6.2 Reoloji analizi

Reoloji, malzemelerin deformasyon ve akış bilimidir. Geleneksel mühendislik uygulamalarının aksine, polimerik malzemelerin davranışı elastik katılar veya viskoz sıvılar olarak sınıflandırılmaz. Polimer malzemelerin davranışı bu iki uç arasında yer alır [91]. Polimerlerin bu davranışını tanımlamak için "viskoelastik" kelimesi kullanılır, çünkü uygulanan kaymanın zaman ölçeğine ve/veya sıcaklığa bağlı olarak bir katı veya bir sıvı gibi davranabilirler [92].

Aynı sınıftaki malzemeler, sadece yapıdaki küçük değişiklikler nedeniyle stres altında farklı akış davranışı gösterebilir. Yoğunlaşmış fazın reolojisinin yapıya olan duyarlılığı nedeniyle, reoloji polimerleri nitelendirmek için uygun bir yöntemdir. Bu tezde, biyokompozitlerin eriyik reolojik davranışını araştırmak için dinamik salınımlı kesme ölçümleri kullanılmıştır. Salınımlı reometrede, numuneye sinüzoidal bir kayma deformasyonu uygulanır ve ortaya çıkan gerilme tepkisi ölçülür. Belirtildiği gibi, davranış, salınımın frekansı tarafından belirlenen

uygulanan kaymanın zaman ölçeğine bağlıdır. Ölçümler için numune iki ısıtılmış plaka arasına yerleştirilir. Polimer eridikçe ve kalınlık doğru bir şekilde ayarlandıkça, zamana bağlı bir gerinim ile alt plakanın dönüşü ile salınımlı kesme uygulanır. Alt plaka hareket ederken, üst plaka sabittir ve bu sabit plaka üzerindeki zamana bağlı gerilme, tork ölçülerek elde edilir [93].



Şekil 2.4. Numunenin iki plaka arasına yerleştirildiği tipik bir reometre düzeneğinin şematik gösterimi [93]

Polimerlerin ve viskoelastik malzemelerin reolojik özelliklerinin nicel olarak tanımlanmasında kullanılan iki farklı modül değeri vardır. Bu modül değerlerinden biri, malzeme yapısında depolanan enerjiyi simgeleyen ve elastik özelliğin bir ölçüsü olan depolanan modül (storage modulus, G') ya da elastik modül; diğeri de, malzeme yapısındaki deformasyon ve sürtünmeler nedeni ile malzemenin kaybettiği enerjinin bir ölçüsü olan ve malzemenin viskoz kısmının bir ölçüsü olan kayıp modül (loss modulus, G'') ya da viskoz modüldür [94,95].

Reolojik olarak viskozite, Denklem (5.1)'deki gibi; akışkan malzemeye uygulanan kayma geriliminin, akışkanın gösterdiği kayma hızına oranı olarak tanımlanır.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (5.1)$$

Denklem (5.1)'e göre tanımlanan viskozite birimi $\frac{N}{m^2} \times s = poise$ 'dir. Bu değer kinetik viskozite olarak adlandırılmaktadır [95].

Kayma gerilimi, akışkan malzemeye bir yönde uygulanan kuvvetin birim alana olan oranı olarak tanımlanabilir ve σ sembolü ile gösterilir, birimi Pascal (Pa)'dır.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (5.2)$$

alt satıra inmiş

Burada F, Newton (N) cinsinden uygulanan kuvveti; A, metrekare (m²) cinsinden kuvvetin uygulandığı kesit alanını belirtir.

Kayma gerilimi nedeniyle akışkanda oluşan deformasyonun değeri olarak tanımlanır. Düzlemde laminer hareket eden akışkan malzemeye F yönünde bir kuvvet uygulanırsa akışkana ait maksimum hız (V_{max}) üst plakada ölçülür ve sabit plakaya doğru hız azalır. Buradaki hız değişiminin yüksekliğe göre değişimi kayma hızı olarak tanımlanır ve Denklem (5.3)'deki gibi formüle edilir. Birimi s⁻¹'dir [94].

$$\gamma = \frac{dv}{dy} \quad (5.3)$$

2.6.3 Taramalı elektron mikroskobu

Elektron mikroskobu, polimer morfolojisinin araştırılması için güçlü bir araç olarak ortaya çıkmıştır. Bu teknikten elde edilen bilgiler, yorumlanması nispeten kolay olan büyütülmüş görüntüler şeklindedir. Bu teknikte, gelen bir elektron ışını numune yüzeyi boyunca taranır ve sonuçta numuneden yayılan elektronlar yüzeyin bir görüntüsünü oluşturmak üzere toplanır. Bir yüzeyin SEM görüntülerini elde etmek için ilk gereksinim tek enerjili bir elektron demetidir. En iyi çözünürlük için elektron ışını mümkün olduğunca dar olmalıdır. Elektron ışını, bir mercekle sistemi yardımıyla numune üzerine odaklanır. Farklı sinyallerin ölçümü için cihazda ikincil elektron dedektörleri, geri saçılan elektron dedektörleri ve X-ışını dedektörleri gibi çeşitli dedektörler düzenlenmiştir [96].

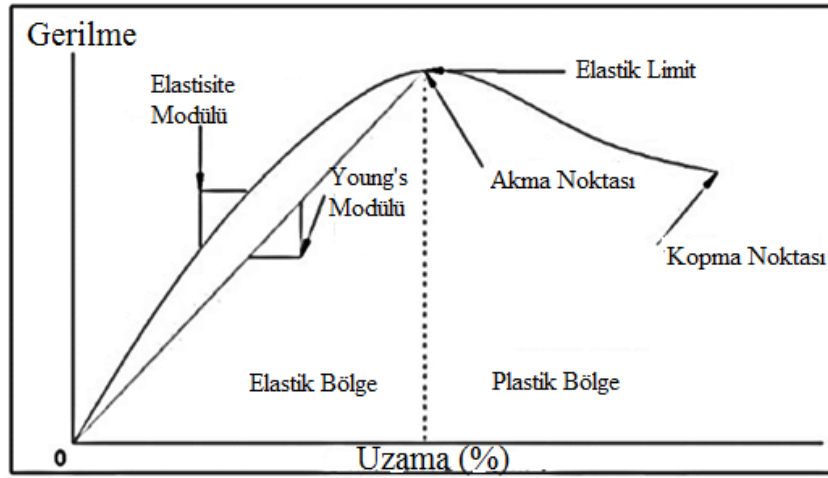
Polimerlerin SEM ile görüntülenmesinde iki önemli sorun gözlenmektedir. Birincisi, polimerler zayıf iletkenler olduğundan, elektron ışınları numuneye gönderilirken polimer yüzeyinde yük birikmesi meydana gelir ve bu da gelen ışını etkiler. Bu sorunu ortadan kaldırmak için numune yüzeyine iletken bir kaplama (örn. altın, karbon vb.) uygulanabilir. İkinci olarak, polimerler enerjik baskı elektronları tarafından zarar görebilir ve çalışma koşullarını kısıtlayabilir [96].

2.6.4 Çekme testi

Çekme testi, büyük olasılıkla bir malzemenin mekanik özelliklerini ölçmek için kullanılan en yaygın test türüdür. Bu testte numune sabit bir hızda deforme edilir (çekilir) ve bu deformasyon için gereken gerilim eş zamanlı olarak ölçülür [97].

Bu testte, test makinesinin çenelerine kavramaya uygun köpek kemiği şeklinde bir numune kullanılır. Ölçümlerden sonra bir gerilme-uzama eğrisi elde edilir. Gerilme-gerinim eğrisini tanımlayan başlıca parametreler çekme dayanımı, akma dayanımı veya akma noktası, elastik

modül ve uzama yüzdesidir. Tokluk, esneklik ve Poisson oranı da bu test tekniği kullanılarak bulunabilir.



Şekil 2.5. Polimerlerde gerilme-uzama eğrisi [98]

Şekil 2.5'de gerilme-uzama eğrisi, malzemenin gerilme altında nasıl davrandığını ayrıntılı bir şekilde gösterir. Akma dayanımı, maksimum çekme dayanımı, elastik modül ve kopma uzaması gibi çeşitli önemli özellikler bu eğriden elde edilebilir. Akma dayanımı, malzemenin plastik deformasyona başladığı noktayı belirtirken, maksimum çekme dayanımı malzemenin en yüksek stres seviyesini ifade eder.

Elastik modül, malzemenin elastik davranışını ölçer; yani, malzeme gerilip gevşetildiğinde orijinal formuna ne kadar iyi dönebildiğini gösterir. Kopma uzaması ise malzemenin ne kadar esneyebildiğini ve dayanıklılığını ifade eder [98].

Hazırlanan biyokompozit karışımların çekme dayanım, elastik modülü ve kopma uzanması ile incelenmiştir. İnceleme sırasında çekme test numuneleri ise ASTM-D638 Tip standardına göre test gerçekleştirilmiştir. Numunelerden kopma uzaması, elastik modül ve çekme dayanımı değerleri belirlenmiştir.

Bu çekme testi sonuçları, mühendislik tasarımları, malzeme seçimleri ve üretim süreçlerinde kritik kararlar almak için kullanılır. Ayrıca, malzemenin performansını anlamak ve güvenli çalışma sınırlarını belirlemek için de önemlidir.

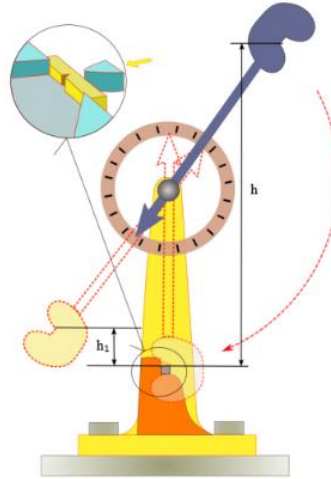
2.6.5 Darbe testi

Darbe mukavemeti, bir malzemenin ani yükleme altında kırılma direnci olarak tanımlanır. Polimer malzemelerde esnekliği ve dayanıklılığı hakkında önemli bilgiler sunar [99]. Bu özellik, darbe mukavemeti testi sırasında birim kesit alanına düşen enerji miktarını ölçerek

belirlenir. Bu tür testlerin sonuçları genellikle metrekare başına Joule cinsinden ifade edilir (J/m^2) ve çeşitli malzemelerin darbe direncini karşılaştırmak ve değerlendirmek için standart bir ölçü sağlar [100].

Charpy darbe testi, yüklü bir sarkaç çentikli bir çubuğa çarptığında malzemelerin darbe davranışını belirlemek için tasarlanmıştır. Malzemelerdeki bozulmaların ana nedenleri yüksek gerinim oranları, düşük sıcaklıklar ve üç eksenli gerilmedir [101]. Üç eksenli gerilme, sarkaç darbesinin neden olduğu kırılma numunedeki çok eksenli gerilme anlamına gelir.

Sarkaç testi, malzemeyi ve farklı çevresel koşullarında yüksek stresle karşılaşma kabiliyetini denemek için en uygun yoldur. Yöntem, malzemenin kırılma tipi hakkında temel bilgiler verir ve tasarlanan işlevine uygunluğunu tahmin eder. Charpy testleri standartlaştırılmıştır ve ölçümler ISO 179-1 Charpy-Tip A(Çentikli) göre yapılır [101]. Charpy testinde numune, numune tutucuda hafifçe desteklenir ve yüklü sarkaç orta noktada hizalanır. Çentiksiz taraf, şekil 10'da gösterildiği gibi sarkaca doğru yönlendirilir.



Şekil 2.6. Charpy darbe testi temel prensibi [102]

Kırılma sırasında numune tarafından emilen enerji kaydedilir. Kırılma sırasında numune tarafından emilen enerji kaydedilir. Sonuç genellikle sapma gösterir ve düzensizlik nedeniyle ortalama dayanım kullanılır.

Darbe dayanım testinde uygulanan bir diğer yöntemde çentikli darbe dayanımının hesaplanmasıdır. Test numunelerine çentik açılarak test uygulaması gerçekleştirilir. Çentikli darbe deneyi ise aşağıdaki formül ile ifade edilir.

$$\text{Çentikli Darbe Dayanımı} = G(h - h_1)/A$$

A = Numunenin Çentik bölgesinin kesit alanı (cm²)

Darbe dayanımı birimi, kgf.m/cm² veya Nm/cm² (1 kgf = 9,8 N) olarak ifade edilir.

2.6.6 Dinamik mekanik analiz

Dinamik mekanik analiz basitçe bir numuneye salınımlı bir kuvvet uygulamak ve malzemenin bu kuvvete verdiği tepkiyi analiz etmek olarak tanımlanabilir. Buradan, faz gecikmesinden akma eğilimi (viskozite olarak adlandırılır) ve numune toparlanmasından sertlik (modül) gibi özellikler hesaplanır. Bu özellikler genellikle ısı olarak enerji kaybetme yeteneği (sönümleme) ve deformasyondan kurtulma yeteneği (elastikiyet) olarak tanımlanır. İncelediğimiz şeyi tanımlamanın bir yolu polimer zincirlerinin gevşemesidir. Diğer bir yolu ise polimerin serbest hacminde meydana gelen değişiklikleri tartışmaktır. Her iki tanım da numunedeki değişiklikleri görselleştirmeye ve tanımlamaya olanak tanır.

Uygulanan kuvvet gerilme olarak adlandırılır. Bir gerilime maruz kaldığında, bir malzeme bir deformasyon veya gerinim sergileyecektir. Malzemelerle çalışan çoğumuz gerilme-gerinim eğrilerini görmeye alışkınız. Bu veriler geleneksel olarak sabit bir sıcaklıkta mekanik çekme testinden elde edilmiştir. Çizginin eğimi, gerilme-gerinim ilişkisini verir ve malzemenin sertliğinin, yani modülünün bir ölçüsüdür. Modül, sıcaklığa ve uygulanan gerilime bağlıdır. Modül, bir malzemenin gerçek dünyadaki belirli bir uygulamada ne kadar iyi çalışacağını gösterir. Örneğin, bir polimer camsı geçişinden geçecek ve camsıdan kauçuksu hale gelecek şekilde ısıtılırsa, modül genellikle birkaç on yıl düşecektir (on yıl bir büyüklük sırasındır). Sertlikteki bu düşüş, aşağıdaki durumlarda ciddi sorunlara yol açabilir beklenenden farklı bir sıcaklıkta gerçekleşir. Dinamik mekanik analizin bir avantajı, her sinüs dalgası uygulandığında bir modül elde edebilmemiz ve böylece bir sıcaklık veya frekans aralığı boyunca tarama yapabilmemizdir. Yani 1 Hz veya 1 döngü/saniye hızında bir deney yapacak olsaydık, her saniye bir modül değeri kaydedebilirdik. Bu, sıcaklığı 10°C /dakika gibi bir oranda değiştirirken yapılabilir, böylece döngü başına sıcaklık değişimi önemli olmaz. Daha sonra bir Dinamik mekanik analiz ile modülü 20 dakika içinde 200°C 'lik bir aralıkta sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedebiliriz.

Benzer şekilde, 0,01 ila 100 Hz'lik geniş bir frekans veya kayma hızı aralığını 2 saatten daha kısa bir sürede tarayabiliriz. Geleneksel yaklaşımda, aynı verileri elde etmek için deneyi her sıcaklıkta veya gerilme hızında çalıştırmamız gerekirdi. Modül veya viskoziteyi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak haritalamak için bu, numuneyi bir sıcaklığa ısıtmayı, dengelemeyi, deneyi

gerçekleştirmeyi, yeni bir numune yüklemeyi ve yeni bir sıcaklıkta tekrarlamayı gerektirir. Aynı 200°C aralığını bu şekilde toplamak için birkaç günlük çalışma gerekir. Ancak DMA'da ölçülen modül, klasik gerilme-gerinim eğrisindeki Young modülü ile tam olarak aynı değildir. Young modülü, ilk doğrusal bölgedeki gerilme-gerinim eğrisinin eğimidir. Dinamik mekanik analizde, sinüs dalgasına verilen malzeme tepkisinden bir kompleks modül (E^*), bir elastik modül (E') ve kayıp modül (E'') hesaplanır. Bu farklı modüller malzemenin daha iyi karakterize edilmesini sağlar, çünkü artık malzemenin enerjiyi geri döndürme veya depolama kabiliyetini (E'), enerji kaybetme kabiliyetini (E'') ve sönümlenme olarak adlandırılan bu etkilerin oranını ($\tan \delta$) inceleyebiliriz [103].

2.6.7 Termomekanik analiz

Termomekanik Analiz, sabit bir mekanik gerilime maruz bırakılan bir numunenin boyutlarının (uzunluk veya hacim) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmesi olarak tanımlanabilir. Bu şekilde termal genişleme katsayıları belirlenebilir ve bu özellikte sıcaklıkla (ve/veya zamanla) meydana gelen değişiklikler izlenebilir. Birçok malzeme, genellikle malzemenin erimesi veya camsı-kauçuksu geçişi ile bağlantılı olan belirli bir sıcaklıkta uygulanan stres altında deforme olacaktır. Alternatif olarak, numune hazırlık sırasında "donmuş" olan artık gerilmelere sahip olabilir. Isıtıldığında, bu gerilmelerin gevşemesinin bir sonucu olarak boyutsal değişiklikler meydana gelecektir[104].

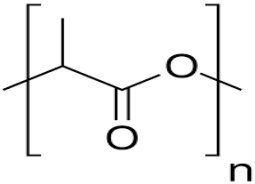
3. DENEYSEL KISIM

3.1 Malzemeler

3.1.1 Polilaktik asit

Polimer karışımlarının hazırlanması için kullanılan Luminy L130 kodlu polimer, Total Şirketi'nden bu tez çalışmasında kullanılmak üzere satın alındı. Alınan polimer etüv yardımı ile 100 °C'de 6 saat kurutulmuş olarak kullanıldı. Polimere ait seçilen özellikler ve kimyasal yapıları Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1. PLA polimerin bazı özellikleri ve kimyasal yapısı [9]

Kimyasal Yapı	Özellikler	Değer
	Eriyik Akış İndeksi (190 °C, 2,16 kg)	3 g/10 dk
	Erime sıcaklığı (°C)	175
	Çekme Dayanımı (ISO 527-1 MPa)	50
	Çekme Modülü (ISO 527-1 MPa)	3500

3.1.2 Maleik anhidrit aşılansmış etilen okten kopolimeri

Polimer karışımlarında darbe dayanımı arttırıcı ve uyumlaştırıcı olarak kullanılan DOW şirketinin üretimi olan PARALOID™ EXL-3808 kodlu maleik anhidrit aşılansmış etilen okten kopolimeri (POE-G-MAH) Epsan Plastikleri (Bursa, Türkiye) şirketi tarafından bu tez çalışmasında kullanılmak üzere hibe edilmiştir. Dow'un PARALOID™ EXL-3808'i maleik anhidrit aşılansmış (MAH) poliolefindir. Reaktif ekstrüzyon yoluyla maleik anhidrit (MAH) ile aşılansmış, düşük kristalli bir etilen okten kopolimeridir. -50°C'nin altındaki düşük Tg'si, düşük sıcaklıklarda olağanüstü performans sağlar.

3.1.3 Cam elyaf

Karışımlarında elyaf takviyesi olarak kullanılan Şişe Cam şirketinin üretimi olan PA2 kodlu kırılmış cam elyafı Maskim Kompozit (İstanbul, Türkiye) şirketi tarafından bu tez çalışmasında kullanılmak üzere hibe edilmiştir. Cam elyafa ait teknik özellikleri Tablo 3.2'de verilmektedir.

Tablo 3.2. Cam elyaf takviyesinin bazı teknik özellikleri [77]

Özellik	Değer
Tipi	E
Bağlayıcı türü	Sılan
Elyaf çapı (μ)	Nom.11
Kırılma boyu (mm)	4.5
Bağlayıcı miktar (%)	0,6-0,5

3.1.4 Antep fıstığı kabuğu

Karışımında doğal katkı olarak kullanılış antep fıstığı kabuğu Yelisan group temin edilmiş olup sonrasında Renas bitki öğütücü kullanılmıştır. Öğütülen tarımsal atıklar 900 mikronda daha küçük boyutlara getirilmiştir. Retsch marka elek cihaz ile antep fıstığı kabuğu (A) boyutları kullanılacak olan $109\mu < 2A < 244\mu$ ve $1A < 109\mu$ mikron boyutlarına ayrıştırıldı.



Şekil 3.1 Atık antep fıstığı kabuğu çeşitli boyutlarda görselleri

3.1.5 Pirinç kabuğu

Karışımında doğal katkı olarak kullanılış pirinç kabuğu Yelisan group temin edilmiş olup sonrasında Renas bitki öğütücü kullanılmıştır. Öğütülen tarımsal atıklar 900 mikronda daha küçük boyutlara getirilmiştir. Retsch marka elek cihaz ile pirinç kabuğu (P) boyutları kullanılacak olan $109\mu < 2P < 244\mu$ ve $1P < 109\mu$ mikron boyutlarına ayrıştırıldı.



Şekil 3.2 Atık pirinç kabuğu çeşitli boyutlarda görselleri

3.2. Malzemelerin Hazırlanması

3.2.1 Malzemelerin boyutlandırılması ve mekanik karıştırma

Temin edilen PLA granül formunda toz forma dönüştürülmesi için İnan makinede bulunan mikronize makinesi ile ortama 900 mikronluk boyutlandırıldı. Oranları belirlendiğimiz toz halinde bulunan PLA ve doğal katkılarımızı Renas marka mekanik karıştırıcı kullanılarak 3 dakika boyunca karıştırıldı.

3.2.2 Biyokompozitlerin numunelerin hazırlanması

Biyokompozitlerin üretimi için eş-yönlü çift vidalı 16 mm vida çapına sahip L/D oranı 40 olan Gülnar (Türkiye) marka ekstrüder kullanıldı. Her bir karışım ayrı ayrı önce 3 dakika boyunca mekanik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı.

Tablo 3.3. Pirinç ve antep fıstığı kabuğu numune kodları ve içerikleri

Nunume Kodu	PLA Miktarı (Ağ.%)	A1 Miktarı (Ağ.%)	A2 Miktarı (Ağ.%)	P1 Miktarı (Ağ. %)	P2 Miktarı (Ağ.%)	B Miktarı (Ağ.%)
Ref.	100	-	-	-	-	-
PLA-B	95	-	-	-	-	5
PLA-10-1P	90	-	-	10	-	-
PLA-10-1PB	85	-	-	10	-	5
PLA-20-1P	80	-	-	20	-	-
PLA-20-1PB	75	-	-	20	-	5
PLA-30-1P	70	-	-	30	-	-
PLA-30-1PB	65	-	-	30	-	5
PLA-10-2P	90	-	-	-	10	-
PLA-10-2PB	85	-	-	-	10	5
PLA-20-2P	80	-	-	-	20	-
PLA-20-2PB	75	-	-	-	20	5
PLA-30-2P	70	-	-	-	30	-
PLA-30-2PB	65	-	-	-	30	5
PLA-10-1A	90	10	-	-	-	-
PLA-10-1AB	85	10	-	-	-	5
PLA-20-1A	80	20	-	-	-	-
PLA-20-1AB	75	20	-	-	-	5
PLA-30-1A	70	30	-	-	-	-
PLA-30-1AB	65	30	-	-	-	5
PLA-10-2A	90	-	10	-	-	-
PLA-10-2AB	85	-	10	-	-	5
PLA-20-2A	80	-	20	-	-	-
PLA-20-2AB	75	-	20	-	-	5
PLA-30-2A	70	-	30	-	-	-
PLA-30-2AB	65	-	30	-	-	5

(PLA): Polilaktik asit, (B): Darbe dayanımı arttırıcı, (1P): 1Pirinç kabuğu <109 μ , (2P): 109 μ < 244 μ , (Ağ.%): Ağırlıkça yüzde, (1A): 1Antep fıstığı kabuğu <109 μ , (2A): 109 μ < 2Antep fıstığı kabuğu < 244 μ , (Ref.): Referans Numune

Tablo 3.4. Cam elyafli numune kodları ve içerikleri

Nunume Kodu	PLA Miktarı (Ağ.%)	A1 Miktarı (Ağ.%)	A2 Miktarı (Ağ.%)	P1 Miktarı (Ağl. %)	P2 Miktarı (Ağ.%)	B Miktarı (Ağ.%)	C Miktarı (Ağ.%)
PLA-B5C	90	-	-	-	-	5	5
PLA-B10C	85	-	-	-	-	5	10
PLA-B15C	80	-	-	-	-	5	15
PLA-20-1P B5C	70	-	-	20	-	5	5
PLA-20-1P B10C	65	-	-	20	-	5	10
PLA-20-1P15C	60	-	-	20	-	5	15
PLA-20-2P B5C	70	-	-	-	20	5	5
PLA-20-2P B10C	65	-	-	-	20	5	10
PLA-20-2P15C	60	-	-	-	20	5	15
PLA-20-1A B5C	70	20	-	-	-	5	5
PLA-20-1A B10C	65	20	-	-	-	5	10
PLA-20-1A15C	60	20	-	-	-	5	15
PLA-20-2A B5C	70	-	20	-	-	5	5
PLA-20-2A B10C	65	-	20	-	-	5	10
PLA-20-2A15C	60	--	20	-	-	5	15

(PLA): Polilaktik asit, (B): Darbe dayanımı arttırıcı, (1P): 1Pirinç kabuğu <109 μ , (2P): 109 μ < Pirinç kabuğu < 244 μ , (Ağ.%): Ağırlıkça yüzde, (1A): Antep fıstığı kabuğu <109 μ , (2A): 109 μ < Antep fıstığı kabuğu, (C): Kırılmış cam elyaf

Elde edilen kuru karışım ekstrüdere sabit hızla beslendi. Ekstrüzyon farklı vida hızları deneme sonrasında 270 rpm aralığı çalışma hızı olarak belirlendi ve bütün biyokompozitlerin üretimleri bu hızda gerçekleştirildi. Ekstrüderde kullanılan sıcaklıklar girişten çıkışa doğru sırasıyla 60°C, 135°C, 150°C, 170°C olarak sabitlendi.

Tablo 3.5. Ekstrüzyon sıcaklıkları

Kovan Bölgesi	Ekstrüzyon Kovan Sıcaklıkları (°C)
1. Bölge	60
2. Bölge	135
3. Bölge	150
4. Bölge	170
Kafa	170

Tablo 3.6. Ekstrüzyon proses parametreleri

Vida Tork (Nm)	3
Besleme Devri (Rpm)	10
Vida Devri (Rpm)	250

3.2.3 Biyokompozitlerin sıcak basınçlı kalıplama makine ile test numunelerinin hazırlanması

Granül haldeki biyokompozitlerden darbe ve çekme test numuneleri haline getirilmesi için sıcak basınçlı (hot-press) kalıplama makinesi (Gülнар, Türkiye) kullanıldı. Oluşturulan kalıpla ISO 179-1 Charpy-Tip A(Çentikli) darbe test numunesi standardı uygun ve ASTM-D638 Tip çekme test numunesi standardı test numuneleri üretilmiştir. Üretilen granül formundaki biyokompozitlerin nemi giderilmesi için etüv fırından 100 °C sıcaklıkta 4-6 saat arasında ön kurutma işlemi yapıldı.

Granüllere üst ve alt ısıtıcı plaka sıcaklığı 175°C'de 2 dakika ön ısıtma sonrasında 120 bar basınçla kalıbı 2 dakika tutma ve soğutma adımımda 120 bar 2 dakika sıkıştırma sonucunda biyokompozitler darbe ve çekme numuneleri halinde elde edilmiştir.



Şekil 3.3 Kalıbın içinden hazırlanmış test numunelerinin görseli

3.3 Yapılan Görüntüleme Yöntemi

Örneklerin yüzeyinin nanometrik boyutta araştırılması için kullanılır. Bu tez kapsamında biyokompozitlerin arayüz özellikleri ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için kullanıldı. İncelenen darbe numuneleri sıvı azot ile soğutularak kırıldı, kırılan yüzeyler altın kaplanarak FEI Inc, Inspect S50 marka ve model SEM cihazı kullanılarak görüntülendi.

3.4 Uygulanan Analiz Yöntemleri

3.4.1 Termo-gravimetrik analiz

Bu tez çalışması kapsamında antep fıstığı ve pirinç kabuklarının bozunma sıcaklarının bulunması için kullanıldı. Böylelikle proses sırasında kullanılan tarımsal atıkların bozunması için optimum sıcaklık değerleri ayarlanmıştır. Seiko, TG/DTA 6300 marka ve modeldeki termogravimetrik analiz (TGA) cihazı, antep fıstığı kabuğu ve pirinç kabuğu için 20°C'den 600°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında ve azot gazı atmosferinde kullanıldı.

3.4.2 Reometrik analiz

Hazırlanan biyokompozitlerin içinde bulunan hem doğal dolgu hem de darbe dayanımı arttırıcının yane uyumlaştırıcının etkinliklerinin değerlendirilmesi için numunelerin reolojik özellikleri TA Instruments Discovery Hybrid Reometer-1 marka ve modeldeki 25mm çaplı paralel plakalı dinamik rotasyonel reometre kullanıldı.

Biyokompozitlere 10 rad/s açısal frekansında ve %1-10 uzama aralığında gerinim tarama testi (strain sweep test) uygulandı. Bu test sonucunda tespit edilen lineer viskoelastik alan (LVA) belirlendi ve bu alanda örneklere %1 sabit uzama oranında ve 100-0.1 rad/s açısal frekans aralığında frekans tarama testi (frequency sweep test) gerçekleştirildi.

3.4.3 Darbe testi

Elde edilen darbe test numelerine çentik açıldı. ISO 179-1 Charpy-Tip A(Çentikli) standardı uygun numunelere test gerçekleştirildi. Böylelikle kullanılan darbe dayanımı arttırıcı polimerin biyokompoziteki etkisi araştırıldı. Üretilen numunelere darbe dayanımı testleri INSTRON Ceast 9050 test cihazı ile Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.4.4 Çekme Testi

Hazırlanan biyokompozit numunelerine mekanik özelliklerinin bulunması amacıyla yapılan çekme testleri Zwick/Roell Z020 (20kN) elektromekanik test cihazında ve Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarlarında yapılmıştır. Çekme test numuneleri ASTM-D638 Tip standardı boyutlarında üretilmiştir. Test cihazı kullanılarak 25°C ve 50 mm/dk sabit çekme hızında çekme testleri gerçekleştirilmiştir.

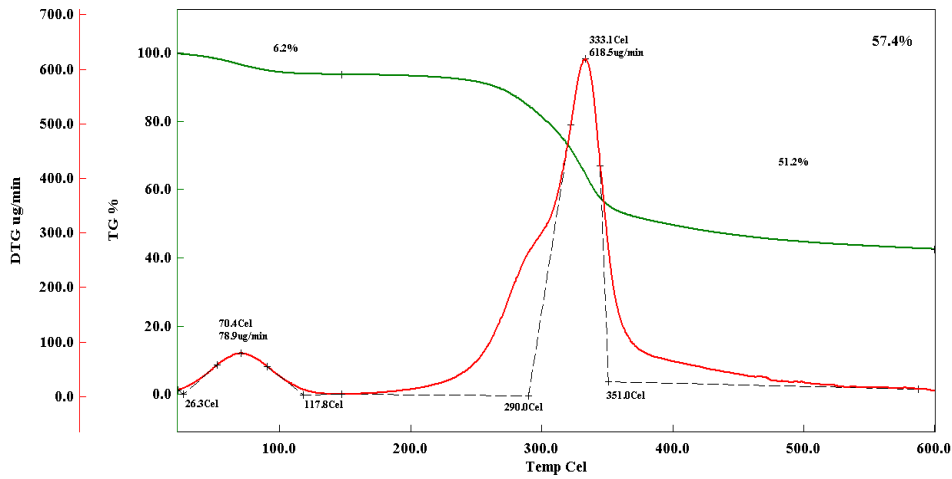


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Biyokompozit malzemesi oluşturulması için PLA matris malzemesi olarak kullanıldığı katkı olarakta antep fıstığı kabuğu, pirinç kabuğu ve cam elyaf karıştırıldığında elde edilen biyokompozitlere yapılan test bulgularının karşılaştırılması bu bölümde detaylı olarak incelenmiştir.

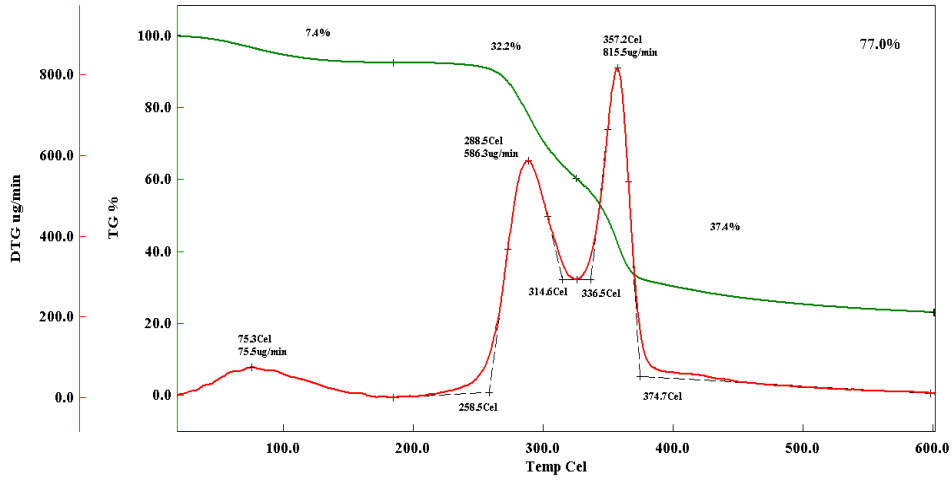
4.1 Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz tarımsal atıkların termal dayanımlarını ortaya koymak içinöuyguladığımız bir yöntemdir. Uygulanan testle ısı ile bozulmanın hangi sıcaklıklarda başladığı bilgisini elde ettiğimizden polimerlerin işleminin optimizasyonu için çok önemli bilgiler olarak değerlendirilebilir. Pirinç kabuğu TGA analizi incelediğimizde yaklaşık olarak 200 derecelerde bozunmaya başladığını görülmektedir.



Şekil 4.1. Pirinç kabuğu TGA analiz grafiği

Aynı şekilde antep fıstığı kabuğu TGA analizi incelediğimizde yaklaşık olarak 200 derecelerde bozunmaya başladığını görülmektedir. Bu sonuçlara ile yaptığımız çalışmada proses parametreleri belirlerken pirinç ve antep fıstığı kabuğun termal kararlılığı dikkat alarak maksimum 175 °C sıcaklıkları aşmayacak şekilde biyokompozit granül üretimi gerçekleştirildi. Biyokompozitlerin hazırlanması sırasında oluşacak bu bozulmaları engelleyerek oluşturduğumuz karışımın daha uyumlu ve verimli olacaktır.



Şekil 4.2. Antep fıstığı kabuğu TGA analiz grafiği

4.2 Mekanik Özellikler

Hazırlanan biyokompozit karışımların çekme dayanım, elastik modülü, kopma uzanması ve darbe dayanım testleri ile incelenmiştir. İnceleme sırasında darbe testi ISO 179-1 Charpy-Tip A (Çentikli) standardı ve çekme test numuneleri ise ASTM-D638 Tip standardına göre test gerçekleştirilmiştir. Numunelerden çekme dayanımı, kopma uzaması, elastik modül ve darbe dayanım değerleri belirlenmiştir.

Tablo 4.1. Pirinç kabuklarından hazırlanmış biyokompozitlerin mekanik özellikleri

Karışım	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzanması (%)	Elastik Modülü (MPa)	Charpy Darbe Dayanımı (Çentikli) (kJ/m ²)
PLA-Ref	52,6±3,90	3,25±0,22	1959±20,43	2,72±0,25
PLA-Ref-B	47,4±0,55	3,35±0,01	1776±20,5	3,03 ±0,07
PLA-10-1P	52,5±0,28	3,33±0,70	1954±50,58	3,03±0,09
PLA-10-1PB	40,0±0,66	3,43±0,09	1515±13,04	3,33±0,11
PLA-20-1P	48,0±2,52	2,75±0,19	2114±46,38	2,50±0,33
PLA-20-1PB	33,3±0,75	3,19±0,20	1326±15,83	3,13±0,02
PLA-30-1P	43,0±4,04	2,56±0,22	2278±27,97	2,08±0,45
PLA-30-1PB	28,0±0,05	2,81±0,05	1242±11,82	2,80±0,19
PLA-10-2P	50,7±1,31	3,17±0,03	1956±46,16	3,20±0,89
PLA-10-2PB	40,7±1,95	3,15±0,15	1591±21,65	3,40±0,12
PLA-20-2P	47,1±0,69	2,77±0,06	2183±68,69	2,34±0,05
PLA-20-2PB	32,4±1,53	2,62±0,70	1447±42,00	3,10±0,01
PLA-30-2P	46,1±0,19	2,53±0,09	2262±74,97	2,64±0,17
PLA-30-2PB	27,6±1,29	2,50±0,12	1301±58,55	3,08±0,18

Tablo 4.1' de pirinç kabuğunun yüzde % 10, % 20 ve % 30 ağırlık PLA karıştırdığımızda çekme dayanımı azalmakta aynı şekilde kopma uzaması ve darbe dayanımları düşmektedir.

Elastik modül değerlerinde ise, % 10 ve % 20 oranlarda çok değişiklik göstermezken % 30 oranda bi anda düşüş olmuştur. Özellikle darbe dayanımı polimerin girilmesi ile bu açık şekilde gözlemlenmiştir. Pirinç kabuğun boyutlarındaki değişimi çekme dayanımı çok etkilemiştir. Fakat darbe dayanımında pirinç kabuğu 1P numuneleri daha dayanıklı çıkmış 2P numuneleri daha az dayanıklı çıkmıştır. Boyuttun büyümesi arayüz etkileşimi azaltmış olabilir bu da darbe dayanımı değerini düşmesine sebep olmuştur. Diğer taraftan yüzde % 5 ‘lik ağırlıkça sabit tutarak eklediğimiz darbe dayanımı arttırıcı polimerimiz darbe dayanımı artırken çekme dayanımı özelliklerini düşürdüğü gözlenmiştir. İdeal pirinç kabuğu katkı oranı olarak yüzde % 20 tesbit edilmiştir.

Tablo 4.2 Antep fıstığı kabuklarından hazırlanmış biyokompozitlerin mekanik özellikleri

Karışım	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülü (MPa)	Charpy Darbe Dayanımı (Çentikli) (kJ/m ²)
PLA-Ref	52,6±3,90	3,25±0,22	1959,0±20,43	2,72±0,25
PLA-Ref-B	47,4±0,45	3,35±0,02	1776,0±1,2	3,03 ±0,07
PLA-10-1A	57,2±1,16	3,41±0,01	2071,4±29,80	3,05±0,1
PLA-10-1AB	41,6±0,52	3,43±0,04	1529,2±33,41	3,36±0,10
PLA-20-1A	45,3±3,97	2,63±0,09	2120,7±40,04	2,73±0,19
PLA-20-1AB	34,8±0,83	3,13±0,06	1433,0±40,05	3,10±0,07
PLA-30-1A	43,0±0,99	2,57±0,07	2257,0±32,94	2,03±0,01
PLA-30-1AB	26,9±0,15	2,85±0,04	1219,3±20,73	2,97±0,44
PLA-10-2A	54,3±1,38	3,44±0,06	1998,0±72,71	2,95±0,45
PLA-10-2AB	40,4±0,42	3,39±0,11	1540,0±13,95	3,11±0,14
PLA-20-2A	45,0±1,48	2,96±0,22	1202,2±37,34	2,54±0,1
PLA-20-2AB	30,6±0,96	3,05±0,15	1288,4±0,72	3,00±0,09
PLA-30-2A	42,1±0,77	2,69±0,07	2107,0±15,47	2,56±0,54
PLA-30-2AB	27,0±0,47	2,86±0,06	1202,2±24,17	3,15±0,05

Tablo 4.2’de antep fıstığı yüzde % 10, % 20 ve % 30 ağırlık PLA karıştırdığımızda çekme dayanımı azalmakta aynı şekilde kopma uzaması ve darbe dayanımları düşmektedir. Elastik modül değerlerinde ise, % 10 ve % 20 oranlarda çok değişiklik göstermezken % 30 oranda bi anda düşüş belirlenmiştir. Antep fıstığı kabuğun boyutlarındaki değişimi çekme dayanımı açık bir şekilde etkilemiştir. Boyutu büyük olan 2A değerleri 1A birden daha düşük çıkmıştır. Fakat darbe dayanımında pirinç kabuğu 1A numuneleri daha dayanıklı çıkmış 2A numuneleri daha az dayanıklı çıkmıştır. Boyuttun büyümesi arayüz etkileşimi azaltmış olabilir bu da darbe dayanımı değerini düşmesine sebep olmuştur. Diğer taraftan darbe dayanımı arttırıcı polimeri yüzde % 5 ‘lik ağırlıkça sabit tutarak eklediğimizde darbe dayanımı artırken çekme dayanımı özelliklerini düşürdüğü gözlenmiştir. Yüzde % 30 oranda ise etkisi azalmıştır. Pirinç

kabuğunda gözlemlenen benzer değer değişimi antep fıstığı kabuğunda da aynı doğrultuda gözlemlenmiştir. Uygun dolgu oranı antep fıstığı kabuğunda olarak yüzde % 20 tesbit edilmiştir.

Tablo 4.3 Cam elyafla hazırlanmış kompozitlerin mekanik özellikleri

Karışım	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülü (MPa)	Charpy Darbe Dayanımı (Çentikli) (kJ/m ²)
PLA-Ref	52,6±3,90	3,25±0,22	1959±20,43	2,72±0,25
PLA-Ref-B	47,4±0,45	3,35±0,02	1776±1,2	3,03 ±0,07
PLA-B5C	47,0±0,36	3,55±0,05	1694±45,29	3,39±0,21
PLA-B10C	45,0±0,71	3,44±0,10	1650±44,73	3,59±0,09
PLA-B15C	41,0±1,96	3,24±0,06	1646±48,92	3,71±0,05

Tablo 4.3’de cam elyaf, PLA ve darbe dayanımı arttırıcı polimerin karışımlardan oluşan kompozitlerin mekanik değerlerdeki değişimi incelenmiştir. PLA polimeri darbe dayanımı arttırıcının % 5 ‘lik ilavesi çekme, kopma uzaması ve elastik modülde çok etkili olmazken beklenildiği gibi darbe dayanımı arttırmıştır. Sonrasında PLA-B numunesine yüzde % 5, %10 ve %15 cam elyaf eklenmiştir. Cam elyaf eklendikçe çekme dayanımı ve kopma uzaması azalırken darbe dayanımı artış göstermiştir. Elastik modülde ise neredeyse hiç değişim gözlenmemiştir. Bu cam elyaf dolgusunun belli darbe dayanımı arttırıcı polimerle iyi etkileşim gösterdiğini söyleyebiliriz. Fakat PLA ile uyumlu bir dolgu olduğu pek söylenemez.

Tablo 4.4. Pirinç kabukları ve cam elyafla hazırlanmış biyokompozitlerin mekanik özellikleri

Karışım	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülü (MPa)	Charpy Darbe Dayanımı (Çentikli) (kJ/m ²)
PLA-Ref	52,6±3,90	3,25±0,22	1959±20,43	2,72±0,25
PLA- Ref-B	47,4±0,45	3,35±0,02	1776±1,2	3,03 ±0,07
PLA-20-1PB5C	30,4±0,64	2,94±0,0,9	1332±10,11	3,19±0,12
PLA-20-1PB10C	28,6±0,94	2,68±0,08	1349±9,46	3,40±0,13
PLA-20-1PB15C	26,0±1,45	2,53±0,11	1353±57,85	3,63±0,17
PLA-20-2PB5C	30,7±0,16	2,90±0,05	1371,5±9,53	3,25±0,04
PLA-20-2PB10C	28,2±0,69	2,60±0,05	1359±54,40	3,33±0,03
PLA-20-2PB15C	26,41±0,72	2,55±0,08	1291±21,53	3,8±0,03

Tablo 4.4’de pirinç kabukları yüzde % 20 ideal oranı içine % 5, %10 ve %15 cam elyaf eklenmiş ve mekanik testler yapılmıştır. Burada cam elyafa artıka çekme dayanımı düşerken darbe dayanımı arttırmıştır. Ayrıca böyle olması darbe dayanımı arttırıcı polimerin cam elyafla

uyumlu olduğunu söyleyebiliriz. Pirinç kabuğun boyutundaki değişim değerlere çok etki etmemiştir.

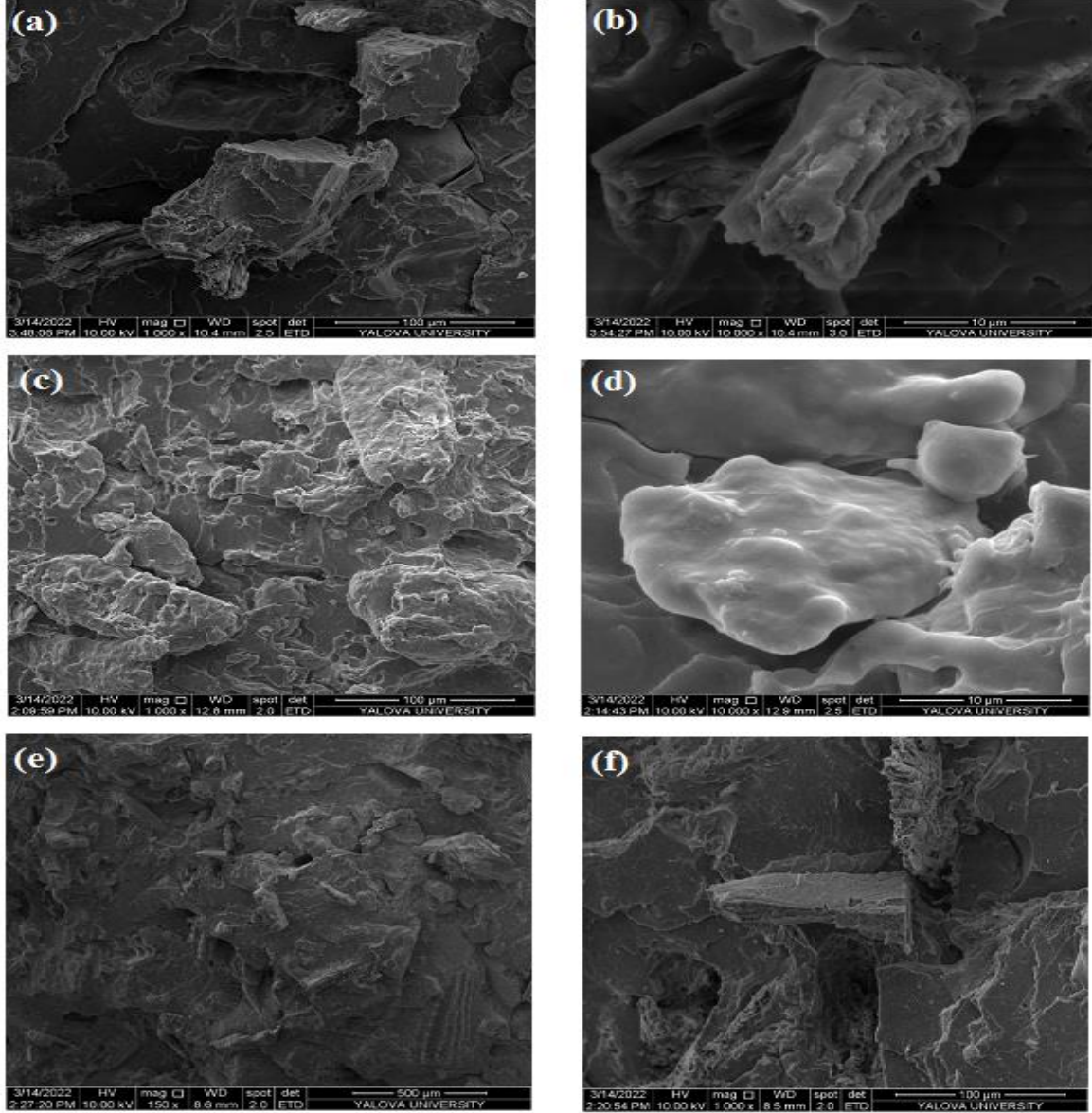
Tablo 4.5. Antep fıstığı kabuğu ve cam elyafı hazırlanmış biyokompozitlerin mekanik özellikleri

Karışım	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülü (MPa)	Charpy Darbe Dayanımı (Çentikli) (kJ/m ²)
PLA-Ref	52,6±3,90	3,25±0,22	1959±20,43	2,72±0,25
PLA-Ref-B	47,4±0,45	3,35±0,02	1776±1,2	3,03 ±0,07
PLA-20-1AB5C	31,7±0,91	3,92±0,10	1082,5±300	3,23±0,03
PLA-20-1AB10C	28,1±0,35	3,07±1,2	1082±189	3,31±0,12
PLA-20-1AB15C	26,0±3,9	2,79±2,6	1226±185,37	3,69±0,33
PLA-20-2AB5C	31,0±0,7	3,24±0,14	1306±38,55	3,33±0,14
PLA-20-2AB10C	30,0±1,44	3,03±0,35	1285±19,98	3,39±0,04
PLA-20-2AB15C	27,0±1,69	2,90±0,58	1263±48,23	3,81±0,25

Tablo 4.5 'de antep fıstığı kabukları yüzde % 20 ideal oranı içine % 5, %10 ve %15 cam elyaf eklenmiş ve mekanik özellikler incelenmiştir. Cam elyafa artıca çekme dayanımı düşerken darbe dayanımı artmıştır. Bu durum darbe dayanımı arttırıcı polimerin cam elyafı ile uyumlu olduğunu söyleyebiliriz. Antep fıstığı kabuğunun boyutundaki değişim değerlere çok etki etmemiştir.

4.3 Morfolojik Özellikler

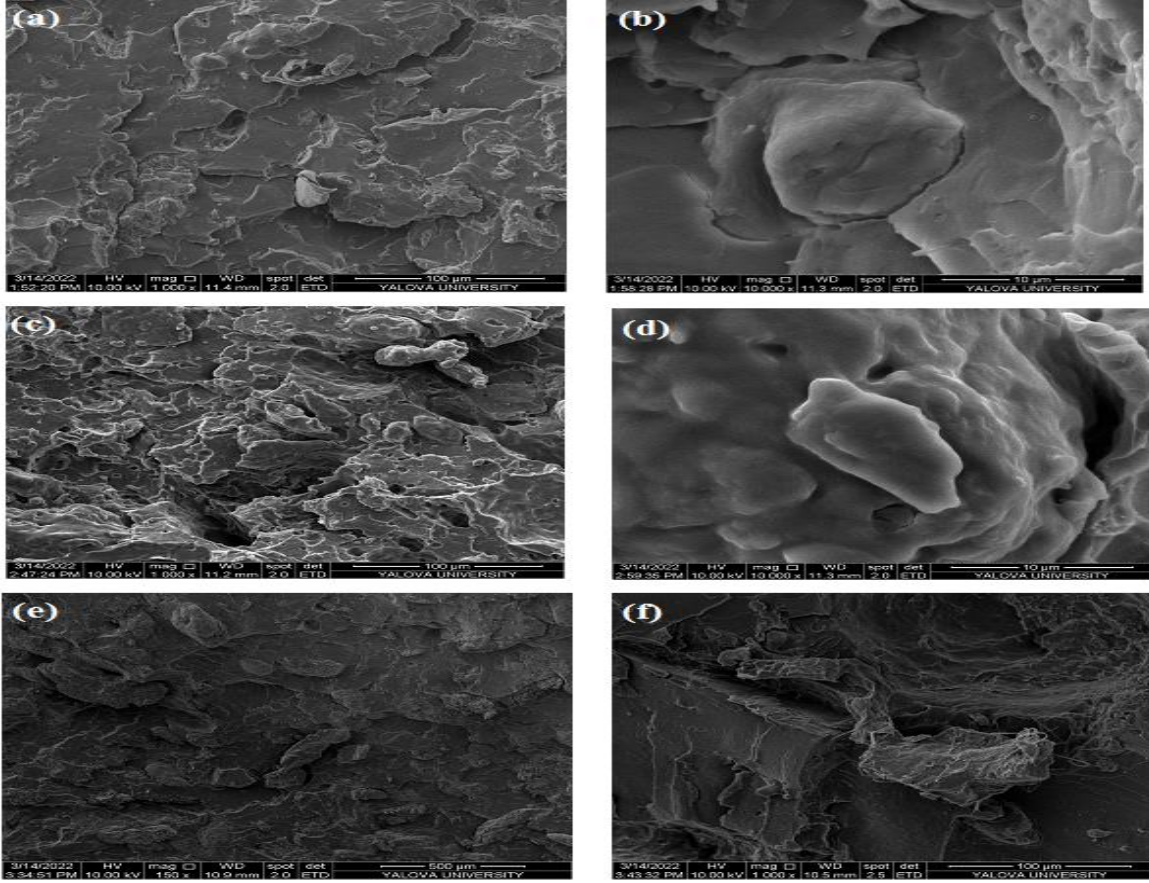
Mekanik özellikleri daha iyi yorumlayabilmek ve biyokompozit karışımlarda bulunan PLA, pirinç kabuğu, antep fıstığı kabuğu, cam elyaf ve darbe dayanımı arttırıcı aralarındaki uyumu incelemek amacıyla mekanik testler sonrası numunelerin kesit alanına SEM analizi yapılmıştır. Belli seçili numuneleri darbe çubuğu haline getirilerek hazırlanan ve sıvı azot ile soğutulmasından sonra kırılarak altın kaplanan numunelere görüntüleme gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3. PLA-20-1P numunesinin 100 µm (a) ve 10 µm (b), PLA-20-1PB numunesinin 100 µm (c) ve 10 µm (d) ve PLA-30-2P numunesinin 500 µm (e) ve 100 µm (f) SEM görüntüleri

Şekil 4.3’de PLA-20-1P numunesinin SEM görüntülemesine baktığımızda pirinç kabuğun içinde rastgele dağılım olduğu gözlemlendi. PLA matrisinin dolgu malzemesi olan pirinç kabuğunda birbirine uyumlu olmadığı görüldü. Bunu durumu çekme dayanımı değerlerinde çok fazla değişme olmadığında da görülmüştü. Diğer taraftan PLA-20-1PB numunesinde darbe dayanımı arttırıcı bulunmaktadır. PLA-20-1P numunesinde olduğu gibi PLA-20-1PB numunesi de rasgele dağılım olduğu gözlemlendi. Fakat PLA-20-1PB numunesinde yüzey görüntülemesinde pirinç kabuğu yüzeyinde darbe dayanımı arttırıcı sardığı görüldü. Böylelikle PLA matrisi ile pirinç kabuğu taneleri arasında daha iyi uyum sağladığı ve darbe dayanımı özelliklerini böylelikle arttırdığı ölçüldü. PLA-30-2P numunesi hem pirinç kabuğu dolgu

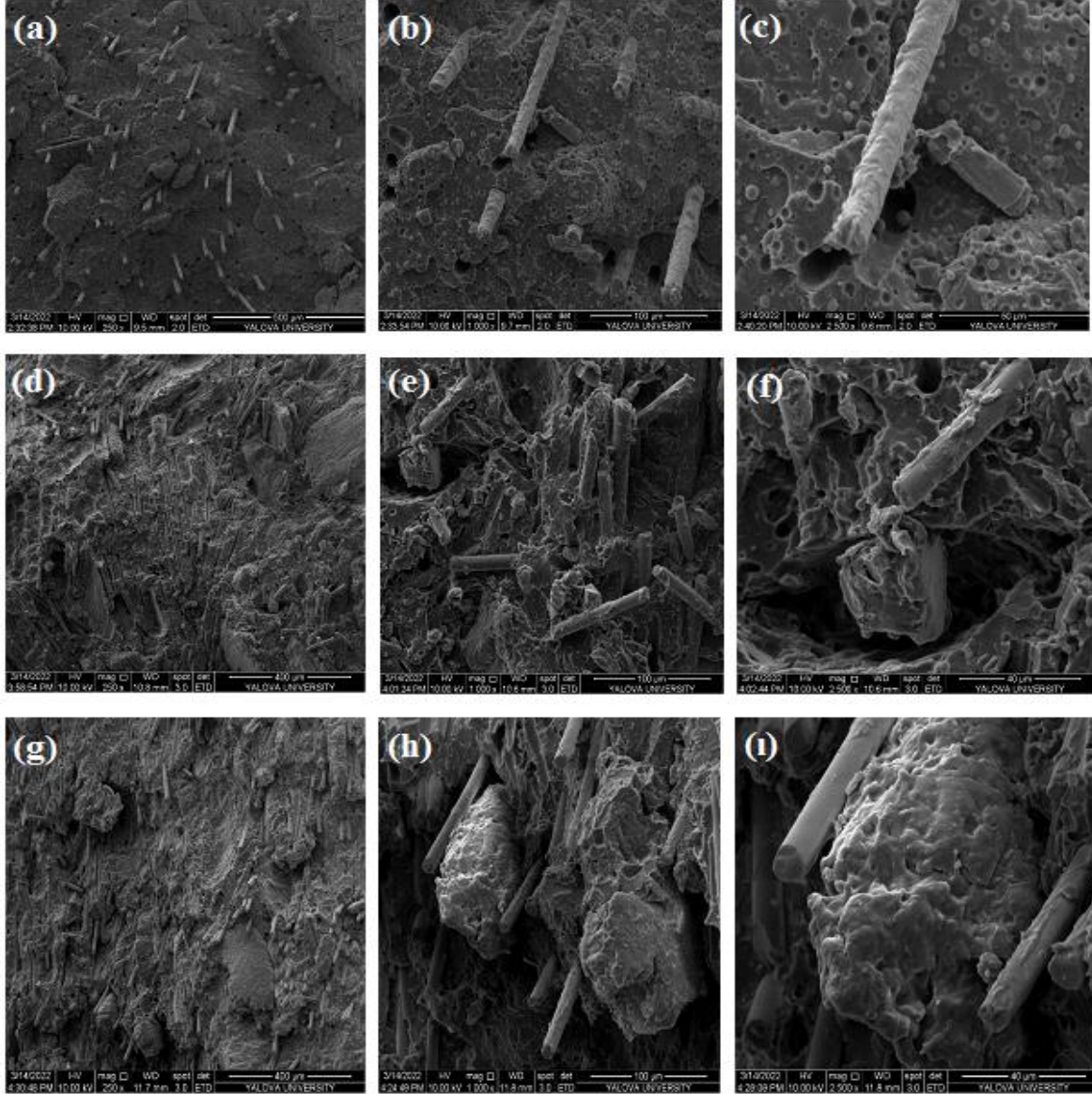
malzemesi arttırıldı hem de pirinç kabuğu tane boyutunda artış yapılarak SEM görüntüleme gerçekleştirilmiştir. PLA-30-2P numunesinde de rastgele dağılım ve dolgu malzemesinin bariz bir şekilde kırılan yüzeylerde farklı olduğu gözlemlendi. Genel olarak PLA matrisin içinde pirinç kabuğu ve darbe dayanımı arttırıcı homojen dağılım yaptığı görüldü.



Şekil 4.4. PLA-20-1A numunesinin 100 µm (a) ve 10 µm (b), PLA-20-1AB numunesinin 100 µm (c) ve 10 µm (d) ve PLA-30-2A numunesinin 500 µm (e) ve 100 µm (f) SEM görüntüleri

Şekil 4.4’de PLA-20-1A numunesi bakıldığında antep fıstığı kabuğu PLA matrisinin içinde rastgele dağılmıştır. Antep fıstığı kabuğu ile PLA matrisinin uyumsuz durduğu yüzey görüntülerde kesin ayrışmalar görüldü. Darbe dayanım değerlerinde düşüş bu görüntüleme sonuçlarıyla uyusmaktadır. Antep fıstığı kabuğun da bulun doğal yağlar PLA polimerin antep fıstığı kabuğu tanelerin yüzeylerinin tutunmasını engellediği söylenebilir. PLA-20-1A numunesi görselinde ise darbe dayanımı arttırıcı eklenmiş görüntülenme alınmıştır. PLA-20-1A numunesi gibi PLA-20-1AB numunesinde matriste rasgele dağılmıştır. Fakat PLA-20-1AB numunesinde antep fıstığı kabuğu yüzey görsellerinde darbe dayanımı arttırıcı sardığı görüldü. Böylelikle hem darbe dayanımı hem de çekme dayanımı değerlerin çok düşmemesi engellenmiştir. Darbe dayanımı arttırıcı polimeri PLA ve antep fıstığı kabuğu arasındaki

uyumsuzluğu kısmen gidermiştir. PLA-30-2A numunesinde ise dolgu malzemesi olan antep fıstığı kabuğu miktarı artırılmış ve antep fıstığı kabuğu tane büyüklüğü artırılmış bir şekilde görüntüleme gerçekleştirildi. Bu görselde dolgu ile matrisinin uyumsuz olduğu görülmektedir. Bu durum darbe ve çekme dayanımı değerlerinin bir anda bariz bir şekilde düşmesiyle açıklanabilir.



Şekil 4.5. PLA-B5C numunesinin 500 μm (a), 100 μm (b) ve 50 μm (c), PLA-20-2PB15C numunesinin 400 μm (d), 100 μm (e) ve 40 μm (f) ve PLA-20-2AB15C numunesinin 400 μm (g), 100 μm (h) ve 40 μm (i) SEM görüntüleri

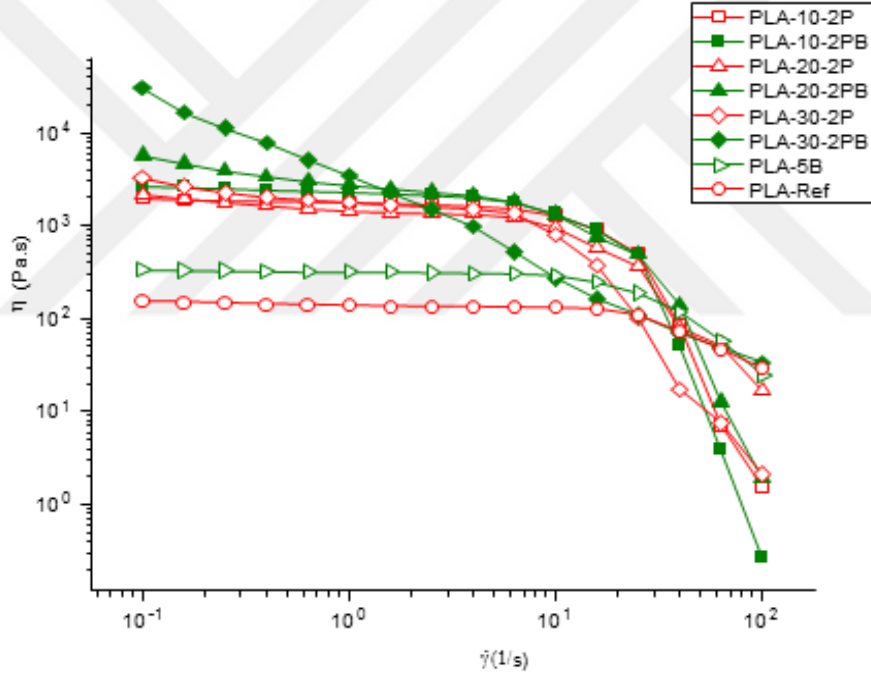
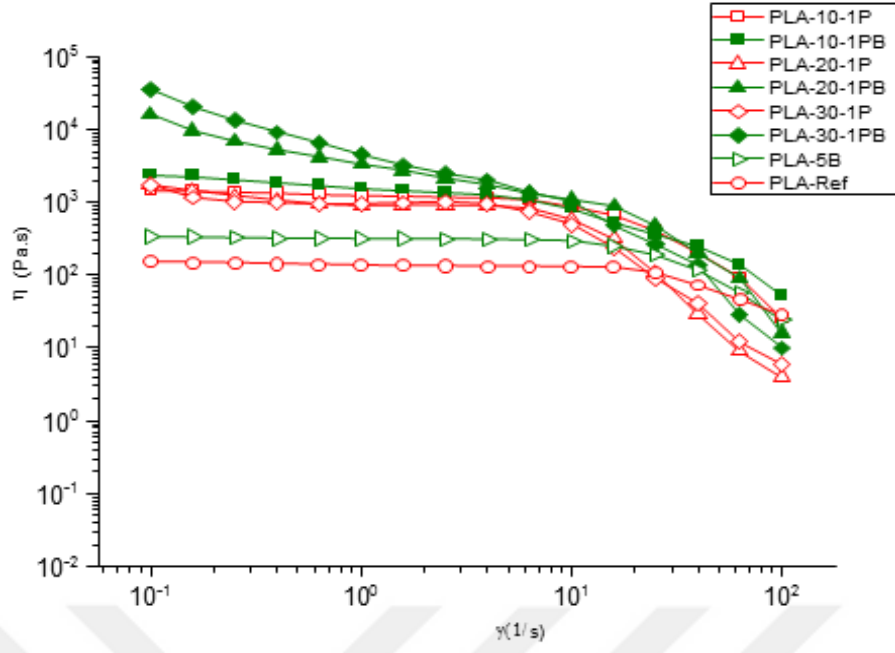
Şekil 4.5’de PLA-B5C numunesinin de cam elyafın ve darbe dayanımı arttırıcının PLA polimeri etkileşim bakılmıştır. Cam elyaf yüzeylerin kaplandığını ve bunların darbe dayanımı art

tıcı polimer olduğu tahmin edilmektedir. Cam elyaf matrisin içinde düzensiz bir dağılım göstermiştir. PLA-20-2PB15C numunesinin görsellerinde ise pirinç kabuğu, darbe dayanımı arttırıcı ve cam elyafın yüzeyleri arasındaki etkileşim incelenmiştir. Doğal ve sentetik dolgu ile uyumlu olduğu matrisin içinde rastgele dağılımı gözlemlendi. Bu etkileşimin iyi olması sağlayan darbe dayanımı arttırıcı düşünülmektedir. Hem pirinç kabuğu yüzeyinde hemde cam elyaf yüzeyini saran bir tabaka olduğu görülmektedir. PLA-20-2AB15C numunesinin ise antep fıstığı kabuğu, cam elyaf ve darbe dayanımı arttırıcı arasındaki etkileşimler incelenmiştir. Burada ise cam elyaf yüzeyi ve antep fıstığı kabuğu yüzeyi saran bir yapının olmadığı görülmektedir. Darbe dayanımı arttırıcı polimer bu karışımda çok etkili olmadığı gözlemlenmiştir. Karışım içinde dolgular rasgele dağılım yaptığı görüldü.

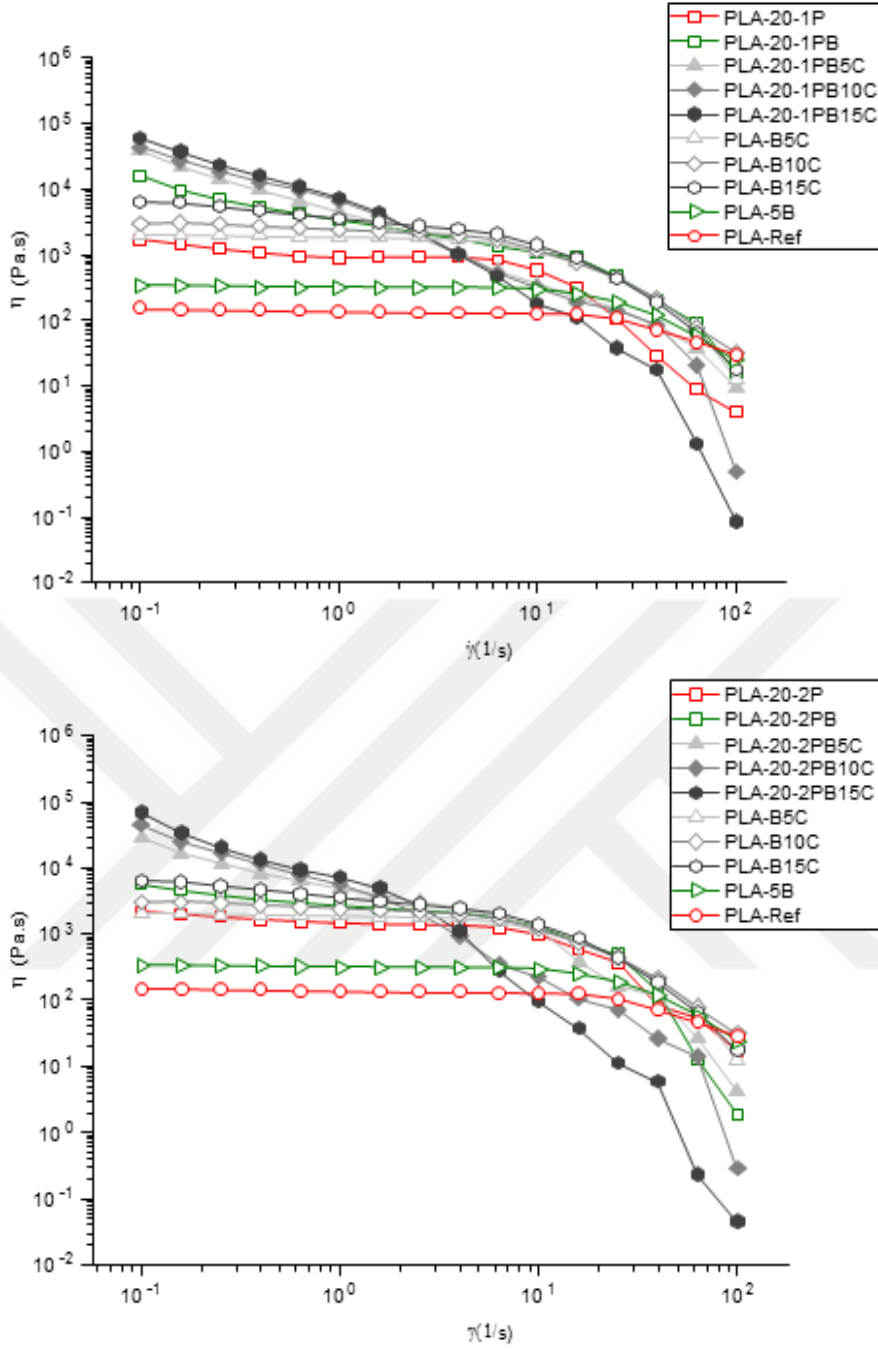
SEM görüntülemeye genel olarak baktığımızda biyokompozit numuneleriniz homojen bir karışım elde ettiğimiz görülmektedir. Dolgu malzemesi olarak kullanılan pirinç ve antep fıstığı kabuğunun mikron yapısının ekstrüzyon prosesi sırasında parçalanma olmadan aynı boyutlarda kaldığı görüldü. Darbe dayanımı arttırıcı katkılı biyokompozit malzemelerinde arayüzey etkileşimleri ve yüze görüntülerinde katkısızlara göre daha iyi olduğu görüldü. Cam elyaf takviyeli biyokompozit formülasyonlarında ise darbe dayanımı arttırıcı katkı olduğu düşündüğümüz yüzey kaplanması görülmektedir. Darbe dayanım testlerin daha iyi çıkması darbe dayanımı arttırıcı katkının uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu durum SEM görüntüleme daha net bir şekilde gösterilmiştir.

4.4. Reolojik Özellikler

Farklı açısal frekanslarda uygulanan deformasyon kuvvetleri karşısındaki reolojik davranışlarının belirlendiği frekans testinde depolama modülü (G') ve kayıp modülü (G'') incelenmiştir. Reolojik grafiklerin değerlendirilmesi de yine düşük frekanstan yüksek frekansa doğru yapıldı. Numunelerdeki deformasyon nedenli anlatımla elastik deformasyonu gösteren depolanan modül değerlerinin açısal frekansın bir fonksiyonu olarak gösterildiği grafikler incelendiğinde yüksek frekanslarda bütün örneklerin benzer davranış gösterdiği görülmektedir.



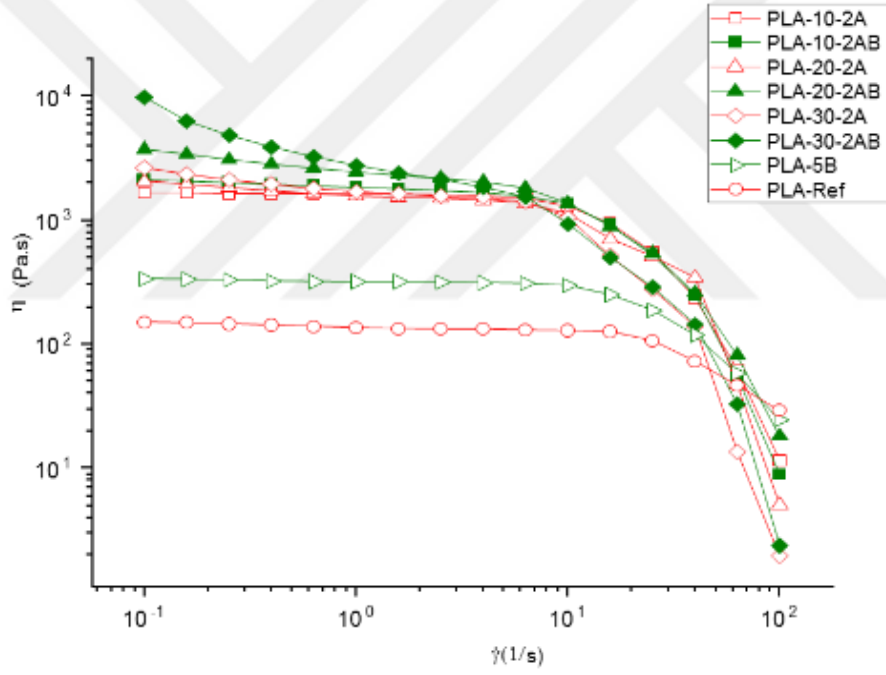
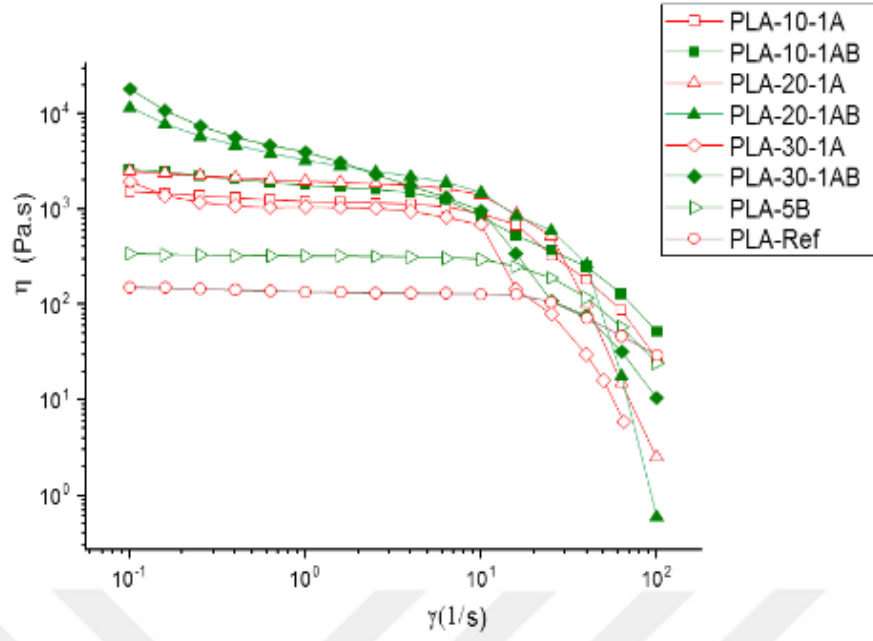
Şekil 4.6. Pirinç kabuğunun tane boyutu ve yüzdelik oranların değiştirilmesiyle hazırlanan karışımların viskozite (η)-kesme hızı ($\dot{\gamma}$) eğrileri



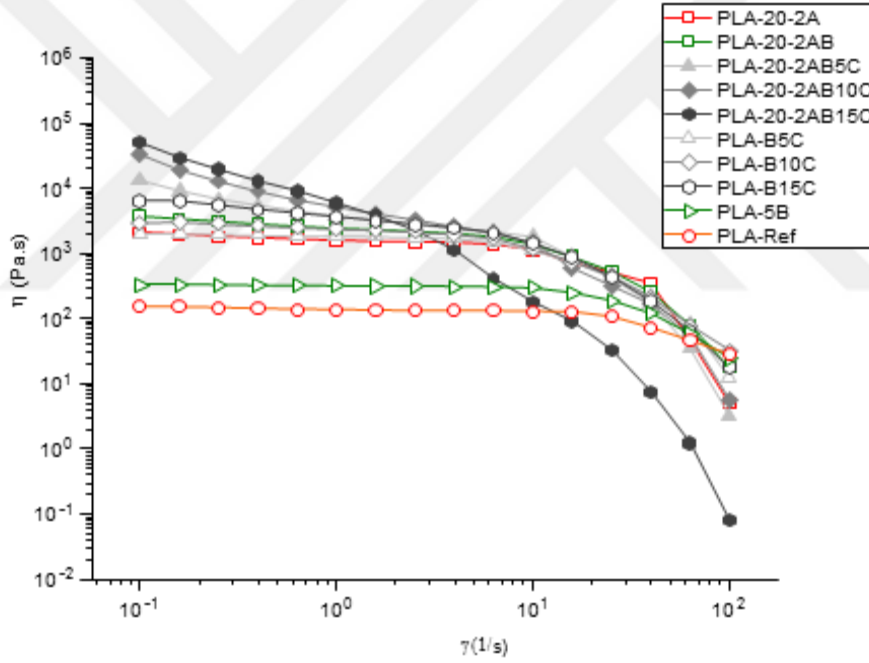
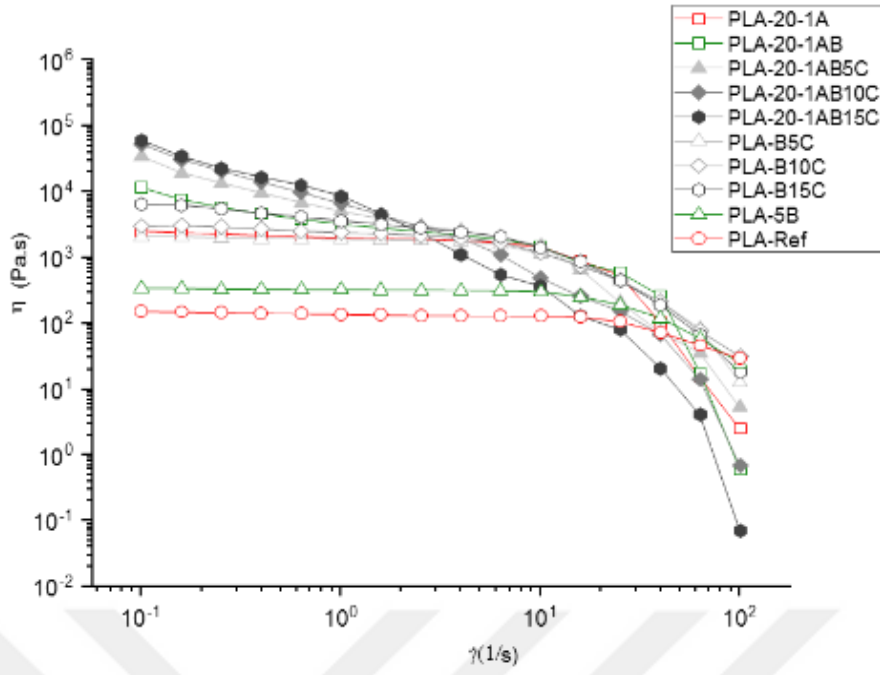
Şekil 4.7. Pirinç kabuğu yüzdesi sabit tutularak tane boyutu değiştirilmesiyle ve cam elyaf eklenmesiyle hazırlanan karışımların viskozite (η)-kesme hızı ($\dot{\gamma}$) eğrileri

Şekil 4.6 ve şekil 4.7’de pirinç kabuğu karışımların viskozite- kesme hızı eğrilerine bakıldığında yüksek kesme hızlarında hepsinin ani viskozite düşüklüğü göstermektedir. Diğer taraftan darbe dayanımı artırıcı bulunan numunelerde viskozite kaynama hızı artıkça diğer bulunmayan göre daha hızlı bir şekilde düştüğü görülmektedir. Düşük kesme hızlarında darbe dayanımı arttırıcı polimerin numunelerde ise viskozitenin daha yüksek olduğu incelenmiştir. Pirinç kabuklarının mikron büyüklüğündeki değişim viskozite-kesme hızına çok etkili yapmadığı görülmüştür.

Darbe dayanımı bulunan karışımların viskozite değerlerinin yüksek çıkması polimerle dolgu malzemesi arasında iyi bir etkileşim sağladığı söylenebilir. Diğer durumda ise darbe dayanımı arttırıcı bulunmayan numuneler daha düşük kesme hızlarında viskozitenin düştüğü ve buda pirinç kabuğu tanelerinin PLA polimerinin arasına girip viskozite düşürdüğü denebilir. Ayrıca cam elyaf katıldığında karışıma düşük kesme hızlarında viskozitenin diğerlerine göre yüksek olduğu fakat yüksek kesme hızlarında anide karışımlarının viskozite (η)-kesme hızı ($\dot{\gamma}$) eğrilerin düşüş gözlenip diğer numuneler benzer özellik gösterdiği görüldü. Buda cam elyafın düşük kesme hızlarında polimerin hareketi zorlaştırdığını ve böylelikle viskozitesini diğer karışımlara göre yüksek çıkmasını sağlamıştır. Fakat yüksek kesme hızlarında ise polimerin daha hızlı birbirlerin üzerinde hareket etmesini sağladığı için viskozite ani düşümlere sebep olmuştur. Böylelikle uygun değer kesme hızında hareket edip numunelerin işleme sırasında ekstrüzyon yapılırken viskozite dengesini sağlamak için çok önemlidir. Vida dönüş hızı ve sıcaklık parametreleri ayarını yakarken kafadan çıkan polimerin çekme sırasında kopma yaşaması uygun değere ulaşmamıza yardımcı olacaktır. Ayrıca darbe dayanımı arttırıcı polimerin PLA matrisiyle uyumlu olduğu kesme hızını arttırdığımızda viskozitedeki değişimin belli sabit oranla düştüğü gözlemlendiği için iyi bir etkileşim olduğu denilebilir.



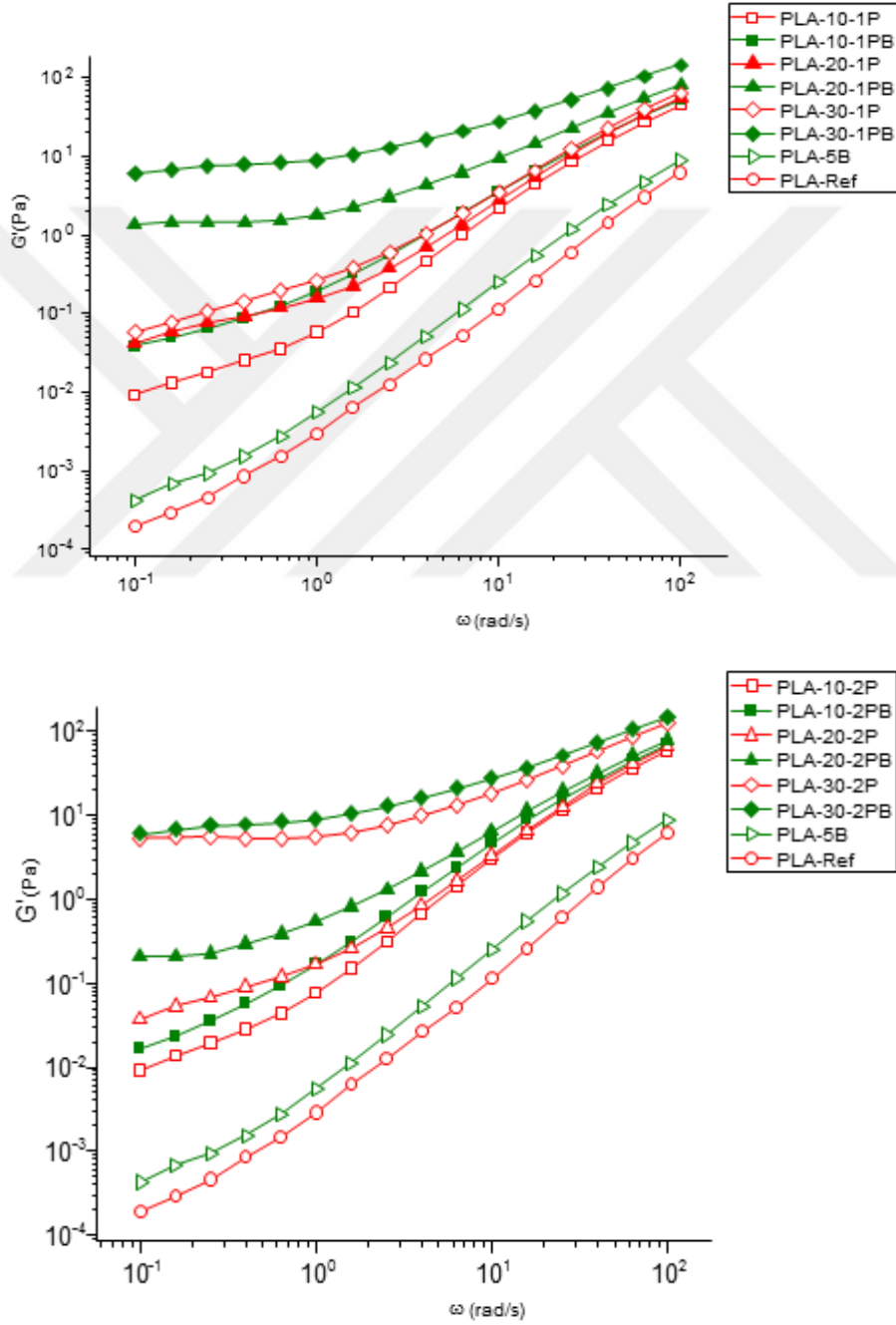
Şekil 4.8. Antep fıstığı kabuğunun tane boyutu ve yüzdeler oranlarının değiştirilmesiyle hazırlanan karışımların viskozite (η)-kesme hızı ($\dot{\gamma}$) eğrileri



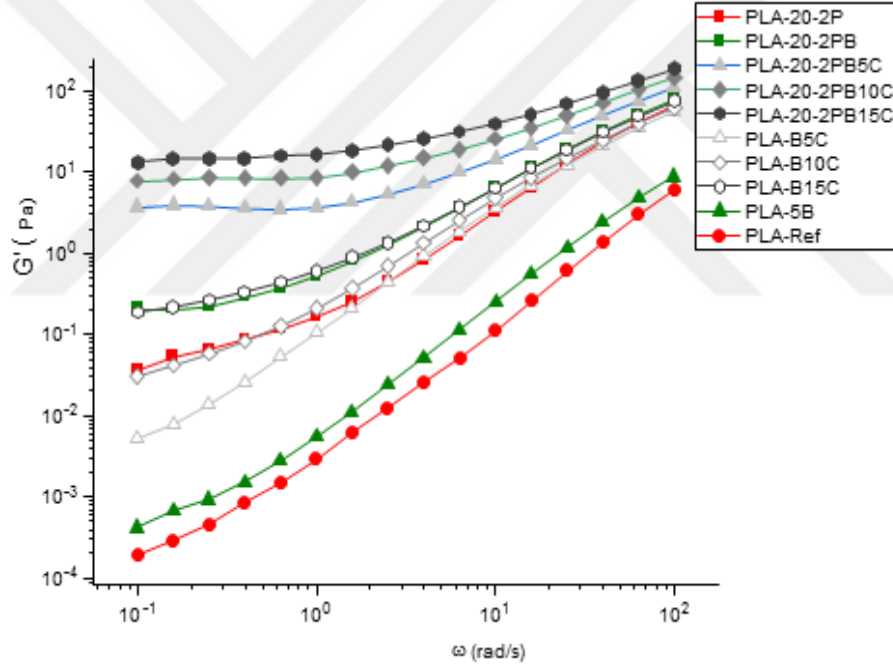
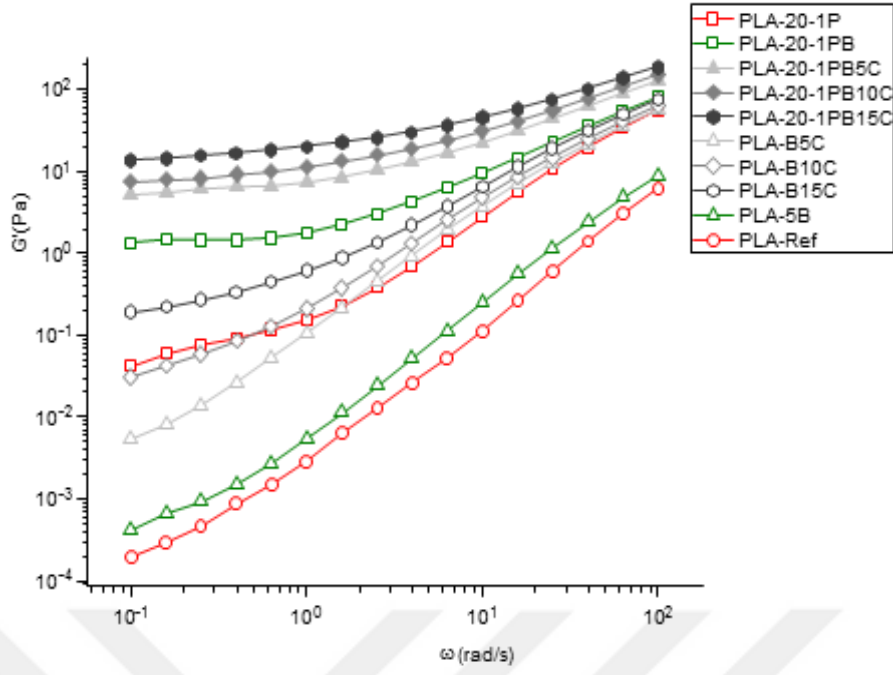
Şekil 4.9. Antep fıstığı kabuğu yüzdesi sabit tutularak tane boyutu değiştirilmesiyle ve cam elyaf eklenmesiyle hazırlanan karışımların viskozite (η)-kesme hızı ($\dot{\gamma}$) eğrileri

Tüm antep fıstığı kabuğu karışımlarında şekil 4.8 ve şekil 4.9 'da kesme hızı arttığında viskozitede düştüğü görülmektedir. Cam elyaf katılan karışımlarda düşük kesme hızlarında en yüksek viskoziteye sahip olan numuneler görüldü. Cam elyaf dolgu oranı arttıkça düşük kesme hızlarında viskozite artmaktadır. Bu da PLA polimerinin hareketini kısıtladığı için olduğu düşünülmektedir. Yüksek kesme hızlarında ani düşüşler dolgu oranı fazla olana cam elyaflarda bariz bir şekilde görülmüştür. Antep fıstığı kabuğu mikronundaki boyut değişimi eğrilerde çok değişim göstermemiştir. Burada da darbe dayanımı arttırıcı atılması ile karışımın

düşük kesme hızlarında yüksek vizkozite olduğu görüldü. Fakat kesme hızı artırılca darbe dayanımı arttırıcı polimerin karışıma katılması vizkozite düşürmüştür. Bu da yüksek kesme hızlarında çalışırken darbe dayanımı arttırıcı polimerin bulunduran karışımların daha rahat ürün elde edimesi sağlayacaktır. Ekstrüzyon sırasında işlemenin kolay olmasını sebep olacaktır. Tüm sonuçlara bakarsak; fazla dolgu içeren numunelerde hızlı vizkozite düşüşünün topaklanmaların dağılmasından aşırı dolgunun polimer içerisindeki yönelmesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



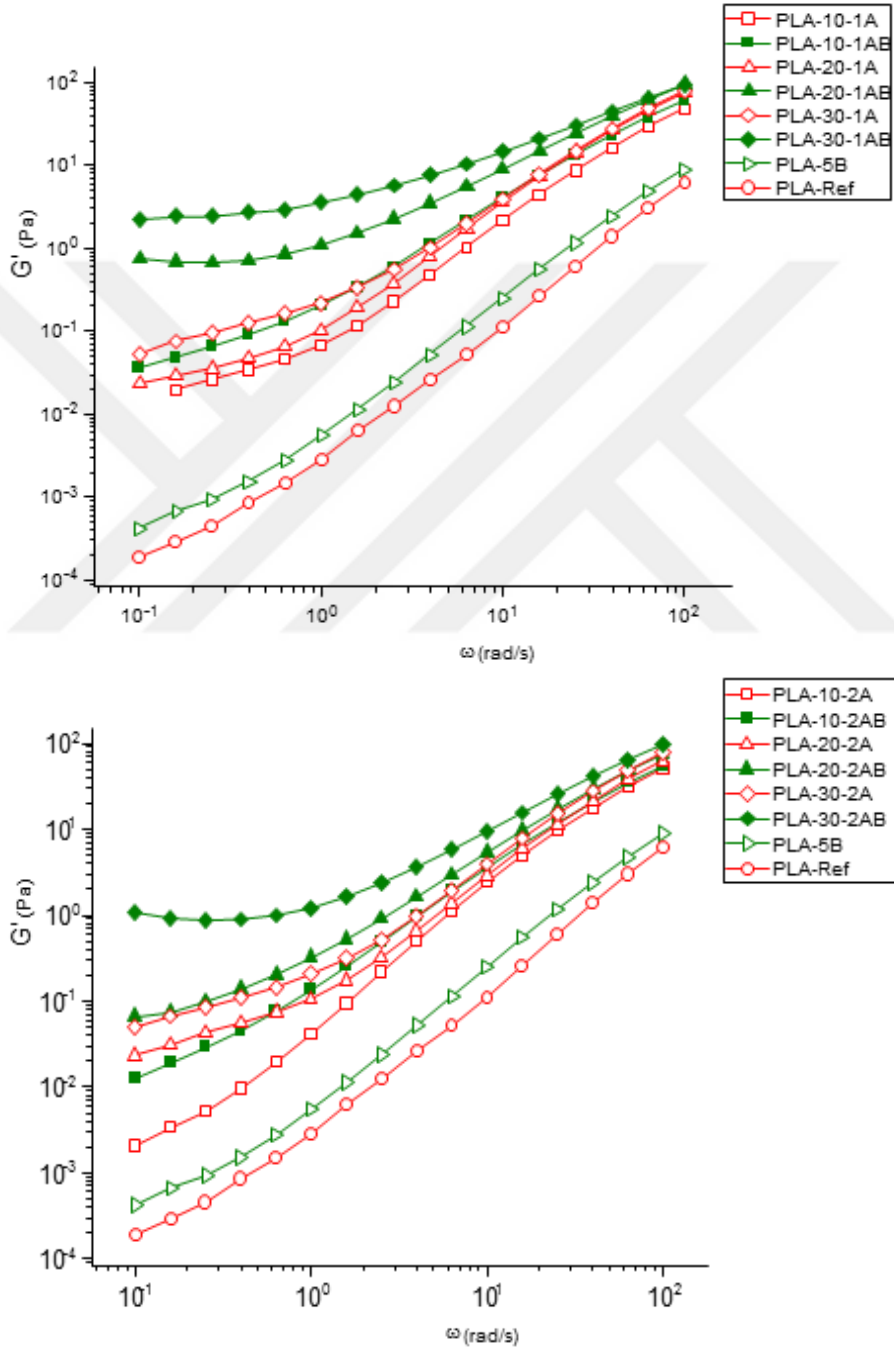
Şekil 4.10. Pirinç kabuğunun tane boyutu ve yüzdelik oranların değiştirilmesiyle hazırlanan karışımlarının açısal frekans (ω)-depolanan modül (G') eğrileri



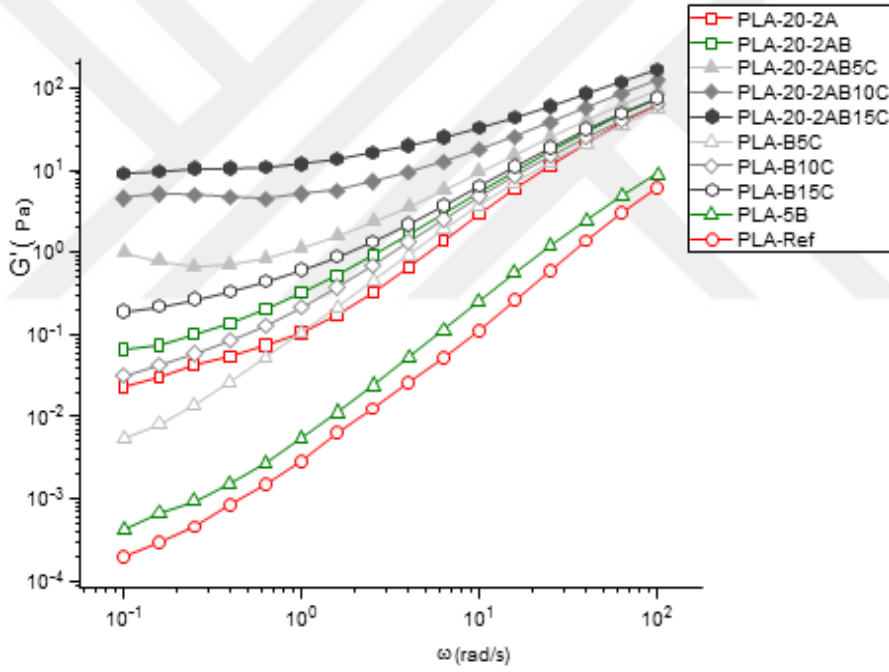
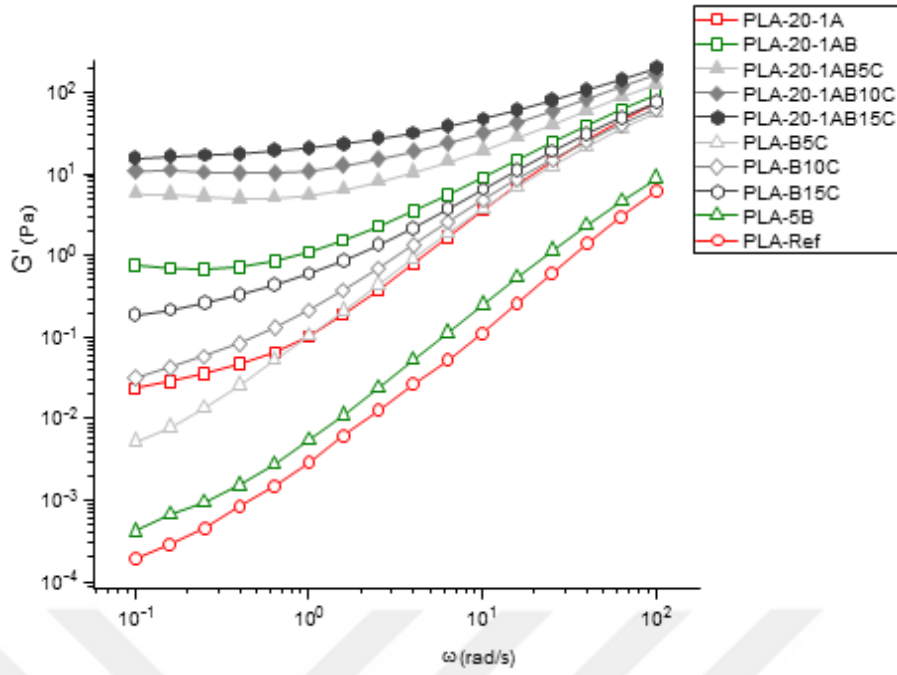
Şekil 4.11. Pirinç kabuğu yüzdesi sabit tutularak tane boyutu değiştirilmesiyle ve cam elyaf eklenmesiyle hazırlanan karışımlarının açısal frekans (ω)-depolanan modül (G') eğrileri

Şekil 4.10 ve şekil 4.11'de tüm frekans aralığında pirinç kabuğu oranının artmasının pirinç kabuğu karışımı biyokompozitlerin G' modül değerinin artırdığı, artışın özellikle düşük frekans bölgesinde daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Pirinç kabuğu karışımı biyokompozit reolojik davranışlarının frekans testlerinde üst frekans bölgesinde matris fazın, düşük frekanslarda dolgu fazının niteliklerinin numunenin modül değişimini tayin eden olduğu bilinir.

Yüksek açısal frekanslarda karışımdaki pirinç kabuğu yüzdesinin artması ile depolanan modül eğrisinin eğiminin azalması şeklinde açıkça belirgindir. Diğer bir değişle ile kompozitlerde modülün frekansa olan ilişkisi düşük frekans yerinde düşmektedir. Bütün frekans aralığında ideal elastik malzemelerin sabit bir modül değerinin olduğu kabul edersek düşük frekans bölümde kompozitlerin ideal elastik katı davranışa gibi davrandığı söylenebilir

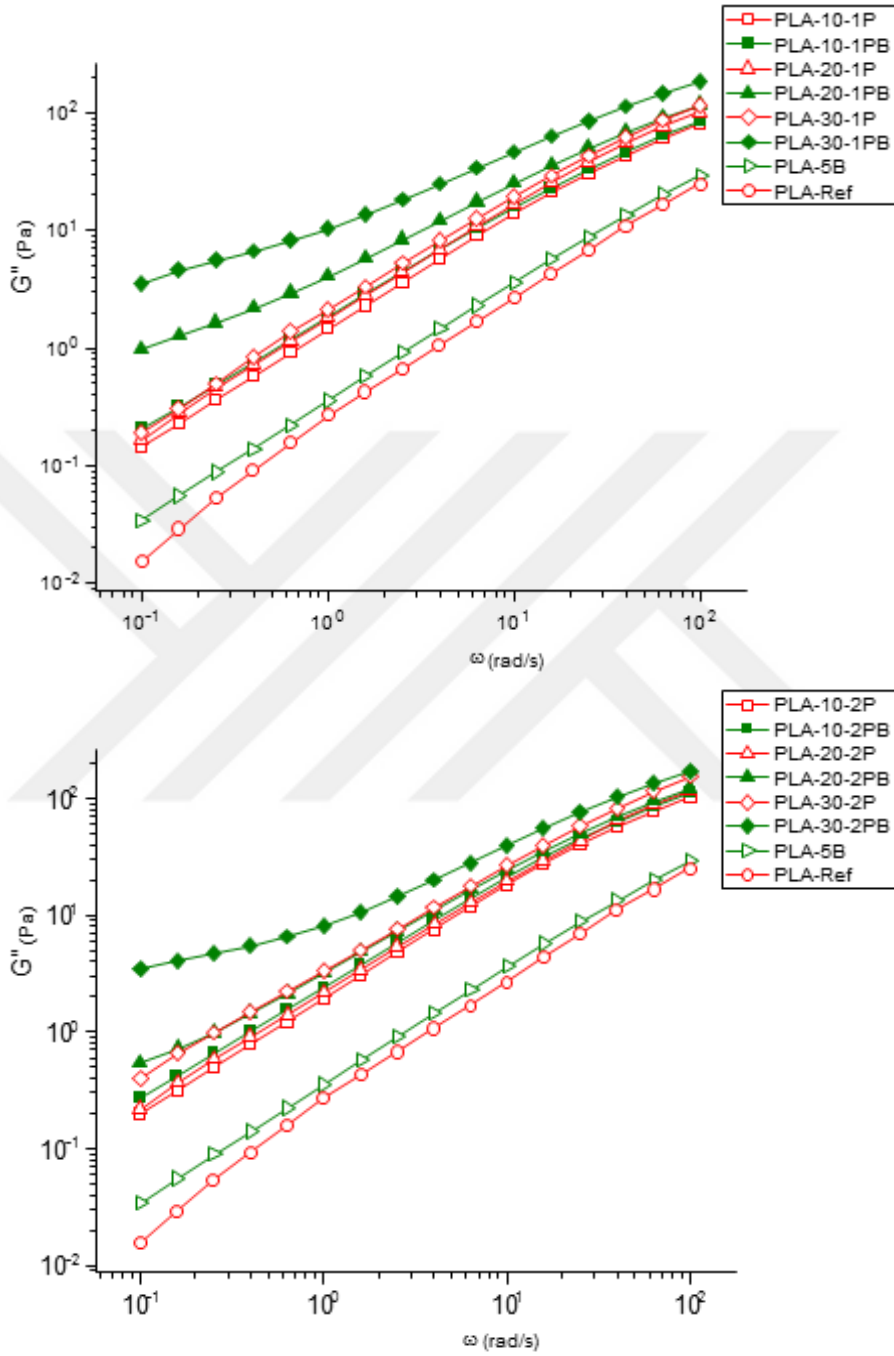


Şekil 4.12. Antep fıstığı kabuğunun tane boyutu ve yüzdelik oranların değiştirilmesiyle hazırlanan karışımlarının açısal frekans (ω)-depolanan modül (G') eğrileri

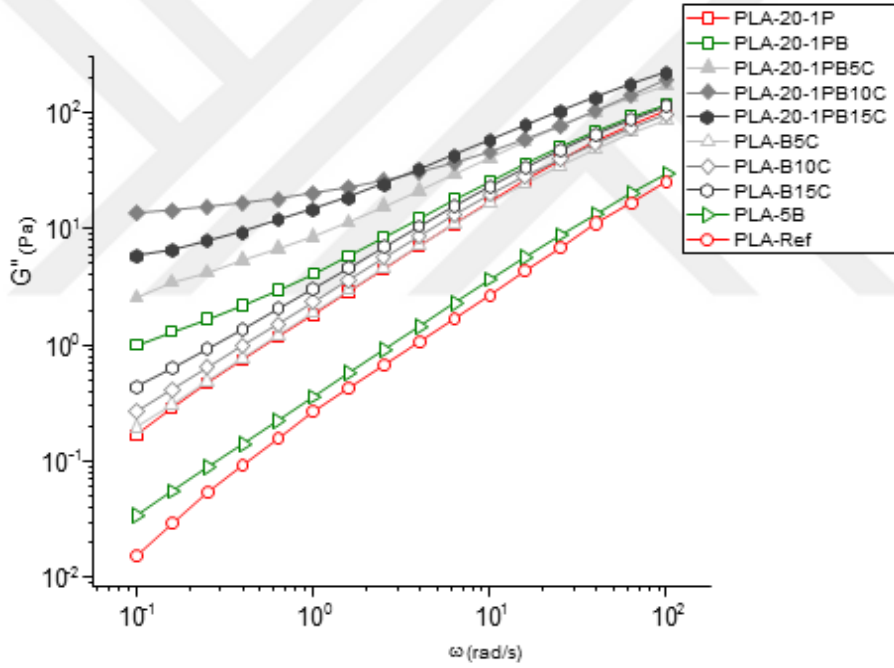
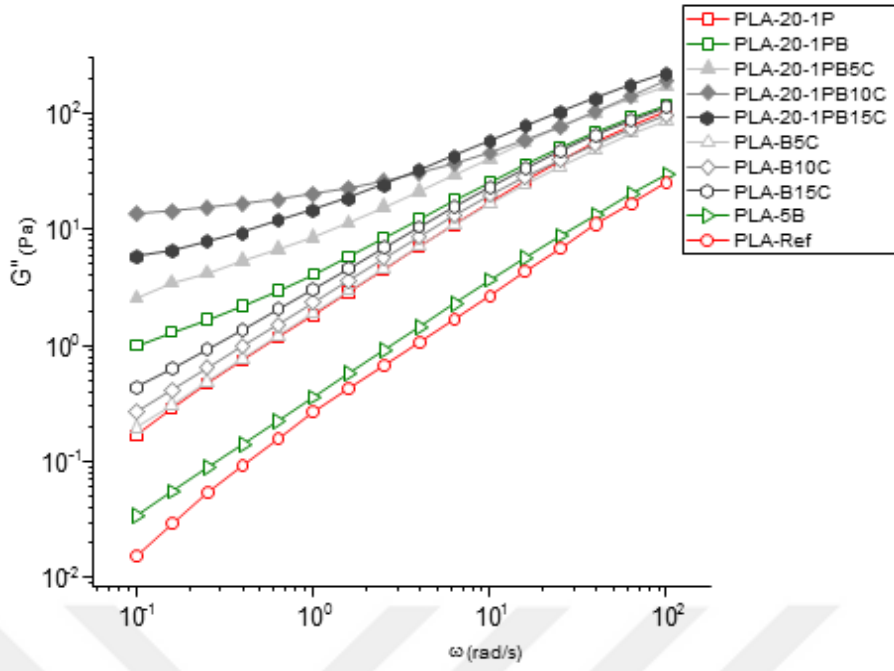


Şekil 4.13. Antep fıstığı kabuğu yüzdesi sabit tutularak tane boyutu değiştirilmesiyle ve cam elyaf eklenmesiyle hazırlanan karışımlarının açısal frekans (ω)-depolanan modül (G') eğrileri Şekil 4.12 ve şekil 4.13'de tüm frekans aralığında antep fıstığı kabuğu oranının artmasının antep fıstığı kabuğu karışımı biyokompozitlerin G' modül verilerinin yükseldiğinde, bu yükselme özellikle düşük frekans bölgesinde daha net olduğu görülmüştür. Pirinç kabuğu karışımı biyokompozit reolojik davranışlarının ölçümündeki frekans deneylerinde yüksek frekans bölgesinde matris fazın, düşük frekans yerinde ise dolgu fazını yane cam elyaf ve antep fıstığı kabuğu özelliklerinin malzemenin modül değişimini belirleyici olduğu bilinmektedir.

Yüksek açısıl frekanslarda karışımdaki antep fıstığı kabuğu ve cam elyafın yüzdelik olarak artması ile depolanan modül eğrisinin eğiminin azalması durumu açıkça görüldü. Diğer bir değişle kompozitlerde modülün frekansa olan ilişkisi düşük frekans bölgesinde düşmektedir.



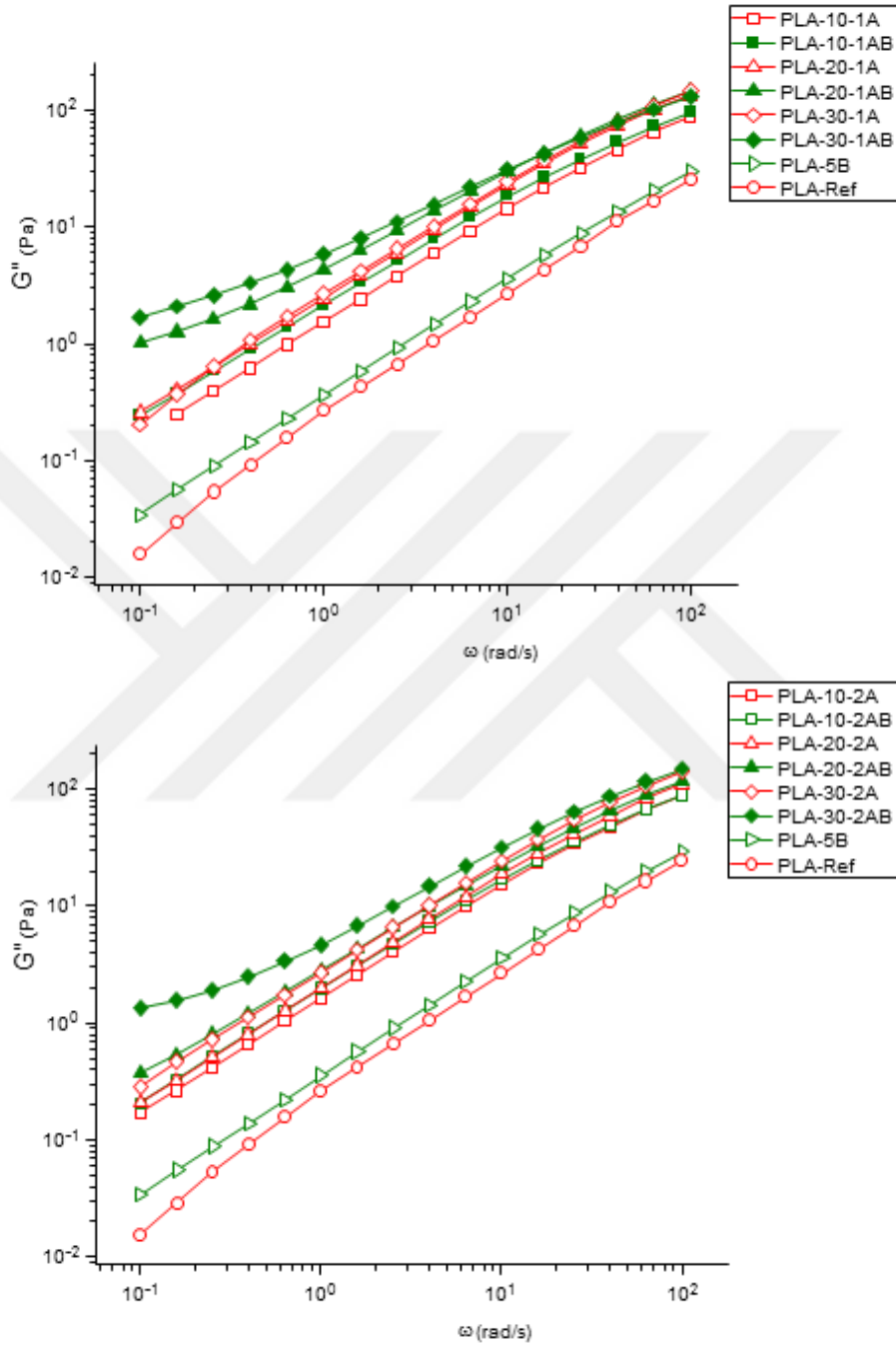
Şekil 4.14. Pirinç kabuğunun tane boyutu ve yüzdelik oranların değiştirilmesiyle hazırlanan karışımların açısıl frekans (ω)- kayıp modül (G'') eğrileri



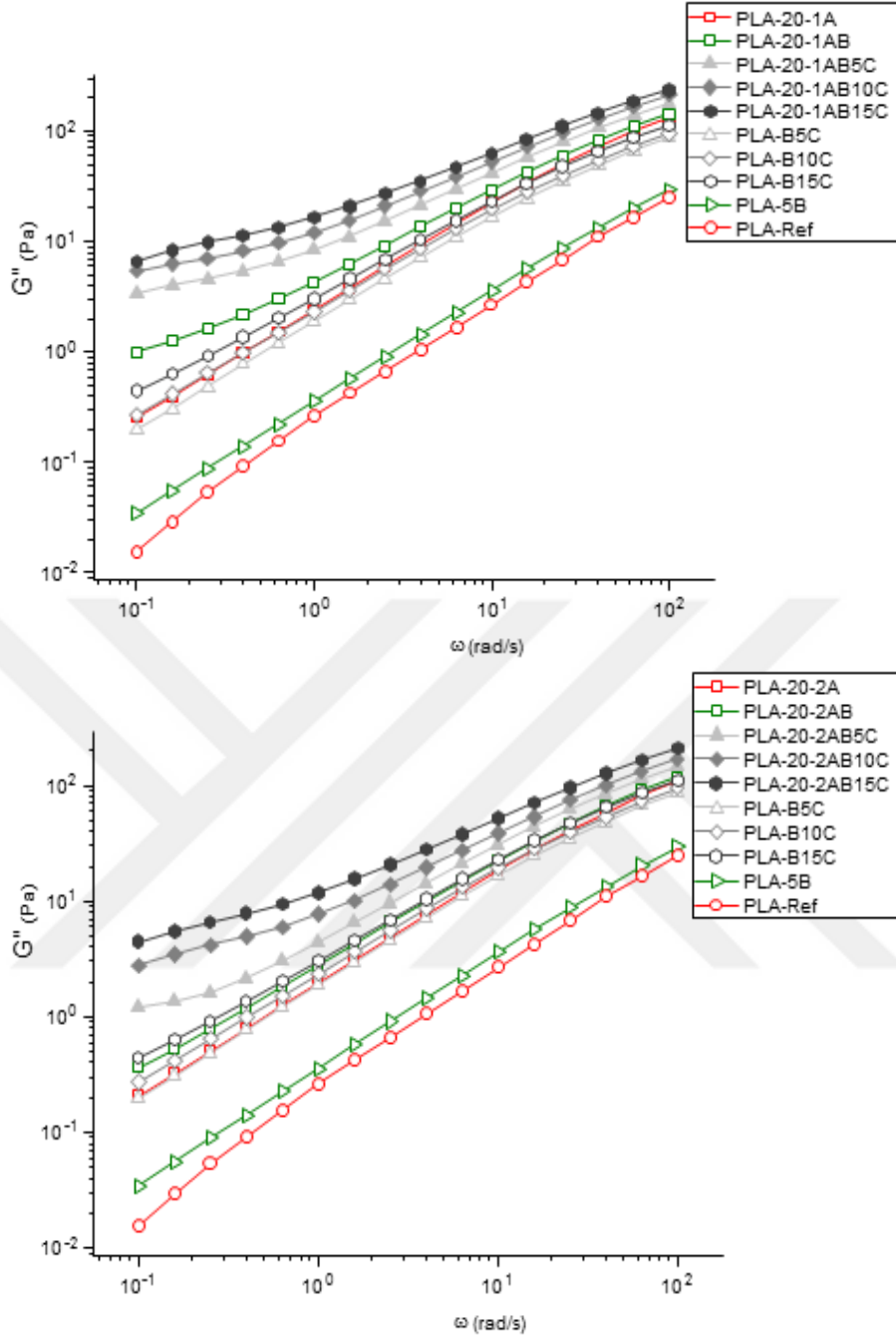
Şekil 4.15. Pirinç kabuğu yüzdesi sabit tutularak tane boyutu değiştirilmesiyle ve cam elyaf eklenmesiyle hazırlanan karışımların açısal frekans (ω)- kayıp modül (G'') eğrileri

Şekil 4.14 ve şekil 4.15'deki eğrilerde yüksek frekans bölgesinde yüksek dolgulu PLA-30-1PB dışındaki benzer modül değerlerine sahip oldukları da görülmektedir. Eğrilerde Frekansın azalması ile PLA-ref numunesinde en düşük G'' değeri gözlemlenirken, en yüksek modül değerinin ise PLA-20-1PB15C karışımı olduğu da görülmektedir. Dolgu oranı artıça malzemenin yüksek açısal frekansta yüksek kayıp modül oluşturmaktadır. Düşük açısal frekansta ise dolgu malzemesi olmayan karışımlarda en düşük kayıp modül elde edilmiştir.

Pirinç kabuğu tanecik boyutu değişimi açısıl frekans-kayıp modül eğrilerini çok etkilememiş ve benzer eğriler olmuştur.

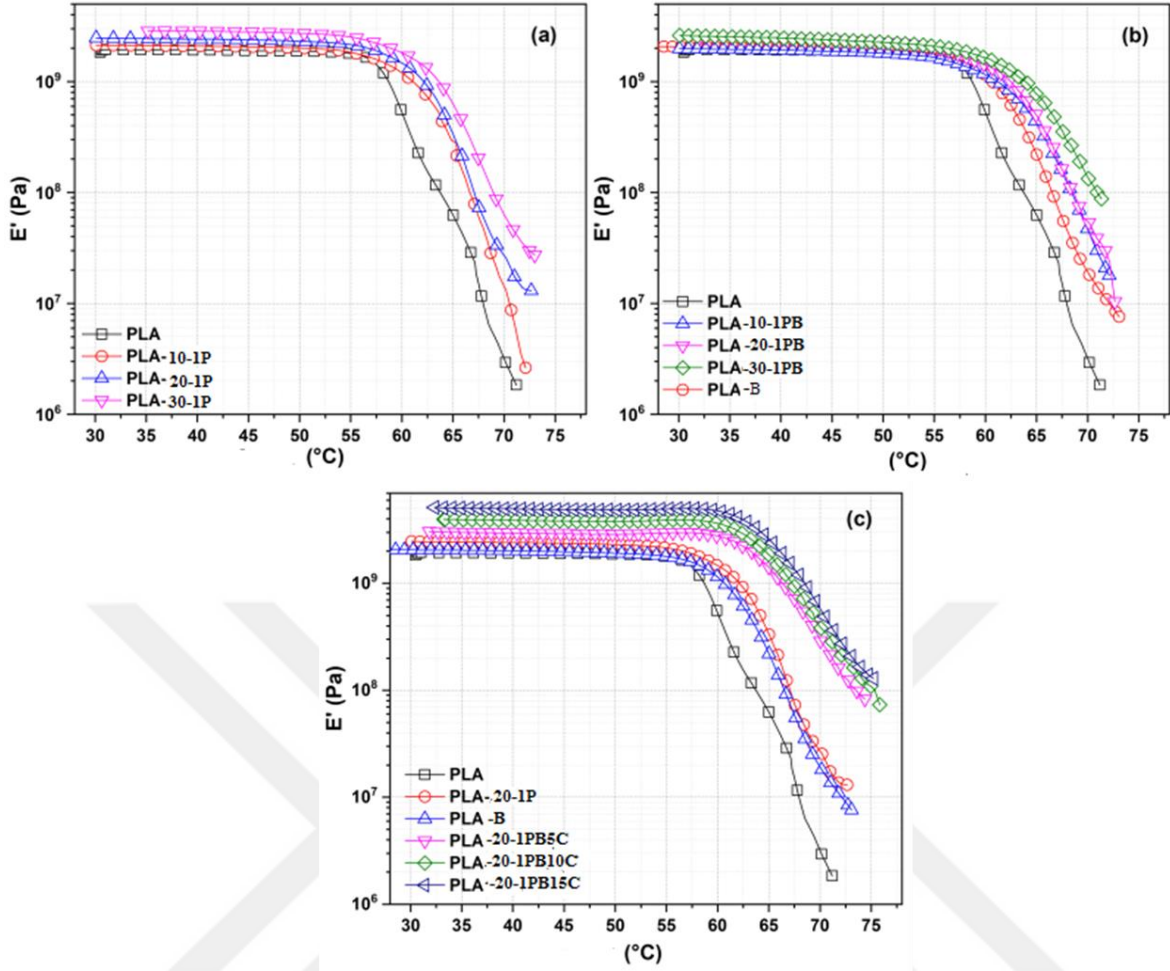


Şekil 4.16. Antep fıstığı kabuğunun tane boyutu ve yüzdelik oranlarının değiştirilmesiyle hazırlanan karışımlarının açısıl frekans (ω)-kayıp modül (G'') eğrileri



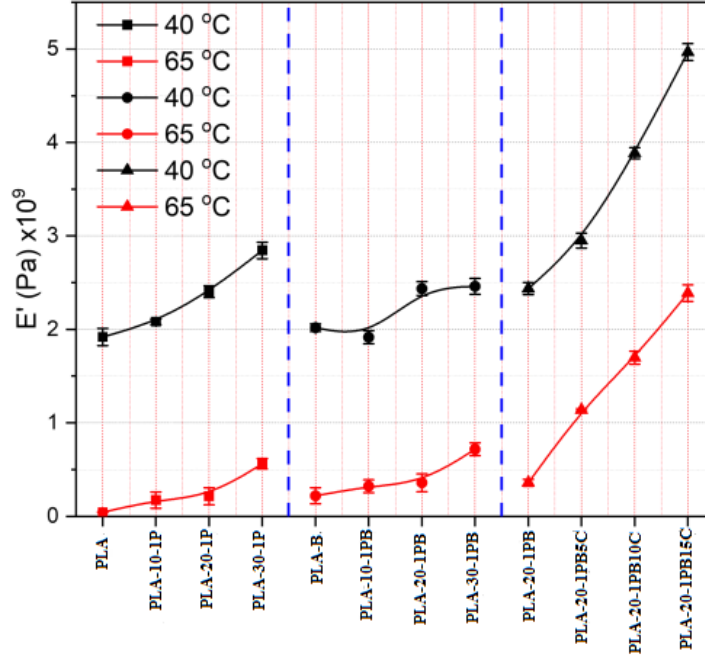
Şekil 4.17. Antep fıstığı kabuğu yüzdesi sabit tutularak tane boyutu değiştirilmesiyle ve cam elyaf eklenmesiyle hazırlanan karışımlarının açısal frekans (ω)-kayıp modül (G'') eğrileri

Şekil 4.16 ve şekil 4.17'deki eğrilerde düşük frekans bölgesinde PLA-20-2AB15C karışım en yüksek kayıp modül değerlerine sahip oldukları da görülmektedir. Eğrilerde Frekansın azalması ile PLA-ref numunesinde en düşük G'' değeri gözlemlenmiştir. Dolgu oranı artıkcı malzemenin yüksek açısal frekansta yüksek kayıp modül oluşturmaktadır. Antep fıstığı kabuğu tanecik boyutu değişim eğriler arasında değişim göstermemiştir. Fakat cam elyafın eklenmesi düşük ve yüksek açısal frekanslarda kayıp modülün yüksek olmasını sağlamıştır.



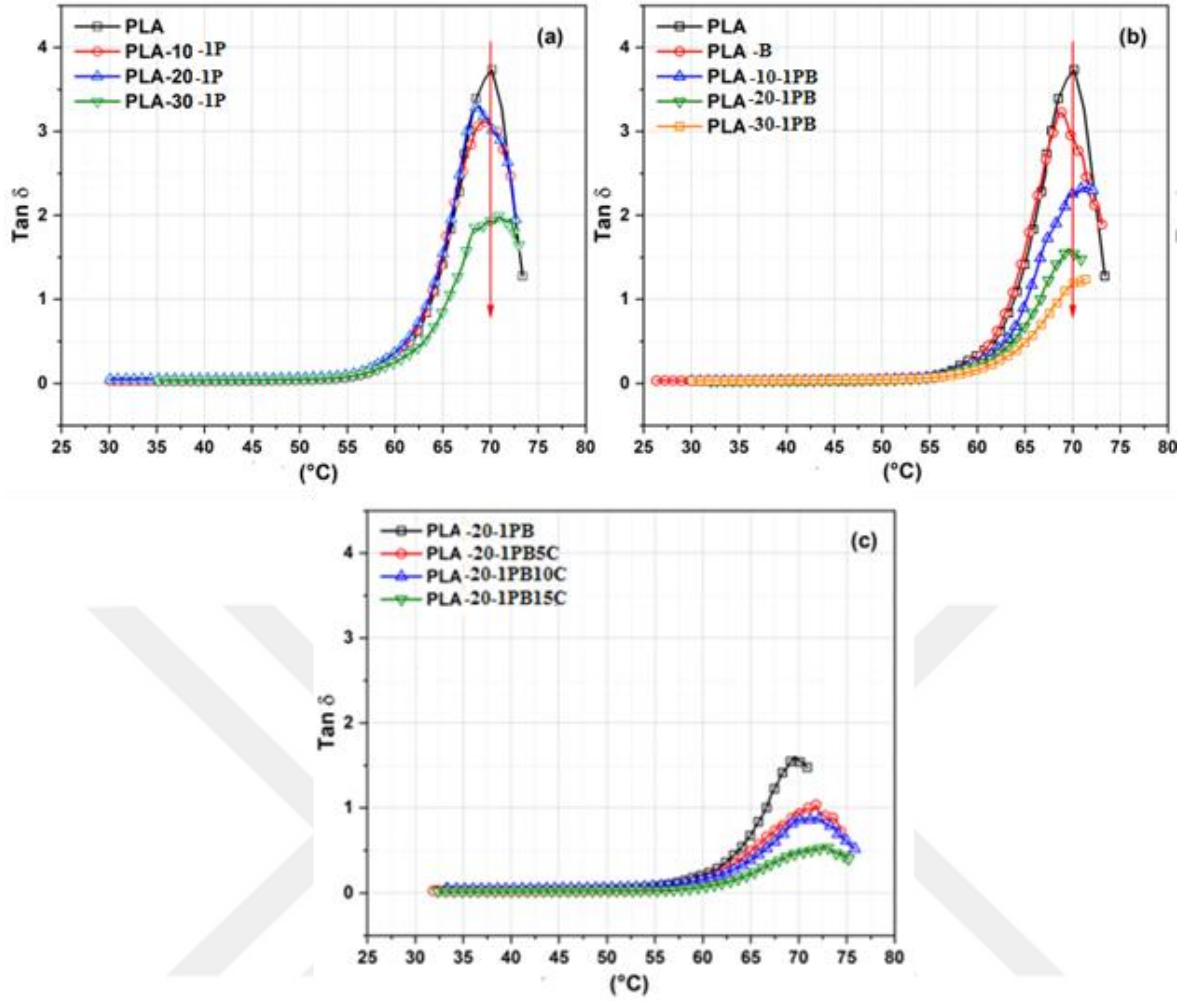
Şekil 4.18. Pirinç kabuğu karışımlarının elastik modül (E')-sıcaklık (°C) eğrileri

35-75°C sıcaklık aralığı için numunelerin E' değerleri Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekil 4.12'de gösterildiği gibi, PLA'nın yaklaşık 60°C olan Tg değerine kadar tüm numunelerin modül değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Bu sıcaklığın üzerinde, beklendiği gibi, modül değerleri hızla düşmüştür. Tg'deki E' değerlerindeki düşüş, artan sıcaklıkla birlikte polimer zincirlerinin hareketliliğinin artmasına bağlanmaktadır. Bu bağlamda, tüm kompozit numunelerde benzer sıcaklıklarda modül değerlerindeki düşüş, dolgu maddelerinin veya uyumlaştırıcıların dahil edilmesinin PLA'nın Tg'sini önemli ölçüde değiştirmediğini göstermektedir. Şekil 4.18 (a-b), PLA fazına pirinç kabuğu eklenmesinin, camsı bölge olarak bilinen Tg'nin altındaki sıcaklık aralığında modül değerlerinde önemli bir artışa yol açmadığını göstermektedir. Ancak, Tg'nin üzerindeki sıcaklıklarda dolgu maddesi konsantrasyonu ile E' değerlerinde belirgin artışlar gözlenmiştir.



Şekil 4.19. Pirinç kabuğu karışımlarının elastik modül (E')-sıcaklık (40°C, 65°C) eğrileri

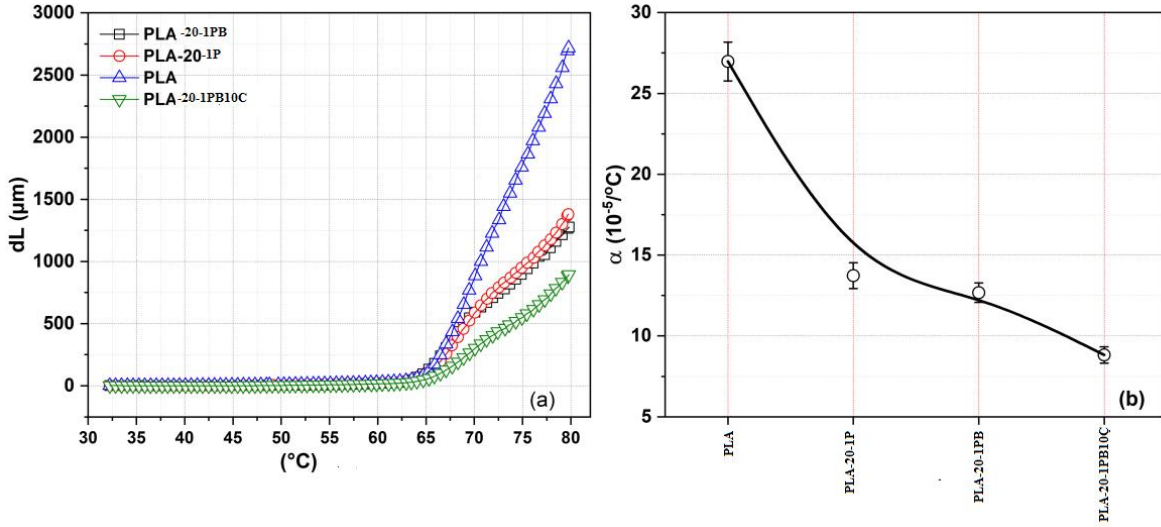
Kompozit yapıya cam elyaf ilavesinin hem camsı hem de kauçuksu bölgelerde modül değerlerinde çok daha önemli değişikliklere yol açtığı gözlemlenmiştir. Polimer fazına pirinç kabuğu, uyumlaştırıcı ve cam elyafı eklenmesinin modül değerleri üzerindeki etkisi daha detaylı olarak incelenmiş ve iki farklı sıcaklık (40 ve 65°C) için numunelere ait sonuçlar Şekil 4.19'de özetlenmiştir. Bu durumda, bir uyumlaştırıcı ilavesinin, sadece pirinç kabuğu içeren kompozitlerin katı hal elastisite modülü değerlerinin iyileştirilmesi üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Ayrıca, her iki sıcaklıkta da cam elyafın kompozite dahil edilmesiyle modül değerlerinde üstel bir artış gözlenmiştir. Ağırlıkça %20 pirinç kabuğu ve ağırlıkça %5 uyumlaştırıcı içeren numunenin E' değerlerinin 40°C'de iki katına çıktığı ve ağırlıkça %15 cam elyaf ilavesiyle 65°C'de beş kat arttığı da kaydedilmiştir.



Şekil 4.20. Pirinç kabuğu karışımlarının tanδ -sıcaklık (°C) eğrileri

Şekil 4.20'de, numunelerin enerji yayma kabiliyetlerinin bir göstergesi olan tanδ'nın değişimleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sunulmaktadır. Tanδ değerlerindeki değişimler 60°C civarında numuneler arasında önemli farklılıklar göstermiş, ancak PLA'nın servis sıcaklığına karşılık gelen Tg'nin altında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Tanδ grafiklerinin tepe yüksekliğindeki azalma, enerji soğurma kapasitesindeki artış olarak yorumlanmaktadır. Bu bağlamda, Şekil 4.20(a)'daki tepe yükseklikleri, pirinç kabuğu ilavesinin PLA'nın darbe sönümlenme özelliklerini artırdığını gösterirken, Şekil 4.20(b), polimer fazına ek olarak uyumlaştırıcı eklendiğinde darbe sönümlenme performansının daha etkili bir şekilde arttığını göstermektedir. Hem uyumlaştırıcı hem de pirinç kabuğu içeren numunelerde, uyumlaştırıcı içermeyenlere kıyasla daha düşük tanδ pik yükseklikleri, uyumlaştırıcının katı faza etkili bir şekilde katkıda bulunduğunu ve numunelerin yapısal uyumluluğunu başarılı bir şekilde artırdığını göstermektedir. Şekil 4.20(c), cam elyaf ilavesinin enerji dağıtma performansını daha etkili bir şekilde azalttığını ortaya koymaktadır. 15'lik cam elyaf ile güçlendirilmiş

kompozitlerin tanδ pik yüksekliği, saf PLA'ya kıyasla başlangıç değerinin yaklaşık 7-8'de birine düşürülmüştür ve bu da sönümlenme kabiliyetinde önemli bir iyileşmeye işaret etmektedir.



Şekil 4.21. Pirinç kabuğu karışımlarının dL- termal genişleme katsayısı (α) eğrileri

Özellikle 3D baskı ve enjeksiyon kalıplamada PLA bazlı kompozitler için kritik parametrelerden biri boyutsal kararlılıktır. Malzemelerin boyutsal kararlılığı iki kategori altında incelenebilir: çok düşük gerilim altında sıcaklık artışıyla meydana gelen boyutsal değişim (termal genişleme katsayısı) ve sabit sıcaklık ve gerilim altında meydana gelen zaman içindeki değişim (sürünme). Servis sıcaklığı Tg'nin altında olan bir polimer için, polimerin sınırlı zincir hareketliliği nedeniyle sünme davranışı yerine termal genişleme katsayısının incelenmesi tercih edilir.

Bu bağlamda, PLA, PLA-20-1PB, PLA-20-1P ve PLA-20-1PB10C numunelerinin artan sıcaklıkla birlikte boyutsal değişimleri, farklı bileşenlerin termal genişleme katsayısı üzerindeki etkilerini değerlendirmek için TMA yöntemi kullanılarak analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.21 (a)'da sunulmuştur. Beklendiği gibi, PLA'nın yaklaşık 65°C olan Tg değerine ulaşına kadar önemli bir boyutsal değişim gözlenmemiştir; ancak bu sıcaklığın üzerinde hızlı bir boyutsal değişim kaydedilmiştir. Ayrıca cam elyaf ilavesinin deformasyonu azaltarak boyutsal kararlılığı özellikle arttırdığı görülmüştür. Termal genişleme katsayısı (α) değeri, Denklem 2 kullanılarak sıcaklığa (T) karşı yer değiştirme (dL) grafiği çizilerek belirlenir. Saf PLA'nın ısı genişleme katsayısı yaklaşık 27 olarak bulunurken, ağırlıkça %20 pirinç kabuğu içeren kompozitlerin ısı genişleme katsayısının 12,5-13 civarına düştüğü gözlemlenmiştir. Öte yandan, ağırlıkça %10 cam elyaf ilavesi ile ısı genişleme katsayısı 8,75'e düşürülmüş ve saf PLA'ya kıyasla boyutsal kararlılıkta yaklaşık %68'lik bir iyileşmeye işaret etmiştir.

Genel olarak hem dolgu ilavesi hem de darbe dayanımı arttırıcı ilavesi ile PLA'nın elastik özelliklerinin (G' (depolama modül) viskoz özelliklerine (G'' (kayıp modül) kıyasla daha fazla geliştiği görülmüştür. Diğer bir deyişle G' parametresinin yapısal değişimlere karşı -özellikle düşük frekans bölgesinde- daha hassas olduğu gözlemlenmiştir. Pirinç ve antep fıstığı kabuğu tozu ilavesinin hem yüksek frekans değerinde hem de düşük frekans değerinde her iki modülde de artışa neden olduğu görülürken Pirinç ve antep fıstığı kabuğu tozu oranının artmasının özellikle yüksek frekans bölgesinde ilave bir artışı sağlayamadığı dikkat çekmektedir. Düşük frekans bölgesinde ise açılal frekansla bağılı olarak gerçekleşen azalma trendinde bir değişiklik olmaksızın modül değerlerinde bir artış elde edilebilmiştir. Cam elyaf takviyesiyle modül değerlerinin 10 kattan fazla artış görülürken modül değerlerinin açılal frekansla bağımlılığında bir değişikliğe neden olmadığı görülmemiştir. Bağlayıcı ajan ilavesi öncelikle dolgu faz ile polimer fazın etkileşimini arttırmış böylelikle de dolgu/polimer ara yüzeylerinde gerçekleşen kaymaları azaltmıştır. Dolgu oranının artmasıyla da özellikle düşük frekans bölgesinde dolgu fazın etkinliği daha artmış ve biyokompozit karakterini belirlemeye başlamıştır. Dolgu fazın polimer biyokompozit genelinde genel davranışı belirler hale geldiği (G' (depolama modülü) değerinin frekanstan bağımsız olarak sabit bir değer aldığı) bu kritik dolgu konsantrasyonu reolojik perkolasyon eşiği olarak tanımlanmaktadır. Bağlayıcı ajan faz içermeyen tüm örneklerin 0.1-10 s⁻¹ shear rate aralığında newtonain karakter gösterdiği görülürken 10 s⁻¹ shear rate değerinin üzerinde kesme incelmesi davranışının görüldüğü dikkat çekmektedir. Kesme incelmesi bölgesinde ise elyaf taneciklerinin de oryantasyonuna bağılı olarak daha yüksek dolgu oranına sahip biyokompozitlerin daha düşük olanlara kıyasla daha etkin bir şekilde viskozitelerinin azaldığı ve dolgusuz polimere dahi kıyasla daha düşük viskozite değerlerinin elde edildiği görülmüştür.

Tüm bu çalışmalar sonucunda dolgu malzemesi ve polimer arasındaki etkileşimi arttırılması düşünülen darbe dayanımı arttırıcının etkinliği daha incelenmiştir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında biyokompozitlerin hazırlanmasında pirinç kabuğu, polilaktik asit, antep fıstığı kabuğu, cam elyaf ve darbe dayanımı arttırıcı çeşitli karışımlar kullanılarak biyokompozit üretimleri eriyik işleme yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan biyokompozitlere mekanik, morfolojik ve reolojik incelemeler yapılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda pirinç kabuğuyla hazırlanan karışımlarda karışım içinde yüzde % 20 pirinç kabuğu karışım istenen teknik özellikleri ve maliyet olarak uygun olduğu tespit edilmiştir. Darbe ve çekme testleri baktığımızda bu orandan sonra test değerlerinin bariz bir şekilde düştüğü görülmektedir. Pirinç kabuğunun tanecik boyutundaki değişim mekanik özelliklerde çok bir etki oluşturmamıştır. Diğer taraftan darbe dayanımı arttırıcı eklenen pirinç kabuklu karışım numunelerinde darbe dayanımının özelliklerde iyileşme sağladığı gözlemlenmiştir. Morfolojik olarak incelendiğinde ise darbe dayanımı iyileştirici pirinç kabuğu yüzeyini sardığı ve matrisle uyumluluğu daha iyi hale getirdiği SEM görüntülenme cihazında görülmüştür. Pirinç kabuğu ile hazırlanan karışımlarda yüzde % 20 kritik oran olarak tespit edilmiş ve sonrasında mekanik değerleri biraz daha iyileştirmek cam elyaf katılmıştır. Oransal olarak cam elyafın artırılması (% 5-10-15) darbe dayanım değerlerini arttırmış fakat çekme değerleri oran arttıkça aniden düşmeler gözlemlenmiştir. Bu da matrisde bulunan dolgu miktarının yüzde % 35 çıkması matrisin dolgu malzemesinin örtücülüğünün azalması ve yüzey uyumsuzluklarının aşırı derece belirginleşmesi olarak açıklanabilir. Diğer tarımsal atık olan antep fıstığı kabuklarıyla hazırlanan biyokompozitlerde aynı oranlarda karışımlar hazırlanmış ve granül formda ürünler elde edilmiştir. Yapılan testler sonucunda antep fıstığı kabuğunda da kritik dolgu oranı pirinç kabuğunda olduğu gibi yüzde % 20 olarak belirlenmiştir. Dolgu oranı belli orandan sonra malzemenin mekanik özellikleri açık bir şekilde düşmektedir. Yaptığımız testlerde mekanik değerlerdeki değişim bizim kritik dolgu oranını bulmamızı sağlamıştır. Diğer taraftan dolgunun katkılı olduğu polimer darbe dayanımı düşürdüğü literatürde açıklanmaktadır. Dolgu yüzdesi arttıkça malzemenin darbe dayanımı düşmekte yane malzeme daha rijit yapıya sahip olmaktadır. Bizde bu bağlamda polilaktik asitin tokluk değerlerini yükseltmek ve girilen dolgu malzemesinin oluşan biyokompozitlerin darbe dayanım değerlerini düşürmemek için darbe dayanımı arttırıcı eklenmiştir. Antep fıstığı kabuğunda darbe dayanım arttırıcı kısmen pirinç kabuğundaki kadar olmasada etkili olmuştur. Antep fıstığı kabuğunda bulunan yağlardan dolayı darbe dayanımı arttırıcı etkisi fazla gözlemlenmemiştir. SEM görüntülemesinde antep fıstığı kabuğu yüzey darbe dayanımı arttırıcı sardığı görülmekte fakat matrisle arayüzey oluşturmadığı gözlemlenmektedir. Sonuç olarak burada antep fıstığı kabuğuyla ile darbe dayanımı arttırıcı

belli oranlarda faydalı olmuştur. Diğer bir takviye olan cam elyafta ise antep fıstığı kabuğunda çok uyumu hareket etmediği ve yüzey uyumsuzlukları görülmüştür. Katılan cam elyaf artması darbe dayanımı arttırırken çekme dayanımı düşürmüştür. Bir diğer etki olan antep fıstığı kabuğu tanecik boyutundaki değişim numunelerde çok açık bir değişim gözlemlenmemiştir. Reolojik akış analizlerine genel olarak baktığımızda dolgu eklendiğinde akışın yüksek kesme oranlarında gerçekleştiği görülmektedir. Darbe dayanımı arttırıcı kullanılan numunelerde daha düşük kesme oranlarında numunelerin akışın kolay olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak pirinç, antep fıstığı ve cam elyaf dolgusu ve polilaktik asit matrisiyle hazırlanan biyokompozitlerin mekanik, reolojik ve morfolojik değişimleri incelenmiş ve incelemeler sonucunda en uygun biyokompozit numuneleri belirlenmiştir.

Öneri olarak öncelikle kullandığımız darbe dayanımı malzemenin oransal olarak arttırılarak darbe dayanımı ve çekme özellikleri incelenebilir. Kullanılan darbe dayanımı arttırıcının farklı tiplerini özellikle polilaktik asite daha uyumlu olan bir darbe dayanımı iyileştirici hem hazırlanan biyokompozitlerini mekanik ve morfolojik özelliklerini iyileştireceği hem de işleme sırasında yaşanan sorunları en aza indirebilir. Diğer taraftan kullanılan dolgu malzemelerin boyutları biraz daha arttırılarak farklı denemeler yapılabilir. Dolgu malzemesi olarak kullanılan tarımsal atık çeşitleri eklenir ve farklı tip tarımsal atıklar dolgu olarak matris içinde kullanılabilir. Matris olarak kullandığımız polilaktik asit ise birincil malzeme yerine ikincil malzeme olan atık polilaktik asit kullanılarak biyokompozitler hazırlanabilir. Hazırlanan biyokompozitlerin nihai uygulama olan enjeksiyon yöntemi ile son ürün üretim denemeleri yapılabilir. Bu denemeler sırasında enjeksiyon parametreleri ve kalıp sıcaklık değerleri bulunabilir.

KAYNAKLAR

- [1] P. Singh, N. Khan and M. Singh, "Experimental investigation of mechanical properties of walnut shell particles (WNSP) reinforced polyester composites," *International Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*, 5(6) 140-149, 2018.
- [2] S. Nitin and V.K. Singh, "Mechanical behavior of walnut reinforced composite," *Journal of Materials and Environmental Science*, 4(2) 233-238, 2013.
- [3] C. Clemons, K. Oksman and M. Sain, *Raw materials for wood-polymer composites, in Wood-polymer composites*, CRC Press LLC, Boca Raton, 1-22, 2008.
- [4] D. Maldas and B.V. Kokta, "Interfacial adhesion of lignocellulosic materials in polymer composites an overview," *Composites Interfaces*, 1, 87-108, 1993.
- [5] B. Pukánszky, and G. Vörös, "Mechanism of interfacial interactions in particulate filled composites," *Compos Interfaces*, 1, 411-427, 1993.
- [6] A.K. Bledzki, A. Jaszkievicz, and D. Scherzer, "Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres," *Composites Part A: Applied Science Manufacturing*, A40 404-412, 2009.
- [7] L. Dányádi, K. Renner, J. Móczó and B. Pukánszky, "Wood flour filled polypropylene composites: Interfacial adhesion and micromechanical deformations," *Polymer Engineering Science*, 47 1246-1255, 2007.
- [8] K. Renner, C. Kenyó, J. Móczó and B. Pukánszky, "Micromechanical deformation processes in PP/wood composites: Particle characteristics, adhesion, mechanisms" *Composites Part A – Applied Science Manufacturing*, 41 1653-1661, 2010.
- [9] K. M. Nampoothri, N.R. Nair and R. P. John, "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research", *Bioresource Technology*, 101 8493- 850, 2010.
- [10] E. Petinakis, L. Yu, G. Simon and K. Dean, *Natural Fibre Bio-Composites Incorporating Poly(Lactic Acid). in Fiber Reinforced Composites – The Technology Applied for Concrete Repair*, InTech, 1st ed., 41-59, 2013.
- [11] D. Henton, P. Gruber, J. Lunt and J. Randall, *Polylactic Acid Technology. In Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, Florida: CRC Press, 1st ed., pp. 527-577 (2005)
- [12] R. M. Rasal, A. V. Janokar and D. E. Hirt, "Poly(lactic acid) Modifications," *Progress in Polymer Science*, 35, 338-356, 2010.
- [13] J. R. Dorgan, H. J. Lehermier, L. I. Palade and J. Cicero, "Polylactides: Properties and Prospects of an Environmentally Benign Plastic from Renewable Resources," *Macromolecular Symposia*, 175, 55-66, 2001.
- [14] R. Franchini, R. Plessu, J. R. Sarasua and R. E. Prudhome, "Cracking in Polylactide Spherulites," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43, 3308-3315, 2005.
- [15] E. T. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glessner and P. R. Gruber, "Applications of life cycle assessment to NatureWorks TM polylactide (PLA) production," *Polymer Degradation and Stability*, 80, 403-419, 2003.
- [16] A. V. Janokar, A. T. Metters and D. E. Hirt, "Modification of Poly(lactic acid) Films: Enhanced Wettability from Surface-Confined Photografting and Increased Degradation Rate Due to an Artifact of the Photografting Process," *Macromolecules*, 37, 9151-9159, 2004.

- [17] G.S. Mukherjee, and M. Banerjee, "Melting characteristics of a series of Polyester resin derived from ϵ -Caprolactone and different glycols," *Journal of the Indian Chemical Society*, 88(4), 607-611, 2011.
- [18] B. Gupta, and N. Revagade, "Poly (lactic acid) fiber: an overview" *Progress in Polymer Science*, 32(4) 455-82, 2011.
- [19] Anonymous. "Complete mobile phone housing made of PLA, reinforced with kenaf fibers," *Bioplast Mag1*, 18-19, 2006.
- [20] M. Ji, "Highly functional bioplastics used for durable products," presented at The Netherlands science and technology, Innovative technologies in Biobased Economy, Wageningen, The Netherlands, 8th April, 2008.
- [21] Anonymous, "Bioplastics in automotive applications," *Bioplastics Mag*, 2(1) 4-8, 2007.
- [22] T. Kimura, M. Kurata, T. Matsuo, H. Matsubara, and T. Sakobe, "Compression moulding of biodegradable composite using ramie/PIA non-twisted commingled yarn," presented at 5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium. Germany: Kassel, 2004.
- [23] S. Ochi, "Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/ PIA composites," *Mechanics of materials*, 40(4-5), 446-52, 2008.
- [24] P. Pan, B. Zhu, W. Kai, S. Serizawa, M. Iji, and Y. Inoue, "Crystallization behavior and mechanical properties of bio-basedgreen composites based on poly(lactide) and kenaf fiber," *Journal Applied Polymer Science*, 105(3) 1511-20, 2007.
- [25] J. Ganster and Hans-Pater. Fink, "Novel cellulose fiber reinforced thermoplastic Materials," *Cellulose*, 13(3) 271-80, 2006.
- [26] B.K. Goriparthi, K.N.S. Suman and N.M. Rao, "Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites," *Composites Part A- Applied Science*, 43(10) 1800-08, 2012.
- [27] A.K. Mohanty, M. Misra and I.T. Drzal, *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*, CRC Press, Taylor & Francis, New york, 2005.
- [28] R. Bopp, J. Whelan, World Patent WO 200316015A1(to NatureWorks LLC), 2003.
- [29] S. Ikado, N. Kobayashi, T. Kurokit, M. Saruwatarim, K. Suzuki, H. Wanibe, European Patent 776927A1, (to Mitsui Toatsui Chem, Inc.) 1997.
- [30] M. S. Islam, Ph.D. thesis, The University of Waikato, New Zealand, 2008.
- [31] M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, M. Misra, "Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly (lactic acid)(PLA) and kenaf fibers," *Composites Science and Technology*, 68 424, 2008.
- [32] M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, M. Misra, "Wood-fiber-reinforced poly (lactic acid) composites: evaluation of the physicomechanical and morphological properties," *Journal of Applied Polymer Science*, 102 4856–4869, 2006
- [33] J. Mussig, "Formpressen mit PLA und Hanffasern," presented at 4th N-fiber Base Kongress, June 27–28, Hurth, Germany, 2006.
- [34] B. Bax, J. Mussig, "Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites," *Composites Science and Technology*, 68, 1601, 2008.
- [35] R. Hu, J. R. Lim, "Fabrication and mechanical properties of completely biodegradable hemp fiber reinforced polylactic acid composites," *Journal of Composites Material*, 41 1655, 2007.
- [36] R. Tokoro, D. M. Vu, K. Okubo, T. Tanaka, T. Fujii, T. Fujiura, "How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers," *Journal of Material Science*, 43 775, 2008.

- [37] Y. Zhao, K. Lau, T. Liu, S. Cheng, P. Lam, H. Li, "Production of a green composite: mixture of poly (lactic acid) and keratin fibers from chicken feathers," *Advanced Material Research*, 47–50 1225, 2008.
- [38] H. Y. Cheung, K. T. Lau, "Thermal Properties of Silk/Poly(Lactic Acid) Bio-Composite" presented at 13th International Conference on Experimental Mechanics, July 1–6, Alexandroupolis, Greece, 2007.
- [39] M. Buhler, P. E. Bourban, J. A. E. Manson, "Cellular composites based on continuous fibres and bioresorbable polymers," *Composites Part A*, 39 1779, 2008.
- [40] I. Ahmed, P. S. Cronin, E. A. Abou Neel, A. J. Parsons, J. C. Knowles, C. D. Rudd, "Retention of mechanical properties and cytocompatibility of a phosphate-based glass fiber/polylactic acid composite," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 89B 18, 2009.
- [41] E. Pirhonen, G. Grandi, P. Tormala, "Bioactive Glass Fibre/Poly lactide composite," *Key Engineering Materials*, 192-195 725, 2001.
- [42] M. Zimmerman, J. R. Parsons, "The design and analysis of a laminated partially degradable composite bone plate for fracture fixation," *Journal of Biomedical Materials Research*, 21-45, 1987.
- [43] Y. Z. Wan, Y. L. Wang, X. H. Xu, Q. Y. Li, "In vitro degradation behavior of carbon fiber-reinforced PLA composites and influence of interfacial adhesion strength," *Journal of Applied Polymer Science*, 82-150, 2001.
- [44] M. Avella, A. Buzarovska, M. E. Errico, G. Gentile, A. Grozdanov, "Eco-challenges of bio-based polymer composites," *Materials*, 2 911–925, 2009.
- [45] M. Garcia, I. Garmendia, J. Garcia, "Influence of natural fiber type in eco-composites," *Journal of Applied Polymer Science*, 107 2994, 2008.
- [46] A. Buzarovska, G. Bogoeva-Gaceva, A. Grozdanov, M. Avella, G. Gentile, M. E. Errico, "Preparation and Characterization of Poly (lactic acid)/Rice Hulls based Biodegradable Composites," *Australian Journal of Crop Science*, 1-37, 2008.
- [47] B. Dimzoski, G. Bogoeva-Gaceva, G. Gentile, M. Avella, M. E. Errico, V. Srebrenkoska, "Preparation and Characterization of Poly (lactic acid)/Rice Hulls based Biodegradable Composites," *Journal of Polymer Engineering*, 28-369, 2008.
- [48] L. F. Victoria, L. Cheng-Kung, E. Roque, L. LinShu, S. C. Cermakc, H. E. Milagros, J. L. Willett, "Poly (lactic acid) green composites using oilseed coproducts as fillers," *Industrial Crops Products*, 26 36, 2007.
- [49] H. Maghsoudi, M.H. Khoshtaghaza, and S. Minaei, "Selected geometric characteristics, density, and mechanical properties of unsplit pistachio nut," *International Journal of Food Properties*, 13(2) 394-403, 2007.
- [50] P. Sentharamaikannan, M. Kathiresan, "Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fiber from *Cocciniagrundis*," *L. Carbohydrate Polymers*, 186 332-343, 2018.
- [51] C. Queirós, S. Cardoso, A. Lourenço, J. Ferreira, I. Miranda, M. Lourenco, H. Pereira, "Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition," *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10 175-188, 2020.
- [52] M. Gürü, Y. Aruntaş, F. Tüzün, N. Bilici, "Processing of urea-formaldehydebased particleboard from hazelnut shell and improvement of its fire and water resistance," *Fire and Materials*, 33(8) 413-419, 2009.

- [53] B. Karaağaç, “Use of ground pistachio shell as alternative filler in natural rubber/styrene–butadiene rubber/based rubber compounds,” *Polymer Composites*, 35(2) 245-252, 2014.
- [54] M. Alsaadi, A. Erkliğ, K. Albu-khaleefah, “Effect of pistachio shell particle content on the mechanical properties of polymer composite,” *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(9) 4689-4696, 2018.
- [55] S. Gairola, and H. Sharma, “Environment Effect on impact strength of pistachio shell filler-based epoxy composites in Advances in Applied Mechanical Engineering,” *Lecture Notes in Mechanical Engineering*, 801-808, 2020.
- [56] FAO Rice Market Monitor, November, Vol. XV – Issue No. 4, 2012. https://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM_MARKETS_MONITORING/Rice/Images/RMM/RMM_Nov12.pdf, (Erişim Tarihi: 6 Ağustos 2024)
- [57] R. Prasad, M. Pandey, “Rice husk ash as a renewable source for the production of value added silica gel and its application: an overview,” *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 7(1) 1-25, 2012.
- [58] W. T. Tsai, M. K. Lee, Y.M. Chang, “Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions,” *Bioresource technology*, 98(1), 22-28, 2007.
- [59] M. Patel, A. Karera, P. Prasanna, “Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk,” *Journal of Materials Science*, 22(7) 2457-2464, 1987.
- [60] M. M. Hessien, M. M. Rashad, R. R. Zaky, E. A. Abdel-Aal, K. A. El-Barawy, “Controlling the synthesis conditions for silica nanosphere from semi-burned rice straw,” *Materials Science and Engineering: B*, 162(1) 14-21, 2009.
- [61] N. Johar, I. Ahmad, A. Dufresne, “Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk,” *Industrial Crops and Products*, 37(1) 93-99, 2009.
- [62] D. Battezzatore, S. Bocchini, J. Alongi, A. Frache, F. Marino, “Cellulose extracted from rice husk as filler for poly (lactic acid): preparation and characterization,” *Cellulose*, 21 1813–1821, 2014.
- [63] P. Lu, Y. L. Hsieh, “Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw,” *Carbohydrate Polymers*, 87(1) 564-573, 2012.
- [64] A. Chakraverty, P. Mishra, H.D. Banerjee, “Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica,” *Journal of Materials Science*, 23(1) 24, 1988.
- [65] K. Kamiya, A. Oka, H. Nasu, “Comparative study of structure of silica gels from different sources,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19(1-3) 495-499, 2000.
- [66] K. G. Mansaray, A. E. Ghaly, “Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis,” *Biomass & Bioenergy*, 17(1) 19-31, 1999.
- [67] S. Turmanova, S. Genieva, L. Vlaev, “Obtaining some polymer composites filled with rice husks ash-a review,” *International Journal of Chemistry*, 4(4) 62- 89, 2012.
- [68] A. Nourbakhsh, F. F. Baghlani, A. Ashori, “Nano-SiO₂ filled rice husk/polypropylene composites: Physico-mechanical properties,” *Industrial Crops and Products*, 33(1) 183–187, 2011.
- [69] W. Arayapranee, N. Na-Ranong, G. L. Rempel, “Application of rice husk ash as fillers in the natural rubber industry,” *Journal of Applied Polymer Science*, 98(1) 34–41, 2005.
- [70] F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, Y. Xu, “Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: Effect of fiber type and loading,” *Industrial Crops and Products*, 28(1) 63-72, 2008.

- [71] M. Y. A. Fuad, J. Mustafah, M. S. Mansor, "Thermal properties of polypropylene/rice husk ash composites," *Polymer International*, 38(1) 33-43, 1995.
- [72] J.-B. Li, X.-Y. Liu, W.-F. Li, J.-H. Zhu, "Preparation and characterization of bioactive poly (lactic acid)/SiO₂-CaO composite membranes," *Journal of Inorganic Materials*, 26(9) 998-1002, 2011.
- [73] B. K. Chen, C. C. Shih, A. F. Chen, "Ductile PLA nanocomposites with improved thermal stability," *Composites Part A*, 43(12) 2289-2295, 2012.
- [74] T. Mochizuki, F. Suzuki, U.S. Patent Application 20040180990A1, (to Fuji Photo Co. Ltd.), 2004.
- [75] A. K. Bledzki, S. Reihmane, J. Gassan, "Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites," *Journal of Applied Polymer Science*, 59 1329, 1996.
- [76] J. Markarian, "Impact modifiers, how to make your compound tougher," *Plastic Additive Compounds*, 6, 46-49 2004.
- [77] P. K. Mallick, *Fiber Reinforced Composites*, Boca Raton, CRC Press, 2007.
- [78] S. Heimbs, B. V. Broucke, *Glass Fiber-Reinforced Polymer Composites in Polymer Composites*, Weinheim, Wiley, 2012.
- [79] Anonymous *Bioplast. Mag.*, 3 (03/08) 24-26, 2008.
- [80] NatureWorks, *Polymer Technical Data Sheets, PLA Polymer 7032D*, NatureWorks LLC, Minnetonka, MN, 2005.
- [81] A. Sodergard, M. Stold, "Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition," *Progress in Materials Science*, 27, 1123-1163, 2002.
- [82] F. D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Moder, O. Wachsen, "Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly (lactic acid)," *Polymer Degradation and Stability*, 53 329-342, 1996.
- [83] I. C. McNeill, H. A. Leiper, "Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer." *Polymer Degradation and Stability*, 11 309-326, 1985.
- [84] A. Bashir, A. A. Al-Uraini, M. Jamjoom, A. Al-Khalid, M. AlHafez, S. Ali, "Acetaldehyde generation in poly (ethylene terephthalate) resins for water bottles," *Journal of Macromolecular Science*, A39 1407-1433, 2002.
- [85] F. Villain, J. Coudane, M. Vert, "Titration of aldehydes present in poly (ethylene terephthalate)," *Journal of Applied Polymer Science*, 52 55-60, 1994.
- [86] N. Sugaya, T. Nakagawa, K. Sajurai, M. Morita, S. Onodera, "Analysis of aldehydes in water by head space-GC/MS," *Journal of Health Science*, 47, 21-27, 2001.
- [87] T. Tsukegi, T. Motoyama, Y. Shirai, "Racemization behavior of l, l-lactide during heating," *Polymer Degradation and Stability*, 92 552-559, 2007.
- [88] J. J. Kolstad, D. R. Witzke, M. H. Hartmann, E. S. Hall, J. Nangeroni, U.S. Patent 6353086B1, 2002.
- [89] R. O. Ebewele, *Polymer Science and Technology*, Boca Raton, CRC Press, 2000.
- [90] S. Zhang, L. Li, A. Kumar, Materials Characterization Lecture Notes, <https://gyansanchay.csjmu.ac.in/wp-content/uploads/2022/01/310-L2.pdf>, (Erişim Tarihi: 6 Ağustos 2024).
- [91] N. P. Cheremisinoff, *Handbook of polymer science and technology*, Boca Raton, CRC Press, 1989.

- [92] V. Ahluwalia and A. Mishra, *Polymer Science - A textbook*, New Delhi: CRC Press, 2008.
- [93] D. Weitz, H. Wyss and R. Larsen, "Oscillatory Rheology: Measuring the Viscoelastic Behaviour of Soft Materials," *G.I.T. Laboratory Journal*, 3-4, 68-70, 2007.
- [94] T. Osswald, N. Rudolph, *Polymer Rheology*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2014.
- [95] A. Kaşgöz, Karbon dolgulu Siklo-Olefin Kopolimer (COC) Kompozitlerinin Reolojik Davranışlarının İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi, Tez No: 316442, 2012.
- [96] D. Campbell, R. A. Pethrick and J. R. White, *Polymer Characterization: Physical Techniques*, Cheltenham: Chapman and Hall, 2000.
- [97] R. O. Ebewele, *Polymer Science and Tecnology*, Boca Raton: CRC Press, 2000.
- [98] D. Roylance, *Stress-strain curves*, Massachusetts Institute of Technology Study, Cambridge, 2001.
- [99] J. Wiley, L. Sons, *Properties and Behavior of Polymers*, 2 Volume Set, John Wiley & Sons, 2011.
- [100] A. Naranjo, *Plastics testing and characterization: Industrial applications*, Hanser Verlag, 2008.
- [101] M. Chanda, K. Salil, Roy. *Plastics Fundamentals, Properties, and Testing*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008.
- [102] L. Lieshout, Charpy V-notch test. Wikimedia Commons, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Charpy_V-notch_test.s/, (Erişim Tarihi: 6 Ağustos 2024).
- [103] K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis, A Partical Introduction*, CRC Press, 1999.
- [104] <https://www.sump4.com/publicalitions/book004.pdf>, (Erişim Tarihi: 6 Ağustos 2024).

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Rize-Ardeşen’de tamamladı. 2009 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Polimer Mühendisliği Bölümü’nden 2014 yılında mezun oldu. 2018 yılından Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Ana Bilim Dalı’ndan yüksek lisans derecesi aldı. Tübitak 1512 BİGG-Teknoloji Sermaye Programı Desteği ile 2017 yılında Kompozit Plastik şirketini kurdu. Şirketinde çeşitli bölümlerde görev yapmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Kuyumcu, M., Kurt, G., Kasgoz, A. M. A. Tasdelen, “Rheological and Dynamic Mechanical Properties of Rice Husk/Glass Fiber-Reinforced Poly(lactic acid) Hybrid Composites” *Iranian Polymer Journal*, in press, 2024.

DİĞER YAYIN VE ESERLER

Kuyumcu, M., Kurtulus, C., Ciftci, M., Tasdelen, M. A. “Improving the mechanical properties of fiber-reinforced polymer composites through nanocellulose-modified epoxy matrix,” *Express Polymer Letters*, 18(1), 61-71, 2024.

Yurtbasi, Z., Kuyumcu, M., Kurt, G., Kasgoz, A. “Evaluation of morphological, rheological, mechanical, and dielectric properties of aluminum dross filled polyoxymethylene (POM) composites” *Polymer Composites*, 43(10), 7143-7154, 2022.

Kurtulus, C., Kuyumcu, M., Ciftci, M., Tasdelen, M. A. “Influence of POSS nanoparticles on the microstructure and mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy hybrid composites” *Polymer Composites*, 42(8), 4056-4064, 2021.

M. Kuyumcu, M. A. Tasdelen, H. Erdemi, M. A. Kaya, M. Celebi, R. Ozdogan, S. Oran, “Membran Uygulamaları İçin Polisülfonun Modifikasyonu: Sülfolanma ve Aminlenme Tepkimeleri,” *Desalinasyon Teknolojileri Çalıştayı*, Sabanci Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2017.

M. Kuyumcu, Ç. Kurtuluş, M. A. Tasdelen , “Influence of POSS Nanoparticles on the Mechanical and Microstructure Properties of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites”, 5th International Polymeric Composites Symposium and WorkShops 2-4 Kasım 2017, İzmir, Türkiye.

M. Kuyumcu, M. A. Tasdelen , S. Oran, “Side Chain Primary Amine Functionalized Polysulfones”, The International Joint Science Congress of Materials and Polymers 25-28 Ağustos 2017, Ohrid, Makedonya.

M. Kuyumcu, A. Kaşgöz, M. A. Tasdelen, “Tea Mill Waste as Reinforcing Fillers in Thermoplastic Composites”, 46th IUPAC World Polymer Congress 17-21 Temmuz 2016, İstanbul, Türkiye.