

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DOĞAL LİF TAKVİYELİ EKO-KOMPOZİTLERDE
ARAYÜZEYİN GELİŞTİRİLMESİ**

Zeynep DEMİR TOPUK

KOCAELİ 2013

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DOĞAL LİF TAKVİYELİ EKO-KOMPOZİTLERDE
ARAYÜZEYİN GELİŞTİRİLMESİ**

Zeynep DEMİR TOPUK

Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Danışman, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Nurseli UYANIK
Jüri Üyesi, İTÜ

Doç.Dr. Ayşe AYTAÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.


.....

.....

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 19.06.2013

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bilgisini sabırla aktaran danışmanım Doç. Dr. Güralp Özkoç'a çalışmalarımın her aşamasında aydınlatıcı bakış açısıyla yol gösterici olduğu için, kariyerimi geliştirmemde sunduğu fırsatlar için ve üzerimdeki tüm emekleri için,

Bana tezimin deneysel aşamasında her konuda yardımcı olan sevgili arkadaşım Hümeysra Şirin'e gösterdiği anlayış için,

Bölüm hocalarıma ve bölümümüz araştırma görevlilerine verdikleri destek için,

Polimer laboratuvarı ailemizin üyeleri Arş. Gör. Şebnem Kemaloğlu Doğan, Arş. Gör. Gamze Karşlı, Dilek Turan ve Sibel Yıldız'a her türlü destekleri için,

Sabancı Üniversitesi'nden Prof. Dr. Yusuf Z. Menceloğlu'na, çalışmamızın darbe testleri kısmının gerçekleştirmemizde destek verdiği ve laboratuvarını açtığı için,

Tezimin çekme testlerinde yardımcı olan çalışma arkadaşım Murat Tergip'e anlayışı için,

İçimdeki eğitim sevdasını hayata geçirmemi sağlayan, gülen yüzüyle, bilgisiyle, örnek kişiliğiyle bana hep yardımcı olan saygıdeğer müdürüm Sn. Oktay Aral'a ve bana bu çalışmayı yapmama izin veren Farmamak A.Ş.yönetimine,

Başta sevgili annem, sevgili babam ve biricik kardeşlerim olmak üzere bana kendimi her zaman şanslı hissettiren CANIM AİLEM'e,

Ve anlayışı, desteği, yardımları kısacası hayatımdaki varlığı için sevgili yol arkadaşım Ethem Taha Topuk'a,

SONSUZ TEŞEKKÜRLER...

Haziran-2013

Zeynep DEMİR TOPUK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR	vii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	ix
GİRİŞ	1
1. TEORİK BİLGİ	4
1.1. Kullanılan Malzemeler Hakkında Teorik Bilgi	4
1.1.1. Matris: Poli(laktik asit)	4
1.1.1.1. Poli(laktik asit).....	5
1.1.2. Takviye edici: Doğal lifler	12
1.1.2.1. Keten	15
1.1.3. Lif matris ara yüzeyi	17
1.1.3.1. Alkali işlem ile lifin modifikasyonu	18
1.1.3.2. Silan bağlayıcılar ile liflerin modifikasyonu.....	20
1.2. Kullanılan Üretim Teknikleri.....	22
1.2.1. Çift vidalı ekstrüzyon ile harmanlama	22
1.2.1.1. Çift vidalı ekstruder	23
1.2.2. Enjeksiyonlu kalıplama.....	25
1.2.3. Laboratuvar ölçekli ekstruder ve enjeksiyonlu kalıplama cihazı	26
1.3. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri.....	26
1.3.1. Çekme testi.....	26
1.3.2. Darbe testi	28
1.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	30
1.3.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	33
1.3.5. Durağan damlacık yöntemi ile yüzey gerilimi tayini.....	34
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	37
3. MALZEMELER VE YÖNTEM	40
3.1. Malzemeler	40
3.2. Yöntem.....	41
3.2.1. Numune üretimi	41
3.2.1.1. Deneysel tasarım	41
3.2.1.2. Keten elyafın modifikasyonu	43
3.2.1.3. Keten elyafın PLA ile ön kaplanması	44
3.2.2. Elyafın karakterizasyonu	45
3.2.2.1. Yüzey gerilimi ölçümü.....	45
3.2.2.2. Kaplanan ketendeki PLA oranının tayini.....	46
3.2.3. Eriyik harmanlama ile PLA/keten kompozitlerin hazırlanması.....	47
3.2.3.1. Enjeksiyonlu kalıplama.....	48
3.2.4. PLA/keten harmanların karakterizasyonu.....	48
3.2.4.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	48

3.2.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	48
3.2.4.3. Çekme testi.....	48
3.2.4.4. Darbe testi	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	50
4.1. Ön kaplama çözeltilerinin özellikleri.....	50
4.2. Alkali işlem görmüş keten/PLA kompozitlerinin özellikleri.....	51
4.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri	51
4.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	57
4.2.3. Çekme testi.....	59
4.2.4. Darbe testi	69
4.3. Silan bağlanmış PLA/keten kompozitlerinin karakterizasyonu.....	66
4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	66
4.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	70
4.3.3. Çekme testi.....	71
4.3.4. Darbe testi	75
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR	80
EKLER.....	86
ÖZGEÇMİŞ	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	PLA'nın kimyasal yapısı.....	6
Şekil 1.2.	Doğal kaynaklardan PLA üretiminin genel gösterimi.....	6
Şekil 1.3.	Laktik asit monomerinin iki farklı enantiyomerik yapısı.....	6
Şekil 1.4.	Kondenzasyon polimerizasyonu ile laktik asitten PLA üretimi.....	7
Şekil 1.5.	Laktid izomerlerinin kimyasal yapıları	8
Şekil 1.6.	Laktid birimlerinin halka açılması polimerizasyonu ile PLA üretimi.....	8
Şekil 1.7.	Farklı izomerlerden oluşmuş PLA moleküllerinin kimyasal yapıları a) Poli(L-laktik asit) (b) Poli(D-laktik asit) (c) Poli(D,L-laktik asit).....	10
Şekil 1.8.	PLA'nın farklı endüstriyel uygulamalarına örnekler (a) çift yönlü yönlendirilmiş film uygulamaları, (b) tıp alanında kullanılan ürünler, (c) termoform tekniği ile üretilen ürünler, (d) stepne lastik kapağı, (e) uzaktan kumanda gövdesi, (f) kompakt disk, (g) araç paspası	12
Şekil 1.9.	Kompozitlerde kullanılan bitkisel liflerin sınıflandırılması	13
Şekil 1.10.	Selülozun mikro yapısı	14
Şekil 1.11.	Keten elyafın optik mikroskop görüntüsü	15
Şekil 1.12.	Keten lifinin fibriler yapısı.....	16
Şekil 1.13.	Selülozik elyaf ve NaOH etkileşimi	19
Şekil 1.14.	Lif ve silan bağlayıcı arasındaki etkileşim.....	21
Şekil 1.15.	Lif polimer etkileşimi	21
Şekil 1.16.	Bir ekstruderin temel yapısı	23
Şekil 1.17.	Tek vidalı ekstruder	23
Şekil 1.18.	Aynı yönde dönen çift vidalı ekstruder	24
Şekil 1.19.	Ters yönde dönen vidalar (a) tamamen iç içe geçmiş vidalar (b) kısmen iç içe geçmiş vidalar (c) tamamen ayrı vidalar	24
Şekil 1.20.	Konik çift vidalı ekstruder	25
Şekil 1.21.	Enjeksiyonla kalıplama makinesi	25
Şekil 1.22.	Laboratuvar ölçekli aynı yönde dönen çift vidalı konik karıştırıcı.....	26
Şekil 1.23.	Polimerik malzemeler için gerilim-uzama(%) eğrisinin genel gösterimi	27
Şekil 1.24.	Sarkaç tipi darbe testleri (a) Izod darbe testi, (b) Charpy darbe testi	29
Şekil 1.25.	DSC cihazında referans ve örnek yerleştirme hazneleri	30
Şekil 1.26.	DSC'nin şematik gösterimi.....	31
Şekil 1.27.	DSC analizine ait genel bir termogram.....	32
Şekil 1.28.	İki farklı kristal yapıya sahip polimerik malzemenin DSC termogramındaki erime eğrisi	33
Şekil 1.29.	SEM çalışma prensibi	34
Şekil 3.1.	Farklı kompozit türlerinin kodlandırılmasına yönelik örnekler.....	43
Şekil 3.2.	a) Muamele edilmemiş keten, b) Alkali muamele edilmiş keten, c) Oda sıcaklığında kurutulmuş keten	44
Şekil 3.3.	a)PLA kaplanan keten plakası, b) PLA kaplanan plakanın şerit halinde kesimi, c) 0,5 cm uzunluğunda kırılmış PLA kaplı keten.....	45
Şekil 3.4.	Temas açısı ölçümü ve hesaplanmasında kullanılan program.....	46

Şekil 3.5. a) %5 PLA çözeltisi kaplanmış keten b) %10 PLA çözeltisi kaplanmış keten c) %15 PLA çözeltisi kaplanmış keten d) %5 kaplamadan arındırılmış keten e) %10 kaplamadan arındırılmış keten f) %15 kaplamadan arındırılmış keten	47
Şekil 3.6. Çalışma kapsamında kullanılan	49
Şekil 4.1. Saf PLA SEM görüntüleri (a) X250, (b) X1000.....	51
Şekil 4.2. 0-15K/PLA (saf) numunesinin SEM görüntüleri (a) X250, (b) X1000.....	52
Şekil 4.3. 0-15K/PLA (NaOH) numunesinin SEM görüntüleri (a) X250, (b) X1000	59
Şekil 4.4. 10-15K/PLA (NaOH) numunesinin SEM görüntüleri (a) X250, (b) X3000	56
Şekil 4.5. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten /PLA kompozitlerinin elastikiyet modülü değerlerindeki değişim	60
Şekil 4.6. Ön kaplama yapılmamış keten /PLA kompozitlerinin elastikiyet modülü değerlerindeki değişim.....	61
Şekil 4.7. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten/PLA karışımlarının çekme mukavemeti değerlerindeki değişim.....	62
Şekil 4.8. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten/PLA karışımlarının kopma uzaması değerlerindeki değişim	63
Şekil 4.9. Ön kaplama yapılmamış keten /PLA kompozitlerinin kopma uzaması değerlerindeki değişim	69
Şekil 4.10. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten/PLA karışımlarının çentikli Charpy darbe dayanımı değerlerindeki değişim.....	65
Şekil 4.11. Ön kaplama yapılmamış keten/PLA karışımlarının çentikli charpy darbe dayanımı değerlerindeki değişim	66
Şekil 4.12. 0-15K/PLA (APS) numune SEM görüntüleri (a) X250, (b) X1000,.....	67
Şekil 4.13. 10-15K/PLA (APS) numune SEM görüntüleri (a) X250, (b) X1000.....	68
Şekil 4.14. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten /PLA kompozitlerinin elastikiyet modülü değerlerindeki değişim	72
Şekil 4.15. Ön kaplama yapılmamış keten/PLA kompozitlerinin elastikiyet modülü değerlerindeki değişim.....	73
Şekil 4.16. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten/PLA karışımlarının kopma mukavemeti değerlerindeki değişim	79
Şekil 4.17. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten/PLA karışımlarının kopma uzaması değerlerindeki değişim	75
Şekil 4.18. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten/PLA karışımlarının çentikli Charpy darbe dayanımı değerlerindeki değişim.....	76

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Hammadde fiyatları	5
Tablo 1.2. PLA'nın içeriğindeki L- izomerinin oranı ile termal özelliklerinin ilişkisi	9
Tablo 1.3. PLA'nın mekanik özelliklerinin diğer polimerler ile karşılaştırılması	11
Tablo 1.4. Doğal liflerin kimyasal bileşenleri	14
Tablo 1.5. Keten lifinin kimyasal bileşimi	16
Tablo 1.6. Doğal liflerin fiziksel ve mekanik özellikleri.....	17
Tablo 3.1. Çalışma kapsamında kullanılan malzemelerin genel özellikleri, kimyasal formülleri, kimyasal yapıları ve temin edildikleri firmalar	40
Tablo 3.2. Çalışmada üretilen kompozitlerin bileşimleri ve isimlendirme	42
Tablo 3.3. Kaplama yapılan ketenlerdeki PLA oranı	47
Tablo 4.1 . PLA/klorofom çözeltisinin yüzey enerjisi değerleri.....	50
Tablo 4.2. Alkali işlem görmüş keten/ PLA kompozitlerinin DSC termal geçiş değerleri.....	57
Tablo 4.3. Silan (APS) muameleli keten/ PLA kompozitlerinin DSC termal geçiş değerleri	71

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

A	: Numune kesit alanı (mm ²)
E	: Elastisite modülü (MPa)
E _F	: Sürtünmeden dolayı harcanan enerji (J)
E _I	: Mevcut olan ilk enerji (J)
E _R	: Açısal hareket sonucu oluşan enerji (J)
E _S	: Örnek tarafından absorplanan enerji (J)
F	: Kuvvet (N)
g	: Sıvının yüzey gerilimi (Nm ⁻¹)
L ₀	: Uzama bölgesi ilk boyu (mm)
L ₁	: Kopma anındaki uzama bölgesi uzunluğu (mm)
n	: Yoğunluk (g/cm ³)
T _c	: Kristallenme sıcaklığı (°C)
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı (°C)
T _m	: Erime sıcaklığı (°C)
X _c	: Kristallenme miktarı (%)
ΔH _m	: Erime entalpisi (J/g)
σ	: Gerilim (MPa)
φ	: Kompoziti oluşturan matrisin % miktarı (%)
ε	: Kopmadaki uzama (%)
ΔH _c	: Kristalizasyon entalpisi (J/g)
ΔH _f	: Saf kristalin polimer matris içinde erime entalpisi (J/g)
γ	: Yüzey gerilimi (dyne/cm)

Kısaltmalar

APS	: 3-Aminopropil trimetoksi silan
DSC	: Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel taramalı kalorimetre)
HDPE	: High Density Polyethylene (Yüksek yoğunluklu polietilen)
NaOH	: Sodyum hidroksit
PLA	: Poli(laktik asit)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı elektron mikroskobu)

DOĞAL LİF TAKVİYELİ EKO-KOMPOZİTLERDE ARAYÜZEYİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Çevreye duyarlı, yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen alternatif yeni kompozit malzemelerin geliştirilmesi konusu birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir. Özellikle ekonomik olarak endüstriyel skalada üretilmesi ve nispeten üstün özellikleri sebebiyle poli(laktik asit) PLA, doğal elyaf takviyeli çevreci-kompozitler (eko-kompozitler) geliştirilmesinde tercih edilen bir matris polimeridir. Literatürde, elyaf ve matrisin kendi özelliklerinin yanısıra elyaf-matris ara yüzeyinin de başarımlı özellikleri üzerinde çok önemli olduğu ifade edilmektedir. Bu çalışmanın amacı, PLA/doğal elyaf kompozitlerinde elyaf-matris ara yüzey etkileşiminin artırılması amacıyla polimer ile ön kaplama, alkali çözelti ile muamele ve silan bağlayıcılar ile modifikasyon gibi öne çıkan üç tekniğin birlikte kullanımının fiziksel, mekanik, termal ve morfolojik özellikler üzerindeki etkilerinin incelenmesidir.

Çalışmada doğal elyaf olarak keten kullanılmıştır. Keten elyafın yüzeyine alkali işlem, silanlama ve ardından polimer ön kaplama uygulanarak elyaf/polimer ara yüzeyinin iyileştirilmesi ve böylelikle daha iyi mekanik özellikler elde edilmesi hedeflenmiştir. Yüzeyi alkali çözelti ve silan ile muamele edilen keten elyaf ağırlıkça %5, %10 ve %15'lik PLA/ kloroform çözeltisi ile kaplanmıştır. Kaplanan ketenler 0,5 cm uzunluğunda kesilerek ağırlıkça %15, %20 ve %25 oranlarında keten/PLA kompozitleri hazırlanmıştır. Kompozitler eriyik harmanlama tekniğiyle, çift vidalı bir ekstrüderde üretilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin karakterizasyonu için çekme ve darbe testleri yapılmıştır. Kompozitlerin ısıl özelliklerinin belirlenmesi için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve oluşan kırılma morfolojileri için ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Çalışma sonucunda gerek alkali muamele sonrası gerekse de silan bağlayıcı ile muamele sonrası ön kaplama işlemine tabi tutulan ketenlerle hazırlanan kompozitler de yüksek özellikler elde edilmiştir. SEM analizleri arayüzey etkileşimini ön kaplama ile pozitif yönde geliştiğini göstermiştir. DSC analizlerinden keten varlığının PLA'yı çekirdeklendirdiği sonucuna varılmıştır. Genel olarak ise ön kaplama işleminin uygulanabilir ve etkili bir uyumlaştırma işlemi basamağı olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alkali çözelti ile muamele, Eko-kompozitler, Keten, Poli(laktik asit), Silanlama.

IMPROVEMENT OF THE INTERFACE IN NATURAL FIBER REINFORCED ECO-COMPOSITES

ABSTRACT

The development of new, eco-friendly composite materials obtained from renewable sources has attracted the attention of many researchers. Due to its economically production at industrial scale, poly(lactic acid) (PLA) is preferred as a matrix material for natural fiber reinforced ecological composites. It has been mentioned in the literature that the fiber-matrix interface is very important on the performance of composites besides the individual properties of fiber and matrix. The aim of this thesis is to investigate the effects of the combinatory use of fiber precoating and alkaline treatment or silane modification on the properties of physical, mechanical and morphological properties of PLA/natural fiber composites.

Flax fiber is used in this study as the natural fiber. The hypothesis is to obtain better mechanical properties by modifying the flax fiber by polymer precoating after silanation or alkaline treatment. The silane or alkaline treated flax fibers were coated with PLA/chloroform solutions having three different concentrations of 5, 10 and 15%. The coated flax fibers were cut into 0.5 cm pieces. The 15%, 20%, 25% flax containing composites were prepared in melt state using a laboratory twin-screw compounder. Mechanical properties of composites were determined conducting tensile and impact tests. The thermal properties of composites were characterized by differential scanning calorimeter (DSC) and the fractured morphology was investigated by means of scanning electron microscopy (SEM). The result showed that both alkaline and silane treated and coated flax based composites exhibited improved performance properties. SEM studies showed that the coating process enhanced the interfacial properties. It was revealed from DSC analysis that the PLA nucleated during crystallization in the presence of flax fibers. As a general conclusion, polymer precoating seems to be an efficient technique in obtaining a better interface.

Keywords: Alkaline treatment, Eco-composites, Flax fibers, Poly(lactic acid), Silane treatment.

GİRİŞ

İnsanlar, varoluşundan bu yana yaşam kalitesini artırmak amacıyla sürekli gelişim ve değişim içerisinde olmuş ve ihtiyaçlarını karşılamak için yeni arayışlara yönelmişlerdir. Bu amaçla ilk çağlardan beri doğada bulunan malzeme türleri üzerinde çeşitli tasarımlar yaparak daha efektif kullanımlar elde etmişlerdir. Günümüzde tüm teknik alanlarda olduğu gibi malzeme teknolojileri alanında da insanların ihtiyaç ve istekleri, malzemelerde yaşanan problemlere paralel olarak her geçen gün artmaktadır. Bu tür problemleri azaltmak ve talepleri karşılamak amacıyla araştırmacılar yeni malzeme türleri ve uygulamaları üzerinde çalışmakta, yeni tasarımlar ortaya koymaktadırlar. Son dönemlerde araştırmacıların büyük bir kısmı, çalışmalarını kompozit malzemeler üzerinde yoğunlaştırmışlardır.

Kompozit malzeme, iki veya daha fazla malzemenin üstün özelliklerini tek bir malzeme toplamak ya da yeni bir özellik ortaya çıkarmak amacıyla fiziksel olarak birleştirilen malzemelerdir. Kompozit malzeme yapısını oluşturan bileşenler kimyasal olarak farklıdır ve fazları birbirinden ayıran belirgin bir ara yüzey bulunmaktadır [1].

Kompozit malzemelerin geleneksel malzemelere göre avantajı, bileşenlerinin en iyi özelliklerini bir araya getirmesidir. Kompozit malzemelerin üretimiyle,

- mukavemet,
- yorulma dayanımı,
- aşınma dayanımı,
- korozyon dayanımı,
- kırılma tokluğu,
- yüksek sıcaklık özellikleri ve
- ısı/elektriksel iletkenlik gibi özelliklerin biri veya birkaçının geliştirilmesi amaçlanırken ayrıca yoğunluk ve maliyet gibi unsurlar da düşürülebilir.

Elyaf takviyeli kompozitler, kompozit malzemeler içerisinde ayrıcalıklı bir yere sahiptir. Hatta bazı kaynaklarca elyaf takviyeli kompozitlerin üretimi, jet motorundan sonra en büyük teknolojik devrim olarak nitelendirilmektedir. Bu tür kompozitlere ileri teknoloji kompozitleri de denilmektedir. Bunlar elastik modülü ve dayanımı yüksek elyaflar kullanılarak üretilmektedirler. Parçacık takviyeli gibi diğer kompozitlere göre oldukça yüksek mukavemet ve rijitliğe sahiptirler [2].

Yenilenebilir kaynaklardan biyobozunur polimer malzeme üretimine yönelik çalışmalar son çeyrek yüzyıldır giderek hız kazanmaktadır. Bu ilginin ağırlıklı olarak iki temel nedeni, sentetik plastik atıkların oluşturduğu kirlilik sebebiyle çevresel kaygıların artması ve sentetik plastiklerin üretildiği petrol kaynaklarının sınırlı olduğunun farkına varılmasıdır. Biyobozunur polimerler içerisinde nişasta, selüloz, şeker ve soya proteini gibi doğal kaynaklı polimerler hem ucuz hem de doğada bol miktarlarda bulduklarından hammadde olarak çokça tercih edilmektedirler. Ayrıca biyopolimerlerin daha da ilgi çekici olmalarını sağlayan en önemli özellikleri polimer karışımı ve kompozit malzeme oluşturabiliyor olmalarıdır. Bu sayede biyopolimerlerin sahip oldukları özellikler de iyileştirilebilmektedir [3].

Poli(laktik asit) (PLA), nişastanın fermantasyonu ile elde edilen laktik asitin polimerizasyonu ile elde edilen, ekonomik olarak endüstriyel skalada üretilebilen lineer, alifatik bir termoplastik polyesterdir. En önemli özelliklerinden biri, mısır, şeker kamışı ve buğday gibi nişasta zengini bitkisel kaynaklardan üretilen biyobozunur ve gübrelenebilir (compostable) bir termoplastik polimer olmasıdır. PLA, çekme ve termomekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla doğal elyaflar ile takviye edilerek kullanılabilir. Eko-kompozit olarak da isimlendirilebilen PLA/doğal elyaf kompozitlerinde karşılaşılan en önemli problem ise elyafın oldukça polar yapısı ile PLA'nın kısmen apolar yapısı sebebiyle uyumsuzluktur. Bu uyumsuzluk aşılmadığı takdirde elde edilen kompozitlerden beklenen başarımların özellikleri elde edilememektedir [4].

Bu nedenle literatürde rapor edilen çalışmaların birçoğunda elyaf yüzeyi farklı yüzey işlemlerine tabi tutularak PLA ile uyumlu hale getirilmektedir.

Bu çalışmada, literatürde ilk defa PLA/doğal elyaf kompoziterinde arayüzeyin iyileştirilmesi amacıyla çözeltiden polimer ile ön kaplama tekniği geliştirilmiş, bu teknik alkali işlem görmüş ve/veya silanlamış elyaflara tatbik edilmiştir. Böylelikle lifler arasına polimerin daha iyi nüfuz etmesi amaçlanmıştır. Üretilen kompozitlerin mekanik, termal ve morfolojik özellikleri belirlenmiş ve yöntemin etkinliği tespit edilmeye çalışılmıştır.

Bu tezde; “Teorik Bilgi” başlığı altında çalışma kapsamında kullanılan malzemeler, üretim ve karakterizasyon teknikleri ile ilgili bilgiler verilmiştir. “Literatür Taraması” başlığı altında, çalışmanın konusu ile benzer olan bilimsel araştırmalara yer verilmiştir. Daha sonra “Bulgular ve Tartışma” başlığı altında, çalışma kapsamında elde edilen genel sonuçlar verilmektedir.

1. TEORİK BİLGİ

Bu bölümde; çalışma kapsamında kullanılan malzemeler, numunelerin elde edilmesinde kullanılan üretim teknikleri ve elde edilen numunelerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler ile ilgili teorik bilgiler verilmiştir.

1.1. Kullanılan Malzemeler Hakkında Teorik Bilgi

1.1.1. Matris: Poli(laktik asit)

Kompozit malzemelerin ana bileşenlerinden biri olan matris, takviye lifleri aralarında gerilim transferi sağlamak ve lifleri dış etkilere karşı korumakla görevlidir. Dışarıdan gelebilecek nem, ısı, kimyevi vb. her türlü etkiye karşı ilk maruz kalan matris polimeri olması nedeniyle, kompozit malzemenin özelliklerinde matris malzeme belirleyici unsurdur [5].

Kompozit malzemelerde lifin istenilen performansı göstermesi uygun matris polimeri seçimine bağlıdır. Matris polimeri seçiminde, polimerin doğal liflere kimyasal ve fiziksel uyumunun yanı sıra maliyet ve kullanım kolaylığı gibi unsurlar göz önüne alınmalıdır. Ayrıca malzemenin nem ve su alma özelliklerinin göz önünde tutulması gerekmektedir [6,7].

Kompozit materyallerin üretiminde konvansiyonel plastiklerin yanı sıra biopolimerler de ciddi bir kullanım alanına sahiptir. Biopolimerlerin farklı olarak biyolojik olarak parçalanabilmesi, doğaya uyumlu olması, atık miktarlarında azalma sağlaması, karbondioksit salınımının daha az olması nedeni ile iklime minimum seviyelerde etki etmesi gibi özellikleri ön plana çıkmaktadır. Biopolimerde mikrobiyolojik parçalanma işlemi sırasında polimer zincirinde kopma, oksidasyon, hidroliz ve foto bozunma gözlenebilmektedir. Biopolimerlerin kullanımları sırasında konvansiyonel plastiklerde elde edilen performansın özelliklerini sergileyebilmeleri için çeşitli takviye maddeleri ile birlikte kompozit hale getirilmeleri uygulanan bir yöntemdir [8].

Biopolimer esaslı kompozitlerin üretiminde matris olarak genellikle selüloz asetat, nişasta ve nişastanın diğer polimerlerle karışımları, poli(laktik asit) (PLA), poli(vinil alkol) gibi polimerler kullanılabilir [9,10].

Bu polimerler içinde gerek konvansiyonel plastikler gibi işlenebilmesi, gerek görece iyi mekanik ve termal özellikleri gerekse de ekonomik olarak üretilebilmesi ve kolay temin edilebilmesi sebebiyle PLA öne çıkmaktadır. Bu çalışmada da matris malzemesi olarak PLA tercih edilmiştir.

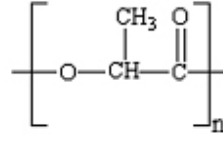
1.1.1.1. Poli(laktik asit)

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyobozunur malzemelerin en önemli üyesi poli(laktik asit) (PLA)'tir. Bunun başlıca nedeni, endüstriyel olarak yüksek kapasitelerde ekonomik bir süreçle üretilebilmesi sebebiyle biyobozunur polimerler arasında en düşük fiyata sahip olmasıdır. PLA'nın fiyatı ile petrol kökenli sık kullanılan polimerin fiyatları arasında çok fazla bir fark yoktur [11]. Tablo 1.1'de çeşitli hammadde fiyatları verilmiştir.

Tablo 1.1. Hammadde fiyatları [12]

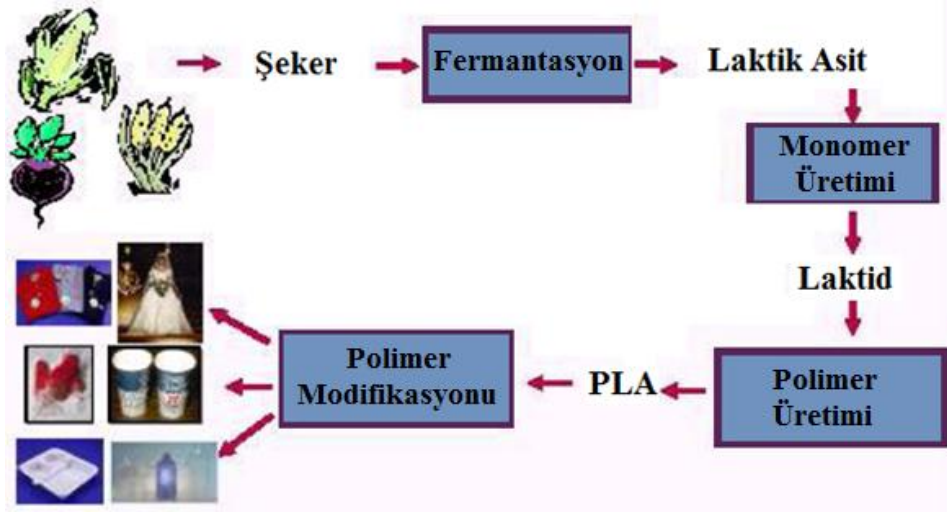
Hammadde	Fiyat (\$/kg)
PLA	2,5
PET	1,5-2,0
Naylon 6.6	2,0
PP	1,5-1,7
PVC	1,3-1,5

Şekil 1.1'de de gösterildiği gibi tekrar edilen laktik asit birimlerinden oluşan PLA, alifatik poliesterler grubuna giren bir polimer türüdür. En önemli özelliklerinden biri mısır, şeker kamışı ve buğday gibi nişasta bakımından zengin bitkisel kaynaklardan üretilen biyobozunur bir termoplastik polimer olmasıdır [11,13].



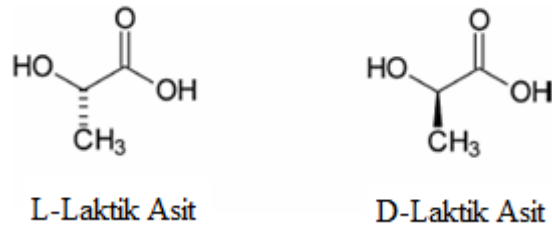
Şekil 1.1. PLA'nın kimyasal yapısı [11]

PLA, monomeri olan laktik asitin kondenzasyon polimerizasyonu veya halkalı yapıda bulunan dimer laktidin katalitik halka açılması reaksiyonu ile meydana getirilebilmektedir [5,11]. Laktik asit ise; mısır, şeker kamışı gibi karbonhidrat kaynaklarındaki şekerin fermantasyonu sonucu elde edilmektedir [14]. Şekil 1.2'de doğal kaynaklardan PLA eldesi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.2. Doğal kaynaklardan PLA üretiminin genel gösterimi [11]

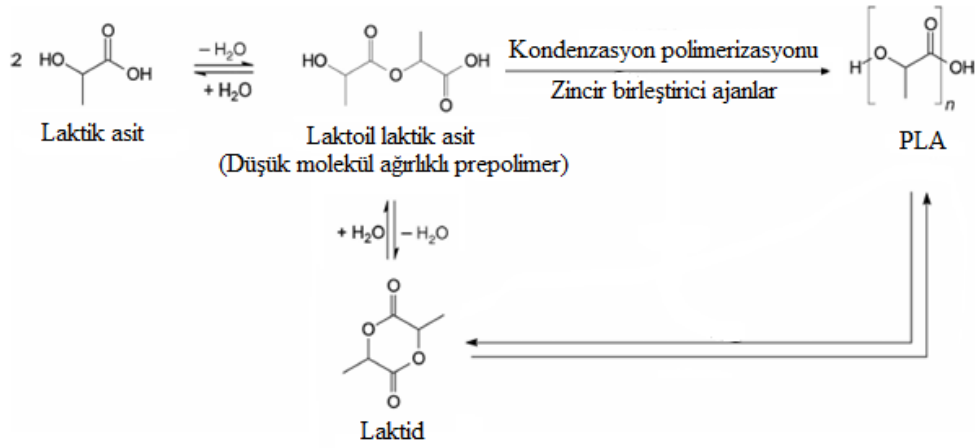
Yapısında kiral karbon atomu bulunan laktik asit (2-hidroksipropanoik asit), Şekil 1.3'te de gösterildiği gibi L-laktik asit ve D-laktik asit olmak üzere iki farklı enantiyomer yapıda olmaktadır [11].



Şekil 1.3. Laktik asit monomerinin iki farklı enantiyomerik yapısı [11]

Laktik asit molekülü, hidroksil ve asit fonksiyonel grupları içermektedir ve bu fonksiyonel grupların varlığı, laktik asitin poli kondensasyon yöntemi ile poli(laktik asit) polimerine dönüşmesine olanak sağlamaktadır [11].

Şekil 1.4'te de gösterilen kondenzasyon polimerizasyonunun ilk basamağında lineer dimer (laktoil laktik asit) oluşmaktadır. Bu kondenzasyon reaksiyonunu oligomer oluşumu takip etmekte ve bu esnada su açığa çıkmaktadır. Aynı zamanda düşük miktarlarda halkalı yapıdaki dimer (laktid) de oluşmaktadır. Laktid, laktoil laktik asitin molekül içi esterifikasyonu veya oligomerlerin parçalanması ile meydana gelmektedir [11].

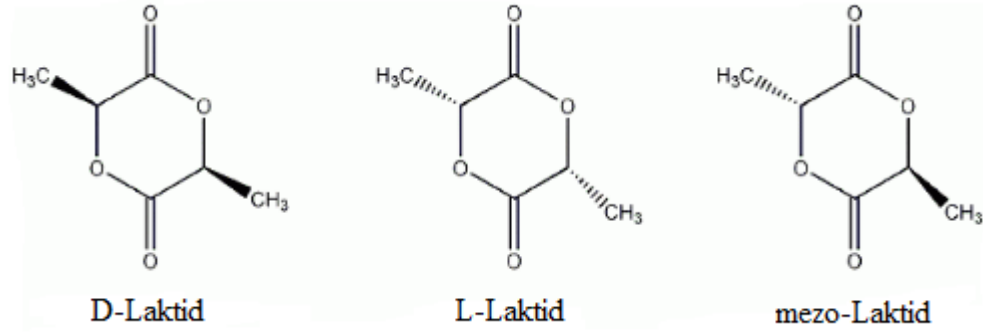


Şekil 1.4. Kondenzasyon polimerizasyonu ile laktik asitten PLA üretimi [11]

Organik çözücülerin kullanılmadığı durumda, klasik kondenzasyon polimerizasyonu ile PLA'nın yeterli molekül ağırlığına ulaşamaması durumu meydana gelmektedir. Borik asit ve sülfürik asit gibi asidik katalizörlerin eklenmesi ile esterifikasyon tepkimeleri hızlandırılmıştır. Ancak bu sefer de, bu asidik katalizörlerin varlığından dolayı 120 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yan tepkimeler oluşmaktadır. Böylece yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilememektedir [15].

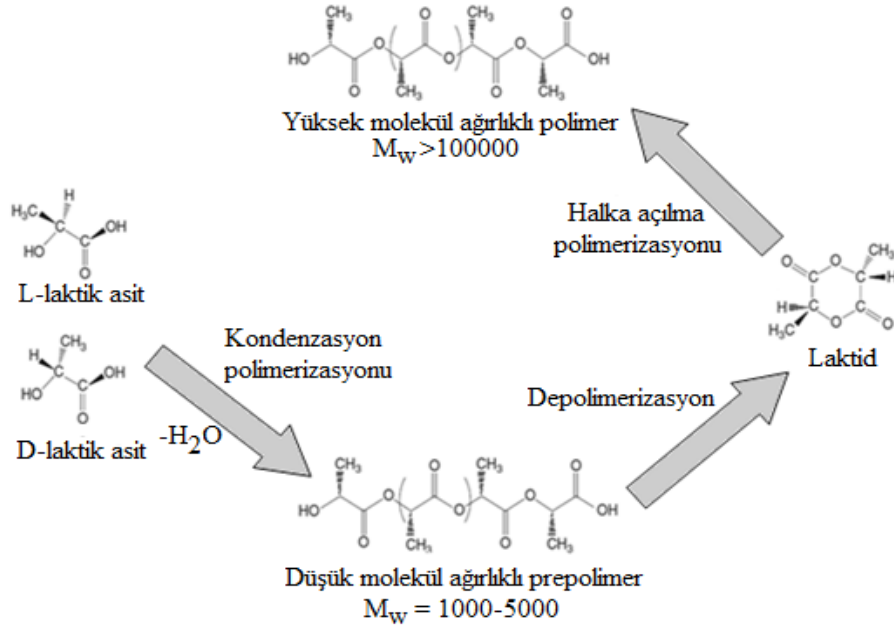
Günümüzde yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilmesi amacıyla en yaygın olarak kullanılan yöntem, laktid monomerinin halka açılma polimerizasyonudur [16]. Laktid, düşük basınç altında düşük molekül ağırlıklı laktik asit prepolimerinin de polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Elde edilen laktid birimleri, D-enantiyomer, L-enantiyomer ve mezo-izomeri olmak üzere üç farklı izomerin karışımı halinde

bulunmaktadır. Bu izomerlerin kimyasal yapıları Şekil 1.5’de gösterilmektedir. Ticari PLA’nın omurgasında genellikle mezo-izomeri bulunmaktadır. Çünkü bu izomer, PLA’nın proses edilmesini kolaylaştırmaktadır. Laktid izomerlerinin karışımdaki bulunma yüzdeleri, düşük molekül ağırlıklı laktik asit prepolimerine, sıcaklığa ve kullanılan katalizöre bağlı olarak değişebilmektedir [17].



Şekil 1.5. Laktid izomerlerinin kimyasal yapıları [11]

Şekil 1.6’da gösterilen laktid birimlerinin halka açılma polimerizasyonu; çözelti, yığın, eriyik ya da süspansiyon polimerizasyonu yöntemlerinden herhangi biri kullanılarak yapılabilmektedir [11].



Şekil 1.6. Laktid birimlerinin halka açılması polimerizasyonu ile PLA üretimi [17]

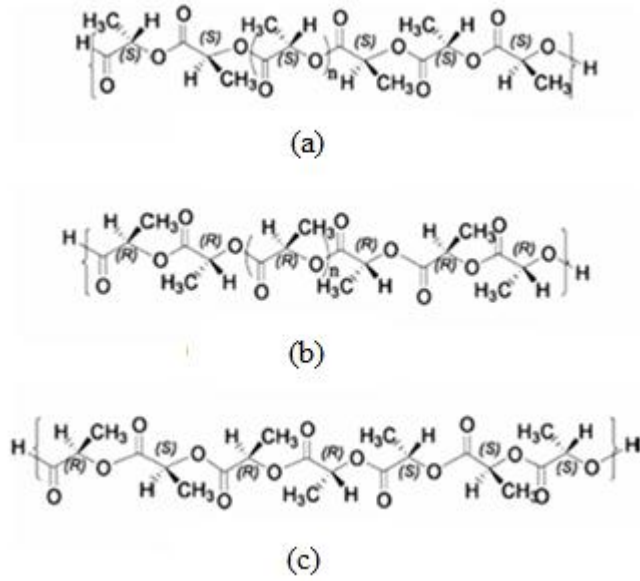
PLA'nın işlenebilirliği, kristalizasyon ve bozunma davranışları, yapısındaki L- ve D- izomerlerinin oranı ile ilgilidir (Tablo 1.2). PLA'nın stereokimyasal yapısı; L-, D- ve mezo- yapıdaki laktidlerin harmanlanması ile yada kopolimerizasyonları ile yapılabilmektedir. Bu sayede yapının ne kadarının amorf, ne kadarının kristalin yapıya sahip olacağı değiştirilebilmekte ve camsı geçiş sıcaklığı ile erime noktası değişebilen ürünler sağlanabilmektedir [11,18].

Tablo 1.2. PLA'nın içeriğindeki L- izomerinin oranı ile termal özelliklerinin ilişkisi [11]

Kopolimer Oranı	Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Erime Sıcaklığı (°C)
100/0 (L/D,L) – PLA	63	178
95/5 (L/D,L) – PLA	59	164
90/10 (L/D,L) – PLA	56	150
85/15 (L/D,L) – PLA	56	140
80/20 (L/D,L) – PLA	56	125

Yapısında sadece L-laktid bulunan izotaktikpoli (L-laktik asit) (PLLA) homopolimeri yarı kristalin bir polimerdir ve en yüksek erime sıcaklığına sahiptir. Kopolimerizasyon ile üretilen PLA'da D-izomerinin miktarı arttıkça malzemenin erime noktası düşmekte ve daha düşük kristallenme davranışı sergilemektedir. Malzemedeki D-izomerinin miktarı %12-15'den daha fazla olduğu durumlarda ise yapı amorf hale dönüşmektedir [11,17].

Ticari PLA, bir homopolimer olmaktan çok, poli(L-laktik asit) (PLLA) ve poli(D-laktik asit) (PDLA)'ten oluşan bir kopolimerdir [19]. Bazı uygulamalarda ise D- ve L-izomerlerinden sentezlenen homopolimerlerin karışımı da kullanılmaktadır [11,19]. Şekil 1.7'de farklı izomerlerden meydana gelmiş PLA moleküllerinin kimyasal yapıları gösterilmektedir. PLA'nın yenilenebilir kaynaklardan üretilen kısmı, L-izomerini oluşturmaktadır. Çünkü biyolojik kaynaklardan elde edilen laktik asit, L-laktik asit formunda bulunmaktadır. Polimerin omurgası çoğunlukla L-laktid monomerini ve mezo-laktid monomerini içermektedir [11].



Şekil 1.7. Farklı izomerlerden oluşmuş PLA moleküllerinin kimyasal yapıları (a) Poli(L-laktik asit) (b) Poli(D-laktik asit) (c) Poli(D,L-laktik asit) [11]

PLA, içeriğinde bulunan L- ve D-enantiyomerlerinin oranına göre α -yapısı, β -yapısı, ve γ -yapısı olmak üzere 3 farklı yapıda kristalleşebilmektedir [11,20]. α -yapısında bulunan PLA kristalleri daha karardır ve erime noktası 185 °C civarındadır. β -yapısında bulunan PLA kristallerinin erime noktası ise 175 °C'dir [11,21]. Mezo-izomerinin oranına bağlı olarak PLA'nın erime noktasının değişimi polimerin ticari üretiminde çok önemlidir. Erime noktası düşen PLA'nın üretim sıcaklığı da azalacağı için üretim maliyeti de azalacaktır. L-enantiyomerinden oluşan PLLA polimeri %37 civarında kristal yapıya sahiptir ve daha çok β -yapısında bulunan kristal yapılardan oluşmaktadır. PLLA'nın erime sıcaklığı 173-178 °C arasında iken, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ise 50 °C ile 80 °C arasındadır. PLA zincirindeki L-izomerinin oranı azaldıkça T_g değeri de azalma eğilimi göstermektedir [11].

PLA polimerinin mekanik özellikleri incelendiğinde, zincir yapısı yönlendirilmemiş (unoriented) PLA'nın oldukça kırılğan (brittle) olduğu, ancak iyi mukavemet ve sertlik değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Zincir yapısı yönlendirilmiş (oriented) PLA'nın ise, yönlendirilmiş polistirenden daha yüksek mekanik özellikler sergilediği belirtilmiştir. PLA'nın modül değeri yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen ve polistirenden daha yüksektir. Fakat darbe mukavemeti ve kopma anındaki uzama

değerleri petrol kökenli bu polimerlerden daha düşüktür. Bu da PLA'nın düşük tokluğa ve düşük darbe dayanımına sahip olmasına sebep olur. Genel olarak bakıldığında PLA, petrol bazlı termoplastik polimerlerin yerini alabilecek mekanik ve gaz geçirgenliği özelliklerine sahiptir [11]. Tablo 1.3'de PLA'nın bazı mekanik özellikleri, diğer sentetik polimerler ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 1.3. PLA'nın mekanik özelliklerinin diğer polimerler ile karşılaştırılması [22]

Polimer türü	Çekme Modülü (MPa)	Çentikli Izod Darbe Dayanımı (J/m)	Eğme Modülü (MPa)	Kopma Anındaki Uzama (%)	Çekme Dayanımı (MPa)
PLA	3834	25	3689	4	66
PS	3400	28	3303	2	40
PP	1400	80	1503	400	40
HDPE	1000	128	800	600	15

Günümüzde PLA'dan ürün imalatının temeli, eriyik halde yapılan proseslere dayanmaktadır. Bu üretim şeklinde, öncelikle PLA polimeri erime noktasının üstünde bir sıcaklığa kadar ısıtılarak eritilmekte ve basınç yardımı ile eriyiğe istenilen şekil verilmektedir. Daha sonra polimere verilen geometri soğumayla beraber sabitlenmektedir [11].

PLA bazlı ürünler enjeksiyonlu kalıplama, termoform, basınçlı kalıplama, ekstrüzyon ve şişirerek kalıplama (blow molding) gibi birçok teknikle üretilebilmektedir [22]. PLA kullanılarak üretilen tüketici ürünlerine örnek olarak; giyim eşyaları, çatal, bıçak, tabak, bardak gibi mutfak eşyaları ve yiyecek paketleme malzemeleri sayılabilmektedir. Medikal malzeme olarak da kullanılan PLA, bebek bezi, bayan hijyen ürünleri, medikal dikiş ipliği, stent ve ilaçların kontrollü salınımı (drug delivery) gibi uygulamalarda görülmektedir [22,11]. Şekil 1.8'de ise PLA'nın farklı endüstriyel uygulamalarına örnekler verilmiştir.



Şekil 1.8. PLA'nın farklı endüstriyel uygulamalarına örnekler (a) çift yönlü yönlendirilmiş film uygulamaları, (b) tıp alanında kullanılan ürünler, (c) termoform tekniği ile üretilen ürünler, (d) stepne lastik kapağı, (e) uzaktan kumanda gövdesi, (f) kompakt disk, (g) araç paspası [11]

1.1.2. Takviye edici: Doğal lifler

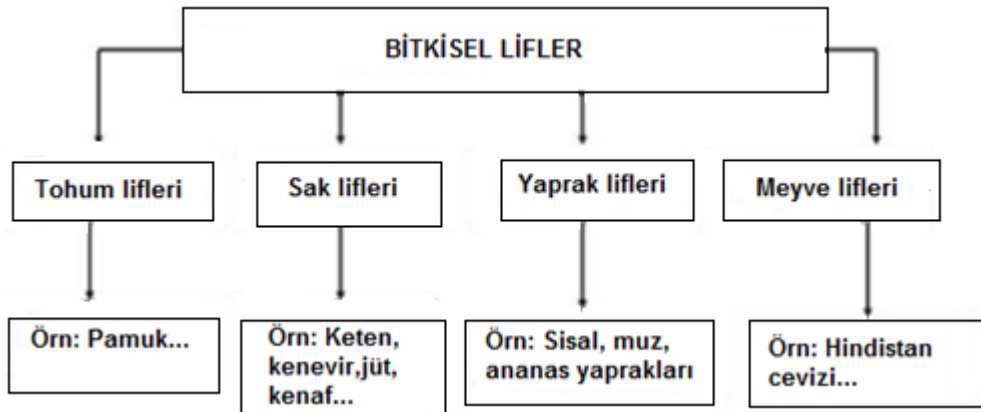
Doğal lifler, hayvansal ve bitkisel lifler olmak üzere 2 grupta incelenebilir [23]. Kompozit malzeme üretiminde genellikle selülozik karakterli bitkisel lifler bölümünde yer alan keten, kenevir, meyve ve yaprak lifleri de tüketilebilmektedir.

Geri dönüşüm ve sürdürülebilirlik gibi kavramların ön plana çıktığı günümüzde doğal liflerin kompozit malzemelerde kullanımı hızla ivme kazanmaktadır. Takviye malzemesi olarak kullanılan doğal liflerin biyolojik olarak parçalanabilme, geri dönüştürülme ve yüksek mukavemet özelliği nedeni ile kullanımı gün geçtikçe

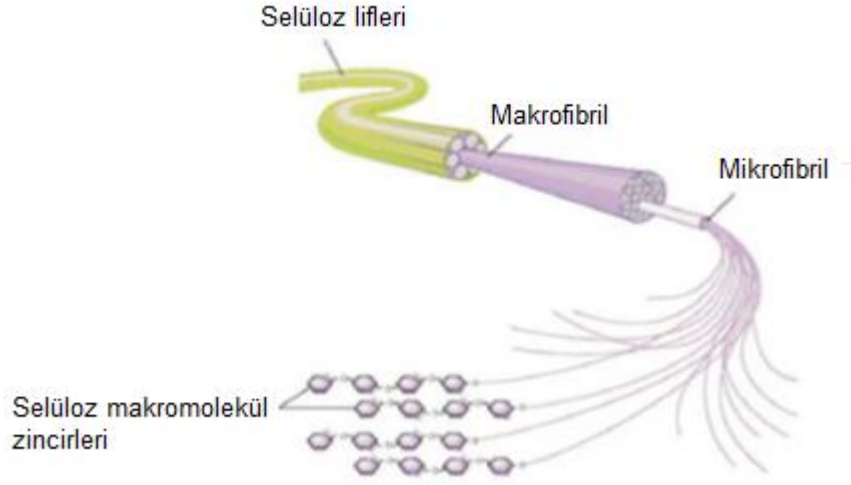
artmaktadır [24]. Sentetik liflerin teknolojik gelişimine rağmen son zamanlarda keten [25,26], kenevir [27,28], jüt [29,30] ve hindistan cevizi [31,32] gibi doğal liflerin çeşitli üstün özellikleri nedeni ile özellikle otomotiv sektöründe cam lifleri yerine kullanımını ilgi görmektedir. Ancak hidrofilik doğal liflerin hidrofob özellikteki polimer matrisler ile uyumsuzluğu ve işleme sıcaklığında bozunma olasılığı nedeni doğal liflerin kompozit üretimindeki kullanımları sınırlanmaktadır [10].

Cam, karbon, aramid gibi klasik takviye lifleri istenilen özelliklere sahip olacak şekilde üretilebilirken, doğal liflerin özellikleri lifin alındığı bitkinin özellikleri, üretim yeri ve iklim gibi birçok faktöre bağlı olarak varyasyon meydana getirmektedir. Kompozit üretiminde çoğunlukla doğal liflerin bitkisel lifler sınıfında yer alan türleri kullanılmaktadır. Kompozit üretiminde kullanılan bitkisel lifler Şekil 1.9'da görüldüğü gibi, tohum (pamuk), sak (keten, kenevir, rami, jut, kenaf), yaprak (sisal) ve meyve lifleri (hindistan cevizi) olmak üzere 4 sınıfa bölümlenmektedir [25]. Ayrıca zirai esaslı bitkisel lifler (pirinç kapsülleri, pirinç ve buğday sapları gibi) de kompozitlerde takviye malzemesi olarak işlevsellik gösterebilmektedir [33].

Şekil 1.9'da görülen bitkisel lifler yapıları gereği selüloz esaslı materyaller olup, amorf karakterli lignin ve hemiselüloz matris içerisinde mikrofibriller içermektedir. Doğal lifler, lif boyunca devam eden fibriller yapıdan oluşmaktadır (Şekil 1.10). Lifin kimyasal yapısındaki hidrojen köprüleri ve diğer bağlar life dayanım ve rijitlik kazandırmaktadır. Lifin iç yapısındaki mikrofibriller, lignin ve hemiselüloz matris içerisinde takviye elemanları konumunda bulunmaktadır. Bu nedenle bitkisel lifler doğalı gereği kompozit malzemelerdir.



Şekil 1.9. Kompozitlerde kullanılan bitkisel liflerin sınıflandırılması [23]



Şekil 1.10. Selülozun mikro yapısı [34]

Tablo 1.4'de kompozit üretiminde kullanılan çeşitli bitkisel liflerin kimyasal özellikleri görülmektedir. Bu liflerin en önemli bileşenleri, selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Her bir bileşenin karakteristik özellikleri lifin tüm özelliklerinde belirleyici rol oynamaktadır.

Tablo 1.4. Doğal liflerin kimyasal bileşenleri [10, 35, 36]

Lif türü	Bileşim (%)			
	Selüloz	Lignin	Hemiselüloz	Pektin
Jüt	61,0–71,5	12,0–13,0	13,6–20,4	0,2
Keten	71,0	2,2	18,6–20,6	2,3
Kenevir	70,2–74,4	3,7–5,7	17,9–22,4	0,9
Rami	68,6–76,2	0,6–0,7	13,1–16,7	1,9
Kenaf	31,0–39,0	15,0–19,0	21,5	2,0
Sisal	67,0–78,0	8,0–11,0	10,0–14,2	10,0
Hindistan cevizi	36,0–43,0	41,0–45,0	0,15–0,25	3,0–4,0
Pamuk	82,0–96,0	0,5–1,0	2,0–6,0	5,0–7,0
Abaca	61,0–64,0	12,0	21,0	0,8
Ananas yaprağı	80,0–81,0	4,6–12,0	16,0–19,0	2,0–3,0

1.1.2.1. Keten

Keten (*Linum usitatissimum*), ketengiller familyasından keten cinsinin en yaygın türüdür. Haziran-Ağustos ayları arasında ipek gibi, mavimsi veya sarı renkli çiçekler açan bir bitkidir [37].

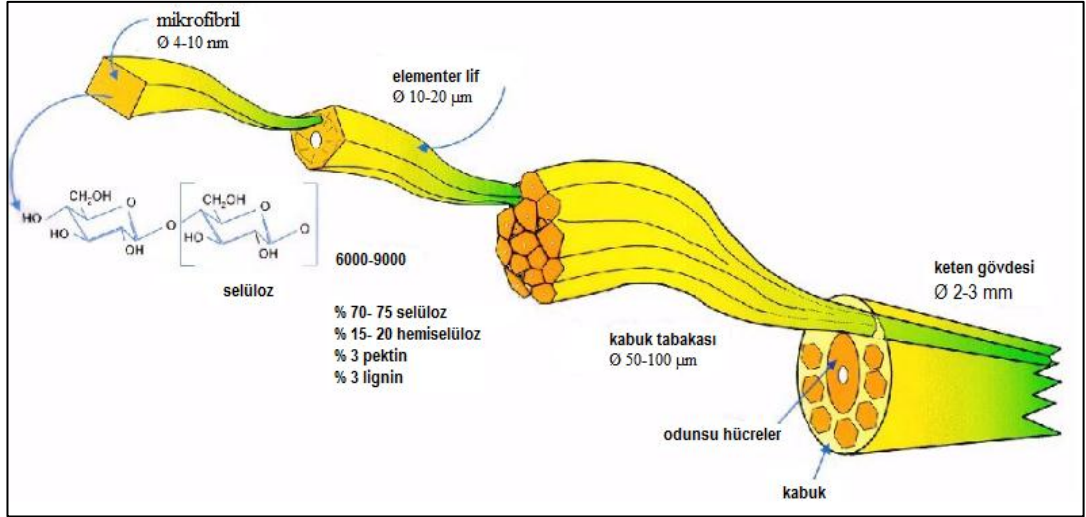
Taraklanmış keten liflerinin boyu 20-75 cm kadardır. Bu değer ortalama 50 cm civarındadır. Tek tek lif hücreleri ise 7-8 cm boyundadır. Yetiştirme koşullarına ve lifi oluşturan hücrelerin sayısına göre lif kalınlığı değişir; 0,014-0,025 mm arasındadır. Bir tek lif en az 3-6 hücreden ibarettir [37].

Lifin mikroskobik görünümünde uzun, şeffaf ve silindirik tüpler görünür. Bunların aralarında, boğum veya düğüm denilen enlemesine işaretler vardır ki bu yapı keten için karakteristiktir. Bu boğumların sayısı, her bir lif hücresinde 800 kadar olabilir. Şekil 1.11'de çalışmada kullanılan keten elyafın optik mikroskop görüntüsü gösterilmiştir [37].



Şekil 1.11. Keten elyafın optik mikroskop görüntüsü

Lifin enine kesiti çokgen şeklinde olabilir (Şekil 1.12). En dışta ince bir tabaka halinde yağ ve vakslar bulunur. Daha içte primer ve sekonder duvarları ile ortada küçük bir lümen bulunur. Her keten lif hücresinde ince ve dar bir lümen bulunur. Lifin enine kesiti çokgen biçimindedir. İyi gelişmiş liflerde enine kesit ovaldir ve hücre duvarları çok incedir. Rengi sarımtırak beyaz veya esmerdir. Bu rengin derecesi bitkinin işlenmesi ve kalitesi ile ilgilidir.



Şekil 1.12. Keten lifinin fibriler yapısı [38]

Keten pamuktan daha dayanıklı bir elyaftır. Bu özelliği ıslandığında daha da artar. İyi bir ısı iletkenidir. Esnekliği az olduğundan çabuk buruşur. Kristalin bölgelerin oranı pamuğa kıyasla daha fazla olduğundan dayanıklılık yanında keten lifleri daha gevşek, gıcırtilı ve sert bir tutuma sahiptir. Dayanıklılığı pamuktan daha fazladır. Kopma anında uzama miktarı, kuru iken %1,8; yaşken %2,2'dir. Islakken %20 daha dayanıklıdır. Özgül ağırlığı $1,5 \text{ g/cm}^3$ 'tür [37].

Keten lifinin kimyasal bileşimi Tablo 1.5'deki gibidir. Keten selülozu, yaklaşık 18000 selüloz biriminden oluşmuştur. Yani polimer derecesi 18000 civarında olup, bu sayı yetiştirme ve toprak koşullarına göre değişir. Bu değer bilinen tekstil lifleri içinde ketenin en uzun polimer zincire sahip olduğunu gösterir [37].

Tablo 1.5. Keten lifinin kimyasal bileşimi [37]

Kimyasal Bileşim	Bileşim oranı %
Selüloz	71,0
Hemiselüloz	18,6–20,6
Lignin	2,2
Pektin	2,3
Yağ ve Vaks	1-3
Protein	2-3

Ketende pamukta bulunmayan lignin maddesi vardır. Lignin, vanilin gibi aromatik gruplar taşıyan karmaşık ve büyük bir polimerdir. Lif çeperi içerisinde selüloz miselleri arasında bulunur. Ayrıca yapısında bulunan fazla miktarda yağ ve vaks ona

parlaklık ve dayanıklılık kazandırır [37]. Tablo 1.6’da doğal liflerin fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 1.6. Doğal liflerin fiziksel ve mekanik özellikleri [39]

Elyaf	Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	Kopmadaki Uzama (%)	Yoğunluk (g/cm ³)
Abaka	400	12,0	3,0-10,0	1,5
Bambu	140-230	11,0-17,0	-	0,6-1,1
Keten	345-1035	27,6	2,7-3,7	1,5
Kenevir	690	70,0	1,6	1,5
Jüt	393-773	26,5	1,5-1,8	1,3
Kenaf	930	53,0	1,6	-
Sisal	511-635	9,4-22,0	2,0-2,5	1,5
Rami	560	24,5	2,5	1,5

1.1.3. Lif matris ara yüzeyi

Elyaf takviyeli kompozit malzemelerin mikro yapısı genel olarak elyaf dolgu, matris bağlayıcı ve ara bölgeden oluşur. Kompozit malzemenin bileşenleri arasındaki ara yüzeyleri içerdiği düşünülen ara bölge, literatürde “ara yüzey” (interface) olarak adlandırılmaktadır. Buradan yola çıkarak, ara yüzey bağlayıcı ve takviye arasındaki bağı oluşturan, kayda değer bir değişime uğramış kimyasal bileşim olarak tanımlanabilir. Ara yüzeydeki mikro yapı ve özellik ilişkisi, kompozit malzemenin başarılı olarak tasarımı ve uygun kullanımı için önemli bir anahtardır. Ara yüzey özellikleri, iki bileşenin kimyasal/morfolojik doğası ve fiziksel/termodinamik uyumuna bağlıdır ve kompozitin doğal performansını etkiler [40].

Lif takviyeli kompozit malzemelerde, yapıya uygulanan yük, lif-matris ara yüzeyi tarafından life aktarılmaktadır. Özellikle ara yüzey kayma gerilimi (interfacial shear strenght), kompozit malzemenin dayanım ve pekliliğinin kontrol edilmesinde önemli bir değişkendir. İyi mekanik özelliklere sahip bir kompozit elde etmek ve lif özelliklerinden maksimum seviyede faydalanmak için ara yüzey boyunca uygun bir etkileşim (yapışma) oluşturulmalıdır [41].

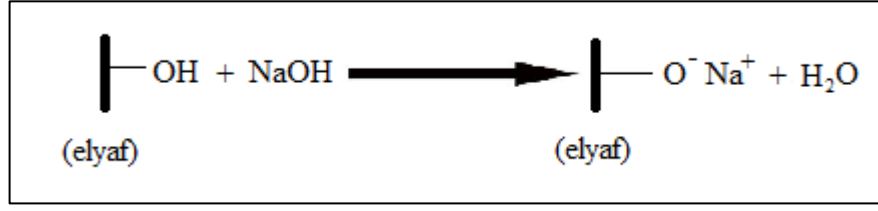
Selülozik lifler, yapılarında bolca bulunan hidroksil grupları nedeniyle polar karakterlidir. Liflerde bulunan pektin, lignin ve vaks gibi safsızlıklar, bu liflerin matris polimerine bağlanmasına engel olup ara yüzeyi zayıflatmakta ve nihai kompozitin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Liflerin ön bir işleme tabi tutulması yada ilave kimyasal polimer içerisinde bağlayıcı kimyasal maddelerin kullanılması bu sorunun azaltılmasında uygulanan metotlardandır. Stearik asit, mineral yağlar yada maleik anhidrid aşılınmış polimerler gibi bağlayıcı maddeler genellikle %1'in altındaki oranlar kullanılmaktadır. Stearik asit lifler arasındaki etkileşimi azaltarak lif dağılımını geliştirmekte tesirlidir. Raj ve Kokta tarafından yapılan çalışmada odun lifi takviyeli kompozitte lif toplanmasına stearik asit ile yapılan muamelenin etkisi incelenmiştir. Optik mikroskop ile incelenen kompozitlerde stearik asit konsantrasyonu arttıkça, toplanan birimin boyutlarında azalma meydana geldiği görülmektedir [42]. Mineral yağlar ise lifler tarafından absorbe edilerek lifler arasındaki etkileşimi önlemekte ve liflerin polimer içerisinde ayrılmasını sağlamaktadır [43].

Lif modifikasyonunun yanı sıra matris polimer de modifiye edilerek ara yüzey dayanımı geliştirilebilmektedir. Doğal lif takviyeli kompozit malzeme üretiminde ara yüzey etkinliğini arttırmak için kullanılan başlıca yöntemler, alkali işlem ve silanlama işlemidir. Lif ve matris yüzey modifikasyon metotları aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

1.1.3.1. Alkali işlem ile lifin modifikasyonu

Alkali işlem selülozik liflerin sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile farklı sıcaklıklar altında belirli bir süre temas ettirilmesi işlemidir. Selülozik lifler, yapılarında bolca bulunan hidroksil grupları nedeniyle polar karakterlidir. Liflerde bulunan pektin, lignin ve vaks gibi safsızlıklar, bu liflerin matris polimerine bağlanmasına engel olup ara yüzeyi zayıflatmakta ve nihai kompozitin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Alkali işlem ile selüloz liflerinin yüzeyinde bulunan bu safsızlıklar kısmen giderilmekte ve lif yüzeyinde polimer ile etkileşime girebilecek çok sayıda açık selüloz uçları oluşturulmaktadır (Şekil 1.13). Alkali işlem lifin yüzeydeki -OH grubu sayısını arttırarak serbest enerjisini arttırmakta, böylelikle polimer matris ile etkileşebilir bir duruma sokmakta ve aynı zamanda lif yüzeyini

pürüzlü hale getirerek lif/polimer ara yüzeyinde mekanik bağlanmayı da geliştirmektedir [44].



Şekil 1.13. Selülozik elyaf ve NaOH etkileşimi

Alkali işlem selüloz fibrillerine etki ederek, belli ölçüde selülozun polimerizasyon derecesini düşürmekte, liften ayrılan lignin ve hemiselülozun miktarına doğrudan tesir etmektedir [45]. Van de Weyenberg ve arkadaşları, alkali işlemin keten lifi takviyeli kompozitin kopma mukavemeti ve modülünde yaklaşık %30 oranında artış sağladığını ve liften pektin maddesini uzaklaştırdığını açıklamışlardır [25]. Liu ve Dai yaptıkları çalışmada jüt liflerinde alkali işlem sonrası pürüzlü bir yüzey meydana geldiğini ve alkali işlemin jüt/polipropilen ara yüzey dayanımını arttırdığını açıklamışlardır [29]. Seki, %5 konsantrasyondaki NaOH ile yapılan muamelenin jüt lifi takviyeli epoksi ve polyester kompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirdiğini açıklamıştır. Ancak alkali işleme ek olarak siloksan bağlayıcı maddesi ile yapılan modifikasyon işleminin kompozitlerin ara yüzey dayanımlarını sırasıyla epoksi kompozit için 13 MPa'dan 20 MPa'a, polyester kompoziti için ise 9 MPa'dan 18 MPa'a artırarak önemli bir şekilde gelişim sağladığı üzerinde durulmuştur [46]. Alkali işlemin etkinliği, alkali çözeltinin konsantrasyonuna ve cinsine, işlem süresine ve sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Mishra ve arkadaşları, %5'lik NaOH çözeltisi ile yapılan modifikasyon işleminin %10'luk NaOH çözeltisi ile yapılan muameleye göre sisal takviyeli kompozite daha yüksek oranda çekme mukavemeti kazandırdığını belirlemişlerdir [47]. Yüksek konsantrasyonlarda yapılan alkali işleminde gerekenden fazla miktarda ligninin uzaklaştırılması life zarar vererek zayıflamasına yol açmaktadır. Bu nedenle alkali işlemin ancak uygun koşullarda yapılması kompozitin mekanik özelliklerini artırmaktadır.

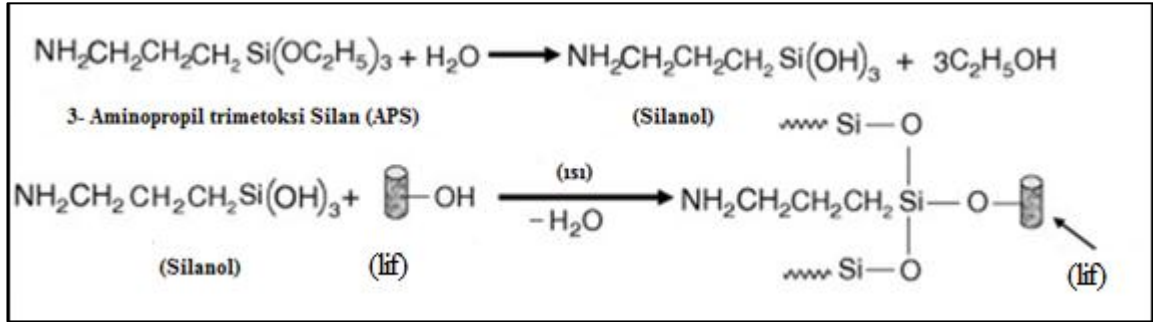
1.1.3.2. Silan bağlayıcılar ile liflerin modifikasyonu

Doğal lif takviyeli kompozit malzemelerde lif ve polimer ara yüzeyini modifiye etmek için en yaygın olarak kullanılan yöntem lif ile matris arasında etkileşimi değiştirebilen bağlayıcı maddelerin kullanılmasıdır. Bağlayıcı maddeler lif/matris ara yüzeyinde optimum gerilim transferini meydana getirmektedir. Bağlayıcı maddelerin kompozit içerisinde farklı etki mekanizmaları bulunmaktadır.

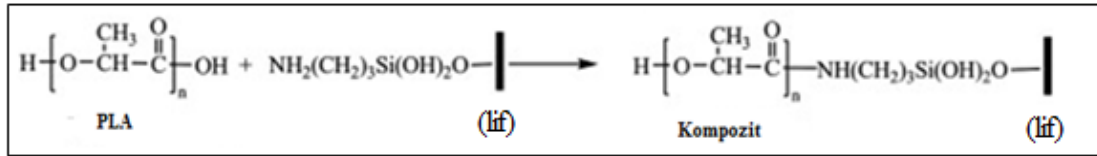
- Doğal lif yüzeyindeki zayıf katmanları elimine eder,
- Polimer ile lif arasında belli bir modüle sahip çapraz bağlı ara yüzey oluşturur,
- Polimerin life tutunabilirliğini geliştirir,
- Hem doğal lif hem de polimer arasında kovalent bağlar oluşturur,
- Lif yüzeyinin asitlik derecesini değiştirir [45,48].

Doğal lif takviyeli kompozitlerde bağlayıcı maddelerin, selülozun OH grupları ve matris polimerin fonksiyonel grupları ile etkileşimi olmak üzere iki temel fonksiyonu bulunmaktadır. Bağlayıcı maddeler kompozitin dayanım ve sertlik özelliklerini kombine ederek optimum düzeye getirmektedir. Günümüzde silan, isosiyanat ve titanat esaslı bağlayıcı maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bağlayıcı maddeler genellikle lif yüzeyi ile reaksiyona girerek lif/ matris arasında köprü görevi görmektedir [49]. Silan, lif yüzeyi ve polimer ile reaksiyona giren ve genel kimyasal formülü $X-Si-R$ olan multi fonksiyonel bir moleküldür. Genellikle R polimer matris ile X ise sulu çözeltide hidrolize uğrayıp silanol grupları meydana getirerek selüloz yüzeyindeki hidroksil grupları ile etkileşime girmektedir. R ve fonksiyonel grupların istenilen kondenzasyon sıcaklıklarında polimerin fonksiyonel grupları ile etkileşime girmesi önem göstermektedir. Ayrıca X grupları, selüloz yüzeyinde bulunan OH grupları ve silan arasında reaksiyonu sağlayacak şekilde hidrolize uğramalıdır. Modifikasyona uğrayan lifler kurutulduğunda, silanol ve OH grupları arasında tersinir bir kondenzasyon reaksiyonu meydana getirerek, selüloz yüzeyine bağlanan polisiloksan katmanı oluşturmaktadır (Şekil 1.14). Silan kaplı selüloz yüzeyi polimer ile temas ettiğinde, lif yüzeyindeki R grupları polimer matristeki fonksiyonel gruplar ile reaksiyona girerek kararlı bir kovalent bağ meydana getirir [49,50]. Kovalent bağlar sayesinde selüloz ve polimer arasındaki bu iki taraflı etkileşim, lif/polimer ara yüzeyi arasında moleküler bağlanma ve süreklilik sağlamaktadır (Şekil 1.15).

Liflerin silan ile modifikasyonu kompozitin ara yüzey dayanımını ve mekanik özelliklerini geliştirmektedir.



Şekil 1.14. Lif ve silan bağlayıcı arasındaki etkileşim [44]



Şekil 1.15. Lif polimer etkileşimi [44]

Agrawal ve arkadaşları, güneş keneviri ve palmye liflerini modifiye etmek için % 0,033 konsantrasyonda silanın sulu çözeltisini ve %1 konsantrasyonda silanın etanol çözeltisini hazırlamışlardır. Yapılan testler sonucunda silan ile yapılan modifikasyon işleminin alkali ile yapılan modifikasyona göre lif/matris arasındaki etkileşimi daha fazla geliştirdiği ve kompozitin çekme mukavemetini daha fazla arttırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca kompozitin termal kararlılığı da silan işleminden sonra gelişme kaydetmiştir [49]. Park ve arkadaşları, jüt takviyeli polipropilen kompozitlerinin ara yüzeyel kayma gerilimi testi sonucuna göre silan ile yapılan muamelenin ara yüzey dayanımını arttırdığını ifade etmişlerdir [51]. Sever ve arkadaşları, jüt kumaşa uyguladıkları farklı konsantrasyonlardaki silan bağlayıcı maddesinin poliester kompozitin mekanik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucuna göre %0,3 konsantrasyondaki silan bağlayıcı maddesi ile yapılan modifikasyon işleminin, jüt lifi ve polyester arasında en iyi ara yüzey dayanımı sağladığı ve dolayısıyla kompozit malzemenin en yüksek mekanik özellikleri gösterdiği analiz edilmiştir [52].

Kompozitin fiziksel ve mekanik özelliklerini etkileyen bağlayıcı maddenin mikro yapısını pek çok faktör etki etmektedir [53]. Silanın yapısal özellikleri,

organofonksiyonelliği, asitlik derecesi, kurutma koşulları ve lif yüzeyinin kimyasal bileşimi gibi faktörler olarak belirtilebilir [50].

Selülozik liflerin yanı sıra matris polimeri de modifiye edilebilmektedir. Polimer esaslı kompozitlerde polimer molekülündeki reaktif grupların az olması nedeni ile lif ve matris arasındaki bağlanma sadece Van der waals kuvvetleri ile sağlanmakta ve bu durum lif/matris bağlanmayı zayıflatmaktadır. Örneğin lif takviyeli polipropilen arasındaki bağlanmayı artırmak için matris modifikasyonunda kullanılan bağlayıcı maddelerden biri maleik anhidrit asit aşılanmış polipropilendir (PP-g-MAH). Bu bağlayıcı madde, polar lif ile apolar özellikteki polimer arasında uyum artırıcı olarak işlev görmektedir [44].

1.2. Kullanılan Üretim Teknikleri

Bu bölümde tez çalışmalarında kullanılan üretim teknikleri hakkında teorik bilgiler verilmektedir.

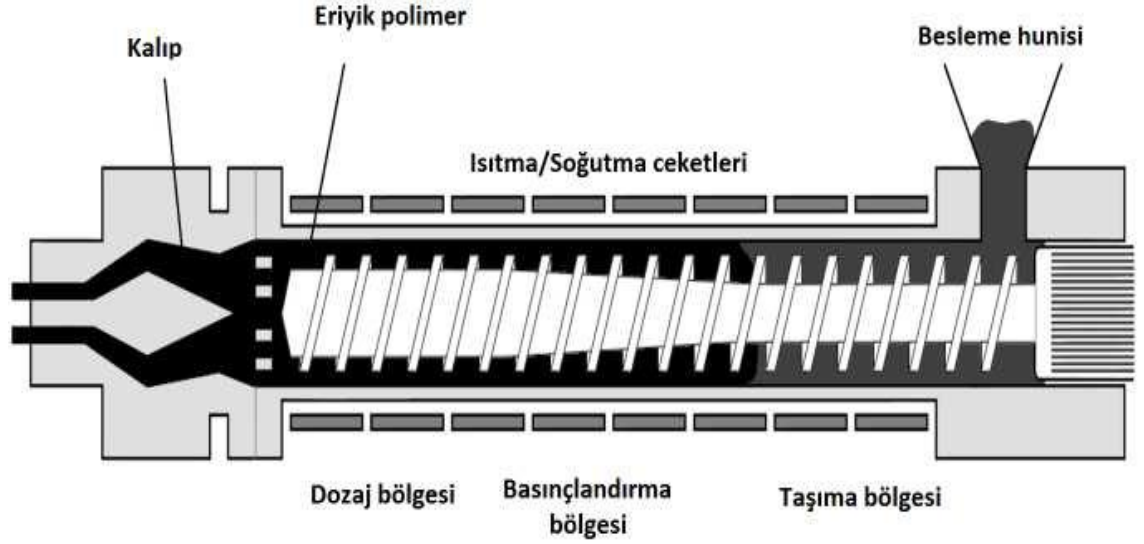
1.2.1. Çift vidalı ekstrüzyon ile harmanlama

Ekstrüzyon işlemi, akışkan hale getirilen bir maddenin, basınç altında bir kalıptan (die), sürekli geçirilerek biçimlendirilmesidir. Bir ekstruderin temel görevi, malzemeye yeterli basıncı uygulamak ve bu sayede malzemenin kalıba doğru itilmesini sağlamaktır. Malzemeyi kalıba doğru itmek için gerekli basınç, kalıbın geometrisine, malzemenin akış özelliklerine ve akış hızına bağlıdır [60,61].

Bir ekstruderin temel bileşenleri kontrol paneli, besleyici, vida, kovan ve kalıptır. Kontrol paneli, ekstrüzyon işleminin idare edildiği bölümdür. Buradan sıcaklığı, vida hızını ve besleme oranını ayarlamak mümkündür. Ayrıca kalıp basıncı, sıcaklık bölgeleri ve kuvvet buradan takip edilebilir [54,55].

Vida, ekstruderin en önemli parçasıdır. Çünkü taşıma, ısıtma, eritme ve karıştırma gibi işlemler vida tarafından gerçekleştirilir. Bu sebeple sürecin kararlılığı ve ürünün kalitesi vida tasarımına bağlıdır. Kovan, vidanın içinde yer aldığı silindir şeklindeki bölümdür. Genellikle çelikten yapılır ve yüksek aşınma direncine sahiptir. Kovanın aşınma direnci vidadan daha yüksektir. Çünkü vidayı tamir etmek ya da değiştirmek kovayı değiştirmekten daha kolaydır [54-56].

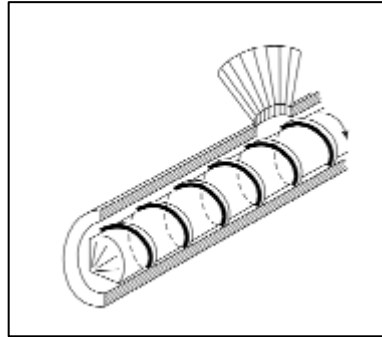
Kalıp, ekstruderin ucunda, boşaltma bölgesinde yer alır. İşlevi ürün olarak alınan plastiğe istenilen şekli vermektir. Kalıbın akış kanalı, erimiş plastiğin aynı hızda çıkmasını sağlamak için tasarlanmış olmalıdır. Çünkü erimiş haldeki polimer, kalıp boyunca belli bir kuvvetle itilmektedir. Şekil 1.16’da bir ekstruderin temel yapısı örnek olarak verilmiştir [54,55].



Şekil 1.16. Bir ekstruderin temel yapısı [23]

1.2.1.1. Çift vidalı ekstruder

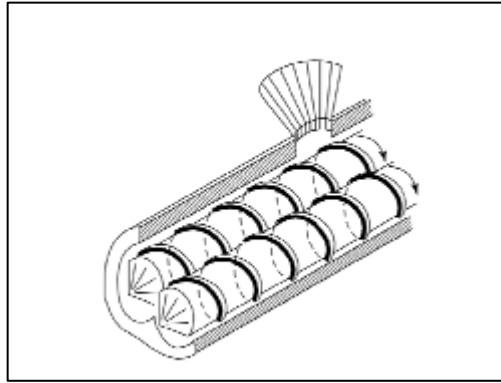
Ekstruderler plastik işlemede en çok kullanılan makinelerdir. Plastik endüstrisinde vidalı ekstruderler en çok kullanılan ekstruder çeşitleridir. Vidalı bir ekstruder tek bir vidadan oluşuyorsa “tek vidalı ekstruder” adını alır (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. Tek vidalı ekstruder [54]

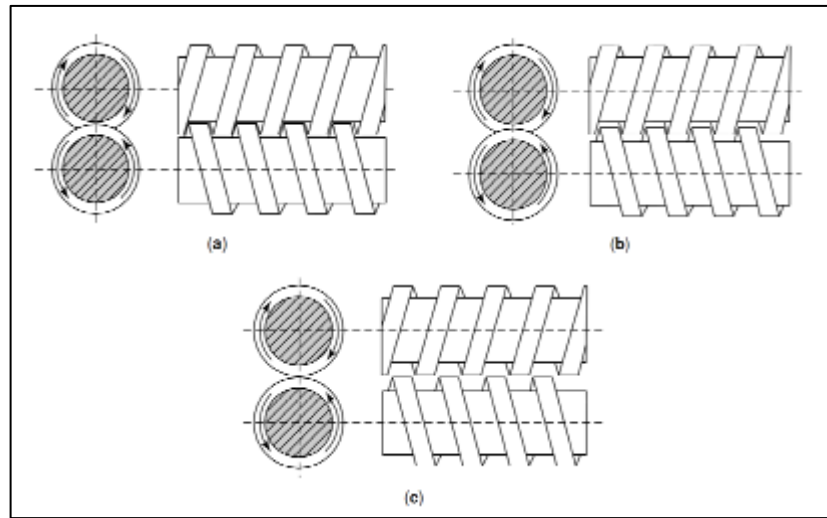
Birden fazla vidadan oluşan ekstruderlere “çok vidalı ekstruder” denir. En çok kullanılan çok vidalı ekstruder ise “çift vidalı ekstruder” dir. Çift vidalı ekstruderler dönme yönlerine göre ve vidaların iç içe geçmesine göre sınıflandırılabilirler [54,55].

Ekstruderde iki vida da aynı yönde dönüyorsa bu tip ekstruderlere, “aynı yönde dönen çift vidalı ekstruder” (co-rotating) adı verilir ve bu tip ekstruderler yüksek vida hızlarında çalışmak için uygunlardır (Şekil 1.18). Eğer çift vidalı bir ekstruderde vidalar zıt yönde dönüyorlarsa bu tip ekstruderlere ise “ters yönde dönen çift vidalı ekstruder” (counter rotating) adı verilir [54,55].



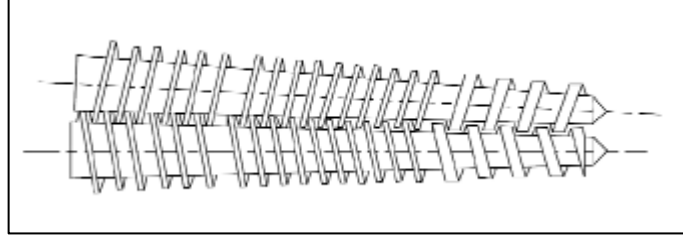
Şekil 1.18. Aynı yönde dönen çift vidalı ekstruder [54]

Ayrıca çift vidalı ekstruderlerde vidalar tamamen iç içe geçmiş (Şekil 1.19a), kısmen iç içe geçmiş (Şekil 1.19b) ya da tamamen ayrı olabilirler (Şekil 1.19c) [54,55].



Şekil 1.19. Ters yönde dönen vidalar (a) tamamen iç içe geçmiş vidalar (b) kısmen iç içe geçmiş vidalar (c) tamamen ayrı vidalar [54]

Çift vidalı ekstruderlerde vidalar paralel şekilde yer alabilecekleri gibi konik şekilde de yer alabilirler (Şekil 1.20) [54,55].



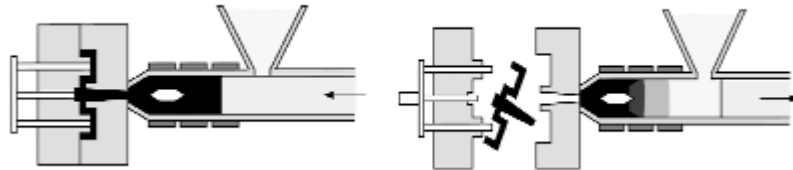
Şekil 1.20. Konik çift vidalı ekstruder [54]

1.2.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Enjeksiyonlu kalıplama, termoplastikleri ve bazı termoset malzemeleri pelet ya da toz halden çeşitli ürünlere dönüştürmek için kullanılan işleme tekniklerinden biridir. Enjeksiyonlu kalıplamada basit olarak işleyiş şu şekildedir. Önce pelet ya da tozlar eriyinceye kadar ısıtılır. Daha sonra eriyik, istenilen şekildeki kalıba basınç altında enjekte edilir ve katılaşmaya kadar beklenir. Son olarak kalıp açılır ve ürün çıkartılır. Enjeksiyonlu kalıplama makinesi temel olarak üç fonksiyonu yerine getirmek zorundadır:

1. Plastiği eritip basınç altında akmasını sağlamak,
2. Eriyik malzemeyi kalıba enjekte etmek,
3. Eriyik malzemeyi soğuk kalıpta katılaşmaya kadar bekletmek ve daha sonra katı plastiği çıkarmak [5,14].

Bu işlevler, yüksek kalitede ve uygun maliyette ürün alınabilecek şekilde eniyelenmiş (optimize) edilmiş bir sistem tarafından otomatik olarak yürütülmelidir. Bir enjeksiyonlu kalıplama makinesinin temel bileşenleri Şekil 1.21’de görülmektedir [5,14].



Şekil 1.21. Enjeksiyonlu kalıplama makinesi [14]

1.2.3. Laboratuvar ölçekli ekstruder ve enjeksiyonlu kalıplama cihazı

Laboratuvar ölçekli karıştırıcılar, maliyet ve zamandan kazanç sağlarken, düşük miktarlardaki malzemelerle çalışmayı mümkün kılarlar. Ayrıca klasik ekstruderlerde olduğu gibi aynı ısı çevreinde sürekli ya da kesikli işlemler için kullanılabilirler. Bu çalışmada, laboratuvar ölçekli konik çift vidalı karıştırıcı (micro compounder) kullanılmıştır (Şekil 1.22) [57].



Şekil 1.22. Laboratuvar ölçekli aynı yönde dönen çift vidalı konik karıştırıcı [57]

1.3. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri

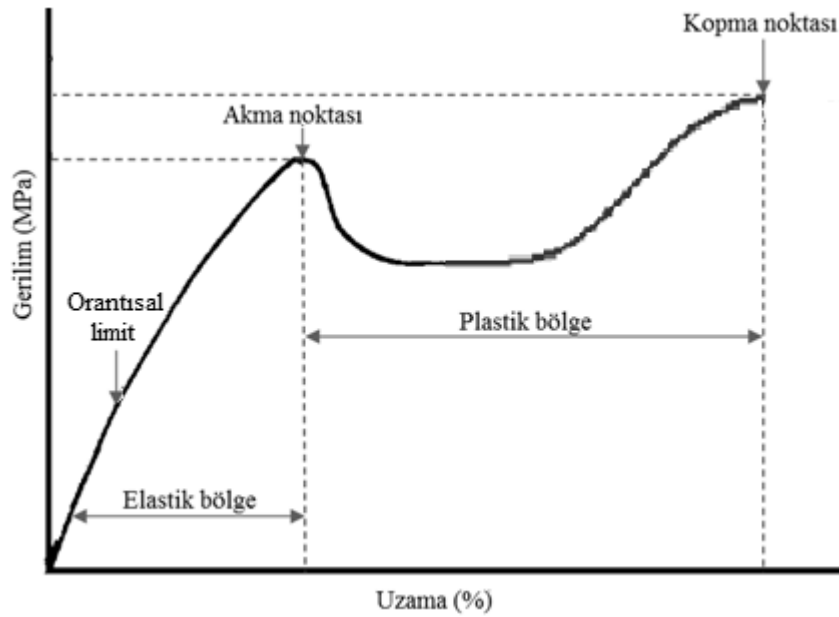
Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan karakterizasyon teknikleri ile ilgili teorik bilgiler verilmektedir.

1.3.1. Çekme testi

Bu çalışmada, üretilen kompozitlerin mekanik davranışlarını karşılaştırmak amacıyla çekme testleri yapılmıştır. Çekme testi malzemelerin mekanik özelliklerinin

belirlenmesinde kullanılan bir tahribatlı muayene testidir. Çekme cihazları genel olarak sabit bir alt çene, hareketli üst çene ve uzamanın ölçüldüğü ekstensometreden oluşmaktadır.

Malzemelerin, çekme testi sırasında gösterdikleri dayanım çekme dayanımıdır. Bu yöntem ile önceden hazırlanmış standart papyon (dog-bone) örneğe sürekli sabit hızlı deformasyon uygulanmaktadır. Çubuğun gösterdiği direnç kuvveti uzamaya karşı kaydedilir. Test esnasında orantısal limit denilen belli bir noktanın aşılması ile birlikte kalıcı deformasyon meydana getirmektedir. Bu oranının altında ki uzama kalıcı uzama değildir. Kalıcı uzamanın olduğu şekil değişimine ise plastik şekil değişimi denilmektedir. Çekme testi esnasında akma, çekme ve kopma olmak üzere üç farklı gerilme görülmektedir. Akma gerilmesi, kaymanın başladığı ve kalıcı uzamanın etkili olduğu gerilmedir; çekme gerilmesi, malzemeye uygulanan en yüksek gerilmedir ve kopma gerilmesi, en yüksek plastik şekil değişiminin olduğu, kopmanın gerçekleştiği gerilmedir [58]. Şekil 1.23’ de tipik bir polimer malzeme için gerilme – uzama eğrisi verilmektedir.



Şekil 1.23. Polimerik malzemeler için gerilim–uzama(%) eğrisinin genel gösterimi [56]

Birim alana uygulanan kuvvet gerilmedir. Çekme sırasında malzemeye uygulanan kuvvetin, malzemenin başlangıçtaki kesit alanına oranlanmasıyla hesaplanmaktadır.

Denklik (1.1)' de bulunan σ , gerilim (MPa); F, ölçülen kuvveti(N); A, başlangıç kesit alanıdır (mm²).

$$\sigma = F / A \quad (1.1)$$

Gerilim ise başlangıç (ilk) uzunluğu ile kopma anındaki (son) uzunluk farkının ilk boya oranlanmasıyla hesaplanmaktadır. Hesaplanan değer yüz ile çarpıldığında ise yüzde uzama bulunmaktadır. Denklik (1.2)' de kopmadaki uzama hesabı verilmektedir, ϵ , kopmadaki uzama (%); L_0 , uzama bölgesi ilk boyu (mm); L_1 , kopma anındaki uzama bölgesi uzunluğudur (mm).

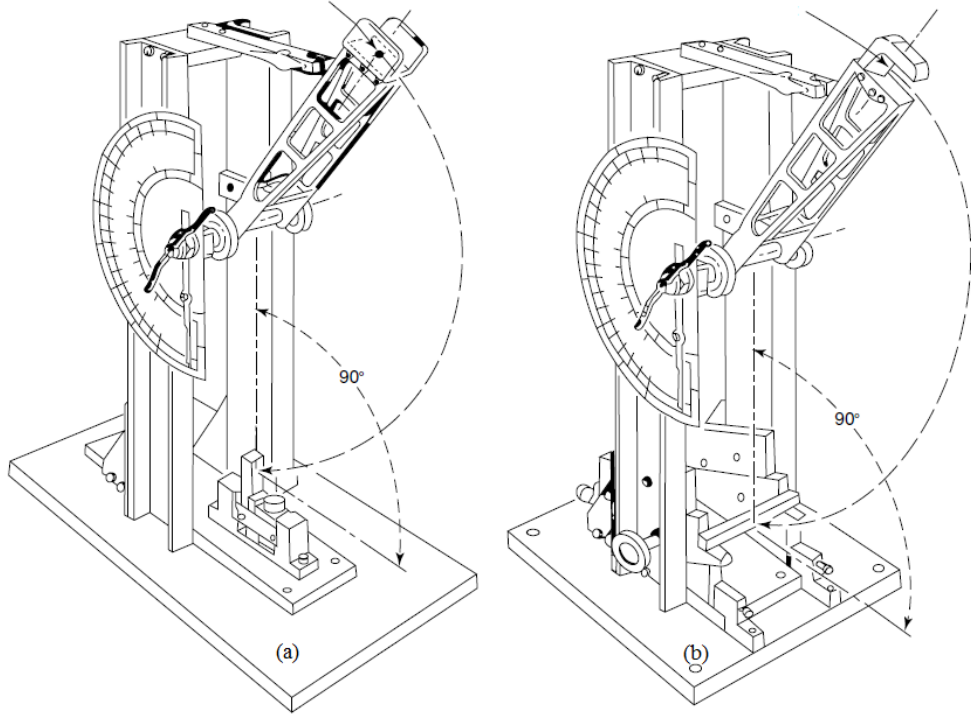
$$\epsilon (\%) = ([L_1 - L_0] / L_0) \times 100 = (\Delta L / L_0) \times 100 \quad (1.2)$$

Şekil 1.23' de görülen gerilme - uzama eğrisinde elastik bölgedeki doğrunun eğimi elastisite modülünü vermektedir.

1.3.2. Darbe testi

Bu çalışmada, üretilen kompozitlerin darbe dayanımlarını karşılaştırmak amacıyla darbe testleri yapılmıştır. Malzemelerin ani darbelere karşı gösterdikleri dayanımın ölçüldüğü testlere darbe testi adı verilmektedir. Darbe dayanımı ise birim boyuttaki (alan veya kalınlık) malzemenin kırılması için gerekli olan enerjidir. Darbe testi esnasında çeşitli standartlaştırılmış teknikler kullanılmakta, böylece farklı malzemelerin darbe dayanımları birbirleri ile karşılaştırılabilmektedir [59].

Polimer sektöründe yaygın olarak sarkaçlı darbe testi yöntemleri kullanılmaktadır. Sarkaçlı darbe testi yöntemleri de kendi aralarında Izod darbe testi ve Charpy darbe testi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bu iki teknikte de test cihazının çalışma prensibi aynı olup, aralarındaki tek fark örneğin yerleştirilme şeklidir. Bununla birlikte her iki test de çentikli ve çentiksiz durumlarda yapılabilmektedir [59]. Şekil 1.24'de sarkaç tipi darbe testlerinin şematik gösterimi belirtilmiştir.



Şekil 1.24. Sarkaç tipi darbe testleri (a) Izod darbe testi, (b) Charpy darbe testi [60]

Sarkaçlı darbe testi yöntemlerinde, ucunda farklı büyüklüklerde ağırlık bulunabilen bir çekiç, standartlaştırılmış belirli bir yükseklikten serbest bırakılarak test edilecek numuneye çarptırılır ve numunenin kırılması sağlanır. Numunenin kırılması için harcanan enerji ise aşağıdaki (1.3) numaralı bağıntıya göre hesaplanmaktadır [60].

$$E_s = E_1 - E_R - E_F \quad (1.3)$$

Burada;

E_s : örnek tarafından absorplanan enerjiyi,

E_1 : mevcut olan ilk enerjiyi,

E_R : açısız hareket sonucu oluşan enerjiyi,

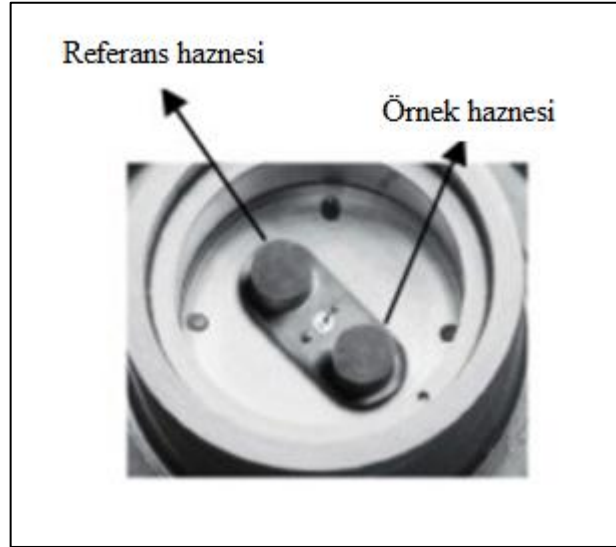
E_F : sürtünmeden dolayı harcanan enerjiyi simgelenmektedir.

Charpy darbe testinde, test edilecek örnek yüzeye paralel bir şekilde yerleştirilmektedir. Izod darbe testinde ise test edilecek örnek yüzeye dik şekilde yerleştirilmektedir. Numunelere çentik açılmışsa, çentikli bölgenin bulunacağı yönde

bu iki teknikte farklılık göstermektedir. Charpy darbe testinde çentikli bölge darbenin uygulandığı yöne zıt yönde bulunurken, Izod darbe testinde çentikli bölge darbenin uygulandığı yönde bulunmaktadır [61,62].

1.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Bu çalışmada, üretilen kompozitlerin termal davranışlarının karşılaştırılması amacıyla diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yapılmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetri termal geçişler, ısı kapasitesi, reaksiyon ve kristalizasyon kinetiği gibi önemli özelliklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir tür kalorimetrik termal analiz tekniğidir [62]. Bu cihazın çalışma prensibi, sabit hızla ısıtma veya soğutma koşullarında örnek ve referans malzemelerin sıcaklıklarının aynı tutulması için gerekli olan enerji akısının zaman veya sıcaklığa göre kaydedilmesi esasına dayanmaktadır [63]. Şekil 1.25’de DSC cihazında referans ve numune yerleştirme haznesinin genel görünümü gösterilmektedir.

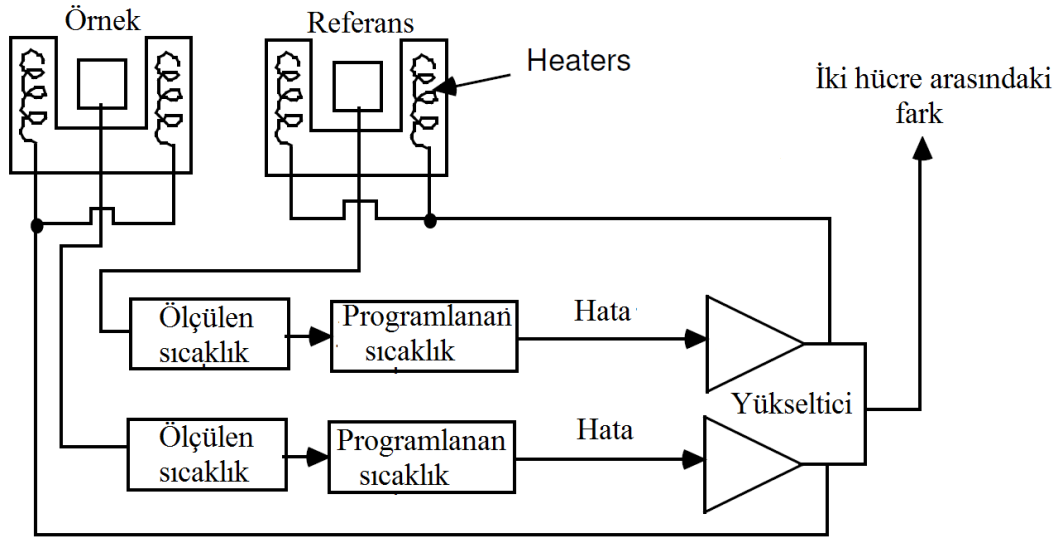


Şekil 1.25. DSC cihazında referans ve örnek yerleştirme hazneleri [63]

DSC’de biri örnek biri de referans için olmak üzere iki hazne bulunmaktadır. Boş örnek kabı referans haznesine yerleştirilirken, içinde polimer bulunan ikinci kap örnek haznesine yerleştirilmektedir. Polimerik malzemeler için genellikle alüminyum kaplar kullanılmaktadır. Analizin başlangıç sıcaklığının belirlenmesinin ardından iki hazne de belirlenen başlangıç sıcaklığı değerine ulaşmaya kadar ısıtılmakta ya da

soğutulmaktadır. Başlangıç sıcaklığına ulaşan haznelere, belirlenen program kapsamında belirtilmiş son sıcaklık değerine ulaşmaya kadar belirli hızda ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) ısıtılmakta ya da bir dizi ısıtma ve/veya soğutma işlemlerinden geçirilerek hedeflenen son sıcaklık değerine ulaşmaktadırlar. Örnek ile referans madde arasında bir sıcaklık farkı meydana gelmesi durumunda, sıcaklık farkının dengelenmesi amacıyla örneğe verilen enerji miktarı değiştirilmektedir. Bu sayede, faz değişimi sırasında örneğe aktarılan enerji miktarı saptanabilmektedir [63].

DSC’de referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı, sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilmektedir. Analiz sırasında ısı farkı pozitif (endotermik) ise, örnek kabının bulunduğu haznedeki ısıtıcıya enerji aktarılmaktadır. Isı farkı negatif (ekzotermik) ise, referans kabının bulunduğu haznedeki ısıtıcıya enerji aktarılmaktadır [63]. Şekil 1.26’da DSC şematik olarak gösterilmektedir.

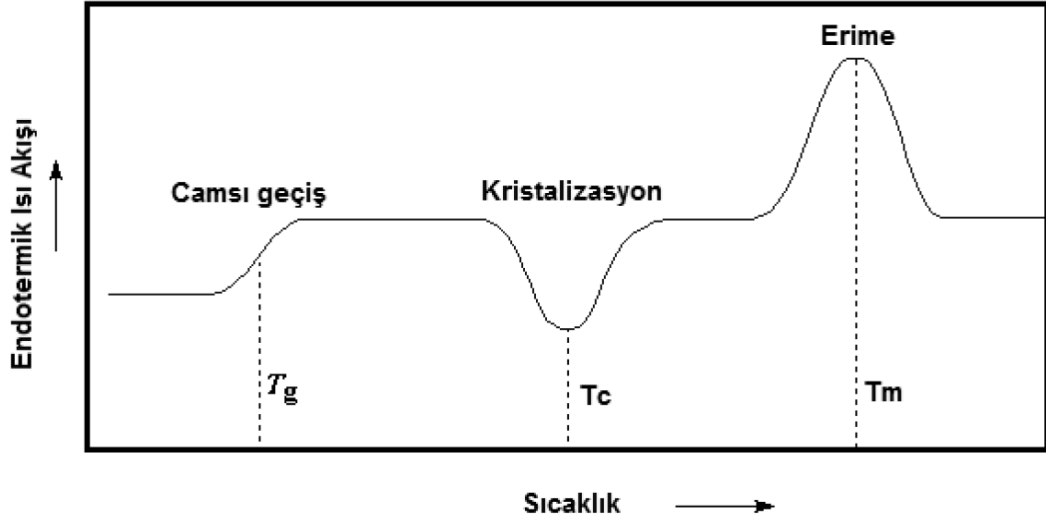


Şekil 1.26. DSC'nin şematik gösterimi [63]

DSC yardımıyla yapılan ısıl analiz sonucunda; malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristallenme sıcaklığı (T_c), erime entalpisi (ΔH), yüzde kristallenme miktarı ($\% X_c$) gibi özellikleri hesaplanabilmektedir [63].

Şekil 1.27’de gösterilen termogram, yarı kristalin yapıdaki polimerlerin analizi sonucu elde edilmektedir. Tamamen amorf yapıdaki polimerlerin DSC termogramlarında, morfolojilerinde herhangi bir kristal yapı bulunmadığı için kristalizasyon veya erime gözlenmemektedir. Amorf yapıdaki örneklerin DSC

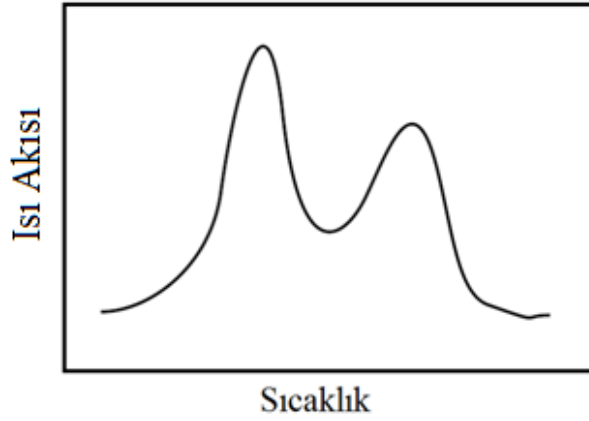
termogramlarında sadece camsı geçiş gözlenmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ikinci dereceden bir geçiş olup, örneği ısıtma hızı ile değişen bir değerdir. Isıtma hızı arttıkça camsı geçiş sıcaklığı da artmaktadır [63].



Şekil 1.27. DSC analizine ait genel bir termogram [63]

Polimerik malzemeler geniş bir molekül ağırlığı dağılımına sahiptirler. Bu yüzden DSC termogramlarındaki kristalizasyon ve erime eğrileri keskin değildir. Bununla birlikte bu eğrilerin bir başlangıç ve bitiş sıcaklığı bulunmaktadır. Molekül ağırlık dağılımı dar olan polimerlerde ise bu eğriler dar ve keskindir [63].

Erime eğrisinin altında kalan alan, erime esnasında absorplanan toplam ısı miktarını belirtmektedir. Kristallenme esnasında bazı polimerler birden fazla kristal yapı oluşturmaktadırlar. İki farklı kristal yapı bulunması durumunda, bu yapıların erime sıcaklıkları da farklılık göstermektedir ve DSC termogramlarında birbirinden bağımsız iki tane erime eğrisi gözlenmektedir [63]. Bu durumda elde edilen erime eğrisi Şekil 1.28’de gösterilmiştir.



Şekil 1.28. İki farklı kristal yapıya sahip polimerik malzemenin DSC termogramındaki erime eğrisi [63]

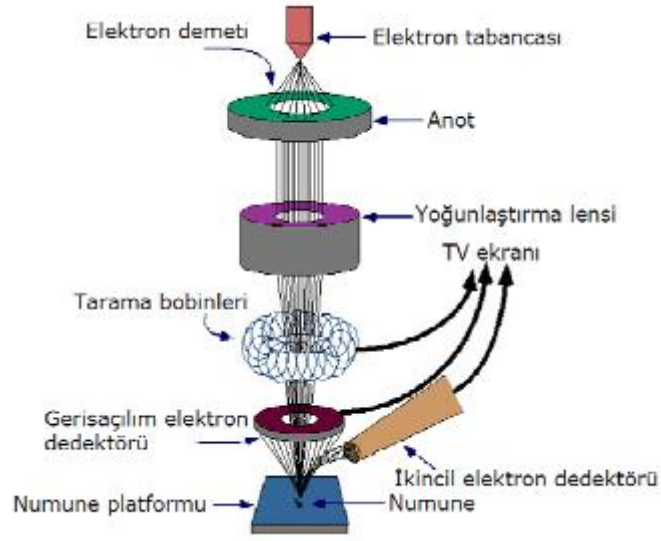
1.3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Bu çalışmada, üretilen kompozitlerin mikro yapıları taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope, SEM) ile incelenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), örnek yüzey alanının yüksek çözünürlükte görüntülerinin oluşturulduğu bir çeşit elektron mikroskobudur. Genel olarak optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşur. SEM cihazının çalışma prensibi Şekil 1.29' da verilmiştir.

SEM' de görüntü oluşturmak için optik kolon kısmında sırasıyla; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için toplayıcı mercekler ve son olarak elektron demetini numune üzerinde odaklamak için objektif mercek bulunur.

Elektron demeti örnek yüzeyine çarpar ve örnekten ikincil elektronların ayrılmasına sebep olur. İkincil elektronlar elektrik sinyali üreten bir algılayıcıya çarpar. Algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilerek bilgisayar monitörüne verilir. Oluşan SEM görüntüleri üç-boyutlu görüntü karakteristiğindedir [64,65].

Çalışmada, farklı yüzey işelmlı polimer kaplı keten kompozitlerinin ara yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla SEM yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 1.29. SEM çalışma prensibi [66,67]

1.3.5. Durağan damlacık yöntemi ile yüzey gerilimi tayini

Bu çalışmada, yüzey gerilimi ölçümleri, ön kaplamada kullanılan polimer çözeltilerini yüzey gerilimlerinin belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Bütün sıvılarda şiddeti sıvının türüne göre değişen moleküller arası çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) bulunmaktadır. Sıvılarda iç kısımlarda (sıvının çeşitli derinliklerinde bulunan) moleküller çevresindeki komşu moleküller tarafından her yönden eşit olarak, diğer bir ifadeyle küresel simetrik şekilde, çekim kuvvetlerinin etkisi altında bulunurlar. Böylece sıvı içerisindeki bir moleküle etkiyen kuvvetler birbirlerini dengeler. Oysa sıvının yüzeyinde bulunan bir molekül (sıvı- buhar ara yüzeyi göz önüne alındığında) buhar fazındaki yoğunluk sıvı fazdan düşük olduğundan, sadece yüzeyin altındaki moleküller tarafından sıvının içerisine doğru çekilirler. Sıvı içerisindeki moleküller, yüzeydekilere göre daha fazla çekim kuvvetinin etkisi altında bulduklarından potansiyel enerjileri, yüzeydeki moleküllerin potansiyel enerjilerinden daha düşüktür. Çünkü genel olarak bilinmektedir ki bir cisme etki eden çekim kuvvetleri ne kadar fazla ise cismin potansiyel enerjisi o kadar düşüktür [68].

Sıvının iç kısmındaki molekülleri yüzeye çıkararak sıvının serbest yüzeyini artırmak için, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerine karşı iş yapılmalıdır. Bunun sonucu olarak sıvının yüzey bölgesinin molar serbest enerjisi, sıvının diğer kısmının molar serbest enerjisinden yüksektir. 1805 Thomas Young sıvı yüzeyinin mekanik

özelliklerinin, yüzey üzerine gerilmiş hayali bir zarın mekanik özellikleri ile ilişkilendirilebileceğini gösterdi. Böylece sıvı yüzeyi moleküller arasında mevcut olan kohezyon kuvvetlerinin sonucu olarak, bir bakımdan gerilmiş hayali bir zar gibi daima büzülme isteyen ve mümkün olan en küçük yüzeyi almak isteyen bir molekül kalınlığında çok ince zar gibi düşünülebilir [68].

Bir sıvının yüzey gerilimi (γ); yüzey üzerinde sıvının yüzey genişlemesine zıt olan birim uzunluk başına kuvvettir. Yüzey gerilimi, yüzeye paralel olarak etkir. Yüzey geriliminin SI sistemindeki birimi metre başına Newton (Nm^{-1}) veya ($1\text{J}=\text{Nm}$ olduğundan) Jm^{-2} dir. CGS sistemindeki birimi ise dyne/cm yada erg/cm^2 dir. Örneğin suyun yüzey gerilimi 20°C de $72,8$ dyne/cm veya $72,8$ erg/cm^2 olduğundan suyun yüzeyini 20°C de 1cm^2 genişletebilmek için $72,8$ erg'lik bir enerjiye veya 1cm boyunca sıvı yüzeyinde yer alan moleküller arası ilişkileri kesebilmek için $72,8$ dyne'lik bir kuvvete ihtiyaç var demektir. Bir sıvının yüzey gerilimi çeşitli metotlarla ölçülebilir. Bu metotlardan en yaygın olarak kullanılanları; kapiler yükselme ve damla ağırlığı yöntemleridir.

Damla ağırlığı metodu; Bu metoda göre kılcal bir borudan düşen damlanın ağırlığı mg , tam düşme anında borunun çevresindeki sıvının yüzey gerilim kuvvetine eşit olacaktır [68].

$$2\pi r\gamma = mg \quad (1.4)$$

$$\gamma = mg / 2\pi r \quad (1.5)$$

Fakat damlanın düşüş anı fotoğrafları alındığında damlanın boru ile sıvının tam birleştiği yerden kopmadığı düşen damla ile borunun ucu arasında bir miktar sıvı kaldığı gözlenmiştir. Bu bakımdan yapılan araştırmalar yukarıdaki bağıntı yerine;

$$\gamma = F (mg / r) \quad (1.6)$$

eşitliğinin daha geçerli olduğunu göstermiştir. Buradaki F değeri $r/V^{1/3}$ terimiyle orantılıdır. Sabit hacimde bir sıvının yüzey gerilimini Traube Stalogrametresi ile ölçmek için, tüpün ucundaki bir kılcal borudan sıvı serbest düşmeye bırakılır ve düşen damlalar sayılır. Eğer aynı hacimde verilen bir karşılaştırma sıvısı ile deneme yapılırsa, bilinmeyen sıvının yüzey gerilimi F faktörleri birbirine eşit kabul edilerek;

$$\gamma_1 = \gamma_2 (m_1 / m_2) \quad (1.7)$$

veya;

$$\gamma_1 = \gamma_2 (n_1 \cdot d_1 / n_2 \cdot d_2) \quad (1.8)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Buradaki n_1 ve n_2 , d_1 ve d_2 yoğunluklarına sahip sıvıların V hacmindeki Stalagmometreden damlatılarak sayılan damla sayısıdır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde selüloz elyafın kullanıldığı termoplastik esaslı biyobozunur veya biyobozunur olmayan polimer kompozitlerle ilgili seçilmiş çalışmalardan örnekler özetlenmiştir.

Literatürde, doğal elyaf takviyeli termoplastik matrisli kompozitlerin üretimi, karakterizasyonu ve elyaf yüzey işleme ile ilgili yapılan çalışmalar incelenmiştir. Bu çalışmalardan, tez çalışması kapsamında çalışılan matrislerin kullanıldığı, bu matrislerin doğal elyaf ile ara yüzey yapışmasının incelendiği ve üretilen kompozitlerin karakterizasyonunu içeren önemli bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Pickering ve arkadaşları, kenevir liflerinin beyaz çürükçül funguslar ve enzimatik işleme demetinden ayrılması ve PP matris ile daha iyi bağlanmasını incelemişler [69,70]. Elde edilen sonuçlar, enzimatik işlem uygulanmayan fiber matris arasındaki bağlanma kuvvetinin enzimatik işlem uygulanan fiber matris bağlanma kuvvetinden daha az olduğunu göstermiştir. Buda beyaz çürükçül fungus muamelesi sayesinde elyaf ve PP matris arasında bir bağ oluştuğunu doğrulamaktadır. Sonuç olarak kompozitin çekme dayanımı karşılaştırıldığında enzimatik işlemlili yapının 42 MPa olduğu ve işlem görmemiş kompozite oranla dayanımının %19 arttığı gözlenmiştir.

Mohanty ve arkadaşları, jüt/poliamid ve jüt/biyopolimer kompozitleri üzerine alkali yüzey modifikasyonunun mekanik ve biyobozunurluğa etkisini incelemişler [71]. Elde edilen sonuçlarda kompozitlerin saf biyopolimere göre çekme dayanımının %50, eğilme dayanımının %30 ve darbe dayanımının ise %90 daha fazla olduğu gözlenmiştir. Ayrıca 150 gün sonra jüt/ biyopolimer kütlelerinde %50 azalma olduğu gözlenmiştir.

Aydın ve arkadaşları, Alkali işlem görmüş ketenin PLA/ keten kompoziti üzerindeki termal ve morfolojik özelliklerinin incelemişler [72]. Alkali işlem uygulanmamış PLA/keten kompozitlerinin elastik modülünün uygulanana göre yüksek çıktığı

gözlenmiştir. Bunun nedenin alkali işlem görmüş keten liflerinin yüzeyinin aşınmış olabileme ihtimali ve yada alkali işlem sonrası iyi yıkanmama sonucu kalan artığın PLA matrisine plastikleştirici etki yapması olarak açıklamışlardır.

Le Duigou ve arkadaşları, PLA/keten ara yüzey karakterizasyonu olarak mikro bağlanma test metodu kullanmışlar [73]. Bu işlemi yaparken farklı soğutma hızları ve termal stresi açığa çıkarmak için tavlama uygulamışlar. Bu işlemle yapı içinde fazla stres olduğu gözlenmiştir. Soğutma hızı düştüğünde arayüzey özelliklerinin geliştiği gözlenmiş. Keten liflerinin etrafında yüksek derecede kristal yapılar gözlenmiş. Buda kompozitin çekme özelliklerinin gelişmesini sağlamıştır.

Le Duigou ve arkadaşları, PLA/ keten kompozitlerinin deniz suyu etkisi altında mekanik özelliklerinin gelişmesini incelemişler [74]. Sonuçta bugün birçok otomobil panelinde kullanılan PP/keten kompozit ile karşılaştırıldığında dayanım özelliklerinden %50 daha fazla iyileştirildiğini bulmuşlardır. Ayrıca arayüzey geliştirilmesi için uygulanan asetonun, muamele edilmemiş ketenden farkının olmadığını gözlemlemişlerdir. Deniz suyu etkisine maruz kaldığında 40 °C de kompozitin dayanım özelliklerinin zayıfladığı hatta çatlaklardan keten liflerinin görüldüğü gözlenmiştir.

Huda ve arkadaşları, Silan muameleli ve talk katkılı PLA/geri dönüştürülmüş gazete kağıdı elyafı kompozitlerinde termal ve mekanik etkisini incelemişler [75]. Liflerin eklenmesi ile termal kararlılığın saf PLA'a göre arttığı gözlenmiştir. Isı dayanımının cam elyaf katkılı PLA kompozitleri ile kıyaslanabilir olduğu saptanmıştır. Ayrıca silan muameleli (132 MPa) örneklerin silansız (77 MPa) örneklere göre çekme ve darbe dayanımının yüksek olduğu gözlemlemişlerdir.

Bledzki ve arkadaşları, PLA/abaka ve yapay elyaf kompozitlerini PP /abaka ve yapay elyaf kompozitleri ile kıyaslamışlar [77]. Ağırlıkça %30 elyaf içeren kompozitin çekme dayanımının saf PLA'a göre 1,45 arttığı ve ağırlıkça %30 abaka içeren kompozitin hem elastik modülü hem de çekme dayanımının arttığı gözlenmiştir.

Nishino ve arkadaşları, alkali ve silan muamele edilmiş kenaf katkılı PLA kompozitlerinin mekanik ve dinamik özellikleri üzerinde çalışmışlar [80]. Alkali muamele edilmiş kenaf lifleri, ardından silan muamele edilerek, mekanik

özelliklerinin belirgin şekilde iyileştiğini gözlemlemişler. PLA kompozitlerinin özelliklerinin, işlem görmemiş PLA'ya göre arttığını, ayrıca young modülü (6,3 GPa), çekme mukavemeti (62 MPa) değerlerinin geleneksel kompozitlere göre yüksek olduğunu bulmuşlardır.

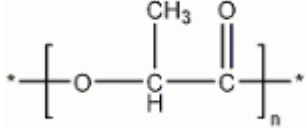
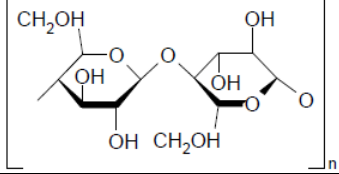
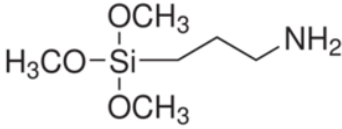
Literatürde yer alan çalışmalarda konvensiyonel polimerler (özellikle PP) ve PLA ile harmanlanmış doğal lif kompozitlerinin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi incelenmiştir. Ayrıca bunun için farklı yüzey işlemleri uygulanmıştır. Bu çalışmada literatürden farklı olarak ön işlem uygulanmış ketenler PLA çözeltisi ile kaplanarak, ön kaplama işleminin kompozitin mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

3. MALZEMELER VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Çalışmada kullanılan malzemeler hakkında detaylı açıklama, ‘Teorik Bilgi’ başlığı altında yapılmıştır. Tablo 3.1’de ise kullanılan malzemelerin genel özellikleri, kimyasal formülleri, kimyasal yapıları ve temin edildikleri firmalar belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Çalışma kapsamında kullanılan malzemelerin genel özellikleri, kimyasal formülleri, kimyasal yapıları ve temin edildikleri firmalar

Malzeme İsmi	Ticari Adı ve Kaynağı	Genel Özellikleri	Kimyasal Yapısı
Poli(laktik asit)	2002 D, Natureworks, USA	Erime sıcaklığı = 150-155 °C Camsı geçiş sıcaklığı = ~60 °C $M_A = 186000$ g/mol	
Keten	Yerel Üreticiler	Özgül Ağ: 1,4 g/cm ³	
Sodyum Hidroksit	Albar Kimya İzmit	$M_A = 39,99$ g/mol	NaOH
Etil Alkol	Albar Kimya İzmit	$M_A = 46,07$ g/mol	C ₂ H ₅ OH
Kloroform	Albar Kimya İzmit	$M_A = 119,38$ g/mol	CHCl ₃
3-Aminopropil trimetoksi silan (APS)	A1100, Anhui Huishang International Ltd.	$M_A = 179,29$ g/mol	

3.2. Yöntem

3.2.1. Numune üretimi

3.2.1.1. Deneysel tasarım

Üç ana başlık altında toplanan çalışmanın ilk aşamasında keten elyaf NaOH ile alkali işleme tabi tutulmuş veya silan bağlayıcı (APS) ile muamele edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, modifiye edilmiş her bir keten türü ağırlıkça %5, %10 ve %15 oranında PLA içeren PLA/kloroform çözeltisi ile muamele edilerek elyafların PLA ile ön kaplanması sağlanmıştır.

Çalışmanın son aşamasında ise, ağırlıkça %15, %20 ve %25 oranlarında farklı yöntemlerle modifiye edilmiş keten içeren PLA bazlı kompozitler çift vidalı ekstrüder kullanılarak eriyik harmanlama tekniğiyle hazırlanmıştır.

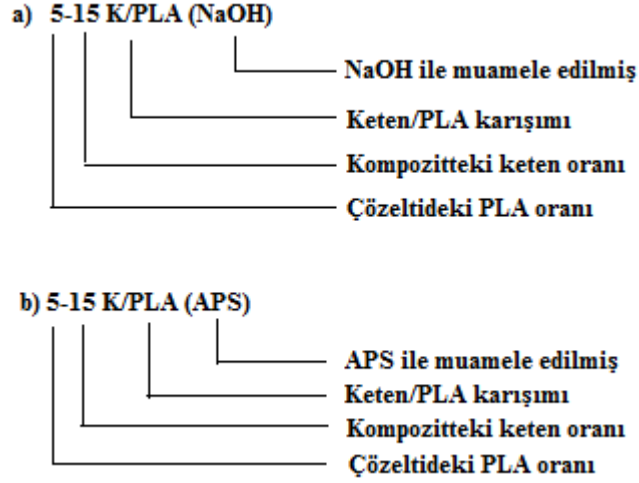
Çalışma kapsamında PLA/keten harmanlarında bulunan bileşenlerin ve karışım oranlarının harman özelliklerine etkileri incelenmiştir. Hazırlanan kompozitlere karakterizasyon aşamasında DSC, SEM, darbe ve çekme testleri yapılmıştır.

Üretilen kompozitlerin bileşimleri ve bunların nasıl isimlendirildiği Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Çalışmada üretilen kompozitlerin bileşimleri ve isimlendirme

Numune Kodu	Muamele türü/kaplama oranı(%)	Kompozitteki keten oranı (%)
PLA	-	-
0-15K/PLA (saf)	-/-	15
0-20K/PLA (saf)	-/-	20
0-25K/PLA (saf)	-/-	25
0-15K/PLA (NaOH)	NaOH/-	15
0-20K/PLA (NaOH)	NaOH/-	20
0-25K/PLA (NaOH)	NaOH/-	25
5-15K/PLA (NaOH)	NaOH/5	15
5-20K/PLA (NaOH)	NaOH/5	20
5-25K/PLA (NaOH)	NaOH/5	25
10-15K/PLA (NaOH)	NaOH/10	15
10-20K/PLA (NaOH)	NaOH/10	20
10-25K/PLA (NaOH)	NaOH/10	25
15-15K/PLA (NaOH)	NaOH/10	15
15-20K/PLA (NaOH)	NaOH/10	20
15-25K/PLA (NaOH)	NaOH/10	25
0-15K/PLA (APS)	APS/-	15
0-20K/PLA (APS)	APS/-	20
0-25K/PLA (APS)	APS/-	25
5-15K/PLA (APS)	APS/5	15
5-20K/PLA (APS)	APS/5	20
5-25K/PLA (APS)	APS/5	25
10-15K/PLA (APS)	APS/10	15
10-20K/PLA (APS)	APS/10	20
10-25K/PLA (APS)	APS/10	25
15-15K/PLA (APS)	APS/15	15
15-20K/PLA (APS)	APS/15	20
15-25K/PLA (APS)	APS/15	25

Çalışma kapsamında elde edilen numunelerdeki bileşen oranlarının daha rahat anlaşılabilmesi amacıyla numuneler kodlandırılmıştır. Şekil 3.1’de çalışmada hazırlanan kompozitlerin kodlandırılmasına yönelik örnekler gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Farklı kompozit türlerinin kodlandırılmasına yönelik örnekler

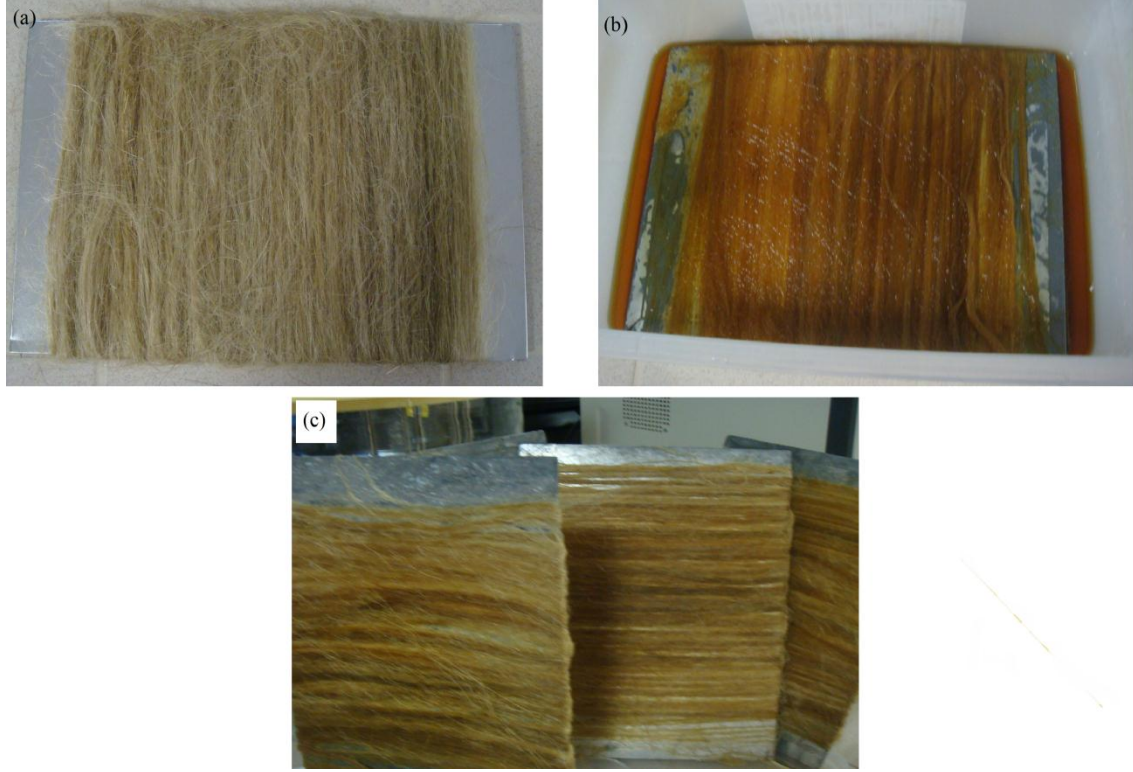
3.2.1.2. Keten elyafın modifikasyonu

Keten/polimer ara yüzeyini bağlanmaya uygun hale getirebilmek amacı ile keten liflerine alkali muamele ve silan bağlama işlemi yapılmıştır.

Alkali muamele öncesinde; keten lifleri yüzeyindeki yağda ve suda çözünür safsızlıklardan arındırmak için öncelikle etil alkol ile yıkanıp sonra su ile durulanmıştır. Bir çerçeve üzerine gergin şekilde sarılan yıkanmış liflerin üzerine her 50 gr elyaf için %10'luk 1 lt NaOH çözeltisi eklenip 30 dakika bekletilmiştir. Ardından ketenler fazlaca su ile durulanıp oda sıcaklığında bir gün bekletildikten sonra 80 °C etüvde bir gün daha kurutulmuştur.

Silan bağlama aşamasında ise; keten lifler önce etil alkol ile yıkanıp su ile durulanmıştır. Ağırlıkça %60 etanol içeren sulu çözeltiliye %5 oranında APS (3-Aminopropil trimetoksi silan) ilave edilerek silan çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiliye daldırılan ketenler 45 dakika çözeltilde bekletildikten sonra 65 °C'deki etüvde 8 saat kürlendirilmiş sonrasında da tekrar yıkanarak 80 °C'de etüvde 48 saat

boyunca tekrar kurutulmuştur. Muamele görmüş ve görmemiş keten örneklerinin fotoğrafları Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. a) Muamele edilmemiş keten, b) Alkali muamele edilmiş keten, c) Oda sıcaklığında kurutulmuş keten

3.2.1.3. Keten elyafın PLA ile ön kaplanması

Ön kaplama işlemi, muamele edilmiş ketenlerin üzerine polimer çözeltisinin dökülmesi ile yapılmıştır. Kloroformun uçup, elyafların polimer ile kaplanması için oda sıcaklığında 48 saat beklenmiştir. Ardından PLA ile kaplanan ketenler 0,5 cm uzunluğunda küçük parçalara kesilmiştir. Bu işlemin her aşamasını gösteren fotoğraflar Şekil 3.3’de gösterilmektedir.

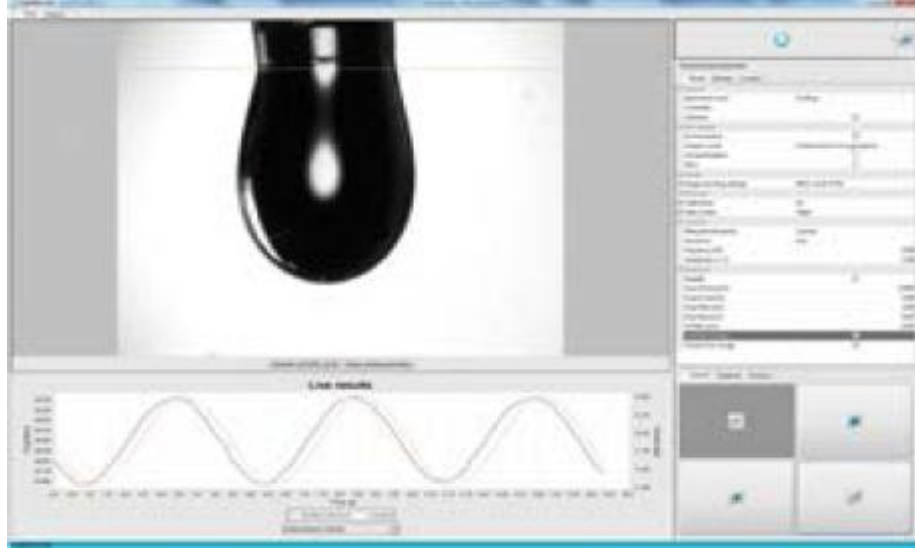


Şekil 3.3. a)PLA kaplanan keten plakası, b) PLA kaplanan plakanın şerit halinde kesimi, c) 0,5 cm uzunluğunda kırılmış PLA kaplı keten

3.2.2. Elyafların karakterizasyonu

3.2.2.1. Yüzey gerilimi ölçümü

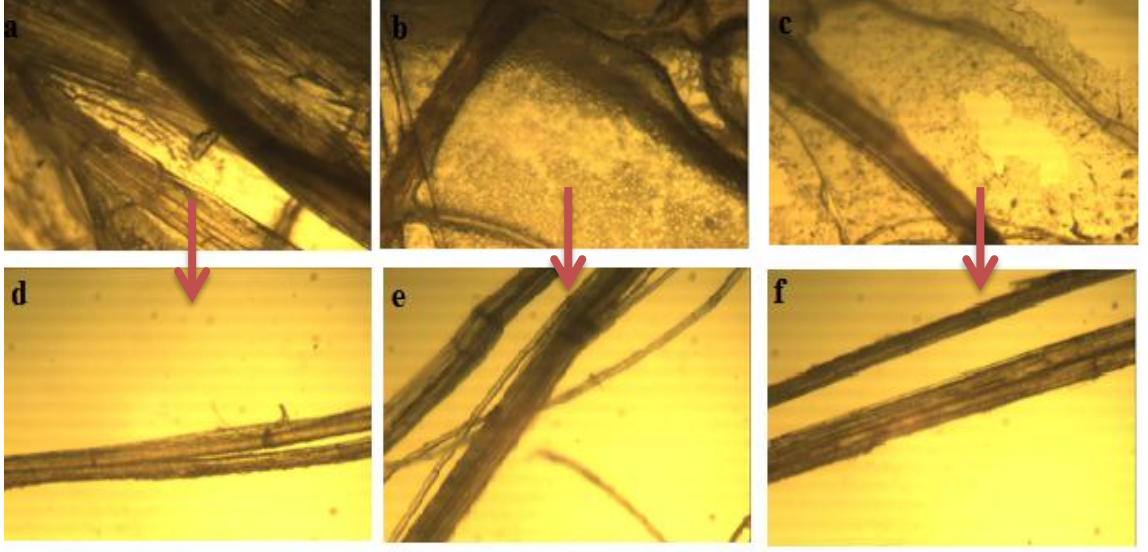
Hazırlanan 3 farklı PLA/kloroform çözeltisinin damlacık tekniği ile yüzey gerilimleri ölçülmüştür. Kullanılan cihaz Attension (Biolin Scientific AB) marka, ThetaLite TL101 Optical Tensiometer model cihazdır. Yüzey gerilimi ölçümü için polimer çözeltisi şırınga ucunda damla formuna getirilmiş ve 5 sn içerisinde dijital kamera (Imaging Source) ile fotoğraflanmıştır. Her ölçüm en az üç kez tekrarlanıp, ortalamaları alınmıştır. Elde edilen fotoğraflardan polimer çözeltisinin yüzey gerilimi bölüm 1.3.5’de anlatılan yöntem ile yazılım yardımıyla hesaplanmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Temas açısı ölçümü ve hesaplanmasında kullanılan program

3.2.2.2. Kaplanan ketendeki PLA oranının tayini

İşlem görmüş ketenler farklı oranlarda PLA çözeltisi ile kaplandıktan sonra, farklı oranlarda PLA ile karıştırılarak enjeksiyonlu kalıplama işlemine geçmeden önce ketendeki kaplı polimer miktarının önceden tayin edilmesi gerekmektedir. Buradaki amaç farklı kaplama oranlarında yüzeye tutunan PLA oranının belirlenmesidir. Öncelikle %5, %10 ve %15 PLA kaplanmış ketenlerden belirli miktarlarda tartılmıştır. Daha sonra tartılan PLA kaplı ketenler kloroform çözeltisi içinde 6 saat bekletilmiştir. Ketenlerin üstünden polimer çözüldükten sonra keten elyaf tekrar yıkanıp oda sıcaklığında kurutulup, tekrar tartılmıştır. İlk ve son tartım farkından %5, %10 ve %15 PLA kaplanan ketenlerdeki PLA oranı yüzde oransal olarak hesaplanmıştır (Tablo 3.3). Şekil 3.5’de çözülmeye önce ve sonra olarak PLA kaplı ketenlerin görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.5. a) %5 PLA çözeltisi kaplanmış keten b) %10 PLA çözeltisi kaplanmış keten c) %15 PLA çözeltisi kaplanmış keten d) %5 kaplamadan arındırılmış keten e) %10 kaplamadan arındırılmış keten f) %15 kaplamadan arındırılmış keten

Tablo 3.3. Kaplama yapılan ketenlerdeki PLA oranı

Kaplama çözeltisindeki PLA oranı (%)	Kaplanmış ketendeki PLA oranı (%)
5	43
10	50
15	52

3.2.3. Eriyik harmanlama ile PLA/keten kompozitlerin hazırlanması

Çalışmada PLA ve keten elyafın harmanlanması amacıyla DSM Xplore 15 ml Micro-compounder (mikro-harmanlayıcı) marka aynı yönde dönen çift vidalı dikey yönlü mini ekstrüder kullanılmıştır. Cihaz hakkında detaylı bilgi “Teorik Bilgi” başlığı altında sayfa 26’da verilmiştir.

PLA/keten harmanlarının hazırlanması esnasındaki proses koşulları; 100 rpm vida hızı, 200 °C kovan sıcaklığı ve 3 dakika alıkonma süresidir. Ayrıca PLA’nın ısı karşısında termal oksidatif bozunmasını önlemek amacı ile kovana sürekli argon gazı beslenmiştir.

3.2.3.1. Enjeksiyonlu kalıplama

Bu çalışmada enjeksiyonlu kalıplama cihazı olarak DSM Xplore 12 ml Injection Molding cihazı kullanılmıştır. Cihaz hakkında detaylı bilgi “Teorik Bilgi” başlığı altında (1.2.2) verilmiştir. PLA/keten harmanlarının kalıplanma esnasındaki proses koşulları; 8 bar kalıplama basıncı, 30 °C kalıp sıcaklığı ve 190 °C eriyik sıcaklığıdır.

3.2.4. PLA/keten harmanların karakterizasyonu

3.2.4.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Çalışma kapsamındaki diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri Mettler Toledo DSC1 Star System cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Farklı oranlarda keten ile harmanlanmış PLA kompozitlerin termal analizleri esnasında 20 °C/dak’lık ısıtma hızları uygulanmıştır. Bütün numunelerin analizi 25–180 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Analizler esnasında sisteme 80 ml/dak hacimsel akış hızında azot ve 200 ml/dak hacimsel akış hızında kuru hava beslemesi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerin ardından paket program yardımıyla numunelerin camsı geçiş sıcaklığı değerleri (T_g), soğuk kristallenme sıcaklığı değerleri (T_c), erime sıcaklığı değerleri (T_m) ve bu geçişler esnasındaki entalpi değerleri (ΔH_m) değerleri değerlendirilmiştir.

3.2.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Çalışma kapsamında elde edilen PLA/keten kompozitlerinin iç yapıları ve PLA/keten etkileşimi SEM analizi ile değerlendirilmiştir. SEM analizleri için darbe testi numunelerinin kırılma yüzeyleri kullanılmıştır. Analiz öncesi örnekler altın ile kaplanmıştır.

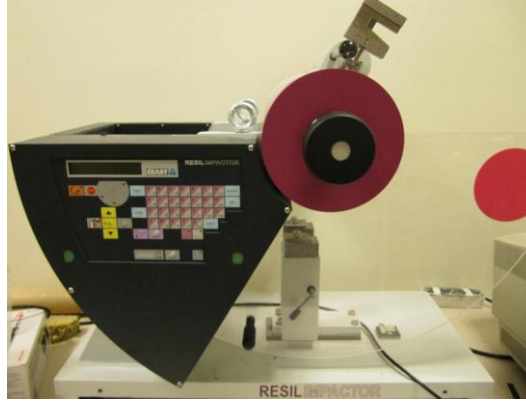
3.2.4.3. Çekme testi

Numunelerin çekme testleri, 10 mm/dak çekme hızında, 5 kN yük hücresi ile işleyen Zwick Roell Z005 marka çekme cihazında gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen testlerin ardından elde edilen gerilim-% uzama eğrilerinden numunelerin çekme dayanımı, kopma anındaki uzama ve elastik modülü değerleri

paket program yardımıyla elde edilmiştir. Her bir harman türünden en az 5 paralel test yapılarak, ortalama değerleri raporlanmıştır.

3.2.4.4. Darbe testi

Numunelerin darbe dayanımları, Ceast Resil Impactor marka darbe testi cihazı ile elde edilmiştir (Şekil 3.6). Charpy modunda örnek yerleştirme bölgesine sahip olan cihazda, 150 derecelik açı ile bırakılan 4J'luk sarkaç bulunmaktadır. Çalışma kapsamında analiz edilen bütün numunelere 45 derecelik açı ile 2 mm'lik V-çentik açılmıştır. Her bir harman türünden en az 5 paralel test yapılarak, ortalama değerleri raporlanmıştır.



Şekil 3.6. Çalışma kapsamında kullanılan Ceast Resil Impactor marka darbe testi cihazının genel görünümü

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında elde edilen bulgular iki ana bölümde ele alınmıştır. İlk bölümde, alkali muamele edilmiş keten liflerinin farklı oranlarda PLA çözeltisi kaplanması ile hazırlanmış kompozitlerin mekanik özelliklere etkisi tartışılmıştır. İkinci bölümde, silan (APS) muamele edilmiş keten liflerinin farklı oranlarda PLA çözeltisi kaplanması ile hazırlanmış kompozitlerin mekanik özelliklere etkisi tartışılmıştır.

Kompozitlerin özelliklerinin tartışılmasından önce elyafların ön kaplanması ile ilgili özellikleri ele alınmıştır.

4.1. Ön kaplama çözeltilerinin özellikleri

Bu bölümde ön kaplama işlemi için kullanılmış olan PLA/kloroform çözeltilerinin yüzey gerilimleri ve viskoziteleri verilmektedir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1 . PLA/kloroform çözeltisinin yüzey enerjisi değerleri

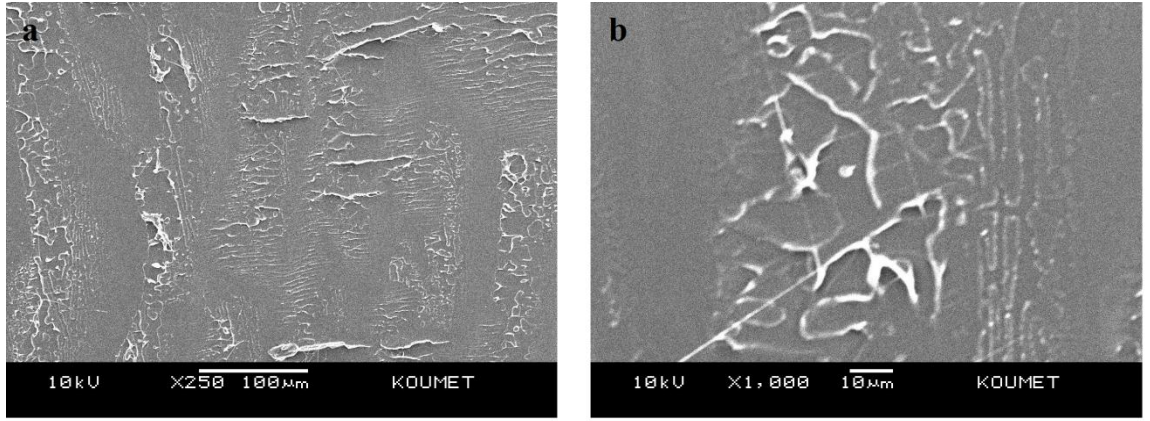
Çözeltideki PLA oranı (%)	Yüzey serbest enerjisi (mJ/m ²)	Viskozite (cp) (23°C)
5	30,3	60
10	37,3	260
15	136,2	820

Tablo 4.1'deki yüzey enerjisi değerlerine bakıldığında çözeltideki PLA oranı arttıkça yüzey enerjisinin arttığı gözlenmiştir. Buradan PLA oranı yüksek olan çözeltilerin keten elyaf yüzeyi ile daha çok etkileşebilme potansiyeline sahip olduğu söylenebilir. Ancak polimer oranı arttıkça üstel olarak artan viskozite sebebiyle, polimer çözeltisinin liflerin arasına girmesi zorlaşacaktır. Bu iki durum birbirleriyle yarışan faktörlerdir.

4.2. Alkali işlem görmüş keten/PLA kompozitlerinin özellikleri

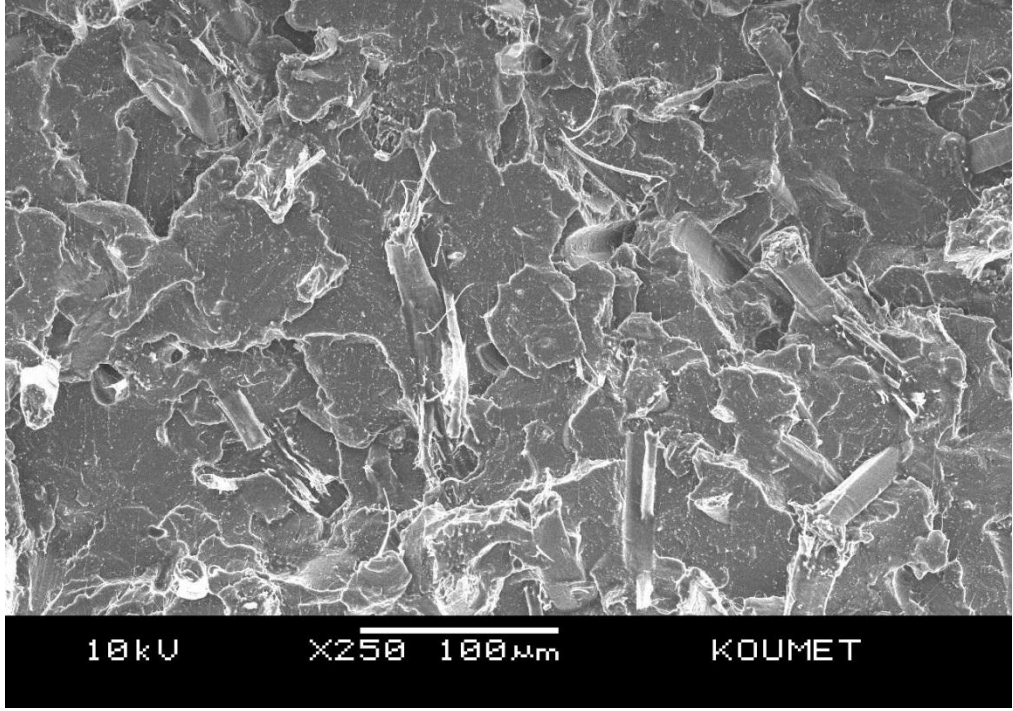
4.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

Başta mekanik özellikler olmak üzere, polimer harmanlarının birçok özelliği morfolojik yapıları ile doğrudan ilişkilidir. Bu sebeple örneklerin iç yapıları darbe testi sonucu elden edilen kırılma yüzeylerinden SEM fotoğrafları çekilerek incelenmiştir. Saf PLA'nın kırılma yüzeyi morfolojisi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Saf PLA, darbe koşullarında gevrek kırılma davranışı sergilemektedir. Bu davranış, kırılma yüzeyindeki derin çatlaklar ile ayrılmış pürüzsüz bölgelerden de anlaşılmaktadır.

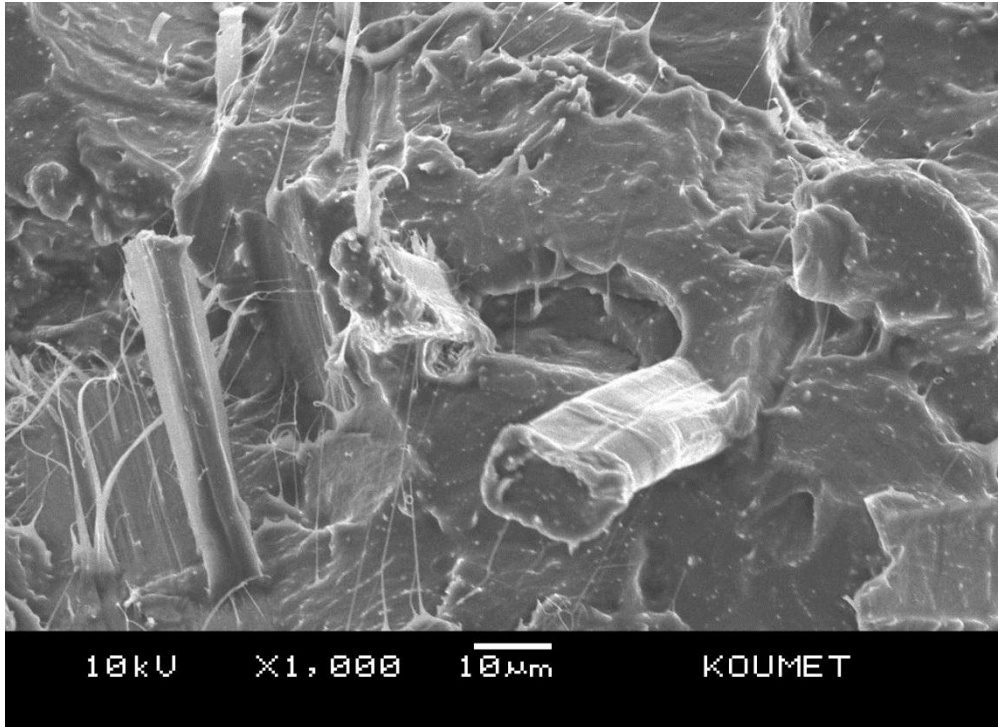


Şekil 4.1. Saf PLA SEM görüntüleri (a) X250, (b) X1000

Şekil 4.2'de alkali muamele edilmemiş ve polimer ile kaplanmamış keten ile hazırlanan kompozitlerin SEM görüntüleri gösterilmiştir. Burada herhangi bir muamele işlemi uygulanmayan keten liflerin yüzeylerinin temiz ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Ayrıca kırılma keten/polimer arayüzeyinde gerçekleşmiştir. Bu da muamele edilmemiş keten ve PLA arasındaki etkileşimin (yapışmanın) zayıf olduğunu göstermektedir. Ayrıca enjeksiyonlu kalıplama sırasında elyafların akma doğrultusunda kısmen yönlendiği de yine SEM fotoğrafından görülmektedir.

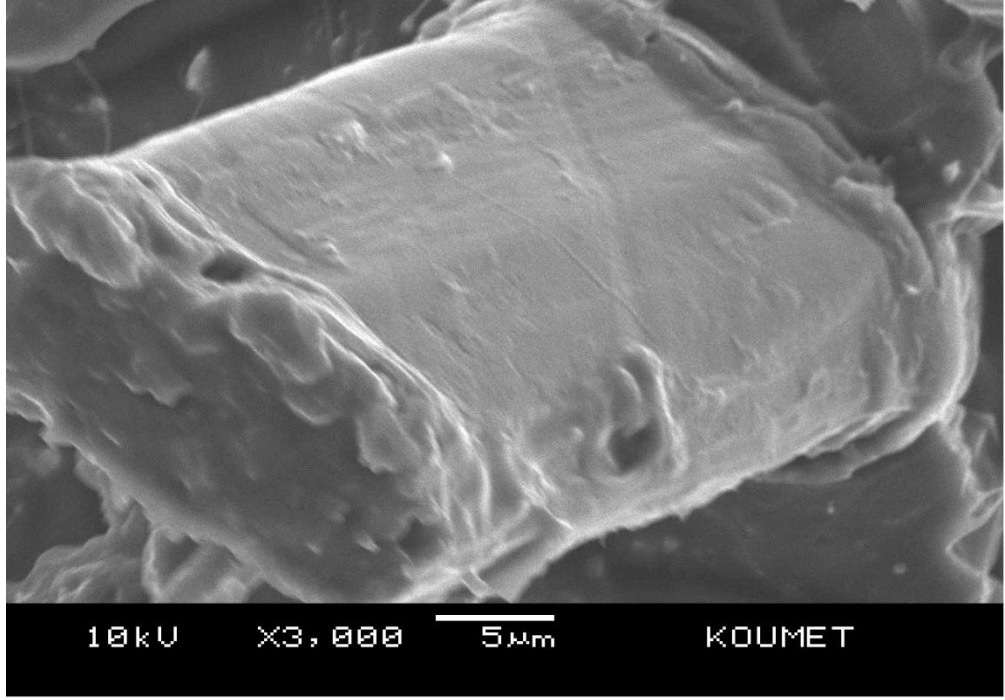


(a)



(b)

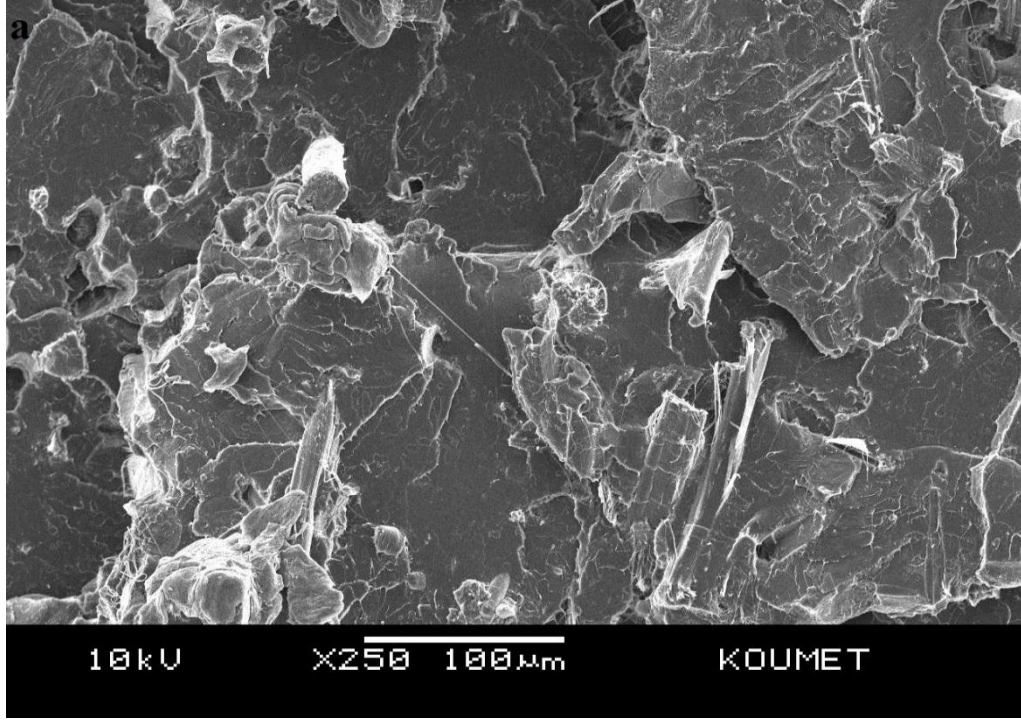
Şekil 4.2. 0-15K/PLA (saf) numunesinin SEM görüntüleri (a) X250, (b) X1000



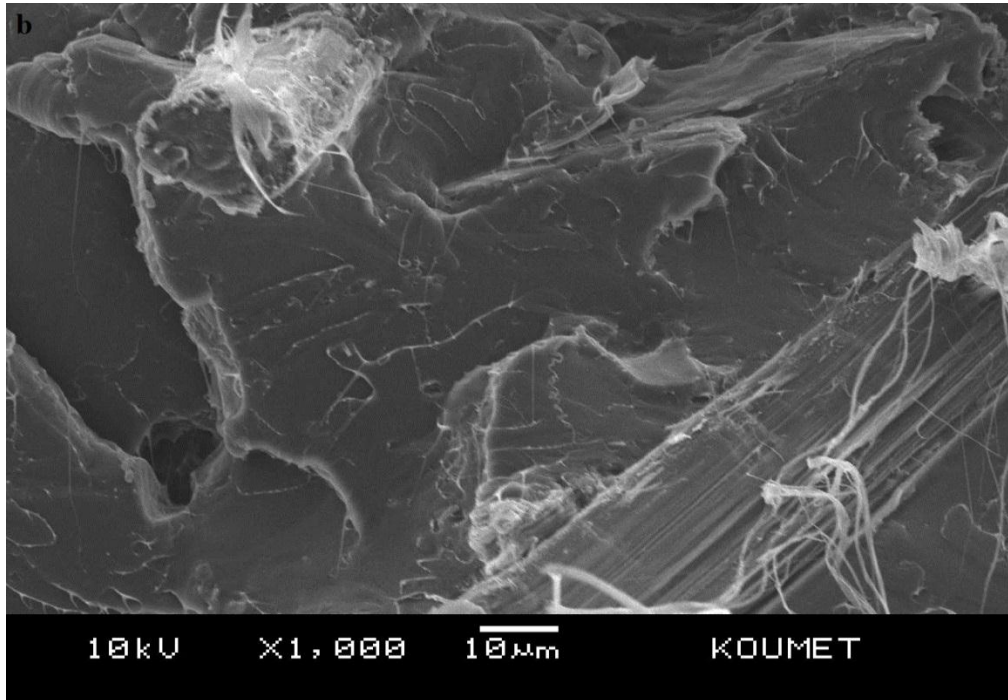
(c)

Şekil 4.2. (Devam) 0-15K/PLA (saf) numunesinin SEM görüntüleri (c) X3000

Şekil 4.3'te alkali muamale edilmiş ancak polimer ile kaplanmamış elyaflarla hazırlanan kompozitlerin SEM fotoğrafları verilmektedir. Alkali muamele edilmiş keten elyaf /PLA kompozitlerinin kırılma yüzeylerinin, alkali muamele edilmemiş keten elyaf/PLA kırılma yüzeylerinden farklı olduğu görülmektedir. Alkali muamele edilen keten elyaf yüzeyinin daha fazla lifli yapıya sahip olduğu, muamele edilmemiş keten elyafın ise bir bütün halinde kaldığı görülmektedir. Lifleşme, polimer/elyaf arayüzey alanının artmasına ve stres transferinin daha etkin gerçekleşmesine sebep olabilir, böylelikle mekanik özelliklerde bir artışa yol açabilir. Ancak, bir dezavantaj olarak da lifleşme sırasında elyafın üzerinde oluşan kusurlar sebebiyle elyafın yük taşıma kabiliyeti azalabilecektir. Ayrıca elyaf yüzeyinin pürüzsüz ve temiz olması, elyaf ile polimer arasındaki etkileşimin zayıf olduğunun da bir göstergesidir. Buna ek olarak Şekil 4.3.(c)'de gösterilen, elyaf ile polimer arasında meydana gelen boşluk da zayıf etkileşimin ispatı niteliğindedir.

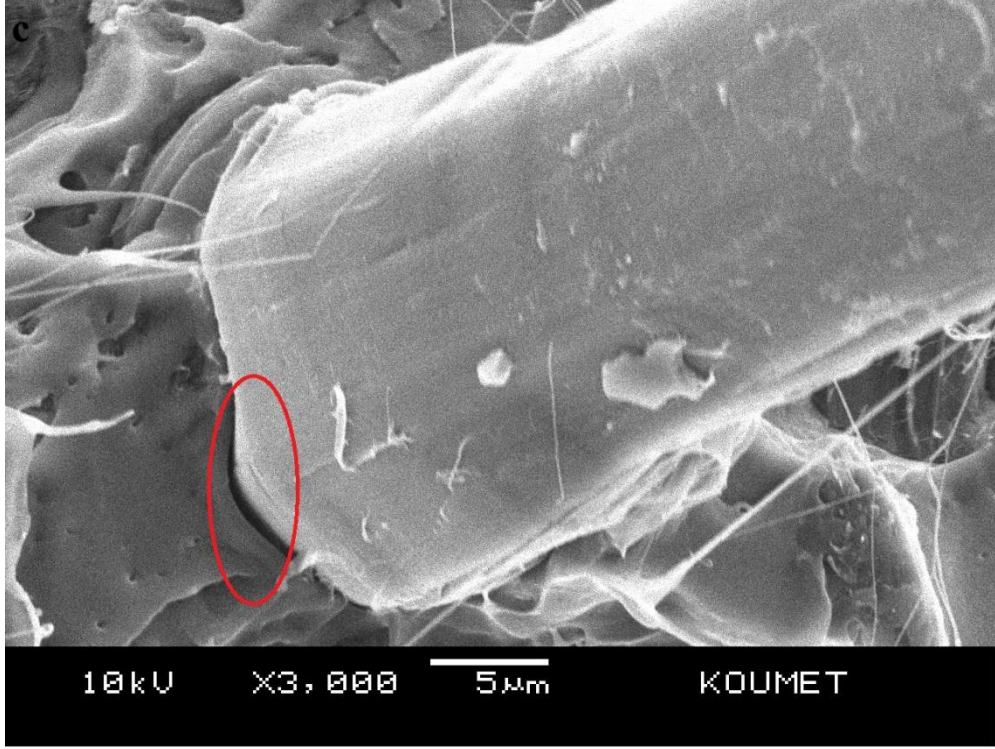


(a)



(b)

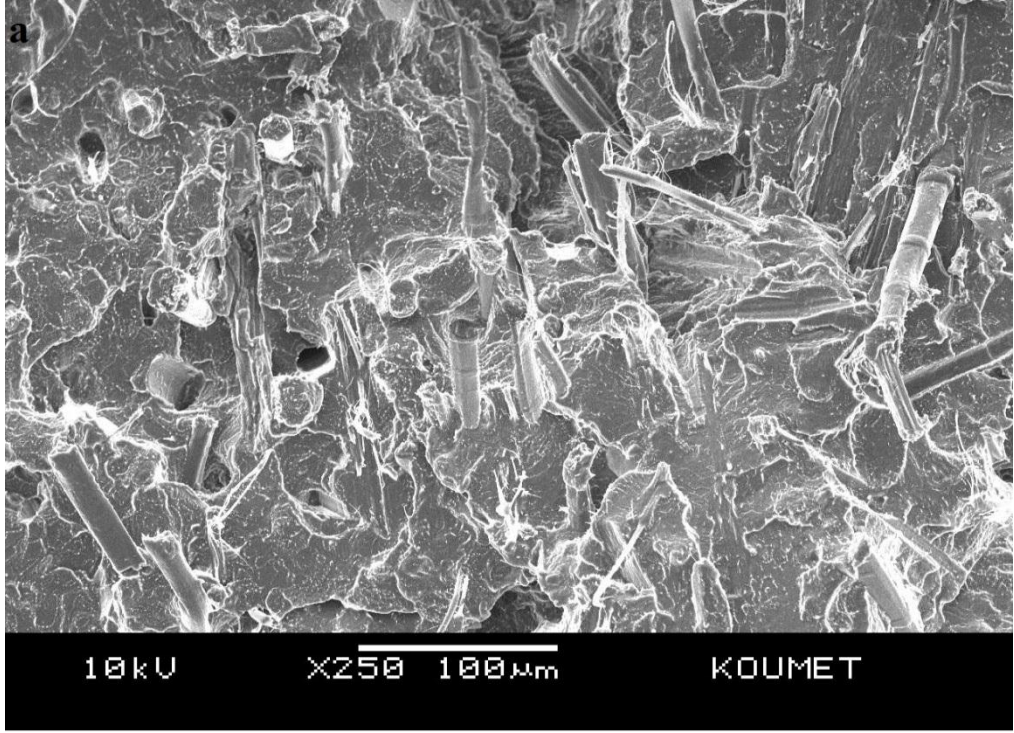
Şekil 4.3. 0-15K/PLA (NaOH) numunesinin SEM görüntüleri (a) X250, (b) X1000



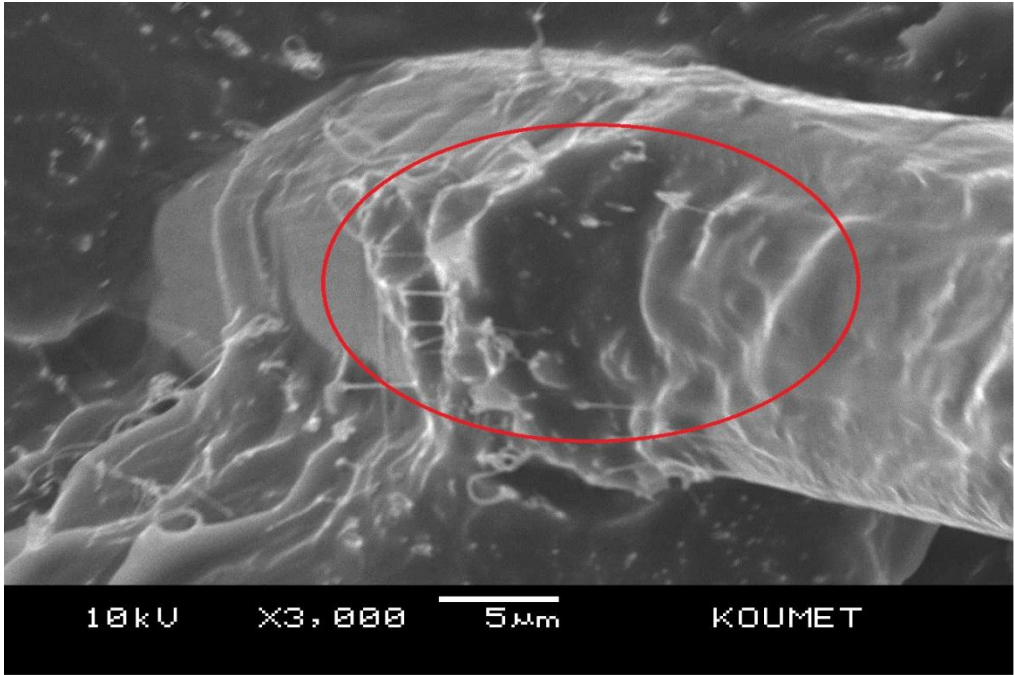
(c)

Şekil 4.3. (Devam) 0-15K/PLA (NaOH) numunesinin SEM görüntüleri
(c) X3000

Şekil 4.4'de yüzeyi PLA ile ön kaplanmış ve alkali işleme tabi tutulmuş (10-15K/PLA (NaOH)) keten elyaf ile hazırlanan PLA matrisli kompozitlerin SEM fotoğrafları verilmiştir. Bu fotoğraflar incelendiğinde keten elyaf ile hazırlanmış kompozitlerde elyaf ile polimer matris arasındaki boşluk gözlenmemektedir. Özellikle Şekil 4.3 (c) ve Şekil 4.4 (c) kıyaslandığında keten elyaf ile PLA matris arasındaki yapışma net olarak görülmektedir. Elyaf yüzeyleri ince bir tabaka polimer ile kaplanmış ve kırılma da bu arayüzeyde meydana gelmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.4. 10-15K/PLA (NaOH) numunesinin SEM görüntüleri (a) X250, (b) X3000

4.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Keten lifi – PLA karışımının erime sıcaklığı (T_m , °C), kristalizasyon sıcaklıkları (T_c , °C) ve erime entalpileri (ΔH_m , J/g) DSC analizleri sonucunda elde edilmiştir. Kompozitlerin kristalinite değerleri (χ_c %) denklem (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır [77].

$$\chi_c (\%) = ((\Delta H_m - \Delta H_c) / \varphi \Delta H_f) \times 100 \quad (4.1)$$

Bu formülde ΔH_m üretilen PLA kompozitin erime entalpisini, ΔH_c kristalizasyon entalpisini, ΔH_f saf kristalin polimer matris içinde erime entalpisini ve φ ise kompoziti oluşturan matrisin % miktarını ifade etmektedir. Hesaplamalarda ΔH_f değeri PLA için 93 J/g olarak alınmıştır [78]. Saf PLA, işlem görmemiş keten elyaf ve alkali işlem görmüş yüzeyi ön kaplanmış keten elyaf ile hazırlanan karışımların DSC sonuçları Tablo 4.2’de görülmektedir. Seçilmiş DSC termogramları da Ek A’da verilmektedir.

Tablo 4.2. Alkali işlem görmüş keten/ PLA kompozitlerinin DSC termal geçiş değerleri

Numune Kodu	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	χ_c (%)
PLA	67,8	-	-	-
0-15K/PLA (saf)	66,3	132,3	149,6	3,0
0-20K/PLA (saf)	65,4	129,9	149,3	3,3
0-25K/PLA (saf)	66,6	129,9	148,7	4,4
0-15K/PLA (NaOH)	65,9	131,8	152,9	0,3
0-20K/PLA (NaOH)	67,0	128,0	151,2	7,7
0-25K/PLA (NaOH)	66,8	130,0	148,8	7,9
5-15K/PLA (NaOH)	66,3	130,3	152,2	10,1
5-20K/PLA (NaOH)	66,7	131,9	152,7	2,1
5-25K/PLA (NaOH)	65,5	124,5	150,2	16,9
10-15K/PLA (NaOH)	68,1	130,9	150,2	5,3
10-20K/PLA (NaOH)	64,6	125,5	152,3	8,2
10-25K/PLA (NaOH)	64,0	120,8	153,0	13,7
15-15K/PLA (NaOH)	64,2	129,6	151,6	5,7
15-20K/PLA (NaOH)	64,3	128,1	148,4	2,8
15-25K/PLA(NaOH)	65,5	127,0	147,6	10,6

Saf keten, alkali muamele edilmiş keten ve yüzeyi ön kaplanmış keten lifleri ile hazırlanan PLA kompozitlerinin DSC analizi sonuçları Tablo 4.2’de verilmektedir. Saf PLA’nın DSC eğrisinde sadece camsı geçiş sıcaklığı gözlenirken soğuk kristallenme ve erime davranışı gözlenmemiştir. Bu bulgu saf PLA’nın üretim koşullarında tamamen amorf fazda olduğunun bir göstergesidir. Saf PLA’ya işlem görmüş veya görmemiş keten elyaf ilavesinin Tg değeri üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Meydana gelen 1-2°C’lik değişimler deneysel hata sınırları içerisinde değerlendirilebilir.

Saf PLA’da soğuk kristallenme ve erime davranışı gözlenmezken PLA/keten kompozitlerinde, gözlenmektedir. Bu durum keten varlığında PLA’nın kristallenebildiğinin bir göstergesidir. Bu kristallenme davranışı keten ile PLA zincirlerinin eriyik fazında aralarındaki fiziksel etkileşimler sebebiyle PLA’nın heterojen (çekirdeklenerek) kristallenmesine sebep olmasından ileri gelmektedir. Genel bir eğilim olarak Tc değeri kompozit içerisindeki keten miktarındaki artışla düşmektedir. Bu durum keten miktarındaki artış ile çekirdeklenme yoğunluğunun artması şeklinde değerlendirilebilir. Ayrıca yine genel bir eğilim olarak Tc değerleri, ön kaplamada kullanılan polimer çözeltilisinin yoğunluğundaki artış ile paralel olarak azalmaktadır. Bu durum ise PLA ile keten elyaf arasındaki etkileşimin artması sebebiyle ketenin çekirdeklendirme etkinliğinin artışı olarak yorumlanabilir. Erime noktaları incelendiğinde ise keten miktarı artmasıyla erime noktalarının düştüğü görülmektedir. Bu düşüş, kristallerin erken oluşmaya başlamasına rağmen, keten elyaflar varlığında büyümediğini göstermektedir.

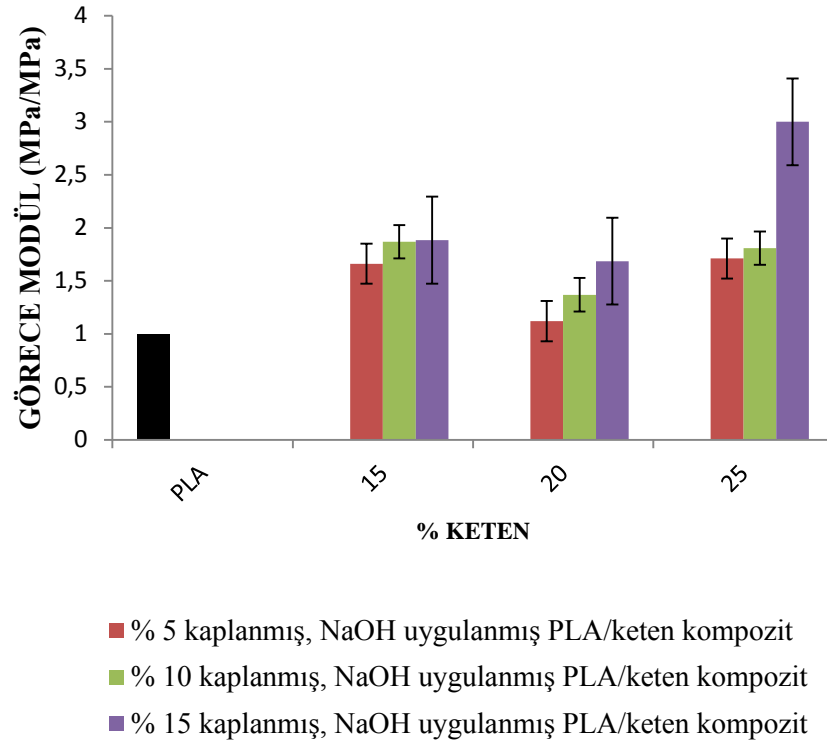
Saf keten, muamele edilmiş keten ve yüzeyi ön kaplanmış keten lifleri ile hazırlanan kompozitlerin denklem (4.1) ile hesaplanan kristalinite değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Öncelikle ilk dikkati çeken durumun kristalinite oranlarının düzenli bir eğilim sergilememesidir. Genel olarak sonuçlar incelendiğinde kompozitteki keten oranı arttıkça kristalizasyon derecesinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca alkali çözelti ile muamele edilmiş ketenle hazırlanan kompozitlerin edilmemiş keten kompozitlerine oranla kristalizasyon değerlerinin yüksek elde edildiği gözlenmiştir.

4.2.3. Çekme testi

Şekil 4.5’de kompozitlerin görece elastikiyet modülü değerlerinin keten miktarı ve ön kaplama oranı ile değişimi verilmiştir. Literatürde, sabit yükleme oranında yüksek modüllü takviye edici malzemelerin polimer matris içerisindeki dağılımlarının düzgünlüğü ile o kompozit yapının elastik modülü arasındaki korelasyon çeşitli araştırmacılar tarafından gösterilmiştir [31,32,61]. Bu bakımdan elastisite modülünün değerlendirilmesi ile matris içinde elyaf dağılımının ve bir başka deyişle matris-elyaf etkileşim arayüzeyinin genişliği hakkında bir karşılaştırma yapılabilir.

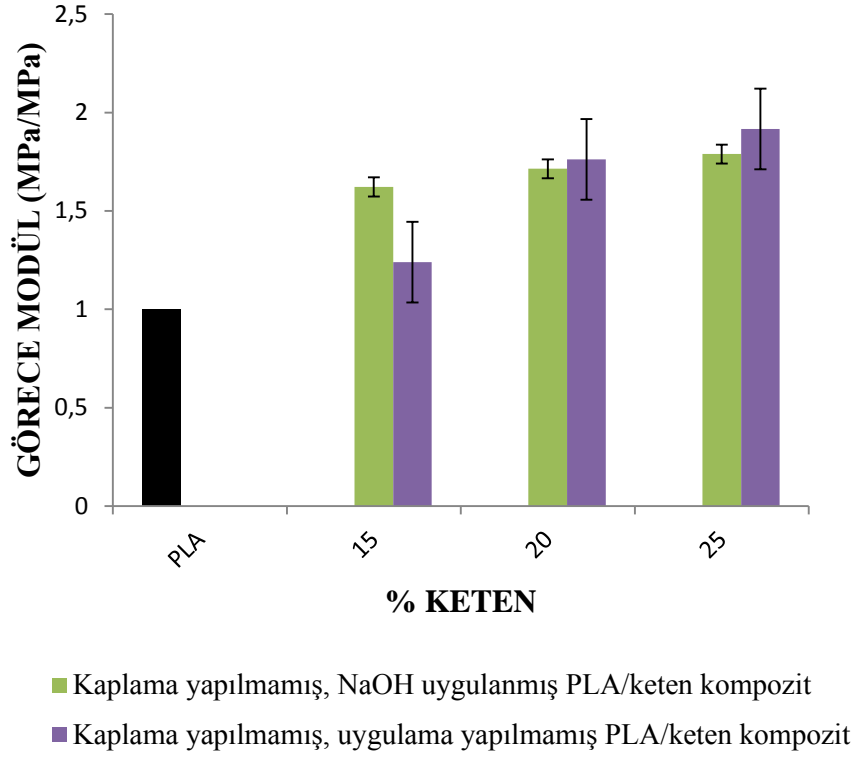
Genel bir eğilim olarak tüm keten/PLA karışımlarında keten elyaf miktarındaki artış ile modül değeri artmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü kompozitlerde modül değerinin değişimi “karışım kuralı” ile izah edilmektedir. Karışım kuralına göre modülü düşük bir matrise modülü yüksek bir ilave yapıldığında, oluşan harmanın modülü bileşenlerin hacimsel fraksiyonuna bağlı olarak artmaktadır. Bu kompozitlerde de keten, PLA’ya göre yüksek modüllü olduğundan, keten miktarı ile kompozitin modülü artmaktadır.

Ağırlıkça %15, %20, %25 oranlarında keten elyaf ilave edilmesi ile hazırlanan keten/PLA karışımlarının elastikiyet modülü değerlerinin, artan ön kaplama miktarı ile de arttığı gözlenmiştir. Artan kaplama oranı ile elastikiyet modülü değerindeki artışın sebebi, keten ve PLA ara yüzey etkileşiminin gelişmesi ve neticesinde PLA ile ketenin daha geniş bir yüzeyde temas etmesi olarak düşünülmektedir.



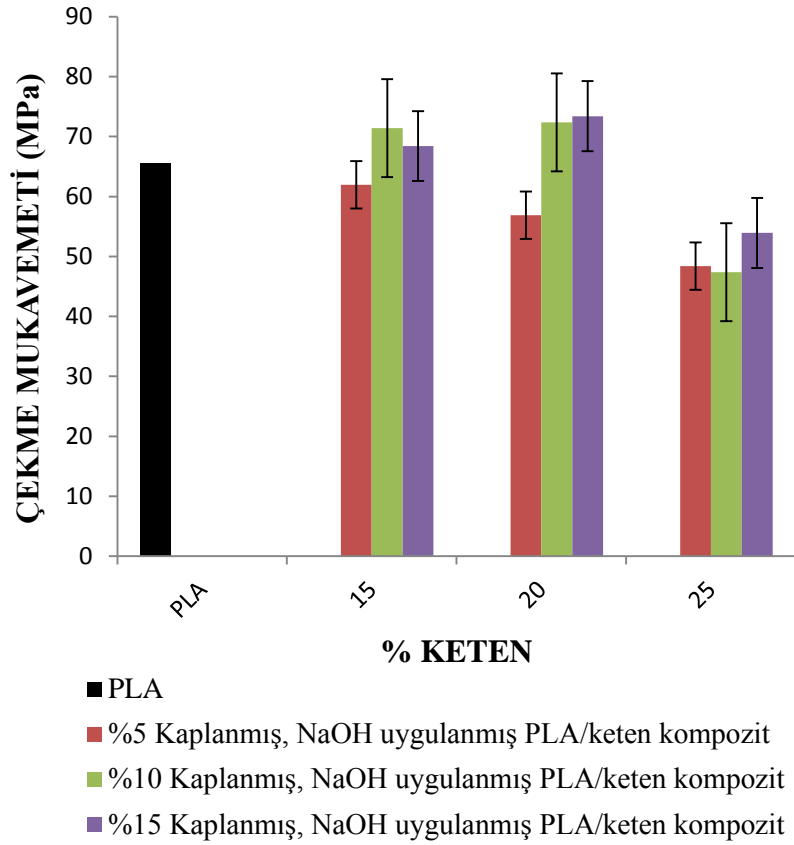
Şekil 4.5. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten /PLA kompozitlerinin elastikiyet modülü değerlerindeki değişim

Şekil 4.6'da ön kaplama yapılmamış keten ile hazırlanan kompozitlerin görece elastikiyet modülü değerlerinin keten miktarı ile değişimi verilmiştir. Ön kaplama yapılmamış, ağırlıkça %15, %20 ve %25 oranlarında keten elyaf ilave edilmesi ile hazırlanan keten/PLA karışımlarının elastikiyet modülü değerlerinin, artan keten miktarı ile de arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.5'deki oranlar ile kıyaslandığında ön kaplama yapılan kompozitlerin elastikiyet modülü değerlerinin yapılmayana göre yüksek olduğu gözlenmiştir. Örneğin %15 oranında ön kaplama yapılan ve ağırlıkça %25 keten içeren kompozitlerin görece elastikiyet modülü yaklaşık 3 (MPa/MPa, PLA'ya göre) iken, ön kaplama yapılmamış ve ağırlıkça %25 keten içeren kompozitin elastikiyet modülü değeri yaklaşık 1,78 değerinde olduğu gözlenmiştir. Ayrıca işlem görmemiş keten ile hazırlanan kompozitlerin elastikiyet modülü değerlerinin işlem görmüşlere oranla biraz daha fazla olduğu gözlenmiştir. Buda alkali muamele sırasında elyaf kristal yapılarının değiştiği ve elyaf modülünün belli oranda düştüğü gerçeği ile açıklanabilir [72].



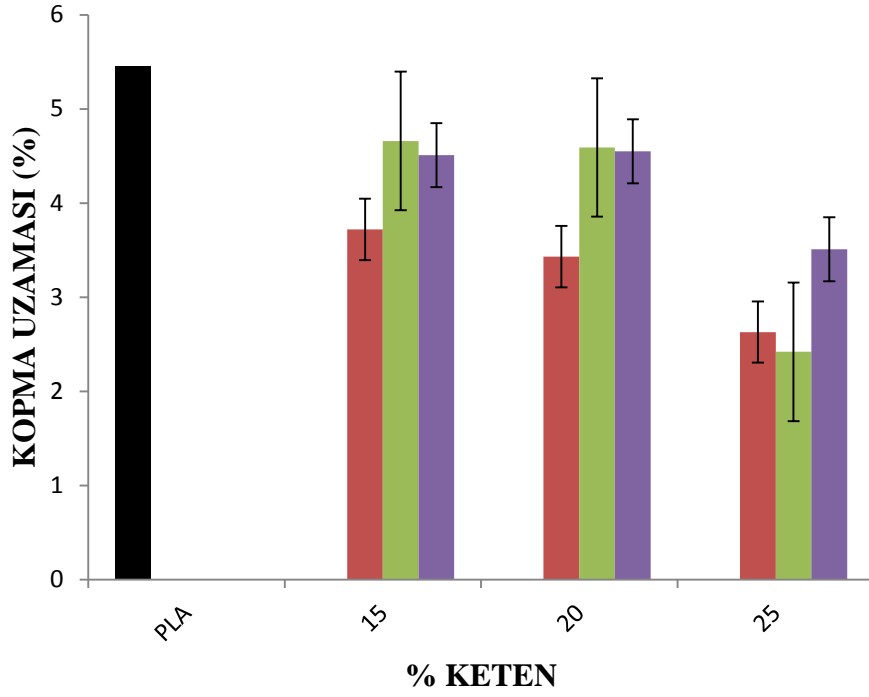
Şekil 4.6. Ön kaplama yapılmamış keten /PLA kompozitlerinin elastikiyet modülü değerlerindeki değişim

Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten elyafın ilave edilmesi ile hazırlanan keten/PLA karışımlarının çekme mukavemeti değerleri Şekil 4.7’de, çekme uzaması değerleri ise Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten/PLA karışımlarının çekme mukavemeti değerlerindeki değişim

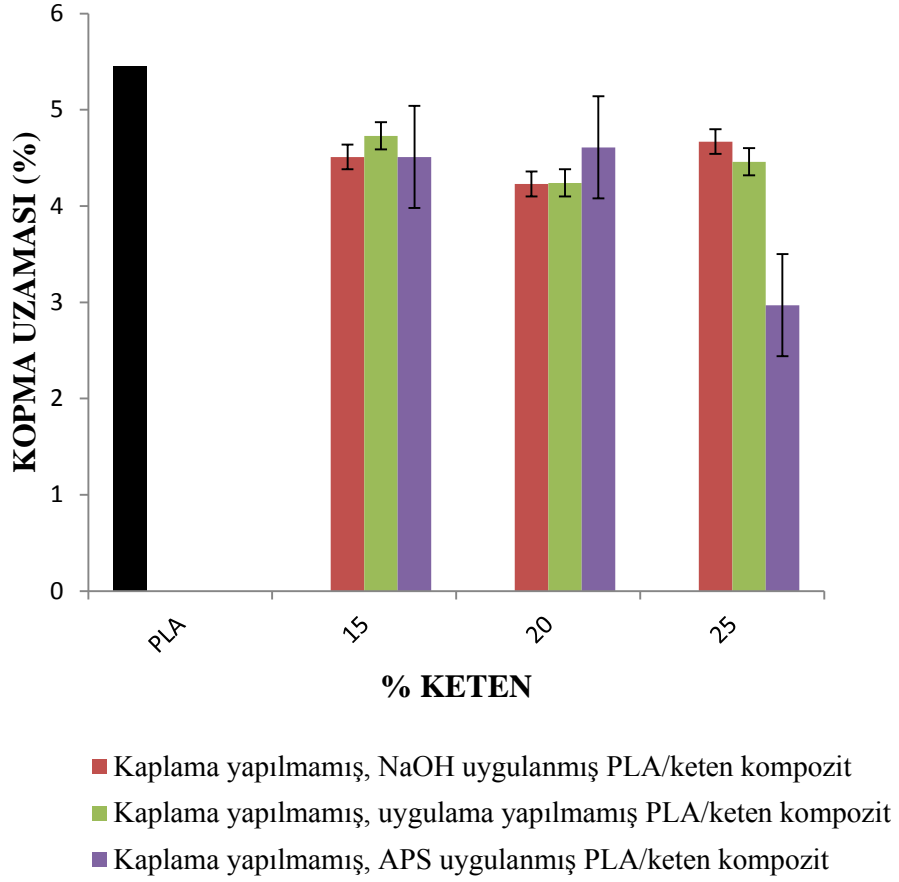
Saf PLA'nın kopma uzaması değeri %5,45'dir. İlave edilen keten miktarı sabit tutularak ön kaplamanın etkisi gözlemlendiğinde, artan ön kaplama oranı ile keten/PLA karışımlarının kopma uzaması değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Ön kaplama oranı sabit tutularak keten miktarının etkisi gözlemlendiğinde ise, artan keten miktarı ile kopma anındaki uzama değerlerinde önce bir artış (ağırlıkça %20 oranında keten ilavesi), sonra bir azalış (ağırlıkça %25 oranında keten ilavesi) gözlenmiştir.



- % 5 kaplanmış, NaOH uygulanmış PLA/keten kompozit
- % 10 kaplanmış, NaOH uygulanmış PLA/keten kompozit
- % 15 kaplanmış, NaOH uygulanmış PLA/keten kompozit

Şekil 4.8. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten/PLA karışımlarının kopma uzaması değerlerindeki değişim

Şekil 4.9’da ön kaplama yapılmamış keten ile hazırlanan kompozitlerin kopma uzaması değerlerinin keten miktarı ile değişimi verilmiştir. Ön kaplama yapılmamış, ağırlıkça %15, %20, %25 oranlarında keten elyaf ilave edilmesi ile hazırlanan keten/PLA karışımlarının kopma uzaması değerlerinin önce azaldığı (ağırlıkça %20 oranında NaOH muameleli keten ilavesi), sonra arttığı (ağırlıkça %25 oranında NaOH muameleli keten ilavesi) gözlenmiştir. Ayrıca işlem görmemiş keten ile hazırlanan kompozitlerin kopma uzaması değerlerinin işlem görmüşlere oranla genel olarak (ağırlıkça %20, %25 oranında NaOH muameleli keten ilavesi) az olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.9. Ön kaplama yapılmamış keten /PLA kompozitlerinin kopma uzaması değerlerindeki değişim

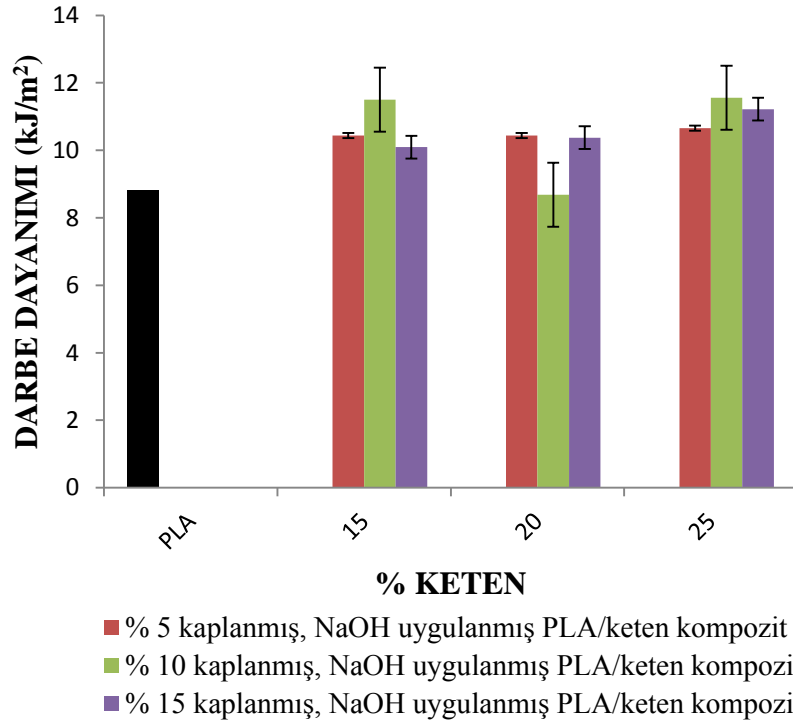
4.2.4. Darbe testi

Alkali muamele edilmiş keten ile hazırlanan, farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten ilave edilmesi ile hazırlanan keten/PLA karışımlarının çentikli Charpy darbe dayanımı değerleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

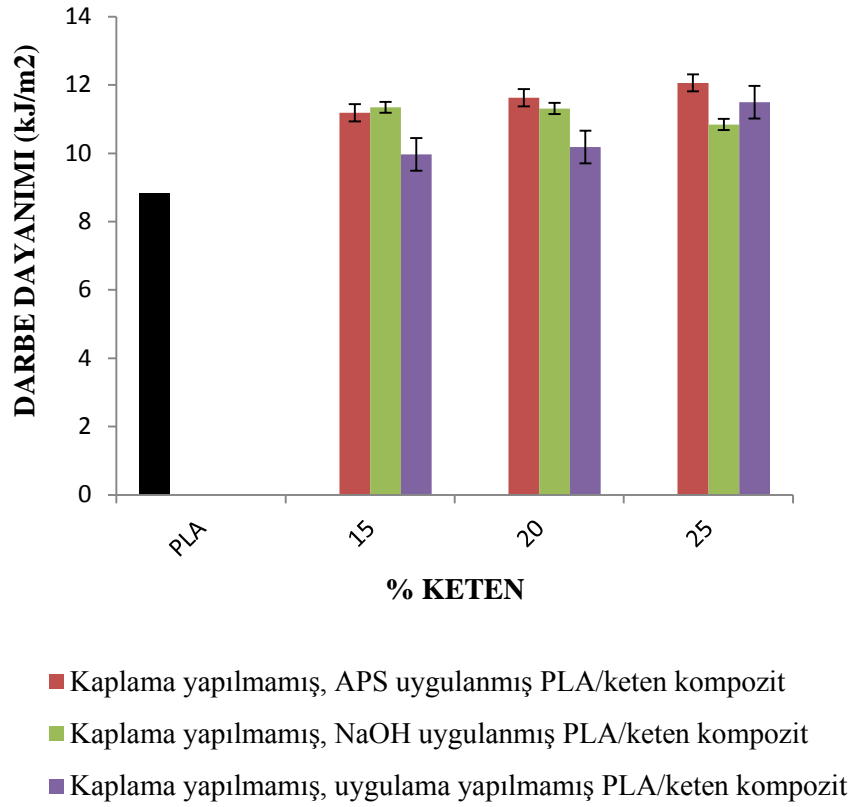
Saf PLA'nın darbe dayanımı değerinin $8,81 \text{ kJ/m}^2$ olarak ölçüldüğü göz önünde bulundurulursa, elde edilen bütün keten/PLA karışımlarının darbe dayanımı değerlerinin bu değerden yüksek olduğu görülmektedir. Keten yükleme oranı sabit tutulup, ön kaplama oranı ile darbe dayanımı değerleri incelendiğinde darbe dayanımının öncelikle arttığı (ağırlıkça %20 oranında NaOH muameleli keten ilavesi hariç), sonra azaldığı gözlenmiştir. Bu artış, ön kaplama ile fazlar arasındaki ara yüzey etkileşiminin gelişmesi sonucu keten elyafın PLA fazı içinde daha homojen dağılımlarına bağlanabilir. Bu durum SEM incelemesinde de gözlenmiştir. Ağırlıkça %20 oranında NaOH muameleli keten ilavesi olan karışımın sıra dışı durumu

kaplamanın homojen yapılamamasına bağlanabilir. Ön kaplama işlemi sabit tutulup karışımdaki keten oranının artması ile darbe değerinde çok fazla bir değişme gözlenmemiştir.

Şekil 4.11’de ön kaplama yapılmamış keten ile hazırlanan kompozitlerin Charpy darbe dayanımı değerlerinin keten miktarı ile değişimi verilmiştir. Ön kaplama yapılmamış, ağırlıkça %15, %20, %25 oranlarında NaOH muameleli keten elyaf karışımlarının darbe değerlerinin saf PLA’nın darbe değerine göre yaklaşık %40’a varan oranda arttığı fakat yükleme oranındaki artışın darbe değerlerini çok fazla etkilemediği gözlenmiştir. Ayrıca işlem görmemiş saf keten ile hazırlanmış karışımların darbe dayanımlarının alkali işlem görmüş karışımlardan düşük elde edildiği gözlenmiştir.



Şekil 4.10. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten/PLA karışımlarının çentikli Charpy darbe dayanımı değerlerindeki değişim

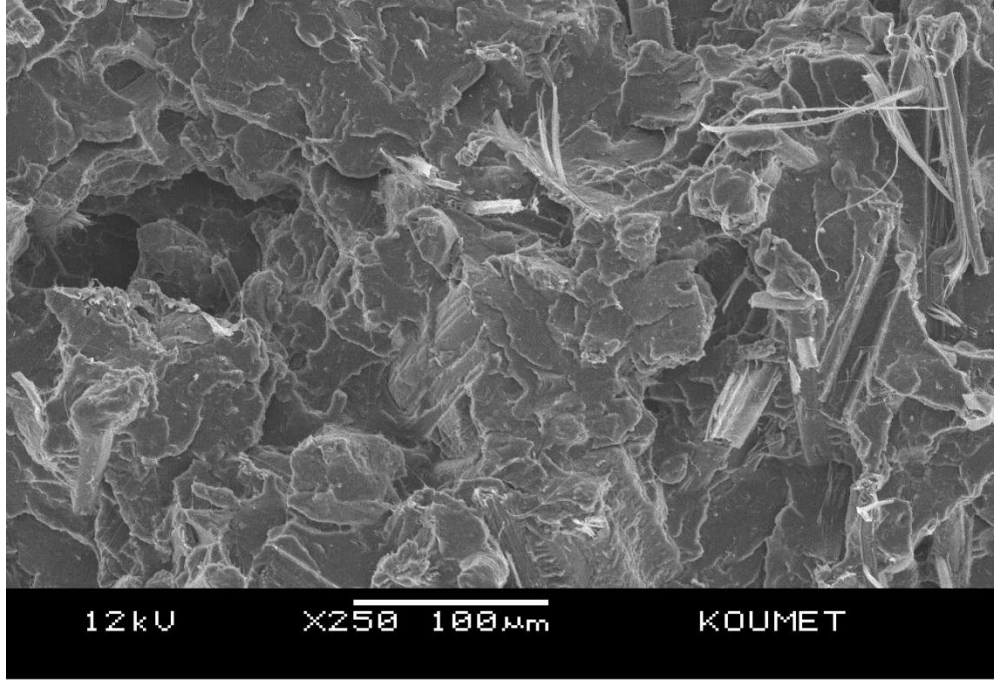


Şekil 4.11. Ön kaplama yapılmamış keten/PLA karışımlarının çentikli charpy darbe dayanımı değerlerindeki değişim

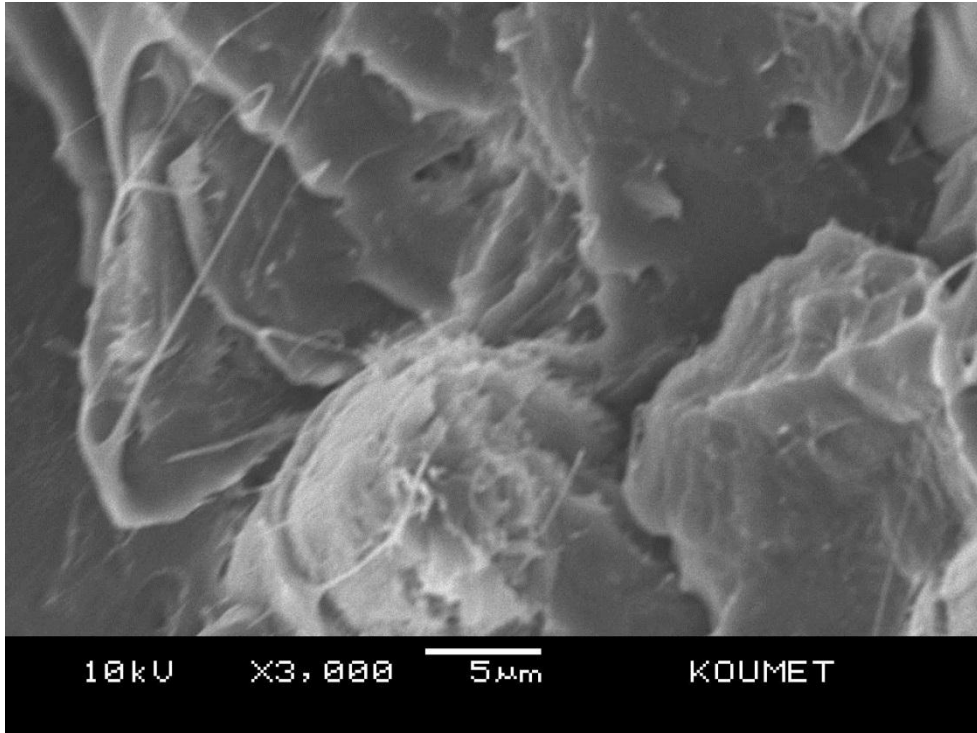
4.3. Silan bağlanmış PLA/keten kompozitlerinin karakterizasyonu

4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Silan muamele edilen keten elyaf ve PLA matris ile hazırlanan kompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 ile kıyaslandığında silan muamele edilmiş keten/PLA karışımlarının PLA matrise daha uyumlu olduğu gözlenmiştir.



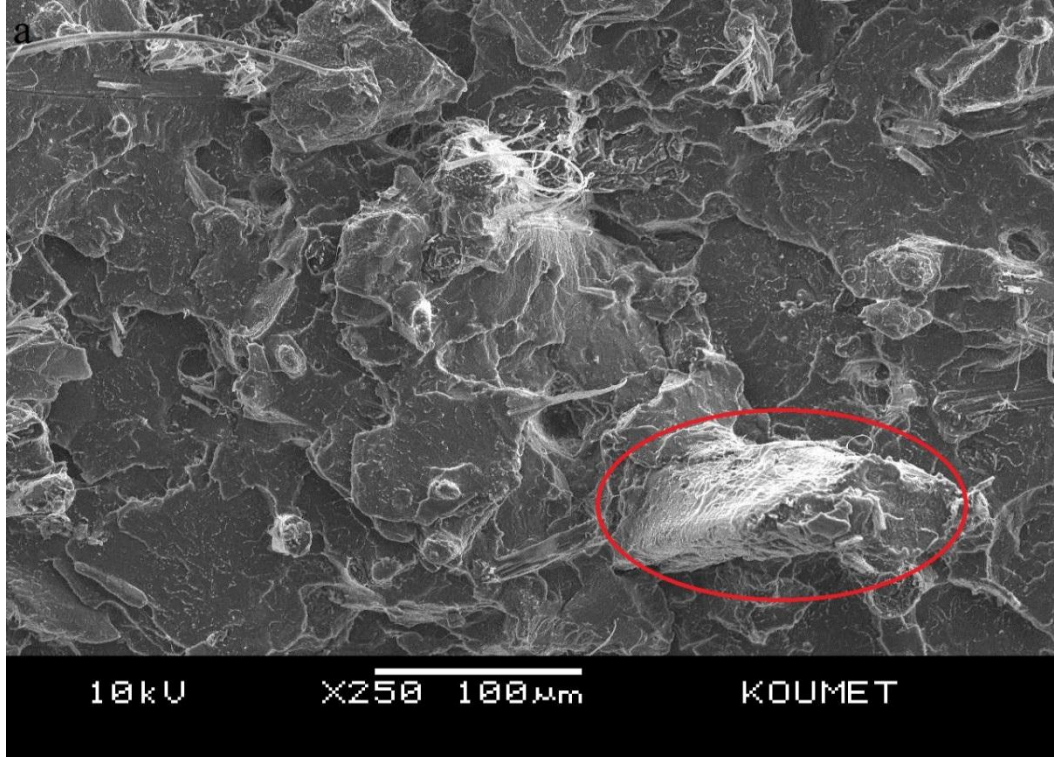
(a)



(b)

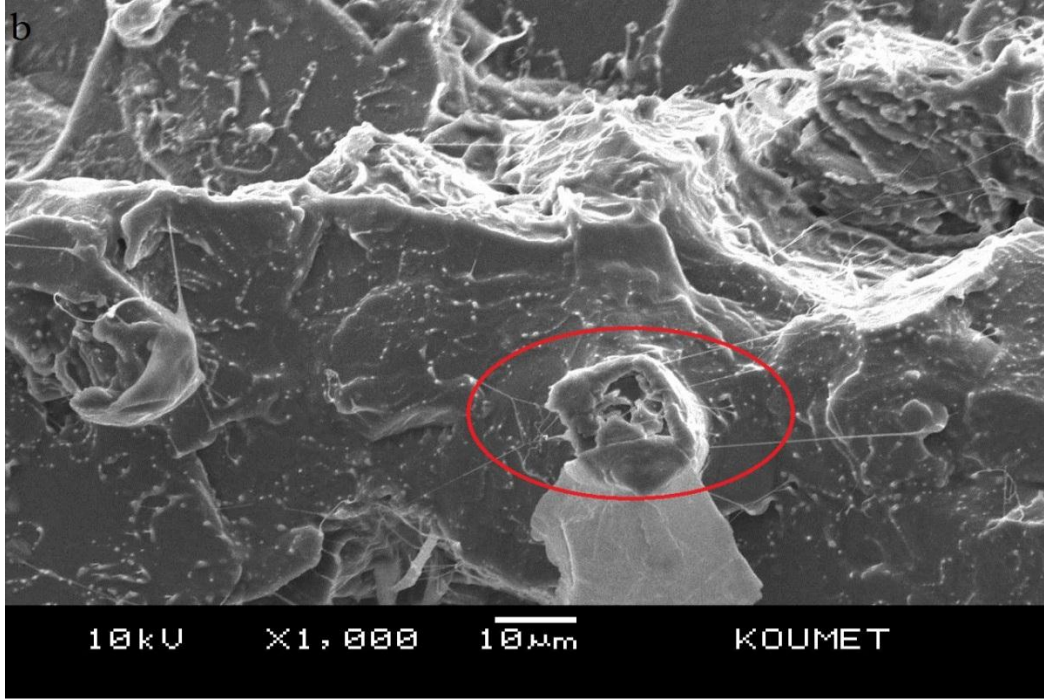
Şekil 4.12. 0-15K/PLA (APS) numune SEM görüntüleri (a) X250, (b) X3000

Şekil 4.13’de yüzeyi ön kaplanmış (10-15K/PLA (APS)) keten elyaf ile hazırlanan PLA matrisli kompozitlerin darbe testi sonucu oluşan kırılma yüzeylerinin SEM fotoğrafları verilmiştir. Bu fotoğraflar incelendiğinde keten elyaf ile hazırlanmış kompozitlerde elyaf ile polimer matris arasındaki boşluğun azaldığı gözlenmiştir. Özellikle Şekil 4.3 (c) ve Şekil 4.13 (c) kıyaslandığında keten elyaf ile PLA matris arasındaki yapışma açıkça görülmektedir.

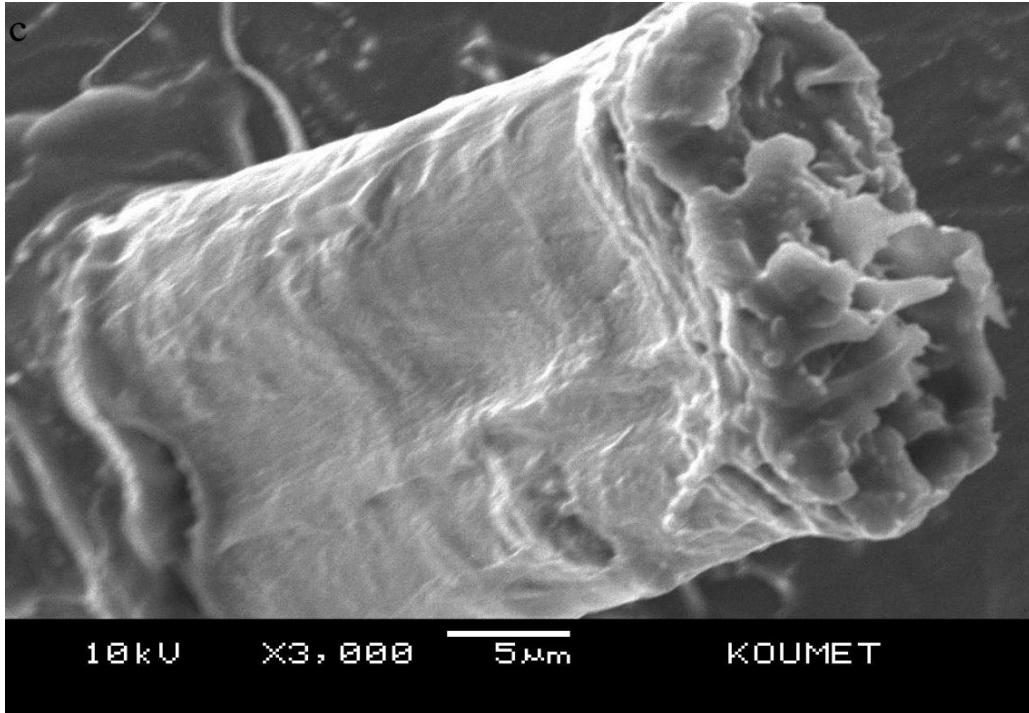


(a)

Şekil 4.13. 10-15K/PLA (APS) numune SEM görüntüleri (a) X250



(b)



(c)

Şekil 4.13. (Devam) 10-15K/PLA (APS) numune SEM görüntüleri (b) X1000, (c) X3000

4.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Saf PLA, işlem görmemiş keten elyaf ve silan (APS) muameleli yüzeyi ön kaplanmış keten elyaf ile hazırlanan karışımların DSC sonuçları Tablo 4.2’de görülmektedir.

Saf keten, muamele edilmiş keten ve yüzeyi ön kaplanmış keten lifleri ile hazırlanan PLA kompozitlerinin Tablo 4.3’de verilen DSC sonuçları incelendiğinde kompozitteki elyaf miktarı arttıkça T_g , T_m ve T_c değerlerinde oransal bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Saf keten, muamele edilmiş keten ve yüzeyi ön kaplanmış keten lifleri ile hazırlanan kompozitlerin denklem (4.1) ile hesaplanan kristalinite değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde kompozitteki keten oranı arttıkça kristalizasyon derecesinin arttığı gözlenmiştir. Silan (APS) muamele edilen keten ile hazırlanmış kompozitlerin kristalinite değerlerinin Tablo 4.2’deki alkali (NaOH) muamele edilen kompozitlere göre genellikle yüksek çıktığı gözlenmiştir.

0-25K/PLA (APS) ve 5-25K/PLA (APS) karışımlarına bakıldığında iki tane erime noktası verdiği gözlenmektedir. Buda soğuma sırasında iki farklı kristal yapının varlığını göstermektedir. Örneğin; 0-25K/PLA (APS)’da ilk olarak 149 °C civarında, soğutma anında büyük pikin mükemmel olmayan γ kristal formlarının ,165 °C civarında ise küçük pikte daha kararlı α kristallerinin oluştuğu anlaşılmaktadır [79].

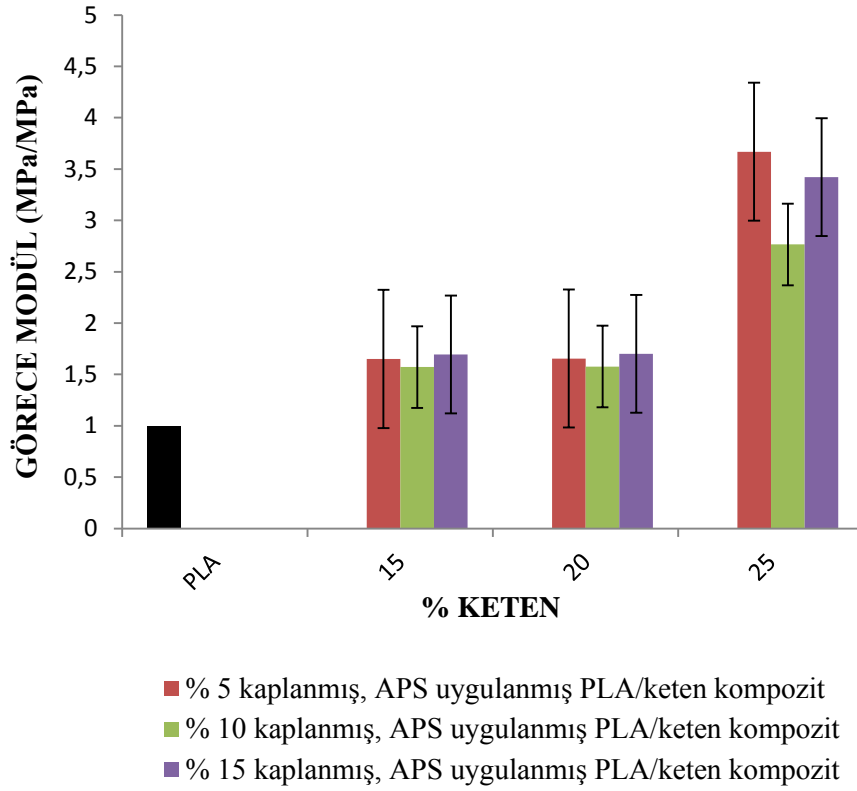
Tablo 4.3. Silan (APS) muameleli keten/ PLA kompozitlerinin DSC termal geiş değerleri

Numune Kodu	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	χ _c (%)
PLA	67,8	-	-	-
0-15K/PLA (saf)	66,3	132,3	149,6	3,0
0-20K/PLA (saf)	65,4	129,9	149,3	3,3
0-25K/PLA (saf)	66,6	129,9	148,7	4,4
0-15K/PLA (APS)	66,0	128,7	154,1	12,1
0-20K/PLA (APS)	65,6	129,8	154,3	7,4
0-25K/PLA (APS)	60,9	130,6	149,0	7,9
5-15K/PLA (APS)	64,3	128,7	155,6	8,1
5-20K/PLA (APS)	65,4	130,4	154,8	6,3
5-25K/PLA (APS)	66,0	128,3	153,0	10,7
10-15K/PLA (APS)	64,2	127,6	155,5	8,2
10-20K/PLA (APS)	63,5	134,7	153,7	2,5
10-25K/PLA (APS)	66,3	129,4	156,5	11,5
15-15K/PLA (APS)	64,0	132,3	154,8	4,2
15-20K/PLA (APS)	67,1	130,6	149,1	9,3
15-25K/PLA (APS)	67,3	130,0	156,9	15,8

4.3.3. ekme testi

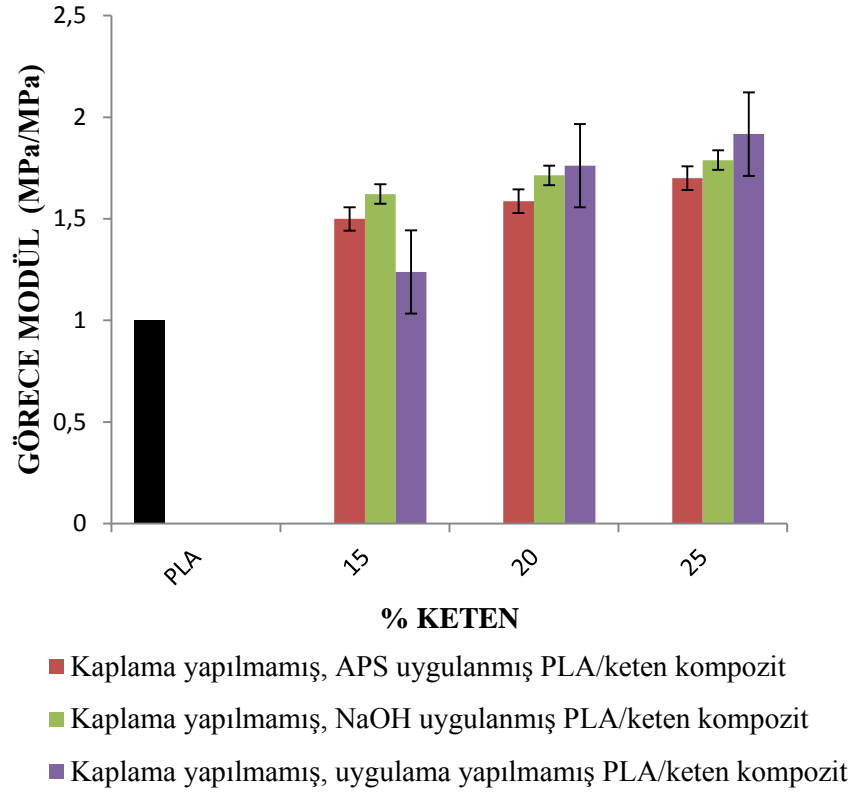
şekil 4.14’de kompozitlerin görece elastikiyet modülü değerlerinin keten miktarı ve n kaplama oranı ile değişimi verilmiştir.

Ağırlıkça %15, %20 ve %25 oranlarında keten elyaf ilave edilmesi ile hazırlanan keten/PLA karışımlarının elastikiyet modülü değerlerinin, artan n kaplama miktarı ile de arttığı gözlenmiştir. Artan kaplama oranı ile elastikiyet modülü değerindeki artışın sebebi ise, keten ve PLA ara yüzey etkileşiminin gelişmesi olarak düşünülmektedir.



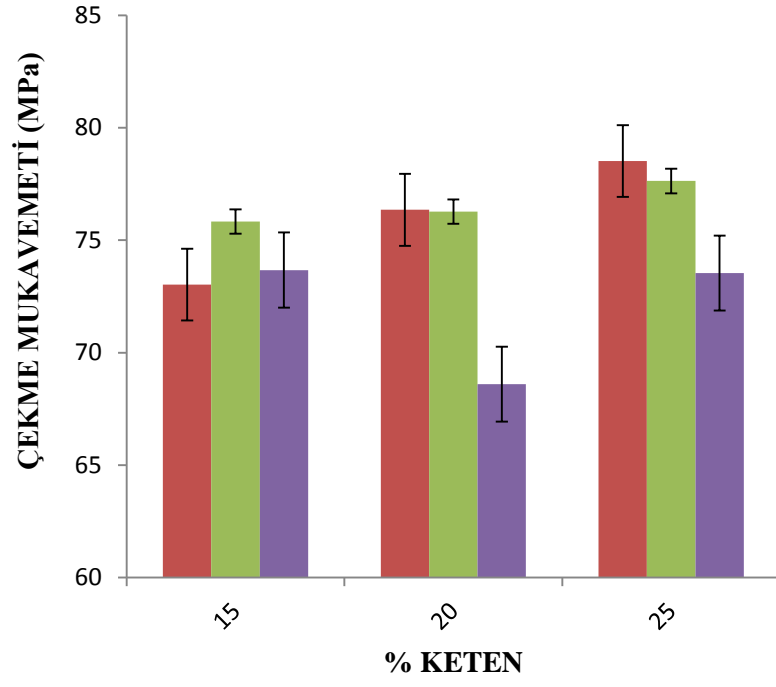
Şekil 4.14. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten /PLA kompozitlerinin elastikiyet modülü değerlerindeki değişim

Şekil 4.15’de ön kaplama yapılmamış silan muamele görmüş keten ile hazırlanmış kompozitlerin elastikiyet modülleri verilmiştir. Ön kaplama yapılmamış, ağırlıkça %15, %20, %25 oranlarında keten elyaf ilave edilmesi ile hazırlanan keten/PLA karışımlarının elastikiyet modülü değerlerinin, artan keten miktarı ile de arttığı gözlenmiştir. Fakat Şekil 4.14’deki oranlar ile kıyaslandığında ön kaplama yapılan kompozitlerin elastikiyet modülü değerlerinin yapılmayana göre yüksek çıktığı gözlenmiştir. Örneğin %15 oranında ön kaplama yapılan ve ağırlıkça %25 keten içeren kompozitlerinin elastikiyet modülü yaklaşık 3,42 MPa/MPa iken, ön kaplama yapılmamış ve ağırlıkça %25 keten içeren kompozitin elastikiyet modülü değeri yaklaşık 1,91 MPa/MPa değerinde geldiği gözlenmiştir.



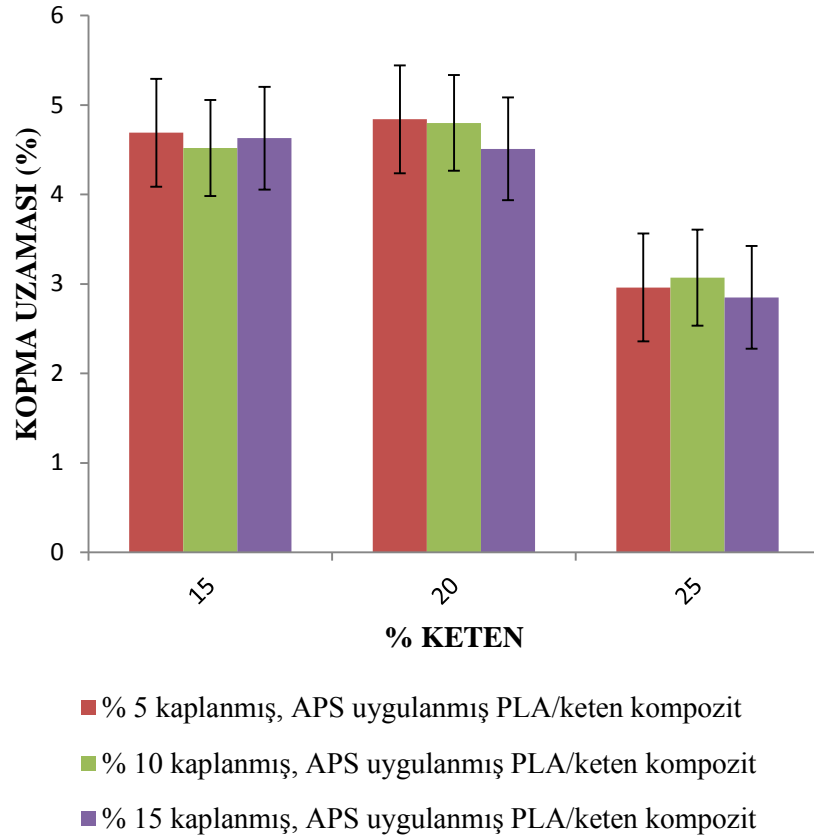
Şekil 4.15. Ön kaplama yapılmamış keten/PLA kompozitlerinin elastikiyet modülü değerlerindeki değişim

Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten elyafın ilave edilmesi ile hazırlanan keten/ PLA karışımlarının çekme mukavemeti değerleri Şekil 4.16'da, çekme uzaması değerleri ise Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Buna göre ilave edilen keten miktarı sabit tutularak ön kaplamanın etkisi gözlemlendiğinde, artan ön kaplama oranı ile keten/PLA karışımlarının çekme uzaması değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Ön kaplama oranı sabit tutularak keten miktarının etkisi gözlemlendiğinde ise, oransal olarak düzenli bir artış ve azalışın olmadığı gözlemlenmiştir.



- % 5 Kaplanmış, APS uygulanmış PLA/keten kompozit
- % 10 Kaplanmış, APS uygulanmış PLA/keten kompozit
- % 15 Kaplanmış, APS uygulanmış PLA/keten kompozit

Şekil 4.16. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten/PLA karışımlarının çekme mukavemeti değerlerindeki değişim

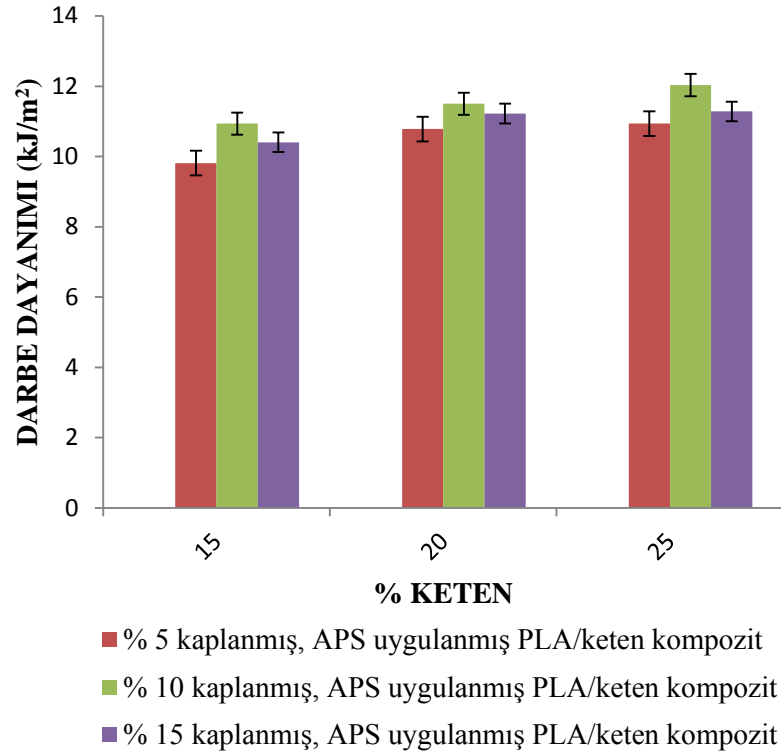


Şekil 4.17. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten/PLA karışımlarının kopma uzaması değerlerindeki değişim

4.3.4. Darbe testi

Silan(APS) muamele edilmiş keten ile hazırlanan, farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten ilave edilmesi ile hazırlanan keten/PLA karışımlarının çentikli Charpy darbe dayanımı değerleri Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

Keten yükleme oranı sabit tutulup, ön kaplama oranı ile darbe dayanımı değerleri incelendiğinde darbe dayanımının öncelikle arttığı sonra azaldığı gözlenmiştir. Bu artış, %10 oranında ön kaplama yapılan keten ile PLA’nın fazlar arasındaki ara yüzey etkileşiminin en üst düzeyde olduğu nokta olarak açıklanabilir. Ön kaplama işlemi sabit tutulup karışımdaki keten oranının artması ile darbe değerinin de oransal arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.18. Farklı oranlarda ön kaplama yapılmış keten/PLA karışımlarının çentikli Charpy darbe dayanımı değerlerindeki değişim

Ayrıca bölüm 4.1.4'deki Şekil 4.11'de görüldüğü üzere, ön kaplama yapılmamış, ağırlıkça %15, %20, %25 oranlarında silan (APS) muameleli keten elyaf karışımlarının darbe değerlerinin, hem saf PLA'nın darbe değerine göre hemde yükleme oranına göre arttığı gözlenmiştir. En iyi değer %15 PLA kaplanan, %25 keten yükleme oranı ile hazırlanan karışımda gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, matris malzemesi olarak poli(laktik asit) (PLA) ve takviye malzemesi olarak keten elyaf kullanılarak günümüzde kullanılan sentetik endüstriyel liflerle hazırlanan kompozitlere göre hem yüksek performanslı, hem de doğada bozunur kompozitlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada, keten elyaf ile güçlendirilmiş kompozitlerin, termal, mekanik ve morfolojik özellikleri üzerine takviye malzemesi muamele işlemleri, ön kaplama oranı ve takviye malzemesi yükleme oranının etkileri incelenmiştir.

Çalışmanın sonunda varılan genel sonuçlar şunlardır:

PLA- keten elyaf kompozitlerinin DSC sonuçları incelendiğinde;

- Elyaf yükleme oranını ve yüzey ön kaplamanın kompozitin T_m değerlerini önemli derecede etkilemediği gözlenmiştir. Ancak silan muamele edilen keten elyaf ile hazırlanmış kompozitlerin T_m değerinde, alkali muamele edilmiş keten elyaf ile hazırlanmış kompozitlerin T_m değerine göre çok az bir artış olduğu gözlenmiştir. Ayrıca keten varlığı PLA'nın kristallenmesini tetiklerken çekirdeklenme etkisi de yapmaktadır.

- Kompozitteki keten oranı arttıkça kristalizasyon derecesinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca muamele edilmiş ketenle hazırlanan kompozitlerin, muamele edilmemiş keten kompozitlerine oranla kristalizasyon değerlerinin yüksek olduğu gözlenmiştir. Silan (APS) muamele edilen keten ile hazırlanmış kompozitlerin kristalinite değerlerinin alkali (NaOH) muamele edilen kompozitlere göre yüksek olduğu gözlenmiştir.

PLA- keten elyaf kompozitlerinin SEM mikrotografları incelendiğinde;

- Alkali muamele edilmiş ketenle hazırlanan kompozitlerin SEM görüntülerinde, muamele edilmemiş keten kompozitlerine oranla arayüzey yapışmasının daha iyi olduğu gözlenmiştir.

- Silan muamele görmüş keten elyaf ile hazırlanan kompozitin arayüzeyinde ki yapışmanın, alkali muamele görmüş keten elyaf ile hazırlanan kompozitin arayüzey yapışmasından daha iyi olduğu gözlenmiştir.

PLA- keten elyaf kompozitlerinin mekanik test sonuçları incelendiğinde;

- Keten/PLA karışımlarının elastikiyet modülü değerlerinin, artan ön kaplama miktarı ile de arttığı gözlenmiştir. Ancak, ön kaplama yapılan kompozitlerin elastikiyet modülü değerlerinin yapılmayana göre yüksek çıktığı gözlenmiştir.

- Yüzeyi ön kaplama yapılmış keten elyaf ile hazırlanan kompozitlerin çekme uzaması değerlerinin, keten elyaf ile hazırlanan kompozitlerin çekme uzaması değerinden daha düşük çıktığı gözlenmiştir.

- Darbe değerleri incelendiğinde en iyi değeri alkali muamele olarak 10-15 K/PLA (APS) ve daha sonra 10-15 K/PLA (NaOH) kompozitlerinin sergilediği gözlenmiştir.

Tüm bu sonuçlar incelendiğinde yüzeyi ön kaplanmış keten elyaf kullanılarak hazırlanan kompozitlerin ısı, mekanik ve morfolojik özelliklerinde, işlem görmemiş keten elyaf kullanılarak hazırlanan kompozitlere göre bir iyileşme olduğu gözlenmiştir. Buradan hareketle, bu tez ile literatüre kazandırılan polimer ile ön kaplama yaklaşımının, oldukça polar yapılı olan doğal elyaf ile hidrofob polimerleri uyumlaştırmada uygulanabilir ve etkili bir yöntem olduğu sonucuna varılabilir.

Günümüzde çevreye duyarlı yaklaşımların artması nedeni ile endüstrinin biyobozunur kompozitlere duymuş olduğu ilgi de gün geçtikçe artmaktadır. Geçmiş dönemlere kıyasla biyobozunur polimerlerin fiyatlarında düşmeler görülmüş olsa da şu anda diğer petrokimya kökenli polimerlere göre fiyatları nispeten yüksektir. Endüstrinin gün geçtikçe ilerlemesi ve biyobozunur polimer üretme oranının artması ileriki dönemlerde fiyatların azalma yönüne gideceğinin habercisi olmaktadır.

Otomotiv sektöründe büyük firmalar günümüzde kullanılan plastiklerin, biyobozunur polimer veya biyobozunur lifler ile takviye edilmiş polimer kompozitler ile değiştirmek yolunda önemli adımlar atmaktadırlar. Örneğin Toyota'nın bir çalışmasının sonucunda SUV sınıfı bir araçta stepne lastik kapağının PLA esaslı bir malzemedan imal edildiği görülmektedir. Ayrıca Japon firmaları Mazda Motor Corp.

ve Mitsubishi Motor Corp. otomobil içi uygulamalar için PLA esaslı tekstil ve enjeksiyonlu kalıplama ürünlerini kullanmaya başlamışlardır.

Özellikleri bakımından otomotivde çok sıklıkla kullanılan PP'ye alternatif olabilecek bu harmanlar fiyat bakımından ise PP'den yüksektirler. PP ortalama 1,70 USD/kg iken bu çalışmada kullanılan harmanların hammadde fiyatları üzerinde hesaplanan maliyetleri 2,5 USD/kg civarında değişmektedir (bileşenlerin fiyatları internetten çeşitli üreticilerin fiyatlarının ortalamaları alınarak hesaplanmıştır). Bu çalışmada üretilen harmanlarda en pahalı bileşen 2,5 USD/kg'lık fiyatıyla PLA'dır. Hazırlanan harmanlar alternatifi olabilecek PP'ye göre fiyat olarak yüksek olsa da otomotiv sektöründe özellikle ekolojik olarak lanse edilen hibrit veya elektrikli araç gruplarına algısal olarak uygun olacağı düşünülmektedir.

İleriye dönük olarak bu çalışmanın sonucunda PP/elyaf alternatif olabilecek potansiyelde olan PLA/keten harmanlarının otomotiv uygulamalarında istenen tribolojik özellikler, UV dayanımı, kimyasal direnç vb. çeşitli gereksinimleri ne ölçüde sağlayabileceğinin incelenmesi önerilmektedir. Ayrıca çözelti halindeki polimerin daha homojen kaplanması için ultrasonik kaplama da alternatif olarak düşünülebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Aydın F., Cam lifi takviyeli plastik (GFRP) kompozit ve beton ile üretilen hibrit yapı elemanlarının mekanik performansının araştırılması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği, Sakarya, 2011.
- [2] Şahin Y., *Kompozit malzemelere giriş*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2000.
- [3] Çelebi H., Dehmen S., Synthesis and characterization of starch/polycaprolactone based biodegradable nanocomposites, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2013, **31**, 53-62.
- [4] Mitrus M., Moscicki L., Physical properties of thermoplastic starches, *International Agrophysics*, 2009, **23**, 305-308.
- [5] Yıldızhan H., Polimer matrisli kompozitlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2008.
- [6] Ulçay Y., The effect of surface treatment on the bonding properties of spectra fibers for use in composites structures, Ph.D. Thesis, Maryland College Park University, USA, 1989.
- [7] Ulçay Y., Akyol M., Gemci R., Polimer esaslı lif takviyeli kompozit malzemelerin arabirim mukavemeti üzerine farklı kür metotlarının etkisinin incelenmesi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2002, **7**(1), 93-116.
- [8] Mohanty A. K., Misra M., Hinrichsen G., Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An Overview, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000, **276/277**, 1-24.
- [9] Oksman K., Skrifvars M., Selin J. F., Natural fibers as reinforcement in polylactic acid (pla) composites, *Composites Science and Technology*, 2003, **63**, 1317-1324.
- [10] Mohanty A. K., Wibowo A., Misra M., Drzal L. T., Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced celluloseacetate biocomposites, *Composites: PartA*, 2004, **35**, 363–370.
- [11] Auras R., Lim L., Selke S. E. M., Tsuji H., *Poly(lactic acid)-Synthesis, structures, properties, processing and application* , 1st ed., New Jersey, 2010.
- [12] <http://www.alibaba.com/showroom/plastic-raw-materials-prices.html>, (Ziyaret tarihi: 4 Aralık 2012).

- [13] Yu L., *Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources*, 1st ed., New Jersey, 2009.
- [14] Vejt A. K., *From polymers to plastics*, Delft University Press, 205-213, 2002.
- [15] Nampoothiri K. M., Nair N. R., John R. P., An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technology*, 2010, **101**(22), 8493-8501.
- [16] Garcia M., Garmendia I., Garcia J., Influence of natural fiber type in eco-composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **107**, 2994-3004.
- [17] Garlotta D., A literature review of poly(lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 2001, **29**(2), 63-84.
- [18] Urayama H., Moon S., Kimura Y., Microstructure and thermal properties of polylactides with different L- and D- unit sequences: importance of the helical nature of the L- sequenced segments, *Macromol. Mater. Eng.*, 2003, **288**, 137-143.
- [19] Gupta A. P., Kumar V., New emerging trends in synthetic biodegradable polymers-Polylactide: A critique, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 4053-4074.
- [20] Pan P., Inoue Y., Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters, *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**, 605-640.
- [21] Arnoult M., Dargent E., Mano J. F., Mobile amorphous phase fragility in semi-crystalline polymers: Comparison of PET and PLLA, *Polymer*, 2007, **48**, 1012-1019.
- [22] Bastioli C., *Handbook of biodegradable polymers*, 1st ed., Rapra Technology Limited, 183-209, 2005.
- [23] Harmancıoğlu M., Yazıcıoğlu G., Bitkisel Lifler, *Ege Üniversitesi, Tekstil Fakültesi Yayınları*, İzmir, 1979.
- [24] Doan T. T. L., Gao S. L., Mader E., Jute/ polypropylene composites I. effect of matrix modification, *Composites Science and Technology*, 2006, **66**, 952-963.
- [25] Van de Weyenberg I., Ivens J., De Coster A., Kino B., Baetens E., Verpoest I., Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites, *Composites Science and Technology*, 2003, **63**, 1241-1246.
- [26] Van Den Oever M. J. A., Bos H. L., Van Kemenade M. J. J. M., Influence of the physical structure of flax fibres on the mechanical properties of flax fibre reinforced polypropylene composites, *Applied Composite Materials*, 2000, **7**, 387-402.

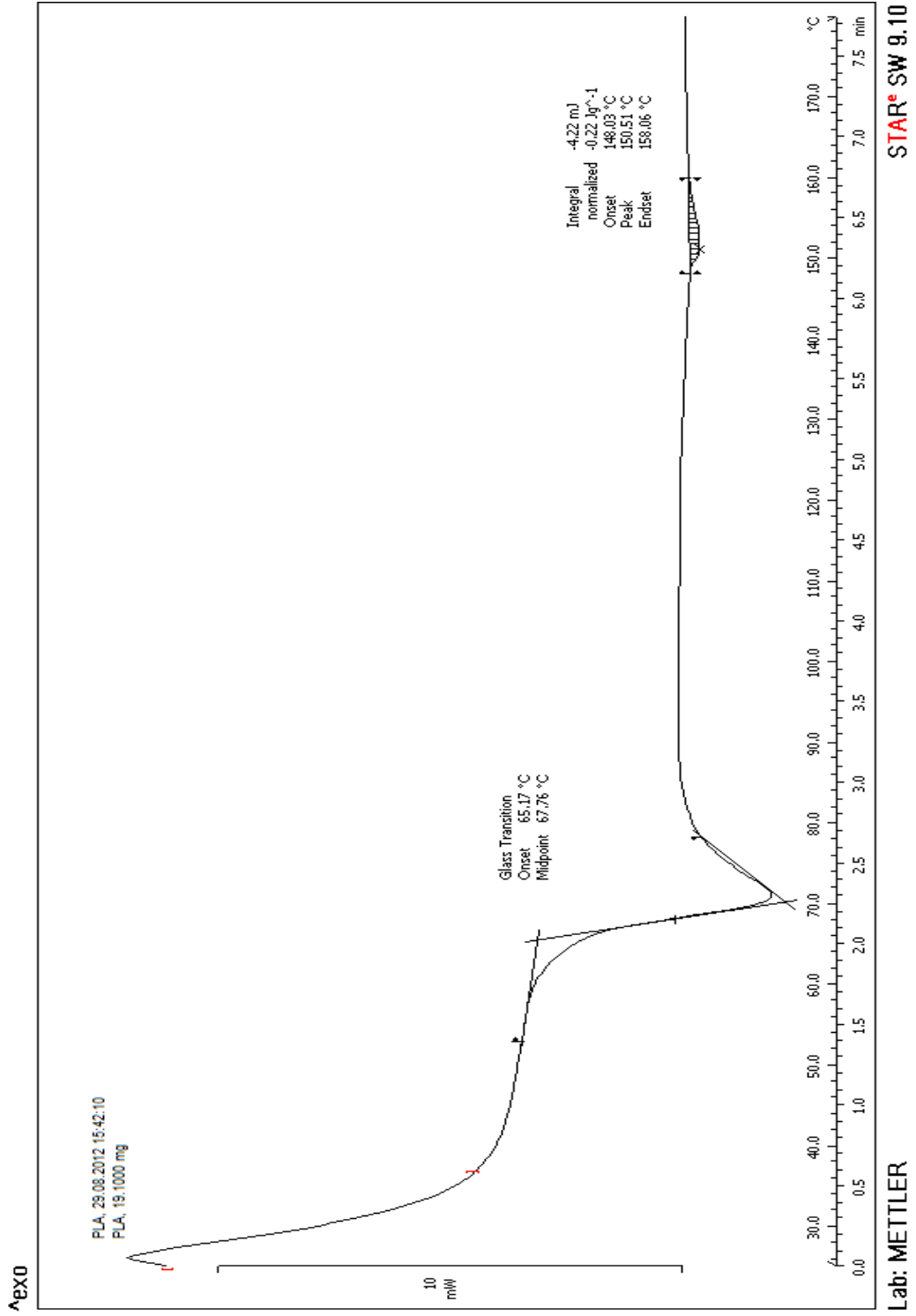
- [27] Wibowo A. C., Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T., Chopped industrial hemp fiber reinforced cellulosic plastic biocomposites: Thermomechanical and morphological properties, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2004, **43**(16), 4883-4888.
- [28] Dhakal H. N., Zhang Z. Y., Richardson M. O. W., Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites, *Composites Science and Technology*, 2007, **67**, 1674–1683.
- [29] Liu X. Y., Dai G. C., Modification and micromechanical properties of jute fiber mat reinforced polypropylene composites, *Express Polymer Letters*, 2007, **1**(5), 299-307.
- [30] Gassan J., Bledzki A. K., Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres, *Composites Science and Technology*, 1999, **59**, 1303-1309.
- [31] Rout J., Misra M., Tripathy S. S., Nayak S. K., Mohanty A. K., The influence of fiber surface modification on the mechanical properties of coir-polyester composites, *Polymer Composites*, 2001, **22**(4), 468-476.
- [32] Hill C. A. S., Khalil Abdul H. P. S., Effect of fiber treatments on mechanical properties of coir or oil palm fiber reinforced polyester composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **78**, 1685–1697.
- [33] Ardanuy M., Algaba I., Garcia-Hortal J. A., Lopez-Gil A., Rodriguez-Perez M. A., Morphology and mechanical properties of biocomposites based on thermoplastic starch and cellulosic fibers from agricultural residues, *IV. International Technical Textiles Congress*, İstanbul, Türkiye, 2010.
- [34] <http://nutrition.jbpub.com/resources/chemistryreview9.cfm>, (Ziyaret Tarihi: 05.12.2012).
- [35] Taj S., Munawar M. A., Khan S., Natural fiber-reinforced polymer composites, *Pakistan Academy of Sciences*, 2007, **44**(2), 129-144.
- [36] Lewin M., *Handbook of fiber chemistry*, 3rd ed., CRC Press, USA, 2006.
- [37] Başer İ., *Elyaf bilgisi*, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1992.
- [38] <http://www.agrofibrecomposites.com/process.htm>, (Ziyaret Tarihi: 01.05.2013).
- [39] Faruk O., Bledzki A. K., Fink H. P., Biocomposites reinforced with natural fibers, *Progress in Polymer Science*, 2012, 1552-1596.
- [40] Erden S., Sarıkanat M., Yıldız H., Enhancement of the mechanical properties of glass/polyester composites via matrix modification glass/polyester composite siloxane matrix modification, *Electronic Journal of Textile Technology*, 2011, **5**, 732-737

- [41] Mohanty A. K., Wibowo A., Misra M., Drzal L. T., Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites, *Composites: Part A*, 2004, **35**, 363–370.
- [42] Raj R. G., Kokta B. V., Compounding of cellulose fibers with polypropylene: effect of fiber treatment on dispersion in the polymer matrix, *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, **38**, 1987-1996.
- [43] Saheb N., Jog J. P., Natural fiber polymer composites: A Review, *Advances in Polymer Technology*, 1999, **18**(4), 351-363.
- [44] Doan T. T. L., Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices, Phd Thesis, Der Fakultat Maschinenwesen Der Technischen Universitat Dresden, 2006.
- [45] Li X., Tabil L. G., Panigrahi S., Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A Review, *Journal of Polymer Environment*, 2007, **15**, 25-33.
- [46] Seki Y., Innovative multifunctional siloxane treatment of jute fiber surface and its effect on the mechanical properties of jute/thermoset composites, *Materials Science and Engineering A*, 2009, **508**, 247-252.
- [47] Mishra S., Mohanty A. K., Drzal L. T., Misra M., Parija S., Nayak S. K., Studies on mechanical performance of biofiber/glass reinforced polyester hybrid composites, *Journal of Composite Science Technology*, 2003, **63**, 1377–1385.
- [48] Bledzki A. K., Gassan J., Composites reinforced with cellulose-based fibers, *Progress in Polymer Science*, 1999, **24**, 221.
- [49] George J., Sreekala M. S., Thomas S., On interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites, *Polymer Engineering and Science*, 2001, **41**(9), 1471-1485.
- [50] Mittal K. C., *Silanes and other coupling agents*, VSP BV, Hollanda, 1992.
- [51] Park J. M., Kim P. G., Jang J. H., Wang Z., Hwang B. S., DeVries K. L., Interfacial evaluation and durability of modified jute fibers/polypropylene (PP) composites using micromechanical test and acoustic emission, *Composites: Part B*, 2008, **39**, 1042–1061.
- [52] Sever K., Sarikanat M., Seki Y., Erkan, G., Erdoğan U. H., The mechanical properties of c-methacryloxypropyltrimethoxy silane-treated jute/polyester composites, *Journal of Composite Materials*, 2010, **44**(15), 1913-1924.
- [53] Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T., Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world, *Journal of Polymers and The Environment*, 2002, **10**, 19-26.

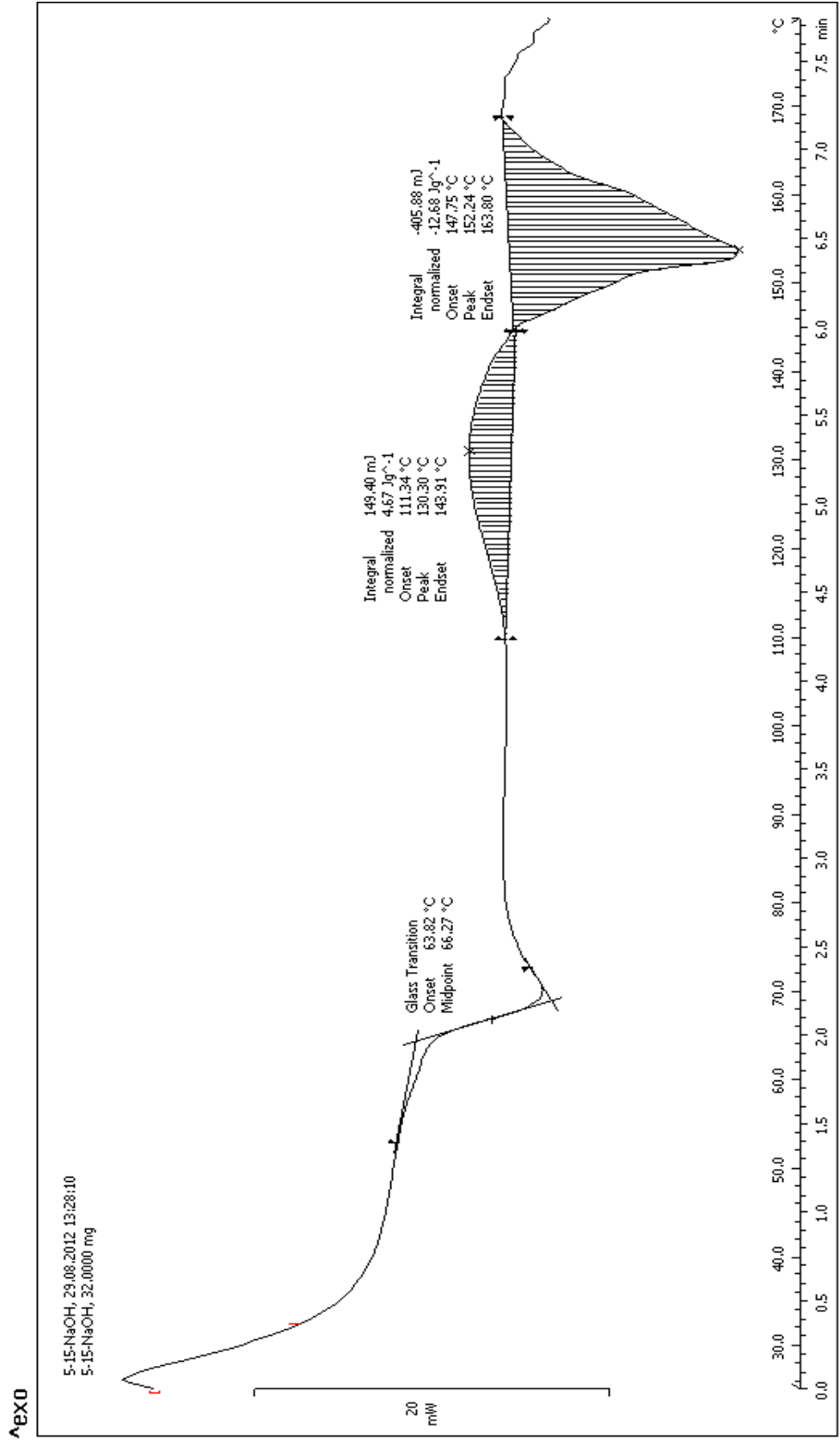
- [54] Mark H. F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 17th ed., New York, 497-508, 2004.
- [55] Rauwendaal C., *Polymer extrusion*, Hanser Gardner Publications Inc., 4th ed., Canada, 11-33, 2001.
- [56] Baird D. G., *Encyclopedia of physical science and technology*, 3rd ed., Elsevier Science Ltd., New York, 2001
- [57] DSM Xplore, Micro Processing Products, <http://www.xplore-together.com/micro/compounders.html> , (Ziyaret tarihi: 10.01.2013).
- [58] Powell P. C., Housz A. I., *Engineering with polymers*, 2nd ed., Stanley Thornes Publishers Ltd., United Kingdom, 1998.
- [59] Bower D. I., An introduction to polymer physics, *Cambridge University Press*, 2002, **38-46**, 243-246.
- [60] Mark H. F., *Encyclopedia of polymer science and technology*, 17th ed., New York, 2004, 528-536.
- [61] Carraher C. E., *Polymer Chemistry*, 7th ed., CRC Press, 465-476, 2008.
- [62] Kemaloğlu Ş., Termal ara yüzey malzemesi olarak kullanılabilir polimer/bor nitrid mikroy ve nano kompozitlerinin üretim teknolojilerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2009.
- [63] Nairn J. A., Polymer characterization, *Materials Science and Engineering*, 2003, 127-149.
- [64] Callister W. D., *Materials science and engineering: An introduction*, 1st ed., John Wiley and Sons, Inc., Florida, 360-395, 1997.
- [65] Alexander R. R., Griffiths J. M., *Concise encyclopedia of polymer science and engineering*, 2nd ed., John Wiley and Son, Inc., 875-983, 1990.
- [66] Callister W. D., *Materials science and engineering*, John Wiley & Sons, Inc., 100- 101, 2007.
- [67] Bindell J. B., Brundle C. R., Evans C. A., Wilson S., *Encyclopedia of materials characterization*, Butterworth-Heinemann, Boston, 70-84, 1992.
- [68] <http://w3.balikesir.edu.tr/~sedacan/yuzey.html> , (Ziyaret Tarihi: 01.05.2013).
- [69] Li Y., Pickering K. L., The effect of chelator and white rot fungi treatments on long hemp fibre-reinforced composites, *Composites Science and Technology*, 2009, **69**, 1265–1270.

- [70] Li Y., Pickering K. L., Farrell R. L., Determination of interfacial shear strength of white rot fungi treated hemp fibre reinforced polypropylene, *Composites Science and Technology*, 2009, **69**, 1165–1171.
- [71] Mohanty A. K., Khan M. A., Hinrichsen G., Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jutefabric/ biopol composites, *Composites Science and Technology*, 2000, **60**, 1115–1124.
- [72] Merlin A., Tozlu H., Kemaloglu S., Aytaç A., Özkoç G., Effects of alkali treatment on the properties of short flax fiber–poly(lactic acid) eco-composites, *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, **19**, 11-17 .
- [73] Le Duigou A., Davies P., Baley C., Interfacial bonding of flax fibre/poly(l-lactide) bio-composites, *Composites Science and Technology*, 2010, **70**, 231–239.
- [74] Le Duigou A., Davies P., Baley C., Macroscopic analysis of interfacial properties of flax/PLLA biocomposites, *Composites Science and Technology*, 2010, **70**, 1612–1620.
- [75] Huda M. S., Drzal L. T., Mohanty A. K., Misra M., The effect of silane treated- and untreated-talc on the mechanical and physico mechanical properties of poly(lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007, **38**, 367–379.
- [76] Bledzki A. K., Jaszkiwicz A., Scherzer D., Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, **40**, 404–412.
- [77] Zhang X., Sun J., Fang S., Han X., Li Y., Zhang C., Thermal, crystalline and mechanical properties of octa(3-chloropropylsilsesquioxane)/poly(l-lactic acid) hybrid films, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **122**, 296-303.
- [78] Boonfaung P., Wasutchanon P., Somwang Thanaroj A., Development of packaging film from bioplastic polylactic acid (PLA) with plasticizers, *Pure and Applied Chemistry International Conference*, Bangkok, Thailand, 2011.
- [79] Tol R. T., Mathot V. B. F., Reynaers H., Goderis B., Groeninckx G., Confined crystallization phenomena in immiscible polymer blends with dispersed micro and nanometer sized PA6 droplets part 4: polymorphous structure and (meta)-stability of PA6 crystals formed in different temperature regions, *Polymer*, 2005, **46**, 2966-2977.
- [80] Nishino T., Hirao K., Kotera M., Nakamae K., Inagaki H., Kenaf reinforced biodegradable composite, *Composites Science and Technology*, 2003, **63**, 1281–1286.

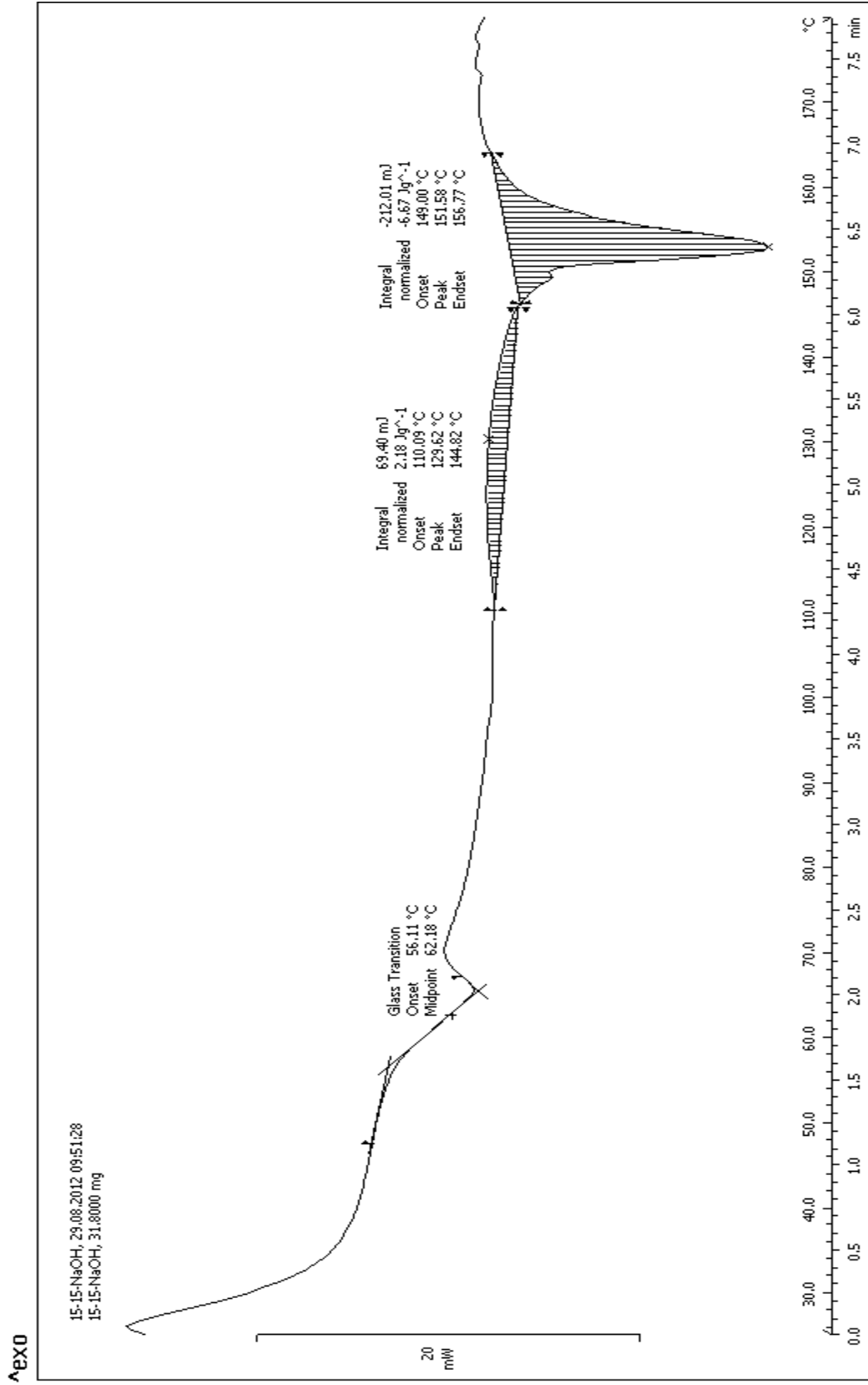
EKLER



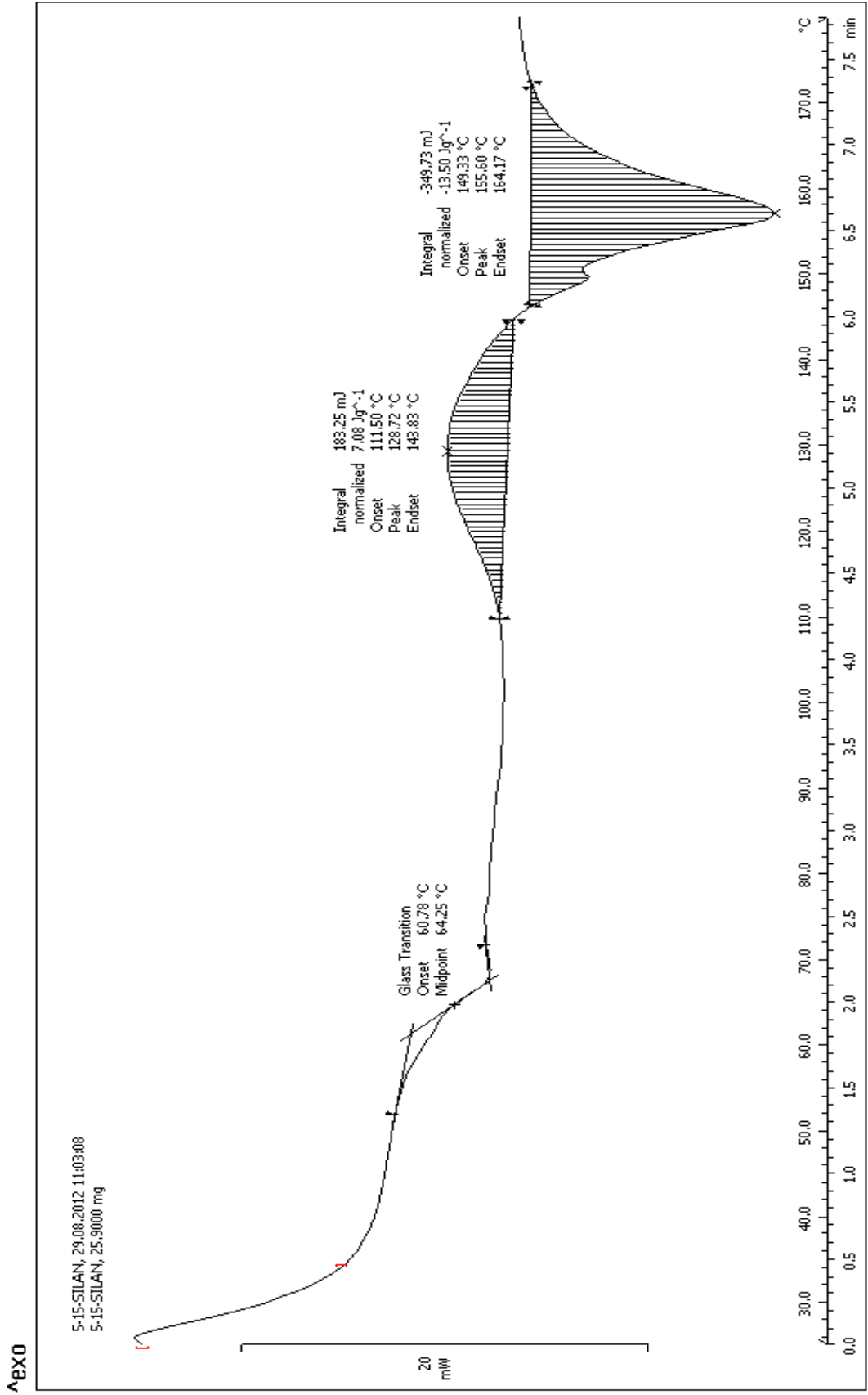
ŞEKİL EK.1. Saf PLA'nın DSC termogramı



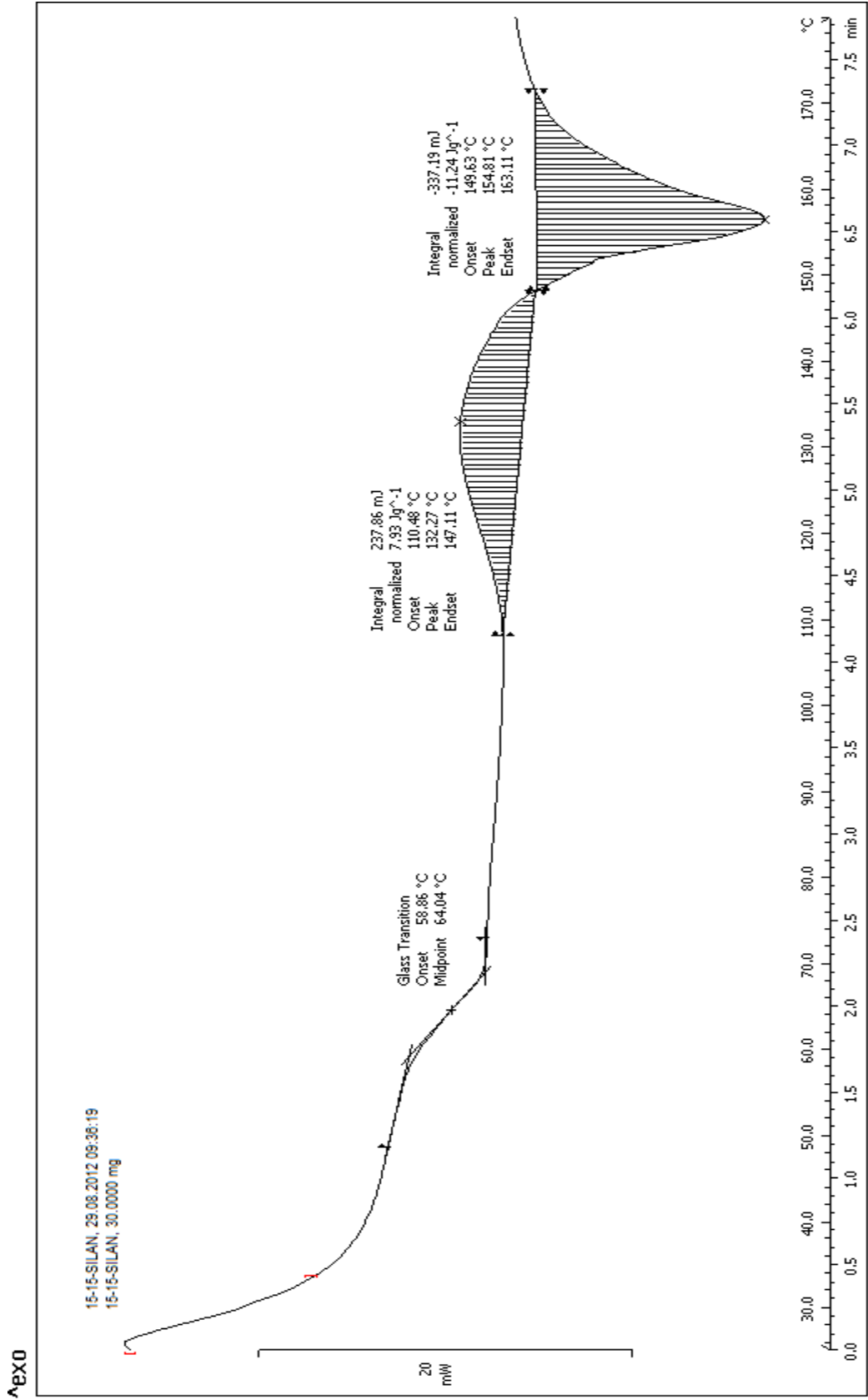
ŞEKİL EK.2. 5-15K/PLA (NaOH) DSC termogramı



ŞEKİL EK.3. 15-15K/PLA (NaOH) DSC termogramı



ŞEKİL EK.4. 5-15K/PLA (APS) DSC termogramı



ŞEKİL EK.5. 15-15K/PLA (APS) DSC termogramı

ÖZGEÇMİŞ

Zeynep DEMİR TOPUK, 1984 yılında Bolu'da doğdu. Ortaokulu Atatürk İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini de İzzet Baysal Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Aynı zamanda 2009 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi'ndeki Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans eğitimine halen devam etmektedir. 2011 yılından itibaren Farmamak Ambalaj A.Ş'de Kalite Sağlama Mühendisi olarak görev yapmaktadır.