BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MERMER TOZU VE KESTANE MEYVE KABUĞU TAKVİYELİ POLİLAKTİK ASİT (PLA) BİYOKOMPOZİTLERE AİT ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dönüş ÇATAL

Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

EYLÜL 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MERMER TOZU VE KESTANE MEYVE KABUĞU TAKVİYELİ POLİLAKTİK ASİT (PLA) BİYOKOMPOZİTLERE AİT ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dönüş ÇATAL

(161081905)

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Oktay GÖNÜLTAŞ

EYLÜL 2019

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 161081905 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Dönüş ÇATAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "Mermer Tozu ve Kestane Meyve Kabuğu Takviyeli Polilaktik Asit (PLA) Biyokompozitlere Ait Özelliklerin İncelenmesi" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Oktay GÖNÜLTAŞ** .....

Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Yakup AYKUT** .....

Bursa Uludağ Üniversitesi

Doç. Dr. Mahmut Ali ERMEYDAN .....

Bursa Teknik Üniversitesi

Savunma Tarihi : 6 Eylül 2019

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ** .....

Bursa Teknik Üniversitesi

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Dönüş ÇATAL

İmzası :

Babama…

ÖNSÖZ

“Mermer Tozu ve Kestane Meyve Kabuğu Takviyeli Polilaktik Asit (PLA) Biyokompozitlere Ait Özelliklerin İncelenmesi” isimli bu çalışma Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen, çok değerli hocam ve tez danışmanım sayın Doç. Dr. Oktay GÖNÜLTAŞ’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince her türlü bilgi birikimi ve tecrübeleri ile destek olan değerli hocam sayın Doç. Dr. Mahmut Ali ERMEYDAN’a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım ve öğrenim hayatım boyunca beni daima destekleyen ve her zaman yanımda olan annem Kiraz AYGAR’a, eşim Gökhan ÇATAL’a, kuzucuklarım Tuna ÇATAL ve Fırat ÇATAL’a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, lisansüstü eğitimim sırasında kaybettiğim babam Kazım AYGAR’ın aziz hatırasını rahmetle anıyorum.

Ağustos 2019 Dönüş ÇATAL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ……. vi

İÇİNDEKİLER vii

KISALTMALAR x

SEMBOLLER xii

ÇİZELGE LİSTESİ xiv

ŞEKİL LİSTESİ xv

ÖZET……. xvii

SUMMARY xix

1. GİRİŞ…….. 1

2. BİYOBOZUNUR POLİMERLER 3

3. POLİLAKTİK ASİT (PLA) 7

3.1 PLA'nın Sentezi 10

3.2 PLA'nın Özellikleri 11

3.3 PLA Kullanımının Avantaj ve Dezavantajları 13

4. ANADOLU KESTANESİ (*Castanea Sativa* Miller) 15

4.1 Kestane Meyvesi Kabuğu 19

5. MERMER GENEL ÖZELLİKLERİ 21

5.1 Mermer Tozu ve Özellikleri 22

5.2 Mermer Atıklarının Kullanıldığı Alanlar 24

6. LİTERATÜR ÖZETİ 27

7. MALZEMELER VE YÖNTEM 37

7.1 Malzemeler 37
7.2 Yöntem 38
7.2.1 Malzemelerin hazırlanması 39
7.2.2 Karışımların hazırlanması 41
7.2.3 Ekstrüder cihazı 42
7.2.4 Sıcak presleme 44
7.3 Biyokompozitlerin Özelliklerinin Belirlenmesi 48
7.3.1 Biyokompozitlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi 48
7.3.1.1 Yoğunluk 48
7.3.1.2 Su alma oranı 50
7.3.1.3 Kalınlık artış oranı 50
7.3.2 Biyokompozitlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi 51
7.3.2.1 Çekme direnci 51
7.3.2.2 Eğilme direnci 52
7.3.3 Termogravimetrik analiz (TGA) 53
7.3.4 Biyokompozitlerde FTIR analizi 54
8. BULGULAR VE TARTIŞMA 55
8.1 Fiziksel Özellikler 55
8.1.1 Yoğunluk 55
8.1.2 Su alma oranı 57
8.1.3 Kalınlık artış oranı 59
8.2 Mekanik Özellikler 61
8.2.1 Çekme direnci 61
8.2.2 Eğilme direnci 62
8.3 Termogravimetrik analiz (TGA) 64
8.4 Biyokompozitlerde FTIR analizi 67

9. SONUÇ VE ÖNERİLER..... 70

KAYNAKLAR 72

ÖZGEÇMİŞ..... 82

KISALTMALAR

ACR : Akrilik Kauçuk
AII : Anhidrit II
ASTM : Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
ATH : Alüminyum Trihidroksit
CA : Kalsiyum Alümina
CA : Sitrik Asit
DMA : Dinamik Mekanik Analiz
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EN : Avrupa Standartları
EVA : Etilen Vinil Asetat
FDA : Gıda ve İlaç İdaresi
FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC-MS : Gaz Kromatografi - Kütle Spektrometrisi
GMS : Gliserol Monostearat
h-BN : Hegzagonal Boron Nitril
HDPE : Yüksek Yoğunluklu Polietilen
HDT : Isı ile Bükülme Sıcaklığı
ISO : Uluslararası Standart Organizasyonu
KAO : Organik Modifiyeli Kaolin
Kestane : Kestanenin Castanea Sativa Miller Türü
LDPE : Düşük Yoğunluklu Polietilen
MA : Maleik Anhidrit
MDI : Metilen Difenil Diizosiyonat
Mn : Sayıca Ortalama Molekül Ağırlık
MONT : Montmorillonit
Mw : Molekül Ağırlığı
PA : Poliamid
PAE : Poliamid Elastomer
PBA : Polibütil Akrilat
PBC : Polibütilen Karbonat
PCL : Polikaprolakton
PDI : 1,4 Fenilen Diizosiyanat
PDLA : Poli D Laktit Asit
PDLLA : Poli L, D Laktit Asit
PE : Polietilen
PEG : Polietilen Glikol
PET : Polietilen Tereftalat
PFM : Polifonksiyonel Monomer
PHA : Polihidroksialkonat
PHB : Polihidroksi Bütirat
PLA : Polilaktik Asit
PLLA : Poli L Laktit Asit

POSS : Polihedral Oligomerik Silseskuiokzan
PP : Polipropilen
PPC : Polipropilen Karbonat
PS : Polistren
PU : Poli Üretan
PVAc : Polivinil Asetat
PVC : Polivinilklorür
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
TAIC : Trialil İzosiyanürat
TGA : Termal Gravimetrik Analiz
TPS : Termoplastik Nişasta
TPU : Termoplastik Poliüretan
TS : Türk Standartları
YYPE : Yüksek Yoğunluklu Polietilen

SEMBOLLER

%	**:** Yüzde İfadesi
a'	**:** Numunenin Suda Bekletilme Sonrasında Ölçülen eni
a	**:** Numunenin Şartlandırılmış Oda Koşullarında Ölçülen Eni
$Al(OH)_3$	**:** Alüminyum Hidroksit
Al_2O_3	**:** Alüminyum Oksit
b	**:** Numunenin Genişliği
b'	**:** Numunenin Suda Bekletilme Sonrasında Ölçülen Boyu
b	**:** Numunenin Şartlandırılmış Oda Koşullarında Ölçülen Boyu
c	**:** Numunenin Kalınlığı
c'	**:** Numunenin Suda Bekletilme Sonrasında Ölçülen Kalınlığı
c	**:** Şartlandırılmış Oda Koşullarında Ölçülen Kalınlık
$CaCO_3$	**:** Kalsiyum Karnonat
CaO	**:** Kalsiyum Oksit
CH_4	**:** Metan
Cl^-	**:** Klorür
CO_2	**:** Karbondioksit
d	**:** Dayanak Noktaları Arasındaki Mesafe
E	**:** Eğilmede Elastikiyet Modülü
E	**:** Numunenin Elastisite Modülü
Fe_2O_3	**:** Demir Üç Oksit
Fmax	**:** Kırılma Anındaki Maksimum Kuvvet
l	**:** Numunenin Eğilme Miktarını
l_0	**:** Numunenin İlk Boy Ölçüsü
l_{max}	**:** Numunenin Boyundaki Maksimum Uzama
m'	**:** Numunenin Suda Bekletilme Sonrasında Ölçülen Ağırlığı
m	**:** Şartlandırılmış Oda Koşullarında Ölçülen Ağırlık
$MgCO_3$	**:** Magnezyum Karbonat
MgO	**:** Magnezyum Oksit
N_2	**:** Azot (Nitrojen)
NaOH	**:** Sodyum Hidroksit
SiO_2	**:** Silisyum Dioksit
SO_2	**:** Kükürt Dioksit
SO_3	**:** Sülfit
T	**:** Numunenin Hesaplanan Kalınlık Artış Oranı,
T_0	**:** Şartlandırılmış Oda Koşullarında Ölçülen Kalınlığı
T_1	**:** Numunenin Suda Bekletilme Sonrasında Ölçülen Kalınlığı
T_e	**:** Erime Sıcaklığı
T_g	**:** Geçiş Sıcaklığı
V'	**:** Numunenin Suda Bekletilme Sonrasında Hesaplanan Hacmi
V	**:** Şartlandırılmış Oda Koşullarında Hesaplanan Hacim
W	**:** Numunenin Hesaplanan Su Alma Oranı

W_0	: Şartlandırılmış Oda Koşullarında Ölçülen Ağırlığı
W_1	: Numunenin Suda Bekletilme Sonrasında Ölçülen Ağırlığı
ΔHf	: Kristalizasyon Entalpisi
ρ'	: Suda Bekletilme Sonrasında Hesaplanan Yoğunluğu
ρ	: Şartlandırılmış Oda Koşullarında Hesaplanan Yoğunluk
ρ	: Yoğunluk
σ	: Numunenin Maksimum Gerilmesi
ϵ	: Numunenin Uzama Oranı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : PLA'nın mekanik özelliklerinin karşılaştırılması. **12**

Çizelge 3.2 : PLA'nın ısıl özelliklerinin kıyaslanması. **13**

Çizelge 4.1 : Kestane meyve kabuğu analiz sonuçları. **19**

Çizelge 4.2 : Kestane meyve kabuğu elementel analiz sonuçları. **20**

Çizelge 4.3 : Kestane meyve kabuğu temel kimyasal analiz sonuçları. **20**

Çizelge 5.1 : Mermer tozunun fiziksel özellikleri. **23**

Çizelge 5.2 : Mermer tozunun kimyasal özellikleri..... **24**

Çizelge 7.1 : Çalışma kapsamında hazırlanan numunelerin karışım oranları. **41**

Çizelge 7.2 : Çalışma kapsamında kullanılan numunelerin isimlendirilmesi..... **48**

Çizelge 8.1 : Suda bekletilen bütün numunelerin yoğunluk değişimi. **56**

Çizelge 8.2 : Suda bekletilen bütün numunelerin su alma oranı değişimi..... **58**

Çizelge 8.3 : Suda bekletilen bütün numunelerin kalınlık artış oranı değişimi. **60**

Çizelge 8.4 : Test örneklerine ait çekme testi değerleri..... **61**

Çizelge 8.5 : Test örneklerine ait eğilme testi değerleri. **63**

Çizelge 8.6 : PLA ve biyokompozitlerinin TGA analiz sonuçları..... **64**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Biyobozunur polimerlerin yaşam döngüsü ……**4**

Şekil 2.2 : Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması **5**

Şekil 3.1 : PLA'nın doğada döngüsü **7**

Şekil 3.2 : PLA'nın bozunması **8**

Şekil 3.3 : Ticari PLA'nın görüntüsü **9**

Şekil 3.4 : PLA'nın kimyasal yapısı **10**

Şekil 4.1 : Kestane meyvesi **16**

Şekil 4.2 : Kestane şekeri tatlısı **18**

Şekil 4.3 : Perikarpta ekzokarp enine kesit görüntüsü **19**

Şekil 7.1 : Deney çalışmasında kullanılan granüler formdaki PLA **37**

Şekil 7.2 : Deney çalışmasında kullanılan kestane meyve kabuğu **37**

Şekil 7.3 : Deney çalışmasında kullanılan mermer tozu **38**

Şekil 7.4 : Tez kapsamında yapılan çalışmaların tablo ile gösterimi **38**

Şekil 7.5 : PLA'nın öğütülmesi **39**

Şekil 7.6 : Öğütülmüş kestane kabuğu **40**

Şekil 7.7 : Elenmiş mermer tozunun mikroskop görüntüsü **40**

Şekil 7.8 : Öğütülmüş kestane kabuğunun kurutulması **40**

Şekil 7.9 : Çalışma kapsamında kullanılan ekstrüder cihazı **42**

Şekil 7.10 : Ekstrüder cihazından çekilen şerit biyokompozit (G12) **43**

Şekil 7.11 : Mekanik öğütücü (Waring Commercial Blender) **43**

Şekil 7.12 : Biyokompozitin (G6) granül boyutlarına öğütülmüş görünümü **44**

Şekil 7.13 : Sıcak pres cihazı **45**

Şekil 7.14 : Pres çeneleri içerisine yerleştirilen işlenmiş PLA **45**

Şekil 7.15 : Pres çeneleri içerisine yerleştirilen işlenmiş biyokompozit (G8) **46**

Şekil 7.16 : Plaka halindeki PLA ve biyokompozitler **47**

Şekil 7.17 : Şartlandırma odasında bekletilen numuneler **47**

Şekil 7.18 : Suda bekletilen numuneler **49**

Şekil 7.19 : Üniversal test cihazı **51**

Şekil 7.20 : Çekme testi sonucunda kopan numuneler **52**

Şekil 7.21 : Çalışma kapsamında kullanılan eğilme testi düzeneği **53**

Şekil 8.1 : Test örnekleri numune boyu uzama miktarı (mm) değişimi **62**

Şekil 8.2 : Test örneklerinin kopmada uzama (%) değerleri **64**

Şekil 8.3 : G1 numunesinin TGA eğrisi **65**

Şekil 8.4 : G5 numunesinin TGA eğrisi **65**

Şekil 8.5 : G9 numunesinin TGA eğrisi **66**

Şekil 8.6 : G13 numunesinin TGA eğrisi **66**

Şekil 8.7 : G1-G5 numunelerinin FTIR spektrumu **68**

Şekil 8.8 : G6-G9 numunelerinin FTIR spektrumu **68**

Şekil 8.9 : G10-G13 numunelerinin FTIR spektrumu **69**

Şekil 8.10 : G1-G5-G9-G13 numunelerinin FTIR spektrumu **69**

MERMER TOZU VE KESTANE MEYVE KABUĞU TAKVİYELİ POLİLAKTİK ASİT (PLA) BİYOKOMPOZİTLERE AİT ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

ÖZET

Ekolojik sistemin dengesini bozmadan, insanoğlunun ihtiyacı olan hammadde talebini karşılamak oldukça önemlidir. Bunun yanında bu hammaddenin çevre üzerinde olumsuz etkisi olmadan temin edilebilmesi gerekmektedir. Bu konudaki sürekliliğin sağlanması, sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen ve doğada kolaylıkla bozunabilen polimerlerin geliştirilmesi ve kullanılması ile mümkündür.

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve biyobozunabilir özelliklte bir polimer olan polilaktik asit (PLA) bu çalışmada matris malzemesi olarak belirlenmiştir. Ülkemiz Bursa ilinde yaygın olarak kestane ağaçları bulunmaktadır. Bu ağaçların meyvesi olan kestane, ağırlıklı olarak kestane şekeri imalatında kullanılmaktadır. Üretim sonrasında kestane iç kabuğu, perikarp kısmı endüstriyel atık olarak açığa çıkmaktadır. Fenolik ekstraktifler bakımından zengin, lifli bir yapıya sahip olan kestane perikarpları bu çalışmada organik dolgu ve takviye malzemesi olarak değerlendirilmiştir. Diğer yandan ülkemiz Afyon ili mermer işletmelerinden açığa çıkan atık mermer tozları da çevresel yönden olumsuz etkilere sahip olmakla birlikte sanayinin çeşitli alanlarında değerlendirilmesi önemlidir. Atık olarak ortaya çıkan mermer tozuda PLA matrisine, kestane meyve kabuğu yanında anorganik takviye malzemesi olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada mermer tozu ve kestane meyvesi kabukları ile biyobozunur polimer olan PLA kullanılarak biyokompozit malzeme hazırlanması ve bu örneklere ilişkin bazı özelliklerin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla piyasadan granül halde temin edilen PLA ve kestane meyve kabuğu ayrı ayrı toz haline öğütülmüştür. Kestane meyve kabuğu unu, mermer tozu ve öğütülen PLA önceden belirlenen oranlarda

karıştırılmıştır. Karışımlar ekstrüder cihazından PLA'ya uygun sıcaklık değerlerinde geçirilerek, sonrasında granül boyutlarına getirilmiştir. Granül haldeki kompozitlerden sıcak presleme işlemi ile biyokompozit levhalar elde edilmiştir. Biyokompozit levhalar özelliklerinin belirlenmesi amacıyla uygun test örneği boyutlarına lazer kesici yardımıyla kesilmiştir. Biyokompozit test örneklerinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için yoğunluk, su alma oranı ve kalınlık artış oranı testleri yapılmıştır. Biyokompozitin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için eğilme ve çekme direnci testleri yapılmıştır. Örneklerin termal kararlılığının, bozunma sıcaklığının belirlenmesi amacıyla termogravimetrik analiz yapılmıştır. FTIR analizi ile ise biyokompozit örneklerin yapısındaki fonksiyonel grupları incelenmiştir.

Biyokompozitte kestane meyve kabuğu oranının arttırılmasıyla yoğunluğun da arttığı görülmüştür. Mermer tozu ise biyokompozitin kalınlık artış oranını düşürmüştür. Mekanik özelliklerde ise çekme testinde % 9 kestane meyve kabuğu ile % 0,25 mermer tozu içeren biyokompozitte 1978,1 N'luk çekme yükü altında 120,7 mm uzama değeri elde edilmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre TGA eğrilerinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kayması, kestane meyve kabuklarının PLA biyokompozitlerinin ısıl kararlılığını arttırdığını göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Biyokompozit, polilaktik asit, kestane meyve kabuğu, mermer tozu.

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF MARBLE POWDER AND CHESTNUT SHELL FIBER REINFORCED POLYLACTIC ACID (PLA) BIOCOMPOSITES

SUMMARY

It is very important to meet the raw material demand of human beings without disturbing the balance of the ecological system. In addition, this raw material should be available without any negative impact on the environment. Sustainability in this issue is possible by developing and using polymers obtained from sustainable sources and which are easily degradable in nature.

Polylactic acid (PLA), which is a biodegradable polymer obtained from renewable sources, was determined as matrix material in this study. Chestnut trees are widely available in Bursa. Chestnut, the fruit of these trees, is mainly used in the production of chestnut sugar. After production, chestnut inner shell and pericarp part are released as industrial waste. Chestnut pericarps, which are rich in phenolic extracts and have a fibrous structure, were evaluated as organic fillers and reinforcing materials in this study. On the other hand, waste marble powders released from the marble enterprises of Afyon in our country have negative environmental impacts but it is important to evaluate them in various fields of industry. Marble powder was used as an inorganic reinforcement material in addition to chestnut fruit peel to PLA matrix.

In this study, it is aimed to prepare biocomposite materials using marble powder and chestnut fruit shells and biodegradable polymer PLA and to investigate some properties of these samples. For this purpose, PLA and chestnut fruit peel, which are commercially available in granular form, are ground separately. Chestnut peel flour, marble powder and ground PLA were mixed in predetermined proportions. The mixtures were passed to the PLA at the appropriate temperature values through the

extruder device and then brought to granule sizes. Biocomposite sheets were obtained by hot pressing process from granular composites. Biocomposite plates were cut to the appropriate test sample sizes with the help of laser cutter to determine the properties. In order to determine the physical properties of the biocomposite test samples, density, water uptake and thickness increase rate tests were performed. Bending and tensile strength tests were performed to determine the mechanical properties of the biocomposite. Thermogravimetric analysis was performed to determine the thermal stability and decomposition temperature of the samples. Functional groups of biocomposite samples were analyzed by FTIR analysis.

In biocomposite, it was seen that the density of chestnut fruit peel increased. Marble powder decreased the thickness increase rate of the biocomposite. In the mechanical properties, tensile test yielded 120.7 mm elongation under the tensile load of 1978.1 N in the biocomposite containing % 9 chestnut fruit peel and % 0.25 marble powder. According to the results of thermogravimetric analysis, shifting of TGA curves towards higher temperatures showed that chestnut fruit peels increase the thermal stability of PLA biocomposites.

Keywords: Biocomposite, polylactic acid, chestnut fruit shell, marble powder.

1. GİRİŞ

Her geçen gün artan nüfus, sanayileşme ve küresel ısınmanın olumsuz etkileri, üretimin bir gereği olan hammadde ihtiyacını da sürekli artırmaktadır. Endüstriyel hammaddelerin çevresel kirliliğe yol açmadan, sürdürülebilir olarak sağlanabilmesi için ise doğal kaynaklardan elde edilmesi gerekmektedir. Doğada parçalanmadan uzun süre varolabilen petrol kaynaklı malzemelerin neden olduğu çevresel atık sorunları, tüketicilerin çevre farkındalığının değişmesi nedeniyle karbonhidrat ve proteinler kaynaklı yenilenebilir doğal biyopolimerler kullanılarak biyobozunur materyallerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır (Dursun ve diğ, 2010).

Dünya ve ülkemizdeki orman kaynakları, nüfusun ve tüketimin artmasına bağlı olarak azalmaktadır. Bu nedenle mevcut hammaddelerin daha bilinçli bir şekilde kullanılması, kullanılmış malzemelerin geri dönüşümü ve yeni hammadde kaynakları bulunması bakımından son derece önemlidir. Bu nedenle, odun lifi yerine tarımsal ve diğer odun dışı orman ürünleri kaynaklı alternatif lignoselülozik materyallerin kullanılması mecburiyet haline gelmektedir. Ülkemizde, tarım hasadı yapıldıktan sonra kalan kısımları ya tekrar toprağa karışmakta ya da yakılarak yok edilmektedir. Bu atıkların daha farklı şekillerde değerlendirilmesine yönelik çalışmalar her geçen gün artmaktadır (Cooper ve Balatinecz, 1999; Rowel, 2001; Mengeloğlu ve Alma, 2002).

Çevre bilincinin hızla artması ile biyobozunur polimerlerin kullanımı da önemli derecede arttırmıştır. Başta ambalaj ve otomotiv sanayi olmak üzere plastik sektöründeki hızlı büyümenin bir sonucu olarak ortaya çıkan atık sorununun çözümü için yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve biyolojik olarak parçalanabilen biyobozunur polimer kullanılarak biyo bazlı malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında çevre dostu özelliklerinden dolayı biyobozunur bir polimer olan PLA, biyokompozit malzememizin matris kısmında kullanılmıştır. Ülkemizde Bursa bölgesinde yaygın olarak kestane ağaçları bulunmakta ve bu ağaçlardan alınan meyve ve kestane dış kabuğu, kupulası (dikenli dış kabuk) çeşitli şekillerde değerlendirilmektedir. Bursa'da önemli miktarda kestane şekeri imalatı yapılmakta ve fabrikasyon üretim sonrasında yüksek oranlarda verimli olarak kullanılamayan kestane iç kabuğu, perikarp (dikensiz, kahverengi renkli iç kabuk) kısımları endüstriyel atık olarak açığa çıkmaktadır. Yakılmak haricinde değerlendirilemeyen, fenolik ekstraktifler bakımından zengin lifli bir yapıya sahip olduğu bilinen kestane perikarp kısımları biyokompozit malzememizde takviye malzemesi olarak kullanılmıştır. Afyon bölgesi mermer işletmelerinden açığa çıkan atık mermer tozları gerek ekonomik, gerekse çevresel yönden olumsuz etkilere sahiptir. Atık mermer tozlarının sanayinin diğer çeşitli alanlarında değerlendirilmesi gerekmektedir. Atık olarak ortaya çıkan ve Afyon'da yaygın olarak bulunan mermer tozu ise bu PLA ve kestane meyve kabuğu kısımlarının takviye edilmesiyle oluşturulan biyokompozitte anorganik madde olarak kullanılmıştır.

Doğada atık halde bulunan ve yakılmak dışında verimli olarak değerlendirme alanı bulunmayan kestane meyvesi kabuğu ile çevresel yönden zararlı etkileri bulunan mermer tozlarının bu tez kapsamında yapılmış olan çalışma ile değerlendirilerek ekonomiye kazandırılması amaçlanmıştır.

2. BİYOBOZUNUR POLİMERLER

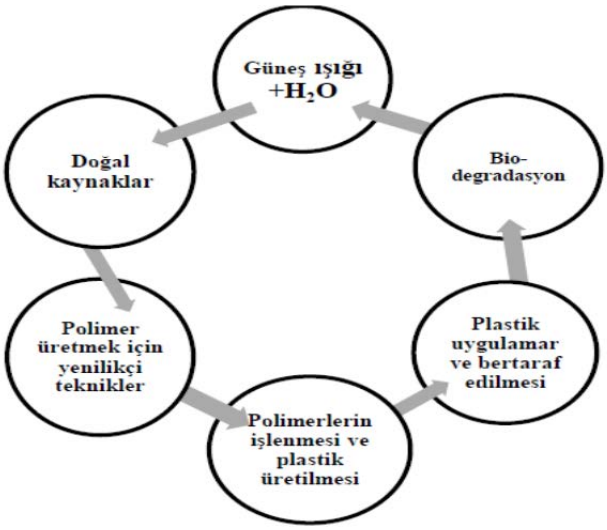
Yeryüzündeki canlı varlıkların yaşantılarını sağlıklı bir şekilde devam ettirebilmeleri ve temiz su, hava ve dolayısıyla yaşarken ihtiyaçları olan diğer doğal kaynaklarının sürekliliğinin sağlanabilmesi için çevrenin atıklarla kirletilmesi probleminin önüne geçilmesi gerekmektedir. Bu anlamda bakıldığında çevre kirliliğine özellikle petrol türevi plastiklerin sebep olduğu ve plastiğin ise uzun yıllar doğada bozunmadan kaldığı dolayısıyla çevreye ve doğaya, doğanın döngüsüne zarar verdiği sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

Çevre kirliliğine sebep olan atıkların büyük bir kısmını gıda ambalaj atıkları oluşturmaktadır. Ambalaj malzemesi olarak genellikle polietilen, polipropilen, polistiren gibi plastik malzemeler tercih edilmektedir. Kullanılan ambalaj malzemelerinin geri dönüşümlü ve biyobozunur olarak üretilmesi ve kullanılması, atıkların çoğalması ve birikmesine bir çözüm olacaktır. Bu nedenle, son zamanlarda yapılan çalışmalar uzun süre doğada bozunmadan kalan plastik malzemeler ile rekabet edebilecek alternatif malzemeler geliştirilmesi yönündedir. Bu anlamda geliştirilen alternatif malzemeler ise biyobozunur polimerlerdir (Borcaklı, 2006).

Biyobozunur polimerler, biyolojik ya da biyokimyasal işlemlerin gerçekleştiği herhangi bir biyolojik ortamda polimerlerin bozunması olarak ifade edilmektedir (Macit, 2005). Diğer bir ifadeye göre ise biyobozunur malzemeler; toprak, kanalizasyon gibi mikrobiyolojik olarak aktif yerlere atıldıkları zaman CO_2, CH_4, N_2 gibi gazlar, su, tuzlar, mineraller ve organik atıklara dönüşen malzemelerdir (Borcaklı, 2006).

Biyobozunurluk, ASTM D-5488-94d ve ISO EN 134322'e göre ise; karbondioksit, metan, su, inorganik bileşikler ve biyokütleye kadar ayrışabilme kabiliyetine sahip olunması anlamına gelmektedir (Steinbuchel, 2003).

Biyobozunur polimerlerin, biyolojik proseslerle gerçekleşen geri dönüşüm süreci Şekil 2.1'de verilmiştir (Gross ve Kalra, 2002). Biyobozunur polimerlerin bazı türleri tarım ürünlerinden elde edilen karbonhidratların fermantasyonuyla elde edilmektedir. Kullanım ömrünü tamamlayan biyobozunur polimerler ısı, basınç ve mikroorganizmaların yardımıyla parçalanabilmektedir. Bu süreçteki kompostlama işlemi, organik malzemelerin ayrışarak humus adı verilen toprak türü bir madde haline geldiği doğal bir süreçtir. Ayrışma bakteri, mantar ve mikroorganizmalar tarafından sağlanmaktadır. Söz konusu süreçte mikroorganizmaların gıda kaynağı bu organik maddelerdir. Bozunma sonucu CO_2 üretilmekte ve son ürün olarak humus ortaya çıkarmaktadır (Bastioli, 2005).



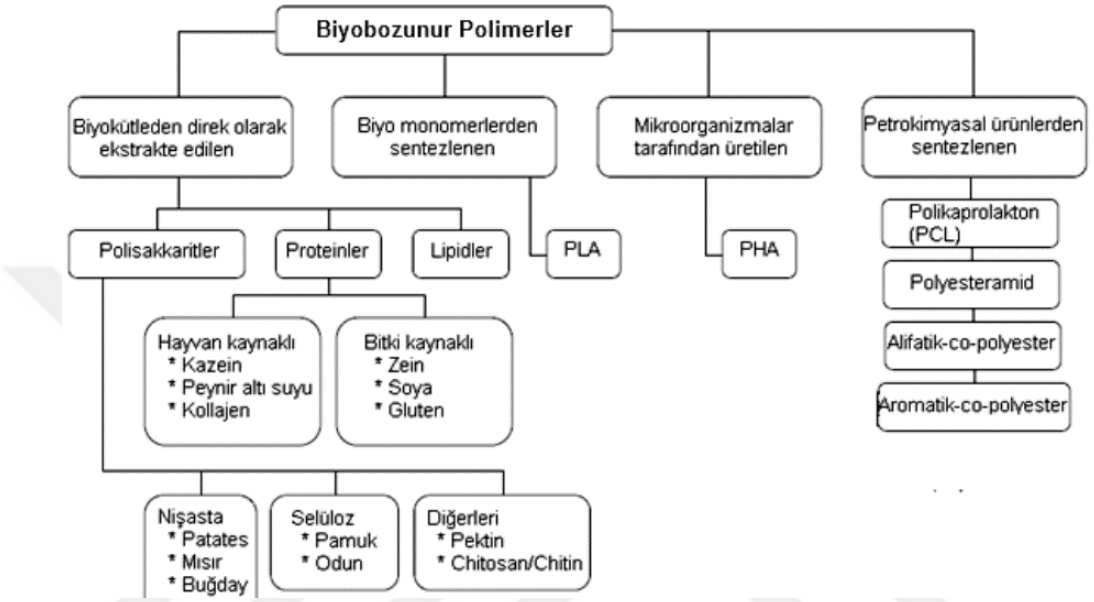
Şekil 2.1 : Biyobozunur polimerlerin yaşam döngüsü (Gross ve Kalra, 2002)

Biyobozunmayı etkileyen önemli faktörler; nem, sıcaklık, oksijen, su, pH gibi çevresel faktörlerdir. Çevresel faktörler sadece polimerin bozunmasında değil, aynı zamanda mikrobiyal ortamın oluşumunda da etkili rol oynamaktadır. Biyobozunma olayında önemli olan diğer faktörler de polimerin molekül ağırlığı, kristalinitesi, polimer zincirindeki kimyasal bağlar, sarkaç gruplar, bu grupların pozisyonları ve kimyasal aktiviteleri gibi yapısal ve kimyasal özellikleridir (Bastioli, 2005).

Biyobozunma hakkında yanlış bilinen noktalardan birisi, zamana bağlı olarak her ortamda biyobozunmanın gerçekleşeceğinin zannedilmesidir. Biyobozunmanın

gerçekleşmesi için, bazı faktörlerin aynı anda uygun şartlara ulaşmış olması gerekmektedir. Bu faktörler; ortamda mikroorganizmanın var olması, yeterli oksijenin bulunması, ortamda yeterli suyun bulunması, ortamın uygun sıcaklığa sahip olması ve uygun kimyasal ortamın (pH) varlığıdır (Bastioli, 2005).

Biyobozunur polimerler ana malzemesi ve üretim yöntemine göre Şekil 2.2'de verildiği gibi sınıflandırılmıştır (Averous, 2004).



Şekil 2.2 : Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması (Averous, 2004)

Mikroorganizmalar tarafından üretilen biyopolimerler, bakteriler tarafından üretilirler. Bu polimerler mikrobiyal parçalanmaya maruz kalırlar. Polihidroksialkonatlar (PHA) yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilen özellikleri ile bu grubun bir örneğidir. Özellikle glikoz ve asetik asit içeren besin kaynaklarının bakteriyel fermantasyonu ile hazırlanmış termoplastik polyesterlerdir. PHA özellikleri, monomerin yapısına bağlıdır ve geniş çeşitlilikte PHA sentezlenebilir. PHA'nın monomer yapısı karbon kaynağının doğasına ve mikroorganizma seçimine bağlı olarak kontrol edilebilir (Reddy ve diğ, 2003).

Polihidroksibütirat (PHB), tipik bir yüksek kristalin yapıdaki termoplastiktir. PHB yüksek kaynama noktasına sahiptir ve Polietilen Tereftalat (PET)'ten ve Polipropilen (PP)'den daha iyi oksijen bariyer özelliğine sahiptir. Su buharı geçirme hızı PP'den

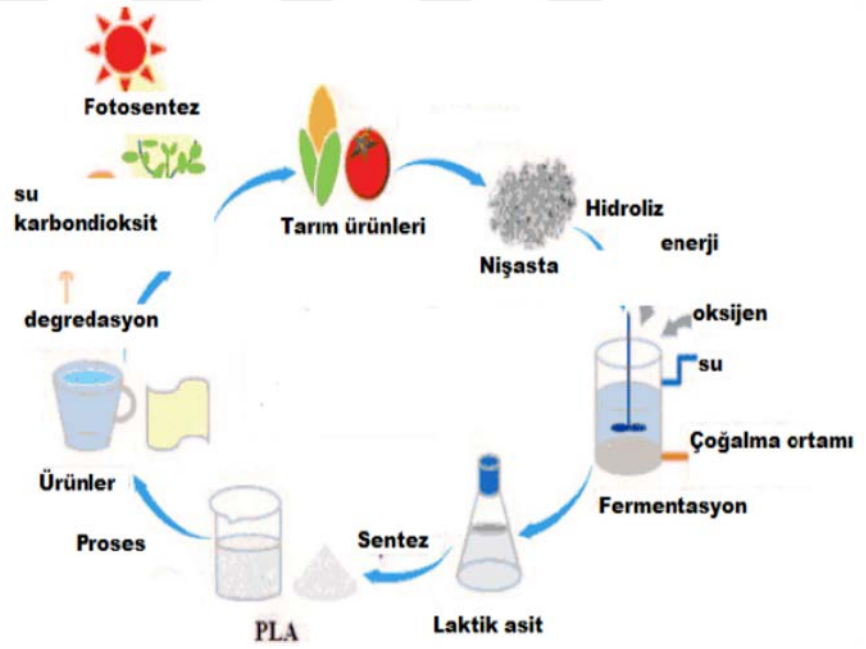
düşüktür. Bütün bu özellikleri gıda amabalaj uygulamaları için dikkat çekicidir (Weber, 2000).

Biyokütleden ekstraksiyonla üretilen biyopolimerler; hayvansal ve bitkisel kaynaklardan ekstraksiyonla elde edilen biyopolimerleri içerir. Selüloz, nişasta, kitosan gibi polisakkaritler, kazein, peynir altı suyu, mısır proteini (zein) gibi proteinler ve ayrıca lipitler örnekleridir. Tamamen yenilenebilen kaynaklardan elde edilirler ve biyobozunabilirdirler (Weber, 2000).

Kimyasal sentezle üretilen biyopolimerler, yenilenebilir biyobazlı monomerler kullanılarak kimyasal sentez yoluyla biyopolimer üretiminden biyopolyesterler elde edilir. Bunların monomerleri mısır, buğday veya tarımsal kaynaklardan elde edilen atık ürünlerin karbonhidratlı kısımlarından fermantasyonla üretilir.

3. POLİLAKTİK ASİT (PLA)

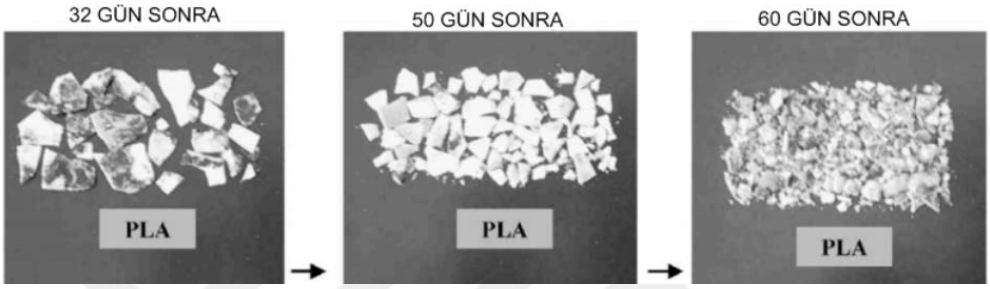
PLA'nın monomeri olan laktik asit; mısır, nişasta ve şeker pancarı gibi tamamıyla yenilenebilir kaynaklardan elde edilmektedir. Yüksek termoplastik özelliğe sahip, monomeri basit bazı şekerlerin fermantasyonu ile üretilen laktik asit, biyobozunur bir polimerdir (Garlotta, 2001). Pamuk tohumu kabuğu, kudüs enginarı, mısır koçanı, mısır sapı, pancar, pekmez, buğday kepeği, çavdar unu, şeker kamışı, arpa nişastası, selüloz, havuç işleme atıkları, melas, mısır lifleri ve patates nişastası gibi tarım ürünleri laktik asit üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Reddy ve diğ, 2008). Şekil 3.1'de PLA'nın doğada döngüsünün şematik gösterimi verilmiştir (Xiao ve diğ, 2012).



Şekil 3.1 : PLA'nın doğada döngüsü (Xiao ve diğ, 2012)

Biyobozunurluk, 50°C'nin üstündeki sıcaklıklarda birkaç aydan bir yıla kadar hidroliz olabilme özelliğidir. Uygulanabilirlikte, toksik olmayan bozunma ürünleri oluşturması da önemlidir. PLA, çevre dostu bir termoplastiktir. Kompostlama

alanlarında olduğu gibi, yüksek sıcaklık ve nem koşullarında PLA, çok hızlı bir şekilde degrade olmakta birkaç haftadan birkaç aya kadar Şekil 3.2'de verildiği gibi parçalarına ayrılmakta, ufalanmaktadır (Henton ve diğ, 2005). PLA'nın çevresel bozunması iki aşamada gerçekleşir. Bozunmanın birinci aşamasında, yüksek molekül ağırlıklı polyester zincirleri hidroliz ile düşük molekül ağırlıklı oligomerlere dönüşür. Hidroliz, nem ve sıcaklığa bağlı olup asit veya bazların kullanımı ile hızlanmaktadır. PLA ürünleri aeobik veya anaerobik kompostlama koşullarında hızlı bir şekilde degrade olurlar. Kullanım koşulları altında PLA, oldukça kararlıdır. Fiziksel özelliklerini ve mol kütlesini yıllarca koruyabilmektedir (Henton ve diğ, 2005).



Şekil 3.2 : PLA'nın bozunması (Henton ve diğ, 2005)

PLA'in en önemli ayrışma şekli hidrolizdir. Ortam kuru ise 10 yıldan fazla bozunmadan kalabilir (Auras ve diğ, 2004). PLA su kullanılarak monomeri olan laktik asite kolayca ayrışabilir ve daha sonra dehidrasyon ile tekrar eski halini alabilir. Bozunma hızı yapısındaki ester bağlarının hidrolizi ile gerçekleşir. Bu işlem yapılırken herhangi bir enzim katalizine gerek duyulmaz (Hartmann, 1998).

Nişasta gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve ticari polimerlerle kıyaslandığında çok düşük ya da hiç toksik etkisi olmayan ve yüksek mekanik performans özelliklerine sahip PLA'nın termal stabilitesi düşüktür. Ticari polimer uygulamalarında alternatif kaynak olarak kullanılmaktadır. Şekil 3.3'de ticari polimerin genel görüntüsü verilmiştir. Termal özelliklerini iyileştirmek için çeşitli PLA karışımları üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (Tsuji ve Fukui, 2003).

Üretimlerinde düşük enerji harcanması ve düşük sera gazı emisyonu gibi çevre dostu özelliklerinden dolayı, ambalaj sanayinde gelecekte en çok tercih edilen materyal olması beklenmektedir (Drumright ve diğ, 2000). Ambalajlanan malzemelerin raf

ömrünü uzatması için antimikrobiyal özellik kazandırılmış PLA ile yapılan ambalajlardaki gıda ürünleri daha iyi korunabilmektedir. Bu da tüketicinin sağlığını direkt olarak etkilemektedir (Jamshidian ve diğ, 2010).



Şekil 3.3 : Ticari PLA'nın görüntüsü

PLA; mekanik özellikleri, şeffaflıkları ve sağlık açısından güvenilir olma gibi özelliklerinden dolayı ambalajlama, otomobil, mobilya, gıda gibi tüketici mallarında, tekstil ve ilaç sanayinde uygulama alanı bulabilmektedir.

PLA insan vücudunda hidroliz olabilen bir malzemedir ve bu nedenle 1970'lerden beri biyomedikal ve ilaç uygulamalarında kullanılmaktadır. PLA'nın üretim maliyetinin düşmesi ile ambalaj uygulamaları için araştırılmaya ve sonrasında ambalaj uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır.

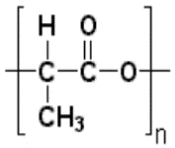
PLA, hem PET davranışı gösteren hem de polipropilen ve poliefin performansına sahip tek polimerdir. Dolayısıyla birçok polimer prosesine tabi tutulabilmekte, bu da kullanım alanını genişletmektedir (Nampoothiri ve diğ, 2010). Tekstilden, paketleme endüstrisine ve film yapımından biyomedikal endüstriye kadar pek çok uygulama alanına sahiptir. Fakat PLA bir takım istenmeyen özelliklere sahiptir ki bu da uygulama alanını kısıtlamaktadır. Bunlar; düşük ısıl ve mekanik dayanım, düşük gaz bariyer özellikleridir. Bu özellikleri de çeşitli katkı maddeleri katılarak nanokompozit üretimiyle gerek endüstriyel gerekse akademik alanda giderilmeye çalışılmaktadır (Li, 2011).

Biyobozunur olan PLA polimeri biyomedikal uygulamalarda kullanılan en önemli polyesterdir (Jain, 2000). PLA bazlı ürünler yoğun olarak tekstil, çanta, otomobil

parçaları, çanta, elektronik, tüketim malları ve özellikle tıp alanında cerrahi amaçlarda kullanılmaktadır (Sawpan ve diğ, 2007; Graupner ve diğ, 2009). Enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon ve ısıyla sıkıştırıp kalıplama yöntemleri kullanılarak işlenebilmektedir (Singh ve Vijay, 2008).

3.1 PLA'nın Sentezi

PLA, mısır, buğday ve şeker kamışı gibi % 100 yenilenebilir kaynaklardan üretilen, çok amaçlı biyobozunur bir polimerdir (Henton ve diğ, 2005). PLA, Şekil 3.4'te verildiği gibi tekrar eden laktik asit birimlerinden oluşmaktadır (Auras ve diğ, 2005).



Şekil 3.4 : PLA'nın kimyasal yapısı

PLA'nın monomeri olan laktik asit (2α-hidroksi asit)'in iki adet optik konfigürasyonu bulunmaktadır. Bunlar L ve D izomerleri olarak adlandırılırlar ve bakterilerin karbonhidratlardan fermantasyonu ile gerçekleşmektedirler. Endüstriyel laktik asit üretiminde laktik asit fermantasyonu prosesi, laboratuvar sentez prosesinden daha çok tercih edilir. Prosesin zorluğu ve maliyeti bakımından fermantasyon daha avantajlı olmaktadır (Datta ve Henry, 2006). Laktik asit fermantasyonunu sağlayan en iyi bakteri türü Lactobacillius bakterisidir. Fermantasyon 40 °C civarında ve düşük oksijen varlığında gerçekleşmektedir. Fermantasyon için gerekli şeker kaynağı; mısırdan ve patatesten glukoz ve maltoz, şeker pancarı veya şeker kamışından sukroz şeklindedir. Laktik asidin halkalı dimerine laktit adı verilmektedir (Averous, 2004). Laktik asit polimerlerinin termal, mekanik ve biyobozunurluk özellikleri polimer zincirindeki stero izomerlerin dağılımına ve seçimine bağlıdırlar. Yüksek saflıkta L ve D laktitleri sırasıyla izomerik poli L laktit PLLA ve poli D laktit PDLA'yı oluşturmaktadırlar. Bunlar yüksek erime sıcaklıklığına (yaklaşık 180 °C) ve 55 °C ile 60 °C aralığında camsı geçiş sıcaklığına sahip polimerlerdir (Averous, 2013).

PLA'nın sentezinde doğrudan polikondenzasyon yöntemi; süspansiyon ve eriyik polimerizasyonu adımlarını içermektedir ve PLA üretiminde kullanılan en düşük maliyetli süreçtir. Ancak polimerizasyon süresi uzundur. Kondenzasyonda oluşan suyun uzaklaştırılması için yüksek sıcaklık ve vakum gerekmektedir. Bu polimerizasyon yöntemiyle düşük molekül ağırlıklı (Mn değeri yaklaşık 5000), kırılgan, camsı bir polimer eldesi mümkündür. Bu nedenle polimerin molekül ağırlığını arttıran zincir birleştirme ajanlarının veya karbonil diimizadol gibi esterifikasyon düzenleyicilerin kullanılması gerekmektedir. Aksi halde birçok uygulama için istenilen özellikler sağlanamamaktadır. Bu düzenleyiciler, PLA'nın molekül ağırlığını yükseltmekte ancak reaksiyonda yan ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır. Sözü geçen polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen polimer; viskoz polimer eriyiği, su varlığı, safsızlıklar ve reaktif son grupların az olması nedeniyle düşük molekül ağırlığına sahiptir. Doğrudan polikondenzasyon yöntemi düşük molekül ağırlıklı PLA'nın özelliklerinin yetersiz olması, çözücünün uzaklaştırılma zorunluluğu (yüksek basınç ve sıcaklık altında) gibi nedenlerden dolayı genellikle ticari üretimde tercih edilmemektedir (Auras ve diğ, 2004; Averous ve Kalia, 2011).

3.2 PLA'nın Özellikleri

Mekanik ve ısıl özellikleri, alternatif olan sentetik polimerlere oldukça benzer olmasına rağmen, kırılgan oluşu ve düşük darbe dayanımı kullanımını önemli ölçüde sınırlamaktadır. PLA'nın bu özelliğini geliştirmek için genellikle başka polimerlerle harmanlanması yoluna gidilmektedir. PLA 60°C civarında yumuşamaktır ve petrol bazlı polimerlerle karşılaştırıldığında düşük su buharı ve gaz bariyer özellikleri vardır (Petersson ve Oksman, 2006). PLA'nın su buharı geçirgenliği PET, PP ve PVC'den önemli derecede yüksektir (Bao ve diğ, 2006). PLA diğer ticari polimerlerden PS, PET ve PP ile karşılaştırıldığında en iyi mekanik özelliklere ve en düşük termal dirence sahiptir (Carrasco ve diğ, 2010).

Sertlik ve gerilme direnci gibi üstün özelliklerinin yanısıra şeffaf ve yüzeyinin son derece parlak olması (pus oranı % 5'ten az) ve gres, katı ve sıvı yağlara karşı kimyasal direncinin fazla olması PLA'ın piyasadaki başarısının nedenleri olarak

sıralanabilir. İçerdiği ürünün aroma kaybını önleyici özellikleri, su buharı geçirgenliğinin yüksek olması ve gıda ile temas konusunda FDA (Food and Drug Administration) onaylı olması sayesinde organik yetiştirilmiş taze gıdaların ambalajlanması için de uygundur (Smith, 2005).

Mekanik olarak PLA polimerine bakıldığı zaman zincir yapısı yönlendirilmemiş olan PLA kırılgan bir yapıdadır, fakat iyi mukavemete ve sertliğe sahiptir. Zincir yapısı yönlendirilmiş PLA ise PET'e yakın değerler göstermektedir. Çekme ve bükülme modülü PLA polimerinin YYPE'den, PP'den ve PS'den daha büyüktür. PLA'nın modül değeri PE, PP ve PS'den daha yüksektir. Fakat darbe dayanımı ve kopma anındaki uzama değerleri petrol kökenli bu polimerlerden daha düşüktür. Bu da PLA'nın düşük tokluğa ve düşük darbe dayanımına sahip olmasını beraberinde getirmektedir. Genel olarak bakıldığında PLA, petrol bazlı termoplastik polimerlerin yerini alabilecek mekanik özelliklere sahiptir (Auras ve diğ, 2005). Çizelge 3.1'de PLA'nın bazı mekanik özelliklerinin, diğer sentetik polimerler ile karşılaştırılması verilmiştir (Bastioli, 2005).

Çizelge 3.1 : PLA'nın mekanik özelliklerinin karşılaştırılması.

	Çekme Modülü (MPa)	Çentikli Izod Darbe Dayanımı (J/m)	Eğme Modülü (MPa)	Kopmada Uzaması (%)	Kopma Dayanımı (MPa)
PLA	3834	24,6	3689	4	66
PS	3400	27,8	3303	2	40
PP	1400	80,1	1503	400	40
PE	1000	128,2	800	600	15

PLA'nın işlenebilirliği, kristalizasyon ve bozunma davranışları, yapısındaki L ve D izomerlerinin oranı ile ilgilidir. PLA'nın stereokimyasal yapısı L, D ve mezo yapıdaki laktidlerin harmanlanmasıyla yada kopolimerizasyonları ile ayarlanabilmektedir. Bu sayede yapının ne kadarının amorf, ne kadarının kristalin olacağı ayarlanabilmekte ve farklı camsı Tg ve Te değerlerine sahip ürünler elde edilebilmektedir (Auras ve diğ, 2005; Urayama ve diğ, 2003).

Çizelge 3.2 : PLA'nın ısıl özelliklerinin kıyaslanması.

	PLA98L	PLA94L	PS	PET
Tg (°C)	61,8	61	100	80
Te (°C)	176,2	140	-	245
ΔHf (J/g)	56,4	21,8	-	47,7
Kristalinite (%)	40	25	-	38

Çizelge 3.2'de PLA'nın ısıl özellikleri ve kristalinitesi ticari polimerlerle karşılaştırılmıştır (Auras ve diğ, 2005). Çizelge incelendiğinde, PLA98L (% 98 L laktik içeren PLA) ve PLA94L'nin (% 94 L laktik içeren PLA), PS ve PET polimerlerine göre daha düşük Tg'ye sahip olduğu gözlenmektedir. Düşük Tg ve Te değerleri PLA'nın daha iyi yapışma ve işlenebilirlik özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir.

Günümüzde PLA'nın işlenmesinde kullanılan yöntemler, PLA'nın erime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta eriyik hale getirilmesi esasına dayanmaktadır. Eriyik haldeki polimere basınç yardımı ile istenilen şekil verilmektedir. Daha sonra polimere verilen geometri soğumayla beraber sabitlenmektedir (Auras ve diğ, 2005). PLA temelli ürünler ektrüzyon, enjeksiyonlu kalıplama, termoformlama, basınçla kalıplama ve şişirerek kalıplama gibi birçok teknikle üretilebilmektedir (Bastioli, 2005). PLA'dan üretilen tek kullanımlık ürünlere örnek olarak; giyim eşyaları, çatal, bıçak, tabak, bardak gibi mutfak eşyaları ve yiyecek paketleme malzemeleri sayılabilmektedir. Medikal malzeme olarak da kullanılan PLA'nın, yapı iskelesi, implant, medikal dikiş ipliği, bayan hijyen ürünleri ve ilaçların kontrollü salınımı gibi uygulamalarına rastlanmaktadır (Bastioli, 2005; Auras ve diğ, 2005).

3.3 PLA Kullanımının Avantaj ve Dezavantajları

PLA kullanımının diğer biyopolimerlere göre bazı üstünlükleri bulunmaktadır. Bunlar;

1.PLA'in monomeri olan laktik asitin tamamen yenilenebilir kaynaklardan sağlabilmesi,

2.Bu kaynakların karbondioksiti tekrar kullanması nedeniyle karbondioksit emisyonunu azaltmaları,

3.Oluşumunda önemli ölçüde enerji tasarrufu yapılabilmesi,

4.Hidroliz yada alkoliz ile tekrar monomeri olan laktik asite dönüştürülebilmesi,

5.Ambalaj malzemesi üretiminde kullanılabilme özelliğinin bulunması,

6.Tarım ekonomisinin geliştirilmesine katkıda bulunmaları,

7.Modifikasyonları sayesinde istenilen amaca uygun özellik kazandırılabilir nitelikte olmalarıdır (Dorgan ve diğ, 2000).

Sahip olduğu özellikler ile birlikte PLA kullanımının getirmiş olduğu bazı dezavantajlar da bulunmaktadır. Bunlar da ;

1.Ester gruplarının hidrolizi ile gerçekleşen degredasyon hızlarının çok düşük olması,

2.PLA'nın kırılgan yapıya sahip olması nedeniyle kullanım alanının kısıtlı olması,

3.PLA'nın hidrofobik yapıda olması nedeniyle doku mühendisliğinde kullanıldığında polimerin dokularla etkileşimini kısıtlaması,

4.PLA'nın düşük gaz bariyer özelliklerine sahip olması nedeniyle ambalajlama alanında kullanımının sınırlı olmasıdır (Xiao ve diğ, 2012).

4. ANADOLU KESTANESİ (*Castanea Sativa* Miller)

Anadolu kestanesi (Castanea Sativa Miller), Karadeniz, Marmara ve Ege bölgelerinin önemli ağaç türlerinden biridir (Kubudan, 1996). Ülkemizde doğal olarak yetişen Anadolu kestanesi meyveleri; küçük, orta ve iri olmakta, genişçe oval şekilli, meyve eti krem rengindedir (Tosun, 2002).

Kestanenin doğal yayılış alanı, kaynaklara göre Güney Avrupa, Kuzey Afrika, Türkiye ve Kafkasya'dır. Ülkemizdeki yayılışı doğuda Gürcistan sınırından başlayıp, tüm Karadeniz sahili boyunca devam ederek İstanbul Boğazı yakınlarında Belgrat Ormanı'na değin uzanır. Marmara Bölgesinden Batı Anadolu'ya geçer. Ege ve Akdeniz Bölgelerinde Tire, Söke, Aydın, Koçarlı, Nazilli, Isparta ve Antalya-Zerk Harabelerinde de lokal olarak bulunmakta veya kültürü yapılmaktadır (Yaltırık, 1994; Anşin ve Özkan, 1993; Yaltırık, 1997).

Kestane ağacı genellikle 20-25 m, bazen 30 m boylara ulaşan kalın ve düzgün gövdeli, geniş ve dağınık tepeli bir ağaçtır. Boy büyümesi önceleri yavaş olmasına karşın, 10 yaşından sonra hızlanır, 40-50 yaşından sonra tekrar yavaşlar. Fakat çap artışı uzun süre devam eder ve birkaç metreye ulaşabilir. Fazla dallı ve sık yapraklı ağaçlardır. Genç dallarının kabuğu yumuşak ve gri renkte, yaşlı kabuk ise daha koyu renkte ve çatlaktır. Odunu serttir. Kökleri kuvvetli kazık kök şeklindedir. Bu ağaç türünün ömrü uzundur, 800-1000 yıl veya daha fazla yaşayabilirler. Sürgün verme yetenekleri yüksektir. (Genç ve diğ, 2001).

Kestane ağacı odunu sert, yarılma direnci yüksek olup eğilip bükülmesi kolaydır. Şok ve çarpma dirençleri yüksektir. Kurutulması güç olup kurutma sırasında kollaps görülür, çatlama ve bükülmeye meyillidir. İçerisindeki tanen nedeniyle metallerle temasında koyu renk oluşturur (Bozkurt ve Erdin, 2000).

Odunun esas kimyasal bileşikleri selüloz, hemiselüloz ve lignin olup, bu bileşikler odunun % 90'dan fazla bir oranını teşkil etmektedirler (Koch, 1972; Wangaard ve

Granados, 1967). Ekstraktifler; tuzlar, çözünmüş karbonhidratlar, organik asitler, bir kısmı aromatik, bir kısmı zehirli olan şekerli bileşiklerden glikozitler, alkoloidler, amidler, proteinler, yağlar, eterik yağlar, tanen, renk maddeleri, süt borularında bulunan sanayide önemli yer işgal eden kauçuk gibi maddeleri ihtiva etmektedir (Yakar, 1983). Kestane odun ve kabuklarında bol miktarda ekstraktif madde olan tanen bulunur. Kestane'nin kabuğu % 8–14, odunu % 7–16 oranında tanen ihtiva etmektedir (Berkel, 1970). Kestanenin odunu % 69,9 holoselüloz, % 47,3 selüloz, % 31,8 lignin içerir (Eroğlu, 1988).

Meyvesi bir tohumlu, parlak, üstten basık yarım küre biçiminde ve kızıl-kahve renktedir. Meyve dikenli bir kadehçik içinde bir taneden üç taneye kadar bulunabilir (Yaltırık, 1981).

Kestane karbonhidratlarca zengin bir meyve olup, karbonhidratların büyük bölümü nişasta, bir bölümü de şekerler formundandır. Kestane mineraller ve vitamince de zengin bir meyvedir. 100 g meyvede 50 mg C vitamini ayrıca A vitamini bulunmaktadır. Kestanenin 100 mg'ı 200 kalori vermektedir (Ülkümen, 1973). Şekil 4.1'de kestane meyvesine ait görüntü verilmiştir.



Şekil 4.1 : Kestane meyvesi

Kestane, doğada tamamen doğal koşullar altında yetiştirilen ve tarım ilaçları, suni gübre kullanmayan organik bir tarım ürünüdür. Kestane meyvesi normal koşullarda % 40-45 su, % 3-6 protein, % 3-5 yağ, % 40-45 karbonhidrat, % 1,3 kül bulunmaktadır. Besleyici ve kalori değeri yüksek bir besin olan kestane B1, B2 ve C vitaminleri açısından oldukça zengindir. Kestanede bol miktarda yağ ve protein

bulunmaktadır. Ayrıca potasyum, fosfor, magnezyum, klor, kalsiyum, demir, sodyum minerallerini de içermektedir (Şenel ve Eltan, 2016).

Badem, fındık, ceviz, antep fıstığı gibi meyvelerin olduğu gibi kestane de sert kabuklu meyveler grubunda yer alır. Fındık, kestane, ceviz ve pekan cevizi gibi ağaçta yetişen meyveler en yüksek antioksidan içeriğe sahiptir (Blomhoff ve diğ, 2006; Barros ve diğ, 2011).

Üzerinde sık ve batıcı dikenleri bulunan kupula içinde genelde üç tane meyve bulunur. Meyvelerin kabuğu sert, parlak kızıl kahverenktedir (Yaltırık, 1981).

Kestanenin odunu düzgün yapılı ve çürümeye dayanıklıdır. Kütüğünün sağlamlığı nedeniyle mobilya ve gemi sanayinde önemli bir yere sahiptir. Birçok yapı işlerinde, elektrik direklerinde ve demiryolu raylarının döşenmesinde kullanılır. Kestane uzun ömürlü bir ağaç türü olarak 200-500 yıl kadar yaşayabilmektedir. Yaşlanan ve verimden düşmüş kestane ağaçlarının kereste olarak değerlendirme imkanı mevcuttur.

Teknelerin yapımında, sualtı inşaatlarında kullanılmaktadır. Özellikle Karadeniz sahil kesiminde ev inşaatlarında kullanılır. İnce olan dalları yarılarak sepet yapımında, diğer yandan sürgünleri ile fasulye sırıkları gibi yöresel ihtiyaçlara cevap vermektedir. Kestane çubuklarını önemli kullanım alanlarından biri de bükme mobilya yapımıdır. Çiçek, yaprak ve kabuğu tıbbi amaçlarla kullanılmaktadır (Büyüşahin, 2010).

Mobilya yapımında, mutfak yağları, meyve suları, ucuz şarapların fıçı tahtaları imalinde, fıçı çemberi, baston ve şemsiye saplarında, bahçe kapıları, çit malzemesi ve tornacılıkta kullanılır. Ülkemizde genç sürgünleri bambu taklidi olarak mobilya sanayinde kullanılmaktadır (Bozkurt, 1989).

Kestaneler; meyve, şekerleme, bal ve kereste olarak kullanılır, ayrıca kabukları tanen üretiminde, yaprak ve çiçekleri ilaç ve kozmetik sanayinde kullanılmaktadır. Kestane sağlığa olumlu etki eden önemli bileşenler içermektedir; bunlar L-askorbik asit, E vitamini, karotenoidler ve polifenoller (özellikle gallik ve elagik asitler) gibi antioksidanlar bileşiklerdir (Goncalves ve diğ, 2010; Barreira ve diğ, 2009;

Desmaison ve Adrian, 1986; Ribeiro ve diğ, 2007; Neri ve diğ, 2010; Vasconcelos ve diğ, 2010; Barros ve diğ, 2011). Kestanelerin çok düşük bir yağ içeriği vardır, bu yağ içeriği de ağırlıklı olarak doymamış yağ asitlerinden oluşur. Kestanelerin yağ ve yüksek lif içeriği onları sağlık açısından faydalı bir gıda ve iyi bir enerji kaynağı haline getirir. Kestaneler ayrıca kolesterol içermezler ve çok miktarda C vitamini içerirler (Gold ve diğ, 2006). Kestane meyvelerinin (Ribeiro ve diğ, 2007) ve yapraklarının (Calliste ve diğ, 2005) fenolik bileşikler içerdiği gösterilmiş olmakla birlikte, antioksidan potansiyeli vb. diğer kestane özleri hakkında çok az şey bilinmektedir (Barreira ve diğ, 2008).

Kış aylarında sevilerek tüketilen bir meyve olan kestane; sert kabuklu meyveler arasında yer alır. Haşlama, közleme ve kestane şekeri olarak tüketilebildiği gibi püresi, unu vb. olarak da gıda sanayinin önemli bir ham maddesidir. Şekil 4.2'de kestane şekeri tatlısına ait görüntü verilmiştir.



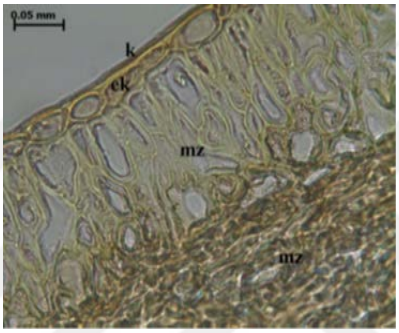
Şekil 4.2 : Kestane şekeri tatlısı

Haşlanmış ve kebap şeklinde taze tüketimin yanında, işlenmiş ürün olarak kestane şekeri, çikolata kaplı kestane, kestane kremi ve püresi, meyvelerin doğal şekli ve niteliklerini koruduğu konserve, kestane unu ve ürünleri, kestane dondurması, kestane pudingi, kestane böreği, pilavı, salatası, pastası, likörü, mısır gevreği, kestanenin değerlendirme çeşitlerinden sadece bir kısmıdır. Hatta kestane dikeni, dalı ve yaprağı bile İtalya'da mağazaların dekoratif amaçlı süslemelerinde kullanılmaktadır. Günümüzde Türkiye'deki işletmeler, kestaneyi işleyerek 150 farklı çeşitte ürüne dönüştürmektedir. Türkiye'de üretilen kestanelerin değerlendirme şekli genellikle konserve şekeri şeklinde veya kutu içinde satılan şeker ve çikolata kaplı

ürünler şeklindedir. Küçük bir orandaki kısmı da püre ve un olarak değerlendirilmektedir (Uylaser ve diğ, 2009).

4.1 Kestane Meyvesi Kabuğu

Kestanenin sert derimsi meyve kabuğuna perikarp denir. Tohumu ise yenen bölümüdür (Soylu, 1997). Enine ve yüzeysel kesit perikarp incelemesinde (Şekil 4.3'de verilmiştir); meyve kabuğu testadan kolayca ayrılmaktadır. Tek tohum taşıyan nuks tipi meyvenin kabuk kısmından alınan enine kesitte, tek hücre sırasından oluşan ekzokarpın kalın bir kütikula tabakasıyla örtülü olduğu gözlenmektedir (Kendir ve diğ, 2016).



Şekil 4.3 : Perikarpta ekzokarp enine kesit görüntüsü

Kestane meyvesi kabuğunun yapılmış olan çeşitli analiz sonuçları Çizelge 4.1 (Demiral ve Çemrek, 2015), 4.2 (Demiral ve Çemrek, 2015) ve 4.3 (Dönmez ve diğ, 2016)'te verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Kestane meyve kabuğu analiz sonuçları.

Analiz	Kestane Kabuğu (%)
Nem	10,68
Kül	1,25
Uçucu Madde	64,00
Sabit Karbon	24,07

Çizelge 4.2 : Kestane meyve kabuğu elementel analiz sonuçları.

Bileşen	Kestane Kabuğu (Ağırlıkça %)
C	44,01
H	5,70
N	1,43
O	48,86
H/C Mol Oranı	1,55
Isıl Değer (MJ/kg)	19,44

Çizelge 4.3 : Kestane meyve kabuğu temel kimyasal analiz sonuçları.

Deney	Sonuç (%) Kestane
Holoselüloz Tayini	49,39
α-Selüloz Tayini	40,03
Lignin Tayini	34,82
Sıcak Su Çözünürlüğü	24,68
Soğuk Su Çözünürlüğü	10,67
% 1'lik NaOH Çözünürlüğü	56,76
Etil Alkol Çözünürlüğü	17,96
Polifenolik Madde Tayini	8,42

5. MERMER GENEL ÖZELLİKLERİ

Mermerlerin kimyasal bileşimlerinde büyük oranda kalsiyum karbonat, daha düşük oranlarda magnezyum karbonat ve silisyum dioksit, ayrıca pigment olarak da değişik metal oksitleri bulunmaktadır. Saf oldukları zaman yarı saydam ve beyaz renklidirler. Fakat yabancı maddelerin ve özellikle madensel oksitlerin tesiriyle sarı, pembe, kırmızı, mavimtırak, esmer ve siyah renkli olabilmektedirler. Bünyelerinde bazen rastlanan değişik renklerdeki damarlar, taşlara hayranlık uyandıran bir görüntü kazandırdığı gibi, kıymetlerini de arttırmakta; dekorasyon ve süsleme işlerinde özellikle bu çeşit mermerler tercih edilmektedir (Bilgin ve Çakır, 1998).

Mermerin gerek üretimi sürecinde, gerekse işleme tesislerinde işlenmesi sürecinde açığa çıkan boyutlu parça mermer atıkları, belirli bir boyuta kırıldıktan sonra farklı kullanım alanları bulabilmektedir. Bunlar beton ve asfalt karışımlarda agrega, yol zemini ve baraj inşaatlarında dolgu malzemesi, suni mermer plağı ve bir mermer süsleme sanatı olarak antik taş yapımında kullanılmasıdır (Gürer ve diğ, 2007).

Mermer fabrikalarından üretim atığı olarak ortaya çıkan tozların kullanılabilirliği endüstriyel açıdan kazanç olduğu kadar çevresel açıdan da bir sorunun giderilmesi anlamını taşımaktadır. Bu nedenle mermer toz atıklarının değerlendirilmesi konusunda bulunabilecek alternatifler, mermer fabrika işletmecilerine ve ülke ekonomisine kaynak sağlayacağı gibi bu fabrikaların çevre kirletici özelliğini de tamamen ortadan kaldıracaktır (Ceylan, 2000).

Endüstride önemli atıklardan birini de mermer üretim sektörü üstlenmektedir. Çıkarılma esnasında, üretimde ve yüzey proseslerinde bu mineralin % 70'i atık olarak kalmaktadır. Proses esnasındaki atık miktarı toplam bloğun % 30'unu oluşturmaktadır. Bu atık daha sonra toz haline dönüştürülerek nehir yataklarına boşaltılmakta ve yer altı su havzalarını tehdit etmektedir. Yaklaşık % 40 (yıllık 86000 m^3) miktar mermer atığı ocaktan çıkarma esnasında boş çukurlara, yol

kenarlarına, nehir yataklarına, otlak arazilere ve tarım alanlarına gönderilmektedir. Dere yatağında biriken mermer tozları toprağın geçirimliliğini azaltır, suyun yüzeyde birikmesine sebep olmaktadır. Dahası topraktaki alkaliliğin artması verimi önemli ölçüde düşürmektedir (Akbulut ve Gürer, 2007).

Ayrıca sedimentasyon ve insitu prosesleriyle sulara bırakılan atıklar tarımı ve dolayısıyla sağlığı önemli ölçüde tehdit etmektedir. Mermer atıklarının değerlendirilmesi bu açıdan çok önemlidir. Atıkların değerlendirilebileceği sektörler arasında, yapı sektörü, tarım sektörü, cam ve kağıt sanayi sayılabilir (Terzi ve Karaşahin, 2003).

Afyonkarahisar'da sayısı 400'ü bulan mermer işleme tesisinden yılda yaklaşık 300.000 ton sulu mermer atığı, 200.000 ton mermer kırığı atık olarak çevreye bırakılmaktadır. Yine ildeki mermer ocaklarından yılda 270.000 ton parça mermer atığı çıkmaktadır. Ocaklardaki atıklar şu an için görsel problem dışında bir sorun teşkil etmezken tesislerde oluşan atıkların yer işgal etmesinden dolayı tesisten bir an önce uzaklaştırılması gerekmektedir (Tur, 2007).

Afyonkarahisar'da mermer sektörü üç bölgede yoğunlaşmıştır; İscehisar Bölgesi, Susuz Bölgesi ve Afyonkarahisar Merkez Organize Sanayi Bölgesi. Afyonkarahisar Organize Sanayi Bölgesi içerisinde 40 adet mermer işleme tesisi mevcuttur. Mermer işleme tesislerinde oluşan sulu mermer atığı miktarı aylık 10.000 ton – 12.000 ton civarında olup; bu miktarın yaklaşık 4.000 ton – 4.500 ton'u şlam, 7.000 ton – 7.500 ton'u filtre presten çıkan ve kek adı verilen atıklardır (Tur, 2007).

5.1 Mermer Tozu ve Özellikleri

Mermer tozu en küçük boyutlu mermer atıklarıdır. Mermer işleme tesislerinde blokların ve plakaların kesilmesi sırasında oluşan ve büyük çoğunluğu da 300 mikronun altında olan mermer tanecikleridir. Kesme işleminde su kullanılması nedeniyle suyla birlikte çökeltme havuzlarına taşınır. Havuzlarda çökelen mermer tozu daha sonra atık sahalarına alınmaktadır. Bu miktarın çok büyük bir kısmı atık olarak kalmakta ve çevresel problemlere neden olmaktadır (Zorluer ve Usta, 2003).

Mermer fabrikalarında işlenen mermerlerin ortalama % 30'unun üretim atığı olarak ortaya çıktığı belirtilmiştir. Ülkemizde yılda yaklaşık olarak 2.200.000 ton mermer blok işlendiği düşünülürse, 660.000 ton mermer tozunun değerlendirilmeden atıldığı söylenebilir. Böyle bir potansiyeli sanayide değerlendirmek ulusal ekonomiye önemli kazanımlar sağlayacaktır (Ceylan ve diğ, 2001). Çizelge 5.1'de mermer tozunun fiziksel özellikleri verilmiştir (Vijayalakshmi ve diğ, 2001).

Çizelge 5.1 : Mermer tozunun fiziksel özellikleri.

ÖZELLİK	SONUÇ
Hacim Yoğunluğu (g/cm³)	1,3
Gerçek Yoğunluk (g/cm³)	3,6
Partikül Boyut Dağılımı (µm)	300 – 45
Yüzey Alanı (m²/g)	6,37
Nemlilik (%)	8

Mermer saf kalsiyum karbonat bileşiminde olduğu zaman beyaz ve yarı saydamdır. Renkleri genellikle beyaz ve grimsidir. Fakat yabancı maddeler nedeniyle sarı, pembe, kırmızı, mavimtırak, esmerimsi ve siyah gibi renklerde de olabilirler (Şentürk ve diğ, 1996). Çizelge 5.2'de mermer tozunun kimyasal özellikleri verilmiştir (Ceylan, 2000).

Fabrikalarda kesilen bloklardan belirli ebatlarda plakalar elde edilmektedir. Elde edilen bu plakaların baş kesme ve yan kesmelerde uygun ölçülerde ebatlandırma yapılır. Parlatma ve cilalama işlemlerine tabi tutulur. Bu işlemler sırasında çok küçük boyuttaki mermer tozu atıkları oluşmaktadır. Bu işlemler sulu olarak yapıldığında açığa çıkan artıklar su ile birlikte taşınmakta ve genellikle havuz yöntemi uygulanarak toplanmaktadır. Bu suyun geri kazanılması sonucunda atık tozlar elde edilmektedir (Demir, 2005).

Çizelge 5.2 : Mermer tozunun kimyasal özellikleri.

YAPILAN TEST	TEST DEĞERİ (%)
Kızdırma Kaybı	43,4
MgO	0,30
CaO	54,59
SiO_2	8,5
Fe_2O_3	0,40
Al_2O_3	3,72
SO_3	0,09
Cl^-	0,03

5.2 Mermer Atıklarının Kullanıldığı Alanlar

Mermer işleme tesis artıklarının yapı malzemesi olarak kullanımı haricinde, farklı boyut fraksiyonlarına indirilmiş toz atıkların, mimaride süsleme hammaddesi, dolgu malzemesi ve/veya tarımsal amaçlı katkı malzemesi gibi kullanımını göstermektedir. Mermer atıkları parça boyutu olarak işleme tesislerinden iki farklı ürün olarak çıkabilmektedir. Birinci ürün, iri boyutlu parça mermer atıkları, ikinci ürün ise koloidal yapıda büyük miktarı 150 mikronun altında olan maksimum parça boyutu 2 mm'ye ulaşabilen kesim toz atığı olmaktadır.

Beton agregası, döşeme plakası agregası, sıkıştırılmış yol zemini, baraj ve inşaatlarda dolgu malzemesi, demir yolu zemin malzemesi ve paledyen-yer döşeme malzemesi olarak kullanılmaktadır (Demir, 2008). Toz mermer atıkları, beton üretiminde, sıva harcı karışımlarında, dolgu malzemesi olarak, mozaik üretiminde, kaplama ve döşemelerde, gaz beton üretiminde, kireç üretiminde, mıcır olarak, paledyen olarak, karayolu ve demir yollarında kullanımı bulunmaktadır (Demir, 2008). Ayrıca seramik üretiminde % 5-6 oranında mermer tozu kullanılmaktadır.

Bunların yanında, mermer tozu dolgu malzemesi olarak yüksek oranlarda kullanılmaktadır. Asfalta katılan mermer tozunun asfalt yaşlanmasını önemli

oranlarda geciktirdiğini göstermiştir (Little ve Epps, 2001). Mermer toz atıklarının asfalt betonu karışımında filler malzemesi olarak kullanabılirliliği üzerinde yapılan çalışmalar, taş tozu filler malzemesinin az bulunduğu veya bulunmadığı yerlerde, mermer tozunun filler malzemesi olarak bitümlü karışımlarda değerlendirilebileceğini göstermiştir (Çetin ve Tuncan, 1997; Terzi ve Karaşahin, 2003) Bunun dışında mermer toz atıkları sıva katkı malzemesi, çimento üretiminde katkı malzemesi, kireç üretiminde, kalsine dolomit üretiminde, refrakter malzeme olarak inşaat sanayinde çeşitli şekillerde kullanılmaktadır (Şentürk ve diğ, 1996). Mermer üretimi ve işlenmesi sırasında oluşan olumsuz çevresel etkiler, uygulanan çalışmalar ölçüsünde azaltılmaktadır ve doğal çevrenin yapısındaki değişiklikler asgari düzeylere getirilmektedir (Demir, 2008).

Ayrıca mermer tozu plastik malzemelere, kalınlık ve tokluk vermesi amacıyla çeşitli dolgu maddeleri katılmaktadır. Bu dolgu maddeleri; mermer tozu, odun tozu ve asbest tozudur (Özata, 2009). Plastik üretiminde, dolgu malzemesi olarak % 45 oranında $CaCO_3$ kullanılabilmektedir. Ancak, bu malzemenin polimerlerde yaşlanmaya sebep olan ağır metalleri içermemesi ve yüksek kimyasal saflığa sahip olması gerekmektedir. Mermer toz atıklarının plastik üretiminde kullanılabilmesi için en az % 97 oranında $CaCO_3$ içermesi gerekmektedir. Kaplanmış $CaCO_3$ 'ın plastiğe getirdiği avantajlar şu şekilde sıralanabilir (Bilensoy, 2010) :

1. Hidrofobik yapı,
2. Düşük yüzey enerjisi,
3. Kolay disperse olması,
4. Yüksek homojenizasyon sağlaması,
5. Bazı mukavemetleri yükseltmesi,
6. Daha parlak ve düzgün yüzey oluşumu sağlaması
7. Makine aşınmalarının azalması.

$CaCO_3$ özellikle sigara kağıdı başta olma üzere gazete kağıdı, kaliteli dergi kağıtları üretiminde kullanılmaktadır. Yağ emme özelliğinden dolayı matbaa mürekkebinin

hızlı kurumasını sağlamaktadır. Kağıt sektöründe dolgu veya kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır.

$CaCO_3$ veya $MgCO_3$, kullanılması kağıdın daha düzenli yanmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte $CaCO_3$ ile yapılan kağıtlar daha dayanıklı olmaktadır. Kağıt imalatında selülozun pişirilmesi sırasında sıvının hazırlanmasında mermer kullanılmaktadır. Pişme sıvısı, kireç taşı ile SO_2 arasında oluşan reaksiyon sonucu meydana gelir (Demir, 2008).

Toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, üzerinde yetişen ürünler açısından büyük önem taşır. Toprağın katı kısmı % 1,5–5 oranında organik madde ve % 95–99 oranında mineral maddeleri ihtiva eder. Kalsiyum oranı toprağın yapısı bakımından etkili olduğu kadar, kimyasal nitelikleri üzerinde de etkili olduğundan toprağa yeterli kalsiyum düzeyinin sağlaması gerekir. Doğal olarak sularla yıkanma yüzünden durmadan kireç kaybettiği için toprağa zaman zaman (3–6 yılda bir) kireçli madde vermek gerekir. Kireçle toprak ıslahı için, kalsiyumlu maddeler kullanılır. Bunlar; kalsiyum karbonat, kalsiyum oksit ve hidroksil veya dolomit gibi maddeler kullanılır (Demir, 2008).

Özellikle yumurta tavukları yemlerinde CaO veya $CaCO_3$ olarak mermer tozu kullanılmaktadır. Bu oran % 10–12 arasındadır. Düşük kalsiyum oranlı yemler tavuklarda yumurta verimini önemli ölçüde etkilemektedir. TS 60 standartlarına göre mermer tozu hayvan yemi olarak kabul edilmektedir. Buna göre bileşiminde en az % 92 $CaCO_3$ bulunan mermerler bu amaç için kullanılırlar (Demir, 2008).

Boya imalatında katkı maddesi olarak kullanılan kalsit ($CaCO_3$), özellikle sulu boyalar için önemlidir. Bunun için 10 mikronun altında ve çok saf kalsit kullanılmaktadır. Kalsitin içindeki demir oksit oranının % 0,03'den az olması istenir (Demir, 2008).

Magnezyum ve kalsiyumca zengin kireçtaşları kullanılır. Kalsiyumca zengin olan malzeme şişe ve pencere camı, magnezyumca zengin olanlar özel cam imalinde kullanılır (Demir, 2008).

6. LİTERATÜR ÖZETİ

Laktik asit ilk olarak 1780 yılında, peynir altı suyundan süt asidini izole eden kimyager Carl Wilhelm Scheele tarafından keşfedilmiştir (Scheele ve diğ, 1780; Dobbin, 1931). PLA polimeri Pelouze tarafından 1845 yılında keşfedilmiştir. Ancak o zamanlarda mevcut kaynaklar az olduğu için üretmek çok pahalı olmuştur. 1932 yılında başka bir grup PLA için laktik asit polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir, fakat bu yöntem uygulamada elverişsiz olmuştur. 1950 yılında Japonya'da, sentetik laktik asidin ilk ticari üretimine başlanmıştır (Benninga, 2005). 1986 yılında Lipinsky ve Sinclair PLA polimerini potansiyel bir plastik hammaddesi olarak tanımlamışlardır. Geçtiğimiz 100 yıl boyunca araştırmacılar PLA hakkında daha fazla bulgular elde etmişlerdir ve bu polimerin çevre dostu özellikte olduğu keşfedilmiştir ve PLA polimerine olan ilgi artmıştır. Bu polimer 2001 yılında ticarileştirilmiştir.

PLA temelli polimer malzemelerin zayıf tokluk özelliklerinin iyileştirerek daha geniş bir kullanım alınana sahip olabilmeleri için, kullanım alanına bağlı olarak çeşitli modifikasyonlara gerek duyulduğu görülmüştür (Sikorska ve diğ, 2011). Örneğin fiziksel modifikasyon ile biyobozunur polimerin yapısına fiber ya da mineral gibi takviye malzemelerinin eklenerek kompozitlerin hazırlanması (Teramoto ve diğ, 2004; Nam ve Ray, 2003), düşük molekül ağırlıklı karışabilir bileşenler ile plastizasyonu (Lu ve diğ, 2006; Özkoç ve Kemaloğlu, 2009) veya yüksek molekül ağırlıklı elastik polimerler ile karışımlarının hazırlanması (Takayama ve Todo, 2006; Zhang ve diğ, 2012) bu yöntemlerden bazılarıdır. Bir diğer yöntem ise kimyasal modifikasyondur (Han ve Huang, 2011; Sikorska ve diğ, 2011). Bu yaklaşımda laktik asitin diğer hidroksi asitler ile (Ajioka ve diğ, 1998), laktonlar ile (Fukuzaki ve Aiba, 1989), veya polioksietilen (Maglio ve diğ, 2003) gibi polimerler ile kopolimerleri hazırlanmıştır.

Tsuji ve İkada (1996) benzer bir çalışmada, çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanan karışımların termal ve mekanik özelliklerine, morfolojilerine, poli(D,L laktit) (PDLLA) ve PCL karışım oranının etkisini araştırmıştır (Tsuji ve İkada, 1996). Domb (1993) çalışmasında çözelti ve eriyik harmanlama metotlarının her ikisi ile de hazırlanan düşük molekül ağırlığındaki (Mw=2000) PDLLA ve PCL karışımlarının homojen bir faz morfolojisine sahip olduğu sonucunu elde etmiştir.

Nijenhuis ve diğ, (1996) çalışmalarında PLA/PEG karışımlarının uzun vadeli kararlılıklarının oldukça düşük olduğunu göstermişlerdir. Araştırmacılar bu sonucu PEG'in PLA'ya oranla yavaş kristallenmesine ve zaman içerisinde göçüne (migrasyonuna) bağlamaktadırlar. PLA'nın sitratlarla plastikleştirilmesi, PEG'de olduğu gibi uzun vadede faz ayrımlarına neden olmaktadır (Nijenhuis ve diğ, 1996).

Sheth ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada PLA ile PEG polimer karışımlarında PLA/PEG oranının mekanik özelliklere olan etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar, eriyik harmanlama yöntemi ile farklı yüzdelerde PLA/PEG filmleri hazırlamışlardır. Çalışma sonunda PEG oranının PLA özelliklerini bariz bir şekilde etkilediği görülmüştür. Polimer karışımı içinde PEG oranı % 50'nin altında kullanıldığında malzemenin yüksek kopmada uzama değerleri ve düşük modül değerleri verdiği görülmüştür. Ancak, PEG yüzdesi daha da arttırılınca tam tersi bir durumun gerçekleştiği görülmüştür. Artan PEG oranı karışımdaki kristal yüzdesini ve modülü arttırmış, uzamayı ise düşürmüştür (Sheth ve diğ, 1997).

Yuan ve Ruckenstein (1998) çalışmalarında, ağırlıkça % 5 oranında poli(epsilon-kaprolakton) (PCL) diol- ve trioltemelli PU ile PLA'yı toklaştırmayı amaçlamıştır. Çapraz bağ yoğunluğunun PU yapısındaki diol/triol oranı ile ilişkili olduğu düşünülmüş ve çalışma sırasında birbirinden diol/triol oranları farklı olan üç farklı PU türü ile çalışılmıştır. Maksimum PLA dayanımı diol/triol=1/9 olan PU karışımı ile elde edilmiştir (Yuan ve Ruckenstein, 1998).

Diğer araştırmacılar tarafından yapılan bir çalışmada ise, lignin içeren poli-L-laktik asit (PLLA) ve polietilen glikol (PEG) içeren biyokompozitler incelenmiştir. Bu çalışmada ayrıca PEG'in plastikleştirici ve ligninin takviye edici rolünü incelemek amacıyla PLLA/PEG ve PLLA/lignin ikili sistemleri de incelenmiştir. Test örnekleri

eriyik harmanlama tekniği ile elde edilmiştir. PLLA ve PEG arasındaki uyumluluğu geliştirmek için reaktif karıştırma koşulları altında bir transesterifikasyon katalizörü kullanılmıştır. PLLA/PEG harmanlarında kullanılan PEG miktarının arttışıyla esnekliğin arttığı görülmüştür. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri, yüksek sıcaklıkta üretilen PLLA/PEG harmanlarında PLLA-b-PEG kopolimerinin oluştuğunu göstermiştir. Diğer yandan lignin içeren ikili sistemler (PLLA/lignin), PLLA/PEG harmanlarına göre daha yüksek rijitlik ve arayüzey yapışması göstermişlerdir. Esneklik ve rijitlik arasındaki en iyi denge PLLA'nın % 30 PEG ile plastikleştirildiği ve lignin ile takviye edildiği üçlü harmanlarda sağlanmıştır (Rahman ve diğ, 2001).

Bir başka çalışmada PLA'yı bir plastikleştrici olan gliserol monostearat (GMS) ile eriyik harmanlama yöntemini kullanarak harmanlamış ve ısıl, mekanik ve reolojik özelliklerini incelenmiştir. Plastikleştirici ilavesi, polimerin serbest hacmini arttırarak polimer zincir hareketliliğini arttırmıştır. Farklı oranlardaki PLA/GMS harmanlarına DMA ve DSC analizleri yapılmıştır. GMS ilavesi PLA'nın geçiş, erime ve kristallenme sıcaklığı değerlerini düşürmüştür. Darbe testi kırılma yüzeyinden yapılan SEM analiziyle, harmanlarda faz ayrımı olduğu görülmüştür. Bu etkinin, harmanların darbe dayanımının saf PLA'ya göre daha yüksek olmasını sağladığı düşünülmüştür. 70/30 (PLA/GMS) harmanının darbe dayanımı saf PLA'nınkine göre yaklaşık 10 kat yüksektir. GMS ilavesiyle, saf PLA'ya göre daha esnek malzemeler elde edilmiştir. Harmanlar, saf PLA'ya göre daha düşük eriyik viskozite değerlerine sahiptir (Ge ve diğ, 2001).

n-bütil akrilat ve PLA moleküllerinden kopolimerizasyon yöntemi ile çeşitli molekül ağırlıklarında ve farklı PBA/PLA oranlarında poli(n-bütil akrilat)-g-poli-L-laktid (PBA-g-PLLA)ve poli(n-bütil akrilat)-g-poli-D-laktid (PBA-g-PDLA) harmanları hazırlanmıştır. PLA molekülleri L yada D laktidten halka açılması polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Sentezlenen PBA-g-PLA kopolimerleri, kırılgan PLLA'yı toklaştırmak için kullanılmıştır. Ağırlıkça % 10 elastomerik aşı kopolimeri ile harmanlandığında ticari PLLA'nın tokluğunun arttığı gözlenmiştir. PLLA ve PDLA

arasında stereokompleks oluşumu arayüzey etkileşimini iyileştirdiği için PLLA'nın toklaştırılmasında önemli bir rol oynamıştır (Ye ve diğ, 2001).

PLA'yı toklaştırmak amacıyla farklı vinil asetat bileşimli ticari poli(etilen-ko-vinil asetat) (EVA)/PLA karışımları hazırlanan çalışmada, karışımların faz morfolojisi incelendiğinde karışabilirliğin kopolimer yapısındaki vinil asetat/etilen oranı ile kontrol edilebildiği, mekanik özellikleri incelendiğinde ise PLA/EVA bileşimlerinin darbe dayanımının geliştirildiği görülmüştür (Ma ve diğ, 2003).

PLA'yı plastikleştirmek için gliserol, sitrat ester, PEG ve oligomerik laktik asit kullanılan çalımada, gliserol en az etkili plastikleştirici olarak bulunurken oligomerik laktik asit ve PEG en iyi sonuçları vermiştir (Hu ve diğ, 2003).

Diğer araştırmacılar FTIR ile PLLA ve akrilik kauçuk (ACR) harmanlarının soğuk kristallenme davranışlarını incelemişlerdir. İzotermal soğuk kristallenme süresince, PLLA'nın kristalizasyon hızı ağırlıkça % 1 ACR ilavesinde dahi önemli bir artış göstermiştir. Fakat ağırlıkça % 8 ACR kullanımında harmanın kristalizasyon hızının saf PLLA'dan düşük olduğu görülmüştür. Ağırlıkça % 1-5 ACR ilavesinde harmanın bağıl kristalinitesi saf PLLA'nınkine göre oldukça yüksek bulunmuştur. En yüksek bağıl kristalinite % 3 ACR içeren PLLA filmlerinde elde edilmiştir. % 5'den daha düşük ACR kullanımı PLLA/ACR harmanının kristalizasyon hızının saf PLLA'ya göre daha yüksek olmasını sağlamıştır (Wu ve diğ, 2005)

PLLA'yı çapraz bağlayıcı ajan olan polifonksiyonel monomerler (PFM) varlığında elektron demeti kullanarak radyasyonla çapraz bağlamışlardır. PFM'ler arasında % 3 oranında kullanılan trialil izosiyanürat (TAIC), PLLA'nın çapraz bağlanmasında en etkili ajan olarak bulunmuştur. Çapraz bağlı PLLA'nın ısıl dayanımı 200 ºC'nin üzerine çıkarılmıştır. Yüksek ısıl dayanımı ile birlikte şeffaflık da sağlayan bu etkinin ışığında çapraz bağlanmış PLLA'dan ve kıyaslama yapmak için çapraz bağlanmamış PLLA'dan tüp, bardak ve plaka üretilmiştir. Çapraz bağlanmamış PLLA'dan üretilen ürünler şeffaf değillerdir ve çok çabuk deforme olmuşlardır. Çapraz bağlanmış ürünlerin ısıl dayanımı, çapraz bağlanmanın kristaliniteyi korumasına dayandırılmıştır (Nagasawa ve diğ, 2005).

Kenaf elyafı (20 pph), Cloisite30B nanokili (5 pph) ve hegzagonal boron nitril (h-BN; 5 pph) içeren PLA temelli kompozitler hazırlanmış ve bu malzemelerin kristalizasyon ve termomekanik özelliklerini incelenmiştir. Kompozitleri çift vidalı ekstruder kullanılarak hazırlamışlardır. Kompozitlerin kristalizasyon davranışlarını DSC ile karakterize etmişlerdir. Katkı maddelerinin ilavesi ile saf PLA'ya göre daha yüksek çekme modülüne sahip fakat daha düşük kopma dayanımı ve kopma uzaması gösteren malzemeler elde etmişlerdir. Malzemelerin ısıl bükülme sıcaklıkları (HDT) yaklaşık 3-5 ºC artmıştır. Fakat 100 ºC'de tavlama sonrasında malzemelerin HDT değerlerinde hızlı bir artış saptanmıştır. HDT değerleri 20 pph kenaf elyafı kullanımında 120 ºC'nin üzerine çıkarılabilmiştir. Tavlama işlemi ile malzemelerin kristalinitelerinin ve kristallenme hızının arttığı gözlenmiştir (Wootthikanokkhan ve diğ, 2006).

Bir diğer araştırma grubu tarafından ağırlıkça % 0, 20, 30 ve 40 Phormium tenax elyaf kullanarak eriyik harmanlama metodu ile phormium tenax/PLA harmanları hazırlamışlar ve harmanların 40 gün içindeki bozunmalarını incelemişlerdir. PLA ve PLA/phormium kompozitlerinin karakterizasyonu Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), FTIR, Termo Gravimetrik Analiz (TGA) ve SEM analizleriyle yapılmıştır. Harmanların bozunmasını etkileyen iki faktörden birisi PLA'nın kristalinitesi diğeri ise phormium elyaf içeriği olarak bulunmuştur. 10., 20., 30. ve 40. günlerde alınan ölçümler sonucunda bozunmanın önemli bir kısmının 20. ve 30. günler arasında gerçekleştiği görülmüştür (Fortunati ve diğ, 2007).

Zhang ve diğ, (2009) ise çalışmalarında, PLA'yı toklaştırmak için poliamid elastomer (PAE) ile karışımlarını hazırlamışlardır. SEM sonuçları PAE/PLA karışımlarında arayüzeydeki karışabilirliğin iyi olduğunu ve PAE'nin PLA matrisi içerisinde mikron düzeyinin altında dağılıma sahip olduğunu göstermiştir. Ağırlıkça % 5 PAE bileşimli PLA karışımlarının mekanik test sonuçları incelendiğinde, kopmadaki % uzama değerinde belirgin bir düşüş elde edildiği (% 161,5'den % 5,1'e) ve karışımın çekme modülü (1,5 GPa / 1,8 GPa) ile mekanik dayanımının saf PLA ile (48,1 MPa/46,8 MPa) benzer olduğu görülmüştür. Karışım bileşimindeki PAE miktarının ağırlıkça % 20'ye çıkarılması ile saf PLA'ya kıyasla karışımın

kopmadaki % uzama değerinde belirgin bir artış elde edilirken, çekme dayanımının düştüğü sonucuna varılmıştır. Ayrıca PAE/PLA karışımlarının 80 ˚C - 90 ˚C gibi yüksek sıcaklıklarda şekil hafıza özelliği sergiledikleri belirtilmiştir (Zhang ve diğ, 2009).

Özkoç ve arkadaşı, literatürde ilk kez reaktif ve reaktif olmayan POSS takviyeli, PEG ile plastikleştirilmiş PLA'nın mekanik, termal ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmacıların amacı plastikleştirilmiş PLA'nın sertliği ve tokluğunu dengelemektir. Özkoç ve arkadaşı yapmış oldukları diğer bir çalışmada ise, % 0, 3 ve % 5 oranında organokil (Cloisite 30B) içeren PEG ile plastikleştirilmiş PLA nanokompozitlerinden film hazırlamışlardır. Yapılan çalışamaya göre kristal yüzdeleri PLA ile plastikleştirilmiş PLA'nın neredeyse aynı olduğu görülmüştür. Polimer matrisine kil ilavesi ile kristal yüzdesi % 8 oranında artış olduğu görülmüştür. PLA, PEG ile plastikleştirildiğinde camsı geçiş sıcaklığının düştüğü görülmüştür. PEG oranı % 20 oranında olduğunda PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık olarak 30 °C azalmıştır. PLA/PEG matrisine organokil ilavesi ile PEG'in plastikleştirme etkisinin giderek düştüğü belirtilmiştir (Özkoç ve Kemaloğlu, 2009).

Yang, (2010) çalışmalarında, PLA'nın mekanik özelliklerini modifiye etmek amacıyla PLA/poli(propilen karbonat) (PPC) karışımlarını maleik anhidrit (MA) ile eriyik işleme tabi tutmuştur. SEM analizlerinde MA ilavesi ile PLA/PPC karışımında fazlar arası arayüzey yapışmasının geliştirildiği ve PPC dağılım boyutunun düştüğü sonuçları çıkarılmıştır. Mekanik test sonuçlarında ise MA ilavesi ile geliştirilen arayüzey sonucu PLA/PPC/MA karışımlarının sünek kırılma gösterdiği ve PPC molekül ağırlığı ile de ilişkili olarak mekanik performansın geliştirildiği sonucuna varılmıştır (Yang ve diğ, 2010).

Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) (ağırlıkça % 30) ile PLA (ağırlıkça % 60) karışımının mekanik özelliklerinin incelendiği çalışmada karışım hazırlanırken PE'i, maleik anhidritle modifiye etmişler ve eş yönlü çift vidalı ekstrüder kullanmışlardır. Sonuç olarak modülün arttığı ve kopmada uzamanın azaldığı gözlenmiştir (Ahmed ve diğ, 2010).

PLA'nın tokluğunu artırmak için düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ile karıştırmıştır. PLA'nın kristalinitesinin karışımın tokluğunda etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. PLA, poli(vinil asetat) (PVAc) ile karıştırılabilir olarak bulunmuştur. Ağırlıkça % 5-30 PVAc oranlarında çekme dayanımını arttırdığı ve % 5 oranında ise kopmada uzama miktarının geliştiği gözlenmiştir (Ahmed ve diğ, 2010).

Mikro ve nano ölçekli selüloz lif boyutunun PLA'nın kristalizasyonuna etkisinin incelendiği bir diğer çalışmada, PLA/selüloz harmanlarının kristalizasyon hızı kıyaslandığında, nanolifin mikro ölçekli life göre çekirdeklenme ajanı olarak daha etkin rol oynadığı görülmüştür. Fakat nanolif boyutu küçüldükçe PLA'nın kristalizasyon davranışı üzerinde olumlu bir etki gözlenememiştir. Bu durum daha küçük boyuttaki nanokillerin polimer matrisi içinde topaklanmasına dayandırılmıştır (Köse ve Kondo, 2010)

Feng ve arkadaşı, farklı oranlarda hazırlanan PLA/TPU karışımlarının özelliklerini incelemişlerdir. PLA matrisi içerisine TPU ilavesi ile birlikte, PLA'nın kırılganlığı azalarak sünek bir hala geçtiği ve deformasyonun boyun vermediği görülmüştür. Araştırmacılara göre, PLA ile TPU'nun kısmı karışabilir olması ve aralarında oluşan hidrojen bağlardan dolayı, PLA içerisindeki TPU karışımının homojen olduğu görülmüştür. Ayrıca PLA içerisine TPU ilavesi ile birlikte polimer malzemenin çatlak oluşumuna karşı gösterdiği direncin de arttığı görülmüştür (Feng ve Ye, 2011).

Eriyik harmanlama yöntemi ile çeşitli oranlarda talk içeren PLA kompozitleri hazırlandığı bir diğer çalışmada saf PLA ve PLA/talk kompozitlerinin ısıl, dinamik-mekanik, çekme ve bükülme (flexural) özelliklerini incelemiş ve karşılaştırmışlardır. Talkın çekirdeklenme ajanı olarak görev yapıp PLA'nın soğuk kristallenme sıcaklığını düşürdüğünü saptamışlardır. PLA'nın ısıl bozunması ve HDT değeri talk ile harmanlanarak iyileştirilmiştir. Talk, takviye edici ve toklaştırıcı bir etki göstermiştir ve kullanılan talk miktarı arttıkça harmanların kopma ve eğilme dayanımları ve modülü artmıştır. Morfolojik analizler talk tabakalarının polimer matris içinde homojen bir şekilde dağıldığını, talk ve polimer arasında iyi bir arayüzey yapışması gerçekleştiğini göstermiştir (Yu ve diğ, 2011).

Doğan ve arkadaşları, eriyik harmanlama ile hazırlanan PLA/TPU karışımlarının uyumluluğunu ve şekil hafıza özelliklerini daha da iyileştirmek amacı ile 1,4 fenilen diizosiyanat (PDI) kullanmışlardır. PDI ilavesi ile reaktif eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan karışımlarda TPU ilavesi ile PLA'nın kırılgan yapıdan sünek bir yapıya geçtiği görülmüştür (Doğan ve diğ, 2014).

Song ve arkadaşları, biyouyumlu PLA/TPU karışımının geri kazanım özelliklerini iyileştirmek için karışım kompozisyonunu ve programlama sıcaklıklarını değiştirerek bir çalışma yapmışlardır. Karışım kompozisyonu olarak 80/20, 65/35, 50/50 TPU/PLA oranlarına sahip karışımlar hazırlanmıştır. Programlama sıcaklığı için de 25, 37 ve 70 °C tercih edilmiştir. Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre, PLA oranı ve programlama sıcaklığının artması ile şekil sabitlenme oranı artmıştır. En yüksek şekil geri kazanımı için de en uygun karışım oranları 70 °C'de programlanan 80/20 ve 65/35 TPU/PLA karışımlarında elde edilmiştir (Song ve diğ, 2015).

Ekstrüzyon ve baskı kalıplama yöntemi ile termoplastik PLA matrisli kompozit malzemeler üretilmiştir. Katkı malzemesi olarak, ağırlıkça % 11, 14, 17, 21, 24, 28, 32 oranlarında olmak üzere kırpılmış bazalt elyaflar kullanılmıştır. Bazalt lifleri üretim aşamasından önce nemin uzaklaştırılması amacıyla 100 °C'de 24 saat bir etüvde bekletilmişlerdir. Kompozit malzemeler için hazırlanan bazalt elyaflar ile PLA granülleri, 75 rpm vida dönme hızı ve 190-220-240 °C kovan sıcaklıklarında çalıştırılan ekstrüder ile PLA / bazalt fiber kompozit granülleri üretilmiştir. Granüller, 100 °C'de 24 saat etüvde bekletilmiştir. Granüller preste 190 °C sıcaklıkta 5 dakika boyunca preslenmiştir. Üretilen bütün kompozit numuneler için yoğunluk, çekme, eğme ve darbe deneyleri yapılmıştır. Bazalt elyafı oranının artması ile kompozit malzemelerin yoğunluğunun arttığı belirtilmiştir. Bazalt elyaf oranı % 32 olan kompozitin 1.633 g/cm³ yoğunluk değeri ile en yüksek değere sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, % 28 oranında bazalt elyaf içeren PLA kompozitlerinin 53,73 MPa, 117,7 MPa ve 1,49 kj/m² olmak üzere en yüksek çekme, eğilme ve darbe dayanımına sahip olduğu belirtilmiştir (Aslan, 2017).

Dönmez ve diğ, (2016); kestane, fındık ve antepfıstığı meyve kabuklarının kimyasal analizlerini yapmışlardır. Bu maksatla örneklerde hücre çeperi ana bileşenleri ve yan

bileşenlerinin miktarları belirlenmiştir. Holoselüloz miktarı baz alındığında antepfıstığı meyve kabuklarının en yüksek değere sahip olduğu (% 78,46) tespit edilmiştir. Lignin miktarı ise fındık meyve kabuklarında (% 45,62) en yüksek değerdedir. Bunun yanısıra çözünürlük değerlerinde % 1'lik NaOH çözünürlüğü en yüksek olarak kestane meyve kabuklarında (% 56,76), sonrasında fındık meyve kabuklarında (% 19,78) en düşük olarak da antepfıstığı meyve kabuklarında (% 10) tespit edilmiştir.

Demiral ve Çemrek (2015), çalışmalarında kestane kabuğunu biyokütle kaynağı olarak seçmiş ve sabit yataklı reaktörde pirolizi gerçekleştirmişlerdir. Deneylerde piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda elde edilen katranın FTIR spektrumu alınmış, elementel analizi gerçekleştirilmiş ve ısıl değeri belirlenmiştir. Katran sütun kromatografisinde hidrokarbon ve polar bileşiklerine ayrılmıştır. Alifatik alt fraksiyon GC-MS ile karakterize edilmiştir. Ayrıca hammaddenin ve katı ürünün BET yüzey alanları belirlenmiş ve katı ürünün SEM görüntüsü alınmıştır.

Epoksi reçine ve mermer tozlarından oluşan kompozit malzemenin deformasyon özellikleri üzerine yapılan çalışmada, epoksi reçine ile mermer tozlarının etkileşim bölgelerinde malzemenin deformasyona uğradığını tespit etmişlerdir (Khristova ve Aniskevich, 1994).

Ceylan ve diğ, (2001) tarafından yapılan çalışmada, mermer fabrikalarından üretim atığı olarak çıkan mermer toz atıklarının kırma ve öğütme işlemine tabi tutularak endüstriyel hammadde olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Çalışmada, derz dolgu malzemesi üretiminde hammadde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Mermer toz atıklarının, tane boyut dağılımı, kimyasal bileşim, beyazlık ve rutubet oranlarına bakılarak derz dolgu malzemesi üretiminde kullanılabilmesi için temizlenmesi, kurutulması ve öğütülmesi gerekliliği ortaya çıkmıştır (Ceylan ve diğ, 2001).

Gürü ve diğ, (2005) çalışmasında polyester matrisli kompozit malzeme üretimi gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen malzemelerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Mermer/polyester oranları kütlece 3; 3,5; 4; 4,5 ve 5 olarak değiştirilmiştir. Test sonuçları mermer/polyester oranının 4 olduğu durumda malzemenin diğerlerine göre

daha yüksek mukavemet ve sertlik değerlerine sahip olduğunu göstermiş olup, en iyi SEM görüntüleri de bu oranda alınmıştır. Optimum oranda elde edilen numunedeki ölçülen sertlik Shore A cinsinden 96, Vickers sertliği 186,3 kg/mm² ve üç noktadan eğmede çekme mukavemeti değeri ise 60,17 N/mm² olarak bulunmuştur (Gürü ve diğ, 2005).

Timur ve Kılıç, (2013) yaptıkları çalışmada; Türkiye'de mermerin işlenmesi neticesinde ortaya çıkan mermer toz atıklarının değerlendirilmesini amaçlamışlardır. Bu amaç için, mermer artıkları öğütülerek toz haline getirilmiştir. Çeşitli katkı maddeleri kullanılarak yeni formülasyonlu fren balataları üretilmiştir. Üretilen fren balatalarının sürtünme performansları farklı firmaların balataları ile karşılaştırılarak sonuçlar grafikler halinde gösterilmiştir. Böylece mermer tozunun frenleme performansına etkisi incelenmiştir. Mermer tozunun frenleme performansında olumlu sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

Matris malzeme olarak polyester, takviye malzemesi olarak da mermer tozunu kullanılan çalışmada, polimer sertleştirici olarak bütanox ve kürleşmede reaksiyon hızlandırıcı olarak da kobalt kullanmıştır. Elde edilen malzeme kalıplanmış, kalıptan çıkarılan malzemeler önceden havada, daha sonra etüvde kürleştirilmiştir. Polyester/dolgu maddesi oranı kütlece 2/3 olarak belirlenerek, hızlandırıcı olarak kullanılan kabalt naftanalt miktarı, sertleştirici olarak kullanılan bütanox miktarı sabit tutulmuş ve atık mermer tozu tane boyutu değiştirilerek çalışma gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar vakumlu ve vakumsuz olmak üzere iki ayrı ortamda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelere üç noktadan eğme testi, shore sertlik deneyi uygulanmıştır. Yapılan analizler sonucunda ticari olarak kullanılan dolgu maddesi ATH [$Al(OH)_3$] yerine atık mermer tozunun kullanılabilirliğini incelenmiştir (Oylum, 2015).

7. MALZEMELER VE YÖNTEM

7.1 Malzemeler

Tez çalışması kapsamında piyasadan granül halinde tedarik edilmiş olan PLA polimeri, Bursa ilinde kestane şekeri üreten Kardelen Ketane Şekerleri Ltd. Şti. işletmelerinden alınan endüstriyel atık durumundaki kestane meyvesi kabukları ve Afyon ili Çakmaklar Mermer Ltd. Şti. işletmesinden alınan mermer tozu kullanılmıştır. Kullanılan malzemelere ait görüntüler Şekil 7.1, 7.2 ve 7.3'te verilmiştir.



Şekil 7.1 : Deney çalışmasında kullanılan granüler formdaki PLA



Şekil 7.2 : Deney çalışmasında kullanılan kestane meyve kabuğu



Şekil 7.3 : Deney çalışmasında kullanılan mermer tozu

7.2 Yöntem

Genel olarak tez çalışması iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada biyokompozit test örnekleri oluşturulmuş ve ikinci aşamada ise bu örneklerin karakterizasyonununa yönelik çalışmalar yapılmıştır. Şekil 7.4'te tez kapsamında yapılan çalışmaların tablo ile gösterimi verilmiştir.

BİRİNCİ AŞAMA : BİYOKOMPOZİT TEST NUMUNELERİNİN OLUŞTURULMASI	Farklı tanecik büyüklüğüne sahip olan malzemelerin öğütülmesi
	Belirlenmiş olan oranlarda karışımların hazırlanması
	Karışımların mekanik karıştırıcıda homojen karıştırılması
	Karışım malzemelerden nemin uzaklaştırılması amacıyla etüvde bekletilmesi
	Nemi alınan karışımların ekstrüder cihazından şerit halinde alınması
	Şerit haldeki malzemenin kırılarak mekanik öğütücüde granül haline getirilmesi
	Granül malzemenin sıcak preste biyokompozit levhalar haline getirilmesi
	Biyokompozit levhaların CNC tezgahta test numunelerine kesilmesi
İKİNCİ AŞAMA : BİYOKOMPOZİTE AİT KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARININ YAPILMASI	Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi : Yoğunluk, Su Alma Oranı ve Kalınlık Artış Oranlarının Tespiti
	Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi : Çekme ve Eğilme Direnci Testlerinin Yapılması
	Isıl Özelliklerin Belirlenmesi : Termal Gravimetrik Analizlerinin Yapılması (TGA)
	Karışım Malzemeleri Arasındaki Kimyasal Etkileşim Özelliğinin Belirlenmesi : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR Analizlerinin Yapılması)

Şekil 7.4 : Tez kapsamında yapılan çalışmaların tablo ile gösterimi

7.2.1 Malzemelerin hazırlanması

Piyasadan granül halinde tedarik edilmiş olan PLA polimeri laboratuvar tipi değirmende (Fritsch-Pulverisette 19) öğütülerek toz haline getirilmiştir. Şekil 7.5'te PLA'nın öğütülmesi işlemine ait görünüm verilmiştir.



Şekil 7.5 : PLA'nın öğütülmesi

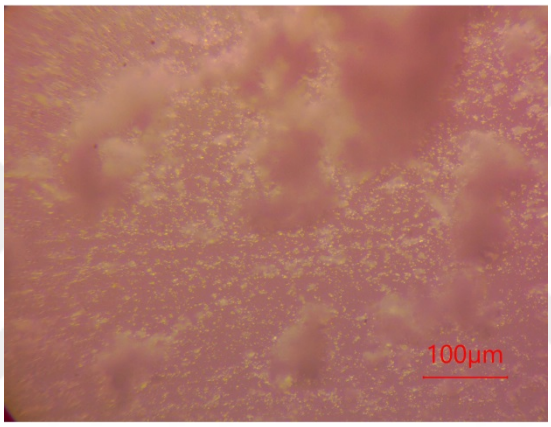
PLA granül halde iken ekstrüder cihazında işlenmeden önce homojen bir karışım elde edebilmek için tanecik boyutlarının granül halden toz hale dönüştürülmesine, küçültülmesine ihtiyaç duyulmuştur.

PLA'nın laboratuvar tipi değirmende öğütülmesi esnasında PLA polimeri odun öğütücüsünde az miktarlarda ve düşük hızla öğütülmesi gerekmektedir. Bu durumun sebebi öğütme işlemi sırasında öğütücünün bıçaklarının ve tanburunun ısınması sonucunda PLA granülleri birbirlerine sıklıkla yapışmakta ve öğütme işlemini imkansız hale getirebilmektedir.

Kestane şekeri üreten işletmeden temin edilen endüstriyel atık durumundaki kestane meyvesi kabukları da laboratuvar tipi değirmende öğütülerek toz haline getirilmiştir. Şekil 7.6'da öğütülmüş kestane meyve kabuğunun genel görünümü verilmiştir. Mermer işletmesinden alınan mermer tozu ise 500 mikron'luk elekten geçirilerek içinde bulunan yabancı cisimler alınmış ve boyut homojenliği sağlanmıştır. Şekil 7.7'de mermer tozunun elenmesine ait görünüm verilmiştir.



Şekil 7.6 : Öğütülmüş kestane kabuğu



Şekil 7.7 : Elenmiş mermer tozunun mikroskop görüntüsü



Şekil 7.8 : Öğütülmüş kestane kabuğunun kurutulması

PLA polimer tozu, öğütülmüş kestane kabuğu ve mermer tozu 24 saat süre ile 60 °C etüvde örneklerde nemin uzaklaştırılması amacıyla bekletilmişlerdir. Şekil 7.8'de öğütülmüş kestane meyvesi kabuğunun kurutulmasına ait görünüm verilmiştir.

7.2.2 Karışımların hazırlanması

Kurutulan malzemeler ± 0,01 g hassasiyetteki terazide tartılarak Çizelge 7.1'de belirtilen oranlarda karışımlar hazırlanmıştır.

Çizelge 7.1 : Çalışma kapsamında hazırlanan numunelerin karışım oranları.

Grup Adı	Mermer Tozu		Kestane Meyve Kabuğu	
	Miktarı (%)	Miktarı (G)	Miktarı (%)	Miktarı (G)
G1 (Kontrol)	0	0	0	0
G2	0,25	0,625	3	7,5
G3	0,25	0,625	6	15
G4	0,25	0,625	9	22,5
G5	0,25	0,625	12	30
G6	0,5	1,25	3	7,5
G7	0,5	1,25	6	15
G8	0,5	1,25	9	22,5
G9	0,5	1,25	12	30
G10	0,75	1,875	3	7,5
G11	0,75	1,875	6	15
G12	0,75	1,875	9	22,5
G13	0,75	1,875	12	30

Ekstrüder öncesinde formülasyonlarda homojeniteyi sağlamak için karışımları mekanik karıştırıcı (Ika Eurostar) ile yaklaşık 10 dakika karıştırılmıştır.

7.2.3 Ekstrüder cihazı

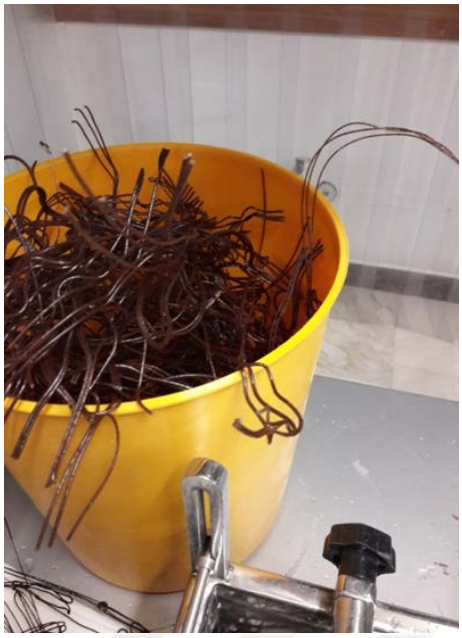
Ekstrüder cihazları işlenecek olan malzemenin kendisine uygun sıcaklık ve basınç değerlerinde polimeri ve diğer malzemeleri harmanlayan ve sıkıştırarak eriyik bir sıvı ve donduğunda şerit haline dönüştürerek işleyen cihazlardır. Piyasada hali hazırda çift ve tek vidalı çalışma prensibine sahip ve bu adla anılan ekstrüder cihazları bulunmaktadır. Tek ve çift vidalı ekstrüderlerde vidaların dönme yönü ve eriyiğin akış kanalı şekli gibi tasarım farlılıkları bulunmaktadır. Çift vidalı ekstrüderlerde vidaların dönme yönü; ilerleyen eriyiğe uygulan basıncın konumunu, kayma gerilimi miktarını, eriyiğin vida üzerindeki ilerleme şeklini ve süresini etkilemektedir. Bu nedenle içerisinde işlenecek olan polimer ve diğer malzemelere uygun sıcaklık, basınç ve tork değerlerinde çalışmak gerekmektedir.



Şekil 7.9 : Çalışma kapsamında kullanılan ekstrüder cihazı

Tez çalışması kapsamında Ø16 mm çift vidalı ekstrüder cihazı kullanılmıştır. Şekil 7.9'da çalışma kapsamında kullanılan ekstrüder cihazının görünümü verilmiştir. PLA polimeri için cihaz 15 rpm hız ile kovan 180 °C sıcaklıkta ve diğer karışım malzemeler için ise ekstrüder 50 rpm hız ile kovan 180 °C sıcaklıkta çalıştırılmıştır.

Ekstrüder cihazından şerit halde çekilen biyokompozit suya daldırmak suretiyle soğulmuştur. Şekil 7.10'da ekstrüder cihazından çıkan ve soğutularak alınan şerit haldeki biyokompozite ait görünüm verilmiştir.



Şekil 7.10 : Ekstrüder cihazından çekilen şerit biyokompozit (G12)

Cihazdan uzun şeritler halinde çıkan ve soğutulan biyokompozit el ile kırılarak daha küçük şeritler haline getirilmiştir. Şekil 7.11'de çalışma kapsamında kullanılan mekanik öğütücüye ait görünüm verilmiştir.



Şekil 7.11 : Mekanik öğütücü (Waring Commercial Blender)

Küçük şeritler mekanik öğütücüde öğütülmüş ve yaklaşık olarak polimer granülü boyutlarına kadar küçültülmüştür. Şekil 7.12'de malzemenin öğütülmüş durumuna ait görünümü verilmiştir. Bu küçültmenin sebebi ise sıcak presleme yapıldığında biyokompozit granüllerinin pres tablasında kalıp içerine serme işleminin sağlıklı olarak yapılabilmesidir.

Su ile soğutulması yapılan biyokompozit granülleri öğütme işleminden sonra 12 saat süre boyunca 70 °C sıcaklıkta etüvde bekletilerek neminin uzaklaştırılması sağlanmıştır.



Şekil 7.12 : Biyokompozitin (G6) granül boyutlarına öğütülmüş görünümü

7.2.4 Sıcak presleme

Sıcak pres; işlenilen malzemeye uygun sıcaklık ve basınç değerlerinde, kapasitesine uygun büyüklükte, alt ve üst çeneleri arasına konan malzemeyi yapıştırarak düz bir levha haline getiren laboratuvar cihazıdır. Granül haldeki biyokompozit sıcak preslenerek düz levhalar (plakalar) haline getirilmiştir. Şekil 7.13'de çalışma kapsamında kullanılan sıcak pres cihazına ait görünüm verilmiştir.

Sıcak presleme granülleri içine sererek presleme esnasında eriyen malzemenin taşmasını engellemek amacıyla çelikten imal edilmiş bir kalıp kullanılmıştır. Çelik kalıba eriyen malzemenin yapışmaması için alüminyum folyo ile sarılarak kullanılmıştır.



Şekil 7.13 : Sıcak pres cihazı

Presleme esnesında eriyen malzemenin pres çenelerine taşma yapmaması için alt çene üzerine çift kat teflon bant ve üzerine çelik kalıp konulmuştur. Kalıp içerisine granül haldeki biyokompozit serilmiş ve düzeltilerek yerleştirilmiştir. Şekil 7.14 ve 7.15'de pres çeneleri içerisine yerleştirilmiş işlenmiş malzemelere ait görünümler verilmiştir.



Şekil 7.14 : Pres çeneleri içerisine yerleştirilen işlenmiş PLA



Şekil 7.15 : Pres çeneleri içerisine yerleştirilen işlenmiş biyokompozit (G8)

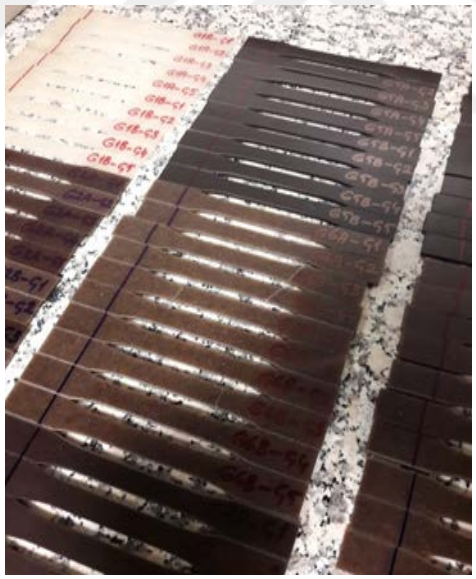
Biyokompozit kalıp içerisine yerleştirildikten sonra üzeri çift kat teflon bant ile kapatılmıştır. Presleme esnasında ön ısıtma 5 dakika süre ile 190 °C olarak kullanılmıştır. Presleme basıncı ise (150-200) bar ve presleme sıcaklığı ise yine 190˚C olarak gerçekleştirilmiştir. Presleme işlemi tamamlandıktan sonra sistem 25 °C sıcaklığa su ile soğutulmuştur. Sıcak presleme ile 100X100X2,5 mm boyutlarında biyokompozit plakalar oluşturulmuştur. Şekil 7.16'da presleme ile oluşturulan plaka halindeki biyokompozitlere ait görünüm verilmiştir. Biyokompozit plakalar lazer kesim makinesinde (Industrıal Water Chiller) test numuneleri oluşturulmak üzere kesilmiştir.

Lazer kesim işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen numuneler test işlemleri yapılmadan önce 48 saat süre ile % 50 bağıl nem ve 23 °C sıcaklıktaki şartlandırma odasında bekletilmişlerdir. Şekil 7.17'de şartlandırma odasında bekletilen numunelere ait görünüm verilmiştir.

Test numunelerinin bekletilmesi esnasında numunelerin isimlendirilmeleri yapılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan numunelerin isimlendirilmesi Çizelge 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.16 : Plaka halindeki PLA ve biyokompozitler



Şekil 7.17 : Şartlandırma odasında bekletilen numuneler

Çizelge 7.2 : Çalışma kapsamında kullanılan numunelerin isimlendirilmesi.

Grup Adı	Numune Adı	İçerik (K/M)
1 (Kontrol)	G1	%(0/0)
2	G2	%(3/0,25)
3	G3	%(6/0,25)
4	G4	%(9/0,25)
5	G5	%(12/0,25)
6	G6	%(3/0,5)
7	G7	%(6/0,5)
8	G8	%(9/0,5)
9	G9	%(12/0,5)
10	G10	%(3/0,75)
11	G11	%(6/0,75)
12	G12	%(9/0,75)
13	G13	%(12/0,75)

7.3 Biyokompozitlerin Özelliklerinin Belirlenmesi

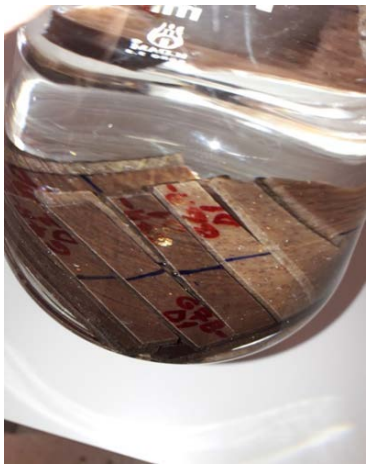
7.3.1 Biyokompozitlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

7.3.1.1 Yoğunluk

Biyokompozit numunelerin yoğunlukları ASTM D792 standardında belirtilen esaslara göre belirlenmiştir. Numunelerin ağırlıkları ilk olarak şartlandırılmış oda koşullarında ±0.01 g duyarlıklı terazide tartılarak ölçülmüş ve daha sonra numuneler 20 °C sıcaklıktaki distile suda deney süresince bekletilmişlerdir. Şekil 7.18'de suda bekletilen numunelere ait görünüm verilmiştir.

Ölçümler; 2, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 saat, 2, 3, 4 hafta ve 2 ay sürelerde periyodik olarak yapılmıştır. Bu süreler sonunda sudan çıkarılan numuneler

üzerindeki fazla su kağıt havlu ile alınmış ve ağırlıkları ± 0,01 g duyarlıklı terazide tartılmıştır. Her grup için 4 adet numune ölçümü yapılmıştır.



Şekil 7.18 : Suda bekletilen numuneler

Yoğunluk hesaplamaları 7.1, 7.2, 7.3 ve 7.4'teki denklemler kullanılarak yapılmıştır. Şartlandırılmış oda koşullarında yapılan ilk ölçümler için,

$$V\ (cm^3) = a\ (mm) \times b\ (mm) \times c\ (mm) / 1000 \tag{7.1}$$

Buradaki V (cm^3) şartlandırılmış oda koşullarında hesaplanan hacmini, a (mm) numunenin şartlandırılmış oda koşullarında ölçülen enini, b (mm) numunenin şartlandırılmış oda koşullarında ölçülen boyunu ve c (mm) numunenin şartlandırılmış oda koşullarında ölçülen kalınlığını ifade etmektedir.

$$\rho\ (g/cm^3) = m\ (g) / V\ (cm^3) \tag{7.2}$$

Buradaki ρ (g/cm^3) şartlandırılmış oda koşullarında hesaplanan yoğunluğunu, m (g) numunenin şartlandırılmış oda koşullarında ölçülen ağırlığını ve V (cm^3) numunenin şartlandırılmış oda koşullarında hesaplanan hacmini ifade eder.

$$V'\ (cm^3) = a'\ (mm) \times b'\ (mm) \times c'\ (mm) / 1000 \tag{7.3}$$

Buradaki V' (cm^3) numunenin suda bekletilme sonrasında hesaplanan hacmini, a' (mm) numunenin suda bekletilme sonrasında ölçülen enini, b' (mm) numunenin suda

bekletilme sonrasında ölçülen boyunu ve c' (mm) numunenin suda bekletilme sonrasında ölçülen kalınlığını ifade eder.

$$\rho' \, (g/cm^3) = m' \, (g) \, / \, V' \, (cm^3) \tag{7.4}$$

Buradaki ρ' (g/cm³) numunenin suda bekletilme sonrasında hesaplanan yoğunluğunu, m' (g) numunenin suda bekletilme sonrasında ölçülen ağırlığını ve V' (cm³) numunenin suda bekletilme sonrasında hesaplanan hacmini ifade eder.

7.3.1.2 Su alma oranı

Biyokompozit numunelerin su alma oranı ASTM D 1037 standardına uygun olarak belirlenmiştir. Numunelerin ağırlıkları ±0.01 g duyarlıklı terazide tartılmış ve daha sonra numuneler 20 °C sıcaklıktaki destile suda deney süresince bekletilmişlerdir. Ölçümler; 2, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 saat, 2, 3, 4 hafta ve 2 ay sürelerde periyodik olarak yapılmıştır. Bu süreler sonunda sudan çıkarılan numuneler üzerindeki fazla su bezle alınmış ve ağırlıkları ± 0,01 g duyarlıklı terazide tartılmıştır. Her grup için 4 adet numune kullanılmıştır. Su alma oranı hesaplamaları denklem 7.5 kullanılarak yapılmıştır.

$$W \, (\%) = \{[W_1 \, (g) - \ W_0 \, (g)] \, / \, W_0 \, (g)\} \ X \ 100 \tag{7.5}$$

Burada W (%) numunenin hesaplanan su alma oranını, W_0 (g) numunenin şartlandırılmış oda koşullarında ölçülen ağırlığını ve W_1 (g) ise numunenin suda bekletilme sonrasında ölçülen ağırlığını ifade eder.

7.3.1.3 Kalınlık artış oranı

Biyokompozit numunelerin kalınlık artış oranları EN 317'de belirtilen esaslara uygun olarak belirlenmiştir. Numune kalınlıkları, numunenin tam orta noktasından dijital kumpas ile ölçülmüştür. Daha sonra numuneler 20 °C sıcaklıktaki distile suda deney süresince bekletilmişlerdir. 20 ºC sıcaklıktaki distile suda deney süresince bekletilecektir. Ölçümler; 2, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 saat, 2, 3, 4 hafta ve 2 ay sürelerde periyodik olarak yapılmıştır. Bu süreler sonunda sudan çıkarılan numuneler

üzerindeki fazla su bezle alınmış ve kalınlıkları ilk olarak ölçülen işaretlenmiş noktadan tekrar ölçülmüştür. Her grup için 4 adet numune kullanılmıştır. Kalınlık artış oranı hesaplamaları denklem 7.6 kullanılarak yapılmıştır.

$$T\ (\%) = \{[T_1\ (mm) - T_0\ (mm)] / T_0\ (mm)\}\ X\ 100 \qquad (7.6)$$

Burada T (%) numunenin hesaplanan kalınlık artış oranını, T_0 (mm) numunenin şartlandırılmış oda koşullarında ölçülen kalınlığını ve T_1 (mm) ise numunenin suda bekletilme sonrasında ölçülen kalınlığını ifade etmektedir.

7.3.2 Biyokompozitlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi

7.3.2.1 Çekme direnci

Çekme testleri ASTM D 638 standardına uygun olarak, SHIMADZU AG-IC Üniversal Test Cihazında yapılmıştır. Şekil 7.19'da çalışma kapsamında kullanılan üniversal test cihazının görünümü verilmiştir.



Şekil 7.19 : Üniversal test cihazı

Şartlandırılmış numunelerin maksimum kuvvet, maksimum gerilme, maksimum uzama, kopma kuvveti ve elastik kuvvet değerleri; test cihazının, testi yaparken oluşturmuş olduğu tablodan alınarak kullanılmıştır. Şekil 7.20'de çekme testi sonucunda kopan numuneye ait görünüm verilmiştir.



Şekil 7.20 : Çekme testi sonucunda kopan numuneler

Tabloda bulunmayan uzama oranı ve elastisite modülü değerleri ise aşağıda verilmiş olan formüller ile hesaplanarak belirlenmiştir. Her grup için 10 adet numune kullanılmıştır. Grafik çizimler için her gruba ait ortalama değerler baz alınmıştır. Çekme direnci testine ait hesaplamalar denklem 7.7 ve 7.8 kullanılarak yapılmıştır.

$$\text{ϵ} = l_{max}\ (mm) / l_0\ (mm) \tag{7.7}$$

Burada ϵ numunenin uzama oranını, l_{max} (mm) numunenin boyundaki maksimum uzamayı ve l_0 (mm) numunenin ilk boy ölçüsünü ifade eder.

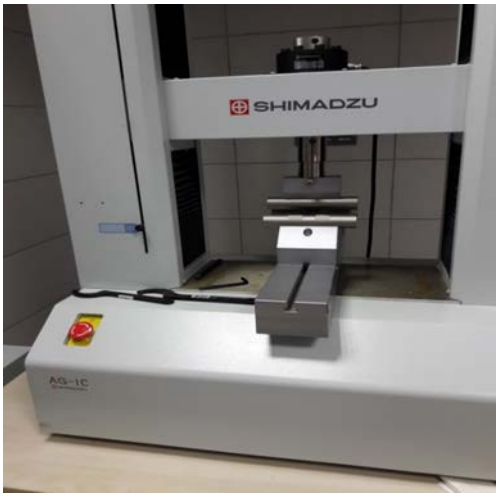
$$E\ (N/mm^2)\ (Mpa) = \sigma\ (N/mm^2)\ (Mpa) / \text{ϵ} \tag{7.8}$$

Burada E (N/mm²) (Mpa) numunenin elastisite modülünü, σ (N/mm²) (Mpa) numunenin maksimum gerilmesini ve ϵ numunenin uzama oranını ifade eder.

7.3.2.2 Eğilme direnci

Eğilme testleri ASTM D 790 3 nokta eğilme standardına uygun olarak, SHIMADZU AG-IC Üniversal Test Cihazında yapılmıştır. Şekil 7.21'de çalışma kapsamında kullanılan eğilme testi düzeneğinin görünümü verilmiştir.

Biyokompozit numuneye üç noktadan uygulanan belirli hızdaki maksimum kuvvet, maksimum uzama, maksimum yüzde uzama, elastik kuvvet ve maksimum gerilme (eğilme direnci) değerleri; test cihazının, testi yaparken oluşturmuş olduğu tablodan alınarak kullanılmıştır.



Şekil 7.21 : Çalışma kapsamında kullanılan eğilme testi düzeneği

Tabloda bulunmayan eğilmede elastikiyet modülü ise aşağıda verilmiş olan formül ile hesaplanarak belirlenmiştir. Her grup için 10 adet numune kullanılmıştır. Grafik çizimler için her gruba ait ortalama değerler baz alınmıştır. Eğilmede elastikiyet modülü hesaplamaları denklem 7.9 kullanılarak yapılmıştır.

$$E\ (N/mm^2)(Mpa) = \{F_{max}\ (N)\ X\ [d\ (mm)]^2\} / \{4\ X\ b\ (mm)\ X\ [c\ (mm)]^2\ X\ l\ (mm)\} \quad (7.9)$$

Burada E (N/mm²)(Mpa) eğilmede elastikiyet modülünü, F_{max} (N) kırılma anındaki maksimum kuvveti, d (mm) dayanak noktaları arasındaki mesafeyi, b (mm) numunenin genişliğini, c (mm) numunenin kalınlığını ve l (mm) numunenin eğilme miktarını ifade eder.

7.3.3 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), kontrol altında tutulan bir atmosferde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak bir malzemenin miktarındaki ve ağırlığındaki değişim hızını ölçmeye yarayan bir tekniktir. Bu analiz test edilen malzemenin bileşimini, ısıl kararlılığını, dekompozisyon kinetiğini, tahmini kullanım süresini, oksidatif kararlılığını, nem ve uçucu madde içeriğini belirleyebilmektedir. TGA analizinde test edilen örnek cihazın kütleye hassas terazisi içerisine konularak TGA fırınına sevk edilir. Örnek istenilen sıcaklıkta tutulurken veya programlanmış sıcaklığa ısıtılırken örnek kütlesinde meydana gelen değişimler kaydedilir.

Biyokompozitlerin termal kararlılığının, bozunma sıcaklığının ve mekanizmasının belirlenmesi amacıyla termogravimetrik analiz yapılmıştır. Numuneler termal gravimetrik analiz öncesi laboratuvar tipi mini değirmende (Ika MF 110) öğütülerek toz haline getirilmiştir.

Oluşturulan biyokompozitlerin termal kararlılıklarını belirlemek için Hitachi Hi-Tech STA7200 model termal gravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır. Numuneler azot gazı altında 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 900°C'ye kadar ısıtılarak test edilmiştir. TGA analizi sonrası test edilen numunelerin sırasıyla % 5 ve % 10 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları ve maksimum bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir.

7.3.4 Biyokompozitlerde FTIR analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) günümüzde oldukça sık uygulama alanı bulan bir analitik tekniktir. FTIR analizi bir moleküldeki atomların tireşimine dayanır. Bir infrared spektrumu analiz örneğinden infrared ışınlarının geçmesiyle elde edilir. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır (Stuart, 2004). FTIR analizi öncesinde öğütülmüş biyokompozit örnekleri 50°C'deki etüvde 12 saat boyunca kurutulmuştur. Örneklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar incelemek için FTIR spektrumları Bruker Tensor 37 cihazı ATR modülü kullanılarak alınmıştır. 4000-400cm^{-1} dalga boyu aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte, 32 ölçüm şeklinde yapılmıştır. Spektrumların değerlendirilmesi Bruker OPUS yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında hazırlanan biyokompozit örneklerin; fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için yapılmış olan yoğunluk, su alma oranı ve kalınlık artış oranlarının, mekanik özelliklerinin belirlenmesi için yapılmış olan çekme ve eğilme direnci testlerinin, termal özelliklerin belirlenmesi için gerçekleştirilmiş olan termogravimetrik analizin ve karışım malzemeleri arasındaki kimyasal etkileşim özelliğinin belirlenmesi için yapılmış olan FTIR analizlerinin sonuçları aşağıda verilmiştir.

8.1 Fiziksel Özellikler

8.1.1 Yoğunluk

Çizelge 8.1'de tez çalışması kapsamında oluşturularak suda bekletilen bütün numunelerin yoğunluk değişimi verilmiştir. Çizelgede tek çizgi ile altı çizilen ölçüm değerleri en düşük artış gösteren, çift çizgi ile altı çizilen ölçüm değerleri ise en yüksek artış gösteren ölçüm değerlerini ifade etmektedir.

İlk ölçümler ve sonrasında yapılan yoğunluk ölçümü sonuçlarına göre; 2 aylık ölçümlere kadar G1numunelerinde her defasında en düşük artış, G12 numunelerinde ise her defasında diğer biyokompozit numunelerden daha fazla artış olduğu görülmüştür. Bu durum ise saf PLA'ya kıyasla G12 numunesinin içerdiği % 9 oranındaki kestane meyve kabuğundan kaynaklanmaktadır. Yapılan 2 aylık ölçümlerde yine G1 numunesi en düşük yoğunluk artışını ve kestane meyve kabuğu içeriği yüksek olan G9 numunesi en fazla yoğunluk artışını göstermiştir. Bu kestane meyvesi kabuğunun içinde bulundurduğu hidrofil nitelikli bir madde olan selülozdan dolayı beklenen bir durumdur. Suda bekletme neticesinde yoğunluğun artması ağırlığın artmasına bağlı olarak beklenen bir durumdur.

Çizelge 8.1 : Suda bekletilen bütün numunelerin yoğunluk değişimi.

İçerik / Numune Adı	İlk Ölçümler Yoğunluk (g/cm^3)	(2 Saat Sonra) Yoğunluk (g/cm^3)	(24 Saat Sonra) Yoğunluk (g/cm^3)	(48 Saat Sonra) Yoğunluk (g/cm^3)	(72 Saat Sonra) Yoğunluk (g/cm^3)	(96 Saat Sonra) Yoğunluk (g/cm^3)	(120 Saat Sonra) Yoğunluk (g/cm^3)	(144 Saat Sonra) Yoğunluk (g/cm^3)	(168 Saat Sonra) Yoğunluk (g/cm^3)	(2 Hafta Sonra) Yoğunluk (g/cm^3)	(3 Hafta Sonra) Yoğunluk (g/cm^3)	(4 Hafta Sonra) Yoğunluk (g/cm^3)	(2 Ay Sonra) Yoğunluk (g/cm^3)
%(0/0) / G1	1,1075	1,1077	1,1077	1,1082	1,1082	1,1091	1,1092	1,1093	1,1095	1,1096	1,1098	1,1100	1,1104
%(3/0,25) / G2	1,0968	1,0960	1,0961	1,0987	1,0987	1,0995	1,0997	1,0998	1,1000	1,1001	1,1002	1,1004	1,1009
%(6/0,25) / G3	1,1455	1,1454	1,1460	1,1489	1,1489	1,1487	1,1488	1,1490	1,1491	1,1493	1,1494	1,1488	1,1500
%(9/0,25) / G4	1,1284	1,1286	1,1298	1,1325	1,1325	1,1329	1,1330	1,1331	1,1333	1,1334	1,1336	1,1337	1,1349
%(12/0,25) / G5	1,1601	1,1605	1,1616	1,1640	1,1640	1,1646	1,1647	1,1648	1,1650	1,1651	1,1652	1,1654	1,1665
%(3/0,5) / G6	1,1245	1,1244	1,1245	1,1265	1,1265	1,1273	1,1274	1,1276	1,1277	1,1279	1,1280	1,1282	1,1293
%(6/0,5) / G7	1,1093	1,1095	1,1097	1,1121	1,1121	1,1128	1,1129	1,1130	1,1132	1,1133	1,1135	1,1137	1,1155
%(9/0,5) / G8	1,1558	1,1561	1,1568	1,1593	1,1593	1,1595	1,1596	1,1598	1,1599	1,1600	1,1602	1,1604	1,1623
%(12/0,5) / G9	1,1423	1,1428	1,1435	1,1464	1,1464	1,1470	1,1472	1,1473	1,1474	1,1476	1,1477	1,1479	1,1498
%(3/0,75) / G10	1,1209	1,1208	1,1207	1,1228	1,1228	1,1235	1,1236	1,1238	1,1239	1,1241	1,1242	1,1244	1,1256
%(6/0,75) / G11	1,1160	1,1161	1,1174	1,1195	1,1195	1,1200	1,1202	1,1203	1,1205	1,1207	1,1208	1,1209	1,1215
%(9/0,75) / G12	1,1534	1,1543	1,1549	1,1579	1,1579	1,1586	1,1587	1,1588	1,1590	1,1591	1,1593	1,1594	1,1599
%(12/0,75) / G13	1,1250	1,1246	1,1258	1,1283	1,1283	1,1289	1,1291	1,1292	1,1294	1,1295	1,1296	1,1298	1,1318

Azalma gösteren numunelerde ise yoğunluğun düşmesine sebep, numunenin içerisinde bulunan yer yer oluşmuş gözenekli yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü burada söz konusu olan azalma gösteren yoğunluk değerleri 48 saat sonraki ölçümlerde artış durumuna geçtiği görülmüştür. Burada 48 saatten sonraki artışın sebebi gözenekli yapının ilk 2 ve 24 saatlerde su ile dolumunun tamamlanarak 48 saatte artık bitmesi anlamına gelmektedir. 2 Aylık ölçümlerden önceki diğer tüm ölçümlerde en fazla artış gösteren numune G12 numunesiydi. Şimdi ise ise G9 numunesinin artış göstermiş olması sebebi, 2 aya kadar G12 numunesinin alabileceği kadar suyu alıp, ağırlık kapasitesini doldurmuş olup, dolayısıyla daha az su alıp, yoğunluk artma hızının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan yoğunluk testi ölçüm sonuçlarında mermer tozunun biyokompozit malzemenin yoğunluğuna olan önemli bir etkisi saptanmamıştır.

Fiziksel özelliklerin belirlenmesinde yoğunluk testi, oluşturulan biyokompozit numunelerde suda bekletme sonucunda kütle, ağırlık kaybı dolayısıyla herhangi bir bozunma gerçekleşmesi durumunun tespit edilmesi amacıyla da yapılmıştır. Nitekim oluşturulan numunelerin, yaklaşık olarak ilk 168 saatlik ölçümlerinde bekletilmekte oldukları suda yapışkanlık, kayganlık hissi veren bir madde oluşturduğu, bozunmaya başladığı görülmüştür. Ancak bu durum ölçümlerin yapıldığı 2 aylık süreçte ciddi bir kütle dolayısıyla yoğunluk kaybı oluşturmamıştır.

8.1.2 Su alma oranı

Çizelge 8.2'de tez çalışması kapsamında oluşturularak suda bekletilen bütün numunelerin su alma oranı değişimi verilmiştir. Çizelgede tek çizgi ile altı çizilen ölçüm değerleri en düşük artış gösteren, çift çizgi ile altı çizilen ölçüm değerleri ise en yüksek artış gösteren ölçüm değerlerini ifade etmektedir.

İlk ölçümler ve sonrasında yapılan su alma oranı ölçüm sonuçlarına göre; 2 saat sonraki ölçümde içerisinde % 3 kestane meyve kabuğu olan G6 numunesi, 24 saat sonraki ölçümde içerisinde % 3 kestane meyve kabuğu olan G10 numunesi, 48 saat ve sonraki tüm ölçümlerde ise içerisinde kestane meyve kabuğu olmayan G1 numuneleri her defasında en düşük artış görülmüştür.

Çizelge 8.2 : Suda bekletilen bütün numunelerin su alma oranı değişimi.

İçerik / Numune Adı	(2 Saat Sonra) Su Alma Oranı (%)	(24 Saat Sonra) Su Alma Oranı (%)	(48 Saat Sonra) Su Alma Oranı (%)	(72 Saat Sonra) Su Alma Oranı (%)	(96 Saat Sonra) Su Alma Oranı (%)	(120 Saat Sonra) Su Alma Oranı (%)	(144 Saat Sonra) Su Alma Oranı (%)	(168 Saat Sonra) Su Alma Oranı (%)	(2 Hafta Sonra) Su Alma Oranı (%)	(3 Hafta Sonra) Su Alma Oranı (%)	(4 Hafta Sonra) Su Alma Oranı (%)	(2 Ay Sonra) Su Alma Oranı (%)
%(0/0) / G1	0,0850	0,2202	0,2645	0,3291	0,3437	0,3560	0,3655	0,3807	0,3902	0,4076	0,4280	0,6009
%(3/0,25) / G2	0,0657	0,2161	0,4529	0,5124	0,5285	0,5399	0,5521	0,5674	0,5812	0,5934	0,6087	0,7965
%(6/0,25) / G3	0,0561	0,2373	0,4911	0,5260	0,5410	0,5520	0,5643	0,5780	0,5910	0,6033	0,6183	0,7866
%(9/0,25) / G4	0,0825	0,3252	0,5665	0,6004	0,5961	0,6081	0,6194	0,6335	0,6434	0,6561	0,6702	0,8438
%(12/0,25) / G5	0,0964	0,3215	0,5262	0,5616	0,5734	0,5839	0,5944	0,6075	0,6180	0,6311	0,6456	0,8056
%(3/0,5) / G6	0,0493	0,1831	0,3696	0,4224	0,4379	0,4494	0,4622	0,4744	0,4866	0,4980	0,5129	0,6751
%(6/0,5) / G7	0,0788	0,2995	0,5125	0,5558	0,5743	0,5863	0,5984	0,6126	0,6254	0,6388	0,6552	0,8234
%(9/0,5) / G8	0,0856	0,2838	0,5032	0,5663	0,5799	0,5914	0,6043	0,6179	0,6302	0,6431	0,6566	0,8230
%(12/0,5) / G9	0,1128	0,3705	0,6199	0,6644	0,6774	0,6897	0,7006	0,7149	0,7279	0,7409	0,7566	0,9248
%(3/0,75) / G10	0,0560	0,1772	0,3707	0,4154	0,4310	0,4423	0,4551	0,4692	0,4820	0,4941	0,5104	0,6805
%(6/0,75) / G11	0,0748	0,2508	0,4389	0,4788	0,4909	0,5023	0,5130	0,5301	0,5465	0,5579	0,5714	0,7595
%(9/0,75) / G12	0,0767	0,2618	0,5229	0,5620	0,5788	0,5889	0,6010	0,6145	0,6273	0,6401	0,6542	0,8251
%(12/0,75) / G13	0,0930	0,3312	0,5530	0,5950	0,6102	0,6219	0,6356	0,6494	0,6625	0,6742	0,6907	0,8615

İçerisinde % 12 kestane meyve kabuğu olan G9 numunelerinde ise her defasında diğer biyokompozit numunelerden daha fazla artış olduğu görülmüştür. Bu kestane meyvesi kabuğunun içinde bulundurduğu hidrofil nitelikli bir madde olan selülozdan dolayı beklenen bir durumdur. Yapılan su alma oranı ölçüm sonuçlarında mermer tozunun biyokompozit malzemenin su alma oranınına olan önemli bir etkisi saptanmamıştır.

8.1.3 Kalınlık artış oranı

Çizelge 8.3'de tez çalışması kapsamında oluşturularak suda bekletilen bütün numunelerin kalınlık artış oranı değişimi verilmiştir. Çizelgede tek çizgi ile altı çizilen ölçüm değerleri en düşük artış gösteren, çift çizgi ile altı çizilen ölçüm değerleri ise en yüksek artış gösteren ölçüm değerlerini ifade etmektedir.

İlk ölçümler ve sonrasında yapılan kalınlık artış oranı ölçüm sonuçlarına göre; içerisinde % 9 kestane meyve kabuğu olan G12 numuneleri ve içerisinde % 3 kestane meyve kabuğu olan G6 numunesinde kestane meyve kabuğundan bağımsız olarak en düşük artış görülmüştür. Buna karşılık içerisinde % 3 kestane meyve kabuğu bulunan G2 numuneleri ve içerisinde % 6 kestane meyve kabuğu bulunan G3 numunesinde yine kestane meyve kabuğundan bağımsız olarak en yüksek artış görülmüştür. Öyleki içerisinde % 9 kestane meyve kabuğu bulunmasına rağmen yani selüloz içeriğinden dolayı yüksek miktarda su almış olan G12 numunesinde kalınlık artışı hiç olmamıştır. Burada kestane meyvesi kabuğundan dolayı numuneler belirli oranlarda su almış olsalar bile içlerinde bulundurdukları mermer tozu nedeni ile belirli bir süreye kadar kalınlık artışı göstermemişlerdir. Mermer tozu biyokompozitte anorganik madde olarak kullanılmıştır ve yapısında mevcut olan CaCO3'tan dolayı hidrofobiktir. Dolayısıyla biyokompozitte kalınlığın artmasını önlemiştir. G12 numunesinde de ilk 2 saate kadar içinde bulunan % 0,75 oranındaki mermer tozu biyokompozitin kalınlık artışını önlemiş, ancak 2 saatten sonraki ölçümlerde aynı performansı gösterememiştir.

Çizelge 8.3 : Suda bekletilen bütün numunelerin kalınlık artış oranı değişimi.

İçerik / Numune Adı	(2 Saat Sonra) Kalınlık Artış Oranı (%)	(24 Saat Sonra) Kalınlık Artış Oranı (%)	(48 Saat Sonra) Kalınlık Artış Oranı (%)	(72 Saat Sonra) Kalınlık Artış Oranı (%)	(96 Saat Sonra) Kalınlık Artış Oranı (%)	(120 Saat Sonra) Kalınlık Artış Oranı (%)	(144 Saat Sonra) Kalınlık Artış Oranı (%)	(168 Saat Sonra) Kalınlık Artış Oranı (%)	(2 Hafta Sonra) Kalınlık Artış Oranı (%)	(3 Hafta Sonra) Kalınlık Artış Oranı (%)	(4 Hafta Sonra) Kalınlık Artış Oranı (%)	(2 Ay Sonra) Kalınlık Artış Oranı (%)
%(0/0) / G1	0,0668	0,2003	0,2003	0,2003	0,2003	0,2003	0,2003	0,2003	0,2003	0,2003	0,2003	0,3338
%(3/0,25) / G2	0,1389	0,2778	0,2778	0,2778	0,2778	0,2778	0,2778	0,2778	0,2778	0,2778	0,2778	0,4167
%(6/0,25) / G3	0,0655	0,1965	0,1965	0,2620	0,2620	0,2620	0,2620	0,2620	0,2620	0,2620	0,3274	0,3929
%(9/0,25) / G4	0,0661	0,1982	0,1982	0,1982	0,1982	0,1982	0,1982	0,1982	0,1982	0,1982	0,1982	0,2642
%(12/0,25) / G5	0,0636	0,1908	0,1908	0,1908	0,1908	0,1908	0,1908	0,1908	0,1908	0,1908	0,1908	0,2545
%(3/0,5) / G6	0,0631	0,1892	0,1892	0,1892	0,1892	0,1892	0,1892	0,1892	0,1892	0,1892	0,1892	0,2522
%(6/0,5) / G7	0,0657	0,2626	0,2626	0,2626	0,2626	0,2626	0,2626	0,2626	0,2626	0,2626	0,2626	0,2626
%(9/0,5) / G8	0,0660	0,1979	0,1979	0,2639	0,2639	0,2639	0,2639	0,2639	0,2639	0,2639	0,2639	0,2639
%(12/0,5) / G9	0,0657	0,2630	0,2630	0,2630	0,2630	0,2630	0,2630	0,2630	0,2630	0,2630	0,2630	0,2630
%(3/0,75) / G10	0,0662	0,1987	0,1987	0,1987	0,1987	0,1987	0,1987	0,1987	0,1987	0,1987	0,1987	0,2649
%(6/0,75) / G11	0,0664	0,1328	0,1328	0,1328	0,1328	0,1328	0,1328	0,1328	0,1328	0,1328	0,1328	0,2656
%(9/0,75) / G12	0,0000	0,1292	0,1292	0,1292	0,1292	0,1292	0,1292	0,1292	0,1292	0,1292	0,1292	0,2584
%(12/0,75) / G13	0,1296	0,2592	0,2592	0,2592	0,2592	0,2592	0,2592	0,2592	0,2592	0,2592	0,2592	0,2592

8.2 Mekanik Özellikler

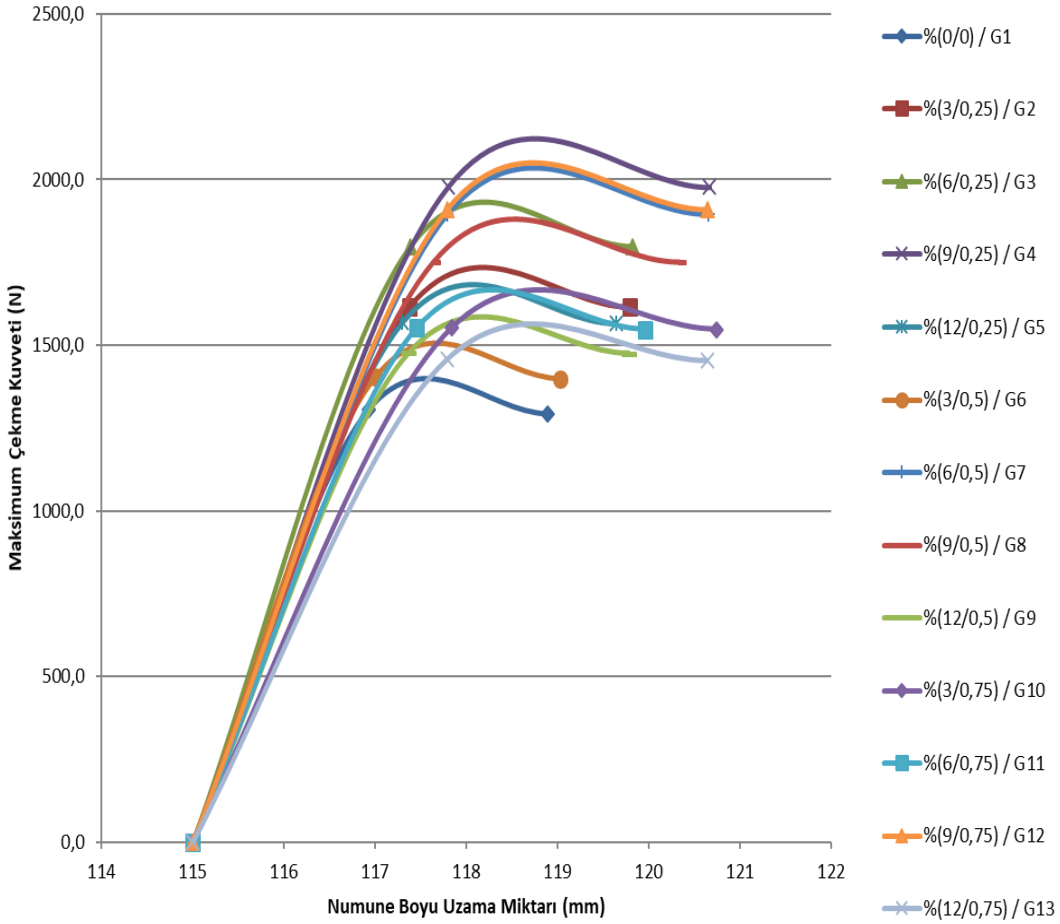
8.2.1 Çekme direnci

Çizelge 8.4'de test örneklerine ait çekme testi değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.4 : Test örneklerine ait çekme testi değerleri.

İçerik / Numune Adı	Maksimum Çekme Kuvveti (N)	Elastisite Modülü (MPa)	Kopma Uzaması (mm)
%(0/0) / G1	1305,8	1623,6	118,9
%(3/0,25) / G2	1614,4	1707,1	119,8
%(6/0,25) / G3	1798,2	1733,4	119,8
%(9/0,25) / G4	1978,1	1663,4	120,7
%(12/0,25) / G5	1567,8	1569,3	119,6
%(3/0,5) / G6	1403,2	1650,8	119,0
%(6/0,5) / G7	1896,3	1613,3	120,7
%(9/0,5) / G8	1749,5	1519,1	120,3
%(12/0,5) / G9	1475,4	1437,8	119,8
%(3/0,75) / G10	1895,5	1604,8	120,8
%(6/0,75) / G11	1552,6	1543,2	120,0
%(9/0,75) / G12	1909,8	1561,0	120,6
%(12/0,75) / G13	1456,3	1437,8	119,7

Şekil 8.1'de test örneklerindeki boy uzama miktarı (mm) değişimi verilmiştir. Maksimum çekme kuvveti ve uzama miktarı grafiğinde doğrusal çizgi altında kalan alan değeri o numune için güvenli bölgeyi ifade eder. Buradaki güvenli bölgeden kasıt numunenin hiç bir plastik deformasyona uğramadan sağlam bir şekilde kaldığı bölgedir. Grafikte eğrisel çizgi altında kalan alan değeri ise numunenin plastik deformasyona uğradığı fiziksel olarak deformasyon belirtilerinin de görüldüğü bölgedir. Eğrisel çizginin bittiği nokta ise numunenin çekme sonucunda koptuğu noktayı gösterir. Burada grafikte doğsusal alan değeri ve kopma uzaması en fazla olan G4 numunesinin, çekme mukavemeti ve tokluğu en iyi olan numune olduğu görülmüştür.



Şekil 8.1 : Test örnekleri numune boyu uzama miktarı (mm) değişimi

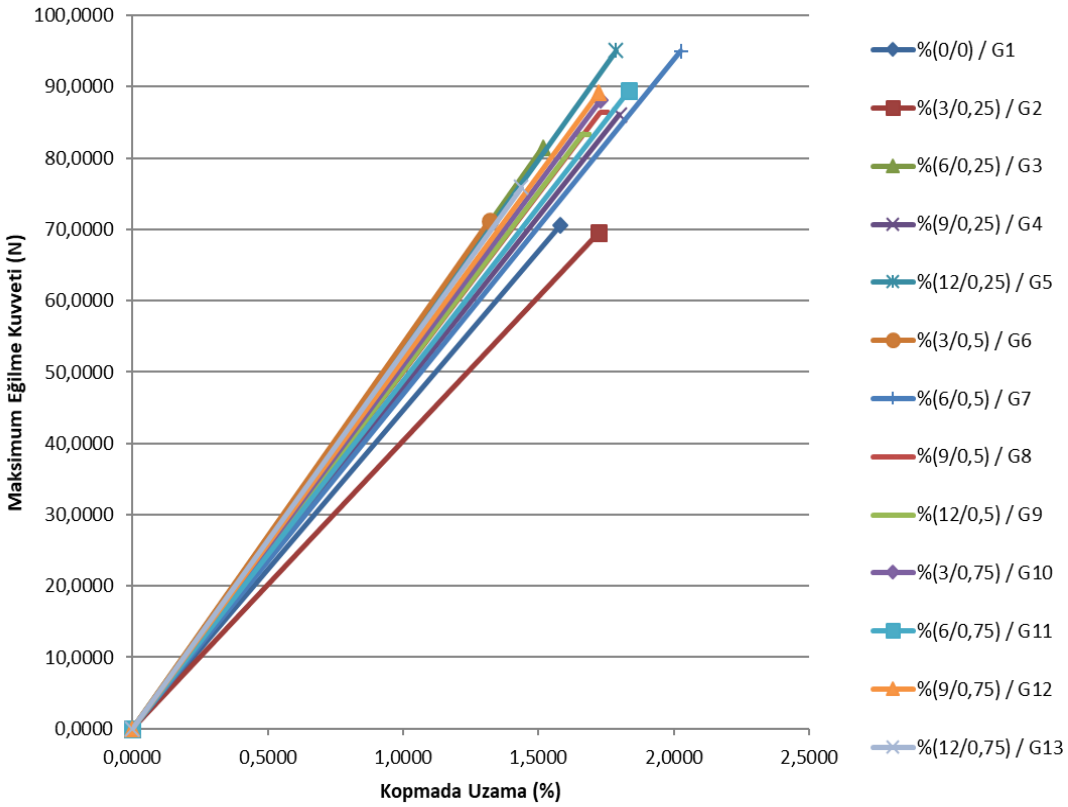
8.2.2 Eğilme direnci

Çizelge 8.5'de test örneklerine ait eğilme testi değerleri verilmiştir. Şekil 8.2'de ise örneklere ait kopmada uzama (%) verilmiştir.

Maksimum eğilme kuvveti ve maksimum uzama miktarı doğrusunun altında kalan alan o numuneyi bozunmaya (eğilmeye) uğratmak için gerekli ölçü değeri olup, numunenin tokluk ölçüsüdür. Burada numune kopana kadar önemli miktarda deformasyona uğramışsa o kadar sünek ve az deforme olmuşsa o derece gevrek (kırılgan) yapıya sahiptir. Buradaki bütün numunelerden tokluğu, eğilme mukavemeti ve sertliği en fazla olan numunenin kopmada uzaması en fazla olan G7 numunesi olduğu söylenebilir.

Çizelge 8.5 : Test örneklerine ait eğilme testi değerleri.

İçerik / Numune Adı	Maksimum Eğilme Kuvveti (N)	Kopmada Uzama (%)	Elastikiyet Modülü (MPa)
%(0/0) / G1	70,6	1,5814	144,4
%(3/0,25) / G2	69,6	1,7223	137,4
%(6/0,25) / G3	81,4	1,5174	169,1
%(9/0,25) / G4	86,0	1,7991	152,5
%(12/0,25) / G5	95,1	1,7854	162,6
%(3/0,5) / G6	71,2	1,3187	169,5
%(6/0,5) / G7	95,0	2,0266	150,3
%(9/0,5) / G8	86,5	1,7291	157,3
%(12/0,5) / G9	83,4	1,6637	156,7
%(3/0,75) / G10	88,1	1,7284	165,3
%(6/0,75) / G11	89,5	1,8347	157,0
%(9/0,75) / G12	89,2	1,7235	160,4
%(12/0,75) / G13	75,9	1,4364	167,4



Şekil 8.2 : Test örneklerinin kopmada uzama (%) değerleri

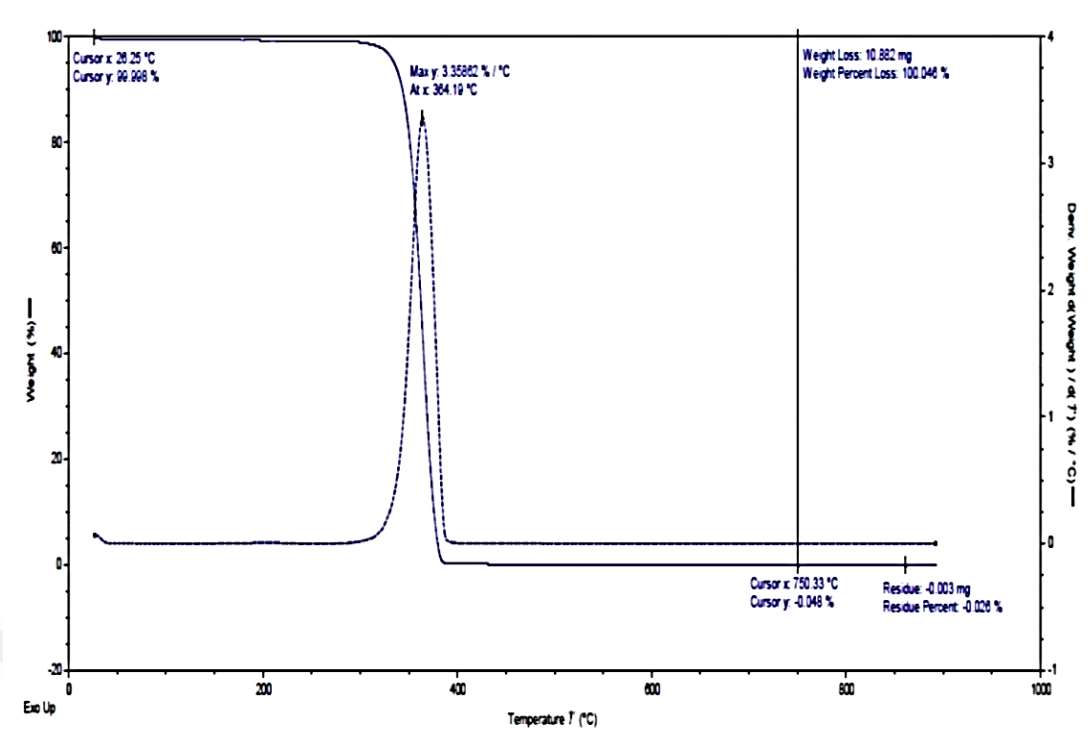
8.3 Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA eğrilerinden elde edilen sayısal değerler Çizelge 8.6'da verilmiştir. % 5 kütle kaybındaki ($T_{\%5}$) ve % 10 kütle kaybındaki ($T_{\%10}$) bozunma sıcaklıkları biyokompozitte kestane meyve kabuğunun kullanılmasıyla artmıştır.

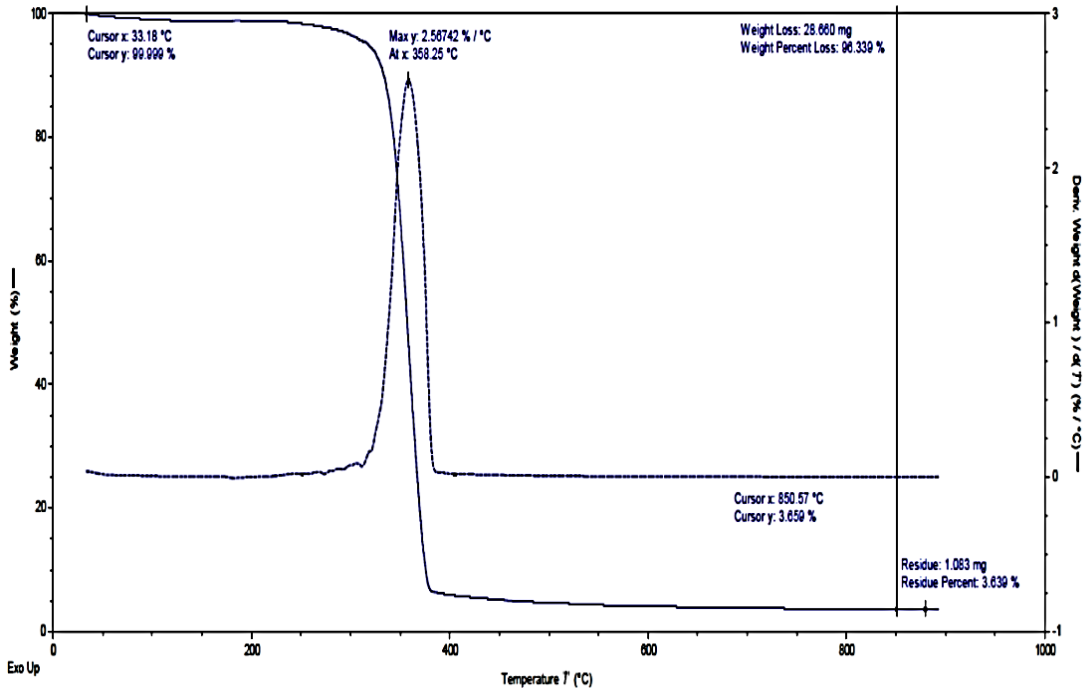
Çizelge 8.6 : PLA ve biyokompozitlerinin TGA analiz sonuçları.

İçerik / Numune Adı	$T_{\%5}$ (°C)	$T_{\%10}$ (°C)	$T_{\%90}$ (°C)
%(0/0) / G1	335,045	343,435	375,87
%(12/0,25) / G5	317,61	333,4	375,628
%(12/0,5) / G9	315,906	333,766	376,202
%(12/0,75) / G13	297,841	316,861	366,985

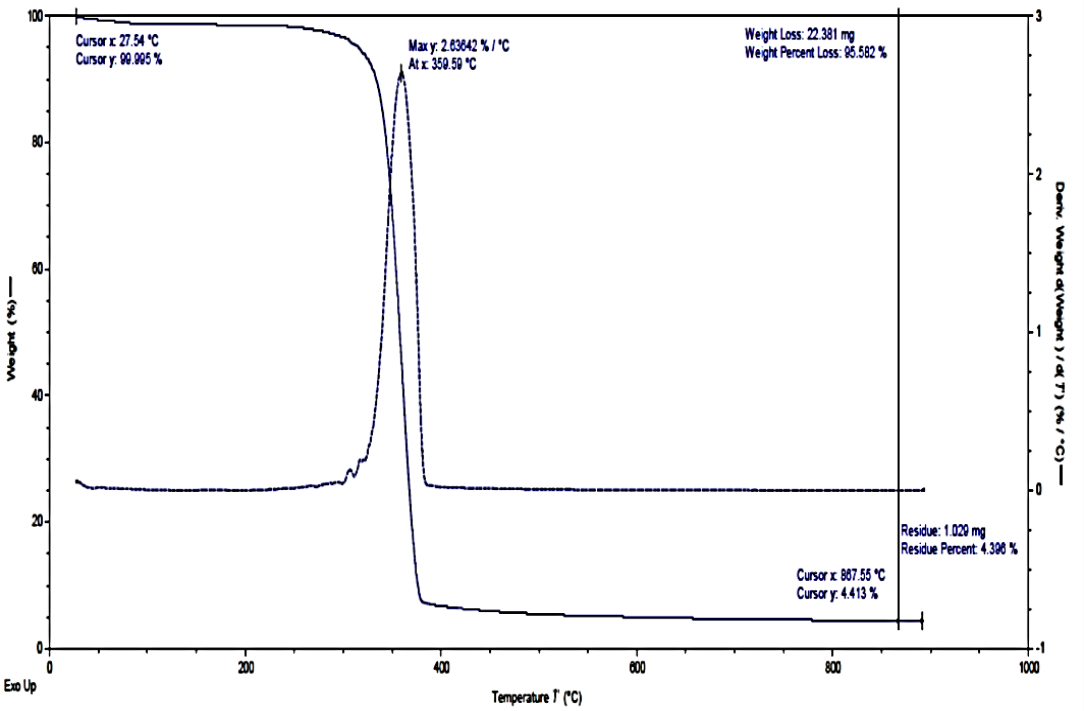
G1 numunesinin TGA eğrisi Şekil 8.3'te verilmiştir.



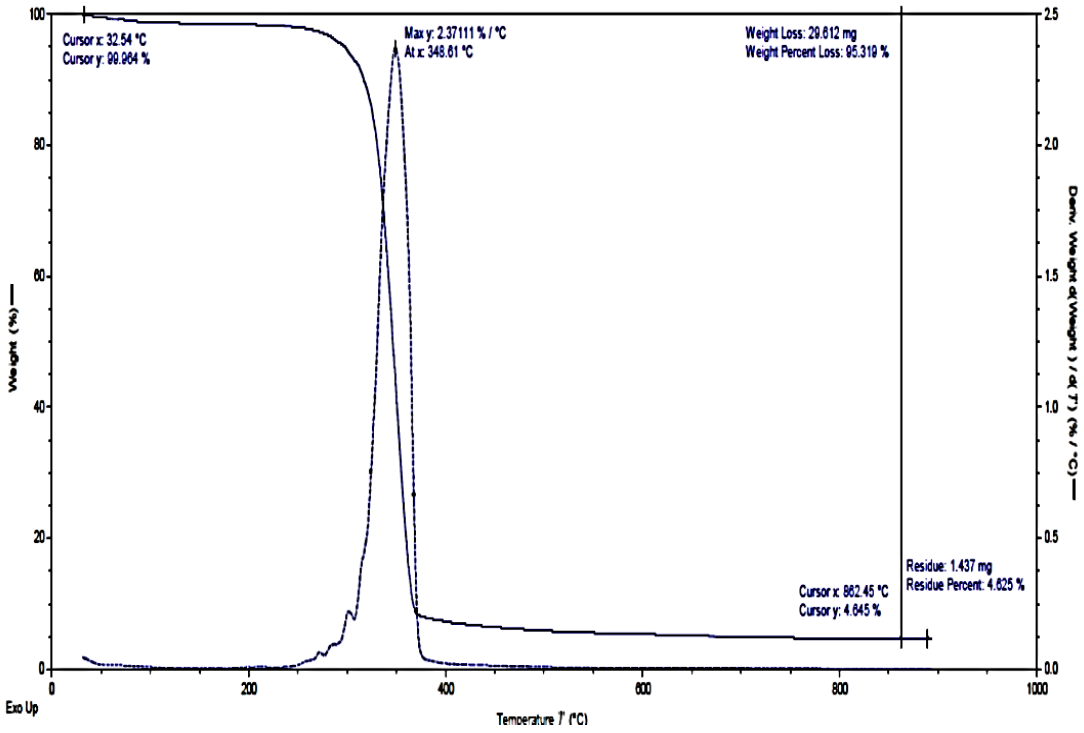
Şekil 8.3 : G1 numunesinin TGA eğrisi



Şekil 8.4 : G5 numunesinin TGA eğrisi



Şekil 8.5 : G9 numunesinin TGA eğrisi



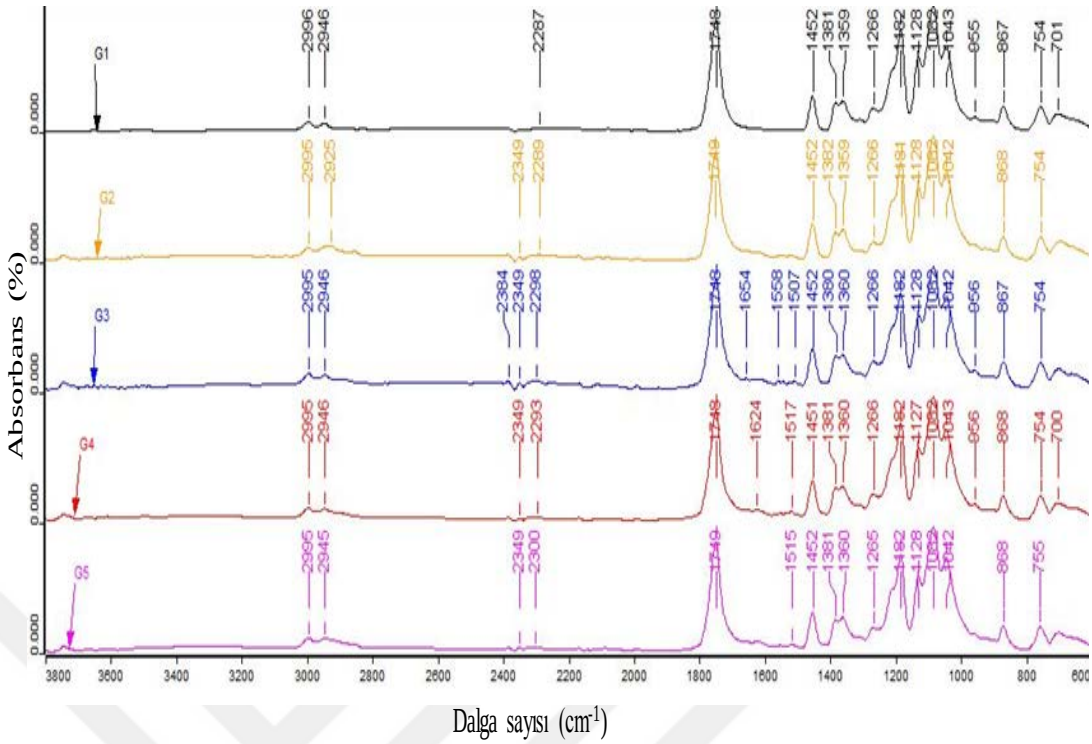
Şekil 8.6 : G13 numunesinin TGA eğrisi

G5, G9 ve G13 numunelerinde % 12 oranında bulunan kestane meyve kabuğunun PLA biyokompozitlerinin ısıl kararlılığına olan etkileri Şekil 8.4, 8.5 ve 8.6'da verilmiştir. Buradaki şekillerde görüldüğü üzere, TGA eğrilerinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kayması kestane meyve kabuklarının PLA biyokompozitlerinin ısıl kararlılığını artırdığını göstermektedir. Kestane meyve kabukları fiziksel bir bariyer özellik göstererek PLA matrisine doğru olan ısı akışını engellemektedirler (Wang ve diğ, 2009). Ayrıca Çizelge 8.6'da görüldüğü gibi, % 5 kütle kaybındaki ($T_{\%5}$) ve % 10 kütle kaybındaki ($T_{\%10}$) bozunma sıcaklıkları biyokompozitte kestane meyve kabuğunun kullanılmasıyla artmıştır.

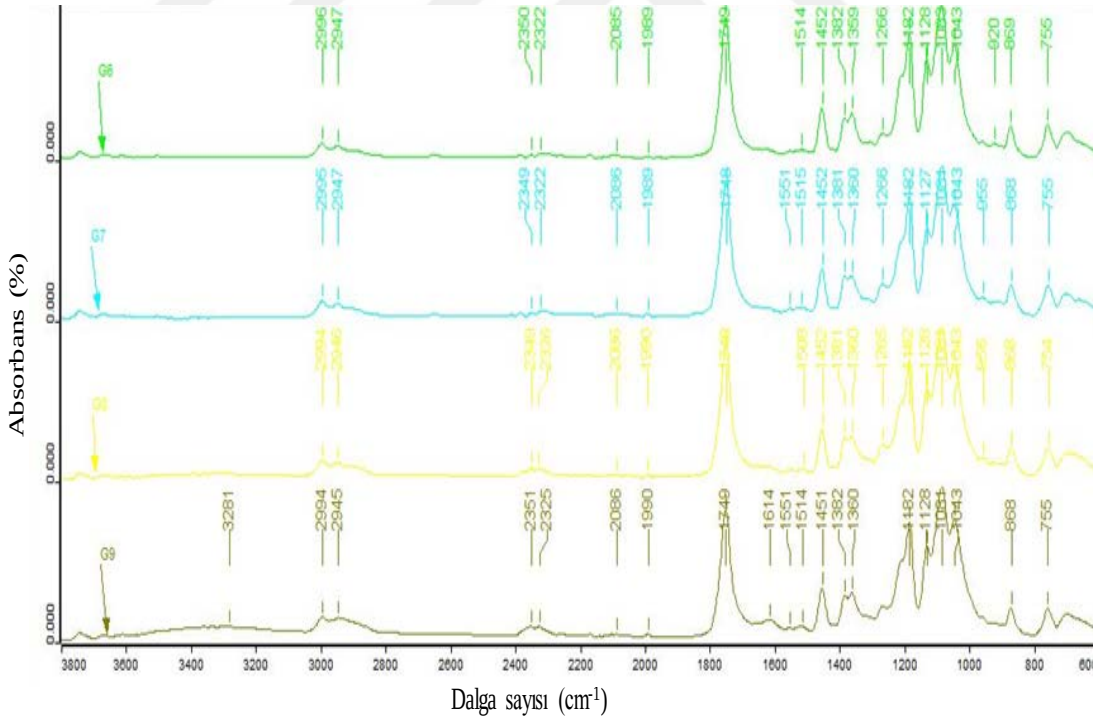
8.4 Biyokompozitlerde FTIR analizi

Deney örneklerine ait FTIR spektrumları Şekil 8.7, 8.8, 8.9 ve 8.10'da verilmiştir. PLA polimeri için karakteristik FTIR pikleri, 1750 cm^{-1}, 1182 cm^{-1}, 1128 cm^{-1}, 1080 cm^{-1} ve 754 cm^{-1}'de görülmektedir (Cai ve diğ, 2013; Buzarovska, 2013). Bu pikler PLA'nın ester gruplarından kaynaklanmaktadır (Xu ve diğ, 2009). 2996 ve 2946 cm^{-1}'de belirlenen pikler CH_3 gerilim pikleridir (Cai ve diğ, 2013). Karbonil piki 1750 cm^{-1}'de görülmektedir (Paragkumar ve diğ, 2006; Garcia ve diğ, 2012; Cai ve diğ, 2013). C-O-C gerilim piki 1080 cm^{-1}'de görülmektedir (Paragkumar ve diğ, 2006). Bu pik G7 ve diğer örneklerde düşük dalga boylarına doğru kaymaktadır. 1451 cm^{-1}'de görülen pik, metilol gruplarının C-H geriliminden kaynaklanmaktadır (Paragkumar ve diğ, 2006). 1614 cm^{-1}'de belirlenen pik, kestane kabuğunda bulunan aromatik halkadaki C=C bağlarının titreşim hareketidir (Ricci ve diğ, 2015).

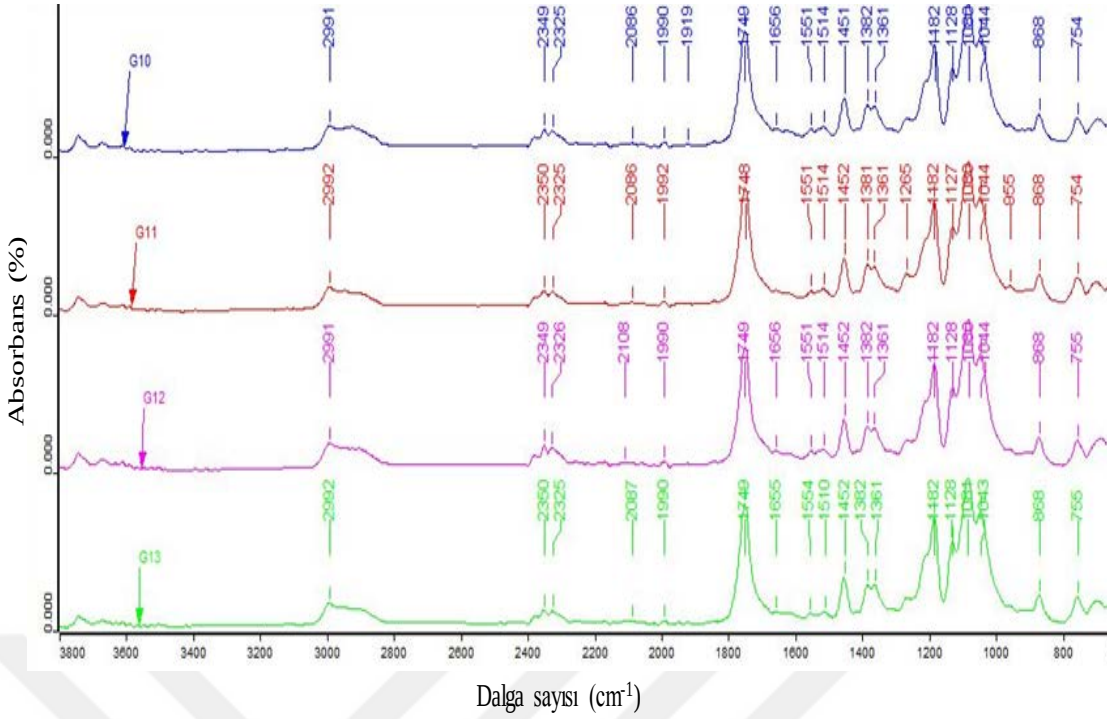
PLA ve biyokompozitlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde genel itibariyle yapılarının benzer olduğu söylenebilmektedir. PLA ve biyokompozitlerinin FTIR spektrumları arasında gözlemlenen önemli bir fark yoktur.



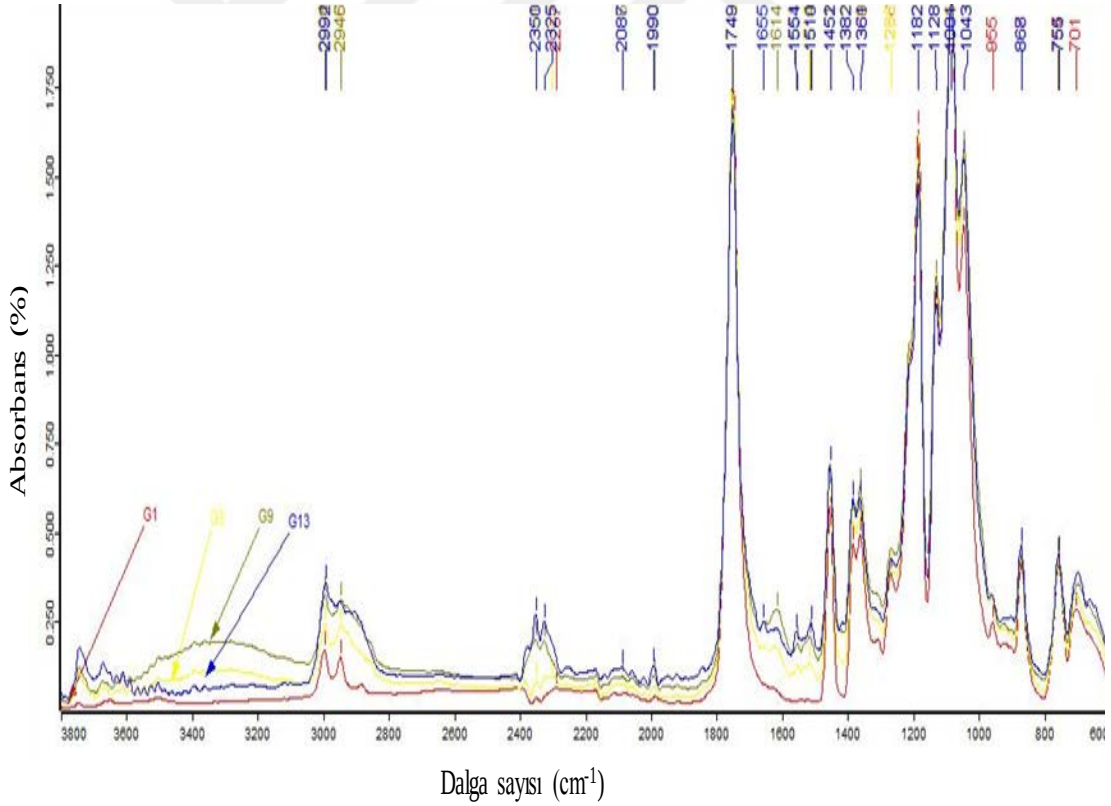
Şekil 8.7 : G1-G5 numunelerinin FTIR spektrumu



Şekil 8.8 : G6-G9 numunelerinin FTIR spektrumu



Şekil 8.9 : G10-G13 numunelerinin FTIR spektrumu



Şekil 8.10 : G1-G5-G9-G13 numunelerinin FTIR spektrumu

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında mermer tozu ve kestane meyve kabuğu takviyeli PLA biyokompozitlere ait özellikler incelenmiştir. Fiziksel özelliklerin incelenmesinde, numunelerin yoğunluk ölçüm sonuçlarına genel olarak bakıldığında, içerisinde kestane meyve kabuğu az olan yada hiç olmayan numunelerin yoğunluk sonuçlarının daha düşük, içerisinde kestane meyve kabuğu oranı çok olan numunelerin yoğunluk sonuçlarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü kestane meyvesi kabuğunun içinde bulundurduğu hidrofil nitelikli polisakkaritlerden (selüloz, polyoz) dolayı lifli, hidrofil bir yapısı vardır. Bu nedenle de kestane meyvesi kabuğu, PLA ile yapılmış olan biyokompozitin yoğunluğunu attırmaktadır.

Fiziksel özelliklerin incelenmesinde, numunelerin su alma oranları ölçüm sonuçlarına genel olarak bakıldığında, içerisinde kestane meyve kabuğu az olan yada hiç olmayan numunelerin su alma oranı sonuçlarının daha düşük, içerisinde kestane meyve kabuğu oranı çok olan numunelerin su alma oranı sonuçlarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü kestane meyvesi kabuğunun içinde bulundurduğu hidrofil nitelikli polisakkaritlerden dolayı lifli, hidrofil bir yapısı vardır. Bu nedenle de kestane meyvesi kabuğu, PLA ile yapılmış olan biyokompozitin su alma oranını attırmaktadır.

Fiziksel özelliklerin incelenmesinde, numunelerin kalınlık artış oranı ölçüm sonuçlarına göre; burada kestane meyvesi kabuğundan dolayı numuneler belirli oranlarda su almış olsalar bile içlerinde bulundurdukları mermer tozu nedeni ile belirli bir süreye kadar kalınlık artışı göstermemişlerdir. Mermer tozu biyokompozitte anorganik madde olarak kullanılmıştır ve yapısında mevcut olan CaCO3'tan dolayı hidrofobiktir. Dolayısıyla biyokompozitte kalınlığın artmasını önlemiş, su itme özelliğiyle biyokompozitte kalınlık artış oranlarını yönlendirmiştir.

Mekanik özelliklerin incelenmesinde, çekme testine ait grafikten doğrusal alan değeri ve kopma uzaması en fazla olan G4 numunesinin, çekme mukavemeti ve tokluğu en iyi olan numune olduğu görülmüştür. PLA'ya takviye edilen % 9 kestane meyve kabuğu PLA'nın çekme özelliklerini iyileştirmiştir.

Mekanik özelliklerin incelenmesinde, eğilme direnci testi grafiğinden bütün numunelerden tokluğu, eğilme mukavemeti ve sertliği en fazla olan numunenin kopmada uzaması en fazla olan G7 numunesi olduğu söylenebilir. PLA'ya takviye edilen % 6 kestane meyve kabuğu PLA'nın eğilme özelliklerini iyileştirmiştir.

Termal gravimetrik analiz sonuçlarına göre ise TGA eğrilerinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kayması kestane meyve kabuklarının, PLA biyokompozitlerinin ısıl kararlılığını artırdığını göstermektedir. Ayrıca % 5 kütle kaybındaki ($T_{\%5}$) ve % 10 kütle kaybındaki ($T_{\%10}$) bozunma sıcaklıkları biyokompozitte kestane meyve kabuğunun kullanılmasıyla artmıştır.

FTIR analizi sonuçlarına göre ise PLA ve biyokompozitlerinde, genel olarak benzer kimyasal yapının olduğu ve karışım malzemeleri arasında ise kimyasal etkileşimin bulunmadığı tespit edilmiştir.

Genel olarak yapılan testler sonucunda; kestane meyvesi kabuğunun, PLA'nın fiziksel, mekanik ve ısıl özelliklerini belirli bir oranda iyileştirdiği görülmüştür. Bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda kestane meyvesi kabuğu oranı % 30 ve % 40'lara çıkarılarak kullanılabilir. Ayrıca sıcak presleme esnasında biyokompozit oluşturulmasında daha az gözenek (boşluk) oluşumu için biyokompozit granülleri yerine biyokompozit toz halde kullanılabilir. PLA, kestane meyve kabuğu ve mermer tozu arasındaki etkileşimin iyileştirilmesi için uyumlaştırıcılar kullanılarak biyokompozitler hazırlanabilir.

KAYNAKLAR

Ahmed, J., Varshney, S., K., Auras, R., (2010). Rheological and Thermal Properties of polylactide/Silicate Nanocomposites Films, *Journal of Food Science,* 75, 1724.

Ajioka M., Suizu H., Higuchi C., Kashima T., (1998). Aliphatic polyesters and their copolymers synthesized through direct condensation polymerization, *Polymer Degradation and Stability, 59, 137-143.*

Akbulut H. ve Gürer C., (2007). Use of Aggregates Produced from Marble Quarry Waste in Asphalt Pavements, Science Direct, *Building and Environment*, 42, 1921-1930.

Anşin, R., Özkan, Z.C., (1993). *Tohumlu Bitkiler (Spermatophyta),* Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi Yayınları, Trabzon.

Aslan M., (2017). Bazalt Elyaf Katkılı Polilaktik Asit (PLA) Kompozitlerde Bazalt Elyaf Oranının Fiziksel-Mekaniksel Özelliklere Etkisi, *Tekstil ve Konfeksiyon,* 28(1), 66-71.

Auras R., Selke S., Harte B., (2004). An overview of polylactides as packaging materials, *Macromolecular Bioscience*, 4, 835-864.

Auras R., Selke S., Harte B., (2005). Polylactides a new era of biodegradable polymers for packaging application, *Annual Technical Conference,* USA, 1-10.

Averous L., (2004). Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review, *Journal of Macromolecular Science*, C4(3), 231 – 274.

Averous L., Kalia S., (2011). *Biopolymers: biomedical and environmental applications,* John Wiley, Scrivener Publishing, USA, 13-39.

Averous, L., (2013). Synthesis, Properties, Environmental and Biomedical Applications of Polylactic Acid, *Handbook of Biopolymers and biodegradable plastics,* USA, 109-128.

Bao, L., Dorgan, J.R., Knauss, D., Hait, S., Oliveira, N.S., Maruccho, I.M., (2006). Gas Permeation Properties of Poly(lactic acid) Revisited, *Journal of Membrane Science,* 285, 166–172.

Barreira, J.C.M., Alves, R.C., Oliveira, M.B.P.P., Casal, S., Ferreira, I.C.F.R., Pereira, J.A., (2009*).* Vitamin E Profile as a reliable authenticity discrimination factor between chestnut (Castanea sativa Mill.) cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 57, 5524–5528.

Barreira, J.C.M., Ferreira, I.C.F.R., Oliveira, M.B.P.P., Pereira, J.A., (2008). Antioxidant activities of the extracts from chestnut flower, leaf, skins and fruit. *Food Chemistry,* 107, 1106–1113.

Barros, A.I., Nunes, F.M., Goncalves, B., Bennett, R.N., Silva, A.P., (2011). Effect of cooking on total vitamin C contents and antioxidant activity of sweet chestnuts (Castanea sativa Mill.), *Food Chemistry,* 128, 165-172

Bastioli, C., (2005). *Handbook of Biodegradable Polymers*, 183-209.

Benninga H., (2005). A history of lactic acid making, *European Urology Supplements, Journal-Elsevier,* 4, 20–25.

Berkel, A., (1970). Kestane Odununun Önemli Teknolojik Vasıfları ve Kullanma Yerleri Hakkında Araştırmalar, *İstanbul Üniversitesi Fakültesi Dergisi,* 2, 33.

Bilensoy M., (2010). *Mermer Fabrikaları Toz Atıklarının Değerlendirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Bilgin, M., Çakır, E., (1998). Mermer Araştırması, *İstanbul Ticaret Odası Yayını.*

Blomhoff, R., Carlsen, M. H., Andersen, L. F., Jacobs, D. R., (2006). Health benefits of nuts: potential role of antioxidants. *British Journal of Nutrition,* 96, 52-60.

Borcaklı, M., (2006). Karbon Kaynaklarından Biyobozunur Poliester Üretimi, *Tübitak Bilim, Teknoloji ve Yenilik Projeleri Paylaşım Konferansı,* TÜBİTAK Marmara Merkezi, Gıda Enstitüsü, Kocaeli.

Bozkurt, Y.A., (1989). *Odun Anatomisi,* İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Yayınları 3652, İstanbul.

Bozkurt, Y., Erdin, N., (2000). *Odun Anatomisi Ders Kitabı,* İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, Yayın No:4263, İstanbul.

Buzarovska, A., (2013). PLA nanocomposites with functionalized TiO_2 nanoparticles. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 52(3), 280-286.

Büyüşahin, İ., (2010). *Dünya'da Tarımsal Ormancılık (Agroforestry) Sistemlerinin İncelenmesi ve Türkiye'de Uygulanabilirliği Üzerine Araştırma* (Yüksek Lisans Tezi), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.

Cai, Y., Lv, J., Feng, J., (2013). Spectral characterization of four kinds of biodegradable plastics: poly (lactic acid), poly (butylenes adipate-co-terephthalate), poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (butylenes succinate) with FTIR and Raman spectroscopy. Journal of Polymers and the Environment, 21(1), 108-114.

Calliste, C.A., Trouillas, P., Allais, D.P., Duroux, J.L., (2005). Castanea sativa Mill. leaves as new sources of natural antioxidant: An electronic spin resonance study. *Journal of Agriculture and Food Chemistry,* 53, 282–288.

Carrasco, F., Pages, P., Gamez-Perez, J., Santana, O.O., Maspoch, M.L., (2010). Processing of poly(lactic acid): Characterization of Chemical Structure, Thermal Stability and Mechanical Properties, *Polymer Degradation and Stability,* 95, 116-125.

Ceylan H., (2000). *Mermer Fabrikalarındaki Mermer Toz Atıklarının Ekonomik Olarak Değerlendirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.

Ceylan, H., Saraç, S., Özkahraman, H.T., (2001). Mermer Toz Atıklarının Derz Dolgu Malzemesi (Fuga) Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması. *Türkiye III. Mermer Sempozyumu* (Mersem 2001) Bildiriler Kitabı 3-5 Mayıs, Afyon.

Cooper, P.A., Balatinecz, J.J., (1999). Agricultural Waste Materials for Composites, *Centre for Management Technology Global Panel Based Conference*, Kuala Lumpur, ML.

Çetin, A., Tuncan, M., (1997). *Endüstriyel Atıkların Asfalt Beton Kaplama Karışımında Değerlendirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

Datta, R., Henry, M., (2006). Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 119–129.

Demir, İ., (2005). *Mermer, mermer tozu ve atıklarının kullanım alanları* (Yüksek Lisans Tezi).

Demir, İ., (2008). Mermer Tozu ve Atıklarının Kullanım Alanlarının Araştırılması, *Mermer ve Doğaltaş Sempozyumu,* 327, Afyon.

Demiral, İ., Çemrek, K.Ş., (2015). Kestane Kabuğunun Pirolizi ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi,* 16, 125-134.

Desmaison, A.M., Adrian, J., (1986). La place de la châtaigne en alimentation. *Medicinal Nutrition*, 22, 175–179.

Dobbin, L., (1931). *The Collected Papers of Carl Wilhelm Scheele*, London.

Doğan, S.K., Reyes, E.A., Rastogi S., Özkoç G., (2014). Reactive compatibilization of PLA/TPU blends with a diisocyanate, *Journal of Applied Polymer Science,* 131, 1–10.

Domb, A. J., (1993). Degradable polymer blends. I. Screening of miscible polymers, *Journal of Polymer Science*, 31, 1973-1981.

Dorgan, J.R., Lehermeier, H., Mang, M., (2000). Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acids)s. *Journal of Polymers and the Environment,* 8, 1–9.

Dönmez, İ.E., Selçuk, S., Sargına, S., Özdeveci, H., (2016). Kestane, Fındık ve Antepfıstığı Meyve Kabuklarının Kimyasal Yapısı, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, *Türkiye Ormancılık Dergisi,* 17(2), 174-177.

Drumright, R.E., Patrick, R., Gruber, David, E.H., (2000). Polylactic acid technology. *Advanced materials,* 12(23), 1841-1846.

Dursun, S., Erkan, N., Yeşiltaş, M., (2010). Doğal biyopolimer bazlı (biyobozunur) nanokompozit filmler ve su ürünlerindeki uygulamaları, *Journal of Fisher Science,* 4(1), 50-77.

Eroğlu, H., (1988*). Lif Levha Ders Notları,* Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi Yayın No: 304, Trabzon.

Feng F., Ye L., (2011). Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 2778–2783.

Fortunati, E., Puglia, D., Santulli, C., Sarasini, F., Kenny, M., (2007). Biodegradation of phormium tenax/poly(lactic acid) composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 36839.

Fukuzaki, H., Aiba, Y., (1989). Direct copolymerization of L-lactic acid with γ-butyrolactone in the absence of catalysts, *Makromolecular Chemistry and Physics*, 190, 1553-1559.

Garcia, N. L., Lamanna, M., D'Accorso, N., Dufresne, A., Aranguren, M., Goyanes, S., (2012). Biodegradable materials from grafting of modified PLA onto starch nanocrystals. Polymer Degradation and Stability, 97(10), 2021-2026.

Garlotta, D., (2001). A literature rewiev of poly(lactic acid). Journal of Polymers and the Environment, 9(2), 63-84.

Ge, H., Yang, F., Hao., Wu, G., Zhang, H., Dong, L., (2001). Thermal, mechanical, and rheological properteis of plasticized poly (L-lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 37620.

Genç, M., Gaffar, C., Bilir, N., Güner, T., (2001). Anadolu Kestanesi Meşceresi, *Tabiat ve İnsan Dergisi,* 20-28.

Gold, M.A., Cernusca, M.S., Godsey, L.D., (2006). Competitive market analysis: Chestnut producers. *HortTechnology,* 16(2), 360-369.

Goncalves, B., Borges, O., Costa, H.S., Bennett, R., Santos, M., Silva, A.P., (2010). Metabolite composition of chestnut (Castanea sativa Mill.) upon cooking: Proximate analysis, fibre, organic acids and polyphenols, *Food Chemistry*, 122, 154-160.

Graupner, N., Herrmann, A.S., Müssig, J., (2009). Natural and man-made cellulose fibrereinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: an overview about mechanical characteristics and application areas, *Applied Science Manufactry,* 40(6), 810–821.

Gross, R.A., Kalra, B., (2002). Biodegradable polymers for the environment. *Science,* 297, 803-807.

Gürer, C., Akbulut, H., Kürklü, G., (2007). *İnşaat Endüstrisinde Geri Dönüşüm ve Bir Hammadde Kaynağı Olarak Farklı Yapı Malzemelerinin Yeniden Değerlendirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon.

Gürü, M., Akyüz, Y., Akın, E., (2005). Mermer Tozu/Polyester Kompozitlerde Dolgu Oranının Mekanik Özelliklere Etkileri, *Politeknik Dergisi*, 3, 271-274.

Han, J.J., Huang, H.X., (2011). Preparation and characterization of biodegradable polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 3217–3223.

Hartmann, H., (1998). *High molecular weight polylactic acid polymers, in Biopolymers from Renewable Resources,* Berlin, 367 – 411.

Henton, D.E., Gruber, P., Lunt, J., Randall J,. (2005). *Polylactic acid thecnology,* Michigan, 527-569.

Hu, Y., Topolkaraev, V., Hiltner, A., Baer, E., (2003). Crystallization and phase seperation in blends of high stereoregular poly (lactide) with poly (ethylene glycol), *Polymer,* 44, 5681-5689.

Jain, R.A., (2000). The manufacturing techniques of various drug loaded biodegradable poly(lactide-coglycolide) (PLGA) devices, *Biomaterials,* 21, 90-2475.

Jamshidian, M., Tehrany, E.A., Imran, I., Jacquot, M., Desobry, S., (2010). Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety,* 9, 522.

Kendir, G., Öztürk, A., Köroğlu, A., (2016). Castanea Sativa Mill.(Kestane), Meyve ve Yaprak Anatomisi, Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Botanik Anabilim Dalı, *Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi.*

Khristova, Y., Aniskevich, K., (1994). Prediction of creep of the epoxy resin filled with marble inclusions, *Mechanics of Composite Materials,* 30, 590-599.

Koch, P., (1972). Utilization of southern pines, *Agriculture HandBook.*

Köse, R., Kondo, T., (2010). Size Effects of cellulose nanofibers for enhancing the crystallization of poly (lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science,* 38308.

Kubudan, E., (1996). *Anadolu Kestanesi (Castanea sativa Mill.) Odun ve Kabuğunun Kimyasal Bileşimi* (Yüksek Lisans Tezi).

Li, Y., (2011). *Biodegredable Poly(lactic acid) Nanocomposites: Synthesis and Characterization* (Doktora Tezi), Kansas State University, Kansas.

Little, N.D., Epps, J.A., (2001). The Benefits of Hydrated Lime in Hot Mix Asphalt, *The National Lime Association,* USA.

Lu, X.L., Cai, W., Gao, Z.Y., Zhao, L.C., (2006). Shape memory property of poly(L-lactideco-ε-caprolactone) copolymers, *Materials Science and Engineering:A,* 438–440, 857-861.

Ma, L., Gao, C., Mao, Z., Zhou, J., Shen, J., Hu, X., Han, C., (2003). Collagen/chitosan porous scaffolds with improved biostability for skin tissue engineering, *Biomaterials*, 24, 4833–4841.

Macit, H., (2005). *Sentetik ve Biyosentetik Polimerlerle Bazı Vinil Monomerlerinin Blok/Graft Kopolimerlerinin Hazırlanması* (Doktora Tezi), Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak.

Maglio, G., Migliozzi, A., Palunbo, R., (2003). Thermal properties of di- and triblock copolymers of poly(L-lactide) with poly(oxyethylene) or poly(ε-caprolactone), *Polymer*, 44, 369-375.

Mengeloğlu, F., Alma, M.H., (2002). Buğday Saplarının Kompozit Levha Üretiminde Kullanılması, *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(2), 37-48.

Nagasawa, N., Kaneda, A., Kanazawa, S., Yagi, T., Mitomo, H., Yoshii, F., Tamada, M., (2005). Application of poly (lactic acid) modified by radiation crosslinking, *Nuclear Instruments and Methods*, 236, 611-616.

Nam, J.Y., Ray, S.S., Okamoto, M., (2003). Crystallization behavior and morphology of biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposite, *Macromolecules*, 36, 7126-7131.

Nampoothiri, K.M., Nair, N.R., John, R.P., (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technology*, 101, 8493-8501.

Neri, L., Dimitri, G., Sacchetti, G., (2010). Chemical composition and antioxidant activity of cured chestnuts from three sweet chestnut (Castanea sativa Mill.) ecotypes from Italy, *Journal of Food Composition and Analysis*, 23–29.

Nijenhuis, A., Colstee, J.E., Grijpma, D.W., Pennings, A.J., (1996). High molecular weight poly(L-lactide) and poly(ethylene oxide) blends:thermal characterization and physical properties, *Polymer*, 37, 5849.

Oylum Ö., (2015). *Üretim Değişkenlerinin Polimer Matrisli Kompozit Malzeme Özelliklerine Etkisi* (Lisans Tezi), Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, Bilecik.

Özata, G., (2009). *Mermer ve Polietilentreftalat (pet) Atıklarının Yapı Malzemesi Olarak Geri Dönüşümü* (Yüksek Lisans Tezi), Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yapı Eğitimi Anabilim Dalı, Afyonkarahisar.

Özkoç, G., Kemaloğlu, S., (2009). Morphology, Biodegradability, Mechanical, and Thermal Properties of Nanocomposite Films Based on PLA and Plasticized PLA, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 2481–2487.

Paragkumar, R., Raju, S., Batchu, V.R., Swamy, N.K., Dev, R.V., Sreekanth, B.R., Babu, J.M., Vyas, K., Mukkanti, K., Annamalai, P., Pal, M., (2006). *Tandem Versus Single C-C Bond Forming Reaction Under Palladium Copper Catalysis: Regioselective Synthesis of α-Prones Fused With Thiophene*, Elsevier, 62 (41), 9554-9570.

Petersson, L., Oksman, K., (2006). *Biopolymer Based Nanocomposites: Comparing Layered Silicates and Microcrystalline Cellulose As Nanoreinforcement Composites*, Science and Technology, 66, 2187–2196.

Rahman, M.A., De Santis, D., Spagnoli, G., Ramorino, G., Penco, M., Phuong, V.T., Lazzeri A., (2001). Biocomposites based on lignin and plasticized poly(L-lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 38705.

Reddy, C.S.K., Ghai, R., Rashmi, V.C., (2003). Polyhydroxyalkanoates: An Overview, *Bioresource Technology*, 87, 137-146.

Reddy, G., Altaf, M., Naveena, B.J., Venkateshwar, M., Kumar, E.V., (2008). Amylolytic bacterial lactic acid fermentation-A review, *Biotechnology Advances*, 26, 22–34.

Ribeiro, B., Rangel, J., Valentao, P., Andrade, P.B., Pereira, J.A., Bolke, H., (2007). Organic acids in two Portuguese chestnut (Castanea Sativa Miller) varieties, *Food Chemistry,* 100, 504–508.

Ricci, A., Olejar, K. J., Parpinello, G. P., Kilmartin, P. A., Versari, A., (2015). Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins. Applied Spectroscopy Reviews, 50(5), 407-442.

Rowell, R.M., (2001). Performance Driven Composites From Lignocellulosic Resources, International Conference on Science and Technology of Composites Materials, 29-32.

Sawpan, M.A., Pickering, K.L., Fernyhough, A., (2007). Hemp fibre reinforced poly (lactic acid) composites, *Advantages of Material Resources*, 29–30, 337–340.

Scheele, C.W., (1780). *Kongl. Vetenskaps Academiens Nya Handlingar*, Stockholm.

Sheth, M., Kumar, R.A., Dave, V., Gross, R.A., McCarthy, S.P., (1997). Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol), *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 1495–1505.

Sikorska, W., Dacko, P., Kaczmarczyk, B., Janeczek, H., Domanski, M., Manczyk, K., Kowalczuk, M., (2011). Synthesis and physicochemical properties of new (bio)degradable poly(ester-urethane)s containing polylactide and poly[(1,4-butylene terephthalate)-co-(1,4-butylene adipate)] segments, *Polymer*, 52, 4676-4685.

Singh, A.S.T., Vijay, K., (2008). Fabrication of Hibiscus Sabdariffa fiber reinforced polymer composites, *Iranian Polymer Journal*, 17, 54-541.

Smith, R., (2005). *Biodegradable polymers for industrial applications*, London.

Song, J.J., Chang, H.H., Naguib, H.E., (2015). Biocompatible shape memory polymers actuators with high force capabilities, *European Polymer Journal*, 67, 186-198.

Soylu, A,. (1997). *Ilıman İklim Meyveleri-II*, Uludağ Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Ders Notları, Bursa.

Steinbuchel, A., (2003). *Biopolymers, general aspects and special applications*, Germany.

Stuart, B., (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, New York.

Şenel, R., Eltan, C., (2016). *Kestane Eylem Planı,* Bursa Orman Genel Müdürlüğü, Bursa.

Şentürk, A., Gündüz, L., Tosun, Y., Sarıışık, A., (1996). *Mermer Teknolojisi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği, Isparta.

Takayama, T., Todo, M., (2006). Improvement of impact fracture properties of PLA/PCL polymer blend due to LTI addition, *Journal of Materials Science,* 41, 4989–4992.

Teramoto, N., Urata, K., Ozawa, K., Shibata, M., (2004). Biodegradation of aliphatic polyester composites reinforced by abaca fiber, *Polymer Degradation and Stability*, 86, 401–409.

Terzi, S., Karaşahin, M., (2003). Mermer Toz Atıklarının Asfalt Betonu Karışımında Filler Malzemesi Olarak Kullanımı, *TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası, Teknik Dergi,* Cilt 14, Sayı 2.

Timur, M., Kılıç, H., (2013). Mermer Atıkları Kullanılarak Üretilen Otomotiv Fren Balatasının Sürtünme Katsayısının Farklı Fren Balataları İle Karşılaştırılması, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi,* 19, 10-14.

Tosun, İ., (2002). *Kestane Yetiştiriciliği Çiftçi Broşürü,* Atatürk Bahçe Kültürleri Merkez Araştırma Enstitüsü, Yalova.

Tsuji, H., Fukui, I., (2003). Enhanced thermal stability of poly (lactide)s in the melt by enantiomeric polymer blending, *Polymer*, 44, 2891-2896.

Tsuji, H., İkada, Y., (1996). Blends of aliphatic polyesters, physical properties and morphologies of solution-cast blends frorn poly(di-lactide) and poly(c-caprolactone), *Journal of Applied Polymer Science,* 60, 2367-2375.

Tur, Ş., (2007). *Afyonkarahisar'da Mermer Artıklarının Depolanması,* (Yüksek Lisans Tezi), Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyonkarahisar.

Urayama, H., Moon, S., Kimura, Y., (2003). Microstructure and thermal properties of polylactides with different L- and D- unit sequences: importance of the helical nature of the L- sequenced segments, *Macromolecular Materials Engineer*, 288, 137143.

Uylaser, V., İncedayı, B.K., Mert, C., Soylu, A., (2009). A research on Suitability of Some Chesnutt Cultivars For Candied Chesnutt, *Proceedings of the First European Congress on Chesnutt,* 571-572, Torino Acta Horticulture.

Ülkümen, L., (1973). *Bağ-Bahçe Ziraatı*, Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Erzurum.

Vasconcelos, M.C., Bennett, R., Rosa, E., Ferreira-Cardosa, J.V., (2010). Composition of European chestnut (Castanea sativa Mill.) and association with health effects: fresh and processed products, *Journal of The Science of Food and Agriculture*, 90, 1578–1589.

Vijayalakshmi, V., Singh, S., Bhatnagar, D., (2001). *Marble Slurry-A New Perspective, Technology Information, Forecasting and Assesment Council*, New Delhi, India.

Wang, R., Wang, S., Zhang, Y., (2009). Morphology, rheological behavior, and thermal stability of PLA/PBSA/POSS composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 3095–3102.

Wangaard, F.F., Granados, L.A., (1967). The effect of Extractives on watervapour sorption by wood, *Wood Science and Technology*, 1, 253-277.

Weber, C.J., (2000). Biobased Packaging Materials for the Food Industry: Status and Perspectives, *KVL Food Biopack Project Report*, Denmark, 15-69.

Wootthikanokkhan, J., Cheachun, T., Sombatsompop, N., Thumsorn, S., Kaabbuathong, N., Wongta, N., Wong–On J., (2006). Ayutthaya S. I. N., Kositchaiyong A., Crystallization and thermomechanical properties of PLA composites: effects of additive types and heat treatment, *Journal of Applied Polymer Science*, 38715.

Wu, N., Wang, H., Ding, M., Man, L., Zhang, J., (2005). Cold-crystallization behavior of poly (L-lactide)/ACR blend films investigated by in situ FTIR spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, 37989.

Xiao, L., Wang, B., Yang, G., Gauthier, M., (2012). Poly (Lactic Acid)-Based Biomaterials:Synthesis, Modification and Applications, Biomedical Science, *Engineering and Technology*, 3502.

Xu, J., Zhang, J., Gao, W., Liang, H., Wang, H., Li, J., (2009). Preparation of chitosan/PLA blend micro/nanofibers by electrospinning. Materials Letters, 63(8), 658-660.

Yakar, N., (1983). *Bitki Morfolojisine Giriş (Tohumlu Bitkilerin İç ve Dış Morfolojisinin Ana Hatları),* İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, 3112, 186, İstanbul.

Yaltırık, F., (1981). *Dendroloji Ders Kitabı,* İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Yayınları, İstanbul.

Yaltırık, F., (1994). *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesinin 3836 nolu Yayını*, İstanbul.

Yaltırık, F., (1997). *Ağaçlar (Marmara Bölgesi Doğal-Egzotik Ağaç ve Çalıları),* Tema Vakfı Yayınları, İstanbul, 372.

Yang, J., Liu, F., Yang, L., Li, S., (2010). Hydrolytic and enzymatic degradation of poly(trimethylene carbonate-co-D,L-lactide) random copolymers with shape memory behavior, *European Polymer Journal*, 46, 783–791.

Ye, S., Lin, T., Tiju, W., Wong, P.K., He, C., (2001). Rubber toughening of poly (lactic acid):effect of stereocomplex formation at the rubber–matrix interface, *Journal of Applied Polymer Science*, 38568.

Yu, F., Liu, T., Zhao, X., Yu, X., Lu, A., Wang, J., (2011). Effects of talc on the mechanical and thermal properties of polylactide, *Journal of Applied Polymer Science*, 36260.

Yuan, Y., Ruckenstein, E., (1998). Polyurethane toughened polylactide, *Polymer Bulletin*, 40, 485–490.

Zhang, S., Feng, X., Zhu, S., Huan, Q., Han, K., Ma, Y., Yu, M., (2012). Novel toughening mechanism for polylactic acid (PLA)/starch blends with layer-like microstructure via pressure-induced flow (PIF) processing, *Materials Letters*, 98, 238-241.

Zhang, W., Chen, L., Zhang, Y., (2009). Surprising shape-memory effect of polylactide resulted from toughening by polyamide elastomer, *Polymer*, 50, 1311–1315.

Zorluer, İ., Usta, M., (2003). Zeminlerin Atık Mermer Tozu İle İyileştirilmesi, *Türkiye IV. Mermer Sempozyumu*, Afyon, 305-312.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **: Dönüş ÇATAL**

Doğum Tarihi ve Yeri **: 23.01.1980 / Ankara**

E-posta **:** tunafirat44@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2001, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü.
- **Yüksek Lisans** **:** (Devam Ediyor), Bursa Teknik Üniversitesi, Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı.

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- (2002-2003-2004), Aydın Plastik San.Tic.Ltd.Şti. Ostim/Ankara, Atölye Şefi.
- (2004), Özgül İnşaat San.Tic.Ltd.Şti. Ulus/Ankara, Makina Mühendisi.
- (2004-2005-2006), Gerçekçioğlu İnşaat San.Tic.Ltd.Şti. Çankaya/Ankara, Şantiye Şefi.
- (2006), FT Metal San.Tic.Ltd.Şti. Ostim/Ankara, Atölye Şefi.
- (2006), Arion İnşaat San.Tic.Ltd.Şti. Balgat/Ankara, Makina Mühendisi.
- (2006-2009), MSB Askeri Nato Tesisleri (ANT) Doğu Bölge Müdürlüğü Malatya, Malz.Ted.Ş.Md.lüğü Şartname Mühendisi.
- (2009-2010), MSB İzmir Kalite Yönetim Bölge Başkanlığı İzmir, 3 nolu Muayene Komisyonu Mal Muayenesi Komisyon Üyesi.

- (2010-2016), KKK.lığı 2’nci Ordu İstihkam İnş.Tb.K.lığı Siirt, Makine İşleri İnceleme ve Kontrol Uzmanı.

- (2016-2019-), KKK.lığı İkmal ve Garnizon Komutanlığı Afyonkarahisar, İs.Ş.Md.lüğü Makina Mühendisi.