BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKİL KETEN DİMERİN DOĞAL LİF VE CAM ELYAF TAKVİYELİ BİYOPOLİMER KOMPOZİTLERİN PERFORMANS ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sena ÇAYLAK

Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

MAYIS 2021

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKİL KETEN DİMERİN DOĞAL LİF VE CAM ELYAF TAKVİYELİ BİYOPOLİMER KOMPOZİTLERİN PERFORMANS ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sena ÇAYLAK

Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ERTAŞ

Eş Danışmanı: Prof. Dr. Ayfer DÖNMEZ ÇAVDAR

MAYIS 2021

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 181278603002 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Sena ÇAYLAK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "ALKİL KETEN DİMERİN DOĞAL LİF VE CAM ELYAF TAKVİYELİ BİYOPOLİMER KOMPOZİTLERİN PERFORMANS ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Murat ERTAŞ** .....
Bursa Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Prof. Dr. Ayfer DÖNMEZ ÇAVDAR** .....
Karadeniz Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. M. Said FİDAN** .....
Bursa Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ .....
Bursa Uludağ Üniversitesi

Teslim Tarihi :
Savunma Tarihi : 10.05.2021

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, 119O862 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

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 : Sena ÇAYLAK

İmzası :

Aileme,

ÖNSÖZ

Tezimin fikir olarak ilk ortaya çıkışından, gelişim süreci boyunca teşekkür etmek istediğim bir çok özel insan var.

Çalışmamın ilerleyişinde bana yol gösteren, bilgisiyle katkı ve desteğini esirgemeyen, bana öğrencisi olma fırsatı veren çok değerli danışmanım Prof. Dr. Murat ERTAŞ'a;

Çalışmaların yürütülmesi aşamasında devamlı olarak izleyen ve başarıyla bitirilmesi için değerli görüşlerinden yararlandığım çok değerli eş danışmanım Prof. Dr. Ayfer DÖNMEZ ÇAVDAR'a;

Tez çalışmalarım süresince emeği geçen ve bana her zaman yardımcı olan, çalışma ekibinde bulunan arkadaşım Arş. Gör. Naile ANGIN'a;

Lisans eğitimimde beni cam elyaf kompozit sektörü ile tanıştıran, CTP dersini aldığım saygıdeğer hocam Dr. Fersen KINAYYİĞİT'e;

Lisans süresinde başlayan dostluğumuzla, kilometrelerce uzakta olsa dahi motivasyonuyla her zaman yanımda olan Sümeyye YÜKSEL ve Büşra YILMAZ'a;

Hayatımdaki varlıklarının anlamını ve benim için ne kadar önemli olduğunu tanımlamak için birçok kelime sayabilirim. Ancak, gerçek duygularımı ifade etmekte yetersiz kalacağından eminim. Bu süreçte her türlü destekleri için bilhassa aileme;
Sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2021

Sena ÇAYLAK
(Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vi**
KISALTMALAR ..... **viii**
SEMBOLLER ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **x**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **3**
2.1 Biyopolimerler 3
2.1.1 Polilaktik asit (PLA) 3
2.1.1.1 PLA'nın polimerizasyonu 4
2.1.1.2 PLA'nın bozunması 5
2.1.1.3 PLA'nın kullanım alanları 6
2.2 Alkil Keten Dimer (AKD) 6
2.2.1 AKD'nin kimyasal yapısı 7
2.2.2 AKD'nin kullanım alanları 8
2.3 Cam Elyaf 9
2.3.1 Cam elyaf üretimi 10
2.3.2 Cam elyaf takviyeli kompozitler 11
2.4 Doğal Lif 12
2.4.1 Kayın ağacı 14
2.4.2 Ahşap plastik kompozitler 14
3. LİTERATÜR ÖZETİ **16**
4. MATERYAL VE YÖNTEM **18**
4.1 Materyal 18
4.1.1 Polilaktik asit (PLA) 18
4.1.2 Dolgu ve katkı malzemeleri 18
4.1.2.1 Cam Elyaf 18
4.1.2.2 Odun unu 19
4.1.2.3 Alkil Keten Dimer (AKD) 19
4.2 Yöntem 20
4.2.1 Malzemelerin hazırlanması 20
4.2.1.1 Malzemelerin öğütülmesi 20
4.2.1.2 Malzemelerin mekanik karıştırılması 21
4.2.1.3 Malzemelerin neminin uzaklaştırılması 21
4.2.2 Biyokompozitlerin üretimi 21
4.2.2.1 Extrüder işlemi 21
4.2.2.2 Pres ile kalıplama işlemi 22

4.2.2.3 Kompozitlerin lazer kesim makinası ile kesilmesi 23
4.3 Karakterizasyon 24
4.3.1 Fiziksel testler 24
4.3.1.1 Yoğunluk 24
4.3.1.2 Su alma oranı 24
4.3.1.3 Kalınlık artış oranı 25
4.3.1.4 Temas Açısı Ölçümü 25
4.3.2 Mekanik testler 26
4.3.2.1 Çekme testi 27
4.3.2.2 Eğilme testi 26
4.3.3 Termal Özelliklerin Belirlenmesi 28
4.3.3.1 Termogravimetrik analiz (TGA) ve Türev termogravimetrik analiz (DTG) 28
4.3.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analiz 29
4.3.3.3 Termomekanik özellikler – Yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) 29
4.3.3.4 Isıl iletkenlik özelliklerinin belirlenmesi 29
4.3.4 Morfolojik özelliklerin belirlenmesi 30
4.3.5 FTIR spektroskopik analizi 30
4.3.6 İstatistiksel analiz 30
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 31
5.1 Ftır Analizine Ait Bulgular 31
5.2 Yoğunluk Analizine Ait Bulgular 33
5.3 Su Alma Oranı 34
5.4 Kalınlık Artış Oranı 36
5.5 Temas Açısı Sonuçları 39
5.6 Mekanik Testlere Ait Bulgular 40
5.6.1 Çekme özellikleri 43
5.6.2 Eğilme özellikleri 40
5.7 TGA-DTG Analizine Ait Bulgular 49
5.8 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizine Ait bulgular 52
5.9 Yük Altında Eğilme Sıcaklığı (HDT) Testine Ait Bulgular 55
5.10 Isıl İletkenlik Katsayısı Testi Bulguları 57
5.11 SEM Analizleri 59
6. MALİYET ANALİZİ 64
7. SONUÇ VE ÖNERİLER 68
KAYNAKLAR 71
ÖZGEÇMİŞ 77

KISALTMALAR

ASTM : Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
AKD : Alkil Keten Dimer
APK : Ahşap Plastik Kompozit
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz
DTG : Türev Termogravimetrik Analiz
FTIR : Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre
GF : Cam Elyaf
HDT : Isıl Sapma Sıcaklığı Testi
ISO : Uluslararası Standartlar Ofisi
MPa : Mega Paskal
PLA : Polilaktik Asit
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA : Termogravimetrik Analiz

SEMBOLLER

A	**:** Örnek enine kesit alanı
Δ	**:** Eğilme miktarı
ΔL	**:** Birim uzama
ε	**:** Kopmada uzama miktarı
b	**:** Örnek genişliği
d	**:** Yoğunluk
d_s	**:** Su yoğunluğu
E	**:** Elastikiyet modulü
e_k	**:** İklimlendirilmiş örneklerin kalınlığı
e_y	**:** Suda bekletilen örneklerin ağırlığı
F	**:** Kuvvet
F_{max}	**:** Kırılma anındaki maksimum kuvvet
KA	**:** Kalınlık artış oranı
L	**:** Dayanak noktaları arasındaki açıklık
L_o	**:** Örnek boyu
m	**:** Numunelerin kuru ağırlığı
m_h	**:** Numunelerin hava ağırlığı
m_s	**:** Numunelerin sudaki ağırlığı
m_k	**:** Numunelerin ilk ağırlığı
m_y	**:** Suda bekletilen numunelerin kalınlığı
SA	**:** Su alma oranı
$\delta_{çd}$	**:** Çekme direnci
T_{cc}	**:** Soğuk kristalleşme sıcaklığı
T_g	**:** Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	**:** Erime sıcaklığı
X_c	**:** Kristallik derecesi
V	**:** Hacim
W_r	**:** Numunelerin rutubetli ağırlığı
W_0	**:** Numunelerin kuru ağırlığı
°C	**:** Santigrat derece

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1: Deneysel varyasyonlar **21**
Çizelge 5.1: Kompozitlerin yoğunluk değerleri **33**
Çizelge 5.2: Kompozitlerin su alma oranlarına ait çoğul varyans analizi sonuçları . **35**
Çizelge 5.3: Kompozitlerin lif takviye oranlarına göre su alma oranlarına ait homojenlik grupları **35**
Çizelge 5.4: Kompozitlerin kalınlık artış oranlarına ait çoğul varyans analizi sonuçları **37**
Çizelge 5.5: Kompozitlerin lif takviye oranlarına göre kalınlık artış oranlarına ait homojenlik grupları **37**
Çizelge 5.6: AKD ilavesiz doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin eğilme özellikleri **40**
Çizelge 5.7: AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin eğilme özellikleri **41**
Çizelge 5.8: Kompozitlerin eğilme direnci özelliklerine ait çoğul varyans analizi sonuçları **42**
Çizelge 5.9: Kompozitlerin eğilmede elastikiyet modulü özelliklerine ait çoğul varyans analizi sonuçları **43**
Çizelge 5.10: Kompozitlerin lif takviye oranlarına göre eğilme özelliklerine ait homojenlik grupları **43**
Çizelge 5.11: AKD ilavesiz doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin çekme özellikleri **44**
Çizelge 5.12: AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin çekme özellikleri **45**
Çizelge 5.13: Kompozitlerin çekme direnci özelliklerine ait çoğul varyans analizi sonuçları **47**
Çizelge 5.14: Kompozitlerin çekmede elastikiyet modulü özelliklerine ait çoğul varyans analizi sonuçları **47**
Çizelge 5.15: Kompozitlerin kopmada uzama miktarı özelliklerine ait çoğul varyans analizi sonuçları **48**
Çizelge 5.16: Kompozitlerin lif takviye oranlarına göre çekme özelliklerine ait homojenlik grupları **48**
Çizelge 5.17: Numunelerin bozunma sıcaklıkları **49**
Çizelge 5.18: Kompozitlerin DSC analiz sonuçları **52**
Çizelge 5.19: Kompozitlerin HDT analiz sonuçları **56**
Çizelge 5.20: Kompozitlerin ısıl iletkenlik katsayıları **58**
Çizelge 6.1: Hammadde maliyeti **64**
Çizelge 6.2: Maliyet analizi **66**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Biyokompozitlerin tasarımı ve geliştirilmesini etkileyen faktörler **1**
Şekil 2.1: Polilaktit üretim akış şeması **4**
Şekil 2.2: PLA üretiminde laktik ve önpolimer polimerizasyonu **5**
Şekil 2.3: PLA'dan yapılmış bir şişenin degradasyonu **6**
Şekil 2.4: Alkil keten dimer yapısı **7**
Şekil 2.5: AKD ile odun hidroksil gruplarının reaksiyon mekanizması **8**
Şekil 2.6: Cam fiber kumaş **10**
Şekil 2.7: Cam elyaf üretim prosesi **11**
Şekil 2.8: Cam elyaf uygulama alanları **12**
Şekil 2.9: Odunun yapısı **13**
Şekil 2.10: APK kullanım örnekleri **15**
Şekil 4.1: PLA (a)granül, (b)öğütülmüş **18**
Şekil 4.2: Cam elyaf **19**
Şekil 4.3: Öğütülmüş kayın unu **19**
Şekil 4.4: Alkil keten dimer **20**
Şekil 4.5: Öğütücü makinesi **20**
Şekil 4.6: Çift vidalı ekstrüder **22**
Şekil 4.7: Ekstrüder cihazının şematik gösterimi ve sıcaklık programı **22**
Şekil 4.8: Presleme cihazı **23**
Şekil 4.9: Lazer kesim cihazı **23**
Şekil 4.10: Çekme testi düzeneği **27**
Şekil 4.11: Eğilme testi numuneleri **26**
Şekil 4.12: Preslenmiş ısıl iletkenlik numuneleri **29**
Şekil 4.13: Bruker Tensor 37 FTIR cihazı **30**
Şekil 5.1: Hammaddelerin FTIR spektrumları **31**
Şekil 5.2: AKD ilaveli doğal lif katkılı PLA kompozitlerin FTIR spektrumları **32**
Şekil 5.3: AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin FTIR spektrumları **32**
Şekil 5.4: Doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin su alma oranı; a)AKD'siz b)AKD'li **35**
Şekil 5.5: Doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin kalınlık artış oranı; a)AKD'siz, b)AKD'li **37**
Şekil 5.6: Kompozitlerin temas açısı ölçüm sonuçları **39**
Şekil 5.7: Doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin azot ortamındaki; a)TGA ve b)DTG eğrileri **49**
Şekil 5.8: AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin azot ortamındaki; a)TGA ve b)DTG eğrileri **51**
Şekil 5.9: Doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin DSC termogramları **53**

Şekil 5.10: AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin DSC termogramları **54**
Şekil 5.11: Kompozitlerin yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) grafiği **55**
Şekil 5.12: Kompozitlerin ısıl iletkenlik katsayısı grafiği **57**
Şekil 5.13: PLA'ya ait SEM görüntüsü (100x büyütme) **60**
Şekil 5.14: O30 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x, (b)100x **61**
Şekil 5.15: O20_CE10 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x, (b)100x **61**
Şekil 5.16: O10_CE20 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x, (b)100x **61**
Şekil 5.17: CE30 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x, (b)100x **62**
Şekil 5.18: PA biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)2000x, (b)500x **62**
Şekil 5.19: AO30 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)1000x, (b)500x **62**
Şekil 5.20: AO20_CE10 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x, (b)100x ... **63**
Şekil 5.21: AO10_CE20 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x, (b)100x ... **63**
Şekil 5.22: A_CE30 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x, (b)100x **63**

ALKİL KETEN DİMERİN DOĞAL LİF VE CAM ELYAF TAKVİYELİ BİYOPOLİMER KOMPOZİTLERİN PERFORMANS ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

ÖZET

Son yıllarda artan çevre bilincinin getirdiği üretimde sürdürülebilirlik ve yenilenebilirlik kaygısı, çevre dostu kompozitlerin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. İçeriğindeki malzemelerden en az birisinin doğal olması ile tanımlanan biyokompozitlerin, alternatiflerine kıyasla çok daha çevre dostu olmalarına karşın, hidrofilik yapıda olmaları ve mekanik özelliklerinin zayıf olması sebebiyle sanayide kısıtlı alanda kullanılmaktadır. Biyokompozit yapımında doğal malzemeler, sadece takviye elemanı olarak değil, biyoplastiklerin kullanımıyla matris yapısında da kendilerine yer bulmaktadır. Petrol bazlı polimerlere kıyasla daha düşük toksisite gösteren ve doğal kaynaklardan elde edilen poli(laktik asit) (PLA), geleneksel kompozit plastiklerine önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Bu çalışma kapsamında, PLA matrisinde, odun unu ve cam elyaf takviyeli kompozitlerin performans özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla alkil keten dimer (AKD) ilk defa uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. AKD'nin doğal life hidrofobik özellik kazandırılması ve matrisi içindeki uyumun artırılması hedeflenmiştir. Hibrit PLA kompozitleri çift vidalı ekstrüder yardımıyla üretilerek granül şeklinde homojen hale getirilmiştir. Ardından granül halindeki karışım sıcak presle şekillendirilerek kompozit levhalar elde edilmiştir. Kompozitlerin kimyasal, fiziksel, mekanik, termal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. FTIR analizi sonucunda 1690-1760 cm^{-1} arasındaki pik şiddetindeki artış AKD'nin karbonil grubu ve odunun hidroksil grupları arasındaki ester bağının varlığını ortaya koymuştur. Kompozitlerin fiziksel özellikleri incelendiğinde; AKD ilavesiz kompozitler için su alma oranları, %0,9 ile %11,9 arasındayken, AKD ilaveli grupta bu oran olumlu bir etkiyle %0,9 ile %10,36 arasında değişmiştir. AKD ilaveli PLA kompozitlerin kalınlık artış oranı, AKD ilavesiz kompozitlere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Saf PLA ve AKD içermeyen PLA kompozitlerin temas açıları 53,50° - 90,70° aralığında yer almıştır. AKD ilavesiyle bu kompozitlerin temas açıları artarak 82,68° - 116,63° aralığında ölçülmüştür. Kompozitlerin mekanik özellikleri; AKD ilavesiz PLA matrisinde cam elyaf miktarı arttıkça önemli ölçüde artmıştır. AKD ilavesi odun lifi ve polimer arasında uyumu arttırmış ve mekanik dirençlerde artışa neden olmuştur. Ancak bu iyileşme cam elyaf katkılı hibrit kompozit gruplarında gözlenmemiştir. Ayrıca AKD ilavesiyle hibrit kompozitlerin elastikiyet modülü değerleri azalmıştır. Kompozitlerin TGA eğrileri AKD ilavesi ile önemli bir değişikliğe uğramamış olup katkı maddesinin türüne ve oranına göre bozunma sıcaklıkları küçük artış ve düşüşler göstermiştir. AKD ilavesi ile PLA kompozitlerin kristalizasyon sıcaklığı (T_{cc}) azalırken, kristalinite dereceleri (X_c) artmıştır. HDT analizi sonucunda, AKD ilaveli kompozitlerin ısı altında deformasyon sıcaklığı AKD'siz gruba göre tüm varyasyonlarda azalmıştır. Kompozitlere cam elyaf ilavesiyle birlikte ısıl iletkenlik katsayısında belirgin bir değişiklik olmamıştır. Bulgular

AKD’nin, doğal lif katkılı PLA kompozitlerinde bağlama maddesi olarak potansiyel bir kullanıma sahip olabileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Poli(laktik) Asit, Alkil Keten Dimer, Cam Elyaf, Hidrofobik, Biyokompozit.

THE EFFECT OF ALKYL KETENE DIMER ON THE PERFORMANCE PROPERTIES OF NATURAL FIBER AND GLASS FIBER REINFORCED BIOPOLYMER COMPOSITES

SUMMARY

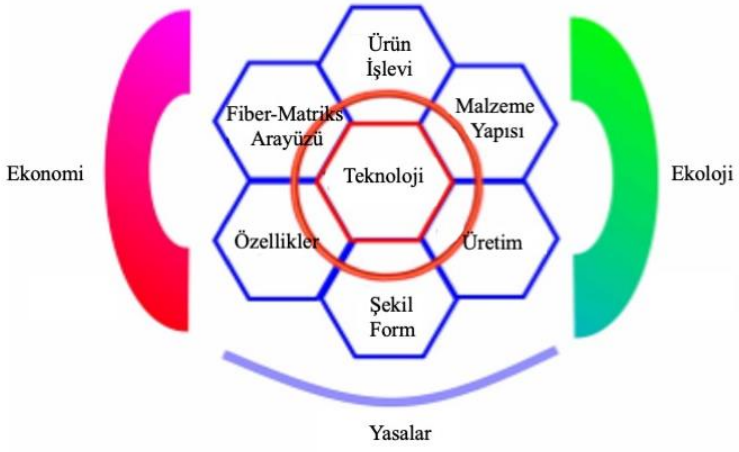
Sustainability and renewability concerns in production brought by the increasing environmental awareness in recent years made the usage of environmentally friendly composites a commonplace concern. Biocomposites, which are defined as at least one of the materials in their content being natural, are much more environmentally friendly compared to their alternatives, but they are unable to find such wide application in industry due to their hydrophilic structure and weak mechanical properties. By use of bioplastics in matrix material, biocomposites can also have more of a natural origin. Poly(lactic) acid (PLA), a bioplastic polymer that can be obtained from nature and also displays less toxicity when compared with petroleum based polymers, is also widely used as matrix material in the aim of obtaining environmentally-friendly biocomposites. In this study, the using of Alkyl Ketene Dimer (AKD) as compatibilizer, which is used as sizing agent in paper manufacturing industry, to the natural fiber and/or glass fiber (GF) reinforced PLA composites, and AKD's effects on the mechanical and physical properties of final composites were studied. Variants of composites were prepared with varying ratios of glass fiber and/or natural fiber, with or without AKD, via granulation and homogenization by twin screwed extruder. Then granulated mixtures were pressed under hot press into moulds to obtain plaques of composites. Chemical, physical, mechanical, thermal and morphological properties of the composites were studied. An increase at peak strength between 1690 - 1760 cm^{-1} revealed that the existence of an ester bond between the carbonyl-group of AKD and the hydroxyl-groups of wood has been achieved. According to physical analyses; while water absorption rates of composites without AKD were between 0.9 % -11.9 %, this rate ranged to 0.9% - 10.36 % in the AKD-added group with a positive effect. The thickness swelling rate of AKD-added PLA composites was lower than the composites without AKD. The water contact angle of neat PLA and non-additive composites were between 53.50°- 90.70°. With the addition of AKD, the angles increased to range of 82.68°-116.63°. According to mechanical test results; the mechanical properties of the hybrid composites remarkably increased with the increase the amount of GF in PLA matrix without AKD. TGA curves of hybrid PLA composites were not affected by AKD. Degradation temperature of composites were also unchanged via AKD addition; only small differences were observed. AKD addition decreased the crystallization temperature but increased the crystallinity-degree. Results of HDT analysis showed that heat deflection temperature of composites were lower in all groups with AKD when compared to without AKD composites. Also, no significant change in thermal conductivity were observed with addition of GF. Hence, AKD may have a potential usage as coupling agent in the NF filled PLA composites.

Keywords: Poly(lactic) acid, Alkyl ketene dimer, Glass fiber, Hydrophobic, Biocomposite.

1. GİRİŞ

Son yıllarda küreselleşme süreci ile birlikte gelen birçok alandaki hızlı tüketim, değerlendirilebilir ve geri dönüştürülebilir nitelikteki atıkların önemini arttırmıştır. Artan dünya nüfusuyla, çevre dostu malzemelerin kullanılması bazı tüketim problemlerini de minimize ederek doğal kaynaklardan gelen atık maddelerin de verimli olarak kullanılmasını sağlar. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyokompozitlere olan talep, tüketim alışkanlıklarının değişmesi ile giderek artmakta, biyomedikal, havacılık, paketleme gibi pek çok farklı sektörde kendisine uygulama alanı bulmaktadır (Caylak ve diğ, 2021).

Kompozit üretiminde kullanılan malzemeler maliyet ve performans açısından değerlendirildiğinde çok geniş farklılıklar gözlemlenmektedir. Doğal liflerden üretilen bir kompozit, alternatifi olduğu mevcut sentetik ürünlere kıyasla, performans özelliklerinden ödün vermeden kullanılması ve maliyet etkinliğini dengelemesi beklenir. Şekil 1.1'de gösterilen biyokompozitlerin, farklı sektörlerdeki yeni uygulama alanları göz önüne alındığında, ekonomi ve ekoloji arasında güçlü bir ilişki olduğunu ve günümüzde hızla gelişen teknoloji tarafından desteklenerek, çevreci ve inovatif özellikleriyle ön plana çıkan en önemli disiplinlerden biri olduğunu görmekteyiz (Kandachar ve diğ, 2002).



Şekil 1.1 : Biyokompozitlerin tasarımı ve geliştirilmesini etkileyen faktörler (Kandachar ve diğ, 2002).

Biyobozunur polimerler ve biyofiberlerin kullanımını sınırlayan faktörler içinde hidrofobik polimer matrisle uyumsuzluk veya yeteri kadar uyumlu olamama, ısıl hassasiyet gibi faktörler sıralanabilir. Bu çalışmada polilaktik asitin (PLA) ve doğal lifin söz konusu dezavantajlarını azaltarak, daha üstün fiziksel ve mekanik özelliklere sahip kompozit elde edilmesi amaçlanmıştır. Alkil keten dimer'in (AKD), bu çalışma kapsamında ilk defa uyumlaştırıcı olarak kullanımı ile hidrofilik karakterde olan doğal liflere hidrofobiklik özellik kazandırması ve polimer matrisi ile doğal lif arasındaki uyumu arttırması beklenmiştir. Kompozitin mekanik direncini düşürmemek ve fiziko-kimyasal özelliklerini değiştirmemek için diğer bir takviye malzemesi olarak kullanımı yaygın olan cam elyaf tercih edilmiştir. Yöntem kısmında da belirtildiği üzere AKD'nin uyumlaştırıcı etkisini belirleyebilmek amacıyla "AKD'li" ve "AKD'siz" olacak şekilde iki ana grup altında, farklı varyasyonlarda polimer ve takviye malzemeleri karışımları hazırlanmıştır. Bu grupların kendi içlerinde ve birbirleri arasında kıyaslanması suretiyle hedeflenen kazanımlar ortaya çıkarılmıştır. Kullanılan uyumlaştırıcının, PLA ve doğal lif üzerinde oluşturacağı avantaj veya dezavantajlar ortaya çıkarılmıştır ve hazırlanan bu karışımların bir fonksiyonu olarak su absorblama etkisi incelenmiştir.

Daha çok kağıt ve levha sektöründe kullanılan AKD'nin cam elyaf ve doğal lif (odun unu) takviyeli PLA kompozitlerde ilk defa kullanılması, ürüne hidrofobiklik özellik kazandıracağı öngörülmektedir. Bu açıdan çalışma özgün bir değer taşımaktadır. Aynı zamanda kağıt sektöründe kullanılan bir uyumlaştırıcının kompozit alanında ilk defa denenmesi, AKD için yeni kullanım alanları oluşturma potansiyeline sahiptir. Cam elyaf takviyeli kompozit üretiminde sektörde kullanılan polyester yerine biyo-bozunur PLA'nın ve doğal lifin kullanılması, özellikle bu polimer matrisinde uyumlaştırıcı ajan olarak AKD'nin kullanılması, kullanılan malzemelerin sinerjik etkilerinin ortaya çıkartılması ve mevcut uygulamalara göre daha çevreci kompozitlerin üretiminin hedeflenmesi çalışmanın özgün değer taşıdığını göstermektedir. Bu tez çalışması neticesinde elde edilen verilerin literatürde eksik olan noktalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

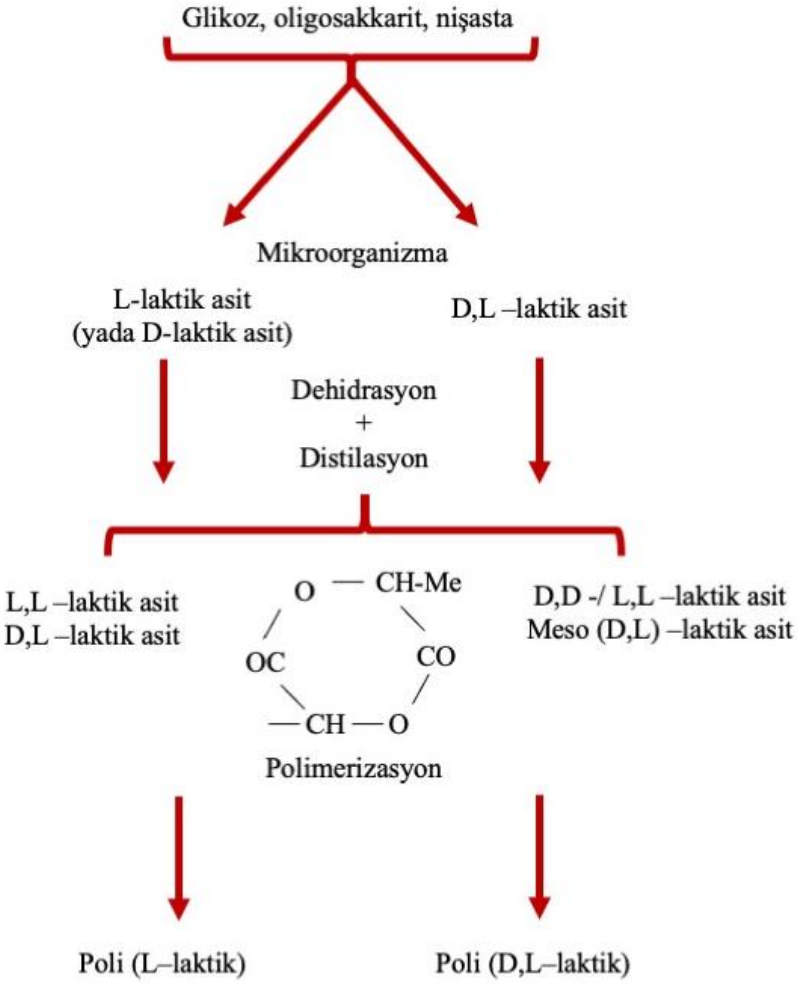
2.1 Biyopolimerler

Biyopolimer doğal yağ ve yağ asitleri, aminoasitler ve şekerler gibi canlıların başlangıçtaki yapısında var olan ve kimyasal sentez sonucu oluşmuş veya mikroorganizmalar, hayvanlar ve bitkiler gibi yaşayan bazı canlılar tarafından üretilen polimerlerdir. Biyopolimerler, kozmetik, ilaç dağıtımı, tekstil, yapı malzemeleri gibi farklı ve çok yönlü potansiyel uygulama alanına sahiptir (Herdman, 1993).

Biyopolimer çeşitleri arasında son yıllarda geniş bir kullanım alanına sahip olan PLA diğer konvansiyonel plastik hammaddeler arasında endüstride kolay bir şekilde üretilebilmesi ve fiyat analizi açısından üretim maliyetlerinin azalmasıyla birlikte ilgi odağı haline gelmiştir (Caylak ve diğ, 2021).

2.1.1 Polilaktik asit (PLA)

PLA, yinelenen birimleri monomer blokları halinde bulunan laktik asitin bakteriyel fermantasyonu veya şeker kamışı, mısır/nişasta gibi biyo-bazlı materyallerin işlenmesi ile elde edilen dekstroz (şeker) yapılı bir alifatik polimerdir. Daha çevreci olduğu düşünülen bakteriyel fermantayonun kullanımı yaygındır. Bakteriyel fermantasyon işlemi ile elde edilen laktik asit, L- ve D- olmak üzere farklı formlardaki optik izomerlerden oluşur (Gupta ve diğ, 2007). Bu izomerlerin polimerizasyonu ile polilaktit elde edilir. İzomerler polimerin morfolojik yapı özelliklerini değiştirmektedir (Şekil 2.1). D-laktik asitten sentezlenen PLA'nın kristalin, L-laktik asitten sentezlenen PLA'nın yarı kristalin ve bu iki monemerin birleşimi ile sentezlenmiş PLA'nın ise amorf özellik gösterir (Xiao ve diğ, 2012).



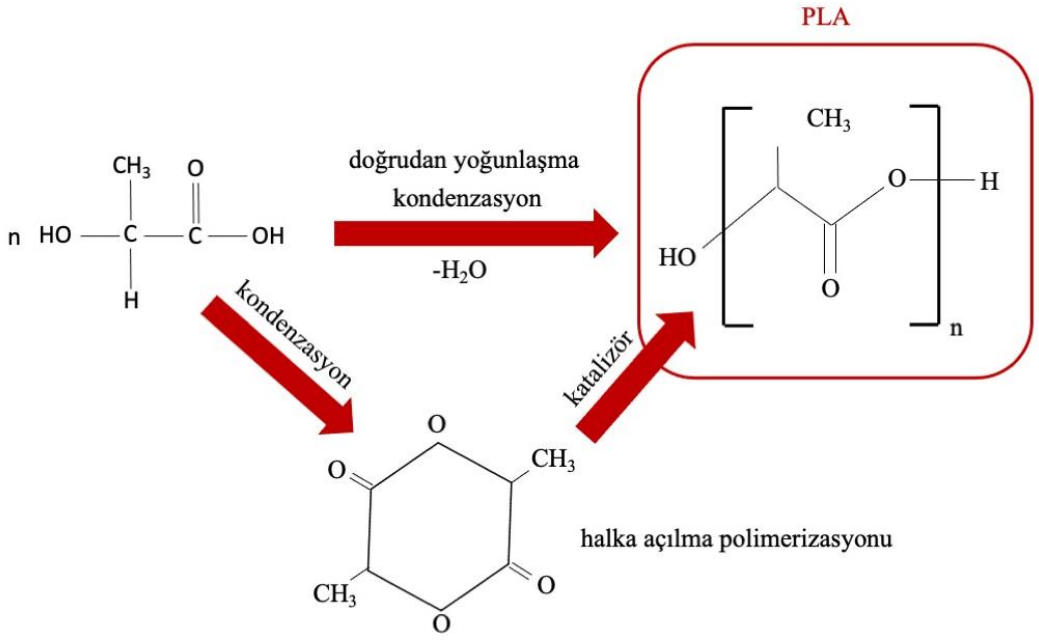
Şekil 2.1 : Polilaktit üretim akış şeması (Gupta ve diğ, 2007).

PLA üretiminde, doğal ve sürdürülebilir tarımsal hammadde kaynaklarının kullanımı ile, hem tarımsal ürünün kendisinden hem de atık maddesinden PLA elde edilebilir. PLA, biyouyumlu olması, üretimi için görece az enerjiye ihtiyacı, kolay işlenebilirliği, sürdürülebilirliği ve doğa dostu olması gibi avantajlarıyla ön plana çıkmaktadır (Rasal ve diğ, 2010). Ayrıca mekanik özelliklerine bakıldığında, biyobozunurluğunun yanısıra sahip olduğu yüksek mekanik direnç özelliği ile endüstride diğer termoplastik polimerlere göre üstünlük gösterir ve tercih sebebidir (Garlotta, 2001).

2.1.1.1 PLA 'nın polimerizasyonu

PLA üretimi, laktik asidin polimerizasyonu ile mümkündür. Bu polimerizasyon işlemi, azetropik bir çözelti içinde doğrudan yoğunlaşma ve laktik oluşumu yoluyla olmak üzere 2 türlüdür (Şekil 2.2). Azetropik çözelti içindeki yoğunlaşma yöntemi, damıtma basıncının düşürerek, PLA'nın çözücüden daha kolay ayrılmasına yardımcı olur.

Laktik asit oluşumu yoluyla sürekli polimerizasyon yöntemi ise Cargill Dow LLC firması tarafından patentli, düşük maliyetli, sürekli bir işlem olacak şekilde geliştirilmiştir.



Şekil 2.2 : PLA üretiminde laktik ve önpolimer polimerizasyonu (Bajpai ve diğ, 2014).

2.1.1.2 PLA'nın bozunması

Biyobozunurluk, malzemelerin mikroorganizmalar tarafından enzimatik reaksiyonlarla metan, su, karbondioksit gibi inorganik veya organik bileşiklere parçalanabilmesidir. Aynı zamanda malzemelerin biyolojik olarak yıkımı ardından oluşan ürünlerin toksik olmamaları da önem taşımaktadır. Polimerlerin degradasyonu ise bazı fiziksel kimyasal ve çevresel etkenler altında yapılarında bulunan zincirlerin parçalanması sonucu makromoleküllerin mikromoleküllere dönüşmesi ile oluşur (Müller, 2005).

PLA oldukça çevre dostu bir biyopolimerdir. Degradasyonu hidroksil gruparın varlığı, saflık derecesi, sıcaklık, nem, katalizör gibi bazı faktörlerin varlığına bağlı olarak birkaç hafta ile birkaç ay içerisinde hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir (Park ve diğ, 2009). PLA'nın bozunması, hidroliz ile kimyasal bozunum ardından bakteriler ile biyolojik bozunum olmak üzere iki aşamada gerçekleşir. Çevresel bozunma sınıfına giren hidroliz işlemi sıcaklık ve nem miktarına bağlıdır. Bozunum, yüksek molekül ağırlıklığındaki polyester zincirlerinin, düşük molekül ağırlıklığındaki oligomerlere

dönüşmesi ile gerçekleşir. Bu süreç, dönüşme sırasında bulunduğu ortamdaki asit ve bazların varlığından etkilenir. PLA özellikle aerobik ve anaerobik kompostlanma şartlarında 3 aydan daha kısa bir süre içerisinde hızla bozunabilmektedir (Ghorpade ve diğ, 2001). Belirli kullanım koşulları altında ise PLA kararlılığını, moleküler yapısını ve fiziksel özelliklerini yıllarca koruyabilir (Mohanty ve diğ, 2005).



Şekil 2.3 : PLA'dan yapılmış bir şişenin degradasyonu (Url-1, 2021**).**

2.1.1.3 PLA' nın kullanım alanları

PLA, enjeksiyon kalıplama, üflemeli kalıplama, termoformlama, tabaka ekstrüzyonu, film şekillendirme veya elyaf eğirme gibi farklı imalat prosesleri aracılığı ile ambalaj, paketleme, filmleme gibi ürünlerin geri kazanılmasının pratik olmadığı birçok uygulama için idealdir. Bunun yanısıra sahip olduğu biyouyumluluk ve yüksek dayanım sebebiyle, klips, kırık fiksasyonları için vidalar, makaslar ve cerrahi cihazlar gibi pek çok biyomedikal uygulamalarda kendisine kullanım alanı bulmuştur (Nampoothiri ve diğ, 2010).

Otomotiv alanında da Toyota, Mazda, Mitsubishi gibi firmalar PLA kompozitlerini birçok ürünlerinde kullanmaktadırlar. Örneğin darbe direncini arttırmak için kenevir katkılı yedek lastik koruması olarak, kapı pervazlarında ve zemin kaplamalarında polimer olarak PLA kompozitleri tercih edilmiştir (Castro-Aguirre ve diğ, 2016).

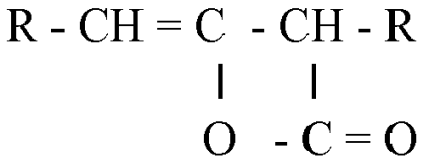
2.2 Alkil Keten Dimer (AKD)

AKD'nin temel yapısını oluşturan keten monomeri (CH_2=C=O) ilk kez 1905 yılında izole edilmiştir. İzole edilen molekülün yüksek reaktivite göstermesi dikkat çekmiştir.

Ardından 1907 yılında Wilmsmore tarafından keten monemeri üzerine ilk önemli çalışmalar başlamıştır. Boese, keten molekülünün, selülozun yapısında bulunan hidroksil gruplarından oluştuğunu düşünmüştür (Boese Jr, 1940). Aynı yıllarda su iticilik özelliği ile kağıt ve tekstil sektöründe kullanımından bahsedilmiştir. Saurer tarafından 1947 yılında keten dimerin geliştirilmesi ile iç yapıştırma ajanı ve tutkallama maddesi olarak kullanılabileceği düşünülmüş ve 1953 yılında Downey ilk kez AKD'yi kullanıma uygun bir tutkallama maddesi olarak üretime geçirmiştir (Karademir, 2002). Diğer tutkalların aksine lif yüzeyinde topaklanma oluşturmaz ve selülozun yapısında bulunan –OH gruplarıyla kimyasal etkileşim göstererek liflerle daha sağlam bir bağ kurar (Hubbe, 2007).

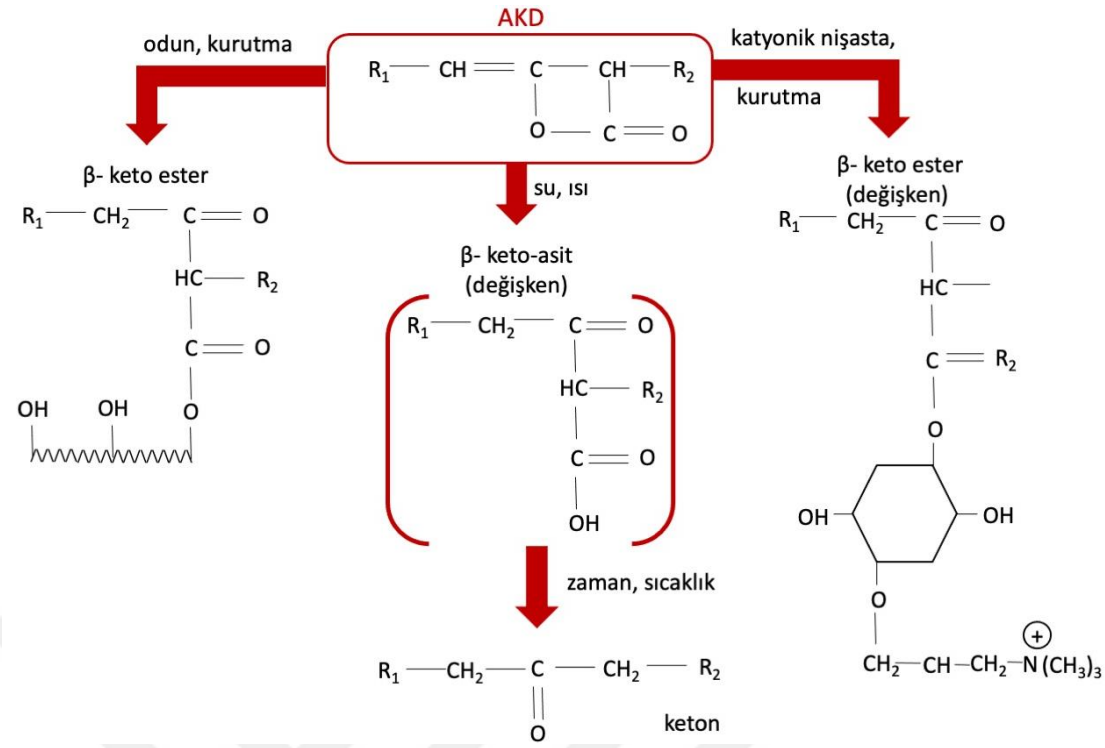
2.2.1 AKD'nin kimyasal yapısı

Keten dimerlerin temel yapısı Şekil 2.4'deki gibidir.



Şekil 2.4 : Alkil keten dimer yapısı **(**Güler ve diğ, 2015)**.**

AKD, odun plastik kompozitler için bir birleştirme maddesi olarak kullanılması halinde, Şekil 2.5'de görüldüğü üzere gerilmiş lakton halkası, β-keto esterini oluşturan selülozla reaksiyona girebilir ve uzun karbon zinciri, bir dolaşma mekanizması ile polimerin makromolekülleriyle etkileşim gösterebilir. AKD'nin hidrofobik etkisi, odun lifleri hidroksil grupları ile yaptığı esterifikasyon neticesi ile oluştuğu bilinmektedir (Hundhausen ve diğ, 2009). β-keto ester ve doğal lifler üzerine 1986 yılından beri yapılan çalışmalar, kağıt üretimi sulu bir çözelti ortamında gerçekleştiği için ve β-keto ester suda çözünmediği için AKD bir solvent olarak kabul görmemiştir (Nahm, 1986).



Şekil 2.5 : AKD ile odun hidroksil gruplarının reaksiyon mekanizması **(**Güler ve diğ, 2015).

2.2.2 AKD'nin kullanım alanları

AKD, kağıt endüstrisinde iç yapıştırma ajanları, ıslak mukavemet ve basılabilirlik gibi kağıt özelliklerini iyileştirerek sıvılara karşı direnç elde etmek için kullanılır. AKD, ilk kez Hercules firması için ticari tutkal olarak 1960'larda geliştirilmiştir (Bildik, 2017). Başlangıçta süt kartonlarının iç yapıştırma ajanı olarak Amerika'da kullanılan AKD'nin, zamanla Avrupa'da da kullanımı yaygınlaşmıştır. 1980'lerde, aynı amaçla şap ile kolofan kombinasyonu yaygın olarak kolofan kullanılmakta iken, ilerleyen yıllarda AKD ve alkenil süksinik anhidrit bazlı selüloz reaktif sistemlerin kullanımına geçilmiştir (Hundhausen ve diğ, 2009).

Yapılan araştırmalar, teknolojinin gelişimine paralel olarak mühendisliğin çeşitli alanlarında AKD kullanımıyla ilgili giderek artan bir ilgi olduğunu ve sanayide giderek daha fazla önem kazandığını göstermektedir.

Bugün AKD, Avrupa'nın kağıt endüstrisindeki en yaygın kullanılan iç yapıştırma ajanıdır. Bağlayıcı maddeler sınıfına giren AKD, nötral/alkali kağıt yapımında kullanılan, en yaygın yapıştırma ajanıdır. Son yıllarda odun esaslı levhalarda kullanımı ile ilgili çalışmaların artmasıyla, uygulama alanları giderek artmaktadır (Güler ve diğ,

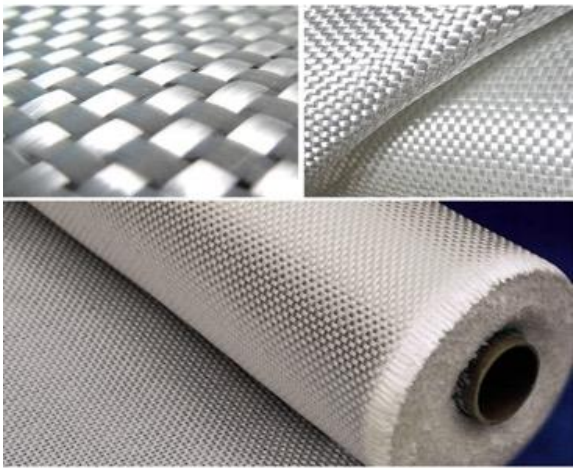
2015). AKD aynı zamanda nem ve suya karşı mukavemet kazandırması özelliği sayesinde de kağıt sektöründe uzun yıllardır kullanılmaktadır.

Ayrıca AKD'nin selüloz liflerinin iç yapıştırma amacı ile kullanılması sonucu lifler ve akışkanların penetrasyonu arasında bağlantı açısının artması sayesinde lif yüzeyleri daha hidrofob hale gelmektedir. Yüzeyin hidrofobik olması aynı zamanda yapıştırma fonksiyonunu artırmaktadır. AKD'nin esas kullanım amacı ise hidrofilik lif yüzeylerinin hidrofobik hale dönüşmesini sağlamaktır (Cates ve diğ, 1986; Karademir ve diğ, 2004).

Kâğıt hamuru ve kağıt endüstrisi halen en büyük AKD uygulayıcısı ve en deneyimli sektörüdür. Son yıllarda AKD selüloz etkileşimleri yeni çalışmalara da konu olmuştur. Mikrofibril (MFS) selüloz ve nanofibril selüloz (NFS) gibi selüloz türevlerinin, bir polimer takviye malzemesi olarak kullanım potansiyeline sahip olduğu gösterilmiştir (Aitomäki ve diğ, 2014; Dufresne, 2017; Eichhorn ve diğ, 2010; Lee ve diğ, 2011). Selülozun, MFS ve NSF'nin AKD ile ön işleme tabi tutulması önemli hale gelmiştir. Araştırmacılar bu selüloz türevlerinin AKD ile modifikasyonu sonucu özelliklerindeki değişimlerin olumlu yönde olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Russler ve diğ, 2012; Song ve diğ, 2012; Yan ve diğ, 2016; Yoshida ve diğ, 2013).

2.3 Cam Elyaf

Cam lifi, çok sayıda erimiş ince camın çekilmesiyle elde edilir. Ardından bu liflerin bir araya gelmesiyle cam elyaf oluşur. Cam fiber temelde feldispat, sodium sülfat, bor, kireç taşı, magnezyum, alüminyum gibi farklı miktarlarda bileşenler ve silika bazlı kum (%50-60) karışımıdır. Erimiş camın içine eklenen maddelerle, alkali içermeyen yalıtkan ve dayanıklı E-camı, yüksek korozyon direncine sahip C-camı, yüksek sıcaklıklara çıkabilen S-camı gibi farklı özelliklerde cam elyafları oluşturulur. E-camı, her ne kadar elektriksel olarak yalıtkan olması sebebiyle pazar payı fraksiyonu az da olsa, yüksek young modulü sebebiyle endüstride oldukça tercih edilmektedir (Kinsella ve diğ, 2001).



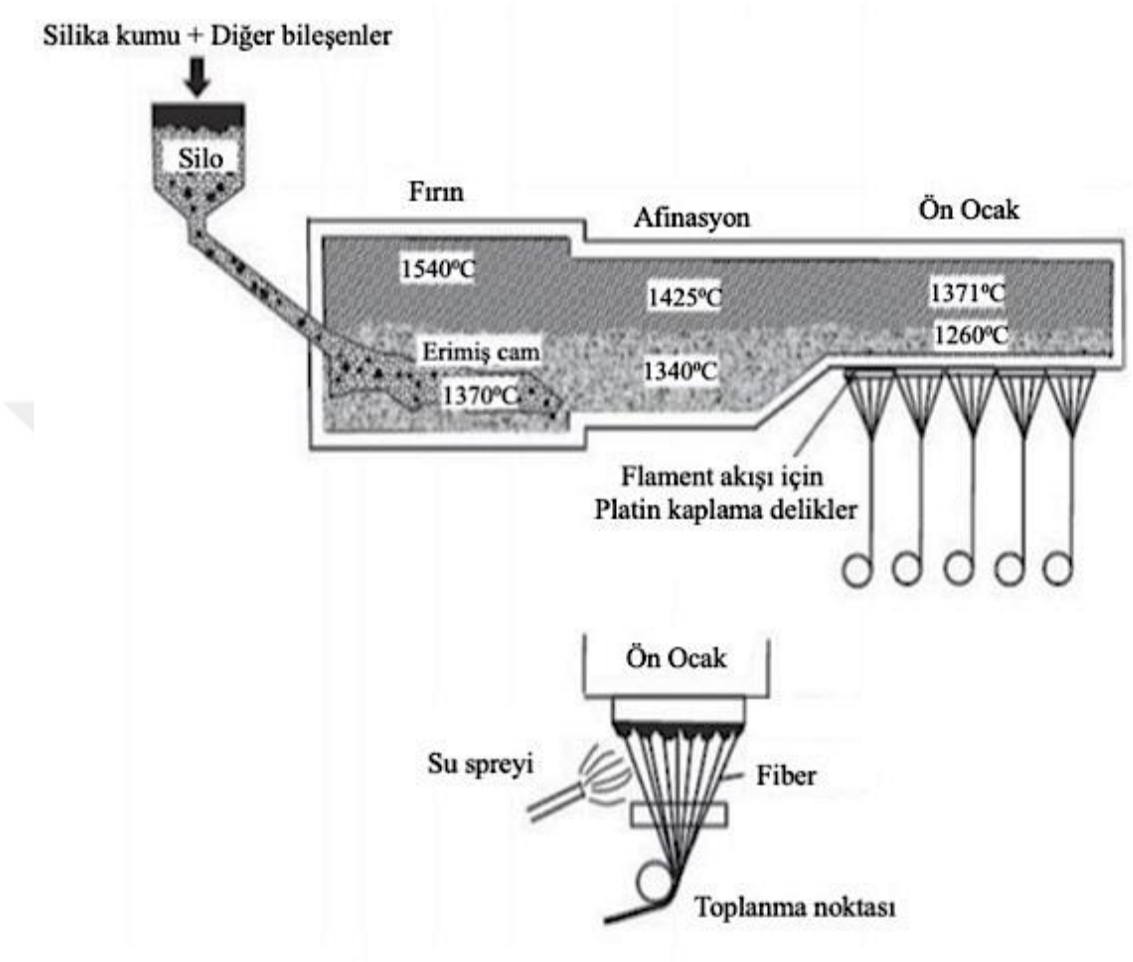
Şekil 2.6 : Cam fiber kumaş (Kompozitsan, 2020).

2.3.1 Cam elyaf üretimi

Camın erime sıcaklığı yaklaşık 1260 °C'dir. Erimiş cam elyaf karışımının, içerdiği bileşenler sebebiyle, fiber halinde getirilebilmesi için normal erime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara (yaklaşık 1371 °C) çıkarılmalıdır. Şekil 2.7'de gösterilen cam elyaf üretimi 3 aşamalı bir süreçtir; hammaddelerin alınması, camın eritilip rafine edilmesi ve biçimlendirilmesi.

İlk adımda fiziksel ve kimyasal analizleri yapılan silika kumu ve diğer bileşenler, oluşturulmak istenen cam kompozisyonuna göre bir parti silosuna konulur. Pnömatik bir sistem sayesinde ana silo içerisinde karıştırılan toz daha sonra ikinci aşama olarak adlandırdığımız eritilmek üzere 1370 ºC'de ki yüksek sıcaklık fırınına (furnace) beslenir. 1540 ºC'ye çıkan fırın kısmından, 1425 ºC sıcaklıktaki afinasyon (refiner) kısmına geçerek nihai saflaştırma işlemine tabi tutulur. Bu kısımda hammaddenin içinde bulunan gazlar dışarı verilir. Erimeyen kısımlar üste doğru çıkar ve bir engelleyiciye (skimmer block) takılarak, tekrar eritilmek üzere yüksek sıcaklık fırınına geri döner. Böylece hammadde iyice erimeden şekillendirilmek üzere son kısım olan ön ocak (forehearth) 'a geçemez. Temiz halde sıcaklığı 1260 ºC'ye düşürülen önocak kısmına geçen erimiş cam birçok küçük delik içeren ve filamentler oluşturan bir plaka içinden akar. Bu filamentler daha küçük filamentler yapmak için mekanik olarak çekilir (Wallenberger ve diğ, 2001). Cam lifi işlemede en önemli adımlardan biri, lifi kuvvet kaybından korumak için uygulanan kimyasal solüsyonlardır. Su içerisine konulan bu kimyasal solüsyonlar, elyafları kusurlardan korur ve bir arada tutar. Bu kimyasal işlem, kırılmayı önlemek için elyaflar arasındaki sürtünmeyi azaltmak

amacıyla elyafın yüzeyine uygulanır. Ayrıca, kompozit uygulamalarda matris malzemeyle yapışmayı sağlamak için de elyaf yüzeyine uygulanır (Thwe ve diğ, 2002).



Şekil 2.7 : Cam elyaf üretim prosesi (Wallenberger ve diğ, 2001).

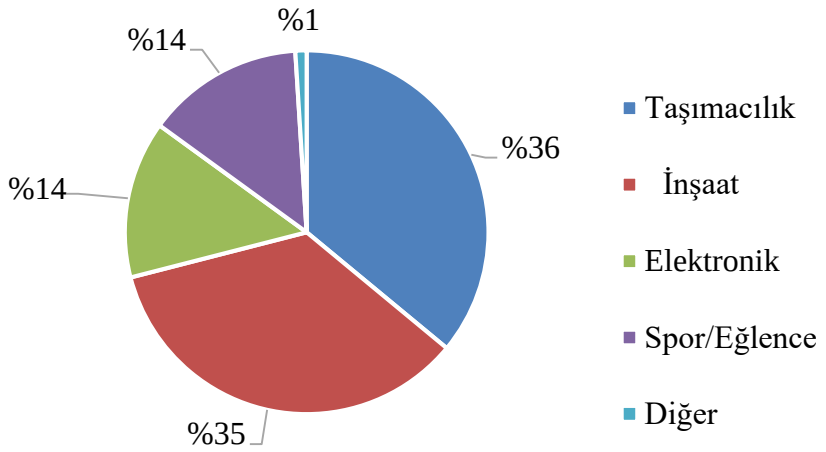
2.3.2 Cam elyaf takviyeli kompozitler

Cam elyafın yapısındaki Bor, Kalsiyum, Çinko, Flor, Baryum, demir oksitler Lityum, Magnezyum, Zirkonyum, karışık Alkaliler, Titanyum, veya Alüminyum gibi pek çok elemenlerin ilavesiyle farklı özelliklerde cam elyaf tipi üretmek mümkündür. Bu sebeple cam elyaf kendisine bir çok ticari uygulama alanı bulmuştur. Günümüzde en çok S (varyasyonu S-2) camı başta olmak üzere C camı, ve E camı kompozit sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. C camı korozif şartlara karşı dirence sahipken, E camı çok az miktarda alkali içerdiği için yüksek miktarda elektrik direncine sahiptir. E camı daha çok yalıtımın ihtiyaç duyulduğu elektronik uygulamalarda, tekne ve koltuklardaki levha, panel parçası olarak kullanılmaktadır.

Mekanik performansı en fazla olan S-camı içerdiği fazla miktardaki silika ile ön plana çıkmaktadır. Silika elementi S camının yüksek basınçlara karşı dayanımı, darbe dayanımı ve mukavemetinin fazla olması gibi etkilerini arttırır.

1935 yılına kadar iplik halinde olan cam elyafın, dokumasının gerçekleştirilip kompozit haline getirilmesi Owens-Illinois firması tarafından yapılana kadar mümkün olmamıştır. 1942 yıllarında özellikle havacılık sektöründe kullanımı ile birlikte ön plana çıkan dokuma cam elyafın kullanımı yaygınlaşmıştır (Gülnar, 2016; Sözer, 2003).

Cam elyafın günümüzde fitil, öğütülmüş cam elyafı, kırpışmış elyaf, dokuma tarzında pek çok türü kullanılmaktadır. Cam elyaf, karbon esaslı malzemeler kadar mukavemete sahip olamasa da maliyetinin az olması ve daha az kırılganlığı sebebiyle pek çok alanda kullanımı giderek artan bir eğilim göstermektedir. Ana uygulama endüstrilerine baktığımızda cam elyaf en fazla taşımacılık ve inşaat sektörlerinde, her biri toplam üretimin üçte biri olacak şekilde kullanılmaktadır. Diğer uygulama alanları arasında ise elektronik sektörü ile spor ve eğlence bölümü yer almaktadır. Cephe kaplaması, otomotiv, denizcilikte ve zırh yapımı gibi farklı sektörlerde kullanım alanı gittikçe yaygınlaşmıştır (Şekil 2.8).

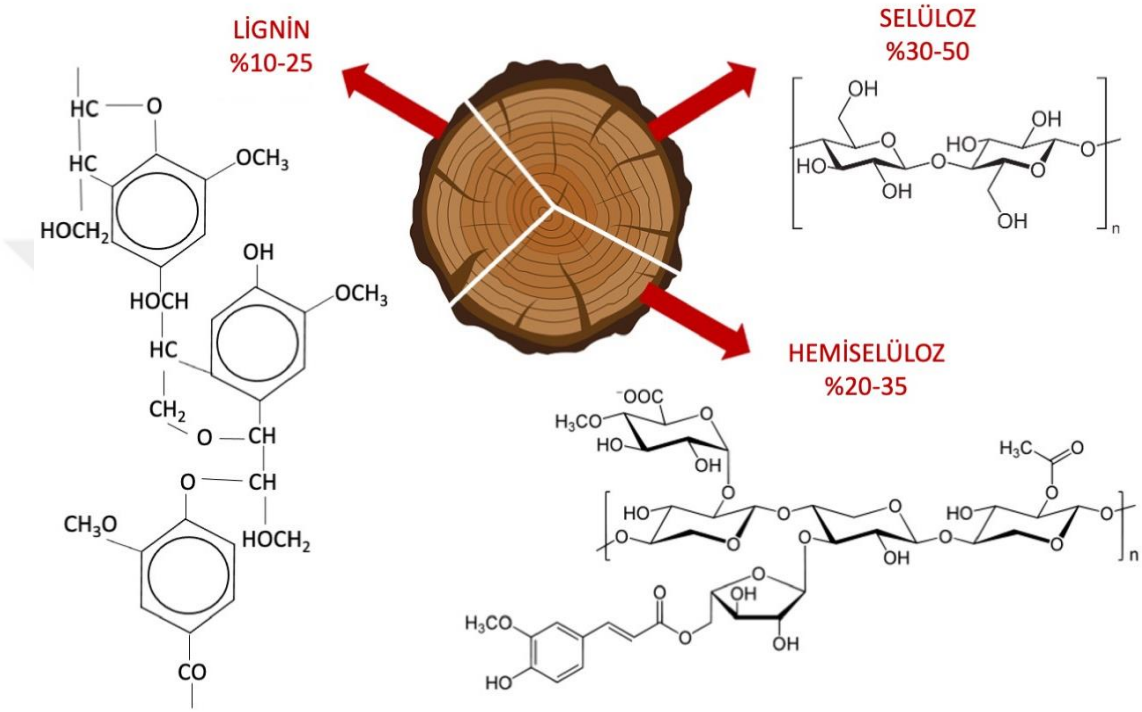


Şekil 2.8 : Cam elyaf uygulama alanları (Witten ve diğ, 2018).

2.4 Doğal Lif

Doğal lifler ve lignoselülozik malzemeler doğada çokça bulunan, maliyet gerektirmeyen, biyobozunur olmaları gibi çeşitli özelliklere sahiptir. Ağaçların cansız

olan hücre çeperleri kısmınında katmanlar halindeki hemiselüloz-lignin matrisi içinde bulunan selüloz lifleri doğal bir kompozit yapısına sahiptir (Salmén ve diğ, 2009). Şekil 2.9'da gösterildiği üzere, selüloz biyokütlenin %30-50'ini, hemiselüloz lignoselülozik kütlenin yaklaşık %20-35'ini oluşturur (Wyman ve diğ, 2005). Biyokütle kaynağına göre farklı yapılara sahip olan ve yapısında çok fazla aromatik grup içeren lignin ise biyokütlenin, %10-25'ini oluşturur (Sjöström ve diğ, 2013).



Şekil 2.9 : Odunun yapısı (Sjöström ve diğ, 2013).

Odunun hammadde olarak çok geniş bir kullanım alanı bulmakta ve son yıllarda özellikle plastik kompozitlerle kullanımı artmıştır (Örs ve diğ, 2001). Ağacın türüne göre odunun kalitesi değiştiği için, daha çok meşe, kayın, kestane gibi yüksek kalitedeki yapraklı ağaçlar tercih edilir. Odun toz haline getirilerek diğer lignoselülozik malzemeler ile karıştırıldığında, takviye olarak ilave edildiği polimer kompozitlerde nispeten iyi mukavemet özellikleri ve yüksek bir kullanım potansiyeline sahiptir. Liflerine ayrılan odun unu belirli tanecik boyutlarına indirilmesinin ardından, termal stabilitesi de göz önüne alınarak 200 °C'yi geçmeyen sıcaklıklarda işlenebilir hale gelmektedir (Kumar ve diğ, 2011).

2.4.1 Kayın ağacı

Kuzey yarımkürede özellikle ılıman iklim kuşağında populasyon dinamiği bulunan kayın ormanları, ülkemizde Karadeniz, Marmara ve Ege bölgelerinde, doğal bitki örtüsü olarak sıkça rastlanmaktadır. Yapraklı ağaç türleri arasında 1.899.929 hektarlık bir alanı kapsayarak 4. sırada yer almaktadır (Dıngıloğlu, 2019).

Kayın odunu, kuruması ve işlenmesi esnasında bölünmemesi, renk değiştirme eğiliminin olmaması, bozulmaması gibi avantajlara sahiptir (Allegretti ve diğ, 2009). Buharda bükülebilme kolaylığı ve yüksek şok direnci gibi özellikleri sebebiyle yakacak odun olarak kullanımının haricinde endüstriyel alanda da oldukça tercih edilmektedir (Skarvelis ve diğ, 2013). Fırın kürekleri, parke, mobilya, çocuk oyuncakları, kontraplak gibi pek çok alanda kullanımı mümkündür. Endüstriyel alandan arta kalan kayın talaşlarının termokimyasal bir takım işlemlere tabi tutularak katı, sıvı ve gaz olarak 3 ayrı fazda kullanılarak değerlendirilebilir. Yenilenebilir biyoenerji dönüşümünde, biyokütle kaynağı olarak bilimsel çalışmalarda kullanımı devam etmektedir.

2.4.2 Ahşap plastik kompozitler

Ahşaptan yapılan ürünlerin kullanılmasının sebebi, ucuz, sağlıklı ve bazı ağaçların uzun süre kullanımlarının mümkün olmasıdır. Kalitesiz bir ağaç kullanımı, elde edilen ürünün kısa bir süre içerisinde yıpranmasına, odunun çatlamasına, hava şartlarıyla birlikte değişik şekillerde deforme olmasına sebep olur. Kaliteli ağaçların kullanım ömürleri nispeten daha uzun olsa da maliyetlerinin yüksek oluşu ve zamanla benzer mekanik yıpranmalara uğrayabilecekleri göz önüne alınmalıdır.

Deformasyonu minimize edebilmenin ve dayanıklılığı arttırmanın bir yolu olarak odunu oluşturan selüloz liflerine polimer ilavesi ile ahşap plastik kompozit (APK) olarak adlandırılan bileşim bir ürün elde edilebilir. İlk APK, 1907 yılında Belçikalı kimyacı Leo Baekeland tarafında odun tozu ve fenol formaldehit karışımınından üretilen ‘Bakalit’ gösterilebilir. Piyasaya sürülen ilk ticari odun-plastik kompoziti ise 1916 yılında Rolls-Royce tarafından vites kolu üretimiyle gerçekleştirilmiştir (Gordon ve diğ, 1985). Prensip olarak bu ürünlerin normal bir ahşap keresteye nazaran maliyetlerinin daha fazla olmaması ve belli standartları (kabul edilebilir mekanik özellik, dayanıklılık, kolay erişim ve mikrobiyal dayanım, termiklere dayanım ve yanmaya dayanıklık) tutturması gerekir.

APK'ler temelde mikro selülozik lifler ve endüstriyel kalitede polimerler taşır. Ahşabın mekanik kuvvetinin lifsi yapıdan geldiği ve mikro-nano boyuta indirilmiş olan ahşabın dahi lifsi yapısını koruduğu bilinmektedir. Lifsi yapının kaynağı olan selüloz ise çim, keten, kenaf, pamuk, pirinç sapı, buğday sapı vs. gibi bir çok farklı kaynaktan elde edilebilir. Ergitilmiş plastik malzeme yapının matrisine lifsi selülozun eklenmesi ile elde edilen ürün iki ana malzemenin de özelliklerini taşımaktadır.

Biyokompozit malzemelerde, bağlayıcı madde kullanımı polimer matrisi ve liflerin ara yüzeyini modifiye ederek daha uyumlu hale getirilmesini, dispersiyonunun daha iyi olmasını sağlar. Bağlayıcı malzemeler kompozitin sertlik, mukavemet gibi mekanik ve fiziksel özelliklerini bir araya getirerek lif/matris ara yüzeyinde köprü görevi görmekte ve optimum gerilim transferi sağlayarak istenen düzeye getirmektedir. Özelliklerini arttırmak veya bir arada tutmak amaçlı içerisine lubricantlar (cihaz içinde plastiğin karışması ve akmasını sağlayan yağsı malzeme), coupling agents (çapraz bağlayıcı), odun ve plastiği kimyasal bakımdan yaklaştırmak adına eklenen, pigmentler, antioksidanlar, uv stabilizatörleri ve anti mikrobiyal ajanlar eklenebilir (Klyosov, 2007).

APK'lar, fonksiyonel özelliklerine ilaveten, Şekil 2.10'da görüldüğü üzere mobilya, döşeme, kaplama gibi iç ve dış mekan alanlarında kullanılmaları sebebiyle de görsel olarak da değer taşımaktadır.



Şekil 2.10 : APK kullanım örnekleri (Chan ve diğ, 2018).

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Cam elyaf takviyeli PLA bazlı kompozitlerin niteliklerini arttırmak üzerine ilave katkı maddelerinin etkisiyle ilgili yapılan birçok çalışma, cam elyaf takviyesi ile PLA bazlı kompozit malzemelerin güçlendirilmesine yöneliktir. Fakat, cam elyaf ve doğal lif takviyeli PLA kompozitleri üzerine bağlayıcı olarak kullanılan AKD'nin etkisine yönelik şu ana kadar bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Dong ve diğ (2014) yaptıkları çalışmada, PLA matrisi içerisine ilave edilen, alkali çözelti içerisinde bekletilerek ön işlem görmüş hindistan cevizi lifleri ile hazırladıkarı kompozitlerin, işlem görmemiş liflerle hazırladıkları kompozitlere göre, gerilme mukavemeti, gerilme modulü ve tokluğunun önemli ölçüde arttığını ayrıca PLA'nın termal bozunma sıcaklığının düştüğünü bildirmişlerdir.

Kağıt üretiminde karşılaşılan suya dayanıklılık sorununa karşın yüzey yapıştırma ve iç yapıştırma ajanı olarak kolofan, parafin ve AKD gibi bazı hidrofobik emülsiyonlar kullanılmış ve farklı methotlar denenmiştir. Bahsedilen kimyasasalların kullanıldıkları yerde su ile etkileşime girmesini önledikleri için su absorbsiyonunun ihtiyaç duyulduğu kompozit gibi alanlarda farklı çalışmalara da kapı aralamıştır.

Kağıt sektöründe iç yapıştırma ajanı olarak kullanılan AKD'nin ahşap mobilyalar için lif süspansiyonuna katılarak AKD'nin suya karşı direncinin olumlu etkisini gözlemlemeleri örnek olarak verilebilir (Ramamurthy vd., 2000).

Zhang (2014), farklı oranlarda maleik anhidrit aşılanmış polipropilen (MAPP) ve alkil keten dimer (AKD) içeren ve içermeyen kavak ağacı lifleri ve polipropilen (PP)'den oluşturdukları kompozitlerinin mekanik özelliklerini araştırmıştır. Lif miktarı sabit tutulduğunda, AKD içeren kompozitlerin gerilme mukavemeti, çekme modulü ve darbe mukavemetinin arttığını gözlemlemiştir. Kompozitlerin mekanik özelliklerindeki artış, AKD'nin odun lifi/PP kompozitler için etkili bir bağlama maddesi olduğunu göstermiştir.

Lee ve diğ (2011), AKD'nin polimerik malzeme gibi kullanılarak ve doğal lif ile modifiye edilerek, kompozit malzeme üzerindeki AKD'nin etkisini inceleyen çalışma yapmışlardır. Kompozitlerin içeriğini oluşturan doğal lifleri (kenaf), kırmızı alg liflerini (RAF), cam elyafı ve karbon elyafları ile birlikte bir sıkıştırma kalıplama

yöntemi ile üretilmişlerdir. Kenaf lifleri ve AKD ile muamele edilmiş elyaflarla takviye edilerek üretilen biyokompozitin termo-mekanik özelliklerinin ve boyutsal stabilitesinin belirgin şekilde iyileştiği tespit edilmiştir.

Cam elyaf ile yapılan çalışmalara baktığımızda, PLA/Polikarbonat matrisine cam elyaf takviyesinin, kompozitlerde ısı dayanımını ve mekanik özelliklerini arttığı gözlenmiştir (Lin ve diğ, 2014).

Wang ve diğ., silanla modifiye edilmiş cam elyaf takviyeli kompozitleri çift vidalı ekstrüder ile üretmişler, ardından enjeksiyon kalıplama ile nihai şekli vermişlerdir. Yapılan analizler sonucunda ağırlıkça %20 cam elyaf ile hazırlanan kompozitin, saf PLA'ya göre neredeyse 2 kat daha fazla güç ve sertlik ve 3 kattan fazla darbe dayanıklılığı gösterdiği anlatılmıştır. Mekanik özelliklerdeki artışın, PLA matrisi ile iyi bağlanma gösteren cam elyafı çevreleyen ağ iskeletinin güçlendirme etkisinden kaynaklanmakta olduğu söylenmiştir.

Lu ve diğ (2016), PLA/yüksek yoğunluklu polietilen HDPE (60/40) matrisine eriyik halinde %30 cam elyaf takviyesi ile üretilen kompozitlerin çekme direncinde %75 artış sağladığı, darbe direncini ve sünekliliğinin sırasıyla %57 ve %83 oranında azaldığı tespit etmiştir. Ayrıca cam elyaf ilavesinin, darbe mukavemetini azalttığını ve kompozitin termal stabilitesini iyileştirdiğini söylemişlerdir.

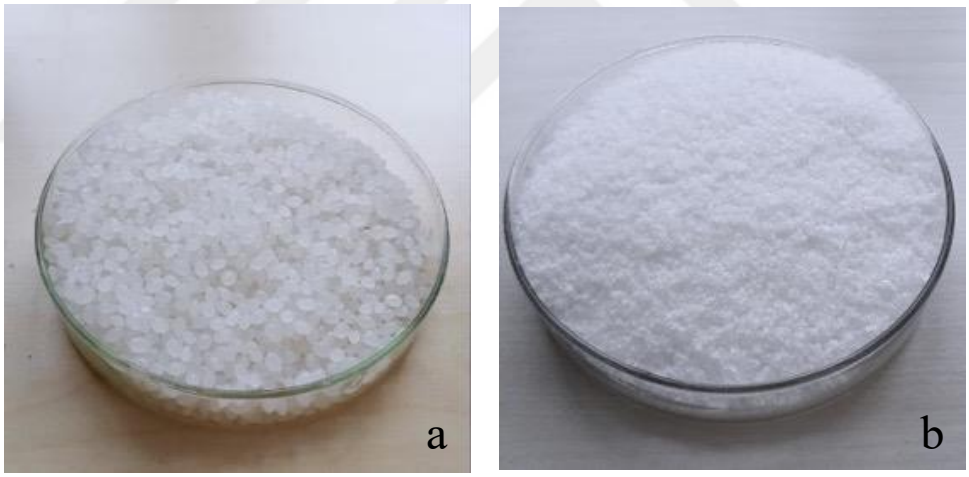
4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölüm çalışmada kullanılan malzemelerin özellikleri ve kompozitlerin üretim aşamasında kullanılan methotlar olmak üzere iki kısımda incelenecektir.

4.1 Materyal

4.1.1 Polilaktik asit (PLA)

Tez çalışması kapsamında üretilen kompozitler için matris malzemesi olarak kullanılan PLA (Şekil 4.1), Kumru Kimya firmasından Total corbion Luminy LX175 marka olarak granül halinde satın alınmıştır. PLA'nın yoğunluğu ve erime akış hızı sırasıyla 1,24 g/cm^3 ve 8 g/10 dk (210 ℃'de 2,16 kg)'dır.



Şekil 4.1 : PLA (a)granül, (b)öğütülmüş.

4.1.2 Dolgu ve katkı malzemeleri

Dolgu malzemesi olarak kayın ağacından elde edilen odun unu, cam elyaf ve alkil keten dimer kullanılmıştır.

4.1.2.1 Cam Elyaf

3 mm'lik kırpılmış cam elyaf lifleri (Şekil 4.2), Dost Kimya firmasından satın alınmış ve ekstrüderde öğütülmeden kullanılmıştır.



Şekil 4.2 : Cam elyaf.

4.1.2.2 Odun unu

Karışımda doğal lif olarak kullanılan kayın talaşı (Şekil 4.3), Tüzün Orman Ürünleri San.'den tedarik edilmiştir. Wiley marka öğütücüde öğütülüp, toz haline getirildikden sonra kullanılmıştır.



Şekil 4.3 : Öğütülmüş kayın unu.

4.1.2.3 Alkil Keten Dimer (AKD)

Bağlayıcı ajan olarak kullanılan AKD (Şekil 4.4), Caran Kimya firmasından granül halinde tedarik edilmiştir. Mumsu bir yapıya sahip olduğu için dövülerek toz haline getirilerek kullanılmıştır.



Şekil 4.4 : Alkil keten dimer.

4.2 Yöntem

4.2.1 Malzemelerin hazırlanması

Bu kısımda kompozit için gerekli malzemelerin, homojen halde kullanılması ve ekstrüderden üretimini kolaylaştırması amacıyla, öncesinde uygulanan öğütülme ve karıştırma işlemlerinden bahsedilmiştir.

4.2.1.1 Malzemelerin öğütülmesi

Granül halde bulunan PLA ve talaş halinde tedarik edilen kayın ağacı, Bursa Teknik Üniversitesi bünyesinde yer alan Fritsch Pulverisette 19 (Şekil 4.5) cihazı ile öğütülmüştür. Öğütülen materyaller 0,5 mm'lik elekler kullanılarak belirli boyut aralıklarına getirilmiştir.



Şekil 4.5 : Öğütücü makinesi.

4.2.1.2 Malzemelerin mekanik karıştırılması

Toz halindeki materyaller belirlenen varyasyonlarda (Çizelge 4.1) hazırlanarak, IKA Eurostar 20 markalı cihaz kullanılarak 500-600 rpm'de yaklaşık 5 dk süresince mekanik bir şekilde karıştırılarak homojen hale getirilmiştir.

Çizelge 4.1: Deneysel varyasyonlar.

Karışım	PLA (%)	Doğal Lif (%)	Cam Elyaf (%)	AKD (%)
PLA	100	-	-	-
O30	70	30	-	-
O20_CE10	70	20	10	-
O10_CE20	70	10	20	-
CE30	70	-	30	-
PA	96	-	-	4
AO30	66	30	-	4
AO20_CE10	66	20	10	4
AO10_CE20	66	10	20	4
A_CE30	66	-	30	4

4.2.1.3 Malzemelerin neminin uzaklaştırılması

Mekanik karıştırma işleminin ardından elde edilen homojen karışımlar, 103 ±2 °C'de 12 saat boyunca vakumlu etüv kullanılarak havasız bir ortamda içerisindeki nem uzaklaştırılmıştır.

4.2.2 Biyokompozitlerin üretimi

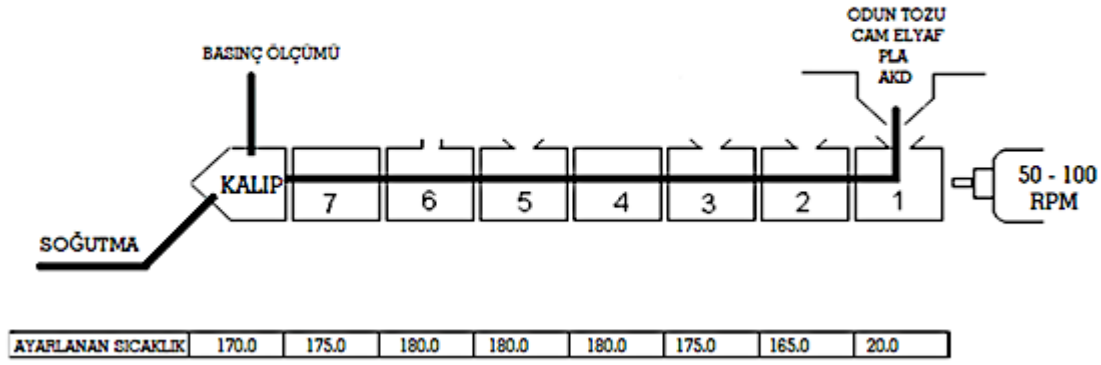
Kompozitlerin üretimi, ekstrüderden geçirilmesi, sıcak pres ile kalıplanması ve lazer kesimi ile standart test numunesi boyutlarına getirilmesi olmak üzere 3 aşamada gerçekleştirilmiştir.

4.2.2.1 Extrüder işlemi

Hazırlanan belirli varyasyonlardaki karışımlar, vakumlu etüvde içerisindeki nem miktarı uzaklaştırıldıkdan sonar, Gülnar Makina 16 mm çapında, 40 L/D çift vidalı ekstrüder (Şekil 4.6) yardımıyla PLA'nın erimesi referans alınarak belirlenen sıcaklıklarda ortalama 50-100 rpm hızında üretilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.6 : Çift vidalı ekstrüder.



Şekil 4.7 : Ekstrüder cihazının şematik gösterimi ve sıcaklık programı.

4.2.2.2 Pres ile kalıplama işlemi

Ekstrüderde kırılan ürünler 103 °C'de, 12 saat boyunca etüvde bekletildikten sonra 20 cm x 20 cm x 3,5 mm'lik kalıba koyularak, düz levha şeklinde Carver marka pres makinasında 190 °C'de 0,24 Mpa basınç altında 5 dakika bekletilerek düz levha olarak kalıplanmıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 : Presleme cihazı.

4.2.2.3 Kompozitlerin lazer kesim makinası ile kesilmesi

Elde edilen kompozit ürünlerin ASTM test standartlarına uygun olarak çekme ve eğme testlerine tabi tutulabilmesi için numuneler Kaya grup KG-960 markalı lazer kesim cihazı ile 10 mm/s hızında ve %90 güç kapasitesi şartlarında kesilmiştir (Şekil 4.9)



Şekil 4.9 : Lazer kesim cihazı.

4.3 Karakterizasyon

Biyokompozit levhalarının fiziksel özellikleri olarak yoğunluğuna, temas açısı ölçümüne, kalınlık artışı ve su alma oranına bakılmıştır. Mekanik özellikleri için ise çekme ve eğilme testleri yapılmış; çekme direnci, kopmada uzama miktarı, çekmede elastikiyet modulü, eğilme direnci ve eğilme elastikiyet modulü ölçülmüştür. Ayrıca kompozitlerin termal ve morfolojik özellikleri de belirlenmiştir.

4.3.1 Fiziksel testler

4.3.1.1 Yoğunluk

Ölçümler, BTÜ Mühendislik fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin yoğunluk ölçümleri ASTM D792 standartlarında belirtilen esaslara göre yapılmıştır. Deney örneklerinin kuru ağırlıkları normal hava şartlarında tartılmış, ardından örnekler bir batırıcı yardımı ile distile su içerisine tamamen daldırılarak sudaki ağırlıkları ölçülmüştür. Tüm kompozit örnekleri için aynı işlem gerçekleştirilmiştir ve Denklem 4.1'den yararlanarak yoğunlukları hesaplanmıştır.

$$\text{Yoğunluk}\ (\text{g/cm}^3) = d_S \times \frac{m_h}{m_S} \tag{4.1}$$

m_h=Örneğin hava ağırlığı (g)

m_S=Örneğin sudaki ağırlığı (g)

d_S=Su yoğunluğu (0.09975 g/cm^3)

4.3.1.2 Su alma oranı

Su alma oranları ASTM D1037 standartında belirtilen esaslara uygun olarak 50x50x5 (mm) boyutlarındaki örnekler üzerinde belirlenmiştir. Ölçümler BTÜ, Orman fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numunelerin ağırlıkları test süresince $\mp$ 0.01 g duyarlıklı terazi ile tartılmıştır. Ölçümler 2, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 saat aralıklarla, 2, 3, 4 haftalık sürelerde ve yaklaşık 3 ay süresince periyodik olarak yapılmıştır. Her sürenin sonunda, ölçüm için sudan çıkarılan numunelerin üzerindeki fazla su, temiz bir bez yardımı ile silinmiş ve ağırlıkları hassas terazide tartılmıştır. Tüm levha tipleri için, su alma oranı aşağıdaki Denklem 4.2'den yararlanılarak hesaplanılmıştır.

$$SA = \frac{m_y - m_k}{m_k} \times 100 \tag{4.2}$$

SA=Su alma oranı (%)
m_k=Örneğin ilk ağırlığı (g)
m_y=Örneğin suda bekletildikten sonraki ağırlığı (g)

4.3.1.3 Kalınlık artış oranı

Kalınlık artış oranı, TS EN 317 testinde belirtilen esaslara uygun olarak 50x50x5 (mm) ölçülerindeki numuneler üzerinde belirlenmiştir. Ölçümler BTÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölüm laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Numune kalınlıklarının tam orta noktalarından ∓ 0.01 mm duyarlıklı mikrometre ile ölçülmüştür. Örnekler 23 °C sıcaklıktaki distile su içerisinde, örneklerin üstünü 25 mm geçecek şekilde batması sağlanmıştır. Ölçümler 2, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 saat aralıklarla, 2, 3, 4 haftalık sürelerde ve yaklaşık 3 ay süresince periyodik olarak yapılmıştır. Bu süreler sonunda, ölçümden önce her numunenin yüzeyindeki su temiz bir bezle alınmış ve kalınlıkları hep aynı işaretlenmiş olan noktadan tekrar ölçülmüştür. Kalıklık artışları Denklem 4.3'deki formülasyondan yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$KA=\frac{e_y-e_k}{e_k}\times 100 \qquad (4.3)$$

KA=Kalınlık artış oranı (%)
e_y=Suda bekletilen örneklerin ağırlığı (mm)
e_k=İklimlendirilmiş örnek ağırlığı (mm)

4.3.1.4 Temas Açısı Ölçümü

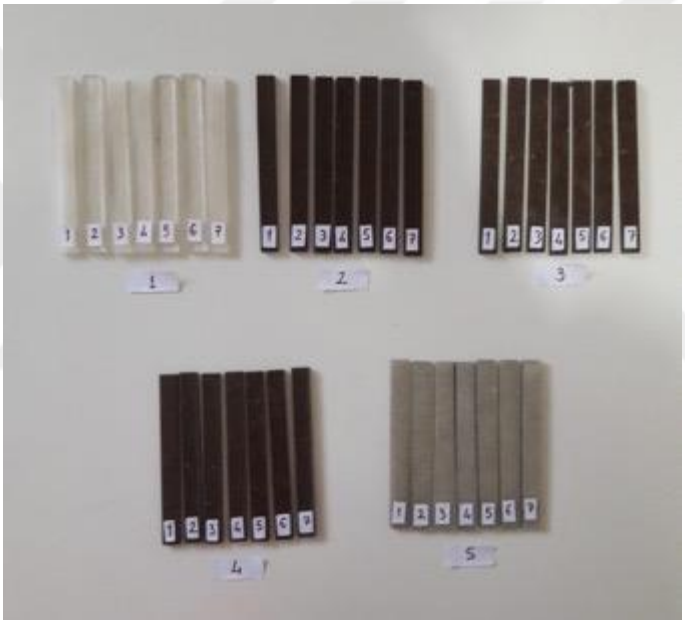
Kompozitlerin içerisine uyumlaştırıcı olarak AKD kullanılması sonucu, numune yüzeyindeki su absorbsiyon değişimini tespit etmek amacıyla temas açısı analizi BTÜ Merkez Laboratuvarından hizmet alımı yöntemiyle Biolin Scientific marka Thetaflex Temas Açısı Yüzey Gerilim Ölçüm Cihazı ile yapılmıştır. Numunelerin düz olan yüzeylerine 5 µl distile su damlacığının temasıyla denge durumuna ulaştığı zamandaki sıvı damlasının statik durumu anındaki açı hesaplanmıştır. Bu şekilde kompozitlerin yüzeyinin ıslanıp ıslanmayacağı, sıvının ve sıvı ile katı arasındaki moleküler kuvvetlerin nispi büyüklüklerine bakılarak ölçülmüştür. Sıvının katı maddeye girdiği açı olan, temas açısı (θ) ölçülerek, sıvının katı bir yüzey üzerinde ıslanabilirliği ya da hidrofobikliği karakterize edilmiştir.

4.3.2 Mekanik testler

Kompozit levhalarının mekanik özellikleri; çekme ve eğilme testleri ile belirlenmiştir. Testler BTÜ, Orman Endüstri Mühendisliği laboratuvarlarında, Amerikan Standartları(ASTM) baz alınarak yapılmıştır.

4.3.2.1 Eğilme testi

ASTM D790 standardına uygun olarak boyutları 5x13x120 mm olacak şekilde hazırlanan 7'şer adet test örnekleri iklimlendirildikten sonra SHIMADZU AG-IC Universal Test cihazında eğilme özelliklerine bakılmıştır. Test hızı 2 mm/dk alınarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin yerleştirildiği dayanaklar arasındaki açıklık 80 mm olarak ayarlanmıştır.



Şekil 4.10 : Eğilme testi numuneleri.

Kompozitlerin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modulü Denklem 4.7 ve Denklem 4.8'den yararlanılarak universal test makinasına ait bir programla otomatik olarak hesaplanmıştır.

Eğilmede elastikiyet modulü;

$$E=\frac{F\times l^3}{4\times b\times d^3\times \Delta}\,(N/mm^2) \qquad (4.7)$$

F=Deformasyonu sağlayan kuvvet (N)

l=Dayanak noktaları arasındaki mesafe (mm)

b=Örnek genişliği (mm)

d=Örnek kalınlığı (mm)

Δ=Eğilme miktarı (mm)

Eğilme direnci;

$$\sigma_e = \frac{3\times F\times L}{2\times B\times d^2}\,(\mathrm{N/mm^2}) \qquad (4.8)$$

F=Kırılma anındaki maksimum kuvvet (N)

L=Dayanak noktaları arasındaki açıklık (mm)

d=Örnek kalınlığı (mm)

b=Örnek genişliği (mm)

4.3.2.2 Çekme testi

ASTM D790-92 standardına göre boyutları 5x13x165 mm olacak şekilde hazırlanan 7'şer adet test örnekleri iklimlendirildikten sonra SHIMADZU AG-IC Universal Test cihazında çekme testi yapılmıştır. Test hızı 4 mm/dk alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.11 : Çekme testi düzeneği.

Belirlenen oranlarda hazırlanan numunelerin, çekmede elastikiyet modulü, çekme direnci ve yüzde kopma uzaması aşağıdaki eşitlikler (Denklem 4.4, 4.5 ve 4.6) esas alınarak otomatik olarak bilgisayar programı ile hesaplanmıştır.

Çekmede elastikiyet modulü;

$$E=\frac{\delta_{çd}}{\varepsilon}\,(N/mm^2) \tag{4.4}$$

E=Çekmede elastikiyet modulü (N/mm^2)

$\delta_{çd}$=Çekme Direnci (N/mm^2)

ε=Kopma esnasında oluşan birim uzama

Çekme Direnci;

$$\delta_{çd}=\frac{F_{max}}{A}\,(N/mm^2) \tag{4.5}$$

$\delta_{çd}$=Çekme direnci (N/mm^2)

F_{max}=Kırılma anındaki maksimum kuvvet (N)

A=Örnek enine kesit alanı (mm^2)

Kopmada uzama miktarı;

$$\varepsilon=\frac{\Delta L}{L_0}\times 100\ (\%) \tag{4.6}$$

ΔL=Birim uzama (mm)

L_0=Örnek boyu (mm)

ε=Kopmada uzama miktarı (%)

4.3.3 Termal Özelliklerin Belirlenmesi

Kompozitlerin termal özellikleri için TGA, DTG analizleri BTÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölüm laboratuvarlarında, HDT analizleri BTÜ, Merkezi araştırma laboratuvarlarında, ısıl iletkenlik özellikleri ise Lif ve Polimer Mühendisliği Bölüm laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

4.3.3.1 Termogravimetrik analiz (TGA) ve Türev termogravimetrik analiz (DTG)

TGA'da numunelerin ağırlığının sıcaklık ve zamana göre değişimi termal kararlılığı ve bozunma sıcaklığıyla ilgili bilgi verir. DTG ise sıcaklık ve zamana bağlı bu değişimin birinci türevi alınmasıyla elde edilen analiz sonucudur. Kompozit örneklerinden alınan parçalar laboratuvar tipi Willer değirmeninde öğütülürek, Hitachi

Hi-Tech STA7200 marka termogravimetrik analizör cihazına konulmuştur. Azot atmosferi (20 ml/dk) ortamında gerçekleştirilen analiz, oda sıcaklığından başlayarak 800 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızında yapılmıştır. Elde edilen TGA sonuçları ile numunelere ait sıcaklık ve buna bağlı kütle kaybı (%) eğrisinin türevi bir bilgisayar programı aracılığı ile alınarak DTG eğrisi hesaplanmıştır. DTG eğrisi ile de numunelerin bozunma sıcaklıkları tespit edilmiştir.

4.3.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analiz

DSC analizleri, numunelerin kristalizasyon derecesini, camsı geçiş noktasını ve erime sıcaklığını, belirlemek için ASTM D3418 standardına göre BTÜ merkez laboratuvarından hizmet alımı yöntemiyle yapılmıştır. Analizler 20 ml/dk azot akış hızı altında 10 °C/dk ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 200 °C'ye kadar ve 10 °C/dk soğutma hızı ile 200 °C'den oda sıcaklığı arasında gerçekleştirilmiştir.

4.3.3.3 Termomekanik özellikler – Yük altında eğilme sıcaklığı (HDT)

Termomekanik özelliklerinin belirlenmesi için her gruptan 2'şer adet örnekler ASTM D648 standartına uygun olarak test cihazına konulmuştur. Örneklerin yük altında gösterdikleri eğilme sıcaklıkları tespiti 120 °C/saat ısıtma hızı ve 0,46 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir.

4.3.3.4 Isıl iletkenlik özelliklerinin belirlenmesi

Numunelerin ısıl iletkenlik özellikleri ASTM C-518 standartına uygun olarak numuneler (Şekil 4.12) hazırlanmıştır. Ölçüm için FOX 314 Laser Comp test cihazı kullanılmıştır. Test cihazının alt ve üst plaka sıcaklığı sırasıyla 10 °C ve 30 °C olarak ayarlanmıştır.



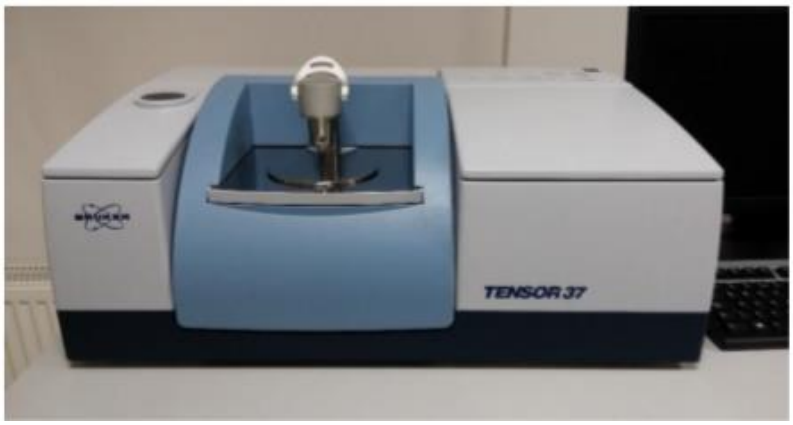
Şekil 4.12 : Preslenmiş ısıl iletkenlik numuneleri.

4.3.4 Morfolojik özelliklerin belirlenmesi

Çekme testi yapılan numunelerin yüzey ve ara kesitinde oluşan yapısal değişim ve bu değişimin morfolojik etkisi, BTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarlarında, SEM görüntülerinin eldesi ile gerçekleştirilmiştir. SEM analizi ZEISS markalı cihaz ile 15.00 kV voltaj değerinde ve 100 X-1,5K X ölçekleri arasında yapılmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri ve mekanik test sonuçları birlikte değerlendirilmiştir.

4.3.5 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopik Analizi (FTIR)

Biyokompozitlerin kimyasal yapısında oluşan değişimler 4000 - 400 cm^{-1} dalga boyları arasında 4 cm^{-1} çözünürlüğe sahip FTIR spektrumları ile incelenmiştir. FTIR spektroskopisi için, universal ATR aksesuarı olan Bruker marka Tensor 37 cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.13). Analizler, BTÜ Orman Endüstri Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.13 : Bruker Tensor 37 FTIR cihazı.

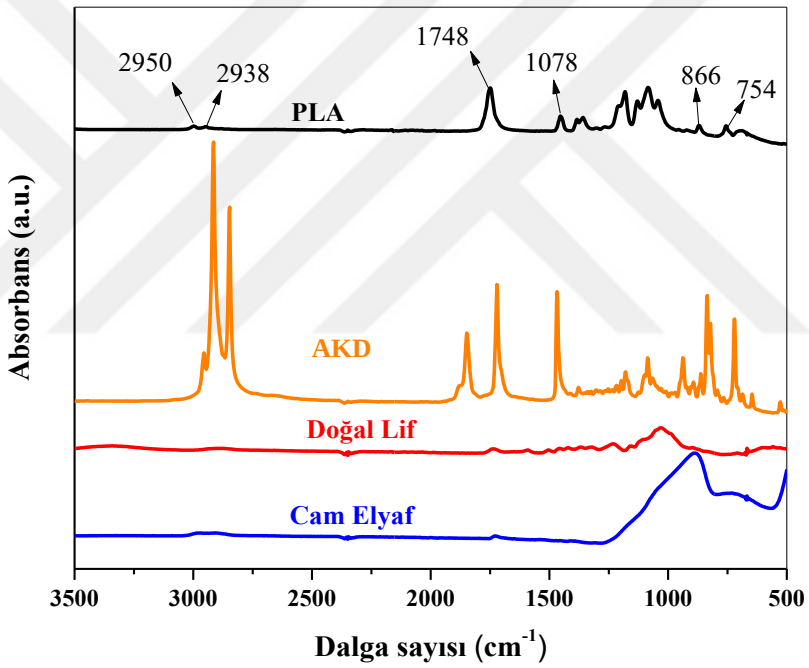
4.3.6 İstatistiksel analiz

Üretilen kompozit gruplarının mekanik ve fiziksel özelliklerine ait sonuçlar SPSS 21.0 software paket programı kullanılarak çoğul varyans analizi ve Duncan homojenlik testi ile istatistiksel açıdan değerlendirilmiştir. Fiziksel özelliklerden uzun süreli su alma ve kalınlık artış oranı sonuçları çoğul varyans analizinin tekrarlı ölçümler (repeated measure) testi ile gerçekleştirilmiş olup, ayrıca sürenin etkisi belirlenmemiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

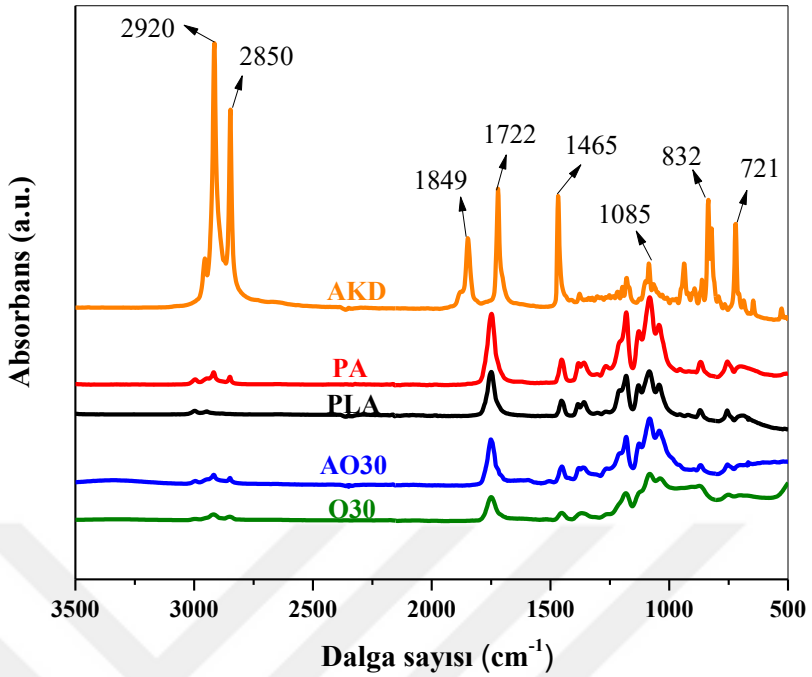
5.1 FTIR Analizine Ait Bulgular

PLA, cam elyaf, odun lifleri ve AKD arasındaki kimyasal bağın yapısı FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. Kompozit örneklerine ait FTIR spektrumları Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'de verilmiştir.

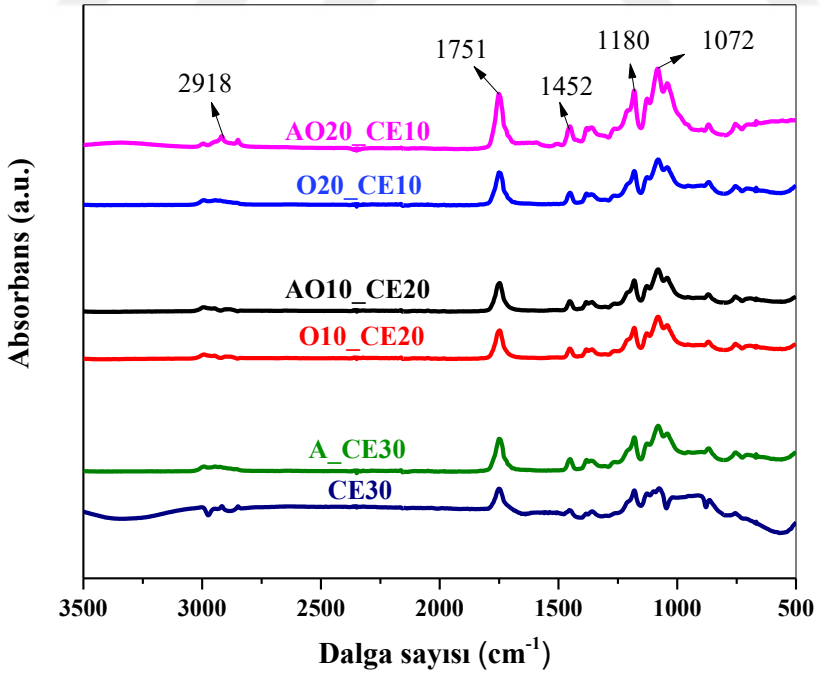


Şekil 5.1 : Hammaddelerin FTIR spektrumları.

Şekil 5.1'de; -CH_3 asimetrik, -CH_3 simetrik ve C-O için, PLA spektrumundaki karakteristik absorbsiyon pikleri sırasıyla 2950, 2938 ve 1078 cm^{-1} bandındadır. Karbonil grubuna (C=O) ait, 1748 cm^{-1}'deki gerilmeden kaynaklı kuvvetli pik görülmektedir. PLA'nın kristal ve amorf fazları, 866 ve 754 cm^{-1}'deki piklerde görülmektedir. Bu karakteristik pikler literatür ile uyum göstermektedir (Wang ve diğ, 2008).



Şekil 5.2 : AKD ilaveli doğal lif katkılı PLA kompozitlerin FTIR spektrumları.



Şekil 5.3 : AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin FTIR spektrumları.

AKD'nin karbonil grubu (C=O) ve odunun hidroksil (OH) grupları arasında β- keto ester bağı oluşturması esterifikasyon olarak tanımlanır. Ester bağı 1690-1760 cm^{-1} arasında görülmektedir (Güler ve diğ, 2015).

Şekil 5.2'de, 1722 cm^{-1}'deki karbonil gruplarının (C=O) IR absorbsiyon bantlarındaki değişikliğe bakıldığında, AKD ilavesi ile karbonil grubuna ait bağlarda, absorbans seviyesinin arttığı görülmektedir. Örneğin %30 doğal lif katkılı PLA kompozite (O30) AKD ilavesiyle, kompozitin (AO30) karbonil (C=O) grubu pik şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumun; selülozun AKD ile kimyasal bağ yapmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Benzer şekilde Şekil 5.3'de AKD'li kompozitlerde, doğal lif oranı arttıkça karbonil (C=O) grubuna ait pik şiddetindeki artış daha belirgin bir biçimde gözlemlenmiştir. AKD ilavesi ile karbonil (C=O) pik şiddetindeki artış çok küçük olmasına rağmen, AKD ile selüloz arasındaki ester bağının varlığını desteklemektedir. Seo vd. (2008) yaptıkları çalışmada, AKD'nin karbonil (C=O) grubunun, selülozun hidroksil (-OH) grupları ile arasında ester bağı kurulabileceğini göstermişlerdir (Seo ve diğ, 2008).

5.2 Yoğunluk Analizine Ait Bulgular

AKD ilavesiz / AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin yoğunluk analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1: Kompozitlerin yoğunluk değerleri.

Numune	Katkı maddesi (%)	Yoğunluk (g/cm^3)
PLA	0	1,22 ±0,01
O30	10	1,27 ±0,01
O20_CE10	20	1,32 ±0,02
O10_CE20	30	1,39 ±0,01
CE30	40	1,45 ±0,01
PA	4	1,20 ±0,01
AO30	14	1,24 ±0,02
AO20_CE10	24	1,29 ±0,01
AO10_CE20	34	1,35 ±0,02
A_CE30	44	1,42 ±0,01

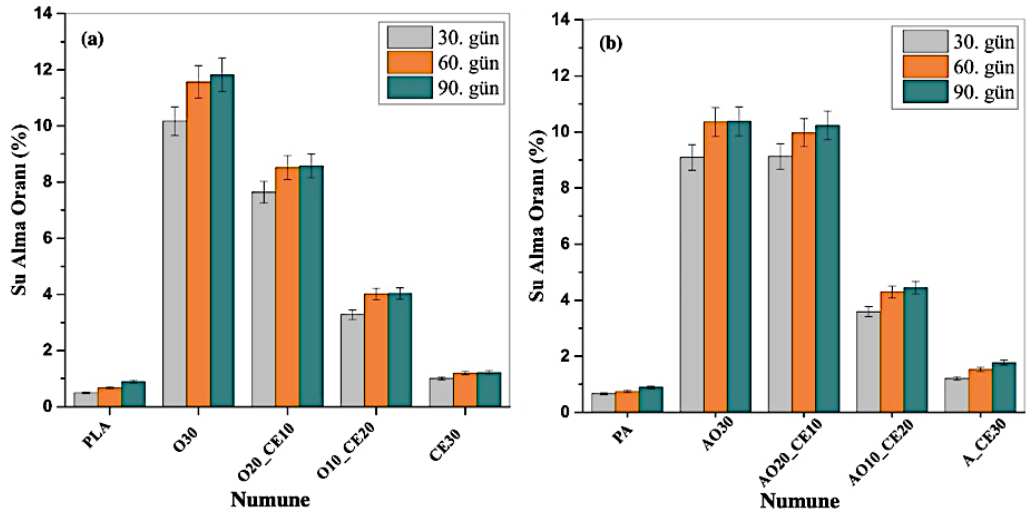
Saf PLA kompozit levhaların yoğunluğu 1,227 g/cm^3 olarak ölçülmüştür. Matrise odun unu ilavesiyle birlikte kompozitlerin yoğunluğu 1,270 g/cm^3 olarak bir miktar artış göstermiştir. Benzer artış AKD ilaveli PA-AO30 numaralı kompozit örnekleri arasında da gözlemlenmiştir.

Genel olarak kompozitlerin cam elyaf oranı arttıkça, yoğunluk değerlerinin arttığı görülmektedir. Varyasyonlar arasında yoğunluğu en yüksek olan CE30 kompoziti, AKD'siz gruba aittir ve yoğunluğu 1,458 g/cm^3 'tür. AKD katkılı kompozitleri arasında yoğunluğu en yüksek olan kompozit ise 1,428 g/cm^3 ile %30 cam elyaf katkılı PLA (A_CE30) varyasyonudur.

AKD ilavesiyle birlikte aynı varyasyonların yoğunluk değerlerinde azalış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Örneğin; %30 doğal lif katkılı PLA kompozitin (O30) yoğunluğu 1,27 g/cm^3 olarak gerçekleşirken, AKD ilaveli %30 doğal lif katkılı PLA kompozitin (AO30) yoğunluk değeri 1,24 g/cm^3 olarak ölçülmüştür. Hem cam elyaf hem de doğal lif takviyeli kompozitlere AKD ilavesi neticesinde kompozit yoğunluğunun azalması, AKD tarafından oluşan matris içerisindeki ara yüzey boşlukları ve doğal lif ile matris arasında bağlanmayı azaltan doğal lifin gözenekli yapısı ile açıklanabilir. Benzer sonuçlar literatürde rapor edilmektedir (Guo, 2020; Caylak ve diğ, 2021).

5.3 Su Alma Oranı

AKD ilavesiz / AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf takviyeli PLA kompozitlerinin su alma oranları Şekil 5.4'de verilmiştir. Ölçümler 2, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 saat aralıklarla, 2, 3, 4 haftalık sürelerde ve yaklaşık 3 ay süresince periyodik olarak her numune için ayrı ayrı ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları 30., 60. ve 90. günler baz alınarak grafik halinde verilmiştir. Kompozitlerin su alma oralarına ait çoğul varyans analizi sonuçları Çizelge 5.2'de ve lif takviye oranlarına göre homojenlik grupları Çizelge 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.4 : Doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin su alma oranı; a)AKD'siz b)AKD'li.

Çizelge 5.2 : Kompozitlerin su alma oranlarına ait çoğul varyans analizi sonuçları

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F - Hesap	Önem Düzeyi
Lif Takviyesi	1438,019	4	359,505	213,245	***
AKD	,935	1	,935	,555	,465
Lif Takviyesi * AKD	17,971	4	4,493	2,665	,062
Hata	33,718	20	1,686		

p<0,05 ise *, p<0,01 ise **, p<0,001 ise *** olarak gösterilmiştir.

Çoğul varyans analizi sonucuna göre; kompozitlerin su alma oranları için lif takviyesinin %0,1 hata payı ile önemli, AKD kullanımının ve bu faktörlerin karşılıklı etkilerinin %5 hata payı ile önemsiz olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.3 : Kompozitlerin lif takviye oranlarına göre su alma oranlarına ait homojenlik grupları.

Lif Takviye Oranı	Su alma oranı - HG
-	a
%30 Odun	d
%20 odun + %10 cam elyaf	b
%10 odun + 20 cam elyaf	c
%30 cam elyaf	a

Şekil 5.4'de, AKD'siz kompozitler için su alma oranları, %0,9 ile %11,9 arasında değişmiştir. En düşük su alma değerini, 90 gün sonunda %0,9'luk ağırlık artış ile saf

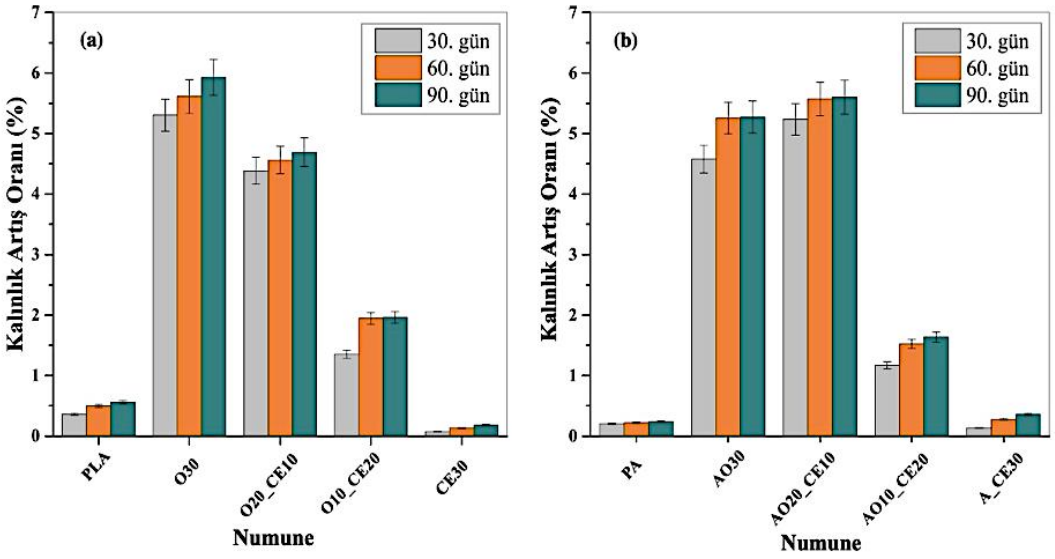
PLA numuneleri gösterirken, en fazla artışı ise %11,9 ile O30 biyokompoziti göstermiştir. Bu durum, doğal liflerin suyu seven serbest hidroksil grupları içeren selüloz, hemiselüloz ve lignine sahip yapısından kaynaklanmaktadır, bu nedenle bu lifler suya karşı duyarlıdır (Najafi ve diğ, 2012). Serbest hidroksil grupları, lif hücre duvarındaki su molekülleri ile hidrojen bağı yoluyla kolaylıkla etkileşime girer (Ismail ve diğ, 2003).

AKD ilavesiz doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerde su alma oranı, polimer matristeki doğal lif miktarındaki artışa ve cam elyaf oranındaki azalışa paralel olarak arttığı görülmektedir. Örneğin; 30 gün sonunda su alma oranlarına bakıldığında, %10 doğal lif ve %20 cam elyaf katkılı PLA kompozitin (O10_CE20) su alma oranı %3,3 iken %20 doğal lif ve %10 cam elyaf katkılı PLA (O20_CE10) kompozitinin su alma oranı %7,6'ya yükselmiştir. Bu durum, PLA'nın ve doğal lifin hidrofilik, cam elyafın hidrofobik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hidrofobik (su sevmeyen) malzemeler, yapısal olarak su alma eğilimde değillerdir ve su alma sınırlarının ötesine geçemezler, ancak biyopolimerlerin ve doğal lifin hidrofilik doğası suyu kolayca emer (Stokke ve diğ, 2003). Öte yandan, matris içerisinde cam elyaf oranının artmasıyla birlikte su alma miktarının azalması, hidrofilik karakterdeki doğal elyafın, cam elyaf ile uzaklaştırılmasına atfedilebilir.

AKD ilaveli kompozitlerin su alma oranları %0,9 ile %10,36 arasında değişmiştir. Doğal lif takviyeli (%30) PLA kompozitin (O30) su alma miktarında, AKD ilavesiyle birlikte %12,8'lik bir iyileşmenin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu durumun, AKD ve doğal lif arasındaki uyumluluk nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Elde edilen bulgulara göre AKD'nin doğal lif katkılı PLA kompozitlerin su absorbsiyonunun azalmasında etkili olduğu söylenebilir.

5.4 Kalınlık Artış Oranı

AKD ilavesiz / AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerinin kalınlık artış oranları Şekil 5.5'de verilmiştir. Ölçümler 2, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 saat aralıklarla, 2, 3, 4 haftalık sürelerde ve yaklaşık 3 ay süresince periyodik olarak her numune için ayrı ayrı yapılmıştır. Ölçüm sonuçları 30. 60. 90. günler baz alınarak grafik halinde verilmiştir. Kalınlık artış oralarına ait çoğul varyans analizi sonuçları Çizelge 5.4'de ve lif takviye oranlarına göre homojenlik grupları Çizelge 5.5'de gösterilmiştir.



Şekil 5.5 : Doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin kalınlık artış oranı; a)AKD'siz, b)AKD'li.

Çizelge 5.4 : Kompozitlerin kalınlık artış oranlarına ait çoğul varyans analizi sonuçları.

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F - Hesap	Önem Düzeyi
Lif Takviyesi	450,896	4	112,724	61,599	***
AKD	,007	1	,007	,004	,950
Lif Takviyesi * AKD	6,162	4	1,541	,842	,515
Hata	36,599	20	1,830		

p<0,05 ise *, p<0,01 ise **, p<0,001 ise *** olarak gösterilmiştir.

Çoğul varyans analizi sonucuna göre; kompozitlerin kalınlık artış oranları için lif takviyesinin %0,1 hata payı ile önemli, AKD kullanımının ve bu faktörlerin karşılıklı etkilerinin %5 hata payı ile önemsiz olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.5 : Kompozitlerin lif takviye oranlarına göre kalınlık artış oranlarına ait homojenlik grupları.

Lif Takviye Oranı	Kalınlık artış oranı - HG
-	a
%30 Odun	c
%20 odun + %10 cam elyaf	c
%10 odun + 20 cam elyaf	c
%30 cam elyaf	a

Şekil 5.5 (a)'ya bakıldığında, AKD'siz numunelerin kalınlık artış oranındaki belirgin artış, 30 gün sonunda görülmüştür. 30 gün sonunda saf PLA kompozitlerinin kalınlık miktarı %0,36'lık bir artış gösterirken matrise doğal lif (%30) takviyesi ardından kompozitlerin (O30) kalınlık artış oranı %5,3'e yükselmiştir. Kalınlık oranındaki en az artış ise %0,07 ile %30 cam elyaf takviyeli numunelerde (CE30) ölçülmüştür.

Doğal lif oranın kalıklık artış oranına etkisi incelendiğinde, 90 gün sonunda en yüksek kalınlık artış oranı %5,92 ile %30 doğal lif takviyeli PLA kompozitlerde (O30) görülürken, en düşük kalınlık artışı %1,96 ile %10 doğal lif ve %20 cam elyaf katkılı PLA kompozitlerde (O10_CE20) görülmüştür. Kompozitteki doğal lif oranı arttıkça, su moleküllerine karşı duyarlı hidroksil gruplarına bağlı olarak absorblanan su miktarı ve numunelerin kalınlıkları artış göstermiştir. Bu nedenle en yüksek su alma oranı ve kalınlık artış oranı doğal lif oranının en yüksek olduğu numunelerde gözlemlenmiştir. Matris içerisindeki doğal lif miktarının artması ile hidrofilik selüloz miktarı artacağı için kompozitlerin su alma miktarı ve boyutları artar (Karina ve diğ, 2008).

Ayrıca levhaların kalınlık artış oranları suda bekleme süresinin artmasıyla beklenildiği gibi bir miktar artış göstermiştir. Ancak kompozitlerde 60 günlük süreden sonraki ölçümlerde kalınlık artışı 30 gün sonundaki ölçümlere kıyasla daha az artış görülmektedir. Bunun sebebi ise kompozitin su alma kapasitesini doldurması ve doyum noktasına ulaştığı düşünülmektedir.

Şekil 5.5 (b) incelendiğinde, genel olarak AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin kalınlık artış oranı, 30 gün sonunda, AKD ilavesiz kompozitlere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Doğal lif katkılı PLA kompozitlerin kalınlık artış oranına AKD'nin etkisine bakıldığında; kalınlık oranı değişiminde en fazla farkın doğal lif katkılı varyasyonlarda olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin, AKD ilaveli %30 doğal lif katkılı PLA kompozitinin kalınlık artış oranının, AKD ilavesiz %30 doğal lif katkılı PLA kompozitin kalınlık artış oranına göre nispeten %10 civarında daha az olduğu görülmektedir. Bu düşüşün sebebi PLA ve odunun hidrofilik yapısının AKD ilavesi ile hidrofobik karakter kazanması olarak değerlendirilebilir.

Diğer taraftan, AKD ilaveli %20 doğal lif ve %10 cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin (AO20_CE10) ve AKD ilaveli %30 cam elyaf katkılı PLA kompozitlerinin (A_CE30) 90. günün sonundaki kalınlık artış oranlarının ise AKD ilavesiz aynı orandaki varyasyonlara göre üretilen kompozitlerin kalınlık artış oranlarından daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Özellikle AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerde görülen bu boyutsal değişimdeki artış, kompozitlerdeki lif-matris

arayüzünün birbiriyle uyum sağlamamasına, bu sebeple AKD'nin kimyasal bağ yapma etkisini azaltmasına bağlanabilir. Şekil 5.20 ve Şekil 5.22'de AKD'nin polimer matris içerisinde dağılmadan parçacık halinde kaldığını ve matriste bağ yapmadığını gösteren SEM görüntüleri bu durumu desteklemektedir.

5.5 Temas Açısı Sonuçları

AKD ilavesiz / AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin temas açısı sonuçları Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.6 : Kompozitlerin temas açısı ölçüm sonuçları.

Saf PLA ve AKD içermeyen doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin (PLA, O30, O20_CE10, O10_CE20 ve CE30) temas açıları sırasıyla 68,08°, 53,50°, 90,70° 76.50° ve 61.2° olarak ölçülmüştür. Ağırlıkça %4 AKD ilavesiyle saf PLA ve doğal lif ve cam elyaf katkılı kompozitlerin (PA, AO30, AO10_CE20 ve A_CE30) temas açıları sırasıyla 88,01°, 82,68°, 116,63° ve 109,68°'ye arttığı gözlemlenmiştir. Katkı maddelerinin oranlarına göre temas açılarındaki bu artış, doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin uyumluluğunun %4 AKD ilavesi ile başarılı bir şekilde iyileştirildiğini ve su iticiliği artırdığını göstermektedir.

Öte yandan, %20 doğal lif ve %10 cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin (AO20_CE10) temas açısı AKD ilavesi ile 90,70°'den 86,75°'e düşmüştür. Bu düşüşün nedeni katkı maddelerinin oranlarına göre %20 doğal lif ve %10 cam elyaf katkılı PLA kompozitin içerisine AKD ilavesiyle birlikte, AKD'nin matris içerisindeki reaktivitesinin azalarak zayıf bir uyumluluk göstermesine atfedilebilir. Aynı zamanda bu uyumsuzluk %20 doğal lif ve %10 cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri ile de desteklenmektedir (Şekil 5.20).

5.6 Mekanik Testlere Ait Bulgular

ASTM D-638 ve ASTM D-790 standartlarına göre 7 tekrarlı yapılan çekme testi ve eğme testi sonuçları sırasıyla çekme özellikleri ve eğilme özellikleri başlığı altında incelenmiştir.

5.6.1 Eğilme özellikleri

Çizelge 5.6'da AKD ilavesiz odun lifi ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerinin eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modulü verilmiştir.

Çizelge 5.6 : AKD ilavesiz doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin eğilme özellikleri.

Numune	Eğilme Direnci (MPa)	Eğilmede Elastikiyet Modülü (MPa)
PLA	59,09 ± *5,15**	3126,71 ± *93,07*
O30	30,08 ± *4,26*	4177,1 ± *408,54*
O20_CE10	32,8 ± *4,93*	4786,9 ± *661,63*
O10_CE20	58,04 ± *2,81*	5774,3 ± *315,47*
CE30	59,7 ± *6,27*	5654,3 ± *315,47*

*İtalik olarak gösterilen değerler standart sapma değerleridir.

Kompozitlerin eğilme testi sonuçlarına bakıldığında PLA matrisine doğal lif eklenmesiyle birlikte, O30 kompozitinin eğilme direnci, saf PLA'ya göre yaklaşık %50 azaldığı gözlemlenmiştir. Doğal lif ve polimer matrisi arasındaki uyum / uyumsuluk kompozitlerin mekanik özelliklerini doğrudan etkilemektedir (Klyosov, 2007). Doğal lif takviyesi ile kompozitin eğilme direncindeki düşüşün, doğal lif ve PLA arasındaki arayüzey etkileşimi ve yapışmanın yetersiz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Matris içerisindeki doğal lif yerine eklenen cam elyaf oranı ile kompozitlerin eğilmede direnci ve eğilmede elastikiyet modulü değerleri arasında da lineer bir bağlantı gözlenmiştir. Kompozite cam elyaf ilavesiyle kompozitlerin eğilme direncinin ve eğilmede elastikiyet modüllerinin arttığı görülmektektedir. Örneğin, eğilme modulü 3126,71 MPa olan saf PLA'ya nazaran CE30 kompozitinin eğilme modülü 5654,3 MPa ile %80 arttığı görülmüştür. Bu, lif içeriğinin artmasıyla malzemenin rijitliğinin arttığının göstergesidir. Dolgu maddesi, polimer matristen daha sert ise, viskoziteyi arttıracak ve elastik tepkiyi yani sünekliği azaltacaktır. Bu nedenle, güçlendirilmiş kompozit, saf polimer matristen daha sert hale gelir (Manta ve diğ, 2019).

Çizelge 5.7'de AKD ilaveli PLA/odun/cam elyaf kompozitlerinin eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modulü değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.7 : AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin eğilme özellikleri.

Numune	Eğilme Direnci (MPa)	Eğilmede Elastikiyet Modülü (MPa)
PA	65,94 ± *6,81**	2917,56 ± *354,05*
AO30	46,37 ± *5,28*	3656,26 ± *235,68*
AO20_CE10	35,62 ± *1,45*	3551,98 ± *92,46*
AO10_CE20	53,24 ± *2,07*	3944,98 ± *61,01*
A_CE30	47,61 ± *1,55*	3665,71 ± *237,95*

*İtalik olarak gösterilen değerler standart sapma değerleridir.

Genel olarak kompozitlerin, takviye malzemesi olarak cam elyafın bulunmadığı kompozit formülasyonlarında AKD'nin eğilme direnci üzerinde, özelllikle %30 doğal lif katkılı AO30 grubunda %54 lük bir artışa neden olduğu görülmüştür. Yüksek erime noktasına sahip cam elyafın, düşük bir erime noktasına sahip AKD ile uyum sağlayamadığı ve matris içerisinde homojen bir dağılım göstermesini engellediği sonuç olarak da oluşan boşlukların eğilme direncinde azalmaya neden olduğu kanısına

varılmıştır. SEM görüntülerinde AKD kullanılarak üretilen cam elyaf katkılı kompozitlerde boşluklu yapı ve lif kümelenmelerinin saptanması bu sonucu doğrulamaktadır.

Ancak AKD varlığında tüm varyasyonlar için kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülü değerleri azalmıştır. AKD'nin, vaks gibi bazı kimyasal bileşiklerin de sahip olduğu gibi 50 °C civarında bir erime noktasının olması (Karademir, 2002), kompozitlerin viskozitesini düşürerek esnekliğin artmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Kompozitlerin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modulü özelliklerine ait etkilerinin anlamlı olup olmadığını belirlemek için çoğul varyans analizi yapılmıştır. Çoğul varyans analiz sonuçları Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9'da verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, AKD'li ve AKD'siz gruplar arasında eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modulünde istatistiksel açıdan önemli derecede bir değişim olduğu ortaya çıkmıştır.

Çizelge 5.8 : Kompozitlerin eğilme direnci özelliklerine ait çoğul varyans analizi sonuçları.

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F - Hesap	Önem Düzeyi
Lif Takviyesi	3553,077	4	888,269	10,486	***
AKD	4,045	1	4,045	,048	ÖD
Lif Takviyesi * AKD	1422,772	4	355,693	4,199	**
Hata	4235,612	50	84,712		
Toplam	152542,558	60			

p<0,05 ise *, p<0,01 ise **, p<0,001 ise *** olarak gösterilmiştir.

Çoğul varyans analizi sonucuna göre; kompozitlerin eğilme direnci için lif takviyesinin %0,1 hata payı ile önemli, AKD kullanımının %5 hata payı ile önemsiz olduğu ve bu faktörlerin karşılıklı etkilerinin %1 hata payı ile önemli olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.9 : Kompozitlerin eğilmede elastikiyet modulü özelliklerine ait çoğul varyans analizi sonuçları.

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F - Hesap	Önem Düzeyi
Lif Takviyesi	16890264,745	4	4222566,186	11,328	***
AKD	19466505,532	1	19466505,532	52,222	***
Lif Takviyesi * AKD	4321561,158	4	1080390,289	2,898	**
Hata	18638178,601	50	372763,572		
Toplam	1053843664,834	60			

p<0,05 ise *, p<0,01 ise **, p<0,001 ise *** olarak gösterilmiştir.

Çoğul varyans analizi sonucuna göre; eğilmede elastikiyet modulü için lif takviye madde (cam elyaf ve odun unu) kullanım oranlarının ve AKD'nin etkilerinin %0,1 hata payı ile önemli, bu faktörlerin karşılıklı etkilerinin %1 hata payı ile önemli olduğu belirlenmiştir.

Duncan testi ile belirlenen levhaların lif takviye oranlarına göre eğilme özelliklerine ait homojenlik grupları Çizelge 5.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.10 : Kompozitlerin lif takviye oranlarına göre eğilme özelliklerine ait homojenlik grupları.

Lif Takviye Oranı	Eğilme Direnci - HG	Eğilmede Elastikiyet Modulü - HG
-	a	b
%30 Odun	b	a
%20 odun + %10 cam elyaf	b	a
%10 odun + 20 cam elyaf	a	a
%30 cam elyaf	a	a

5.6.2 Çekme özellikleri

Çizelge 5.11'de AKD ilavesiz odun lifi ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerinin çekme direnci, çekmede elastikiyet modulü, (%) kopmada uzama miktarı verilmiştir.

Çizelge 5.11: AKD ilavesiz doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin çekme özellikleri.

Numune	Çekme Direnci (MPa)	Çekmede Elastikiyet Modülü (MPa)	Kopmada Uzama Miktarı (%)
PLA	24,47 ± *3,26**	1857,01 ± *163,74*	1,69 ± *0,27*
O30	16,66 ± *3,46*	2283,59 ± *159,98*	1,16 ± *0,38*
O20_CE10	17,59 ± *2,26*	2235,72 ± *145,91*	1,09 ± *0,11*
O10_CE20	25,80 ± *1,37*	2421,82 ± *167,92*	1,55 ±*0,11*
CE30	25,94 ± *1,11*	2703,42 ± *435,31*	1,58 ±*0,08*

*İtalik olarak gösterilen değerler standart sapma değerleridir.

Literatür taramasına göre saf PLA'nın çekme direnci 29 MPa ile 47 MPa arasındadır (Rajan ve diğ, 2018; Yusoff ve diğ, 2016). Elde ettiğimiz sonuçlara bakıldığında saf PLA'nın çekme direncinin 24,47 MPa literature kıyasla daha düşük ölçüldüğü gözlemlenmiştir. Bunun temel sebebinin, üretim prosesinde uygulanan ara işlemlerin (ekstrüder, sıcak pres) çok olmasından dolayı polimerin zincir yapısında meydana gelen değişikliklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumun mekanik özellikler üzerinde negatif etki oluşturduğu kanısına varılmaktadır.

PLA matrisine doğal lif eklenmesiyle birlikte, O30 kompozitinin çekme direnci, saf PLA'ya göre %32 azalmıştır. Doğal liflerin polimer matrise takviye edilmesi, bir uyumlaştırıcı kullanılmadığında, doğal liflerin hidrofilik karakterinden dolayı kompozitlerin mekanik dayanımlarının kaybına neden olabilir (Dönmez Çavdar ve diğ, 2017). Bu sebeple doğal lif takviyeli kompozit numunelerinin çekme direncindeki düşüşün, doğal lif ve PLA arasındaki yetersiz arayüzey yapışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Matris içerisine, cam elyaf eklenmesi ile birlikte, kompozitlerin çekme özelliklerinde iyileşme görülmektedir. En yüksek çekme direnci değeri 25,94 MPa ve çekmede elastikiyet modulü değeri 2703 MPa ile CE30 kompoziti göstermektedir. Cam elyaf

ve PLA matrisi arasındaki yük transfer niteliği, kompozitlerin mekanik mukavemeti ile yakından ilişkilidir (Rowell ve diğ, 1997; Zhandarov ve diğ, 2001). Literatürle uyumlu olduğu düşünülen cam elyafın oduna göre daha iyi sonuç vermesi, kompozit malzemeye uygulanan yükün, lif-matris arayüzünde daha kolay transfer edilebildiği ve cam elyafın dayanımının odundan yüksek olması ile açıklanabilir (Yamane ve diğ, 1997).

Çizelge 5.12'de AKD ilaveli PLA/odun/cam elyaf kompozitlerinin çekme direnci, çekmede elastikiyet modulü, kopmada uzama miktarı verilmiştir.

Çizelge 5.12: AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin çekme özellikleri.

Numune	Çekme Direnci (MPa)	Çekmede Elastikiyet Modülü (MPa)	Kopmada Uzama Miktarı (%)
PA	28,08 ± *1,09**	1731,84 ± *115,31*	3,27 ± *0,77*
AO30	23,37 ±*1,36*	2124,98 ± *138,96*	1,65 ±*0,06*
AO20_CE10	16,49 ± *1,80*	2072,39 ± *110,58*	1,34 ±*0,13*
AO10_CE20	21,47 ± *1,04*	2120,57 ± *250,01*	1,87 ± *0,13*
A_CE30	18,15 ± *1,20*	1941,07 ± *182,61*	3,07 ± *0,58*

*İtalik olarak gösterilen değerler standart sapma değerleridir.

Saf PLA kompozitinin mekanik dayanımının, AKD ilavesi ile birlikte iyileştiği görülmektedir. Örneğin, PLA kompozitinin 24,47 MPa olan çekme direnci AKD katkısıyla beraber PA kompozitinde 28,08 MPa'a artmıştır.

Benzer şekilde, AKD'nin mevcudiyeti, doğal lif takviyeli PLA kompozitlerinin mekanik dayanımları üzerinde de artırıcı bir etkiye sahiptir. Örneğin, AKD katkılı AO30 kompozitinin çekme direncinin, AKD'siz O30 kompozitine göre %40 arttığı görülmektedir. Matrise AKD ilavesiyle çekme özelliklerinde iyileşmenin olması, AKD'nin hem odun hem de PLA ile uyum sağlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Öte yandan AKD'nin, lif ve matris arasında uyumlaştırıcı görevi

görerek, arayüzey yapışmasını arttırdığı ve bu sebeple mekanik özellikleri iyileştirdiğini ortaya koymaktadır. Kavak ağacı lifleriyle yapılan benzer bir çalışma neticesinde, liflerin %5 AKD solüsyonu ile işlenmesine bağlı olarak çekme direnci ve çekme modulündeki artış, hidrofilik selüloz ve hidrofobik polimer arasında artan bir uyumluluğa işaret etmektedir (Zhang, 2014).

Çizelge 5.12'ye bakıldığında, AKD'nin cam elyaf ile etkileşime girmemesi çekme özelliklerine olumsuz olarak yansımıştır. AKD'li grup kendi içerisinde değerlendirildiğinde, takviye malzemesi olarak doğal lifler yerine (AO30) cam elyaf kullanılması ile birlikte çekme direncinde (A_CE30) %22'ye varan bir azalış gözlemlenmiştir. Bu azalmanın cam elyaf ile polimer matrisi arasındaki zayıf adezyondan kaynaklandığı düşülmektedir. Azalan adezyon, matris ile cam elyaf arasında oluşan hava boşluklarının ve lif kümenlenmelerinin oluşmasına, ayrıca lif-matris arayüzündeki yük transferinin azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle mekanik direnç özelliklerinde azalma görülmektedir (Wang ve diğ, 2019). Önceki bir çalışma, yüksek miktarda parafin mumunun, cam elyaf ile birlikte kullanıldığında polimer matris içinde daha fazla boşluklara yol açtığını bildirmiştir (Fredi ve diğ, 2018). Nitekim Şekil 5.10'da bulunan SEM görüntülerinde de cam elyaf ile matris arasındaki adhezyonun zayıf olduğu açıkça görülmektedir. Bir başka olası neden, mumsu bir karaktere sahip olan AKD'nin, lif yüzeyi ile matris arasında yağlayıcı görevi görmesi olabilir. Mumsu malzemeler gibi kayganlaştırıcılar, cam elyafı kapsülleyerek yüzeydeki pürüzlülüğü azaltmış, dolayısıyla cam elyaf matris arayüzünün yapışması azalmıştır (Fredi ve diğ, 2018; Nikiforov ve diğ, 2019).

Kompozitlerin kopmada uzama miktarının AKD ilavesiyle arttığı görülmektedir. Örneğin; saf PLA %1,69 kopmada uzama gösterirken, PA kompoziti %3,27 kopmada uzama göstererek, AKD katkısı ile kopmada uzama 2 kat artmıştır. AKD'nin polimer ara yüzeylerine girmesiyle birlikte boşlukları doldurması ve matris içerisinde plastikleştirici etki göstermesi, daha yüksek kopmada uzama miktarına sebep olduğu düşünülmektedir. Benzer biçimde AKD ilavesiyle kopmada uzamadaki artış, doğal lif ve cam elyaf takviyeli kompozitlerde de görülmektedir. AKD ile üretilen lif katkılı kompozit malzemelerin rijiditesi azaldığı, malzemenin kırılgan bir yapıdan sünek bir davranışa doğru eğilim sergilediği düşünülmektedir.

Lif takviyesi ve AKD kullanımının, kompozitlerin çekme özellikleri üzerine etkilerinin önemli olup olmadığını belirlemek için çoğul varyans analizi yapılmıştır ve analiz sonuçları Çizelge 5.13, Çizelge 5.14 ve Çizelge 5.15'de verilmiştir.

Çizelge 5.13 : Kompozitlerin çekme direnci özelliklerine ait çoğul varyans analizi sonuçları.

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F - Hesap	Önem Düzeyi
Lif Takviyesi	628,910	4	157,228	38,246	***
AKD	5,291	1	5,291	1,287	ÖD
Lif Takviyesi * AKD	438,272	4	109,568	26,653	***
Hata	221,992	54	4,111		
Toplam	31375,801	64			

p<0,05 ise *, p<0,01 ise **, p<0,001 ise *** olarak gösterilmiştir.

Çoğul varyans analizi sonucuna göre; kompozitlerin çekme direnci üzerine lif takviyesinin (cam elyaf ve odun unu) %0,1 hata payı ile önemli, AKD etkisinin %5 hata payı ile önemsiz ve bu faktörlerin karşılıklı etkilerinin %0,1 hata payı ile önemli olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.14 : Kompozitlerin çekmede elastikiyet modulü özelliklerine ait çoğul varyans analizi sonuçları.

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F - Hesap	Önem Düzeyi
Lif Takviyesi	2320132,311	4	580033,078	14,812	***
AKD	1426380,280	1	1426380,280	36,425	***
Lif Takviyesi * AKD	853411,198	4	213352,800	5,448	***
Hata	2114594,488	54	39159,157		
Toplam	294137284,914	64			

p<0,05 ise *, p<0,01 ise **, p<0,001 ise *** olarak gösterilmiştir.

Çoğul varyans analizi sonuçlarına göre, kompozitlerin çekmede elastikiyet modulü için lif takviyesinin, AKD'nin ve bu faktörlerin karşılıklı etkilerinin %0,1 hata payı ile önemli olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.15 : Kompozitlerin kopmada uzama miktarı özelliklerine ait çoğul varyans analizi sonuçları.

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F - Hesap	Önem Düzeyi
Lif Takviyesi	15,924	4	3,981	29,099	***
AKD	10,699	1	10,699	78,200	***
Lif Takviyesi * AKD	5,411	4	1,353	9,888	***
Hata	7,388	54	,137		
Toplam	264,378	64			

p<0,05 ise *, p<0,01 ise **, p<0,001 ise *** olarak gösterilmiştir.

Çoğul varyans analizi sonucuna göre; kompozitlerin kopmada uzama miktarı için lif takviyesinin, AKD'nin ve bu faktörlerin karşılıklı etkilerinin %0,1 hata payı ile önemli olduğu belirlenmiştir.

Duncan testi ile belirlenen levhaların lif takviye oranlarına göre çekme özelliklerine ait homojenlik grupları Çizelge 5.16'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.16 : Kompozitlerin lif takviye oranlarına göre çekme özelliklerine ait homojenlik grupları.

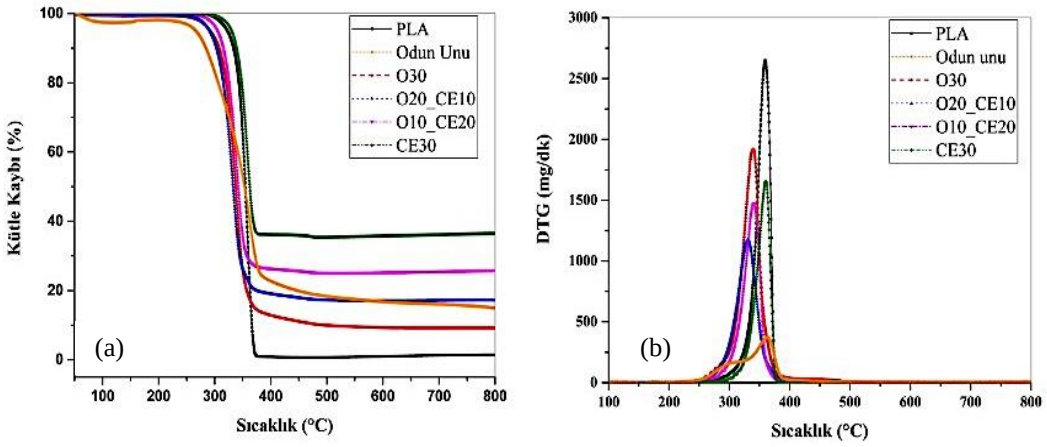
Lif Takviye Oranı	Çekme Direnci - HG	Çekmede Elastikiyet Modulü - HG	Kopmada Uzama Miktarı - HG
-	a	b	a
%30 Odun	c	a	c
%20 odun + %10 cam elyaf	d	a	c
%10 odun + 20 cam elyaf	b	a	b
%30 cam elyaf	c	a	a

5.7 TGA-DTG Analizine Ait Bulgular

Kompozit örneklerinin ağırlığında, sıcaklıkla meydana gelen değişim TGA analizi kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen veriler Çizelge 5.17'de, bu verilerle oluşturulan grafikler Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.17 : Numunelerin bozunma sıcaklıkları.

Numune	$T_{\%5}$ (°C)	$T_{\%10}$ (°C)	T_{max} (°C)	800 °C'de kalan miktar (%)
PLA	340	347,6	368,1	2,5
Odun Unu	276	290,1	311,9	15
AKD	297,7	326,5	356,9	0,1
O30	297,4	309,4	316	9,2
O20_CE10	293,7	304,6	339,8	17,1
O10_CE20	306,5	316,2	340,3	25,8
CE30	329,3	338,7	341,1	36,4
PA	336,9	345,3	350,3	0,5
AO30	292,6	310,5	321,5	9,1
AO20_CE10	290,3	307,3	316,1	14,4
AO10_CE20	312,2	325,7	327,9	32,4
A_CE30	327,7	338,6	341,9	34,9



Şekil 5.7 : Doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin azot ortamındaki; a)TGA ve b)DTG eğrileri.

$T_{\%5}$ ve $T_{\%10}$, sırasıyla %5 ve %10'luk kütle kayıplarındaki kompozitlerin bozunma sıcaklığını ifade etmektdir. T_{max} ise kompozitlerin maksimum termal bozunma

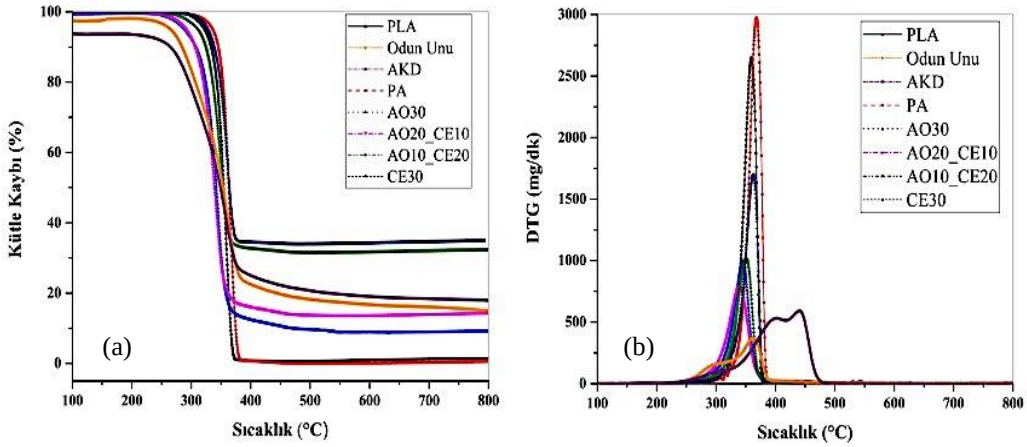
oranındaki sıcaklığa karşılık gelmektedir. Saf PLA'nın $T_{\%5}$, $T_{\%10}$ ve T_{max} değerleri sırasıyla 340,0 °C, 347,6 °C ve 368,1 °C olarak ölçülmüştür. Ayrıca saf PLA'nın 800 °C azot ortamındaki kalıntı miktarı ise %2,5'dir (Çizelge 5.17). Literatürde, saf PLA'nın bozunma sıcaklığının 330-355 °C aralığında olduğu rapor edilmektedir (Ertas ve diğ, 2019; Tang ve diğ, 2014). Bu bağlamda, saf PLA'nın termal bozunma sıcaklıklarının literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

Katkı maddelerinin (doğal lif ve cam elyaf) içeriğine göre katkılı PLA kompozitlerin TGA eğirileri kayda değer ölçüde değişiklik göstermiştir (Şekil 5.7). Doğal lif (%30) katkılı PLA kompozitlerin (O30) $T_{\%5}$, $T_{\%10}$ ve T_{max} bozunma sıcaklıkları saf PLA kompozitlerin TGA eğrisi ile karşılaştırıldığında, sırasıyla 297,4 °C, 309,4 °C ve 316,0 °C'ye düşmüştür. Diğer taraftan, kalıntı miktarı ise %2,5'den %9,2'ye yükselmiş olup kalıntı miktarının artması piroliz sırasında daha fazla kompakt tabakanın oluşmasını göstermektedir. Doğal lif olarak kullanılan odun ununun Şekil 5.7 (b)'de verilen DTG eğrisi incelendiğinde, odun ununun yapısında bulunan doğal polimerlerin (hemiselüloz, lignin ve selüloz) termal kararlılıklarının farklı olmasından dolayı termal bozunma iki basamaktan meydana gelmiştir. Birinci basamakta termal kararlılığı daha düşük olan hemiselülozların termal bozunması; ikinci basamakta ise daha kararlı bileşen olan selülozun termal bozunması gerçekleşmektedir. Lignin ise 450-500 °C'ye kadar tedrici bir termal bozunma göstermektedir (Taşar ve diğ, 2011). Bundan dolayı doğal lif saf PLA'ya göre nispeten daha düşük termal kararlılık sergilemiştir. Ayrıca odun ununun 800 °C'deki kalıntı miktarının ortalama %0,1 ile %2 arasında olması gerekirken (Beall, 2007) azot ortamındaki kalıntı miktarı %15 olarak bulunmuştur. Bu durum kullanılan odun ununun endüstriyel bir atık olmasından dolayı içerisindeki kabuk veya safsızlık oranının fazla olmasına bağlanabilir.

Doğal lif (%20) ve cam elyaf (%10) katkılı PLA kompozitin (O20_CE10) termogramları saf halleri ile uyumluluk göstermiş olup $T_{\%5}$, $T_{\%10}$ ve T_{max} bozunma sıcaklıkları sırasıyla 293,7 °C, 304,6 °C ve 339,8 °C ölçülmüş olup saf PLA kompozitin bozunma sıcaklıkları ile karşılaştırıldığında düştüğü gözlenmiştir. Diğer taraftan doğal lif (%30) katkılı PLA kompozitlerin (O30) bozunma sıcaklıkları ile mukayese edildiğinde cam elyaf (%10) ilavesinin $T_{\%5}$ ve $T_{\%10}$ bozunma sıcaklıklarında doğal lif oranın yüksek olmasından ve matris içerinde daha baskın olmasından dolayı bir miktar düşme gözlenirken T_{max} sıcaklığı 23,8 °C artış ile 339,8 °C'ye yükselmiştir. Cam elyaf oranın (%20) artması ve doğal lif oranın (%10)

azalması ile O10_CE20 kompozitin $T_{\%5}$, $T_{\%10}$ ve T_{max} bozunma sıcaklıkları O30 ve O20_CE10 kompozitlere kıyasla yükselmiş olup sırasıyla 306,5 °C, 316,2 °C ve 340,3 °C olarak belirlenmiştir. Cam elyaf (%30) katkılı PLA kompozitin (CE30) termal kararlılığı saf PLA'ya göre nispeten düşük olmasına rağmen doğal lif katkılı PLA kompozitlerin termal kararlılığı cam elyaf ile artış göstermiştir. Ayrıca, cam elyaf içeriğinin artışı ile 800°C'de azot ortamındaki kalıntı miktarı %36,4'e artmıştır. Bu durum cam elyafın yüksek sıcaklıklara karşı olan dayanıklığı sebebiyle doğal lif katkılı kompozitlerin termal kararlılığını iyileştirdiğine atfedilebilir (Wang ve diğ, 2019).

Şekil 5.8'de AKD katkılı PLA/odun/cam elyaf kompozitlerinin sıcaklığa bağlı olarak % kütle değişim (TGA) grafiği ve TGA eğrilerinin birinci türevinin sıcaklığa bağlı olarak değişim (DTG) grafiği şeklinde verilmiştir.



Şekil 5.8 : AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin azot ortamındaki; a)TGA ve b)DTG eğrileri.

Doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin TGA eğrileri AKD ilavesi ile önemli bir değişikliğe uğramamış olup katkı maddesinin türüne ve oranına göre $T_{\%5}$, $T_{\%10}$ ve T_{max} bozunma sıcaklıkları küçük artış ve düşüşler göstermiştir (Şekil 5.8). AKD ilaveli PLA kompozit (PA) $T_{\%5}$, $T_{\%10}$ ve T_{max} değerleri sırasıyla 336,9 °C, 345,3 °C ve 350,3 °C olup saf PLA'ya göre bir miktar düşmüştür (Çizelge 5.17). AKD ilavesiz katkılı PLA kompozitler ile kaşılaştırıldığında; doğal lif katkılı PLA kompozitin $T_{\%5}$ değeri AKD ilavesi ile 4,8 °C azalarak 292,6 °C'ye düşerken $T_{\%10}$ ve T_{max} sıcaklıkları ise sırasıyla 310,5 °C ve 321,5 °C'yükselmiştir. Doğal lif (%10) ve cam elyaf (%20) katkılı PLA kompozitin $T_{\%5}$ ve $T_{\%10}$ sıcaklıkları AKD ilavesi ile sırasıyla 306,5 °C'den 312,2 °C'ye ve 316,2 °C'den 325,7 °C'ye yükselirken T_{max} sıcaklığı 340,3 °C'den

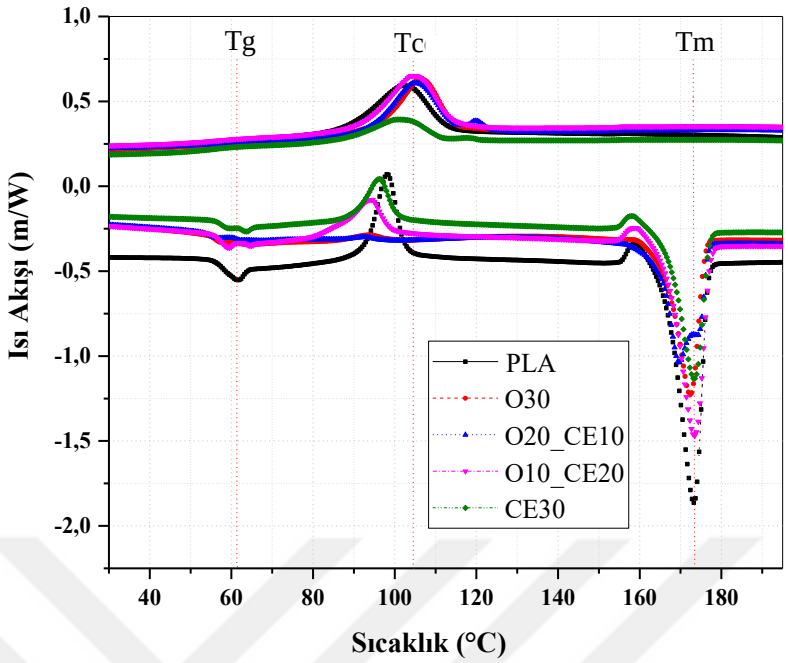
327,9 °C'ye düşmüştür. Cam elyaf (%30) katkılı PLA kompozitin $T_{\%5}$, $T_{\%10}$ ve T_{max} sıcaklıkları ise AKD ilavesi ile değişiklik göstermemiş olup sırasıyla 327,7 °C, 338,6 °C ve 341,9 °C olarak belirlenmiştir. AKD ilavesinin kompozitlerin termal kararlılığı üzerinde önemli bir etkisinin olmaması mumsu bir yapıya sahip olan AKD'nin erime sıcaklığının yaklaşık 50 °C civarında olmasına (Karademir, 2002) ve TGA ve DTG eğrilerinden termal kararlılığının düşük olmasına bağlanabilir (Çizelge 5.17). Saf AKD'nin 800 °C azot ortamındaki kalıntı miktarı %0,1 bulunmuş olup kompozitlerin kalıntı miktarına etkisinin olmadığı görülmektedir. AKD ilavesi kompozitlerin kalıntı miktarındaki artışın (örneğin O10_CE20 ile AO10_CE20) termogravimetrik analiz örneklerinin çok küçük olmasından ve alınan örnekteki katkı maddelerinin ekstrüder aşamasında homojen dağılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.8 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizine Ait bulgular

AKD ilavesiz / AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin DSC sonuçları Çizelge 5.18'de verilmiştir. Ayrıca, doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin DSC termogramları sırasıyla Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'de gösterilmiştir. DSC analizi, belirli bir sıcaklık aralığında ve belirli ortam şartlarında malzemelerin ısı akışı ölçülerek camsı geçiş ve erime noktalarını belirlemek amacıyla yapılmıştır.

Çizelge 5.18 : Kompozitlerin DSC analiz sonuçları.

ID	T_g (°C)	T_m(°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PLA	57,4	173,2	59,1	101,8	25,40	36,0
O30	55,6	172,4	37,1	105,9	24,4	19,4
O20_CE10	54,6	169,7	38,9	104,7	26,4	19,1
O10_CE20	57,0	173,4	50	104,2	28,1	33,4
CE30	57,3	173,2	37,8	100,6	10,9	41,1
PA	55,7	173,8	47,7	99,7	22,3	41,1
AO30	52,8	172,2	37,6	99,8	17,4	32,7
AO20_CE10	54,2	171,8	35,2	100,8	21,8	21,7
AO10_CE20	56,6	172,7	42,3	97,5	8,7	54,4
A_CE30	56,7	172,7	35	96,0	5,2	48,2



Şekil 5.9 : Doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin DSC termogramları.

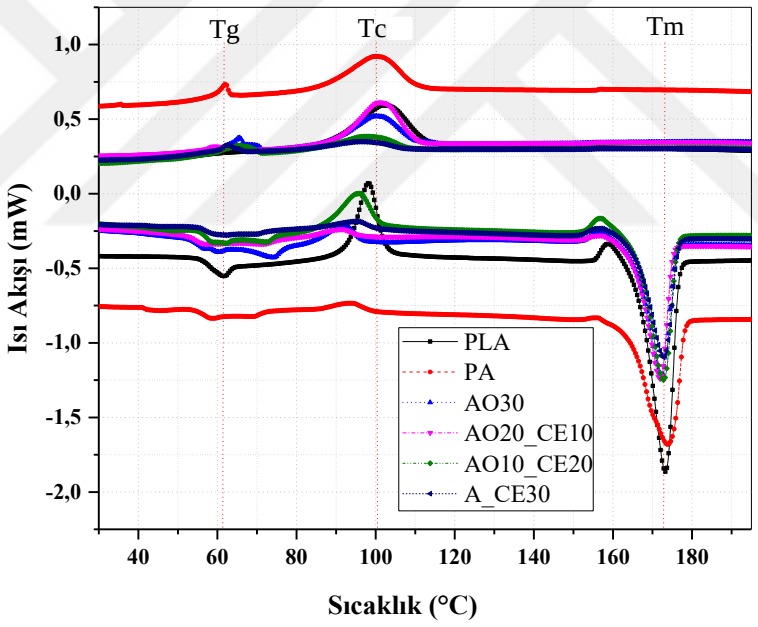
Çizelge 5.18 ve Şekil 5.9'da görüldüğü gibi, yarı kristalin bir polimer olan saf PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 57,4 °C, kristalizasyon sıcaklığı (T_c) 101,8 °C, erime sıcaklığı (T_m) 173,2 °C ve hesaplanan kristalizasyon derecesi (X_c) %36,0 olarak bulunmuştur.

PLA matrisi içerisine katkı malzemesi olarak doğal lif ve cam elyaf eklenmesiyle birlikte PLA kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığında (T_g) (57,3-54,6 °C) ve erime sıcaklığında (T_m) (173,2-169,7 °C) kayda değer bir değişme meyda gelmemesine rağmen erime entaplilerinde (ΔH_m) (24,4-10,9 J/g) ciddi bir düşüş yaşanmıştır. Bu durum, PLA matrisi içindeki katkıların seyreltici etkisinden dolayı ısı füzyonu üreten PLA'nın azalmasına ve PLA moleküler zincirin termal hareketinin sınırlandırılmasına ve böylece salınan erime entalpisinin düşmesine atfedilebilir (Guo ve diğ, 2019).

200 °C'den oda sıcaklığına soğutulma sırasında, katkılı PLA kompozitler belirgin kristalleşme piki göstermiştir. Doğal lif ilavesi ile PLA kompozitlerin kristalizasyon sıcaklığı (T_c) artarken kristalinite dereceleri (X_c) azalmıştır. Bunun nedeni, kristalizasyonun moleküler zincirlerin yeniden düzenlendiği bir süreç olmasıdır. Doğal lifin eklenmesi, PLA moleküler zincirinin bütünlüğünü bozmuş, moleküler zincirlerin hareketi engellenmiş ve düzenli diziliş alanı azalmıştır. Moleküler zincirin kristal çekirdeğe yayılma olasılığı daha düşüktür, moleküler zincir kristal kafese boşaltılır ve

kristal büyüme hızı düşer; bu da kristalinitenin azalmasına neden olmaktadır (De Silva ve diğ, 2016; Guo ve diğ, 2019; Saeidlou ve diğ, 2012). Ayrıca ekstrüzyon veya presleme sırasında polimer zincirleri bozularak yeniden kristallenir ve buda kristalizasyonun düşmesine neden olabilir (De Silva ve diğ, 2016).

Saf PLA'ya ve doğal lif katkılı PLA kompozitlere cam elyaf ilavesi ile PLA kompozitlerin kristalizasyon sıcaklığı (T_{cc}) sıcaklığı önemli ölçüde değişmemiştir. Bu durum cam elyafın PLA'nın kristalizasyon oranında önemli bir rol oynamadığını göstermektedir. Diğer taraftan cam elyaf ile PLA kompozitlerin kristalinite dereceleri kademeli bir şekilde artmıştır. Cam elyafın kristalinite derecesindeki artışın, PLA matris içerisindeki cam elyafın iyi dağılım göstermesinden ve PLA ile cam elyaf arasında bir fiber-matris arayüz kristal tabakasının oluşmasını olumlu yönde etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



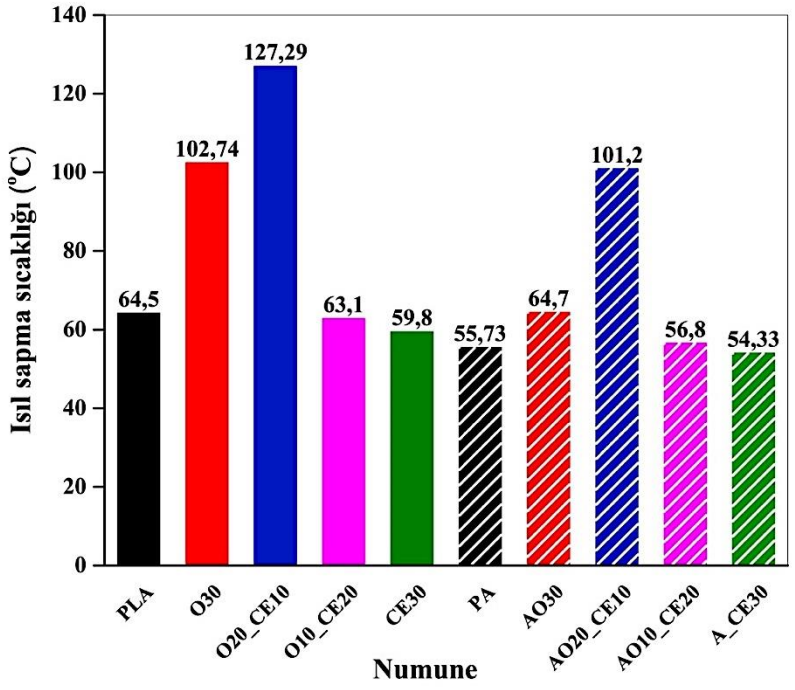
Şekil 5.10 : AKD ilaveli doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin DSC termogramları.

AKD ilavesi ile PLA kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) nispeten düşmüştür. Bu durum AKD'nin PLA moleküler zincirinin çaprazlığını ve etkileşimini azaltarak polimer zinciririn hareketini teşvik etmesine ve bir plastikleştirici etkiye sebep olmasına atfedilebilir. AKD ilavesi ile PLA kompozitlerin erime sıcaklığı (T_m) (171,8-173,8 °C) önemli ölçüde değişlik göstermemiş olup proses metodun erime sıcaklığını etkilemediği varsayılmaktadır. Diğer taraftan, AKD ilavesi ile doğal lif katkılı PLA

kompozitlerin (AO30) erime entapisi (ΔH_m) bir miktar artış göstermesine rağmen cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin erime entalpileri azalmıştır. Bu durum AKD'nin yüksek sıcaklıklarda odun unu ve PLA'nın arayüzey bağlanmasını nispeten kolaylaştırdığı ve termal kararlılığı arttırdığı ile açıklanabilir. Aksi durumda, AKD ile matris arasındaki sınırlı etkileşimin PLA moleküler zincirin termal hareketini sınırlandırmasına ve salınan erime entalpisini düşürmesine bağlanabilir. AKD ilavesi ile PLA kompozitlerin kristalizasyon sıcaklığı (T_{cc}) sıcaklığı azalırken kristalinite dereceleri (X_c) artmıştır. Örneğin AKD ilavesi ile %30 doğal lif katkılı PLA kompozitin kristalinite derecesinde %13,3 ve %10 doğal lif ve %20 cam elyaf katkılı PLA kompozitin kristalinite derecesinde ise %21 iyileşme gerçekleşmiştir. Bu durum AKD'nin doğal lif ile PLA matrisi arasındaki arayüz oluşumunun lif-matris arayüz Kristal tabakasının oluşumunu artırmasına bağlanabilir. Ayrıca saf PLA ve cam elyaflı gruplarda AKD matris içerisindeki boşlukları doldurduğu için kristalizasyona olumlu bir etkisi olduğu düşünülmektedir. Bu durum SEM görünteleri ile desteklenmektedir (Şekil 37).

5.9 Yük Altında Eğilme Sıcaklığı (HDT) Testine Ait Bulgular

Kompozitlerin yük altında gösterdikleri deformasyon sıcaklıkları Şekil 5.11'de ve Çizelge 5.19'da verilmiştir.



Şekil 5.11 : Kompozitlerin yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) grafiği.

Çizelge 5.19 : Kompozitlerin HDT analiz sonuçları.

Numune	HDT (°C)	Numune	HDT (°C)
PLA	64,5	PA	55,7
O30	102,7	AO30	64,7
O20_CE10	127,3	AO20_CE10	101,2
O10_CE20	63,1	AO10_CE20	56,8
CE30	59,8	A_CE30	54,33

Saf PLA'nın ısı ve sabit bir yük altında deformasyon sıcaklığı 64,47 °C aralığında iken, bu sıcaklık %30 doğal lif varlığında O30 kompozit numunesinde 102,74 °C'ye çıkmıştır. %60'a varan bu artışın, odunun özgül ısı sığasının (2500 J/kgK) PLA'nın özgül ısı sığasına (1800 J/kgK) göre daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Isıl iletkenlik katsayısı sonuçlarında da (Çizelge 5.19) görüleceği üzere; odunun ısıl iletkenlik katsayısı saf polimere göre oldukça düşüktür. Bilindiği üzere; odunun poroz yapısı; malzemeye yalıtkan bir özellik kazandırır ve böylece ilave edildiği kompozit malzeme de ısıyı daha az iletir. Bu durum, kompozitin ısıya karşı yük altındaki dayanımını da arttırır ve daha yüksek sıcaklıklarda, geç deforme olmasını sağlar.

AKD ilaveli kompozit numunelerine bakıldığında; ısıl altında deformasyon sıcaklığı AKD'siz gruba göre tüm varyasyonlarda azalmaktadır. Bu durumun, AKD'nin polimer matrisi içerisinde plastikleştirici ve yumuşatıcı etkisi göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bilindiği üzere yumaşatıcı malzemeler polimerin camsı geçiş sıcaklığını düşürerek malzemeyi daha sünek hale getirmektedir (Callister, 2007). Literatürdeki diğer çalışmalar incelendiğinde; termoplastik malzemelerin HDT değerinin, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ile erime sıcaklığı (T_m) arasında bulunduğu ve T_g sıcaklığı ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür (Gotro, 2017). DSC analiz sonuçları ve HDT sonuçları literatür ile uyumlu olduğu görülmekte ve aynı zamanda AKD'nin HDT sıcaklığı üzerindeki etkisini açıklamaktadır.

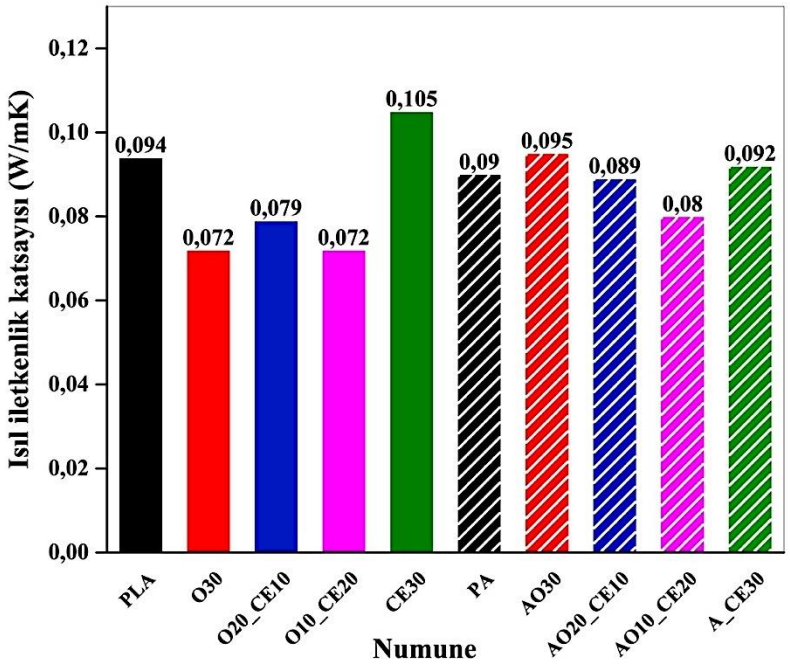
Aynı zamanda mekanik test sonuçlarında AKD ilaveli örneklerde elastikiyet modülündeki azalma ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Nielsen ve diğ (1994) yaptıkları çalışmada elastikiyet modülü ile HDT sıcaklığı arasında doğrusal bir ilişki olduğu rapor edilmiştir. Modülüsdeki artış/azalış, malzemenin yüksek sıcaklıkta sünmesinde azalma/artışa neden olduğu belirtilmiştir. Bu ise HDT sonuçlarındaki AKD etkisiyle oluşan azalmayı açıklamaktadır. Bunun durum aynı oranda (%30)

doğal lif içeren O30 ve AKD ilave edilen AO30 kompozitlerin HDT sıcaklık değerleri karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir. O30 kompozitinin HDT sıcaklığı 102,74 °C iken, AKD katkılı AO30 kompozitinin HDT sıcaklığı 64,7 °C'dir. Burada; yaklaşık %37'lik bir azalma söz konusudur. AKD'nin yağlayıcı özelliğe sahip olmasının, matris içerisinde plastikleştirici etki gösterdiği ve malzemenin deformasyon sıcaklığını düşürdüğü söylenebilir.

Cam elyafın HDT üzerinde odunda olduğu kadar belirgin bir fark görülmemiştir. Mihai ve diğ (2014) çalışmalarında PLA kompozitler üzerinde cam elyaf katkısının HDT sıcaklığında ciddi bir etki bırakmadığı rapor edilmiştir.

5.10 Isıl İletkenlik Katsayısı Testi Bulguları

Polimer matris, fiberlerin ve uyumlaştırıcı olarak kullanılan AKD'nin kompozit üzerindeki etkisini anlamak için AKD'li ve AKD'siz grupların termal davranışları incelenmiştir. Kompozitlerin ısıl iletkenlik katsayılarına ait bulgular Şekil 5.12 ve Çizelge 5.20'de verilmiştir.



Şekil 5.12 : Kompozitlerin ısıl iletkenlik katsayısı grafiği.

Çizelge 5.20 : Kompozitlerin ısıl iletkenlik katsayıları.

Numune	Isıl İletkenlik Katsayısı (W/mK)	Numune	Isıl İletkenlik Katsayısı (W/mK)
PLA	0,094	PA	0,090
O30	0,072	AO30	0,095
O20_CE10	0,079	AO20_CE10	0,089
O10_CE20	0,072	AO10_CE20	0,080
CE30	0,105	A_CE30	0,092

Çizelge 5.20'de görüldüğü gibi, saf PLA'nın ısıl iletkenlik katsayısı 0,094 W/mK olarak ölçülmüştür. Matrise doğal lif olarak kullanılan odun unu (%30) ilavesiyle PLA kompozitinin (O30) ısıl iletkenlik katsayısı 0,072 W/mK'ya düşmüştür. Odun yapısal olarak poröz (boşluklu) bir madde olduğundan poröz yapıdaki hava sayesinde ısı iletimi düşüktür (Qing-Xian, 2001). Bu sebeple odunun ısıl iletkenlik katsayısı polimere göre daha düşüktür. Böylece, doğal lif katkılı PLA kompozitin saf PLA'ya göre ısıl iletkenlik katsayısının daha düşük olması daha yalıtkan bir malzeme olması anlamına gelmektedir. Ayrıca, Çizelge 5.19'da verilen HDT sonuçlarına göre doğal lif katkılı kompozitin ısı ve sabit bir yük altında deformasyon sıcaklığının (HDT) saf PLA kompozitinden daha yüksektir. Kompozitin ısıl iletimin azalması, ısı ve yük altında deformasyon sıcaklığının artmasına ve daha yüksek sıcaklıklarda deforme olmasına neden olmaktadır. Bu açıdan ısıl iletkenlik katsıyısı ile HDT sonuçlarının birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Diğer taraftan doğal lif katkılı polimer matrise cam elyaf ilave edilmesiyle birlikte ısıl iletkenlik katsayısında belirgin bir değişiklik olmazken cam elyaf katkılı PLA kompozitin ısıl iletkenlik katsayısı, saf PLA'nın ısıl iletkenlik katsayısından nispeten yüksek bulunmuştur. Cam elyafın polimer ile doğrudan bağ yapmaması ve matris içerisindeki yönlenmesinin farklı olmasından dolayı ısıl iletkenliğe ciddi etkisi olmamıştır. Saf cam elyafın ısıl iletkenlik katsayısı 0,04-0,05 W/mK aralığında olup ısıl iletkenliği oldukça düşük yalıtkan bir malzeme olmasına rağmen, polimerik malzeme ile bir araya geldiğinde karışım içerisindeki boyutu, dağılımı ve yönlenmesi gibi özelliklerden dolayı kompozitin ısıl iletkenliğini beklenildiği ölçüde düşürmemiştir (Wang ve diğ, 2010). Cam elyafın ısıl iletkenlik katsayısına etkisi HDT sonuçları (Çizelge 5.19) ile uyumluluk göstermektedir. Örneğin %30 doğal lif katkılı PLA kompozitinin (O30) ısıl iletkenlik katsayısı (0,072 W/mK) %30 cam elyaf

takviyeli PLA kompozitin (CE30) ısıl iletkenlik katsayıdan (0,105 W/mK) daha düşük çıkmıştır. Bunun nedeni, PLA ile cam elyaf arasındaki adezyonun zayıf olmasına ve buna bağlı olarak cam elyafın matris içerisinde gelişigüzel yönlenmesi ve homojen dağılımın olmamasına atfedilebilir. Ayrıca O30 ve CE30 kompozitlerinin SEM görüntüleri (Şekil 5.14 ve 5.17) incelendiğinde, doğal lif katkılı kompozitteki lümenler ve poröz boşlukları, cam elyaf katkılı örneklerde de düzensiz yönlenmeleri desteklemektedir.

Doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin ısıl iletkenlik katsayısına AKD'nin etkisi irdelendiğinde; AKD ilavesi ile katkılı PLA kompozitlerin ısıl iletkenlik katsayısı bu örnek gruplarında bir miktar artmıştır. AKD ilavesi ile ısıl iletkenlik katsayısındaki bu artış kompozit levhaların nispeten daha iletken olmasına ve yük altında deformasyon sıcaklığının bir miktar düşmesi anlamına gelmektedir. Bu açıdan AKD'nin matris içerisinde plastikleştirici ve yumuşatıcı etkisi göstermesinden dolayı ısıl iletkenlik katsayısı üzerine etkisi HDT sonuçları ile uyumlu bulunmuştur. Diğer taraftan AKD ilavesi ile cam elyaf katkılı PLA kompozitin ısıl iletkenlik katsayısı yoğunluk ve yönlenmeden dolayı 0,105 W/mK'dan 0,092 W/mK'ya düşmüştür. Katkılı polimer kompozitlerin ısıl iletkenlik katsayısı, doğal lif türüne, lif yönlenmesine, yoğunluğa, nem içeriğine, ısı akış yönüne ve prosese bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Demirel ve diğ, 2018).

5.11 SEM Analizleri

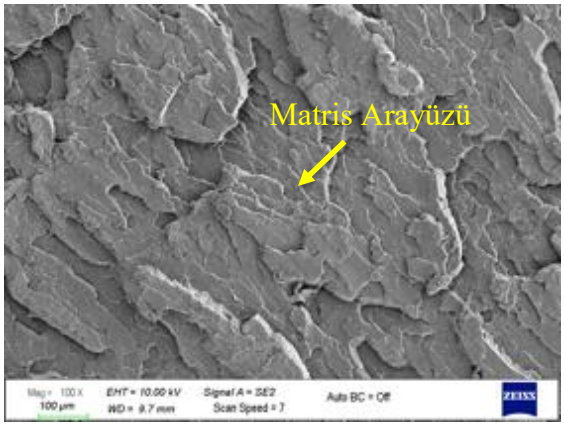
Matris malzemesi olarak kullanılan PLA'ya ait SEM görüntüsü Şekil 5.13'de verilmiştir. Şekil 5.14'de %30 odun lifi katkılı O30 kompozitinin SEM görüntüsünde, odun lifleri kümeleşmiş bir şekilde PLA matrisi içerisinde görülmektedir. Odun lifleri ile matris arasındaki yapışmanın yeterli düzeye ulaşamadığı gözlemlenmiş olup, bu yapışmamanın odun liflerinin homojen bir şekilde dağılım göstermemesi sebebiyle olduğu düşünülmektedir.

Kompozitin içerisine cam elyaf ilavesiyle birlikte Şekil 5.15'de O20_CE10 kompozitinde, cam elyaflar matris içerisinde odun liflerinden ayrık bir şekilde görülmektedir. Şekil 5.16'da mekanik test sırasında yerinden çıkan cam elyafların oluşturduğu boşluklar görülmektedir. Bu durumun, lif yüzeyi ile matris arasında adhezyonun zayıf olmasından ve bu sebeple çekme testi esnasında cam lifinin matrise tutunamamasından kaynaklandığı sonucuna varılabilir. Ayrıca CE_30 varyasyonunda

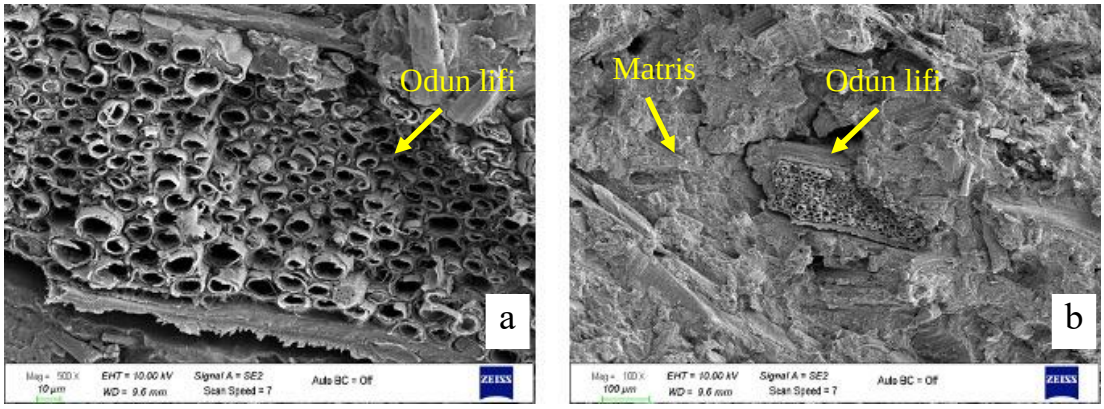
ise, Şekil 5.17'te kompozit yapının içindeki cam liflerinin PLA ile başarılı bir tutunma gerçekleştiremediği gözlemlenmiştir.

PLA matrisine AKD ilavesiyle birlikte PA kompozitinin SEM görüntüsü Şekil 5.18'de verilmiştir. AKD'nin polimer matrisi içerisinde iyi dağıldığı ancak tamamının matris ara yüzeyiyle adhezyon sağlayamadığı görülmüştür. AO30 biyokompozitinin SEM görüntülerine bakıldığında, odun liflerinin AKD ile adhezyonunun gerçekleştiği ve matris içerisine gömüldüğü Şekil 5.19'da gözlemlenmektedir. Böylece, matris içerisindeki odun liflerinin dispersiyonunun AKD ile sağlandığı görülmektedir. Cam elyaf takviyeli AO20_CE10 ve A10_CE20 kompozitlerinde AKD ile cam elyaf yüzeyi arasında bir bağın oluşmadığı açıkça görülmektedir. Özellikle Şekil 5.20'de AO20_CE10 kompozitindeki liflerin dispersiyonuna bakıldığında cam elyaf lifleri arasında zıt yönlenmelerin olduğu görülmüştür. Bu yönlenmelerin, AO20_CE10 kompozitinin çekme direncinin düşmesine sebep olduğu düşünülmektedir (Çizelge 5.2). AO10_CE20 varyasyonunun SEM görüntüleri de Şekil 5.21'da verilmiştir.

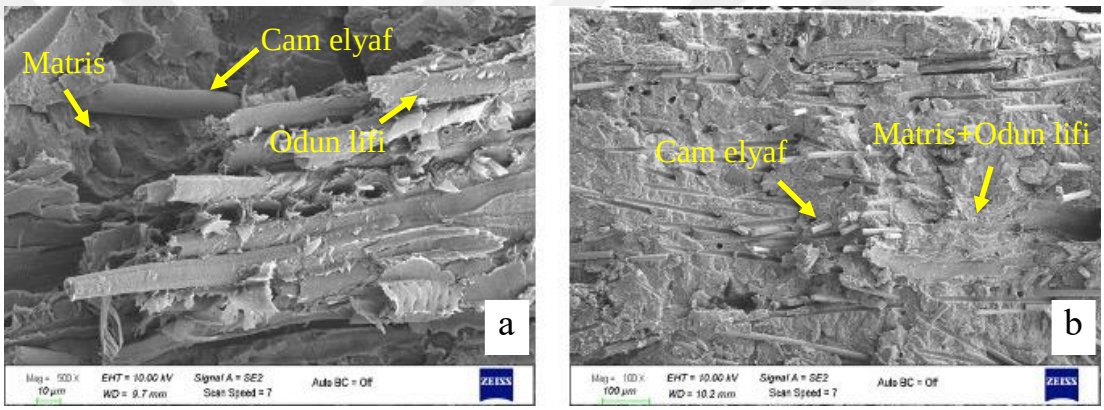
Takviye malzemesi olarak sadece cam lifi içeren A_CE30 kompozitinin Şekil 5.22'deki SEM görüntülerinde ise, çekme testi ardından cam liflerinin yüzeyinin temiz oluşu, fiber/matris arasındaki düşük adhezyon kuvveti olduğunu düşündürmektedir. Aynı zamanda, kompozit yapısına katılmadığı düşünülen AKD matris içerisinde belirgin bir şekilde kompozitten bağımsız olarak gözlemlenmiş ve matriste boşlukların oluşmasına neden olmuştur. Bunlara ilaveten, cam elyaf liflerinin birbirlerine paralel olarak yönlendiği de gözlemlenmiştir (Şekil 5.22). Bu yönlenmenin ekstrüzyon işlemi sırasında liflerin, eriyik karışımın akış yönüne doğru çıkarken oluşturduğu yönlenmeden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



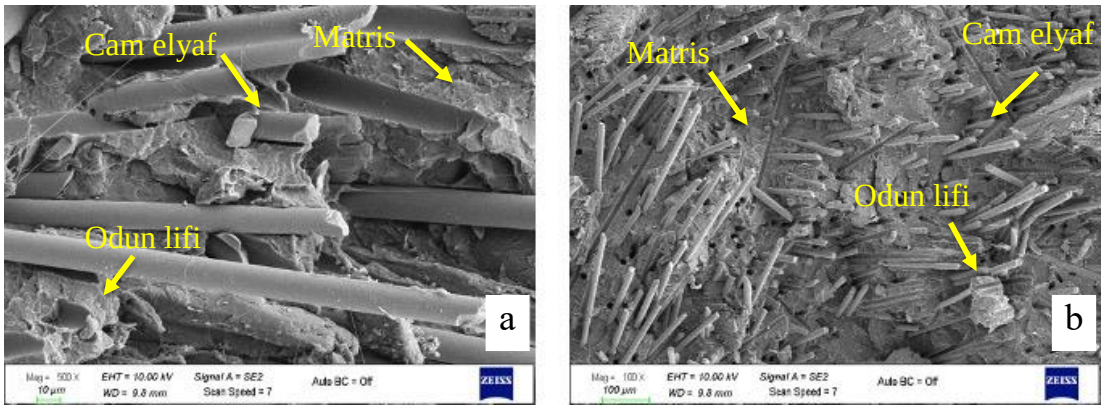
Şekil 5.13 : PLA'ya ait SEM görüntüsü (100x büyütme).



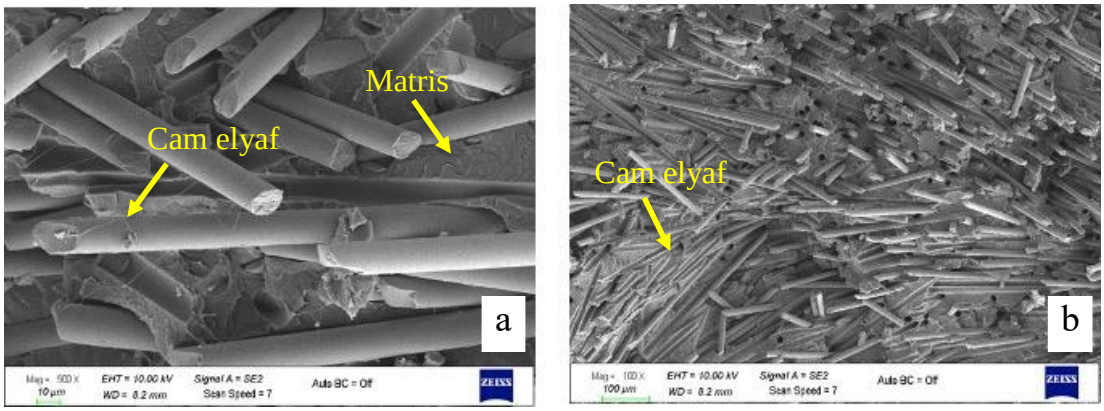
Şekil 5.14 : O30 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x, (b)100x.



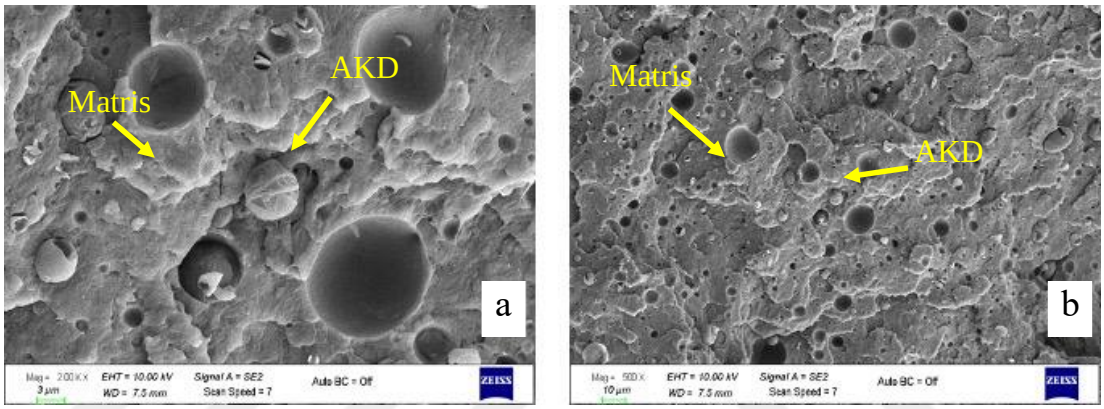
Şekil 5.15 : O20_CE10 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x, (b)100x.



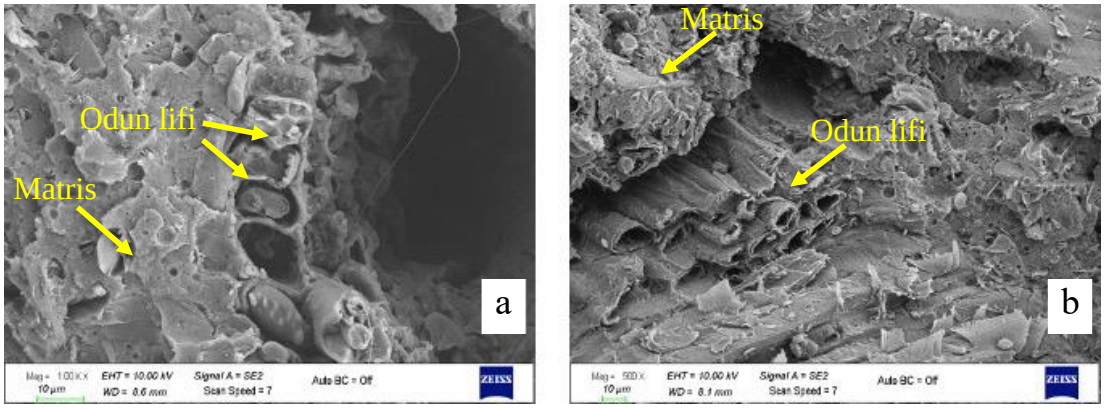
Şekil 5.16 : O10_CE20 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x, (b)100x.



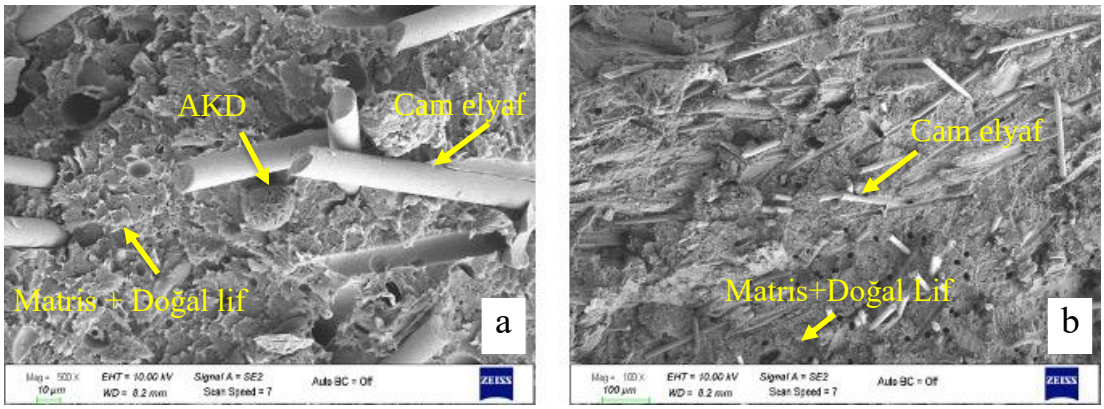
Şekil 5.17 : CE30 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x, (b)100x.



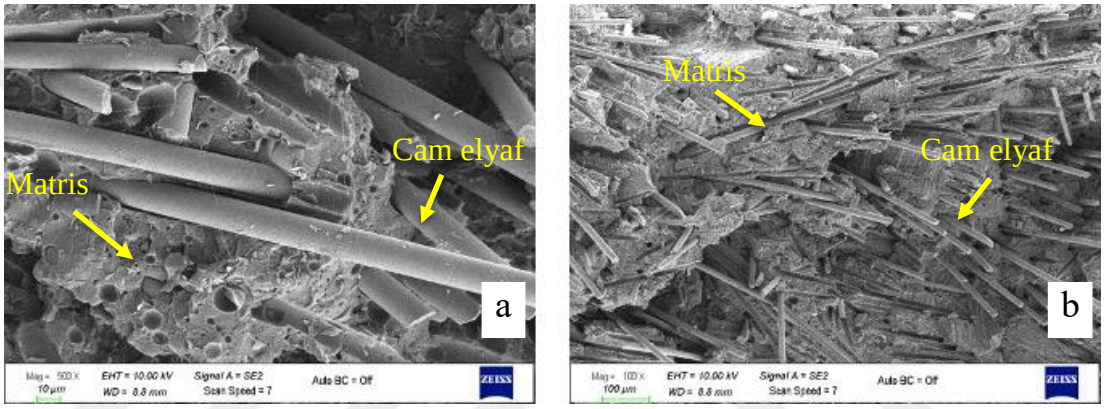
Şekil 5.18 : PA biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)2000x, (b)500x.



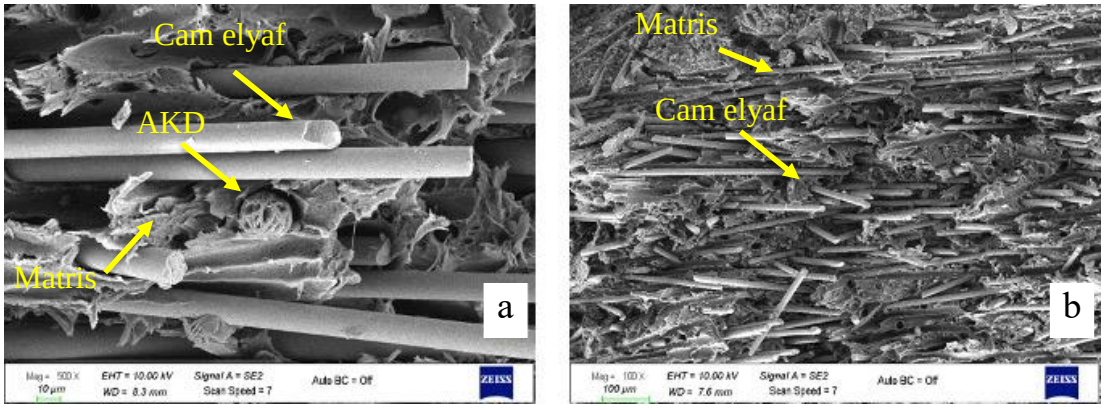
Şekil 5.19 : AO30 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)1000x, (b)500x.



Şekil 5.20 : AO20_CE10 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x, (b)100x.



Şekil 5.21 : AO10_CE20 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x, (b)100x.



Şekil 5.22 : A_CE30 biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x, (b)100x.

6. MALİYET ANALİZİ

Çalışma kapsamında üretilen kompozitlerim hammadde maliyeti Çizelge 6.1 ve üretim maliyet analizi Çizelge 6.2'de verilmiştir. Üretim sürecindeki malzeme kayıpları da dahil edilerek 1 kg hammaddeden 3 adet birim plaka üretilmiştir. Bir birim plakanın hacmi; 20 cm x 20 cm x 0,35 cm = 140 cm^3 olarak hesaplanmıştır. Farklı varyasyonlara sahip 10 adet grubun karışım yüzdeleri, hammadde maliyetleri, ekstrüder ve pres maliyetleri birim plaka için (20 cm x 20 cm x 0,35 cm) Türk lirası (₺) cinsinden ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Tez çalışması kapsamında birim kompozit plaka için maliyet analizinde kullanılan değerler aşağıda verilmiştir;

Çizelge 6.1: Hammadde maliyeti.

Hammadde (1kg)	Maliyet (₺)
PLA (granül)	132,69
Cam Elyaf (3mm kırpılmış)	33,66
AKD	80

Plakaların enerji maliyetleri hesaplanırken, Enerji Piyasası Denetleme Kurumu (EPDK) tarafından, 2020 yılı dördüncü çeyrek sanayi elektrik tarifesinde belirlenen 1 kilowatt-saat (kWh) enerji bedeli olarak 0,6946 ₺ fiyatı baz alınmıştır (Url-2, 2020).

Ekstrüderin 1 saatlik güç tüketimi 0,37 kW'dır. 1 adet birim plaka ekstrüderde 1 saatte üretilmiştir ve ekstrüderin enerji tüketimi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Ekstrüder Gücü = 0,37 kW

0,37 kW x 1 saat = 0,37 kWh

0,37 kWh x 0,6946₺ = 0,2570 ₺ (1 adet plakanın ekstrüder enerji maliyeti)

Presin 1 saatlik güç tüketimi 5,2 kW'dır. 1 adet birim plakanın preslenmesi ise 20 dk ısınma ve 5 dk sıcak presleme dahil olmak üzere toplam 25 dakika sürmüştür. Pres enerji tüketimi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Pres Gücü = 5,2kW

25 dakika = 0,416 saat

5.2kW x 0,416 saat = 2,1632 kWh

2,1632 kW x 0,6946 ₺ = 1,5025 ₺ (1 adet plakanın preslenme enerji maliyeti)

Çizelge 6.2 : Maliyet analizi.

Bir Plaka (140 cm^3) Kompozitin Maliyeti

Karışım	PLA (%)	Doğal Lif (%)	Cam Elyaf (%)	AKD (%)	Hammadde Maliyeti (₺)	Ekstrüder Maliyeti (₺)	Pres Maliyeti (₺)	Toplam Maliyet (₺)
PLA	100	-	-	-	44,23	0,257	1,5025	45,9895
O30	70	30	-	-	30,961	0,257	1,5025	32,7205
O20_CE10	70	20	10	-	32,083	0,257	1,5025	33,8425
O10_CE20	70	20	20	-	33,205	0,257	1,5025	34,9645
CE30	70	20	30	-	34,327	0,257	1,5025	36,0865
PA	96	20	-	4	43,5267	0,257	1,5025	45,2862
AO30	66	20	-	4	32,0277	0,257	1,5025	33,7872
AO20_CE10	66	20	10	4	31,3805	0,257	1,5025	33,14
AO10_CE20	66	20	20	4	32,5025	0,257	1,5025	34,262
A_CE30	66	20	30	4	33,6245	0,257	1,5025	35,384

Doğal lif olarak kullanılan, kayın talaşı, orman endüstri atığı olarak değerlendirilerek Tüzün Orman Ürünleri San. 'den ücretsiz olarak tedarik edilmiştir ve kompozitlerin maliyet analizine yansıtılmamıştır. Genel olarak kompozitlerin maliyetinin yükselten temel sebep, biyopolimer olarak kullanılan PLA'nın üretim sürecinin geleneksel petrol tabanlı plastiklere göre oldukça pahalı olmasıdır. Piyasa da yaygın olarak kullanılan diğer uyumlaştırıcılar göz önünde bulundurulduğunda AKD kullanımının cam elyaf ve doğal lif takviyeli kompozitlerin maliyetini düşürdüğü görülmektedir. Kompozit malzemeler içerisinde, takviye elemanı olarak tercih edilen aramid ve karbon elyaflara kıyasla E-cam elyafının kullanımı daha yaygın ve fiyatı daha düşüktür. Cam elyafın tercih edilmesi, kompozitlerin mekanik özelliklerini arttırırken, maliyetini de düşük tutmuştur. Toplam maliyete bakıldığında, kompozitin içeriğindeki katkı oranı arttıkça, katkısız PLA'ya göre maliyetinin azaldığı görülmektedir.

140 cm^3'lük bir ürün için ürünün ortalama maliyetinin 35,834 ₺ olduğu görülmektedir. Kompozitin cm^3 başına 0,25 ₺ fiyat düşmektedir.

Yapılan test/analiz sonuçları göz önünde bulundurarak ve kullanım amacına uygun olarak optimum kompozit seçimi yapılabilir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, polilaktik asit (PLA) matrisli kompozit içerisinde takviye elemanı olarak, endüstriyel değeri olmayan atık odun talaşı (doğal lif) ve yüksek mukavemet sağlaması amacıyla cam elyaf takviyeli kompozitlerin üretiminde uyumlaştırıcı/bağlayıcı olarak alkil keten dimer (AKD) kullanımının etkileri araştırılmıştır. Çalışma kapsamında sonuçlar, AKD ilaveli ve AKD ilavesiz iki ana grup altında incelenmiştir. Belirli kullanım alanlarına yönelik bazı performans özelliklerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla hazırlanan kompozitlerin fiziksel, mekanik, termal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

Kompozitlerin fiziksel özellikleri incelendiğinde genel olarak, cam elyaf oranı arttıkça, yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Aynı varyasyonlara AKD ilavesiyle birlikte, kompozitlerin yoğunluk değerlerinde azalış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Su alma ve kalınlık artışına bakıldığında, doğal lif takviyeli PLA kompozitlerinde AKD kullanımı, kompozitin su absorbsiyonunu belirgin derecede azaltmıştır. Temas açısı ölçüm sonuçları ise, su alma ve kalınlık artış sonuçlarını destekler niteliktedir ve AKD ilavesinin temas açısını arttırdığını ortaya koymuştur. Bu sonuçlar AKD'nin, kompozit ile sıvı arasındaki etkileşimi azalttığını göstermektedir. Katkı maddelerinin oranlarına göre temas açılarındaki bu artış, doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin uyumunun %4 AKD ilavesi ile başarılı bir şekilde iyileştirildiğini ve su iticiliği artırdığını göstermektedir.

Üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde, doğal lif takviyeli PLA kompozilerinin çekme özelliklerinde matrise AKD'nin ilavesiyle iyileşmenin görülmesi, AKD'nin, lif ve matris arasında uyumlaştırıcı görevi görerek, arayüzey bağlanmasını arttırdığı ve bu sebeple mekanik özellikleri iyileştirdiğini düşündürmektedir. Cam elyaf ile AKD arasında uyum olmaması ve matris içerisinde homojen bir dağılım göstermesini engellemesi, sonuç olarak da oluşan boşlukların çekme ve eğilme direncinde azalmaya neden olduğu kanısına varılmıştır. Kompozitin içeriğini oluşturan malzemelerin birbiriyle adezyonunu sağlayacak şekilde

uyumlaştırıcının kullanılması, kompozitin mekanik özelliklerinin düşmesini önleyebilir.

Kompozitlerin termal özelliklerine bakıldığında, doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerinin TGA eğrileri AKD ilavesi ile önemli bir değişikliğe uğramamış olup katkı maddesinin türüne ve oranına göre bozunma sıcaklıkları küçük artış ve düşüşler göstermiştir. AKD ilavesinin kompozitlerin termal kararlılığı üzerinde önemli bir etkisinin olmaması ise AKD'nin erime sıcaklığının yaklaşık 50 °C civarında olmasına ve TGA ve DTG eğrilerinden anlaşılacağı üzere termal kararlılığının düşük olmasına bağlanabilir. Ayrıca, cam elyaf içeriğinin artışı ile 800°C'de azot ortamındaki kalıntı miktarı %36,4'e kadar artmıştır. Bu durum cam elyafın yüksek sıcaklıklara karşı olan dayanıklığı sebebiyle doğal lif katkılı kompozitlerin termal kararlılığını iyileştirdiğine atfedilebilir

Kompozitlerin kristalizasyon derecelerinde, AKD ilavesiyle birlikte tüm varyasyonlarda artış meydana geldiği görülmektedir. Bu davranışın odun ve AKD'nin bağ yapmasından kaynaklanmakta olduğu düşünülmektedir. Saf PLA ve cam elyaflı gruplarda AKD doğrudan bağ yapısına katılmasa da, malzeme içerisindeki boşlukları doldurduğu için kristalizasyona olumlu bir etki sağladığı düşünülmektedir. Bu durum SEM görüntelerinde de açıkça görülmektedir.

HDT analiz sonuçlarına bakıldığında, AKD'li grubun ısı altında deformasyon sıcaklığının AKD'siz gruba göre tüm varyasyonlarda azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durumun, AKD'nin polimer matrisi içerisinde plastikleştirici ve yumuşatıcı etkisi olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Cam elyaf katkısının ise HDT üzerinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür.

Doğal lif ve cam elyaf katkılı PLA kompozitlerin ısıl iletkenlik katsayısına AKD'nin etkisi irdelendiğinde; AKD ilavesi ile katkılı PLA kompozitlerin ısıl iletkenlik katsayısı bu örnek gruplarında bir miktar artmıştır. Gözlemlenen bu artış, kompozit levhaların nispeten daha iletken olması ve yük altında deformasyon sıcaklığının bir miktar düşmesi anlamına gelmektedir. Bu açıdan AKD'nin matris içerisinde plaslikleştirici ve yumuşatıcı etkisi göstermesinden dolayı ısıl iletkenlik katsayısı üzerine etkisi HDT sonuçları ile uyumlu bulunmuştur.

Morfolojik özelliklerinin belirlenebilmesi için çekilen SEM görüntüleri AKD ilavesi ile birlikte odun lifleri ve matris arasındaki adhezyonun sağlandığı ve matris içerisine gömüldüğü görülmüştür. Öte yandan cam elyaf takviyeli kompozitlerin SEM

görüntülerinde cam liflerinin yüzeyinin temiz oluşu, fiber/matris arasındaki düşük adhezyon kuvvetinin olduğunu, matris ve cam elyaf yüzeyi arasında AKD ilavesiyle bir bağın oluşmadığını düşündürmektedir.

Cam elyaf ülkemizde Şişecam tarafından üretilirken, PLA polimer üretiminin ülkemizde olmaması üretilen kompozitlerin fiyatını arttırmaktadır. PLA'nın endüstriyel boyutta ülkemizde üretiminin sağlanması ile kompozit üretim maliyetinin düşürülmesi mümkündür. Aynı zamanda petrol bazlı kompozitlere alternatif oluşturabilecek biyokompozitlerin ürün performansı geliştirilebilir.

Bu çalışma kapsamında değerlendirilmeyen malzeme sertliği ve darbe direnci gibi birçok kompozit özelliğinin de özgün uygulama alanı göz önüne alınarak değerlendirilmesi, AKD katkılı PLA kompozitlerinin farklı alanlarda kullanımına yardımcı olabilir.

Çalışmada kullanılan kompozitlerin üretim yöntemi değerlendirildiğinde, ekstrüderden geçirilmesi, sıcak pres ile kalıplanması ve lazer kesimi gibi ısıtma-soğutma proseslerinin tekrar tekrar uygulandığı görülmektedir. Her ısıl işlemden sırasında polimer zincirlerinin yeniden kristallenmesinin mekanik özellikler üzerinde olumsuz etki oluşturduğu açıkça görülmektedir. Isıl işlem sayısının azaltılması ya da ısıl işlemler esnasında malzemenin kristallenmesinin önüne geçilmesi önerilmektedir. Kompozitlerin sıcak pres işlemi esnasında, vakum altında ve daha kontrollü bir soğutma süreci ile üretilmesinin, granüller eriyik hale geçerken oluşan hava kabarcıklarının kompozit malzeme içerisinde kalmamasını sağlayarak malzeme porözitesini azaltacağı düşünülmektedir.

Üretilen kompozitlerin, spesifik mekanik özellikleri doğrultusunda, klasik metallere göre hafiflik ve buna bağlı yakıt tüketimini azaltıcı avantajlara sahip olması açısından, vites topuzu, gösterge paneli gibi otomotiv endüstrisinde kabin içi parçaların imalatında kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Aitomäki, Y., ve Oksman, K. (2014). Reinforcing efficiency of nanocellulose in polymers. *Reactive and Functional Polymers, 85*, 151-156.

Allegretti, O., Travan, L., ve Cividini, R. (2009). *Drying techniques to obtain white beech.* Paper presented at the Proceedings of EDG Conference.

Bajpai, P. K., Singh, I., ve Madaan, J. (2014). Development and characterization of PLA-based green composites: A review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials, 27*(1), 52-81.

Beall, F. (2007). Thermogravimetric analysis of wood lignin and hemicelluloses. *Wood and Fiber Science, 1*(3), 215-226.

Bildik, A. E. (2017). A Perspective on various alkyl ketene dimer (AKD) application areas. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 67*(1), 103-108.

Boese Jr, A. (1940). Diketene A New Industrial Chemical. *Industrial & Engineering Chemistry, 32*(1), 16-22.

Callister, W. D. (2007). An introduction: material science and engineering. *John Wiley and Sons Inc*.

Castro-Aguirre, E., Iniguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X., ve Auras, R. (2016). Poly (lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced drug delivery reviews, 107*, 333-366.

Cates, R., Dumas, D., ve Evans, D. (1986). Alkyl Ketene Dimer Sizes,(WF REYNOLDS editor). *Tappi Pres*.

Caylak, S., Ertas, M., Donmez Cavdar, A., ve Angin, N. (2021). Mechanical characteristics and hydrophobicity of alkyl ketene dimer compatibilized hybrid biopolymer composites. *Polymer Composites*, *42*(5), 2324-2333.

Chan, C. M., Vandi, L.-J., Pratt, S., Halley, P., Richardson, D., Werker, A., ve Laycock, B. (2018). Composites of wood and biodegradable thermoplastics: A review. *Polymer Reviews, 58*(3), 444-494.

De Silva, R. T., Soheilmoghaddam, M., Goh, K. L., Wahit, M. U., Bee, S. A. H., Chai, S. P., ve Pasbakhsh, P. (2016). Influence of the processing methods on the properties of poly (lactic acid)/halloysite nanocomposites. *Polymer Composites, 37*(3), 861-869.

Demirel, G. K., Güdül, H., Temiz, A., Kuştaş, S., ve Aydın, İ. (2018). Effect of alkyl ketene dimer on the physical, mechanical, and biological durability of plywood. *BioResources, 13*(1), 147-156.

Dıngıloğlu, E. (2019). *Bazı meşcere özellikleri ve topoğrafik faktörlerin kayın yaprak yumrusineği (Mikiola fagi (Hartig, 1839)) gal oluşumu üzerine etkileri.* Kastamonu Üniversitesi.

Dong, Y., Ghataura, A., Takagi, H., Haroosh, H. J., Nakagaito, A. N., ve Lau, K.-T. (2014). Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 63*, 76-84.

Dönmez Çavdar, A., Kalaycıoğlu, H., ve Mengeloğlu, F. (2017). Coupling agent effect on the properties of thermoplastic composites filled sand-dust from medium density fiberboard. *Pro Ligno, 13*(4).

Dufresne, A. (2017). *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*: Walter de Gruyter GmbH & Co KG.

Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N., Capadona, J., Rowan, S. J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., ve Renneckar, S. (2010). Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of materials science, 45*(1), 1-33.

Ertas, M., Altuntas, E., ve Donmez Cavdar, A. (2019). Effects of halloysite nanotube on the performance of natural fiber filled poly (lactic acid) composites. *Polymer Composites, 40*(11), 4238-4247.

Fredi, G., Dorigato, A., ve Pegoretti, A. (2018). Multifunctional glass fiber/polyamide composites with thermal energy storage/release capability. *Express Polymer Letters, 12*(4), 349-364.

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

Ghorpade, V. M., Gennadios, A., ve Hanna, M. A. (2001). Laboratory composting of extruded poly (lactic acid) sheets. *Bioresource technology, 76*(1), 57-61.

Gordon, J., ve Mattis, D. C. (1985). The New Science of Strong Materials, or, Why You Don't Fall Through the Floor. In: American Association of Physics Teachers.

Gotro, J. (2017). Characterization of Thermosets Part 19: Heat Deflection Temperature (HDT) -2. *polymerinnovationblog.* September 25, 2017. Retrieved at 23.11.2020 from https://t.ly/fqNJ

Guo, G. (2020). Density reduction behaviors and cell morphology in extrusion of LLDPE/wood fiber composites with physical and chemical blowing agents. *Journal of Applied Polymer Science, 137*(26), 48829.

Guo, Y., Zhu, S., Chen, Y., ve Li, D. (2019). Thermal properties of wood-plastic composites with different compositions. *Materials, 12*(6), 881.

Gupta, B., Revagade, N., ve Hilborn, J. (2007). Poly (lactic acid) fiber: An overview. *Progress in polymer science, 32*(4), 455-482.

Güler, C., Karademir, A., ve Hasan, I. (2015). Yongalevhalarda alkil keten dimerin alternatif hidrofobik madde olarak kullanımı ve etkisi. *Selçuk-Teknik Dergisi, 14*(2), 163-170.

Gülnar, M. (2016). *Kompozit plaka üretim prosesi üzerine çalışmalar ve parametrelerin mekanik özelliklere etkisi.* Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Herdman, R. (1993). Biopolymers Making Materials Nature's Way. *Government Printing Office, Washington DC., USA.*

Hubbe, M. A. (2007). Paper's resistance to wetting–A review of internal sizing chemicals and their effects. *BioResources, 2*(1), 106-145.

Hundhausen, U., Militz, H., ve Mai, C. (2009). Use of alkyl ketene dimer (AKD) for surface modification of particleboard chips. *European Journal of Wood and Wood Products, 67*(1), 37-45.

Ismail, H., Hong, H., Ping, C., ve Khalil, H. A. (2003). Polypropylene/silica/rice husk ash hybrid composites: a study on the mechanical, water absorption and morphological properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials, 16*(2), 121-137.

Kandachar, P., ve Brouwer, R. (2002). *Applications of bio-composites in industrial products.* Paper presented at the Materials Research Society Symposium Proceedings.

Karademir, A. (2002). Quantitative determination of alkyl ketene dimer (AKD) retention in paper made on a pilot paper machine. *Turkish Journal of Agriculture and forestry, 26*(5), 253-260.

Karademir, A., Hoyland, D., Wiseman, N., ve Xiao, H. (2004). A study of the effects of alkyl ketene dimer and ketone on paper sizing and friction properties. *Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment, 57*(2), 116.

Karina, M., Onggo, H., Abdullah, A. D., ve Syampurwadi, A. (2008). Effect of oil palm empty fruit bunch fiber on the physical and mechanical properties of fiber glass reinforced polyester resin. *Journal of Biological Sciences, 8*(1), 101-106.

Kinsella, M., Murray, D., Crane, D., Mancinelli, J., ve Kranjc, M. (2001). *Mechanical properties of polymeric composites reinforced with high strength glass fibers.* Paper presented at the International SAMPE Technical Conference.

Klyosov, A. A. (2007). *Wood-plastic composites*: John Wiley & Sons.

Kompozitsan. (2020). Retrieved at 5.12.2020 from httpts://t.ly/KKg3

Kumar, V., Tyagi, L., ve Sinha, S. (2011). Wood flour–reinforced plastic composites: a review. *Reviews in chemical engineering, 27*(5-6), 253-264.

Lee, M.-W., Park, D.-H., ve Seo, Y.-B. (2011). Effect of alkyl ketene dimer (AKD) on red algae reinforced biocomposites. *Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry, 43*(2), 66-71.

Lin, L., Deng, C., Lin, G.-p., ve Wang, Y.-h. (2014). Mechanical properties, heat resistance and flame retardancy of glass fiber-reinforced PLA-PC alloys based on aluminum hypophosphite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering, 53*(6), 613-625.

Lu, X., Tang, L., Wang, L., Zhao, J., Li, D., Wu, Z., ve Xiao, P. (2016). Morphology and properties of bio-based poly (lactic acid)/high-density polyethylene blends and their glass fiber reinforced composites. *Polymer Testing, 54*, 90-97.

Manta, A., Gresil, M., ve Soutis, C. (2019). Tensile and flexural behaviour of a graphene/epoxy composite: experiments and simulation. *Journal of Physics: Materials, 3*(1), 014006.

Mihai, M., ve Ton-That, M. T. (2014). Novel polylactide/triticale straw biocomposites: Processing, formulation, and properties. *Polymer Engineering & Science, 54*(2), 446-458.

Mohanty, A. K., Misra, M., ve Drzal, L. T. (2005). *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*: CRC press.

Müller, R. J. (2005). Biodegradability of polymers: regulations and methods for testing. *Biopolymers Online: Biology• Chemistry• Biotechnology• Applications, 10*.

Nahm, S. H. (1986). Direct evidence for covalent bonding between ketene dimer sizing agents and cellulose. *Journal of wood chemistry and technology, 6*(1), 89-112.

Najafi, N., Heuzey, M., Carreau, P., ve Wood-Adams, P. M. (2012). Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders. *Polymer Degradation and Stability, 97*(4), 554-565.

Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., ve John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology, 101*(22), 8493-8501.

Nielsen, L., ve Landel, R. (1994). Mechanical properties of polymers and composites, 2nd edn. M. In: Dekker, New York.

Nikiforov, A. A., Volfson, S. I., Rinberg, R., Okhotina, N., ve Fayzullin, I. Z. (2019). *Effect of Lubricants on Fiber Length Distribution and Properties of Glass Fiber Reinforced Composites Based on Polyamide 1010*. Paper presented at the Key Engineering Materials.

Örs, Y., ve Keskin, H. (2001). *Ağaç malzeme bilgisi*: Atlas Yayın Dağıtım.

Park, K., ve Xanthos, M. (2009). A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids. *Polymer Degradation and Stability, 94*(5), 834-844.

Qing-Xian, Y. (2001). Theoretical expressions of thermal conductivity of wood. *Journal of Forestry Research, 12*(1), 43-46.

Rajan, K. P., Thomas, S. P., Gopanna, A., Al-Ghamdi, A., ve Chavali, M. (2018). Rheology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of polypropylene (PP) and polylactic acid (PLA) blends. *Materials Research Express, 5*(8), 085304.

Rasal, R. M., Janorkar, A. V., ve Hirt, D. E. (2010). Poly (lactic acid) modifications. *Progress in polymer science, 35*(3), 338-356.

Rowell, R. M., Sanadi, A. R., Caulfield, D. F., ve Jacobson, R. E. (1997). Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. *Lignocellulosic-plastics composites, 13*, 23-51.

Russler, A., Wieland, M., Bacher, M., Henniges, U., Miethe, P., Liebner, F., Potthast, A., ve Rosenau, T. (2012). AKD-Modification of bacterial cellulose aerogels in supercritical CO 2. *Cellulose, 19*(4), 1337-1349.

Saeidlou, S., Huneault, M. A., Li, H., ve Park, C. B. (2012). Poly (lactic acid) crystallization. *Progress in polymer science, 37*(12), 1657-1677.

Salmén, L., ve Burgert, I. (2009). Cell wall features with regard to mechanical performance. A review COST Action E35 2004–2008: Wood machining–micromechanics and fracture. *Holzforschung, 63*(2), 121-129.

Seo, W.-S., Cho, N., ve Ohga, S. (2008). Possibility of Hydrogen Bonding between AKD and Cellulose Molecules. *J. Fac. Agric., Kyushu Univ, 53*, 405-410.

Sjöström, E., ve Alén, R. (2013). *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*: Springer Science & Business Media.

Skarvelis, M., ve Mantanis, G. I. (2013). Physical and mechanical properties of beech wood harvested in the Greek public forests. *Wood Research, 58*(1), 123-130.

Song, X., Chen, F., ve Liu, F. (2012). Preparation and characterization of alkyl ketene dimer (AKD) modified cellulose composite membrane. *Carbohydrate polymers, 88*(2), 417-421.

Sözer, M. (2003). *Simülasyonlarla Destekli Resin Transfer Kalıplama Metoduyla Kompozit Malzeme Üretimi Kontrolü*. Retrieved from

Stokke, D. D., ve Gardner, D. J. (2003). Fundamental aspects of wood as a component of thermoplastic composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology, 9*(2), 96-104.

Tang, G., Huang, X., Ding, H., Wang, X., Jiang, S., Zhou, K., Wang, B., Yang, W., ve Hu, Y. (2014). Combustion properties and thermal degradation behaviors of biobased polylactide composites filled with calcium hypophosphite. *Rsc Advances, 4*(18), 8985-8993.

Taşar, Ş., Duranay, N., ve Yilgin, M. (2011). Mobilya Fabrikası Atık Tozunun İzotermal Olmayan Şartlarda Gerçekleştirilen Pirolizinin Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi. *Firat University Journal of Engineering, 23*(2).

Thwe, M. M., ve Liao, K. (2002). Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo–glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 33*(1), 43-52.

Wallenberger, F. T., Watson, J. C., ve Li, H. (2001). Glass fibers. *ASM handbook, 21*(06781G), 27-34.

Wang, G., Zhang, D., Li, B., Wan, G., Zhao, G., ve Zhang, A. (2019). Strong and thermal-resistance glass fiber-reinforced polylactic acid (PLA) composites enabled by heat treatment. *International journal of biological macromolecules, 129*, 448-459.

Wang, G., Zhang, D., Wan, G., Li, B., ve Zhao, G. (2019). Glass fiber reinforced PLA composite with enhanced mechanical properties, thermal behavior, and foaming ability. *Polymer, 181*, 121803.

Wang, N., Zhang, X., Ma, X., ve Fang, J. (2008). Influence of carbon black on the properties of plasticized poly (lactic acid) composites. *Polymer Degradation and Stability, 93*(6), 1044-1052.

Wang, S., ve Qiu, J. (2010). Enhancing thermal conductivity of glass fiber/polymer composites through carbon nanotubes incorporation. *Composites Part B: Engineering, 41*(7), 533-536.

Witten, E., Mathes, V., Sauer, M., ve Kühnel, M. (2018). Composites Market Report 2018: Market developments, trends, outlooks and challenges. *Carbon Composites*, 1-59.

Wyman, C. E., Dale, B. E., Elander, R. T., Holtzapple, M., Ladisch, M. R., ve Lee, Y. (2005). Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresource technology, 96*(18), 1959-1966.

Xiao, L., Wang, B., Yang, G., ve Gauthier, M. (2012). Poly (lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications. *Biomedical science, engineering and technology, 11*, 247-282.

Yamane, H., Tanigawa, M., Komoto, S., ve Takahashi, M. (1997). Dispersed state of glass fibers and dynamic viscoelasticity of glass fiber filled polypropylene melts. *Nihon Reoroji Gakkaishi, 25*(4), 189-190.

Yan, Y., Amer, H., Rosenau, T., Zollfrank, C., Dörrstein, J., Jobst, C., Zimmermann, T., Keckes, J., Veigel, S., ve Gindl-Altmutter, W. (2016). Dry, hydrophobic microfibrillated cellulose powder obtained in a simple procedure using alkyl ketene dimer. *Cellulose, 23*(2), 1189-1197.

Yoshida, Y., ve Isogai, A. (2013). Nanofibrillation of alkyl ketene dimer (AKD)-treated cellulose in tetrahydrofuran. *Cellulose, 20*(1), 3-7.

Yusoff, R. B., Takagi, H., ve Nakagaito, A. N. (2016). Tensile and flexural properties of polylactic acid-based hybrid green composites reinforced by kenaf, bamboo and coir fibers. *Industrial Crops and Products, 94*, 562-573.

Zhandarov, S., Pisanova, E., Mäder, E., ve Nairn, J. (2001). Investigation of load transfer between the fiber and the matrix in pull-out tests with fibers having different diameters. *Journal of adhesion science and technology, 15*(2), 205-222.

Zhang, H. (2014). Effect of a novel coupling agent, alkyl ketene dimer, on the mechanical properties of wood–plastic composites. *Materials & Design, 59*, 130-134.

Url-1 <*https://tobuya3dprinter.com/pla-eco-friendly-3d-printing-filament/*>, erişim tarihi 31.03.2021
Url-2 <*https://www.epdk.gov.tr/Detay/Icerik/3-1327/elektrik-faturalarina-esas-tarife-tablolari*>, erişim tarihi 31.03.2021

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **:** Sena ÇAYLAK
Doğum Tarihi ve Yeri **:**
E-posta **:**

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2017, Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** **:** 2021, Bursa Teknik Üniversitesi, Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı, Biyokompozit Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Effect of Alkyl Ketene Dimer on the Hydrophobic and Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Biopolymer Composites, Society of Plastics Engineers (SPE), Master Kategorisinde Birincilik Ödülü, 2020

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Mechanical Characteristics and Hydrophobicity of Alkyl Ketene Dimer Compatibilized Hybrid Biopolymer Composites, Polymer Composites, 2021
- Effect of Alkyl Ketene Dimer on the Hydrophobic and Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Biopolymer Composites, Society of Plastics Engineers (SPE), Poster Sunumu, 2020
- TÜBİTAK 1002 Projesi – Alkil Keten Dimerin Doğal Lif ve Cam Elyaf Takviyeli Biyokompozitlerin Performans Özellikleri Üzerine Etkisi

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Studies on Thermal and Morphological Properties of Polyurethane Foam Filled Polypropylene/Poly(lactic acid) Blends, Journal of Innovative Science and Engineering, 2019
- Utilization of Polyurethane Foam Wastes in Composite Production, International Mediterranean Forest and Environment Symposium, 2019