



Biyokompozitlerde Arayüzey ve Plastikleştirici Etkisinin İncelenmesi

Biyokompozit Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Doktora Tezi

İbrahim ŞEN

0000-0003-2733-7191

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kutlay SEVER

Ekim 2022

İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi **İbrahim ŞEN** tarafından hazırlanan **Biyokompozitlerde Arayüzey ve Plastikleştirici Etkisinin İncelenmesi** başlıklı bu çalışma tarafımızca okunmuş olup, yapılan savunma sınavı sonucunda kapsam ve nitelik açısından başarılı bulunarak jürimiz tarafından DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

ONAYLAYANLAR:

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Kutlay SEVER**
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Nihat Sami ÇETİN
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Prof.Dr. Cenk DURMUŞKAHYA
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Doç.Dr. Mehmet SARIKANAT
Ege Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Şeyma DUMAN
Bursa Teknik Üniversitesi Üniversitesi

Savunma Tarihi: 06.10.2022

Yazarlık Beyanı

Ben, **İbrahim ŞEN**, başlığı **Biyokompozitlerde Arayüzey ve Plastikleştirici Etkisinin İncelenmesi** olan bu tezimin ve tezin içinde sunulan bilgilerin şahsıma ait olduğunu beyan ederim. Ayrıca:

- Bu çalışmanın bütünü veya esası bu üniversitede Doktora derecesi elde etmek üzere çalıştığım süre içinde gerçekleştirilmiştir.
- Daha önce bu tezin herhangi bir kısmı başka bir derece veya yeterlik almak üzere bu üniversiteye veya başka bir kuruma sunulduysa bu açık biçimde ifade edilmiştir.
- Başkalarının yayımlanmış çalışmalarına başvurduğum durumlarda bu çalışmalara açık biçimde atıfta bulundum.
- Başkalarının çalışmalarından alıntıladığımda kaynağı her zaman belirttim. Tezin bu alıntılar dışında kalan kısmı tümüyle benim kendi çalışmamdır.
- Kayda değer yardım aldığım bütün kaynaklara teşekkür ettim.
- Tezde başkalarıyla birlikte gerçekleştirilen çalışmalar varsa onların katkısını ve kendi yaptıklarımı tam olarak açıkladım.

Tarih: 06.10.2022

Biyokompozitlerde Arayüzey ve Plastikleştirici Etkisinin İncelenmesi

ÖZ

Polilaktik asit (PLA) kırılğan ve pahalı bir polimerdir. Bu çalışmada kullanılan katkıları ile PLA'nın kırılğanlığının azaltılması ve oluşan maliyetin düşürülmesi amaçlanmıştır. PLA içerisine plastikleştirici olarak ticari epoksilenmiş soya fasulyesi yağı (ESBO) ve sabun yapımında kullanılan zeytin ve ayçiçeği yağlarından elde edilen maleiklenmiş zeytin yağı (MOO) ve maleiklenmiş ayçiçeği yağı (MSO) katılmıştır. Ayrıca maliyeti düşürmek için Enginar Sapı (ES) ve ara yüzey etkileşimini geliştirmek için silan ve PLAG-MAH malzemeleri eklenmiştir. Bu sayede, malzemelerin kırılğanlığı azaltılmıştır ve üretim maliyeti düşürülmüştür.

Modifiye edilmiş yağlar ağırlıkça %0-10 oranında PLA matris içerisine katılmıştır. Ayrıca ES partikülleri kullanılarak kompozitler üretilmiştir. Üretilen on dokuz adet kompozit malzemenin mekanik, termal, fiziksel özelliklerinin değişimleri ve yüzey morfolojileri incelenmiştir. Daha sonra en iyi mekanik özelliklerin elde edildiği yağ oranı ve ES oranı kullanılarak, içerisine ağırlıkça %0-2 oranlarında silan ve PLAG-MAH ilave edilmiş yedi farklı kompozit daha üretilmiştir.

Elde edilen deneysel verilere göre, PLA'nın çekme dayanımı 66,51 MPa iken, %2 PLAG-MAH katkılı PEO malzemenin çekme dayanımı 38,68 MPa ve %2 silan katkılı PEO malzemenin çekme dayanımı 39,47 MPa olarak bulunmuştur. PLA, PEO2 ve PEO2 malzemelerinin elastisite modül değerleri sırasıyla 2203, 1870 ve 1941 MPa olarak elde edilmiş olup Izod darbe dayanım değerleri ise sırasıyla 13,04, 14,05 ve 10,95 kJ/m² olarak bulunmuştur.

Anahtar Sözcükler: Polilaktik Asit, Bitkisel Yağ, Yağ Modifikasyonu, Doğal Lif ve AraYüzey Etkileşimi.

Investigation of Interface and Plasticizing Effect in Biocomposites

Abstract

Polylactic acid (PLA) is a fragile and expensive polymer. In this study, it is aimed to reduce the fragility of the composites produced with the additives used and obtain cost reduction. Composite materials were produced using commercial epoxidized soybean oil (ESBO) as plasticizer, and maleinized olive oil (MOO) and maleinized sunflower (MSO) oils from olive and sunflower oils, which were used in soap making. In addition, the Artichoke Stalk (ES) was added to reduce the cost, and silane and PLAG-MAH materials were added to improve the interface interaction. In this way, the fragility of the materials has been reduced and the production cost has been reduced.

Modified oils were incorporated into the PLA matrix at a rate of 0-10% by weight. In addition, composites were produced using ES particles. The changes in the mechanical, thermal and physical properties of the produced nineteen composite materials and the morphology of the surfaces were investigated. Then, by using the oil and ES ratio, where the best mechanical properties were obtained, 0-2% by weight silane and PLAG-MAH were added and seven different composites were produced.

According to the experimental data obtained, the tensile strength of PLA was 66.51 MPa, the tensile strength of 2% PLAG-MAH added PEO material was 38.68 MPa and the tensile strength of 2% silane added PEO material was 39.47 MPa. The elastic modulus values of PLA, PEOP2 and PEOS2 materials were obtained as 2203, 1870 and 1941 MPa, respectively, and Izod impact strength values were found as 13.04, 14.05 and 10.95 kJ/m², respectively.

Keywords: Polylactic Acid, Vegetable Oil, Oil Modification, Natural Fiber and Interfacial Interaction.

Teşekkür

Yapmış olduğum tez çalışmasında bana desteklerini esirgemeyen değerli danışmanım Prof.Dr. Kutlay SEVER'e ve tez izleme komitemdeki Prof. Dr. Nihat Sami ÇETİN'e ve Prof.Dr. Cenk DURMUŞKAHYA'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımın başından sonuna kadar desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım İKÇÜ'de görevli değerli Ar-Gör Metehan ATAGÜR'e, BTÜ'de görevli Dr. Öğr. Gör. Murat EROĞLU'na çok teşekkür ederim.

Tez kapsamında katkı materyali olarak kullanılan ESBO yağını sağlayan Plastifay Kimya Endustrisi A.Ş.'ne, sabun üretiminde kullanılan zeytinyağını temin eden Kadriye CAN arkadaşına ve üretimlerime yardımcı olan BTU Polimer ve Malzeme Mühendisliğindeki Doç. Dr. Meral AKKOYUN ve doktora öğrencisi Öğr. Gör. Sibel TUNA'ya çok teşekkür ederim.

Çalışma süresi boyunca laboratuvar alt yapısını kullandığım İzmir Eğitim Sağlık Sanayi ve Yatırım A.Ş. firmasına ve desteklerini esirgemeyen Ar-Ge Müdürü Akın İŞBİLİR'e ve proses kalite kontrol ekip lideri Ferhat ÖNER'e çok teşekkür ederim.

2019-TDR-FEBE-0013 numaralı İKÇÜ Bilimsel Araştırma Projesi ile destek sağlayan İKÇÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Doktora çalışmam esnasında sabırları ve desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşlerime teşekkür ederim.

İçindekiler

Yazarlık Beyanı.....	ii
Öz.....	iii
Abstract.....	iv
Teşekkür.....	v
Şekiller Listesi.....	x
Tablolar Listesi.....	xvi
Kısaltmalar Listesi	xx
Semboller Listesi.....	xxiii
1 Biyokompozit Malzemeler	1
1.1 Biyopolimerler	4
1.1.1 Polilaktik Asit (PLA) Polimeri	14
1.1.1.1 PLA Polimerinin Uygulama Alanları ve Geleceği	17
1.2 Bitkisel Yağlar	19
1.2.1 Bitkisel Yağların Modifikasyonu.....	23
1.2.1.1 Bitkisel Yağların Epoksilendirilmesi ve Maleikleşmesi.....	24
1.3 Doğal Lifler.....	28
1.3.1 Bitkisel Lifler	29
1.3.2 Liflerin Modifikasyonu	32
1.3.2.1 Silan Modifikasyonu.....	35
1.3.2.2 Uyumlaştırıcılar	36

1.4	Literatür Taraması.....	38
1.5	Çalışmanın Amacı.....	43
2	Malzemeler ve Yöntemler.....	45
2.1	Malzemeler.....	45
2.2	Yöntemler.....	46
2.2.1	Enginar Sapı Atıklarının Öğütülmesi ve Elenmesi	46
2.2.2	Maleiklendirme İşlemi	46
2.2.3	PLAg-MAH Üretimi	46
2.2.4	Malzeme Üretimleri	47
2.2.5	Malzemelerin Plaka Basılması ve Test Numunelerinin Kesilmesi	49
2.3	Deneysel Kısım	49
2.3.1	Proton Nükleer Manyetik Rezonans (H-NMR) analizi.....	49
2.3.2	Bitkisel Yağların İyot Sayısı ve Serbest Asitlik Değerleri.....	50
2.3.3	Parçacık Boyut Analizi	50
2.3.4	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi(FTIR).....	50
2.3.5	Optik Mikroskop Görüntüleme	50
2.3.6	ES Lifinin Selüloz, Hemiselüloz ve Lignin Oranlarının Belirlenmesi	50
2.3.7	Yoğunluk.....	50
2.3.8	Erime Akış Hızı.....	51
2.3.9	Çekme Testi	51
2.3.10	Darbe Dayanım Testi	51

2.3.11	Dinamik Mekanik Analizi (DMA).....	52
2.3.12	Termal Gravimetrik Analizi (TGA).....	52
2.3.13	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	52
2.3.14	Su Absorpsiyon Testi	53
2.3.15	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	53
3	Deneysel Sonuçlar ve Tartışma.....	54
3.1	Modifiye Edilmiş Bitkisel Yağların Deneysel Sonuçları.....	54
3.1.1	FTIR Analizi	54
3.1.2	H-NMR Analizi.....	56
3.1.3	İyot Sayısı ve Serbest Asit Sayısı	58
3.2	Enginar Sapından Elde Edilen Partiküllerin Karakterizasyonu	59
3.2.1	Parçacık Boyut Analizi	59
3.2.2	Optik Görüntü	60
3.2.3	Selüloz, hemiselüloz ve lignin oranlarının belirlenmesi.....	60
3.2.4	TGA analizi.....	61
3.2.5	FTIR Analizi	64
3.3	PLAg-MAH Malzemesinin Deneysel Sonuçları.....	64
3.3.1	FTIR Analizi	64
3.3.2	TGA Analizi.....	66
3.3.3	DSC Analizi	67
3.4	PLA Kompozitlerin Deneysel Sonuçları.....	68

3.4.1	Yoğunluk.....	68
3.4.2	Erime Akış Hızı.....	71
3.4.3	Çekme Testi	74
3.4.4	Darbe Dayanım Testi	86
3.4.5	DMA Analizi.....	94
3.4.6	TGA Analizi.....	105
3.4.7	DSC Analizi	114
3.4.8	FTIR Analizi	122
3.4.9	Su Absorbsiyon Testi	125
3.4.10	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	130
4	Sonuçlar	137
	Kaynaklar	140
	Özgeçmiş	155

Şekiller Listesi

Şekil 1.1 Genel kompozit malzemenin yapısı.....	1
Şekil 1.2 Biyokompozitleri yapısı.....	2
Şekil 1.3 Biyokompozitlerin sınıflandırılması	2
Şekil 1.4 Biyopolimerlerin genel sınıflandırılması	6
Şekil 1.5 Biyokütleden biyopolimere geçiş özet şeması.....	7
Şekil 1.6 Doğal kaynaklı biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması.....	8
Şekil 1.7 Sentetik monomer ile üretilen biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması.	8
Şekil 1.8 Biyobozunur polimerlerin işlem basamakları ve doğada bozununma akış şeması.....	9
Şekil 1.9 Dünyadaki 2020-2026 yılları arası biyo polimer üretim miktarı.	12
Şekil 1.10 Dünyadaki 2021 yılının üretim kapasiteleri.....	12
Şekil 1.11 Dünyadaki 2026 yılı için tahmini üretim kapasiteleri.....	13
Şekil 1.12 Dünyadaki 2021 yılı biyo polimer türüne ve uygulama alanları göre grafiksel gösterimi (x1000 ton).	13
Şekil 1.13 Türkiye biyoplastik tüketimi (x1000 Ton).....	14
Şekil 1.14 Malzeme türlerine göre türkiye biyoplastik tüketimi (x1000 Ton)	14
Şekil 1.15 PLA polimeri üretim basamakları.....	16
Şekil 1.16 PLA polimerinin uygulama alanları.....	18
Şekil 1.17 Stearik, oleik, linoleik ve linolenik asitlerin kimyasal yapıları ve olası trigliserit yapıları	22

Şekil 1.18 Bitkisel yağlara dayalı polimerik malzemenin yaşam döngüsü.....	23
Şekil 1.19 Yağların modifikasyonları	24
Şekil 1.20 Bitkisel yağın ester reaksiyonu	25
Şekil 1.21 Epoksilendirme mekanizması	25
Şekil 1.22 CSO ve ECSO kimyasal yapıları	26
Şekil 1.23 Maleikleşmiş bitkisel yağ gösterimi	27
Şekil 1.24 EVO (a) ve MVO (b) yağların PLA polimeri içerisindeki etkileşimleri ..	28
Şekil 1.25 Doğal liflerin çeşitleri	28
Şekil 1.26 Doğal lif yapısı ve doğal lifin ana üç bileşeninin mikro yapısı	29
Şekil 1.27 Lif yoğunluğu etkisi (a)mikrofibril açısının (MFA) (b) doğal liflerin gerilim-gerinim davranışı ve mekanik özellikleri üzerine (c) Mikrofibril açılarının bir fonksiyonu olarak farklı doğal liflerin elastik modülü.	32
Şekil 1.28 Bitkisel liflerde (a.) kimyasal ara yüzey işlemleri ve (b) PPg-MAH uyumlaştırıcı mekanizmasının görsel gösterimi.....	34
Şekil 1.29 Bazı silanların kimyasal yapıları.....	35
Şekil 1.30 Difüzyon yoluyla polimere siloksanın bağlanması.....	36
Şekil 1.31 Alkoksisilanların sulu çözeltideki reaksiyonlarını ve selüloz fiber yüzeyinde bağ oluşturması.....	37
Şekil 1.32 PLAG-MAH sentez mekanizması	37
Şekil 2.1 Temin edilen enginar sapları ve öğütülmüş hali.....	45
Şekil 2.2 Yağların görüntüsü.	46
Şekil 2.3 Üretim yapılan çift vidalı ekstrüder.	47
Şekil 3.1 ESBO, SO, MSO, OO ve MOO yağlarının FTIR spektrumları.	54

Şekil 3.2 ESBO yağının H-NMR spektrumu ve yapısal gösterimi.....	56
Şekil 3.3 OO, MOO, SO ve MSO yağlarının H-NMR spektrumları.....	58
Şekil 3.4 Maleik anhidrit protonlarının NMR kimyasal kaymaları.....	58
Şekil 3.5 Partikül Boyut Analiz Sonuçları.....	59
Şekil 3.6 Ögütülmüş Enginar liflerinin optik görüntüsü.....	60
Şekil 3.7 125-250 µm ES tozunun hava ve azot atmosferindeki TGA ve DTGA termogramları.....	62
Şekil 3.8 ES doğal lifin FTIR Spektrumu.....	64
Şekil 3.9 PLA ve PLAG-MAH FTIR Spektrumları.....	65
Şekil 3.10 PLA ve PLAG-MAH malzemelerinin TGA termogramları.....	66
Şekil 3.11 PLA ve PLAG-MAH malzemelerinin DSC termogramları.....	68
Şekil 3.12 MBY katkılı PLA malzemelerin MVR sonuçları.....	71
Şekil 3.13 ESBO katkılı PLA malzemelerin maksimum çekme dayanımı.....	76
Şekil 3.14 ESBO katkılı PLA malzemelerin elastisite modülü.....	76
Şekil 3.15 ESBO katkılı PLA malzemelerin kopmadaki yüzde uzaması.....	76
Şekil 3.16 MOO katkılı PLA malzemelerin maksimum çekme dayanımı.....	77
Şekil 3.17 MOO katkılı PLA malzemelerin elastisite modülü.....	78
Şekil 3.18 MOO katkılı PLA malzemelerin kopmadaki yüzde uzaması.....	78
Şekil 3.19 MSO katkılı PLA malzemelerin maksimum çekme dayanımı.....	79
Şekil 3.20 MSO katkılı PLA malzemelerin elastisite modülü.....	80
Şekil 3.21 MSO katkılı PLA malzemelerin kopmadaki yüzde uzaması.....	80

Şekil 3.22 MHO yağı ile PLA polimer arasındaki oluşabilecek yapıların görsel şekli	81
Şekil 3.23 ES dolgulu PLA malzemelerin maksimum çekme dayanımı	82
Şekil 3.24 ES dolgulu PLA malzemelerin elastisite modülü	83
Şekil 3.25 ES dolgulu PLA malzemelerin kopmadaki yüzde uzaması	83
Şekil 3.26 PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin maksimum çekme dayanımı	84
Şekil 3.27 PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin elastisite modülü.....	84
Şekil 3.28 PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin kopmadaki yüzde uzaması	85
Şekil 3.29 ESBO katkılı PLA malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları.....	87
Şekil 3.30 MSO katkılı PLA malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları	88
Şekil 3.31 MOO katkılı PLA malzemelerinin çentiksiz Izod darbe sonuçları.....	89
Şekil 3.32 ES dolgulu PLA malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları.	91
Şekil 3.33 PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları	92
Şekil 3.34 Silan ile MOO yağının olası reaksiyon şeması.....	93
Şekil 3.35 ESBO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı E' değişimi.....	95
Şekil 3.36 ESBO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı E" değişimi.....	95
Şekil 3.37 ESBO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı tan delta değişimi	96
Şekil 3.38 MOO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı E' değişimi	97
Şekil 3.39 MOO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı E" değişimi.....	98
Şekil 3.40 MOO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı tan delta değişimi	98

Şekil 3.41 MSO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı E' değişimi	99
Şekil 3.42 MSO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı E" değişimi	99
Şekil 3.43 MSO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı tan delta değişimi.....	99
Şekil 3.44 ES dolgulu PLA kompozitlerinin sıcaklığa bağlı E' değişimi	100
Şekil 3.45 ES dolgulu PLA kompozitlerinin sıcaklığa bağlı E" değişimi	101
Şekil 3.46 ES dolgulu PLA kompozitlerinin sıcaklığa bağlı tan delta değişimi.....	101
Şekil 3.47 PLAG-MAH katkılı PEO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı E' değişimi...	103
Şekil 3.48 PLAG-MAH katkılı PEO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı E" değişimi..	103
Şekil 3.49 PLAG-MAH katkılı PEO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı Tan Delta değişimi	104
Şekil 3.50 Silan katkılı PEO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı E' değişimi.....	104
Şekil 3.51 Silan katkılı PEO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı E" değişimi	104
Şekil 3.52 Silan katkılı PEO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı tan delta değişimi	105
Şekil 3.53 ESBO katkılı PLA malzemelerin TGA termogramları.....	107
Şekil 3.54 MOO katkılı PLA malzemelerin TGA termogramları	107
Şekil 3.55 MSO katkılı PLA malzemelerin TGA termogramları	109
Şekil 3.56 ES dolgulu PLA kompozitlerinin TGA termogramları	111
Şekil 3.57 PLAG-MAH katkılı PEO kompozitlerinin TGA termogramları.....	111
Şekil 3.58 Silan katkılı PEO kompozitlerinin TGA termogramları.....	112
Şekil 3.59 ESBO katkılı PLA malzemelerin DSC termogramları	115
Şekil 3.60 MOO katkılı PLA malzemelerin DSC termogramları.....	115
Şekil 3.61 MSO katkılı PLA malzemelerin DSC termogramları.....	117

Şekil 3.62 ES dolgulu PLA kompozitlerinin DSC termogramları	118
Şekil 3.63 Silan katkılı PEO kompozitlerinin DSC termogramları.	121
Şekil 3.64 PLAG-MAH katkılı PEO kompozitlerinin DSC termogramları	121
Şekil 3.65 ESBO katkılı PLA malzemelerin FTIR spektrumları	122
Şekil 3.66 MSO katkılı PLA malzemelerin FTIR spektrumları	122
Şekil 3.67 MOO katkılı PLA malzemelerin FTIR spektrumları	123
Şekil 3.68 ES dolgulu PLA kompozitlerin FTIR spektrumları	123
Şekil 3.69 Silan katkılı PEO kompozitlerin FTIR spektrumları	124
Şekil 3.70 PLAG-MAH katkılı PEO kompozitlerin FTIR spektrumları	124
Şekil 3.71 ESBO katkılı PLA malzemelerin su absorpsiyon grafikleri	126
Şekil 3.72 MSO katkılı PLA malzemelerin su absorpsiyon grafikleri	127
Şekil 3.73 MOO katkılı PLA malzemelerin su absorpsiyon grafikleri	128
Şekil 3.74 ES dolgulu PLA kompozitlerin su absorpsiyon grafikleri	129
Şekil 3.75 Silan katkılı PEO kompozitlerin su absorpsiyon grafikleri	129
Şekil 3.76 PLAG-MAH katkılı PEO kompozitlerin su absorpsiyon grafikleri	130
Şekil 3.77 ESBO katkılı PLA malzemelerin SEM görüntüleri(1000x)	131
Şekil 3.78 MOO katkılı PLA malzemelerin SEM görüntüleri (1000x)	132
Şekil 3.79 MSO katkılı PLA malzemelerin SEM görüntüleri (1000x)	133
Şekil 3.80 ES dolgulu PLA kompozitlerin SEM görüntüleri (1000x)	134
Şekil 3.81 Silan katkılı PEO kompozitlerin SEM görüntüleri (1000x)	135
Şekil 3.82 PLAG-MAH katkılı PEO kompozitlerin SEM görüntüleri(1000x)	136

Tablolar Listesi

Tablo 1.1 Doğal lif ile sentetik lifleri özellikleri.....	3
Tablo 1.2 Bazı doğal liflerin ve cam liflerinin özellikleri.....	4
Tablo 1.3 Piyasa da bulunan bazı biyobozunur polimerler.....	10
Tablo 1.4 Dünyada PLA polimer üreticileri.	18
Tablo 1.5 Bazı bitkisel yağ tohumlarının genel bileşimi	19
Tablo 1.6 Bazı çok kullanılan yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	20
Tablo 1.7 Bazı bitkisel yağların yağ asidi kompozisyonları (%w/w, ± S.D).....	21
Tablo 1.8 Bazı bitkisel yağ asitlerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri	22
Tablo 1.9 Bitkisel liflerin kalitesini etkileyen faktörler	29
Tablo 1.10 Doğal lif katkılı kompozitlerin kullanım alanları.	30
Tablo 1.11 Doğal liflerin özellikleri ve bileşimi.....	33
Tablo 1.12 Çeşitli ara yüzey işlemleri.	34
Tablo 2.1 Malzeme listesi	45
Tablo 2.2 Ekstruder sıcaklık tablosu.....	47
Tablo 2.3 Yüzde ağırlıkça reçete özet tablosu	48
Tablo 2.4 Plaka basılırken kullanılan ısıtmalı-soğutmalı pres ayarları.....	49
Tablo 3.1 Bitkisel yağların FTIR spektrumlarındaki piklerin özeti.....	55
Tablo 3.2 ESBO yağının H-NMR spektrum özeti	57
Tablo 3.3 OO, MOO, SO ve MSO yağlarının H-NMR spektrum özeti.....	57
Tablo 3.4 Bitkisel yağların iyot sayısı ve serbest asitlik değerleri.....	59

Tablo 3.5 ES ve bazı doğal liflerin kimyasal içerikleri.....	61
Tablo 3.6 ES lifinin TGA özet tablosu	62
Tablo 3.7 Bazı doğal liflerin TGA analizi sonuçları.....	63
Tablo 3.8 PLA ve PLAG-MAH polimerlerinin FTIR analizinin pik özeti.....	65
Tablo 3.9 PLA ve PLAG-MAH malzemelerinin TGA özeti.....	67
Tablo 3.10 PLA ve PLAG-MAH malzemelerinin DSC özeti.	68
Tablo 3.11 ESBO katkılı malzemelerin yoğunluk (g/cm ³) değerleri.	69
Tablo 3.12 MSO katkılı malzemelerin yoğunluk (g/cm ³) değerleri.	69
Tablo 3.13 MOO katkılı malzemelerin yoğunluk (g/cm ³) değerleri.....	69
Tablo 3.14 ES dolgulumalzemelerin yoğunluk (g/cm ³) değerleri	70
Tablo 3.15 PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin yoğunluk (g/cm ³) değerleri	70
Tablo 3.16 ESBO katkılı PLA malzemelerin MVR değerleri	71
Tablo 3.17 MSO katkılı PLA malzemelerin MVR değerleri.....	72
Tablo 3.18 MOO katkılı PLA malzemelerin MVR değerleri	72
Tablo 3.19 ES dolguluPLA malzemelerin MVR değerleri.....	73
Tablo 3.20 PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin MVR değerleri	74
Tablo 3.21 ESBO katkılı PLA malzemelerin çekme test sonuçları.....	75
Tablo 3.22 MOO katkılı PLA malzemelerin çekme test sonuçları.....	78
Tablo 3.23 MSO katkılı PLA malzemelerin çekme test sonuçları.	79
Tablo 3.24 ES dolguluPLA malzemelerin çekme test sonuçları.....	82
Tablo 3.25 PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO kompozitlerin çekme test sonuçları ..	86

Tablo 3.26 ESBO katkılı PLA malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları.....	87
Tablo 3.27 MSO katkılı PLA malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları	88
Tablo 3.28 MOO katkılı PLA malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları.....	89
Tablo 3.29 ES dolguluPLA kompozitlerin çentiksiz Izod darbe sonuçları.....	90
Tablo 3.30 PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları.....	92
Tablo 3.31 ESBO katkılı PLA malzemelerin DMA Sonuçları	94
Tablo 3.32 MOO Katkılı PLA malzemelerin DMA sonuçları.....	96
Tablo 3.33 MSO Katkılı PLA malzemelerin DMA Sonuçları.....	97
Tablo 3.34 ES dolgulu PLA malzemelerin DMA sonuçları	100
Tablo 3.35 PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO kompozitlerin DMA sonuçları	102
Tablo 3.36 ESBO katkılı PLA malzemelerin TGA analiz sonuçları	106
Tablo 3.37 MOO katkılı PLA malzemelerin TGA analiz sonuçları	108
Tablo 3.38 MSO katkılı PLA malzemelerin TGA analiz sonuçları.....	109
Tablo 3.39 ES dolgulu PLA kompozitlerinin TGA analiz sonuçları.	110
Tablo 3.40 PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO kompozitlerinin TGA analiz sonuçları.	113
Tablo 3.41 ESBO katkılı PLA malzemelerin DSC analiz sonuçları.....	114
Tablo 3.42 MOO katkılı PLA malzemelerin DSC analiz sonuçları.....	116
Tablo 3.43 MSO katkılı PLA malzemelerin DSC analiz sonuçları	116
Tablo 3.44 ES dolgulu PLA kompozitlerinin DSC analiz sonuçları	119

Tablo 3.45 PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO kompozitlerinin DSC analiz sonuçları	120
---	-----

Kısaltmalar Listesi

AESBO	Akrilatlı Epoksitlenmiş Soya Fasulyesi Yağı
BK	Badem Kabuğu
BK	Badem Kabuğu tozu
CDCl ₃	Döterokloroform
CI	Çentiksiz Charpy (CI) darbe testi
CK	Ceviz Kabuğu Tozu
CO	Yabani enginar yağı
CSF	Chia tohumu tozu
CSO	Pamuk Yağı
ÇVE	Çift vidalı ekstrüder (ÇVE)
DCP	Dikumil peroksit
DMA	Dinamik Mekanik Analizi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre analizi
E'	Depolama Modülü [MPa]
E''	Kayıp modülü [MPa]
EB	Kopmadaki yüzde uzama [%]
EBY	Epoksilenmiş bitkisel yağlar
ECO	Epoksilenmiş Yabani enginar yağı(ECO)
ECSO	Epoksilenmiş pamuk tohumu yağı
ECSO	Epoksilenmiş Pamuk Yağı
ECTO	Epoksilenmiş chia tohumu yağı
EFAE	Oktil epoksi stearat
EKO	Epoksilenmiş karanja yağı (EKO)
ELO	Epoksilenmiş Keten Tohumu
EPDM	Etilen Propilen Dien Monomer
EPLA	Ekstrüde edilmiş PLA
EPO	Epoksilenmiş Palm Yağı
ES	Enginar Sapı
ESBO	Epoksilenmiş Soya Fasulyesi Yağı
ESO	Epoksilenmiş Ayçiçeği Yağı
EVO	Epoksilenmiş Bitkisel Yağı
FK	Fındık Kabuğu

FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g-MAH	Maleik anhidrit graft edilmiş
GPS	3-glisidiloksipropil) trimetoksisilan
H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
ISO	Uluslararası Standardizasyon Örgütü
KY	Koyunyünü
LF	Hamam Lifi
MAH	Maleik anhidrit
MBNO	Maleiklenmiş Brezilya fıstığı tohumu yağı
MCSO	Maleiklenmiş pamuk yağı
MFA	Mikrofibril açısı
MHO	Maleiklenmiş kenevir tohumuyağı
m_i	Numunenin başlangıçtaki ağırlığı
MLO	Maleiklenmiş keten tohumu yağı
MOO	Maleiklenmiş zeytin yağı
m_s	ms Ölçüm yapılan saattaki ağırlığı
MSO	Maleiklenmiş ayçiçeği yağı
MVO	Maleiklenmiş bitkisel yağlar
MVR	Erime Akış Hızı
OO	Zeytin Yağı
OP	Zeytin Ezmesi Tozu
PA12	Poliamid 12
PA6	Poliamid 6
PA6.6	Poliamid 6.6
PBS	Polibütillen süksinat
PC	Polikarbonat
PCL	Polikaprolakton
PEG	Polietilen Glikol
PET	Polietilen tereftalat
PHA	Polihidroksialkanoat
PHB	Poli (3-hidroksibütirat)
PHBV	Poli (β -hidroksibütirat- β -hidroksivalerat)
PLA	Polilaktik asit
PP	Polipropilen
PSGM	Poli(stiren-ko-glisidil metakrilat)

PTT	Politrimetilen tereftalat
PVC	Polivinil klorür
SAN	Stiren Akrilonitril
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SO	Ayçiçeği Yağı
T ₃₀	%30 kütle kaybı olduğundaki sıcaklık [°C]
T ₅	%5 kütle kaybı olduğundaki sıcaklık [°C]
TA	Tanik Asit
tan δ	E''/E' oranı
T _{cc}	Kristalizasyon sıcaklığı [°C]
T _{dft}	Bozunma bitiş sıcaklığı [°C]
T _{dit}	Bozunma başlangıç sıcaklığı [°C]
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı (DSC için) [°C]
T _G	Camsı geçiş sıcaklığı (DMA için) [°C]
TGA	Termogravimetrik analizi
TM	Elastisite modülü [MPa]
T _m	Erime sıcaklığı [°C]
T _{mak}	Maksimum bozunma sıcaklığı [°C]
TOA	Tung yağı (TOA) anhidriti
TPS	Termoplastik nişasta
TS	Maksimum çekme dayanımı [MPa]
T _s	Termal stabilite sıcaklığı [°C]
W1	Oda sıcaklığı ile 150 °C arasındaki yüzde kütle kaybı [%]
W2	150 ile 600 °C arasındaki yüzde kütle kaybı [%]
WA	Yüzde su absorpsiyon miktarı [%]
X _c	Yüzde kristalizasyon
ΔH _{cc}	Kristalizasyon entalpisi [J/g]
ΔH _m	Erime Entalpisi [J/g]

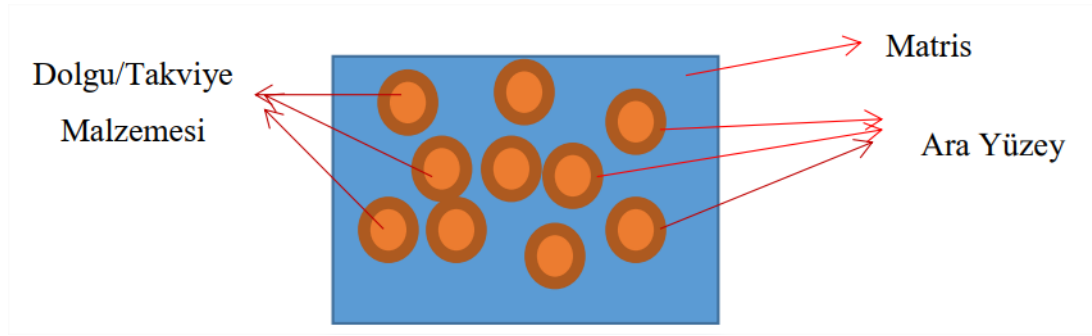
Semboller Listesi

%	Yüzde
cm ³ /10dk	10 dk içinde akan malzeme miktarı
-NH ₂	Amin
°C	Derece santigrat
g/cm ³	gram/santimetre küp
-OH	Hidroksil
GPa	Giga Paskal
j	joule
-COOH	Karbonil
ppm	Kayma sayısı
kJ/m ²	Kilo joule/ metre kare
kN	Kilo newton
mm	milimetre
MPa	Megapaska
N	Newton
sn	Saniye
cm	Santimetre
~	Yaklaşık
ρ	Yoğunluk

Bölüm 1

Biyokompozit Malzemeler

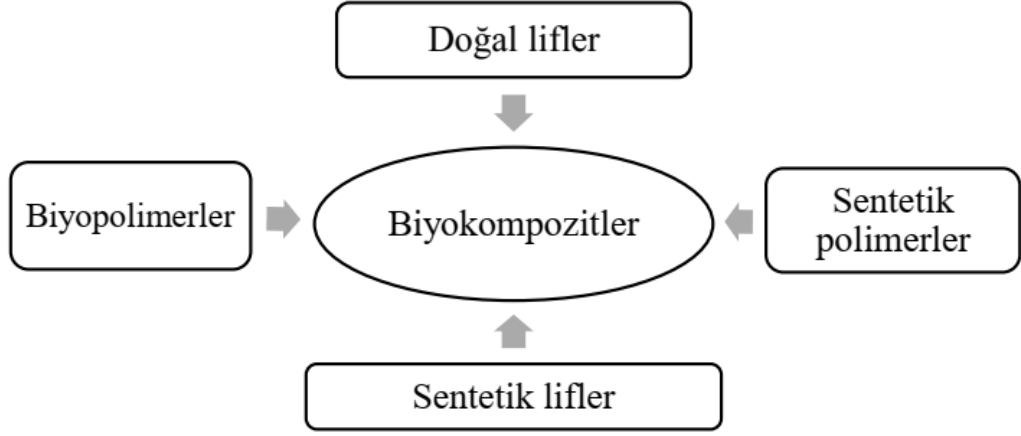
Kompozit malzeme, iki veya daha fazla malzemenin makro düzeyde oluşturduğu yeni malzemelere denir. Her iki malzeme arasında kimyasal etkileşim veya elektron alışverişi olmamaktadır. Genel olarak, Şekil 1.1'deki gibi, bir polimerik kompozit malzeme en az bir polimer matris, takviye/dolgu malzemesinden ve ara yüzeyden oluşmaktadır [1].



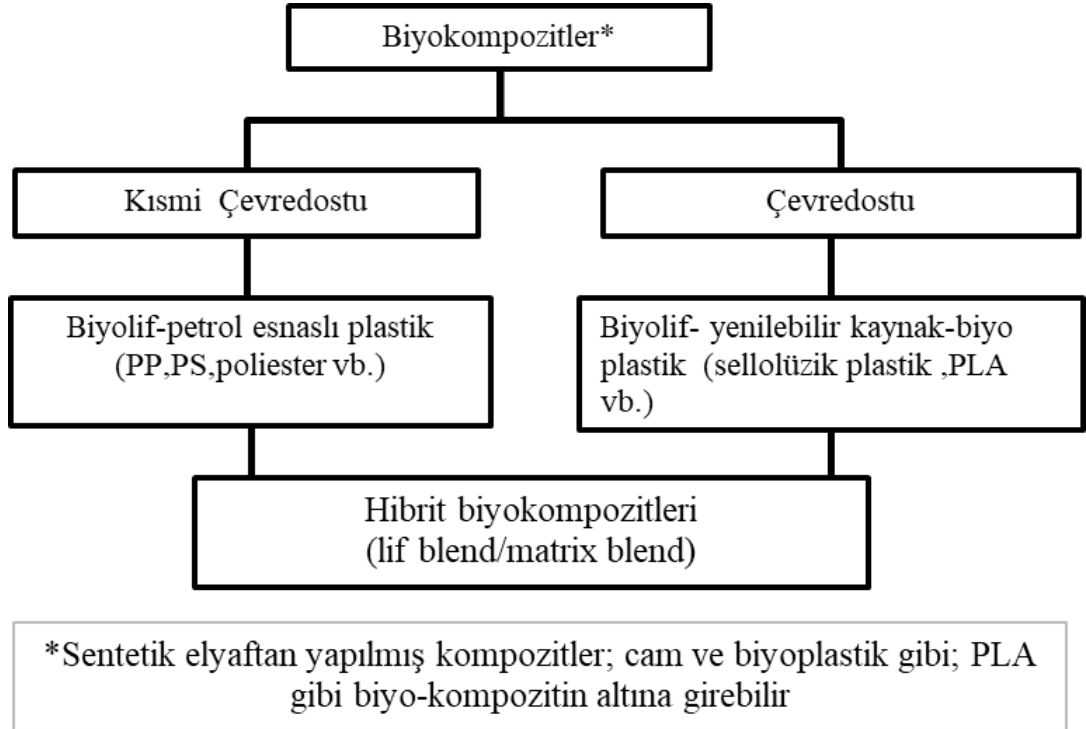
Şekil 1.1: Genel kompozit malzemenin yapısı

Dünyada en çok çalışılan ve üretilen kompozit türü polimerik esaslı kompozit malzemelerdir. Bu polimerik malzemelerin içinde de termoplastik matrisli kompozitler otomotiv, beyaz eşya gibi endüstrilerde ağırlıklı olarak tercih edilmektedir. Son yıllarda geleneksel malzemelerin yerine biyobozunur liflerden ve polimerlerden yeni tür biyokompozit malzemeler geliştirilmektedir [2].

Biyokompozit malzeme matris veya dolgu/takviye malzemelerinin en az bir tanesinin biyolojik kaynaklı olması gerekmektedir. Yani, doğal lif takviyeli petrol türevi polimerleri, doğal lif takviyeli biyopolimerleri ve sentetik lif takviyeli biyopolimerleri kapsamaktadır [3–5]. Şekilsel görseli Şekil 1.2 ve Şekil 1.3'te verilmiştir.



Şekil 1.2: Biyokompozitleri yapısı [5]



Şekil 1.3: Biyokompozitlerin sınıflandırılması [4]

Son yıllarda, dünyadaki birçok araştırma grubun geleneksel malzemelerin yerine yeni tür biyo-kompozit malzemeler (“yeşil kompozitler” olarak da adlandırılmıştır.) oluşturmak için, biyobozunur liflerden ve polimerlerden yapılmış, kompozit malzemeler geliştirmiştir [2]. Biyokompozit malzemelerinin birçok önemi vardır. Bunlar aşağıdaki gibidir.

1. Kullanım yerine göre, malzemeyi ucuzlatmak. Örneğin odun plastik kompozitler.
2. Renk ve görünüşte doğallık sağlamak.
3. Katma değersiz atıkları, tekrar kullanarak, atıklara katma değer katmak.
4. Eğer matriks ve dolgu/katkı biyo bozunur ise, ömrünü doldurmuş malzemelerin doğada çabuk bozunmasını sağlamak.
5. Piyasada en çok kullanılan takviyeye malzemesi olan cam elyafın yoğunluğu 2,5-2,7 g/cm³ iken, doğal elyafların yoğunlukları 1-1,5 g/cm³ olduğundan hafiflik sağlamak [3,6,7].

Yukarıdaki maddelerin çoğu matris ve takviye/dolgu malzemesiyle sağlanmaktadır. Takviye malzemesi olarak kullanılan doğal ve sentetik liflerin genel özellikleri Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1: Doğal lif ile sentetik lifleri özellikleri [3]

Özellikler	Doğal lif	Sentetik lif
Yenilenebilirlik	Evet	Hayır
Geri dönüşümlük	İyi	Orta
Biyo bozunurluk	Evet	Hayır
CO ₂ nötr	Evet	Hayır
Yoğunluk	Düşük	Yüksek
Mekanik özellikleri	Orta	Yüksek
Nem duyarlılığı	Yüksek	Düşük
Termal hassasiyet	Yüksek	Düşük
Aşındırıcılık	Düşük	Yüksek
Zehirlilik	Zehirsiz	Zehirli
Maliyet	Düşük	Yüksek
Enerji tüketimi	Düşük	Yüksek
Üretim kolaylığı	Kolay ve maliyeti düşük	Zor ve maliyetli
Akustik yalıtım	İyi	Düşük

Bazı doğal liflerin ve sentetik liflerin çekme dayanımı (TS), elastisite modülü (TM), kopmadaki yüzde uzama (EB) ve yoğunluk (ρ) değerleri Tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.2: Bazı doğal liflerin ve sentetik liflerinin özellikleri [2]

Doğal Lif Türleri	ρ (g/cm ³)	TS (MPa)	TM (MPa)	EB (%)
Hint keneviri(jüt)	1,3-1,5	200-770	20-55	2-3
Sisal	1,5	100-800	9-22	3-7
Kenaf	1,4-1,5	930	53	1,6
Hindistan cevizi	1,2	180	4-6	30
Keten	1,5	350-1040	28-70	2-4
Kenevir	1,5	690	30-70	1,5-4
Bambu	0,6-1,1	140-230	11-17	4-7
Sentetik Lif Türleri	ρ (g/cm ³)	TS (MPa)	TM (MPa)	EB (%)
Karbon	1,4	4000	230-240	1,4-1,8
Aramid	1,4	3000-3150	63-67	3,3-3,7
E-Glass	2,5	1200-1500	70	2,5
Epoksi (Termoset)	1,10-1,40	41-90	3-6	1-6
Poliester (Termoset)	1,04-1,46	35-100	2,1-4,4	1,3
Kenevir/Epoksi (V _f :%40)	-	75	3,33	-
Jüt/Epoksi (V _f :%40)	-	58	4,0	-

1.1 Biyopolimerler

Günümüzde özellikle termoplastik polimerler (Polipropilen (PP), Poliamid çeşitleri (PA6, PA6.6, PA12 vb), Polikarbonat (PC), Polivinil klorür (PVC) gibi gıda,

otomotiv, savunma, inşaat vb. birçok yerde tercih edilmektedir. Bu tür plastiklerin üretimlerinde petrol esaslı monomerler kullanılmaktadır[5]. Bu polimerlerin bazı avantajları ve dezavantajları vardır. Avantajları,

- Düşük maliyet ve hızlı üretim
- Kolay işlenme metodları olması
- Yüksek mekanik performansı
- İyi kimyasal ve elektriksel direnç
- İyi bir ısısal olarak yapışma performansı göstermeleri olarak sıralanabilmektedir.

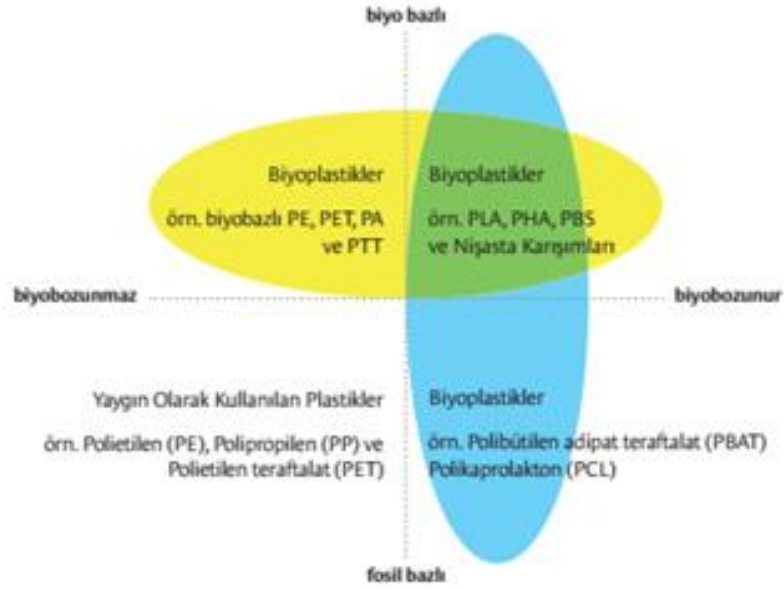
Dezavantajları,

- Dünyadaki petrol kaynaklarının azalması
- Artan petrol fiyatları
- Çevredeki karbon miktarının artması ve küresel ısınmaya sebep vermesi
- Dünya çapında termoplastik ürünlerinin geri dönüşümünün yetersizliği veya sağlıklı yapılamaması
- Geri dönüşüm esnasında açığa çıkan monomer veya oligomerlerin toksik etkisidir [8].

Yukarıdaki dezavantajlar ve son yıllarda sürdürülebilir ve yenilenebilir çevre anlayışından dolayı çevre dostu polimerler ile ilgili çalışmalar ve üretimler başlamıştır. Yenilenebilir kaynaklardan üretilen malzemeler, biyo-bazlı polimerler ve biyobozunur polimerler olarak literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır, ancak iki tip polimer arasında önemli bir fark vardır.

Biyobozunur polimerler, mikroorganizmalara, karbondioksite (aerobik süreçler), metana (anaerobik süreçler) ve suya (aerobik ve anaerobik süreçler) maruz kaldıklarında fiziksel ve kimyasal özellikleri bozulmaya uğrayan ve tamamen bozulan malzemeler olarak tanımlanır. Biyo-bazlı polimerler biyolojik olarak bozunabilir (örneğin, PLA) veya parçalanamaz (örneğin biyopolietilen) olabilir. Benzer şekilde, birçok biyo-bazlı polimer biyolojik olarak bozunabilirken (örneğin Nişasta ve polihidroksialkanoatlar), biyolojik olarak çözünebilir polimerlerin tümü biyolojik

bazlı değildir (örneğin, polikaprolakton(PCL)). Şekil 1.4'te biyopolimerlerin genel sınıflandırılması verilmiştir.



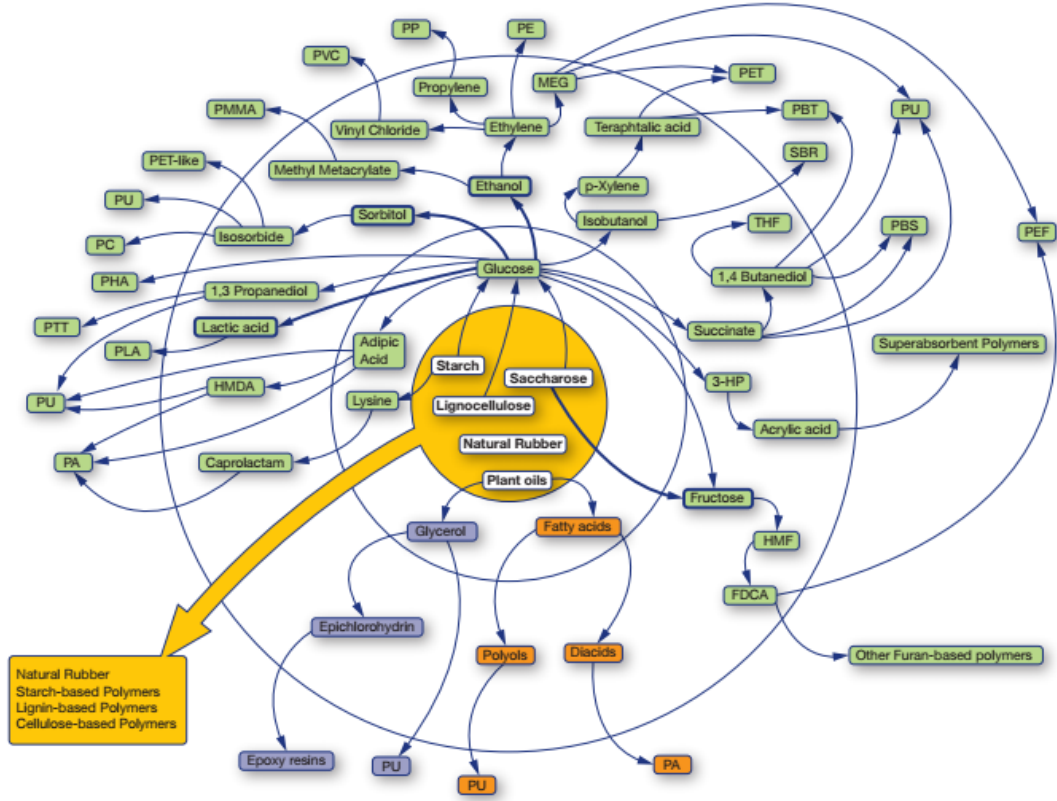
Şekil 1.4: Biyopolimerlerin genel sınıflandırılması [9]

Birinci nesil biyo-bazlı polimerlerde mısır ve patates gibi tarımsal hammaddelerden polimer elde etmeye odaklanılmıştı. Bununla birlikte, gıda kaynaklı kaynaklardan uzaklaşma arzusu ve biyoteknolojideki önemli gelişmeler sayesinde biyo-bazlı polimerlerin üretimlerin odak noktası son yıllarda değişmiştir.

Geleneksel polimerlere benzer biyo-bazlı polimerler, lignoselülozik biyokütle (nişasta ve selüloz), yağ asitleri ve organik atıklar dahil yenilenebilir kaynaklardan monomerlerin sentezlenmesi yoluyla bakteriyel fermantasyon işlemleri ile üretilir. Biyo-bazlı polimerler son yıllarda teknolojik gelişmeler ve ticari uygulamaları açısından muazzam bir büyüme göstermiştir [10].

Gelişen teknoloji ve ticari uygulamalar sayesinde birçok biyo polimer biyo kütleden üretilmektedir. Biyo kütleden biyo polimere geçiş Şekil 1.5'teki gibidir.

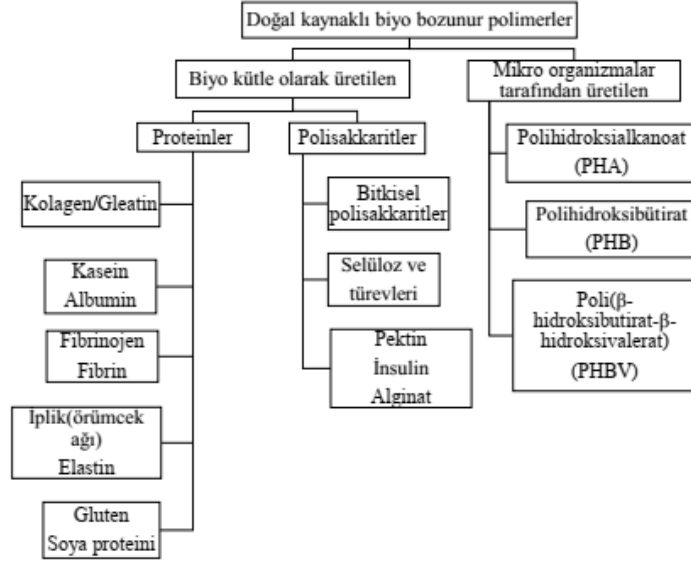
Biyobozunur polimerler, çeşitli kriterlere göre, örneğin kökenlerine, kimyasal bileşenlerine, sentez yöntemlerine, işleme yöntemlerine, uygulamalarına, ekonomik vb. yönlerine göre sınıflandırılabilir.



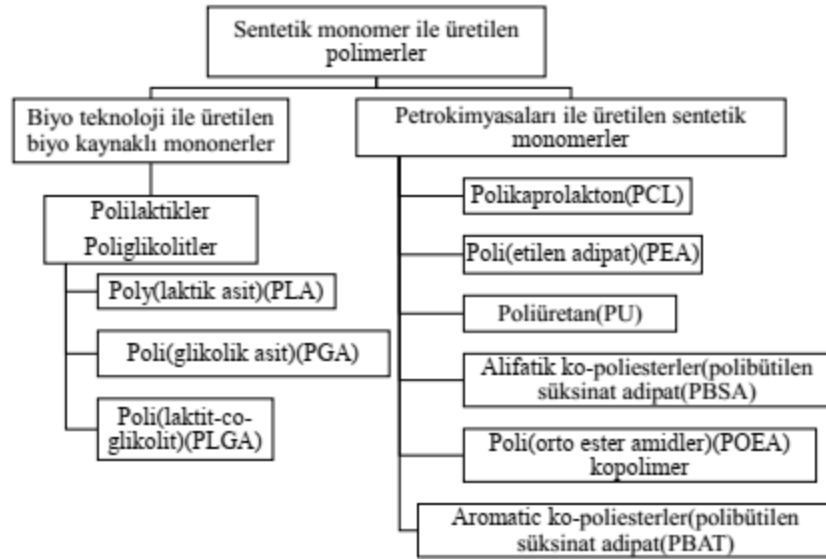
Şekil 1.5: Biyokütleden biyopolimere geçiş özet şeması [11]

Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler kökenlerine göre iki gruba ve dört alt gruba ayrılmıştır. Ana gruplar, a) doğrudan doğal (Şekil 1.6) kaynaklardan elde edilen doğal polimerler ve b) petrokimyasal (Şekil 1.7) ürünlerden biyo-türetmiş monomerlerden veya sentetik monomerlerden üretilen sentetik polimerlerdir. Biyo kütle olarak üretilen biyobozunur polimerler enzimatik olarak bozunurken, mikro organizmalar tarafından üretilen biyobozunur polimer ve sentetik biyobozunur polimerler ise hidrolitik olarak parçalanabilmektedir. Daha fazla alt sınıflandırma, elde edildikleri yöntemine göre gerçekleştirilmektedir [12–14]:

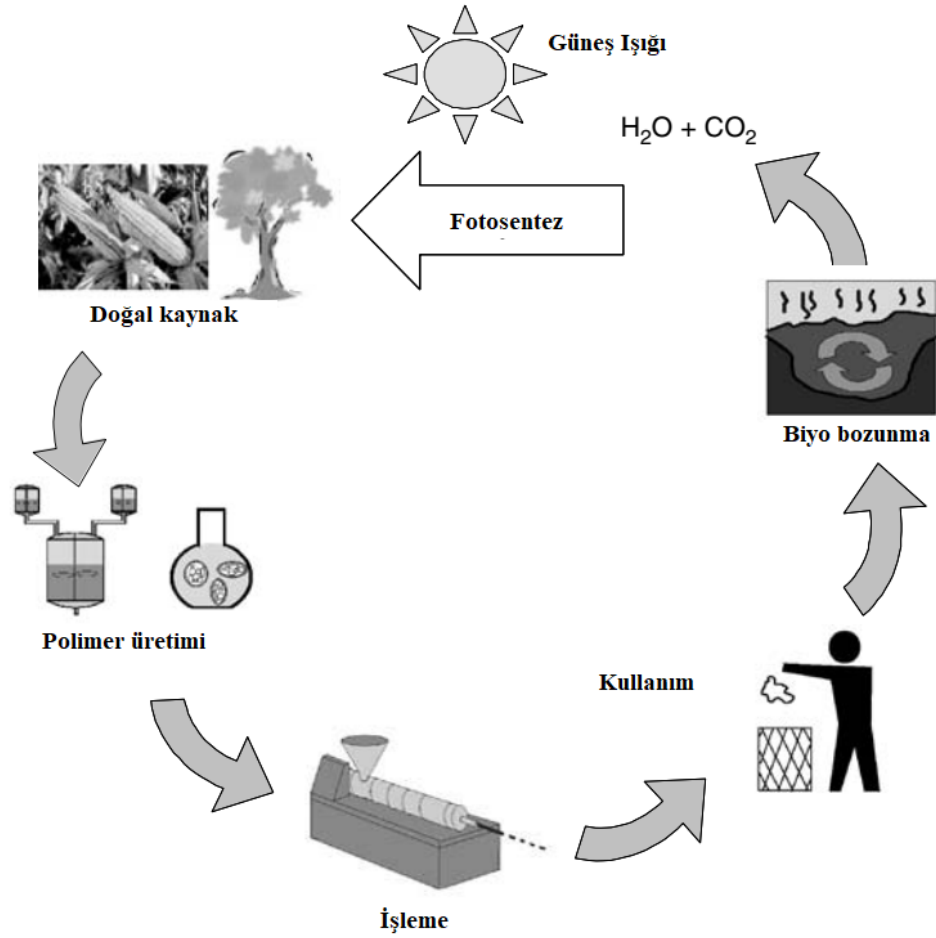
- Tarımsal kaynaklardan (örneğin nişasta, selüloz) agro-polimerler gibi biyokütleden doğrudan ekstrakte edilen polimerler,
- Mikrobiyal üretim ile elde edilen polimerler (örn. Polihidroksi-alkanoatlar, bakteriyel selüloz),
- Biyo-türetilmiş monomerlerden geleneksel ve kimyasal olarak sentezlenen polimerler (örneğin, polilaktik asit),
- Fosil kaynaklardan sentezlenen polimerler.



Şekil 1.6: Doğal kaynaklı biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması



Şekil 1.7: Sentetik monomer ile üretilen biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması



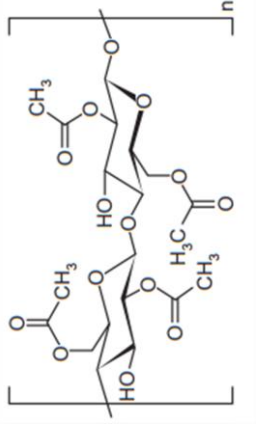

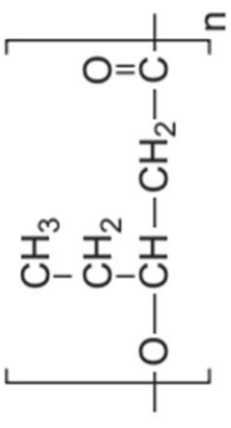
Şekil 1.8: Biyobozunur polimerlerin işlem basamakları ve doğada bozununma akış şeması [4]

Avrupa Birliği standardına göre, biyolojik olarak parçalanabilen bir malzeme altı ay içinde biyolojik işlemlerle %90'dan fazla oranda CO₂, su ve minerallere dönüştürülmelidir [15]. Biyo bozunur malzemelerin çevresel bir döngüde (foto bozunma, oksidasyon ve hidroliz vb. bozunmalar ile) bozunup, ardından mikroorganizmalar sayesinde CO₂, CH₄ ve inorganik malzemelere dönüştürülerek, tekrar geri kazanılması çevresel kirliliğin azaltılmasında önemli bir yer tutmaktadır (Şekil 1.8). Biyo bazlı polimerler, yapılarına ve buldukları ortama bağlı olarak biyolojik olarak parçalanabilir veya çözünebilmekte ve bu sayede, farklı işleme metodları ve daha hızlı biyobozunma gerçekleştirebilmektedir. Piyasada bulunan bazı biyobozunur polimerler Tablo 1.3'te verilmiştir [16]. PLA için bu sürenin 90 gün olduğu söylenmektedir [17].

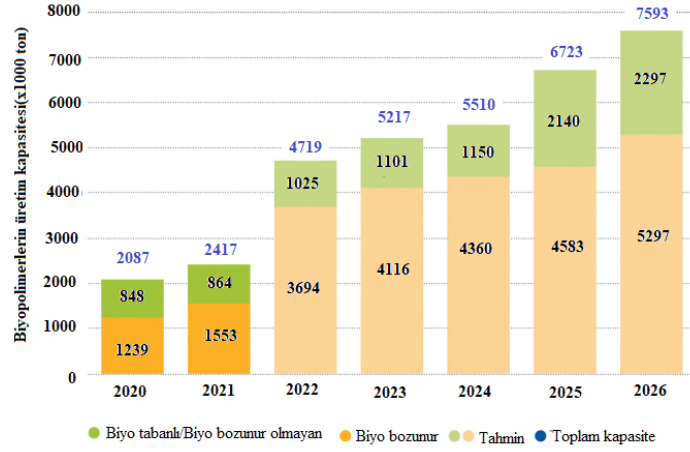
Tablo 1.3: Piyasa da bulunan bazı biyobozunur polimerler

Polimer	Kimyasal Yapısı	Üretici Firma	Uygulamaları	Biyobozunurluk süresi
ϵ - Polikaprolakton (PCL)	$\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_5 \text{---} \text{C} \right]_n$	Durect Corporation: Lactel® Daicel Chemical Industry: Celgreen® Union Carbide Corporation: TONE® Solvay Group: CAPA® Purac: Purasorb® PC 12	Ethicon: Monocryl®-suture; Capronor® contraceptive implant Agrotec: Agrothane® paint and metal protection film	>12 ay
Poliglikolid/ Poliglikolik asit (PGA)	$\left[\text{O---CH}_2 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right]_n$	Purac: Purasorb® PG 20 Teleflex Incorporated Kureha Corporation	Dolphin: Petcryl®-sutures; Bondek®- sutures Dexont™ S - sutures DemeTech®-sutures	>3 ay
Polidioksanon (PDO)	$\left[\text{O---CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O---CH}_2 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right]_n$	Ethicon Samyang	DemeTech®- sutures	<7ay

Tablo 1.3: Piyasa da bulunan bazı biyobozunur polimerler (devamı)

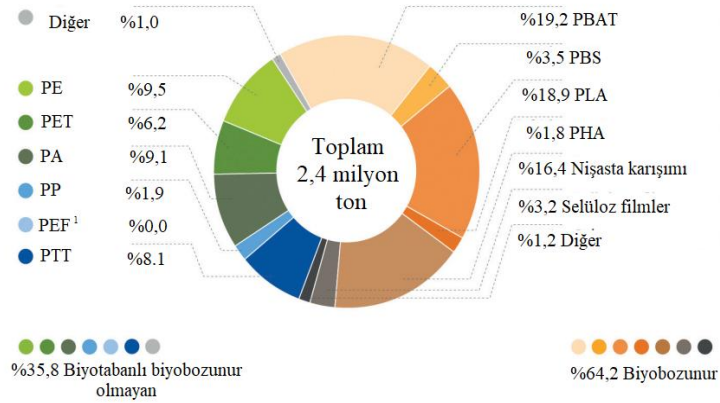
Polimer	Kimyasal Yapısı	Üretici Firma	Uygulamaları	Biyobozunurluk süresi
Selüloz asetat		Celanese Rhodia	D-Tek® sutures Surgeasy® sutures Ethicon® PDS II sutures Orthosorb® pin Sigara filitrelerde Tekstilde Gözlük çerçevelerinde Filmlerde Yara örtücülerinde ADAPTIC™ Bioceta®: Diş fırçalarında	<24 ay
Polihidroksibutirat (PHB)		Metabolix/ADM (Telles): Mirel™ Ningbo Tianan Biologic Material: Enmat™ Copersucar: Biocycle® Biomer: Biomer®	Kompost torbaları Ambalajlarda Tarım/bahçecilik filmi Rubbermaid®, Calphalon®, PaperMate® BioTu™ EcoGen™	3-12 ay
Polihidroksilvalerat (PHBV)				

milyon ton biyo tabanlı biyo bozunur olmayan (biyo PP, Polietilen tereftalat (PET) ve Politrimetilen tereftalat (PTT) gibi) ve 1,55 milyon ton biyobozunur polimer kullanılmıştır.



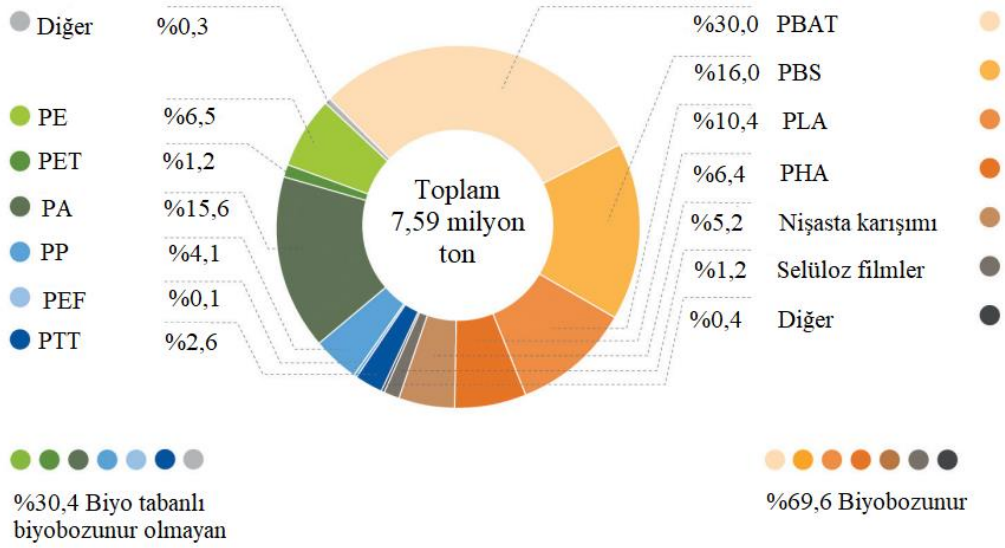
Şekil 1.9: Dünyadaki 2020-2026 yılları arası biyo polimer üretim miktarı

İlave olarak 2021 ve tahmini 2026 yıllarının biyo polimer çeşitlerinin yüzdesel dağılımı sırasıyla Şekil 1.10 ve Şekil 1.11’de verilmiştir.



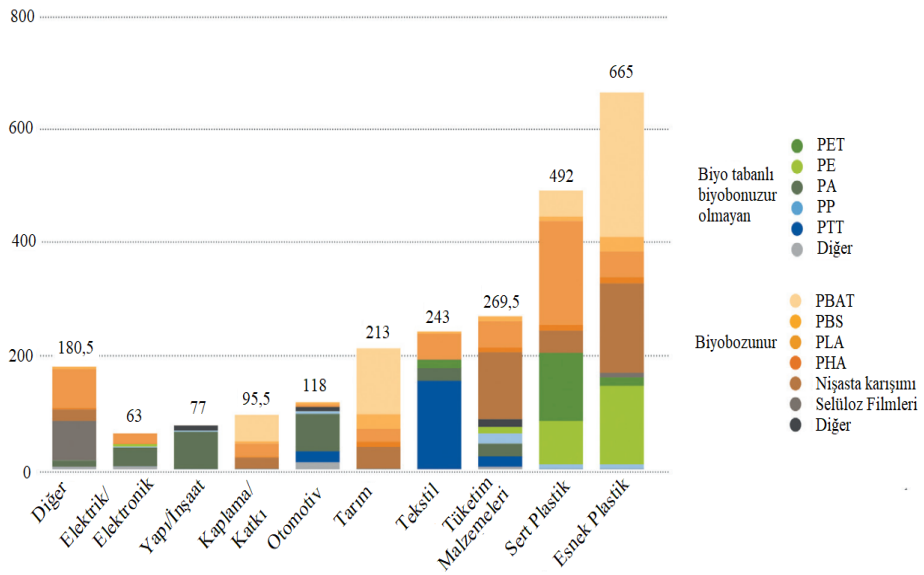
1.PEF şu anda geliştirme aşamasındadır ve 2023'te ticari ölçekte kullanıma sunulacağı tahmin edilmektedir.

Şekil 1.10: Dünyadaki 2021 yılının üretim kapasiteleri



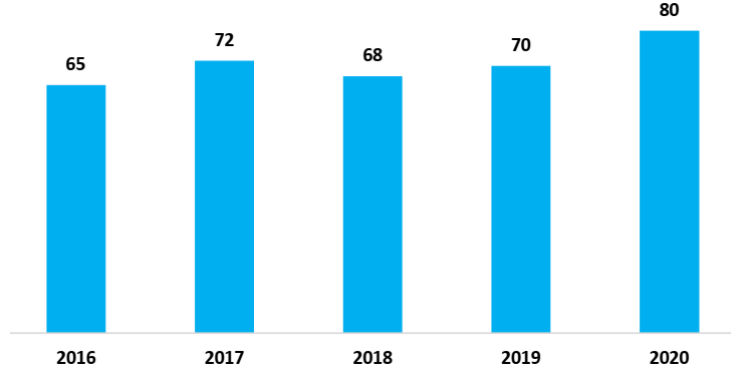
Şekil 1.11: Dünyadaki 2026 yılı için tahmini üretim kapasiteleri

Şekil 1.12’de ise, 2021 yılı biyo polimer türü ve uygulama alanlarına ilişkin veriler paylaşılmıştır

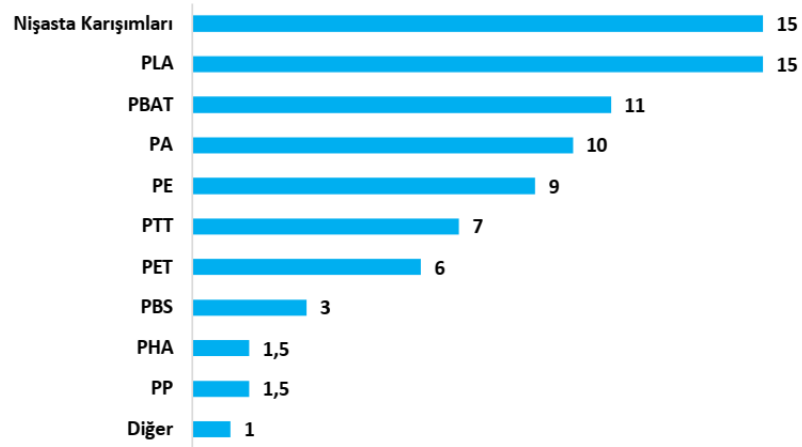


Şekil 1.12: Dünyadaki 2021 yılı biyo polimer türüne ve uygulama alanları göre grafiksel gösterimi (x1000 ton)

Türk Plastik Sanayicileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı'nın (PAGEV) 2021 yılı biyopolimer sektör raporuna göre, 2016'dan 2020'e kadar olan Türkiye'nin biyo plastik kullanım miktarı Şekil 1.13'te ve Türkiye'de kullanılan biyopolimer çeşidine göre dağılımları Şekil 1.14'te yer almaktadır [19].



Şekil 1.13: Türkiye biyoplastik tüketimi (x1000 Ton)



Şekil 1.14: Malzeme türlerine göre türkiye biyoplastik tüketimi (x1000 Ton)

1.1.1 Polilaktik Asit (PLA) Polimeri

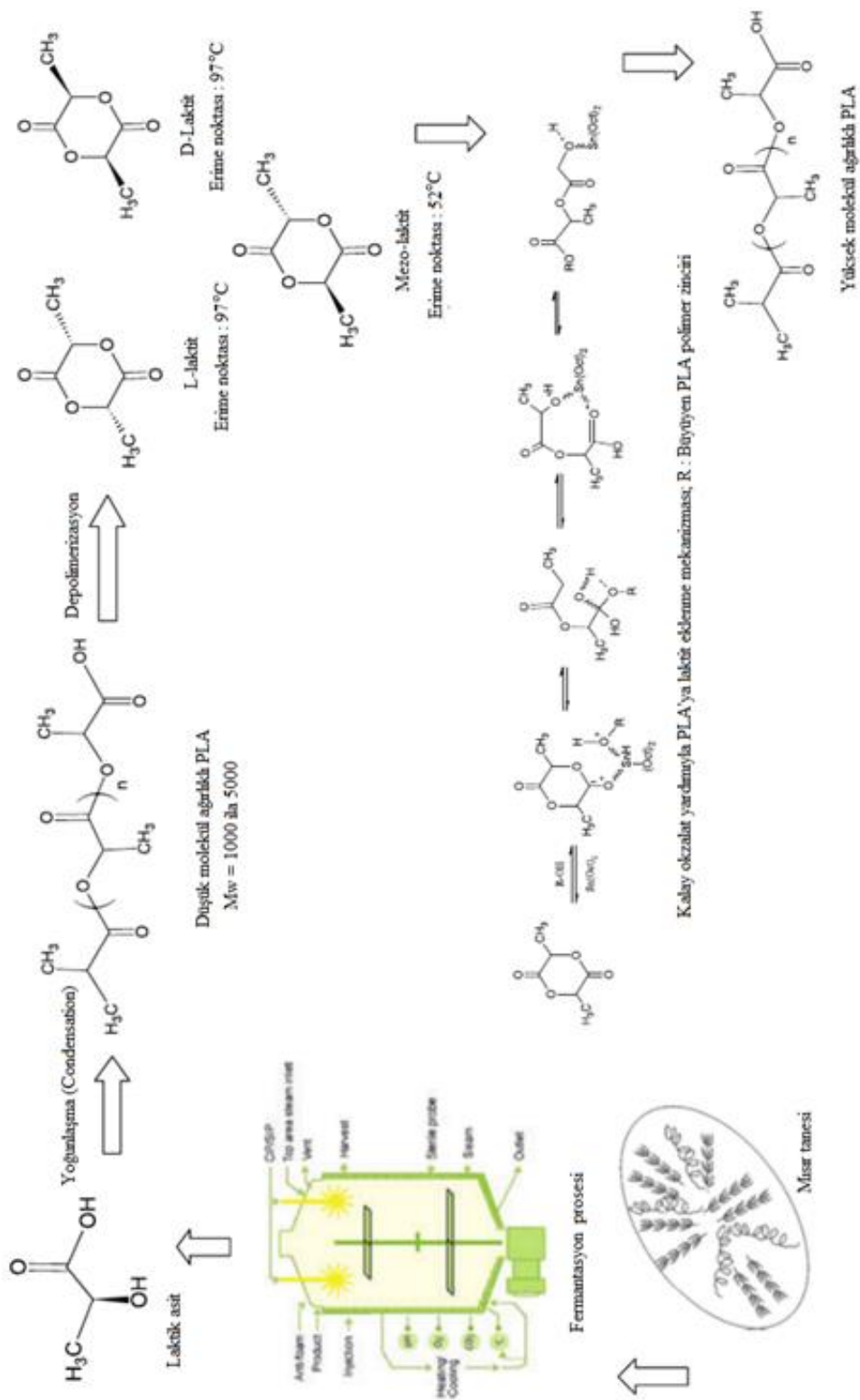
Poli (laktik asit) (PLA) biyo bazlı ve biyobozunur bir termoplastik polimerdir ve piyasada ticari olarak satılmaktadır. PLA ilk olarak 1845 yılında Théophile-Jules Pelouze tarafından laktik asidin polikondansasyonu kullanılarak sentezlenmiştir. Wallace Hume Carothers ve diğ. tarafından geliştirilen endüstriyel yöntem ile PLA üretimine 1932'de başlanmış ve DuPont tarafından 1954'te patentlenmiştir. PLA ve

kopolimerleri ilk başta ilaç dağıtımı, protein kapsülleme ve protezler gibi malzemelerdeki biyo emilebilir ve biyo uyumlu olmaları nedeniyle biyomedikal malzemeler olarak kullanılmıştır. 1990'larda, Cargill Inc. endüstriyel ölçekte L-laktit için halka açıcı polimerizasyonu (ROP) başarmış ve Dow Chemical Company ile birlikte yüksek mekanik özellikler gösteren ve biyolojik olarak parçalanabilir PLLA polimerini ticarileştirmiştir [10,20].

Endüstriyel laktik asit üretiminde sentez yerine laktik fermentasyon işlemi kullanılmaktadır. Çünkü sentez aşamasında çeşitli ürün veya girdiler laktik asit üretimini sınırlandırmaktadır. Laktik asit veya 2-hidroksipropanoik asit olan PLA monomeri şeker kamışı, şeker pancarı, manyok bitkisi ve mısır gibi nişasta bakımından zengin biyokütleden fermentasyon ile elde edilmektedir. PLA kullanım yerine göre değişken molekül ağırlıklar da üretilebilmektedir. Bunun için üç farklı yöntem vardır. Birincisi doğrudan yoğunlaştırma polimerizasyonudur. Bu yöntem monomerlerin, yüksek sıcaklık ve vakum hareketlerinin yardımıyla monomerlerin esterleştirilmesine dayanmaktadır. Fakat hidroksil (-OH) ve karbonil (-COOH) grupları esterleştirmek için kullanılan kimyasal maliyetlidir ve istenilen mekanik özelliklerin sağlanması zordur. İkinci yöntem bir azeotropik çözelti içinde doğrudan polikondenzasyon ve laktit oluşumu yoluyla polimerizasyondur [8]. Şekil 1.15 kalay oktoat kullanılarak halka açılması ile gerçekleşen PLA üretimini göstermektedir.

PLA polimerinin iyi mekanik özellikleri, düşük alevlenebilirliği ve kolay işlenebilmesinden dolayı bazı kullanılan ticari polimerlerin yerini almaya başlamıştır [6,21]. İyi mekanik ve ısıl özellikleri nedeniyle PLA polimeri kompozit malzeme üretmek için kullanılmaya başlanılmıştır. PLA bazlı biyo-kompozitler, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama ve kompresyon kalıplama gibi yöntemler ile işlenebilir. PLA polimeri, nispeten düşük kristalleşme oranına sahip oldukça şeffaf ve sert bir malzemedir ve bu durumun sonucu olarak çift eksenli yönlendirilmiş filmlerde, ısıyla şekillendirilmiş kaplarda ve streç şişirilmiş şişelerin üretiminde kullanılabilir.

PLA'nın uygulama aralığı, düşük camsı geçiş sıcaklığı (yaklaşık 55-60 °C) nedeniyle ciddi şekilde sınırlıdır. Bu nedenle araştırmalar PLA kristalleşme kinetiğine odaklanmıştır. Camsı geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda faydalı mekanik özellikler sağlayabilir. PLA polimerinin esnek olmayışı/kırılgan olması ve camsı geçiş



Şekil 1.15: PLA polimeri üretim basamakları[8]

sıcaklığının düşük olmasından dolayı, bazı uygulamalarda kullanımı sıkıntı yaratmaktadır. Bunlara ek olarak PLA'nın biyomedikal uygulamaları genellikle yavaş biyolojik bozunma hızı ve hidrofobikliği nedeniyle kısıtlıdır [21–26].

Bu sıkıntıyı çözmek için bazı çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin ,

- Çeşitli polimerlerle Polivinil alkol (PVA), Termoplastik nişasta (TPS), Poli(bütlen süksinat) (PBS), poli(bütlen süksinat-co-adipat) (PBSA), poli(butil akrilat) (PBA) ve poli(bütlen adipat-co- tereftalat) (PBAT) gibi polimerlerle blend yapılması [26],
- Çeşitli uyumlaştırıcılar ; graft edilmiş maleik anhidrid (MAH) ve metilen difenil diizosiyanat (MDI) ile kompond yapılması,
- Çeşitli plastikleştiriciler; Asetil(tributil sitrat) (ATBC) poli(ethilen glikol) (PEG) ile kompond yapılması,
- Çekirdekleştirici ajanlar ile kristal yapısının artırılması,
- Epoksilenmiş bitkisel yağlar ile kompond yapılmasıdır [21].

1.1.1.1 PLA Polimerinin Uygulama Alanları ve Geleceği

PLA polimeri medikal, yapı, ambalaj, tarım gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Ürün üretiminde kullanılan prosesler aşağıdaki gibidir [8]. Uygulama alanları ile ilgili görsel Şekil 1.16'da verilmiştir [27]. Dünyada PLA üretici firmaları Tablo 1.4'te verilmiştir [10].

- Enjeksiyon,
- Ekstrüzyon,
- Üfleme enjeksiyon /ekstrüzyon,
- Elektro spinning,
- Termoform.



Şekil 1.16: PLA polimerinin uygulama alanları [27]

Tablo 1.4: Dünyada PLA polimer üreticileri

Şirket	Üretim Yeri	Marka Adı
Nature Works	ABD	Ingeo
Futtero	Belçika	Futtero
Tate&Lyle	Hollanda	Hycail
Purac	Hollanda	Purasorb
Hiusan Biosciences	Çin	Hisun
Jiangsu Jiulding	Çin	
Teijin	Japonya	Biofront
Toyobo	Japonya	Vylocol
Synbra	Hollanda	Biofoam

1.2 Bitkisel Yağlar

Bitkisel yağlar, gıda sanayisinden başta olmak üzere birçok sanayi sektöründe ana girdi veya yan girdi olarak kullanılmaktadır. Bir bitkinin hemen hemen tüm kısımlarından (meyveleri, çekirdekler, filizleri ve tohum taneleri) oluşan yağ asitlerinin gliserinle meydana getirdikleri esterlerdir ve oda sıcaklığında bitkisel sıvı yağları oluştururlar. Bazı bitkisel yağ tohumlarının genel bileşimi Tablo 1.5’de verilmiştir.

Tablo 1.5: Bazı bitkisel yağ tohumlarının genel bileşimi [28]

Yağ Tohumu	Protein (%)	Yağ (%)	Nişasta (%)	Fiber (%)	Atık (%)
Soya fasulyesi	51 - 70	18 - 26	-	6,5	3,7 - 7,4
Şalgam tohumu	36 - 44	38 - 50	-	12 - 18	7,4 - 8,8
Ayçiçeği	20,8	54,8	18,4	2,1	3,4
Fındık	30	50	14	2,9	3,1
Kanola	22	41	22	10	5
Hint yağı	12 - 16	45 - 50	3-7	23 - 27	2
Pamuk tohumu	22	19,5	35	19	4,5
Hindistancevizi	4,6 - 8	68 - 79	17,4 - 21	4,6 - 7,7	2,4 - 3,7
Keten tohumu	22 - 26	41,5 - 45,5	27 - 31	5,5 - 9,7	4,3 - 2,7
Susam	20	52	23	-	5,6

Bitkisel yağlar, C18 karboksilik asitlerin baskın olduğu trigliseritlerdir. Bu gliseritlerden türetilen yağ asitlerinin bazıları doymamış olup; bunlar tipik olarak değişken miktarlarda stearik, oleik, linoleik ve linolenik asitleri içerir. Bunlardan üçü, oleik (18: 1), linoleik (18: 2) ve linolenik (18: 3) doymamış asitlerdir. Bu asitlerin kimyasal yapısı ve bu asitlerden oluşan trigliseritlerin yapısı Şekil 1.17’de verilmiştir [29]. Endüstriyel olarak kullanılan ayçiçeği, soya, palm ve zeytin yağlarınının daha ayrıntılı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.6’de verilmiştir [28]. Bazı yağların

yüzdesel olarak yağ asit dağılımı Tablo 1.7’de verilmiştir [30]. Bazı bitkisel yağ asitlerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 1.8’de verilmiştir.

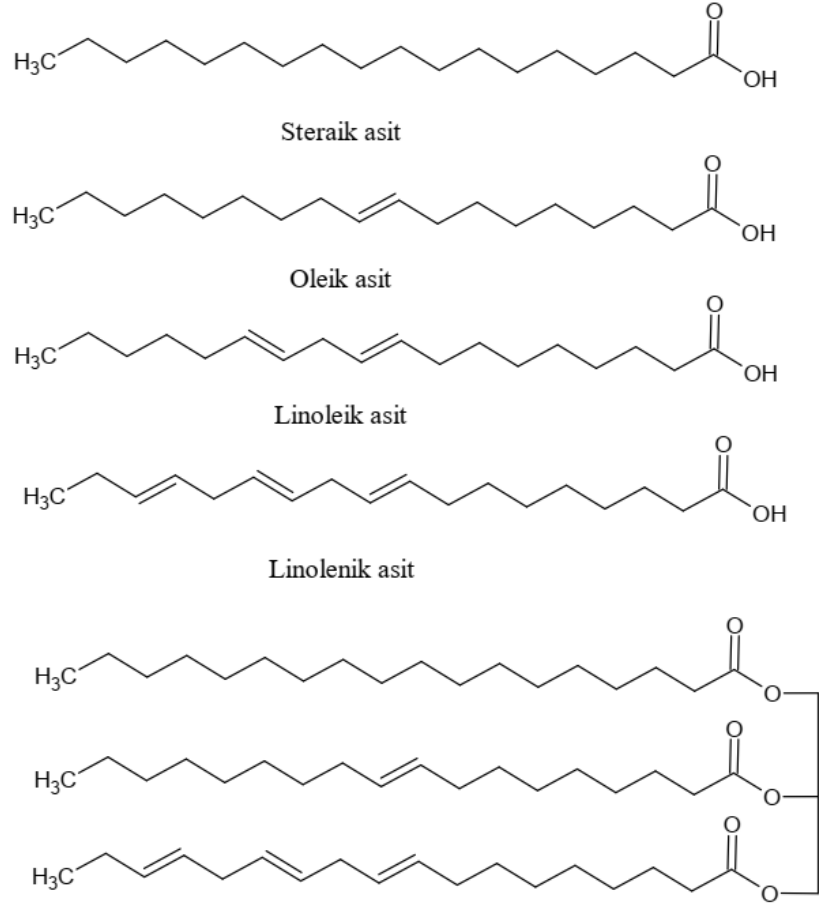
Tablo 1.6: Bazı çok kullanılan yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Ayçiçeği yağı	Soya yağı	Palm yağı	Zeytinyağı
Yoğunluk 25°C’de (g/cm ³)	0,915-0,919	0,917-0,921	0,915-0,921	0,914-0,921
Kırılma indisi 25°C’de (%)	1,472-1,474	1,470-1,476	1,470-1,474	1,467-1,471
Erime noktası (°C)	-18,-16 arası	-23,-20 arası	-33,-40 arası	-20 ,-10 arası
Isıl değeri (kJ/ kg)	39575	39623	3992	39601
Asit değeri (%)	0,12	0,12	0,28	0,69
İyot değeri (g)	125-136	120-141	103-128	79-85
Sabunlaşma değeri(KOH/g)	188-194	189-195	187-193	185-196
Fosfatidler (%)	1,5	1,1-3,2	1-2	-
Viskozite (MPa,s)	20,0 °C	60,8	58,89	-
	37,8 °C	33,31	28,49	30,92
	98,9 °C	7,68	7,6	-
Yağ asidi bileşimi ağırlık %’si				
Palmitik asit, C16:0	4-9	7-10	9-19	7-16
Stearik asit, C18:0	3-6	3-5	1-3	1-3
Araşidik asit, C20:0	<1	~ 0,5	~ 0,5	~ 0,5
Oleik asit, C18:1	14-35	22-31	26-40	64-86
Linoleik asit, C18:2	50-75	49-55	40-55	4-15
Linolenik asit, C18:3	<0,1	6-11	~ 1	0,5-1
Gadoleik asit, C20:1	<0,1	~ 0,5	~ 0,5	~ 0,5-1
Yağ asitleri için M*	279,03	278,12	278,16	278,21
Yağ için M*	874,37	871,64	870,82	868,53

*M:Ortalama molekül ağırlığı olup birimi kg/mol’dür.

Tablo 1.7: Bazı bitkisel yağların yağ asidi kompozisyonları (%w/w, ± S.D) [30]

	Keten tohumu yağı	Üzüm çekirdeği yağı	Mısırözü yağı	Yer fıstığı yağı	Kabak çekirdeği yağı	Kolza tohumu yağı	Soya fasulyesi yağı	Ayçiçeği yağı	Zeytin yağı
Miristik C14:0	t	t	t	t	0,1±0,0	t	0,1±0,0	0,1±0,0	t
Palmitik C16:0	4,9±0,2	6,5±0,4	12,3±0,8	10,0±0,4	10,7±0,6	4,5±0,3	10,2±0,4	6,0±0,2	13,2±0,7
Palmitoleik C16:1 n-7	t	0,1±0,0	0,1±0,0	0,1±0,0	0,1±0,0	0,2±0,0	0,1±0,0	0,1±0,0	0,7±0,0
Heptadekanoik C17:0	t	t	t	0,±10,0	t	t	0,1±0,0	t	t
Stearik C:18	3,7±0,2	3,6±0,2	1,5±0,1	3,3±0,2	5,6±0,3	1,7±0,0	3,7±0,2	3,8±0,2	2,2±0,1
Oleik C:18:1n-9	21,3±1,7	17,0±0,9	30,±22,0	58,3±2,9	34,1±1,9	60,7±2,9	24,6±1,4	30,2±1,9	67,2±3,6
Vassenik C18:1 n-7	0,70±,1	0,7±0,1	0,5±0,0	0,7±0,0	0,7±0,0	3,2±0,2	1,5±0,1	1,1±0,0	2,6±0,1
Linoleik C18:2n-6	18,1±1,1	70,8±4,6	53,6±3,3	20,9±1,3	47,1±2,6	18,3±1,2	50,8±2,8	55,4±4,1	12,5±0,8
Linolenik C18:3n-3	50,6±3,2	0,3±0,0	0,7±0,0	0,1±0,0	0,2±0,0	8,1±0,3	7,6±0,4	1,80±,1	0,7±0,1
Araşidik C20:0	0,1±0,0	0,1±0,0	0,3±0,0	1,4±0,1	0,4±0,0	0,6±0,1	0,3±0,0	0,3±0,0	0,4±0,0
Eikosenoik C20:1n-11	0,1±0,0	0,2±0,0	0,2±0,0	1,0±0,1	0,1±0,1	1,4±0,1	0,3±0,0	0,4±0,0	0,3±0,0
Behenik C22:0	0,1±0,0	t	0,±10,0	2,5±0,2	0,±20,0	0,3±0,0	0,3±0,0	0,5±0,0	0,1±0,0
Erusik C22:1n-9	t	t	t	0,1±0,0	t	0,60,0	0,1±0,0	0,1±0,0	t
Docosadienoik 22:2n-6	t	t	0,1±0,0	0,3±0,0	t	t	t	t	t
Lignoserik C24:0	0,3±0,0	0,3±0,0	0,6±0,0	0,3±0,0	1,2±0,1	0,6±0,0	0,3±0,0	0,2±0,0	0,1±0,0



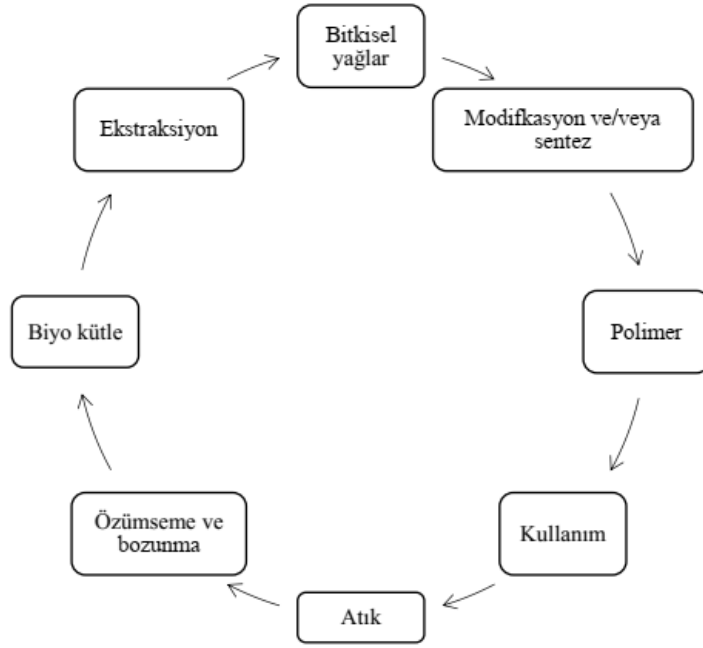
Şekil 1.17: Stearik, oleik, linoleik ve linolenik asitlerin kimyasal yapıları ve olası trigliserit yapıları [29]

Tablo 1.8: Bazı bitkisel yağ asitlerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri [28]

Yağ Asitleri	Kapalı Formülü	Molekül Ağırlığı	Çift Bağ Sayısı	Kaynama Sıcaklığı (°C)	Ergime Noktası (°C)
Miristik	C ₁₃ H ₂₇ COOH	228,37	0	250	58
Palmitik	C ₁₃ H ₃₁ COOH	256,42	0	198	63
Stearik	C ₁₇ H ₃₅ COOH	284,47	0	383	70
Arasirik	C ₁₉ H ₃₉ COOH	312,52	0	177 - 328	41-47

Şekil 1.18'deki bitkisel yağ elde etmek için, bitkisel kaynaklı biyokütlenin çıkarılmasındaki bitkisel yağlara dayalı polimerlerin yaşam döngüsünü göstermektedir. Yağ, belirli bir polimerizasyon yaklaşımı tipine karşı reaktivitesini

arttırmak amacıyla kimyasal modifikasyona tabi tutulur. Polimerler daha sonra tüketicilere sunulur ve bir kez kullanıldıktan sonra, bozunma ve asimilasyon sonucu biyokütle olarak yeniden kullanılan atık haline gelir ve döngü yeniden başlar [31].

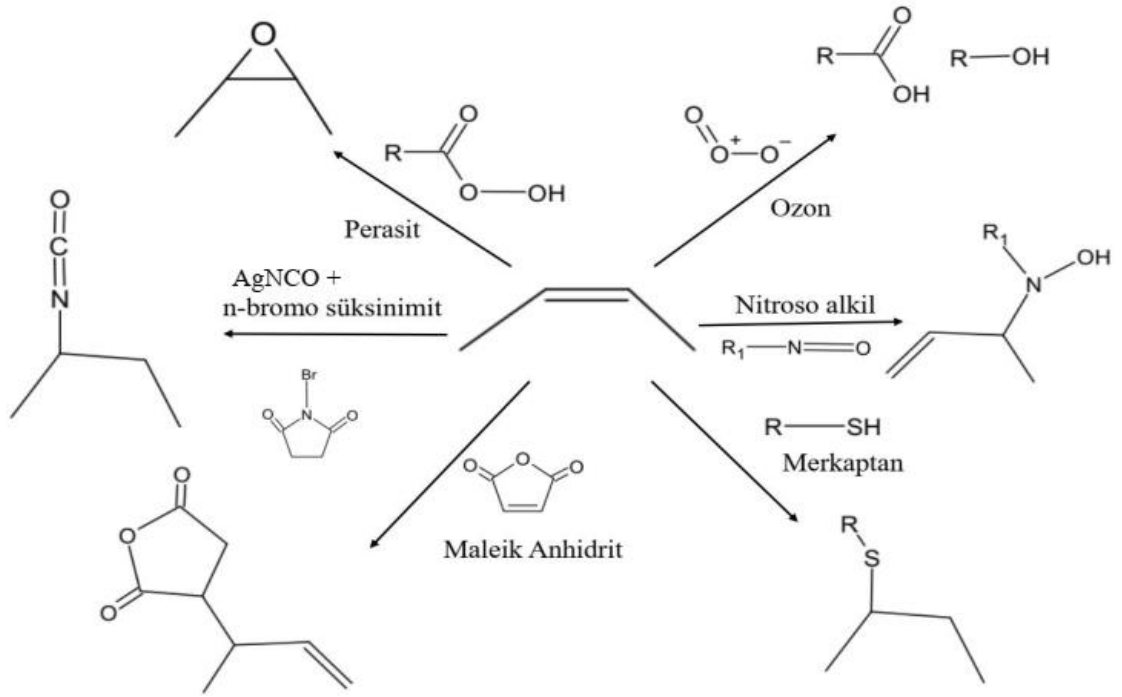


Şekil 1.18: Bitkisel yağlara dayalı polimerik malzemenin yaşam döngüsü

1.2.1 Bitkisel Yağların Modifikasyonu

Bitkisel yağ asitlerinin üzerinde bulunan allilik karbonları (C=C-C), vinil karbonları (-C=C-) ve trigliseritlerin ester grupları üzerinden modifikasyon ve polimerizasyon gerçekleşmektedir. Allilik ve vinil karbon gruplarının reaksiyonları Şekil 1.19'da verilmiştir.

- Ozonlama işlemi ile asit ve alkol eldesi,
- Tiyol gruplu radikal başlatıcılar kullanarak tiyol-en modifikasyonu,
- N-bromo süksinimit ile bromlanmış trigliseritler eldesi ve gümüş siyanat (AgNCO) reaksiyonu ile izosiyanat modifikasyonu,
- Diels Alder katılması ile maleiklendirme işlemi,
- Nitrozo grubu ile trigliseritlere nitrozo modifikasyonu yapılabilir [32].



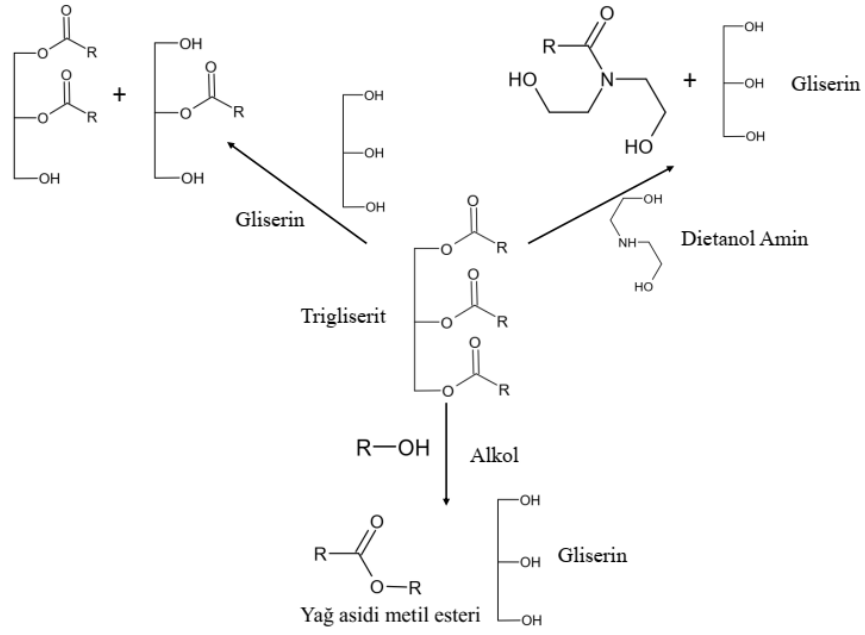
Şekil 1.19: Yağların modifikasyonları

Bitkisel yağın trigliserit molekülünün ester değişim reaksiyonları Şekil 1.20'de verilmiştir [32].

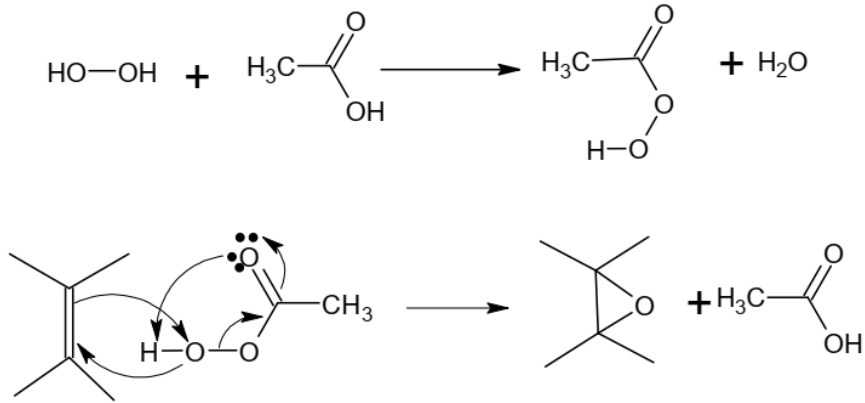
- Mono gliserit ve di gliserit molekülerin eldesi
- Alkole reaksiyonu sonucu gliserin ve yağ asidi metil esteri
- Dietanol aminile amit ve gliserin eldesi

1.2.1.1 Bitkisel Yağların Epoksilendirilmesi ve Maleikleşmesi

Yağ asitlerinin epoksidasyonu, bir $-C=C-$ bağının aktif oksijen ile reaksiyonu olup, bir oksijen atomunun eklenmesiyle sonuçlanır ve orijinal çift bağ üç üyeli bir epoksit (oksiran) halkasına dönüştürülür. Genel olarak, epoksilendirme işlemi per-asetik, per-benzoik asit gibi per-asitlerle yapılır. Kauçuk tohumu yağının hidrojen peroksit (H_2O_2) ve asetik asit ile yerinde epoksidasyonu 1971 yılında rapor edilmiştir. Oksiran halkasının sayısı, reaksiyon sıcaklığına ve girdileri molar oranına bağlıdır. H_2O_2 ve asetik asitli reaksiyonu iki basamaklı olarak gerçekleşir ve Şekil 1.21'de verilmiştir [29].



Şekil 1.20: Bitkisel yağın ester reaksiyonu



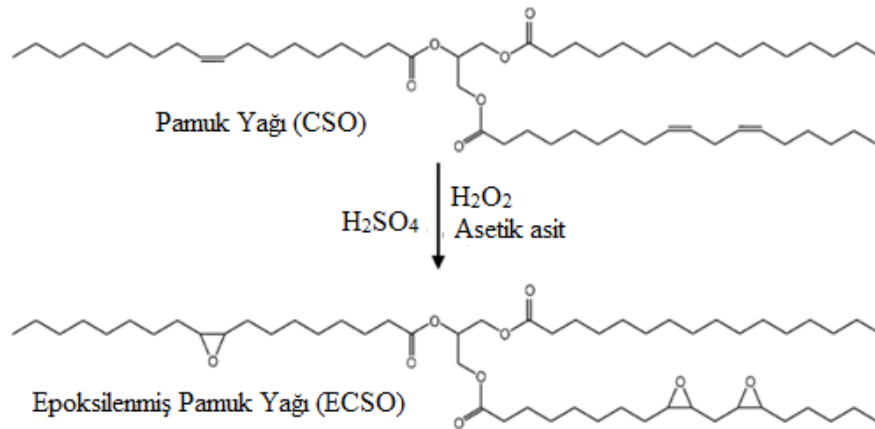
Şekil 1.21: Epoksilendirme mekanizması

Epoksilendirilmiş bitkisel yağlar (EVO), endüstriyel alanda birçok yerde kullanılır. Termoplastik malzemelerin içinde en çok polivinil klorür (PVC), polyoller ve polyüretan üretimlerinde kullanılır. Bu yağların genel özellikleri,

- Keton, esterler ve yüksek değerlikli alkollerle çözünürlüğü azdır.
- Polivinil klorid ve plastik yapıcı epoksid olarak birçok alanda kullanılır.
- PVC reçineyle iyi uygunluk gösterir.

- Uçuculuğu ve hareketliliği azdır.
- Isı ve ışığa dirençlidir. Bundan dolayı, yumuşak üretimlerde kullanılır ve üretilen yumuşak malzemenin stabilitesini düzenler.
- Yağ ve su geçirmez.
- İyi bir mekanik mukavemete, elementlere karşı dayanıklı ve elektriksel dirence sahip ürünler yapılabilir.
- İnsan sağlığına zararlı değildir. Bu yüzden ambalaj sektöründe kullanılabilirler.
- Metal ısı dengeleyiciler ile birlikte kullanılabilirler.
- Diğer plastik yapıcı, dengeleyici ve yağların kullanım seviyelerini azaltabilirler [28].

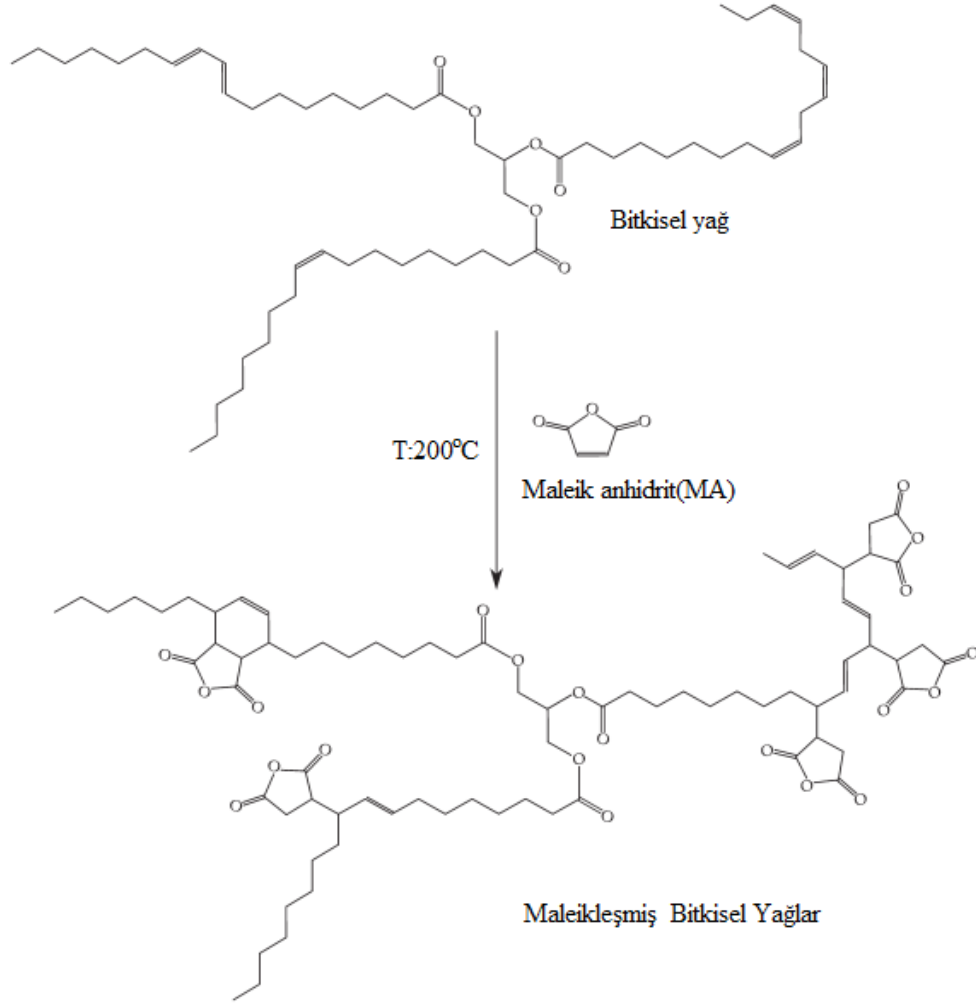
PLA polimerin kırılgenliğini azalmak için, piyasada çeşitli petrol türevli plastikleştiriciler kullanılmaktadır. Farklı modifiye edilmiş bitkisel yağların (epoksitlenmiş, maleile edilmiş, akrilatlanmış, hidroksile edilmiş vb.) çevre etkileri olumludur ve yenilenebilir plastikleştiriciler olarak başarıyla kullanılmıştır. Bazı epoksilenmiş soya yağı (ESBO) ve epoksilenmiş pamuk yağı (ECSO) yağları ticari olarak üretilmeye başlanmıştır. Şekil 1.22 pamuk yağı (CSO) kullanılarak epoksilenmesi görülmektedir [33].



Şekil 1.22: CSO ve ECSO kimyasal yapıları

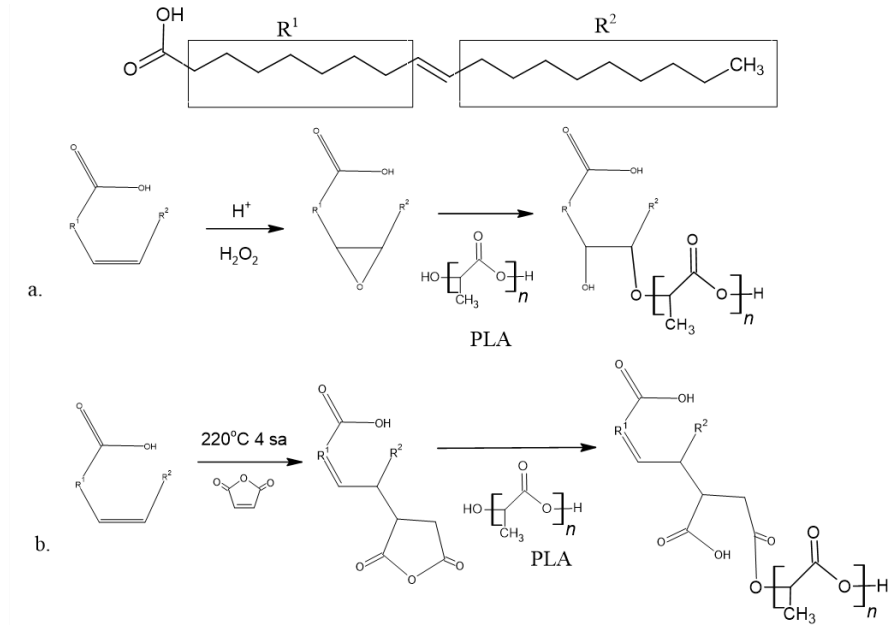
Epoksilemiş bitkisel yağlar gibi maleikleşmiş yağlar da kullanılmaya başlanmıştır. Maleikleşme işlemi yüksek sıcaklıklarda (180 ila 220°C) Diels–Alder reaksiyon veya “en” reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Örnek olarak Şekil 1.23’te verilmiştir [34]

Maleikleşmiş bitkisel yağlar (MVO) da EVO'lar gibi kozmetik, deterjan, temizlik ürünleri, yağlayıcılar ve kaplamalar alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.23: Maleikleşmiş bitkisel yağ gösterimi [34]

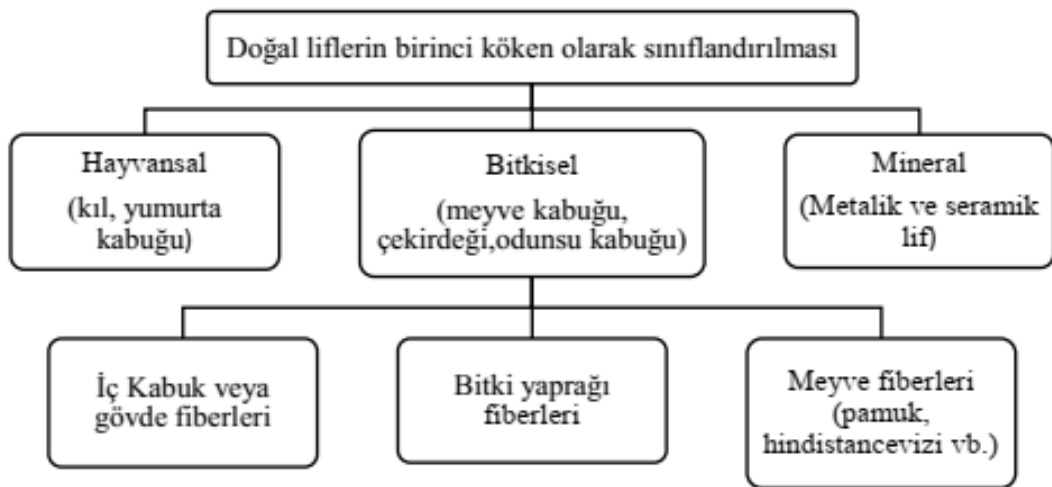
PLA polimeri içinde EVO yağları ile oluşturulan oksiran halkası açılarak, PLA uç – OH grupları ile etkileşime girmektedir. MVO yağı da maleik anhidrit halkasının açılmasıyla PLA polimeri ile etkileşime girmektedir. Şekil 1.24'te PLA ile etkileşim şekli gösterilmektedir [34,35].



Şekil 1.24: EVO (a) ve MVO (b) yağların PLA polimeri içerisindeki etkileşimleri

1.3 Doğal Lifler

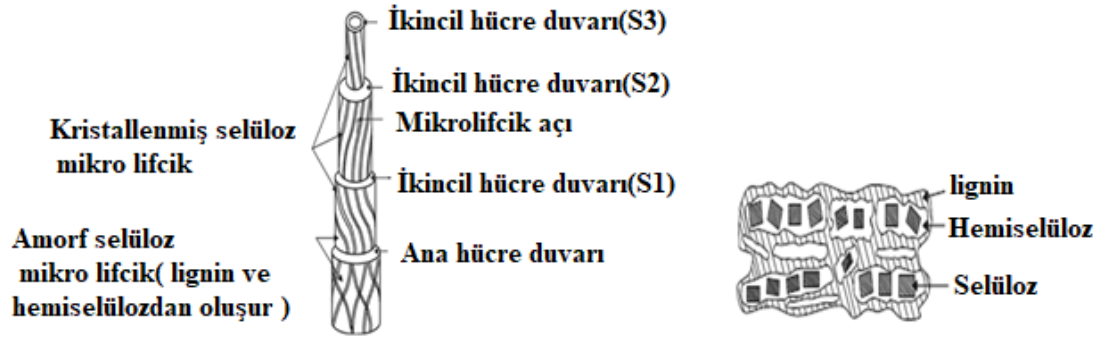
Biyokompozitlerin takviye/dolgu kısmı doğal kaynaklı olabilmektedir. Son yıllarda bu kaynakların önemi daha çok anlaşılmıştır. Hem sanayi üretiminde, hem de akademide gerçekleştirilen çalışmalar artmıştır. Doğal lifler aşağıdaki Şekil 1.25'teki gibi sınıflandırabilmektedir [36].



Şekil 1.25: Doğal liflerin çeşitleri [36]

1.3.1 Bitkisel Lifler

Genelde, kompozit endüstrisinde termoset ve termoplastikleri takviyelendirmek için kullanılan bitkisel liflerdir. Bitkisel lifler, (pamuk hariç) doğal bileşenleri selüloz, hemiselüloz, lignin, pektin, balmumu ve suda çözünür maddelerden oluşmaktadır. Selüloz, hemiselüloz ve lignin bitkisel liflerde mekanik özelliği etkilemektedir. Diğer kalan maddeler kirlilik olarak adlandırılmaktadır. Bitkisel liflerin görsel mikro yapısı Şekil 1.26'da verilmiştir. Tablo 1.9'daki gibi etkenlerden dolayı bitkisel liflerin birleşen oranları değişmektedir.



Şekil 1.26: Doğal lif yapısı ve doğal lifin ana üç bileşeninin mikro yapısı [37].

Tablo 1.9: Bitkisel liflerin kalitesini etkileyen faktörler

<u>Bitki Üretimi</u>	<u>Lifin olgunlaşması</u>
<ul style="list-style-type: none">• Bitki türü• Mahsul üretimi• Bitkinin bulunduğu konum• İklim	<ul style="list-style-type: none">• Optimum dayanıma ulaşması• Lignifikasyon(Odunlaşma)• Hollow fiber
<u>Lif çıkarma metodları</u>	<u>Lif işleme</u>
<ul style="list-style-type: none">• Dekortikasyon<ul style="list-style-type: none">• Lif eldesi• Lif bozunması	<ul style="list-style-type: none">• Kurutma• Islatma<ul style="list-style-type: none">• Buhar ile muamele• Ultrasound ile muamele

Son yıllarda çevre dostu malzeme üretiminin artmasıyla, birçok sektörde doğal lif katkılı kompozitler kullanılmaya başlanmıştır. Tablo 1.10'da kullanım alanlarının özeti verilmiştir [37].

Tablo 1.10: Doğal lif katkılı kompozitlerin kullanım alanları

Sektör	Uygulama
Havacılık	Kuyruklar, kanatlar, pervaneler, helikopter fan kanatları
Otomotiv	Kapı çerçeveleri, kapı kepenkleri, pencere çerçevesi, ayna kasası
Denizcilik	Tekne gövdeleri, oltalar
Yapı ve inşaat	Çatı kaplama levhaları, tuğlalar, mobilya panelleri, depolama tankları, boru hatları
Spor ve eğlence ürünleri	Buz pateni tahtaları, bisiklet çerçeveleri, beyzbol sopaları, tenis raketi, çatal, kask, posta kutuları
Elektronik	Dizüstü bilgisayar ve mobil kasalar, yonga levhalar, projektör ve voltaj sabitleyici kapağı
Diğerleri	Kömür tozu taşıyan borular, silah yapımı, tekstil, endüstriyel fanlar, kağıt ve ambalaj

Bitkisel lifler avantajları ve dezavantajları aşağıdaki gibidir[4,37].

Bitkisel liflerin avantajları;

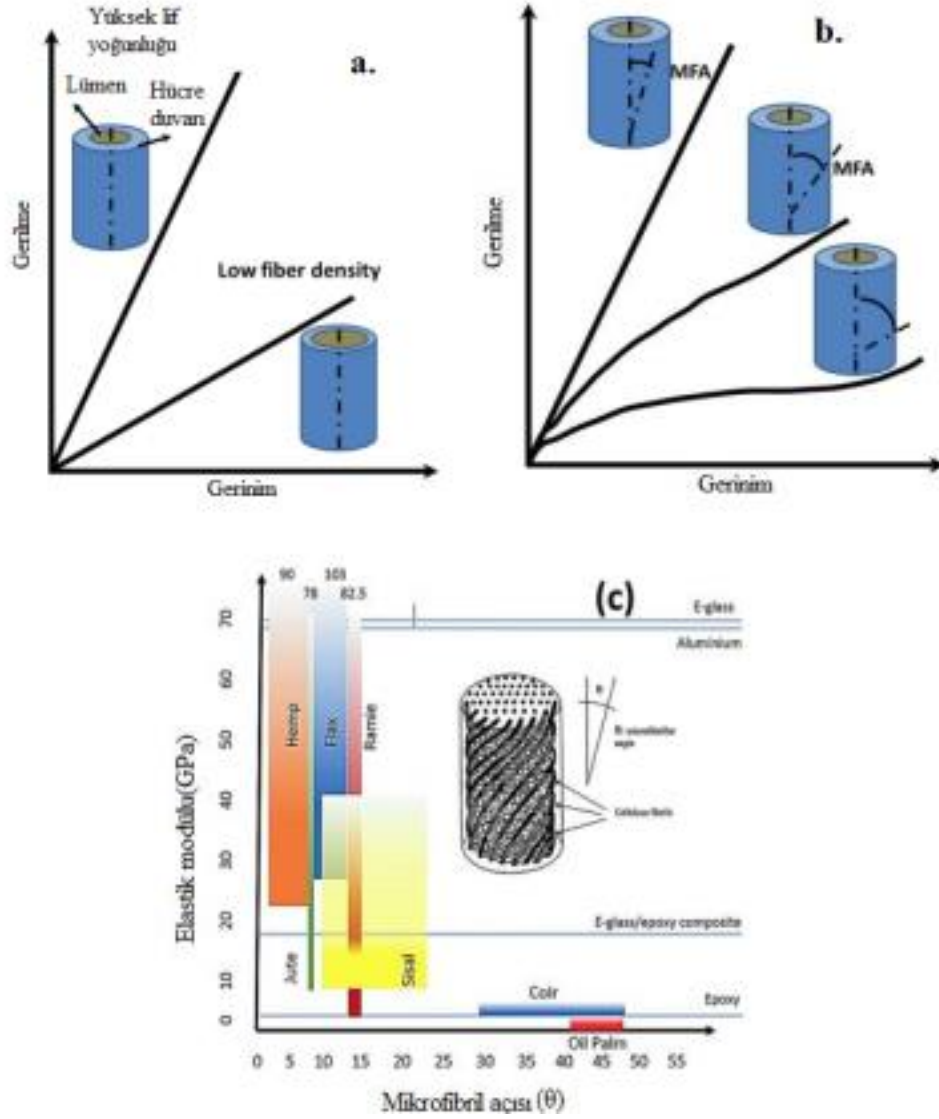
- Düşük özgül ağırlığa ($1,2-1,6 \text{ g/cm}^3$) sahip olması, cam elyafa ($2,45-2,6 \text{ g/cm}^3$) ve karbon elyafa ($1,6-1,8 \text{ g/cm}^3$) kıyasla daha hafif olması
- Yenilenebilir kaynak olması, üretimin az enerji gerektirmesi ve düşük CO₂ emisyonuna sahip olması
- Üretim için düşük yatırım maliyeti gerektirmesi
- Fiyatları 0,25-4,0\$ arasında değişen düşük maliyetlere sahip olmaları
- Kolay işlenmeleri, aşındırıcı özelliklerinin az olması
- Cam ve karbon liflerine göre daha az tahriş edici olması

- Yüksek elektriksel dirence sahip olmaları
- İyi termal ve ses yalıtımı özelliklerinin olması
- Biyobozunur olmaları
- Termal geri dönüşümlerinin mümkün olması

Bitkisel liflerin dezavantajları;

- Düşük dayanımı, özellikle darbe dayanımı
- Bitkisel liflerin mekanik özelliklerinin değişken olması, kalite farklılıklarının oluşması
- Hava koşullarından etkilenmesi,
- Düşük nem direncinin liflerin şişmesine neden olması
- Sınırlayıcı proses sıcaklığı (max 220-250 °C)
- Düşük yanma direnci
- Düşük lif/ matris adhezyonu
- Hasat sonuçlarına veya tarım politikalarına göre fiyat dalgalanması

Doğal lif yapısı, lif yoğunluğu (hücre duvarı-lümen oranı) ve mikrofibril açısı (MFA) gibi boyutlardaki büyük değişiklikler doğrudan mekanik özellikleri etkilemektedir. Yüksek yoğunluğa sahip lifler, düşük yoğunluğa kıyasla genellikle yüksek güç ve sertlik sergilerler (Şekil 1.27a). Benzer şekilde, doğal liflerin elastik modülü kuvvetle MFA'ya bağlıdır ve düşük MFA daha sert liflerle sonuçlanır (Şekil 1.27b-c). Düşük MFA olması, neredeyse mikroliflerin paralel olmasını sağlar, bu da malzemenin daha fazla rigid olmasını ve daha fazla yük taşımasını sağlar [38]. Doğal lif takviyeli kompozitlerin hem işlenmesi, hem de özellikleri, doğal lifin özelliklerine bağlıdır. Tablo 1.11'de farklı doğal liflerin özellikleri gösterilmiştir.



Şekil 1.27: Lif yoğunluğu etkisi (a)mikro fibril açısının (MFA) (b) doğal liflerin gerilim-gerinim davranışı ve mekanik özellikleri üzerine (c) Mikro fibril açılarının bir fonksiyonu olarak farklı doğal liflerin elastik modülü

1.3.2 Liflerin Modifikasyonu

Bir kompozit malzemesinin mekanik özellikleri matris ve lifin mekanik özelliklerine ve matris ile lif ara yüzey etkileşimine bağlıdır. Ara yüzey etkileşiminin artması, lifin matris ile yapışmasını arttırırken, malzeme üzerine uygulanan kuvvetin matris ve lif üzerine daha iyi iletilmesini sağlar [39,40]. Doğal liflerini hidrofilik olması, üretilecek kompozitte kullanılan termoset ve termoplastik polimerlerin hidrofobik olmasından dolayı, yapışma sorunu yaşanmaktadır.

Tablo 1.11: Doğal liflerin özellikleri ve bileşimi [38]

Lif	Yoğunluk (g/cm ³)	Selüloz (%)	Selüloz Kristallliği (%)	Lignin (%)	Mikrofibril Açısı(°)	Nem(%)
İç kabuk						
Kenevir	1,47	70-74	50-90	4-10	2-6	6,2-12
Keten	1,5	64-71	50-90	2,2-2,5	5-11	8-12
Jüt	1,3-1,5	61-72	50-80	12-13	7-9	12,5-13,7
Kenaf	1,5-1,6	31-39	-	9-17	9-15	6,2-12
Rami	1,5-1,6	68,6-76,2	-	0,6-0,8	7,5-8	12-17
Yaprak						
Sisal	1,45-1,5	66-78	50-70	8-10	10-25	11
Ananas	0,8-1,6	70-82	44-60	8-13	8-14	11,8
Abaca	1,5	56-63	-	7-12	20-25	15
Muz	1,35	44-64	45-55	7,5	10-25	10,71
Meyve/Tohum						
Hindistan cevizi	1,2	32-43	27-33	40-45	30-49	11,3
Kapok	1,3	13-35	-	13-21	5	-
Pamuk	1,6	82,7-91	-	0,75	20-30	7,85-8,5
Çim/Kamış						
Bambu	0,6-1,1	20-60	40-40	21-31	8-11	9-16
Şalt otu	1,4	32	-	-	-	-
Miscantus	1,41	38	-	-	-	-
Tarımsal atık						
Buğday samanı	-	38-45	-	12-20	-	-
Soya kabuğu	-	41-57	-	8-19	-	-
Mısır sopsası	-	38-40	-	7-21	-	-

Bu sebepten dolayı matris/lif ara yüzey etkileşimleri önemli hale gelmiştir. Ara yüzey etkileşimlerini artırmak için çeşitli kimyasal ve fiziksel işlemler ile lif üzerine yüzey işlemi, polimer ile lif arasına uyumlaştırıcı ve/veya çevre dostu uygulamalar

kullanılmaktadır [37,38,41,42]. Ara yüzey işlemleri ile ilgili Tablo 1.12’de ve görsel gösterimi Şekil 1.28’de verilmiştir.

Tablo 1.12: Çeşitli ara yüzey işlemleri

Kimyasal Uygulamalar

- Alkali (NaOH)
- Asetik Asit
- Silan
- Benzoil peroksit
- Potasyum Permanganat
- Stearik asit
- İzosiyanat

Fiziksel Uygulamalar

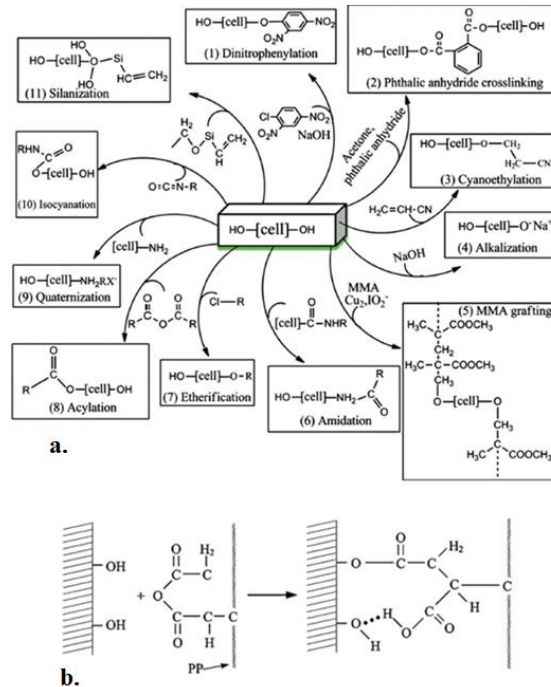
- Otoklav
- Korona değişimi
- Ozon
- Gamma-ray ışınması
- UV ışınması
- Plazma
- Lazer

Matris Uyumlaştırıcıları

- Maleik graft edilmiş PE ve PP
- Graft edilmiş kopolimerizasyon

Çevre Dostu Uygulamalar

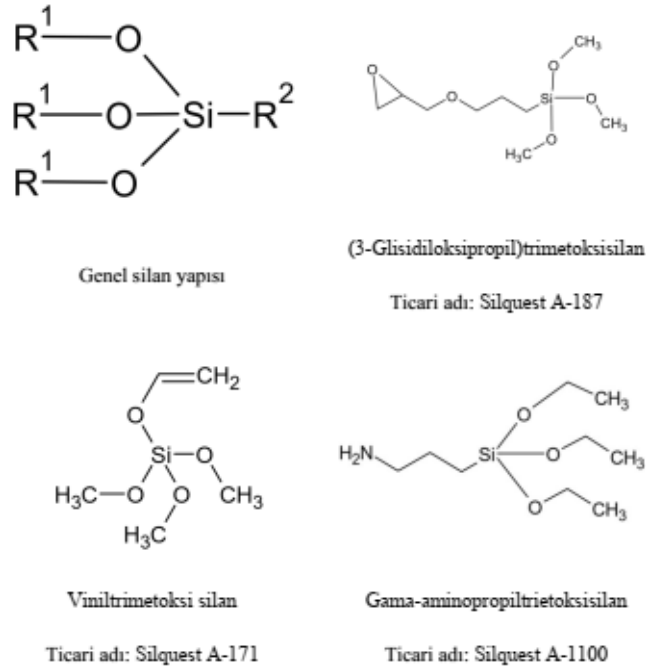
- Enzimatik
- Mantar



Şekil 1.28: Bitkisel liflerde (a.) kimyasal ara yüzey işlemleri ve (b) PPg-MAH uyumlaştırıcı mekanizmasının görsel gösterimi [38]

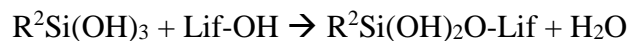
1.3.2.1 Silan Modifikasyonu

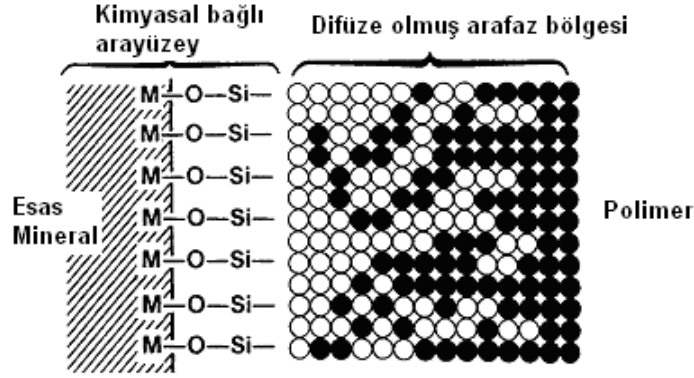
Silanın genel kimyasal formülü $(R^1O)_3Si-R^2$ 'dir. R^1 ucu selüloz fiber yüzeyi ile, R^2 ucu polimer faz ile reaksiyona giren çok fonksiyonlu bir moleküldür. R^2 reçine ile reaksiyona girebilen bir gruptur ve R^1 sulu çözeltide silanol grup oluşturmak için hidrolize olabilen bir gruptur. Bunlar selüloz yüzeyinin hidroksil grubuyla reaksiyona girebilir. R^2 grubu vinyl, γ -aminopropyl, γ -methacryloxypropyl vb.olabilir. R^1 grubu chloro, methoxy, ethoxy vb. olabilir (Şekil 1.29).



Şekil 1.29: Bazı silanların kimyasal yapıları

Uygun çözücü içerisinde, silanın R^1O grubu silanol grubu oluşturur, sonra selülozdaki $-OH$ ile silanın silanol grupları arasında kovalent bağ oluşur, daha sonra reçine içine R^2 tarafından kovalent olarak bağlanır. Bu kovalent bağlarını oluşmasında seçilen silan ve seçilen silanın çözücüsü önemlidir [43].



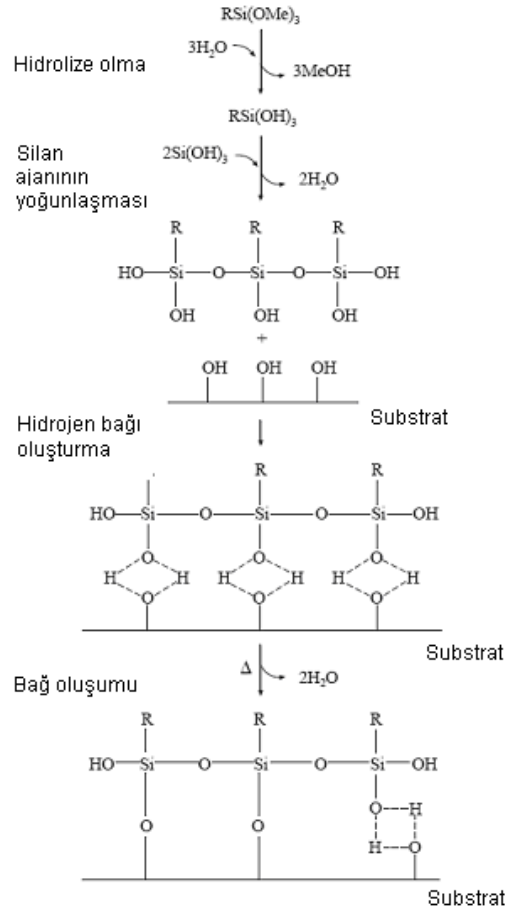


Şekil 1.30: Difüzyon yoluyla polimere siloksanın bağlanması [44]

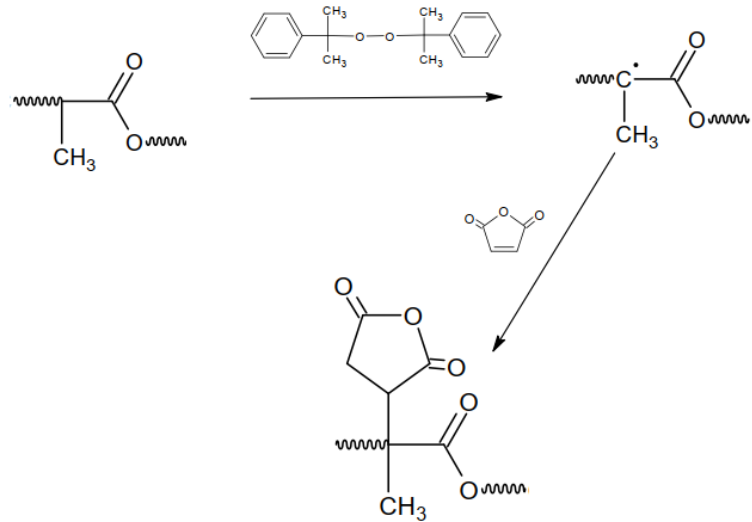
Bu reaksiyonlar meydana geldiği takdirde, silan bağlama ajanları selüloz liflerin reçineye kuvvetli bir bağ zinciri ile bağlanması için bir köprü işlevini yerine getirebilirler. Ayrıca, bağlama ajanı-reçine matrisi arayüzeyi, kimyasal olarak bağlanmış silan tabakaları içerisine reçinenin nüfuz etmesi ve matris fazı içerisine fiziksel olarak tutunan silan moleküllerinin yayılması nedeniyle birbirine karışmanın yer aldığı bir difüzyon sınırı oluşur [45]. Difüzyon ve kimyasal reaksiyon ile polimere siloksanın bağlanması Şekil 1.30 ve Şekil 1.31’de gösterilmiştir. Uygun silan modifikasyonu kompozitin mekanik özelliklerini iyileştirir. TS ve TM değerlerinde iyileşme gözlenmektedir.

1.3.2.2 Uyumlaştırıcılar

Polimer matrisi ile ikinci fazlar arasındaki arayüzey etkileşimlerini geliştirmek için en yaygın olarak kullanılan tekniklerden biri maleik anhidrit (MAH) kullanımınıdır. İyi kimyasal reaktivitesi, düşük toksisitesi ve serbest radikal aşılama koşulları altında kendini polimerize etme potansiyelinin düşük olması nedeniyle MAH sıklıkla tercih edilmektedir [46,47]. Hidroksil (-OH), karbonil (-COOH) veya amin (-NH₂) gibi fonksiyonel gruba sahip polimerler maleik anhidrit graft (g-MAH) edilmiş polimerle kimyasal olarak birleşebilir [47]. Ticari olarak PP, PE, PLA, Stiren Akrlonitril (SAN), Etilen Propilen Dien Monomer (EPDM) gibi g-MAH edilmiş malzemeler vardır.



Şekil 1.31: Alkoksisisilanların sulu çözeltideki reaksiyonlarını ve selüloz fiber yüzeyinde bağ oluşturma [44]



Şekil 1.32: PLAG-MAH sentez mekanizması

PLAg-MAH üretimi için literatür çalışmalarında, Şekil 1.32'deki gibi iki basamaklı reaksiyon mekanizması vardır. Birinci basamak 2,5-bis(tert-butilperoksi)-2,5 dimetilheksan ve dikumil peroksit (DCP) gibi radikal başlatıcılar kullanılır. PLA zincirleri, üçüncül karbon üzerinde başlatıcı tarafından indüklenen bir birincil serbest radikal oluştururlar. Ardından, PLA serbest radikal, maleik anhidritin çift bağı ile reaksiyona girer [46–48].

1.4 Literatür Taraması

Tez konusu ve tez çalışmasında kullanılan malzemeler ile ilgili geniş bir literatür taraması yapılmıştır. İçerik olarak konuya yakın olanların bir kısmı aşağıda verilmiştir.

Quiles- Carrillo ve diğ. [49] yapmış olduğu çalışmada PLA içerisine ağırlıkça %30 badem kabuğu (BK) tozu ve %1,0-2,5-5,0-7,5 ve 10,0 oranında ticari olarak satılan VEOMER LIN olarak bilinen maleiklenmiş keten tohumu (MLO) yağını kullanarak çift vidalı ekstrüder (ÇVE) yardımıyla malzeme üretmişlerdir. TM değerleri, PLA polimeri için 1950 MPa iken, PLA polimeri içerisine %30 BK eklenince yaklaşık %20 ve MLO eklenince yaklaşık %50'lik bir düşüş gözlenmiştir. TS değerleri de, BK eklenince 63 MPa'dan 18 MPa'a düşerken, MLO eklenmeye başlandıktan sonra, % 2,5'lik MLO malzemesine kadar TS değerleri yaklaşık 41 MPa kadar artış, daha sonraki yüzdelerde düşüş gözlenmiştir. EB ve çentiksiz Charpy (CI) darbe test sonuçları benzer artış ve azalışlar göstermiştir. DSC analizi sonuçlarına göre, BK eklendikçe, yüzde kristalizasyon (X_c) değerleri sırasıyla %14,9-9,1-22,8-20,2-18,6-12,5 ve 12,4 olarak bulunmuş ve camsı geçiş sıcaklığında (T_g) benzer artış ve azalışlar gözlenmiştir. TGA analizinde ise, maksimum bozunma sıcaklığında % 30 BK eklenince yaklaşık 30 °C düşmüş ve yağ eklendikçe bu değer artmıştır.

Balart ve diğ. [50] yapmış olduğu çalışmada ÇVE yardımıyla, ağırlıkça %20 fındık kabuğu (FK) ve %7,5-15 ve 22,5 oranlarında epoksilenmiş keten tohumu (ELO) yağı ekleyerek PLA matrisli kompozit üretmişlerdir. %20 FK katkılı malzemenin TM değeri 1019 MPa bulunmuşken, ELO eklendikçe TM değerleri 590 MPa kadar düşmüştür. Benzer şekilde TS değerleri 45,0 MPa'dan 15,3 MPa'a düşmüştür. EB değerleri ise, %3,1'den 17,1'e yükselmiştir. DSC analizinde, T_g değerleri, 66,5'ten 58,7 °C'ye düşmüştür ve X_c değerleri sırasıyla 15, 19, 18 ve 16 olarak bulunmuştur.

Carbonell-Verdu ve diğ. [51] yapmış olduğu çalışmada ağırlıkça % 2,5-5,0-7,5 ve 10'luk modifiye ettikleri maleiklenmiş pamuk yağını (MCSO) ve ticari olarak satılan VEOMER LIN olarak bilinen MLO yağlarından ÇVE ile PLA matrisli kompozit film üretmişlerdir. Her iki yağlı malzemenin TM değerleri, 1,64 GPa'dan %10'luk MCSO yağlı malzeme için yaklaşık 1 GPa'a ve %10 MLO malzeme için 0,9 GPa'a kadar azalmıştır. TS değerlerinde MCSO katkılı malzemelerde 48,6 MPa'dan 38 MPa'a ve MLO malzemelerinde 26 MPa'a kadar düşüş gözlenmiştir. T_g sıcaklıkları MCSO malzemeleri için 63,0 °C 'ten 61,1 °C, MLO için 60,6 °C kadar düşmüştür. X_c değerler MCSO malzemeleri için %6,2'den %19,1'e artarken, MLO malzemelerin sırasıyla %6,2-13,0-15,4-12,5 ve 11,6 olarak bulunmuştur.

Bouti ve diğ. [52] yapmış olduğu çalışmada kloroform içerisinde çözülmüş PLA içerisine ağırlıkça %10-20-30 ve 40 oranlarında %5,5 ve %6,5 oksiran halkası içeren epoksilenmiş (ESO_{5,5} ve 6,5) ayçiçeği yağları ve ağırlıkça %20 epoksilenmiş soya fasulyesi (ESBO) yağı ekleyerek, PLA film kompozitler elde etmiştir. PLA filminin TS ve TM değerleri sırasıyla 13 MPa ve yaklaşık olarak 2750 MPa olarak bulunmuştur. ESO yağları eklendikçe TS değerleri 8 MPa'a kadar düşmüştür. TM değerleri için, ESO_{6,5} için yaklaşık olarak 1100 MPa'a, ESO_{5,5} için 800 MPa'a kadar düşmüştür. % 20 katkılı olan malzemelerin yüksekten küçüğe doğru TS değerleri, ESO_{5,5} (11MPa), ESBO (10MPa) ve ESO_{6,5} (8 MPa) olarak bulunmuş ve TM değerleri hemen hemen aynı bulunmuştur.

Garcia-Garcia ve diğ. [53] yapmış olduğu çalışmada, Poli(3-hidroksibutirat) (PHB) polimerinin içerisine ağırlıkça %5-10-15-20 oranında MLO ve EFAE (oktil epoksi stearat) plastikleştici ekleyerek, ÇVE ile kompozitler üretmişlerdir. PHB malzemesinin TS, TM, EB ve CI değerleri sırasıyla 24,1 MPa, 1872 MPa, %9,7 ve 2,1 kJ/m² bulunmuştur. MLO eklendikçe, TS değerleri 13,8 MPa'a, TM ise 1600 MPa'a kadar düşmüştür. En yüksek EB ve CI değerleri %5 katkılı MLO'lu malzemede sırasıyla %12,4 ve 3,6 kJ/m² iken, en düşük EB ve CI değerleri sırasıyla ~%8 ve ~2,5kJ/m² olarak %20 katkılı malzemede gözlenmiştir. T_g sıcaklıkları -2,2 ila -3,9 °C arasında değişmektedir. X_c değerleri sırasıyla, %51,9-44,7-40,1 ve 37,6 olarak bulunmuştur.

Lerma-Canto ve diğ. [54]. ağırlıkça %80 PLA ve %20 Termoplastik nişasta (TPS) karışımına, toplam reçetenin ağırlıkça %2,5-5,0-7,5-10,0 oranında maleiklenmiş

kenevir tohumu (MHO) yağını ekleyerek ÇVE ile kompozitler üretmişlerdir. Bu çalışmadaki TM değerleri 2400 MPa'dan 1800'a, TS değerlerinin ~29 MPa'dan ~16 MPa'a düştüğü gözlenmiştir. EB değerleri %7,5 katkıya kadar 5'ten 18'e kadar yükselmiş, ardından ~14'e kadar düşmüştür. CI değerleri, 5 kJ/m²'den 8 kJ/m²'e kadar artmıştır. Mekanik sonuçları destekleyen SEM görüntülerinde, yağ eklendikçe malzemenin kopma yüzeyinde sünek özelliklerin arttığını gösteren görüntüler vardır.

Yuqiong ve diğ. [55] ÇVE üretilen ağırlıkça % 3-6-9-12-15 ESBO katkılı PLA kompozitler reolojik özellikleri ile erime akış (MFI) indeksini incelemişlerdir. MFI değerleri sırasıyla, 10, 13,5, 11, 9, 11 ve 13,5 g/10dk olarak bulunmuştur. %3 katkılı malzemelerde ESBO plastikleştirici etki gösterirken, %6 ve 9 katkılı malzemelerde plastikleştirici etkinin azaldığını ve bunun yerine yağlayıcı etkinin başladığını belirtmişlerdir.

Pawlak ve diğ. [56] yapmış olduğu çalışmada PLA matris içine PLA ağırlığına göre % 10 MLO ve % 1-5-10 oranlı silansız ve tris(2-metoksietoksi)(vinil) (% 1-2,5 oranda) silanlı koyunyünü (KY) ekleyerek, kompozit üretimi yapmışlardır. PLA'nın TS ve TM değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 63 MPa ve 2100 MPa'dır. %10 MLO ekleyince TS ve TM değerleri yaklaşık 55 MPa ve 1600 MPa olarak raporlanmıştır. Silansız ve silanlı KY miktarı arttıkça TS değerleri 41'den 35'e MPa değerine kadar düşmüştür. TM değerleri ise, silansız KY miktarı arttıkça, düşerken, silanlı KY eklendikçe, silansız KY'li malzemeye göre küçük artışlar gözlemlenmiştir. Charpy darbe sonuçları yaklaşık olarak PLA polimeri için 31 kJ/m² iken, MLO katkılı olan kompozitlerde 48 kJ/m² olarak rapor edilmiştir. Silanlı ve silansız KY'li malzemelerde Charpy darbe sonuçları yaklaşık 11 ila 15 kJ/m² olarak bulunmuştur.

Turco ve diğ. yapmış oldukları çalışmada PLA içeresine ağırlıkça % 3 oranında yabancı enginar yağı (CO) ve modifiye ettikleri epoksilenmiş yabancı enginar yağı (ECO) ekleyerek yeni film malzemeler üretmişlerdir. PLA, PLA-CO ve PLAECO malzemelerinin sırasıyla T_g sıcaklıkları 62,2, 59,8 ve 57,8 °C; T_{cc} sıcaklıkları 97,4, 98,1 ve 94,5 °C; T_m değerleri 174, 174 ve 173 °C; TM değerleri 2377, 2020 ve 1823 MPa; TS değerleri 12,6, 10,4 ve 11,7 MPa; EB değerleri ise 7,6, 17,3 ve 31,6 olarak tespit edilmiştir [57].

Garcia-Garcia ve diğ. yapmış oldukları çalışmada, ÇVE kullanarak PLA içerisine ağırlıkça %1, 2,5, 5 ve 10 oranlarında epoksilenmiş karanja yağı (EKO) ekleyerek yeni malzemeler üretmişlerdir. TS değerlerinde küçük oranlarda azalmalar gözlenmiştir. %5 katkılı malzemeye kadar EB değerlerinde yaklaşık %8, %10 , % 12,5 ve %15 uzama gözlenirken, %10 katkılı malzemede % 10 uzama gözlendiği rapor edilmiştir. CI test sonuçları da, EB değerleri ile benzerlik göstermektedir. CI değerlerinde en büyük değer %5 EKO katkılı malzemesinde belirlenmiştir. %0-5 EKO katkılı malzemelerinin darbe dayanımı değerlerinin 40 kJ/m²'den 52 kJ/m²'e çıktığı, daha sonra 47 kJ/m² değerine düştüğü belirlenmiştir. TGA analiz sonuçlarında maksimum bozunma sıcaklıkları sırasıyla, 357,7, 370,0, 371,7, 370,6 ve 366,9 °C olarak bulunmuştur. EKO eklendikçe, T_g, T_{cc} sıcaklık değerleri 6-8 °C azalırken, PLA'nın T_m değeri 173°C'den 171 °C'ye düşmüştür. X_c değerleri, %5 yağ miktarına kadar %24,1'den %28,4 değerine yükselirken, %10 katkılı karışımda ise 25,9 değerine düştüğü rapor edilmiştir [58].

Sujaritjun ve diğ. yapmış oldukları çalışmada, ÇVE kullanarak PLA içerisine ağırlıkça %10, 20, 30 ve 40 oranlarında epoksitenmiş polibütadien ve yüzey işlemi yapılmış ve yapılmamış bambu, güve otu ve hindistan cevizi lifleri ekleyerek yeni malzemeler üretmişlerdir. TM değerlerinin, doğal lif eklendikçe artmakta olduğu ve 10 GPa değer ile en yüksek değere sahip olan karışımın % 40 katkılı bambu lifli malzeme olduğu belirlenmiştir. Yüzey işlemi yapıldıktan sonra, bambu ve güve otu lif dolgulu kompozit malzemelerin TM değerlerinde ciddi düşüşler gözlenirken, hindistan cevizi lif dolgulu kompozit malzemelerinde ise daha küçük düşüşlerin meydana geldiği rapor edilmiştir. Doğal lif miktarı artıkça TS değerlerinde azalma gözlendiği bildirilmiştir. Yüzey işlemi yapıldıktan sonra TS değerlerinde artışlar gözlenmiştir [59].

Ali Sinan'ın çalışmasında, ağırlıkça %5, 10, 15, 20 oranlarında silan işlemi yapılmış ve yapılmamış ponza mineralini eriyik karıştırma yöntemi ile PLA içerisine karıştırarak yeni kompozitler üretilmiştir. PLA'nın TS değeri 58,4 MPa, %5, 10, 15, 20 malzemelerinin TS değerleri sırasıyla silan işlemi yapılmamış ponzal malzemeler için 53,6, 54,1, 56,0 ve 53,3 MPa, silan yüzey işlemi yapılmış ponzal malzemeler için 58,0, 60,4, 61,0 ve 57,2 MPa olarak bulunmuştur. PLA'nın TM değeri 1,0 GPa iken %15 katkılı ponza içeren karışımın en yüksek TM değerine sahip olduğu raporlamıştır. %15 katkılı silanlı ponza içeren karışımın TM değeri 1,4 GPa, yüzey işlemi

yapılmamış karışımın 1,3 GPa olarak bulmuştur. Izod darbe sonuçları incelendiğinde, PLA'nın değeri 11,6 kJ/m² iken, yüzey işlemi yapılmamış malzemelerin sırasıyla 6,8, 7,5, 8,4 ve 9,0 kJ/m² olarak bulunmuştur. Silan işlemi yapıldığında darbe dayanımlarında ciddi artışlar gözlenmiştir. Erime akış (MFR) değerlerinde ponza eklendikçe değerlerde artış gözlemlenmiştir. Yüzey işlemi olan malzemelerin MFR değerleri, yüzey işlemi olmayanlara göre daha düşüktür. Su absorpsiyon verilerine göre, ponza eklenmesi su emilimini arttırırken, silanlama işleminin su emilimini azalttığı rapor edilmiştir [60].

Tsou ve diğ. yapmış oldukları çalışmada, ÇVE kullanarak PLA içerisine ağırlıkça %10, 20, 30, 40 oranlarında pirinç kabuğu tozları ile belli oranda PLAG-MAH (%2,5 MAH ve %1 DCP) kullanarak yeni malzemeler üretmişlerdir. TS değerlerinin pirinç kabuğu tozları oranı arttıkça düştüğü bulunmuştur. PLAG-MAH eklenmesi ile TS değerlerinde artış gözlenmiştir. DSC analizine göre, PLAG-MAH eklenmesiyle T_{cc} ve T_m değerlerinde artış gözlemlendiği rapor edilmiştir [61].

Xiong ve diğ. yapmış oldukları çalışmada, ağırlıkça %30 nişasta ve % 5, 7, 10, 12 tung yağı (TOA) anhidritinin ÇVE kullanarak PLA içerisine eklenmesi ile yeni kompozitlerin üretimini gerçekleştirmişlerdir. T_g sıcaklıklarının %5 TOA eklenmesi ile 62'den 57°C'ye düştüğü, %30 nişasta katkılı malzeme için ise bu değer 62°C olduğu belirtilmiştir. Nişasta ve TOA eklenmesi T_g sıcaklığını değiştirmemiştir. T_{cc} sıcaklıkları, %5 TOA eklenmesi ile 120'den 125 °C'ye yükselmiş ve %30 nişasta katkılı malzemedeki bu değer 117°C olarak belirlenmiştir. Nişasta ve daha fazla TOA eklenmesi, T_{cc} sıcaklıklarını 111'den 118 °C'e yükseltmiştir. %5 katkılı malzemenin ve PLA polimerinin T_m sıcaklıkları 164°C olarak bulunurken, nişasta ve ilave TOA eklenmesi ile iki adet T_m sıcaklığı görülmeye başlandığı bildirilmiştir. TS değerlerinin TOA miktarı ve nişasta miktarı arttıkça, 66'dan 23 MPa'a kadar düştüğünü ve EB değerlerinin PLA polimerine göre arttığı belirtilmiştir. CI darbe deneylerinde, PLA, %5 TOA ve %30 nişasta katkılı malzemelerin değerlerinin yaklaşık olarak 18, 23 ve 9 kJ/m² olduğu ve daha yüksek miktardaki TOA ve %30 nişasta katkılı malzemelerin CI değerlerinin 42-45 kJ/m² olarak bulunduğu belirtilmiştir [62].

Dominguez-Candela ve diğ. [63] yapmış oldukları çalışmada, PLA içerisine ağırlıkça %1 (3-glisidiloksipropil) trimetoksisilan (GPS) ve % 1poli(stiren-ko-glisidil metakrilat) (PSGM) ile yüzey işlemi yapılmış %15 chia tohumu tozu (CSF) ekleyerek

ve ilave olarak % 15 CSF ile % 7,5 epoksilenmiş chia tohumu yağı (ECTO) ve % 7,5 maleiklenmiş chia tohumu (MCTO) yağı ekleyerek dört farklı yeni malzemenin karakterizasyonu yapmışlardır. TS değerlerinin PLA polimerine göre CSF eklenince 40 MPa'dan 15 Mpa'a kadar düştüğü, yüzey işlemi yapılmış CSF eklendikçe, bir miktar artış gözleendiği, son olarak ECTO ve MCTO eklenmesi ile 7-8 MPa'a kadar düşüş gözleendiği rapor edilmiştir. Hem Charpy darbe değerlerinde, hem de TM ve TS değerleri ile benzer artış ve azalış gözlenmiştir. En yüksek EB değeri ECTO eklenmiş malzemede bulunmuştur. GPS ile PSGM ile hazırlanan malzemelerin mekanik özelliklerindeki iyileşme üzerinde, arayüzey etkileşiminin artmasının ve modifiye edilmiş yağlarda, plastikleştirici etkinin bulunmasının olduğu belirtilmiştir. On iki hafta boyunca yaptıkları su emme testlerinde, en yüksek değer yaklaşık %9 MCTO katkılı malzemede bulunmuştur. Saf PLA'nın su emmesi %1 iken, CSF katkılı olan %5'e, GPS ile yüzey işlemi yapılmış olan malzeme %2,5'e ve PSGM ile yüzey işlemi yapılmış malzeme de %3'e kadar yükselmiştir. Malzemelerde hidrojen bağı yapabilen grup ve CSF içerisindeki serbest -OH grubu sayısı artıkça, su emilimi artmaktadır.

Yukarıdaki literatür taramasına göre,

1. PLA polimerinin içeresine MBY katılması ile,
 - TS ve TM değerlerinin düşmesi
 - EB değerinin artması
 - Darbe değerlerinin artması
2. PLA polimerinin içeresine doğal lif katılması ile,
 - Doğal lifi dolgu malzemesi olarak kullanılırsa, TS ve EB değerlerinin düşmesi, TM değerlerinin artması
 - Doğal lif takviye malzemesi olarak kullanılırsa, TS ve TM değerlerinin artması, EB değerlerinin azalması beklenmektedir.

1.5 Çalışmanın Amacı

Ekstrüzyon, plastik enjeksiyon gibi yöntemler ile PLA polimerinin şekillendirilmesi neticesinde üretilen plastik ürünlerde kırılma artmaktadır ve mekanik ve termal özelliklerde bozulmalar meydana gelmektedir. Literatür incelendiğinde PLA polimerinin kırılma dayanımını azaltmak ve termal özelliklerini iyileştirmek için farklı

polimerlerle (PBS, PBSA, PVA vb) karışımlarının (blend) hazırlandığı, polimerlere çeşitli uyumlaştırıcı ajanların (maleik anhidrit ve metilen difenil diizosiyanat (MDI)) katıldığı ve çeşitli modifiye yağların (Epoksitlenmiş/ Maleinleştirilmiş soya yağı) kullanıldığı görülmektedir. Genel olarak bu iyileştirici malzemeler ve ajanlar yurtdışı kaynaklıdır ve yakın gelecekte bu tür iyileştirici malzemelerin önemli bir cari açık yaratacağı düşünülmektedir. Bir de AB konseyi 2021 yılı için petrol türevli olan PP, PE ve PS polimerleri ile üretilen tek kullanımlık plastik malzemelere yasaklama getirmesi beklenmektedir. Bu yüzden PLA polimerinin ülkemizde ve dünyada kullanımını her geçen gün artmaktadır ve buna bağlı olarak ülkemizde PLA polimerinin özelliklerinin iyileştirmek için ithal ürünlere alternatif yerli kaynaklara ihtiyaç duyulmaktadır. Yerli üretim atığı olan ve sabun yapımı haricinde fazla bir katma değeri olmayan acı yağ veya sabunlaştırıcı yağ olarak bilinen bitkisel yağların kimyasal olarak modifiye edilerek ve bu modifiye yağların PLA polimeri içerisine katılarak hem PLA polimerinin birim maliyetini azaltmak hem de bu polimerin darbe ve kırılma özelliklerini iyileştirmek vasıtasıyla bu bitkisel atık yağların ticari modifiye edilmiş yağlara alternatif olarak bir katma değer yaratılması amaçlanmaktadır. Birim maliyeti düşürmek için de, tarımsal atık olarak değerlendirilebilecek olan enginar saplarının kullanılması düşünülmüştür.

Bölüm 2

Malzemeler ve Yöntemler

2.1 Malzemeler

Yapılan tez çalışması kapsamında kullanılan malzeme listesi Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Malzeme listesi

Malzeme Adı	Marka
PLA	Ingeo™ Biopolymer 3251D
Maleik Anhidrit	Sigma Aldrich
Epoksi Soya Yağı	Plastifay Kimya
Dikumil peroksit(DCP)	Acros organics
Toluen	Honeywell Riedel-de-Haën™
n-Hekzan	Honeywell Riedel-de-Haën™
(3-Glisidiloksipropil)trimetoksisilan	Sigma Aldrich

Ayrıca, acı veya sabunlaştırıcı yağlar , ayçiçeği yağı Bilecik Pazaryeri’nden ve zeytin yağı Manisa Turgutlu’dan temin edilmiştir. Enginar sapları (ES) İzmir Çiğli’den temin edilmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Temin edilen enginar sapları ve öğütülmüş hali

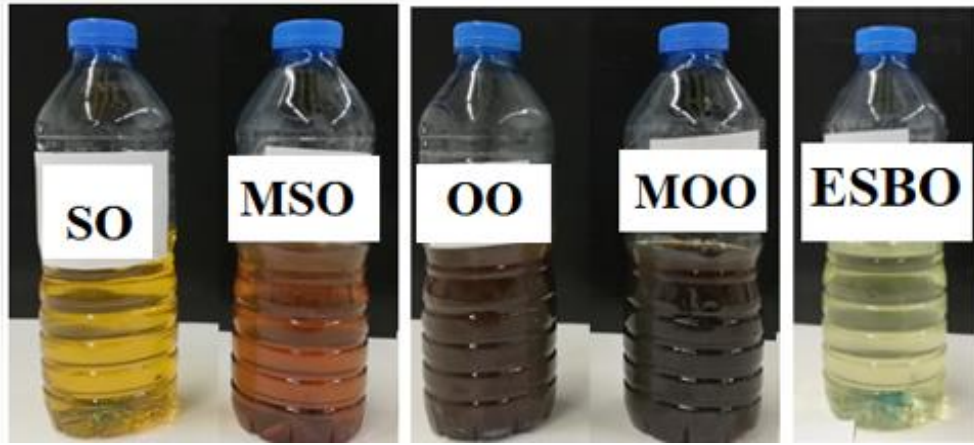
2.2 Yöntemler

2.2.1 Enginar Sapı Atıklarının Öğütülmesi ve Elenmesi

Mekanik öğütme işlemlerinden önce enginar sapları yaklaşık 1-2 cm arasındaki boyutlara getirilmiştir. Enginar sapı öğütülmesinde laboratuvar tipi bıçaklı öğütücü (Mertest LB160, Türkiye) kullanılmıştır. Öğütme işlemi sonrasında elde edilen enginar partikülleri toz formundadır. Öğütülen enginar saplarının partikülleri elek sarsma cihazı ile elenmiş, 125 ve 250 mikron arasında kalan partiküller kompozit üretiminde kullanılmak üzere alınmıştır.

2.2.2 Maleiklendirme İşlemi

500 ml üç boyunlu balona 300 g bitkisel yağ konulduktan sonra yağ 220°C'ye ulaşana kadar manyetik karıştırmaya ve ısıtmaya tabi tutulmuştur. Daha sonra 100 g bitkisel yağ başına 9 g maleik anhidrit balona eklenilmiş ve sıcaklık sabit tutulurken 3 saat daha manyetik karıştırmaya devam edilmiştir. Modifiye edilmiş yağlar ve ESBO resimleri Şekil 2.2' de verilmiştir.



Şekil 2.2: Yağların görüntüsü

2.2.3 PLAG-MAH Üretimi

60 °C'de 6 sa kurutulmuş PLA üç boyunlu balon içerisine konulmuş ve üzerine 200 ml toluen eklenmiştir. Merkez boyuna geri soğutucu, diğer yan boyuna reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için termometre bağlantısı yapılmış, son kalan boyundan

reaktif eklenmesi yapılmıştır. Balon ısıtıcı yardımıyla 110 °C'ye kadar ısıtılmıştır ve karıştırılarak PLA'nın homojen bir çözelti olması sağlanmıştır. 4 g DP yavaş yavaş eklenerek karıştırma işlemine 25 dk süre boyunca devam edilmiştir. Oluşan yeni homojen çözelti üzerine 5 g MAH eklenerek 20 dk daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Son olarak, oluşan çözeltiyi hekzan ile yıkayarak, PLA-gMAH elde edilmiştir. İçerisindeki hekzan ve tolueni uzaklaştırmak için 50 °C'de 24 sa süresince kurutma işlemi uygulanmıştır.

2.2.4 Malzeme Üretimleri

PLA matrisli malzemelerin üretimlerinde vida çapı 18 mm ve ortalama L/D oranı 40 olan çift vidalı ekstrüder (Polmak- Plastik markalı) (Şekil 2.3) kullanılmıştır. Tablo 2.2'de görülen sıcaklıklarda ve 100 rpm devirde (10-25% tork ile) üretim yapılmıştır. Malzemelerin % ağırlıkça reçete bilgisi Tablo 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3: Üretim yapılan çift vidalı ekstrüder

Tablo 2.2: Ekstruder sıcaklık tablosu

Bölge	Kafa	9	8	7	6	5	4	3	2	1	Boğaz
Sıcaklık (°C)	170	175	180	185	190	195	195	190	185	180	70

Tablo 2.3: Yüzde ağırlıkça reçete özet tablosu

Kısaltma	PLA	ESBO	MSO	MOO	ES	PLAg- MAH	Silan
PLA	100	-	-	-	-	-	-
EPLA	100	-	-	-	-	-	-
P2.5ESBO	97,5	2,5	-	-	-	-	-
P5ESBO	95	5,0	-	-	-	-	-
P7.5ESBO	92,5	7,5	-	-	-	-	-
P10ESBO	90,0	10,0	-	-	-	-	-
P2.5MSO	97,5	-	2,5	-	-	-	-
P5MSO	95,0	-	5,0	-	-	-	-
P7.5MSO	92,5	-	7,5	-	-	-	-
P10MSO	90,0	-	10,0	-	-	-	-
P2.5MOO	92,5	-	-	2,5	-	-	-
P5MOO	95,0	-	-	5,0	-	-	-
P7.5MOO	92,5	-	-	7,5	-	-	-
P10MOO	90,0	-	-	10,0	-	-	-
P1ES	99,0	-	-	-	1,0	-	-
P3ES	97,0	-	-	-	3,0	-	-
P5ES	95,0	-	-	-	5,0	-	-
P7ES	93,0	-	-	-	7,0	-	-
P10ES	90,0	-	-	-	10,0	-	-
PEO	91,5	-	-	7,5	1,0	-	-
PEOP0.5	91,0	-	-	7,5	1,0	0,5	-
PEOP1	90,5	-	-	7,5	1,0	1,0	-
PEOP2	89,5	-	-	7,5	1,0	2,0	-
PEOS0.5	91,0	-	-	7,5	1,0	-	0,5
PEOS1	90,5	-	-	7,5	1,0	-	1,0
PEOS2	89,5	-	-	7,5	1,0	-	2,0

2.2.5 Malzemelerin Plaka Basılması ve Test Numunelerinin Kesilmesi

Granül formundaki kompozit malzemelerden yaklaşık 70 g tartılmıştır. 15 cm x 15 cm ve kalınlık yaklaşık 2 mm olan kalıp içerisine bu granüller konulmuştur. Isıtma ve soğutma ünitesi Gülnar marka hidrolik pres ile plakalar basılmıştır. Presin sıcaklık ve basınç değerleri Tablo 2.4'te verilmiştir.

Plakalardan ISO 527 (tip1B) ve ISO 180 standartlarına uygun numuneler pnömatik numune hazırlama presi (INSTRON-6054.000 marka ve modeli) kullanılarak elde edilmiştir.

Tablo 2.4: Plaka basılırken kullanılan ısıtmalı-soğutmalı pres ayarları

		Isıtma Ayarı	Soğutma ayarı
	Sıcaklık	190 °C	-
1. Basamak	Süre	60 sn	120 sn
	Basınç	40 bar	120 bar
2. Basamak	Süre	60 sn	
	Basınç	70 bar	
3. Basamak	Süre	60 sn	
	Basınç	120 bar	

2.3 Deneysel Kısım

2.3.1 Proton Nükleer Manyetik Rezonans (H-NMR) analizi

Oda sıcaklığında döterokloroform ($CDCl_3$) ile çözülen numunelere NMR spektrometresi (400 MHz işletim frekanslı sıvı MERCURYplus-AS 400 model) uygulanmış ve H-NMR spektrumları kaydedilmiştir. Spektrumlar NMOVA programı ile değerlendirilmiştir.

2.3.2 Bitkisel Yağların İyot Sayısı ve Serbest Asitlik Değerleri

Bitkisel yağların ISO 660 standardına göre serbest asitlik değerleri ve ISO 3961 standardına göre iyot sayısı değeri belirlenmiştir. Bu analizler Bursa TÜBİTAK BUTAL kurumundan hizmet alımı gerçekleştirilerek yapılmıştır.

2.3.3 Parçacık Boyut Analizi

Mikron boyutundaki ES partiküllerinin ortalama boyutlarının tespit edilmesinde su içinde dispersiyonu yöntemi kullanılmıştır. Analizde Malvern Mastersizer 3000 cihazı kullanılmıştır.

2.3.4 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi(FTIR)

Kompozitlerin FT-IR analizlerinde markası ve modeli Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR Spektrometre olan ATR-FT-IR cihazı kullanılmıştır. IR spektrumları 400-4000 cm^{-1} aralığında 2 cm^{-1} çözünürlükte 32 tarama yapılarak elde edilmiştir.

2.3.5 Optik Mikroskop Görüntüleme

Öğütülerek elenmiş 125-250 μm ES partiküllerin boyutları optik mikroskop (Carl Zeiss marka Discovery V12 model) kullanılarak ölçülmüştür.

2.3.6 ES Lifinin Selüloz, Hemiselüloz ve Lignin Oranlarının Belirlenmesi

ES lifinin kimyasal bileşiminin belirlenmesinden önce, lif numuneleri 105 °C'de 4 saat etüvde kurutulmuştur ve numuneler desikatör içerisinde saklanmıştır. Kılınç ve diğ. yapmış olduğu çalışmadaki basamaklar incelenerek kimyasal bileşen oranları bulunmuştur [64].

2.3.7 Yoğunluk

Üretilen kompozitlerin yoğunluk değişimlerini belirlemek için SHIMADZU - AUX321 cihazının yoğunluk kiti kullanılmıştır. Üretilen her bir kompozit malzeme için testler üç kez tekrar edilmiştir. Yapılan testlerin neticesinde ortaya çıkan değerlerin ortalamaları alınmış ve standart sapmaları belirlenmiştir. Yoğunluk hesaplaması aşağıdaki denklem 2.1'e göre yapılmıştır.

$$\rho = \frac{m_h x \rho_{su}}{m_h - m_{su}} \quad 2.1$$

m_h : Malzemenin havadaki ağırlığı.

m_{su} : Malzemenin su içindeki ağırlığı.

ρ_{su} : Saf suyun 23°C'deki yoğunluğu.

2.3.8 Erime Akış Hızı

Üretilen kompozit granüllerinin eriyik akış hızındaki değişimlerini belirlemek için INSTRON - MF20.000 cihazı kullanılmıştır. Erime akış hızı tayini ISO 1133 standardına göre, 190 °C sıcaklıkta ve 2,16 kg yük altında gerçekleştirilmiştir.

2.3.9 Çekme Testi

Üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerini tespit etmek için 5 kN yük hücreğine sahip bir universal test cihazı (Shimadzu AG-IC marka ve model) kullanılmıştır. Çekme testleri ISO 527 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Çekme testlerinde çene hareket hızı 50 mm/dakikadır. Mekanik testler sonucunda üretilen kompozit malzemelerin eğilme modülü, eğilme dayanımı, elastisite modülü ve çekme dayanımı gibi mekanik özellikleri tespit edilmiştir. Üretilen her bir kompozit malzeme için testler üç kez tekrar edilmiştir. Yapılan testlerin neticesinde ortaya çıkan değerlerin ortalamaları alınmış ve standart sapmaları belirlenmiştir.

2.3.10 Darbe Dayanım Testi

Üretilen kompozitlerin ISO 180 standardına göre darbe dayanımlarını belirlemek için 5,5 J izod çekice sahip darbe test cihazı (INSTRON CEAST 9050 cihazı) kullanılmıştır. Üretilen her bir kompozit malzeme için testler beş kez tekrar edilmiştir. Yapılan testlerin neticesinde ortaya çıkan değerlerin ortalamaları alınmış ve standart sapmaları elde edilmiştir.

2.3.11 Dinamik Mekanik Analizi (DMA)

Üretilen kompozit malzemelerin depolama (storage) ve kayıp (loss) modülleri, ve tan delta özellikleri Dinamik Mekanik Analiz (TA instruments marka DMA Q800 model) cihazı ile tespit edilmiştir. Cihazda analizler single cantilever (tek noktalı tutucu) kullanılarak 35-140 °C sıcaklık aralığında ve 3 °C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

2.3.12 Termal Gravimetrik Analizi (TGA)

Üretilen kompozitlerin termal bozunma sıcaklıklarını tespit etmek için TGA analizleri yapılmıştır. TGA analizlerinde markası ve modeli TA Instruments, SDT Discovery 650 olan STA cihazı kullanılmıştır. TGA analizleri numunelerin azot gazı atmosferinde oda sıcaklığından 600°C sıcaklığa 10°C/dakika ısıtma hızında ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Doğal liflerde ilave olarak hava ortamında analiz yapılmıştır. Termal stabilite değerini hesaplamak için aşağıdaki denklem 2.2'deki formül kullanılmıştır [65].

$$T_s = 0,49[T_5 + 0,6(T_{30} - T_5)] \quad 2.2$$

Formüldeki teknik terim açıklamaları aşağıdaki gibidir.

T_5 : %5 kütle kaybı olduğundaki sıcaklık (°C)

T_{30} : %30 kütle kaybı olduğundaki sıcaklık (°C)

T_s : Termal Stabilite sıcaklığı (°C)

2.3.13 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristalizasyon sıcaklığı (T_{cc}), erime entalpisi (ΔH_m), kristalizasyon entalpisi (ΔH_{cc}) gibi termal özelliklerini belirlemek için azot gazı atmosferinde DSC analiz cihazı (TA Instruments marka ve Discovery 250 model) ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin termal geçişini silmek için, numuneler 20 °C'den 200 °C'ye 10° C/dk ısıtma hızında ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 dakika kadar bekletilmiştir. Daha sonra numuneler 10 °C/dk soğutma hızında 20

°C'ye soğutulmuş ve tekrar 20 °C'den 200 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtılmış ve DSC dataları elde edilmiştir. Kristalizasyon yüzdesini (X_c) hesaplamak için denklem 2.3 kullanılmıştır [66]. PLA polimerinin %100 kristal halinin entalpisi ($\Delta H_{%100}$) 93,7 J/g'dır.

$$X_c = \left[\frac{|\Delta H_m| - |\Delta H_{cc}|}{|\Delta H_{%100}| \cdot W_{PLA}} \right] \cdot 100 \quad 2.3$$

2.3.14 Su Absorpsiyon Testi

Su absorpsiyon testi için numunelerden yaklaşık 1 g olacak şekilde bir parça kesilmiştir. Kesilen parça oda sıcaklığındaki 50 ml su içerisine konulmuştur. Numune belirli sürelerde su içerisinden çıkartılmış, kâğıt havlu yardımıyla kurutulmuş ve hassas terazi yardımıyla tartılmıştır. Üç tekrar olarak test yapılmıştır. Denklem 2.4'e göre, % su absorpsiyon değeri hesaplanmıştır [66].

$$WA = \frac{(m_s - m_i) \times 100}{m_i} \quad 2.4$$

Formüldeki teknik terim açıklamaları aşağıdaki gibidir.

m_i : Numunenin başlangıçtaki ağırlığı

m_s : Ölçüm yapılan saattaki ağırlığı

WA: Yüzde su absorpsiyon miktarı

2.3.15 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Çekme testleri sonucunda kompozit test numunelerin kırılma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Carl Zeiss marka ve 300VP model) ile incelenmiştir. SEM incelemelerinden önce, plazma kaplama cihazı ile (QUORUM Q150 RES) numunelerin yüzeyleri homojen şekilde nanokalınlıkta altın kaplanmıştır.

Bölüm 3

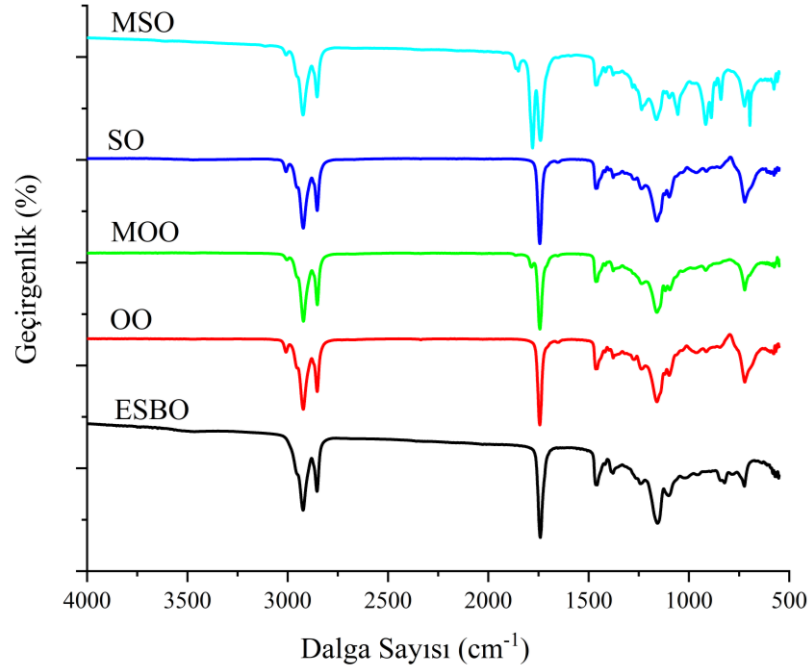
Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

3.1 Modifiye Edilmiş Bitkisel Yağların Deneysel Sonuçları

Ham ve modifiye edilmiş bitkisel yağların karakterizasyonunda FTIR, H-NMR, serbest yağ asit ve iyot sayısı deneyleri kullanılmıştır.

3.1.1 FTIR Analizi

ESBO, OO-MOO ve SO-MSO yağlarının FTIR spektrumları Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Spektrumlardan elde edilen piklerin özet tablosu Tablo 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1: ESBO, SO, MSO, OO ve MOO yağlarının FTIR spektrumları

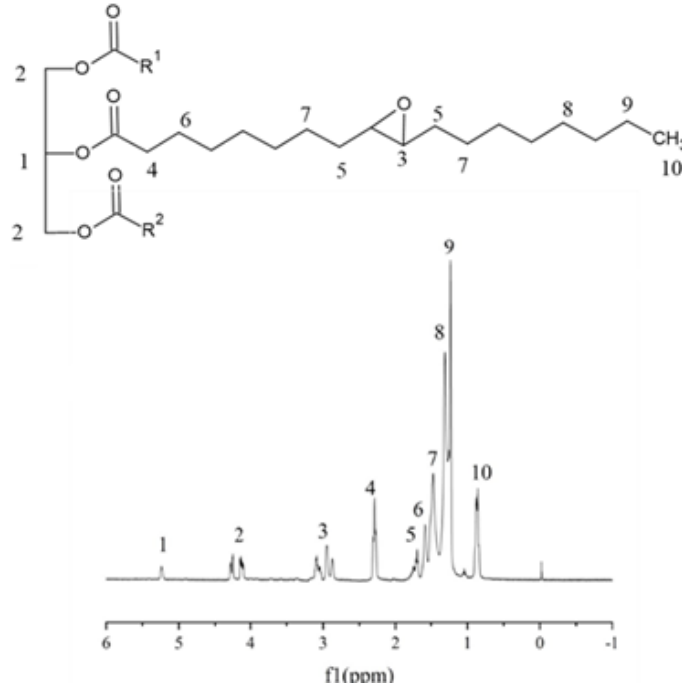
Tablo 3.1: Bitkisel yağların FTIR spektrumlarındaki piklerin özeti

Dalga Sayısı(cm ⁻¹)					Pik adlandırması
ESBO	OO	MOO	SO	MSO	
-	3008	3004	3008	3008	-C=C-H gerilmesi[67].
2923	2923	2922	2923	2923	C-H(CH ₂ ve CH ₃ için) gerilmesi[67,68]
2854	2853	2853	2853	2853	
-	-	1861	-	1862	C=O gerilmesi(maleik asit kopolimerizasyonu)[34,69].
-	-	1781	-	1781	
1741	1743	1742	1743	1742	C=O gerilmesi(ester karbonili).
1457	1464	1463	1464	1464	C-H(-CH ₂ için) gerilmesi.
1378	1377	1377	1377	1377	C-H(-CH ₃ için) gerilmesi.
1245	1236	1235	1236	1234	C-O simetrik gerilmesi.
1157	1159	1160	1159	1161	
1101	1120	1118	1118	1119	C-H eğilmesi.
-	1098	1096	1098	1098	
1016	1040	1036	1035	1062	
822	-	-	-	-	C-O-C simetrik eğilme(oksiran halkası)[35].
723	721	722	721	722	C-H (-CH ₂ için) Düzlem dışı eğilme[35].

Şekil 3.1’de ESBO spektrumunda görülen önemli pikler 1741 cm⁻¹’deki C=O gerilme piki ve 822 cm⁻¹’deki -C-O-C- oksiran halka pikidir. Benzer pikler Zhang ve diğ.[67] ve Nosal H. ve diğ. [70] yaptıkları çalışmalarda da görülmektedir. Şekil 3.1’deki SO-MSO ve OO-MOO yağlarının FTIR spektrumları incelendiğinde de benzer pikler tespit edilmiştir. SO ve OO yağlarının önemli pikleri; 3008 cm⁻¹’de -C=C-H gerilmesi piki ve 1742 cm⁻¹’de -C=O gerilme pikidir. Maleiklendirme işlemi yapılmış olan MSO ve MOO yağların FTIR spektrumları benzer çıkmıştır. Modifikasyonun gerçekleştiğini gösteren 1861 ve 1781cm⁻¹’deki pikler maleik asit kopolimerizasyondaki -C=O gerilme pikidir [34,69].

3.1.2 H-NMR Analizi

ESBO yağının H- NMR spektrumu ve yapısal gösterimi Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Şekil 3.2’deki verilerin özeti Tablo 3.2’de verilmiştir. Miao ve diğ [71], Adhvaryu ve diğ [72] ve Sahoo ve diğ. [73] yapmış oldukları çalışmalarda ESBO yağı için benzer H-NMR spektrumları tespit etmişlerdir.



Şekil 3.2: ESBO yağının H-NMR spektrumu ve yapısal gösterimi

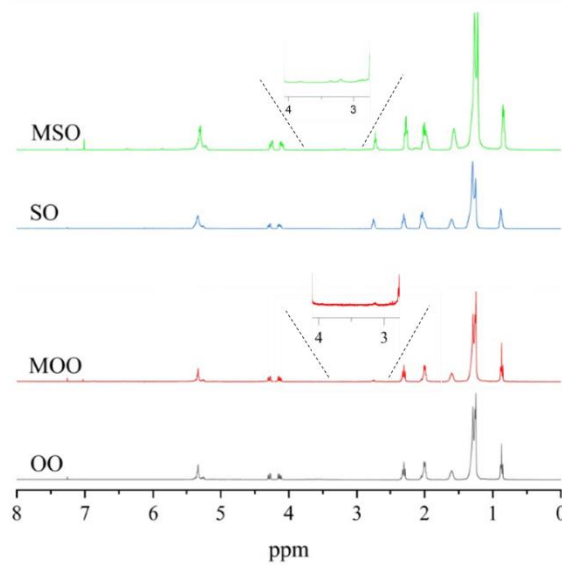
OO, MOO, SO ve MSO yağlarının H- NMR spektrumları Şekil 3.3’te gösterilmiştir. Şekil 3.3’deki verilerin özeti Tablo 3.3’te verilmiştir. OO-SO ve MOO-MSO yağlarının H-NMR spektrumlarında görülen kimyasal kayma noktaları benzer çıkmıştır. Eren ve diğ. yapmış olduğu çalışmada, Şekil 3.4’deki maleikleştirme reaksiyonunda, MAH’a ait H kayma değerlerini hesaplamışlardır [74]. Bu çalışmada hesaplanan kimyasal kayma değerleri ile tez çalışmasındaki MSO- MOO yağlarının kimyasal kayma değerleri benzerlik göstermektedir. Alarcon ve diğ. [69] yapmış olduğu, üç farklı modifikasyonlu bitkisel yağların ve Lui ve diğ. [75] yapmış oldukları tung yağının H-NMR spektrumları benzer çıkmıştır.

Tablo 3.2: ESBO yağının H-NMR spektrum özeti

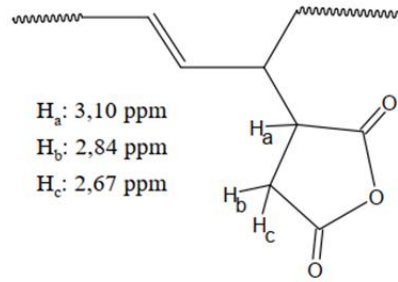
Kayma sayısı(ppm)	ESBO	Yapısal gösterimdeki numaralar
0,82-0,92	Terminal $-\text{CH}_3$	10
1,20-1,28	Yağ asitlerin içindeki $-\text{CH}_2-$	8-9
1,28-1,36		
1,42-1,55	Epoksi grubuna bağlı $\beta-\text{CH}_2-$	7
1,55-1,70	Karbonil grubuna bağlı $\beta-\text{CH}_2-$	6
1,70-1,80	Epoksi grubuna bağlı $\alpha-\text{CH}_2-$	5
2,24-2,34	Karbonil grubuna bağlı $\alpha-\text{CH}_2-$	4
2,85-2,89	Epoksi halkasındaki $-\text{CH}-$	3
2,92-2,99		
3,01-3,14		
4,07-4,17	Trigliseritlerin $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$	2
4,23-4,32		
5,10-5,2	Trigliseritlerin $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$	1

Tablo 3.3: OO, MOO, SO ve MSO yağlarının H-NMR spektrum özeti

ppm	OO	MOO	SO	MSO	Açıklama
0,82-0,92	+	+	+	+	Terminal $-\text{CH}_3$
1,20-1,36	+	+	+	+	Yağ asitlerin içindeki $-\text{CH}_2-$ (α ve β hidrojenlerin dışındakiler)
2,00-2,30	+	+	+	+	$-\text{CH}=\text{CH}-$ yağ asitlerini vinil grupları
2,60-3,10	-	+	-	+	Bağlı MAH'in protonları
4,10-4,40	+	+	+	+	Trigliseritlerin $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$
5,20-5,40	+	+	+	+	Trigliseritlerin $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$
7,1	-	+	-	+	Reaksiyona girmeyen MAH



Şekil 3.3: OO, MOO, SO ve MSO yağlarının H-NMR spektrumları



Şekil 3.4: Maleik anhidrit protonlarının NMR kimyasal kaymaları

3.1.3 İyot Sayısı ve Serbest Asit Sayısı

Bitkisel yağların serbest asitlik ve iyot sayısı değerleri Tablo 3.4'te verilmiştir. Serbest asitlik değeri, bir bitkisel yağdaki trigliserit yapısında olmayan yağ asitlerinin miktarını göstermektedir [76]. İyot sayısı, bir yağ içerisindeki çift bağ sayısını ifade etmektedir [77].

Tablo 3.4'ü incelediğimizde maleiklendirme işlemi sonrasında serbest asitlik sayısının arttığı gözlenirken, iyot sayısının düştüğü gözlenmiştir. SO, MSO, OO ve MOO yağlarının serbestlik asitlik sayısı değerleri sırasıyla, 1,7, 62,8, 14,3 ve 37,6 iken, iyot sayıları sırasıyla 140, 103, 99 ve 68 olarak tespit edilmiştir. Bu değişimin sebebinin

maleikleşme işleminin 220 °C’de yapılmasından dolayı trigliseritlere bağlı yağ asit gruplarının serbest hale geçmesinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

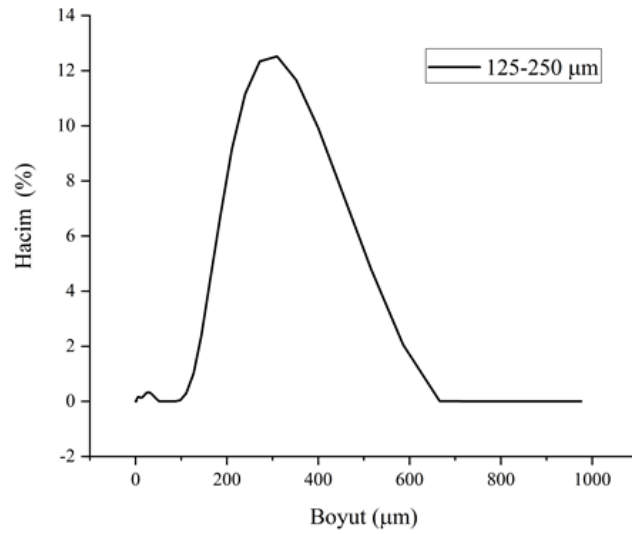
Tablo 3.4: Bitkisel yağların iyot sayısı ve serbest asitlik değerleri

	ESBO	SO	MSO	OO	MOO
Serbest Asitlik(Oleik asit cinsinden %)	0,11±0,01	1,7±0,1	62,8±3,1	14,3±0,7	37,6±1,9
İyot Sayısı (Wijs g/100g yağ)	1,2±0,1	140±3	103±1	99±2	68±1

3.2 Enginar Sapından Elde Edilen Partiküllerin Karakterizasyonu

3.2.1 Parçaçık Boyut Analizi

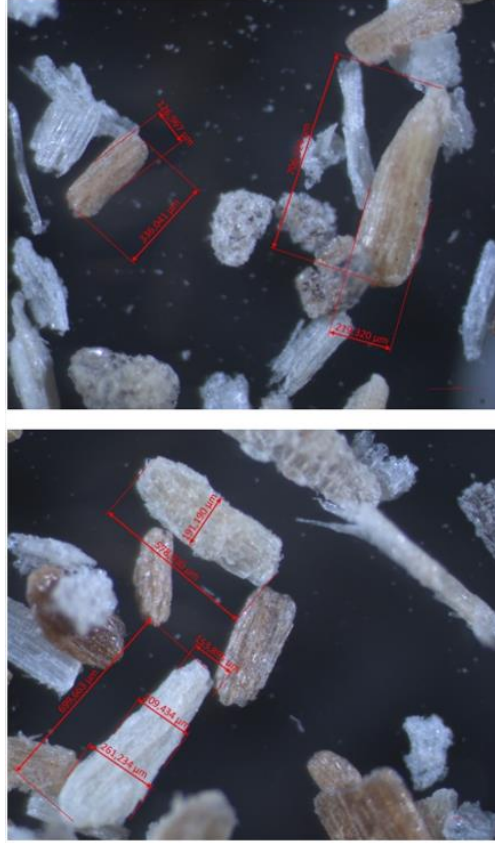
Öğütülen ve 125-250 µm boyutlarında elenen enginar sapının partiküllerinin boyut dağılımı Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Enginar sapı tozunun D50 partikül boyutu 305 mikrometredir. Ayrıca, enginar sapının D10 ve D90 partikül boyutları sırasıyla 175 ve 489 mikrometredir.



Şekil 3.5: Partikül Boyut Analiz Sonuçları

3.2.2 Optik Görüntü

Partikül boyut analizinde boyutsal değerlerinin yüksek çıkmasından dolayı optik mikroskopla ES partiküllerinin görüntüsü alınmıştır. 125-250 μm öğütülmüş ES partiküllerinin optik görüntüsü Şekil 3.6’de verilmiştir. ES partiküllerinin boyları 219-699 μm , enlerin 154-261 μm arasında ölçülmüştür.



Şekil 3.6: Öğütülmüş Enginar liflerinin optik görüntüsü

3.2.3 Selüloz, hemiselüloz ve lignin oranlarının belirlenmesi

ES lifinin ve bazı doğal liflerin kimyasal içerikleri Tablo 3.5’de verilmiştir. ES lifinin selüloz değeri Tablo 3.5’te yer alan liflere kıyasla daha düşüktür. Fakat ES lifinin hemiselüloz değeri diğer liflere göre daha yüksektir. ES’in lignin değeri, sisal ve jüt liflerine göre düşükken, diğer liflere göre daha yüksektir [78].

Tablo 3.5: ES ve bazı doğal liflerin kimyasal içerikleri

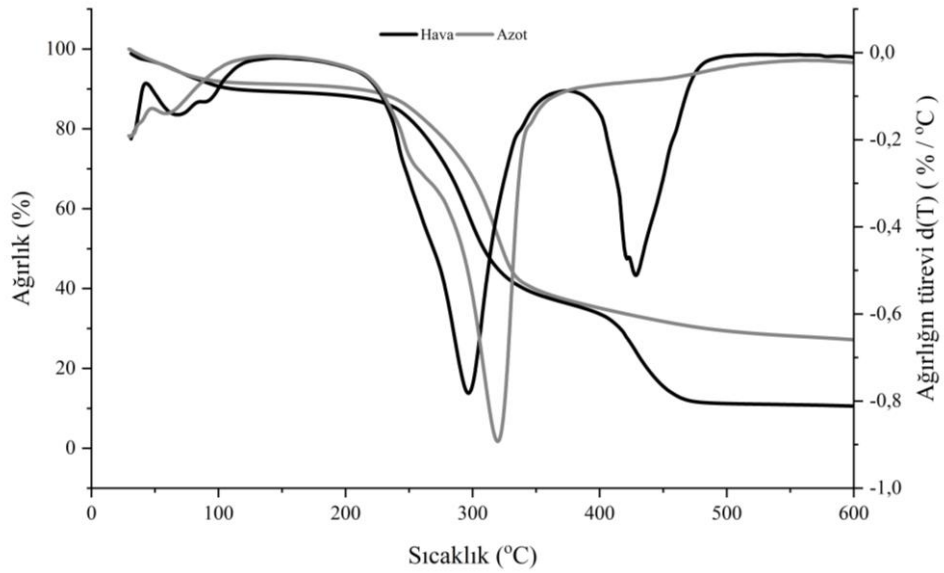
Lif	Selüloz (%)	Lignin (%)	Hemiselüloz (%)	Pektin (%)	Wax (%)
Pamuk	82,7	0,7-1,6	5,7	-	0,6
Keten	71	2,2	18,6-22,6	2,3	1,7
Ananas yaprağı lifi	70-82	5-12	-	-	-
Kenevir	70,2-74,4	3,7-5,7	17,9-22,4	0,9	0,8
Rami	68,6-76,2	0,6-0,7	13,1-16,7	1,9	0,3
sisal	67-78	8-11	10-14,2	10	2
Jüt	61-71,5	12-13	13,6-20,6	2,3	1,7
ES	59,07 ± 1,69	5,90 ± 0,99	36,23 ± 0,69	-	-

3.2.4 TGA analizi

ES partiküllerinin hava ve azot atmosferinde gerçekleştirilen TGA analizlerinin TG ve DTG termogramları Şekil 3.7’te ve analiz özet tablosu Tablo 3.6’te gösterilmiştir. Doğal liflerde termal bozunma, lif içeriğindeki selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarına bağlı olarak değişmektedir [79]. TGA analizinin hava atmosferinde yapılma amacı, ES partiküllerinin ekstrüzyon sırasında, eriyik sıcaklık koşullarından etkilenmeyeceğini görmektir. Hava atmosferindeki termograma baktığımızda, belirgin olarak üç basamaklı bir bozunma görülmektedir. Azot atmosferinde baktığımızda ise, belirgin iki basamaklı bir bozunma görülmektedir. 150 °C’den sonra bozunma başlamış, yaklaşık 260 °C’de bir omuz verdiği görülmüştür. Selüloz bozunma sıcaklık aralığı 240-350 °C, hemiselülozun bozunma sıcaklık aralığı 200-260 °C ve lignin bozunma sıcaklık aralığı 280-550 °C arasında gerçekleşmektedir [38,79,80]. Hava ortamında selüloz, hemiselüloz, lignin ve kalan malzemelerin oksijen varlığında bozunma sıcaklıklarında değişim olabilir. Hava atmosferinde yapılan analizde nemden sonraki kütle kaybının 210 °C civarında gerçekleştiği görülmektedir, üretimdeki eriyik sıcaklığının bu sıcaklıkları geçmemesi gerekmektedir.

Tablo 3.6: ES lifinin TGA özet tablosu

		Azot	Hava
Nem	Ağırlık (%)	8,8	9,6
	Bozunma Başlangıç/Bitiş Sıcaklığı (°C)	20,0/150,0	20,0/150,0
1.Bozunma	Ağırlık (%)	54,7	53,2
	Bozunma Başlangıç/Bitiş Sıcaklığı (°C)	210,0/380,0	210,0-377,0
	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	319,7	296,7
2.Bozunma	Ağırlık (%)	9,4	25,5
	Bozunma Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı (°C)	380,0-600,0	377,0-600,0
	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	-	428,3
Kül (inorganik) miktarı (%)		10,6	27,3



Şekil 3.7: 125-250 µm ES tozunun hava ve azot atmosferindeki TGA ve DTGA termogramları

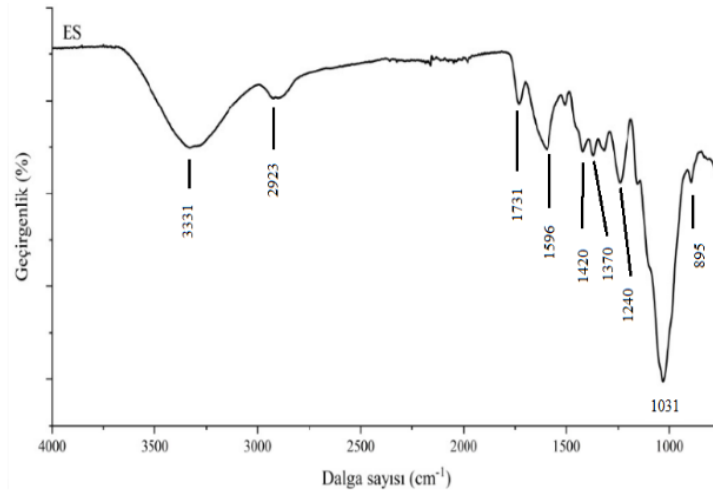
Tablo 3.7’de Álvarez ve diğ. [81] yapmış oldukları çalışmadaki bazı doğal liflerin azot atmosferindeki termal bozunma bilgileri verilmiştir. ES lifinin ananas yaprağı, pirinç kabuğu, bodur meşe ve devedikenine göre maksimum bozunma sıcaklığı daha düşüktür. Tablo 3.6’daki azot atmosferindeki 3. Bozunma bölgesindeki maksimum sıcaklık belirgin değildir. Bu durum ES lifinde lignin miktarının az olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.7: Bazı doğal liflerin TGA analizi sonuçları [81]

Doğal Lif	1. bozunma		2. Bozuma	
	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bozunma Başlangıç/Bitiş Sıcaklığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bozunma Başlangıç/Bitiş Sıcaklığı (°C)
Selüloz	338	300-360		
Lignin	-	-	548	450-600
Badem kabuğu	298	250-390	477	400-720
Kakao çekirdeği kabuğu	312	225-350	627	425-634
Kahve çekirdeği kabuğu	319	220-360	502	440-520
Mısır koçanı	289	250-340	454	400-550
Ananas yaprağı	344	250-380	496	420-570
Pirinç kabuğu	334	260-360	450	400-540
Korunga	301	230-330	456	390-522
Bodur Meşe	334	260-370	538	400-760
Devedikeni	345	240-400	473	420-550
Buğday sapı	312	260-360	543	420-650

3.2.5 FTIR Analizi

ES doğal lifinin FTIR spektrumu Şekil 3.8’de verilmiştir. ES partiküllerinin spektrumu incelendiğinde, 3331 cm^{-1} ’deki geniş band selüloz türevlerindeki –OH gerilme titreşimine, 2923 cm^{-1} ’deki band doğal lifteki -C-H gerilme titreşimine, 1731 cm^{-1} ’deki küçük pik lignin ve hemiselülozdaki C=O grubuna aittir [82,83]. 1505 cm^{-1} ’deki pik lignindeki benzen halkasının titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Lignindeki CH_2 bükülmesi, 1420 cm^{-1} ’deki banttır. 1318 cm^{-1} ’deki band genel lif yapısındaki –O-H gruplarının düzlem içi bükülmesidir. Selüloz ve hemiselülozdaki –C-O-C- grubunun asimetrik gerilme bandı 1156 cm^{-1} ’dir [79].



Şekil 3.8: ES doğal lifin FTIR Spektrumu

3.3 PLAG-MAH Malzemesinin Deneysel Sonuçları

PLAg-MAH malzemesinin karakterizasyonu için FTIR, TGA ve DSC analizleri gerçekleştirilmiştir.

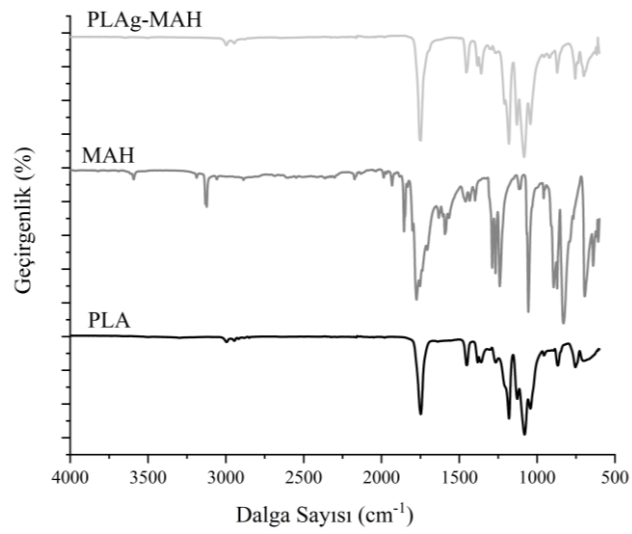
3.3.1 FTIR Analizi

PLA, MAH ve PLAG-MAH polimerlerinin FTIR spektrumları Şekil 3.9’da gösterilmektedir. PLA ve PLAG-MAH polimerlerine ait piklerinin özeti Tablo 3.8’de verilmiştir. MAH yapısının ayırt edici pikleri 1592 cm^{-1} ’de -C=C- gerilmesi, 1774

cm⁻¹'de –C=O asimetrik gerilmesi ve 1848-1854 cm⁻¹'de simetrik gerilmesidir [46,84].

Tablo 3.8: PLA ve PLAG-MAH polimerlerinin FTIR analizinin pik özeti

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)		Pik adlandırması
PLA	PLAg-MAH	
2994	2996	-CH ₂ , -CH ₃ 'ün CH gerilmesi[46,84]
2945	2945	
1747	1748	C=O gerilmesi[46,84]
1452	1454	
1381	1382	-CH ₂ , -CH ₃ 'ün CH gerilmesi[46,84]
1359	1360	
1180	1180	
1127	1129	C–O–C simetrik gerilmesi ve –CH ₃ eğilmesi[84]
1080	1083	
1042	1043	
955	956	C–C Gerilmesi[84]
867	870	-C-CO ₂ [84]

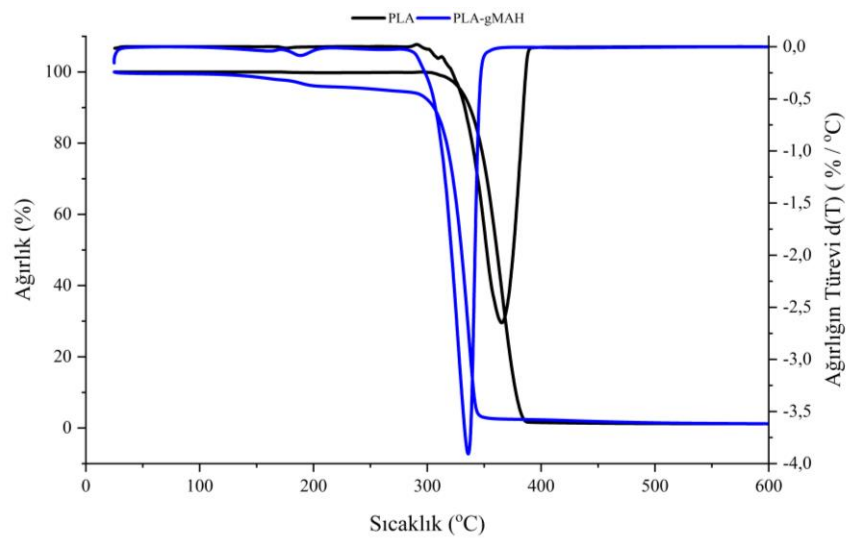


Şekil 3.9: PLA, MAH ve PLAG-MAH FTIR Spektrumları

PLAg-MAH polimerlerinde 1592 cm^{-1} 'deki pikin kaybolması PLA ve MA arasındaki kopolimerizasyonu göstermektedir. Ayrıca MAH yapısındaki 1774 cm^{-1} 'deki -C=O asimetrik gerilme piki, PLA'nın 1747 cm^{-1} 'deki -C=O gerilme pikleriyle çakışmaktadır [46].

3.3.2 TGA Analizi

PLA ve PLAG-MAH polimerlerinin TGA ve DTG termogramları Şekil 3.10'da ve TGA analizlerinden elde edilen özeti Tablo 3.9'da verilmiştir. PLA tek basamaklı bozunma gösterirken, PLAG-MAH polimerinin iki basamaklı bozunma göstermektedir. PLA ve PLAG-MAH polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 298 ve 275 °C ve maksimum bozunma sıcaklıkları sırasıyla 365 ve 336 °C olarak elde edilmiştir. Benzer sonuçları Verginio ve diğ. tarafından da bulunmuştur [84]. He ve diğ. yapmış oldukları çalışmada PP ve PPg-MAH malzemelerinin başlangıç bozunma sıcaklıklarının 421 'den 341 °C'e; maksimum bozunma başlangıç sıcaklıklarının $475,7$ 'den $450,7$ 'e düştüğünü tespit edilmiştir[85]. PLA'nın termal stabilite sıcaklığı değeri 168 °C iken, PLAG-MAH'inki 158 °C olarak belirlenmiştir. Bu düşüş PLA ve PP polimerlerinin MAH ile graft edilmesi esnasında termal stabilitesinin düştüğünü göstermektedir. Bu düşüş MAH malzemesinin termal stabilitesinin düşük olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 3.10: PLA ve PLAG-MAH malzemelerinin TGA termogramları

Tablo 3.9: PLA ve PLAG-MAH malzemelerinin TGA özeti

		PLA	PLAg-MAH
Nem	Ağırlık (%)	0,2	1,5
	Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı (°C)	25-150	24-150
1.Bozunma	Ağırlık (%)	98,6	2,8
	Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı (°C)	300-400	150-217
	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	365	188
2.Bozunma	Ağırlık (%)	-	94,6
	Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı (°C)	-	217-370
	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	-	336
Kül (inorganik) miktarı (%)		1,2	1,2
T ₅		329	217
T ₃₀		352	323
T _s		168	158

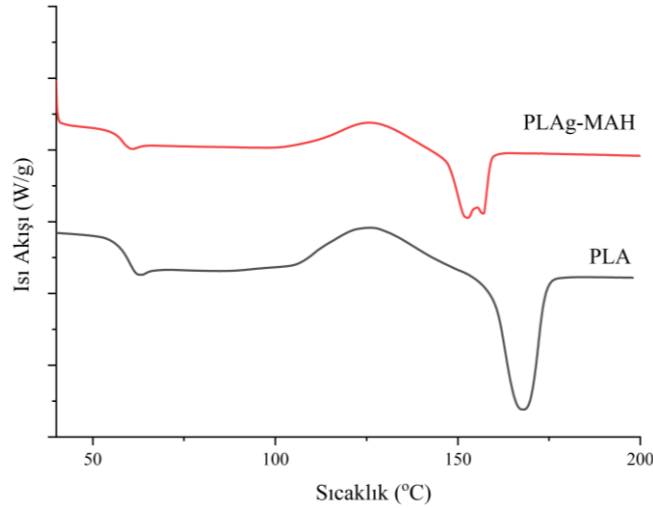
3.3.3 DSC Analizi

PLA ve PLAG-MAH polimerlerinin DSC termogramları Şekil 3.11’de ve DSC analizlerinin özeti Tablo 3.10’da verilmiştir. PLA ve PLAG-MAH polimerlerinin sırasıyla T_g sıcaklıkları 59,5 ve 57,5 °C, ΔH_{cc} değerleri 19,6 ve 18,4 J/g, T_{cc} değerleri 126,7 ve 125,6 °C, ΔH_m değerleri 22,4 ve 20,4 J/g olarak elde edilmiştir. Şekil 3.11’de PLAG-MAH malzemesi iki adet erime piki vermiştir.

PLA ve PLA-gMAH malzemelerini T_m değerleri 167,6 ve 152,7/157 °C olarak bulunmuştur. Benzer sonuçları Verginio ve diğ. tarafından da bulunmuştur. T_g ve T_m sıcaklıklarındaki azalmanın sebebinin, PLA ile MAH graft edilmesi esnasında oluşan yeni polimer zincirlerinin molar kütesinin azalması ve serbest hacmin artmasıyla, PLAG-MAH zincirlerinin daha iyi hareket etmesinin sonucunda vizkozitedeki azalmaya neden olmuş olabileceği belirtilmektedir [84].

Tablo 3.10: PLA ve PLAG-MAH malzemelerinin DSC özeti

	T _g (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _{cc} (°C)	ΔH _m (J/g)	T _m (°C)
PLA	59,5	19,6	126,7	22,4	167,6
PLAg-MAH	57,5	18,4	125,6	20,4	152,7
					157,0



Şekil 3.11: PLA ve PLAG-MAH malzemelerinin DSC termogramları

3.4 PLA Kompozitlerin Deneysel Sonuçları

3.4.1 Yoğunluk

MBY katkıli malzemelerin yoğunluk değerleri Tablo 3.11-3.13'te verilmiştir. ESBO, MOO ve MSO yağlarının yoğunlukları sırasıyla 0,999, 1,005 ve 1,034 g/cm³ olarak belirlenmiştir. Modifiye edilmiş katkıli PLA malzemelerin yoğunluklarının da azaldığı gözlenmiştir. ESBO katkıli PLA'nın yoğunluğunun 1,252'den 1,240 g/cm³'ye, MOO katkıli PLA'nın yoğunluğunun 1,252'den 1,238 g/cm³'ye ve MSO katkıli PLA'nın yoğunluğunun 1,252'den 1,241 g/cm³'ye kadar azaldığı görülmektedir.

ES dolgulumalzemelerin yoğunluk değerleri Tablo 3.14'te verilmiştir. ES yoğunluğu 1,408 g/cm³ olarak ölçülmüştür. ES eklendikçe, PLA-ES kompozitlerin yoğunlukları 1,252'den 1,268 g/cm³'e yükselmiştir.

Tablo 3.11: ESBO katkılı malzemelerin yoğunluk (g/cm^3) değerleri

	ρ
PLA	1,252±0,001
EPLA	1,243±0,007
ESBO	0,999
P2.5ESBO	1,242±0,008
P5ESBO	1,241±0,003
P7.5ESBO	1,238±0,006
P10ESBO	1,240±0,002

Tablo 3.12: MSO katkılı malzemelerin yoğunluk (g/cm^3) değerleri

	ρ
PLA	1,252±0,001
EPLA	1,243±0,07
MSO	1,034
P2.5MSO	1,246±0,004
P5MSO	1,246±0,002
P7.5MSO	1,246±0,001
P10MSO	1,241±0,005

Tablo 3.13: MOO katkılı malzemelerin yoğunluk (g/cm^3) değerleri

	ρ
PLA	1,252±0,001
EPLA	1,243±0,007
MOO	1,005
P2.5MOO	1,245±0,003
P5MOO	1,243±0,004
P7.5MOO	1,243±0,001
P10MOO	1,238±0,008

Tablo 3.14: ES dolgulomalzemelerin yoğunluk (g/cm³) değerleri

	ρ
PLA	1,252±0,001
EPLA	1,243±0,007
ES	1,408±0,024
P1ES	1,250±0,003
P3ES	1,256±0,001
P5ES	1,253±0,003
P7ES	1,261±0,005
P10ES	1,268±0,000

Tablo 3.15: PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin yoğunluk (g/cm³) değerleri

	ρ
PLA	1,252±0,001
EPLA	1,243±0,007
PEO	1,235±0,001
PEOP0.5	1,235±0,001
PEOP1	1,231±0,003
PEOP2	1,229±0,002
PEOS0.5	1,235±0,003
PEOS1	1,225±0,001
PEOS2	1,222±0,003

Silan ve PLAG-MAH katkılı ağırlıkça %1 ES ve %7,5 MOO katkılı PLA (PEO) malzemelerin yoğunlukları Tablo 3.15'te verilmiştir. PEO kompozitin yoğunluğu 1,235g/cm³ olarak bulunmuştur. PLAG-MAH eklendikçe, yoğunluğun 1,235'ten 1,229

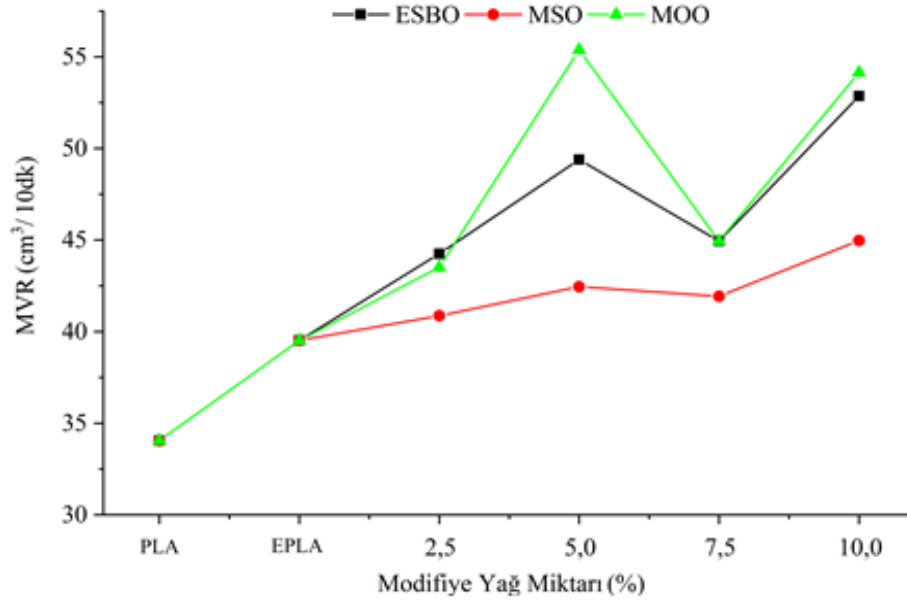
g/cm^3 'e düştüğü tespit edilmiştir. TDS verisine göre silanın yoğunluğu $1,07 g/cm^3$ 'tur. Silan eklendiğe, yoğunluğun $1,235$ 'ten $1,222 g/cm^3$ 'e kadar düştüğü görülmüştür.

3.4.2 Erime Akış Hızı

Modifiye edilmiş bitkisel yağlardan üretilmiş malzeme granüllerin MVR değerleri Tablo 3.16-3.18'de verilmiştir. MBY katkılı PLA malzemelerin MVR sonuçlarının karşılaştırılması şekil 3.12'de gösterilmiştir.

Tablo 3.16: ESBO katkılı PLA malzemelerin MVR değerleri

	MVR ($cm^3 / 10 dk$)
PLA	34,05
EPLA	39,52
P2.5ESBO	44,25
P5ESBO	49,39
P7.5ESBO	44,94
P10ESBO	52,86



şekil 3.12: MBY katkılı PLA malzemelerin MVR sonuçları

PLA ve EPLA malzemelerin MVR değerleri, sırasıyla 34,05 ve 39,52 cm³/10 dk olarak bulunmuştur. Benzer artışlar Zenkiewicz ve diğ. [86] ve Moraczewskinin [87] yapmış oldukları çalışmalarda da bulunmuştur. Ekstrüzyon veya enjeksiyon sırasındaki termo mekanik bozunma sonucunda polimer zincirleri daha rahat hareket edebilmektedir.

Tablo 3.17: MSO katkılı PLA malzemelerin MVR değerleri

	MVR (cm ³ / 10 dk)
PLA	34,05
EPLA	39,52
P2.5MSO	40,87
P5MSO	42,45
P7.5MSO	41,93
P10MSO	44,97

Tablo 3.18: MOO katkılı PLA malzemelerin MVR değerleri

Numune adı	MVR (cm ³ / 10 dk)
PLA	34,05
EPLA	39,52
P2.5MOO	43,51
P5MOO	55,38
P7.5MOO	44,94
P10MOO	54,14

Çıkan sonuçlara ve literatür incelemelerine göre, %5 modifiye yağ katkılı PLA'nın MVR değerleri yağların plastikleştirici etki yapmasının bir sonucu olarak artmıştır. PLA polimerine düşük konsantrasyonda ESBO, MSO ve MOO eklendiğinde, modifiye yağ molekülleri PLA matrisine nüfuz ederek difüze olmakta, bu da matrisin

kaymasını ve akışını kolaylaştırmaktadır. %7,5 modifiye edilmiş yağ katkılı PLA’da ise, plastikleştirici etki azalarak, kaydırıcı etki ortaya çıkmaya başlamıştır. Bunun sebebi olarak, modifiye yağların PLA polimer zincirleri ile dallanma ve çapraz bağlanma yapması gösterilmektedir. %10 modifiye edilmiş yağ katkılı malzemelerde ise yağ moleküllerinin bir araya gelmesi ile PLA matrisinde kaymalara sebep olmalarından dolayı MVR değerinde artış gözlemlendiği belirtilmektedir [55].

Doğal lif katkılı PLA malzemelerin MVR değerleri Tablo 3.19’de gösterilmektedir. PLA ve EPLA numunelerinin MVR değerleri sırasıyla 34,05 ve 39,52 cm³/10 dk olarak ölçülmüştür. ES eklendikçe MVR değeri artmaktadır. P7ES malzemesinde en yüksek MVR değeri 53,70 cm³/10 dk olarak bulunmuştur. %1-7 katkılı malzemelerde, PLA matris ile ES arasında etkileşimin az olmasından dolayı MVR değerinde artış olmuş, fakat P10ES malzemesinde PLA matris ile ES arasında etkileşimin artmasından dolayı, MVR değerinde P7ES malzemesine göre düşüş gözlenmiştir. Ekstrüzyon ve/veya MFI testi sırasında ES tozlarının yapılarındaki selüloz bozunmasından kaynaklanabilmektedir [88].

Tablo 3.19: ES dolgululu PLA malzemelerin MVR değerleri

Numune adı	MVR(cm ³ /10 dk)
PLA	34,05
EPLA	39,52
P1ES	42,09
P3ES	49,89
P5ES	51,77
P7ES	53,70
P10ES	46,18

PLAg-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin MVR’ı Tablo 3.20’de gösterilmektedir. PEO, PEOS0.5, PEOS1 ve PEOS2 numunelerinin MVR değerleri sırasıyla 46,91, 55,43, 62,83 ve 115,29cm³/ 10 dk olarak ölçülmüştür. PLAG-MAH

katkılı PEO numunelerin MVR değerleri 61,05, 79,96 ve 56,91 cm³/ 10 dk olarak ölçülmüştür. PEO malzemesinin MVR değeri P1ES ve P7.5MOO malzemelerinin MVR değerlerine göre daha yüksektir. ES ile MOO malzemelerinin beraber kullanılması ile PLA zincir hareketinin artmış olabileceği düşünülmektedir. %1'e kadar PLAG-MAH eklenmesi uyumlaştırıcı etkisi yapmış olabilirken, %2 katkı karışımında PLA zincirlerinin çapraz bağlanma yapmış olabileceği düşünülmektedir. Silan katkı malzemelerde de polimer zincir hareket kabiliyeti silan ile artmış olabilir.

Tablo 3.20: PLAG-MAH ve Silan katkı PEO malzemelerin MVR değerleri

Numune adı	MVR(cm ³ /10 dk)
PLA	34,05
EPLA	39,52
PEO	46,91
PEOP0.5	61,05
PEOP1	79,96
PEOP2	56,91
PEOS0.5	55,43
PEOS1	62,83
PEOS2	115,29

3.4.3 Çekme Testi

Tablo 3.21'de PLA, EPLA ve ESBO katkı PLA malzemelerin çekme dayanımı (TS), elastisite modülü (TM) ve kopmadaki yüzde uzama (EB) değerleri verilmiştir. Grafikselsel olarak Şekil 3.13-3.15'te gösterilmiştir. PLA'nın TS'ı 66,51 MPa ve EPLA'nın TS'ı 48,05 MPa olarak tespit edilmiş ve ekstrüzyon prosesi sonrasında TS değerinde %27,76 oranında azalma gözlenmiştir. Benzer şekilde, EB değerleri sırasıyla %3,82 ve %2,64 bulunmuştur. TM değerinde ise artış gözlenmiştir. Zenkiewicz ve diğ. yapmış oldukları çalışmada on kez ekstrüde edilmiş PLA malzemelerin çekme dayanımında azalmalar gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu durumun, bir polimerin ekstrüzyonu sırasında, kayma gerilimine maruz kalması, ısı ve oksijen

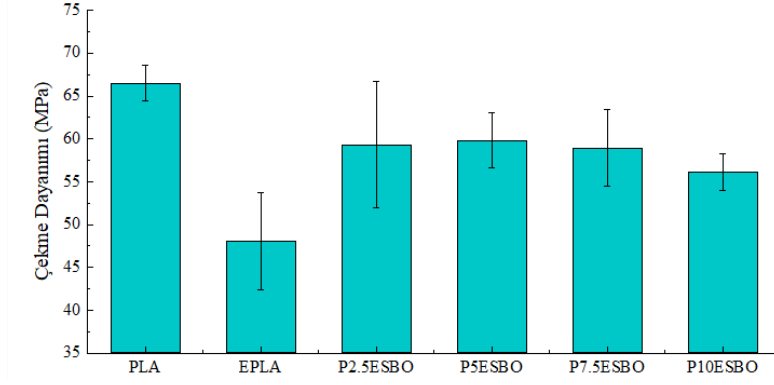
ile katalizör kalıntısının bozunmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bu durum PLA polimer zincirinde bozulmalara ve kopmalara sebep olabilmektedir [86].

P2.5ESBO, P5ESBO, P7.5ESBO ve P10ESBO malzemelerinin TS değerleri sırasıyla 59,33, 59,83, 58,93 ve 56,14 MPa olarak bulunmuştur ve PLA polimerine göre TS değerlerinde % 10,80, 10,04, 11,40, 15,59, 25,18 ve 33,32 oranlarında azalma gözlenmiştir. P2.5ESBO, P5ESBO, P7.5ESBO ve P10ESBO malzemelerinin TM değerleri ise sırasıyla 2216,79, 2206,72, 2139,43 ve 2133,81 MPa olarak bulunmuştur. Kopmadaki yüzde uzamada belirgin bir değişim gözlenmemiştir. EPLA'ya göre TS değerlerinin yüksek olmasının sebebi ESBO'nun plastikleştirici etkisiyle PLA zincirlerindeki deformasyonu azaltması olarak yorumlanabilir.

Tablo 3.21: ESBO katkılı PLA malzemelerin çekme test sonuçları

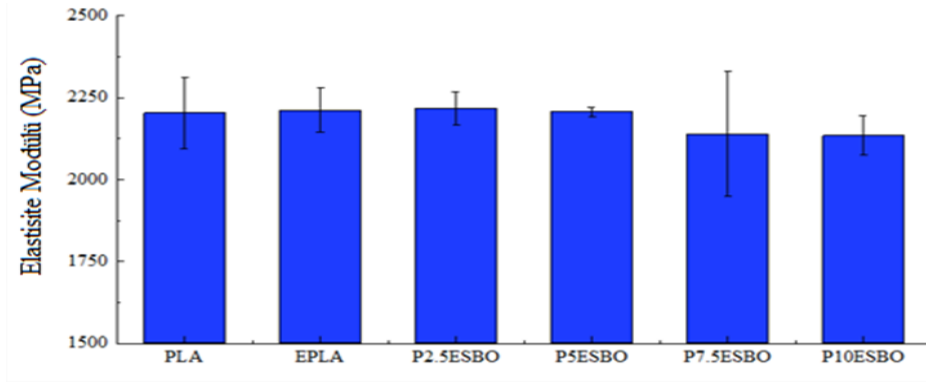
	TS (MPa)	TM (MPa)	EB (%)
PLA	66,51±2,10	2203,28±109,36	3,82±0,16
EPLA	48,05±5,70	2211,86±66,91	2,64±0,16
P2.5ESBO	59,33±7,43	2216,79±51,20	3,55±0,32
P5ESBO	59,83±3,26	2206,72±13,68	3,43±0,28
P7.5ESBO	58,93±4,51	2139,43±191,88	3,88±0,71
P10ESBO	56,14±2,17	2133,81±60,43	3,34±0,10

Elde edilen çekme test sonuçları ile literatürdeki çalışmalar karşılaştırıldığında; Carbenell-Verdu ve diğ. yapmış olduğu çalışmada, PLA içerisine %2,5-10 arasında epoksilenmiş pamuk yağı (ECSO) ilave etmişlerdir. %10 ESCO'nun PLA içerisine katılmasından sonra PLA'nın TS değerinin 63,7 MPa'dan 49,5 MPa değerine kadar azaldığı ve TM değerinin de 3592 MPa'dan 3399 MPa kadar azaldığı görülmüştür. Bu azalış, kullanılan yağların plastikleştirici etkilerinin olmasından kaynaklanmaktadır. Epoksilenmiş bitkisel yağda bulunan epoksi grupları, PLA polimerinin uç zincirlerinde bulunan -OH gruplarıyla etkileşime girebilmektedir. Oksiran oksijeni artıkça, -OH grubu etkileşimi artacağından çekme dayanımı düşmektedir [21].

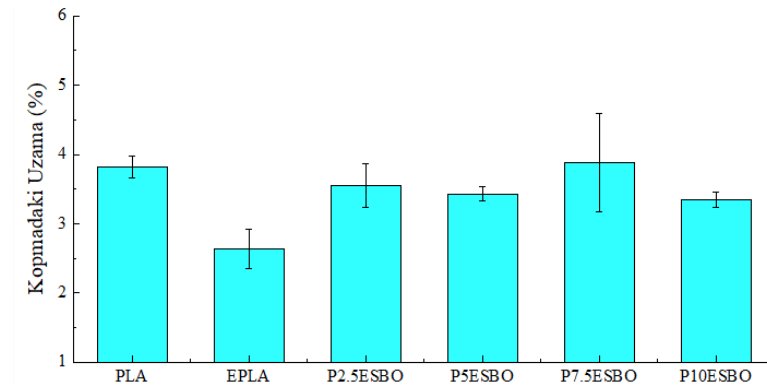


Şekil 3.13: ESBO katkılı PLA malzemelerin maksimum çekme dayanımı

Fathilah ve diğ. gerçekleştirdikleri çalışmada, %5-30 oranlarında ESBO yağınını PLA içerisine katmışlardır. %5, %10, %20 ve %30 ESBO katkılı malzemelerde, hem TS hem de TM değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Düşüşün sebebi, ESBO yağınını PLA ile uyumlu bir plastikleştirici olması olarak belirtilmiştir [89].



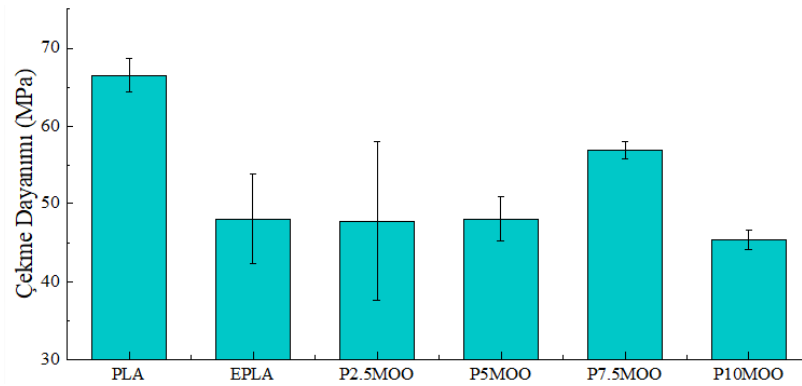
Şekil 3.14: ESBO katkılı PLA malzemelerin elastisite modülü



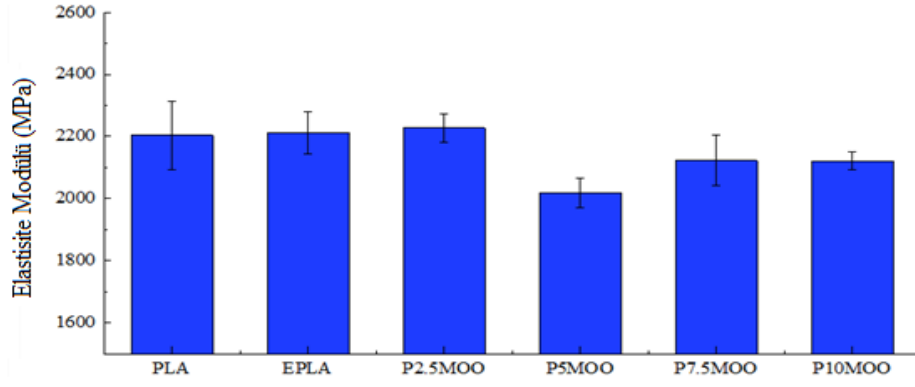
Şekil 3.15: ESBO katkılı PLA malzemelerin kopmadaki yüzde uzaması

Başka bir çalışmada ise, Chieng ve diğ. %1-10 oranında ESBO ve epoksitlenmiş palm yağını (EPO) PLA içerisine kattıktan sonra TS ve TM değerlerinde düşüş tespit etmişlerdir. Bu düşüşün sebebi olarak iki teori açıklamışlardır. Birinci teori yağlayıcılık teorisi; kullanılan plastikleştiricinin sürtünmeyi azaltarak yağlayıcı olarak görev yapmasıyla polimer zincirlerinin hareketliliğini artırması ve deformasyonu azaltmasıdır. İkincisi jel teorisi; bir plastikleştiricinin, polimer zincirlerini bir arada tutan polimer-polimer etkileşimlerini (hidrojen bağları, van der Waals veya iyonik kuvvetler, vb.) bozması ve değiştirmesi ile polimer jel yapısını azaltması ve esnekliğini artırmasıdır. EPO ve ESBO yağları PLA polimer zincirleri arasındaki moleküller arası kuvveti azaltmakta ve PLA zincirlerinin esneklik ve uzayabilirliğini arttırmaktadır [90].

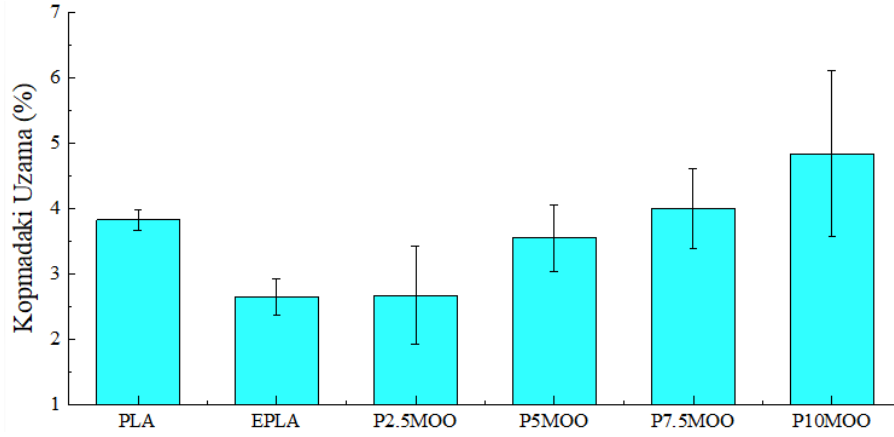
Şekil 3.16-3.21 ve Tablo 3.22-3.23’de ham PLA, EPLA, MOO ve MSO katkılı PLA malzemelerinin TS, TM ve EB değerleri verilmiştir. P2.5MOO, P5MOO, P7.5MOO ve P10MOO malzemelerin sırasıyla TS değerleri 47,78, 48,03, 56,84 ve 45,38 MPa; TM değerleri 2227,08, 2108,36, 2122,65 ve 2120,28 MPa, EB değerleri ise, % 2,67, 3,54, 3,99 ve 4,83 olarak tespit edilmiştir. MOO katkılı PLA’nın TS değerleri ham PLA’nın TS değerine göre %28,16, %27,79, %14,54 ve %31,77 daha düşüktür. TM değerlerine bakıldığında ise, P2,5MOO değerinde küçük bir miktar artış olsa da, diğer MOO katkılı PLA malzemelerinin TM değerleri azalmıştır. PLA’nın EB değerlerine göre, P7,5MOO ve P10MOO değerleri sırasıyla %4,45 ve %26,44 artış göstermişken, P2,5MOO ve P5MOO değerlerinde sırasıyla %30,10 ve %7,33 azalış incelenmiştir.



Şekil 3.16: MOO katkılı PLA malzemelerin maksimum çekme dayanımı



Şekil 3.17: MOO katkılı PLA malzemelerin elastisite modülü



Şekil 3.18: MOO katkılı PLA malzemelerin kopmadaki yüzde uzaması

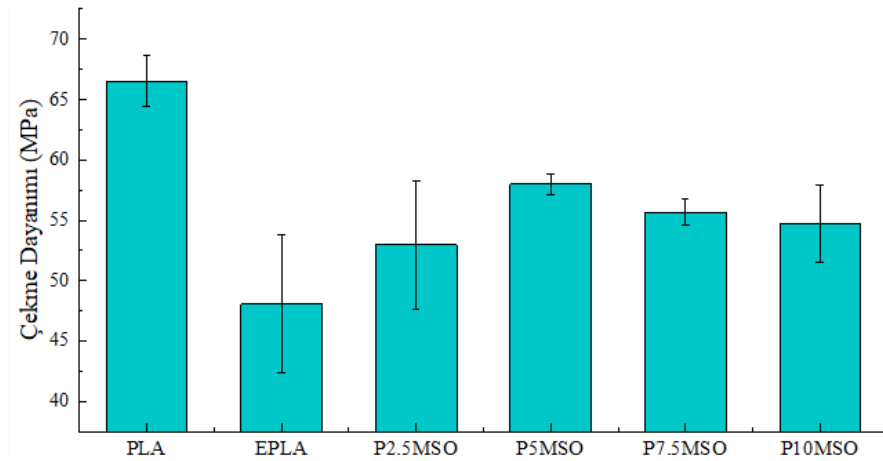
Tablo 3.22: MOO katkılı PLA malzemelerin çekme test sonuçları

	TS (MPa)	TM (MPa)	EB (%)
PLA	66,51±2,10	2203,28±109,36	3,82±0,16
EPLA	48,05±5,70	2211,86±66,91	2,64±0,16
P2.5MOO	47,78±10,19	2227,00±44,90	2,67±0,75
P5MOO	48,03±2,82	2018,36±48,21	3,54±0,51
P7.5MOO	56,84±1,1	2122,65±82,51	3,99±0,61
P10MOO	45,38±1,28	2120,28±28,23	4,83±1,27

Tablo 3.23: MSO katkıli PLA malzemelerin çekme test sonuçları

	TS (MPa)	TM (MPa)	EB (%)
PLA	66,51±2,10	2203,28±109,36	3,82±0,16
EPLA	48,05±5,70	2211,86±66,91	2,64±0,16
P2.5MSO	52,97±5,33	1995,50±158,94	3,51±0,50
P5MSO	57,98±0,85	2252,97±100,05	3,39±0,08
P7.5MSO	55,65±1,11	2165,87±153,85	3,34±0,26
P10MSO	54,71±3,22	2219,72±163,02	3,12±0,13

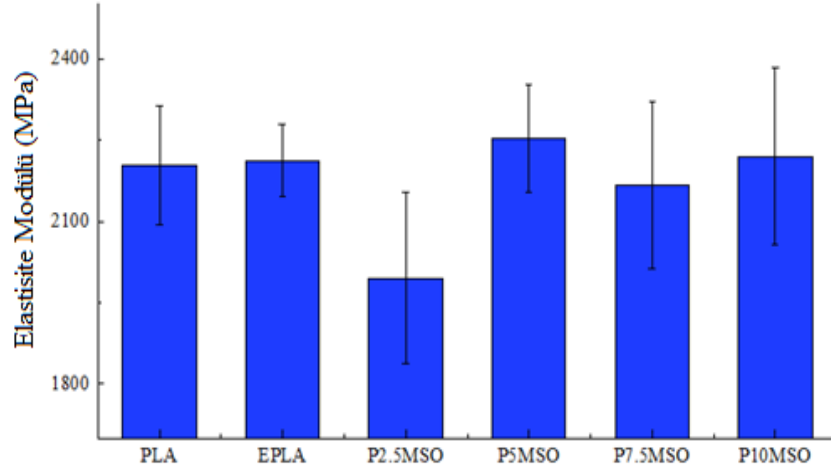
P2,5MSO, P5MSO, P7,5MSO ve P10MSO malzemelerinin sırasıyla TS değerleri 52,97, 57,98, 55,65 ve 54,71 MPa; TM değerleri 1995,5, 2252,97, 2165,87 ve 2219,72 MPa; EB değerleri ise %3,51, %3,39, %3,34 ve %3,12 olarak bulunmuştur. PLA'ya göre TS değerleri incelendiğinde sırasıyla %20,36, % 12,83, %16,33 ve % 17,74 oranlarında azalma gözlenmiştir.



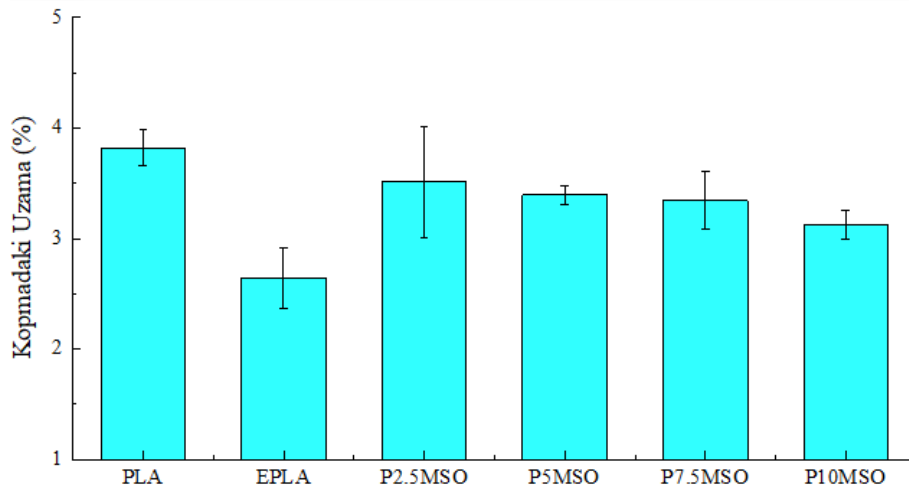
Şekil 3.19: MSO katkıli PLA malzemelerin maksimum çekme dayanımı

TM değerlerinde ise, P2,5MOO ve P5MOO değerlerinde düşük artışlar gözlenirken, P7,5MOO ve P10MOO malzemelerinde sırasıyla %3,15 ve %6,33 oranlarında artış gözlenmiştir. EB değerleri incelendiğinde, PLA'ya göre MOO katkıli PLA'nın EB değerleri sırasıyla %8,12, % 11,26, %12,57 ve % 18,32 azalmıştır. Bu değişimlerin

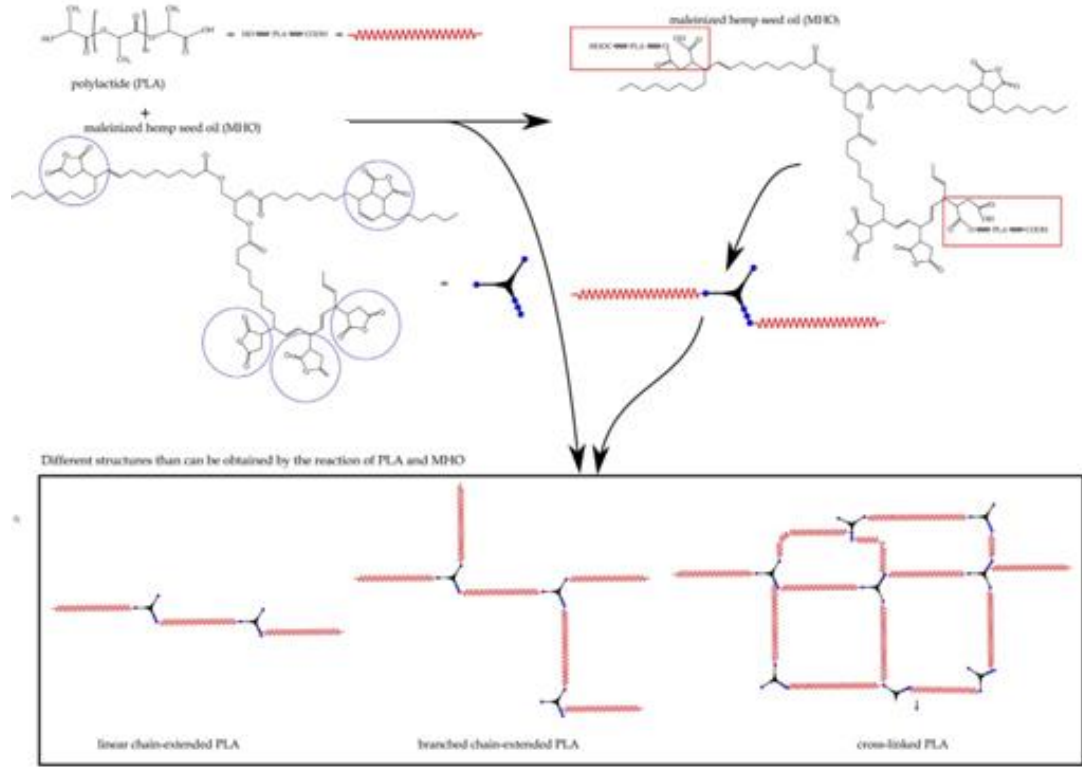
nedeni, maleikleştirilmiş yağın sağlamış olduğu zincir uzatma etkisi olarak düşünülebilir. MAH gruplarının PLA zincirlerinin –OH grupları ile reaksiyona girmesiyle lineer zincirler uzamakta, dallanmış veya çapraz bağlı yüksek molekül ağırlıklı yeni yapılar oluşmaktadır. Böylece farklı mekanik deformasyon yapıları oluşturmaktadır. Şekil 3.22’te oluşabilecek yapılar gösterilmiştir [91].



Şekil 3.20: MSO katkılı PLA malzemelerin elastisite modülü



Şekil 3.21: MSO katkılı PLA malzemelerin kopmadaki yüzde uzaması



Şekil 3.22: MHO yağı ile PLA polimer arasındaki oluşabilecek yapıların görsel şekli

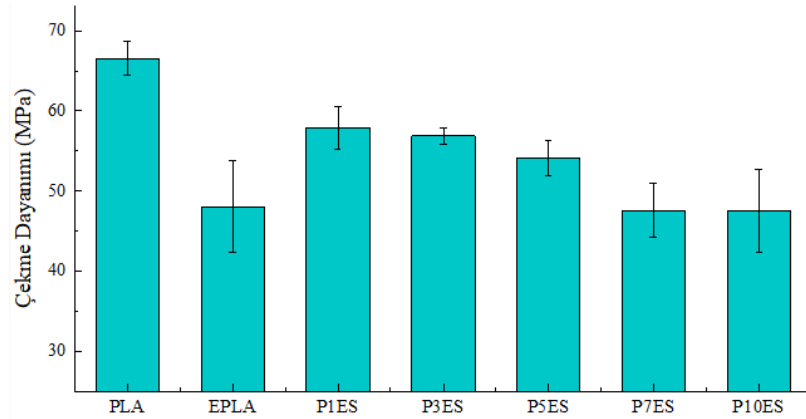
Benzer şekilde, Dominici ve diğ. yapmış olduğu çalışmada Arboform® grade L biyo plastik olan bir ticari malzemenin içerisine ekstrüder yardımıyla %1 ila 15 arasında ELO ve MLO yağları eklemiştir. ELO ve MLO katkılı malzemelerde TM değerleri azalmıştır. ELO katkılı malzemelerde Arboform® grade L içerisinde bulunan lignin ile etkileşime geçerek, yeni oluşan malzemenin mekanik deformasyonunu azaltıldığı belirtilmiştir. MLO ise, PLA zincirleri arasında yağlayıcı etki yapmaktadır [92].

Şekil 3.23-3.35’de ve Tablo 3.24’te ES dolgulu PLA malzemelerin çekme test sonuçları verilmiştir. P1ES, P3ES, P5ES, P7ES ve P10 ES malzemelerinin sırasıyla TS değerleri 57,54, 56,82, 54,09, 47,58 ve 47,49 MPa olarak tespit edilmiştir. PLA’nın TS değerine göre %12,99, %14,57, %18,67, %28,46 ve %28,60 azalış görülmüştür. ES dolgulu PLA’nın TM değerleri sırasıyla, 2333,56, 2362,49, 2407,55, 2484,29 ve 2487,07 MPA olarak bulunmuştur. PLA’nın TM değerine göre ES dolgulu PLA’ların TM değerlerinde %5,91, %7,23, %9,27, %12,75 ve %12,88 artış incelenmiştir. ES dolgulu PLA malzemelerin EB değerleri sırasıyla, %3,30, %3,29, %3,13, %2,78 ve %2,47 olarak bulunmuştur. PLA’nın EB değerine göre ES dolgulu PLA’ların EB

değerleri %13,61, %13,87, %18,06, %27,22 ve %35,34 oranında azalmıştır. TS değerindeki düşüşün sebebi, matris içerisinde partiküllerin yeteri kadar ıslanmaması, partiküllerin zayıf dağılımı ve matris ile zayıf yapışmasıdır. TM değerlerindeki artış, partiküllerin polimer zincirlerinin hareketliliğini azaltmasından ve partiküllerin rijitliğinin polimerden daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır [83].

Tablo 3.24: ES dolgulu PLA malzemelerin çekme test sonuçları

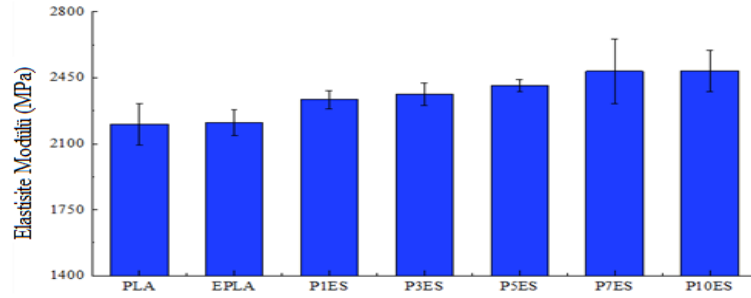
	TS(MPa)	TM(MPa)	EB(%)
PLA	66,51±2,10	2203,28±109,36	3,82±0,16
EPLA	48,05±5,70	2211,86±66,91	2,64±0,16
P1ES	57,87±2,68	2333,56±47,58	3,305±0,23
P3ES	56,82±1,06	2362,49±60,39	3,29±0,61
P5ES	54,09±2,18	2407,55±33,78	3,13±0,40
P7ES	47,58±3,36	2484,29±171,12	2,78±0,16
P10ES	47,49±5,23	2487,07±109,45	2,47±0,29



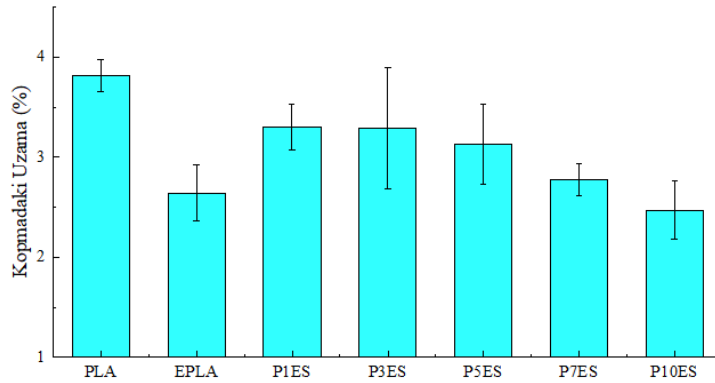
Şekil 3.23: ES dolgulu PLA malzemelerin maksimum çekme dayanımı

Orue ve diğ. yapmış olduğu çalışmada, PLA içerisine yüzey işlemi yapılmamış ve %7,5 alkali yüzey işlemi yapılmış CK malzeme ekleyerek kompozitler üretmişler ve kompozitlerin mekanik özelliklerdeki değişimleri incelemişlerdir. Yüzey işlemi

yapılmamış malzemelerin TS değerlerinde önemli düşüş tespit edilmiş ve bunun PLA ile CK arasındaki zayıf yapışmadan kaynaklandığı belirtilmiştir. TM değerlerinde küçük değişimler, EB değerlerinde ise ciddi düşüşler gözlenmiştir. Bu düşüşün en büyük sebebi PLA zincirlerinin hareketlerinin engellenmesi olarak gösterilmiştir [93].

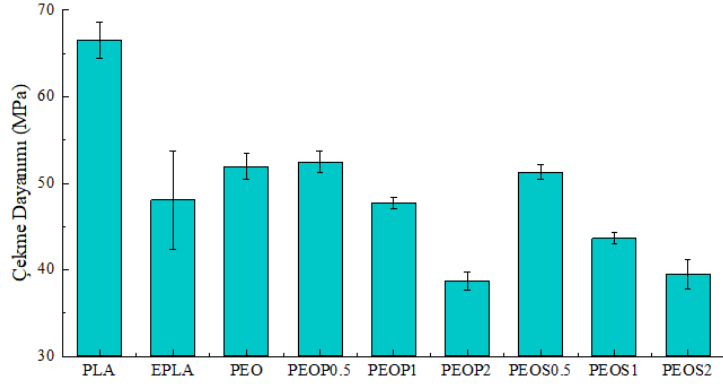


Şekil 3.24: ES dolgulu PLA malzemelerin elastisite modülü



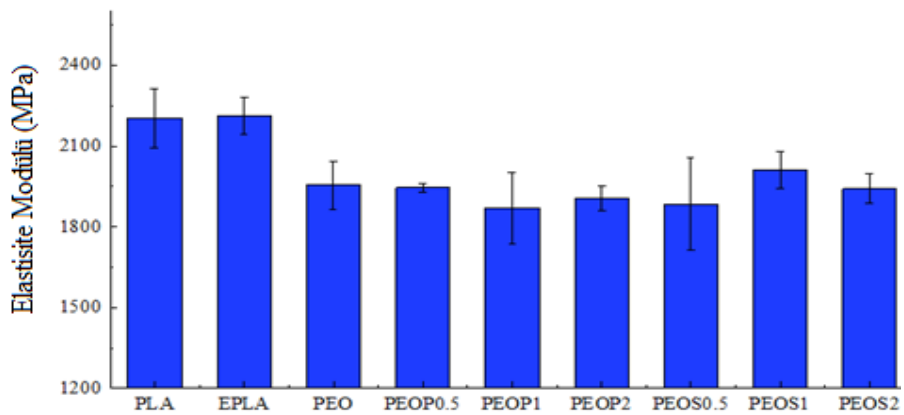
Şekil 3.25: ES dolgulu PLA malzemelerin kopmadaki yüzde uzaması

Essabir ve diğ. yapmış olduğu çalışmada, PP polimeri içerisine %20 oranına kadar atık kahve tozları ilave ederek kompozitler üretmişler ve çekme testi ile mekanik özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir. Kompozitlerin TS değerleri düşerken, TM değerleri düzenli olarak artmıştır. Modül artışının sebebi, kahve tozlarının PP polimerinden daha rijit olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. TS değerlerindeki düşüşün ise, PP polimerinin hidrofobik, kahve tozlarının hidrofilik olmasından dolayı arayüzde yapışmanın az olmasından kaynaklandığı belirtilmektedir [7].



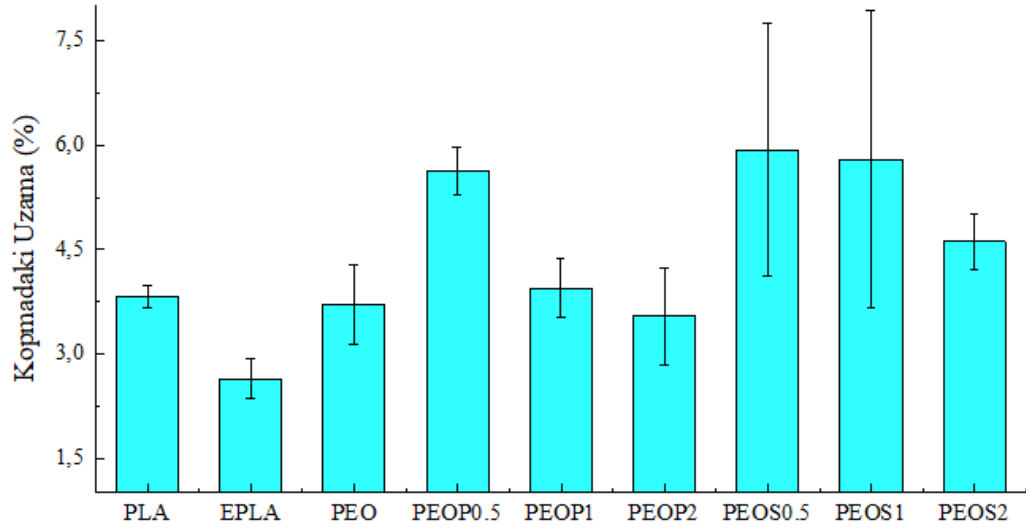
Şekil 3.26: PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin maksimum çekme dayanımı

Şekil 3.26-3.28 ve Tablo 3.25’de PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin TS, TM ve EB değerleri verilmiştir. PEO, PEOP0.5, PEOP1 ve PEOP2 malzemelerin sırasıyla TS değerleri 51,90, 52,45, 47,67 ve 38,68 MPa; TM değerleri 1954,80, 1870,40, 1906,13 ve 1906,13 MPa, EB değerleri ise % 3,71, 5,63, 3,94 ve 3,54 olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %1 ES ve %7,5 MOO katkılı PEO malzemesinin TS ve TM değerlerinde PLA’nın TS ve TM değerlerine göre değişimleri sırasıyla %21,96 ve %11,30 oranında azalmıştır. PLA zincirlerinin MOO ile daha az çapraz bağlanmasından dolayı, PLA içerisine ES ve MOO eklenmesi neticesinde P7.5MOO malzemesinin TS değerine göre daha düşük bir değer elde edilmiş olabilir. TS ve TM değerlerindeki benzer düşüşü Xiong ve ark. da bulmuşlardır [62].



Şekil 3.27: PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin elastisite modülü

P7.5MOO ve P1ES malzemelerine göre, PEO kompozitlerinin mekanik özellikleri karşılaştırıldığında her iki malzemenin TS ve TM değerlerine göre azalma görülmektedir. Quiles-Carrillo ve diğ. yapmış olduğu çalışmada MLO plastikleştirici katkılı PLA matrisli malzeme üretimleri yapmışlar ve MLO katkılı olan malzemenin TS, TM ve EB değerlerinde, PLA polimerininkine göre düşüşler tespit etmişlerdir. Bitkisel yağ molekülleri biyopolimer zincirleri arasına kolayca yerleşebildiğinden, polimer zincirleri üzerinde yağlayıcı etki yaparak polimer zincirlerinin hareketini artırabilmektedirler [94].



Şekil 3.28: PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin kopmadaki yüzde uzaması

%0,5 oranında PLAG-MAH eklenmesi sonucunda PEO'nun TS değerine göre TS değerinde küçük değişimler gözlenirken, %1 ve % 2 PLAG-MAH katkılı PEO malzemelerin TS değerlerinde PEO'nun TS değerine göre sırasıyla %8,15 ve 26,1 azalma gözlemlenmiştir. TM değerlerinde ise küçük değişimler gözlenmiştir. PEOS0.5, PEOS1 ve PEOS2 malzemelerin sırasıyla TS değerleri sırasıyla, 51,26, 43,64 ve 39,47 MPa olarak bulunmuştur. PEO malzemesinin TS değerine göre bu değerler sırasıyla %1,23, 15,92 ve 23,95 oranında azalmıştır. TM değerlerine bakıldığında bu değerler sırasıyla 1884,47, 2011,18 ve 1941,01 MPa'dır. PEO malzemesinin TM değerine göre, küçük değişimler gözlenmiştir. EB değerleri

sırasıyla %5,93, 5,79 ve 4,61 olarak bulunmuştur. PEO malzemesinin EB değerine göre sırasıyla %59,84, 56,06 ve 24,26 oranında artmıştır.

Tablo 3.25: PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO kompozitlerin çekme test sonuçları

	TS(MPa)	TM(MPa)	EB(%)
PLA	66,51±2,1	2203,28±109,36	3,82±0,16
EPLA	48,05±5,7	2211,86±66,91	2,64±0,16
PEO	51,90±1,50	1954,80±89,72	3,71±0,57
PEOP0.5	52,45±1,25	1945,09±17,71	5,63±0,34
PEOP1	47,67±0,66	1870,40±131,81	3,94±0,43
PEOP2	38,68±1,07	1906,13±43,80	3,54±0,70
PEOS0.5	51,26±0,85	1884,47±171,4	5,93±1,82
PEOS1	43,64±0,59	2011,18±66,61	5,79±2,14
PEOS2	39,47±1,74	1941,01±55,13	4,61±0,39

Hem yağ ve doğal lif, hem de PLAG-MAH ve silanın beraber kullanımı malzemeyi daha sünek hale getirmiştir. Sentezlenen PLAG-MAH ve seçilen silanın PEO kompozitlerinde arayüzey etkileşimi için uygun olmadığı söylenebilmektedir.

3.4.4 Darbe Dayanım Testi

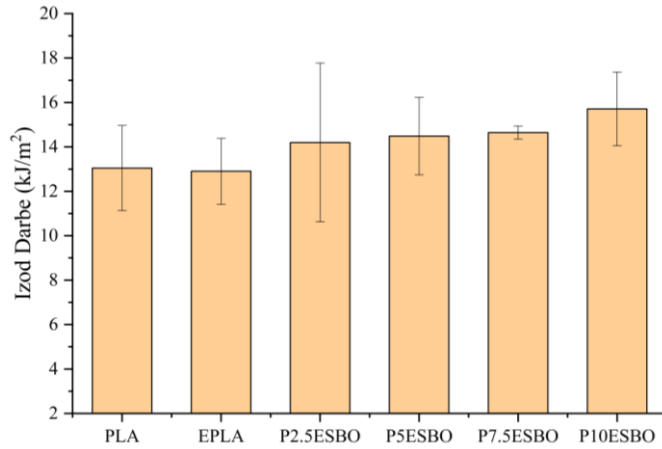
Darbe testlerinin sonuçları, hem mekanik mukavemet ile ilişkili kırılma direnci hem de sünek davranışla doğrudan ilgili olan deformasyon yeteneği olmak üzere iki etkinin birleşimini temsil etmektedir. Darbe; emilen enerji, çatlak boyutu, çatlak boyutlarının büyüme hızı, stres yoğunlaştırıcıların varlığı, faz ayrımı vb. gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Tüm bu faktörler, genel deformasyon kapasitesini ve daha sonra deformasyon ve kırılma sırasında emilen toplam enerjiyi değiştirebilmektedir [34,92].

Tablo 3.26 ve Şekil 3.29'da ESBO katkılı PLA malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları verilmiştir. PLA ve EPLA Izod darbe sonuçları sırasıyla 13,04 ve 12,90 kJ/m² olarak bulunmuştur. Darbe dayanımındaki bu azalışın sebebi ekstrüzyon işlemi sırasında oluşan kayma gerilimi, ısı, oksijen ve katalizör kalıntısının bozunmasından kaynaklandığı belirtilebilir [86].

Tablo 3.26: ESBO katkılı PLA malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları

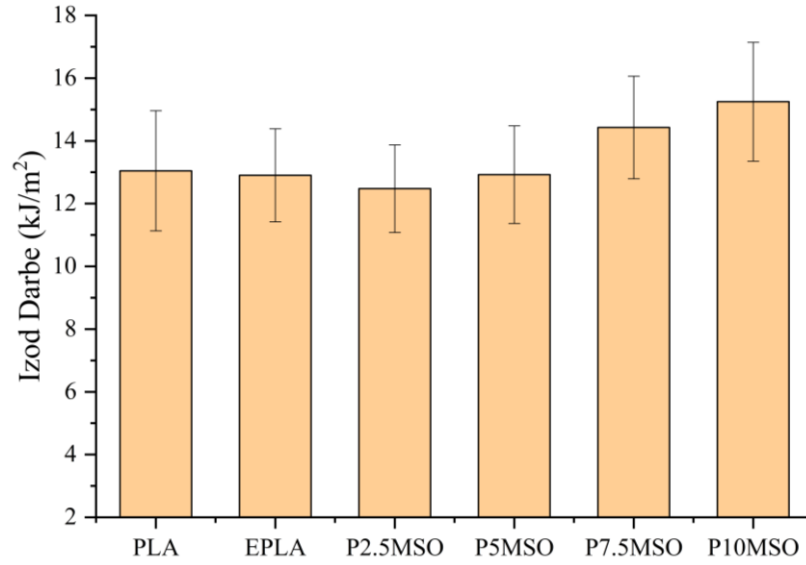
Numune Adı	Izod (çentiksiz) (kJ/m ²)
PLA	13,04±1,91
EPLA	12,90±1,48
P2.5ESBO	14,20±3,58
P5ESBO	14,48±1,74
P7.5ESBO	14,64±0,30
P10ESBO	15,71±1,66

P2.5ESBO, P5ESBO, P7.5ESBO ve P10ESBO malzemelerin darbe test sonuçları sırasıyla, 14,20, 14,48, 14,64 ve 15,71 kJ/m²'dir. Ham PLA'nın darbe sonucuna göre değerler sırasıyla % 8,84, %11,02, %12,02 ve %20,44 oranlarında artmıştır.



Şekil 3.29: ESBO katkılı PLA malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları

Tablo 3.27 ve Şekil 3.30'de MSO katkılı PLA malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları verilmiştir. P2.5MSO, P5MSO, P7.5MSO ve P10MSO malzemelerin darbe test sonuçları sırasıyla, 12,48, 12,93, 14,43 ve 15,25 kJ/m²'dir. Ham PLA'nın darbe dayanımına göre P2.5MSO ve P5MSO malzemelerinin darbe dayanımı sırasıyla %4,35 ve %0,91 oranında azalırken, P7.5MSO ve P10MSO malzemelerinin darbe dayanımı sırasıyla %10,61 ve %16,89 oranında artmıştır.



Şekil 3.30: MSO katkılı PLA malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları

Tablo 3.27: MSO katkılı PLA malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları

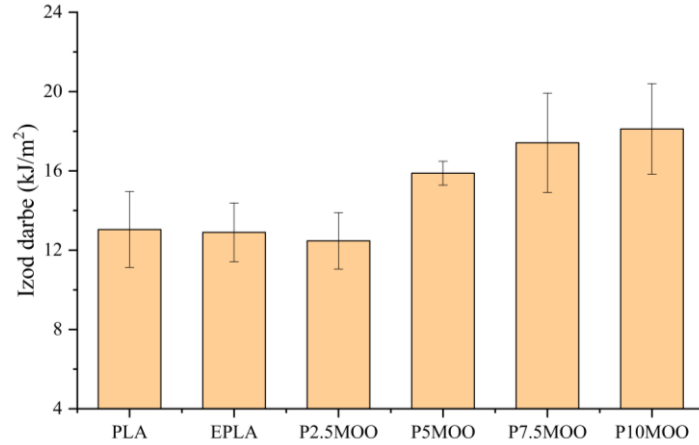
Numune Adı	Izod (çentiksiz) (kJ/m ²)
PLA	13,04±1,91
EPLA	12,90±1,48
P2.5MSO	12,48±1,40
P5MSO	12,93±1,56
P7.5MSO	14,43±1,63
P10MSO	15,25±1,90

Tablo 3.28 ve Şekil 3.31’de MOO katkılı PLA malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları verilmiştir. P2.5MOO, P5MOO, P7.5MOO ve P10MOO malzemelerin Izod darbe testi sonuçları sırasıyla, 12,48, 15,88, 17,42 ve 18,12 kJ/m²’dir. Ham PLA’nın darbe testi sonucuna göre P2.5MOO malzemesinin darbe dayanımı %4,36 oranında düşerken, P5MOO, P7.5MOO ve P10MOO malzemelerinin darbe dayanımı sırasıyla %21,76, %33,52 ve %38,90 oranında artmıştır. Darbe dayanımındaki artışın nedeni ESBO, MSO ve MOO yağlarının PLA matrise sağladığı plastikleştirici etkidir.

Tablo 3.28 MOO katkıli PLA malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları

Numune Adı	Izod (çentiksiz) (kJ/m ²)
PLA	13,04±1,91
EPLA	12,90±1,48
P2.5MOO	12,48±1,42
P5MOO	15,88±0,60
P7.5MOO	17,42±2,51
P10MOO	18,12±2,29

MBY katkıli PLA malzemelerinin darbe dayanımının artması, epoksilenmiş bitkisel yağların epoksi gruplarının ve maleiklenmiş bitkisel yağlarının maleik anhidrit gruplarının PLA matriksinin –OH gruplarının etkileşime girdiğini ve bu durumun da iyileştirilmiş arayüzey yapışmasına ve dolayısıyla darbe mukavemetinin artmasına sebep olmuş olabileceği söylenebilir [95–97].



Şekil 3.31: MOO katkıli PLA malzemelerinin çentiksiz Izod darbe sonuçları

Quiles-Carrillo ve diğ. PLA içerisine ağırlıkça %2,5 ila 10 AESBO yağı ilave ederek darbe dayanımındaki değişimi incelemişlerdir. Darbe dayanımı 19,5'den 35,1 kJ/m² değerine yükselmiştir [98]. Perez-Nakai ve diğ. yapmış oldukları çalışmada ise, PLA matris içerisine ağırlıkça %2,5-10 arasında MBNO ve MHO yağlarını ilave etmişler

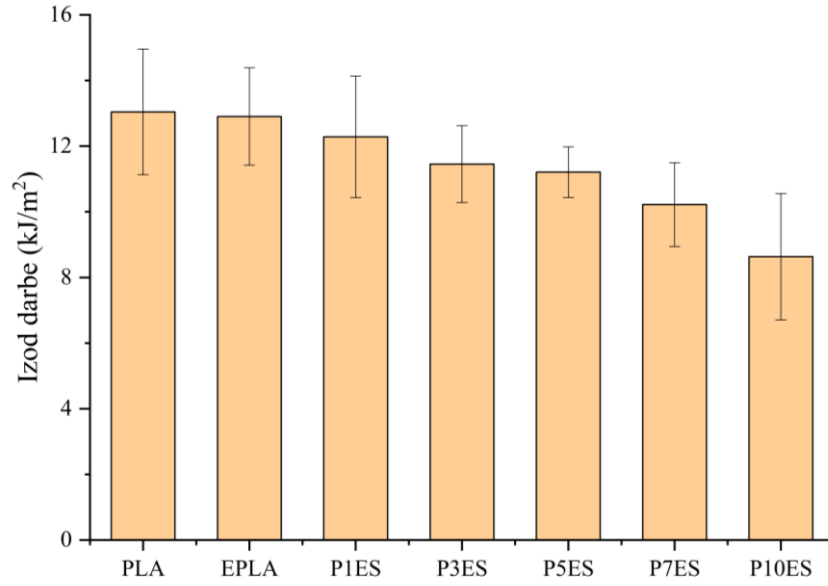
ve darbe dayanımındaki değişimi incelemişlerdir. MBNO malzemelerin darbe dayanımı yaklaşık olarak 35'den 42 kJ/m² değerine, MHO malzemelerin darbe dayanımı ise, 35'den 50 kJ/m² değerine artmıştır [99]. M Ferri ve diğ. yapmış olduğu çalışmada, PLA içerisine MLO yağını ağırlıkça %5 ila 20 arasında ilave etmişler ve darbe dayanımındaki değişimi incelemişlerdir. En yüksek darbe dayanımı %5 MLO katkılı PLA malzemede 62,9 kJ/m² olarak bulunmuştur. Bu artışın MLO yağının plastikleştirici etkisinden kaynaklandığı, ancak daha yüksek oranlarda MLO katkılı PLA malzemelerde ise plastikleştiricinin doygunluğa ulaşarak mikro çatlakların oluşmasına sebep olabileceği belirtilmiştir [34].

Tablo 3.29: ES dolgulu PLA kompozitlerin çentiksiz Izod darbe sonuçları

Numune Adı	Izod (çentiksiz) (kJ/m ²)
PLA	13,04±1,91
EPLA	12,90±1,48
P1ES	12,28±1,85
P3ES	11,45±1,17
P5ES	11,21±0,77
P7ES	10,22±1,27
P10ES	8,63±1,93

ES dolgulu PLA kompozitlerin Izod darbe test sonuçları Tablo 3.29 ve Şekil 3.32'de verilmiştir. P1ES, P3ES, P5ES, P7ES ve P10ES malzemelerin darbe test sonuçları sırasıyla 12,28, 11,45, 11,21, 10,22 ve 8,63 kJ/m² olarak bulunmuştur. Ham PLA'ya göre değerler sırasıyla %5,84, %12,20, %14,08, %21,63 ve %33,82 oranında azalmıştır. Çekme test sonuçlarındaki gibi, hidrofilik ES partiküllerinin hidrofobik PLA ile iyi ıslatılamaması ve bu partiküller ile PLA arasındaki arayüzey yapışmasının zayıf olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yang ve diğ. yapmış olduğu çalışmada ağırlıkça %10 ila 40 arasındaki oranlarda pirinç kabuğu tozunu PP ile karıştırarak kompozit malzeme üretmişlerdir. Izod çentiksiz darbe test sonuçları

yaklaşık 42'den 20 kgf.cm/cm²'ye kadar düşmüştür. Darbe dayanımındaki bu azalış, dolgu ile polimer matrisin zayıf arayüzey bağlanmasının mikro boşluklara neden olması ve darbe esnasında kolayca çatlak yayılmasının indüklenerek kompozitlerin darbe mukavemetini azaltan çok sayıda mikro çatlakların oluşmasına sebep olması olarak belirtilmiştir [100]. Yang ve diğ. yapmış olduğu diğer bir çalışmada da benzer sonuçlar bulunmuştur [101].

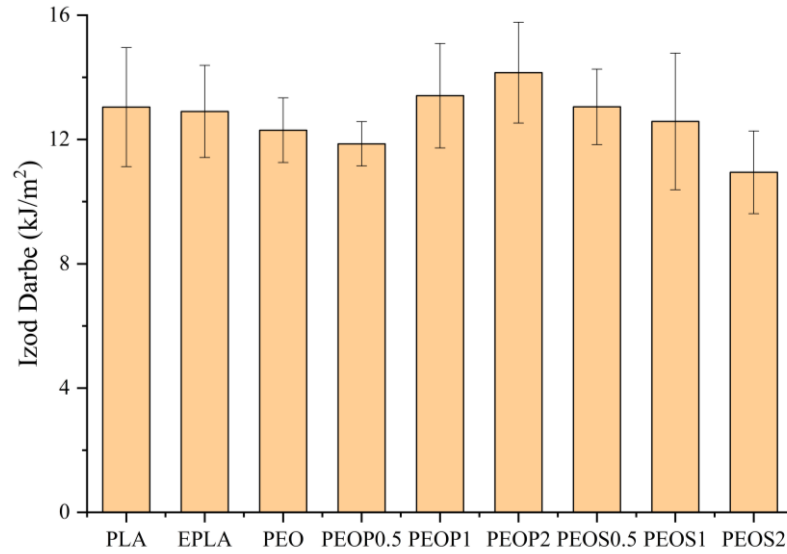


Şekil 3.32: ES dolgulu PLA malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları

PLAg-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin çentiksiz Izod darbe test sonuçları Tablo 3.30 ile Şekil 3.33'te verilmiştir. PEO, PEO0.5, PEO1, PEO2, PEOS0.5, PEOS1 ve PEOS2 malzemelerin darbe test sonuçları sırasıyla 12,30, 11,86, 13,41, 14,15, 13,05, 12,58 ve 10,95 kJ/m² olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %1 ve %7 katkılı PEO malzemelerin çentiksiz Izod darbe dayanımı ham PLA'ninkine göre %1,11 oranında azalmıştır. Ağırlıkça % 0,5 PLAG-MAH katkılı PLA'nın darbe dayanımında PEO'nun darbe dayanımına göre küçük bir azalış tespit edilmiştir. %1 ve 2 PLAG-MAH katkılı malzemelerde ise, darbe dayanımı sırasıyla %9,01 ve %15,04 oranında azalmıştır. PEO malzemesine %0,5 ve %1 silan eklediğimizde, darbe dayanımı sırasıyla %6,09 ve %2,28 oranında artarken, %2 silan eklendiğinde ise %10,90 oranında azalış incelenmiştir.

Tablo 3.30: PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları

Numune Adı	Izod (çentiksiz) (kJ/m ²)
PLA	13,04±1,91
EPLA	12,90±1,48
PEO	12,30±1,04
PEOP0.5	11,86±0,71
PEOP1	13,41±1,68
PEOP2	14,15±1,62
PEOS0.5	13,05±1,21
PEOS1	12,58±2,20
PEOS2	10,95±1,33

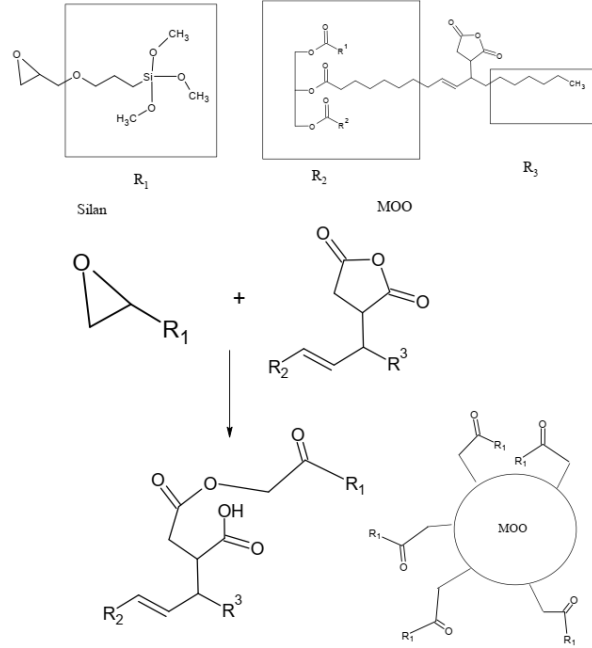


Şekil 3.33: PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO malzemelerin çentiksiz Izod darbe sonuçları

PEO malzemesi içine PLAG-MAH eklenmesi ES ve MOO ile PLA polimeri arasındaki uyumluluğu arttırmıştır. Jing ve diğ. [102] yapmış oldukları çalışmada, ağırlıkça %0 ile 20 oran arasında PLAG-MAH'ı ve % 5 limon otu (LF)'nu PLA içerisine eklemişlerdir. %5 oranındaki PLAG-MAH kullanımına kadar darbe test sonuçları 2,1

kJ/m^2 'den $2,5\text{kJ/m}^2$ değerine kadar yükselirken, daha yüksek oranlarda $1,9 \text{ kJ/m}^2$ değerine kadar düşüş olduğu raporlanmıştır. %5'e kadar olan yükselişin uyumlaştırıcı etkisinden kaynaklandığı, daha yüksek oranlarda ise PLAG-MAH içerisindeki monomer halde kalmış MAH'in arayüzey etkileşimini bozmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Literatürde yer alan silan ile yüzey işlemi yapılmış doğal lifli PLA matrisli malzemelerde darbe dayanımı artmaktadır [103–105]. PEOS malzemelerde, silan miktarı arttıkça darbe dayanımı düşmektedir. Bu düşüşün iki farklı nedeni olabilmektedir. İlk neden, bu tez çalışmasında, silan ajanın çözücü kullanmadan direkt reçete içine katılarak üretim yapılması olabilir. Bu da silanol gruplarının oluşmamasından dolayı arayüzey etkileşimini artırmamış olabilir. Diğer bir neden ise, Huang ve diğ[106]. yapmış olduğu çalışmadaki benzer reaksiyon gibi, Şekil 3.34'deki gibi silan ile MOO yağının kendi içinde olası bir reaksiyonu gerçekleşebilir ve PLA matrisin içinde inert bir malzeme gibi davranması olabilir. SEM analizinde (Şekil 3.81) silanlı malzemelerde silan arttıkça kopma yüzeyindeki dairesel çukurların arttığı ve büyüme gerçekleştiği gözlenmektedir.



Şekil 3.34: Silan ile MOO yağının olası reaksiyon şeması

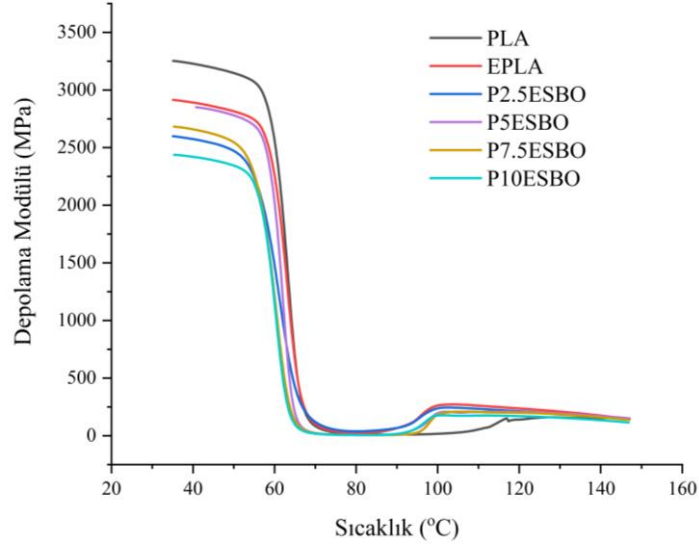
3.4.5 DMA Analizi

PLA ve ESBO yağ ilave edilmiş PLA'nın viskoelastik davranışını değerlendirmek için dinamik mekanik analizler gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak PLA, EPLA ve ESBO katkılı PLA'nın depolama modülü (E'), kayıp modülü (E'') ve tan delta ($\tan\delta$ (E''/E' oranı)) değerlerindeki değişimler sırasıyla Şekil 3.35-Şekil 3.37'da ve 40°C'deki E' ve E'' değerleri ve T_G değerleri Tablo 3.31'de verilmiştir.

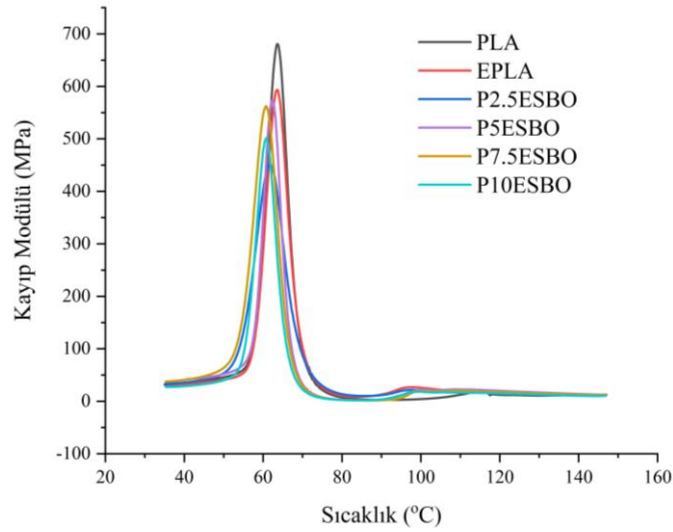
Tablo 3.31: ESBO katkılı PLA malzemelerin DMA Sonuçları

	E' (40°C)	E'' (40°C)	T_G (°C)
PLA	3227	35,79	67,92
EPLA	2891	32,90	68,06
P2.5ESBO	2574	35,84	67,49
P5ESBO	2851	41,91	66,66
P7.5ESBO	2659	40,77	66,79
P10ESBO	2419	28,69	65,78

Ham PLA malzemesinin 40 °C'deki E' ve E'' değerleri sırasıyla 3227 ve 35,79 MPa, T_G değeri ise 67,92°C bulunurken EPLA malzemesinin E' ve E'' değerleri sırasıyla 2891 ve 32,9 MPa, T_G değeri ise 68,06 °C olarak bulunmuştur. Şekil 3.35-3.37'de görülebileceği gibi, oda sıcaklığından yaklaşık 50-55 °C'ye kadar, E' , E'' ve $\tan\delta$ (E''/E' oranı) değerlerinde değişim az iken, sıcaklığın 70 °C'ye artması neticesinde, E' değerleri hızlı bir azalış incelenmiş ve yaklaşık 30 ila 50 MPa civarında E' sabit kalmıştır. E'' değerlerine baktığımızda ise, 300 ila 700 MPa arasında pik değerleri gözlenmiştir. Bu ani düşüş, doğrudan camsı geçiş sıcaklığı (T_G) ile ilgilidir. Yaklaşık 90 ila 100 °C arasında ise E' ve E'' değerinde artış gözlemlenmiştir. Bu artışın sebebi, soğuk kristalizasyon ile ilgilidir. $\tan\delta$ eğrileri, sırasıyla α ve β -gevşeme tepe noktaları olarak adlandırılan 50–60 °C ve 90–110 °C'de iki dinamik gevşeme tepe noktası gösterir. β -gevşemesinin yani soğuk kristalizasyonun, PLA matrisinde uzun menzilli segmental zincir hareketini indükleyen polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağının kırılmasıyla bağlantılı olduğu varsayılmaktadır [21,90].

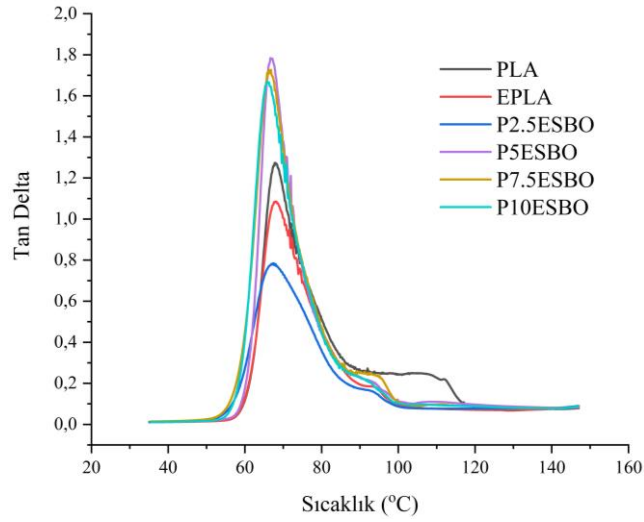


Şekil 3.35: ESBO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı E' değişimi



Şekil 3.36: ESBO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı E'' değişimi

P2.5ESBO, P5ESBO, P7.5ESBO ve P10ESBO malzemelerin E' değerleri sırasıyla 2574, 2851, 2659 ve 2419 MPa, E'' değerleri sırasıyla 35,84, 41,91, 40,77 ve 28,69 ve T_G sıcaklıkları ise 67,49, 66,66, 66,79 ve 65,78 °C olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.37: ESBO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı Tan delta değişimi

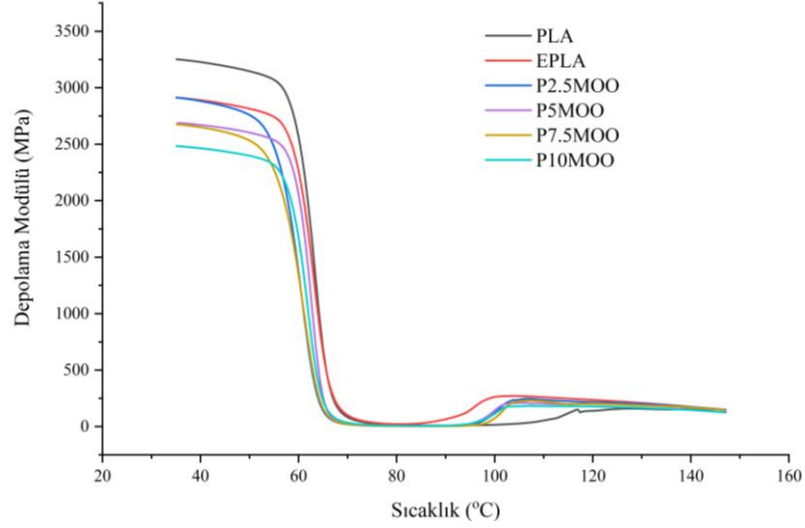
Şekil 3.38-Şekil 3.40'da ve Tablo 3.32'de MOO katkılı PLA'ların DMA analiz sonuçları verilmiştir. P2.5MOO, P5MOO, P7.5MOO ve P10MOO malzemelerin E' değerleri sırasıyla 2882, 2671, 2650 ve 2464 MPa; E'' değerleri sırasıyla 40,05, 31,36, 42,17 ve 28,85 MPa'dır. P2.5MOO, P5MOO, P7.5MOO ve P10MOO malzemelerin T_G sıcaklıkları ise 66,92, 67,53, 67,03 ve 67,08 °C'dir.

Tablo 3.32: MOO Katkılı PLA malzemelerin DMA sonuçları

	E' (40°C)	E'' (40°C)	T _G (°C)
PLA	3227	35,79	67,92
EPLA	2891	32,90	68,06
P2.5MOO	2882	40,05	66,92
P5MOO	2671	31,36	67,53
P7.5MOO	2650	42,17	67,03
P10MOO	2464	28.85	67.08

Şekil 3.41-3.43'de ve Tablo 3.33'de MSO katkılı PLA'ların DMA analiz sonuçları verilmiştir. P2.5MSO, P5MSO, P7.5MSO ve P10MSO malzemelerin E' değerleri sırasıyla 2860, 2804, 2797 ve 2632MPa; E'' değerleri ise 40,08, 40,04, 37,11 ve 36,65

MPa'dır. P2.5MSO, P5MSO, P7.5MSO ve P10MSO malzemelerin T_G sıcaklıkları 67,64, 67,91, 67,39 ve 67,32 °C'dır.



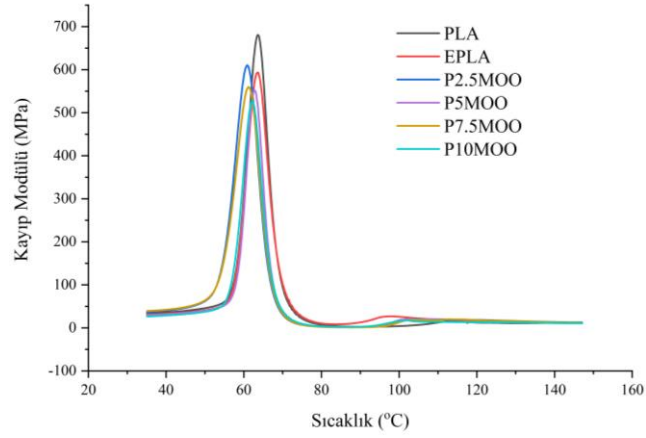
Şekil 3.38: MOO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı E' değişimi

Chieng ve diğ. PLA içerisine EPO ve ESBO yağlarını ilave etmişler, bu yağların plastikleştirici olarak PLA zincirlerinin hareketini kolaylaştırdığını ve PLA'nın erime viskozitesinin arttırdığını belirlemişlerdir. E' ve çekme testindeki TM değerleri ile uyumlu sonuçlar gözlenmiştir. T_G değerlerinde bir miktar düşüş olmuştur [90]. Benzer sonuçlar, Carbonell-Verdu ve diğ. yapmış olduğu çalışmalarda da görülmektedir. PLA içerisine eklenen ECSO yağının miktarı arttıkça T_G ve E' değerleri azalmıştır [21].

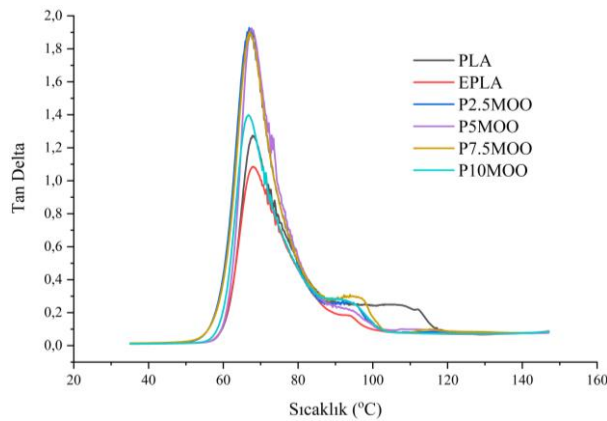
Tablo 3.33: MSO Katkılı PLA malzemelerin DMA Sonuçları

	E' (40°C)	E" (40°C)	T_G (°C)
PLA	3227	35.79	67.92
EPLA	2891	32.90	68.06
P2.5MSO	2860	40.08	67.64
P5MSO	2804	40.04	67.91
P7.5MSO	2797	37.11	67.39
P10MSO	2632	36.65	67.32

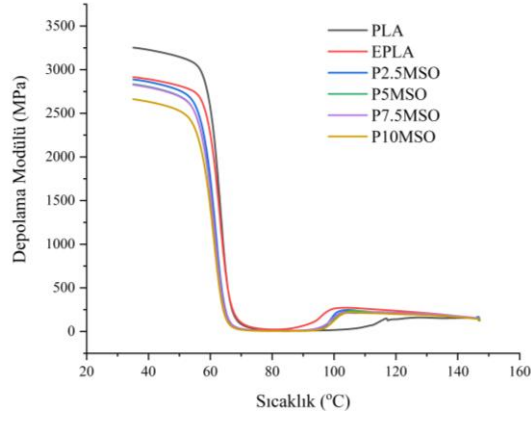
Balart ve diğ. PLA içerisine ağırlıkça %20 CB ve %7,5,15-22,5 ELO yağ katmışlar ve ürettikleri malzemelerin viskoelastik özelliklerini incelemişlerdir. DMA sonuçları incelendiğinde, yağın plastikleştirici özellikte olmasından kaynaklı olarak PLA-20CB'nin E' ve T_G değerlerinde azalış incelenmiştir. Yağın, matris zincirlerinin hareketini rahatlattığı, bu yüzden E' değerinde düzenli düşüş gözlemlendiği belirtilmektedir [50]. Ferri ve diğ. PLA matrisine ağırlıkça %5,10,15 ve 20 oranında MLO yağı eklemişler ve plastikleştirici etkisi nedeni ile E' değerlerinde azalış incelemişlerdir. T_G değerlerinde yaklaşık 10°C kadar azalma olmuştur. Bu düşüş MLO yağının kayganlık etkisinden, PLA zincirlerinin hareketinin artmasından kaynaklanmaktadır [34].



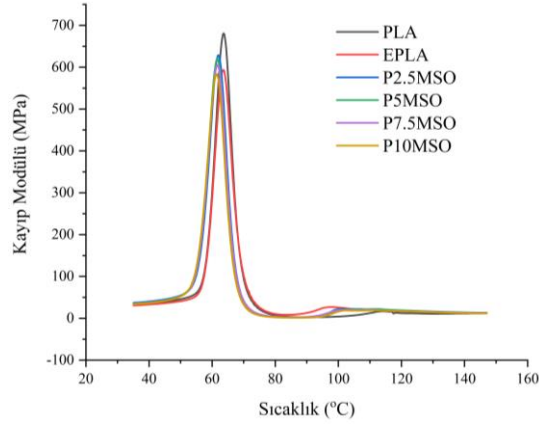
Şekil 3.39: MOO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı E" değişimi



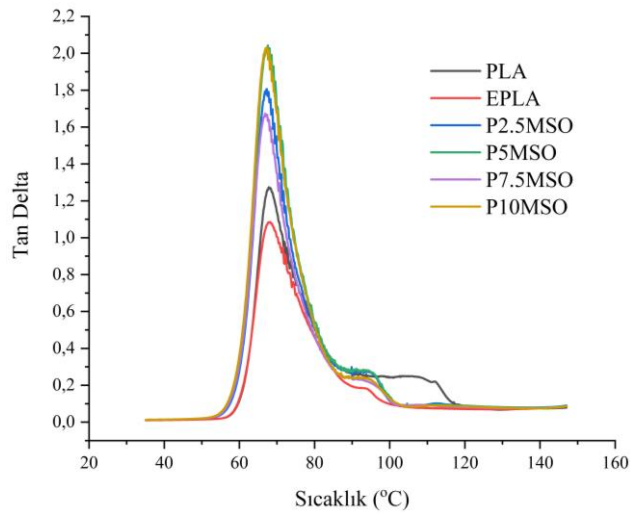
Şekil 3.40: MOO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı Tan delta değişimi



Şekil 3.41: MSO katkıli PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı E' değişimi



Şekil 3.42: MSO katkıli PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı E'' değişimi

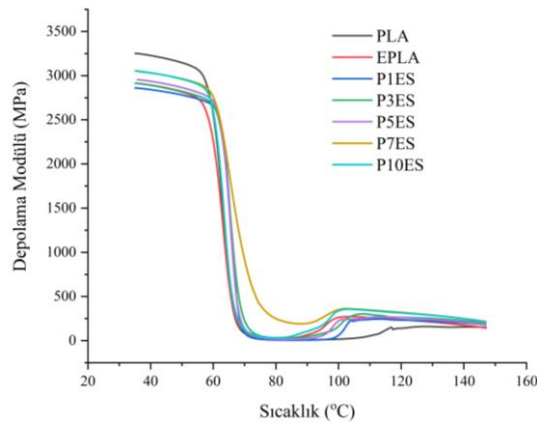


Şekil 3.43: MSO katkıli PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı Tan delta değişimi

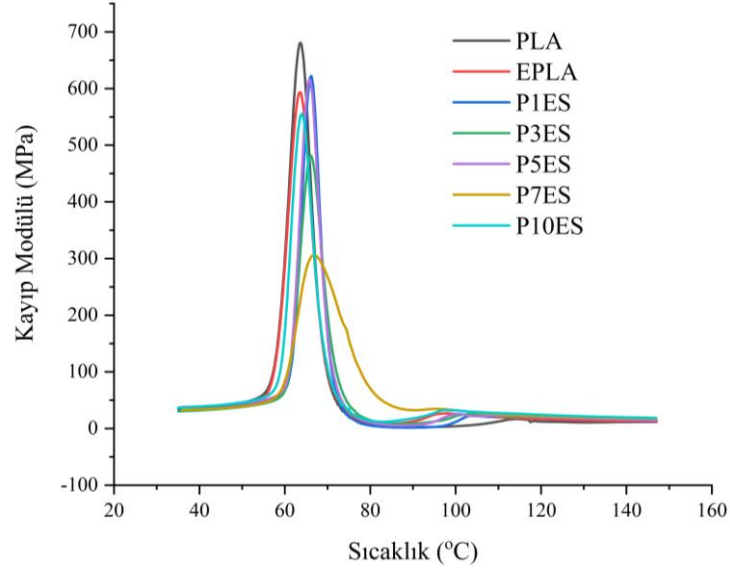
Şekil 3.44-3.46'te ve Tablo 3.34'te ES dolgulu PLA kompozitlerin DMA analiz sonuçları verilmiştir. %1, 3, 5, 7 ve 10ES dolgulu PLA kompozitlerin E' değerleri sırasıyla 2842, 2892, 2936, 3030 ve 3032 MPa; E'' değerleri 34,03, 31,96, 39,06, 33,8 ve 38,52 MPa'dır. %1, 3, 5, 7 ve 10ES dolgulu PLA kompozitlerin T_G sıcaklıkları 70,68, 71,34, 71,70, 74,44 ve 69,99 °C'dir. ES dolgu malzemesi gibi davranarak PLA zincirlerinin hareketini kısıtlanmasından dolayı PLA-ES malzemelerin E' değerlerinde artış gözlenmiştir [83].

Tablo 3.34: ES dolgulu PLA malzemelerin DMA sonuçları

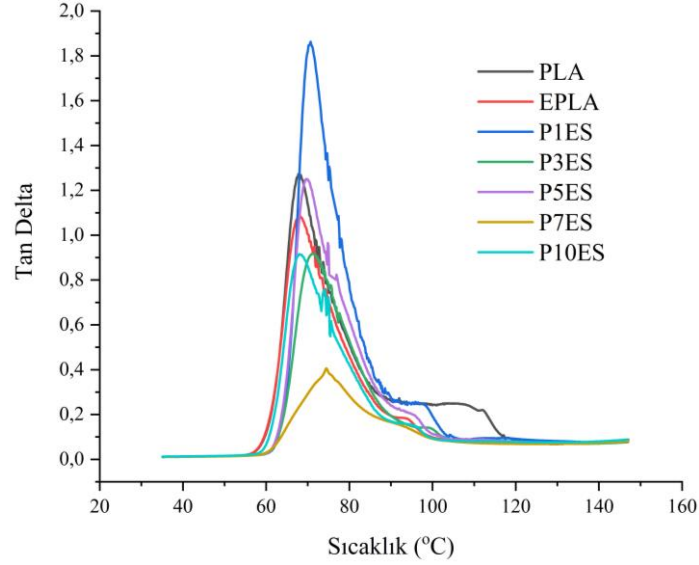
	E' (40°C)	E'' (40°C)	T _G (°C)
PLA	3227	35,79	67,92
EPLA	2891	32,90	68,06
P1ES	2842	34,03	70,68
P3ES	2892	31,96	71,34
P5ES	2936	39,09	71,70
P7ES	3030	33,80	74,44
P10ES	3032	38,52	69,99



Şekil 3.44: ES dolgulu PLA kompozitlerinin sıcaklığa bağlı E' değişimi



Şekil 3.45: ES dolgulu PLA kompozitlerinin sıcaklığa bağlı E" değişimi



Şekil 3.46: ES dolgulu PLA kompozitlerinin sıcaklığa bağlı Tan delta değişimi

Şekil 3.47-3.49'da ve Tablo 3.35'te PLAg-MAH katkılı PEO kompozitlerin DMA analiz sonuçları verilmiştir. PEO, PEOP0.5, PEOP1 ve PEOP2 malzemelerin E' değerleri sırasıyla 2862, 2891, 2577 ve 2674 MPa; E" değerleri ise 36,59, 32,84, 31,08 ve 30,16 MPa iken; T_G sıcaklıkları 72,17, 71,54, 71,73 ve 71,34°C olarak bulunmuştur.

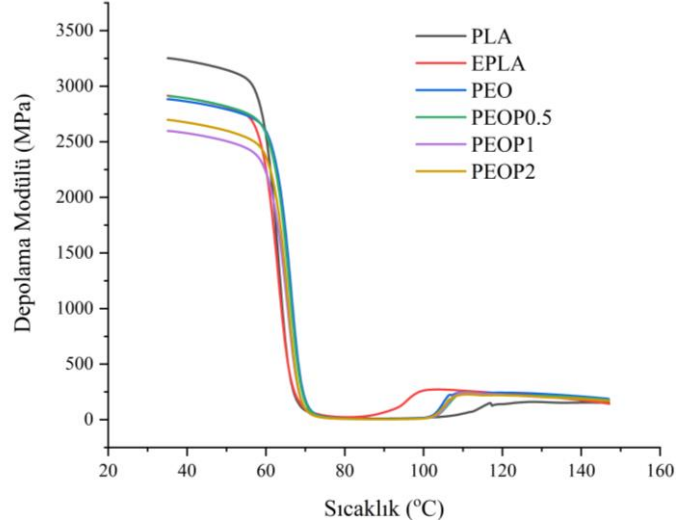
Tablo 3.35: PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO kompozitlerin DMA sonuçları

	E' (40°C)	E" (40°C)	T _G (°C)
PLA	3227	35,79	67,92
EPLA	2891	32,90	68,06
PEO	2862	36,59	72,17
PEOP0.5	2891	32,84	71,54
PEOP1	2577	31,08	71,73
PEOP2	2674	30,16	71,34
PEOS0.5	2792	31,33	71,5
PEOS1	2560	30,72	71,63
PEOS2	2571	31,41	70,74

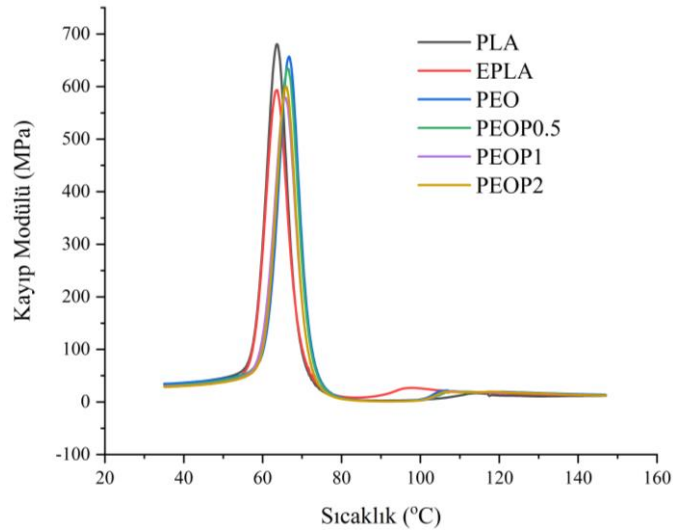
Şekil 3.50-Şekil 3.52’de ve Tablo 3.35’te silan katkılı PEO kompozitlerin DMA analiz sonuçları verilmiştir. PEOS0.5, PEOS1 ve PEOS2 malzemelerin E' değerleri sırasıyla 2792, 2560 ve 2571 MPa; E" değerleri ise 31,33, 30,72 ve 31,41 MPa iken; T_G sıcaklıkları 71,50, 71,63 ve 70,74°C olarak bulunmuştur. E' ve E" değerlerindeki düşüşün nedeni, hem PLAG-MAH, hem de silan eklenmesinin PLA matrisinin MOO yağı ve ES lifi ile arayüzey etkileşimini artırmak yerine, azaltmış olabileceğidir. Ağırlıkça %1 ES ve % 7,5 MOO katkılı PEO kompozitin E' değeri PIES kompozit malzemesine göre bir miktar artarken, benzer şekilde T_G sıcaklığı da 70,68°C’den 72,17°C’e kadar artmıştır. Balart ve diğ. yapmış oldukları çalışmada, E' ve T_G değerleri azalmıştır. Bunun nedeni polimer zincirlerinin hareket kabiliyetinin artması ve ELO yağının iyi bir plastikleştirici etkisi olması ile ilişkili olabileceği belirtilmiştir [50]. PEO malzemesindeki ters davranışın sebebi MOO malzemesinin polimer zinciri üzerindeki hareketliliğine ES lifinin engel olmasının olabileceği düşünülmektedir.

PLAG-MAH ve silan eklenmesi ile T_G sıcaklığında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Lee ve diğ. [107] yapmış oldukları çalışmada silan miktarının artmasıyla T_G sıcaklıklarında önemli bir değişim olmadığını raporlanmıştır. Bunun nedeni silanlı malzemelerin polimer zincirleri üzerindeki hareketliliğini değiştirmemesi

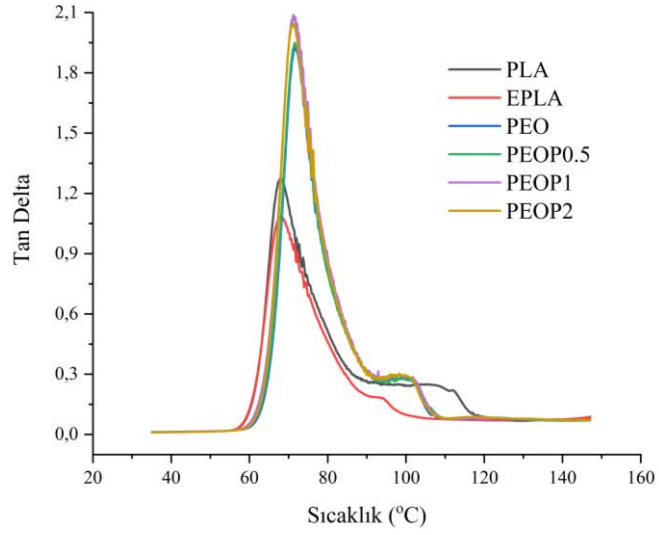
olarak belirtilmiştir. E' değerlerine bakıldığında, kenaf lifinin yüzeyindeki silan miktarı arttıkça E' değerlerinin arttığı raporlanmıştır. PLA ile kenaf lifi arasında iyi bir yapışma sağlandığı belirtilmiştir. PEOS malzemelerde bu değerlerin aksine sonuç vermesinin nedeni seçilen üretim metodunun farklılığı veya MOO (Şekil 3.34 gibi) ile silanın kendi aralarında reaksiyona girmesi ile ilişkili olabilir.



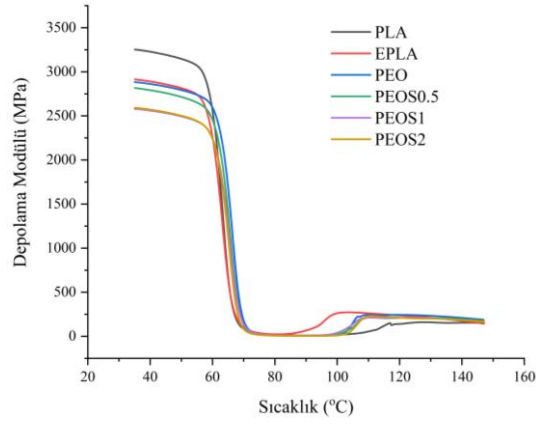
Şekil 3.47: PLAG-MAH katkılı PEO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı E' değişimi



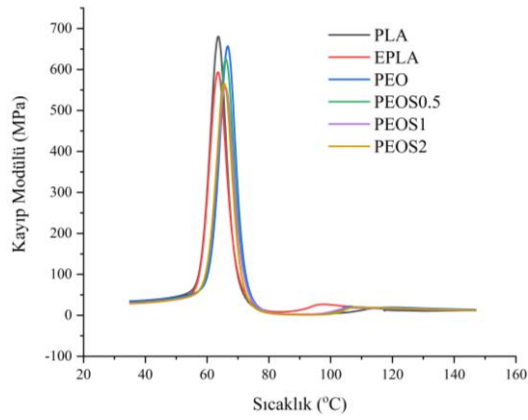
Şekil 3.48: PLAG-MAH katkılı PEO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı E'' değişimi



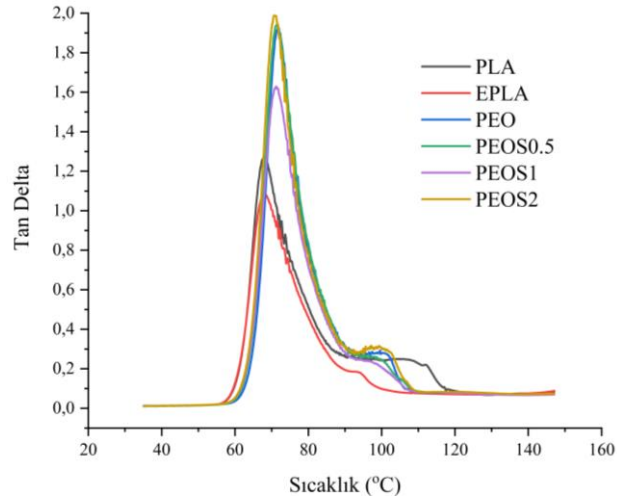
Şekil 3.49: PLAG-MAH katkıli PEO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı Tan Delta değışimi



Şekil 3.50: Silan katkıli PEO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı E' değışimi



Şekil 3.51: Silan katkıli PEO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı E'' değışimi



Şekil 3.52: Silan katkılı PEO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı Tan delta değişimi

3.4.6 TGA Analizi

Şekil 3.53-Şekil 3.58'te üretilen malzemelerin TGA grafikleri gösterilmiştir. % kütle kaybı (W_2), bozunma başlangıç (T_{dit}) ve bitiş sıcaklığı (T_{dft}), maksimum bozunma sıcaklığı (T_{mak}), kalan madde (kül) miktarı, %5 (T_5) ve %30 (T_{30}) kütle kaybındaki sıcaklık değerleri ve termal stabilite (T_s) değerleri Tablo 3.36-Tablo 3.40'da verilmiştir. Tablolarda gösterilen birinci bozunma bölgesi oda sıcaklığından 150 °C'ye kadar gerçekleşen % kütle değişimi (W_1)'dir. Bu kütle değişimi malzeme içindeki nemden kaynaklıdır. 150'den 600 °C'ye kadar görülen ikinci bozunma bölgesinde tek basamaklı bir bozunma görülmektedir ve bu bozunma PLA matris ve diğer katkı malzemelerin bozunmasından kaynaklanmaktadır. PLA, EPLA ve ESBO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı kütle değişimleri Şekil 3.53'de gösterilmiştir. TGA analizi sonucunda elde edilen veriler Tablo 3.36'da verilmiştir. PLA ve EPLA malzemelerin W_1 değerleri sırasıyla %0,3 ve %0,9; W_2 değerleri %98,6 ve %97,9; T_{dit} sıcaklıkları 339,9 ve 320,1 °C; T_{mak} sıcaklıkları 365,4 ve 348,4 °C, T_{dft} sıcaklıkları 379,4 ve 361,9 °C; kül miktarları % 1,2 ve % 1,2; T_5 sıcaklıkları 329,2 ve 304,1 °C; T_{30} sıcaklıkları 352,4 ve 332,9 °C; T_s değerleri ise, 168,1 ve 157,5 °C olarak bulunmuştur. T_{dit} sıcaklıkları için benzer azalışı M. Zenkiewicz ve diğ. bulmuştur [86]. Moraczewski [87] yapmış olduğu çoklu ekstrüzyonlu Poli(ϵ - kaprolakton) polimerinin termal stabilite testinde T_{mak} değerinde 8-10 °C kadar düşüş rapor etmişlerdir. Ekstrüzyon esnasında PLA polimer zincirlerinin oksidasyona uğraması

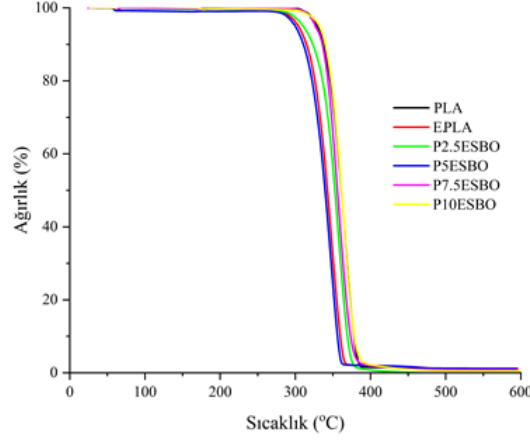
veya polimerizasyon sırasında kalan reaktif malzemelerinin bozunmasından dolayı termal stabilite değerleride düşüş gözlemlenebilir.

Tablo 3.36: ESBO katkılı PLA malzemelerin TGA analiz sonuçları

Örnek kodu	W ₁ (%)	W ₂ (%)	T _{dit} (°C)	T _{mak} (°C)	T _{dft} (°C)	Kül (%)	T ₅ (°C)	T ₃₀ (°C)	T _s (°C)
PLA	0,3	98,6	339,9	365,4	379,4	1,2	329,2	352,4	168,1
EPLA	0,9	97,9	320,1	348,4	361,9	1,2	304,1	332,9	157,5
P2.5ESBO	0,3	99,6	332,3	357,2	371,1	0,1	310,6	343,3	161,8
P5ESBO	0,3	99,5	335,9	362,5	374,5	0,3	318,8	347,6	164,7
P7.5ESBO	0,1	99,0	337,9	356,4	373,9	0,8	326,5	348,5	166,5
P10ESBO	0,4	99,2	342,3	364,7	378,8	0,5	331,9	353,2	168,9

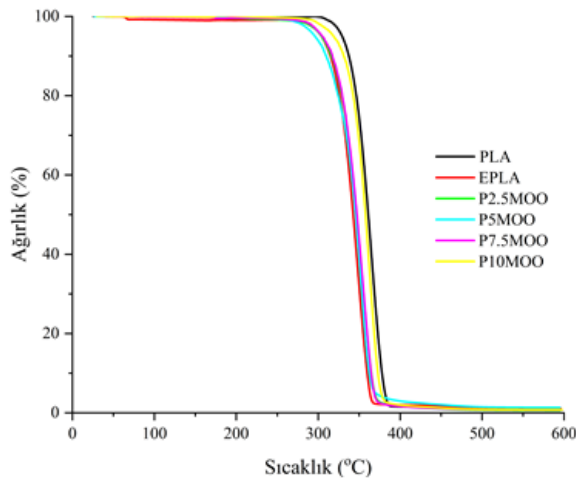
P2.5ESBO, P5ESBO, P7.5ESBO ve P10ESBO malzemelerinin W₁ değerleri sırasıyla %0,3, %0,3, %0,1 ve % 0,4; W₂ değerleri % 99,6, % 99,5, % 99,0 ve % 99,2; T_{dit} sıcaklıkları 332,3, 335,9, 337,9 ve 342,3 °C; T_{mak} sıcaklıkları 357,2, 362,5, 356,4 ve 364,7 °C; T_{dft} sıcaklıkları 371,1, 374,5, 373,9 ve 378,8 °C; kül miktarları %0,1, %0,3, %0,8 ve %0,5; T₅ sıcaklıkları 310,6, 318,8, 326,5 ve 331,9 °C; T₃₀ sıcaklıkları 343,3, 347,6, 348,5 ve 353,2 °C; T_s değerleri ise, 161,8, 164,7, 166,5 ve 168,9 °C olarak tespit edilmiştir. T_{dit} ve T_{dft} sıcaklıklarında artış gözlenmiştir. Bu artışın, PLA polimer zincirleri ile plastikleştirici arasında gelişmiş termal stabiliteye yol açabilecek hidrojen bağlarının oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [50].

Alifatik zincirlere sahip ESBO yağ molekülleri PLA zincirlerinden daha yüksek termal stabilite sunmaktadır. ESBO'nun oksiran halkaları termal kararlılığın artırılmasında olumlu bir rol oynayarak termal ayrışma yoluyla PLA'dan asit gruplarının yok edilmesine neden olmaktadır [65]. Benzer sonuçlar, Chieng ve diğ. yapmış olduğu çalışmada, PLA içersine ağırlıkça %5 ESBO ve EPO yağları eklenerek üretilen kompozit malzemelerde de görülmektedir. T_{dit} ve T_{max} sıcaklıklarında artış gözlenmektedir [90].



Şekil 3.53: ESBO katkılı PLA malzemelerin TGA termogramları

PLA, EPLA ve MOO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı kütle değişimleri Şekil 3.54'te gösterilmiştir. TGA analizi sonucunda elde edilen veriler Tablo 3.37'de verilmiştir. P2.5MOO, P5MOO, P7.5MOO ve P10MOO malzemelerin W_1 değerleri sırasıyla %0,5, %0,4, %0,4 ve %0,3; W_2 değerleri %98,8, %98,3, %98,8 ve %99,0; T_{dit} sıcaklıkları 324,9, 324,3, 323,1 ve 328,1 °C; T_{mak} sıcaklıkları 354,4, 352,2, 354,7 ve 359,0 °C; T_{df} sıcaklıkları 367,3, 363,7, 367,7 ve 374,8 °C; kül miktarları %0,7, %1,30, %0,8 ve %0,6; T_5 sıcaklıkları 304,3, 296,0, 305,0 ve 316,4°C; T_{30} sıcaklıkları 336,6, 334,4, 336,8 ve 346,0°C; T_s değerleri ise 158,6, 156,3, 158,8 ve 163,8°C olarak bulunmuştur.



Şekil 3.54: MOO katkılı PLA malzemelerin TGA termogramları

PLA, EPLA ve MSO katkılı PLA malzemelerin sıcaklığa bağlı kütle değişimleri sırasıyla Şekil 3.55'te gösterilmiştir. TGA analizi sonucunda elde edilen veriler Tablo 3.38'de verilmiştir. P2.5MSO, P5MSO, P7.5MSO ve P10MSO malzemelerin W_1 değerleri sırasıyla %0,4, %0,4, %0,5 ve %0,6; W_2 değerleri %98,9, %98,6, %98,5 ve %98,8; T_{dit} sıcaklıkları 302,3, 314,6, 315,7 ve 343,0 °C; T_{mak} sıcaklıkları 330,7, 342,2, 344,7 ve 363,3 °C; T_{dft} sıcaklıkları 343,1, 352,1, 358,1 ve 376,1 °C; kül miktarları %0,5, %1,1, %1,0 ve %0,5; T_5 sıcaklıkları 280,2, 300,8, 298,6 ve 321,4 °C; T_{30} sıcaklıkları 310,4, 326,4, 362,5 ve 351,4 °C; T_s değerleri ise 146,2, 154,9, 165,1 ve 166,4 °C olarak bulunmuştur.

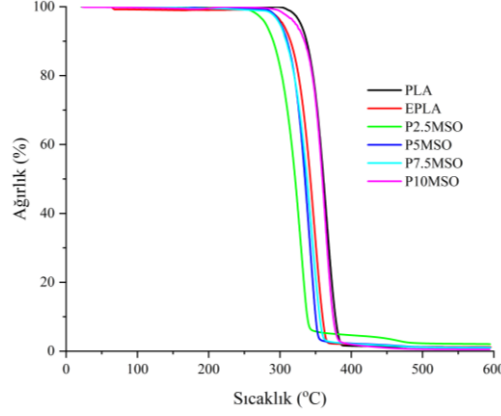
Tablo 3.37: MOO katkılı PLA malzemelerin TGA analiz sonuçları

Örnek kodu	W_1 (%)	W_2 (%)	T_{dit} (°C)	T_{mak} (°C)	T_{dft} (°C)	Kül (%)	T_5 (°C)	T_{30} (°C)	T_s (°C)
PLA	0,3	98,6	339,9	365,4	379,4	1,2	329,2	352,4	168,1
EPLA	0,9	97,9	320,1	348,4	361,9	1,7	304,1	332,9	157,5
P2.5MOO	0,5	98,8	324,9	354,4	367,3	0,7	304,1	336,6	158,6
P5MOO	0,4	98,3	324,3	352,2	363,7	1,3	296,0	334,4	156,3
P7.5MOO	0,4	98,8	323,1	354,7	367,4	0,8	305,0	336,8	158,8
P10MOO	0,3	99,0	328,1	359,0	374,8	0,6	316,4	340,0	163,8

Quiles-Carrillo ve diğ. yapmış oldukları çalışmada PLA içerisine ağırlıkça %2,5 ila 10 oranında MHO yağı eklemişler ve termal olarak TGA analizi ile T_5 ve T_{mak} sıcaklıklarındaki değişimi tespit etmişlerdir. T_5 ve T_{mak} sıcaklık değerlerinde artış incelemişlerdir. Artan termal stabilizasyonda MHO'nun lineer zincir uzaması, dallanma ve/veya daha da yoğun çapraz bağlama etkilerinin olduğunu belirtmişlerdir [91].

Ferri ve diğ. ağırlıkça % 5 ila 20 arasında MLO ile PLA polimerinden modifiye malzemeler üretmişlerdir. Bu çalışmanın TGA analizinde ilginç sonuçlar görülmüştür.

Hem T_5 sıcaklığında yaklaşık 8 °C, hem de T_{mak} sıcaklığında yaklaşık 1 ila 2°C düşüş gözlenmiştir. PLA ile MLO arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı görülmüştür [34].



Şekil 3.55: MSO katkılı PLA malzemelerin TGA termogramları

Tablo 3.38: MSO katkılı PLA malzemelerin TGA analiz sonuçları

Örnek kodu	W_1 (%)	W_2 (%)	T_{dit} (°C)	T_{mak} (°C)	T_{dft} (°C)	Kül (%)	T_5 (°C)	T_{30} (°C)	T_s (°C)
PLA	0,3	98,6	339,9	365,4	379,4	1,2	329,2	352,4	168,1
EPLA	0,9	97,9	320,1	348,4	361,9	1,7	304,1	332,9	157,5
P2.5MSO	0,4	98,9	302,3	330,7	343,1	0,5	280,2	310,4	146,2
P5MSO	0,4	98,6	314,6	342,2	352,1	1,1	300,8	326,4	154,9
P7.5MSO	0,5	98,5	315,4	344,7	358,1	1,0	298,6	362,5	165,1
P10MSO	0,6	98,8	343,0	363,3	376,1	0,5	322,0	351,4	166,4

Quiles-Carrillo ve diğ. PLA içerisine ağırlıkça % 30 BK ve % 1 ila 10 oranında MLO yağı eklemişler ve ürettikleri bu malzemelere TGA analizleri gerçekleştirmişlerdir. PLA ve %10 katkılı MLO PLA-BK kompozitinin T_5 değerleri sırasıyla 289,8 ve

304,3°C; T_{mak} değerleri 308,6 ve 327,1 °C olarak bulunmuştur. Termal stabilitedeki bu artışın lignoselülozik dolgu malzemeleri ile biyopolimer matris arasında kurulan kovalent bağlar ve MLO tarafından sağlanan kimyasal etkileşimin doğrudan ilişkili olabileceğini belirtmişlerdir [49].

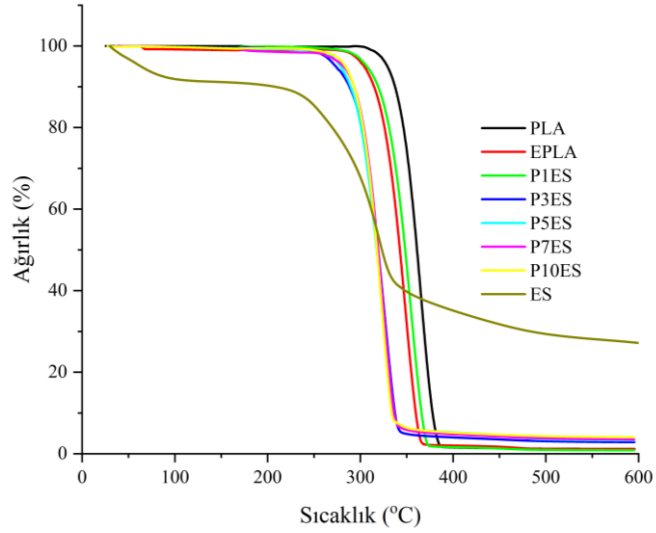
PLA, EPLA ve ES dolgulu PLA kompozitlerin sıcaklığa bağlı kütle değişimleri Şekil 3.56'da gösterilmiştir ve analiz sonuçları Tablo 3.39'da verilmiştir. P1ES, P3ES, P5ES, P7ES ve P10ES malzemelerin W_1 değerleri sırasıyla, %0,5, %0,5, %0,6, %0,7 ve %0,6; W_2 değerleri %98,6, %96,6, %96,1, %95,9 ve %95,4; T_{dit} sıcaklıkları 328,2, 298,0, 297,2, 300,1 ve 298,2 °C; T_{mak} sıcaklıkları 355,5, 327,2, 323,9, 324,3 ve 322,6 °C; T_{dft} sıcaklıkları 368,6, 339,0, 336,0, 336,9 ve 334,1 °C; kül miktarları %0,9, %2,9, %3,3, %3,5 ve %4,0; T_5 sıcaklıkları 307,0, 273,5, 278,9, 282,0 ve 283,8°C; T_{30} sıcaklıkları 338,2, 308,9, 307,6, 310,0 ve 309,1 °C; T_s değerleri ise 159,6, 144,4, 145,1, 146,4 ve 146,5 °C olarak bulunmuştur.

Tablo 3.39: ES dolgulu PLA kompozitlerinin TGA analiz sonuçları

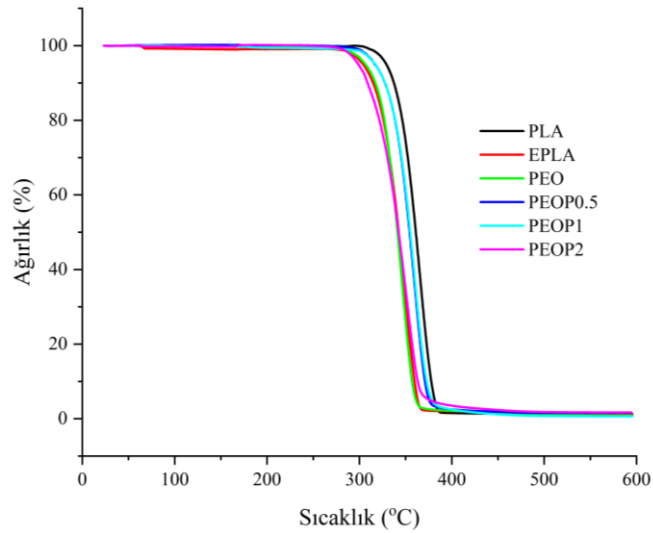
Örnek kodu	W_1 (%)	W_2 (%)	T_{dit} (°C)	T_{mak} (°C)	T_{dft} (°C)	Kül (%)	T_5 (°C)	T_{30} (°C)	T_s (°C)
PLA	0,3	98,6	339,9	365,4	379,4	1,2	329,2	352,4	168,1
EPLA	0,9	97,9	320,1	348,4	361,9	1,7	304,1	332,9	157,5
P1ES	0,5	98,6	328,2	355,5	368,6	0,9	307,0	338,2	159,6
P3ES	0,5	96,6	298,0	327,2	339,0	2,9	273,5	308,9	144,4
P5ES	0,6	96,1	297,2	323,9	336,0	3,3	278,9	307,6	145,1
P7ES	0,7	95,9	300,1	324,3	336,9	3,5	282,0	310,0	146,4
P10ES	0,6	95,4	298,2	322,6	334,1	4,0	283,8	309,1	146,5

Benzer sonuçları, Rahem ve diğ. yapmış oldukları çalışmada da bulmuşlardır. PLA içerisine ağırlıkça %1 ila 5 oranlarında LF doğal lifinin tozunu ekleyerek kompozit

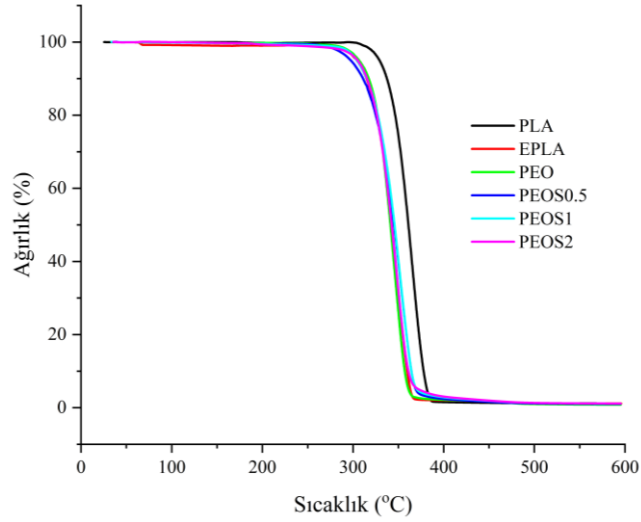
malzeme üretmişlerdir. LF miktarı artıkça, T_{dit} ve T_{fdt} sıcaklıklarının düştüğünü tespit etmişlerdir. Doğal lif varlığı PLA zincirlerinin bozunmasına neden olmaktadır [108]. Bajva ve diğ. yapmış oldukları PLA/odun tozu çalışmasında [109] ve Eselini ve diğ. yapmış oldukları PLA/Fleks lifi çalışmasında [110] kompozitlerin termal stabilitesinde azalış gözlemlemişlerdir.



Şekil 3.56: ES dolgulu PLA kompozitlerinin TGA termogramları



Şekil 3.57: PLAG-MAH katkılı PEO kompozitlerinin TGA termogramları



Şekil 3.58: Silan katkılı PEO kompozitlerinin TGA termogramları

PLAg-MAH katkılı PEO kompozitlerin sıcaklığa bağlı kütle değişimleri Şekil 3.57 'de gösterilmiştir ve analiz sonuçları Tablo 3.40'da verilmiştir. PEO, PEOP0.5, PEOP1 ve PEOP2 malzemelerin W_1 değerleri sırasıyla %0,3, %0,1, %0,3 ve %0,3; W_2 değerleri %98,9, %98,4, %99,1 ve %98,1; T_{dit} sıcaklıkları 324,7, 321,6, 303,6 ve 303,9 °C; T_{mak} sıcaklıkları 345,6, 360,2, 360,1 ve 351,2 °C; T_{dft} sıcaklıkları 365,2, 378,8, 381,1 ve 369,1°C; kül miktarları %0,8, %1,6, %0,6 ve %1,7; T_5 sıcaklıkları 306,6, 316,7, 317,3 ve 298,9 °C; T_{30} sıcaklıkları 332,9, 345,3, 345,7 ve 330,4°C; T_s değerleri ise 158,0, 163,6, 163,8 ve 155,7°C olarak bulunmuştur.

Silan katkılı PEO kompozitlerin sıcaklığa bağlı kütle değişimleri Şekil 3.58'de gösterilmiştir. ve analiz sonuçları Tablo 3.40'da verilmiştir. PEOS0.5, PEOS1 ve PEOS2 malzemelerin W_1 değerleri sırasıyla %0,3, %0,3 ve %0,2; W_2 değerleri %98,7, %98,6 ve %98,6; T_{dit} sıcaklıkları 313,3, 308,9 ve 311,0 °C; T_{mak} sıcaklıkları 352,7, 352,0 ve 347,5 °C; T_{dft} sıcaklıkları 372,3, 371,1 ve 367,5 °C; kül miktarları %1,0, %1,1 ve %1,1; T_5 sıcaklıkları 297,5, 304,2 ve 305,1°C; T_{30} sıcaklıkları 333,7, 335,0 ve 332,9 °C; T_s değerleri ise, 156,4, 158,1 ve 157,7 °C olarak bulunmuştur.

Moraczewski [87] yapmış olduğu çoklu ekstrüzyonlu Poli(ϵ - kaprolakton) polimerinin termal stabilite testinde T_{mak} değerinde 8-10 °C kadar düşüş raporlanmıştır. Ekstrüzyon esnasında PLA polimer zincirlerinin oksidasyona uğraması veya polimerizasyon

sırasında kalan reaktif malzemelerinin bozunmasından dolayı termal stabilite değerlerinin düşmüş olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 3.40: PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO kompozitlerinin TGA analiz sonuçları

Örnek kodu	W ₁ (%)	W ₂ (%)	T _{dit} (°C)	T _{mak} (°C)	T _{dft} (°C)	Kül (%)	T ₅ (°C)	T ₃₀ (°C)	T _s (°C)
PLA	0,3	98,6	339,9	365,4	379,4	1,2	329,2	352,4	168,1
EPLA	0,9	97,9	320,1	348,4	361,9	1,7	304,1	332,9	157,5
PEO	0,3	98,9	313,2	345,6	365,2	0,8	306,6	332,9	158,0
PEOP0.5	0,1	98,4	324,7	360,2	378,8	1,6	316,7	345,3	163,6
PEOP1	0,3	99,1	321,6	360,1	381,1	0,6	317,3	345,7	163,8
PEOP2	0,3	98,1	303,9	351,2	369,1	1,7	298,9	330,4	155,7
PEOS0.5	0,3	98,7	313,3	352,7	372,3	1,0	297,5	333,7	156,4
PEOS1	0,3	98,6	308,9	352,0	371,1	1,1	304,2	335,0	158,1
PEOS2	0,2	98,6	311,0	347,5	367,5	1,1	305,1	332,9	157,7

PEO kompozitin içerisine PLAG-MAH eklenmesi ile T_{mak} değerinde düşüşler gözlenmiştir. Termal stabilite değerinin düşmesi PLAG-MAH malzemesinin termal değerlerinin düşüklüğünden kaynaklanmaktadır. Graft etme işleminde daha düşük polimer zincirli PLAG-MAH malzemeler oluşmaktadır. Bu da termal bozunmayı hızlandırmakta ve T_{mak} değerinde düşüş gözlenmektedir [48].

Literatürdeki silan ile yüzey işlemi yapılmış doğal lifli PLA matrisli malzemelerde termal stabilite değerleri (özellikle T_{mak} değerleri) artmaktadır. Bunun nedeni olarak PLA ile doğal lifler arasındaki arayüzey etkileşimlerinin artması gösterilmektedir [107,111]. Bu tez çalışmasındaki termal stabilite değerlerinin düşmesinin nedeni silan ile MOO arasındaki reaksiyon sonucu oluşan inert malzemenin PLA ve diğer malzemeler arasındaki etkileşimi azaltabileceğidir.

3.4.7 DSC Analizi

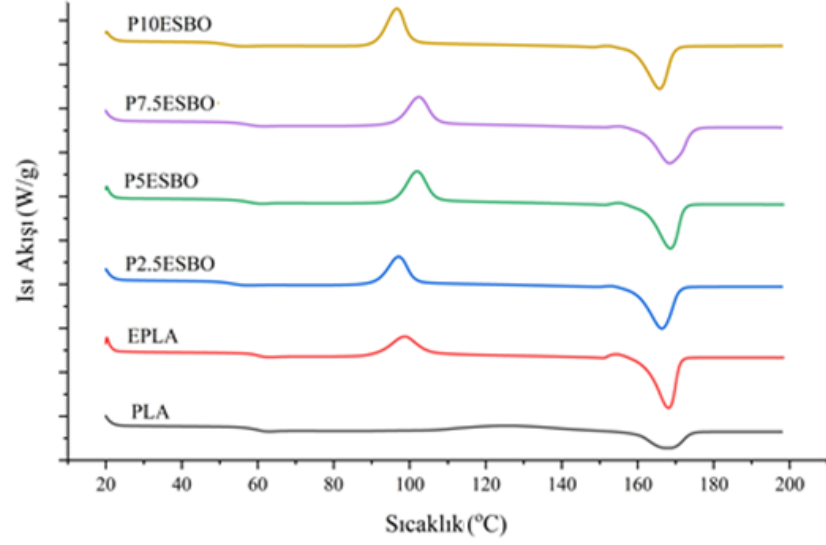
PLA, EPLA ve ESBO katkılı PLA malzemelerin T_g , ΔH_{cc} , T_{cc} , ΔH_m , T_m ve X_c değerleri Tablo 3.41’de verilmiştir. DSC eğrileri Şekil 3.59’da gösterilmiştir. PLA ve EPLA malzemelerinin T_g sıcaklıkları sırasıyla 59,5 ve 59,7 °C; ΔH_{cc} değerleri 19,67 ve 28,6 J/g; T_{cc} sıcaklıkları 126,7 ve 98,8 °C; ΔH_m değerleri 22,4 ve 46,0 J/g; T_m sıcaklıkları 167,6, 168,2 °C; X_c değerleri 3,1 ve 18,6 olarak bulunmuştur.

Zenkiewicz ve diğ. yapmış oldukları çalışmada, ham PLA numuneleri on kez ekstrüde ederek mekanik ve termal özelliklerindeki değişimleri incelemişlerdir. T_g sıcaklıklarında önemli değişiklik olmazken, ΔH_{cc} değerleri, T_{cc} ve T_m sıcaklıkları azalmış, ΔH_m değerleri ise artmıştır. Birinci ve onuncu ekstrüzyon numunesinin X_c değerleri sırasıyla 18 ve 34 olarak hesaplanmıştır. Kristalitedeki bu artış; ekstrüzyon döngü sayısının artmasıyla birlikte PLA’da oluşacak bozunma ürünlerinden ve/veya safsızlıklardan kaynaklı daha fazla sayıda kristalizasyon merkezinin oluşumudur[86].

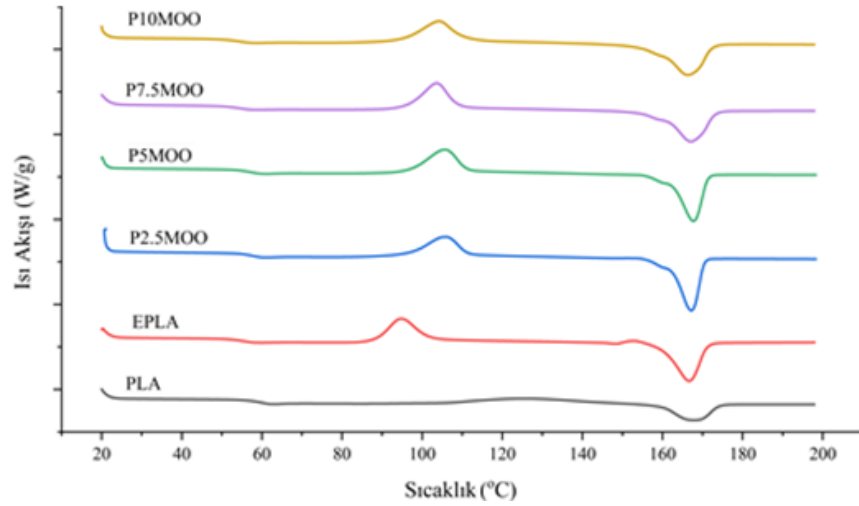
Tablo 3.41: ESBO katkılı PLA malzemelerin DSC analiz sonuçları

	T_g (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)
PLA	59,5	19,6	126,7	22,4	167,6	3,1
EPLA	59,7	28,6	98,80	46,0	168,2	18,6
P2.5ESBO	52,8	26,8	97,10	42,2	166,4	16,8
P5ESBO	56,5	27,8	101,9	41,9	168,7	15,8
P7.5ESBO	56,8	29,9	102,4	42,7	168,4	14,8
P10ESBO	51,6	29,3	96,6	39,8	165,8	12,5

P2.5ESBO, P5ESBO, P7.5 ESBO ve P10ESBO malzemelerinin T_g sıcaklıkları sırasıyla 52,8, 56,5, 56,8, 55,8 ve 51,6 °C; ΔH_{cc} değerleri 26,8, 27,8, 29,9 ve 29,3 J/g; T_{cc} sıcaklıkları 97,1, 101,9, 102,4, ve 96,6 °C; ΔH_m değerleri 42,2, 41,9, 42,7 ve 39,8 J/g; T_m sıcaklıkları 166,4,168,7,168,4 ve 167,6 °C; X_c değerleri 16,8,15,8, 14,8 ve 12,5 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.59: ESBO katkılı PLA malzemelerin DSC termogramları



Şekil 3.60: MOO katkılı PLA malzemelerin DSC termogramları

Tablo 3.42’de ham PLA, EPLA ve MOO katkılı malzemelerin T_g , ΔH_{cc} , T_{cc} , ΔH_m , T_m ve X_c değerleri verilmiştir. Grafikselleştirilmeleri ise Şekil 3.60’da verilmiştir. P2.5MOO, P5MOO, P7.5MOO ve P10MOO malzemelerin sırasıyla T_g sıcaklıkları 57,7, 56,6, 54,1 ve 53,8°C; ΔH_{cc} değerleri 27,8, 27,9, 30,1 ve 31,8 J/g; T_{cc} sıcaklıkları 105,9, 105,7, 103,6 ve 104,2°C; ΔH_m değerleri 44,3, 42,1, 42,7 ve 48,4 J/g; T_m sıcaklıkları 167,2, 167,7, 167,1 ve 166,3°C, X_c değerleri 18,1, 16,0, 15,3 ve 14,7 olarak bulunmuştur.

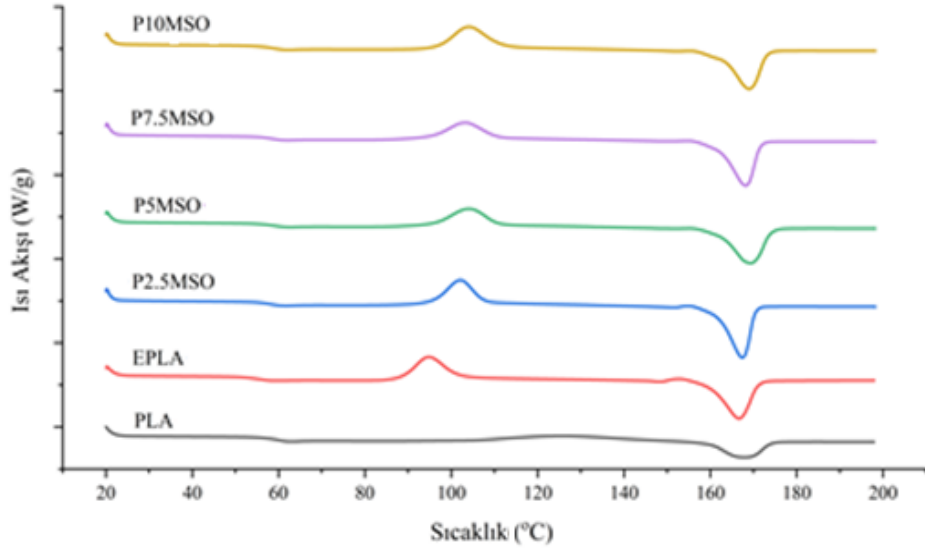
Tablo 3.42: MOO katkılı PLA malzemelerin DSC analiz sonuçları

	T_g (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)
PLA	59,5	19,6	126,7	22,4	167,6	3,1
EPLA	59,7	28,6	98,8	46,0	168,2	18,6
P2.5MOO	57,2	27,8	105,9	44,3	167,2	18,1
P5MOO	56,6	27,9	105,7	42,1	167,7	16,0
P7.5MOO	54,1	29,5	103,6	42,7	167,1	15,3
P10MOO	53,8	31,8	104,2	45,2	166,3	14,7

Tablo 3.43'te ham PLA, EPLA ve MSO katkılı malzemelerin T_g , ΔH_{cc} , T_{cc} , ΔH_m , T_m ve X_c değerleri verilmiştir. Grafikselsel gösterimleri ise Şekil 3.61'da verilmiştir. P2.5MSO, P5MSO, P7.5MSO ve P10MSO malzemelerin sırasıyla T_g sıcaklıkları 57,93, 58,67, 58,00 ve 57,94 °C; ΔH_{cc} değerleri 27,1, 24,9, 24,6 ve 27,4 J/g; T_{cc} sıcaklıkları 102,2, 104,1, 103,2, 101,4 °C; ΔH_m değerleri 43,9, 41,45, 41,8 ve 41,5 J/g; T_m sıcaklıkları 167,4, 169,4, 168,2 ve 168,5 °C; X_c değerleri 18,3, 18,6, 19,7 ve 16,7 olarak bulunmuştur.

Tablo 3.43: MSO katkılı PLA malzemelerin DSC analiz sonuçları

	T_g (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)
PLA	59,5	19,6	126,7	22,4	167,6	3,1
EPLA	59,7	28,6	98,8	46,0	168,2	18,6
P2.5MSO	57,9	27,1	102,2	43,9	167,4	18,3
P5MSO	58,7	24,9	104,1	41,5	169,4	18,6
P7.5MSO	58,0	24,6	103,2	41,8	168,2	19,7
P10MSO	57,9	27,4	101,4	41,5	168,5	16,7

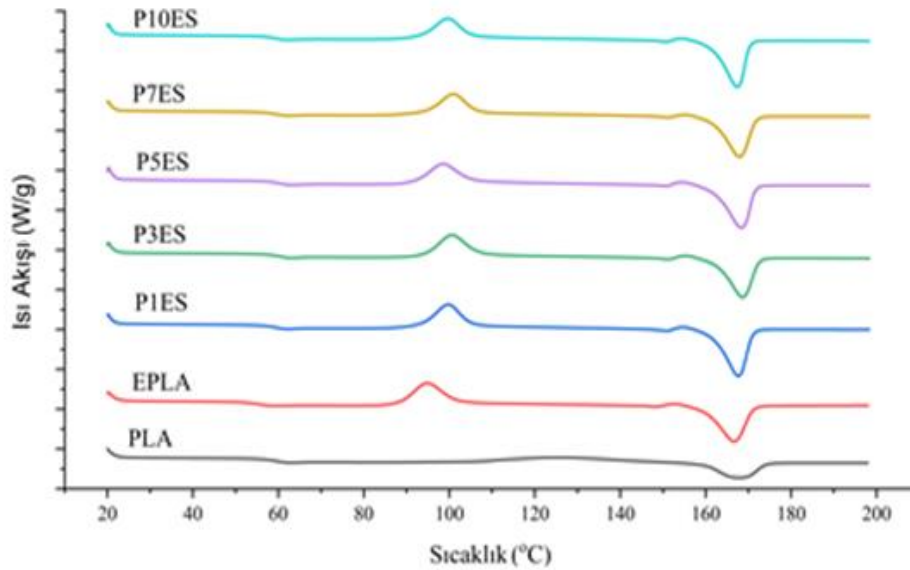


Şekil 3.61: MSO katkılı PLA malzemelerin DSC termogramları

Literatür çalışmalarına baktığımızda, Carbonell-Verdu ve diğ. yapmış oldukları çalışmada, PLA içerisine ağırlıkça %2,5 ila 10 oranlarında ticari olarak satılan MLO ve modifiye ettikleri MCSO yağlarını ekleyerek ekstrüzyon prosesi ile yeni malzeme üretmişlerdir. PLA polimerinin T_g ve T_{cc} sıcaklıkları, sırasıyla 63,0 ve 117,3°C, MCSO katkılı malzemelerde 61,7 ila 61,1 °C arasında, MLO katkılı malzemelerde 61,7 ila 60,6 °C olarak elde etmişlerdir. Her iki yağ katkılı malzemelerin T_{cc} ve T_m sıcaklıkları PLA polimerinkinden daha düşük çıkmıştır. Yağlar polimer zincirlerinin hareketliliğini kolaylaştırdığı için T_g ve T_{cc} değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu durum malzemelerin enjeksiyonda basılabilirliğini arttırmaktadır. Her iki yağın X_c değerleri PLA polimerinkine göre daha yüksektir. MCSO'lu malzemelerde sürekli bir artış mevcut iken, MLO'lu malzemelerde en yüksek değer %5 katkılı olan malzemeye aittir [51]. MOO ve MSO katkılı PLA malzemelerinde benzer düşüşler gözlenmiştir. Kullanılan dört yağda da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Perez-Nakai ve diğ. yapmış oldukları çalışmada, ağırlıkça %2,5 ila 10 oranlarında MBNO ve MHO yağları ile PLA matriksli malzemeler üretmişlerdir. DSC analiz sonuçlarına göre, her iki grup malzemenin T_g ve T_{cc} değerleri çalışmamızdaki sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. Bu düşüşün sebebi, plastikleştirici olarak kullanılan yağların PLA zincirlerinin hareketliliğini arttırmasıdır. T_m değerleri 149 ila 153°C arasında değişmiştir [99].

Carbonell-Verdu ve diğ. yapmış oldukları çalışmada, PLA/PBAT içerisine ağırlıkça %1 ve 7,5 oranlarında ECSO ve MCSO yağlarını ve ticari olarak satılan Joncryn® ADR-4368 plastikleştiriciyi katarak malzeme üretmişlerdir. PLA/PBAT'nın T_g sıcaklığına göre T_g sıcaklıklarında düşüş incelenirken, T_m sıcaklıklarında ise 149,09 ve 150,34 °C arasında değişim incelenmiştir. Bitkisel yağdan üretilen plastikleştiriciler ikili işleve sahiptir: bir yandan reaksiyon nedeniyle zincir uzamasını teşvik ederlerken hem PLA hem de PBAT polyesterlerinde hidroksil terminal gruplarına sahip epoksit halkaları veya maleik anhidrit grupları arasında zincir uzaması yapabilmektedirler. Öte yandan, hem PLA hem de PBAT polimerik zincirleri ile reaksiyona girebildikleri ve iki karışmaz (veya düşük karışabilirlik) polimer arasında bir köprü görevi görebildikleri için uyumluluğa katkıda bulunmaktadır. ECSO yağ katkılı malzemelerin T_g değerlerinde, MCSO yağ katkılı malzemelerinkine göre daha büyük oranlarda düşüşler gözlenmiştir [112]. ESBO katkılı PLA malzemelerin T_g değerleri 51,6 °C'e MOO katkılı PLA malzemelerde 53,8 °C'e ve MSO katkılı PLA malzemelerde 57 °C'e kadar düşmüştür. Carbonell-Verdu ve diğ. yapmış olduğu çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bitkisel yağ türevleri trigliserit yapısı ile serbest hacim artışı sağlamakta ve bu durum zincir hareketliliği üzerinde olumlu bir etkiye sebep olarak T_g düşüşüne neden olmaktadır.



Şekil 3.62: ES dolgulu PLA kompozitlerinin DSC termogramları

Tablo 3.44'te ham PLA, EPLA ve ES dolgulukompozitlerin T_g , ΔH_{cc} , T_{cc} , ΔH_m , T_m ve X_c değerleri verilmiştir. Grafikselsel gösterimleri ise Şekil 3.62'de verilmiştir. P1ES, P3ES, P5ES, P7ES ve P10ES malzemelerinin T_g sıcaklıkları sırasıyla 58,5, 58,7, 59,5, 58,7 ve 58,4°C; ΔH_{cc} değerleri 29,7, 25,8, 25,2, 26,1 ve 26,8 J/g; T_{cc} sıcaklıkları 99,7, 100,2, 98,6, 101,0 ve 99,8°C; ΔH_m değerleri 45,5, 43,8, 44,0, 41,0 ve 42,4 J/g; T_m sıcaklıkları 167,7, 167,9, 168,3, 167,9 ve 167,4°C; X_c değerleri 17,1, 19,8, 21,2, 17,1 ve 18,4 olarak bulunmuştur. Benzer sonuçlar, Rahem ve diğ. yapmış oldukları çalışmada, PLA içerisine ağırlıkça %1-2 ve 3 oranlarında hamam lifi (LF) katarak ürettikleri malzemelerin deneysel sonuçlarında da elde edilmiş, T_g ve T_m sıcaklıklarında 1-2 °C düşüş, X_c değerlerinde ise artış gözlenmiştir. Bu artışın sebebi olarak, doğal liflerin PLA zincirleri üzerinde çekirdekleştirici etkisinin olması gösterilmektedir. İlave olarak polimer zincirleri arasına giren doğal lifler, toplam hacimde genişlemeye sebep olmaktadır [108].

Tablo 3.44: ES dolgulu PLA kompozitlerinin DSC analiz sonuçları

	T_g (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)
PLA	59,5	19,6	126,7	22,4	167,6	3,1
EPLA	59,7	28,6	98,8	46,0	168,2	18,6
P1ES	58,5	29,7	99,7	45,5	167,7	17,1
P3ES	58,7	25,8	100,2	43,8	167,9	19,8
P5ES	59,5	25,2	98,6	44,0	168,3	21,2
P7ES	58,7	26,1	101,0	41,0	167,9	17,1
P10ES	58,4	26,8	99,8	42,4	167,4	18,4

Başka benzer sonuçlar da Lee ve diğ. yapmış oldukları çalışmada, PLA matrisi içerisine % 10 ila 40 oranında WF katılması ile ortaya çıkmıştır. T_g , T_m ve T_{cc} sıcaklıklarında küçük değişimler gözlemlenmiştir. ΔH_m değerlerinde ise en büyük düşüş %40 WF katılı malzemesinde olmuştur [113].

PLAg-MAH ve silan katılı PEO kompozitlerinin T_g , ΔH_{cc} , T_{cc} , ΔH_m , T_m ve X_c değerleri Tablo 3.45'te verilmiştir. DSC eğrileri Şekil 3.63-Şekil 3.64'da

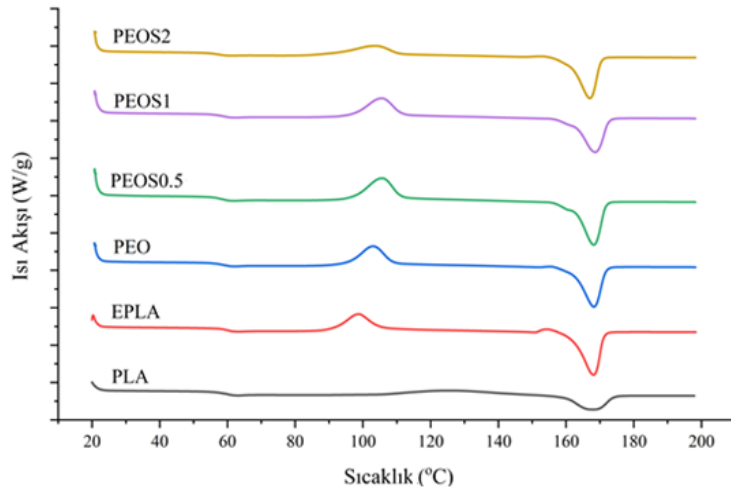
gösterilmiştir. PEO, PEO0.5, PEO1, PEO2, PEOS0.5, PEOS1 ve PEOS2 malzemelerin sırasıyla T_g sıcaklıkları 58,4, 57,2, 56,9, 57,8, 57,9, 57,8 ve 56,4°C; ΔH_{cc} değerleri 27,1, 27,0, 24,0, 26,2, 29,2, 24,6 ve 23,1 J/g; T_{cc} sıcaklıkları 102,9, 102,6, 102,8, 107,7, 105,6, 104,2 ve 104,1°C; ΔH_m değerleri 41,4, 45,2, 45,8, 41,3, 45,3, 37,8 ve 41,9 J/g; T_m sıcaklıkları 168,3, 166,6, 166,8, 168,5, 168,2, 168,0 ve 167,1°C, X_c değerleri 16,7, 21,4, 25,8, 18,0, 18,9, 15,8, ve 22,5 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 3.45: PLAG-MAH ve Silan katkılı PEO kompozitlerinin DSC analiz sonuçları

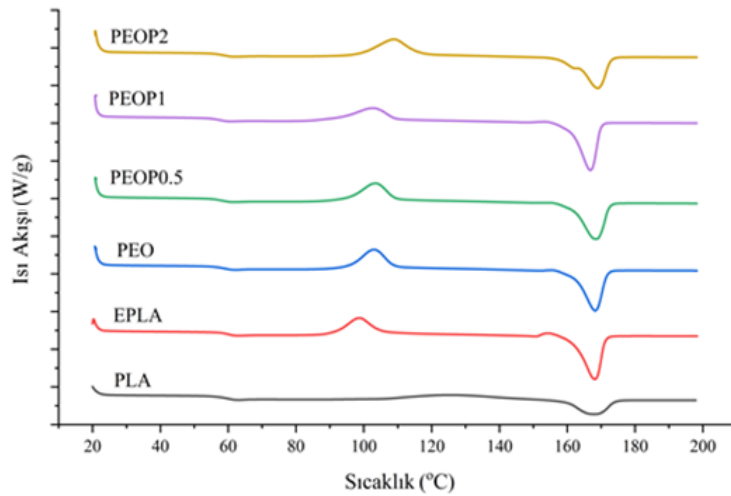
	T_g (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)
PLA	59,5	19,6	126,7	22,4	167,6	3,1
EPLA	59,7	28,6	98,8	46,0	168,2	18,6
PEO	58,4	27,1	102,9	41,4	168,3	16,7
PEOP0.5	57,2	27,0	102,6	45,2	166,6	21,4
PEOP1	56,9	24,0	102,8	45,8	166,8	25,8
PEOP2	57,8	26,2	107,7	41,3	168,5	18,0
PEOS0.5	57,9	29,2	105,6	45,3	168,2	18,9
PEOS1	57,8	24,6	104,2	37,8	168,0	15,8
PEOS2	56,4	23,1	104,1	41,9	167,1	22,5

PEO kompozit malzemesinin T_g ve T_m sıcaklıkları P7.5MOO malzemesine göre, sırasıyla 1 ila 4°C artmıştır. T_{cc} sıcaklıklarında 0,4°C azalış gözlenmiştir. Benzer çalışmayı Carbonell-Verdu ve diğ. [114] yapmış oldukları çalışmada ağırlıkça %7,5 MCSO yağı ve %15 pamuk tohumu tozunu PLA içerisine katarak yeni malzemeler üretmişlerdir. Yağ katkılı malzemelerin hem T_g hem de T_m sıcaklıkları düşerken, T_{cc} sıcaklıklarında 2,3°C'lik artış olduğu belirlenmiştir. Bu değişimlerin MCSO yağının MAH grubundaki –OH gruplarının hem PLA terminal uçlardaki –OH grupları ile hem de doğal lifteki –OH gruplarıyla tepkimeye girmesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. PEO kompozitin içerisine PLAG-MAH eklenmesi ile T_g , T_{cc} sıcaklıklarında küçük düşüşler gözlemlenirken, T_m sıcaklığında önce düşüş, sonra artış gözlenmiştir. Yu ve diğ. [115] ve Detyothin ve diğ. [116] yapmış oldukları

çalışmalarda, bu düşüşlerin nedeni PLAG-MAH eklenmesi ile PLA zincir hareketinin artması olarak açıklanmıştır. PEO kompozitin içerisine silan eklenmesi sonucunda T_g , T_{cc} ve T_m sıcaklıklarında 3°C 'e kadar düşüşler gözlemlenmiştir. Literatür taramasında, silan ile yüzey işleme yapılmış doğal lif katkılı PLA kompozitlerinde T_g , T_{cc} ve T_m değerlerinde artışlar rapor edilmiştir. Bu artışların doğal lif ile PLA polimeri arasındaki arayüzey etkileşiminin bir sonucu olduğu belirtilmiştir [117,118]. PEOS malzemelerde bu değerlerin aksi sonuçlar vermesi, seçilen üretim metodunun farklı olması veya MOO ile silanın kendi aralarında reaksiyona girmesi ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir.



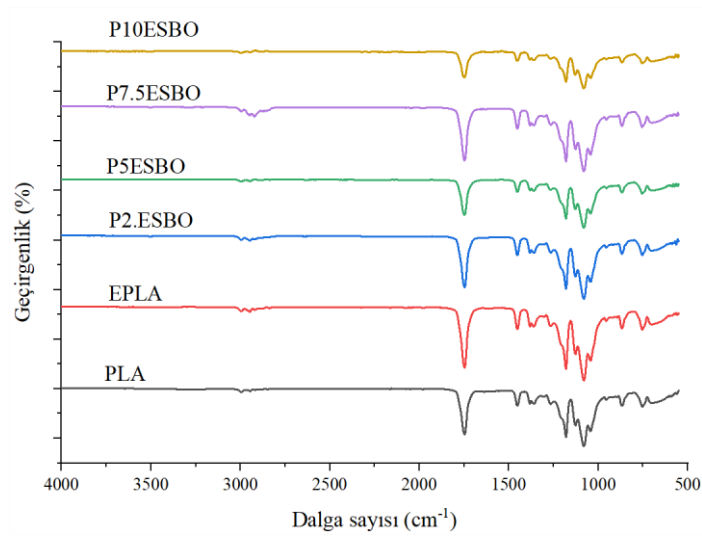
Şekil 3.63: Silan katkılı PEO kompozitlerinin DSC termogramları



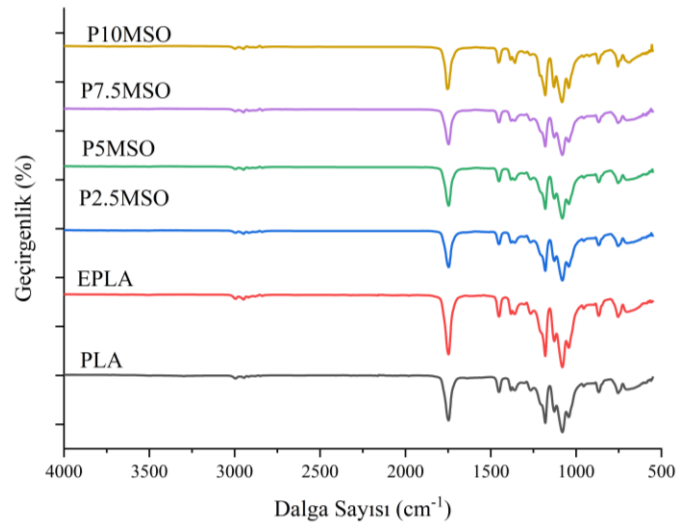
Şekil 3.64: PLAG-MAH katkılı PEO kompozitlerinin DSC termogramları

3.4.8 FTIR Analizi

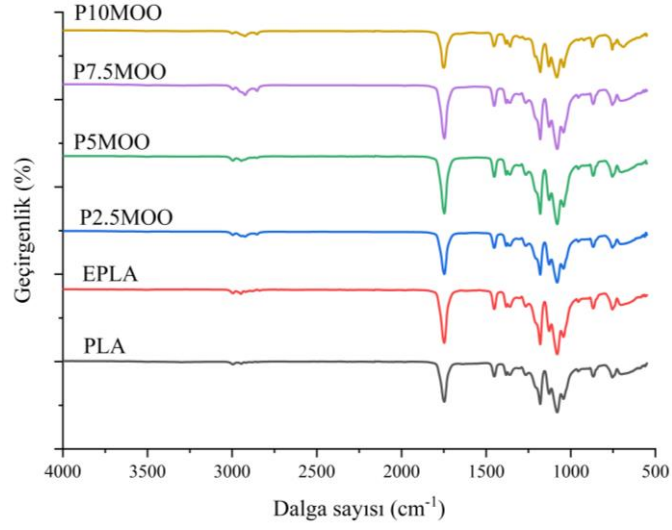
Modifiye edilmiş bitkisel yağ katkılı malzemelerin FTIR spektrumları Şekil 3.65-3.67’de verilmiştir. Malzemelerin FTIR spektrumlarının benzer olduğu gözlenmiştir. Şekil 3.1’deki ESBO, MOO ve MSO yağların belirgin olan piklerinin PLA ile karışım yapıldığında kaybolduğu görülmektedir. ESBO yağındaki 822 cm^{-1} oksiran halkası piki [35,90,119] ve MOO ve MSO yağlarında ise 1861 ve 1781 cm^{-1} pikleri MBY katkılı PLA malzemelerde kaybolmuştur. Bu kaybolan pikler, PLA ile modifiye edilmiş yağlar arasında kimyasal etkileşim olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.65: ESBO katkılı PLA malzemelerin FTIR spektrumları

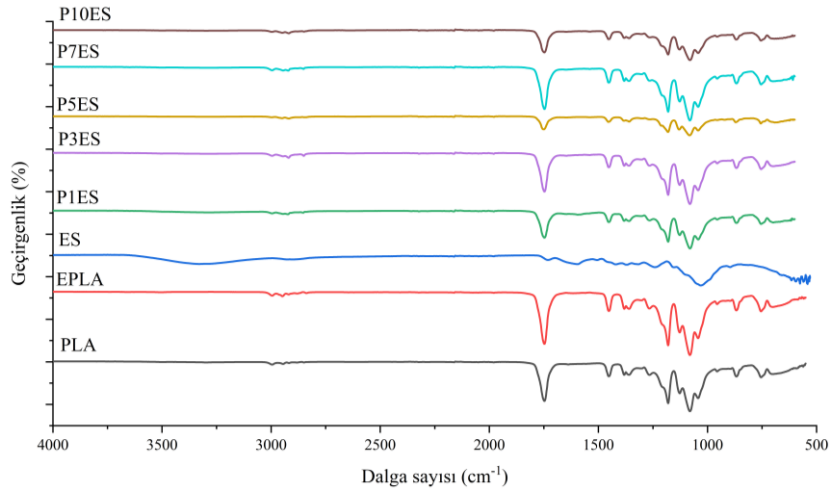


Şekil 3.66: MSO katkılı PLA malzemelerin FTIR spektrumları



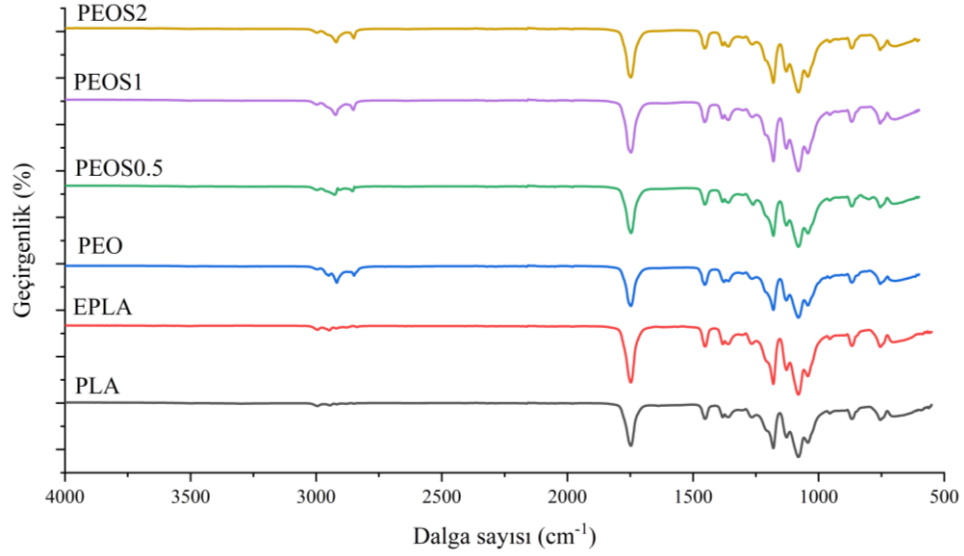
Şekil 3.67: MOO katkılı PLA malzemelerin FTIR spektrumları

ES ve ES dolgulu PLA kompozitlerin FTIR spektrumları Şekil 3.68’de verilmiştir. PLA içine ES eklendikçe, ES spektrumundaki çoğu bandlar kaybolmuştur. Benzer FTIR spektrumları Ejaz ve diğ. [120] yapmış oldukları çalışmada da görülmektedir. PLA içerisine katılan ES miktarı arttıkça 3331 cm^{-1} ’deki $-\text{OH}$ bandında artış gözlenmiştir. Geri kalan pikler, modifiye edilmiş bitkisel yağ katkılı kompozitler ile benzer çıkmıştır.

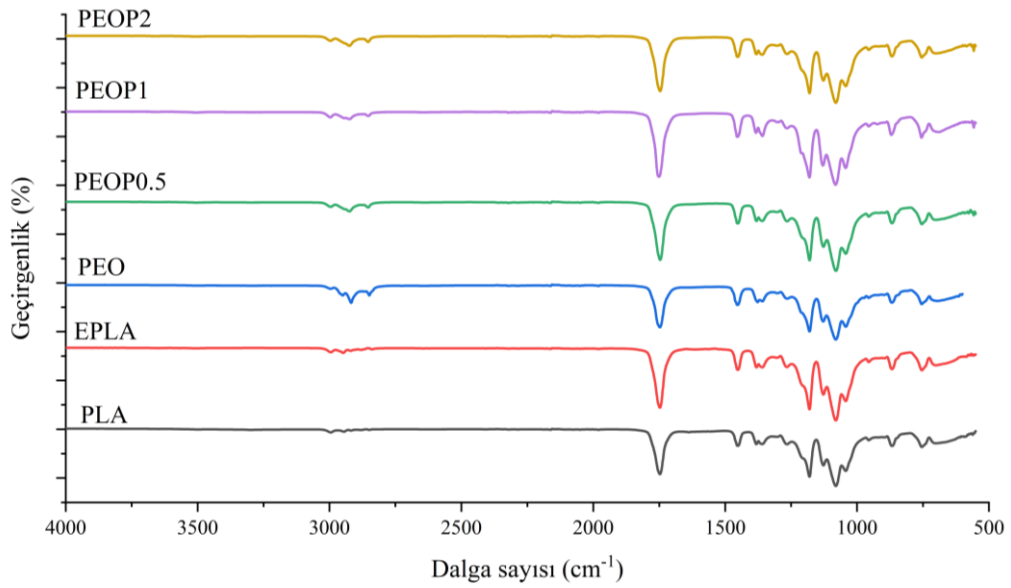


Şekil 3.68: ES dolgulu PLA kompozitlerin FTIR spektrumları

Şekil 3.69-Şekil 3.70'deki ağırlıkça %7,5 MOO ve %1 ES katkıli PEO kompozitinin FTIR spektrumu da PLA ve EPLA spektrumları ile benzer çıkmıştır. Silan ve PLAG-MAH eklenmesi FTIR spektrumunda önemli bir değişime sebep olmamıştır. Bunun sebebinin, (3-Glisidiloksipropil)trimetoksisilan ve PLAG-MAH'ın reçete içinde az kullanılmasının olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.69: Silan katkıli PEO kompozitlerin FTIR spektrumları



Şekil 3.70: PLAG-MAH katkıli PEO kompozitlerin FTIR spektrumları

3.4.9 Su Absorbsiyon Testi

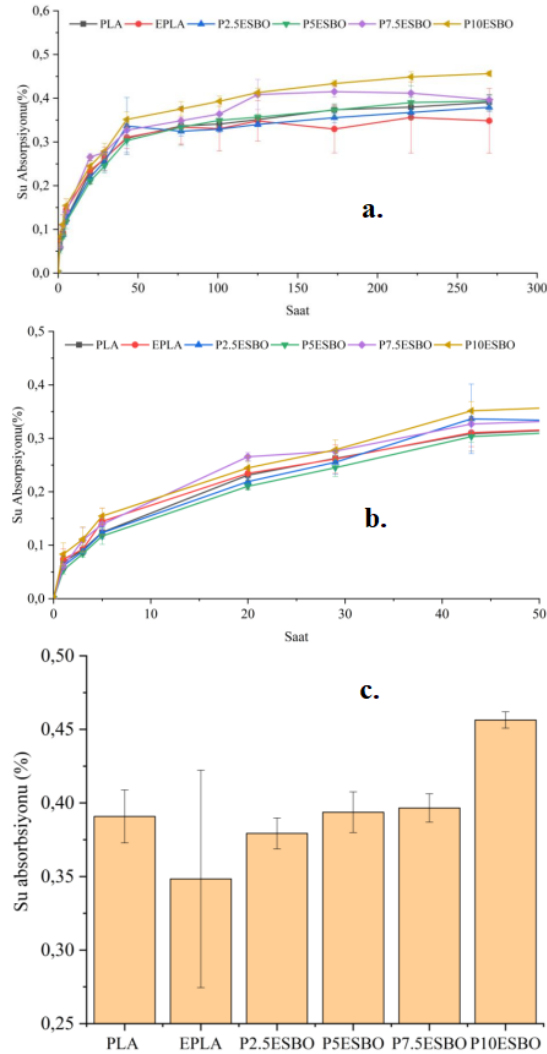
MBY katkılı PLA malzemelerinin su emme grafikleri Şekil 3.71-Şekil 3.73'de verilmiştir. Şekil 3.71b, Şekil 3.72b ve Şekil 3.73b'de görüldüğü gibi ilk 50 saatte hızlı bir su emme gözlenmiştir. 50-270 saat arasındaki su emme değerleri %0,4-0,5 arasında bulunmuştur. Şekil 3.73c'deki 270. saatteki su emme değerlerine bakıldığında, EPLA'nın su emme değerinin PLA'nın değerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Badia ve diğ. [121] yapmış oldukları çalışmada, çoklu ekstrüder edilmiş PLA polimerine üç farklı sıcaklıkta su emme testi yapmışlardır. Her sıcaklıkta ekstrüzyon sayısı artıka su emme davranışında azalma gerçekleştiği raporlanmıştır. Bu durumun ekstrüzyon sonrası PLA polimerinin kristal yapısının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [122]. MBY eklenmesi, su emme değerlerinde artışlara neden olmuştur. 5 ila 10 oranındaki yağ eklenidiğinde PLA polimer zincirlerinin su emme kabiliyeti artmıştır. Bunun sebebi olarak, MBY yağlarının plastikleştirici etkisinin PLA zincirlerinin ekstrüzyon esnasında oluşan olumsuz etkileri azaltması gösterilebilmektedir. MBY eklenmesi, PLA polimer zincirlerinin hareketini arttırması [123] ve yapıda hidrojen bağı yapabilme kabiliyetini artmasından dolayı, su emme değerleri düşünülmektedir.

ES dolgulu PLA kompozitlerin su emme grafikleri Şekil 3.74'da verilmiştir. 270 saate kadar gerçekleştirilen ölçümlerde ES dolgulu PLA kompozitinin sürekli olarak su emmesinde artış gözlenmiştir. Doğal lifleri yapısında bulunan selüloz, hemi-selüloz ve ligninin su emme kabiliyetinin yüksek olmasından dolayı ES miktarı artıka, su emme değeri artmaktadır [66,124].

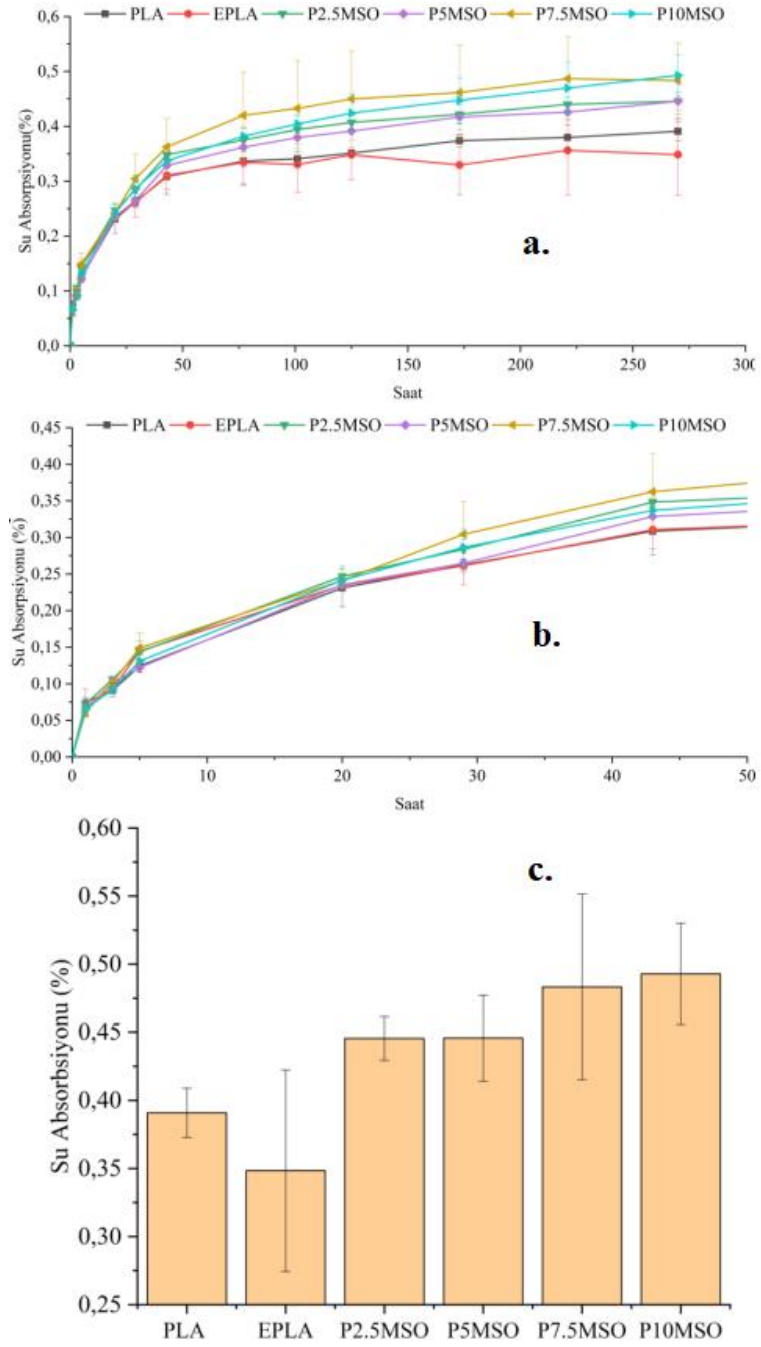
Silan katkılı PLA kompozitlerin su emme grafikleri Şekil 3.75'te verilmiştir. PLAG-MAH katkılı PLA kompozitlerin su emme grafikleri Şekil 3.76'da verilmiştir. Ağırlıkça %7,5 MOO ve %1 ES dolgulu PEO kompozitinin su emmesi hem PLA hem de P7.5MOO ve P1ES'inkine kıyasla önemli bir artış göstermiştir. Hem doğal lif ve hem de MOO eklenmesi sonucu plastikleştirici ve arayüzey etkileşiminin artmasından kaynaklı su emme değerinde bir artış olmuştur [63].

270 saate kadar yapılan ölçümlerde silan katkılı malzemelerin ağırlığında sürekli olarak bir artış gözlenmiştir. %2 silan ve PLAG-MAH katkılı malzemelerin su emme değerleri sırasıyla %1,31 ve %1,21 olarak bulunmuştur. Her iki malzemenin eklenmesi

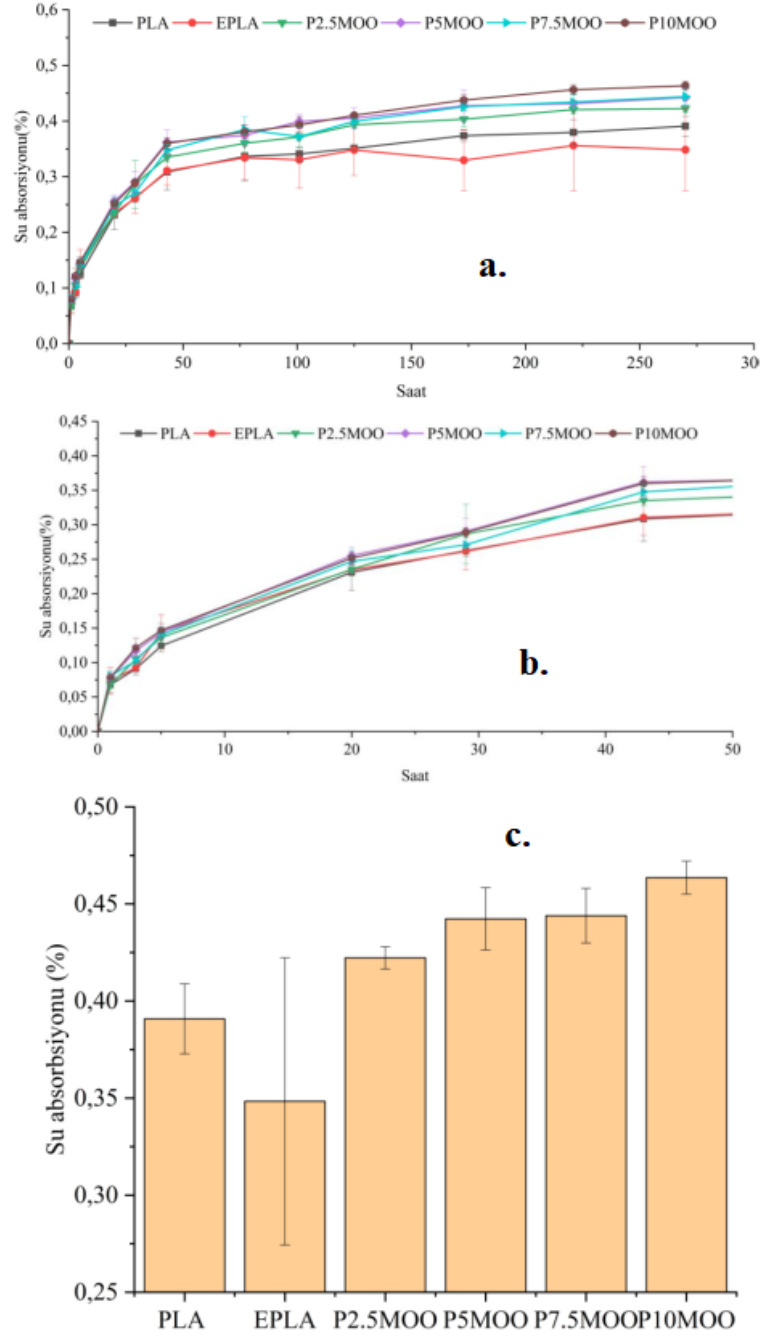
neticesinde su emme eğilimi artırmıştır. Literatür taramalarında, doğal lif ve MBY katkıli PLA [123], silanlı doğal lif katkıli PLA [125] ve PLAG-MAH katkıli doğal lif içeren PLA malzemeler [126] bulunmaktadır. Genel literatür taramasına göre, belirli bir miktara kadar PLAG-MAH ve silan kullanımları neticesinde PLA ile oluşan arayüzey etkileşimlerini artırmaktadır ve su emme değerinin azaldığı görülmektedir. Daha yüksek PLAG-MAH veya silan eklenmesinde arayüzey etkileşiminin bozulduğu belirtilmiştir. Silan ve PLAG-MAH katkıli malzemelerin içerisine MBY eklenen bir çalışma literatürde bulunamamıştır. Bu çalışmadaki su emme kabiliyetindeki artışın MOO eklenmesiyle PLA zincir hareketinin artmış olması ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir.



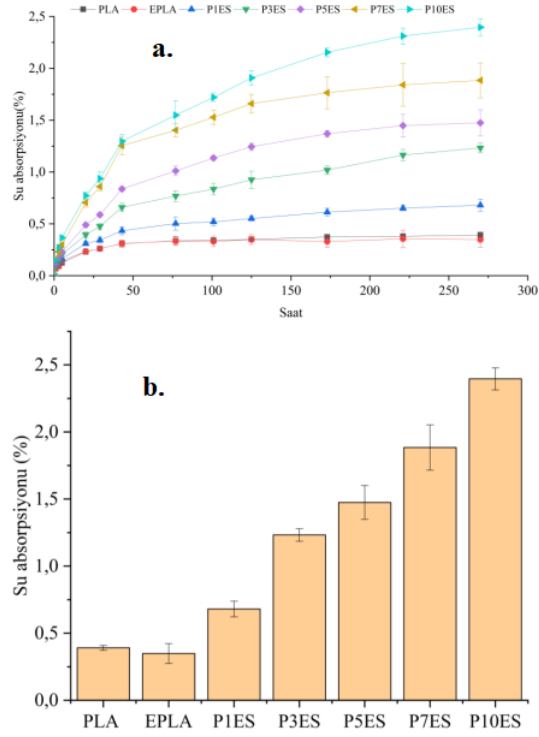
Şekil 3.71: ESBO katkıli PLA malzemelerin su absorpsiyon grafikleri



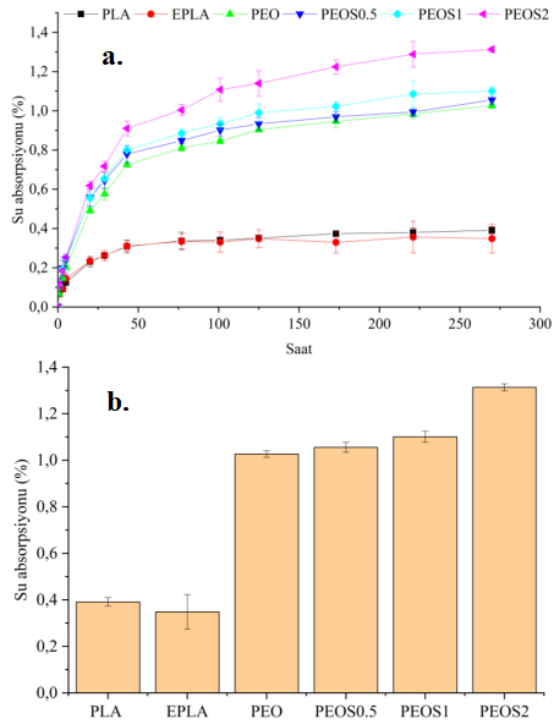
Şekil 3.72: MSO katkılı PLA malzemelerin su absorpsiyon grafikleri



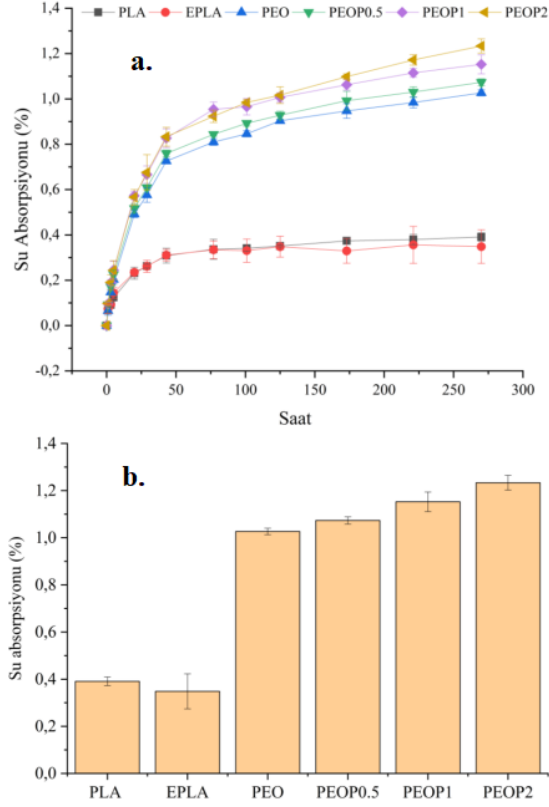
Şekil 3.73: MOO katkıli PLA malzemelerin su absorpsiyon grafikleri



Şekil 3.74: ES dolgulu PLA kompozitlerin su absorpsiyon grafikleri



Şekil 3.75: Silan katkılı PEO kompozitlerin su absorpsiyon grafikleri



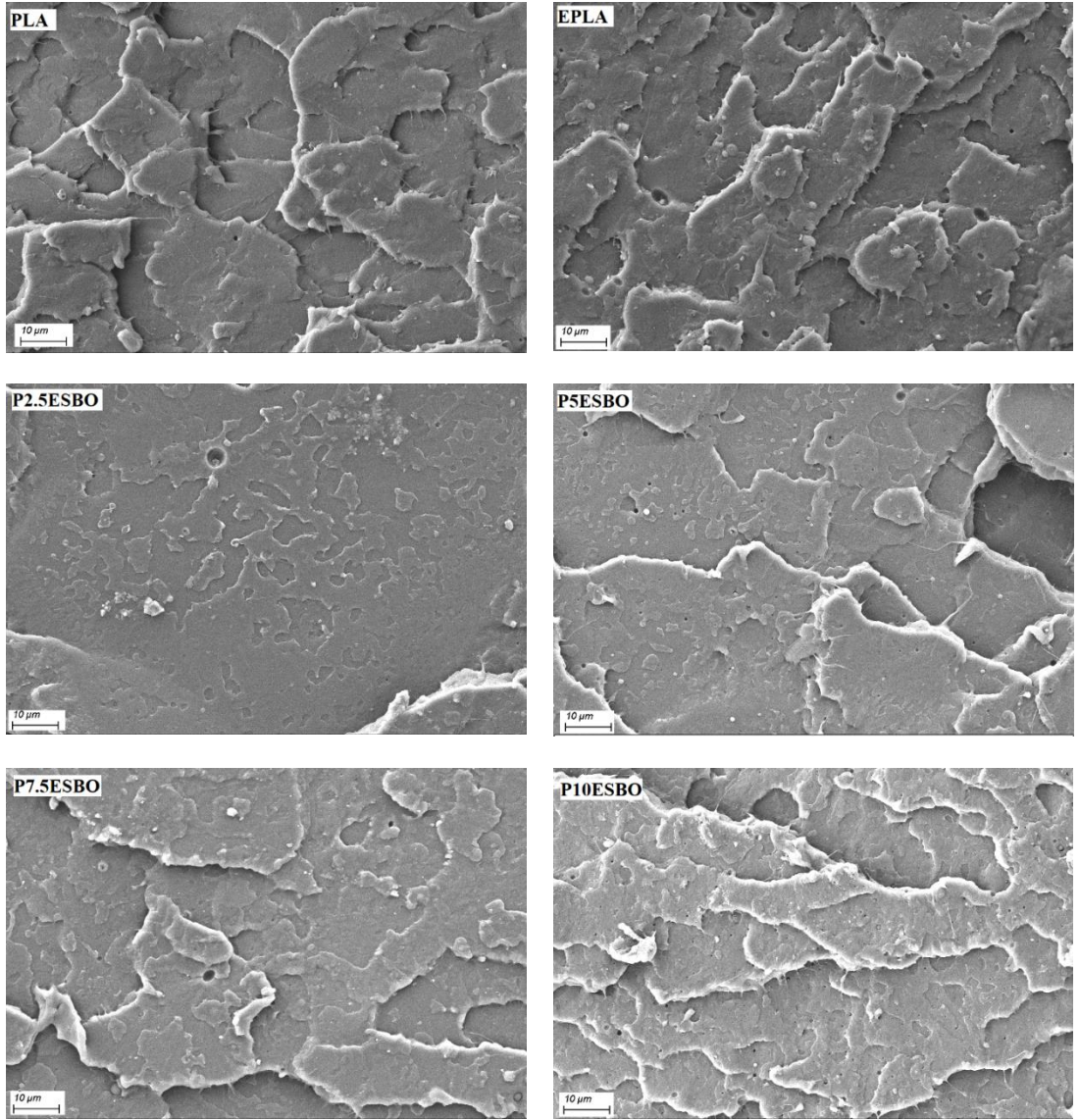
Şekil 3.76: PLAG-MAH katkılı PEO kompozitlerin su absorpsiyon grafikleri

3.4.10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

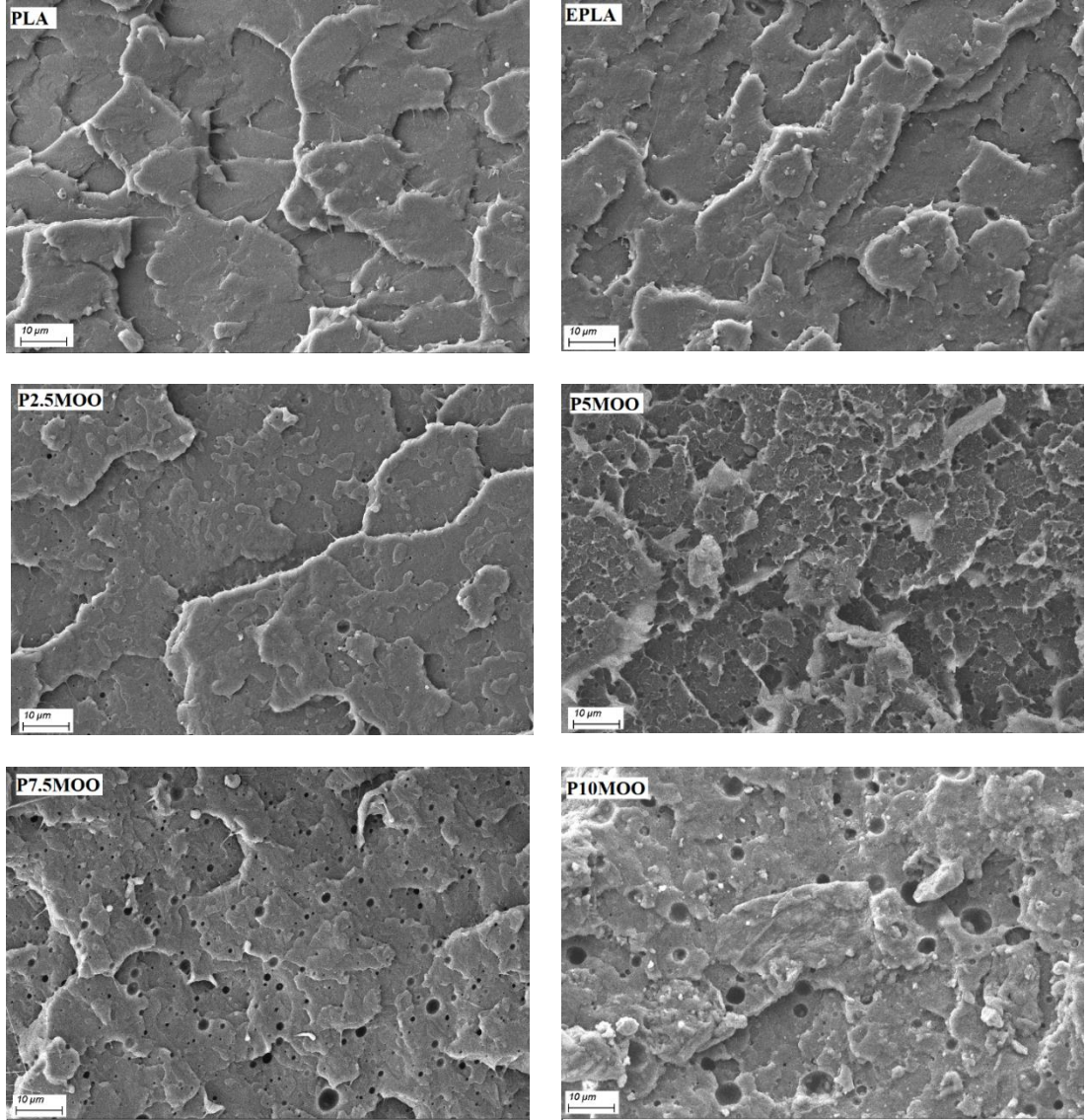
Şekil 3.77-Şekil 3.79'te PLA, EPLA ve modifiye edilmiş bitkisel yağ eklenmiş PLA malzemelerin çekme testi sonrasında kopma yüzeylerinin 1000 büyütmedeki görüntüleri taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiştir.

SEM görüntüleri incelendiğinde EPLA'nın yüzey görüntüsünün PLA'nın yüzey görüntüsüne göre daha pürüzlü olduğu ifade edilebilmektedir. Bu pürüzlü yüzey ekstrüzyon esnasındaki sıcaklıktan kaynaklanmaktadır. PLA polimerinin kristalinitesinin artması, T_g sıcaklığının değişimine ve polimer zincirlerinin hidrolizine bağlanmaktadır [127]. Özellikle %5 ve üzeri katkılı MBY katkılı malzemelerin kırılma yüzeyleri PLA malzemesinin yüzeyine göre daha pürüzlü bir kırılma göstermiştir. [34,90]. PLA içine modifiye edilmiş bitkisel yağ eklendiğinde, malzemenin kırılma yüzeyinin pürüzlülüğü artmıştır. Bu da malzemenin daha çok plastik deformasyona uğradığını göstermektedir. Pürüzlü bir yüzeyde plastik deformasyona bağlı

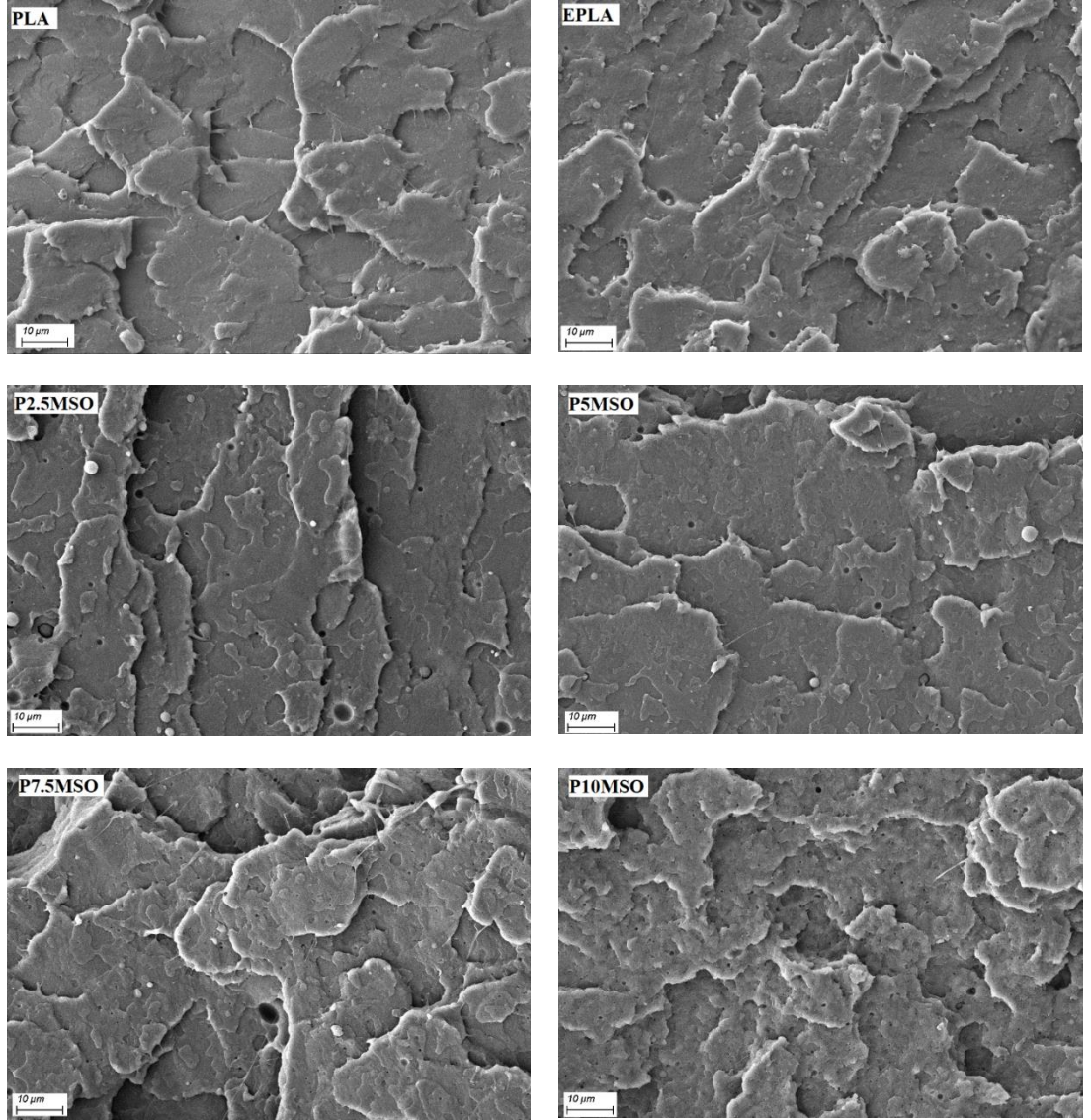
filamentlerin ve boşlukların varlığı (muhtemelen baz polimer ve fazla plastikleştirici arasındaki faz ayrımı nedeniyle) ile karakterize edilen sünek bir malzemenin tipik kırılma yüzeyini göstermiştir. Belli bir miktardaki plastikleştiriciden sonra PLA'nın plastikleştirici ile doyduğu ve faz ayrımının gerçekleştiği görülmektedir. Fazla plastikleştirici, küresel şekiller şeklinde görünmekte ve bu da (esas olarak sünek özelliklerde) genel mekanik özellikler üzerinde olumsuz bir etkiye neden olmaktadır [128].



Şekil 3.77: ESBO katkılı PLA malzemelerin SEM görüntüleri (1000x)

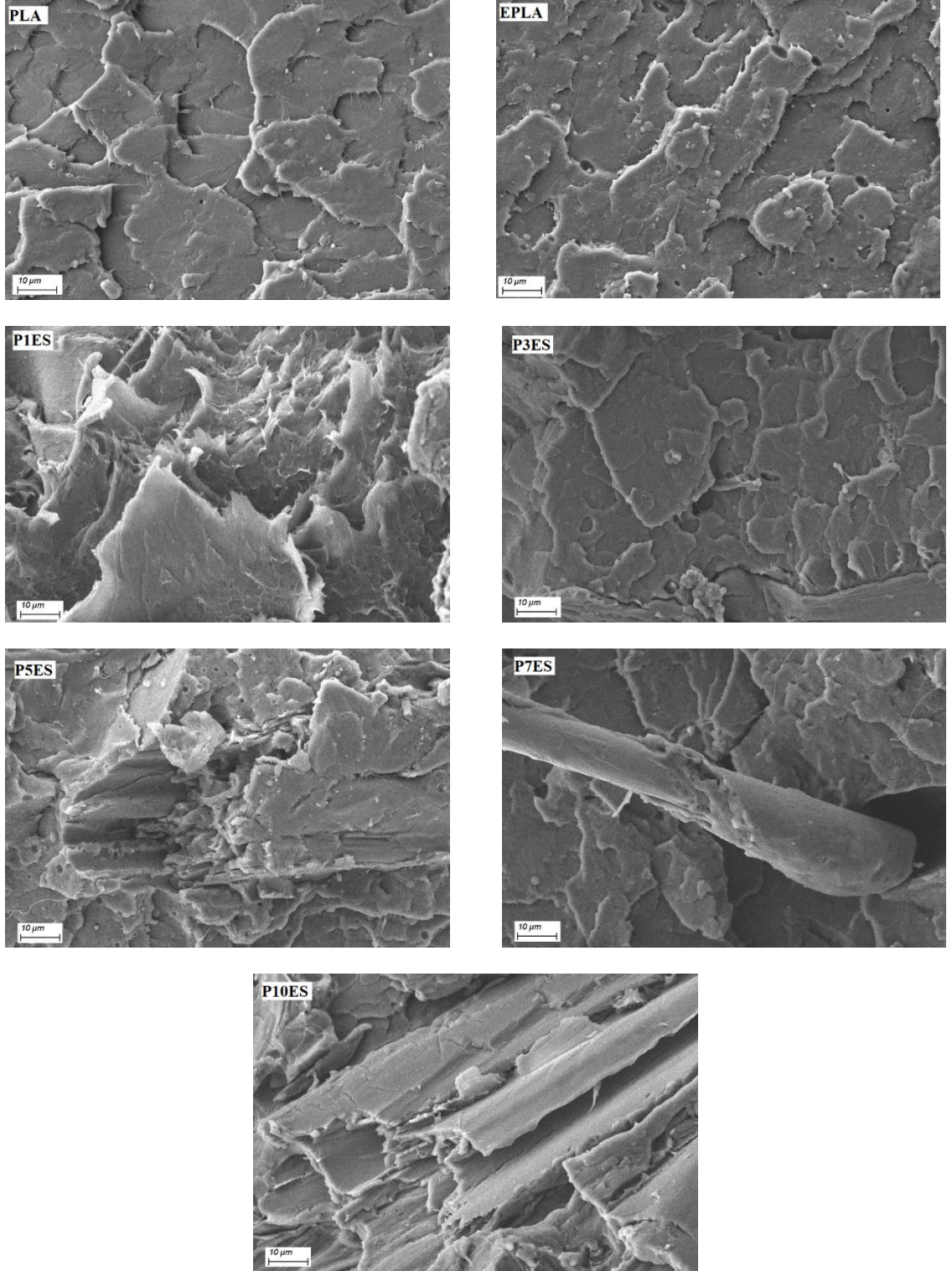


Şekil 3.78: MOO katkılı PLA malzemelerin SEM görüntüleri (1000x)

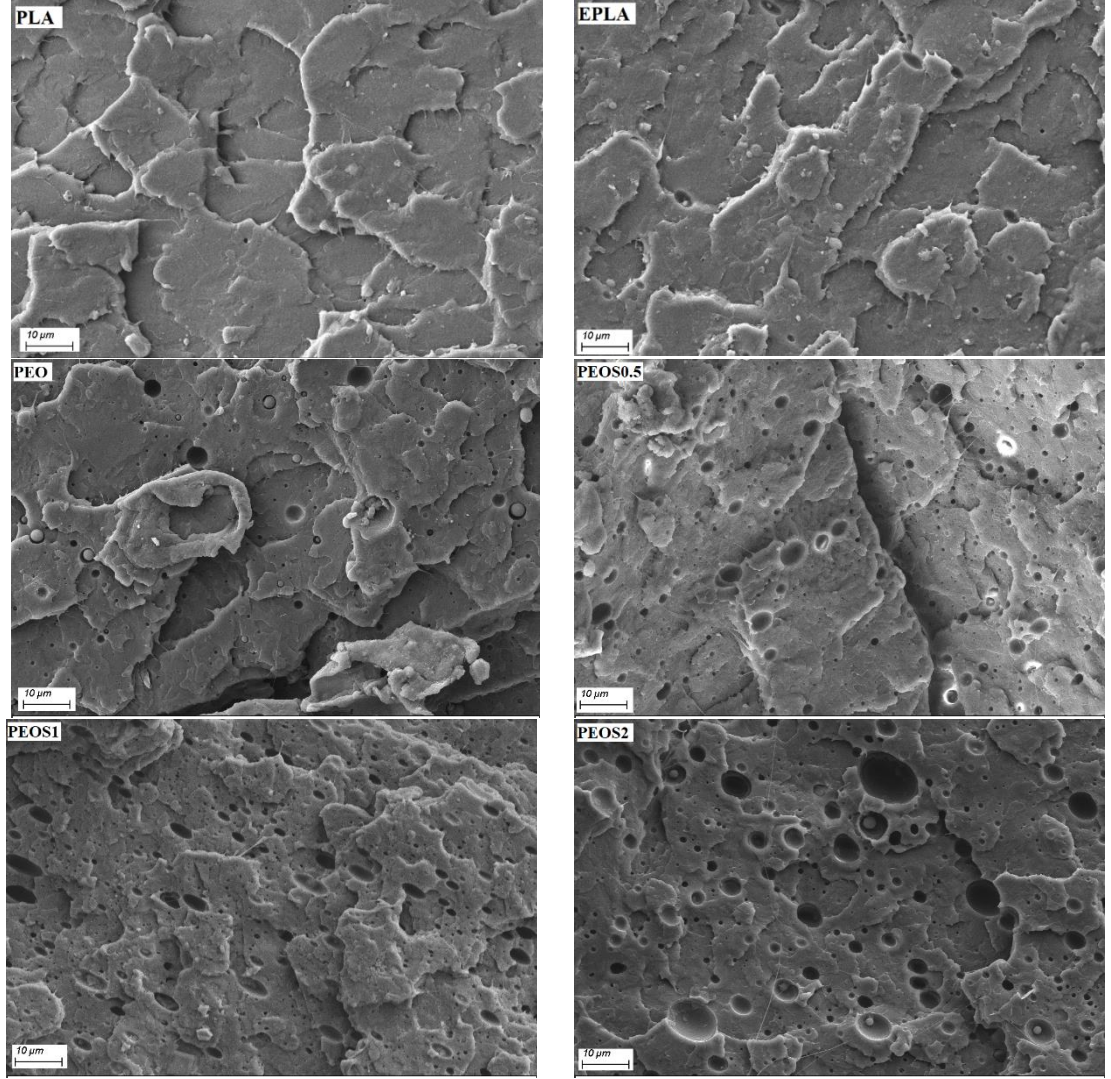


Şekil 3.79: MSO katkılı PLA malzemelerin SEM görüntüleri (1000x)

Şekil 3.80’de ES dolgulu PLA kompozitlerin çekme numunelerinin kopma yüzeylerinin görüntüleri verilmiştir.. % 1 ve 3’lük kompozitlerde doğal lifler net görülmemesine rağmen, %5 ve 10’luk kompozitlerde doğal lifler net görülmeye başlanmıştır. Çekme test sonuçları incelendiğinde özellikle %5 ES dolgulu PLA malzemelerin TS değerinin düşüş gözlenmiştir. Bunun sebepleri olarak PLA matriste boşlukların gözlenmesi, ES dolgu malzemesi ve PLA matris arasındaki arayüzey yapışmasının zayıf olması ve gerilimin matristen dolgu malzemelerine verimli bir şekilde aktarılamaması gösterilebilir.

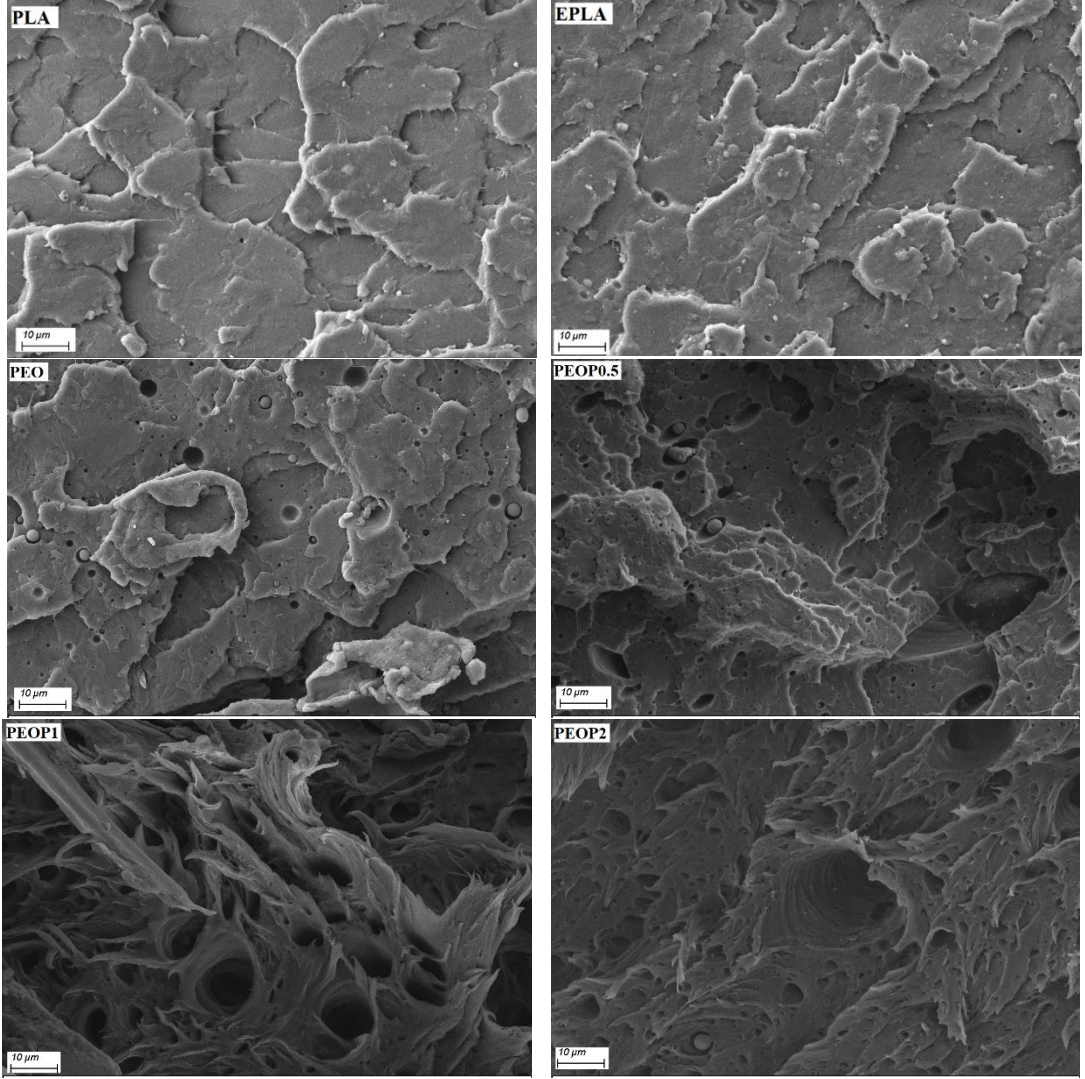


Şekil 3.80: ES dolgulu PLA kompozitlerin SEM görüntüleri (1000x)



Şekil 3.81: Silan katkılı PEO kompozitlerin SEM görüntüleri (1000x)

Şekil 3.81 ve Şekil 3.82’de PLA, EPLA, silan ve PLAG-MAH eklenmiş PEO kompozitlerin çekme numunelerinin kopma yüzeylerinin görüntüleri verilmiştir. PEO malzemesinin kopma yüzeyi, PLA’nın kopma yüzeyine göre daha pürüzlü bir yüzeye sahiptir. %1 ES dolgulu PLA’nın SEM görüntülerinde lif veya dolgu görüntüsü görülmemektedir. Silan eklendikçe kopma yüzeylerinde yağ küreciklerinin oluştuğu görülebilir. Bu küreciklerin büyüklüğü ve sayısının artması silan katkılı malzemelerin mekanik özelliklerindeki düşüşü desteklemektedir. Şekil 3.82’de PLAG-MAH eklenmesi ile kompozit kopma yüzeyinin aşırı pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. PLAG-MAH eklendikçe kompozit daha sünek kopma göstermektedir.



Şekil 3.82: PLAG-MAH katkılı PEO kompozitlerin SEM görüntüleri(1000x)

Bölüm 4

Sonuçlar

Bu doktora tez çalışmasında PLA polimerinin kırılma dayanıklılığını azaltmak ve maliyetini düşürmek hedeflenmiştir. PLA'nın kırılma dayanıklılığını azaltmak için MVO'ların plastikleştirici özelliği ve maliyeti düşürmek içinde ES lifinin dolgu özelliği kullanılmaktadır. Ara yüzey etkileşiminin artırılması için PLAG-MAH ve silan eklenmiştir. Bu amaçla üç basamaklı bir yol izlenmiştir. Birincisi ticari olarak satılan ESBO yağı ve MAH ile modifiye edilen sabun yapmak için kullanılan OO ve SO yağları ağırlıkça belli oranlarda PLA polimeri içerisine eklenerek ÇVE prosesi ile kompozit üretimi yapılmıştır. İkincisi maliyeti düşürmek amacıyla belli oranlarda ES lifi ile PLA polimerine katılmıştır. Son olarak, ilk iki basamaktaki kompozitlerin kimyasal, yapısal, fiziksel ve morfolojik özelliklerine bakılarak en iyi yağ ve ES oranı belirlenmiştir. Bu oranlar kullanılarak ve %0,5-1-2 PLAG-MAH ve silan eklenilerek, ÇVE yardımıyla yeni kompozitler üretilmiştir ve bu kompozitlerin kimyasal, yapısal, fiziksel ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

MVO katkılı kompozitlerde MVO yağ miktarları arttıkça, kompozitlerin yoğunluk değerlerinde düşüş gözlenmiştir. En düşük yoğunluk değeri %10 MOO katkılı malzemede elde edilmiştir. ES dolgulu kompozitlerde yoğunluk değerinde küçük bir artış gözlenmiştir. %7,5 MOO ve %1 ES dolgulu PLA kompozitin değeri $1,235\text{g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür. Hem PLA-gMAH, hem de silan eklenmesi ile yoğunluk değerlerinde düşüş gözlenmiştir.

EPLA'nın MVR değeri PLA'nın değerinden daha yüksektir. Tüm MVO katkılı kompozitlerin MVR değerleri EPLA daha büyüktür. MVO kompozitlerde %5 orana kadar bir artış gözlenirken %5 ve %10 katkılı MOO kompozitlerde en yüksek MVR değeri tespit edilmiştir. ES dolgulu malzemelerin MVR değerleri PLA polimerine göre daha yüksektir. Silan katkılı PEO kompozitlerinde erime akış hızı silan ve %1'e kadar PLAG-MAH eklenmesi ile artmıştır.

Çekme testinin sonuçlarına bakıldığında, TS değerlerinin PLA için 66,51 MPa ve EPLA için 48,05 MPa, EB değerleri sırasıyla %3,82 ve %2,64 olarak bulunmuş ve TM değerlerinde bir miktar artış olmuştur. P7.5ESBO katkılı malzeme 58,93 MPa ile en yüksek TS değerine sahiptir. ESBO yağının PLA polimeri üzerinde plastikleştirici etkisiyle ekstrüzyon esnasında oluşan bozunmaların azaltıldığı söylenebilmektedir. MSO ve MOO katkılı malzemelerin içinden en yüksek TS değerine sahip P5MSO ve P7.5MOO malzemeleridir. ES dolgulu malzemelerde ES yüzdesi arttıkça, TS değerlerinde düşüş, TM değerlerinde artış gözlenmiştir. ES dolgulu malzemenin içerisine MOO eklenmesi PLA polimer zincirlerinin hareketini arttırmaktadır. Fakat silan ve PLAG-MAH eklendiğinde malzemelerin mekanik değerlerinde azalmalar gözlenmiştir. Bu da ara yüzey etkileşimi için kullanılan silan ve PLAG- MAH'in uygun olmadığını göstermektedir.

Izod darbe test sonuçları incelendiğinde, PLA ve EPLA sonuçları sırasıyla 13,04 ve 12,90 kJ/m² olarak ölçülmüştür. MVO katkılı malzemelerin Izod darbe değerleri EPLA sonucuna göre daha yüksektir. MVO yağlarının eklenmesinin PLA polimerindeki plastikleştirici etkisiyle Izod değerleri artmaktadır. ES doğal lifinin eklenmesi ile Izod darbe değerlerinde düşüş gözlenirken PLAG-MAH eklenmesi ile CI darbe sonuçlarında artış tespit edilmiştir.

DMA analizinde malzemenin sıcaklığa bağlı viskoelastik özellikleri incelenmiştir. PLA ve EPLA malzemelerinin 40°C'deki E' ve E'' değerlerinde düşüş gözlenirken, T_G sıcaklığında bir miktar artış olmuştur. ESBO katkılı malzemelerindeki en büyük E' ve E'' değerleri P5 ESBO malzemesinde bulunmuştur. MOO ve MSO katkılı malzemelerde plastikleştirici etkisiyle PLA polimer zincirlerinin hareketinin artmasıyla E' ve E'' değerleri yağ miktarı arttıkça azalmıştır. ES dolgulu malzemelerde ise ES miktarı arttıkça E' değerinde artış gözlenmiştir. PEO malzemelerinde E' değerleri PLAG-MAH ve silan katkılı olanlar için birbirlerine yakın sonuçlar elde edilmiştir. %1 katkılı olan PLAG-MAH ve silan katkılı olanlar en düşük değere sahiptirler.

TGA analiz sonuçlarına bakıldığında, EPLA malzemesinin T_{mak} ve T_s değerleri MVO katkılı malzemelerinin T_{mak} ve T_s sıcaklık değerlerine göre yağ miktarı eklendikçe arttığı gözlenmiştir. ES dolgulu malzemelerde T_{mak} ve T_s değerlerinde, %1'lik ES katkısından sonra T_{mak} değerlerinde 25 °C ve T_s değerinde ise 15 °C civarında düşüş

gözlenmiştir. PEO malzemesinde EPLA malzemesine göre daha düşük T_{mak} sıcaklığı tespit edilmiştir. PLAG-MAH eklenmesi ile T_{mak} ve T_s sıcaklığında azalma gözlenmiştir. Silan eklenmesi ile T_{mak} değerinde azalma, T_s değerinde ise küçük değişimler belirlenmiştir.

Su absorpsiyon testlerinede göre, MVO yağlarının ve ES lifinin miktarı arttıkça su emilimi artmaktadır. En yüksek su absorpsiyon değerleri MVO katkı malzemeler içinde %0,492 değeriyle P10MSO ve ES katkıları içinde ise, %2,395 değeriyle P10ES malzemelerine aittir. PEO malzemesinin su absorpsiyon değeri %1,027 olarak bulunmuştur. Silan ve PLAG-MAH eklenmesi su emilimini arttırmıştır.

Kaynaklar

- [1] Kaya Aİ. Kompozit malzemeler ve özellikleri. Putech & Composite Poliüretan ve Kompozit Sanayi Dergisi 2016;29:38–45.
- [2] Lau K tak, Hung P yan, Zhu MH, Hui D. Properties of natural fibre composites for structural engineering applications. Composites Part B: Engineering 2018;136:222–33. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.10.038>.
- [3] Yaghoobi H, Fereidoon A. Preparation and characterization of short kenaf fiber-based biocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes. Composites Part B: Engineering 2019;162:314–22. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.015>.
- [4] Mohanty AK, Misra M, Drzal LT (Lawrence T. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Taylor & Francis; 2005.
- [5] Pilla S. Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications. vol. 81. John Wiley & Sons; 2011.
- [6] Muthuraj R, Lacoste C, Lacroix P, Bergeret A. Sustainable thermal insulation biocomposites from rice husk, wheat husk, wood fibers and textile waste fibers: Elaboration and performances evaluation. Industrial Crops and Products 2019;135:238–45. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.053>.
- [7] Essabir H, Raji M, Laaziz SA, Rodrique D, Bouhfid R, Quaiss A el kacem. Thermo-mechanical performances of polypropylene biocomposites based on untreated, treated and compatibilized spent coffee grounds. Composites Part B: Engineering 2018;149:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.05.020>.
- [8] Jamshidian M, Tehrani EA, Imran M, Jacquot M, Desobry S. Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 2010;9:552–71.
- [9] Baydemir T. Biyoplastikler ve Yeni Eğilimler 2020.

- [10] Babu RP, O'Connor K, Seeram R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in Biomaterials* 2013;2:8. <https://doi.org/10.1186/2194-0517-2-8>.
- [11] Mirabal AS, Scholz L, Carus M. Bio-based polymers in the world capacities, production and applications: Status quo and trends towards 2020. Retrieved August 2013;19:6–13.
- [12] Avérous L, Pollet E. Environmental silicate nano-biocomposites. vol. 1. Springer; 2012.
- [13] Zhang L, Zhong J, Ren X. Natural fiber-based biocomposites. *Green biocomposites*, Springer; 2017, p. 31–70.
- [14] Kfoury G, Raquez J-M, Hassouna F, Odent J, Toniazzo V, Ruch D, and others. Recent advances in high performance poly (lactide): from “green” plasticization to super-tough materials via (reactive) compounding. *Frontiers in Chemistry* 2013;1:32.
- [15] Teixeira S, Eblagon KM, Miranda F, R Pereira MF, Figueiredo JL. Towards controlled degradation of poly (lactic) acid in technical applications. *C* 2021;7:42.
- [16] Sin LT. *Poly(lactic acid): PLA biopolymer technology and applications*. William Andrew; 2012.
- [17] Nair NR, Sekhar VC, Nampoothiri KM, Pandey A. Biodegradation of biopolymers. *Curr. Dev. Biotechnol. Bioeng.*, Elsevier; 2017, p. 739–55.
- [18] European Bioplastics, Nova-Institute. *Bioplastics market development update 2020*. European Bioplastics Org 2020;2021:2020–1.
- [19] PAGEV. *Bioplastik Sektör Raporu 2021* 2021.
- [20] Jiménez A, Peltzer M, Ruseckaite R. *Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. Royal Society of Chemistry; 2014.

- [21] Carbonell-Verdu A, Samper MD, Garcia-Garcia D, Sanchez-Nacher L, Balart R. Plasticization effect of epoxidized cottonseed oil (ECSO) on poly(lactic acid). *Industrial Crops and Products* 2017;104:278–86. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.050>.
- [22] Chaitanya S, Singh I, Song J II. Recyclability analysis of PLA/Sisal fiber biocomposites. *Composites Part B: Engineering* 2019;173. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.106>.
- [23] Battegazzore D, Bocchini S, Frache A. Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites. *Express Polymer Letters* 2011;5:849–58. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.84>.
- [24] Harmsen PFH, Hackmann MM. Green building blocks for biobased plastics: biobased processes and market development. Wageningen UR-Food & Biobased Research; 2013.
- [25] Ebnesajjad S. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing, and Applications. n.d.
- [26] Hamad K, Kaseem M, Ayyoob M, Joo J, Deri F. Polylactic acid blends: The future of green, light and tough. *Progress in Polymer Science* 2018;85:83–127.
- [27] Balla E, Daniilidis V, Karlioti G, Kalamas T, Stefanidou M, Bikiaris ND, and others. Poly (lactic Acid): A versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties—From monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to PLA applications. *Polymers* 2021;13:1822.
- [28] Tez FB. Bitkisel yağların kompozit malzeme yapımında kullanılması 2008.
- [29] Gamage PK, O'Brien M, Karunanayake L. Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid - Optimised to industrial scale. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka* 2009;37:229–40. <https://doi.org/10.4038/jnsfsr.v37i4.1469>.
- [30] Tuberoso CIG, Kowalczyk A, Sarritzu E, Cabras P. Determination of

antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use. *Food Chemistry* 2007;103:1494–501.

- [31] Samarth NB, Mahanwar PA. Modified vegetable oil based additives as a future polymeric material. *Open Journal of Organic Polymer Materials* 2015;5:1.
- [32] Koyuncu K. Epoksilenmiş Soya Yağı Ile Karboksillenmiş Poli (Etilen Glikol) Polimerinin Katılma Tepkimesi Ile Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması 2015.
- [33] Carbonell-Verdu A, Bernardi L, Garcia-Garcia D, Sanchez-Nacher L, Balart R. Development of environmentally friendly composite matrices from epoxidized cottonseed oil. *European Polymer Journal* 2015;63:1–10.
- [34] Ferri JM, Garcia-Garcia D, Montanes N, Fenollar O, Balart R. The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid)-based formulations. *Polymer International* 2017;66:882–91. <https://doi.org/10.1002/pi.5329>.
- [35] Xing C, Matuana LM. Epoxidized soybean oil-plasticized poly(lactic acid) films performance as impacted by storage. *Journal of Applied Polymer Science* 2016;133:1–8. <https://doi.org/10.1002/app.43201>.
- [36] Pandey JK, Nagarajan V, Mohanty AK, Misra M. Commercial potential and competitiveness of natural fiber composites. *Biocomposites*, Elsevier; 2015, p. 1–15.
- [37] Sanjay MR, Siengchin S, Parameswaranpillai J, Jawaaid M, Pruncu CI, Khan A. A comprehensive review of techniques for natural fibers as reinforcement in composites: Preparation, processing and characterization. *Carbohydrate Polymers* 2019;207:108–21. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.083>.
- [38] Balla VK, Kate KH, Satyavolu J, Singh P, Tadimeti JGD. Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects. *Composites Part B: Engineering* 2019;174. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106956>.

- [39] Bulut Y, Erdoğan ÜH. Selüloz Esaslı Doğal Liflerin Kompozit Üretiminde Takviye Materyali Olarak Kullanımı. *Tekstil ve Mühendis* 2011;18.
- [40] Sarikanat M, Sever K, Seki Y, Tavman IH. Mechanical anisotropy in unidirectional glass fabric reinforced oligomeric siloxane modified polyester composites. *Fibers and Polymers* 2012;13:775–81.
- [41] Mazzanti V, Pariante R, Bonanno A, Ruiz de Ballesteros O, Mollica F, Filippone G. Reinforcing mechanisms of natural fibers in green composites: Role of fibers morphology in a PLA/hemp model system. *Composites Science and Technology* 2019;180:51–9. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.05.015>.
- [42] Bozaci E, Sever K, Sarikanat M, Seki Y, Demir A, Ozdogan E, and others. Effects of the atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber–matrix for composite materials. *Composites Part B: Engineering* 2013;45:565–72.
- [43] George J, Sreekala MS, Thomas S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polymer Engineering & Science* 2001;41:1471–85.
- [44] DiBenedetto AT. Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review. *Materials Science and Engineering: A* 2001;302:74–82.
- [45] Abdelmouleh M, Boufi S, ben Salah A, Belgacem MN, Gandini A. Interaction of silane coupling agents with cellulose. *Langmuir* 2002;18:3203–8.
- [46] Kaynak C, Meyva Y. Use of maleic anhydride compatibilization to improve toughness and other properties of polylactide blended with thermoplastic elastomers. *Polymers for Advanced Technologies* 2014;25:1622–32.
- [47] Maharana T, Pattanaik S, Routaray A, Nath N, Sutar AK. Synthesis and characterization of poly (lactic acid) based graft copolymers. *Reactive and Functional Polymers* 2015;93:47–67.
- [48] González-López ME, Robledo-Ortíz JR, Manríquez-González R, Silva-

- Guzmán JA, Pérez-Fonseca AA. Polylactic acid functionalization with maleic anhydride and its use as coupling agent in natural fiber biocomposites: a review. *Composite Interfaces* 2018;25:515–38.
- [49] Quiles-Carrillo L, Montanes N, Sammon C, Balart R, Torres-Giner S. Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. *Industrial Crops and Products* 2018;111:878–88. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.062>.
- [50] Balart JF, Fombuena V, Fenollar O, Boronat T, Sánchez-Nacher L. Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO). *Composites Part B: Engineering* 2016;86:168–77. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.063>.
- [51] Carbonell-Verdu A, Garcia-Garcia D, Dominici F, Torre L, Sanchez-Nacher L, Balart R. PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil. *European Polymer Journal* 2017;91:248–59. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.013>.
- [52] Bouti M, Irinislmane R, Belhaneche-Bensemra N. Properties Investigation of Epoxidized Sunflower Oil as Bioplasticizer for Poly (Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment* 2022;30:232–45. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02194-3>.
- [53] Garcia-Garcia D, Fenollar O, Fombuena V, Lopez-Martinez J, Balart R. Improvement of Mechanical Ductile Properties of Poly (3-hydroxybutyrate) by Using Vegetable Oil Derivatives. *Macromolecular Materials and Engineering* 2017;302:1600330.
- [54] Lerma-Canto A, Gomez-Caturla J, Herrero-Herrero M, Garcia-Garcia D, Fombuena V. Development of polylactic acid thermoplastic starch formulations using maleinized hemp oil as biobased plasticizer. *Polymers* 2021;13. <https://doi.org/10.3390/polym13091392>.
- [55] Xu Y, You M, Qu J. Melt rheology of poly (lactic acid) plasticized by

epoxidized soybean oil. *Wuhan University Journal of Natural Sciences* 2009;14:349–54. <https://doi.org/10.1007/s11859-009-0413-4>.

- [56] Pawlak F, Aldas M, Parres F, López-Martínez J, Arrieta MP. Silane-functionalized sheep wool fibers from dairy industry waste for the development of plasticized PLA composites with maleinized linseed oil for injection-molded parts. *Polymers* 2020;12:2523.
- [57] Turco R, Tesser R, Cucciolo ME, Fagnano M, Ottaiano L, Mallardo S, and others. *Cynara cardunculus* biomass recovery: an eco-sustainable, nonedible resource of vegetable oil for the production of poly (lactic acid) bioplasticizers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2019;7:4069–77.
- [58] Garcia-Garcia D, Carbonell-Verdu A, Arrieta MP, López-Martínez J, Samper MD. Improvement of PLA film ductility by plasticization with epoxidized karanja oil. *Polymer Degradation and Stability* 2020;179. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109259>.
- [59] Sujaritjun W, Uawongsuwan P, Pivsa-Art W, Hamada H. Mechanical property of surface modified natural fiber reinforced PLA biocomposites. *Energy Procedia* 2013;34:664–72.
- [60] DİKE AS. Modification of Pumice Mineral and Its Use as Additive for Poly (Lactic Acid) Based Bio-Composite Materials. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 2020;20:111–7.
- [61] Chi-Hui T, Wei-Song H, Chin-San WU, Jui-Chin C, Huang C-Y, Shih-Hsuan C, and others. New composition of maleic-anhydride-grafted poly (lactic acid)/rice husk with methylenediphenyl diisocyanate. *Materials Science* 2014;20:446–51.
- [62] Xiong Z, Li C, Ma S, Feng J, Yang Y, Zhang R, and others. The properties of poly(lactic acid)/starch blends with a functionalized plant oil: Tung oil anhydride. *Carbohydrate Polymers* 2013;95:77–84. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.054>.
- [63] Dominguez-Candela I, Gomez-Caturra J, Cardona SC, Lora-García J,

- Fombuena V. Novel compatibilizers and plasticizers developed from epoxidized and maleinized chia oil in composites based on PLA and chia seed flour. *European Polymer Journal* 2022;111289.
- [64] Kılınç AÇ, Köktaş S, Seki Y, Atagür M, Dalmış R, Erdoğan ÜH, and others. Extraction and investigation of lightweight and porous natural fiber from *Conium maculatum* as a potential reinforcement for composite materials in transportation. *Composites Part B: Engineering* 2018;140:1–8.
- [65] Liu W, Qiu J, Zhu L, Fei M en, Qiu R, Sakai E, and others. Tannic acid-induced crosslinking of epoxidized soybean oil for toughening poly(lactic acid) via dynamic vulcanization. *Polymer* 2018;148:109–18. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.06.021>.
- [66] Tengsuthiwat J, Asawapirom U, Siengchin S, Karger-Kocsis J. Mechanical, thermal, and water absorption properties of melamine–formaldehyde-treated sisal fiber containing poly (lactic acid) composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2018;135:45681.
- [67] Zhang C, Ding R, Kessler MR. Reduction of epoxidized vegetable oils: A novel method to prepare bio-based polyols for polyurethanes. *Macromolecular Rapid Communications* 2014;35:1068–74. <https://doi.org/10.1002/marc.201400039>.
- [68] Tarhan İ, Bakır MR, Kalkan O, Kara H. Multivariate Modeling for Quantifying Adulteration of Sunflower Oil with Low Level of Safflower Oil Using ATR-FTIR, UV-Visible, and Fluorescence Spectroscopies: A Comparative Approach. *Food Analytical Methods* 2021;14:361–71. <https://doi.org/10.1007/s12161-020-01891-4>.
- [69] Alarcon RT, Vinícius de Almeida M, Rinaldo D, Bannach G. Synthesis and thermal study of polymers from soybean, sunflower, and grape seed maleinated oil. *European Journal of Lipid Science and Technology* 2017;119:1–6. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201600515>.
- [70] Nosal H, Nowicki J, Warzała M, Semeniuk I, Sabura E. Synthesis and characterization of alkyd resins based on *Camelina sativa* oil, glycerol and

- selected epoxidized vegetable oils as functional modifiers. *Progress in Organic Coatings* 2016;101:553–68. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.003>.
- [71] Miao S, Zhang S, Su Z, Wang P. Synthesis of bio-based polyurethanes from epoxidized soybean oil and isopropanolamine. *Journal of Applied Polymer Science* 2013;127:1929–36.
- [72] Adhvaryu A, Erhan SZ. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. *Industrial Crops and Products* 2002;15:247–54.
- [73] Sahoo SK, Mohanty S, Nayak SK. Synthesis and characterization of bio-based epoxy blends from renewable resource based epoxidized soybean oil as reactive diluent. *Chinese Journal of Polymer Science* 2015;33:137–52.
- [74] Eren T, Küsefoğlu SH, Wool R. Polymerization of maleic anhydride–modified plant oils with polyols. *Journal of Applied Polymer Science* 2003;90:197–202.
- [75] Liu C, Liu Z, Tisserat BH, Wang R, Schuman TP, Zhou Y, and others. Microwave-assisted maleation of tung oil for bio-based products with versatile applications. *Industrial Crops and Products* 2015;71:185–96.
- [76] Serbest Yağ Asitliği Ve Asit Değeri Sayısı Analizi n.d. <https://www.nano-lab.com.tr/tr/blog/detay/serbest-yag-asitligi-ve-asit-degeri-sayisi-analizi>.
- [77] Nuray CAN. Bitkisel yağların muhafazasında oksidatif stabilitenin önemi ve oksidatif stabilitenin belirlenmesinde kullanılan analiz yöntemleri. *Anadolu Bil Meslek Yüksekokulu Dergisi* n.d.;14:107–24.
- [78] Sood M, Dwivedi G. Effect of fiber treatment on flexural properties of natural fiber reinforced composites: A review. *Egyptian Journal of Petroleum* 2018;27:775–83. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.11.005>.
- [79] Seki Y, Sarikanat M, Sever K, Durmuşkahya C. Extraction and properties of *Ferula communis* (chakshir) fibers as novel reinforcement for composites materials. *Composites Part B: Engineering* 2013;44:517–23. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.03.013>.
- [80] Fiore V, Valenza A, Di Bella G. Artichoke (*Cynara cardunculus* L.) fibres as

potential reinforcement of composite structures. *Composites Science and Technology* 2011;71:1138–44.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.04.003>.

- [81] Álvarez Rodríguez A, Pizarro García C, García R, Bueno de Las Heras JL, Gutiérrez Lavín A. Determination of kinetic parameters for biomass combustion. *Bioresource Technology*, 216 2016.
- [82] Orue A, Eceiza A, Arbelaiz A. The effect of sisal fiber surface treatments, plasticizer addition and annealing process on the crystallization and the thermo-mechanical properties of poly(lactic acid) composites. *Industrial Crops and Products* 2018;118:321–33. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.068>.
- [83] Kaya N, Atagur M, Akyuz O, Seki Y, Sarikanat M, Sutcu M, and others. Fabrication and characterization of olive pomace filled PP composites. *Composites Part B: Engineering* 2018;150:277–83.
- [84] Verginio GEA, Montanheiro TL do A, Montagna LS, Marini J, Passador FR. Effectiveness of the preparation of maleic anhydride grafted poly (lactic acid) by reactive processing for poly (lactic acid)/carbon nanotubes nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 2021;138:10–2. <https://doi.org/10.1002/app.50087>.
- [85] He Q, Yuan T, Zhang X, Luo Z, Haldolaarachchige N, Sun L, and others. Magnetically soft and hard polypropylene/cobalt nanocomposites: role of maleic anhydride grafted polypropylene. *Macromolecules* 2013;46:2357–68.
- [86] Zenkiewicz M, Richert J, Rytlewski P, Moraczewski K, Stepczyńska M, Karasiewicz T. Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid). *Polymer Testing* 2009;28:412–8. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.01.012>.
- [87] Moraczewski K. Characterization of multi-injected poly (ϵ -caprolactone). *Polymer Testing* 2014;33:116–20.
- [88] Yoganandam K, Shanmugam V, Vasudevan A, Vinodh D, Nagaprasad N, Stalin B, and others. Investigation of Dynamic, Mechanical, and Thermal Properties of *Calotropis procera* Particle-Reinforced PLA Biocomposites. *Advances in*

- [89] Ali F, Chang YW, Kang SC, Yoon JY. Thermal, mechanical and rheological properties of poly (lactic acid)/epoxidized soybean oil blends. *Polymer Bulletin* 2009;62:91–8. <https://doi.org/10.1007/s00289-008-1012-9>.
- [90] Chieng BW, Ibrahim NA, Then YY, Loo YY. Epoxidized vegetable oils plasticized poly(lactic acid) biocomposites: Mechanical, thermal and morphology properties. *Molecules* 2014;19:16024–38. <https://doi.org/10.3390/molecules191016024>.
- [91] Quiles-Carrillo L, Blanes-Martínez MM, Montanes N, Fenollar O, Torres-Giner S, Balart R. Reactive toughening of injection-molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil. *European Polymer Journal* 2018;98:402–10. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.11.039>.
- [92] Dominici F, Samper MD, Carbonell-Verdu A, Luzi F, López-Martínez J, Torre L, and others. Improved toughness in lignin/natural fiber composites plasticized with epoxidized and maleinized linseed oils. *Materials* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/ma13030600>.
- [93] Orue A, Eceiza A, Arbelaiz A. The use of alkali treated walnut shells as filler in plasticized poly (lactic acid) matrix composites. *Industrial Crops and Products* 2020;145:111993.
- [94] Quiles-Carrillo L, Montanes N, Garcia-Garcia D, Carbonell-Verdu A, Balart R, Torres-Giner S. Effect of different compatibilizers on injection-molded green composite pieces based on polylactide filled with almond shell flour. *Composites Part B: Engineering* 2018;147:76–85. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.017>.
- [95] Mahmud S, Long Y, Abu Taher M, Xiong Z, Zhang R, Zhu J. Toughening polylactide by direct blending of cellulose nanocrystals and epoxidized soybean oil. *Journal of Applied Polymer Science* 2019;136:48221.
- [96] Liminana P, Garcia-Sanoguera D, Quiles-Carrillo L, Balart R, Montanes N.

Development and characterization of environmentally friendly composites from poly (butylene succinate)(PBS) and almond shell flour with different compatibilizers. *Composites Part B: Engineering* 2018;144:153–62.

- [97] Tejada-Oliveros R, Balart R, Ivorra-Martinez J, Gomez-Caturla J, Montanes N, Quiles-Carrillo L. Improvement of Impact Strength of Polylactide Blends with a Thermoplastic Elastomer Compatibilized with Biobased Maleinized Linseed Oil for Applications in Rigid Packaging. *Molecules* 2021;26:240.
- [98] Quiles-Carrillo L, Duart S, Montanes N, Torres-Giner S, Balart R. Enhancement of the mechanical and thermal properties of injection-molded polylactide parts by the addition of acrylated epoxidized soybean oil. *Materials and Design* 2018;140:54–63. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.031>.
- [99] Perez-Nakai A, Lerma-Canto A, Dominguez-Candela I, Garcia-Garcia D, Ferri JM, Fombuena V. Comparative study of the properties of plasticized polylactic acid with maleinized hemp seed oil and a novel maleinized brazil nut seed oil. *Polymers* 2021;13. <https://doi.org/10.3390/polym13142376>.
- [100] Yang HS, Kim HJ, Son J, Park HJ, Lee BJ, Hwang TS. Rice-husk flour filled polypropylene composites; mechanical and morphological study. *Composite Structures* 2004;63:305–12. [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(03\)00179-X](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(03)00179-X).
- [101] Yang H-S, Wolcott MP, Kim H-S, Kim S, Kim H-J. Properties of lignocellulosic material filled polypropylene bio-composites made with different manufacturing processes. *Polymer Testing* 2006;25:668–76.
- [102] Jing H, He H, Liu H, Huang B, Zhang C. Study on properties of polylactic acid/lemongrass fiber biocomposites prepared by fused deposition modeling. *Polymer Composites* 2021;42:973–86.
- [103] Wang Y, Qi R, Xiong C, Huang M. Effects of coupling agent and interfacial modifiers on mechanical properties of poly (lactic acid) and wood flour biocomposites 2011.
- [104] Zhong J, Li H, Yu J, Tan T. Effects of natural fiber surface modification on mechanical properties of poly (lactic acid)(PLA)/sweet sorghum fiber

composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2011;50:1583–9.

- [105] Ahmad Z, Latif HA, Shaari HAH, Aiman WM, Izwan NI, Wahab NMA. The addition of silane coupling agent in coconut coir husk/PLA biocomposite: Mechanical and biodegradability studies. *AIP Conf. Proc.*, vol. 2031, AIP Publishing LLC; 2018, p. 20012.
- [106] Huang K, Liu Z, Zhang J, Li S, Li M, Xia J, and others. A self-crosslinking thermosetting monomer with both epoxy and anhydride groups derived from tung oil fatty acids: Synthesis and properties. *European Polymer Journal* 2015;70:45–54.
- [107] Lee B-H, Kim H-S, Lee S, Kim H-J, Dorgan JR. Bio-composites of kenaf fibers in polylactide: Role of improved interfacial adhesion in the carding process. *Composites Science and Technology* 2009;69:2573–9.
- [108] Rahem Z, Mayouf I, Guessoum M, Delaite C, Douibi A, Lallam A. Compatibilization of biocomposites based on sponge-gourd natural fiber reinforced poly (lactic acid). *Polymer Composites* 2019;40:4489–99.
- [109] Bajwa DS, Adhikari S, Shojaeiarani J, Bajwa SG, Pandey P, Shanmugam SR. Characterization of bio-carbon and ligno-cellulosic fiber reinforced biocomposites with compatibilizer. *Construction and Building Materials* 2019;204:193–202.
- [110] Orue A, Eceiza A, Arbelaiz A. Preparation and characterization of poly(lactic acid) plasticized with vegetable oils and reinforced with sisal fibers. *Industrial Crops and Products* 2018;112:170–80. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.11.011>.
- [111] Tran TPT, Bénézet J-C, Bergeret A. Rice and Einkorn wheat husks reinforced poly (lactic acid)(PLA) biocomposites: Effects of alkaline and silane surface treatments of husks. *Industrial Crops and Products* 2014;58:111–24.
- [112] Carbonell-Verdu A, Ferri JM, Dominici F, Boronat T, Sanchez-Nacher L, Balart R, and others. Manufacturing and compatibilization of PLA/PBAT binary blends by cottonseed oil-based derivatives. *Express Polymer Letters*

2018;12:808–23. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.69>.

- [113] Lee SY, Kang IA, Doh GH, Yoon HG, Park BD, Wu Q. Thermal and mechanical properties of wood flour/talc-filled polylactic acid composites: Effect of filler content and coupling treatment. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 2008;21:209–23. <https://doi.org/10.1177/0892705708089473>.
- [114] Carbonell-Verdu A, Boronat T, Quiles-Carrillo L, Fenollar O, Dominici F, Torre L. Valorization of cotton industry byproducts in green composites with polylactide. *Journal of Polymers and the Environment* 2020;28:2039–53.
- [115] Yu T, Jiang N, Li Y. Study on short ramie fiber/poly (lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2014;64:139–46.
- [116] Detyothin S, Selke SEM, Narayan R, Rubino M, Auras RA. Effects of molecular weight and grafted maleic anhydride of functionalized polylactic acid used in reactive compatibilized binary and ternary blends of polylactic acid and thermoplastic cassava starch. *Journal of Applied Polymer Science* 2015;132.
- [117] Shih Y-F, Huang C-C. Polylactic acid (PLA)/banana fiber (BF) biodegradable green composites. *Journal of Polymer Research* 2011;18:2335–40.
- [118] Chun KS, Husseinsyah S, Osman H. Mechanical and thermal properties of coconut shell powder filled polylactic acid biocomposites: effects of the filler content and silane coupling agent. *Journal of Polymer Research* 2012;19:1–8.
- [119] Darie-Nițø RN, Vasile C, Irimia A, Lipșã R, Râpø M. Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing. *Journal of Applied Polymer Science* 2016;133:1–11. <https://doi.org/10.1002/app.43223>.
- [120] Ejaz M, Azad MM, Shah AUR, Afaq SK, Song J. Mechanical and biodegradable properties of jute/flax reinforced PLA composites. *Fibers and Polymers* 2020;21:2635–41.
- [121] Badia JD, Santonja-Blasco L, Martínez-Felipe A, Ribes-Greus A.

- Hygrothermal ageing of reprocessed polylactide. *Polymer Degradation and Stability* 2012;97:1881–90.
- [122] Pantani R, Sorrentino A. Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly (lactic acid) samples in controlled composting conditions. *Polymer Degradation and Stability* 2013;98:1089–96.
- [123] Balart JF, Montanes N, Fombuena V, Boronat T, Sánchez-Nacher L. Disintegration in compost conditions and water uptake of green composites from poly (lactic acid) and hazelnut shell flour. *Journal of Polymers and the Environment* 2018;26:701–15.
- [124] Ngaowthong C, Borůvka M, Běhálek L, Lenfeld P, Švec M, Dangtungee R, and others. Recycling of sisal fiber reinforced polypropylene and polylactic acid composites: Thermo-mechanical properties, morphology, and water absorption behavior. *Waste Management* 2019;97:71–81.
- [125] Wang C, Ren Z, Li S, Yi X. Effect of ramie fabric chemical treatments on the physical properties of thermoset polylactic acid (PLA) composites. *Aerospace* 2018;5:93.
- [126] Zhang L, Lv S, Sun C, Wan L, Tan H, Zhang Y. Effect of MAH-g-PLA on the properties of wood fiber/polylactic acid composites. *Polymers* 2017;9:591.
- [127] Syaifuddin M, Suryanto H, Suprayitno S. The Effect of Multi-Extrusion Process of Polylactic Acid on Tensile Strength and Fracture Morphology of Filament Product. *Journal of Mechanical Engineering Science and Technology (JMEST)* 2021;5:62–72.
- [128] Ferri JM, Samper MD, García-Sanoguera D, Reig MJ, Fenollar O, Balart R. Plasticizing effect of biobased epoxidized fatty acid esters on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). *Journal of Materials Science* 2016;51:5356–66. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9838-2>.

Özgeçmiş

Adı Soyadı: İbrahim ŞEN

Eğitim:

2005-2010 Lisans: Dokuz Eylül Üniversitesi, Kimya Bölümü

2010-2015 Yüksek Lisans: Dokuz Eylül Üniversitesi, Kimya Bölümü.

2015-2022 Doktora: İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Biyokompozit Müh.
ABD

İş Deneyimi:

2014-2018 İzmir Eğitim Sağlık Sanayi ve Yatırım A.Ş –Laboratuvar Sorumlusu

2018-HalenBursa Teknik Üniversitesi- Öğretim Görevlisi.

Yayınlar:

[1] Terzioğlu P, Güney F, Parın FN, Şen İ, Tuna S. Biowaste orange peel incorporated chitosan/polyvinyl alcohol composite films for food packaging applications. Food Packaging and Shelf Life 2021;30. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100742>.

[2] ÖZTÜRK A, SARIBAL F, DUMAN Ş, AKKOYUN M, İbrahim ŞEN, OVALI D. Polyamide 12/Antimony Trioxide/Sepiolite or Boron Composites: Mechanical Properties and Flame Retardancy. Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi 2020;35:1083–1090.

[3] Yılmaz OC, Sen I, Gurses BO, Ozdemir O, Cetin L, Sarıkanat M, ve diğ The effect of gold electrode thicknesses on electromechanical performance of Nafion-based Ionic Polymer Metal Composite actuators. Composites Part B: Engineering 2019;165:747–753.

[4] Altay L, Atagur M, Sever K, Sen I, Uysalman T, Seki Y, ve diğ Synergistic effects of graphene nanoplatelets in thermally conductive synthetic graphite filled polypropylene composite. Polymer Composites 2019;40:277–287.

[5] Altay L, Atagur M, Akyuz O, Seki Y, Sen I, Sarıkanat M, ve diğ Manufacturing of recycled carbon fiber reinforced polypropylene composites by high speed thermo-kinetic mixing for lightweight applications. Polymer Composites 2018;39:3656–3665.

- [6] Altay L, Seki Y, Sever K, Sen I, Uysalman T, Atagur M, ve diğ Effect of Compatibilizer on Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Recycled Carbon Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *Acta Physica Polonica A* 2018;134.
- [7] Altay L, Seki Y, Sever K, Sen I, Uysalman T, Atagur M, ve diğ Thermal, Electrical, and Mechanical Properties of Various Thermal Conductive Powder Filled Polyamide 6 Composite Materials for Thermal Management Applications. *Acta Physica Polonica A* 2018;134.
- [8] Sever K, Atagur M, ALTAY L, Seki Y, Uysalman T, Sen I, ve diğ Effect of diatomite weight fraction on morphology, thermal and physical properties of diatomite filled high density polyethylene composites. *Acta Physica Polonica A* 2018;134.
- [9] Akar E, Seki Y, Özdemir O, Şen İ, Sarıkanat M, Gürses BO, ve diğ Electromechanical characterization of multilayer graphene-reinforced cellulose composite containing 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphonate ionic liquid. *Science and Engineering of Composite Materials* 2017;24:289–295.
- [10] Yenier Z, Seki Y, Şen İ, Sever K, Mermer Ö, Sarıkanat M. Manufacturing and mechanical, thermal and electrical characterization of graphene loaded chitosan composites. *Composites Part B: Engineering* 2016;98:281–287.
- [11] Kılınc AC, Atagur M, Ozdemir O, Sen I, Kucukdogan N, Sever K, ve diğ Manufacturing and characterization of vine stem reinforced high density polyethylene composites. *Composites Part B: Engineering* 2016;91:267–274.
- [12] Altinkaya E, Seki Y, Yılmaz ÖC, Cetin L, Özdemir O, Şen İ, ve diğ Electromechanical performance of chitosan-based composite electroactive actuators. *Composites Science and Technology* 2016;129:108–115.
- [13] Sen İ, Seki Y, Sarıkanat M, Cetin L, Gurses BO, Ozdemir O, ve diğ Electroactive behavior of graphene nanoplatelets loaded cellulose composite actuators. *Composites Part B: Engineering* 2015;69:369–377.
- [14] Ozdemir O, Karakuzu R, Sarıkanat M, Akar E, Seki Y, Cetin L, ve diğ Effects of PEG loading on electromechanical behavior of cellulose-based electroactive composite. *Cellulose* 2015;22:1873–1881.
- [15] Ozdemir O, Karakuzu R, Sarıkanat M, Seki Y, Akar E, Cetin L, ve diğ Improvement of the electromechanical performance of carboxymethylcellulose-based actuators by graphene nanoplatelet loading. *Cellulose* 2015;22:3251–3260.

- [16] Yılmaz OC, Cetin L, Gurses BO, Sen I, Ozdemir O, Sarikanat M, ve diğ
Investigation of the effects of PWM parameters on ionic polymer metal composite
actuators. *Smart Materials and Structures* 2014;23:95024.
- [17] Sen I, Aral A, Seki Y, Sarikanat M, Sever K. Variations of mechanical properties
of jute/polyester composite aged in various media. *Journal of Composite Materials*
2012;46:2219–2225.